

## 레이저 표면합금화에 의한

# Alloy 600의 미세조직 변화와 내부식성 향상

신진국, 강석중

한국과학기술원,

우선기, 이홍로

충남대학교

서정훈, 김정수

한국원자력연구소

### 요약

원전 증기 발생기 재료로 사용되는 Alloy 600의 내부식성 향상을 위하여 레이저 빔을 이용한 레이저 표면합금화(Laser Surface Alloying, LSA) 방법을 이용, 표면에 약 200 $\mu$ m 두께의 합금층을 형성시켰다. 첨가한 원소는 크롬 또는 크롬과 니켈의 혼합체를 사용하였으며 첨가법으로는 도금과 용사를 이용하였다. 용사법으로 만든 LSA 시편의 특성과 문제점에 대해 고찰하고 이러한 문제점을 해결하는 방법으로 크롬 도금법을 택하였다. 이들 결과를 레이저 처리를 하지 않은 시편들과 비교하여 부식 거동을 분석하였다. 분석 결과 LSA 시편의 경우 As-received 시편, 레이저 표면 용융(LSM) 들과 비교해 아주 우수한 내부식성을 가졌으며 입계 내부식성도 크게 증가하였다. 이는 크롬 첨가로 인해 크롬의 농도가 많아져 부동태 피막의 형성이 쉬워졌기 때문으로 해석되었다.

### 1. 서론

레이저 빔을 이용한 표면 합금화 방법은 내부식성, 내마모성 등이 우수한 재료를 분말 혹은 pre-coating 등의 방법으로 공급하여 레이저 빔으로 모재 표면을 용융 및 희석(dilution)시켜 재료 표면에 새로운 합금층을 형성하여 표면특성을 개선하는 방법이다. 아울러 고에너지의 표면 열원인 레이저를 이용하여 모재의 표면만을 가열함으로 높은 온도 구배와 급냉 응고로 인한 입자 미세화 효과를 얻을 수 있다. 이렇게 금속의 표면 구역만을 개선하는 방법은 기지 금속 자체의 기본적인 성질을 유지하면서 외부의 격렬한 환경에 견딜 수 있도록 함으로 전체적인 합금화에 비해 여러 가지 면에서 많은 이점을 가진다. 우선 복합적인 특성을 지닌 재료를 얻을 수 있고, 전략 금속의 부족에 대처하고, 고가 금속을 절약할 수 있다는 이점이 있다. 현재 금속표면층의 성분조성을 변화시켜 요망하는 성질을 얻는 방법으로는 침탄처리, 질화처리, 크롬처리, 알루미늄 처리 등의 방법들이 있다. 이들 방법은 비교적 정밀한 처리는 가능하나, 가용 첨가 원소의 제한뿐만 아니라 첨가 원소들의 확산 때문에 고온에서 장시간 전 부품을 가열해야 하므로 재료의 변형을 주게 된다. 그러나 레이저 표면합금화는 부품 내부를 가열시키지 않고 표면 구역만을 용융점까지 도달시키게 할 수 있다. 이 경우 첨가 원소들은 용융된 상태에서 순간적으로 용융 금속에 혼합되므로 균일한 합금층을 형성시킬 수 있다. 이 방법은 다른 방법에 비해 기지 금속에 대한 열영향이 적으며 표면 근방의 용융 상태에서부터 급속한 냉각으로 인하여 열역학적 한계 고용도 이상으로 원소를 고용할 수 있는 등 많은 이점을 가진다[1].

본 실험에서는 원전 증기 발생기 전열관 재료로 사용되는 Alloy 600(Ni-Cr-Fe)의 표면에 Cr을 첨가하여 표면층의 Cr양을 늘려 내부식성을 향상시키고자 하였다. 원소 첨가는 용사(Plasma Spray)와 도금(Electro-Plating)의 방법을 이용하였으며 합금화 이후 합금층의 미세 조직과 조성 분석 및 각종 부식특성을 보았다.

### 2. 실험 방법 및 절차

사용한 시편은 Alloy 600으로 <표 1.>와 같은 조성을 가진다. 시편은 1.6mm 두께의 plate 형태로 적당한 크기로 절단하여 사용하였다. 제반 열처리 조건에 따른 부식성을 비교하기 위하여 시편을 <표 2.>의 조건으로 각각 열처리하였다. AR(As Received), SA(Solution Annealing), SEN(Sensitization), TT(Thermal Treated) 4 가지 조건의 열처리 시편을 준비하였다.

용사(plasma spray)는 Alloy 600 시편을 아세톤으로 세척한 후 Empire EF-2436 sand-blaster에 장입시켜 mesh 80의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 sand로 사용하여 blasting하였다. 용사 분말로는 20~21 μm의 평균 입경을 가진 Ni/Cr 50:50(wt%) 혼합 분말과 순수 Cr 분말의 두 가지를 사용하였다. 준비된 Alloy600 plate 8개를 팔각기둥 치구의 8개 면에 붙인 다음 선반의 회전수를 500 R.P.M.으로 고정하고 치구의 길이 방향을 따라 플라즈마 용사 건을 10.5 cm/sec의 속도로 이동시키면서 용사 하였다. 분말 이송을 위하여 알곤 가스를 사용하였으며 유량은 150cc/min.이었다. 연소 가스로는 수소를 사용하였다.

크롬 원소를 첨가하는 또 다른 방법으로 electro-plating을 사용하였으며 사용한 시약은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 2.0g, CrO<sub>3</sub> 250g, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 5.0g, 1·3·6 Naphthalene Tri-Sulfonic Acid 6.0g, 1·4 Butanediol 0.2g이다. 온도 60℃에서 9A의 전류를 주어 2시간 동안 도금하여 50μm내외의 도금층을 얻었다[2]. 도금을 하기 전 표면층의 불순물을 제거하고 표면을 평탄하게 하기 위해 grit 600까지 연마하였다. 합금화한 시편의 미세조직 관찰을 위하여 연마한 후 5%의 Nital 용액(95ml 메탄올 + 5 ml 질산)에서 2~3V, 15~30초의 조건으로 전해 에칭하였으며 조성 관찰을 위하여 SEM/WDX를 사용하였다.

레이저 표면합금화(Laser Surface Alloying, LSA) 조건은 레이저 빔의 파워와 레이저 빔의 주사 속도(scan speed)를 변수로 잡았으며 파워는 500-1500W의 범위에서 빔 주사 속도는 20cm/min.~600cm/min. 범위로 하였다. 레이저 표면 합금화를 위하여 연속과 이산화탄소 레이저를 사용하였으며 출력 4kW급의 PRC 3500 model을 이용하였다. 표면 용융을 위하여 렌즈의 조합을 이용 2mm x 2mm의 사각 빔을 만들어 사용하였다. 레이저 파워와 빔에 대한 시편의 이동 속도를 레이저 처리 변수로 잡았으며 내부식 시험은 약 200μm내외의 합금층을 가지는 시편에 대해 행하였다.

합금화된 시편의 전기 화학적 부식 거동을 살펴보기 위하여 EPR 시험과 양극분극(Potentiodynamic) 시험을 하였다. 각각의 시편은 전선을 soldering한 후 Epoxy로 cold-mounting한 후 용사층의 거친부분을 연마하여 아세톤으로 표면세척 후 부식 거동을 측정하였다. Reference electrode는 SCE(Saturated Calomel Electrode)를 사용하였으며 용존산소의 영향을 최소화 하기위해 고순도 N<sub>2</sub>를 purging하였다. Double Loop EPR Test와 Potentiodynamic실험은 25℃ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.0001M KSCN 용액에서 0.5mV/sec의 scan rate로 실시하였다[3].

표 1. As-Received Inconel 600 Plate의 조성

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

표 2. 열처리 조건

열처리 종류	SA	SEN	TT
열처리 조건	1100℃, 30분 + water quenching	1100℃, 30분 + water quenching + 600℃, 24시간 + water quenching	1100℃, 30분 + water quenching + 710℃, 24시간 + water quenching

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 레이저 표면 합금화

<그림 1.>은 용사층의 미세조직으로 균일한 두께를 보여주고 있다. 그러나, 용사층 내부와 용사층/모재 사이의 계면에 기공과 void가 존재하였다. 또 용사층의 표면부에 크롬 산화물이 형성되었으며 XRD를 통하여 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 판명되었다. 즉, 용사 조직은 니켈, 크롬, 크롬산화물로 이루어진 각각의 층을 주기적으로 반복하는 구조를 가지게 된다.

<그림 2.>는 용사후 레이저 빔을 이용하여 표면 합금화한 시편의 미세 조직 사진이다. 표면 합금층 내에 기공이 존재하며 시편 표면부에 크롬 산화물이 모여 있다. 기공은 용사층 내에 존재하던 미소기공들과 용사층과 기지 금속사이의 void에 의해 형성된 것으로 생각된다. 즉 용사층에 잔존하던 기공들이 빔 조사 도중 합쳐져 응고 과정에서 시편 표면으로 빠져나가지 못하고 포획된 것으로 해석된다. 빔 조사시 발생하는 금속 증기의 영향으로도 해석될 수 있으나 도금후 LSA한 시편의 경우 기공이 존재하지 않았으므로 용사층의 잔류 기공에 의한 것으로 해석할 수 있었다.

한편, LSA후 합금층에 잔존하는 기공은 빔에 대한 시편의 상대 이송 속도인 Scan speed에 따라서 잔존율이 크게 달라짐을 발견하였는데 속도가 느릴 경우 기공은 시편 표면으로 빠져나갈 시간이 충분하므로 잔존 기공은 적었다. 그러나 빠른 주사 속도에서는 기공의 부유 속도보다 용탕의 응고 속도가 빨라 기공이 포획된다. 따라서 적당한 속도를 사용하면(본 실험에서는 1m/min. 이하의 속도로 판단된다) 잔존 기공은 없앨 수 있을 것으로 생각되나 현재 실험중에 있다.

용사(plasma spray)법은 통상적으로 5-20% 정도의 기공도를 가지는 것으로 알려져 있다. 대부분 최소 기공도를 5%로 잡고 있다. 잔존 기공율을 낮추어 주고 보다 치밀한 용사층을 얻기 위하여 고속용사(HVOF, High Velocity Oxygen Fuel)법을 사용하여 보았다. 플라즈마 용사는 splat의 분출속도가 mach 2 정도이나 고속용사의 경우 mach 5에 가까운 속도를 낼 수 있다. 이러한 속도로 인하여 고속용사는 0.3% 정도의 최소 기공도를 가지므로 기공도가 적은 용사 조직을 얻을 수 있었다. 그러나 splat의 비행 도중에 일어나는 산화를 방지할 수는 없었다.

또한, 합금화된 시편 표면에 크롬산화물이 형성되어 있는데 이 크롬 산화물의 기원은 다음과 같이 해석된다. 용사시 splat이 공기 중에서 약 30cm의 거리를 비행하여 시편 표면에 용착되므로 비행 과정과 비행후 냉각과정에서 산화가 일어난다. 이러한 층위에 나중에 비행하여 온 splat이 또 용착되게 되므로 용사층 내에 산화물 층이 반복적으로 존재하게 된다. 레이저 조사시 금속에 비해 산화물의 빔 흡수율이 훨씬 높으므로 국부적인 레이저 빔의 흡수율이 크게 달라져 시편 표면이 매우 거칠게 된다. 또한 첨가해준 Cr 원소의 많은 양이 산화물로 형성되어 있으므로 첨가해준 Cr 양에 비해 표면합금층의 Cr양은 <그림 3.>에서 보듯이 크게 증가하지 않았다. 크롬 산화물은 열전도를 방해하므로 용융된 표면층에서 전도되는 열을 차단하여 용사층의 아래 부분까지 충분한 열이 전도되지 못한다. 즉 상당히 높은 에너지의 빔을 가해주어야 용사층을 완전히 용융시킬 수 있다. 크롬 산화물의 밀도는 5.21g/cc로 alloy 600의 8.34g/cc(measured value)에 비해 상당히 낮으므로 상대적으로 크기가 큰 산화물은 용탕의 표면에 부유하게 되고 빔을 흡수하여 기화한다. 이 기화로 인하여 시편 표면에 플라즈마 층의 형성이 촉진되어 레이저 빔을 차단하는 기구로 작용한다. 크기가 작은 산화물은 충분한 부력을 받지 못하여 용탕 내에서 와류를 따라 흐르다가 합금층 내에 포획된 채 응고되는 것으로 생각된다. 빔 조사후 응고에 의해 표면에 잔존하는 산화물 층은 표면의 합금층과의 결합이 약한 상태로 붙어 있으므로 쉽게 떨어지며 열전도도가 나빠 전열관으로 사용하려는 목적에 적합하지 않다. 그러므로 Cr분말이 산화되는 것을 방지해주어야 한다. 크롬산화물의 발생을 방지하는 방법은 진공중에서 용사하거나 splat의 비행 경로를 불활성 기체로 보호하는 방법이 있으나 실험 여건상 아직 실행하지 못하였다.

새로이 형성된 합금층의 조성을 알아보기 위하여 SEM/WDS를 사용하였으며 그 결과는 <그림 3.>과 같다. 모재와 신 합금층의 경계부를 중심으로 하여 좌우로 분석한 결과이며 그림의 수직방향의 점선을 경계로 왼쪽이 모재부위이며 오른쪽이 새로이 형성된 합금층의 조성이다. 합금층 내에서 용질 원자들의 농도는 상당히 균일하게 나타난다. 이는 레이저 빔 조사시 급격한 온도 구배에 의해서 용탕(molten pool)에서는 빠른 대류(convection)가 일어나고 이에 의해 용질 원자들이 완전히 혼합되었기 때문이다[4-6]. 각각 다른 실험 조건에서 반복 분석한 결과 아주 균질한 조성을 가짐을 알 수 있었다. 응고 조직은 레이저 표면 용융(LSM)의 경우와 비슷하며 조성적인 차이가 크지 않았으므로 합금층과 모재사이의 격자상수 차이도 크지 않아 epitaxial growth를 한 것으로 해석된다[7].

용사층의 LSA층에서 생기는 기공과 크롬산화물의 생성에 의해 균질한 합금층의 생성이 어려워 시편의 표면에 크롬을 도금한 후 레이저 빔으로 용융하여 보았다. 크롬 도금후 레이저 표면 합금화한 시편의 조직 사진은 <그림 4.>와 같다. 용사후 레이저 표면합금화한 시편과 비교할 때 크롬 도금을 이용한 경우는 표면에 치밀하고 매끈한 Cr 도금층이 형성되므로 빔 조사시 다중 반사와 흡수가 없고 불활성 가스의 흐름을 왜곡시키지 않으므로 산화물도 없고 표면조도가 좋은 합금층을 형성시킬 수 있었다. 또한 기공 발생의 근원이 없으므로 잔류기공도 존재하지 않았다. SEM/WDX를 통하여 합금층의 조성 profile<그림 5.>을 측정해보면 Cr양이 약 30 at%(27~29 wt%) 정도의 균질한 조성을 가짐을 알 수 있었다. 이 경우 불활성 가스에 의한 shielding이 충분하지 못할 경우 표면에 국부적으로 산화물 층이 형성되기는 하나 shield gas nozzle을 크게 하면 이러한 문제를 해결할 수 있었다.

### 3-2. 내부식성 측정

#### 3-2-1. EPR & PD test

기존 시편과의 비교를 위하여 레이저 빔처리를 하지 않은 시편(AR)과 레이저 표면 용융

(Laser Surface Melting, LSM)만 한 시편 그리고 LSA 시편을 EPR, Potentiodynamic(PD) 시험을 한 후 비교 분석하였으며 그 결과는 <그림 6.>과 같다.

AR 시편의 경우 전형적인 Alloy 600의 부식 거동을 보인다. 용사후 합금화한 시편의 경우 Cr content가 약 20 wt%이므로 AR 시편에 비해 약간 증가된 내부식성을 보인다. 그러나, 크롬 도금 후 합금화한 시편의 경우 표면합금층의 Cr content가 약 30 wt% 가까이 되므로 Alloy 690과 비슷한 전기 화학적 거동을 보인다. Alloy 690은 재활성화 구간이 나타나지 않으므로 Ir/Ia의 값이 거의 zero가 된다[3]. 크롬도금후 합금화한 시편의 경우 부동태 피막의 형성 전위가 낮으므로 부동태 피막을 형성하기 용이하며 형성된 피막의 구조도 치밀하여 부동태 전류의 크기가 줄어들어 부식특성이 증가됨을 알 수 있었다.

### 3-2-2. Modified-Huey test

시편 결정립계의 내부식성을 측정하기 위해 ASTM standard A262-81 Practice C Huey test 조건을 사용하였다. 그러나 이 경우는 스테인레스강에 적합한 조건으로 본 실험에서는 질산의 농도가 너무 높아 레이저 빔으로 처리하지 않은 시편의 경우 심하게 파손되어 무게 감량을 측정할 수 없었다. 그러므로 레이저 처리를 하지 않은 시편과의 비교를 위해서 질산의 농도를 25%로 낮춘 용액을 사용하였다. 본 실험에서는 300°C, 25% 질산(HNO<sub>3</sub>) 용액에서 48시간, 96시간 Huey test를 행하였다. 각각 질량 감소량은 0.9 mg, 1.9mg이었다. 이를 레이저 빔 처리를 하지 않은 시편과 비교하기 위해 모재를 각 조건에서 열처리하여 24시간 M-Huey 시험을 하여 그 무게 감량, 부식속도를 측정하였으며 LSM 시편과도 비교하였다. 그 결과는 <표 3.>과 같다. 이 결과로 알 수 있듯이 LSA시편의 경우 활동한 입계 내부식성 향상이 있었음을 알 수 있다. 타 시편이 24시간만에 반해 LSA시편은 48시간, 96시간을 하였으나 훨씬 나은 내부식성을 보였다. Huey test 후 관찰한 시편 표면의 미세조직은 <그림 7.>과 같았다. 시편의 입계 부분이 선택적으로 부식되었음을 알 수 있다. 그러나 레이저 처리를 하지 않은 시편에 비해서는 월등한 내부식성 증진이 있었다.

표 3. 열처리 시편에 대한 M-Huey Test 결과

	AR (24시간)	SEN (24시간)	TT (24시간)	AR+LSM (24시간)	Cr-Plating + LSA (48시간)
Δg	1 mg/ 8.023 g	84 mg/ 7.494 g	12 mg/ 6.921 g	1 mg/ 7.922 g	0.9 mg/ 7.7944 g
Δg%	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.12 \times 10^{-2}$	$1.73 \times 10^{-3}$	$1.26 \times 10^{-4}$	$1.15 \times 10^{-4}$
부식속도 (ipm)	$2.38 \times 10^{-4}$	$2.01 \times 10^{-2}$	$2.03 \times 10^{-3}$	$2.43 \times 10^{-4}$	$1.20 \times 10^{-4}$

### 4. 결론

레이저 빔을 이용하여 Alloy 600 시편의 표면부를 보다 크롬이 풍부한 합금층으로 개질하였다. 이 합금층의 부식성을 조사하여 기존의 열처리 방법으로 제작한 시편과 비교 분석하였다. 용사후 레이저 표면합금화한 시편의 경우 용사시 형성된 크롬 산화물로 인하여 매우 거친 표면을 가졌다. 크롬 도금후 레이저 합금화한 시편의 경우 뛰어난 내부식성을 지녔음을 알 수 있었다.

### 5. 참고 문헌

1. H. Jones, Aluminum, 54 (1978) 274
2. 추현식, 충남대학교 박사학위 논문,  
경질 크롬도금층의 무균열화 및 고속석출을 위한 전해 조건의 영향 (1993) 82
3. M. K. Ahn et al, Corrosion, 51(6) (1995) 441
4. T. Chande and J. Mazumder, J. Appl. Phys. 57(6) (1985) 2226
5. T. Chande and J. Mazumder, Appl. Phys. Lett. 41(1) (1982) 42
6. C. Chan, J. Mazumder, and M. M. Chen, Met. Trans. A, 15A (1984) 2175
7. A. Munitz, Met. Trans. B, 16B (1985) 149

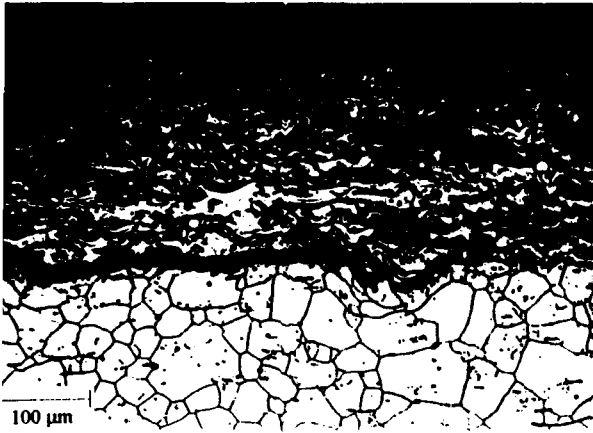


Fig. 1. Microstructure of Plasma Sprayed Layer  
Ni/Cr = 50 : 50 wt%, thickness=200μm

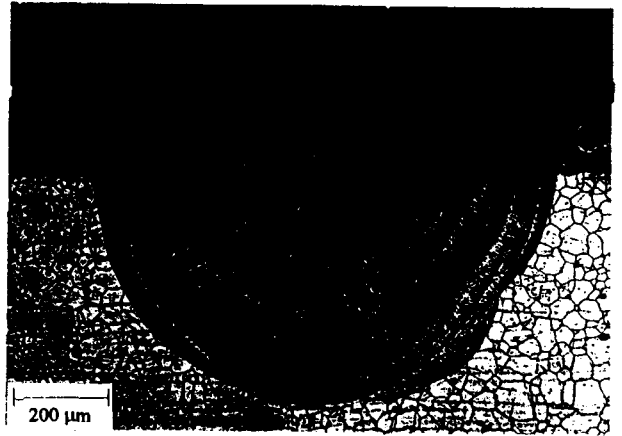


Fig. 2. Microstructure of Laser Surface Alloyed Specimen(PS + LSA)  
Laser Power = 1kW, Scan Speed = 1m/min.

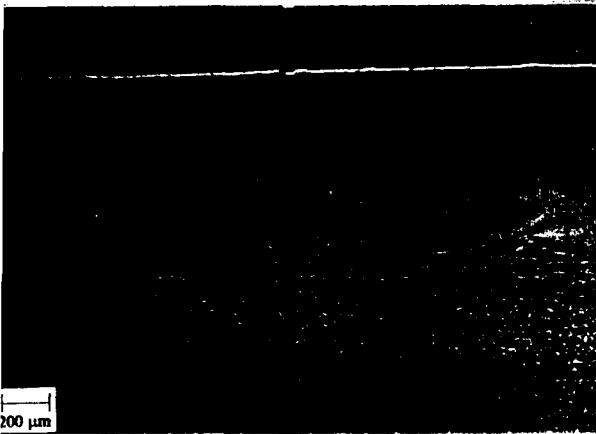


Fig. 4. Microstructure of Laser Surface Alloyed Specimen(CP + LSA)  
Laser Power = 2kW, Scan Speed = 1m/min, 1/2 Overlap



Fig. 7. Microstructure of M-Huey test Specimen(96시강)

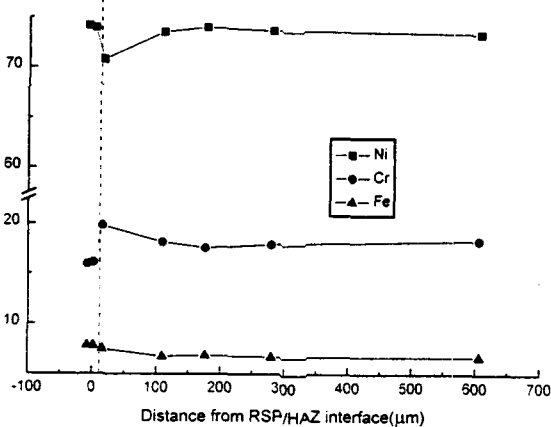


Fig. 5. Conc. Profile in Laser Surface Alloyed Region, After Plasma Spray(Ni/Cr=50:50, thickness 150μm) Laser Beam irradiated at 750W, scan speed 0.2 m/min.

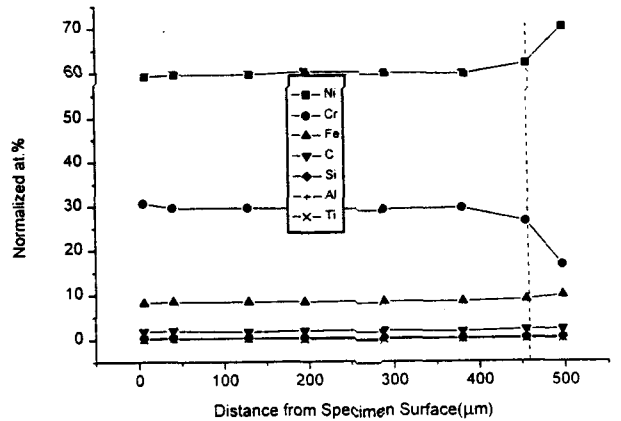


Fig. 5. Conc. Profile in Laser Surface Alloyed Region, After Cr-Plating( pure Cr Thickness 50μm) Laser Beam irradiated at 2kW, scan speed 1 m/min.

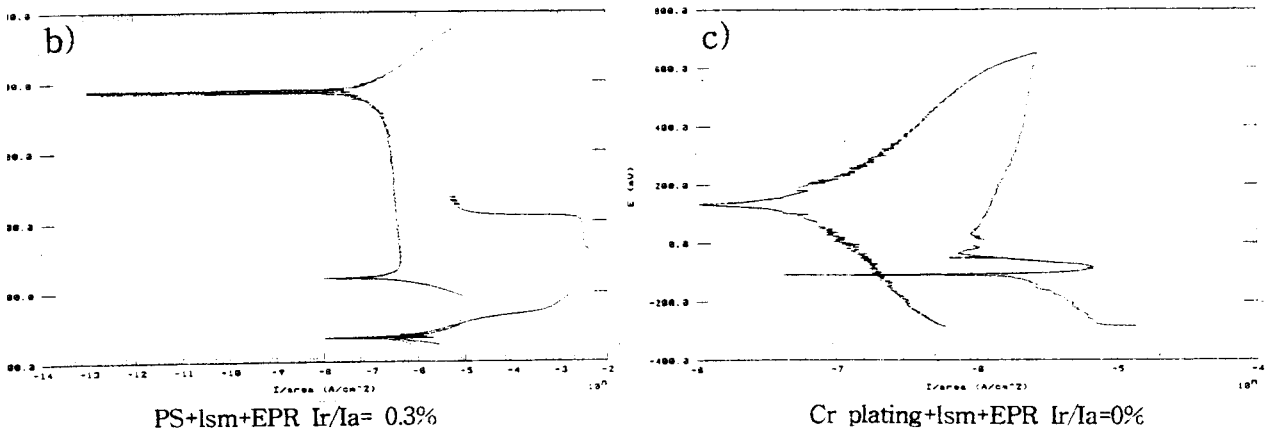
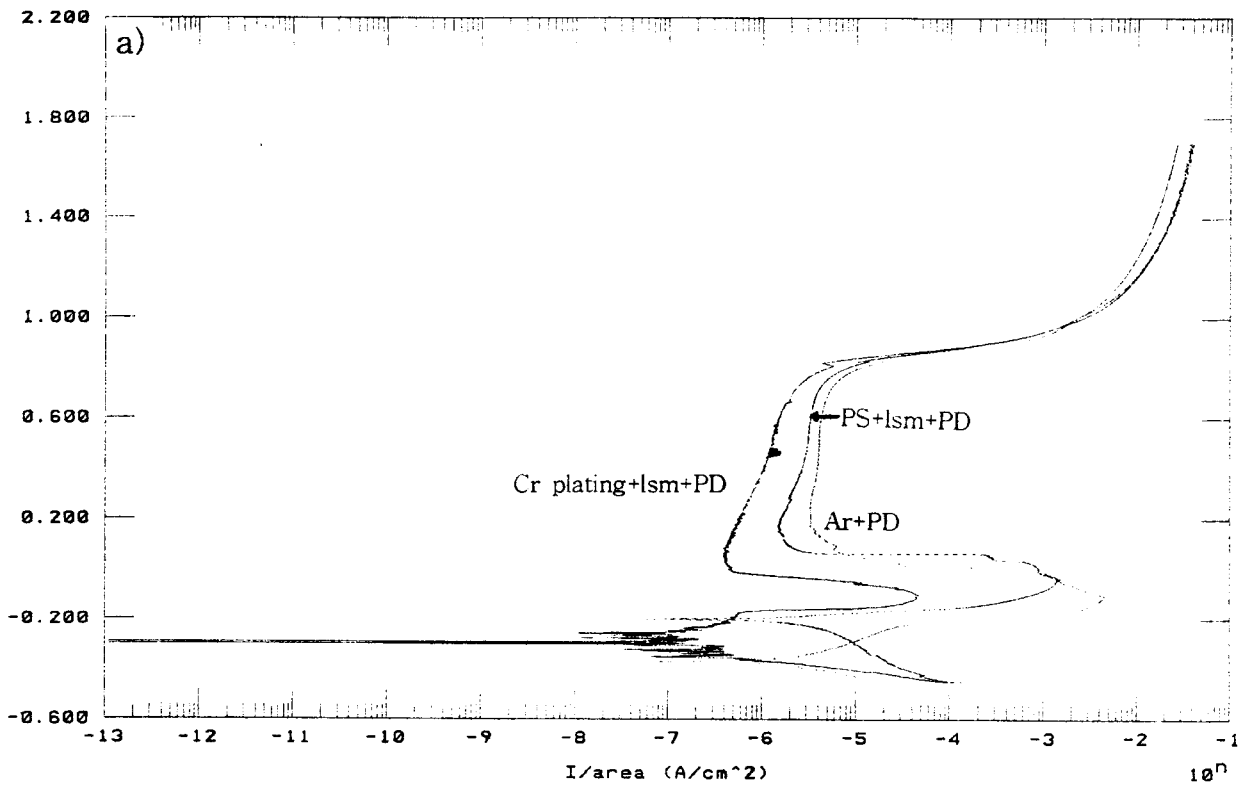


Fig. 6. a) Potentiodynamic Curve of AR, PS + LSA, Cr-Plating + LSA  
 b), c) EPR-test Curve of PS + LSA and Cr-Plating + LSA