

입방체 TiN 석출물에 의한 오스테나이트 결정립 성장 억제 효과

Pinning efficiency of austenite grain boundary by Cubic shaped TiN particle

: Modification of Zener coefficient for Cubic shaped particle

문준오*, 유종근*, 이창희*, 안영호**, 이종봉**

* 한양대학교 신소재 공학부

** 포스코 기술 연구소 접합 연구 그룹

ABSTRACT Zener coefficient on cubic shaped particle was proposed. Most previous researches about Zener coefficient were developed on the assumption that the shape of particle is spherical. But, some particle has other shape, and modification of Zener coefficient needs with shape of particle. In this research, TiN particle that has a cubic shape was considered. A Zener coefficient of a cubic shape TiN was theoretically calculated with appropriate assumptions. And, using a semi-empirical method, Zener coefficient was also measured. Finally, the proposed Zener coefficient was proved by comparing with experimentally measured data.

1. 서 론

일반적으로 모재의 결정립 크기는 기계적 성질에 큰 영향을 미치며, 미세한 결정립을 가질수록 그 기계적 성질이 우수하다. 이러한 이유로 세립강을 제조하고자 하는 많은 연구가 수행되어 왔다. 하지만 미세한 결정립을 갖는 강을 제조한다 하더라도, 구조화의 공정 중에 필수적인 용접 공정 중에 결정립의 성장이 발생하게 된다. 그러므로 용접과 같은 열사이클 중에 결정립 성장을 억제하고자 하는 많은 연구가 수행되어왔으며, 이러한 연구 결과들로부터 Ti, Nb, V 등과 같은 합금원소 첨가에 의한 석출물의 생성 및 석출물에 의한 결정립 성장 억제가 효과적임이 밝혀졌다. 이때, 석출물에 의한 결정립 성장 억제력은 석출물의 크기, 분율 및 Zener coefficient에 영향을 받는다. 여기서 Zener coefficient는 석출물의 형상 및 Coherency등에 영향을 받게 되는데, 이전의 대부분의 연구는 구형을 석출물을 가정한 가운데 이루어졌다.

그러므로 본 연구에서는 구조용 강에서 많이 이용되는 TiN과 같은 입방체의 석출물의 Zener coefficient를 이론적인 계산을 통해 유도하였으며, 실험적인 방법을 통해 측정된 값과 비교를

통해 본 연구에서 제안한 입방체 석출물에 대한 Zener coefficient를 검증하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 합금의 화학조성은 표1과 같다. 표에서 보는 바와 같이 Ti와 N의 비율은 Hypo-stoichiometric ratio를 나타내고 있다.

표1. Chemical composition (wt%)

C	Si	Mn	Al	Ti	N, ppm
0.15	0.12	1.49	0.06	0.017	100

석출물 거동을 관찰하기 위한 등은 열처리 실험은 Dilatometer를 이용하였으며, 실험 열사이클은 그림1과 같다.

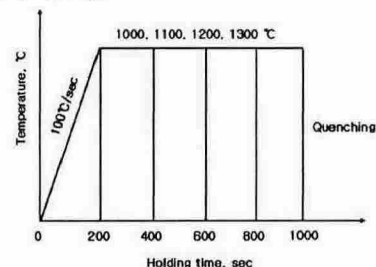


Fig. 1 Heat treatment for isothermal test

열처리 후, 시편내의 석출물을 관찰하기 위해서 Carbon replica technique를 이용해서 TEM 관찰을 수행하였으며, 석출물의 크기는 Image analyzer를 이용하여 측정하였다.

3. Zener coefficient의 유도

3.1 Zener drag force by cubic single particle

단일입자에 의한 Zener drag force는 다음과 같은 식(1)에 따라 구할 수 있다[1].

$$F_z = (\text{Three dimensional total contact line between grain boundary and particle}) \times (\text{Surface tension of opposite direction on the migration of grain boundary}) \quad (1)$$

본 연구에서는 입방체의 TiN particle에 대한 Zener coefficient를 가정하고 있으며, 그림 2는 이러한 석출물과 오스테나이트 결정립계의 Contact geometry를 보여주고 있다[2].

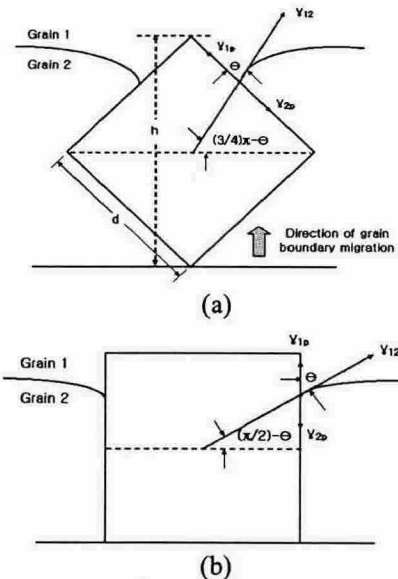


Fig. 2 Geometry of interaction between migrating grain boundary and cubic particle (a) Sloped contact, (b) Paralleled contact with grain boundary

한편, 표 2는 오스테나이트 결정립계와 석출물간의 Contact line과 Surface tension을 보여주고 있다.

표 2 Total contact line and surface tension for

interruption of grain boundary migration

	Total contact line	Surface tension
	4d	$\gamma_{12} \sin\left(\frac{1}{2}\pi - \theta\right)$
	$2d\left(\frac{\sqrt{2}}{2} \cos\theta + \frac{\sqrt{2}}{2} \sin\theta + 1\right)$	$\gamma_{12} \sin\left(\frac{3}{4}\pi - \theta\right)$

따라서 식(1)과 표 2에 따라 그림 2에 표현된 석출물과 결정립계의 interaction에 대한 Zener drag force를 구할 수 있으며, 그 결과는 다음과 같다.

$$\sqrt{2}d\gamma_{12} \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \cos\theta + \frac{\sqrt{2}}{2} \sin\theta + 1 \right) (\cos\theta + \sin\theta) \quad (2)$$

$$4d\gamma_{12} \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \quad (3)$$

이때, Maximum drag force는 $\theta = \pi/4$ 일 때이며, 그 값은 각각 $4d\gamma$ 와 $2\sqrt{2}d\gamma$ 이다.

3.2 Calculation of maximum Zener drag pressure

Zener drag pressure를 구하기 위해서는 Particle의 Surface density(N_s)를 먼저 구해야 하며, 이는 다음과 같은 식에 따라 구해진다.

$$N_s = (\text{Number of particle per unit volume}) \times (h) \quad (4)$$

여기서, 위의 식 (2), (3) 및 (4)와 Volume equivalent를 이용해서 다음과 같은 Zener drag pressure를 구할 수 있다.

$$P_z = \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt[3]{(4/3)\pi}} \gamma \frac{f}{r} \quad (5)$$

$$P_z = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt[3]{(4/3)\pi}} \gamma \frac{f}{r} \quad (6)$$

따라서 각각의 경우에 대해서 계산된 Zener coefficient는 3.51과 1.76이며, 석출물과 오스테나이트 결정립과의 접촉각에 따라 그 값은 3.51과 1.76사이의 값을 가진다.

4. 실험 결과 및 고찰

그림 3은 모재에서 관찰된 TiN을 보여준다. 석출물의 평균 크기는 약 4nm이며, Rectangular

형상을 보인다.

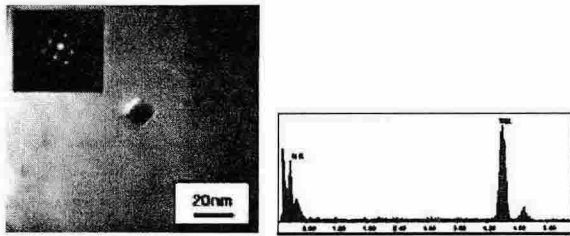


Fig. 3 TEM micrograph of TiN

Zener coefficient를 실험적으로 측정하기 위해서 다음과 같은 식을 이용하였다.

$$\ln\left(\frac{D_{lim}}{r}\right) = \ln K + \ln\left(\frac{1}{f}\right) \quad (7)$$

위의 식에서 r과 D_{lim} 은 각각 석출물의 크기 및 limiting grain size를 나타내며, 각각의 온도에서 실험적으로 구하였다. 한편 f는 석출물의 Volume fraction으로써 Thermo-calc를 이용하여 구하였다. 다음의 그림 4와 5는 각 온도에서의 D_{lim} 과 Thermo-calc계산 결과를 보여주고 있다.

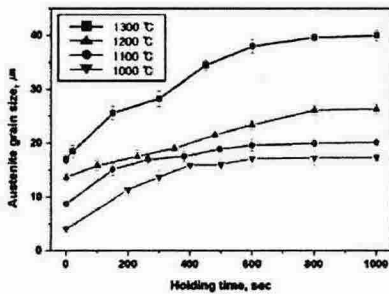


Fig. 4 Isothermal austenite grain growth with increase in holding time at each temperature

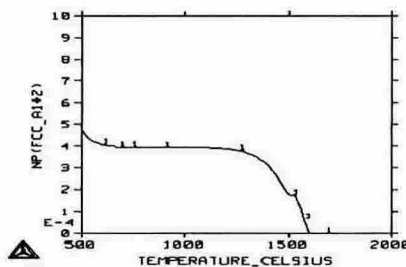


Fig. 5 Calculation of TiN volume fraction with increasing temperature using Thermo-calc

그림 4를 통해 각 온도에서 1000sec 유지 시킬

때 limiting grain size를 얻을 수 있었다. 그림 4와 5를 통해 구한 값을 각 온도에 대해서 식 (7)에 대입한 후 실험적인 Fitting을 통해 그림 6을 얻을 수 있었으며, 그림 6에서의 Y-절편값은 lnK를 나타낸다.

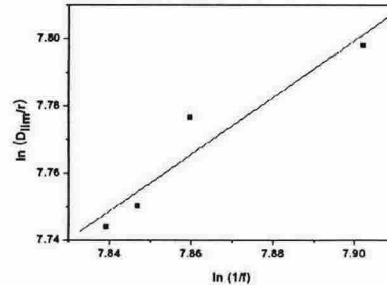


Fig.9 Experimental ratio of limiting austenite grain size to TiN particle size, as a function of particle volume fraction

위의 그림을 통해서 구한 Zener coefficient값은 3.01으로써 앞서 계산을 통해 구한 3.51과 1.76 사이의 값을 보인다. 이는 석출물들이 오스테나이트 결정립과 다양한 접촉각을 이루며 만나기 때문이다.

5. 결 론

입방체의 TiN에 대해서 Zener coefficient를 이론적으로 유도했으며, 이를 실험적으로 구한 값과 비교함으로써 그 신뢰성을 확인하였다. 여기서, 이론적으로 구한 값은 석출물과 오스테나이트 결정립과의 접촉각의 변화에 따라 그 값이 달라지게 되는데, 그 값은 최소 1.76에서 최대 3.51까지 변화하였다. 이 때, 실험적으로 구한 값은 3.01으로써 그 사이 값을 갖는 것으로 확인되었으며, 이는 석출물이 오스테나이트 결정립과 다양한 접촉각을 이루며 만나기 때문이다.

후 기

본 연구는 포스코 기술연구소의 지원 하에서 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. P. A. Manohar, M. Ferry and T. Chandra : ISIJ Int, Vol. 38 (1998), No. 9, pp913
2. S. P. Ringer, W. B. Li and K. E. Easterling: Acta metall, Vol. 37 (1989), No. 3, pp 831-841