저탄소 보론강의 경화능에 미치는 W 첨가의 영향

황병철[†]

서울과학기술대학교 신소재공학과

Effect of W Addition on the Hardenability of Low-Carbon Boron Steels

Byoungchul Hwang[†]

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of
Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

(2014년 7월 30일 접수: 2014년 8월 18일 최종수정: 2014년 8월 18일 채택)

Abstract The effect of tungsten (W) addition on the hardenability of low-carbon boron steels was investigated using dilatometry, microstructural observations and secondary ion mass spectroscopy. The hardenability was discussed with respect to transformation behaviour aspects depending on the segregation and precipitation of boron at austenite grain boundaries. A critical cooling rate producing a hardness corresponding to 90 % martensite structure was measured from a hardness distribution plot, and was used as a criterion to estimate hardenability at faster cooling rates. In the low-carbon boron steel, the addition of 0.50 wt.% W was comparable to that of 0.20 wt.% molybdenum in terms of critical cooling rate, indicating hardenability at faster cooling rates. However, the addition of 0.50 wt.% W was not more effective than the addition of 0.20 wt.% molybdenum at slower cooling rates. The addition of 0.20 wt.% molybdenum completely suppressed the formation of eutectoid ferrite even at the slow cooling rate of 0.2 °C/s, while the addition of 0.50 wt.% W did not, even at the cooling rate of 1.0 °C/s. Therefore, it was found that the effect of alloying elements on the hardenability of low-carbon boron steels can be differently evaluated according to cooling rate.

Key words boron steel, hardenability, tungsten, molybdenum, cooling rate.

1. 서 론

보론(B)은 일반적인 다른 합금원소와 달리 수십 ppm 이하의 미량 첨가를 통해서도 강의 경화능을 크게 증가시키는 효과적인 경화능 원소로 잘 알려져 있다. B 첨가에 의한 경화능 향상 효과는 1) B의 입계 편석(grain boundary segregation)에 의한 결정립계의 에너지 감소, 2) B에 의한 입계 Fe의 자기 확산계수 감소, 3) 기지와 정합을 이루는 미세한 보론 화합물의 형성, 4) B의 입계 편석으로 인한 결정립계의 핵생성 자리 소멸 등으로 인해 초석 페라이트의 핵생성이 억제되기 때문인 것으로 알려져 있으나 분석기술의 한계로 아직까지 B에 의한 경화능 향상기구를 명확하게 규명하는 데는 한계가 있는

실정이다.¹⁻³⁾

일반적으로 B이 첨가된 강(이하 보론강)의 경화능은 오스테나이트 입계의 B 농도에 따른 B의 편석과 석출 거동에 크게 의존하는 것으로 보고되어 있다.¹⁻⁵⁾ B은 강 중 고용도가 낮기 때문에 열처리 조건에 따라 과잉의 B이 입계에 편석될 경우 $M_{23}(C,B)_6$ 석출물이 형성되어 경화능을 감소시키기도 하고, 다른 합금원소와의 상호작용에 의해 석출물의 형성을 억제함으로써 B의 입계 편석 농도를 높여 경화능을 더욱 증가시키기도 한다.^{4,7)} 이들 석출물은 B의 소멸처로도 작용하여 결정립계에 있는 B 농도를 낮추기 때문에 B의 경화능 효과를 감소시키는 역할을 일부 하기도 한다. 과거에는 $M_{23}(C,B)_6$ 석출물의 크기가 미세한 경우 결정립계에서 페라이트 핵생성을 억

[†]Corresponding author

E-Mail : bhwang@seoultech.ac.kr (B. Hwang, Seoul Nat'l Univ. of Sci. & Tech.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

제할 가능성이 있다고 알려졌지만, 최근 연구결과들에서는 $M_{23}(C,B)_6$ 석출에 의한 경화능 감소 효과에 대한 보고가 대부분을 차지하고 있다.⁵⁾

최근 고유가와 함께 대표적인 경화능 원소인 Mo, Cr, Ni 등의 합금원소 가격이 높아짐에 따라 보론강에 제3의 다른 합금원소를 첨가하여 보론강의 경화능 효과를 더욱 향상시키려는 연구가 폭넓게 진행되고 있다.⁵⁻⁸⁾ 현재 Mo은 다른 합금원소에 비해 보론강의 경화능 향상에 매우 효과적인 원소로 알려져 있는데, Asahi는 보론강에서 Mo이 C와 상호작용하여 Mo-C 클러스터(cluster)를 형성하기 때문에 C의 확산을 지연시켜 오스테나이트 결정립계에 형성되는 $M_{23}(C,B)_6$ 석출이 억제되고, B의 편석 농도가 증가되어 경화능을 증가시키는 것으로 보고하였다.⁶⁾ 한편 Hwang 등은 열역학 계산을 통해 보론강의 경화능을 합금원소에 따른 $M_{23}(C,B)_6$ 석출물의 상안정성(phase stability) 관점에서 해석한 바 있다.⁷⁾ 본 연구에서는 보론강의 경화능을 효과적으로 증가시키기 위하여 C와 친화력이 높은 W를 포함한 보론강을 제조한 후 냉각 속도에 따른 미세조직, 변태 온도, 경도의 변화로부터 경화능을 다양하게 평가하고, 이를 통해 보론강의 경화능에 미치는 W의 영향을 B의 편석과 석출 거동 관점에서 이해하고자 하였다.

2. 실험 방법

보론강의 경화능에 미치는 W의 영향을 이해하기 위하여 B 농도를 0.002 wt.% (20 ppm)로 고정하고, W를 0.05, 0.25, 0.50 wt.% 씩 각각 첨가하고, 비교재로 Mo을 0.20 wt.% 첨가하여 총 5 종류의 보론강 시편을 제조하였다. 이들 시편들에서 B이 BN로 형성되는 것을 막기 위해 질소(N)를 AlN, TiN으로 고정시키고자 Ti와 Al를 각각 0.015, 0.03 wt.%씩 첨가하였다.²⁾ 이들 보론강의 자세한 화학조성은 Table 1에 나와 있다.

본 연구에서 사용된 보론강 시편들은 진공 유도용해로를 이용하여 30 kg의 잉곳으로 제조한 후 1,200 °C로 재가열하여 950 °C 이상의 온도에서 두께 20 mm로 열간 압연하였다. 압연된 판재로부터 길이 10 mm, 지름 3 mm의 원통형 시편을 가공한 후 가열 온도와 냉각 속도를

정밀하게 제어할 수 있는 선팽창 분석 장치(Dilatometer, Dilatronic III, Theta Inc., USA)로 열처리를 수행하여 시편의 경화능을 평가하였다. 이를 위해 시편들을 900 °C와 1,100 °C에서 각각 5 분간 유지한 후 0.2~50 °C/s 범위의 냉각 속도로 상온까지 냉각하고, 미세조직 분석과 경도 시험을 실시하였다.

최근 강재의 경화능을 정량적으로 평가하기 위하여 특정한 경화 조직(베이나이트 또는 마르텐사이트)이나 경화된 경도값을 가지는 임계 냉각 속도(critical cooling rate)를 측정하는 방법이 도입되고 있는데, 대표적으로 사용되고 있는 것이 90 % 마르텐사이트 조직의 경도값을 갖기 위한 임계 냉각 속도(V_{c-90})이다.^{3,6,9)} 본 연구에서는 여러 냉각 속도에서 얻어진 경도값을 90 % 마르텐사이트 조직의 경도값과 비교하여 임계 냉각 속도(V_{c-90})로 경화능을 구하였다. 임계 냉각 속도가 느리면 경화능이 높고, 임계 냉각 속도가 빠르면 경화능이 낮다고 할 수 있다.

한편 보론강의 경화능에 미치는 W의 영향을 구체적으로 이해하기 위하여 9 % Ni이 첨가된 보론강 모델 합금을 제조한 후 냉각 속도에 따른 B의 편석 및 석출 거동을 분석하였다. 오스테나이트 입계에 편석되는 B 분포를 관찰하기 위하여 모델 합금 시편들을 900 °C에서 5 분간 열처리한 후 3.0 °C/s의 냉각 속도로 650 °C까지 냉각한 후 급랭하였다. 이와 같이 열처리된 시편들에 대하여 2차 이온 질량 분석기(SIMS, secondary ion mass spectroscopy)를 이용하여 B 분포를 관찰하였다.

3. 결 과

Fig. 1에 다양한 W 함량을 갖는 보론강의 연속냉각 변태(continuous cooling transformation) 곡선을 나타내고, 베이나이트 변태 시작 온도(B_s)와 마르텐사이트 변태 시작 온도(M_s)를 점선으로 표시하였다.¹⁰⁾ 오스테나이트화 온도에 관계없이 W 함량이 많아짐에 따라 변태 시작과 종료 온도가 모두 서서히 낮아져 경화능이 증가되는 것을 알 수 있다. 연속냉각 곡선을 자세히 살펴보면, 0.05 wt.% W 첨가 시 모든 냉각 속도에서 변태 시작과 종료 온도는 크게 변하지 않지만, 0.25와 0.50 wt.% W 첨가 시에는 오스테나이트화 온도에 관계없이 대부분의 냉각 속

Table 1. Chemical composition of low-carbon boron steel specimens (wt.%).

Specimen	C	Si	Mn	W	Mo	B	Ti	Al
Base	0.10	0.31	1.52	-	-	0.0023	0.017	0.036
0.05 W	0.10	0.30	1.49	0.05	-	0.0018	0.016	0.030
0.25 W	0.10	0.31	1.50	0.25	-	0.0019	0.016	0.027
0.50 W	0.10	0.30	1.48	0.51	-	0.0021	0.015	0.027
0.20 Mo	0.10	0.30	1.47	-	0.20	0.0020	0.016	0.029

Fig. 1. Continuous cooling transformation diagrams showing the transformation start and finish temperatures of low-carbon boron steels cooled from (a) 900 °C and (b) 1,000 °C. The dotted parallel lines indicate the bainite start(B_s) and martensite start(M_s) temperatures calculated by empirical equations considering the chemical compositions of the investigated boron steels.¹⁰⁾

Fig. 2. Optical micrographs and Vickers hardness(VHN) of the base, 0.05 W, 0.25 W, and 0.50 W steel specimens cooled with various rates from 900 °C. The dotted lines represent boundaries having 90 % martensite structure.

도에서 변태 종료 온도가 크게 낮아졌다. 20 °C/s 이상의 빠른 냉각 속도에서는 마르텐사이트 변태로 인해 변태 종료 온도가 큰 차이를 나타내지 않았다. 특히 900 °C에서 냉각된 0.50 wt.% 첨가의 경우 변태 시작 온도가 크게 낮아져 경화능이 더욱 향상되었다. 따라서 0.25 wt.% 이상의 W 첨가는 보론강의 경화능 향상 효과에 큰 영향을 미치며, 낮은 오스테나이트화 온도와 느린 냉각 속도에서 그 효과가 상대적으로 우수함을 알 수 있었다.

오스테나이트화 온도와 냉각 속도에 따라 연속 냉각된 보론강 시편의 미세조직과 경도 변화를 Fig. 2와 Fig. 3

에 나타내고, 이들 시험 결과를 토대로 마르텐사이트가 90 % 이상 존재하는 미세조직의 경계를 점선으로 표시하였다.¹¹⁾ 오스테나이트화 온도와 관계없이 0.05, 0.25, 0.50 wt.% W이 첨가된 시편의 경우 각각 10 °C/s, 3 °C/s, 1 °C/s 이상의 속도로 냉각 시 초석 페라이트의 생성이 대부분 억제되어 저온 변태조직(베이나이트 또는 마르텐사이트)이 주로 형성되었다. 한편 0.50 wt.% W 첨가 시 낮은 오스테나이트화 온도에서는 변태 종료 온도가 크게 낮아지고, 10 °C/s의 냉각 속도에서도 90 % 이상의 마르텐사이트가 형성되어 경화능이 상대적으로 높

Fig. 3. Optical micrographs and Vickers hardness of the base, 0.05 W, 0.25 W, and 0.50 W steel specimens cooled with various rates from 1,100 °C. The dotted lines represent boundaries having 90 % martensite structure.

은 것으로 나타났다. 이는 비평형 편석(non-equilibrium segregation) 관점으로 볼 때 오스테나이트화 온도에서 낮은 온도로 냉각 시 평형 공공(vacancy) 농도 차이로 공공-B의 결합물이 오스테나이트 결정립계로 이동하는데, 오스테나이트화 온도가 상대적으로 높을 경우 B가 결정립계에 과잉으로 편석되어 오스테나이트 입계에 $M_{23}(C,B)_6$ 석출물을 형성함으로써 경화능이 감소되기 때문으로 생각할 수 있다.^{6,12-15)}

4. 고 찰

보론강의 경화능에 미치는 W와 Mo 첨가의 효과를 비교하기 위해 0.25 W, 0.50 W, 0.20 Mo 시편의 연속냉각 변태 곡선과 경도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 0.50 wt.% W 첨가는 일부 냉각 속도를 제외하고는 0.20 wt.% Mo 첨가와 변태 시작 온도가 거의 유사하였으며, 변태 종료 온도의 경우 0.20 wt.% Mo 첨가 시 느린 냉각 속도에서 변태 종료 온도가 상대적으로 낮아 0.20 wt.% Mo 첨가가 느린 냉각 속도에서 경화능 향상에 효과적인 것을 알 수 있었다. 이는 Fig. 5의 미세조직 관찰을 통해서도 확인할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 0.50 wt.% W 첨가 시 1.0 °C/s의 냉각 속도에서 초석 페라이트의 형성이 거의 억제 되는 반면, 0.20 wt.% Mo 첨가

시에는 0.2 °C/s의 느린 냉각 속도에서도 초석 페라이트의 형성이 완전히 억제된다. 그러나 경도 시험 결과를 보면(Fig. 4(b)), 0.20 Mo와 0.50 W 시편은 느린 냉각 속도에서도 두 시편의 경도가 거의 유사하며, 빠른 냉각 속도에서는 0.50 W 시편의 경도가 0.20 Mo 시편보다 오히려 높게 나타난다. 이는 W 첨가된 시편의 경우 기지 조직 내에 탄화물이 일부 형성되어 경도 증가에 기여하기 때문으로 생각된다.^{3,11)} Fig. 4(b)의 경도 시험 결과로부터 보론강 시편들에 대한 임계 냉각 속도(V_{c-90})를 얻을 수 있는데, base 시편의 임계 냉각 속도는 40 °C/s 정도이며, W 함량이 증가함에 따라 임계 냉각 속도가 감소하여 경화능이 증가되며, 0.50 W와 0.20 Mo 시편의 임계 냉각 속도는 거의 같게 나타나 마르텐사이트 형성을 위한 빠른 냉각 속도에서의 경화능은 동등한 수준으로 볼 수 있었다.

한편 느린 냉각 속도에서 초석 페라이트의 변태가 지연되는 경화능 향상 효과를 초석 페라이트가 형성되는 온도에서 등은 유지한 변태 거동을 통해서도 알 수 있다.^{3,8)} Fig. 6(a)에서 합금원소가 첨가된 시편들은 base 시편에 비해 페라이트의 변태가 크게 지연되어 경화능이 높은 것을 알 수 있다. 또한 0.20 Mo 시편은 0.50 W 시편에 비해 오스테나이트로부터 초석 페라이트로의 확산 변태를 상대적으로 지연시키는 것을 볼 수 있는데, 이

Fig. 4. (a) Continuous cooling transformation diagrams showing the transformation start and finish temperatures, and (b) hardness plotted as a function of cooling rate for the base, 0.20 Mo, 0.25 W, and 0.50 W steel specimens. A critical cooling rate (V_{c-90}) having the hardness corresponding to 90 % martensite structure was measured from the hardness distribution.^{6,9)}

Fig. 5. Optical micrographs of the base, 0.20 Mo, 0.25 W, and 0.50 W steel specimens cooled with various rates from 900 °C.

는 느린 냉각 속도에서 0.20 wt.% Mo 첨가가 0.50 wt.% W 첨가에 비해 상대적으로 경화능 향상에 보다 효과적인 것을 나타낸다. 변태 후 미세조직을 살펴보면(Fig. 6 (b)-(d)), base와 0.50 W 시편은 페라이트에 일부 펄라이트가 포함된 조직을 갖는 반면, 0.20 Mo 시편은 경화능 향상으로 인해 펄라이트가 거의 분해된 페라이트 조직이 관찰된다.

W와 Mo 첨가가 B의 편석 및 석출 거동에 미치는 영향을 이해하기 위하여 오스테나이트 입계에서의 B 분포를 관찰한 SIMS 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 모든 시편들의 오스테나이트 입계에는 B가 잘 분포되어 있는 것으로 관찰되며, 이러한 B의 편석은 오스테나이트 결정립계에서 형성되는 초석 페라이트의 핵생성을 억제하여 보론강의 경화능을 향상시키게 된다. 그러나 높

은 오스테나이트화 온도로부터 냉각될 때 0.50 W이나 0.20 Mo 시편과 같이 합금 원소의 함량이 높은 보론강 시편에서는 비평형 편석에 의해 오스테나이트 결정립계에 B가 과잉으로 편석되어 $M_{23}(C,B)_6$ 석출물이 일부 형성됨으로써 경화능이 오히려 감소될 수 있다.^{6,12-15)}

현재 Mo가 보론강의 경화능에 미치는 영향은 Mo-C 클러스터의 형성으로 인해 오스테나이트 결정립계에 생성되는 $M_{23}(C,B)_6$ 석출물의 형성을 방해하는 것으로 제시되고 있는데,⁶⁾ 일반적으로 $M_{23}(C,B)_6$ 석출물은 페라이트의 핵생성 자리로 작용하여 B의 경화능 효과를 감소시키는 것으로 알려져 있다.¹⁻³⁾ 따라서 W 첨가의 경우에도 이와 유사한 관점에서 해석할 수 있다. 즉, W는 일반적으로 C와 강하게 결합하여 탄화물을 형성하는 원소이기 때문에 보론강에서 W 첨가에 의해 탄화물이 형성

Fig. 6. (a) Dilatation vs time obtained during isothermal transformation at 650 °C following austenization at 900 °C for 5 min, and optical micrographs of the (b) base, (c) 0.20 Mo, and (d) 0.50 W steel specimens after the isothermal transformation.

Fig. 7. Secondary $^{11}\text{B}^+$ ion images obtained from secondary ion mass spectroscopy(SIMS) analysis for Fe-9 % Ni model alloys containing 20 ppm boron. The source used for analysis of boron distribution was O_2^- at 12.5 keV as the primary ion and the image field diameter was about 60 μm. Fe-9 % Ni model alloys containing 20 ppm boron were heated to 900 °C for 5 min followed by cooling down to 650 °C at a rate of 3.0 °C/s.

되어 $\text{M}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ 석출물의 형성에 필요한 C의 공급이 감소될 경우 오스테나이트 결정립계에 석출하는 $\text{M}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ 형성을 억제시켜 경화능을 증가시킬 수 있다.^{3,11)} 이를 통

해 W 첨가는 Mo 첨가와 같이 속도론적 관점에서 오스테나이트 결정립계에 형성되는 $\text{M}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ 의 석출을 억제하여 보론강의 경화능을 향상시키는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 선팅창 분석 장치를 이용하여 보론강의 경화능을 정량적으로 평가할 수 있는 임계 냉각 속도를 하나의 평가 방안으로 고려하였다. 다양한 함량의 W이 첨가된 보론강에 대한 변태 거동과 미세조직 및 경도 변화를 분석한 결과 W 함량이 많아짐에 따라 경화능이 증가되며, 빠른 냉각 속도의 임계 냉각 속도 측면에서 0.50 wt.% W 첨가 시 0.20 wt.% Mo 첨가와 동등한 정도의 경화능이 확보되는 것으로 나타났다. 그러나 0.2 °C/s의 느린 냉각 속도에서는 0.20 wt.% Mo 첨가 시 초석 페라이트의 형성이 완전히 억제되고 변태 종료 온도가 낮은 반면, 0.50 wt.% W 첨가는 1.0 °C/s의 냉각 속도에서도 초석 페라이트가 일부 형성되어 경화능이 상대적으로 낮은 것으로 나타났다. 이를 통해 냉각 속도에 따라 보론강의 경화능에 미치는 합금원소의 영향이 달라지는 것을 알 수 있다.

References

1. D. H. Werner, Boron and Boron Containing Steels, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf (1995).
2. S. K. Banerji and J. E. Morral, Proc. Int. Symp. Boron in Steels, TMS-AIME, PA (1979).
3. D. V. Doane and J. S. Kirkaldy, Hardenability Concepts with Application to Steel, TMS-AIME, Warrendale, PA (1978).
4. Ph. Maitrepierre, D. Thivellier and R. Tricot, Metall. Trans. A, **6**, 287 (1975).
5. Front of Research on Behavior of Boron in Steels, Iron Steel Inst. Jpn. (2003).
6. H. Asahi, ISIJ Int., **42**, 1150 (2002).
7. B. Hwang, D-W. Suh and S-J. Kim, Scr. Mater., **64**, 1118 (2011).
8. S. Khare, K. Lee and H. K. D. H. Bhadeshia, Int. J. Mat. Res., **100**, 11 (2009).
9. M. Ueno and T. Inoue, Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **13**, 210 (1973).
10. Y-K. Lee, J. Mater. Sci. Lett., **21**, 1253 (2002).
11. G. Krauss, Principles of Heat Treatment of Steel, ASM Intl. (1989).
12. L. Karlsson, H. Norden and H. Odelius, Acta Metall., **36**, 1 (1988).
13. X. L. He, Y. Y. Chu and J. J. Jonas, Acta Metall., **37**, 147 (1989).
14. D. J. Mun, E. J. Shin, Y. W. Choi, J. S. Lee and Y. M. Koo, Mater. Sci. Eng., A, **545**, 214 (2012).
15. K. A. Taylor, Metall. Trans. A, **23**, 107 (1992).