열분석법에 의한 Cu를 함유한 HSLA강의 시효 거동에 관한 연구
(A Study on the Ageing Behavior of Cu-bearing HSLA steels by thermal analysis)

박태원*,심인옥*,김영우* ,강정윤**
* 국방 과학 연구소,대전
** 부산 대학교,부산

ABSTRACTS The ageing behavior of Cu-bearing HSLA steels was studied by using Differential scanning calorimetry(DSC), Transmission electron microscopy and hardness tester. Two heat evolution peaks were observed during DSC scans over the temperature range of 25~590℃ at a heating rate of 5℃ /min. The peaks appeared in low (241~319℃ : HSLA-A , 224~310℃ : HSLA-B) and high temperature (514~590℃ : HSLA-A , 451~558℃ : HSLA-B) are attributed to the formation of coherent Cu-clusters and noncoherent ε-Cu phase,respectively. It was confirmed that as ageing proceeds,the coherent bcc Cu-clusters transform to noncoherent fcc ε-Cu phase. In the case of the ageing to peak hardness at 300℃ and 400℃, the coherent Cu-clusters contributed to the hardening. As ageing time and temperature increase over peak hardness, noncoherent ε-Cu are formed and hardness decreases.

1. 서 론

일반적으로 강에 Cu를 첨가하면 대기중 또는 해수중에서 내식성이 향상되고 석출 경화로 인하여 항복 강도가 상승하는 것으로 알려져 있다.[3] Cu는 또 오스테나이트-페라이트 변태 온도를 낮추어 변태 속도를 느리게하나 주로 석출 경화 목적으로 첨가된다. 즉 시효중 ε-Cu의 석출로 저탄소강의 강도가 증가하는 것으로 알려져 있다. Fe-Cu 합금에 있어서 석출은 초기에 정합인 bcc 구조의 Cu clusters가 생성되고 시효가 계속되면 비정합인 fcc 구조의 ε-Cu가 생성되는 것으로 알려져 있으나 연구자들에 따라 한정된 온도 및 시간 범위내에서 연구를 행하였기 때문에 이러한 상들에 대한 정확한 생성 온도 범위 및 각 상이 경도 및 강도에 미치는 영향 등은 정확히 확립되어 있지 않은 상태이다. 본 연구에서는 Al합금 및 기타 합금의 석출상 거동 연구에 많이 응용되고 있는 시차 주사 열분석법 (Differential

Scanning Calorimetry, DSC)을 이용하여 이러한 상의 존재 온도 범위, 저온에서 생성되는 상(Cu-clusters)과 고온에서 생성되는 상(ε-Cu)과의 관계 및 이러한 상들이 강화에 미치는 영향에 대해서 연구하고자 한다.

2. 실 험 방 법

본 실험에서 사용한 재료는 25kg 잉고트를 용해 주조하여 단조(1200℃) 및 열간 압연 (1100℃)을 행하여 13mm두께의 시편을 만들었으며 마무리 압연 온도는 800℃가 되도록 하였다. 이렇게 제작된 시료의 화학 조성은 표 1과 같다. HSLA-A합금보다 HSLA-B 합금의 경우가 Ni, Cu, Mn, Mo의 양이 약간 많이 함유되어 있다. 그리고 (A),(B)합금의 열분석 측정시 나타나는 Cu첨가에 의한 피이크 양상의 변화를 관찰하기 위해 Cu가 첨가되지 않은 합금(C)을 제조하였다.

900℃에서 1시간동안 수직로에서 유지하여 오스테나이트화처리를 행하여 수냉하였으며 수냉 후 300~750℃ 온도 범위에서 여러 시간 동안 시효하여 각 조건에 따라 경도 측정, 전자 현미경 관찰 및 열분석을 행하였다.

3. 실 험 결 과 및 고 찰

그림 1은 HSLA-A, HSLA-B, HSLA-C 세 합금을 900℃에서 1시간동안 오스테나이트처리한 후 수냉한 시편을 25~590℃온도 범위에서 5 및 7.5℃/min으로 열분석한 결과이다. 5℃/min의 승온 속도로 측정하였을 때 Cu를 첨가하지 않은 HSLA-C합금의 열분석 곡선인 (a)의 경우에는 측정 온도 범위내에서 아무런 피이크도 관찰되지 않았으나 Cu를 첨가한 (b)와 (c)의 열분석 곡선에는 두 합금 모두 저온으로 부터 2개의 발열 반응이 나타남을 알 수 있다. 앞에서 언급하였지만 Fe-Cu 합금의 석출은 초기에 정합의 bcc 구조인 Cu-Cluster가 생성되고 다음에 부정합인 fcc구조의 ε-Cu가 생성되는 것으로 제안되고 있다. 또 DeArdo 등[7] 은 정합인 Cu-rich clusters가 초기에 생성되어 최대 경도 및 강도에 기여하며 이 clusters가 약 450~500℃ 온도 범위에서 fcc Cu로 변태됨을 보고하고 있다. Cu와 관련된 석출상을 고려해 볼 때, 저온에서 생성된 발열 피이크에 기인된 상은 정합의 Cu-rich clusters상, 그리고 고온에서 생성된 발열 피이크에 기인된 상은 부정합의 ε-Cu상의 생성에 의한 것으로 판단된다.

그림 2의 (a)는 ε-Cu상의 명시 야상, (b)는 암시 야상, (c)는 이 상으로부터의 SADP를 나타내었으며 (d)는 이 것을 Indexing한 것이다. 이 것으로 보아 열분석 곡선상의 500℃부근에서 나타나는 피이크는 ε-Cu상의 생성에 의한 것임을 확인할

수 있다.

그림 3의 (a),(b)는 각각 HSLA-A강과 HSLA-B강을 900℃에서 오스테나이트화 처리하여 수냉한 후 300, 400, 500, 600 및 700℃에서 여러 시간 동안 시효한 시효 경화 곡선이다. 경도 값은 전체적으로 HSLA-B강의 경우가 HSLA-A강의 경우보다 상당히 높은데 이것은 Cu양이 많은 HSLA-B강의 경우가 경화에 기여하는 Cu-Cluster 및 ε-Cu양이 더 많으며 또한 고용 강화에 기여하는 Ni 및 다른 합금 원소의 양이 더 많기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) HSLA-A강과 HSLA-B강을 5℃/min의 승온 속도로 열분석할 경우 모두 저온으로 부터 2개의 발열이 나타나며 낮은 온도 (241~319℃ : HSLA-A, 224~310℃ :HSLA-B)에서 나타나는 반응은 정합의 Cu-Clusters의 생성에 의한 발열로 판단되며 고온 (514~590℃ : HSLA-A, 451~558℃ : HSLA-B)에서 나타나는 반응은 부정합의 ε-Cu상의 생성에 의한 것으로 판명되었다.

2) Cu를 함유한 저합금 고장력강의 시효 석출은 정합의 Cu-Clusters가 시효 초기에 생성되고 시효가 진행될수록 부정합인 ε-Cu 상으로 변태되는 것으로 판단된다.

3) 300℃, 400℃에서 시효하였을 경우에는 주로 정합의 Cu-Clusters가 경화에 기여하나 이 보다 고온이 되면 Cu-Clusters와 ε-Cu상이 같이 경화에 기여하다가 시효 시간 및 온도가 증가할수록 Cu-Clusters의 영향이 점점 감소하며 ε-Cu상이 조대화 되어 경도가 감소함을 알 수 있다.

5. 참 고 문 헌

1. In 787.A Precipitation Hardening Alloy steel, The International Nickel Company, Inc., New York, 1978.
2. Mil-S-24645A(SH), 10 January, 1990
3. Isao Masaoka, Iwao Takase, aand. Ryoichi SaSaKi : Iron and steel., 13. (1979) 63
4. S.R Goodman, S.S Brenner, and J.R. Low. J.R : Metall Trans., 4 (1973) 2363
5. E. Hornbogen and R.C. Glemm : Trans Metall.Soc.AIME,218 (1960)1064.

Table 1 Chemical compotion of HSLA steels. (wt. %)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Nb	S-Al	B	N
HSLA - A	0.055	0.281	0.439	0.005	0.006	1.01	0.7	1.2	0.18	0.037	0.043	8	26
HSLA - B	0.053	0.308	0.880	0.005	0.008	3.62	0.629	1.5	0.434	0.037	0.049	7	19
HSLA - C	0.05	0.30	0.8			3.5	0.6		0.4	0.038			

B, N are in ppm

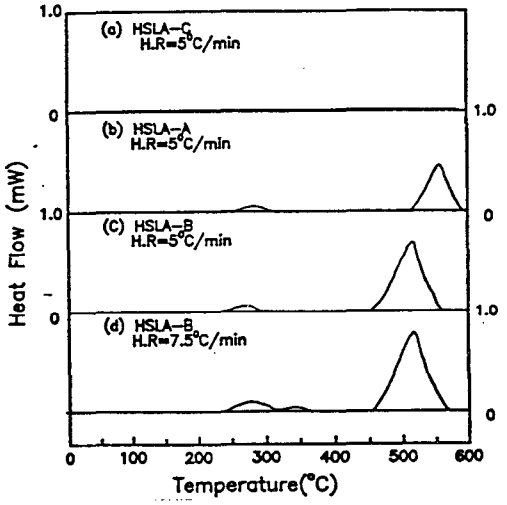


Fig. 1 DSC curves of HSLA-A, HSLA-B and HSLA-C steels quenched from 900℃. Heating rate : 5℃/min

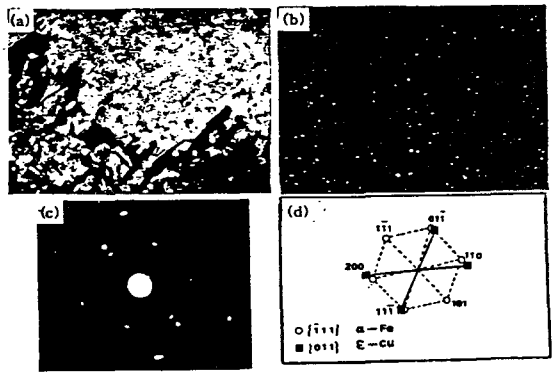
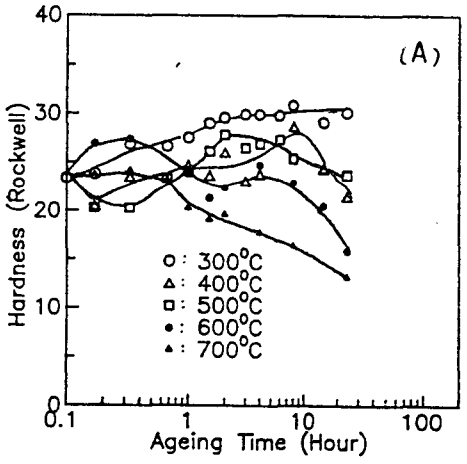


Fig. 2 TEM micrographs showing ε-Cu phase in HSLA-B steel aged at 500℃.



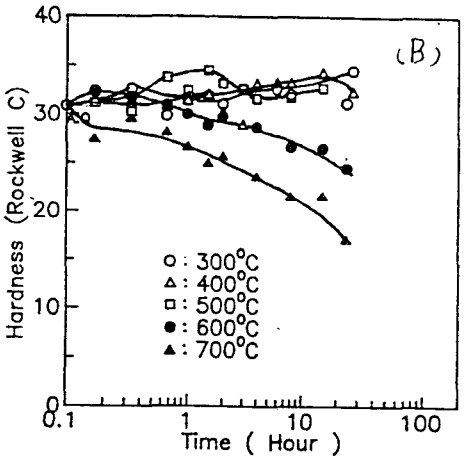


Fig. 3 Age hardening curves of HSLA-A and HSLA-B steels aged for various time at 300, 400, 500, 600 and 700℃