

## 12%Cr-15%Mn 오스테나이트강의 고온변형거동중의 전위와 질화물의 상호작용

배 동 수\*

\* ; 동의대학교 신소재공학과

Interaction between dislocation and nitride precipitates during high temperature deformation behaviors of 12%Cr-15%Mn austenitic steels

Dong-Su Bae\*

\* ; *Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University.*

### Abstracts

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 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 width of effective stress and 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.

keywords : First wall structural materials for a fusion reactor(핵융합로용 제1벽 구조재료), high Mn austenitic steel of reduced radio-activation(저방사능화 고Mn 오스테나이트강), nitride precipitate(질화물), high temperature creep deformation mechanism(고온크리프 변형기구), internal stress(내부응력), interaction between precipitates and dislocations(전위와 석출물의 상호작용), TEM observation(투과전자현미경관찰)

### 1. 서론

고Mn강은 저방사능화가 가능하므로, 미래의 에너지원으로 불리는 핵융합로의 제1벽구조재료용 후보재로서 상당한 주목을 받기 시작하여, 미국, 일본, 유럽에서는 십수년전부터 이들 합금의 개발에 관한 연구와 이 합금의 조사특성에 관한 연구가 활발하게 행하여져 Mn의 내스웰링성 향상효과 등이 보고되고 있다<sup>1)-3)</sup>. 고온재료로서의 기본특성인 고온에서의 조직안정성, 고온강도 등에 대해서는 Miyahara 등의 연구결과가 발표되고 있으며<sup>4),5)</sup>, 이의 고온변형기구에 대한 연구는 Bae 등에 의해 일부 발표되었으나<sup>6),7)</sup>, 아직 체계적으로 밝혀져 있지 않다.

고온변형기구를 해석하는데 있어서, 내부응력은 크리프변형을 지배하는 중요한 인자중 하나로 생각되고 있다. 지금까지의 내부응력의 측정은 순 Al 등의 순금속<sup>9)</sup>과 Al-Mg<sup>9)</sup>, Cu-Al<sup>10)</sup>, Fe-Mo<sup>11)</sup> 등의 고용강화 합금이외에, ODS(Oxide Dispersion Strengthened) 초합금<sup>12),13)</sup> 등의 분산강화합금에 대해서는 많은 연구가 행해지고 있다. 그리고, 저방사능화 합금인 고Mn강의 내부응력에 미치는 석출물의 존재유무, 크기와 분포 등의 영향에 대한 연구도 보고되고 있다<sup>6),7)</sup>. 그러나, 전위와 석출물과의 상호작용에 대한 연구는 분산강화합금의 경우에는 일부가 있으나<sup>12),13)</sup>, 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 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편준비 및 열처리

본 실험에 사용한 시료인 12%Cr-15%Mn강의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 시편으로는 고주파 진공용해에 의하여 10Kg의 강괴로 만들어, 1423~1473K에서 3.6ks의 균질화처리후 열간압연으로 12~15mm두께의 판재시료로 제조하였다. 이 시료는 용체화처리를 1373K에서 3.6ks유지하여 행한 후, 입내에 미세석출물을 석출시키기 위하여, 873K에서 3600ks의 시효처리를 행하였다.

### 2.2 투과 전자현미경(TEM)용 시편 채취 및 제조

TEM용 시료는 일련의 strain dip test<sup>14)</sup>에 의해 내부응력을 측정후, 그 내부응력에 상당하는 부하응력을 가한 상태에서, 크리프 시험로를 열어, 송풍에 의해 급냉된 시험편에서 박막으로 채취하였다. 여기서, strain dip test는 크리프변형 도중에 여러 차례에 걸쳐 응력을 순간적으로 저하시켜서, 그 직후의 변형속도가 '0'이 되는 응력에서 내부응력을 결정하는 방법이다. Strain dip test용 시험편으로는 평행부 길이 60mm, 직경 6mm의 환봉형 시험편을 이용하였다. 전자현미경용 박막은 전해연마(전해연마액 ; 초산과 과염소산(체적비는 9:1)의 합성액)에 의해 제작하였다.

### 2.3 투과 전자현미경관찰

873K에서의 크리프변형에 있어서의 전위와 석출물과의 상호작용관계를 조사하기 위하여 가속전압이 200keV인 TEM으로 weak-beam법을 이용하여 관찰을 행하였다.

## 3. 실험결과

### 3.1 시효재의 미세조직

사진1의 (a)와 (b)는 각각 Ti과 Ta첨가재를 873K에서 3600ks시효처리한 후, 관찰한 전자현미경 조직을 나타낸다. Ti첨가재는 약간 미세한 석출물이, 그리고 Ta첨가재는 구형의 조대한 석출물이 존재하는 것을 알 수 있다. 이들 석출물의 존재는 본 합금강의 고온인장강도와 고온크리프 강도특성을 증가시키며, 특히 Ta첨가재의 경우는 고온강도특성은 약간 감소하나 연성특성은 증가하였으며<sup>4),15)</sup>, 전자현미경 회절패턴 분석결과 및 X선 회절분석한 결과 이들 석출물은 각각 TiN과 TaN로 분석되었다<sup>4),5)</sup>.

### 3.2 질화물의 분포와 내부응력

첨가원소에 따라 석출물의 크기와 분산도가 달라지므로, 이들이 고온변형에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 사진 1의 조직들을 초기조직으로 하여 응력급변에 의한 내부응력의 측정을 행한 결과를 그림 1에 나타내었다. 질화물의 직경이 미세할수록, 그리고 분포상태가 조밀할수록 내부응력치는 증가하였으며, 그 폭도 넓어지는 것을 알 수 있었다. 즉, 석출물이 미세하고 치밀할수록 전위에 대한 장애작용이 증가함을 알 수 있었다.

### 3.3 전위와 질화물

사진 2는 내부응력 상태의 전위와 TiN과의 관계를 보여 주는 것으로, weak-beam법을 이용하여 관찰한 결과, 전위가 부분전위로 분해되어 있으며, TiN에 의해 피닝되어 있음을 알 수 있다.

사진 3(a)는 Ta첨가재의 내부응력 상태에서의 전위와 석출물과의 관계를 나타낸 명시야상의 TEM사진이다. 사진 1의 (b)에 나타낸 바와 같이, 873K에서 1000시간 시효처리한 미세조직에서는 보이지 않았던 미세한 석출물이, 사진3에서는 미세한 석출물이 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 크리프 부하응력에 의해 석출이 촉진되어 나타난 것으로 고려되며, 이 미세한 석출물은 Miyahara 등의 연구 결과에 의하면 TiN으로 예상할 수 있다<sup>4),5)</sup>. 이를 weak-beam법으로 관찰하면, 사진 3(b)와 같이 전위를 명확하게 관찰할 수 있다.

사진 3(b)의 A부분과 B부분을 확대하면 사진4의 (a) 및 (b)와 같다. 사진 4(a)에서, 미세한 석출물은 사진 2의 TiN의 경우와 같이 전위를 피닝하고 있으며, 전위는 부분전위로 분해되어 있음을 알 수 있다. 사진 4(b)에서는, 조대한 TaN의 주위에 이를 둘러싸고 있는 전위가 관찰되었다. 즉, 조대한 석출물의 경우에는, 분산강화 합금인 ODS초합금의 고온변형 중의 전위와 산화물입자와의 상호작용<sup>12),13)</sup>에서와 같이, 전위가 상승(climb)기구를 이용하여 이동하는 것으로 고려된다.

## 4. 고찰

### 4.1 질화물의 분포와 내부응력

그림 1에 나타난 바와 같이, 시효처리에 의해 입내에 석출물이 존재하는 경우, 내부응력치와 그 폭은 질화물의 직경이 미세할 수록, 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<sup>(6,7)</sup>. 분산강화합금 및 석출강화합금의 내부응력은 고용강화합금의 경우에 비하여 큰 값을 가지는데, 이는 비교적 조대하고 소밀하게 분포한 입자에 의해 전위의 운동이 방해받기 때문으로 보고되고 있다<sup>(2)</sup>. 그러나, 이들 입자는 비교적 조대하고 소밀하게 분포하고 있으므로, 전위의 일부는 입자의 영향을 받지 않고 이동하는 경우도 생각할 수 있다. 또, 매우 미세한 석출물이 아주 치밀하게 존재하는 경우, 전위가 미세석출물의 영향을 받지 않고 이동하는 거리는 매우 작아져서 석출물이 소밀한 분포를 하는 경우와는 변형거동이 다를 것으로 생각된다. 따라서, 사진 1에 나타난 바와 같이, 석출물이 치밀하게 존재하면, 사진 3과 4에 보인 바와 같이 전위가 석출물에 의해 이동장애를 받아, 상승운동 또는 교차 미끄러짐과 같은 열적 활성화과정에 의해 이동해야할 전위조각의 분율은 증가하게 되어, 석출물이 미세하고 치밀할 수록 전위이동에 대한 장애작용이 증가하여 내부응력치와 그 폭이 커지는 것으로 생각된다.

### 4.2 전위와 질화물의 상호작용

앞 절에서, 미세한 질화물이 전위이동에의 장애작용이 조대한 질화물의 경우보다 크다는 것을 알 수 있었다. 그러므로, 전위와 미세 질화물의 상호작용을 검토하기 위하여, 사진 4의 (a)의 미세한 질화물에 의해 피닝된 A부분의 부분전위의 특성을 조사하여 정리하면 그림 2와 같이 나타낼 수 있다.

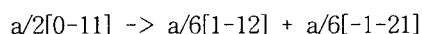
즉, 완전전위  $a/2[0-11]$ 가  $(-111)$ slip면에서  $a/6[1-12]$ 와  $a/6[-1-21]$ 의 Shockley 부분전위로 분해가 되어 있음을 알 수 있다. 그런데, 2개의 부분전위의 Burger's vector는  $60^\circ$ 의 다른 방향을 갖고 있으므로, 양측이 동시에 나선전위로 되는 것은 불가능하다. 또, 이들 부분전위는 단지 1개의 slip면만 갖고 있어, 확장전위의 상태로 다른 slip면으로 이동하는 것은 불가능하다. 면심입방정에서 완전전위가 Shockley부분전위로 분해가 되면 에너지적으로 안정화되며, 부분전위는 자기 slip면 $(-111)$ 에서만 움직이므로 확장전위가 다른 slip면으로 이동하여 교차 slip을 일으키기 위해서는, 이 전위가 일단 수축하여 두 전위가 합쳐지든지, 또는 교차 slip면에 새로운 Shockley부분전위를 만들어야 한다<sup>(6)</sup>.

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

## 5. 결론

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

1. 내부응력치의 폭은 질화물이 미세할수록 그리고, 그 분포가 치밀할수록 증가하였으며, 이는 질화물의 전위 이동에 대한 장애효과가 큰 것을 의미한다.
2. 미세한 석출물인 TiN은 전위를 피닝함으로써, 전위의 이동을 방해하는 역할을 하였으며, 미세 석출물에 의하여 완전전위가 다음과 같이 Shockley부분전위로 분해되었다.



3. 조대한 석출물인 TaN의 경우, 전위는 상승기구에 의하여 이동하였다.

## 6. 참고문헌

1. K.Miyahara, F.A.Garner and Y.Hosoi, "Microstructures of neutron-irradiated Fe-12Cr-XMn(X=15-30) ternary alloys", J. Nucl. Mater., No.191-194, pp.1198-1203, 1988

2. C.Zhang et al., "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, 2000
3. S.Ohnuki, F.A.Garner and H.Takahashi, "Phase instability and void formation in neutron-irradiated Fe-Cr-Mn-Ni alloys", Mater. Trans., JIM, Vol.34, pp.1027-1030, 1993
4. K.Miyahara, D.S.Bae and Y.Shimoide, "Improvement of high temperature strength and low temperature toughness of high manganese-chromium steels, J. Nucl. Mater., No.212-215, pp.766-771, 1994
5. K.Miyahara, D.S.Bae, H.Sakai and Y.Hosoi, "High temperature strength and aging behavior of high Mn-Cr austenitic steels", Met. Trans., JIM, Vol.34, pp. 1036-1041, 1993
6. D.S.Bae and K.Miyahara, "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, 1994
7. D.S.Bae and K.Miyahara, "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, 1995
8. H.Yoshinaga, K.Toma and S.Morozumi, "The high-temperature deformation mechanism in pure metals", J. Japan Inst. Met., Vol.39, pp.626-634, 1975
9. C.N.Ahlquist and W.D.Nix, "The measurement of internal stresses during creep of Al and Al-Mg alloys", Acta Metall., Vol.19, pp.373-385, 1971
10. P.W.Davies and B.Wilshire, "On internal stress measurement and the mechanism of high temperature creep" Scripta Met., Vol.5, pp.475-478, 1971
11. H.Oikawa, M.Saeki and S.Karashima, "Creep mechanism of Fe-4.1at%Mo alloy at high temperature", Tetsu-to-Hagane, Vol.65, pp.843-850, 1979
12. E.Arzt and D.S.Wilkinson, "Threshold stresses for dislocation climb over hard particles: The effect of an attractive interaction", Acta Metall., Vol.34, pp.1893-1898, 1986
13. J.H.Schroder and E.Arzt, "Weak beam study on dislocation/dispersoid interaction in an ODS superalloy", Scrip Met., Vol.19, pp.1129-1134, 1985
14. C.N.Ahlquist and W.D.Nix, "A technique for measuring mean internal stress during high temperature creep", Scripta Met., Vol.3, pp.679-682, 1969
15. K.Miyahara, D.S.Bae, T.Kimura, Y.Shimoide and Y.Hosoi, "Strength properties and microstructure of high Mn-Cr austenitic steels as potential high temperature materials", ISIJ Inter., Vol.36, pp.878-882, 1996
16. H.Suzuki, "Introduction the dislocations theory", AGNE(Tokyo, Japan), pp.166-166, 1989

Table 1 Chemical composition of used materials(wt%)

	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



(a) A-Ti

(b) A-Ta

사진 1 873K에서 3600ks시효처리한 후의 재료의 초기조직

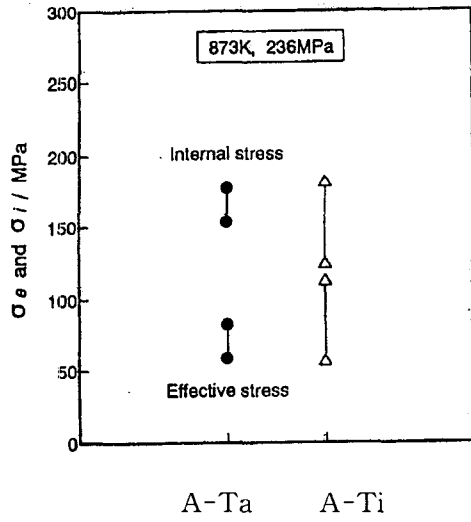


그림 1 최소크리프상태 중에서 재료의 내부 응력과 유효응력(873K, 236MPa부하 응력).

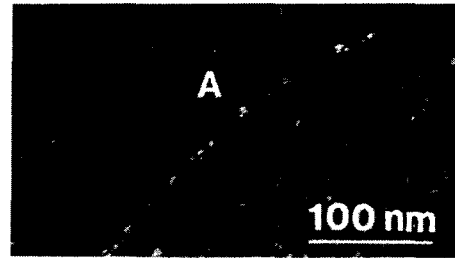


사진 2 내부응력상태의 전위와 TiN의 관계(A-Ti재)

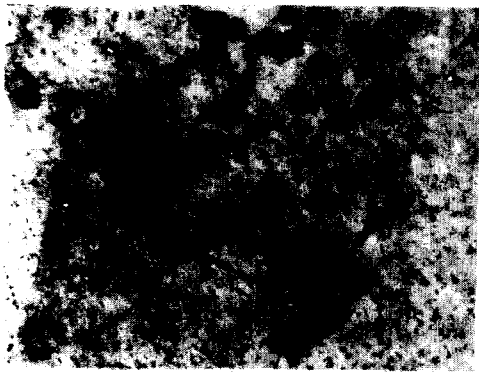


사진 3 A-Ta재의 내부응력상태의 전위와 석출물과의 관계 (위:명시야, 아래:weak-beam에 의한 시야).



사진 4 사진 3의 A와 B부분의 확대 사진.

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	$a/6[121]$

v ; visible , iv ; invisible

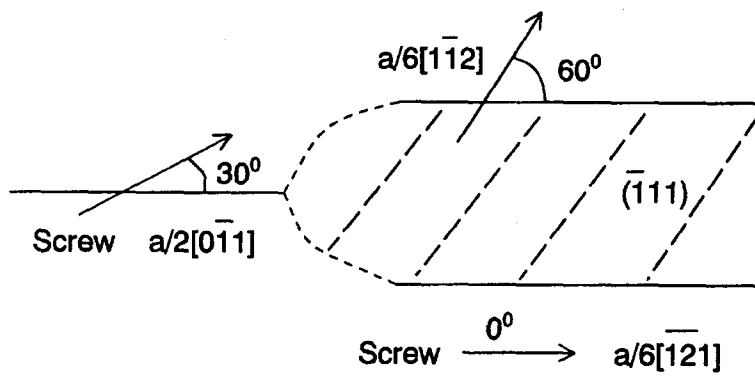


그림 2 사진 4(a)의 A부분의 전위의 특성분석도