

# 저탄소 · 저합금강의 Ti-Nb-V 복합 탄질화물 형성 및 기계적 특성에 미치는 V 첨가의 효과

강주석<sup>1</sup> · 김득중<sup>2</sup> · 박찬경<sup>#</sup>

## Effects of V on the Formation of Ti-Nb-V Carbonitrides and Mechanical Properties in Low Carbon HSLA Steels

J. S. Kang, D. J. Kim, C. G. Park

(Received October 12, 2006)

### Abstract

Effects of V on both the formation of Ti-Nb-V carbonitrides and mechanical properties of Ti-Nb bearing low carbon HSLA steels were investigated. Hot rolling process was simulated by using Gleeble 3500 system with the steels containing three different levels of V (0 ~ 0.1 wt. %). Vanadium precipitated as Ti-Nb-V carbonitrides at austenite region but it did not precipitate as VC during austenite to acicular ferrite or bainitic ferrite phase transformation. As V content increased, the amount of Nb precipitates was decreased but the average size of Ti-Nb-V carbonitrides was increased due to larger diffusivity of V than that of Nb. Coarsened Ti-Nb-V carbonitrides could act as heterogeneous nucleation site during  $\gamma \rightarrow \alpha$  phase transformation, thus, acicular ferrite transformation was promoted as V content increased, resulting in increase of upper shelf energy.

Key Words : Vanadium, Ti-Nb-V Carbonitrides, Acicular Ferrite, Low Carbon HSLA Steels

### 1. 서 론

건축물, 선박, 다리, 압력 용기, 라인 파이프 및 자동차의 구조용 강재로 사용되는 고강도 저합금강(high strength low alloy steels)은 고강도, 고인성, 내부식성 및 용접성 등의 물성을 요구한다. 이에 따라 고강도 저합금에는 강력한 탄질화물 형성 원소인 Ti, Nb, V 등의 미량합금원소(microalloying elements)가 단독 혹은 복합 첨가된다. 이들 원소들은 가공열처리 공정(thermo-mechanical processing, TMP) 중에 석출물을 형성시키고, 전위의 회복 및 재결정을 지연시켜 최종적인 페라이트 결정립을 미세화시키는 역할을 하게 된다[1]. 페라이트와 펄

라이트를 기지로 가지는 Ti나 Nb 첨가강의 경우, 약 0.04wt.% 이상의 Ti와 Nb 첨가량에서 강도 및 인성의 증가 효과가 발생하지 않으나, V 복합 첨가 시 VC 상간 석출물(interphase precipitation)의 형성으로 인하여 인성의 감소없이 강도가 증가됨이 보고되었다[2].

최근 구조용 강재는 경체성 증가 및 안전성 확보를 위하여 점점 더 고강도의 특성을 요구하기 때문에 기존의 페라이트-펄라이트 조직이 아닌 베이나이트 조직을 기지로 하고, Ti-Nb를 복합 첨가하여 결정립 미세화의 효과가 극대화되도록 합금 및 공정이 설계되고 있다[3~4]. 이에 따라, Ti-Nb 복합 첨가 베이나이트강에서 V의 효과에 관한 연

1. 포항공과대학교 신소재공학과

2. 포스코 품질기술부

# 교신저자: 포항공과대학교 신소재공학과

E-mail: cgpark@postech.ac.kr

구가 필요한 시점이다. 따라서 본 연구에서는 베이나이트를 기저로 하는 Ti-Nb 복합 첨가강에 0~0.1wt. % V을 첨가한 강을 제조하여 Ti-Nb-V 복합 첨가강의 탄질화물 형성 및 기계적 특성에 미치는 V 첨가의 영향을 고찰해 보았다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용된 강재의 화학 조성은 Table 1과 같다. 상기 강종을 고주파 진공 유도 용해로에서 주조하고, 주조 조직의 균질화를 위하여 1200℃에서 2 시간 동안 용체화 열처리 실시하였다. 용체화 열처리를 한 시편은 열간 압연 모사 실험을 위하여 7mm×12mm의 실린더 형태로 가공하였다.

열간 압연 모사 실험은 Gleeble 3500 system을 이용하여 실시하였다. 열간 압연 공정 모사 실험은 실제 조업시의 재가열 공정(Reheating process), 조압연 공정(Roughing mill) 및 사상 압연 공정(Finishing mill)을 다음과 같이 모사하였다. 우선 재가열 공정을 모사하기 위하여 시편을 1150℃에서 10 분간 등온 유지하였으며, 1000℃에서 20%의 압축 변형을 통하여 조압연 공정을 모사하였다. 조압연 공정 모사 이후 850℃까지 1℃/s로 냉각하고 850℃에서 20%씩 3번의 변형을 가하여 사상 압연 공정을 모사하였다. 사상 압연 공정 이후에 냉각 속도를 0.3℃/s에서 20℃/s까지 변화시켜 미세 조직 및 Ti-Nb-V 석출에 미치는 냉각 속도의 영향도 함께 고찰해 보았다.

본 강재의 기계적 특성 평가를 위하여 실기 압연(pilot plant rolling)을 실시하였다. 실기 압연 시, 재가열 온도는 열간 압연 모사 실험에서와 마찬가지로 1150℃로 설정하였으며, 1100℃에서 700℃의 오스테나이트 영역에서 11차례에 걸쳐 85%의 변형을 가하고, 베이나이트 조직을 만들기 위해 700℃에서 400℃까지 10℃/s의 냉각 속도로 냉각하였다. 압연된 판재는 봉형 인장 시편 및 Charpy V-notch 시편으로 가공하여 인장 실험 및 충격 실험을 실시하였다.

강 중 Ti-Nb-V 복합 탄질화물의 정성 분석은 추출 레플리카(extraction replica)방법으로 TEM 시편을 제조하여 EDS가 부착된 FE-TEM(JEOL 2010F)

관찰로 실시하였으며, 석출물의 정량 분석은 ICP(Induction Coupled Plasma) 분석을 통하여 행하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 열간 압연 모사 실험

Fig. 1은 열간 압연 모사 실험재의 미세 조직을 보여준다. V이 첨가되지 않은 A 강재의 냉각 속도에 따른 미세 조직의 변화를 Jun이 제시한 저탄소강의 미세 조직 분류법에 따라 살펴보면[5], 0.3~1℃/s의 냉각 속도 조건하에서는 결정립 및 결정립 내에 M/A(martensite/austenite)나 RA(retained austenite)등의 2차상을 가지는 granular bainite(GB) 조직이 발달하였고(Fig. 1(a)), 5~20℃/s의 냉각 속도 영역에서는 침상형의 결정립 형상을 지니는 acicular ferrite(AF)와 평행한 래스를 가지는 bainitic ferrite(BF)가 발달한 것을 확인할 수 있다(Fig. 1(d)). 상기 강종이 저탄소 첨가량과 Mo, Ni, B 등의 경화능 증가 원소의 첨가로 인하여 모든 냉각 속도 영역에서 페라이트나 펄라이트의 생성은 억제되고, 베이나이트 변태가 쉽게 발생한 것으로 판단된다.

냉각 속도에 따른 미세 조직의 변화에 비하여 V 첨가에 따른 미세 조직의 차이는 크지 않았는데, 이는 V 첨가에 의한 변태 시작 온도(Ar3)의 변화 보다 냉각 속도의 증가에 따른 변태 시작 온도의 감소가 현저하게 발생하기 때문인 것으로 판단된다(Fig. 2).

변태 시작 온도 변화 측면에서 V이 강 중에 용질로만 존재한다면 V 첨가량 증가에 따라 용질 끌림 효과가 커져서 변태 시작 온도가 낮아져야 하지만, acicular ferrite(AF)와 bainitic ferrite(BF)가 발달하는 5℃/s ~ 20℃/s의 냉각 속도 조건에서 V 첨가량이 0.04 wt. %인 B강이 V이 첨가되지 않은 A강이나 V이 0.10wt.% 첨가된 C강에 비해 변태가 약 10℃ 가량 낮은 온도에서 시작된 것을 알 수 있다. 따라서 열간 압연 공정 중에 V이 용질 상태로만 존재하는 것이 아니라고 판단되어, V 첨가량에 따른 석출물의 변화 양상을 관찰해 보았다.

추출 레플리카를 통한 TEM 관찰 결과, A 강재의 석출물은 고온의 재가열 공정에서도 용해되지 않은 Ti(C,N)에 냉각 과정에서 NbC가 석출되어

Table 1 Chemical composition of investigated steels (wt. %, \* : ppm)

Steels	C	Si	Mn	Ti	Nb	Mo +Ni+Cr	V	N*	B*
A							0.00		
B	0.05	0.25	1.9	0.015	0.050	1.1	0.04	40	15
C							0.10		

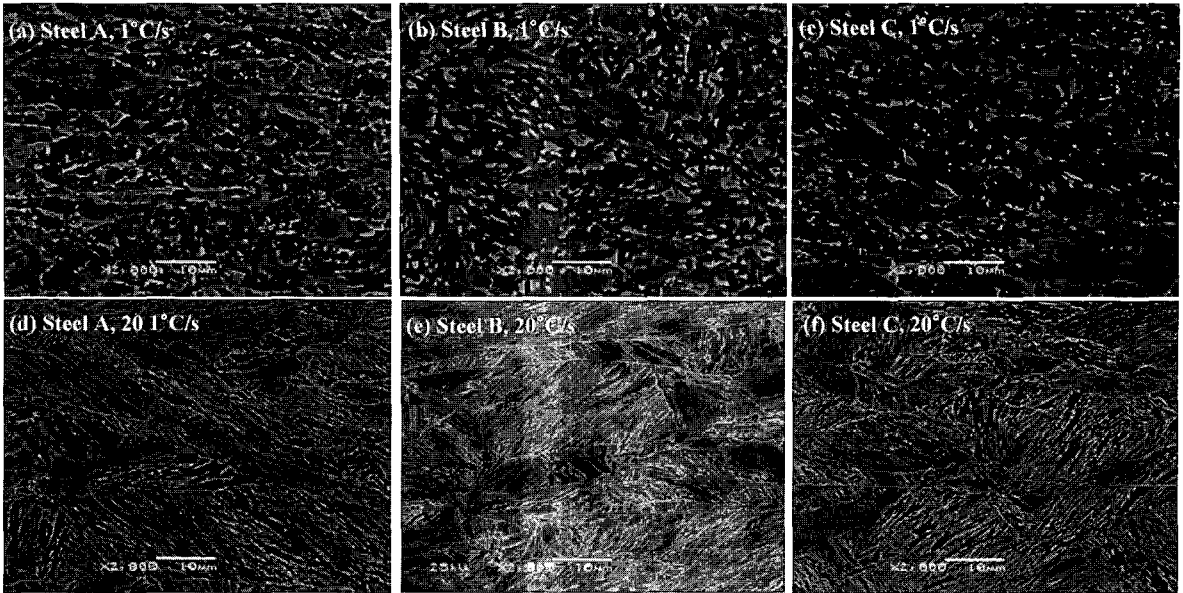


Fig. 1 SEM micrographs showing the microstructure of the simulated steels. Granular bainite(GB) was observed at 1°C/s cooling rate: (a), (b), (c). And the mixture of acicular ferrite(AF) and bainitic ferrite(BF) was observed at 20°C/s cooling rate: (d), (e), (f). The microstructure was mainly determined by not vanadium content but cooling rate

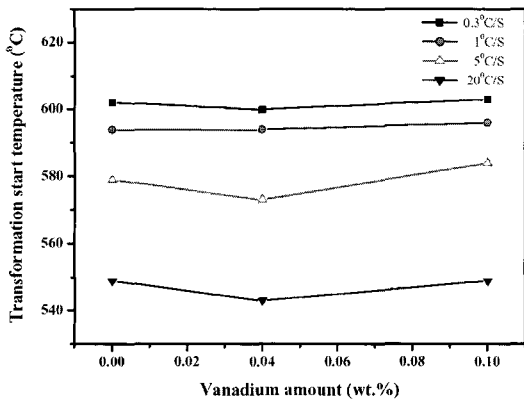


Fig. 2 Transformation start temperature with varying vanadium content and cooling rate

core + cap 형태의 석출물과 구형의 NbC로 이루어져 있었으며, V이 첨가된 B 강재와 C 강재의 경우에는 cap 및 구형 석출물에 (Ti, Nb, V)C가 추가적으로 관찰되었으나, VC 단독 석출물은 관찰되지 않았다. 상변태 과정 중에 V의 석출 여부를 확인하기 위하여 변태 시작 온도보다 10°C 높은 온도에서 시편을 수냉하여, 각각의 냉각 속도 조건으로 상온까지 냉각한 시편과 Ti, Nb, V 석출량을 비교해 보았다. Ti, Nb, V의 석출량은 Fig. 3에서 보듯이 냉각 속도 및 냉각 조건에 따라 석출량이 거

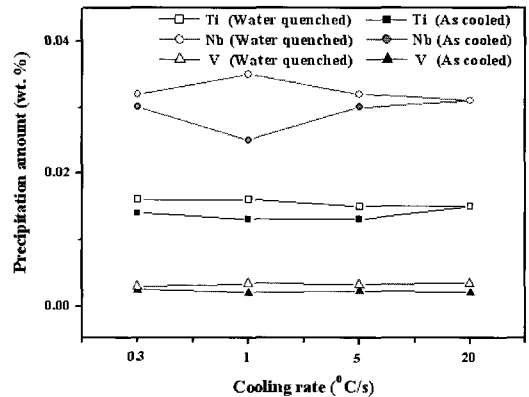


Fig. 3 Comparison of the amount of Ti, Nb and V precipitated between water quenched from Ar3 + 10°C and continuously cooled to room temperature

의 동일하였다. 따라서, V은 상변태 중에 석출하는 것이 아니라 오스테나이트 영역에서(Ti, Nb, V)(C, N)의 형태로 석출하는 것으로 판단된다.

Ti-Nb-V 복합 탄질화물의 석출이 오스테나이트 영역에서 이루어지기 때문에, Ti-Nb-V 석출물의 크기는 냉각 속도에 관계 없이 약 30nm의 크기를 가지는 것으로 나타났다(Fig. 4). 그러나 석출물의 크기는 V 첨가량에 따라 변화하는 것으로 나타났다. 냉각 속도 5°C/s 조건에서 A강과 B강의 석출

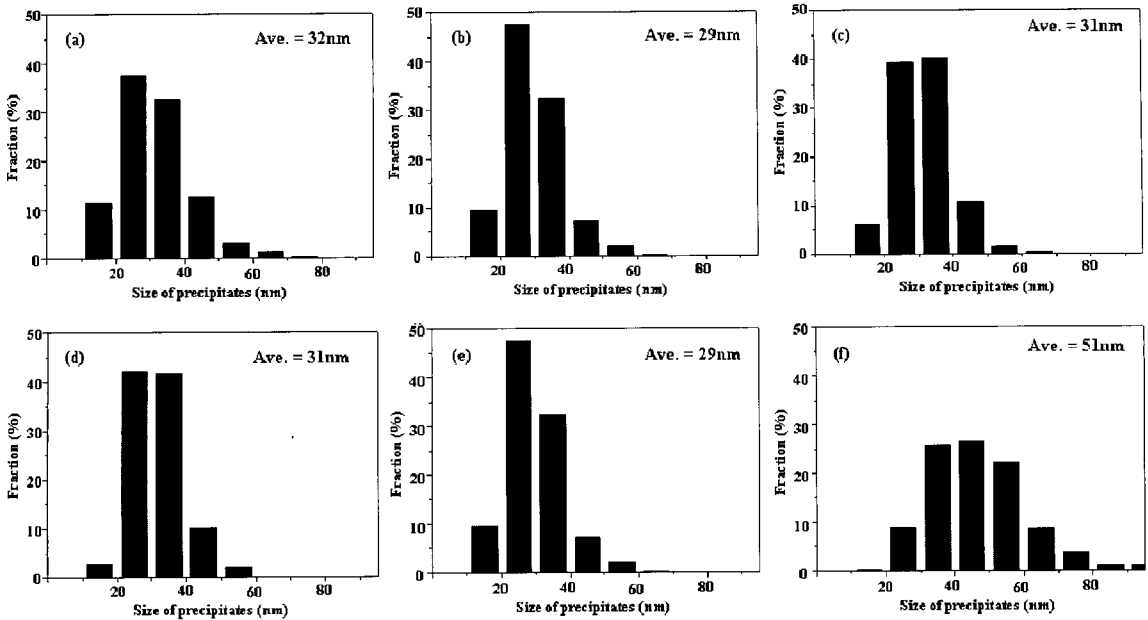


Fig. 4 Size distributions of Ti-Nb-V carbonitrides of steel B according to cooling rate (a) 1°C/s, (b) 5°C/s and (c) 20°C/s. And those of Ti-Nb-V carbonitrides with increasing V addition (d) steel A, (e) steel B and (f) steel C under 5°C/s cooling rate condition

물의 평균 크기는 31nm와 29nm임에 반해, V 첨가량이 0.10wt.%인 C시편은 석출물의 크기가 51nm로 A, B 시편에 비해 약 20nm 정도 증가하였다. 석출물 크기 증가와 더불어 V 첨가량의 증가에 따라 Nb의 석출량 또한 영향을 받게 되는데, Fig. 5에서 보듯이 오스테나이트 영역에서 용해량이 적은 Ti은 V 첨가량에 상관없이 대부분 석출되지만 Nb 석출량은 V 첨가량의 증가에 따라 감소되어 C 강종에서는 첨가량의 약 70%만이 석출되었다.

Akben[6]은 V이 탄소와 질소의 활동도를 감소시키고 합금원소의 용해도를 증가시켜 Nb(C, N)의 석출을 억제한다고 보고하였다. 또한 V의 오스테나이트에서의 확산 계수가 Nb의 확산 계수보다  $10^2 \sim 10^3$  정도 크기 때문에[7], Ti-Nb-V 복합 첨가강에서 변형 유기 석출물이 형성될 경우 Ti(C, N)의 석출물에 Nb보다 V이 먼저 석출하고 성장하여 Nb 석출량은 감소하고 석출물의 크기는 증가된 것으로 판단된다. 기지에 균일하게 분포된 조대한 석출물은 상변태 시에 불균일 핵성성 장소로 작용되기 때문에 조대한 석출물을 가지는 C시편의 경우, 변태 시작 온도가 B강종에 비해 증가된 것으로 판단된다.

### 3.2 기계적 특성

본 강재의 기계적 특성은 Table 2와 같다. A강과 B

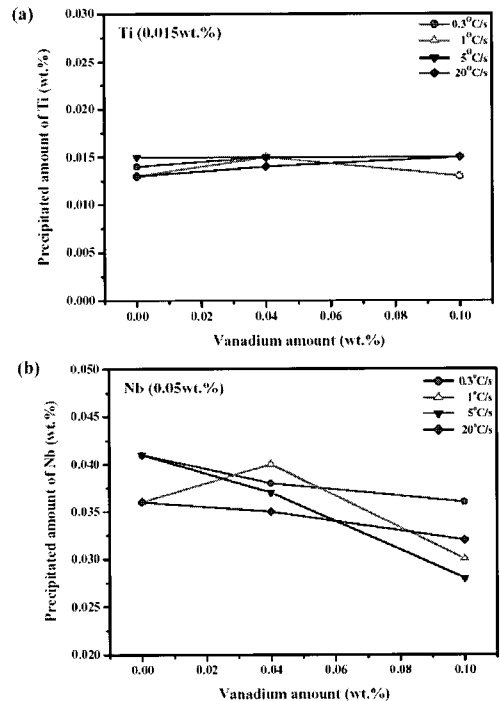


Fig. 5 Precipitation amount of (a) Ti and (b) Nb with increasing V content. The amount of Nb precipitates was decreased as V content increased

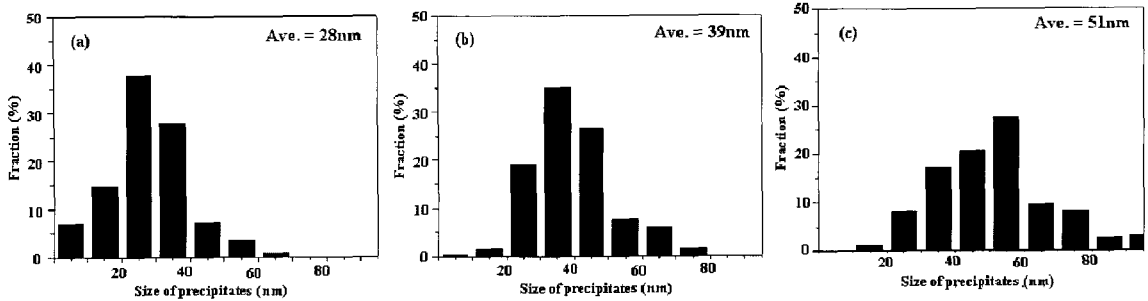


Fig. 6 Size distributions of Ti-Nb-V carbonitrides in the steels rolled at pilot plant: (a) steel A, (b) steel B and (c) steel C

Table 2 Mechanical properties of investigated steels

	YS (Mpa)	TS (Mpa)	Elongation (%)	CVN @ -30°C (J)
A	719	978	15.0	100
B	727	982	16.5	175
C	643	909	16.5	230

강은 980Mpa의 인장 강도 값을 보였으나, C강재는 인장 강도가 70Mpa 정도 감소하여 910Mpa의 인장 강도 값을 보였다. 그러나 -30°C에서의 충격 흡수 에너지는 V 첨가량 증가에 따라 향상되어 A 강은 100J, B강은 175J, C강은 230J의 에너지 값을 보였다.

실기 압연재의 석출물 크기를 조사해 본 결과, 열간 압연 모사재와는 달리 V 첨가량의 증가에 따라 석출물의 크기가 증가하여 0.04wt.% 첨가된 B강재에서부터 30nm 이상의 크기를 가지는 석출물의 분율이 증가되었다(Fig. 6). 이는 59%의 변형이 가해진 모사 실험과는 달리, 실기 압연의 경우에는 압연량이 85%로 증가했기 때문에 V 석출 구동력이 증가되어 0.04wt.%의 V 첨가량으로도 V이 효과적으로 석출되기 때문인 것으로 판단된다. V첨가에 의한 석출물의 조대화로 불균일 핵생성 자리가 증가되면 bainitic ferrite(BF)의 생성은 억제되고, 오스테나이트 입계 및 입내에서 핵생성 하여 변태되는 acicular ferrite(AF)의 분율이 증가하므로[8], Ti-Nb 복합 첨가강에 V을 첨가할 경우 강도는 감소하고 상부 흡수 에너지는 증가하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

Ti-Nb 복합 첨가강에 V 첨가량을 0~0.1wt.%까지 달리한 강을 제조하여 열간 압연 모사 실험 및 실기 압연을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Ti-Nb 복합 첨가강에 V을 첨가할 경우, 오스

테나이트 영역에서의 Nb의 석출이 억제되고 V이 Ti(C, N) 석출물 위에 (Ti, Nb, V)(C, N)의 형태로 석출되어 석출물의 조대화가 발생한다.

(2) 조대한 석출물은 상변태 시 불균일 핵생성 자리의 역할을 하여 V 첨가량의 증가에 따라 bainitic ferrite(BF)는 감소하고 acicular ferrite(AF)의 분율이 증가되어 강도 특성은 감소하나 상부 흡수 에너지는 증가한다.

#### 참고 문헌

- [1] T. Gladman, 1997, The physical metallurgy of microalloyed steels, The university press, Cambridge, pp. 230~259.
- [2] I. Tamura, C. Ouchi, T. Tanaka and H. Sekine, 1988, Thermomechanical processing of high strength low alloy steels, Butterworths, London, pp. 159~161.
- [3] 권오준, 1999, 철강 압연제품의 제조 기술 및 응용, 한국소성가공학회 학술대회지, 제 3 회 압연 심포지엄 논문집 압연기술의 미래개척, pp. 10~21.
- [4] A. B. Cota, R. Barbosa, D. B. Santos, 2000, Simulation of the controlled rolling and accelerated cooling of a bainitic steel using torsion testing, J. of Mat. Proc. Tech. 100, pp. 156~162.
- [5] H. J. Jun, J. S. Kang, et al., 2006, Effects of deformation and boron on microstructure and continuous cooling transformation in low carbon HSLA steels, Mat. Sci. and Eng. A422, pp. 157~162.
- [6] M. G. Akben, 1983, Acta metal. V31 pp. 161~174.
- [7] E. A. Brandes, Smithells metals reference book, Butterworths, London, 1983.
- [8] M. C. Zhao, 2003, Mater. Sci. and Eng. A355, pp. 126~136.