

Alloy 600 합금의 내부식성 향상을 위한 레이저 표면 합금화 Laser Surface Alloying of Alloy 600 to Improve Its Corrosion Resistance

신진국*, 강석중*, 서정훈**, 국일현**, 김정수**

Jin Koog Shin, Suk-Joong Kang, Jeong Hun Suh, Il Hyun Kuk, Joung Soo Kim

*한국과학기술원 재료공학과 **한국원자력연구소 증기발생기재료

('98.6.25심사시작-'98.8.20심사완료)

ABSTRACT

The surface of Alloy 600 was alloyed using a continuous wave CO₂ laser beam in order to improve its corrosion resistance. Laser surface alloying (LSA) was done by melting the surface electroplated with Cr of the alloy. The Cr concentration of the alloyed surface was 28~30 at.%, which is similar to that of Alloy 690. Alloying elements in the alloyed layer was observed to be distributed very homogeneously all over the alloyed region. According to the electrochemical and modified Huey tests, the corrosion resistance, in particular the grain boundary corrosion resistance, of the LSA specimens was significantly improved, compared with that of the as-received(AR) specimen. This improved corrosion resistance of the alloyed specimen might be attributed to the high Cr content, which could make possible formation of more stable and dense passive film onto its surface.

1. 서론

Alloy 600은 주요 원소가 Ni-16Cr-9Fe로 크롬과 철이 니켈에 고용되어 있는 오스테나이트계 고용체 합금이다. 이 합금은 고온에서의 내부식성이 좋으므로 현재 원자력 발전소의 중요 설비인 증기발생기의 전열관 재료로 사용되고 있다. 원자력 발전소에서 증기발생기는 원자로에서 가열된 1차측 냉각수가 증기발생기 전열관 내부를 순환하면서 전열관 외부로 순환하는 2차측 냉각수를 가열하여 발전기를 가동시키는 증기를 만드는 설비로 핵심설비 중의 하나이다. 따라서, 증기발생기에서 고온고압의 두 냉각수가 전열관을 경계로 하여 만남으로 전열관 재료는 열악한 환경에 놓이게 된다. 이러한 열악한 원전 가동조건 하에서 장기간 사용할 경우, 이 전열관 재료에서 국부부식(즉, 입계부식, 응력부식균열)이 발생하여 전열관이 손

상되는데,¹⁾ 이러한 손상으로 인한 증기발생기 유지보수와 이에 따른 발전소 가동효율 감소로 막대한 경제적 손실을 초래하게 되고, 또한 방사능으로 오염된 1차측 냉각수가 2차측으로 유입되어 원전의 안전성 문제를 야기하게 된다. 전열관에서 발생하는 이러한 국부부식은 전열관 판(tube sheet)상단의 확관부위나 전열관 지지판(tube support plate)과 만나는 부위에서 주로 발생하는데, 이러한 부위는 확관이나 텐팅에 의한 높은 인장 잔류응력이 존재하거나 전열관과 전열관 판 또는 전열관 지지판과의 사이에서 틈새부식이 발생하는 곳이다.²⁾

전열관 재료(Alloy 600)에서 발생하는 이러한 부식손상을 방지 또는 완화시키기 위하여 지난 수십 년간 증기발생기 설계 개선이나 전열관 재료의 미세조직 변화 및 냉각수의 수질 개선 측면

으로 많은 연구가 이루어졌으나 아직 정확한 작용기구 조차도 밝혀지지 않고 있다.^{3,4)} 다만, Alloy 600보다 Cr 함량이 두 배 가량 많은 Alloy 690(30~32 wt.%의 Cr함유)이 지금까지 현장 발전소에서의 경험이나 실험실에서의 연구결과에서 1, 2차 축 응력부식균열에 대한 저항성이 우수하다는 결과를 바탕으로 현재 신규건설 발전소나 교체되는 증기발생기에 이 재료를 주로 사용하고 있다. 이러한 고 Cr 합금의 우수한 내부식성을 바탕으로 Alloy 600 재료 표면을 고 Cr으로 합금화시키면 Alloy 600의 내부식성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각되었다.

따라서, 본 연구에서는 Alloy 600의 내부식특성을 향상시키기 위하여 Alloy 600 재료 표면에 Cr을 첨가하여 표면부의 조성을 Alloy 690과 유사한 합금으로 표면개질하는 기술에 대해 검토하였다. 이러한 표면합금화의 열원으로는 고에너지 밀도를 가진 레이저 빔을 사용하였다. 고밀도의 에너지를 가진 레이저빔을 사용할 경우, 표면부분만을 급속으로 가열·냉각시킬 수 있으므로 다른 표면개질 공정에 비해 열영향을 최소한으로 줄일 수 있고, 아울러 내부 모재의 특성을 최대한 유지시킬 수 있다.^{5,7)} 또, 급속응고 조직을 얻을 수 있으므로 균질하고 미세한 결정립을 가진 미세조직과 평형상태보다 높은 고용도를 가진 준안전상을 가진 합금조직을 얻을 수 있다.⁸⁻¹⁰⁾

2. 실험 방법

사용된 재료는 16mm 두께의 판재로 된 Inco사의 제품으로 그 조성은 Table 1과 같다. 레이저 합금화 처리전 Alloy 600 재료표면에 크롬 원소를 첨가하는 방법으로 60°C의 H₂SO₄, 2.0g+CrO₃, 250g+Na₂SiF₆, 5.0g+1·3·6 Naphthalene Tri-Sulfonic Acid 6.0g+1·4 Butanediol 0.2g의 용액에서 9A의 전류를 2시간 동안 가하여 약 50 μ m 두께의 전기도금층을 형성시켰다.¹¹⁾

도금층의 용융은 최대출력 4kW, PRC-3500 모

Table 1. Chemical composition of as-received Inconel 600 plate (wt.%)

Elemnts	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	0.066	0.056	404	69.6	N.D.

델의 CO₂ 레이저를 사용하였다. 사용한 빔 조건은 TEM₀₀+TEM₀₁*+TEM₀₂*+TEM₁₀ mode¹²⁾의 조합으로 이루어진 연속파, Q-mode를 사용하였다. 발전기에서 나온 45도로 선 편광된 빔을 Cu mirror로 retard시켜 원 편광으로 만들어 사용하였다. 용접, 절단의 경우와는 달리, 표면 개질시에는 레이저 빔이 넓고 고른 에너지 분포를 가지는 것이 바람직하므로, 본 실험에서는 빔 확대기와 BIZ 렌즈, 초점 렌즈를 조합하여 defocusing없이 시편 표면에 초점을 맞춘 2×2~6×6mm²의 사각빔을 사용하였다. 이 때 사용된 렌즈로는 초점 거리가 127 mm 및 254 mm인 것을 사용하였다. 전체 광학계의 결합후, 초점 심도는 ± 2 mm이었다. 표면 용융처리는 레이저 출력 및 빔주사 속도만을 변화시켰으나, 주로 2kW 출력 및 1m/min의 주사속도에서 수행하였다. 빔 조사시 시편의 산화를 방지하고 냉각을 원활하게 하기 위해 알곤가스를 보호가스로 사용하였으며 약 18 l/min의 유량으로 흘러주었다. 부식시험을 위하여 시편의 전 표면을 처리하였으며, 이 때의 빔중첩도(overlap)는 50%로 하였다.

레이저 표면 합금화(LSA) 시편과 as-received (AR) 시편의 전기 화학적 부식 거동을 비교하기 위해 양극분극(Potentiodynamic, PD) 시험을 수행하였으며, 결정입계의 부식특성을 보기 위하여 EPR(electrochemical potentiodynamic reactivation) 시험 및 modified Huey 시험을 수행하였다. 양극분극 및 EPR 시험용 시편 준비는 먼저 각각의 시편을 전선으로 납땀하고 에폭시로 마운팅한 다음 1 μ m의 Al₂O₃ 분말로 연마 후 아세톤으로 표면을 세척하였다. 표준전극으로 포화카로멜전극(SCE)을 사용하였으며 용존산소의 영향을 최소화하기 위해 시험시작 전 고순도 질소를 30분간 퍼징하였

다. 두 시험 모두 25°C, 0.01M H₂SO₄ + 0.0001M KSCN 용액에서 0.5mV/sec의 scan rate로 실시하였다.¹³⁾ 또, modified Huey 시험은 25% HNO₃ 비등 용액에서 각각 24, 48, 96시간 침지한 후 시험전후의 무게감량을 비교·측정하였다. 시편의 미세 조직은 5% Nital 용액에서 2~3V, 15~30초의 조건으로 전해 에칭한 후 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 토론

3.1 레이저 합금화 시편의 미세조직

Alloy 600 재료 표면에 전해도금한 크롬층(Cr plated, CP)의 미세조직을 Fig. 1(a)에 나타내었다. 도금층의 두께는 도금공정시 도금시간 등의 공정 변수를 조절하여 50~80μm가 되도록 하였다. 도금층의 두께는 최종 합금층의 Cr 조성 및 두께(물론 이러한 조성 및 두께를 레이저 표면용융 공정 변수로도 제어할 수 있음)에 따라 제어하는데, 본 연구에서는 후술하는 바와 같이 합금층의 Cr 농

도가 약 30 wt.% 정도 되고 합금층의 두께가 약 200μm 정도가 되도록 조절하였다. Fig. 1(a)에서 보이는 것처럼, 도금층내의 석출물이나 이물질은 관찰되지 않았으나, 도금 두께방향으로 작은 열린 균열들이 발생하였다. Fig. 1(b)에서 보이는 것처럼, 이러한 균열들은 합금화후의 미세조직에 별 영향을 미치지 않았다.

Cr 도금된 Alloy 600 표면을 레이저 빔으로 용융하여 합금화한 후의 미세조직을 Fig. 1(b)에 나타내었는데, 이 때의 레이저 용융공정 변수는 빔 출력 2kW, 빔 주사속도 1m/min로 하였다. 그림에서처럼 합금층의 미세조직은 기공이나 다른 내재된 석출물없이 매우 치밀하고 균질하였으며 시편표면 또한 산화피막의 형성없이 매끈하고 금속광택을 유지하고 있었다. 합금층의 응고조직은 cellular 형태의 전형적인 급속 응고조직을 보였으며, 용융은 열영향 부위의 모재로부터 epitaxial하게 응고¹⁴⁾되었다. 또한, 응고조직은 응고 초기시의 면선단(plane front) 응고부와 그 이후 발생한 셀(cellular) 응고부로 이루어져 있었다. 셀 응고부는 응고가 진행됨에 따라 응고속도가 증가하고, 이로 인해 야기된 계면 불안정성으로 인하여 생성되었다. 이러한 응고조직은 레이저 표면용융된 Alloy 600의 응고조직과 유사하였다.¹⁵⁾

Fig. 2는 합금층에서의 주 합금원소 조성을 SEM/WDX로 분석한 것으로, 합금층의 Cr농도가 Alloy 690과 비슷한 30 wt.% 내외로, 전 합금층 영역에 걸쳐서 균일하게 분포되었음을 알 수 있다. 합금층이 균일한 조성을 보이는 이유는 용융중에 용융풀(molten pool)에서 일어나는 대류 때문이다.¹⁵⁾ 용융시 용탕에 형성되는 심한 온도구배(용탕의 중심부와 주변 사이에서)로 인하여 용융풀내에서는 심한 대류가 일어난다. 이 대류로 인해 용탕내의 원소들은 격렬하게 혼합된다. 앞서서도 언급하였듯이, 합금층의 조성은 모재표면에 도금된 Cr 코팅층의 두께, 최종 합금층의 두께에 따라 결정되며, 또한 합금층의 최종 두께는 레이저 용융

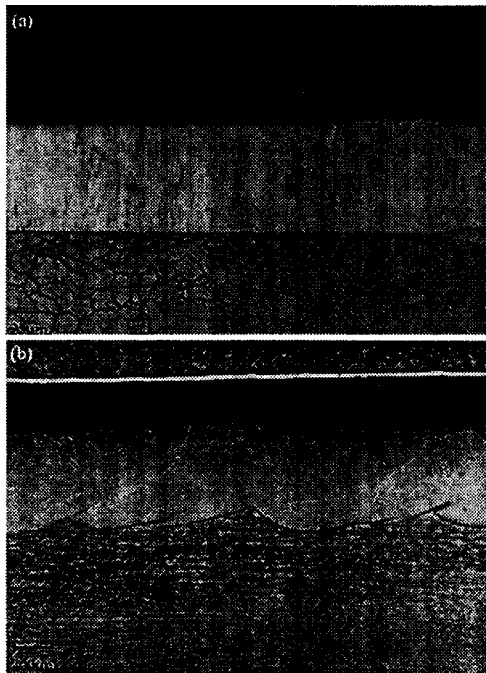


Fig. 1. Microstructure of (a)Cr-plated specimen (b)Cr-plated and laser surface alloyed specimen with 2kW, 1m/min.

공정의 변수, 즉 레이저 빔 출력, 빔 주사속도, 사 용가스의 종류 등에 따라 결정된다.

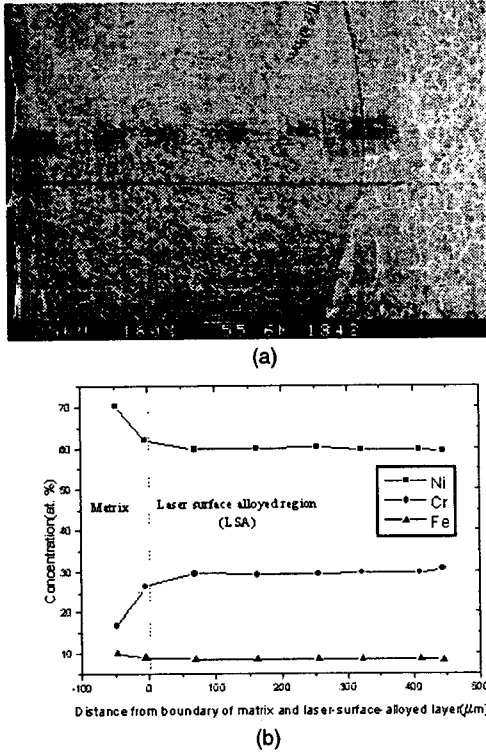


Fig. 2. (a) SEM micrograph, (b) Measured concentration profiles in LSA region, of the specimen prepared by Cr electro-plating with 50 μ m thickness and laser beam irradiated at 2000W with speed of 1m/min.

3.2 레이저 합금화 시편의 부식 특성

Alloy 600 표면에 형성된 합금층의 양극부식 특성을 as-received(AR) alloy 600 시편의 그것과 함께 Fig. 3에 양극분극(anodic polarization) 곡선으로 나타내었다. LSA 시편의 경우 Alloy 600 AR 시편에 비하여 부식전위 값은 양극방향으로 약간 증가하였으며 최대 활성화(부동태화) 전류밀도 및 부동태 전류밀도는 크게 감소하였다. 이는 Alloy 600에서와 마찬가지로 표면 합금층의 높은 Cr 농도에 의하여 Alloy 600에서보다 더 치밀하고 안정된 표면피막의 형성에 의한 것으로 생각된다.¹⁶⁾ 한편, 합금층의 부동태 영역은 AR 시편에 비해 약간 증가하였으나 부동태화 전위 및 공식(pitting) 전위는 비슷하였다. 이것은 이 그림에서 보듯이

Cr 농도가 높은 합금층의 부동태화 속도(부동태화 전류밀도 값과 부동태 전류밀도 값 사이의 분극곡선 기울기)가 AR보다 증가했기 때문이다. 그러나, Cl⁻ 이온을 함유한 NaCl 용액에서는 합금층의 공식전위가 Alloy 600 AR보다 낮게 관찰되었는데, 이것은 Alloy 600 재료와 Alloy 600 재료의 공식전위도 같은 용액속에서 마찬가지로 낮게 나타나는 것으로 보고되어 있다.¹⁷⁾

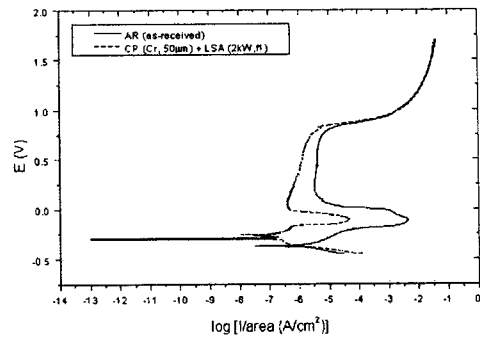


Fig. 3. Potentiodynamic curves of as-received specimen and laser surface alloyed specimen by Cr plating.

Alloy 600 재료 표면에 형성된 합금층의 결정입계 부식특성을 알아보기 위하여 double loop EPR 및 modified Huey 시험을 수행하였다. EPR 시험은 25 $^{\circ}$ C, 0.01M H₂SO₄ + 0.0001M KSCN 용액에서 0.5mV/sec의 scan rate로 시편을 분극시켜 안정한 부동태 전위인 650mV로 까지 올린 후 주사방향을 바꾸어 다시 원래의 부식전위까지 같은 주사속도로 내리면서 전류 밀도를 측정하였다. 이와같은 방법으로 측정한 EPR 결과를 Fig. 4에 나타내었다. EPR 곡선을 측정하기 위하여 양극방향으로 주사할 때 부동태화 전위 이전에서는 시편의 전 표면이 활성 상태에 있기 때문에 큰 양극분극 루프가 형성되는데 반해, 역 주사시에는 이미 부동태 상태에 있는 결정입 내부보다 Cr 탄화물 형성으로 생긴 크롬 고갈영역 만이 재 활성화되어 용해되기 때문에 작은 재활성화 루프가 형성된다. 이 때 재활성화 루프의 최대 전류밀도 I_r과 양극 루프에서의 최대 전류밀도 I_a의 비, 즉 I_r/I_a를 예민화 정도의 척도(Degree of Sensitization, DOS)로

써 나타낸다.¹⁴⁾ Fig. 4에서 보면, Alloy 600 AR 시편의 경우, 전형적인 Alloy 600의 부식 거동을 보이며, DOS는 $I_r/I_a = 8 \times 10^{-3}$ 로 측정되었다. 반면, Cr 도금후 합금화한 시편의 경우 DOS 값(I_r/I_a)이 영으로 측정되었다. 이는 Alloy 690의 측정결과 DOS값이 영으로 나타난 결과¹³⁾와 일치한다. 합금층에서의 이러한 측정결과는 합금층이 Alloy 690 재료처럼 높은 Cr 농도로 인하여 입계 재활성화가 일어나지 않았음¹³⁾을 나타낸다. 즉, 본 연구의 합금화처리에 의하여 입계의 내부식성이 매우 향상되었음을 알 수 있다.

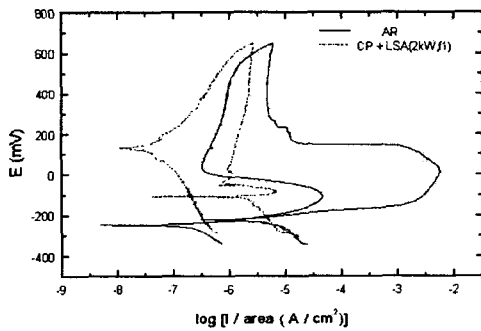


Fig. 4. Double loop EPR test curves of as-received specimen and laser surface alloyed specimen by Cr-plating.

또한, EPR 시험외에 Ni-기 합금의 결정입계 부식정도를 측정할 때 많이 사용하는, 일종의 침지 실험인 modified Huey 시험으로 합금층의 결정입계 부식정도를 Alloy 600 AR 시편과 비교 측정하였다. Alloy 600 AR 시편의 경우 25% HNO₃ 비등 용액에서 24시간 동안 침지하여 부식정도를 측정하였으나, 합금시편의 경우에는 24시간 침지 전후의 무게차이가 너무 적어 침지시간을 48시간으로 늘렸다. 그리고, 시간의 변화에 따른 합금층의 부식속도를 알아보기 위하여 96시간까지 침지실험을 하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 표에서 보면, 48시간 동안 침지한 표면 합금층의 부식속도가 Alloy 600 AR보다 낮은 값을 나타내고 있다. 즉, 표면 합금층의 입계부식 저항성이 Alloy 600 AR보다 훨씬 우수함을 의미한다. 그리고 합

금층의 부식속도가 48시간에서 96시간까지의 시간 변화에 따라 그다지 크게 변하지 않았음을 알 수 있다. AR 시편의 경우, 96시간 침지 실험후 시편의 무게 감량이 너무 심해 시편의 형상이 유지되지 않았다. 그러므로 무게감량의 물리적 의미가 없어 그래프의 최고치로 나타내었다. 표면 합금층의 이러한 우수한 결정입계 부식 저항성을 modified Huey 시험 후의 시편표면을 광학현미경으로 관찰하여 확인하였다. Fig. 6에서 보는 것처럼 결정입계나 cell 계면에서의 부식정도를 전혀 알아볼 수 없을 정도로 거의 부식이 되지 않았다. 이상의 결과를 통해, Alloy 600 재료표면에 Cr으로 도금한 후 레이저빔으로 용융하여 합금화할 경우, 기존의 Alloy 600 보다 내부식성이 매우 우수한 합금층을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

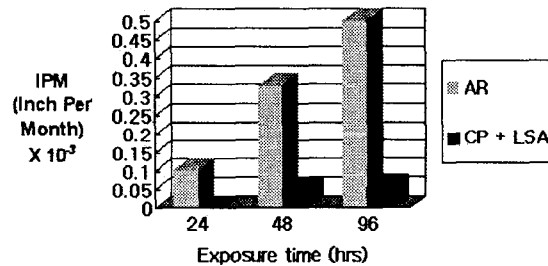


Fig. 5. Results of modified-Huey test.

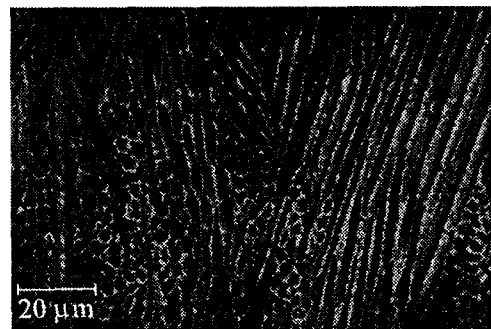


Fig. 6. Micrograph of laser-surface-alloyed specimen after modified-Huey test for 96hrs.

4. 결론

원전 증기 발생기 전열관 재료인 Alloy 600의 부식 저항성과 입계부식 저항성을 향상시키기 위하여 Alloy 600 표면을 레이저 표면합금화 처리를

통하여 표면개질하였다. 표면합금층의 SEM/WDX 측정 결과 30 wt%의 크롬 조성을 확인하였으며 합금층 내의 합금원소들의 분포가 전 합금층에 걸쳐서 균질하였다. 레이저 처리 후 시편의 표면은 평활하였으며 금속광택을 띄고 있었다.

레이저 합금화된 시편의 양극분극(PD), EPR, 그리고 modified Huey 시험 결과, as-received(AR) Alloy 600보다 우수한 양극분극 특성 및 결정입계 부식특성을 보였다. 양극분극 시험 결과, AR 시편에 비해 합금화 시편의 부식 전위가 상승하였으며, 임계전류 밀도는 거의 AR의 백분의 일로 감소하였다. 이는 부동태 피막의 형성이 훨씬 용이해졌음을 의미한다. 또, 부동태 전류도 훨씬 감소하였는데 이는 일단 형성된 부동태 피막이 레이저 처리한 시편의 경우 훨씬 안정함을 의미한다. 또, 부동태 영역이 더 넓어져 훨씬 넓은 전위범위에서 부동태 영역을 보임을 확인할 수 있었다. EPR 시험 결과, 레이저 처리에 의해 입계의 재활성화가 일어나지 않음을 알 수 있어 레이저 처리에 의해 아주 우수한 입계부식 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 이는 Alloy 600의 시험 결과와 일치하는 현상이다.¹³⁾ 또, modified-Huey 시험 결과, 레이저 처리한 시편의 무게 감량이 훨씬 적어 AR 시편에 비해 아주 우수한 입계 내부식 특성을 가짐을 알 수 있었다. 이 시험후 시편 표면의 미세 조직을 관찰한 결과, 거의 입계 부식이 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

이상과 같은 시험 결과, 레이저 표면 개질에 의해 Alloy 600의 일반내부식특성 및 입계 내부식 특성은 아주 향상되었음을 알 수 있었으며, 레이저 표면 개질 공정이 원자력 발전소 증기 발생기 전열관 재료를 내부식성 향상을 위한 좋은 도구가 될 수 있음을 확인하였다.

5. 참고 문헌

1. E. Serra, Stress corrosion cracking of Alloy 600, EPRI Report No. NP-2114-Sr, November, 1981.

2. H. Takamatsu, Nuclear Engineering International, p. 26, January, 1991.

3. G. S. Was, Corrosion, 46(4), p. 319, 1990.

4. R. B. Rebak, Z. Xia, and Z. S. Smialowska, Corrosion, 49(11), p. 867, 1993.

5. T. R. Anthony and H. E. Cline, J. Appl. Phys., Vol. 39, No. 3, p. 1248, 1978.

6. E. M. Breinan and B. H. Kear, Laser Materials Processing, ed. by M. Bass, North-Holland Publication Co., p. 235, 1982.

7. K. Chattopadaya and K. Raviprasad, Proc. Int. Conf. on Rapid Solidification Processing and Technology, ed. by O. N. Mohanty and C. S. Sivaramakrishnan, National Metallurgical Laboratory, p. 83, 1990.

8. R. W. Cahn, Ann. Rev. Mat. Sci., p. 12, 1982.

9. H. J. Grant, J. Metals, Vol. 35, p. 20, 1983.

10. L. E. Rehn, S. T. Picraux and H. Wiedersich, Proc. ASM Materials Science Seminar on Surface Alloying by Electron and Laser Beam, p. 1, 1985.

11. H. S. Chu, General process of hard chromium plating, Ph.D. Thesis, Chung-Nam Univ., p. 82, 1993.

12. 김 도훈, 레이저 가공학, 경문사, pp. 102-122, 1990.

13. M. -K. Ahn, H. -S. Kwon, and J. -H. Lee, Corrosion, Vol. 51, No. 6, p. 441, 1995.

14. A. Munitz, Met. Trans. B, Vol. 16B, p. 149, 1985.

15. J. K. Shin, Microstructure and Corrosion Properties of Surface-Treated Inconel 600 by Laser Beam, Ph. D. Thesis, KAIST, pp.100-115 1996.

16. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Maxwell Macmillan, U.S.A., p. 466, 1992.

17. Unpublished data obtained by authors.