

Si 첨가강의 Descaling 특성에 미치는 강조성 및 가열온도의 영향

최진원*, 권순주**
기술연구소, POSCO*
신소재공학부, 포항공과대학교**

Effects of Composition and Temperature on the Descaling Characteristics in Si Containing Steel

J. W. Choi* and S. J. Kwon**
Research Laboratories, POSCO*
Dept. of Materials Science and Engineering, POSTECH**

Abstract

Low carbon steels containing Si of up to 1.2 wt% were oxidized in air at 1373 K and 1523 K, i.e. below and above the eutectic temperature of FeO and Fe₂SiO₄. The influence of a impurity element, S on behavior of scale formation during oxidation was investigated by using Möchssbauer spectroscopy and EDS. This allowed establishment of an interface oxidation model of Si-added steel depending on temperature and an impurity element. A compound of FeO and FeS was formed in the scale/matrix interface of low carbon steels containing S of up to 0.03 wt% oxidized above 1213 K of the eutectic temperature. This was flat formed between Fe₂SiO₄ nodules along the scale/matrix interface without selective oxidation. It is due to low viscosity and high wettability of the compound of FeO and FeS in liquid. Conventional metallographic examinations revealed that roughness of the scale/matrix interface in Si-added steels became flat as the content of S increased. It was independent of oxidizing temperature and Si content. Effects of oxidizing temperature and an impurity element content on descaling characteristics in Si-added steels were evaluated by using a hydraulic descaling simulator. Good descaling characteristics was attributable to this flatness of the scale/matrix interface.

Key words : descaling, oxidation, Si-added steels, impurity element, inteface oxidation model

1. 서론

철강기술의 발전방향은 고품질화, 고생산성 그리고 에너지 절약에 따른 조업단가의 절감을 지향하고 있다. 여기에 수요가의 주문다양화로 고품질 강재가 요구되고 있어 품질 및 제조원가 양면을 충족시킬 수 있는 제품개발이 필요할 뿐 아니라 제품의 신뢰성을 향상시켜야 한다.

최근에는 고강도와 고가공성을 동시에 만족하기 위해 Si 함유량이 높은 강판을 생산하려는 경향이 있다. 그러나 Si의 첨가로 scale과 강재 사이에 FeO-Fe₂SiO₄ 공정화합물(eutectic compound)이 형성되어 scale과 강재 사이의 결합이 견고해져서 descaling이 더욱 어렵게 되어 산세공정을 통해서 쉽게 제거되지 않으며 표면 결함을 유발한다.^(1~4) 이러한 표면 결합은 특히 PO(Pickled & Oiled)재로 쓰이는 강판의 도장시 큰 문제를 야기 시킨다.

이 문제를 해결키 위해서는 두 가지 방안을 생각할 수 있다. 첫 번째는 descaling 장치에서 고압

수를 내뿜는 노즐의 분사압력을 증가시키는 것이다. 강재 표면에 기계적인 충격이 커지기 때문에 descaling은 잘 되지만 강재의 표면온도 저하로 적절한 열간 압연 온도를 확보하기 힘들다. 따라서 적절한 노즐의 분사 압력을 생각해야 하고 그 효과에는 한계가 있다. 두 번째 방안은 압연 전 가열 소둔 조건 및 합금 성분의 영향을 생각할 수 있다. 열처리 온도 및 합금 성분의 첨가를 통하여 descaling성이 양호한 산화층을 형성시키는 것이다. 그러므로 본 연구에서는 Si 첨가 강에서의 적 scale 표면결합 저감을 위하여 가열 온도 및 합금 성분이 산화층 형성 거동 및 descaling 특성에 미치는 영향을 검토함으로써 표면품질 향상 방안을 검토하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시편 준비

시료의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. No.1은 첨가 원소를 첨가하지 않은 기본 강재(Base steel)이다. No.2~4는 Si의 영향을 보기 위하여 준비하였고, No.5~7은 S의 영향을, No.8~10은 P의 영향을 보기 위하여 준비하였으며 그리고 No.11~13은 S와 P의 복합 효과를 보기 위하여 준비하였다. 이중 No.5~13의 Si 함량은 1.0wt% 정도이다.

Table 1 Chemical Compositions of Specimens (wt%)

Steel	C	Si	Mn	S	P	Remarks
1	0.049	0.05	0.62	-	-	Base steel
2	0.053	0.55	0.65	-	-	Influence of Si
3	0.052	1.0	0.62	-	-	ibid.
4	0.051	2.1	0.61	-	-	ibid.
5	0.05	0.98	0.58	0.010	-	Influence of S
6	0.049	1.03	0.63	0.018	-	ibid.
7	0.050	1.03	0.62	0.049	-	ibid.
8	0.051	1.0	0.62	-	0.021	Influence of P
9	0.052	1.0	0.62	-	0.050	ibid.
10	0.050	1.0	0.60	-	0.095	ibid.
11	0.048	1.00	0.60	0.020	0.050	Influence S+P
12	0.049	1.00	0.59	0.048	0.048	ibid.
13	0.049	1.00	0.60	0.019	0.097	ibid.

2.2 기계적 descaling 특성 평가

열연공정에서 descaling 가능한 설비 중의 하나인 roughing mill 입측에 있는 VSB(vertical scale breaker)에서 Si첨가강의 mechanical descaling 특성을 simulation하기 위하여 열간가공 simulator(GLEEBLE 3500)을 이용하였다. 이때 1100 및 1250℃에서 strain은 4% 그리고 0.1s⁻¹의 strain rate로 test하였다.

2.3 Hydraulic descaling 특성 평가

POSCO 기술연구소에서 직접 제작한 descaling 장치를 이용하여 descaling 특성 평가 실험하였다. 시편은 90mm×150mm×20mm로 1250℃ 또는 1100℃의 온도로 유지된 가열로에서 약 1시간 유지한 후에 추출하여 descaling장치의 대차에 장착하였다. 그리고 노즐 헤더로 물을 분사하

고 시편이 장착된 대차를 이동시키면서 분사된 물에 의한 descaling성 평가실험을 하였다. Descaling 조건은 FSB(Finishing Scale Breaker)조건으로 헤더압력을 150bar, 분사높이 150mm, offset각 및 Lead각을 15°, 대차 이동속도를 60mpm 그리고 노즐은 DNH1525을 사용하였다. Descaling 된 후에 디지털 카메라를 이용하여 descaling된 시편의 표면을 촬영하였다.

2.4 열처리

FeO-Fe₂SiO₄의 eutectic temperature가 1170°C 정도이므로 1250°C와 1100°C의 두 가지 온도로 나누어서 열처리를 했다. 따라서 FeO-Fe₂SiO₄ eutectic compound의 액상화된 상태에서의 모습과 액상이 아닌 상태에서의 모습을 나누어서 살펴볼 수 있었다. 각 온도까지의 가열속도는 분당 10°C로 하였고 각 온도에서의 유지시간은 30분으로 하였다. 그리고 냉각은 공기 중 급냉을 실시하였다. 열처리 분위기는 3% 산소 분위기(87.84vol% N₂, 8.42vol% CO₂, 3.74vol% O₂)로 유지하였다. 이것은 실제 열간압연 공정에서의 분위기와 유사한 조건이다. 열처리한 후 급냉에 의해 열충격이 발생하여 scale층이 내층과 외층으로 분리되었다. 1250°C의 시편들은 모두 분리가 되었고 1100°C의 시편들은 분리되지 않은 시편들이 대부분이었다.

2.5 XRD 정성분석

Scale층에 대하여 MAC SCIEN Corp.사의 18kw 출력을 갖는 X-ray diffractometer를 이용하여 상분석을 하였다. 탈락된 외층 부분을 제외한 내층 부분만을 bulk상태로 10°부터 110°까지 0.05° 간격으로 측정하였다. 그런데 X-ray로 분석할 수 없을 만큼 scale층이 두꺼워 내층 부분의 scale층을 채취하여 외층 부분과 같이 혼합하여 powder로 bulk와 같은 조건으로 측정하였다. 비교적 양이 적은 Fe₂SiO₄의 존재 유무를 확인하기 위하여 50°~53°부분을 0.01° 간격으로 5초간 step scan하였다. Fe₂SiO₄의 peak 중 다른 산화물의 peak와 겹치지 않는 (220), (042)면의 peak가 있는 부분이다.

2.6 SEM 관찰

Cold mounting하여 1μm diamond suspension까지 polishing 하여 etching을 하지 않고 광학 현미경과 SEM을 이용하여 관찰하였다. 먼저 광학현미경을 이용하여 scale층과 강재의 계면을 200배, 500배 저배율로 관찰한 후에 Pt coating을 하고 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 scale 층과 강재 사이의 계면의 미세 형상을 1000배, 3000배, 5000배 고배율로 관찰하였다. SEM, EDS(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)을 이용하여 선분석 및 점분석을 통하여 상분석을 하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 X-ray diffraction 분석

모든 시편의 bulk와 powder에서의 XRD pattern을 얻었고 분석을 통하여서 각 시편에 FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃가 존재함을 확인하였다. 비교적 양이 적은 Fe₂SiO₄의 존재를 확인하기 위하여 실시한 XRD 측정에서 Fe₂SiO₄의 존재를 확인할 수 있었다. 그 중 1250°C 열처리 온도에서 Si 함량을 변화시킨 시편들의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 1100°C 및 1250°C에서 Si이 함유되지 않은 시편에서는 Fe₂SiO₄ peak가 보이지 않았고 Si가 첨가된 시편에서는 Fe₂SiO₄ peak를 관찰할 수 있었다.

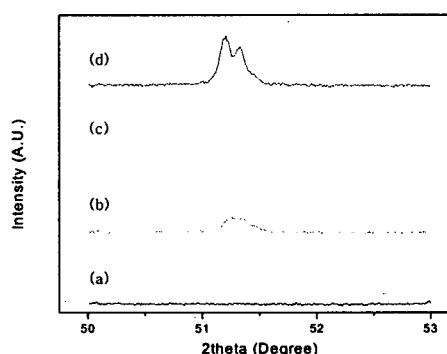


Fig. 1 XRD patterns of specimens annealed at 1250°C

3.2 미세조직 분석

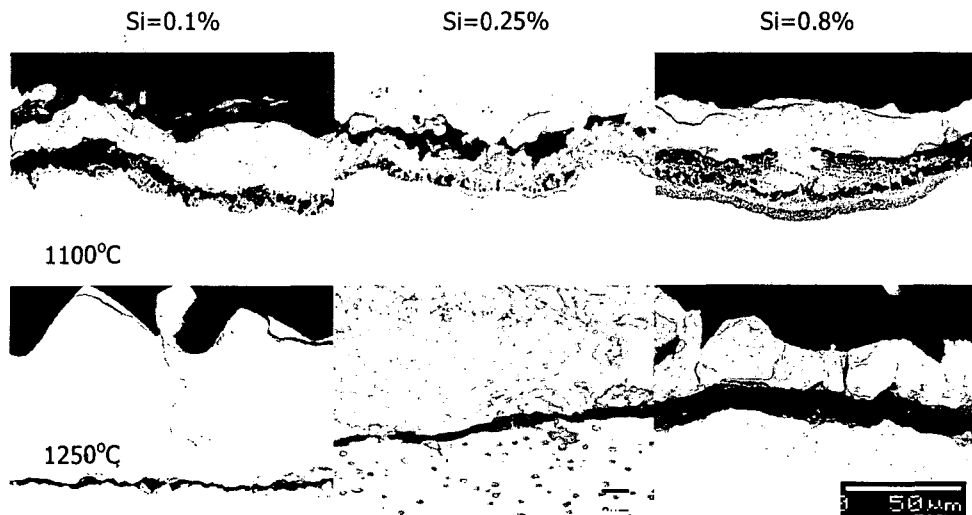


Fig. 2 Microstructures of scale layer formed with various Si content and temperatures

SEM image를 통해 강재와 산화층의 계면을 살펴보고 EDS를 통하여 FeO, Fe₂SiO₄, Fe를 확인할 수 있었다. S가 0.002wt%첨가된 경우, Si함량과 가열온도의 변화에 따른 scale과 matrix 계면에서의 scale microstructure를 Fig. 2에 나타내었다. Si함량이 증가할수록 FeO와 Fayalite의 eutectic compound가 다량 형성되어 졌으며 가열온도가 상승할수록 계면에서 FeO와 fayalite의 eutectic compound가 용융상태로 존재하였음을 알 수 있을 정도로 scale의 수직 crack 부위 뿐아니라 matrix 부위에도 penetration 되어 있다. 그리고 Si 함량이 0.1wt%, S함량이 0.002wt%인 소재를 1250°C에서 30분 간 가열한 후의 scale과 matrix의 interface에 대한 EPMA 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 계면에 Si, O, Fe, Mn으로 구성된 화합물이 형성되어 있으나 S는 검출되지 않았다. 즉 S함량이 0.002wt%인 경우에는 scale과 matrix의 interface에 S의 compound가 형성되지 않음을 의미한다. 또한 Si 함량이 0.8wt%인 시편에 대하여 가열온도 및 S 함량 변화에 따라 scale과 matrix의 interface에서 S 함량 변화에 따른 미세조직 변화는 크게 관찰되지 않았으나 가열온도가 높을수록 scale층에 수직crack이 다량 증가하였으며 수직crack에는 fayalite가 채워져 있는 형상을 하고 있다.

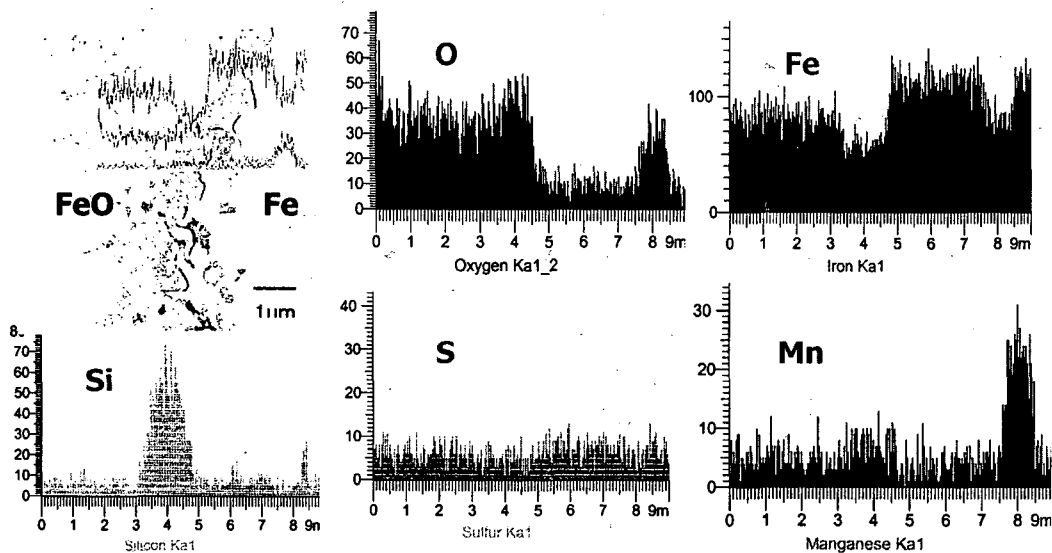


Fig. 3 EPMA analyses of 0.1wt%Si-0.002wt%S steel oxidized at 1250°C

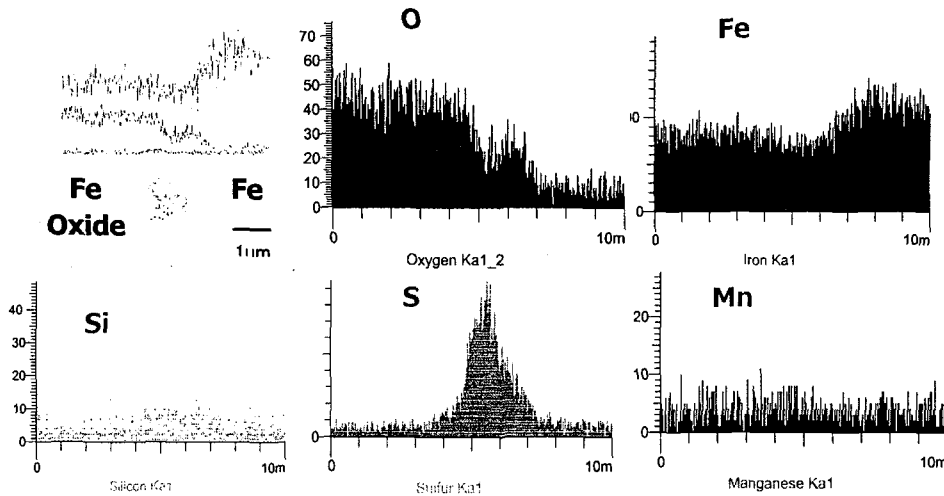


Fig. 4 EPMA analyses of 0.1wt%Si-0.02wt%S steel oxidized at 1250°C

Si함량이 0.1wt%이며 S함량이 0.02wt%인 시편을 1100°C에서 산화시킨 계면의 단면 미세조직에서 fayalite로 판단되는 화합물성분이 검출되었으며 S성분의 검출로부터 S화합물도 fayalite와 상관성을 가지고 형성되었음을 알 수 있다. 그리고 마찬가지로 1250°C에서 산화시킨 시편의 계면 단면 미세조직 및 EPMA 분석결과를 Fig. 4에 나타내었듯이 fayalite로 판단되는 화합물이 nodule type으로 형성되어 있으며 그 nodules의 사이에 Si과 Mn 그리고 O의 성분이 상대적으로 적으며 다량의 S와 Fe가 주종을 이루는 화합물이 존재하고 있음을 EDS 분석결과로부터 알 수 있다. 즉 S의 함량이 0.02wt% 이상인 경우에는 FeS로 여겨지는 화합물들이 fayalite로 보이는 화합물과 어떤 기하학적인 관계를 가지며 형성되어졌음을 알 수 있었다. 또한 가열온도가 높아질수록 fayalite는 film형상에서 nodule 형상으로 변하게 되는데 이는 액상의 공정 화합물인 fayalite의 표면장력 때문인 것으로 생각되며 그 nodule 사이에 FeS가 형성되어 졌기 때문일 것이다. 1100°C에서 고온 산화시킨 0.8wt%Si, 0.002wt%S시편의 scale과 기지조직과의 경계면의 EDS분석결과를 Fig. 5(a)에 나타내었다. A부위는 wustite와 fayalite가 mixture 상태로 존재하고 있음을 알 수 있는데 이 경우는 wustite와 fayalite가 eutectic temperature보다 낮은 온도이므로 액상이 아닌 고체상태로 존재하고 있음을 또한 알 수 있다. 그리고 scale층 직하에는 Fe, Si, Mn 산화물이 미세한 점상으로 존재하고 있다. 한편 1250°C에서 고온 산화시킨 0.8wt%Si-0.02wt%S steel의 경우를 Fig. 5(b)에 나타내었다. 0.002wt%S steel에서는 관찰되지 않았던 sulfur compound가 형성되었음을 알 수 있다. 이는 scale 직하에 존재하는 점상의 Fe, Si, Mn oxide가 형성될 때 발생한 sulfur가 scale층 계면에 농화되어 형성되었으며 이는 wustite와 반응하여 낮은

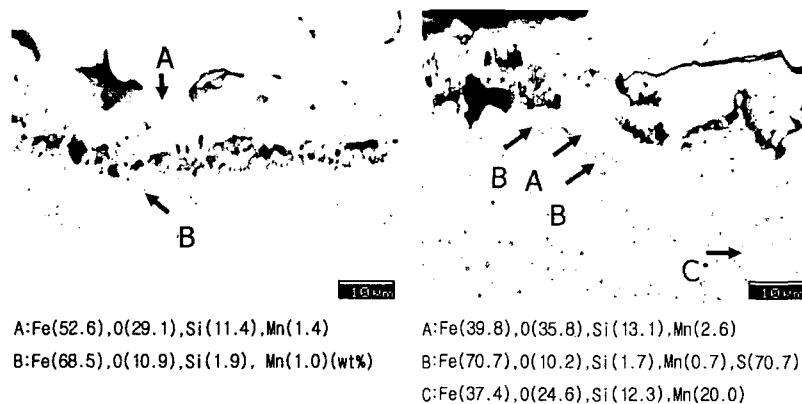


Fig. 5 EDS analyses of 0.8wt%Si steels oxidized at various temperatures
a) 0.002wt%S added, at 1100°C b) 0.02wt%S added, at 1250°C

용점을 나타내게 된다. 또한 wustite와 fayalite의 eutectic temperature인 1170°C 이상의 온도에서 산화되었으므로 Si 및 S 첨가에 의해 형성되었을 화합물들은 scale층과 기지조직의 계면에서 액상으로 존재할 것이고 기지조직으로도 selective oxidation을 발생시킨 특징을 알 수 있다.

대표적인 예로 1250°C에서 고온 산화시킨 0.8wt%Si-0.02wt%S steel에 대하여 EPMA 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Scale층과 matrix 계면에서 Fe, Mn, Si, O가 국부적으로 농화되어 있으며 Si, Mn의 합금원소는 scale층의 수직 crack사이에도 침투되어 있는데 fayalite compound가 liquid state로 존재하고 있었음을 의미한다. 그리고 S가 scale과 matrix 계면에 국부적으로 농화되는 특징을 알 수 있는데 S의 함량이 0.02wt% 이상이 되게 되면 FeS 화합물을 형성하는 것으로 판단된다. Si 첨가강에서 합금원소 S 및 가열온도에 따른 scale과 matrix계면에서의 미세조직 model을 Fig. 7에 정리하였다. FeS 화합물이 형성되고 가열온도가 wustite-fayalite eutectic temperature인 1170°C 보다 높은 경우, 낮은 온도의 경우, 그리고 FeS화합물이 형성되지 않고 가열온도가 1170°C 보다 높고 낮은 경우를 나타내었다. 1170°C 이상의 온도에서 wustite와 fayalite가 액상이므로 matrix쪽으로의 fayalite의 selective oxidation이 깊게 형성되거나 표면장력으로 인하여 nodule형상의 화합물을 형성하는 경향이 있다. 또한 1170°C 보다 낮은 온도이나 FeS가 형성되는 경우는 fayalite 직하에 FeS가 nodule 형상으로 형성되었다. 한편 FeS가 형성되지 않는 경우는 fayalite가 액상 혹은 고상 여부에 따라 계면에서 selective oxidation 정도의 차이를 나타내었다.

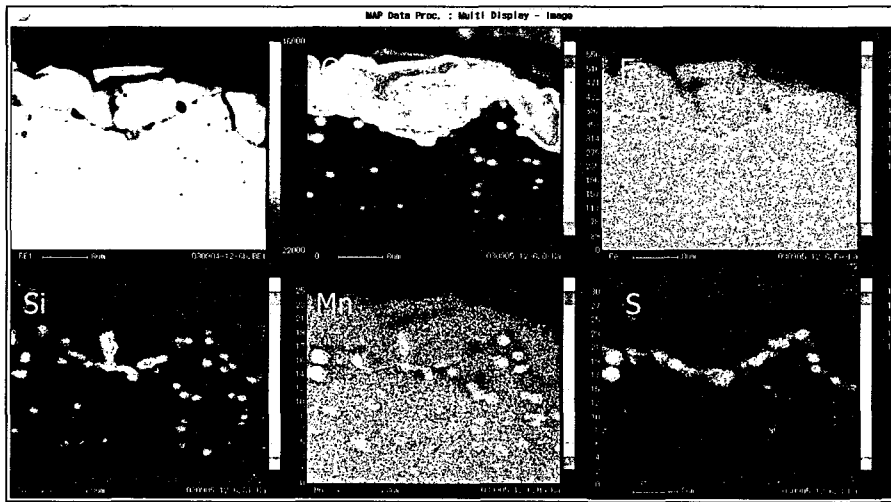


Fig. 6 EPMA analyses of 0.8wt%Si-0.02wt%S steel oxidized at 1250°C

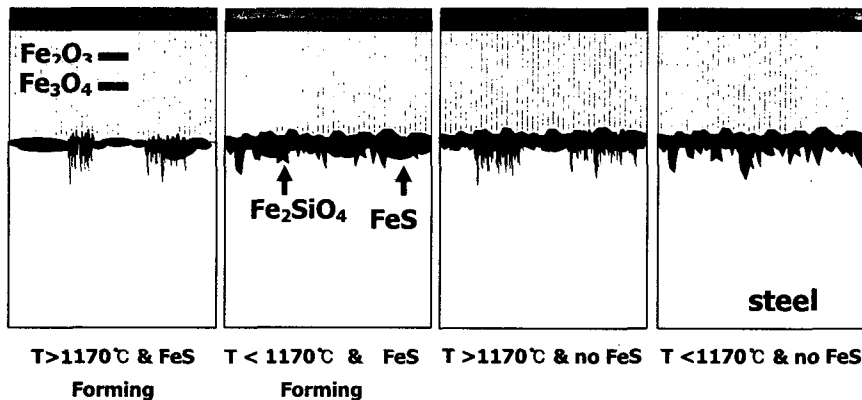


Fig. 7 Schematic diagrams of interface shape with various temperature and FeS compound formation

3.3 Descaling 특성 평가

Si 첨가강에 대하여 합금원소 S함량의 변화에 따른 VSB 조업조건에서의 scale층의 기계적 박리성을 평가하기 위하여 1100°C의 고온에서 scale을 형성시킨 후, 4%의 strain을 부여한 결과의 시편표면에서의 scale 형상을 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 Si함량이 0.8wt% 보다 적은 경우에는 고온에서의 기계적 응력에 의해 scale이 파괴되어 descale될 수 있으나 Si이 0.8wt% 이상으로 되면 sulfur 합금원소가 0.02wt% 이상이 되어야 descaling에 효과를 미침을 알 수 있다. 물론 여기서 "descaled"의 의미가 기계적인 응력에 의해 scale과 matrix 계면에서 완전하고 깨끗하게 박리되어 분리됨을 의미하는 것은 아니다. S량이 0.01wt% 첨가된 경우에는 EDS 및 EPMA 등의 분석결과로 미루어 볼 때 미소량의 S화합물을 형성시킬 수 있을 지 몰라도 descaling에 영향

을 미치지 못하는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 1250°C의 경우에는 Si함량이 높은 경우 합금원소 S함량이 낮을수록 descaling이 잘 되지 않았다.^{5~7)} 가열온도가 1200°C 이상일 경우에는

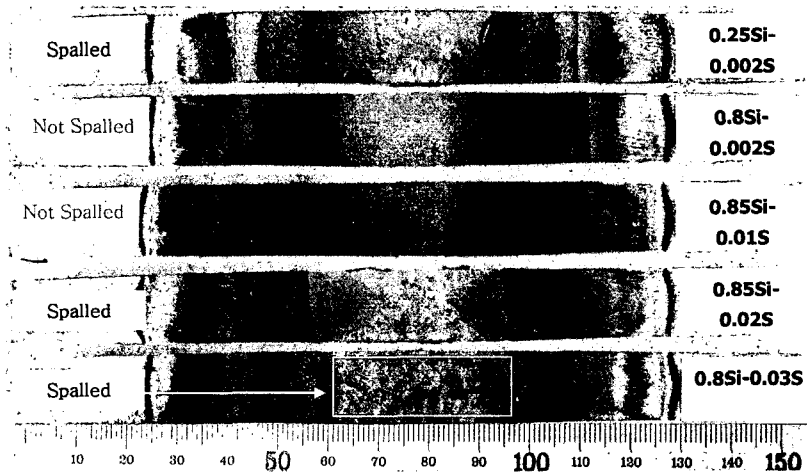


Fig. 8 Appearances of various specimens descaled mechanically at 1100°C

scale의 소성변형 능력이 향상되어 scale층 strain은 저하될 것이며 scale과 matrix계면은 액체 상태일 것이므로 변형응력을 저감시킬 수 있는 효과가 있을 것으로 예상된다. 그러나 고온에서는 산화속도가 상승되므로 이에 따른 응력은 반대로 상승되는 효과가 있을 것이다. 본 실험 결과로부터 전반적으로 1100°C의 온도보다는 1250°C의 경우가 descaling이 다소 용이하게 보이고 있는데 현재의 고온변형 조건에서는 기계적 descaling특성에 대해서는 큰 차이를 발견할 수 없었다라고 얘기할 수 있을 것이다. 그리고 FSB에서의 descaling 특성을 평가하기 위하여 1100°C로 가열한 Si 첨가강을 DNH1525 노즐을 이용, 150(bar) pump압으로 150(mm) 높이에서 분사, 시편을 40(mpm)의 속도로 descaling한 후 시편 표면형상인 Fig. 9에서와 같이 descaled 부분과 non-descaled 부분과 비교하기 위하여 시편의 일부분에 대하여 hydraulic spray를 실시하였다. 합금원소인 S가 첨가되지 않은 0.8wt%Si 첨가강의 경우에는 가열온도에 무관하게 descale 되지 않고 scale이 잔존되었다. 그리고 1250°C의 경우가 1100°C의 경우보다 hydraulic spray에 의한 descaling 특성이 다소 낮게 느껴진다. 1250°C에서 hydraulic spray할 때는 1100°C에 비하여 thermal shock효과가 크기 때문에 열응력은 크게 될 것이다 또한 scale층과 matrix 계면에서의 Si 화합물들이 액상으로 존재하기 때문에 계면 밀착성을 저하시키는 것으로 알려져 있다. 이러한 이유로 인하여 1250°C의 온도에서는 descaling은 잘 될 것으로 예상된다. 그러나 고온에서는 fayalite에 의한 matrix 로의 selective oxidation 현상으로 계면 밀착성을 오히려 향상시킬 수도 있을 것이며 보다 고온에서 형성된 scale의 두께가 두껍게 형성되었기 때문에 descaling 특성이 저하된 것으로 생각된다. 그리고 0.8wt%Si 첨가강의 hydraulic descaling 특성에 대한 합금원소 S의 영향을 검토하기 위하여 함량을 0.01, 0.02, 0.03wt%로 변화시켜 descaling 시험한 결과로부터 1100, 1250°C 모두 S의 함량이 0.01wt%일 때는 descale 되지 않았음을 알 수 있다.

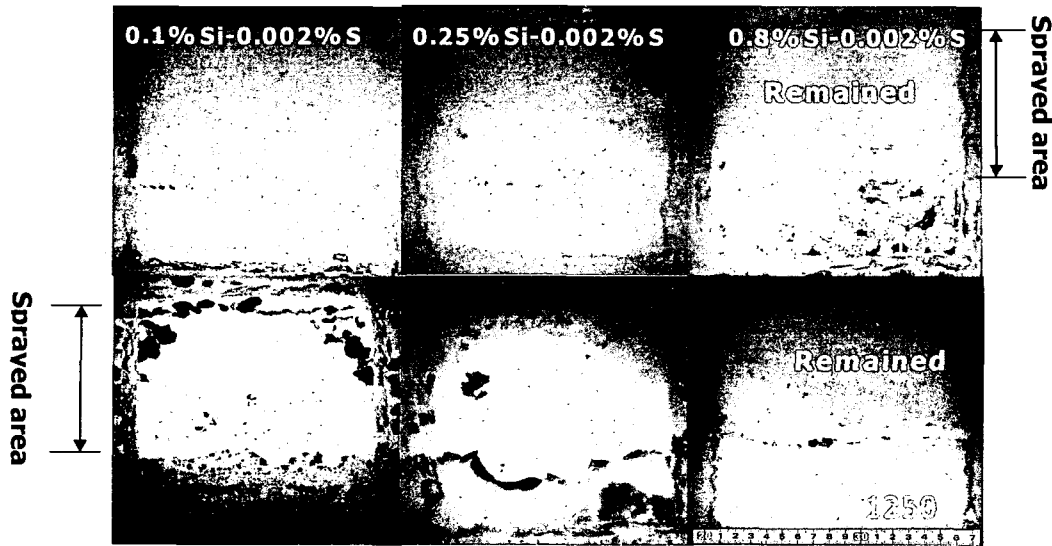


Fig. 9 Appearances of various specimens hydraulic descaled at 1100°C

즉 앞의 미세조직에서도 관찰한 바 있으나 S함량이 0.01wt%일 때는 scale과 matrix 계면에서 S의 화합물이 형성되지 않았는데 이러한 영향으로 생각된다. 그러나 S함량이 0.02wt% 이상으로 증가되면 hydraulic에 의한 descaling 특성이 개선됨을 알 수 있다. 이는 미세조직에서도 확인하였던 것처럼 FeS화합물의 형성으로 scale과 matrix계면이 액상으로 유지되어 있었고 hydraulic spray에 의해 기계적인 힘에 의해 불려나간 것으로 생각된다.

4. 결론

1) Si 첨가량에서 S 첨가량을 0.02wt% 이상 첨가하면 scale 직하에서 MnS로 형성된 후 O와 반응하여 S가 scale/기지조직 계면으로 농화되고 FeS를 형성하게 된다. 그런 후에 FeO-FeS 공정화합물을 scale/기조직 계면에서 형성시켜 용점을 낮춰 액상으로 존재함으로써 고압수에 의한 descaling 특성이 향상되었다.

2) Si은 scale의 파괴강도를 상승시키며 scale 기조직 계면에서 열응력을 이완시킬 뿐 아니라 계면 밀착성도 증가시키는 효과가 있었다.

3) Si 첨가량에 P 첨가는 scale에서 crack의 발생회수를 증가시키며 scale의 파괴강도를 변화시키는 것으로 나타났으며 descale에 약간의 개선 효과가 있었다.

참고문헌

1. R. C. Rogani and W. W. Smeltzer, Oxidation Metals 3, 279 (1971)
2. I. Svedung and N. G. Vannerberg, Corrosion Sci.14, 397 (1974)
3. K. Haffe, Oxidation of Metals, Plenum Press, New York (1965)
4. G. C. Wood, "Fundamental Factors Determining the Mode of Scaling of Heat-Resistant Alloys", Werkstoffe and Korrosion, Vol. 22 No. 6, 491-503 (1971)
5. A. K. Ghosh, Iron Steel 42, 151 (1969)
6. M. Morita, M. Nishida and T. Tanaka, Tetsu-to-Hagane 68, S438 (1982)
7. P. Asanti and E. J. Kohlmeyer, Z. anorg. Chem. 94, 265(1951)