

Microalloyed 강에서 복합 탄질화물의 재용해 거동

정재길* · 박준수* · 하양수* · 이영국*† · 배진호** · 김기수**
*연세대학교 공과대학 신소재공학과, **포스코기술연구소

Dissolution Behavior of Complex Carbonitrides in a Microalloyed Steel

Jae-Gil Jung*, June-Soo Park*, Yang-Soo Ha*, Young-Kook Lee*†, Jin-Ho Bae**, Kisoo.Kim**

*Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**Technical Research Laboratories, POSCO, Pohang 790-785, Korea

Abstract Dissolution behavior of complex carbonitrides in a Nb-Ti-V microalloyed steel was quantitatively examined by electrical resistivity, transmission electron microscopy (TEM), and optical microscopy. The electrical resistivity increased with solution treatment temperature up to 1250°C for a holding time of 15 min. But, an increasing rate of electrical resistivity with temperature was obviously decreased above 1150°C. As the solution treatment temperature increases, irregular shaped Nb-rich carbonitrides disappear and cuboidal Ti-rich carbonitrides are observed. Abnormal grain growth occurs above 1250°C for a holding time of 15 min. The optimal solution treatment temperature of a Nb-Ti-V microalloyed steel was determined as 1200°C for a holding time of 15 min.

(Received October 7, 2008; Revised October 10, 2008; Accepted October 20, 2008)

Key word: Microalloyed steel, Carbonitride, Dissolution temperature, Electrical resistivity

1. 서 론

Microalloyed 강에 미량 첨가된 Nb, Ti 그리고 V 등은 열간 압연과 냉각 공정 중 탄소, 질소와 반응하여 탄질화물 형태의 미세한 석출물을 형성한다. 이들 석출물들은 열간 압연 중 오스테나이트의 재결정 및 결정립 성장을 억제시켜 결정립을 미세화시키고, 석출 강화를 통해 강의 기계적 성질을 크게 향상시키는 것으로 알려져 있다. 최근 Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강의 석출 거동에 대하여 많은 연구가 이루어져[1-3], 자동차 소재나 파이프 소재로 널리 쓰이고 있다. Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강의 석출 거동에 대한 정량적인 연구를 위해서는 먼저 고용 상태의 Nb, Ti, V의 초기 양이 결정되어야 한다. 이를 위하여 주조, 열연, 단조와 같은 강의 제조 과정에서 이미 석출된 탄질화물을 재용해시키기 위한 용체화 처리 조건이 정량적으로 결정되어야 한다.

Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강의 경우 이들 원소가 (Nb,Ti,V)(C,N)의 복합 탄질화물을 형성하며, 석출물들은 고온에서도 매우 안정하다고 알려져 있

다. 그러나 기존 연구자들의 연구 결과를 보면 복합 석출물의 재용해 거동에 대한 정량적인 실험결과의 부재로 Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강에서의 재용해 조건은 용해도적 식[4]이나 Thermo-Calc[5]와 같은 열역학 계산에 근거하여 경험이나 직관을 통해 결정되고 있다. 최근 본 저자들 중 일부[6]는 전기 비저항을 이용하여 Nb 단독 첨가 강에서 Nb(C,N)의 재용해 조건을 정량적으로 밝히는데 성공한 바 있는데, 전기 비저항은 Nb 단독 첨가 강뿐만 아니라 Nb, Ti, V 복합 첨가 강에서 석출물의 재용해 거동에 관한 연구에도 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

따라서, 본 연구에서는 전기 비저항을 이용하여 Nb, Ti, 그리고 V이 복합 첨가된 microalloyed 강에서 응고나 열간 압연 중 이미 석출된 복합 석출물들의 재용해 거동을 정량적으로 측정하였다. 또한 투과 전자 현미경을 통해 석출물의 형상, 크기, 조성을 측정하였으며, 광학 현미경을 통해 석출물의 재용해에 따른 비정상 결정립 성장을 관찰하여, Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강의 용체화 처리 조건을 실험적으로 결정하고자 하였다.

†E-mail : yklee@yonsei.ac.kr

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강 의 화학 조성을 표 1에 나타내었다. POSCO에서 제공된 슬라브에서 준비된 판상 시편 ($20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$)을 진공 판상로를 이용하여 1100, 1150, 1200, 그리고 1250°C에서 각각 15분간 용체화 처리를 실시한 후 수냉하였고, 300°C에서 템퍼링을 실시하였다.

전기 비저항 시편은 용체화 처리와 템퍼링을 거친 후 $15 \times 15 \times 0.7 \text{ mm}^3$ 의 판상으로 가공되었으며, 기계적 및 화학적 연마 후 ASTM 측정법 중 하나인 van der Pauw법[7]을 이용하여 25°C에서 전기 비저항을 측정하였다. 전위나 공공 등이 전기 비저항에 미치는 영향을 K_{a1} (200)의 Line Broadening(LB)을 통해 보정하기 위해 X선 회절 분석을 실시하였다. 이때 주사선은 $\text{Fe-K}\alpha$ ($\lambda = 1.937 \text{ \AA}$)를 사용하였으며, 회절각(2 θ)은 80~90°, 주사 속도는 1°/min을 사용하였다.

전기 비저항을 이용하여 측정된 복합 탄질화물의 재용해 거동을 검증하기 위해 carbon extraction replica를 제작하여 투과 전자 현미경(TEM, JEM

2100F)과 에너지 분산 분광법(EDS)을 통해 석출물의 형상, 크기, 조성을 관찰하였다. 또한 석출물의 재용해에 따른 오스테나이트 결정립 크기를 측정하기 위해, 과포화 피크리산 수용액을 이용하여 에칭한 후 광학현미경을 이용하여 용체화 처리 온도에 따른 오스테나이트 결정립 크기를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강에서 복합 탄질화물의 재용해 조건을 결정하기 위하여, 열역학 계산 프로그램인 *Thermo-Calc*[5]를 이용하여 복합 석출물에 대한 열역학적인 평형 계산을 수행하였다. 그림 1에서 알 수 있듯이 Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강에서는 석출물들이 (Nb,Ti,V)(C,N)의 복합 탄질화물로 석출하고, 석출물의 조성이 고온에서는 Ti과 N-rich인 반면, 온도가 낮아질수록 Nb과 C-rich로 바뀌는 것을 알 수 있다. 이런 석출물 성분 변화의 임계 온도는 1050~1100°C인 것으로 판단된다. (Nb,Ti,V)(C,N)의 열역학적인 평형 재용해 온도는 약 1500°C로 계산되었다.

따라서, Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강의

Table 1. Chemical composition of a Nb-Ti-V microalloyed steel

(wt.%)

Fe	C	Si	Mn	Mo	Nb	Ti	V	N
Bal.	0.08	0.3	< 2.0	< 0.35	< 0.085	< 0.05	< 0.08	0.0034

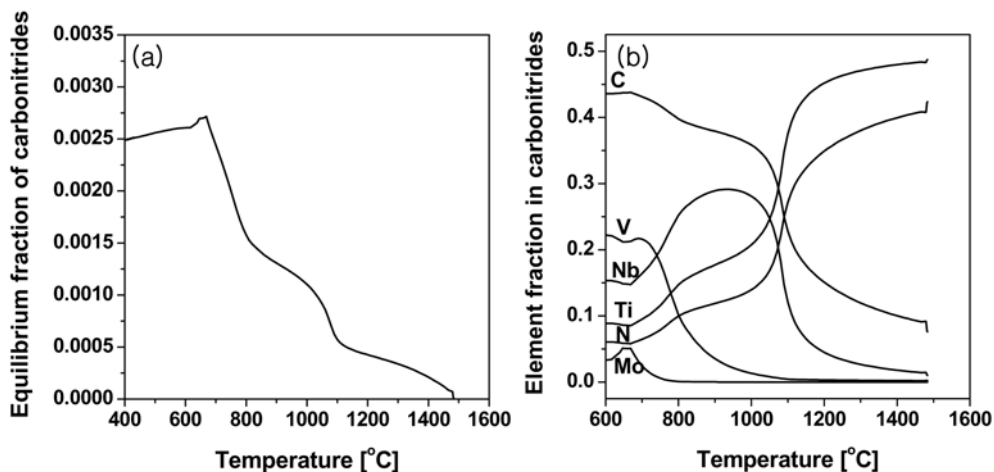


Fig. 1 (a) The equilibrium fraction and (b) chemistries of complex carbonitrides in a Nb-Ti-V microalloyed steel, which are calculated by using *Thermo-Calc*[5].

제조 공정에서 생성된 모든 석출물들을 재용해시키려는 것은 1500°C 이상 높은 온도에서 용체화 처리하는 것을 요구하므로, 평형 재용해 온도를 실제 열간 압연시 슬라브 재가열 온도로 채택하기 어렵다. 더욱이 재용해되지 않고 남아있는 Ti과 N-rich 석출물들은 슬라브 재가열 도중에 오스테나이트의 결정립 성장을 지연시키므로 모두 재용해 시키지 않는 것이 유리하다. 반면에 Nb과 C-rich 석출물들은 통상의 슬라브 재가열 온도에서 재용해 될 수 있고, 재용해되어 고용된 Nb과 C는 열간압연과 권취 중 석출하여 기계적 성질을 향상 시킨다. 그러므로, Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강의 재용해 조건은 고온 열처리를 통해 Nb과 C-rich인 석출물들은 대부분 재용해되고, Ti과 N-rich인 석출물들만 잔류하는 온도를 용체화 처리 조건으로 결정하여야 한다.

그림 2는 용체화 처리 온도에 따른 전기 비저항 값의 변화를 보여준다. 전기 비저항 값은 초기 슬라브 상태의 시편에서 가장 낮은 값을 보이며, 1100, 1150, 1200, 그리고 1250°C로 용체화 처리 온도가 높아질수록 계속 증가하는데, 이는 강의 연주 공정에서 이미 생성된 석출물들이 재용해되고 있기 때문이다. 그림 1을 살펴보면 열역학적으로 계산된 석출물들의 평형 재용해 온도가 약 1500°C이므로, 그림 2에서 1250°C까지 가열하여도 전기 비저항 값이 수렴하는 구간은 나타나지 않았으나, 전기 비저항 값이 1150°C까지 급격히 증가하고 1150°C 이후로는 온도에 따른 전기 비저항의 증가폭이 감소함을 확인할 수 있다. 복합 석출물들의 재용해에 미치는 용체화 처리 시간의 영향을 알아보기 위해 1250°C에서 1시간 동안 유지한 시편의 전기 비저항도 측정하였다. 그림 2에 나타낸 바와 같이 1250°C에서 15분 유지한 시편에서보다 전기 비저항이 약간 증가하지만, 그 증가폭이 크지 않아 Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강의 석출물의 재용해 조건 결정시 유지 시간의 영향은 크지 않은 것으로 생각된다.

전기 비저항을 이용하여 측정된 재용해 거동을 검증하기 위하여 슬라브 시편, 1100, 1150, 1200, 그리고 1250°C에서 15분 유지한 후 수냉한 시편과 1250°C에서 1시간 유지한 후 수냉한 시편들을 carbon extraction replica로 제작하여 TEM 관찰을 실시하였고, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 초기

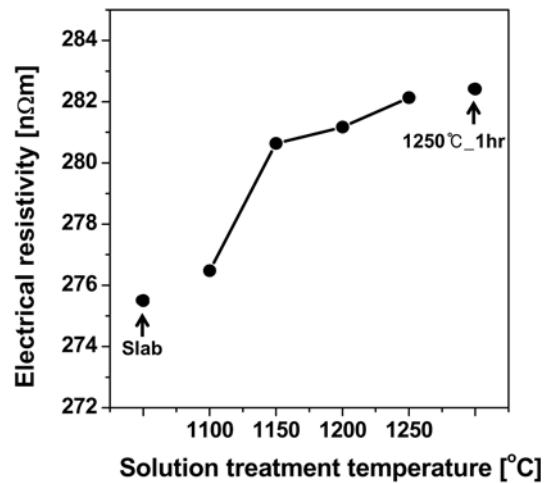


Fig. 2. Variation of electrical resistivity as a function of solution treatment temperature for a holding time of 15 min. Electrical resistivities of a slab sample and the specimen reheated at 1250°C for 1 hr are also plotted for comparison.

슬라브 시편에서는 비교적 크고 꽃무늬 모양의 수직상 Nb-rich 석출물들이 관찰되었다(그림 3(a)). 1100°C에서도 슬라브 시편과 마찬가지로 불규칙한 형상의 Nb-rich 석출물들이 관찰되었으나(그림 3(b)), 그 크기는 많이 작아졌음을 알 수 있다. 1150°C 이상에서는 입방형 또는 구형의 Ti-rich 석출물들이 관찰되었다(그림 3(c)~(f)). 이는 용체화 처리 온도가 증가함에 따라 고온에서 보다 더 안정한 Ti는 재용해가 되지 않는 반면, Nb는 재용해가 진행되기 때문인 것으로 판단된다. 용체화 처리 온도가 1200°C 이상이 되면 Ti이 보다 더 안정하기 때문에 더 미세하고 선명한 입방형의 Ti-rich 석출물들이 주로 관찰되었다. Hong[8]도 0.039Nb-0.018Ti-0.03V 강에서 초기 슬라브 상태의 시편과 1100°C에서 1시간 동안 용체화 처리한 시편에서는 불규칙한 형상의 Nb-rich 석출물들이 관찰되었고, 그 이상의 온도에서는 주로 입방형의 Ti-rich 석출물이 관찰되었다고 보고하였다.

그림 4(a)는 TEM에서 관찰된 용체화 처리 온도에 따른 석출물들의 크기 변화를 보여주고 있다. 초기 슬라브 시편에서 관찰된 석출물들은 100~200 nm로 조대하였으며, 용체화 처리 온도가 증가함에 따라 석출물의 크기가 점차 감소하여 1250°C에서 15분 유지한 후 수냉한 시편에서 관찰된 석출물의

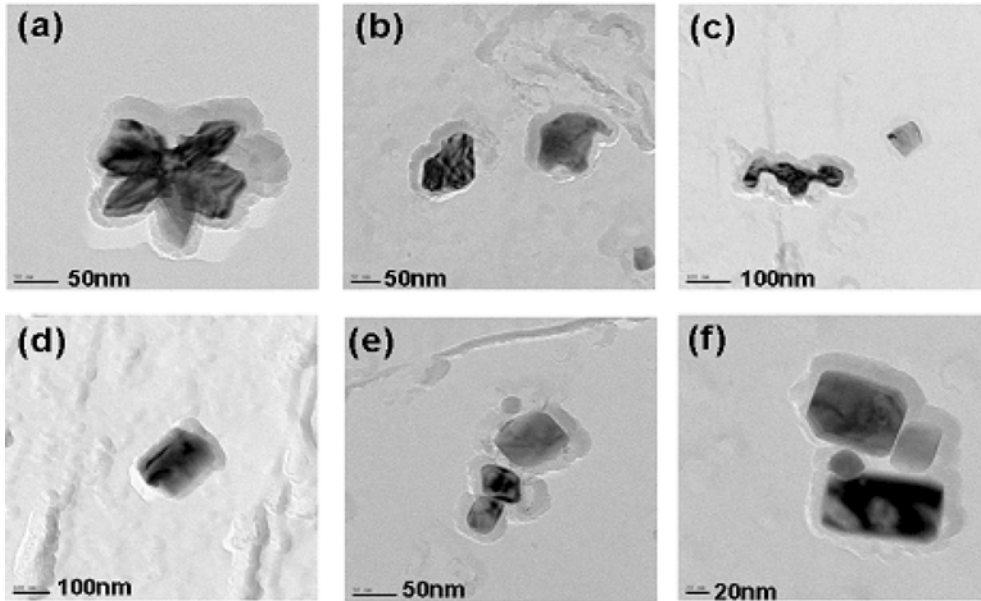


Fig. 3. Carbon extraction replicas exhibiting the morphology of precipitates in (a) the slab sample and specimens reheated at (b) 1100°C, (c) 1150°C, (d) 1200°C, (e) 1250°C for 15 min, and at (f) 1250°C for 1 hr.

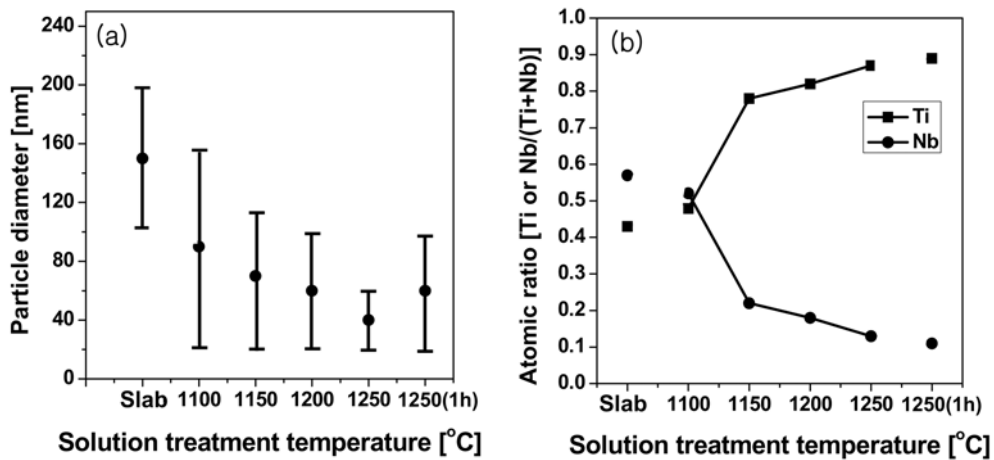


Fig. 4. (a) The size of precipitates and (b) atomic ratio of Ti and Nb within the precipitates observed in the slab sample and the specimens reheated at 1100 to 1250°C for 15 min and 1 hr.

크기는 20~60 nm였다. 슬라브 상태의 시편에서는 미세한 석출물들이 관찰되지 않았으나, 1100°C 이상에서 용체화 처리된 시편에서 약 20 nm 정도의 미세한 Ti-rich 석출물들이 관찰된 이유는 고온에서 안정한 미세한 Ti-rich 석출물들은 재용해되지 않고, 그렇지 못한 Nb-rich 석출물들은 재용해되었기 때문인 것으로 판단된다. 1250°C에서 1시간 유지한 시편의 경우 1250°C에서 15분 유지한 시편에서보다

약간 큰 20~100 nm의 석출물이 관찰되었다. 전기 비저항 측정 결과 석출물의 분율은 용체화 처리 시간이 증가함에 따라 더 감소하기 때문에 고온에서 용체화 처리 시간의 증가에 따른 석출물의 조대화가 일어난 것으로 생각된다.

TEM-EDS로 각 시편에서 관찰된 석출물들의 화학 성분 분석을 실시하였고, Ti과 Nb의 성분비 변화를 그림 4(b)에 나타내었다. 초기 슬라브 상태의 시편에

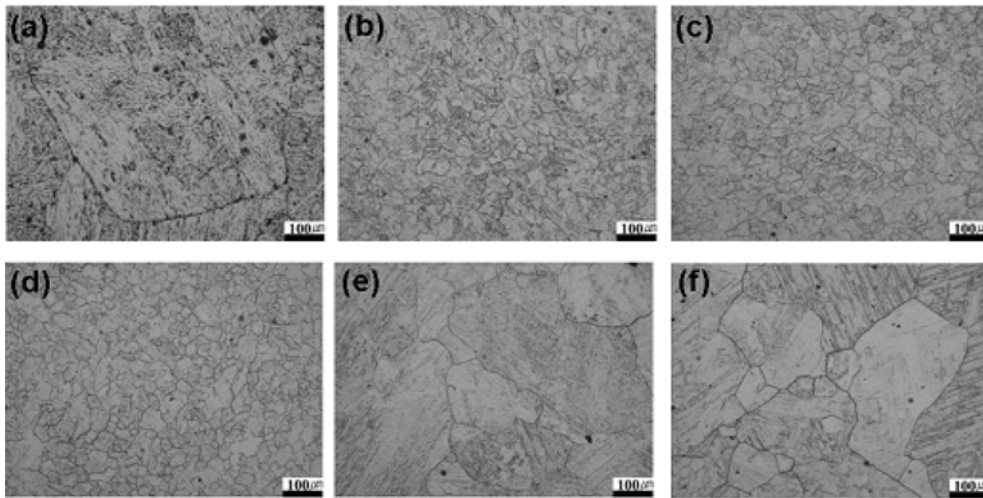


Fig. 5. Optical micrographs of (a) initial slab sample and specimens held at (b) 1100°C, (c) 1150°C, (d) 1200°C, (e) 1250°C for 15 min, and (f) 1250°C for 1 hr.

서 관찰된 석출물들은 Nb-rich 석출물들이었음을 알 수 있고, 1100°C에서 15분 유지된 시편의 경우는 Nb와 Ti의 비가 비슷한 것을 알 수 있다. 그러나, 1150°C에서는 Nb-rich 석출물들의 재용해가 많이 진행되어 Ti의 비율이 Nb의 비율보다 훨씬 크며, 용체화 처리 온도가 증가하면서 Ti의 비율이 계속해서 커짐을 알 수 있다. 이는 초기 슬라브 시편에서는 비평형 냉각 중에 불규칙한 형태의 수직상 Nb-rich 석출물들이 생성되었으나, 용체화 처리 온도가 증가함에 따라 고온에서 더 안정한 Ti를 남기고 Nb는 재용해가 많이 진행되기 때문인 것으로 판단된다. Hong[8]은 induction coupled plasma(ICP) 분석법을 사용하여 용체화 처리 온도에 따른 석출물들의 성분 분석을 실시하였고, 슬라브 상태에서는 Nb-rich 석출물들이, 그리고 용체화 처리 온도가 증가함에 따라 Ti-rich 석출물들이 관찰되며, 온도가 증가할수록 Ti의 함량이 더 증가한다는 연구 결과를 보고하였다.

그림 5는 초기 슬라브 시편과 용체화 처리 온도에 따른 오스테나이트 결정립의 크기를 보여주고 있다. 초기 슬라브 시편의 오스테나이트 결정립의 크기는 매우 조대하였으며, 1100~1200°C에서 15분 유지 후 수냉한 시편에서는 약 50 μm 이하의 미세한 오스테나이트 결정립을 관찰할 수 있었다. 이 결과를 통해 용체화 처리 온도의 증가로 인해 석출물의 분율과 크기가 감소하지만, 재용해 되지 않은 석출물들

이 1200°C까지는 여전히 오스테나이트의 결정립 성장을 강하게 지연시키고 있다고 할 수 있다. 그러나, 용체화 처리 온도가 1250°C로 높아지게 되면 오스테나이트 결정립의 크기가 급격히 증가하였다. 이는 오스테나이트 결정립 성장의 구동력이 재용해되지 않고 남아있는 석출물들의 pinning force보다 크게 되어, 비정상 결정립 성장이 일어나는 것으로 판단된다. Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강의 석출거동 연구는 균일한 오스테나이트 결정립 크기 조건에서 이루어지는 것이 타당하다고 판단되므로, 15분 유지 시 용체화 처리 온도는 1250°C 이하가 적당하다. 또한 전기 비저항 결과 및 TEM을 통한 석출물 관찰 결과로부터 용체화 처리 온도는 15분 유지시 1150°C 이상이 요구되므로, Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강의 복합 탄질화물의 용체화 처리 온도는 15분 유지시 1200°C로 결정되었다.

4. 결 론

Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강의 석출물의 완전한 재용해는 1500°C 이상 높은 온도에서 용체화 처리하는 것을 요구하므로, 통상의 열간 압연을 위한 슬라브 재가열 온도로서는 적합하지 않음을 열역학적으로 확인하였다. 전기 비저항과 TEM 실험 결과, 1150°C 이상에서는 석출물의 재용해 속도가

느리고, 불규칙한 형상의 Nb-rich 석출물들이 관찰되지 않고, Ti-rich 석출물들만이 잔류하는 것으로 보아 용체화 처리 온도를 1150°C 이상으로 결정하여야 한다는 결론을 얻을 수 있었다. 그러나 오스테나이트 결정립 크기가 1250°C 이상에서는 급격히 조대해지므로, Nb, Ti, V 복합 첨가 microalloyed 강 용체화 처리 조건은 1200°C에서 15분하는 것이 적합하다고 판단된다.

참고문헌

1. C. P. Reip, S. Shanmugam and R. D. K. Misra : Mater. Sci. Eng. A, **424** (2006) 307.
2. S. Shanmugam, M. Tanniru, R. D. K. Misra, D. Panda, and S. Jansto : Inst. Mater. Minerals and Mining, **21** (2005) 165.
3. T. U. Kim, J. E. Kim, S. I. Oh, and Y. G. Kim : J

Korean Inst. Met. **24** (1986) 1279.

4. T. Gradman : The physical metallurgy of microalloyed steels, Institute of materials, London (1997) 81.
5. N. Saunders and A. P. Miodownik : Calphad, Elsevier, Oxford (1998).
6. J. S. Park and Y. K. Lee : Scripta Mater., **56** (2007) 225.
7. ASTM Designation : ASTM, **F76** (2002).
8. S. G. Hong, H. J. Jun, K. B. Kang and C. G. Park : Scripta Mater., **48** (2003) 1201.

감사의 글

본 연구는 POSCO의 연구개발사업인 “차세대 고강도-고기능성 자동차용 강재 및 극후물 API X80 STEEL 요소 기술 개발”과제의 일환으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.