

## 몰리브데늄 첨가 직접 소입 비조질강에서의 석출물 거동과 기계적 성질간의 관계

안 병 규 · 이 경 섭  
한양대학교 공과대학 금속공학과

### The Relation Between Precipitates and Mechanical Properties in Direct-Quenched Microalloyed Steels with Molybdenum

Byeong kyu Ahn and Kyung sub Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

(1997년 6월 11일 받음, 1997년 9월 30일 최종수정본 받음)

**초 록** 0.14wt.%C-0.82wt.%Mn-0.20wt.%Si-0.10wt.%V-0.03wt.%Nb의 조성을 갖는 직접 소입강에 몰리브데늄을 각각 0.30wt.%, 0.58wt.% 첨가하여 기계적 성질을 조사하고 투과 전자 현미경을 이용하여 각각의 미세 조직을 관찰하여 석출물을 분석하였다. 직접 소입시의 석출물은  $M_2C$ , MC의 비평형 상태의 석출물이 생성되었고 석출물들은 마르텐사이트 래스내의 침상형 탄화물, 구형의  $M_2C$  탄화물, 직사각형 형태의 MC 탄화물이 관찰되었다. 유냉시에는 래스내의 침상형 탄화물만 관찰되었으며 수냉시에는  $M_2C$ , MC 탄화물이 관찰되었다. 0.58wt.%의 몰리브데늄이 첨가된 강에서는 MoN이 관찰되었으며, 이 강의 경우 강도의 손실 없이 인성이 증가하는 경향을 나타내었다.

**Abstract** The precipitates and mechanical properties of direct-quenched martensitic 0.14wt.%C-0.82wt.%Mn-0.20wt.%Si-0.10wt.%V-0.03wt.%Nb steels containing 0.30wt.% and 0.58wt.% Mo were investigated. Tensile and impact tests were carried out and precipitates were analysed using transmission electron microscopy(TEM) and energy dispersive spectroscopy(EDS). When the steels were direct quenched, non equilibrium precipitates( $M_2C$ , MC) were observed. The morphologies of precipitates were classified into three types, interlath acicular iron carbide, spherical  $M_2C$  carbide and rectangular MC carbide. Interlath acicular carbide was detected in the oil quenched condition, and other carbides were found in water quenched condition. When 0.58wt.% Mo added steel was water quenched, MoN nitride was detected and the impact energy was increased without the loss of strength.

## 1. 서 론

탄화물이나 질화물 형성 원소를 미량 첨가하여 열처리를 생략할 수 있는 강이 미량 합금강(microalloyed steels)이다<sup>1)</sup>. 기존의 탄소강에 미량 합금 원소(microalloying element)를 첨가한 강은 1962년 Noren<sup>2)</sup>에 의해 미량 합금강(microalloyed steels)으로 정의되었다.

미량 합금강은 V, Nb, Ti, Al 등의 합금 원소를 0.1wt.% 정도 단독 혹은 복합 첨가하여, 기존의 조질강에 첨가된 양보다 적은 합금 원소로서 원하는 기계적 성질을 경제적으로 얻을 수 있었다. 미량 합금강은 고강도 저합금강(high strength low alloy steel : HSLA)으로 발전하였고, 비조질강은 미량 합금강 중에서 조질(Q/T) 처리를 생략한 강이며, 때로는 미량 합금강도 제품의 요구 특성에 따라 조질 공정을 거치기도 한다.

비조질강은 현재 자동차 부품의 일부에서 일반 탄소강을 대체할 수 있게 되었으며, 합금 원소 첨가시의 고비용에도 불구하고, 제조 공정의 단순화에 의해 전체적인 경제성을 유지할 수 있다<sup>3~4)</sup>.

몰리브데늄 합금은 고온 재료로서 주목을 받고 있으며 이 합금의 고강도는 탄화물이나 산화물의 석출 강화, 또는 용탕내에 직접적인 탄화물이나 산화물의 첨가를 통해 확보할 수 있다.

합금 원소로서 몰리브데늄은 주요한 이차 경화원소이다<sup>5)</sup>. 이차 경화는 정합 관계의 합금 원소 탄화물에 의해 좌우되며, 몰리브데늄 첨가강에서 석출물은  $Mo_2C$ 로 밝혀졌다<sup>6~7)</sup>. Irvine<sup>5)</sup>에 의하면 몰리브데늄은 텅스텐이나 바나듐과 같은 다른 이차 경화 원소에 비해 효과적이라고 한다. 이는 몰리브데늄이 텅스텐보다 경제적이고 바나듐보다 쉽게 철 기지 내에 고용되기 때문이라고 한다.

그러나 현재 직접 소입 비조질강에 몰리브데늄을 적용한 예는 찾아 보기 힘들어 직접 소입 비조질강의 기계적 성질 및 미세 조직에 미치는 몰리브데늄의 첨가 효과에 관한 연구가 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 이전의 실험에서 강도와 인성이 향상된 0.14wt.%C-0.82wt.%Mn-0.15wt.%Si-0.10wt.%V-0.05wt.%Nb 조성의 강과 이 강에 몰리브데늄이 각각 0.30wt.%와 0.58wt.% 첨가된 강을 오스테나이트화 처리 후 물과 기름에 소입하여 생성되는 석

Table 1. Chemical composition of alloy steels.(wt.%)

Alloys	C	Si	Mn	V	Nb	Mo
1	0.14	0.15	0.63	0.09	0.025	0.00
2	0.14	0.20	0.80	0.10	0.03	0.30
3	0.12	0.24	0.81	0.10	0.03	0.58

출물을 투과 전자 현미경을 이용하여 분석하고 석출물과 기계적 성질간의 관계를 고찰하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험방법

### 시료제작

본 실험에 사용된 재료는 저탄소강을 기본으로 바나듐과 니오븀이 복합 첨가된 0.14wt.%C-0.20wt.%Si-0.82wt.%Mn-0.1wt.%V-0.03wt.%Nb강에 첨가시 강도와 인성을 증가시킨다고 알려진 몰리브데늄을 첨가하지 않은 강과 0.30wt.%, 0.58wt.% 첨가한 강을 제작하였다. 표 1에 본 실험에 사용된 시편의 화학 조성을 나타내었다.

대기 유도 용해된 90mm×90mm×200mm의 잉곳을 회전 단조하여 25mmφ의 환봉으로 가공하였다. 시편을 25mmφ×15mm로 가공하여 실제 현장 조업시의 단조 개시 온도인 1200℃에서 20분 동안 오스테나이트화 처리를 한 후 실제 조업을 모사하기 위하여 단조 종료 온도인 900℃까지 공냉하였다.

공냉 후 냉각 속도에 의한 석출물 분석을 위해 900℃에서 유냉과 수냉을 행하여 상온까지 냉각시켰으며, 유냉시의 냉각 속도는 20~40℃/s, 수냉시의 냉각 속도는 약 200℃/s를 유지하였다.

### 투과전자현미경 시편 제작

냉각된 시편은 다이아몬드 절단기로 박판으로 절단 후 연마하여 perchloric acid(HClO<sub>4</sub>) 5%+acetic acid(CH<sub>3</sub>COOH) 95%의 전해액으로 상온에서 DC 90~100V의 전압으로 jet polishing한 후 최대가속전압 200kV인 Philips CM 20 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 분석하였다. 석출물의 성분 분석은 전자현미경에 부착된 EDX (Energy Dispersive X-Ray spectroscopy)를 이용하였으며 회절 도형의 분석은 컴퓨터 프로그램을 이용하였다.

### 기계적 성질 시험

기계적 성질을 시험하기 위해 단조 후 인장 시편은 환봉의 중심부에서 표점 거리 25mm, 평행 부위 직경 6.25mm인 ASTM E-8M subsize 규격으로 가공하였다. Satec System사의 Model 20-1028 시험기를 이용하여 최대 하중 5000kg, 크로스 헤드 스피드 4mm/min로 하여서, 상온에서 3회 시험하여 평균값으로 최대 인장 강도(UTS)를 구하였다.

충격 시험은 ASTM E-23의 규격에 의거하여 단조한 시편을 환봉 중심부에 가공 방향에 수직으로 2mm V notch로 가공하여 상온에서 30kg 용량의 Tinius Olsen Co.의 샤르피 충격 시험기로 3회 실시하여 평균값으로 충격 에너지를 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 석출물 분석

이전의 실험<sup>8)</sup>에서 본 실험의 기본 조성으로 실험한 바에 의하면 몰리브데늄의 함량이 0.30wt.%까지 마르텐사이트 조직을 나타내지만, 0.6wt.% 첨가시부터 마르텐사이트와 베이나이트의 혼합 조직을 나타내었으며 몰리브데늄의 함



Fig. 1. Microstructure of oil quenched 0.30wt.% Mo added steel.



Fig. 2. Microstructure of oil quenched 0.58wt.% Mo added steel.

량이 증가함에 따라 베이나이트 조직의 분율이 증가하였다.

변태 온도를 낮추면 조직이 미세화 된다고 알려져 있으나 완전한 마르텐사이트 조직보다는 미량의 하부 베이나이트 조직이 마르텐사이트 조직을 보다 미세화할 수 있다고 한다<sup>9-10)</sup>. 그러나 본 실험에서는 생성된 베이나이트상의 효과보다는 마르텐사이트와 마르텐사이트 래스내에 생성된 석출물들을 중점적으로 분석하기로 한다.

그림 1과 그림 2는 0.30wt.%와 0.58wt.%의 몰리브데늄이 첨가된 강의 유냉한 시편의 미세 조직으로서 래스 마르텐사이트와 래스내의 석출물을 관찰할 수 있으며 래스 내에서  $\epsilon$ -carbide 형태의 Fe 탄화물만 관찰되었고, 다른 합금 원소의 탄화물은 관찰되지 않았다. 몰리브데늄이 첨가되지 않은 강과 함량이 0.30wt.%일 때 래스내의 탄화물은 거의 관찰되지 않았으나, 0.58wt.%로 증가함에 따라 래스내 탄화물의 양과 크기가 증가하였다.

래스 마르텐사이트에서 래스는 평행하고 조밀하게 나열된 패킷으로 나타났으며 래스내에 탄화물이 생성된 이유는 오토 템퍼링에 의한 것으로 생각된다. 0.58wt.% 몰리브데늄이 첨가된 강은 0.30wt.% 몰리브데늄이 첨가된 강에 비해 미세한 조직을 나타내었고 마르텐사이트 래스도 미세하게 나뉘어 진 것을 알 수 있다.

마르텐사이트 래스 내에 미세하게 분산된  $\epsilon$ -carbide 형태의 석출물은 유냉시에는 몰리브데늄 함량이 증가함에 따라 증가하지만 수냉시에는 몰리브데늄 함량이 증가하더라도  $\epsilon$ -carbide 형태의 석출물의 양은 변하지 않고 조대한 (massive) 형태의 석출물이 관찰되었다. 본 분석에서는  $\epsilon$ -carbide 형태의 석출물을 제외한 바나듐이나 니오븀 석출물을 조대한 석출물로 나타낸다.

그리고 위의  $\epsilon$ -carbide와 조대한 석출물을 제외한 다른 형태의 석출물도 관찰되었다. 그림 3의 (a)와 (b)는 0.30wt.% 몰리브데늄이 첨가된 시편 2의 수냉 후에 관찰된 cubic 구조의 TiN 입자의 명시야상과 회절 도형을 나타낸다. 타이타늄은 free 질소를 고정하기 위하여 약 0.010wt.% 첨가하였다. 질소는 비조질강에 첨가되어 합금 원소의 질화물 형태로 입도를 미세화하는 원소이지만 제강 공정에서 free 질소는 매우 유해한 원소중 하나이다. 이 관찰로부터 타이타늄의 첨가에 의해 질소가 고정되는 것을 알 수 있었다.

그림 4의 (a)와 (b)는 0.30wt.% 몰리브데늄이 첨가된 시편 2를 수냉한 시편에서 관찰된 합금 원소의 석출물로서 EDX 분석 결과 니오븀-바나듐 탄화물로 밝혀졌다. 표 2의 EDX 분석 결과 니오븀-바나듐 혼합 석출물상에 나타난 원소는 Fe, C, Nb, V 이었다. 이 니오븀-바나듐탄화물

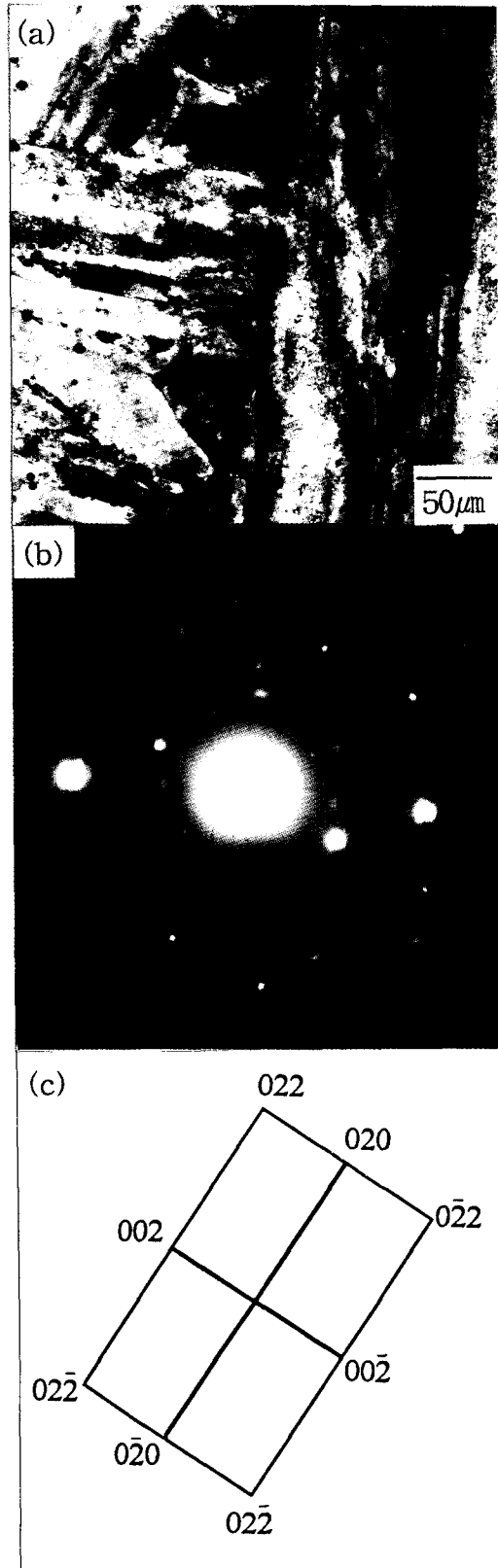


Fig. 3. TEM micrographs of water quenched 0.30wt.% Mo added steel. (a) bright field image (b) diffraction pattern (c) indexing of SADP

Table 2. Average chemical compositions of Nb carbide.

Element	AT. %	WT. %
Nb	90.867	94.456
V	2.961	1.688
Fe	6.172	3.857

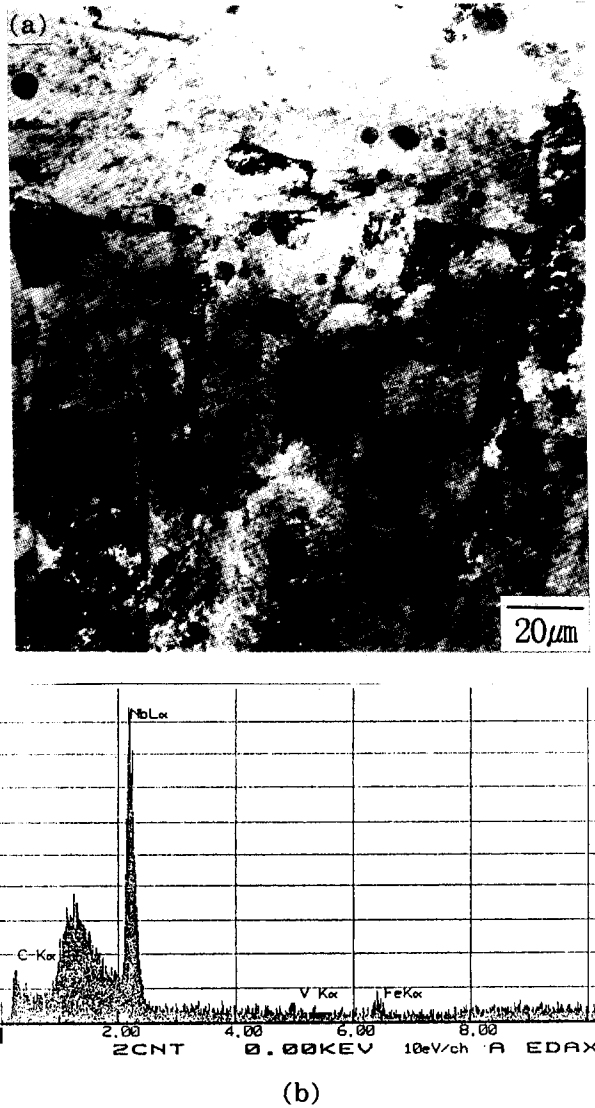
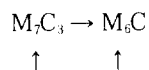


Fig. 4. TEM micrographs of water quenched 0.30wt.% Mo added steel. (a) bright field image (b) EDX

을 원자 분율로서 금속 원소를 Fe, V, Nb으로 계산하면 생성된 탄화물의 화학식은  $Nb_{0.91}V_{0.03}Fe_{0.06}C$ 이었다.

미세 조직과 회절 도형의 분석에 의해 0.58wt.% 몰리브데늄이 첨가된 시편 3을 수냉한 시편에서는  $\epsilon$ -carbide의 에 두 종류의 조대한 바나듐 탄화물이 관찰되었으며 이는 직사각형 형태를 갖는 cubic 구조의 VC(그림 5)와 구형의 orthorhombic 구조의  $V_2C$ (그림 6)이다.

Cr-Mo강의 템퍼링시에 생성되는 탄화물의 석출 sequence는 Baker와 Nutting<sup>11)</sup>에 의해 연구되었으며 석출 반응은 다음과 같이 요약된다.



- i) 베이나이트,  $\epsilon$ -카바이드내,  $M_3C \rightarrow M_2C \rightarrow M_{23}C_6$
- ii) 페라이트내,  $M_2C \rightarrow M_6C$

이 sequence에 의하면  $M_3C$ 와  $M_2C$ 는 평형 상태의 탄화물이 아니며, 템퍼링 시간이 지남에 따라  $M_6C$  탄화물에 의

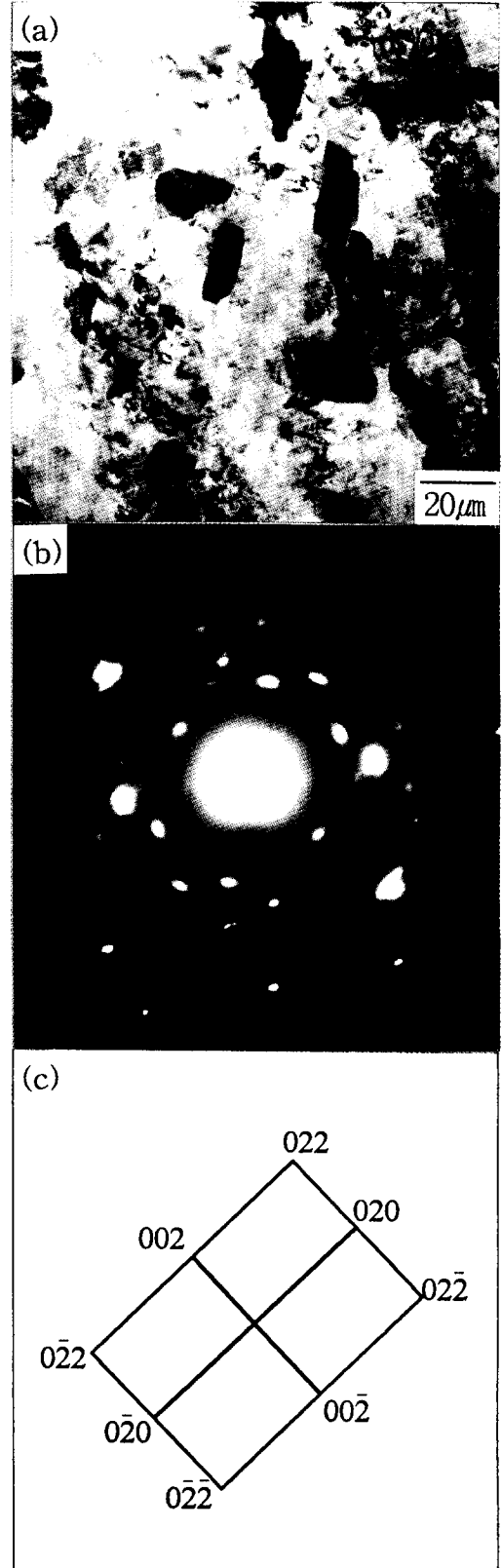


Fig. 5. TEM micrographs of water quenched 0.58wt.% Mo added steel. (a) bright field image (b) diffraction pattern (c) indexing of SADP

한 평형상태에 도달하기 위해 탄화물 반응은 지속될 것이다. 미세하게 분산된 Mo-rich 탄화물은  $M_2C$  구조의 탄화물로 밝혀졌으며 이는 Cr-Mo강에서 크리프 저항력의 지

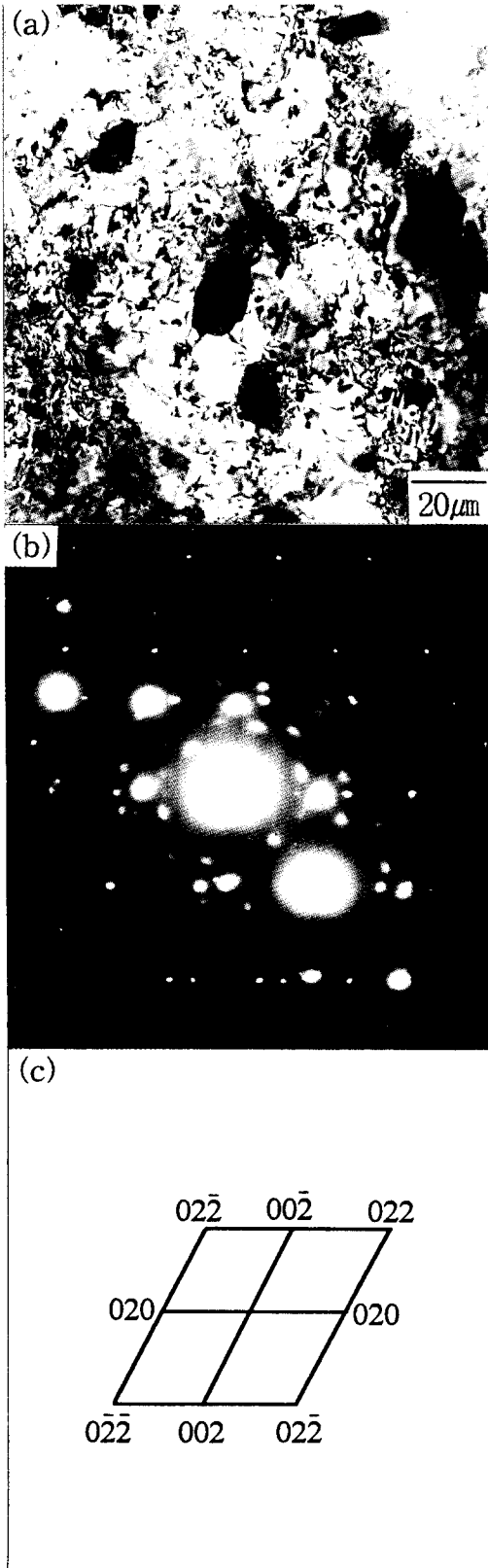


Fig. 6. TEM micrographs of water quenched 0.58wt.% Mo added steel. (a) bright field image (b) diffraction pattern (c) indexing of SADP

배 요인으로 알려졌었고, 크리프 저항성은 이 미세한 탄화물에 의해 유동 전위가 고정되기 때문이라고 한다<sup>12)</sup>.

따라서 본 실험에서 관찰된 조대한 니오븀-바나듐과 바

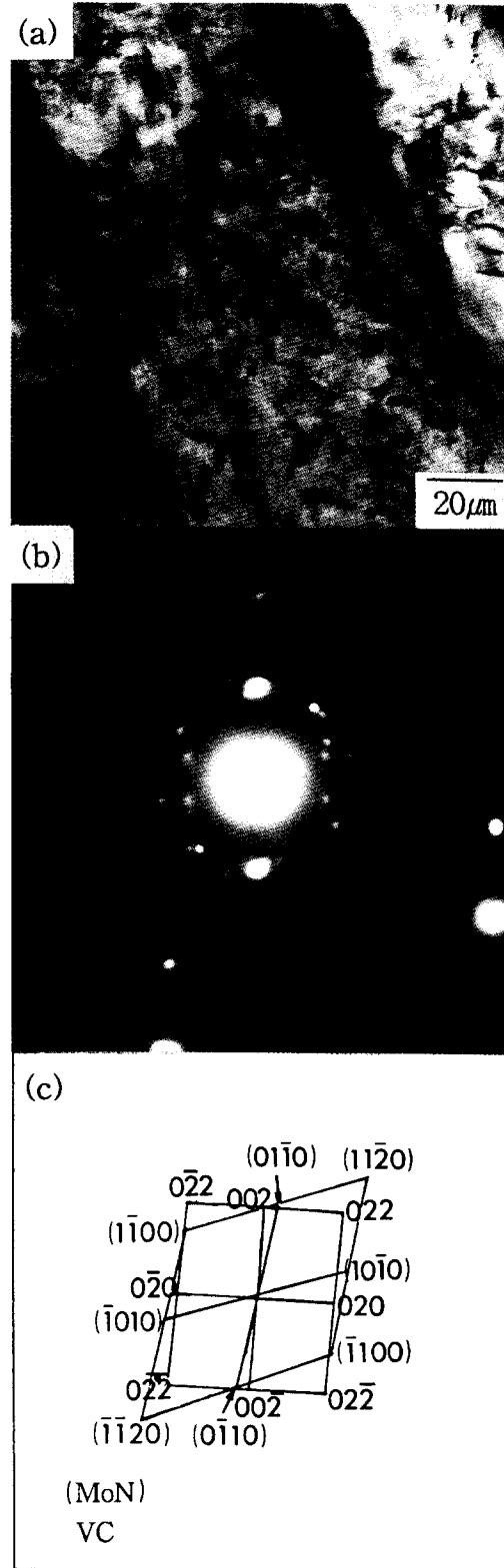


Fig. 7. TEM micrographs of water quenched 0.58wt.% Mo added steel. (a) bright field image (b) diffraction pattern (c) indexing of SADP

나듐 석출물은 비평형 상태의 석출물이며  $M_2C$ 와 MC 형태로 M은 표 2의 EDX 분석 결과 Nb과 V의 혼합상이었다. 그리고 본 실험의 회절 도형과 EDX 분석 결과에서는  $M_{23}$

C<sub>6</sub> 형태나 M<sub>6</sub>C 형태를 관찰하지 못하였고, 관찰된 M<sub>2</sub>C 형태의 탄화물도 Cr-Mo강에서의 석출물을 분석한 다른 연구자<sup>11-12)</sup>의 보고와는 다르게 침상을 나타내지 않았다. 현재 Cr-Mo강에서의 석출물 분석은 여러 연구자에 의해 연구되었으나, 몰리브데넘만 첨가된 직접 소입강에서의 석출물 분석은 연구되어 지지 않았기 때문에 다른 결과와의 비교가 어려운 상태이다.

시편 2에서는 몰리브데넘 석출물을 관찰할 수 없었으나 몰리브데넘이 0.58wt.% 첨가된 시편 3을 수냉하였을 경우 그림 7에서처럼 래스내의 탄화물 내에 생성된 몰리브데넘 질화물을 관찰할 수 있었다. 이 질화물은 MoN으로서 회절도형 분석 결과 hexagonal 구조로 정대축은 [0002]였고 VC는 cubic 구조로서 정대축은 [100]을 나타내었다.

1200°C에서 탄소와 질소의 확산 계수는 다음 식과 같이 구할 수 있다<sup>13)</sup>.

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

D<sub>0</sub>값은 탄소의 경우 0.004cm<sup>2</sup>/s이고 질소는 0.005cm<sup>2</sup>/s이며 Q 값은 탄소의 경우 80.1kJ/mol이고 질소는 76.8kJ/mol이다<sup>14)</sup>. 위 식에 넣어 계산한 결과 탄소의 D값은 5.77 × 10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/s이며 질소는 9.45 × 10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/s로 탄소에 비해 질소의 확산 계수가 큼을 알 수 있다.

위의 확산 계수의 차는 실험 구간인 900°C~1200°C 구간에서 유지되며, 이로 인해 탄화물보다는 질화물의 석출이 더 용이해 진다고 생각된다.

#### 기계적 성질

그림 8과 9는 몰리브데넘 함량에 따른 최대 인장 강도와 충격 에너지 값을 비교한 그림이다. 최대 인장 강도는 몰리브데넘을 0.30wt.% 첨가함으로써 첨가하지 않은 강에 비해 유냉시에는 약 22%, 수냉시에는 약 15%의 증가를 나타내었고, 몰리브데넘 함량이 0.58wt.%로 증가함에 따라 유냉시에는 약 26%, 수냉시에는 약 56% 증가하였다. 이는 유냉시에는 마르텐사이트 래스 내에 생성된 ε-carbide의 분율 증가 및 래스 미세화에, 수냉시에는 마르텐사이트 기지의 강화에 기인하는 것으로 생각된다.

충격 에너지는 몰리브데넘을 0.30wt.% 첨가하였을 경우 첨가하지 않은 강에 비해 유냉과 수냉시 약 2배 정도 증가하였다. 그리고 유냉시의 충격 에너지값이 수냉시보다 높은 값을 나타내었으며, 이는 이전의 실험 결과<sup>15)</sup>에서 유냉시의 베이나이트 분율이 수냉시보다 증가하고 이로 인해 유냉시의 오스테나이트 입도가 수냉시보다 감소하기 때문이라고 생각된다.

그러나 몰리브데넘 함량이 0.58wt.%로 증가함에 따라 0.30wt.% 첨가시에 비해 수냉과 유냉시 모두 충격 에너지가 감소하였다. 특히 유냉시에는 약 20% 감소한 반면 수냉시에는 2%의 감소로 몰리브데넘 함량 증가에 따라 수냉시의 충격 에너지의 감소가 거의 없는 것으로 나타났다. 앞의 석출물 분석과 비교하면 0.58wt.% 몰리브데넘 첨가강을 수냉시에는 유냉시에 나타나지 않던 MoN을 관찰할 수 있었으며 마르텐사이트 래스 내에 생성되어 미세하게 분산된 MoN 석출물은 강도의 손실 없이 인성을 개선시키는 것

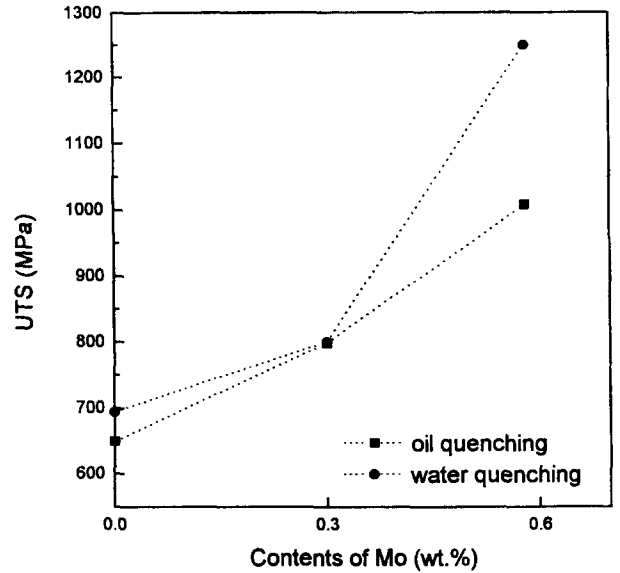


Fig. 8. The UTS changes of steels as a function of Mo addition.

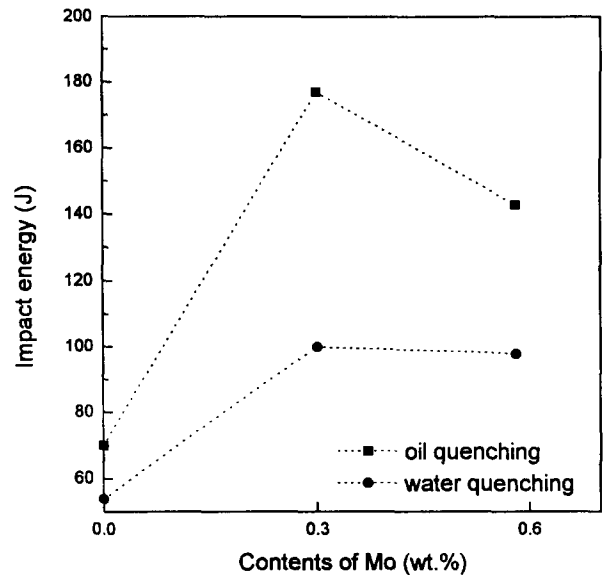


Fig. 9. The impact energy changes of steels as a function of Mo addition.

으로 생각된다.

직접 소입 비조질강은 소입 후에 마르텐사이트 래스 내에 탄화물이 생성된 오토 템퍼드(auto-tempered) 마르텐사이트 조직이 생성되어 강도의 손실 없이 인성이 향상되는 강종이다. 그림 10의 (a)와 (b)는 0.58wt.%의 몰리브데넘이 첨가된 강의 유냉과 수냉시에 생성된 오토 템퍼드 마르텐사이트 조직을 나타낸다. 마르텐사이트 래스 내에 규칙적으로 배열된 탄화물을 관찰할 수 있으며, 이는 분석 결과 cubic 구조의 VC로 밝혀졌으며, 유냉시의 탄화물이 더 미세하게 분산되어 있다.

유냉시 몰리브데넘이 0.30wt.% 첨가된 그림 1과 0.58wt.% 첨가된 그림 10의 (a)를 비교하면, 마르텐사이트 래스내에 생성된 석출물은 첨가량이 0.30wt.% 일 때는 ε

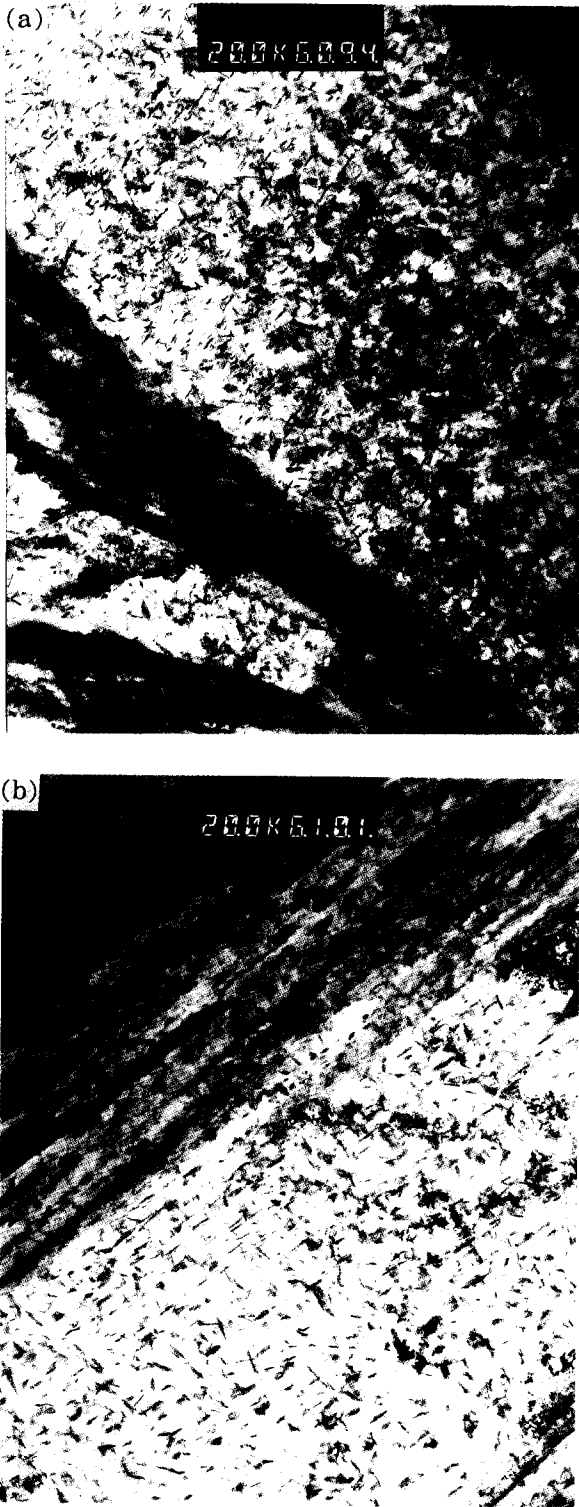


Fig. 10. TEM micrographs of 0.58wt.% Mo added steel showing auto-tempered martensite structure (a) oil quenched steel (b) water quenched steel

-카바이드가 관찰되었고, 0.58wt.% 일 때는 바나듐 카바이드가 마르텐사이트 래스내에 석출되어 오토 템퍼드 마르텐사이트 조직을 나타내고 있다. 그러므로 오토 템퍼드 마르텐사이트 조직의 생성은 몰리브데늄의 함량이 높고 냉각 속도가 수냉에 비해 느린 유냉의 경우에 더 우세한 것으로

생각된다.

따라서 수냉시의 강도는 VC, V<sub>2</sub>C 등의 석출물에 의해 증가하게 되지만, 인성의 감소가 적은 이유는 래스 내에 생성된 MoN에 의한 것으로 생각된다. 그리고 유냉시에는 오토 템퍼드 마르텐사이트 조직내의 탄화물이 미세화되어 인성이 유지된다고 생각된다.

#### 4. 결 론

몰리브데늄 첨가 직접 소입 비조질강의 석출물과 기계적 성질간의 관계에 관해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 유냉시에는 래스 내에 침상형 석출물이 생성되었고, 수냉시에는 래스내의 침상형 석출물 대신 조대한 석출물이 관찰되었다.

2) 유냉시 생성된 석출물은 대부분 마르텐사이트 래스내에 생성된 ε-carbide 형태의 침상형 석출물이다.

3) 수냉시에는 래스 내에 조대한 석출물이 관찰되었으며, 이는 바나듐-니오븀의 복합 탄화물로서 Nb<sub>0.91</sub>V<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.06</sub>C이었다. 그리고 바나듐 탄화물로서 VC와 V<sub>2</sub>C도 관찰되었다.

4) 수냉시 생성된 탄화물은 주로 M<sub>2</sub>C와 MC 형태를 나타내었으며, 이는 비평형 상태에서 석출한 탄화물로 밝혀졌다.

5) 몰리브데늄 함량이 0.58wt.%로 증가하였을 때 생성된 MoN 석출물은 수냉시 강도의 손실 없이 인성을 증가시켰다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 포항 종합 제철 주식회사의 연구비 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. G.Krauss and S.K.Banerji : Fundamentals of Microalloying Forging Steels, Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA (1987)
2. T.M.Noren : "Special report on colombium as a microalloying element, in steels and its effect on welding technology" Ship Structure Committee, Washington D.C. (1963)
3. J.Wadsworth : Metall. Trans., **13A**, 285 (1983)
4. W.D.Wilkinson : Fabrication of Refractory Metals, Gordon and Breach, London, 251 (1962)
5. K.J.Irvine : J. Iron Steel Inst., **299**, 820 (1962)
6. K.J.Irvine and F.B.Pickering : J. Iron Steel Inst., **194**, 137 (1960)
7. K.Kuo : J. Iron Steel Inst., **173**, 363 (1953)
8. 주은석, 안병규, 이경섭 : 한국재료학회지, **4**, 364 (1994)
9. H.Ohtani, F.Terasaki, and T.Kunitake, 鐵と鋼, No. **3**, 62 (1972)

10. N.Komatsubara, S.Watanabe, H.Ohtani, Trans.ISIJ, **8**, 975 (1983)
11. R.G.Baker and J.Nutting : J. Iron Steels Inst., **192**, 257 (1959)
12. M.C.Murphy and G.D.Branch : J. Iron Steels Inst., **209** 546 (1971)
13. R.E.Reed-Hill : "Physical Metallurgy Principles" 3rd eds., PWS - KENT 383 (1991)
14. D.Beshers : "Diffusion" Amer. Soc. Metals, Metals Park, OH, 209 (1973)