

工學碩士 學位論文

Ti 첨가강 용접열영향부 조직과
인성에 미치는 질소의
영향 연구



이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함

2003年 2月

釜慶大學校 大學院

生産加工工學科

金 炳 鐵

金炳鐵의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002年 12月 26日

主	審	工學博士	金	星	圭
委	員	工學博士	方	國	守
委	員	工學博士	李	吉	根



목 차

Abstract

1. 서론	1
2. 실험방법	3
2.1 시험재	3
2.2 실험방법	3
2.2.1 모재의 기계적성질 및 석출물 분석	3
2.2.2 재현 HAZ 충격인성 및 자유질소 측정 시험	7
3. 실험결과	12
3.1 모재의 기계적 성질 및 석출물 분석	12
3.2 열영향부 충격인성	18
3.2.1 냉각시간에 따른 충격인성 변화	18
3.2.2 질소량에 따른 조직 및 충격인성 변화	21
3.2.3 HAZ 자유질소량 측정	35
3.2.4 HAZ 충격인성에 미치는 보론의 영향	54
4. 결론	68
참고문헌	71

Effect of Nitrogen Content on the Microstructure and Toughness of Weld Heat-Affected Zone of Ti-Containing Steels

Byong-Chul Kim

*Department of Production and joining Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

Variation of impact toughness of heat-affected zone (HAZ) of 0.014%C-1.5%Mn-0.02%Ti steels with nitrogen content was investigated. Ostwald ripening of TiN precipitates in HAZ was observed. The degree of ripening, however, was smaller to high nitrogen steel due to the small amount of soluble titanium during weld thermal cycle. Relatively small TiN precipitates in HAZ effectively inhibited austenite grain growth and thus accelerated ferrite transformation. Therefore, HAZ microstructure changed from upper bainite to Widmanstätten ferrite, acicular ferrite, polygonal ferrite as nitrogen content increases. Besides the microstructure changes, free nitrogen content in HAZ increased as well as nitrogen content increased. HAZ impact toughness of high nitrogen steel, eg 0.011% N, showed low value, 77J, and it was attributed to the large amount of free nitrogen and polygonal ferrite. The model including the effects of weld cooling time, free nitrogen content was proposed to explain the variation of HAZ impact toughness of high nitrogen steel. Addition of boron, however, improved HAZ toughness through the depression of grainboundary ferrite formation.

1. 서론

강압하-가속냉각으로 제조되는 미세립 구조용 고강도 강은 페라이트 미세화와 베이나이트의 형성으로 높은 강도와 인성을 확보하나 용접을 행하면 페라이트 결정립의 성장과 베이나이트의 소실로 인해 강도가 저하하는 소위 연화현상이 생겨 문제가 된다. 한편 HAZ의 또 다른 문제점은 조립 HAZ의 고온가열에 의한 오스테나이트결정립의 과도한 성장과 빠른 냉각속도에 의한 상부베이나이트와 같은 저온변태 조직의 생성으로 인한 급격한 인성의 저하이다. 이러한 인성저하의 대책으로 가장 널리 알려진 방법 중의 하나는 Ti의 첨가이다. Ti는 강 중에서 질소와 결합하여 TiN 석출물을 형성하며, 고온에서도 안정하여 오스테나이트 결정립 성장을 억제하고, 냉각과정에서 페라이트 변태의 핵으로 작용하여 인성을 현저히 개선 시키는 것으로 알려져 있다.^{1)~6)} 하지만 TiN을 이용하여 조립 HAZ의 인성을 효과적으로 개선시키기 위해서는 TiN 입자를 어떻게 미세 균일하게 분산분포 시킬 것인지, 혹은 고온에서 용해되어 존재하는 자유질소는 어떻게 고정시킬 것인지 등에 관한 문제가 남는다. 일반적으로 강 중의 질소는 전위를 고착하여 인성을 저하시키는 것으로 알려져 있다. 大谷 등은⁷⁾ 600MPa급 강의 실험 결과에서 열영향부의 인성은 자유질소의 증가에 따라 지속적으로 저하하며, 특히 저온에서 형성되는 조직이 많을 수록 그 영향이 크다고 하였다. 따라서 조립 HAZ의 인성 개선을 위해서는 TiN 입자 수의 증가에 따른 인성개선의 효과와 자유질소의 증가에 따른 인성저하의 효과를 동시에 고려하여야만 한다.

따라서 본 연구에서는 인장강도 600MPa급인 0.14%C-1.5%Mn-0.02%Ti 강을 대상으로 HAZ 인성에 미치는 질소의 영향을 조사하여 Ti

첨가 강에서 적정 질소범위를 규명하고자 하였다. 특히 HAZ에 존재하는 자유질소를 평형열역학을 이용한 계산값과 내부마찰시험 및 수소고온추출 시험을 이용한 실측값과의 비교를 통하여 정량화를 시도하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시험재

본 실험에 사용된 세립강은 0.14%C-1.5%Mn-0.02%Ti를 기본 조성으로 질소를 0.0006~0.016%의 범위로 변화시킨 인장강도 600MPa급의 진공용해/압연된 일곱 강종이다. Table 2.1에 각 강종의 화학성분 및 기계적 성질을 나타내었다. 강 F와 G는 보론 첨가의 영향을 조사하기 위하여 각각 0.001%와 0.0013%의 보론을 첨가하였다. 세립화를 위한 압연 조건은 두께 50mm의 강괴를 900°C에서 1시간 균일하게 가열한 후 압연하여 760°C에서 50% 압하율의 two pass 압연으로 최종 두께 12.5mm를 만든 다음 10°C/s의 냉각속도로 가속냉각을 행하였다. 압연 후 조직은 평균 크기 약 5 μ m인 페라이트에 펄라이트와 베이나이트 등이 혼재한 모습을 보였다. 각 강들의 대표적인 광학현미경 조직을 Fig. 2.1에 나타내었다.

2.2 실험방법

2.2.1 모재의 기계적성질 및 석출물 분석

압연 판을 두께 5mm의 ASTM E8 subsize 인장시험편으로 가공하여 상온에서 인장시험을 행하였다. 충격시험은 압연방향과 평행하게 시험편을 채취한 후 표준 2mm V-notch Charpy 충격시험편으로 가공하여 -20°C에서 행하였다 (Table 2.1 참조). 압연 판에서의 석출물은 추출레플리카를 이용한 투과식 전자현미경 (STEM)으로 관찰하였다. 질소량에

Table 2.1 Chemical composition and mechanical properties of steel used

	Chemical compositions (wt.%)								Mechanical properties				
	C	Si	Mn	Al	Ti	B	N	TS (MPa)	YS (MPa)	EI (%)	Hv (1kg)	vE-20 (l)	
A	0.13	0.11	1.53	0.04	0.02	-	0.0006	641	372	13	177	337	
B	0.14	0.11	1.58	0.04	0.02	-	0.0006	594	460	13	180	205	
C	0.14	0.10	1.51	0.05	0.02	-	0.011	576	493	13	179	176	
D	0.14	0.11	1.53	0.05	0.02	-	0.013	573	461	14	183	203	
E	0.15	0.10	1.56	0.04	0.02	-	0.016	591	509	12	195	227	
F	0.14	0.11	1.54	0.05	0.02	0.0013	0.0006	589	407	12	181	128	
G	0.15	0.10	1.52	0.05	0.02	0.0010	0.010	600	413	11	185	105	

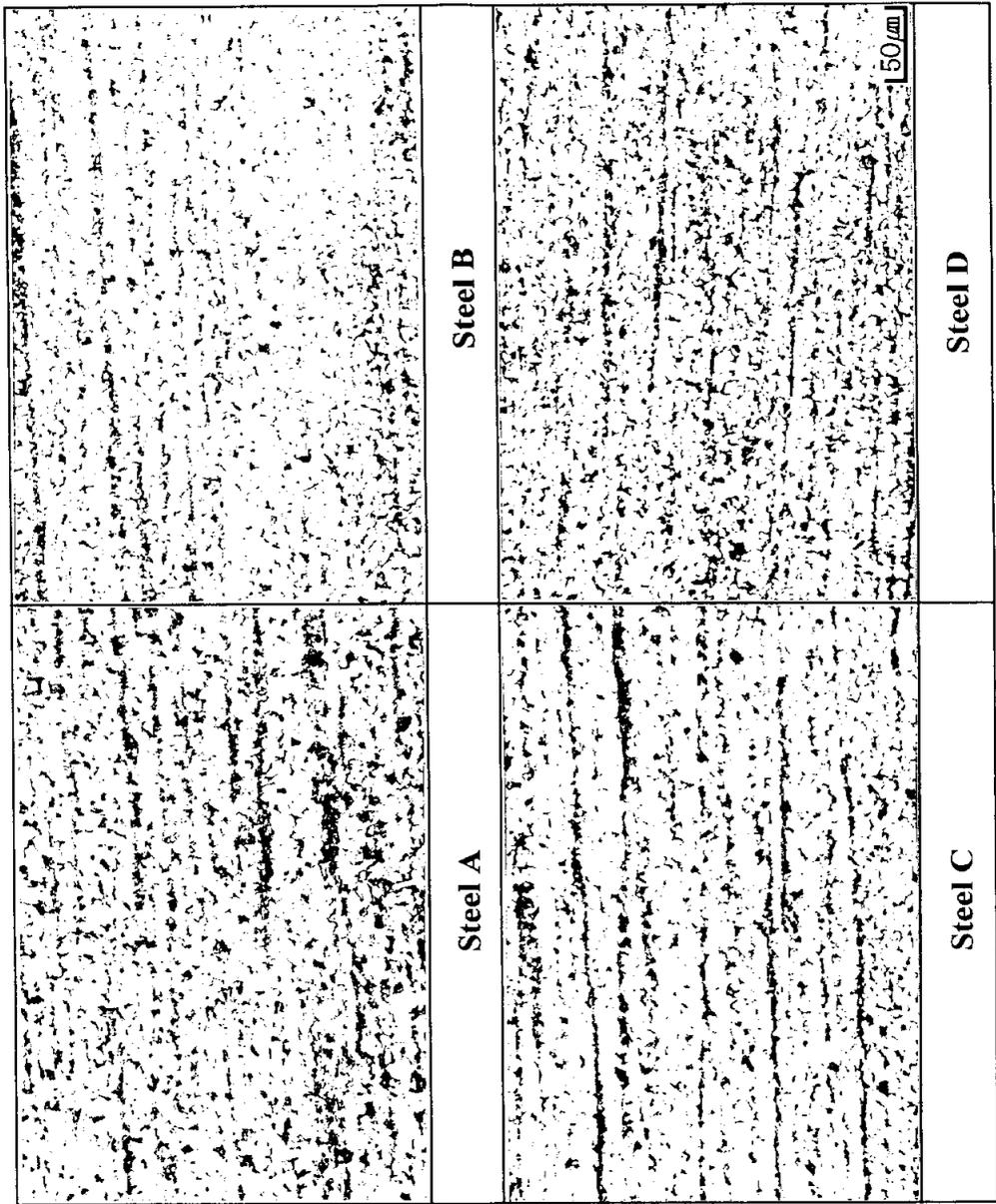


Fig. 2.1 Optical microstructure of steels used

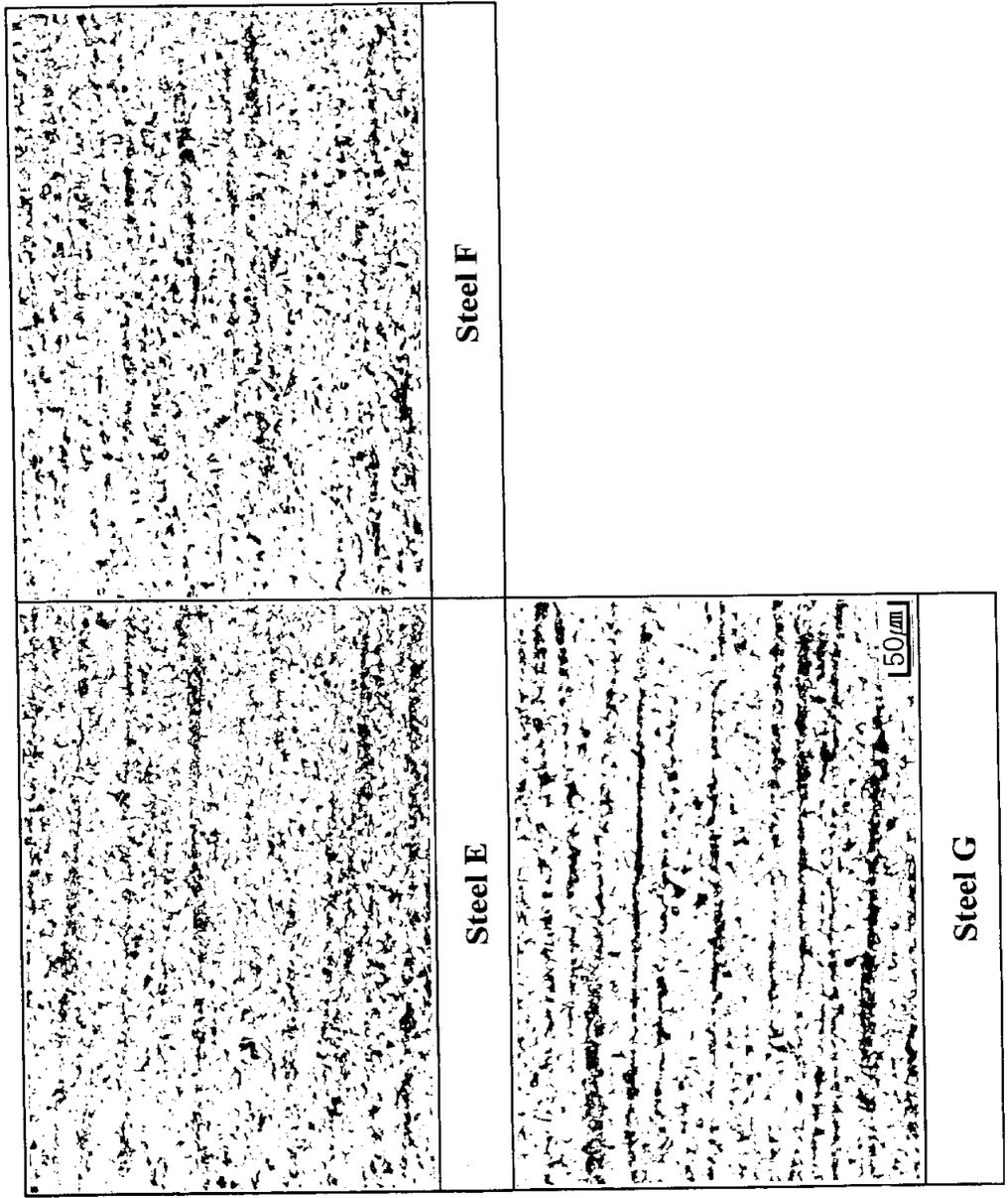


Fig. 2.1 Optical microstructure of steels used (continued)

따른 TiN 석출물의 석출상태를 조사하기 위하여 강 B (0.006% N)와 E (0.016% N)를 사용하여 석출물의 크기분포를 측정하였다. 시야 수를 무작위로 10번 이상으로 하여 STEM 사진을 촬영한 후 확대한 사진을 이용하여 TiN으로 간주되는 각형의 형상을 가진 석출물을 대상으로 짧은 변의 길이를 측정한 다음 5nm 간격으로 총 개수를 나타내었다.

2.2.2 재현 HAZ 충격인성 및 자유질소 측정 시험

재현 HAZ는 Fig. 2.2의 열싸이클재현장치 (Gleeble 3200)를 사용하여 최고가열온도 1350°C로 가열한 후 800°C에서 500°C까지의 냉각시간 ($\Delta t_{8/5}$)을 10~200초로 재현하였다. 이런 열싸이클 재현시편을 사용하여 모재 시험과 동일한 요령으로 광학현미경 조직시험, 석출물 분석시험 그리고 Charpy 충격시험을 행하였다.

HAZ에서의 자유질소 존재를 정성적으로 확인하기 위하여 강 E를 370A-31V-17cm/min 용접조건으로 CO₂용접한 후 HAZ에서 5x1x110mm의 시험편을 방전가공으로 채취하여 내부마찰시험을 행하였다. Fig. 2.3에 용접이음부 형상과 시편채취 요령을 나타내었다. 내부마찰시험은 torsion pendulum식 시험기를 사용하여 주파수 2.3Hz, -30~110°C의 온도범위로 행하였다.

HAZ에서 자유질소의 정량적 측정을 위해서는 재현 HAZ를 사용하여 수소고온추출 (hydrogen hot extraction)시험을 행하였다. 시험요령은 기본적으로 TWI의 방법을 따랐다.⁸⁾ 재현 HAZ로부터 두께 약 0.2mm, 길이 약 5mm의 milling chip을 약 2g 채취하여 LECO inert gas fusion법 (LECO TC-436)으로 수소고온추출시험 전후의 질소를 측정하여 그 차이를 자유질소로 간주하였다. 이때 반복 수는 3회 이상으로 하여 그 평균값을 사용하였다. Fig. 2.4에 시험장치의 개략도를 나타내었다.

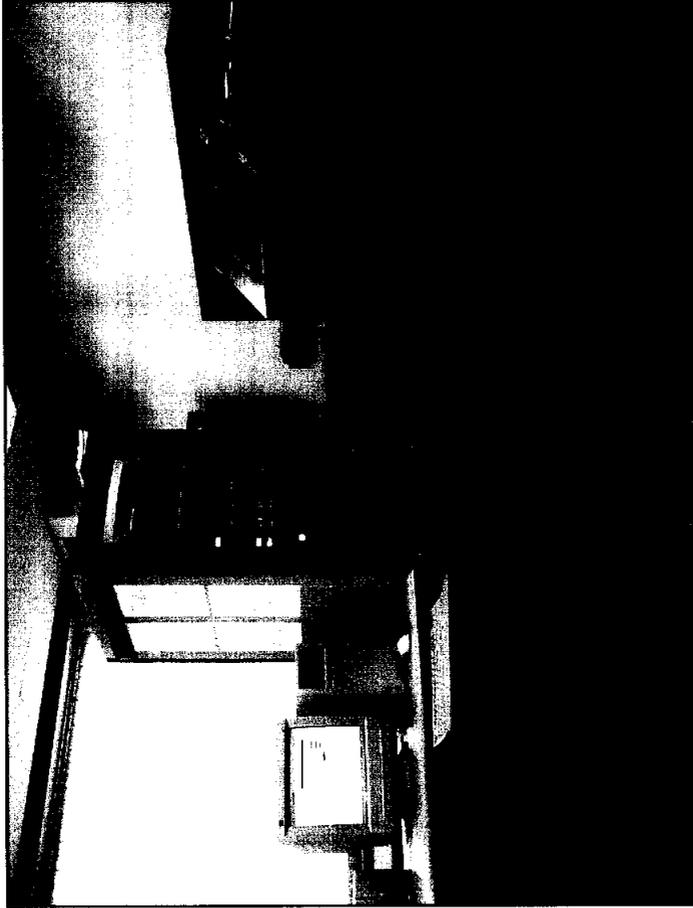


Fig. 2.2 The photography of thermal cycle simulator

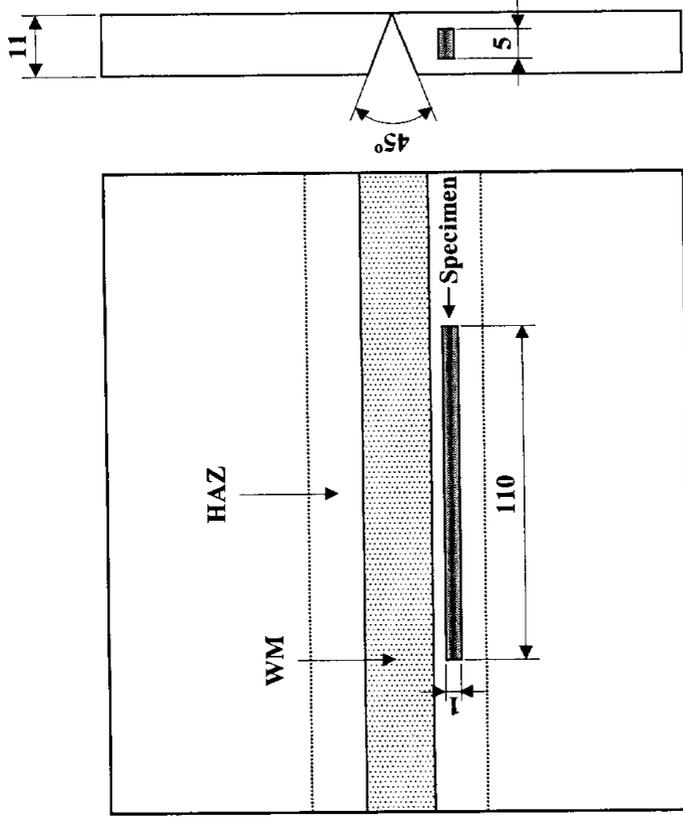


Fig. 2.3 Preparation of internal friction specimen

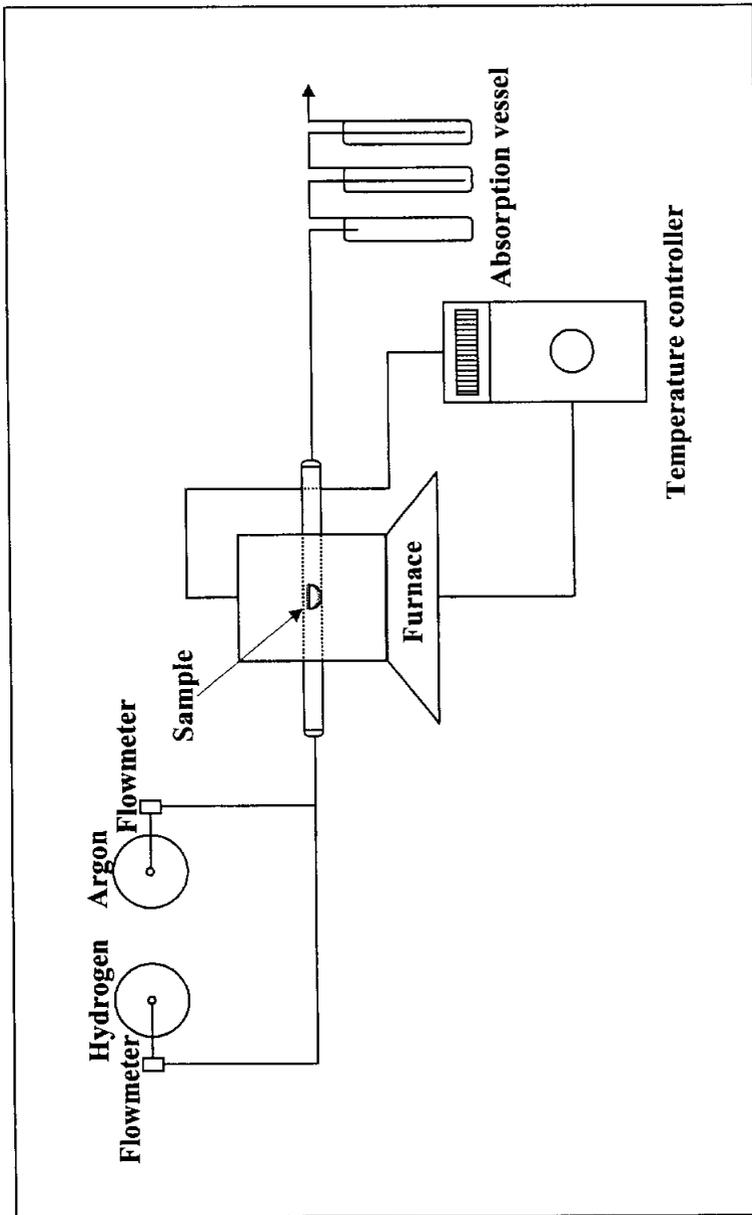


Fig. 2.4 Hydrogen hot extraction apparatus

Combustion tube에 milling chip을 담아 로 중앙의 열전대 아래에 위치시킨 다음 0.3 ℓ/min의 유량으로 아르곤 가스를 사용하여 퍼지 시킨다. 다음에 수소가스로 바꾸어 0.3 ℓ/min의 유량으로 흘리면서 승온속도 약 10°C/min으로 450°C로 가열하여 4시간 동안 유지한 다음 다시 아르곤가스로 치환하여 로냉 시켰다.

3. 실험결과

3.1 모재의 기계적 성질 및 석출물 분석

본 실험에서 사용되어진 시험재의 기계적 성질은 강종별로 차이는 있으나, Table 2.1에 나타낸 것처럼 인장강도 573~641MPa, 경도 177~195Hv, 그리고 -20°C에서의 충격 흡수 에너지는 105~33J의 범위를 나타내고 있다. Fig. 3.1.1에 시험재의 인장강도 변화를 첨가원소인 질소와 보론의 변화에 따라 나타내었다. 인장강도는 질소 및 보론에 크게 의존하지 않고 평균 595MPa를 나타내고 있다. Fig. 3.1.2에 질소의 변화에 따른 충격흡수에너지의 변화를 나타내었다. 티타늄만 첨가한 강인 경우 0.0006%의 극저질소인 강 A의 경우 33J로 가장 높은 값을 나타내고 있으나, 그 외의 강들은 평균 20J를 나타낸다. Fig. 2.1에 나타낸 것처럼 모든 강들의 조직이 큰 차이가 없음을 감안하면 강 A의 고인성은 첨가 질소가 극소량이기 때문인 것으로 생각되어진다. 한편 보론을 첨가한 강 F, G의 경우 보론을 첨가하지 않은 강에 비하여 흡수에너지가 약 70J 정도 낮은 값을 나타낸다. 이러한 이유로는 보론의 첨가에 따른 소입성의 증가로 인해 펄라이트 대신 인성에 유해한 베이나이트의 형성에 기인하는 것으로 생각되어진다.

TiN 석출상태를 조사하여 위하여 질소량이 다른 강 B (0.006% N)와 E (0.016% N)를 사용하여 석출물의 크기와 분포상태를 관찰하였다. 각 강에서 대표적인 STEM 레플리카 사진을 Fig. 3.1.3에 나타내었다. 대부분 각형 (cubic)의 형태를 하고 있으며, EDX 분석결과 Fig. 3.1.4와 같이 TiN 석출물임을 알 수 있다. 확대한 사진을 이용하여 석출물의 짧은 변의 길이를 측정 후 Fig. 3.1.5에 길이를 5nm 간격으로 나누어 상

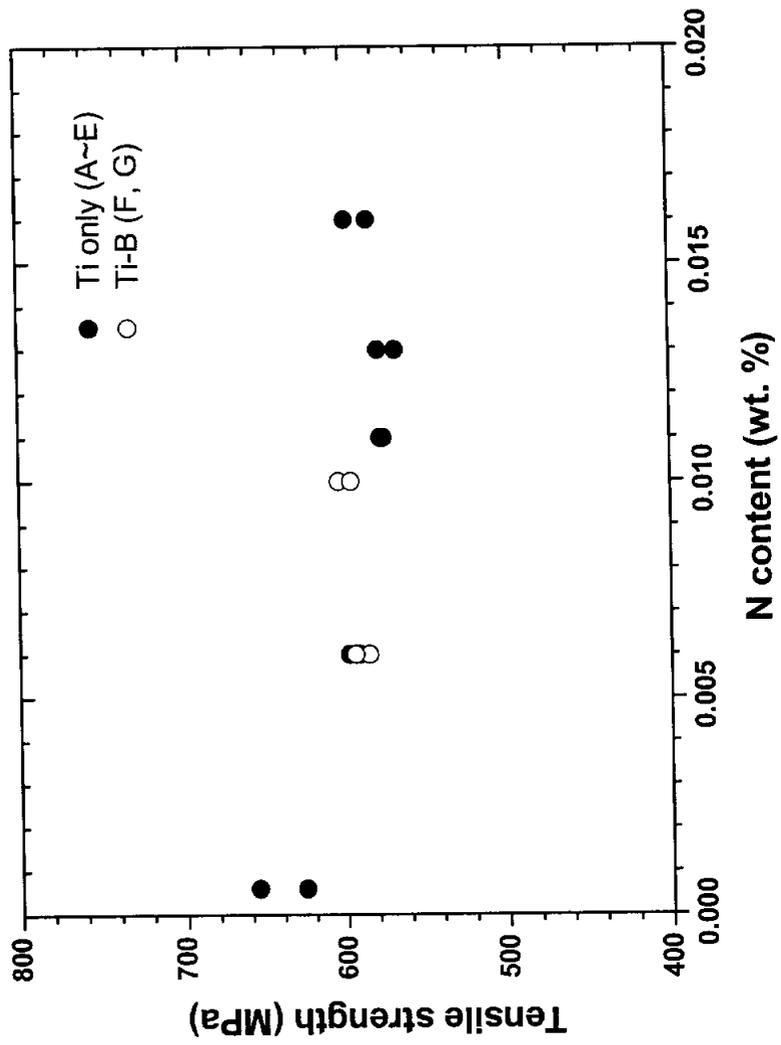


Fig. 3.1.1 Variation of tensile strength of base plate as a function of nitrogen content

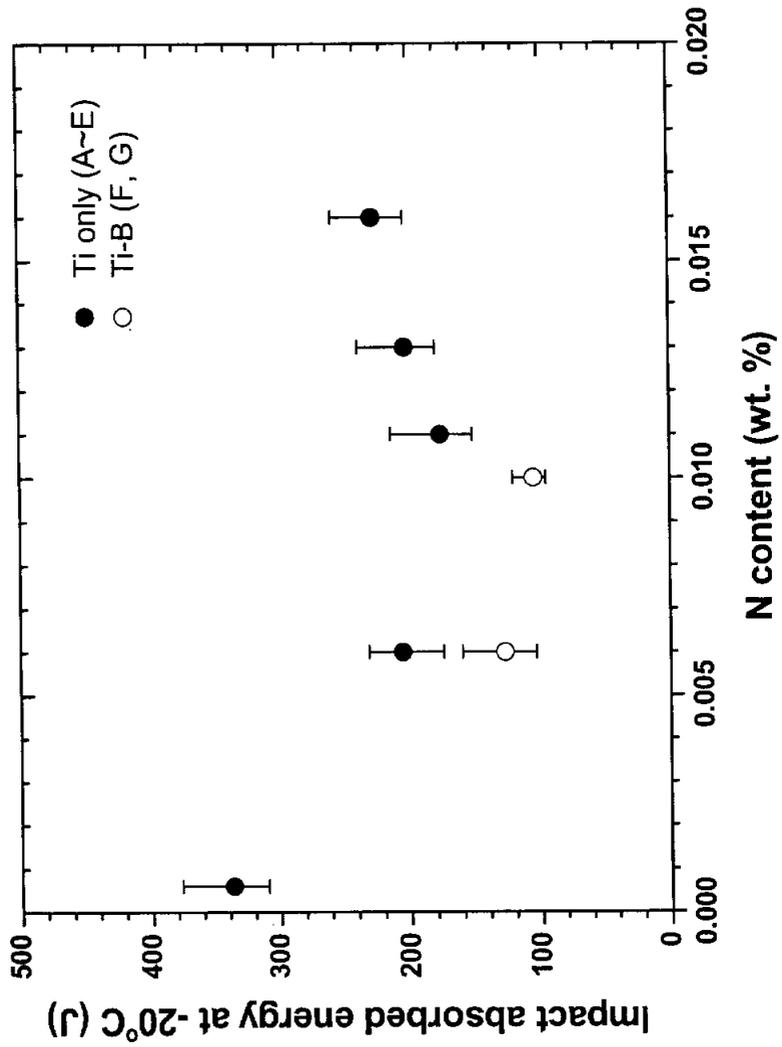


Fig. 3.1.1.2 Variation of impact absorbed energy of base plate as a function of nitrogen content

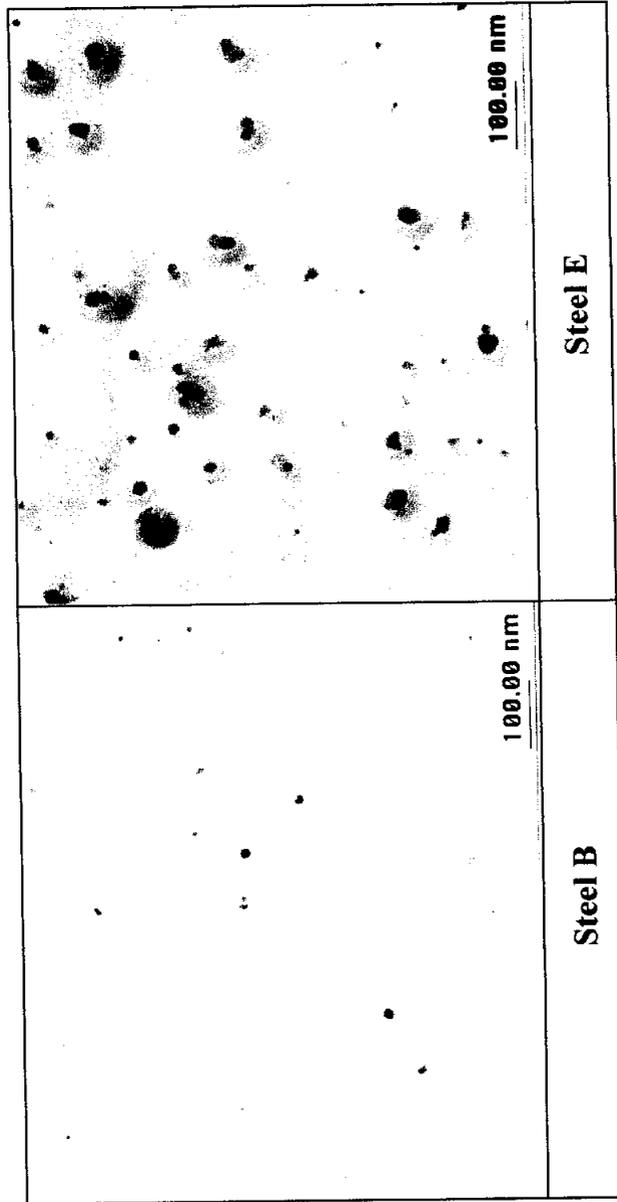


Fig. 3.1.1.3 STEM micrographs showing precipitates in base plate

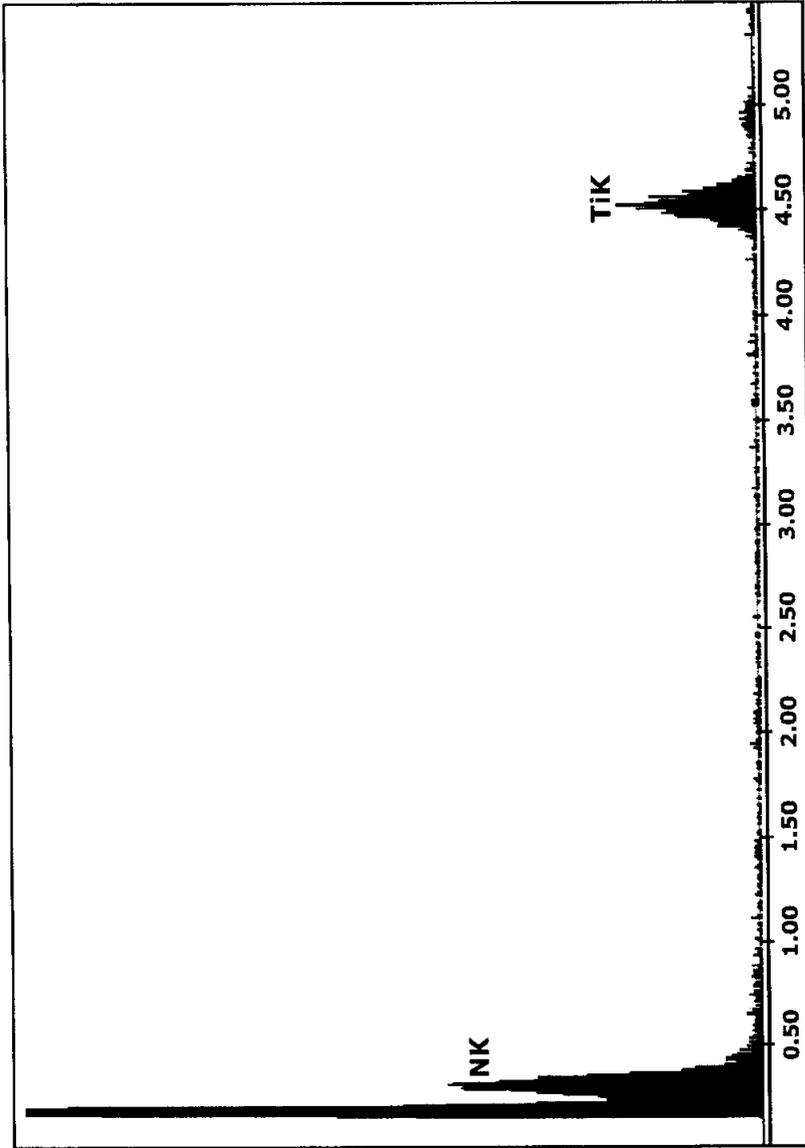


Fig. 3.1.4 EDX spectrum of precipitates

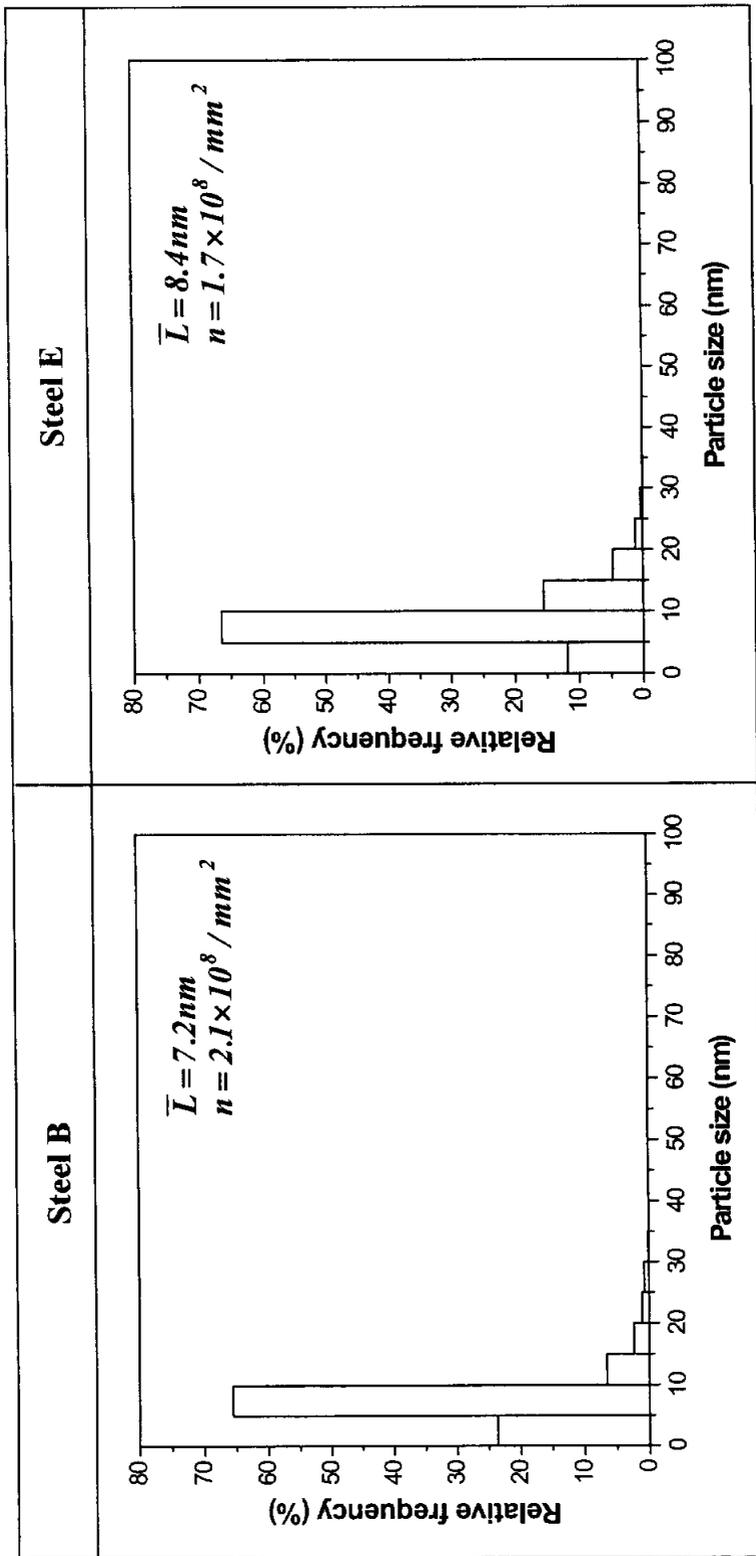


Fig. 3.1.5 Size distribution of TiN precipitates in base plate

대빈도수 (relative frequency)를 나타내었다. 강 B의 경우 크기가 5~10nm인 석출물이 가장 많으며 평균크기 7.2nm, 수 밀도 (number density) $2.1 \times 10^8 / \text{mm}^2$ 을 나타낸다. 강 E 또한 크기가 5~10nm인 석출물이 가장 많으며 평균크기 8.4nm, 수 밀도 $1.7 \times 10^8 / \text{mm}^2$ 를 나타낸다. 즉 질소가 0.006%에서 0.016%로 증가하여도 압연판에서 TiN 석출물의 평균 크기와 개수 등 석출상태는 큰 변화를 보이지 않는다. 이런 점은 티타늄과 질소의 화학양론적 비로서 이해가 가능하다. 즉 이들 강에 첨가된 0.02% 티타늄과 반응하는 화학량론적인 질소량은 약 0.006%이다. 따라서 질소가 0.006%까지는 질소의 증가에 따라 TiN 석출물이 증가할 것이나, 그 이상의 질소에서는 반응가능한 티타늄의 부족으로 더 이상의 석출물을 형성하지 못할 것이다. 따라서 0.016% 질소에서도 0.006% 질소와 비슷한 석출 상태를 나타낸다고 생각된다.

3.2 열영향부 충격인성

3.2.1 냉각시간에 따른 충격인성 변화

열영향부 충격인성에 미치는 냉각시간의 영향을 살펴보기 위하여 강 B를 사용하여 최고가열온도 1350°C로 가열한 후 $\Delta t_{8/5}$ 을 10~200초로 열싸이클을 부여한 시편에 대한 충격시험 결과를 Fig. 3.2.1에 나타내었다. 냉각시간 10초에서 흡수에너지는 약 52J의 낮은 값을 나타낸 후 시간의 증가와 함께 증가하여 100초에서 약 320J의 최대값을 나타낸 다음 다시 감소하여 200초에서 약 220J을 나타낸다. 시간의 증가에 따른 이러한 흡수에너지의 변화는 Fig. 3.2.2에 나타낸 각 냉각시간에서의 광학현미경 조직을 보면 쉽게 이해된다. 냉각시간이 가장 짧은 10초의 경

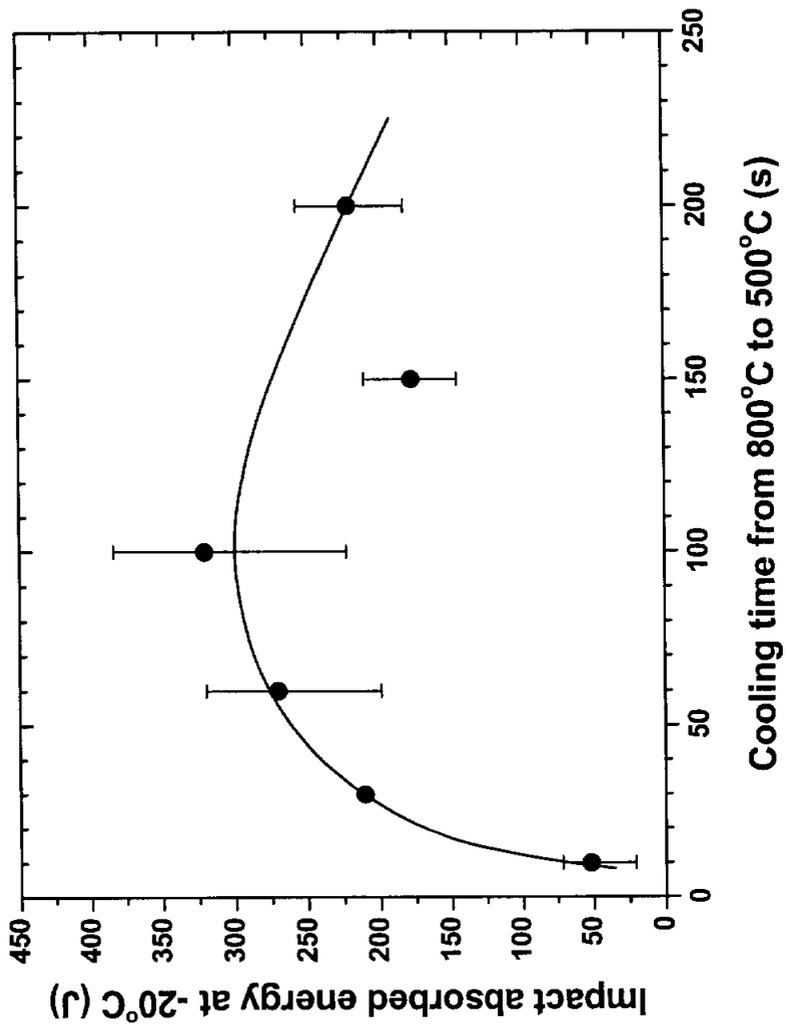


Fig. 3.2.1 Variation of impact absorbed energy of HAZ as a function of cooling time from 800°C to 500°C (Steel B)

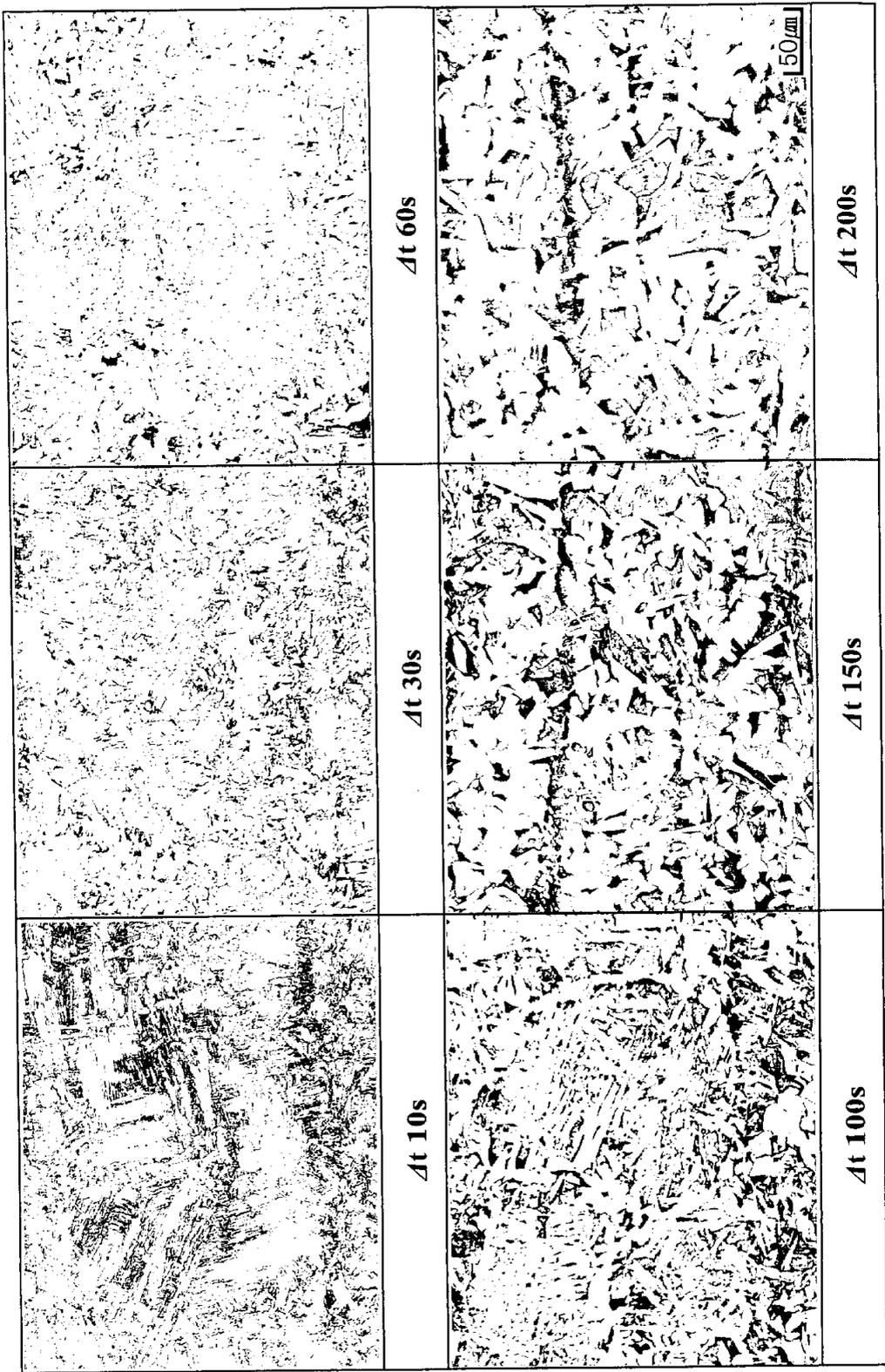


Fig. 3.2.2 Optical microstructure of HAZ (Steel B)

우 입계 페라이트가 거의 없는 상부 베이나이트만을 보이고 있으나 냉각 시간이 길어짐에 따라 입계 다각형 (polygonal) 페라이트가 점점 많아져 150초 이상에서는 페라이트 주체의 조직이 된다. 입내 조직도 냉각시간에 따라 다른 형태를 보이는데 10초의 가장 짧은 경우 래스 (lath) 형태의 전형적인 상부 베이나이트 조직을 보이나 시간이 길어짐에 따라 위드만스테이튼 (Widmanstätten) 페라이트와 침상페라이트가 많아진다. 하지만 150초 이상에서는 입계 다각형 페라이트의 다량 석출로 입내 페라이트는 극히 적다. Fig. 3.2.3에는 각 냉각시간에서의 SEM 조직사진을 나타내었다. 10초와 30초에서의 상부 베이나이트 조직과 60초와 100초에서의 침상페라이트를 확인할 수 있다.

이상의 조직관찰 결과 본 시험재의 충격인성은 냉각시간이 짧은 경우 상부 베이나이트 형성으로 아주 낮은 인성을 나타내나 냉각시간이 길어지면 상부 베이나이트 대신 위드만스테이튼 페라이트와 침상페라이트의 형성으로 인성이 증가한다. 하지만 냉각시간이 너무 길어지면 입계 다각형 페라이트가 다량 생성되어 인성이 다시 저하한다.

3.2.2 질소량에 따른 조직 및 충격인성 변화

HAZ 인성에 미치는 질소의 영향을 조사하기 위하여 강 A~E에 대하여 $\Delta t_{8/5}$ 60초로 동일한 열싸이클을 재현한 다음 충격시험을 행한 결과를 Fig. 3.2.4에 나타내었다. 질소가 0.0006%로 가장 작은 강 A는 약 48J의 낮은 값을 나타내나 0.006%로 증가한 강 B는 약 270J의 높은 인성을 나타낸다. 하지만 질소가 0.011%로 더 많아지면 (강 C) 인성은 다시 저하하여 약 77J을 나타내며 0.013% (강 D)와 0.016% (강 E)에서는 각각 26J과 24J의 아주 낮은 값을 나타낸다. 이러한 각 강들의 광학현미경 조

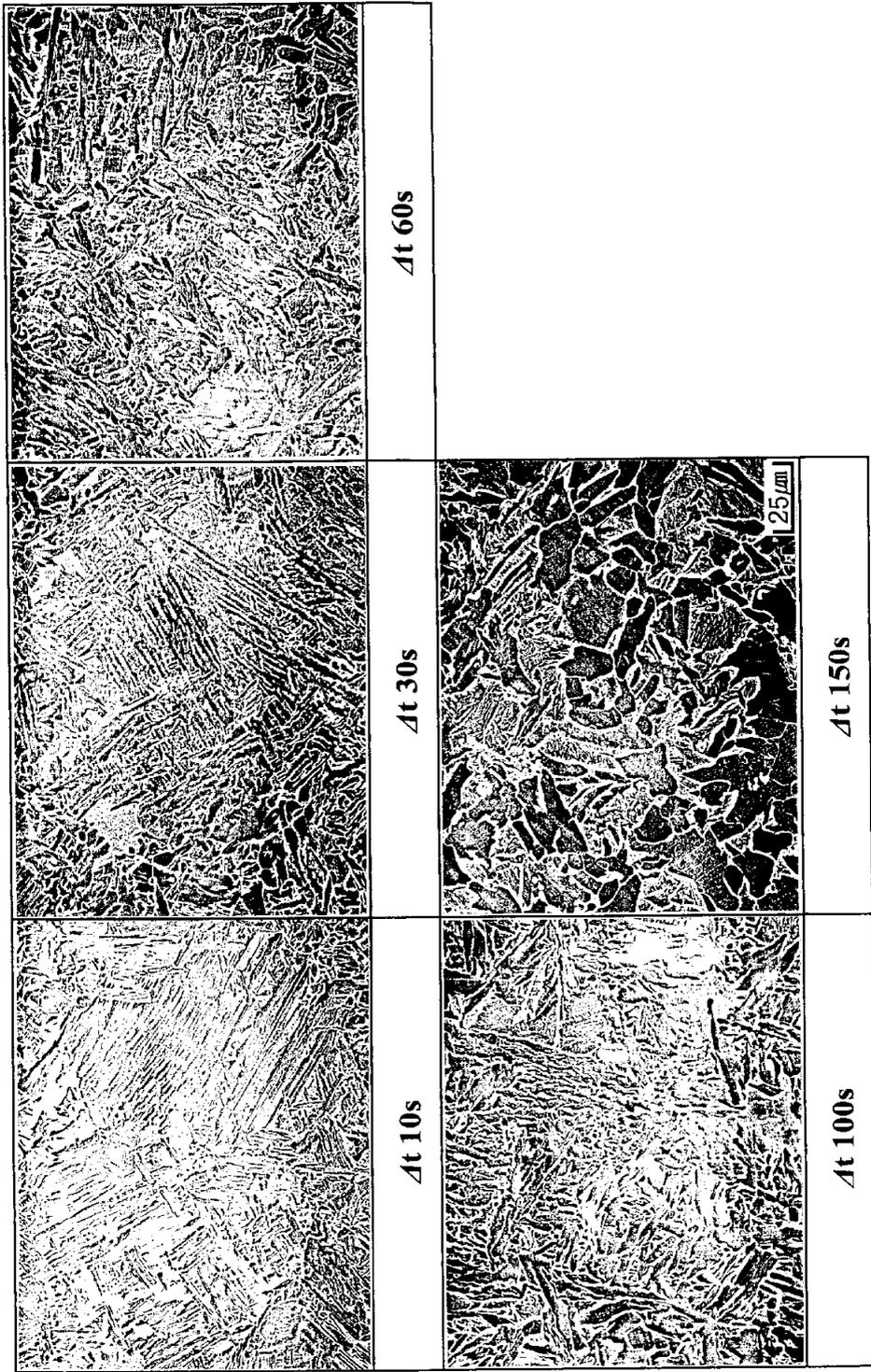


Fig. 3.2.3 SEM microstructure of HAZ (Steel B)

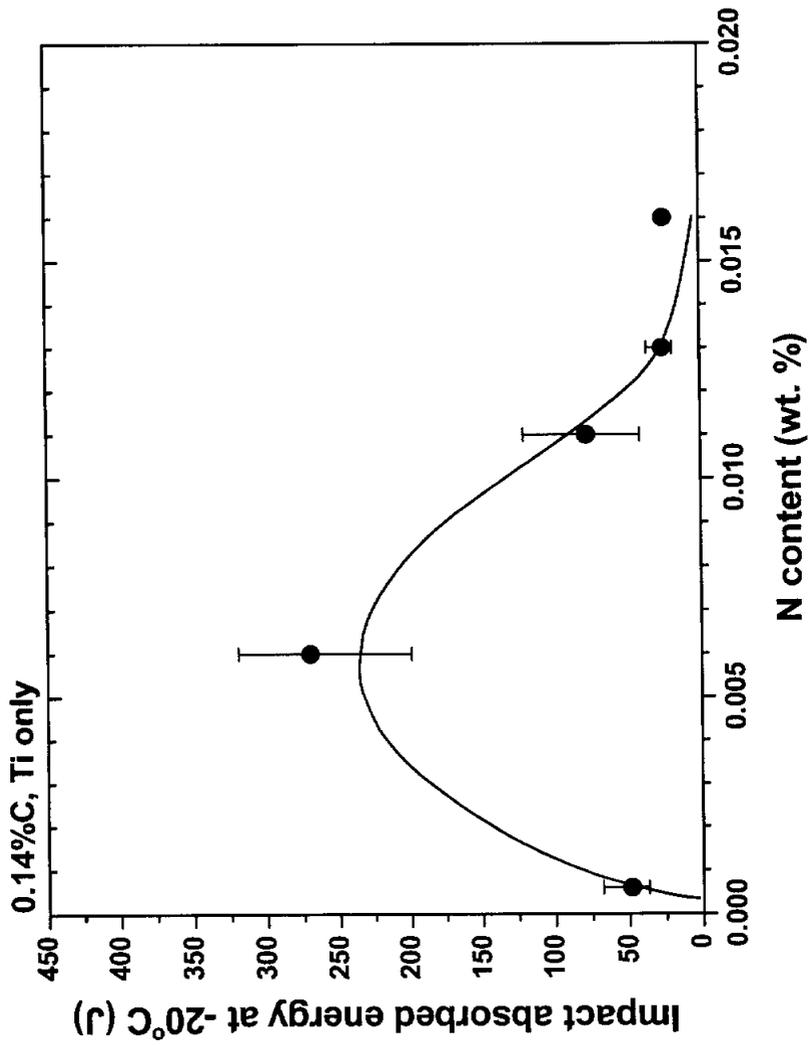


Fig. 3.2.4 Variation of impact absorbed energy of HAZ as a function of nitrogen content (Δt 60s)

직사진을 Fig. 3.2.5에 나타내었다. 강 A의 경우 페라이트가 거의 없는 상부 베이나이트 조직을 나타내나 나머지 강들은 입계에서 다각형 페라이트와 입내에서 위드만스테이튼 페라이트와 침상페라이트를 나타내고 있다. 하지만 각 조직들의 상대적인 분율은 서로 달라 강 E의 경우 강 B, C, D에 비하여 입계 페라이트가 가장 많다.

Table 3.2.1에 각 강들의 조직분율을 점산법으로 측정한 결과를 나타내었다. 조직의 분류는 원칙적으로 IIW 용접금속 분류법에 따라 입계에서 다각형 형태로 석출하는 페라이트 (PF), 입내에서 길쭉하게 석출하나 열을 짓지 않고 (non-aligned) 독립적으로 석출하는 페라이트 (AF), 입내에서 길쭉하게 석출하나 여러 개가 열을 지어 석출하는 페라이트 (FS) 그리고 페라이트와 탄화물의 집합체 (FC)로 분류하였다.⁹⁾ 표에서 보는바와 같이 HAZ 조직분율은 질소에 영향을 받음을 알 수 있다. 즉 질소가 증가함에 따라 지속적으로 FS는 저하하고 PF는 증가한다. 하지만 AF는 강 B에서 최대치를 나타낸 후 다시 저하하고 있다. 이러한 질소에 따른 HAZ 조직변태를 더욱 상세히 비교하기 위하여 강 B (0.006% N)와 E (0.016% N)를 1350°C까지 가열하여 5초간 유지한 후 여러 냉각속도로 냉각하여 재현열영향부 연속냉각변태도 (SH-CCT diagram)를 작성하였다. Fig. 3.2.6에서 보는바와 같이 질소가 많은 강 E가 B에 비하여 페라이트 변태가 촉진되어 있음을 알 수 있다. SH-CCT도를 사용하여 두 강의 조직을 비교하면 $\Delta t_{8/5}$ 30초의 경우 강 B는 소량의 입계 페라이트에 많은 위드만스테이튼 페라이트와 침상페라이트를 나타내는 반면 강 E는 페라이트 변태의 촉진으로 강 B에 비하여 더 많은 입계 페라이트를 나타내고 있다. 이런 차이는 앞서의 조직관찰 결과와 잘 일치한다.

질소 증가에 따른 HAZ 페라이트 변태 촉진은 앞서 여러 실험결과에서도 확인되고 있다. 靜雄 등은¹⁰⁾ 0.15%C-0.73%Mn-0.003~0.048%Ti

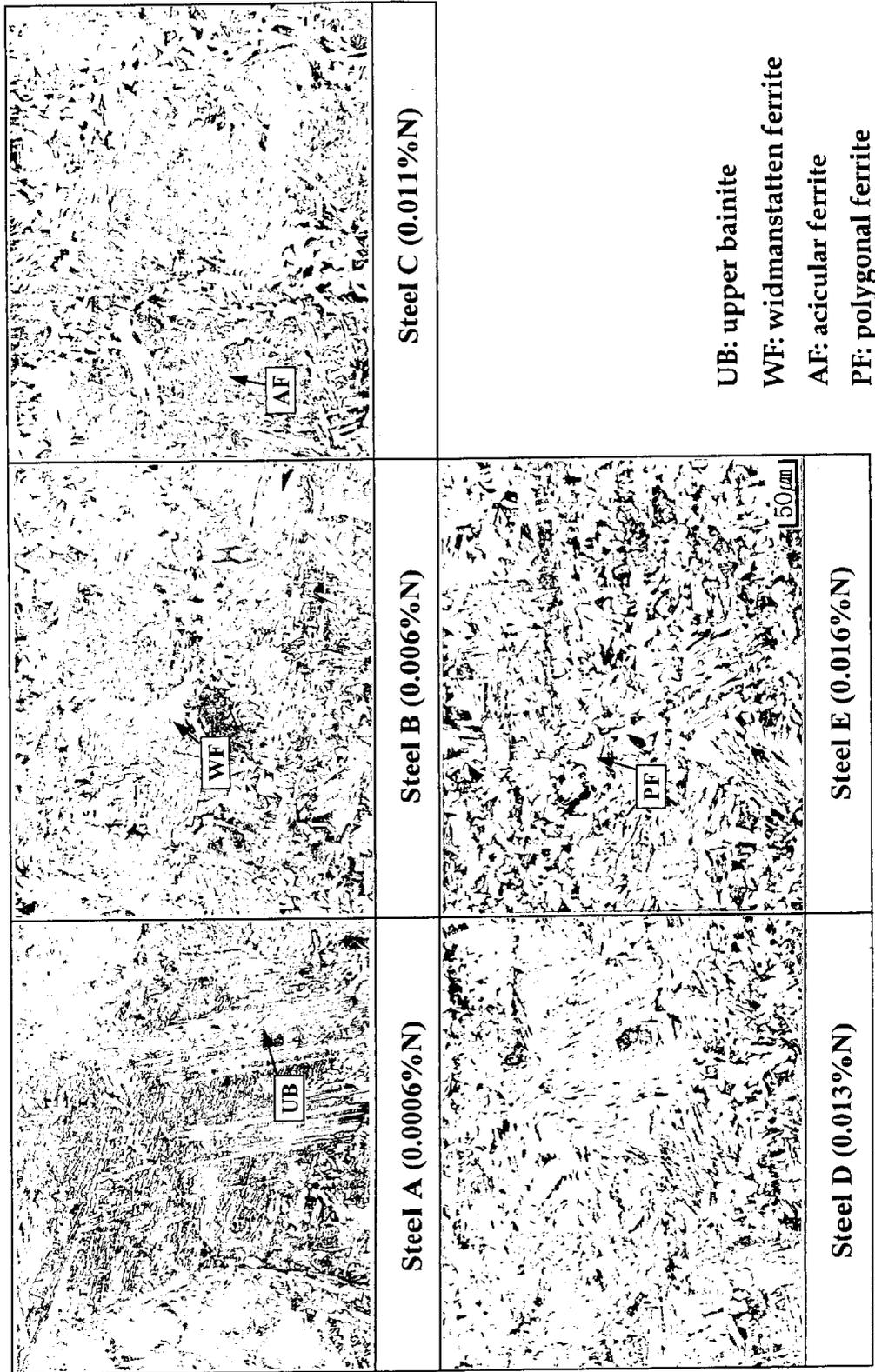
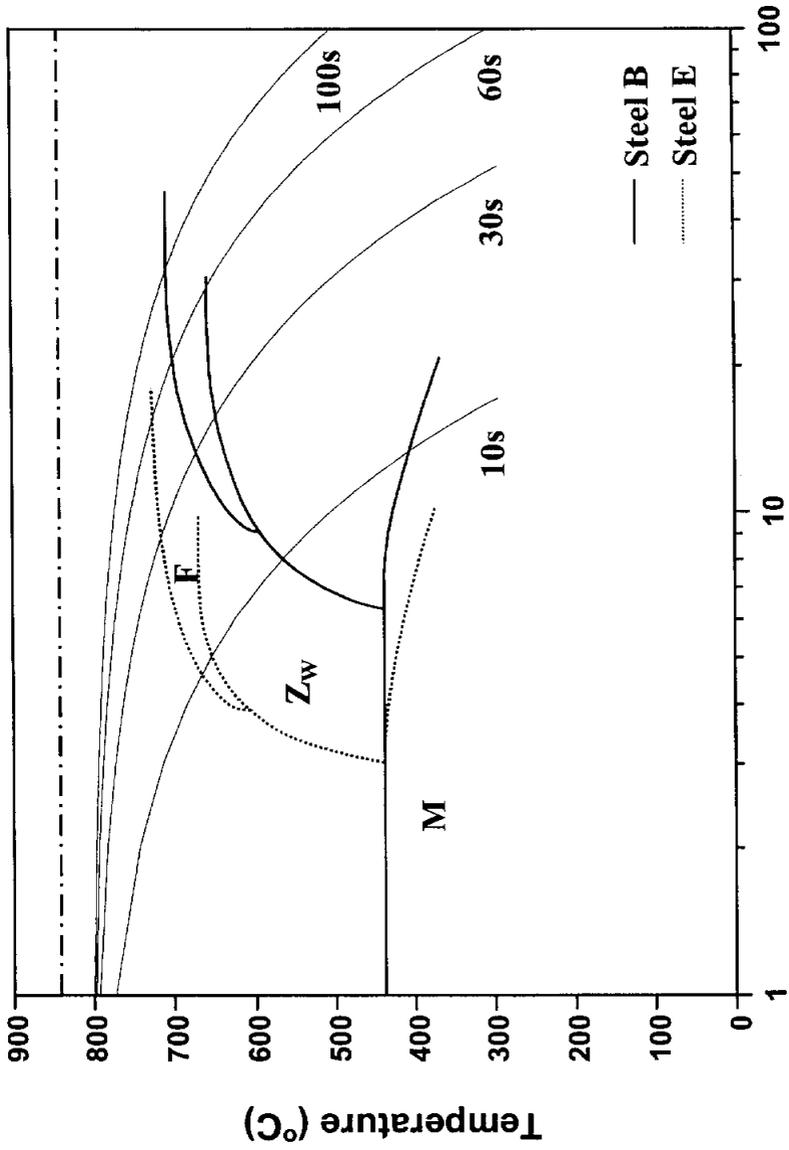


Fig. 3.2.5 Optical microstructure of HAZ (4t 60s)

Table 3.2.1 Typical volume fraction of micro-structure in HAZ (Δt 60s)

Steel	PF	AF	FS	FC
A	0	16	84	0
B	12	34	47	7
C	19	26	47	8
D	26	26	37	11
E	43	19	20	18



Cooling time from 800°C to 500°C (s)

Fig. 3.2.6 Comparison of SH-CCT diagrams of Steel B and E

강을 대상으로 질소에 따른 HAZ 오스테나이트 크기를 조사한 결과 Fig. 3.2.7에 나타낸 것처럼 티타늄에 관계없이 모든 강종에서 질소의 증가에 따라 오스테나이트의 크기는 지속적으로 작아진다고 보고하였다. 즉 티타늄이 0.011%강의 경우 질소가 0.001%에서 약 200 μm 를 나타내나 질소의 증가에 따라 크기가 급격히 감소하여 0.01%에서 약 60 μm 를 나타낸 후 거의 포화하고 있다. 따라서 본 실험에서 질소가 0.016%인 강 E의 페라이트 변태 촉진은 질소 증가에 따른 오스테나이트 크기의 감소가 하나의 원인으로 생각된다. 질소 증가에 따른 오스테나이트 크기 감소의 원인을 조사하기 위하여 먼저 강 B와 E의 HAZ에서 석출물 분포를 조사하였다. 모재에서의 실험과 동일한 요령으로 확대한 STEM사진을 가지고 석출물의 짧은 변의 길이를 측정하였다. Fig. 3.2.8에 각 강의 대표적인 STEM 사진을 나타내었는데 강 B가 E에 비하여 크기가 큰 석출물이 많음을 알 수 있다. Fig. 3.2.9에는 길이를 5nm 간격으로 나누어 크기의 상대빈도수를 나타내었다. 강 B의 경우 크기가 20nm 이상인 석출물이 약 38%인 반면 강 E에서는 약 2%에 불과하여 조대화되는 정도는 강 B가 훨씬 큼을 알 수 있다. 강 B의 경우 평균크기 16.8nm, 수 밀도 $0.3 \times 10^8 / \text{mm}^2$ 을 나타내나 강 E는 평균크기 10.3nm, 수 밀도 $1.1 \times 10^8 / \text{mm}^2$ 을 나타낸다. 이러한 점은 모재에서의 결과와 대비된다. 즉 모재에서는 강 B는 평균크기 7.2nm, 수 밀도 $2.1 \times 10^8 / \text{mm}^2$ 를, 강 E는 평균크기 8.4nm, 수 밀도 $1.7 \times 10^8 / \text{mm}^2$ 를 나타내어 질소가 증가하여도 TiN 석출물의 평균크기와 개수 등에는 큰 차이를 보이지 않았으나 HAZ에서는 질소가 많은 강의 경우 평균크기가 작게 나타난다.

HAZ에서 석출물의 크기가 모재에 비하여 큰 것은 용접 열사이클 과정 중 석출물의 조대화를 뜻한다. 하지만 본 실험결과 조대화는 질소에 영향을 받으며 질소가 많을수록 조대화가 억제됨을 알았다. 이런

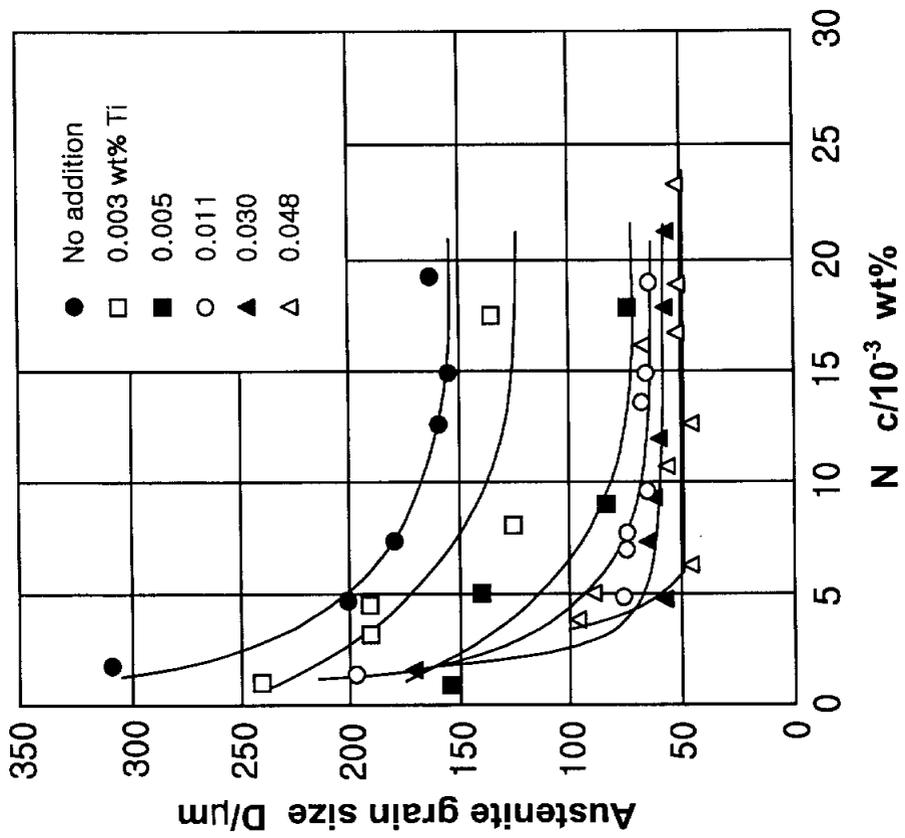


Fig. 3.2.7 Effects of Ti and N content on austenite grain size (Peak temp., 1350°C)

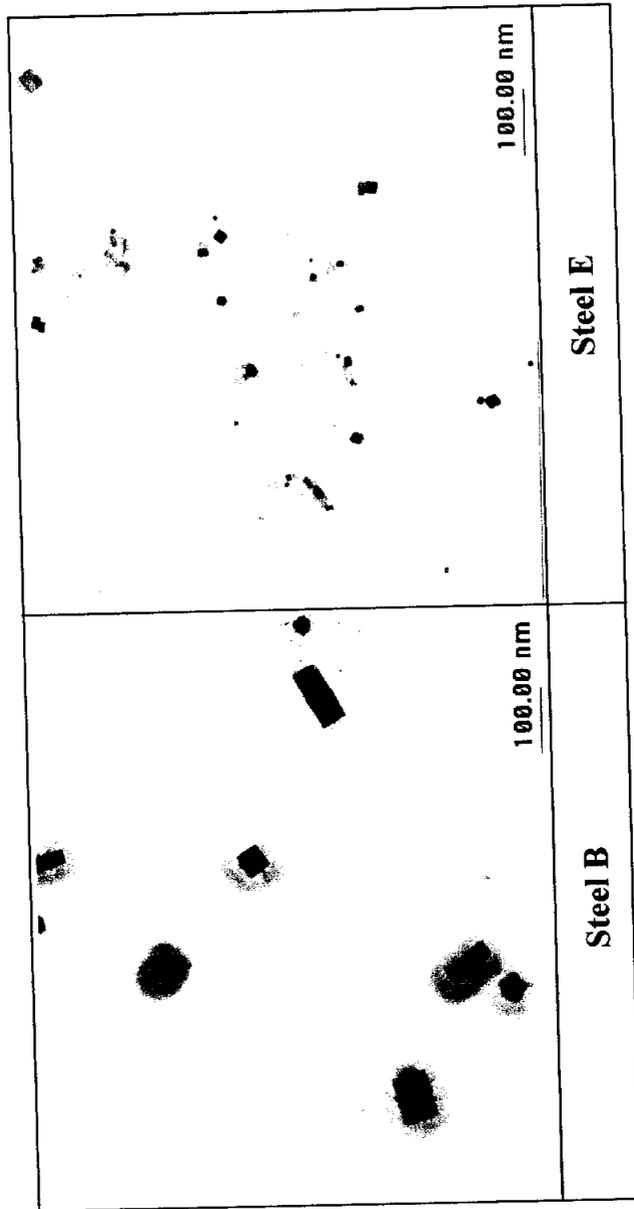


Fig. 3.2.8 STEM micrographs showing precipitates in HAZ

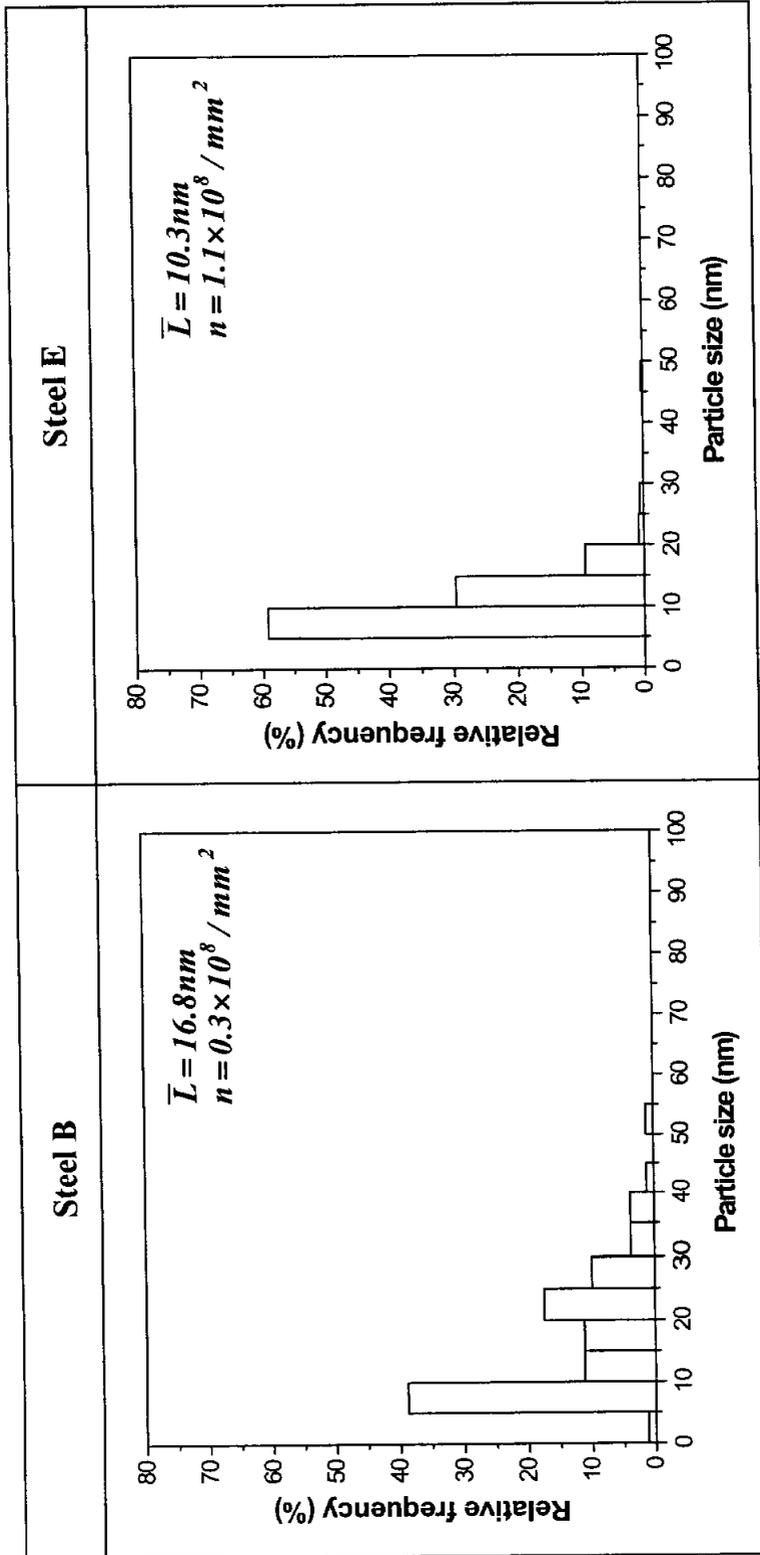


Fig. 3.2.9 Size distribution of TiN precipitates in HAZ

점은 TiN 석출물의 용해도를 사용하여 설명 가능하다. Fig. 3.2.10에 1350°C에서 TiN의 용해도 곡선을 나타내었다. 이때 사용한 용해도 식은 다음과 같다.

$$\log [Ti \%][N \%] = -\frac{16192}{T} + 4.72$$

그림 중에는 질소가 0.006%인 강 B와 0.016%인 강 E의 TiN 석출선을 같이 나타내었다. 각 경우에 있어서 용해도 곡선과 석출선의 교점은 고용된 티타늄과 질소의 량을 뜻한다. 따라서 1350°C에서 고용 티타늄과 고용 질소는 강 B의 경우 각각 0.0041%와 0.0013%를, 강 E의 경우에는 각각 0.0005%와 0.0103%를 나타낸다. 기지 중 용질원자의 고용농도가 석출물의 조대화, 즉 Ostwald ripening에 미치는 영향은 이미 잘 알려져 있다. Gibbs-Thompson 효과로 석출물 주위에 평형 고용되는 용질원자의 농도는 석출물 곡률반경에 영향을 받아 곡률반경이 작을수록 커진다. 따라서 곡률반경이 다른 석출물들이 혼재되어 있는 경우 곡률반경이 작은 쪽에서 큰 쪽으로 용질원자의 확산이 일어난다. 그 결과 크기가 작은 석출물은 점점 작아지고 큰 석출물은 점점 조대화 한다. 용질원자의 확산이 성장속도를 율속한다고 가정하면 일반적으로 석출물의 조대화는 다음 식으로 표현된다.

$$r^3 - r_0^3 = 8D\gamma\Omega X t / 9RT$$

여기서 r 은 시간 t 에 있어서 석출물의 반경, r_0 는 시간 $t=0$ 에 있어서 석출물의 반경, D 는 용질원자의 확산계수, γ 는 석출물과 기지의 계면에너

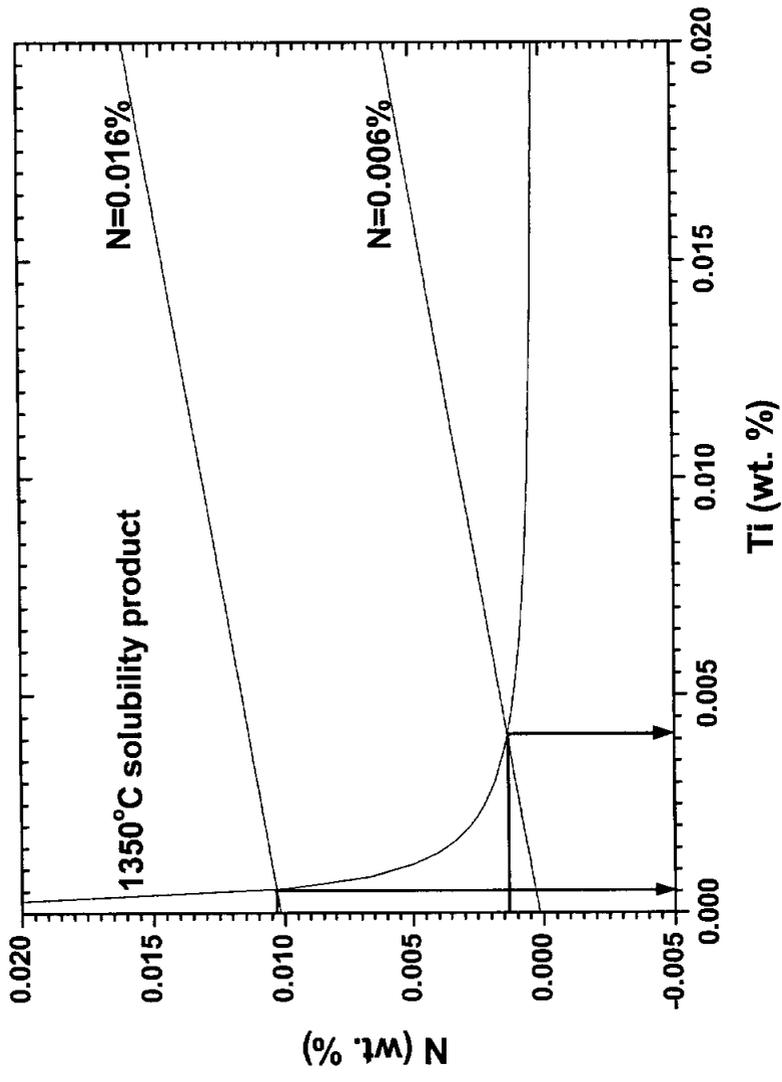


Fig. 3.2.10 Effects of titanium and nitrogen content on the precipitation of TiN

지, X 는 평균크기의 석출물과 평형을 이루는 용질원자의 농도, R 은 가스 정수, T 는 절대온도이다. TiN 석출물의 경우 용질원자는 티타늄과 질소이나 티타늄의 확산계수가 질소보다 훨씬 작음을 감안하면 조대화를 을 속하는 용질원자는 티타늄이 된다. 따라서 고용 티타늄이 작으면 작을수록 TiN 조대화를 방지할 수 있음을 나타낸다. 이러한 사실로부터 고용 티타늄이 0.0005%인 강 E의 경우 0.0041%인 강 B보다 조대화가 억제된다.

석출물의 크기가 고온에서 결정립 성장 억제에 미치는 영향은 Zener의 고전적인 취급으로 잘 알려져 있다. 반경이 r 이고 체적분율이 f 인 석출물이 결정립의 성장을 방해하는 경우 성장할 수 있는 최대 결정립의 크기, D 는 다음과 같이 주어진다.

$$D = 4r/3f$$

상기 식에서 보는바와 같이 크기가 작은 석출물들이 많이 존재할수록 결정립 성장 억제가 효과적임을 알 수 있다.¹¹⁾⁻¹³⁾ 이상의 논의 결과 질소를 화학량론적인 량보다 많이 첨가한 강 E가 B보다 페라이트 변태가 촉진되는 것은 용접 열사이클 과정 중 TiN 조대화의 억제와 그에 따른 오스테나이트 결정립 성장의 억제 때문인 것으로 판단된다.

앞서 냉각시간에 따른 충격인성을 조사한 결과 시험재의 충격인성은 상부 베이나이트 조직에서 가장 낮은 인성을 나타내며 위드만스테이트 페라이트와 침상페라이트가 형성하면 증가하다가 입계 다각형 페라이트가 다량 생성하면 다시 저하하였다. 질소의 차이에 따른 충격인성 변화도 기본적으로는 이러한 경향과 잘 일치한다. 즉 강 A의 경우 페라이트가 거의 없는 상부 베이나이트 조직을 나타내어 인성이 52J로 가장

열악하나 강 B는 워드만스테이트 페라이트와 침상페라이트를 많이 나타내고 있어 인성이 320J로 대폭 개선된다. 하지만 한가지 특이한 점은 강 B와 비슷한 조직을 나타내는 강 C와 D의 인성이 강 B에 비하여 대폭 떨어진다는 점이다 (각각 77J과 26J). 이런 점은 조직 이외에도 다른 요인이 인성에 영향을 미침을 의미하고 있다.

3.2.3 HAZ 자유질소량 측정

HAZ 인성이 조직 이외에도 자유질소에 영향을 받는다는 것은 여러 실험결과에 의하여 보고되고 있다. 따라서 위에서 설명한 인성에 미치는 조직 이외의 요인으로서 자유질소를 먼저 생각할 수 있다. 실제로 강 C, D, E는 티타늄과 결합하는 화학량론적인 질소량, 즉 약 0.006%보다 많은 양이 첨가되어 있어 자유질소가 존재할 가능성이 높다. 본 실험에서는 먼저 강 E를 직접 용접하여 HAZ에서 채취한 시험편을 사용하여 내부마찰시험을 행하여 자유질소 존재를 조사하였다. 상세한 실험방법은 2.2.2에서 설명하였다.

α -Fe에 진동을 가하면 고용되어 있던 침입형 원소인 탄소와 질소는 격자 중에 점유하고 있던 위치를 바꾸게 되는데 이 과정에서 감쇄능(damping capacity), 즉 내부마찰을 측정한다. Fig. 3.2.11에 측정한 내부마찰곡선을 background를 제거한 후 나타내었다. 본 시험재는 기본적으로 C-Mn강으로 첨가된 합금원소인 실리콘과 망간의 영향으로 내부마찰곡선은 α -Fe와 다른 모습을 보일 것이다. den Ouden은¹⁴⁾ CO₂ 용접한 Fe-Mn-Si-C-N 강 용접금속의 내부마찰 시험 결과 다음과 같은 결론을 보고하였다. ①망간과 실리콘은 탄소에 의한 내부마찰에는 영향을 미치지 않으며 실리콘은 질소에 의한 내부마찰에 영향을 미치지 않는다. ②

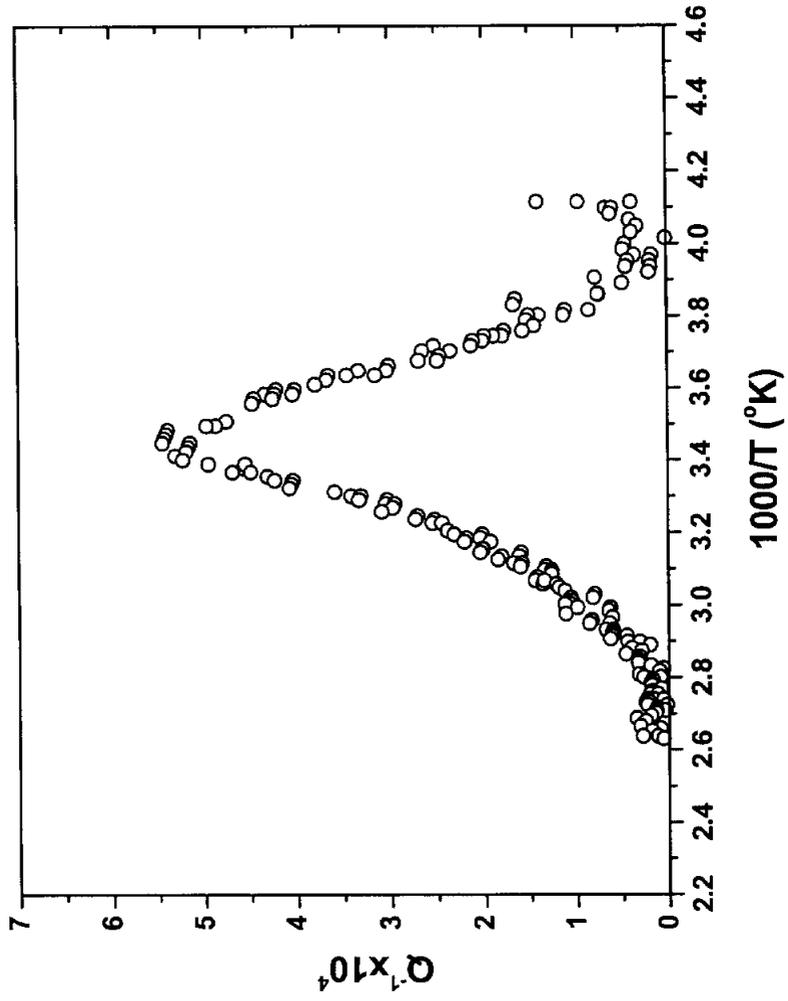


Fig. 3.2.11 Internal friction curve of specimen obtained from HAZ of Steel E

망간은 질소에 의한 내부마찰에 큰 영향을 미쳐 주파수 1.05Hz에서 표준 Snoek 피크 이외에 7°, 34°, 82° 그리고 132°C에서 여분의 피크를 나타낸다. 이때 각 피크의 활성화에너지는 각각 16,000, 19,500, 20,000 그리고 21,000cal/mol이다. ③ 따라서 망간과 실리콘이 합금된 페라이트계 용접금속의 내부마찰곡선은 탄소와 질소에 의한 두 개의 표준 피크 외에 망간에 의한 네 개의 추가 피크를 합하여 총 여섯 개의 피크로 분할할 수 있다. Table 3.2.2에 분할한 각 피크들의 온도와 활성화에너지를 나타내었다. N2 피크는 표준 질소 피크, C 피크는 표준 탄소 피크 그리고 N1, N3, N4, N5는 각각 망간에 의한 여분의 질소 피크를 뜻한다. 이러한 실험결과에 따라 본 실험에서 얻은 내부마찰곡선의 분할을 시도하였다. 본 실험에서 사용한 주파수 (2.3Hz)는 den Ouden이 사용한 주파수 (1.05Hz)와 다르기 때문에 먼저 본 실험 주파수의 경우 망간에 의한 여분의 피크들이 나타나는 온도를 다음의 식을 이용하여 보정하였다.

$$\ln f_1 / f_2 = E/R (1/ T_1 - 1/ T_2)$$

여기서 f 는 주파수, E 는 활성화에너지이다. 계산 결과 본 실험에서는 망간에 의한 추가 피크는 0°, 27°, 72° 그리고 120°C에서 나타난다. 그러나 여기에서 망간에 의한 N5 피크가 나타나는 온도 120°C는 본 실험의 온도범위 110°C를 벗어나므로 제외하였다.

다음에는 이러한 각 피크들의 중첩에 의하여 나타나는 내부마찰곡선을 den Ouden이 사용한 방법을 이용하여 각 피크들로 분할한다. 어느 특정의 완화과정 (relaxation process)에서 생기는 내부마찰 (Q^{-1})은 온도의 함수로서 다음과 같이 주어진다.

$$Q^{-1}_T = Q^{-1}_{\max} \operatorname{sech} [E/R (1/ T_{\max} - 1/T)]$$

Table 3.2.2 Internal friction peak characteristics

Peak	Temperature at Maximum, °C	Activation Energy, cal/g.at.
N1	7	16,000
N2	22.5	18,600
N3	34	19,500
N4	82	20,000
N5	132	21,000
C	39.5	20,100

여기서 Q^{-1}_{max} 는 피크의 최대치, T_{max} 는 그 최대치가 나타나는 온도이다. 지금 내부마찰이 n 개의 서로 중첩하는 피크로 이루어져 있다면 온도 T 에서의 내부마찰은 각 피크의 합으로서 생각하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q^{-1}_T = \sum_{i=1}^n Q^{-1}_{i, \max} \operatorname{sech} [E_i/R (1/T_{i, \max} - 1/T)]$$

상기 식을 사용하여 본 실험에서의 내부마찰곡선을 분할할 수 있다. 즉 특정의 T_{max} 에서 Q^{-1}_T 를 나타내는 내부마찰은 Q^{-1}_{max} 를 가지는 다섯 피크의 중첩으로 이루어지므로 온도에 따르는 총 다섯 개의 식을 만들 수 있다. 예를 들어 표준 질소 피크를 나타내는 N2 피크는 본 실험에서는 15°C (288K)에서 나타나며 그때의 내부마찰은 Fig. 3.2.11로부터 5.41×10^{-4} 이다. 따라서 이 피크는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} 0.000541 &= Q^{-1}_{N1} \operatorname{sech} [16,000/1.987 (1/273 - 1/288)] \\ &+ Q^{-1}_{N2} \operatorname{sech} [18,600/1.987 (1/288 - 1/288)] \\ &+ Q^{-1}_{N3} \operatorname{sech} [19,500/1.987 (1/300 - 1/288)] \\ &+ Q^{-1}_{N4} \operatorname{sech} [20,000/1.987 (1/345 - 1/288)] \\ &+ Q^{-1}_C \operatorname{sech} [20,100/1.987 (1/305 - 1/288)] \end{aligned}$$

이와 같은 식을 N1, N3, N4 그리고 C에 대하여 모두 만들어 다섯 개의 식을 연립하여 풀면 다섯 개의 미지수 (Q^{-1}_{N1} , Q^{-1}_{N2} , Q^{-1}_{N3} , Q^{-1}_{N4} , Q^{-1}_C)를 계산할 수 있다. 계산 결과 Q^{-1}_{N1} , Q^{-1}_{N2} , Q^{-1}_{N3} , Q^{-1}_{N4} 그리고 Q^{-1}_C 의 값은 각각 1.60×10^{-4} , 3.89×10^{-4} , 1.69×10^{-4} , 0.34×10^{-4} , 0.18×10^{-4} 를 나타낸다. 따라서 예를 들어 분할된 N2 피크는 온도에 따라 다음 식으로 나타내어진

다.

$$Q^{-1}_T = 3.89 \times 10^{-4} \text{ sech} [16,000/1.987 (1/288 - 1/T)]$$

Fig. 3.2.12에 이와 같이 분할한 N1, N2, N3, N4 그리고 C 피크들을 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 망간에 의하여 영향을 받지 않는 자유질소를 나타내는 N2 피크가 뚜렷하게 나타나 강 E의 HAZ에 자유질소가 존재함을 알 수 있다.

내부마찰시험에서 자유질소의 정량적인 측정은 질소와 관련된 피크의 높이, 즉 내부마찰로부터 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$A (\text{wt.}\%) = k \sum_{i=1}^n Q^{-1}_i$$

여기서 A는 자유질소의 양을 나타낸다. k는 결정입계와 집합조직 등에 영향을 받는 비례상수이다. 상기의 den Ouden 실험의 경우에는 3을 그리고 600MPa 용접금속을 사용한 伊藤 실험의¹⁵⁾ 경우에는 7을 보고하고 있다. 따라서 참고로 E강 HAZ에서 자유질소의 양은 0.002256~0.005264%임을 알 수 있다.

이상과 같이 HAZ에 존재하는 자유질소는 내부마찰시험으로도 정량적인 측정을 할 수 있으나 비례상수 k의 값을 결정하는 것이 어려운 단점이 있다. 따라서 본 실험에서는 HAZ에 존재하는 자유질소의 정량적인 측정을 위하여 수소고온추출분석 (hydrogen hot extraction analysis)을 행하였다. 철-질소 2원계 합금을 수소분위기에서 가열하여 질소를 추출하는 경우 다음의 각 반응이 관련하고 있다고 생각된다.

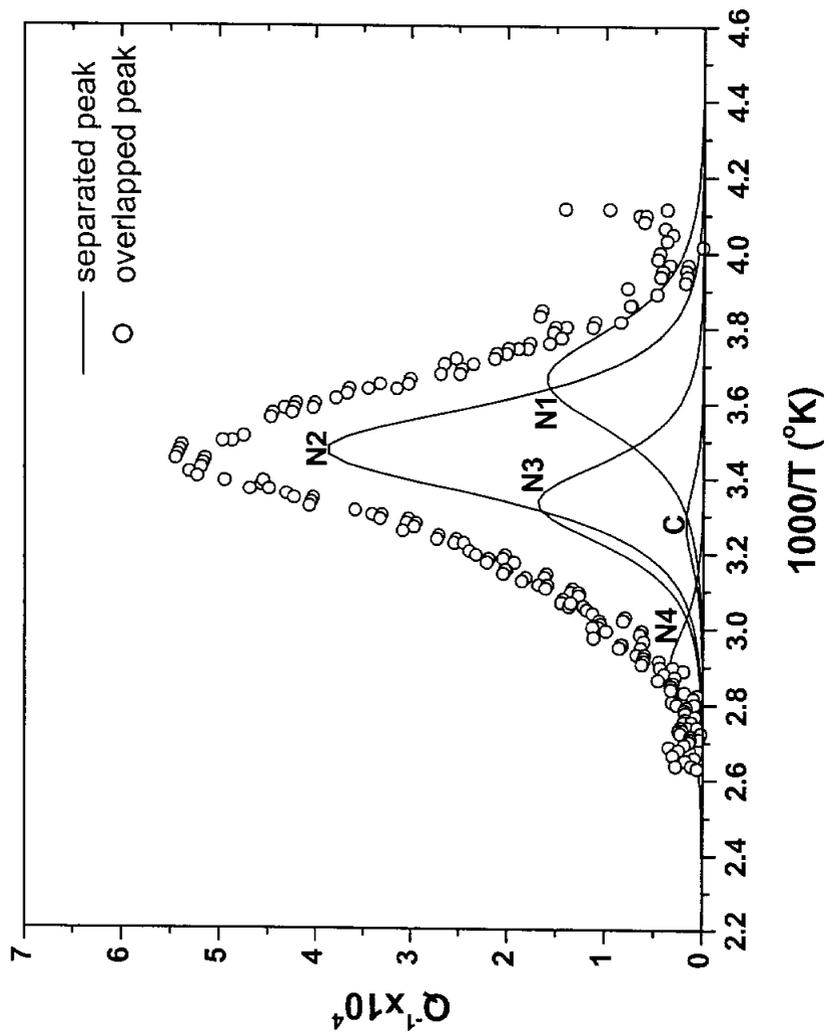
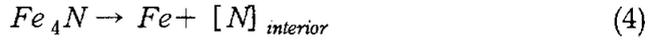
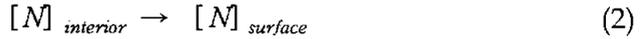


Fig. 3.2.12 Separation of measured internal friction curve



반응 (1)은 시료표면에서 암모니아의 생성반응, (2)는 시료 내부로부터 표면으로의 질소의 확산반응, 그리고 (3)과 (4)는 질화철의 고용반응을 나타낸다. 어떤 온도에서 반응 (1)이 시작되면 표면으로부터 내부로 질소의 농도구배가 생겨 반응 (2)가 시작되며 표면에서는 반응 (1)이 계속된다. 한편 시료의 온도가 상승하면 질소의 평형용해도가 증가하여 반응 (3)과 (4)가 급속히 진행하여 질화철이 용해된다. 따라서 질화철이 완전히 용해하면 반응 (3)과 (4)가 정지하고 계속하여 반응 (2)도 정지하며 최종적으로 반응 (1)도 정지하게 된다. 한편 철-알루미늄-질소 3원계 합금의 경우에는 상기 (1)~(4) 반응 이외에도 AlN의 석출과 고용을 고려하여 다음의 반응을 추가하여야 한다.



川村 등에^{16),17)} 의하면 입도가 큰 시료에서는 추출반응 시 완전히 추출되지 않고 잔류한 질소가 그 후의 가열 시에 AlN으로 석출이 일어나고 그 후 750°C로 가열되었을 때 재차 고용된다고 하였다. 따라서 입도가 클수록 질소 회수율이 떨어진다고 하였다. 또한 이러한 AlN의 석출온도도 일반적인 AlN보다 훨씬 낮은 온도를 나타내는데 이것은 시료를 만들기 위한 과정에서 강한 소성변형 유기로 AlN의 석출이 용이하기 때문이라고 하였다. 한편 White 등은 수소고온추출시험 시 500~600°C 온도범위

에서 AIN의 석출은 확인되지 않는다고 하였으며 Koch 등도 500°C에서 AIN은 석출하지 않는다고 하였다. 이런 논의에서 보는바와 같이 수소고온추출시험에서 질소의 회수율은 시료의 입도, 화학성분, 추출온도, 추출시간 등에 큰 영향을 받는다.

본 실험에서는 TWI에서 권고한 방법을 표준으로 하여 시험을 행하였다. TWI는 0.15mm 이하의 두께를 가지는 침상의 시료를 사용하여 450°C에서 1시간 추출하면 질화물의 석출이나 용해를 최소화하면서 약 80~90%의 질소 회수율을 얻는다고 하였다. 본 실험에서는 TWI 방법을 따라 시료를 만든 후 추출온도를 450°C로 하여 시간에 따른 자유질소 변화를 측정하였다 (상세한 방법은 실험방법 참조). Fig. 3.2.13에 시험결과를 나타내었다. 질소가 각각 0.0006%와 0.006%인 강 A와 B는 시간의 경과에 따른 자유질소 증가가 뚜렷하지 않으나 0.011% 이상인 강 C, D, E의 경우 시간의 경과에 따라 자유질소가 증가하여 4시간에서 거의 포화하고 있음을 나타낸다. TWI 실험결과에서도 Fe-N 혹은 Fe-C-N의 경우에는 450°C에서 1시간의 추출로 80~90%의 질소가 추출되나 탄소강이나 연강의 경우에는 시간의 경과에 따라 회수율이 지속적으로 증가하여 1시간에서 25~45%, 5시간에서 75%를 나타낸다고 하였다. 이런 점에서 본 측정법을 사용하는 경우 입도, 온도, 시간 등에 대한 엄밀한 관리가 필요함을 알 수 있다. 본 실험에서는 회수율이 포화하는 4시간에서의 측정값을 사용하였다. 한편 앞서 E강 실물 용접부 HAZ에서 내부마찰시험으로 측정된 자유질소의 양은 0.001788~0.004172%임을 나타내었는데 수소고온추출시험에 의한 E강 재현 HAZ의 자유질소는 약 0.005%를 나타내고 있다.

Fig. 3.2.14에는 압연 판의 질소에 따른 HAZ 자유질소의 변화를 나타내었다. 질소의 증가에 따라 자유질소도 거의 직선적으로 증가하고

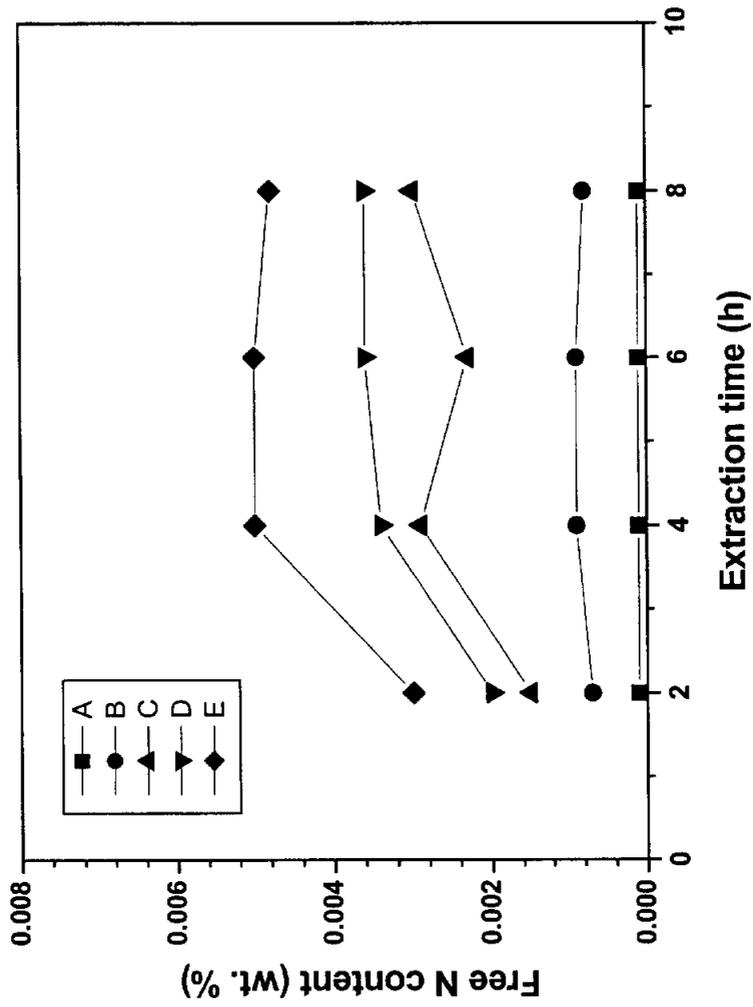


Fig. 3.2.13 Variation of free nitrogen content in HAZ as a function of extraction time in hydrogen hot extraction analysis

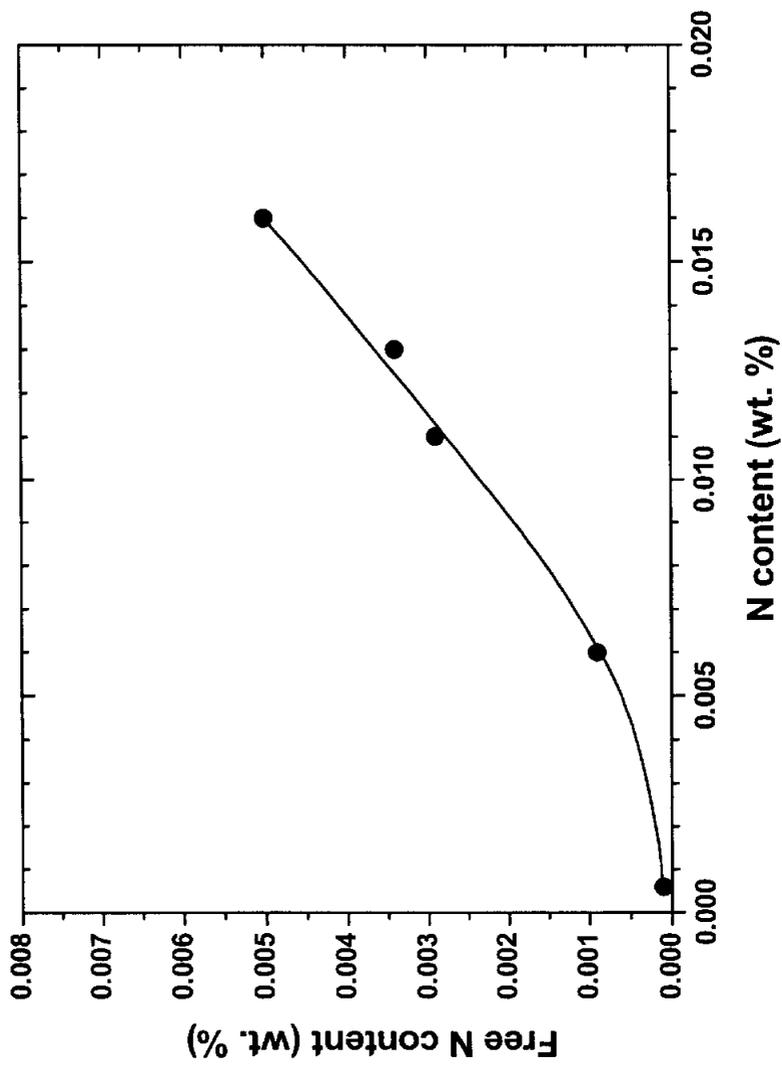


Fig. 3.2.14 Variation of free nitrogen content in HAZ as a function of nitrogen content in base plate

있다. 전체 질소에 대한 자유질소로서의 회수율은 질소에 따라 다소 다르나 15~31%의 범위를 보인다. 이것은 앞서 TWI의 탄소강이나 연강의 1시간에서의 회수율 25~45%와 비슷함을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 사용한 시료가 TWI에서 사용한 시료보다 입도가 큰 것으로 추정된다.

한편 HAZ에 고용되어 있는 자유질소는 급속 가열/냉각과정을 나타내는 용접의 특성에도 불구하고 평형열역학을 이용하여 계산할 수 있다는 보고가 많이 있다. 따라서 본 연구에서도 평형 열역학을 이용하여 HAZ에 평형적으로 존재하는 자유질소를 계산하여 실험결과를 해석하고자 하였다.

본 실험 강에서 질화물 형성원소로서 Ti, Al, B에 있어 오스테나이트 중 석출하는 질화물은 TiN, AlN, BN이다. 이와 같은 경우의 질화물 용해와 석출은 근본적으로 土生 등이¹⁸⁾ Al-B 복합 첨가강의 재가열 소입시 사용한 고용보론 (soluble boron)의 열역학적 계산모델을 확대하여 계산할 수 있다. 이때의 가정은 기본적으로 土生의 모델에서와 동일하며 다음과 같다.

가정 1) 오스테나이트에서 Ti, Al, B는 질화물만을 형성한다.

가정 2) 오스테나이트에서 TiN, AlN, BN의 석출은 열역학적으로 평형 상태에 있으며 그때의 용해도적 (solubility product)은 각각 다음과 같다.

$$\log[Ti][N] = -16192/T + 4.72$$

$$\log[Al][N] = -7400/T + 1.95$$

$$\log[B][N] = -13970/T + 5.24$$

가정 3) Ti-N, Al-N, B-N계에서 독립적으로 구한 용해도적인 Ti-Al-B-N계에서도 적용 가능하다.

이와 같은 가정을 가지고 Ti-Al-B-N계에서 오스테나이트에 고용하는 자유질소의 계산은 다음의 7원2차 연립방정식의 해로서 구할 수 있다. 이때의 계산 알고리즘을 Fig. 3.2.15에 나타내었다. 오스테나이트에서 용해도가 큰 순서대로 석출량을 계산하여 (즉 AlN, BN, TiN의 순) 계산 결과 어떤 질화물이 완전히 용해된 경우에는 그 원소의 영향을 제외하고 다시 계산이 되도록 하였다. 계산시 소숫점 7자리 이하는 0으로 처리하였다.

$$\log[Ti][N] = -16192/T + 4.72$$

$$\log[Al][N] = -7400/T + 1.95$$

$$\log[B][N] = -13970/T + 5.24$$

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

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

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

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

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 격자결합이 없음을 가정하여 각각 0.774, 0.658, 0.436으로 주어진다. 한편 $\langle TiN \rangle$, $\langle AlN \rangle$, $\langle BN \rangle$ 은 각각 TiN, AlN, BN의 석출량을, 그리고 (N/TiN), (N/AlN), (N/BN)은 각각 TiN, AlN, BN중의 N의 비율로서 역시 격자결합이 없음을 가정하여 각각 0.226, 0.342, 0.564로

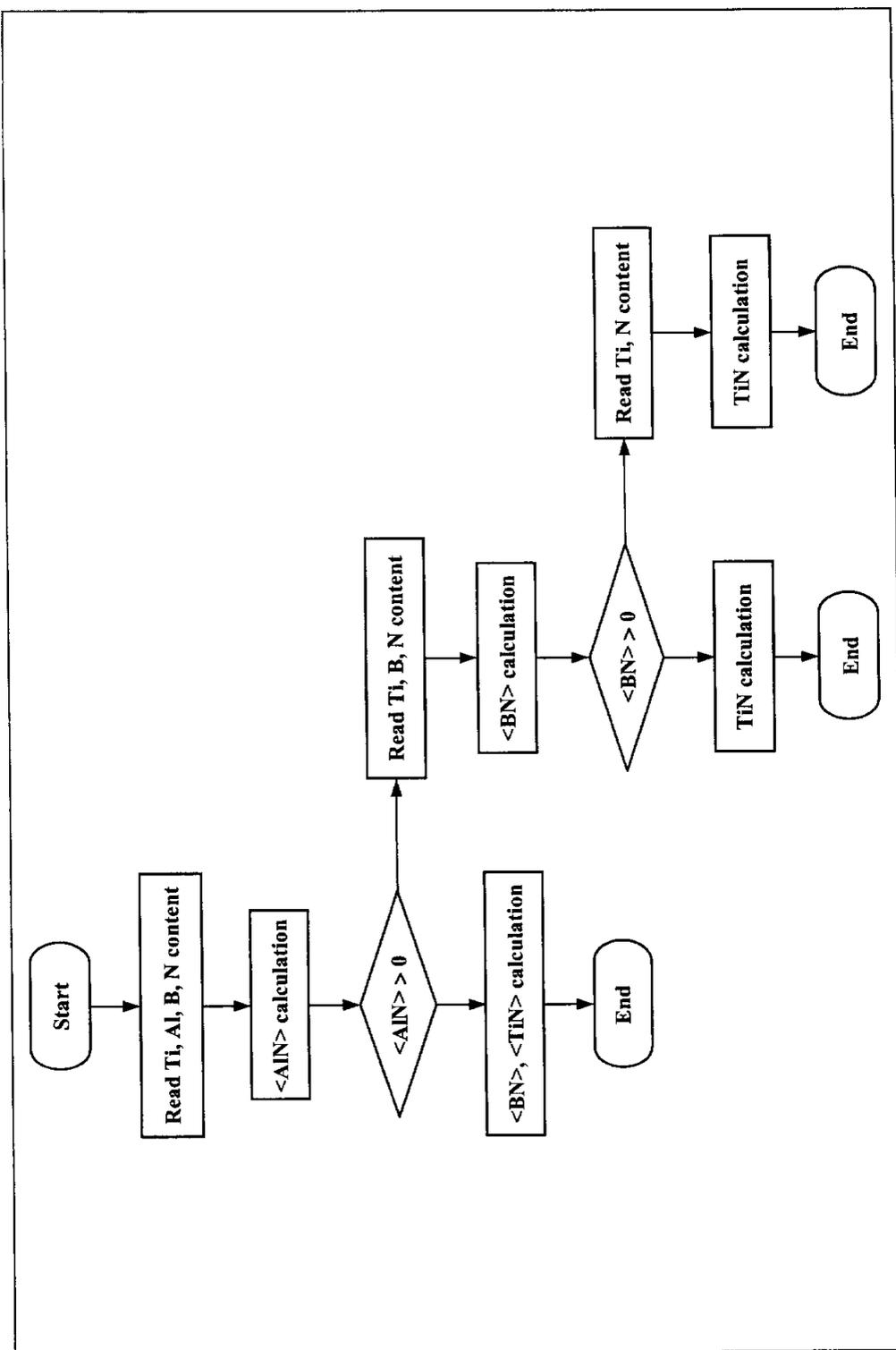


Fig. 3.2.15 Flow-chart of AIN, BN and TiN calculation

주어진다. 이러한 계산은 비주얼 베이직을 이용하여 컴퓨터 프로그램을 만들어 실행하였다. 먼저 각 원소의 양을 입력한 후 오스테나이트 온도를 입력하면 계산결과가 출력된다. Ti=0.02%, Al=0.05%, B=0.001%, N=0.01%인 강을 예로 하여 1300K에서 계산결과 출력 예를 Fig. 3.2.16에 나타내었다. 특정 온도가 아닌 어느 온도 범위에서의 변화도 출력이 가능하며 Fig. 3.2.17에 이런 출력 예를 나타내었다.

이러한 방법을 통하여 자유질소의 양을 계산한 후 충격인성과의 관련성을 검토하였다. 최고가열온도인 1350°C에서 TiN과 평형적으로 존재하는 자유질소를 계산한 후 측정 값과의 비교를 행하였다. Fig. 3.2.18에 계산한 값과 수소고온추출시험으로 측정한 값을 비교하였다. 질소가 적은 경우 (0.0006%~0.006%)에는 두 경우 별차이를 보이지 않으나 0.011% 이상에서는 계산값이 측정값보다 80~100% 높은 값을 보이고 있다. 이러한 점으로부터 열사이클 과정 중 평형을 가정한 계산값은 HAZ에 존재하는 자유질소의 upper limit에 해당하는 것으로 생각되어진다.

3.2.2에서 살펴 본바와 같이 재현 HAZ 조직이 상부 베이나이트로부터 (강 A) 워드만스테이트 페라이트와 침상페라이트로 변화하면 (강 B, C, D) 인성이 대폭 개선된다. 하지만 강 B, C, D 사이에도 인성은 차이를 보여 강 C와 D 인성이 강 B에 비하여 낮은 값을 나타내었다 (Fig. 3.2.4 참조). 이런 점은 자유질소가 충격인성에 영향을 미치고 있음을 나타낸다. Fig. 3.2.19에 HAZ 충격인성을 자유질소의 양으로 다시 나타내었다. 그림에는 각 경우의 조직을 함께 표시하였다. 상부 베이나이트에서 워드만스테이트 페라이트와 침상페라이트로 변화하면 인성이 대폭 개선되나 동일한 워드만스테이트 페라이트와 침상페라이트 조직에서도 자유질소의 증가에 따라 인성이 직선적으로 저하한다. 이때 저하의 정도는 직선의 기울기로부터 자유질소 0.001% 당 약 97J임을 알 수 있다.

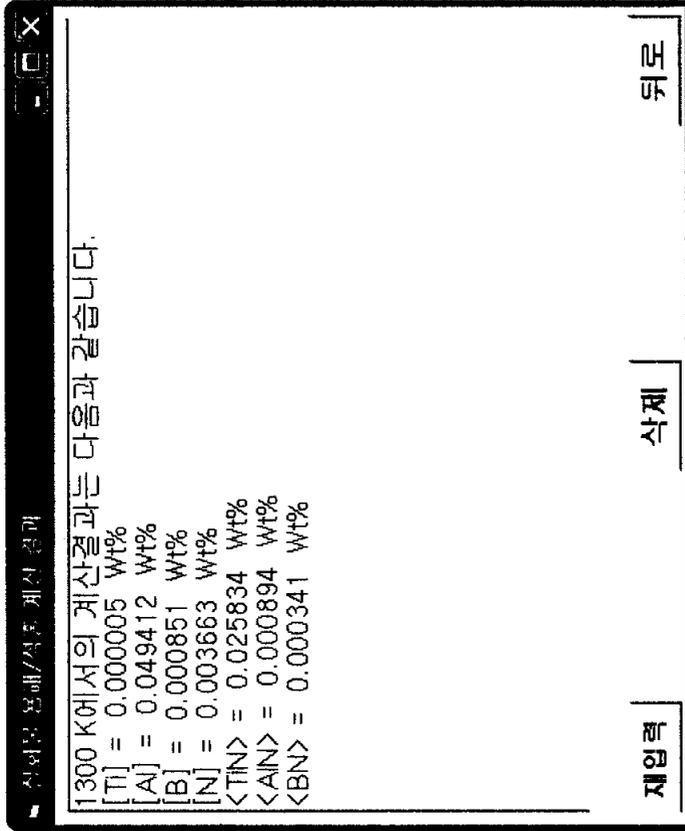


Fig. 3.2.16 An example of output of calculated result

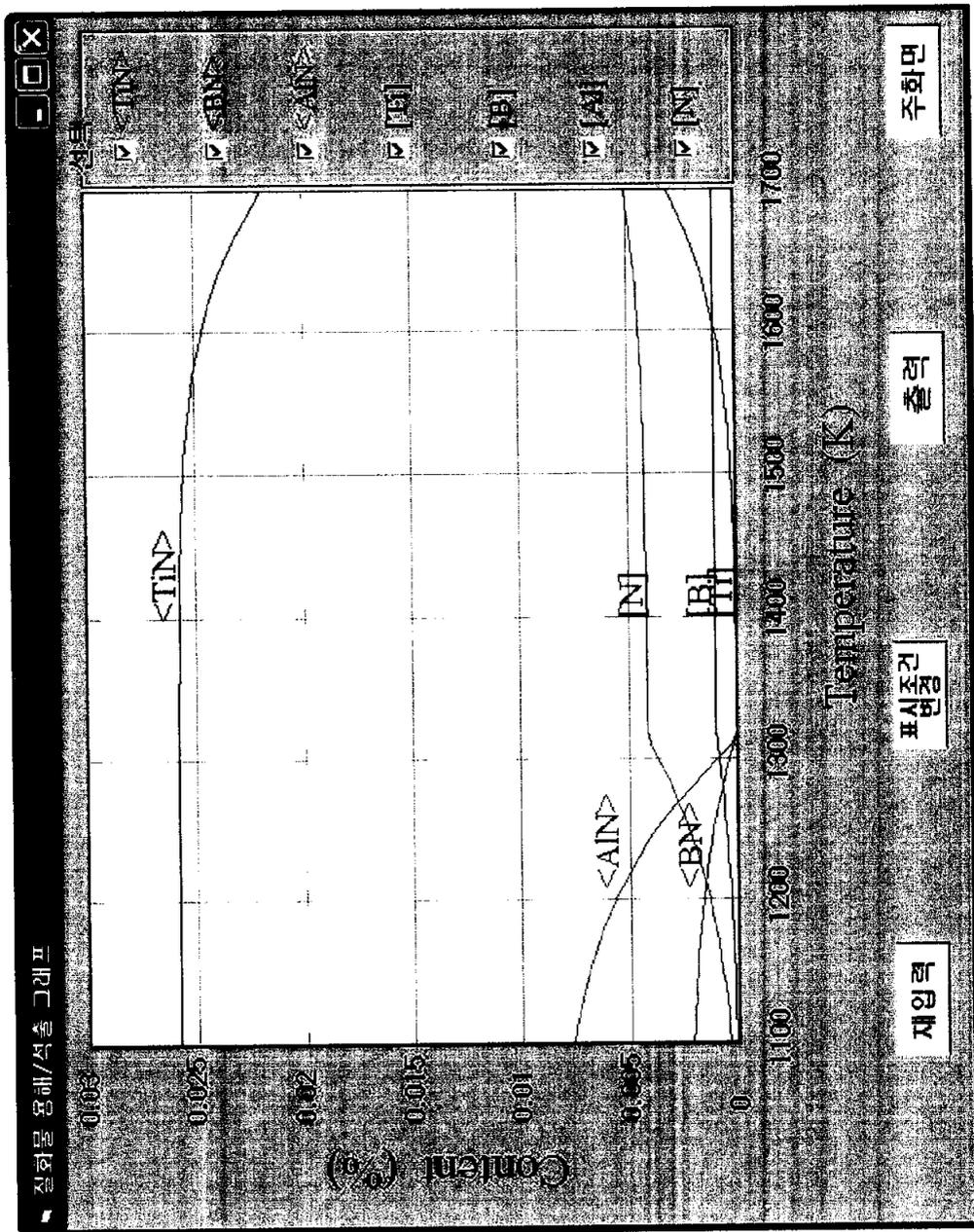


Fig. 3.2.17 An example of output drawing of calculated result

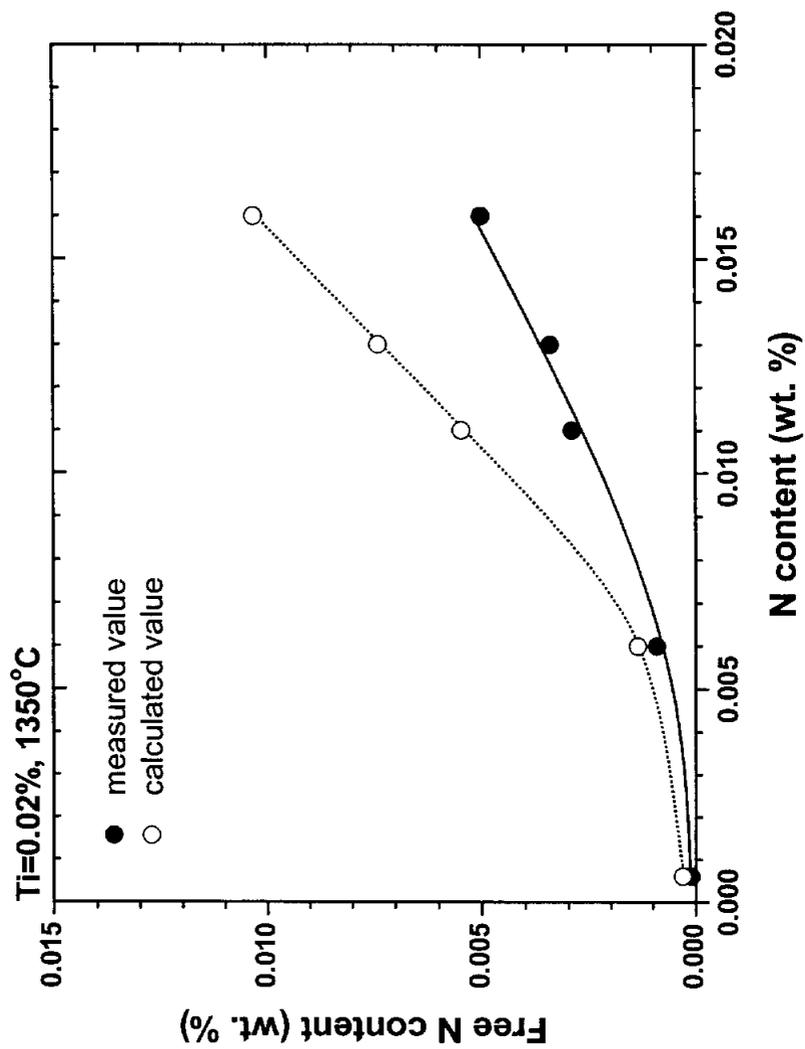


Fig. 3.2.18 Comparison of measured and calculated free nitrogen content in HAZ

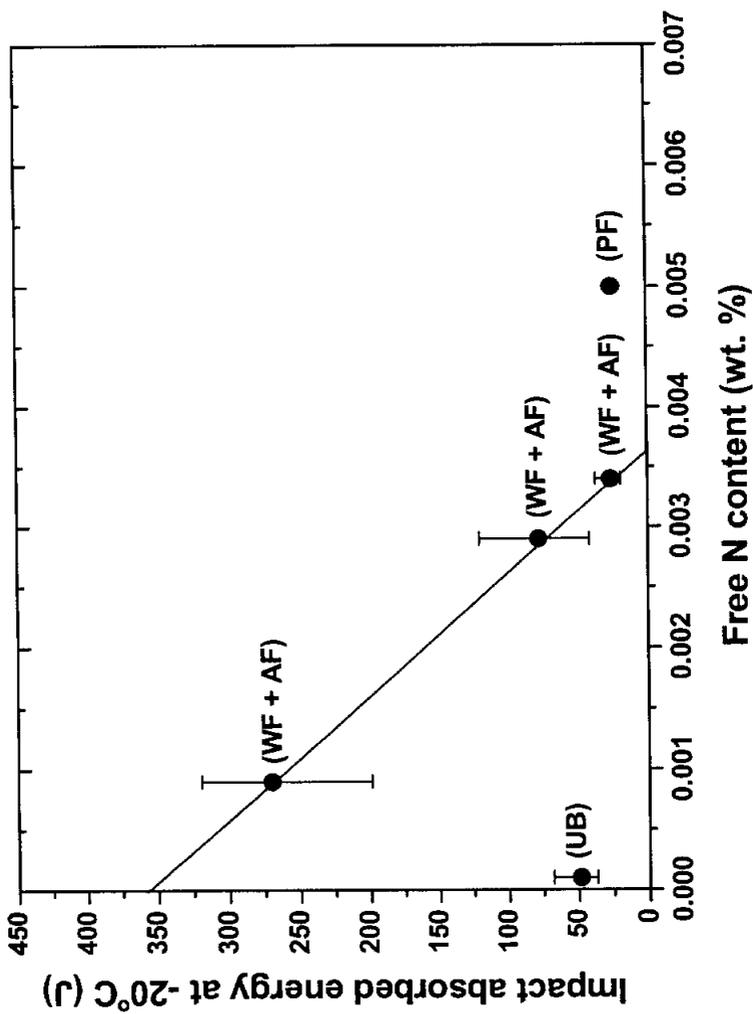


Fig. 3.2.19 Variation of impact absorbed energy of HAZ with Widmanstätten and acicular ferrite as a function of free nitrogen content in HAZ

Hannerz는 C-Mn강 HAZ에서 자유질소 0.001% 당 천이온도가 2~4°C 저하한다고 보고하였다. 大谷은 B를 첨가한 600MPa급 강 HAZ 천이온도에 미치는 자유질소의 영향을 조사하여 Fig. 3.2.20에 나타낸 것처럼 조직이 경할수록 그 영향이 큼을 나타내었다. 본 실험의 HAZ에서 나타나는 위드만스테이튼 페라이트와 침상 페라이트조직과 유사하다고 생각되는 F+B+P (페라이트+베이나이트+펄라이트) 조직의 경우 자유질소 0.001% 당 약 8°C 정도 저하하고 있다. 본 실험은 천이온도가 아닌 -20°C에서의 흡수에너지를 측정하고 있으므로 서로간의 직접적인 비교는 행할 수 없으나 자유질소의 증가에 따라 충격인성이 저하하고 있는 경향은 동일하다.

3.2.4 HAZ 충격인성에 미치는 보론의 영향

한편 고온에서 존재하는 자유질소가 냉각과정 중 Ti, Al, B와 재결합하여 질화물을 형성한다면 실제 인성에 미치는 자유질소는 이들과 재결합하고 남은 자유질소만이 유효하게 작용할 것이다. 지금까지의 발표문헌을 조사해 보면 확산속도가 큰 B는 냉각과정 중 고용질소와 재결합하여 BN을 형성한다는 보고가 많이 있다.¹⁹⁾ 앞서 大谷 등의 실험결과에서도 Fig. 3.2.21과 같이 파면천이온도는 B/N=0.5 근방에서 가장 인성이 우수하다고 하였다. 그들은 이러한 이유로 B는 용접 후 냉각과정에서 오스테나이트 입계에서 N과 결합하여 BN을 석출하여 polygonal한 미세 페라이트의 핵생성 역할을 함과 동시에 자유질소를 고정하여 자유질소에 의한 인성 열화를 억제하기 때문이라고 하였다. 만약 자유질소보다 많은 과잉의 B가 존재하면 본드부 소입성을 높혀 polygonal한 페라이트 형성을 억제하고, 반대로 과소의 B는 자유질소를 고정하지 못하기 때문에

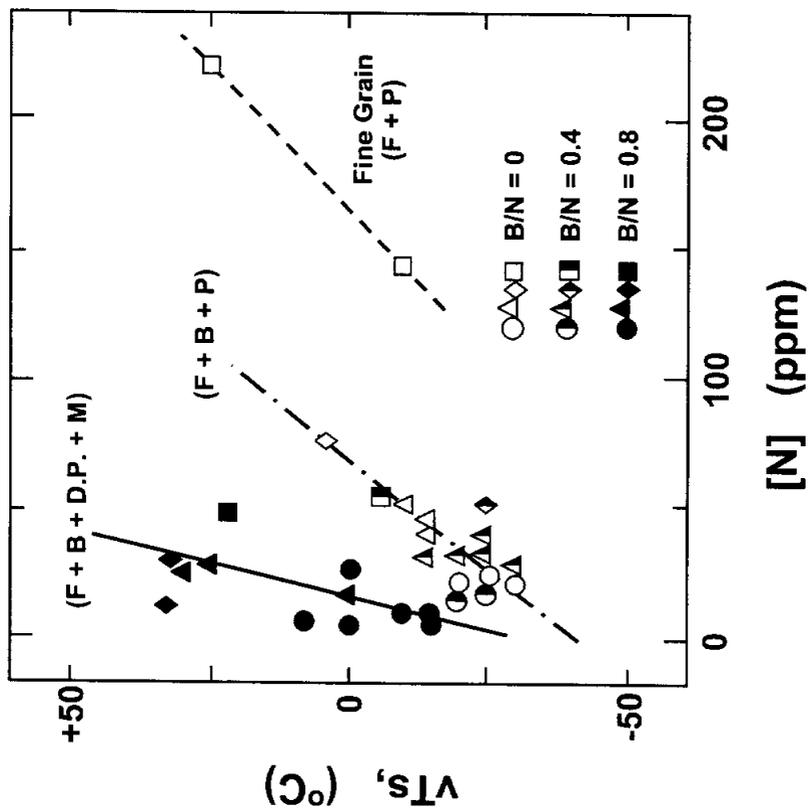


Fig. 3.2.20 Variation of impact transition temperature of HAZ as a function of free nitrogen

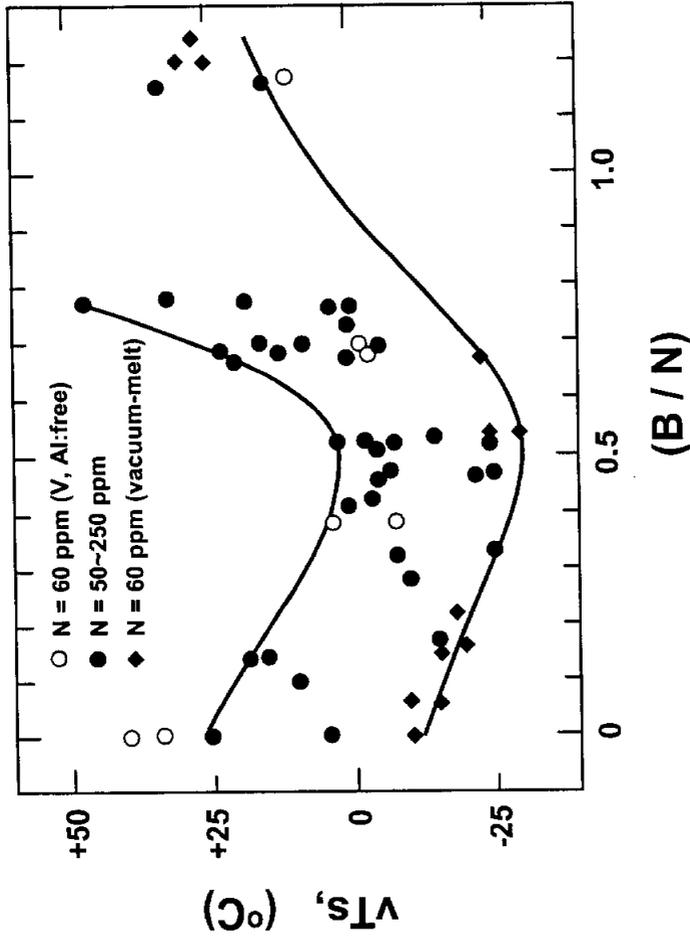


Fig. 3.2.21 Variation of impact transition temperature of HAZ with B/N ratio

B/N=0.5 부근에서 최적의 조건이 존재한다고 하였다 (화학양론적인 B/N은 0.77이다). 따라서 B/N에 따라 최종적인 조직과 자유질소량이 달라지며, 어느 조직이든 자유질소의 증가에 따라 인성이 직선적으로 저하한다고 하였다. (Fig. 3.2.20 참조)

본 실험에서도 이미 냉각과정 중 BN의 재석출을 확인하기 위하여 동일한 방법으로 제조된 0.10%C-1.5%Mn-0.01%Ti를 기본 성분으로 B를 0.0011% 첨가한 강을 사용하여 1350°C로 가열한 후 냉각한 시험편을 STEM 관찰을 행한 바 있다.²⁰⁾ Fig. 3.2.22에 석출물의 사진과 전자회절상을 나타내었으며, 이 온도에서는 BN이 전부 용해하여 존재하지 않으므로 관찰된 BN은 냉각과정 중 재석출 한 것으로 간주할 수 있다. 전자회절상의 분석 결과에서도 석출물은 BN임을 확인할 수 있다. 크기가 약 0.1 μ m인 BN 주위에는 크기가 0.02 μ m로 아주 작은 TiN도 함께 보인다. 이런 TiN은 이 온도에서 완전히 용해되지 않고 남은 것들이다. BN은 조밀육방격자 구조를 하고 있으며 강 중의 석출물은 이와같이 일반적으로 ring pattern을 보여 다결정체임을 알 수 있다. 즉 앞선 실험에서와 같이 800°C에서 500°C까지의 냉각시간이 60s인 경우에도 냉각과정 중 BN이 재석출하고 있어, 본 실험에서도 냉각과정 중 BN의 재석출이 일어남을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 BN의 재석출에 따른 자유질소의 저감 및 충격인성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 보론이 첨가된 강 F와 G의 HAZ 자유질소를 측정하여 보론을 첨가하지 않은 강 A~E와 비교하였다. Fig. 3.2.23에 분석결과를 나타내었으며, 보론을 첨가한 강 F와 G의 자유질소는 각각 0.0004%와 0.0010%로 보론을 첨가하지 않은 강들보다 낮은 값을 나타내고 있다. Fig. 3.2.24에는 보론을 첨가한 강과 첨가하지 않은 강들의 충격시험 결과를 비교하였다. 질소가 0.005~0.010% 범위에서 보론의 첨가에 상관없이 질소의 증가에 따라 거의 동일한 경향으

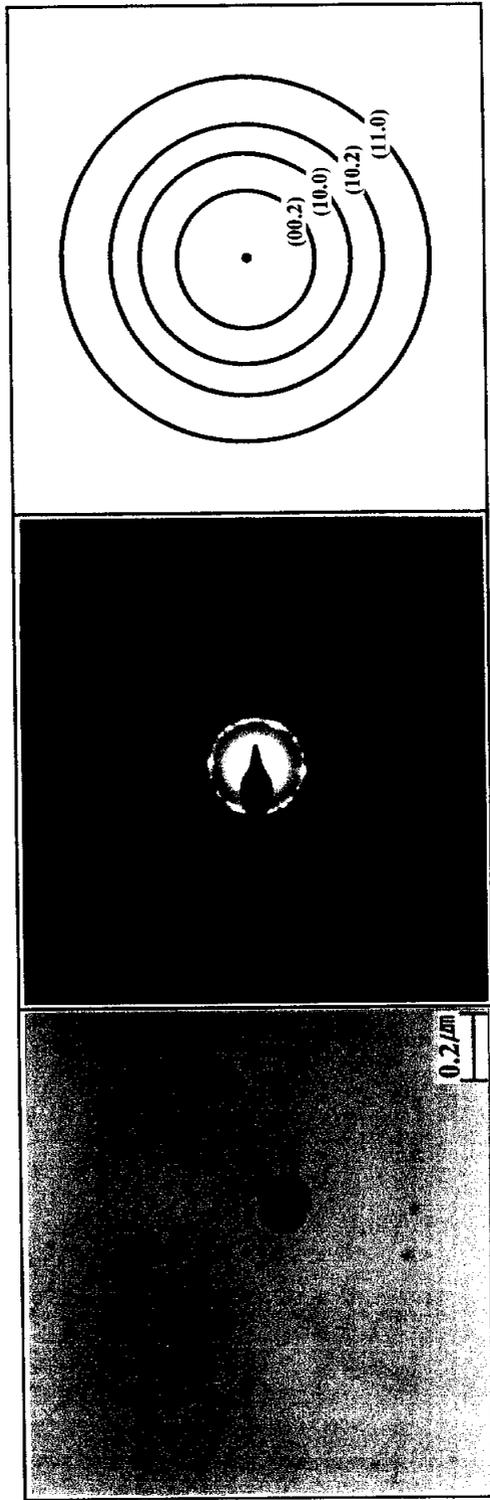


Fig. 3.2.22 TEM micrograph and electron diffraction pattern of BN precipitate in HAZ

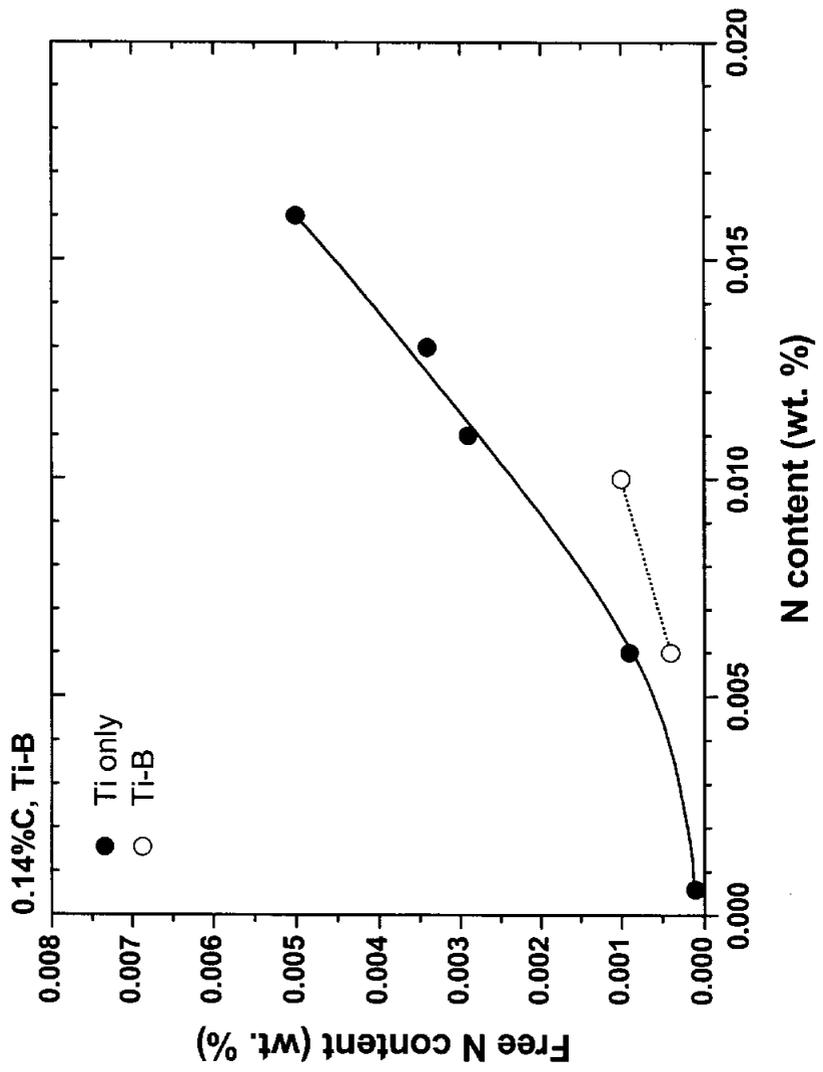


Fig. 3.2.23 Comparison of free nitrogen content in HAZ with and without boron

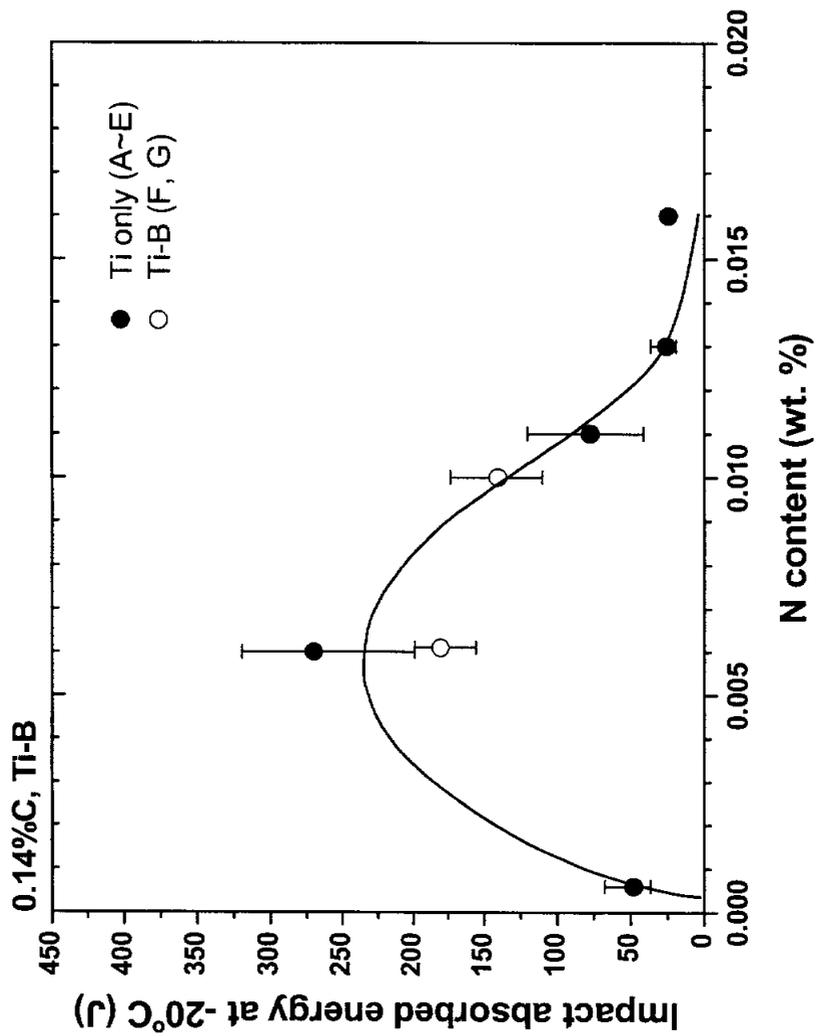


Fig. 3.2.24 Comparison of impact absorbed energy of HAZ with and without of boron

로 인성이 저하하는 것처럼 보인다. 하지만 좀 더 상세히 비교해보면 0.006% 질소에서 보론 첨가 강 F가 보론을 첨가하지 않은 강 B보다 조금 낮은 값을 나타내며 약 0.01% 질소에서 보론 첨가강 G는 보론을 첨가하지 않은 강 C보다 조금 높은 값을 나타낸다. Fig. 3.2.25에 강 B, C, F, G의 광학현미경 조직을 비교하였다. 네 강종 모두 워드만스테이트 페라이트와 침상 페라이트 조직을 보여 조직의 차이는 없다. 따라서 자유 질소가 적은 강 F가 B보다 높은 인성을 나타낼 것이나 오히려 그 반대이다. 이런 차이는 과잉의 보론에 기인한 것으로 생각된다. 즉 티타늄이 0.02% 첨가된 강에서 티타늄과 화학양론적으로 결합하는 질소는 약 0.0059%이다. 따라서 질소가 0.006% 첨가된 강 F에서 일부 보론은 질소를 고정하는 역할을 하나 많은 양이 고용되어 있을 것이며 이런 고용보론이 오히려 인성을 저하시키는 것으로 생각된다. 따라서 보론을 첨가하여 인성 증대를 도모하는 경우는 질소가 높은 쪽이 오히려 효과가 있을 것으로 생각된다.

이상의 실험결과를 토대로 티타늄 첨가강 HAZ 조직과 인성에 미치는 질소의 영향을 Fig. 3.2.26와 같이 정리하였다. 통상의 질소를 가지는 강 HAZ 조직은 냉각시간의 증가와 함께 입내에서 상부 베이나이트로부터 워드만스테이트 페라이트와 침상 페라이트로 변화하며 인성이 증가한다. 하지만 냉각시간이 너무 길어지면 입계에서의 다각형 페라이트가 증가하여 인성이 다시 저하한다 (곡선 A). 질소의 증가는 TiN 조대화를 억제한 결과 오스테나이트 결정립 성장이 억제되어 페라이트변태를 촉진시킨다. 따라서 고질소 강의 경우는 곡선 B와 같이 왼쪽으로 이동한다. 하지만 질소의 증가는 동시에 자유질소도 증가시켜 인성을 저하하기 때문에 곡선은 저인성 쪽으로 다시 이동한다. 이때 자유질소의 양이 많지 않은 경우에는 저하의 정도가 작아 곡선 C1처럼 되나 그렇지 않은

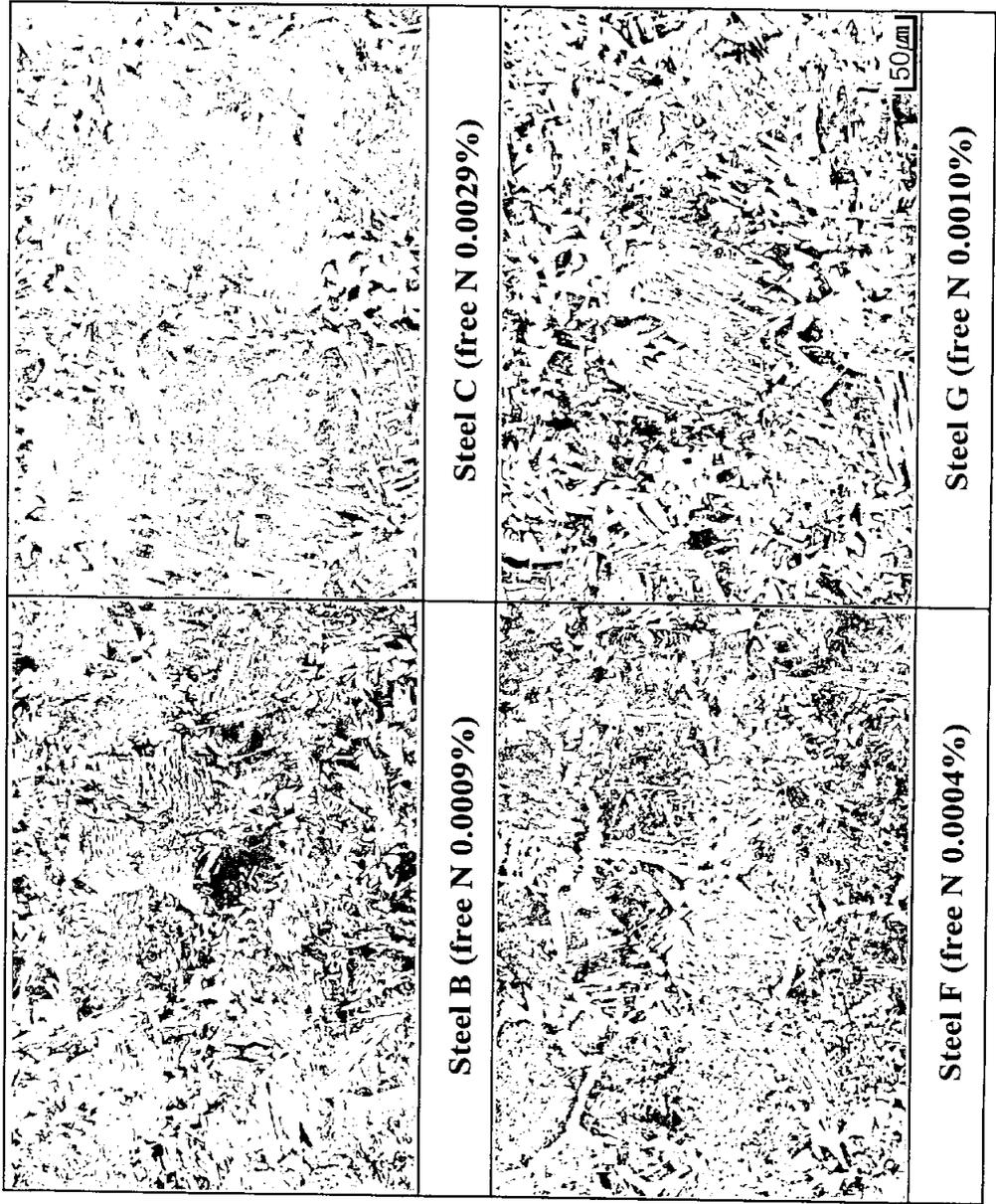


Fig. 3.2.25 Optical microstructures of HAZ (Δt 60s)

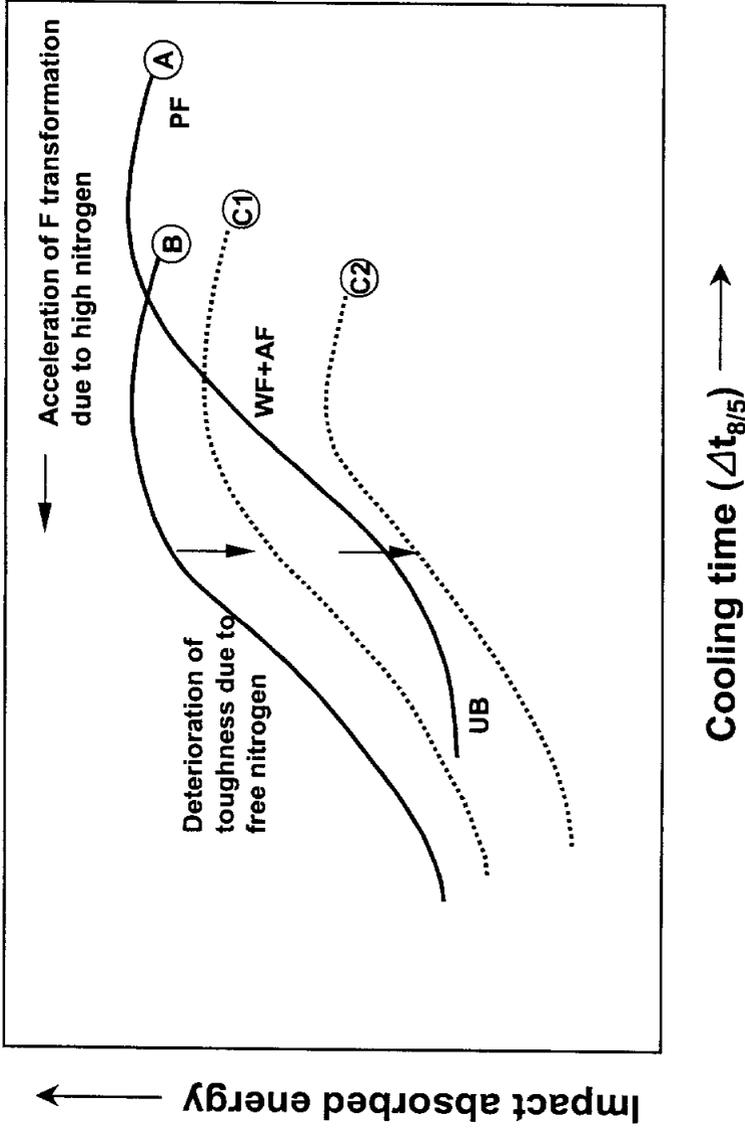


Fig. 3.2.26 Schematic diagram showing the effect of nitrogen on the HAZ microstructure and toughness

경우에는 저하의 정도가 커서 곡선 C2와 같이 된다. 따라서 자유질소의 양이 많지 않고 냉각시간이 짧은 조건에서는 고질소강은 통상의 강보다 인성이 높다. 하지만 냉각시간이 긴 경우에는 여전히 고질소강의 인성이 낮다. 한편 자유질소의 양이 많은 경우에는 냉각시간에 관계없이 고질소강은 통상의 강보다 인성이 낮다. 따라서 질소에 따른 HAZ 인성을 비교하는 경우에는 냉각시간, 자유질소의 양 등에 대한 종합적인 고려가 필요하다.

상기의 논의를 뒷받침하는 실험결과로 스웨덴의 Svensson 등의²¹⁾ 고질소강에 대한 실험결과가 있다. 그들은 0.09%C-1.4%Mn-0.08%V-0.01%Ti을 기본 조성으로 질소를 각각 0.003%와 0.013% 첨가한 두 강의 냉각시간에 따른 충격인성을 조사하여 Fig. 3.2.27와 같은 결과를 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 냉각시간 약 30초를 기준으로 하여 그 보다 짧은 경우에는 고질소강의 인성이 우수하나 그 보다 긴 경우에는 저질소강의 인성이 우수하다. 이러한 논의를 본 실험에서도 확인하기 위하여 $\Delta t_{8/5}$ 를 10초로 극히 빨리 하여 강 B (0.006% N), D (0.013% N), E (0.016%)의 재현 HAZ 충격인성을 비교하였다. Fig. 3.2.28에 시험결과를 나타내었다. 가장 고질소인 강 E의 경우 약간 증가하는 것 같으나 그렇게 뚜렷하지는 않다. 하지만 $\Delta t_{8/5}$ 60초에서 강 B에 대한 강 E의 인성 저하와 비교하면 (Fig. 3.3.4) 냉각시간이 얼마나 큰 영향을 미치는가를 다시 한 번 확인할 수 있다. Fig. 3.2.29에는 각 강의 조직을 비교하였다. 강 B와 D는 상부 베이나이트를 나타내는 반면 강 E는 페라이트 변태 촉진에 의하여 입내에서의 위드만스테이튼 페라이트와 침상 페라이트를 그리고 입계에서의 다각형 페라이트를 확인할 수 있다.

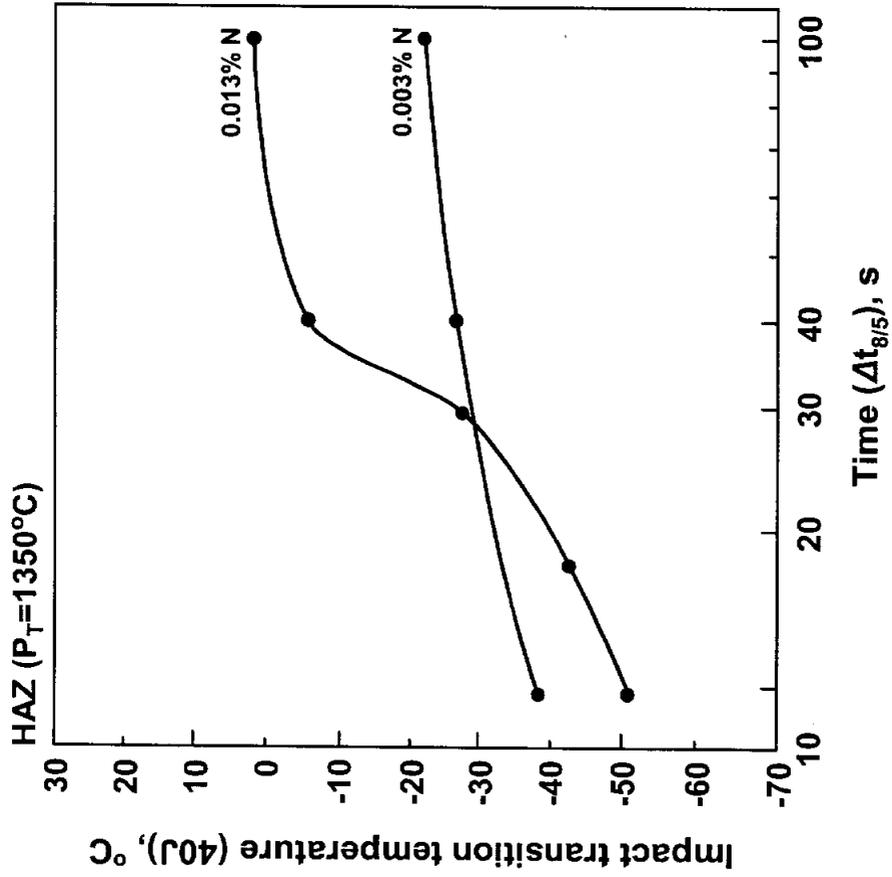


Fig. 3.2.27 Variation of impact transition temperature of HAZ as a function of cooling time (0.09%C-1.40% Mn-0.08% V-0.01% Ti)

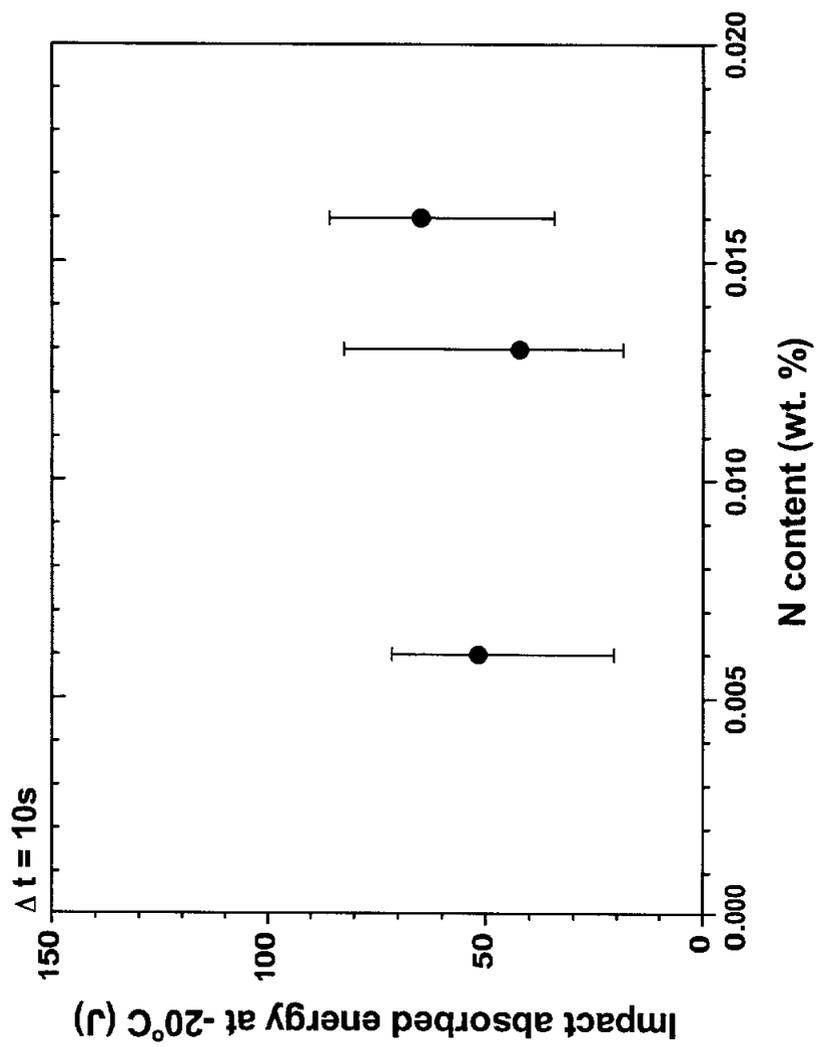
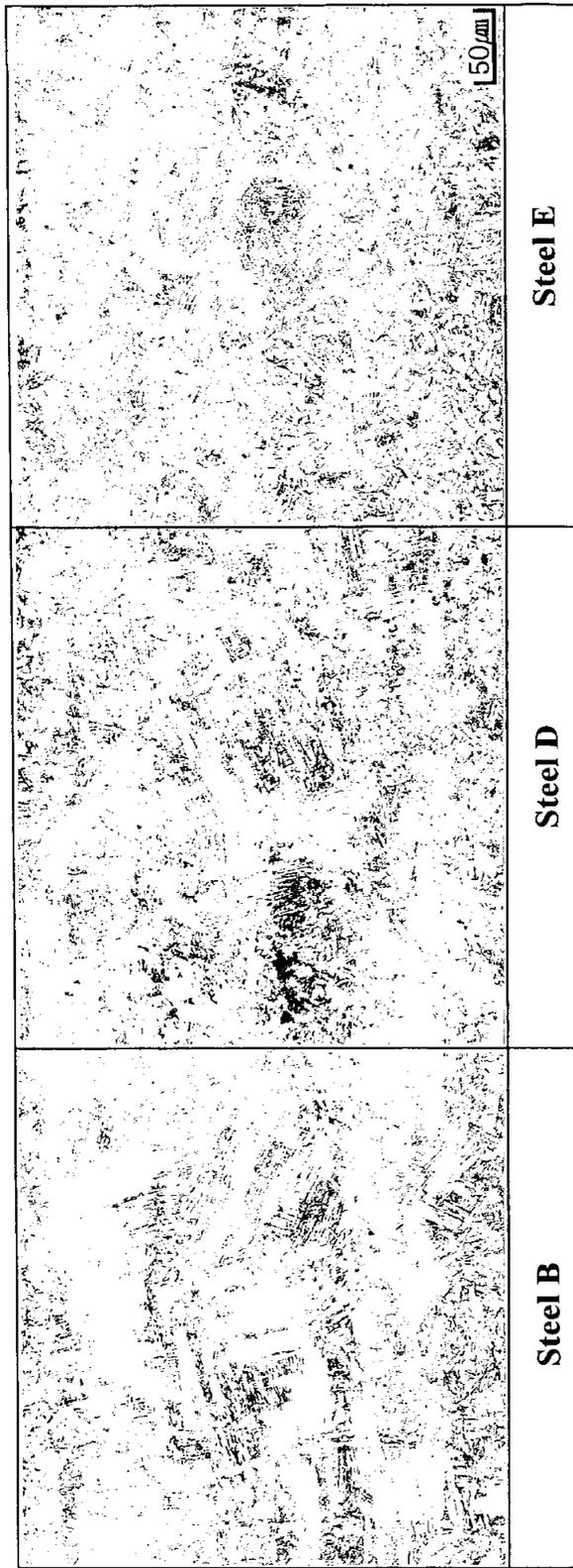


Fig. 3.2.28 Variation of impact absorbed energy of HAZ as a function of nitrogen content (Δt 10s)



[50 μ m]

Fig. 3.2.29 Optical microstructure of HAZ (Δt 10s)

4. 결론

강압하-가속냉각으로 페라이트를 미세화한 인장강도 600MPa급인 0.14%C-1.5%Mn-0.02%Ti 강을 대상으로 열영향부 인성에 미치는 질소의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

4.1. 압연 판에서의 TiN 석출물을 조사한 결과 질소가 0.006%인 강 의 경우 크기가 5~10nm인 석출물이 가장 많으며 평균크기 7.2nm, 수 밀도 (number density) $2.1 \times 10^8 / \text{mm}^2$ 을 나타내었다. 질소 0.016% 강 역시 크기가 5~10nm인 석출물이 가장 많으며 평균크기 8.4nm, 수 밀도 $1.7 \times 10^8 / \text{mm}^2$ 을 나타내어 질소 증가에 따른 TiN 석출물의 석출상태에는 큰 변화를 보이지 않았다.

4.2 열영향부에서의 TiN 석출물은 질소 0.006% 강 의 경우 평균 크기 16.8nm, 수 밀도 $0.3 \times 10^8 / \text{mm}^2$ 을 나타내나 0.016% 강 의 경우 평균 크기 10.3nm, 수 밀도 $1.1 \times 10^8 / \text{mm}^2$ 을 나타내어 고질소강의 경우 조대화가 억제된다. 이러한 원인은 열영향부 (최고가열온도 1350°C)에서 평형고용하는 티타늄이 각각 0.0041%와 0.0005%로 고질소강이 훨씬 적어 TiN의 확산성장을 억제하기 때문이다.

4.3 질소 증가에 따른 열영향부 TiN 조대화 억제는 오스테나이트 결정립 성장을 억제하여 페라이트 변태를 촉진시킨다. 그 결과 열영향부 조직은 질소 증가에 따라 상부 베이나이트, 위드만스테이튼 페라이트와 침상페라이트 그리고 입계 다각형 페라이트로 순차적으로 변하였다.

4.4 0.016% N 강 열영향부의 내부마찰곡선을 den Ouden이 사용한 방법을 이용하여 분할한 결과 273K, 300K 및 345K에서 망간에 의하여 영향을 받는 질소 피크, 288K 및 305K에서 망간에 의하여 영향을 받지 않는 질소 및 탄소 피크가 각각 관찰되어 고질소강 열영향부에서 자유질소의 존재를 확인하였다.

4.5 열영향부에 존재하는 자유질소를 수소고온추출법으로 정량분석한 결과 질소 0.006% 및 0.016% 강의 경우 각각 0.0009% 및 0.005%를 나타내어 질소의 증가에 따라 열영향부 자유질소도 거의 직선적으로 증가하였다.

4.6 열영향부에 존재하는 자유질소를 고온에서의 평형열역학을 사용하여 계산한 값과 수소고온추출시험에 의한 실측값을 비교한 결과, 첨가된 질소가 적을 경우에는 두 값은 차이를 보이지 않으나 0.011% 이상에서는 계산값이 측정값보다 높은 값을 나타내었다.

4.7 열영향부 조직에 따른 충격인성은 상부 베이나이트 조직에서 가장 낮은 값을 나타낸 후 위드만스테이트 페라이트와 침상 페라이트의 증가에 따라 증가하며 입계 다각형 페라이트가 다량 생성하면 다시 저하하였다. 따라서 고질소 강 (0.011% N 이상) 열영향부 인성은 페라이트 변태촉진에 따른 입계 다각형 페라이트 형성과 자유질소의 증가로 아주 낮은 값을 나타내었다 (77이하).

4.8 이상의 실험결과 고질소강 열영향부 인성은 냉각시간, 자유질소의 양 등에 따라 다음과 같이 영향을 받는다. 자유질소가 적은 경우

빠른 냉각시간에서는 페라이트변태 촉진 효과로 우수한 인성을 나타내나 느린 냉각시간에서는 다량의 입계 페라이트 형성으로 인성이 열악하다. 하지만 자유질소가 많은 경우에는 냉각시간에 상관없이 인성이 열악하다.

References

1. G.R. Wang et al.: Metall. Trans., 20A (1989), 2093-2101
2. T. Maurickx and R. Taillard: Proc. Conf. on High nitrogen steels, The Institute of Metals, 1989
3. R.H. Edwards et al.: Aust. Weld. J., Autumn (1986), 11-15
4. S. Zajac et al.: Metall. Trans., 22A (1991), 2681-1694
5. 市橋 弘行 외; 鐵と鋼, 1982, No. 8, S1008
6. 笠松 裕 외; 鐵と鋼, 1979, No. 8, 1232
7. 大谷 泰夫 외; 鐵と鋼, 1978, No. 14, 2205
8. TWI Research Report 406/1989
9. 大北 茂 외; 溶接技術, 1985, No. 12, 75
10. 迎 靜雄 외; 溶接學會誌, vol. 51 (1982), 75
11. B. Loberg et al.: Metall. Trans., 15A (1984), 33-41
12. 松田 昭一 외; 鐵と鋼, 1976, No. 9, 1209
13. S. Kanazawa et al; IIW Doc. IX-952-76
14. G. den Ouden; British Welding Journal, September (1968), 436
15. 伊藤 慶典 외; 溶接學會誌, vol. 44 (1975), 193
16. 川村 和郎 외; 鐵と鋼, 1972, No. 8, 1134
17. 川村 和郎 외; 鐵と鋼, 1974, No. 1, 108
18. 土生 隆一 외; 鐵と鋼, 1974, No. 10, 1470
19. 大野 恭秀 외; 鐵と鋼, 1987, No. 8, 1010
20. Kook-soo Bang et al; Proc. of Int. Con. on The Joining of Materials, Denmark, 11-14 May (2001), 200
21. S. Zajac et al; HSLA Conference, Pittsburgh (1991), 511

감사의 글

카르마라는 말이 있습니다. 자신이 언제 어디서 태어나서 어떻게 살아간다는 운명을 나타내는 뜻이라고 합니다. 조금 다른 의미로 다르마라는 말은 사람이 태어나서 살아가는 동안 운명은 정해져 있지만 자신의 의지 여하에 따라 얼마든지 좋은 카르마를 만들 수 있다는 말입니다. 석사과정 2년의 짧은 기간동안 제게 도움과 위로, 혹은 심한 질책을 아끼지 않으셨던 모든 분들은 저의 업보에 다르마 같은 존재였습니다.

논문 심사를 맡으시고 따뜻한 말씀으로 용기를 북돋아 주신 김성규 교수님, 문장 하나까지 꼼꼼하게 살펴주신 이길근 교수님께 감사드립니다. 또한 항상 관심을 아끼지 않으셨던 김우열 교수님, 박홍일 교수님, 조상명 교수님, 이병우 교수님, 서원찬 교수님께 감사드립니다.

학부 입학 때부터 어려운 일이 있을 때마다 넉넉하고 따뜻한 웃음으로 보살펴 주신 영문과 손달례 교수님과 자신에게 주어진 고통을 행복으로 승화시켜야 함을 가르치신 국문과 조동구 교수님, 어떠한 물음에도 진지하게 대답해 주신 박봉규 교수님께 감사드립니다.

실험과정에서 저의 일거수 일투족과 함께한 본연구실의 선후배님들과 본과 동료 선후배님, 삶의 넋두리를 말없이 받아주고 흔쾌히 소주잔을 부딪쳐준 변지철, 우지봉, 류재성군에게 감사드립니다.

대한민국의 한 남자가, 한 학자가 살아가야할 길을 행동으로 보여주시고, 흐림 없는 시선으로 제자의 삶을 바라보며 그 속의 고통까지 대신 감당해주신 지도교수 방국수 교수님 고맙습니다.

신혼의 꿈도 접고 20년 가까이 동생 4남매를 지극정성으로 길러 주신 큰자형과 큰누님, 못난 동생 뒷바라지로 결혼도 뒤로한 채 고생하시는 형님, 오랜 투병 중에도 동생 사랑을 잊지 않으셨던 둘째누님 내외, 노력하는 삶의 전형을 보여주신 막내누님 내외, 당신들을 사랑합니다.

홀로 시골집을 지키며 아침저녁으로 자식기도를 잊지 않으시는 내 어머니, 이름모를 산천 시린 땅 한 줌의 백색으로 뿌려졌을 내 아버지, 두 분의 사랑으로 맺어진 막내아들이 당신들께 이 논문을 바칩니다.