

합금 600의 예민화도 측정을 위한 EPR시험의 개선

안 명 규* · 이 재 훈** · 권 혁 상*

*한국과학기술원 재료공학과, **한국원자력 안전기술원

Modification of Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test for Detecting the Degree of Sensitization of Alloy 600

Myung-Kyu Ahn*, Jae-Hoon Lee**, and Hyuk-Sang Kwon*

*Dept. of Materials Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology

**Korea Institute of Nuclear Safety

A double loop(DL)-EPR(electrochemical potentiokinetic reactivation) test has been applied for evaluating the degree of sensitization(DOS) for Alloy 600 aged for 1 to 100 hours at 700°C, and modified to discriminate between varying degrees of chromium depletion while removing the problems of pitting and general corrosion. The modified DL-EPR testing conditions are obtained in 0.01M H₂SO₄+10ppm KSCN, 25°C and at a scan rate of 0.5mV/sec. The results of the modified DL-EPR test are compared with those of the standard one. The standard DL-EPR test produced a poor discriminating power for the various degrees of sensitization of Alloy 600, resulting from a general corrosion and pitting in addition to an intergranular corrosion. In contrast to this, the modified DL-EPR test provides an optimized testing condition for an enhanced discriminating power for the DOS of Alloy 600, and also for a selective grain boundary attack. This results from a suppression of other types of corrosion such as general corrosion and pitting in the modified EPR testing conditions. The difference between the two tests arise from that of corrosiveness of the testing conditions. The modified EPR test also revealed an excellent discriminating power for the various degrees of sensitization of Alloy 800.

1. 서 론

오스테나이트계 Fe-Cr-Ni 합금인 합금 600과 800은 원자력 발전소의 증기발생기 세관재료로 널리 사용되어 왔는데 고온(290~340°C) 고압의 증기발생기에서 입계부식과 응력부식균열에 민감성을 보여 이에 대한 많은 연구가 이루어졌다.¹⁾ 합금 600의 경우 특히 2차측(세관 바깥 표면)에서의 입계부식과 입계응력부식균열 등의 부식손상이 많이 보고 되었다.^{2,3)} 이러한 재료들의 입계부식과 입계응력부식균열에 대한 광범위한 연구의 수행에도 불구하고

이에 대한 mechanism은 아직까지 확실히 구명되지 않고 있다. 그러나 일반적으로 고 니켈합금의 입계부식과 입계응력부식균열은 입계에서의 국부적인 화학적·구조적 불균일성과 관련이 있는 것으로 받아들여지고 있으며,⁴⁾ 특히 입계에서의 크롬탄화물 석출과 분포, 그리고 그와 관련된 입계 크롬 고갈영역의 형성이 이러한 부식손상에 대한 민감도를 결정하는데 중요한 역할을 한다고 보고 되고 있다.

경제적 관점에서 볼 때 이러한 국부부식과 관련하여 증기발생기 세관재료의 입계부식에 대한 예민

화 정도를 신뢰성 있게 측정할 수 있는 방법의 개발이 아주 중요하다. 스테인레스강의 입계부식에 대한 민감도를 측정하기 위한 화학적 방법과 전기화학적 방법들은 ASTM에 표준화되어 있지만, 이러한 방법들은 정량적이지 못하고 대개 파괴적(destructive)이라는 단점이 있다. 그러나 전기화학적 방법인 EPR(electrochemical potentiokinetic reactivation) 시험은 정량적이면서 비파괴적으로 빠르게 예민화도(degree of sensitization, DOS)를 측정할 수 있는 장점 때문에 최근에 선호되고 있다. EPR 시험은 원래 304(L), 316(L) 스테인레스강의 예민화도를 측정하기 위해 개발되었지만^{5,6)} 그 외의 여러 합금들에 대해서도 적용되어 왔다.^{7,8)} 대부분의 EPR 시험은 Clarke 등⁹⁾이 추천한 시험조건을 사용하였으나¹⁰⁾ 타 합금에 적용할 경우 입내의 공식과 일반부식(general corrosion)을 억제시키고 크롭고갈로 인한 입계부식정도를 선택적으로 측정하기 위하여 시험조건, 즉 용액온도, 용액농도, 주사속도 등의 수정이 필요하게 되었다. 최근에 Kruger 등¹¹⁾은 합금 600의 SL(single loop)-EPR 시험시 H_2SO_4 농도가 0.1N 이상인 경우에 KSCN 농도를 0.05M 이상으로 증가시키면 입내에 핏트가 관찰된다고 보고하였고, Roelandt 등¹²⁾이 보고한 바에 따르면 1M $H_2SO_4 + 10ppm$ KSCN 용액에서 2V/h의 주사속도로 SL-EPR 시험을 행했을 때 공식과 일반부식이 매우 억제된다고 하였다. Maday 등¹³⁾은 합금 600의 예민화도를 정량적으로 평가하는데 있어서 최적의 DL(double loop)-EPR 시험조건은 0.1M $H_2SO_4 + 0.001M$ KSCN 용액이라고 보고하였다. 이와 같이 합금 600의 예민화도를 측정하는데 있어서 최적의 EPR 시험조건이 확실히 정립되어 있지 않기 때문에 체계적인 연구가 필요하게 되었다.

따라서 본 연구에서는 합금 600의 예민화정도를

평가하는데 있어서 SL-EPR 시험보다 장점이 많은 DL-EPR 시험¹⁴⁾을 이용하여 H_2SO_4 와 KSCN 농도, 용액온도, 주사속도 등 시험조건을 체계적으로 변화시켜 공식과 일반부식을 억제시킴으로써 입체크롭고갈로 인한 예민화정도를 선택적으로 측정할 수 있도록 EPR 시험조건을 최적화를 시도하였고, 또한 개선된 EPR 시험을 합금 800에도 적용하여 타 합금에의 적용가능성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 재료는 미국 INCO사로부터 제공받은 두께 1.6mm의 합금 600, 800 판재이며, 이 합금들의 화학성분은 Table 1과 같다. 약 12×12 mm 크기로 자른 시편을 석영관을 사용하여 진공 밀봉하고 $1150^\circ C$ 에서 1시간 동안 용체화처리를 한 후 급냉한 뒤 합금 600과 800을 각각 $700^\circ C$ 와 $650^\circ C$ 에서 1~100시간 동안 시효처리를 하여 예민화정도를 각기 달리 형성시켰다.

시편의 전기적 연결을 위해 피복된 구리선으로 납땀한 뒤 Epoxy를 이용하여 cold-mounting을 한 다음, #2000 SiC 연마지까지 연마한 뒤 노출면적이 약 10×10 mm이 되도록 나머지 부분을 silicon sealant를 이용하여 봉합했다. 본 실험에서는 백금 기준전극과 포화칼로멜 대전극이 장착된 1l 용량의 5-neck corrosion flask를 사용하였고 용액중의 용존 산소를 제거하기 위하여 실험 1시간 전부터 고순도의 N_2 가스를 불어 넣었다. 모든 시편표면은 실험직전에 아세톤으로 세척한 후 증류수로 씻어냈다. DL-EPR 시험은, 시편을 안정한 부식전위에서 인가전위를 가하여 일정 주사속도로 일정 부동태전위까지 anodic scan을 한 뒤, 주사방향을 바꾸어 원래의 부식전위까지 같은 주사속도로 역주사(reverse

Table 1. Chemical composition of alloys used.

Alloy	Cr	Fe	Ni	C	Si	Mn	S	Al	Co	Cu	Ti
600	15.36	7.52	bal.	0.034	0.27	0.22	0.008	—	0.76	0.28	—
800	20.62	bal.	32.72	0.022	0.14	0.71	0.001	0.22	0.03	<0.01	0.41

scan)하는 과정으로 행하였다. 예민화도는 anodic scan loop의 최대전류밀도(I_a)와 reactivation loop의 최대전류밀도(I_r)와의 비, 즉 I_r/I_a 로써 평가하였다. 예민화도의 평가를 위해 먼저 표준 EPR 시험조건(0.5M H_2SO_4 +0.01M KSCN, 30°C, 주사속도=6V/hour)에서 DL-EPR 시험을 행하였고, 최적의 시험조건을 찾기 위해 KSCN 농도를 0~0.01M, H_2SO_4 농도를 0.001~1M, 용액온도를 20~50°C, 주사속도를 0.1~5mV/sec로 변화시켰다. 최적화된 시험조건에서의 DL-EPR 시험을 합금 800에 적용하여 예민화도를 평가하였다. 모든 전위는 포화칼로멜 전위(saturated calomel electrode, SCE)로 나타냈다. EPR 시험 후의 시편표면을 광학현미경으로 관찰하여 EPR 시험결과와의 연관성을 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 미세조직 관찰

Fig. 1은 용체화처리후 700°C에서 각각 1, 100시간 예민화 처리한 합금 600 시편을 H_3PO_4 와 H_2O 의 비가 8:1인 에칭용액에서 $0.5A/cm^2$ 의 양극전류를 15초간 가한 후의 광학현미경 조직을 나타낸다. 용체화 처리된 시편은 입계크롬탄화물이 전혀 관찰되지 않았는데¹⁵⁾ 이것은 이미 존재하고 있던 크롬

탄화물이 용체화 처리시에 완전 용해되고, 급냉시 빠른 냉각속도로 인해 입계로의 탄소 확산이 억제되었음을 보여준다. 1시간 예민화 처리된 시편은 짧은 예민화 처리시간으로 인해 아주 작은 입계탄화물들이 불연속적으로 미세하게 분포하며, 100시간 예민화 처리된 시편의 경우 장시간의 예민화 처리로 인하여 입계탄화물들이 점차 조대화되었다. 입계와 입내에 소수의 작은 개재물들이 모든 시편에서 관찰되었는데 이것은 Ti(C,N)인 것으로 여겨진다.¹⁶⁾

3.2 표준 시험조건에서의 DL-EPR 시험

Fig. 2는 1시간 시효된 합금 600의 표준 DL-EPR 시험결과를 나타내는 양극분극곡선이다. 합금 600의 안정한 부식전위는 약 -350mV로 측정되었고, 역주사전위는 E_{pp} (+270mV) 보다 +330mV 높은 +600mV로 고정하였다. 표준 DL-EPR 시험은 시편의 표면을 안정한 부식전위에서 6V/hour의 주사속도로 부동태영역의 +600mV까지 양극분극시킨 뒤 이 전위에 도달하자마자 주사방향을 바꾸어 다시 원래의 부식전위까지 같은 주사속도로 내리면서 전류밀도를 측정하는 것으로 진행하였다. 양극주사시, 최초부동태전위(primary passive potential, E_{pp}) 이전에는 시편의 전표면이 활성화 상태에 있기

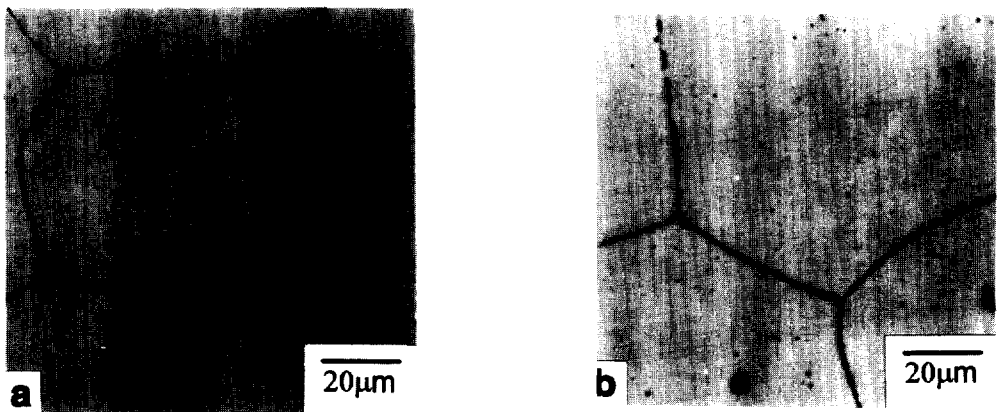


Fig. 1. Grain boundary microstructure after electrolytic etching in 8 : 1 H_3PO_4/H_2O solution of alloy 600 samples sensitized for (a) 1h and (b) 100h at 700°C.

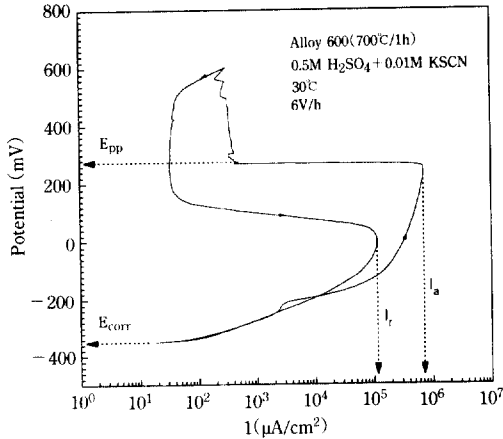


Fig. 2. Potentiokinetic curve of Alloy 600 aged (700°C/1h) ; measured in the standard EPR testing conditions.

Table 2. Results of the standard DL-EPR test performed on alloy 600 aged at 700°C, tested in 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN, 30°C and at a scan rate of 1.67mV/sec.

Aging time (hour)	I _r (μA/cm ²)	I _a (μA/cm ²)	I _r /I _a (%)
0	7,524	760,842	0.99
1	114,526	718,736	15.93
5	168,421	672,842	25.03
10	195,179	764,631	25.53
20	172,210	744,000	23.15
50	75,663	655,578	11.54
100	11,789	777,684	1.52

때문에 큰 양극루프(anodic loop)가 형성되는데 반해 역주사시에는 입계를 따라 크롬고갈영역만이 재활성화되어 용해되기 때문에 작은 재활성화루프(reactivation loop)가 형성된다. 이 때 재활성화루프에서의 최대전류밀도 I_r과 양극루프에서의 최대전류밀도 I_a의 비, 즉 I_r/I_a를 예민화도의 척도로 나타낸다. I_r/I_a은 용액온도, 농도, 주사속도 등의 시험변수에 큰 영향을 받는다. Table 2는 700°C에서 시효처리한 합금 600의 시효시간에 따른 표준 DL-

EPR 시험결과를 나타낸다. 10시간의 시효시간까지 예민화도가 증가하다가 10시간에서 최대 I_r/I_a 값을 나타내었고 이후의 시효에서는 크롬고갈영역으로의 크롬재보충이 일어나 예민화도가 감소하였다. 5, 10, 20시간 시효처리된 시편들의 I_r/I_a(%) 값이 각각 25.03, 25.53, 23.15로 큰 차이가 나지 않으므로써 표준 EPR 시험의 예민화도 분별력이 떨어짐을 알 수 있다. EPR 시험 후의 시편의 표면조직을 관찰해 보면 이러한 결과를 쉽게 이해할 수 있는데 (Fig. 3), 그 이유는 입계부식 뿐만 아니라 일반부식도 심하게 일어나기 때문이다. 다시 말하면 표준

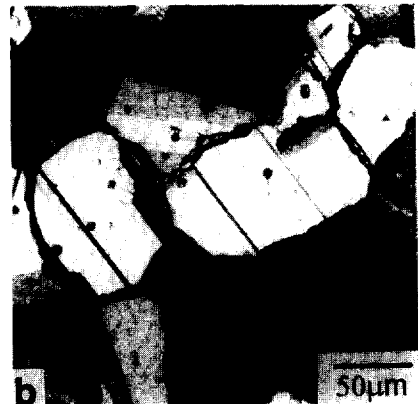
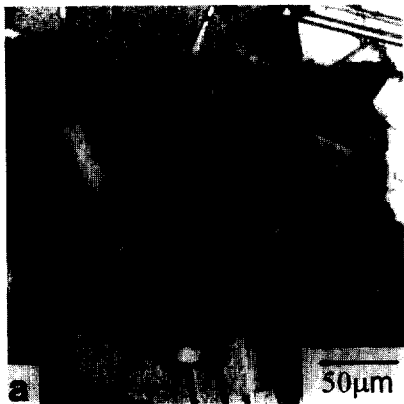


Fig. 3. Optical micrographs showing etched structures developed on alloy 600 after DL-EPR test in the standard EPR testing conditions ; (a) aged(700°C/5h) and (b) aged(700°C/10h).

DL-EPR 시험조건의 부식성이, 비교적 낮은 크롬 함량(약 16%)을 갖는 합금 600에 대해서는 너무 강하다는 것을 보여준다.

3.3 KSCN 농도의 영향

입계활성화제로써 KSCN은 EPR 시험에서 필수적이다.¹³⁾ 최적의 KSCN 농도를 정하기 위해 25°C의 0.01M H₂SO₄ 용액에서 0.5mV/sec의 주사속도로 EPR 시험조건을 일정하게 하고 KSCN 농도를 0~0.01M 변화시켰다. 시험결과는 Table 3에 나타내었다. 용액중의 KSCN이 첨가되지 않았을 경우에는 재활성화가 일어나질 않았고, KSCN을 0.0001M로 극소량 첨가했을 경우 재활성화가 입계에 선택적으로 일어나 예민화가 뚜렷이 관찰되었다. 0.001M KSCN이 첨가되었을 경우에는 Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이 결정방향에 따른 일반부식이 심하게 일어났음을 알 수 있고 0.01M KSCN의 경우 Fig. 4(b)에서 처럼 입계나 입내의 심한 핏팅을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 0.1N H₂SO₄에서 KSCN의 농도가 증가할 경우 핏트가 발생한다는 Kruger 등¹¹⁾의 결과와 유사하다. 결과적으로 합금 600의 DL-EPR 시험시 최적의 KSCN 농도는 0.0001M로 나타났다.

Table 3. Influence of KSCN concentration on the ratio of I_r/I_a for alloy 600(700°C/5h), measured by a DL-EPR technique in a KSCN added 0.01M H₂SO₄ solution at 25°C and at a scan rate of 0.5 mV/sec.

KSCN Conc. (mole/l)	$I_r(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$I_a(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$I_r/I_a(\%)$
0	0	7133	0
0.0001	1225	27789	4.52
0.001	1857	40758	4.56
0.01	197	31537	0.63

3.4 H₂SO₄ 농도의 영향

Table 4는 25°C의 0.0001M KSCN 용액에서 0.5 mV/sec의 주사속도로 EPR 시험조건을 일정하게 하고 H₂SO₄ 농도를 0.001~1M로 변화시켰을 때 EPR 시험의 결과를 나타낸다. 0.001M H₂SO₄가 함유되었을 경우에는 입계가 너무 약하게 예칭됨으로써 크롬고갈영역을 측정할 수 없었다. H₂SO₄가 0.01M 첨가되었을 경우에는 일반부식이 억제되어 크롬고갈영역을 명확하게 관찰할 수 있었고(Fig. 5 (a)), 0.1M 이상일 경우는 입계부식이 심하게 일어나며 예민화된 부분이 넓고 연속적으로 드러나는

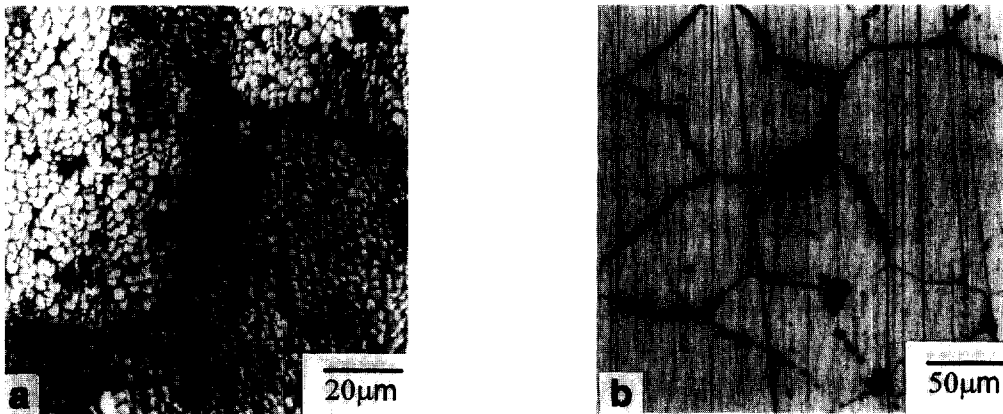


Fig. 4. Optical micrographs showing etched structures developed on alloy 600(700°C/5h) after DL-EPR tests in a KSCN added 0.01M H₂SO₄ solution, 20°C and at a scan rate of 0.5mV/sec ; (a) 0.001M KSCN and (b) 0.01M KSCN.

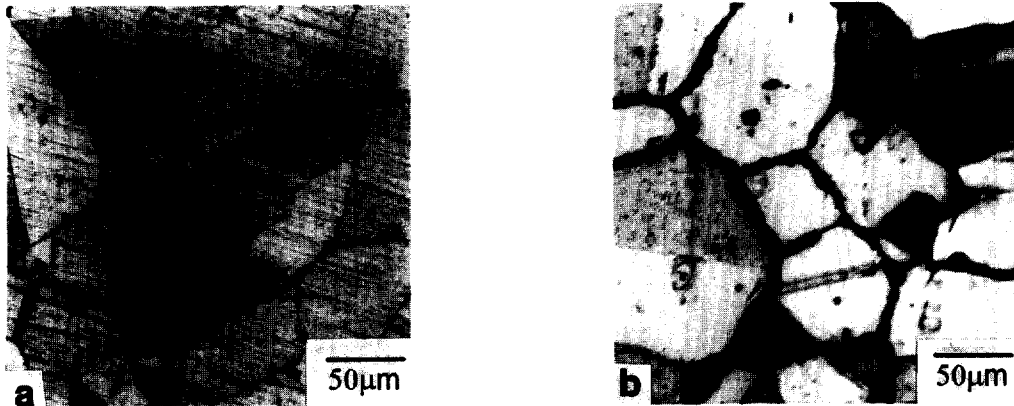


Fig. 5. Optical micrographs showing etched structures developed on alloy 600(700°C/5h) after DL-EPR tests in a H₂SO₄ added 0.0001M KSCN solution, 25°C and at a scan rate of 0.5mV/sec : (a) 0.01M H₂SO₄ and (b) 1M H₂SO₄.

Table 4. Influence of H₂SO₄ concentration on the ratio of I_r/I_a for alloy 600(700°C/5h), measured by a DL-EPR technique in a H₂SO₄ added 0.0001 M KSCN solution at 25°C and at a scan rate of 0.5mV/sec.

H ₂ SO ₄ Conc. (mole/l)	I _r (µA/cm ²)	I _a (µA/cm ²)	I _r /I _a (%)
0.001	0.17	1975	0.009
0.01	1255	27789	4.52
0.1	9147	104000	8.79
1	31242	171368	18.23

것을 관찰할 수 있었다. (Fig. 5(b)). Maday 등¹⁴⁾은 30°C, 0.001M KSCN에서 3.3mV/sec의 주사속도로 합금 600의 DL-EPR 시험을 했을 때 0.5M H₂SO₄는 부식성이 너무 강하여 핏팅과 일반부식이 일어나 입계부식(intergranular attack, IGA)의 분별이 힘들고, 0.05M H₂SO₄는 부식성이 충분하지 못하다고 하였다. 이러한 결과는 위의 본 연구의 결과와 비교해 볼 때 주사속도의 차이와 H₂SO₄의 농도에는 차이가 있지만 용액의 부식성의 관점에서 볼 때는 일치한다고 볼 수 있다.

3.5 용액온도의 영향

0.01M H₂SO₄+0.0001M KSCN 용액과 0.5mV/sec의 주사속도하에서 용액의 온도를 20~50°C로 변화시켰을 때 합금 600의 예민화도의 변화를 Table 5에 나타내었다. 용액온도가 증가함에 따라 예민화도가 비례적으로 증가함을 알 수 있고 50°C의 용액온도에서는 anodic scan시 +1000mV까지도 부동태화가 일어나지 않아 I_r/I_a 값을 측정할 수 없었다. EPR 시험 후의 표면조직을 관찰해 본 결과 용액의 온도가 20°C일 경우 입계에 국한되어 부식이 발생하였지만 그 예민화정도가 충분히 측정되지 않는다고, 30°C일 경우는 약간의 일반부식을 제외하고는

Table 5. Influence of solution temperature on the ratio of I_r/I_a for alloy 600(700°C/5h), measured by a DL-EPR technique in 0.01M H₂SO₄+0.0001 M KSCN solution at a scan rate of 0.5mV/sec.

Temperature (°C)	I _r (µA/cm ²)	I _a (µA/cm ²)	I _r /I _a (%)
20	616	24126	2.55
30	2021	35242	5.74
40	4303	54653	7.87
50	—	—	—

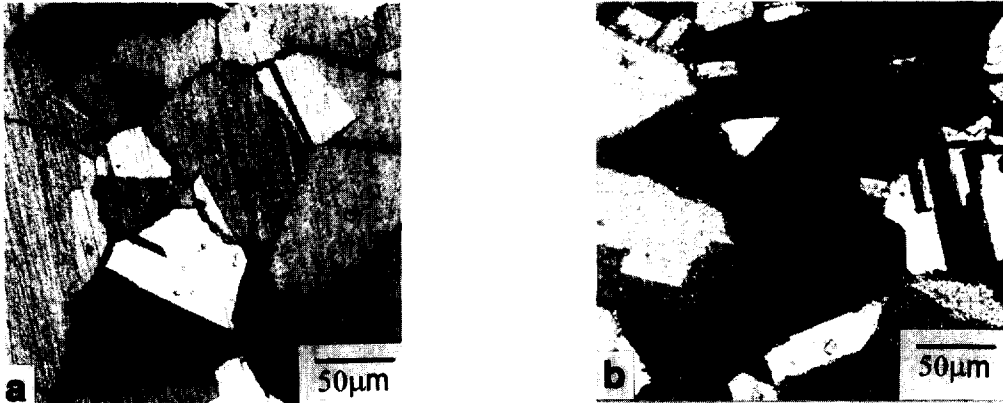


Fig. 6. Optical micrographs showing etched structures developed on alloy 600(700°C/5h) after DL-EPR tests in a solution temperature added 0.01M H_2SO_4 +0.0001M KSCN solution at a scan rate of 0.5mV/sec ; (a) 30°C and (b) 40°C.

크롬고갈과 관련된 입계부식이 명확히 관찰되었으며, 40°C일 경우는 심한 일반부식과 입계부식이 관찰된다(Fig. 6). 전체적으로 볼 때 용액의 온도가 20~40°C까지 증가함에 따라 일반부식과 입계부식의 양이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과에서 20~30°C 사이의 온도가 최적임을 알 수 있으며, 결과적으로 명확한 예민화정도 측정을 위하여 용액 온도를 25°C로 유지하는 것이 바람직하였다. Roelandt와 Vereecken¹²⁾은 합금 600의 SL-EPR 시험시 용액온도를 10~65°C로 변화시켰을 때 용액의 온도가 증가함에 따라 공식이 증가한다고 보고 하였는데 이러한 결과는 온도가 증가함에 따라 일반부식이 심하게 일어난다는 본 연구의 결과와는 부식종류에 있어서는 차이가 나지만 온도를 25°C로 해야 한다는 결과는 일치한다.

3.6 주사속도의 영향

25°C의 0.01M H_2SO_4 +0.0001M KSCN 용액에서 주사속도를 0.1~5mV/sec로 변화시켰을 때 DL-EPR 시험에 의해 측정된 I_r/I_a 값의 변화를 Table 6에 나타내었다. 0.1~2mV/sec까지는 주사속도가 증가함으로 인해 I_r/I_a 값이 현저히 감소하다가 2~5 mV/sec에서는 큰 변화가 나타나질 않는데 이것은

EPR 시험 후의 시편의 표면조직을 관찰함으로써 이해할 수 있다. 주사속도가 0.1mV/sec로 매우 낮을 때는 양극주사와 역주사시에 시편표면이 너무 오랫동안 용액에 노출됨으로써 과다한 부식 반응으로 인하여 일반부식과 입계부식이 심하게 일어났고, 0.5mV/sec의 주사속도에서는 입계 크롬고갈영역이 명확하게 관측되었으며, 주사속도가 2~5mV/sec로 빠를 경우 시편 표면이 용액과 반응할 시간이 충분치 못하기 때문에 입계만 약간 드러나 보일 뿐 예민화의 여부를 측정하기는 어려웠다. 이로써 DL-EPR 시험으로 합금 600의 예민화도를 측정하는데 있어서 최적의 주사속도는 0.5mV/sec임을 알 수 있다.

이상에서 KSCN 농도, H_2SO_4 농도, 용액온도,

Table 6. Influence of scan rate on the ratio of I_r/I_a for alloy 600(700°C/5h), measured by a DL-EPR technique in a scan rate added 0.01M H_2SO_4 +0.0001M KSCN solution at 25°C.

Scan rate (mV/sec)	I_r ($\mu A/cm^2$)	I_a ($\mu A/cm^2$)	I_r/I_a (%)
0.1	3305	32874	10.37
0.5	1259	32253	3.90
2	169	31453	0.54
5	106	34021	0.31

주사속도의 영향을 종합적으로 고려해 볼 때 합금 600의 예민화 정도를 가장 잘 평가할 수 있는 최적의 EPR 시험조건은 Table 7과 같음을 알 수 있다. 개선된 DL-EPR 시험을 합금 600에 적용했을 경우 시효시간에 따른 예민화도의 변화를 Table 8에 나타내었다. 표준 DL-EPR 시험의 결과와는 달리 5

Table 7. Testing conditions of the modified DL-EPR test.

Electrolyte	0.01M H ₂ SO ₄ +0.0001M KSCN
Temperature	25°C
Vertex potential	+600mV(SCE)
Scan rate	0.5mV/sec

Table 8. Results of the modified DL-EPR test performed on alloy 600 aged at 700°C, tested in 0.01M H₂SO₄+0.0001M KSCN, 25°C and at a scan rate of 0.5mV/sec.

Aging time (hour)	I _r (μA/cm ²)	I _a (μA/cm ²)	I _r /I _a (%)
0	0.1	9,910	0.001
1	100.2	6,790	1.48
5	325.0	7,140	4.55
10	368.0	9,390	3.92
20	123.7	8,020	1.54
50	16.0	8,020	0.20
100	15.3	11,360	0.14

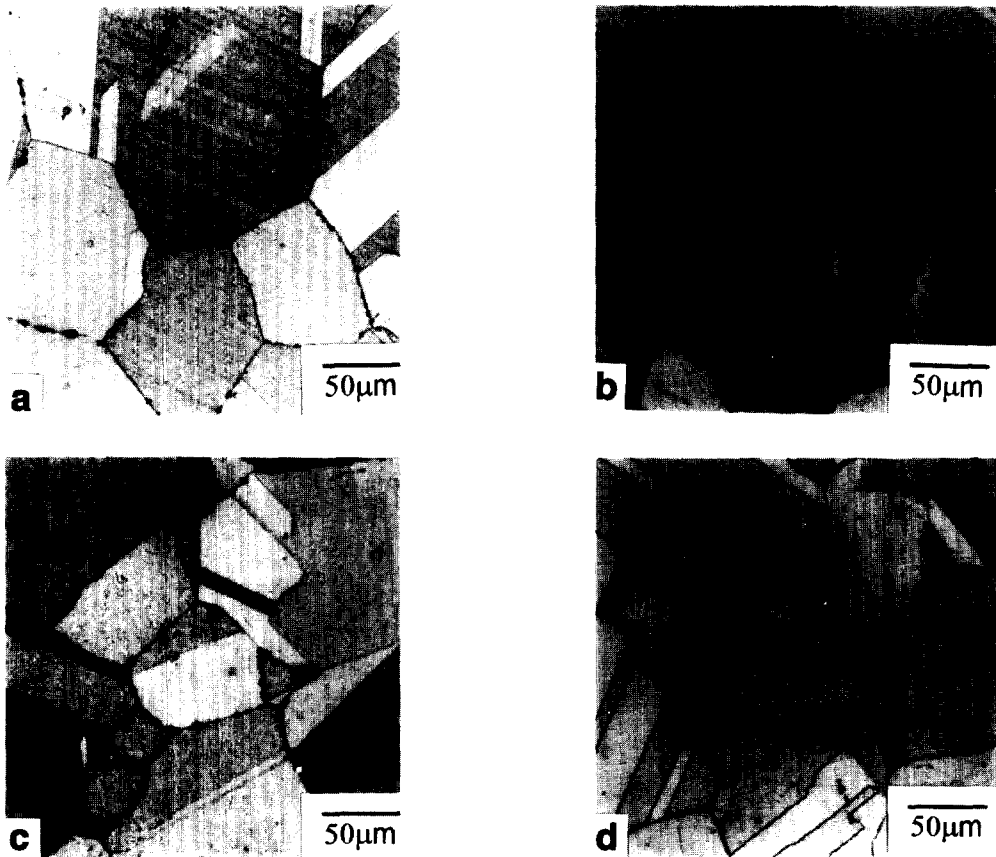


Fig. 7. Optical micrographs showing etched structures developed on alloy 600 after the modified DL-EPR test ; (a) aged(700°C/1h), (b) aged(700°C/5h), (c) aged(700°C/10h), and (d) aged(700°C/100h).

시간 시효처리된 시편에서 최대 I_T/I_a 값을 나타내었고 또한 전체 시효처리에 걸쳐서 예민화도 분별력이 뛰어나다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 0.05M $H_2SO_4 + 0.05M$ KSCN 용액에서 SL-EPR 시험을 하였을 때 예민화도는 시효시간이 증가함에 따라 입계 크롬고갈영역의 폭에 비례하여 증가한다¹⁷⁾는 결과와는 상당히 차이가 있음을 알 수 있는데 이것은 아마도 재현성이나 예민화도 분별력에 있어서 SL-EPR 시험과 DL-EPR 시험사이의 차이에서 기인하는 것으로 사료된다.

개선된 DL-EPR 시험 후의 표면조직을 관찰해보면 Fig. 7에서 알 수 있듯이 전체적으로 공식이나 일반부식이 거의 억제되고 각 시효처리에 따라서 입계 크롬고갈영역의 형성으로 인한 예민화 정도를 명확히 구별할 수 있다.

결과적으로 표준 EPR 시험은 개선된 EPR 시험보다 부식성이 강하여 입계부식외에도 일반 부식이나 공식이 유발되기 때문에 예민화도 분별력이 떨어짐을 알 수 있다. 따라서 합금 600의 예민화도를 측정할 경우에는 공식이나 일반부식을 억제시켜 크롬고갈로 인한 입계만을 선택적으로 부식시킬 뿐만 아니라 예민화정도 차이도 명확히 구별할 수 있는 개선된 DL-EPR 시험의 적용이 요구된다.

Table 9. Results of the standard DL-EPR test performed on alloy 800 aged at 650°C, tested in 0.5M $H_2SO_4 + 0.01M$ KSCN, 30°C and at a scan rate of 1.67mV/sec.

Aging time (hour)	$I_T(\mu A/cm^2)$	$I_a(\mu A/cm^2)$	$I_T/I_a(\%)$
0	515,789.5	1,048.4	0.20
1	618,947.4	15,873.7	2.57
5	607,157.9	82,105.3	13.52
10	595,368.4	111,157.9	18.67
24	587,789.5	136,842.1	23.28
100	648,842.1	162,526.3	25.05

Table 10. Results of the modified DL-EPR test performed on alloy 800 aged at 650°C, tested in 0.01M $H_2SO_4 + 0.0001M$ KSCN, 25°C and at a scan rate of 0.5mV/sec.

Aging time (hour)	$I_T(\mu A/cm^2)$	$I_a(\mu A/cm^2)$	$I_T/I_a(\%)$
0	10,779.0	0.3	0.003
1	12,126.3	62.3	0.51
5	12,126.3	387.0	3.19
10	11,705.3	1,200.0	10.25
24	11,957.9	1,890.5	15.81
100	11,663.2	3,065.3	26.28

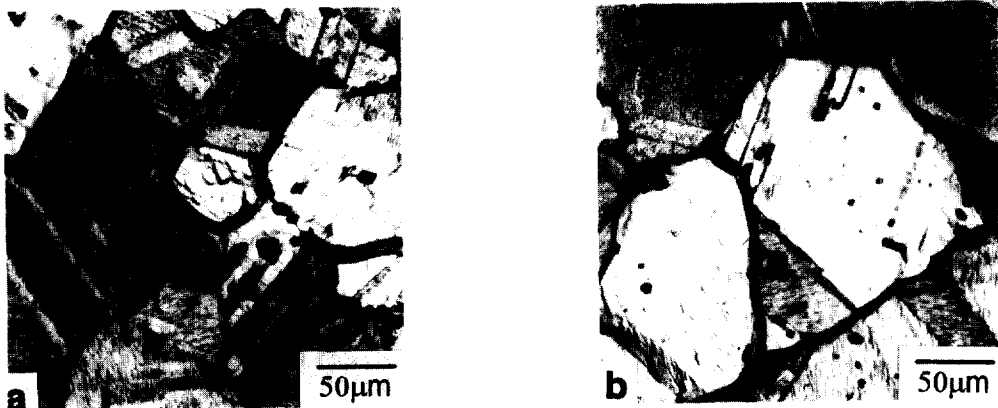


Fig. 8. Optical micrographs showing etched structures developed on alloy 800 after the standard DL-EPR test ; (a) aged(650°C/5h) and (b) aged(650°C/100h).

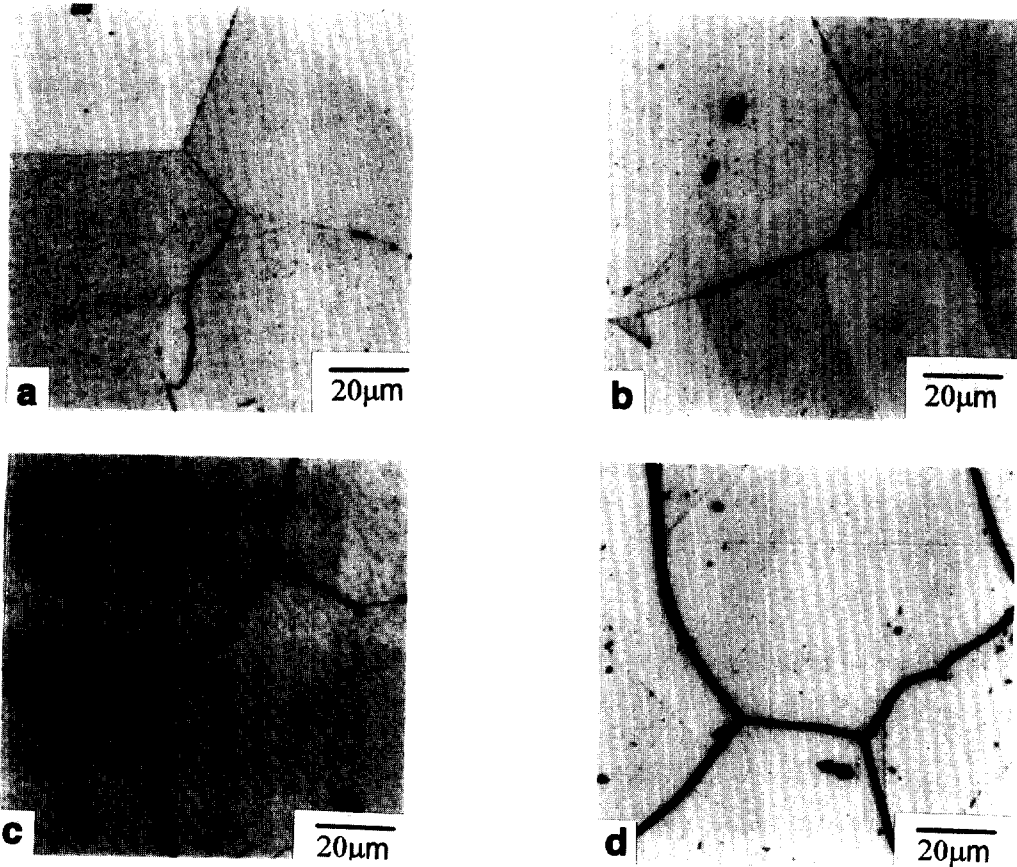


Fig. 9. Optical micrographs showing etched structures developed on alloy 800 after the modified DL-EPR test ; (a) aged(650°C/1h), (b) aged(650°C/5h), (c) aged(650°C/10h), and (d) aged(650°C/100h).

3.7 개선된 DL-EPR 시험에 의한 합금 800의 예민화 측정

합금 800의 경우에 대해서도 표준 DL-EPR 시험과 개선된 DL-EPR 시험을 행하여 예민화도를 측정하였는데 Table 9와 Table 10에 각각 그 결과를 나타내었다. 시효시간이 증가함에 따라 두 시험 모두 예민화도가 증가하지만 표준 DL-EPR 시험의 경우는 시효시간 증가에 따라 예민화도 분별력이 감소되고 있는 반면에 개선된 DL-EPR 시험의 경우는 예민화도 분별력이 전 시효시간에 걸쳐 뛰어나다는 것을 알 수 있다. 10, 100 시간 시효된 합금 800의 표준 DL-EPR 시험 후의 표면조직을 관찰해 보면

Fig. 8에서 볼 수 있듯이 일반부식이 심하게 일어나고 있고 공식도 만이 관찰될 뿐만 아니라 상당한 시효시간의 차이에도 불구하고 입계부식정도는 큰 차이가 나지 않아 분별력 감소가 불가피함을 알 수 있다. Fig. 9는 개선된 DL-EPR 시험 후의 표면조직을 나타낸다. 공식과 일반부식이 거의 존재하지 않고 입내에는 개재물이 그대로 남아 있으며 단지 크롬고갈로 인한 입계만이 선택적으로 부식되어 드러남을 알 수 있다. 또한 전 시효시간에 대해 예민화정도가 명확히 구별되기 때문에 Table 9의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. Mignone 등⁷⁾은 30°C, 0.5M H₂SO₄+0.005M KSCN 용액조건에서 525, 575°C

에서 10~1000시간 시효한 합금 800의 EPR 시험시 전체적으로 핏트가 관찰됨을 보고 했는데, 이러한 결과는 본 연구에서 개발한 개선된 DL-EPR 시험 조건보다 부식성이 더 심한데서 비롯된 것으로 사료된다. 결과적으로 본 연구에서의 개선된 DL-EPR 시험은 합금 600뿐만 아니라 합금 800의 예민화정도 측정에도 잘 적용됨을 알 수 있다.

4. 결 론

1. 표준 DL-EPR 시험을 합금 600과 800에 적용했을 경우 크롬고갈로 인한 입계부식외에도 일반부식과 핏팅이 유발되어 예민화도 분별력이 떨어진다.

2. 합금 600의 예민화도를 평가하는데 있어서 최적의 DL-EPR 시험조건은 25°C의 0.01M H₂SO₄+0.0001M KSCN 용액과 0.5mV/sec의 주사속도로 밝혀졌다. 이 시험조건에서는 일반부식과 공식이 억제되고 입계크롬고갈영역이 선택적으로 부식되어 예민화도 분별력이 우수하였다.

3. 개선된 DL-EPR 시험조건 중에서 KSCN의 농도, H₂SO₄의 농도, 용액온도가 각각 0.001M, 0.1 M, 30°C 이상으로 높거나 주사속도가 0.1mV/sec 이하로 낮을 경우 대개 공식이나 일반부식이 유발되었고, KSCN이 첨가되지 않거나 H₂SO₄의 농도가 0.001M 이하로 낮을 경우 혹은 주사속도가 2mV/sec 이상으로 빠를 경우는 입계 크롬고갈로 인한 예민화도가 측정되지 않았다.

4. 합금 800의 예민화도를 개선된 DL-EPR 시험으로 평가했을 경우 650°C에서 1~100 시간의 전 시효기간에 걸쳐 뚜렷한 차이를 보임으로써 합금 800에도 개선된 DL-EPR 시험이 잘 적용되었다.

후 기 : 본 연구는 한국원자력안전기술원의 연구비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Ph. Berge and J. R. Donati, Nuclear Technology, **55**, 88 (1981).
2. A. Mignone, M. F. Maday, A. Borello, and M. Vittori, *Corrosion*, **46**, 57 (1990).
3. G. P. Airey, *Corrosion*, **41**, 3 (1985).
4. G. S. Was, *Corrosion*, **46**, 319 (1990).
5. V. Cihal, *Corros. Sci.*, **20**, 737 (1980).
6. A. P. Magidi and M. A. Streicher, *Corros. Sci.*, **24**, 393 (1984).
7. A. Mignone, A. Borello, and A. La Barbera, *Corrosion*, **38**, 390 (1982).
8. S. Frangini and A. Mignone, *Corrosion*, **48**, 715 (1992).
9. W. L. Clarke, R. L. Cowan, and W. L. Walker, *Intergranular Corrosion of Stainless Alloys*, ASTM STP 656, 129 (1978).
10. R. Pascali, A. Benvenuti, and D. Wenger, *Corrosion*, **40**, 21 (1984).
11. R. M. Kruger, S. F. Claeys, and G. S. Was, *Corrosion*, **41**, 505 (1985).
12. A. Roelandt and J. Vereecken, *Corrosion*, **42**, 289 (1986).
13. M. F. Maday, A. Mignone, and M. Vittori, *Corros. Sci.*, **28**, 887 (1988).
14. A. P. Majidi and M. A. Streicher, *Electrochemical Techniques*, ed. by R. Baboian, NACE, 217 (1986).
15. M. K. Ahn, Master thesis, KAIST (1983).
16. K. H. Lee, G. Cragolino, and D. D. Macdonald, *Corrosion*, **41**, 540 (1985).
17. G. S. Was and V. B. Rajan, *Corrosion*, **43**, 576 (1987).