

Nb 첨가 저합금강의 상변태를 이용한 석출물 정량분석

강훈철 · 이승호 · 김남수 · 이경종
한양대학교 공과대학 신소재공학부

Quantitative analysis of Precipitate Using Transformation in Nb Added Low Carbon Steels

H. C. Kang, S. H. Lee, N. S. Kim and K. J. Lee

Division of Materials Science & Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791 Korea

Abstract In Nb, V and Ti added steels, carbo-nitrides are formed due to their strong interaction with C and N. The formation of carbo-nitrides has an important role to control the microstructure as well as mechanical properties by grain size refinement and precipitation hardening. However, the quantitative analysis of distribution of precipitates and the effect of precipitates on the phase transformation and mechanical properties are still far from satisfactory. In this study, the quantitative analysis of precipitates in austenite was investigated using the fact that the formation of precipitates in Nb, V and Ti added steels accelerates austenite/ferrite transformation. The formation of precipitates was controlled by adjusting holding temperature and time in austenite region. transformed Volume fractions were measured by dilatometer during slow cooling. Iso-precipitation kinetics were determined by comparing 5% and 50% volumes transformed at various conditions respectively. The result was compared with the calculated.

(Received December 6, 2002)

Key words: Precipitation kinetics, Dilatometer, Nb added steels, Modelling

1. 서 론

저합금 고강도강은 대부분 강력한 탄질화물을 형성하는 Nb, V, Ti 등이 첨가된다. 이러한 탄질화물 형성원소는 오스테나이트의 입성장을 억제하여 페라이트 결정립을 미세화시키고 냉각 중 미세한 석출물을 형성하여 기계적 성질을 향상시킨다. 따라서 오스테나이트 중 석출원소의 석출 여부는 최종 기계적 성질을 구하는데 매우 중요한 인자로 알려져 있다. 그러나 압연 및 냉각 중에 형성되는 석출물의 크기는 대부분 수십 nm 이하로 매우 작으므로 측정상의 상당한 어려움이 있다. 직접적으로 석출 속도를 조사할 수 있는 방법 중 전해추출(electrolytic extraction) 방법[1,2]은 초기에 생성되는 집합 미세 석출물이 전해 추출시 용해될 수 있으므로 석출 개시 시간의 정확한 측정이 어렵다고 알려져 있다. 박막이나 복제법에 의한 투과전자현미경(TEM) 분석[3,4]은 석출물의 크기 분포, 조성이나 구조를 알 수 있으나, 석출

물의 생성속도를 이 방법만에 의해서 측정한다는 것은 측정 오차가 크고 시간 소모가 많다. TEM에서 분석할 수 있는 석출물의 최소 크기가 대략 2-3 nm 이기 때문에 석출 개시에 나타나는 미세한 석출물의 측정은 사실상 어렵다. 전기저항 측정법[5]은 전기저항 변화가 매우 민감하여 석출현상의 직접적인 측정이 어렵다. 한편 간접적인 방법 중의 하나인 응력곡선에 의한 측정법[6,7]은 열간 인장이나 압축시험 시 최대 응력까지의 변형량 크기와 기계적 성질 측정 동안의 석출은 잘 일치한다고 생각해서 석출 속도를 측정하는 것이다. 이 방법의 장점은 전체적인 성질을 측정한다는 것과 고온에서 측정이 가능하다는 것이다. 그러나 변형속도가 빠른 경우는 최대 응력에서의 변형량을 측정하기가 곤란하여 석출 개시가 불확실할 수 있다. 또 동일 온도에서 석출 속도를 얻기 위해서 적어도 20번 이상의 반복시험을 하여야 하므로 시간이 많이 소요된다. 응력 완화(stress relaxation) 방법[8,9]은 고온에서 적은 변형량

($e < 0.05$)을 가지고 변형량이 일정한 상태로 유지하면 응력 완화가 일어나게 되는데 이 유지시간 동안에 석출이 일어나게 되면 응력 완화가 중지되거나 그 기울기가 변하게 되는 원리를 이용하여 석출 속도를 구하는 것이다. 이 방법은 일정 변형량에서 장시간 유지하여야 하므로 실험상의 제약이 많다. 이상 기존의 방법은 대부분 시간이 많이 소요되며 표면만의 현상을 볼 수 밖에 없거나 측정상의 제약 조건이 상당히 많아 측정 결과의 정확성 및 재현성에 문제가 제기되고 있다. 이와 같은 측정상의 어려움으로 석출속도를 해석 및 성장 이론을 근거로 하여 모델에 의해 예측하는 경우도 상당히 보고되고 있으나 모델에 사용되는 확산계수, 계면에너지, 변형에 대한 정량화 등이 상당히 용이하지 않아 지속적인 연구가 필요할 것으로 본다[10,11].

본 연구에서는 탄질화물 형성원소가 용질 원자로 존재하고 있을 때는 오스테나이트에서 페라이트로의 변태를 억제하며 탄질화물이 형성됨에 따라 페라이트 형성 억제력을 상실하여 페라이트 변태를 촉진한다는 원리를 이용하여 여러 온도 및 시간에서 석출을 시킨 후 페라이트 변태 곡선을 구하고 그 곡선으로부터 역으로 석출 속도를 구하였다. 석출량에 따른 변태 곡선으로부터 상대적인 석출량의 변화를 구하였다. 이와 병행하여 모델에 의한 계산을 수행하여 실험 결과와 비교하였다[10].

2. 실험 방법

Nb 첨가강의 석출거동을 살펴보기 위해 Table 1과 같은 조성의 강을 사용하였다.

Nb 첨가강을 진공 유도로서 용해한 후 1230°C에서 2시간 동안 균질화처리 후 열간 sizing 압연을 통해 약 20 mm 판재로 만들었다[12]. Dilatometer 실험을 위하여 시편은 3×3×10 mm로 제작되었다. 강의 고용온도는 Thermo-Calc에 의해 1113°C로 계산되었으며, 석출물이 완전 고용이 가능하도록

Table 1. Chemical composition of the steel examined in the present study (wt%)

C	SI	Mn	P	S	AL	Nb	N
0.085	0.304	1.5	0.012	0.003	0.023	0.05	0.004

1230°C에서 5분간 재가열 처리후 80°C/sec로 급냉하여 석출이 주로 일어나는 온도인 1050, 1000, 950, 900, 850°C에서 시간 $t = 1 \sim 10000$ 초 동안 유지한 후 5°C/sec로 서냉하면서 변태거동을 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 석출 속도의 결정

분석은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 온도에 따른 길이 변화로부터 지렛대 법칙을 이용하여 변태 분율을 구하고 이로부터 5%와 50% 변태 온도를 구하였다.

850°C에서는 5000초까지 실험한 결과는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 유지시간과는 무관하게 변태온도가 거의 동일하게 나타났다. 변태는 약 650°C에서 개시되었으며 조직은 침상 페라이트와 베이나이트로 나타났다. 기지 조직이 베이나이트로 구성되는 것은 석출이 일어나지 않아 고용된 Nb가 γ/α 상변태를 지연하는 것으로 생각할 수 있으며 따라서 850°C에서 5000초까지는 석출이 일어나지 않았다고 판단할 수 있었다.

900°C에서는 10000초까지 실험하였는데 Fig. 3에 나타난 바와 같이 1000초까지 변태가 일어나지 않은 것으로 생각되며 5000초까지 서서히 변태 개시 온도가 증가하다가 10000초 유지 시 50°C의 증가를 보

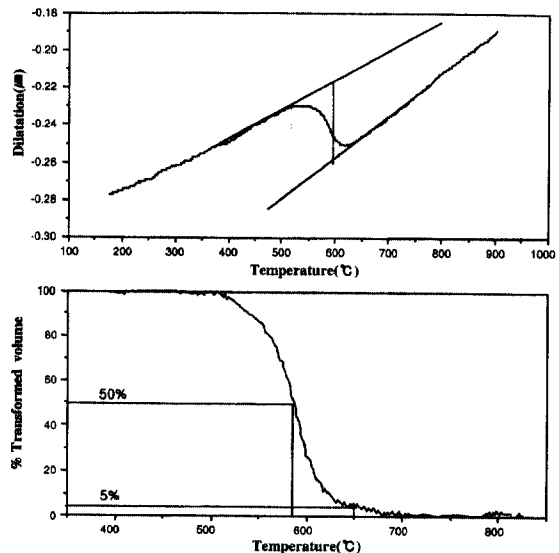


Fig. 1. The conversion of transformed volume from dilatation curves.

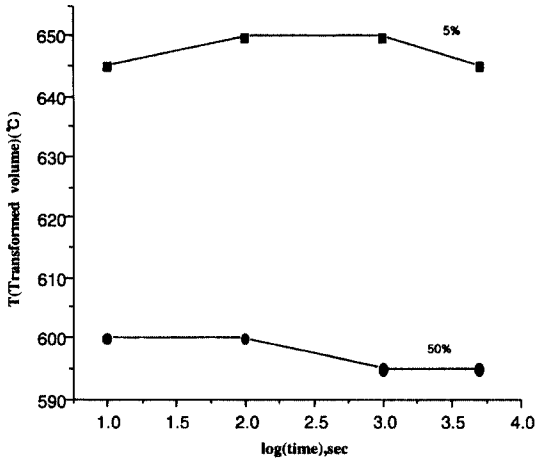


Fig. 2. The variation of 5% and 50% transformed volume temperatures with holding times at 850°C.

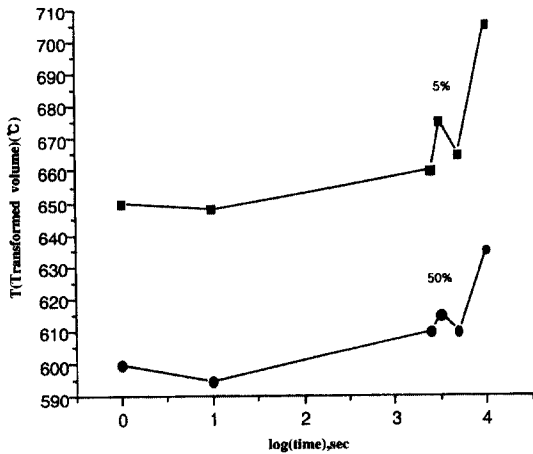


Fig. 3. The variation of 5% and 50% transformed volume temperatures with holding times at 900°C.

였다. 변태 곡선은 1000초에서는 이단 변태를 보이고 있으며 1차 변태는 polygonal 페라이트를, 2차 변태는 베이나이트 변태를 나타낸다. 이러한 이단 변태 거동은 소량의 고용 Nb가 석출되어 페라이트 변태를 촉진한 후 잔류 고용 Nb이 계속적인 $\gamma\alpha$ 상변태를 지연하는 것으로 생각할 수 있다. 10000초가 경과한 경우 조직은 페라이트와 펄라이트로 구성되어 있었으며 대부분의 고용 Nb는 석출이 일어난 것으로 판단되었다. Fig. 4와 같이 광학현미경(OM) 분석결과 조직은 유지시간이 길어짐에 따라 페라이트의 양이 조금씩 증가함을 보이다가 5000초와 10000초에서는

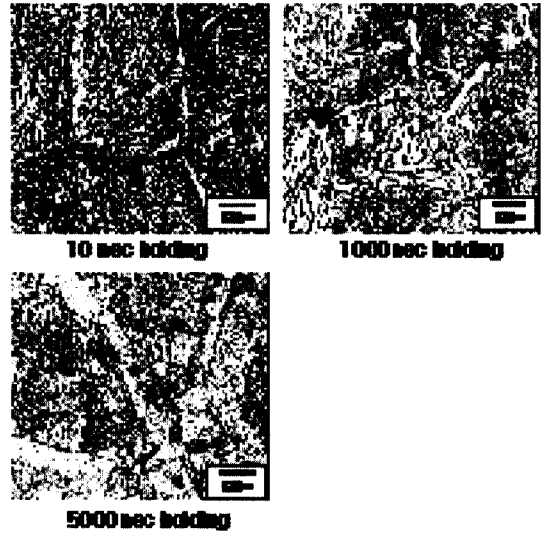


Fig. 4. Optical micrographs of specimens with holding times at 900°C.

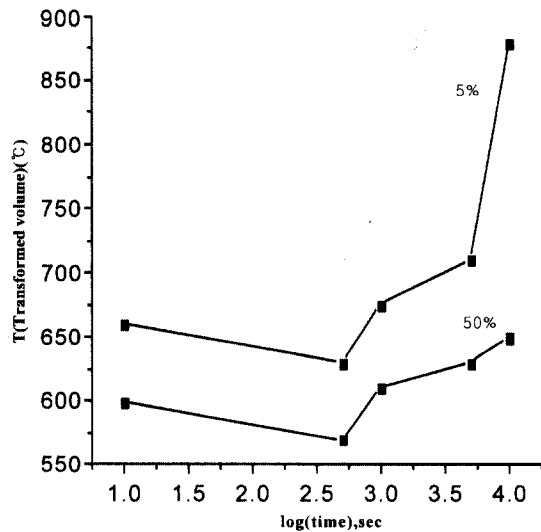


Fig. 5. The variation of 5% and 50% transformed volume temperatures with holding times at 950°C.

페라이트의 양이 크게 증가함을 나타내고 있다.

950°C에서도 10000초까지 실험하였는데 Fig. 5에 나타난 바와 같이 유지시간이 지남에 따라 변태온도가 서서히 증가하다가 5000초에서 변태온도의 폭이 커졌으며 10000초에서는 변태온도가 많이 증가하였다. OM 분석 결과는 900°C의 조직과 매우 유사하였다.

1000°C에서는 유지시간이 지남에 따라 변태온도가

증가했으며, 5000초에서는 변태온도의 급상승을 보였다(Fig. 6). 즉 5000초에서는 이미 석출이 활발히 일어나고 있었음을 알 수 있었다. 또한 다른 온도구간의 5000초의 변태온도와 비교해 볼 때 1000°C의 온도가 100°C 이상 높음으로 미루어 보아 nose 온도는 1000°C로 생각된다. 광학현미경 관찰 결과 유지시간이 지남에 따라 페라이트 양이 서서히 증가했으며, 3000초에서 다량의 페라이트가 나타남으로 볼 때 이 시간에서도 석출이 상당히 일어났다고 판단되었다.

1050°C에서는 5000초까지 실험을 수행하였는데 Fig. 7에 나타난 바와 같이 유지시간에 무관하게 변

태온도가 거의 동일하게 나타났다. 따라서 5000초까지는 석출이 일어나지 않았다고 판단되었다.

이상의 결과로부터 5%와 50% 변태 온도를 Table 2에 나타내었다.

5% 변태가 일어난 온도($T_{0.05}$)는 석출이 없는 경우는 약 650°C로 측정되었다. 따라서 석출이 어느 정도 진행된 $T_{0.05} = 700^\circ\text{C}$ 를 갖는 석출점을 이어 Iso-precipitation line을 구하였다. 50% 변태가 일어난 온도($T_{0.5}$)는 석출이 없는 경우에 약 600°C로 나타났다. 이 경우도 석출이 어느 정도 진행된 $T_{0.5} = 650^\circ\text{C}$ 를 갖는 석출점을 이어 iso-precipitation line을 구하였다(Fig. 8).

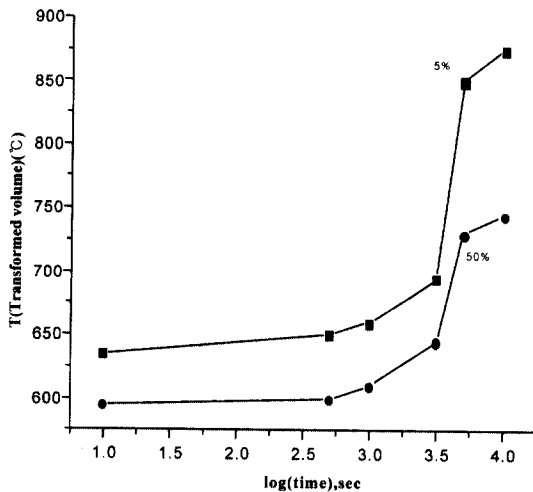


Fig. 6. The variation of 5% and 50% transformed volume temperatures with holding times at 1000°C.

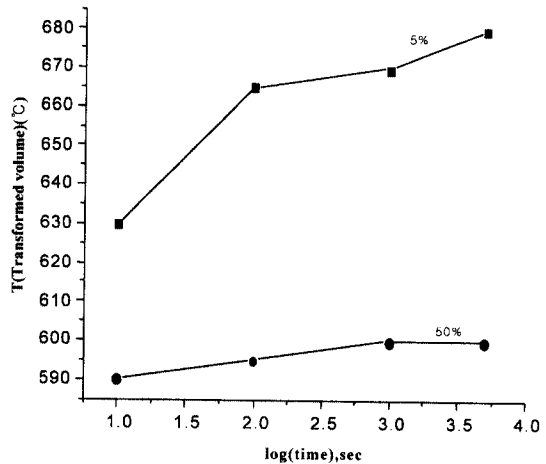


Fig. 7. The variation of 5% and 50% transformed volume temperatures with holding times at 1050°C.

Table 2. The measured 5% and 50% transformation temperatures after holding at temperatures

holding time (sec)		10	100	500	1000	3000	5000	10000
holding Tem. (°C)								
750	5%	645	650	-	660	-	645	-
	50%	600	600	-	595	-	595	-
900	5%	648	-	-	-	675	660	705
	50%	595	-	-	-	615	610	635
950	5%	-	-	600	675	-	710	880
	50%	-	-	570	610	-	630	650
1000	5%	-	-	715	660	695	845	810
	50%	-	-	600	610	645	730	650
1050	5%	630	665	-	675	-	635	-
	50%	590	595	-	600	-	600	-

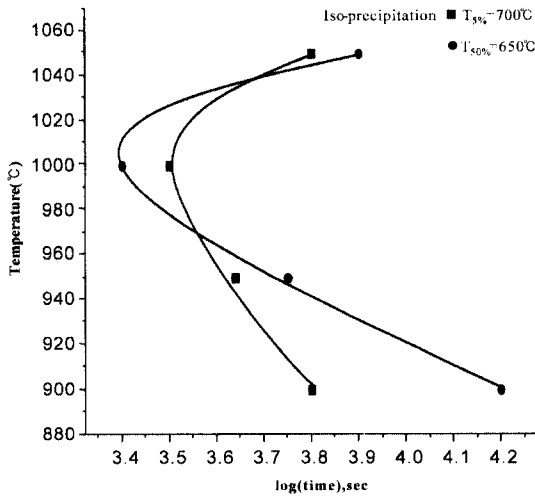


Fig. 8. The estimated iso-precipitation curves for 5% and 50% transformed volume temperatures.

3.2. 석출 속도의 수식화

Nb 첨가 강에서의 석출 거동을 위한 회석 모델을 사용하여 오스테나이트의 자유에너지($G(\gamma)$)를 표현하였다.

$$G = X_{Fe}G_{Fe} + X_{Nb}G_{Nb} + X_C G_C + X_N G_N \quad (1)$$

여기서 X_i 는 각 성분의 몰 분율이며, 부분자유에너지(G_i)는 Wagner interaction parameter(ϵ_{ij})를 사용하여 다음과 같이 표현된다.

$$G_i/RT = \ln a_i = \ln X_i + \sum X_j \epsilon_{ij} + \ln \gamma_{Fe} \quad (2)$$

여기서 $\ln \gamma_{Fe}$ 는 $-0.5 \sum \sum \epsilon_{ij} X_j X_k$ 로 표현된다. 오스테나이트 중에 형성되는 탄질화물은 $Nb(C_y N_{1-y})$ 의 형태를 만족하는 $NbC_{0.87}$, NbN 의 혼합으로 가정하였다. 탄질화물 내의 각 성분의 몰 분율은 $X_{Nb} = 1/2$, $X_C = y/2$, $X_N = (1-y)/2$ 이며 이 탄질화물의 형성 자유에너지는 Nb는 주격자(lattice I)에 들어가며 C와 N은 octahedral site인 부격자(lattice II)에 들어가는 부격자 모델(sublattice model)을 사용하여 표현하고 이상용액 모델을 가정하면 다음과 같이 표현된다.

$$G^{ppt} = y^0 G_{NbC} + (1-y)^0 G_{NbN} + RT(y \ln y + (1-y) \ln(1-y)) \quad (3)$$

위의 식에서 석출물의 부분 자유에너지를 구하면

다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} G_{NbC} &= {}^0G_{NbC} + (1-y)\Delta G + RT \ln y \\ G_{NbN} &= {}^0G_{NbN} + y\Delta G + RT \ln(1-y) \end{aligned} \quad (4)$$

여기서 ΔG 는 ${}^0G_{NbC} - {}^0G_{NbN}$ 로 표현된다. 오스테나이트와 탄질화물의 평형은 각 석출물의 형성자유에너지가 같아지는 조건으로 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} G_{NbC} &= G_{Nb}(\gamma) + 0.87G_C(\gamma) \\ G_{NbN} &= G_{Nb}(\gamma) + G_N(\gamma) \end{aligned} \quad (5)$$

한편 초기 성분을 ${}^0X_{Nb}$, 0X_C , 0X_N 라고 하고 탄질화물의 몰 분율을 f 라고 하면 탄질화물과 오스테나이트의 평형에 의해 지렛대 법칙을 적용할 수 있다.

$$\begin{aligned} {}^0X_{Nb} &= 0.5f + (1-f){}^eX_{Nb} \\ {}^0X_C &= 0.5yf + (1-f){}^eX_C \\ {}^0X_N &= 0.5(1-y)f + (1-f){}^eX_N \end{aligned} \quad (6)$$

식 (5)와 (6)을 이용하여 평형 석출량을 구하였다.

석출 속도 모델은 석출물이 핵 생성 및 성장에 의한다는 사실에 바탕을 두고 석출량 및 석출물의 크기, 분포를 구하였다. 석출은 입계에서 우선적으로 생성되는 것으로 하여 계산하였으며 석출물의 생성에 필요한 구동력은 화학 구동력으로 하였다. 석출물 생성 속도식은 고전적 핵생성 속도식을 사용하면 다음과 같다[10].

$$I = N\beta Z \exp(-\Delta G^*/RT) \exp(-\tau/t) \quad (7)$$

핵생성 자리(N)는 오스테나이트의 입계로 정의하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$N = 2/X_C^2 S_{eff} \quad (8)$$

여기서 X_C 는 격자 상수를, S_{eff} 는 유효 입계면적을 나타낸다. Nb의 탄질화물은 구형으로 나타나며 석출물이 구형으로 고려하였으며 이 때 사용되는 화학적 구동력(ΔG_{ch})으로 주어진 온도에서 Nb와 C, N의 과포화 정도의 함수이며 열역학 모델에 의해 구해진다. 계면에너지는 0.3 J/m^2 을 사용하였으며, 생성된 석출물의 성장은 오스테나이트에서 Nb의 확산에 의해 진행된다고 가정하면 성장 속도 식은 다음과 같다.

$$dr/dt = D/r (X_{Nb} - {}^eX_{Nb}) / [{}^pX_{Nb} - {}^eX_{Nb}] \quad (9)$$

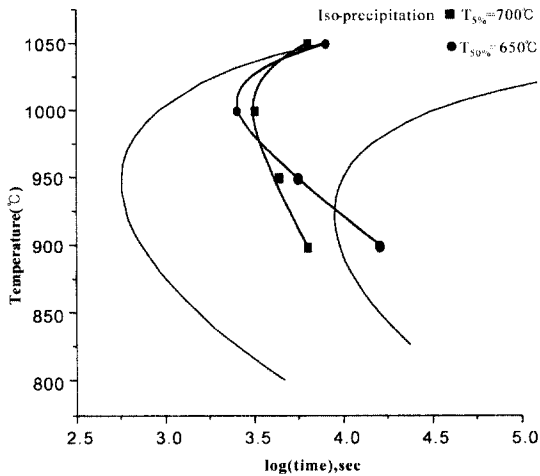


Fig. 9. The comparison of the calculated precipitation kinetics with the measured.

여기서 X_{Nb} 는 주어진 온도에서 Nb의 평형 농도이다. 석출물은 임계 크기(r_{cr}) 이상에서 성장하는 것으로 하였으며, 석출물에서의 Nb농도 (X_{Nb})를 1이라고 하여 석출물의 성장속도를 계산하였다. Fig. 9는 모델에 의해 계산된 5%와 95% 석출 곡선을 표시한 것이다. 계산된 nose 온도는 약 950°C다. 계산된 결과는 실험 결과와 비교하였는데 어느 정도 차이는 있었으나 비슷한 경향을 나타내는 것으로 생각된다.

4. 결 론

Nb 첨가강의 석출 속도를 탄질화물 형성원소가 용질원자로 존재하고 있을 때는 오스테나이트에서 페라이트로의 변태를 억제하며 탄질화물이 형성됨에 따라 페라이트 형성 억제력을 상실하여 페라이트 변태를

촉진한다는 원리를 이용하여 여러 온도 및 시간에서 석출을 시킨 후 페라이트 변태 곡선을 구하고 그 곡선으로 부터 역으로 석출 속도를 구하였다.

0.05 wt% Nb 첨가강에서는 가공이 없는 경우 약 1000°C가 석출이 가장 활발히 일어나는 것으로 생각된다. 석출이 진행됨에 따라 변태는 2단 변태의 형태를 보이며 처음 변태는 polygonal 페라이트였으며 2차 변태는 베이나이트 변태였다.

모델에 의해 석출 속도를 계산하였다. 계산된 nose 온도는 약 950°C였으며 실험 결과와 비교하였는데 어느 정도 차이는 있었으나 비슷한 경향을 나타내는 것으로 생각된다.

참고문헌

1. S.S. Hansen, J.B. Vandersande and M. Cohen ; Met. Trans., 11A (1980) 387.
2. G.Fitzsimons, K. Titto, R. Fix and A.J. DeArdo; Met. Trans., 15A (1983) 241.
3. H. Watanabe, Y. Smith and R. D.Pehlke; "The Hot Deformation of Austenite", TMS-AIME, N.Y., (1977), 140.
4. C.S. Janampa; Ph.D. Thesis, Univ. Sheffield, (1982).
5. R. Simoneau, G. Begin, and A.H. Marquis; Metals Sci., 12 (1978) 381.
6. W.J. Liu and J.J. Jonas; Met. Trans., 19A, (1988), 1403.
7. S.F. Medina; J. Mat. Sci, 32 (1997) 1487.
8. J.J. Jonas and I. Weiss; Met. Sci., 13 (1979) 238.
9. S.H. Park, S. Yue and J.J. Jonas; Met. Trans 23A, (1992) 164.
10. K.J. Lee; Script. Met. 40, 7, (1999) 837.
11. B. Dutta, E.J. Palmere and C.M. Sellars; Acta Meter. 49 (2001) 785.