CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol.12, No.2(2013), pp.102~112

초고온가스로용 Alloy 617의 불순물 함유 헬륨/공기 중에서 고온부식 특성

정 수 진† · 이 경 근 · 김 동 진 · 김 대 종
한국원자력연구원 원자력재료개발부
(2012년 02월 20일 접수, 2013년 04월 24일 수정, 2013년 04월 25일 채택)

High Temperature Corrosion of Alloy 617 in Impure Helium and Air for Very High-Temperature Gas Reactor

Sujin Jung† , Gyeong-Geun Lee, Dong-Jin Kim, and Dae-Jong Kim
Nuclear Materials Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea
(Received February 20, 2012; Revised April 24, 2013; Accepted April 25, 2013)

A very high-temperature gas reactor (VHTR) is one of the next generation nuclear reactors owing to its safety, high energy efficiency, and proliferation-resistance. Heat is transferred from the primary helium loop to the secondary helium loop through an intermediate heat exchanger (IHX). Under VHTR environment Alloy 617 is being considered a candidate Ni-based superalloy for the IHX of a VHTR, owing to its good creep resistance, phase stability and corrosion resistance at high temperature. In this study, high-temperature corrosion tests were carried out at 850 - 950°C in air and impure helium environments. Alloy 617 specimens showed a parabolic oxidation behavior for all temperatures and environments. The activation energy for oxidation was 154 kJ/mol in helium environment, and 261 kJ/mol in an air environment. The scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) results revealed that there were a Cr-rich surface oxide layer, Al-rich internal oxides and depletion of grain boundary carbide after corrosion test. The thickness and depths of degraded layers also showed a parabolic relationship with the time. A corrosion rate of 950°C in impure helium was higher than that in an air environment, caused by difference in the outer oxide morphology.

Keywords : *VHTR, Alloy 617, helium, high-temperature corrosion, oxidation*

1. 서 론

초고온가스로(very high temperature gas reactor, VHTR)는 4세대 원자로형 중의 하나로, 경제성, 안정성, 핵비확산성이 높고 60년의 설계수명을 목표로 하고 있으며, 850°C 이상의 높은 가동온도로 인하여 효율적인 전력 발전과 수소 생산이 가능하다.[1)]

초고온가스로의 경우 고온의 순수 헬륨을 열전달 매체인 냉각재로 사용하는데, 이는 높은 열전도도와 더불어 중성자 흡수율이 작고 반응기 또는 열교환기 재료와의 반응이 거의 없는 불활성기체이기 때문이다. 방사선 환경인 1차 계통의 헬륨에서 비방사선의 응용 환경인 2차 계통으로 열전달을 수행하는 부분이 중간열교환기(intermediate heat exchanger, IHX)이며, 열교환기 및 고온 배관용 재료는 950°C 이상의 고온에서 약 8MPa 이상의 압력차가 발생할 것으로 예상된다.[2)] 가혹한 환경에 재료가 노출 될 경우 미세조직에 영향을 주게 되며, 이러한 영향들은 합금의 고온 기계적 특성에 영향을 미치게 된다. 또한 다양한 표면반응에 의한 부식에 의해 재료의 열화가 가속된다. 따라서 초고온가스로 헬륨 환경에서 장시간 사용될 중간열교환기 재료는 높은 상안정성, 내부식특성, 우수한 크리프 저항성, 그리고 안정된 크리프-피로 특성을 가져야만 한다.

현재 니켈기 초합금(Ni-base superalloy)이 중간열교환기의 유력한 후보재료이며, 각 국가별로 Alloy 617, Haynes 230, Hastelloy XR 등 다양한 니켈계 초합금의 사용을 고려하고 있다. 그 중 Alloy 617은 미국과 한국에서 초고온가스로

† Corresponding author: sjjung921@kaeri.re.kr

에 적용할 것을 적극적으로 고려 중인 후보재료이다.[3] Alloy 617은 고용강화형 단련합금(wrought alloy)으로 고용강화 원소인 Mo, Cr, Co가 높게 함유되어 고온에서 크리프 강도 및 부식 저항성이 우수하고, 보호피막을 형성하는 Cr, Al 등을 포함하여 우수한 산화저항성을 가지는 합금이다.[4] 하지만 외부산화층은 Cr고갈 영역과 탄화물 고갈영역을 형성함으로써 기계적 특성을 저하시키고[5], 입계를 따라 형성되는 내부산화층은 crack발생의 원인이 되어, 기계적 특성 저하를 야기하는 것으로 알려져 있다.[6]

대기 중에서 우수한 크리프 성능을 보이는 Alloy 617이지만, 초고온가스로 환경인 고온의 헬륨환경에서는 기계적 특성이 저하한다고 많은 연구자들이 보고하였다.[7-16] 이는 초고온가스로 헬륨 환경에서 발생하는 미량의 H_2, CO, CH_4, H_2O등 불순물 가스가 Alloy 617의 산화, 탈탄, 침탄 등을 유발하기 때문이다. 현재까지 초고온가스로 환경에서 Alloy 617의 부식 및 기계적 거동에 관한 많은 연구들이 보고되어 있지만,[17-23] 불순물을 포함한 헬륨환경에서 미세구조 변화에 대한 정밀한 실험과 체계적인 관찰을 통한 부식 기구의 분석은 미비한 실정이다.

본 연구에서는 고온부식 환경과 온도에 따른 Alloy 617의 산화/부식 거동을 정량적으로 관찰하였다. Alloy 617의 기본적인 부식특성을 평가하기 위해서 산화되기 쉬운 대기 분위기와 실제 초고온 가스로의 가동 조건인 불순물이 포함된 헬륨 환경에서 고온부식 실험을 진행하였다. 또한 순수 헬륨 환경과의 비교 실험을 통하여 헬륨 조성 내 불순물의 영향도 관찰하였다. 특히 대기 분위기 실험의 경우 Alloy 617의 장시간 고온부식 거동을 관찰하기 위하여, 모든 실험온도 구간에서 2500시간 까지 실험을 실시하였다. 단면 미세구조 관찰을 통하여 산화/탄화물 고갈층의 성장을 정량화하였으며, 산화층의 TEM(transmission electron microscope) 분석을 통해 부식현상을 이해 하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 실험재료와 시험편 제조

높은 고온 크리프 저항성을 보이는 Alloy 617은 조성의 최적화뿐 아니라, 결정립 크기도 고온 크리프 저항성과 저주기 피로에 적합하게 ASTM 3-6 (45 – 127 μm) 정도로 제어되고, 탄화물이 계면에 분포함으로써 크리프 특성을 향상시킨 재료이다. 고온 산화 거동의 경우, 기지에 존재하는 Cr이 Cr_2O_3 보호피막을 형성하고, 그 바로 밑에 Al이 보호피막의 박리 현상을 막아주는 buffer layer를 형성하여 가혹한 조건에서도 안정된 저항특성을 나타낸다.[24]

실험에 사용된 재료는 Alloy 617 판재로 Special Metals (Huntington, West Virginia, US)에서 구입하였으며, 제조사로부터 제공된 조성 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 구입 시 이미 완료된 용체화 열처리 상태에서, 추가적인 열처리 없이 약 10×11×1 mm 크기의 쿠폰 형태로 시편을 가공하였다. 가공된 시편은 SiC 연마지로 #1500까지 연마한 후 불순물 제거를 위해 초음파를 이용하여 아세톤과 에탄올로 세척한 뒤, 건조시켜 로 내에 장입하였다.

2.2 실험장비와 실험환경

본 연구에서는 고온부식 환경 따른 Alloy 617의 고온부식 거동을 관찰하기 위하여 대기 분위기와 미량의 불순물이 포함된 헬륨환경에서의 고온부식 실험을 진행하였다.

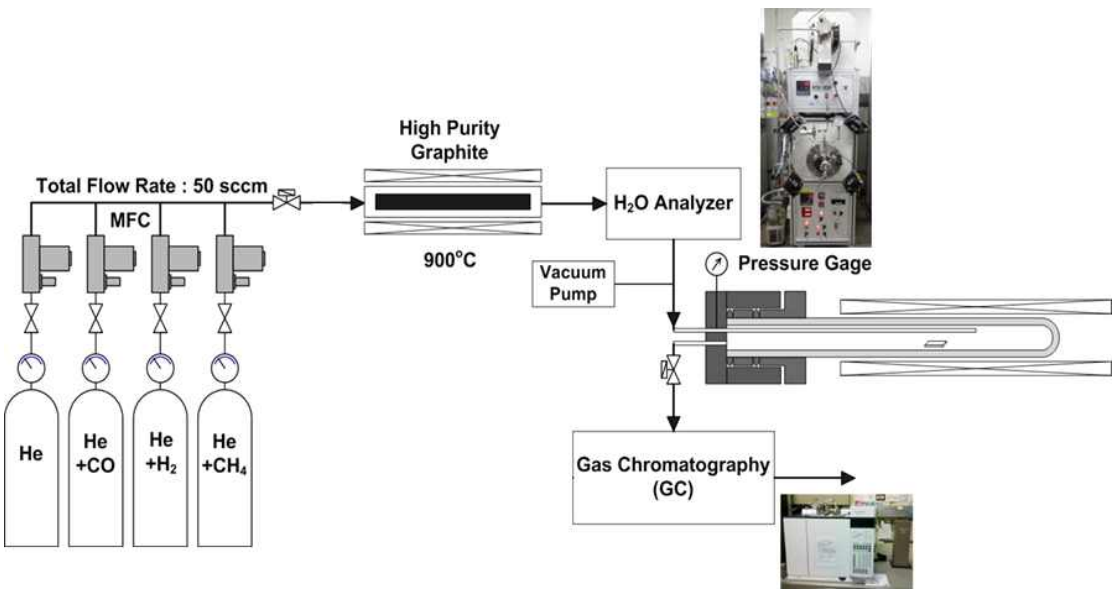


Fig. 1. Equipments and schematic diagram for helium environment high-temperature corrosion test.

Table 1. Chemical composition of Alloy 617 used in the study(wt%)

Ni	Cr	Co	Mo	Fe	Al	Ti
53.16	22.16	11.58	9.80	1.49	1.12	0.35
Mn	C	Cu	P	Si	B	S
0.11	0.08	0.08	0.08	0.06	0.002	0.001

대기 분위기 실험은 Alloy 617의 기본적인 부식특성을 확인하고 산소 분율이 Alloy 617의 고온부식 특성에 미치는 영향을 평가하는 목적으로 수행되었다. 로 내에 외경 1.2 cm, 길이 10 cm 정도의 소형 석영관에 판상 시편을 위치시킨 후 여러 개의 석영관을 반응로 내부에 동시에 장입하였다. 실험은 기체가 static한 조건에서 진행되었으며, 장시간 고온부식 거동을 관찰하기 위해 각 온도에서 최대 2500시간 까지 실험을 수행하였다. 또한 실험온도에 따른 재료의 부식특성을 관찰하기 위하여 실제 초고온가스로의 가동온도 구간인 850, 900, 950°C 에서 실험을 진행하였다.

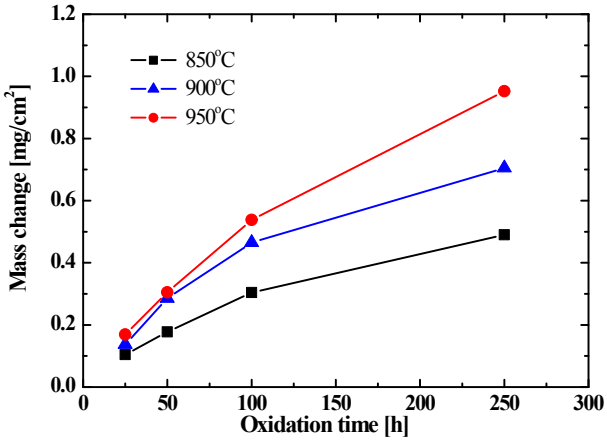
헬륨환경 실험에 사용된 장비는 실제 초고온가스로 환경과 유사하게 모사하기 위하여, 헬륨 내 불순물 가스의 농도를 조절하여 공급하는 가스 공급부, 가스와 시편 간의 반응을 수행하는 반응부, 그리고 가스의 조성을 연속적으로 측정할 수 있는 가스 측정부로 구성되어 있다. Fig. 1에 구축된 장비의 모식도를 나타내었다. 프리히터의 온도를 900°C로 유지하면서 MFC를 이용하여 가스를 공급하였고, 반응로 내부에서 가스 조성이 H_2~200 ppm, CO~50 ppm, CH_4~20 ppm이 유지 되도록 하였다. 가스의 유량은 50 cm^3/min으로 흘려주었으며, 실험시간 동안 혼합가스의 H_2O를 연속적으로 측정한 결과, 최대 3 ppm, 평균 1~2 ppm으로 확인되었다. 실험 온도는 850, 900, 950°C 세 조건이었으며, 각 온도에서 최대 250시간 까지 실험을 실시하였다. 실제 실험시간은 승온 시간을 제외한, 실험온도 도달 후 유지시간을 기준으로 하였다. 반응로의 승온 속도는 10°C/min이었으며, 실험 완료 후에는 반응로 내부에서 로냉시켰다.

실험 후 1×10^{-5}g의 해상도를 가지는 정밀저울을 이용하여 질량 변화량을 측정하였으며, SEM(scanning electron microscope)과 EDS(energy-dispersive x-ray spectroscopy), TEM(transmission electron microscope)을 이용하여 실험 후 시편의 미세조직과 조성분석을 수행하였다.

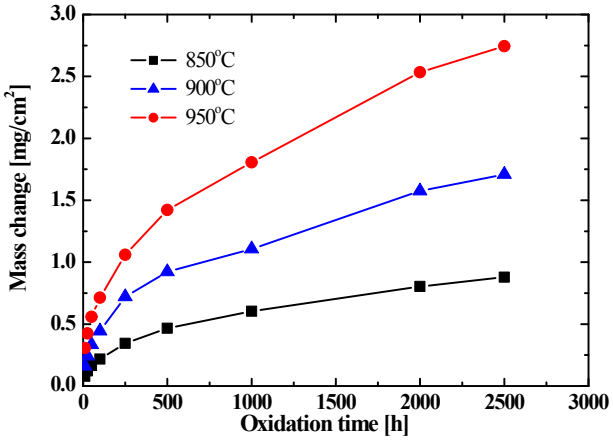
3. 연구결과 및 고찰

3.1 고온부식 환경에 따른 질량 변화

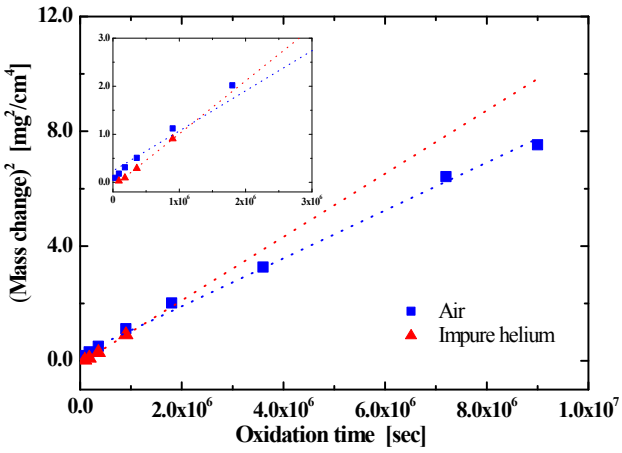
Fig. 2(a) 와 2(b) 은 불순물이 포함된 헬륨 환경과 대기 분위기에서 실험한 시편의 실험온도와 실험시간에 따른 시편의 단위면적당 질량 변화량을 측정한 결과이다. 두 환경의



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Mass change vs. oxidation time(hour) at the various temperature in (a) impure helium (b) air environment, and (c) $(\text{mass change})^2$ vs. oxidation time(sec) of Alloy 617 in impure helium and air environment at 950 °C.

실험 결과 모두, 실험온도가 높고 실험시간이 길어질수록 시편의 질량이 점차 증가하였으며, 그 증가율은 시간의 증가에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있다. 실험온도가 높을수록 이러한 경향은 더 뚜렷하게 나타난다. Fig. 2(c) 는 950℃에서 부식된 시편의 실험 분위기에 따른 질량 변화량의 제곱과 시간과의 관계를 나타낸 그래프이다. 산화 초기의 질량 증가량은 대기 분위기에서 부식된 시편이 불순물이 포함된 헬륨 환경의 시편보다 크지만, 장시간 부식실험을 진행할 경우 불순물이 포함된 헬륨 환경에서 부식된 시편의 질량 증가량이 더 커질 것으로 추측된다.

두 분위기 실험 결과 모두 시간과 질량변화의 제곱이 선형으로 나타났으며, 이러한 경향은 포물선산화 거동으로 알려져 있다.[25,26] 포물선산화에서 시편의 질량 증가량은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t + c$$

여기서 Δm 은 시편의 질량 변화량, S 는 시편의 표면적, k_p 는 산화속도상수, t 는 시간, c 는 상수이다. 불순물이 포함된 헬륨과 대기 분위기에서 고온부식된 시편의, 온도와 시간에 따른 질량 변화량을 이용하여 구한 산화 속도상수 k_p 을 Table 2에 정리하여 나타내었다. 산화속도 상수 비교 결과, 모든 온도에서 대기 분위기 보다 불순물이 포함된 헬륨 환경에서 실험한 시편의 산화속도가 더 빠른 것으로 측정되었다.

포물선산화의 온도 의존성은 아레니우스관계식 (Arrhenius relationship)을 따른다. Table 2의 결과를 아레니우스관계식으로 정리하게 되면, 포물선산화의 온도의존성을 나타내는 활성화 에너지 E_a 을 구할 수 있다.

$$k_p = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Table 2. Parabolic oxidation rate constants kp[$mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$] from Fig. 2

Condition	850℃	900℃	950℃
Impure helium	2.9×10^{-7}	5.8×10^{-7}	11.0×10^{-7}
Air	0.9×10^{-7}	3.2×10^{-7}	8.3×10^{-7}

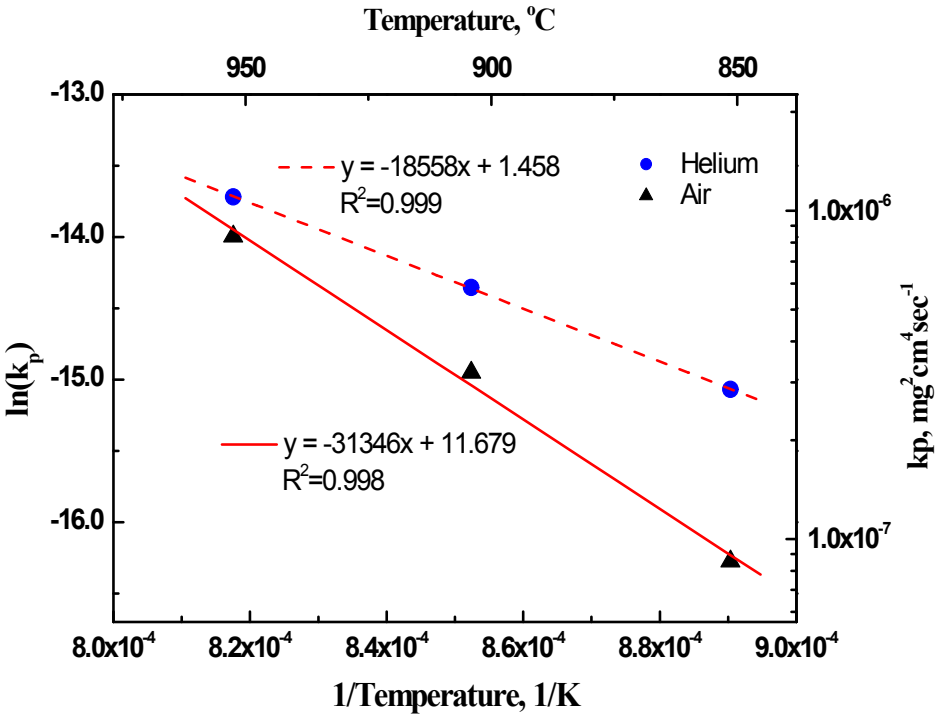


Fig. 3. Calculation of the activation energy for the oxidation of Alloy 617 in impure helium and air environment.

여기서 k_p 는 산화속도상수, R 은 기체상수, T 는 절대온도, A 는 온도에 크게 의존하지 않는 비례상수 이다.

Fig. 3에 온도의 역수와 k_p 의 로그 값을 이용하여 활성화 에너지를 나타내었다. 계산결과, 불순물이 포함된 헬륨 환경에서 는 154 kJ/mol이었으며 대기 분위기에서의 는 261 kJ/mol이었다. 이 결과는 일반적으로 알려진 Cr/Cr_2O_3의 산화 활성화 에너지 값인 157 kJ/mol과[27], 다른 연구자들이 보고한 bulk Cr_2O_3에서 Cr의 확산 활성화 에너지 값인 237 ± 40 kJ/mol과 유사한 값이다.[28] 이 결과로부터 산화 환경의 차이가 구조가 다른 산화막을 형성하고, 그로 인해 산화속도의 차이를 유발한 것으로 추측된다.

3.2 고온부식 환경에 따른 미세조직 관찰

Fig. 4에 950°C, 불순물이 포함된 헬륨환경에서 250 시간 동안 고온 부식된 시편의 표면을 확대하여 BS SEM (Back – Scattered SEM) 사진으로 나타내었다. 최외각에는 표면이 매끈한 외부산화층이 형성되었으며, 산화층 내에 고립된 금속상이 구형으로 존재하였다. 외부산화층 아래로 내부로 침투하며 성장한 내부산화물이 형성되었으며, 일부 내부산화물은 결정립계를 따라서 깊게 침투하여 형성되었다. 결정립계에 주로 존재하였던 $M_{23}C_6$, M_6C등의 탄화물 등이 급격히 감소한 탄화물 고갈층(carbide-depleted zone)도 관찰되었다.[29] 결정립 내에 잔존하는 탄화물의 경우, 제공받은 시편에 존재하였던 탄화물 층에서 기인하였으

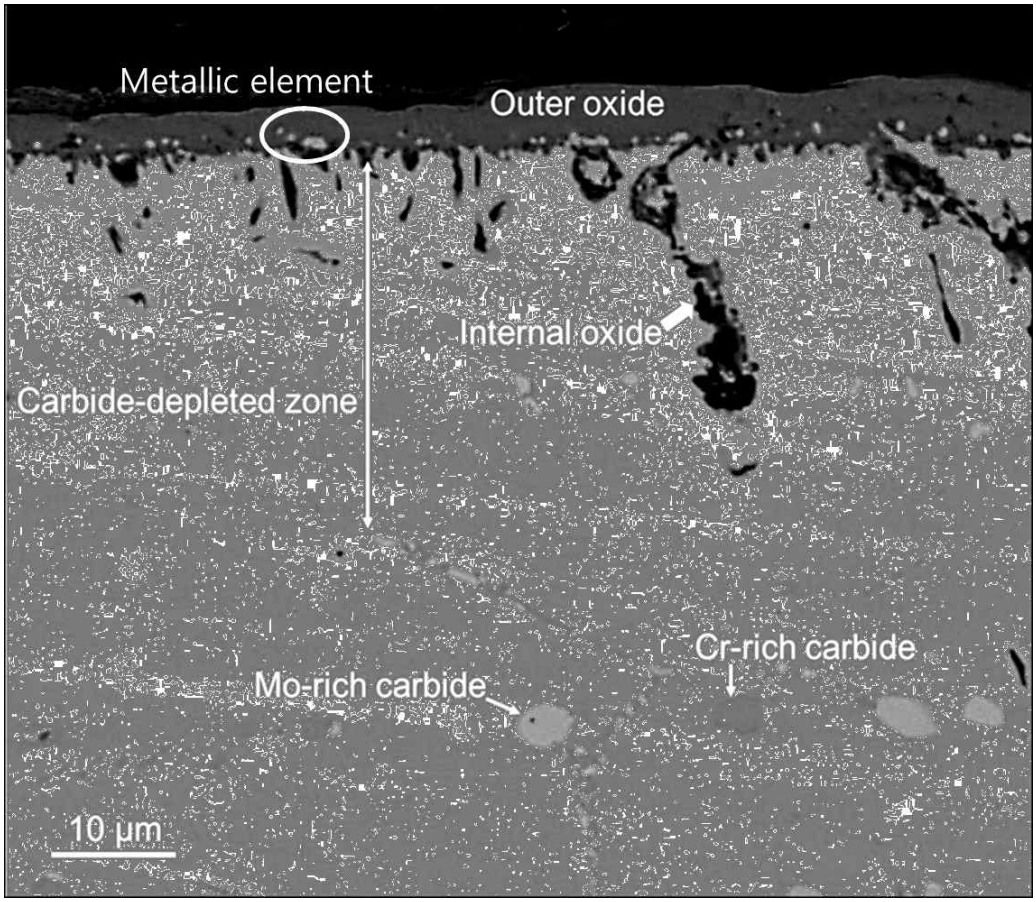


Fig. 4. BS SEM micrograph of the Alloy 617 corroded for 250 h in impure helium environment at 950°C.

Table 3. EDS result of the specimen tested for 250 h at 950°C in impure helium environment from Fig. 5

(wt%)	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	Remark
S1	1.13	3.39	93.01	0.03	0.37	1.96	0.24	Cr-oxide
S2	39.23	2.30	42.60	0.54	2.35	11.60	1.39	Cr+Al-oxide
S3	84.56	0.02	3.69	0.44	1.99	8.26	1.06	Al-oxide
S4	1.10	0.20	21.70	1.34	12.54	57.54	5.57	Matrix

며, M_6C 및 $M_{23}C_6$가 혼재되어 있다.

Fig. 5는 산화층의 단면사진을 나타낸 것으로, 각 영역에 대한 EDS 분석결과를 정량적으로 Table 3에 나타내었다.

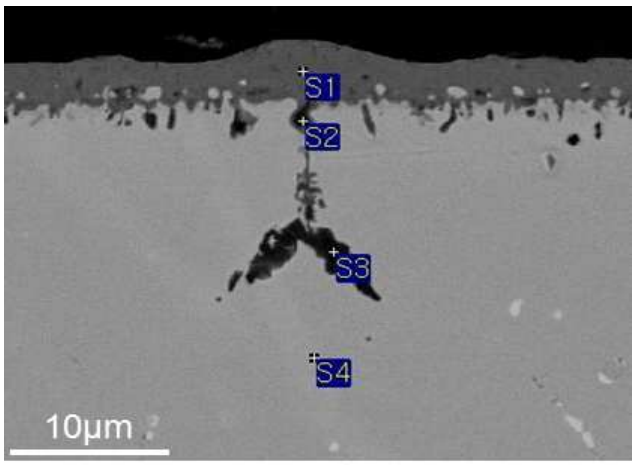


Fig. 5. BS SEM micrograph of the specimen tested for 250 h at 950°C in impure helium environment.

외부산화층의 주 성분은 Cr이 대부분을 차지하는 Cr-rich oxide, 내부 산화물은 Al-oxide로 확인되었다. 대기분위기에서 실험한 시편의 산화층을 분석한 결과 역시, 외부산화층은 Cr-oxide로 확인되었으며, 내부 산화물은 Al-oxide로 형성되었다.

Fig. 6는 950°C, 대기분위기에서 실험한 시편의 실험시간에 따라 계면에 형성된 탄화물을 나타내었다. 500 시간 까지는 실험시간이 증가할수록 M_6C 탄화물의 분율이 증가하다가, 그 이후부터는 M_6C 탄화물이 점차 사라지고 이전에는 관찰되지 않았던 Ti-rich 석출물이 증가하였다. 2500 시간 실험 시편의 계면에서는, M_6C 석출물은 거의 관찰되지 않았으며, 대부분 Ti-rich 석출물로 존재하는 것을 확인하였다. 입계에 분포하고 있는 석출물의 사진을 Fig. 7에 나타내었으며, Ti-rich 석출물임을 EDS분석 결과를 통해 확인 하였다(Table 4). M_6C와 $M_{23}C_6$ 탄화물에 비해 높은 Ti원소를 함유하고 있으며, Cr과 Mo는 비교적 낮은 함량을 나타내었다. 이러한 Ti-rich 석출물은 Ni_3Ti 조성을 가지는 η상으로 추정된다.[30] 또한 고온부식 실험을 진행하는 동안 탄화물

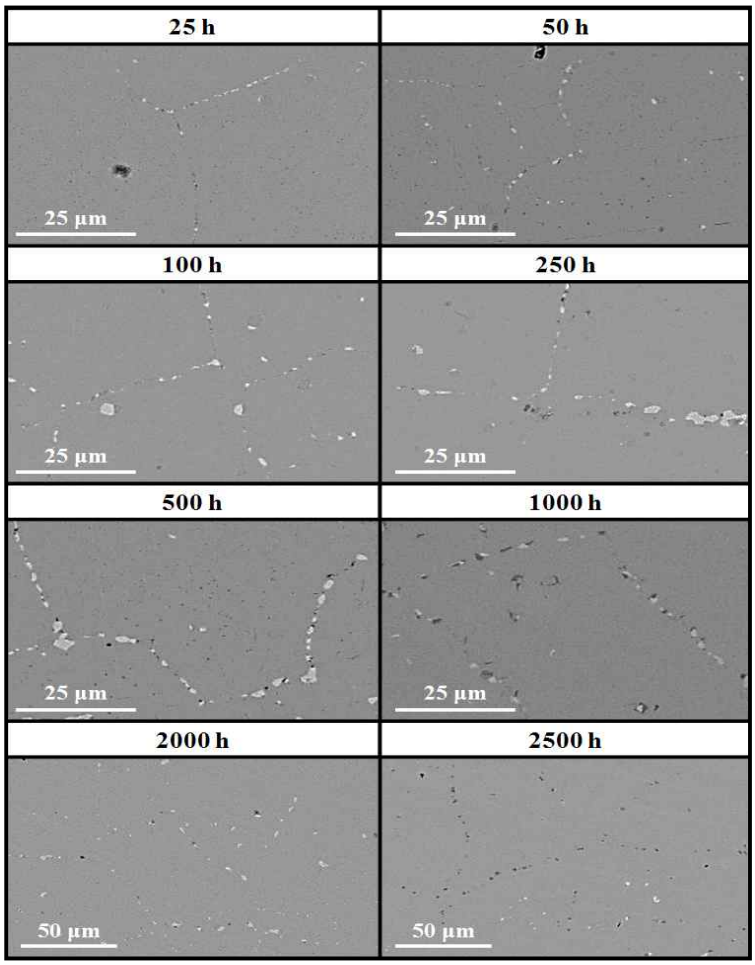


Fig. 6. Discrete precipitates in grain boundaries of specimen corroded in air environment at 950°C.

Table 4. EDS result of the specimen tested for 2500 h at 950°C in air environment from Fig. 7

(wt%)	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	Remark
S1	0.48	37.95	13.47	0.75	7.43	34.31	5.61	Ti-rich phase
S2	0.10	52.11	11.97	0.75	5.62	25.31	4.14	
S3	0.26	61.38	9.90	0.44	4.12	19.05	4.86	
S4	0.36	0.00	19.59	1.49	12.42	57.77	8.12	Matrix

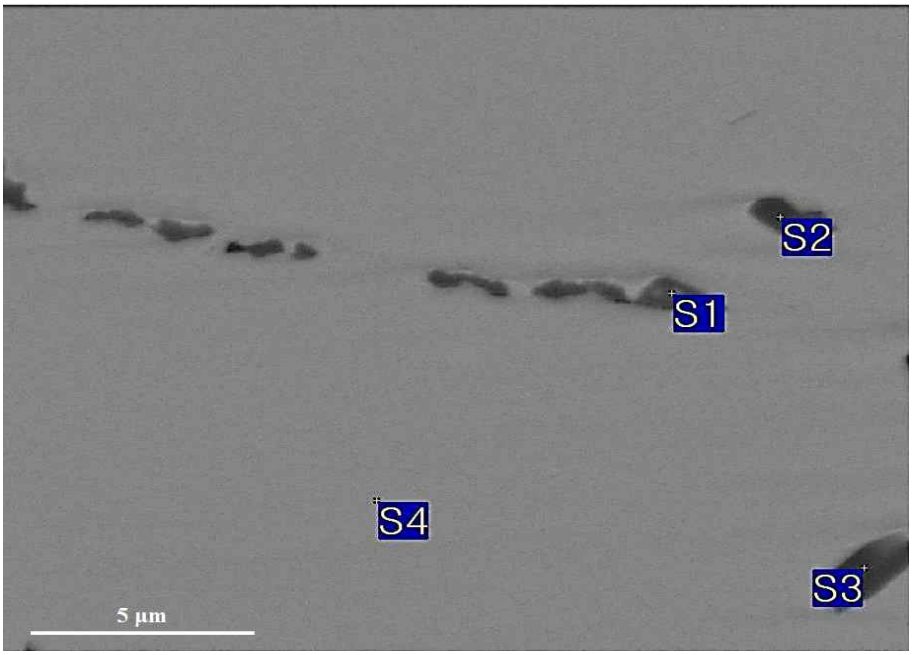


Fig. 7. Discrete precipitates in grain boundaries of specimen corroded for 2500 h at 950°C in air environment.

의 분해과정 중 형성된 석출물로도 예측할 수 있다.[31] 입계에 존재하는 탄화물은 $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$ 와 같은 반응에 의해 점차 분해 되는데, 실험시간이 증가하면 얇은 시편의 경우 탄화물이 모두 고갈되어 γ' 이 형성될 수 있다.[32]

Fig. 8와 9는 불순물이 포함된 헬륨과 대기 분위기에서 고온 부식된 시편의 온도와 시간에 따른 시편표면부의 단면을 관찰한 결과이다. 모든 실험 시편에서 외부산화층, 내부산화물, 그리고 탄화물 고갈층을 관찰할 수 있다. 두 환경 실험 시편 모두 실험시간이 증가함에 따라 외부 산화층의 두께가 증가하였고, 내부산화물의 최대 침투 깊이도 깊어졌다. 탄화물 고갈층도 실험시간이 증가함에 따라 깊이방향으로 증가하였으며, 온도가 증가함에 따라 더욱 뚜렷한 경향을 나타내었다. 250 시간까지의 결과를 비교해 볼 때, 대기 분위기에서 실험한 시편의 탄화물 고갈층이 헬륨 환경 실험시편 보다 더 깊이 형성되었다. 이러한 결과는 대기 분위기의 높은 산소분압으로 인한 빠른 산화속도가 외부산화층의 생성을 촉진 시켰으며, 이로 인해 Cr의 고갈이 상대적으로 빨라져 더 깊은 탄화물 고갈층을 형성시킨 것으로 판단된다.

실험 환경에 따른 각 층의 두께 변화를 정량적으로 측정하여 Fig. 10와 11에 나타내었다. 각 조건에서 두께 변화는 parabolic한 증가 양상을 보였는데, 이는 질량 증가량의 경향과 유사하게 아래의 식과 같이 나타낼 수 있다.[25]

$$x^2 = 2k_t \cdot t + c$$

여기서 x 는 외부산화층 두께, 내부산화물 깊이, 탄화물 고갈층의 깊이이다. 참고 및 비교의 목적으로 반응상수 k_t 을 계산하여 Table 5와 6에 나타내었다.

Alloy 617의 산화환경에 따른 산화속도상수 측정결과, 불순물이 포함된 헬륨 환경에서 실험한 시편이 대기 분위기 실험시편에 비하여 산화속도가 빨랐으며, 이 결과는 외부산화층의 차이에 의한 것으로 생각된다. 이에 대한 정성적인 분석을 위하여 불순물이 포함된 헬륨과 대기 분위기에서 250시간 동안 고온부식 시킨 시편의 외부산화층의 단면을 TEM을 이용하여 관찰하였다.

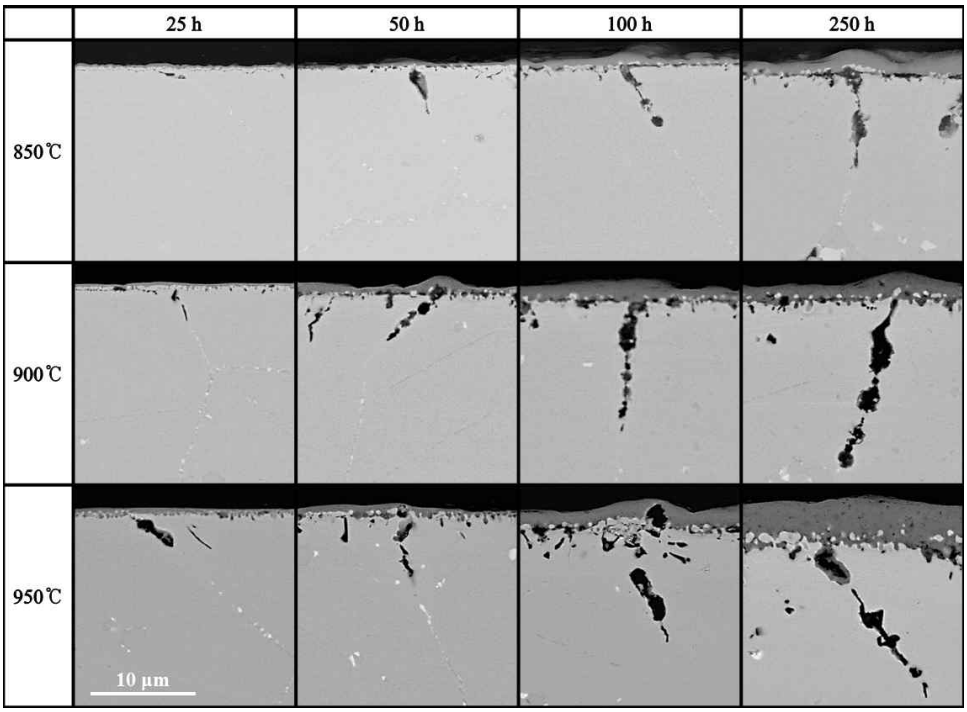


Fig. 8. BS SEM micrograph of the corroded specimens in the impure helium environment. The captions in the Fig.s show the temperature and test time of the specimen.

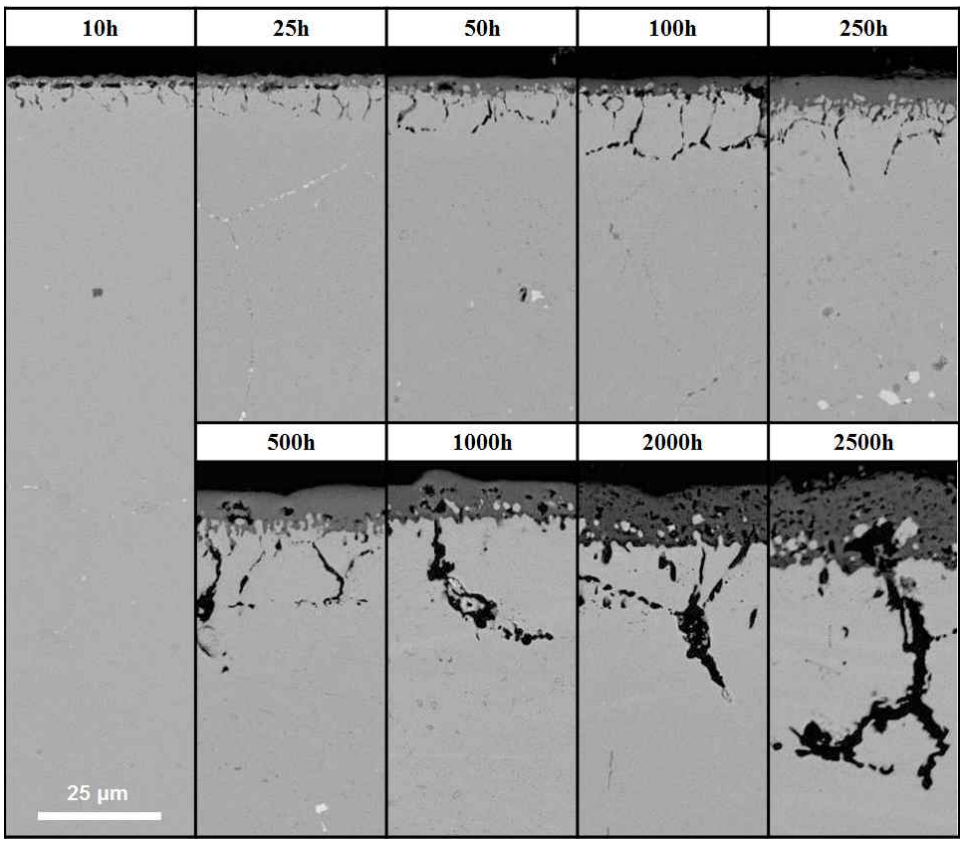


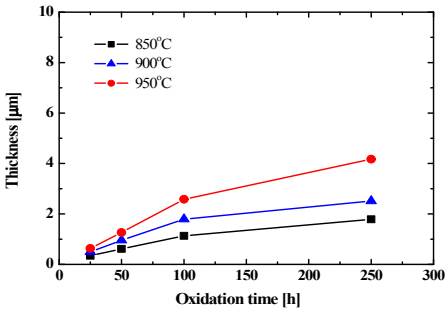
Fig. 9. BS SEM micrograph of Alloy 617 corroded in air environment at 950°C.

Table 5. Tentative parabolic rate constants kp from the microstructure observation of Alloy 617 corroded in impure helium environment

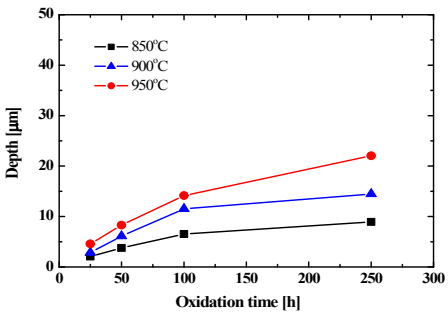
Condition	850℃	900℃	950℃
Outer oxide thickness ($\mu m^2 \cdot s^{-1}$)	1.9×10^{-6}	3.7×10^{-6}	11×10^{-6}
Internal oxide depth ($\mu m^2 \cdot s^{-1}$)	46×10^{-6}	121×10^{-6}	287×10^{-6}
Carbide-depleted zone depth ($\mu m^2 \cdot s^{-1}$)	84×10^{-6}	230×10^{-6}	860×10^{-6}

Table 6. Tentative parabolic rate constants kp from the microstructure observation of Alloy 617 corroded in air environment

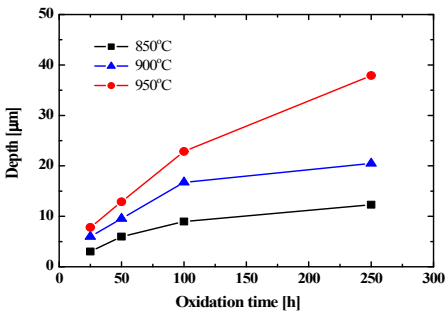
Condition	850℃	900℃	950℃
Outer oxide thickness ($\mu m^2 \cdot s^{-1}$)	0.7×10^{-6}	2.6×10^{-6}	7.7×10^{-6}
Internal oxide depth ($\mu m^2 \cdot s^{-1}$)	14×10^{-6}	46×10^{-6}	99×10^{-6}
Carbide-depleted zone depth ($\mu m^2 \cdot s^{-1}$)	64×10^{-6}	262×10^{-6}	701×10^{-6}



(a)

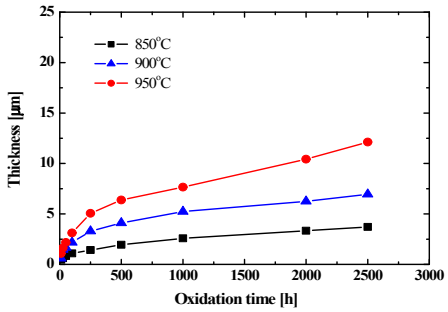


(b)

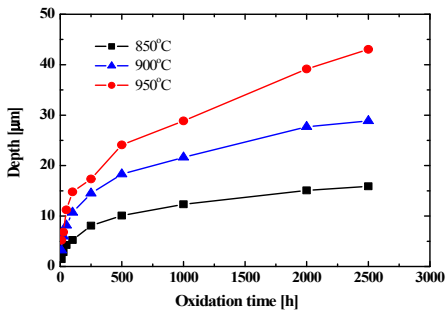


(c)

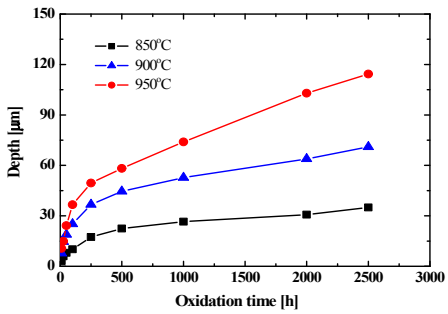
Fig. 10. Thickness change as a function of the test duration under impure helium environment a) outer oxide, b) internal oxide, and c) carbon-depleted zone.



(a)

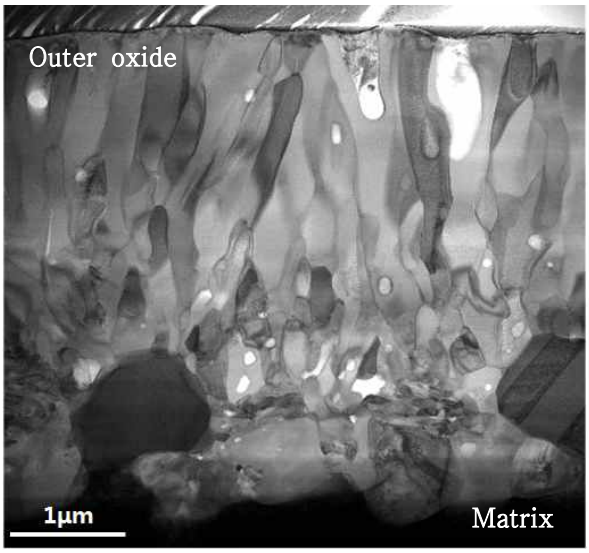


(b)

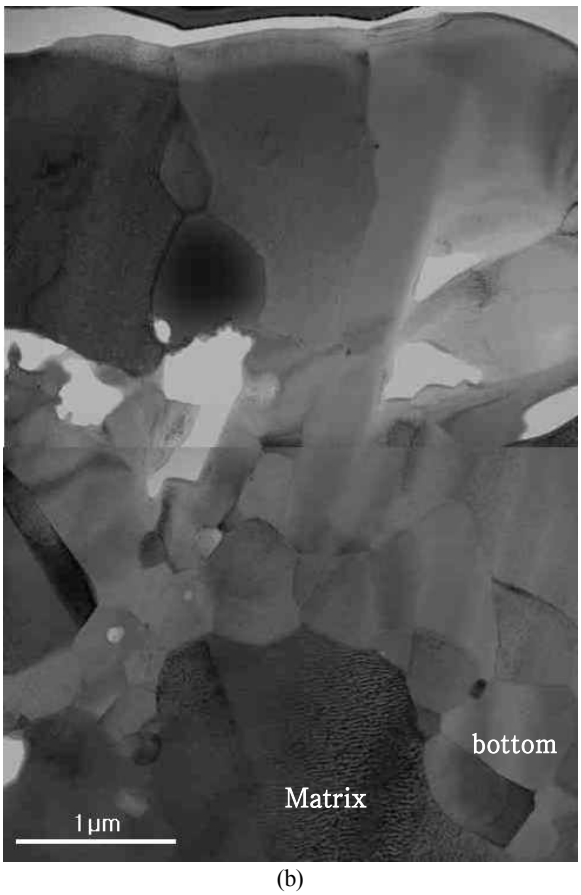


(c)

Fig. 11. Thickness change as a function of the test duration under air environment a) outer oxide, b) internal oxide, and c) carbon-depleted zone.



(a)



(b)

Fig. 12. TEM micrographs of the outer oxide layer of (a) the specimen corroded in impure helium environment, and (b) the specimen corroded in air environment. The test condition was at 950°C for 250 h.

Fig. 12(a) 에서 확인할 수 있듯이 불순물이 포함된 헬륨 환경에서 250시간 동안 실험한 시편의 외부산화층 결정립은 서로 비슷한 크기를 가지며 성장하였다. 대기분위기 실험시편의 경우, 많이 성장한 상부에는 상당히 큰 입자들이 분포하는 반면, 기지상 근처 입자는 불순물이 포함된 헬륨 환경 보다는 크지만 상부에 비해 상대적으로 작은 크기로 존재하고 있음을 확인할 수 있다(Fig. 12(b)).

대기 분위기에서 부식된 시편의 경우 높은 산소 농도로 인하여 짧은 시간에 두꺼운 외부 산화층이 형성되었지만, 산화 속도상수는 불순물이 포함된 헬륨 분위기 실험 시편보다 작게 측정되었다. 또한 불순물이 포함된 헬륨분위기에서 Cr 산화 활성화 에너지 값(154 kJ/mol)에 비해 대기분위기에서의 Cr 확산 활성화 에너지 값(261 kJ/mol)이 더 크게 측정되었다. Cr의 확산이 주로 계면을 통하여 이뤄지는 것을 고려해 볼 때, 더 큰 활성화 에너지가 필요한 대기분위기 실험시편에서 산화속도가 느려진 것으로 판단된다. 측정된 산화속도상수와 활성화 에너지 값으로부터 대기 분위기에서는 조대하지만 치밀한 산화막이 형성되고, 불순물이 포함된 헬륨 분위기 에서는 덜 치밀한 산화막이 형성된 것으로 추정된다.

실험시간에 따른 산화시편에 대한 추가분석을 통해 산화거동 규명을 위한 연구를 진행할 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 산화환경에 따른 Alloy 617의 고온부식 특성을 확인하기 위하여 실제 VHTR의 가동온도 범위인 850 – 950°C에서 산화 실험을 실시하였고, 질량 변화와 미세구조 관찰을 통하여 그 거동을 확인하였다.

1. 실험 온도에 따른 시편의 질량변화는 뚜렷한 포물선 산화거동을 보였으며, 산화속도 상수(k_p) 비교결과 고온부식 속도는 대기분위기 보다 불순물이 포함된 헬륨환경에서 더 빨랐다. 온도별 산화속도상수를 이용하여 활성화 에너지를 계산한 결과 불순물이 포함된 헬륨 환경에서는 154 kJ/mol 이었으며, 대기 분위기에서는 261 kJ/mol 로 측정되었다.
2. 고온부식 실험 후 Cr-rich oxide 외부 산화층, Al-rich oxide 내부 산화층, 그리고 결정립계 탄화물이 제거된 탄화물 고갈층이 관찰되었으며, 산화층/탄화물 고갈층의 두께와 깊이증가율은 질량증가 결과와 유사한 경향을 보였다. 외부 산화층은 Cr원소의 확산에 의한 Cr-oxide 형성에 지배되며, 실험시간이 증가할수록 두께는 증가하였다. 실험 초기, 외부산화층의 두께는 높은 산소 분압으로 인하여 대기 분위기 실험 시편이 더 두껍게 형성되었으며, 고르지 못한 결정립 크기를 가진다. 불순물이 포함된 헬륨 환경 시편의 경우 상대적으로 미세하고 고른 결정립 크기를 가지는 것을 확인하였다. 내부산화층은 산

화시간이 증가할수록 입계를 따라 기지방향으로 침투깊이가 증가하였고, 탄화물 고갈층 또한 깊이방향으로 증가하였다.

고온부식 환경에 따른 고온부식 속도의 차이는 외부 산화층의 차이에 의한 결과로 해석되었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 주관의 원자력 원천기술 과제의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. R. Elder, R. Allen, Prog. Nucl. Energy, **51**, 500 (2009).
2. T. Hirano, M. Okada, H. Araki, T. Noda, H. Yoshida, and R. Watanabe, Metall. Trans. A., **12**, 451 (1981).
3. W. Ren and R. Swimdeman, J. Pressure Vessel Technol., **131**, 024002 (2009).
4. Special Metals Publication, Number SMC-029, INCONEL Alloy 617 (2005).
5. P. J. Ennis, W. J. Quadakkers, and H. Schuster, Journal De physique Ⅵ., **3**, 979 (1993).
6. S. K. Sharma, G. D. Ko, F. X. Li, and K. J. Kang, J. Nucl. Mater., **378**, 144 (2008).
7. Y. Hosoi and S. Abe, Metall. Trans. A, **6A**, 1171 (1975).
8. R. H. Cook, Nucl. Technol., **66**, 283 (1984).
9. M. R. Quadakkers, Werkstoffe und Korrosion 36, 335 (1984).
10. H.-J. Christ, U. Kunecke, K. Meyer, and G. Sockel, Mater. Sci. Eng., **87**, 161 (1987).
11. K. B. S. Rao, H.-P. Meurer, and H. Schuster, Mater. Sci. Eng., **A104**, 37 (1988).
12. B. Huchtemann. Mater. Sci. Eng. A, **121**, 623 (1989).
13. F. Rouillard, C. Cabet, K. Wolski, A. Terlain, M. Tabarant, M. Pijolat, and F. Valdivieso, J. Nucl. Mater., **362**, 248 (2007).
14. P. S. Shankar and K. Natesan, J. Nucl. Mater., **366**, 28 (2007).
15. T. C. Totemeier and H. Tian, Mater. Sci. Eng. A, **468-470**, 81 (2007).
16. C. Cabet and B. Duprey, Proc. of HTR 2010, Prague, Czech Republic, October 18-20, p.54 (2010).
17. C. Jang, D. Lee, and D. Kim, Int. J. Press. Vessels. Pip., **85**, 368 (2008).
18. T. S. Jo, S.-H. Kim, D.-G. Kim, J. Y. Park, and Y. D. Kim, Met. Mater. Int., **14** 739 (2008).
19. D. Kim, C. Jang, and W. S. Ryu, Oxid. Met., **71**, 271 (2009).
20. D.-J. Kim, G.-G. Lee, S. W. Kim, and H. P. Kim, Corros. Sci. Tech., **9**, 164 (2010).
21. D.-J. Kim, G.-G. Lee, S. J. Jeong, W.-G. Kim, and J. Y. Park, Nucl. Eng. Technol., **43**, 429 (2011).
22. G.-G. Lee, S. Jung, D. Kim, W.-G. Kim, J. Y. Park, and D.-J. Kim, Kor. J. Mater. Res., **21**, 596 (2011).
23. J. H. Lim, T. S. Jo, J. Y. Park, and Y. D. Kim, Korean J. Met. Mater., **48**, 1078 (2010).
24. Yong-Wan Kim et al., RR-2992, p.17, KAERI (2008).
25. N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals 2nd, pp.49-50, Cambridge University Press, UK (2006).
26. D. Young, High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, p.81, Elsevier (2008).
27. W. W. Smeltzer and D. J. Young, Prog. Solid State Chem., **10**, 17 (1975).
28. A. C. S. Sabioni, A. M. Huntz, F. Silva, and F. Jomard, Mater. Sci. Eng., **A392**, 254 (2005).
29. C. Cabet, J. Chapovaloff, F. Rouillard, G. Girardin, D. Kaczorowski, K. Wolski, and M. Pijolat, J. Nucl. Mater., **375**, 173 (2008).
30. Donachie M. J. and Donachie S. J, SUPERALLOYS: A Technical Guide, 2nd, p27, ASM International (2002).
31. Young Do Kim et al., CM-1208, p.15, KAERI (2009).
32. Q. Wu, H. Song, R. Swindeman, J. Shingledecker, and V. Vasudevan, Metall. Mater. Trans. A, **39A**, 2569 (2008).