2004 춘계 학술발표회 논문집
한국원자력학회

600 합금의 SCC 거동에 미치는 합금 원소 Ce의 영향

The effect of alloying Ce on the SCC behavior of Alloy 600

권오철, 이용선, 임연수, 김정수, 정만교
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

두 종류의 모델 합금을 [600CE4 (Ni-15Cr-9Fe-0.03C-0.04Ce)과 600CE0 (Ni-15Cr-9Fe-0.03C)] 제작하여 600합금의 응력부식균열(SCC) 거동에 미치는 합금원소 Ce의 영향을 평가하였다. 합금 제작 후, 용체화 처리와 함께 입계탄화물 석출을 위한 TT열처리를 실시하였다. SEM과 TEM의 EDX분석 결과, 두 모델 합금에서 석출된 탄화물은 Cr_7C_3 구조로 차이가 없었고, 탄화물 석출에 기인하는 Cr 고갈 영역에서의 Cr 농도에서도 비슷한 값이 얻어졌다. 그러나 Ce이 첨가된 합금에서 더 많은 입계 탄화물이 관찰되었다. 315℃의 40% NaOH 수용액에서 행한 응력부식균열 시험에서는 Ce이 첨가된 합금에서 SCC 저항성이 향상되는 결과를 얻었다. Ce가 첨가된 합금에서 SCC 저항성의 증가는 더 높은 입계 탄화물의 분율에 기인하는 것으로 생각된다.

Abstract

High purity model alloys with major composition Ni-15Cr-9Fe-0.03C (600CE0) and Ni-15Cr-9Fe-0.03C-0.04Ce (600CE4) were produced. Using these model alloys the effect of alloying Ce on the SCC behavior of Alloy 600 was evaluated. To obtain carbides precipitated on grain boundaries, the thermal treatment was performed on both the solution annealed alloys. Microstructural examinations using SEM and TEM EDX showed that the same structural carbides, Cr_7C_3, were precipitated on both the alloys and no significant difference in the amount of Cr depletion along grain boundaries was observed between the two model alloys. However, it was shown that the coverage of grain boundary carbides was higher in the Ce-bearing alloy (600CE4). The SCC susceptibility of the alloys was investigated in 40%NaOH solution at 315°C. Being evaluated in terms of maximum crack depth, the SCC susceptibility of the alloy turned out to be reduced by the addition of Ce. The increased resistance to the SCC in the alloy 600CE4 was considered to be attributable to the increased coverage of grain boundary carbides.

1. 서 론

Ni기 600 합금은 주 합금 원소가 Ni-16Cr-9Fe인 오스트나이트계 고용 합금으로써 기계적 성질과 내식성이 우수하여, 가압 경수로의 증기발생기 전열관으로 사용되어 왔다. 그러나, 원자력 발전소 가동 조건하에서 장기간 사용할 경우 공식(Pitting), 덴팅(Denting), 입계부식(Intergranular Attack, IGA), 응력부식균열(Stress Corrosion Cracking, SCC)등의 다양한 부식 손상의 발생이 보고되었고, 이러한 부식과 관련된 열화 기구 중에서 입계응력부식균열(Intergranular Stress Corrosion Cracking, IGSCC)은 최근까지 전열관 관 막음의 가장 주된 요인이 되어 왔다. 입계응력부식균열은 전열관 내부에서 발생하는 1차측 입계응력부식균열(Primary Water Intergranular Stress Corrosion Cracking)과 2차측 환경 중 전열관과 관판(tube sheet) 또는 관지지판(tube support plate)사이의 틈새에서 일어나는 2차측 입계응력부식균열로 나뉘어지며, 두 경우 모두 전열관의 건전성을 위협하는 열화기구로 알려져 있다[1].

응력부식균열에 의한 전열관의 열화가 보고된 이후, 600합금 전열관의 SCC 저항성 향상에 관한 연구가 세계적으로 진행되어 왔고, 열처리에 의한 결정립계 미세구조의 조절[2,3]이나 2차측 환경에 TiO_2, TiB_2, CeB_6, LaB_6등의 부식억제제의 첨가[4]등이 그 예에 속한다. 본 연구에서는 보다 근본적인 대처 방법으로써, SCC에 더 큰 저항성을 갖는 합금의 개발을 목적으로 Alloy 600과 Ce를 미량 첨가한 모델 합금을 제작하여 합금 원소 Ce가 Alloy 600의 SCC 저항성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험재료

본 연구에서 사용한 Ni-15Cr-9Fe 합금은 진공유도용해로 이용하여 Ce를 첨가하지 않은 기준 합금(600CE0)과, Ce를 미량 첨가한 합금(600CE4) 두 종류를 용해 후 출탕하여 30kg의 ingot를 제조하였다. 용해한 ingot를 절단하고 표면 가공을 행한 뒤, 1250°C에서 135분간 유지한 후, 7mm까지 열간 압연을 하였다. 이 열연판을 H_2O:HNO_3:HCl:H_2O_2를 3:2:2:1의 비율의 혼합 용액에서 표면의 스케일을 제거한 후, 1.5mm의 두께로 냉간 압연을 하였다. 이렇게 제조한 합금의 조성을 표 1에 나타내었다.

Table 1 Chemical compositions of the alloys used in this study (wt.%)

	C	Ni	Cr	Fe	Ce
600CE0	0.03	75.25	15.24	9.28	0.003
600CE4	0.03	74.66	15.41	9.72	0.04

2.2 열처리 및 미세조직 관찰

두 합금의 결정립 크기에 미치는 열처리 온도와 시간의 영향을 검토하기 하기 위하여 용체화 처

리(solution annealing, SA)를 900~1100℃의 온도범위에서 실시하였다. Alloy 600의 SCC 저항성을 증가시키기 위하여 통상적으로 수행하는 TT 처리는 최적의 입계 탄화물을 석출시키는 열처리로 알려져 있다[3]. 본 연구에서는 704℃에서 2~96시간 동안 두 모델합금을 열처리 하여 탄화물 석출에 미치는 열처리 시간의 영향을 조사하였다. 열처리한 시편을 결정립계 관찰을 위하여 nital 용액에서 DC 4.5V로 30초간 전해 에칭하였고, 결정립계 탄화물 분포를 관찰하기 위해서 2% bromine 용액 (bromine+methanol)에 에칭[5]한 후, 광학 현미경과 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 미세조직을 관찰하였다.

입계 및 입내의 석출물의 조성과 결정 구조, 그리고 탄화물 석출로 인한 입계의 Cr 농도 변화 등은 TEM(Transmission Electron Microscope, JEOL JSM-2000FX)의 EDX(Oxford Link ISIS-5947)을 사용하여 분석하였다. 먼저 석출물의 조성과 결정 구조를 분석하기 위한 시편은 carbon extraction replica 방법[5]으로 석출물만 추출하여 분석하였고, Cr 고갈 영역을 분석하기 위한 시편은 약 80㎛까지 기계 연마 및 polishing한 후, ϕ3mm disk 형태로 펀칭하여 60% methanol+36% bothylcellosolve+4%perchloric acid 혼합 용액에서 DC 20V, 45~55mA의 조건으로 jet polishing하여 준비하였다.

2.3 기계적 시험

두 모델 합금의 기계적 특성은 상온에서 인장시험을 통하여 비교하였다. 그림 1에 인장시험에 사용된 시험편의 형상과 치수를 나타내었다. 시험은 INSTRON 8872 모델의 인장 시험기를 이용하여 2mm/min의 cross-head 속도로 상온에서 실시하였다.

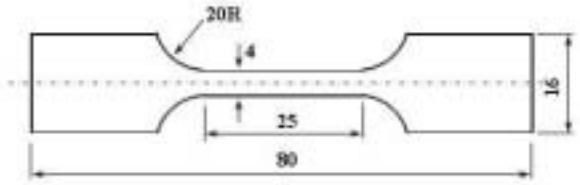


Fig. 1 Shape and dimensions of tensile specimens. (unit: mm)

2.4 응력부식균열 시험

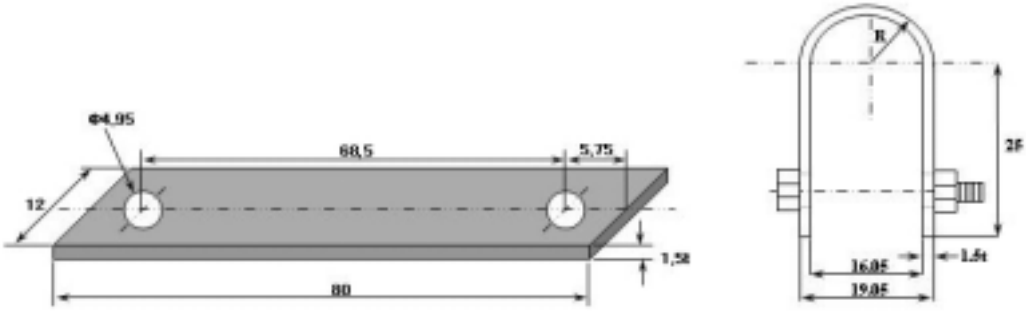
SCC 시험에는 U-bend 시편이 사용되었다(그림 2). 먼저 그림 2(a)의 형태로 가공한 후, 그림 2(b)와 같이 U-자형으로 굽힌 다음, 열처리 중에 형성된 산화막을 제거하기 위하여 polishing한 후, 볼트와 너트를 이용하여 계속 응력이 가해지도록 두 다리가 평행하게 고정하였다. 이 때, U-bend 시험편의 바깥쪽 표면에서의 총 변형량(total strain, ε)은 다음의 식으로 계산할 수 있다[6].

$\varepsilon = T/2R$ (T≪R일 때)

여기서, T는 시편 두께, R은 U-bend 외부의 반경이다. 본 연구에서 제작한 U-bend는 총 변형량이 7.9% 정도이었다.

SCC 시험은 각각의 실험 조건당 2개의 U-bend 시편을 동시에 사용하였고, 315℃, 40% NaOH 수용액에서 용량이 2ℓ인 Ni 200 재질의 autoclave에서 수행하였다. U-bend 시편을 40% NaOH

수용액이 담긴 autoclave에 설치한 후, 용존 산소를 제거하기 위하여 고순도 질소를 1시간 동안 주입하여 탈기하였고, 최종적으로 cover gas로 5%H_2-95%N_2 혼합 가스를 200psi로 가압하였다. U-bend 시험에서는 상대적으로 작은 응력이 시편에 인가되기 때문에, 균열 생성을 촉진시키기 위해 EG&G사의 model 363 potentiostat/galvanostat를 이용하여 재료의 부식전위에 대하여 200mV의 전위를 시편에 인가하였다. 이 때, Ni wire를 기준 전극 (reference electrode)으로, 그리고 autoclave 몸체를 상대 전극(count electrode)으로 사용하였다[4,7-8]. 용액이 시험 온도에 도달한 뒤 전위를 시편에 인가하였고, 시험은 60시간 동안 실시하였다.



(a) (b)

Fig. 2 Dimensions of rectangular strip and stressed U-bended specimens: (a) rectangular and (b) stressed U-bend. (unit : mm)

3. 실험 결과

3.1 미세조직 분석

3.1.1 결정립 크기

두 합금의 결정립 크기에 미치는 열처리 온도와 시간의 영향을 검토하기 하기 위하여, 각 시편을 900~1100°C의 온도 범위에서 30분간 SA 처리를 실시하였다. 그림 3에 SA 처리 온도에 따른 평균 결정립 크기 변화를 나타내었다. 두 합금 모두 열처리 온도 상승과 함께 평균 결정립이 커졌으며, Ce를 첨가한 600CE4가 600CE0에 비해 더 작은 결정립 크기를 보였다. 이와 같은 600CE4의 결정립의 미세화는 미량 첨가된 Ce에 의한 것으로 생각된다. Wang[9,10]은 laser clad coating에서 Ce 첨가가 결정립 크기에 미치는 영향을 다음과 같이 설명을 하였다. Ce과 같은 희토류(rare earth) 원소들이 다른 원소와 쉽게 반응하고 안정한 화합물을 형성하여 결정핵의 증가와 결정립 성장을 방해하여 코팅층이 미세하게 된다. 또한 희토류 원소들은 O나 S와 쉽게 반응할 수 있고, 형성된 화합물 중에서 불균일 핵생성 입자가 될 수도 있는데, 이런 요인들이 핵생성 속도를 증가시키는 결과를 초래하게 되어 결정립이 더욱 미세하게 된다[9].

또한, Ce의 원자 반경은 1.83Å으로, 원자 반경이 1.25Å인 Fe, 1.24Å인 Cr과 Ni 원자에 비해 상당히 커서, 고용체에 Ce가 존재하면 큰 격자 변형을 야기하여 에너지가 증가하게 되므로, 전체 에너지를 낮추기 위해서는 Ce가 원자 배열이 불규칙한 결정립계에 상대적으로 많이 존재해야 한다[9,11]. 그러므로 결정립계에 Ce이 많이 분포하게 될 것이다. 결정립 성장시에는, 결정립계에 존재하는 Ce 원자와 그 화합물들은 결정립계 이동에 dragging effect를 초래하여 결정립 성장을

억제할 수 있다[9]. 따라서, 600CE4의 결정립이 위에서 논한 것과 같이 미량 첨가된 Ce의 효과로 인하여 600CE0보다 미세하게 나타나는 것으로 생각된다.

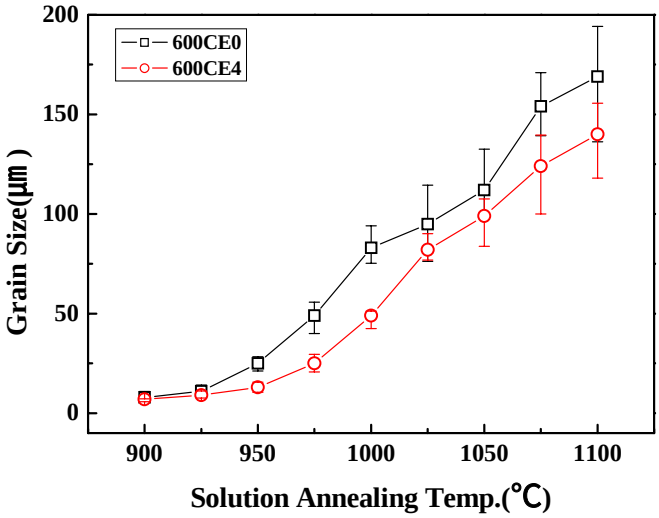


Fig. 3 Temperature dependence of grain size of the model alloys after solution annealing treatment.

결정립 크기가 SCC 특성에 미치는 영향을 배제하고 증기 발생기 전열관 합금에서 평균 결정립 크기가 약 32㎛ 이상이 되도록 요구되기 때문에[12], 두 합금의 결정립 크기가 35㎛정도가 되도록 그림 3의 결과를 바탕으로 SA 처리 온도와 시간을 결정하였다. 이와 같이 얻은 SA 처리 온도와 시간은 각각 600CE0는 975℃에서 20분, 600CE4는 1010℃에서 10분이었고, 이 조건에서 처리된 재료의 미세조직을 그림 4에 나타내었다.

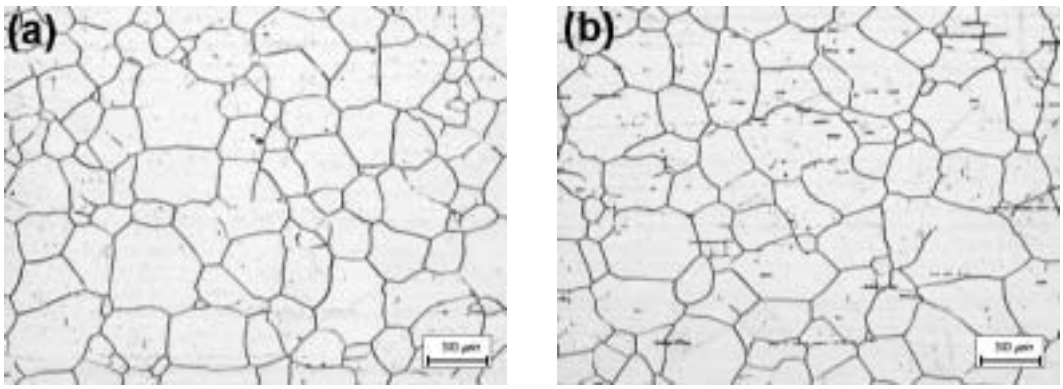


Fig. 4 Optical micrographs of model alloy 600 samples after solution annealing: (a) 600CE0 at 975℃ for 20min, (b) 600CE4 at 1010℃ for 10min.

3.1.2 입계 탄화물 분석

증기 발생기 환경에서 Alloy 600의 SCC 저항성은 입계에 석출된 탄화물의 크기와 분포에 따라 달라지며, 입계 탄화물이 반연속적(semicontinuous)으로 석출되어 존재할 때 가장 높은 저항성을 보이는 것으로 알려져 있다[2,3]. 따라서, 최근의 증기 발생기 전열관 재료는 최적의 탄화물 분포를 얻기 위하여, SA 처리 후 TT 열처리를 실시하고 있다. 탄화물 분포에 미치는 합금 원소 Ce의 영향을 평가하기 위하여 SA 처리된 모델 합금 600CE0와 600CE4를 704℃에서 2~96시간 동안

TT 처리하였다. 시간에 따른 탄화물의 석출 양상 변화는 그림 4와 5에 보여진다. 그림 4는 결정립계의 삼중점 근처에서 SEM으로 관찰한 입계 탄화물을 보여준다. 그림 4(a), (e)에서 보듯이 TT 처리 초기에 입계에 얇고 불균일하게 석출된 탄화물이 TT 처리 시간이 증가할수록 탄화물의 두께가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 특히, TT 처리 초기에 600CE0가 600CE4보다 확연하게 입계에

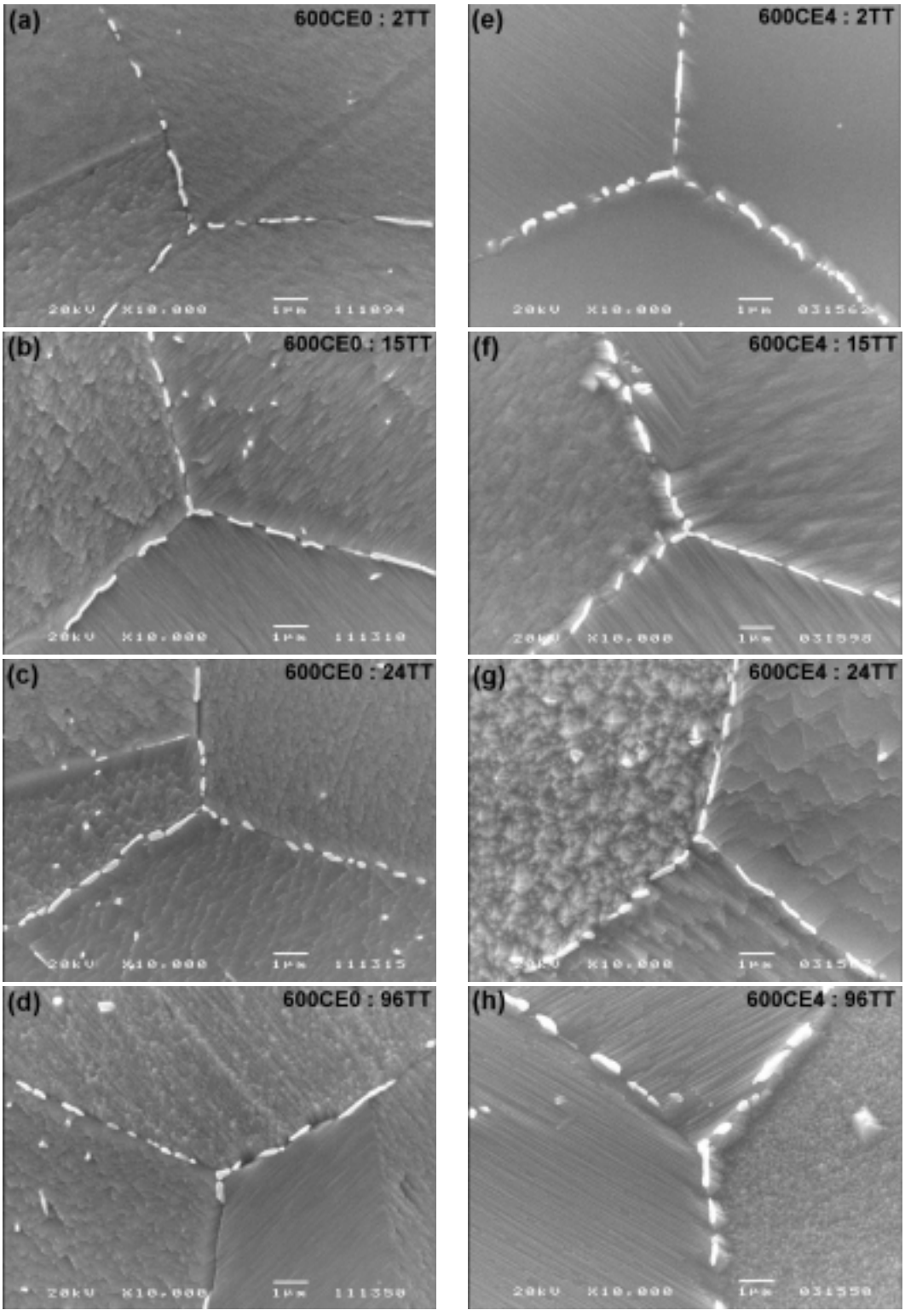
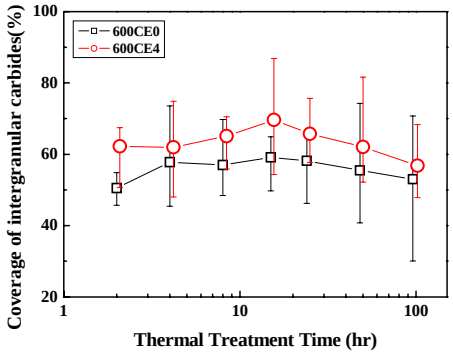


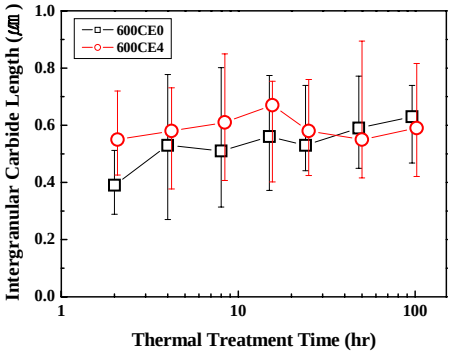
Fig. 4 SEM micrographs showing grain boundary carbides in 600CE0 after thermal treatment at 704°C for (a) 2hr, (b) 15hr, (c) 24hr, (d) 96hr and 600CE4 after thermal treatment at 704°C for (e) 2hr, (f) 15hr, (g) 24hr, (h) 96hr.

얇은 탄화물이 석출하는 것을 볼 수 있으며, TT 처리 시간이 96시간일 때는 600CE4의 탄화물의 두께가 600CE0보다 큰 것을 알 수 있다.

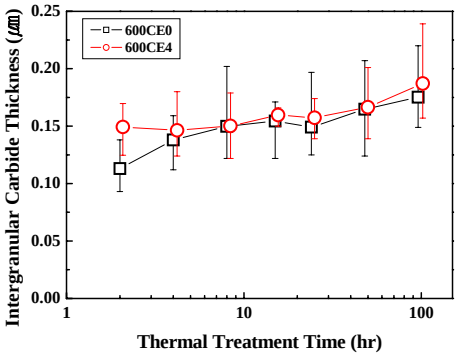
이와 같은 TT 처리 시간에 따른 입계 탄화물의 분율, 길이 및 두께 변화를 그림 5에 나타내었다. 그림 5 (a)의 입계 탄화물의 분율과 그림 5 (b)의 탄화물의 길이는 두 합금 모두 TT 처리 시간에 따라 증가하다가 15시간에서 최고 값을 나타내고 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. TT 처리 시간이 15시간일 때, 입계 탄화물의 분율은 600CE4가 대략 10%정도 높았다. 여기서 입계 탄화물의 분율은 전체 입계 탄화물의 길이를 결정립계의 길이로 나누어 결정하였다. 입계 탄화물의 길이 또한 0.67㎛로 0.56㎛인 600CE0보다 0.11㎛ 차이를 보이는 반연속적인 탄화물이 석출하고 있다. 그림 5 (c)의 입계 탄화물의 두께는 TT 처리 시간에 따라 지속적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 탄화물의 길이와 두께 분석 결과에서 600CE4는 24시간 이상의 장시간 TT 처리가 입계 탄화물이 보다 조대하고 단속적인 탄화물이 석출되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 TT 처리 시간에 따라 반연속적인 탄화물이 단속적인 탄화물로 변화하는 것은 탄화물에 존재하는 탄소 용해도의 증가로 재용해가 이루어지는 동시에 자체의 표면 에너지를 줄이기 위해 단위 부피당 표면적을 감소시켜 탄화물의 분율은 감소하고, 크기는 커지게 되는 것이다. 결과적으로 Ce이 첨가된 600CE4는 입계 탄화물의 분율, 길이 및 두께가 600CE0에 비해 증가하는 경향을 보였다.



(a) carbide coverage



(b) carbide length



(c) carbide thickness

Fig. 5 Variations of intergranular carbide size and distribution precipitated in the model alloys with thermal treatment time.

위에서 설명한 바와 같이 원자 반경이 다른 원소에 비해 상당히 큰 Ce은 용해 후 냉각 과정에서 전체 에너지를 낮추기 위해서 원자 배열이 불규칙한 결정립계로 이동하여 상대적으로 입내에 비하여 입계에 많은 양이 분포하게 될 것이다[9]. 이와 같이 결정립계 상대적으로 많은 양의

Ce으로 인하여 Watanabe[11]는 탄화물 석출에 필요한 고에너지 site를 제공할 수 있다고 말하고 있다. 이런 결정립계에 상대적으로 많이 존재하는 Ce으로 인하여 결정립계에 탄화물을 빠른 시간에 조대하고 높은 분율의 반연속적인 탄화물을 석출시킨 것으로 생각된다.

TEM의 EDX를 이용하여 TT 처리 후, 각 합금에서 석출된 입계 탄화물의 결정 구조와 조성을 분석하였다. 인코넬 합금에서 탄화물은 pseudo hexagonal 구조인 Cr_7C_3나, FCC 구조인 $Cr_{23}C_7$의 형태로 석출하는데[13], Alloy 600에 Ce 첨가에 따른 탄화물의 조성과 결정 구조의 차이를 분석하였다. 또한 입계 탄화물에서 Ce의 검출 여부를 조사하였다.

704°C에서 15시간 동안 TT 처리한 시편을 carbon extraction replica 방법[5]으로 석출물만 추출하여 분석한 결과를 그림 6(a)와 (c)에 EDX로 분석한 탄화물의 TEM 사진을 나타내었고, TEM 사진상의 화살표로 표시된 탄화물의 회절 패턴을 그림 6(b)과 (d)에 나타내었다. 그림 6(a)에서 600CE0의 탄화물을 EDX로 분석한 결과, 탄화물 조성이 98.4 wt% Cr, 1.6 wt% Fe로 구성되어 있었고, 그림 6(b)의 회절 패턴을 보면, 각각의 회절면에서 상호 평행한 연속적인 띠(streak)가 관찰할 수 있는데, 이것은 Cr_7C_3 탄화물에서 적층 결함 에너지(stacking fault energy)에 의해서 전형적으로 나타나는 고유한 특징인 것이다[14]. 입계 탄화물의 조성, 결정 구조 및 회절패턴으로부터 이 탄화물이 Cr_7C_3 탄화물인 것을 확인할 수 있었다. 그림 6(c)와 (d)에서 600CE4의 탄화물을 분석한 결과, 역시 입계 탄화물의 조성이 96.9wt% Cr, 2.0wt% Fe, 1.2wt% Ni 조성을 갖는 Cr_7C_3 탄화물인 것을 확인할 수 있었다. 그러나 입계 탄화물에서 Ce의 농축 정도는 확인할 수 없었다. 이것은 Ce가 입계 탄화물의 구성 성분이 아니거나, 입계 탄화물내의 Ce양이 EDX의 검출 한계 이하이기 때문인 것으로 생각된다.

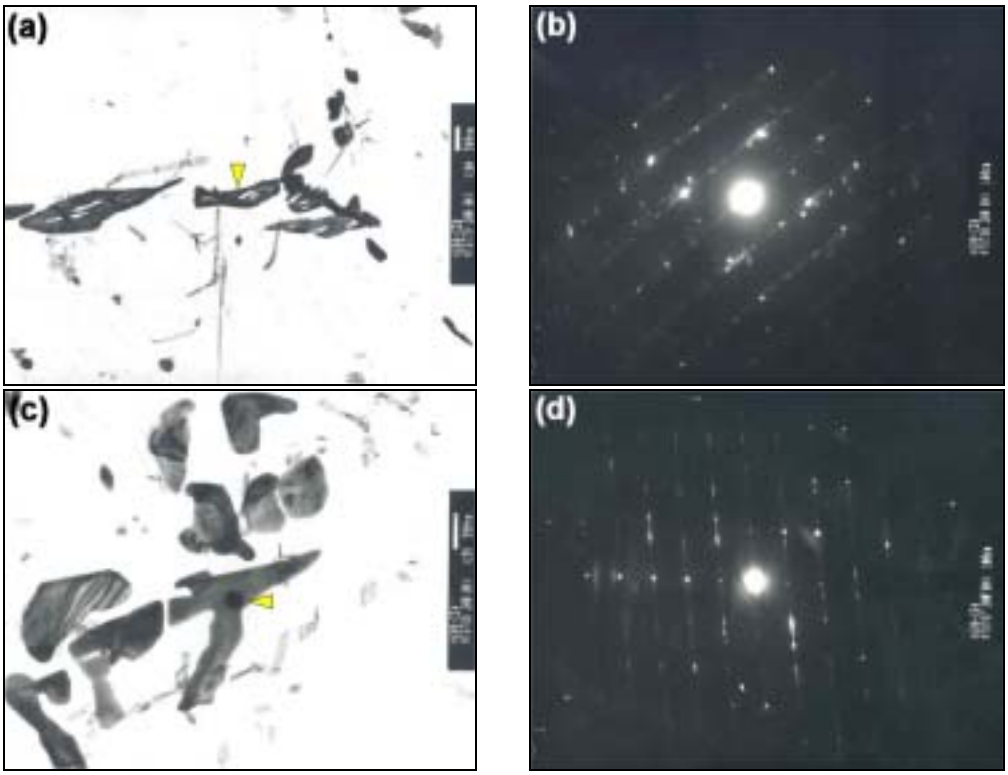


Fig. 6 TEM micrographs and selected area diffraction pattern of the carbide precipitates of model alloy 600 after thermal treatment at 715°C for 15hr for (a), (b)600CE0 and (c), (d) 600CE4.

3.1.3 입계 조성

입계에 탄화물이 석출하면 입계의 Cr 농도가 변화하여 Cr 고갈 영역이 생성된다. Cr 농도가 고갈되는 정도는 열처리 및 조성에 따라 변한다. Ce가 입계 Cr 농도에 미치는 영향을 조사하기 하기 위하여 SA 처리 후 704°C에서 15시간 TT 처리한 600CE0와 600CE4의 입계의 Cr 농도 변화를 TEM의 EDX를 이용하여 분석하였다. 또한 Ce의 입계 농축 정도도 TEM의 EDX로 분석하였다.

탄화물로부터 약 200nm 떨어진 결정립계를 가로지르면서 Cr 농도를 측정한 지점의 TEM 사진을 그림 7에 나타내었고, 그림 8에는 Cr 농도 변화를 나타내었다. 두 합금 모두 입내에서 Cr 농도는 약 17 wt%로 비슷하였고, 입계 Cr 농도는 600CE0는 12.4 wt%, 600CE4는 11.9 wt%로 측정되어, 600CE4가 입계에 높은 분율로 탄화물이 석출하였음에도 불구하고, 두 합금의 입계에서 Cr 농도는 큰 차이가 나타나지 않았다. Cr 고갈 영역 폭, 역시 300nm 정도로 비슷한 값을 보였다. 또한, 결정립계에서 Ce의 검출 여부를 시도하였으나, 입계 탄화물에서의 분석 시도와 마찬가지로 검출할 수 없어, Ce이 결정립계로 이동하여 많은 양이 분포하는지는 직접적으로 관찰할 수 없었다.

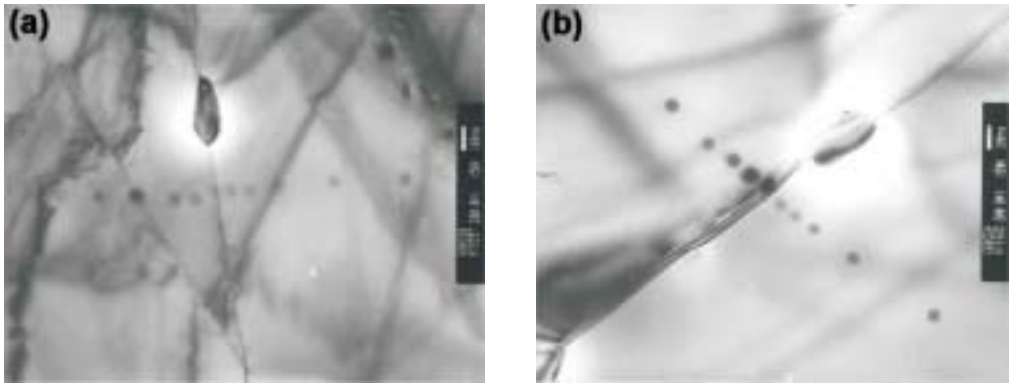


Fig. 7 TEM electro beam trace across a grain boundary and between carbides of alloys of (a) 600CE0 and (b) 600CE4 after thermal treatment at 704°C for 15hr

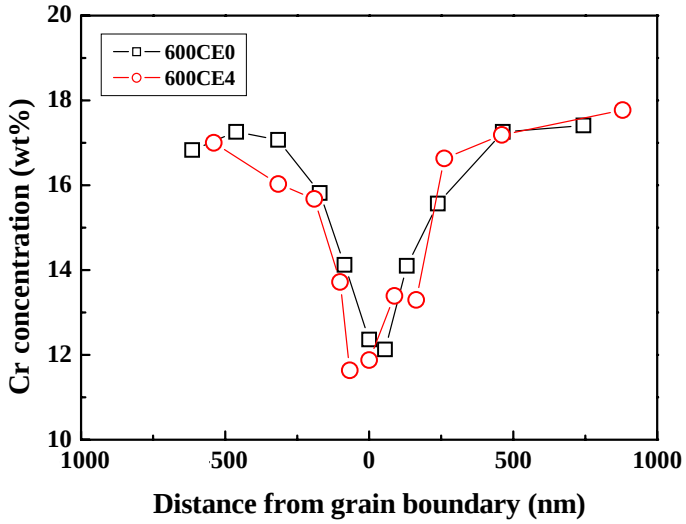


Fig 8. Cr concentration profiles around grain boundies of the model alloys after thermal treatment at 704°C for 15hr.

3.2 기계적 특성

상온에서 두 합금의 기계적 특성을 평가하기 위하여, SA 처리 후 704℃에서 15시간 동안 TT 처리한 시편에 대하여 인장 시험을 실시하였다. 두 합금의 응력-변형률 곡선을 그림 9에 나타내었다. 표 2에는 그림 9의 응력-변형률 곡선에서 얻은 주요 인장 시험 결과를 나타내었다.

그림 9와 표 2에 나타낸 것과 같이 두 합금 모두 0.2% 항복 강도(0.2% offset yield strength), 최대 인장 강도(ultimate tensile strength) 및 연신율(elongation)은 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서, Ce가 600합금의 기계적 특성에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 판단된다.

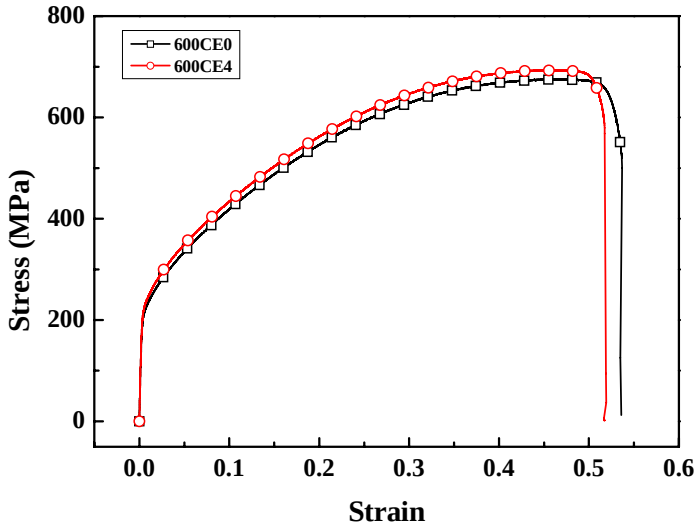


Fig. 9 Stress-Strain curves of model alloy specimens determined in air at room temperature.

Table 2 Mechanical properties of model alloy 600.

	0.2% offset YS(MPa)	UTS(MPa)	Elongation (%)
600CE0	212	677	40.4(±1.2)
600CE4	219	694	40.6(±0.2)

3.3 응력부식균열

동일한 결정립 크기를 갖도록 SA 처리한 후 704℃에서 15시간 동안 TT 처리한 U-bend 시편을 이용하여 315℃, 40% NaOH 수용액의 autoclave에서 200mV 전위를 인가하여 60시간 동안 SCC 시험을 실시하였다. 시험이 끝난 후, U-bend 시편을 길이 방향으로 3등분하여 단면의 균열을 관찰하였다. 두 합금 모두 다수의 균열이 관찰되었는데, 이 중에서 대표적인 균열 형태를 그림 10에 나타냈다. 그리고 발생한 균열 중에서 최대 균열 깊이를 측정하여 그림 11에 나타내었다.

그림 11에서 4개의 시편에서 발생한 최대 균열의 평균 깊이는 각각 600CE0는 1279㎛이고, 600CE4는 946㎛의 균열이 발생하여 600CE4가 600CE0보다 더 큰 SCC 저항성을 나타내는 것을 알 수 있다.

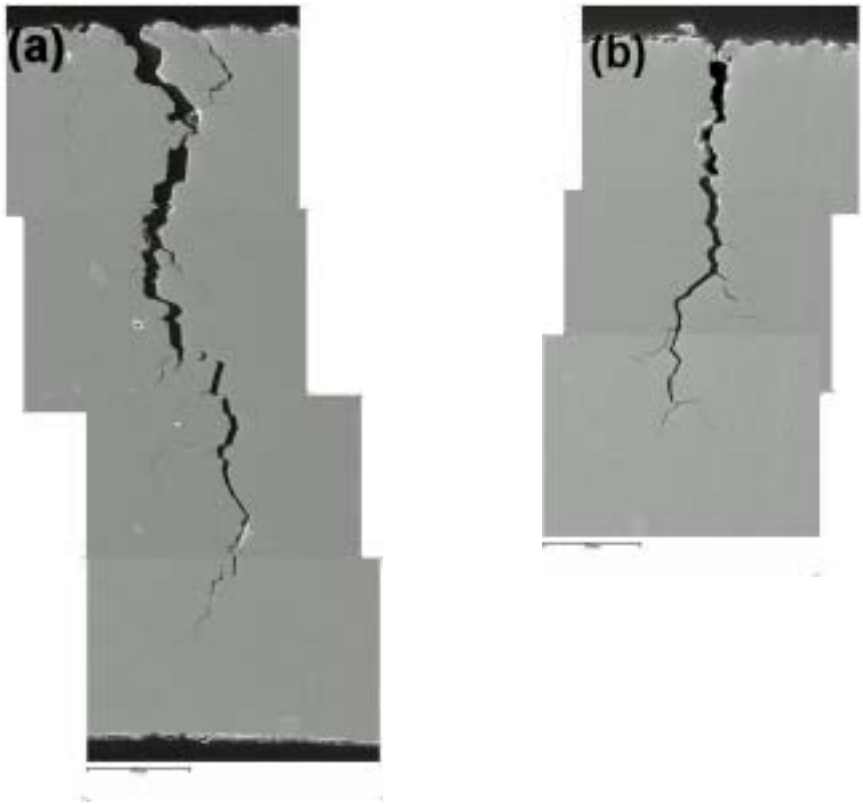


Fig. 10 SEM micrographs of cracks occurring in U-bend specimens tested in 40% NaOH solution at 315℃ for 60hr: (a) 600CE0 and (b) 600CE4.

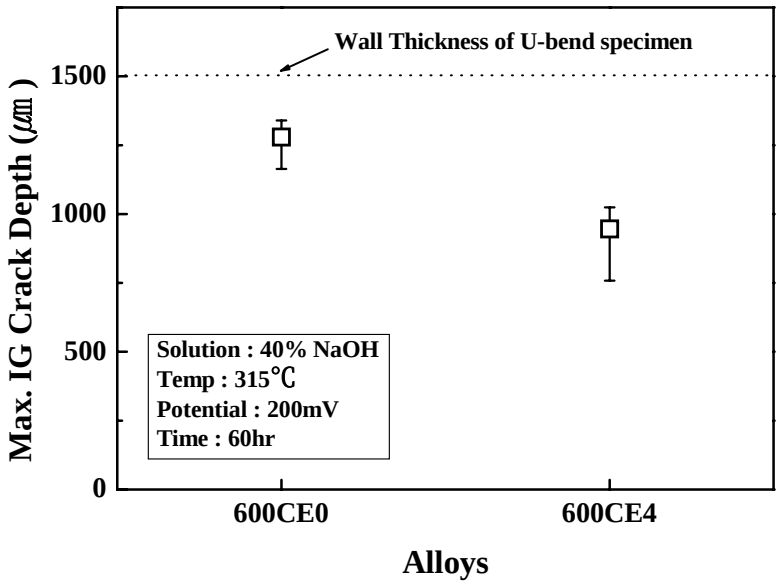


Fig. 11 Maximum IG crack depth of U-bend specimens tested in 40% NaOH solution at 315℃ for 60hr.

균열의 형태를 알아보기 위하여 균열이 발생한 부분을 2등분하여 관찰한 SEM 사진을 그림 12에 나타내었다. 600CE0, 600CE4 두 합금 모두 결정립계를 따라서 균열이 전파해 나가는 전형적인 입계응력부식균열(IGSCC)임을 알 수 있다.

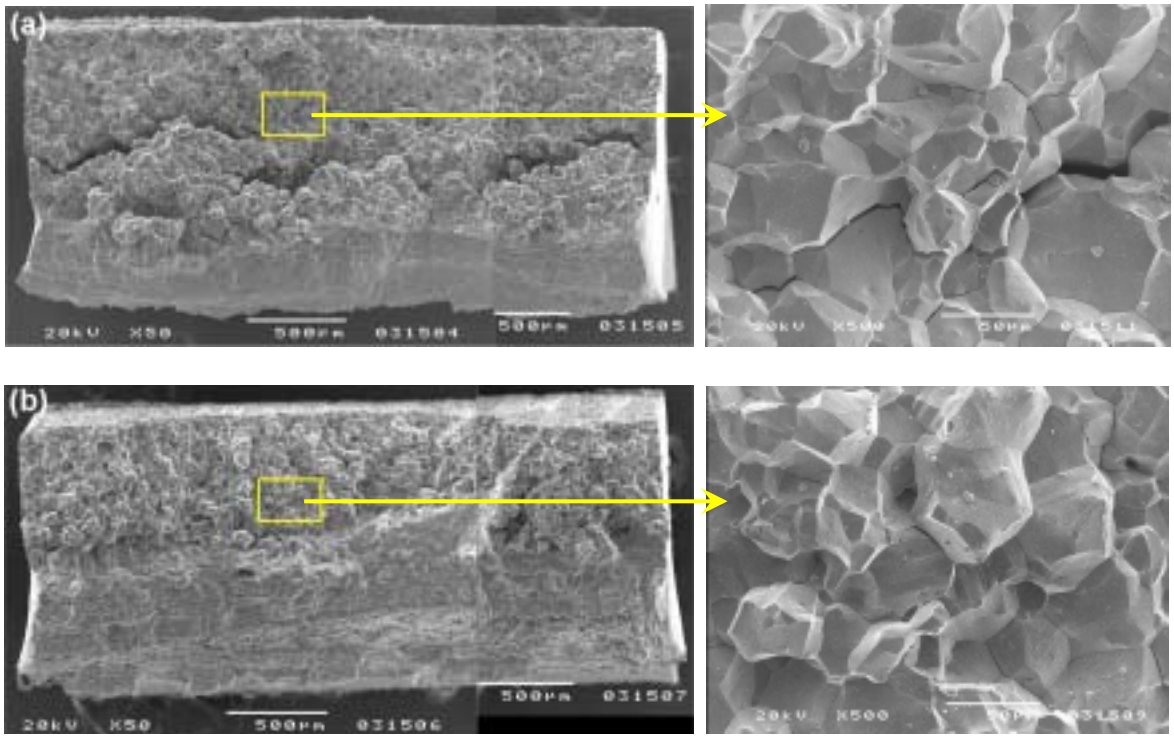


Fig. 12 SEM micrographs of fracture surfaces on the tested specimens in 40% NaOH solution at 315℃ for 60hr: (a) 600CE0 and (b) 600CE4.

4. 고 찰

본 실험에 사용된 재료는 SCC 특성에 미치는 여러 요인 중에서 Ce만의 영향을 연구하기 위하여 고순도의 Ni, Cr 및 Fe만으로 합금화하고, 미량의 Ce를 첨가하여 제조하였고, SA 처리를 통하여 동일한 결정립 크기를 갖도록 하였다. TT 처리 및 autoclave를 이용한 SCC 시험 시, 두 시편을 같은 온도와 동일한 환경에서 동시에 시험하였으며, U-bend 또한 동일한 변형량으로 제작하여 SCC 특성에 미치는 변수들을 최소하였다. 따라서, 두 모델 합금 사이에서 얻어진 특성치의 상이는 미량 첨가된 Ce의 영향으로 결론지어질 수 있다. 상온에서 실시한 인장 시험에서는 두 모델 합금이 유사한 인장 특성치를 보였으나, SCC 시험에서는 Ce를 미량 첨가한 600CE4가 더 높은 SCC 저항성을 보였다.

600CE0와 600CE4의 입계 탄화물은 모두 pseudo hexagonal 구조인 Cr_7C_3 탄화물이었고, 입계에서의 Cr 농도와 Cr 고갈 영역에 큰 차이가 없었다. 그러나 600CE4가 입계 탄화물의 분율, 길이 및 두께가 TT 처리 시간을 변화시켜도 항상 증가된 경향을 보였으며, 특히 짧은 TT 처리 시간의 경우에도 600CE4는 더 많은 입계 탄화물이 석출하였다. 입계의 탄화물 분율의 증가가 SCC 저항성을 향상시키는 것으로 알려져 있기 때문에[15,16], 본 연구에서 얻어진 Ce 첨가로 인한 SCC 저항성의 증가는 Ce 첨가 합금의 높은 입계 탄화물 분율이 주 원인인 것으로 판단된다. 600CE4 합금에서의 Ce의 분포와 입계의 Ce이 탄화물 석출에 미치는 영향에 대해서는 추후 연구가 더 필요한 것으로 생각된다.

5. 결 론

본 연구에서는 Ce를 첨가하지 않은 합금과 Ce를 미량 첨가한 모델 합금을 이용하여 미세 구조, 인장 특성 및 SCC 저항성에 미치는 Ce의 영향을 검토하였다. 그 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) 두 합금에서 동일한 pseudo hexagonal 구조의 Cr_7C_3 탄화물이 입계에 석출하였고, Cr 고갈 영역에서의 Cr 농도는 유사한 값을 보였다. 그러나 입계 탄화물의 분율은 Ce 첨가 합금에서 더 높은 값을 보였다.
2) Ce을 첨가한 합금에서 입계 탄화물의 크기와 분포 및 분율이 변화를 나타냈으나, 기계적 특성은 두 합금 모두 동일하게 나타났다
3) Ce 첨가 합금은 고온 염기성 용액에서 더 높은 SCC 저항성을 보였고, 입계 탄화물의 높은 분율에 기인한 것으로 생각된다.

6. 참고문헌

[1] J. B. Lumsden, P. J. Stocker, *Proc. Forth Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, pp. 6-38 (1991)

[2] Ph. Berge, J. R. Donati, B. Prieux and D. Villard, *Corrosion*, **Vol. 33**, p. 425 (1977)

[3] J. R. Crum, *Corrosion*, **Vol. 38**, pp.40-45 (1982)

[4] D. H. Hur, J. S. Kim, J. S. Baek and J. G. Kim, *Corrosion*, **Vol. 58**, No. 12, pp. 1031-1038 (2002)

[5] Y. S. Lim, "*A study on the microstructure and corrosion characteristics of laser surface melted Ni-base Alloy 600*", Ph.D. Thesis, KAIST, (2000)

[6] ASTM standard E 112-88, "*Standard practice for making and using U-bend stress-corrosion test specimens*", (1985).

[7] N. Pessall, *Corrosion Science*, **20**, pp. 225-242 (1980)

[8] J. R. Cels, *Corrosion*, **Vol. 34**, p.198 (1978)

[9] K. L. Wang, Q. B. Zhang, M. L. Sun, X. G. Wei and Y. M. Zhu, *Corrosion Science*, **43**, p. 255 (2001).

[10] K.L. Wang, Y. M. Zhu, Q. B. Zhang and M. L. Sun, *Journal of Material Processing Technology*, **63**, pp.563-567 (1997)

[11] Y. Watanabe, V. Kain, T. Tonozuka, T. Shoji, T. Kondo and F. Masuyama, *Scripta mater.*, **42**, pp. 307–312 (2000).

[12] Combustion Eng. Specification No. 00000-MCM-063, Rev. 02

[13] D. R. Johns and F. R. Beckiti, *Corrosion Science*, **30** (213), pp. 223-237 (1990).

[14] D. J. Dyson and K. W. Andrews, *L. Iron Steel Inst.*, **Vol. 207**, pp. 208-219 (1969).

[15] D. C. Crawford and G. S. Was, *Met. Trans. A*, **Vol. 23A**, No. 4, p. 1195 (1992)

[16] G. J. Theus, et al., *EPRI NP-3061*, (1983)