

Ni-Cr계 고용강화형 합금에서 조성에 따른 기계적 및 고온부식 특성 평가

정수진[†] · 김동진

한국원자력연구원 원자력재료안전연구부
(2014년 6월 12일 접수, 2014년 10월 13일 수정, 2014년 10월 27일 채택)

Effects of alloying elements on the mechanical and high temperature corrosion properties of solid-solution hardening nickel-base alloy

Sujin Jung[†] and Dong-Jin Kim

Nuclear Materials Safety Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea
(Received June 12, 2014; Revised October 13, 2014; Accepted October 27, 2014)

Alloy 617 is considered as a candidate Ni-based superalloy for the intermediate heat exchanger (IHX) of a very high-temperature gas reactor (VHTR) because of its good creep strength and corrosion resistance at high temperatures. Helium is used as a coolant in a VHTR owing to its high thermal conductivity, inertness, and low neutron absorption. However, helium inevitably includes impurities that create an imbalance in the surface reactivity at the interface of the coolant and the exposed materials. As the Alloy 617 has been exposed to high temperatures at 950°C in the impure helium environment of a VHTR, the degradation of material is accelerated and mechanical properties decreased. The high-temperature strength, creep, and corrosion properties of the structural material for an IHX are highly important to maintain the integrity in a harsh environment for a 60 year period. Therefore, an alloy superior to alloy 617 should be developed. In this study, the mechanical and high-temperature corrosion properties for Ni-Cr alloys fabricated in the laboratory were evaluated as a function of the grain boundary strengthening and alloying elements. The ductility increased and decreased by increasing the amount of Mo and Cr, respectively. Surface oxide was detached during the corrosion test, when Al was not added to alloy. However the alloy with Al showed improved oxide adhesive property without significant degradation and mechanical property. Aluminum seems to act as an anti-corrosive role in the Ni-based alloy.

Keywords : VHTR, Ni-Cr alloy, tensile test, high-temperature corrosion, alloying element

1. 서 론

4세대 원자로형중 하나인 초고온가스로(very high temperature gas reactor, VHTR)는 850°C 이상의 높은 가동 온도로 인하여 효율적인 전력 발전과 수소 생산이 가능한 원자로이다.¹⁾ 초고온가스로의 경우 고온의 헬륨을 열전달 매체인 냉각재로 사용하며, 1차 계통의 헬륨가스는 중간열 교환기(intermediate heat exchanger, IHX)를 통해 응용 환경인 2차 계통으로 발전과 수소생산에 필요한 열을 공급하게 된다.²⁾

중간열교환기 후보재료로 거론되고 있는 Alloy 617은 고용강화형 단련합금으로, 고온에서 항복응력과 인장강도가 크게 떨어지지 않으며 크리프 강도 및 부식 저항성이 우수한 합금이다.^{3,4)} 열교환기 및 고온 배관용 재료는 약 8MPa 이상의 압력차가 발생하는 850°C 이상의 고온 헬륨환경에 노출되는데, 가혹한 환경에 재료가 노출 될 경우 미세조직에 영향을 주게 되며, 이러한 영향들은 합금의 기계적 특성에 영향을 미치게 된다. 대기 중에서 우수한 기계적 특성을 가지는 Alloy 617이지만, 초고온로 열교환기 환경인 950°C 헬륨 환경에서는 재료 열화가 빠르고 기계적 특성이 저하한다고 보고되고 있다.⁵⁻¹⁰⁾ 이는 초고온가스로 헬륨 환경에서 발생하는 미량의 불순물 가스가 Alloy 617의 산화, 탈탄,

[†] Corresponding author: sjjung921@kaeri.re.kr

Table 1. Chemical composition of samples Ni-Cr alloy

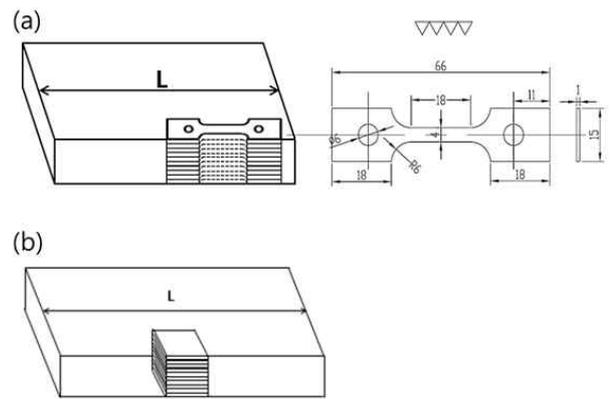
	C	Mn	Ni	Cr	Co	Mo	Hf	Zr	Ta	Al	Ti
SA	0.08	0.1	bal.	22	11.5	10	-	-	-	-	-
M1	0.08	0.1	bal.	22	11.5	10	0.1	0.1	0.5	-	-
M2	0.08	0.1	bal.	25	11.5	10	0.1	0.1	0.5	-	-
M3	0.08	0.1	bal.	22	11.5	13	0.1	0.1	0.5	-	-
M4	0.08	0.1	bal.	25	11.5	13	0.1	0.1	0.5	-	-
M5	0.08	0.1	bal.	22	15	10	0.1	0.1	0.5	-	-
M6	0.08	0.1	bal.	25	15	10	0.1	0.1	0.5	-	-
M7	0.08	0.1	bal.	22	15	13	0.1	0.1	0.5	-	-
M8	0.08	0.1	bal.	22	15	13	0.1	0.1	0.5	1	0.1

(wt%)

침탄 등을 유발하기 때문이다.¹¹⁻¹⁵⁾ 선행연구를 통해 얻은 산화 속도상수로부터 Alloy 617의 수명을 예측한 결과, 불순물이 포함된 고온헬륨 환경에 20년간 노출될 경우 외부산화층과 내부산화층, 그리고 탄화물 고갈층은 각각 116, 600 and 1000 μm 형성하게 된다.¹⁶⁾ 특히 탈탄을 통한 입계 탄화물의 제거는 고온에서 결정립계의 이동을 용이하게 할 뿐만 아니라 표면 균열 전파를 촉진하여 크리프 특성의 심각한 저하를 유발할 수 있다.¹⁷⁾

열교환기 구조재료는 950°C 헬륨의 초고온로 환경에서 최대 60년간 건전성을 유지해야 하므로 고온강도, 크리프, 부식 특성 등이 매우 중요하다. Ni-Cr계 합금의 설계는 고온에서 크리프 강도 및 기계적 특성 향상을 위해 용점이 높은 Cr, Co, Mo, W같은 고용원소를 첨가하여 기지상을 강화하는 방법과^{18,19)} 우수한 산화저항성을 위해 보호피막을 형성하는 Cr, Al 등을 첨가하는 방법, 크리프 파단이 발생하는 결정립계를 강화하기 위해 Zr, Hf 등의 미량원소를 첨가하는 방법을 고려하였다. Hf을 첨가함으로써(약 1.5 wt.%) 연성의 향상에 따른 크리프 수명의 증가를 가져오는 연구결과가 보고된 바가 있으며²⁰⁾, Zr역시 Hf과 같이 합금 내에 존재하는 불순물 (N, S, O)을 제어하고 결정립계에 편석되는 특징을 가지고 있어 결정립을 강화하기 위해 첨가하는 목적을 가지고 있다.^{21,22)} 특히 Zf, Hf원소 첨가에 의한 방법은 소량 첨가만으로도 크리프 특성이 크게 향상되는 것으로 알려져 있으나, Ni-Cr계 합금에서의 구체적인 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 950 °C 에서 Alloy 617 보다 기계적 특성과 부식특성의 개선을 목표로 하여 Ni-Cr계 합금을 제조하였다. Cr, Co, Mo원소함량을 주요 변수로 하였으며 Ta, Zr, Hf, Al, Ti을 추가로 첨가 하였다. 제조된 합금에 대해 합금원소, 열처리 영향에 따라 기계적 특성과 고온 부식특성을 평가하고 그 상관관계를 미세조직적 관점에서 고찰하였다.

**Fig. 1. Geometry of (a) tensile and (b) corrosion test specimen.**

2. 연구방법

2.1 실험재료와 시험편 제조

실험에 사용된 합금은 크롬, 코발트, 몰리브덴, 탄탈륨, 지르코늄, 하프늄, 알루미늄, 타이타늄, 텅스텐 등의 원소를 변수로 하여 진공유도용해로(VIM, Vacuum Induction Melting)를 이용하여 용해 주조하였다. 주조된 Ni-Cr 합금을 대기 분위기에서 균질화 처리 (1200°C, 24h) → 열간압연(1050~1200°C) → 용체화처리 (1175°C, 30min) → 수냉 등의 공정을 거쳐 15mm 두께의 판재를 얻었다. 각 합금의 조성을 Table 1에 나타내었다. 추가열처리(HT, heat treatment)는 고온로(high temperature furnace)를 이용하여 대기분위기, 1110 °C 에서 1시간 동안 열처리한 후 수냉하였다.

Fig. 1에 인장 및 고온부식 실험 시험편을 나타내었다. 인장시험편은 합금의 압연방향에 평행하게 판상형태로 가공하였으며, 고온부식 시험편 또한 압연방향에 평행하게 10×11×1 mm³ 크기의 쿠펜 형태로 시험편을 가공하였다.

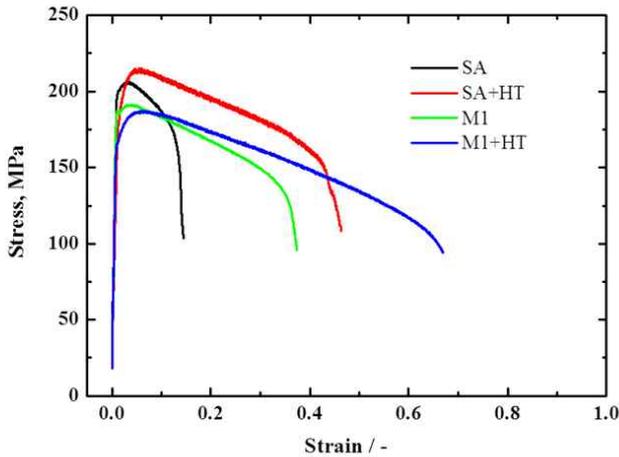


Fig. 2. Experimental tensile test results of Ni-Cr alloy at 950 °C.

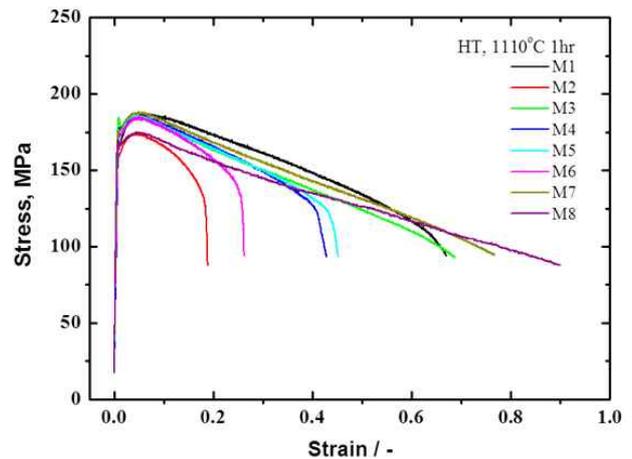


Fig. 4. Experimental tensile test results of Ni-Cr alloy at 950 °C.

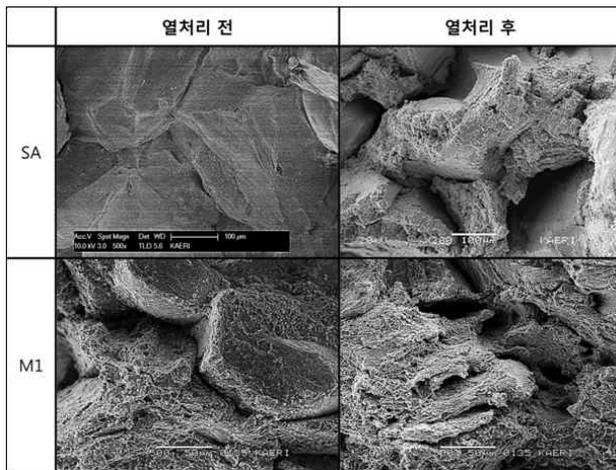


Fig. 3. Fracture surface of Ni-Cr alloy after tensile test at 950 °C.

2.2 실험장비와 실험환경

본 연구에서는 950°C에서의 기계적 특성과 부식 특성의 개선을 목표로 하여 제조된 Ni-Cr계 합금에 대하여 고온인장 실험과 고온부식 실험을 진행하였다.

고온인장 실험은 50kN 용량의 인장 시험기를 이용하였다. 가열장치는 고온로를 사용하여 900°C까지는 10°C/min의 승온 속도로 가열한 후 5°C의 승온 속도로 950°C에 도달시켜 over heating을 최소화 하였다. 950°C에서 1시간 동안 온도를 유지한 후 1mm/min의 인장속도로 대기분위기에서 실험을 진행하였으며, 온도제어는 ±3°C범위 내에서 일정하게 유지시켰다.

고온부식 실험은 950°C, 대기분위기에서 수행되었으며 실험시간은 50, 100, 250 시간 까지 진행하였다. 시편을 수평로에 장입 후 10°C/min의 승온 속도로 반응로를 실험 온도에 도달시키고 실험시간 동안 유지한 후, 로냉시켜 고온부식 실험을 종료하였다. 시험 전후의 질량 변화량을 측정하였으며, SEM(scanning electron microscope)과

EDS(energy dispersive spectroscopy), TEM(transmission electron microscope)을 이용하여 실험 후 시편의 미세조직과 조성분석을 수행하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 고온인장 실험

3.1.1 입계강화 원소와 추가 열처리 영향

고온 크리프 시험을 수행하기 전 제조된 합금의 기본적 특성을 확인하기 위해 고온인장 실험을 대기분위기에서 수행하였다. Ni-22Cr-11.5Co-10Mo 조성을 가지는 SA 합금과 입계강화 원소인 Zr, Hf과 Ta을 미량 첨부한 합금인 M1의 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다. SA시편에 비해 M1시편의 인장강도는 감소하였으나, 연신율은 24% 증가하였다. Zr과 Hf원소를 첨가한 시편에서 연신율이 크게 향상되는 것으로 보아, 각 원소들이 입계를 강화시키는 역할을 하는 것으로 사료된다. 추가열처리 효과를 확인하기 위한 실험 결과 두 시편모두 인장 특성이 크게 향상되었다.

Fig. 3는 추가 열처리한 시편의 파면을 나타낸 사진이다. 열처리 전 SA시편의 경우 초기 결정립 형태가 구분될 만큼 선명한 입계파괴 파단면을 보이고 있다. 추가 열처리를 통해 파면의 개선이 이루어진 것을 확인하였으며, 이러한 현상은 결정립계에 존재하는 탄화물 성장에 의한 결정립계 강화의 결과로 판단된다. M1시편의 경우 분명한 입계파단면과 함께 국소적으로 연성파괴와 유사한 파단면이 동시에 존재하는 복잡한 파괴양상을 보였다. 특히 추가열처리 시편에서는 국소적으로 입계파괴의 흔적이 남아있지만 넓은 범위에서 연성파괴의 특징을 보이는 것을 관찰하였다. 추가열처리를 통해 제조합금의 고온인장특성이 향상되었으며, 이후의 실험에서는 추가 열처리 시편을 이용하여 실험을 진행하였다.

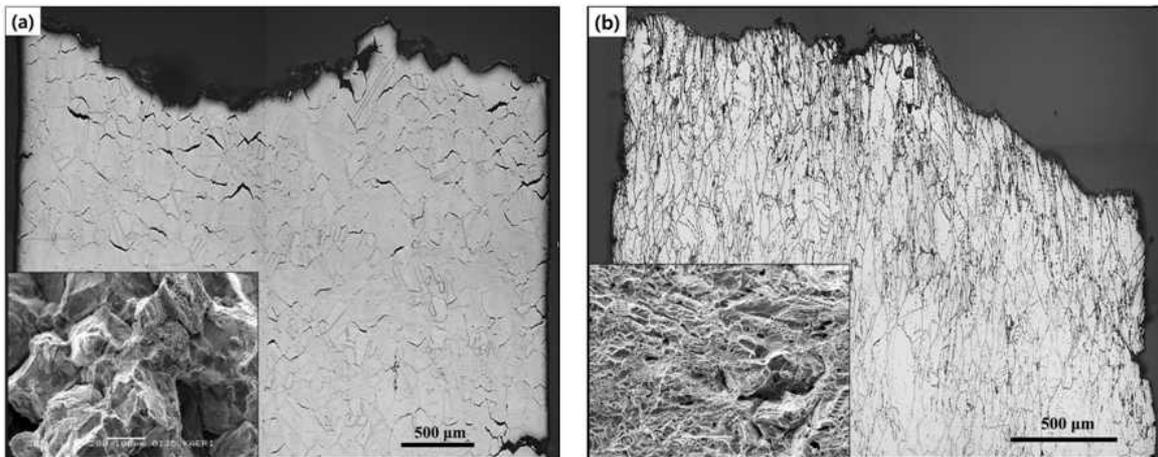


Fig. 5. Inspection near the fracture surface after tensile test at 950 °C; (a) for M2+HT and (b) M8+HT.

Table 2. EDS result of the specimen tested at 950 in air environment from fig. 6 (wt %)

	C	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	Remark
S1	5.75	32.46	10.46	51.32	-	-	Cr-rich carbide
S2	13.63	15.16	7.53	20.76	39.88	3.04	Mo-rich carbide
S3	4.79	47.35	11.80	36.07	-	-	Cr-rich carbide
S4	9.09	15.92	9.70	22.29	39.24	3.76	Mo-rich carbide

3.1.2 합금원소의 함량에 따른 인장특성

Fig. 4에 합금원소의 함량에 따른 고온인장시험 결과를 나타내었다. Mo이 증가한 시편의 경우 일정한 고온인장 강도를 유지하면서 연신율이 10% 증가한 반면, Cr함량이 증가한 시편에서는 연신율이 40% 감소하였다. 예외적으로 Cr과 Mo가 함께 첨가된 M6시편의 경우 Cr의 영향이 더 크게 작용하여 상대적으로 낮은 인장특성을 가지는 것으로 생각된다. Mo와 Co의 함량을 모두 증가시키고 Al과 Ti이 추가로 첨가된 M8+HT의 경우 고온인장 특성이 Alloy 617에 상응하는 결과를 보였다.

이러한 현상의 원인을 미세조직 측면에서 파악하기 위해 고온 인장실험 후 시편의 파면과 길이 방향을 따라 절단한 후 시편 내부를 관찰하였으며, 그 중 대표적인 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 약 20% 연신율을 가지는 M2+HT 시편을 관찰한 결과 국소적으로 개선된 입계파괴 파단면을 보이고 있으며, 시험편의 단면 부 전반에 걸쳐 크고 작은 많은 균열들이 관찰된다. 또한 시편 표면으로부터 발생된 균열들이 관찰되었으며, 낮은 연신율로 인해 결정립의 변형이 크지 않았다. 반면 약90% 연신율을 가지는 M8+HT 시편의 경우, 결정립내에 수많은 덩집이 형성되는 연성파괴에 가까운 파단형태를 보여주고 있으며 시편내부에서 내부 균열과 시편 표면 균열은 거의 관찰할 수 없었다. 높은 연신으로 인해

넥킹 부위의 결정립들이 하중이 가해진 방향으로 길게 변형된 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 6에 넥킹 부위의 균열과 탄화물 분포를 보여주며 EDS 분석결과를 Table 2에 나타내었다. Cr의 함량을 증가시킨 M2+HT, M6+HT에 존재하는 탄화물은 대부분 미세한 Cr-rich carbide로 관찰되며 결정립계와 결정립 내 모두 탄화물 석출이 관찰되었다. 또한 내부 균열이 결정립계를 따라 발생했음을 명확히 확인 할 수 있는데, 결정립계에 존재하는 Cr-rich carbide가 균열의 발생 및 성장을 억제하지 못하고 결정립계를 따라 균열이 성장하여 파단에 이른 것으로 사료된다. Mo의 함량을 증가시킨 M3+HT와 M7+HT는 다양한 크기의 Mo-rich carbide가 결정립 내와 결정립계에 석출되었으며 Cr-rich carbide는 관찰할 수 없었다. 이 결과는 Mo이 Cr탄화물의 형성을 지연시킨다는 연구결과와 일치한다.²³⁾ 특히, 매우 조대한 Mo-rich carbide가 균열 부분에 위치하는 것이 관찰되며 조대한 탄화물이 균열의 발생 및 확대를 어렵게 해주는 것으로 판단된다.

3.2 고온부식실험

3.2.1 질량증가

대기분위기에서 고온부식 실험을 통해 Alloy 617과 제조합금의 산화 경향을 비교하고, 미세구조를 관찰하였다. Fig.

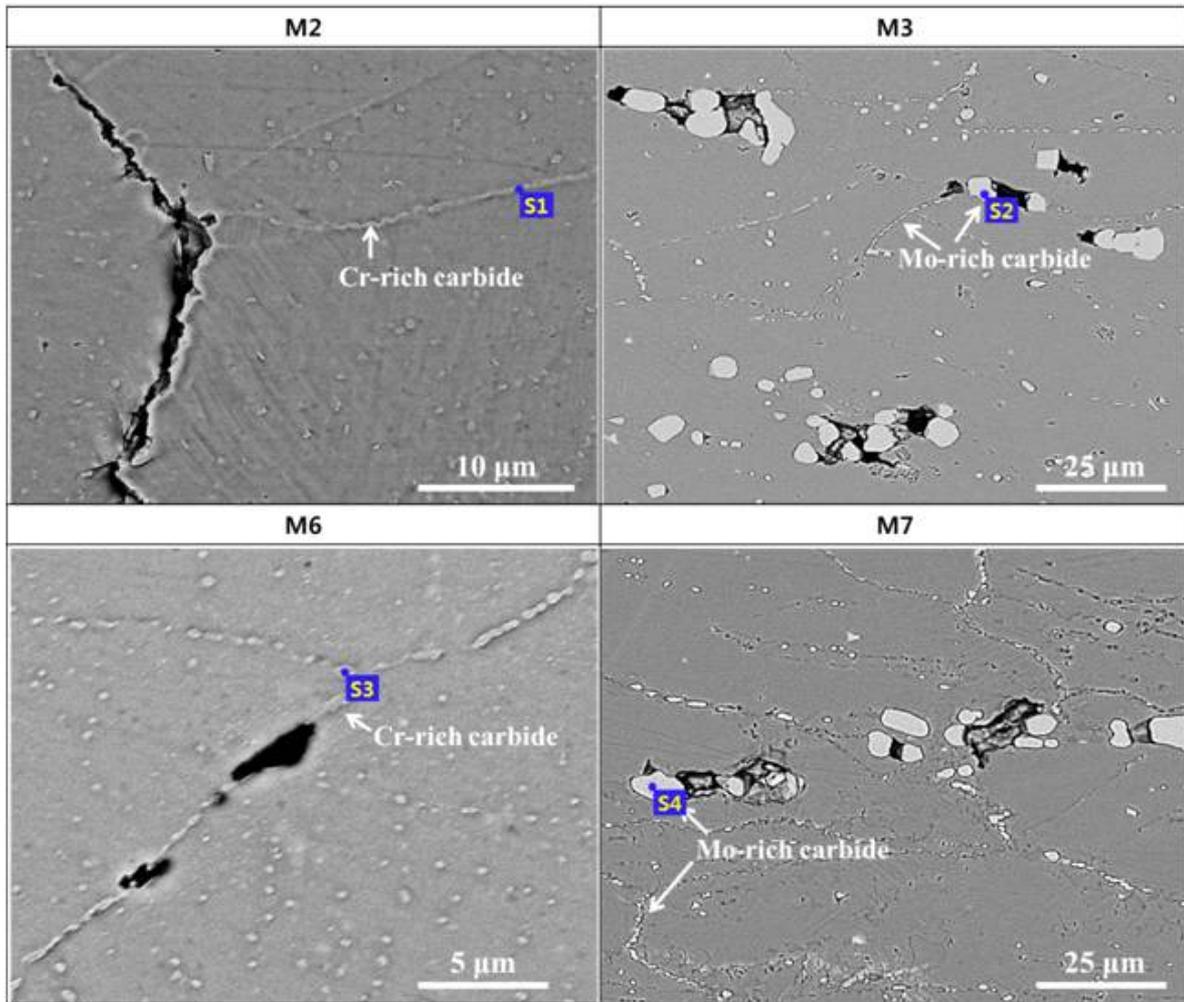


Fig. 6. Discrete precipitates in grains and grain boundaries of specimen corroded in air environment at 950 °C.

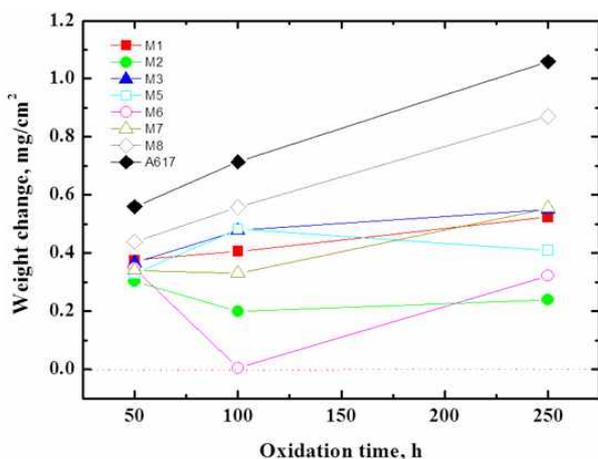


Fig. 7. Measured mass change versus time for Ni-Cr alloy in air environment at 950 °C.

7은 선행연구에서 얻은 Alloy 617과 제조합금의 질량변화 결과를 비교하여 나타낸 것이다.¹⁶⁾ Alloy 617의 경우 포물

선 산화거동을 보이며, 산화속도 상수는 $12.8 \times 10^{-7} \text{ mg}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{s}$ 로 계산되었다. 그러나 Al를 첨가하지 않은 제조합금의 경우 경향을 찾을 수 없는 다소 불규칙적인 산화거동을 보여주고 있다. Cr 함량을 증가한 시편들은 100 h 시편에서 가장 큰 질량 감소를 보였으며 외부 산화층의 박리가 발생했음을 예측할 수 있다. 반면 Mo 함량이 증가된 시편에서는 지속적인 질량 증가가 일어났으며, Mo 원소에 의한 탄화물 발생이 부식특성에 영향을 미쳤을 것이라고 생각된다. M8 시편은 포물선 산화거동을 보이며 산화속도 상수는 $8.52 \times 10^{-7} \text{ mg}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{s}$ Alloy 617 보다 느린 산화 속도를 나타낸다.

3.2.2 미세조직

Fig. 8는 대기 분위기에서 250 시간 동안 고온부식된 시편의 단면 사진으로, 각 영역에 대한 EDS 분석결과를 Table 3에 나타내었다. Alloy 617은 Cr-rich oxide 외부 산화층과, Al-rich oxide 내부 산화물, 그리고 결정립계

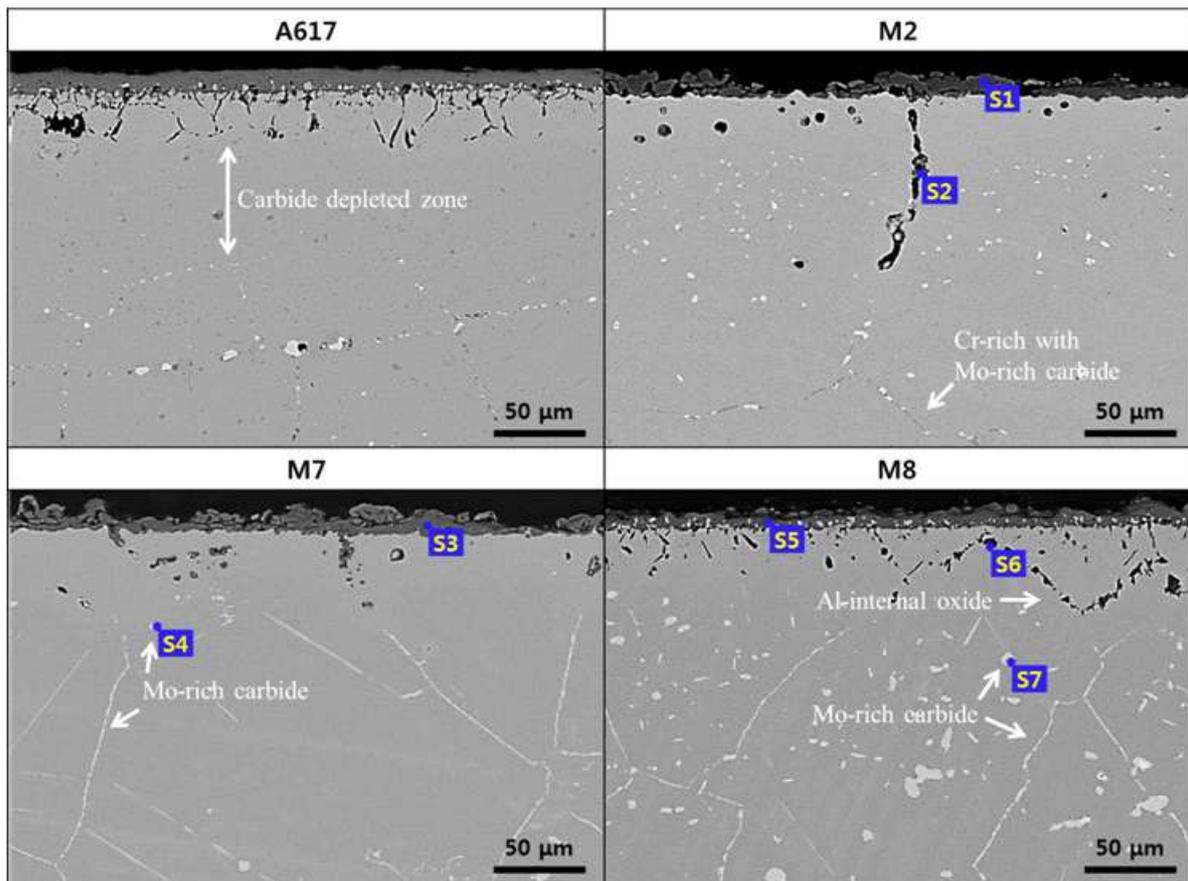


Fig. 8. BS SEM micrographs of specimens tested for 250 h at 950 °C in air environment.

Table 3. EDS result of the specimen tested for 250 h at 950 in air environment from fig. 8

(wt %)

	C	O	Al	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	Remark
S1	-	7.09	-	90.97	-	-	-	-	Cr-rich outer oxide
S2	-	14.50	-	81.99	-	3.50	-	-	Cr-rich oxide
S3	11.86	17.86	-	67.12	-	-	-	-	Cr-rich outer oxide
S4	11.03	-	-	14.70	9.39	19.97	42.15	2.76	Mo-rich carbide
S5	2.84	29.43	-	67.05	-	0.68	-	-	Cr-rich outer oxide
S6	9.13	24.36	31.59	10.37	5.96	18.59	-	-	Al-rich internal oxide
S7	17.18	-	-	13.80	7.74	14.20	44.08	3.00	Mo-rich carbide

탄화물이 제거된 탄화물 고갈층을 관찰할 수 있으며, 산화물/탄화물 고갈층의 두께는 산화시간이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다.¹⁶⁾ 결정립계와 결정립 내에는 Mo-rich 및 Cr-rich carbide가 혼재되어 있다.

Cr의 함량을 증가시킨 M2의 경우 다른 시편과 비교하여 높은 Cr함량을 가지는 불안정한 외부 산화층을 형성하였으며, 박리된 표면 아래에는 내부 산화물과 공공이 관찰되었

다. 외부 산화층의 높은 Cr농도는 모재에 함유된 Cr함량에 기인한 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 Fig. 7에 나타난 질량 감소와 잘 일치하고 있다. 결정립내에는 조대한 Mo-rich carbide가 관찰되며, 결정립계에는 대부분 Cr-rich carbide가 존재하고 있으며 불연속적으로 조대한 Mo-rich carbide가 관찰된다. Mo와 Co의 함량을 증가시킨 M7에서도 불안정한 외부산화층이 형성되었으며, 입내에도 Cr-rich

oxide가 형성되어 있음을 관찰할 수 있다. 결정립내와 결정립계에 존재하는 탄화물은 대부분 Mo-rich carbide이며 Cr-rich carbide는 관찰되지 않았다. 제조합금의 낮은 질량증가는 기지 금속으로부터 분리되어 떨어져 나가는 불안정한 Cr-rich 외부 산화층의 탈락에 의한 결과라는 것을 미세조직 관찰로 확인할 수 있었다. 합금의 부식저항성을 향상시키기 위하여 고온안정상을 형성하는 Al, Ti를 첨가하였으며, 특히 Ni-Cr 합금에서 Al의 첨가는 Cr₂O₃ 산화막의 접합력을 향상시켜 주는 역할을 한다고 보고되고 있다.²⁴⁻²⁶⁾ 기지 금속 표면에 Cr보다 산화 구동력이 큰 Al이 먼저 얇고 치밀한 Al₂O₃ 산화층을 형성하게 되는데¹⁴⁾, Al₂O₃층이 Cr₂O₃ 보호피막의 박리현상을 막아주는 buffer layer로 작용하기 때문이다.

Mo와 Co의 함량을 모두 증가시키고 Al과 Ti이 추가로 첨가된 M8의 경우 상대적으로 균일하고 기지 금속과 잘 접합되어 있는 안정적인 외부 산화층을 형성 하였으며, 그 아래 결정립계를 따라 내부산화물이 발생되었다. 외부 산화층의 주 성분은 Cr이 대부분을 차지하는 Cr-rich oxide, 내부 산화물은 Al-rich oxide로 확인되었다. 결정립 내와 결정립계에는 다량의 Mo-rich carbide가 관찰되었다.

4. 결론

본 연구에서는 초고온가스로 열교환기 구조재료로 고려되고 있는 Alloy 617의 고온 기계적 특성과 고온 부식특성의 개선을 목표로 하여 Ni-Cr계 합금을 제조하였다. 950°C에서의 고온인장특성과 고온부식특성을 평가하였으며 미세조직 관찰을 통해 합금 원소와의 상관관계를 고찰하였다.

1. 고온인장 실험 결과 추가 열처리 공정과 입계강화 원소 첨가를 통해 고온 연신율이 크게 증가하였다. 고온 연신율의 향상은 파면 관찰을 통해 전형적인 입계파괴에서 국부적으로 연성파괴의 흔적이 관찰되는 파면의 개선에 의한 것으로 사료된다.
2. 합금원소의 함량이 합금의 고온인장특성이 미치는 영향을 확인한 결과, Mo의 함량이 증가한 시편의 경우 고온 연신율이 10% 증가하였으며, Cr은 기계적 특성에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 판단된다. 미세조직 관찰결과 Cr의 함량을 증가시킨 시편은 입계파괴가 일어났으며, 결정립계에 존재하는 Cr-rich 탄화물이 균열의 발생 및 성장을 억제하지 못하고 결정립계를 따라 균열이 성장하여 파단에 이른 것으로 사료된다. Mo의 함량을 증가시킨 시편에서는 덤플이 관찰되는 연성파괴가 발생하였으며, 미세균열 부위에 존재하는

조대한 Mo-rich 탄화물에 의해 균열확산이 저지되는 것으로 판단된다.

3. 고온부식 실험 후Al원소가 포함되지 않은 모든 시편에서 불안정한 외부 산화층이 형성되었다. 이로 인해 실험시간이 길어질수록 외부산화층의 박리가 발생하여 겉보기 질량증가량이 감소하였다. 합금원소가 고온부식 특성에 미치는 영향을 관찰한 결과 Mo는 입계와 입내에 다양한 크기의 Mo-rich carbide 을 형성하고, Cr은 높은 Cr함량을 가진 외부산화층과 입내와 입계에 미세한 Cr-rich carbide을 형성시키는 것으로 관찰된다. Al은 안정한 외부산화층을 형성시켜 내부식성 향상에 기여하는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부 주관의 원자력 원천기술 과제 의 일환으로 수행되었습니다(과제번호: 53586-13).

References

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. Swindeman, J. Pressure Vessel Technol. **131**, 024002 (2009).
4. Special Metals Publication, Number SMC-029, Alloy 617, (2005).
5. Y. Hosoi and S. Abe, Metall. Trans. **6A**, 1171 (1975).
6. M. R. Quadackers, Werkst. Korro., **36**, 335 (1984).
7. H.-J. Christ, U. Kunecke, K. Meyer and G. Sockel, Mater. Sci. Eng., **87**, 161 (1987).
8. F. Rouillard, C. Cabet, K. Wolski, A. Terlain, M. Tabarant, M. Pijolat and F. Valdivieso, J. Nucl. Mater., **362**, 248 (2007).
9. P. S. Shankar and K. Natesan, J. Nucl. Mater., **366**, 28 (2007).
10. W. Kim, S. Yin, G. Lee, Y. Kim and S. Kim, Int. J. of PVP., **87**, 289-295 (2010).
11. C. Jang, D. Lee and D. Kim, Int. J. Press. Vessels., **85**, 368 (2008).
12. T. S. Jo, S.-H. Kim, D.-G. Kim, J. Y. Park and Y. D. Kim, Met. Mater. Int., **14**, 739 (2008).
13. D. Kim, C. Jang and W. S. Ryu, Oxid. Met. **71**, 271 (2009).
14. D.-J. Kim, G.-G. Lee, S. W. Kim and H. P. Kim, Corros. Sci. Tech., **9**, 164 (2010).
15. D.-J. Kim, G.-G. Lee, S. J. Jeong, W.-G. Kim and J. Y. Park, Nucl. Eng. Technol., **43**, 429 (2011).
16. S. J. Jung, G.-G. Lee, D.-J. Kim and D. J. Kim, Corros. Sci. Tech., **12**, 102 (2013).
17. P. J. Ennis, W. J. Quadackers and H. Schuster, Journal De physique VI, **3**, 979 (1993).
18. R. C. Reed, The Superalloys: Fundamentals and Applications, Cambridge University Press (2006).
19. H. L. Blaine Geddes Xiao Huang, Superalloys: Alloying and performance (2010).

20. A. W. Cochardt, U.S.Patent No.3, 512, 963.
21. W. J. Pennington, *Met. Progress.*, **73**, 82 (1958).
22. R. F. Decker and J. W. Freeman, *Trans. AIME.* 218, 227 (1960).
23. H. Nagano, K. Yamanaka, T. Minami, and M. Inoue, proceedings: workshop on thermally treated alloy 690 tubes for nuclear steam generator (1986).
24. T. Takasugi and O. Izumi, *Acta Met.*, **33**, 1247 (1985).
25. J. C. Jung, K. S. Yun, B. S. Yang, S. K. Ko and C. W. Won, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, **7**, 841 (1997).
26. G.R. Wallwork and A.Z. Hed, *Oxidation of Metals*, **3**, 171 (1971).