한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 25 No. 2, June, 1996
〈연구논문〉

원자력 발전소 증기 발생기 전열관 합금 690의 미세 조직 및 부식 특성에 미치는 탄소 함량 및 TT처리의 영향(II)

김 영 식 · 박 용 수* · 국 일 현**

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

Influences of Carbon Content and Thermal Treatment(TT) on the Microstructure and Corrosion Resistance of Steam Generator Tubing Alloy 690 of Nuclear Power plant(II)

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 carbon content and thermal treatment on the microstructure, mechanical property and corrosion resistance of Alloy 690 were studied. OM, SEM, TEM, and XRD analysis were used to study the microstructural changes of the alloys. Mechanical properties were investigated by means of tension test and Rockwell hardness test, and corrosion resistance was evaluated using anodic polarization test and boiling 65% nitric acid immersion test.

Increasing thermal treatment temperature and time, the size of carbide was increased. The form of the intergranular carbide in Alloy 690TT was $M_{23}C_6$ type. Increasing carbon content of the alloys, maximum tensile strength was obtained when TT temperature was low and this behavior seemed to be attributed to carbide volume fraction and distribution. In the case of low carbon Alloy 690, anodic polarization resistance of Alloy 690TT was lower than that of the annealed alloy, but increasing carbon content of the alloys, its resistance of Alloy 690TT was better than that of Alloy 690MA. However, Alloy 690TT treated at 700℃-10hrs showed the maximum intergranular corrosion rate.

1. 서 론

원자력 발전소 증기 발생기의 건전성을 유지하기 위해 가장 중요한 점 중의 하나는 전열관 재료에서 발생하는 부식 손상 문제이다. 초창기에는 304형 스테인리스강관을 사용했으나 Cl^- 분위기에서 SCC(응력 부식 균열) 문제를 일으켜 1967년에 INCO(International Nickel Company)에서 개발한 합금 600을 사용하게 되었다. 합금 600을 전열관 재료로 사용한 초기에는 소둔(Mill Annealed)된 상태로 사용하였으나 그 후 실험실에서의 연구와 현장 사용 경험을 통하

여 Thermally Treated(TT)한 것이 여러 가지 면에서 내식성이 우수하다는 것이 판명됨에 따라 1978년 경부터 사용되기 시작하였다. 합금 600MA의 많은 문제점을 해결해 준 합금 600TT 전열관에서도 공격적인 부식 분위기에서 장시간 가동된 발전소에서는 IGA(Inter-Granular Attack)/IGSCC(Inter-Granular Stress Corrosion Cracking), PWSCC(Primary Water Stress Corrosion Cracking) 등이 일어남에 따라 최근에는 Ni함량을 줄이고 Cr함량을 상대적으로 늘이고 탄소의 함량도 최대 0.05% 이하로 낮춘 합금 690에 대한 관심이 고조되고 있다. 이 재료는 개발후 7-8 년간은 큰 주목을 받지 못했으나 합금 600이 PWSCC 등의 문제를 계속 일으키자 1979년경부터 본격적인 미세 조직 및 부식 특성 등에 대한 연구가 진행되기 시작했다.

한편 전열관 재료로 사용되고 있는 합금 600 등의 부식 특성 및 기계적 성질은 합금 중의 탄소 함량과 열처리에 따른 미세 조직의 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있다.[1-4] 소둔이나 TT 처리에 따른 미세 조직의 변화는 결정 입자 크기의 변화, 탄화물 석출 및 분산, 입계의 크롬 고갈, 불순물(인 또는 황)의 입계 편석, 고용 탄소량의 변화 및 잔류 응력의 감소 등을 고려할 수 있다. 합금 600 등의 전열관 재료의 미세 조직 중 탄화물 석출은 피할 수 없는 현상 중의 하나이다. 일반적으로 소둔 온도가 낮을수록 탄화물의 분포 정도가 작은데 저온 소둔은 고온 소둔에 비해 탄화물의 분포 정도에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 알려져 있다.[5] 탄화물이 입계에 풍부하게 석출된 재료는 입내에 석출된 탄화물이 있는 재료보다 PWSCC 등에 대한 저항성이 크게 나타나고 있다. 또한 일반적으로 입계에 탄화물이 석출할수록 응력 부식 균열에 대한 저항성이 증가하고 있다. 이를 위하여 행하고 있는 열처리가 TT처리이며, 대표적인 열처리 조건이 소둔재에 대하여 704℃에서 10-15시간 동안 열처리를 행하는 것이다.[11,12] TT처리한 증기 발생기 전열관을 사용한 경우 부식에 대한 저항성이 증가한다는 운전 경험과 실험 결과들은 미세 조직의 변화와 잔류 응력의 감소 등을 그 원인으로 보고 있다. 그러나 TT처리를 행한 전열관에서 현재까지 좋은 응력 부식 균열 저항성을 제공해 주고 있지만, 이러한 열처리를 하므로써 전열관 재료를 부식과 무관하게 할 수는 없으며,[6] 입계에 석출한 크롬 탄화물의 저항성 제공 역할과 동시에 크롬 고갈 지역의 형성이라는 효과가 동시에 발생할 것이다.

따라서 본 연구에서는 합금 690을 연구 대상 합금으로 선정하였으며, 탄소 함량의 변화에 따른 세 가지의 합금을 설계하고 1150℃에서 소둔 열처리된 시료에 대하여 TT처리 조건을 변화시켜 이때 얻어지는 미세 조직의 변화, 기계적 성질 및 부식 특성의 변화에 대하여 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_3+3% HF 용액에서 열간 압연시 표면에 생긴 스케일을 제거하였고, 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 행하고 다음의 실험을 행하는데 사용하였다. 표 1은 실험 합금에 대한 분석 조성

Table 1. Chemical compositions of the experimental alloys(wt%)

Type	Alloy 690		
Heat NO.	690-1	690-2	690-3
C	0.016	0.030	0.037
Mn	0.85	0.86	0.73
Si	0.34	0.39	0.39
Cr	27.62	27.07	27.17
Ni	Balance	Balance	Balance
Nb	0.48	0.51	0.51
Ti	0.90	1.02	1.06
P	Trace	Trace	Trace
S	0.004	0.004	0.003
Fe	10.39	10.30	10.19
Al	0.40	0.34	0.36
Co	0.06	0.05	0.04
Cu	0.16	0.18	0.17

이다.

소둔 열처리는 1150℃에서 20분간 Ar 분위기에서 유지한 후 수냉하였다. TT처리는 소둔 열처리된 시료를 각각 650℃, 700℃, 750℃에서 Ar 분위기에서 1시간, 10시간, 20시간 유지한 후 수냉하였다.

2.2 미세 조직 관찰

2.2.1 광학현미경 미세조직 분석

TT처리된 시료의 미세 조직은 증류수(20-30ml)+질산(20ml)+염산(20ml)+과산화수소수(10ml) 용액으로,[7] 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

TT처리된 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)에서 에탄올(90%)+Perchloric acid(10%)의 전해액에서[8] 전해연마를 하였다. 본 실험에서 사용한 투과전자현미경은 JEOL 1200EX로 가속전압 120KV에서 명시야상, 국부전자회절상을 얻었다.

2.3 기계적 시험

경도 측정은 TT처리재에 대하여 로크웰 경도기를 이용하여 수행하였다. 인장 시험은 인장시험기(1127 INSTRON)를 이용하여 10mm/min의 인장 속도로 인장 강도, 연신율 등을 측정하였으며, 표점 거리가 27.5mm인 두께 1.3mm의 판상 시편을 사용하였다.[10]

2.4 부식 시험

2.4.1 양극 분극 시험

20×20mm로 절단한 시편의 뒷면에 STS 304 스테인리스강봉을 경납을 이용하여 연결하고 고무 튜브를 씌운 다음 상업용 호마이카로 웅고, 고정시켰다. SiC 연마지로 600번까지 연마한 후 증류수로 세정하고 시편의 노출 면적을 1cm^{2}으로 하고 나머지 부분은 아랄다이트로 칠하여 주었다. 시험 용액은 3.5w/o NaCl용액을 사용하였으며, 이 용액을 반응조에 넣고 시편을 Potentiostat (MODEL IM5d, Zahner Electrik, 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 도표

로 작성하였다.

2.4.1 비등 65% 질산 침지 시험

시편은 직경이 3mm인 구멍을 낸 20×20mm 모양으로 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% HNO3용액을 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^2 day단위로 계산하여 이것을 실험 합금의 부식속도로 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 미세 조직 및 기계적 성질에 미치는 탄소 함량 및 TT처리의 영향

TT처리 시료는 재결정이 일어나고 대부분의 제2상들이 기지 내에 고용되는 1150℃에서10) 소둔 열처리된 시료를 650℃, 700℃, 750℃에서 1시간, 10시간, 20시간 열처리된 후 수냉되었으며 TT처리한 시편의 종류는 합금 690-1, 2, 3였다.

그림 1은 소둔 열처리된 합금 690-1, 합금 690-2, 합금 690-3을 700℃에서 시간에 따라 TT처리한 후 광학현미경으로 미세 조직을 관찰한 것이다. 그림 1a,b에서 알 수 있듯이, 결정립의 크기는 열처리 시간에 따라서 증가하고 있으며, 결정립 내부에는 많은 소둔 쌍정이 관찰된다. 그러나 그림 1b,c,d 미세조직을 비교해 볼때 결정립의 크기는 탄소의 함량이 많은 합금 690-3 시료에서 가장 작았다. 이것은 합금별 소둔 온도를 1150℃로 동일하게 행하였고 또한 소둔 처리에 따른 결정립의 크기가 탄소량이 많을수록 감소하였기 때문이다.[10] 또한 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 탄소 함량이 많은 시료의 미세 조직일수록 불균질한 결정립 성장이 더 많이 관찰되고 있다. 일반적으로 결정립의 크기는 열처리 온도가 일정할 때 열처리 시간이 증가함에 따라서 증가하고 있으며 같은 시간에 열처리 온도가 증가함에 따라서 입계의 이동도(Mobility)가 높아져 결정립의 성장이 일어나므로,[9] 열처리 온도가 높을수록 결정립의 크기는 증가하는 경향을 보인다. 또한 합금 중의 탄소량이 많아질수록 결정립의 크기는 감소하는 경향을 보이는데, 이는 TT처리 전의 소둔 상태에서의 결정립 크기가 작고[10] 더 많은 탄소 원자가 탄화물로 입계에 형성하여 성장하는 입계의 이동을 억제하기 때문으로 생각된다.

그림 2는 합금 690-2의 시료를 700℃에서 10시간 유지한 후 수냉한 시편에 대한 투과전자현미경 미세조직으로 입계에 탄화물로 예상되는 석출물이 관찰되었다. 이러한 석출물 상을 확인하기 위해서 투과전자현미경의 국부전자회절상으로 분석한 결과 $M_{23}C_6$ 탄화물로 확인되었으며 BD(Beam Direction)은 [112]이고 구조는 FCC였다. 합금 600보다 크롬 함량이 더 많은 합금 690은 입계 탄화물 석출과 관련된 크롬 고갈 현상을 최소화하기 위하여 개발된 것이다. 그러나 합금 600에서의 탄소 용해도가 합금 690보다 크기 때문에 석출된 탄화물의 조성도 합금 600의 경우는 Cr_7C_3이지만 합금 690의 경우는 $Cr_{23}C_6$로 보고되어 있으며,[13] 본 실험 결과도 이와 일치하고 있다. 또한 기지와 탄화물의 방위 관계는 기지와 석출물의 국부전자회절상이 일치하는 것으로 미루어, 기지와 탄화물이 대부분 정합 관계를 유지하며 석출된 것으로 생각된다. X-선 분석 결과에 의하면 기지의 격자 상수는 약 3.5Å이다. 그런데 탄화물 $M_{23}C_6$의 격자상수는 10.5Å으로 거의 정확하게 기지 격자 상수의 3배이다. 따라서 이런 형태의 탄화물은 격자 뒤

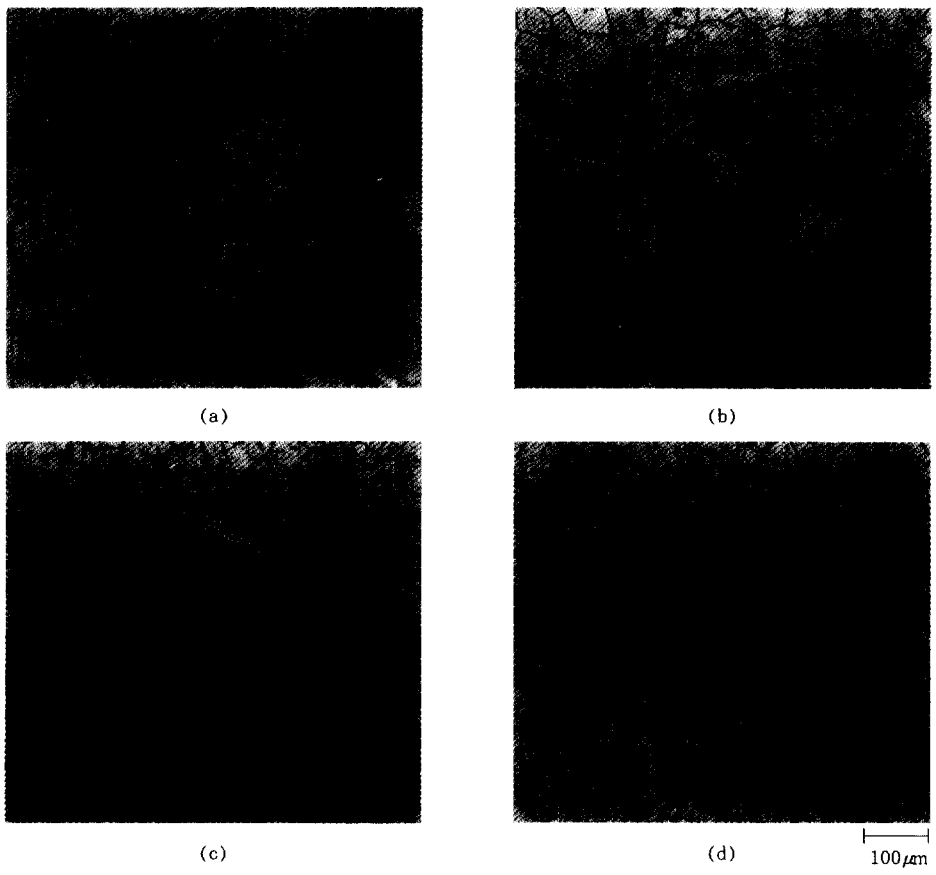

Fig. 1. Optical micrographs of Alloy 690 thermally treated at 700℃. (a) Alloy 690-1, 1hr, (b) Alloy 690-1, 20hrs, (c) Alloy 690-2, 20hrs, (d) Alloy 690-3, 20hrs.

틀림은 거의 만들지 않고 기지와 정합 관계를 유지하며 생성되는 것으로 판단된다.

그림 3은 소둔 열처리된 합금 690-1을 각각 650℃, 700℃, 750℃에서 시간에 따라 TT처리한 후 투과전자현미경으로 관찰한 것이다. 입계에 석출된 석출물의 크기는 열처리 온도와 시간이 증가할수록 커지는 경향을 갖는다. 대부분의 탄화물은 입계에 생성되고 있으며 투과 전자 현미경 관찰 결과 (b, c)의 조건에서는 결정립계 근처의 입내에서도 약 0.2μm 크기로 석출되고 (f, i)의 조건에서는 입내에 20nm의 작은 탄화물로도 석출되었다. 그림 3에서 입계에 석출되는 탄화물의 모양은 비교적 각이 진 형태로 탄화물 입자 간에 서로 분리되어 형성되며 열처리 온도와 시간이 증가할수록 분리되어 있던 탄화물 간에 합체 현상이 일어나고 탄화물이 존재하는 띠의 두께로 약 0.08 m에서 약 0.25 m 정도로 증가하였다. 입계에서 탄화물이 생성되고 성장하는 것은 입계가 불균질 핵생성 자리이며 입계 근처에 있는 금속 원소와 탄소간에 확산이 용이하기 때문이다.

그림 4 및 그림 5는 각각 소둔 열처리된 합금 690-2 및 합금 690-3을 650℃, 700℃, 750℃에서 시간에 따라 TT처리한 후 투과전자현미경으로 관찰한 것이다. 두 시료에서 탄화물의 크기는 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라서

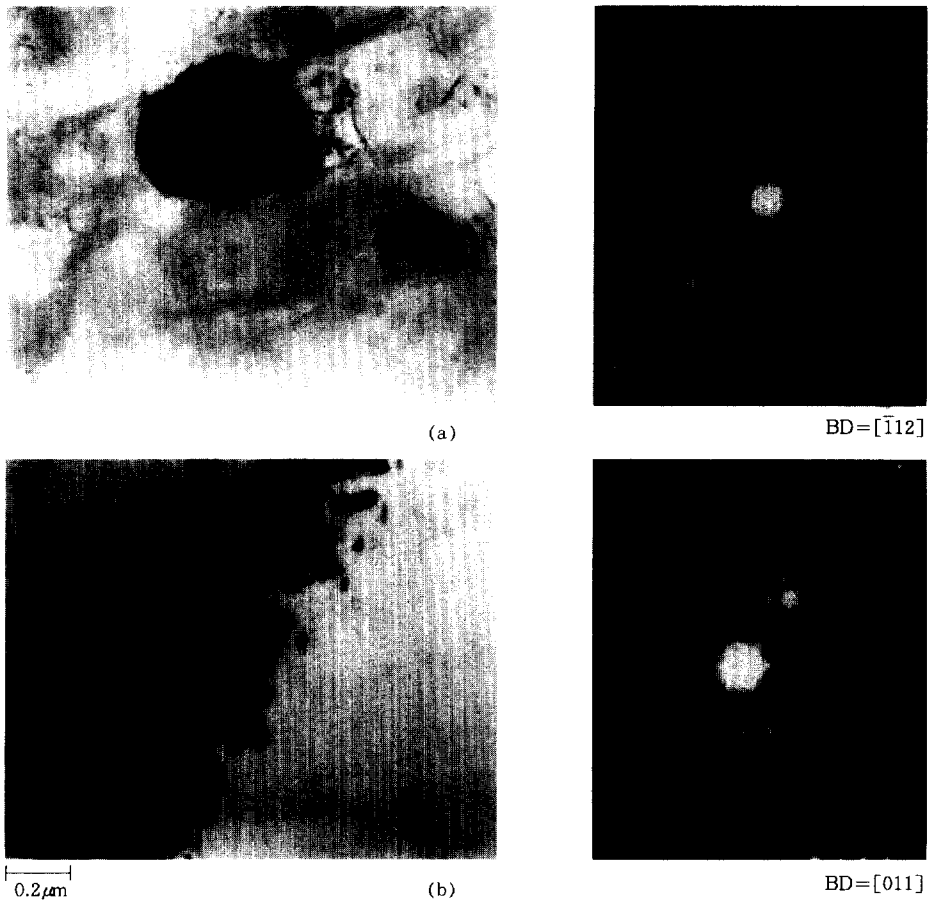

Fig. 2. Transmission electron micrographs of Alloy 690-2 thermally treated at 700℃.
(a) $M_{23}C_6$, (b) Orientation relation between $M_{23}C_6$ and matrix.

커졌다. 합금 690-1, 합금 690-2, 합금 690-3에서 탄화물의 크기는 탄소의 함량이 0.01%에서 0.03%로 증가할수록 탄화물의 양은 적은 것처럼 보이고 탄화물간의 간격이 멀어지며 과시효되기 전 조건에서도 탄화물의 크기가 감소하였다. 이것은 그림 1의 광학현미경 결과에서 결정립의 크기가 탄소량의 증가에 따라서 작아진 것으로부터 해석될 수 있다. 즉 탄화물의 크기가 작은 이유는 같은 부피의 큰 결정립보다 작은 결정립의 경우에 상대적으로 결정입계의 면적이 크기 때문에 탄화물들이 이러한 많은 계면에서 핵생성되어 성장하기 때문으로 생각된다.

그림 6은 1150℃에서 소둔 열처리된 합금 690-1, 2, 3 시료의 TT처리 온도 및 시간의 변화에 따른 경도값을 나타내고 있다. 그림 6(a)의 합금 690-1에서 열처리 시간이 증가함에 따라서 경도 값은 증가하는 경향을 보이나 700℃와 750℃의 경우 10시간에서 가장 높은 경도값을 보인 뒤 감소하는 경향을 보이고 있다. TT처리에 따라 경도가 증가하는 요인은 입계와 입내에 탄화물이 형성됨으로써 석출강화되기 때문이다. 그러나 석출물의 크기도 커지고 결정립의 크기도 커지게 되면 오히려 경도값은 저하되며 이러한 현상은 높은 온도에서 열처리 한 시료의 경우에 두드러지게 나타난다. 따라서 750℃에서 열처리 시간이 20시간일 때 결정립 성장에 의하

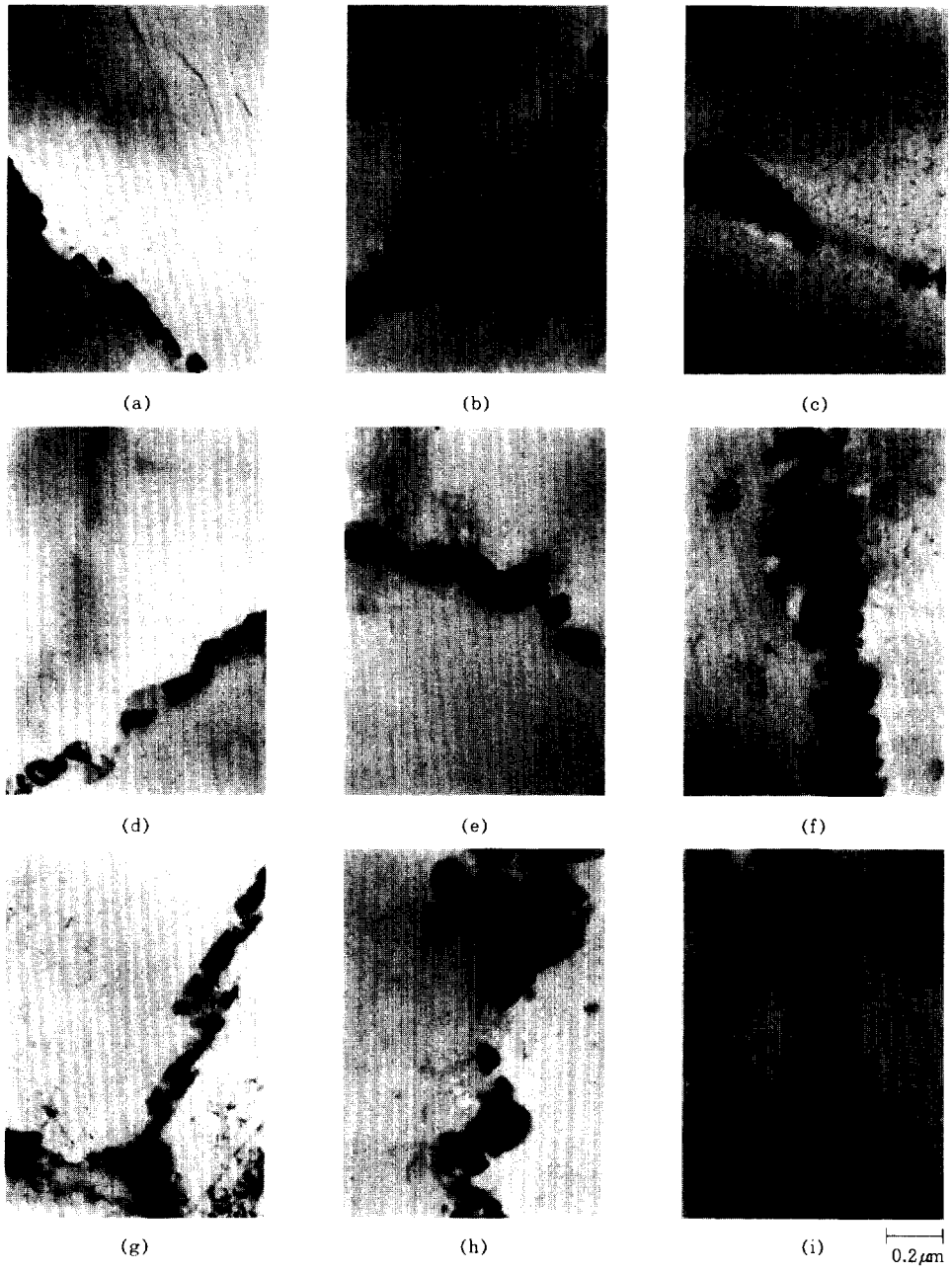

Fig. 3. Precipitation morphology and distribution(TEM) of thermally treated Alloy 690-1. (a) 650℃, 1hr, (b) 650 ℃, 10hrs, (c) 650 ℃, 20hrs, (d) 700 ℃, 1hr, (e) 700 ℃, 10hrs, (f) 700 ℃, 20hrs, (g) 750℃, 1hr, (h) 750℃, 10hrs, (i) 750℃, 20hrs.

여 10시간 TT처리한 시료에 비하여 낮은 경도가 얻어졌다. 그런데 가장 낮은 온도인 650℃에서 TT처리한 시편에서는 결정립 성장의 효과가 적기 때문에 TT처리 시간이 증가할수록 석출에

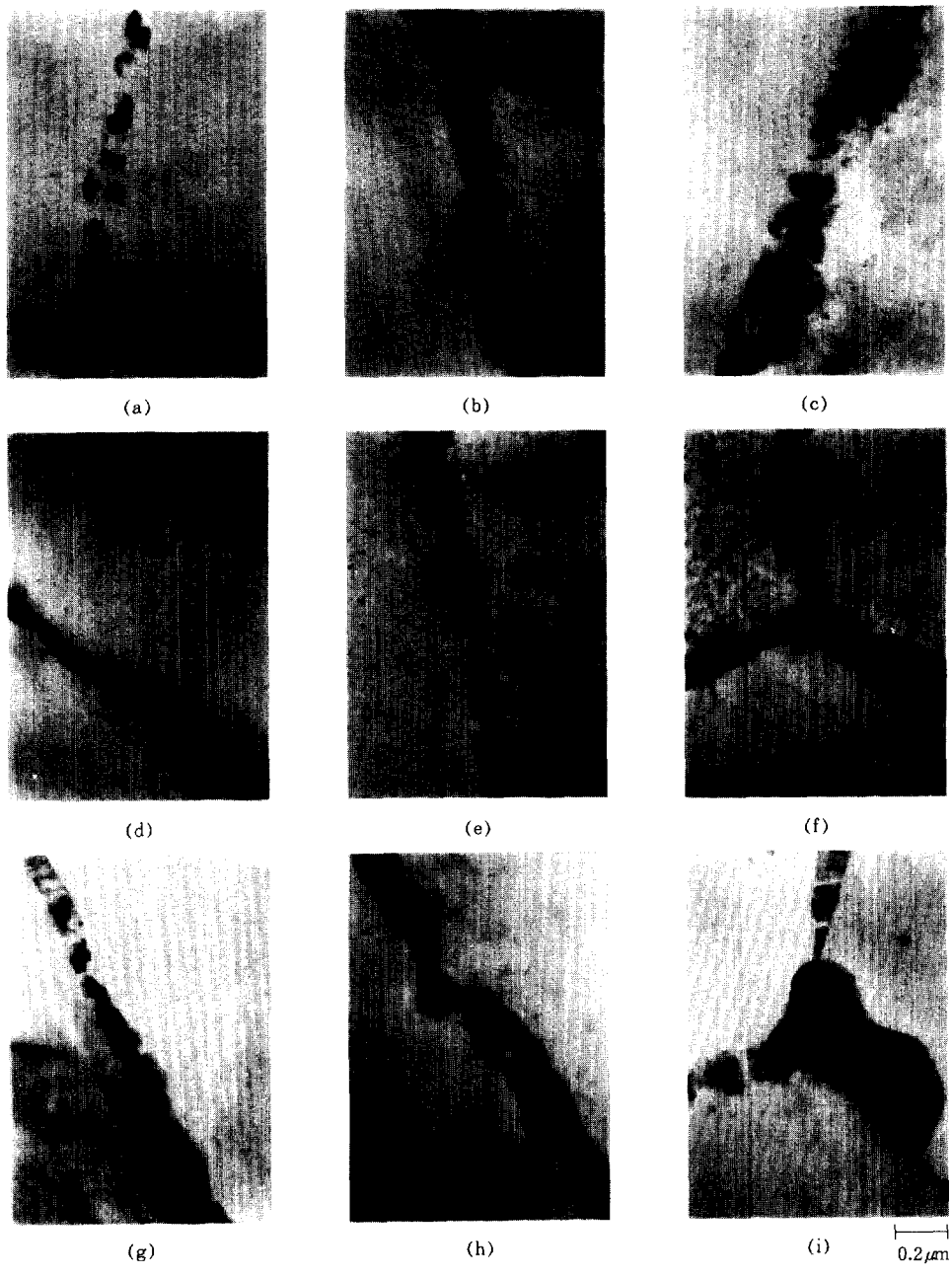

Fig. 4. Precipitation morphology and distribution(TEM) of thermally treated Alloy 690-2. (a) 650℃, 1hr, (b) 650℃, 10hrs, (c) 650℃, 20hrs, (d) 700℃, 1hr, (e) 700℃, 10hrs, (f) 700℃, 20hrs, (g) 750℃, 1hr, (h) 750℃, 10hrs, (i) 750℃, 20hrs.

의하여 경도가 상승하였다. 그림 6(b)의 합금 690-2 시료에서 가장 높은 경도값은 700℃, 10시간 조건에서 열처리된 시료에서 나타났으며, 이는 그림 4e에서 탄화물의 크기도 작고 각각의

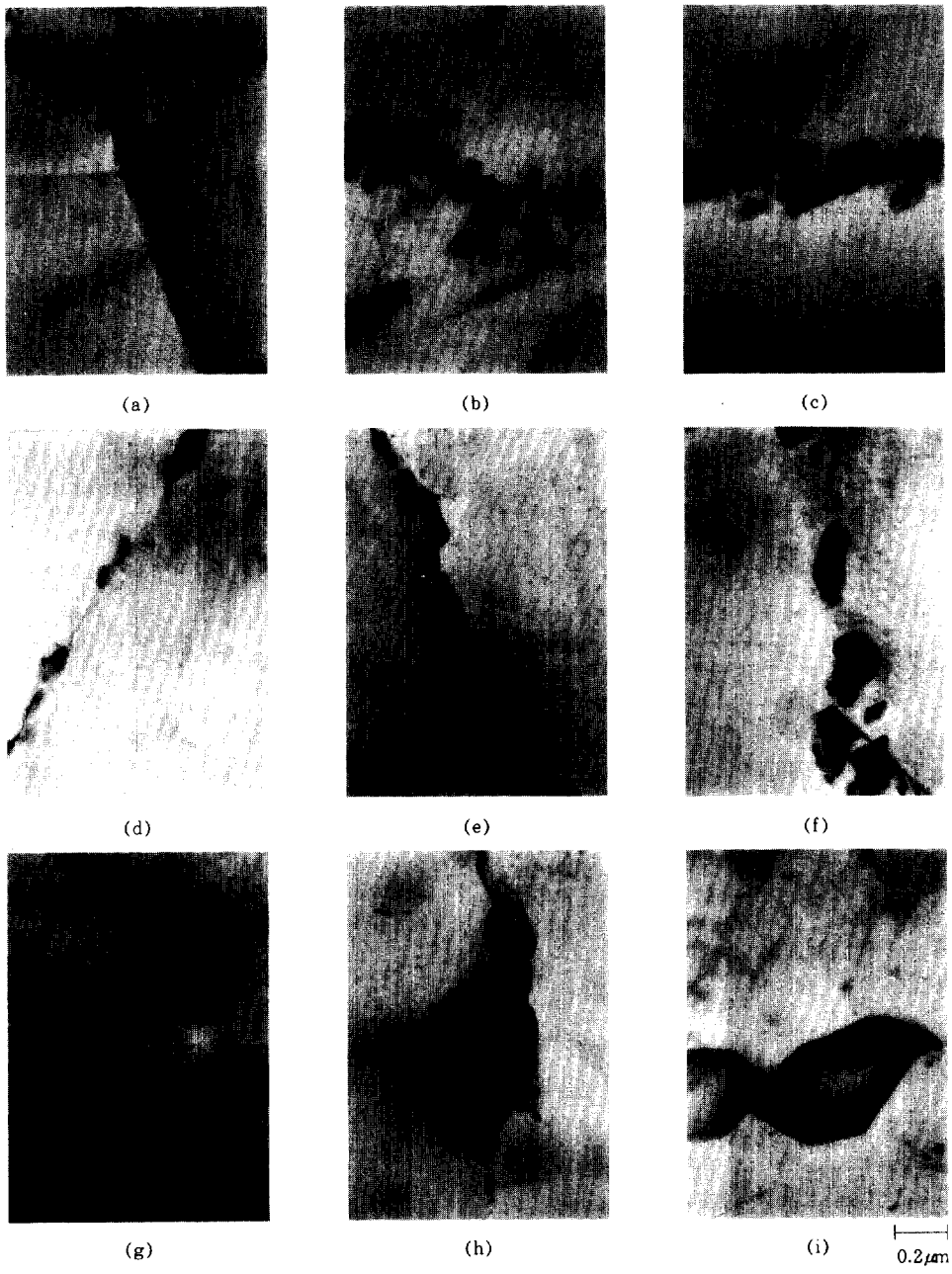

Fig. 5. Precipitation morphology and distribution(TEM) of thermally treated Alloy 690-3. (a) 650℃, 1hr, (b) 650℃, 10hrs, (c) 650℃, 20hrs, (d) 700℃, 1hr, (e) 700℃, 10hrs, (f) 700℃, 20hrs, (g) 750℃, 1hr, (h) 750℃, 10hrs, (i) 750℃, 20hrs.

탄화물 입자들끼리 서로 잘 분산되어 있기 때문이다. 이 시료는 20시간 TT처리하면 역시 경도가 감소하였는데 이것도 역시 결정립 크기의 증가로 해석될 수 있다. 그림 6(c)의 합금 690-3

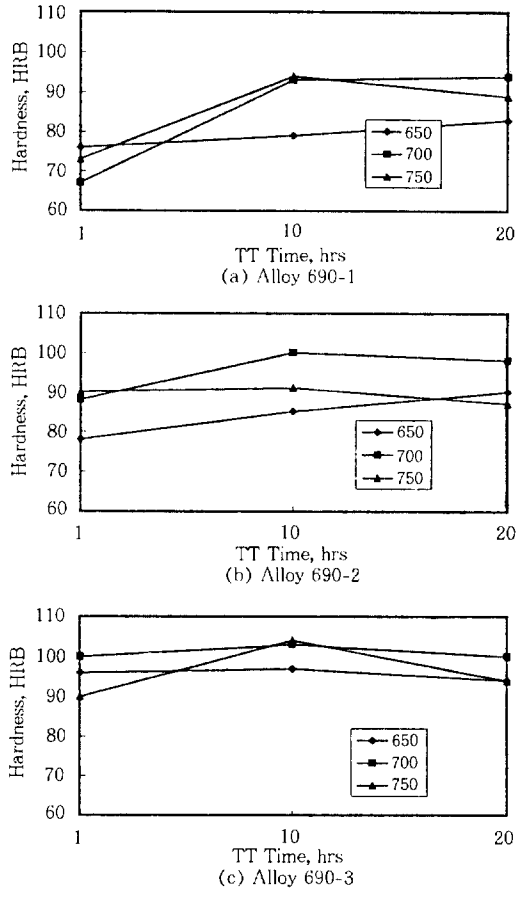

Fig. 6. Effect of TT condition on the hardness of Alloy 690 (a) Alloy 690-1, (b) Alloy 690-2, (c) Alloy 690-3.

에서는 모든 시료에서 TT처리 시간이 10시간에서 각각의 시료는 최대 경도값을 갖다가 열처리 시간이 20시간으로 증가함에 따라서 경도값의 저하가 관찰되는데 이는 탄화물이 과시효되고 결정립 크기가 증가하였기 때문으로 생각된다.

그림 7은 소둔 열처리된 합금 690-1, 2, 3을 각각 650℃, 700℃, 750℃에서 1시간, 10시간, 20시간 TT처리를 행한 인장 시편의 인장시험 후 파면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 대부분의 관찰된 파면에서는 딤플 형태로 입내 파괴가 일어난 연성 파괴 구역과 결정립계를 따라 입계 파괴가 일어난 취성 파괴 구역이 관찰되었다. 모든 시편에서 TT처리 온도가 상승할수록 파면에서 딤플 형태를 갖는 연성 파괴 구역의 면적이 감소하였다. 그림 7의 (a), (d)는 650℃, 750℃에서 1시간 TT처리한 후 TT처리 온도가 증가할수록 딤플 형태의 감소가 관찰되었다. 또한 같은 TT처리 온도를 갖는 시편들에서는 TT처리 시간이 길어질수록 인장 시편의 파면에서는 역시 딤플 형태의 연성 파괴 구역의 면적이 감소하였다. 즉 그림 7의 (a), (b), (c)는 650℃에서 1시간, 10시간, 20시간 TT처리한 것으로 TT처리 시간이 길어질수록 딤플 형태는 감소하고 있으며, (d), (e)는 750℃에서 1시간, 10시간 TT처리한 것으로 TT처리 시간이 길어질수록 입계 파괴 양상이 뚜렷해지고 있음을 알 수 있다. 그런데 인장 파면의 형태에 미치는 합금 690에 포함된 탄소 함량의 영향을 관찰하면, 같은 TT처리 조건을 갖는 시편들에서 탄소 함량이 많은 시편에서 딤플 형태의 연성 파괴 구역이 증가하는 것이 관찰되었다. 즉 그림 7의 (e)와 (f)는 750℃ 10시간 TT 처리한 시편의 파면으로 각각 합금 690-2 및 합금 690-3이다.

TT처리 온도와 시간이 증가할수록 합금 690에서 결정립의 크기는 증가하며, 같은 TT처리 조건에서 탄소의 함량이 많을수록 합금 690의 결정립 크기는 감소하였다. 따라서 TT처리된 합금 690의 파괴 거동은 TT처리와 합금에 포함된 탄소 함량에 따른 결정립의 크기에 의존함을 알 수 있다. 즉, TT처리에 따라 결정립의 성장은 입계 파괴를 수반하는 취성파괴 구역을 증대시키며 이와는 반대로 TT처리 후에 미세한 결정립을 갖는 경우 결정립 내에서 파괴가 진행되어 딤플형태의 연성파괴 구역의 증가가 관찰되었다. 그런데 TT처리 후에 결정립이 미세할수록 연성파괴로 파괴가 진행되었던 것은 소둔 열처리 후에 결정립의 크기가 성장할수록 연성 파괴가 일어났던 결과와 상반되는 것이다.[10] 이것은 소둔 열처리 후에는 합금에 포함된 대부분의 탄소가 고용되어 있는 상태이므로 결정립이 클수

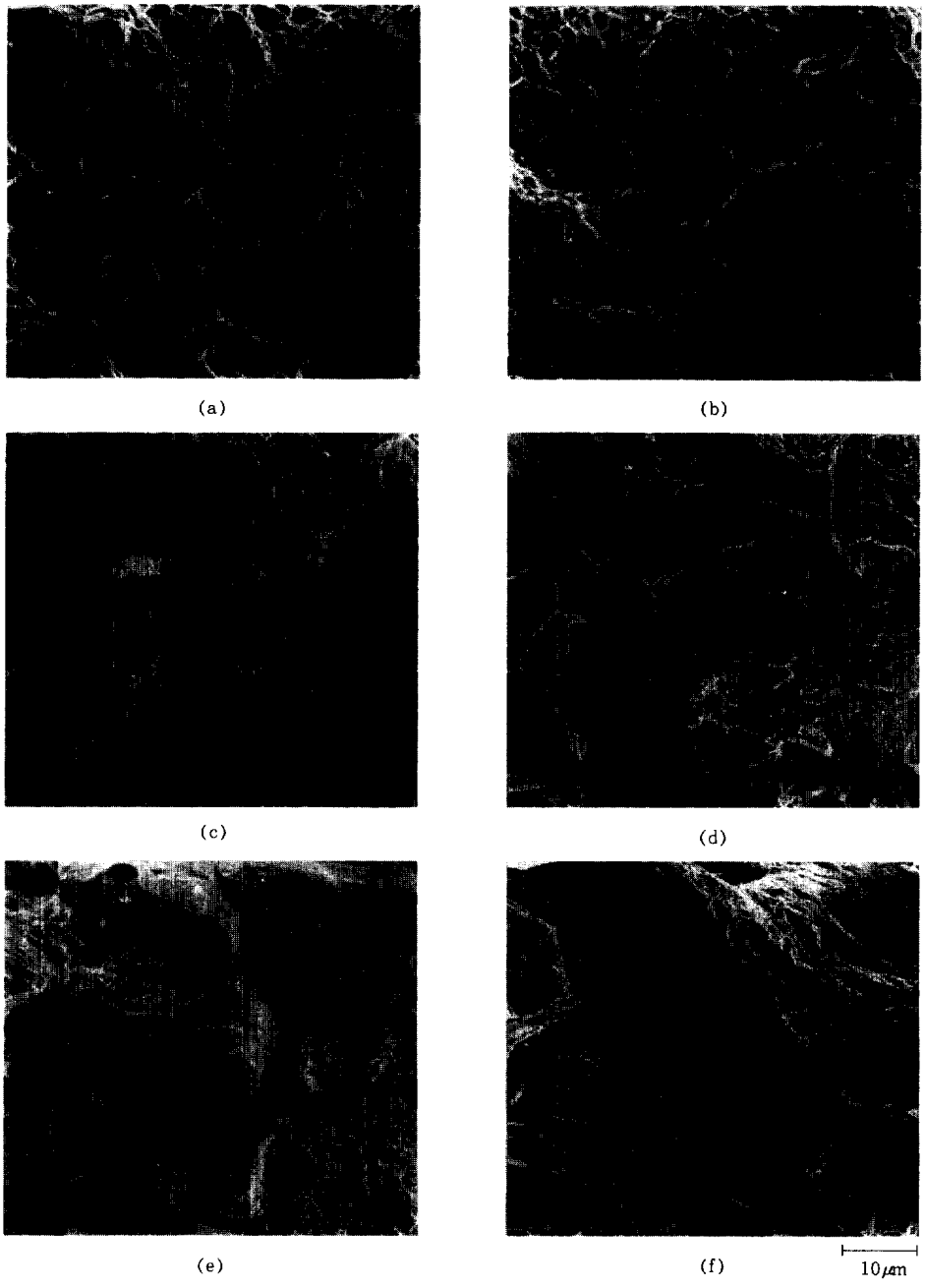

Fig. 7. Scanning electron micrographs of fracture surface of thermally treated Alloy 690 (a) Alloy 690-2, 650 ℃, 1hr, (b) Alloy 690-2, 650℃, 10hrs, (c) Alloy 690-2, 650℃, 20hrs, (d) Alloy 690-2, 750℃, 1hr, (e) Alloy 690-2, 750℃, 10hrs, (f) Alloy 690-3, 750℃, 10hrs.

록 강도가 적고 연신율이 증가하여 연성파괴가 일어나는 것이다. 그러나 TT처리 후에는 합금에 포함된 탄소가 결정립계에 석출하기 때문에 결정립이 조대할수록 경한 결정립계 탄화물의 크

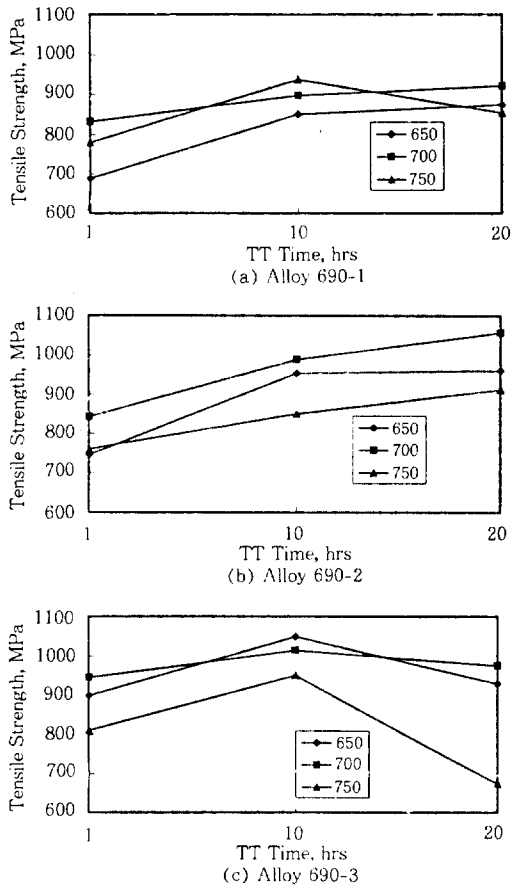

Fig. 8. Effect of TT condition on the tensile strength of Alloy 690 (a) Alloy 690-1, (b) Alloy 690-2, (c) Alloy 690-3.

기가 증가하여 결정립계를 따라 파괴의 진행이 용이할 것이다.

그림 8은 각각 소둔 열처리된 합금 690-1, 합금 690-2, 합금 690-3을 650℃, 700℃, 750℃에서 시간에 따라 TT처리한 후 인장시험한 시료의 인장 강도 값의 변화이다. 그림 8(a)는 합금 690-1 시편의 TT처리 온도와 시간에 따른 인장 강도의 변화이다. 650℃와 700℃에서 TT처리한 시편에서는 시간이 증가함에 따라 인장 강도가 증가하였다. 이것은 낮은 온도로 열처리 함에 따라 계속하여 탄화물이 형성되어 강도를 증가시키기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 750℃에서 TT처리한 시편에서는 10시간의 열처리에서 최대값이 얻어졌다. 750℃ 20시간 TT처리에서 인장 강도의 감소가 일어난 것은 탄화물의 조대화와 결정립 성장에 의한 것으로 판단된다. 그림 8(b)는 합금 690-2시편의 TT처리 온도와 시간에 따른 인장 강도의 변화이다. 이 합금 690-2 시편에서는 650℃, 700℃, 750℃의 모든 TT-열처리 온도에서 열처리 시간이 증가할수록 인장 강도가 증가하다가 20시간에서의 강도 증가는 다소 감소하는 경향을 보이고 있다. 그림 8(c)는 합금 690-3의 TT처리에 따른 인장 강도의 변화이다. 모든 열처리 온도에서 10시간 열처리시 최대의 인장 강도가 얻어졌다. 이 시료는 결정립의 크기도 작고 탄소의 양도 많아 10시간의 열처리에 강도를 가장 높이는 탄화물의 분포가 얻어지며 그 이후에는 탄화물의 조대화로 오히려 강도가 감소하는 것으로 생각된다. 이상의 인장 시험 결과를 고찰하면, 다음과 같은 중요한 점을 발견할 수 있다. 즉, 합금 690에 포함된 탄소량이 많을수록 낮은 TT처리 온도에서 최대의 인장 강도가 얻어진다. 또한 탄소량이 낮은 합금에서는 가장 높은 TT처리 온도에서 최대의 인장 강도가 얻어졌다. 이와 같이 합금 690의 강도는 탄화물 생성의 핵생성과 성장에 따른 합금에서의 탄화물의 부피 분율과 분포에 의하여 결정되는 것으로 판단된다.

그림 9는 각각 소둔열처리된 합금 690-1, 합금 690-2, 합금 690-3을 650℃, 700℃, 750℃에서 시간에 따라 TT처리한 후 인장시험한 시료의 연신율 측정 결과이다. 전체적으로 모든 온도 조건에서 시간이 증가함에 따라 연신율의 감소가 일어났다. 이것은 이 시편에서 TT처리에 따라 합금 690에서 결정립계에 존재하는 탄화물의 부피분율이 증가하기 때문이며, 또한 TT처리가 진행됨에 따라 결정립 크기의 증가도 연신률 감소 원인의 하나라고 판단된다.

3.2 TT처리에 따른 합금 690의 부식 저항성

그림 10은 합금 690-1의 소둔재와 TT재간의

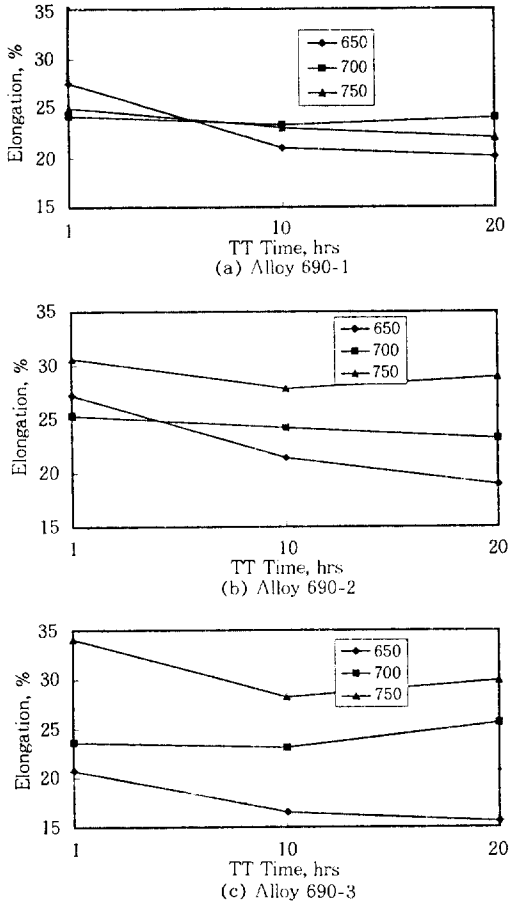

Fig. 9. Effect of TT condition on the elongation of Alloy 690 (a) Alloy 690-1, (b) Alloy 690-2, (c) Alloy 690-3.

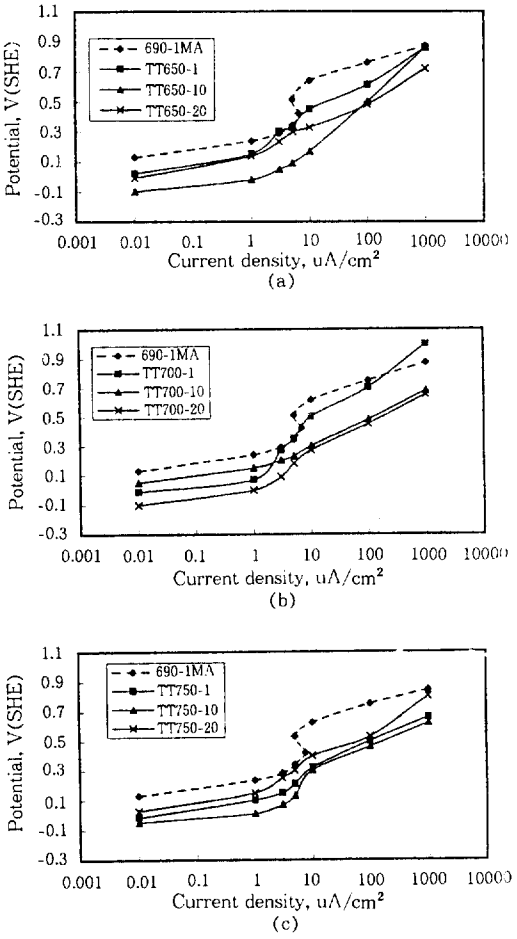

Fig. 10. Anodic polarization curves of annealed and thermally treated Alloy 690-1 in deaerated 30 ℃, 3.5% NaCl at the scanning rate of 1mV/sec (a) 650℃, (b) 700℃, (c) 750℃.

양극 분극 저항성을 비교한 곡선이다. 분극 용액은 탈기한 30℃ 3.5% NaCl용액이며 1mV/sec의 속도로 분극하였다. 그림 10(a)는 650℃로 TT처리한 시편에 대한 결과로서 소둔재보다 TT재의 양극 분극 저항성이 약간 저하하고 있는 것으로 나타났다. TT시간에 따른 분극 저항성의 저하는 10시간 처리한 시편의 경우가 가장 크게 나타났다. 그림 10(b)는 700℃로 TT처리한 시편의 경우로 TT재의 분극 저항성이 소둔재보다는 저하하고 있으며 20시간 동안 TT처리한 시편의 저항성이 가장 크게 저하하고 있다. 그림 10(c)는 750℃로 TT처리한 시편에 대한 것으로 앞의 경우와 유사한 경향을 보이고 있다.

그림 11은 합금 690-2 소둔재와 650℃, 700℃, 750℃ TT재의 양극 분극 저항성을 비교한 그림이다. 이 경우는 합금 690-1의 경우와 달리, TT처리에 의해서 양극 분극 저항성이 저하하는 경우도 있지만 대부분 소둔재와 유사한 저항성을 보이거나 더 우수한 저항성을 보이고 있다.

그림 12는 소둔재와 TT재의 경우에 내식성 차이가 뚜렷하게 나타나고 있다. 시험 합금은 합금 690-3으로서 실험 합금 중에서 탄소가 가

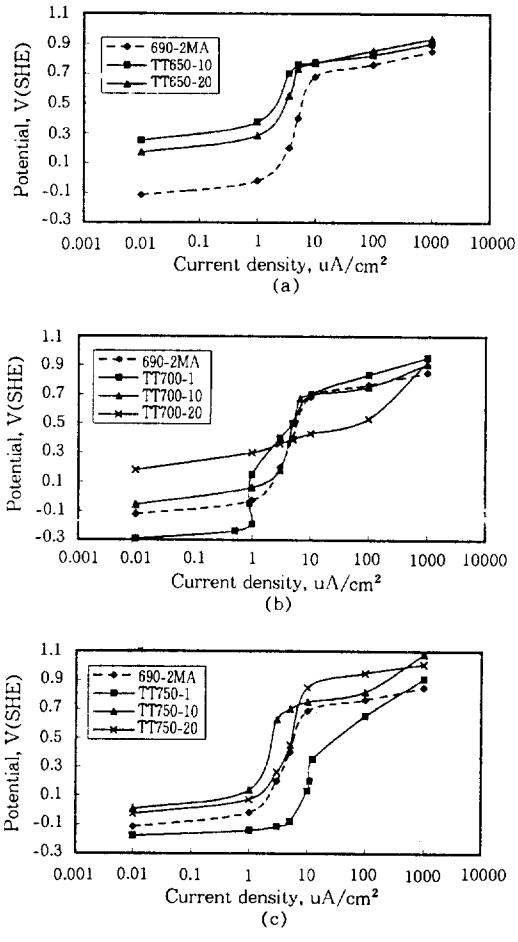

Fig. 11. Anodic polarization curves of annealed and thermally treated Alloy 690-2 in deaerated 30 ℃, 3.5% NaCl at the scanning rate of 1mV/sec (a) 650℃, (b) 700℃, (c) 750℃.

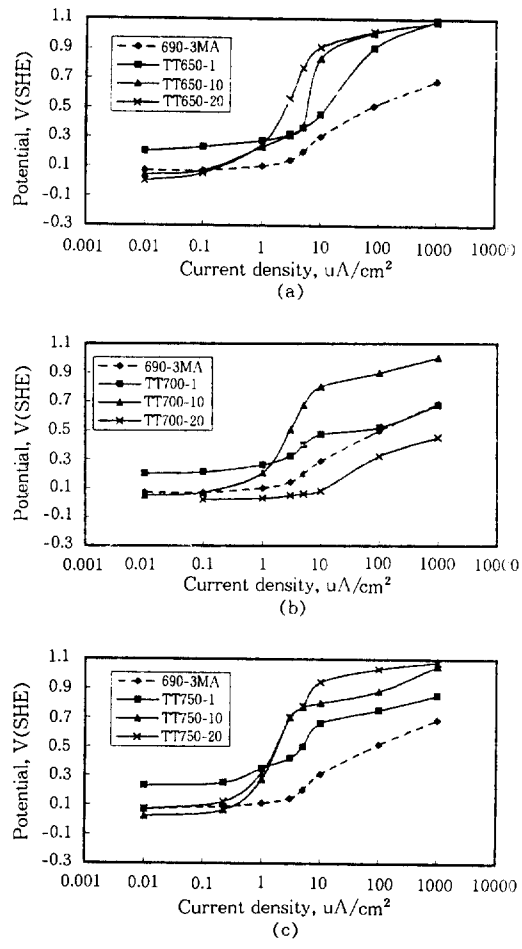

Fig. 12. Anodic polarization curves of annealed and thermally treated Alloy 690-3 in deaerated 30℃, 3.5% NaCl at the scanning rate of 1mV/sec (a) 650℃, (b) 700℃, (c) 750℃.

장 많이 함유된 경우이다. 650℃의 경우는 소둔재보다 TT재의 양극 분극 저항성이 우수하게 나타나고 있으며, 700℃의 경우는 20시간 TT재를 제외하고는 우수하며, 750℃ TT재의 경우는 소둔재보다 모두 TT재의 양극 분극 저항성이 우수하게 나타났다. 즉, 소둔재의 양극 분극 저항성은 그림 10, 11, 12로부터 비교해 볼 때 합금 중의 탄소 함량이 많을수록 저하하고 있으나 TT재의 경우는 합금 중의 탄소 함량이 많을수록 TT처리에 의해서 양극 분극 저항성이 향상되고 있는 것으로 나타났다. 일반적으로 스테인리스강의 경우 소둔 온도보다 더 낮은 온도에서 열처리를 행하게 되면 예민화 현상이 발생하여 재료의 내식성이 저하되는 특성을 보이고 있다 이러한 예민화 현상에 대한 일반적 이론은 결정립계에 크롬탄화물이 형성되고 그에 인접한 기지에서 크롬이 고갈된다는 것이다. 열처리 온도가 낮은 경우에는 크롬의 확산이 느려서 탄화물 핵생성 속도가 늦고 탄화물 주위 기지에서의 크롬 고갈 지역의 형성도 느리다. 열처리 온도가

상승함에 따라 크롬 고갈 지역도 빨리 형성되고 온도가 더 높은 경우에는 크롬이 기지로부터 역확산을 일으켜 고갈 지역이 자기 회복되므로[15] 예민화 정도가 낮아 지게 된다. C. Stawstrom 등의 회복 이론에 의하면[16] 시효 시간이 길어지면 탄화물 입자는 계속 성장하지만 기지의 탄소 농도가 낮아지기 때문에 탄소 활동도는 감소하고 이로 인하여 크롬 고갈 지역의 크롬 농도는 증가한다는 것이다. 또한 열처리 온도 변화에 따른 회복 시간은 탄소 함유량에 따라 다르게 나타나는데 탄소 농도가 높을수록 온도 증가에 따른 회복 시간이 더욱 빨라진다고 보고하고 있다.[16] 또한 입계 탄화물이 형성됨에 따라 소비되는 기지 내의 탄소의 소비 속도가 동일하다고 가정할 때, 기지 내의 탄소 농도는 결정립이 큰 경우보다 결정립이 작은 경우에 더 빨리 감소할 것이다.[18] 그러므로 동일 TT시간에서 결정립계 주변의 크롬 농도가 결정립이 작을수록 더 높을 것이다. 따라서 합금 690-1TT보다는 합금 690-3TT의 경우가 결정립이 더 작고 탄소 함유량이 더 많으므로 그림 11, 12, 13의 양극 분극 곡선을 비교하여 볼 때 합금 690 중의 탄소 함량이 높을수록 TT처리에 의하여 양극 분극 저항성이 향상되고 있는 현상은 탄화물의 석출과 크롬의 고갈 그리고 고갈 지역으로의 크롬의 회복 현상과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 그러나 소둔재보다 TT재의 분극 저항성이 향상되고 있는 기구에 대해서는 계속된 연구가 있어야 할 것으로 생각된다.

그림 13은 합금 690-1(a), 합금 690-2(b), 합금 690-3(c) TT재에 대한 Huey시험 결과를 3차원적으로 나타낸 것이다. 합금 690-1의 경우는 700℃로 TT처리한 시편의 부식 속도가 가장 크게 나타났으며, TT시간의 영향은 10시간의 경우의 부식 속도가 크게 나타났다. 합금 690-2의 경우에도 700℃로 TT처리한 시편의 부식 속도가 가장 크게 나타났으며, TT시간의 영향은 10시간의 경우의 부식 속도가 다소 크게 나타났다. 합금 690-3의 경우에는 750℃로 TT처리한 시편의 부식 속도가 크게 나타났으며 10시간 TT처리재의 속도가 크게 나타났다. 각 합금에서 최대 부식 속도를 나타내는 조건과 부식 속도를 살펴보면, 합금 690-1의 경우는 700℃ 10시간 TT처리재로서 부식 속도는 36.9mg/dm^{2}day이며, 합금 690-2는 700℃ 10시간 TT처리재로서 부식 속도는 48.0mg/dm^{2}day이고, 합금 690-3도 700℃ 10시간 TT처리재로서 부식 속도는 25.6mg/dm^2

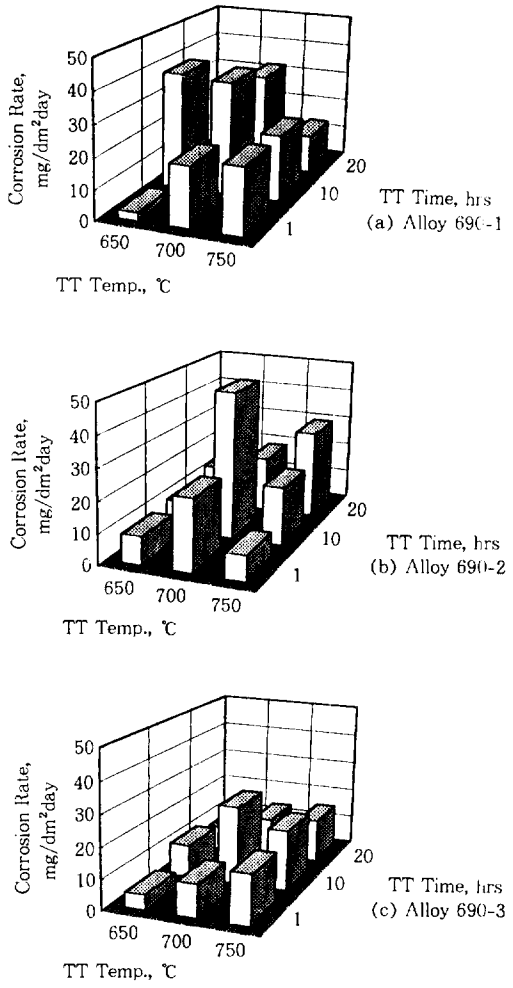

Fig. 13. Effect of TT condition on the corrosion rate by Huey test of Alloy 690 (a) Alloy 690-1, (b) Alloy 690-2, (c) Alloy 690-3.

day로 나타났다. 앞의 그림에서도 알 수 있었듯이 전체적인 입계 부식 속도의 경향을 볼 때도 700℃ TT재의 경우가 부식 속도가 더 크게 나타났다. 이상의 실험 결과에서 보여주듯이, 합금 690의 TT조건은 아직 논란의 여지가 있으며, 또한 가성 용액 중에서의 응력 부식 균열 저항성이 고온에서 단시간 TT처리한 합금 690의 경우가 700℃에서 15시간 TT처리한 합금 600의 경우보다 훨씬 우수하게 나타나고 있다.[17] 이러한 결과는 통상적으로 전열관 합금 600의 저항성을 향상시키기 위하여 추천된 TT처리 조건이 700℃ 부근의 온도에서 10시간 가량 열처리를 행하는 것과[11,12] 상반되는 결과로서 주목된다. 그러나 TT처리의 목적이 1차수 응력 부식 균열 저항성을 향상시키기 위해 추천된 것으로서 TT처리에 따른 내식성의 변화는 실험실적인 연구 결과 이외에 실제 운전 경력과의 상호보완적인 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다. 그런데 이러한 합금 690의 입계 부식 속도를 합금 600의 부식 속도와 비교하면 합금 690의 입계 부식 저항성이 우수함을 알 수 있다. 합금 600을 각각 950, 1050, 1150℃에서 10분간 소둔한 뒤 700℃에서 10시간 동안 TT처리한 시편에 대하여 앞과 동일한 Huey시험을 한 결과,[10] 각 소둔 온도 시편에 대하여 TT재의 입계 부식 속도는 74.8, 86.9, 158.4mg/dm^{2}day로 합금 690의 최대 부식 속도보다 매우 크게 나타났다. 이렇게 합금 690의 입계 부식 저항성이 크게 나타나는 것은 입계 부근에 생성되는 크롬 고갈 문제를 피할 수 있을 정도의 고크롬 농도에 기인된 결과로[14] TT처리에 의해서 입계 부근에 생성되는 고갈층의 크롬 농도가 20% 이상으로서[18] 스테인리스강의 예민화 거동과는 달리 입계가 어느 정도 내식성을 유지할 수 있는 조성을 유지하는 것에 기인된 결과로 생각된다.

4. 결 론

1) 탄소 함량을 달리 설계한 합금 690에 대하여 TT처리를 행한 결과, 입계의 석출물은 $M_{23}C_6$형 탄화물이고 기지와 정합 관계를 유지하며 생성되었으며 TT처리 온도가 높을수록 또한 TT처리 시간이 길수록 석출된 탄화물의 크기가 증가하였다.

2) 합금 중의 탄소 함량이 많을수록 낮은 TT처리 온도에서 최대의 인장 강도가 얻어졌으며 탄소량이 작은 합금에서는 가장 높은 TT처리 온도에서 최대의 인장 강도가 얻어졌다. 이러한 거동은 탄화물의 핵생성과 성장에 따른 탄화물의 부피 분율과 분포에 의해서 결정되는 것으로 판단된다.

3) 합금 중의 탄소 함량이 작은 경우 소둔재의 양극 분극 저항성보다 TT재의 저항성이 저하하나 탄소 함량이 증가할수록 소둔재보다 TT재의 저항성이 증가하는 것으로 나타났으며, 최대 입계 부식 속도는 700℃ 10시간 TT재의 경우에 나타났다.

후 기

본 연구는 과학기술처와 한국원자력연구소에서 시행한 원자력연구개발사업의 결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

5. 참 고 문 헌

1. G. J. Theus, *Corrosion*, **33**, 26(1977).
2. G. P. Airey, *ibid.*, **35**, 129(1979).
3. G.S. Was et al., *Met. Trans.* **12A**, 1397 (1981).
4. M. Guttmann et al., *Corrosion*, **37**, 129 (1979).
5. R. Ballinger, Proceedings of 1985 workshop on primary side stress corrosion cracking of

PWR steam generator tubing, EPRI NP-5158, p.19-1(1987).

6. P. Saint Paul, ibid., p.12-1(1987).
7. 한상구, 금속 열처리 조직 해설, 골드 기술사, 1985.
8. J. J. Kai and M. N. Liu, *Scripta Metall.*, **23**, 17(1989).
9. F. A. Nichols, *J. Nucl. Mater.*, **30**, 143 (1969).
10. 박용수 등, "인코넬 합금 개량", 한국원자력연구소 원자력신소재개발 제1차년도 연차보고서, 1994.
11. K. H. Lee and D. D. Macdonald, *Corrosion*, **41**, 540(1985).
12. G. P. Airey, *ibid.*, **36**, 9(1980).
13. J. M. Saver et al., CORROSION/87, paper no. 95, Houston, TX, NACE, 1987.
14. G.P. Yu and H.C. Yao, *Corrosion*, **46**, 5, 391 (1990).
15. P. D. Southwick and R. W. K. Honeycome, *Metal Science*, **16**, 475(1982).
16. C. Stawstrom and M. Hillert, *JISI*, **1**, 77 (1969).
17. J. M. Sarver et al., *Corrosion*, **44**, 5, 288 (1988).
18. J. J. Kai et al., *Metallurgical Transactions A*, **20A**, 2057(1989).