

## Mo을 첨가한 합금 690의 미세 조직 및 부식 특성에 미치는 TT 열처리의 영향

전 유 택\* · 김 영 식\*\* · 박 용 수\*\*\* · 장 진 성\*\*\*\* · 국 일 현\*\*\*\*

\*현대강관 기술연구소, \*\*안동대학교 재료공학부

\*\*\*연세대학교 재료공학부, \*\*\*\*한국원자력연구소

### Influences of Thermal Treatment(TT) on the Microstructure and Corrosion Resistance of Mo-bearing Alloy 690

Yu Taek Jeon\*, Young Sik Kim\*\*, Yong Soo Park\*\*\*, Jin Sung Jang\*\*\*\*, Il-Hiun Kuk\*\*\*\*

\*Technical Laboratories, Hyundai Pipe Co. Ltd., 540-850

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

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

\*\*\*\*Korea Atomic Energy Research Institute, 305-353

The effect of thermal treatment(TT) on the microstructure and corrosion resistance of Mo-bearing alloy 690 was investigated. On increasing the time of TT, chromium carbides were precipitated along grain boundaries and grain growth occurred. Molybdenum suppressed the grain growth in the annealed specimen. However, grain growth rate of molybdenum-bearing alloy was faster than that of molybdenum-free alloy. Intergranular corrosion rate of two alloys showed the maximum values at 5 and 15 hrs thermal treatment, and 50 hrs thermally treated specimen showed a similar corrosion rate to annealed specimen. Annealed specimen was uniformly corroded, however, grain boundary of thermally treated specimen was selectively dissolved in the Huey test. The Cr-depleted area along the precipitates in thermally treated specimen was not detected. Molybdenum increased the pitting resistance in annealed specimens, but decreased the corrosion resistance in thermally treated specimens

**Keywords :** Alloy 690, Molybdenum, Thermal treatment(TT), Microstructure, Intergranular corrosion, Pitting,

### 1. 서 론

원자력 발전소에서 발생하는 주요 부식 손상들은 공식, 덴팅(denting), 두께 감소(thinning), 침식 부식, 부식 피로, 응력 부식 균열 등이 있으며 이러한 부식 손상들을 개선시키기 위한 많은 연구가 진

행되어 왔다. 합금 600은 증기발생기 전열관 재료로 개발되어 많은 발전소에서 채택하여 사용하고 있으며, TT(Thermally Treated) 열처리를 행하여 응력 부식 균열 저항성도 향상시킬 수 있었다. 그러나 합금 600에 있어 공식이나 응력 부식 균열 현상은 완전히 억제될 수 없었으며, 이를 개선시키고자 합

금 690이 새로운 대체 재료로 개발되었다.

응력 부식 균열에 대한 저항성을 향상시키기 위하여 대략 700°C에서 10~15 시간 TT 처리를 하게 되는데, 이때 결정입계에 석출하는 크롬탄화물이 응력 부식 균열 저항성 향상에 기여하는 것으로 보고되고 있다. TT 처리에 의한 중요한 변화는 결정립 크기의 변화, 열처리 온도에서의 낮은 탄소 용해도에 의한 크롬 탄화물의 석출 및 분포, 크롬 탄화물이 석출한 인접 기지의 크롬 농도 저하 구역의 형성, 기지 중의 탄소 농도 그리고 P, B, S 등 불순물 원소의 입계 편석이 일어날 수 있다.<sup>1-7)</sup> 증기발생기에서 생기는 응력 부식 균열은 수처리 시 도입되는 Na 이온에 기인되며, 이때 튜브 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 가성 분위기에서는 Ni 함량이 8~18% 범위에서는 응력 부식 균열에 대하여 상당히 민감하며 30% 이상이 첨가될 때 응력 부식 균열 저항성이 현저히 증가되는 것으로 알려져 있다. Mo은 첨가량이 증가함에 따라 105°C, 22% NaCl용액에서 스테인리스강의 응력 부식 균열 저항성을 증가시켜 주는 것으로 보고되었다.<sup>8)</sup> 본 연구팀의 연구 결과,<sup>9)</sup> 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 Mo 함량이 적을수록 더 컸다. 또한 양극 분극 시험 결과, 합금 중에 Mo이 첨가됨에 따라서 부동태 전류 밀도가 크게 감소하며 공식 전위도 상승하였다. 또한 ASTM G48A 시험에 따른 공식 저항성도 합금 중에 Mo이 첨가됨에 따라서 크게 개선되었다.

따라서 본 연구에서는 이와 같이 내식성을 현저히 개선시킨 합금 690에 대하여 소둔 처리를 한 후 700°C에서 5시간, 15시간, 50시간 동안 TT 처리를 하여 Mo이 합금 690의 미세 조직 및 부식 저항성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편 제작

실험 합금은 Ni-30%Cr-6%Fe에 Mo의 함량을 0%(690M0), 3%(690M2)로 변화시켜 진공 고주파 유도 용해로 제작하였다. 주조된 각 합금은 1290°C에서 120 분간 균질화 열처리 후 각 시료를 최종 두께 4mm로 열간 압연을 행하였다. 열연 후의 스케일 제거를 위한 산세는 65°C, 4% HF + 16% HNO<sub>3</sub> 용액에서 행하였다. 냉간 압연은 열간 압연 방향과 일치되는 방향으로 최종 두께 1.5mm로 각 시편에 대해서 실시하였다. 소둔 열처리는 냉간 압연 조직을 제거하고 주조 및 압연 시에 생성된 탄화물들을 기지 내에 고용시키며 최적의 소둔 온도인<sup>10)</sup> 1150°C에서 10분간 열처리 후 수냉하였다. 소둔 열처리를 행한 다음, 700°C에서 각 시편에 대해 5시간, 15시간, 50시간 TT 열처리를 실시하여 시편을 준비하였다. Table 1은 실험 합금의 화학 조성이다.

Table 1. Chemical composition of experimental alloys (wt%)

Alloys	C	Mn	Si	Cr	Nb	Ti	Fe	Mo	P	S	Ni
690M0	0.026	0.47	0.30	30.2	0.60	0.24	5.6	-	-	0.003	62.5
690M2	0.023	0.52	0.32	31.5	0.55	0.29	5.5	3.07	0.027	0.005	58.5

### 2.2 미세 조직 관찰

조직 관찰은 25ml 증류수 + 20ml HCl + 20ml HNO<sub>3</sub> + 10ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>으로 에칭 후 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 가공 후 twin jet polisher(Struers사 Tenupol 3)에서 에탄올(90%) + Perchloric acid(10%)의 전해액으로 전해 연마를 행하였다. 가속 전압 120kV에서 명시야상, 극부 전자 회절상을 얻었다.

### 2.3 부식 저항성 평가 시험

입계 부식 시험 : 시편은 SiC 연마지로 600번까지

연마한 후 아세톤으로 표면을 세척하고 각각의 표면적과 중량을 측정하였다. Huey 시험은 120°C의 끓는 65% HNO<sub>3</sub> 용액 내에 5일 동안 침지 후 무게 감량을 0.1mg까지 측정하여 내식성을 평가하였다. 또한 시험된 시편 표면의 부식 상태를 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

양극 분극 시험(Anodic Polarization Test) : 시편은 SiC 연마지로 600번까지 연마한 후 에틸 알코올로 초음파 세척하고 시편의 노출 면적을 1cm<sup>2</sup>로 하여 나머지 부분은 에폭시로 칠하여 주었다. 시험 용액은 3.5wt% NaCl 용액, 0.5 N HCl 용액을 사용하였다. 용액 중의 용존 산소의 영향을 배제하기 위하여 고순도(순도 99.99%) 질소 가스를 100ml/min의 속도로 30분간 주입하였다. 이 용액을 반응조에 넣고 시편을 Potentiostat(Model IM5d, Zahner Elektrik, Germany)에 연결하였다. 그 뒤 시편 표면에 생성되어 있는 산화물의 영향을 제거하기 위

하여 -458mV(SHE)의 음극 전위를 10분 동안 가하고 10분 동안 개방 회로 전위 상태로 유지한 뒤 부식 전위를 측정하고 부식 전위보다 약 50mV 낮은 전위로부터 양극 방향으로 주사하였다. 이때 주사속도는 1mV/sec이었다. 보조전극으로는 고밀도 탄소봉을 사용하였으며, 참조 전극으로는 포화 감홍전극(SCE)을 사용하였다. 시험 결과는 전류 밀도대 전위 도표로 작성하였다.

### 3. 연구 결과 및 고찰

#### 3.1 TT 처리에 따른 합금 690의 미세 조직 특성

Fig. 1은 Mo을 첨가하지 않은 합금 690M0에 대한 소둔재 및 TT재에 대한 광학 현미경 조직 사진이다. TT시간이 길어질수록 결정립 크기가 증가하고 있음을 알 수 있다. Fig. 2는 Mo을 첨가한 합금

Fig. 1. Optical micrographs of the Alloy 690M0 (a) MA (b) 5hrs TT (c) 15hrs TT (d) 50hrs TT.

Fig. 2. Optical micrographs of the Alloy 690M0 (a) MA (b) 5hrs TT (c) 15hrs TT (d) 50hrs TT.

690M2에 대한 광학 현미경 조직 사진이다. 앞의 조직과 마찬가지로 TT시간이 길어질수록 결정립의 크기가 증가하고 있다. 이들 조직 사진으로부터 결정립 크기를 측정하여 TT시간에 대하여 나타낸 도표가 Fig. 3이다. 소둔재 및 TT시간이 짧은 경우에는 Mo이 첨가되지 않은 합금 690M0의 결정립 크기가 크지만 TT시간이 길어질수록 그 관계가 미소하나마 역전되어 Mo이 첨가된 합금 690M2의 결정립 크기가 더 크게 성장하고 있으나 큰 차이가 없이 성장하고 있다고 판단된다.

Fig. 4는 합금 690M0(a,b) 및 합금 690M2(c,d)의 TT재에 대한 투과 전자 현미경 관찰 결과이다. 관찰 결과, TT 시간이 길어짐에 따라 점점 더 많은 구형의 석출물이 입계에 생성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 입내에도 석출물이 생성되어 있는데 석출물은 합금 690M0 시편에서보다는 합금 690M2에서 더 많이 발견할 수 있었으나,<sup>10)</sup> 그 양

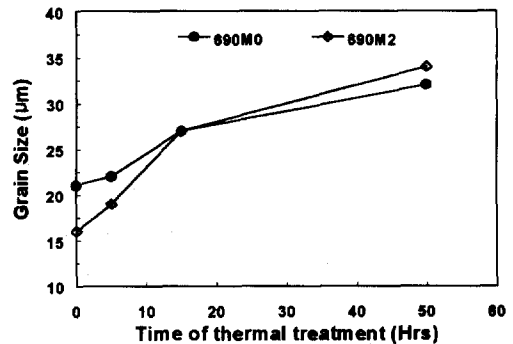


Fig. 3. Effect of time of thermal treatment and molybdenum addition on the grain growth of Alloy 690.

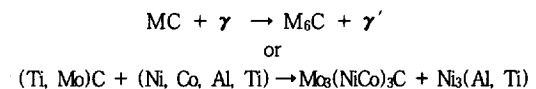
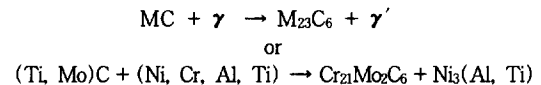
은 많은 편이 아니었으며 입내에 불규칙적으로 석출되어 있었다. 한편 합금 690M2를 15시간 TT처리한 시편에서 발견된 입계 석출물의 회절 패턴을 분석한 결과, 크기가 약 30~40nm 정도이고 격자

Fig. 4. Transmission electron micrographs of the Alloy 690M0 and 690M2. (a) Alloy 690M0 : 5hrs TT (b) Alloy 690M0 : 15hrs TT (c) Alloy 690M2 : 5hrs TT (d) Alloy 690M2 : 15hrs TT

상수가 약 10.63Å인  $M_{23}C_6$  형태의 석출물로 확인되었다. 이 회절상에서 석출물은 기지와 정합의 관계를 이루고 있는 것으로 보이며, 격자 상수가 기지의 약 3배가 됨을 확인하였다.

미세 조직 관찰 결과, 본 합금계에서는 MC 형태의 석출물과  $M_{23}C_6$  형태의 석출물만이 관찰되었지만,<sup>10)</sup> 지금까지 알려진 바에 의하면,<sup>11)</sup> 일반적으로 Ni-기 합금에서 생성될 수 있는 석출물은 MC,  $M_6C$ ,  $Cr_7C_3$  그리고  $M_{23}C_6$  등으로 알려져 있다. 합금 690M2의 입내에서 발견된 석출물인 MC형의 석출물은 다른 석출물에 비해 높은 온도에서 석출된다. 이러한 석출물은 소둔재에서도 발견되고 있으며,<sup>9)</sup> 이 석출물이 저온에서의 열처리 시에 기지 내 탄소의 중요한 공급처가 될 수 있다. 금속, M에 해당하는 원소로는 Mo·Ti 등이 있을 수 있다. 본

합금 690M2가 소둔재에서 합금 690M0보다 다소 많은 양의 MC형 석출물이 관찰된 원인은 Mo이 3% 첨가되어 이러한 형태의 탄화물이 Mo이 없는 합금 690M0에 비하여 더 많이 석출된 것으로 생각된다. 이러한 MC형 석출물은 약 760°C~980°C에서 다음과 같은 형태로 분해되어 기지 내의 탄소 고용량을 높이는 효과를 가져온다고 알려져 있다.<sup>10)</sup>



한편 합금 690M2의 투과 전자 현미경 관찰 결

과, 소둔재에서는 입계 석출물이 거의 발견되지 않았으나, 입내 석출물이 합금 690M0 소둔재보다 조금 많이 관찰되었다.<sup>9)</sup>

이상과 같이 광학 현미경 관찰 및 투과 전자 현미경 관찰을 통한 합금 690의 석출 거동에 미치는 Mo의 효과를 요약하면 소둔재의 경우에는 Mo이 첨가된 합금 690M2 시편에서 더 많은 MC형 입내 탄화물이 검출되었다.<sup>9)</sup> 따라서 기지 내의 고용 탄소량은 Mo이 첨가되지 않은 합금 690M0의 경우가 더 높을 것으로 예상할 수 있다. 더구나 합금 전체의 화학 성분 분석표에서도 알 수 있듯이, 분석된 탄소 함량도 합금 690M0(0.026%C)가 합금 690M2(0.023%C)보다 약간 더 높기 때문에 기지 내의 고용 탄소량이 높을 것이다. 한편 이러한 입내 탄화물에 의하여 결정립 성장이 지연되어 합금 690M0의 결정립 크기보다 약간 작게 나타난 것으로 생각된다. 그러나 TT처리를 하게 되면 결정립의 성장 속도가 역전되어 50시간 TT재의 경우에는 합금 690M2의 결정립 크기가 합금 690M0의 크기보다 약간 더 크게 나타났다. 이러한 현상에 대하여 고려할 수 있는 첫 번째 원인은 TT처리에 의하여 탄화물이 생성될 때 기지 내의 고용된 유효 탄소량이 합금 690M0가 합금 690M2보다 더 많기 때문에 탄화물 석출량이 더 많아서 결정립 성장이 둔화된 것으로 해석할 수 있다. 두 번째 원인은 Nagano 등이 주장한 것처럼,<sup>12)</sup> Mo이 탄화물의 생성 속도를 줄여 합금 690M2-TT 시편의 탄화물량이 더 적어서 결정립 성장이 더 가속된 것으로 해석할 수 있다.

한편 합금 690M0 및 합금 690M2에서 석출된 입계 석출물들에 대해서 그 조성의 차이가 있는지를 알아보기 위해 EDS분석을 행하였다. Fig. 5(a)는 합금 690M0의 입계 석출물에 대한 것이며, Fig. 5(b)는 합금 690M2의 입계 석출물에 대한 EDS 분석 결과이다. 분석 결과, 합금 690M0의 석출물에는 Mo이 포함되어 있지 않았지만, 합금 690M2 내의 입계 석출물에는 Mo이 포함되어 있음을 알 수 있다.

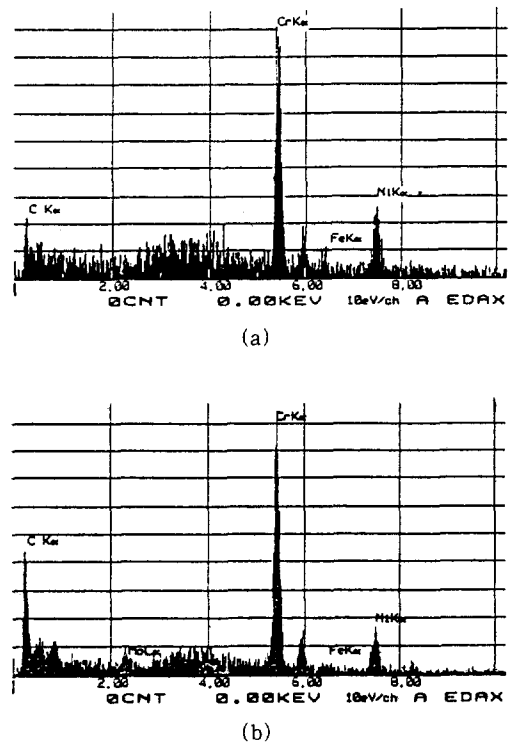


Fig. 5. EDS spectrum of carbide precipitates of alloys. (a) 690M0 : 15hrs TT (b) 690M2 : 15hrs TT

### 3.2 합금 690의 입계 부식 거동에 미치는 Mo 첨가 및 TT 처리의 효과

합금 690의 입계 부식에 대한 저항성은 이미 최근의 보고에서 확인되었듯이<sup>10,13)</sup> 상당히 크다. 여기서는 새로운 관점에서의 입계 부식 거동을 확인하기 위하여 Huey 시험 결과를 Fig. 6에 정리해 놓았다. 이 결과에서 기존의 부식 속도의 척도인 mdd( $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$ ) 단위로 평가해 보았을 때는 입계 Cr 고갈 영역이 가장 작을 것으로 평가된 소둔재가 오히려 TT재 보다 더 큰 부식 속도를 보였다. 따라서 이러한 결과가 나온 원인을 해석하기 위하여 결정립의 크기를 고려하였다. 즉, 소둔재의 결정립이 TT재에 비하여 작기 때문에 결정 입계의 면적이 크다. 따라서 Huey 시험을 행할 경우, 무게 감량이 매우 작아서 TT처리에 의한 입계 부식 저항성을 평가하기 어려우므로 실제 입계에서의 부식 속도를 평가하기 위해 다음과 같은 평가 방법을 도

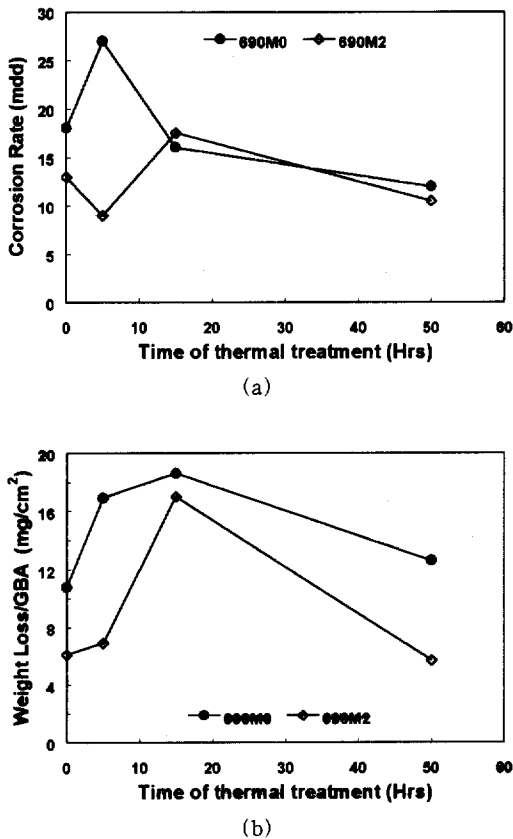


Fig. 6. Corrosion rates of Alloy 690M0 and 690M2.

입하였다.

우선은 각 시편의 무게 감량( $\Delta g$ )을 측정하였으며, 이를 결정 입계 면적(GBA)으로 나누어서 결정 입계 면적에 대한 무게 감량을 구하였다.<sup>14)</sup> 계산식은 다음과 같다.

$$\text{입계 부식도} = \Delta g / \text{GBA}$$

GBA : 전체 입계 면적

$$\text{GBA} = \text{As} [5.09544 \times 10^{-3} \exp(0.34696X)]$$

As : 시편 면적

X : ASTM 결정입도

이 방법으로 계산한 결과를 Fig. 6(b)에 정리해 놓았다. 이 결과에서 합금 690M0와 합금 690M2에서 모두 가장 입계 부식 속도가 큰 TT 처리 시간은 5~15시간 정도이었으며, 50시간 TT처리 후에는 소둔재와 거의 같은 입계 부식속도를 나타내었

다. 따라서 이러한 결과는 TT처리 시간이 충분하다면 기지 내의 Cr이 입계로 확산해 와서 Cr 고갈 영역이 거의 회복됐다는 보고들이 뒷받침해 주고 있다.<sup>15,16)</sup> 이러한 관점에서 볼 때, 합금 690M0에 비해서 합금 690M2가 더 큰 부식 저항성을 보이고 있었다.

Fig. 7은 합금 690M0와 합금 690M2를 15시간 동안 700°C에서 TT처리한 시편에 대하여 석출물과 그 인접 부위에 대하여 TEM-EDS 분석한 결과이다. 그림에는 Cr의 농도만을 나타내었다. 두 합금 모두 깊은 Cr고갈 영역을 관찰할 수 없었으며, 이때문에 입계 부식에 대한 저항성이 크게 나타난 것으로 생각된다. 그러나 본 시험법은 EDS분석의 분해능에 따라서 많은 편차를 보일 수 있기 때문에 향후 계속된 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

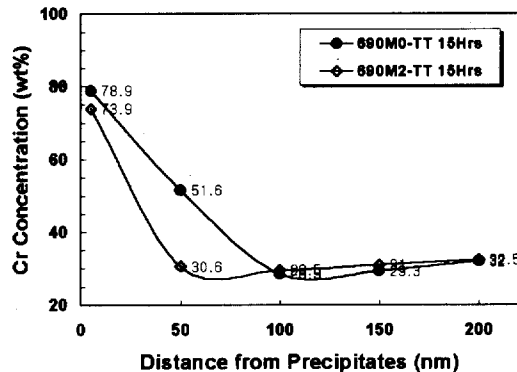


Fig. 7. Chromium concentration profiles with distance from intergranular precipitates of Alloys.

Fig. 8과 Fig. 9는 Huey 시험이 끝난 뒤의 시편 표면을 관찰한 결과이다. 소둔재에서는 균일 부식 양상을 보이고 있었으며 TT재의 경우에는 TT시간에 따라서 표면 손상 형태가 약간 다른 것을 확인할 수 있었다. 즉, 전체적으로 손상 정도는 매우 적었으나 TT시간이 작을수록 입계 이외에 입내에서의 손상 정도가 약간 큰 것을 알 수 있다.

이상의 실험 결과로부터 합금 690의 입계 부식 속도에 미치는 Mo의 영향을 요약하면 다음과 같다. : (1) 합금 690M0와 합금 690M2에서 모두 가

Fig. 8. Scanning electron micrographs of the Alloy 690M0 after Huey test. (a) MA (b) 5hrs (c) 15hrs TT (d) 50hrs TT

장 입계 부식 속도가 큰 TT 처리 시간은 5~15시간 정도였으며, 50시간 TT처리 후에는 거의 소둔재와 같은 부식 속도를 나타냄을 알 수 있었다. (2) 소둔재는 균일 부식이 진행되었으며, TT재의 경우에 입계가 약간 부식되었음을 확인하였다. (3) TEM-EDS분석 결과, TT재의 경우 깊은 Cr고갈 영역이 생성되어 있지는 않았다.

### 3.3 TT 처리에 따른 합금 690의 양극 분극 거동

원자력 발전소 증기발생기에 사용되고 있는 전열관은 공식이나 틈부식으로 인한 손상이 발견되고 있으므로<sup>17,18)</sup> 새로운 재료의 개발이나 사용 재료에 대하여 이러한 부식에 대한 저항성 평가가 매우 중요하며 본 연구에서는 양극 분극 시험을 통하여 공식에 대한 저항성과 TT처리와의 관계를 살펴보았다.

Fig. 10은 합금 690M0를 TT 열처리한 후 50°C,

3.5wt% NaCl 용액에서 양극 분극 시험한 결과이다. 부식전위가 TT 열처리에 따라 거의 변하지 않는 안정된 부식전위를 나타내었다. TT 열처리 시간이 1시간, 5시간인 시편은 거의 비슷한 분극양상을 보이며 15시간 TT 열처리한 시편의 경우는 공식저항성이 개선되고 있음을 알 수 있다. 부동태 전류밀도는 TT 열처리 시간의 변화에 대해 거의 비슷한 값을 보여 소둔재에 비해 TT 열처리를 행함으로써 전반적으로 공식전위가 향상되어 내식성이 증가함을 관찰할 수 있었다. 앞의 TEM 관찰 결과 15시간의 TT 처리시 입계를 따라 심하게 석출된 탄화물이 입계 부식을 일으키지 않음을 알 수 있었다. 일반적으로 690 합금의 경우 입계 예민화 현상은 약 5시간 TT 처리에서 잘 일어난다고 보고되고 있다.<sup>19)</sup> 5시간 이상의 TT 처리에서는 입계를 따라 탄화물이 석출되어도 이러한 탄화물 석출로 인접된



Fig. 9. Scanning electron micrographs of the Alloy 690M2 after Huey test. (a) MA (b) 5hrs (c) 15hrs TT (d) 50hrs TT

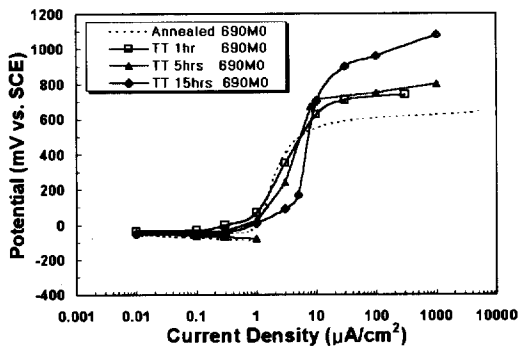


Fig. 10. Anodic polarization curves of thermally treated Alloy 690M0 at 700°C. (50°C, deaerated 3.5wt% NaCl solution)

영역에 Cr의 고갈 영역이 Cr의 재확산에 의해 다시 채워지므로 입계 예민화가 안 일어난다고 한다. 따라서 본 합금 690 M0의 경우도 15시간에서 탄화물

이 입계를 따라 심하게 석출이 되어 있어도 공식 저항성은 저하되지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 11은 합금 690M2를 TT 열처리한 후 50°C, 3.5wt% NaCl 용액에서 양극 분극 시험한 결과이다. TT 시간이 1시간, 5시간일 때는 소둔재와 거의 비슷한 분극양상을 보이고 있으나 TT 시간이 15시간으로 증가함에 따라 공식 전위가 현저히 감소되며 부동태 전류 밀도도 증가하여 내식성이 저하되었다. 특히 합금 690M0의 경우는 소둔재에 비해 TT 열처리재가 모두 우수한 부식특성을 보인 반면 합금 690M2의 경우는 TT시간이 15시간으로 증가함에 따라 소둔재보다도 내식성이 떨어졌다. 이러한 이유는 앞서 입계 부식 시험 결과에서 알 수 있듯이, 비록 TT 처리에 의하여 입계 탄화물 등이 생성되었지만 크롬 고갈 영역이 심하게 생성되지 않아서 입계 부식 속도가 크지 않았던 점과 합금 690M0의 공식 저항성의 개선 등의 관점에서 보면, 합금

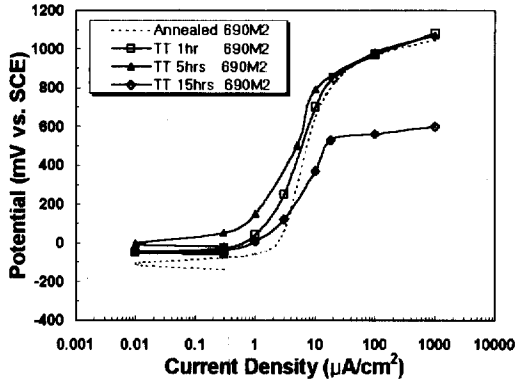
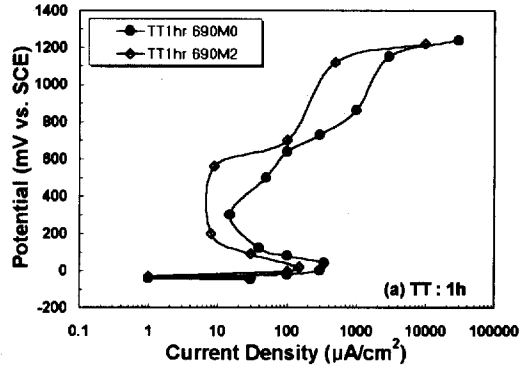


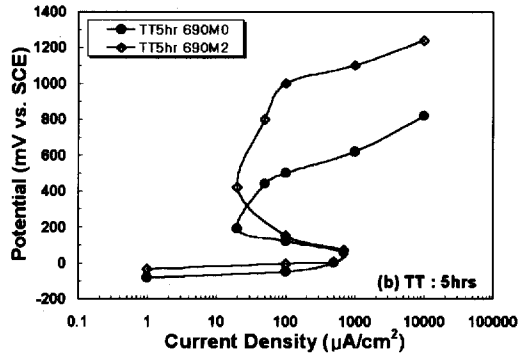
Fig. 11. Anodic polarization curves of thermally treated Alloy 690M2 at 700°C. (50°C, deaerated 3.5wt% NaCl solution)

690M2의 15시간 TT재에서의 공식 전위 감소는 Mo-석출물의 생성과 더 밀접한 관련이 있을 것으로 생각된다. Fig. 10과 Fig. 11의 결과를 Mo함량의 관점에서 보면, 1시간 그리고 5시간 TT 처리했을 경우에는 합금 690M2가 합금 690M0보다 우수한 분극 특성을 보였으나, 15시간 동안 TT처리를 한 경우는 합금 690M0의 특성이 더 우수하게 나타났음을 알 수 있다.

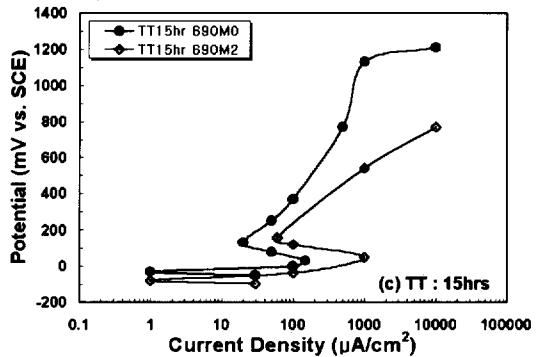
Fig. 12a는 합금 690M0와 합금 690M2를 1시간 동안 TT 처리한 후 50°C, 0.5N HCl 용액에서 양극 분극 시험한 결과이다. Mo이 첨가된 합금 690M2의 경우가 임계 전류 밀도도 작고 부동태 전류 밀도도 더 작게 나타났다. Fig. 12b는 5시간 동안 TT 처리한 시편에 대한 50°C, 0.5N HCl 용액에서의 양극 분극 시험 결과이다. 이 경우도 Mo을 첨가한 합금 690M2의 저항성이 합금 690M0의 저항성보다 우수하게 평가되었다. Fig. 12c는 15시간 동안 TT 처리한 시편에 대하여 50°C, 0.5N HCl 용액에서 양극 분극 시험한 결과이다. 전체적으로 저항성이 감소하였지만 이 결과는 앞의 결과와 달리, Mo이 첨가된 합금 690M2의 저항성이 더 낮게 평가되었다. 이러한 경향은 3.5% NaCl 중에서의 양극 분극 시험 결과와 일치된 것이다. 즉, 소둔 상태에서는 Mo이 첨가될수록 우수한 내식성을 보이고 있지만 TT 시간이 길어질수록 Mo이 첨가될수록 내식성이 저하하고 있다는 것이다. 이러한 현상에 대한 원인의



(a)



(b)



(c)

Fig. 12. Anodic polarization curves of thermally treated Alloy 690 at 700°C. (50°C, Deaerated 0.5N HCl solution)

로 TT처리에 의해서 석출된 석출물에 Mo이 포함되어 있고 이러한 석출물이 내식성을 저하시키는 한 요인으로 생각할 수 있으나 계속된 연구가 진행

되어야 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

1) 700°C에서 TT처리 시간이 증가함에 따라 입계를 따라 크롬 산화물이 석출되었으며, TT처리에 따라서 결정립의 크기가 성장하는 경향을 나타내었다. Mo이 함유된 합금의 경우에 소둔 상태에서는 결정립의 크기가 더 작았으나 TT처리에 의해서 유사한 결정립의 크기로 성장하였으며, Mo이 포함된 산화물이 형성되었다.

2) 합금 690M0와 합금 690M2에서 입계 부식 속도가 가장 컸던 TT처리 시간은 5~15시간이었으며, 50시간 TT처리 후에는 거의 소둔재와 같은 부식 속도를 나타내었다. 소둔재는 균일 부식으로 진행되었으나, TT재의 경우에는 입계가 약간 부식되었음을 확인하였다. 한편 TT재의 경우, 두 합금 모두 깊은 Cr 고갈 영역을 확인할 수 없었으며, 이는 스테인리스강에서의 예민화 현상과는 차이가 나는 것으로 부식 특성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

3) 합금 690 중에 Mo의 존재 유무에 따라서 TT 효과가 다르게 나타났다. 즉, 소둔 상태에서는 Mo이 첨가될수록 우수한 내식성을 보였지만 TT시간이 길어질수록 분극 특성이 저하하였다. 이러한 현상에 대한 원인으로 TT처리에 의해서 석출된 Mo포함 산화물의 형성과 관련이 있는 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부와 한국원자력연구소에서 시행한 원자력연구개발사업의 결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

#### References

1. Y. S. Kim and I. G. Park, *this Journal*, **19**, 4, p. 194 (1990).
2. G. P. Airey, *Metallography*, **13**, p. 21 (1980).
3. G. S. Was, H. H. Tischner and R. M. Latanision, *Metallurgical Trans. A*, **12A**, p. 1397 (1981).
4. M. Guttman, Ph. Dumoulin, Nguyen Tan-Tai and P. Fontaine, *Corrosion*, **37**, p. 416 (1981).
5. E. L. Hall and C. L. Briant, *Metallurgical Trans. A*, **16A**, p. 1225 (1985).
6. G. P. Airey, *Corrosion*, **41**, p. 2 (1985).
7. H. Chaung, J. B. Lumsden and R. W. Staehle, *NACE Corrosion/78*, Paper no. 196, Houston (1978).
8. D. Van Rooyen, *Corrosion*, **31**, p. 327 (1975).
9. T. S. Um, Y. S. Kim, Y. T. Jun, Y. S. Park, J. S. Jang and I. H. Kuk, *this Journal*, submitted (1999).
10. Y. S. Park, Y. S. Kim and M. Y. Hur, "Inconel Alloys Development", 2'nd year's report-KAERI/CM-079/94, Yonsei University (1995).
11. C. T. Sims and W. C. Hagel, "The Superalloys", A Wiley Interscience co., p. 52 (1972).
12. H. Nagano et al., *Proceedings of workshop on thermally treated alloy 690 tubes for nuclear steam generator*, p. 10-3 (1986).
13. Y. S. Park, Y. S. Kim, M. Y. Hur and H. K. Baek, "A Study on the development of enhanced Inconel alloys", 1'nd year's report, Yonsei University (1994).
14. W. L. Clark et al., "Intergranular corrosion of stainless alloys", ASTM STP 656, p. 99 (1978).
15. G. P. Yu and H. C. Yao, *Corrosion*, **46**, p. 391 (1990).
16. R. M. Kruger et al., *Corrosion*, **41**, p. 289, (1985).
17. D. H. Hur, K. M. Kim, J. S. Kim and Y. S. Park, *this Journal*, **27**, p. 32 (1998).
18. D. H. Hur, U. C. Kim, U. C. Lee and Y. S. Park, *this Journal*, **27**, p. 43 (1998).
19. J. J. Kal, C. H. Tasi, M. N. Liu and S. C. Yao, *Metallurgical Trans. A*, **20A**, p. 2057 (1989).