

## Mo 첨가 및 TT 열처리에 따른 합금 690의 부식 특성

전유택\*, 박용수  
연세대학교

김영식  
안동대학교

### 요 약

합금 600의 대체 재료인 합금 690의 부식 저항성 향상을 위해 스테인리스강 등에서 내식성을 현저히 개선시켜 주는 합금 원소로 알려져 있는 Mo를 첨가하여 TT 열처리를 한 후 부식 특성과 TEM관찰을 행하여 미세 조직의 영향에 대하여 고찰하고자 하였다. TT 처리 시간이 길어짐에 따라 보다 많은 석출물들이 입계에 생성되었으며, Mo를 첨가함에 따라 입계에 탄화물 석출이 지연되었다. 양극 분극 시험, 침지시험, EPR 시험, Huey 시험 결과 소둔재에 비해 TT 처리재의 경우 내식성의 저하는 없었으며 오히려 개선되는 특성을 보였다. 또한 Mo의 함량이 증가함에 따라 탄화물 석출에 걸리는 시간이 길어져 3%의 Mo이 첨가된 합금 690 M2의 경우 예민화 현상은 15 시간 TT 처리에서 관찰되었다. 응력 부식 균열 시험 결과 소둔재에 비해 TT 처리재의 응력 부식 균열 저항성이 증가하였으며 Mo의 함량이 증가함에 따라 대체적으로 응력 부식 균열 저항성도 개선되었다.

### 1. 서론

원자력 발전소에서 발생하는 주요 부식 손상들로는 denting, thinning, 침식부식, 부식피로, 응력 부식 균열 등이 있으며 이러한 부식 손상을 개선시키기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다<sup>1)</sup>. 합금 600은 증기발생기 전열관 재료로 개발되었으며 커다란 부식 손상이 없이 잘 사용되어 왔고 TT 열처리를 행하여 응력 부식 균열 저항성도 향상시킬 수 있었다<sup>2)</sup>. 그러나 합금 600에 있어 공식이나 응력 부식 균열 현상은 완전히 억제될 수 없었으며 합금 690이 새로운 대체 재료로서 개발되었다. 증기발생기에서 생기는 응력 부식 균열은 수처리 시 도입되는 Na이온에 기인되며 이때 틈 내에서 고 알칼리성 용액이 형성되어 가성 응력 부식 균열이 발생한다. 이러한 가성 응력 부식 균열에 대한 저항성은 합금 690에 있어 현저히 개선된 것으로 많은 연구자들에 의해 보고되고 있다. 스테인리스강에 있어 가성분위기에서 Ni함량이 8~18% 범위에서는 응력 부식 균열에 대하여 상당히 민감하며 30% 이상이 첨가될 때 응력 부식 균열 저항성이 현저히 증가되는 것으로 알려져 있다. 또한 Mo는 105°C, 22% NaCl용액에서 첨가량이 증가함에 따라 스테인리스강의 응력 부식 균열 저항성을 증가시켜 주는 것으로 보고되었다<sup>3)</sup>. 따라서 본 연구에서는 합금 600에 비해 응력 부식 균열 및 공식 저항성이 현저히 개선된<sup>4-5)</sup> 합금 690에 Mo를 첨가하여 TT처리한 후

Mo가 합금 690에 미치는 부식 저항성의 영향을 알아보기 위해서 Mo의 함량과 TT처리 시간을 변수로 실험을 행하였다.

## 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 1150℃로 소둔 열처리를 10분간 행하였다. 그 후 각 시편을 다시 700℃에서 1시간, 5시간, 그리고 15시간 동안 TT처리를 행하였다.

### 2.2 미세 조직 관찰

미세한 입계 석출물을 관찰하기 위해 TEM(Transmission Electron Microscopy)촬영을 행하였다. TEM용 시편은 1.5mm 판재를 20~30 $\mu$ m까지 얇게 가공 후 twin jet polisher(Struers사 TENUPOL 3)에서 에탄올(90%) + Perchloric acid(10%)의 전해액으로 전해연마를 행하였다. 가속전압 120kV에서 명시야상, 국부 전자 회절 상을 얻었다.

### 2.3 부식 저항성 평가 시험

양극 분극 시험 : 각 시편을 mounting한 후 SiC 연마지로 600번까지 연마한 후 1cm<sup>2</sup>의 면적만을 노출시키고 양극 분극 시험을 행하였다. 참고 전극으로는 포화 칼로멜 전극을 사용하였으며 1mV/sec의 주사 속도로 전위를 양극 방향으로 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 48시간 동안 침적 후 무게 감량을 0.1mg까지 측정하여 내식성을 평가하였다.

EPR 시험 : 각 시편을 mounting한 후 SiC 연마지로 2000번까지 연마한 후 1cm<sup>2</sup>의 면적만을 노출시키고 750mV의 전위에서 15분간 부동태화 처리 후 -600mV의 전위까지 1mV/sec의 주사 속도로 음극 방향으로 변화시키면서 single loop EPR 시험을 행하였다.

SCC 시험 : 각 시편을 판상의 인장 시편 형태로 가공을 한 후 SiC 연마지로 600 번까지 연마한 후 140℃, 50% NaOH 용액 내에서 -900mV의 인가전위를 가한 후에 1.35 $\times$ 10<sup>-6</sup>/sec로 인장하였다. 시편이 파단된 후 그 파단면을 SEM촬영하였다.

## 3 결과 및 고찰

### 3.1 미세 조직 특성

TEM관찰 결과, 1시간의 TT처리에서는 입계에 석출한 탄화물이 거의 관찰되지 않았으며 입계는 소둔 조직과 비슷하게 깨끗한 양상을 나타내었다(그림 1). TT처리 시간이 길어짐에 따라 입

계를 따라 석출물이 보다 연속적이고 넓게 분포되는 양상을 보였다. 5시간 TT 처리에서는 690 M0의 경우 탄화물이 입계를 따라 거의 연속적으로 심하게 석출되었으며(그림 2), 690M1과 690M2의 경우는 입계에 석출한 탄화물이 690M0에 비해 보다 적게 불연속적으로 석출되어 있음을 관찰할 수 있었다. 15시간 TT 처리에서 690M0는 5시간 TT처리의 경우와 거의 비슷한 탄화물 석출 거동을 보이며 690M1과 690M2의 경우는 5시간 TT처리에 비해 탄화물이 입계를 따라 보다 많이 석출되어 690M0와 거의 비슷한 석출 양상을 보이고 있다(그림 3). 이렇게 Mo이 첨가됨에 따라 같은 TT처리 시간에서 탄화물의 석출이 줄어드는 이유는 TTT곡선 상에서 탄화물 석출에 따른 nose부분이 보다 긴 시간 쪽으로 이동함에 따라 입계 예민화에 걸리는 시간이 보다 길어졌기 때문으로 생각된다<sup>6)</sup>.

### 3.2 부식 저항성 평가 결과

그림 4는 50℃, 0.5N HCl용액에서 합금 690M0의 양극 분극 시험 결과이다. 소둔재에 비해서 TT재가 높은 공식전위와 낮은 부동태 전류밀도를 나타내어 부식 저항성이 증가됨을 알 수 있다. TT재 중에서도 5시간 TT 처리했을 경우가 1시간과 15시간 TT재에 비해 낮은 부식 특성을 보이고 있는데 이는 앞서 TEM관찰 결과 5시간에서 입계를 따라 심하게 석출된 탄화물에 기인한 예민화 현상으로 생각된다. 15시간 TT에서는 다시 공식전위가 높아지는데 이는 입계 탄화물 석출에 의한 입계 주위의 Cr고갈 영역이 Cr의 재확산에 의해 없어지기 때문에 예민화 현상이 일어나지 않은 것으로 사료된다. 그림 5는 합금 690M1의 양극 분극 시험 결과로서 소둔재가 가장 낮은 부식 저항성을 보이고 있으며 5시간 보다 15시간에서 부식 저항성이 낮아지고 있음을 알 수 있다. TT처리를 행함으로 내식성의 저하는 없었으며 개선되는 특성을 보이고 있다. 그림 6은 합금 690 M2의 양극 분극 시험 결과이다. 이 결과에서는 TT시간이 5시간까지는 부식 저항성이 증가하였지만 15시간 TT처리에서는 부식 저항성이 현저히 감소되었다. 이는 앞서의 TEM 관찰 결과에서와 같이 Mo을 첨가함에 따라 탄화물 석출에 따른 시간이 길어져 예민화 현상이 15시간으로 이동하였기 때문으로 생각된다. 이상의 양극 분극 시험 결과, Mo가 첨가되지 않은 합금 690 M0에서는 TT처리를 5시간 행했을 때 예민화 현상이 발생한 것으로 판단되고 Mo함량이 증가할수록 이러한 입계석출 시간이 증가하여 합금 690M2에서는 15시간 근처에서 예민화 현상이 일어난 것으로 보인다.

그림 7은 TT 열처리 시간에 따른 각 시편의 침지시험 결과이다. 합금 690 M0는 TT열처리 시간이 5시간에서 매우 큰 부식속도를 보여 앞서의 양극 분극 시험과 TEM에 의한 미세조직 관찰결과들과 좋은 일치를 보여주고 있다. 합금 690 M1시편은 전체적으로 합금 690 M0에 비해 높은 부식속도를 보이며, 앞서의 양극분극시험 결과에서 가장 좋은 양극 분극 저항성을 보였던 5시간의 TT열처리에서 가장 낮은 부식속도를 나타내고 있다. 합금 690 M2 시편은 TT열처리 시간이 5시간까지는 매우 낮은 부식속도를 보이며 앞서의 두 시편에 비해 공식 저항성이 우수하나 15시간 열처리함에 따라 다른 시편들에 비해 가장 큰 부식속도를 보여 침지 시험 결과도 15시간 열처리한 합금 690 M2시편이 내식성이 현저히 떨어지고 있음을 관찰할 수 있었다.

입계부식 저항성은 Huey시험과 EPR시험으로 평가하였다. Huey시험결과 모든 조건에서 부식 속도의 기준인 mdd 값이 20 이하로 우수하게 나타났기 때문에 이 실험 방법으로 입계부식 저항성이 매우 큰 것으로 알려진 합금 690의 상대적인 입계부식 민감도를 평가하기에는 부적합한 것

으로 생각된다<sup>7)</sup>. EPR 실험결과도 앞서의 부식시험들에서 가장 나쁜 내식성을 보여 예민화 현상을 일으켰던 조건들에서만 예민화 현상이 관찰되었다. 합금 690 M0는 5시간 TT 처리에서 발생하였으며 합금 690 M2는 15시간 TT에서 예민화 현상이 관찰되었다.

응력부식균열 시험결과 소둔재에 비해 TT재의 응력부식균열 저항성이 증가하였으며 입계 예민화 현상이 일어나도 소둔재보다 응력부식균열 저항성의 현저한 감소는 관찰할 수 없었다.

#### 4 결론

1) 양극 분극 시험 결과 TT 처리를 행함으로써 전체적으로 내식성의 저하는 일어나지 않았으며 오히려 개선되는 특징을 보였다. 합금 690 M0는 5시간 TT 처리를 했을 경우 입계 예민화 현상을 보이며 합금 690 M2는 15시간 TT 처리를 했을 때 예민화에 의해 가장 나쁜 내식성을 보였다.

2) 공식 저항성을 평가하기 위해 실시한 침지 시험 결과 합금 690 M0의 경우 5시간의 TT 처리에서 가장 나쁜 공식저항성을 보였으며 합금 690 M2의 경우는 15시간 TT 열처리한 경우가 가장 나쁜 공식저항성을 나타내었다. 입계 부식 저항성을 평가하기 위한 EPR 시험 결과도 양극 분극 시험과 침지 시험 결과와 동일한 경향을 나타내었다. 이는 Mo이 첨가됨으로 인해 탄화물 석출이 억제되어 예민화 시간이 길어진 것으로 판단된다.

3) 응력 부식 균열 시험 결과 Mo이 첨가된 합금의 경우 TT 처리를 행함으로써 소둔재에 비해 응력 부식 균열 저항성이 증가하였다.

4) 이상의 실험결과 Mo을 첨가한 합금 690의 경우 TT처리를 행함으로써 전반적으로 내식성이 향상되며 입계 예민화도는 장시간 쪽으로 이동하고 있음을 관찰할 수 있었다. 그리고 Mo을 첨가해도 응력 부식 균열 저항성이나 입계부식 저항성이 저하되지 않고 향상됨을 확인할 수 있었다.

#### 5. 참고 문헌

- 1) M. J. Bell, et al., PWR secondary water chemistry guidelines, EPRI NP-2704-SR, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, October, 1982
- 2) J. R. Crum, Corrosion, Vol.42, No.6, 1986, pp368~372
- 3) M. O. Speidel and J. E. Bertilsson, Mat. Trans., 12A, 1981
- 4) R. Baboian, Electrochemical techniques for corrosion, NACE, pp101~105, 1978
- 5) Digby D. Macdonald, 1992, vol 139, No. 12, December, pp3434~3448
- 6) H. Nagano, et al., Proceedings : Workshop on thermally treated alloy 690 tubes for nuclear steam generator, 1986
- 7) R. A. Page and A. McMinn, Metallurgical transaction A, Vol. 17A, May, 1986, pp877~887

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

Table 1 Chemical composition of the experimental alloys

TYPE	ALLOY 690		
ALLOY NO.	690-M0	690-M1	690-M2
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

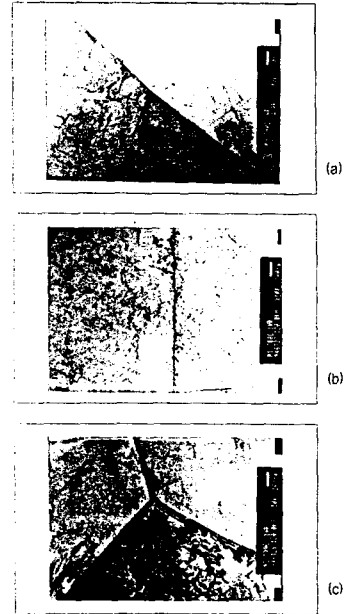


Fig. 1 Transmission electron micrographs of thermally treated Alloy 690 for 1hr : (a) 690M0 (b) 690M1 (c) 690M2

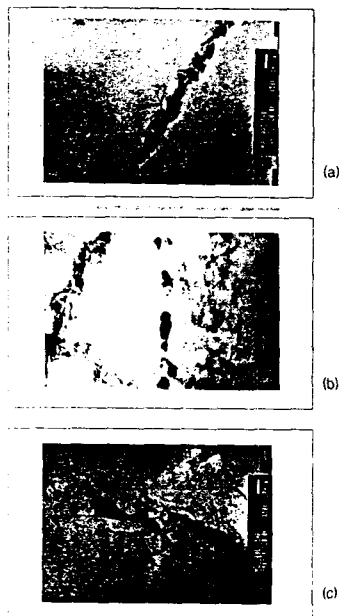


Fig. 2 Transmission electron micrographs of thermally treated Alloy 690 for 5hrs : (a) 690M0 (b) 690M1 (c) 690M2

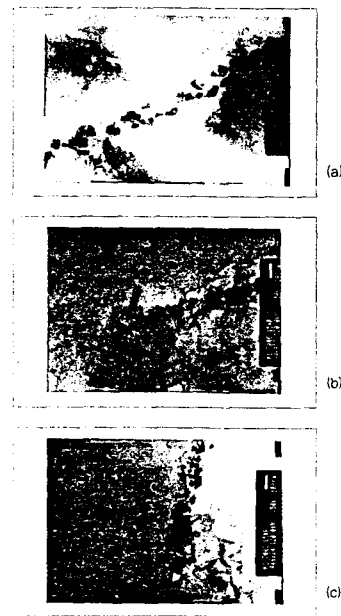


Fig. 3 Transmission electron micrographs of thermally treated Alloy 690 for 15hrs : (a) 690M0 (b) 690M1 (c) 690M2

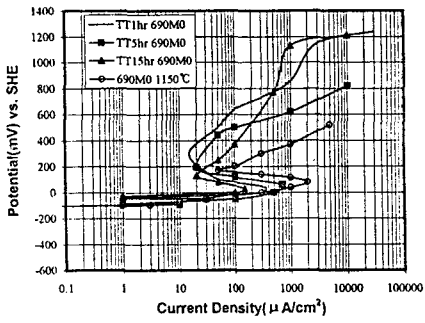


Fig. 4 Anodic polarization curves of thermally treated alloy 690M0 at 700°C (50°C, Deaerated 0.5N HCl solution)

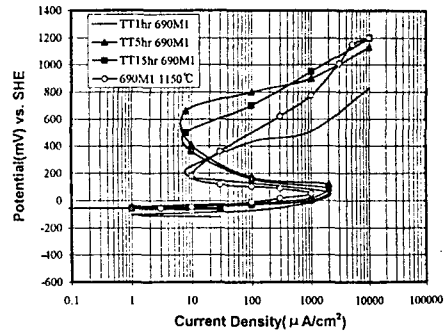


Fig. 5 Anodic polarization curves of thermally treated alloy 690M1 at 700°C (50°C Deaerated 0.5N HCl solution)

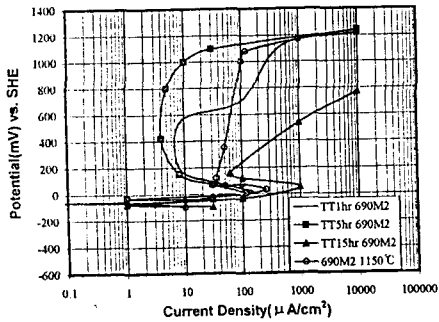


Fig. 6 Anodic polarization curves of thermally treated alloy 690M2 at 700°C (50°C, Deaerated 0.5N HCl solution)

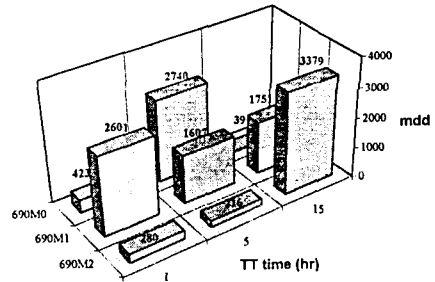


Fig. 7 Results of immersion test for thermally treated Alloy 690