

차세대 원자로용 9%Cr강의 열적 안정성에 미치는 텅스텐의 영향

Effect of W on Thermal Stability of 9%Cr Steels for Next Generation Nuclear Power Plant

김성호, 송병준, 류우석
한국원자력연구소 원자력재료기술개발부
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

9%Cr강을 장시간 시효 시켰을 때 텅스텐 첨가가 미세조직의 열적 안정성과 이에 따른 기계적 특성의 변화에 미치는 영향을 연구하였다. 템퍼링 상태에서 존재하던 석출물과 마르텐사이트 래스 폭은 열적으로 매우 안정하여 열 시효 처리를 하여도 크게 성장이 일어나지 않았다. 석출물의 무게는 시효 시간이 지남에 따라 증가하였는데, 특히 텅스텐을 첨가한 경우에 증가가 더 크게 일어났다. 인장특성과 경도는 600°C에서 20000 시간 시효 하여도 거의 변화를 보이지 않았다. 충격흡수에너지는 모든 재료에서 시효 시간이 증가함에 따라 감소하고 있었다. 충격흡수 에너지의 감소는 특히 W 첨가강에서 크게 나타나고 있었다. 현재 시효 시험이 30000만 시간 이상 계속되고 있으며, 추후 100000 시간까지 시효시킬 계획이다.

Abstract

The effects of aging on the thermal stability of microstructure and the change of mechanical properties are important to the understanding of the in-service behavior of ferritic/martensitic steels in nuclear power plant. 9%Cr steels have been aged at 600°C for times up to 20000 hrs. The coarsening of precipitates and the growth of martensite lath width were not significant during thermal aging. Precipitates weight fraction increased with aging time, especially in W added steels. The tensile properties and hardness remain unaffected by thermal aging at 600°C for 20000 hrs. The impact absorbed energy decreased with the aging time in two steels. But the deterioration of the impact absorbed energy was more obvious in W added steels. This is attributed to the formation of Laves phase.

1. 서론

고Cr강은 우수한 고온 강도와 열전도도, 낮은 열팽창, 그리고 우수한 내부식을 가지고 있어 전력 산업과 화학산업에서 고온 재료로 널리 사용되고 있다.¹⁾ 또한 오스테나이트 스테인레스강에 비해 조사 특성 (예로 우수한 조사 팽윤 저항성)이 우수하여 초임계 원자로와 같은 차세대 원자로의 연료 피복관이나 노심 구조재로 많은 주목을 받고 있다.²⁾ 초임계 원자로와 같은 차세대 원자로는 기존의 경수로에 비해 가동 온도와 압력이 높기 때문에 피복관과 노심 구조재의 고온에서의 기계적 특성과 미세조직 안정성이 매우 중요하다. 따라서 미세조직과 기계적 특성의 변화에 미치는 시효의 영향은 고Cr강이 차세대 원자로에서 사용될 때의 거동을 이해하는데 매우 중요하다.

텅스텐은 지방사화와 크리프 파단강도의 향상에 좋은 영향을 미치는 것으로 알려져 고Cr강에서 몰리브데늄의 대체 원소 많은 관심을 끌고 있다. 이에 따라 9Cr-2W과 8Cr-2W 강 등의 고Cr강에 대한 기계적 특성과 조사 특성에 대한 많은 연구들이 미국, 일본, 유럽 등에서 이루어져 왔다.³⁻⁵⁾

본 연구에서는 9%Cr강의 미세조직과 기계적 특성에 미치는 열 시효의 영향을 검토하였으며, 또한 미소 첨가원소로서 9%Cr강의 크리프 파단강도를 향상시키는 것으로 알려진 텅스텐이 시효 중 미세조직과 기계적 특성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험방법

시험에 사용한 재료의 화학성분을 표1에 나타내었다. 텅스텐이 시효 중 9%Cr강의 미세조직과 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 2wt% 첨가하였다. 2개의 30kg 잉곳을 진공 중에서 용해하였고 1150°C에서 열간 압연하여 최종 두께가 15mm인 판을 제조하였다. 모든 시편은 1050°C에서 1시간 노말라이징하였고, 750°C에서 2시간 템퍼링하였다. 이후 600°C에서 최대 20000시간까지 시효 처리하였다.

시효처리후 미세조직 변화는 EDS (Energy Dispersive Spectrometer)가 부착된 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 석출물 크기는 carbon replica 필름에 추출된 각 석출물을 Image Analyzer를 이용하여 분석하였다. 이때 석출물 중에서 시효할 때 생성되는 금속간 화합물은 제외하고 템퍼링한 상태에서 존재하던 석출물의 크기만을 측정하였다. 측정된 석출물은 약 700개이었다. 또한 TEM을 이용하여 마르텐사이트 래스 폭을 측정하였다. 측정된 래스의 수는 약 250개이었다. 시효처리 중 석출물의 함량 변화를 측정하기 위하여 10%HCl+90%Ethyl alcohol용액에서 전기 화학적으로 석출물을 기지로부터 추출하였다. 이때 전류밀도는 100mA/cm²이었다. 그리고 용액 내에 있는 석출물은 원심분리기를 이용하여 분리하였다. 재료의 인성은 Charpy 충격시험을 통하여 측정하였다. 충격시험은 상온에서 각각의 시편에 대해 3회 수행하였다. Vickers 경도는 상온에서 10회 측정하여 평균하였다. 그리고 인장시험은 Indentation-typed tensile testing system을 이용하여 5회 측정하여 평균하였다.⁶⁾

3. 결과 및 고찰

미세조직 변화

9%Cr강은 템퍼링한 상태에서는 템퍼드 마르텐사이트와 석출물로 이루어져 있다. 이 재료에서 형성된 가장 안정한 탄화물은 $M_{23}C_6$ 이다. 그리고 소량의 MX (V-rich와 Nb-rich)와 같은 탄화물, 질화물 그리고 탄질화물이 노말라이징과 템퍼링 처리 시에 생성된다.

열 시효에 의해 일어나는 주요 석출물 변화에는 새로운 석출물의 생성, 기존 석출물의 성장 그리고 기존 석출물의 분해가 있다. 그러나 본 연구에서는 600°C 에서의 열 시효에 의해 MX와 같은 기존 석출물의 분해는 일어나지 않았다. 그림 1에 시효 시간에 따른 기존 석출물의 크기 변화를 나타내었다. 시효중 탄화물, 주로 $M_{23}C_6$ 의 성장이 기대되었다. 그러나 기존 석출물은 600°C 에서 20000시간 시효하여도 약간만 성장하였다. 이것은 모든 시험 재료에서 템퍼링 처리에 의해 생성된 석출물들이 열적으로 매우 안정하다는 것을 보여주는 것이다. 텅스텐 첨가가 장시간 시효 처리하여도 템퍼링 시에 생성된 석출물의 열적 안정성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

그림 2에 석출물의 TEM 사진을 나타내었다. 9%Cr강은 600°C 에서의 열시효시에 Laves 상이 형성된다. 이 Laves 상은 구 오스테나이트 입자와 마르텐사이트 래스 경계에 있는 $M_{23}C_6$ 주위에 형성된다.⁷⁾ Laves 상의 분포와 형태는 두 재료에서 매우 유사하였다. Laves 상은 텅스텐이 첨가되지 않은 강에서는 $(\text{Fe,Cr})_2\text{Mo}$ 의 형태이고 W 첨가강에서는 $(\text{Fe,Cr})_2(\text{Mo,W})$ 형태이다. 텅스텐 첨가강에서 좀더 조대한 Laves 상이 형성되고 있었으며, 그 크기는 약 500nm로 다른 석출물들에 비해 매우 조대하였다.

그림 3에 각 재료에서 추출한 석출물의 양을 나타내었다. 템퍼링한 상태에서의 석출물 무게는 C+N 함량에 비례한다. 그리고 텅스텐 첨가강에서 석출물 무게가 높은 것으로 나타났다는데, 이것은 $M_{23}C_6$ 의 M의 화학성분이 32Fe-61Cr-6.5Mo에서 26Fe-49Cr-3Mo-21W으로 변화되면서 석출물 내 금속원자 (Fe,Cr,Mo)의 일부가 텅스텐으로 치환되었기 때문이다. 전체 석출물의 무게는 시효시간이 증가함에 따라 증가하고 있다. 특히 텅스텐 첨가강에서 석출물의 증가가 현저하였다. $M_{23}C_6$ 와 Nb(C,N)과 같은 석출물의 성장은 Ostwald ripening에 의해 일어나지만, 이러한 석출물의 부피분율은 시효에 의해 변화하지 않는 것으로 보고되고 있다.⁸⁾ 이에 따라 시효에 따른 석출물 무게의 증가는 주로 Laves 상의 형성에 기인한 것이라 할 수 있다. 텅스텐 첨가강을 600°C 에서 20000시간 시효시키면 석출물 함량이 약 1.16 wt.% 정도 증가하였으나, 텅스텐을 첨가하지 않은 강에서는 0.27 wt.%로 증가량이 매우 적었다. 이 결과에서 텅스텐이 Laves 상의 생성량을 증가시키고 있음을 알 수 있었다.

일반적으로 고온에서의 열 시효에 의해 전위의 재배열과 소멸이 일어난다. 이와 같은 전위의 재배열로 새로운 아결정립이 형성되어 전위 셀 크기가 감소하고, 이 아결정립의 성장이 일어난다. 그러나 600°C 에서 20000시간까지 시효시킨 본 연구에서는 모든 재료에서 아결정립의 형성은 일어나지 않았다.

그림 4는 시효시간에 따른 마르텐사이트 래스 폭의 변화를 나타내었다. 두 재료에서 마르텐사이트 래스 폭이 시효 시간에 따라 증가하고 있었다. 그러나 래스 폭의 증가는 석출물의 성장과 유사하게 크지 않았다. 텅스텐을 첨가한 강에서의 래스 폭 증가가 더 작음을 알 수 있는데 이것은 조대하기는 하지만 많은 양의 Laves 상이 래스 경계에 석출하여 래스 성장을 억제하였기 때문인 것으로 보인다. 래스 크기 분포는 템퍼링 상태에서는 매우 균일하였다. 그러나 20000시간 시효시켰을 때는 약 1500nm까지 성장한 래스들도 일부 존재하기는 하였으나, 대부분의 래스들이 템퍼링하였을 때와 비교하여 별다른 차이를 보이고 있지 않아 마르텐사이트 래스는 열적으로 매우 안정하다고 말할 수 있었다.

기계적 특성 변화

그림 5는 600°C에서 열 시효에 따른 Vickers 경도의 변화를 나타내었다. 템퍼링 상태에서 9%Cr강의 경도는 텅스텐의 첨가에 따라 증가하였다. 그러나 600°C에서 시효시켜도 경도 값에는 큰 변화가 일어나지 않고 있다. Laves 상이 석출하면 경화가 일어나는 것으로 알려져 있는데⁹⁾ 본 연구와 같이 장시간 시효에서는 Laves 상의 석출과 함께 전위의 회복과 석출물의 조대화가 일어나 경도 값에는 변화가 없는 것으로 판단된다.

상온 인장 특성에 미치는 시효의 영향을 그림 6에 나타내었다. Indentation-typed Tensile Test System을 이용하면 항복강도와 인장강도 값을 얻을 수 있으나, 연신율에 대한 정보는 얻을 수 없다. 이 시험과 일축 인장시험 결과와의 차이는 약 $\pm 5\%$ 정도였다. 인장시험 결과 항복강도와 인장강도 모두 큰 변화를 보이고 있지 않았다. 개량 9Cr-1Mo 강에서는 600°C 이상의 고온에서 시효시킨 경우에 석출물의 조대화와 회복으로 인해 강도의 감소와 연신율의 증가가 일어나는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾ 그러나 고온에서 장시간 시효 처리하였을 때, 전위 밀도가 크게 감소하고 템퍼드 마르텐사이트에서 회복이 나타나고 있으나 강도는 변화하지 않고 있어 Laves 상의 생성이 재료의 강화에 어느 정도 좋은 영향을 미치는 것으로 판단된다. 시효에 따른 인장 특성의 변화는 텅스텐 첨가에 의해 영향을 받지 않고 있었다.

상온에서의 충격특성 결과를 그림 7에 나타내었다. 9%Cr강의 충격특성에 영향을 미치는 인자로는 구 오스테나이트 결정립 크기와 강도가 있다.¹¹⁾ 텅스텐 첨가강이 템퍼링 상태에서 낮은 충격흡수에너지를 나타내고 있었다. 충격흡수 에너지는 시효 시간에 따라 감소하고 있다. 텅스텐 첨가강이 짧은 시간(10000시간) 시효 처리에서 충격흡수에너지의 감소가 크게 나타나고 있었다. 그러나 600°C에서 20000시간 시효한 후에는 두 재료에서 거의 비슷한 충격흡수에너지에 도달하고 있었다. 이전의 연구 결과에서는 시효처리시 충격특성의 감소가 구 오스테나이트 결정립과 마르텐사이트 래스 입계에 석출한 탄화물의 성장으로 보고되었다.¹²⁾ 그러나 본 연구에서는 장시간 시효 처리 후에도 탄화물의 성장이 크게 일어나지 않았으며, 반면에 텅스텐 첨가강에서는 상당량의 Laves 상이 생성되고 있어 충격흡수에너지의 감소가 주로 Laves 상의 생성에 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 텅스텐이 첨가되지 않은 강에서는 석출물과 마르텐사이트 래스 폭의 성장, 그리고 Laves 상의 형성이 복합적으로 작용하여 충격인성이 감소한 것으로 보인다.

4. 결 론

9%Cr강을 장시간 시효시켰을 때 텅스텐 첨가가 미세조직 변화와 기계적 특성에 미치는 영향을 연구하여 다음의 결론을 얻었다.

템퍼링 상태에서 존재하던 석출물과 마르텐사이트 래스 폭은 열적으로 매우 안정하여 열 시효 처리를 하여도 크게 성장이 일어나지 않았다. 석출물의 무게는 시효 시간이 지남에 따라 증가하였는데, 특히 텅스텐을 첨가한 경우에 증가가 더 크게 일어났다. 이것은 Laves 상의 석출량이 텅스텐 첨가로 증가되기 때문이다.

인장특성과 경도는 600°C에서 20000 시간 시효하여도 거의 변화를 보이지 않았다. 충격흡수에너지는 모든 재료에서 시효 시간이 증가함에 따라 감소하고 있었다. 충격흡수 에너지의 감소는 특히 텅스텐 첨가강에서 크게 나타나고 있었다. 이것은 Laves 상의 생성에 기인하는 것이다. 결론적으로 9%Cr강을 장시간 시효처리하면 재료의 강화 없이 연성이 감소하고 있었으며 이러한 경향은 텅스텐 첨가로 가속되고 있었다.

후 기

본 연구는 과기부에서 시행한 원자력중장기연구개발사업중 원자력재료 내환경특성평가 및 향상기술개발/고온강도평가 및 신재료기술개발과제의 일부분으로 수행된 것입니다.

REFERENCES

1. R. Viswanathan, W. T. Baker : Proc. 2000 Int. Joint Power Generation Conf., Miami Beach, (2000) 377
2. Y. Oka, S. Koshizuka : SCR-2000 (101), Tokyo, (2000)
3. F. Abe, S. Nakazawa : Met. Trans. A, 23A, (1992) 3025
4. A.A.F. Tavassoli, J.W. Rensman, M. Schirra and K. Shiba : Fusion Engineering and Design, 61-62, (2002) 617
5. N. Hashimoto S and R.L. Klueh : J. Nuclear Materials, 305, (2002) 153
6. Jae-il Jang, Yeol Choi, Yun-Hee Lee, Jung-Suk Lee, Dongil Kwon, Joon Park, Ming Gao, Richard Kania : The 22nd International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, to be published, Cancun, (2003)
7. L.M. Wyatt : Ferritic Steels for Fast Reactor Steam Generators, edited by S.F. Pugh and E.A. Little, London, (1977) 27
8. G. Eggeler, J. Hald, M. Cans, and J. Phillips : Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, edited by B. Wilshire and R.W. Evans, London, (1993) 527
9. R. H. Jones, V. F. Zackay, E. R. Parker, Met. Trans., 3, (1972) 2835

10. D.J. Alexander, P.J. Maziasz, and C.R. Brinkman : Microstructures and Mechanical Properties of Aging Materials, edited by P.K. Liaw, R. Viswanathan, K.L. Murty, E.P. Simonen, and D. Frear, Chicago, (1992) 343
11. E.A. Little, D.R. Harries, and F.B. Pickering : Ferritic Steels for Fast Reactor Steam Generators, edited by S.F. Pugh and E.A. Little, London, (1977) 136
12. J.W. Schinkel, P.L.F. Rademakers, B.R. Drenth, and C.P.S. Scheepens : Proceedings of an ASM International Conference on Production, Fabrication, Properties and Application of Ferritic Steels for High-Temperature Applications, edited by A.K. Khare, Pennsylvania, (1981) 131

Table 1 Chemical compositions of 9Cr-Mo steels

	C	Cr	Mo	V	Nb	Si	Mn	Ni	N	W
9Cr-Mo	0.099	9.03	0.96	0.22	0.094	0.32	0.42	0.1	0.032	-
9Cr-MoW	0.096	8.95	0.48	0.20	0.055	0.06	0.44	0.19	0.045	1.9

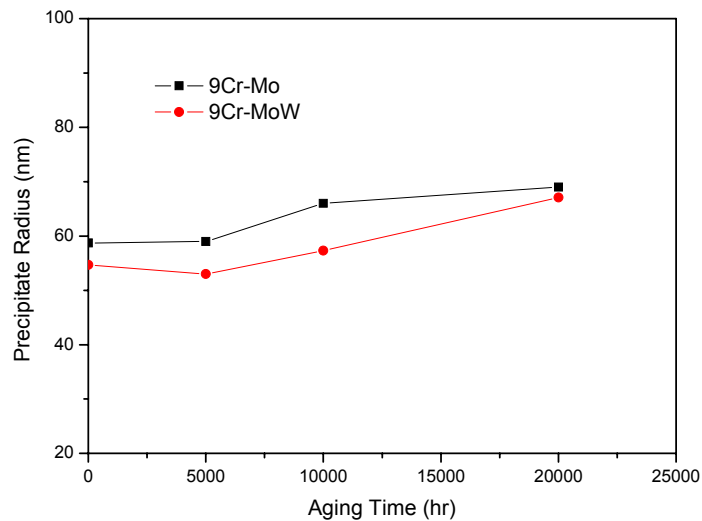
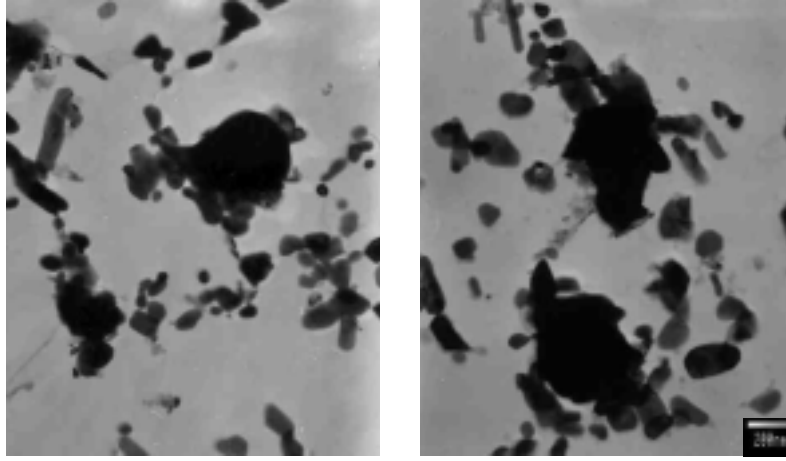


Fig. 1 Change of precipitates radius with aging



(a)

(b)

Fig. 2 Precipitation of Laves phase after thermal aging
(a) 9Cr-Mo (b) 9Cr-MoW

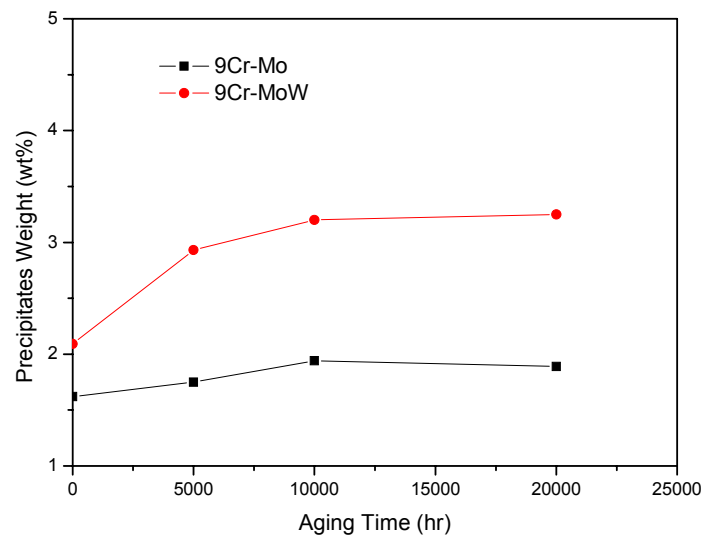


Fig. 3 Change of precipitates weight percent with aging

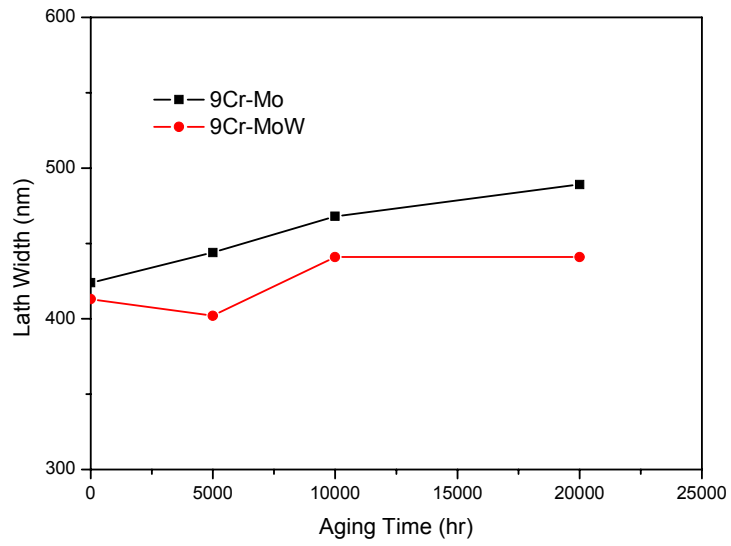


Fig. 4 Variation of martensite lath width

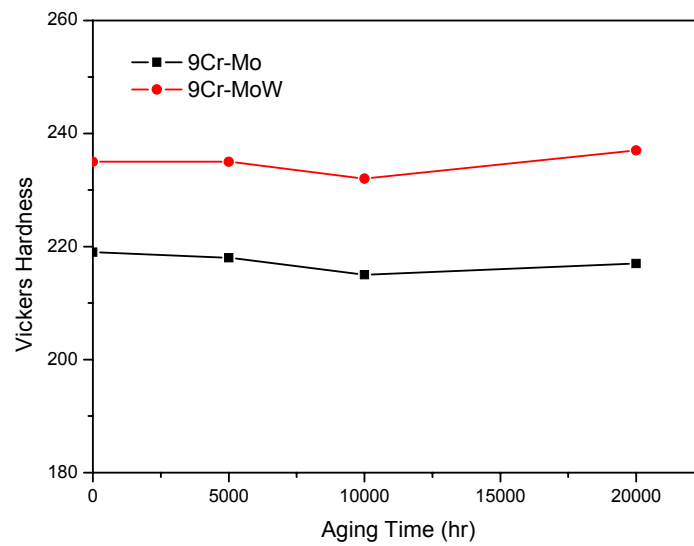


Fig. 5 Variation of Vickers hardness

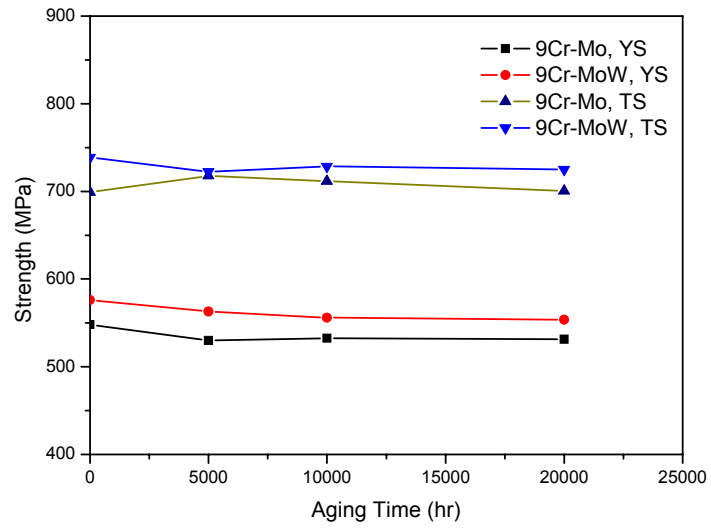


Fig. 6 Variation of yield and tensile properties

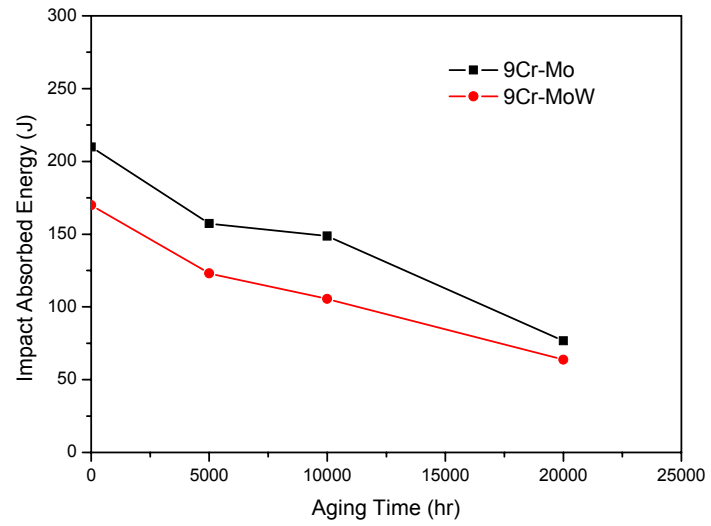


Fig. 7 Impact absorbed energy at room temperature