

# Alloy 600의 미세구조와 공식 개시 특성과의 관계

## I. 미세구조적 특성 분석

허도행\* · 김경모\* · 김정수\* · 박용수\*\*

\*한국원자력연구소 원자력재료기술팀, \*\*연세대학교 금속공학과

### Correlation of Microstructure and Pit Initiation Characteristics in Alloy 600

#### I. Microscopic Analysis of Microstructural Characteristics

Do Haeng Hur\*, Kyung Mo Kim\*, Joung Soo Kim\*, and Yong Soo Park\*\*

\*Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

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

The microstructural changes with thermal treatment and microstructure of Ti-carbonitrides in Alloy 600 have been investigated by using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and scanning Auger microscopy techniques. It was found that (Mg, Ca)S particles were precipitated to the surface of the Ti-carbonitrides which was covered with sulfur and/or phosphorus. Phosphorus and boron were segregated to grain boundaries in Alloy 600 thermally treated at 715°C for 12 hours. The content of chromium at grain boundaries in Alloy 600TT also decreased by 3~4wt% compared with the bulk composition. These microstructural observations were correlated with the results of the work on pit initiation in Part II.

*Keywords* : Alloy 600, pitting, Ti-carbonitride, sulfide, segregation.

## 1. 서 론

가압경수로형 원자력발전소 증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있는 Alloy 600은 가동조건에서 공식(pitting), 입계부식(intergranular attack), 일차측 응력부식균열, 이차측 응력부식균열, 덴팅(denting) 등의 여러 가지 부식손상을 겪고 있다.

응력부식균열의 경우 Pb 분위기나,<sup>1-3)</sup> 붕산과 염소의 혼합 분위기<sup>4)</sup>와 같은 특수한 환경에서 일어나는 입내균열을 제외하고는 이차측 분위

기, 일차측 분위기에서 입계균열을 일으키는 것으로 보고되어 왔다.

이러한 응력부식균열에 대한 저항성을 향상시키기 위하여 대략 700°C에서 10~15시간 TT (thermally treated) 처리를 하게 되는데 이때 결정립계에 석출하는 크롬탄화물이 응력부식균열 저항성 향상에 기여하는 것으로 보고되고 있다. 열처리에 의한 중요한 변화는 다음의 3가지로 요약할 수 있다.<sup>5)</sup> 즉, 열처리 온도에서의 낮은 탄소용해도에 의한 크롬탄화물의 석출, 크롬탄화물이 석출한 인접 기지의 크롬농도 저하 구

역의 형성, 그리고 P,<sup>5-10)</sup> B,<sup>5,9)</sup> S<sup>11)</sup> 등 불순물 원소의 입계 편석이 일어날 수 있다. 이러한 미세구조 변화는 입계부식, 용력부식균열 저항성의 변화와 밀접한 관련이 있다.

공식의 경우 1981년 Alloy 600을 전열관 재료로 사용한 미국의 Indian Point 3와 Millstone 2에서 다량의 전열관에 심각한 공식이 발생함으로써 관심의 대상이 되었다.<sup>12,13)</sup> 이와 관련된 연구들은 공식 발생을 야기하는 환경적 인자를 규명하는데 집중되었으며, 복수기 누설에 의한 염소이온의 농축, 2차 급수 중의 용존산소나 슬러지 중의 구리산화물 등의 산화성 분위기가 주요 원인인 것으로 밝혀지고 있다.<sup>14-19)</sup>

한편 재료의 미세구조적인 관점에서의 공식에 대한 연구는 상대적으로 부족하다. 특히 크롬산화물 및 이와 관련된 입계의 크롬 농도 저하구역 그리고 Ti-carbonitride와 같은 미세구조적인 인자들이 공식에 어떠한 영향을 주는가에 대하여는 알려진 바가 거의 없다. 따라서 본 연구는 Alloy 600의 미세구조와 공식 개시 특성과의 관계를 규명하기 위하여 다음의 두 단계로 나누어 수행되었다.

먼저 0.01% C를 함유한 Alloy 600MA와, 이를 715°C에서 12시간 TT 처리한 Alloy 600TT 재료의 입계 및 석출물 조성과 미세조직 특성을 분석하였다. 둘째로 공식의 초기 단계에 있어서 이러한 미세구조적인 인자들의 영향을 염화물 환경에서 조사하였다. 본 논문은 주사전자현미경, 투과전자현미경 그리고 AES(Auger electron spectroscopy)를 이용하여 Ti-carbonitride의 분포와 조성 및 그 인접 기지와의 관계, TT 처리에 의한 크롬산화물 석출 및 결정립계 조성 등의 변화를 조사한 결과에 관한 것이다. 피트의 우선 핵생성처에 대한 규명 및 공식 개시 단계에서 크롬산화물 및 입계의 크롬 농도 저하구역 그리고 Ti-carbonitride의 역할은 Part II에서 논의하였다.<sup>20)</sup>

## 2. 실험방법

### 2.1 재료

시험 합금은 Alloy 600MA와 Alloy 600TT 전열관 재료를 이용하였다. Alloy 600MA는 960°C에서 10분간 소둔한 재료이며, 이를 715°C에서 12시간 열처리한 것이 Alloy 600TT이다. 이들의 합금 조성은 무게 백분율로 다음과 같다 : 0.01 C, 0.1 Si, 0.3 Mn, 15.4 Cr, 0.2 Cu, 8.0 Fe, 0.18 Ti, <0.001 S, bal. Ni.

### 2.2 SEM과 TEM에 의한 미세조직 분석

미세조직을 관찰하기 위하여 두 가지의 에칭 방법을 사용하였다. 인산용액(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 80 ml + 증류수 10 ml) 중에서 2.5V, 25 sec의 조건으로 전해 에칭한 후 크롬산화물의 분포를 SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 관찰하였다. 결정립계는 5% nital 용액(methanol 95 ml + 증류수 5 ml) 중에서 2.5V, 25 sec의 조건으로 전해 에칭하여 관찰하였다.

SEM/WDS(wavelength dispersive x-ray spectroscopy)를 이용하여 석출물의 형상 및 조성을 분석하기 위하여 전열관을 5×5mm 크기로 절단하고 외면을 SiC paper를 이용하여 평면 형태로 연마하였다. 최종적으로 0.05 μm 알루미나 분말을 이용하여 polishing 하였다. Polishing 후 순차적으로 아세톤, 에탄올, 증류수에서 초음파 세척하고 압축공기로 건조시켰다. 분석에 사용된 SEM은 Akashi Beam Technology의 model D130S이며, WDS는 Microspec의 model WDX 3PC를 이용하였다.

TEM(transmission electron microscope) 관찰을 위하여 이온 밀링에 의하여 thin foil을 제작하고 입계 및 석출물의 형상과 분포를 관찰하였다. 분석에 사용된 투과전자현미경은 EDS(energy dispersive x-ray spectroscopy)가 장치된 JEOL model FX2000이며 가속전압은 200 kV였다.

### 2.3 파면의 표면 분석

파면에서의 표면분석은 AES(Auger electron spectroscopy)를 이용하였다. 전열관을 길이방향으로 절단한 다음 약 15도의 각도로 V-notch를 가공하였다. 파단시 입계파면이 잘 형성되도록 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 200mg/l NaAsO<sub>2</sub> 용액 중에서 -30mA/cm<sup>2</sup>의 음극 전류를 가하여 4 일 동안 수소를 주입시켰다. 수소 주입장치로부터 꺼낸 시편은 액체 질소를 통하여 간접냉각된 Auger fracture stage에 장입하고 15 분 동안 냉각시킨 다음, 장치된 망치를 이용하여 파단하였다. 파단시 진공도는  $6 \times 10^{-10}$  torr 이하였다. 분석에 사용된 장비는 Perkin-Elmer Physical Electronics

(PHI) model 670 이었다.

## 2. 결과 및 고찰

### 3.1 SEM에 의한 미세조직 관찰

Fig. 1은 각각 인산 용액과 5% nital 용액에서 에칭한 다음 SEM으로 관찰한 Alloy 600MA와 Alloy 600TT의 대표적인 미세조직을 보여주고 있다. 여기서 인산 용액은 크롬탄화물을 용해시킴으로써 크롬탄화물의 분포를 보여주는 용액이며, 5% nital 용액은 결정립계를 우선적으로 드러나게 한다. Alloy 600MA의 경우 크롬탄화물이 거의 없는 조직이나 Alloy 600TT의 경

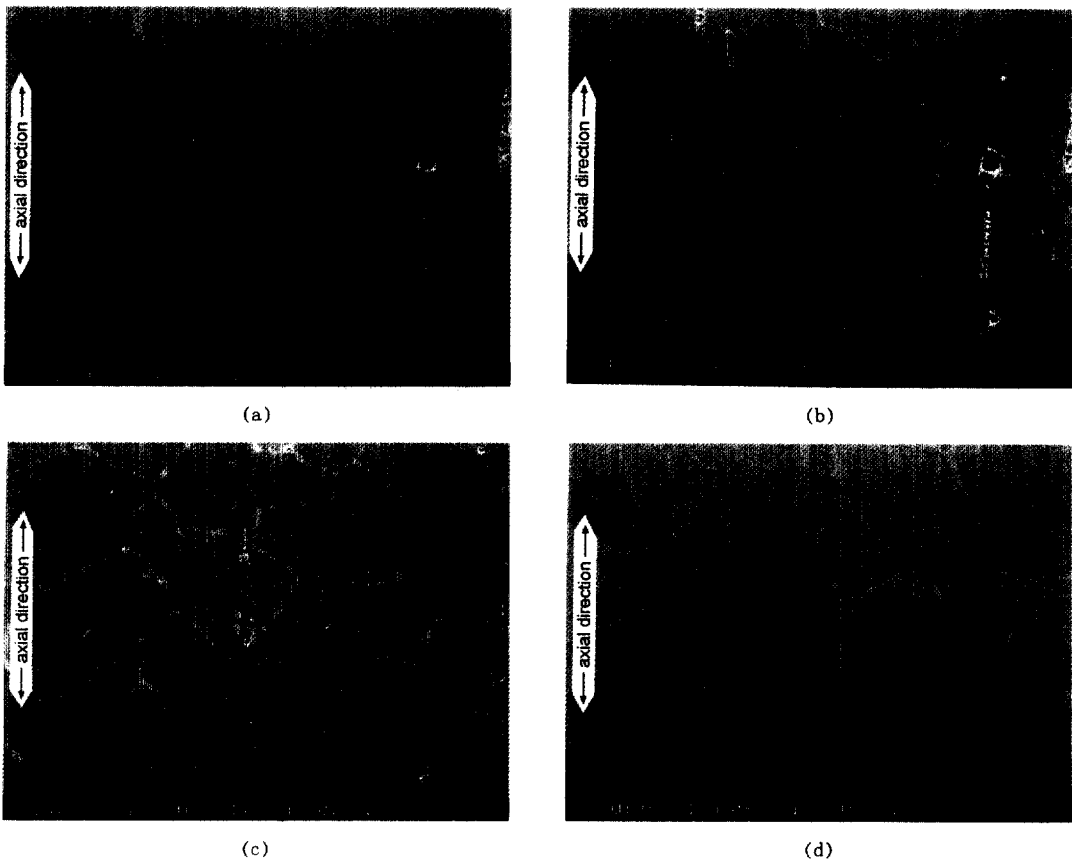


Fig. 1. SEM micrographs of Alloy 600MA (a, b), and Alloy 600TT (c, d) ; after etching in phosphoric acid (a, c) and in 5% nital (b, d).

우는 결정립계에 크롬탄화물이 매우 잘 발달하여 있음을 알 수 있다.

J. M. Sarver 등<sup>21)</sup>이 제시한 Alloy 600의 열처리 온도와 탄소 고용도의 상관관계에 대한 실험식은 다음과 같다.

$$T = 1449 + 130.3 \ln (\% \text{ Carbon}) \quad (1)$$

시험에 사용된 Alloy 600MA의 탄소함량은 0.01%이므로 식 (1)에서 탄소는 849°C 이상에서 기지내에 완전히 고용된다. 따라서 시험에 사용된 Alloy 600MA는 960°C에서 소둔한 재료이므로 존재하는 탄소는 모두 기지내에 고용된 상태로 존재한다. 그러므로 Fig. 1(a)에서와 같이 탄화물이 관찰되지 않는다. 한편 Alloy 600TT의 경우 715°C에서 탄소 고용량은 약 0.0036%가 되므로 Fig. 1(c)에서와 같이 과잉의 탄소는 크롬탄화물로 석출된다.

한편 두 합금 모두 조대한 입자들이 결정립 내외부에 불규칙하게 분포하고 있으며 일부는 튜브의 길이 방향으로 늘어져 있다. 이러한 입자들의 크기는 수백 nm에서 수  $\mu\text{m}$ 에 이르기까지 매우 다양하였다.

Fig. 2(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 조대한 일부 입자들은 깨져 있으며 깨진 조각들 사이에 미세한 틈이 형성되어 있었다. 이는 튜브 제조 공정중에 기지와 입자간의 연성차이로 인하여 입자 파괴가 일어난 것으로 보인다. 이 입자에 대한 WDS 분석결과를 Fig. 2(b)에 나타내었다. Ti의 높은 피크가 나타나고 N과 C의 피크가 검출되었다. C는 시편 준비과정의 오염에 의하여 나타날 수 있으나 이 입자에 대한 X-ray line profile에서 C가 기지에 비하여 다소 높게 나타난 바 있다. 이러한 입자들은 형태상 각이 잘 발달된 형태(Fig. 2(c))와 다소 곡선적인 형태(Fig. 2(a))가 혼재하였다. 대체로 각이 잘 발달된 입자에서는 C가 잘 검출되지 않으나 곡선적인 형태의 입자에서는 C가 다소 검출되는 경향

을 나타내었다. 이는 Type 321 Ti 안정화 스테인리스강에서 관찰되는 Ti 석출물들의 형상과 조성의 관계와 매우 유사하다.<sup>22)</sup> 또한 TiN과 TiC 화합물은 모두 fcc 구조이며 격자상수는 각각 4.24, 4.33 Å이므로<sup>23)</sup> N과 C는 서로 치환이 용이하다. 따라서 이 입자들은 N 함량이 우세한 Ti(N,C) 형태의 Ti-carbonitride임을 알 수 있다.

Fig. 2(c)에서와 같이 마그네슘 산화물이 종종 Ti-carbonitride의 중간에 개재되어 있음이 관찰되었다. Fig. 2(d)에 보인 바와 같이 WDS 분석결과 높은 마그네슘과 산소 피크로부터 Fig. 2(c)의 Ti-carbonitride의 가운데 부분은 마그네슘 산화물임을 알 수 있다. 이 경우 마그네슘 산화물은 Ti-carbonitride의 핵생성처로 작용한 것으로 생각된다.

### 3.2 TEM에 의한 미세조직 관찰

Fig. 3은 TEM으로 관찰한 결정립계 형태를 보여주고 있다. Alloy 600MA의 경우 크롬탄화물이 실질적으로 존재하지 않는 깨끗한 결정립계 형상을 나타내었다. Alloy 600TT의 경우는 결정립계에 크롬탄화물이 매우 잘 발달하여 있음을 확인할 수 있다. 그러나 그 형태는 결정립계에 따라 준연속적이거나 불연속적인 형태가 혼재하는 양상을 나타내었다.

Fig. 4는 Fig. 3(b)에 나타난 바와 같이 Alloy 600TT 재료에서 크롬탄화물이 석출된 결정립계를 가로 질러 측정된 Ni, Cr, Fe의 농도 분포를 나타낸다. 여기서 점선은 전체 합금중에 존재하는 각 원소의 농도를 표시한 것이다. 각 원소에 대한 분석농도가 이와는 약간의 차이를 보이고 있음에도 불구하고 결정립계에서의 농도분포 양상을 잘 보여주고 있다. 크롬 농도는 bulk 조성에 비하여 약 3~4% 정도 저하되었으며 상대적으로 Ni의 농도는 증가하였다. Fe의 농도는 그 변화가 작았다.

이와 같은 결정립계에서의 농도 분포는 측정

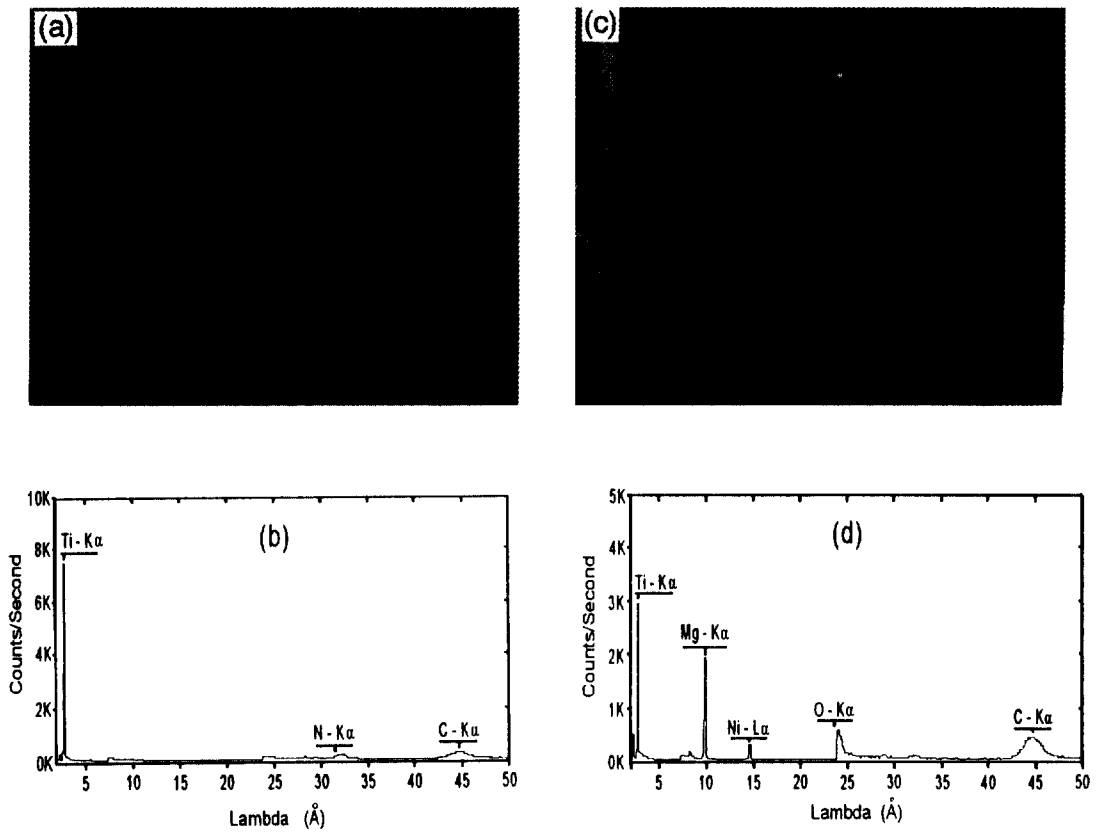


Fig. 2. SEM micrographs and WDS spectra of Alloy 600MA ; (a) broken Ti-carbonitride particle, (b) WDS spectra at the broken particle, (c) Ti-carbonitride with cored MgO, (d) WDS spectra from the cored MgO.

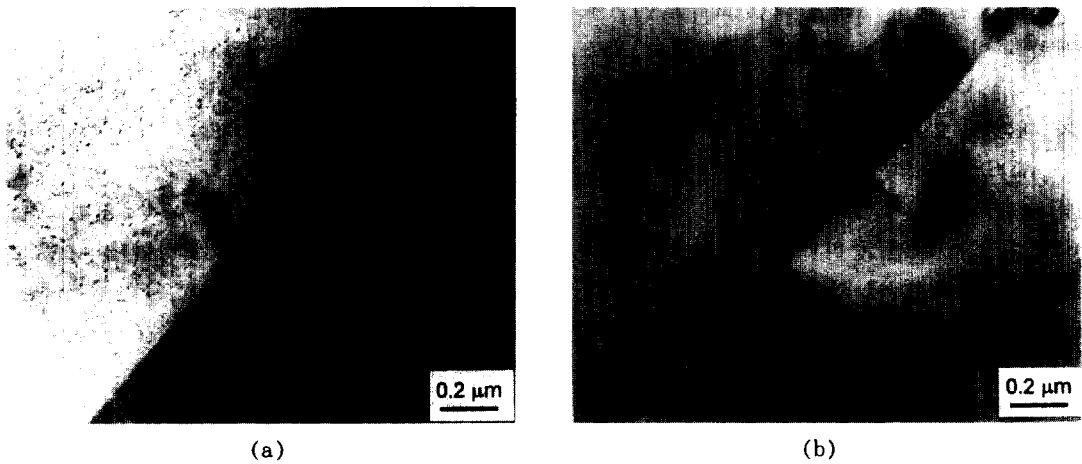


Fig. 3. TEM micrographs showing grain boundary morphologies of (a) Alloy 600MA, and (b) Alloy 600TT. The arrow indicates the location of profile measurement shown in Fig. 4.

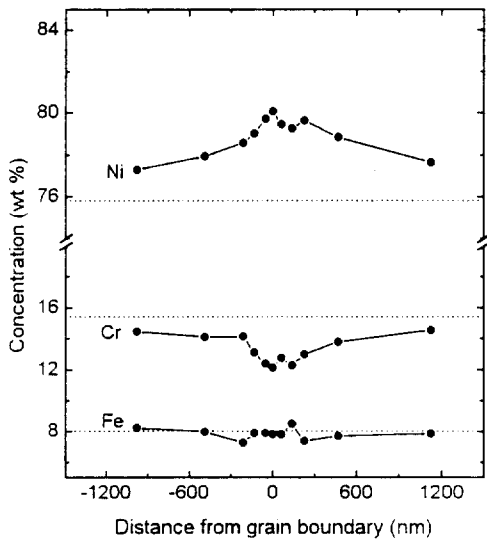


Fig. 4. Composition profile across grain boundary indicated by arrow in Fig. 3(b).

하는 위치에서 크롬탄화물의 간격 및 크기에 크게 좌우된다.<sup>24)</sup> 본 실험에서는 두 크롬탄화물의 크기가 비슷하고 간격이 대략 200nm 정도인 지역에서 2회 분석하였다. 결정립계의 크롬 농도는 평균 11.9%였으며 그 농도 분포는 유사하였다. TT 처리한 경우는 예민화 처리한 경우에 비하여 크롬 농도 저하가 적고 크롬농도 저하지역의 폭은 넓어진다.<sup>6)</sup> 이는 장시간(10~15시간)의 TT 처리 과정에서 인접기로부터의 크롬 확산이 충분히 이루어져 크롬 고갈층의 농도가 회복되기 때문이다. 위의 농도분포는 이러한 현상을 잘 반영하고 있다.

Fig. 5는 Ti-carbonitride의 미세구조 및 관련된 EDS 스펙트럼을 보여주고 있다. Ti-carbonitride 입자에서는 Fig. 5(b)에 나타낸 바와 같이 높은 Ti 피크와 함께 N의 피크가 검출되었다. 그러나 분석에 사용된 EDS의 한계로 C는 검출이 불가능하였다. 여기서 Cu는 Cu grid로부터 나온 것이다. 한편 Ti-carbonitride 주위의 표면에는 수백 nm 크기의 작은 입자들이 붙어 있는 형태를 보이고 있다. 입자 A에 대한 EDS 분석결과를 Fig. 5(c)에 나타내었다. 기지

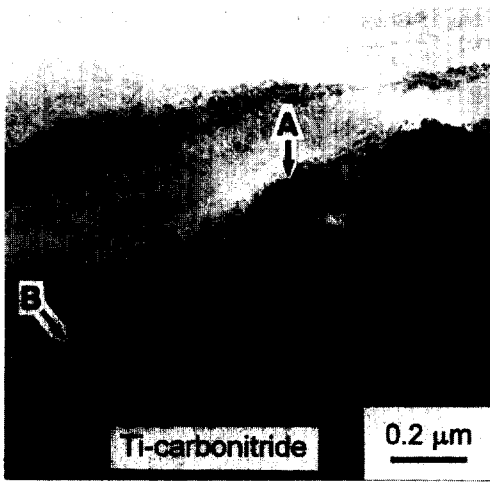
Table 1. Chemical compositions (at%) of the particles by EDS

|            | S     | Mg   | Ca   | Cr    | Ni    | Fe   | Ti    |
|------------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|
| particle A | 12.06 | 7.61 | 1.80 | 9.73  | 56.87 | 6.10 | 5.84  |
| particle B | 9.64  | 9.16 | 1.11 | 10.52 | 36.71 | 4.35 | 26.51 |

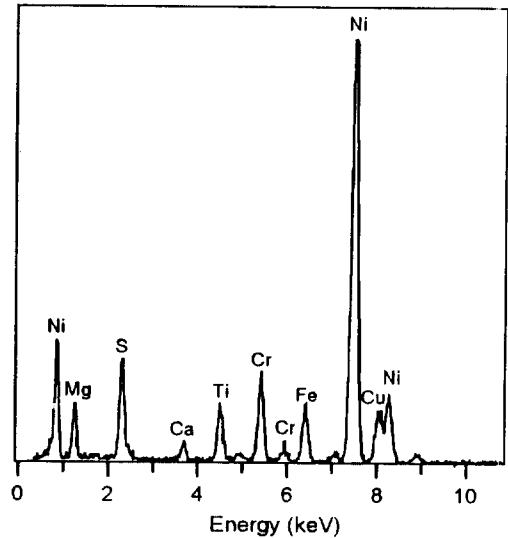
성분 이외에 Mg, Ca, S의 강한 피크가 관찰되었다. 입자 A와 B에 대하여 EDS 분석에 의한 정량적인 조성을 Table 1에 제시하였다. S의 농도가 10~12 at%에 이르고 있다. Ni, Cr, Fe는 대부분 인접기로부터, Ti는 Ti-carbonitride로부터 나온 것일 가능성이 크다. 따라서 실제로 이 입자들의 S 농도는 이보다 훨씬 높을 것이다. Mg과 Ca은 황화물 형성이 매우 용이하며, (Mg+Ca):S의 원자분율이 대략 50:50에 가까운 점을 고려한다면 이 작은 입자들은 대부분 (Mg, Ca)S 형태의 복합 황화물로 존재하는 것으로 판단된다. 본 시험합금중에 불순물로 존재하는 S의 양이 0.001wt% 미만으로서 극히 미량인 사실을 고려할 때 이러한 황화물의 존재는 주목할만한 결과로 생각된다.

### 3.3 AES에 의한 파면 분석

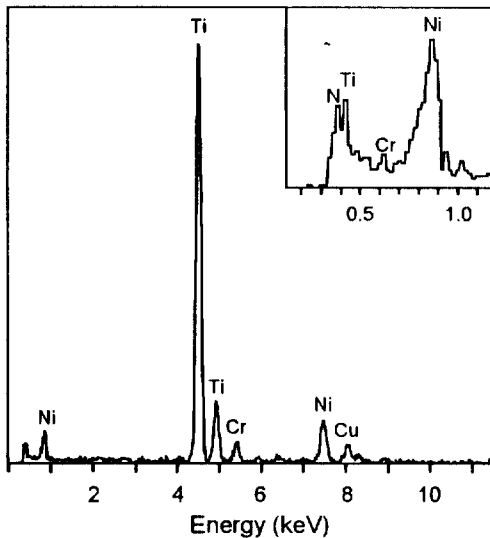
Fig. 6은 수소를 재료중으로 침투시킨 후 Auger 진공 chamber 내에서 파단한 Alloy 600MA와 Alloy 600TT의 파면을 보여주고 있다. Alloy 600MA의 경우 입계 파면은 나타나지 않고 모두 입내로 파단이 일어났다. 그러나 Alloy 600TT의 경우 입내와 입계 파면이 모두 나타났으며, 입계 사이에 간격이 벌어져 있는 양상도 관찰되었다. 이는 MA 처리 상태보다는 TT 처리한 경우가, 즉 균질한 입계보다는 입계에 크롬탄화물이 석출되어 있는 구조를 가질 때 수소에 의한 입계 취화가 용이함을 의미한다. 이러한 현상에 대한 기구를 밝히는 것은 본 논문의 범위를 벗어난다. 그러나 입계 구조에 따른 파면 양상의 변화는, 파단 방법상의 차이에도 불구하고 다른 연구자들의 결과<sup>5,7)</sup>와 매우 유사하였다.



(a)



(c)



(b)

Fig. 5. TEM micrograph and EDS spectra ; (a) Ti-carbonitride and sulfide particles, (b) EDS spectrum from Ti-carbonitride, (c) EDS spectrum from particle A.

Alloy 600TT 파단면상의 입내와 입계면의 조성 차이를 규명하기 위하여 각각 4 개의 부위에서 Auger 분석을 하였다. 여기서 모든 스펙트럼은 점 분석(point analysis)보다는 면적 주사 분석(area scanning analysis)을 통하여 얻어졌다.

점 분석보다는 일정 면적 주사 분석이 보다 신뢰성있는 data를 제공하기 때문이다.<sup>6)</sup> Fig. 7은 대표적인 Auger spectra를 나타낸다. 입내에서는 주요 합금 원소인 Ni, Cr, Fe의 피크가 관찰되었으나(Fig. 7(a)), 입계에서는 120과 179eV에서 새로운 피크가 관찰되었다(Fig. 7(b)). 이는 각각 P의 LMM 천이와 B의 KLL 천이에 의해 나타나는 Auger 특성 피크에 해당한다. 본 연구에서 입계 편석 원소로 검출된 원소 P<sup>5-10)</sup>와 B<sup>5,9)</sup>는 Alloy 600의 입계에 편석 가능한 원소로 이미 보고된 바 있다. 한편 S는 입계에서 검출되지 않았다. 이는 Fig. 5에서 알 수 있었듯이 Mg과 Ca이 황화물을 형성함으로써 S가 입계에 편석하는 것을 억제하였기 때문으로 생각된다. 이는 또 다음에 기술될 Fig. 8의 Auger spectra 결과에서도 잘 뒷받침되고 있다.

앞에서 기술한 바와 같이 Alloy 600MA에서는 입계 파면을 얻을 수 없었으므로 P와 B의 편석이 TT 처리과정에서 유발된 것인지는 분명하지 않다. 그러나 E.L. Hall 등<sup>8)</sup>은 MA 상태에서는 검출되지 않던 P가 400~700℃에서 열처리 할 경우 입계에 편석한다고 보고하였다. 또

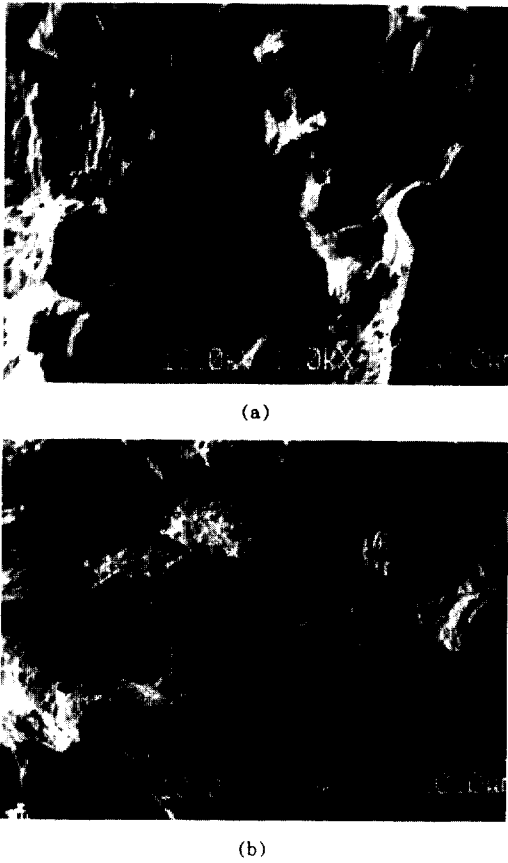
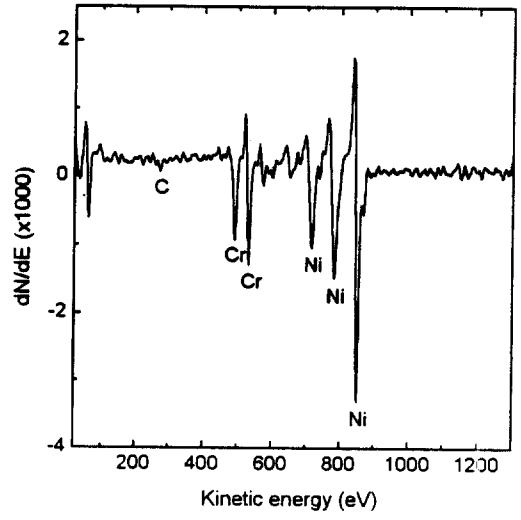


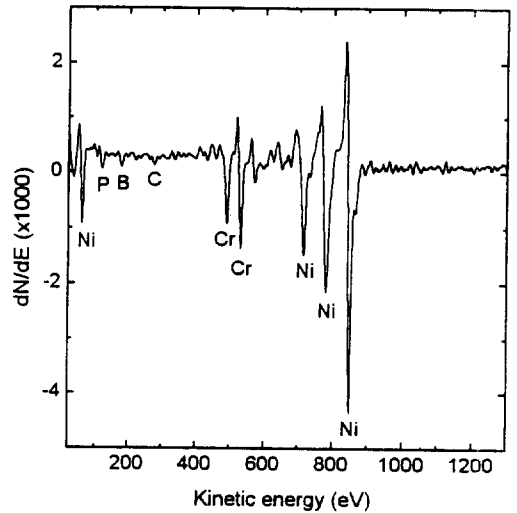
Fig. 6. Fracture appearance of hydrogen charged sample ; (a) Alloy 800MA, (b) Alloy 600TT.

한 G.P. Airey<sup>5)</sup>의 연구에 의하면 TT 처리한 경우보다는 MA 상태에서 P의 피크가 훨씬 작게 나타난다. 한편 B는 MA와 TT 상태 모두에서 나타난다. 따라서 P의 편석은 TT 처리에 의하여 일어나는 것으로 유추할 수 있다.

Fig. 8은 Alloy 600MA 파단면에 노출된 조대한 입자에 대한 2차 전자상과 이에 대한 여러 지점에서의 Auger spectra를 나타내고 있다. 지역 1에서의 Auger signal을 Fig. 8(b)에 나타내었다. Ti의 LMM 전이에 의한 381과 416eV에서의 강한 피크가 관찰되었으며, N의 KLL 전이에 의한 378eV에서의 피크는 381eV의 Ti 피크와 중첩된다. 특기할 것은 120과 146eV에서 나타



(a)

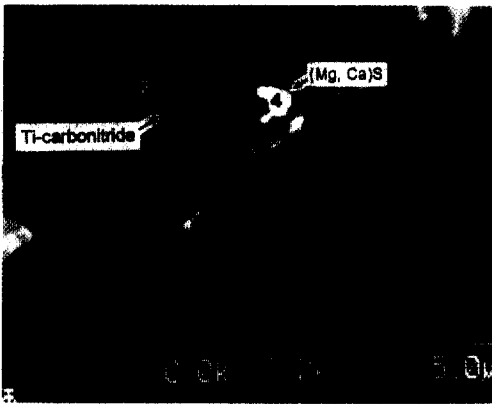


(b)

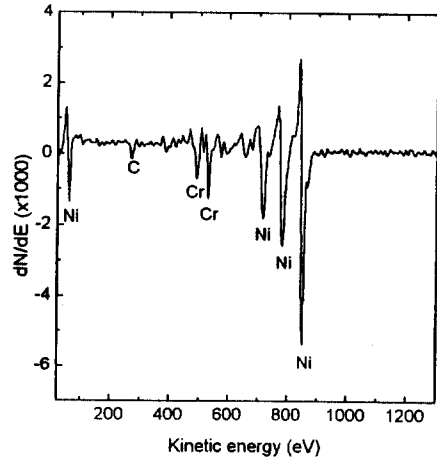
Fig. 7. Auger spectra obtained from (a) transgranular fracture surface in Alloy 600TT, and (b) intergranular fracture surface.

나는 피크이다. 이는 각각 P와 S의 LMM 전이에 의한 Auger 특성 피크에 해당한다. Fig. 8(c)는 조대한 입자와 기지의 경계인 지역 2에서의 Auger spectrum을 나타낸다. Fig. 8(b)와 비교할 때 Ti의 피크는 감소하고 상대적으로 기지

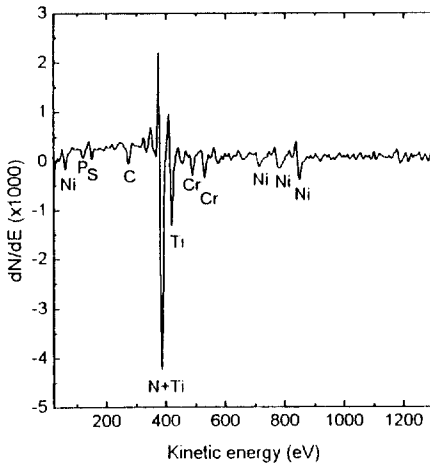




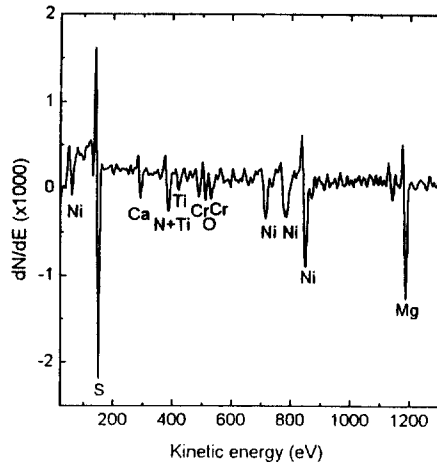
(a)



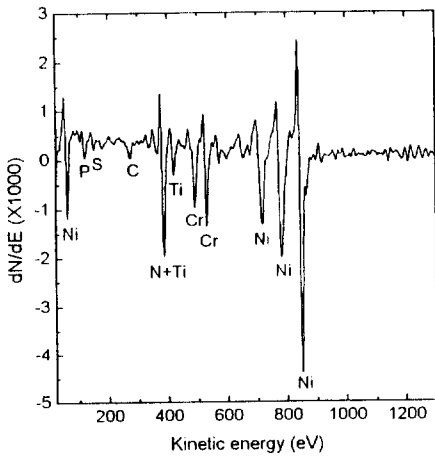
(d)



(b)



(e)



(c)

Fig. 8. Fracture surface in Alloy 600MA and Auger analysis ; (a) secondary electron image of fracture surface, (b) Auger spectrum from region 1, (c) Auger spectrum from region 2, (d) Auger spectrum from region 3, (e) Auger spectrum from region 4.

로부터의 Ni과 Cr의 피크 강도가 커지고 있다. 한편 P와 S의 피크는 그대로 나타나고 있다. Fig. 8(d)는 조대한 입자에서 떨어진 지역 3의 기지에서 얻은 Auger spectrum을 나타낸다. Ti, P, S의 피크가 사라지고 Ni, Cr의 강한 피크가 나타나고 있다. 한편 이와 유사한 여러 입자들

에 대한 분석결과 S는 대부분 검출되었으나 P는 그렇지 않았다. 또한 조대한 입자와 기지에서의 탄소 피크를 비교해 보면 그 차이를 구별하기가 쉽지 않다. 이상의 결과로 볼 때 조대한 입자는 TiC 보다는 TiN에 가까운 Ti-carbonitride이며 기지와의 계면에 S(또는 P도 함께)가 편석된 층을 이루고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8(e)는 지역 4에서의 Auger spectrum을 나타내고 있다. 위에서 관찰된 피크와는 다른 세 개의 피크가 291, 503, 1174eV에서 관찰되었다. 이는 각각 Ca의 LMM 천이, O의 KLL 천이, Mg의 KLL 천이에 의한 Auger 특성 피크에 해당한다. 강력한 S와 Mg 피크 및 상대적으로 약한 Ca 피크로부터 이 부위는 Mg과 Ca의 복합 황화물로 판단된다. 이와 같은 황화물 입자들의 존재는 TEM 분석 결과와 매우 잘 일치하는 결과이다. 한편 Alloy 600TT에서 Ti-carbonitride 표면에서의 이상과 같은 미세구조 및 화학적 특성은 Alloy 600MA에서의 경우와 매우 유사하였다.

AES를 이용한 표면 분석에서 Ti-carbonitride와 황화물의 연관성은 P.G. Caceres 등<sup>10)</sup>도 보고한 바 있다. 그러나 본 연구에서는 황화물 입자 뿐만 아니라 S(또는 P도 함께)가 표면에 편석된 층으로도 존재함이 밝혀졌다. 근본적으로 황화물 입자의 해생성은 S가 편석된 지역에서 일어날 것으로 기대된다. 또한 TEM으로도 황화물 입자의 존재가 확인되었다. 이러한 Ti-carbonitride의 미세구조는 별도로 수행된 공식 시험에서 Ti-carbonitride 주위에서의 피트 개시 현상과 매우 밀접한 관계가 있었다. 이상과 같은 Ti-carbonitride의 미세구조와 공식 개시 거동과의 관계 및 TT 처리에 따른 입계 특성 변화와 공식개시 저항성의 변화 거동과의 관련성에 관해서는 본 연구의 Part II에서 상세히 기술하였다.<sup>26)</sup>

## 4. 결 론

1. Alloy 600에는 Ti-carbonitrides가 결정립 내외에 관계없이 산재하였다. 일부는 튜브의 길이 방향으로 배열되는 방향성을 나타내었으며 깨진 입자들 사이에는 미세한 틈이 형성되어 있었다. 그 조성은 C보다는 N이 대부분인 Ti(N, C) 형태이며 그 크기는 수백 nm에서 수  $\mu\text{m}$ 로 다양하였다.

2. Ti-carbonitride 표면에는 (Mg, Ca)S 형태의 복합 황화물 입자들이 형성되어 있으며, S(또는 P도 함께)가 편석된 층으로 덮여 있는 구조를 나타내었다. 일부 Ti-carbonitride 내부에는 MgO가 개재되어 있음이 관찰되었다.

3. 715°C에서 12시간 열처리에 의하여 크롬산화물이 입계에 석출하였으며, 이로 인하여 입계 크롬 농도는 bulk 조성에 비하여 약 3~4% 감소하였다. 또한 Alloy 600TT의 결정립계에는 P와 B가 편석된 미세 화학적 특성을 나타내었다.

## References

1. S. S. Hwang, Ph.D. Thesis, Yonsei University, Seoul (1996).
2. A. K. Agrawal and J. P. N. Paine, Proc. 4th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors, NACE, Houston, Texas, p. 7-1 (1990).
3. B. P. Miglin, J. M. Sarver, D. W. Koch, K. Aoki, H. Takamatsu, Proc. 5th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors, La Grange Park, IL, ANS, p. 757 (1992).
4. Ph. Berge and J. R. Donati, Nuclear Technology, Vol. 55, p. 88 (1981).
5. G. P. Airey, Metallography, Vol. 13, p. 21 (1980).
6. G. S. Was, H. H. Tischner and R. M. Latanision, Metall. Trans. A, Vol. 12A, p. 1397 (1981).
7. M. Guttman, Ph. Dumoulin, Nguyen Tan Tai

- and P. Fontaine, *Corrosion*, Vol. 37, p. 416 (1981).
8. E. L. Hall and C. L. Briant, *Metall. Trans. A*, Vol. 16A, p. 1225 (1985).
  9. G. P. Airey, *Corrosion*, Vol. 41, p. 2 (1985).
  10. P. G. Caceres, B. Ralph, G. C. Allen and R. K. Wild, *Philosophical Magazine A*, Vol. 59, p.1119 (1989).
  11. H. Chung, J. B. Lumsden, and R. W. Staehle, *NACE Corrosion/78*, paper no. 196, Houston (1978).
  12. P. R. Habicht, *Workshop Proceedings : Pitting in Steam Generator Tubing*, EPRI NP-3574-SR, Palo Alto, CA, EPRI, p. 2-1 (1984).
  13. A. K. Agrawal, *Workshop Proceedings : Pitting in Steam Generator Tubing*, EPRI NP-3574-SR, Palo Alto, CA, EPRI, p. 3-1 (1984).
  14. S. L. Harper, P. L. Daniel, B. P. Miglin and G. J. Theus, *Proc. 2nd Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors*, La Grange Park, IL, ANS, p. 227 (1986).
  15. D. S. Choi, V. B. Rajan, G. S. Was, T. Szaban, *Proc. 3rd Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors*, Warrendale, PA, AIME, p. 429 (1988).
  16. J. R. Park and Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion*, Vol. 41, p. 665 (1985).
  17. J. Hickling and N. Wieling, *Corrosion*, Vol. 37, p. 147 (1981).
  18. J. F. Hall, R. S. Frisk, K. E. Marugg, A. S. O' Neill, "Investigation of Causes and Corrective Actions for Pitting in Steam Generator Tubes : Prototypic Tests", EPRI NP-5248, Palo Alto, CA, EPRI (1987).
  19. J. F. Sykes, A. K. Agrawal, "Pitting in Steam Generator Tubing : Causes and Corrective Actions", EPRI NP-5207, Final Report, Palo Alto, CA, EPRI (1987).
  20. D. H. Hur, U. C. Kim, U. C. Lee, Y. S. Park, *J. Corro. Sci. Soc. of Korea* Vol. 27, P. 43 (1998).
  21. J. M. Sarver, J. R. Crum, W. L. Mankins, *Corrosion*, Vol. 44, p. 288 (1988).
  22. C. J. Novak, "Structure and Constitution of Wrought Austenitic Stainless Steels" in *Handbook of Stainless Steels*, McGraw-Hill Book Company, p. 4-1 (1977).
  23. JCPDS, "Powder Diffraction File", 6-0642, 31-1400 (1981).
  24. E. L. Hall and C. L. Briant, *Metall. Trans. A*, Vol. 15A, p. 793 (1984).