

技術資料

강의 소입성과 B의 역할

최정철\* 박익민\*\*

The Role of Boron on the Hardenability of Steel

J. C. Choi,\* I. M. Park \*\*

1. 서 언

미량의 Boron 첨가가 강의 소입성을 현저히 향상시킨다는 사실은 1930년대 부터 알려져, Boron은 소입성 향상 원소로서 광범위하게 이용되어 왔다.

① B의 소입성 향상기구, ② 소입성 향상효과를 최대로 하는 적정B량 ③ 그때의 B효과의 크기에 대해서는 많은 연구가 있고<sup>1)~7)</sup>, 특히, ③의 연구는 실용적 견지에서 매우 중요하여 많은 연구자에 의해 연구가 진행되어 오고 있다.

그러나 강중에서의 B의 역할은 냉각속도, 열처리 온도, N, Al, Ti등의 첨가 원소에 따라 오스테나이트 입계에의 B 편석량, borocarbide의 형성등이 미묘하게 변화하여 이에 대한 충분한 이해 없이는 B를 합금 원소로서 신뢰성을 가지고 상용강에 적용하기는 어렵다.

아직도 B의 역할중 일부는 충분히 이해되어 있지 못하는 점도 있지만, 본자료에서는 최근까지의 B의 입계 편석의 기초연구 및 강의 소입성에 미치는 B의 역할에 대해 간추려 보았다.

2. B원자의 분포상태

B은 미량첨가로 소입성을 향상시키지만, 그 효과는 오스테나이트 입계에 편석함으로써 나타나는 것이므로 B원자의 분포상태를 아는것은 매우 중요하다. B석출물은 전자현미경으로 관찰이 가능하지만, 고용상태의 B를 관찰하는 것은 autoradiography 및 IMMA에 의해서 관찰이

가능하다.

$\alpha$ -autoradiography에 의한 B원자의 관찰(사진 1)은 B원자가 타 원자보다도 열중성자에 대해 산란단면적이 큰것을 이용한 것으로, Jadsenska 등<sup>8)</sup>이 오스테나이트계 스텐레스강에 대해 가열온도와 냉각속도의 변화에 따른 B입계 편석 거동을 연구하여 다음의 결과를 얻고 있다.

① B은 오스테나이트 영역에서 저온일수록 입계 농도가 높다.

② 냉각 도중 오스테나이트 입계에 편석한다. B의 확산의 활성화 에너지는  $40.2 \pm 4.2 \text{KJ/mol}$ 로 다른 치환형 원소보다도 큰 확산속도를 나타내고, 이는 vacancy-B원자 pair에 의한 확산 모델로 설명이 가능하다.

IMMA(Ion Microprobe Mass Analyser)는 2차 이온을 이용한 국소분석이 가능한 질량 분석기로 B및 H등을 포함해서 전 원소의 분석이 가능하고 EPMA에 비교하면  $10^2 \sim 10^4$ 배 검출한계



사진 1. 0.0011% B와 0.0045% N함유강의  $\alpha$  autoradiograph.

\*아주대학교

\*\*부산대학교

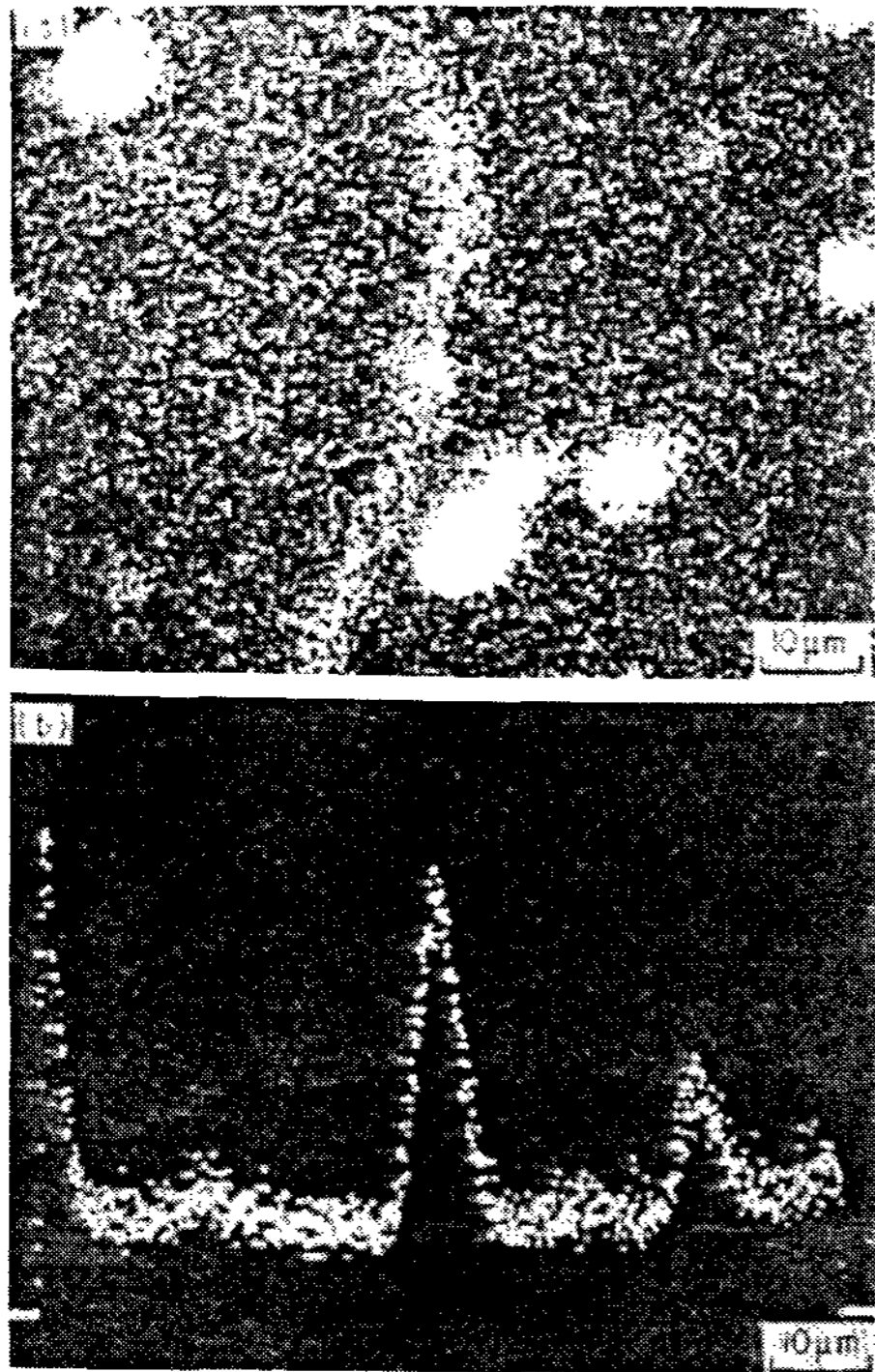


사진 2. IMMA에 의한 B원자의 관찰 (a) 2차 이온상 (b) 선분석

가 향상되어 ppm~ppb단위의 분석이 가능한 장치이다. 사진 2에는 20ppm의 B를 포함하는 고장력강의 분석결과 예<sup>9)</sup>로 IMMA에 의한 고용B를 정량화 하는 측정방법은 앞으로 그 이용이 크게 기대되고 있다.

### 3. B석출물

B은 주기율표 상에서 C의 옆에 위치하는 원소로서 α Fe에는 C및N과 같이 침입형으로 고용한다고도 보고되어 있다.<sup>10)</sup>

그러나 B의 원자반경으로 C의 1.54 Å, N의 1.42 Å에 비교해서 1.94 Å로 상당히 커서 Fe에의 고용한은 최대 0.0028% B로 극히 작다.

한편, γFe에 대해서는 B은 치환형으로 고용한다고 보고되고 있지만 그 고용한은 0.018%로 이 또한 극히 작다.

따라서 강중에 B을 첨가하면 붕화물을 형성하든지 혹은 탄화물 등의 제2상중에 고용된다고 사료된다.

강중에서 관찰되는 B석출물에는 붕화물 M<sub>2</sub>B, MB, 탄붕화물 M<sub>3</sub>(CB), M<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub>, 질화물 BN, B constituent 등이 있다. 탄붕화물, BN, B constituent는 소입성과 긴밀한 관계가 있다.

#### 3.1 탄붕화물(Borocarbide)

Fe-C-B 3원계(그림1) 에서 초정으로서 인정되는 상은 γ Fe, δ Fe, Fe<sub>2</sub>B, r Fe<sub>3</sub>(C,B) 의 4상이고 고상평형에서는 Fe<sub>23</sub>(C,B)<sub>6</sub>가 존재한다.

광학현미경 조직관찰은 피크린산소다 알카리용액에 부식하면 탄화물은 갈색, Fe<sub>2</sub>B는 자주색으로 착색되어 판별이 가능하다.

초정 Fe<sub>3</sub>C는 침상이지만 Fe<sub>3</sub>C중의 B의 치환 고용량의 증가에 따라 괴상으로 변화한다. 초정 Fe<sub>2</sub>B는 독특한 각판상을 나타낸다.

그림3은 Fe-Fe<sub>3</sub>C 2원계 상태도에 B 첨가에 따른 오스테나이트영역의 변화를 나타낸 것이다.

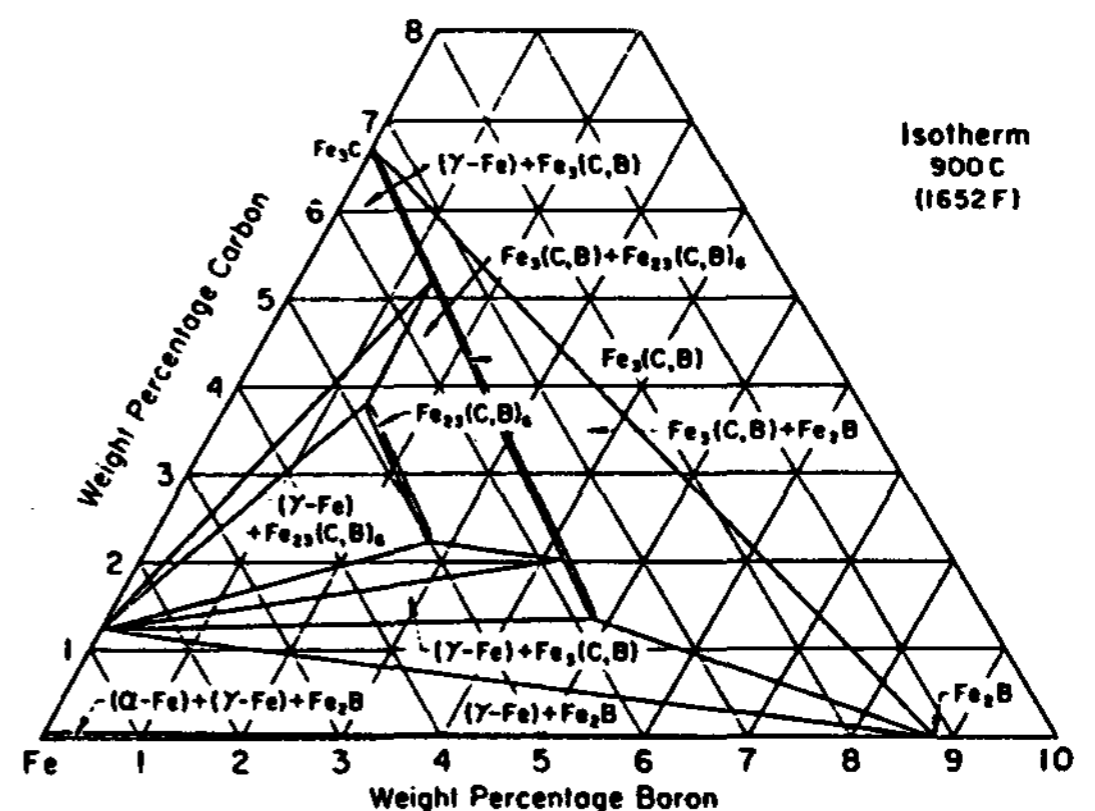
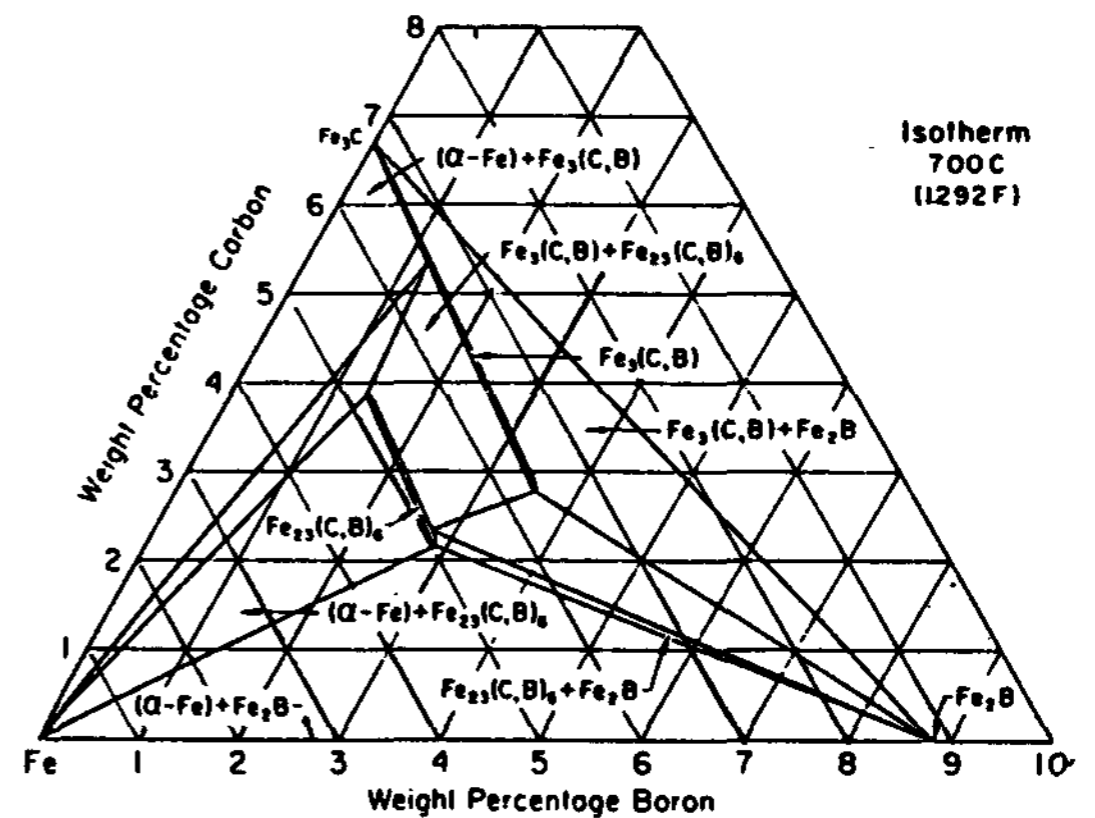


그림 1 Fe-B-C 상태도

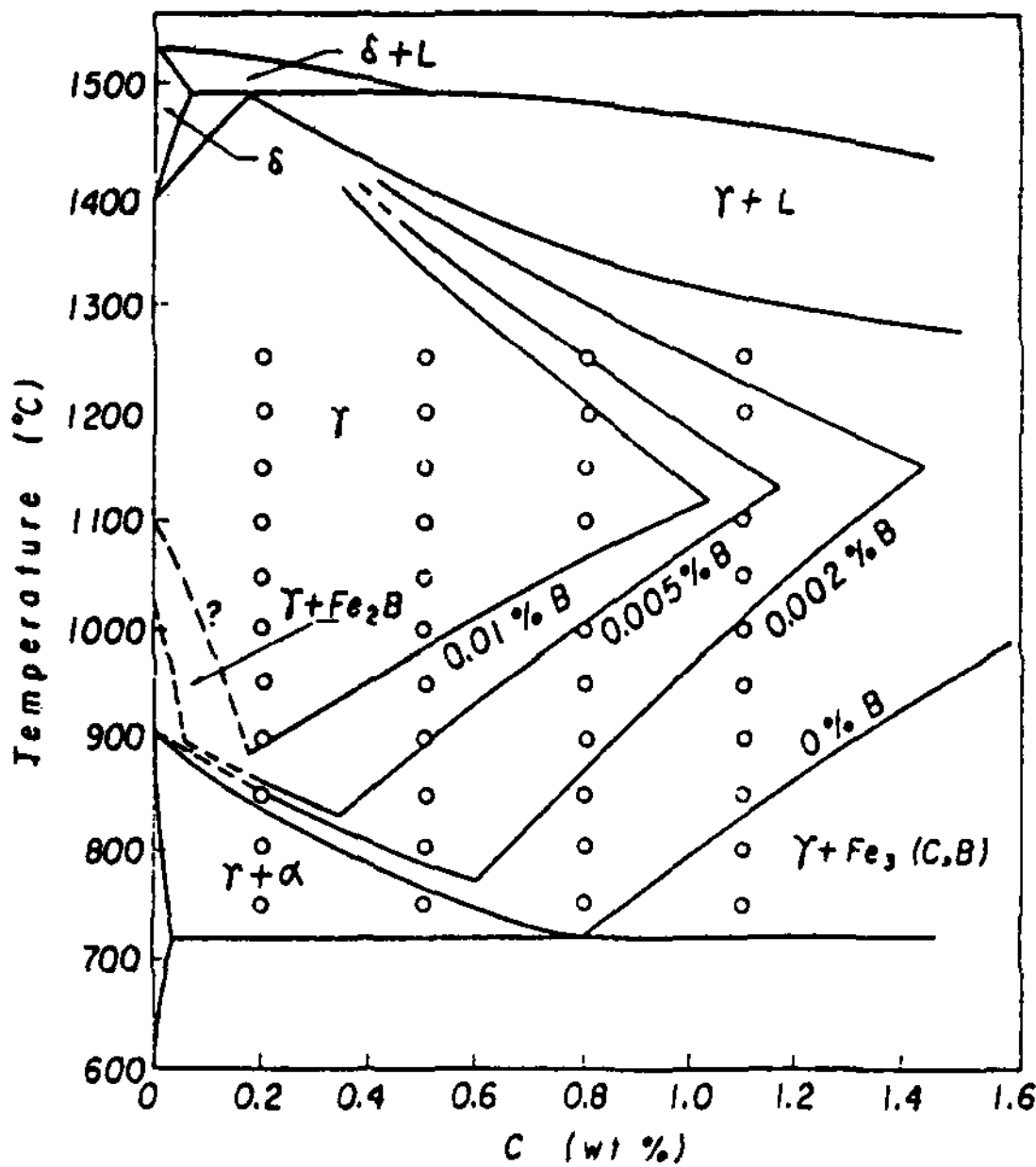


그림 2 Fe-B-C 계에서의 B량에 따른 오스테나이트 영역 변화

0.01% 이하의 B를 함유하는 Fe-C-B 합금, 0.5% Mo강, 저합금고장력강에서는 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>형의 탄붕화물 M<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub>의 존재가 확인되고 있다. Maitrepierre 등<sup>11) 12)</sup>은 입계의 M<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub>와 오스테나이트로부터 상변태한 마르테사이트 사이에는 Kurdjumov-Sachs의 결정방위가 관계가 성립하고, 이는 M<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub>와 입계를 사이에 둔 한쪽의 오스테나이트가 평행 관계에 있음을 관찰했다.

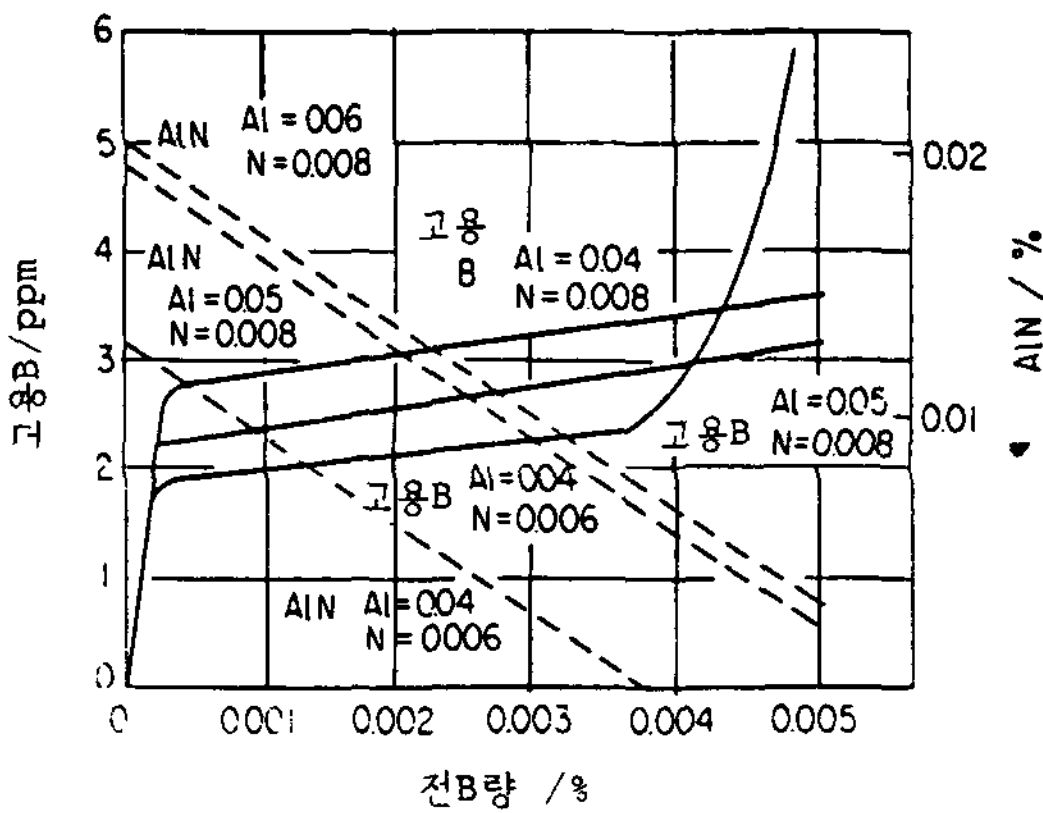
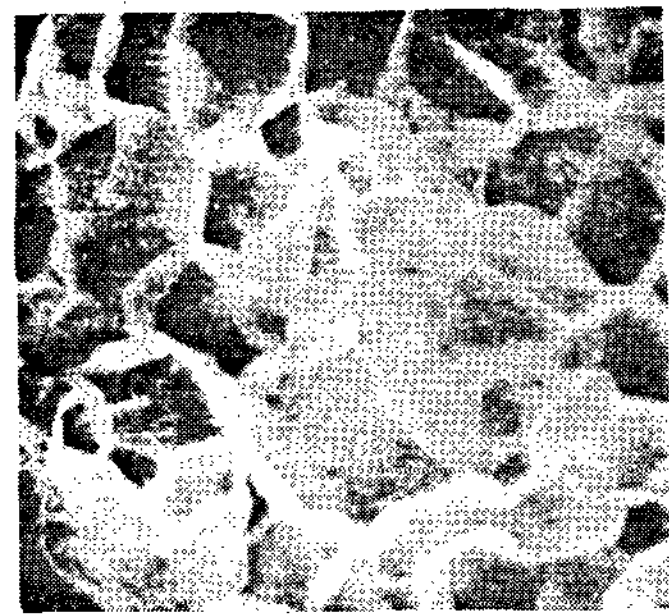


그림 3 1193K에서의 고용B, AlN 및 전B량의 관계 (계산치)

B 첨가에 따라 Acm선이 현저하게 저C 측으로 이동한다. 이는 B 원자반경이 1.94Å으로 상당히 크고 오스테나이트중의 고용도가 작아, B을 고용한 borocementite Fe<sub>3</sub>(C,B)의 오스테나이트에 대한 고용도는 Fe-Fe<sub>3</sub>C계의 Fe<sub>3</sub>C의 비해 현저하게 저하하기 때문으로 생각되고 있다.

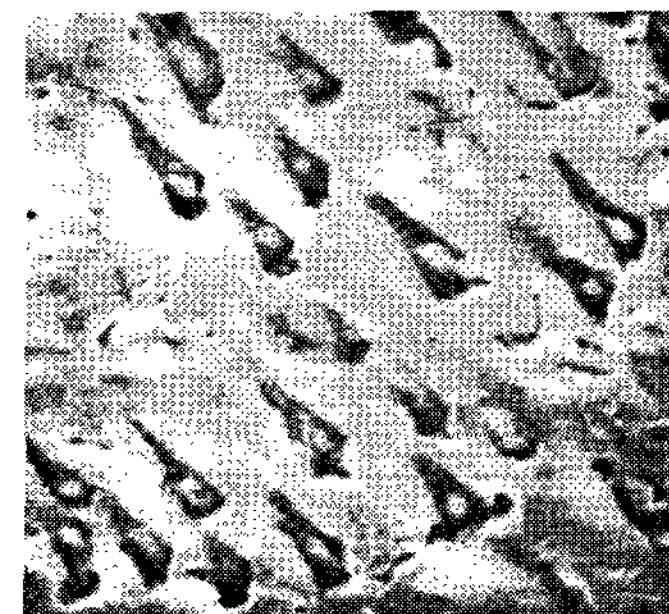
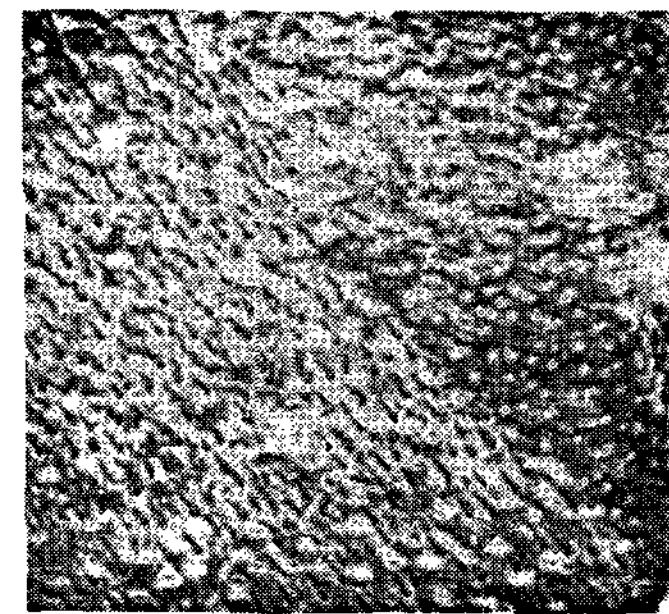


사진 3 0.5C-0.8Mn-1.5Ni-0.5r-0.2Mo 강 (low N-Ti-B)의 입계파괴파면

3.2 B-constituent

B을 함유한 강을 통상의 소입온도 보다 고온에서 오스테나이트화 해서 923K 근방으로 급냉 유지하면 오스테나이트 입계에 따라 B-constituent라고 불리는 석출물이 생기는데, 최근의 연구에 의하면 B-constituent는  $M_{23}(CB)_6$ 하는 설<sup>11) 12)</sup>이 유력하지만, 한편  $M_{23}(CB)_6$ 에의

변이 도중의 중간석출물이라는 설<sup>13)</sup>도 있다. 사진 4, 5, 6은 Watanabe등이 저 N, Ti, B함유의 저합금고장력강에서 급냉후 입계에 석출한 B constituent가 페라이트영역에서의 가열에 의해  $M_{23}(C, B)_6$ 로 분해되는 것을 촬영한것으로 흥미 있는 결과를 얻고 있다.

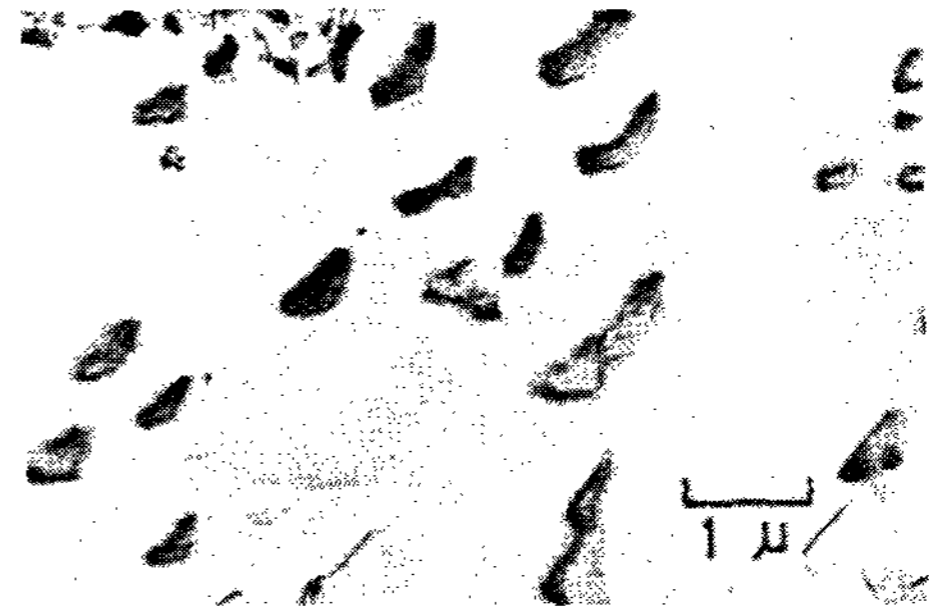


사진 4. 입계파면에서 추출한 B constituent

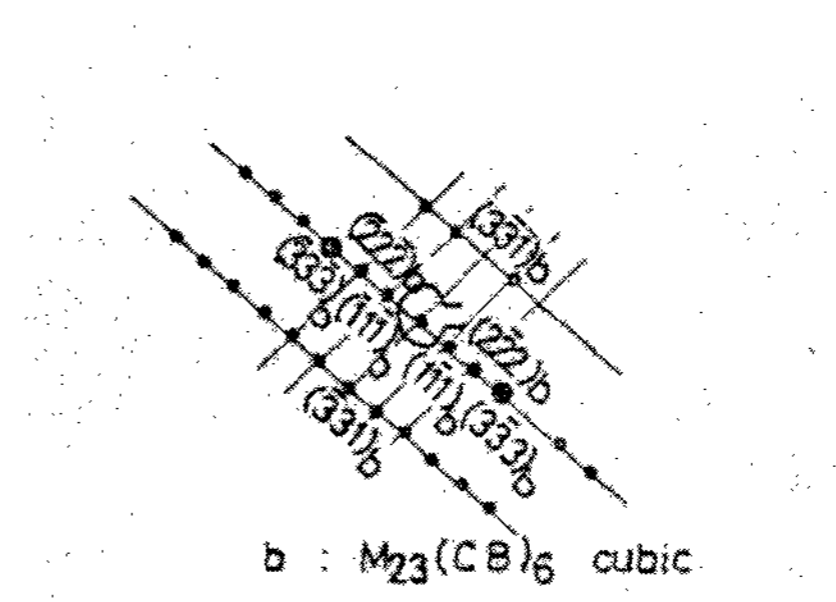


사진 5. 입계에 석출한  $M_{23}(C,B)_6$ 의 전자선 회절 분석결과

### 3.3 BN

B은 N와 결합하기 쉬워 강중에서 BN을 형성하는데, BN은 최밀육방구조로서 B 및 N 원자가 공유결합해서 2차원적으로 망목상으로 결합하고, Van der waals 힘으로 망목상동지끼리 결합하는 흑연과 유사한 배열을 한다.

강중의 BN의 전자선회절상은 예외없이 ring상으로 BN가 다결정체로서 석출한다. BN입자를 추출 replica 법으로 전자현미경에서 자세히 관찰하면 중심에서 방사성으로 cell이 분기된 구조로 되어있어 구상흑연 구조와 유사한 것으로 추측되고 있다. 또 AlN와 BN와의 결정방위관계도 추정되고 있다.

고온으로 가열한 BN가 일단 고용한 후 냉각시에 BN로 재석출하는 속도는 다른 질화물 AlN와 TiN에 비해 빠르다. 이 때문에 용접연결부의 고용N을 용접열사이클의 냉각시에 BN으로 고정해서 고용N에 의한 인성열화를 방지하는 목적으로 대입열용접용 고장력강에 B강이 사용된다.

## 4. B석출물과 소입성

### 4.1 Fe-B-Al-N계의 소입성

Ti을 첨가해서 B처리하는 Ti-B강이 사용되다가, 인성의 개선 목적으로 Al만으로 B처리하는 방법이 일반화 되고 있다. 이에 관한 이론적 배경의 연구는 Fe-B-Al-N계의 열역학적 자료가 없는 관계로, Fe-B-N계 및 Fe-Al-N계의 용해도적에서 Fe-B-Al-N계의 고용B량을 계산함으로써 이루어졌다.

그 결과의 일부를 그림3에 나타낸다.

중요한 사실은 Total B량의 증감에 대해서 고용B량이 거의 변화하지 않는 수평부분의 존재이다. 이것은 Total B량을 증가시켜 가면 AlN가 감소하고 BN가 증가해서 고용B량이 일정하게 되는것에 의한다. 또한 이 수평부분의 고용B량은 소입성에 최적으로 일컬어지는 고용B량 3ppm에 가깝다. B처리 강의 제조시 이부분을 이용하면 안전생산을 할수 있지만 반면 AlN은 고온에서 용해도적이 크기 때문에 열간압연가열을 행할 경우는 온도가 높으면 N을 고정시키지 못하고 B의 효과가 상실되는 경우도 있으므로 유의해야 한다.

Ti을 첨가한 경우는 TiN은 극히 안정해서 B에 대한 AlN과 같은 완충작용은 없다. 또 N을

적게하면 상기의 수평부분이 좁게되어 과잉의 고용B량을 생성하기 쉽기 때문에 엄격한 Total B량의 관리가 필요하다.

### 4.2 B석출물과 소입성

열역학적 계산에 의하면 Fe-B-C계에서도 1234K 까지 Fe<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub>는 안정하다. 따라서 Mn, Cr, Mo등을 함유하는 저합금강에서는 M<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub>가 소입온도까지 잔존해서 고용B량이 잔존량에 따라서 변화하기 때문에 소입성이 이영향을 받는다.

전술의 N영향은 주로 고용B이 부족해서 소입성이 저하하는 것이 문제되지만, M<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub> 경우는 고용B량이 과잉이 되어 소입성이 저하하는 것이 주로 문제가 된다.

한 예로 그림4에 고장력강의 jominy 곡선<sup>14)</sup>을 나타내지만 B량이 많은 M5는 1203K의 소입온도에서는 소입성이 저하하고 있다. 이는 1153K의 소입온도에서는 M<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub>의 잔존으로 최적의 B량을 유지하나, 1203K에서는 고용B량이 많아 오히려 소입성이 저하하고 있다.

고용B량이 많을때 소입성이 저하하는 이유는 B constituent가 냉각도중 오스테나이트 입계에 석출하기 때문이다. 또 소입온도가 높을수록 오스테나이트결정립이 조대화되어 입계 면적이 감소하기 때문에 적정B량은 고온일수록 낮게되는 것도 이 경향을 조장시킨다.

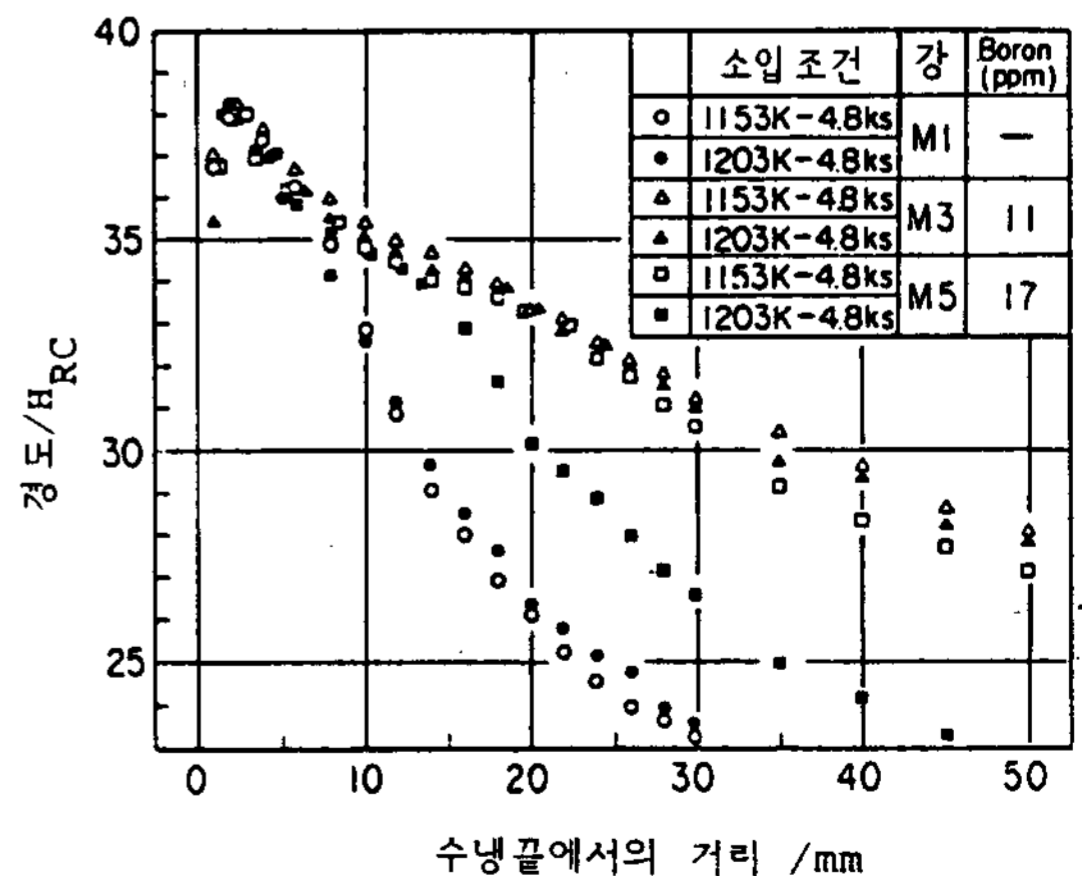


그림 4. 극저N(20ppm)-Cu-Ni-Cr-Mo-V-B계 고장력강의 jominy곡선에 미치는 소입온도의 영향

### 5. 소입성 향상기구와 최적 B량

B이 소입성을 향상시키는 기구에는 세 설이 있지만

- ① 고용상태로서 입계에 편석함에 의한다는 설과
- ② 입계상에 미세석출에 기인한다는 설로 대별할수 있다.

종래 B은 고용해서 입계에 편석해서 오스테나이트 입계 에너지를 저하시켜 페라이트나 베이나이트의 핵생성을 지연시킴에 따라 소입성이 향상된다고 설명되어 왔지만, Sharma등<sup>15)</sup>은 고용B의 편석만으로는 설명이 불충분하고, 오스테나이트 입계에 미세석출물, 예를들어  $M_{23}(CB)_6$ 가 정합적으로 석출해서 오스테나이트와의 정합계면을 형성함에 따라 페라이트에로의 변태를 억제하는 모델을 제창하고 있다. 그러나 최근의 auto-radiography에 의한 연구를 보면 B 편석에서 B 석출물로 변화하면 소입성이 저하한다는 결과를 얻고 있어 ① 이 일반적인 설이라고 하겠다. 이러한 소입성향상기구를 생각할때, 결국 소입성향상에 유효한 B은 고용B의 편석(혹은 고용B에서 초기 정합 상태로의 석출상태의 B량)이라고 해도 과언이 아닐 것이다.

Ueno등<sup>6)</sup>은 0.1C-3Mn-5ppm B강에서 그림 5와 같이 TTT도를 작성하고 1000°C이상의 수냉 소입 처리시는 B은 균일 분포 하지만 공냉시는 입계에 B이 편석한다고 보고하고 있다. B의 입계편석에 따른 소입성향상은 앞절에서도 설명한 바와 같이 N량의 증가와 함께 감소하므로, Ti이나 Al을 첨가해서 N를 고정시킬 필요가 있다.

B의 소입성 효과를 나타내는 방법으로 소입성 인자, fb를 사용한다.

$fb = D_{IB} / D_{IW/OB}$ 으로. 이는 Jominy시험에서 50% 마르텐사이트 경도가 얻이지는 직경의 비로,  $D_{IB}$ 가 B첨가량,  $D_{IW/OB}$ 가 B 무첨가강의 이상 직경을 나타낸다.

통상 fb가 2이상이면 최고양호,  $1.5 < fb < 2$ 이면 양호, fb가 1.5이하이면 불량으로 구분된다.

Melloy<sup>5)</sup>은 0.2C-0.5Mo-0.07Al-0.02Ti 강에서 B을 2110ppm으로 변화시키면서, 소입성, 인장강도 및 충격특성을 조사한 결과, 그림6, 7의 결과를 얻고 있다. 최고 소입성과 인성을 위해서는 전 B량이 15~25ppm이 요구되며 그 이상의

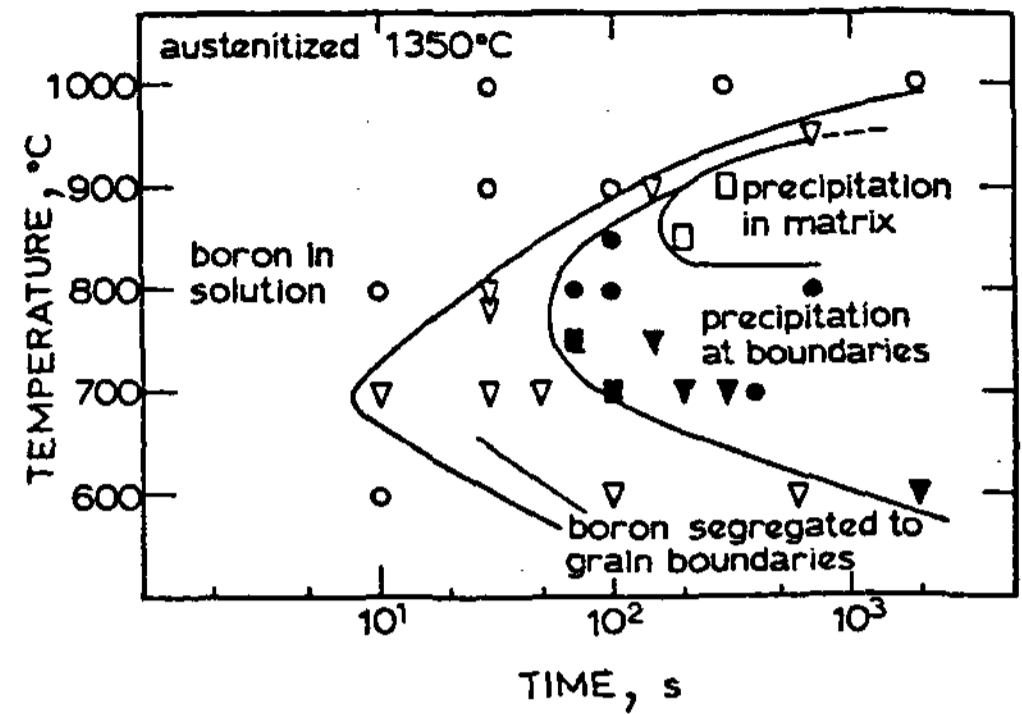


그림 5. (0.1C-3Mn-5ppm B)강에서의 B의 등온 편석 및 석출도

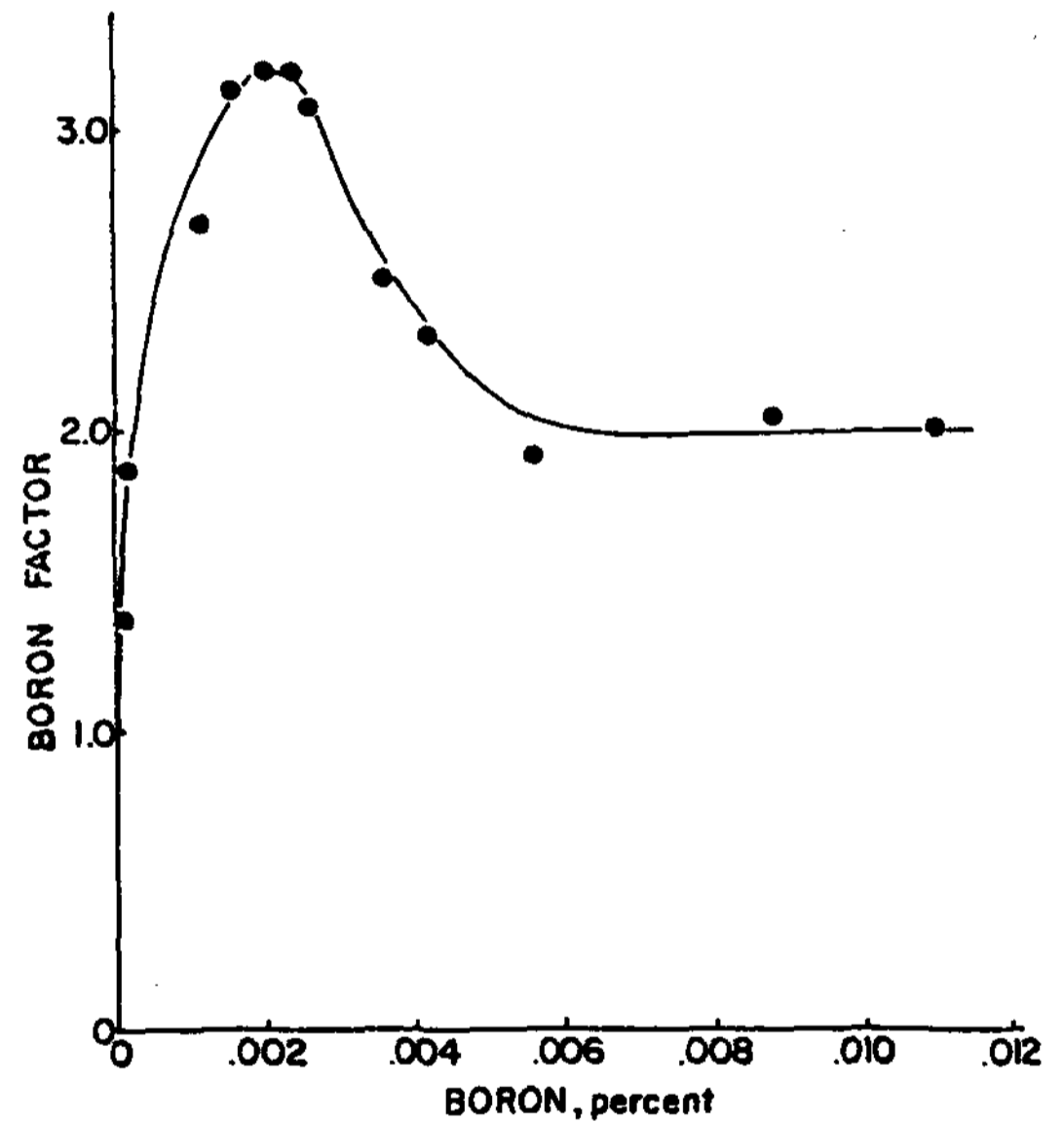


그림 6. SAE 330 강의 소입성 인자에 미치는 B량의 영향

과잉의 B은 입계에서  $Fe_{23}(C,B)_6$ 를 석출시켜 소입성 및 인성이 감소한다고 보고하고 있다.

Makasato등<sup>3)</sup>은 SAE10B33(0.34C-0.85Mn)강과 lowC-Mn-B(0.18C-1.54Mn)강에서 소입성에 미치는 Ti, N, B의 영향을 조사하여 그림8, 9, 10의 결과를 보고하고 있다. 그림8에서는 전N에서 TiN의 질소를 빼값을 횡축의 parameter로 나타내고있다.  $N \text{ as TiN} = N \text{ atomic wt}(14) / Ti \text{ atomic wt}(47.9) \times Ti \text{ 량}$ 으로 계산된

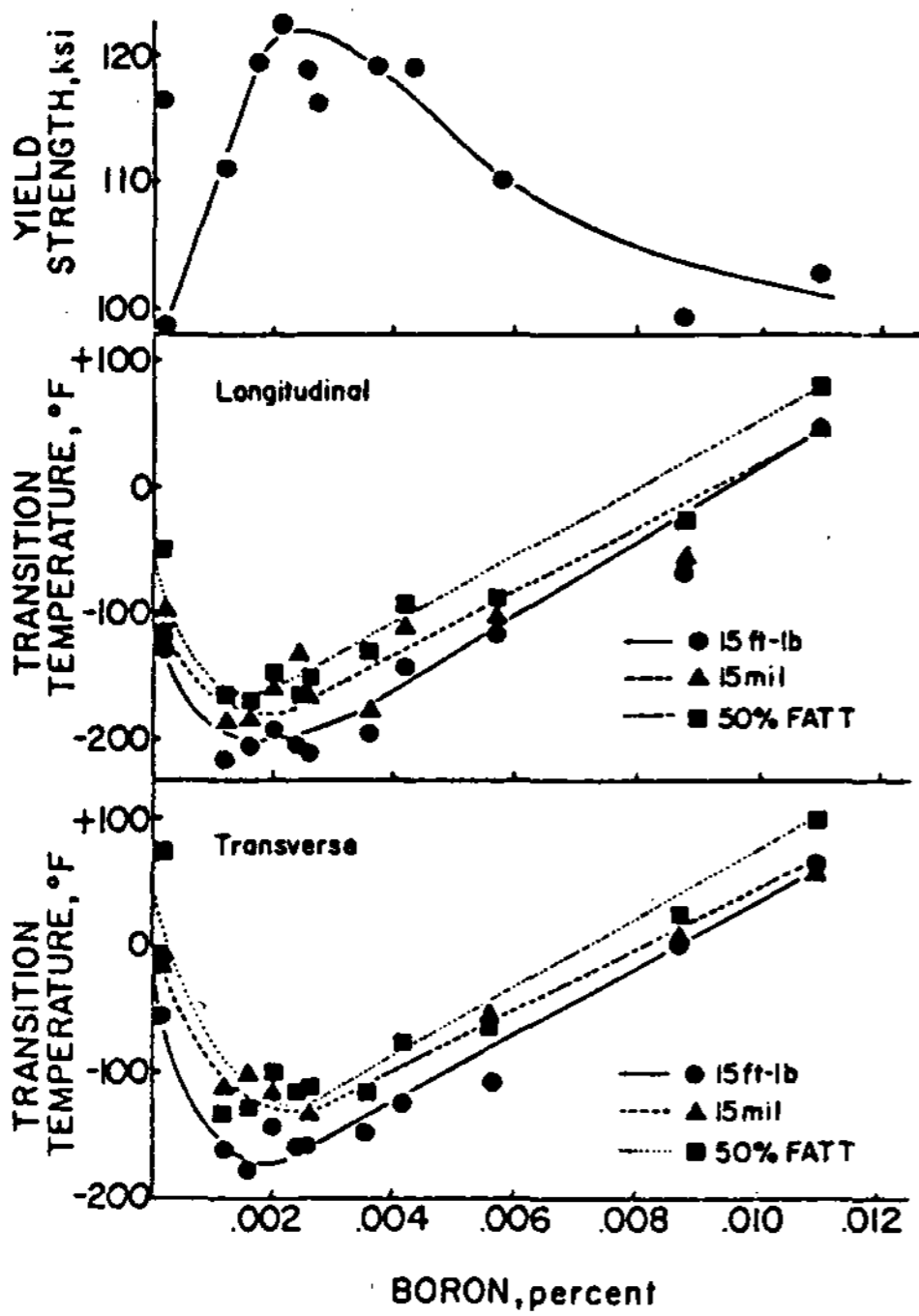


그림 7. SAE 330 강 의 기계적 성질에 미치는 B 량의 영향

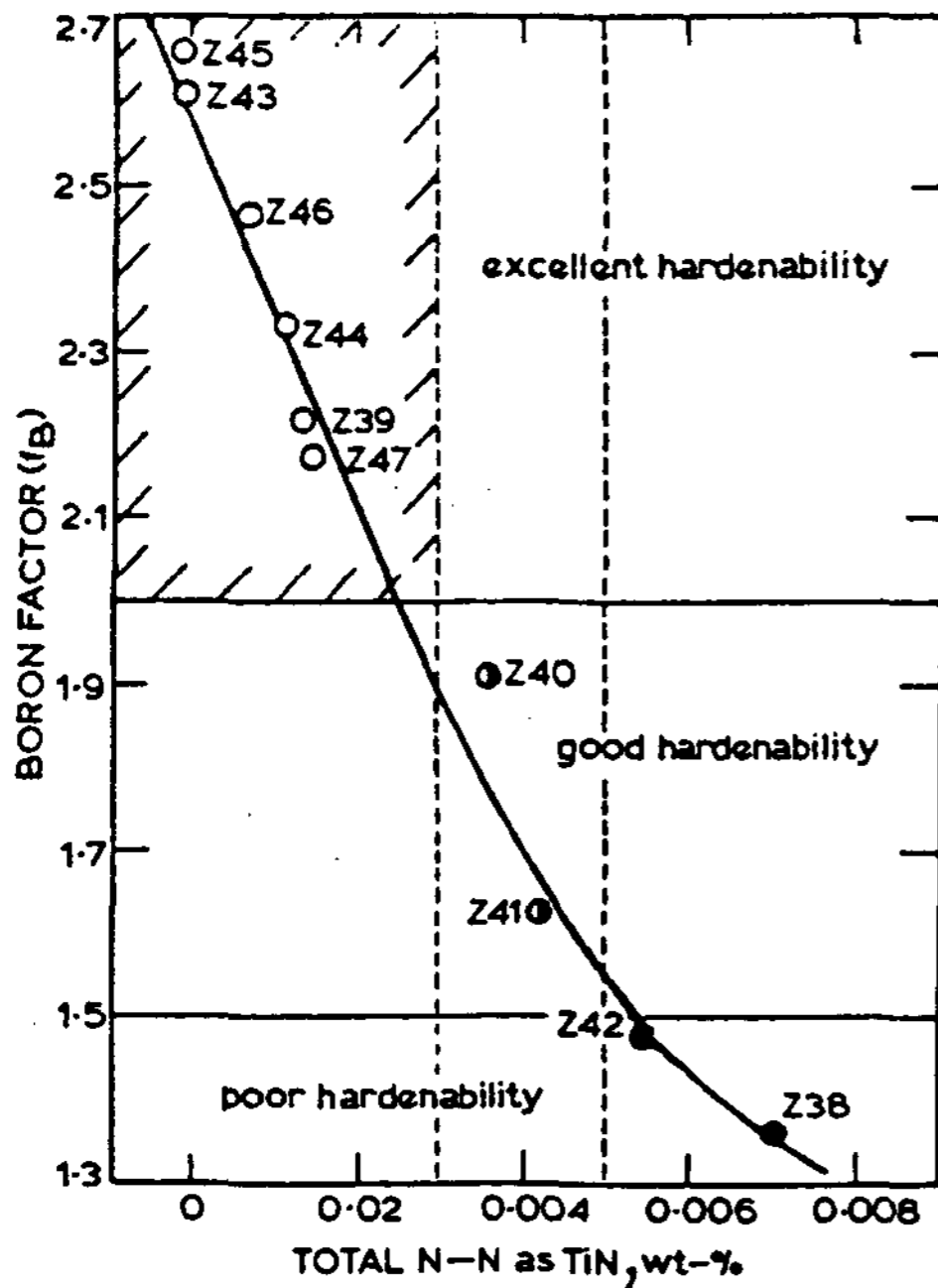


그림 8. 저 C-Mn-B강의 질소에 따른 소입성인 자의 변화

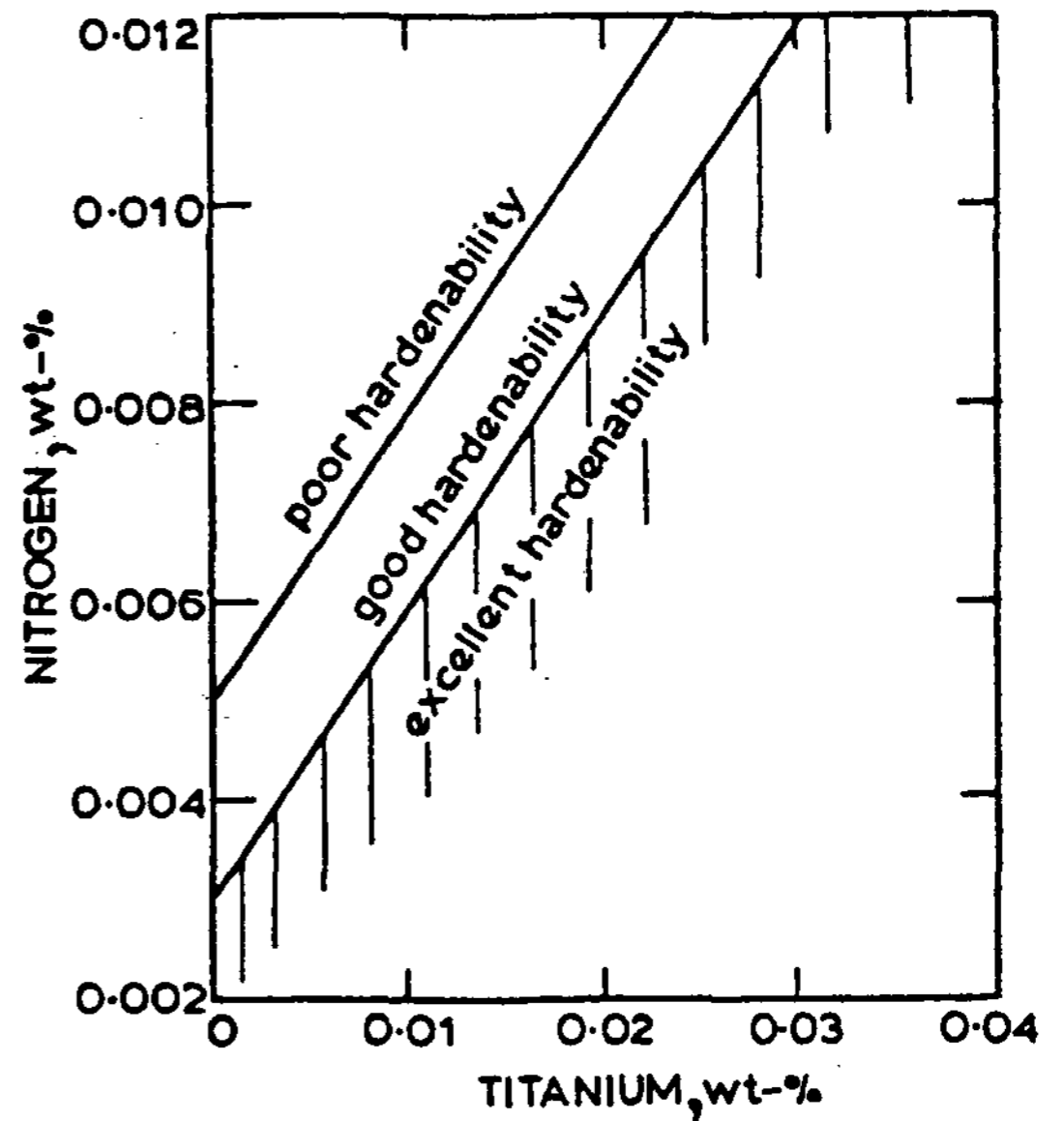


그림 9. 저 C-Mn-B강의 소입성에 미치는 N와 Ti의 영향

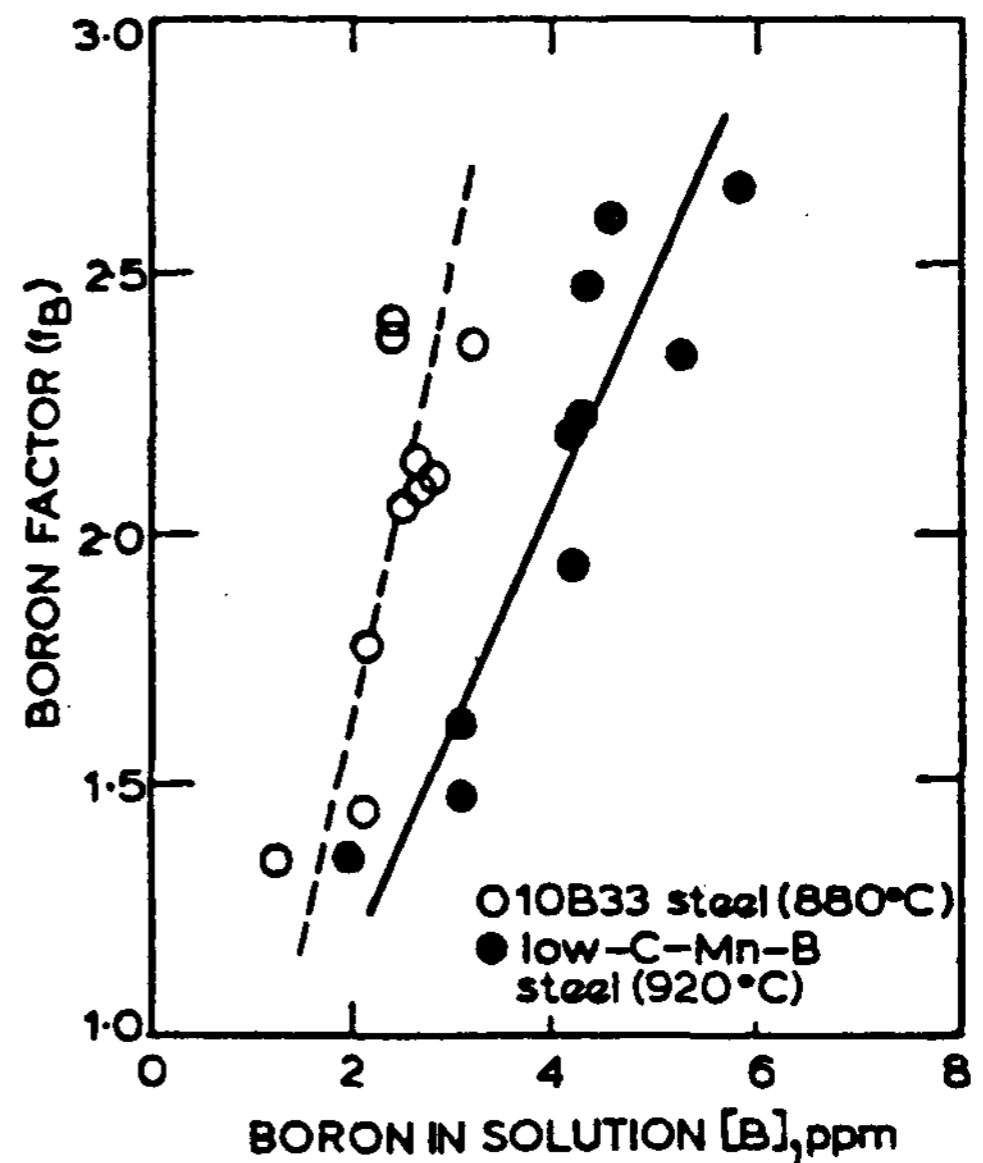


그림 10. 소입성인자에 미치는 고용B 량의 영향

다. 그림10에서와 같이 10B 33강에서는 3ppm의 고용B이, low C-Mn-B강에서는 4ppm의 고용B의 필요시 됨을 알수 있다.

Ueno등<sup>7)</sup>은 최근 Kapadia,<sup>2)</sup> Nakasato<sup>3)</sup> 등의

연구결과와 자신의 결과를 종합 검토해서 고용B 5ppm에서 최대 소입성 효과를 얻을수 있다고 보고하고 있다.

### 6. 결 언

최근 석유시추용 해양구조물등에서 피로특성의 향상등을 목적으로 B처리한 고장력주강등의 사용<sup>16)</sup>이 검토되고 있고, 성분의 가격저감 및 용접부의 저온균열성의 개선을 위한 B 처리가 적용되고 있다.

B처리주강은 주조상태로 후관의 고온가열 압연효과와 마찬가지로 B의 효과가 상실되는 경우도 있다. 그러나 응고후의 냉각속도가 작으면 일단 BN가 석출한후  $BN+(Al) \Rightarrow AlN+(B)$ 의 반응이 진행하여 소입성이 회복된다.

주강의 경우에는 조직개선의 목적으로 normalizing-소입-소려 혹은 2회 소입 소려등의 열처리를 행하는 것도 장려되고 있다. B은 미량으로 소입성을 향상시키는 거동을 보이지만, 확산속도가 빠르고, 입계에 편석하기 쉽고, N과 친화력이 큰 등 특징적 거동을 나타내기 때문에 이에 대한 좀더 정확한 이해가 필요시 된다고 하겠다.

### 참 고 문 헌

1) R.A. Grance and J.B. Michell : Trans. ASM, 53 (1961) p157  
 2) B.M. Kapadia, R.M. Brown and W.J. Murphy : Trans. Metall. Soc. AIME,

242(1968) p1689  
 3) F.Nakasato and M. Takahashi : Met. Technol., 6(1979) p102  
 4) 土生降, 宮田政祐, 關野昌藏, 合田進 : 鐵と鋼, 60 (1974) p1470  
 5) F.G. Melloy, P.R. Slimmon and P.P. Podgursky : Met. Trans., 4(1973) p2279  
 6) M. Ueno and T. Inoue : Trans, ISIJ, 13(1973) p157  
 7) M. Ueno and K. Itoh : Tetsu to Hagane, 74(1988) p910  
 8) W. J. Jaderska and J.E. Morral : Met.Trans.,(1972) p2933  
 9) S. Watanabe : Bulletin of JIM, 19 (1980) p804  
 10) H. Kaneko et al : J. of JIM, 30 (1966) p263  
 11) Ph. Maitrepierre, D. Thivellier and R. Tricot : Met. Trans., 6(1975) p287  
 12) 山中和夫, 大森請也 : 鐵と鋼, 62(1976) p885  
 13) S. Watanabe and H. Ohtani : Tetsu to Hagane, 66(1980) p506  
 14) S. Watansbe and H. Ohtani : Tetsu to Hagane, 64(1978) p113  
 15) R.C. Sharma and G.R. Purdy : Met. Trans., 5(1974) p939  
 16) 坂本傑, 大竹章夫, 衰島仲男 : 住友金屬, 30(1978) 62

◇ 表 紙 說 明 ◇  
 = 鐵 鑊 =

충청북도 유형문화재 제143호  
 소재지 : 충청북도 보은군 내속리면 법주사내  
 이것은 신라성덕왕 때(720) 조성되었다고 하는 철솥으로 옛날 법주사가 한창번영하여 삼천승도가 운집하여 있을 당시 장솥·혹은 밥솥으로 사용하였다고 전한다.  
 크기는 높이 1.2m 직경 2.7m, 둘레 10.8m나 되는 거대한 솥이다.