 논문

9Cr-3W 강의 크리프 특성에 미치는 Mo 첨가의 영향

김용래 · 장진성 · 김태규[†]

한국원자력연구원 원자력재료개발부

Effect of Mo addition on the Creep Properties of 9Cr-3W Steel

Yong-Rai Kim, Jinsung Jang and Tae-Kyu Kim[†]

Nuclear Materials Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

Abstract

The effect of the Mo addition on the high temperature creep properties of the 9Cr-3W steel was also evaluated. Two experimental steels, (9Cr-3W and 9Cr-3W-0.5Mo), were prepared using a vacuum induction melting process, followed by hot rolling and heat treatment processes. Three types of precipitates, ($M_{23}C_6$, Nb-rich MX and V-rich MX) were observed in a typical tempered martensitic matrix. Significant effects of the Mo addition on the tensile properties were not observed. However, the creep properties at 650°C under applied stresses of 140 and 150 MPa were considerably enhanced by the Mo addition. The microstructural observation after the creep test indicated that the addition of Mo could function to retain the recovery of the martensitic matrix, thus resulting in the enhanced creep properties of the 9Cr-3W-0.5Mo steel. Furthermore coarsening of the $M_{23}C_6$ carbides and formation of Laves phases were observed in both samples after the creep tests.

Key words : Ferritic/Martensitic steel, Mo addition, Creep properties, Laves phase.

1. 서 론

한국을 포함한 미국, 프랑스, 러시아, 일본, 인도, 중국 등의 국가에서는 현재 가동 중인 원자력 발전소보다 경제성, 안전성, 핵확산저항성 및 지속가능성이 획기적으로 향상된 제4세대 미래 원자력시스템을 활발하게 개발하고 있다[1]. 소듐냉각고속로와 같은 미래 원자력시스템은 상용 원전에서 발생하는 고준위 사용후 핵연료를 재순환하여 다시 핵연료로 활용할 수 있으므로, 지속 가능한 원자력 에너지를 확보할 수 있다. 이러한 미래 원자력시스템은 상용 원전보다 고온, 고방사선의 극한환경에서 운전하도록 설계되므로, 미래 원자력시스템의 구조재료로 적용이 가능한 고성능 소재가 필요하다[2,3].

미래 원자력시스템에서 노심 구조부품인 핵연료 피복관은 핵연료를 밀봉하여 감싸고 있어 핵연료 연소 중에 생성된 핵분열 생성물이 냉각재로 누출되는 것을 방지하는 역할을 하기

때문에 핵연료 및 원자로의 안전성과 직결되는 가장 중요한 핵심 부품이다. 핵연료에서 핵분열 반응이 일어나면 핵분열 생성기체가 발생하므로, 핵연료 피복관의 내부압력을 증가시키므로 피복관의 크리프를 발생시킨다. 또한 핵연료 피복관은 고속 중성자 분위기에서 조사 팽윤이 발생하므로, 핵연료 피복관 재료는 크리프 저항성과 함께 조사팽윤 저항성이 우수하여야 한다. 이러한 측면에서 페라이트/마르텐사이트(ferritic/martensitic, FM) 강은 오스테나이트계 스테인레스 강에 비하여 조사팽윤 저항성이 매우 우수하여 미래 원자력시스템의 노심 구조 부품 소재로 고려되고 있다[2,4]. 그러나 현재까지 개발되어 사용되고 있는 상용 FM 강은 미래 원자력시스템에서 요구되는 고온 고방사선 분위기의 극한환경에서 설계 수명을 충족시킬 수 없으므로 새로운 신합금의 개발이 필수적으로 요구된다. 이에 따라 미래 원자력시스템을 개발하는 세계 모든 국가에서는 신합금을 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Received: November 5, 2012 ; Accepted: February 4, 2013

[†]Corresponding author: Tae-Kyu Kim

(Korea Atomic Energy Research Institute)

Tel: +82-42-868-8384, Fax: +82-42-868-8549

E-mail: tkkim2@kaeri.re.kr

Journal of Korea Foundry Society

2013, Vol. 33 No. 1, pp. 001~007

<http://dx.doi.org/10.7777/jkfs.2013.33.1.001>

ISSN 1598-706X

© Korea Foundry Society, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

9~12Cr FM 강에서 대표적인 고용강화 원소는 텅스텐(W)과 몰리브덴(Mo)이며, 이들 주요 합금 원소가 고온 크리프 특성에 미치는 연구가 활발히 진행되었다[5,6]. W를 첨가하지 않은 FM 강의 경우 Mo의 함량이 1.5 wt%까지 첨가량이 증가할수록 크리프 특성이 향상되는 것으로 보고되어 있다[7]. 그러나 Mo를 단독 첨가한 강에 비하여 Mo와 W를 함께 첨가할 경우 M_6C 탄화물의 생성이 감소되어 크리프 특성이 향상된다는 연구결과가 있다[8]. FM 강에서 W는 철 기지 속에 고용되어 철 원자의 확산을 방해하기 때문에 전위조직의 회복 및 재결정 속도를 지연시키는 효과가 있으며, $M_{23}C_6$, M_6C 형 탄화물에 일부 고용되어 탄화물의 열적 안정성을 높이는 역할을 하기 때문이다. 그러나 W의 첨가량이 증가하게 되면 600°C 이상의 고온에서 고용강화로 인한 단기 크리프 특성은 향상되지만, 조대한 라베스 상(Laves Phase)의 석출이 촉진되어 장기 크리프 강도는 오히려 감소하는 것으로 알려져 있다. 특히 FM 강에서 라베스 상이 형성되면 강의 파괴인성이 급격히 저하된다[9-11]. 그러나, W가 첨가된 강에서 Mo를 첨가할 경우 FM 강의 고온 크리프 특성에 미치는 영향에 대한 연구결과는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구는 미래 원자력시스템의 노심 구조재료로 적용이 가능한 고성능 신탐합금을 개발하는 과정에서 0.5 wt% Mo의 첨가가 9Cr-3W 강의 미세조직 및 크리프 특성에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 9Cr-3W 및 9Cr-3W-0.5Mo를 기본 조성으로 하는 신탐합금 2종을 설계한 후 진공유도용해하여 35 Kg 규모의 잉고트를 제조하였으며, 제조된 합금의 화학적 성분분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 제조된 합금 잉고트는 1150°C에서 2시간을 유지한 후 15 mm 두께까지 열간압연하였다. 열간압연한 판재의 노멀라이징과 템퍼링 열처리에는 각각 1050°C에서 1시간과 750°C에서 2시간 동안 유지한 후 공냉하였다.

열처리를 마친 판재에서 시편을 채취한 후 물 93 vol.%, 질산 5 vol.%, 불산 2 vol.% 혼합용액으로 에칭 한 다음 광학현미경으로 미세조직을 관찰하였다. 박막 시편과 carbon replica 시편을 준비한 후 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 기지조직과 석출물을 관찰하였다. Carbon replica 시편은 광학현미경을 이용해 미세조직을 관찰한 시편을 carbon coating을 한 후, 부피비로 염산 10%, 메탄올 90%인 혼합용액에서 전압 2 V, 상온 조건에서 전해에칭 하여 준비하였다.

Fig. 1. Dimension of creep test specimen.

미세경도는 Vickers 미소경도기로 0.5 Kg의 하중에서 15초 동안 측정하였다. 인장시험은 ASTM E8-04의 규격에 따라 판재의 길이 방향으로 인장 시편을 준비한 후 상온에서 700°C의 온도 범위에서 $5 \times 10^{-2}/\text{sec}$ 의 변형률로 수행하였다. 크리프 시험도 판재의 길이 방향으로 도면(Fig. 1)에 따라 가공하여 준비한 후 650°C 공기 분위기에서 150 MPa와 140 MPa의 하중 조건에서 각각 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직

Fig. 2는 광학 현미경을 이용하여 관찰한 9Cr-3W 및 9Cr-3W-0.5Mo 합금의 미세조직을 보여주고 있다. 이들 합금은 전형적인 템퍼드 마르텐사이트 조직을 나타내었으며, prior austenite 결정립계는 약 60 μm 로 측정되었다. TEM을 이용하여 관찰한 이들 합금의 미세조직은 Fig. 3에서 보이는 바와 같다. 이들 합금은 prior austenite 결정립, 아결정립(sub-grains), lath 등의 미세조직을 나타내었으며, Mo 첨가에 따른 미세조직의 차이는 거의 없는 것으로 보여진다. 이들 합금에 존재하는 석출물은 대부분 prior austenite 결정립계를 따라 형성하였으며, 일부 lath 경계에서 관찰되었다. TEM/EDS를 이용하여 두 합금에 존재하는 석출물의 화학조성과 결정구조를 분석한 결과

Fig. 2. Optical micrographs of (a) 9Cr-3W and (b) 9Cr-3W-0.5Mo steels.

Table 1. Chemical compositions of 9Cr-3W and 9Cr-3W-0.5Mo steels.

Alloy (wt.%)	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	N	Ta	B
9Cr-3W	0.086	0.05	0.435	0.45	8.92	-	3.0	0.060	0.05	0.009
9Cr-3W-0.5Mo	0.073	0.05	0.442	0.45	8.90	0.5	3.0	0.084	0.05	0.007

Fig. 3. TEM images of (a) 9Cr-3W and (b) 9Cr-3W-0.5Mo steels.

는 Fig. 4에 나타내었다. 이들 석출물은 대부분 $M_{23}C_6$, Nb-rich MX 및 V-rich MX으로 분석되었으며, Mo 첨가에 따라 새로운 형태의 석출물은 관찰되지 않았다. 따라서 Mo의 첨가가 석출물의 종류에는 영향이 없는 것으로 확인되었다. 또한 두 합금에 존재하는 Nb-rich MX 및 V-rich MX 석출물의 성분도 거의 비슷한 것으로 관찰되었다. 그러나 Mo를 첨가하지 않은 9Cr-3W 합금에 존재하는 $M_{23}C_6$ 석출물은 대부분

Cr, Fe 및 W의 성분으로 구성되었으나, Mo를 첨가한 9Cr-3W-0.5Mo 합금에서 형성된 $M_{23}C_6$ 석출물의 성분을 분석한 결과 Cr, Fe 및 W 이외에 Mo가 일부 관찰되었다. 따라서 9Cr-3W 합금에 Mo를 첨가하면 MX 형태의 석출물에는 고용되지 않는 반면 주로 $M_{23}C_6$ 석출물에 고용되는 것으로 확인되었다. 또한 Mo 첨가에 의한 석출물의 크기 분포에는 거의 영향이 없는 것으로 분석되었다(Fig. 5).

일반적으로 FM 강에서 Nb-rich MX 석출물은 1300°C 이상의 고온까지 열적으로 매우 안정한 석출물이므로 노말라이징 열처리 동안에도 기지에 고용되지 않는다[12]. 그렇지만 $M_{23}C_6$ 탄화물 및 V-rich MX 석출물은 1050°C에서 1시간 동안 노말라이징 열처리를 수행하는 동안 모두 기지로 고용된 후 템퍼링 열처리 동안에 생성된다. 750°C에서 2시간 동안 템퍼링하는 과정에서 석출되는 $M_{23}C_6$ 탄화물 및 V-rich MX 석출물은 주로 결정립계에서 우선적으로 석출되는 것으로 판단된다.

Fig. 4. TEM/EDS results of precipitates in (a) 9Cr-3W and (b) 9Cr-3W-0.5Mo steels.

Fig. 5. Size distribution of precipitates in 9Cr-3W and 9Cr-3W-0.5Mo steels.

3.2 경도 및 인장 특성

9Cr-3W 및 9Cr-3W-0.5Mo 합금의 미세경도를 측정한 결과는 Table 2에 나타내었다. 9Cr-3W 합금에 0.5Mo를 첨가함에

Table 2. Vickers microhardness test results of 9Cr-3W and 9Cr-3W-0.5Mo steels.

Alloy	9Cr-3W	9Cr-3W-0.5Mo
Hardness (H _v)	244	275

따라 미세경도가 244 H_v에서 275 H_v로 증가하는 것으로 측정되었다. 이러한 경도의 증가는 대부분 Mo 첨가에 따른 고용강화에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 6은 상온에서 700°C의 온도 범위에서 9Cr-3W 및 9Cr-3W-0.5Mo 합금의 인장시험 결과를 보여주고 있다. 시험 온도가 증가할수록 합금의 항복강도와 인장강도는 연속적으로 감소하였으나, 연성은 상온에서 400°C 근처까지는 감소하다가 이후 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 FM 강이 475°C 근처 온도에서 나타나는 전형적인 취성 거동에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 0.5 wt.%의 Mo 첨가가 9Cr-3W 합금의 인장 특성에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 0.5 wt.%의 Mo 첨가에 따른 고용강화 효과가 인장 특성에는 미미하였기 때문으로 생각된다.

Fig. 6. Tensile test results of 9Cr-3W and 9Cr-3W-0.5Mo steels in the temperature range from RT to 700°C; (a) Yield and tensile strength and (b) Elongation.

Fig. 7. Effect of Mo addition on the creep properties at 650°C under applied stresses of (a) 140 MPa and (b) 150 MPa.

3.3 크리프 특성

Fig. 7은 650°C/140 MPa 및 650°C/150 MPa의 하중 조건에서 9Cr-3W 및 9Cr-3W-0.5Mo 합금의 크리프 거동을 보여주고 있다. 크리프 시험 초기에는 변형 속도가 일정하게 변형하다가 일정시간이 경과한 후 변형속도가 급격히 가속되어 파단되는 거동을 나타내었다. 또한 파단이 발생될 때까지의 시간은 9Cr-3W 합금에 Mo의 첨가로 인하여 지연되는 것으로 나타났다. 즉, 650°C/140 MPa 조건에서 9Cr-3W 강의 크리프 파단시간이 2735시간이었으나, Mo 첨가로 인하여 3233 시간으로 증가하였다. 또한 650°C/150 MPa 조건에서 9Cr-3W 강의 크리프 파단시간이 1760시간이었으나, Mo 첨가로 인하여 2003시간까지 증가하였다. Fig. 8은 650°C/140 MPa 및 650°C/150 MPa의 하중 조건에서 최소 크리프 속도를 보여주고 있다. 두 시험조건에서 9Cr-3W 합금의 최소 크리프 속도는 9Cr-3W-0.5Mo 합금보다 매우 빠른 것으로 나타났다. 즉, Mo의 첨가로 인하여 9Cr-3W 합금의 크리프 특성이 매우 향상되는 것으로 나타났다. 이러한 원인을 분석하기 위하여 크리프 시험을 마친 시편의 미세조직을 관찰하였다.

650°C, 140 MPa의 시험 조건에서 크리프 시험을 마친 시편

Fig. 8. Minimum creep rates of 9Cr-3W and 9Cr-3W-0.5Mo steels at 650°C under applied stresses of 140 and 150 MPa.

의 TEM 미세조직은 Fig. 9에서 보여주고 있다. 9Cr-3W 합금에서는 대부분의 마르텐사이트가 회복되었으나 9Cr-3W-0.5Mo 합금에서는 마르텐사이트에서 회복된 페라이트의 함량이 상대적으로 매우 적게 관찰되었다. Fig. 10은 650°C, 150 MPa의 시험 조건에서 크리프 시험을 마친 시편의 석출물을 TEM/EDS로 분석한 결과를 보여주고 있다. 크리프 시험을 마친 시편에서는 크리프 시험 전에 존재하였던 $M_{23}C_6$ 탄화물, MX 석출물 이외에 추가적으로 hcp 결정구조인 라베스 상이 생성된 것으로 관찰되었다. 9Cr-3W 시편에서 생성된 라베스 상은 $(Fe,Cr)_2W$ 형태로 분석된 반면 9Cr-3W-0.5Mo 시편에서는 $(Fe,Cr)_2(W, Mo)$ 형태로 분석되었다. 그러나 9Cr-3W 합금에서 크리프 시험 과정에서 생성된 라베스 상의 함량이 9Cr-3W-0.5Mo 합금에서 생성된 라베스 상보다 매우 많은 것으로 관찰되었다. 일반적으로 9~12Cr 강에서 크리프 파단 강도가 감소되는 원인은 (1) MX와 같이 미세한 석출물이 고용되거나 라베스 상과 같은 새로운 석출물이 생성, (2) prior austenite 결정립계에서 우선적으로 마르텐사이트의 회복, (3) 크리프 연성의 감소 및 (4) 과잉 전위의 회복 등이다[13]. 특히 ASTM Grade 91과 같은 9Cr-1Mo 강의 경우 마르텐사이트 조직이 회복되면 크리프 변형을 가속시켜서 크리프 강도가 급격히 감소하며, 새로운 석출물이 생성될 경우 회복을 가속시키는 것으로 알려져 있다[14]. 따라서 9Cr-3W 강에 Mo가 첨가되면 고온 크리프 변형 과정에서 라베스 상의 생성을 억제시키므로, 마르텐사이트의 회복이 지연되어 크리프 특성이 향상되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

미래 원자력시스템에 적용 가능한 FM 강 신소재를 개발하는 과정에서 9Cr-3W 강의 미세조직과 고온 기계적 특성에 미치는 Mo 첨가의 영향을 평가하였다.

9Cr-3W 합금은 전형적인 조직인 tempered 마르텐사이트 기지 내에 $M_{23}C_6$, Nb-rich MX 및 V-rich MX 석출물이 분포하였다. 이 합금에 0.5 wt.% Mo가 첨가되면 Mo는 기지에 고용되어 고용강화를 일으켜서 미세경도를 증가시키고 동시에

Fig. 9. TEM images after creep tests of (a) 9Cr-3W steel and (b) 9Cr-3W-0.5Mo steels at 650°C under an applied stress of 140 MPa.

Fig. 10. TEM/EDS results of precipitates in (a) 9Cr-3W steel and (b) 9Cr-3W-0.5Mo steels after creep tests at 650°C under an applied stress of 150 MPa.

$M_{23}C_6$ 석출물 내에 일부 고용되는 것으로 나타났다. 또한 Mo의 첨가가 9Cr-3W 합금의 인장 특성에는 거의 영향이 없는 것으로 나타났으나, 크리프 특성은 크게 향상되는 것으로 나타났다. 650°C에서 크리프 시험을 마친 시편의 미세조직을 분석한 결과 9Cr-3W 강에서는 마르텐사이트가 대부분 회복되었으나, Mo가 첨가된 9Cr-3W-0.5Mo 강에서는 마르텐사이트의 회복이 지연된 것으로 관찰되었다. 또한 9Cr-3W 강에서는 새롭게 생성된 라베스 상의 함량이 9Cr-3W-0.5Mo 보다 상대적으로

로 많은 것으로 분석되었다. 따라서 9Cr-3W 강에 Mo가 첨가되면 고온 크리프 변형 과정에서 라베스 상 생성이 억제되어 마르텐사이트 기지조직의 회복을 지연시키므로 크리프 강도를 향상되는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국

연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(원자력원천기술, No. 2012M2A8A1027872)이며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] Corwin WR, Nucl. Eng. & Tech., "U. S. Generation IV reactor integrated materials technology program", **38** (2006) 591.
- [2] Kim TK, Baek JH, Han CH, Kim SH and Lee CB, J. Nucl. Mater., "Effects of the fabrication process parameters on the precipitates and mechanical properties of a 9Cr-2W-V-Nb steel", **389** (2009) 359-364.
- [3] Crawford DC, Porterm DL and Hayes SL, J. Nucl. Mater., "Fuels for sodium-cooled fast reactors : US perspective", **371** (2007) 202-231.
- [4] Kim TK and Kim SH, J. Nucl. Mater., "Study on the cold working process for FM steel cladding tubes", **411** (2011) 208-212.
- [5] Fujita T, Sato T and Takahashi N, Trans. ISIJ, "Effect of molybdenum and tungsten on the long term creep rupture strength of 12% chromium heat resisting steel containing vanadium, niobium and boron", **18** (1978) 115-124.
- [6] Hosoi Y, Wada N, Kunimitsu S and Urita T, J. Nucl. Mater., "Precipitation behavior of laves phase and its effect on toughness of 9Cr-2Mo Ferritic-Martensitic steel", **141(3)** (1986) 461-467.
- [7] Tsuda Y, Ishii R, Yamada M, Azuma T, Tanaka Y and Ikeda Y, JSME, "Development of high strength 12%Cr ferritic steel for turbine rotor", **2** (1997) 131.
- [8] Mohyla P and Foldyna V, Mater. Sci. Eng., "Improvement of reliability and creep resistance in advanced low-alloy steels", **510(1)** (2009) 234-237.
- [9] Hald J, Int. J. Pres. Ves. Pip., "Microstructure and long-term creep properties of 9-12% Cr steels", **85** (2008) 30-37.
- [10] Maruyama K, Sawada K and Koike JI, ISIJ Int., "Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel", **41** (2001) 641-653.
- [11] Foldyna V, Lecomte-Beckers J, Proceedings of the 7-th Liege Conference Materials for Advanced Power Engineering, Forschungszentrum Jülich, Germany, (2002) 1477.
- [12] Baek JH, Han CH, Kim SH, Lee CB and Hahn DH, J. Kor. Inst. Met. & Mater., "Microstructural and mechanical properties of Ta-bearing 9%Cr Ferritic/Martensitic steels", **47** (2009) 209-216.
- [13] Abe F, Curr. Opin. Solid St. M., "Bainitic and martensitic creep-resistant steels", **8** (2004) 305-311.
- [14] Kushima H, Kimura K and Abe F, Tetsu to Hagane, "Degradation of Mod. 9Cr-1Mo steel during long-term creep deformation", **85** (1999) 841-847.