

〈 논문 〉

오스테나이트계 스테인리스강의 크리프 변형중 내부응력과 운동전위밀도의 평가

박인덕[†] · 김현수* · 남기우*
(2004년 6월 10일 접수, 2004년 12월 23일 심사완료)

Evaluation of Internal Stress and Dislocation Velocity in Creep with Austenite Stainless Steels

In Duck Park, Hyun Soo Kim and Ki Woo Nam

Key Words: Stress Relaxation Test(응력완화시험), Solid Solution Hardening(고용강화), Creep(크리프), Mobility of Dislocation(전위의 이동도)

Abstract

To investigate the change of internal stress and mobile dislocation density in the creep, stress relaxation test was examined from each strain range. Mobile dislocation density increased until it reached minimum creep rate but after that, it decreased. Internal stress did not change until it reached minimum creep rate but after that, it decreased. The stress relaxation rate is fast and approached zero later 1.5 seconds, which were begun in the stress relaxation. When the applied stress is large, the internal stress is large. It is cleared that dislocations glide viscously which N passes by cutting Cr atom rather than typical viscosity movement by the evaluation of mobility of dislocation in STS310J1TB.

1. 서 론

STS310S와 같은 25Cr-20Ni계 오스테나이트 스테인리스강은 18Cr-8Ni계보다 고온산화특성은 우수하나 σ 상의 석출에 의해서 고온강도는 STS304보다 감소한다고 보고되어져 있다.⁽¹⁾ Ni의 양을 증가시키면 σ 상의 석출을 억제되지만 가격의 상승을 초래한다. 그리고, Mn도 오스테나이트 안정화 원소이지만, σ 상의 석출을 초래한다.⁽²⁾ 그러나, C와 같은 침입형 원소인 N는 C에 비해서 고용량이 크고 특히, 그 고용량이 Cr함량이 25%부근에서 최대치로 되기 때문에 N첨가에

의한 오스테나이트 안정화 및 고용강화에 따른 고온강도의 개선이 기대된다.⁽³⁾ 또한, Nb과 N를 복합 첨가한 STS310J1TB에서는 N의 고용강화효과 뿐만 아니라 NbCrN 질화물의 석출강화가 예상된다. 그 강화기구로서 치환형 고용원자와 고용 질소와의 I-S클러스터 분위기를 전위가 끌면서 운동하는 것에 의한 점성저항⁽⁴⁾ 및 열적으로 안정한 석출물에 의한 석출강화 등이 보고되어져 있다. 또한, 저자 등은 이전의 연구에서 STS310S와 STS310 J1TB와의 정하중 크리프시험에서 같은 크리프 시험 조건에서는 양자의 크리프 수명이 약 100배 정도 차이가 있다는 것과, STS310J1TB는 N와 Nb를 함유하고 있어 N에 의한 고용강화효과, NbCrN 석출물에 의한 석출강화효과가 복합적으로 나타나는 복합강화형합금이라는 것을 명확히 하였다.^(5,6)

본 연구에서는 고용강화와 석출강화의 복합강화형 합금인 STS310J1TB로 응력완화시험⁽⁷⁾을 실

[†] 책임저자, 회원, 부경대학교 공과대학 신소재공학부
E-mail : parkid@mail1.pknu.ac.kr
TEL : (051)620-1645 FAX : (051)624-0746

* 부경대학교 공과대학 신소재공학부

시하여 크리프 변형중의 내부응력과 운동전위밀도를 평가하였고 또한, N첨가에 의한 고용강화기구를 명확히 하였다.

2. 실험방법

2.1 재료 및 시험편

본 연구에서 사용한 시험편은 오스테나이트계 25Cr-20Ni 스테인리스인 STS310J1TB로 그 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 시험편은 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 두께 2 mm, 표점거리 40 mm의 평판시험편으로 연신계를 부착하기 위해서 들기부분을 가진 형상으로 방전 가공하여 제작하였다. 최종 시험편은 1473 K에서 2시간 용체화처리하였다.

2.2 응력완화시험 및 크리프시험

부하응력중의 유효응력과 내부응력을 분리 측정하는 방법으로 본 연구에서는 응력완화시험^(7,8)을, 그 곡선의 해석에는 Kikuchi의 방법과 Gupta-Li의 방법을 이용하였다. 이 때 응력완화시험은 948 K, 254.9 ~ 294.1 MPa에서 실시하였다. 또한, 응력완화시험은 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 크리프 변형 중에 있어서 각각의 조건에서 크리프시험을 중단한 중단재에 대하여 실시하였다. 그림에서 ①, ②는 변형률이 최소 크리프 속도에 도달하기 전이며, ③은 최소 크리프 속도에 도달했을 경우, ④이후는 최소 크리프 속도 이후의 3차 크리프 영역이다. 각각의 조건에서 응력완화시험을 행하여, 크리프 변형중의 내부 응력과 운동전위밀도의 변화를 측정하였다.

또한, 본 연구의 크리프 시험에는 정하중 크리프 시험을, 시험기는 JIS규격을 만족하는 일정 하중 방식의 레버식 C-3L형 시험기를 사용하였다. 시험기의 최대 하중은 3 ton이며, 레버비는 1 : 10이다. 또한, 시험 중의 온도 변화는 ±2 K로 제어하였다. 변형률의 측정에는 1/100 mm까지 측정 가능한 연신계를 사용하여 변형률을 연속적으로 자동 기록하였다. 또한, 크리프 시험의 온도와 응력조건은 응력완화시험과 동일하였고, 그 해석 방법에는 Ω 법^(5,9)을 이용하였다.

2.3 Ω 법에 의한 크리프 거동 해석

크리프의 시간축을 기술하는 여러 가지방법이 이

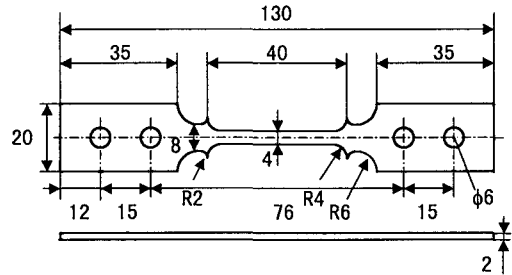


Fig. 1 Dimension of specimen (All dimensions in mm)

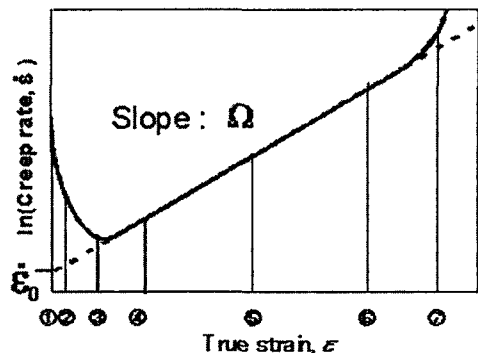


Fig. 2 Schematic illustration of logarithm of strain rate plotted against true strain

Table 1 Chemical composition (wt. %)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Nb	N
STS310							
J1TB	0.06	0.40	1.20	20.0	25.0	0.45	0.2

전부터 제안되어져 있으나, 시간축에 포함되어져 있는 물리적인 의미는 명확하지는 않다. 그러나, Ω 법^(5,9)은 정하중 크리프 곡선을 해석하기 위하여 고안되어진 것으로 파라메터의 물리적 의미는 명확하다. 다음에서는 본 연구의 해석에 사용되어진 Ω 법을 간단히 소개한다.

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln \dot{\epsilon}_0 + \Omega \cdot \epsilon \quad (1)$$

여기서 ϵ 은 진 변형률, $\dot{\epsilon}$ 는 3차 크리프 영역에서의 변형률 속도, $\dot{\epsilon}_0$ 는 크리프 전 영역에서의 식 (1)이 성립한다고 가정했을 때의 초기 변형률 속도(이후부터는 가상적 초기 변형 속도로 명명: imaginary initial strain rate), Ω 는 실선의 기울기

(이후부터는 변형 속도 가속인자로 명명: Strain rate acceleration factor)(Fig. 2 참조)로서 단위 변형률의 증가에 대한 변형률 속도의 증가를 나타내고 있다. Ω 는 응력 및 온도의 의존성이 비교적 작지만, $\dot{\epsilon}_0$ 는 응력 및 온도 의존성이 크다.⁽⁹⁾ 그리고 크리프의 대부분이 3차 크리프 영역에 속할 경우에는 식 (1)을 초기시간 t_0 에서 파단시간 t_r 까지 적분하여, $\exp(-\epsilon_r)$ 이 1보다 작은 것을 고려하면 크리프 파단시간 t_r 은 식 (2)와 같이 나타내어진다.

$$t_r = \frac{1}{\Omega \cdot \dot{\epsilon}_0} \quad (2)$$

3. 결과

3.1 변형률 속도에 주목한 크리프 거동

Fig. 3은 STS310J1TB의 948 K, 254.9 ~ 294.1 MPa에서의 변형률 속도와 진 변형률의 관계를 편대수 그래프로 나타낸 것으로, 전 범위에서 변형률 속도의 대수와 진 변형률의 사이에는 비교적 넓은 범위에 걸쳐서 식 (1)과 같은 직선관계가 성립한다. 또한, 이들 직선으로부터 기울기 Ω 를 결정하는 경우에는 3차 크리프 영역중 변형률 속도가 급격히 증가하는 부분(파단전의 약 10%부분)을 제외하고, 명백히 3차 크리프 영역이라고 판단되는 부분의 변형률 속도와 진 변형률의 수치를 사용해 회복직선을 구하였다. Fig. 3에서 구한, Ω 와 $\dot{\epsilon}_0$ 는 각각 254.9 MPa에서는 40, $2.57 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, 274.5 MPa에서는 35, $4.84 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, 294.1 MPa에서는 30, $8.88 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ 이었고, 응력이 증가함에 따라, Ω 는 감소하고 $\dot{\epsilon}_0$ 는 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 지금까지의 연구의 결과와 같은 경향을 나타내고 있다.⁽⁹⁾

3.2 응력완화거동

Fig. 4는 948 K, 부하응력이 254.9 ~ 294.1 MPa에서의 응력완화곡선이다. 그림에서부터 알 수 있듯이 응력완화속도는 빠르고, 응력완화개시 후의 약 1.5 초 후에는 응력완화속도가 제로에 근접하는 것을 알 수 있다. 또한, 응력완화속도가 제로에 근접하는 응력(이후 정채응력이라 명명)은 부하 응력이 클수록 크다. 그림 중의 실선은 후

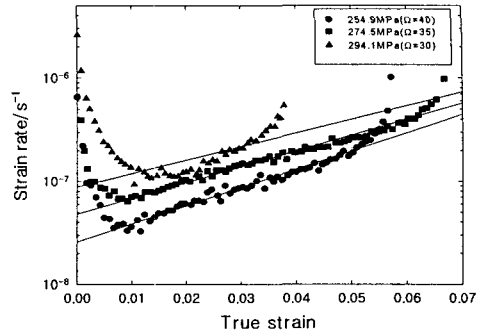


Fig. 3 Relationship between strain rate and true strain in creep tests at 948K

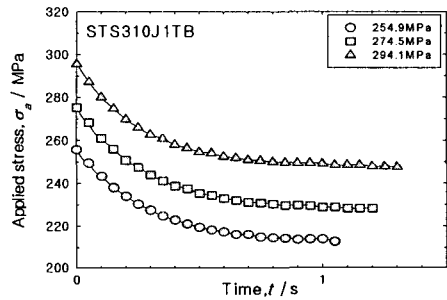


Fig. 4 Relationship between applied stress and time in stress relaxation tests at 948K

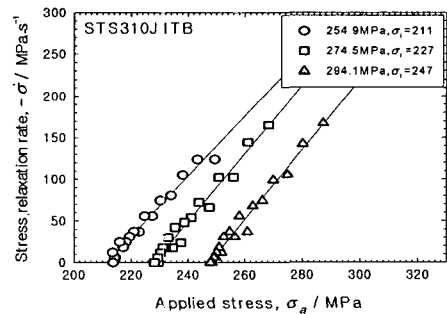


Fig. 5 Relationship between stress relaxation rate and applied stress in stress relaxation tests at 948K

술하는 식 (4)를 적분하여 구한 식 (3)으로 계산한 것으로 $-\phi E_a \rho_m b B$ 는 Fig. 5에 있어서의 직선의 기울기로, ϕ 는 기하학적 인자, E_a 는 탄성률, ρ_m 은 운동전위의 밀도, b 는 버거스 벡터의 크기, B 는 용질 농도, 용질 원자의 치수인자, 온도에 의해 결정되는 전위의 이동도, σ_i 는 정체응력이다.

$$\sigma = \sigma_i + (\sigma_a - \sigma_i) \exp(-\phi E_a \rho_m b B t) \quad (3)$$

Fig. 5는 응력완화속도($-\dot{\sigma}$)와 부하 응력과 관계로 응력완화속도는 Fig. 4에서 결정했다. 어떤 경우에서도 응력완화속도($-\dot{\sigma}$)와 부하 응력과 관계는 직선으로 근사할 수 있었다. Fig. 4에서도 언급한 것처럼, 응력완화속도가 제로가 되는 응력, 즉 정체응력은 초기응력이 254.9, 274.5, 294.1 MPa 일 때 각각 211, 227, 247 MPa로, 부하응력이 클수록 크다.

3.3 크리프 변형률에 따른 내부응력

Fig. 6은 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 크리프 변형중에 있어서 각각의 조건에서 크리프 시험을 중단한 중단재에 대하여 내부 응력을 측정된 결과이다. 이때 내부 응력을 측정된 크리프 시험의 조건은 948 K, 254.9 MPa이며, 세 개의 시험편에서의 결과를 각각 나타내었다. 점선은 변형률이 최소 변형률 속도에 도달한 경우를 나타내고 있다. 최소 변형률 속도에 도달하기까지 내부 응력의 변화는 거의 없으나, 최소 변형률 속도이후의 조건에서는 내부 응력이 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것은 3차 크리프 영역에서의 변형률 속도의 증가, 즉, 평균전위밀도가 증가하기 때문이라고 사료된다. Fig. 6에서 내부 응력값이 일정하지 않았던 이유는 내부 응력은 응력이 증가함에 따라 증가하지만 그 측정치는 최대 약 10% 정도의 오차가 있었다. Bae 등⁽¹⁰⁾도 측정치에 오차가 생기는 이유는 명백하지는 않지만 석출물을 포함하는 합금에서는 측정된 내부 응력은 오차가 생긴다고 보고하고 있다.

3.4 크리프 변형률에 따른 전위 밀도

Fig. 7은 크리프 변형중에 있어서 크리프 변형률에 대한 운동전위밀도 ρ_m 의 변화를 나타낸 것으로, ϕ , E_a , b , B 는 상수이므로 $-\phi E_a \rho_m b B$ 의 변화를 운동전위밀도의 변화와 같은 값으로 생각하

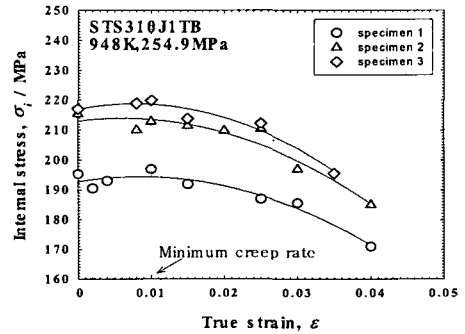


Fig. 6 Variation of internal stress with true strain during creep

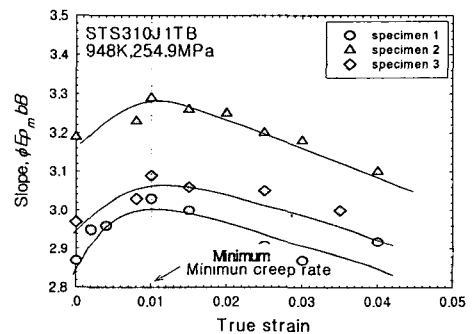


Fig. 7 Variation of slope with true strain during creep

였다. 세 가지 결과 모두에서 $-\phi E_a \rho_m b B$ 는 변형률이 최소 크리프 속도에 도달할 때까지는 증가하고, 가상적 초기 변형률 속도에서 최대치로 되고, 그 이후에는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 각각의 곡선에서 $-\phi E_a \rho_m b B$ 의 값의 변화치는 약 2 ~ 3 %정도이므로 운동전위밀도가 크리프 변형중에 크게 증가하고 있다고는 할 수가 없다. 이것은, STS310J1TB가 크리프시험 이전에 이미 높은 전위밀도를 가지고 있었다는 것을 의미한다.

4. 고찰

4.1 응력완화곡선의 해석

응력완화법은 내부 응력과 전위속도의 유효응력지수를 동시에 측정할 수 있는 방법으로 특히, 전위가 점성적인 운동을 하고 있는 것이 예상될 경우에는 Kikuchi의 해석방법⁽⁷⁾이 유효하다.

Kikuchi의 방법⁽⁷⁾에 의하면, 응력완화속도는 다음식으로 나타내어진다.

$$-\dot{\sigma} = \phi E_a \rho_m b B (\sigma_a - \sigma_i) \quad (4)$$

여기서, B 는 용질농도, 용질원자의 치수인자, 온도 등에 의해 결정되는 전위의 이동도, $\sigma_a - \sigma_i$ 는 평균유효응력, σ_i 는 평균 내부 응력이다. Kikuchi의 방법에서는 응력 완화 중의 운동전위밀도 및 내부 응력이 일정하고 전위밀도의 유효응력지수가 1이라는 것을 가정하고 있다. 식 (4)와 Fig. 5의 결과를 비교하면 응력완화속도와 응력과의 사이에는 거의 직선관계가 성립하고 있기 때문에 Kikuchi의 가정이 성립하고 있다고 사료된다. 따라서, 식 (4)에서부터 알 수 있듯이 Fig. 5에서의 정체 응력은 응력완화 직전의 내부 응력으로 판단된다.

4.2 크리프 변형중의 운동전위밀도의 변화

운동전위의 밀도는 식 (4)로 부터 알 수 있는 것처럼 Fig. 5에서 기울기인 $-\phi E_a \rho_m b B$ 를 구하여 계산하였다. 그 결과 기울기는 낮은 응력값부터 각각 3.63, 4.09, 4.20이었다.

또한, E_a 는 탄성률(γ -Fe의 948 K에서 7.48×10^4 MPa)이며, B 값은 전위가 용질분위기를 끌고 있을 때의 이동도로서 다음 식으로 구할 수 있다.

$$B = \frac{\phi D k T}{68 N C \mu^2 \epsilon_b^2 R_m^6 b} \quad (5)$$

여기서, 각각의 파라미터는 Table 2에 나타내었다. 특히, STS310J1TB에서는 전위가 Cr-N클러스터를 끌고 있기 때문에 D 는 948 K에서 Fe모재에서의 Cr원자의 확산계수를 이용하였고, C 는 고용하고 있는 질소의 원자농도 즉, N-Cr클러스터의 원자율로서 열역학 계산 프로그램인 ThermoCalc에 의하면 STS310J1TB중의 질소의 원자농도는 0.78 at%이지만, 948K에서 모재에 잔존하고 있는 질소의 농도는 0.0078 at%이었기에 0.000078로 계산하였다, 이들 파라미터를 식 (5)에 대입하여 계산한 결과 B 값은 $6.40 \times 10^{-19} \sim 5.10 \times 10^{-18} \text{ m}^4/\text{s} \cdot \text{J}$ 이었으며 이를 이용하여, Fig. 5의 직선의 기울기로부터 운동전위밀도를 평가한 결과, $1.06 \times 10^{17} \sim 7.42 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ 정도의 결과가 나왔다. 이 값은 너무 커, B 값이 너무 작게 평가되었다.

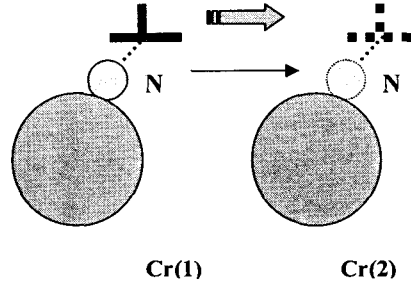


Fig. 8 Schematic illustration of retarding effect of an Cr-N atomic pair on dislocation motion

Table 2 Parameters in STS310J1TB

ϕ	Schmid factor	0.408
D	Diffusion coefficient (Cr in Fe)(948K)	$9.19 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$
k	Boltzmann constant	$1.381 \times 10^{-23} \text{ J/deg}$
T	Temperature	948K
N	Number of atom	$8.48 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$
C	Atomic concentrations	0.000078
μ	Rigidity (948K)	$5.41 \times 10^4 \text{ MPa}$
ϵ_b	Lattice size of Nitrogen in γ -Fe	0.149 ⁽¹¹⁾
R_m	Atomic radius of γ -Fe	$1.24 \times 10^{-10} \text{ m}$
b	Burgers vector	$2.48 \times 10^{-10} \text{ m}$

이렇게, 너무 작은 B 값이 나온 이유는, 본 연구에서 사용된 STS310J1TB의 경우, 약 0.78 at%의 N원자와 26.4 at%의 Cr원자를 포함하고 있으며, 또한, 전위가 N-Cr 클러스터를 끌면서 점성적인 운동을 하고 있다고 이전의 연구에서 보고^(5,6)하였다. 그러나 전위가 N원자와 Cr의 분위기를 끌면서 점성적인 운동을 하고 있지 않을 가능성도 있다. Fig. 8에 이 경우의 모식도를 나타내었다. 즉, Fig. 8에서는 N-Cr(1)클러스터와 상호작용을 하고 있던 운동전위가 오른쪽으로 이동하는 과정에서 질소분위기가 Cr(1)원자 결합을 끊고 Cr(2)와의 상호작용을 하여 전위의 이동속도는 Fe 중의 Cr원자의 확산에 지배되는 것이 아니라, N원자의 확산에 지배되는 것으로 된다. 이와 같이 고려했을 경우, 식 (5)에서 확산계수는 다음과 같이 생각할 수 있다.

$$D = D_0 \exp\{-(Q_N + W)/kT\} \quad (6)$$

여기서, Q_N 은 γ -Fe중의 질소의 확산 활성화에너지, W 는 Cr과 N의 결합에너지이다.

Numakura⁽¹²⁾는 Cr을 포함하는 α -Fe의 내부 마찰을 조사하여 체심위치에 있는 Cr원자의 최인접 팔면체로부터 그 다음 위치에 존재하는 위치로 N원자가 이동할 경우의 N원자와 Cr원자의 결합 에너지를 계산하여, W 가 15 kJ/mol이라는 것을 산출하였다. 또한, $D_0 = 3.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q_N = 157 \text{ kJ/mol}$ 이므로, 이 결과로부터 구한 B 값을 이용하여 운동전위밀도를 평가한 결과, $1.9 \times 10^{12} \sim 2.0 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ 정도가 되어, 본 연구의 STS310JTB에서는 Cr-N클러스터를 전위가 끄는 것이 아니라 N원자가 Cr원자를 끊고 지나가는 점성운동을 하고 있다고 사료 된다.

5. 결론

크리프 변형 중에 내부응력과 운동전위밀도의 변화를 조사할 목적으로 각각의 변형률 영역에서 응력완화시험을 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 운동전위의 밀도는 최소 크리프 속도에 도달할 때까지는 증가하고 그 후는 감소하였다. 또한, 내부응력은 최소 크리프 속도에 도달할 때까지는 거의 변화 없고 그 후는 감소하였다.
- (2) 응력완화속도는 매우 빨라 응력완화 개시 후 약 1.5초 후에 완화되었다. 또한 내부응력은 부하응력이 클수록 컸다.
- (3) 전위의 이동도의 평가에 의해 전위는 I-S를 끌면서 운동하고 있지만, 이것은 전형적인 점성운동이 아니라 전위와 N원자의 분위가 Cr원자를 끊고 지나가는 점성운동을 하고 있다고 사료 된다.

참고문헌

- (1) Tisinai, G. F., Stanley, J. K. and Samons, C. H., 1956, "Sigma Nucleation Times in Stainless Steels," *Trans. AIME*, Vol. 206, pp. 600~604.
- (2) Kumata, K., 1963, "On the σ -phase," *Bulletin of the Japan Institute of Metals*, Vol. 2, pp. 261~271.

- (3) Tanaka, R. Suzuki, I., 1968, "The Effect of Nitrogen and Carbon on the High-Temperature Strength of 25Cr-20Ni Heat-Resisting Steel," *J. Japan Inst. Metals*, Vol. 4, pp. 489~497.
- (4) Monma, K., Suto, H. and Ogita, H., 1965, "On the Chemical Interaction Between Interstitial Atoms and Substitutional Atoms Affecting the Strength of Iron-Chromium and Iron-Molybdenum Alloys," *J. Japan Inst. Metals*, Vol. 29, pp. 941~947.
- (5) Park, I. D. and Nam, K. W., 2002, "Creep Behavior Analysis of 25Cr-20Ni Stainless Steel by the Omega Method," *KSME A*, Vol. 26, No. 2, pp. 349~356.
- (6) Park, I. D. and Nam, K. W., 2002, "Effect of Combined Addition of N and Nb on the High Temperature Behavior of 25Cr-20Ni Stainless Steel," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, Vol. 40, No. 5, pp. 478~483.
- (7) Kikuchi, S., Tomita, K., Motoyama, Y. and Adachi, M., 1980, "Stress relaxation behavior of Al-5.5at%Mg alloy single crystals with $\langle 001 \rangle$ axis at elevated temperature," *Journal of Japan Institute Metals*, Vol. 57, pp. 480~484.
- (8) GUPTA, I. and Li, J. C. M., 1970, "Stress Relaxation, Internal Stress and Work Hardening in some BCC Metal and Alloys," *Met. Trans.*, Vol. 1, pp. 2323~2330.
- (9) Prager, M., 1994, "The Omega Method-An Effective Method for Life and Damage Prediction in Creep Tests and Service," *Proc. of 10th Int. Conf. on Strength of material, Sendai, JIM*, pp. 571~575.
- (10) Bae, D. S. and Miyahara, K., 1994, "Effect of Fine Vanadium Nitride Precipitates on Internal Stress during High-Temperature Creep of 12%Cr-15Mn Steels," *J. Japan Inst. Metals*, 58, pp. 154~161.
- (11) Pearson, W. B., 1958, *A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys*, 1, Pergamon Press, Oxford, pp. 984~986.
- (12) Numakura, H., Miura, M., Matsumoto, H. and Koiwa, M., 1996, "Nitrogen Trapping to Chromium in α Iron Studied by Internal Friction and Magnetic After-effect Techniques," *ISIJ International*, Vol. 36, No. 3, pp. 290~299.