論　文

급냉응고한 HSLA강의 조직과 강도에 의한 연구

남 태 운

A Study on the Structure and Strength of Rapidly Solidified HSLA Steels

Tea-Woon Nam

/Abstract

The major effects of RSP sre 1) extension of solid solubilities, 2) formation of metastable phaeses, 3) microstructural refinement 4) segregationless.

The main trust of this study was to investigate the effects of superimposing RSP on the structure and properties of HSLA steels.

Powder was made by NGA (Nitrogen Gas Atomization) process, and consolidated by HIP.

The high grain-coarsening resistance of NGA-HIP steels was attributed to a fine dispersion of oxide precipitates. The average grain size for the NGA-HIP steels was somewhat finer than that for the conventional HSLA steels, The impact properteis of NGA-HIP steels were improved over those of the conventional HSLA steels.

1. 서　론

HSLA 강은 값이 저렴하면서도 인성과 용접이 우수하기 때문에 그 수요가 날로 증가하고 있으며, 그에 대한 연구[1-3] 도 많이 진행되고 있다.

본 연구에서는 급냉응고법[4-7] 으로 얻을 수 있는 (1) 고용한도의 증가 (2) 준 안정상 생성 (3) 입자 미세화 (4) 미세 편석제거 등의 장점을 이용하여 HSLA 강의 조직과 강도개선을 도모코져 하였다.

급냉응고법으로는 Nitrogen Gas Atomization (NGA) 법을 이용하였으며 제조된 분말에 대한 조직 연구는 이미 발표[8] 한바 있다.

2. 실 험 방 법

본 실험에 사용된 강은 Bethlehem Steel Co. 의 Homer Research Lab.에서 제공되었으며 화학조성은 Table 1과 같다.

NGA-1 의 조성은 Nb HSLA 강의 대표적인 조성이며 NGA-2 의 조성은 Ti 이 약간 더 첨가되었다. NGA는 미국의 Colt Industry Crucible

Table 1. Chemical analyses of materials investigated (wt %)

Steel or Powder	C	Mn	Si	Mb	Ti	Al	S	N	O
NGA-1 powder	0.12	1.31	0.26	0.030	0.002	0.060	0.010	0.0080	0.002
NGA-2 powder	0.10	1.29	0.26	0.030	0.050	0.080	0.010	0.0080	0.003
일반 HSLA-1	0.12	1.30	0.26	0.027	0.002	0.056	0.009	0.0080	-
일반 HSLA-2	0.10	1.30	0.25	0.029	0.047	0.060	0.010	0.0074	-
NGA-HIP-1	0.12	1.27	0.26	0.025	0.002	0.066	0.008	0.0080	0.021
NGA-HIP-2	0.10	1.24	0.27	0.027	0.045	0.060	0.009	0.0080	0.018

한양대학교금속재료공학과 (Dept.of Metellurgy and Matenials Science, Hanyang Univ.)

Research Center 에서 행해 졌으며, 분말의 크기 dp는 $100 \leq dp \leq 185\ \mu m$, $55 \leq d\rho \leq 100 \mu m$, $55 \leq \mu m$ 의 3종류로 분류하였다.

분말의 성형은 1100°C, 100MPa 로 9시간동안 HIP 하였고 그것을 다시 5cm 두께로 열간 압연하였다. 한편 같은 화학 성분의 HSLA 강을 급냉응고법이 아닌 일반적인 방법으로 주조, 열간 압연하여 급응냉고법을 이용한 성형체와 비교 검토하였다.

Grain growth 시편은 quartz tube를 사용 10^{-5}torr 에서 진공봉입후 1050-1300°C 까지 1시간 가열후 수냉시키고 이것을 다시 진공 봉입하여 500°C 에서 1주일 가열하여 조직을 검토하였다.

경도 시험은 입자분포가 가장큰 분말 5g을 Vycor 나 Pyrex에 10^{-5} torr 의 진공에서 밀봉하여 100-700°C 에서 1시간 가열한 후 공냉시켜 연마후 시행하였다.

TEM 시편은 1200°C에서 1시간용체화처리후 수냉시켜서 메타놀에 10% perchloric산을 첨가하여 -45°C 에서 전해 연마하였다.

압연은 조질압연 (Controlled Rolling, CR) 고온압연 (Hot Rolling, HR) 중온압연 (Warm Rolling, WR) 을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 성형강의 조직

3-1-1. 석출 입자 형성

Photo 1은 일반적인 방법으로 제조한 HSLA 강의 용체화 처리전의 TEM사진 이며 조직은 페라이트, 퍼얼라이트로 되어 있으며, high angle 입계를 갖고 있고, 저 전위 밀도 였으며, 약간의 큰 inclusion (1 μm)이 있으며 3-5nm의 Nb (C, N)석출입자가 존재 하였다.

Photo 2는 NGA 강의 용체화 처리전의 TEM사진으로 페라이트, 퍼얼라이트로 되어 있으며 저전위밀도를 가지나 많은 low angle 입계를 가지고, 큰 inclusion 은 없으나 1-10nm 크기의 많은 작은 석출입자들이 존재 하였다.

Photo 3은 일반적인 방법으로 제조한 HSLA 강의 용체화 처리후의 TEM 사진으로 미세조직은 lath 마르텐사이트와 큰 inclusion 으로 되어 있었고 Photo 4는 NGA 강의 용체화 처리후의 TEM 사진으로 용체화 처리시 석출입자들이 성장하나 10nm보다 적었으며 1200°C 에서 1시간 유지한 경우에도 석출입자들은 용해되지 않고 존재하였으며 이들은 cluster로서 존재하기도 하나 prior 오스테나이트 입계에 많이 존재하였다.

이들 석출 입자의 STEM 분석은 Photo 1, 2, 3, 4와 같다. 성분분석 중 Cu 성분은 흑연박막 분리시 Cu grid를 썼기 때문이라 생각된다. 그림 1. 2는 각각 NGA-1 분말과 NGA-2 분발로 성형한 강의 용체화 처리전의 석출입자 크기에 따른 석출입자의 분석이다. NGA-1 강은 NGA-2 강보다 Nb은 많으나 Ti이 적은 석출물이 생성되고 석출입자의 크기가 증가함에 따라 Mn, S 분율은 감소하고 Al, Si 분율은 증가하였다.

Photo 3, 4는 각각 NGA-1강 NGA-2 강의 용체화 처리후의 석출입자 크기에 따른 분석이며 NGA-2 강은 NGA-1 강보다 더 Nb를 갖는 석

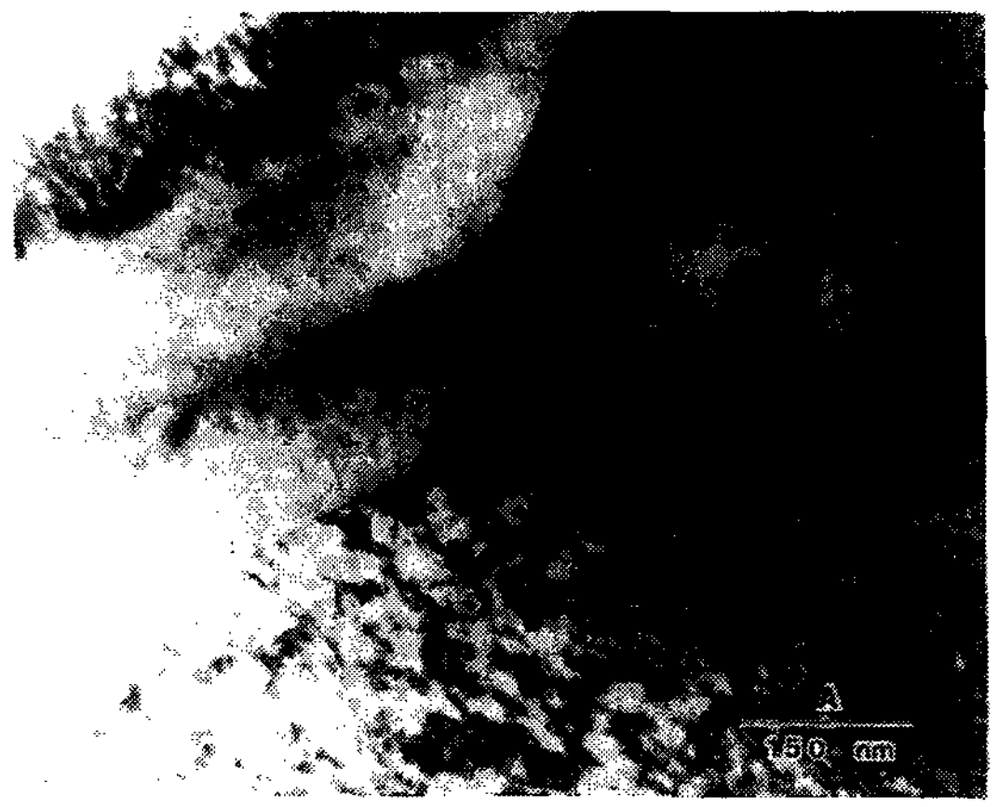

Photo 1. TEM micrographs of conventional HSLA steel before solution treatment

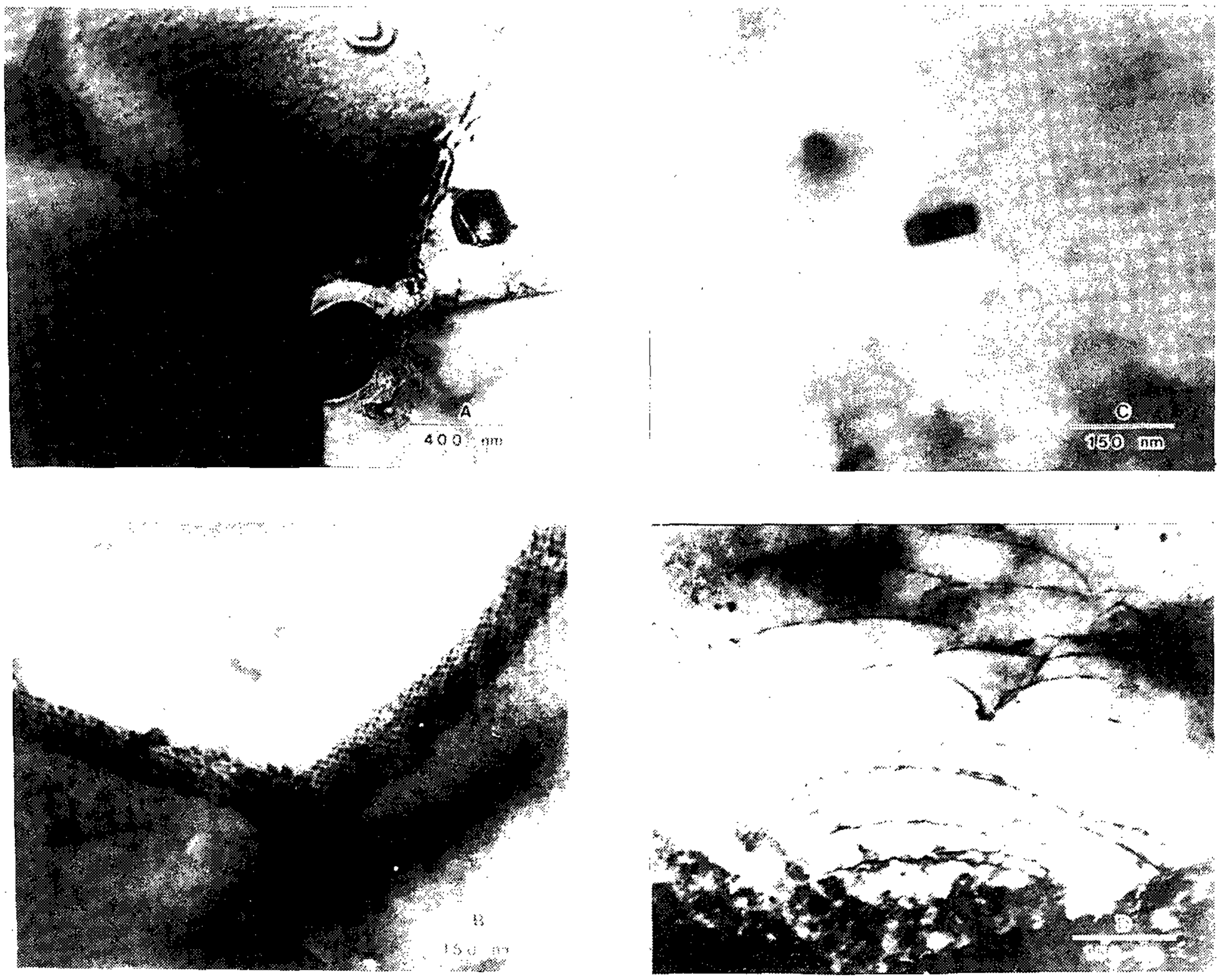

Photo 2. TEM micrographs of NGA-HIP before solution treatment.

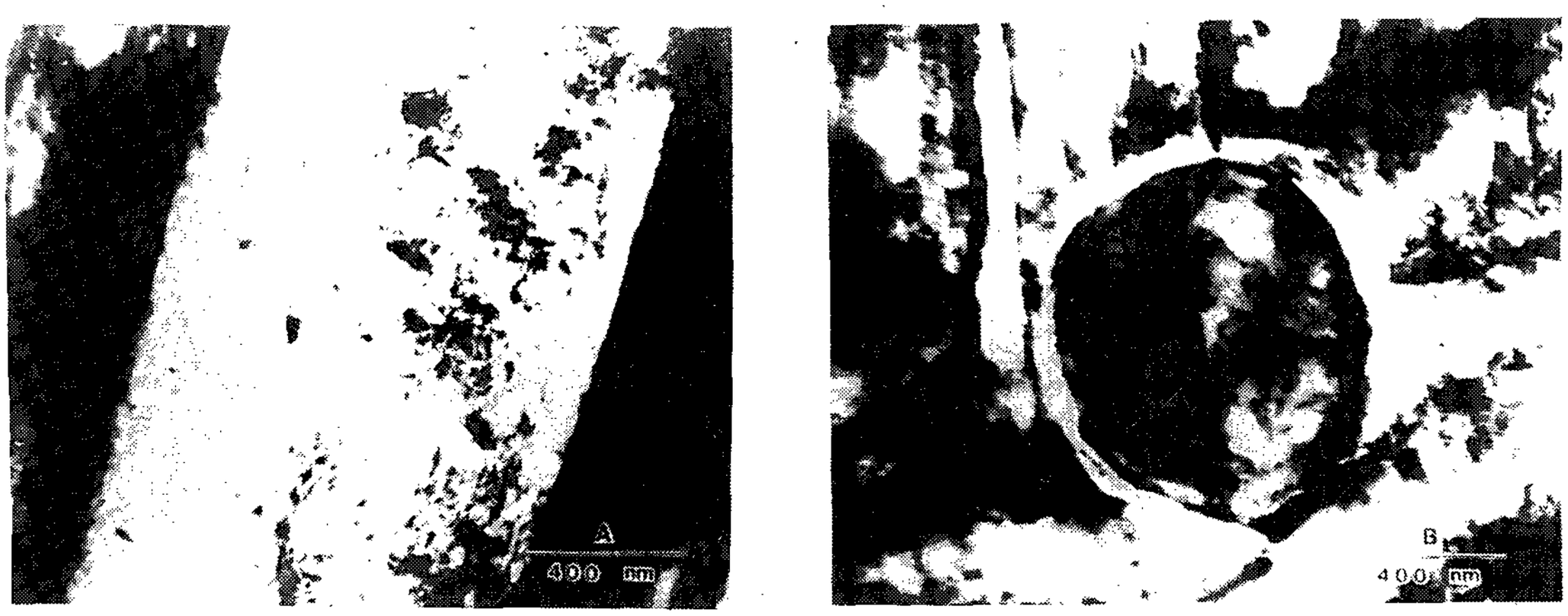

Photo 3. TEM micrographs of conventional HSLA steel solution treated.

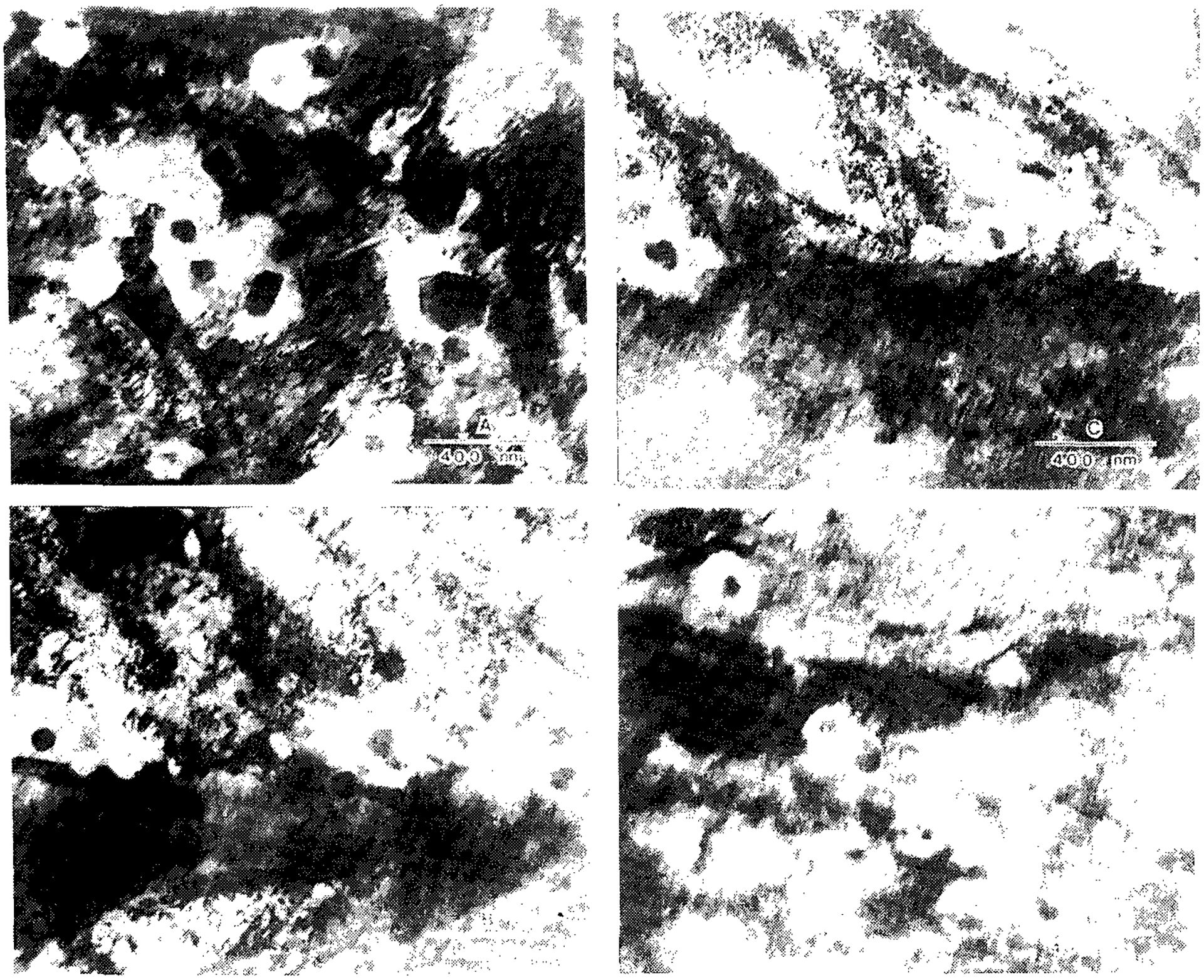

Photo 4. TEM micrographs of NGA-HIP solution treated.

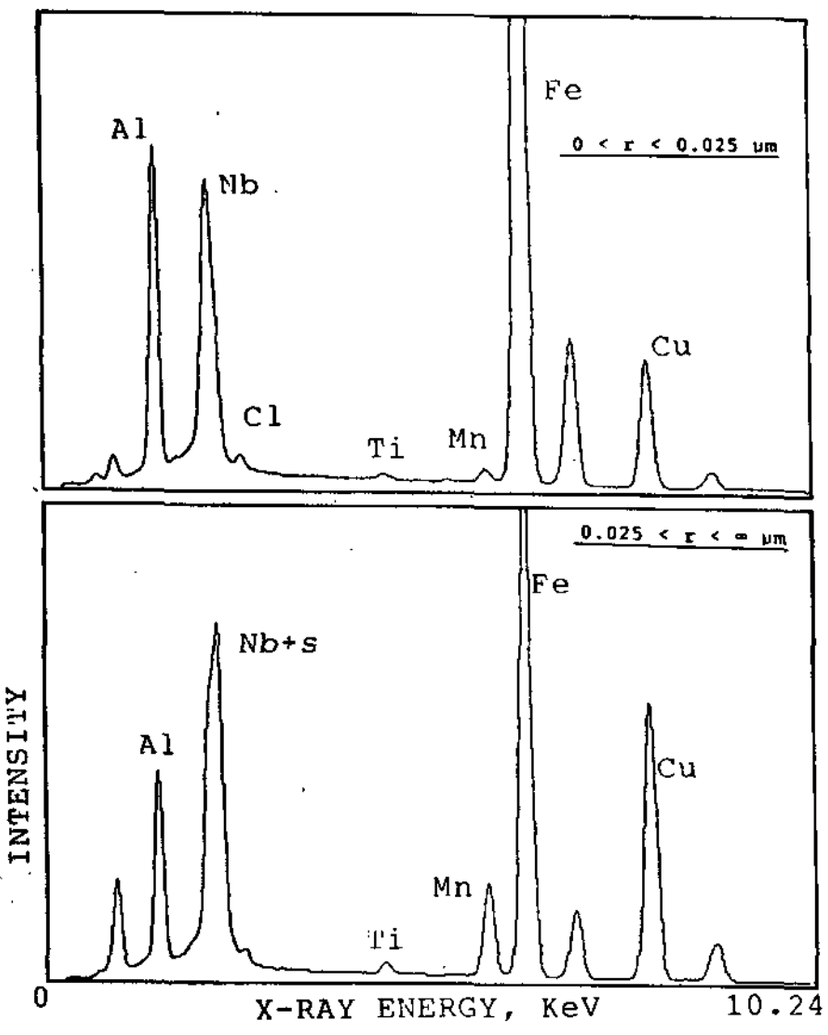

Fig. 1. Composite X-ray spectrum of NGA-1 Precipitates before solution treatment.

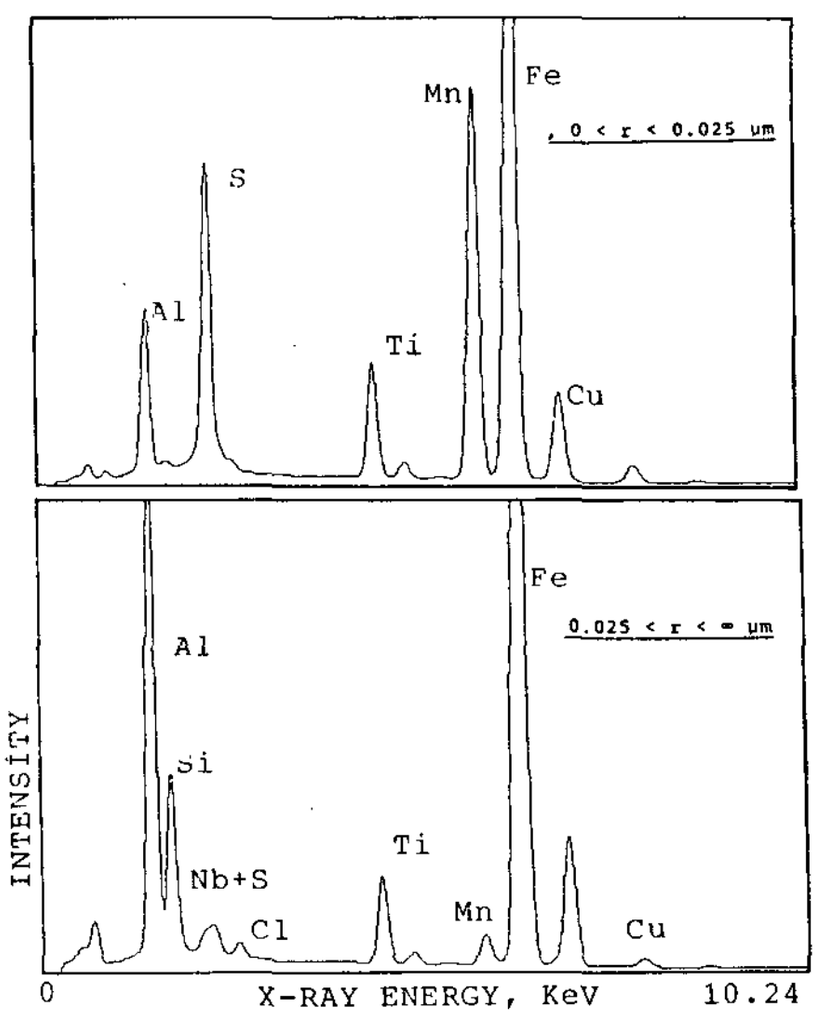

Fig. 2. Composite X-ray spectrum of NGA-2 Precipitates before solution treatment.

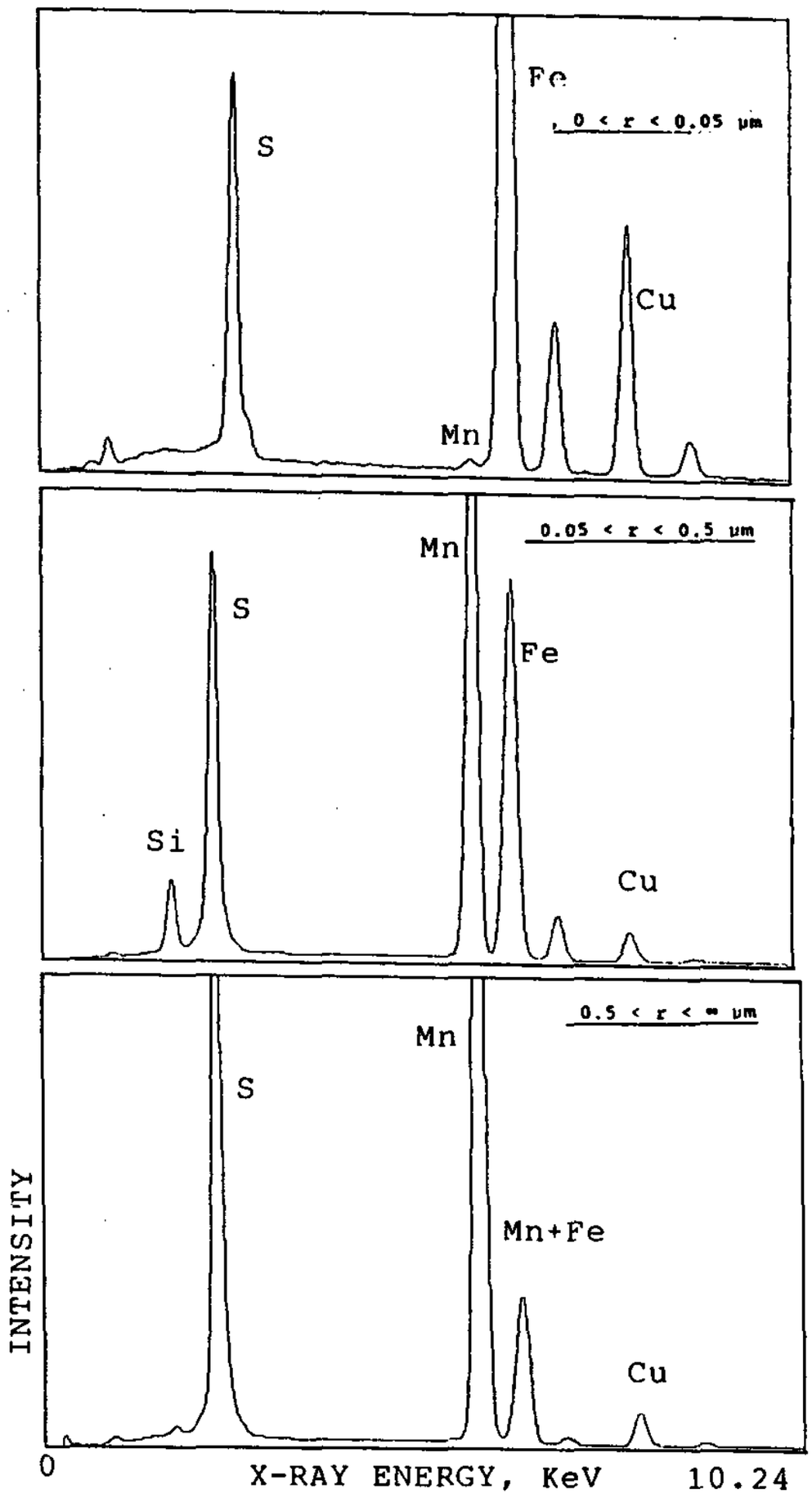

Fig. 3. Composite X-ray spectrum of NGA-1 Precipitates solution treated.

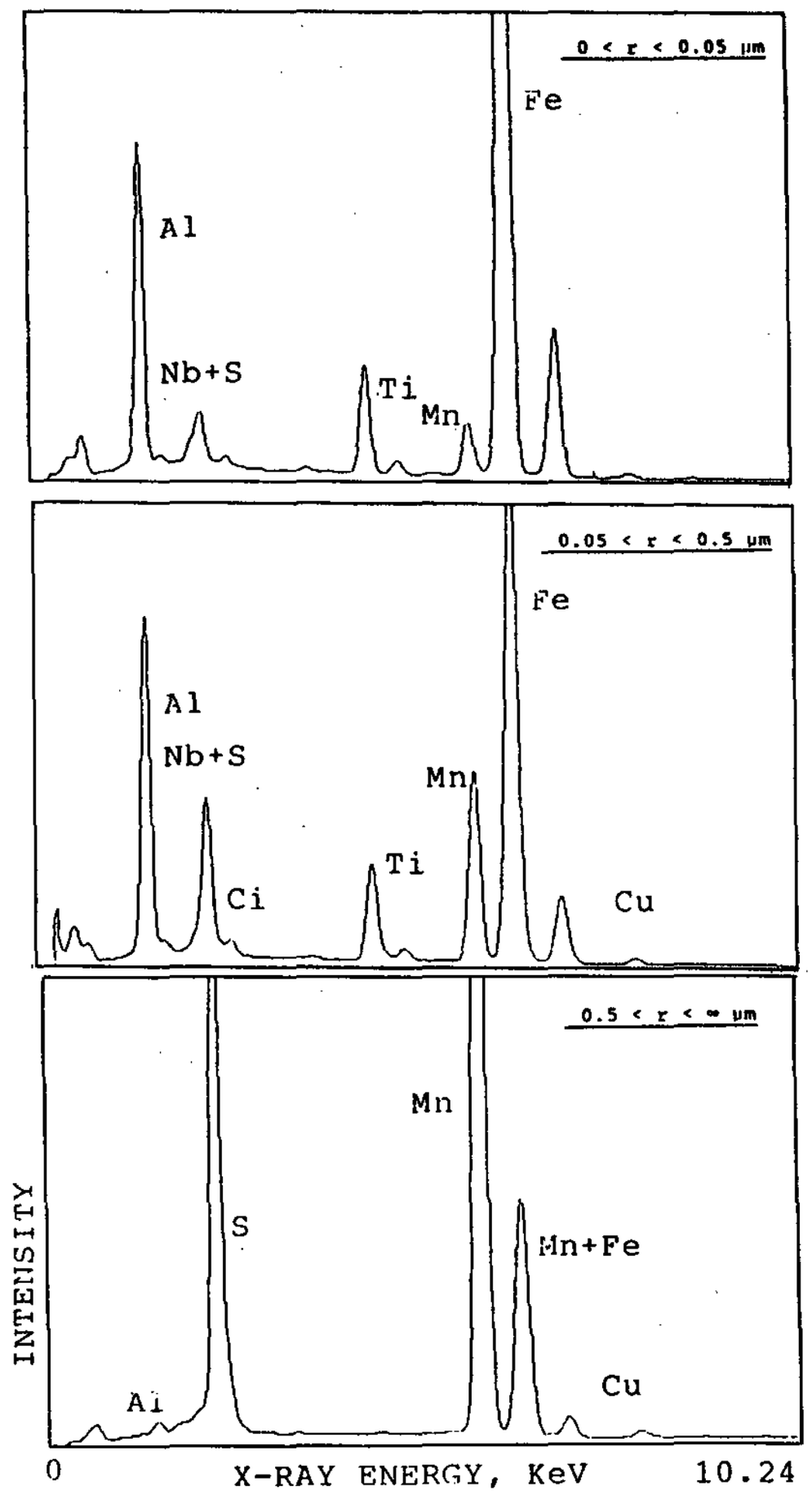

Fig. 4. Composite X-ray spectrum of NGA-2 Precipitates solution treated.

출물들이 존재하고 NGA-1 강에서 석출입자가 커짐에 따라 Mn, S 의 분율은 증가하고 Si 의 분율은 감소하였다. NGA-2 강에서는 석출입자 크기가 커짐에 따라 Mn, S 비율은 증가하고 Al, Si, Ti 의 분율은 감소하였다.

전반적으로 Mn과 S는 석출입자 성분에 함께 존재하며 Al, Si, Ti, O등도 함께 나타나는 것으로 보아 석출입자는 유화물 혹은 산화물이며, 이와같은 미세한 유화물이나 산화물 입자의 분산이 입자 성장을 억제시킨다고 생각된다. 유화물 들은 철합금 분말이 급냉응고시[9, 10] intercellular 구역에서 석출되고 성형 (consolidation) 동안에 유지되어 진

물과 전혀 달라서 성형 (HIP Consolidation)동안의 내부산화 (Internal Oxidation)라고 생각된다. 그 이유는 분말이 급냉응고시 ingot재료와 비교하여 편석의 감소가 있으며 이들 분말의 표면에는 철산화층이 형성되며[11-16] 이것이 성형동안 부서지며 고온 압축 성형시 이들 산화철 피막이 고용체 중에 있던 Al, Si, Ti 등에의해 환원되면 한편으로 Prior intercellular 구역에 작은 석출입자를 생성하기 때문이다. Table 1에서 보는 같이 분말과 성형된 강의 산소 함량을 비교하면 분말의 경우 0.003%이나 성형된 강에서는 0.021%로 증가하는 현상도 이를 잘 입증해 준다고 생각된다.

3-1-2. 결정립 성장

결정립성장 실험 결과는 Fig. 5, 6과 같다.

Fig. 5는 NGA-1강과 NGA-2 강의 성형분말 크기데 따른 결정립 성장 결과를 나타내며 Ti이 처가된 NGA-2강의 경우 NGA-1 강 보다 결정립 성장이 억제되며 같은 성분이더라도 성형에 사용된 분말크기에 따라 달라서 분말크기가 미세하면 할수록 결정립 성장이 억제되었다.

Fig. 6은 동일 조성의 일반적인 방법으로 제조한 HSLA 강과 NGA 강의 결정립 성장 결과로서 NGA 강이 현저하게 결정립 성장을 억제 하였으며 일반 HSLA강은 1150-1200℃ 에서 급격히 결정립이 성장 하였으며 급냉응고된 NGA 강에서는 이러한 현상이 나타나지 않았다.

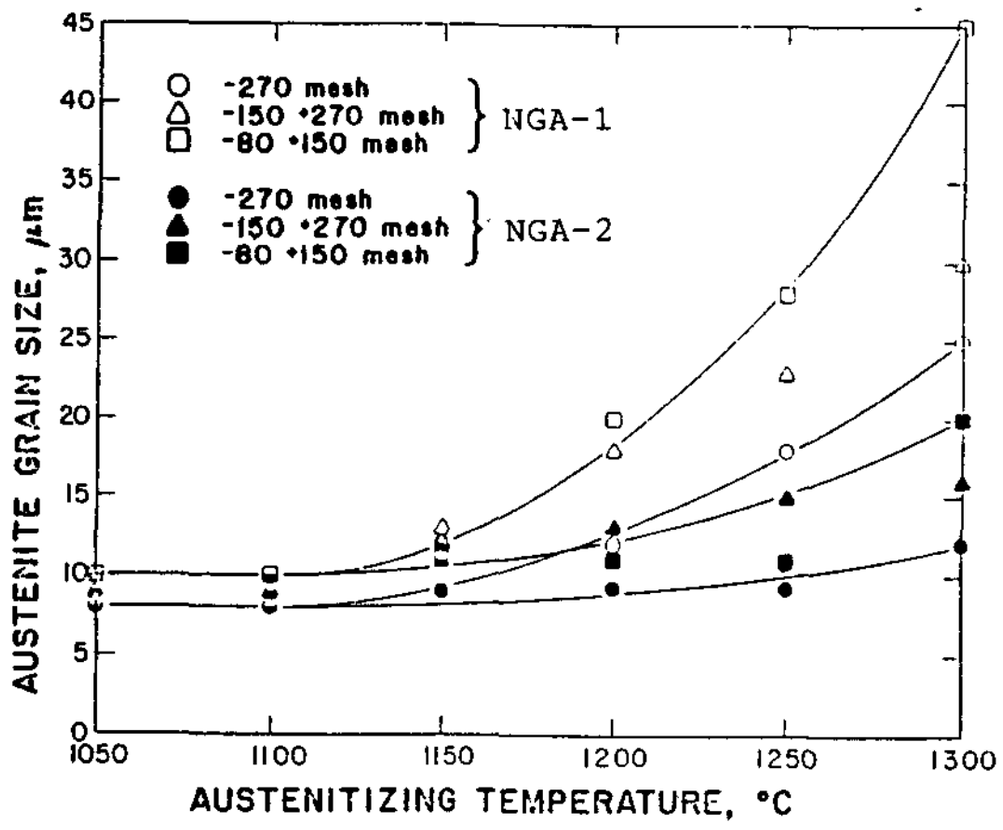

Fig. 5. Grain-growth begavior of NGA-HIP steels.

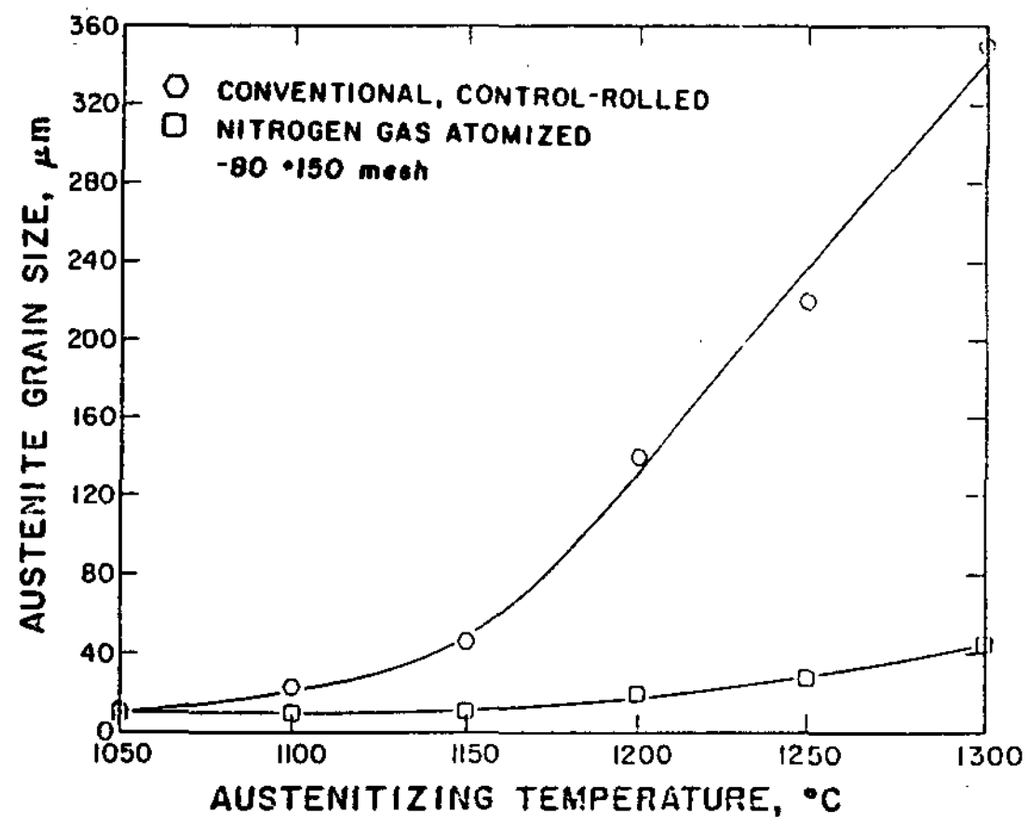

Fig. 6. Grain-growth begavior of NGA-HIP and conventional HSLA steels.

결정립 성장 모델은 [17-21]

$da = \alpha F fv$

da = 오스테 나이트 평균입자 크기

F = 평균 석출 입자 반경

fv =석출 입자의 체적분율

α = pinning effectiveness

이다.

α의 값은 일정하거나 다른 변수에 따라 약간 변하며, $0.1 < \alpha < 0.3$ 의 범위를 갖는다. 평균 석출 입자의 지름을 0.2 μm, α는 0.1일때 10μm의 오스테 나이트 입자를 성장 억제 시키는 데 필요한 fv는 1%이다. TEM 관찰에서 시편 두께를 0.1μm라고 하면 0.024 개의 석출입자가 μm^2에 있어야 한다.

Photo 4에서 위의 관계를 충분히 만족하였다.

Table 2에서의 성분량은 Table 1의 분석표를 잘 만족하므로 결정립 성장 억제 현상이 나타난다고 생각된다. MnS같은 유화물은 용체화온도 (1200°C)에서 상당한 용해도를 갖고 있으므로 석출입자가 커지고 따라서 결정립이 성장하게 된다. [22]

Fig. 7은 가열온도에 따른 NGA 분말의 경도 변화를 나타내며 Speich [23] 의 연구결과인 일반적인 방법으로 제조한 HSLA강과 비교 표시 하였다.

Table 2. Wt. % Constituent elements of 0.1 vol. % oxide precipitates.

Oxide Mioj (0.1 v 1.%)	Wt. % M	Wt. % O
Al_2O_3 (Corundum)	0.027	0.024
SiO_2 (Cristobalite)	0.014	0.016
TiO_2 (rutile)	0.033	0.022

STEM 분석에서 유화물 석출입자들은 쉽게 성장하고, 산화물 입자들도 성장 하기는 하나 용체화 처리된 재료에서도 25nm 이하의 산화물 석출입자들이 많이 관찰되므로 산화물 석출입자가 결정립 성장 억제에 더욱 기여한다고 생각된다.

3-2 기계적 성질

3-2-1. 경도

그림 7은 가열온도에 따른 NGA 분말의 경도 변화를 나타내며 Speich [23] 의 연구결과인 일반적인 방법으로 제조한 HSLA강과 비교 표시 하였다.

각 온도에서 NGA분말은 전반적으로 경도가 컸으며 300℃ 이상에서 경도의 저하 현상도 감소되는 것을 보여주고 있다. 경도가 높은 이유는 경도측정

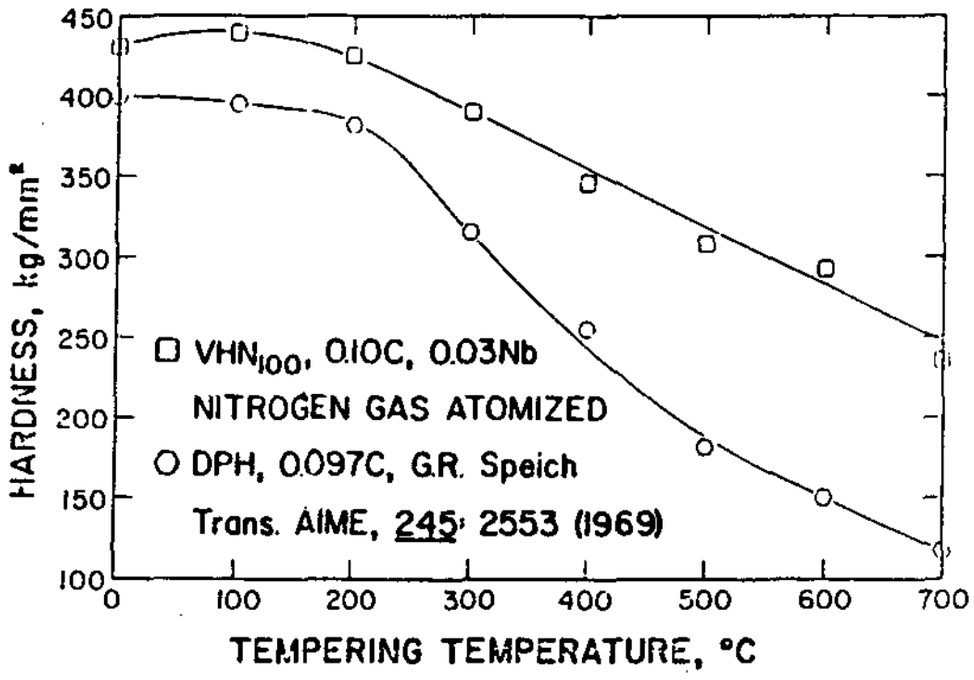

Fig. 7. Microgardness as a function of tempering temperature for NGA powder.

법의 차이로도 있을 수 있겠으나 1) 작은 lath 크기에 의한것이며 이는 Duflos 와 Cantor [24]의 연구에 의하면 Hall—Petch효과로 인해 순철의 경우 급냉응고시 경도가 증가한다는 사실로 설명될 수 있을 것이다. 2) Nb에 의한 용체화 강화이며 3) 미세화 유화물이나 산화물의 석출입자에 의한 석출강화 등에 기인한다고 생각되며 특히 300℃이상의 경우 Nb(C, N) 석출입자의 효과라고 생각된다.

3—2—2. 압연재의 항복강도

일반적인 방법으로 제조한 HSLA 강과 NGA—1, NGA—2 강을 조질압연 (Controlled Rolling), 고온압연(Hot Rolling), 중온압연(Warm Rolling)을 행한후의 강도 값은 표 3과 같다. 표에서 보면 NGA강의 평균 페라이트 입자 크기는 3.7μm이고 일반 HSLA강은 4.9μm였으며 df의 감소로 약간의 항복강도 증가가 있었다.

한편 조질압연에서 압연진 변형량 (rolling true strain)이 증가함에 따라 df 가 감소함을 그림 8에 나타냈다.

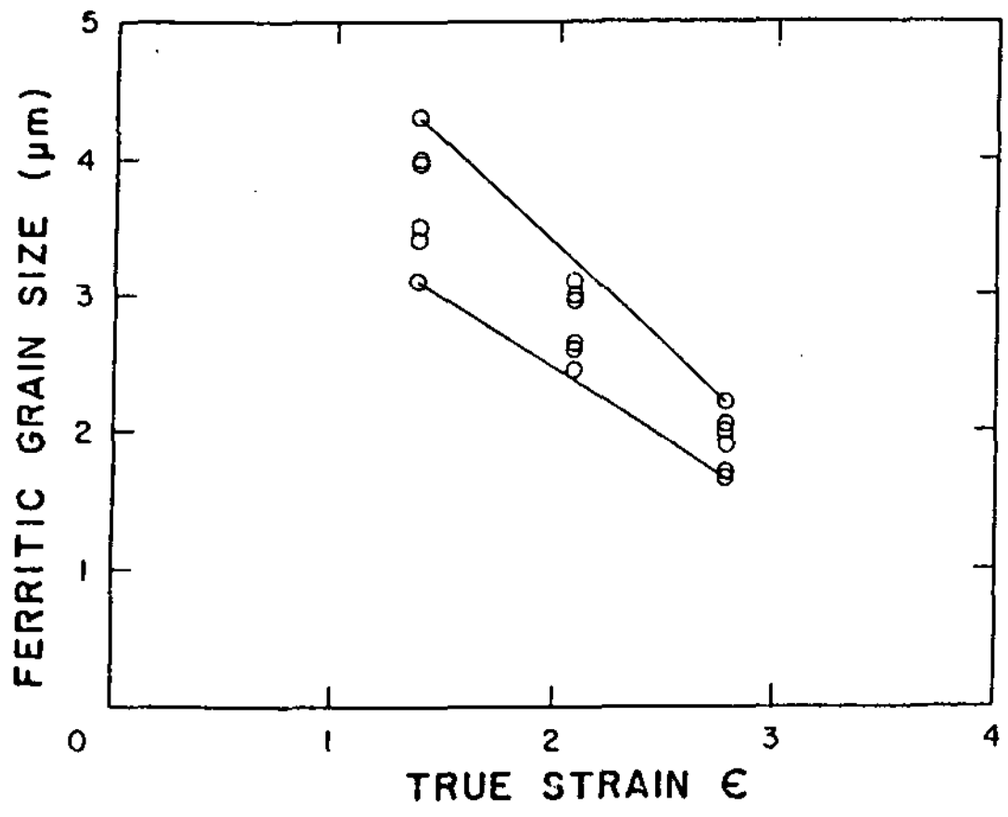

Fig. 8. Ferritic arain size of NGA—HIP—GR steels as a function of rolling true strain.

3—2—3. 충격강도

Table 3에서 NGA 강의 조절압연 상태일 때 df와 TT20의 관계가 분명하지 않으나 DBTT와는 적당한 관계를 가지며 Shelf energy와는 강한 관계를 나타낸다.

Table 3. Mechanical properties of Control, Hot and Warm rolled materials.

MATERIALS	REDUCTION (%)	YS (MPa)	TS (MPa)	TE (%)	RA (%)	df (μm)	DBTT (℃)	TT (℃)	SHELF (J)
일반 HSLA—1—CR1	75	455	540	32.2	71.7	5.2	—70	—85	165
HGA—HIP—1—CR1	75	462	550	34.5	75.5	3.1	—100	—130	160
HGA—HIP—1—CR2	87.5	457	545	30.8	—	2.45	—120	—140	115
HGA—HIP—1—CR3	93.75	507	581	25.8	—	1.70	—	—	—
일반 HGA—2—CRI	75	485	550	30.8	70.2	4.5	—60	—75	155
HGA—HIP—2—CR1	75	444	528	34.0	75.0	4.3	—100	—120	200
HGA—HIP—2—CR2	87.5	448	525	30.8	—	3.1	—110	—130	115
HGA—HIP—2—CR3	93.75	484	550	26.5	—	2.05	—	—	—
일반 HSLA—1—HR	75	412	519	33.0	73.0	7.2	—40	—85	190
HGA—HIP—1—HR	75	409	537	33.3	74.7	7.9	—60	—90	200
일반 HSLA—1—HR	75	447	533	30.8	72.9	8.1	+10	—30	190
HGA—HIP—2—HR	75	422	560	30.8	74.0	7.4	—50	—70	175
일반 HSLA—1—WR	75	501	599	24.5	65.9	—	—70	—90	120
HGA—HIP—1—WR	75	539	605	27.7	71.0	—	—130	—140	105
일반 HSLA—2—WR	75	597	667	21.7	63.4	—	—60	—80	105
NGA—HIP—2—WR	75	523	601	26.7	72.7	—	—70	—100	115

파괴된 Charpy봉으로 부터 압연종류에 관계없이 일반적인 HSLA 강은 NGA 강보다 deep cup과 deep cone 의 형태이며 일반 HSLA 강은 찢어진는 현상이 나타나나 NGA 강은 그렇지 않았다. 이러한 관점에서 Void initiating 제2상이 일반 HSLA 강보다 NGA 강에서 더욱 미세하게 분리됨으로 충격강도의 개선이 일어난다고 생각된다.

4. 결 론

본 실험으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 유화물은 급냉응고시 intercellular구역에서 석출되어 성형 동안 내부 산화에 의해 생성된다고 생각된다.
2) NGA-HIP 강은 미세한 산화물 입자의 분산으로 결정립 성장이 억제 되었다.
3) NGA-HIP 강은 일반 HSLA 강보다 결정립이 미세하였고, 항복강도도 약간의 증가가 있었다.
4) NGA-HIP 강의 충격강도는 일반 HSLA 강보다 다소 개선되었다.

후 기

본 연구는 한국 과학재단 연구비 지원으로 이루어 졌읍니다. 감사드립니다.

참 고 문 헌

1) F. B. Pickering : Microalloying 75 Proceedings, Union Carbide Corporation (1977) 9
2) T. Gladman, D. Dulieu and I. D. McIvor : Microalloying 75 Proceekings Union Carbide Corporation (1977) 32
3) L. Meyer, F. Heister Kamp and W. Mueschenborn : Microalloying 75 Proceedings Union Carbide Corporation (1977) 153
4) J. V. Wood and R. W. K. Honey Comb : Ultra Rapid Quenching Metals, H. Hermaned. Academic Press NT (1981) 64
5) H. Jones : Institution of Metallurgists Monograph Series, (1982) 1
6) N. J Grant : Rapid Solidification Prccessing Principles and Technologies I. R. Megrabian, B. H. Kear and M. Cohen eds. (1978) 230
7) M. Cohen, B. H. Kear and R. Mehrabian : Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies Ⅱ (1980) 1
8) 남태운 : 한국주조공학회지 7.2 (1987) 133-139
9) E. R. Slaughter and S. K. Das : Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies Ⅱ (1980) 354
10) E. J. Dulis and J. H. Moll : Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies Ⅰ (1978) 362
11) R. D. Kissinger and J. K. Tien, Rapid Solidification Processing : Principles and Technolohies Ⅲ, R. Mehrabian ed. NBS (1983) 510
12) A. Lawley, Rapid Solidification Processing : Principles and Technologies I. R. Mehrabian, B. H. Kear and M. Cohen eds. (1978) 306
13) H. G. Paris, F. R. Billman, W. S. Cebulak and J. I. Petit, Rapid Solidification Processing : Principles and Technologies Ⅱ, R. Mehrabian, B. H. Kear and M. Cohen eds. (1980) 331
14) I. G. Palmer, R. E. Lewis and D. D. Crooks, Rapid Sotidification Processing : Principles and Technolohies Ⅱ. R. Mehrabian, B. U. Kear and M. Cohen eds. (1980) 342
15) W. H. Chang, H. M. Hreen and R. A. Sprague, Rapid Solidification Processing : Principles and Technolohies Ⅲ, R. Mehrabian ed. NBS (1983) 500
16) F. R. Billman, J. C. Kuli, G. J. Hileman, J. I. Petit and J. A. Walker, Rapid Solidification Processing : Principles and Technologies Ⅲ, R. Mehrabian ed. NBS (1983) 532
17) C. Zener, Quoted by C. S. Smith, Trans. AIME 175 (1948) 47
18) M. Hillert, Acta Met. 13 (1965) 227
19) P. Hellman and M. Hillert, Scand. J. Met. 4 (1975) 211

20) T. Gladman, Proc. Royal Soc. A294 (1966) 298
21) C. Y. Hsu, Ph. D. Thesis, Dept. Mat. Sci and Eng'g., MIT (1984)
22) G. B. Olson, H. C. Ling, J. S. Montgomery, J. B. VanderSande and M. Cogen, Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys, B. H. Kear, B. C. Giessen and M. Cohen eds. MRS Symposia Proceedings 8 (1982) 355
23) G. R. Speich, Trans. AIME 245 (1969) 2553
24) F. Duflos and B. Cantor, Proc. Third Int, Conf. on Rapidly Quenched Metals, B. Cantor ed. TMS (1978) 110