

12% Cr강의 고온 확산계수의 응력의존성과 조직의 특성에 관한 연구

장 윤 석* · 김 태 형**
(96년 11월 29일 접수)

A Study on the Stress Dependence of Diffusion Coefficient at the Elevated Temperature and the Structural Characteristics of 12% Cr Rotor Steel.

Yun Souk, Chang* · Tae Hyung, Kim**

Key Words : Bulk self diffusion coefficient (체적자기확산계수), Equivalent self diffusion coefficient (상당자기확산계수), Effective self diffusion coefficient (유효확산계수)

Abstract

Creep rate at the elevated temperature is known to be controlled by the softening process of microstructure especially in the solid solution alloys such as 12% Cr rotor steel. The change of structure is a decreasing process of the free energy of the state including stress, diffusivity of the material, and temperature.

This study shows that the diffusion coefficient, D of 12% Cr rotor steel at 953K with 74.8 MPa is $1.084 \sim 3.140 \times 10^{-15} \text{ mm}^2 \text{ sec}^{-1}$ compared to $1.658 \times 10^{-24} \text{ mm}^2 \text{ sec}^{-1}$ at 953K without stress.

During creep, the growth of martensite laths accelerates the diffusion coefficient under stress due to incoherency of interface between carbides and matrix.

1. 서 론

발전소의 터어빈 로우터와 원자로의 반응로와 같이 고온에서 장시간 사용되는 구조물들의 크리이프 속도는 조직의 연화과정에 따라 크게 영향을 받는다^{1),2)}.

조직의 연화과정은 자유에너지가 낮은 상태의 불연속 석출물의 변태와 조대화, 전위의 재배치, 그리고 재결정 및 결정입의 조대화 등의 조직변화를 가져오며, 이러한 조직변화는 확산속도에 영향을 미친다^{2)~4)}.

확산속도는 원자들이 이주하는 율속으로서 확산

* 정희원, 경남전문대, 기계설계과,

** 정희원, 동아대학교 생산기술연구소.

계수의 일반식에 포함된 다음식의 인자들에 의하여 제어된다⁵⁾.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서 ΔH 는 활성화 에너지, R 은 가스상수, T 는 절대온도이고, D_0 는 상수이며 다음과 같다.⁶⁾

$$D_0 = \frac{1}{6} b^2 r \exp\left(\frac{\beta \Delta H}{RT_m}\right) \quad (2)$$

여기서, b 는 Burger's vector, r 는 원자의 진동주기, T_m 은 절대용융온도, β 는 상수이다.

현재까지 확산계수 D 에 관한 연구는 비철금속에 대한 보고는 많으나, 철에 대하여는 몇편 되지 않으며, 그나마 강종과 실험방법에 따라 결과치에 차이가 큰것으로 보고 되어 있다⁶⁾.

그리고, 고온에서 응력으로 인한 크리이프에서는 열적 기계적 에너지의 부과로 (1) 식의 확산계수에 큰 변화를 줄뿐만 아니라, 각 조직의 안정도에도 변화를 주어 어떤 조직은 용해하여 사라지고, 어떤 조직은 출현하여 성장하게 된다. 여기에 응력으로 생성된 기포와 전위가 물질의 이동에 촉매작용을 하여 변형을 촉진하게 된다.

그러므로, 크리이프에서 확산계수는 재료, 온도, 응력에 따라 다를수 있으며, Sherby등은 온도와 응력에 따른 변형속도와 아결정입과의 관계를 다음과 같이 일반식으로 표시하였다⁷⁾.

$$\epsilon_s = S \lambda^2 D_{eff} \left(\frac{\sigma}{E}\right)^7 \quad (3)$$

여기서, S 는 상수($3 \times 10^{40} \text{cm}^4$)이고, λ 는 아결정입의 직경, E 는 종탄성계수, D_{eff} 는 유효확산계수이다.

Gittus등은 변형속도와 전위의 Jog농도와의 관계식을 다음과 같이 발표하였다⁸⁾.

$$\epsilon_s = 8\pi^3 C_j D_v \frac{Gb}{KT} \left(\frac{\sigma}{G}\right)^3 \quad (4)$$

여기서, D_v 는 Bulk self diffusion coefficient, G 는 Shear modulus, K 는 Boltzmann의 상수, b 는 Burger's vector이고, C_j 는 전위의 Jog농도로서

다음과 같다⁸⁾.

$$C_j = \exp\left(-\frac{1}{8\pi} Gb^3/KT\right) \quad (5)$$

그리고, Guttman 등은 변형속도와 상당확산계수(Equivalent diffusion coefficient)와의 관계식을 다음과 같이 제시하였다⁹⁾.

$$D_e = KT \frac{\ell^2}{\lambda} \frac{\epsilon_s}{\sigma b^3} \quad (6)$$

식(6)에서 K 는 Boltzmann의 상수이고, $\frac{\ell}{\lambda}$ 는 유효확산거리이다.

여기서는 상기한 확산계수식들을 이용하여 12% Cr 로우터강의 크리이프에서의 확산계수를 검토하고, 조직의 특성을 고찰한다.

2. 실험방법

2.1 시험편

시험편의 재료는 차세대 발전소 터빈 로우터 재질로 주목되고 있는 12%Cr강으로 화학성분을 다음 Table.1에 표시한다.

Table 1 Chemical composition of specimen. (weight %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	W	Nb	La
0.125	0.24	0.51	0.020	0.010	0.79	11.20	0.31	0.20	1.82	0.058	0.024

전기유도로에서 용해하여 20kg 강괴를 단조비 23으로 1150±30℃에서 단조하였다.

열처리방법은 880℃에서 3시간 유지한후 700℃에서 2시간 유지시켜 어닐링 한후 1050℃에서 1시간 가열하여 유냉하여 마르텐사이트 조직을 얻은 후, 560℃에서 2시간 유지한 후, 660℃에서 2시간 유지하여 템프링 하였다. 열처리후 시험편의 입도는 평균 19μm이었다.

2.2 크리이프 시험

시험기는 미국의 A.T.S사의 Model 2240으로 전

기저향 열선에 의한 가열방식이고, 측정온도의 +2 °C범위로 자동으로 온도조절 되며, 시험편의 변형량은 신장계와 Linear variable displacement transformer(L.V.D.T)에 의하여 시간에 따라 자동적으로 기록계에 입력이 되도록 하여 측정값을 해석하였다.

시험편은 ASTM E139-83에 준하여 표점거리 30mm, 직경 6mm의 것을 사용하였으며, 정상상태 크리이프 변형속도는 목표온도에서 응력을 부가하여 충분한 정상상태에 진입한 후에 100시간 후의 변형속도를 취하였다.

2.3 전자투과현미경에 의한 조직관찰

크리이프 시험편의 조직의 특성을 관찰하기 위하여 전자투과현미경을 사용하였다. 시험편의 박판은 150 μ m까지는 기계연마하고, 100~80 μ m까지는 불화수소산 10ml, 질산 30ml, 염산15ml, 물45ml용액으로 화학적 연마를 한후, 에칠알콜 90ml와 과염소산 10ml의 혼합액중에서 전류밀도 1 Ampere/cm², 온도 20°C의 조건에서 전해연마 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 각 확산계수의 특성과 응력 의존성

Table 2에 실험결과와 이용할 자료들을 함께 정리하였다.

Table 2 Experimental results tested at 953K, 78.4 MPa and applied data

Steady state creep rate, $\dot{\epsilon}_s$: $2.031 \times 10^{-8} \text{sec}^{-1}$
Mean subgrain size, λ_m : $1.02 \times 10^{-3} \text{mm}$
Maximum subgrain size, λ_{max} : $3.2 \times 10^{-3} \text{mm}$
Activation energy ⁽¹⁹⁾ , ΔH : 105 kcal/mole
Young's modulus ⁽¹⁹⁾ , E : 139,944 MPa at 953K
Shear modulus ⁽¹⁹⁾ , G : 63,112 MPa at 953K
Jog concentration ⁽⁸⁾ , C_j : $C_j = \exp\left(-\frac{1}{8\pi} \frac{Gb^2}{KT}\right) = 0.0543$
Boltzmann's constant ⁽⁸⁾ , K : $1.408 \times 10^{-21} \text{kgf} \cdot \text{mm/deg}$
Burger's vector ⁽⁸⁾ , b : $2.48 \times 10^{-7} \text{mm}$
Gas constant ⁽⁸⁾ , R : 1.987 * cal/degree, mole
Frequency of atomic vibrations ⁽¹⁰⁾ , 10^{13}sec^{-1}

Table 2의 자료를 이용하여 산정한 식 (1)~(6)의 확산 계수들은 다음과 같다.

(1)식의 $D = 1.658 \times 10^{-24} \text{mm}^2 \text{sec}^{-1}$

(2)식의 $D_0 = 2.000 \text{mm}^2 \text{sec}^{-1}$

(3)식의 $D_{eff} = 1.084 \times 10^{15} \text{mm}^2 \text{sec}^{-1}$

(4)식의 $D_v = 6.659 \times 10^{-14} \text{mm}^2 \text{sec}^{-1}$

(6)식의 $D_c = 3.140 \times 10^{-15} \text{mm}^2 \text{sec}^{-1}$

먼저 상수 D_0 의 산정치를 검토하면, (2)식에서 T_m 은 용융온도로서 12%Cr강의 경우 1500°C (1773K)이며, $\beta(\Delta H/T_m) \approx \Delta S$ 는 원자가 도약하여 이주할때 주위 원자들이 받는 탄성변형을 고려한 계의 엔트로피 증가량이다. β 는 탄성변형을 고려한 상수로서 Fe-C합금에 Wert^{등(10)}이 적용한 0.43으로 할때 D_0 는 $2.000 \text{mm}^2 \text{sec}^{-1}$ 로 산정된다. Arantes^{등(11)}의 Nickel결정에 수소확산 실험에서 상온에서 산정된 D_0 는 $1.1 \text{mm}^2 \text{sec}^{-1}$ 이었고, Some^{등(6)}의 Cu-Sn합금에 600~725°C에서 산정된 Sn의 D_0 는 $3.3 \sim 9.2 \text{mm}^2 \text{sec}^{-1}$ 이었으므로 확산물질의 상이 및 측정온도의 상이등을 고려할때 거의 같은 수준의 값으로 간주되며, 큰이상이 있다고 생각되지 않는다.

다음에 (2)식의 D_0 를 가지고 산정한 (1) 식의 확산계수를 검토하면, 응력을 가하지 않은 상태의 확산계수D에 관한 Sharma^{등의} 보고에⁽¹²⁾ 의하면 600T에서 α -Fe에 철의 D는 $2.1 \times 10^{-19} \text{mm}^2 \text{sec}^{-1}$ 이고, α -Fe에 Au의 D는 $5.6 \times 10^{-20} \text{mm}^2 \text{sec}^{-1}$, Fe₃Bis에 Pb의 D는 $1.4 \times 10^{-11} \text{mm}^2 \text{sec}^{-1}$ 이었으며, Bardour^{등(13)}에 의하면 177°C에서 납(鉛)에 Ni의 D는 $9 \times 10^{-6} \text{mm}^2 \text{sec}^{-1}$ 이었고, Hoshino^{등(13)}에 의하면 NI-25%Al합금에 692°C에서 Ni의 D는 $5 \times 10^{-12} \text{mm}^2 \text{sec}^{-1}$ 이었으며, Lee^{등(14)}에 의하면 1250T에서 Ta-41%Cr-0.6O₂합금에 산소의 D는 $3 \times 10^{-6} \text{mm}^2 \text{sec}^{-1}$ 등으로 확산계수는 기지금속과 확산물질에 따라 광범하게 차이가 있음을 알수 있다.

그리고, (1)식에서 D에 활성화 에너지 ΔH 가 영향을 미치고 있음을 알수 있고, Table 2에서 ΔH 가 105 Kcal/mole로서 자기활성화 에너지보다 크게 높음을 알수 있으며, 따라서 확산계수치는 감소된 것을 알수 있다.

그러므로, 위의 여러경우의 광범한 범위의 D값

들과 활성화 에너지가 크게 높은 값을 갖는 사실들을 고려할때, 본 실험에 있어서 (1) 식의 응력을 가하지 않은 상태의 D값에 대하여 이상할 것이 없으며, 이러한 열적 안정성 때문에 이 재료가 고온에서의 로우터 재료로 사용되는 중요한 특징이라 할 수 있겠다.

그리고, (1)식의 확산계수 D가 1.685×10^{-24} 로서 (3),(4),(6)식의 확산계수에 비하여 약 10^{-9} 크기로 작은 사실을 검토한다. (1)식의 확산계수 D는 T_m 온도에서 T까지의 온도변화 과정중의 조직의 변화와 응력부하시의 영향등이 고려되지 않았다. 그러나, 모든 합금은 용융온도에서 사용온도 까지의 냉각과정중에는 기존상의 변태와 새로운 상의 출현, 입도의 변화, 불순물의 석출 등으로 조직이 변화하기 마련이고, 응력이 부하 될때는 기공 및 전위의 양상이 변화 될뿐만 아니라 합금계에 부하된 응력으로 인한 외부에너지의 첨가에 의한 영향은 함께 확산계수 산정에 고려하지 않으면 안된다. (3),(4),(6)식들의 확산계수들은 응력으로 인한 조직중의 전위의 영향이 고려되어 있다.

Sherby 등^(6),8)은 크라이프온도 $0.65T_m$ 에서 각자의 자기확산을 위한 활성화에너지 (ΔH_1)와 길보기 활성화 에너지 (ΔH_c)의 비가 같다는 이유로 유효 확산계수(D_{eff})를 다음과 같이 표시 하였다.

$$D_{eff} = D_L f_L + D_I f_D \quad (7)$$

(7)식에서 D_L 은 격자확산계수, f_L 은 격자 확산에 참여하는 원자의 분율, D_I 는 전위확산계수, f_D 는 전위확산계수에 참여하는 원자의 분율이다. 그러므로, $0.65 T_m$ 에서 격자확산계수 D_L 은 유효확산계수 D_{eff} 의 1/2이 된다. 그런데, $0.4 \sim 0.6 T_m$ 온도에서 기 보고에 의하면⁽⁶⁾ Q_c (크라이프에 활성화 에너지)는 $0.7Q_L$ (체적자기확산에 활성화 에너지)임으로 (7)식과 (3)식으로 부터 $D_{eff} = 9.07 \times 10^{-15}$ 가 산정되어 전위의 영향을 고려한 (3),(4),(6)식들의 확산계수와 거의 같게 된다. 그러므로 (1)식의 D는 응력에 의한 전위의 영향이 고려되지 않은 사실을 증명한다고 볼수 있다.

전위의 영향을 고려한 (3),(4),(6)식들의 확산계수 중에서 (4)식의 D_v 값이 약 10^{-11} 크게 표시되어 차이가 있을것 같으나 실재는 아주 미소하며, 그

차이가 실재 조대화에 미치는 영향을 검토하기 위하여 동일 시험편의 마르텐사이트 래스 조직의 조대화 현상으로 부터 D_v 를 산정하면 다음과 같다.

시험편이 953K, 78.4 MPa 의 크라이프에서 64 시간후의 마르텐사이트 래스(lath)간격이 평균 0.35 μm 이던 것이 2477시간 후에는 0.60 μm 로 조대화 되었다.(Fig. 2 참조)

조대화에 관한 Gittus 등의 이론을 고려하면^(8),16)

$$\int_{d_1}^{d_2} d \partial d = D_v G b^3 \frac{C_1}{KT} \int_0^t \partial t \quad (8)$$

여기서, K는 Boltzmann의 상수이고, d는 마르텐사이트의 래스 간격($\times 10^{-3} mm$), t를 초단위로 하고 나머지 인자들은 Table. 2에 값으로 산정하면 $D_v = 3.520 \times 10^{-15} mm^2 sec^{-1}$ 로 계산되고,(3),(4),(6)식의 확산계수와 거의 같음을 확인 할수 있다.

(3),(4),(6)식의 확산계수와 정상상태 크라이프 속도($\dot{\epsilon}_s$)(Table 2 참조)와의 관계는 다음과 같다.

$$\frac{\dot{\epsilon}_s}{D_{eff}} = \frac{2.031 \times 10^{-8}}{1.084 \times 10^{-17}} \left(\frac{sec^{-1}}{cm^2} - \frac{1}{sec^{-1}} \right) = 1.874 \times 10^9 cm^{-2} \quad (9-1)$$

$$\frac{\dot{\epsilon}_s}{D_r} = \frac{2.031 \times 10^{-8}}{6.659 \times 10^{-16}} \left(\frac{sec^{-1}}{cm^2} - \frac{1}{sec^{-1}} \right) = 3.050 \times 10^9 cm^{-2} \quad (9-2)$$

$$\frac{\dot{\epsilon}_s}{D_c} = \frac{2.031 \times 10^{-8}}{3.140 \times 10^{-17}} \left(\frac{sec^{-1}}{cm^2} - \frac{1}{sec^{-1}} \right) = 6.468 \times 10^8 cm^{-2} \quad (9-3)$$

그리고, 텅그스텐에 대한 Robinson 등⁽⁷⁾, Guttman 등⁽⁸⁾ Andelin 등⁽¹⁷⁾의 크라이프 구성식의 기준인 다음 관계식을 고려하면,

$$\frac{\dot{\epsilon}_s}{D_{eff}} = 10^9 cm^{-2} \quad (10)$$

(9-1),(9-2),(9-3)식들의 값들은 (10)식의 값과 비교할때 거의 같은 수준의 값으로 간주된다. 그러므로, 12%Cr강이 953K, 78.4 MPa의 조건으로 크라이프될때 확산계수는 (3),(4),(6)식으로 산정된 전위의 값임을 알수 있고, 응력을 가하지 않은 상태의 (1)식의 값보다 약 $10^9 mm^2 sec^{-1}$ 정도 크고, 그만큼

확산속도가 빨라짐을 알수 있다.

확산속도가 응력으로 인하여 빨라지는 이유는 전위와 아결정입의 생성, 기공의 증대효과등에 기인한다고 판단되며, 그 영향에 대해서는 다음항의 조직의 특성에서 고찰한다.

3.2 응력의존성 확산과 조직의 특성

Fig. 1에 953K, 78.4 MPa의 크리프에서 221시간후의 단면을 40000배 확대한 조직을 표시한다. 사진에서 많은 전위선(dislocation line)들이 방향성을 가지며, 입계에 따라서 구상의 석출물(탄화물)들이 분포되어 있음을 나타내고 있다.

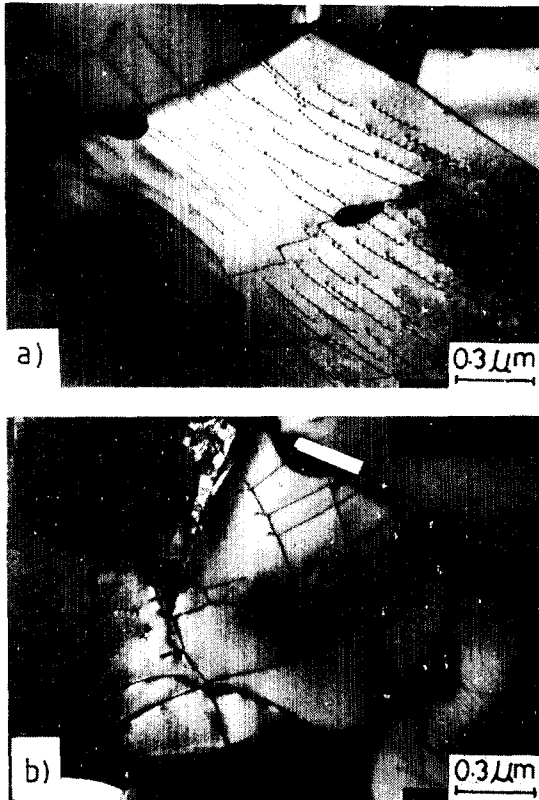


Fig. 1 Transmission electron microscopy of dislocations and precipitates of 12% Cr steel after (a) 221 hours and (b) 2477 hours during creep at 953K with 78.4 MPa.

그리고, Fig. 2에 (a)는 응력을 가하기 전의 마르

텐사이트 양상이고 (b)는 953K에서 78.4 MPa의 응력을 부하한후 64시간 후와 (c)2477시간후의 40000배 확대한 마르텐사이트 래스와 석출물(탄화물)들이 성장한 모양을 각각 비교하여 보여준다.

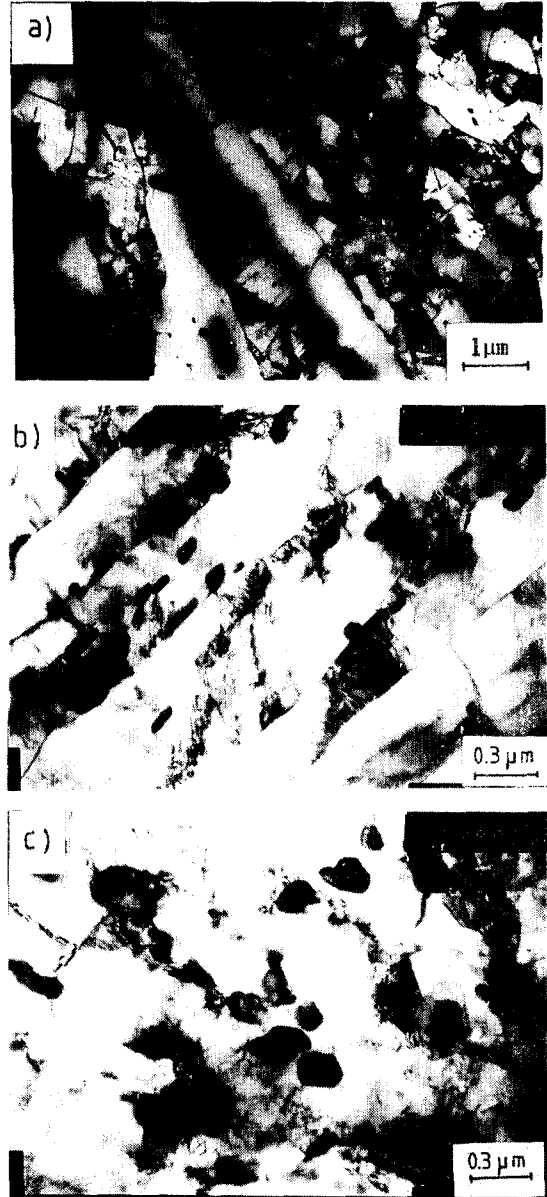


Fig. 2 Transmission electron microscopy of martensite lathes of 12% Cr steel (a) before creep and after (b) 64 hours and (c) 2477 hours during creep at 953K with 78.4 MPa.

이러한 조직 상태를 설명할 사항들을 다음과 같이 요약할 수 있다.

첫째, 응력 부하 후에 생성된 전위선의 방향성과 전위의 합체.

둘째, 입계와 입내의 탄화물들의 생성과 분포 특징.

셋째, 마르텐사이트 래스(lath)간격의 성장 사유.

이러한 복잡한 변화 양상들을 설명하는 방법으로서, Gibbs의 자유에너지를 고려하면, 자유에너지가 낮은 안정한 상(phase)만이 그 상태에서 존재할 수 있다고 설명될 수 있고, 자유에너지의 변화과정을 검토하기 위하여 자유에너지 변화에 영향을 주는 요인을 보면 다음과 같이 표시된다^{21,91}.

$$\Delta G = \Delta G_s - \Delta G_v + \Delta G_{strain} \quad (11)$$

여기서, ΔG_s 는 표면의 자유에너지 변화, ΔG_v 는 체적의 자유에너지 변화, ΔG_{strain} 는 결정립자 사이의 변형에 의한 자유에너지 변화이다. 이러한 자유에너지 변화 구성인자들을 조직의 변화상태에 적용하여 검토하면 다음과 같다.

첫째 사항인 응력 초기에 전위선들이 방향성을 갖는 사유는 12%Cr강의 기지조직인 B.C.C에 저에너지방향인 $\{100\}$ 면으로 응력으로 인한 원자 변이가 방향성을 갖는 결과로 생긴 전위들이 방향성을 갖게된 것으로 해석되며, Fig. 1 (a)에서 소수의 전위선은 대부분의 전위선들의 방향에 거의 직각으로 교차되고 있음을 볼수있는데, 그이유는 B.C.C결정에 저에너지 면인 $\{100\}$ 면군(群)은 세개의 면이 있으며, 즉 (010) , (001) , (100) 면으로서 세개의 면중에 다른 저에너지면으로도 숫자는 적으나 전위선이 생성된 사유로 판단되고, 그러나, 대부분의 전위선들은 주응력 방향으로 방향성을 갖게된것으로 해석된다.

Fig. 1 (b)에서 2477시간의 파단후에는 전위선들의 수가 적어지면서 전위선으로 둘러싼 아결정립의 양상을 보여준다. 이러한 아결정립은 Robinson 등⁷⁾에 의하면 크리이프 중기 이후에 나타난다. 전위선의 합체과정은 (11)식의 ΔG_s 와 ΔG_{strain} 이 주로 감소하여 합체의 구동력을 부여하며, 이 과정에 작은 전위가 살아지면서 큰 전위와 합체된다¹⁸⁾.

둘째 사항인 입계와 입내의 탄화물들의 생성 특

성을 검토하기 위하여 먼저 그 현황을 살펴보면 석출물의 수가 래스내에보다 계면에 훨씬 많고, 더 크게 조대화 되어있는 사실(Fig. 1및2 참조)과 크리이프의 2477시간후에 석출물 근방에 전위가 많

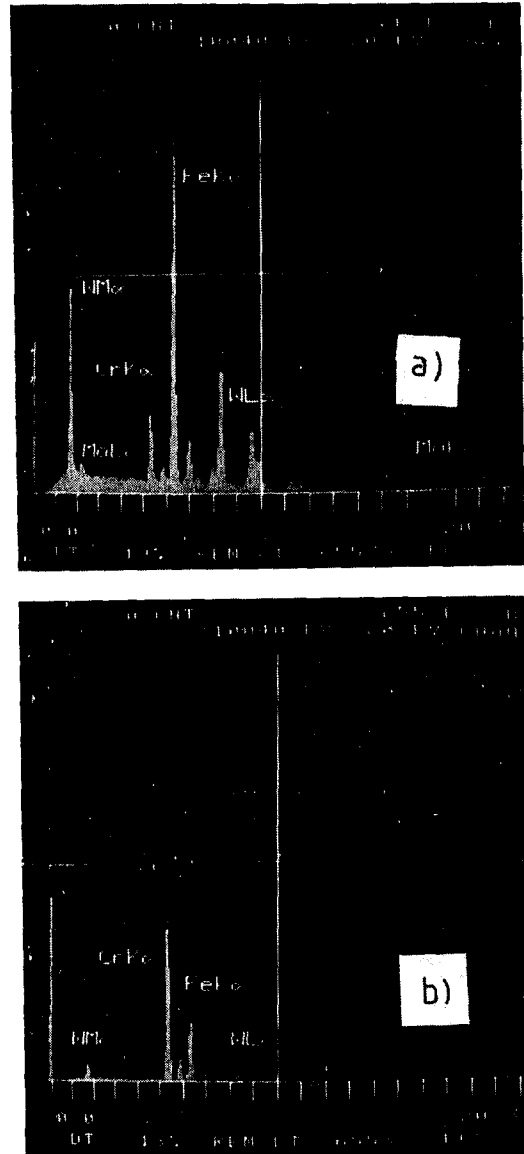


Fig. 3 Components of carbides precipitated (a) at subgrain boundary and (b) inside subgrain after 2477 hours of creep at 953K with 78.4 MPa.

이 소멸되어 있다는 사실(Fig. 1(b)참조)을 알수 있고, 입계와 입내의 탄화물을 X-ray회절로 조사한 결과 Fig. 3 (a)에서 보이듯이 입계의 석출물이 비교적 다량의 Fe,W,Cr,Mo등의 복합탄화물로 구성되어 있는데 비하여, 입내의 석출물은 비교적 소량의 Cr,Fe,W등의 복합탄화물로 구성되어 있는것을 알수 있다. 이러한 복합탄화물의 크리이프중 변태에 관하여 Oh등¹⁹⁾에 의하면 $Fe_3C(B.C.C) \rightarrow M_2C$, $M_7C_3(H.C.P) \rightarrow M_{23}C_6(F.C.C)$ 로 진행되는 사실로 보아 입내의 탄화물은 중간상(metastable phase)인 변태의 중간과정에 있으며 그 주위의 조직은 연화과정에 있음을 알수있다.

이러한 사실을 해석하기 위하여 입계와 입내의 특성을 다시 정리해보면, 입계에는 불순물의 농도가 많고, 편석과 포화기공의 수가 많으며, 크리이프중 탄화물의 변태에 따라 12%Cr강의 기지조직이 B.C.C입에 비하여 탄화물들은 크리이프 과정중에 H.C.P 또는 F.C.C로 변태됨으로 기지조직과 탄화물의 계면은 비균질(incoherent)하여 스트레인의 유발이 증가됨을 알수 있다.

이러한 편석, 기공, 스트레인등의 영향으로 (11)식의 자유에너지가 감소하여 Frost등에 의하면²⁰⁾ 입계의 자유에너지는 입내에 비하여 $\frac{3}{10}$ 정도라고 하며, 따라서 입계에 탄화물의 조대화가 입내에 비하여 촉진된것으로 해석된다. 편석은 (13)식에 의하여 탄화물의 조대화를 촉진한다. 기공은 전위와 탄화물의 핵 생성과 성장에 촉매 작용을 한다고 알려져 있으며^{21,9)}, 평형상태에서 기공의 mole분율, N은 다음식으로 표시된다²¹⁾.

$$N = e^{-\Delta H/RT} \quad (12)$$

그러므로, 12%Cr강의 자기확산을 위한 활성화 에너지를 30kcal/mole로 간주하면, 기공의 mole분율은 1.317×10^{-7} 로 산정되고, Senkov등²²⁾에 의하면 변형으로 인하여 기공의 농도가 증가되며, Zn-22%Al합금에 250℃에서 입계기공의 mole분율이 5.9×10^{-4} 로서 입계용질원자의 확산속도를 촉진시켜 변형을 주도한다고 하였다. 그리고, Hoshino 등¹⁴⁾은 입계확산속도를 체적확산속도의 10배정도로 추산했다.

탄화물이 구상으로 된것은 (11)식에서 자유에너지 감소에 장애역활을 하는 표면에너지를 최소화하는 과정의 결과로 해석된다. Fig. 1(b)에 보이듯이 탄화물의 주위에 전위선이 소멸되어 있는 것은 탄화물의 핵생성과 성장에 전위의 소멸에너지가 기여한 것으로 해석된다.

셋째사항인 크리이프 과정중에 마르텐사이트의 평균래스 간격이 64시간 후에 $0.35\mu m$ 이던것이 2477시간후에 $0.60\mu m$ 로 성장한 사실을 고찰하면, 고온에서 원자가 열적운동중에 석출물이 성장하는 조건을 Friedel은 다음과 같이 표시하였다²³⁾.

$$r = R_c \left(\frac{C_0}{C - \Delta C} \right) = 2R_c \theta - v_0 t \quad (13)$$

여기서, r은 t시간 후의 석출물의 반경, R_c 는 초기 석출물의 반경, C_0 는 초기의 용질원자의 과포화농도, ΔC 는 초기와 t시간 후의 과포화 농도의 차이, θ 는 r의 극좌표각이고 v_0 는 원자의 초기 흡착속도이다. 그러므로, 식(13)에서 석출물의 성장은 용질원자의 과포화농도에 의존됨을 알수 있다.

따라서, 탄화물의 편석이 심한 래스에서 성장이 촉진되어 결정의 조대화가 진행된 것으로 해석된다.

4. 결 론

차세대 발전소의 터빈 로우터 재료로서 관심이 되고 있는 12%Cr강의 크리이프 과정인 고온에서 응력의존성 확산계수와 조직의 특성을 검토한 결과는 다음과 같다.

- 가. 953K, 78.4 MPa의 크리이프 조건에서 확산계수 D는 $1.084 \sim 3.140 \times 10^{-15} \text{ mm}^2 \text{ sec}^{-1}$ 로 산정된다.
- 나. 확산계수 관계식 중에 응력에 의한 전위의 거동을 고려한 Sherby등의 (3)식, Gittus등의 (4)식과 Guttman등의 (6)식등이 실측치와 잘 부합 되었으며, 응력으로 인한 전위의 거동을 고려하지 않은 (1)식의 확산계수는 실제보다 과

소하게 산정되었다.

- 다. 크리이프 중에는 마르텐사이트 래스가 조대화되었으며, 탄화물의 편석이 래스의 조대화에 중요한 구동력인 것으로 판단되었다.
- 라. 탄화물의 성장에는 과포화기공, 탄소의 편석, 그리고 전위의 소멸 에너지와 탄화물과 기지조직간의 스트레인등이 기여하는것으로 판단되었다.

참고문헌

- 1) 오세욱, 장윤석. "12%Cr강의 크리이프 중 전위 거동에 관한 연구" 한국해양공학회지, Vol. 4, No.2, pp.111~120, 1990
- 2) J.T.McGinn, V.A.Greenhut, B.Lanc.J, "Formation of Fault Structures during Coalescence and Growth of Gold Particles in a Fused Silica Matrix" Acta Metall. Mater, Vol.30, pp.2093~2102, 1982
- 3) C.C.Wang, S.A.Akbar "Diffusion in Ordered Alloys and Intermetallic Compounds" Acta Metall. Mater. Vol. 41, No.10, pp.2807~2813, 1993
- 4) Y.M.Mishin, I.M.Razumovsk "A Model for Diffusion along a Moving Grain Boundary" Acta Metall. Mater, Vol.40, No.4, pp.839~845, 1992
- 5) A.M.Brown, M.F.Ashby "Correlation for Diffusion Constants" Acta Metallurgica, Vol. 28, pp.1085~1101, 1980
- 6) G.Some, J.Bernardini, C.Lexcellect "Effective Diffusion Coefficient Involved in the High Temperature Viscoplastic Behavior Law of Cu-Sn(15-20% Sn)" Acta Metall. Meter. Vol.40, No4, pp.761~769, 1992
- 7) S.L.Robinson, O.B.Sherby, "Mechanical Behavior of Polycrystalline Tungsten at Elevated Temperature" Acta Metallurgica, Vol. 17, pp.109~125, 1969
- 8) J.H. Gittus, "Development of a Theoretical Equation for Steady State Dislocation" Acta Metallurgica, Vol. 22, pp.789~791, 1974
- 9) I.V.Guttman "Phase Stability in High Temperature Alloys" Applied Science Publishers L.T.D, pp.114, 1981
- 10) A.H.Cottrell "Theoretical Structural Metallurgy" Edward Arnold Publishers L.T.D, pp.182, 1960
- 11) D.R.Arantes, X.Y.Huang, R.Kirchheim "Hydrogen Diffusion and Permeation in Micro and Nanocrystalline Nickel" Acta Metall.Mater, Vol. 41, No.11, pp.3215~3222, 1993
- 12) S.K.Sharma, S.Banerjee, A.K.Jain, "Diffusion Measurements in the Fe₂B₁₈ Amorphous Alloy" Acta Metallurgica, Vol. 36, No. 7, pp.1683~1690, 1988
- 13) H.A.Badrou, G.Moya, J.Bernardini, "Bulk Diffusion and Solubility of Silver and Nickel in Lead and Lead-Nickel Solid Solutions" Acta Metallurgica, Vol. 36, No. 3, pp.767~774, 1988
- 14) K.Hoshino, S.J. Rothman, R.S.Averbark "Tracer Diffusion in Pure and Boron-Doped Ni3Al" Acta Metallurgica, Vol.36. No.5, pp.1271~79, 1988
- 15) J.S.Lee, C.J.Altstetter "Diffusion of Oxygen in Tantalum-Based Alloys" Acta Metallurgica, Vol. 34, No. 1, pp.131~138, 1986
- 16) P.Hirth, J.Lothe, "Theory of Dislocation", McGraw-Hill, Inc., pp.719~737, 1982
- 17) R.L.Andelin, J.D.Knight, M.Kahn, Trans. Am. Inst. Min. Engrs., Vol. 233. p.19, 1965
- 18) R.J.Jahn, A.H.King "Dissociation of Grain Boundaries, The Ejection of Dislocations from Grain Boundaries, and the Nucleation of Diffusion Induced Grain Boundary Migration" Acta Metall.Mater. Vol. 40, No. 3, pp.551~558, 1992

- 19) 오세욱, 장윤석, "12%Cr 로우터강의 강도 개선에 관한연구" 한국해양공학회지, Vol.3, No.2, pp.625~637, 1989
- 20) H.J.Frost, C.V.Thomson, D.T.Walton "Simulation of Thin Film Grain Structures -Abnormal Grain Growth" Acta Metall. Mater. Vol.40, No.4, pp.779~793, 1992
- 21) A.G.Guy "Elements of Physical Metallurgy" Addison-Wesley Publishing Co, p.105, 1960
- 22) O.N.Senkov, M.M.Myshlyaev "Grain Growth in a Superplastic Zn-22%Al Alloy" Acta Metall.Mater. Vol.34, No.1, pp.97~106, 1986
- 23) J.Friedel "Dislocations" Addison-Wesley Publishing Co., pp. 194~196, 1967