

## 원자력발전소 증기발생기 전열관 합금의 미세 조직 및 부식 특성에 미치는 합금 원소 및 소둔 열처리의 영향 (I)

김 영 식\* · 박 용 수\*\* · 국 일 현\*\*\*

\*안동대학교 재료공학과, \*\*연세대학교 금속공학과, \*\*\*한국원자력연구소 기반 연구 그룹

### Influences of Alloying Element and Annealing on the Microstructure and Corrosion Resistance of Steam Generator Tubing Materials of Nuclear Power Plant (I)

Young Sik Kim\*, Yong Soo Park\*\*, Il-Hiun Kuk\*\*\*

\*Department of Materials Engineering, Andong National University, 760-749

\*\*Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, 120-749

\*\*\*Basic Research Group, KAERI, 305-353

Influences of alloying elements and annealing heat treatments on Alloy 690 and Alloy 600 for steam generator tubing materials of nuclear power plants were studied. OM, SEM, TEM, and XRD analyses were used to study the microstructural changes of the alloys. Mechanical properties were investigated by means of tension tests and Rockwell hardness tests, and corrosion resistance was evaluated using the anodic polarization tests and the 65% boiling nitric acid immersion tests.

Increasing the carbon content of Alloy 690, the hardness and tensile strength were increased, but the elongation and grain size were decreased. However, increasing the annealing temperature, the tensile strength and hardness were decreased, but the elongation and grain size were increased. Increasing the carbon content of Alloy 690, the results of the anodic polarization tests and the nitric acid immersion tests showed that the annealing temperature to reveal a minimum corrosion rate was increased. This behavior seemed to be due to the combination of the solid solution of carbon in the matrix and grain growth with annealing. In this work, the corrosion properties of Alloy 690 were better than that of Alloy 600, and the range of the optimum annealing temperature of Alloy 690 was from 1100°C to 1150°C.

### 1. 서 론

경수로형 원자력 발전소 중요 설비 중의 하나인 증기 발생기는 1차측 냉각수에서 2차측 냉각수로 열이 이동하여 발전기를 가동할 수 있는

증기를 만드는 곳으로서, 그 전열관의 건전성 유지는 매우 중요한 문제이다. 전열관의 파손이 일어날 경우, 1차 계통으로부터 2차 계통으로 방사능 물질을 함유한 냉각수가 누출되어 원자력 발전소의 안전성 확보에 문제를 야기시키게

된다. 전열관의 파손 문제는 방사능 물질의 누출이라는 문제 외에도 보수를 위한 상당 기간의 가동 중지와 출력 감말로 인한 가동률 감소와 장기간 가동 중지시 막대한 전력 손실을 초래하게 된다. 더 나아가 증기 발생기를 교체하는 경우, 경제적 비용 부담이 매우 클 것이다. 그에 따라 원자력 발전소 증기 발생기의 건전성을 유지하기 위해 많은 비용과 노력이 투입되어 왔다. 그 중에서 전열관 재료가 가장 중요한 관심 대상으로서 초창기에는 304형 스테인리스강관을 사용했으나 CI-분위기에서 SCC(응력 부식 균열) 문제를 일으켜 1967년에 INCO(International Nickel Company)에서 인코넬 합금 600을 개발하게 되었다. 이 합금은 내부식성이 매우 우수하여 가압 경수로형(PWR) 발전소 증기 발생기에 적용되어 사용되었으나, 고온, 고압 하에서 장시간 사용함에 따라 여러 가지 부식 발생에 의한 문제를 일으키게 되었다. 합금 600을 전열관 재료로 사용한 초기에는 소둔(MA, Mill Annealed)된 상태로 사용하였다. 그 후 실험실에서의 연구와 현장 사용 경험을 통하여 TT(Thermally Treated)한 재료가 내식성이 우수하다는 것이 판명됨에 따라 1978년 경부터 사용되기 시작하였는데, 고리 2호기 증기 발생기에 최초로 적용되었다. 그 후속 호기인 고리 2, 3호기와 영광 1, 2호기 및 울진 1, 2호기에는 합금 600TT가 사용되고 있으며 중수로형 원자력 발전소인 월성에서만 Incoloy 800을 사용하고 있다.<sup>1)</sup>

합금 600MA의 많은 문제점을 해결해 준 합금 600TT 전열관에서도 공격적인 부식 분위기에서 장시간 가동된 발전소에서는 입계 부식/입계 응력 부식 균열(IGA/IGSCC), 1차수 응력 부식 균열(PWSCC) 등이 일어남에 따라 새로운 대체 재료의 개발이 요구되었다. 1971년에 INCO사에서는 새로운 대체 재료로서 인코넬 690을 개발하였는데 이것은 합금 600의 Ni함량을 줄이고 Cr함량을 상대적으로 늘인 것이며 탄소의 함량도 최대 0.05% 이하로 낮춘 것이다. 이 재료는

개발후 7-8년간은 큰 주목을 받지 못했으나 합금 600이 PWSCC 등의 문제를 계속 일으키자 1979년 경부터 본격적인 미세 조직 및 부식 특성 등에 대한 연구가 진행되기 시작했다.<sup>2-7)</sup> 운전 경험 자료에 따르면 저온으로 소둔한 전열관보다는 고온으로 소둔한 전열관에서 부식 손상 정도가 더 적게 나타나고 있어 전열관의 건전성이 재료의 제조 이력과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 즉, 소둔 온도 차이에 따라서 나타나는 대표적인 변화는 결정립 크기의 변화 및 기지 조직 내의 탄소량 그리고 탄화물 등의 석출 여부와 분포 등으로서 기계적 성질의 변화 이외에 재료의 부식 특성에도 큰 영향을 미치는 것이다.

따라서 본 연구에서는 증기 발생기 전열관 대체 재료로 떠오르는 합금 690을 연구 대상 합금으로 선정하였으며, 탄소 함량의 변화에 따른 세 가지의 합금을 설계하고 비교 합금으로서 합금 600도 함께 연구되었다. 이들 실험 합금에 대한 소둔 열처리에 따른 미세 조직의 변화 및 기계적 성질, 그리고 공식 저항성 및 입계 부식 저항성의 변화에 대하여 중점적으로 연구를 수행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 합금의 제조

실험 합금은 용량이 80KW인 진공 고주파 유도 용해로를 이용하여 용해하였다. 사용한 도가니는 마그네시아 도가니이었으며, Y-형 금형을 진공로 내에 미리 준비하여 용해 후 출탕하여 15kg 중량의 잉고트를 만들었다. 이 때의 출탕 온도는 1,550℃ 부근이었다. 이상과 같이 용해한 잉고트를 절단과 연마를 통하여 표면 가공을 행한 뒤, 1,200℃에서 30분간 소킹(Soaking)을 한 다음, 3.0mm까지 열간 압연을 하였다. 이 시편들을 66℃로 유지된 10% HNO<sub>3</sub>+3% HF 용액에서 열간 압연시 표면에 생긴 스케일을 제거

하였고, 그 후 1.3mm까지 냉간 압연을 하였다. 온도를 달리하여 소둔을 실시하였고, 소둔시 생긴 스케일을 다시 위의 산세 용액에서 제거하여 주었다. 이렇게 만든 시편의 일부분을 절단하여 성분 분석을 행하였다. 표 1은 실험 합금에 대한 화학 조성이다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 두 합금 모두 ASME의 규정 내의 성분을 모두 만족하고 있으며,<sup>1)</sup> 합금 690의 경우는 탄소 함량의 변화를 잘 보여주고 있다.

소둔 열처리하는 냉간압연 조직을 제거하고 주조시에 생성된 탄화물을 기지에 고용시키며 최적의 소둔 온도를 결정하기 위해 950℃에서 50℃ 간격으로 1200℃까지 각 온도에서 20분간 Ar 분위기에서 유지한 후 수냉하였다.

## 2.2 미세 조직 관찰

### 2.2.1 광학현미경 미세조직 분석

소둔 열처리된 시료의 미세 조직은 증류수(20-30ml) + 질산(20ml) + 염산(20ml) + 과산화수소수(10ml) 용액으로,<sup>9)</sup> 약 1분 정도 에칭시킨 후 광학 현미경(Zeiss Zenevert)을 이용하여 관찰하였다. 광학현미경 관찰 시료는 압연면에서 관찰되었고 선분석법(line Intersection method)을 이용하여 결정립의 크기를 측정하였다.

### 2.2.2 투과전자현미경 미세조직 분석

소둔 열처리된 시료의 투과전자현미경 관찰시료는 각 시료의 세로 단면(longitudinal section)에서 얻어졌으며 또한 각 시료는 기계적, 열적 영향을 최소화 하기 위하여 다이아몬드 컷터(Struers사 Eccutom-2)를 이용하여 저속으로 절단하였다. 절단된 시료는 twin jet polisher(Struers사 TENUPOL 3)를 이용하여 에탄올(90%) + Perchloric acid(10%)의 전해액에서<sup>10)</sup> 전해연마를 하였다. 본 실험에서 사용한 투과전자현미경은 JEOL 1200EX로 가속전압 120KV에서 명시야상, 국부전자회절상을 얻었다. 또한

Table 1. Chemical composition of the alloys used in this study(wt%)

Type	Alloy 600		Alloy 690	
Heat No.	600-1	690-1	690-2	690-3
C	0.028	0.016	0.030	0.037
Mn	0.184	0.85	0.86	0.73
Si	0.49	0.34	0.39	0.39
Cr	14.54	27.65	27.07	27.17
Ni	Balance	Balance	Balance	Balance
Nb	0.47	0.48	.51	0.51
Ti	1.11	0.90	1.02	1.06
P	Trace	Trace	Trace	Trace
S	0.005	0.004	0.004	0.003
Fe	9.73	10.39	10.30	10.19
Al	0.25	0.40	0.34	0.36
Co	0.08	0.06	0.05	0.04
Cu	0.24	0.16	0.18	0.17

인장된 시료의 미세조직은 인장 후 인장 부위의 세로 단면에서 얻어졌다.

### 2.2.3 XRD분석

분석에 사용된 XRD 장비는 Rigaku D-MASS 2A를 사용하였다. 또한 소둔 열처리 시료의 결정면의 변화를 측정하기 위해 인장 전 시료와 인장 후 시료의 XRD 측정 결과를 이용하여 회절 강도와 피크의 위치 변화 등에 대하여 비교, 분석하였다.

## 2.3 기계적 시험

경도 측정은 소둔 열처리 조건 변화에 대하여 로크웰 경도기를 이용하여 수행하였으며, 인장 시험은 인장 시험기(1127 INSTRON)를 이용하여 항복 강도, 인장 강도, 연신율을 측정하였다. 인장 속도는 10mm/min이었으며, 표점 거리는 27.5mm인 판상 시편이었다.<sup>18)</sup>

## 2.4 부식 시험

### 2.4.1 양극 분극 시험

20×20mm로 절단한 시편의 뒷면에 STS 304 스테인리스강봉을 경납을 이용하여 연결하고 고

무 튜브를 씌운 다음 상업용 호마이카로 옹고, 고정시켰다. SiC 연마지로 600번까지 연마한 후 증류수로 세정하고 시편의 노출 면적을 1cm<sup>2</sup>으로 하고 나머지 부분은 아탈다이트로 칠하여 주었다. 시험 용액은 3.5w/o NaCl용액을 사용하였으며, 이 용액을 반응조에 넣고 시편을 Potentiostat(MODEL IM5d, Zahner Elektrik, Germany)에 연결하였다. 용액 중의 용존 산소의 영향을 배제하기 위하여 고순도(순도 99.99%) 질소 가스를 100ml/min의 속도로 40분 동안 주입하였다. 그 뒤 시편 표면에 생성되어 있는 산화물의 영향을 제거하기 위하여 -458mV(SHE)의 전위를 10분 동안 가하고 10분 동안 개방 회로 전위 상태로 유지한 뒤 부식 전위를 측정하고 부식 전위보다 50mV낮은 전위부터 양극 방향으로 주사하였다. 이때 주사 속도(Scanning Rate)는 1mV/sec이었다. 보조 전극으로는 고밀도 탄소봉을 사용하였으며, 참조 전극으로는 포화 감홍 전극(SCE)을 사용하였다. 시험 결과는 전류 대 전위 도표로 작성하였다.

2.4.2 비등 65% 질산 침지 시험(Huey 시험)

시편은 직경이 3mm인 구멍을 가진 20×20mm 모양의 판재로 가공을 했으며, SiC연마지로 600번까지 연마하고 증류수로 세척하고 건조한 뒤 초기 무게를 측정하여 실험 전까지 데시케이터에 보관을 하였다. 시험 용액은 ASTM A262 PRACTICE C에 의거하여 65% HNO<sub>3</sub>용액을 끓는 상태로 시편을 침지하여 48시간 동안 시험을 행한 뒤 꺼내어 흐르는 물에서 부드러운 솔(Nylon Brush)로 부식 생성물을 제거하고 메탄올 용액에서 고주파 세정을 하고 건조한 뒤 최종 무게를 측정하였다. 이 때의 무게 감량을 mg/dm<sup>2</sup>day단위로 계산하여 이것을 실험 합금의 부식 속도로 하였다.

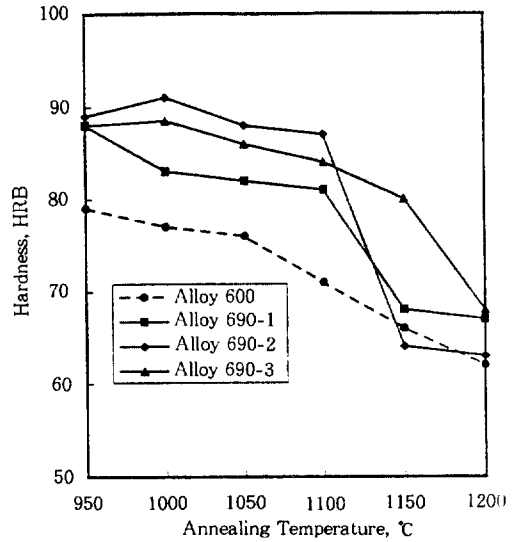


Fig. 1. Effect of annealing temperature on the hardness of Alloy 600 and Alloy 690-1, 690-2, 690-3.

3. 실험 결과 및 고찰

3.3 미세 조직 및 기계적 성질에 미치는 소둔 열처리의 영향

합금 600 및 합금 690-1, 2, 3 시료의 소둔 열처리는 950℃~1200℃에서 50℃ 간격으로 Ar 분위기에서 20분 유지한 후 수냉되었다. 그림 1은 소둔 열처리 온도에 따른 합금 600과 합금 690-1, 2, 3 시료의 로크웰(B scale) 경도값의 변화를 보여 주고 있다. 각 시료는 소둔 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 커져 경도값이 감소하는 경향을 보이며, 합금 600에 비하여 합금 690 시료들이 10에서 20 정도 더 높은 경도값을 갖고 있다. 이것은 합금 600 시료에 비해 Cr 함량을 13-14% 더 많이 함유하고 있는 합금 690의 경우 Cr이 Ni 기지내에 완전 고용되어 고용 강화 효과를 보이는 것으로 생각된다. 또한 1150℃의 소둔 열처리 온도에서 경도값은 급격히 감소하는데, 이는 그림 2에서 볼 수 있는 것과 같이, 결정립 크기의 증가 및 기

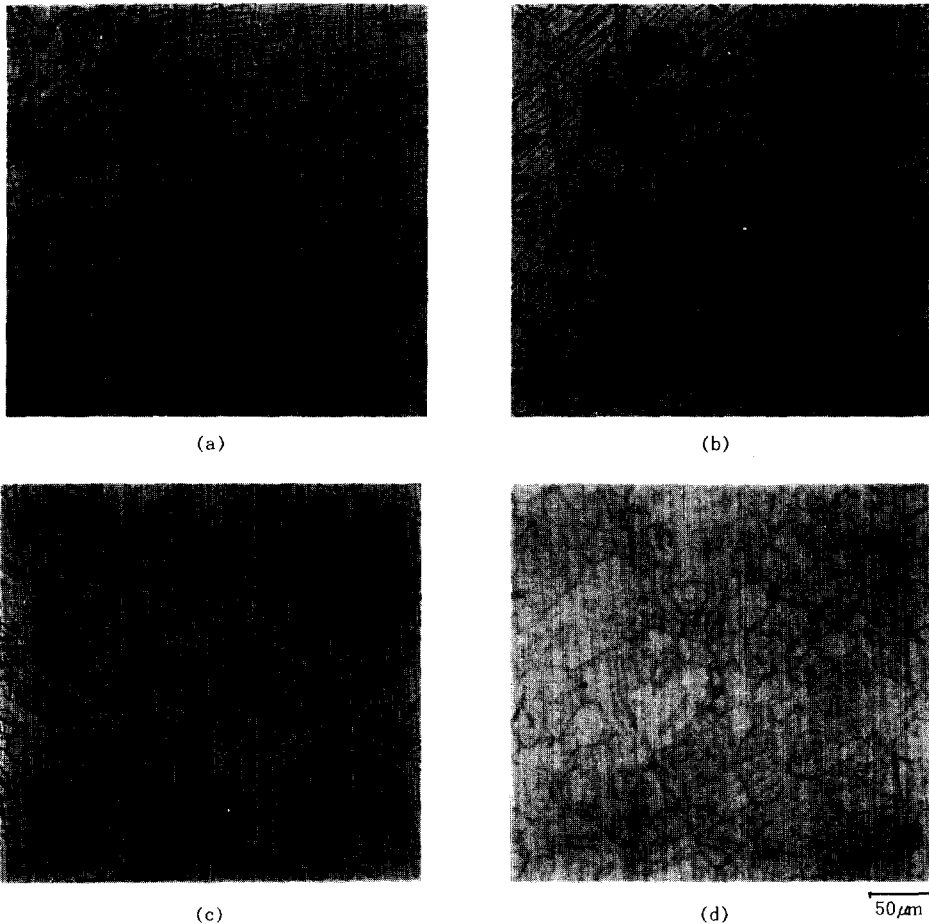


Fig. 2. Optical micrographs of annealed Alloy 600(a), Alloy 690-1(b), Alloy 690-2(c) and Alloy 690-3(d). (Annealing temperature : 1150°C).

지내 미량 남아 있을수 있는 탄화물 등이 상당량 기지대로 용해되어 제거되었기 때문으로 생각된다.

그림 2는 각각 합금 600 및 합금 690-1, 2, 3의 냉간 압연 시료를 소둔 열처리한 후 관찰한 광학현미경 미세조직으로 그림에는 1150°C의 조직만을 나타내었다. 광학현미경 조직 관찰 결과, 950°C에서 4개의 시료는 모두 재결정이 완료되었으며, 그 이상의 온도에서 열처리 온도가 증가함에 따라서 결정립 성장이 관찰되었고 결정립 내부에는 소둔 쌍정이 발달하였다. 이러한 경향은 4종류의 시료에서 공통적으로 나타났으

며 3개의 합금 690 시료의 결정립의 크기는 서로 유사하였으나 합금 600에 비해서 전반적으로 작게 나타났다.

그림 3은 광학 현미경으로 관찰한 미세 조직으로부터 소둔 온도에 따른 결정립의 크기 변화를 측정된 것이다. 소둔 온도가 증가함에 따라 결정립계의 이동도가 높아져 결정립의 크기가 증가하였으며,<sup>11)</sup> 합금 600 시료의 결정립 크기는 합금 690 시료에 비해 더 크게 관찰되었다. 또한 합금 690-1, 2, 3에서 탄소량이 증가할수록 결정립의 크기는 감소한다. 이는 합금에 존재하는 탄소 원자가 성장하는 입계의 이동을 방

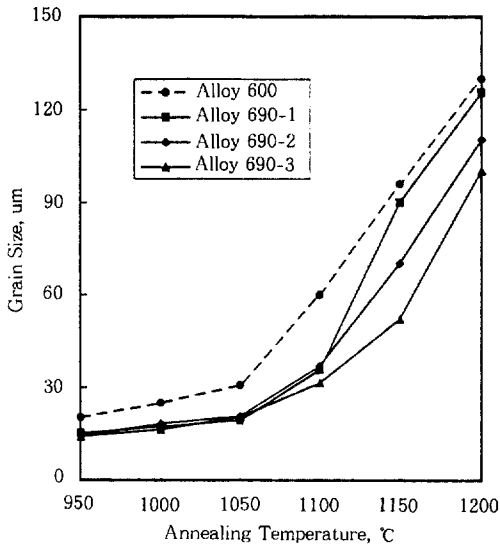


Fig. 3. Effect of annealing temperature on the grain size of Alloy 600 and Alloy 690-1, 690-2, 690-3.

해하기<sup>12)</sup> 때문으로 생각된다.

그림 4는 소둔 열처리 시료의 인장 시험 후, 소둔 온도에 따른 인장 강도 및 연신율의 변화를 보여주고 있다. 합금 690의 시료는 합금 600 시료에 비해 전 온도 범위에서 높은 인장 강도를 나타내며 열처리 온도 증가에 따라 인장 강도는 감소하고 있다. 합금 690이 더 높은 인장 강도를 보이는 이유는 소둔 열처리 온도가 합금 첨가 원소를 거의 다 고용시키는 높은 온도에서 열처리됨에 의해 합금 690이 합금 600에 비해 고용 강화 효과를 더욱 많이 받기 때문으로 생각되며 또한 열처리 온도가 증가함에 따른 인장 강도의 감소는 결정립 크기가 증가할수록 강도값이 감소한다는 Hall-Petch 식으로 설명된다.<sup>13)</sup> 또한 합금 690-3 시료는 합금 690-1, 2의 시료에 비해 전 열처리 온도 구간에서 비교적 더 높은 인

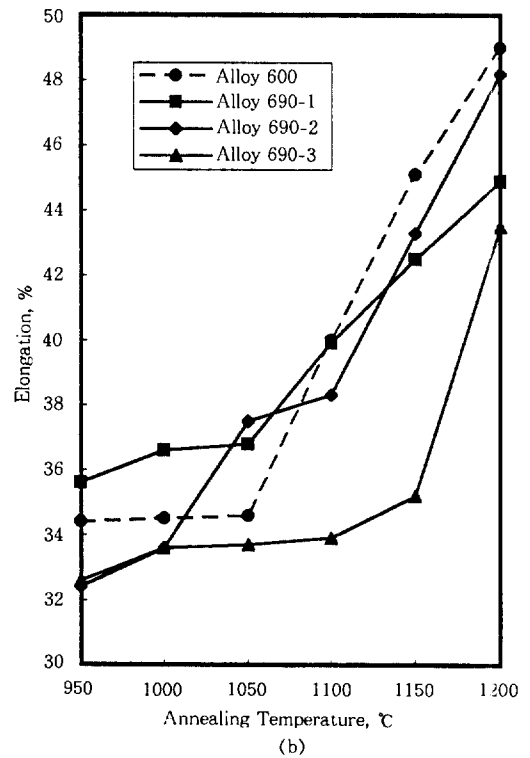
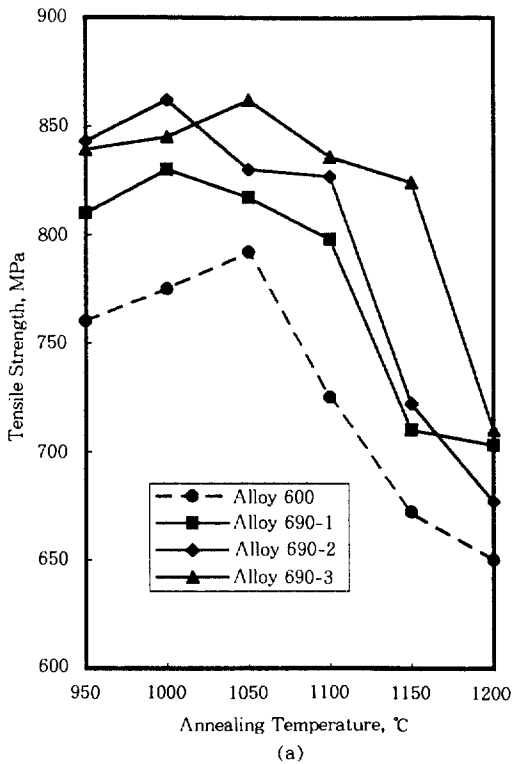


Fig. 4. Variation in tensile strength and elongation of Alloy 600 and 690-1, 690-2, 690-3 with annealing temperature. (a) Tensile strength, (b) Elongation.

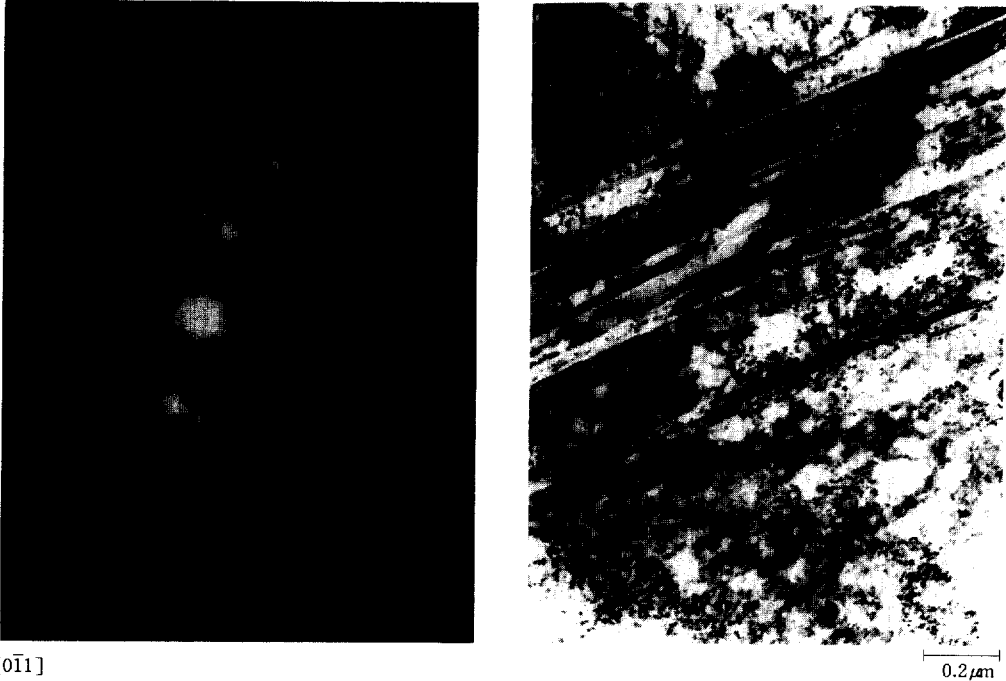


Fig. 5. Transmissing Electron Micrographs of Alloy 690-2 after tension test (Annealed at 1150 °C).

장 강도를 나타내었다. 이것은 다른 시료에 비해 합금 690-3 시료에 포함된 탄소의 함량이 높아서 인장 변형시 기지에 포함된 탄소 원자가 변형을 수반하는 전위의 이동을 억제하기 때문으로 생각된다.<sup>14)</sup> 한편 합금 600과 합금 690 시료의 연신율은 소둔 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보인다. 950 °C와 1150 °C에서 소둔 열처리된 합금 690-2 시료의 인장 파면을 주사 전자 현미경으로 관찰해 본 결과, 파괴의 양상이 입계 파괴가 아니고 내부에 많은 덩플을 갖는 입내 파괴로 진행되고 있었는데 950 °C에서 소둔된 시료는 그림 3의 결과에서와 같이 작은 결정립 크기를 갖으므로 결정립 내부에 작은 덩플을 형성하며 연성 파괴가 진행되지만 1150 °C에서 소둔된 시료는 큰 결정립의 기지에서 소성 변형이 진행되어 큰 덩플이 형성되고 덩플 내부에는 슬립에 의한 슬립 계단이 관찰되고 있어 인장 중에 계속해서 슬립이 진행되고 있는 것으

로 미루어 높은 연신율을 예상할 수 있다.

그림 5는 1150 °C에서 소둔 열처리된 합금 690-2 시료를 인장한 후 인장 시편의 세로 단면을 투과 전자 현미경으로 관찰한 것이다. 인장시에 소성 변형의 영향으로 결정립 내부에 많은 변형 쌍정을 관찰할 수 있었다. 이것은 국부전자회절상으로 확인하였는데, 빔방향은  $BD=[011]$ 였으며 인장 변형시 기지에는 전위들이 복잡하게 얽혀 있는 전위 조직이 좀더 안정된 형태를 갖춘 약  $0.2\mu\text{m}$  크기의 등축셀(equiaxed cell)도 관찰되었다. 따라서 이 시료의 인장 시험시 변형 기구는 전위들의 슬립과 변형 쌍정의 생성으로 해석될 수 있다. 인장 초기의 낮은 변형률에서는 슬립에 의하여 변형이 진행되며 이때 전위들의 집적이 일어나 재료가 가공 경화된다. 인장이 진행됨에 따라 재료가 가공 경화되며 응력이 변형 쌍정을 일으키는 임계 전단 응력을 넘어서면 재료 내에 존재하는 쌍정계 중

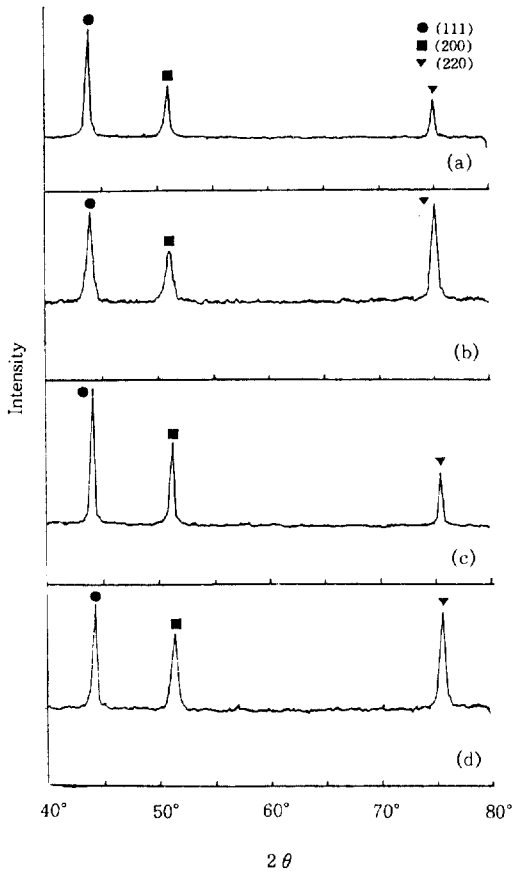


Fig. 6. XRD spectra of Alloy 600 and Alloy 690-1 after the annealing and the tension tests (a) Annealed Alloy 600 at 1150°C, (b) Tension specimen of (a), (c), Annealed Alloy 690-1 at 1150°C, (d) Tension specimen of (c).

최대의 전단 응력이 얻어지는 한 쌍정계에서 집중적으로 쌍정이 일어나게 된다. 이때 작용하는 쌍정계는 특정 결정면을 갖기 때문에 그림 5와 같이 서로 평행한 변형 쌍정이 얻어진다. 그림 5의 국부전자회절상의 분석을 통하여 이 쌍정면은 하나의 {111}면에서 일어났음을 알 수 있었다.

그림 6의 (a)와 (b)는 각각 합금 600을 1150°C에서 소둔 열처리한 시료와 이것을 인장한 시료의 XRD 측정 결과이고 (c)와 (d)는 각각 합금 690-1을 1150°C에서 소둔 열처리한 시료와 이것을 인장한 시료의 XRD 측정 결과이다. 합

금 600과 합금 690-1은 인장 전에 {111}면이 주 피크이고 {200}, {220} 피크가 함께 관찰되며 두 시료의 피크간에 큰 차이는 보이지 않는다. 그러나 두 시료 모두 인장 후에는 {111} 피크의 강도는 감소하고 {220} 피크의 강도는 증가하며 {200}면은 약간의 강도 저하를 보인다. 이것은 열간 압연된 시료를 냉간 압연함에 따라 나타났던 차이와 일치하고 있다.<sup>18)</sup> 그 원인으로서는 인장 시험시 {111}면에서 많은 변형 쌍정들이 발달하여 {111}면을 갖는 {111}<uvw> 우선 방위들의 일부가 {220}면을 갖는 {220}<uvw> 방위들로 바뀌는 결정학적인 관계를 갖는 것으로 생각되지만,<sup>19)</sup> 구체적인 기구에 대하여는 계속된 연구가 있어야 할 것으로 판단된다.

### 3.2 소둔 열처리에 따른 합금 690 및 합금 600의 부식 특성

그림 7은 합금 600을 소둔 온도에 따라서 20분씩 소둔한 시편에 대한 양극 분극 시험 결과이다. 사용한 시험 용액은 30°C로 유지된 3.5% NaCl용액이며, 고순도 질소 가스를 90-100ml/min의 속도로 주입하여 용액 중에 용존되어 있는 용존 산소의 영향을 배제하여 주었다. 분극 곡선 상에서 공식 전위가 높을수록, 부동태 전류 밀도가 낮을수록, 임계 전류 밀도가 작을수록(활성태-부동태 전이를 보이는 경우) 부식 저항성이 우수한 것으로 판단한다. 그림에서 알 수 있듯이, 모든 소둔 온도에 걸쳐서 공식의 발생에 의하여 전류가 급격히 증가하고 있으며 공식 전위는 1150°C 소둔재의 경우가 가장 높게 나타났다. 전체적인 부동태 전류 밀도는 비슷하지만 소둔 온도에 따라 공식 전위의 차이가 나타나고 있다. 상용 합금 600(Inco사 제품)에 대한 양극 분극 곡선도 그림에 함께 나타내었다. 상용 합금에 비해서는 실험 합금의 부식 저항성이 유사하거나 우수하게 나타나고 있음을 알 수 있으며, 이러한 부식 저항성 차이는 열처리 이



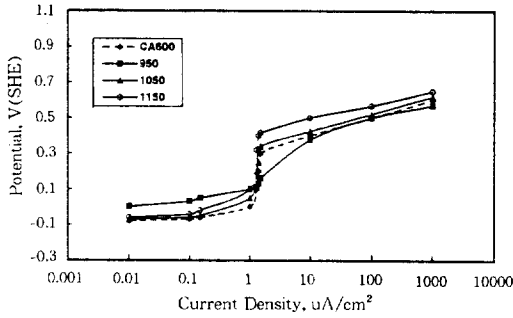


Fig. 7. Anodic polarization curves of Alloy 600 obtained at different annealing temperatures in deaerated 30°C 3.5% NaCl at the scanning rate of 1mV/sec(CA600 : Commercial Alloy 600).

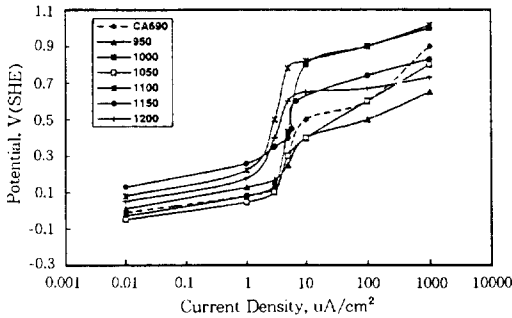


Fig. 8. Anodic polarization curves of Alloy 600 obtained at different annealing temperatures in deaerated 30°C 3.5% NaCl at the scanning rate of 1mV/sec(CA600 : Commercial Alloy 600).

력 등의 제조 공정의 차이에 의한 것으로 생각된다.

그림 8은 합금 600과 같은 실험 조건으로 합금 690-1 소둔재에 대하여 행한 양극 분극 곡선이다. 곡선 상에서 알 수 있듯이 모든 시편에서 공식이 발생하여 전류가 급격히 증가하고 있다. 부동태 전류 밀도는 1-10 uA/cm<sup>2</sup>으로 매우 낮게 나타났으며, 공식 전위는 1000°C 소둔재의 경우가 830mV로 가장 높고 950°C 소둔재의 공식 전위가 가장 낮게 나타났다. 상용 합금 690(Inco사 제품)의 부식 저항성과 비교하여 보면, 부동태 전류 밀도는 큰 차이가 없으나 공식 전

위는 497mV(SHE)로 실험 합금보다 낮게 나타났는데, 이러한 공식 저항성의 차이는 열처리 이력 등의 제조 공정의 차이에 기인된 것으로 생각된다. 한편 부식 전위는 소둔 온도와 상관관계가 없이 나타났으며 각 합금별로 부식 전위의 차이가 크게 나타났다. 이러한 부식 전위의 차이는 실험 환경이 중성 수용액이기 때문에 부식 기구가 산소 환원형 부식에 해당하므로 나타나는 것으로 생각된다. 많은 경우에 중성 수용액에서의 부식 전위의 표시는 범위로써 나타내고 있으며, 수소 발생형 부식이 주된 기구인 산성 수용액 중에서의 부식 전위는 큰 차이를 보이지 않고 있다.

그림 9는 같은 조건으로 합금 690-2에 대하여 행한 양극 분극 곡선이다. 이 경우는 앞의 경우와 달리 뚜렷한 부동태를 보이지 않는 경우가 많았으며, 전반적으로 합금 690-1에 비하여 공식 저항성이 다소 낮게 나타났다. 합금 690-2 소둔재 중에서 공식 저항성이 가장 큰 경우는 1150°C 소둔재로 판단되며 소둔 온도가 비교적 고온인 경우가 저항성이 대체적으로 높게 나타났다. 상용 합금 690의 분극 저항성은 실험 합금보다 우수한 경우도 있고 저하된 경우도 있는 것으로 나타났다.

그림 10은 합금 690-3에 대한 양극 분극 시험 결과이다. 대체적으로 합금 690-1과 690-2에 비하여 공식 전위도 낮고 뚜렷한 부동태 거동을 보이지 않고 있다. 소둔 온도별로는 1200°C 소둔재가 가장 저항성이 크게 나타났으나 대부분의 소둔 온도에서 뚜렷한 부동태를 보이지 않고 있다. 또한 상용 합금 690의 부식 저항성보다 우수한 조건은 나타나지 않았다.

그림 11은 실험 합금 600, 합금 690-1, 합금 690-2 그리고 합금 690-3의 양극 분극 시험에서 공식 저항성이 가장 크게 나타난 것을 함께 모아서 그려놓은 것이다. 곡선에서 알 수 있듯이 합금 690-1의 공식 저항성이 가장 크며, 다음은 합금 690-2 순이며, 그리고 합금 690-3과

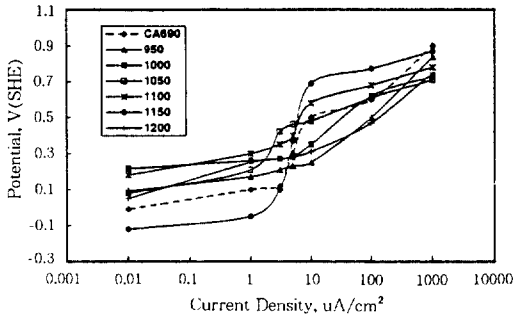


Fig. 9. Effect of annealing temperature on the anodic polarization resistance of Alloy 690-1 in deaerated 30°C 3.5% NaCl at the scanning rate of 1mV/sec(CA690 : Commercial Alloy 690).

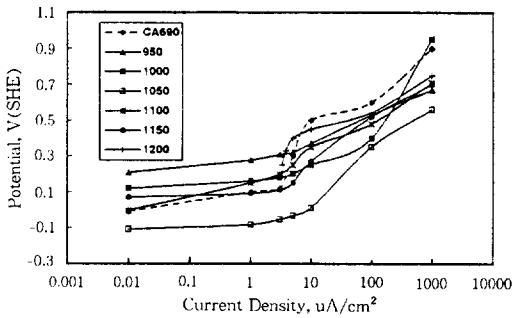


Fig. 10. Effect of annealing temperature on the anodic polarization resistance of Alloy 690-3 in deaerated 30°C 3.5% NaCl at the scanning rate of 1mV/sec(CA690 : Commercial Alloy 690).

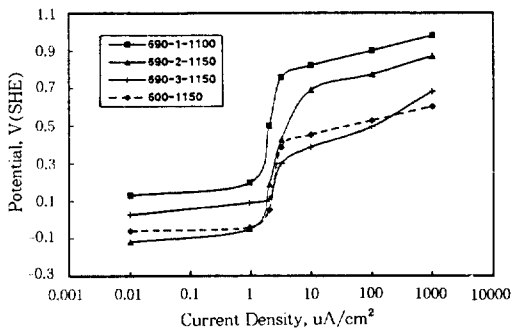


Fig. 11. Comparison of anodic polarization curves showing the maximum pitting potential in each alloy tested in 30°C 3.5% NaCl at the scanning rate of 1mV/sec.

합금 600의 공식 저항성은 유사하게 나타났다. 합금 690의 공식 저항성을 합금 중의 탄소 함량 별로 보면, 탄소 함량이 낮을수록 저온의 소둔재가 우수한 저항성을 보이며 탄소량이 높을수록 고온의 소둔재가 우수한 저항성을 보이고 있다. 또한 합금별 저항성은 탄소량이 높을수록 저하하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 동일 소둔 온도에서 재료 중의 탄소량이 많을수록 탄화물 등이 많이 생성되어 부식 저항성을 저하시키는 것이며, 동일 탄소 함량에서 소둔 온도가 낮을수록 탄소의 기지 내 고용화가 불충분하므로 분극 저항성이 저하되고 소둔 온도가 높을수록 결정립의 크기가 증가하는데 공식 발생의 우선 핵생성처인 결정립계의 면적도 감소하므로 저항성이 증가하는 것으로 판단된다.

한편 비등 65% 질산 용액 중에서의 소둔재의 식 속도를 그림 12에 나타내었다. 그림 12a는 합금 600 소둔재에 대한 시험 결과로서 950°C 소둔재의 경우가 부식 속도가 가장 작게 나타났다. 또한 합금 690의 부식 속도와 비교해 볼 때, 합금 600의 부식 속도는 합금 690보다 매우 큰 부식 속도를 보이고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 합금 중에 함유하고 있는 Cr함량에 의한 결과로서, 합금 690에는 약 30%Cr이 함유되어 있으나 합금 600에는 약 15%Cr 정도 적게 함유하기 때문으로 생각된다.

그림 12b는 합금 690-1에 대한 시험 결과이다. 합금 600의 부식 속도에 비하여 매우 작은 값을 보이고 있다. 1100°C 소둔재의 경우가 가장 부식 속도가 작았으며 고온 소둔이거나 저온 소둔인 경우에도 부식 속도가 증가하고 있다. 그림 12c는 합금 690-2에 대한 시험 결과로서 1100°C, 1150°C의 경우가 부식 속도가 작으며, 1200°C 또는 저온 소둔의 경우는 부식 속도가 증가하고 있다. 그림 12d는 합금 690-3에 대한 시험 결과로서 고온에서는 부식 속도가 작고 저온 소둔 온도에서 부식 속도가 증가하고 있다. 일반적으로 Huey시험은 재료의 입계 부식 정도

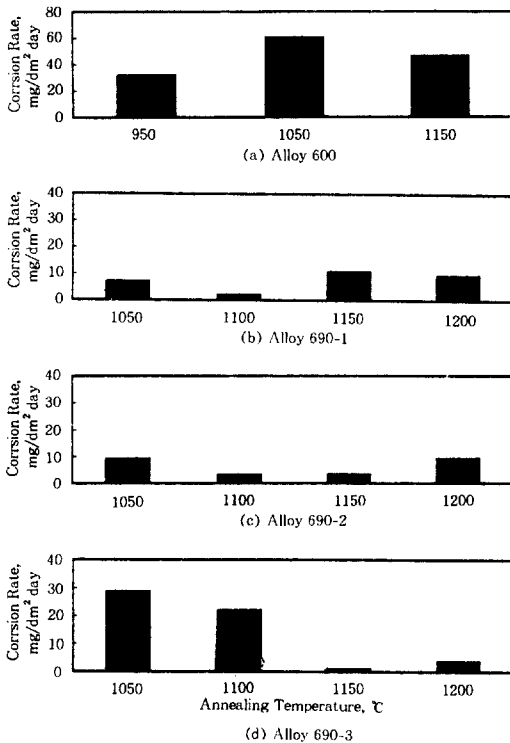


Fig. 12. Effect of annealing temperature on corrosion rate obtained from the 65% boiling nitric acid immersion test of Alloy 600 and Alloy 690-1, 690-2, 690-3.

를 측정하기 위하여 행하는 시험으로서 소둔재의 경우에는 이 시험법으로 구한 부식 속도와 입계 부식의 정도와는 직접적인 상관 관계를 구하기는 어렵다. 왜냐하면 비등 질산 침지 시험 후 시편의 표면을 관찰해 본 결과, 입계 부식의 증거가 나타나지 않고 균일 부식이 발생했음을 관찰하였기 때문이다. 실제로 본 실험 합금의 부식 속도도 매우 작게 나타나고 있고 합금 690의 비등 65% 질산 용액 중에서의 부식 저항성이 합금 600에 비하여 우수함을 알 수 있다. 그런데 그림 12b,c,d의 부식 속도와 소둔 온도와의 관계를 살펴보면 다음과 같은 결과를 알 수 있다. 즉, 합금 중의 탄소 함량이 많을수록 최저 부식 속도가 나타나는 소둔 온도가 상승하고 있다는 것이다. 일반적으로 입계 부식은 입계에

석출한 탄화물에 의한 고갈 지역의 형성에 기인된 손상이거나 용질 편석에 의한 결과로 받아들여지고 있는데,<sup>15)</sup> 본 실험 결과는 소둔 합금의 경우로서 미세 조직과 합금 중의 탄소량 및 소량의 탄화물, 그리고 고온 소둔에 따른 결정립 성장, 공공(Vacancy) 등의 결함 생성의 관점에서 해석하여야 할 것으로 생각된다. 즉, 소둔 열처리를 행하더라도 소량의 탄화물 등이 입계 또는 입내에 생성되어 있을 수 있으며, 합금 중의 탄소량이 증가할수록 침입형 탄소로의 고용화에 필요한 열처리 온도는 상승하게 될 것이다. J.M. Sarver 등의 연구 결과에 따르면<sup>3,7)</sup> 합금 690 및 합금 600에 대한 탄소 용해도를 다음과 같은 식으로 유도하였다.

$$T(^{\circ}C) = 1453.1 + 66.9 \ln(\%C) \quad (\text{합금 690}) \quad (1)$$

$$T(^{\circ}C) = 1449 + 130.3 \ln(\%C) \quad (\text{합금 600}) \quad (2)$$

위 식을 본 실험 합금계에 적용하여 탄소 용해 온도를 구하면 합금 690-1(0.016%C)은 1176.5°C, 합금 690-2(0.030%C)는 1218.5°C, 합금 690-3(0.037%C)은 1232.5°C이며, 합금 600(0.028%C)은 983.1°C이다. 또한 합금 690의 경우, 1200°C에서의 탄소 용해도는 0.0227%C, 1150°C에서는 0.0108%C 그리고 1100°C에서는 0.00510%C으로 계산되었다. 따라서 미세 조직 관찰에서도 탄화물이 관찰되었듯이 탄소 용해도 계산식에 의해서도 대부분의 소둔 조건에서 탄소가 기지 내에 모두 용해되지 않고 탄화물 등을 형성할 것이라는 것을 예상할 수 있으며, 단 소둔 온도가 상승함에 따라서 탄소 용해도가 증가하고 있다는 것이다. 이처럼 소둔 온도의 변화에 따른 탄소 용해도의 변화가 부식 저항성에 영향을 주었을 것으로 생각된다. 그런데 합금 600의 경우에는 탄소 용해 온도가 983.1°C로서 대부분의 소둔 조건에서 탄소가 기지 내에 모두 용해되어 있을 것으로 예상됨에도 불구하고 합

금 690보다 저항성이 저하하는 것은 합금 중의 크롬 함량이 합금 690의 1/2 정도밖에 되지 않기 때문으로 판단된다. 또한 앞의 그림 3에 나타나 있듯이 합금 중의 탄소량이 증가하면 결정립의 크기가 감소하고 있다. 이러한 입계도 입내에 비하여 불안정하기 때문에 결정립의 크기가 작을수록 즉, 입계의 면적이 많을수록 부식 속도가 증가하기 때문에 더 작은 부식 속도를 보이기 위해서는 더 큰 결정립 즉, 더 높은 소둔 온도가 필요할 것이다. 따라서 그림 12b,c,d에 나타난 최저 부식 속도를 보이는 소둔 온도의 변화는 합금 중의 탄소량이 많을수록 고온측으로 이동하게 되는 것으로 판단된다. 이 결과는 앞의 그림 11의 양극 분극 시험 결과와도 대체로 일치하고 있다. 한편 최저 부식 속도를 보인 뒤, 소둔 온도가 상승할수록 다시 부식 속도가 증가하는 경향은 고온 열처리에 따른 공공 등의 결합 생성과<sup>17)</sup> 관련이 있는 것으로 생각되며, 저온 소둔재에서 부식 속도가 증가하는 것은 재료 중의 탄소가 기지 내로 용해되지 못하고 일부가 탄화물을 형성하므로써 나타난 결과로 생각된다. 합금 690의 경우, 950°C 소둔재의 탄소 용해도가 0.00054%로 계산되고 있어 이를 뒷바침해주고 있다.

#### 4. 결 론

1) 합금 690의 경도 및 인장 강도는 합금 600보다 크고 연신율 및 결정립의 크기는 더 작게 나타났으며, 소둔 열처리 온도가 상승할수록 합금 600 및 합금 690의 경도 및 인장 강도는 감소하고 연신율 및 결정립의 크기는 증가하고 있다. 또한 합금 중의 탄소량이 증가할수록 경도 및 인장 강도는 증가하고 연신율 및 결정립의 크기는 감소하고 있다. 이러한 결과는 소둔 열처리에 따른 결정립 크기의 변화 및 합금 중의 Cr과 탄소량 차이에 따른 고용 강화 효과 및 결정립 성장 억제에 따른 결과로 판단된다.

2) 합금 690의 공식 저항성은 합금 600의 저항성보다 우수하게 나타났는데 이는 합금 중의 Cr 함량 차이에 기인된 결과이다. 또한 합금 690 중의 탄소 함량이 증가할수록 양극 분극 시험 및 비등 질산 부식 시험 결과, 최저 부식 속도를 보이는 소둔 온도가 상승하였는데, 이러한 결과는 탄소량에 따른 고용화 온도 및 소둔 온도에 따른 결정립 크기 차이에 기인된 것으로 판단된다.

3) 본 실험의 경우, 합금 690의 최적 소둔 온도 범위는 합금의 미세 조직, 기계적 성질 및 부식 특성을 종합적으로 고려할 때 1100°C-1150°C의 구간으로 나타났다.

#### 5. 후 기

본 연구는 과학기술처와 한국원자력연구소에서 시행한 원자력연구개발사업의 결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

#### 6. 참 고 문 헌

1. 이철용, 임명관, '증기 발생기 전열관 열화 현상 및 그 대책 연구', 한국전력공사 기술안전 지원실, p. 91 (1988).
2. 김영식 등, 본지, **19**, 4, 194 (1990).
3. J. M. Sarver et al., *Corrosion*, **44**, 5, 288 (1988).
4. G. P. Yu and H. C. Yao, *ibid.*, **46**, 5, 391 (1990).
5. D. Choi and G.S. Was, *ibid.*, **46**, 2, 100 (1990).
6. J. J. Kai et al., *Metallurgical Transactions A*, **20A**, 2057 (1989).
7. J. M. Sarver et al., *Proceedings of the 3th Inter. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, eds. G. J. Theus and J. R.

- Weeks, The Metallurgical Society, p. 581, 1988.
8. ASME SB-163, "Specification for seamless nickel and nickel alloy condenser and heat exchanger tubes", 1990.
  9. 한상구, "금속 열처리 조직 해설", 골드 기술사, 1985.
  10. J. J. Kai and M. N. Liu, *Scripta Metall.*, **23**, 17 (1989).
  11. F. A. Nichols, *J. Nucl. Mater.*, **30**, 143 (1969).
  12. J. D. Verhoven, "Fundamentals of Physical Metallurgy", p. 206, 1980.
  13. G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill book co., 1986.
  14. J. Friedel, "Dislocations", Pergamon Press, Oxford, 1964.
  15. A. Joshi and D. F. Stein, *Corrosion*, **28**, 9, 321 (1972).
  16. V. Cihal and A. McMinn, *Metallurgical Transactions A*, **17A**, 877 (1986).
  17. B. Weiss and R. Stickler, *ibid.*, **3A**, 851 (1972).
  18. 박용수 등, '인코넬 합금 개량', 한국원자력연구소 원자력신소재개발 1차년도 연차보고서, 1994.
  19. M. Nishiyama and H. Nakagawa, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **6**, 88 (1965).