

레이저 표면처리된 Nickel-Base 합금의 공식 저항성 연구

송 명 호 · 김 용 규

홍익대학교 금속공학과

A Study on the Pitting Corrosion Resistance of Laser Surface Treated Nickel-Base Alloy

Myung-Ho Song and Young-Kyu Kim

Dept. of Metallurgical Engineering, Hongik University

(1998년 11월 26일 받음, 1998년 12월 16일 최종수정본 받음)

초 록 원전 1차계통의 주요 부품인 증기발생기의 보수법으로서 개발된 레이저 용접 또는 표면처리가 세관재료의 공식저항성에 미치는 영향을 관찰하였다. 국내 원전의 증기발생기 세관재료로 사용중인 열처리된 Alloy 600에 대해 레이저 표면처리후 미세조직학적 특성을 조사하고 전기 화학적 실험에 의한 Ep(pitting potential)의 측정과 침지실험에 의한 피트 발생정도를 측정하여 공식저항성을 비교하였다. 또한 레이저 표면처리에 따른 미세조직의 변화와 피트의 생성 위치 및 피트 형상을 관찰하여 피트 생성특성을 조사하였다. 실험결과 공식저항성은 Alloy 600 SEN, Alloy 600 SA, Alloy 600 LSM 순으로 증가하였다. Alloy 600 재료의 모든 시편들에서 Ti 함유개재물이 피트 발생의 주된 장소이며 레이저 처리된 Alloy 600의 높은 공식저항성은 불용성개재물의 미세 균질분포, 결정입계의 소멸, 안정된 산화막의 생성에 의한 것으로 생각된다. 피트를 채우고 있는 부식생성물의 주요성분은 Cr이었으며 피트의 외부에서는 특히 Fe가 많이 검출되었다.

Abstract The effect on the pitting corrosion resistance of laser welding and surface treatment developed as a repair method of steam generator tubing material that was a major component of primary system at nuclear power plant was observed. Some heat-treated Alloy 600 tubing materials used at domestic nuclear power plants were laser-surface melted and the microstructural characteristics were examined. The pitting corrosion resistance was examined through Ep(pitting potential) and degree of pit generation by means of the electrochemical tests and the immersion tests respectively. The pit formation characteristics were investigated through microstructural changes and the pit initiation site and pit morphology. The test results showed that the pitting corrosion resistances was increased in the order of the followings; sensitized Alloy 600, solution annealed Alloy 600, and laser surface melted Alloy 600. Pits were initiated preferably at Ti-containing inclusions and their surroundings in all tested specimens and it is believed that higher pitting resistance of laser-surface treated Alloy 600 was caused by fine, homogeneous distribution of non-soluble inclusions, the disappearance of grain boundary, and the formation of dense, stable oxide film. The major element of corrosion products filled in the pit was Cr. On the other hand, Fe was enriched in the deposit formed on the pit.

1. 서 론

Ni기 합금의 일종인 Alloy 600은 우수한 기계적 성질과 고온에서의 높은 부식저항성으로 인해 1967년 이후 많은 원자력발전소의 증기발생기 세관 재료로 사용되어 왔다. 초기에는 공장소둔(Mill annealed; MA) 열처리 상태로 사용되었으나, 국부적인 지역에 형성된 공격적인 부식분위기 하에서 공식(pitting), 응력부식균열 그리고 입계부식 등 부식손상이 발생함에 따라 1978년 이후에는 700°C에서 10~15시간 열처리함으로써 응력부식균열 저항성이 크게 향상된 TT(Thermally treated) 재료가 사용되어 오고 있다.^{1~4)} 그러나 Alloy 600 재료를 사용한 세관들은 발전소가 장기간 가동됨에 따라 국부부식으로 인한 1차측으로부터 2차측으로의 냉각수 누설로 관막음(plugging) 또는 슬리빙(sleeving) 되어 왔다. 레이저를 이용하여 결합세관과

슬리브를 용융접합시키는 레이저용접 슬리빙은 최근에 미국을 비롯한 여러 나라에서 사용되고 있다. 또한 1차측 응력부식균열(PWSCC; Primary Water Stress Corrosion Cracking)의 성장억제를 위해 증기발생기 세관의 내면을 레이저 표면 처리하여 미세균열들을 용융시키고 미세조직을 변화시키는 레이저 표면개질법과 Cr이 도포된 세관내면을 용융시켜 세관재료중 부식저항성이 가장 뛰어난 것으로 알려진 Alloy 690 재료의 성질을 갖도록 하는 레이저 표면 합금법이 개발중이다.⁵⁾

Alloy 600에 적용되는 레이저 슬리빙 또는 레이저 표면 처리는 1차측 수화학 분위기 하에서 응력부식균열에 대한 방지책으로 효과가 있다고 보고되고 있으나⁶⁾ 균열개시점의 관점에서 레이저 용융지역과 열영향 부위 그리고 인접지역에 발생가능성이 있는 미소 피트(pit)들의 역할을 무시할 수 없다.⁷⁾ 또한 결합세관과 슬리브 사이의 용융접합부 부근

에 형성된 틈새 등은 resin의 1차계통 유입으로 인해 염소 이온 및 황이온 등의 불순물이 농축되어 균열개시점이 될 수 있다.⁸⁾

스테인리스강의 경우 응력부식균열에 대한 입계전위는 공식에 대한 입계전위와 비슷하거나⁹⁾ 거의 같다는 보고가 있다.¹⁰⁾ 또한 100°C와 125°C에서의 공식전위는 입계응력 부식균열 생성전위와 동일하며 미세조직 관찰결과 피트의 바닥으로부터 입계균열이 시작되었다는 것이 보고되었다.¹¹⁾ 따라서 레이저 처리된 Alloy 600 재료에서의 입계부식 또는 응력부식균열에 대한 초기평가로서 공식에 대한 미세조직 특성별 부식저항성을 관찰할 필요가 있다.

본 연구에서는 각 열처리에 따른 서로 다른 미세조직을 갖는 Alloy 600에 대해 레이저 표면처리가 공식에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 미세조직의 특성을 관찰하였고 전기화학적 특성으로서 공식전위를 측정하였으며 침지실험을 통해 공식저항성을 평가하였다. 그리고 피트 생성특성을 관찰하였으며 미세조직과 공식저항성과의 관계를 살펴보고 고 피트 내를 채우고 있는 부식생성물의 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편준비

상용 1.6mm 두께의 Alloy 600 판재를 10mm×10mm 크기로 방전가공하여 용체화처리 또는 예민화처리하였다. 용체화처리는 1100°C에서 30분간 유지후 수냉하였으며 예민화처리는 600°C에서 24시간 유지후 수냉하였다. 이 시편들에 대한 레이저 표면처리는 3.5KW급의 CO₂ 레이저 열처리시스템을 사용하여 2×2mm²크기의 beam으로 1500W

의 출력에서 진행속도 1m/min로 표면용융시켰다. 표 1은 실험에 사용된 Alloy 600 재료의 화학조성을 보여준다.

2.2 미세조직 및 피트 관찰

미세조직 관찰을 위해 시편을 SiC 연마지 # 2400까지 연마 후 1μm 크기의 알루미나 분말을 이용하여 polishing 하였다. 입계관찰을 위하여 20~30ml H₂O+20ml HCl+20ml HNO₃+10ml H₂O₂ 용액에서 약 2분간 에칭하였으며, 크롬탄화물 분포를 관찰하기 위하여 100ml H₂O+10g 옥살산 용액속에서 6V의 직류전원으로 약 15초간 에칭하였다. 미세조직 특성 및 피트 형상의 관찰은 Akashi Beam Technology사의 주사전자현미경을 이용하였으며 특정상의 분석을 위해 WDS를 사용하였다.

2.3 공식저항성 측정

재료의 전기화학적 거동을 평가하기 위하여 부식전위를 측정하였으며 양극분극곡선을 통하여 공식전위 (E_p)를 측정하였다. 부식전위로부터의 분극속도는 20mV/min였으며 부동태영역으로부터 전류밀도가 급격히 증가하는 지점을 E_p로 정하였다. 시험용액은 10⁴ppm Cl⁻ (as NaCl)이며 시험전 고순도 질소가스를 주입하여 용존산소를 10ppb 이하로 조절하였고 시험온도는 90°C와 175°C이었다. 개략적인 시험장치를 그림 1에 나타내었다.

침지시험은 공식가속화를 위하여 175°C의 10⁴ppm Cl⁻ (as NaCl) +50ppm Cu²⁺ (as CuCl₂) 용액중에서 행하였다. 시편은 Teflon 지지판 위에 위치시킴으로써 Ti-auto-clave와 전기적으로 절연하였으며 3일간 침지시킨 후 피트의 생성 정도를 측정하였고 피트 형상의 관찰을 위해서는 7일간 침지시켰다.

Table 1. Chemical compositions of test specimens.

Specimen	Ni	Cr	Fe	Co	Mo	Cu	Mn	Ti	Si	Al	C	S
Alloy 600	Bal.	15.72	7.511	0.38	0.25	0.22	0.17	0.17	0.15	0.12	350ppm	20ppm

(Unit : wt%)

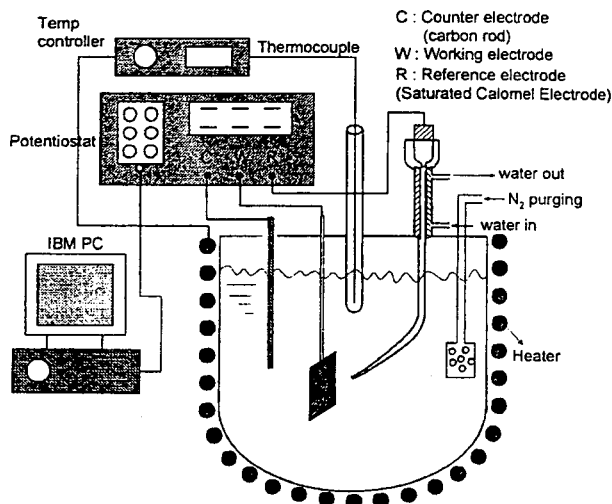


Fig. 1. Schematic drawing of the electrochemical test system.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직

그림 2의 (A)~(F)는 각각 용체화처리, 예민화처리시킨 Alloy 600 시편을 레이저 표면처리후 용융지역과 모재의 경계를 관찰하기 위해 에칭시킨 후 각각 평면과 단면을 관찰한 것이다. 그림 2의 (A)와 (B)는 모재의 열처리에 따른 크롬탄화물의 석출상을 보여준다. 그림 2의 (A)에서와 같이 용체화처리한 시편에서는 입내에 비해 입계에서는 크롬탄화물의 석출상이 쉽게 관찰되지는 않았으나 예민화처리한 시편인 그림 2의 (B)에서는 입내뿐만 아니라 입계를 따라 탄화물이 석출되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 모든 시편에서 용체화처리 후에도 용해되지 않는 불용성 개재물을 관찰할 수 있는데 이 개재물은 니켈기 합금의 경우 일반적으로 Ti-nitride 화합물로 알려져 있으며 Ti-nitride 주위에 황화물이 함께 존재하고 있는 것이 보고된 바 있다. 이 Ti-nitride는 기지에 대해 cathode로서 작용하여 염소

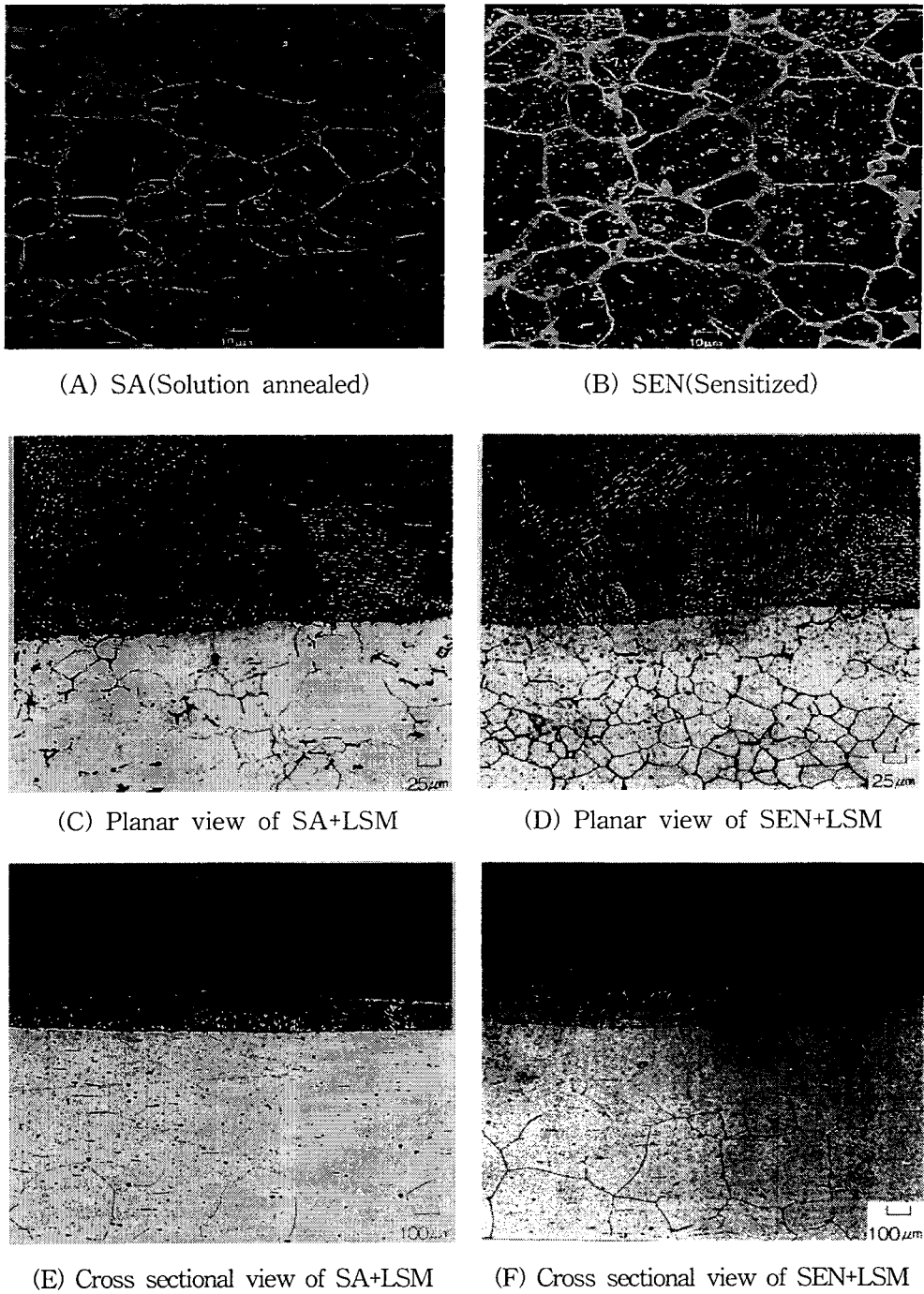


Fig. 2. Optical micrographs showing carbide precipitation from two different heat treatments and planar & cross sectional phase boundary of LSM(laser-surface melted) zone/base metal and grain boundary of base metal.

이온을 함유한 수용액에서 개재물/기지 계면이 우선적인 피트 개시처로 작용한다.⁷⁾ 또한 크롬탄화물은 응력부식균열에 대해 균열진전을 억제하는 역할을 하기도 하나 공식측면에서는 크롬탄화물이 석출된 입계도 역시 편석된 불순물 및 석출물로 인해 피트의 생성이 용이한 지역이 될 수 있다.⁷⁾ 그림 2의 (C)와 (D)는 용체화처리, 예민화처리된 두 시편을 레이저 표면처리후 평면상에 나타난 상경계 지역을 보여준다. 레이저 처리로 표면용융된 지역은 용체화처리 또

는 예민화처리된 기지의 조직과는 무관하게 동일한 셀룰라 조직을 보여준다. 그림 2의 (E)와 (F)는 레이저 표면처리된 (C)와 (D) 시편의 단면상에 나타난 상경계 지역을 보여주는데 미세조직은 크게 표면 용융부와 모재의 열영향 부위로 구분할 수 있으며 표면 용융부의 두께는 약 150~200 μm 정도로 측정되었다. 일반적으로 모재의 열영향 부위는 약 10 μm 이내의 두께를 가지며 조성적 과냉이론에 따라 면선단 응고(plane-front solidification) 부위와 셀룰라 응고

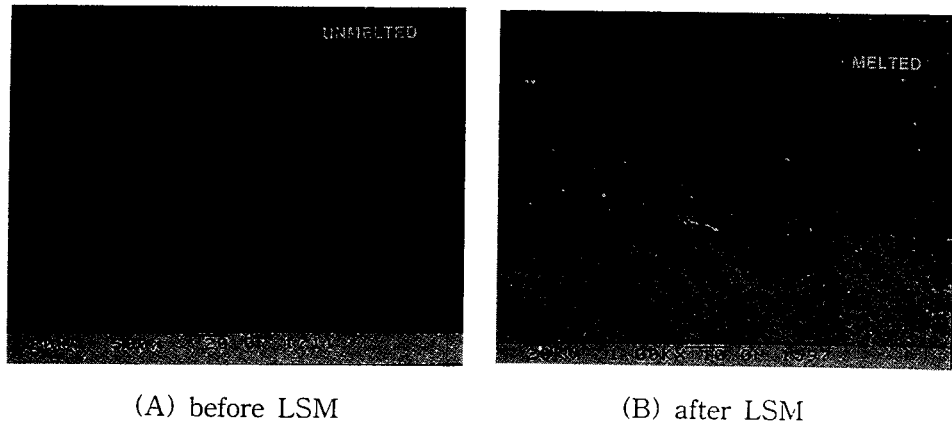


Fig. 3. SEM photographs showing both differences in the presence of inclusions and changes of grain boundary before and after LSM.

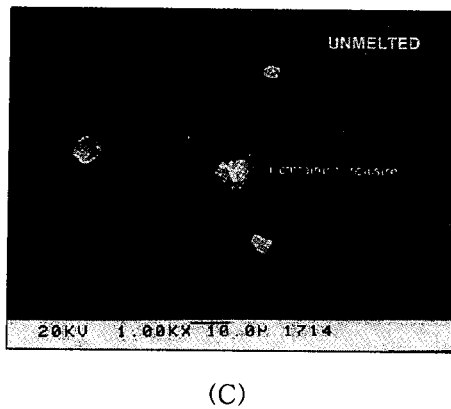
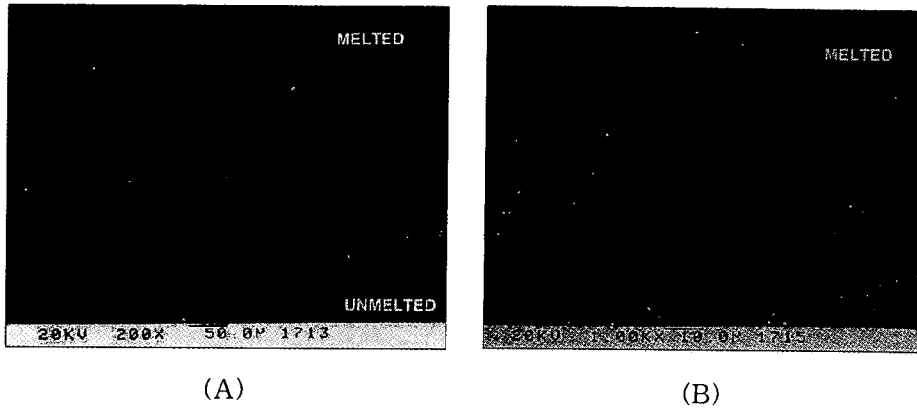


Fig. 4. Morphology and distribution of inclusions in laser surface melted Alloy 600; (A) polished LSM & sensitized region, (B) LSM region magnified, (C) sensitized region magnified.

(cellular solidification) 또는 수지상 응고 (dendrite) 부위로 구분된다.¹²⁾ 그림 2의 (E)와 (F)에서 면 응고부와 모재 사이의 경계를 관찰한 결과 고상-액상 계면의 면선단 응고부가 뚜렷하지 않은 이유는 시편 표면의 산화방지를 위해 공급해 준 Ar 기체에 따른 표면 냉각속도의 상승과 표면의 에너지 저장효과가 용융 풀 바닥에서보다 낮아 생기는 열전도도의 차이에 의해 면선단 응고부위가 낮거나 거의 없었던 것으로 해석할 수 있다. Al의 경우 높은 열전도도로 인해 온도구배가 극히 낮아 면선단 응고부가 없거나 얇다고

알려져 있다.¹³⁾

그림 3은 예민화처리후 에칭시킨 Alloy 600 시편을 레이저 표면처리하였을 때 나타나는 입계와 개재물의 변화를 전자현미경으로 관찰한 것이다. 그림 3의 (A)에서 처럼 예민화처리된 시편의 경우, 개재물이 입내뿐만 아니라 입계에도 존재하였으며 시편 전체에 무질서하게 분포되어 있었다. 이 시편을 레이저 처리하여 표면을 용융시킨 결과 그림 3의 (B)에서와 같이 크롬탄화물이 석출되어 있던 입계가 사라졌으며 미세하게 분산된 개재물들이 관찰되었다. 그림

4의 (A)는 모재/용융지역의 경계를 중심으로 위쪽은 레이저 용융처리된 지역이고 아래쪽은 예민화처리된 지역으로 레이저 표면처리된 지역에서는 개재물들을 찾아보기 힘들었다. 그림 4의 (B)의 용융지역에서는 개재물의 크기가 수백 nm 또는 2~3 μ m의 크기까지 레이저처리되지 않은 지역에 비해 고루 분포되어 있는 반면, 레이저처리되지 않은 예민화 상태의 금속조직에는 전형적인 Ti 함유 개재물이 1~6 μ m의 크기를 가지고 불균일하게 존재하는 것을 그림 4의 (C)에서 확인할 수 있다. Ti 함유 개재물의 형태는 각진 모양의 것과 굴곡이 진 원형의 모양을 갖는 것으로 구분되었으며 조대한 입자들 중에는 깨진 형태의 것들도 있었으며 이는 원재료의 제조과정중 모재와 입자간의 연성차이로 인하여 파괴된 것으로 생각된다. WDS 분석결과 두 지역에서 모두 확인된 개재물들은 주로 Ti peak가 높게 나타났고 N과 C의 peak가 검출된 바 있으며¹⁴⁾ 각이진 입자들에서는 곡선형의 입자들보다 C가 잘 검출되지 않았는데 이와 같은 현상은 Ti 안정화 스테인리스강에서 관찰된 Ti 석출물들의 형상 및 조성과 밀접한 관계가 있다는 보고¹⁵⁾와 유사한 결과를 보였으며 이 입자들은 N 함량이 우세한 Ti(N,C) 형태의 Ti-carbonitride라고 알려져 있다.⁷⁾ 그림 4의 (C)에 나타나 있는 중앙부의 Ti 함유 개재물은 중간 부분에 검은 점 형태의 물질이 관찰되는데 WDS 분석결과 Mg와 O의 peak가 검출되어 일종의 MgO로 추정되며 Ti-carbonitride의 생성처로 판단된다. 예민화처리된 지역에서의 입체에 대한 분석결과 Cr 탄화물이 풍부하게 석출되어 있는 것을 알 수 있었고 이 Cr 탄화물은 나중에 언급될 침지실험 결과에 따르면 피트의 생성과는 밀접한 관계를 가지지 않는 것으로 생각되나 입계부식 및 입계응력부식균열에는 큰 영향을 미친다.¹⁶⁾ 그러나 Mo가 함유된 스테인리스강의 경우 이 지역에 레이저처리가 수행되어 용융조직으로 변화하면 미세구조는 dendrite가 잘 발달된 구조를 갖게 되며 레이저처리에 따른 Cr과 Mo의 재분포 즉, dendrite core들에서 Cr과 Mo의 농도가 증가하고 이것이 공식저항성을 증가시켰을 것이라는 보고¹⁷⁾는 레이저처리가 부식측면에서 재료의 성질을 개선하는데 유용한 방법임을 확인시켜 준다.

3.2 공식저항성 측정

3.2.1 전기화학적 특성

그림 5는 용체화처리, 예민화처리 그리고 레이저 표면 처리된 Alloy 600 재료에 대해 90 $^{\circ}$ C일 때 염소이온 수용액 속에서 얻어진 부식전위 (corrosion potential) 측정결과이다. 이들 세재료들의 부식전위는 약 50mV의 범위내에서 차이를 보였으며, 예민화된 Alloy 600이 가장 낮은 값을 나타내었고 레이저 표면처리된 Alloy 600이 가장 높은 부식전위값을 보여주었다. Ti-carbide의 부식전위가 약 0mV_{SCE}로 측정되어 Alloy 600 재료의 부식전위보다 매우 높기 때문에 Ti 함유 개재물이 기지 상에서 cathode로 작용할 수 있으며 피트의 개시점이 될 수 있다는 연구보고를¹⁸⁾ 고려할 때 기지상의 불용성개재물들의 분포 및 밀도가 부식전위에 영향을 미쳤다고 생각된다.

열처리별 Alloy 600 재료들에 대한 90 $^{\circ}$ C에서의 양극분

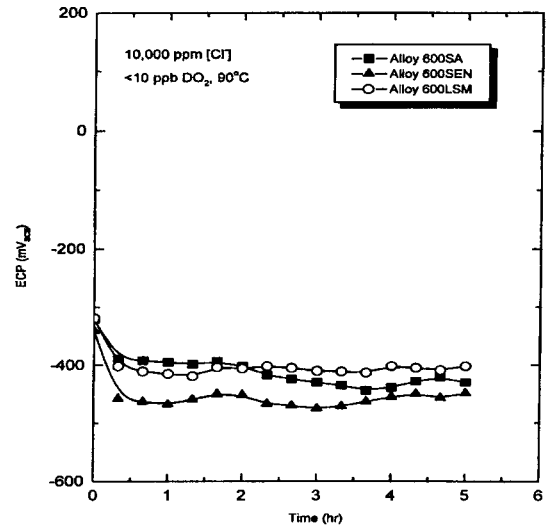


Fig. 5. Electrochemical corrosion potentials for Alloy 600 SA, Alloy 600 SEN(sensitized), and Alloy 600 LSM(laser surface melted) in deaerated 104 ppm chloride solution at 90 $^{\circ}$ C as a function of time.

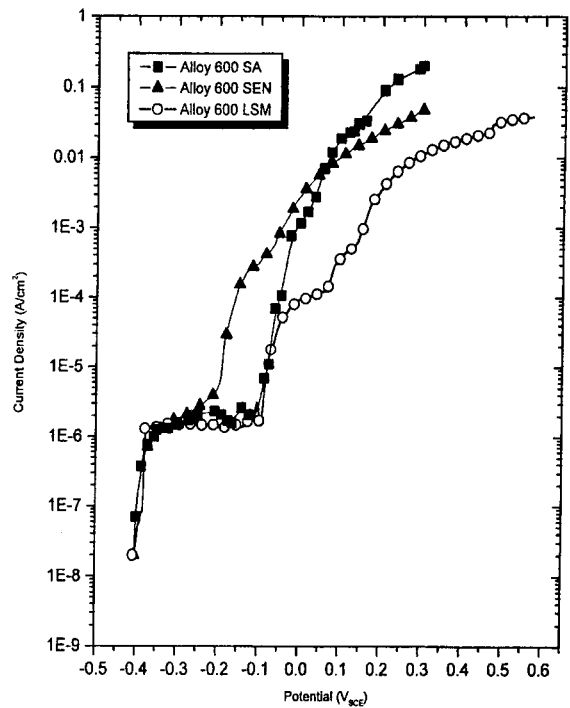


Fig. 6. Potentiodynamic anodic polarization curves for Alloy 600 SA, Alloy 600 SEN, and Alloy 600 LSM in deaerated 10⁴ ppm chloride solution at 90 $^{\circ}$ C.

극곡선들을 그림 6에 나타내었다. 전류밀도가 부식전위로부터 active peak를 지나 부동태 영역에서 안정화된 후 급격히 증가하는 지점이 공식전위이다. 공식전위는 90 $^{\circ}$ C 온도조건에서 예민화처리, 용체화처리, 레이저 표면처리의 순으로 큰 값을 보였으며 따라서 레이저 표면 처리된 Alloy 600이 공식에 가장 큰 저항성을 갖는 것으로 나타났는데 175 $^{\circ}$ C에서도 같은 경향의 결과가 얻어졌다. 그 이유는 레이저 열처리에 의해 입계가 없어지고 탄화물, 질화물과 같

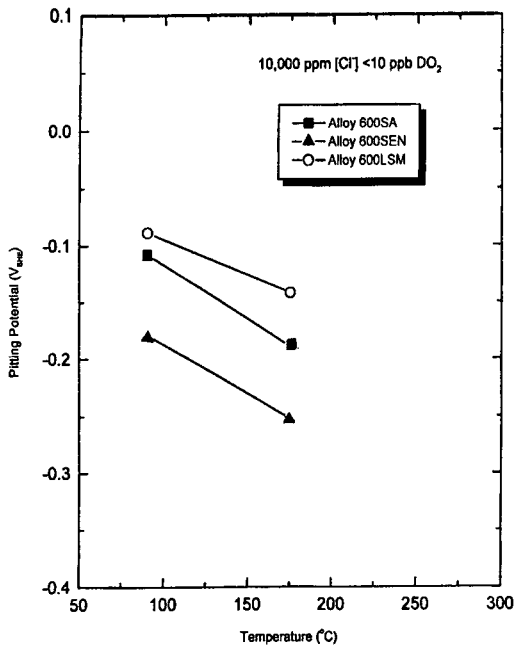


Fig. 7. The effect of temperature on the pitting potential of Alloy 600 SA, Alloy 600 SEN, and Alloy 600 LSM in deaerated 10⁴ ppm chloride solution at 90°C.

은 석출물들이 용체화처리 또는 예민화처리된 Alloy 600 보다 미세하고 균일하게 재분포된 결과라고 생각된다. 각 Alloy 600 재료들에 대해 두 실험온도에서 측정된 공식전위를 정리하여 그림 7에 나타내었다.

3.2.2 침지실험

본 연구에서는 내식성이 우수한 Alloy 600 재료의 특성상 가속화화학종인 CuCl₂로서 Cu⁺⁺가 50ppm첨가된 용액 분위기에서 가속화실험을 수행하였다. 초점거리의 이동을 확인할 수 있는 마이크로미터가 부착된 광학현미경을 사용하여 피트의 깊이와 밀도를 측정하였다. 표 2에서와 같이 육안으로 확인된 피트의 평균깊이 및 개수는 예민화처리된 Alloy 600의 경우 레이저 표면 처리된 Alloy 600보다 피트의 깊이나 개수가 약 2배이었음을 보여준다. 그러나 용체화처리된 Alloy 600과 레이저 처리된 Alloy 600 사이의

Table 2. Average depth and density of pits in Alloy 600 specimens tested.

Types of Specimen	Average Depth	Density
Alloy 600 SA	46 μm	8 ea/cm ²
Alloy 600 SEN	62 μm	11 ea/cm ²
Alloy 600 LSM	35 μm	6 ea/cm ²

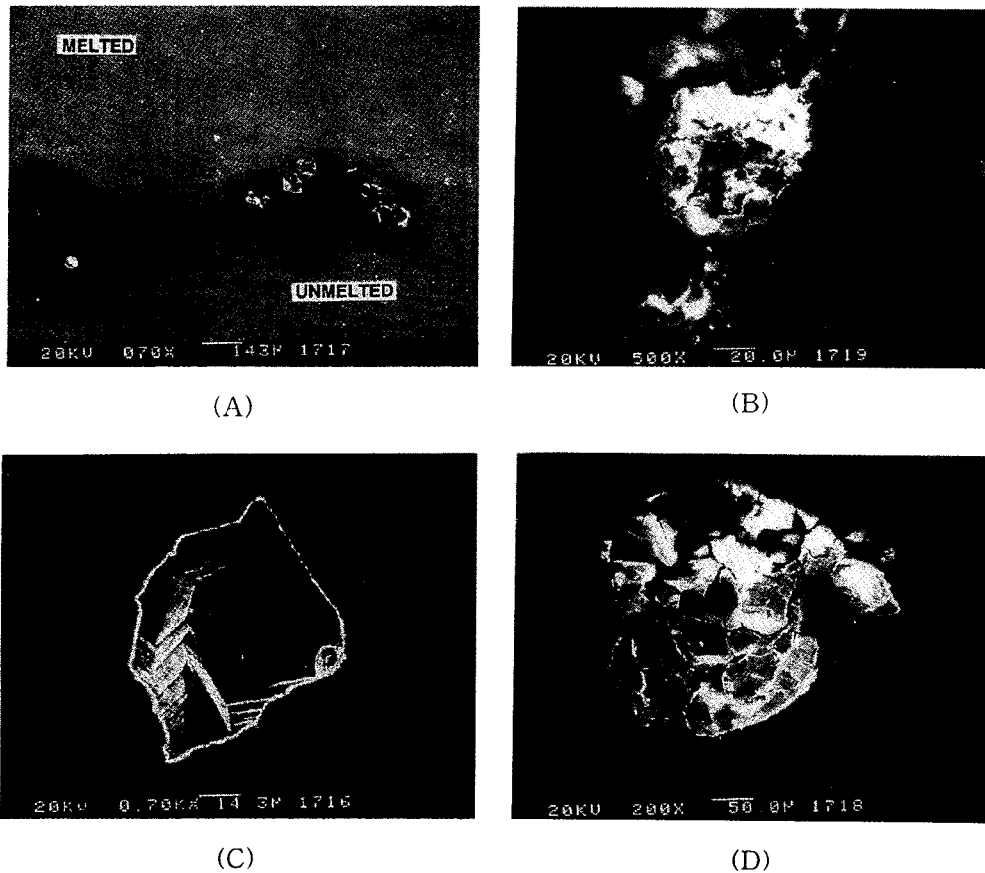


Fig. 8. SEM micrographs showing pit morphologies of Alloy 600 specimen ; (A) a string of pits along the interface of sensitized region/LSM region, (B) a pit in sensitized region, (C) a pit formed by the deviation of Ti containing in-clusion, (D) a pit filled with corrosion product.

피트의 생성 및 성장정도의 비교는 큰 차이를 보이고 있지 않았는데 레이저 처리된 Alloy 600에서는 전혀 피트가 생성되지 않은 경우도 있었다. 따라서 E_p 값에 근거한 공식저항성과 침지실험을 통해 확인된 피트의 발생정도 사이의 관계는 실험결과로 미루어 볼 때 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

3.3 피트 관찰

전기화학 실험이나 침지실험 모두 90°C에서는 피트 내부가 부식생성물로 채워져 있지 않았으나 175°C에서 실험된 시편들은 피트가 부식생성물로 덮여 있었다. 침지실험 결과로 얻은 시편표면의 피트들에 대해 전자현미경과 WDS에 의한 표면 및 내부관찰과 성분분석을 수행하였다. 그림 8은 예민화처리후 부분적으로 레이저 표면 처리한 Alloy 600 재료를 10⁴ppm Cl⁻+50 Cu⁺⁺ 용액속에서 175°C로 7일간 침지실험한 후 시편에 발생한 피트의 형상을 보여주고 있다. 피트는 레이저 처리되지 않은 지역의 입내와 입계의 모든 부위에서 발생하고 있다는 것과 레이저 처리된 지역에서도 생성된다는 것을 확인하였는데 그림 8의 (A)에 보여진 피트들은 특이하게 레이저 용융지역과 모재의 경계지역을 따라 띠를 이루며 생성되어 있다. 피트의 아랫부분은 예민화된 모재이며 윗부분은 레이저 처리된 지역이다. 그림 8의 (B)는 예민화된 모재에서 생성된 피트의 모양으로 상부를 덮고 있는 부식생성물에서 균열을 관찰할 수 있고 피트의 가운데 부분은 부식생성물이 일부 떨어져 나간 것으로 보인다. 그림 8의 (C)에서는 Ti 함유 개재물이 이탈되어 피트 하부의 모재 입계와 쌍정 부분이 드러난 것을 확인할 수 있으며 이것은 미세조직 관찰시 언급한 바와 같이 모재와 개재물간의 주변 경계지역에서 개재물의 돌레를 따라 부식이 우선적으로 진행되고 점차 모재내로 침투해 들어가는 전형적인 피트 생성기구임을 입증해준다. 그림 8의 (D)는 레이저 처리된 지역에서 생성된 피트로 균열을 가진 부식생성물이 피트의 상부를 뒤덮고 있는 형상이다. 본 실험조건에서 생성된 피트의 성장과정은 피트의 단면을 유형별로 관찰한 결과 균열된 상부 부식생성물은 점진적으로 피

트로부터 이탈되고 피트 내부의 부식생성물 하단은 레이저 용융지역을 거쳐 모재쪽으로 진행되는데 단면 관찰결과는 175°C의 온도조건에서 피트의 깊이방향 보다는 수평방향으로 피트의 영역이 넓어지는 것으로 나타났다. 이와 같은 성장기구는 저온인 경우 일단 생성된 피트는 깊이방향으로의 성장이 용이하지만 고온에서는 깊이방향으로의 성장은 제한되고 측면으로 성장이 촉진되는 경향을 갖는다고 보고한 결과와 일치한다.¹⁵⁾ 그림 9는 예민화된 모재에서 입내에 생성된 피트의 형상과 입계에 걸쳐 있는 Ti 함유 개재물의 주변에서 공식이 진행되기 시작하는 모양을 보여주는데 특히 Ti 함유 개재물에서는 중심부의 MnO가 일차적으로 부식되어 빈 공간을 형성한 경우를 예시해준다. 그림 10의 (A)는 입계에서 발생한 피트 내부에 부식이 진행됨에 따라 잔류물이 남아 있는 경우를 나타내었는데 WDS를 사용하여 분석한 결과 Ti의 peak가 잔류물 부위에서 가장 높게 확인되었고 N과 C의 peak 역시 확인되었다. 따라서 니켈기 합금의 경우 피트의 개시점으로 우세한 곳은 cathode로 작용하는 Ti-carbonitride라는 것을 알 수 있다. 그림 11

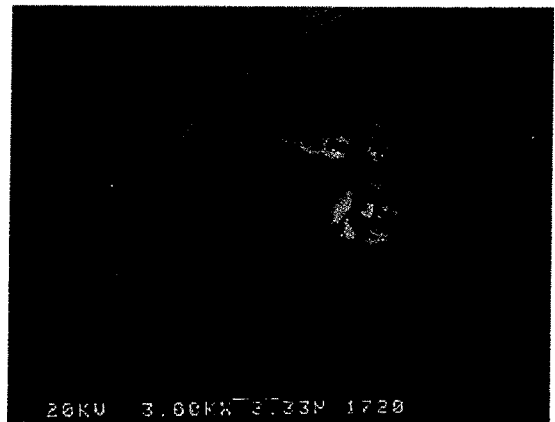
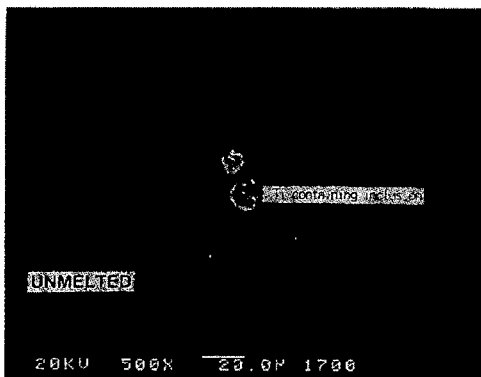
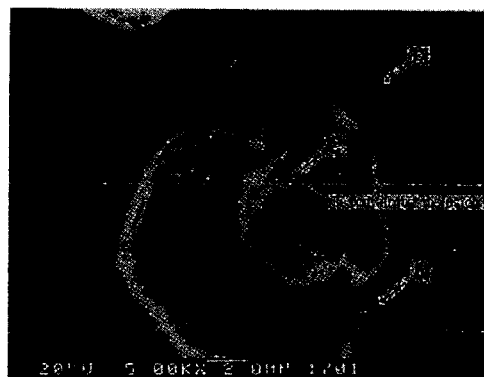


Fig. 9. SEM micrograph showing pits formed in the grain and along the grain boundary of Alloy 600 specimen.



(A)



(B)

Fig. 10. SEM micrographs showing pit morphologies of Alloy 600 specimen ; (A) pits formed along the grain boundary in sensitized region, (B) X-ray profiles by WDS on a residual in a pit.

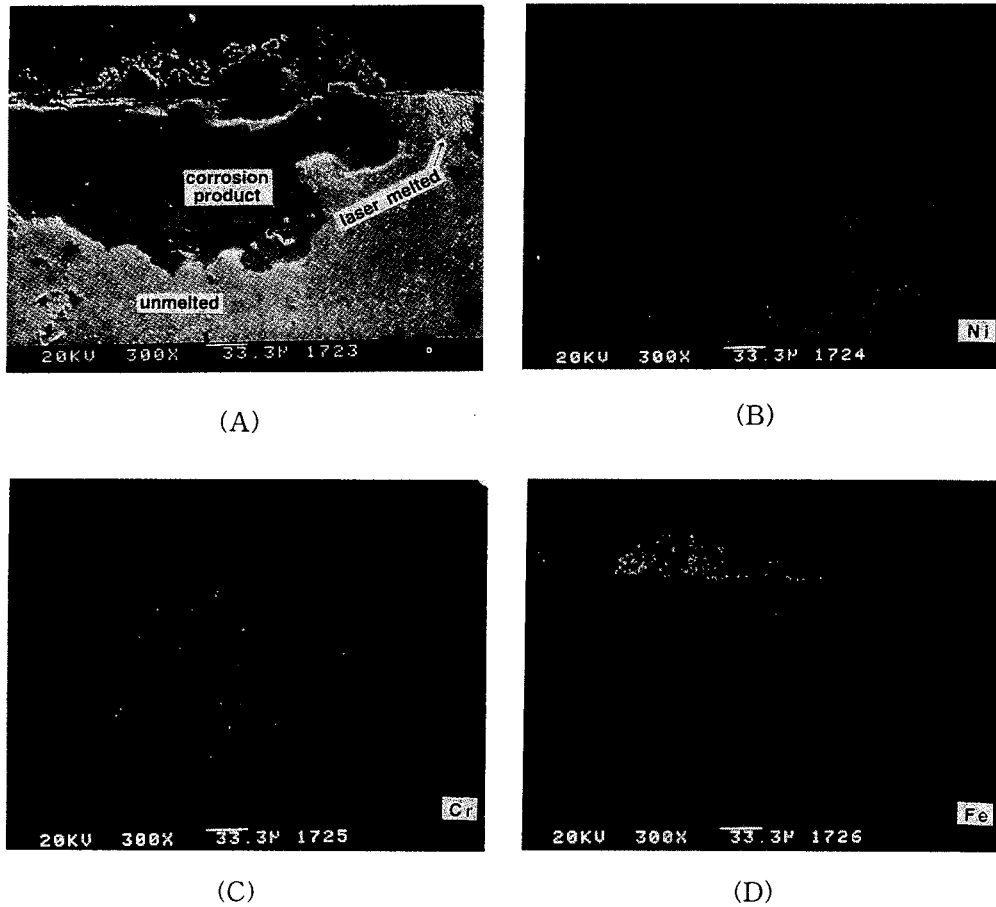


Fig. 11. SEM micrograph and WDS image mapping of Alloy 600; (A) cross-sectional morphology of a pit on the LSM region, (B) image map for Ni, (C) image map for Cr, (D) image map for Fe.

Table 3. WDS analysis of corrosion products in pits of Alloy 600 LSM

(unit : wt%)

Chemicals \ Location	Base metal	Inner corrosion product	Outer corrosion product	Remark
Ni	76.0	8.2	28.7	Ti and S as traces were detected in the corrosion product.
Cr	16.6	91.6	7.3	
Fe	7.4	0.2	64.0	

은 피트가 레이저 용융지역을 거쳐 깊이방향 즉, 모재쪽으로 성장한 단면 사진으로 피트는 깊이방향보다는 수평방향으로 더 성장해 있는 것을 알 수 있다. 그림 11의 (A)에서 알 수 있는 바와 같이 피트의 상부는 부식생성물로 덮여있다. 성분분석을 위해 시편의 주요 합금원소인 Ni, Cr, Fe에 대한 조성비율을 측정된 결과는 표 3과 같으며 그림 11의 (B), (C), (D)는 각각 Ni, Cr, Fe의 부식생성물내 분포를 dot 상으로 보여준 것이다. 피트 바닥으로부터 시편표면까지는 부식생성물의 주요 원소가 기지의 Cr함량보다 농축되어 나타났으며 피트 상부의 부식생성물은 Fe가 주된 원소임을 알 수 있다. 그 이유는 고온에서 Cr 산화물이 Ni 또는 Fe 산화물보다 매우 안정하고¹⁹⁾ 피트 내부가 주변 용액의 pH보다 훨씬 낮아 Cr이온이 가수분해를 통해 Cr 산

화물로 피트 내부에 침적하기 때문이다.

4. 결 론

- 1) 레이저 처리된 Alloy 600 재료의 표면응고부는 cellular 조직을 가지며 용융풀의 바닥에서는 용융지역과 모재 사이에 띠형태의 면선단응고부가 관찰되었다.
- 2) 레이저 처리된 Alloy 600 재료는 공식전위, 피트깊이 및 피트밀도의 관점에서 공식에 취약한 입계특성과 불용성개재물들을 가지고 있는 용체화처리 및 예민화처리된 재료보다 높은 공식저항성을 나타내었다.
- 3) Alloy 600 재료에서 공식 발생은 Ti 함유물의 수량, 분포 및 형상에 영향을 받으며 레이저 처리된 재료의 높은 공식저항성은 이들 개재물의 균질분포 및 미세조직의 변화 그

리고 그에 따라 변화가 예상되는 산화막의 특성에 의존한다.

4) 피트 내부의 부식생성물은 Cr이, 피트 외부는 Fe가 주요 성분원소로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 1997학년도 홍익대학교의 교내연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. Theus, G. J., and P. L. Daniel, *Corrosion in Steam Generating Systems*, Corrosion in Power Generating Equipment, ed. M. O. Speidel and A. Atrens, New York, Plenum Press, 185 (1984)
2. EPRI, RP3580-06, Energy Management Services, Inc., P.A-238 (1994)
3. Angwin, M. J., Proc. of the Int. Cong. on Metallic Corrosion, Toronto, National Research Council of Canada, **1**, 250 (1984)
4. Laskowski, L. J. and M.J.B. Hudson, Presented at the Joint ASME/IEEE Power Generation Conference, Paper 86-JPGC-NE-4, New York, ASME (1986)
5. 김정수 등, KAERI/RR-1521/94, KAERI pp.207 (1995)
6. J.S. Kim, et al., Proc. of Eighth Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, **1**, 475 (1997)
7. Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting Corrosion of Metals*, NACE, pp.431 (1996)
8. M.W. Kendig and H. S. Isaacs, *Nuclear Technology*, **5**, 191 (1981)
9. T. Suzuki, M. Yamabe, and T. Kitamura, *Corrosion*, **29**(1), 18 (1973)
10. R.L. Smamakian, A.R. Troiano, and R.F. Hehemann, *Corrosion*, **36**(6), 279 (1980)
11. L.F. Lin, G. Cragolino, Z. Szklarska-Smialowska, and D.D. Macdonald, *Corrosion*, **37**(11), 616 (1981)
12. W.A. Tiller, J.W. Rutter, K.A. Jackson, and B. Chalmers, *Acta Metall.*, **1**, 428 (1958)
13. J.M. Pelletier, L. Renaud, and F. Fouquet, *Mater. Sci. and Engin., A* **134**, 1283 (1991)
14. C.J. Novak, *Handbook of Stainless Steels*, McGraw-Hill Book Company, 4-1 (1977)
15. 허도행, 박사학위논문, 연세대 pp.129 (1998)
16. P. Marcus and H. Talah, *Corrosion Sci.*, **27**, 455 (1989)
17. Y. Nakao, K. Nishimoto, and W.P. Zhang, *Trans. of the Japan Welding Soc.*, **24**(1), 27 (1993)
18. 김우철 등, KAERI/RR-1759/96, KAERI pp.261 (1997)
19. C.M. Chen, K. Aral, and G.J. Theus, EPRI NP-3137, **1** (1987)