

■■■■■■■■■■
論 文
 ■■■■■■■■■■

HSLA-100 강의 Osprey 성형

박수정[†] · 이길홍 · 이현규

Osprey Forming of HSLA-100 Steels

Su-Jung Park[†], Kil-Hong Lee and Hyun-Kyu Lee

Abstract

The structure and properties of HSLA steel obtained by Osprey forming process were investigated. The porosities were generated at the bottom of specimen due to the quenching effect of cold substrate during forming. The steel had a bainitic structure. The grain size were different among positions due to the cooling rates. The elements such as Mn, S, Si, Cr, Mo and etc. were contained in inclusions. They were formed at grain boundries. The size of them was 1~2 μm and has nothing to do with the chemical composition. MnS and NbC were precipitated during rolling and aging. (Received May 2, 2002)

Key words : HSLA steels, Osprey forming, Bainitic structure

1. 서 론

21세기에는 고도의 경제성장과 함께 무차별 자원개발에 따른 자원고갈과 지구의 환경문제로 에너지 절약의 중요성이 강조되고 있다. 이러한 국제적인 활동은 에너지 절약을 위한 공정 개선을 통한 제품으로 환경보존에 공헌하고 동시에 가격 경쟁력을 확보하는 것이며, 이 2가지를 양립시킨 것이 앞으로 21세기에 생존하는 필수 조건이다. HSLA-100강을 일반적으로 제조할 때는 용해, 정련, 조괴, 단조, 압연 및 열처리 등의 과정으로 최종 제품을 얻는다. 이러한 주조법은 많은 노동과 시간이 필요한 과정이다. 그러나 신제조 기술 공정인 Osprey forming[1]은 용융 합금을 고속의 불활성 가스로 분무한 후, 분무된 합금 액적이 완전히 응고되기 전에 하부의 기판에 적층 시킴으로써 급냉 응고 효과와 고밀도 및 고정밀도의 제품을 제조할 수 있는 차세대 제조기술이다[5-7]. 이 공정으로 제조된 HSLA 강은 기존의 주조법인 전기로 용해, 진공 용해 주조 등에 비해 결정립이 작고 편석이 없는 미세조직, 그리고 고용탄도의 확장 등의 효과를 얻을 수 있다.

이 강은 Ni, Cu 및 Mn 등을 주 합금원소로 하는 고강도 저합금강으로 강도와 인성 등의 기계적 성질과 용접성[2-4]이 우수한 해양구조용 재료이고, 일부에서는 건설자재의 기초골격인 H 빔에도 적용을 하고 있다. 잠수함이나 선박 등의 해양구조물에 사용되는 구조용 재료는 낮은 수온과 높은 수압을 견딜 수 있는 충분한 강도와 저온인성이 확보되어야 하며, 해수와 같은 가혹한 분위기에서 견딜 수 있는 우수한 내식성, 특히 큰 하중으로 인한 응력 부식에 대한 저항성이 요구되어 HSLA-100강의 필요성이 날로 증가되고 있다.

일반적인 HSLA강의 특성은 보통 조성과 미세구조의 제어에 의해 결정된다. 결정립 미세화를 위해 첨가되는 원소로서 Ti, V, Nb 등이 있으며 이러한 원소는 탄화물(NbC, VC, TiC), 질화물(NbN, VN, TiN)과 탄·질화물[Nb(C, N), V(C, N), Ti(C, N)]등을 형성하여 오스테나이트 온도 구역에서 안정하게 존재함으로써 오스테나이트의 재결정 및 결정립 성장을 억제시켜 오스테나이트를 미세하게 하여 오스테나이트가 페라이트로의 변태 시 페라이트의 핵생성 위치가 증가하여 미세한 페라이트 결정립을 얻을 수 있으며 또 어떤 경

조선대학교 금속·재료공학과(Dept. of Metallurgical and material Eng., Chosun University)

[†]E-mail : iamred@netian.com

우에는 오스테나이트-페라이트 변태를 억제하여 베이나이트나 마르텐사이트의 생성을 용이하게 하기도 한다. 이러한 원소들은 고온에서 석출하여 안정하게 존재하여 결정립 미세화에 기여할 뿐만 아니라 석출에 의한 강화로 인하여 기계적 성질에 큰 영향을 미친다[8].

본 논문에서는 대부분 수입에 의존하고 있는 HSLA 강을 Osprey 성형 공정으로 제조하여 미세조직 실험과 물리적 성질을 파악함으로써 HSLA강 제조에 Osprey 성형공정을 적용할 수 있도록 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 Osprey 성형

기존의 HSLA-100강의 조성을 갖는 모합금을 진공 유도용해로에서 미리 용해하였다. 이렇게 용해된 모합금으로 Osprey 시설을 이용하여 Table 1에서 보이는 바와 같은 조건에서 성형체를 제조하였다. 이 모합금을 용점보다 50~100°C 높은 온도로 과열한 후 1.0 MPa의 압력으로 분사되는 질소가스와 함께 코디라이트(cordierite) 기판에 분무시켰다. 분무하는 동안 기판은 240 rpm으로 회전시켰다. 성형체의 제조는 분무하면서 약 1분 만에 완전히 끝났고 반구형태로 얻을 수 있었다.

2.2 화학적 성분 분석

시간과 위치에 따른 조성의 변화를 관찰하기 위해 성형체의 표면 및 기판과 접촉부분에서 각각 시편을 채취하여 방출 스펙트럼 분석기를 이용하여 화학적 조성을 분석하였다.

2.3 광학현미경 조직 관찰

성형체의 미세조직을 보기 위하여 Fig. 1에서 보이는 바와 같이 성형체의 표면, 중심 및 기판과의 접촉부분에서 시편을 각각 채취하여 광학현미경으로 관찰하였다. 이 강은 페라이트, 베이나이트 및 잔류오스테나이트 등으로 구성되어 미세조직이 매우 복잡하기 때문에 나이탈 용액으로 에칭할 경우 각각의 구성상들이 명확하게 구별되지 않는다. 따라서 본 연구에서는 미세조직 구성상들을 명확하게 구분하기 위하여 착색부식(1 g Na₂S₂O₅ + 100 ml distilled H₂O) 및 나이탈 3%로 부식시켜 100~300배 배율에서 조직을 관찰하였다.

2.4 주사전자현미경 조직 관찰

주사전자현미경의 시편은 10% acetylaceton + 2% TMAC(tetramethyl ammonium chloride) + methanol 용액에서 800 mV하에서 5분간 정전위 전해 에칭한 후에 1,000~10,000배 배율에서 미세조직을 관찰하였다. 또 개재물의 성분조사를 하기 위해 EDS 분석을 하였다.

2.5 X선 회절 분석

성형체의 결정구조를 분석하고 상변화를 관찰하기 위해 X선 회절분석시험을 하였다. XRD기기는 Rigaku 사 Geigerflex D/max rA를 이용하였으며 CuK 선을 사용하여 가속전압 35 kV, 전류 15 mA, 주사속도를 2°/mm로 하여 디버전트 및 리시빙 슬리트를 사용하여 10~120° 범위에서 분석하였다.

2.6 소성 변형

열간 압연과 시효처리를 병행하여 가공열처리를 시행한 후 결정립 크기를 관찰하기 위해 성형체를 50×

Table 1. Osprey processing conditions.

Atomizing pressure (MPa)	1.00
Charge weight (kg)	11.27
Nozzle protrusion (mm)	19.0
Nozzle dia. (mm)	4.5
Stopper rod	boron nitride stopper Rod
Withdrawal rate of collector(mm/s)	0.9
Time of spray (s)	55
Gas flow ratio	1.17
Spray Height (mm)	375
Rotation speed of collector (rpm)	240
Cooling medium	air

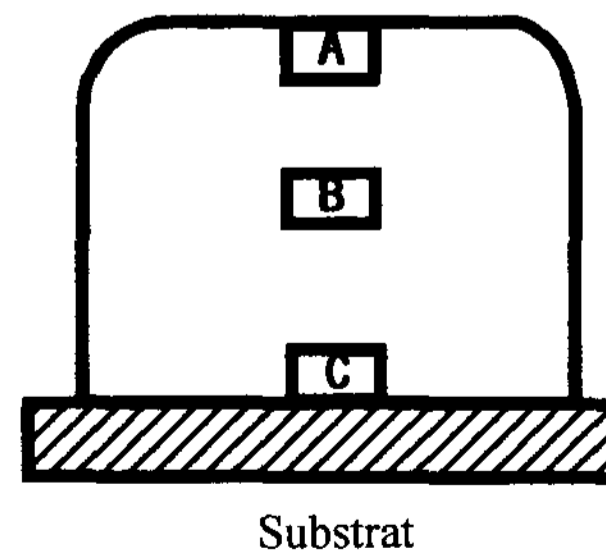


Fig. 1. A schematic diagram showing the cross-section of Osprey formed billet.

50×27 mm 크기의 시편으로 절단하여 1125°C에서 1시간 가열한 후 분무각에 평행한 방향으로 압연하였다. 모두 6단계로 두께를 12.7 mm까지 압연하였다.

그 후 이 시편은 1시간 동안 620°C에서 시효 처리하여 공냉시켰다. 마지막으로 시효 처리 시에 판재의 표면에 형성된 산화 피막을 제거하기 위하여 30% HCl 수용액을 약 80°C로 가열한 후 산세하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 성형체의 밀도

성형체의 부위에 따른 체밀도의 비는 Fig. 2에서 보이는 바와 같으며 밀바닥을 제외하고 전체적으로 97% 이상의 밀도를 가졌다. 일반적으로 분무된 액적들은 차가운 기판에 의하여 켄칭되었다. 성형체의 밀바닥 부분에 존재하는 기공들은 Fig. 3(a)에서 보이는 바와 같이 모양이 불규칙하게 관찰되었다. 이처럼 밀바닥에 있는 기공들은 떨어지는 액적들의 표면이 차가운 기판 위에 켄칭되기 때문에 발생한다. 성형체의 바깥 모서리 주위의 기공은 분무 바깥모서리에서 액적 분무 밀도가 낮기 때문이다. 이처럼 성형체에서의 기공은 두 가지 형태로 분류할 수 있다. 하나는 구형을 이루는 기공과 불규칙한 형상을 이루는 기공으로 분류할 수가 있다. 구형을 이루는 기공은 불규칙한 형상을 이루는 기공보다 대체적으로 크기가 크다. 불규칙한 형상은 성형체를 만드는 과정에서 빠른 응고로 말미암아 공간을 미처 채우지 못한 상태에서 응고가 완료되었기 때문이라 사료된다. 또 다른 영향은 성형체가 정상 상태에 도달하기 전 초기에 기판으로 많은 열을 빼앗겨 나타나는 현상으로 생각된다. 그리고 성형체의 중심 부위

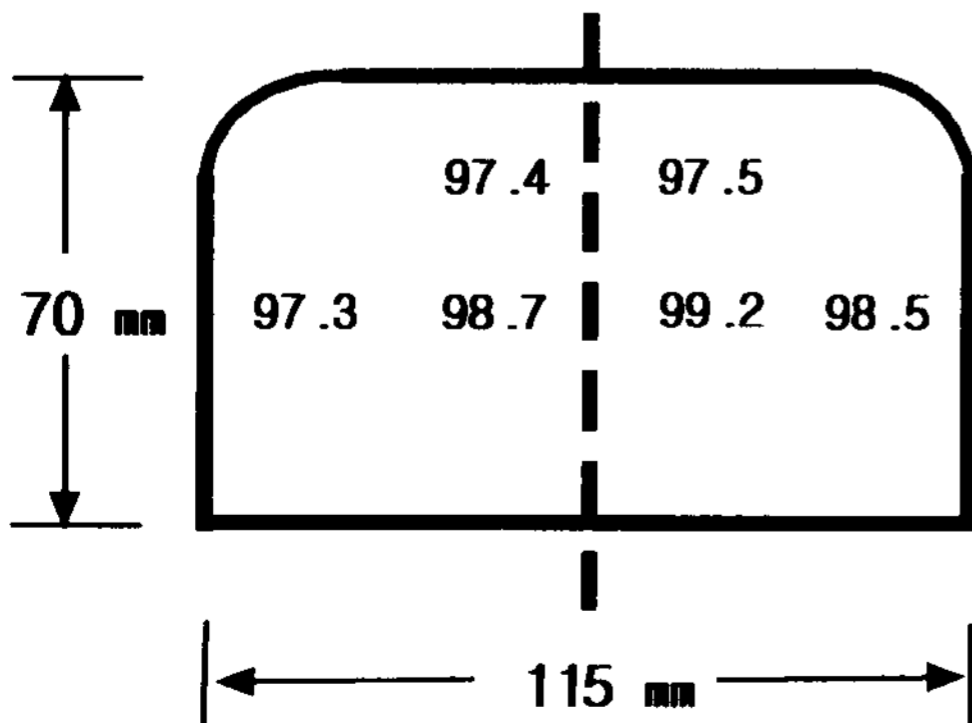


Fig. 2. Variation of the density in Osprey formed billet.

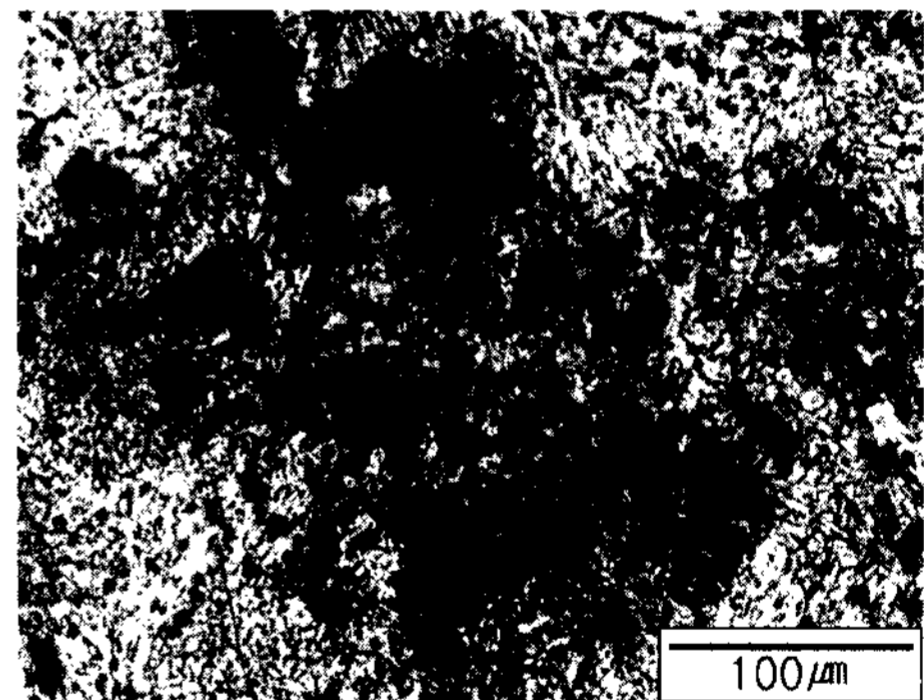
와 모서리 부위의 기공의 분포 및 형상 또는 모양의 차이는 크지 않았다.

성형체 표면으로부터 분말경계는 Fig. 3(b)에서 보이는 바와 같다. 이러한 이유는 spray forming 공정 후 반부 GMR(gas to metal flow rate ratio)의 증가로 인해 액적 내의 액상분율이 감소하기 때문이다. 액상은 액적 사이의 빈공간을 채워주는 역할을 하기 때문에 액상분율이 적은 성형체의 표면부분에서 분말경계가 관찰되는 것으로 판단된다[9].

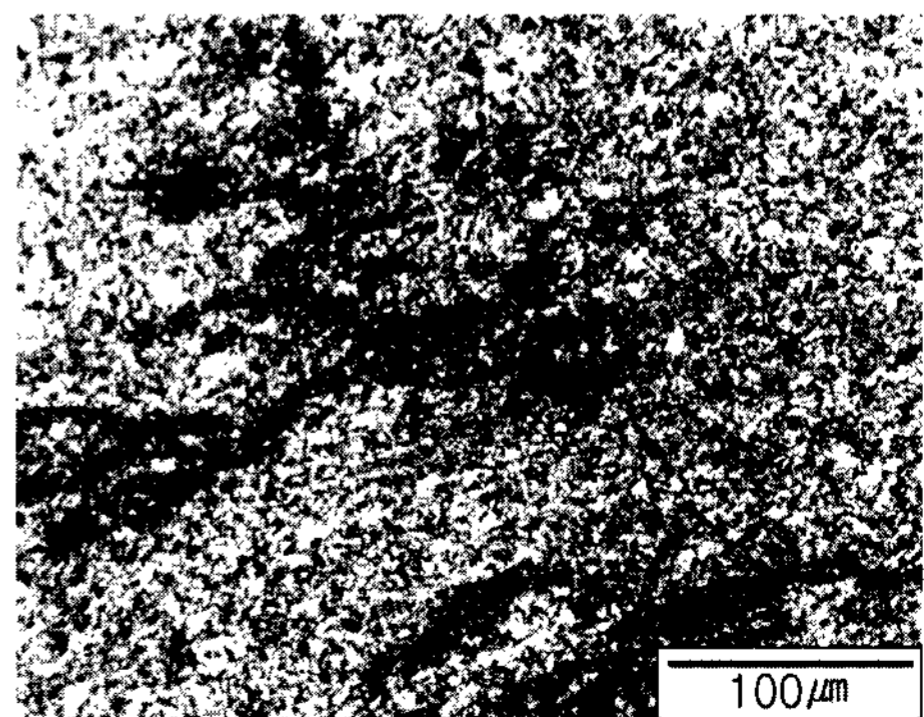
3.2 화학적 성분분석 및 미세조직

방출 스펙트럼 분석기를 이용하여 성형체의 화학적 조성을 분석한 결과 Table 2에서 보이는 바와 같은 데이터를 얻었다. 이때 시간과 위치에 따른 성형체의 조성 변화는 큰 차이가 없었다.

화상분석시험장치로 분석한 결정립 크기는 성형체의 위치에 따라 Fig. 4에서 보이는 바와 같다. 결정립의 평균크기를 보면 스프레이 축에 수직부분의 결정립 크



(a)

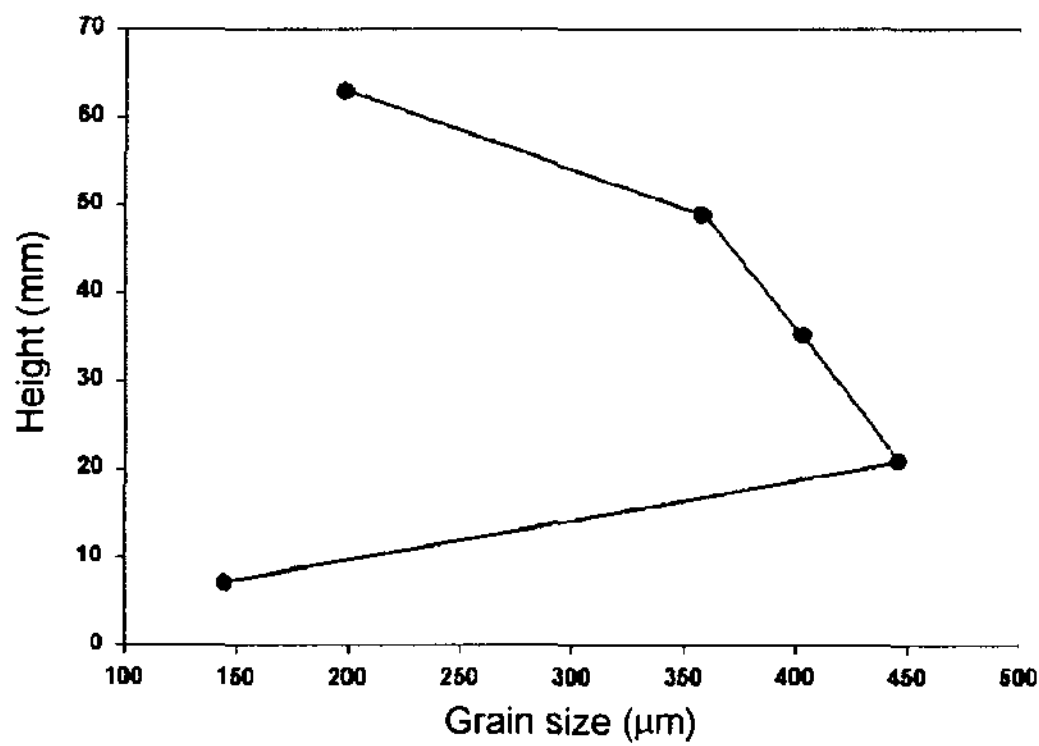


(b)

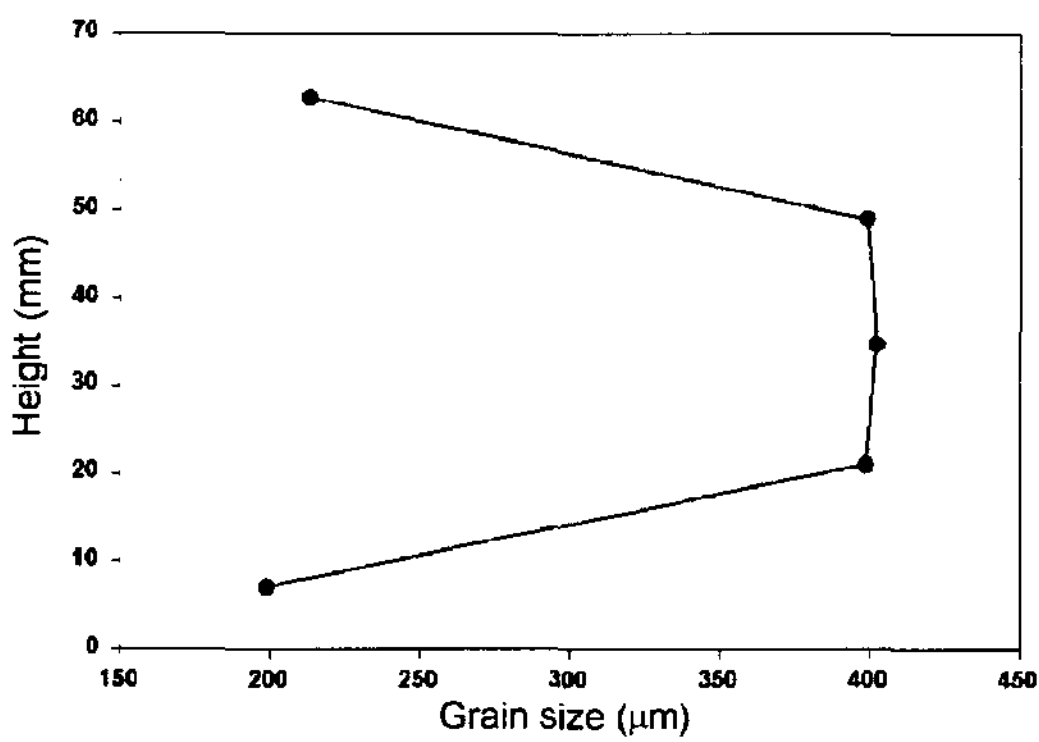
Fig. 3. Optical micrographs showing (a)pore and (b)powder boundary.

Table 2. Chemical composition of as-sprayed HSLA-100 alloy.

Element(wt%)	C	Mn	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	Nb	P	S	N(ppm)	O(ppm)
Feed stock	0.034	0.82	0.26	1.45	3.25	0.55	0.60	0.028	0.03	0.014	0.002	140	25
Top	0.025	0.76	0.25	1.45	3.23	0.55	0.60	0.005	0.03	0.013	0.002	310	44
Bottom	0.028	0.77	0.25	1.45	3.23	0.55	0.60	0.006	0.03	0.014	0.002	300	30



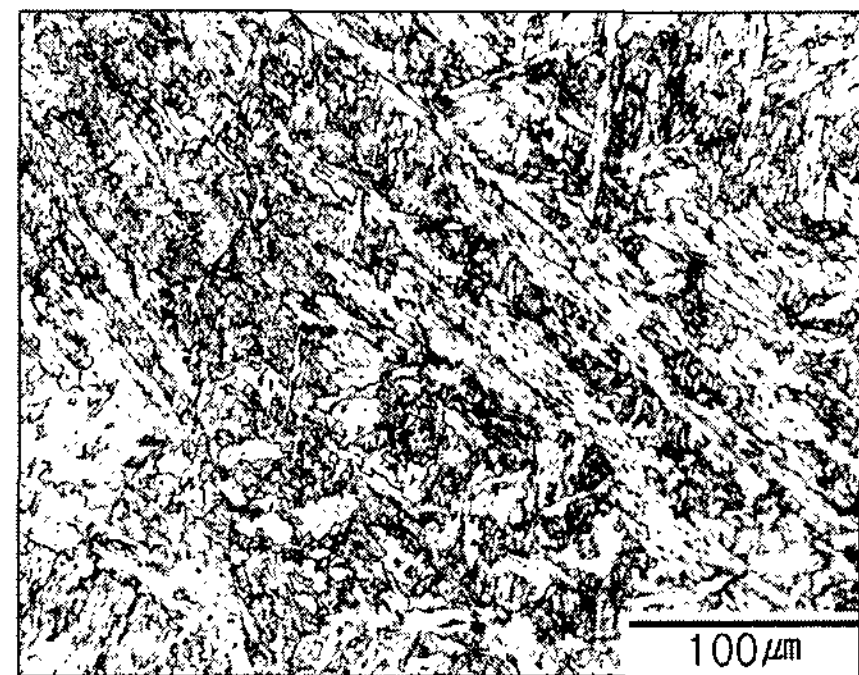
(a) face perpendicular to spray



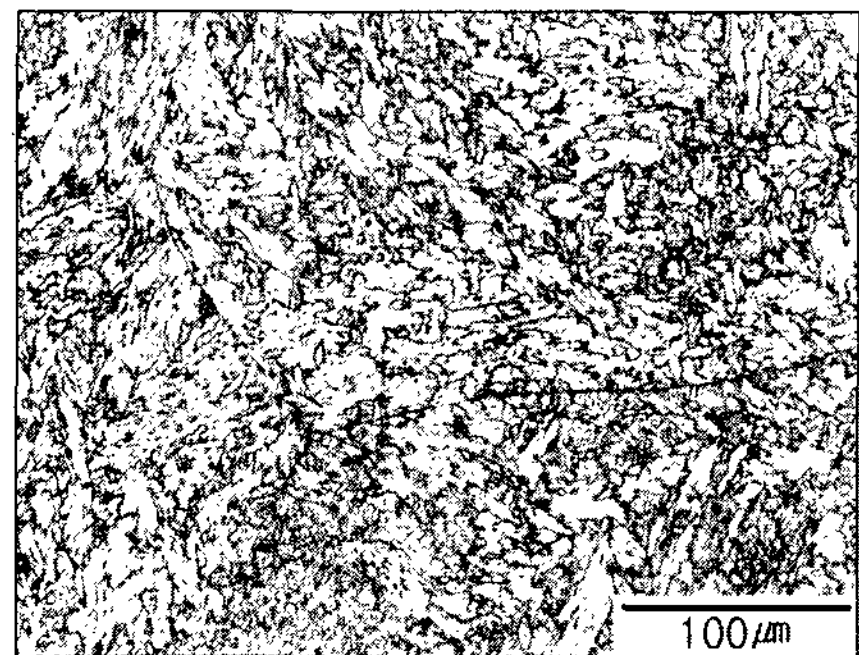
(b) face parallel to spray axis

Fig. 4. Variation of grain size with position in the billet.

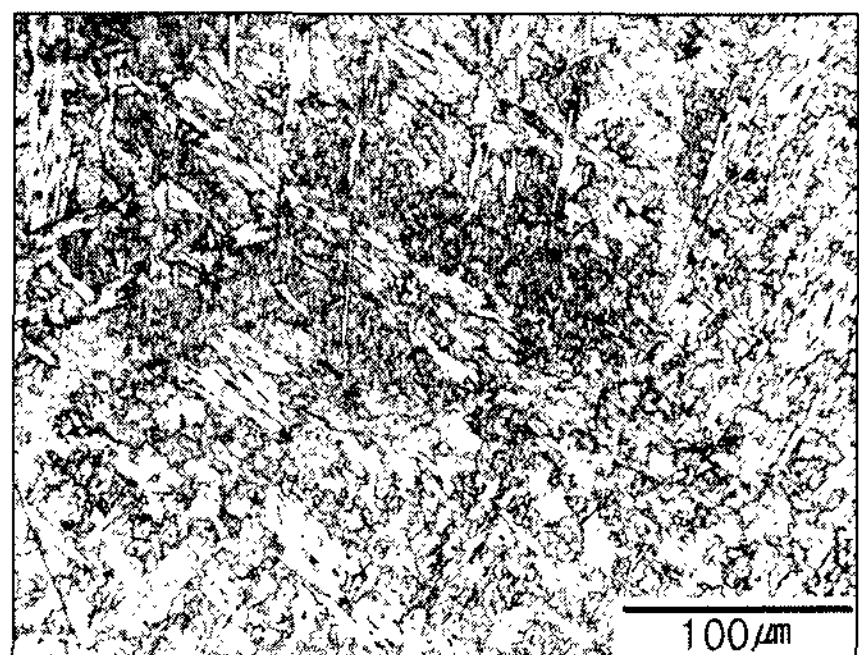
기는 높이에 따라 조금씩 차이가 있지만 평균 250 μm 였다. 그리고 스프레이 축에 수평부분의 결정립 크기는 평균 350 μm 였다. 이렇게 결정립이 차이가 있는 것은 성형체의 아래 부분과 위 부분이 중앙부분보다 냉각속도가 빠르기 때문이다. 광학현미경으로 관찰한 성형체의 표면, 중심 및 기관과의 접촉부분은 Fig. 5에서 보이는 바와 같다. 조직사진으로도 알 수 있듯이 기관과 접촉한 부분이 가장 미세하다. 이 조직들은 페라이트 래스 사이에 막대 형태의 비교적 조대하지 않은 시멘타이트가 분포하는 전형적인 상부 베이나이트의 형태를 가지고 있다. 응고된 셀 크기는 약 5 μm 였다. 이것은 Fig. 6의 (a) 및 (b)에서 보이는 바와 같다.



(a)



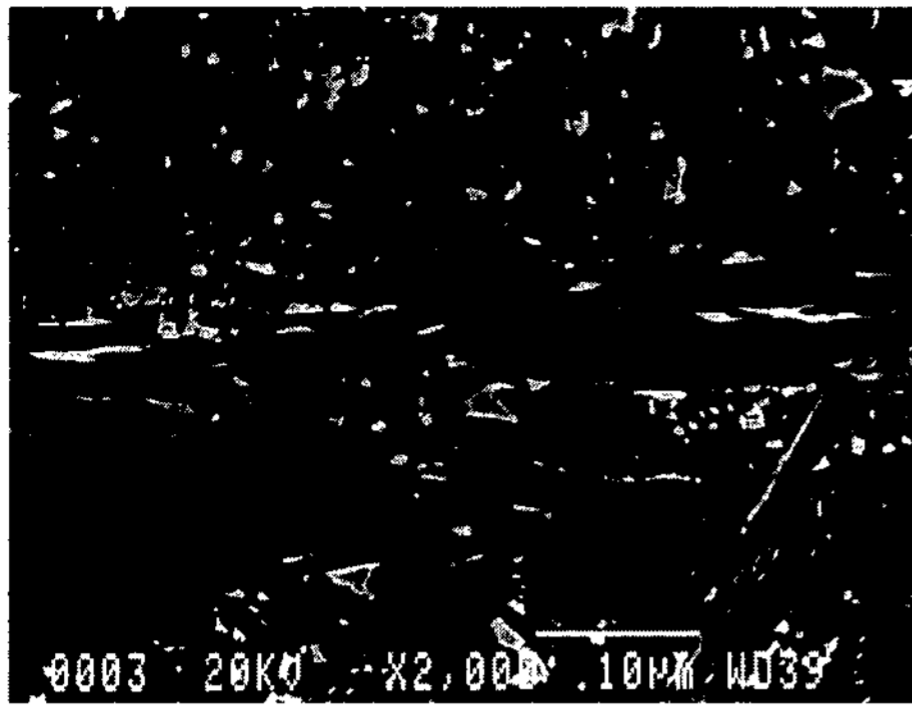
(b)



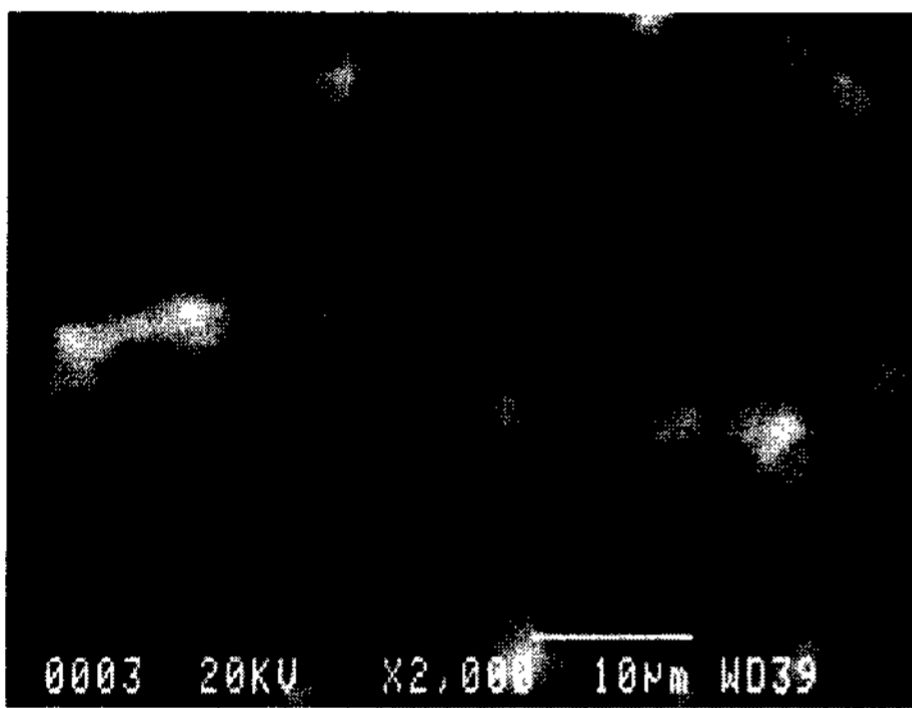
(c)

Fig. 5. Optical micrographs showing the microstructures of (a)A, (b)B and (c)C in Fig 1.

같은 면적의 미세 조직으로 초점이 맞지 않은 미세조직(Fig. 6(b))이 더 명확하게 응고 셀 구조의 경계가 나타난다.



(a) in focus



(b) out of focus

Fig. 6. Solidification cells in the billet perpendicular to spray axis; near bottom of preform.

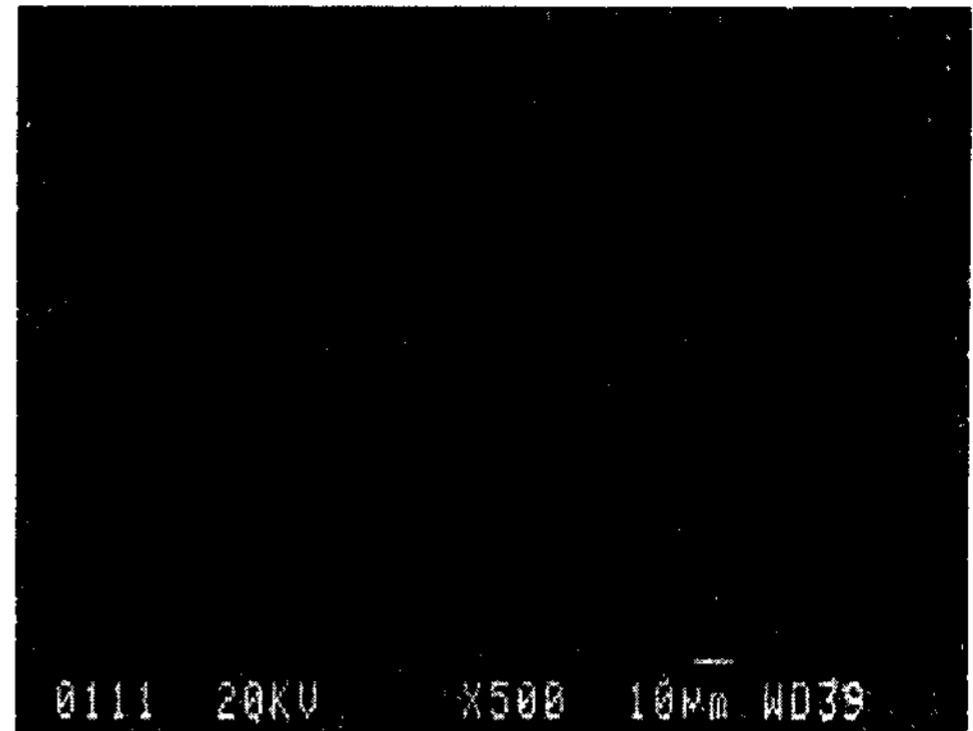


Fig. 7. Scanning electron microscopy of rolled HSLA-100 steel.



Fig. 8. Optical microscopy of color etched HSLA-100 steel after aging at 620°C.

3.3 상분석

열간 압연 그리고 열간 압연한 후 시효처리(620°C) 된 시편의 대표적인 조직들은 Fig. 7 및 8에서 보이는 바와 같다. 열간 압연으로 인하여 조직은 균질화되고, 결정립 크기와 내부기공의 부피 분율이 감소하였다. 열간 압연재료에서 관찰된 등축 결정립은 열간 압연하는 동안 일어나는 동적 재결정으로 인한 것이다. HSLA강을 시효처리하면 상온에서 페라이트, 베이나이트 및 오스테나이트의 3상이 공존한다. 이러한 상들은 일반적인 에칭방법으로 구별이 어려워 복합상의 미세조직을 구분하고자 Fig. 8에서 보이는 바와 같이 착색부식을 하였다. 보라색은 페라이트, 갈색은 베이나이트 그리고 잔류오스테나이트는 노랑색으로 나타낸다. 그 중 오스테나이트 결정립의 크기는 약 5µm로 아주 미세한데, 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 Nb 첨가로 열간 압연시 Nb석출물이 생성되어 이 석출물이 오스테나이트 처리 온도에서 안정하게 존재하여 오스테나이트의 재

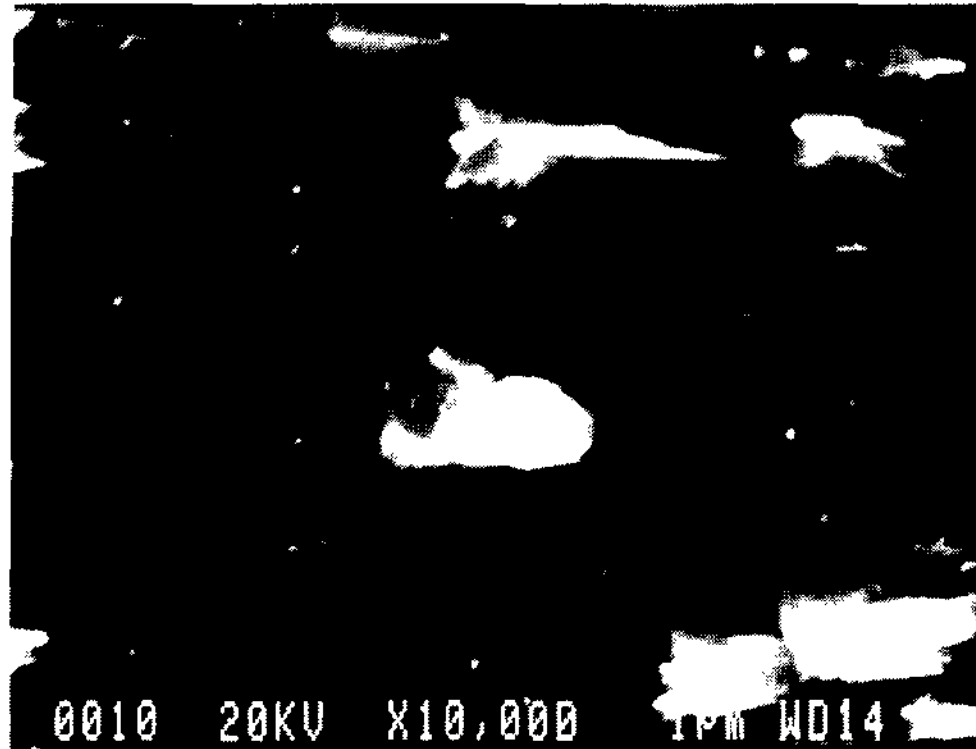
결정 및 결정립 성장을 억제시켰기 때문이다. 오스테나이트에서 페라이트로 변태시 페라이트의 핵생성이 일어나기 쉬운 장소는 오스테나이트의 결정입계이기 때문에 변태전 오스테나이트의 결정립이 미세해야만 냉각시 페라이트의 핵생성 위치를 증가시켜 미세한 페라이트 결정립을 만드는 것으로 알려져 있다[10].

3.4 비금속 개재물

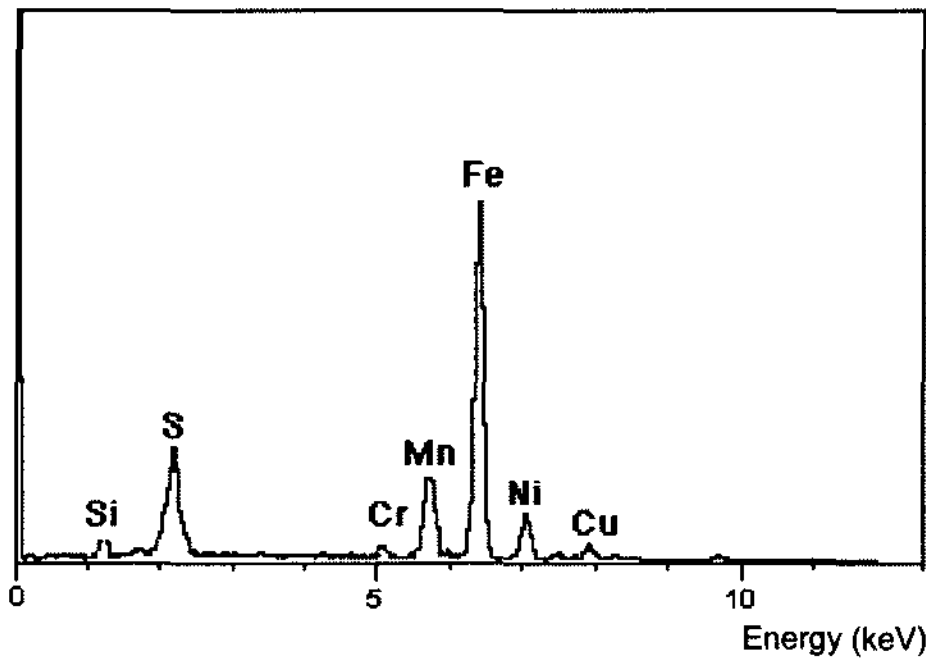
620°C에서 시효 처리한 시편을 10% Acetylaceton + 2% TMAC + Methanol 용액에서 800 mV하에서 5분간 정전위 전해 에칭한 후의 SEM 사진과 석출물에 대한 EDS 분석 결과는 Fig. 9에서 보이는 바와 같다.

HSLA-100강의 개재물은 대부분 결정입계에서 관찰되었으며, 개재물을 EDS분석한 결과 Mn, S, Si, Cr 및 Mo 등의 많은 원소를 함유하고 있었으며 크기는 개재물의 조성에 관계없이 대부분 1~2µm 정도였다.

이들 중 가장 많이 나타나는 개재물은 Mn 및 S를 함유한 개재물로서 Fig. 9에서 보이는 바와 같이 2차원 평면상에서 타원형상을 나타내며 산화물을 핵생성 위치로 하여 MnS가 용이하게 석출된 것으로 판단된다.



(a) Aged



(b) EDS result

Fig. 9. Morphology of precipitates and the result of EDS of aged HSLA-100 alloy at 620°C.

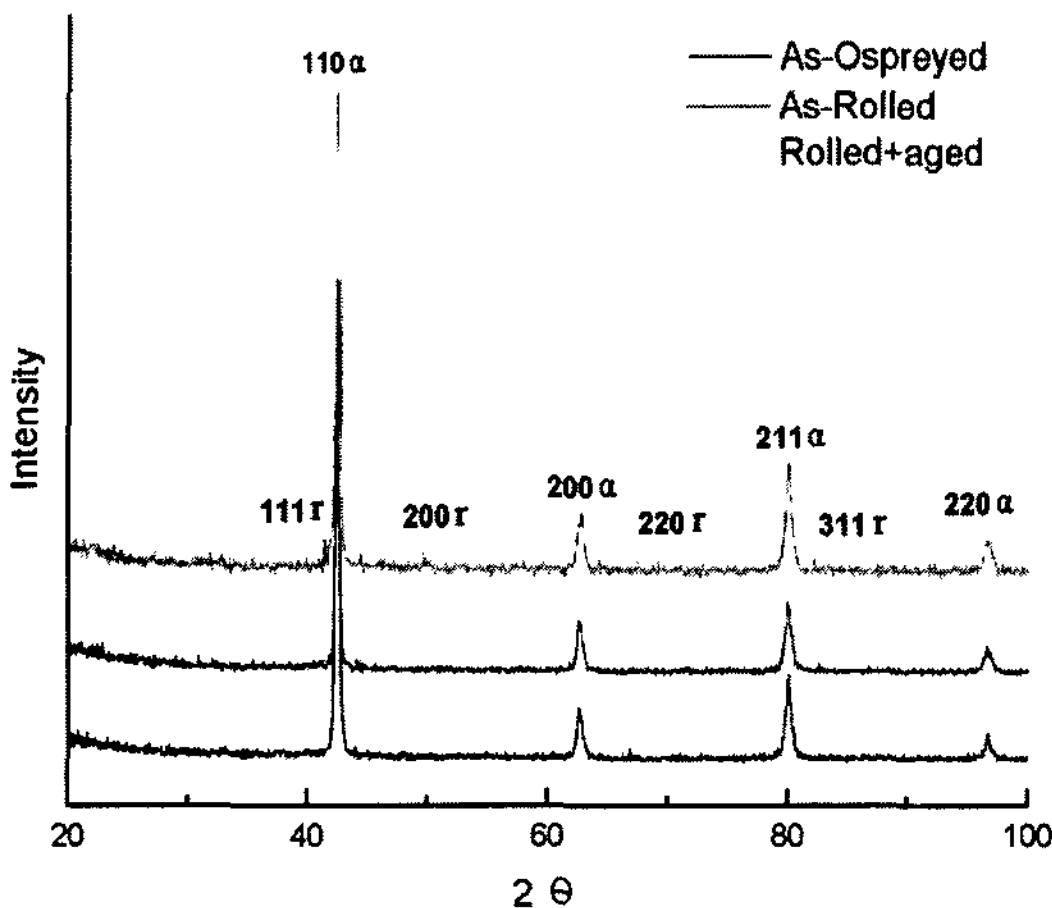


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of HSLA-100 specimen.

3.5 X선 회절 분석

Fig 10은 HSLA-100강을 Osprey한 시료, 열간 압연한 시료와 열간 압연 후 시효처리하여 각각 X선 회절 분석을 하였다. 여기서 뚜렷한 4개의 주 피크 110, 200, 211 및 220은 페라이트 회절 피크에 해당하고, 다른 작은 피크들은 잔류 오스테나이트 회절 피크에 상응한다. 또 100 방향일 때가 가장 적분강도가 좋았다.

4. 결 론

HSLA-100 강의 Osprey 성형에 관한 연구를 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 성형체 밑바닥에 있는 기공들은 떨어지는 액적들이 차가운 기판위에 급냉되기 때문에 발생하였다.
2. HSLA-100강은 전형적인 베이나이트 조직이고 성형체에서 부위별로 결정립이 차이가 있는 것은 아래 부분과 위 부분이 중앙부분보다 냉각속도가 빠르기 때문이다.
3. 개재물은 Mn, S, Si, Cr 및 Mo 등의 많은 원소를 함유하고 있었으며 대부분 결정입계에서 관찰되었으며 크기는 개재물의 조성에 관계없이 대부분 1~2µm 정도였다.
4. 압연 및 시효에 의해 생성된 석출물은 MnS 및 NbC 이었다.

후 기

이 논문은 2001년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] A. R. E. Singer : J. Inst. Met., 100, 1972, 185.
- [2] F. B. Pickering : Microalloying 75 Proceedings, Union Carbide Corporation, 1977, 9.
- [3] T. Gladman, D. Dulieu and I. D. McIvor : paper presented at Microalloying 75, "Structure-Property relationships in high strength Microalloyed steels", Oct., 1975, 251-260.
- [4] L. Meyer, F. Heister Kamp and W. Mueschenborn : Microalloying 75 Proceedings, Union Carbide Corporation, 1977, 153.
- [5] A. R. E. Singer : Metals and Materials., "The Principles of Spray Rolling of Metals", Vol. 4, 1970, 246-249.
- [6] R. W. Evans, A. G. Leatham and R. G. Brooks : Powder

Metall., "The Osprey Preform Process", Vol. 28, No. 1, 1985, 13-17.

[7] K. H. Baik, E. S. Lee, S. Ahn : J. of Korea Inst. Met. & Mater., "The Carbide Forming Behavior in a High Speed Steel Produced by Spray Casting Process", vol. 34, 1996, 425-432.

[8] J. R. Paules : J. Met., 1991, 44.

[9] J. S. Lee, E. S. Lee : J. of Korea Inst. Met. & Mater., "A Study of Microstructure and Room-Temperature Yield Strength of Cu-TiB₂ Alloy Fabricated by Spray Forming Process", vol. 36, No.4, 1998, 588-596.

[10] M. G. Akben, I. Weiss and J. J. Jonas : Acta Metall., 29, 1981, 111.

國內外鑄物關聯行事

2002

9월 4일 ~ 9월 6일

The 7th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron
스페인, Barcelona

9월 11일 ~ 9월 13일

17th International aluminium conference
스위스, Geneva

9월 14일 ~ 9월 16일

The 5th National Congress of Foundry Directors '2002
중국, Beijing

9월 18일 ~ 9월 20일

The 8th International Fair of Technologies for Foundry METAL
폴란드, Kiele

9월 25일 ~ 9월 27일

World Conference on ADI
미국, Louisville

10월 6일 ~ 10월 9일

일본주조공학회 제 141차전국강연대회
일본, 山形市

10월 20일 ~ 10월 24일

The 65th World Foundry Congress
한국, 경주

10월 25일 ~ 10월 27일

제4차 ARAB FOUNDRY SYMPOSIUM
이집트, Alexandria

11월 7일 ~ 11월 9일

소형재기술전2002
일본, 요코하마

11월 14일 ~ 11월 15일

STAHL 2002
독일, Dusseldorf

11월 15일

한국주조공학회 추계학술발표대회
한국, 서울