

Ti-Nb-P 첨가 극저탄소 고강도 강판의 기계적 성질과 연성-취성 전이거동

박종재 · 이오연[†] · 박영구 · 한상호* · 진광근*

전북대학교 신소재공학부, 신소재개발연구센터

*POSCO 기술연구소 자동차강재연구센터

Mechanical Property and Ductile-Brittle Transition Behavior of Ti-Nb-P Added Extra Low Carbon High Strength Steel Sheets

J. J. Park, O. Y. Lee[†], Y. K. Park, S. H. Han* and K. G. Chin**

School of Advanced Materials Eng. & RCAMD, Chonbuk Nat. Univ., Chonju, Chonbuk, 561-756, Korea

*Automotive Steels Research Center, POSCO Technical Research Lab. Gwangyang, Jeonnam, 545-711, Korea

(2004년 11월 1일 받음, 2004년 12월 1일 최종수정본 받음)

Abstract The purpose of this research is to investigate the mechanical property and ductile-brittle transition temperature of Ti-Nb-P added extra low carbon interstitial free steel having a tensile strength of 440 MPa. The mechanical property and transition temperature of hot rolled steel sheets were more influenced by the coiling temperature rather than by the small amount of alloying element. Further, at the same composition, the property of the specimen coiled at low temperature was superior to that obtained at higher coiling temperature. The fracture surface of 0.005C-0.2Si-1.43Mn steel coiled at 630°C showed a ductile fracture mode at -100°C, but coiling at 670°C showed a transgranular brittle fracture mode at -90°C. The galvanized 0.006C-0.07Si-1.33Mn steel sheet annealed at 810°C has tensile strength and elongation of 442.8 MPa and 36.6%, respectively. The transition temperature of galvanized 0.006C-0.07Si-1.33Mn steel sheet was increased with a drawing ratio, and the transition temperature of the galvanized 0.006C-0.07Si-1.33Mn steel was -60°C at a drawing ratio of 1.8

Key words extra low carbon steel, transition temperature, mechanical properties, coiling temperature, drawing ratio.

1. 서 론

최근 자동차산업에서 차체 중량 경감에 의한 연비개선 효과와 안정성 확보를 목적으로 고강도 강판의 사용이 증가되고 있으며,^{1,2)} 내구수명 보증기간이 길어짐에 따라 내식성 및 도장성이 우수한 합금화 용융아연도금(Galvanneal, GA) 강판이 적극 채택되고 있다.³⁾ 또한 자동차 부품의 형상이 복잡해짐에 따라 고성형성 강판이 요구되고 있다.

Ti-Nb-P첨가 극저탄소강판은 우수한 성형성 및 고강도가 요구되는 자동차 내, 외판재로 사용되는 디입드로우 잉용 고강도 강종이다. 종래에는 Al-killed강에 P를 첨가하여 강도를 상승시키고 소둔중에 AlN 석출에 의한 {111} 재결정 집합조직을 발달시킴으로써 성형성을 확보하는 상소둔 방식을 주로 이용하였다. 그러나 상소둔재의 경우 연속소둔재에 비해 코일간 재질편차가 심하고 생

산성이 낮은 단점이 있어 최근에는 상소둔 방식에서 연속소둔 방식으로 제조공정이 전환되었다. 연속소둔의 경우 강중 탄소함량을 낮추고 강력한 탄질화물 형성원소인 Ti 혹은 Ti와 Nb를 복합 첨가하여 고용탄소 및 질소를 고착시켜 성형성을 향상시키며, P, Si, Mn 등과 같은 고용강화 원소를 첨가하여 목표 강도를 확보하는 방법을 채용하고 있다.⁴⁾

고용강화 원소 중 P는 가장 강력한 고용강화 효과를 나타낼 뿐만 아니라 제조 원가 측면에서도 유리하기 때문에 340 MPa급 이상의 고강도 고성형성 냉연강판에서는 대부분 첨가하고 있다. 하지만 P는 입계편석 경향이 강한 원소이기 때문에 첨가량이 많으면 제강 조업시 연주주편 중심부에 P편석으로 인해 슬래브 또는 열연판에서 판파단 발생⁵⁾과 냉연 강판에서 선상 굴곡 등의 결함 발생 가능성이 높게 되며, 연성-취성 전이온도(Ductile Brittle Transition Temperature, DBTT)의 상승으로 2차 가공취성을 일으킬 위험성이 있다.^{6,7)} 2차 가공취성은 디

[†]E-Mail : oylee@chonbuk.ac.kr

입드로잉이나 사용중에 판재가 입계파괴를 일으키는 민감도로 나타내며, 페라이트 입계로의 P편석에 기인한다. 이러한 P편석은 입계 결합강도를 감소시켜 페라이트 입계를 따라 파괴되는 입계 취성파괴의 원인이 된다.

보론(B)은 P와 자리경합관계를 갖고 있어 P의 입계편석을 억제하고 입계강도를 현저히 증가시켜 고강도강의 2차 가공취성을 개선하는데 가장 효과적인 원소로 알려져 있다.^{8,9)} 따라서 현재 생산되고 있는 390 MPa급 이상의 고강도 냉연강판에서 P의 입계취화의 해결 방안으로 소량의 B를 첨가하고 있다. 하지만 B는 R값(Lankford's value)과 연성을 저하시키고¹⁰⁾ 재결정 온도의 상승과 도금불량을 초래할 가능성이 있다. 강의 강도 상승을 목적으로 첨가하는 Mn도 그 함량이 높으면 R값과 연성을 감소시키고,^{11,12)} Si 첨가량이 많으면 도금층의 접착강도를 저하시킨다.¹³⁾

최근 해외 자동차사의 P함량 규제(Chrysler ≤ 0.06 wt%, Ford ≤ 0.02 wt%, V/W ≤ 0.03 wt%)로 고강도강의 강종별 성분계에 대한 제조정의 필요성이 요구되고 있으며, 이에 따라 340~440 MPa급 고강도강(CR/GA)의 2차 가공취성 개선을 위해 P 함량 감소 및 적정 수준의 B 첨가를 고려하게 되었다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 석출강화 원소인 Ti와 Nb를 복합첨가한 IF강에 고용강화 원소인 P, Si, Mn을 첨가하여 목표강도를 확보하고, 입계취성 파괴를 억제하는데 효과적인 B를 첨가한 440 MPa급 Ti-Nb-P첨가 극저탄소 고강도강판의 기계적성질과 연성-취성 천이 거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 시편은 현장에서 직접 생산한 열간압연 및 합금화 용융아연도금(galvaneal, GA) 강판으로서 화학조성은 Table 1과 같다. 기본 성분계는 440 MPa급 P첨가 극저탄소 IF강이며, 강력한 탄질화물 형성원소인 Nb와 Ti를 복합첨가하여 강종에 고용된 C, N, S등을 고착시켜 석출성을 향상시키고자 하였다. 또한 Mo-B계를 이용하여 미세석출물 형성에 의한 결정립 크기를 제어하여 DBTT 특성을 향상시키고자 하는 성분 설계를 하였다.

열연강판에 대한 DBTT 거동을 조사하기 위하여 JIS 5호 규격 (55×10×2.5 mm)의 충격시편을 가공한 다음 충격시험기 (model: Maekawa MCE-50)를 이용하여 -100°C~20°C 범위에서 10°C 간격으로 시험하였고, 일부 시편

은 SEM으로 파면을 관찰하였다. 한편 GA강판의 경우 박판(1.0 mm 이하)이기 때문에 열연강판이나 후판에서와 같은 충격흡수에너지 조사에 의한 DBTT 평가가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 GA재의 2차 가공취성 평가 방법으로 도금강판을 일정한 드로우잉비(1.7~2.5)로 컵 성형 후 귀발생(earing)부위를 절단하지 않은 상태에서 옆으로 눕혀 고정시킨 다음 원통형추(4.44 kg)를 1 m 높이에서 자유낙하시켜 컵을 과단시키는 drop weight test를 행하였다. 이때 시편의 온도는 -90~20°C의 범위에서 10°C 간격으로 시험을 실시하였다.

인장시험은 열간압연 및 GA강판을 압연방향으로 절단하여 JIS 5호 규격으로 밀링가공한 다음, 만능인장시험기를 이용하여 10 mm/min의 속도로 인장하여 항복강도, 인장강도 및 연신율을 측정하였다. 미세조직은 시편을 연마한 후 피크린산으로 부식하여 광학현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열연강판의 기계적 성질과 연성-취성 천이 거동

Fig. 1은 Ti-Nb-P첨가 열연판의 미세조직 변화에 미치는 권취온도의 영향을 나타낸 것이다. 열연판의 미세조직은 압연방향으로 연신된 미세결정 단계의 변형 페라이트 조직으로 되어 있으며, 일반적으로 페라이트의 하부구조는 비교적 전위밀도가 높은 아결정립으로 구성되어 있다.¹⁴⁾ 이들 변형 페라이트는 권취온도가 상승함에 따라 재결정되어 매우 미세한 등축 페라이트 조직으로 변화되지만 전위소멸과 함께 석출물의 조대화으로 인해 강도는 현저하게 감소한다. 700°C에서 고온권취한 0.006C-0.07Si-1.33Mn강의 조직은 다른 시험대상 강종에 비하여 페라이트 결정립이 미세한 편인데, 이것은 어느 정도 재결정이 일어났기 때문이다. 한편 0.006C-1.28Mn-0.04Mo강의 경우 재결정 지연효과가 큰 Nb, Ti첨가량과 Mn량도 다른 두 강종에 비하여 작기 때문에 비교적 낮은 권취온도에서도 변형페라이트가 상당히 조대화되어 있다. 물론 이 강종은 다른 강종과 달리 0.04%Mo이 첨가되어 있지만, 변태온도 지연효과가 Nb보다 훨씬 작고 첨가량이 작기 때문에 조대한 변형 페라이트 조직을 나타낸 것으로 생각된다.

Fig. 2는 열연강판의 기계적 성질과 권취온도와의 관계를 나타낸 것으로 권취온도가 상승함에 따라 강도가 감

Table 1. Chemical composition of Ti-Nb IF steels

(wt.%)

specimens	C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	Al	Mo	N	B
A	0.0050	0.200	1.43	0.065	0.0042	0.048	0.029	0.045	0.001	0.0012	0.0012
B	0.0062	0.070	1.33	0.065	0.0071	0.051	0.025	0.052	0.001	0.0018	0.0013
C	0.0040	0.056	1.28	0.063	0.0081	0.042	0.020	0.048	0.038	0.0014	0.0010

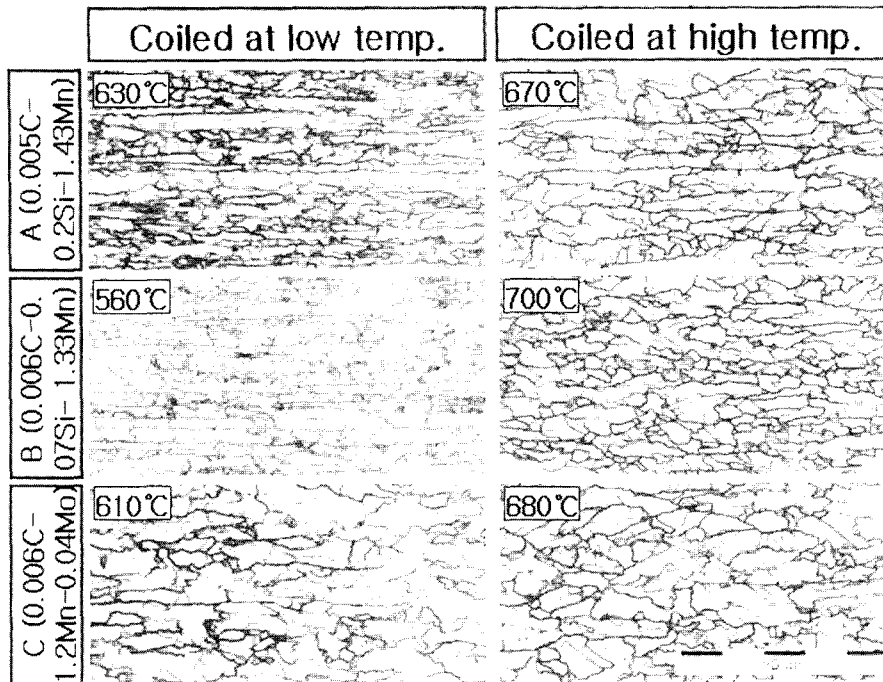


Fig. 1. Microstructural changes of Ti-Nb-P added hot rolled steel sheets with a different coiling temperature.

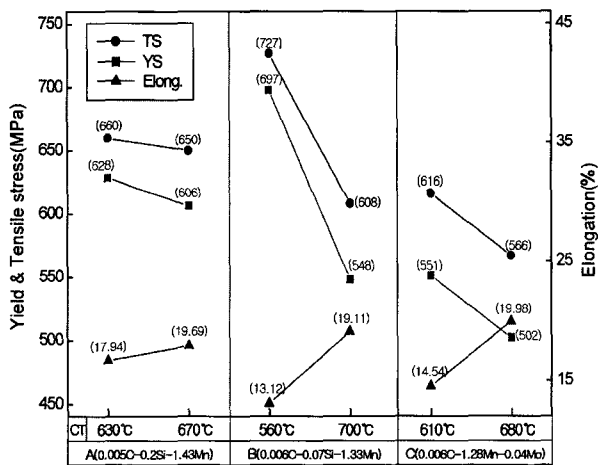


Fig. 2. Tensile properties of Ti-Nb-P added hot rolled steel sheets with a different coiling temperature.

소하고 연성은 증가하였다. 0.005C-0.2Si-1.43Mn강의 경우 고용강화 원소인 Si와 Mn첨가량이 다른 두 강종보다 많고 석출강화원소인 Ti, Nb가 함유되어 있어 630°C의 비교적 높은 권취온도에서도 인장강도 660 MPa, 연신율 17.9%를 나타내었다. 그러나 560°C에서 권취한 0.006C-0.07Si-1.33Mn 강은 0.005C-0.2Si-1.43Mn 강보다 Si 및 Mn량이 작음에도 불구하고 권취온도가 낮기 때문에 연신율은 떨어지나 인장강도가 727 MPa로 매우 높았다. 이러한 이유는 Fig. 1에서 알 수 있듯이 권취온도가 낮을 경우 변형페라이트 자체가 미세하고 하부 구조내에 높은

전위밀도를 갖는 아결정립으로 구성되어 있으며, 미세한 탄질화물의 석출 강화효과가 크기 때문¹⁵⁾이라고 생각할 수 있다. 일반적으로 열연판의 기계적 성질은 첨가원소 뿐만 아니라 권취온도에 큰 영향을 받지만 화학성분이 유사한 강종의 경우 권취온도가 더욱 큰 영향을 미치게 된다. 한편 0.006C-1.28Mn-0.04Mo 강은 다른 강종에 비하여 변형 페라이트가 조대하고 석출강화 원소인 Ti, Nb와 고용강화 원소인 Si, Mn량이 작기 때문에 인장강도가 낮은 것으로 생각된다.

Fig. 3은 열연강판의 연성-취성 전이 거동에 미치는 권취온도의 영향을 나타낸 것이다. 동일 강종의 경우 저온 권취재의 DBTT가 고온 권취재보다 취성파괴를 일으키는 온도가 저하하는 우수한 연성-취성 거동을 보였는데, 이것은 저온권취에 의한 페라이트의 입자미세화 효과에 기인된 것으로 생각된다. Petch¹⁶⁾에 의하면 micro alloying steel에서 충격전이온도는 결정립 크기(\sqrt{D})에 비례하여 감소하는데, 결정입계는 강력한 균열전파의 장애물로 작용하기 때문이라고 설명한 바 있다.

저온 권취한 3 강종의 충격흡수에너지는 -100°C에서 26.5~32.3 kg-m의 높은 값을 갖는데 비해 고온 권취한 0.005C-0.2Si-1.43Mn(A2)과 0.006C-1.28Mn-0.04Mo(C2) 강은 5.2~7.1 kg-m로서 매우 작은 값을 나타내었다. 상기 고온 권취재(A2와 C2)의 DBTT는 각각 -100°C와 -70°C 이었다. 그러나 고온 권취한 경우에도 0.006C-0.07Si-1.33Mn(B2)강의 충격흡수에너지는 -100°C에서도 21.7 kg-m로서 매우 높은 충격인성을 나타내었다. 이것은 Fig.

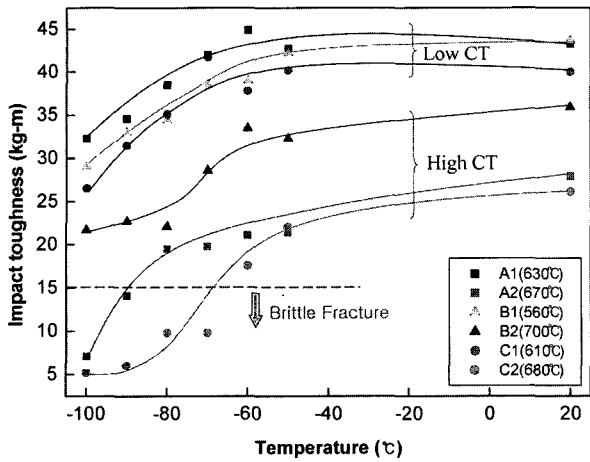


Fig. 3. Ductile to brittle transition behavior of Ti-Nb-P added hot rolled steel sheet.

1에서 알 수 있듯이 700°C의 권취온도에서 일부 재결정이 진행되어 매우 미세한 등축 페라이트의 분율이 많아지기 때문이다. 한편 0.006C-1.28Mn-0.04Mo강은 저온 및 고온 권취한 경우 다른 두 강종에 비하여 전온도 범위에 걸쳐 비교적 낮은 충격흡수에너지를 나타내었는데, 이것은 다른 강종보다 Mn 및 Nb 첨가량이 낮는데 기인한 것으로 생각된다. DBTT특성에 미치는 첨가원소의 영향 중 B효과에 대해서는 잘 알려져 있지만,^{8,9)} Nb첨가의 영향에 대한 연구결과는 많지 않다. Rege등¹⁷⁾의 보

고에 의하면 극저탄소강에 첨가된 Nb는 B과 마찬가지로 주로 고용상태로 존재하여 결정입계에 편석되며 결국 페라이트 입계강화에 기여하므로써 우수한 DBTT특성을 갖는다고 주장하였다.

Fig. 4는 권취온도에 따른 열연강판의 연성-취성 파면을 관찰하기 위하여 -70°C~-100°C 범위에서 충격시험한 파괴단면을 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 630°C에서 권취한 0.005C-0.2Si-1.43Mn 강은 -100°C까지 전형적인 연성파괴를 보이는 반면에, 670°C의 권취재는 -90°C에서 물결무늬 모양의 입내 취성파면을 나타내었다. 또한 3 강종 중에서 가장 높은 DBTT를 나타낸 0.006C-1.28Si-0.04Mo강은 680°C의 고온권취시 -70°C에서도 전형적인 입내 취성파면을 보임으로서 충격흡수에너지가 낮았던 사실과 잘 부합하였다. 특히 Fig. 4에서 원형으로 표시된 부분은 아결정입계를 통하여 파단된 흔적이 관찰되는데, 이것은 대경각 입계에 비하여 P의 확산거리가 작기 때문에 P의 확산에 의한 입계파괴 가능성이 크며 DBTT 상승 요인이 될 수 있다.

3.2 GA강판의 기계적 성질과 DBTT에 미치는 드로우잉비의 영향

연속소둔(continuous annealing line) 및 연속용융아연도금(continuous galvanizing line) 공정에서 기계적 성질에 가장 크게 영향을 미치는 공정은 소둔온도(soaking temp.)

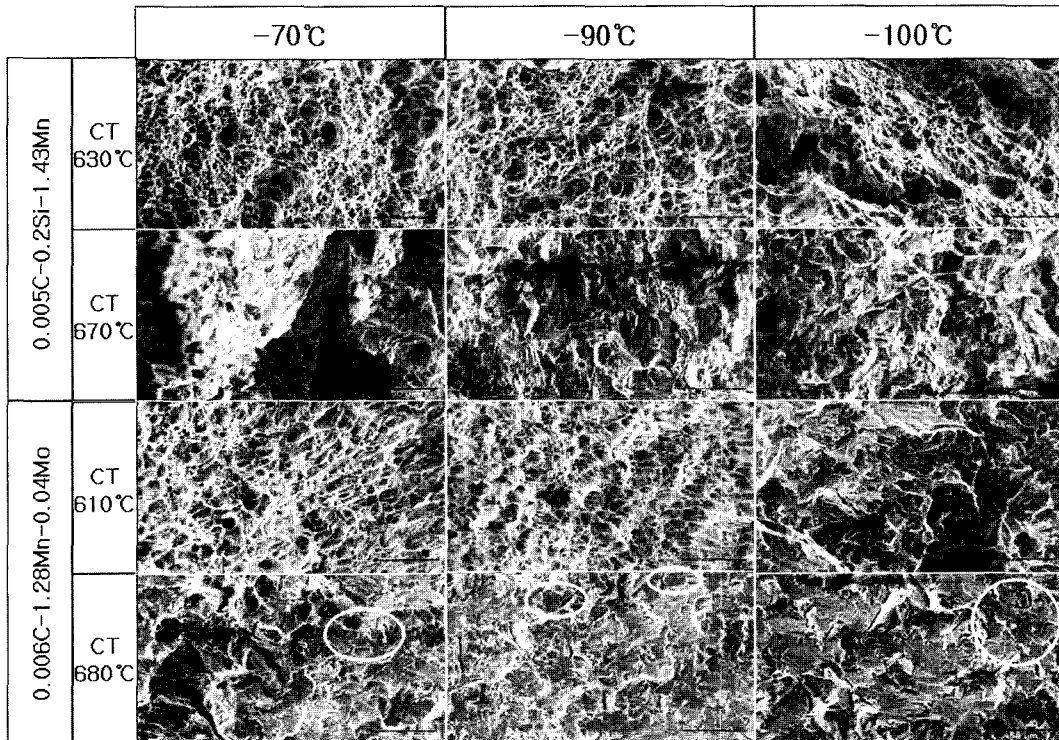


Fig. 4. Fractographs of 0.005C-0.2Si-1.43Mn and 0.006C-1.28Mn-0.04Mo hot rolled steel sheet with a different coiling temperature.

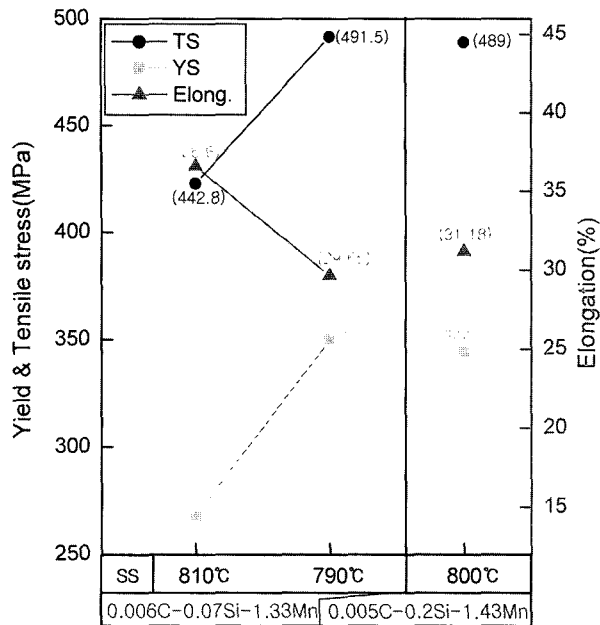


Fig. 5. Tensile properties of Ti-Nb-P added galvanized steel sheets with a different soaking temperature.

와 시간이다. Fig. 5는 GA처리한 0.006C-0.07Si-1.33Mn강과 0.005C-0.2Si-1.43Mn강의 소둔온도에 따른 기계적 성질을 나타낸 것이다. 0.006C-0.07Si-1.33Mn강의 인장강도는 790°C와 810°C에서 각각 491.5 MPa와 442.8 MPa로서 소둔온도가 상승함에 따라 10% 정도 감소하였으며, 연신율은 29.65%에서 36.6%로 증가하였다. 한편 0.005C-0.2Si-1.43Mn강은 상기 강종의 중간온도인 800°C의 소둔온도에서도 비교적 높은 강도와 연성을 보였는데, 이것은 상기 강종보다 Si, Mn첨가량 증가로 인한 고용강화 효과에 기인된 것으로 생각된다. Fig. 6은 Fig. 5에서 설명한 바 있는 GA재의 미세조직으로서 790°C에서 소둔한 0.006C-0.07Si-1.33Mn 강은 일부 재결정 조직이 관찰되고 있는데 반하여, 810°C의 소둔온도에서는 재결정이 완료된 후 결정성장이 진행된 단계라고 볼 수 있다. 또한 800°C에서 소둔한 0.005C-0.2Si-1.43Mn강의 조직은 790°C에서 소둔한 경우와 유사하게 일부 변형조직이 잔존하였다.

Fig. 7은 GA처리한 0.005C-0.2Si-1.43Mn강과 0.004C-0.16Si-1.25Mn강의 DBTT에 미치는 드로우잉비의 영향을 나타낸 것으로 두 강종 모두 드로우잉비가 증가함에 따라 DBTT가 상승하였다. DBTT 특성은 0.005C-0.2Si-1.43Mn강이 0.004C-0.16Si-1.25Mn강에 비하여 드로우잉비 전구간에 걸쳐 우수하였는데, 이것은 Table 1에서 알 수 있듯이 C 및 P 함량의 차이에 기인된 것으로 볼 수 있다. 즉 0.005C-0.2Si-1.43Mn 첨가강은 0.004C-0.16Si-1.25Mn강에 비하여 C함량은 많고, 2차가공취성의 직접 원인이 되는 P함량이 작음을 알 수 있다. 물론 본 강종

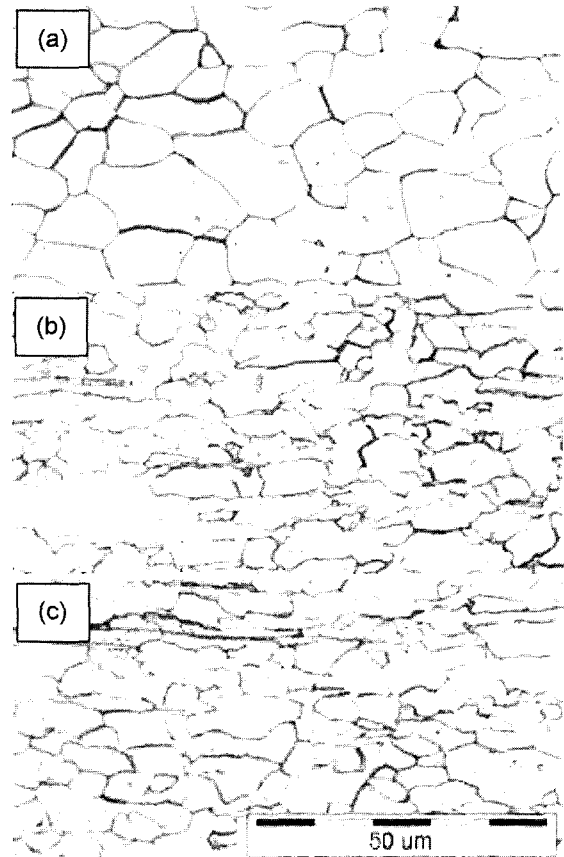


Fig. 6. Optical microstructures of Ti-Nb-P added galvanized steel sheets with a different soaking temperature. (a) 810°C, (b) 790°C and (c) 800°C. (a),(b) correspond to 0.006C -0.07Si-1.33Mn steel and (c) is 0.005C-0.2Si-1.43Mn steel.

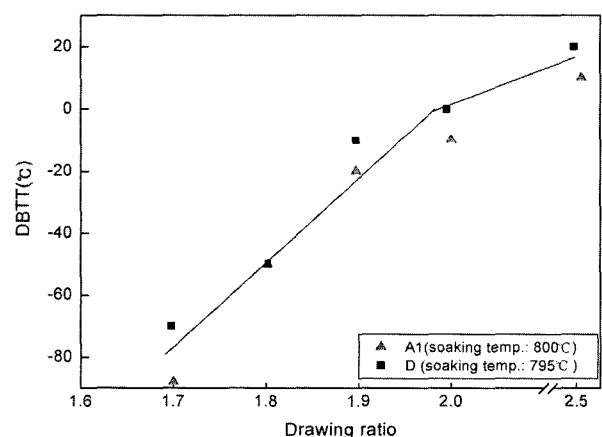


Fig. 7. DBTT behavior of the 0.005C-0.2Si-1.43Mn and 0.004C-0.16Si-1.25Mn galvanized steel sheets with a various drawing ratio.

은 Ti-Nb 복합첨가로 인하여 대부분의 고용탄소는 고착되었을 것으로 추측된다. 하지만 일부 잔존하는 고용C는 자리경쟁관계에 있는 P의 입계편석을 억제하는 효과가 있

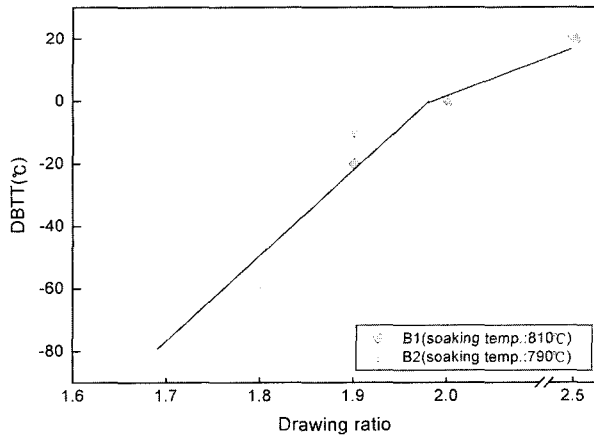


Fig. 8. DBTT behavior of the 0.006C-0.07Si-1.33Mn galvanized steel sheets with a various drawing ratio.

으며,^{18,19)} 고용 C자체가 입계 결합력을 증가시키는데 기여할 것이다.^{19,20)} 또한 P는 페라이트 입계에 편석을 하여 2차가공시 입계파괴를 일으키는 등 DBTT특성을 저하시킨다.^{6,7)}

Fig. 8은 GA처리한 0.006C-0.07Si-1.33Mn강의 DBTT에 미치는 드로우잉비와 소둔온도의 영향을 나타낸 것이다. DBTT특성은 Fig. 7과 같이 드로우잉비가 증가함에 따라 2차 가공취성을 일으키는 온도가 상승하며, 드로우잉비가 1.8과 2.5 일때 DBTT는 각각 -60°C와 20°C로 나타났다. 예를들면 상온에서 자동차용 강판을 심하게 디입드로우잉(D/R=2.5)할때 취성파괴를 일으킨다는 의미가 된다. 일반적으로 CGL공정에서 소둔온도가 높고 유지시간이 길어지면 P의 입계편석으로 인해 DBTT특성이 나빠지는 것으로 알려져 있다.²¹⁾ 그러나 Fig. 8에 나타난 DBTT에 미치는 소둔온도의 영향을 보면, 저온소둔(790°C)한 GA재와 고온소둔(810°C)한 GA재의 DBTT특성이 드로우잉비 전구간에 걸쳐 동등한 수준 내지는 고온소둔재의 DBTT가 약간 낮아지는 경향을 나타내었다. 고온소둔재는 저온소둔재에 비하여 P의 입계편석으로 인한 취화 발생 가능성이 높지만, Fig. 5에서 알 수 있듯이 저온소둔재에 비하여 강도저하(-50 MPa)와 연신율 증가(+7%)로 인해 가공성이 향상되기 때문이라고 판단된다. 이와 같이 GA재의 DBTT특성은 소둔온도에 따른 P의 입계편석과 재질특성이 복합적으로 영향을 미칠 것으로 생각된다.

한편 드로우잉비의 증가에 따라 2차 가공취성을 나타내는 온도가 높아지는 것은 두 가지 측면에서 그 이유를 생각해 볼 수 있다. 첫째는 드로우잉비의 증가에 따라 가공경화에 의해 소성변형을 일으키는데 필요한 전단응력이 증가하여 벽계균열 전파에 의한 취성파괴의 경향이 증가한다고 가정할 수 있다. 일반적으로 금속의 취성파괴는 소성변형에 필요한 전단응력보다 Griffith 조건으

로 주어지는 입계응력이 작을 때 일어나는 것으로 알려져 있다. P첨가 극저탄소강의 경우에는 P의 입계편석에 의해 결정립계 강도가 감소하므로, 결정립의 가공경화에 의해 전단응력이 증가할 경우 입계분리에 의한 취성파괴가 쉽게 일어날 수 있다. 둘째는 드로우잉비가 증가할수록 드로우잉 방향으로 연신된 결정립의 배열정도가 증가하여 입계균열의 전파가 용이하게 된다는 가정이다. 이 가정은 입내 취성 파괴의 경우에도 결정립 크기가 증가할수록 입내 취성파괴에 필요한 입계응력이 감소한다는 점을 고려하면 입내 및 입계 취성파괴의 경우 모두 적용할 수 있다.

4. 결 론

Ti-Nb-P 첨가 극저탄소강에서 열연강판의 기계적 성질과 연성-취성전이 온도는 합금원소 첨가량보다 권취온도의 영향이 크며, 동일 강종의 경우 저온 권취재가 고온 권취재보다 우수하였다. 630°C에서 권취한 0.005C-0.2Si-1.43Mn강은 -100°C에서도 전형적인 연성파괴를 나타내지만 670°C의 권취재는 -90°C에서 물결무늬 모양의 입내 취성파괴를 보였다. 810°C에서 소둔후 GA처리한 0.006C-0.07Si-1.33Mn강판의 인장강도와 연신율은 각각 442.8 MPa와 36.6%로서 목표강도인 440 MPa를 상회하였다. GA처리한 0.006C-0.07Si-1.33Mn강판의 천이온도는 드로우잉비가 증가함에 따라 상승하였으며, 드로우잉비 1.8일때 천이온도는 -60°C이었다.

참 고 문 헌

1. W. C. Jeong and K. M. Cho, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **37**, 672 (1997).
2. K. Matsumoto, S. Hamanaka, T. Yamada and T. Tanaka, ISIJ, **34**, 269 (1994).
3. M. Guttman, Y. Lepretre, A. Aubry, M. J. Roch and H. Baudin, GALVATECH'95, Warrendale, PA, 295 (1995).
4. T. Urabe, T. Fujita, K. Nakajima, F. Kitano and Y. Hosoya, IF Steel 2000 Proceedings, 215 (2000).
5. H. J. Kang, J. H. Kawk, K. K. Chin and S. K. Chang, J. Kor. Inst. of Met & Mater., **30**, 1165 (1992).
6. A. R. Marder, Prog. Mat. Sci., **45**, 191 (2000).
7. G. L. Krasko and G. B. Olson, Solid State Comm., **76**, 247 (1990).
8. M. Yamada, Y. Tokunaga and M. Yamamoto, Tetsu-To-Hagane, **73**, 1049 (1987).
9. C. M. Liu, T. Nagoya, K. Abiko, and H. Kimura, Metall. Trans., **23A**, 263 (1992).
10. I. Tsukatuni, Tetsu-To Hagane, **75**, 774 (1989).
11. Y. Tokunaga and H. Kato: Metallurgy of Vacuum Degassed Steel Products, ed. by R. Pradhan, TMS-AIME, Warrendale, PA, 91 (1990).
12. H. Katoh, H. Takechi, N. Takahashi and M. Abe:

- Technology of Continuously Annealed Cold Rolled Sheet Steels, ed. by R. Pradhan, TMS-AIME, Warrendale, PA, 37 (1985).
13. A. Nishimoto, J. Inagaki and K. Nakaoka, *Tetsu-To-Hagane*, **68**, 1404 (1982).
 14. P. L. Mangonon and W. E. Heitman, *Microalloying*, **75**, 59 (1975).
 15. S. S. Kang, O. Y. Lee, S. H. Han, K. G. Chin and B. S. Seong, *Kor. J. of Mat. Research*, **13**, 683 (2003).
 16. N. J. Petch, *Proc. Swampscott Conf.*, MIT Press, 54 (1959).
 17. J. S. Rege, M. Hua, G. I. Garcia and A. J. DeArdo, *ISIJ*, **40**, 191 (2000).
 18. H. Erhart and H. J. Grabke, *Met. Sci.*, **15**, 401 (1981).
 19. H. J. Grabke, *ISIJ*, **29**, 529 (1989).
 20. M. Shimiz, Ph.D Thesis, Kyoto Univ. (1972).
 21. E. Yasuhara, K. Sakata and T. Kato, *CAMP. ISIJ.*, **5I**, 2503 (1992).