

Alloy 600의 결정립계 산화에 대한 표면 변형의 영향

하 동 욱 · 임 연 수[†] · 김 동 진

한국원자력연구원 재료안전기술개발부
34057, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
(2020년 3월 30일 접수, 2020년 5월 24일 수정, 2020년 5월 25일 채택)

Effects of Surface Deformation on Intergranular Oxidation of Alloy 600

Dong Woog Ha, Yun Soo Lim[†], and Dong Jin Kim

Materials Safety Technology Development Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
34057, 989-111 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

(Received March 30, 2020; Revised May 24, 2020; Accepted May 25, 2020)

Immersion tests of Alloy 600 were conducted in simulated primary water environments of a pressurized water reactor at 325 °C for 10, 100, and 1000 h to obtain insight into effects of surface deformation on internal and intergranular (IG) oxidation behavior through precise characterization using various microscopic equipment. Oxidized samples after immersion tests were covered with polyhedral and filamentous oxides. It was found that oxides were abundant in mechanically ground (MG) samples the most. The number density of surface oxides increased with time irrespective of the method of surface finish. IG oxidation occurred in mechanically polished (MP) and chemically polished (CP) samples with thin internal oxidation layers. However, IG oxidation was suppressed with relatively thick internal oxidation layers in MG samples compared to MP and CP samples, suggesting that MG treatment could increase resistance to primary water stress corrosion cracking (PWSCC) from the standpoint of IG oxidation. As a result, appropriate surface treatment for Alloy 600 could prevent oxygen diffusion into grain boundaries, inhibit IG oxidation, and finally induce its high PWSCC resistance.

Keywords: Alloy 600, PWSCC, Surface deformation, Immersion test, Intergranular oxidation

1. 서론

원자력발전소는 원자의 핵분열 반응으로부터 나오는 에너지를 이용하여 물을 수증기로 만들고, 그 증기압으로 터빈을 가동해 발전하는 시설이다. 기존의 화력발전소와는 다르게 이산화탄소와 같은 공해물질을 생성시키지 않기에 친환경적인 발전 방법으로 알려져 있지만, 구조물의 건전성이 유지되지 않을 시에 방사능 누출이라는 큰 위험성을 가지고 있어 원전을 구성하는 재료들의 건전성 유지가 매우 중요하다. 이에 따라 부식열화를 방지하기 위해 고온강도와 부식저항성이 우수한 Ni 기 합금의 일종인 Alloy 600이 원전 1차 측 구조물에 주로 사용되었지만, 원전 일차수 환경에서의

응력부식 균열(primary water stress corrosion cracking, PWSCC)에 취약한 것으로 밝혀졌다 [1-3].

Alloy 600의 PWSCC 발생 원인을 설명하고자 하는 많은 이론들 중에 Scott와 Calvar [4] 처음 제안한 내부산화(internal oxidation) 가설은 기본적으로 금속 내부로 확산된 산소가 크롬과 같이 반응성이 높은 합금 성분과 상호작용하여 산화물을 만드는 현상으로써 특히, 결정립계를 따라 산소가 확산되면 입계산화(intergranular oxidation, IG oxidation)가 발생하여 결정립계가 취약해지고 [5], 이에 따라 입계응력부식균열(IGSCC)이 쉽게 발생한다. 최근 전자현미경의 발달에 힘입어 내부산화와 입계산화 현상에 대한 많은 미시적인 연구가 이루어 졌다 [6-8]. Volpe 등 [6]은 용체화 열처리한 Alloy 600을 Ni/NiO 전이에 근접한 수산화 환경의 다양한 산화 조건에서 실험을 수행한 후, 전자현미경을 사용하여 산화 거동 및 균열 발생을 연구하였

[†]Corresponding author: ysylim@kaeri.re.kr

하동욱: 석사졸업, 임연수: 책임연구원, 김동진: 책임연구원

다. Shen 등 [7]은 냉간 가공된 표면을 갖는 Alloy 600을 1차수 환경에 침지한 후 SCC 균열 개시 및 전파를 관찰하였고, TEM 및 투과 Kikuchi 회절과 같은 고해상도 기술을 사용하여 기본 메커니즘을 밝혀내는 연구를 수행하였다. Bertali 등 [8]은 가압경수로 1차수를 모사한 환경에서 산화된 Alloy 600을 상세한 SEM 및 TEM 분석을 통해 국소화된 결정립계 이동(localized grain boundary migration) 및 입계산화 현상을 관찰하였다.

Alloy 600의 PWSCC는 결정립계를 따라 균열이 진전되는 형태인 입계응력부식균열(intergranular SCC, IGSCC)가 주로 발생하며 [9], 또한 Alloy 600의 SCC 균열 선단(crack tip) 주변에 산화 현상이 발생한 것을 확인한 연구가 보고되고 있다 [10]. 이에 따라 Ni기 합금의 표면산화 특성은 SCC에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다. 표면상태는 부품의 제조공정 중에 생기는 결함, 흠 및 녹 등을 제거하기 위한 표면 가공 및 연삭 작업에 의해 결정된다. 표면 가공은 결과적으로 표면에 결함 밀도를 증가시켜 표면을 화학적으로 높은 에너지 상태를 갖게 하여, 따라서 산화물을 생성하기에 유리한 상태가 되므로 표면상태는 합금의 표면산화 거동에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다.

본 연구에서는 Alloy 600의 연마 방법을 달리 하여 다양한 종류의 표면변형층을 형성시킨 후, 원자력발전소 1차수 수화학을 모사한 환경에서 10, 100 및 1000 시간 동안 침지시험을 수행하여 시간 경과에 따른 표면산화 거동을 평가하였다. 시편의 표면을 광학현미경 그리고 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 시편 외부에 형성된 표면산화물의 밀도와 형태를 분석하였으며, 내부 및 결정립계에서의 산화거동을 주사투과전자현미경/에너지 분산형 X-선 검출 분광기(scanning transmission electron microscope/energy dispersive X-ray spectroscopy, STEM/EDS)를 이용한 분석을 수행하였다. 마지막으로 분석을 통해 얻은 결과를 토대로 Alloy 600의 표면상태에 따른 표면산화 거동의 변화가 PWSCC에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 연구방법

본 연구에서 사용한 재료는 외경이 120 mm인 round bar 형태의 Alloy 600 이었으며, 화학조성을 Table 1에 나타냈다. 본 재료는 열간 성형 후 950 °C에서 3시간 열처리한 후에 수냉 처리한 것이다. 침지시험을 수행하기 위한 시편은

8 × 8 × 1 mm³의 크기를 갖는 판형 모양으로 가공하였다. 시편의 표면상태에 따른 산화거동을 비교하기 위해 거친 연마(mechanical grinding, MG), 정밀 연마(mechanical polishing, MP) 및 화학 연마(chemical polishing, CP) 3 가지 조건으로 시편을 준비하였다. 거친 연마는 #400 SiC 연마지를 사용하여 연마한 시편을 의미하며, 정밀 연마는 #400에서 #2000까지 SiC 연마지를 사용하여 단계적으로 연마한 후 1 μm와 0.3 μm 알루미나 현탁액을 이용하여 미세 연마한 시편이었다. 마지막으로, 화학 연마는 정밀 연마 조건과 같은 연마 단계를 거친 후에 2% 브로마인 (Br) + 98% 메탄올 용액에서 약 10초 동안 화학에칭하여, 정밀연마 과정에서 형성된 표면변형층을 화학적으로 제거한 시편을 의미한다. 본 연구에서 사용된 화학에칭 방법은 Alloy 600을 포함한 니켈기 합금에서 입계부식이나 피팅 등 국부 부식을 발생시키지 않고 표면변형층을 균일하게 제거하여 미세조직을 발현시키는 데 효과적임이 보고되었다 [11,12].

침지시험은 원자력발전소 1차수 수화학 환경을 모사한 조건에서 수행하였다. 즉, 초순수 장치를 이용하여 18 MΩ-cm 이상의 순수를 제조한 후에 1200 ppm B + 2 ppm Li을 첨가하였으며, 용액 내 존재하는 용존 수소의 농도는 30 cm³/kg H₂O로 유지하였고, 용존 산소의 농도는 5 ppb 이하로 유지하였다. 오토클레이브의 온도는 325 °C, 내부 압력은 10분마다 0.69 MPa (100 psi)씩 가압하여 최종적으로 loop의 내부 압력이 13.1 MPa (1900 psi)가 되도록 유지하였다. 또한 325 °C의 고온 환경에서 오토클레이브를 포함한 loop 내에 설치된 구조물로부터 Fe와 Ni과 같은 금속이온이 용출되어 실험용 침지시험의 산화현상에 미치는 영향을 방지하고자 이온교환기를 설치하여 용액 내 존재하는 용출 이온을 제거하였다.

표면산화물은 고해상도의 이미지를 얻을 수 있는 전계방사형 주사전자현미경(field emission SEM, FE-SEM, 모델 FEI Sirion)을 이용하여 분석하였다. 표면상태에 따른 시편 단면에서의 내부 및 결정립계 산화거동을 분석하기 위한 TEM 시편은 집속이온빔(focused ion beam, 모델 FEI Scios 2) 방법으로 제작하였다. SEM 관찰을 통해 결정립계의 위치를 확인한 후, 40 kV로 가속된 Ga ion으로 스퍼터링하여 시편을 채취하였다. 이후, 고에너지 Ga ion의 스퍼터링에 의해 발생된 표면변형층을 제거하기 위해, 다시 300 V의 Ar ion을 이용하여 입사각도 10°로 20 분간 이온 밀링하였다. STEM/EDS 분석은 실리콘 드리프트 검출기(모델 Oxford instruments X-max 80T)와 AZTEC 분석

Table 1 Chemical compositions of Alloy 600 (wt%)

	Cr	Fe	C	Mn	Si	Ti	Al	Mo	Mg	Ni
Alloy 600	16.06	6.66	0.06	0.68	0.03	0.21	0.19	0.05	0.03	Rem

시스템(Ver.3.1b)이 장착된 TEM (모델명 JEOL JEM-2100F)을 이용하였으며, STEM probe 크기는 대략 1 nm이었다. EDS 스펙트럼에서 Cr L α line (0.50 KeV)과 O K Line (0.52 KeV) 피크가 유사한 대역에서 겹치는 부분이 존재한다 [13]. 따라서, Cr과 O의 조성에 대한 정량적인 결과를 얻기 위해 중첩된 스펙트럼 피크에 대한 deconvolution을 수행하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 실험시편 재료 특성

Alloy 600의 평균 결정립 크기 및 결정립계 형상을 알아보기 위해 상온의 나이탈(질산 2 vol% + 메탄올 98 vol%) 용액에서 3 V 전압을 인가하여 전해에칭을 수행하였으며, 광학현미경 관찰 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 평균 결정립 크기는 ASTM E112-13 [14]에 의거하여 Abrams three-circle 방법으로 측정하였으며, 측정 결과 본 실험에 사용된 Alloy 600의 평균 결정립 크기는 약 208 μ m임을 알 수 있었다. 또한, 다수의 쌍정계면이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 Alloy 600의 낮은 적층결함 에너지(stacking fault energy)에 의해 기인된 것으로, 쌍정 계면이 전체 결정립계 분율의 약 45 % 정도로 차지하는 것으로 보고되었다 [12].

Alloy 600에 분포하는 입내 및 입계 크롬탄화물의 SEM 관찰 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 그림에서 확인할 수 있듯이 결정립 내부에는 대부분 침상형의 크롬탄화물이 분포하고

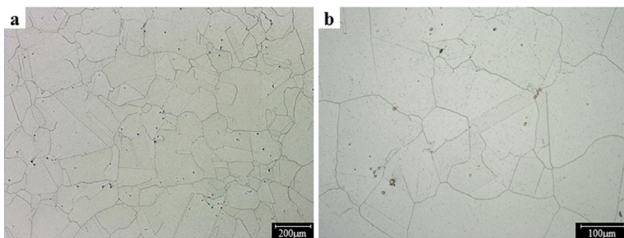


Fig. 1 Optical microscopy images showing the microstructure of Alloy 600 at (a) low and (b) high magnification.

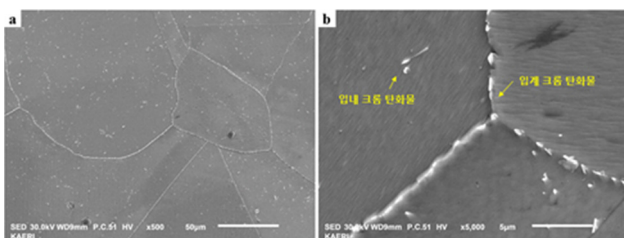


Fig. 2 SEM images showing the microstructure of Alloy 600 at (a) low and (b) high magnification.

있으며, 결정립계를 따라서 둥근 형상의 크롬탄화물이 드물게 분포하고 있음을 확인하였다. 최종 열처리 과정에서 열처리 온도가 상대적으로 높으면 석출 구동력이 작아져 석출물의 핵생성율은 낮아지지만, 일단 핵생성된 석출물은 높은 온도에서의 큰 확산속도에 의해 빠르게 성장한다 [15]. 본 연구에 사용된 Alloy 600의 최종 열처리 온도는 950 °C로써, 상당히 높은 열처리 온도에 의해 결정립계를 따라 형성된 크롬탄화물의 밀도는 낮지만, 일단 형성된 크롬탄화물은 높은 열처리 온도에 의해 빠르게 성장하여 그림과 같은 입계 크롬탄화물 분포를 보인 것으로 생각된다. 또한, 본 연구에 사용된 Alloy 600에 석출된 입내 및 입계 크롬탄화물은 이전에 수행된 제한시야 회절상(selected-area diffraction patterns, SADPs) 분석에 의해 Cr₇C₃임을 확인되었다 [16]. Ni합금에서 크롬탄화물은 Cr₇C₃와 Cr₂₃C₆ 형태의 2가지 종류가 형성되는 것으로 알려져 있다. 석출되는 크롬탄화물의 종류는 Cr의 농도와 열처리 온도에 의존하며, Cr의 농도가 낮고 열처리 온도가 높으면 Cr₇C₃이 석출되며, 반대의 경우에는 Cr₂₃C₆이 석출되는 것으로 알려져 있다 [17]. 혹은 Cr농도와 열처리 온도에 따라 2가지 종류가 동시에 석출되기도 한다. Table 1에서 확인할 수 있듯이 본 시험에서 사용한 Alloy 600의 Cr의 함량은 16 wt%이었다. 따라서, 상대적으로 낮은 Cr 함량 및 높은 열처리 온도에 의해 Cr₇C₃이 석출된 것으로 판단된다.

3.2 표면산화물 관찰 및 분석

침지시험 후 Alloy 600 시편에 형성된 표면산화물에 대한 FE-SEM분석을 수행하였으며 거친 연마, 정밀 연마 그리고 화학 연마 시편 순서로 Fig. 3 ~ Fig. 5에 나타냈다. 모든 시편에서 침지시험을 수행함에 따라 표면에 산화물들이 형성되었으며, 시간이 경과할수록 산화물의 밀도가 크게 증가하였음을 알 수 있다. 본 연구에서 관찰된 산화물은 수 nm의 두께를 갖는 얇은 섬유(filament) 형태와 300 ~ 500 nm 크기를 갖는 각진 형태의 다면체(polyhedral) 등 2가지 종류로 확인되었다. 침지 시간이 100 시간까지는 표면산화물의 밀도가 거친 연마(Fig. 3), 정밀 연마(Fig. 4), 그리고 화학 연마(Fig. 5) 순서로 높은 것으로 관찰되었지만, 1000시간 조건에서는 섬유형태 산화물이 충분히 성장하여 시편의 표면 전체에 뒤덮여 있어 표면상태에 따른 산화물의 밀도 차이를 나타내지 않았다. 이전의 연구 결과에 따르면 섬유형태 산화물은 NiO, 그리고 다면체 산화물은 Fe 및 Ni의 함량이 풍부한 spinel 구조를 갖는 산화물인 것으로 보고되었다 [18,19]. 따라서, NiO는 기지에 존재하는 Ni가 내부 및 입계산화 과정에서 표면으로 용출되어 형성되며, (Fe, Ni) spinel 산화물은 주로 실험 loop을 구성하는 각종 스테인리스강 부품으로부터 용출된 이온들에 의해 형성된 것으로 추측된다.

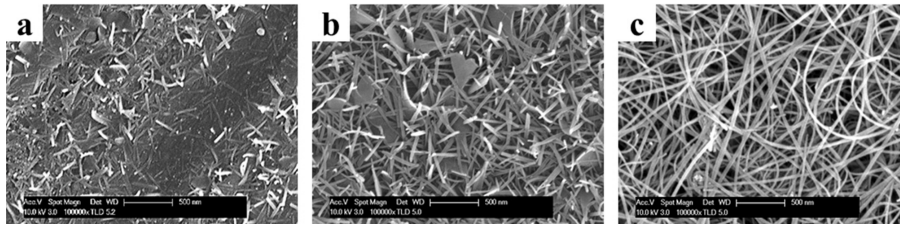


Fig. 3 SEM images of Alloy 600 mechanically grinding samples with immersion time of (a) 10 hours, (b) 100 hours and (c) 1000 hours.

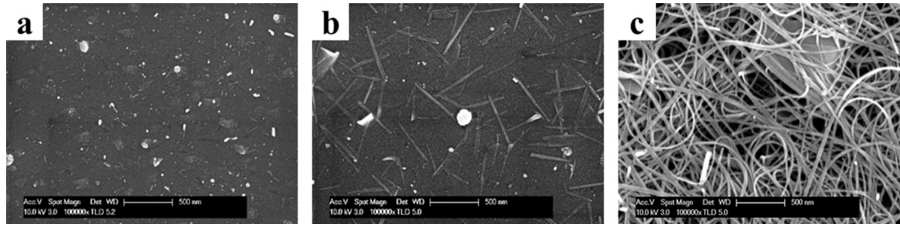


Fig. 4 SEM images of Alloy 600 mechanically polishing samples with immersion time of (a) 10 hours, (b) 100 hours and (c) 1000 hours.

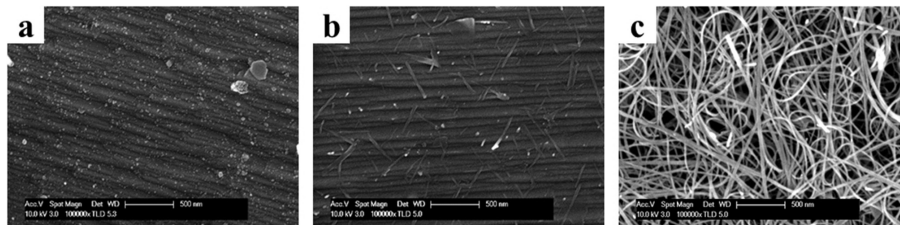


Fig. 5 SEM images of Alloy 600 chemically polishing samples with immersion time of (a) 10 hours, (b) 100 hours and (c) 1000 hours.

1차수 환경에서 Cr은 Fe나 Ni 보다 산소와의 반응성이 커서 더 쉽게 산화물을 형성하며, 산화물 내 금속 이온의 확산속도는 $Fe^{2+} > Ni^{2+} \gg Cr^{3+}$ 순서로 보고되고 있다 [20]. 따라서 기지 금속 내부로 확산된 산소는 우선적으로 Cr과 반응하여 Cr 산화물을 형성하게 되고, 상대적으로 반응성이 Cr 보다 낮고 확산 속도가 빠른 Fe나 Ni의 경우는 외부로 쉽게 용출되어 표면산화물을 형성하게 될 것으로 생각된다. Fig. 3의 거친 연마는 #400 SiC 연마지를 사용하여 연마한 조건이다. 따라서, 이러한 거친 연마는 재료의 표면을 심하게 변형시켜 각종 결함과 높은 전위 밀도를 갖는 변형층을 형성시키게 되며, 이러한 변형층에 존재하는 각종 결함이나 전위를 통해 금속 원자의 확산이 더욱 용이하게 된다 [21]. Han 등 [22]은 1차수 환경을 모사한 조건(온도 320 °C, 1000 ppm B + 2 ppm Li)에서 전해 연마 및 기계적 연마한 Alloy 600 시편의 표면산화물을 비교 분석하였는데, 본 연구와 유사하게 섬유 형태의 산화물이 형성된 것을 확인하였다. 또한 그들은 전해 연마에 비해 기계적 연마

한 시편에서 표면산화물의 밀도가 높은 것을 관찰하였으며, 이는 10시간 침지 조건에서 거친 연마, 정밀 연마 그리고 화학 연마 순으로 표면산화물의 밀도가 높았던 본 연구 결과와 일치하는 경향을 나타냈다. 따라서 본 연구결과를 통해, 연마 작업 중에 생기는 변형층이 표면산화물의 핵 생성 및 성장에 큰 영향을 준다는 사실을 알 수 있다.

3.3 내부 및 입계산화 거동 분석

표면상태에 따른 Alloy 600의 내부 및 결정립계 산화 거동을 비교 분석하기 위해 FIB 장치를 이용하여 TEM 시편을 제작하였으며, Fig. 6부터 Fig. 8은 1000 시간 침지시편의 표면상태에 따른 STEM/EDS 분석 결과이다. 각 그림의 a는 STEM 사진이며, b ~ f는 O, Cr, Ni, Fe 및 C 순으로 EDS 성분 매핑 결과를 나타낸다.

Fig. 6의 거친 연마 시편 분석 결과, 결정립계를 따라 크롬 산화물이 형성되어 있으며 (Fig. 6c)와 (Fig. 6f), 이 위치에서는 예상대로 Ni와 Fe가 고갈되어 있음을 (Fig. 6d와

Fig. 6e) 확인할 수 있다. 산소의 매핑 결과를 나타내는 Fig. 6b로부터, 표면으로부터 일정 깊이까지 산소가 검출된 것을 확인할 수 있다. Fig. 6c ~ e에서 산소가 확산된 내부 산화층에는 Ni와 Fe는 심한 고갈이 일어난 반면 Cr은 상대적으

로 강도가 비교적 높은 것으로 보아, 내부로 확산된 산소는 기지 내 Cr과 반응하여 Cr-rich 산화층을 형성한 것으로 판단된다. 여기서 중요한 사실은 Fig. 6b에서 알 수 있는 바와 같이, 거친 연마 시편에서는 결정립계를 통한 산소 확

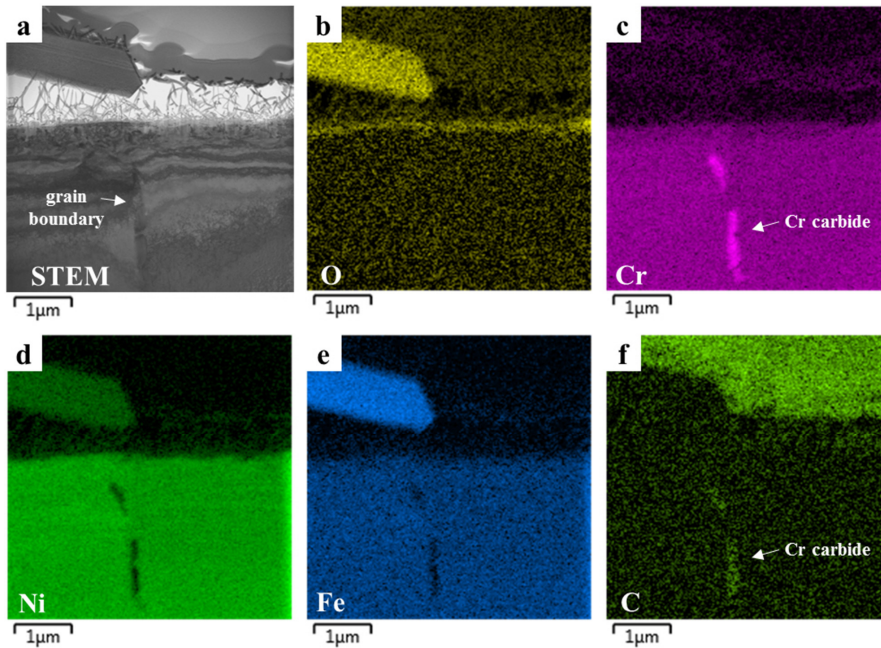


Fig. 6 STEM/EDS results of a mechanically grinding sample after immersion test for 1000 hours: (a) STEM image, and EDS spectrum images of (b) O, (c) Cr, (d) Ni, (e) Fe and (f) C.

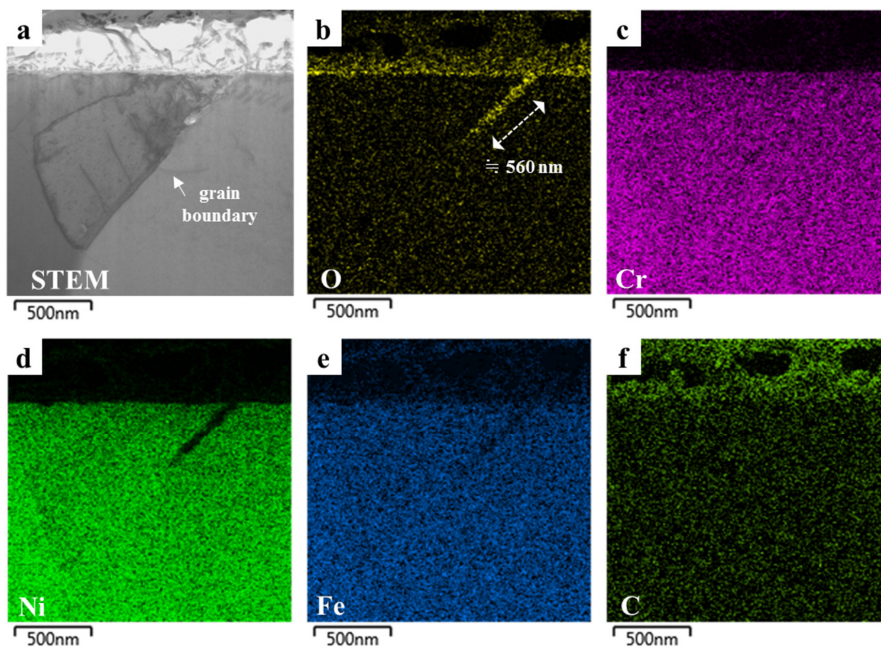


Fig. 7 STEM/EDS results of a mechanically polishing sample after immersion test for 1000 hours: (a) STEM image, and EDS spectrum images of (b) O, (c) Cr, (d) Ni, (e) Fe and (f) C.

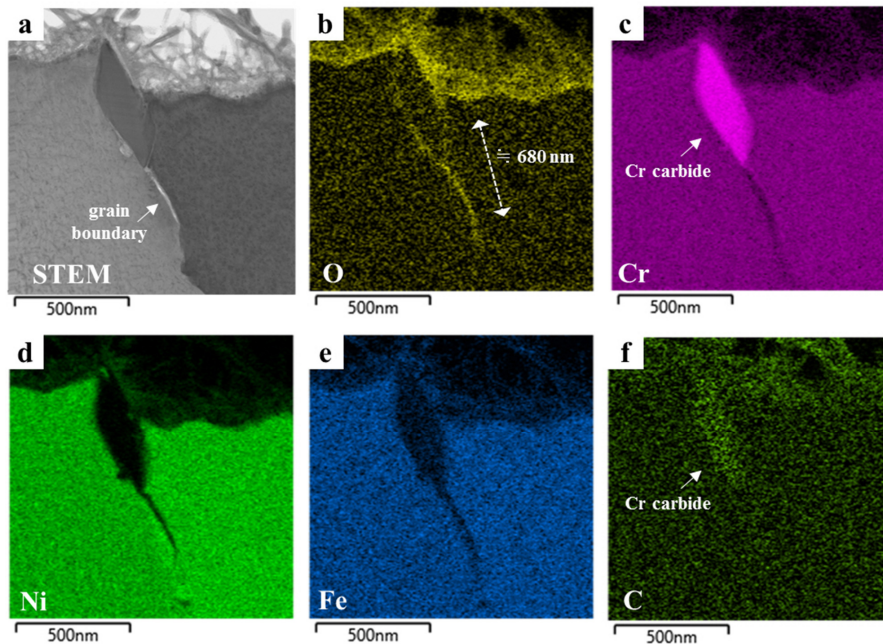


Fig. 8 STEM/EDS results of a chemically polishing sample after immersion test for 1000 hours: (a) STEM image, and EDS spectrum images of (b) O, (c) Cr, (d) Ni, (e) Fe and (f) C.

산이 일어나지 않았으며, 따라서 입계산화가 발생하지 않았다는 점이다. Fig. 7 및 Fig. 8은 정밀 연마 및 화학 연마 시편의 EDS 분석 결과를 나타내고 있다. 거친 연마 시편과는 다르게 결정립계를 따라서 산소가 확산되었음을 확인할 수 있었다. 또한 화학 연마 시편에서는 브로마인 에칭에 의해 크롬탄화물을 제외한 기지 금속이 녹아서 표면으로부터 크롬탄화물이 돌출되어 있는 모습을 확인할 수 있다.

Alloy 600 거친 연마 시편에서만 입계산화가 생기지 않은 이유는 거친 연마로 인해 표면이 화학적으로 높은 상태가 되어 산소의 확산 구동력이 표면에서 모두 소진한 결과로 생각된다. 반면, 정밀 연마 및 화학 연마 시편에서는 산소가 변형층이 없는 표면에 비해 에너지 상태가 높은 결정립계를 통해 침투하여 반응한 결과로 판단된다. 또한 산화된 입계의 깊이를 측정해봤을 때 화학 연마 시편의 깊이가 약 680 nm로 약 560 nm로 측정된 정밀 연마 시편에 비해 깊은 것을 확인할 수 있었으며, 이는 초기에 산소의 확산 구동력이 결정립계에 주로 집중된 결과로 생각된다. 이와 함께, 거친 연마 시편의 표면변형층에서 전위 등을 통한 Cr의 빠른 확산에 의한 Cr산화층의 형성도 입계산화를 방지하는 중요한 원인이 될 수 있다. Lim 등 [23]은 Alloy 690에서 결정립계를 통해 표면으로 Cr의 빠른 확산을 통해 결정립계 주위의 내부 산화층에 산소 확산을 방지하는 10 ~ 30 nm 두께를 갖는 얇은 밴드 형태의 Cr_2O_3 형태의 Cr 산화층이 결정립계 부위에 형성됨으로써 입계산화가 방지된다는 사실을 밝혀낸 바 있다. 본 연구의 거친 연마 시편의 경우,

표면변형층 내부에는 연마 시 발생한 전위를 포함한 많은 결함들이 존재하며 이러한 결함들은 Cr의 확산을 촉진함으로써 결정립계 부근의 표면산화층에서 결정립계로의 산소 확산을 방지하는 Cr 산화층을 형성할 가능성이 있다. 향후 이에 대한 심층적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

입계 크롬탄화물은 니켈기 합금의 PWSCC 저항성에 긍정적인 영향을 주는 것으로 잘 알려져 있다. Panter 등 [24]은 입계 크롬탄화물이 결정립계를 통한 산소 확산을 방해함으로써 입계산화를 억제하고, 이에 따라 PWSCC 저항성을 향상시킨다고 제안하였다. Bertali 등 [8]은 입계 크롬탄화물이 확산된 산소와 반응하여 표면 근처에서 산소 확산을 억제하는 Cr-rich 산화물을 형성하는 현상을 관찰하였다. 한편, Bruemmer 등 [25]은 입계 크롬탄화물이 균열 선단을 무디게 하는 전위 방출체의 역할을 함으로써 균열 저항성을 높인다고 주장하였다. 또한 Lim 등 [23]은 Alloy 690의 동일하게 정밀 연마된 시편에서 입계 크롬탄화물이 존재할 경우 입계산화가 억제되는 현상을 관찰하였다. Fig. 8의 입계 크롬탄화물 주위에서 산소가 검출된 것은 Bertali 등 [8]의 경우와 같이, 입계 크롬탄화물 주위에서 산소가 입계 크롬탄화물과 반응하여 입계 크롬탄화물의 표면에서 Cr 산화물을 형성한 결과인 것으로 추측된다.

Han 등 [22]은 전해 연마 및 기계적 연마한 Alloy 600 시편의 내부산화 거동을 비교 분석하였다. 그들은 기계적 연마한 시편에 비해 전해 연마한 시편이 보호성이 우수한 Cr-rich 산화막을 두껍게 형성함으로써, Alloy 600을 전

해연마하게 되면 더욱 우수한 부식저항성을 갖게 될 것이라고 주장하였다. 이는 Alloy 600의 화학 연마 시편에서 입계산화물 발생이 일어나고, 거친 연마 시편에서 입계산화물 발생하지 않은 본 연구와 상반되는 결과이다. 또한, Han 등 [26]은 1차수 환경에서 Alloy 182를 전해 연마 및 기계적 연마하여 내부산화 거동을 확인한 후, 밴딩 실험을 통해 표면상태에 따른 SCC 저항성을 평가하였다. Alloy 600의 연구 [22]와 동일하게 전해 연마한 시편에서는 Cr-rich 산화층의 형성에 의해 입계산화물 억제됨으로써, 밴딩 실험을 통한 SCC 저항성 평가에서도 기계적 연마한 시편에서는 균열이 발생한 반면, 전해 연마한 시편에서는 균열이 발생하지 않은 결과를 나타냈다. 이에 반해, Scenini 등 [27]은 1차수 환경에서 기계적 연마 및 화학 연마한 Alloy 600 재료를 reverse U 밴드 실험을 하여 SCC 저항성을 평가한 결과, 기계적 연마한 시편의 표면은 Cr의 전위 등을 통한 short-circuit 확산으로 인해 결정립계로의 산소 침투를 보호하는 Cr산화층 형성을 촉진시켜 기계적으로 연마한 시편이 전해 연마한 시편보다 SCC 저항성이 높다는 사실을 확인하였으며, 따라서 본 연구의 결과와 일치하였다.

Alloy 600의 입계산화물에 대한 표면 연마 효과가 이와 같이 왜 상반된 연구결과를 나타내는지에 대한 명확한 설명은 아직 보고되지 않고 있다. 한가지 가능한 해석으로, 거친 연마 시 연마 조건이나 방법에 따라 표면에 형성되는 변형의 정도가 달라지고 이에 따라 미세조직 특성 역시 달라질 수 있다는 점이다. 거친 연마에 의해 표면에 과도한 변형이 인가될 경우 표면변형층에서는 재결정화(recrystallization) 현상이 일어날 수 있으며, 다수의 미세한 결정립 형성에 의해 많은 결정립계가 존재하게 된다 [28]. 이러한 조건에서는 Alloy 600과 같이 입계산화물 매우 취약한 재료의 경우 산화된 결정립계를 따라 쉽게 균열이 개시될 수 있다. 이에 반해 Scenini 등 [27]의 경우와 같이, 재결정화 없이 거친 연마에 의해 표면변형층 내에서 단지 전위와 같은 결함의 밀도를 증가시키는 정도이면, 표면변형층에 도입된 전위가 Cr의 확산을 촉진하여 산소 침투를 막는 Cr 산화층을 쉽게 형성하고, 이에 따라 입계산화물 방지할 수 있게 된다. 연마 조건과 방법에 따른 입계산화물 발생 여부는 Alloy 600의 SCC 저항성 관점에서 매우 중요한 문제이기 때문에 이에 대한 체계적인 후속 연구가 필요할 것으로 생각된다.

본 연구를 통해 입계산화물과 IGSCC의 관점에서 중요한 결론을 도출할 수 있었다. 즉, 정밀 연마와 화학 연마 시편에서는 입계산화물 발생이 일어나지 않았지만, 거친 연마 시편에서는 입계산화물 발생이 있었다는 점이다. 이는 표면산화 관점에서 거친 연마가 정밀 연마와 화학 연마에 비해 PWSCC 저항성이 높다는 사실을 의미하며, 이는 연마 조건에 따른 Alloy 600의 PWSCC 저항성을 평가한 Scenini 등 [27]의 연구 결과로부터 확인할 수 있었다. 입계산화물 발생하면 결정립

계가 취약해지고 이에 따라 IGSCC가 잘 발생하게 된다 [9]. 따라서 이러한 사실들로부터, 거친 연마 시편이 정밀 및 화학 연마 시편에 비해 PWSCC 저항성이 우수하다는 사실을 표면산화 실험으로부터 확인할 수 있었다. 결론적으로, Alloy 600의 표면을 적절히 처리할 경우 결정립계로의 산소 침투를 막아 입계산화물 억제함으로써 우수한 PWSCC 저항성을 나타낼 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결론

원자력발전소 주요 구조물로 사용되는 재료인 Ni기 합금 Alloy 600의 표면상태 및 시간에 따른 표면산화 거동을 1차수 환경을 모사한 환경에서 침지시험 및 전자현미경 분석을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 침지시험 후 SEM 관찰을 통해, 표면산화물은 얇은 섬유 형태와 조대한 각진 형태의 2가지 종류로 구성되어 있었으며, 표면산화물의 밀도는 침지시간의 증가와 함께 증가하는 것을 확인하였다. 동일 침지시간 조건에서는 거친 연마, 정밀 연마 그리고 화학연마의 순으로 밀도가 증가하였다.
- (2) 표면상태에 따른 STEM/EDS 결과, 정밀 연마 및 화학 연마 시편에서는 결정립계를 통해 산소가 침투하여 입계산화물 발생하였으나, 거친 연마 시편에서는 입계산화물 발생하지 않았다. 이는 거친 연마 시편의 표면변형층에 형성된 전위와 같은 결함들이 Cr 확산을 빠르게 하여 산화 초기에 산소와 반응하여 Cr-rich 산화물을 형성하게 되고, 형성된 Cr-rich 산화물이 결정립계로의 산소 침투를 방지하여 입계산화물 억제된 것으로 생각된다.
- (3) 따라서, Alloy 600의 표면을 적절한 연마 방법으로 처리할 경우, 결정립계로의 산소 침투를 막아 입계산화물 억제함으로써 보다 우수한 PWSCC 저항성을 나타낼 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국과학기술재단의 지원(2017M2A8A4015155, 고내식 구조재료 부식균열 개시평가 및 대응기술 개발)과 2019년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원(20191510301140, 해체원전 원자로 내부구조물 베플포머볼트 조사유기 응력부식 균열 열화 특성 분석 기술개발)을 받아 수행된 연구입니다.

References

1. W. Bamford and J. Hall, *Proc. 11th Int'l Conf.*, p. 1071, Stevenson, WA (2003).
2. W. Bamford and J. Hall, *Proc. 12th Int'l Conf.*, p. 959, Salt Lake City, Utah (2005).
3. W. Bamford, G. G. Elder, R. Perdue, and B. Newton, *Proc. 13th Int'l Conf.*, Whistler, British Columbia (2007).
4. P. M. Scott and M. Le Calvar, *Proc. 6th Int'l Conf.*, p. 657, San Diego, Calif (1993).
5. H. Dugdale, D. E. J. Armstrong, E. Tarleton, S. G. Roberts, and S. Lozano-Perez, *Acta Mater.*, **61**, 4707 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.012>
6. L. Volpe, M. G. Burke, and F. Scenini, *Acta Mater.*, **186**, 454 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.01.020>
7. Z. Shen, K. Chen, D. Tweddle, G. He, K. Arioka, and S. Lozano-Perez, *Corros. Sci.*, **152**, 82 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.014>
8. G. Bertali, F. Scenini, and M. G. Burke, *Corros. Sci.*, **100**, 474 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.010>
9. S. M. Payne and P. McIntyre, *Corrosion*, **44**, 314 (1988).
<https://doi.org/10.5006/1.3583943>
10. Y. S. Lim, H. P. Kim, and S. S. Hwang, *Corros. Sci. Tech.*, **11**, 141 (2012).
11. Y. S. Lim, D. J. Kim, S. S. Hwang, H. P. Kim, and S. W. Kim, *Mater. Char.*, **96**, 28 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.07.008>
12. Y. S. Lim, H. P. Kim, H. D. Cho, and H. H. Lee, *Mater. Char.*, **60**, 1496 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.08.005>
13. D. B. Williams and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy IV Spectroscopy, 1st ed.*, Plenum Press, New York (1996).
14. ASTM E112-13, Standard Test Methods for Determining Average Grain Sizes, West Conshohocken, PA, ASTM International (2013).
15. C. R. Barrett, W. D. Nix, and A. S. Tetelman, *The Principles of Engineering Materials*, p. 168, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1973).
16. Y. S. Lim, D. J. Kim, S. W. Kim, and H. P. Kim, *Nucl. Eng. Technol.*, **51**, 228 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.net.2018.09.011>
17. T. M. Angeliu and G. S. Was, *Metall. Trans. A*, **21A**, 2097 (1990).
18. P. Combrade, P.M. Scott, M. Foucault, E. Andrieu and P. Marcus, *Proc. 12th Int'l Conf., on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, p. 883, Salt Lake City, Utah (2005).
19. M. J. Olszta, D.K. Schreiber, M. B. Toloczko, and S. M. Bruemmer, *Proc. 16th Int'l Conf., on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, p. 1805, Asheville, North Carolina (2013).
20. J. Robertson, *Corros. Sci.*, **32**, 443 (1991).
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90125-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90125-9)
21. S. Lozano-Perez, D. W. Saxey, T. Yamada, and T. Terachi, *Scr. Mater.*, **62**, 855 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.02.021>
22. Y. Han, J. Mei, Q. Peng, E. H. Han, and W. Ke, *Corros. Sci.*, **98**, 72 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.026>
23. Y. S. Lim, D. J. Kim, S. W. Kim, S. S. Hwang, and H. P. Kim, *Mater. Char.*, **157**, 109922 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109922>
24. J. Panter, B. Viguier, J. M. Cloue, M. Foucault, P. Combrade, and E. Andrieu, *J. Nucl. Mater.*, **348**, 213 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.10.002>
25. S. M. Bruemmer, L. A. Charlot, and C. H. Henager, *Corrosion*, **44**, 782 (1988).
<https://doi.org/10.5006/1.3584948>
26. Y. Han, E. H. Han, Q. Peng, and W. Ke, *Corros. Sci.*, **121**, 1 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.03.004>
27. F. Scenini, R. C. Newman, R. A. Cottis, and R. J. Jacko, *Corrosion*, **64**, 824 (2008).
<https://doi.org/10.5006/1.3279916>
28. Z. Shen, K. Chen, D. Tweddle, G. He, K. Arioka, and S. Lozano-Perez, *Corros. Sci.* **152**, 82 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.014>