

예민화된 Alloy 600의 레이저 표면용융에 의한 IGSCC 저항성 향상

우 선 기 · 서 정 훈* · 이 흥 로 · 김 정 수*
충남대학교 금속공학과, *한국원자력연구소 증기발생기재료

Improvement in IGSCC Resistance of Sensitized Alloy 600 by Laser Surface Melting

Sun Gi Woo, Jeong Hun Suh*, Hong Ro Lee and Joung Soo Kim*

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejeon, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, Steam Generator Materials

P.O.Box 105, Yusung, Taejeon 305-600, Korea

The surface of sensitized Alloy 600 was melted with a CW CO₂ laser beam in order to increase its resistance to IGSCC and tested in 0.01M H₂SO₄+0.0001M KSCN and 0.01M H₂SO₄ solutions to evaluate its corrosion behavior. The laser surface melting of the sensitized Alloy 600 decreased its passive current density and increased its passive potential range. The results of EPR and m-HUEY tests from which the susceptibility to intergranular attack(IGA) and/or intergranular stress corrosion cracking(IGSCC) could be evaluated showed that the laser surface melting could significantly improve the grain boundary corrosion property of the sensitized Alloy 600. The CERT(Constant Extension Rate Test) of the sensitized specimen and the laser surface melted specimen in a solution containing 0.1M sodium tetrionate(Na₂S₄O₆) at room temperature also showed that the elongation to the failure was 2% in the sensitized specimen and 38% in the laser surface melted specimen. The improvement of the IGSCC resistance of the laser surface melted specimen is attributed to the homogeneous microstructure formation on the melted surface of sensitized Alloy 600 by rapid solidification and cooling.

Keywords : Alloy 600, Laser surface melting, IGA/IGSCC, Sensitization, CO₂ laser.

1. 서 론

가압경수로(PWR)의 증기발생기 전열관으로 사용되고 있는 Ni-Cr-Fe 합금인 Alloy 600은 고온강도와 우수한 내식성을 가지고 있음에도 불구하고 원전의 가동조건하에서 장기간 사용할 경우 공식(pitting), 입계부식/입계응력부식균열

(IGA/IGSCC)과 같은 국부부식에 의한 파손이 보고되고 있다.^{1,2)} 증기발생기 전열관 파손으로 인하여 일차측 냉각수가 2차측으로 누설되어 방사능 오염에 의한 원전의 안전성이 위협받게 되고 또한 가동중인 발전소를 일시정지시켜 보수를 하는 등 원전의 가동률 저하에 의한 많은 경제적 손실을 초래하는 경우가 많다. 이러한 손

상에 의하여 파손된 전열관은 관막음(plugging)하여 관을 폐쇄시키거나 사용관보다 구경이 약간 작은 관을 파손된 관 내부로 삽입(sleeving)하여 양쪽 끝부분을 용접하여 사용하고 있는데, 파손된 관수가 증가하면 발전소의 열효율이 감소하게 되고 나중에는 결국 막대한 비용을 투입하여 증기발생기 전체를 교체하여야 한다. 따라서 이러한 경제적 손실을 줄이기 위하여 새로 건설하는 발전소에는 기사용된 전열관보다 내식성이 우수한 것으로 알려진 Alloy 690 재료를 사용하고 있으나, Alloy 600 재료를 사용하고 있는 가동 중인 발전소의 경우에는 파손된 전열관을 보수하여 사용하여야 하는데, 현재까지 관막음이나 sleeving하는 것 이외에는 다른 보수기술이 없다. 따라서 균열로 파손된 전열관을 보수하는데 레이저 빔을 이용한 용접 또는 표면용융에 의한 보수기술이 현재 주목을 받고 있다.^{3,4)}

레이저 빔은 고 에너지 밀도를 가진 열원으로 재료의 가공분야에 도입된 후 재료의 천공이나 절단 및 용접 등에 많이 이용되고 있으며, 산업적으로도 많이 실용화되어 있다. 또한, 레이저 재료가공 분야에서는 이러한 단순공정 이외에도 레이저가 가지고 있는 특성을 활용한 새로운 표면공정기술에 대한 연구가 활발하게 수행되고 있으며, 산업적 활용을 위한 공정기술 개발에도 많은 노력을 기울이고 있다. 레이저를 이용한 표면처리기술은 레이저 빔의 고 에너지 밀도에 의해 재료 본래의 특성을 해치지 않으면서 표면만의 특성을 개선시키는 것으로, 일반적으로 사용되고 있는 열원에 의한 표면열처리나 플라즈마를 이용한 표면가공기술 보다 많은 장점을 가지고 있다. 예를 들면, 레이저로 표면용융이나 표면합금을 할 경우 순간적인 표면용융과 더불어 급속응고로 미세하고 균질한 조직을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 상태도에서 예측되는 것보다 용질의 고용도가 증가한 비평형(준안정)상을 얻을 수 있다.⁵⁾ 그리고 레이저 빔으로 처리하면 열영향 부위가 매우 작다.⁶⁾ 따라서 레이저 빔으

로 표면가공할 경우 재료의 표면에서 일어나는 부식, 마모, 피로손상에 대한 저항성을 향상시킬 수 있다.

본 실험에서는 현재 증기발생기 전열관 재료로 사용하고 있는 Ni-Cr-Fe 합금인 Alloy 600에서 발생하고 있는 IGA와 IGSCC를 예방하거나 억제하기 위해서 Alloy 600 재료의 표면을 CO₂ 레이저로 표면을 용융한 후의 미세조직 관찰, 조성의 분석 및 양극분극 시험, DL-EPR(double loop -electrochemical potentiodynamic reactivation)시험, HUEY 시험을 실시하여 부식 특성 및 예민화도를 측정하였으며, 일정변형속도시험(constant extension rate test, CERT)을 실시하여 IGSCC에 대한 저항성도 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 시편은 두께 1.6mm를 갖는 Alloy 600 판재를 사용하였으며, 이 재료의 화학조성은 Table 1에 나타나 있다.

Table 1. Chemical components of Alloy 600

Elements	Ni	Cr	Fe	Si	Al	Mn	Ti	Cu	Co	C	N	S
										ppm	ppm	ppm
Wt%	74.4	15.7	9.7	0.37	0.26	0.22	0.16	0.086	0.056	404	69.6	N-D.

산화막을 막기위하여 판재를 적당한 크기로 절단하여 석영관으로 봉입한 후 1100℃에서 30분간 용체화처리 후 수냉하였는데, 이 온도는 Sarver⁷⁾ 등이 Alloy 600에 대한 탄소 용해도와 온도와의 관계를 실험적으로 구한 아래 식에서 사용재료

$$^{\circ}\text{C} = 1449 + 130.3 \ln (\% \text{C})$$

에 함유된 탄소를 모두 고용시키기 위하여 필요한 열처리 온도인 1030℃보다 높은 온도이다. 용체화 처리한 시편을 다시 600℃에서 24시간 유지하여 예민화(sensitization)처리를 한후, 탄

화물 분포를 관찰하기 위하여 인산 80ml+증류수 10ml 용액에서 2.5V, 20~30sec의 조건으로 에칭하였다.

표면용융에 사용한 레이저 빔 발생장치는 미국 PRC사에서 제작된 연속파(continuous wave)를 가지는 3.5Kw급의 CO₂ 레이저로써 파장이 10.6 μ m 이고 빔 크기가 2 \times 2mm²인 장치를 사용하였다. 열처리한 시편을 2000W 출력의 레이저 빔으로, 1m/min의 주사속도(scan speed)에서 빔을 중첩시켜 표면전체를 용융하였다. 이 조건에서는 레이저로 용융된 표면 두께가 150~200 μ m 정도되었다. 표면용융시 산화를 방지하기 위하여 용융 부위에 아르곤 가스를 40L/min.의 속도로 분사하였다.

레이저 빔으로 표면용융한 시편과 레이저 표면용융처리를 하지 않은 시편과의 전기 화학적 부식거동을 살펴보기 위해 0.01M H₂SO₄+0.0001M KSCN과 0.1M H₂SO₄의 두 용액에서 각각 0.5mV/sec의 속도로 상온에서 양극분극시험을 실시하였다. 전기화학 측정용 시편은 먼저 전기적 연결을 위하여 전선으로 납땀한 후 에폭시로 상온 마운팅(cold-mounting)하여 800~2400번까지 연마한 후, 아세톤과 메틸알콜로 세척하였다. 이 측정에는 EG&G 263A potentiostat를 사용하였고 표준전극으로 SCE (Saturated Calomel Electrode)를, 반대전극(counter electrode)으로 흑연봉을 사용하여 6백부식셀(neck corrosion cell)을 구성하였다. 측정시 용존산소의 영향을 최소화 하기 위해 용액을 시험 시작 약 30분 전부터 시험이 끝날 때까지 질소가스를 흘려 주었다.

레이저 빔으로 표면용융한 재료의 입계부식 민감도를 측정하기 위하여 전기화학적 방법인 DL-EPR 시험과 화학적 방법인 modified-Huey (m-Huey) 시험을 실시하였다. EPR 시험은 상온의 0.01M H₂SO₄+0.0001M KSCN 용액에서 0.5mV/sec.의 속도로 하였으며 다른 시험절차는 양극분극시험에서와 같다. M-Huey 시험은 ASTM

규격⁸⁾의 상온 손가락형의 콘덴스(cold finger type condenser)를 사용하였으며 시편은 glass hook, 등자(stirrups) 또는 덧대(cradle) 등으로 지지하였다. ASTM의 실험조건(65% HNO₃, 48hr)에서는 질산의 농도가 너무 높아 예민화 처리만 한 시편의 경우 심한 부식으로 결정입자가 분리, 파손되어 무게 감량을 측정할 수 없었다. 따라서, 본 실험에서는 질산의 농도를 25%로 한 묇는 용액(modified-Huey)에서 24시간 동안 침지한 후 무게감량을 측정하였다.

용력부식균열 특성은 일정한형속도시험(CERT)으로 공기 중에서와 0.1M의 과포화 sodium tetrathionate(Na₂S₄O₆) 용액에서 변형속도를 매우 느리게 하여(4.32 \times 10⁻⁷/sec) 상온에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ni-Cr-Fe합금의 미세조직 관찰

Fig. 1은 여러 종류의 시편에 대한 미세조직을 보여주고 있다. Fig. 1(a)는 모재(as-received, AR) 시편의 미세조직으로 입계 및 입내에도 탄화물이 골고루 존재하고 있음을 볼 수 있다. Fig. 1(b)는 예민화(sensitization) 열처리한 시편(SEN)으로서 주로 입계에 많은 탄화물이 형성되어 있음을 볼 수 있다. Fig. 1(c) 및 (d)는 각각 AR 및 SEN 시편을 빔출력 2000W, 주사속도 1m/min에서 레이저 표면용융(laser surface melting, LSM)한 시편의 미세조직이다. LSM 시편의 표면모습은 열처리조건에 관계없이 미세한 셀(cellular) 형태를 이루고 있으며, 탄화물이 입내나 입계의 어느 곳에서도 관찰되지 않고 있음을 알 수 있다. 이는 기존에 존재하던 Cr-탄화물이 레이저 빔 조사시 완전히 용해되어 급속응고에 의한 재석출의 시간적 여유가 없었기 때문이다. Fig. 2(a) 및 (b)는 LSM 처리된 시편의 빔 조사방향에 수직인 방향과 평행한 방향의 단면 미세조직을 각각 보여주고 있다. 레이저 빔 용해에 의해 재 응고된 부위는 모재와

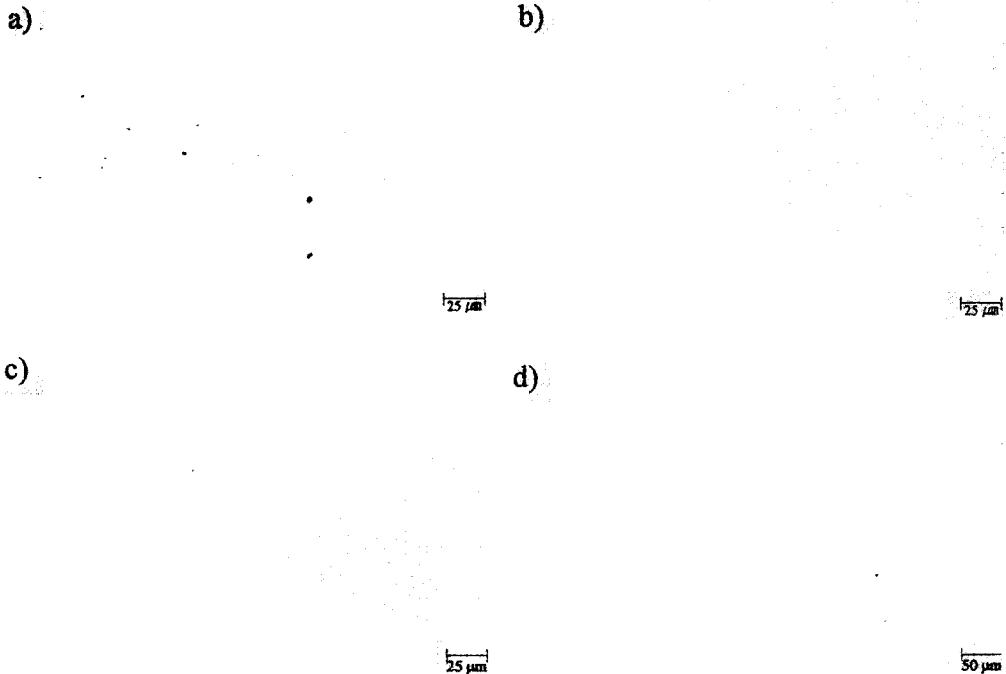


Fig. 1. Optical micrographs of (a) As-received(AR), (b) Sensitized(SEN), (c) As-received and laser-surface-melted(AR+LSM), and (d) Sensitized and Laser-surface-melted(SEN+ LSM) specimens etched in phosphoric acid solution.

에 피택시(epitaxial)하게 성장하였고, 모재와 재 용고 부위 경계 부근에서는 좁은 열영향 부위가 관찰된다. 레이저 빔에 의한 용융에서는 높은 에너지 밀도의 열원으로 인하여 열영향 부위가 일반적 열원에 의한 용접이나 용융시 생기는 열영향 부위보다 훨씬 작다.

Fig. 3(a)는 예민화된 시편을 레이저 빔으로 용융한 후 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 사진으로 cell의 형상을 보여주고 있다. Fig. 3(b)는 cell 경계를 가로질러 주요 원소조성을 에너지 산란 분광기(EDS)로 분석한 결과를 도시한 것으로, 이 결과에서 보면 셀(cell) 경계를 따라 Cr의 양이 증가하나 Fe 양은 거의 변함이 없음을 알 수 있다. 이러한 Cr의 입계 편석현상은 Ni-Cr과 Ni-Fe의 두 상태도⁹⁾를 보면 쉽게 설명이 될 수 있는 현상으로 Ni-Cr 상태도에서

의 Cr 평형분리계수(equilibrium partition coefficient), k 가 0.5 정도로 Ni-Fe 상태도에서의 Fe 평형분리계수 1보다 작기 때문이다. 한편 결정입계 부근에서의 원소조성에는 모재의 평균 조성과의 변함이 없었으나 일부 결정입계에서는 높은 Cr이 측정되기도 하였다. 이것은 레이저 빔 용융시편의 부식특성에 매우 중요한 의미를 갖는 것으로 예민화된 시편의 경우 결정입계에 Cr 탄화물이 석출되면서 부근에 Cr 고갈 영역이 형성되는 것과는 반대되는 현상이다. 예민화된 시편은 이러한 Cr 결핍으로 부식특성, 특히 용력부식균열 특성이 나빠지는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 그러나 예민화된 시편을 레이저 빔으로 용융시킬 경우, 결정입계에 존재하던 Cr 탄화물이 완전히 용해되어 재석출하지 않았으며 결정입계 부근의 Cr 고갈영역도 사라져 버렸기

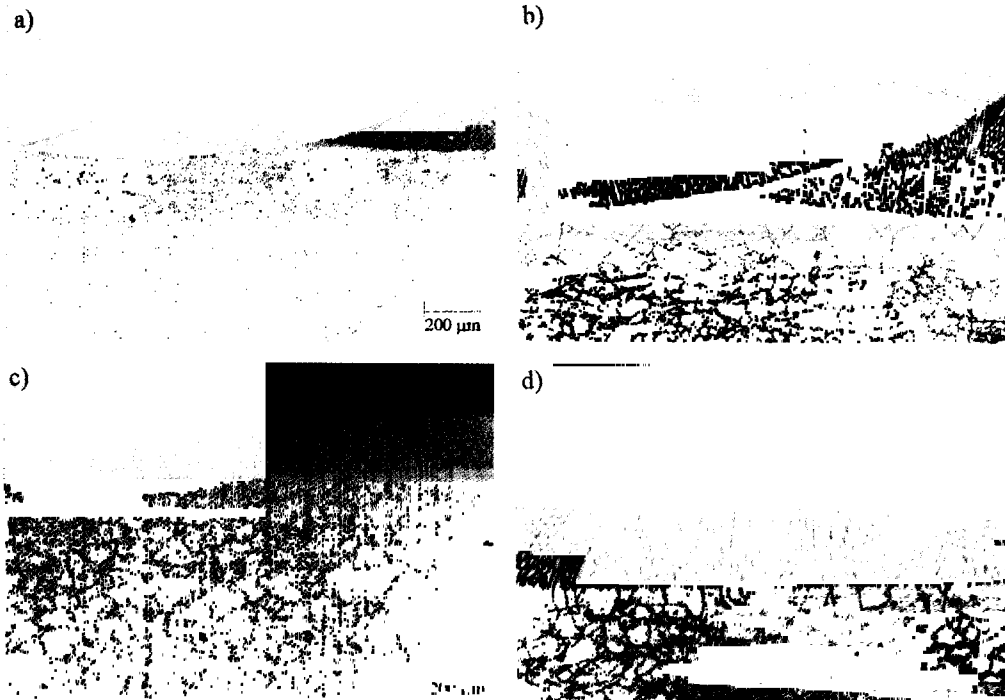
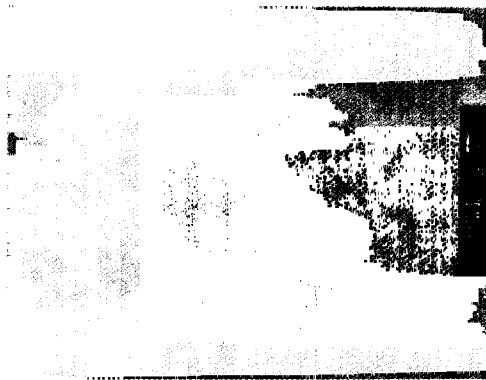
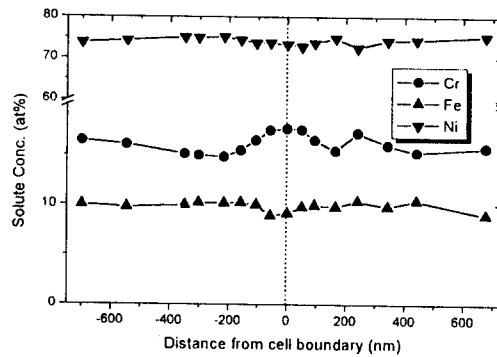


Fig. 2. Optical micrographs of the laser-melted-regions. Cross sections (a) perpendicular and (b) parallel to the laser beam scan direction. (c) and (d) are high magnification of (a) and (b), respectively.



(a)



(b)

Fig. 3. (a) TEM micrograph of laser-melted-region and (b) compositional variations of the main alloying elements across a cell boundary.

때문에 용융시편의 부식특성이 향상될 것이라는 것을 예측할 수 있다.

3.2 표면용융된 Alloy 600의 부식 거동

Fig. 4(a) 및 (b)는 Fig. 1에서 미세조직을 관찰한 네 개의 시편을 각각 0.01M H₂SO₄+0.0001M KSCN 용액과 0.1M H₂SO₄ 용액에서 측정된 양극분극 곡선을 보여주고 있다. 이 그림에서 보

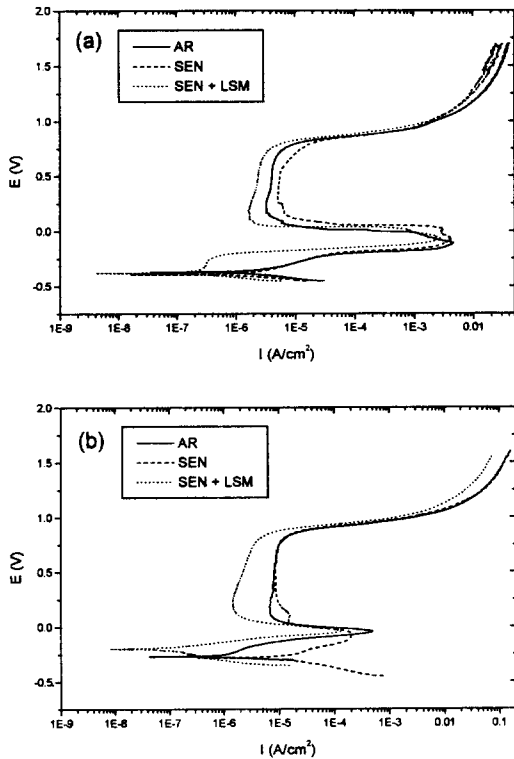


Fig. 4. Anodic polarization curves of four different specimens obtained in (a) 0.01M $H_2SO_4 + 0.0001M$ KSCN and (b) 0.01M H_2SO_4 solutions.

면, AR 시편의 경우 레이저 용융처리를 하면 부식전위(E_{corr})가 약간 증가하고 부동태 영역이 오히려 좁아지며, pitting 전위(I_{pp})는 약간 낮아지나 그렇게 큰 변화를 보이고 있지 않다. 한편 0.1M H_2SO_4 용액에서 측정한 경우에는 AR이나 SEN 시편 모두 레이저 빔 용융처리를 하면 부동태 전류가 10배정도 감소하고 최대 양극전류도 감소하는 것을 볼 수 있다. 이처럼 레이저 용융처리한 시편에서의 부동태 전류와 최대 양극전류 감소는 레이저 용융처리시 급속용공에 의한 결정입계에서의 Cr 결핍 영역 제거와 Cr 탄화물과 같은 석출물의 용해로 미세조직이 균질하여졌기 때문으로 사료된다.

레이저 용융처리한 Alloy 600 시편의 결정입계 부식저항성을 보기 위하여 EPR 및 m-Huey

시험을 수행하였다. EPR 시험은 시편을 부식전위에서부터 0.5mV/sec의 주사속도로 시편을 분극시켜 안정한 부동태전위인 650mV까지 올린 후 주사방향을 바꾸어 다시 원래의 부식전위까지 같은 주사속도로 내리면서 전류 밀도를 측정하였다. 부동태전위 이전에서는 시편의 전표면이 활성화 상태에 있기 때문에 큰 양극루프가 형성되는데 반해, 역주사시에는 입계를 따라 크롬고갈영역만이 재활성화되어 용해되기 때문에 작은 재활성화 루프가 형성된다. 이 때 재활성화 루프의 최대전류밀도 I_r 와 양극루프에서의 최대전류밀도 I_a 의 비, 즉 I_r/I_a 를 예민화의 척도(DOS)로써 나타내었다. EPR 시험의 결과에 의하면 Fig. 5에서 보듯이 AR 시편이나 SEN 시편 모두 레이저 용융처리한 경우 결정입계의 부식 저항성이 크게 향상됨을 알 수 있다. AR 시편의 경우 결정입계의 부식이 표면용융을 하기 전의 시편에서 오히려 크게 나타나는 것은 앞에서 본 것과 같이 용융처리한 시편의 미세조직상의 결정입계가 더욱 균질하게 된다는 것을 뜻한다. Fig. 5(c)와 (d)를 보면, 결정입계의 부식 저항성, 즉 결정입계의 미세조직이나 합금원소(Cr)의 조성에 있어서 레이저 용융처리하기 전의 열처리 상태와 무관함을 알 수 있다. 이것은 동등한 레이저 용융처리 조건하에서는 용융처리 전의 미세조직 상태와는 무관하게 동일한 용융상태(온도)에서 급속용공되기 때문이다. EPR 시험 후 시편의 미세조직을 관찰한 결과를 보면(Fig. 6) 이러한 사실을 뚜렷이 알 수 있다. AR 시편(Fig. 6(a))이나 SEN 시편(Fig. 6(b))의 미세조직을 보면 Cr 탄화물이나 계재물이 존재하는 부분에서나 결정입계에서 심한 부식현상을 볼 수 있으나, 레이저 표면용융 처리한 두 시편 모두 용융처리 후의 미세조직에서는 결정입계 부식이 거의 일어나지 않은 상태로 전체적으로 균질한 조직을 보여주고 있다.

표면용융 처리한 시편의 이러한 결정입계의 부식 저항성을 m-Huey 시험에서도 Table 2에

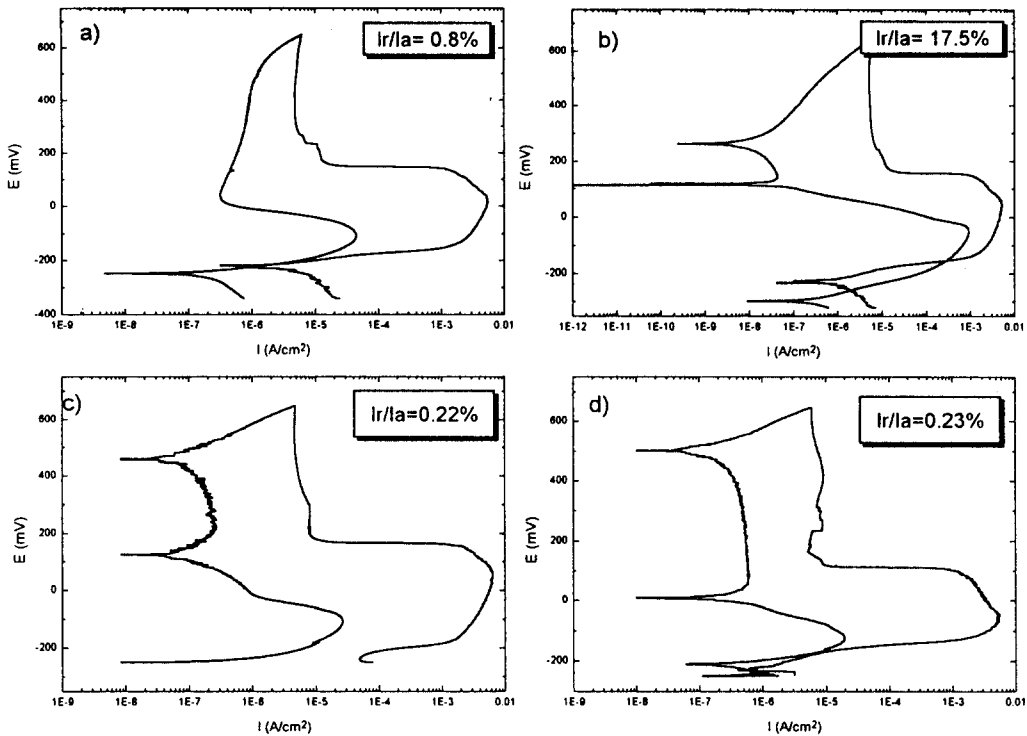


Fig. 5. EPR test results obtained from (a) As-received(AR), (b) Sensitized(SEN), (c) As-received and Laser-surface-melted(SEN + LSM), and (d) Sensitized and laser-surface- melted(SEN + LSM) tested in 0.01M H₂SO₄+0.0001M KSCN solution.

Table 2. Results of m-HUEY Test

Specimen	AR	SEN	AR+LSM	SEN+LSM
Δg (mg)	1	84	1.1	1.3
Corr. rate (ipm)	1.01×10^{-4}	8.77×10^{-3}	1.24×10^{-4}	1.54×10^{-4}

서 보는 것과 같이 동일한 결과를 보여주고 있다.

3.3 응력부식균열 특성

Fig. 7은 AR, SEN, SEN+LSM시편을 상온에서 0.1M의 과포화 Sodiumtetrathionate(Na₂S₄O₆)에서 4.32×10^{-7} /sec의 일정변형속도로 인장했을 때의 응력-변형률 곡선을 나타낸다. 일정변형속도시험(CERT)에서 응력부식균열 파괴의 판단은 최대인장강도, 파단까지의 시간(time to failure), 파단까지의 연신율(elongation or strain

at failure), 또는 시편단면의 감소율(percent reduction in area) 등¹¹⁾으로 판단하며, 일반적으로는 전체 파단면에 대한 SCC 파단면의 면적비를 나타내는 SCC 면적분율(A_{SCC}/A_{TOTAL})이 널리 쓰이고 있다. Fig. 7에서 보는 것처럼 as-received(AR) 시편이 파괴까지의 변형률(약 47%)이나 최대 인장강도(약 590Mpa)가 가장 높은 수치를 보이고 있으며, 예민화된 시편의 경우 파괴까지의 변형률(약 2%)이나 인장강도(약 100Mpa)가 가장 작게 측정되었다. 한편 예민화된 시편을 레이저 빔 표면용융(SEN+LSM)한 경우에는 파괴까지의 변형률(약 38%)이나 최대 인장강도(약 450 Mpa)가 as-received 시편의 그것들보다는 낮지만 예민화된 시편의 그것들보다는 훨씬 큰 값을 보여주고 있다. 하지만 이처럼 레

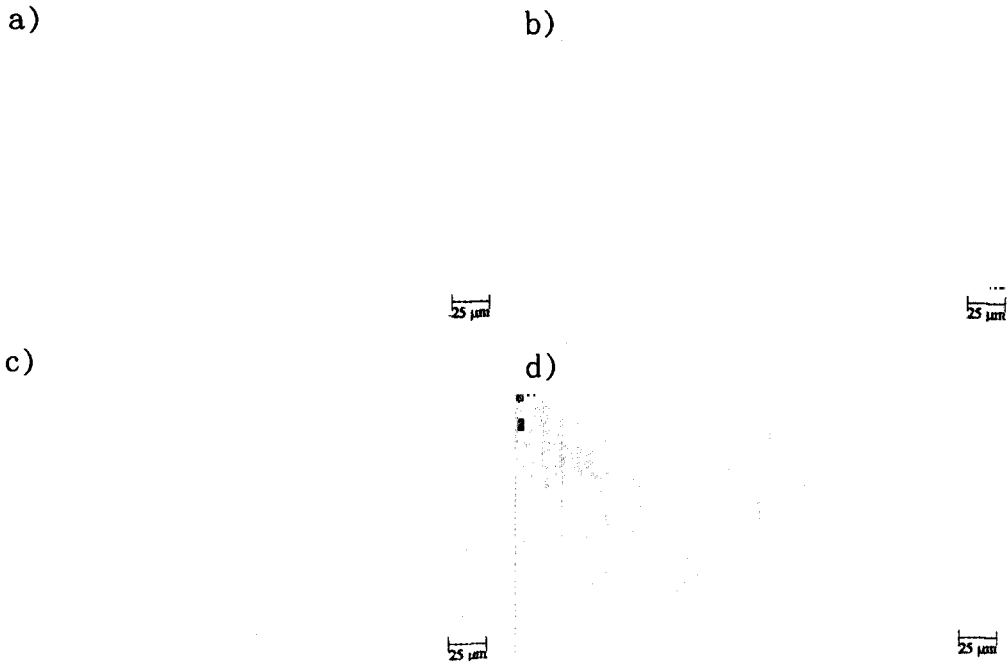


Fig. 6. Optical micrographs showing the microstructures of (a) As-received(AR), (b) Sensitized (SEN), (c) As-received and Laser-surface-melted(SEN+LSM), and d) Sensitized and laser-surface-melted(SEN+LSM) after EPR test in 0.01M H₂SO₄+0.0001M KSCN solution.

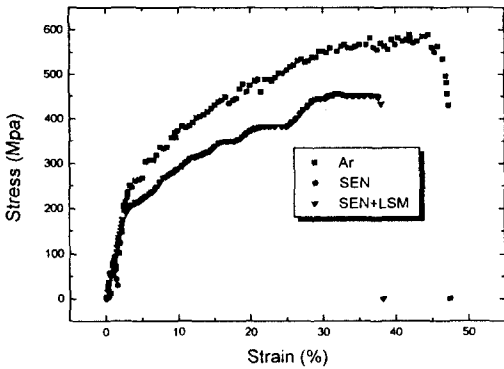


Fig. 7. Stress-strain curves obtained from as-received(AR), sensitized(SEN), and sensitized and laser-surface-melted specimens tested in 0.1M Na₂S₄O₆ solution under a constant strain rate of 4.32 × 10⁻⁷/sec.

이저 용융처리한 시편이 AR 시편보다 낮은 강도와 낮은 변형율을 보이는 것은 예민화 열처리

에 앞서 실시한 용체화 처리 중에 성장한 조대한 결정입 크기 때문인 것으로 사료된다.

각 시편의 입계응력부식균열(intergranular stress corrosion cracking, IGSCC)에 대한 민감도를 다음과 같은 방법을 사용하여 비교하였다. 즉, 민감도를 공기중에서의 파괴변형률($\epsilon_{f, air}$)에 대한 용액중에서의 파괴변형률의 비($\epsilon_{f, Na_2S_4O_6} / \epsilon_{f, air}$)의 값을 1에서 뺀 값($1 - (\epsilon_{f, Na_2S_4O_6} / \epsilon_{f, air})$)을 앞에서 측정한 EPR 값과 함께 Table 3에 나타내었다. 이 표에서 보면, CERT에서는 AR 시편이 SEN+LSM 시편보다 SCC 민감도가 낮게 나타났으나, EPR 시험에서는 오히려 그 반대로 나타났다. 미세조직상으로는 레이저 빔으로 표면용융한 시편의 경우 결정입계에서 Cr 탄화물의 석출이나 Cr 결핍이 전혀 생기지 않았기 때문에 AR 시편보다 균질한 결정입계를 가진다. 따라서 표면의 특성을 분석하는 EPR 시험에서

Table 3. Comparison in normalized condition between results of DL-EPR tests and IGSCC susceptibility

Specimen ^b	CERT Test		EPR Test	
	S _{IGSCC}	S _{IGSCC,N}	Ir/Ia(%)	Ir/Ia(%) _N
AR	0.000	0.00	0.8	0.046
SEN	0.966	1.00	17.5	1.00
SEN+LSM	0.198	0.20	0.23	0.013

의 DOS 값이 레이저 처리한 시편에서 낮게 나타났다. 이는 Fig. 1(a) 및 (b)와 EPR 실험 후의 Fig. 6(a) 및 (b)에서 알 수 있다.

용력부식균열 시험을 한 후 SEM으로 관찰된 파단면을 보면, Fig. 8에서 볼 수 있듯이 AR 시편의 경우 연성파괴로 dimple이 전표면에서 관찰이 되었으나, SEN 시편의 경우는 완전히 입계용력부식균열에 의한 취성파괴가 일어나 전 파단면이 다면체의 facet한 결정입계로 이루어져 있음을 관찰할 수 있다. 반면에 예민화된 시편을 레이저 표면용융한 경우(SEN+LSM)는 AR 시편과 같이 연성파괴로 파단면이 덩풀로 이루어져 있으나 AR 시편의 파단면과는 달리 2차균열(secondary crack)이 결정입계를 따라 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 레이저 표면용융 시편의 SCC 시험시 gauge length 부분의 전 표면이 레이저로 용융되어 있기 때문에 이 표면에서 균열이 먼저 발생하지 않으면 용액이 예민화되어 있는 시편 내부로 침투할 수 없다. 즉 일정변형속도 시험시 시편에서 국부적 necking(local necking)이 일어나 파단이 일어나는 위치는 연성파괴시 재료의 내부에서부터 먼저 일어나기 때문에 시편이 파단되기 전에는 용액이 시편내부의 예민화된 부분과 접촉할 기회가 없다. 따라서 예민화된 부분에서 2차균열이 발생한 것은 파단이 완전히 일어난 후에 발생하였음을 추측할 수 있다. 즉, 2차균열은 파단이 일어난 후 파단면이 용액과 접촉하면서 그 부위에서의 인장 잔류용력(하중방향과 수직인 방향)에 의하여 입계용력부식 균열이 발생한 것으로 생각된다. 이

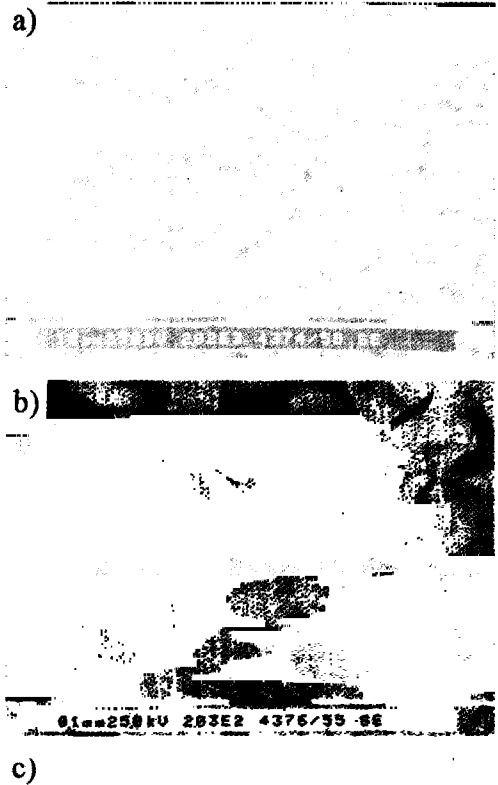


Fig. 8. SEM micrographs of the fracture surfaces of (a) as-received(AR), (b) sensitized(SEN), and (c) sensitized and laser-surface-melted specimens tested in 0.1M Na₂S₄O₆ solution under a constant strain rate of 4.32 × 10⁻⁷/sec.

상의 결과에서 보면 예민화된 Alloy 600을 표면만 레이저 용융시키면 용력부식균열 특성을 AR 시편과 동일한 수준까지 향상시킬 수 있음을 나타낸다. 다만 Fig. 7에서 보듯이 SEN+LSM 시

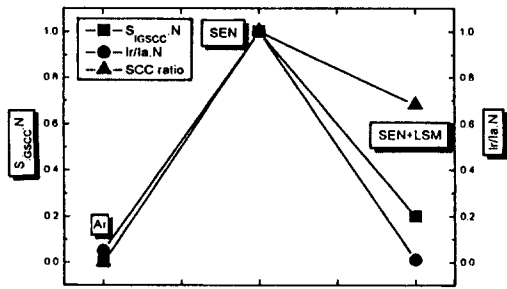


Fig. 9. Comparison of double loop EPR (DL-EPR), IGSCC area ratio and IGSCC susceptibility from CERT obtained from as-received (AR), sensitized (SEN), and sensitized and laser surface melted specimens.

편의 연신율과 인장하중이 AR보다 낮은 것은 앞에서 언급하였듯이 결정입자의 조대화 때문으로 생각된다.

IGSCC민감도와 EPR Test를 비교하기 위해서 EPR 시험의 DOS값과 응력부식시험에서의 IGSCC민감도의 값들을 각 시험에서의 최대값으로 평균화하여 $Ir/Ia.N$ 과 $S_{IGSCC.N}$ 으로 Table 3에 나타내었다. 예민화 시편의 경우 크롬고갈영역이 좁고 깊게 나타나기 때문에 IGSCC에 민감하게 나타난다.¹²⁾ 이것은 크롬고갈영역이 좁을수록 균열 선단이 더욱 날카로워져 stress intensity factor를 높이기 때문이며, DOS의 척도로 사용되는 입계에서의 Ir/Ia 역시 입계에서의 크롬고갈 양상에 의존하는데 IGSCC의 경우와는 다르게 크롬고갈영역의 폭과 깊이 양쪽에 관계된다. 따라서 최적의 EPR 시험조건에서의 DOS 값은 입계부식균열에 대한 민감도를 비교적 정확하게 예측할 수 있음을 알 수 있다. Fig. 9는 IGSCC 민감도 값의 평균화 값, DOS 값의 평균화 값 그리고 SCC 면적분율의 값을 도식화한 그림인데, Table 3에서도 알 수 있듯이 본 실험 조건에서의 예민화도의 값이 입계부식 민감도의 값과 비교적 일치하는 것을 알 수 있다. 즉 EPR 시험으로 Alloy 600의 응력부식균열 민감도 경향을 유추할 수 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

Alloy 600 재료의 입계부식 저항성을 향상시키기 위해 레이저 표면용융(laser surface melting)으로 표면을 개질한 후 부식특성을 조사하였다.

Alloy 600 재료의 표면을 laser surface melting한 경우 급속응고에 의해 표면에 셀(cellular)형태의 균질한 미세조직이 형성되었고, 용융된 부위와 용융되지 않은 모재 사이 경계에서 epitaxial 하게 응고가 일어났다. 그리고 레이저 용융에 의해 표면의 입내나 입계에 존재하고 있던 Cr 탄화물이나 계재물 등이 완전히 용해되어 용융된 부위에서는 이러한 석출물들이 관찰되지 않았다. Cell 경계면을 EDS로 분석한 결과 경계 부근에 Cr의 조성이 모재의 평균 조성 값보다 약간 증가한 것으로 측정되었다. 한편 레이저 표면용융한 재료의 양극분극 특성과 결정입계 부식특성은 모재(as-received)로 된 시편이나 예민화된 시편보다 상당히 향상되었으며, 상온 0.1M $Na_2S_4O_6$ 용액에서의 응력부식 특성도 예민화된 Alloy 600 재료보다 월등히 증가하는 것으로 측정되었다. 레이저 표면용융한 재료의 부식특성이 이렇게 향상된 것은 레이저 빔 조사에 의하여 원래 재료에 존재하던 모든 석출물이나 계재물들이 용해되었고, 급속응고로 인하여 이러한 것들이 다시 석출할 시간적 여유가 없어 결정입계를 비롯한 미세조직이 균질하게 형성되었기 때문이다.

References

1. Steam generator progress report, steam generator reliability project, EPRI Oct. (1992).
2. G. S. Was and R. M. Kruger, *Acta Metal.*, **33**, 841 (1985).
3. A. Matsunawa, The State of the Art of Laser Materials Processing and Their Future Subjects, in Proc. of 6th Symposium on Laser Materials

- Processing, Laser Application Research Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Taejeon pp. 3-11 (1995).
4. J. I. Nurminen and G. J. Bruck, Surface Modification Engineering : vol II Technological Aspects, ed. R. Kossowsky, CRC press, Florida, p. 193 (1989).
 5. H. Jones, Aluminum, vol. 54, 274 (1978).
 6. C. Daws, Ceng, Laser Welding, Abington publishing, p. 16 (1992).
 7. J. M. Sarver, J. R. Crum, and W. L. Mankins, *Corrosion*, **31**, 5 (1988).
 8. ASTM standard A 262-81 Practice C (1979).
 9. T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennet, H. Baker and L. Kacprzak, eds. : Binary Alloy Phase Diagram, 1st ed., vol. 1, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, p. 842 (Cr-Ni), p. 1086 (Fe-Ni) (1986).
 10. E. C. Bain and R. H. Aborn, *Trans. Am. Soc. Steel Treating*, **18**, 837 (1930).
 11. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Maxwell Macmillan, U.S.A., p. 466 (1992).
 12. Study on Safety Evaluating Techniques for Nuclea Power Plant Materials, KINS/GR-063 (1993).