

CO₂ 레이저빔을 이용한 예민화된 Alloy 600의 급속응고 미세구조 연구

Study on microstructure of sensitized Alloy 600 rapidly solidified by a CO₂ laser beam

임연수*, 서정훈*, 국일현**, 김정수*

Y. S. Lim, J. H. Suh, I. H. Kuk, J. S. Kim

*한국원자력연구소 증기발생기재료, **한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀

(1998년 6월 25일 받음)

Abstract

A Study on microstructural changes of sensitized Alloy 600 which was rapidly solidified by a CO₂ laser beam was conducted using microscopic equipments such as SEM and TEM. Dissolution of Cr-rich carbides and resultant Cr recovery on the grain boundaries occurred in the heat affected zone (HAZ). The microstructure of the laser melted zone (LMZ) having epitaxially solidified from the HAZ was mainly cellular-dendritic with the $\langle 100 \rangle$ crystallographic direction of growth. The Cr concentration was observed to increase along the cell boundaries, and tiny particles were distributed along the cell walls with tangled dislocations around them. Cr-rich carbides had been completely melted by the high density of a laser beam, and were not re-precipitated during the matrix solidification due to a fast cooling rate in the LMZ.

Keywords : CO₂ laser, Alloy 600, sensitization, IGSCC, laser surface melting, Cr carbides, heat affected zone, rapid solidification, cellular-dendrites, microsegregation.

1. 서론

원자력발전소의 증기발생기 전열관 재료로 사용되는 니켈기 합금 Alloy 600(일명 Inconel 600, Ni-16wt%Cr-8wt%Fe)은 우수한 기계적 성질과 내식특성을 가짐에도 불구하고 원전 가동조건인 고온부식환경에서 입계응력부식균열(Intergranular stress corrosion cracking, IGSCC)이 발생하여 가동중인 원자력발전소에 여러 가지 문제를 야기시키고 있다¹⁾. 이러한 IGSCC의 발생기구(mechanism)는 아직 명확하게 밝혀져 있지 않으나, 가장 중요한 요인 중의 하나는 입계에 크롬탄화물(주로 Cr-rich M₂₃C₆ 및 Cr₇C₃)이 석출되고 동시에 입계에 크롬고갈영역(Cr depleted zone)이 발생함에 기인하는 예민화현상(sensitization)이 생기면 IGSCC 저항성이 감소하는 것으로 알려져 있다²⁾. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위하여 기존의 Alloy 600을 열처리하거나, 혹은 더욱 IGSCC 저

항성이 큰 Alloy 690(크롬 함량이 약 30 wt%)으로 대체시키는 방법을 채택하고 있으나, 이러한 방법은 가동중인 증기발생기 전열관에는 적용할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 현재 각국에서는 문제가 된 전열관을 원자력발전소의 보수기간중 plugging 혹은 sleeving하고 있으나, 이는 원자로의 가동효율을 현저히 저하시킨다.

산업계에서 다방면으로 이용되는 레이저빔을 이용하여 재료표면의 물성을 향상시키는 연구가 최근에 큰 각광을 받고 있는 데, 이 중 한 가지 방법이 레이저빔의 고에너지 밀도를 이용하여 재료의 표면을 녹이거나, 열을 가하여 모재가 갖지 못하는 표면특성을 얻고자 하는 방법이 있다. 레이저처리의 큰 장점 중의 하나는 광화이버와 같은 비전송시스템과 원격제어시스템을 이용하여 원하는 부위에 쉽게 접근하여 작업을 할 수 있다는 점이다. 이는 지금까지는 기존의 방법으로 불가능하였던, 손상된 증기발생기

전열관을 보수 (repair) 할 수 있는 가능성을 제시하고 있다. 실제로 미국이나 일본 등 여러나라에서는 손상된 증기발생기 전열관을 레이저빔을 이용하여 표면용융에 의해 보수하는 기술을 개발하여 시험운영하고 있다³.

지금까지의 연구결과에 의하면, 예민화된 Alloy 600이나 예민화된 스테인레스강을 레이저표면용융시켰을 경우 취성파괴에서 연성파괴로의 파괴모드 변화, 균열발생 억제 내지는 지연, 그리고 내식성 향상 등으로 인해 IGSCC 특성이 크게 향상되는 것으로 보고되고 있다⁴. 이러한 IGSCC 특성향상은 레이저표면용융시 용융부위에서 일어나는 미세조직의 변화에 기인되는 것으로 알려져 있으나, 이에 대한 체계적인 연구는 아직 미비한 편이다.

본 연구에서는 레이저표면용융시 발생하는 급속응고 미세조직 관찰을 통하여 예민화된 Alloy 600의 IGSCC 저항성 향상 원인을 알아 보고자 하였다. 레이저빔을 이용하여 금속재료의 표면을 용융처리하였을 경우 나타내는 미세조직은 레이저빔에 의한 용융부위 (laser melted zone, LMZ), 열영향부위 (heat affected zone, HAZ) 및 열영향을 받지 않는 기지금속 (matrix) 등 금속학적으로 구분되는 3가지 부위로 구성되므로, 이 부위 각각을 관찰 및 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 재료는 상용으로 제조된 두께 1.6 mm의 plate이며, 화학조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of Alloy 600 (wt%)

Ni	Cr	Fe	C	N	S	Mo	Co	Mn	Al	Cu	Ti	Nb	Mg
Bal.	15.9	7.6	0.035	0.037	0.002	0.25	0.36	0.17	0.12	0.22	0.21	tr.	0.008

40 x 60 mm² 크기의 mill annealed (MA) 시편을 석영관으로 밀봉하여 1050℃에서 30분간 용체화처리 (solution annealing, SA) 한 후 물로 급냉하였으며, 진공열처리로써 600℃/24시간 예민화처리를 한 후, 노냉하였다.

레이저 처리전, 시편에 조사되는 레이저빔 흡수율을 증가시키기 위하여 시편표면을 600 grit의 emery paper로 연마하였다. 사용된 레이저는 최대출력이 4kW인 continuous CO₂ 레이저였다. 레이저 처리조건은 레이저출

력 500W, 레이저빔 직경 1 mm, 레이저빔 주사속도 (scanning rate) 200 cm/min. 이었으며, 넓은 처리부위를 얻기 위하여 레이저빔 path 간격이 빔 직경의 1/2이 되도록 overlapping시켜 주사하였다. 또한 레이저빔 조사시 시편표면에서의 산화를 방지하기 위하여 유량 30 l/min.의 아르곤을 보호가스로 사용하였다.

미세조직은 Oxford Link (Model ISIS-5947) EDX가 부착된 TEM (JEOL 2000FX, operating voltage 200 kV) 와 SEM (JEOL 5200, operating voltage 25 kV) 을 이용하여 관찰하였다. TEM 시편은 ion milling 방법을 이용하여 제작하였으며, SEM 시편은 전해에칭방법을 사용하여 제작하였다. 에칭용액은 2% HCl + 98% methanol이었으며, 에칭전압은 6 Volt 그리고 에칭시간을 약 1~5초정도로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

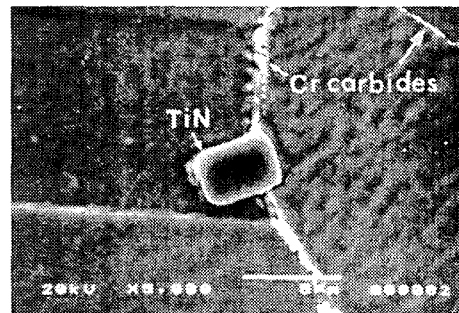


Fig. 1. SEM micrograph showing Cr-rich carbides precipitated along the grain boundaries and TiN inclusion observed in sensitized Alloy 600

3.1 예민화된 Alloy 600의 미세 조직

Fig. 1은 SEM으로 관찰한 예민화된 Alloy 600의 조직 사진이다. 사진에서 나타나듯이, 예민화처리에 의해 조대하고 잘 발달된 석출물들이 입계를 따라 분포하고 있음을 알 수 있다. TEM 분석결과 이 석출물들은 Cr-rich M₂₃C₆ 및 Cr₇C₃ 형태의 크롬탄화물로 확인되었다. 크롬탄화물이 석출될 경우 그 주변에 크롬고갈영역 (Cr depleted zone)이 발생하게 된다. 이런 현상은 Alloy 600에서 기지금속내 크롬과 탄소원소의 확산속도 차이에 기인한다. 또한 Fig.1의 입계 근처에 각진 형태의 비금속 개재물 (inclusion)이 보이는 데, 이는 상용 Alloy 600에서 흔히 관찰되는 TiN으로

확인되었다. 후에 기술하는 바와 같이, 이러한 TiN 개재물의 존재는 LMZ에서의 입자형성 거동에 큰 영향을 미치게 된다.

TEM/EDX로 입계를 가로질러 조성변화를 측정 한 결과, 예민화된 시편의 경우 입계에서의 크롬농도가 약 7wt%로 나타났다. 보고된 자료에 의하면 탄소함량이 0.03wt% 인 재료의 경우 입계에서의 크롬농도가 10 wt% 이하가 되면 IGSCC에 대한 민감성이 크게 증가하여 염기성이나 산화성 분위기에서 IGSCC를 일으키는 것으로 알려져있다^{7, 8)}.

3.2 HAZ의 미세조직

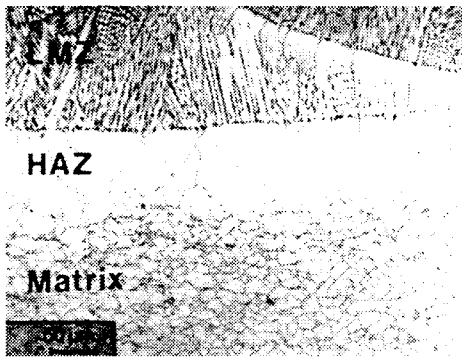
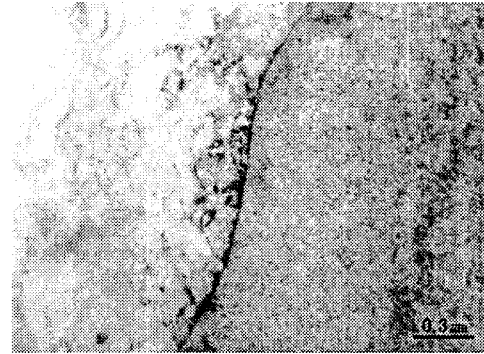


Fig. 2. Optical micrograph showing grain growth in the HAZ of mill-annealed Alloy 600.

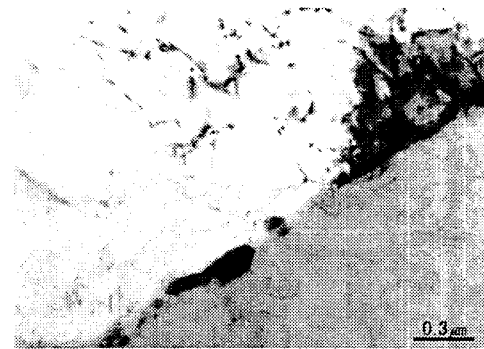
일반적으로 레이저빔은 다른 열원에 비해 에너지밀도가 매우 크고, 재료표면에서만 재료와 급속한 반응을 일으켜 순간적인 가열이 일어나므로 매우 좁은 HAZ을 형성한다. Fig. 2는 본 실험에서와 동일한 레이저 처리조건으로 표면용융시킨 MA Alloy 600의 단면사진이며, 위로부터 LMZ, HAZ 및 matrix 순으로 나타나고 있다. 이 사진으로부터 레이저빔에 의해 HAZ에서는 입자성장 (grain growth)이 일어났음을 알 수 있으며, HAZ의 폭은 약 100 μm로 측정되었다.

Fig. 3은 LMZ에 가까운 지역 (Fig. 3(a))과 약간 먼 지역 (Fig. 3(b))에서의 입계석출물 분포를 나타내는 TEM 명시야상 (bright field image)이다. HAZ에서는 기존의 크롬탄화물이 LMZ에 가까울수록 용해도가 높아지고 멀어질수록 용해도가 감소함을 알 수 있다. 또한 HAZ내에 있는 입계에서의 TEM/EDX 조성측정 결과, 입계크롬농도가 기

지금속에서의 크롬농도 (15.9 wt%)와 비슷한 값으로 나타났다. 이러한 사실들로부터 예민화처리에 의해 형성된 크롬고갈영역이 레이저표면용융에 의해 소멸되는 탈예민화 (desensitization)가 일어남을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 3. Grain boundary Cr-rich carbides and morphologies in the HAZ (a) near to, and (b) far away from the LMZ.

3.3 LMZ의 미세조직

본 실험에 사용한 레이저 처리조건에서 깊이가 약 150 μm 정도의 LMZ가 형성되었으며, LMZ에 나타나는 응고조직은 Fig. 4에 나타난 바와 같이 cellular-dendrite임을 알 수 있었다. 이는 레이저표면용융의 특징인 빠른 응고속도와 그에 따른 작은 1차수지상 가지간격 (primary dendritic arm spacing)에 의해 2차수지상 가지(secondary dendritic arm)의 발달이 억제된 것으로 해석할 수 있다⁹⁾. Fig. 5는 LMZ에서의 cellular-dendrite를 나타내고 있는 TEM 명시야상으로써 cell 성장방향은 결정학적으로 <100> 방향을 따르고 있음을 잘 알 수 있다⁸⁾. 또한 응고는 HAZ의 기지금

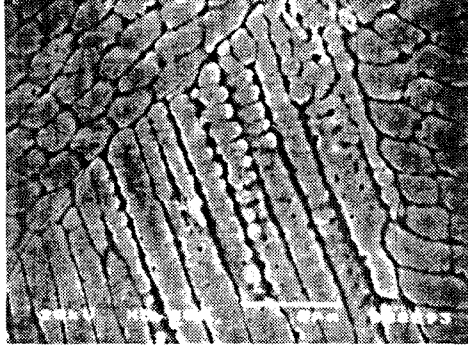


Fig. 4. SEM micrograph of the microstructure in the LMZ of Alloy 600. Nital etching.

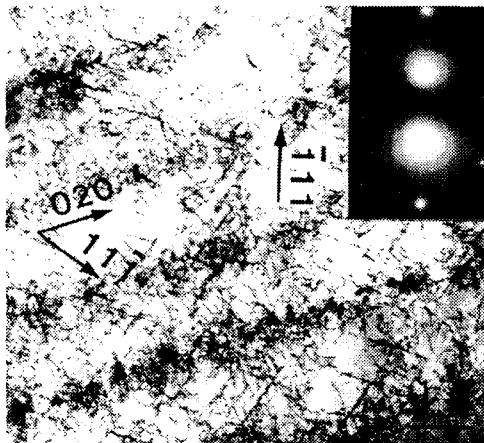


Fig. 5. TEM bright field image showing a microstructure in the LMZ observed with the beam direction of $B = [011]$.

속으로부터 epitaxially 성장하였음을 Fig. 2의 광학현미경 사진으로부터 알 수 있다. 이는 LMZ에서 응고가 시작될 때 기존의 기지금속에 존재하는 grain의 방위를 따라 응고가 일어나며, 레이저표면용융층과 기지금속과의 접합부 위에서 박리문제 등이 일어나지 않음을 의미한다.

Fig. 6(a)는 cell boundary 부근에서 얻은 TEM 명시야상으로써, cell boundary에는 매우 작은 입자들이 분포하고 있었다. 이 입자들의 결정구조 및 조성을 알아보기 위해 carbon extraction replica를 제작하여 TEM 분석을 하였다. Fig. 6(b)와 Fig. 6(c)는 각각 이 입자들로부터 얻은 ring 회절도형 및 EDX 스펙트럼이다. Fig. 6(b)의 ring 회절도형 분석으로부터 이 입자들의 결정구조는 약 4.2 Å의 격

자상수 값을 갖는 fcc (face-centered cubic) 구조임을 알 수 있었다. 또한 Fig. 6(c)에 나타나 있듯이, 입자에 포함된 금속원소는 대부분 Ti이었으며 비금속원소로 N이 검출되었다. 이러한 실험결과로부터 이 입자들은 TiN type이라 결론지을 수 있다. 참고로, 순수한 TiN은 4.240 Å의 격자상수 값을 갖는 fcc (B1 type) 구조를 이루고 있다⁹⁾.

레이저 표면용융 전 Alloy 600에 존재하였던 큰 TiN 개재물 (Fig. 1)이 LMZ에서는 거의 관찰이 되지 않았다. 레이저표면용융시 레이저빔은 단지 열원으로 사용되며, 시편과 외부환경 사이에서의 물질이동 (mass transfer)은 없다. 따라서 레이저 처리전에 이미 존재하고 있던 TiN 개재물이 새로이 형성된 TiN type 입자들의 발생원이라 생각되며, 이는 레이저빔에 의해 기존의 TiN 개재물이 용해 내지는 용융된 후, 기지금속이 응고되는 도중에 새로운 형태의 TiN으로 재형성되어 cell boundary에 분포되었음을 의미한다.

일반적으로 레이저빔에 의한 급속응고 조직이 cellular 일 경우, 기지금속의 응고 중 잔류인장응력 (residual tensile stress)의 존재로 cell boundary를 따라 전위가 발생된다¹⁰⁾. Fig. 5와 Fig. 6(a)의 cell boundary에는 다수의 전위가 분포되어 있으며, 일부는 레이저용융에 의해 새로 형성된 TiN type 입자 주위에 tangling되어 있었다.

Fig. 6(d)는 Fig. 6(a)에서 표시된 cell boundary를 가로질러 측정된 조성변화를 나타내고 있는 데, cell boundary에서의 Fe 농도는 변화가 없는 반면, Cr이 미소편석 (microsegregation)되어 있음을 잘 알 수 있다. 이러한 용질원자 (solute atom)의 편석은 기존의 미소편석이론으로 쉽게 설명될 수 있으며, 이는 기본적으로 응고시 Ni에서 Fe와 Cr 용질의 분배계수 (partitioning coefficient) 차이에 기인한다¹¹⁾. 즉, Ni-Fe 2원계 합금에서 분배계수가 거의 1 값을 가지는 Fe 원자는 응고시 편석이 일어나지 않는 반면, Ni-Cr 2원계 합금에서 분배계수가 1보다 작은 Cr 원자는 응고가 진행됨에 따라 액상/고상 계면이 동시에 존재한 영역에서 액상 쪽으로 밀려나가 cell과 cell 사이 (intercellular region)에 농축되어 응고된다.

마지막으로, Fig. 7에서 보는 바와 같이 LMZ 내에서는 입계크롬탄화물이 전혀 관찰되지 않았다. 이는 레이저처리 전 예민화 열처리에 의해 형성된 입계크롬탄화물 (Fig. 1)이 레이저빔에 의해 완전히 용해/용융되었으며, 동시에

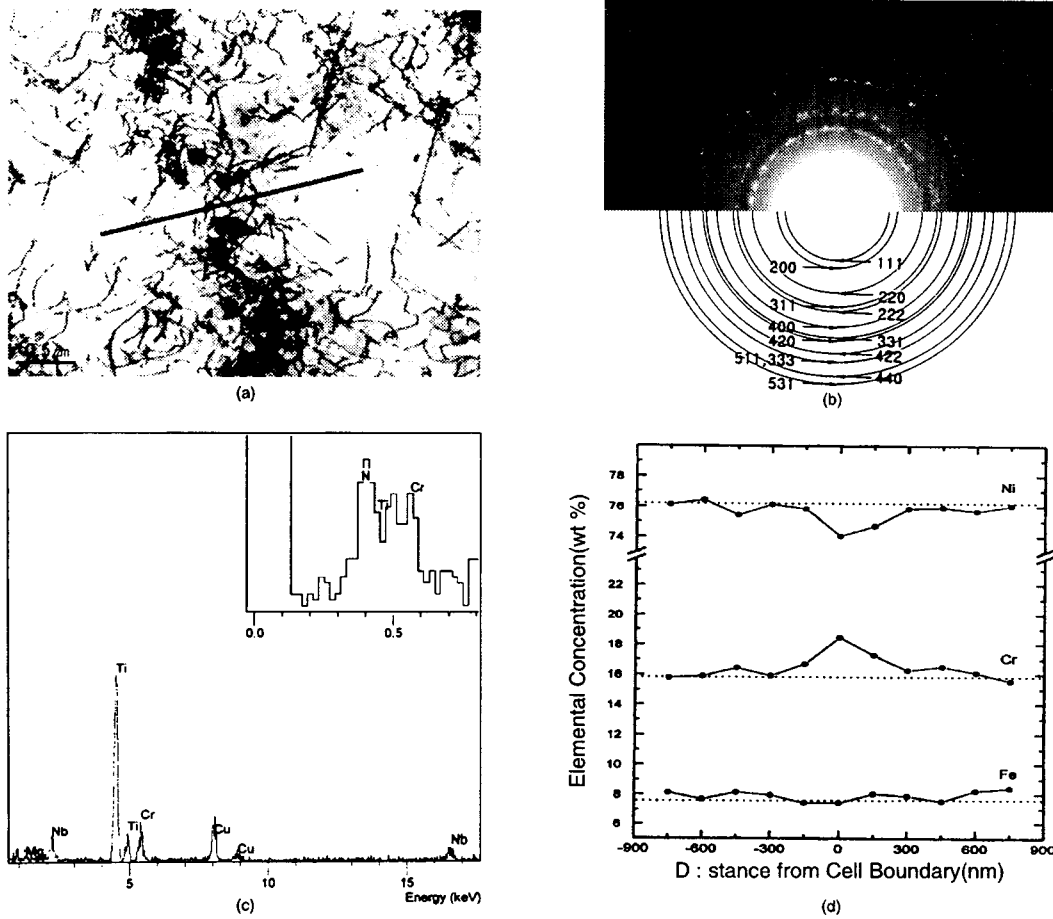


Fig. 6. (a) TEM bright field image around a cell boundary, (b) ring diffraction pattern from the tiny particles, (c) representative EDX spectrum from one of the particles, and (d) compositional variations across the cell boundary marked in (a). (b) and (c) were taken from a carbon extraction replica.

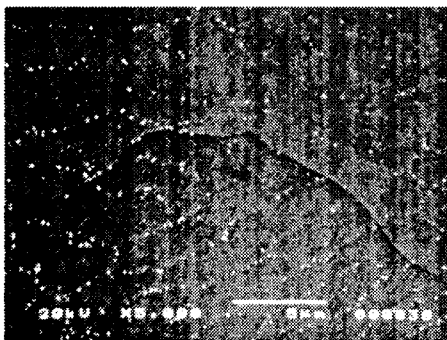


Fig. 7. SEM micrograph showing tiny particles along the cell boundaries and no Cr-rich carbides on a grain boundary in the LMZ.

뒤따르는 빠른 냉각속도에 의해 냉각시 입계크롬탄화물이 석출될 수 있는 시간적인 여유가 없었음을 의미한다.

4. 결론

CO₂ 레이저빔을 이용하여 예민화된 Alloy 600의 표면 용융 실험결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 예민화처리에 의해 입계크롬탄화물이 석출되었으며, 그에 따라 크롬고갈영역이 형성되었다. 입계에서의 크롬 농도는 약 7 wt%로 측정되었다.

2. 레이저표면용융시 HAZ의 폭은 약 100 μ m로 측정되었으며, 완전한 혹은 부분적인 입계크롬탄화물의 용해, 그리고 크롬고갈영역의 소멸(탈예민화)이 일어났다.

3. LMZ의 폭은 약 150 μ m 정도였다. LMZ의 미세조직 관찰결과, 응고는 기지금속으로부터 epitaxial하게 일어난 후 <100> 방위를 따른 결정 성장을 하였으며, cell

boundary에는 Cr이 미소편석되었다. 또한 cell boundary를 따라 작은 TiN type 입자들이 배열하였으며, 입자주위에는 많은 전위들이 tangling되어 있었다.

4. LMZ에서 크롬탄화물 석출이 억제된 것은 기존의 입계크롬탄화물이 레이저 표면용융으로 완전히 용해된 후, 이어지는 급속냉각으로 석출될 수 있는 시간적 여유가 없었기 때문인 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Marston T. U. and Jones R. L., "Materials degradation problems in the advanced light water reactors", Proc. Fifth Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, American Nuclear Society, Inc., La Grange Park, IL, pp. 3-9, 1991
2. Was G. S., and Rajan V. B., "The mechanism of intergranular cracking of Ni-Cr-Fe alloys in sodium tetrathionate", Metall. Trans. A, Vol. 18A, pp. 1313-1323, 1987.
3. Ishide T., Nagura Y, Matsumoto. O, Nagashima. T, Kidera T. and Yokoyama A., "High power YAG laser welded sleeving technology for steam generator tubes in nuclear power plants", Proc. Int. Conf. on Laser Adv. Mater. Process., Matsunawa A. and Katayama S. eds., Vol.1, Niigata Japan, pp. 957-962, 1992
4. Stewart J., Wells D. B., Scott P. M. and Bransden A. S., "The prevention of IGSCC in sensitized stainless steel by laser surface melting", Corrosion, Vol. 46, No. 8, pp. 618-620, 1990.
5. Was G. S., Tischner H. H. and Latanision R. M., "The influence of thermal treatment on the chemistry and structure of grain boundaries in Inconel 600", Metall. Trans. A, Vol. 12A, pp. 1397-1408, 1981.
6. Briant C. L. and Hall E. L., "Intergranular corrosion of high chromium Nickel-base alloys", Corrosion, Vol. 43, No. 7, pp. 437-439, 1987.
7. Flemings M. C., "Solidification processing", McGraw-Hill Book Co., pp. 75, 1974
8. Kurz W. and Fisher D. J., "Fundamentals of solidification", Trans Tech Publ., pp. 71, 1986
9. Berry L. G., Post B. and Weissman S., eds., "Powder Diffraction File", 2nd ed., sets 6-10 (revised), Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, pp. 135, 1980
10. Boettinger W. J., Shechtman D., Schaefer R. J. and Biancianiello F. S., "The effect of rapid solidification velocity on the microstructure of Ag-Cu alloys", Metall. Trans. A, Vol. 15A, pp. 55-66, 1984.
11. Massalski T. B., Murray J. L., Bennett L. H., Baker H. and Kacprzak L., eds., "Binary Alloy Phase Diagram", Vol. 1, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, pp. 842 (Cr-Ni), pp. 1086 (Fe-Ni), 1986