

## B, Nb 및 Ti를 함유한 극저탄소강에서 탄화물 및 질화물의 석출이 집합조직에 미치는 영향(Ⅱ) — 전자현미경 및 광학현미경 조직 —

이종무 · 윤국한\* · 이도형\*\*

인하대학교 금속공학과

\*한국과학기술연구원 특수강 연구실

\*\*산업과학기술연구소 분석실

## Effects of the Precipitation of Carbides and Nitrides on the Texture Structures in Extra Low Carbon Steel Sheets containing B, Nb and Ti (Ⅱ) — TEM, SEM and Optical Microscopic Structure —

Chong Mu Lee, Kook Han Yoon\*, Do Hyung Lee\*\*

Department of Metallurgical Engineering, Inha University

\*Special Alloy Research Labs., KIST

\*\*RIST

**초 록** 극저탄소 알루미늄 킬드강내에 합금원소로 첨가된 Al, Ti, Nb, B등은 열처리 공정중 질화물이나 탄화물로 석출되어 강의 재결정집합조직을 변화시킴으로써 강판재의 디입드로잉 특성에 결정적인 영향을 미친다. 본 연구에서는 Ti 및 Nb를 단독으로 또는 동시에 첨가한 데 이어, B, P, Si 및 Mn등을 추가로 첨가한 극저탄소 고강도 강판의 집합조직에 미치는 질화물, 탄화물과 같은 미세 석출물의 영향을 TEM, SEM, 광학현미경분석에 의하여 조사하였다. Nb 및 Ti를 동시에 첨가한 강에서는 미세한 Nb<sub>2</sub>C 및 Ti<sub>2</sub>AIN가 주로 석출되는 반면, Nb를 단독으로 첨가한 강에서는 미세한 AIN 및 조대한 BN이 석출되고, Ti를 단독으로 첨가한 강에서는 비교적 조대한 Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub> 및 조대한 B<sub>10</sub>N<sub>22</sub>Ti<sub>68</sub>이 석출되는 것으로 관찰되었다. 또한 이러한 탄질화물들의 석출에 의하여 세 강이 서로 다른 결정입도를 나타내는데, 결정입도는 Nb 및 Ti동시첨가강과 Nb단독첨가강이 서로 비슷하고, Ti단독첨가강이 가장 큰 것으로 나타났다.

**Abstract** Alloying elements such as Al, Ti, Nb and B in the extra low carbon Al-killed steel precipitate as nitrides or carbides and change the recrystallization texture structure of the steel during heat treatment with the result of strong effects on the deep drawability of the steel sheet. In this study the effects of fine precipitates such as nitrides and carbides on the texture of extra low carbon steels into which Ti, Nb, B, P, Si and Mn were added as alloying elements were investigated by means of TEM, SEM and optical microscopic analyses. Fine Nb<sub>2</sub>C and Ti<sub>2</sub>AIN precipitates are mainly observed in the steel containing both Nb and Ti, while fine AIN and coarse BN precipitates are observed in the Nb-containing steel and coarse Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub> and B<sub>10</sub>N<sub>22</sub>Ti<sub>68</sub> precipitates are observed in the Ti-containing steel. The grain size of the Ti containing steel is larger than that of the Nb containing steel and that of the one containing both Nb and Ti.

### 1. 서 론

Lankford<sup>1)</sup>가 디입 드로잉용 판재에서 소성 변형비 R가 대단히 중요함을 지적한 이후로

자동차 성형 강판에 주로 사용되는 저탄소의 Al킬드(killed) 강판의 집합조직(texture)에 관한 연구가 많이 이루어져 왔는데, 이것은 물론 판재의 집합조직이 R값에 지대한 영향

을 미치기 때문이다. 그 중에서도 특히 냉간 압연된 판재의 R값을 향상시키기 위한 노력의 일환으로 냉간압연의 압하율(reduction %), 어닐링(annealing)조건 및 합금원소들이 집합조직에 미치는 효과등이 많이 연구되어 왔다. Al킬드강판에서는 합금원소인 Al과 대기중에서 유입된 질소가 반응함으로써 생성되는 AlN 석출물이 재결정 집합조직에 가장 큰 영향을 미치며<sup>2)</sup>, 그 외에도 C, Mn, Cu, Ti, Nb 등의 합금원소들도 용질원자 상태나 그것들을 성분원소로 하는 석출물의 형태로 집합조직에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>.

BCC구조에서 강판의 성형성은 강판의 압연면(rolling plane normal)방향이 <111>일 때 좋아지며, 따라서 디입 드로잉용 강판재는 {111} 집합조직을 갖도록 만드는 것이 바람직하다<sup>4,5)</sup>. Al킬드강의 경우 어닐링 공정중에 미세하게 석출되는 AlN이 재결정하기 어려운 {100}결정립의 생성을 강력히 억제하며, 그 결과 {111} 재결정 집합조직이 잘 발달하게 된다<sup>2,6)</sup>.

한편, Ti나 Nb등은 C나 N과 같은 침입형(interstitial) 원소들과 결합하여 석출됨으로써 고용되어 있는 원자들(solute atoms)을 제거하며, 그 결과 {111} 방위를 갖는 결정립의 핵생성이 촉진되어 {111} 집합조직이 발달하게 된다<sup>7)</sup>. 이와같이 탄화물이나 질화물의 석출은 강판재의 집합조직과 R값을 변화시킴으로써 디입 드로잉 특성에 결정적인 영향을 미친다. Ti를 단독으로 첨가하거나 Ti나 Nb를 동시에 첨가한 강에 B를 추가로 첨가하면, 대부분의 질소가 TiN으로 석출되기 때문에 B가 거의 모두 용질원자 상태로 존재하는데 반해, Nb만을 첨가한 강에서는 대부분의 질소가 BN으로 석출되므로 용질원자 상태로 존재하는 B의 양은 적다고 한다<sup>8)</sup>. 이와같이 B의 첨가는 질화물 석출의 양상을 변화시킬 뿐만 아니라 P의 입계편석을 억제하는 등의 효과<sup>9)</sup>로

강판의 재결정 집합조직에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다.

본 보고서에서는 Ti 및 Nb를 단독으로 또는 동시에 첨가한 데 이어 합금원소와 강화효과 측면에서 가장 유리한 P, Si 및 Mn을 강화원소로 첨가하고 가공취성을 개선하기 위하여 적당량의 B를 첨가한 극저탄소고강도 강판의 재결정집합조직에 미치는 탄화물, 질화물들의 미세석출물들의 영향을 조사한 내용을 보고하고자 한다. 본논문의 I편에서는 특히 Nb를 단독으로 첨가한 강, Ti를 단독으로 첨가한 강, 그리고 Nb 및 Ti를 동시에 첨가한 강 등 세종류의 강판의 재결정 집합조직을 비교하였으며, 본논문의 II편에서는 그 차이를 탄질화물의 석출거동으로 설명하였다.

## 2. 실험 방법

고주파 진공용해로에서 전해철(8kg)과 합금원소들을 용해하여 Ti첨가강, Nb첨가강 및 Ti와 Nb를 동시에 첨가한 데 이어 P, Si, Mn 및 B를 합금원소로 첨가한 세 종류의 강괴를 제조하였다. 이 강들의 조성은 Table 1에 보인 바와 같다. 이들을 열간단조한 후 1250°C에서 1시간동안 용체화처리하고 수냉하였다. 이어서 코일링 효과를 주기위하여 720°C의 Ar분위기에서 1시간동안 유지한 후 노냉시켰다. 그 다음 이 시편들을 압하율 80%로 냉간 압연하여 0.8mm 두께의 강판으로 만들고, 이어서 어닐링처리하였다. 이 연속어닐링처리는 염욕(salt bath)에서 800°C로 급속가열하여 1분간 유지한 후 수냉하고 이어서 450°C에서 5분간 과시효처리한 후 수냉하는 순서로 진행하였다.

열처리가 끝난 시편들에 대해 광학현미경으로 결정입도, 결정립 형태 및 결정립 크기의 분포를 관찰하고, SEM, TEM의 추출레플리카(extraction replica)법을 사용하여 탄화물 및 질화물의 석출 거동을 관찰하였다. 본 연구에

Talbe. 1. Chemical Composition of steels(wt%)

Steel	C	Mn	P	S	Al	N	Nb	Ti	B
NT	0.003	0.128	0.007	0.002	0.027	0.003	0.004	0.008	0.0008
N	0.003	0.134	0.008	0.005	0.038	0.004	0.0114	-	0.0008
T	0.003	0.171	0.007	0.003	0.033	0.003	-	0.011	0.0008

서 사용한 TEM은 JOEL-200CX였으며 TEM 시편은 먼저  $\text{CHCl}_3$  8%와  $\text{CH}_3\text{COOH}$  92%의 혼합용액에서 먼저 electroetching한 후 그위에 carbon을 코팅하고  $\text{CHCl}_3$  20%와  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  80%의 혼합용액에서 전해하여 분리시켜냄으로써 replica를 제작하여 관찰하였다. SEM은 Philips사의 525-M을 사용하였으며, SEM시편은 4% picral을 사용하여 에칭하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1 및 2는 연속어닐링처리한 NT강의 추출레플리카법에 의한 TEM사진들에 나타난 석출물들중에서 대표적인 것을 몇가지 보인 것이다. Fig. 1의 석출물들은 2,000~3,000 Å 크기의 구형으로 회절상(diffraction pattern)의 분석에 의하여  $\text{Nb}_2\text{C}$ 로 밝혀졌으며 Fig. 2의 석출물은 1,000 Å 크기의 구형으로  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ 임이 밝혀졌다.

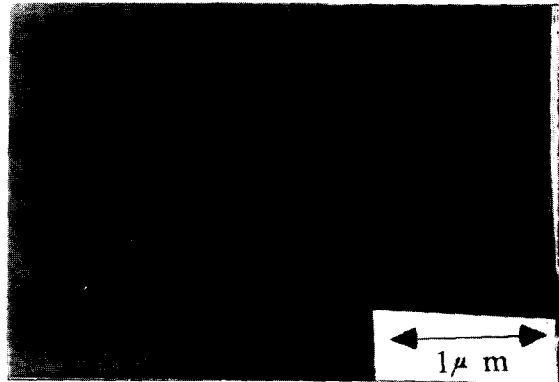
한편, Fig. 3과 4는 연속어닐링처리한 N강에 대한 TEM사진들에 나타난 석출물들중에서 대표적인 것 2가지를 보인 것이다. Fig. 3의 석출물은 5,000~7,000 Å 정도의 큰 크기의 직사각형에 가까운 형태를 갖고 있는데 BN으로 분석되었으며, Fig. 4의 석출물은 300~400 Å 정도로 크기가 미세한데, hexagonal 구조의 AlN인 것으로 판명되었다.

Fig. 5 및 6은 어닐링처리한 T강에서 발견된 석출물들중에서 대표적인 두 종류의 석출물에 대한 TEM사진을 보인 것이다. Fig. 5의 석출물은 5,000 Å 정도의 큰 크기에 대체로 구형에 가까운 형태를 갖고 있는데, trigonal 구조의  $\text{Ti}_3\text{N}_4$ 인 것으로 나타났다. 또한 Fig. 6의 석출물 역시 1 μm 정도의 큰 크기를 갖고 있는데, 분석결과 hexagonal 구조의  $\text{B}_{10}\text{N}_{22}\text{Ti}_{68}$ 으로 판명되었다.

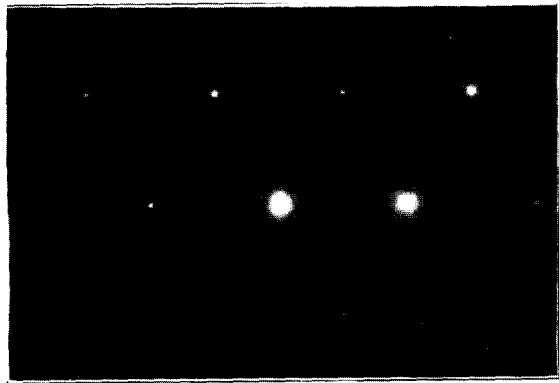
오스테나이트 강중에서 TiN의 평형용해도적(equilibrium solubility product)<sup>9)</sup>은 다음 식과 같다.

$$\log[\text{Ti}][\text{N}] = -16.188/T + 4.72$$

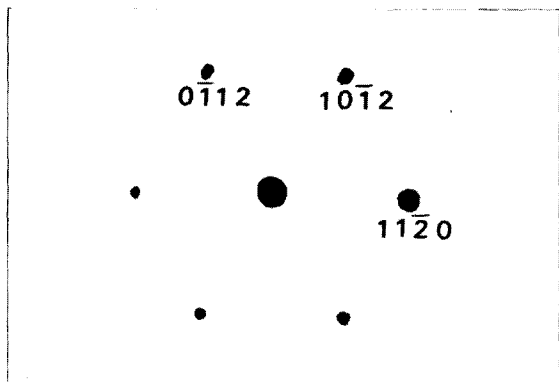
이 식을 사용하여  $\text{Ti}=0.008\%$ ,  $\text{N}=0.003\%$ 인 T강에 대한 석출온도를 구하면,  $T=1,460^\circ\text{C}$  (또는 1,733K)이다. 따라서 용체화처리온도인



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. Transmission electron micrograph of precipitate  $\text{Nb}_2\text{C}$ (hexagonal) for NT steel( $\text{Nb}_2\text{C}$ :hexagonal ( $a=3.117$ ,  $c=4.961$ ),  $\text{SG}=\text{P6}_3/\text{mmc}$ ,  $\text{BD}=[2\bar{2}0\bar{1}]$ ). (a) morphology of the precipitate (b) diffraction pattern of the precipitate (c) index of diffraction pattern

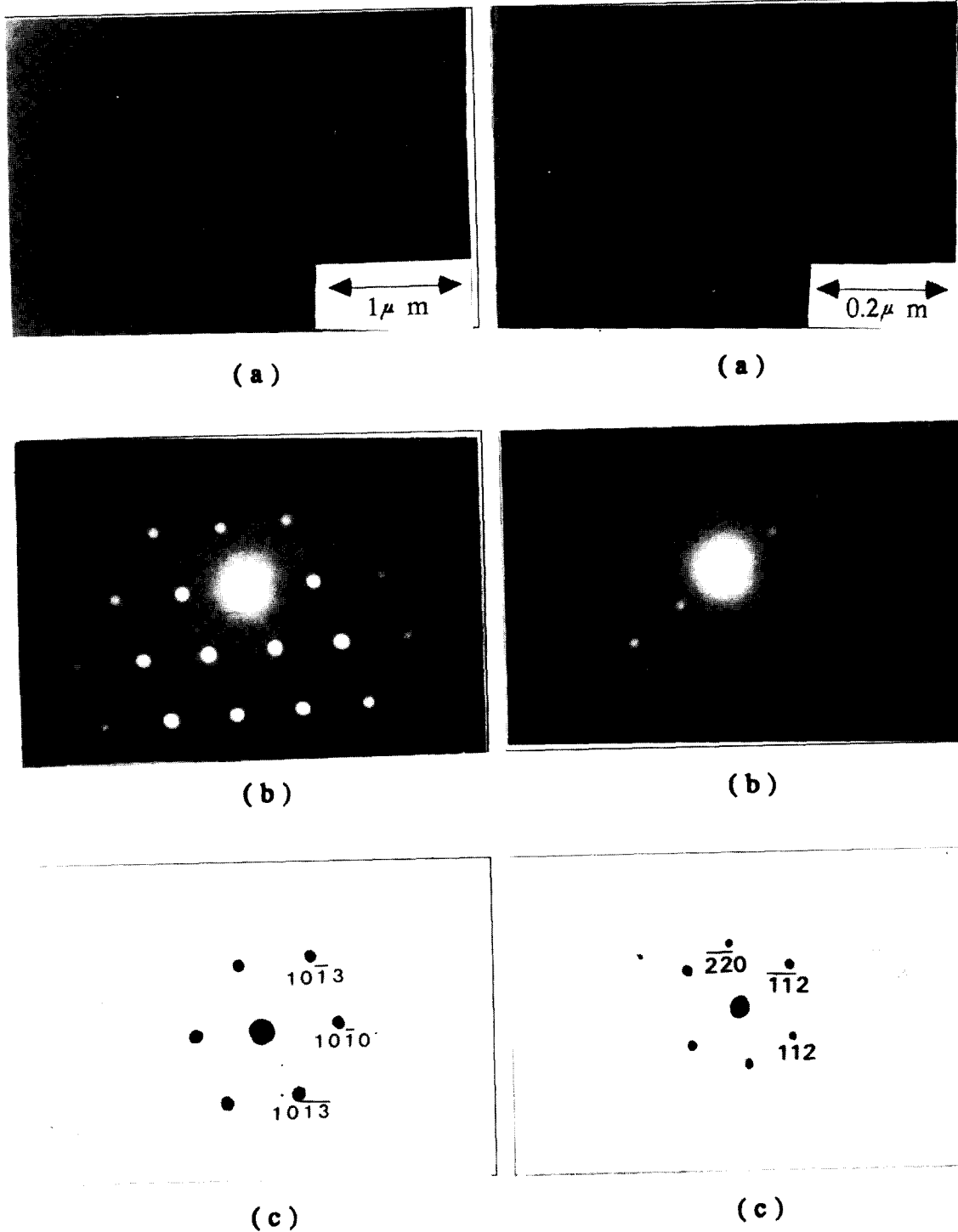
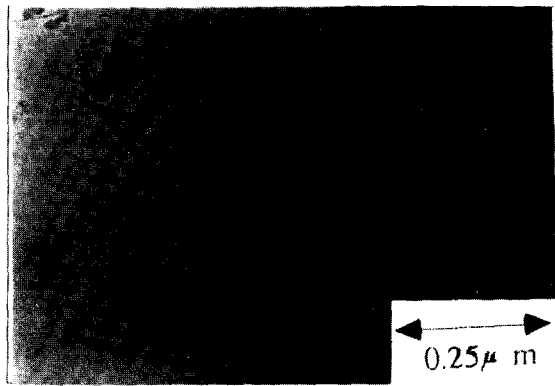


Fig. 2. Transmission electron micrograph of precipitate  $Ti_2AlN$ (hexagonal) for NT steel( $Ti_2AlN$ :hexagonal ( $a=2.98$ ,  $c=13.57$ ),  $SG=P6_3/mmc$ ,  $BD=[1\bar{2}10]$ ). (a) morphology of the precipitate (b) diffraction pattern of the precipitate (c) index of diffraction pattern

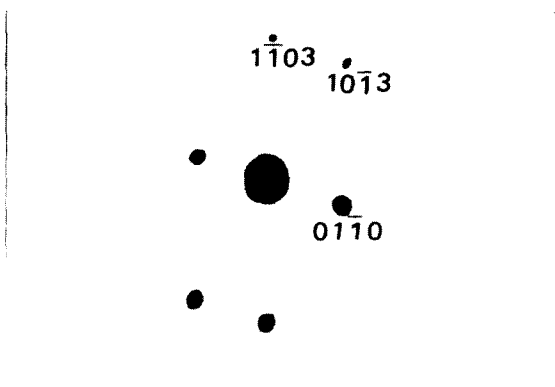
Fig. 3. Transmission electron micrograph of precipitate  $BN$ (orthorhombic) for NT steel( $BN$ :orthorhombic ( $a=8.6$ ,  $b=7.74$ ,  $c=6.35$ ),  $BD=[\bar{4}40]$ ). (a) morphology of the precipitate (b) diffraction pattern of the precipitate (c) index of diffraction pattern



(a)

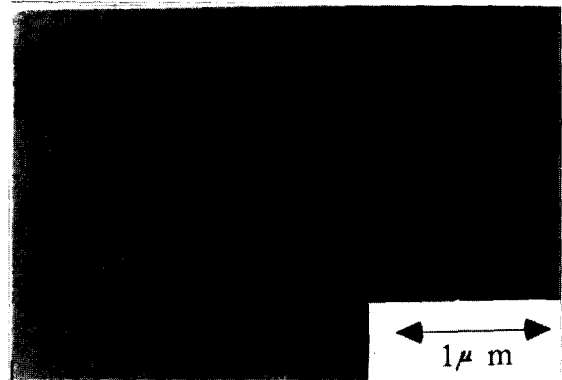


(b)

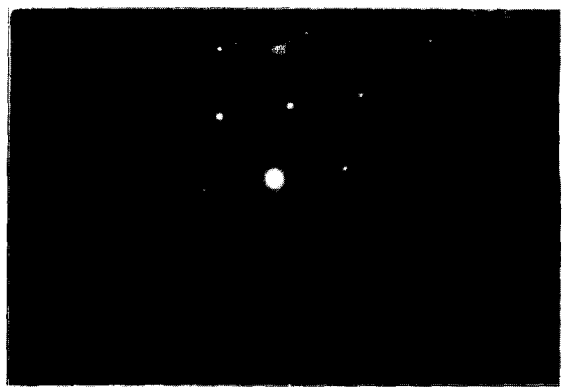


(c)

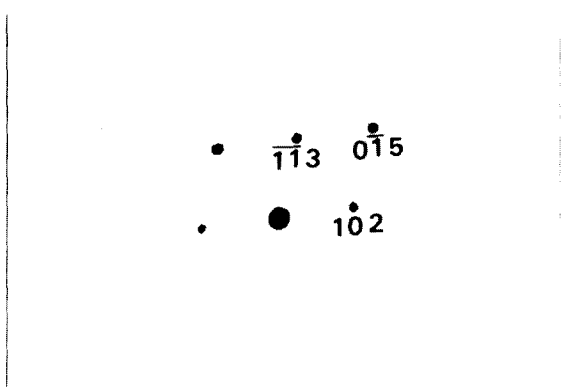
Fig. 4. Transmission electron micrograph of precipitate AlN(hexagonal) for N steel(AlN:hexagonal ( $a=3.11$ ,  $c=4.98$ ), SG = P6<sub>3</sub>mc(186), BD =  $[2\bar{1}\bar{1}]$ ). (a) morphology of the precipitate (b) diffraction pattern of the precipitate (c) index of diffraction pattern



(a)

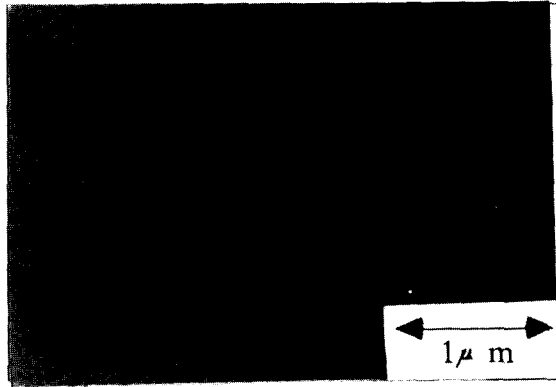


(b)

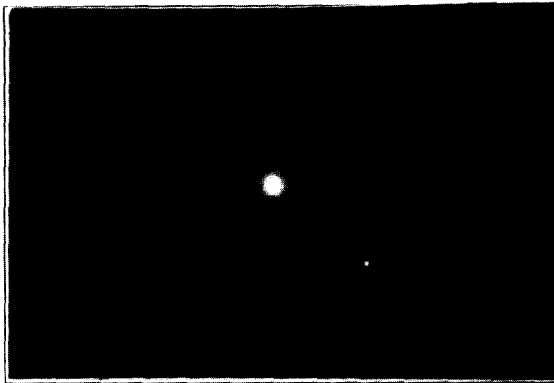


(c)

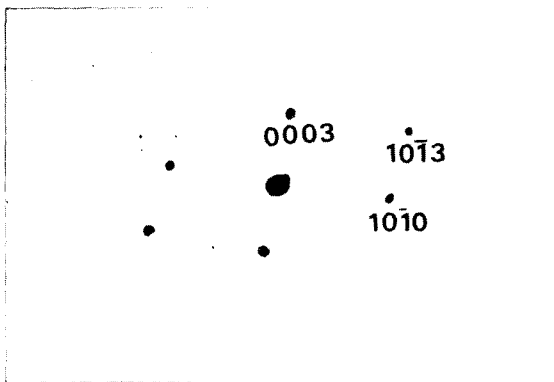
Fig. 5. Transmission electron micrograph of precipitate  $Ti_4N_3$ (trigonal) for T steel( $Ti_4N_3$ :trigonal (hexa) ( $a=2.98$ ,  $c=28.94$ ), SG = R-3m(166), BD =  $[2\bar{5}\bar{1}]$ ). (a) morphology of the precipitate (b) diffraction pattern of the precipitate (c) index of diffraction pattern



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Transmission electron micrograph of precipitate  $B_{10}N_{22}Ti_{68}$  (hexagonal) for T steel ( $B_{10}N_{22}Ti_{68}$ : hexagonal ( $a=3.03$ ,  $c=5.06$ ),  $SG=P$ ,  $BD=[1210]$ ). (a) morphology of the precipitate  
(b) diffraction pattern of the precipitate  
(c) index of diffraction pattern

1250°C에서 TiN은 거의 모두 석출되고, 석출물의 크기 또한 조대하므로 냉간압연에 이은 연속열처리과정 중의 재결정, 결정립성장의 억제, 석출경화로 인한 항복강도(yield strength)의 증가 등의 나쁜 효과를 나타내지 않을 것으로 생각된다.

Tokunaga 등<sup>10)</sup>의 보고에 의하면, Ti첨가강에서 Ti는 TiN으로 우선적으로 석출되고 강종의 Ti함량이 N의 Ti당량 이상인 강에서는 TiN 외에 TiC가 석출된다고 한다. 그러나 본 연구의 실험에 사용한 T강에서는 Ti의 함량이 0.008%로 N의 Ti당량( $48/14 \times 0.003\% = 0.010\%$ )보다도 더 적으므로 강종의 Ti 모두가 TiN으로 석출되고, TiC로는 석출되지 않을 것으로 예상된다. 또한 TiN으로 석출되고 남은 0.002% 정도의 N은 BN이나 AlN으로 석출될 것이 예상되는데, 실제로 T강을 TEM으로 관찰한 결과 TiN,  $B_{10}N_{22}Ti_{68}$  등의 석출물들만이 관찰되어 당초의 예상과 일치하였다.

또한 NT강에서는 Ti의 함량이 0.011%로 N의 Ti당량인 0.01%보다도 0.001% 더 많으므로 Ti가 TiN 외에 TiC 등의 석출물을 형성할 것이 예상되는데, 실제로 TiN,  $Ti_2AlN$ 과 더불어  $Nb_2C$ 는 관찰되었으나 TiC는 관찰되지 않았다.

한편 N강에서 AlN이 석출되는 것도 역시 당초의 예상과 일치하는 결과이다. Yamada 등<sup>8)</sup>의 보고에 의하면, Nb와 Ti 중에서 Nb만을 첨가하고, 거기다 B를 추가한 Al킬드강에서는 질소가 대부분 AlN 또는 BN으로 석출되는 반면, Ti만을 첨가하거나 Nb와 Ti를 동시에 첨가한 데 이어 B를 추가한 강에서는 질소가 대부분 TiN으로 석출되므로 B는 거의 모두 용질(solute)상태로 존재한다고 한다.

본 논문 I 편<sup>11)</sup>에서 T강과 NT강의 경우에는 어닐링처리후에  $I(222)/I(200)$ 비값이 별로 증가하지 않는데 반해 N강의 경우에는 어닐링처리함에 따라  $I(222)/I(200)$ 비값이 크게 증가하는 경향을 보였는데, 이것은 다음에 설명하는 바와 같은 근거에서 B의 존재상태와 관련 있는 것이 아닌가 생각된다. T강과 NT강의 경우에는 어닐링처리후에도 B가 대부분 용질원자상태로 존재하는데 반해, N강에서는 B가 거의 모두 BN 등의 B 화합물로 석출되고, 이러한 B를 함유한 석출물들이 재결

정하기 어려운 {100}결정립의 생성을 강력히 억제하며, 그 결과 {111}집합조직이 발달하는 것으로 판단된다. Fe는 상온에서 BCC구조를 가지므로 X선 회절 스펙트럼에서 (111)피크와 (100)피크로 나타나는 대신 (222)피크와 (200)피크로 나타나므로, N강에서 I (222)/I (200)비값이 증가하게 되는 것이다.

Fig. 7은 냉간압연된 NT강의 광학현미경 조직사진이며, Fig. 8-10은 각각 냉간압연후 연속 어닐링처리한 NT강, N강 및 T강의 광학현미경 조직사진이다. 연속 어닐링처리한 NT

강은 아직 미세한 결정립들이 많이 존재하는 혼립상태를 보이고, N강 역시 비교적 작은 크기의 균일한 결정립분포를 보이며, T강은 한 쪽에는 큰 결정립들이 분포하고 있는 반면, 다른 쪽에는 중간정도 크기의 결정립들이 분포하는 혼립상태를 나타내고 있다. NT강에서는 크기가 1,000 Å 정도인  $Ti_2AlN$ 과 크기가 2,000-3,000 Å 인  $Nb_2C$  등의 비교적 미세한 석출물들이 생성되어 결정립들의 이동을 효과적으로 저지함으로써 결정립 성장을 억제하기 때문에 미세한 결정립들이 많이 존재하는 것으

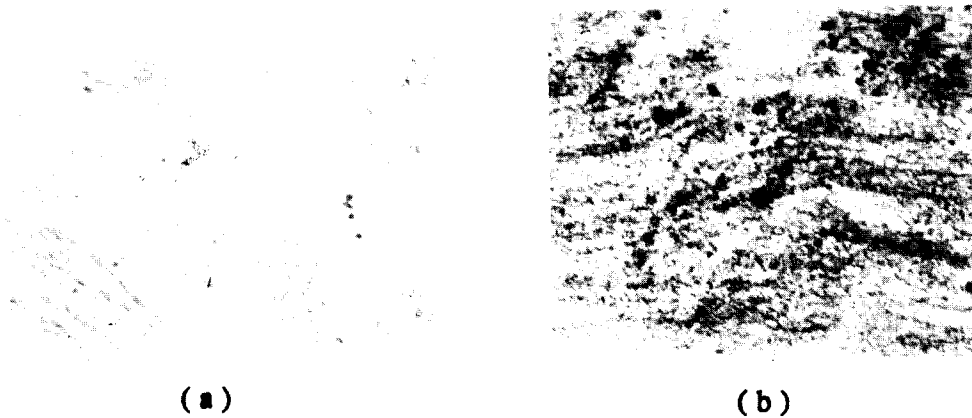


Fig. 7. Optical micrograph of cold rolled NT steel(x 200).

(a) plan view (b) cross-sectional view

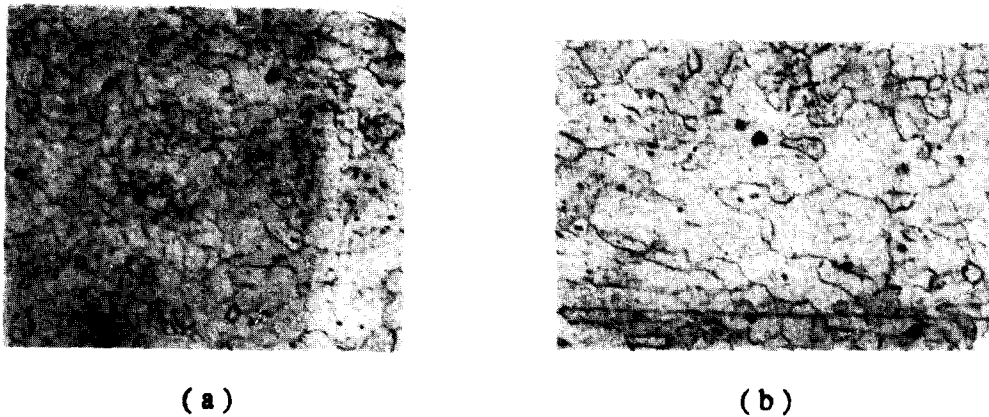


Fig. 8. Optical micrograph of annealed NT steel(x 200).

(a) plan view (b) cross-sectional view

로 생각된다. 한편, N강에서는 BN석출물은 크기가 수천Å이므로 결정립계의 이동을 저지하는 데에 별로 효과가 없으나 hexagonal 구조의 AlN석출물들은 그 크기가 수백Å 수준이므로 결정립 성장을 억제하는 데에 매우 효과적으로 작용할 것이다. 따라서 N강도 비교적 미세한 결정입도를 나타내는 것으로 보인다. 한편 T강의 평균결정입도가 NT강이나 N강보다 더 큰 것은 T강에서 생성되는 석출물들의 크기가 모두 수천 Å~1μm 수준의 큰

것이어서 결정립 성장을 억제하는데에 별로 효과가 없기 때문으로 생각된다. 그러나 실제 재결정입도는 석출물의 종류와 크기 뿐만 아니라 냉간압연전의 핫코일 상태의 입도크기와 압연가공도 및 압연시 미세조직에서 생성되는 불균질 소성기구등에도 의존하므로 세 종류의 강이 같은 냉간가공 및 열처리를 거쳤다고 해도 그것들의 재결정입도를 석출물만으로 제대로 설명할 수는 없을 것이다.



(a)



(b)

Fig. 9. Optical micrograph of annealed N steel(x 200).

(a) plan view (b) cross-sectional view



(a)



(b)

Fig. 10. Optical micrograph of annealed T steel(x 200).

(a) plan view (b) cross-sectional view



#### 4. 결 론

Ti 및 Nb를 단독으로 또는 동시에 첨가한 데 이어, P, Si 및 Mn을 강화원소로 첨가하고 가공취성개선을 위하여 B를 추가로 첨가한 극저탄소 고강도 강판의 재 결정집합조직에 미치는 탄화물, 질화물들의 미세 석출물들의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Nb 및 Ti를 동시에 첨가한 강에서는 미세한 Nb<sub>2</sub>C 및 Ti<sub>2</sub>AIN이 주로 석출되는 반면, Nb를 단독으로 첨가한 강에서는 미세한 AIN 및 조대한 BN이 석출되고, Ti를 단독으로 첨가한 강에서는 비교적 조대한 Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub> 및 조대한 B<sub>10</sub>N<sub>22</sub>Ti<sub>68</sub>이 석출되는 것으로 관찰되었다.

2) 또한 이러한 탄질화물들의 석출에 의하여 세 강이 서로 다른 결정립도를 나타내는데, 결정립도는 Nb 및 Ti동시첨가강 ≃ Nb 단독첨가강 < Ti 단독첨가강의 순서로 증가하는 경향을 나타내었다.

#### 후 기

본 연구는 1991년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었음.

#### 참 고 문 헌

- 1) W.T.Lankford, S.C. Snyder and J.A. Bauscher Trans. ASM, 42, 1197 (1950).
- 2) R. H. Goodenow, Trans. ASM, 59, 804 (1966).
- 3) O. Akisue and K. Takashina, J. Jpn. Met. Soc. 36, 1124 (1972).
- 4) S. Mishra and C. D"rmann: Int. Met. Rev. 27, 307 (1982).
- 5) T. Obara, S. Satoh, M. Nishida and T. Irie, Scand. J. Met., 31, 201 (1984).
- 6) W. Jolley, JISI, 321, March (1967).
- 7) W. B. Hutchinson, Inter. Met. Review, 29, 25 (1984).
- 8) M. Yamada, Y. Tokunaga and M. Yamamoto, Tetsu-to-Hagane, 73, 1049 (1987).
- 9) N. Fukuda and M. Shimizu, Tetsu-to-Hagane, 61, 817 (1975).
- 10) Y. Tokunaga, M. Yamada, and K. Ito, Tetsu-to-Hagane, 73, 109 (1987).
- 11) 이종무, 윤국한, 이동형, 한국재료학회지, 3, 43 (1993)