

316L 스테인레스 강의 동적변형시효에 미치는 질소의 영향

김대환, 류우석, 김영철, 홍준화
한국원자력연구소
최시경
한국과학기술원

요 약

316L강에 질소를 첨가한 경우의 동적변형시효의 영향을 조사하기 위하여 질소량을 0.011~0.151%까지 변화시킨 시편을 $1 \times 10^{-2}/\text{sec}$, $2 \times 10^{-3}/\text{sec}$, $2 \times 10^{-4}/\text{sec}$ 의 변형속도로 상온~1023 K의 범위에서 인장시험을 수행하였다. 질소를 첨가하면 동적변형시효가 발생하는 구간이 고온쪽으로 이동하였다. 변형속도가 $2 \times 10^{-3}/\text{sec}$ 일때 동적변형시효가 발생하는 임계변형은 773 K에서는 질소량에 따라서 증가하는 경향을 나타내었다. 873 K에서는 임계변형은 질소량에 따라 거의 일정한 값을 나타내었지만 B형태에서 A형태로 전이되는 변형량은 질소량이 0.1%까지는 증가하다가 그 이후로는 거의 일정하게 되었다. 동적변형시효를 위한 활성화에너지를 구해본 결과 저온영역에서는 23.4~26.24 kcal/mol이고 고온영역에서는 65~76.6 kcal/mol이었다. 이 값을 여러 연구자들의 결과와 비교해 볼때 동적변형시효를 일으키는 원소는 공공과 Cr이고, 질소를 첨가하면 질소가 Cr과 상호작용을 하여 Cr의 이동을 느리게 함으로써 동적변형시효를 지연시켰다.

1. 서론

경수로 및 액체금속로의 가동온도가 300°C ~ 600°C에 이르는 고온에서 사용되고 있는데 이 온도는 오스테나이트강의 동적변형시효가 발생하는 온도이다. 동적변형시효가 발생되면 강도는 증가하지만 연신율은 감소되어 파괴저항성이 감소되므로 고온에서 사용되는 원자력 발전소의 구성부품에 대해서 동적변형시효에 대한 이해가 이루어져야 한다.

Cottrell과 McCormick[1,2]의 이론에 따르면 동적변형시효에 영향을 미치는 인자는 온도, 변형속도, 전위밀도, 공공의 농도, solute atom의 농도, 확산속도 등이다. 오스테나이트 스테인레스 강에서의 동적변형시효는 탄소, 질소, 공공, Cr등이 전위주위로 이동하여 전위와 상호작용을 함으로써 전위의 움직임을 방해하기 때문에 발생된다. 이들 중에서 고온에서는 Cr이 중요한 역할을 한다. 질소가 첨가되면 Cr과의 상호작용이 발생되므로 본 연구에서는 질소가 고온에서의 동적변형시효에 어떠한 영향을 미치는지를 변형속도와 온도를 변화시키면서 조사하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 오스테나이트 스테인레스 강은 저탄소강인 316L 및 저탄소에 질소를 첨가한 강인 316LN강으로 그 화학조성은 표1과 같다. 본 연구에 사용된 강은 진공유도 용해로를 사용하여 용해하였다. 이것을 두께 15mm까지 열간압연하여 압연방향이 시편의 길이방향이 되도록 인장시험편을 채취하여 이것을 1373 K, Ar 분위기에서 1시간 유지하여 수냉한 후 gage length가 25

mm이고 직경이 4mm인 봉상시편으로 가공하였다. 시험온도 범위는 상온에서 1023 K까지 변화시켰고 각 온도에서의 시편의 길이 방향의 온도편차는 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 이내로 제어하였다. 각 질소량에 따라서 변형속도 $2 \times 10^{-3}/\text{sec}$ 에서 인장시험을 수행한 후 질소량이 0.01%와 0.1%을 선택하여 변형속도 $1 \times 10^{-2}/\text{sec}$, $2 \times 10^{-3}/\text{sec}$, $2 \times 10^{-4}/\text{sec}$ 으로 변화시키면서 동적변형시효가 발생하는 영역을 조사하였다. 시험에 사용된 장비는 Instron 4505 모델이었고 data 수집과 제어는 모두 컴퓨터를 이용하여 수행되었다. 온도의 균일한 분포를 위하여 시험전에 각 온도에서 1시간 유지후 실험을 수행하였고 시험은 변위제어로 하였다.

표 1. 인장시험에 사용된 시편의 화학조성 (wt%)

시편번호	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Fe
N01	0.020	0.58	1.06	12.08	18.16	2.19	0.011	Balance
N04	0.018	0.67	0.95	12.21	17.78	2.36	0.042	Balance
N10	0.019	0.70	0.97	12.46	17.23	2.38	0.103	Balance
N15	0.020	0.67	0.96	12.19	17.88	2.41	0.151	Balance

3. 결과

3-1. 질소량에 따른 기계적 성질의 변화

질소와 온도의 변화에 따른 항복강도, 인장강도, 연신율의 변화를 그림 1, 2, 3에 나타내었다. 질소를 첨가하면 항복강도, 인장강도는 증가하였고 온도를 증가하면 항복강도가 처음에는 급격히 감소하다가 약 673K 이상에서는 감소되는 것이 둔화되고 있다. 인장강도도 온도를 증가하면 초기에는 급격히 감소하였고 약 573K ~ 823K에서는 일정한 값을 유지하였다. 이 온도범위는 동적변형시효가 발생하는 온도이다. 823K 이상의 온도에서 인장강도의 급격한 감소는 회복의 영향으로 생각된다. 질소첨가에 따른 연신율의 변화는 거의 차이가 없는 것으로 나타났고 온도가 증가하면 연신율은 감소하다가 약 673K에서 최소값을 보인후 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 연신율이 673K에서 최소값이 나타나는 것은 동적변형시효와 회복의 영향에 의한것으로 생각된다.

3-2. 동적변형시효 발생범위 변화

동적변형시효가 발생하는 온도구간을 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보면 동적변형시효가 발생하는 온도구간은 질소를 첨가하거나 변형속도를 증가하면 고온쪽으로 이동하였다. McCormick 모델에서는 변형속도가 일정하고 전위를 고정하기위해 필요한 solute의 농도가 일정한 경우에 matrix의 solute농도가 증가하면 동적변형시효를 일으키는 온도는 감소해야 하는데 본 실험에서는 질소를 첨가하면 오히려 동적변형시효가 발생하는 온도가 고온쪽으로 이동되는 것으로 나타났다.

3-3. 임계변형의 변화

본 연구에서 773 K와 873 K에서의 질소량에 따른 임계변형변화를 나타내면 그림 5와 같다. 775 K의 경우는 질소량이 증가할수록 거의 직선적으로 증가하지만 873 K의 경우는 질소량이 0.1%까지는 거의 일정한 값을 나타내다가 0.15%에서는 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

McCormick은 공공의 농도와 전위밀도는 변형에 비례한다는 가정하에서 동적변형시효를 위한 임계변형은 다음과 같은 식으로 표현하였다.

$$\epsilon_c^{m+\beta} = \left(\frac{C_1}{\alpha C_0}\right)^{3/2} \frac{\epsilon k T b \exp(Q_m/kT)}{3LNKU_m D_0} \quad (1)$$

C_1 : 전위를 고정시키기 위해서 필요한 전위에서의 solute 농도, C_0 : 기지에서의 solute 농도, $\alpha \approx 3$, U_m : solute-전위의 결합에너지, L : 전위움직임 방해물의 평균거리, N, K : 실험상수. m 은 공공과 관련한 상수이고 β 는 전위밀도와 관련한 상수이다. 공공과 전위밀도와 관련한 $m+\beta$ 의 값이 치환형 합금의 경우는 2~3이고 침입형합금의 경우는 0.5~1의 값을 갖는 것으로 알려져 있다. Nakada[4]는 일정한 변형속도와 온도에서 탄소의 량이 증가할수록 임계변형은 감소하는 것을 관찰하였고 Almeida[5] 일정한 변형속도에서는 온도가 증가할수록, 일정한 온도에서는 변형속도가 감소할수록 임계변형은 감소하는 것을 관찰하였다. 본 연구에서 구한 임계변형 변화의 결과는 McCormick 모델에서 예측된 결과나 Nakada의 연구결과와는 상반된 것이다. 결정립 크기가 작아지면 전위밀도가 증가하게 되므로 Lloyd[6]은 일정한 온도와 변형속도에서 결정립 크기가 작을수록 임계변형은 감소하는 것을 확인하였다. 본 연구에서는 질소를 첨가하면 결정립의 크기는 감소하지만 질소를 첨가하면 임계변형은 오히려 증가하는 것으로 나타났으므로 동적변형시효의 영향은 결정립에 크게 의존하지 않고 오히려 solute atom들의 이동속도에 의존하는 것으로 생각된다.

3-4. 동적변형시효 형태의 변화

동적변형시효가 발생되면 응력-변형 곡선상에서 serration이 일어나는데 여기에는 3가지 형태(A, B, C 형태)의 serration이 일어난다고 Brindley와 Worthington[7]은 보고하고 있다. 본 연구에서는 673 K~773 K에서는 A형태의 serration이 발생되었다. 873 K에서는 변형량이 작을 때는 B형태가 나타나다가 변형량이 크지게 되면 A형태의 serration으로 변환되었다. 973 K에서는 질소량이 0.042%이하에서는 serration이 발생되지 않고 질소량이 0.1%로 증가하면 B형태만 나타나다가 질소량이 0.151%로 증가하면 A, B형태가 혼재한 곡선으로 나타난다. 873 K에서 A형태의 serration이 발생하는 임계변형량을 구해보면 그림 6와 같다. 질소함량이 증가하면 A형태의 serration이 발생하는 임계변형량은 증가하다가 0.101%이상에서는 거의 일정한 값을 나타내었다.

3-5. 활성화 에너지의 변화

동적변형시효는 전위와 solute atom과의 상호작용에 의해서 발생하는 것으로 알려져 있으므로 어떠한 원소들이 동적변형시효에 주요한 역할을 하는지를 알아보기 위하여 동적변형시효의 활성화 에너지 값을 구하여서 이것을 solute atom들의 확산계수와 비교 함으로써 주요한 원소가 무엇인지를 판단하고 있다. 식 (1)에 의해서 활성화에너지를 구해본 결과 질소를 첨가하지 않은 경우는 동적변형시효가 시작되는 곳에서는 23.4 kcal/mole이고 끝나는 곳에서는 65.0 kcal/mole 이었다. 질소를 0.11%첨가한 경우는 동적변형시효가 시작되는 곳에서는 26.2 kcal/mol 이고 끝나는 곳에서는 76.6 kcal/mol를 나타내었다.

4. 토의

Jenkins[8]에 의하면 Fe-33Ni-15Cr-0.04C-0.03N 합금에서의 공공의 확산을 위한 활성화에너지는 32 kcal/mol (134 kJ/mol) 이고 Cr의 확산을 위한 활성화에너지는 100 kcal/mol (419 kJ/mol) 이다. 이들 결과와 본 실험에서는 동적변형시효를 위한 활성화에너지를 비교해보면 저온영역에서는 공공의 확산이 주요한 역할을 하고 고온영역에서는 Cr이 주요한 역할을 하는 것으로 판단된

다.

질소를 첨가하면 저온영역에서는 활성화에너지가 질소를 첨가하지 않은 경우와 거의 비슷한데도 불구하고 동적변형시효가 지연되는 현상이 나타났다. 고온영역에서는 질소를 첨가한 경우의 활성화에너지가 약간 높다. 이것은 탄소 및 질소의 영향에 의해서 동적변형시효가 발생하는 것이 아니라 Cr에 의해서 발생하는 것으로 생각된다. 즉 탄소와 Cr과의 반응보다는 질소와 Cr과의 상호작용이 더 크므로 질소가 들어가면 질소와 Cr의 상호작용에 의해서 Cr을 확산시키기가 더 어렵게 된다. 저온영역에서는 공공이 Cr의 확산을 조장하지만 질소와의 상호작용에 의해서 Cr이 전위로 움직이기 어렵다. 따라서 질소를 첨가하지 않은 경우보다는 동적변형시효가 발생되기가 어렵게 되어 동적변형시효가 발생하는 온도가 고온쪽으로 이동하고 고온에서의 활성화에너지가 질소를 첨가한 것이 더 크게 된다.

동적변형시효가 발생되기 시작하는 임계변형은 질소를 첨가하면 773 K에서는 증가하는데 이것은 Cr의 이동속도가 늦게되어 전위를 locking시키는데 필요한 시간이 길기때문으로 생각된다. 그러나 873 K에서는 질소첨가에 따라 거의 일정한 값을 나타내었다. 이것은 이 온도에서는 전위를 고착시키기위해 Cr확산을 위해 충분한 온도가 되기때문으로 생각된다.

873 K는 침입형원자만에 의한 영향이나 공공과 침입형원자와의 상호작용에 의해서 serration이 발생한다고 생각하기가 어려운 고온으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 나타난 A, B형태의 serration은 침입형원소에 의한 것이라기 보다는 전위가 obstacle에 잡혀있다가 변형량이 작음으로 인해서 전위밀도가 작아서 전위의 움직임을 방해하기 위하여 원자가 전위주위로 움직이는 거리가 길어짐으로 해서 전위와의 분위기의 형성이 완전히 형성되지 않았기 때문으로 생각된다. 그리고 전위밀도가 증가하면 원자가 움직이는 거리가 짧아지므로 전위의 locking을 강하게하여 serration을 많이 일으키고 locking을 벗어나는데 걸리는 시간도 많이 걸리므로 A형태를 나타내는 것으로 생각된다. 질소를 첨가하면 Cr과의 상호작용에 의해서 Cr의 움직임을 방해하기 때문에 전위주위에 분위기를 형성하기가 어려우므로 A형태의 serration이 발생하는 임계변형량이 증가하는 것으로 생각된다.

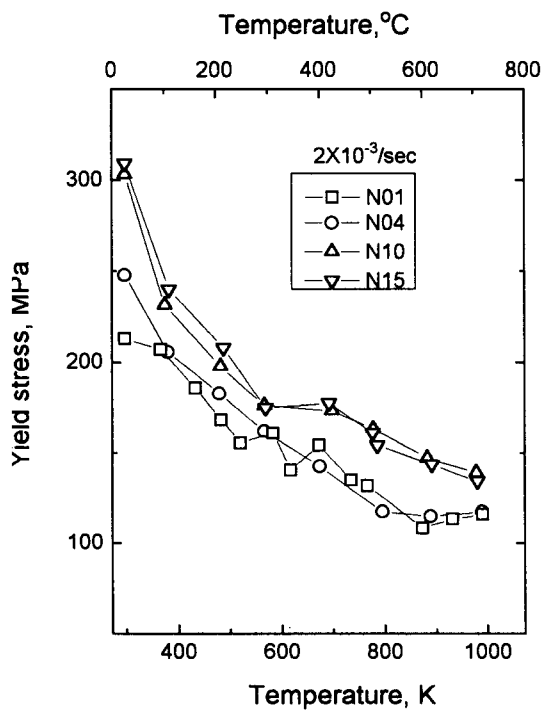
5. 결론

316L 스테인레스 강에 질소를 0.011~0.151%까지 변화시키면서 인장시험을 하여 동적변형시효의 영향을 관찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 질소를 첨가하면 동적변형시효가 발생하는 구간이 고온쪽으로 이동한다.
2. $2 \times 10^{-3}/\text{sec}$ 의 변형속도에서 질소를 첨가하면 동적변형시효가 발생하는 임계변형은 775 K에서 는 직선적으로 증가하고 873 K에서는 거의 일정한 값을 나타내었다.
3. 변형속도 $2 \times 10^{-3}/\text{sec}$, 873 K에서의 serration형태가 B에서 A형태로의 전이가 발생하고 전이가 발생하는 임계변형은 질소량이 0.1%까지는 증가하다가 그 이후로는 거의 일정한 값을 나타내었다.
4. 동적변형시효가 시작되는 온도에서의 활성화에너지는 23.4~26.24 kcal/mol이고 끝나는 온도에서는 65~76.6 kcal/mol이었다. 이 값을 여러 연구자들의 결과와 비교해 볼때 동적변형시효를 일으키는 원소는 공공과 Cr인 것으로 생각된다. 질소를 첨가하면 질소가 Cr과 상호작용을 하여 Cr의 이동을 느리게 함으로써 동적변형시효를 지연시키는 것으로 생각된다.

Reference

1. A. H. Cottrell, Dislocations and plastic flow in crystals, p.136, Oxford University, Press, 1953.
2. P. G. McCormick, Acta Metall. 20, 351, 1972
3. A. van den Beukel, Acta Metall. 28, 965, 1980.
4. Y. Nakada and A. S. Keh, Acta Metall. 18, 437, 1970.
5. L. H. Almeida and P. R. O. Emygdio, Scripta Metall. 31, No.5, 505, 1994.
6. D. J. Lloyd and P. J. Worthington, Phil. Mag. 22, 1025, 1970.
7. B. J. Brindley and P.J. Worthington, Metall, Rec., 15, 101, 1970.
8. C. F. Jenkins and G. V. Smith, Trans. Met. Soc. AIME, 245, 2149, 1969.



g. 1. Yield stress variation with temperature and nitrogen content.

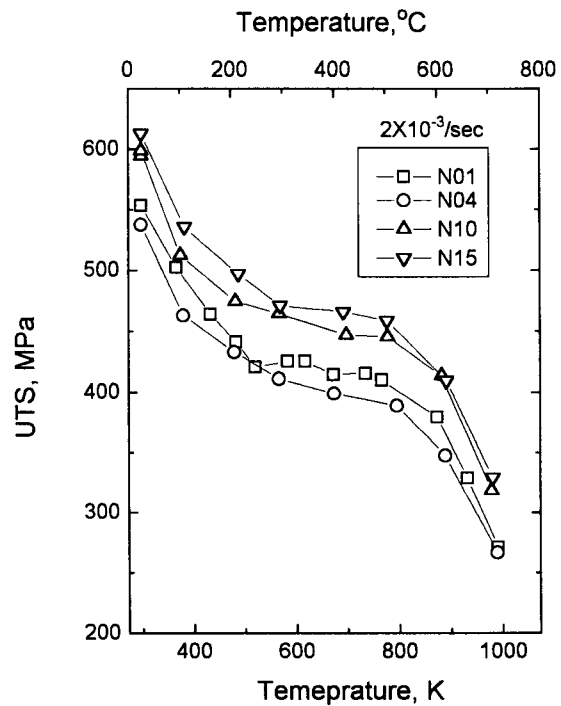


Fig.2. UTS variation with temperature and nitrogen content.

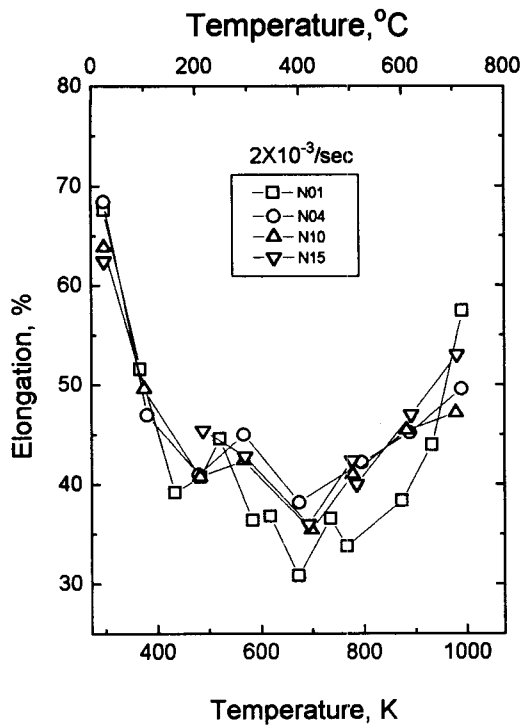


Fig. 3. Elongation variation with temperature and nitrogen content.

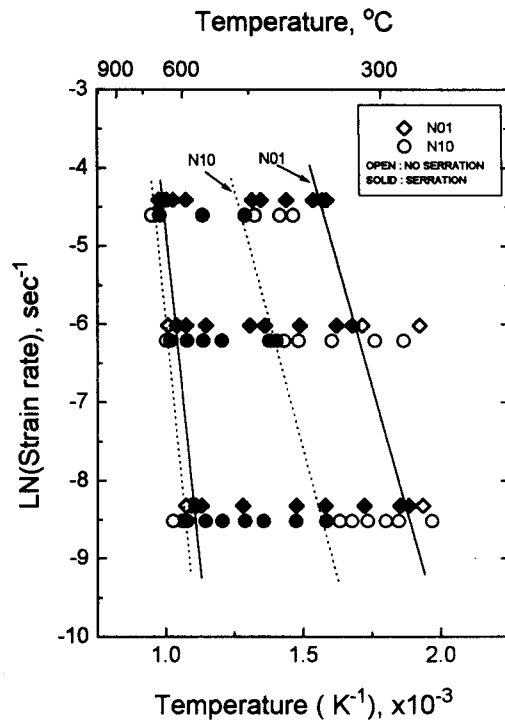


Fig. 4. Test conditions where serrations occurred during tensile test of N01 and N10.

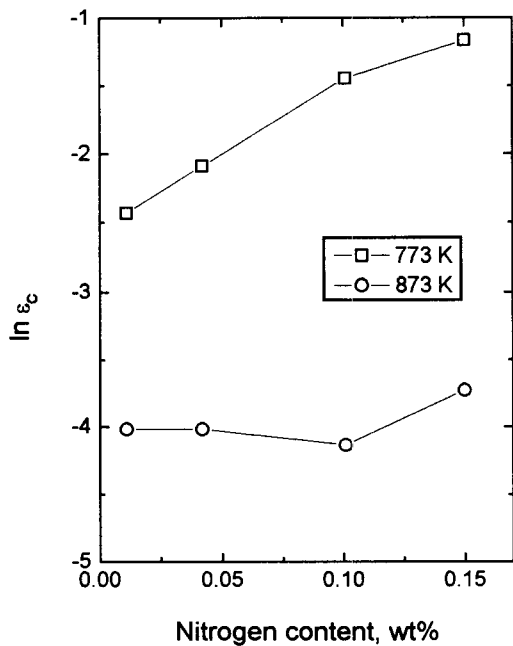


Fig. 5. Critical strain change for DSA onset with nitrogen content at 773 K and 873 K with 2×10^{-3} /sec strain rate.

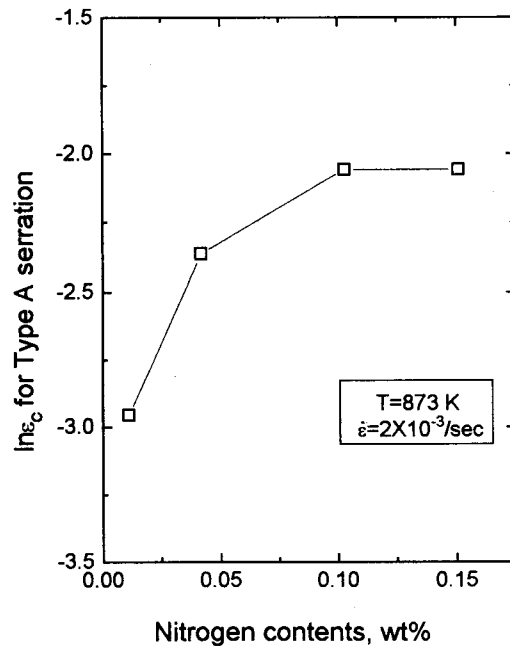


Fig. 6. Critical strain for Type A serration with nitrogen contents.