

DL-EPR과 Huey방법을 이용한 예민화된 Alloy 600의 입계부식 연구

이 병 국 · 이 흥 로 · 김 흥 표* · 류 우 석* · 이 창 규*

충남대학교 금속공학과, *한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀

The Study on Intergranular Corrosion of Sensitized Alloy 600 using DL-EPR and Huey Method

B. G. Lee, H. R. Lee, H. P. Kim*, W. S. Ryu*, C. K. Rhee*

Chungnam National University, Taejon, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, P.O.Box 105, Yusong, Taejon 305-600, Korea

Intergranular corrosion(IGC) of sensitized Alloy 600 has been studied with double loop-electrochemical potentiokinetic reactivation(DL-EPR) and Huey tests. Corrosion of solution annealed Ni-XCr-10Fe(X=6~15) alloys was also evaluated with DL-EPR and Huey methods to simulate corrosion of Cr-depleted grain boundary region of Alloy 600. Cr concentration profile across grain boundary was measured with TEM. In the range of the Cr concentration from 6 to 8%, corrosion rates of solution annealed Ni-XCr-10Fe(X=6~15) alloys were much higher in Huey test than those in DL-EPR. But in the range of the Cr concentration from 12 to 15%, the trend was reversed. The width of IGC crack of Alloy 600 was higher in DL-EPR test than in Huey test in agreement with corrosion of solution annealed Ni-XCr-10Fe alloys. Width of IGC produced by DL-EPR test was almost uniform and wide while that produced by Huey test was sharp and narrow. These results suggest that IGC in DL-EPR test conforms to uniform dissolution model and IGC in Huey test conforms to Cr concentration dependent dissolution model.

Keywords : Intergranular corrosion, Cr-depleted grain boundary, Alloy 600, DL-EPR, Huey test, Dissolution model.

1. 서 론

원자력발전소의 증기발생기 전열관 재료로 널리 사용되는 Alloy 600은 운전중 고온 고압수인 1차측에서 발생하는 응력부식파괴(stress corrosion cracking, SCC)와 산성 및 염기성 분위기인 2차측에서 발생하는 SCC 및 입계부식, pitting, denting 등에 의한 손상을 받고 있다. 이런 형태의 손상이

전열관의 효율성과 안전성에 치명적인 영향을 줄 수 있어 새로운 합금개발과 열처리를 통한 부식저항성 향상의 연구가 지속적으로 수행되어 왔다.^{1,2)} 기존의 Alloy 600MA(mill annealed)의 부식저항성을 향상시키기 위해서 MA후에 700℃/15h 열처리를 한 Alloy 600TT(thermally treated), 또는 기존의 MA온도보다 더 고온에서 MA처리를 한 재료 등이 개발되었으며, 최근에 부식저항성이 우수한

Alloy 690TT를 신규 원전이나 교체 증기발생기의 전열관으로 사용하고 있다.

한편 크롬산화물의 입계 석출로 인한 입계 주변의 크롬고갈현상 즉 예민화현상은 전열관부식의 한 가지 원인으로 이것에 관한 많은 연구가 진행되어 왔는데,³⁻⁵⁾ 증기발생기 전열관재료에서 발생하고 있는 입계부식과 SCC같은 국부부식과 관련하여 측정된 예민화 값의 의미를 파악하는 것은 재료 건전성의 평가측면에서 볼 때 아주 중요하다. 예민화를 측정하는 방법은 크게 화학적 방법과 전기화학적 방법으로 나눌 수 있는데, 화학적 방법은 거의 파괴적이며 정량적이지 못하다는 단점이 있다. Oxalic acid etch⁶⁾ 시험법은 유일한 비파괴적인 화학적 방법이지만 정량적이지 못하다는 결점이 있다. 반면에 전기화학적 방법인 EPR(electrochemical potentiokinetic reactivation) 시험방법은 비파괴적일 뿐 아니라 정량적으로 예민화 정도를 측정할 수 있는 장점 때문에 최근에 선호되고 있지만 EPR시험과 화학적 시험시 입계부식과 입계주변의 Cr고갈영역 사이의 관계는 명확하지 않다.

따라서 본 연구에서는 예민화된 재료와 Cr함량을 변화시켜 예민화된 재료의 입계를 모사한 재료를 만들어 EPR시험과 Huey시험시 크롬함량에 따른 부식거동과 예민화 열처리 시간에 따른 부식거동을 비교해 보고자 하였으며, 크롬고갈영역에서 크롬 농도와 입계부식 사이의 관계를 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제작 및 열처리

본 연구에서 사용된 Alloy 600 합금의 조성은 Table 1에 나타났다. 이 재료는 진공유도용해 한

것을 열간압연과 50% 냉간압연을 실시하여 두께 2.4mm의 판상형태로 만든 것이다. 예민화 정도를 변화시킨 시편을 만들기 위하여 Alloy 600시편을 1100°C에서 30분 동안 용체화 처리한 후 600°C에서 각각 1, 4, 10, 24 시간 동안 예민화 열처리를 하였다. 그리고 예민화된 재료의 입계를 모사하기 위해 Cr함량이 6~12%인 시편을 역시 같은 방법으로 제조하였으며, 용체화처리(1100°C/30min)한 후 수냉하였다. 이것의 조성도 Table 1에 나타났다.

2.2 예민화 측정

Alloy 600의 입계부식 민감도를 측정하기 위해 modified Huey test와 modified EPR test를 사용하였다. 스테인레스강의 경우는 입계 예민화 정도를 측정할 수 있는 표준화된 EPR시험방법이 정립되어 있는데,⁸⁾ 이 방법을 Alloy 600에 적용하게 되면 EPR시험시 심한 일반부식, 입내의 개재물 등에서 pitting 등이 발생하여 입계 예민화 정도를 정확히 측정할 수가 없다. 그래서 본 연구에서는 Alloy 600의 입계예민화 정도를 측정하기 위해 제안된 modified EPR test조건(0.01M H₂SO₄+0.0001M KSCN, 25°C, scan rate=0.5mV/s)에서 DL(double loop)-EPR시험을 하였다. 작용전극은 약 12×12mm 크기의 시편을 피복된 구리선에 점용접을 한 뒤 에폭시로 마운팅을 한 다음, 1 μ m까지 연마를 한 뒤 노출면적이 10×10mm이 되도록 나머지 부분을 silicon rubber를 이용하여 봉하였다. 상대전극으로 백금선을 사용하였고, 기준전극으로 SCE(saturated caromel electrode)를 사용하였다. 용액중의 용존산소의 영향을 배제하기 위하여 실험 30분 전부터 시험 종료때 까지 N₂가스를 계속 불어넣었다.

스테인레스강의 입계예민화를 측정하기 위해 사용되는 Huey Test 역시 ASTM 규격조건(65%

Table 1. Chemical compositions of Ni-based alloys

Alloy Designation	Ni	Fe	Cr	C	Mn	Si	Ti	P	O	N	S
KAERI-8	83.2	10.0	8.1	0.006	0.3	0.3	0.3	<0.01	0.0036	0.0005	<0.001
KAERI-10	79.7	10.1	10.5	0.021	0.3	0.3	0.3	<0.01	0.0031	0.0007	<0.001
KAERI-12	79.1	10.5	12.1	0.017	0.3	0.3	0.3	<0.01	0.0032	0.0008	<0.001
KAERI-15	72.7	12.1	15.3	0.030	0.26	0.005	0.25	0.01	0.0043	0.0010	<0.001
KAERI-17	71.6	10.1	17.3	0.027	0.26	0.0048	0.29	0.01	0.0025	0.0010	0.001

boiling nitric acid test, 48h)을 따르게 되면 Alloy 600의 부식이 급격하게 되어 Alloy 600의 예민화를 정량화하기 어려웠다. 그래서 질산의 농도를 낮춘 25% 비등 질산용액에서 24h동안 시험후 무게 감량을 측정하였다. 시편은 600grit까지 연마한 후 일정한 크기(2.5mm×2.5mm)의 형태로 장입하였으며 실험 후 표면을 광학현미경 및 주사전자현미경으로 관찰하였다.

2.3 미세조직관찰

Huey 및 EPR시험후의 미세조직을 Zeiss사의 Axiophot 광학현미경과 JEOL사의 JSM-5200 SEM으로 관찰하였으며, 탄화물의 형태와 크기를 JEOL사의 2000FX TEM으로 관찰하였다. TEM시편은

두께가 약 60~80 μ m 정도까지 기계적으로 연마한 후에 지름 3mm의 disc로 펀칭을 하였고, 5% perchloric acid+20% butylcellosolve+75% methanol의 혼합용액에서 twin jet polishing을 이용하여 전해연마를 하였다. 혼합용액의 온도는 -25~-30 $^{\circ}$ C로 유지하였고, 부하전압은 30V로 하였다. 또한 입계를 가로질러 Cr, Ni, Fe원소들의 정도 변화를 EDX를 이용하여 측정하였으며, 석출물의 화학분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 예민화된 Alloy 600의 입계주변 Cr농도 분포

예민화처리에 따른 재활성화 전류밀도의 증가를

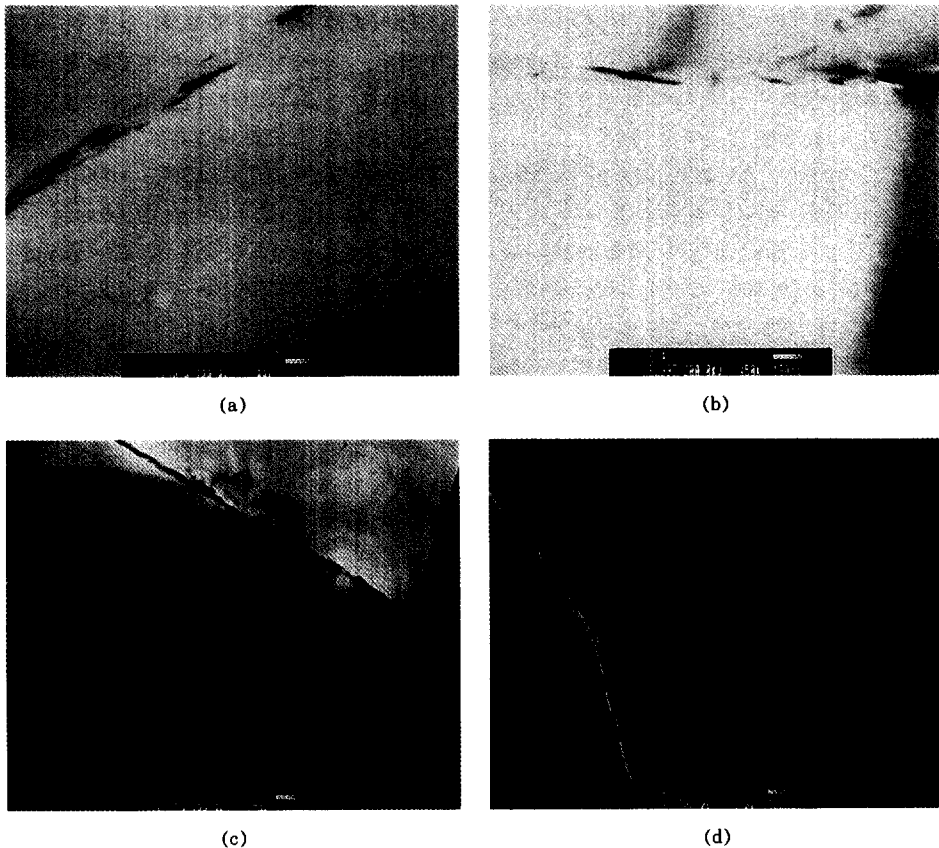


Fig. 1. TEM micrographs of alloy 600 showing the microstructure of grain boundary precipitates for various aging time at 600 $^{\circ}$ C. (a) 1h (b) 4h (c) 10h (d) 24h

미세조직 관점에서 고찰하기 위해 Alloy 600을 1100℃에서 30분 용체화처리를 한 시편을 600℃에서 1, 4, 10 그리고 24시간 예민화처리를 하여 석출물의 형태와 크기를 TEM으로 관찰한 것을 Fig. 1에 나타냈고, 결정립계를 가로질러 TEM-EDX로 측정된 조성적 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1에서 600℃에서 예민화 열처리 시간이 증가함에 따라 석출물의 밀도가 점점 증가되는 것을 볼 수 있었고, 석출물 사이의 간격이 좁아지는 것을 볼 수 있다. 회절 패턴의 분석결과 결정립계에 형성된 카바이드는 크롬함량이 약 88%인 M_7C_3 이었으며, 이것은 Airey 등의 결과와 일치한다.⁸⁾ Fig. 3는 탄화물의 인접영역에서 TEM-EDX로 측정된 Cr농도 분포곡선이다. 열처리 시간에 따라서 크롬고갈영역의 폭이 증가됨을 알 수가 있었으며, 이는 속도론적인 측면에서 얻은 확산거리 $l=2\sqrt{DT}$ 과 잘 일치한다.

3.2 Alloy 600의 입계부식

Alloy 600을 용체화 처리후 600℃에서 각각 1, 4, 10, 24시간 예민화처리를 한 것의 DL-EPR시험결

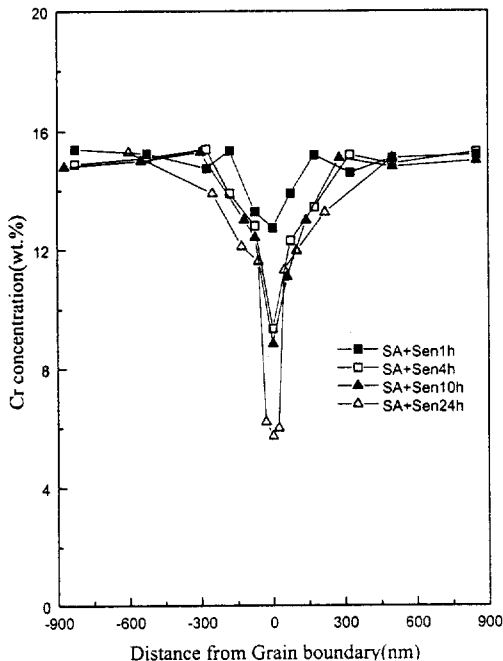


Fig. 2. Grain boundary Cr depletion profile in Alloy 600.

과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 예민화 처리 시간이 증가해도 forward scan시의 입계 전류밀도와 부동태 전류밀도는 거의 변화하지 않았으나, backward scan시의 재활성화 전류밀도는 예민화처리 시간이 증가함에 따라 증가하였다. 입계 전류밀도와 부동태 전류밀도가 예민화 처리 시간에 거의 무관한 것은 크롬고갈영역의 면적이 전체시편면적에 비해 상대적으로 너무 작기 때문이거나⁹⁾ Cr농도가 입계 전류밀도나 부동태 전류밀도에 영향을 주지 않기 때문일 것이다. 반면에 재활성화 전류밀도는 예민화처리 시간이 증가함에 따라 증가하였다.

Alloy 600을 용체화 처리 후 600℃에서 각각 1, 4, 10, 24시간 예민화처리를 하여 DL-EPR시험후 시편 표면을 SEM으로 관찰한 것을 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4(a)는 600℃에서 1h동안 열처리한 것으로 입계가 부식된 흔적을 거의 보이지 않으며, Fig. 4(b)는 600℃에서 4h동안 열처리한 것으로 입계부식이 Fig. 4(a)에 비해 더 조밀하게 되었으며, Fig. 4(c)는 입계부식이 거의 연속적으로 되었고, Fig. 4(d)는 입계부식이 연속적으로 된 것을 보여 준다. DL-EPR시험후의 입계부식은 부식전위에서 650mVsce로 forward scan 동안에 발생하거나 아

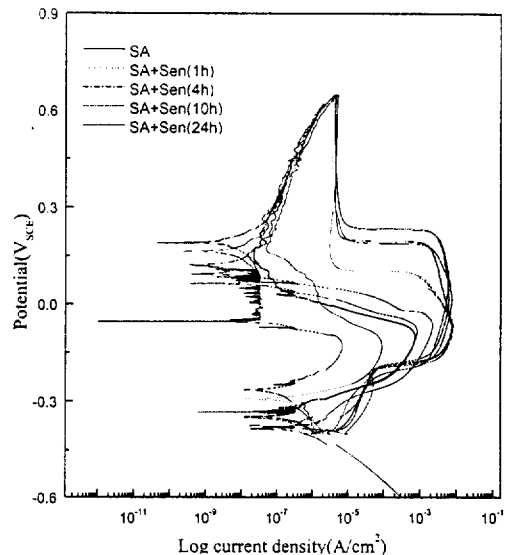


Fig. 3. EPR results for Ni-15Cr-10Fe solution annealed and sensitized at 600℃.

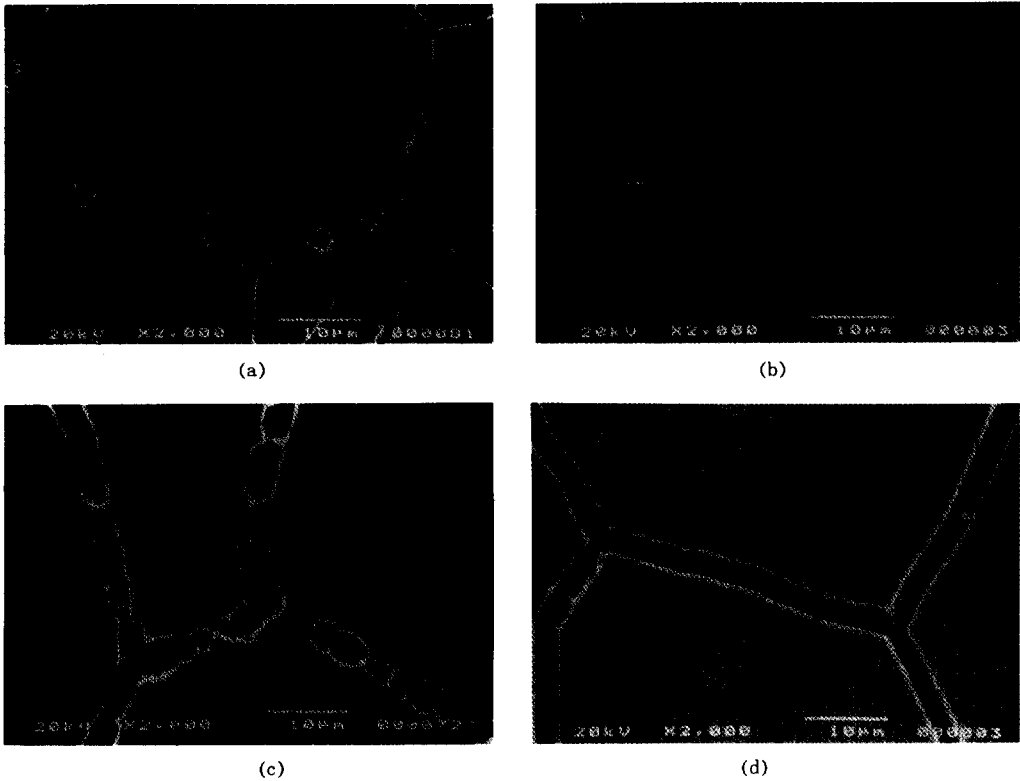


Fig. 4. SEM micrograph after EPR Test. (a) SA+Sen1h (b) SA+Sen4h (c) SA+Sen10h (d) SA+Sen24h

니면 650mV_{sce}에서 부식전위로 backward scan시에 발생할 수 있다. 이것을 확인하기 위해 부식전위에서 650mV_{sce}로 forward scan한 시편을 부식용기로부터 꺼내어 시편 표면을 광학현미경으로 관찰했으나 입계부식은 관찰되지 않았다. 이것은 DL-EPR시험후의 입계부식이 650mV_{sce}에서 부식전위로 backward scan시에 발생한 것임을 나타낸다. 따라서 예민화처리에 따른 재활성화 전류밀도의 증가는 크롬계갈이 일어난 입계주변에 형성된 부동태피막이 기지에 형성된 부동태피막(passive film)에 비해 더 불안정하여 backward scan시에 Cr고갈된 입계주변의 부동태 피막이 기지의 부동태 피막에 비해 먼저 파괴되어 입계가 선택적으로 부식되는 것에 기인하는 것으로 사료된다.

예민화 열처리시간에 따른 Huey시험 결과 및 DL-EPR결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보면 예민화처리 시간이 1시간에서 4시간으로 증

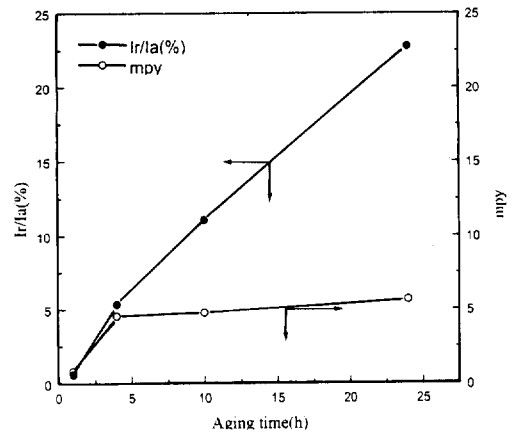
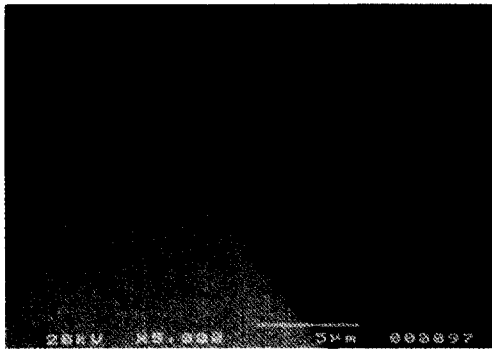
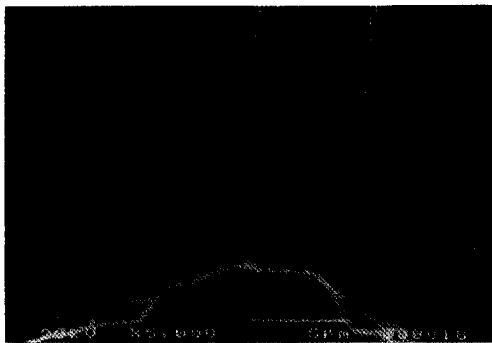


Fig. 5. Comparison of corrosion rate between modified-Huey Test and modified-EPR Test for sensitized Alloy 600.

가함에 따라 무게감량이 크게 증가했으나, 그 이후 예민화 처리시간이 4시간에서 24시간으로 증가해



(a)



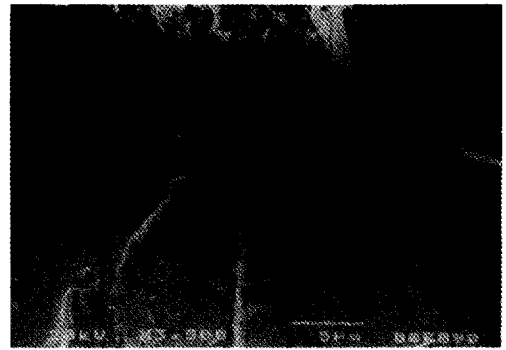
(b)

Fig. 6. Comparison of micrograph between modified-Huey Test and modified-EPR Test for sensitized Alloy 600.

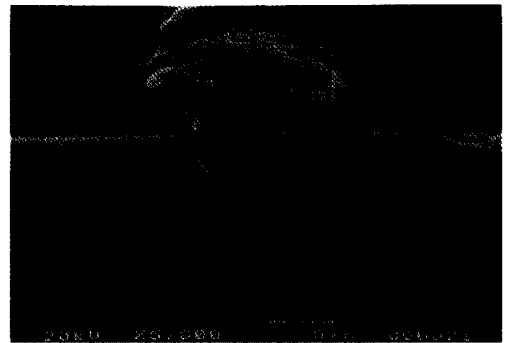
- (a) SEM micrograph after Modified-Huey Test
(b) SEM micrograph after Modified-EPR Test

도 무게감량은 거의 증가하지 않았다. 반면에 DL-EPR시험에서는 예민화 처리시간이 1시간에서 24시간으로 증가함에 따라 재활성화 전류밀도는 계속 증가하였다. 이는 EPR시험이 예민화정도를 구분하는 분별력이 Huey시험보다 우수하기 때문으로 사료된다.¹⁰⁾

Huey시험과 DL-EPR시험한 시편의 표면과 단면을 SEM으로 관찰한 것을 Fig. 6와 Fig. 7에 각각 나타냈다. Huey시험한 것은 입계 주변의 입계부식 폭이 DL-EPR시험한 것의 입계부식 폭보다 훨씬 좁고 깊었으며, 이는 A. Mignone의 결과와 일치한다.¹¹⁾ Cr농도는 입계에서 멀어져 갈수록 증가하는 분포도를 갖는데, Fig. 7에서 modified Huey시험시의 입계부식 폭이 DL-EPR시험시의 입계부식 폭



(a)



(b)

Fig. 7. Comparison of micrograph between modified-Huey Test and modified-EPR Test for sensitized Alloy 600 (cross section).

- (a) SEM micrograph after Modified-Huey Test
(b) SEM micrograph after Modified-EPR Test

보다 작은 것은 Huey시험시 DL-EPR시험시에 비해 상대적으로 입계에 인접한 좁은 영역이 급속하게 용해된 것을 의미한다. 즉 Huey시험시는 Cr고갈이 많이 된 입계 주변의 좁은 영역이 부식되나, DL-EPR시험에서는 Cr고갈이 조금 된 부분도 부식되었다.

3.3 입계 모사재료의 부식

Alloy 600의 입계 Cr농도는 예민화 처리 온도와 시간에 따라 약 4%부터 15%까지 변화할 수 있다. 용체화 처리만 된 재료의 입계와 기지의 Cr농도는 동일하다. 예민화 처리하면 기지내부의 Cr농도는 변화하지 않으나, 입계 주변의 Cr농도는 입계에 탄화물이 석출됨에 따라 탄화물/기지 계면에서

가장 낮고 계면에서 멀어짐에 따라 Cr농도는 증가한다. 예민화된 Alloy 600의 입계주변에서 부식현상을 이해하기 위해 용체화처리된 입계모사합금 Ni-XCr-10Fe ($X_{Cr}=6\sim 15\%$)을 DL-EPR시험하였다. 부식전위에서 650mV_{sce}로 forward scan하여 얻은 입계 전류밀도는 재료중의 Cr함량에 거의 무관하였다. 그러나 650mV_{sce}에서 부식전위로 역분극했을 때 Cr함량 증가에 따라 재활성화 전류밀도는 재료중의 Cr함량이 11.5% 이상인 경우 재활성 전류밀도가 서서히 증가하지만, Cr농도가 11.5%에서 8.5%로 감소함에 따라 급격히 증가하였고 8.5% 이하에서는 완만히 증가하였다.(Fig. 8) 이와 같은 차이가 존재하는 것은 Cr함량이 12%를 전후로 표면에 형성되는 부동태피막의 안정성에 차이가 있기 때문으로 생각된다. 즉 12% 이상의 경우 전체 표면에서 치밀한 부동태 피막이 형성되나 그 보다 낮은 Cr함량에서는 불안정한 부동태 피막이 생성되는 것으로 생각된다. 또한 재료중의 Cr함량이 증가함에 따라 활성/부동태 천이(active/passive transition)의 Flade 전위가 감소하는 것을 보인다. Cr함량이 10~15%인 경우 전형적인 EPR 거동을 보였으나, Cr함량이 8%이하인 시편은 부동태 영역이 나타나지 않았다. Cr함량이 8% 시편의 재활성화 전류밀도를 측정하기 위해 0.01M H₂SO₄용액에서 forward scan 한 다음 시험용액에 KSCN을 첨가한

후 backward scan하여 재활성화 전류밀도를 측정하였다. 0.01M H₂SO₄용액에서는 Cr함량이 8% 시편도 forward scan시 부동태 영역을 보였으며, 이것은 KSCN이 부동태 피막을 불안정하게 하는 시약임을 나타내는 것이다. 이런 결과들은 재료중의 Cr함량이 많을수록 부동태피막의 안정성을 향상시킨다는 것을 의미한다.

예민화된 재료에서는 기지 표면위에 형성된 보호성 부동태 피막에 비해 Cr고갈이 일어난 입계에 불안정한 부동태 피막이 재활성화시에 우선적으로 파괴되어 입계주변이 선택적으로 부식되는 것으로 재활성화 전류밀도는 입계주변의 용해와 관련된다. 용체화 처리된 입계모사 합금에서는 입계나 기지의 Cr함량이 동일하므로 이 합금의 재활성화 전류밀도는 부동태 피막이 있는 표면에서의 일반 부식속도를 나타내며, 부동태 피막의 안정성은 재료중의 Cr함량에 의존할 것이다. Fig. 8에서 보면 Ni-XCr-10Fe 합금들에서 Cr함량이 감소됨에 따라 부동태 피막의 안정성은 감소하여 재활성화 전류밀도가 증가하는 것으로 판단된다.

용체화처리된 입계모사합금을 용체화처리 후 비등 25% HNO₃에서 24시간 시험한 후 측정된 무게감량은 Cr함량이 감소할수록 서서히 감소하다가 Cr함량이 8%이하에서는 급격하게 증가하였다. 특히 6% Cr재료는 24시간 후 완전히 용해되었다. 따라서 modified-Huey시험은 DL-EPR시험에 비해 Cr농도가 8%보다 적을 때 Cr농도에 크게 의존하였다.

용체화처리된 15% Cr재료에서 결정립 크기에 따른 DL-EPR시험시의 재활성화 전류밀도를 Fig. 9에 나타냈다. 결정립 크기는 용체화 처리온도와 처리시간을 변화시켜 조절하였다. 결정립의 크기를 약 35m부터 105m까지 변화시켰으나 재활성화 전류밀도에는 크게 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 따라서 용체화처리 시편에서 입계면적은 재활성화 전류밀도에 영향을 주지 않기 때문에 용체화 처리된 재료의 재활성화 전류밀도는 단순히 재료중의 Cr함량에만 의존하는 것으로 판단된다.

용체화처리된 입계모사합금을 DL-EPR시험한 후 관찰한 미세조직을 Fig. 10에 나타냈다. Fig. 10의 조직사진은 마치 입계부식이 일어난것 같은 양상을

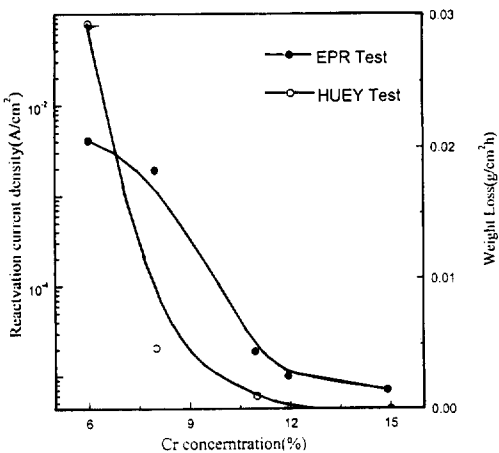


Fig. 8. Relationship between Cr concentrations and Ir for nickel base alloys.

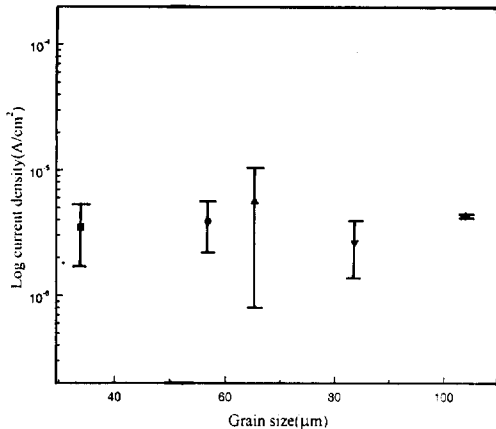


Fig. 9. Grain size effect for Alloy 600 in various annealing time at various annealing temperature.

을 보이나 실제로는 시험용액에 노출된 결정면에 따라 부식속도의 차이에 의한 것이다. 즉 한 결정이 이웃하는 결정과 계단구조(step structure)를 형성하게 되어 결정과 결정사이의 입계가 대조를 이루어 마치 입계부식이 일어난 것처럼 보이는 것이다. 이런 조직은 예민화되지 않은 스테인레스강을 ASTM A262 practice A의 옥살산 시험했을 때 관찰되는 계단구조와 동일한 것이다. Cr함량이 감소할수록 계단구조에서 계단의 높이는 증가하였으며, 이것은 Cr함량이 적을 때 부식속도는 시험용액과 접촉하는 결정면에 크게 의존하고 Cr함량이 많을 때는 용액과 접촉하는 결정면의 부식속도는 그 결정면의 면지수에 거의 무관하다는 것을 의미한다. Cr함량이 적은 재료에서 면지수가 적은 결정면이 적게 부식될 것으로 사료된다. Fig. 10에서 크롬함량이 15%인 시편에서 입계가 약간 예칭된 것이 관찰되나 예칭 깊이가 매우 적어 그곳의 부식이 재활성화 전류밀도에 기여하는 것은 무시할 정도로 적을 것으로 사료된다.

3.4 예민화된 Alloy 600의 입계부식 현상

DL-EPR시험과 modified Huey시험한 시편에서 입계부식의 성장을 입계 주변의 Cr고갈분포도와 관련해서 도식적으로 설명한 것을 Fig. 11에 나타냈다. Wm(DL-EPR)은 표면에서 입계부식의 폭이고, Wd(DL-EPR)과 Wd(Huey)는 각각 전형적인 DL-

EPR시험과 Huey시험시의 입계부식의 폭이다. TEM으로 얻은 입계 주변 Cr고갈 폭을 Wd(TEM)라 할 때 Wm(DL-EPR)은 Wd(TEM)보다 더 컸다. Wd(DL-EPR)은 Wd(Huey)보다 훨씬 컸으나 Wd(TEM)보다는 더 작았다. DL-EPR시험시 입계 주변의 부식은 두 가지 형태의 부식이 중첩되어 있는 것을 유추할 수 있다. 즉 Fig. 11(a)에서 곡선A는 Cr고갈되지 않은 기지가 부식되는 것이고 곡선B는 Cr고갈된 입계 주변의 일부가 부식된 것이다. DL-EPR 곡선에서 forward scan시 활성 영역(active region)에서 일반 부식이 일어나며 이 영역에서 부동태 피막은 불안정하여 생성되지 않는다. backward scan시 재활성화는 활성영역과 동일한 전위 영역에서 되며 이때 활성화는 Cr고갈된 입계에서 우선적으로 되며, 기지는 부동태피막으로 덮혀 있다. Cr고갈입계가 재활성화 된 후 Cr고갈 영역은 곡선B처럼 급격하게 부식되나 Cr고갈되지 않은 부분은 서서히 부식되어 곡선A처럼 된다. 재활성화 영역에서 기지위의 부동태 피막은 열역학적으로 불안정하나 속도론적으로 쉽게 파괴되지 않아 입계에서 멀리 떨어진 부분은 재활성화시 거의 부식이 되지 않는다. 그러나 Cr고갈 입계 주변의 부동태 피막이 파괴되면 인접한 Cr고갈되지 않은 부분은 서서히 부식되어 곡선A가 만들어 진다.

DL-EPR시험시의 입계부식 균열 폭, Wd(DL-EPR)은 Huey시험시의 입계부식 균열 폭, Wd(Huey)보다 더 컸다. 입계부식이 진행되지 않는 최대 Cr농도를 Cr(critical)이라 할 때 DL-EPR시험시의 Cr(critical, DL-EPR)이 Huey시험시의 Cr(critical, Huey)보다 더 큰 것을 의미한다. 이런 결과는 용체화처리된 입계모사합금의 Cr농도에 따른 DL-EPR시험결과와 Huey시험결과와 일치한다. 용체화처리된 Ni-XCr-10Fe (XCr=6~15%)합금의 Cr농도에 따른 DL-EPR시험시 Cr농도가 약 12%보다 크면 재활성화 전류밀도는 급격하게 증가한다. Huey시험시 Cr농도가 8%이하인 경우 무게감량은 급격하게 진행된다. 따라서 DL-EPR시험에서 입계부식 폭은 Huey에 비해 넓게 된다.

Cr고갈영역에서의 부식을 설명하기 위해 균일부식 모델과 Cr농도의존 모델 등이 제안되었다.⁹⁾ 균

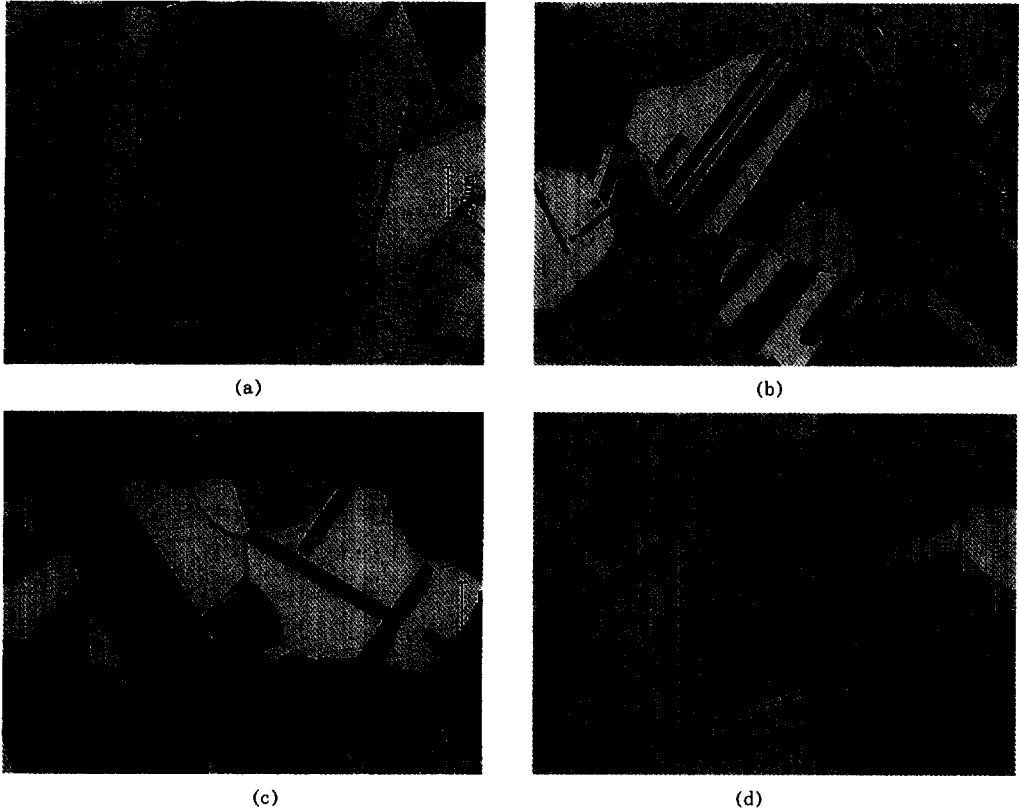


Fig. 10. Optical micrographs for nickel base alloys after EPR ($\times 200$). (a)KAERI-8 alloy (b)KAERI-10 alloy (c)KAERI-12 alloy (d)KAERI-15 alloy

일부식 모델은 Cr영역에서 Cr농도가 Cr(critical)보다 적으면 Cr농도에 관계없이 일정한 속도로 입계부식이 진행된다는 것이고, Cr농도의존 모델은 Cr고갈 영역의 입계부식이 Cr고갈 영역에서의 Cr농도 분포도에 의존한다는 것으로 입계의 Cr고갈이 많이 된 부분은 빨리 부식되고 Cr고갈이 적게 된 부분은 천천히 부식된다는 모델이다. Fig. 8을 유추해서 얻은 Fig. 11로부터 DL-EPR시험후의 입계부식 형태는 균일부식모델을 따르며, Huey시험시 입계부식은 Cr농도의존 모델을 따르는 것으로 판단된다. 즉 용체화처리된 Ni-XCr-10Fe (XCr=6~15%)합금의 Cr농도에 따른 부식시험 결과는 Fig. 7에서도 알 수 있듯이 EPR의 입계부식은 Cr농도의존 모델에 따라 부식될 것으로 보이나 실제의 입계부식 형태는 Cr고갈영역에서의 Cr농도 분포에 거의 무관하게 진행된 것을 보여준다. 만약에 입계부식이 Cr농

도에 의존한다면 입계부식의 전면은 매우 뾰족한 형태를 보여야 하나 실제로는 매우 둥근 면을 보이고 있다. 그러나 Huey시험후의 입계부식형태는 Fig. 7의 (a)에서 알 수 있듯이 크롬고갈이 많이 된 부분에서 더 빠른 부식속도를 나타내어 매우 뾰족한 형태(sharp-attacked)로 입계부식이 됨을 알 수 있다. 이런 결과들은 시험방법에 따라 입계부식이 되는 입계Cr농도의 차이가 있으며, 전기화학적인 DL-EPR시험의 경우 Cr고갈영역에서 Cr농도가 입계농도보다 적으면 그 부분에서는 Cr농도에 관계없이 거의 일정한 속도로 입계부식이 진행되는 것으로 판단되며, 화학적 시험방법인 Huey시험의 경우는 입계Cr농도와는 무관하며, Cr함량이 감소할수록 입계부식 속도가 크게 증가함을 알 수 있다.

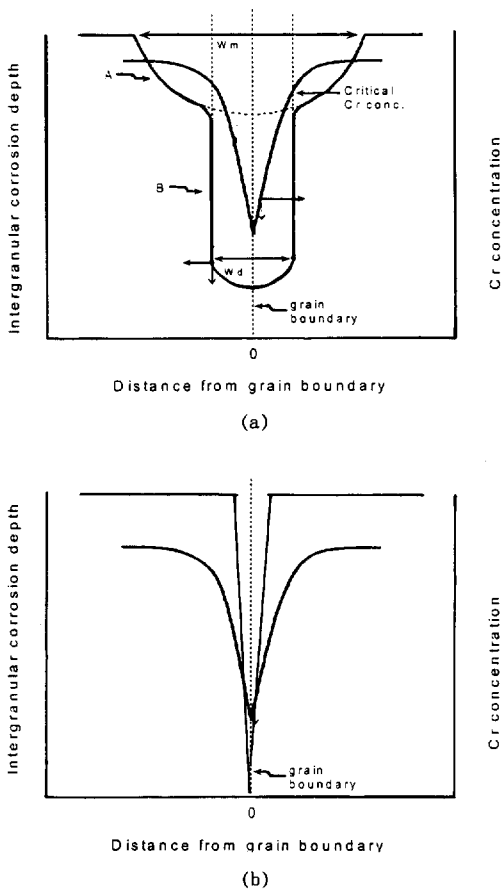


Fig. 11. Schematic diagram showing intergranular corrosion feature and Cr depletion profile.
(a) DL-EPR Test (b) Huey Test

4. 결 론

Alloy 600의 입계부식을 예민화 처리시편과 예민화 처리된 입계를 모사한 시편의 부식의 관점에서 살펴보았으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 예민화된 재료의 DL-EPR시험시 예민화 정도는 입계전류밀도에는 거의 영향을 주지 않았으나, Cr고갈영역폭이 증가할수록 재활성화 전류밀도는 증가하였다. 반면에 Huey시험시 예민화 시간이 증가함에 따라 완전한 기울기를 가지고 무게감량이 증가함을 알 수 있었다.

② 입계모사 시편(Ni-XCr-10Fe, X=6~17%)에서 Cr함량이 감소함에 따라 입계전류밀도는 거의 변

화가 없었으나, 재활성화전류밀도는 서서히 감소하였다. 반면에 Huey시험시 Cr함량이 감소함에 따라 무게감량이 서서히 감소하다 급격하게 감소하였다.

③ 전기화학적인 EPR시험의 경우 Cr고갈영역에서 Cr농도가 입계농도보다 낮으면 그 부분에서는 Cr농도에 관계없이 거의 일정한 속도로 입계부식이 진행되는 균일 부식모형을 따르는 것으로 판단된다. 반면에 화학적 시험방법인 Huey시험의 경우는 입계 Cr농도와는 무관하며, Cr함량이 감소할수록 입계부식 속도가 크게 증가하는 Cr농도의존 모형을 따르는 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 1998년도 과학기술부에서 시행하는 원자력 중장기 개발 "액체금속로 재료평가"과제 지원에 의해 수행된 결과로서 이에 감사 드립니다.

References

1. J. K. Kim, Korea Institute of Nuclear Safety Report KINS/AR-045190 (1991).
2. J. A. Gorman and D. B. Lowenstein, EPRI-NP-6743-L (1991).
3. E. C. Bain, R. H. Aborn and J. B. Rutherford, *Trans. Amer. Soc. Steel Treating*, 21, 481 (1933).
4. C. Strawstrom and M. Hillert, *J. Iron and Steel Inst.*, 207, 77 (1969).
5. H. P. Kim, S. S. Hwang, C. K. Rhee, K. M. Kim and J. S. Kim, *This Journal*, 27(1) 52(1998).
6. M. A. Streicher, *ASTM Bulletin*, 229, 77 (1958).
7. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Maxwell Macmillan. U.S.A., 466 (1992).
8. G. P. Airey, *Metallography*, 13, 21 (1980).
9. R. M. Kruger, S. F. Claeys, and G. S. Was, *Corrosion*, 41(9), 504 (1985).
10. A. Roelandt and J. Vereecken, *Corrosion*, 42(5), 390 (1982).
11. A. Mignone, A. Borello and A. La Barbera, *Corrosion*, 38(7), 390 (1982).