

# 저탄소 Dual Phase강의 가공시효에 미치는 탄소유효확산 및 전위분포의 영향

유상협<sup>1</sup> · 정기채<sup>2</sup> · 홍기하<sup>3</sup> · 박경태<sup>3#</sup>

## Effects of Dislocation Distribution and Carbon Effective Diffusion on Strain Aging Behavior of a Low Carbon Dual Phase Steel

S. H. Yoo, K. C. Jung, K. -H. Hong, K-T. Park

(Received August 19, 2021 / Revised September 14, 2021 / Accepted September 27, 2021)

### Abstract

The strain aging behavior of a low carbon dual phase steel was examined in two conditions: representing room temperature strain aging (100 °C × 1 hr after 7.5 % prestrain) and bake hardening process (170 °C × 20 min after 2 % prestrain), basing on carbon effective diffusion and dislocation distribution. The first principle calculations revealed that (Mn or Cr)-vacancy-C complexes exhibit the strongest attractive interaction compared to other complexes, therefore, act as strong trapping sites for carbon. For room temperature strain aging condition, the carbon effective diffusion distance is smaller than the dislocation distance in the high dislocation density region near ferrite/martensite interfaces as well as ferrite interior considering the carbon trapping effect of the (Mn or Cr)-vacancy-C complexes, implying ineffective Cottrell atmosphere formation. Under bake hardening condition, the carbon effective diffusion distance is larger compared to the dislocation distance in both regions. Therefore, formation of the Cottrell atmosphere is relatively easy resulting in to a relatively large increase in yield strength under bake hardening condition.

**Keywords :** Dual Phase Steel, Strain Aging, Diffusion , Dislocation, First Principles, Tensile Deformation

### 1. 서 론

자동차 외장용 철강소재 개발에는 복잡한 형상 제조를 위한 성형성 확보와 충돌 저항성 및 승객 안전성을 위한 성형 후 고강도 확보가 필수적 요소이다. 성형성 확보에는 상대적으로 낮은 항복강도와 성형 시 표면 결함 방지를 위해 불연속 항복을 억제하는 것이 중요하다. 성형 후 고강도 확보를 위해서는 높은 가공경화능 및 소부경화능이 동시에 요구된다. 소부경화(bake hardening)는 성형 후 도장 건조 과정에서 가공시효에 의해 항복강도가 성형에 의한 유동응력보다 높아지는 현상이며, 이는 dent 저항성을 개선시키는 중요한 강화 기구이다. 불연속

항복과 소부경화는 동일하게 가공시효에 기인한다. 그러나 자동차 외장용 철강소재에 요구되는 불연속 항복 억제와 소부경화능 향상의 상반된 효과를 구현하기 위해서는 대상 철강 소재의 가공시효 거동에 대한 보다 깊은 이해가 필요하다.

조성, 미세조직, 가공시효 조건 등에 따라 차이는 있지만, 일반적으로 탄소강의 가공 시효는 침입형 원자인 탄소의 기지조직 내 가동 전위 주위의 Cottrell 분위기 형성에 의한 전위 고착에 기인한다. Cottrell 분위기 형성에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 기지조직 내 탄소 확산과 전위 분포이다. 탄소 확산은 기지조직의 결정구조에 따른 고유 확산(intrinsic diffusion) 과 더불어 여타 합금원소 혹은 성형시 형성된 공공(vacancy)과의 상호 작용에 의한 탄소 복합체(carbon complex) 형성에 큰 영향을 받는다

1. 한밭대학교 신소재공학과, 석사과정

2. 한밭대학교 신소재공학과, 연구원

3. 한밭대학교 신소재공학과, 교수

# Corresponding Author : Dept. of Mater. Sci. Eng., Hanbat National Univ.,  
E-mail: ktpark@hanbat.ac.kr ORCID : 0000 0002 2063 2182

[1,2]. 따라서 가공시효 시 탄소 확산 거동 분석에는 탄소의 고유 확산거동보다는 탄소 복합체형성을 고려한 유효확산(effective diffusion) 거동을 이해하는 것이 중요하다. 한편 전위 밀도 및 분포는 우선적으로 성형 가공량에 의존하지만 다상 철강재료의 경우 구성상의 미세조직 및 기계적 특성에 따라 불균일한 분포를 나타내므로, 불균일 전위 분포가 가공시효에 미치는 영향 역시 고려할 필요가 있다.

Dual Phase(DP)강은 ferrite(F) 기지조직에 martensite(M)가 불연속적으로 존재하는 이상조직강으로서, F/M 계면 주위의 높은 밀도의 자유전위들에 의해 상대적으로 낮은 항복강도와 높은 가공경화능을 나타내어 자동차 외장용으로 널리 사용되는 고강도 철강소재이다. 따라서 DP강의 가공시효 및 소부경화 거동에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있으며, 일반적으로 DP강의 가공시효는 다음 3단계에 따라 일어나는 것으로 알려져 있다 - (1) 시효 초기 Cottrell 분위기 형성에 의한 F/M 계면 주위에 존재하는 자유전위의 고착, (2) 시효 시간 및 온도 증가에 따른 탄소 집합체(carbon clusters) 형성, (3) M상 체적 감소에 따른 기지 F상의 잔류응력 감소 [3-5]. 이전의 연구들은 DP강의 가공시효 각 단계별 거동에 미치는 성형가공량, 상분율 및 분포 등 주로 거시적 인자의 영향에 대해 주로 행하여진 반면 [3-6], 앞서 언급한 탄소 복합체 형성을 고려한 탄소 유효 확산 및 불균일 전위 분포 등 미시적 인자들에 대한 분석은 상대적으로 부족하다.

따라서 본 연구에서는 DP강의 가공시효 시 탄소의 유효 확산과 전위 분포에 대한 미시적 분석을 행하여, 이들이 불연속 항복과 소부경화능에 미치는 영향을 알아보려 하였다. 이를 위해 제일원리(first principle)를 이용하여 본 연구에서 사용된 DP강의 조성 하에서 합금원소 및 공공과 탄소의 상호작용을 분석하고, 두 가지 대표적인 가공시효 조건에서 이들 상호작용을 고려한 탄소 유효확산 거동을 분석하였다. 또한 전위 분포를 정량화 하고, 이를 탄소 유효확산거리와 연계하여 DP강에서의 Cottrell 분위기 형성의 미시적 거동을 분석하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 Fe-0.01C-2.1Mn-0.5Cr(중량%) 성분의 저탄소강을 사용하였으며, F/M 이상조직은 두께 2mm의 냉연재를 810 °C에서 30초간 가열 후 연속제어 냉

각을 통해 얻어졌다. 연속제어냉각 판재로부터 gage 길이 25.4 mm, 너비 6 mm의 인장 시편을 인장하중 방향과 압연방향이 일치되도록 가공한 후 다음 두 가지 가공시효 열처리를 행하였다. (1) 공칭변형 7.5% 인장 후 하중을 제거하고 100 °C에서 1시간 시효처리: 이는 냉연재를 상온에서 6개월간 거치한 것과 동일한 시효 효과를 나타내어 [7] 상온가공시효 거동 분석 시 시간 단축을 위한 가속 가공시효처리 조건으로 널리 적용되고 있다. (2) 공칭변형 2% 인장 후 하중을 제거하고 170 °C에서 20분 시효처리: 이는 도장 건조 과정과 유사 조건으로 소부경화능을 모사하는 조건이다. 가공시효 처리 후 재하중을 가하여 Fig. 1의 모식도에 보인 바와 같이 불연속 항복에 의한 항복점 연신율(yield point elongation, YPE)과 강도 증가량( $\Delta\sigma$  = 재하중 후 하부항복강도 - prestrain에 의한 유동응력)을 측정하였다. Prestrain 및 시효 후 인장변형은 만능재료시험기(Instron 4484)에서 변형속도  $10^{-3} s^{-1}$ 로 가하였다.

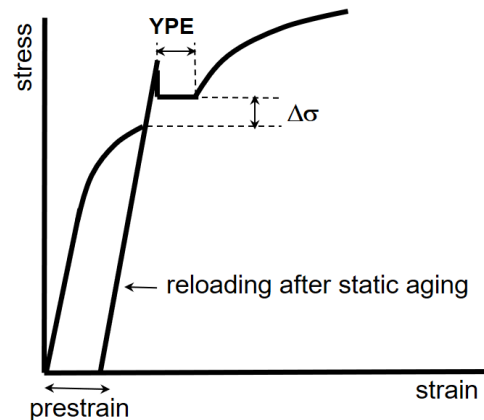


Fig. 1 Schematic engineering stress-strain curve with a yield point by reloading after static aging

가공시효 처리 후 F 상 결정립 크기, M 상 크기와 분율은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)과 Image analyzer 를 이용하여 측정하였다. 전위 밀도 분포 정량화를 위해 전자후방산란회절(electron backscattered diffraction, EBSD) 분석을 Helios nanolab™ 600 detector 를 장착한 field emission SEM 에서 (가속전압 30 kV, step size 30 nm) 행하였으며, 이로부터 하나의 pixel 과 그 주위 pixel 들과의 평균 misorientation 을 나타내는 kennel average misorientation (KAM)을 얻었다. 소성변형에 의한 전위 생성 시 전위 주위 격자간 불일치(mismatch)에 의해 misorientation 이 발생하

므로, KAM 은 변형에 의해 발생하는 전위와 상관관계가 있으며, KAM 과 전위밀도는 다음 식 (1)의 관계로 나타내어진다 [8,9]

$$\rho = 2\theta / ub \quad (1)$$

식 (1)에서  $\rho$ 는 전위밀도,  $\theta$ 는 KAM(radian),  $u$ 는 fixel size,  $b$ 는 기지조직의 Burgers vector이다. 식 (1)의  $\rho$ 는 기하학적 필요 전위 (geometrically necessary dislocation, GND)의 밀도로서 GND는 변형시 격자간 불일치를 수용하기위해 필요한 전위로서 소성변형에 의한 가공강화, 가공시효 및 변형 에너지 등은 거의 GND에 기인한다. 또한 식 (1)은 직각교차하는 두 개의 나선전위에 의해 형성되는 misorientation으로부터 유도되었으며, 이 경우 최대 misorientation은  $2^\circ$ 로서, KAM 최대 threshold값은  $2^\circ$ 로 설정하였다 [8]. 분석시  $u$ 는 EBSD분석의 step size인 30 nm,  $b$ 는 F상의  $b$ 인  $2.48 \times 10^{-10}$  m를 적용하였다.

### 3. 결과

#### 3.1 연속냉각재

Fig. 2 에 연속제어냉각재의 공칭 응력-변형 곡선과 SEM 미세조직을 나타내었다. 직선교차법으로 측정된 F 상의 평균 결정립 크기는  $26 \pm 3 \mu\text{m}$  이다. M 상은 대부분 F 상 결정립계에 불연속적으로 존재하였다. 총 1034 개의 M 상에 대한 image analyzer 분석 결과 평균 크기는  $0.9 \pm 0.4 \mu\text{m}$ , 체적분율은 약 3.5 %, 면밀도  $3.74 \times 10^4 / \text{mm}^2$ 로서, 면밀도로부터 환산한 M 상간 평균 간격은 약  $5 \mu\text{m}$  이다.

가공시효처리 전 연속제어냉각재는 일반 DP 강과 유사하게 연속항복과 높은 가공경화능을 나타내었다. 3 회 인장 시험에서 얻어진 평균 항복강도와 인장강도는 각각 201 MP, 396 MPa 이며, 평균 균일연신율과 파단연신율은 각각 32%, 45%이다.

#### 3.2 가공시효재

##### 3.2.1 미세조직

Fig. 3에 가공시효 후 KAM map을 나타내었다 (3a: 7.5% 인장, 3b: 7.5% 인장 후  $100^\circ\text{C} \times 1$ 시간 시효, 3c: 2% 인장, 3d: 2% 인장 후  $170^\circ\text{C} \times 20$ 분 시효: 이후 각각 7.5%, 7.5%-100, 2%, 2%-170 시편으로 칭한다).

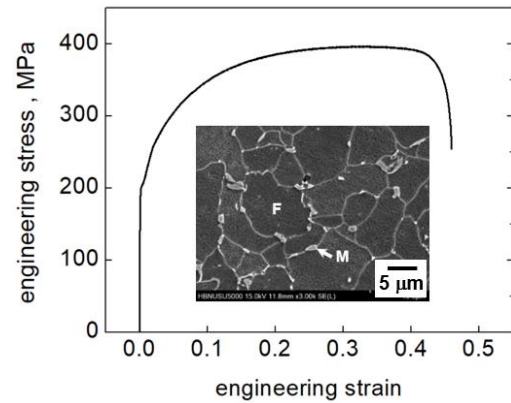


Fig. 2 Engineering stress-strain curve and SEM micrography of the present continuous controlled-cooled DP steel

모든 시편에서 KAM은 불균일 분포를 나타냈으며, F상 내부에 비해 F상 결정립계와 M상 주위에 높게 나타났다. 식 (1)을 적용하여 환산된 F상의 평균 전위밀도는 시효 처리 전 7.5% 시편과 2% 시편의 경우 각각  $1.26 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ,  $8.92 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 로 prestrain의 영향에 의해 전자가 후자에 비해 다소 높게 나타났다. 시효 처리 후 7.5%-100 시편과 2%-170 시편의 평균 전위밀도는 각각  $7.40 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ,  $6.43 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 로 회복에 의해 시효 전에 비해 다소 감소하였다.

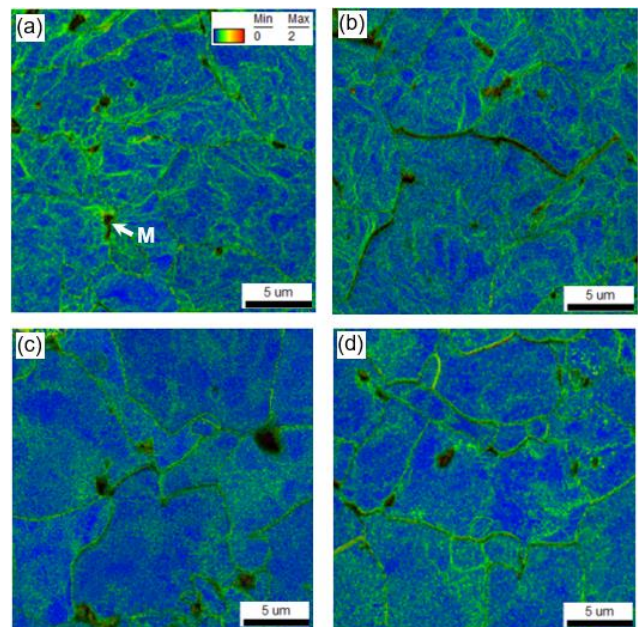
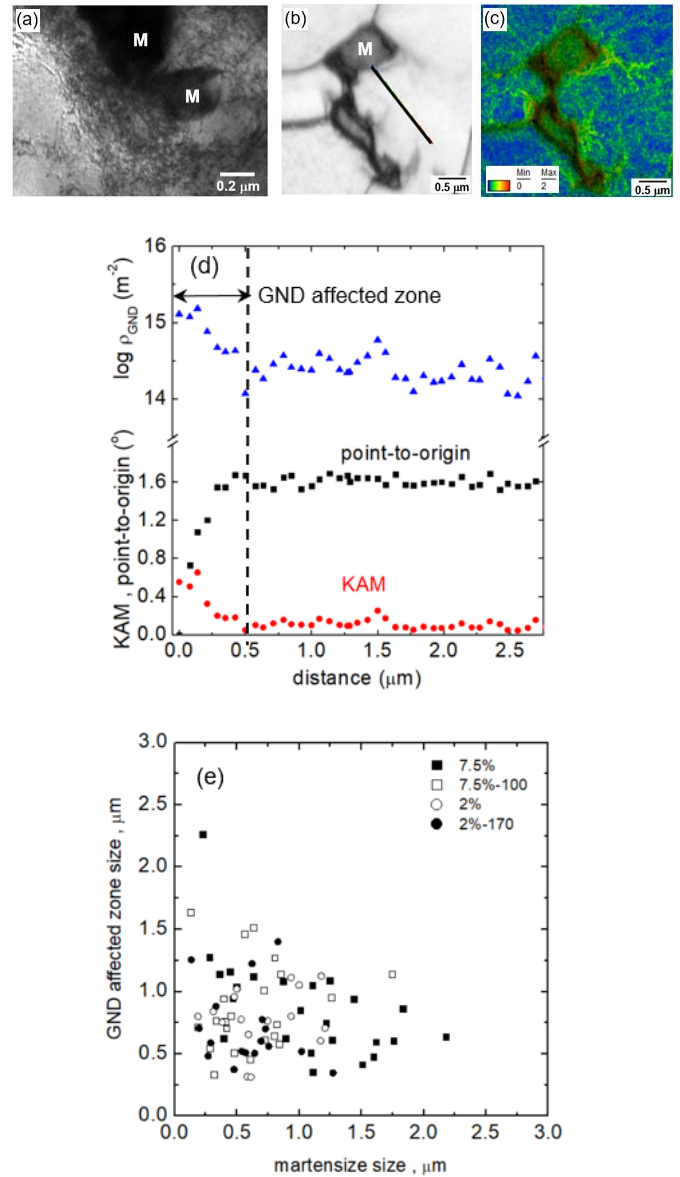


Fig. 3 KAM maps of DP steel. (a)  $e = 7.5\%$ . (b)  $100^\circ\text{C} \times 1$  hr aging after  $e = 7.5\%$ , (c)  $e = 2\%$ . (d)  $170^\circ\text{C} \times 20$  min aging after  $e = 2\%$

Fig. 4a는 2%-170시편의 M상 주위 전위 분포를 나타내는 투과전자현미경 조직 사진이다. 이는 Fig. 3에 언급한 바와 같이 비록 시효 시 회복에 의해 전반적인 전위밀도는 다소 감소하더라도 M상 주위에는 시효 후에도 전위밀도가 F상 내부에 비해 높은 불균일 분포를 유지하고 있음을 보여준다. Fig. 4b와 4c는 동일한 시편의 M상 주위의 EBSD image quality map과 KAM map을 각각 나타내며, TEM 관찰 결과와 동일하게 M상 주위의 KAM은 높은 전위밀도에 의해 F상 내부에 비해 높은 분포를 나타내었다. Fig. 4b의 직선을 따라 M상 계면으로부터 F상 내부까지의 KAM 분포 및 이에 따른 전위밀도 분포를 Fig. 4d에 나타내었다. KAM의 경우 계면으로부터 약  $0.5 \mu\text{m}$ 까지 감소한 후 거의 일정 값을 유지하였다. Fig. 4d의 point-to-origin 선도는 시작 pixel로부터 임의의 pixel까지 misorientation이다. 따라서 KAM과는 반대 경향을 나타내어 M상 주위에서는 급격히 증가한 후 F상 내부에서는 거의 일정한 값을 갖는다. KAM 선도로부터 환산된 전위밀도의 경우 계면 부근에서는 약  $2.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 였으며, 점차 감소하여 F상 내부에서는 약  $4.0\sim 4.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 로 거의 일정하였다. Calcagnotto 등은 [10] 식 (1)을 적용하여 DP강에서 M상 계면으로부터 F상 내부까지 전위밀도는 약  $2.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 에서  $2.5 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ 로 감소한다고 보고한 바 있다. 이는 본 연구 분석에 비해 약 1 차수 높은 값이다. 그러나 Calcagnotto 등이 사용한 DP강은 prestrain을 가하지 않은 이상역 열처리재임을 고려할 경우, 본 연구에서 얻어진 보다 높은 전위밀도는 prestrain의 영향으로 판단된다. Fig. 4e에 보인 바와 같이 M상 주위의 높은 전위밀도 영역(유효 GND zone) 크기와 M상 크기 사이에는 유의미한 상관 관계가 없었으며, 유효 GND zone의 크기는 약  $1.5 \mu\text{m}$  미만으로 나타났다. 앞서 언급한 바와 같이 본 DP강의 M상 간 간격은 약  $5 \mu\text{m}$  정도이므로 M상 각각의 유효 GND zone은 서로 중첩되지 않는다.

### 3.2.2 인장 거동

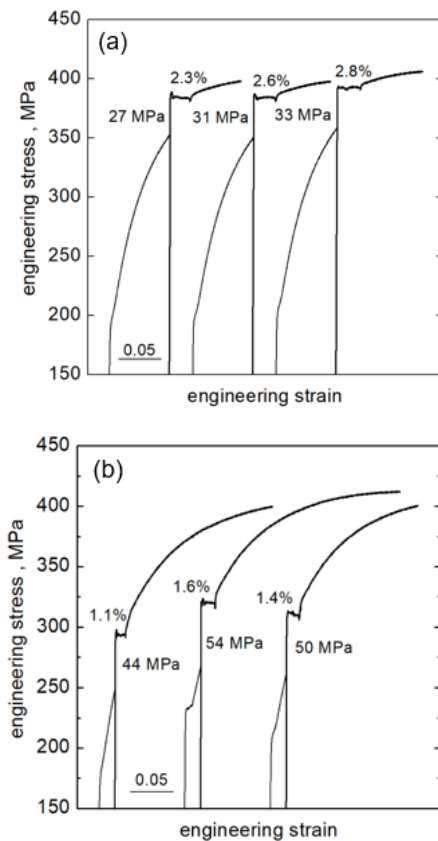
Fig. 5a와 5b에 7.5%-100 및 2%-170 시편의 가공시효에 따른 인장변형 거동을 각각 나타내었다. 두 조건 모두에서 시효 후 재인장 시 불연속항복을 나타냈다. 7.5%-100 시편의 경우 3회 평균  $\Delta\sigma = 30 \text{ MPa}$ , YPE = 2.6%를 나타내었다(Fig. 5b). Waterschoot 등은 [3] 0.08C 함유 저탄소 DP강의 경우 가공시효 1단계에서



**Fig. 4** Microstructural characteristics of 2%-170 DP steel. (a) TEM micrography, (b) EBSD image quality map, (c) KAM map corresponding to (b), (d) Variations of KAM and dislocation density from F/M interface, (e) GND zone size as function of martensite size

$\Delta\sigma$ 는 약  $30 \text{ MPa}$  정도로 보고하였다. 한편 De 등은 [11,12] F상만으로 이루어진 6 ppm 탄소 함유 극저탄소강의 경우, 시효 시간 및 prestrain에 관계없이 1단계 가공시효만 나타나며,  $\Delta\sigma$ 는 약  $30 \text{ MPa}$  정도인 것으로 보고하였다. 이로부터 De 등은 약  $30 \text{ MPa}$ 의  $\Delta\sigma$ 는 포화 Cottrell 분위기 조건에서의 강도증가량으로 간

주할 수 있다고 보고하였다. 따라서 7.5%-100 시편의 가공시효는 1단계에 해당한다고 볼 수 있다. 2%-170 시편에서의 3회 평균  $\Delta\sigma$ 와 YPE는 각각 50 MPa, 1.4%로 측정되었다 (Fig. 5b). 앞서 언급한 바와 같이 DP강의 2단계 가공시효는 Cottrell 분위기 포화에 의한 탄소 집합체(cluster) 형성에 기인한다. 2단계에서의  $\Delta\sigma$ 는 M상 분율에 크게 영향을 받지 않으며 약 50~60 MPa 정도인 것으로 알려져 있다. 3단계의  $\Delta\sigma$ 는 2단계 이후 급격히 증가하여 M상 분율에 따라 150~250 MPa의 포화값을 나타낸다 [3]. 따라서 2%-170 시편의 가공시효는 2단계에 해당한다고 볼 수 있다.



**Fig. 5 Engineering stress-strain curves of strain-aged DP steel. (a) 100 °C × 1 hr aging after e = 7.5%, (b) 170 °C × 20 min aging after e = 2%**

### 4. 고찰

4.1 유효확산에 따른 Cottrell 분위기 형성  
원자의 확산거리( $L$ )는 일반적으로 다음 식으로 표현된다.

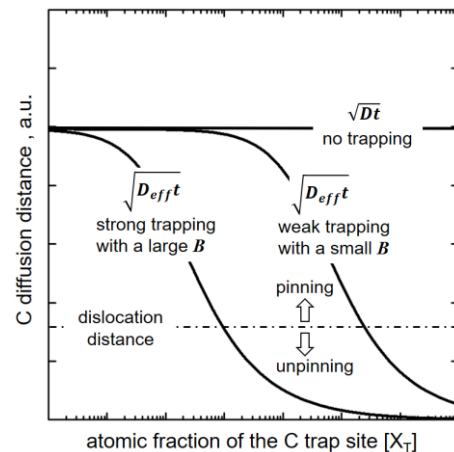
$$L = \sqrt{Dt} \tag{2a}$$

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \tag{2b}$$

$D$ 는 고유(intrinsic) 확산계수,  $t$ 는 시간,  $D_0$ 는 확산진동인자,  $Q$ 는 확산에 필요한 활성화 에너지,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도이다. 그러나 확산 원소에 대한 trapping site가 존재하는 경우 유효(effective) 확산 계수  $D_{eff}$ 는 trapping site 분율에 의존하며, 다음 식으로 표현된다 [1].

$$D_{eff} = D / [1 - X_T + X_T \exp(-B/RT)] \tag{3}$$

식 (3)에서  $X_T$ 는 trapping site 분율,  $B$ 는 확산 원소와 trapping 간 상호작용 energy이며, 이에 따른 유효확산 거리는  $\sqrt{D_{eff}t}$ 가 된다. Fig. 6에 원소확산거리를 trapping site 분율( $X_T$ )의 함수로 나타냄으로써 전위 간격에 따른 Cottrell 분위기 형성 조건을 도식적으로 나타내었다. 고유확산거리( $\sqrt{Dt}$ )가 전위 간격에 비해 클 경우 모든 전위에 Cottrell 분위기 형성이 용이해진다 (Fig. 6에서 고유확산거리는  $X_T$ 에 무관하게 일정한 값을 갖는다). 반면 유효확산거리( $\sqrt{D_{eff}t}$ )는 식 (3)에 따라  $X_T$  증가에 따라 급격히 감소하며, trapping site와의 상호작용 energy ( $B$ )가 클수록 낮은  $X_T$ 에서 급격한 감소가 일어난다. 따라서 trapping site의 분율이 높거나 확산 원소와의 상호작용 energy가 큰 trapping site가 존재할 경우 유효확산거리가 전위간격보다 작게 되어 Cottrell 분위기 형성이 어렵게 된다.



**Fig. 6 Schematic illustration for formation of Cottrell atmosphere; Dislocation distance is compared with effective diffusion distance in Eq. (1)**

이는 적절한 탄소 trapping site가 기지조직 내 존재할 경우 Cottrell 분위기 형성을 제어할 수 있음을 의미한다.

### 4.2 탄소 trapping

Maruyama 등은 [13] 극저질소강에 있어 치환형 합금원소가 질소 확산에 미치는 영향을 density function theory(DFT)에 기반한 제일원리로 분석한 바 있다. 본 연구에서 사용한 DP강의 가공시효 시 탄소 trapping 거동을 알아보기 위해 Maruyama 등과 동일한 제일원리 분석 방법을 통해 주요 합금원소인 Mn, Cr 및 공공과 탄소간의 상호 작용 에너지( $\Delta E_b$ , 식 (3)의  $B$ 와 동일) 를 구하였다. 제일원리 분석에 적용한 상세 조건들은 Table 1에 나타냈다.

**Table 1 Methods, conditions and values for first-principles calculation: Spin-polarized DFT calculations using VASP [14,15]**

Valance state	3p, 3d, 4s for Fe, Mn and Cr 2s, 2p for carbon
Cutoff energy for the plane wave expansion	400 eV
Brillouin zone integration	Monkhorst-Pack 8×8×8 k-point mesh for unit cell optimization 2×2×2 k-point mesh for unit supercell (128 atom) calculation Methfessel-Paxton smearing width 0.2 eV
Min. force acting on each atom for structural optimization	0.02 eV/Å
Exchange correlation	Perdew-Burke-Ernzerhof [16]
Core-valence interaction	Projector-augmented wave method

탄소와 Mn, Cr간의  $\Delta E_b$ 는 다음 식 (4)와 같이 계의 전체 에너지에서 Fe-C 및 Fe-(Mn, Cr)의  $\Delta E_b$ 를 뺀 값으로 구하였으며,  $\Delta E_b$ 가 음일 경우 상호 인력이 작용한다.

$$X-C: \Delta E_b = E [Fe_{n-1} X C] + E [Fe_n] - E [Fe_n C] - E [Fe_{n-1} X] \quad (4)$$

식 (4)에서  $n$ 은 탄소가 존재하지 않는 supercell 내 Fe 원자자리 수로 본 분석에서는  $n = 128$ 로 설정하였으며,  $X$ 는 Mn 혹은 Cr이다. 동일한 방법으로 X-공공(vac), X-vac-X, X-vac-C 결합 간의  $\Delta E_b$ 를 구하였다.

$$X-vac: \Delta E_b = E [Fe_{n-2} X vac] + E [Fe_n] - E [Fe_{n-1} X] - E [Fe_{n-1} vac] \quad (5)$$

$$X-vac-X: \Delta E_b = E [Fe_{n-3} X_2 vac] + E [Fe_n] - E [Fe_{n-1} X] - E [Fe_{n-2} X vac] \quad (6)$$

$$X-vac-C: \Delta E_b = E [Fe_{n-2} X vac C] + E [Fe_n] - E [Fe_{n-2} X vac] - E [Fe_n C] \quad (7)$$

식 (4~7)로부터 구한 단위격자 내 원자 위치에 따른  $\Delta E_b$ 를 Fig. 7에 나타내었다. X-C의 경우 Fig. 7a에 보인 바와 같이 탄소는 octahedral 자리 (A, B, C) 에 위치하는 것으로 간주하여 계산하였다. 탄소 위치에 관계없이 Cr-C는 모두 약한 척력을 보이는 반면 Mn-C에는 0.2 eV 이하의 약한 인력이 작용한다. X-vac 경우 공공의 위치는 Fig. 7b에 나타낸 것과 같이 제1, 제2, 제3 인접 치환형 자리에 위치한 것으로 간주하였다. Cr-vac의 경우 Cr-C와는 반대로 공공 위치에 무관하게 0.2 eV 이하의 약한 인력 작용을 나타냈다. Mn-vac는 Mn-C와 거의 유사하게 0.2 eV 이하의 약한 인력을 나타냈다. X-vac-X의 경우 공공은 체심 위치, 치환형 원소는 Fig. 7c에 보인 바와 같은 제1, 제2, 제3 인접 corner 자리에 위치한 것으로 간주하였다. X-vac-X 상호 작용은 치환형 원소 종류 및 위치에 무관하게 X-C, X-vac와 유사한 0.2 eV 이하의 약한 인력을 나타내었다. X-vac-C의 경우 (Fig. 7d) 공공은 체심, 탄소는 X-C의 경우와 동일한 octahedral 자리에 위치한 것으로 계산하였다. X-vac-C의  $\Delta E_b$ 는 다른 조합과는 달리 탄소의 위치에 따라 큰 차이를 나타내었다. Mn과 Cr 두 원소 모두 유사한 위치 의존성과  $\Delta E_b$ 를 나타냈으며, 탄소가 B위치에 존재할 경우 가장 강한 0.6 eV 정도의 인력을 나타내었다.

### 4.3 DP강의 가공시효 거동

4.2절에 보인 바와 같이 X-vac-C 조합이 탄소와 가장 강한 인력 작용 ( $B = -0.6$  eV)을 나타냈으며, 그 외 X-C, X-vac, X-vac-X 조합은 대부분 -0.2 eV의 비교적 약한 인력 작용을 나타내었다. 따라서 본 연구에서 사용된 DP강의 Cottrell 분위기 형성 거동을 알아보기

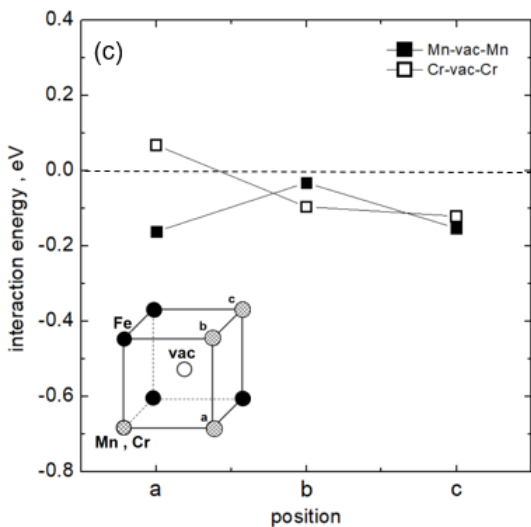
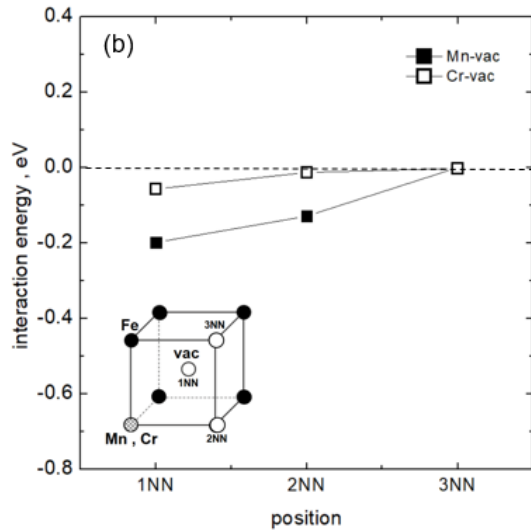
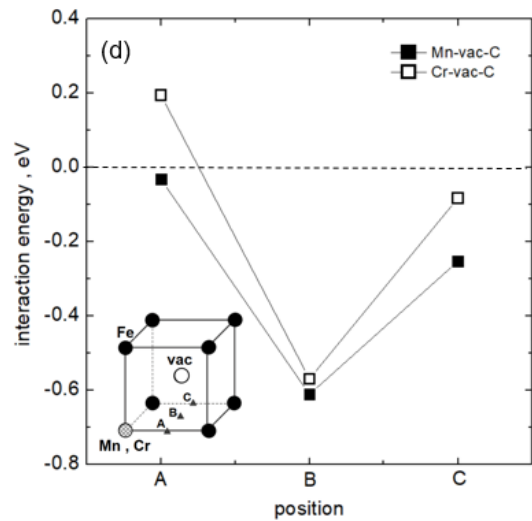
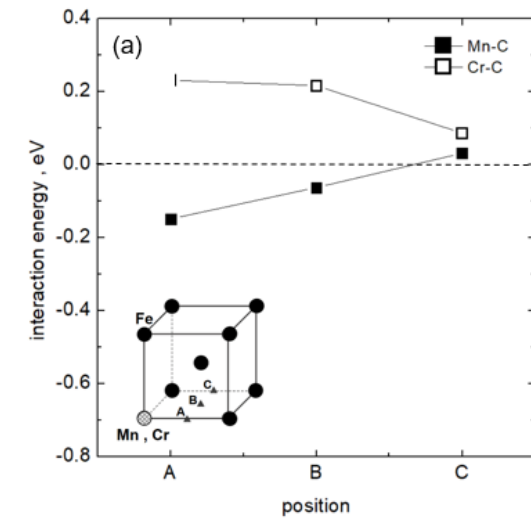


Fig. 7 Interaction energies among Cr, Mn, C and vacancy in terms of their sites in BCC unit lattice. (a) X-C, (b) X-vac, (c) X-vac-X, (d) X-vac-C

위해 이들 두 값에 대한 trapping 자리 분율( $X_T$ )에 따른 탄소 유효확산거리와 전위간격과의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. 유효확산거리 계산시 식 (3)의  $D$ 는 탄소의 F상 내 고유확산계수인  $0.62 \times 10^{-6} \exp(-80400/RT)$  [ $m^2/sec$ ] [17]를 사용하였다. 전위간격은 3.1절에 언급한 전위밀도로부터 환산하였다. F상 평균 전위밀도  $4 \times 10^{14} m^{-2}$ (Fig. 4d)로부터 환산된 전위간격은  $0.05 \mu m$ 이다. M상 주위 유효 GND zone의 전위밀도는 F상 내부에 비해 높으므로 유효 GND zone의 전위간격은  $0.05 \mu m$  이하이다. 한편 6 ppm 정도의 극저탄소강의 시효 시 포화 Cottrell분위기가 형성되므로 [11,12], 본 DP강에서도 M상 주위의 유효 GND zone 및 F상 내부의 탄소농도는 포화 Cottrell 분위기 형성에 충분한 것으로 간주하였다.

$B = -0.2 eV$ 의 경우를 Fig. 8a에 나타내었다.  $100^\circ C \times 1 h$  및  $170^\circ C \times 20 min$ 의 두 시효 조건의 탄소 유효확산거리는  $X_T = 10^{-4}$ 정도까지는 trapping이 없는 고유확산거리와 동일하며,  $X_T = 10^{-4}$  이상에서 급격히 감소한다. 또한 두 시효 조건 모두에서 탄소 유효확산거리는  $X_T$ 에 관계없이 F상 평균 전위간격  $0.05 \mu m$ 보다 크다. 이는 유효 GND zone은 물론 F상의 거의 모든 전위에서 Cottrell 분위기가 형성됨을 의미한다. 그러나, Fig. 5와 같이 강도 증가량( $\Delta\sigma$ )은  $100^\circ C \times 1 h$ 의 경우 약 30 MPa,  $170^\circ C \times 20 min$ 의 경우 약 50 MPa로 서로

다르다. 따라서  $B = -0.2$  eV의 약한 인력 작용을 보이는 trapping 조합으로는 시효 조건에 따른  $\Delta\sigma$  차이를 설명할 수 없다.

Fig. 8b에 나타낸 바와 같이 X-vac-C 조합의  $B = -0.6$  eV의 경우,  $100^\circ\text{C} \times 1$  h 시효에 의한 탄소 유효확산거리는  $10^{-9}$  정도의 매우 낮은  $X_T$  에서 급격한 감소가 시작되며,  $170^\circ\text{C} \times 20$  min 시효 시 약  $X_T = 10^{-8}$ 에서 감소가 시작된다. 이는 강한 인력 작용을 나타내는 trapping site가 존재하는 경우 해당 시효 조건에서 Cottrell 분위기 형성은 전위 분포 (즉, 전위 간격) 및  $X_T$  에 큰 영향을 받는다는 것을 의미한다. 본 연구에서 F/M 이상조직을 얻기 위한 연속제어냉각 온도는  $810^\circ\text{C}$ 이며, 이와 유사한  $800^\circ\text{C}$ 에서  $\alpha\text{-Fe}$ 의 평형공공 농도는 약  $10^{-9}$  정도로 보고된 바 있다 [18]. 한편 Takamura 등은 20% 냉간가공된 저탄소강의 vacancy 분율은 약  $5 \times 10^{-5}$  정도라 보고한 바 있다 [19]. 본 실험 조건인 2% 및 7.5% prestrain에 의한 공공 생성 및 연속제어냉각과 시효에 의한 공공 소멸을 고려할 경우 본 DP강의 가공시효 후 공공 농도는  $10^{-9}$  과  $10^{-5}$  사이 값을 갖는다고 판단할 수 있다. 또한 Cr, Mn 및 C의 원자함량은  $10^{-5}$ 보다 매우 높으므로 모든 공공은 이들과 강한 인력작용으로 탄소 확산에 대한 강한 X-vac-C trapping을 형성한다. 따라서 본 DP강의 가공시효 후 trapping site 분율은  $10^{-9} < X_T < 10^{-5}$ 로 예상할 수 있다. Fig. 8b에 보인 바와 같이  $2 \times 10^{-8}$  이하의 매우 낮은  $X_T$ 에서는 두 시효 조건 모두에서 탄소 유효확산거리는  $0.05 \mu\text{m}$ 보다 크므로 GND zone은 물론 F상 내부에서도 Cottrell분위기가 형성된다. 반면  $10^{-5}$  이상의 매우 높은  $X_T$ 의 경우에는 탄소 유효확산 거리가  $0.05 \mu\text{m}$ 보다 작으므로 GND zone 및 F상 내부에서도 Cottrell분위기 형성이 어렵다. 두 경우 모두 Fig. 5의 시효 조건에 따른  $\Delta\sigma$  차이를 설명할 수 없다. 반면  $2 \times 10^{-8} < X_T < 10^{-5}$ 의 경우  $100^\circ\text{C} \times 1$  h 시효에서는 전위간격이  $0.5 \mu\text{m}$  보다 매우 작은 F/M 계면 근처의 유효 GND zone 일부에서만 Cottrell 분위기가 형성 가능한 반면,  $170^\circ\text{C} \times 20$  min 시효에서는 유효 GND zone의 모든 전위와 F상 내부의 일부 전위에 Cottrell 분위기 형성이 가능하다. 이는  $100^\circ\text{C} \times 1$  h 시효 시 Cottrell 분위기 형성이 제한적인 반면  $170^\circ\text{C} \times 20$  min 시효에 의해서는 Cottrell 분위기 형성에 의해 충분한 강도 증가 효과를 얻을 수 있다는 것을 의미한다.

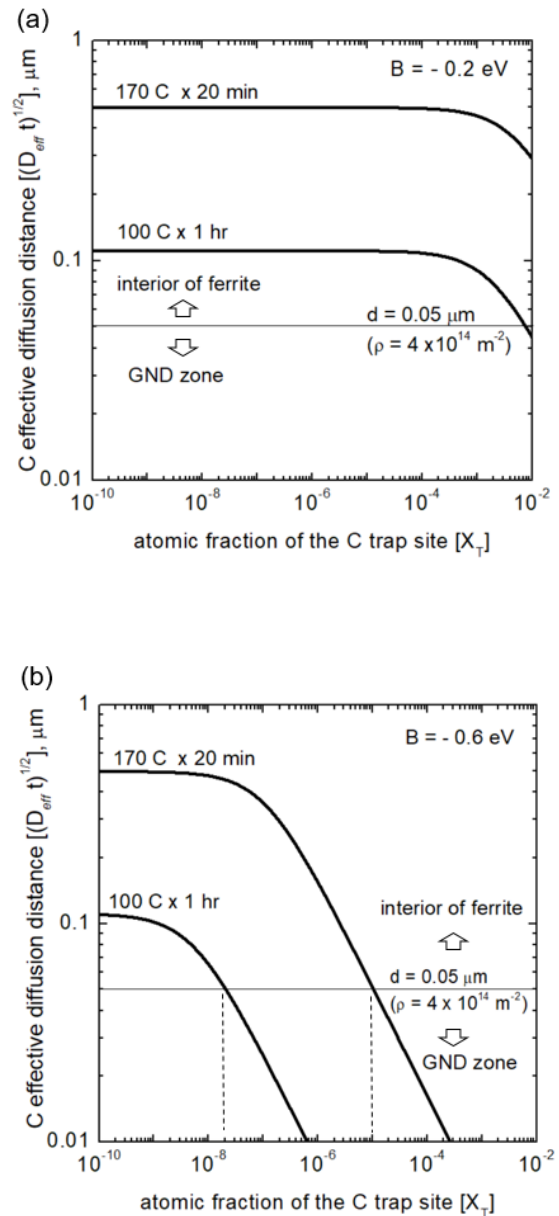


Fig. 8 Carbon effective diffusion distance as a function of the trapping site fraction under two aging conditions. (a)  $B = -0.2$  eV, (b)  $B = -0.6$  eV.

## 5. 결론

저탄소 DP강의 가공시효 거동에 미치는 탄소유효확산과 전위분포의 영향에 대해 분석하였다. 이를 위해 합금원소 및 공공과 탄소간의 상호작용을 제일원리를 이용하여 계산하고, EBSD분석을 통해 전위 분포를 정량화 하였다.



(1) 실험에 사용한 DP강의 경우, 상온 가공시효를 모사하는 7.5 % prestrain 후 100 °C × 1 h 시효에 의해 약 30 MPa의 항복강도 증가를 나타냈다. 반면 소부경화능을 모사하는 2 % prestrain 후 170 °C × 20 min 시효에 의해 약 50 MPa의 항복강도 증가를 나타냈다

(2) Martensite상 주위의 전위밀도는 약  $2.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  였으며, 계면으로부터 멀어질수록 점차 감소하여 ferrite 상 내부에서는 약  $4.0\sim 4.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 으로 거의 일정하였다.

(3) 제일원리 계산 결과 **X-C**, **X-vac**, **X-vac-X** 복합체의 인력 에너지는 약 0.2 eV 이하이다 (**X** = Mn 혹은 Cr). 이들 복합체는 본 DP강의 가공시효 시 탄소확산에 거의 영향을 미치지 못한다. 반면 **X-vac-C** 복합체의 인력 에너지는 약 0.6 eV로서 여타 복합체에 비해 탄소 확산 억제에 효과적이다.

(4) **X-vac-C** 복합체의 탄소 확산 억제 효과에 의해 상온가공시효 모사조건에서 탄소 유효확산거리는 ferrite상 내부는 물론 GND zone 일부의 전위 간격보다 작다. 반면 소부경화 모사조건에서의 탄소 유효확산거리는 GND zone 및 ferrite상 내부 전위간격에 비해 크다. 따라서 소부경화 모사조건에서의 Cottrell 분위기 형성이 보다 용이하며 이에 의해 상대적으로 높은 항복강도 증가 효과를 얻을 수 있다.

## REFERENCES

- [1] R. Kirchheim, 1982, Solubility, Diffusivity and Trapping of Hydrogen in Dilute Alloys, *Acta Metall.*, Vol. 30, No. 6, pp 1069-1078.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90003-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90003-7)
- [2] L. Messina, L. Malerba, P. Olsson, 2015, Stability and Mobility of Small Vacancy-Solute Complexes in Fe-MnNi and Dilute Fe-X Alloys, *Nucl. Instr. Metho. In Phys. Res. B*, Vol. 352, No. 1, pp.61-62.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2014.12.032>
- [3] T. Waterschoot, A. K. De, S. Vandeputte, B. C. De Cooman, 2003, Static Strain Aging Phenomena in Cold-Rolled Dual-Phase Steels, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 34, No. 3, pp. 781-791.  
<https://doi.org/10.1007/s11661-003-0113-1>
- [4] I. B. Timokhina, P. D. Hodgson, E. V. Pereloma, 2007, Transmission Electron Microscopy Characterization on the Bake-Hardening Behavior of Transformation - Induced Plasticity and Dual-Phase Steels, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 38, No. 10, pp. 2442-2454.  
<https://doi.org/10.1007/s11661-007-9258-7>
- [5] I. B. Timokhina, E. V. Pereloma, S. P. Ringer, R. K. Zheng, P. D. Hodgson, 2010, Characterization on the Bake-Hardening Behavior of Transformation-Induced Plasticity and Dual-Phase Steels Using Advanced Analytical Techniques, *ISIJ Int.*, Vol. 50, No. 4, pp. 574-582.  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.574>
- [6] J. I. Yoon, J. Jung, H. H. Lee, J. Y. Kim, H. S. Kim, 2019, Relationships between Stretch-Flangeability and Microstructure-Mechanical Properties in Ultra-High-Strength Dual-Phase Steels, *Met. Mater. Int*, Vol. 25, pp. 1161-1169.  
<https://doi.org/10.1007/s12540-019-00270-x>
- [7] J. R. G. da Silva, R. B. McLellan, 1976, Diffusion of Carbon and Nitrogen in BCC Iron, *Mater. Sci. Eng*, Vol. 26A, No. 1, pp. 83-87.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(76\)90229-9](https://doi.org/10.1016/0025-5416(76)90229-9)
- [8] M. Calcagnotto, D. Ponge, E. Demir, D. Raabe, 2010, Orientation Gradients and Geometrically Necessary Dislocations in Ultrafine Grained Dual-Phase Steels Studied by 2D and 3D EBSD, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 527, No. 10-11, pp. 2738-2746.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.004>
- [9] P. J. Konijnenberg, S. Zaefferer, D. Raabe, 2015, Assessment of Geometrically Necessary Dislocation Levels Derived by 3D EBSD, *Acta Mater.*, Vol. 99, No. 10, pp. 402-414.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.051>
- [10] M. Calcagnotto, Y. Adachi, D. Ponge, D. Raabe, 2011, Deformation and Fracture Mechanism in Fine- and Ultrafine-grained Ferrite/Martensite Dual-Phase Steels and the Effect of Aging. *Acta Mater.*, Vol. 59, No. 1, pp. 658-670.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.10.002>
- [11] A. K. De, S. Vandeputte, B. C. De Cooman, 1999, Static Strain Aging Behavior of Ultra Low Carbon Bake Hardening Steel. *Scripta Mater.*, Vol. 41, No. 8, pp. 831-837.  
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00232-8)
- [12] A. K. De, S. Vandeputte, B. C. De Cooman, 2001,

- Kinetics of Low temperature Precipitation in a ULC-Bake hardening Steel. *Scripta Mater.*, Vol. 44, No. 4, pp. 695-700.  
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00638-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00638-2)
- [13] N. Maruyama, N. Yoshinaga, H. Sawada, M. Takahashi, 2015, Improvement of Anti-Aging Property at Low Temperature by Cr Addition in Bake Hardenable Ultra Low Nitrogen Steels, *ISIJ Int.*, Vol. 55, No. 12, pp. 2648-2656.  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-146>
- [14] G. Kresse, J. Hafner, 1993, Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals, *Phys. Rev. B Condens. Matter*, Vol. 47, No. 1, pp. 558-561.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
- [15] G. Kresse, J. Furthmüller, 1996, Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set., *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 6, No. 1, pp. 15-50.  
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, 1996, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, No. 18, pp. 3865.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [17] T. Gladman, 1997, *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*, The Ins. of Materials, London, p. 206
- [18] H. Schultz, 1991, *Mater. Sci. Eng., Defect Parameters of BCC Metals: Group-Specific Trends*, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 141, No. 2, pp. 149-167.  
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90766-G](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90766-G)
- [19] J. Takamura, I. Takahashi, M. Amano, 1969, Lattice Defects in Deformed Low carbon Steels and the Annealing Stage, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, Vol. 9, No. 3, pp 216-221.  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.9.216>