

2001 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Nanoindentation 기법을 이용한 원자력용 저합금강 미소영역 물성
및 미세조직 특성 분석

Analysis of Micro-Mechanical Properties and Microstructure of
Low-alloy Steel Using Nanoindentation Technique

김성훈, 권동일

서울대학교 재료공학부
서울시 관악구 신림동 산56-1

최열

(주) 프론틱스 연구개발부
서울시 관악구 신림동 서울대학교 신소재공동연구소

요약

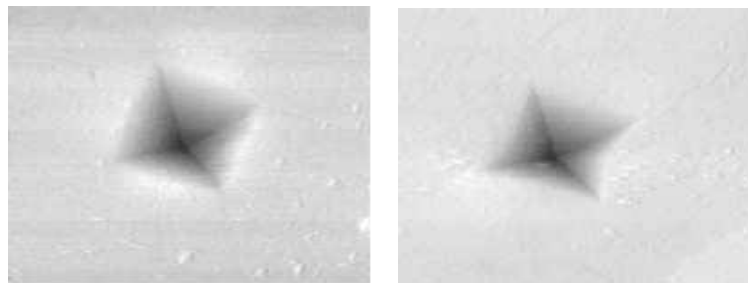
원자로 용기 재료는 사용 중의 높은 열과 압력, 방사선 조사에 의해 미세조직적 변화를 통한 지속적인 열화가 발생하게 되므로, 강도 특성은 재료 선택과 열화도 평가를 통한 유지 보수에 있어서 가장 중요한 인자라 할 수 있다. 기존의 일반적인 물성 평가 기법을 통해서선 결정립계 등의 계면 특성 평가나 nm 크기의 강화입자 강도분석, 재료의 미세조직별 강도 특성 분포에 대한 연구는 불가능하다. 반면 μN 수준의 하중 부하와 주변의 다른 영향을 받지 않는 nm 수준의 미세한 압입깊이를 이용하는 nanoindentation 기법을 이용하면 미세상 부분까지 선별적으로 평가가 가능하다. Nanoindenter에 부착된 AFM(atomic force microscope)을 통해 압입 위치를 선정하고 압입 시험을 행함으로써 얻어진 압입하중-변위곡선의 분석을 통해 각 상의 경도 값을 구한다. Nanoindentation을 통해 얻어진 각 상들의 서로 다른 경도 특성과 AFM 이미지들을 통해 확인된 미세조직적 고유형상을 통해 각 상들을 판별하였다. 또한 일정간격을 두고 nanoindentation을 행하여, 각 상들의 부피 분율과 경도 값들의 분포를 통해 초세립 저탄소강이 가지는 통합 물성을 구하였으며, 결정립계에 따른 강도 특성의 변화 거동에 관한 실험도 함께 수행하였다.

Abstract

Materials for nuclear reactor degrades continuously through microstructural changes by high operation temperature and irradiation. Strength properties is the most important factor for the selection of materials and the determination of degradation degree. Adhesion properties affected by strengthening particles with the range of nm size, strength distribution in microstructures couldn't have been easily tested by the conventional mechanical testing methods. Nanoindentation technique with the μN load range and the nm residual indent size range is very useful to determine those properties. Indentation was done with AFM for indenter positioning. Hardness values could be obtained from the analysis of indentation load-depth curves and AFM images of each phases were used for characterization of phases. Finally, overall strength of multiphase materials was predicted by evaluating the micro phase constituent properties. The volume fractions of each phase were evaluated through analyzing the shape and size of each phases on AFM image. Rule-of-mixture method was applied to the prediction of overall strength. Finally, the influence of grain boundary for strength properties was analyzed from several experiments.

1. 서론

각각의 재료는 자신 고유의 물성을 가지게 된다. 단결정이나 단일 상을 가지는 재료에서는 이방성을 가지는 경우나 결정립계의 영향과 같은 요인들에 의해 약간은 다른 특성을 갖는 특징을 보이긴 하지만, 일반적으로 각각의 상에 따라서 동일한 기계적 특성을 나타낼 것이다. 하지만 다상 재료의 경우는 각 상들이 갖는 기계적 특성이 다르며, 재료 전체의 overall한 물성은 인장시험을 통해서 알 수 있지만 각 상이 가지는 고유한 물성의 경우는 그러한 일반적인 방식으로는 알 수가 없는 것이다. 이러한 이유로 상에 대한 물성 평가와 그에 대한 다양한 각도로의 연구가 진행되었다. 각 상에 따라서 압입 잔흔과 압입 깊이가 서로 다르다는 점에 착안한 연구가 수행되었다[1].



(a) ferrite

(b) austenite

Fig. 1. The difference between the shapes of the residual indentation on the each phase.

그림 1과 같이 페라이트상과 오스테나이트상에 대하여 나타나는 잔류압흔의 모양이 서로 다르고, 이때의 변형 특성도 서로 다르게 나타남을 알 수 있다. 또한 그림 2에서와 같이 연속압입시험을 행할 경우 나타나는 압입 깊이에 있어도 차이를 보임을 알 수 있다. 페라이트상의 경우는 뚜렷한 소성변형 거동을 보이는 재료에서 나타나는 concave 형의 압흔을 가지고, pile-up 양상이 두드러지게 나타남을 그림들로부터 알 수 있다. 오스테나이트의 경우 하중 제거 시 탄/소성 변형거동을 거치는 특징이 있는 convex 형의 압흔을 보임을 알 수 있었다.

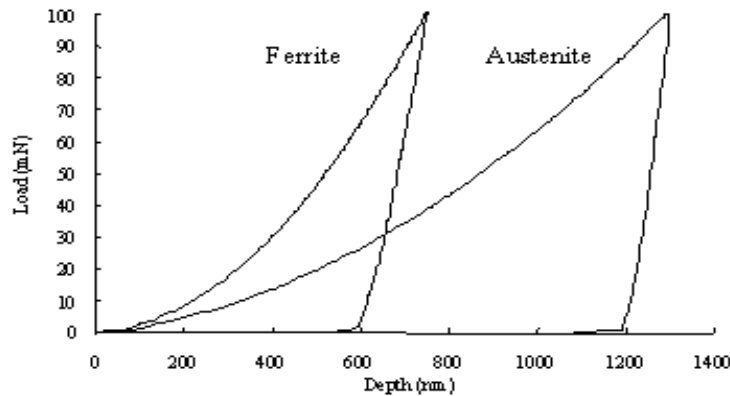


Fig. 2. The difference between the shape of indentation curves.

한편 철강 재료에 대해 위치를 조금씩 이동하면서 압입을 행하는 경우 서로 다른 상이나 석출물들에 의해 다양한 경도 값이 얻어지며, 이로부터 서로 다른 상들의 분포를 알 수 있으며, 이는 상을 판별해 낼 수 있는 기반이 될 수 있음을 알 수 있다[2].

원자로용 저합금강의 경우 사용 중의 높은 열과 압력, 방사선 조사에 의해 미세조직이 변화함으로써 지속적인 열화 거동을 보임과 동시에 강도 특성이 다양하게 변화되는 특성을 보인다. 이러한 원자로용 저합금강의 열화 정도의 진단 및 수명 예측을 위해서는 강이 가지는 미세조직 강도 특성 평가가 우선되어야 한다.

Nanoindentation 기법은 기존의 경도 시험과 유사하지만 μN 단위의 극 저하중을 이용, AFM과 같은 광학 시스템을 병행하여 재료에 있어 원하는 부위와 원하는 조건하에서 국부적인 물성을 평가할 수 있는 연속압입시험 기법이다. Nanoindentation 기법에서는 재료가 압입될 때, 압입하중에 대한 재료의 압입깊이를 나타내는 압입하중-변위곡선을 기본데이터로 얻게 되며, 이 곡선과 탄성회복, 탄성 및 소성 변형 이론에 근거한 분석을 통해 나노 경도를 비롯하여, 탄성계수, 진응력-진변형률 곡선, 항복강도, 인장강도, 가공경화지수, 잔류응력 등 기존의 인장시험에서 얻을 수 있었던 유동 특성을 비롯하여 박막 등 다층 접합 재료의 특징인 잔류응력에 이르기까지, 다양한 기계적 물성을 평가할 수 있다는 장점을 가지고 있다[3-5].

따라서 μN 범위의 부가하중 크기와 nm 수준의 잔류 압흔 크기를 갖는 nanoindentation 기법은 미세 상에 대한 압입시험이 용이하고, 압입하중-변위곡선으로부터 간단하게 경도 값을 얻을 수 있는 장점 등으로 인해 원자로용 저합금강의 미세조

직적 강도 특성 평가에 매우 적합하다.

따라서 AFM을 부착한 nanoindenter를 이용하여 미리 준비된 시험체의 상을 구별하고, 이렇게 구별된 상에 압입을 행하여 얻어진 압입하중-변위곡선 분석을 통해 경도 값을 얻어 구별된 상들과의 비교를 통해 상을 판별해 낼 수 있는 것이다.

2. 이론적 배경

2.1 연속압입시험을 통한 경도와 탄성계수의 평가

Nanoindentation 기법에서는 공통적으로 실험에 대한 기본 데이터로서 그림 3과 같은 압입하중-변위곡선이 얻어지게 된다. 이 곡선을 이용하여 상 판별을 위한 각 상이 가지는 경도와 탄성계수를 이용하여 분석이 가능하다.

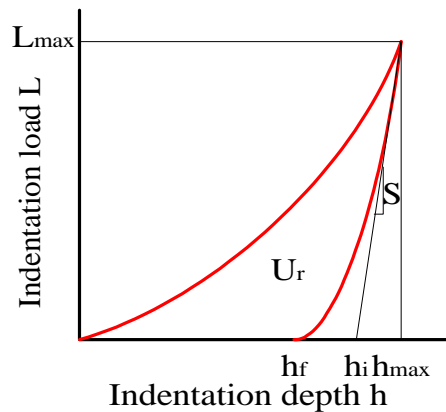


Fig. 3. Indentation load-depth curve.

기존의 경도는 일정한 형태의 압입자로 하중을 가하고 이를 제거한 후에 남아 있는 압흔의 면적을 이용하여 평가하였다. 그러나 반도체 박막, 마이크로 소재 및 미세상 등의 경우에는 이들만의 물성 평가를 위해서 미소한 하중 인가만 허용되며, 압흔 크기 역시 광학 현미경을 통해서 관찰이 불가능하다. 이에 따라 압입하중-변위곡선과 압입자 하부의 탄/소성 변형 분석을 통해 소재의 경도 치를 평가하는 나노 경도 평가법이 제시되었다. Nanoindentation으로부터 얻어진 압입하중-변위곡선과 압입자 하부의 변형 거동을 탄성 회복 이론에 근거하여 분석함으로써, 최대하중인가시의 접촉 면적을 구하고, 이로부터 소재의 나노 경도를 시험과 동시에 얻을 수 있다.

시험이 시작되면 재료는 압입되며 실제 접촉 깊이, 최대 압입 깊이, 최종 압입 깊이 등 다양한 압입 깊이에 대한 정의들이 내려진다. 이들 압입 깊이를 이용하여 실제 접촉 면적 A 는 식 (1)과 같이 압입자의 재료에 대한 접촉 깊이 h_c 의 함수로 얻을 수 있으며 결국 경도 값은 식 (2)와 같이 주어진다[3].

$$A = 24.5 h_c^2 \quad (1)$$

$$H = \frac{L_{\max}}{A} \quad (2)$$

Nanoindentation 기법에서 재료의 탄성계수는 압입하중-변위곡선의 초기 부분의 접선의 기울기를 stiffness로 정의하고, 탄성계수와는 식 (3)과 같은 관계식을 가진다[3].

$$S = Km(h - h_f)^{m-1} \\ = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (3)$$

여기서 K와 m은 fitting 상수이며, A는 경도 정의에서와 동일한 형태로 주어진다. ν 는 Poisson비, β 는 압입자의 기하학적 형태와 관련된 상수이며, E_r 은 reduced modulus로서 식 (4)와 같이 주어진다.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu}{E} + \frac{1-\nu_i}{E_i} \quad (4)$$

첨자 i는 indenter를 의미하며, 무첨자는 재료 고유의 값을 의미한다.

식 (3)과 식 (4)의 조합으로부터 재료 고유의 탄성계수 값을 얻을 수 있다.

3. 실험 방법

각 상들이 가지는 특성 평가와 상관별을 위해서 API X65강과 다단 압연을 통해 제조된 초세립 저탄소강을 사용하였다. 또한 결정립계가 재료의 강도 특성에 미치는 영향에 대한 검증을 위해 API X65강을 역시 사용하였다. 각 시편들은 nanoindenter를 사용하기 용이하도록 10mm×10mm×1mm의 정사각형 판상 형태로 가공되었다.

시험에 앞서 시편 표면 준비는 기계적 연마와 전해 연마, 두 가지의 연마 방식을 통해 진행되었으며, 에칭은 2% nital etching 방법과 50% 물, 50% perchloric acid를 혼합한 용액을 이용한 전해 에칭 두 가지 방식의 에칭을 행하여 에칭 방법에 따라 다른 결과를 낳는 경우를 고려하였다.

재료의 미세조직적 강도 특성 평가를 위해 AFM이 부착된 Hysitron사의 Tribscope II를 이용하여 nanoindentation을 실시하였다.

Nanoindentation 기법의 경우 nN~ μ N 영역의 아주 작은 하중을 사용하므로, 최대하중 및 하중 부가 시간에 따라 측정된 경도 값과 탄성계수가 달라질 수 있다. 따라서 이번 실험에서는 다양한 최대 압입 하중과 하중 부가 속도에서 얻어지는 경도 값을 통해 최적의 실험 조건을 각각 1000 μ N, 100 μ N/sec로 결정하였다.

4. 실험 결과

4.1 실험조건 설정

그림 4와 같이 API X65 강에 대한 다양한 최대 압입 하중과 하중 부가 속도에 따른

결과를 보면 그 값을 달리하여도 얻어지는 경도 값은 비교적 일정하나 초기부분에 약간의 감소를 관찰할 수 있다. 이에 경도 값이 수렴한다고 볼 수 있는 최대하중 1000 μN 과 하중 부가 속도 100 $\mu\text{N}/\text{sec}$ 를 최적의 실험조건으로 결정하였다.

기계적 연마 후 2% nital액을 통해 에칭된 표면에 대해 얻어진 결과와 전해 연마와 에칭 방식에 따라 얻어진 결과는 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

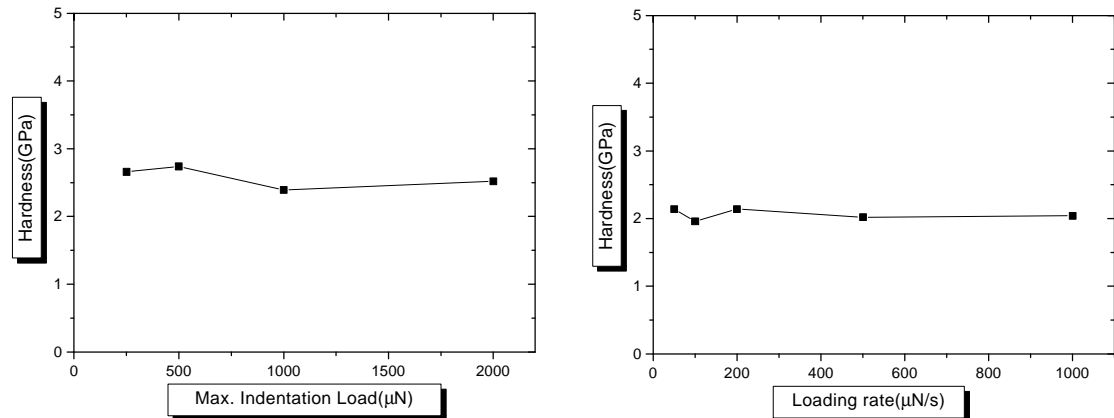


Fig. 4. Diagrams of the hardness vs. (a) the Maximum indentation load and (b) the loading rate.

4.2 상 별 경도 및 탄성계수의 평가

각 압입하중-변위곡선의 분석으로부터 얻어진 경도 값들은 일정한 범위를 가지고 분포하는 경향을 살펴볼 수 있었다.

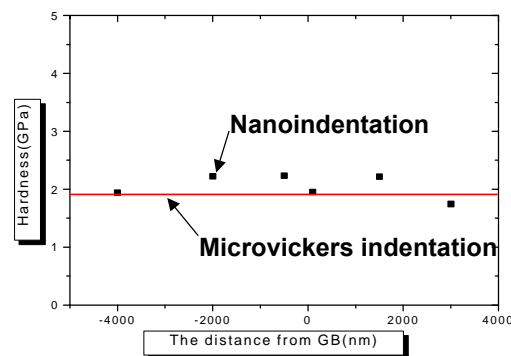


Fig. 5. Hardness distributions by micro Vickers indentation and nanoindentation.

API X65 강재의 단일 상에 대한 압입의 경우 그림 6과 같이 nanoindentation을 통해 얻어진 경도 값들은 2 GPa 전후에서 일정한 분포를 가지며, micro Vickers 시험을 통해서 얻어진 경도 평균 값인 1.92 GPa에 거의 근사하고 있음을 알 수 있다.

초세립 저탄소강의 경우, 경도 값이 1 GPa 내외, 2 GPa 내외, 3 GPa 내외, 4 GPa 이상의 네 영역에서 경도 값들이 분포함을 알 수 있었다. 탄성계수의 경우 다양한 압입 시험에 대해서 200~220 GPa 정도로 유사한 값을 가짐을 알 수 있었고, 4 GPa 이상의 높은 경도 값을 가지는 경우에서의 탄성계수 값은 다소 크게 나타나고 있음을 볼 수 있

었다.

4.3 미세상 관별

각 압입 시험에 대한 AFM 이미지와 경도 값, 탄성 계수 값들은 서로 비교될 수 있으며, 유사한 상에 대한 AFM 이미지와 경도 값의 영역, 탄성 계수 값과 압입하중-변위곡선의 중첩 등을 통해 상을 관별할 수 있었다. 각 상에 대한 압입시험으로부터 얻어진 압입하중 변위곡선은 그림 6과 같은 형태로 상에 따라 압입 깊이의 차이를 보임으로써, 분석되는 경도 값에 있어서의 차이를 말해주고 있다.

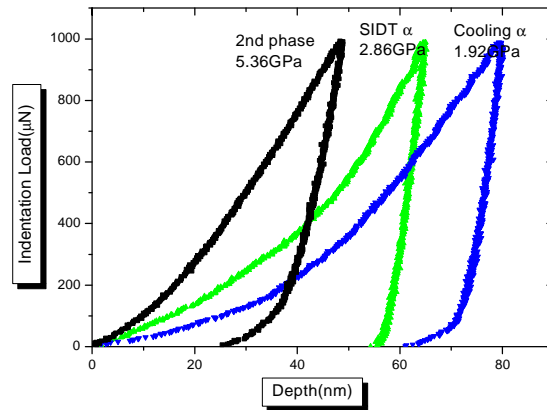


Fig. 6. Indentation load-depth curve of various phases.

3 GPa 전후의 경도 값을 가지는 상은 변형률 유기 동적 변형 페라이트(strain induced dynamic transformation ferrite, SIDT ferrite)로 관별되었으며, 그림 7 (a)와 같이 SIDT 페라이트는 결정립 크기가 1~2 μm 정도의 등축정의 형태를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

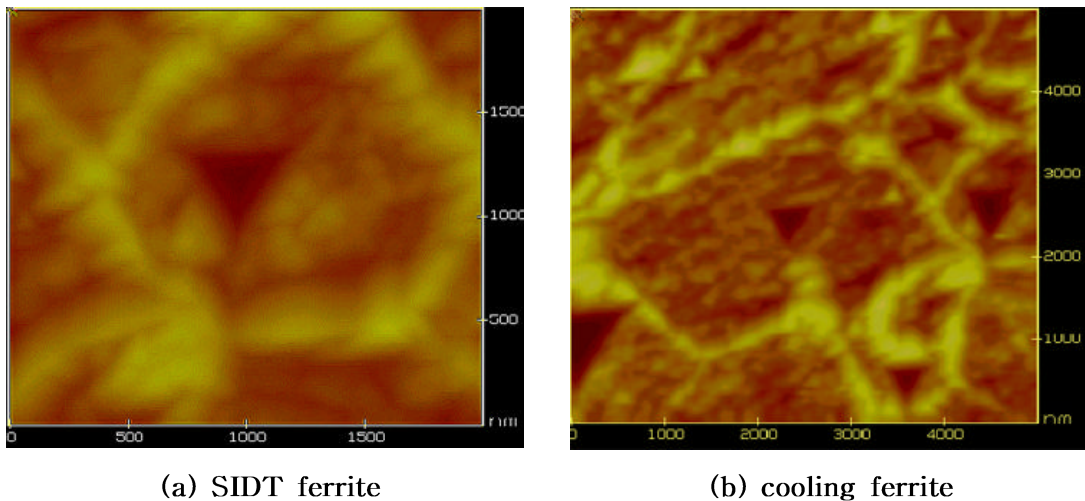


Fig. 8. AFM images of (a) SIDT ferrite and (b) cooling ferrite.

또한 cooling ferrite는 2 GPa 정도의 경도 값과 5 μm 정도의 결정립 크기를 갖는 특

정을 보였다. 이와 더불어 4 GPa 이상의 높은 경도 값을 보이는 제2상 영역이 존재하였으며, 이는 SEM image와 EDS 결과 분석을 통해 살펴볼 때 martensite로 판별되었다.

4.4. 복합 물성의 평가

초세립 저탄소강에 대해 일정 간격으로 행해진 nanoindentation 결과로부터 얻어진 경도 값들은 그림 8과 같이 나타난다.

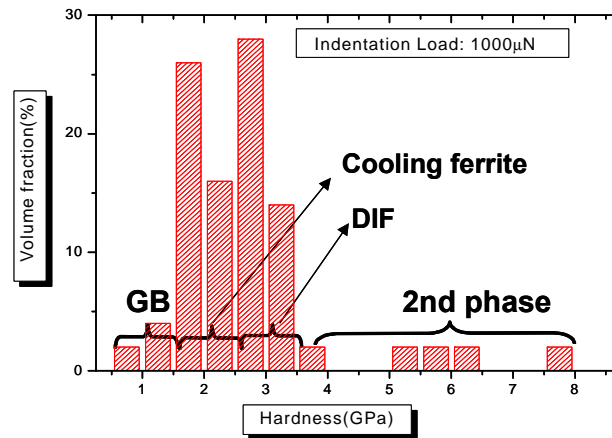


Fig. 8. Volume fraction and hardness distributions.

경도 값과 부피분율에 관한 데이터들로부터 식 (5)와 같은 경도와 부피분율의 곱의 합으로 나타나는 혼합률(rule-of-mixture)을 이용하여 복합 경도를 평가하였다.

$$H = H_{(SIDTF)} \cdot V_{f(SIDTF)} + H_{(CF)} \cdot V_{f(CF)} + H_{(2nd)} \cdot V_{f(2nd)} + H_{(GB)} \cdot V_{f(GB)} \quad (5)$$

여기서 CF는 냉각 페라이트, 2nd는 제2상, GB는 결정립계를 의미한다. 이렇게 평가된 복합 경도 값은 2.69 GPa이었으며 micro Vickers 시험을 통해 얻어진 초세립 저탄소강의 경도 값은 2.58 GPa로 평가됨으로서, 경도 값이 3 GPa 정도인 SIDT 페라이트가 우세한 경향을 보였음을 볼 때 타당한 결과라 할 수 있다.

4.5 결정립계가 경도 평가에 미치는 영향

결정립 내부에 대한 압입시험에서 얻어지는 경도 값들이 일정하게 나오지 않음을 쉽게 관찰할 수 있다. 이것에 대한 여러 가지 이론들이 존재하지만 결정립계의 영향에 대해 언급하고 있는 논문들이 많이 있으며, 이번 실험에서도 그러한 경향성을 살펴볼 수 있었다. 그림 9에서 6번 압입은 결정립계에 대한 압입이며, 1번 압입은 결정립 내부에 대한 압입이다. 이와 같이 결정립에 근접할수록 경도 값이 감소하고 있음을 알 수 있으며, 얻어지는 탄성계수 값은 거의 일정하게 나오고 있음을 알 수 있었다.

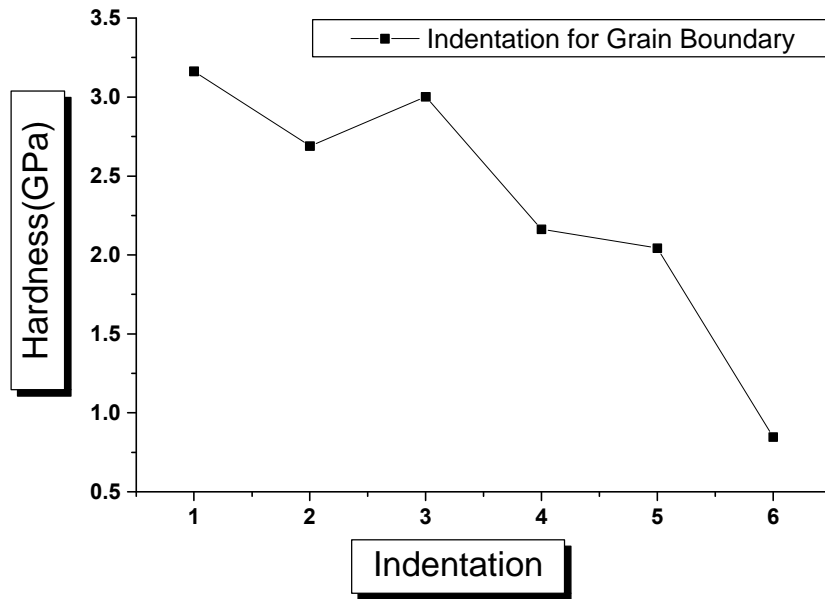


Fig. 9. Hardness distribution for grain-boundary

5. 결론

본 연구에서는 API X65강재와 초세립 저탄소강에 대한 nanoindentation을 통해 강들이 가지는 강도 특성을 평가하였다. 또한 SA 508 강을 통해 결정립이 재료의 강도에 미치는 영향에 대해 평가하였다.

1) 강을 구성하고 있는 다양한 상에 대해서 nanoindentation 기법에서 얻어지는 압입하중-변위곡선의 분석을 통해 강도 값을 얻을 수 있었으며, 이러한 강도 값들은 특정한 영역을 형성하면서 분포하고 있음을 확인하였다.

2) 강도 값들의 규칙성 있는 분포로부터 분류된 상 특성에 대하여 압입된 강의 상을 나타내는 AFM 이미지와 실험 시 기록된 실험조건과 상황의 검토를 통하여 강도 값의 경향과 비교를 통한 미세 상 판별이 가능함을 확인하였다.

즉, API X65 강재에 대해서는 microindentation을 통해서 얻은 강도 값과의 직접적인 비교를 통해서 얻어진 강도 값이 타당함을 살펴보았으며, 초세립 저탄소강에 대해서는 각 상별 강도 평가와 부피 분율을 통해 혼합률을 이용하여 유도된 강도 값과 microindentation으로부터 얻어지는 값을 비교함으로써 역시 그 타당함을 살펴보았다.

3) 결정립계는 결정립의 강도를 감소시키는 역할을 하며, 결정립계에 근접한 위치에서 수행된 압입시험일수록 얻어진 강도 값의 크기는 더 작음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] N.X. Randall and G. Zacharie, Novel Nanoindentation Method for Characterising Multiphase Materials, *Thin Solid Films*, Vol. 308-309, No. 1-4, pp. 297-303, 1997.
- [2] M. Göken, M. Kempf, M. Bordenet, and H. Vehoff, Nanomechanical Characterizations of Metal and Thin Films
- [3] W.C. Oliver and G.M. Pharr, An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments, *J. Mater. Res.*, Vol. 7, No. 6, pp. 1564, 1992.
- [4] J.S. Field and S.W. Swain, Determining the Mechanical Properties of Small Volumes of Materials from Submicrometer Spherical Indentations, *J. Mater. Res.*, Vol. 10, pp. 101-111, 1995.
- [5] S. Suresh and A.E. Giannakopoulos, A New Method for Estimating Residual Stresses by Instrumented Sharp Indentation, *Acta Mater.*, Vol. 46, pp. 4755-4767, 1998.