

CO₂ 레이저빔에 의해 표면용융된 니켈기 합금 600의 입계부식 특성

임 연 수* · 김 정 수* · 김 흥 표* · 한 정 호* · 권 혁 상**

*한국원자력연구소 증기발생기재료팀, **한국과학기술원 재료공학과

The Intergranular Corrosion of Ni-base Alloy 600 Surface Melted by a CO₂ Laser Beam

Y. S. Lim*, J. S. Kim*, H. P. Kim*, J. H. Han, and H. S. Kwon**

*Steam Generator Materials Team, Korea Atomic Energy Research Institute

**Dept. of Material Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

The effects of laser surface melting (LSM) on the intergranular corrosion of the sensitized Alloy 600 were studied by the double loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) method in de-aerated 0.01 M H₂SO₄ + 10 ppm KSCN solution at a scan rate of 0.5 mV/sec at room temperature. C-ring test was performed to confirm the effects of sensitization treatment on the fracture mode of Alloy 600 in 0.1 M Na₂S₄O₆ solution. The degree of sensitization (DOS) of the sensitized Alloy 600 measured from the DL-EPR curves was considerably reduced by LSM. The sensitized Alloy 600 after LSM also exhibited a relatively high resistance to intergranular corrosion, compared to the sensitized Alloy 600 without LSM. The cause of high resistance to intergranular corrosion of the laser treated Alloy 600 was analyzed and compared with that of the non-laser treated Alloy 600 by observing the microstructural changes during the LSM process, especially by examining the difference in the precipitation behaviors of grain boundary Cr-rich carbides in both alloys. The resistance to intergranular stress corrosion cracking of the laser treated Alloy 600 in sulfur-bearing environments was also discussed from the results of measured DOS and microstructural examination.

Keywords : laser surface melting, Alloy 600, DL-EPR test, sensitization, IGA/IGSCC, Cr-rich carbides.

1. 서 론

원자력발전소의 증기발생기 전열관으로 사용되는 니켈기 합금 Alloy 600(일명 Inconel 600, Ni-16wt%Cr-8wt%Fe)은 기계적 성질과 내식특성이 우수함에도 불구하고 원전 가동조건에서 입계부식/입계응력부식균열(intergranular attack/intergranular stress corrosion cracking, IGA/IGSCC)이 발생하여

증기발생기에 심각한 부식손상을 야기한다.¹⁾ 이러한 IGA/IGSCC의 발생기구는 아직 명확하게 밝혀져 있지 않으나, 중요한 요인 중의 하나는 입계에 크롬 탄화물이 석출되고, 그 결과 입계에 크롬 고갈영역(Cr depleted zone)이 형성되어 예민화(sensitization)되면 IGA/IGSCC 저항성이 감소하는 것으로 보고되고 있다.²⁾ 특히, Alloy 600이 예민화되었을 경우, Na₂S₄O₆ 용액에서와 같이 황 화합물

을 함유하는 부식환경에서 치명적인 입계파단(intergranular fracture)에 의한 손상이 잘 알려져 있다.³⁻⁴⁾

따라서 예민화된 Alloy 600의 IGA/IGSCC 저항성을 향상시키기 위한 여러 가지 노력이 시도되고 있는데, 그 중의 하나가 레이저빔으로 Alloy 600을 표면용융시켜 모재와는 다른 표면특성을 갖도록 하는 방법이 있다. 레이저처리의 큰 장점 중의 하나는 광화이버와 같은 빔전송시스템(beam transmission system)과 원격제어시스템(remote control system)을 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 레이저빔에 의해 보수하는 기술을 개발하여 시험운영하고 있다.⁵⁾

Alloy 600의 예민화 정도(degree of sensitization, DOS)를 측정하는 방법으로 여러 가지 화학적 및 전기화학적 시험법이 개발되었으며, 그 중에서도 double loop electrochemical potentiokinetic reactivation(DL-EPR) 시험법이 가장 정량적이고, 신속한, 그리고 비파괴적인 방법으로 Alloy 600의 DOS를 측정하는 것으로 알려져 있다. Ahn 등⁶⁾은 예민화된 Alloy 600의 DOS 측정으로부터 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 용액 중에서의 IGA/IGSCC 저항성(혹은, IGA/IGSCC 감수성)을 비교적 정확히 예측할 수 있는 향상된 DL-EPR 시험조건을 제시한 바 있다.

본 연구에서는 예민화 열처리가 황 화합물을 함유하는 부식분위기에서 입계파단 특성에 미치는 영향을 C-ring 시험을 통해 알아보았다. 그리고 예민화된 Alloy 600과 레이저빔으로 표면용융된 Alloy 600의 입계부식 저항성을 DL-EPR 시험을 통해 비교, 분석하였다. 그리고 레이저 표면용융에 의한 미세조직 변화 및 DL-EPR 시험 후 표면상태 관찰을 통하여, 레이저처리가 Alloy 600의 입계

부식 거동에 미치는 영향을 고찰하였다. 마지막으로, 이러한 실험결과를 토대로, 레이저빔에 의한 표면용융이 황 화합물을 함유하는 부식분위기에서의 IGSCC 저항성에 미치는 영향에 대해 논의하였다.

2. 실험

2.1 시편준비

본 연구에 사용된 재료는 상용으로 제조된 두께 1.6 mm의 판재이며, 화학조성은 Table 1과 같다. 시편을 석영관으로 밀봉하여 1050℃에서 30분간 용체화처리(solution annealing, SA)한 후, 수냉(water quenching)하였다. 용체화 처리된 시편은 다시 진공열처리로에서 600℃에서 24시간 예민화처리(sensitization, SEN)를 한 후, 노냉(furnace cooling)하였다. 이후 용체화 처리된 시편 및 용체화 처리후 예민화 처리한 시편을 각각 SA Alloy 600 및 SA+SEN Alloy 600으로 명시하였다.

연속파 CO_2 레이저빔을 사용하여 SA+SEN Alloy 600을 표면용융하였으며, 레이저 처리조건은 레이저출력 500 W, 레이저빔 직경 1 mm, 레이저빔 주사속도(scanning rate) 200 cm/min.이었다. 넓은 처리부위를 얻기 위하여 레이저빔 path 간격이 빔 직경의 1/2이 되도록 중첩시켜 주사하였다. 또한 레이저빔 조사시 시편표면에서의 산화를 방지하기 위하여 유량 30 l/min.의 아르곤을 보호가스로 사용하였으며, 레이저처리 전 시편에 조사되는 레이저빔 흡수율을 증가시키기 위하여 시편표면을 600 grit의 SiC 연마지로 연마하였다. 레이저 처리 후, 일부 시편은 예민화 거동을 알아보기 위하여 위에서와 동일한 조건으로 다시 예민화 열처리를 하였다. 이후 레이저 표면용융(laser surface melting, LSM)된 시편 및 레이저 표면용융 후 다시 예민화 열처리한 시편을 각각 LSM Alloy 600 및 LSM+SEN Alloy 600으로 나타냈다.

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	0.38	0.17	0.12	0.22	0.21	tr.	0.008

각종 시편에서의 미세조직 관찰은 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 수행하였으며, SEM 관찰시편은 전해에칭방법을 사용하여 제작하였다. 에칭용액은 2% HCl+98% methanol이었으며, 에칭전압은 6 volts 그리고 에칭시간을 약 1-5초 정도로 하였다.

2.2 C-ring 시험

C-ring 시편은 SA+SEN Alloy 600을, 폭 12 mm, 중심각 60°가 되게 절단하여 제작하였다. 제작된 C-ring의 표면을 알루미늄 분말을 이용하여 0.3 μm까지 연마하였다. Alloy 600의 0.2% 항복강도(305 MPa) 값의 90%에 해당하는 인장응력이 시편의 외경 정점(apex) 부위에 가해지도록 동일한 재료로 제작된 볼트와 너트로 조였다.⁷⁾ Na₂S₄O₆·2H₂O 분말을 이용하여 0.1 M Na₂S₄O₆ 시험용액을 제조하였으며, 완성된 C-ring을 이 시험용액에 침지시켜 시간 경과에 따른 균열 발생과 진행을 관찰하였다. 시험은 상온의 공기 중에서 수행하였다.

2.3 DL-EPR 시험

DL-EPR 시험에 사용된 시편의 크기는 1×1 cm 이었다. 피복된 구리선을 시편에 spot welding하고 epoxy resin으로 마운팅한 후, SiC 연마지로 2000 grit까지 연마하였다. 시편과 마운팅 사이에 틈부식(crevice corrosion)이 일어나지 않도록 시편의 가장자리를 실리콘 봉합제로 얇게 봉합하였다. 분극시험은 EG&G Potentiostat/Galvanostat(Model 263A)와 기준전극(reference electrode)으로 포화 감홍전극(saturated calomel electrode, SCE), 그리고 상대전극(counter electrode)으로 백금전극을 사용하여 수행하였다. 이후 모든 전위값은 SCE에 대한 상대적인 값을 나타낸다. 시험용액은 0.01 M H₂SO₄ 용액에 KSCN의 농도가 10 ppm이 되도록 첨가하여 제조하였다. 시험은 상온에서 수행하였으며, 용존산소의 영향을 최소화하기 위하여 시험 시작 약 30분 전부터 시험이 끝날 때까지 시험용액에 질소가스를 흘려주었다. 시편을 용액에 약 30분에서 1시간 가량 침지시켜 안정한 부식전위(E_{corr})에 도달하게 한 후, 전위를 E_{corr}에서 0.5 mV/sec의 주사속

Fig. 1. Low magnified view of the fracture surface of the SA+SEN Alloy 600 after C-ring test in 0.1 M Na₂S₄O₆ solution at room temperature.

도로 부동태 영역인 600 mV까지 올렸다. 인가 전위가 600 mV에 도달하는 순간, 다시 동일한 주사속도로 E_{corr}까지 내렸다. DL-EPR 시험이 끝난 시편은 광학현미경과 SEM을 이용하여 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 분석

3.1 C-ring 시편의 파단특성

C-ring은 0.1 M Na₂S₄O₆의 시험용액에 침지된 후 약 18시간이 경과되었을 때 외경 부위에서 균열이 시작되었으며, 약 86 시간이 지난 후 최대길이의 균열은 C-ring 시편 두께의 80%까지 진전하였다. Fig. 1은 침지시험 후 관찰된 파단면의 저배율 SEM 사진으로써, 전형적인 취성입계파단(brittle intergranular fracture) 양상을 나타내고 있다. 이러한 결과로부터, 본 실험에서 설정한 예민화 열처리(600 °C/24시간)는 높은 IGA/IGSCC 감수성을 나타내기에 적절한 조건임을 잘 알 수 있다. 또한 Bandy 등⁸⁾의 실험결과와 마찬가지로, 예민화된 Alloy 600은 이 시험용액에서 IGA/IGSCC에 대한 감수성이 매우 높다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 SA Alloy 600과 SA+SEN Alloy 600의 DL-EPR 시험

3.2.1 DL-EPR 시험결과

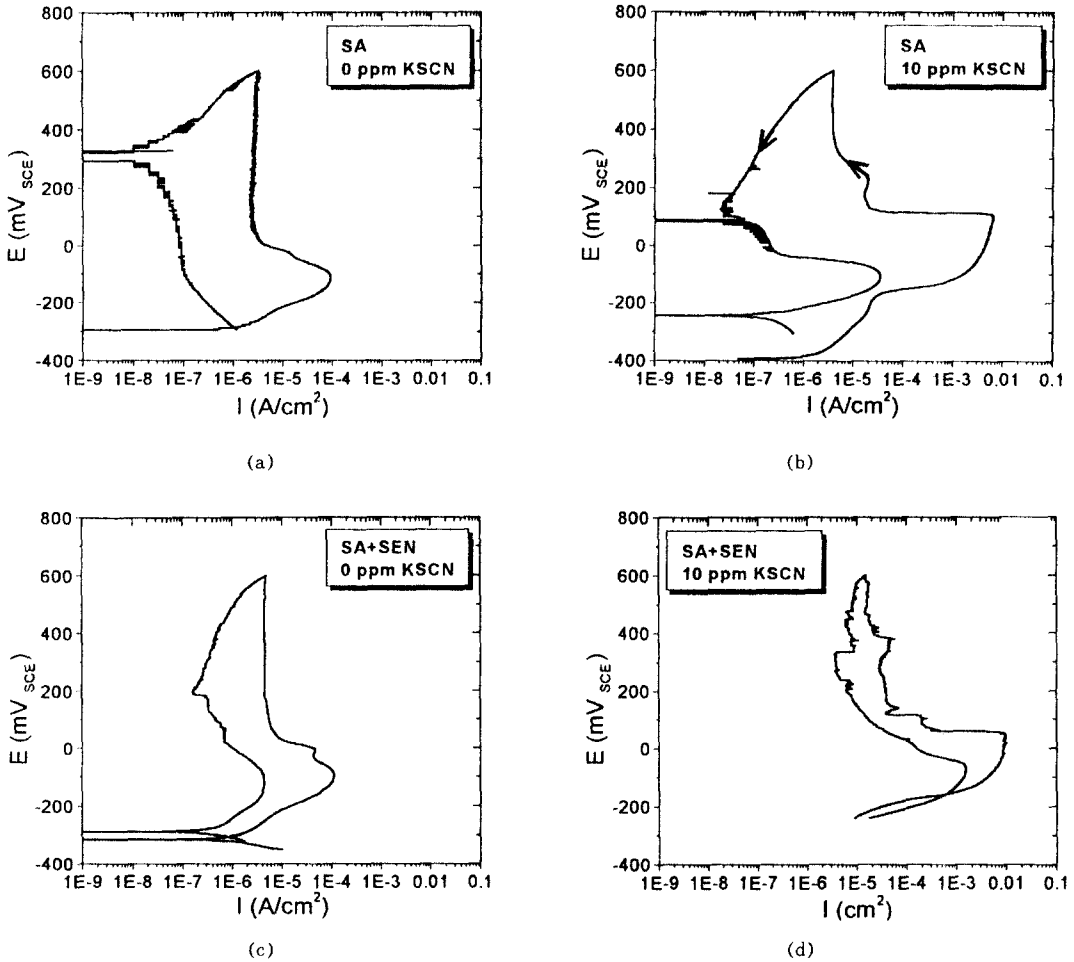


Fig. 2. DL-EPR curves (a) for the SA Alloy 600 without KSCN addition, (b) with 10 ppm KSCN, and (c) for the SA+SEN Alloy 600 without KSCN addition, (d) with 10 ppm KSCN, in 0.01 M H₂SO₄ solution at a scan rate of 0.5 mV/sec at room temperature. The arrows in (b) indicate the polarization scan direction.

Fig. 2는 KSCN 농도가 각각 0 및 10 ppm일 때, SA Alloy 600과 SA+SEN Alloy 600으로부터 얻은 DL-EPR 곡선을 나타내고 있다. DL-EPR 시험에 의한 DOS 값은 재활성화 루프(reactivation loop)에서의 최대 전류밀도(I_c)에 대한 양극 루프(anodic loop)에서의 최대전류밀도(I_a)의 비의 백분율, 즉 $I_c/I_a \times 100$ 으로 정의된다.

Fig. 2(a)에서 보듯이, SA Alloy 600은 재활성화 루프에서 아무런 양극용해(anodic dissolution) 거동을 보이지 않는다. 이러한 결과는, 이 시편의 경우, 입내뿐 아니라 입계 지역도 재활성화 주사

(reactivation scan) 영역에서 안정된 부동태 상태를 유지함을 의미한다. 용체화 처리된 Alloy 600의 DOS 값은 매우 낮은 0.54로 측정되었는데, 이는 용체화 처리에 의해 입계와 입내에 존재하던 크롬 탄화물이 모두 용해되어 균질화된 결과에 기인한다. KSCN은 주로 크롬이 일정치 이하로 고갈된 지역을 선택적으로 부식시키는 활성제이며, 따라서 균질화된 SA Alloy 600은 크롬의 농도가 어느 지역에서나 15.9 wt%로써, 이 크롬 농도에서는 KSCN에 의한 선택적 용해가 일어나지 않는다는 사실을 의미한다. 흥미로운 사실은 10 ppm의 KSCN

이 첨가되었을 때(Fig. 2(b)), 양극주사(anodic scan) 영역에서의 최대전류밀도가 약 10^{-2} A/cm²로 관찰된 점이다. 이는 KSCN이 첨가되지 않은 경우(Fig. 2(a))의 값 10^{-4} A/cm²와 비교하여 볼 때 거의 100배 가까이 증가한 것으로써, KSCN이 입계활성제일⁹⁾ 뿐 아니라, 소량을 첨가시켜도 양극용해를 급속히 가속시킴을 의미한다.

Fig. 2(c)와 Fig 2(d)는 각각 SA+SEN Alloy 600에서 KSCN을 첨가시키지 않은 경우와 10 ppm 첨가시킨 경우의 DL-EPR 곡선을 보여주고 있는데, 소량의 KSCN 첨가에 의한 양극용해 영역에서의 급속한 최대전류밀도 증가 경향은 SA Alloy 600의 경우와 유사하였다. KSCN이 첨가되지 않은 경우에도(Fig 2(c)) 재활성화 주사영역에서 작은 양극용해 루프를 보여주고 있는 데, 이는 입계 근방에서 H₂SO₄ 용액에 의한 약한 예칭효과로 보여진다. Fig. 2(d)로부터 구한 DOS 값은 15.8로써 매우 큰 값을 나타냈다. 이러한 결과는 예민화 열처리에 의한 입계 크롬탄화물의 석출 및 그에 따른 심한 입계 크롬고갈 현상과 직접적인 관련이 있다. 이는 또한, C-ring 파단시험 결과에서 나타난 바와 같이, 이 시편에서 황 화합물 분위기에서의 높은 IGSCC 감수성, 즉 취성입계파단 특성을 보인 결과와 잘 일치한다.

3.2.2 미세구조 및 부식표면 관찰

예민화 처리에 의해 Alloy 600의 입계에는 Cr-rich M₂₃C₆와 Cr₇C₃ 등 2가지 종류의 크롬 탄화물이 석출되며, 입계 주위에는 크롬 고갈영역이 형성된다.¹⁰⁾ 더욱 열처리를 진행하면 주위의 크롬이 고갈영역으로 확산해 들어와 크롬 고갈영역이 해소된다(thermal treatment라 함). Fig. 3(a)는 예민화된 Alloy 600의 입계 크롬탄화물 분포를 나타내는 저배율 SEM 사진이다. Fig. 3(a)로부터, 쌍정계면이나 일부 저각입계(low angle boundary) 등 특수입계를 제외한 일반입계(혹은 고각입계)에서는 크롬탄화물이 거의 연속적인 분포를 하고 있음을 알 수 있다. 따라서, DL-EPR 시험법에 의해 측정된 DOS 값으로부터 Alloy 600의 IGA/IGSCC 저항성을 적절히 평가하기 위해서는, DL-EPR 시험에 의

Fig. 3. SEM micrographs obtained from the SA+SEN Alloy 600, showing (a) the distribution of grain boundary Cr-rich carbides, etched in a solution of 2% HCl+98% methanol, and (b) the grain boundary attack in 0.01 M H₂SO₄+10 ppm KSCN solution at a scan rate of 0.5 mV/sec at room temperature.

해 부식된 표면이 이러한 크롬탄화물의 석출에 따른 크롬 고갈영역을 바르게 반영하여야 할 것이다.

Fig. 3(b)는 DL-EPR 시험 후, 입계부식 정도를 나타내는 표면관찰 사진이다. KSCN의 첨가에 의해 입계를 따라 부식이 일어났음을 Fig. 3(b)로부터 잘 알 수 있다. 동일한 조성의 Alloy 600을 동일한 예민화 열처리하여 입계에서의 크롬고갈에 대해 조사한 결과, 크롬 고갈은 폭이 약 0.4 μm인 좁은 범위에서 일어나며, 이때 입계에서의 최소 크롬농도는 7.3 wt%라고 보고되었다.¹⁰⁾ 따라서 이러한 표면관찰 결과는 예민화된 Alloy 600의 DOS 값이 높게 측정된 원인을 잘 설명해 준다.

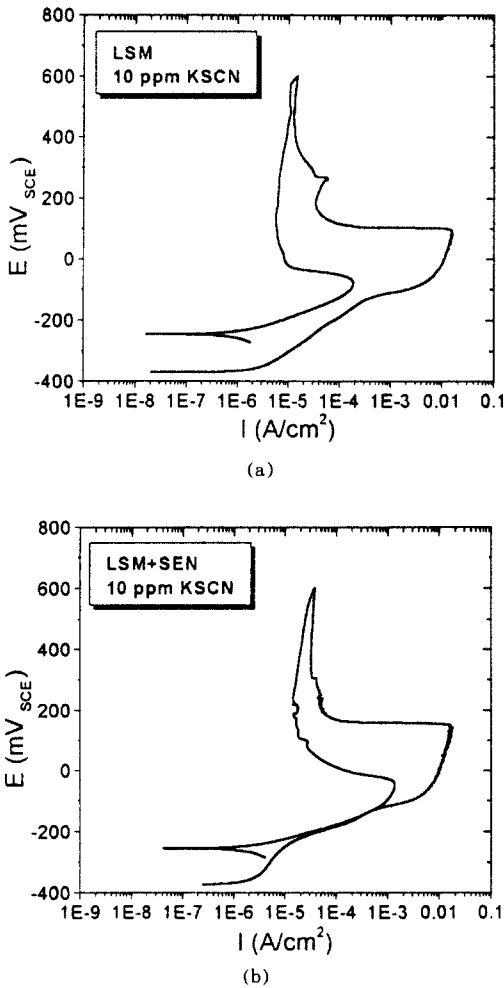


Fig. 4. Typical DL-EPR curves from (a) the LSM Alloy 600 and (b) the LSM+SEN Alloy 600, in 0.01 M H_2SO_4 +10 ppm KSCN solution at a scan rate of 0.5 mV/sec at room temperature.

3.3 LSM Alloy 600과 LSM+SEN Alloy 600의 DL-EPR 시험

3.3.1 DL-EPR 시험결과

Fig. 4(a)와 4(b)는 각각 DL-EPR 시험으로부터 얻은 LSM Alloy 600과 LSM+SEN Alloy 600의 대표적인 DL-EPR 곡선을 나타내며, DOS 측정 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 앞에서 구한 SA Alloy 600과 SA+SEN Alloy 600에 대한 결과도 비교

검토를 위해 Fig. 5에 함께 나타냈다.

Fig. 4로부터 알 수 있는 사실은, 양극루프에서의 최대전류밀도가 $10^{-2} A/cm^2$ 정도로, SA Alloy 600이나 SA+SEN Alloy 600으로부터 얻은 결과 (Fig. 2)와 거의 비슷한 점이다. 레이저 표면용융 시, 레이저빔은 단지 열원으로만 작용하며, 시편과 주위환경 사이에서 물질이동은 일어나지 않는다. 따라서 시편의 전체 조성은 레이저처리 전후에 걸쳐 동일하며, 이에 따라 Alloy 600의 일반부식 특성은 위의 실험결과에서 보듯이 큰 변화를 보이지 않게 된다.

Fig. 5에서 LSM Alloy 600의 평균 DOS 값은 1.2로, 이는 SA+SEN Alloy 600의 평균값 15.8과 비교하여 볼 때 크게 감소하였음을 알 수 있다. 또한 LSM+SEN Alloy 600의 경우도 평균 DOS 값은 7.7로써, LSM Alloy 600에 비해 증가하기는 하였지만, 동일한 예민화 열처리를 거친 SA+SEN Alloy 600의 15.8에 비해서는 상당히 낮은 값을 나타냈다. 이는 레이저처리 후 예민화 열처리를 하여도 높은 IGA/IGSCC 저항성을 유지하고 있음을 의미한다. Lim 등¹¹⁾에 의하면, LSM+SEN Alloy 600의 경우 관찰된 최소 입계 크롬농도는 약 12 wt%로써, 레이저 표면용융된 시편의 경우 동일하게 예민화 열처리된 SA+SEN Alloy 600의 7.3 wt%에 비하면 상당히 높은 값을 유지하고 있음을 보고하였다. 따라서 이러한 DOS 값의 변화는 각 시편에서 입계 크롬탄화물의 석출 및 그에 따른 크롬고갈 현상의 차이를 반영한 것으로 해석할 수 있다.

3.3.2 미세구조 및 부식표면 관찰

Lim 등¹⁰⁻¹²⁾은 상용의 Alloy 600을 레이저 표면용융 시켰을 때, 레이저 용융부위(laser melted zone, LMZ)에서 일어나는 금속학적인 변화에 대하여 연구하였다. Fig. 6(a)는 LSM Alloy 600의 LMZ에 존재하는 2차상들에 대한 SEM 사진을 나타낸다. Fig. 6(a)에서 보듯이, 레이저처리 중 레이저빔의 높은 에너지밀도에 의해 예민화 열처리 시 형성된 입계 크롬탄화물(Fig. 3(a) 참조)이 모두 용융/용해되었음을 알 수 있다. 이에 따라, 입계주위의 크롬 고갈영역이 소멸하는 탈 예민화(de-sen.

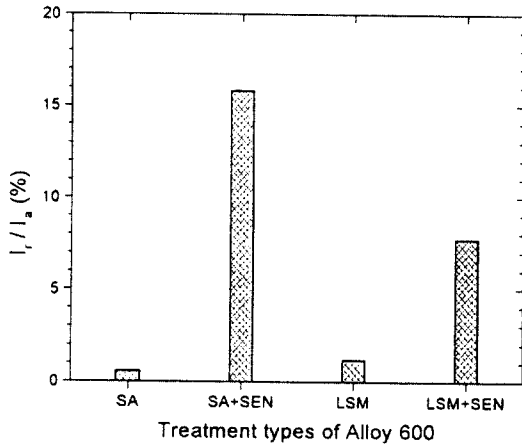


Fig. 5. DOS measured from the differently treated Alloy 600, in 0.01 M H₂SO₄+10 ppm KSCN solution at a scan rate of 0.5 mV/sec at room temperature.

sitization 혹은 Cr healing)가 일어난다. 따라서, 레이저처리에 의한 DOS 값의 변화는 이러한 탈 예민화 현상으로 설명될 수 있다. Fig. 6(a)에서 셀 경계면(cell boundary)을 따라 발견되는 석출물들은 TiN과 MgS 타입의 입자들로서, Lim 등¹²⁾은 상용의 Alloy 600에 흔히 존재하는 TiN 및 MgS가 레이저처리 도중 레이저빔의 높은 열에 의해 용해되었다가 기지급속의 냉각 중 다시 미세한 입자들로 재석출(re-precipitation)된 것으로 해석하였다.

Fig. 6(b)는 레이저처리 후 다시 예민화 열처리된 LSM+SEN Alloy 600의 LMZ에 존재하는 2차 상들에 대한 SEM 관찰결과로서, Fig. 6(a)와 비교할 때, 입내에 존재하는 TiN과 MgS의 거동에는 변화가 없었다. 이 시편에서 예민화 열처리에 의해 입계를 따라 크롬탄화물이 석출되었으며, 종류는 SA+SEN Alloy 600와 마찬가지로 Cr-rich M₂₃C₆와 Cr₇C₃ 등 2가지 종류로 보고되었다.¹¹⁾ 하지만 SA+SEN Alloy 600의 경우 (Fig. 3(a))와 비교할 때, 석출되는 크롬탄화물의 크기도 작고, 입계를 따라 드물게 분포하고 있음을 알 수 있다. 따라서 LSM+SEN Alloy 600에서의 입계 크롬탄화물 석출에 따른 크롬고갈 정도도 보고된 바와 같이 약 12 wt%로써 SA+SEN Alloy 600의 7.3 wt%에 비해 상당히 낮았다. 더욱이, 크롬탄화물은 Fig. 6(b)

Fig. 6. SEM micrographs showing particles and precipitates (a) in the LSM Alloy 600, and (b) in the LSM+SEN Alloy 600, etched in a solution of 2% HCl+98% methanol.

에서 보는 바와 같이 일부 입계에서만 발견되었다. 따라서 레이저처리에 의해 입계 크롬탄화물의 석출이 억제되었음을 알 수 있으며, 이에 관해 Lim 등¹¹⁾은 레이저처리 시 발생하는 많은 전위 및 공공(excess vacancies) 등 결정결함(crystal defects)에 의해 기인된다고 주장하였다. 즉, 결정결함에 의해 크롬 이온의 확산이 용이해지기 때문에 Alloy 600의 입내에는 TiN과 MgS의 위치에서 미세한 크기의 Cr-rich M₂₃C₆가 석출되며, 또한 고용된 탄소 중 많은 양이 전위에 편석됨에 따라 입계 크롬탄화물의 석출이 억제되는 것으로 해석하였다.¹¹⁾ 따라서, LSM+SEN Alloy 600에서 DOS 값이 낮게 측정된 원인은, 이러한 결정결함에 의한 입계 크롬탄화물의 석출 억제효과에 의해 설명될 수 있다.

Fig. 7은 DL-EPR 시험 후, LSM Alloy 600과

않았음을 알 수 있다. Fig. 7(a)에서 흰 부분은 셀 경계면을 나타내며, 셀 경계면과 셀 내부의 조성 차이에 따른 다른 부식율(corrosion rate)에 의해 발생한다. Fig. 7(b)는 Fig. 7(a)의 일부분을 확대한 SEM 사진으로써, 셀 경계면과 셀 내부에서의 부식 거동의 차이를 잘 보여주고 있다. 레이저 표면용융 시, 기지금속이 용고되는 과정에서 미소편석(micro-segregation)에 의해 셀 경계면에 크롬 이온이 편석된다.¹⁰⁾ 이에 따라, 셀 경계면은 셀 내부에 비해 크롬 농도가 증가하며, 이에 따라 산성(acidic) 분위기에서 더 높은 일반부식 저항성을 갖게 된다.

Fig. 7(c)는 LSM+SEN Alloy 600의 표면 관찰 결과로써, 일부 입계에서 불연속적인 부식이 일어났음을 보여주고 있다. 이러한 입계부식 형태는 Fig. 6(b)에서 본 바와 같은, 이 시편에서의 입계 크롬탄화물의 석출(그리고 그에 따른 크롬 고갈 영역 형성) 양상과 잘 일치하였다. 이러한 부식거동은 특수 입계를 제외한 모든 입계에서 크롬탄화물의 석출에 의한 연속적인 입계부식 거동을 보이는 SA+SEN Alloy 600의 경우(Fig. 3(b))와 잘 대비된다. 따라서 이러한 실험결과는, 이 시편에서 측정된 DOS 값이 낮은 이유와, 그에 따라 황 화합물을 함유하는 부식분위기에서 IGA/IGSCC 저항성이 큰 이유를 설명한다.

4. 고 찰

DL-EPR 시험법의 가장 큰 장점은, 다른 시험법에 비해 빠르고, 정량적이며, 또한 재현성이 좋은 비파괴적인 방법으로 합금의 DOS를 측정할 수 있다는 점이다. 하지만 측정된 DOS 결과로부터 IGA/IGSCC 저항성을 올바르게 평가하기 위해서는 DL-EPR 시험시, 일반부식이나 핏팅과 같은 다른 형태의 부식을 억제시키고 입계 크롬탄화물의 석출에 의해 형성되는 크롬 고갈영역만을 선택적으로 용해시킬 수 있도록 시험조건을 설정하여야 한다. 황 화합물을 함유하는 부식분위기에서 Alloy 600의 IGA/IGSCC 저항성을 정확히 평가하기 위해서는, 탈기된 0.01 M H₂SO₄+10 ppm 시험용액을 이용하

Fig. 7. SEM micrographs showing the surface morphologies after DL-EPR tests (a) for the LSM Alloy 600, (b) high magnified view of a part in (a), and (c) for the LSM+SEN Alloy 600, in 0.01 M H₂SO₄+10 ppm KSCN solution at a scan rate of 0.5 mV/sec at room temperature.

LSM+SEN Alloy 600의 표면 관찰결과를 나타낸다.

Fig. 7(a)에서 보듯이, LSM Alloy 600에서는 부식표면 전반에 걸쳐 아무런 입계부식이 일어나지

여 0.5 mV/sec의 주사속도로 상온에서 수행하는 것이 적절하다고 Ahn 등⁶⁾에 의해 제시된 바 있다. 이러한 Ahn 등의 시험조건을 이용하여 SA+SEN Alloy 600에 대해 DL-EPR 시험을 수행한 결과, 입내에서는 어떠한 핏팅도 발생하지 않은 반면, 비교적 선명한 입계부식을 관찰할 수 있었다. 그리고, 이 시편에 있어서 입계에서의 크롬산화물 석출거동과 크롬고갈, 그리고 그에 따른 입계부식 거동에 관한 일관된 실험결과를 얻을 수 있었다.

LSM Alloy 600의 DOS 값은 SA Alloy 600에 비교될 정도로 매우 낮은 값을 나타냈다(Fig. 5). Suh 등¹³⁾은 동일한 SA+SEN Alloy 600과 LSM Alloy 600을 가지고 0.1 M Na₂S₄O₆의 시험용액에서 저속변형률시험(slow strain rate test)을 통해 IGSCC에 관한 연구를 하였다. 그들의 연구결과에 의하면, 레이저처리에 의해 IGSCC 저항성이 크게 향상되었으며, 이는 주로 파괴양상의 변화에 기인된 것으로 보고하였다. 즉, SA+SEN Alloy 600은 본 실험 중 C-ring 시험결과(Fig. 1)에서 보인 바와 같이 취성입계파단을 나타낸 반면, LSM Alloy 600은 전형적인 연성입간파단(ductile transgranular fracture)을 나타냈다. 따라서, 본 실험결과는 레이저 표면용융이 Alloy 600의 황 화합물 함유 분위기에서의 IGA/IGSCC 저항성 향상 원인에 대한 전기화학적 및 현미경학적인 증거를 제시한다.

DL-EPR 시험결과, LSM+SEN Alloy 600도 비교적 낮은 DOS 값을 나타냈으며(Fig. 5), 표면 관찰결과에 의하면 어떤 연속적인 입계부식도 관찰되지 않았다(Fig. 7(c)). Was 등¹⁴⁾은 입계에서의 크롬고갈 정도와 입계부식 정도와의 상관관계에 대해, Heuy 및 Streicher 시험을 통해 연구하였다. 그들의 연구결과에 의하면, 입계에 거의 연속적인 크롬산화물이 석출되고, 입계 크롬 농도가 9 wt% 이하일 때 가장 심한 입계부식이 일어났음을 보였다. 따라서, LSM+SEN Alloy 600도 역시 산성(acidic) 분위기에서 높은 입계부식 저항성을 보일 것으로 추측할 수 있다. 또한 Suh 등¹³⁾의 연구결과와 본 실험결과를 종합하여 볼 때, 레이저처리 후 예민화 열처리한 시편도 황화합물을 함유하는 부식분위기에서 역시 높은 IGSCC 저항성을 유지할

것으로 예상된다.

5. 결 론

1) 예민화 열처리된 C-ring 시편은 0.1 M Na₂S₄O₆ 시험용액을 이용한 침지시험에서 전형적인 취성입계파단 양상을 나타냈으며, 이는 본 실험에서 설정한 600°C/24시간의 열처리 조건이 Alloy 600의 예민화거동을 보기에 적절함을 나타낸다. 본 실험에서 사용한 DL-EPR 시험조건으로부터, 예민화 열처리된 Alloy 600의 경우 비교적 선명한 입계부식이 관찰되었으며, 이는 이 시편에 있어서의 입계 크롬산화물의 석출 및 그에 따른 입계 주위의 크롬고갈 현상과 잘 일치하였다.

2) 예민화 열처리된 Alloy 600을 레이저 표면용융한 결과, DL-EPR 시험으로부터 매우 낮은 DOS 값을 나타냈으며, 표면관찰 결과에 의하면 어떠한 입계부식도 관찰되지 않았다. 이는 레이저처리에 의해 기존의 입계 크롬산화물이 모두 용융/용해되고, 그에 따라 입계 주변의 크롬 고갈영역이 소멸하였기 때문이다. 또한, 레이저처리 후 다시 예민화 열처리한 Alloy 600의 경우에도 낮은 DOS 값을 유지하였으며, 어떠한 연속적인 입계부식도 일어나지 않았다. 이는 레이저처리 중 발생한 많은 결정결합들이 입계 크롬산화물의 석출을 억제하는데 기인하는 것으로 생각된다.

3) 따라서 레이저 표면용융에 의해 황 화합물을 함유하는 부식분위기에서 IGA/IGSCC 저항성이 크게 증가하였음을 알 수 있으며, 레이저 표면용융이 가동 중 손상된 증기발생기 전열관을 보수(repair)하는 데 있어서 매우 효과적인 방법임을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력연구개발 중장기 계획사업 중 증기발생기재료과제의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. T. U. Marston and R. L. Jones, Proc. *Fifth Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, La Grange Park, IL, American Nuclear Society, Inc., p. 3-9 (1991).
2. G. S. Was and V. B. Rajan, *Metall. Trans. A*, **18A**, 1313 (1987).
3. R. Bandy, R. Roberge and R. C. Newman, *Corros. Sci.*, **23**, 995 (1983).
4. R. Bandy and D. van Rooyen, *Corrosion*, **40**, 281 (1984).
5. T. Ishide, Y. Nagura, O. Matsumoto, T. Nagashima, T. Kidera, and A. Yokoyama, Proc. *Int. Conf. on Laser Adv. Mater. Process.*, Matsunawa A. and Katayama S. eds., Niigata, Japan, p. 957-962 (1992).
6. M. K. Ahn, H. S. Kwon and J. H. Lee, *Corros. Sci.*, **51**, 441 (1995).
7. ASTM G38, "Standard practice for making and using C-ring stress corrosion test specimens", p. 168-173 (1984).
8. R. Bandy, R. Roberge and R. C. Newman, *Corrosion*, **39**, 391 (1983).
9. M. Prazak, *Corrosion*, **19**, 75t (1963).
10. Y. S. Lim, J. H. Suh, I. H. Kuk and J. S. Kim, *Metall. Trans. A*, **28A**, 1223 (1997).
11. Y. S. Lim, J. S. Kim and H. S. Kwon, *Mater. Sci. Eng. A*, **A279**, 192 (2000).
12. Y. S. Lim, J. S. Kim and H. S. Kwon, Proc. *Kor. Nuclear Soc. Vol. II*, p. 80-85, Kwangju, Korea (1997).
13. J. H. Suh, J. K. Shin, S. J. Kang, Y. S. Lim, I. H. Kuk and J. S. Kim, *Mater. Sci. Eng. A*, **A254**, 67 (1998).
14. G. S. Was, H. H. Tischner and R. M. Latanision, *Metall. Trans. A*, **12A**, 1397 (1981).