

## Mo 첨가 및 소둔 열처리에 따른 합금 690의 부식 저항성 및 기계적 특성

전유탉\*, 박용수  
연세대학교

김영식  
안동대학교

### 요 약

원자력 발전소 증기발생기 전열관 재료인 합금 600의 대체재료로써 설계된 합금 690의 내식성의 향상을 위해서 염소 이온이 다량 포함된 환경에서의 부식 저항성을 크게 향상시킨다고 보고된 Mo를 첨가하여 부식 및 기계적 특성에 미치는 영향을 알아보았다. 미세조직상 Mo를 첨가함에 따라 기지에 미세한 석출물이 석출되어 입자의 미세화를 얻을 수 있었으며 연신율의 감소없이 항복 강도, 인장 강도 및 경도의 향상을 얻을 수 있었다. 공식 저항성은 Mo의 첨가량이 증가함에 따라 부식 속도가 감소하였다. 양극 분극 시험에서도 50°C, 3.5wt% NaCl용액과 0.5N HCl용액 모두에서 Mo의 함량이 증가할수록 부동태 전류 밀도 및 임계 부동태화 전류 밀도가 감소하여 전반적으로 현저한 내식성의 향상을 관찰할 수 있었다.

### 1. 서론

원자력 발전소의 증기 발생기 중 중요한 관심의 대상이 된 전열관에 사용된 재료는 과거에는 304형 스테인리스강이 사용되었으나, Cl 분위기하에서 SCC 문제를 일으켜 합금 600이 개발되어 사용되었다. 그러나 이 역시 가압수형 원자로(PWR)의 증기발생기의 고온 환경 하에서 IGSCC (InterGranular Stress Corrosion Cracking)나 IGA(InterGranular Attack)와 같은 다양한 종류의 입계 손상에 의한 피해를 입었다. 따라서 새로운 대체재료인 합금 690이 개발되었다. 이 합금은 합금 600에 Cr함량을 30%까지 올리고 탄소의 함량도 최대 0.05% 까지 낮춘 것이다. 현재까지의 연구결과에 의하면 합금 600에 비해 우수한 내식성을 보인다고 보고되어 왔으나<sup>1)</sup> 각종 부식 환경 하에서의 연구 자료는 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 증기 발생기 전열관 재료 대체 가

능성 연구를 위하여 합금 690을 연구 대상으로 선정하였으며, 합금 중에 Mo 함량을 변화시키고 각 합금에 대하여 소둔 열처리를 행하여 이에 따른 미세 조직, 기계적 성질 및 부식 저항성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편 제작

실험 합금은 30%Cr-10%Fe-Ni bal.에 Mo의 함량을 0%(690M0), 1.5%(690M1), 3%(690M2)로 변화시켜 진공 고주파 유도 용해로 제작하였다. 주조된 각 합금은 4mm까지 열간 압연하였고 다시 1.5mm까지 냉간 압연을 행하였다. 합금의 화학적 조성은 표 1과 같다. 각 시편은 Ar 분위기 하에서 1050℃, 1100℃, 1150℃로 소둔열처리를 10분간 행하였다.

### 2.2 미세 조직 관찰 및 기계적 시험

조직관찰은 25ml 증류수 + 20ml HCl + 20ml HNO<sub>3</sub> + 10ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>으로 에칭후 광학현미경으로 관찰하고 Line Intersection방법에 의해 결정립의 크기를 구하였다. 미세 석출물을 관찰하기 위해 TEM(Transmission Electron Microscopy)촬영을 행하였다. TEM용 시편은 1.5mm 판재를 20~30μm까지 얇게 가공후 twin jet polisher(Struers사 TENUPOL 3)에서 에탄올(90%) + Perchloric acid(10%)의 전해액으로 전해연마를 행하였다. 가속전압 120kV에서 명시야상, 국부전자회절상을 얻었다. 한편 소둔 온도와 조성의 변화에 따른 기계적 특성을 평가하기 위해 인장시험기(1127 INSTRON)를 이용하여 항복강도, 인장강도 및 연신율을 측정하였다. 경도는 Rockwell 경도기를 사용하여 하중 100kg을 가하여 측정하였다. 경도값은 10차례 측정하여 가장 높은 값과 낮은 값은 뺀 나머지 값을 평균하여 구하였다.

### 2.2 부식 저항성 평가 시험

양극 분극 시험 : 각 시편을 mounting한 후 SiC 연마지로 600번까지 연마한 후 1cm<sup>2</sup>의 면적만을 노출시키고 양극분극시험을 행하였다. 참고전극으로는 포화 칼로멜 전극을 사용하였으며 1mV/sec의 주사속도로 전위를 양극방향으로 변화시키며 측정하였다.

공식 시험 및 Huey 시험 : 시편은 SiC 연마지로 600 번까지 연마한 후 아세톤으로 표면을 세척하고 각각의 표면적과 중량을 측정하였다. 공식 시험은 50℃, 6wt% FeCl<sub>3</sub>용액에 24시간 동안 침지하였고, Huey 시험은 120℃의 끓는 65% HNO<sub>3</sub> 용액 내에 48시간동안 침적 후 무게 감량을 0.1mg까지 측정하여 내식성을 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Mo함량과 소둔 온도에 따른 미세 조직 특성 및 기계적 성질

그림 1은 각 합금의 1150°C에서의 소둔 조직 사진이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 합금 중에 Mo이 첨가됨에 따라서 결정립 크기가 감소하고 있다. 광학 현미경 조직 관찰에 의한 각 소둔재의 결정립 크기는 표 2와 같다. 소둔 온도가 증가함에 따라 전반적으로 결정 입도가 증가하는 경향을 보였다. 690M0 시편은 온도가 증가함에 따라 결정립 크기가 증가하였으나 Mo이 첨가된 690M1, 690M2 시편은 소둔온도에 대해 결정립의 크기의 변화 정도가 작았으며 690M0에 비해 결정립의 크기가 감소하였다. 결정립 분포 양상도 690M0의 경우는 거의 균일하였지만, Mo가 첨가됨으로서 미세한 결정립과 조대한 결정립들이 혼재되어 나타났다. 690M1, 690M2 시편에서의 이러한 다양한 크기의 결정립들이 관찰된 이유는 690M1과 690M2의 TEM 명시야상 관찰 결과(그림 2), 석출물들이 입내 및 입계에서 균일하게 분포되어 있지 않고 여러 곳에서 집중적으로 석출되어 나타났기 때문에 석출물이 생긴 곳에서는 결정립의 성장이 억제되며 석출물의 분포가 작은 곳에서는 결정립의 성장이 일어나 이러한 결정립의 분포가 나타난 것으로 판단된다.

소둔 온도와 합금 조성의 변화에 따른 인장 시험과 경도 시험 결과는 표 2와 같다. Mo이 첨가되지 않은 690M0시편의 경우, 소둔 온도가 증가함에 따라 항복 강도 및 인장 강도가 저하되었는데, 이는 결정립이 소둔 온도가 증가함에 따라 커졌기 때문이다. Mo가 첨가된 690M1, 690M2시편의 경우, 690M0에 비해 각 소둔 온도에 대하여 Mo의 양이 증가함에 따라 항복 강도, 인장 강도, 연신율, 경도 등이 증가하였다. 690M0에 비해 690M2시편의 항복 강도가 증가한 이유는 Mo첨가에 의한 결정립의 미세화와 Mo의 고용강화에 의한 것으로 사료된다. 따라서 합금 690에 Mo를 첨가함으로써 연신율의 감소없이 기계적 성질이 향상됨을 알 수 있다.

### 3.2 부식 저항성에 미치는 Mo함량 및 소둔 열처리의 영향

그림 3은 50°C, 3.5% NaCl 용액에서 소둔재에 행한 양극 분극 시험 결과이다. 각 소둔 온도에 대해 첨가한 Mo의 양이 증가할수록 그리고 소둔 열처리 온도가 높을수록 부동태 전류 밀도의 감소 및 공식 전위의 상승의 경향을 보이며 뚜렷한 내식성 향상을 볼 수 있었다. 또한 50°C, 0.5N HCl에서 동일 재료에 대해 행한 양극 분극 시험 결과에서도 각 소둔온도에 대해서 Mo의 함량이 증가할수록 부동태 영역이 증가하고 부동태 전류밀도와 임계 부동태화 전류밀도가 현저히 감소되는 명확한 내식성 향상의 경향을 볼 수 있었다. 그러나 이 환경에서는 Mo의 첨가 유무에 관계없이 소둔 온도가 증가함에 따라 미소하나마 공식 전위의 감소와 부동태 전류 밀도의 증가를 보이고 있다.

공식 저항성을 평가하는 FeCl<sub>3</sub> 침지시험 결과는 그림 4와 같다. 합금 중에 첨가한 Mo양이 증가할수록 공식 저항성이 현격히 증가함을 볼 수 있었으며, 이는 스테인리스강이나 Hastelloy에서

Mo를 첨가함에 따라 내식성이 향상되는 결과와 일치한다.<sup>2)</sup> 특히 Mo의 함량이 1.5%에서 3%로 증가함에 따라 mdd값이 현격히 저하되어 약 3%정도의 Mo의 첨가로 공식 저항성이 급격히 좋아짐을 알 수 있다. M2시편의 경우 Mo첨가로 공식저항성이 커졌기 때문에 소둔온도에 따른 공식 저항성의 변화가 거의 없었으며 M0, M1시편은 소둔온도가 증가함에 따라 대체로 공식저항성이 향상되었다.

입계 부식 민감도를 평가하는 Huey 시험 결과는 그림 5와 같다. 모든 시편에서 무게 감량이 거의 관찰되지 않았다. 이는 소둔 열처리시 탄소가 기지에 균일하게 고용되어 있어 크롬 탄화물에 의한 뚜렷한 크롬 고갈 영역이 없기 때문에 입계 부식 민감성이 나타나지 않았기 때문이다.<sup>3), 4)</sup>

이상의 결과로부터 판단할 때, Mo의 함량이 증가하고 소둔 온도가 증가함에 따라 내식성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

1) 합금 690에 Mo을 첨가함으로써 기지에 미세한 석출물이 생성되어 결정립이 미세화되는 경향을 보였으며, 연신율의 감소없이 기계적 성질이 향상되었다. 또한 소둔 온도가 상승할수록 결정립 크기가 증가하였으며 그 경향은 Mo이 적을수록 더 컸다.

2) 양극분극시험 결과, 합금 중에 Mo이 첨가됨에 따라서 부동태 전류 밀도가 크게 감소하며 공식 전위도 상승하였다. 이는 부동태 피막 중에서 합금 중에 첨가된 Mo이 피막의 특성을 개선시키기 때문으로 판단된다. 또한 침지 시험에 따른 공식 저항성도 합금 중에 Mo이 첨가됨에 따라서 크게 개선되고 있으나 입계 부식 속도는 소둔 조건에서 작은 값을 나타내고 있기 때문에 Mo의 첨가 효과가 나타나지 않았다. 한편, 이상의 실험 결과로부터 실험 합금의 최적 소둔 온도는 1150°C로 판단된다.

#### 5. 참고문헌

(1) R. A. Page and A. McMinn, Metallurgical Transaction A, 1986, Vol. 17A, May, p877~887

(2) R. Beneke and R. F. Sandenbergh, 1989, vol. 29, No.5, p543~555

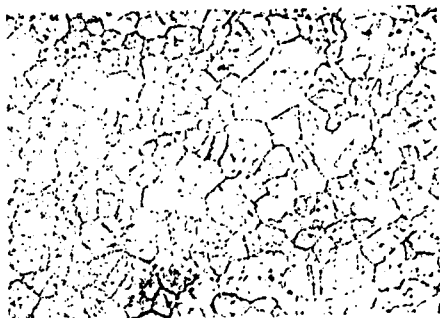
(3) J. J. Kal, C. H. Tasi, M. N. Liu, and S. C. Yao, Metallurgical Transaction A, 1989, Vol. 20A, October, p2057~2067

(4) G. P. Yu and H. C. Yao. Corrosion, 1990, vol. 46, No. 5, May, p391~402

<본 연구는 과학기술처에서 시행한 원자력연구개발사업의 일환으로 한국 원자력 연구소의 신소재 개발 - 인코넬 합금 개발 과제의 위탁 과제로서 이에 감사드립니다.>

	690M0	690M1	690M2
C	0.026	0.028	0.023
Mn	0.47	0.53	0.52
Si	0.30	0.32	0.32
Cr	30.2	29.96	31.52
Nb	0.6	0.54	0.55
Ti	0.24	0.25	0.29
Fe	5.64	6.56	5.52
Mo	-	1.27	3.07
Ni	62.52	60.54	58.48
P	-	-	0.027
S	0.003	0.005	0.005

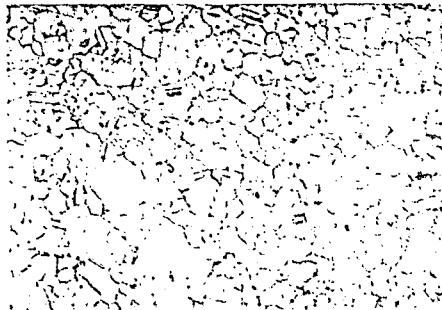
Table 1. Chemical composition of the experimental alloys



(a)



(b)



(c)

Fig. 1 Optical Micrographs of 1150°C Annealed Alloy 690: (a) 690M0, (b) 690M1, (c) 690M2

	Grain size ( $\mu\text{m}$ )	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Hardness (H <sub>R</sub> B)
1050°C 690M0	22.7	588	1009	30.7	86
1050°C 690M1	23.1	548	997	32.5	88
1050°C 690M2	8.1	703	1099	31	89
1100°C 690M0	25.4	498	965	27.7	81
1100°C 690M1	24.6	684	1092	28	89
1100°C 690M2	17.4	748	1127	27.8	86
1150°C 690M0	50.1	422	903	32.8	73
1150°C 690M1	25.1	530	1012	29.7	86
1150°C 690M2	23.2	501	971	31.3	89

Table 2. Grain size and mechanical properties of the experimental alloys



(a)



(b)

Fig. 2 Transmission Electron Micrographs of 1150°C 690M2: (a) Intragranular Precipitates, (b) Intergranular Precipitates

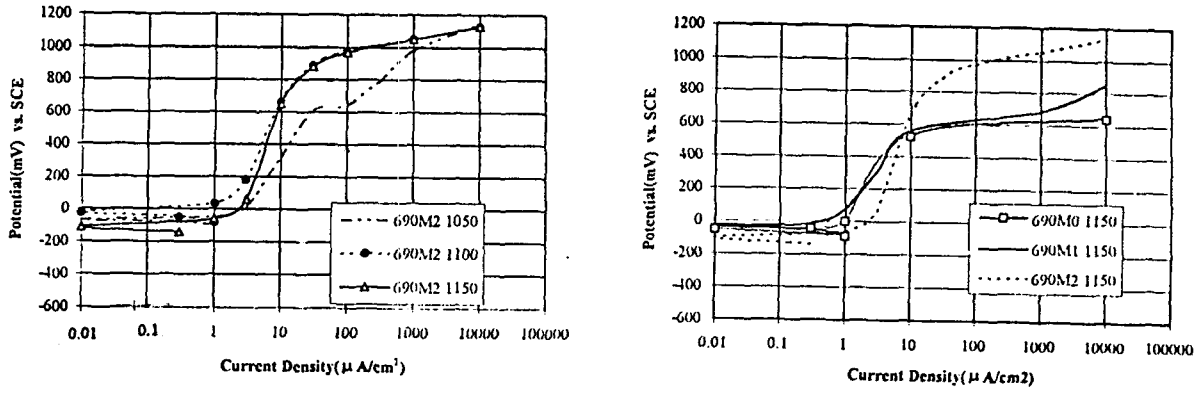


Fig. 3 Polarization Curves for Alloy 690 in Deaerated 3.5wt% NaCl Solution at 50°C

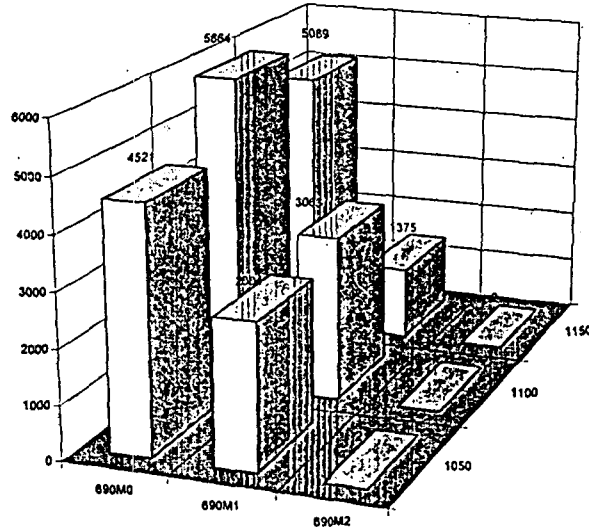


Fig. 4 Immersion Test Results of the Alloys

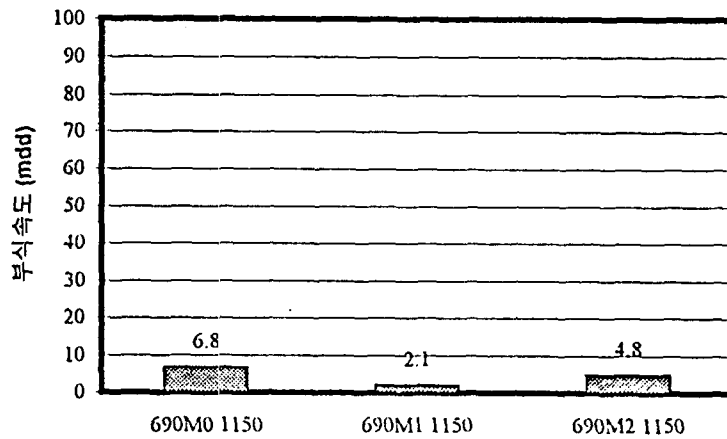


Fig. 5 Huey Test Results of the Alloys