

## 니켈기지 합금의 예민화와 입계응력부식균열 민감도 사이의 관계

안 명 규\* · 권 혁 상\* · 이 제 훈\*\*

\*한국과학기술원 재료공학과

\*\*한국원자력 안전기술원

### Relation between Sensitization and Susceptibility to IGSCC for Ni-Base Alloys

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

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

\*\*Korea Institute of Nuclear Safety

Degree of sensitization(DOS) of alloy 600 and 690 aged at 700 °C was evaluated in terms of the standard or modified double loop(DL) EPR tests and correlated with the corresponding susceptibility to intergranular stress corrosion cracking(IGSCC) that were determined under condition of constant strain rate of  $0.97 \times 10^{-6}$  /s in deaerated 0.01 M Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> solution. The modified DL-EPR test, performed in 0.01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+10 ppm KSCN, 25 °C, and at a scan rate of 0.5 mV/s, was found to provide more enhanced discriminating power for varying degrees of sensitization of alloy 600 than did the standard DL-EPR test in which testing conditions are 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.01 M KSCN, 30 °C and scan rate of 1.67 mV/s. This result can be attributed to both highly selective grain boundary attack and suppression of other types of corrosion such as general corrosion and pitting in the modified EPR testing condition. These characteristics of the modified EPR test caused the maximum DOS of alloy 600 to be achieved in 5 hour-aging that is shorter than 10 hour-aging for the case of the standard test.

For alloy 600, IGSCC occurred in samples aged for less than 20 hours with the susceptibility to IGSCC increased with decreasing aging time up to 1 hour. The susceptibility to IGSCC is found to be closely associated with chromium depleted profile across the grain boundary-the deeper and narrower chromium depleted zone produced the higher susceptibility to IGSCC. Except for the case of 700 °C - 1 hour aging, the DOS measured by the modified DL-EPR test more closely paralleled to the susceptibility to IGSCC than did that by the standard one for the same aged sample of alloy 600. This is attributed to the fact that the modified testing condition attacked predominantly the deeply Cr-depleted region with the shallowly Cr-depleted region unattacked. Alloy 690 aged for 1 hour at 700 °C showed immunity to both intergranular corrosion and IGSCC when tested in the same conditions applied to alloy 600. This resulted from a removal of serious Cr-depletion problems in alloy 690 due to its higher Cr-concentration compared with that of alloy 600.

## 1. 서 론

합금 600은 가압경수로형 원자력발전소의 증기 발생기 세관재료로 널리 사용되어 왔는데 고온고압 하에서 장시간 사용시 입계부식(intergranular attack, IGA)과 입계응력부식균열(intergranular stress corrosion cracking, IGSCC)로 인한 세관손상이 문제가 되어 많은 연구가 이루어졌다.<sup>1)</sup> Was<sup>2)</sup>는 고니켈합금의 입계응력부식은 입계에 편석된 인(P)이 수소재결합방해물로 작용하여 수소취성을 일으킨 것이라고 주장하였고 반면에 Shewmon 등<sup>3)</sup>은 합금 600, 합금 750의 입계응력부식균열은 슬립, 응력, 그리고 메탄압력에 의하여 입계에 기공의 생성 및 성장에 기인하는 것으로 설명하였다. 이와 같이 고니켈합금의 입계부식 및 입계응력부식에 대한 광범위한 연구에도 불구하고 이에 대한 mechanism은 아직까지 명확히 구명되지 않고 있다. 그러나 일반적으로 증기발생기 세관재료로 사용되는 고니켈 합금의 입계부식과 입계응력부식은 입계에서의 국부적인 화학적·구조적 불균일성과 관련이 있는 것으로 받아들여지고 있다.<sup>2)</sup> 특히 입계에서의 크롬산화물의 석출과 분포, 그리고 그로 인한 입계 크롬고갈영역의 형성이 이러한 부식손상에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.<sup>4)</sup>

이러한 관점에서 볼 때 스테인리스강이나 초내식성 니켈기지합금의 입계부식 민감도와 입계응력부식균열 민감도 사이에는 어떠한 관계가 있을 것으로 예상된다. 이러한 합금들의 입계부식에 대한 민감도를 측정하기 위한 여러가지 화학적·전기화학적 방법들은 이미 개발되어 있지만<sup>5)</sup> 이러한 방법들은 대개 정량적이지 못하고 파괴적이라는 단점이 있다. 이 중에서 전기화학적 방법인 EPR(electrochemical potentiokinetic reactivation) 시험은 원래 오스테나이트계 스테인레스강의 예민화도(degree of sensitization, DOS)를 측정하기 위한 목적으로 개발되었는데<sup>6)</sup> 대부분 Clarke 등이 제안한 EPR 시험조건<sup>7)</sup>을 표준시하여 사용한다. 최근에는 고니켈합금의 입계부식민감도를 측정하는데 EPR 시험

이 많이 이용되고 있다.<sup>8)</sup> 이것은 EPR 시험이 정량적이면서 비파괴적으로 빠르게 예민화도를 측정할 수 있기 때문이다. Clarke 등이 제안한 표준 EPR 시험조건은 비교적 낮은 Cr 함량(약 16wt%)을 갖는 합금 600에 대해서 심한 부식성을 나타내어 입계부식외에도 일반부식과 핏팅이 심하게 일어나기 때문에 합금 600의 입계부식 민감도를 측정하기에는 적당하지 않다. 따라서 합금 600의 경우 일반부식과 핏팅을 억제시키고 입계크롬고갈 영역만을 선택적으로 부식시켜 입계부식 민감도를 명확히 평가할 수 있도록 EPR 시험조건을 개선하는 연구가 진행되었다.<sup>9~11)</sup> 그러나 EPR 시험의 근본적인 목적은 EPR 시험결과로써 입계응력부식균열 민감도를 간접적으로 평가하는데 있음에도 불구하고 합금 600의 경우 EPR 시험결과와 입계응력부식균열 민감도 사이의 관계에 관한 연구는 미흡한 실정이다. Was 등<sup>12)</sup>은 합금 600에 개선된 SL(single loop)-EPR 시험을 적용하여 입계부식 민감도를 측정하고, 그 결과를 입계에서의 크롬고갈 양상과 관련지어 입계응력부식 민감도와 비교하였다. 그 결과 입계부식 민감도는 시효시간이 증가함에 따라 즉 크롬고갈 영역의 폭이 증가함에 따라 증가하고 입계응력부식 민감도는 입계크롬고갈의 폭이 좁고 깊이가 깊을수록 민감도가 증가하여 두 민감도 사이에는 일치성이 없다고 보고하였다. 이는 시험용액(0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M KSCN)의 부식성이 높고, SL-EPR 시험이 여러 시험조건변수에 따라 전하 Q 값이 민감하게 변하기 때문인 것으로 사료된다. 그러므로 크롬함량이 비교적 낮은 합금 600에 대해서 크롬고갈성도가 깊은 영역만 부식시킬 수 있도록 EPR 시험방법을 개선하면 입계부식 민감도로 입계응력부식균열 민감도를 효과적으로 예측할 수 있다. Ahn 등<sup>13)</sup>에 의해 개발된 개선된 EPR 방법은 표준 EPR 법에 비해 부식정도가 낮아 크롬고갈이 깊은 부위만 선택적으로 부식시키는 장점이 있는 것으로 보고되었다.

본 연구의 목적은 표준 DL-EPR 시험조건과 Ahn 등<sup>13)</sup>에 의해 제안된 개선된 DL-EPR 시험조건으로 합금 600과 690의 입계부식 민감도를 측정하고 일

Table 1. Chemical compositions of alloys used(wt%)

Alloy	Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	Al	Ti	Co	Cu	S	P
600	bal	15.36	7.52	0.034	0.27	0.22	—	—	0.76	0.28	0.008	—
690	bal	30.2	9.2	0.011	0.29	0.28	0.025	0.35	0.01	0.01	0.033	0.012

정변형속도시험으로 황합유 분위기에서의 입계응력부식균열 민감도를 측정하여 입계부식 민감도와 입계응력부식균열 민감도 사이의 관계를 조사하여 EPR 시험에 의한 입계부식 민감도로써 입계응력부식균열 민감도를 예측하는데 본 연구의 목적이 있다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 합금 600은 두께 1.6 mm의 판재로 미국 INCO사로부터 제공받았으며, 합금 690은 외경 19.05 mm 두께 1.09 mm의 튜브로 Sandvik사로부터 제공받았다. 이 합금들의 화학성분은 Table 1과 같다. EPR 시험용 시편은 약 12×12 mm 크기로 잘랐는데 합금 690의 경우는 튜브를 길이방향으로 자른 뒤 20톤 하중을 가할 수 있는 수동식 프레스로 펴서 사용하였다. 시편은 석영관을 사용하여 진공 밀봉하고 1150 °C에서 1시간 동안 용체화처리를 한 후 급냉한 뒤 700 °C에서 1~100시간 동안 시효처리를 하여 예민화정도를 변화시켰다.

EPR 시험용 시편은 전기적 연결을 위해 피복된 구리선으로 납땀을 한 뒤 Epoxy를 이용하여 cold-mounting을 한 다음, #2000 SiC 연마지까지 연마한 뒤 노출면적이 약 10×10 mm이 되도록 나머지 부분을 silicon sealant로 봉합했다. 1 l 용량의 5-neck corrosion flask에 시험용액을 넣고 백금 대전극, 포화칼로멜 기준전극, 응축기, 온도제어용 온도계, 질소장입세관, 시편홀더를 장착하여 EPR 시험을 행하였다. 용액중의 용존산소를 제거하기 위하여 시편장입 1시간 전부터 시험이 끝날 때까지 고순도의 N<sub>2</sub> 가스를 불어넣었다. 모든 시편표면은 실험직전에 아세톤으로 세척한 후 증류수로 씻어냈다. 예민화도를 측정하기 위하여 표준 EPR 시험조건과 Ahm 등의 연구<sup>13)</sup>에서 제안한 개선된 EPR 시험조

Table 2. Testing conditions of the standard DL-EPR test.

Electrolyte	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01 M KSCN
Temperature	30 °C
Vertex potential	+600 mV(SCE)
Scan rate	1.67 mV/sec

Table 3. Testing conditions of the modified DL-EPR test

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

건에서 차례로 DL-EPR 시험을 행하였다. Table 2와 3은 각각 표준 DL-EPR 시험조건과 개선된 DL-EPR 시험조건을 나타낸다. DL-EPR 시험은, 시편을 안정한 부식전위에서 인가전위를 가하여 일정 주사속도로 일정 부동대전위까지 양극 주사(anodic scan)를 한 뒤, 주사방향을 바꾸어 원래의 부식전위까지 같은 주사속도로 역주사(reverse scan)하는 과정으로 행하였다. 예민화도는 양극 루프(anodic scan loop)의 최대전류밀도(I<sub>a</sub>)와 재활성화 루프(reactivation loop)의 최대전류밀도(I<sub>r</sub>)와의 비, 즉 I<sub>r</sub>/I<sub>a</sub>로써 평가하였다.

응력부식시험은 인장시편을 상온의 탈기된 0.01 M Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 용액에서 일정변형속도시험기(constant extension rate tester, CERT)를 사용하여 0.93×10<sup>-6</sup>/s의 변형속도로 인장하면서 행하였다. 인장시편은 압연·압출방향과 평행한 방향으로 채취하였으며 인장부 규격은 길이 20 mm 폭 2.5 mm로 하였다. 본 연구에 언급된 모든 화학전위는 포화칼로멜전극(saturated calomel electrode, SCE)에 대하여 측정된 값이다. 응력부식 시험후의 시편의 파

단면은 주사전자현미경으로 관찰하였고, EPR 시험후의 시편표면은 광학현미경으로 관찰하여 EPR 시험결과와 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 합금 600의 표준 DL-EPR 시험

Fig. 1은 700 °C에서 1시간 시효된 합금 600의 표준 DL-EPR 시험결과를 나타내는 양극분극곡선이다. 시편 침지후 1시간 후 얻어진 부식전위는 약 -350 mV였고, 최초부동태전위(primary passive potential,  $E_{pp}$ )는 +270 mV에서 얻어졌다. 역주사전위는  $E_{pp}$  보다 +330 mV 높은 +600 mV로 고정하였다. 양극분극시 최초부동태전위 이전에는 시편의 전표면이 활성화 상태에 있기 때문에 큰 양극루프가 형성되는데 반해 역주사시에는 크롬고갈영역만이 재활성되어 용해되기 때문에 작은 재활성화루프가 형성된다. 재활성화루프에서의 최대전류밀도  $I_r$ 과 양극루프에서의 최대전류밀도  $I_a$ 의 비, 즉  $I_r/I_a$ 를 예민화도의 척도로 사용하였다. Table 4는 합금 600의 700 °C에서의 시효시간에 따른 표준 DL-EPR 시험결과를 나타낸다. 10시간의 시효까지 예민화도가 증가하다가 10시간에서 최대  $I_r/I_a$  값을 나타내었고 이후의 시효에서는 모상으로부터 입계

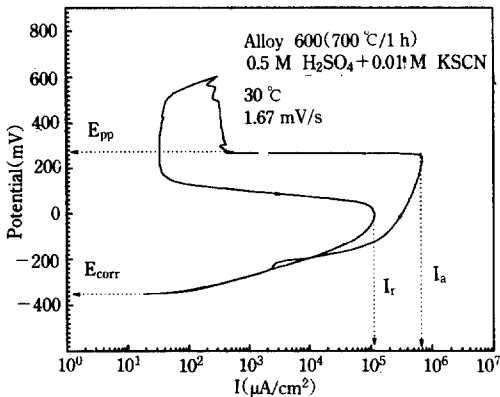
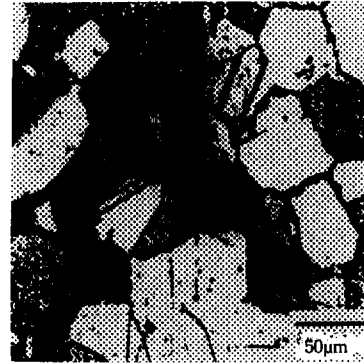
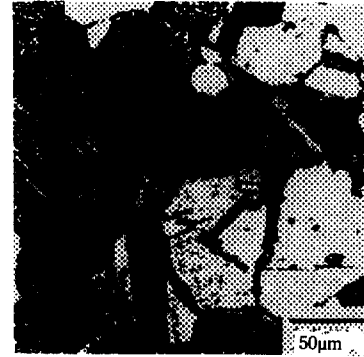


Fig. 1. Potentiokinetic curve of alloy 600 aged (700 °C/1 h) ; measured in the standard DL-EPR testing conditions.



(a)



(b)

Fig. 2. Optical micrographs showing etched structures developed on Alloy 600 after the standard DL-EPR test ; (a) aged(700 °C/1 h) and (b) aged (700 °C/5 h).

Table 4. Results of the standard DL-EPR test performed on alloy 600 Aged at 700 °C, tested in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.01 M KSCN, 30 °C and at a scan rate of 1.67 mV/sec.

Aging time(hour)	$I_r(\mu A/cm^2)$	$I_a(\mu A/cm^2)$	$I_r/I_a(\%)$
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

크롬고갈영역으로 크롬재보충이 일어나 예민화도가 감소하였다. 5~20시간 시효처리된 시편들의  $I_r/I_a$  값이 큰 차이가 나지 않기 때문에 표준 EPR 시험의 예민화도 분별력이 떨어짐을 알 수 있다.  $I_r/I_a$  값에 큰 차이가 나지 않는 이유는 표준 DL-EPR 시험결과 시편 표면에 입계부식뿐만 아니라 일반부식도 심하게 일어나기 때문이다(Fig. 2). 이는 비교적 낮은 크롬 함량(약 16%)을 갖는 합금 600에 대해서 표준 DL-EPR 시험조건외의 부식성이 너무 강하다는 것을 보여준다.

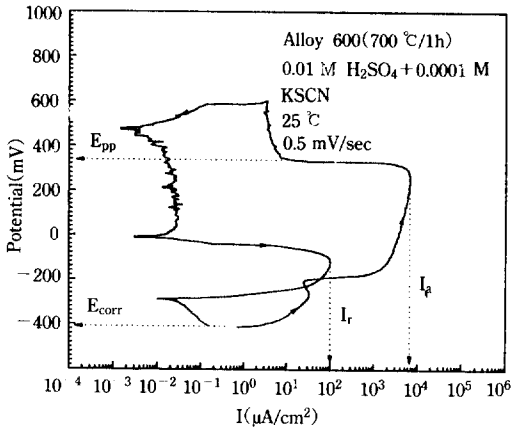


Fig. 3. Potentiokinetic curve of alloy 600 aged (700 °C/1 h) ; measured in the modified DL-EPR testing conditions.

### 3.2 합금 600의 개선된 DL-EPR 시험

Ahn 등<sup>13)</sup>에 의해 제안된 개선된 DL-EPR 시험을 700 °C에서 1시간 시효된 합금 600에 적용했을 경우 얻어진 양극분극곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 시편 침지후 1시간 후 얻어진 부식전위는 약 -413 mV였고,  $E_{pp}$ 는 +335 mV에서 얻어졌다. 역주사전위는  $E_{pp}$  보다 +265 mV 높은 +600 mV로 고정하였다. 개선된 EPR 시험을 합금 600에 적용했을 경우 시효시간에 따른 입계부식 민감도의 변화를 Table 5에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 표준 DL-EPR 시험의 결과와는 달리 개선된 DL-EPR 시험의 결과

Table 5. Results of the modified DL-EPR test performed on alloy 600 aged at 700 °C, tested in 0.01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.0001 M KSCN, 25 °C and at a scan rate of 0.5 mV/sec.

Aging time(hour)	$I_r(\mu A/cm^2)$	$I_a(\mu A/cm^2)$	$I_r/I_a(\%)$
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

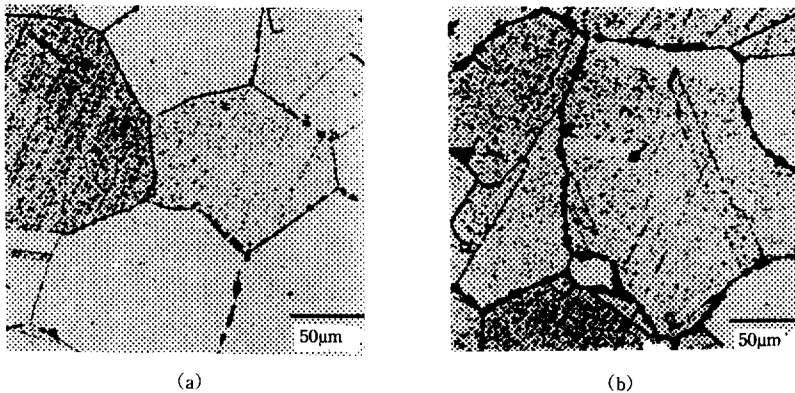


Fig. 4. Optical micrographs showing etched structures developed on alloy 600 after the modified DL-EPR test ; (a) aged(700 °C/1 h) and (b) aged(700 °C/5 h).

5시간 시효처리된 시편에서 최대  $I_r/I_a$  값을 나타내었고, 시효시간에 따른  $I_r/I_a$  값이 뚜렷한 차이를 나타내어 전 시효시간에 걸쳐서 예민화도 분별력이 뛰어나다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 0.05 M  $H_2SO_4$  + 0.05 M KSCN 용액에서 SL-EPR 시험을 하였을 때 재활성화 전하(reactivation charge)로써 측정된 입계부식민도가 시효시간의 증가에 비례하여 증가한다<sup>12)</sup>는 Was 등의 실험결과와는 상당히 차이가 있는데, 이는 Was 등이 실험한 시험조건의 부식성이 매우 강하여 크롬고갈이 알게 된 영역까지도 부식시키는 반면 Ahn 등이 제안한 개선된 DL-EPR 시험조건은 크롬고갈이 심하게 된 부분만 선택적으로 부식시키기 때문인 것으로 사료된다.

개선된 DL-EPR 시험후의 합금 600의 표면조직을 Fig. 4에 나타내었는데 전체적으로 핏팅이나 일반부식이 거의 억제되고 시효 시간의 차이에 따른 예민화정도가 명확히 구별된다. 결과적으로 합금 600의 경우 표준 EPR 시험은 개선된 EPR 시험보다 부식성이 강하고 입계부식의에도 일반부식이나 핏팅을 유발하기 때문에 예민화도 분별력이 떨어지며, 개선된 DL-EPR 시험은 핏팅이나 일반부식을 억제시켜 크롬고갈이 심하게 된 부분만을 선택적으로 부식시킬 뿐만 아니라 미세한 예민화정도의 차이도

명확히 구별할 수 있어 예민화도 분별력이 우수하다.

### 3.3 합금 690의 DL-EPR 시험

합금 690의 경우는 용체화처리한 시편과 합금 600의 경우 큰  $I_r/I_a$  값을 나타내었던 시효조건(700 °C에서 5시간)과 동일한 열처리를 한 시편에 한해서만 표준 DL-EPR 시험을 하였다. 1시간 시편 침지 후 얻어진 합금 690의 부식전위는 약 -400 mV였다. 역주사전위는 +300 mV로 고정하였다. 합금 690의 표준 DL-EPR 시험결과 용체화 처리한 시편의 경우 재활성화가 일어나지 않아  $I_r/I_a$  값이 0으로 나타났고, 5시간 시효처리시에도  $I_r/I_a$ (%) 값이 0.074로써 아주 낮은 값을 나타내었다. 표준 DL-EPR 시험후의 시편표면은 Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이 5시간 시효처리된 시편의 경우 크롬의 고갈정도가 아주 미약하기 때문에 극히 적은 양의 입계부식이 일어났음을 알 수 있다. 따라서 부식성이 강한 표준 EPR 시험조건으로 합금 690의 예민화도를 측정하더라도 합금 690은 높은 크롬 함량(약 32%)을 갖기 때문에 700 °C의 시효처리시 예민화가 일어나지 않아 입계부식에 대한 저항성이 우수하다고 할 수 있다. Yu와 Yao<sup>14)</sup>는 1150 °C에서 1시간 용체화처리 후 급냉한 뒤 538~800 °C의 온도범위에서 0.5~100시간 시효

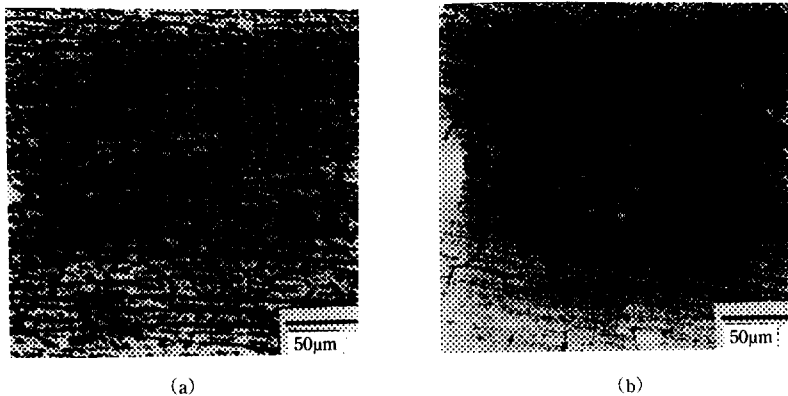


Fig. 5. Optical micrographs showing etched structures developed on alloy 690(700 °C/5h) after (a) the standard DL-EPR test and (b) the modified DL-EPR test.

된 합금 690에 대해 Huey test(boling in nitric acid of 65% concentration)를 한 결과 부식속도가 모두 0.1 mm/y로써 극히 낮은 값을 나타내어 이러한 시효처리는 합금 690의 입계부식 저항성에 큰 영향을 미치지 않는다고 보고하여 본 실험결과 나타난 합금 690의 우수한 입계부식 저항성을 잘 뒷받침해준다.

개선된 DL-EPR 시험으로 합금 690의 예민화도를 측정할 결과 700 °C에서 1~100 시간의 전시효시간에 대해  $I_p/I_a$  값이 0으로 나타났는데 이는 입계크롬고갈로 인하여 생기는 재활성화 즉  $I_p$  값이 0으로 나타났기 때문이다. 개선된 DL-EPR 시험후의 합금 690의 시편표면은 Fig. 5(b)에서 볼 수 있듯이 미미한 입계부식의 흔적만이 관찰된다. 이러한 결과는 표준 DL-EPR 시험결과에서 언급한 바와 같이 합금 690은 높은 Cr 함량으로 인하여 예민화가 일어나기 어렵다는 것을 의미한다.

3.4 합금 600의 입계응력부식균열 민감도

Fig. 6은 합금 600의 인장시편을 공기중에서와 탈기된 0.01 M  $Na_2S_4O_6$  용액에서  $0.93 \times 10^{-6}$  /s의 일정변형속도로 인장하였을 때 응력-변형 곡선을 보여준다. 본 연구에서는 입계응력부식균열 민감도를  $S_{IGSCC}$ 로 표시하였고 이 값은 아래의 식

$$S_{IGSCC} = 1 - \frac{\text{파괴변형비}(\epsilon_{f, Na_2S_4O_6} / \epsilon_{f, air})}{1}$$

로부터 계산하였는데 여기서  $\epsilon_{f, Na_2S_4O_6}$ 와  $\epsilon_{f, air}$ 는 각각  $Na_2S_4O_6$  용액중에서의 파괴변형율과 공기중에서의 파괴변형율을 나타낸다. 식에서 알 수 있듯이  $S_{IGSCC}$ 가 1에 가까울수록 입계응력부식균열에 대한 민감도가 증가함을 나타낸다. 응력부식시험 결과  $S_{IGSCC}$ 를 Table 6에 나타내었다. 700 °C에서 1~10 시간 시효처리한 시편에 한해 응력부식이 일어났으며 1시간 시효된 시편이 응력부식에 가장 민감하게 나타났다. Fig. 7은 합금 600의 응력부식시험 후의 시편의 파단면과 균열전파양상을 보여준다. 응력부식시험 후 시편의 파단면은 입계파괴와 ductile한 dimple rupture로 이루어졌고 균열은 입계를 따라 전파하는 것을 알 수 있다. 입계파괴가 일어난

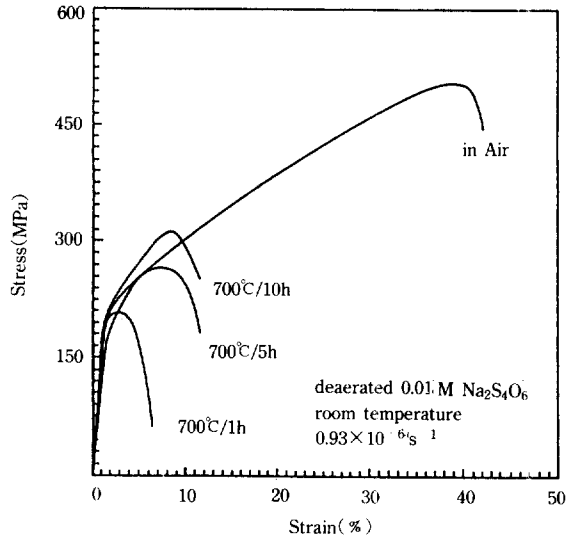


Fig. 6. Stress-strain curves of Alloy 600 aged at 700 °C, tested at a strain rate of  $0.93 \times 10^{-6}$  /s in deaerated 0.01 M  $Na_2S_4O_6$  and in air at room temperature.

양을 측정할 결과 1시간 시효시 경우 100%, 5시간 시효시 70%, 10시간 시효시 60%, 20시간 이상의 시효 0%의 입계파괴를 각각 나타내어 시효시간이 증가할수록 입계파괴의 양이 현격히 감소하였다. 이는 시효시간이 증가할수록 입계크롬고갈에 의한 입계에서의 최소크롬농도가 점차 증가하여 20시간 이상의 시효에서는 응력부식을 일으키는데 필요한 입계크롬농도보다 더 높아지기 때문인 것으로 사료된다.

3.5 합금 690의 입계응력부식균열 민감도

합금 690의 응력부식시험은 용체화처리한 시편과 합금 600의 경우 응력부식에 가장 민감했던 시효 조건(700 °C에서 1시간)과 동일한 열처리를 한 합금 690 시편에 대해서 공기중에서와 탈기된 0.01 M  $Na_2S_4O_6$  용액에서 행하였다. Fig. 8은 합금 690의 응력부식시험후의 응력-변형 곡선을 보여주는데 공기중에서와 용액중에서의 파괴변형율이 약 40%로써 거의 같음을 알 수 있다. 이는 응력부식시험 후의 합금 690의 파단면을 관찰한 결과 100% ductile di-

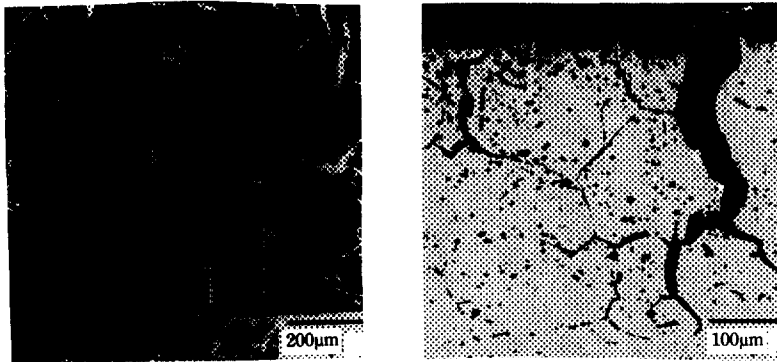


Fig. 7. SEM and optical micrographs on the fracture surface and cross sectional view, respectively, for alloy 600 aged(for 10 hours at 700 °C), tested at a strain rate of  $0.93 \times 10^{-6}$  /s in deaerated 0.01 M  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  at room temperature.

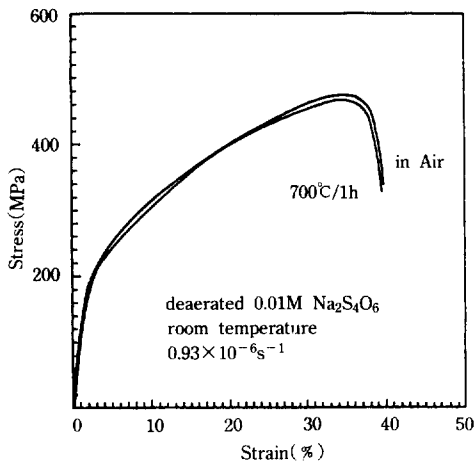


Fig. 8. Stress-strain curves of alloy 690 aged for 1 hour at 700 °C, tested at a strain rate of  $0.93 \times 10^{-6}$  /s in deaerated 0.01 M  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  and in air at room temperature.

rupture를 나타냄으로써 응력부식이 전혀 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다. Yu와 Yao<sup>14)</sup>는 용체화처리된 합금 690을 538~800 °C에서 시효처리를 한 후 상온의 0.001 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (pH=3) 용액에서 느린변형속도시험을 한 결과 SCC가 일어나지 않았으며 그 이유는 입계 근처에서의 Cr 고갈문제를 피하기 위하여 합금의 Cr 함량을 높였기 때문이라고

Table 6. Effects of aging on the IGSCC susceptibility of alloy 600, tested at a strain rate of  $0.93 \times 10^{-6}$  /s in deaerated 0.01 M  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  solution.

Aging time (hrs) at 700°C	$\epsilon_{f,air}$ (%)	$\epsilon_{f,Na_2S_4O_6}$ (%)	$\frac{S_{IGSCC-1-\epsilon_{f,Na_2S_4O_6}}}{S_{IGSCC-\epsilon_{f,air}}}$
0	39.85	39.75	0
1	39.85	6.70	0.83
5	36.80	11.70	0.68
10	36.00	12.00	0.67
24	35.70	35.50	0
100	33.50	33.70	0

보고하였다.

### 3.6 입계부식과 입계응력부식균열 민감도 사이의 관계

시효된 합금 600에 경우  $I_r/I_a$ 에 의해 표시되는 입계부식 민감도와  $S_{IGSCC}$ 로 표시되는 입계응력부식균열 민감도의 상관관계를 비교하기 위하여 표준 EPR 시험과 개선된 EPR 시험으로부터 얻어진  $I_r/I_a$  값과 응력부식시험으로부터 얻어진  $S_{IGSCC}$  값을 각각의 최대값으로 나누어 평균화(normalization)시켰다. 합금 600의 경우 평균화된 값들을  $I_r/I_a \cdot N$ 과



Table 7. Comparison in normalized condition between results of DL-EPR tests and IGSCC susceptibility for alloy 600 aged at 700 °C

Aging time(hour)	CERT test		Modified EPR test		Standard EPR test	
	$S_{IGSCC}$	$S_{IGSCC} \cdot N$	$I_r/I_a$ (%)	$I_r/I_a \cdot N$	$I_r/I_a$ (%)	$I_r/I_a \cdot N$
0	0.00	0.00	0.001	0.00	0.99	0.04
1	0.83	1.00	1.48	0.33	15.93	0.62
5	0.68	0.82	4.55	1.00	25.03	0.98
10	0.67	0.81	3.92	0.86	25.53	1.00
20(24)	(0.00)	(0.00)	1.54	0.34	23.15	0.91
50	-	-	0.20	0.04	11.54	0.45
100	0.00	0.00	0.14	0.03	1.52	0.06

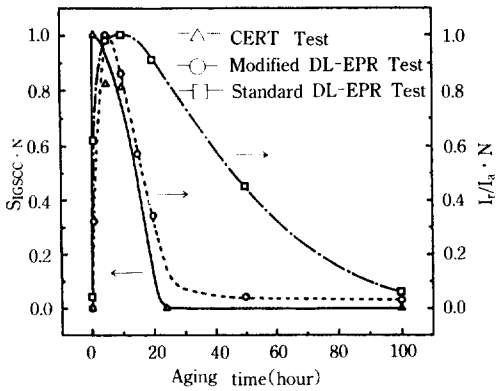


Fig. 9. Comparison in normalized condition between the results of EPR tests and IGSCC susceptibility for alloy 600 aged at 700 °C.

$S_{IGSCC} \cdot N$ 으로 표시하여 Table 7과 Fig. 9에 나타내었다. 각 시험의 최대 민감도가 각기 다른 시효처리시간에서 나타나는데 입계응력부식 민감도는 1시간에서, 개선된 EPR 시험의 경우는 5시간에서, 그리고 표준 EPR 시험의 경우는 10시간에서 나타난다. 1시간의 시효처리를 제외하고는 개선된 EPR 시험에 의한 예민화도가 표준 EPR 시험에 의해 측정된 예민화도 보다 입계응력부식균열 민감도와 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

합금 600의 경우 황 함유 분위기에서의 입계응력부식균열 민감도가 700 °C에서의 시효시간이 짧을수록 증가하는 것은 시효시간에 따른 입계에서의 크롬고갈양상의 변화를 고찰함으로써 이해될 수 있다. Kruger 등<sup>9)</sup>은 합금 600을 700 °C에서 1, 10,

100 시간으로 시효시간을 변화시켰을 때 입계로부터의 거리에 대한 크롬의 농도 분포를 주사투과전자현미경(scanning transmission electron microscope, STEM)을 사용하여 분석한 결과 예민화시간이 짧을수록 좁고 깊은 크롬고갈영역이 형성되고 시효시간이 증가함에 따라 Cr이 모상으로부터 입계로 확산하여 크롬재보충이 일어나 넓고 얇은 크롬고갈영역이 형성된다고 보고하였다. 본 연구에서도 700 °C에서 20, 50 시간 시효된 합금 600 시편에 한해서 STEM을 사용하여 입계근처에서의 크롬의 농도분포를 측정하였는데 Kruger 등의 연구와 같은 결과를 나타내었다. Kruger 등의 연구결과와 본 실험에서의 연구결과를 Fig. 10에 같이 나타내었다.

입계에서의 크롬고갈양상과 관련지어 볼 때 황 함유 분위기에서의 합금 600의 입계응력부식균열 민감도가 1시간 시효된 시편에서 최대로 나타난 이유는 700 °C에서 1시간의 시효가 가장 깊고 좁은 크롬고갈영역을 형성하기 때문이며 게다가 좁고 깊은 크롬고갈영역이 더 날카로운 균열을 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

입계응력부식 민감도와는 달리 DL-EPR 시험으로 측정된 합금 600의 입계부식 민감도는 표준 DL-EPR 시험의 경우 10시간 시효된 시편에서 그리고 개선된 DL-EPR 시험의 경우 5시간 시효된 시편에서 가장 높게 나타났다. 이러한 차이는 우선적으로 시험조건부의 부식성의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 표준 DL-EPR 시험과 개선된 DL-EPR 시

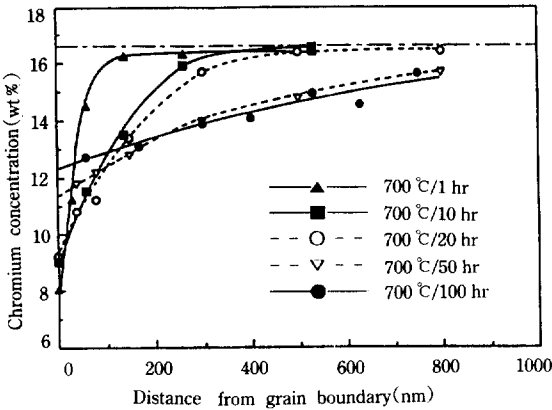


Fig. 10. Chromium depletion profiles across grain boundaries for Alloy 600 aged at 700 °C for 1 to 100 hours ; the solid lines represent the results of the work by Kruger et al<sup>(9)</sup> and the dashed lines the results of this study.

험을 비교해 볼 때 합금 600의 입계부식 민감도는 EPR 시험의 부식성을 낮추고 동시에 크롬이 고갈된 영역만을 선택적으로 명확하게 부식시키는 조건일 수록 입계에 형성된 크롬고갈영역의 폭보다는 깊이에 더 민감해져 입계응력부식균열 민감도와 더욱 잘 일치하게 된다. 결과적으로 700 °C에서 1시간 시효된 합금 600 시편을 제외하고는 개선된 DL-EPR 시험으로 측정된 합금 600의 입계부식 민감도로써 황합유분위기에서의 입계응력부식 민감도를 잘 예측할 수 있다.

표준 DL-EPR 시험과 개선된 DL-EPR 시험으로 합금 690의 입계부식 민감도를 측정한 결과 대부분의 시편의  $I_T/I_a$  값이 0으로 나타나 크롬고갈에 의한 입계부식이 일어나지 않았음을 알 수 있었으며, 황합유 분위기에서의 응력부식시험 결과 입계응력부식에 가장 취약할 것으로 판단되는 시효조건(700 °C에서 1시간)으로 열처리된 합금 690 시편에서조차도 응력부식이 전혀 일어나지 않아 합금 690은 입계부식 뿐만아니라 입계응력부식균열에 대한 저항성이 우수함을 나타내었다. 이것은 합금 690이 합금 600에 비해 약 2배 증가된 Cr 함량을 갖기 때문에 크롬고갈영역의 최소크롬농도가 예민화되

는데 필요한 임계크롬농도보다 높아 예민화가 일어나지 않기 때문이다. 합금 690의 경우 예민화로 인한 입계부식과 입계응력부식이 일어나지 않았기 때문에 각각의 민감도를 서로 비교한다는 것은 큰 의미가 없지만 포괄적으로는 표준 EPR 시험과 개선된 EPR 시험에 의해 측정된 입계부식 민감도와 황합유 분위기에서의 입계응력부식균열 민감도가 서로 일치한다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

1. 개선된 DL-EPR 시험으로 합금 600의 예민화도를 평가할 경우 일반부식과 핏팅이 억제되고 입계크롬고갈영역만이 선택적으로 부식되기 때문에 표준 DL-EPR 시험보다 예민화도 분별력이 우수하다.

2. 700 °C에서 1~100시간 시효된 합금 600 시편들 중 입계응력부식은 20시간보다 짧게 시효처리된 시편들에서 일어났다. 입계응력부식균열 민감도는 1시간 시효된 시편에서 가장 높게 나타났고 시효시간이 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 입계크롬탄화물 석출로 인한 입계크롬고갈영역의 형성과 관련되는데 크롬고갈 profile의 형태가 좁고 깊을수록 입계응력부식균열 민감도가 높은 값을 나타낸다.

3. 합금 600의 경우 개선된 DL-EPR 시험이 표준 DL-EPR 시험보다 입계응력부식균열 민감도와 더 밀접한 상관관계를 가진다. 이것은 표준 EPR 시험에 비하여 개선된 EPR 시험이 일반부식 및 핏팅을 억제하고, 입계의 크롬고갈이 더 심한 부위를 선택적으로 부식시키기 때문이다.

4. 예민화 시효처리가 된 합금 690의 입계부식 민감도를 표준 EPR 시험과 개선된 EPR 시험으로 측정한 결과  $I_T/I_a$  값이 0이나 거의 0에 가깝게 나타났다. 합금 600에 적용한 동일 실험조건에서 응력부식시험 결과 응력부식이 전혀 일어나지 않아 합금 690은 입계부식 및 입계응력부식균열에 대한 저항성이 우수함을 나타내었다. 이것은 합금 690의

높은 크롬함량 때문에 예민화가 일어나지 않았기 때문이다.

후기 : 본 연구는 한국원자력안전기술원의 연구비 지원에 의해서 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. G. P. Airey, *Corrosion*, 41, p. 3 (1985).
2. G. S. Was, *Corrosion*, 46, p. 319 (1990).
3. Yulin Shen and Paul G. Shewmon, *Met. Trans.*, 22A, 1857 (1991).
4. R. M. Latanision, "Physical Metallurgy of Nickel-Base Alloys as it Relates to Corrosion", *proc., conf. on Corrosion of Nickel-Base Alloys*, Cincinnati, Ohio, ASM, October (1984).
5. Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels, A 262, *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials (1986).
6. A. P. Magidi and M. A. Streicher, *Corros. Sci.*, 24, p. 393 (1984).
7. W. L. Clarke, R. L. Cowan, and W. L. Walker, *Intergranular Corrosion of Stainless Alloys*, ASTM STP 656, p. 129 (1978).
8. A. Mignone, A. Borello, and A. La Barbera, *Corrosion*, 38, p. 390 (1982).
9. R. M. Kruger, S. F. Claeys, and G. S. Was, *Corrosion*, 41, p. 504 (1985).
10. A. Roelandt and J. Vereecken, *Corrosion*, 42, p. 289 (1986).
11. M. F. Maday, A. Mignone, and M. Vitton, *Corros. Sci.*, 28, p. 887 (1988).
12. G. S. Was and V. B. Rajan, *Corrosion*, 43, p. 576 (1987).
13. 안명규, 이재훈, 권혁상, *본지(本誌)*, 22, p. 165 (1993).
14. G-P. Yu and H-C. Yao, *Corrosion*, 46, p. 391 (1990).