

## Alloy 690의 공식저항성에 미치는 레이저 표면 용융의 영향

김용규 · 지태구  
홍익대학교 재료공학부

### Effects of Laser Surface Melting on the Pitting Resistance of Alloy 690

Young-Kyu Kim and Tae-Gu Jhee  
School of Material Science & Engineering Hongik University, Jochiwon 339-701

**Abstract** The effect of laser welding and surface treatment, developed as a method of repairing steam generator tubes, on the pitting corrosion resistance of alloy 690 was examined. The surfaces of some heat-treated Alloy 690 materials were melt-treated using the Nd-YAG laser beam, and then examined to characterize the microstructures. The resistance to pitting corrosion was evaluated by measuring of  $E_p$ (pitting potential) through the electrochemical tests and also by measuring the degree of pit generation through the immersion tests. The pit formation characteristics were investigated by observing microstructural changes and pit morphologies. The results show that the resistance to pitting corrosion increases in the order of the following list; solution annealed Alloy 690, thermally treated Alloy 690, and laser surface melt-treated Alloy 690. The melted region was found to have a cellular structure and fine precipitates. It was confirmed that the resistance of Alloy 690 to pit initiation and also to pit propagation was higher when it was laser treated than treated otherwise.

(Received April 26, 2001)

**Key words:** Alloy 690, Laser surface melting, Microstructural change, Pitting corrosion

## 1. 서 론

레이저 표면처리 기법에 의해 재료의 성질을 개선시키 고자 하는 연구는 지난 30여 년간 꾸준히 진행되어 왔 으며 그 결과 레이저 표면 용융, 레이저 표면 합금, 레 이저 플래딩 등 표면 개질 기술에 괄목할만한 발전이 있었다[1-2].

니켈기 합금은 고온에서 우수한 기계적 성질과 높은 내식성을 가지기 때문에 원자력발전소의 증기발생기 세 관으로 사용된다. 국내 가압 경수로 원년의 세관 재료 로 1960년대 후반부터 사용되고 있는 Alloy 600에는 원전의 가동 년수가 증가함에 따라 공식(pitting corrosion), 응력부식균열(stress corrosion cracking), 입계 부식(intergranular attack), 벽두께 감소(wall thinning 또는 wastage), 덴팅(denting) 그리고 마모(fretting wear) 등과 같은 손상이 발생해 왔으며 이들 중 몇몇 손상은 증기 발생기의 세관 관통을 유발하여 방사능 물 질을 함유한 1차측 냉각수의 누설을 야기시킨 바 있다 [3-4]. 이 같은 증기 발생기 세관의 누설 보수방법으로 는 관막음(plugging)과 레이저 용접 슬리빙 기술(laser-

welded sleeving technology)이 있다[5]. 레이저를 이 용하여 결합세관에 슬리브를 용접하는 레이저 슬리빙이 최근에 미국을 비롯한 여러 나라에서 사용되고 있는데 그 이유는 높은 작업속도로 보수기간의 단축과 보수비 용 절감 가능, 고에너지 밀도의 유도 가능, 상온작업 가능, 복잡 형상의 물체에 대한 용접가능, 전극 또는 충전재의 불필요, 용접폭의 협소 및 오염방지 가능 등 의 장점들에 기인한다[6]. 레이저 슬리빙시 사용되는 슬 리브의 재질은 응력부식균열에 뛰어난 저항성을 가진 Alloy 690으로 국내에서는 1998년부터 교체증기 발생기 세관재료로 사용중이다[7]. 기존의 Alloy 600 세관에 용융-접합되는 Alloy 690 재질의 슬리브는 1차 측 수 화학 분위기 하에서 응력부식균열에 높은 내식성을 가 지나[8-9] 염화물 분위기에서의 공식저항성은 Alloy 600 재료와 엇비슷한 것으로 알려져 있다[10]. 따라서 레이저 용융 지역과 열영향 부위 그리고 인접지역에서 발생할 수 있는 미소 피트가 공식에 의해 응력부식균열 의 개시점으로 작용할 수 있기 때문에 이 부위들에서의 공식 특성을 규명할 필요가 있다[11].

본 연구는 Alloy 690의 각 열처리별 미세 조직들에

서 레이저 표면 용융이 공식에 미치는 영향을 평가하기 위해 미세 조직의 특성을 관찰하였고 전기 화학적 특성으로서 공식전위를 측정하였으며 침지 실험을 통해 공식저항성을 확인하였다. 그리고 피트 생성지역을 관찰하였으며 피트 개시저항성과 성장저항성 사이의 관계를 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편준비

상용 2.05 mm 두께의 Alloy 690 판재를 8 mm×10 mm 크기로 방전 가공하여 용체화 처리와 용력부식균열 저항성증진 열처리하였으며 그 후 준비된 시편의 표면에 레이저 용접부를 형성시켰다. Table 1은 실험에 사용된 Alloy 690 재료의 화학조성을 보여준다. 진공 밀봉된 모든 시편들은 용체화 처리의 경우 1100°C에서 30분간 열처리되었으며 용력부식균열 저항성증진 열처리는 704°C에서 15시간 열처리하였다. 레이저 표면처리는 영국 Lumonics사의 최대 출력이 550 와트인 Nd-YAG 레이저 열처리시스템(모델: 701-HCR)을 사용하여 2 mm×2 mm 크기의 빔으로 400 와트의 출력에서 진행속도 30 inches/min로 수행하였다.

### 2.2. 미세 조직 및 부식면 관찰

미세 조직 관찰을 위해 SiC No. 2000까지 연마 후 0.05 μm 알루미나 분말로 미세 연마된 시편들을 입계 관찰의 경우 20~30 ml H<sub>2</sub>O+20 ml HCl+20 ml HNO<sub>3</sub>+10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에서 약 2분간 부식시켰으며, 탄화물 관찰의 경우 1~2% 브로마인-메탄올 용액(bromine 1-2 ml+methanol 98-99 ml)를 사용하며 표면 활성화 및 세척을 위해 염산에 30초 동안 담근 후 메탄올로 세척하여 브로마인 용액 중에서 초음파를 가한 상태로 5~6초 동안 반응시킨다. 미세 조직 특성 및 침지 실험 후 피트 형상의 관찰은 Akashi Beam Technology사의 주사전자현미경을 이용하였으며 특정상의 분석을 위해 WDS를 사용하였다.

### 2.3. 공식 저항성 측정

전기 화학적 특성평가를 위해 EG&G Parr Model 273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하여 90°C, 10<sup>4</sup> ppm Cl<sup>-</sup>(as NaCl), 용존 산소 10 ppm 이하의 용액 속에서 부식전위(open circuit potential)를 측정한 후 얻어진 양극분극곡선을 통해 공식전위(E<sub>p</sub>)를 구하였다. 부식전위로부터의 분극속도는 20 mV/min이었으며 부동태 영역으로부터 전류밀도가 급격히 증가하는 지점을 E<sub>p</sub>로 정하였다. Fig. 1은 전기화학 실험에 사용된 장치의 개략도이다. 침지 시험은 티타늄 오토클레이브를 사용하여 공식 가속화를 위한 실험조건인 175°C의 10<sup>4</sup> ppm Cl<sup>-</sup>(as NaCl)+500 ppm Cu<sup>++</sup>(as CuCl<sub>2</sub>) 용액에서 산소가 포화된 상태에서 수행되었다. 레이저 용접처리된 시편들을 시험용기와 접촉하여 갈바닉 부식이 일어나지 않도록 전기적으로 절연하여 3일간 침지시킨 후 피트 생성 정도를 관찰하였다. 성장한 피트의 형상을 관찰하기 위해 280°C의 10<sup>4</sup> ppm Cl<sup>-</sup>(as NaCl)+500 ppm Cu<sup>++</sup>(as CuCl<sub>2</sub>) 용액에서 산소가 포화된 상태로 2주간 침지시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 미세조직

Fig. 2(a)는 1100°C에서 30분간 용체화 처리된 시편

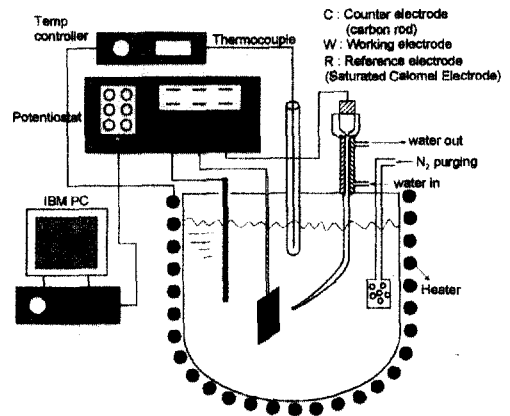


Fig. 1. Schematic drawing of the electrochemical test system.

Table 1. Chemical compositions of test specimens.

(Unit : wt%)

Specimen	Ni	Cr	Fe	Co	Cu	Mn	Ti	Si	Al	C	S
Alloy 690	60.61	29.37	9.22	0.008	0.01	0.17	0.31	0.040.23	0.03	<0.001	

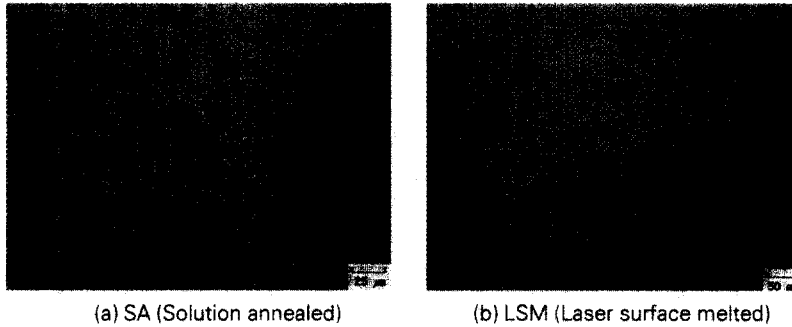


Fig. 2. Optical photographs showing microstructures of Alloy 690 obtained from two different surface treatment.

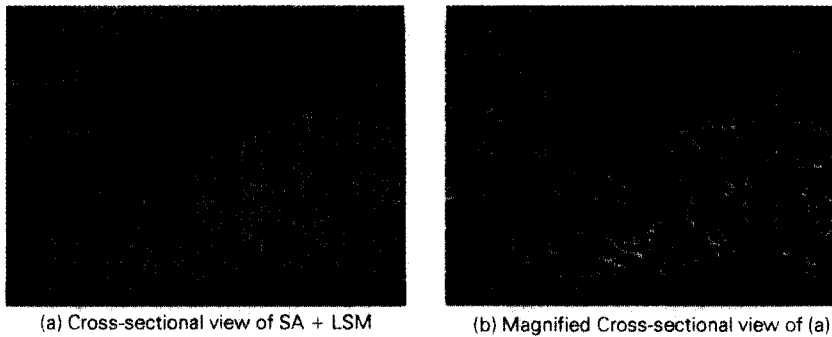


Fig. 3. Optical photographs showing cellular structures and twins in adjacent to LSM(laser surface melted) zone/base metal.

의 미세 조직으로 용체화 처리에도 불구하고 크롬탄화물들이 입계를 비롯하여 입내에 무질서하게 분포하고 있음을 볼 수 있다. 이 탄화물들의 화학조성은 Alloy 600에서 일반적으로 관찰되는  $Cr_7C_3$ 가 아닌  $Cr_{23}C_6$ 로 알려져 있는데[11] 그 이유는 Alloy 690의 탄소용해도가 Alloy 600보다 작기 때문이다[9]. 불용성 또한 모든 시편에서 용체화 처리 후에도 고용되지 않고 남아 있는 불용성 개재물을 관찰할 수 있었는데 이것은 니켈기 합금에서 흔히 찾아 볼 수 있는 Ti-nitride로서 기지금속에 대해 cathode로 작용하며 염화물 수용액에서 모재/개재물 계면이 우선적으로 피트가 발생하는 개시처의 역할을 하게 된다[12]. Fig. 2(b)는 Fig. 2(a)의 용체화 처리된 시편을 미세 연마한 후 레이저용접 처리한 것으로 용융지역과 모재 그리고 용융 지역/모재의 경계를 보여준다. 사진의 상부는 용체화 처리된 기지금속으로 수  $\mu m$ 에서 최대 20  $\mu m$  크기를 가진 10 여개의 Ti-nitride들이 불규칙적으로 분포하고 있는 반면에 사진의 하부인 레이저 용융 지역은 전형적인 셀룰러(Cellular) 조직으로 용체화 시편에서 나타났던 개재물들과 입계를

볼 수 없다. 레이저 처리된 지역에서는 급냉 용고로 인해 발생되었을 것으로 믿어지는 작은 기공들과 간간이 미세하게 분산된 개재물들이 관찰되었다. Fig. 3의 (a)와 (b)는 탄화물의 석출 분포 및 특성을 관찰하기 위해 브로마인으로 에칭한 후 모재와 용융 부위를 전자현미경으로 확대한 것이다. Fig 3(a)의 상부인 용체화 처리 지역은 결정립 내부에 소둔 쌍정이 Alloy 600에 비해 특히 많이 발생하고 있으며 결정입계를 따라 나타나는 크롬탄화물이 뚜렷하지 않았고 하부의 레이저 용융 지역은 탄화물의 존재를 거의 찾아 볼 수 없었다. Fig 3(b)는 Fig 3(a)의 상경계 부위를 확대 관찰한 것으로 수많은 기공을 가진 셀룰러 조직 이외에는 다른 특징이 관찰되지 않았다.

## 3.2. 공식 저항성 측정

### 3.2.1. 전기화학적 특성

용체화 처리, 용력부식균열, 저항성증진 열처리 그리고 레이저용접 처리된 Alloy 690 재료에 대해 양극분극곡선 실험에 앞서 기초실험으로 90°C일 때 염소이온 수

용액 속에서의 부식전위(open circuit potential)를 측정하였다. 시간이 경과함에 따라 초기의 부식전위 값은 일정한 값을 유지하거나 감소하는 경향을 보였는데 평균적으로 약 120 mVSCE의 오차 내에서 이 세 재료들 중 레이저 처리된 Alloy 690 재료가 가장 높은 부식전위 값을 보여주었고 용체화 처리 및 용력부식균열 저항성증진 열처리된 Alloy 690 재료들은 비슷한 값을 나타내었다. 미세 조직 관찰에서 언급한 것처럼 용체화 처리 및 용력부식균열 저항성증진 열처리된 경우 레이저 처리시 보다 많은 Ti-nitride 화합물과 석출된 탄화물들이 존재한다[13]. Ti-carbide의 부식전위 값이 약 0 mVSCE로[14] Alloy 690 재료의 부식전위인 약 -40~-60 mVSCE 보다 높았지만 용체화 처리 및 용력부식균열 저항성증진 열처리되었을 때 레이저 처리되었을 때 보다 부식전위가 낮았다는 것은 각각의 표면 위에 생성된 산화막의 특성 차이에 기인한 것으로 추정되며 이에 대해서는 심도있는 연구가 필요할 것으로 생각된다. Fig. 4에 용체화 처리 및 레이저 처리된 Alloy 690 재료에 대한 90°C에서의 양극분극곡선들을 나타내었다. 전류밀도가 양의 방향을 향해 부식전위로부터 active peak를 지나 부동태 영역에서 안정화된 후 급격히 증가하는 지점이 공식 전위(pitting potential)이다. 공식 전위는 저항성 증진 열처리, 용체화 처리, 레이저 표면 처리의 순으로 높은 값을 보였으며 따라서 레이저 표면 처리된 Alloy 690이 공식에 가장 큰 저항성을 갖는다. 그 이유는 저항성 증진 열처리의 경우 크롬탄화물의 석출로 공식에 대한 저항성이 감소한 것으로 생각되며 레이저 열처리의 경우 입계가 소멸하고 석출물들

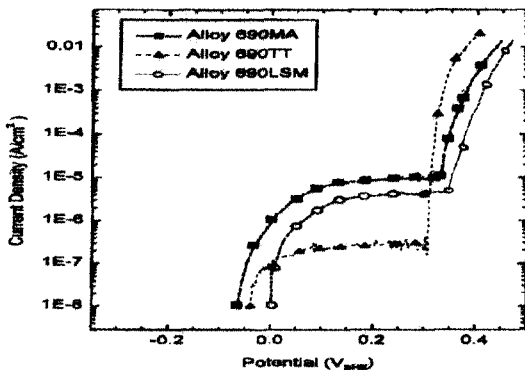


Fig. 4. Potentio-dynamic anodic polarization curves for Alloy 690SA, Alloy 690TT and Alloy 690LSM in de-aerated in 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> solution at 90°C.

이 용해되거나 또는 미세하게 재분포 했기 때문이라고 생각된다.

### 3.2.2. 침지 실험

재료의 부식저항성은 전기화학실험에 의해 얻어진 전위 값에 의해 그리고 이 값의 신뢰성을 직접 검증해주는 침지 실험에 의해 확인될 수 있다. 본 연구에서는 Alloy 690 재료가 내식성 향상을 위해 개발된 재료임을 고려하여 공식의 가속 화학종인 CuCl<sub>2</sub>로서 Cu<sup>++</sup>가 500 ppm첨가된 용액에서 산소가 포화된 상태로 가속화 실험을 실시하였다. Table 2 에서와 같이 육안으로 확인된 피트의 평균 깊이 및 개수는 용체화 처리 또는 용력부식균열 저항성 증진 열처리된 Alloy 690이 레이저 처리된 Alloy 690보다 다소 큰 것으로 나타났다. 그러나 용체화 처리된 Alloy 690과 용력부식균열 저항성 증진 열처리된 재료 사이의 공식저항성에는 큰 차이가 나타나지 않았다.

### 3.2.3. 피트 관찰

Fig. 5 (a),(b),(c)에서는 용체화 처리된 Alloy 690 재료를 10<sup>4</sup> ppm Cl<sup>-</sup>+500 Cu<sup>++</sup> 용액 속에서 175°C로 2주간 침지 실험하였을 때 발생된 피트의 형상 또는 단면을 보여주고 있다. 침지시간이 짧은 경우 생성된 피트들은 크기가 작고 생성 개수가 많지 않아 형상을 관찰하기가 어려웠던 반면에 장기간 침지 함으로써 피트를 성장시킨 경우에는 피트 외부 및 내부에 존재하는 부식생성물의 조성 및 특성을 정확하게 관찰할 수 있었다. Fig. 5(a)는 위에서 내려 다 본 피트의 형상이며 Fig. 5(b)와 5(c)는 피트들의 단면을 보여주는데 피트의 외부와 내부에 모두 부식생성물이 존재하는 경우와 외부에는 부식생성물이 없이 내부만 일부 차 있는 경우가 대부분이었다. 이때 이미 관찰했던 Alloy 690에서[13]와는 달리 부식생성물에는 많은 기공이 나타나고 있다. Fig. 6(a)는 레이저 처리된 Alloy 690 재료를 10<sup>4</sup> ppm Cl<sup>-</sup>+500 Cu<sup>++</sup> 용액 속에서 280°C로 2주간 침

Table 2. Average depth and density of pits in Alloy 690 specimens tested

Types of specimens	Average depth (μm)	Density (ea/cm <sup>2</sup> )
Alloy 690 SA	192	22
Alloy 690 TT	189	21
Alloy 690 LSM	178	15

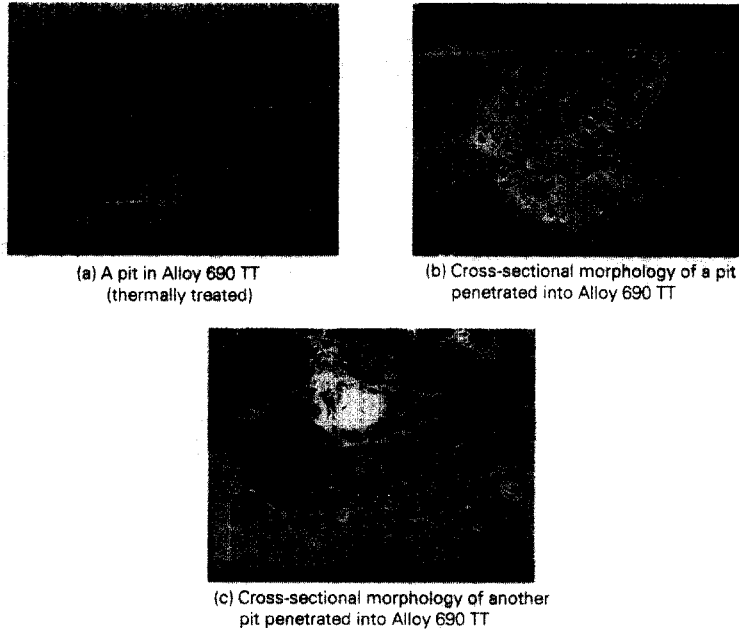


Fig. 5. SEM photographs of pit morphology and cross-sections of Alloy 690 TT (thermally treated) immersed in de-aerated  $10^4$  ppm chloride+500 ppm  $\text{Cu}^{++}$  solution at  $175^\circ\text{C}$  during 2 weeks.

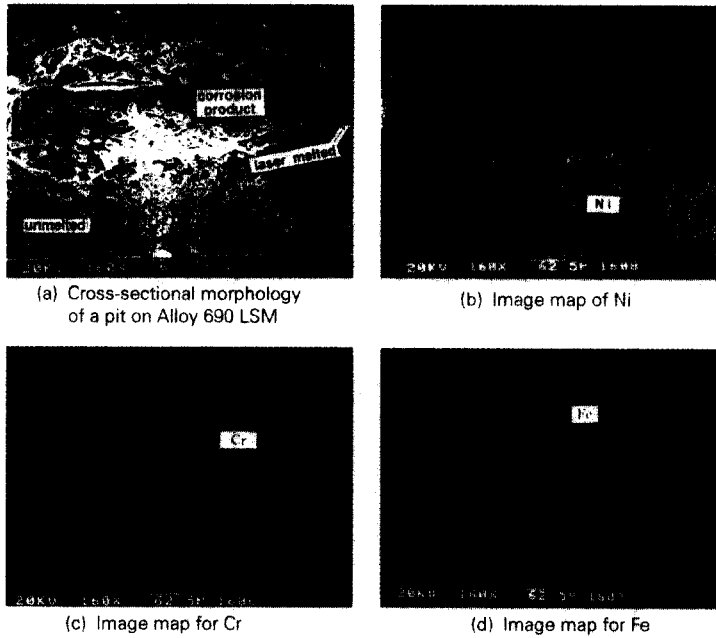


Fig. 6. SEM photographs and image mapping of Alloy 690.

지 실험하였을 때 발생된 피트의 단면 사진이다. 이때 생성된 피트의 성장과정은 균열된 상부 부식 생성물이 점진적으로 피트로 부터 이탈되고 피트 내부의 부식 생

성물 하단이 레이저 용융지역을 걸쳐 모재쪽으로 이동하는 방법으로 진행되며 피트의 깊이 방향보다는 측면 방향으로 피트 영역이 넓어진다. Fig. 6(b), 6(c) 그리

고 6(d)는 부식생성물내의 Ni, Cr, Fe의 분포를 dot 상으로 표시한것이다. Cr이 피트의 바닥에서부터 표면까지 전반적으로 농축되어 있는 것을 알 수 있으며 피트의 표면에는 Fe가 부식생성물의 주된 원소로 나타났는데 이는 고온에서 Cr 산화물이 Ni 또는 Fe 산화물 보다 매우 안정하고 피트 내부가 주변 용액의 pH 보다 낮아 Cr이온이 가수분해를 통해 Cr 산화물로 피트 내부에 침적하기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

1) 레이저 처리된 Alloy 690의 표면 응고부는 셀룰러 조직을 가지며 용체화 처리된 기지에 비해 비금속 개재물, 석출물등이 미세하게 분포되어 있으며 그 양은 매우 적었다.

2) 전기 화학적 실험과 피트의 밀도 및 깊이의 결과로 볼 때 레이저 표면 처리된 시편은 공식에 취약한 입계 특성과 불용성 개재물을 갖고 있는 용체화 처리 및 용력부식 균열 저항성 증진 열처리 재료보다 높은 공식 저항성을 나타내었다.

3) 피트 외부의 부식생성물은 Fe가 주요 구성 원소이며 내부에서는 바닥부터 표면까지 Cr 산화물이 침적되어 있다.

#### 참고문헌

1. L. E. Rehn, S. T. Picraux and H. Wiedersich: "Surface Alloying by Ion, Electron and Laser Beams", Presented at the 1985 ASM Materials Science Seminar, ASM (1987) 417.
2. M. Von Allmen and A. Blatter : Physical Principles and Applications Springer, (1995) 194.
3. V. N. Shah et al.: "Aging and Life Extension of Major Light Water Reactor Components" Elsevier, (1993) 931.
4. P. E. Macdonald et. al.: "Steam Generator Tube Failure", NUREG-6365, INEL/ LITC, 4 (1996) 267.
5. Westinghouse: "Steam Generator Technology Update", presented by Westinghouse Energy Systems, (1997).
6. J. Mazumder: "Laser welding: State of the Art Review", Journal of Metals, (1982) 16-24.
7. EPRI: "Steam Generator Progress Report, Rev. 10", Energy Management Services, Inc., Little Rock, Arkansas (1994).
8. 김정수 등: "표면개질 기술개발에 관한 연구", KAERI/RR-1521/94, (1995) 5-90
9. J. S. Kim, et al.: "Laser surface alloying on Alloy 600 to improve its resistance to corrosion", Proceedings of Eighth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, (1997) 475-482.
10. 송명호 등, "원전 중기발생기의 안전규제 기술보고서", KINS/AR-669, 4 (1999) 254.
11. J. M. Saver et al.: CORROSION/87, paper no. 95, Houston, TX, NACE, (1987).
12. Z. Szklarska-Smialowska: "Pitting Corrosion of Metals", NACE, (1996) 431.
13. 송명호, 김용규: "레이저 표면처리된 Nickel-Base 합금의 공식 저항성 연구", 한국재료학회지, 제9권 제2호, (1999) 217-225.
14. 허도행: "염화물 수용액 중에서 Alloy 600과 690의 공식 개시 및 성장 거동에 관한 연구", 박사학위논문, 연세대, (1998) 56.