

전위와 질화물의 상호작용이 12%Cr-15%Mn 오스테나이트강의 고온변형거동에 미치는 영향

배 동 수
동의대학교 신소재공학과

Effect of Interaction Between Dislocation and Nitrides on High Temperature Deformation Behavior of 12%Cr-15%Mn Austenitic Steels

DONG-SU BAE

Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Pusan614-714, Korea.

KEY WORDS: Fusion reactor 핵융합로, High Mn austenitic steel 고Mn 오스테나이트강, Radio-activation 방사능화, Nitride precipitate 질화물, Creep deformation 크리프 변형, Internal stress 내부응력, Precipitates and dislocations 전위와 석출물, TEM observation 투과전자현미경관찰

ABSTRACT: The objective of research is to clarify the interaction between dislocations and precipitates during high temperature creep deformation behaviors of high Mn austenitic steels. After measuring the internal stress in minimum creep rate state under applied stress of 236MPa at 873K, a transmission electron microscope (TEM) observation was performed to investigate the interaction between dislocations and precipitates during high temperature creep deformation. The band widths and values of internal stress increased when the nitride precipitates distribute more densely. Fine nitrides disturbed the dislocation movement with pinning the dislocations and perfect dislocations were separated into Shockley partial dislocations by fine nitrides. Coarse nitrides disturbed the dislocation movement with climb mechanism.

1. 서 론

고Mn강은 저방사화가 가능하므로, 미래의 에너지원으로 불리는 핵융합로의 제1벽구조재료용 후보재로서 상당한 주목을 받기 시작하여, 미국, 일본, 유럽에서는 십수년전부터 이들 합금의 개발에 관한 연구와 조사특성에 관한 연구가 활발하게 행하여져 Mn의 내스웰링(anti-swelling)성 향상효과 등이 보고되고 있다(Miyahara et al., 1988; Zhang et al., 2000; Ohnuki et al., 1993). 고온재료로서의 기본특성인 고온에서의 조직안정성, 고온강도 등에 대해서는 Miyahara 등(1993; 1994)의 연구결과가 발표되고 있으며, 이의 고온변형거동에 대한 연구는 Bae 등(1994; 1995; 1996)에 의해 일부 발표되었으나, 아직 체계적으로 밝혀져 있지 않다.

고온변형거동을 해석하는데 있어서, 내부응력은 크리프변형을 지배하는 중요한 인자중 하나로 생각되고 있다. 이외에도 최근, 고온크리프특성의 평가를 위한 초기연신율(initial strain)을 이용한 방법(오 등, 1998; 공 등, 1999)도 제안되어 주목을 받고 있다. 지금까지의 내부응력의 측정은 순 Al 등의 순금속(Yoshinaga et al., 1975)과 Al-Mg(Alquist and Nix, 1971), Cu-Al(Davies and Wilshire, 1971), Fe-Mo(Oikawa et al., 1979) 등의 고용강화 합금 이외에, ODS(Oxide Dispersion Strengthened) 초합금(Schroder and Arzt, 1985; Arzt and Wilkinson, 1986) 등의 분산강화합금에 대

해서는 많은 연구가 행해지고 있다. 그리고 저방사화 합금인 고Mn강의 내부응력에 미치는 석출물의 존재유무, 크기와 분포 등의 영향에 대한 연구도 보고되고 있다(Bae and Miyahara, 1994; 1995). 그러나 전위와 석출물과의 상호작용에 대한 연구는 분산강화합금의 경우에는 일부가 있으나(Schroder and Arzt, 1985; Arzt and Wilkinson, 1986), 미세한 석출물에 의해 고온강도가 증가하는 본 합금강에 대하여 이와 관련된 연구는 아직 행하여지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 고온크리프변형에 있어서 질화물과 전위의 상호작용이 고온변형거동에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편준비 및 열처리

본 실험에 사용한 시료인 12%Cr-15%Mn강의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 시편으로는 고주파 진공용해에 의하여 10kgf의 강괴로 만들어, 1423~1473K에서 1시간 균질화처리후 열간압연으로 12~15mm두께의 판재시료로 제조하였다. 이 시료는 용체화처리를 1373K에서 1시간 유지하여 행한 후, 입내에 미세 석출물을 석출시키기 위하여, 873K에서 1000시간 시효처리를 행하였다.

Table 1 Chemical composition of used materials (wt%)

Material	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	W	V	Ti	Ta
A-Ti	0.10	0.18	<0.10	15.10	<0.003	0.005	11.85	0.84	2.15	0.46	0.10	-
A-Ta	0.10	0.22	<0.01	14.78	0.003	0.006	10.51	0.87	1.90	0.23	0.19	0.55

2.2 투과 전자현미경(TEM)용 시편

TEM용 시료는 일련의 응력급변법(strain dip test, Alquist and Nix, 1969)에 의해 내부응력을 측정할 후, 그 내부응력에 상반하는 부하응력을 가한 상태에서 크리프 시험료를 얻어, 송풍으로 급냉한 시험편에서 박막으로 채취하였다. 여기서, 응력급변법은 크리프변형 도중에 여러 차례에 걸쳐 응력을 순간적으로 저하시켜서, 그 직후의 변형속도가 '0'이 되는 응력에서 내부응력을 결정하는 방법이다. 이 시험편으로는 평행부 길이 60mm, 직경 6mm의 환봉형 시험편을 이용하였다. 전자현미경용 박막은 전해 연마(전해연마액 : 초산과 과염소산 9:1의 합성액)에 의해 제작하였다. 제작된 시편에서 873K에서의 크리프변형에 있어서의 전위와 석출물과의 상호작용관계를 조사하기 위하여 가속전압이 200keV인 TEM으로 weak-beam법을 이용하여 관찰을 행하였다.

3. 실험결과

3.1 시효재의 미세조직

Photo 1의 (a)와 (b)는 각각 A-Ti재(Ti첨가재)와 A-Ta재(Ta첨가재)를 873K에서 1000시간 시효처리한 후 관찰한 전자현미경 조직을 나타낸 것이다. Ti첨가재는 입내에 약 20nm크기의 미세한 석출물이, 그리고 Ta첨가재는 약 100nm 크기의 구형의 조대한 석출물이 입내에 존재하는 것을 볼 수 있다. 이들 석출물의 존재는 분 함금량의 고온인장강도와 고온크리프 강도특성을 증가시킨다. 특히 Ta첨가재의 경우는 고온강도특성은 약간 감소하나 연성특성은 증가하였으며(Miyahara *et al.*, 1994; 1996), 전자현미경 회절패턴 분석과 X선 회절분석을 한 결과 이들 입내 석출물은 각각 TiN과 TaN으로 분석되었다(Miyahara *et al.*, 1993; 1994).

3.2 질화물의 분포와 내부응력

첨가원소에 따라 석출물의 크기와 분산도가 달라지므로, 이들이 고온변형에 미치는 영향을 조사하였다. Photo 1의 조직들을 초기조직으로 하여 응력급변에 의한 내부응력의 측정을 행한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 입내 질화물의 크기가 약 20nm 정도로 미세하고 그 분포상태가 치밀한 A-Ti재의 경우는 내부응력치의 최대치는 180MPa를 가지며, 내부응력의 최대치와 최소치의 차이는 56MPa이었다. 이와는 달리 입내 질화물의 크기가 약 100nm 정도로 조대하고 그 분포상태가 A-Ti재에 비하여 치밀하지 못한 A-Ta재의 경우는 내부응력치의 최대치는 177MPa로 A-Ti재의 것과는 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 그의 최대치와 최소치의 폭은 24MPa로 A-Ti재에 비하여 매우 작은 것을 볼 수 있다. 즉, 입내 석출물이 미세하고 치밀할수록 내부응력치는 증가하였으며, 그 폭도 넓어지는 것을 알 수 있으므로, 이는 치밀하게 분포한

미세 석출물이 전위의 이동에 대한 장애작용의 효과를 증가시키는 것을 알 수 있었다.

3.3 전위와 질화물

Photo 2는 A-Ti재에서의 내부응력 상태의 전위와 TiN과의 관계를 weak-beam법을 이용하여 관찰한 결과를 나타낸다. Photo 2에서, 완전전위가 부분전위로 분해되어 있으며, 미세하고 조밀하게 분포한 TiN에 의해 전위가 고착되어 있음을 알 수 있다.

Photo 3은 A-Ta재의 내부응력 상태에서의 전위와 석출물과의 관계를 나타낸 TEM사진으로 Photo 3(a)는 명시야 상이며, Photo 3(b)는 weak-beam법을 이용하여 관찰한 상이다. Photo 1(b)의 A-Ta재의 경우, 873K에서 1000시간 시효처리를 행한 재료의 미



Photo 1 Initial microstructures of (a) A-Ti and (b) A-Ta aged at 873K for 1000h

제조직에서는 보이지 않았던 미세한 석출물이 Photo 3(a)에서는 조대한 구형의 TaN 뿐만 아니라 미세한 석출물도 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이 미세한 석출물은 Miyahara 등(1993; 1994)의 연구 결과에 의하면 A-Ta재를 더욱 더 장시간(3000시간) 시효처리를 행하면 TiN이 석출하는 것을 보고하고 있으므로, 이는 873K에서 236MPa의 크리프 부하응력에 의해 석출이

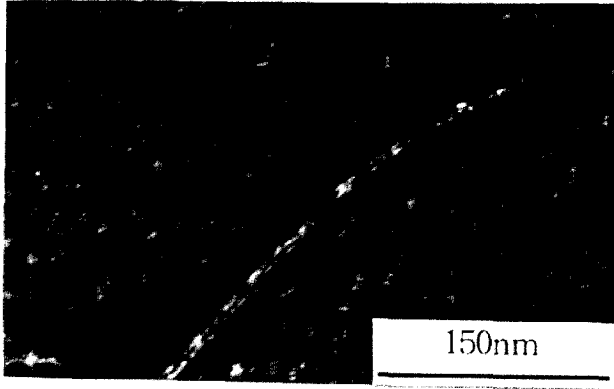


Photo 2 TEM photograph of A-Ti in the state of loading stress equal to internal stress of 180MPa at 873K. Weak-beam : B[011], g(3g)

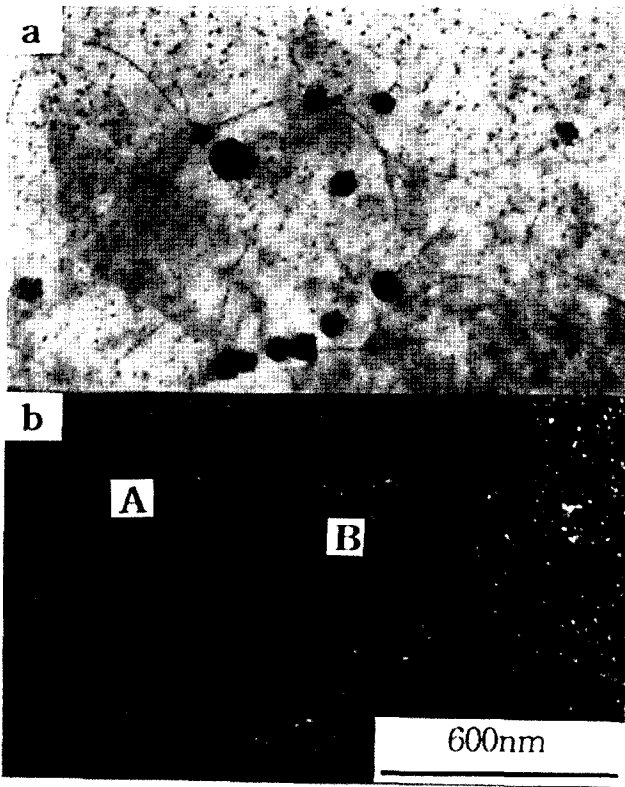


Photo 3 TEM photographs of A-Ta in the state of loading stress equal to internal stress of 177MPa at 873K. (a) bright field and (b) weak-beam : B[011], g(3g)

촉진되어 나타난 것으로 고려되며, TiN으로 예상할 수 있다. 이를 weak-beam법으로 관찰하면, Photo 3(b)와 같이 전위를 명확하게 관찰할 수 있다.

Photo 3(b)의 미세한 질화물에 의해 전위가 고착된 'A'부분과 조대한 TaN이 존재하는 'B'부분을 확대하면, 각각 Photo 4의 (a) 및 (b)와 같다. Photo 4(a)에서, 미세한 석출물은 Photo 2의 TiN의 경우와 같이 전위를 고착하고 있으며, 전위는 부분전위로 분해되어 있음을 알 수 있다.

Photo 4(b)에서는, 조대한 구형의 TaN의 주위에 이를 둘러싸고 있는 전위가 관찰되었다. 이는 전형적인 상승기구(climb mechanism)에 의한 전위와 석출물간의 상호작용을 나타내고 있다. 즉, 고온변형 중에 도입된 전위가 미세 석출물에서의 경우와는 달리, 조대한 석출물과의 상호작용은 통과기구(bypass mechanism)를 이용하여 쉽게 이동할 수 있을 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 1에서 보는 바와 같이 미세석출물의 경우에 비하여 조대한 석출물은 전위의 이동을 방해하는 효과도 작은 것을 알 수 있었다. 따라서 분산강화 합금인 ODS조합금에서 고온변형 중의 전위가 상승기구를 이용하여 약 100~200nm크기의 조대한 산화물입자를 쉽게 이동해 가는 것과 같이(Schroder and Arzt, 1985; Arzt and Wilkinson, 1986), 조대한 TaN의 경우에도 고온변형에 의해 도입된 전위가 상승기구를 이용하여 쉽게 이동하는 것으로 고려된다.

4. 고 찰

4.1 질화물의 분포와 내부응력

Fig. 1에 나타난 바와 같이 시효처리에 의해 입내에 석출물이 존재하는 경우, 내부응력치와 그 폭은 질화물의 직경이 미세할수록, 그리고 분포상태가 조밀할수록 증가함을 알 수 있다. 입내에 석출물이 존재하지 않는 고용강화합금의 경우, 내부응력은 주어진 부하응력에 대하여 어떤 폭을 가지지 않고, 하나의 일정한 값을 가지는 것으로 보고되고 있다(Bae and Miyahara, 1994; 1995). 분산강화합금 및 석출강화합금의 내부응력은 고용강화합금의 경우에 비하여 큰 값을 가지는데, 이는 비교적 조대하고 소밀하게 분포한 입자에 의해 전위의 운동이 방해받기 때문으로

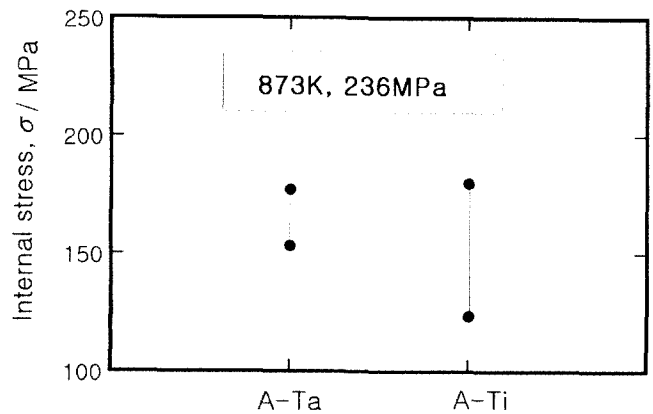


Fig. 1 Internal stress of the materials during minimum creep rate state under applied stress of 236MPa at 873K

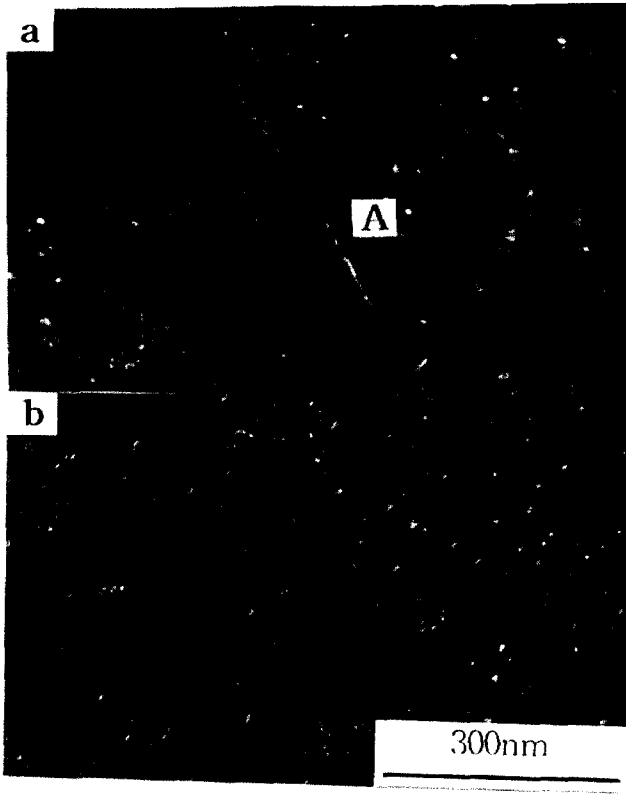


Photo 4 Enlarged TEM photographs of (a) part 'A' and (b) part 'B' in Photo 3. Weak-beam : B[011], g(3g)

B	[001]	$\bar{1}01$	$\bar{1}11$			
g	$\bar{2}20$	$0\bar{2}0$	(202)	$0\bar{2}2$	(220)	\vec{b}
Above dislocation	v	v	v	v	iv	$a/6[112]$
Below dislocation	v	v	iv	v	v	$a/6[121]$

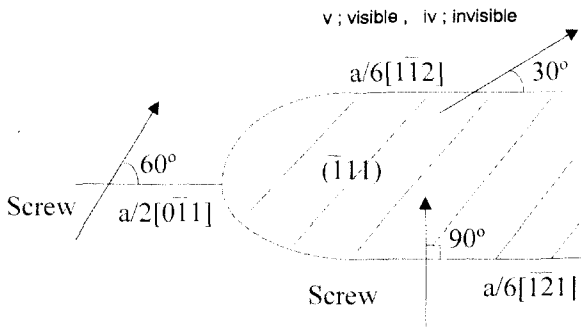


Fig. 2 Characterization diagram of dislocation in the part 'A' of Photo 4(a)

보고되고 있다(Schroder and Arzt, 1985). 그러나, 이들 입자는 비교적 조대하고 소밀하게 분포하고 있으므로, 전위의 일부는 입

자의 영향을 받지 않고 쉽게 이동하는 경우도 생각할 수 있다. 또, 매우 미세한 석출물이 아주 치밀하게 존재하는 경우, 전위의 전·후방으로의 이동이 미세석출물에 의해 방해를 받게 되므로, 전위가 미세석출물의 영향을 받지 않고 이동하는 거리는 매우 작아져서 석출물이 소밀한 분포를 하는 경우와는 변형거동이 다를 것으로 생각된다(Bae and Miyahara, 1994; 1995). 따라서 Photo 1에 나타난 바와 같이, 석출물이 치밀하게 존재하면, Photo 3과 4에 보인 바와 같이 전위가 석출물에 의해 이동장애를 받아, 상승운동 또는 교차 미끄러짐과 같은 원적 활성화과정에 의해 이동해야 할 전위조각의 분율은 증가하게 된다. 따라서 석출물이 미세하고 치밀할수록 전위이동에 대한 장애작용이 증가하여 내부응력차와 그 폭이 커지는 것으로 생각된다.

4.2 전위와 질화물의 상호작용

앞 절에서 미세한 질화물이 전위이동에의 장애작용이 조대함 질화물의 경우보다 크다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 전위와 미세 질화물의 상호작용을 검토하기 위하여, Photo 4(a)의 미세한 질화물에 의해 고착된 'A'부분의 부분전위의 특성을 조사하여 정리하면 Fig. 2와 같이 나타낼 수 있다.

즉, 완전전위 $a/2[0\bar{1}1]$ 가 $(\bar{1}11)$ 슬립면에서 $a/6[1\bar{1}2]$ 와 $a/6[1\bar{2}1]$ 의 Shockley 부분전위로 분해가 되어 있음을 알 수 있다. 그런데, 2개의 부분전위의 Burgers 벡터는 60° 의 다른 방향을 갖고 있으므로 양측이 동시에 나선전위로 되는 것은 불가능하다. 또 이들 부분전위는 단지 1개의 슬립면만 갖고 있어 확장전위의 상태로 다른 슬립면으로 이동하는 것은 불가능하다. 민침입방향에서 완전전위가 Shockley부분전위로 분해가 되면 에너지적으로 안정화되며, 부분전위는 자기 슬립면 $(\bar{1}11)$ 에서만 움직이므로 확장전위가 다른 슬립면으로 이동하여 교차 슬립을 일으키기 위해서는, 이 전위가 일단 수축하여 두 전위가 합쳐지든지, 또는 교차 슬립면에 새로운 Shockley부분전위를 만들어야 한다(Suzuki, 1989).

따라서, 확장된 전위에서 발생하는 적층결함 에너지만큼의 응력분이 증대하며, 부분전위로 되어 있으면 완전전위보다 전위이동에 더 많은 Peierls-응력이 필요하게 되므로 항복강도 등의 응력이 증가한다. 즉, 미세 석출물에 의해 전위가 고착되고, 분해됨으로 인해서 전위의 이동이 방해를 받아 고온변형에 대한 저항이 커지게 되므로 고온강도가 증가하는 것으로 생각된다.

5. 결 론

12%Cr-15%Mn 오스테나이트강의 고온크리프변형에 있어서, 질화물과 전위의 상호작용이 고온변형거동에 미치는 영향을 조사하여 다음의 결론을 얻었다.

- (1) 내부응력차의 폭은 질화물이 미세할수록 그리고, 그 분포가 치밀할수록 증가하였으며, 이는 질화물의 전위이동에 대한 장애 효과가 큰 것을 의미한다.
- (2) 미세한 질화물은 전위를 고착함으로써, 전위의 이동을 방해하는 역할을 하였으며, 미세 질화물에 의하여 완전전위가 다음과 같이 Shockley부분전위로 분해되었다.

$$a/2[0\bar{1}1] \rightarrow a/6[1\bar{1}2] + a/6[1\bar{2}1]$$

(3) 조대한 석출물인 TaN의 경우, 전위에 의해 고착되지 않으며, 전위는 상승기구에 의하여 쉽게 이동하였다.

감사의 글

본 논문은 2000년도 동의대학교 학술연구비(일반연구과제)의 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사함을 드립니다.

참 고 문 헌

- 공유식, 오세규, 박노광(1999). "항공기용 가스터빈 재료의 열처리
리에 따른 크리프 특성", 한국해양공학회지, 제13권 제4호,
pp 112~117.
- 배동수(1996). "12%Cr-15%Mn강의 고온 크리프 변형거동에 미치
는 질화물의 영향", 제10회 재료강도 심포지엄, pp 13~24.
- 오세규, 장홍근, 송정근(1998). "전력용 강재의 정적·동적 크리
프의 상관성과 예측 및 AE평가(1); 정적 크리프와 AE평가",
한국해양공학회지, 제12권 제1호, pp 76~84.
- Ahluquist, C. N. and Nix, W. D.(1969). "A technique for measuring
mean internal stress during high temperature creep", Scripta
Met., Vol.3, pp 679~682.
- Ahluquist, C. N. and Nix, W. D.(1971). "The measurement of
internal stresses during creep of Al and Al-Mg alloys", Acta
Metall., Vol.19, pp 373~385.
- Arzt, E. and Wilkinson, D. S.(1986). "Threshold stresses for
dislocation climb over hard particles: The effect of an attractive
interaction", Acta Metall., Vol.34, pp 1893~1898.
- Bae, D. S. and Miyahara, K.(1994). "Effect of fine vanadium nitride
precipitates on internal stress during high-temperature creep of
12%Cr-15%Mn austenitic steels", Mater. Trans., JIM, Vol.35,
pp 888~894.
- Bae, D. S. and Miyahara, K.(1995). "Effect of nitride distribution
on internal stress during high temperature deformation of
12%Cr-15%Mn austenitic steels", Scripta Met., Vol.32, pp
1221~1225.
- Davies, P. W. and Wilshire, B.(1971). "On internal stress
measurement and the mechanism of high temperature creep"
Scripta Met., Vol.5, pp 475~478.
- Miyahara, K., Bae, D. S., Sakai, H. and Hosoi, Y.(1993). "High
temperature strength and aging behavior of high Mn-Cr
austenitic steels", Met. Trans., JIM, Vol.34, pp 1036~1041.
- Miyahara, K., Bae, D. S. and Shimoide, Y.(1994). "Improvement of
high temperature strength and low temperature toughness of
high manganese-chromium steels", J. Nucl. Mater., No.212~
215, pp 766~771.
- Miyahara, K., Bae, D. S., Kimura, T., Shimoide, Y. and Hosoi,
Y.(1996). "Strength properties and microstructure of high
Mn-Cr austenitic steels as potential high temperature materials",
ISIJ Inter., Vol.36, pp 878~882.
- Miyahara, K., Garner, F. A. and Hosoi, Y.(1988). "Microstructures
of neutron-irradiated Fe-12Cr-XMn(X=15-30) ternary alloys", J.
Nucl. Mater., No.191~194, pp 1198~1203.
- Ohnuki, S., Garner, F. A. and Takahashi, H.(1993). "Phase
instability and void formation in neutron-irradiated Fe-Cr-
Mn-Ni alloys", Mater. Trans., JIM, Vol.34, pp 1027~1030.
- Oikawa, H., Saeki, M and Karashima, S.(1979). "Creep mechanism
of Fe-4.1at%Mo alloy at high temperature", Tetsu-to-Hagane,
Vol.65, pp 843~850.
- Schroder, J. H. and Arzt, E.(1985). "Weak beam study on
dislocation/dispersoid interaction in an ODS superalloy", Script.
Met., Vol.19, pp 1129~1134.
- Suzuki, H.(1989). "Introduction the dislocations theory", AGNE
(Tokyo, Japan),pp 166~166.
- Yoshinaga, H., Toma, K. and Morozumi, S.(1975). "The
high-temperature deformation mechanism in pure metals", J.
Japan Inst. Met., Vol.39, pp 626~634.
- Zhang, C. et al. (2000). "Microstructural changes in a low-activation
Fe-Cr-Mn alloy irradiated with 92MeV Ar ions at 450°C", J.
Nucl. Mater., No.283~287, pp 259~262.

2001년 5월 18일 원고 접수

2001년 7월 6일 수정본 채택