

CO₂ laser beam으로 표면용융한 예민화된 Alloy 600의 IGSCC 특성

서정훈, 임연수, 변재현*, 김도훈*, 국일현, 김정수
한국원자력연구소
*연세대학교

요약

CO₂ laser beam을 이용하여 예민화 Alloy 600 재료의 표면을 용융하여 상온의 Na₂S₄O₆ 용액에서 일정변형률 시험을 하였으며, TEM으로 용융된 부위의 미세조직을 관찰하였다. Laser beam으로 표면용융시킨 예민화 Alloy 600에서는 표면용융하지 않은 시편의 IGSCC 파괴와는 달리 연성파괴가 일어났으며, 이 시편의 파단면은 as-received 시편의 연성파괴에 의한 파단면과 유사하게 dimple 형상을 보여주었다. 한편, laser로 표면용융된 부위의 응고조직은 cellular 조직을 나타내고 있었으며, cell boundary는 높은 밀도의 dislocation이 엉켜있었다. EDX로 cell과 cell 사이, 그리고 결정립과 결정립 사이의 경계를 가로질러 성분분석을 한 결과 두경계면에서 Cr이 matrix에서보다 높게 측정되었다. Laser로 표면용융한 예민화 Alloy 600에서의 IGSCC 저항성 증가는 이러한 경계면에서의 Cr 증가 때문인 것으로 유추된다.

1. 서론

Laser에 대한 기술이 발달됨에 따라 laser beam을 재료의 가공분야에 응용하려는 시도가 선진국에서는 많이 수행되고 있다. 특히 지금까지는 laser beam을 재료의 절단, 용접, drilling 등의 단순 응용에만 적용되어 왔으나 최근에는 일반 산업재료의 표면개질(표면열처리, 표면용융, 표면합금화, 및 크래딩)에 적용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹ 하지만 원자력 재료분야에의 응용은 극히 제한적으로 용접기술 개발에만 일부 연구되어 왔으며, 현재 미국을 비롯한 일본, 프랑스 등 원자력 선진국에서는 laser 용접기술을 증기발생기 손상 전열관의 sleeving이나 일부 손상배관의 보수에 실제로 적용되고 있으며 실용화되었다.² 하지만, 국내에서는 이제 laser beam을 이용한 sleeve 용접기술에 대한 연구가 일부 진행되고 있으나, 원전재료의 표면개질에 대한 연구는 아주 극히 제한되어 이루어지고 있다.

본 연구에서는 laser beam을 이용하여 현재 증기발생기의 전열관이나 reactor vessel head penetration 등에 사용되어 온 Alloy 600 재료의 표면을 개질하여 이 재료에서 많이 발생하고 있는 입계부식/입계응력부식균열(Intergranular Attack/Intergranular Stress Corrosion Cracking, IGA/IGSCC)을 방지 또는 감소시키고자 하였다. 예민화된 Alloy 600 재료의 표면을 CO₂ laser beam으로 용융하여 상온의 Na₂S₄O₆ 용액에서 일정변형률 시험을 수행하여, IGSCC에 미치는 표면용융의 영향을 알아보았으며, TEM을 이용하여 laser 용융된 부위의 미세조직을 관찰하였다.

2. 실험방법

사용된 재료와 시편규격 및 실험방법에 대한 상세한 내용은 다른 곳에 자세히 기술되어 있다.³ Laser 표면용융은 500 W의 CO₂ laser beam을 사용하여 시편이송 속도를 200 cm/min에서 인장시편의 guage length 부위의 양면을 표면용융시켰다. 이때 빔의 직경(약 1 mm)의 약 반경

도가 중첩되도록 하여 용융되지 않은 부위가 없게 하였다. 하지만, gauge length의 두께면은 용융시키지 않았으나 시편의 두께(약 1.6 cm)가 얇기 때문에 넓은 면적의 가장자리를 용융시킬 때 두께면도 함께 용융되었다.

일정변형률 시험(Constant Extention Rate Test, CERT)은 As-received(AR), 예민화된 시편(SEN) 및 laser로 표면용융시킨 예민화 시편(SEN+LSM)의 세가지 다른 시편을 가지고 상온의 0.1 M Na₂S₄O₆ 용액에서 4×10^{-7} /s.의 변형률로 시험을 하였다. CERT 시험중에 적용하중과 시험시간을 측정하여, 실험이 끝난 후 이 자료를 바탕으로 적용응력 및 변형률로 계산하여 그 결과를 그래프로 그려 비교하였다.

CERT 시험이 끝난 후 파단면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰하는 한편, 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)을 사용하여 Laser 용융한 시편의 미세조직을 관찰하였는데, 시편은 박막(thin foil)을 만들어 사용하였으며, TEM에 부착되어 있는 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 사용하여 cell 경계부근의 화학조성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 IGSCC Test

Fig. 1은 예민화된 Alloy 600의 표면을 CO₂ laser로 용융한 후의 표면부근의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 이 사진에서 보면 laser 용융처리된 단상 합금에서 전형적으로 나타나는 cell 구조를 하고 있으며, 중첩은 완전히 빔의 반이 되지 않고 약 1/3 정도로 되었음을 알 수 있다. 그리고, 용융된 표면두께는 100 ~ 150 μ m로 측정되었으며, 열영향부위의 크기는 10 μ m 미만이었다.

As-received 시편(AR), 예민화된 시편(SEN) 및 laser 표면용융된 예민화 시편(SEN+LSM)의 세가지 시편에 대한 상온 CERT 시험(변형률 : 4×10^{-7})에서 얻은 응력-변형률 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 보면 laser 표면용융처리한 예민화시편의 경우 파괴변형률(elongation-to-failure)은 38%로 48%의 as-received 시편의 경우보다는 작지만 1.3%의 변형률 보인 예민화 시편보다는 약 30배의 증가된 값을 보인다. 이것은 레이저 표면용융처리가 예민화된 Alloy 600 재료의 입계응력부식균열(IGSCC)에 대한 저항성을 크게 향상시켰음을 의미하는 것이며, 각 시편에 대한 파단면(fracture surface)의 관찰을 통해서도 이를 확인할 수 있었다. Fig. 3는 SEN과 SEN+LSM 시편의 외관과 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. SEN의 경우, 시편의 gauge length 부분에 많은 입계응력부식균열이 존재하고, 파단면 역시 응력부식균열이 입계를 따라 전파되어 입계취성파괴(intergranular brittle fracture)가 일어났음을 보여준다. SEN+LSM의 경우는 gauge length 부근에서 응력부식균열을 관찰할 수 없었으며, 전형적인 연성파괴(ductile fracture) 양상을 보여주고 있다. 그리고 SEN+LSM의 경우, Fig. 3(b)에서도 알 수 있듯이 파단면이 gauge length의 얇은 두께면을 따라 45° 각도로 기울어져 있다. 이것은 shear mode에 의해 파괴되었음을 의미한다. 파단면 역시 연성(ductility)이 큰 재료에서 관찰되는 전형적인 연성파괴 양상을 보였다. 일정변형률 시험 후 레이저 표면용융된 표면층의 손상정도를 보기 위해 SEN+LSM 시편을 gauge length의 길이 방향으로 절단하여 미세조직을 관찰하였으나, 균열이나 IGA 등의 흔적이 없고 시험전과 동일한 건전한 미세조직을 보였다. 그리고 Fig. 4에서 보듯이 SEN+LSM 시편은 AR 시편과 거의 유사한 파괴양상을 보였다. 단지 100~150 μ m 정도의 두께를 laser로 용융한 예민화 시편에서 용융되지 않은 내부 bulk 부분도 연성파괴가 일어난 것은 매우 흥미있는 현상이다. 이것은 결국 laser 처리한 예민화 시편이 가지는 연성의 한계(즉, 파괴

변형)까지 용액이 시편의 내부로 침투하지 않았음을 나타내며, 표면에서는 전혀 균열이 발생하지 않았음을 나타낸다. 이러한 결과는 단 한 번의 용융트랙을 가진 SEN 시편으로 같은 조건하에서 실험한 결과, laser 용융을 하지 않은 부분에서 IGSCC가 일어나 시편 중앙으로 전파하다가 용융트랙의 가장자리에서 더 이상 전파하지 못하고 균열이 멈추어버린 결과와 일치하는 것으로, 이때 균열첨단 부분에서는 심한 소성변형이 일어나 tearing에 의하여 균열이 전파한 양상을 보였다.³ 입계응력부식균열에 의하여 재료가 파손(failure)되기 위해서는 균열(cracks)이 자유표면(free surface)에서 먼저 생성되어 입계를 따라 재료내부로 전파되어야 한다. 그러나 이 연구결과에서 보는 것처럼, 시편표면을 laser로 용융시켜 이에 균열이 표면에서 발생하지 못하게 함으로써 IGSCC 파손을 막을 수 있다.

이러한 실험결과는 304 스테인레스 강에 대해 수행한 레이저 표면열처리와 레이저 표면용융 결과와도 일치하는 것이다.⁴⁻⁷ 원자력발전소에서 배관재로 사용되는 304 스테인레스 강의 경우, 용접과정에서 열영향 부위(HAZ)가 고온 서냉되며 이때 이 부분이 예민화(sensitization) 된다. 그리고 용접부위에 발생된 잔류응력과 부식성 분위기로 인해 열영향 부위에서 입계응력부식균열이 일어나며 결국 용접부위가 파손된다. 이러한 것을 방지하기 위하여 Anthony와 Cline이 처음으로 레이저 표면용융기술을 적용하였고, 레이저 처리에 의해 입계응력부식균열에 대한 저항성을 크게 향상시켰음을 보고하였다.⁴ 그리고 그들은 레이저 표면용융 처리에 의해 304 스테인레스 강의 표면층에 마르텐사이트 변태(martensitic transformation)가 일어나고 이로 인해 표면층의 항복강도(yield strength)가 모재보다 10배 정도 커져 응력부식균열에 대한 저항성이 크게 증가된 것으로 보고하였다. 그러나 Stewart 등은 레이저 표면 용융층과 모재의 강도가 같음을 보였고, 그들은 레이저 표면용융처리에 의해 표면층의 연성(ductility)과 인성(toughness)이 증가되었기 때문이라고 주장하였다.⁵ 그리고 일본 도시바에서는 레이저 표면용융기술 뿐만 아니라 레이저 표면 열처리(laser surface annealing)도 입계응력부식균열에 대한 저항성을 크게 향상시킬 수 있음을 보였고, 304 스테인레스 강 튜브에 실제 레이저 표면처리를 하는 모의실험을 수행하였다.⁷ 현재까지 304 스테인레스 강의 경우, 레이저 표면처리가 응력부식균열을 억제시킬 수 있다는 사실은 명확하게 입증되었지만, 그 이유에 대해서는 아직 밝혀지지 않고 있다. 이러한 이유를 명확하게 밝히기 위해서는 레이저 용융처리된 표면층의 미세조직, 응고과정에서 발생하는 조성의 변화, 그리고 이러한 미세조직의 변화가 기계적 특성 및 부식특성에 미치는 영향을 이해하여야 한다.

3.2 투과전자현미경에 의한 미세조직 관찰

레이저 빔을 이용하여 용융처리된 표면층의 미세조직과 응고과정에서 발생하는 조성의 변화를 관찰하기 위하여 투과전자현미경을 이용한 미세조직을 관찰하였다. 레이저 표면용융된 예민화 Alloy 600의 표면층은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 셀룰라 응고(cellular solidification) 조직을 하고 있다. 이러한 결과는 TEM의 미세조직관찰에서도 확인되었다.

Fig. 5은 투과전자현미경으로 관찰한 셀 조직 사진으로, (a)와 (b)는 각기 다른 두 빔조건(two beam condition)에서 관찰된 BF 이미지(bright field image)이다. Fig. 6(a)는 셀의 축방향으로 자른 단면을 보여주는 것으로 columnar 형상을 하고 있으며, Fig. 6(b)는 셀의 단면을 보여주고 있으므로 honeycomb의 형태를 나타내고 있다. 이들 사진에서 알 수 있듯이 셀은 [010] 방향으로 길게 뻗어져 있다. 이것은 응고과정에서 셀이 [010] 방향으로 성장하였음을 의미하며, FCC 결정구조를 갖는 금속이 응고할 때 수지상(dendrite)이나 셀의 결정학적인 성장방향이 <100>이라는 사실과도 잘 일치한다.⁸ 이들의 사진에서 보면 셀경계는 높은 밀도의 dislocation이 엉켜있으며, 셀 내부는 낮은 dislocation 밀도를 보여주고 있다. 이러한 높은 밀도의 dislocation은 용융된 시편이 급냉될 때 표면에 생성된 인장 thermal stress에 의하여 형성된 것으로 추정된다. 실제로 시편

의 한면만 용융처리할 경우 시편은 용융처리한 부분이 수축하면서 시편이 휘어졌다. Fig. 6의 (a)는 투과전자현미경을 이용하여 레이저빔으로 용융 응고된 표면층의 셀룰라 조직을 관찰한 미세조직 사진이고, 이들 그림의 (b)는 투과전자현미경에 설치되어 있는 EDX를 이용하여 이웃한 두 셀(cell) 사이의 조성을 분석한 결과를 보여주는 그래프이다. 셀과 셀이 만나는 경계부근에서 Fe 원소의 조성은 거의 변화하지 않았으나, Ni의 조성은 다소 감소한 반면에 인코넬 합금에서 부식특성에 중요한 영향을 주는 Cr 원소의 조성은 오히려 증가하였다. 어떤 경우에는 Cr의 조성이 대략 20%로 모재의 Cr 조성(15.7%)보다 4 - 5% 정도 증가된 값을 보였다. 셀 경계 부근에서의 이러한 성분 분포는 응고과정에서 일어나는 조성적 과냉(constitutional supercooling)과 고상내에서의 확산속도가 매우 느린 이유로 인해 용질 원소가 고상-액상 계면으로 밀려나갔기 때문이며, 응고 후 셀과 셀이 만나 응고가 멈춘 셀 경계 부근에 Cr 원소가 많아진 것으로 생각된다. 이러한 Cr 원소의 성분 분포는 예민화된 인코넬 600 시편의 경우 입계 부분에서 Cr의 조성이 감소하여 입계 응력부식균열에 취약성을 나타내는 것과는 정반대의 양상이며, 이것이 레이저 표면용융처리된 표면층이 입계응력부식균열에 대한 저항성을 갖는 한 이유라고 생각된다.

4. 결론

예민화된 Alloy 600 재료의 표면을 CO₂ laser로 용융하여 상온의 Na₂S₄O₆ 용액에서 일정변형을 시험결과와 TEM에 의한 용융된 부위의 미세조직관찰에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

- 1) Laser 용융된 부위의 응고조직은 cellular 조직으로 cell boundary에서는 높은 밀도의 dislocation들이 서로 엉켜있으나, cell 내부는 dislocation 밀도가 매우 낮았다.
- 2) Laser로 용융 처리한 예민화 Alloy 600은 IGSCC에 의한 파괴가 일어난 용융처리하지 않은 시편과는 달리 연성파괴(ductile fracture)가 일어났으며, 파괴단면의 양상은 as-received 시편의 그것과 유사하게 dimple로 이루어져 있었다.
- 3) 일정변형을 시험에서 예민화된 Alloy 600의 연신율은 1.3%에 불과하였으나 표면을 laser 용융처리한 예민화된 Alloy 600은 38%의 연신율을 보여 30배 이상의 연신율이 증가하였다.

참고문헌

1. J.I. Nurminen and G. J. Bruck, Surface Modification Engineering : Vol II Technological Aspects, ed. R. Kossowsky, CRC press, Florida, p193 (1989).
2. "Laser Light the Way", Nuclear Engineering International, p28 March (1996)
3. J.S. Kim, J.H. Suh and I.H. Kuk, "The Prevention of IGSCC in Sensitized Alloy 600 by CO₂ Laser Surface melting", Pro. the Korean clear Society Autumn Meeting Vol. 2, pp 565 -571 (1994)
4. T.R. Anthony and H.E. Cline, J. Appl. Phys., **49**[3], p1248 (1978).
5. J. Stewart, D.B. Wells, P.M. Scott, and A.S. Bransden, Corrosion, **46**[8], p618 (1990).
6. O.V. Akgun and O.T. Inal, J. Materials Science, **27**, p2147 (1992).
7. W. Kono, S. Kimura, T. Okada, H. Sakamoto, Y. Yongu, and S. Sugiyama, Proceedings of LAMP '92, Nagaoka(June, 1992), ed. A. Matsunawa and S. Katayama, p767.
8. M.C. Flemings, Introduction to the Physical metallurgy of Welding, pp104-155, Butterworths, UK (1983)

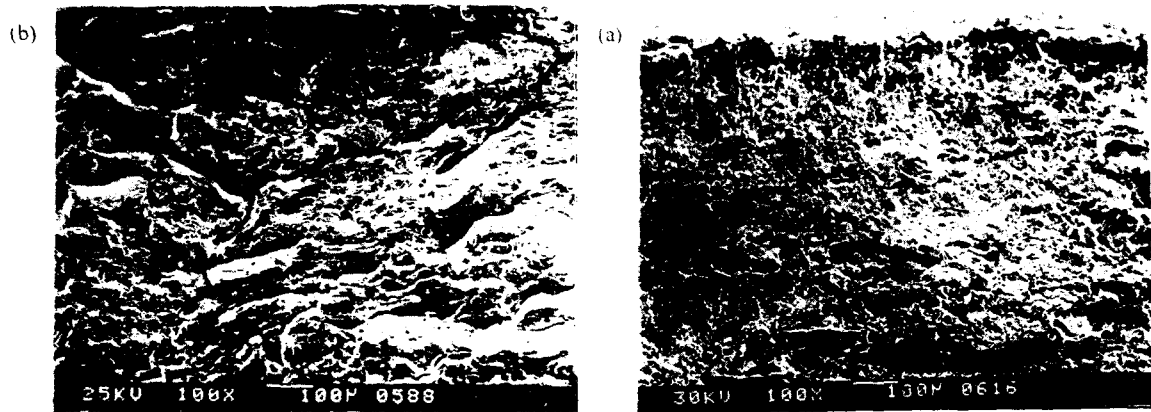


Fig. 4 Scanning electron micrographs of (a) the as-received Alloy 600 and (b) the sensitized Alloy 600 laser-surface-melted, tested at room temperature in 0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solution at a strain rate of 4×10^{-7} /s.

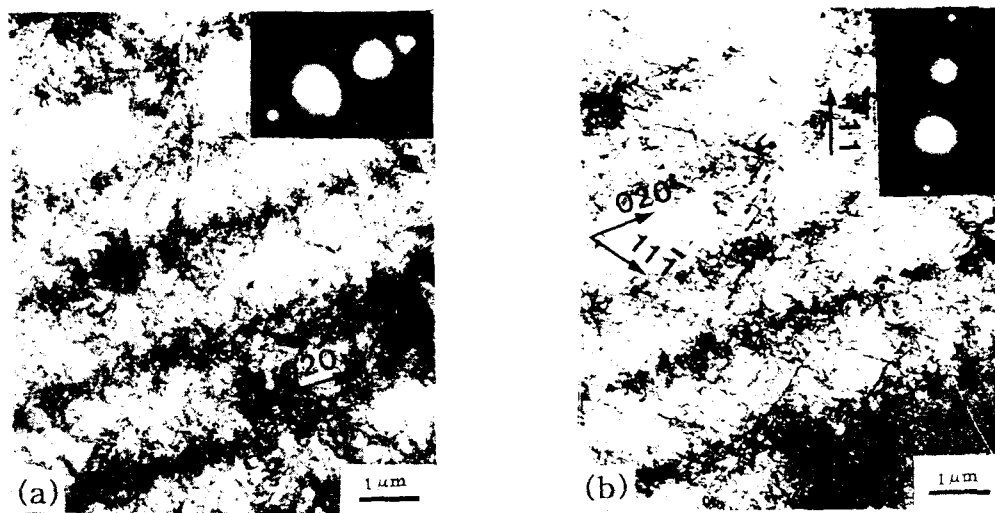


Fig. 5 Bright field images showing cellular structure with beam direction **B** of (a) near [103] and (b) near [101].

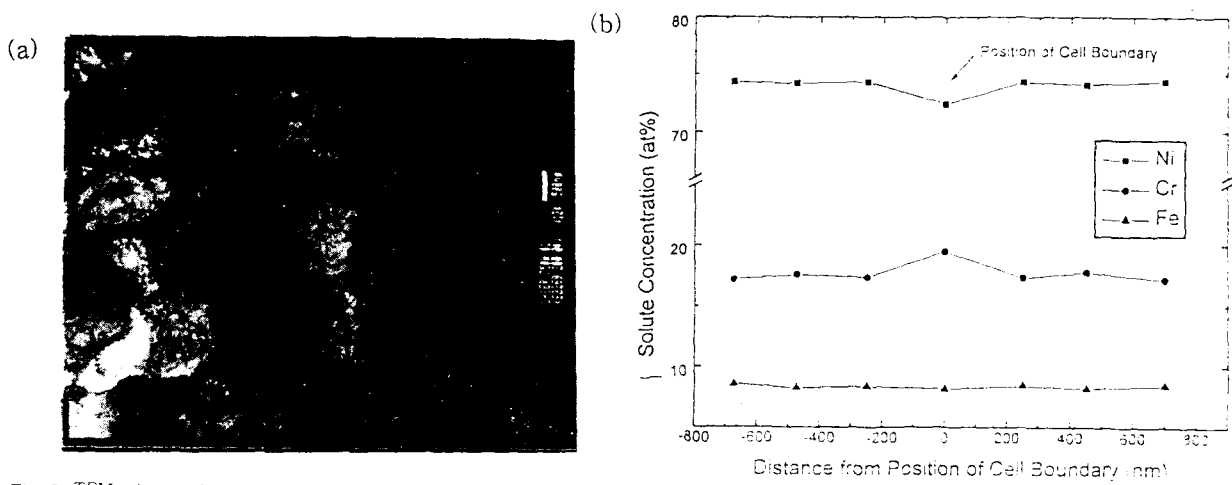


Fig. 6 TEM micrograph, (a) of the cellular structure observed in the sensitized Alloy 600 laser-surface-melted at 750W and 200 cm/min. and (b) compositional variation with distance from the position of cell boundary.



Fig. 1 Optical micrograph of sensitized Alloy 600 laser-surface-melted, tested at room temp. in 0.1M Na₂S₄O₆ at 4 × 10⁻⁷/s.

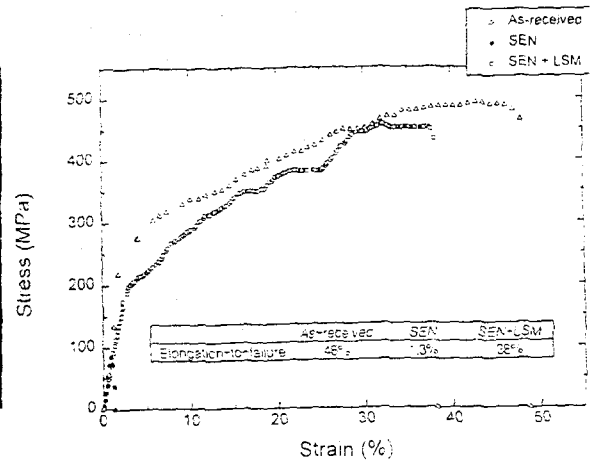
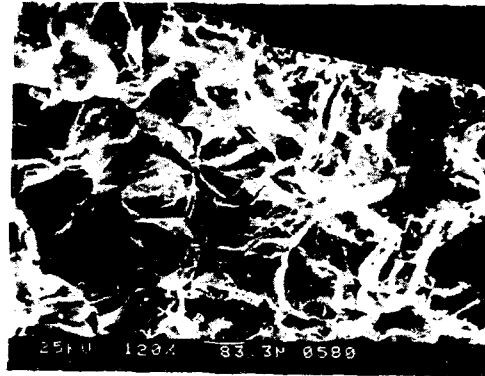
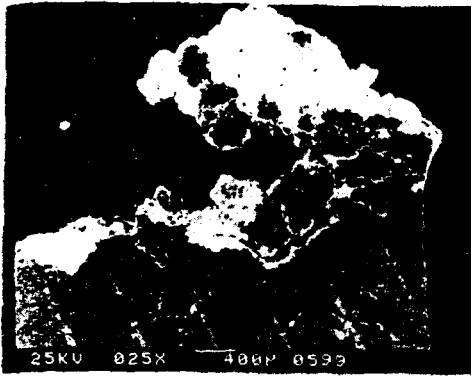


Fig. 2 Stress-strain curves for the as-received and the sensitized Alloy 600, and the sensitized Alloy 600 laser-surface-melted, tested at room temp. in 0.1M Na₂S₄O₆ at 4 × 10⁻⁷ /s.



(a)



(b)

Fig. 3 Scanning electron micrographs of (a) the sensitized Alloy 600 and (b) the sensitized Alloy 600 laser-surface-melted, tested at room temperature in 0.1M Na₂S₄O₆ solution at a strain rate of 4 × 10⁻⁷ /s.