

Nb의 첨가에 따른 Ti 첨가 저합금강 용접열영향부에서의 석출물 거동 변화

문준오* · 이창희*

*한양대학교 신소재공학부

Precipitation and Precipitate Coarsening Behavior According to Nb Addition in the Weld HAZ of a Ti-containing Steel

Joonoh Moon* and Changhee Lee*

*Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

Abstract

The effect of Nb addition on the precipitation and precipitate coarsening behavior was investigated in Ti and Ti + Nb steel weld HAZ. A dilatometer equipped with a He-quenching system was used to simulate the weld thermal cycle. Compared to TiC_yN_{1-y} precipitate in a Ti containing steel, $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ complex particle with addition of Nb is precipitated in a Ti + Nb containing steel. Meanwhile, precipitate coarsening occurred more easily in Ti + Nb steel, which may be because the high temperature stability of $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ complex particle is deteriorated by the Nb addition.

* Corresponding author : chlee@hanyang.ac.kr

(Received December 7, 2007)

Key Words: $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$, Precipitation, Coarsening, Heat Affected Zone

1. 서 론

Microalloyed steel은 저탄소강에 강한 탄질화물 형성 원소인 Ti, V, Nb등을 첨가한 강으로써 일반적인 C-Mn강에 비해 우수한 기계적 성질 (인장강도, 충격인성)을 갖는다. 이러한 Microalloyed steel의 우수한 기계적 성질은 고온에서 안정한 탄질화 석출물에 의한 석출 강화 (precipitation hardening), 석출물에 의한 오스테나이트 결정립 성장 억제 및 sub-grain 형성에 따른 결정립 미세화에 의한 결과이다¹⁾.

기존의 연구 결과에 의하면 Nb의 단독 첨가에 의해 형성된 Nb(C, N)의 경우, TMCP공정에 따른 강재 생산 시 열간압연 (Hot rolling) 및 냉각 중 상변태 온도구간에서 석출물의 분산강화 (dispersion hardening)에 의해 효과적으로 페라이트 결정립을 미세화 시킬 수 있다고 알

려져 있다²⁾.

한편, 강재의 사용 시 적용되는 용접 도중 용접 열영향부 (HAZ, Heat Affected Zone)가 생성되며, 특히 1100°C 이상의 고온으로 가열된 CGHAZ (Coarsen Grained Heat Affected Zone)의 경우 조대한 오스테나이트 결정립 성장으로 인해 취약한 기계적 성질을 나타낸다.

앞서 언급한 Nb(C, N) 석출물의 경우, 강재 생산 시 결정립 미세화에 효과적으로 작용하지만, 낮은 고온온도 (약 1200도 이하)로 인해 용접 도중 고온의 CGHAZ에서 석출물의 용해 및 조대한 결정립 성장이 발생하며, 이에 따라 용접 열영향부에서는 모재 대비 현저히 낮은 기계적 성질을 갖게 된다. 이러한 이유로 최근에는 TMCP에 의해 생산된 극후판 강재를 중심으로 Ti단독 첨가 및 Ti와 Nb를 동시에 첨가한 Ti, Ti+Nb microalloyed steel이 많이 연구되고 있다. 문헌에 의하

면 Ti의 단독첨가에 의한 TiN석출물이 결정립 미세화에 가장 효과적이라고 알려져 있다³⁾. 하지만 최근의 일부 연구결과는 Ti+Nb강의 경우 Ti 단독 첨가강에 비해 Nb의 첨가에 따라 Ti 첨가강의 기계적 성질이 향상된다고 발표하고 있으며⁴⁾, 이러한 Ti + Nb 강에서는 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 복합 석출물이 관찰되고 있다⁵⁾. 한편 TiN이나 Nb(C, N)의 석출, 조대화거동 및 결정립 미세화 효과 등이 활발하게 연구된 반면에 Ti + Nb강에서 석출되는 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 복합석출물에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 먼저 문헌조사 및 STEM (Scanning Tunneling Electron Microscopy) 관찰을 통해 Ti + Nb강에서의 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 복합석출물의 석출거동에 대해서 규명하였다. 또한 dilatometer를 이용하여 Ti 단독첨가강 및 Ti + Nb 첨가강에 대해 용접 열사이클을 재현하였으며, 용접 열영향부의 석출물 거동을 분석함으로써 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 복합석출물의 조대화 거동에 대한 Nb첨가의 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 강재의 합금성분을 Table 1에 정리하였다. $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 복합석출물의 거동에 대한 Nb의 영향을 확인하기 위해 Ti 단독 및 Ti + Nb 첨가강을 이용하였다. 용접 열영향부 재현을 위한 열처리에는 dilatometer를 이용하였으며, 다음의 Fig. 1은 열사이클을 보이고 있다⁶⁾. Fig. 1의 열사이클의 경우 대입열 용접 사이클을 재현하기 위해 500 kJ/cm의 입열량에 대해서 잘 알려진 Rosenthal 방정식을 이용하여 계산하였다. 석출물 관찰을 위한 TEM시편을 제작하기 위해서 열처리된 시편을 methanol (80%), perchloric acid (20%) 용액에서 1차 에칭한 후, 표면에 carbon film을 입힌 후, 동일 에칭액 내에서 2 Volt의 전압을 가하여 carbon film을 200mesh Cu-grid를 이용하여 추출하였다. 추출된 carbon film은 TEM (JEOL 2010, 2000)을 이용해서 관찰하였다. 한편 관찰된 석출물의 크기는 화상분석시스템 (Image analyzer)를 이용하여 측정하였다.

Table 1 Chemical composition of experimental steels (wt%)

	C	Si	Mn	Ti	Nb	N (ppm)
Ti steel	0.15	0.12	1.5	0.017	-	100
Ti+Nb steel	0.07	0.49	1.5	0.015	0.02	84

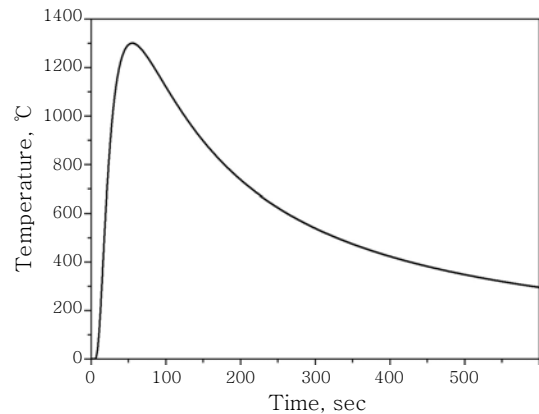


Fig. 1 Thermal cycle for CGHAZ simulation of 500 kJ/cm heat input⁶⁾

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Nb첨가에 따른 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 석출 거동 변화

다음의 Fig. 2는 모재에서 관찰한 석출물을 보여주고 있다. EDS 및 SAD pattern 분석을 통해 Ti 첨가강의 경우 TiC_yN_{1-y} 석출물 (Fig. 2 (a))을 Ti + Nb강의 경우 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 복합석출물 (Fig. 2 (b))을 각각 포함하고 있음을 확인하였다⁶⁾.

다음의 Fig. 3은 0.8wt%C-0.04wt%Ti-0.016wt%N 강재에 대해서 F. B. Pickering et al.이 발표한 TiN의 석출 거동을 보여주고 있다⁷⁾. 그림에서 보듯이 TiN의 완전 용해 온도는 약 1500°C 이상이며, 이는 강재의 liquidus 온도 이상으로 TiN은 강재 생산 시 용탕에서 강의 응고 전에 이미 석출되기 시작한다 (Fig. 3의 Regime 1). liquidus 온도와 solidus 온도 사이 구간에서는 석출물의 양이 가장 급격히 증가하며 이 구간에서의 석출은 응고 속도에 가장 크게 좌우된다 (Fig. 3의 Regime 2). 마지막으로 solidus 온도 이하에서는 평형 석출물의 농도를 맞추기 위해 석출 양이 약간 증가한다 (Fig. 3의 Regime 3).

한편 R. Priestner et al.은 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 복합석출물의 석출 거동에 대해서 Fig. 4와 같이 발표하였다⁸⁾. Fig. 4에 의하면 앞서 TiN단독 석출과 마찬가지로 Ti와 Nb를 동시에 첨가한 경우에도 δ -페라이트 이상의 고온에서는 TiN이 먼저 형성되며 온도가 감소함에 따라 Nb-rich phase가 TiN edge에 석출된다. A. J. Craven et al.에 의한 결과는 이러한 사실을 증명한다

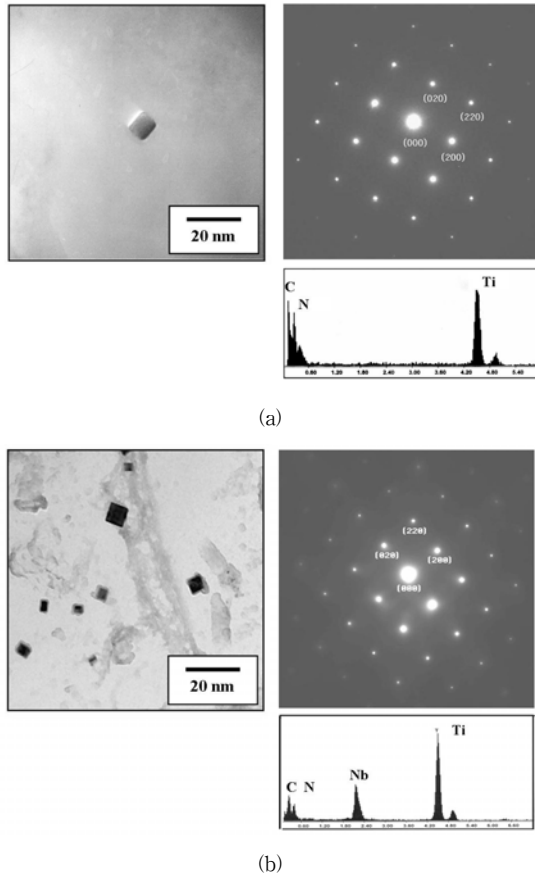


Fig. 2 TEM micrograph of (a) TiC_yN_{1-y} particle within Ti-containing steel, (b) $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ complex particle within Ti + Nb containing steel in the base metal⁶⁾

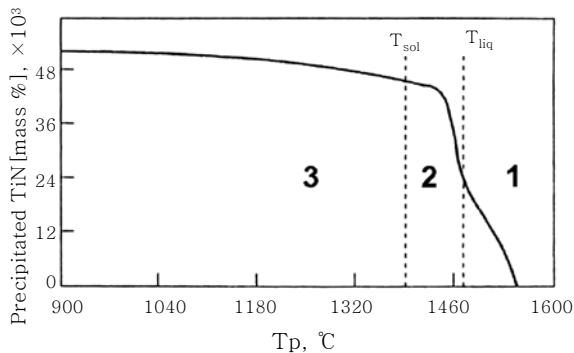


Fig. 3 Progress of TiN for a steel containing 0.8%C, 0.016%N and 0.04%Ti⁷⁾

⁹⁾ A. J. Craven et al. 에 의하면 Ti + Nb 첨가강의 경우 먼저 고온에서 TiN이 core에 석출되며 온도가 감소함에 따라 TiN을 중심으로 edge에 cap 모양으로 Nb-rich phase가 석출된다. 즉 불균일한 복합석출물이 형성된다.

이에 본 연구에서는 실험에 사용된 Table 1의 Ti +

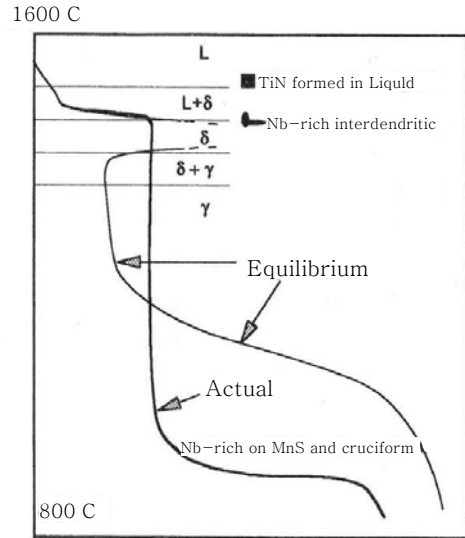


Fig. 4 Schematic representation of carbonitride precipitation in cast steels⁸⁾

Nb강에 대해서 경우 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 복합석출물의 석출 거동을 확인하기 위해 STEM과 EDS를 이용하여 석출물 내의 Ti와 Nb의 함량을 석출물 내의 위치 별로 정량적으로 분석하였다.

다음의 Fig. 5는 실험에 사용된 Ti + Nb강에서 관찰한 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 복합석출물에 대한 STEM 이미지 및 EDS 분석 결과이다. Fig. 5에서 나타난 Nb/(Ti+Nb)의 값에서 확인할 수 있듯이, 불균일 복합석출물의 capped phase (Fig. 5 (a)의 Point 1)의 경우 core에 비해 두 배 이상의 높은 Nb함량을 확인할 수 있으며, 이는 A. J. Craven 등이 주장한 바와 같이 TiN을 중심으로 Nb-rich phase가 edge에 석출되었기 때문으로 판단된다. 반면에 cubic shape의 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 균일 복합석출물 (Fig. 5 (b))에서는 Nb가 core와 edge에 비교적 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해 본 실험에서 사용된 강재는 A. J. Craven et al.⁹⁾ 이 발표한 바와 같은 Nb-rich한 capped phase를 갖는 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 불균일 복합석출물 (Fig. 5 (a))과 그렇지 않은 Cubic shape의 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 균일 복합석출물 (Fig. 5 (b))을 모두 포함하고 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 5 (b)와 같은 non-capped 균일 복합석출물은 Fig. 4 및 A. J. Craven et al.의 주장과 같이 고온에서 TiN이 형성되고 그 edge에 Nb-rich phase가 석출된다 하더라도 냉각 중에 Nb의 확산에 의해서 가장 안정한 석출물의 shape을 형성한 결과라 판단된다. 즉 cubic shape를 갖는 TiN과 같이 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 복합석출물

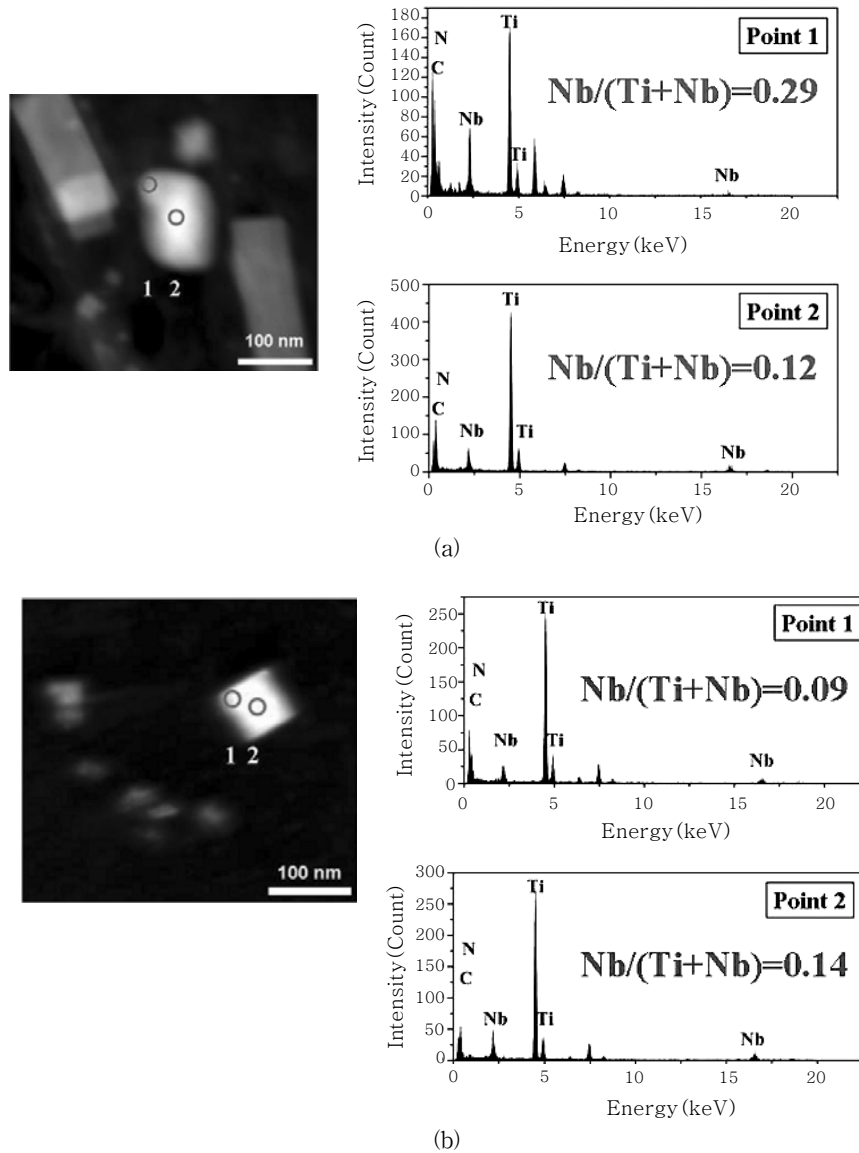


Fig. 5 STEM image and EDS analysis of (a) capped heterogeneous $Ti_xNb_{1-x}C_yNi_{1-y}$ complex particle, (b) cubic shaped homogeneous $Ti_xNb_{1-x}C_yNi_{1-y}$ complex particle

또한 cubic shape 하에서 오스테나이트 matrix와 coherent한 Interface를 이룬다고 판단된다.

또한 Fig. 6에 보인 바와 같이 Thermo-calc에 의한 계산결과에 의하면 실험에 사용된 Ti + Nb강에 존재하는 석출물의 경우, TiN + Nb-rich의 불균일한 다중 phase의 복합석출물이 아니라 $Ti_xNb_{1-x}C_yNi_{1-y}$ 균일 복합 석출물이 보다 안정한 상임을 확인할 수 있다.

그 결과 실제 본 연구에서 사용된 Ti + Nb강에서는 대부분 Fig. 2 (b), Fig. 5 (b)와 같이 Ti와 Nb가 석출물 내에 균일하게 분포한 cubic shape의 $Ti_xNb_{1-x}C_yNi_{1-y}$ 균일 복합석출물이 관찰되었으며, 일부 석출물에서 Fig. 5 (a)와 같이 A. J. Craven이 주장한 Nb-rich의 capped

phase를 갖는 불균일 복합석출물이 관찰되었다.

3.2 Nb의 첨가에 따른 복합석출물 조대화 거동 변화

Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 본 연구에서 사용한 각 합금은 각각 TiC_yNi_{1-y} 과 $Ti_xNb_{1-x}C_yNi_{1-y}$ 복합 석출물을 포함하고 있으며, 모재에서의 석출물의 평균크기는 Ti 첨가강과 Ti + Nb첨가강이 각각 4nm, 5nm로 거의 비슷하였다. 다음의 Fig. 7은 Fig. 2의 용접 열사이클 후에 석출물의 관찰 결과이다. 그림에서 확인할 수 있듯이, Nb를 첨가한 $Ti_xNb_{1-x}C_yNi_{1-y}$ 복합 석출물의 경우가 TiC_yNi_{1-y} 에 비해서 크게 조대화되었다. 용접 열사이클

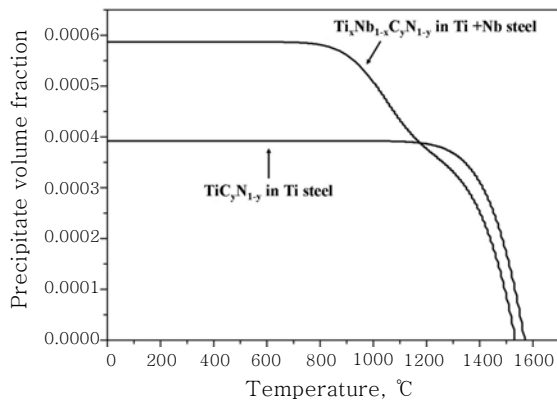


Fig. 6 Volume fraction of $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ complex particle in Ti + Nb steel and TiC_yN_{1-y} particle in Ti steel calculated by Thermo-calc

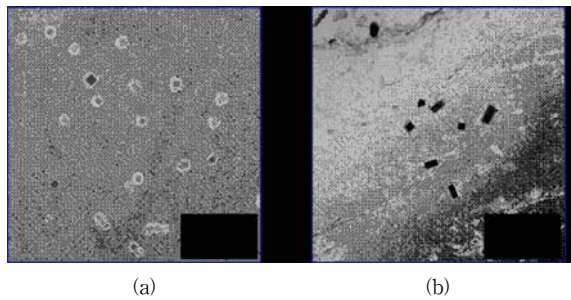


Fig. 7 TEM micrograph of (a) TiC_yN_{1-y} particle within Ti-containing steel, (b) $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ complex particle within Ti + Nb containing steel in the CG HAZ after welding thermal cycle⁶⁾

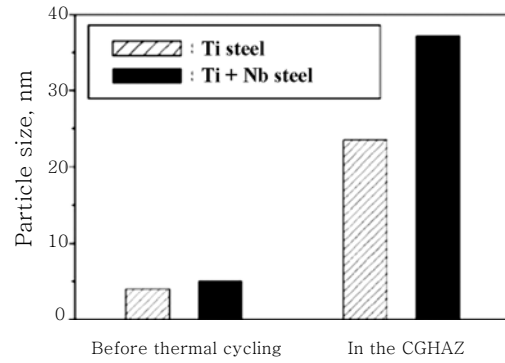


Fig. 8 Particle size of Ti and Ti+Nb steel before and after welding cycle⁶⁾

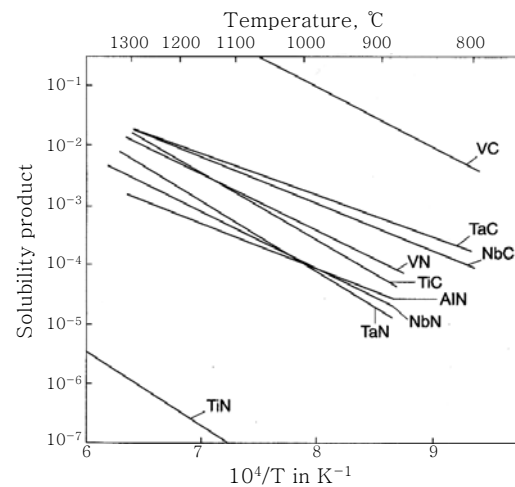


Fig. 9 Solubility product of each carbide and nitride precipitate⁷⁾

전 후의 석출물 크기를 Fig. 8에 비교해놓았다⁶⁾.

이와 같이 Nb의 첨가에 따라서 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 복합 석출물의 성장속도가 증가하는 것은 석출물의 고온 안정성의 차이에 의해서 설명될 수 있다. 석출물의 고온 안정성은 일반적으로 solubility product로 설명되며, 다음의 Fig. 9는 여러 탄질화 석출물의 온도에 따른 solubility product를 보여주고 있다⁷⁾. 그림에서 보듯이 모든 석출물들이 고온으로 갈수록 석출물의 용해에 따라 matrix로 고용되며, 이때 안정한 석출물일수록 고용되는 석출물의 양은 작아진다. 즉 그림에서 solubility product가 작을 수록 보다 안정한 석출물을 나타낸다. 한편 Fig. 9에 의하면 TiN이 NbN에 비해 안정하며, TiC가 NbC에 비해 안정한 석출물임을 확인할 수 있다. 다음의 Fig. 10은 TiC_yN_{1-y} 와 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 복합 석출물의 원자결합구조를 개략적으로 보여주고 있다⁶⁾.

그림에서 보듯이 TiC_yN_{1-y} 의 경우에는 Ti-N, Ti-C의 결합구조를 가지고 있으며, $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 복합 석출

물의 경우에는 Ti-N, Ti-C 이외에 Nb-C, Nb-N의 결합이 Ti-N, Ti-C의 결합을 일부 대체하여 발생한다. 즉 Ti-N, Ti-C 결합 뿐만 아니라 Ti-N, Ti-C에 비해 약한 결합에너지 갖는 Nb-N, Nb-C 결합을 포함하고 있다. 따라서 단일 석출물의 전체적인 평균 결합에너지는 Nb의 첨가에 따라 감소하게 된다. 이러한 석출물의 안정성에 따라 TiC_yN_{1-y} 석출물에 비해 $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$ 복합석출물은 약한 결합구조를 가지며 따라서 온도의 증가에 따라 석출물에서 빠져 나오는 Ti와 Nb의 solute양도 증가하게 된다. Fig. 11은 Thermo-calc를 이용해서 계산한 두 합금에서의 온도증가에 따른 모재에서의, 즉 석출물에서 빠져 나온 Ti의 solute concentration (C_m)을 보여주고 있다⁶⁾. 한편 석출물의 조대화 거동은 다음 Eq. 1의 LSW equation에 의해서 표현된다¹⁰⁾.

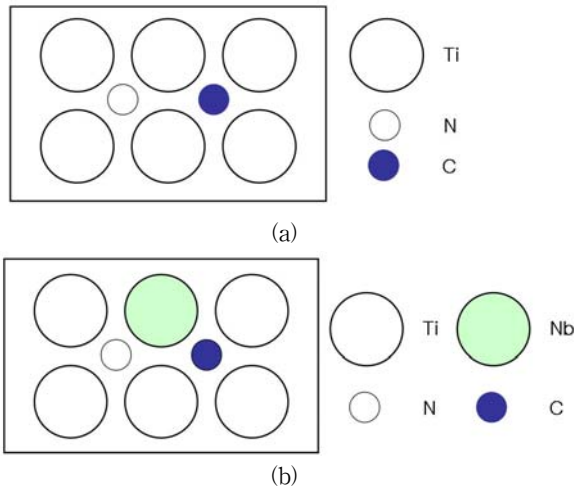


Fig. 10 Schematic bonding structure of particles (a) $Ti C_y N_{1-y}$ and (b) $Ti_x Nb_{1-x} C_y N_{1-y}$ particle⁶⁾

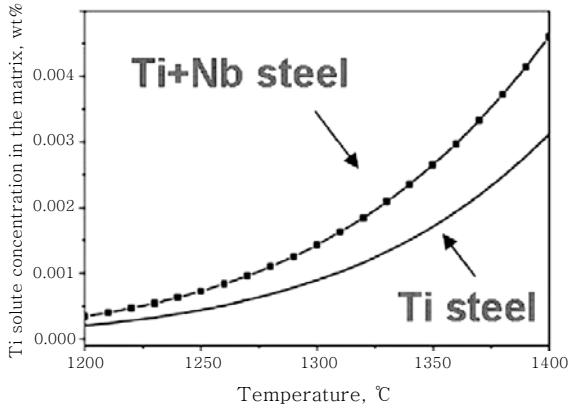


Fig. 11 Solute concentration (C_m) of Ti in the matrix c calculated by Thermo-calc⁶⁾

$$r^3 - r_0^3 = \frac{8\gamma V_m C_m D_m t}{9RT} \quad (1)$$

위의 Eq. 1에서 r_0 와 r 는 각각 등온 유지 시간 (t) 전, 후의 석출물 크기를 보여주며, T 는 등온 유지 온도, γ 는 석출물과 모재 사이의 계면에너지, V_m 은 석출물의 molar volume, C_m 은 equilibrium solute concentration, D_m 은 solute의 diffusivity를 각각 나타낸다. 따라서 Nb의 증가에 따라 Fig. 11에서 보여주듯이 equilibrium solute concentration (C_m)이 증가하며 이러한 결과로써 Eq. 1 따르면 석출물의 조대화 속도가 증가하게 된다. 즉 Nb의 첨가에 따라서 $Ti_x Nb_{1-x} C_y N_{1-y}$ 복합 석출물의 성장속도가 Fig. 8과 같이 증가하게 된다.

한편 석출물의 분율은 Fig. 6에 보인 바와 같이 온도

의 증가에 따라 석출물의 용해, 즉 석출물을 구성하는 Nb의 matrix로의 용해반응으로 인해 감소하게 된다. 또한 본 연구에서 사용한 강재들의 경우, 상대적으로 저온 (상온 - 1200°C)에서는 Ti + Nb steel의 석출물 분율이 Ti steel에 비해 크며, 고온 (>1200°C)에서는 Ti steel의 경우가 더 크게 된다. 이는 상대적으로 저온의 경우에는 Ti + Nb steel이 Table 1에서 확인할 수 있듯이 낮은 탄소 함량에도 불구하고 Ti steel에 비해서 다량의 Nb를 함유하고 있어서 석출물의 분율이 Ti steel에 비해 크며, 고온 (>1200°C)의 경우에는 Ti + Nb steel의 Nb가 완전히 matrix로 용해되며 이때 Table 1에서 확인할 수 있듯이 Ti와 C가 보다 많은 Ti steel의 석출물 분율이 Ti + Nb steel에 비해 크게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Nb의 첨가에 따른 $Ti_x Nb_{1-x} C_y N_{1-y}$ 복합 석출물의 석출 및 조대화 거동에 대해서 분석하였다. 실험 결과 및 이에 대한 고찰을 통한 결론은 다음과 같다.

- 1) Ti 첨가강에 Nb를 첨가한 경우, TiN을 중심으로 하고 Nb-rich phase가 edge에 석출된 불균일 $Ti_x Nb_{1-x} C_y N_{1-y}$ 복합석출물과 Cubic shape의 $Ti_x Nb_{1-x} C_y N_{1-y}$ 균일 복합석출물이 동시에 관찰되었다.
- 2) 이와 같은 균일 복합석출물의 발생은 A. J. Craven et al. 이 주장한 바와 같이 고온에서 TiN이 형성되고 그 edge에 Nb-rich phase가 석출된다 하더라도 냉각 중에 Nb의 확산에 의해서 가장 안정한 석출물의 Shape을 형성한 결과라 판단된다. 즉 cubic shape를 갖는 TiN과 같이 $Ti_x Nb_{1-x} C_y N_{1-y}$ 복합석출물 또한 cubic shape 하에서 오스테나이트 matrix와 coherent한 Interface를 이룬다고 판단된다.

3) Ti 첨가강과 Ti + Nb 첨가강에 대해서 용접 열영향부에서의 복합석출물의 조대화 거동을 비교하였다. 그 결과 Nb첨가에 따라 복합석출물의 조대화 속도가 빨라졌으며, 이는 석출물의 고온 안정성이 Nb의 첨가에 따라 감소하였기 때문이다. 즉, Nb의 첨가에 따라 TiN, TiC에 비해 약한 결합 에너지를 갖는 NbN과 NbC의 결합이 TiN과 TiC를 대체하여 발생하며 이러한 이유로 복합석출물의 평균적인 결합에너지가 저하되며, 이는 석출물의 고온안정성을 떨어뜨리는 요인으로 작용함을 확인하였다.

5. 후 기

본 연구는 한양대학교 철강공정 및 응용연구소의 연구비를 지원받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. R. Wang, T. W. Lau, G. C. Weatherly and T. H. North: Weld thermal cycle and precipitation effects in Ti-V-containing HSLA steels, *Metall. Trans. A20* (1989), 2093-2100
2. M. Shome, D. S. Sarma, O. P. Gupta and O. N. Mohanty: Precipitate dissolution and grain growth in the heat affected zone of HSLA-100 steel, *ISIJ Int.*, 43 (2003), 1431-1437
3. Joonoh Moon, Changhee Lee, Sangho Uhm and Jongbong Lee: Coarsening kinetics of TiN particle in a low alloyed steel in weld HAZ: Considering critical particle size, *Acta mater.*, 54 (2006), 1053-1061
4. Klaus Hulka and Friedrich Heisterkamp: Titanium in high strength, low-alloyed steel: Research, Development and application in Germany, *Proceedings of a conference on the Titanium technology in microalloyed steels* (1997), 65-82
5. S. V. Subramanian and G. C. Weatherly: Precipitation behaviour of Ti-V and Ti-Nb microalloyed steels, *Proceedings of a conference on the Titanium technology in microalloyed steels* (1997), 133-149
6. Joonoh Moon, Sanghoon Kim, Hongchul Jeong, Jongbong Lee and Changhee Lee: Influence of Nb addition on the particle coarsening and microstructure evolution in a Ti-containing steel weld HAZ, *Mat Sci & Eng A454-455* (2007), 648-653
7. F. B. Pickering: Overview of Titanium Microalloyed steels, *Proceedings of a conference on the Titanium technology in microalloyed steels* (1997), 10-43
8. R. Priestner, C. Zhou and A. K. Ibraheem: Carbonitride precipitation in cast low-carbon steel microalloyed with Ti and Nb, *Proceedings of a conference on the Titanium technology in microalloyed steels* (1997), 150-168
9. A. J. Craven, K. He, L. A. J. Garvie and T. N. Baker: Complex heterogeneous precipitation in titanium-niobium microalloyed Al killed HSLA steels-(Ti, Nb)(C, N) particles, *Acta mater.* 48 (2000), 3857-3868
10. C. Wagner, *Z. Electrochem.*, 65 (1961), 581-591