연 구 논 문

Ti 첨가강 열영향부 조직과 인성에 미치는 질소의 영향

김 병 철* · 방 국 수*

*부경대학교 공과대학 재료공학부

Effects of Nitrogen on the Microstructure and Toughness of HAZ in Ti-Containing Steel

Byong-Chul Kim* and Kook-Soo Bang*

*Division of Materials Science and Engineering, PKNU, Pusan 608-739, Korea

Abstract

Variation of HAZ toughness of Ti-containing steel with nitrogen content was investigated and interpreted in terms of its microstructure and the amount of soluble nitrogen present. The amounts of Ti and Al combined in TiN and AlN, respectively, in HAZ at 1400°C peak temperature were less than those in base plate; 55~88% in TiN and 21~28% in AlN, indicating the dissolution of nitrides in HAZ. The calculated amounts of soluble nitrogen using the thermodynamic analysis showed a good agreement with the measured values in other experiment. Therefore, the analysis can be used to estimate the amount of soluble nitrogen in HAZ. Simulated HAZ toughness was influenced not only by its microstructure but also by the amount of soluble nitrogen present after the formation of BN during the cooling cycle of welding. It showed maximum value when the nitrogen content is in stoichiometric ratio with titanium content, showing that soluble nitrogen in HAZ is detrimental to its toughness.

(Received January 16, 2002)

Key Words: TiN particles, HAZ, Soluble nitrogen, Microstructure, Toughness

1. 서 론

가속냉각강은 엄격한 압연공정의 제어와 가속냉각으로 페라이트를 미세화하고 베이나이트를 형성시켜 높은 강도를 나타낸다. 하지만 용접을 하면 열영향부 (HAZ)에서 페라이트 결정립이 성장하고 베이나이트가 소실되어 강도가 저하하는 소위 연화현상이 생겨 문제로 된다. HAZ의 또 다른 문제점은 조립 HAZ에서의 인성 저하다. 조립 HAZ는 고온가열에 의한 오스테나이트의 과도한 성장과 빠른 냉각속도로 위드만스테이튼 (Widmanstatten) 페라이트 혹은 베이나이트 등 과냉 조직의 형성으로 인성이 저하한다. 이러한 인성저하에 가장 널리 이용되는 대책의 하나는 Ti의 첨가이다. 강 중에서 질소와 결합하여 석출한 TiN은 고온에서도 안정하여 조립 HAZ에서 결정립 성장을 억제하고 냉각과정 중 페라이트 변태의 핵으로 작용하여 과냉조직 대신 미세한 페라이트/펄라이트 조직을 형성하여 인성 저하를 억제한다[1-6]. 이와 같은 TiN에 의한 조직 개선에 관한 연구는 많으나 TiN 크기나 분산상태에 관한 연구는 많지 않다. Kasamatsu 등은[7] TiN 입자의 크기와 분산에 미치는 Ti와 N의 영향을 연구하여 N이 증가함에 따라 TiN 입자가 증가한다고 하였다. Watanabe 등은[8] N을 0.004% 이상 첨가하고 압연과정을 제어하면 많은 TiN 입자가 석출함을 보였다. 하지만 많은 TiN 입자의 석출을 위하여 N의 증가가 인성에 꼭 유리하지는 않다. Cuddy 등은[9] Ti와 N이 각각 0.02%와 0.007% 이상 첨가되면 HAZ 인성은 조직에 상관없이 낮은 값을 나타내어 Ti 첨가 강에서도 질소를 낮게 억제하여야 한다고 하였다. 반면 Zajac 등은[10] Ti와 V을 적량 첨가하고 용접조건을 적절히 선택하면 0.013% 질소 첨가 강이 0.003% 질소 첨가 강 보다 높은 HAZ 인성을 나타낸다고 보고하였다. 이와 같이 Ti 첨가강에서 HAZ 인성에 미치는 질소의 영향에 대하여서는 실험결과가 많지 않고 또한 서로 상반되는 결과도 있다.

본 연구에서는 Ti를 첨가한 가속냉각강을 대상으로

조립 HAZ에서 석출물의 거동과 인성에 미치는 질소의 영향을 TiN에 의한 조직개선 효과와 고용질소 효과를 종합하여 해석하였다.

2. 실험방법

2.1 시험재

본 실험에서 사용한 강은 0.10%C-1.5%Mn-0.01%Ti를 기본 조성으로 B를 0~0.0011%, N을 0.003~0.024% 변경시킨 인장강도 500MPa급 진공용해 강이다. Table 1에 시험재의 화학성분과 기계적성질을 나타낸다. 진공용해한 두께 50mm의 강괴를 900℃에서 1시간 균열한 후 760℃에서 30% 압하율로 최종 두께 12.5mm를 만든 다음 8℃/s의 냉각속도로 가속냉각을 하였다. 압연 후 인장강도는 500~512MPa, -20℃에서 충격 흡수에너지는 104~141J을 나타내었다. Fig. 1에 대표적으로 A강에 대한 주사식 전자현미경 (SEM) 조직사진을 나타내었다. 평균 결정립 크기가 약 5㎛인 페라이트에 필라이트와 베이나이트가 혼재한 조직을 나타내고 있다.

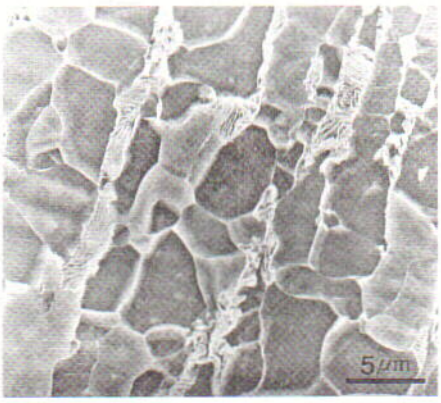

Fig. 1 Typical SEM micrograph of an experimental steel

2.2 실험방법

압연 판 및 재현 HAZ에서의 석출물을 추출레플리카를 이용하여 투과식 전자현미경 (STEM)으로 관찰하였으며 EDX로 성분을 확인하였다. 석출물로서 존재하는 Ti와 Al량을 분석하기 위하여 먼저 정전위전해법 (SPEED)으로 석출물을 분리한 다음 유도결합 플라즈마 원자방출 분광법 (ICP-AES)으로 Ti와 Al을 분석하였다. 분리를 위한 전해액으로는 10%AA-1%TMAC-MeOH 용액 (10% Acetylaceton-1% Tetramethylammonium Chloride-Methanol)을 사용하였으며 추출된 잔사의 용해에는 Na_2CO_3 융제를 사용하였다.

재현 HAZ는 열싸이클재현장치를 사용하여 최고가열온도 (Tp) 1400, 1350, 1100℃로 가열한 후 800℃에서 500℃까지의 냉각시간을 60초로 냉각하여 재현하였다. 열싸이클 재현 후 폭 7.5mm의 V 노치 Charpy 충격시편을 가공하여 -20℃에서 Charpy 충격시험을 행하였다.

3. 실험결과

3.1 석출물 관찰

Ti 첨가에 의하여 형성되는 TiN 석출물을 관찰하기 위하여 A, B, C 세 강에 대하여 STEM 관찰을 행하였다. Fig. 2에 관찰된 석출물의 대표적인 사진과 EDX 분석결과를 나타내었다. 석출물은 크기가 약 0.01~0.1㎛인 각형의 모습을 보이며 성분분석 결과 TiN, AlN 등임을 알 수 있다 (Ni peak는 grid 때문임). 몇몇 석출물에서는 Ti와 Al이 함께 검출되어 TiN, AlN 이외에 (Ti, Al)N의 복잡한 질화물도 함께 존재함을 알 수 있다. Ti 첨가 강에서의 이런 복잡한 질화물은 Loberg 등의 실험결과에서도 확인되고 있다[11].

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of steels

Steel	Chemical composition (wt. %)						Mechanical properties		
	C	Mn	Al	Ti	B	N	TS (MPa)	H_V (1kg)	vE_{-20} (J)
A	0.11	1.49	0.031	0.013	0.0002	0.0030	500	174	130
B	0.11	1.51	0.044	0.015	0.0005	0.0100	511	177	109
C	0.12	1.53	0.045	0.016	0.0011	0.0140	510	172	113
E1	0.09	1.51	0.035	0.015	0.0005	0.0200	512	174	115
E2	0.09	1.51	0.042	0.015	0.0004	0.0240	507	175	120
E3	0.09	1.50	0.041	0.011	-	0.0140	512	179	104
E4	0.10	1.51	0.018	0.009	-	0.0046	500	165	141
E5	0.10	1.47	0.027	0.009	-	0.0100	504	171	140

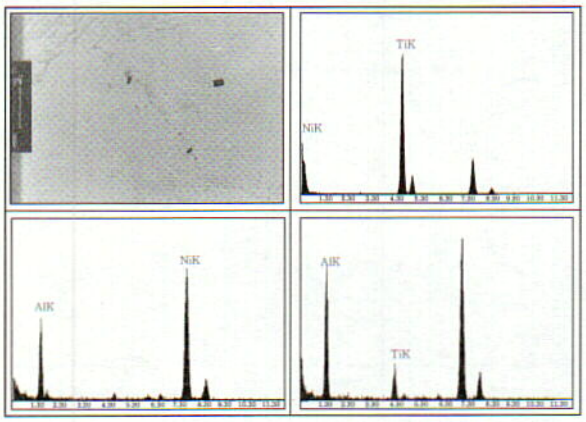

Fig. 2 Typical STEM micrograph and EDX analyses of precipitate particles in the base plate

Table 2에 A, B, C 강을 사용하여 SPEED법으로 석출물을 전해추출한 후 용융시켜 ICP-AES로 Ti와 Al을 측정한 결과를 나타내었다. 앞서 EDX 분석에서 보는바와 같이 석출물은 TiN, AlN 이외에도 복잡한 질화물이 있으나 편의를 위하여 복잡한 질화물을 무시하면, 측정된 Ti와 Al은 각각 TiN으로서의 Ti와 AlN으로서의 Al을 나타낸다. 표에서 보는 것처럼 첨가된 Ti는 100% 모두 TiN을 형성하나 Al은 12~38%만이 AlN을 형성한다. 따라서 강력한 질화물 형성원소인 Ti가 Al보다 먼저 질소와 반응하여 TiN을 형성함을 알 수 있다. AlN 석출은 강 중 질소량이 증가할수록 증가하여 N이 0.0030%인 경우 (강 A) AlN으로서의 Al은 0.0036%임에 비하여 N이 0.0140%로 증가하면 (강 C) AlN으로서의 Al은 0.0170%로 대폭 증가한다. 즉 질소가 0.0030%로 적은 경우에는 대부분의 질소가 TiN을 형성하는데 사용되나 0.010% 이상으로 증가하면 TiN과 더불어 AlN도 많이 석출함을 알 수 있다.

HAZ와 같이 고온으로 가열되는 영역에서는 압연 판에서 석출한 이러한 석출물도 고용할 것으로 예상된다. 고용의 정도를 확인하기 위하여 각 최고가열온도로 가열하여 HAZ를 재현한 시편에서 TiN으로서의 Ti와 AlN으로서의 Al을 측정하여 압연 판에서의 값과 비교하였다. Table 2에 측정결과를 나타내었다. Ti의 경우 1100℃에서는 압연 판과 동일한 값을 나타내나 1350℃와 1400℃에서는 각각 압연 판의 69~94%, 55~88%를 나타내어 TiN도 조립 HAZ에 해당하는 1350℃나 1400℃ 가열영역에서 상당량 고용됨을 알 수 있다. AlN의 경우는 1100℃에서도 고용이 일어나며 고용의 정도도 TiN 보다 훨씬 커 1350℃에서 압연 판의 30~42%, 1400℃에서 21~28%만을 나타낸다. 이러한 사실은 AlN이 TiN 보다 고온에서 불안정한 석출물임을 나타내고 있다.

강 중에서 Ti에 비하여 화학양론적으로 과잉으로 존재하는 질소나 용접과정 중 질화물의 고용에 의하여 존재하는 질소는 페라이트 기지에 고용하여 인성에 큰 영향을 미친다. 고용질소는 내부마찰시험이나 수소고온추출시험 등으로 그 량을 측정하기도 하나 시험이 까다롭고 해석이 어려운 결점이 있다. 따라서 본 연구에서는 평형 열역학을 이용하여 고온에서 평형적으로 존재하는 고용질소를 이론적으로 계산하였다. 계산방법은 Habu 등이[12] Al-B 복합 첨가강의 재가열 퀜칭시 고용보론의 예측을 위하여 사용한 방법과 기본적으로 동일하다. 이때의 가정은 다음과 같다. ① 고온의 오스테나이트에서 Ti, Al, B는 각각 TiN, AlN, BN 질화물만을 형성한다. ② TiN, AlN, BN의 석출은 열역학적으로 평형상태에 있으며 그때의 용해도적 (solubility product)은 각각 아래의 식 (1)[13], (2)[14], (3)[15]과 같다. ③ Ti-N, Al-N, B-N계에서 독립적으로 구한 용해도적은 Ti-Al-B-N계에서도 적용 가능하다. 이와 같은 가정을 가지고 Ti-Al-B-N계에서 고온의 오스테나이트 온도에서 고용하는 고용질소의 계산은 아래의 7원2차 연립방정식의 해로서 구할 수 있다. 계산에서는 용해도가 큰 순서대로 석출량을 계산하여 (즉 AlN, BN, TiN의 순) 어느 질화물이 완전히 용해된 경우에는 그 질화물을 제외하고 다시 계산되도록 하였다.

Table 2 Amounts of Ti and Al in the extracted precipitate residue of base plate and HAZ with various peak temperature

Steel	Ti (wt.%)				Al (wt.%)			
	Plate	HAZ			Plate	HAZ		
		1100℃	1350℃	1400℃		1100℃	1350℃	1400℃
A	0.0130	0.0130	0.0090	0.0072	0.0036	0.0030	0.0015	0.0010
B	0.0150	0.0150	0.0130	0.0130	0.0160	0.0130	0.0048	0.0036
C	0.0160	0.0160	0.0150	0.0140	0.0170	0.0160	0.0054	0.0035

$$\log[Ti][N] = -16192/T+4.72 \quad (1)$$

$$\log[Al][N] = -7400/T+1.95 \quad (2)$$

$$\log[B][N] = -13970/T+5.24 \quad (3)$$

$$Ti = [Ti]+(Ti/TiN)\cdot\langle TiN\rangle \quad (4)$$

$$Al = [Al]+(Al/AlN)\cdot\langle AlN\rangle \quad (5)$$

$$B = [B]+(B/BN)\cdot\langle BN\rangle \quad (6)$$

$$N = [N]+(N/TiN)\cdot\langle TiN\rangle+(N/AlN)\cdot\langle AlN\rangle+(N/BN)\cdot\langle BN\rangle \quad (7)$$

여기서 [Ti], [Al], [B], [N]은 각각 오스테나이트에 고용하는 Ti, Al, B, N의 량을, (Ti/TiN), (Al/AlN), (B/BN)은 각각 TiN, AlN, BN 중 Ti, Al, B의 비율로서 격자결함이 없음을 가정하여 각각 0.774, 0.658, 0.436이다. 한편 〈TiN〉, 〈AlN〉, 〈BN〉은 각각 TiN, AlN, BN의 석출량을, 그리고 (N/TiN), (N/AlN), (N/BN)은 각각 TiN, AlN, BN 중의 N의 비율로서 역시 격자결함이 없음을 가정하여 각각 0.226, 0.342, 0.564이다. Table 3에 1350℃와 1400℃에서의 고용질소의 계산결과를 나타내었다. 강 종에 따라 차이를 나타내나 첨가한 전체 질소 중 1350℃의 경우 31~82%가, 1400℃의 경우 48~82%가 고용된 상태로 존재함을 알 수 있다. Fig. 3에는 Ti가 약 0.015%로 거의 일정한 강 A~E2를 대상으로 1350℃에서의 계산한 고용질소를 압연 판의 질소량에 따라 나타내었다. 압연 판의 질소가 증가할수록 HAZ에서 고용질소도 증가하고 있음을 알 수 있다. 그림 중에는 Ti 0.01~0.05%, N 0.0015~0.023%의 강을 대상으로 1350℃에서의 고용질소를 측정한 Mukae의 회귀분석 결과를 함께 나타내었다[16]. 두 사이의 값은 거의 일치하여 평형을 가정한 이러한 이론적 계산이 질화물의 용해/석출에 적용 가능함을 나타내고 있다. Fig. 4에는 강 A~E2를 대상으로 1350℃에서 고용하지 않고 존재하는 계산한 〈TiN〉량을 압연 판의 질소량에 따라 나타내었다. 질소의 증가에 따라 HAZ에서 미고용 상태로 존재하는 〈TiN〉도 빠르게 증가한 후 약 0.015% 이상에서는 거의 포화하고 있음을 알 수 있다.

Table 3 Amounts of calculated soluble nitrogen at 1350℃ and 1400℃ peak temperatures (wt.%)

Steel	1350℃	1400℃
A	0.000935	0.001438
B	0.005895	0.006144
C	0.009499	0.009661
E1	0.015723	0.015823
E2	0.019702	0.019783
E3	0.010936	0.011078
E4	0.002595	0.003032
E5	0.007585	0.007785

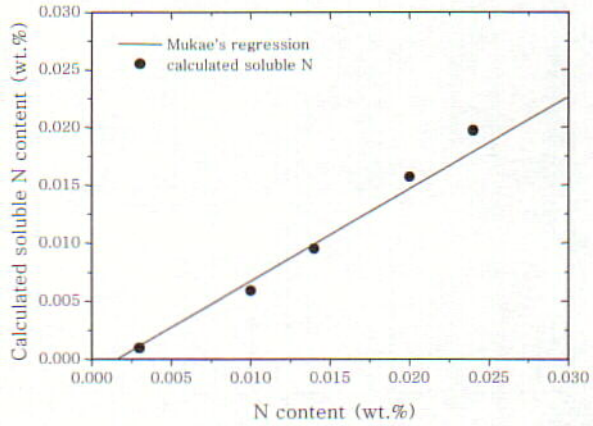

Fig. 3 Variation of the calculated amount of soluble N in HAZ as a function of N content in steel (Tp 1350℃)

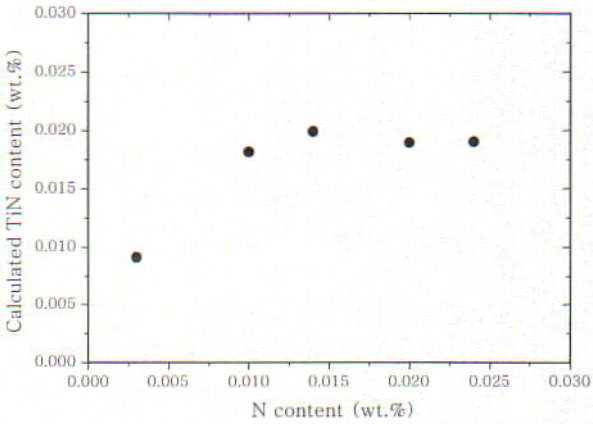

Fig. 4 Variation of the calculated amount of TiN in HAZ as a function of N content in steel (Tp 1350℃)

3.2 HAZ 미시조직 및 충격인성

질소 증가에 따른 TiN 증가가 HAZ 조직변태에 미치는 영향을 확인하기 위하여 조직검사를 행하였다. Fig. 5에 최고가열온도 1350℃로 가열한 경우 전 실험강의 재현 HAZ 조직을 나타내었다. 질소가 각각 0.0030, 0.0046%로 비교적 적은 A와 E4 강은 많은 베이나이트를 보이나 0.010% 이상의 나머지 강에서는 페라이트/펄라이트가 대부분이다. 1400℃ 경우에도 이러한 경향을 확인할 수 있다. 따라서 질소를 증가시키면 HAZ에서 미고용 TiN이 증가하여 조직의 페라이트 변태가 촉진됨을 알 수 있다.

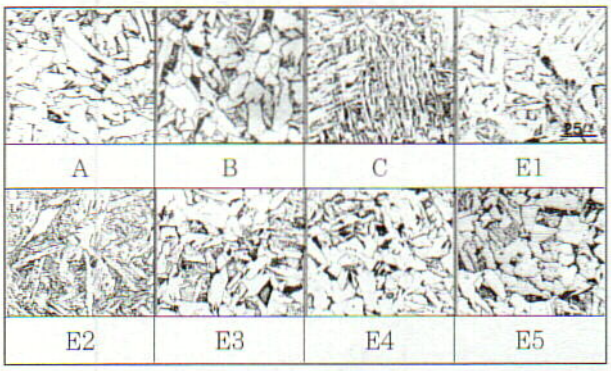

Fig. 5 Optical microstructure of simulated HAZ of all experimental steels (Tp 1350℃)

이러한 조직개선 효과가 충격인성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 재현 HAZ 충격시험을 행하였다. Table 4에 최고가열온도 1400, 1350, 1100℃인 경우의 결과를 정리하였다. 주목할 것은 흡수에너지 값의 변화가 조직의 변화와 대응하지 않는다는 점이다. 즉 A와 E4는 다른 강들에 비하여 인성이 나쁘다고 알려진 상부 베이나이트 조직이 다량 함유되어 있으나 1350℃에서의 흡수에너지는 오히려 153J과 150J로 매우 높은 값을 나타낸다. 1400℃ 경우에도 흡수에너지는 각각 157, 129J로 높은 값이다. 이러한 이유는 HAZ에 존재하는 자유질소가 가장 큰 원인으로 판단된다. 강중에 존재하는 자유질소는 전위를 고착하여 인성을 저하시킨다는 사실은 잘 알려져 있다. 본 연구에서는 고온에서 존재하는 고용질소가 열영향부의 인성을 저하시키는 자유질소로 작용한다는 가정 하에 앞서 보여준 것처럼 평형 열역학을 이용하여 고온에서의 고용질소를 먼저 계산하였다 (Table 3). 하지만 고온에서 존재하는 고용질소도 냉각과정 중 Ti, Al, B와 다시 재결합하여 질화물을 형성하면 실제 인성에 미치는 고용질소의 량은 고온에서의 값보다 작을 것이다. 지금까지의 발표문헌을 조사해 보면 확산속도가 큰 B는 냉각과정 중 고용질소와 재결합하여 BN을 형성한다는 보고가 많다[17]. 하지만 AlN의 재석출 가능성에 대해서는 BN과는 달리 아직까지 많은 논란이 있다[18,19]. 본 실험에서 냉각과정 중 BN의 재석출을 확인하기 위하여 C강을 1350℃로 가열한 후 냉각한 시편을 STEM으로 관찰하였다. 이 온도에서는 BN이 전부 용해하여 존재하지 않으므로 관찰되는 BN은 냉각과정 중 재석출한 것으로 간주할 수 있다. Fig. 6에 BN 석출물의 사진과 전자회절상을 나타내었다. 전자회절상 분석 결과 석출물이 BN임을 확인할 수 있다. BN은 조밀육방격자 구조를 하고 있으며 ring pattern을 보여 다결정체임을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서와 같이 800℃에서 500℃까지의 냉각시간이 60s인 경우에도 냉각과정 중 BN이 재석출하고 있음을 알 수 있다. 냉각과정에 BN이 재석출 한다면 인성에 유해한 질소는 고온에서 존재하는 고용질소에서 냉각과정 중 B에 의하여 고정되는 질소를 제외한 것일 것이다.

Table 4 Impact absorbed energy of HAZ at -20℃ with various peak temperatures (J)

Steel	1400℃	1350℃	1100℃
A	157.4	153.4	191.6
B	104.1	156.2	175.8
C	129.8	124.3	168.1
E1	64.8	88.4	-
E2	37.7	50.6	-
E3	73.3	108.4	-
E4	129.3	150.1	-
E5	92.0	124.6	-

Fig. 6 STEM micrograph and electron diffraction ring patterns of BN precipitate in simulated HAZ of Steel C

고온에서 고용된 B가 모두 BN으로 재석출 한다고 가정하면 인성에 영향을 미치는 이러한 유효한 고용질소 (effective soluble nitrogen)는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$Effective\ [N] = [N]_{PT} - \frac{14}{10.8}[B]_{PT} \quad (8)$$

여기서 $[N]_{PT}$와 $[B]_{PT}$는 각각 가열온도에서의 고용질소와 고용보론의 량이다. 1350℃ 가열온도의 경우 계산한 유효 고용질소는 강에 따라 차이를 나타내나 전체 고용질소의 72~97%이다. Fig. 7에 1350℃에서 계산한 유효 고용질소에 따른 HAZ 충격 흡수에너지 변화를 나타내었다. 약 0.006%까지는 흡수에너지가 약 150J로 거의 일정한 값을 나타내나 그 이상에서는 지속적으로 저하하고 있다. 그림 중에는 각 경우에서의 HAZ의 조직을 함께 나타내었다. 약 0.006%까지는 베이나이트가 많은 조직을 나타내나 그 이상에서는 페라이트/펄라이트 주체의 조직을 나타낸다. 따라서 압연판의 질소가 증가함에 따라 HAZ 중 미고용 TiN의 증

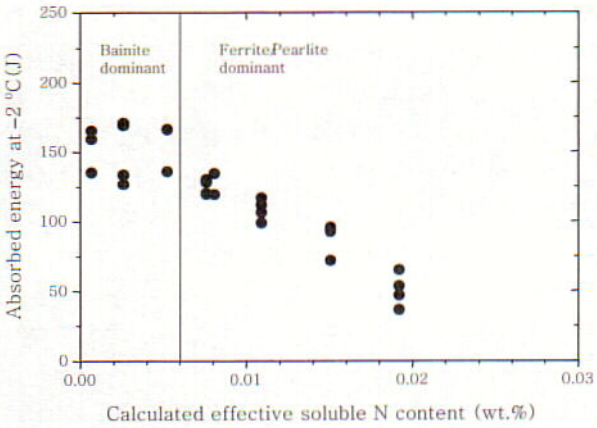

Fig. 7 Variation of the impact absorbed energy of simulated HAZ as a function of the calculated effective soluble nitrogen content (Tp 1350℃)

가로 조직이 페라이트/펄라이트로 개선되나 동시에 고용질소도 증가하여 0.006% 이상에서는 인성이 지속적으로 저하하고 있음을 알 수 있다.

이상의 검토 결과 Ti 첨가 강에서 HAZ 인성은 TiN 석출에 의한 미시 조직적 요인 이외에 고용질소의 요인이 함께 영향을 미침을 알 수 있다. 이러한 점에서 Ti 첨가 강에서 고용질소를 최소화하기 위한 연구가 아래의 unbalance factor를 이용하여 시도되어 왔다[16].

$$Unbalance\ factor = \frac{14}{48}Ti - N \qquad (9)$$

여기서 Ti와 N은 각각 강 중의 Ti와 N량을 나타낸다. Unbalance factor가 0이면 강 중의 Ti와 N은 서로 과부족 없이 결합하여 고용질소가 없음을 나타낸다. Fig. 8에 본 실험에서 가열온도 1350℃ 경우 HAZ 흡수에너지 변화를 unbalance factor로 나타내었다.

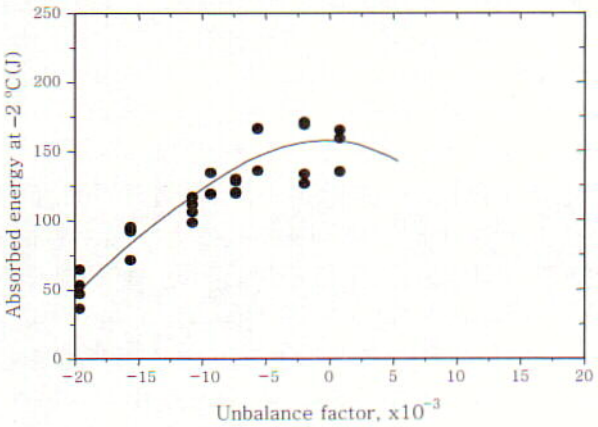

Fig. 8 Variation of the impact absorbed energy of simulated HAZ with the unbalance factor of steel (Tp 1350℃)

Unbalance factor가 0 전후에서 흡수에너지는 최대치를 나타내어 본 실험에서도 고용질소의 영향이 큼을 나타내고 있다.

4. 결 론

0.10%C-1.5%Mn-0.01%Ti를 기본성분으로 질소를 0.003~0.024% 변화시킨 가속냉각강을 대상으로 조립 HAZ에서 석출물의 거동과 인성에 미치는 질소의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 압연 판에서 석출한 TiN과 AlN은 고온가열에 의해 고용되어 1350℃에서 미고용 상태로 남아 있는 TiN으로서의 Ti는 압연 판의 69~94%, AlN으로서의 Al은 압연 판의 30~42%만을 나타내었다.

2) 강 중 질소의 증가에 따라 열영향부 미고용 TiN은 증가하여 조직이 베이나이트로부터 페라이트/펄라이트로 변화하였다. 하지만 질소의 증가는 고용질소도 증가시켜 열영향부 인성은 페라이트변태 촉진에 의한 인성개선 효과와 고용질소 증가에 의한 인성저하 효과를 동시에 고려하여야 한다.

3) 고온에서의 고용질소는 냉각과정 중 고용보론과 재결합하기 때문에 인성에 유해한 유효 고용질소는 고온에서의 고용질소보다 적다. 본 실험에서는 유효 고용질소가 약 0.006% 이상이면 열영향부 조직이 페라이트/펄라이트이어도 인성은 지속적으로 저하하였다.

4) 평형 열역학을 이용하여 계산한 고용질소는 다른 실험에서의 측정치와 비슷하여 평형을 가정한 이론적 계산이 질화물의 용해/석출에 적용 가능함을 나타내었다.

후 기

본 연구는 2000년 포항제철의 "차세대 구조용강 개발 연구"의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G.R. Wang et al.: Metall. Trans., **20A** (1989), 2093-2101.
2. P.L. Threadgell: The Weld. Inst. Res. Bull., **22** (1981), 189-196
3. T. Maurickx and R. Taillard: Proc Conf. on High nitrogen steels, The Institute of Metals, 1989
4. R.H. Edwards et al.: Aust. Weld. J., Autumn (1986), 11-15
5. S. Zajac et al.: Metall. Trans., **22A** (1991), 2681-1694
6. H. Ichihasi and K. Matsumoto : Tetsu-to-Hagane, **68** (1982), S1008 (in Japanese)

7. Y. Kasamatsu et al.: Tetsu-to-Hagane, **65-8** (1979), 1232-1241 (in Japanese)
8. I. Watanabe et al.: J. Japan Weld. Soc., **51-2** (1982), (2), 118-126 (in Japanese)
9. L.J. Cuddy et al.: Proc. Conf. on HSLA steels technology and applications, American Society for Metals, 1983
10. S. Zajac et al.: Proc. Conf. on HSLA steels, 1991
11. B. Loberg et al.: Metall. Trans., **15A** (1984), 33-41
12. R. Habu et al.: Tetsu-to-Hagane, **60-10** (1974), 1470-1482 (in Japanese)
13. H. Sawamura and T. Mori: Tetsu-to-Hagane, **60-1** (1974), 31-38 (in Japanese)
14. L.S. Darken et al.: J. of Metals, **12** (1951), 1174-1179
15. R.W. Fountain and J. Chipman: Trans. AIME, **224** (1962), 599-606
16. S. Mukae et al.: J. Japan Weld. Soc., **51-1** (1982), 75-83 (in Japanese)
17. Y. Ohno et al.: Nippon Steel Tech. Report, **No. 36** (1988), 49-59
18. I. Watanabe et al.: J. Japan Weld. Soc., **51-8** (1982), 650-657 (in Japanese)
19. S. Watanabe and H. Ohtani: Tetsu-to-Hagane, **62** (1976), 1851 (in Japanese)