

## Alloy 600 재료의 가공열처리에 따른 결정입계특성변화 분석

### Study on the variation of the Grain Boundary Character Distribution of Alloy 600 with Thermomechanical Treatment

이승호, 김선진  
한양대학교  
한정호, 허도행, 김정수  
한국원자력 연구소

#### 요 약

Alloy 600 재료의 열가공처리에 따른 결정입계특성 변화 영향을 평가하기 위하여, 가공 및 열처리를 반복 수행한 시편을 제작하고 OIM에 의한 결정입계특성변화를 관찰하였다. 가공열처리에서 공정변수 조절을 통한 CSLB 분율의 뚜렷한 향상을 알 수 있었고, 이의 향상을 통한 응력부식균열 저항성의 향상 또한 기대된다.

#### Abstract

To investigate the changes in grain boundary character distribution for Alloy 600 by thermomechanical treatment, analysis on the grain boundary character was carried out by OIM using thermomechanically treated specimens. The increasement of CSL boundary frequency by the variation of factors of thermomechanical treatment was observed. It is expected that the stress corrosion cracking resistance could be improved by the increase of CSL boundary frequency.

## 1. 서론

Ni-기 합금인 Alloy 600은 기계적 성질과 가공성 및 내식성이 우수하여 가압경수로형 원자력발전소의 증기발생기 전열관재료로 널리 사용되어 왔다. 그러나 증기발생기 전열관은 가동중 다양한 부식손상을 경험하고 있다. 이러한 부식현상중 가장 심각한 문제를 일으키는 현상은 입계로 균열이 진행되는 입계응력부식균열현상 (intergranular stress corrosion cracking ; IGSCC) 이다. 재료의 제조공정 중에 특수한 가공·열처리 조건을 부여하여 결정입계특성을 조절할 경우 재료 고유의 전기적, 자기적 특성과 같은 물리적 성질의 변화는 물론 크립, 피로 등의 기계적 성질, 응력부식균열 저항성 등을 크게 향상시킬 수 있다[1-2]. 이러한 효과는 일반재료의 결정입계가 갖는 낮은 분율의 CSLB(coincidence site lattice boundary)를 가공열처리(thermomechanical treatment : TMT)로 높여 주어 얻어질 수 있다[3-4]. 또한 가공열처리에서 공정변수의 조절을 통하여 CSLB의 분율을 극대화시킬 수 있음이 알려져 있다[5]. 본 연구는 증기발생기 전열관재료의 응력부식균열 저항성을 향상시키기 위한 방법으로, Alloy 600재료에 TMT공정을 도입하고, 공정변수 변화에 따른 결정입계특성의 변화를 조사, 평가하는 것을 목적으로 한다.

## 2. 실험방법

### 가공·열처리 및 미세조직 분석

본 연구에 사용된 Alloy 600재료는 후판재료로서 주요성분은 C:0.032%, Ni:75.3%, Cr:15.5%, Fe:7.9%이다. 이 후판을 100×10×10mm의 크기로 절단한 후 표 1과 같은 여러 조건의 가공열처리를 실시하여 시편을 제조하였다. TMT공정 중 초기 용체화 처리시(SA)에는 70%의 냉간가공을 주었으며, 이후 2회의 TMT(C1, C2)조건에서는 30%씩의 냉간가공을 행하였다. 이들 TMT 공정조건의 냉간가공도는 실험식  $(1-r_i) = (1-r_j)^n$  [6]에 의해 구하였고, 열처리는 이 재료의 탄소고용온도 1000°C보다 낮은 온도(980°C)와 높은 온도(1010°C)의 두 조건에서 시간을 달리하여 수행하였다. 실험식에서  $r_i$ =용체화 처리후 각 단계별 가공도의 양,  $r_j$ =필요한 가공도의 총량, n=재결정 단계의 수 이다. 그리고 열처리시 승온속도의 변화영향을 함께 조사하기 위하여 빠르고, 느린 두 조건의 승온속도를 설정하였다. 시편의 입내, 입계 탄화물의 존재 여부는 인산용액 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 80ml + 증류수 10ml)을 사용한 전해에칭을 통하여 확인하였으며, 미세조직은 2% bromine용액 (Br<sub>2</sub> 2ml + methanol 98ml)에서 에칭하여 확인하였다.

Table 1. Thermomechanical treatment conditions for each specimen.

Specimen Designation	TMT Process			
	Heat Treatment Condition			
	980°C 30min	980°C 90min	1010°C 5min	1010°C 30min
SA (70% CR)	SL-30R	SL-90S	SH-5R	SH-30S
C1 (SA + 30% CR)	C1L-30R	C1L-90S	C1H-5R	C1H-30S
C2 (C1 + 30% CR)	C2L-30R	C2L-90S	C2H-5R	C2H-30S
Heating Rate	200°C/min (Rapid heating)	8.33°C/min (Slow heating)	200°C/min (Rapid heating)	8.33°C/min (Slow heating)

### 결정입계 특성분석

가공열처리된 시편 각각을 절단하여 grinding 후 0.05 $\mu$ m 알루미나 powder로 연마하였다. 이후 표면잔류응력을 제거하기 위하여 인산 80ml + 증류수 10ml 용액에서 3V, 30초동안 전해연마하고 bromine 용액으로 에칭한 후 결정입계특성을 분석하였다. 결정입계특성은 SEM과 OIM(orientation imaging microscopy)으로 분석하였다. 분석에는 Jeol JSM-5410 SEM과 Oxford OPAL OIM이 사용되었다. EBSP(Electron Backscattered Diffraction Pattern) mapping시 분석조건은 EBSP 가속전압 20kV, 배율 200~500배, working distance 20mm 였다. 2.2~5.7 $\mu$ m의 grid size로 110 $\times$ 80개의 grid를 설정하여 (110 $\times$ 80 $\times$ grid size) $\mu$ m<sup>2</sup>에 해당하는 면적을 분석하였다. EBSP 결과로부터 시편의 CSL boundary의 분율을 구하였다. 또한 image analyzer를 이용하여 시편의 결정립크기를 구한 후 이와 CSL boundary 분율의 상관관계를 알아보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 미세조직

인산 용액 전해 에칭으로부터 탄화물 존재 여부를 조사한 결과, 980°C에서 열처리한 시편의 경우 미세한 탄화물들이 결정입내에 균일하게 분포함을 알 수 있었고, 1010°C에서 열처리한 시편의 경우 탄화물이 거의 관찰되지 않았다. 따라서 본 실험의 용체화 온도조건이 시편내에 탄화물 유무 조건을 부여할 수 있게끔 적절히 정해졌음을 알 수 있다. 두 경우 모두 입계탄화물은 관찰되지 않았다. 결정립 형상의 변화에 있어서는, 초기 단계에서 약간의 가공조직이 남아있는 경우도 있으나 TMT 단계가 진행됨에 따라 전체적으로 equi-axial한 형태의 미세조직으로 발달하는 것으로 나타났다. 미세조직의 대표적인 예를 그림 1에 나타내었으며, 각 시편의 결정립 크기 측정결과는 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 볼 수 있는 바와 같이, SA $\rightarrow$ C2로 진행됨에 따라 결정립 크기가 약간 작아지는 변화를 보였고, 모든 조건에서 승온속도가 느린 경우의 결정립 크기가 다소 커지는 특징을 보였다. 시편 표면에는 일부 비정상적으로 결정립이 크게 성장한 부분도 관찰되었다. 이 부분에서는 탄화물이 관찰되지 않는 것으로 보아 열처리시 표면층의 탈탄현상

이 수반된 것으로 보인다. 시편표면에서의 비정상적 결정입성장은 이러한 탈탄현상에 기인되는 것으로 해석할 수 있다. 즉, 탈탄부위에서는 탄화물이 형성되지 않음으로 인하여 재결정후 결정립 성장과정에서 결정립계의 이동이 보다 쉬워졌기 때문이다.

### 결정입계 특성

EBSP 분석으로부터 high angle grain boundary중 special boundary에 해당하는 CSL 입계분포 결과를 얻을 수 있다. 이것은 결정립들 간의 misorientation 축과 한 방향간의 관계로부터, 격자점이 일치하는 특정한 조건을 결정하여 결정입계의 특성을 설명하는 coincidence-site-lattice(CSL)개념을 이용한 것으로서, 본 연구에서는  $\Sigma 1 \sim \Sigma 29$  까지만을 CSL boundary로 정의하였으며,  $\Sigma 29$ 이상의 경우는 random boundary로 간주하였다. 여기서  $\Sigma$ 값은 결정입계간의 coincidence정도를 나타내는 값으로서 공통 격자점의 역밀도로 주어진다.

OIM에 의해 얻어진 EBSP map의 한 예를 그림 3에 나타내었다. 원래 분석결과에서는  $\Sigma$ 값에 따라 서로 다른 색으로써 결정입계가 분류되며, 전체 결정입계에서의 misorientation angle분포를 동시에 알 수 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이,  $\Sigma 3 \sim \Sigma 29$  전체 CSL 입계중  $\Sigma 3$ 입계가 대부분을 차지함을 알 수 있다. 그림 3의 EBSP map에서 굵고 검은선으로 나타나는  $\Sigma 3$ 입계는 쌍정입계로서 매우 안정하며, 쌍정입계의 발달과 관계되는 인접입계( $\Sigma 3^n$ ,  $n=1, 2, 3, \dots$ )의 형성 역시 결정입계 특성변화에서 중요한 의미를 가지며, 이러한  $\Sigma 3^n$  입계분율의 증가가 재료특성의 향상에 크게 기여하는 것으로 알려져 있다. 각 조건에서 얻어진 결정입계특성의 분포를 정리하면 그림 4, 5와 같다. 그림 4에서 알 수 있듯이 공정변수의 조절이 결정입계특성분포에 많은 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 980°C TMT 시편의 경우 CSL분율이 최소 42%에서 최대 60%로 증가하였으며, slow heating한 시편[SL-90S, C2-90S]의 증가폭이 더 큰 것으로 나타났다. 한편 1010°C TMT 시편의 경우 초기단계에서는 980°C에서 열처리한 시편보다 CSL 분율이 높게 나타나지만 TMT 단계가 진행되어도 그 증가폭이 두드러지지 않는 결과를 보였다. 이는 재결정후 결정성장단계에서의 결정입계의 이동속도가 CSL boundary의 형성에 영향을 주고 있는 것으로 생각된다. 980°C TMT시편은 입내 탄화물과 상대적으로 낮은 온도로 인하여 결정립계의 이동에 제한을 받기 때문에 1010°C TMT시편보다는 결정립계의 이동이 어렵다. 이동도가 큰 random boundary와 이동도가 작은 CSL boundary의 이동속도의 차이에 의하여 CSL boundary보다는 random boundary들이 주로 이동하여 CSL boundary를 형성하는 쪽으로 이동하기 때문에 이동속도의 차이가 큰 980°C TMT시편이 단계가 진행되면서 더욱 큰 증가폭을 보이게 된다고 할 수 있다. 1010°C TMT시편에서는 방해요소가 작고 상대적 높은 온도로 인하여 이동도가 커지므로 random boundary뿐만 아니라 CSL boundary도 이동하는 경우가 많아 초기의 상대적으로 높은 CSLB 분율에 비하여 단계의 진행에 따른 분율향상의 폭은 작게 나타난다. 또한 승온속도가 느리면 결정입계의 이동속도 또한 느리므로 grain들이 선택할 수 있는 plane matching이 많아지게 되고 따라서 더욱 많은 CSL boundary를 형성할 수 있다는 연구결과 [5]로부터, 같은 온도라도 승온속도가 느린 경우 더욱 높은 CSLB 분율을 나타내는 점을 설명할 수 있다. 그림 6은 결정립크기변화에 따른 CSL 분율변화에 대한 연구결과와 본 연구결과를 비교한 것이다[7]. 본 연구의 TMT 공정으로 얻어진 결정립크기에서 일반 상용재료보다

CSL 분율이 향상된 결과를 알 수 있다.

#### 4. 결 론

Alloy 600재료의 TMT처리에 따른 결정입계특성 변화를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 공정변수의 조절을 통하여 결정입계 특성분포가 크게 변화함을 알 수 있었고, 탄소고 용온도보다 낮은 980°C 조건에서 slow heating한 경우 CSL 분율이 60%로 가장 높게 나타났다.
- 낮은온도 (980°C) TMT 에서의 CSL 분율 증가폭이 높은온도(1010°C) TMT에 비하여 2배이상 높게 나타났다.
- 재결정후 결정성장 과정에서의 결정입계의 이동속도가 느릴수록 최종단계에서의 CSL boundary의 분율이 높게 나타나는 것으로 해석된다.
- 결정립크기-CSL 분율관계로부터 공정변수의 변화에 의한 CSL 분율의 추가적인 향상을 확인할 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력연구개발 중장기계획 사업으로 수행된 것입니다.

#### 참고문헌

1. W.E. Reitz : J. Met., 2, (1998) 39
2. T. Wanatabe : Res. Mech., 11(1984) 47
3. P. Lin et al : Scripta Metall., 33, 9 (1995) 1387
4. G. Palumbo et al : ibid, 25(1991) 1775
5. V. Randle : The role of the Coincidence Site Lattice in Grain Boundary Engineering (1996)
6. G. Palumbo, United States Patent, No. 5702543, (1997)
7. T. Watanabe, Tex. and Micro., 20 (1993) 195-216