

Neutron Radiography를 이용한 고탄소흑연강에서 붕소 분석

우기도[†] · 양창호 · 박희찬 · 이창희* · 심철무* · 장진성** · 김현경***

전북대학교 신소재공학부, 공업기술연구소

*한국원자력연구소 하나로센터

**한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀

***한국표준과학연구원 소재특성평가센터

Boron Analysis in High Carbon Graphitized Steel using Neutron Autoradiography

K.D. Woo[†], C.H. Yang, H.C. Park*, C.H. Lee*, C.M. Shim*, J.S. Jang** and H.K. Kim

Division of Advanced Materials Engineering and RIIT, Chonbuk National University, Chonju, 561-756

*HANARO Utilization Technology Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon, 305-600

**Nuclear Materials Technology R & D Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon, 305-600

***Surface Analysis Group, Korea Research Institute of Standard and Science, Taejeon, 305-600

(2001년 10월 15일 받음, 2001년 12월 4일 최종수정본 받음)

Abstract To study the distribution of boron and the boron effect for nucleation of graphite in high carbon steel, neutron induced autoradiography method is used. High carbon steel is easy to make the graphitization by addition of boron. It is easy to analysis of boron distribution using neutron radiography with neutron fluence of $1.9 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ in the boron added high carbon steel. By the neutron induced autoradiography technique, it was found that the distribution of boron depended on boron content, graphitizing temperature and time. And by the analysis of secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and electron probe micro analysis (EPMA), boron or boride were acted at nucleation site of graphite in high carbon steel.

Keywords : steels, carbon & graphite, neutron radiography, nucleation, EPMA

1. 서 론

고품질의 철강소재 개발에 붕소 원소첨가가 널리 활용되고 있으며^{1~3)} 붕소는 각종 강에 첨가하므로써 경화능을 개선하고^{1~5)}, 가공 및 크리핑성을 개선하고^{6~9)}, 스텐레스강에서 입계부식성을 개선하고^{10,11)}, 고탄소 흑연강에서는 흑연화를 촉진시켜^{12,13)} 가공을 용이하게 할 수 있도록 한다. 이와 같은 붕소의 특성 때문에 붕소는 스텐레스강, Incoly강, 저탄소강, 고탄소강 등에 사용되어 왔다.

이와 같이 붕소가 첨가된 철강재의 각종 성질에 미치는 붕소의 영향을 알기 위해서는 붕소와 붕소 화합물의 분포를 정확히 분석할 수 있어야 될 뿐만 아니라 또 붕소의 석출거동도 조사할 필요가 있다. 특히 고탄소강의 흑연화처리시 세멘타이트로부터 변태되는 흑연의 핵생성에 붕소 및 붕소 화합물이 어떤 작용을 하는지 규명 할 필요가 있다. 그러나 일반적인 금속조직 조사방법으로는 붕소 및 붕소 화합물의 분포를 조사할 수 없으므로 현장에서 이들의 영향을 정량화 하는데 어려움이 있다. 붕소 및 붕소 화합물의 분포를 조사하기 위하여서는 IMMA (ion microprobe mass analyser), SIMS, EPMA와 neutron autoradiography 등이 이용되고 있다. 이들 중 neutron autoradiography법은 외국에서

붕소 분포 연구에 널리 사용되어 왔으나^{14~16)} 국내에서는 최근 스텐레스강에서의 붕소분포에 대한 연구가 진행되고 있고^{17,18)}, 고탄소강에 대한 붕소분포에 대한 연구는 거의 발표된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 고탄소 흑연강에서 붕소량의 변화 및 흑연화처리 조건의 변화에 따른 붕소 및 붕소 화합물의 분포를 neutron autoradiography 기술에 의하여 조사하고 이들이 고탄소강의 흑연화처리시 세멘타이트로부터 변태되는 흑연의 핵생성에 어떤 작용을 하는지 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

합금의 제조는 Table 1의 합금조성이 되도록 전해철과 고순도 Fe-Mn, Fe-Si, Fe-Cr, Fe-Mo 및 Fe-B 모합금을 이용하고 가탄제를 이용하여 정량하여 진공고주파 유도로를 이용하여 4각 금형에 주조하였다. 주괴의 편석을 제거하기 위하여 1200°C의 아르곤분위기에서 1시간 균질화처리를 한 후 1100°C에서 6.0mm와 4.0mm두께로 열간압연을 하였다. 권취온도를 일정하게 하기 위하여 600°C에서 1시간 유지한 후 공냉을 하였다.

흑연화 소둔처리는 시편을 680~800°C 관상로의 아르곤

[†] E-mail: kdwoo@moak.chonbuk.ac.kr

Table 1. Chemical compositions of specimens(wt%).

No	C	Si	Mn	B	N	P	S	Fe
B1	0.62	0.98	0.46	0.001	-	<0.01	<0.004	Bal.
B3	0.60	1.00	0.46	0.005	0.002	0.02	0.005	Bal.

분위기에서 흑연화처리를 행하였다. 흑연화 거동을 조사하기 위하여 각 온도에서 2~50시간 각각 유지한 후 공냉하였다.

조직관찰을 위하여 시편을 마운팅하여 연마지로 조연마 후 알루미나 분말로 세연마후 그 시편은 초음파세척기에서 알콜로 초음파 세척후 고압공기로 건조시켰다. 에칭은 3% Nital로 하였고 광학현미경을 이용하여 조직을 관찰하였다. 또한 흑연화 생성초기의 흑연모양 및 핵생성 장소를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Hitachi X-650)을 이용하였다. 상분석은 광학 현미경 조직에 나타난 개재물과 흑연 및 탄화물을 주사전자현미경 (JSM6400)과 붕소의 분포를 EPMA (CAMECA SX-51) 및 SIMS (Cameca IMS-4f)를 이용하여 분석하였다.

고용 붕소 및 붕소화합물의 분포를 측정하기 위하여 neutron induced microradiography 기술 [fission track etching (FTE)]을 이용하였다. 이 방법은 원자력 연구소의 "하나로 원자로"를 이용하여 solid state nuclear track detector (SSNTD) 인 $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ 으로 부터 방출된 charged된 입자들의 track detection에 기본을 두고 있다. 즉 중성자 조사를 위한 시편을 흑연화소둔 처리한 후 resin을 이용하여 cold 마운팅하였다. 조사시험을 위하여 PTS (pneumatic transfer system)을 이용하여 polyethylene rabbit에¹⁸⁾ 시편을 장진하기 위하여 cold mount의 직경은 22mm로 하였다. 시편을 조연마 및 정연마한 후 시편에

Kodak사 제품인 cellulose nitride film (CN-85)을 부착시켜 조사공내로 이송시켜 열중성자 조사량 (thermal neutron fluence)을 $1.9 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 로 결정한 후 이에 맞도록 조사강도 (24MW) 및 시간 (1sec)을 결정하였다. 중성자 조사시험이 끝난 시료는 냉각후 필름을 시편으로부터 분리한 후 2.5N NaOH액을 50°C에서 13~20분 에칭하였다. 필름을 증류수에서 세척한 후 건조하고 현미경으로 track을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 붕소량 변화에 따른 흑연화처리재의 조직변화

Fig. 1은 붕소량 변화와 흑연화 온도변화에 따른 흑연화처리재의 조직변화를 나타낸 것으로서 700°C 및 720°C에서 50시간 흑연화 처리한 조직사진이다. 붕소의 양이 증가하면 흑연화가 촉진되는 것을 알 수 있다. 붕소를 미량 첨가한 B1합금의 경우는 모든 온도에서 50시간 흑연화 소둔 처리에서도 흑연은 미량 석출되고 대부분은 미세한 구상 세멘타이트와 페라이트의 혼합조직을 나타내고 있다. B3합금의 경우는 700°C와 720°C 소둔 온도에서 50시간 흑연화소둔 처리에 의하여 흑연이 다량 석출되었으며 기지에서 세멘타이트는 대부분 소멸되고 페라이트로 변태되었다. 흑연화 성장속도는 소둔 온도가 높은 720°C에서 조대한 흑연이 조대한 페라이트 기지에 미량의 탄화물과 혼재하고 있다. 따라서 B3합금의 경우에는 700°C에서 흑연의 핵생성이 720°C

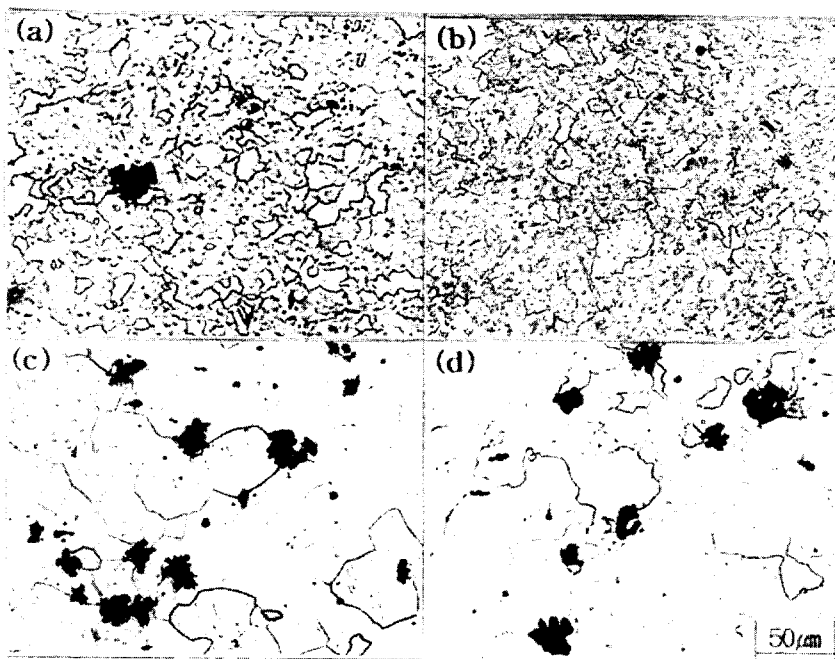


Fig. 1. Microstructures of B addition steels annealed at 700 and 720°C for 50hrs. (a) B1 steel(700°C/50hrs) (b) B1 steel(720°C/50hrs) (c) B3 steel(700°C/50hrs) (d) B3 steel(720°C/50hrs)

에서 보다 잘 일어나고 있는 것을 흑연의 입자수로부터 알 수 있으며 이와 같은 결과는 전자현미경의 관찰로부터 알 수 있었다. 또한 흑연화는 소둔온도 뿐만 아니라 소둔시간에도 크게 영향을 받았다.¹⁹⁾

흑연화소둔처리에 의해 대부분의 세멘타이트는 입계에서 흑연으로 불균일하게 석출되는 것을 주사전자 현미경으로 관찰에 의해 알 수 있다.^{12,13)} 그러나 일부의 흑연은 입내에 석출되어 있는 것으로 확인되었는데, 이는 열간압연후 공냉에서 페라이트의 핵생성 위치를 부여한 결함 등이 이 상태로 잔존하여 핵발생의 위치를 부여하기 때문에 생성되었거나, 붕소의 편석 및 B와 N의 화합물인 BN과 같은 개재물이 입내에 불균일하게 편석되어 흑연의 핵생성 장소로 작용하기 때문이다.²⁰⁾ 한편, 흑연이 입계에서 핵생성 되었지만 결정립의 성장으로 인하여 입내에 유입하게 되는 경우도 배제할 수 없는데, 이는 neutron autoradiography의 결과, 붕소집합체가 불균일하게 석출되는 것으로 보아 가능성이 충분하다고 시료된다. 또한, 붕소를 다량 첨가한 흑연강에서 흑연이 미세하게 되는 것은 BN의 다량 존재에 의한 흑연의 핵이 동시에 다량 생성되어 성장되기 때문이라고 생각된다.

3.2. Neutron autoradiography에 의한 고탄소강에서 붕소의 분포 조사

Fig. 2는 붕소를 미량 첨가한 고탄소강 (B1)을 700℃에

서 10시간 (a) 및 50시간 (b) 흑연화 처리후 neutron autoradiography로 붕소의 분포를 고배율로 조사한 사진으로서 붕소의 존재에 의한 미세한 track이 잘 나타나고 있다. 이들 track들은 중성자의 조사에 의하여 붕소가 Li으로 핵분열시 나오는 입자에 조사된 것을 에칭에 의하여 나타낸 것이다. 붕소의 존재에 의한 track의 크기는 700℃에서 흑연화소둔의 온도 및 소둔시간의 증가에 따라 증가하였으나 그 밀도는 감소하였다. 700℃에서 10시간 흑연화 소둔한 경우에는 큰 track들이 잘 보이지 않는 반면 50시간 흑연화 소둔한 경우에는 약 3~5μm정도 크기의 track이 다수 관찰되며 미세한 track은 대부분 소멸되었다. 이것은 고온에서 열처리시 붕소가 석출되어 성장하기 때문이다. 붕소 track의 크기는 흑연화 처리한 흑연강에서의 흑연의 크기와 거의 같다. Fig. 3에서와 같이 750℃의 10시간 및 50시간 소둔처리한 경우는 star형태와 구상형태의 track들이 존재하고 있는 반면 미세한 track은 대부분 소멸되었다. 이와 같은 결과에 의하면 고탄소강에서 붕소의 분포 및 크기는 흑연화소둔 시간과 온도에 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

붕소가 첨가된 강을 소둔처리시 N이 존재하지 않으면 Fe₂B가 형성될 수 있으나 N이 존재시 BN의 생성 자유에너지가 Fe₂B보다 낮으므로 큰 입자는 붕소 화합물 즉 BN 중의 붕소에 의하여 감광된 입자로 생각되며 작은 입자는

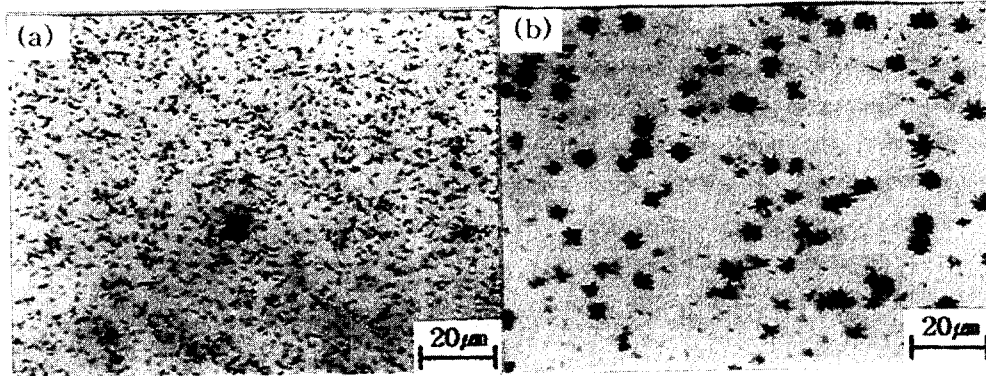


Fig. 2. Autoradiographs of boron added(B1) high carbon steel. (a) Graphitization at 700℃/10hrs (b) Graphitization at 700℃/50hrs.

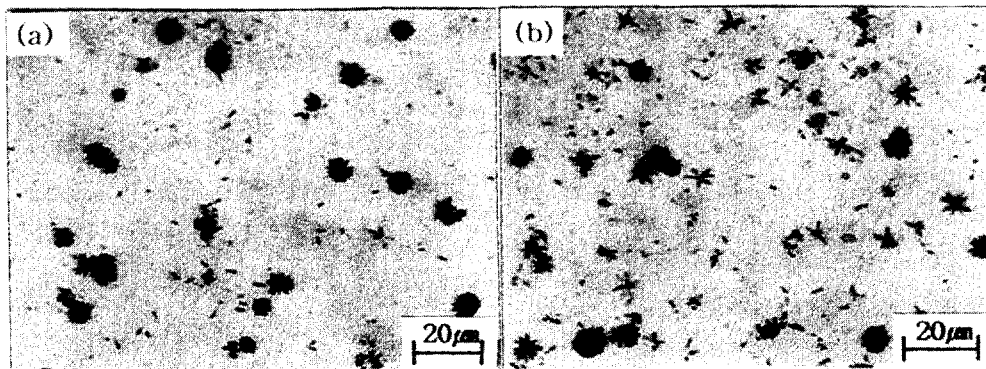


Fig. 3. Autoradiographs of boron added(B1) high carbon steel. (a) Graphitization at 750℃/10hrs (b) Graphitization at 750℃/50hrs.

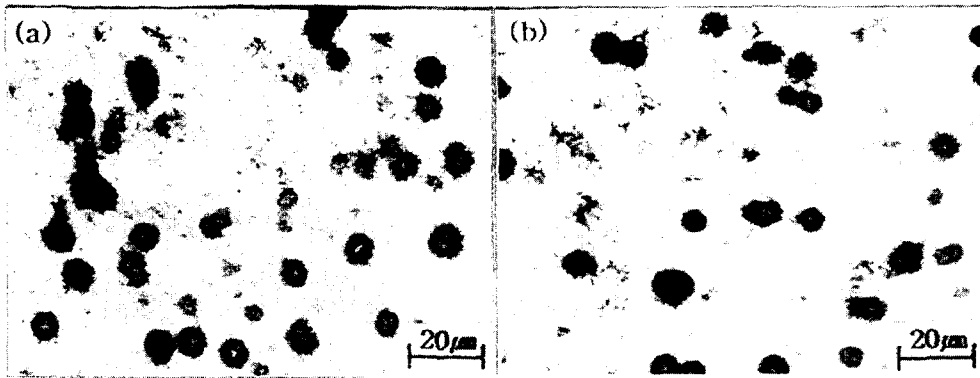


Fig. 4. Autoradiographs of boron added(B3) high carbon steel. (a) Graphitization at 700°C/10hrs
(b) Graphitization at 700°C/50hrs.

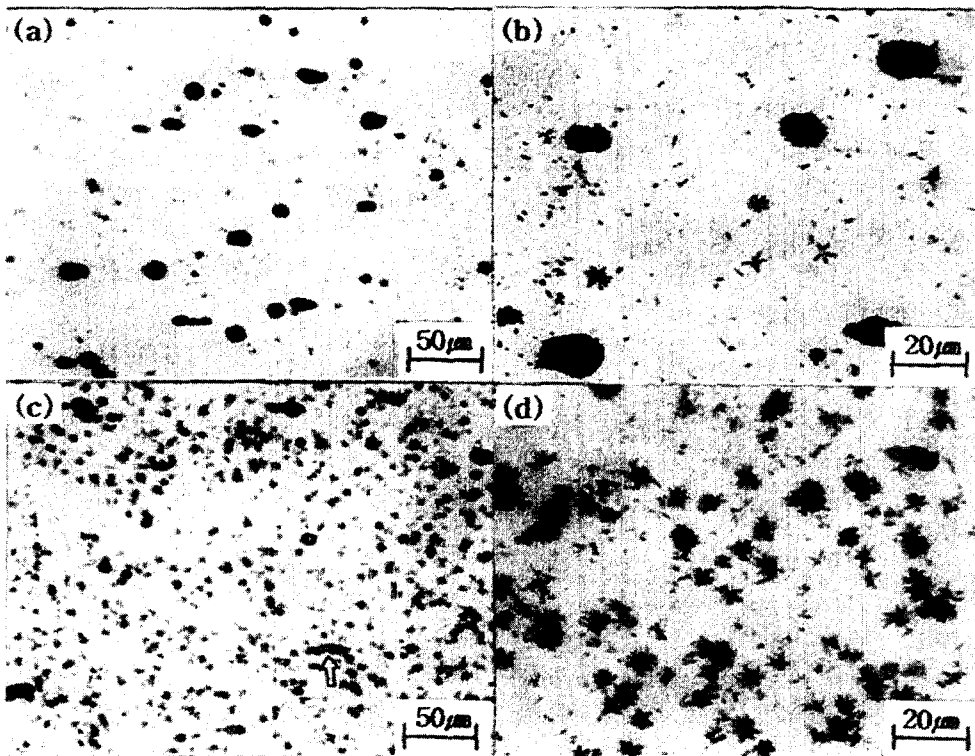


Fig. 5. Autoradiographs of boron added(B3) high carbon steel. (a), (b) : Graphitization at 750°C/10hrs
(c), (d) : Graphitization at 750°C/50hrs.

고용된 붕소에 의한 것으로 사료된다.^{3~5)} 그리고 매우 미세한 입자는 고용된 Si 원자에 기인한 것으로 보고되고 있다.²⁾ 붕소를 첨가시 입계는 물론 입내에서도 흑연이 석출되었다.¹³⁾ 일반적으로 붕소는 입계에 주로 편석된다는 neutron autoradiography에 의한 연구결과가 보고되어 있다.^{3,6)} 만일 붕소가 미량 첨가된 고탄소강을 750°C의 10시간 및 50시간 소둔처리시 큰 붕소의 존재로 보아 이들이 흑연이 핵생성을 촉진시켜 흑연이 생성되었을 것으로 사료된다.

Fig. 4는 붕소의 양이 많은 B3 시편을 700°C에서 각각 10시간 및 50시간, 그리고 Fig. 5는 750°C에서 10시간 및 50시간 흑연화 소둔후 neutron autoradiography로 붕소의 분포를 각각 관찰한 그림이다. 붕소의 분포 및 크기에

미치는 흑연화 소둔 시간 및 온도에 미치는 영향은 앞의 B1 시편과 상이하였다. Fig. 4로부터 10시간 흑연화 처리시 붕소의 존재에 의한 track은 8~15μm 정도 크기의 구상 붕소집합체 track이 존재하였으며 소수의 star와 같은 track도 공존하고 있다. 큰 붕소집합체의 core의 색깔이 희게 나타나는 것으로 보아 이 붕소집합체는 BN에 의한 것으로 사료된다. 그러나 Fig. 5(c)에서와 같이 750°C에서 50시간 소둔처리시 star와 같은 track의 밀도가 크게 감소한 반면 track들의 합체에 의하여 10~20μm 정도 크기의 붕소 집합체가 불균일 하게 존재하였다. 이것은 750°C에서 50시간 흑연화처리시 붕소가 기지에 재고용되기 때문이라 사료된다. 또한 10시간 흑연화소둔시 나타나지 않던 새로운

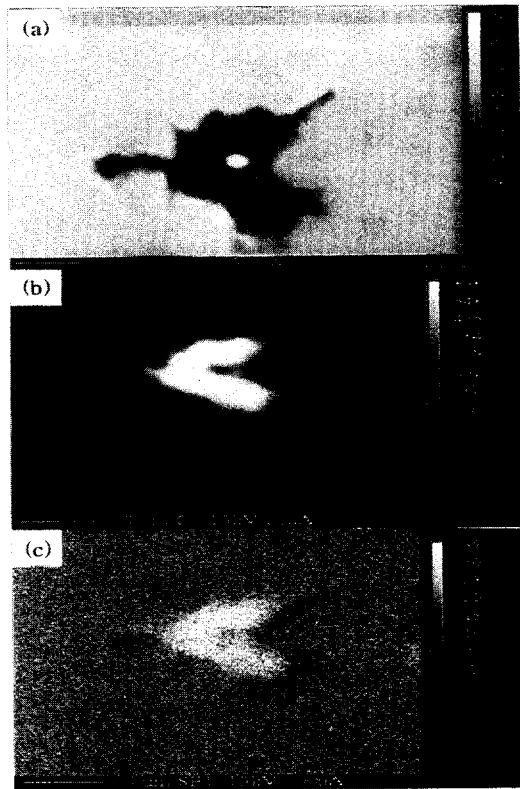


Fig. 6. X-ray microanalysis of graphite in boron added(B3) high carbon steel annealed at 700°C for 25hrs. (a) Secondary electron image, (b) C K α ray image, (c) B K α ray image

화합물 형태의 상(화살표)이 나타나게 된다. 이와 같은 화합물은 고온에서 생성이 가능한 철과 붕소의 화합물이라고 생각된다.^{3~5)}

상기와 같은 붕소의 관찰 결과 B1시편의 경우 750°C에서 흑연화가 용이하게 되며 B3시편의 경우에는 700°C에서 10시간 정도면 흑연화가 잘 진행되고 750°C에서는 오히려 흑연화가 억제된다고 사료된다.

흑연화는 700°C 및 750°C에서 흑연화 소둔 후 흑연의 형태, 크기 및 분포를 neutron autoradiography로 관찰한 결과 붕소의 분포, 크기 및 량과 잘 일치하고 있으며 그 형태는 구상인 경우가 star형태 보다 흑연의 생성과 잘 일치하고 있었다. Fig. 4에 의하면 붕소의 집합체인 큰 입자는 불균일 분포를 나타내고 있으며 Fig. 1의 흑연 크기와 비교하면 그 크기가 잘 일치되며 분포 역시 유사한 것으로 보아 붕소가 흑연의 핵생성에 영향을 주었다고 사료된다.

3.3 EPMA 및 SIMS에 의한 붕소 분석

Neutron autoradiography는 붕소의 크기 및 분포만 확인할 수 있었지만 이들이 흑연과 어떠한 관계가 있는지는 확인할 수 없었으므로 흑연과의 관계를 조사하기 위하여 750°C에서 50시간 흑연화소둔한 B3 강을 이용하여 EPMA와 SIMS로 흑연에서 탄소와 붕소를 동시에 조사하였다.

붕소가 흑연의 핵생성에 어떤 영향을 미치는가를 조사하기 위하여 EPMA를 이용하여 석출된 흑연에 대하여 C, B 등의 원소를 분석하여 보았으며 그 결과는 Fig. 6과 같다.

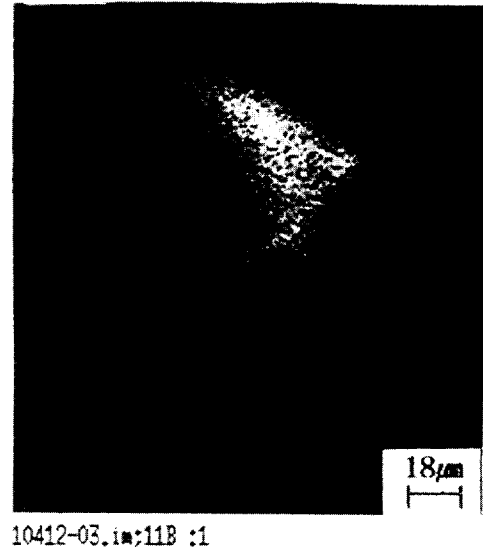


Fig. 7. The element maps for B from SIMS in B3 steel annealed at 750°C for 50hrs.

기존 연구자들의 EPMA에 의한 붕소분석 연구 결과 흑연 부위에 붕소와 질소가 기지보다 많이 편석된 것¹³⁾과 Fig. 6에 의하면 흑연의 내부에 탄소와 붕소의 농도가 높게 나타난 것으로부터 BN의 개재물이 흑연의 핵 생성에 영향을 미친 것으로 사료된다. 이와 같이 BN이 흑연의 핵생성 장소가 된다는 것은 Iwamoto 등이 TEM에 의하여 보고되었다.²⁰⁾

흑연은 육방정구조를 가지며, 페라이트에 비하여 밀도가 낮기 때문에 결정결합이 적은 페라이트중에서의 핵생성에 큰 strain이 생기게 됨으로 페라이트-세멘타이트간의 상경계, 페라이트-개재물의 계면, 전위, 페라이트입계, 공극 등의 결정결합에서 흑연의 핵생성이 용이하다.⁹⁾ 오스테나이트에서 직접 흑연이 석출하는 경우에는 불균일 핵생성과 성장의 과정에서 되는, 개재물의 표면에서 우선 핵생성되며, 세멘타이트의 분해에 따라서 흑연이 석출될 때에는 개재물의 표면이 우선적인 핵생성 장소로 작용한다는 보고가 있다.¹⁸⁾ 또, BN의 결정구조는 흑연과 같은 육방정이고, 격자상수도 비슷하기 때문에 흑연이 석출하는 핵으로 작용하기가 용이하며, 흑연립의 크기를 미세화시켜 흑연립 수를 크게 증가시키는 것으로 알려져 있다. 붕소의 고용한계가 850~925°C에서 약 0.001% 정도로 오스테나이트에 고용되는 붕소는 미량이며 고용한을 초과하는 경우 과잉 붕소는 BN의 형태로 입계와 입내에 균일하게 석출하여 흑연의 핵생성 장소로 작용하게 될 것이고, 흑연 핵생성 장소의 증가에 따라 결과적으로 흑연입자의 수가 증가하고, 따라서 각각의 흑연핵의 크기는 핵생성 장소의 수에 비례적으로 미세해지는 것으로 보고되어 있다.^{12,13)}

또한 붕소를 다량 첨가한 탄소강을 750°C에서 50시간 흑연화소둔 시킨 시편의 흑연에서 붕소의 분포를 조사하기 위하여 SIMS로 분석하여 보았으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 붕소는 탄소강에서 20~30 μ m 정도의 크기로 불

균일하게 분포하고 있는 것을 보여준다. 이와 같은 불균일 분포된 붕소가 입계, 3중점 또는 전위와 같은 곳에 생성되는 지는 SIMS로서는 알 수 없었다. 이것은 SIMS가 극히 미세한 부분에 대하여 분석되기 때문이다.

4. 결 론

1) 중성자 조사량이 $1.9 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ [빔 강도가 24MW에서 1초간 조사시]로 할때 고탄소강에서의 붕소의 분석을 용이하게 할 수 있었다.

2) Neutron autoradiography로 조사한 고탄소강에서 붕소의 분포는 불균일 하였으며 붕소가 0.005% 첨가된 고탄소강의 경우 750°C에서 50시간 흑연화 소둔시 새로운 붕소화합물이 형성되었으며 이 화합물은 Fe와 B의 화합물로 사료된다. 그러나 0.001% 붕소를 첨가 탄소강에서는 새로운 붕소화합물이 생성되지 않았다.

3) 고탄소강에서 붕소의 분포는 붕소의 량과 흑연화 소둔 온도 및 시간에 따라 영향을 받게 되었다. 그러나 소둔 온도가 과도하게 높은 750°C에서는 0.005%B 첨가된 합금이 10시간에서도 이미 붕소집합체의 성장이 일어나고 있었으며 50시간 소둔처리시 붕소가 기지에 재고용되는 현상이 나타났다.

4) SIMS 및 EPMA 분석에 의하면 흑연의 자리에 붕소가 공존하고 있는 것으로 보아 붕소가 흑연의 핵 생성에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구기반확충사업중 하나라이용 연구지원사업 과제(2000년 12월)로 지원된 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 한국과학기술기초지원연구원의 EPMA 분석을 해주신 이석훈 박사께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D.T. Llewellyn, Ironmaking and steelmaking, 20, 338 (1993).
2. J.C. Choi, I.M. Park, Jujo, 10, 202 (1990).
3. R.A. Grange and J.B. Michell, Trans. ASM, 53, 157 (1961).
4. Encyclopedia of Materials Science and Engineering, ed., by M.B. Bever, Vol.1, pp.405-407, Pergamon Press, Ox-

- ford, England (1986).
5. F.G. Melloy, P.R. Slimmon and P.P. Podgursky, Met. Trans., 4, 2279 (1973).
6. L.F. Porter, The present status and future of boron steels, ed. by S.K. Banerji and J.E. Morral, AIME, Pennsylvania, p.199-211 (1980).
7. S.R. Keown, Scand. J. Metall., 3, 59 (1973).
8. B.J. Thomas and G. Henry in Proc. Conf., 'Boron in steel' ed. by S.K. Banerji and J.E. Morral, Milwaukee, WI, TMS-AIME (1979).
9. T.M. Williams, Met. Sci., 6 (1972).
10. H.J. Goldschmit, J. Iron Steel Inst. 209 (1975).
11. R. Otterberg and W. Roberts, in 'Stainless steel 84', ed. S.K. Banerji and J.E. Morral, London, The Institute of Metals (1984).
12. K.D. Woo, Y.K. Park, S.W. Kim, Y.C. Jin, "A study on the effect of alloying elements on graphitization in high carbon steel", Report to POSCO as document number 95K012, Chonbuk National University (1996).
13. K.D. Woo and Y.K. Park, "Graphitization behavior of Fe-Si-Mn-B system and Fe-Ni-B system high carbon steel", Report to POSCO as document number 96KC043, Chonbuk National University (1997).
14. A. Brown, J.D. Garnish and R.W. K. Honeycomb : Metal Science, 8, 317 (1974).
15. E.M. GrinBerg, E.S. Miroshnik and G.G. Laricheva : Nucl. Tracks Radiat. Meas., 21, 369 (1993).
16. H. Tanaka, N. Kondo, K. Fujita and K. ShiBata : Trans. ISIJ, 30, 646 (1990).
17. H.J. Kim, J.H. Ho, J.S. Jang, Z. En, N. Jurneav and M. M. Usmanova : J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 216, 117 (1997).
18. J.S. Jang, "A study on the behavior of boron on iron-base alloys by neutron induced autoradiography", Report to Korea Atomic Energy Research Institute, 2001.
19. K.D. Woo, "Effect of boron for nucleation of graphite formation in high carbon steel with neutron radiography", Report to Ministry of Science & Technology, Chonbuk National University (2001).
20. Takashi Iwamoto, CAMP-ISIJ, 8, 1378 (1995).