

응력 및 시효에 따라 Modified 9Cr-2W강에 첨가된 미량원소가 석출물에 미치는 영향

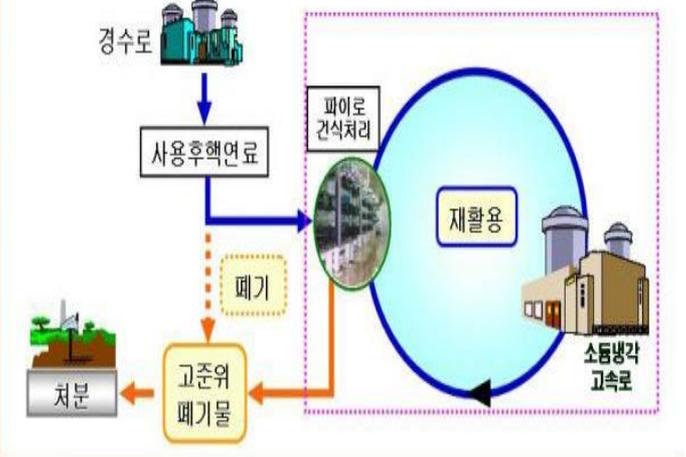
2016. 04. 27

허형민¹, 정은희¹, 김성호², 김종렬¹

¹한양대학교, ²한국원자력연구원

연구 배경

● SFR

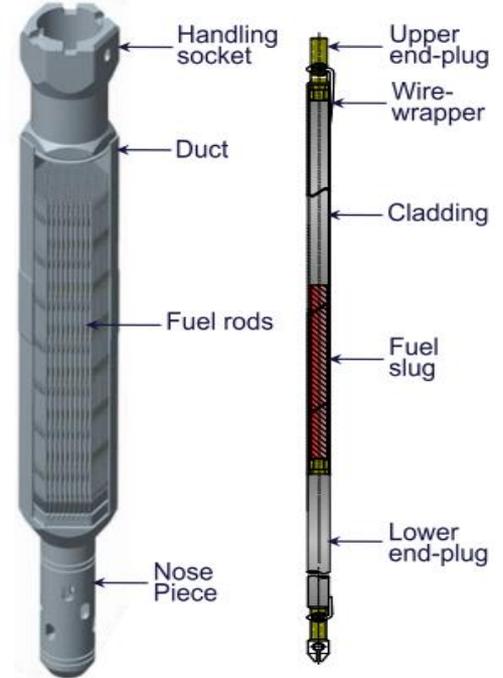


● SFR의 장점

- ❖ 원자로 안전성
- ❖ 경제성
- ❖ 파이로 프로세싱을 통한 핵연료 재사용
- ❖ 사용 후 핵연료 처분량 최소화

● SFR 핵연료 피복관

- ❖ 핵연료를 감싸고 있는 소재
- ❖ 650도 이상 고온에서 장시간 사용
- ❖ 우수한 중성자 조사 저항성이 요구됨
- ❖ 고온강도 및 크립특성이 요구됨
- ❖ 현재 FM강이 주요 후보소재로 고려됨

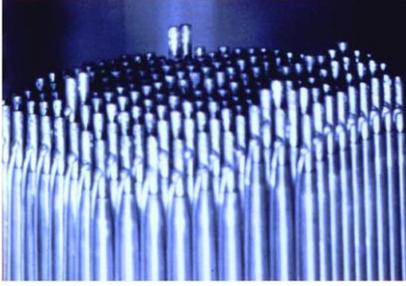
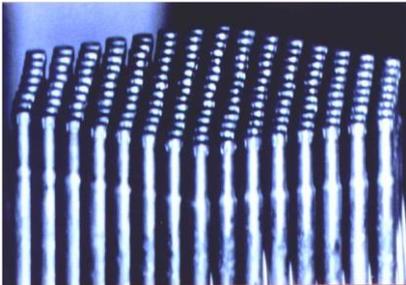


Fuel Assembly

Fuel rod

연구배경

● Why FM강?



[Swelling 현상]

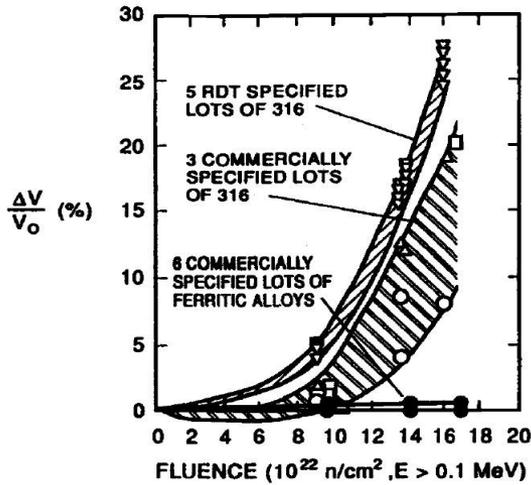
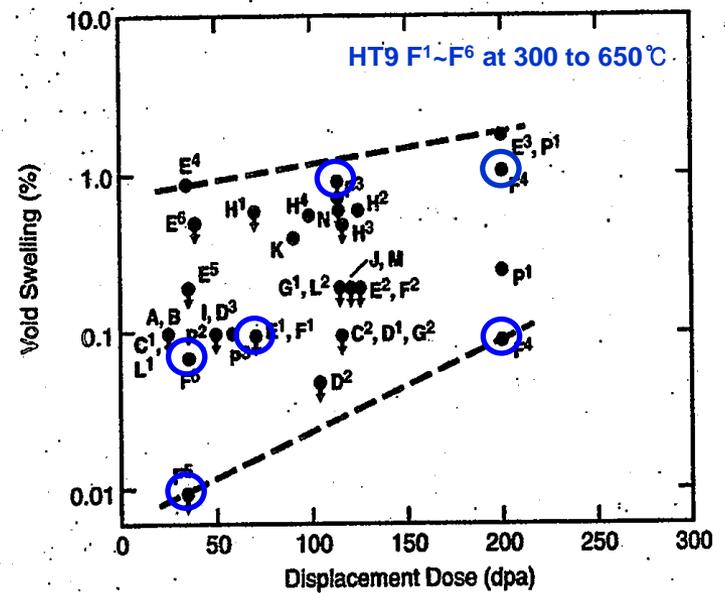


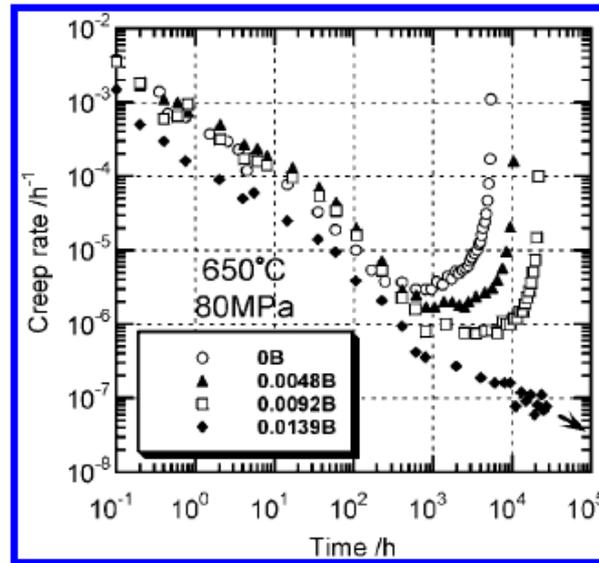
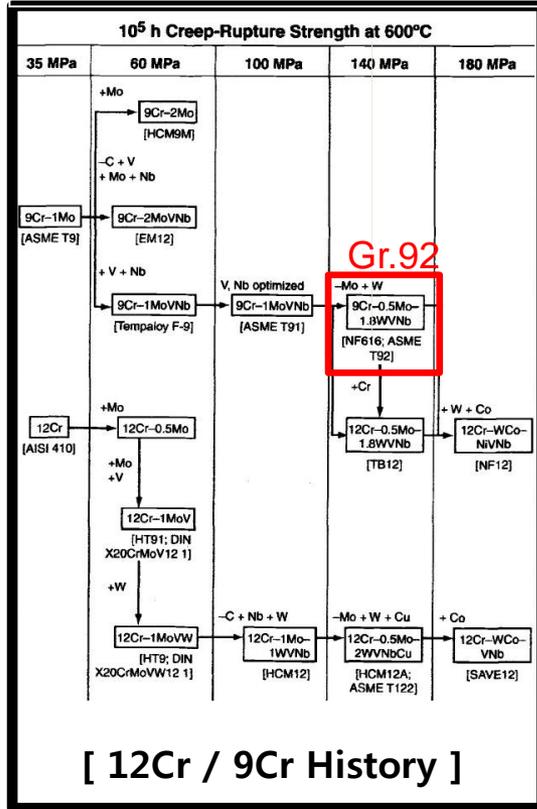
FIG. 9.1—Swelling behavior of six commercial heats of ferritic/martensitic steels compared to type 316 stainless steel after irradiation in EBR-II at 420°C to ≈80 dpa (from D. S. Gelles, unpublished research).



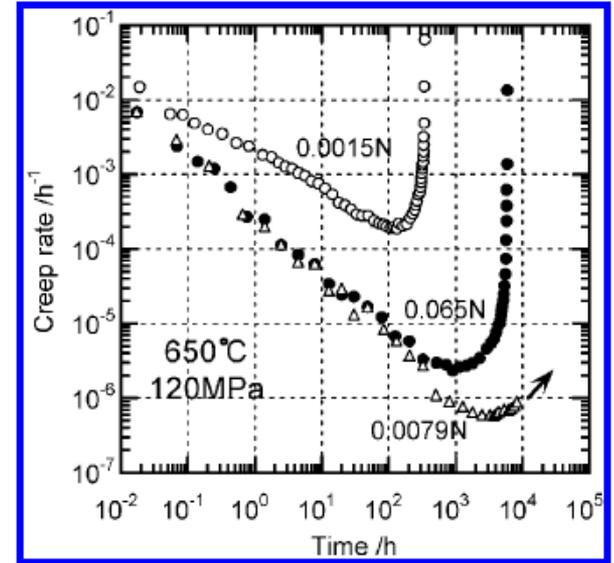
- ❖ 오스테나이트 강 → 중성자 조사 시 부피가 증가하는 **swelling** 현상 발생
- ❖ **HT9**은 EBR-II 및 FFTF에서 300~650°C 최대 200dpa의 중성자 조사 경험을 가진 소재

연구 배경

• Modified 9Cr Steel



2 Creep rate versus time curves of 9Cr-3W-3Co-V-Ni steels



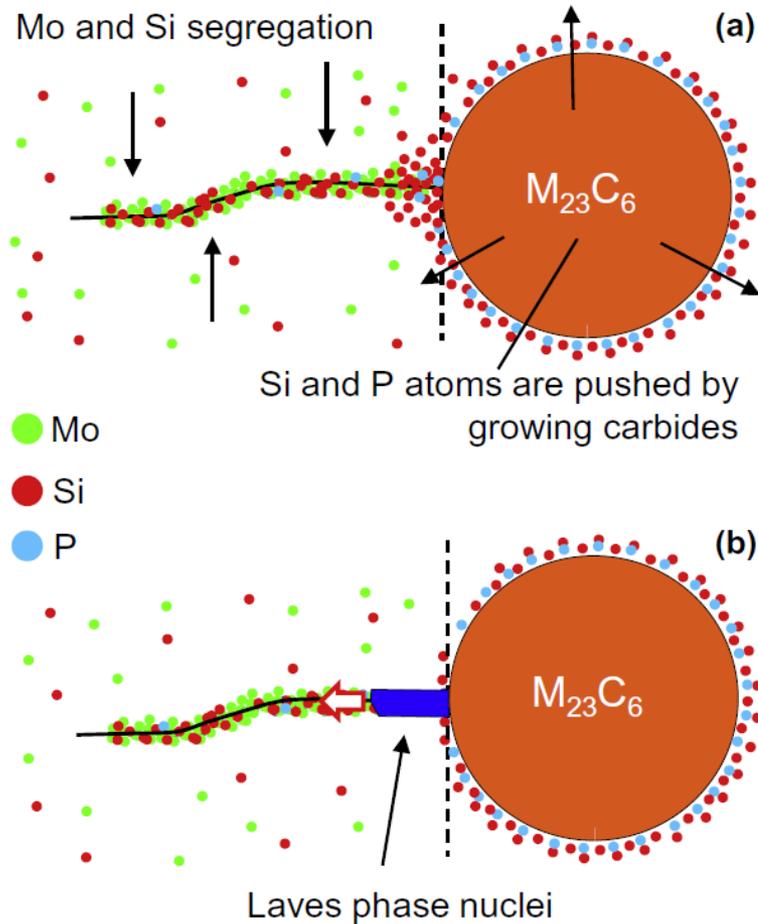
8 Creep rate versus time curves of 9Cr-3W-3Co-V-Nb-0.014B steels

Abe, Fujio. *Procedia Engineering*, 2011, 10: 94-99

[B and N Effects]

	C	Cr	W	N	B
Gr.92	0.09	8.72	1.87	0.05	0.002
Alloy B	0.078	8.99	1.87	0.0034	0.0139
Alloy N	0.078	8.88	1.85	0.079	0.0135

• Laves phase 생성 원리



- ❖ Laves phase는 Si-rich, Mo와 W-rich 지역인 ferrite/carbide interface에서 생성
- ❖ Carbide(M₂₃C₆)에 근접해있는 곳에서 생성
- ❖ Si의 농도 ↑ → 생성온도 ↓ 생성시간 ↓
↓ → 생성온도 ↑ 생성시간 ↑
- ❖ Fe₂W 형태의 laves phase가 형성됨

연구 배경

● Ostwald ripening

$$d_t^n - d_0^n = k_d t$$

- ❖ 석출물의 성장은 높은 온도에서 시효 및 크리프 시 일어남
- ❖ 석출물 성장의 구동력은 시스템의 전체 계면 에너지를 최소화시키기 위해 작은 입자가 용해되면서 확산에 의해 큰 입자가 성장하게 됨

- ❖ d : 석출물 지름 (μm)
 t : 시간 (hr)
 $k_d = k_0 \exp(-Q/RT)$

- ❖ 석출물 성장 메카니즘

$$d \propto t^{1/n} \quad (n = 2, 3, 4, 5)$$

$n = 2$, 계면 확산

$n = 3$, 부피 확산

$n = 4$, 입계 확산

$n = 5$, 전위 파이프 확산

연구 목표

9Cr-2W 강의 B, N 첨가효과 고찰

Aging

Phase stability

Characteristics

Microstructure

Creep

Creep resistant, Phase stability

응력 및 시효에 따른 B와 N이 석출물에 미치는 영향

크리프 및 시효조건

● 피복재 시효 조건

Normalizing- 1038°C 6min, Tempering 760°C 40min

	크기	온도	시간
Alloy B, Alloy N	50mm x 15mm	650°C	As-recieved
			500hr
			1000hr
			3000hr
			7000hr

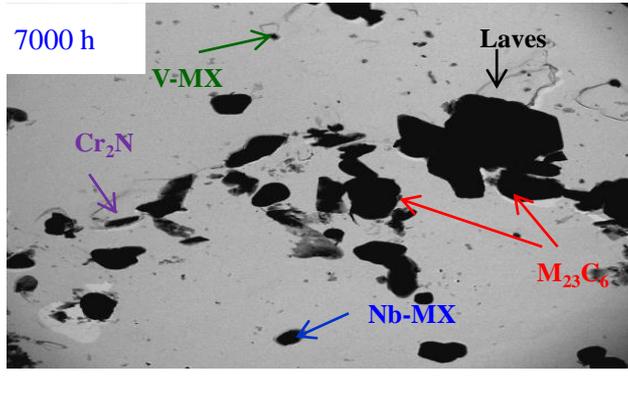
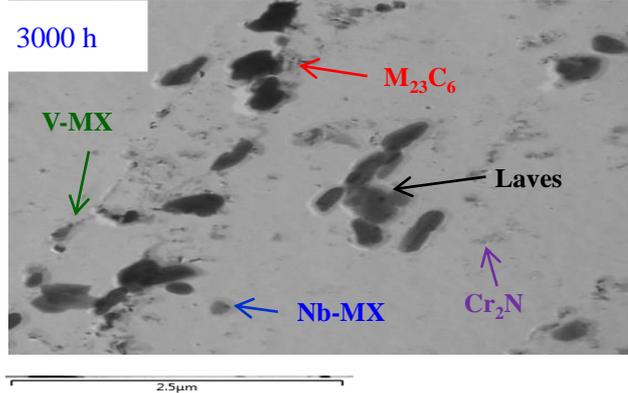
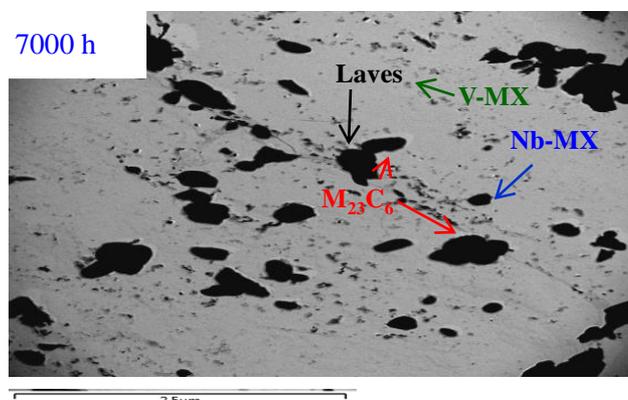
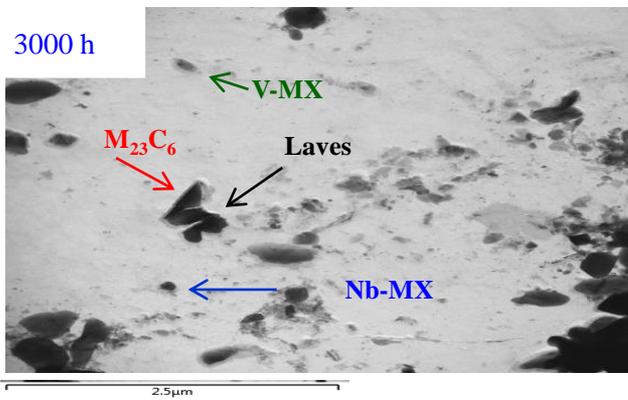
● 피복관 내압 크리프 조건

Normalizing- 1038°C 6min, Tempering 760°C 40min

	크기	온도	시간
Alloy B, Alloy N	200mm, OD: 7.4mm, T: 0.5mm	650°C	240 Mpa
			180 Mpa
			160 Mpa
			140 MPa

- ❖ 피복관은 5차 냉간인발과정을 통하여 제조됨 (KAERI)
- ❖ 석출물 관찰은 carbon replica 방법으로 TEM에 부착된 EDX이용
- ❖ 석출물 정량화는 Leica社 software를 사용하여 측정

시효에 따른 석출물 분석



← **M₂₃C₆**
 (63.6%Cr-27.25%Fe
 -7.28%W-1.88%Mo)

← **V-MX**
 (64.97%V-22.04%Nb
 -12.52%Cr-0.47%Fe)

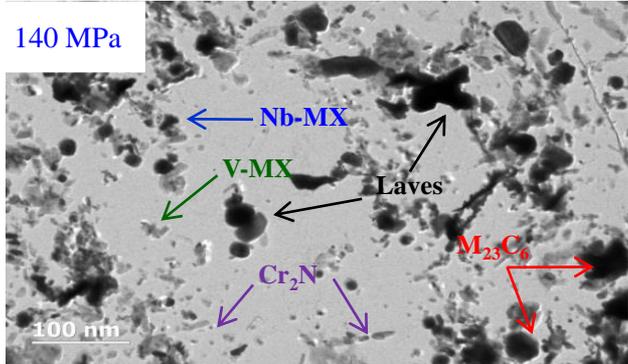
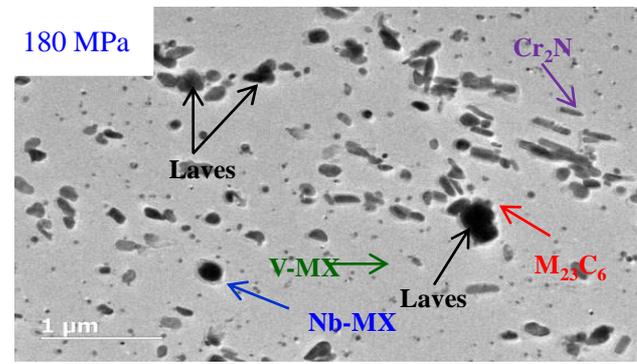
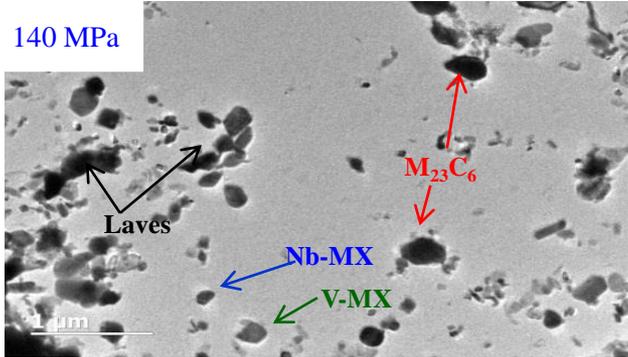
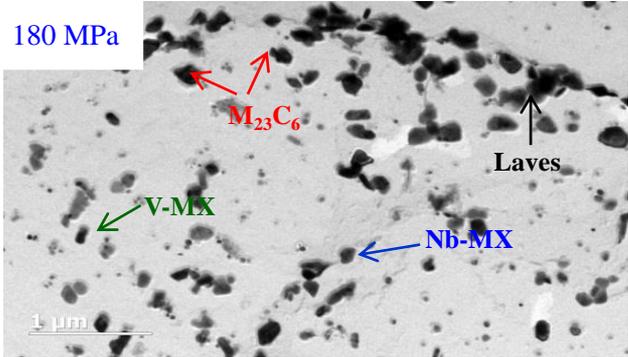
← **Nb-MX**
 (66.04%Nb-22.54%V
 -9.89%Cr-1.55%Fe)

← **Laves phase**
 (47.31%Fe-16.25%Cr
 -30.38%W-6.06%Mo)

← **Cr₂N**
 (91.5%Cr-8.5%Fe)

- ❖ Alloy B , Alloy N 두 소재 모두 시효 3000시간에서는 Laves 상이 형성, Laves 상의 분포 형태는 (Fe,Cr)₂(W,Mo)
- ❖ Alloy N는 바늘모양의 Cr₂N 석출물이 간헐적으로 관찰 됨
- ❖ Alloy B, Alloy N에서 생성되는 석출물의 종류는 많은 차이가 없었으나 Alloy N는 미세한 석출물 MX형태의 carbonitride가 많이 분포하고 있음

응력(크리프)에 따른 석출물 분석



← **M₂₃C₆**
 (63.6%Cr-27.25%Fe
 -7.28%W-1.88%Mo)

← **V-MX**
 (64.97%V-22.04%Nb
 -12.52%Cr-0.47%Fe)

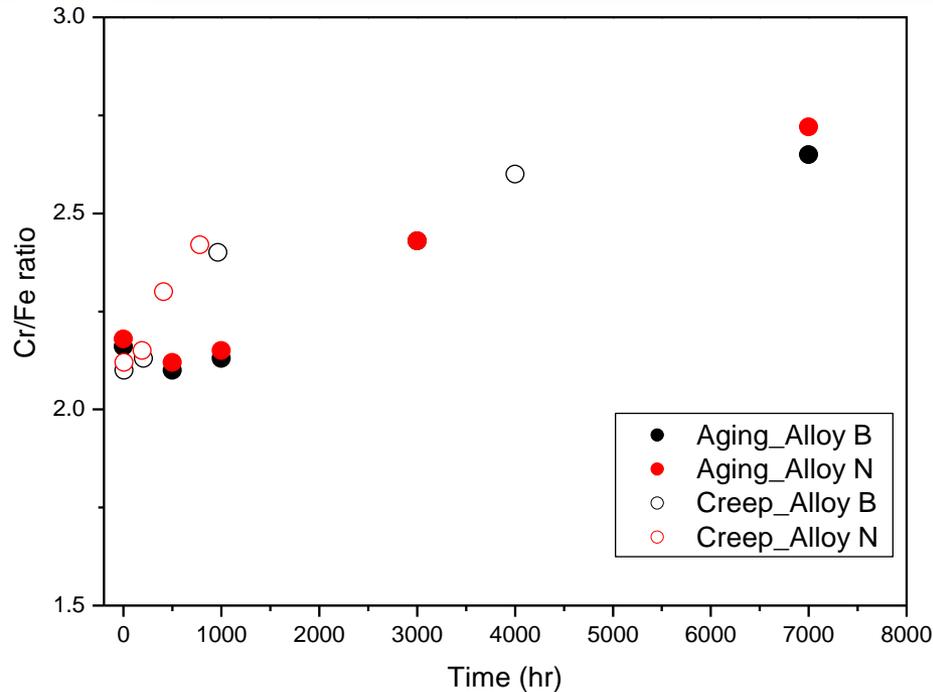
← **Nb-MX**
 (66.04%Nb-22.54%V
 -9.89%Cr-1.55%Fe)

← **Laves phase**
 (47.31%Fe-16.25%Cr
 -30.38%W-6.06%Mo)

← **Cr₂N**
 (91.5%Cr-8.5%Fe)

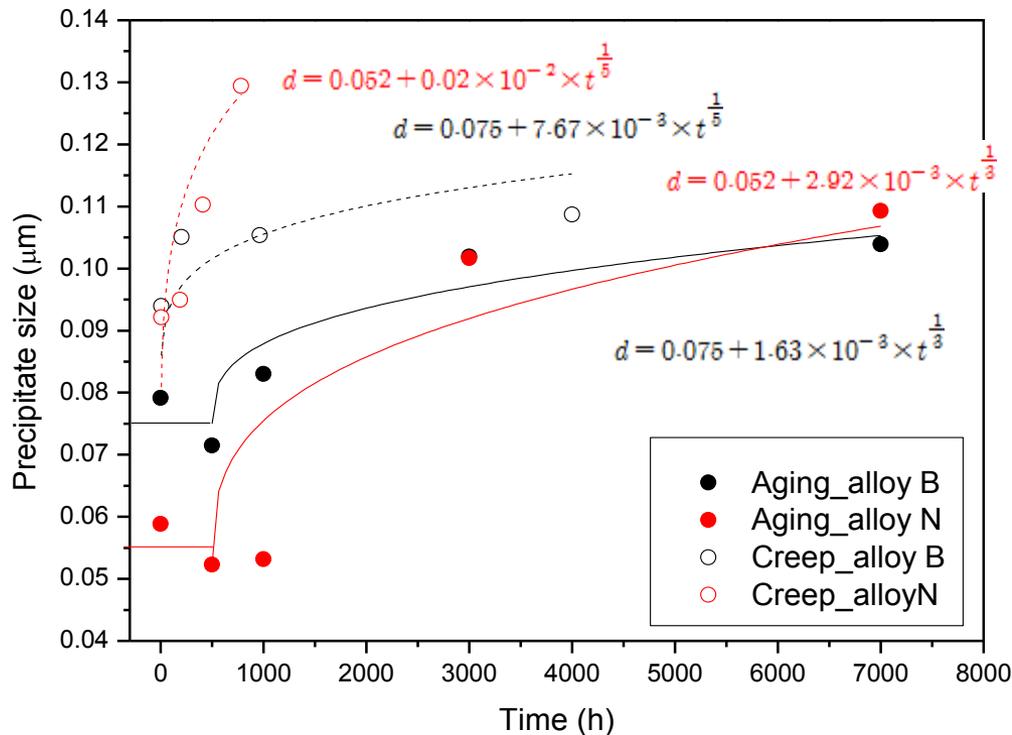
- ❖ Alloy B , Alloy N 두 소재 모두 시효 200시간 이내에서 Laves 상이 형성, Laves 상의 분포 형태는 (Fe,Cr)₂(W,Mo)
- ❖ 응력이 존재함에 따라 Laves phase 형성이 빠른 것으로 판단됨
- ❖ Alloy N는 시효 전부터 바늘모양의 Cr₂N 석출물이 간헐적으로 관찰 됨
- ❖ Alloy B, Alloy N에서 생성되는 석출물의 종류는 많은 차이가 없었으나, MX 석출물이 성장하는 것을 볼 수 있음

응력(크리프) 및 시효에 따른 $M_{23}C_6$ 의 Cr/Fe비



- ❖ Cr/Fe 비는 시효는 500시간 까지 일정하게 유지되는 것에 비해 크리프의 경우 시간이 증가함에 따라 석출물이 증가
- ❖ 템퍼링의 온도가 시효의 온도보다 높기 때문에 석출물의 Cr/Fe 비는 2.1이라는 화학적 평형을 이루었기 때문에 일정기간 동안 유지하게 됨
- ❖ 응력이 존재 할 경우, 전위 파이프 확산 폭이 증가하여 Cr의 확산이 증가
- ❖ 응력에 의해 Cr의 확산이 구동력이 될 수 있는 것을 확인 함

응력(크리프) 및 시효에 따른 $M_{23}C_6$ 의 크기



- ❖ Alloy B의 석출물 크기는 Alloy N의 석출물 크기보다 큼
- ❖ 시효 및 응력에 따라 석출물의 성장은 Alloy N의 성장이 빠름
- ❖ B은 $M_{23}C_6$ 의 성장을 억제하며 Minimum creep rate를 낮춤
- ❖ N은 안정성이 높은 MX 석출물을 형성하는 역할을 하고 있음
- ❖ Alloy B가 Alloy N보다 더 좋은 크리프 저항성을 가짐

결론

이 연구는 응력(크리프) 및 시효 조건에서 미량원소인 B 및 N이 석출물에 미치는 영향에 대하여 연구 하였으며, 크리프 및 시효에 따른 석출물 크기를 평가하였음

- 1) 시효의 경우 석출물의 성장 속도는 3000 시간이 지난 후 다르게 되며, 크리프의 경우는 응력이 증가함에 따라 석출물이 성장함
- 2) Cr/Fe 비율은 크리프 시험은 시효에 비하여 더 빨리 증가하였으며, 이는 응력에 의해 Cr의 확산 촉진을 의미 함 . B의 첨가는 오스테나이트 입계 근처에 존재하는 $M_{23}C_6$ 의 성장속도를 감소함
- 3) Alloy B는 Alloy N 보다 작은 크기의 $M_{23}C_6$ 석출물을 가지고 있어 pinning effect가 더 크며, 이는 Alloy B가 Alloy N 보다 더 높은 크리프 저항성을 가지고 있음