

양성자 조사가 316 스테인리스강의 미세조직과 표면산화 특성에 미치는 영향

임연수[†] · 김동진 · 황성식 · 최민재 · 조성환

한국원자력연구원 재료안전기술개발부 34057, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
(2021년 5월 25일 접수, 2021년 6월 13일 수정, 2021년 6월 14일 채택)

Effects of Proton Irradiation on the Microstructure and Surface Oxidation Characteristics of Type 316 Stainless Steel

Yun-Soo Lim[†], Dong-Jin Kim, Seong Sik Hwang, Min Jae Choi, and Sung Whan Cho

Materials Safety Technology Development Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
34057, 989-111 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

(Received May 25, 2021; Revised June 13, 2021; Accepted June 14, 2021)

Austenitic 316 stainless steel was irradiated with protons accelerated by an energy of 2 MeV at 360 °C, the various defects induced by this proton irradiation were characterized with microscopic equipment. In our observations irradiation defects such as dislocations and micro-voids were clearly revealed. The typical irradiation defects observed differed according to depth, indicating the evolution of irradiation defects follows the characteristics of radiation damage profiles that depend on depth. Surface oxidation tests were conducted under the simulated primary water conditions of a pressurized water reactor (PWR) to understand the role irradiation defects play in surface oxidation behavior and also to investigate the resultant irradiation assisted stress corrosion cracking (IASCC) susceptibility that occurs after exposure to PWR primary water. We found that Cr and Fe became depleted while Ni was enriched at the grain boundary beneath the surface oxidation layer both in the non-irradiated and proton-irradiated specimens. However, the degree of Cr/Fe depletion and Ni enrichment was much higher in the proton-irradiated sample than in the non-irradiated one owing to radiation-induced segregation and the irradiation defects. The microstructural and microchemical changes induced by proton irradiation all appear to significantly increase the susceptibility of austenitic 316 stainless steel to IASCC.

Keywords: Austenitic 316 stainless steel, Proton irradiation, Irradiation Defects, Surface Oxidation, IASCC

1. 서론

원자력발전소의 1차측 냉각수가 접하는 원자로 내부에서 양성자 조사에 의해 내부구조물 재료에서 발생하는 조사유기 응력부식균열(irradiation-assisted stress corrosion cracking, IASCC)이 원자로 가동년수가 증가할수록 더욱 심각한 문제로 대두되고 있다. 오스테나이트계 316 스테인리스강은 높은 강도, 연성 및 파괴인성으로 인해 원자로 내부구조물 재료로 널리 쓰이고 있다. 하지만, 원자로 가동 중 양성자 조사 환경에서 발생하는 조사 취화로 인해 기계적 특성이 나빠지고, 결과적으로

원전 1차측 수화학 환경에서 IASCC를 가속시켜 재료 파단을 일으킨다 [1,2]. IASCC는 재료, 환경, 응력 그리고 조사 효과가 상호 작용을 일으켜 발생하는 열화 현상으로 [3-5], 현상 자체의 본질적인 복잡성에 의해 아직까지 발생 메커니즘은 명확히 규명되지 않았으나, 양성자 조사에 의한 결함 발생 및 이에 따른 미세조직 변화가 재료 파단을 일으키는 주요 요인으로 인식되고 있다. 따라서, 양성자 조사에 의한 미세조직 변화가 균열 거동에 어떤 영향을 주며, 결과적으로 IASCC를 발생시키는지를 이해하기 위한 연구가 원전 내부구조물 재료의 건전성을 확보하기 위해 반드시 요구된다.

양성자에 의한 조사 취화나 IASCC 연구를 위해서는 실험 시편에 양성자를 조사시키고, 양성자 조사된 시편을 취급할 수 있도록 방사선 차폐 시설을 갖춘 특수 설비가 필요하다. 또한, 실험에 필요한 양성자 조사량

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

임연수: 책임연구원, 김동진: 책임연구원, 황성식: 책임연구원, 최민재: 선임연구원, 조성환: 선임기술원

을 얻기 위해서는 매우 긴 시간이 필요하며, 복잡한 방사선 물질 취급 절차에 따라 작업을 수행해야 할 뿐 아니라, 방사선에 피폭되지 않도록 특수 장비를 갖추거나 원격으로 제어된 환경에서 실험을 수행해야 한다. 이와 같은 중성자 조사 연구의 어려움을 극복하기 위해, 중성자 조사를 효과적으로 모사하고 중성자와 유사한 조사 특성을 발현시킬 수 있는 여러가지 유용한 대체 연구 기법들이 제안되었다. 이들 중 이온 조사, 특히 양성자를 이용한 조사가 몇 가지 제약에도 불구하고 중성자 조사를 효과적으로 모사할 수 있는 가장 매력적인 대안으로 잘 알려져 있다 [6]. 양성자 조사의 가장 큰 장점중 하나는 단시간에 100 displacements per atom (dpa) 이상의 조사량을 얻을 수 있다는 점이다. 또한 적절한 양성자 조사 조건에서 형성된 조사 결함과 미세조직 특성은 중성자 조사의 경우와 매우 유사한 것으로 보고되고 있다 [7-10].

하지만 양성자를 이용한 조사 연구에서 유념해야 할 사항은, 중성자 조사와는 달리 양성자 조사층은 수십 나노 마이크로 미터 정도의 얇은 표면에 국한되며, 조사 깊이에 따라 조사량 값이 달라져 균일한 조사층을 얻을 수 없다는 점이다. 예를 들어 2 MeV의 에너지로 양성자를 가속시키는 경우, 약 15 μm 깊이까지는 조사량이 천천히 증가하다가 이후 조사량이 급격히 증가하면서 약 20 μm 깊이에서 최대 조사량을 보인 후, 조사량이 급격히 소멸하는 형태의 조사량 분포 특성을 나타낸다(본 논문의 Fig. 1 참조) [11]. 이러한 특징적인 조사량 분포 특성은 양성자뿐 아니라 모든 종류의 이온 조사에 해당되며, 따라서 실험 및 분석 시편 준비에 상당한 주의를 요한다. 조사량에 따라 형성되는 조사 결함 종류와 미세조직 변화가 크게 달라지기 때문에 [3,4,8,9,12], 이온 조사된 재료의 깊이에 따라 조사 특성이 변하게 된다 [13-16]. 결과적으로 이러한 양성자를 포함한 이온 조사의 깊이에 따른 조사량 분포 특성으로 인해, 이온 조사재를 이용한 실험 및 분석을 수행할 때 시편을 채취한 위치 및 깊이에 대한 정보를 확보하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 오스테나이트계 316 스테인리스강에 양성자를 조사시킨 후, 양성자 조사재의 미세조직 특성과, IASCC 민감성을 평가하기 위한 표면산화 거동을 알아보았다. 미세조직 분석은 광학현미경(optical microscopy, OM), 에너지분산형 X-ray 분광기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)가 부착된 주사전

자현미경(scanning electron microscopy, SEM)과 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 이용하였다. TEM 시편의 focused ion beam (FIB, 모델 FEI Scios 2) 제작 과정에서 고 에너지 Ga 이온의 밀링에 의해 도입된 결함 [7-10]은 화학연마 방법으로 제거하였다. 표면산화 실험용 양성자 조사 시편은 연마와 폴리싱을 통해 표면에서의 양성자 조사량이 4 dpa가 되도록 시편의 일정 깊이를 제거하였다. 표면산화 실험은 원전 1차측 수화학을 모사한 환경에서 수행하였으며, 표면산화 실험 종료 후 결정립계 부근에서 FIB 방법으로 TEM 시편을 제작하여 양성자 조사가 표면산화 거동에 미치는 영향을 알아보았다. 마지막으로, 양성자 조사에 의한 결정립계 부근에서의 표면산화 거동 변화가 양성자 조사가 316 스테인리스강의 IASCC 민감성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 연구방법

본 연구에서 사용한 재료는 두께 27.3 mm 판재이었고, 화학조성은 Table 1과 같다. 이 재료는 1040 °C에서 최종 열처리한 후에 수냉한 것이며, 기계적 특성으로 항복강도는 200 MPa, 극한인장응력은 597 MPa, 그리고 연신율은 25%를 나타냈다.

원 소재에서 양성자 조사용으로 20 × 2.6 × 1.5 mm 크기의 시편을 여러 개 채취하였다. 양성자 조사용 시편은 SiC 연마지를 이용하여 #2000번까지 연마한 후, 50 vol% H₃PO₄ + 25 vol% H₂SO₄ + 25 vol% C₃H₅(OH)₃ 용액을 이용하여 상온에서 전해에칭을 통해 시편 연마중 형성된 표면변형층을 제거하였다. 양성자 조사는 미국 미시건 대학에 의뢰하여 General Ionex Tandetron accelerator를 이용하여 수행하였다. 360 °C에서 2 MeV로 가속된 양성자를 약 7.1 × 10⁶ dpa/s의 조사율로 조사하였다. 표면으로부터 10 μm 깊이의 조사층에서 평균 조사량이 0.4, 1.6, 3.4 그리고 4.2 dpa가 되도록 하여 총 4가지 종류의 양성자 조사 시편을 제작하였는데, 각 시편의 조사량은 조사 시간을 제어하여 결정하였다. 앞으로 이러한 4 가지 종류의 시편을 편의상 A, B, C 그리고 D 시편으로 나타내고자 한다. 양성자 조사 부위에서 조사 손상량은 Stopping and Range of Ions in Mater (SRIM) [11]을 이용하여 Kinchin-Pease model (혹은 quick calculation model) [17]로 계산하였다. Fig. 1은 표면으로부터 10 μm 깊이의 조사층에서 평균 조사

Table 1. Chemical composition of 316 stainless steel (wt%)

Cr	Ni	C	Mn	Si	Mo	Al	P	S	Fe
16.14	10.41	0.047	1.08	0.66	2.11	0.1	0.003	0.001	Bal.

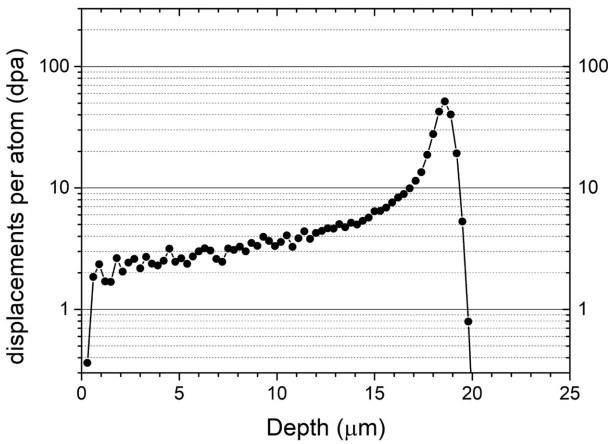


Fig. 1. Predicted displacements per atom (dpa) depending on the irradiation depth for protons accelerated with an energy of 2 MeV, by the Kinchin-Pease (or, quick calculation) model with a displacement energy of 40 eV in the SRIM code

량이 3.4 dpa가 되도록 양성자 조사 시간을 제어한 C 시편에서, 시편 표면으로부터 깊이에 따른 조사량의 변화를 나타낸다.

표면산화 실험용 시편은 양성자 조사된 상태 그대로의 C 시편을 이용하였다. C 시편의 표면을 SiC 연마지를 이용하여 #2000번까지 연마한 후, 1 μm와 0.4 μm 알루미나 파우더 현탁액으로 폴리싱하여 깊이를 11 μm 제거함으로써 표면에서의 양성자 조사량이 4 dpa가 되도록 하였다. 표면산화를 위한 침지시험은 원자력발전소 1차측 수화학 환경을 모사한 조건에서 수행하였다. 즉, 초순수 장치를 이용하여 18 MΩ 이상의 순수를 제조한 후에 1200 ppm B + 2 ppm Li을 첨가하였으며, 용액 내 존재하는 용존 수소의 농도는 10 cm³/kg H₂O로 유지하였고, 용존 산소의 농도는 5 ppb 이하로 유지하였다. 오토클레이브의 온도는 325 °C, 내부 압력은 10분마다 100 psi씩 가압하여 최종적으로 loop의 내부 압력이 1900 psi가 되도록 하였다. 또한 325 °C의 고온 고압 실험환경에서 오토클레이브를 포함한 loop 내에 설치된 구조물로부터 용출된 Fe와 Ni과 같은 금속 이온이 실험용 침지시편의 표면에 흡착되어 산화 현상에 미치는 영향을 방지하고자 이온교환기를 설치하여 용액 내에 존재하는 용출 금속 이온을 제거하였다. 시편의 총 침지 시간은 5000시간이었다.

광학현미경과 SEM/EDS를 이용한 미세조직 분석을 위하여, 양성자 조사 시편의 단면을 2 vol% bromine + 98 vol% methanol 용액에서 약 10 초간 화학에칭하였다. 비조사된 316 스테인리스강의 TEM 관찰을 위해, 시편 두께를 100 μm 이하로 연마한 후 10 vol% HClO₄ + 90 vol% methanol 용액을 이용하여 약 80 mA의 전

류 조건으로 -40 °C에서 전해연마하였다. 양성자 조사된 316 스테인리스강의 미세조직 분석용 TEM 시편은 FIB 방법을 이용하여 제작하였다. 양성자 조사된 시편의 단면을 SEM으로 관찰한 후, 원하는 깊이에서 조사 표면과 평행하도록 TEM 시편을 제작하여 채취 위치에서 양성자 조사량을 알 수 있도록 하였다. FIB시편 제작은 Ga 이온을 이용하였으며, 30 kV의 초기 빔 에너지와 1-5 nA의 전류 조건을 사용하였다. FIB 시편 제작 과정 중 고 에너지 Ga 이온의 스퍼터링에 의한 표면 손상을 줄이기 위해 빔 에너지를 30, 10, 5 kV로 점차 낮추어 가며 스퍼터링하여 표면 손상을 최소화하도록 하였다. 이러한 과정에도 불구하고, 가속된 Ga 이온의 스퍼터링에 의해 표면 부위에는 많은 결함들이 도입된다 [7-10]. 따라서 Ga 이온의 스퍼터링에 의해 형성된 표면 결함을 제거하기 위해, 후속으로 300 V의 저 에너지 Ar 이온을 이용하여 10°의 저각에서 10 ~ 30 분간 이온 밀링을 수행하여 Ga 이온의 스퍼터링에 의해 도입된 표면 결함을 제거하였다. 마지막으로, Ar 밀링 시 형성된 표면 결함은 methanol에 0.1 vol% 이하로 희석시킨 bromine 용액을 이용하여 화학연마 방법으로 제거하였으며, TEM 관찰로부터 이러한 화학연마에 의해 Ar 밀링 시 형성된 표면 결함이 완전히 제거되었음을 확인하였다.

TEM 관찰은 Oxford Instruments의 Oxford ISIS EDS가 부착된 FEG-TEM (JEM-2100F, 사용전압 200 kV)을 이용하였다. 표면산화 실험 종료 후, 양성자 조사 및 비조사 부위의 표면에 형성된 산화물은 고해상도의 이미지를 얻을 수 있는 전계방사형 주사전자현미경(field emission SEM, FE-SEM, 모델 FEI Sirion)을 이용하여 관찰하였다. 결정립계 주위에서의 표면산화 거동을 분석하기 위한 TEM 시편은 SEM 관찰을 통해 결정립계의 위치를 확인한 후, 미세조직 분석용 TEM 시편 제작과 동일한 방법으로 FIB를 이용하여 제작하였다. 하지만, 표면산화 분석용 TEM 시편은 화학연마에 사용되는 시약이 표면산화층에 영향을 줄 가능성을 고려하여, Ar 이온밀링 시 형성된 표면변형층 제거를 위한 화학연마는 수행하지 않았다. STEM/EDS 분석은 실리콘 드리프트 검출기(모델 Oxford instruments X-max 80T)와 AZTEC 분석 시스템 (Ver.3.1b)이 장착된 TEM (모델명 JEOL JEM-2100F)을 이용하였으며, STEM probe 크기는 대략 1 nm이었다. EDS 스펙트럼에서 Cr La line (0.50 KeV)과 O K Line (0.52 KeV) 피크가 유사한 대역에서 겹치는 부분이 존재한다. 따라서, Cr과 O의 조성에 대한 정량적인 결과를 얻기 위해 중첩된 스펙트럼 피크에 대한 deconvolution을 수행하였다.

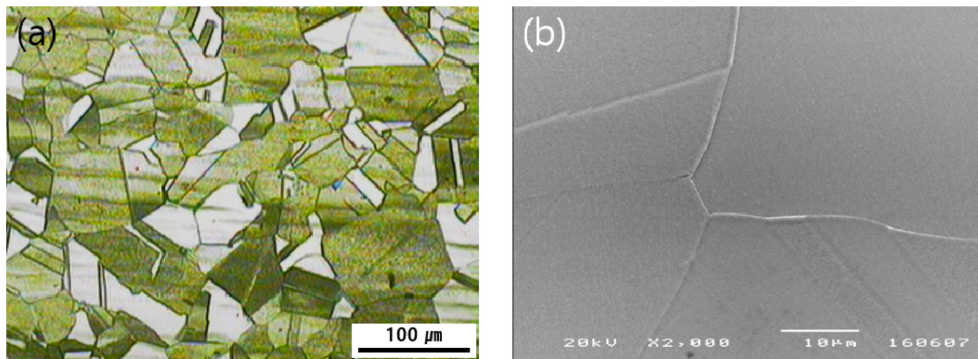


Fig. 2. (a) OM and (b) SEM images showing the microstructural features of 316 stainless steel before proton irradiation

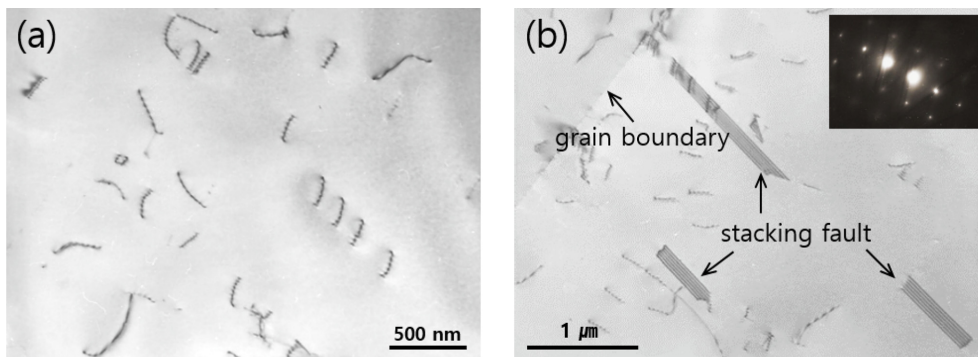


Fig. 3. TEM bright field images and related SADP showing (a) dislocation and (b) stacking fault morphologies taken from 316 stainless steel before proton irradiation

3. 연구결과 및 고찰

3.1 양성자 조사용 316 스테인리스강의 미세조직 특성

X-ray 회절도형 분석으로부터, 양성자 조사용으로 사용된 316 스테인리스강은 격자상수 값이 0.3591 nm인 fcc 구조의 오스테나이트계 스테인리스강으로 확인되었다. 또한 Fig. 2a에서와 같이 전체적으로 등방적인 결정립 분포와 균일한 미세조직 특성을 나타냈다.

Fig. 2b는 양성자 조사 전 316 스테인리스강의 SEM 관찰 결과를 나타낸다. 본 재료에서는 결정립 내부뿐 아니라 결정립계에서도 크롬탄화물은 관찰되지 않았다. 이는 1040 °C에서 최종 열처리 후 수냉에 의해, 기존에 존재하였던 크롬탄화물들이 모두 기지금속에 용해되었으며, 급냉에 의해 냉각 중 결정립 내부나 결정립계에서 크롬탄화물이 핵생성하여 성장할 시간적 여유가 없었던 사실에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 미세조직 특성을 보여주는 TEM 명시야상 (bright field image) 및 제한시야 회절패턴(selected area diffraction pattern, SADP)이며, beam direction을 [110] zone axis에 맞춘 후 전위 등 각종 결함이 선명히 관찰

되는 two-beam 조건으로 얻은 결과를 보여주고 있다. Fig. 3a에서 알 수 있는 바와 같이 전위밀도는 매우 낮았다. 특이한 점은, Fig. 3b에서 보듯이 적층결함(stacking fault)에 의해 형성된 이미지들이 자주 관찰되었다는 점이다. 이는 오스테나이트계 316 스테인리스강이 낮은 적층결함에너지(stacking fault energy, SFE)를 갖는다는 사실에 기인한다 [18,19]. 따라서 오스테나이트계 316 스테인리스강에서는 낮은 SFE로 인해 Fig. 2a에서와 같이 많은 열처리 쌍정(annealing twin) 들이 관찰되는데, 본 연구에 사용된 시편의 경우 쌍정 계면(twin boundary)이 차지하는 분율은 전체 결정립계의 약 40%로 측정됐다. Fig. 2b의 SEM 관찰에서와 마찬가지로, Fig. 3b의 TEM 관찰에서도 결정립 내부 혹은 결정립계를 따라 어떠한 크롬탄화물도 발견되지 않았다.

이상의 관찰 결과로부터, 본 연구에 사용한 양성자 조사용 316 스테인리스강은 전체적으로 매우 단순한 미세조직 특성을 나타내고 있음을 잘 알 수 있다. 열처리에 따른 크롬탄화물 등 2차상들은 형성되지 않았으며, 관찰된 주요 결함은 단지 전위와 적층결함 뿐이었다. 또한 전위밀도 역시 매우 낮았다. 따라서, 적은

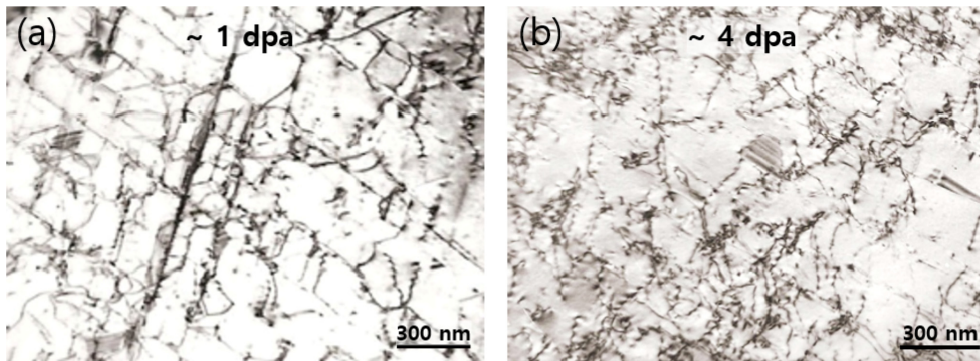


Fig. 4. Dislocation morphologies in the proton-irradiated 316 stainless steel with radiation doses of (a) ~ 1 dpa and (b) ~ 4 dpa

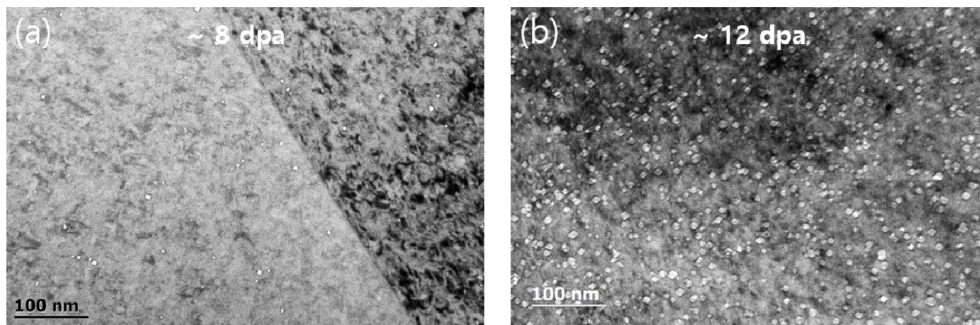


Fig. 5. Behavior of micro-void formation in the proton-irradiated 316 stainless steel with radiation doses of (a) ~ 8 dpa and (b) ~ 12 dpa

재료 결함을 갖고 있는 시편에 양성자 조사를 할 경우 형성되는 각종 이온 결함을 확인하는 작업이, 결함이 많은 재료에 비해 상대적으로 용이할 것으로 판단된다.

3.2 양성자 조사에 의한 미세조직 변화

중성자나 양성자 조사에 의해 316 스테인리스강에는 공공(vacancy), Frank loop, 전위, micro-void 등 다양한 종류의 조사 결함이 형성된다. 본 논문에서는 주로 전위와 micro-void 들의 관찰 결과에 대해 서술하고자 한다. 양성자 조사량에 따른 전위 형성 거동을 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4a는 A시편의 1 dpa 영역에서, 그리고 Fig. 4b는 B 시편의 4 dpa 영역에서 채취한 FIB TEM 시편으로부터 얻은 결과이다. Fig 4의 관찰 조건도 Fig. 3과 마찬가지로, beam direction을 [110] zone axis에 맞춘 후 two-beam 조건으로 수행하였다. Fig. 3a와 비교하였을 때, 양성자 조사에 의해 전위밀도가 크게 증가하였음을 쉽게 알 수 있다. 비조사 시편에서 전위들은 단순한 형태를 하고 있는데 반해, 양성자 조사 시편에서의 전위들은 굴곡진 형태를 하고 있을 뿐 아니라, 서로 얽혀서 슬립면 상에서 네트웍 전위(network dislocations)를 구성하기도 하는 등 매우 복잡한 분포

형태를 나타냈다 [20]. 또한 양성자 조사량이 증가함에 따라 전위밀도 역시 증가하였음을 알 수 있는 데, 니켈기 합금의 일종인 Alloy 600에 대한 양성자 조사 효과에 대해 연구한 Kai와 Lee [21]도 양성자 조사량 증가에 따른 전위밀도 증가를 확인하였다.

Fig. 5는 316 스테인리스강에서 양성자 조사량에 따른 micro-void의 형성 거동을 보여주고 있다. Fig. 5a와 b는 양성자 조사량이 각각 약 8 dpa와 12 dpa인 위치에서 채취한 시편으로부터 얻은 결과이며, micro-void의 모습이 선명하게 관찰되는 under-focus 조건으로 분석을 수행하였다. 그림으로부터, 각진 형태를 하고 있는 micro-void가 시편 전반에 걸쳐 분포하고 있음을 알 수 있다. 또한 양성자 조사량이 증가할수록 micro-void의 평균 크기뿐 아니라 단위 면적당 수밀도(number density) 역시 증가하였음을 확인할 수 있다. 흥미로운 점은, 본 연구에서 조사량이 4 dpa 이하인 조사 시편에서는 주로 전위 등이 관찰되었을 뿐, micro-void는 관찰되지 않았다는 점이다. Z. Jiao 등 [22]은 온도 360 °C에서 2.3 MeV로 가속된 양성자로 화학 조성 서로 다른 3 가지 종류의 오스테나이트계 304 스테인리스강에 조사시킨 후 미세조직 변화를 연구하였다. 그

들의 연구 결과에 따르면, 시편의 화학 조성에 따라 micro-void 형성 여부가 달라지게 된다는 사실을 확인하였다. 또한 micro-void가 형성된 시편에서도 양성자 조사량이 특정 조사량 이상일 때만 micro-void가 형성되었다. 따라서 본 실험 결과와 더불어 Z. Jiao 등의 연구 결과를 종합하여 보았을 때, 이러한 사실은 특정 화학 조성을 갖는 스테인리스강에서 micro-void 형성에 필요한 양성자 조사량의 문턱치(threshold value)가 존재한다는 것을 의미하는 것으로 판단된다. 본 연구를 통해 얻은 양성자 조사에 따른 전위 및 micro-void의 형성과 관련하여, 양성자 조사량 증가에 따른 전위와 micro-void의 밀도 변화에 대한 정량적인 평가가 진행 중에 있다.

3.3 표면산화 실험

표면산화 실험은 C 시편을 이용하여 수행하였다. 양

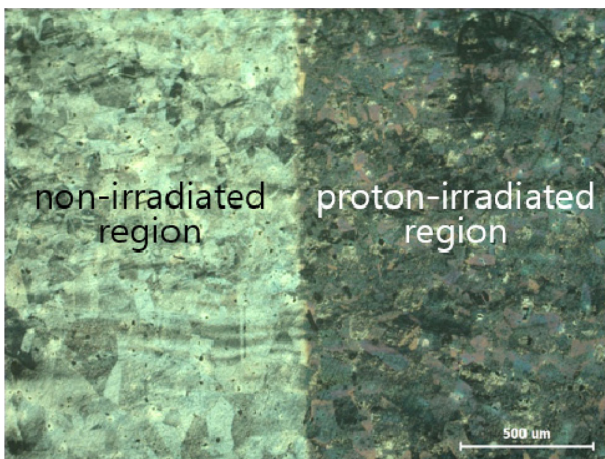


Fig. 6. OM image showing the oxidation surfaces of the non-irradiated and proton-irradiated regions of 316 stainless steel after the immersion test in a simulated PWR primary water environment at 325 °C with a test duration of 5000 hrs

성자 조사 시편은 양성자 조사 부위와 비조사 부위를 동시에 포함하고 있었으며, 조사 부위가 전체 면적의 반을 차지하며 나머지 반은 비조사 부위로 구성되어 있었다. 따라서, 이러한 종류의 시편을 이용하면 동일한 실험 조건에서 양성자 조사가 표면산화 특성에 어떠한 영향을 주는가에 대한 직접적인 비교 자료를 제공할 수 있을 것으로 생각한다. 표면산화 실험 전, 시편의 표면을 약 11 μm 제거하여 양성자 조사된 표면에서의 조사량이 4 dpa가 되도록 하였다. Fig. 6은 원전 1차측 수화학 환경을 모사한 실험 조건에서 수행한 침지실험 종료 후 OM을 이용하여 얻은 시편의 표면 모습이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 양성자로 조사된 부위와 비조사 부위의 모습이 뚜렷이 구분될 정도로 다르게 나타났다. 이는 동일 실험조건에서 두 부위에서의 산화 혹은 부식 반응이 다르게 일어났음을 의미한다.

Fig. 7a와 b는 각각 표면산화 시편의 양성자 비조사 부위와 4 dpa로 조사된 부위에서 얻은 표면산화물의 SEM 관찰 결과를 나타낸다. 두 부위 모든 지역에서 각진 형태의 산화물이 형성되었다. 하지만, 양성자 조사 지역에서 비조사 지역에 비해 표면산화물의 평균 크기가 증가하였을 뿐 아니라, 더욱 높은 산화물 밀도를 나타냈다. 양성자 조사 부위에는 다량의 조사 결함 형성 [9,20,22]으로 인해 비조사 부위에 비해 더욱 많은 결함들이 존재한다. 따라서, 양성자 조사 부위에 형성된 각종 조사 결함들이 표면에서 산화물 형성을 위한 핵생성(nucleation) 위치로 작용하였을 뿐 아니라, 구성 원소들의 확산을 촉진시켜 위와 같은 결과를 나타낸 것으로 생각된다. 양성자 비조사 및 조사 지역에서 수행한 TEM/EDS 조성 분석 결과, 두 지역에서 형성된 표면산화물의 조성은 매우 유사하였으며, Fe 대신 Si, Cr, Ni이 소량 치환된 Fe₃O₄ 스피넬인 것으로 확인되었다.

IASCC는 균열이 결정립계를 따라 진행되는 입계용

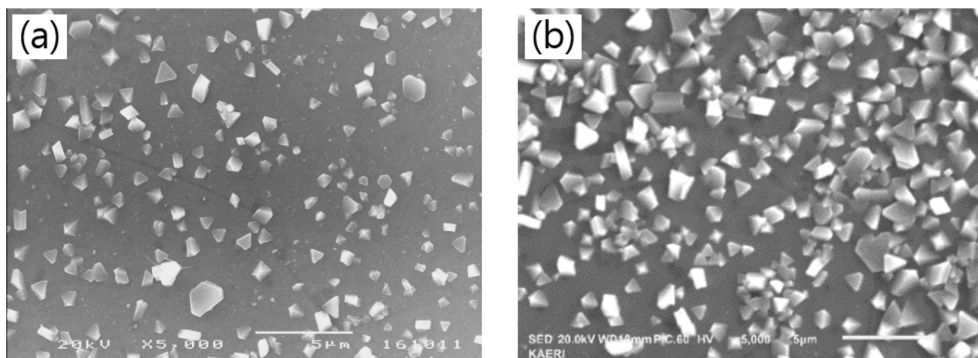


Fig. 7. SEM images of the surface oxide morphologies on the (a) non-irradiated and (b) proton-irradiated regions of 316 stainless steel with a radiation dose of 4 dpa

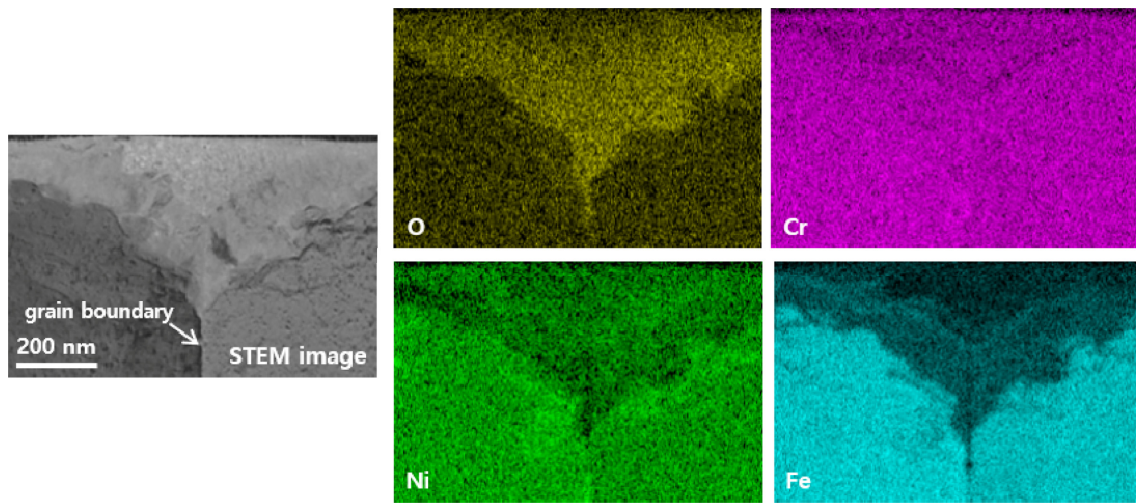


Fig. 8. STEM image of the surface oxidation layer in the non-irradiated region of 316 stainless steel, and EDS compositional maps of O, Cr, Ni and Fe

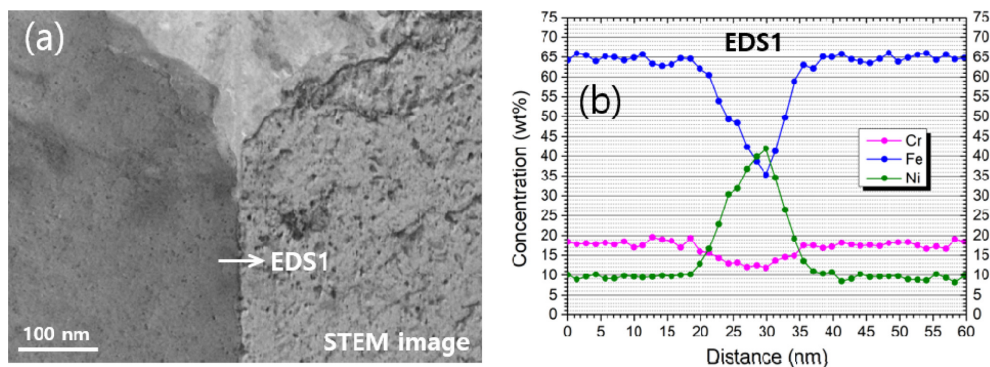


Fig. 9. (a) STEM image of the surface oxidation layer in the non-irradiated region of 316 stainless steel, and (b) compositional variations of Cr, Fe and Ni obtained from a line profiling across a grain boundary denoted by EDS1 in (a)

력부식균열(intergranular stress corrosion cracking, IGSCC)의 형태를 갖는다. 따라서 본 논문에서는 양성자 조사에 의해 316 스테인리스강의 결정립계 부근에서 발생하는 표면산화 현상의 변화에 대한 관찰 결과를 중심으로 서술하고자 한다. Fig. 8은 침지시험의 양성자 비조사 부위에서 얻은 STEM/EDS 분석 결과이다. Fig. 8은 EDS 성분 mapping을 수행한 영역을 나타내는 STEM image와 더불어 O, Cr, Ni 및 Fe 성분의 EDS mapping 결과를 나타낸다. O에 대한 mapping 결과로부터, 산화층의 선단 앞쪽에 위치한 결정립계에서 약 100 nm 정도 깊이로 결정립계를 따라 O가 시편 내부로 확산된 것을 알 수 있다. 또한 O의 확산 영역 바로 아래쪽에 위치한 결정립계에서 Cr과 Fe는 고갈되고 Ni는 농축되는 현상이 관찰되었다. 결정립계에서 관련 원소의 고갈 및 농축 등 조성 변화를 좀 더 정량적으로 확인하기 위하여 line profile을 수행하였으며, 그 결과

를 Fig. 9에 나타냈다.

표면산화층 아래에 있는 결정립계(Fig. 9a)를 가로질러 측정된 주요 구성 금속원소의 조성 변화를 Fig. 9b에 나타냈다. Cr과 Fe는 평균 조성에 비해 각각 약 4 wt%와 29 wt% 정도 고갈되었으며, 이에 따라 Ni는 평균 조성에 비해 약 33 wt% 정도 농축되었다. 표면산화 실험에 사용한 비조사 316 스테인리스강은 최종적으로 용체화 열처리된 시편으로 결정립계를 따라 크롬탄화물과 같은 어떠한 2차상도 석출되지 않았으며, 따라서 표면산화 실험 전 결정립계에는 Cr의 고갈 등은 발생하지 않았다. 결과적으로, 표면산화 시편의 양성자 비조사 부위에서 관찰된 Fig. 8과 9의 표면산화층 밑의 결정립계 부근에서 발생한 조성 변화는 표면산화 현상과 직접적인 관련이 있다는 사실을 알 수 있다.

원전 1차측 수화학 환경에서 316 스테인리스강의 IGSCC 선단(crack tip)의 결정립계 [23]와 표면산화층

바로 밑에 위치한 결정립계 [24]에서의 Cr과 Fe의 고갈 및 Ni의 농축은 매우 일반적인 현상으로 알려져 있다. 또한 표면산화층 아래에 위치한 결정립계에서의 동일한 조성 변화가 Alloy 600과 같은 니켈기 합금에서도 발생하는 것으로 보고되었다 [25]. 이러한 현상이 일관되게 나타나는 이유는, O가 주로 결정립계를 따라 재료 내부로 확산해 들어옴에 따라 산화 반응성이 높은 Cr과 Fe이 결정립계를 통해 표면 부위로 확산하여 선택적 산화(selective oxidation)를 일으키게 되고, 산화 반응성이 Cr과 Fe 보다 낮은 Ni은 산화물이 형성됨에 따라 발생하는 부피 팽창과 관련하여 야기되는 응력을 완화시키기 위해 형성된 산화물 밖으로 방출되어 결정립계에 농축되기 때문인 것으로 생각된다 [26].

Fig. 10은 4 dpa로 양성자 조사된 부위의 표면 결정립계 부근에서 수행한 STEM/EDS 분석 결과이며,

mapping을 수행한 지역의 STEM image와 더불어 O, Cr, Ni 및 Fe 성분의 EDS mapping 결과를 나타낸다. 표면산화층 아래에서의 결정립계 조성 변화와 관련하여 양성자 비조사 부위의 결과를 나타내는 Fig. 8과 비교하였을 때, 주요 구성 금속원소인 Cr, Fe 및 Ni의 고갈 및 농축 양상은 유사하였다. 하지만, 그림으로부터 이 원소들의 고갈 및 농축 정도가 비조사 시편에 비해 매우 심하다는 사실을 알 수 있다. 특히 Ni은 표면산화층 아래의 결정립계에서 고도로 농축된 모습을 선명히 보여주고 있다.

Fig. 10의 표면산화층과 결정립계 부근에서의 조성 변화를 좀 더 정량적으로 알아보기 위하여 결정립계를 가로 질러 line profile을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 11에 나타냈다. Fig. 11a는 표면산화층 부근의 결정립계 및 line profile을 수행한 위치 및 방향을 보여주는

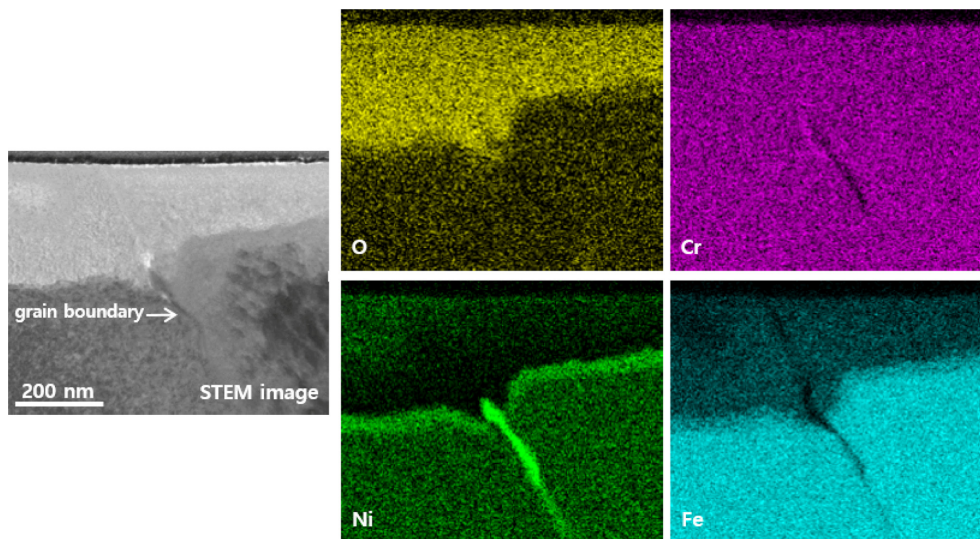


Fig. 10. STEM image of the surface oxidation layer in the proton-irradiated region of 316 stainless steel with a radiation dose of 4 dpa, and EDS compositional maps of O, Cr, Ni and Fe

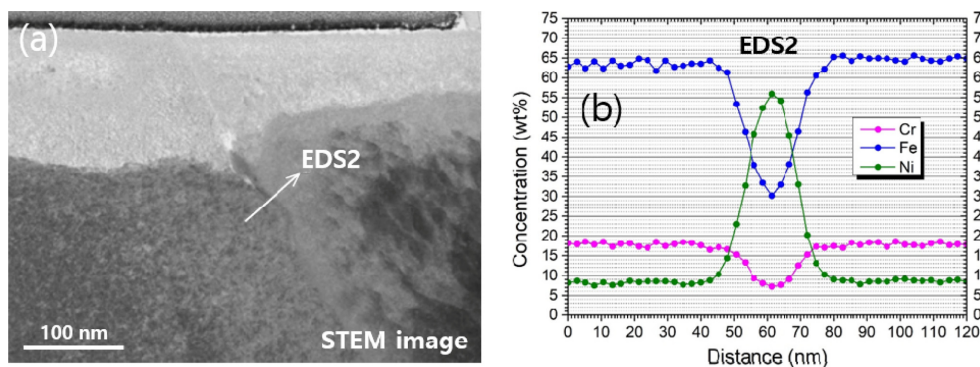


Fig. 11. (a) STEM image of the surface oxidation layer in the proton-irradiated region of 316 stainless steel with a radiation dose of 4 dpa, and (b) compositional variations of Cr, Fe and Ni obtained from a line profiling across a grain boundary denoted by EDS2 in (a)

STEM image이며, Fig. 11b는 line profile 로 측정된 주요 금속 원소인 Cr, Fe 및 Ni의 조성 변화이다. Fig. 11b를 통해 알 수 있는 바와 같이, Cr과 Fe는 평균 조성에 비해 각각 약 11 wt%와 35 wt% 정도 고갈되었으며, 이에 따라 Ni는 평균 조성에 비해 약 46 wt% 정도 농축되었다. 따라서, Fig. 9b와 Fig. 11b의 조성 측정 결과로부터, 양성자 조사에 의해 316 스테인리스강의 표면산화층 부근에 있는 결정립계에서 주요 구성 원소의 고갈 및 농축 등의 조성 변화가 더욱 심해졌다는 사실을 정량적으로 확인할 수 있다.

본 연구에서 관찰된 양성자 조사에 의한 316 스테인리스강의 표면산화 거동 변화는 양성자 조사에 따른 각종 조사 결함의 형성 및 형성된 결함을 통한 구성 원소들의 확산 현상과 깊은 관련이 있다. 양성자 조사에 의해 형성된 각종 조사 결함은 구성 원소들의 확산을 촉진시킨다. 양성자 조사에 의해 발생한 각종 결함 중 공공의 일부는 재결합하거나, 일부는 재료의 표면, 결정립계 및 전위로 이동한다. 이러한 결함의 이동에 의해 Cr, Fe와 Mo 등은 공공과 빠른 속도로 치환되며 확산하여 결정립계에서 고갈되고, Si와 Ni 등은 결정립계에 농축되는 조사유기편석(radiation induced segregation, RIS) 현상이 발생한다 [27]. 본 연구의 표면산화 실험에 사용된 양성자 조사 시편에서 발생한 RIS 현상을 확인하기 위해 atom probe tomography를 이용하여 결정립계 부근에서 구성 원소들에 대한 화학 조성 변화를 측정하였으며, 그 결과 Cr, Mo 그리고 Mn은 평균 조성에 비해 낮게 측정된 반면, Ni, Si, B 그리고 P는 높게 측정되었다. 이들 원소 중에서 특히 Cr은 ~ 3 wt%의 고갈, 그리고 Ni은 ~ 2 wt%의 농축 현상이 발생하였다. 반면, Fe는 화학 조성에 큰 변화가 없었다 [28].

이러한 RIS에 의한 결정립계 부근에서의 화학 조성 변화와 더불어, 양성자 조사 시편에 Fig. 10과 11에서와 같이 표면산화 작용이 부가되면 구성 원소들의 결정립계 편석 현상은 더욱 가중된다. 특히 Ni의 경우, RIS와 양성자 비조사 시편의 표면산화 현상에 의해 발생한 농축 정도를 단순 합산하면 2 wt% + 32 wt% = 34 wt%인데 반해, 표면산화 실험 후 측정된 결과는 49 wt%로, 약 15 wt%의 차이가 발생하였다. 이러한 차이로부터, 양성자 조사에 의해 형성된 조사 결함들이 RIS를 발생시켰을 뿐 아니라, 표면산화 과정에서 주요 구성원소들의 확산을 촉진시켜 더욱 큰 화학조성 변화를 발생시킨 것을 알 수 있다. 따라서, 양성자 조사된 표면산화 시편의 결정립계에서 Cr과 Fe의 고갈과 Ni의 농축이 양성자 비조사 시편에 비해 더욱 심해진 것은, RIS와 함께 양성자 조사에 의해 형성된 각종 조사 결함이 표면 산화 과정을 더욱 가속시켜 나타난 현

상으로 볼 수 있다.

스테인리스강의 결정립계에서 Cr이 일정치 이하로 낮아질 경우, SCC 저항성을 약화시켜 결국 IGSCC 개시가 쉽게 발생할 수 있다 [29]. 이와 함께, 외부에서 인장 응력이 가해지면 양성자 조사에 의해 형성된 높은 밀도의 전위들이 슬립면을 통해 결정립계로 이동하여 pile-up 되고, 이로 인해 결정립계 부근에서 증가된 응력 혹은 변형이 표면산화층을 쉽게 파단 시킴으로써 균열 개시가 시작될 수 있다 [30]. 결론적으로, 양성자 조사에 의해 형성된 높은 밀도의 각종 조사 결함에 의한 주요 구성 원소들의 확산 촉진, RIS와 표면 산화 작용에 의한 결정립계에서의 Cr 및 Fe의 고갈과 Ni의 농축 심화, 응력이 인가되었을 때 결정립계 부근에서 양성자 조사에 의해 형성된 전위들의 pile-up에 따른 표면산화층의 용이한 파단 등 여러 요인들이 복합적으로 작용하여 양성자 조사가 316 스테인리스강의 IASCC를 더욱 가속시키는 것으로 판단된다.

4. 결론

국내 원자력발전소의 원자로 주요 내부구조물 재료로 사용되는 오스테나이트계 316 스테인리스강을 360 °C에서 2 MeV로 가속된 양성자를 이용하여 표면으로부터 10 μm 깊이의 조사층에서 평균 조사량이 0.4, 1.6, 3.4 그리고 4.2 dpa가 되도록 양성자 조사 시편을 제작하였다. 이후 TEM을 이용한 미세조직 분석과 IASCC 민감성 평가를 위해 원전 1차측 수화학 환경에서 침지 시험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

양성자 조사용 316 스테인리스강은 등방적이고 균일한 미세조직을 갖고 있었으며, 최종 용체화 열처리에 의해 결정립계와 결정립 내부에서 크롬 탄화물과 같은 어떠한 2차상도 석출되지 않았다. 전위밀도 역시 매우 낮은 값을 나타냈으며, 316 스테인리스강의 낮은 적층 결함에너지로 인해 많은 적층 결함과 쌍정이 관찰되었다.

양성자 조사에 의해 많은 종류의 조사 결함들이 형성되었다. 주로 관찰된 조사 결함은 전위와 micro-void 이었다. 조사량이 낮은 지역에서는 주로 전위가, 조사량이 높은 지역에서는 주로 micro-void가 형성되었다. 양성자 조사량이 증가함에 따라 전위밀도와 micro-void의 밀도 역시 증가하였다. 이러한 결과로부터, 조사량에 따라 형성되는 조사 결함의 종류가 달라지며, 특정 화학 조성을 갖는 스테인리스강에서 micro-void 형성에 필요한 양성자 조사량의 문턱치가 존재하는 것으로 판단된다.

양성자 비조사 및 조사 부위를 갖는 표면산화 실험 시편의 표면에서 각진 형태의 Fe 대신 Si, Cr 및 Ni가

소량 치환된 Fe₂O₃ 스피넬이 관찰되었다. 양성자 조사 부위에서 조사 결합의 영향으로 표면산화물의 크기는 더 커지고, 밀도는 증가하였다.

양성자 비조사 부위의 표면산화층 아래에 위치한 결정립계에서 O의 확산에 따라 Cr과 Fe는 고갈되고 Ni는 농축되었다. 양성자 조사 부위에서도 동일한 현상이 관찰되었으나, Cr과 Fe의 고갈 및 Ni의 농축 정도가 더욱 심하였다. 이는 양성자 조사에 의해 형성된 조사 결합이 구성 원소의 확산을 촉진시켜 발생한 RIS와 더불어 표면산화 현상이 서로 상승작용을 일으켜 나타난 결과인 것으로 해석된다.

결론적으로, 조사 결합의 형성으로 인한 주요 구성 원소들의 확산 촉진, RIS와 표면 산화 작용에 의해 결정립계에서 Cr의 더욱 심화된 고갈, 그리고 응력 인가 시 양성자 조사에 의해 형성된 전위의 작용으로 인한 결정립계 부근 표면산화층의 용이한 파단 등 여러 복합적인 요인이 작용하여 양성자 조사가 316 스테인리스강의 IASCC를 더욱 가속시키는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국과학기술재단의 지원(2017M2A8A4015155, 고내식 구조재료 부식균열 개시평가 및 대응기술 개발)과 2019년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원(20191510301140, 해체원전 원자로 내부구조물 베타포머볼트 조사유기 응력부식 균열 열화 특성 분석 기술개발)을 받아 수행된 연구입니다.

References

1. J. McKinley, R. Lott, B. Hall, and K. Kalchik, *Proc. of the 16th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, Asheville, North Carolina (2013).
2. R. Pathania, R. Carter, and A. Demma, *Fontevraud 7*, p. 26, Avignon, France (2010).
3. S. M. Bruemmer, E. P. Simonen, P. M. Scott, P. L. Andresen, G. S. Was, and J. L. Nelson, Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water-reactor core internals, *Journal of Nuclear Materials*, **274**, 299 (1999). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00075-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00075-6)
4. O. K. Chopra and A. S. Rao, A review of irradiation effects on LWR core internal materials – IASCC susceptibility and crack growth rates of austenitic stainless steels, *Journal of Nuclear Materials*, **409**, 235 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.001>
5. P. L. Andresen and G. S. Was, A historical perspective on understanding IASCC, *Journal of Nuclear Materials*, **517**, 380 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.01.057>
6. S. J. Zinkle and L. L. Snead, Opportunities and limitations for ion beams in radiation effects studies: Bridging critical gaps between charged particle and neutron irradiations, *Scripta Materialia*, **143**, 154 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.06.041>
7. J. Gan and G. Was, Microstructure evolution in austenitic Fe–Cr–Ni alloys irradiated with neutrons: comparison with neutron-irradiated microstructures, *Journal of Nuclear Materials*, **297**, 161 (2001). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00615-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00615-8)
8. G. S. Was, J. T. Busby, T. Allen, E. A. Kenik, A. Janssen, S. M. Bruemmer, J. Gan, A. D. Edwards, P. M. Scott, and P. L. Andresen, Emulation of neutron irradiation effects with protons: validation of principle, *Journal of Nuclear Materials*, **300**, 198 (2002). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00751-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00751-6)
9. B. H. Sencer, G. S. Was, M. Sagisaka, Y. Isobe, G. M. Bond, and F. A. Garner, Proton irradiation emulation of PWR neutron damage microstructures in solution annealed 304 and cold-worked 316 stainless steels, *Journal of Nuclear Materials*, **323**, 18 (2003). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.07.007>
10. K. J. Stephenson and G. S. Was, Comparison of the microstructure, deformation and crack initiation behavior of austenitic stainless steel irradiated in-reactor or with protons, *Journal of Nuclear Materials*, **456**, 85 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.08.021>
11. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon, New York (1985).
12. D. J. Edwards, E. P. Simonen, and S. M. Bruemmer, Evolution of fine-scale defects in stainless steels neutron-irradiated at 275 °C, *Journal of Nuclear Materials*, **317**, 13 (2003). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00002-3)
13. Z. Li, H. Abe, and N. Sekimura, Analysis of Defects Formation and Mobility during Ion Irradiation by Coherent Precipitates, *Materials Transactions*, **47**, 259 (2006). Doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.259>
14. D. Chen, K. Murakami, K. Dohi, K. Nishida, N. Soneda, Z. Li, L. Liu, and N. Sekimura, Depth distribution of Frank loop defects formed in ion-irradiated stainless steel

- and its dependence on Si addition, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **365**, 503 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.08.029>
15. L. Shao, C.-C. Wei, J. Gigax, A. Aitkaliyeva, D. Chen, B. H. Sencer, and F. A. Garner, Effect of defect imbalance on void swelling distributions produced in pure iron irradiated with 3.5 MeV self-ions, *Journal of Nuclear Materials*, **453**, 176 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.002>
 16. C. Zheng and D. Kaoumi, Radiation-induced swelling and radiation-induced segregation & precipitation in dual beam irradiated Ferritic/Martensitic HT9 steel, *Materials Characterization*, **134**, 152 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.10.019>
 17. R. E. Stoller, M. B. Toloczko, G. S. Was, A. G. Certain, S. Dwaraknath, and F. A. Garner, On the use of SRIM for computing radiation damage exposure, *Nuclear Instruments and Methods Physics Research B*, **310**, 75 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.05.008>
 18. R. E. Schramm and R. P. Reed, Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels, 316 SS stacking fault energy, *Metallurgical Transactions A*, **6**, 1345 (1975). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF02641927>
 19. P. J. Brofman and G. S. Ansell, On the Effect of Carbon on the Stacking Fault Energy of Austenitic Stainless Steels, *Metallurgical Transactions A*, **9**, 879 (1978). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF02649799>
 20. S. J. Zinkle, *Radiation-Induced Effects on Microstructure*, in: R.J.M. Konings (ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam (2012).
 21. J.-J. Kai and R. D. Lee, Effects of proton irradiation on the microstructural and microchemical evolution of Inconel 600 alloy, *Journal of Nuclear Materials*, **207**, 286 (1993). Doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90271-Y](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90271-Y)
 22. Z. Jiao, J. T. Busby, and G. S. Was, Deformation microstructure of proton-irradiated stainless steels, *Journal of Nuclear Materials*, **361**, 218 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.12.012>
 23. M. Meisnar, A. Vilalta-Clemente, M. Moody, K. Arioka, and S. Lozano-Perez, A mechanistic study of the temperature dependence of the stress corrosion crack growth rate in SUS316 stainless steels exposed to PWR primary water, *Acta Materialia*, **114**, 15 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.010>
 24. K. Kruska, S. Lozano-Perez, D. W. Saxey, T. Terachi, T. Yamada, and G. D. W. Smith, Nanoscale characterisation of grain boundary oxidation in cold-worked stainless steels, *Corrosion Science*, **63**, 225 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.06.030>
 25. Y. S. Lim, S.W. Kim, S. S. Hwang, H. P. Kim, and C. Jang, Intergranular oxidation of Ni-based Alloy 600 in a simulated PWR primary water environment, *Corrosion Science*, **108**, 125 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.040>
 26. R. C. Newman and F. Scenini, Another Way to Think About the Critical Oxide Volume Fraction for the Internal-to-External Oxidation Transition?, *Corrosion*, **64**, 721 (2008). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3278509>
 27. S. M. Bruemmer, E. P. Simonen, P. M. Scott, P. L. Andresen, G. S. Was, and J. L. Nelson, Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water-reactor core internals, *Journal of Nuclear Materials*, **274**, 299 (1999). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00075-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00075-6)
 28. Y. S. Lim, S. S. Hwang, D. J. Kim, M. J. Choi, and J. Y. Lee, *Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting*, Jeju, May 23-24, Korea (2019).
 29. V. Kain, R. C. Prasad, and P. K. De, Testing Sensitization and Predicting Susceptibility to Intergranular Corrosion and Intergranular Stress Corrosion Cracking in Austenitic Stainless Steels, *Corrosion*, **58**, 15 (2002). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3277301>
 30. T. Fujii, R. Yamakawa, K. Tohgo, and Y. Shimamura, Analysis of the early stage of stress corrosion cracking in austenitic stainless steel by EBSD and XRD, *Materials Characterization*, **172**, 110882 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.110882>