

3차원 원자 침 분석기 (3-D APT)와 이차이온 질량분석기 (SIMS)을 이용한 보론 첨가 강의 미세구조와 보론의 원자 단위 분석

설재복¹⁾, 강주석¹⁾, 양요셉¹⁾, 박찬경^{1), 2), *}

3-D Atom Probe Tomography and Secondary Ion Mass Spectroscopy techniques for the microstructure and atomic scale investigation on the state of Boron in Steels

J. B. Seol¹⁾, J. S. Kang¹⁾, Y. S. Yang¹⁾ and C. G. Park^{1), 2), *}

Abstract

Newly developed Atom Probe Tomography (APT) technique can provide the highest available spatial resolution, 3D tomography imaging and quantitative chemical analysis in a sub-nm scale. As a complementary technique to APT, Nano-Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) also provides the boron distribution in micro-scale. Therefore, the exact behavior of boron at either grain boundary or grain interior in steels can be investigated by the combination of APT and SIMS techniques from the sub-nanometer scale to the micrometer scale. The results obtained by both APT and SIMS revealed that the boron atoms were mainly segregated to the grain boundaries rather than to the grain interior in the steels containing 50ppm and 100ppm boron. It also found that carbon atoms were segregated at the boron enriched regions, which were thought to be retained austenite phase due to the chemical composition of carbon atoms.

Key Words : Boron treated steel; 3D Atom Probe; nano-SIMS

1. 서론

미량의 보론 원소 (B)의 첨가가 강의 소입성(hardenability)을 현저히 향상시킨다는 사실은 1930년대부터 알려져 있으나[1], 현재까지 보론은 주로 저탄소강에서 제한적으로 사용되어 왔다. 그러나 선재와 같은 중탄소강에 있어서 보론의 효과에 대한 연구는 미약한 실정이므로, 중탄소강에서의 보론 첨가량, 보론 원자 및 보론 화합물의 형성 위치에 대한 연구 분석이 시급한 실정이다 [2]. 강중 존재하는 보론의 상태는 주로 오제전자분석기(Auger Electron Spectroscopy, AES), 중성자조사법(Fission Track Etching technique, FTE) 등을 이용하여 분석해 왔으나, 이들의 분석 방법은 정량 분석이 어렵고 보론이 PPM 수준으로 미세 첨가된 보론강에서 정확한 상태 분석은 어렵다는 단점을 가진다. 그러나 3차원 원자 침 분석기 (3 dimension atom probe, 3-D AP)의 분석 장비를 이용하면 개개 원자의 위치를 sub-nm의 분해능으로 표시할 수 있는 새롭고 독특한 기법으로 원소 분포를 3차원적으로 재현하는 것이 가능하게 된다[3]. 그리고 3D AP 분석 기기와 병행하여 나노 이차이온질량분석기(Nano-Secondary ion mass spectroscopy, SIMS)을 사용하여 강의 미세 구조뿐만 아니

1. 포항공과대학교, 신소재공학과

2. 포항공과대학교, 나노기술집적센터

교신저자: 포항공과대학교 신소재공학과, 포항나노기술집적센터, E-mail: cgpark@postech.ac.kr

라 보론의 상태를 정확하게 분석이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 최근에 개발된 정성 및 정량적 분석이 가능한 3-D Atom Probe를 이용하여 강재 내에서의 보론의 석출 거동을 분석 및 예측하고자 한다.

2. 실험 방법

스프링 강과 선재에 사용되는 중탄소강(0.5 wt% C)에서 보론 첨가의 효과를 분석하기 위해 표 1과 같이 보론의 첨가량이 각각 50 ppm 그리고 100 ppm인 강 종을 사용하였다. 보론 원자의 위치 및 분포를 제어하기 위하여 시편을 열처리 공정을 용이하게 모사할 수 있는 Gleeble 3500 system을 이용하여 실시하였다. 시편을 각각 980°C까지 열을 가한 후 10분 등은 유지하였으며 기름(oil)을 이용하여 급냉 한 후 강 중의 미세 전위들을 완화하기 위해 380°C에서 40분간 뜨임처리하였다.

시편의 표면은 보론 화합물이 산에 쉽게 녹을 수 있기 때문에 AA 용액 (10% acetylacetone and 1% tetramethy-ammonium chloride and methanol)으로 전해 연마하였다 [4]. 전해 연마 후, 보론 분포를 세밀하게 분석하기 위해서 빔 사이즈가 100nm를 가진 나노이차이온 질량 분석기 (nano-SIMS, CAMECA)를 이용하여 강의 표면에서 보론 이온만을 추출하여 분석하였다. 3차원 원자 칩 분석기기를 사용하기 위해 시편 준비는 일반적으로 사용되는 전해 연마 (Electro-polishing) 법과 집속 이온 빔 (Focused ion beam, FIB) 장비를 이용하여 탐 칩 형태의 시편을 제조하였다. 제조된 탐 칩 형태의 시편을 보론 원자들의 분포를 판단하기 위해서 분해능이 2nm에 해당하는 레이저가 탑재된 3차원 원자칩 분석기 (laser assisted 3 dimension atom probe, LA 3-D AP, CAMECA)로 분석하였다.

Table 1 Chemical compositions of specimens(wt.%, * : ppm)

C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Cu	V	B*	Ti	N*
0.476	2.08	0.644	0.011	0.012	0.027	add.	add.	add.	add.	93	add.	42
0.494	2.08	0.660	0.012	0.011	0.036	add.	add.	add.	add.	54	add.	57

3. 결과 및 고찰

3.1. 나노이차이온질량분석기(nano-SIMS)를 이용한 강 중 보론 분석

보론이 50 ppm과 100 ppm으로 첨가된 시편을 nano-SIMS에 장착된 Cs이온으로 시료 표면에 가하여 보론과 산소 이온만을 추출한 후, 보론 이온만의 이미지를 얻어 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 두 시편 모두 오스테나이트 결정립계에 보론 이온의 함량이 결정립 내의 보론 함량보다 높은 것으로 검출되었으나 보론의 정확한 상태(state)로 존재하는지는 불분명하였다. 이것은 nano-SIMS의 빔 사이즈가 100nm로 분해능이 낮기 때문에 강 내의 보론을 분석하는데 제한이 있다고 사료된다.

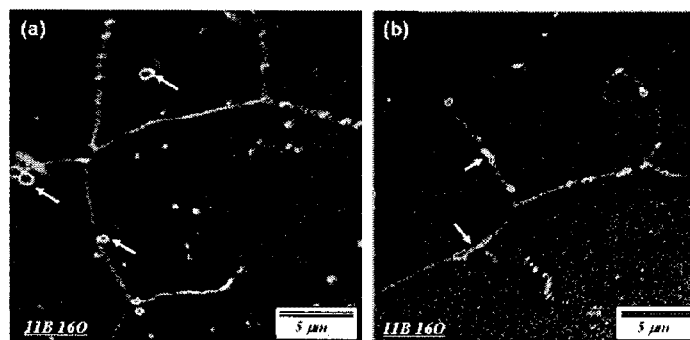


Fig. 1 2D distribution analytical images of the boron added alloys using nanoSIMS; (a) the 50 ppm boron added alloy and (b) the 100 ppm boron added alloy. The arrows indicate the precipitates of boro-carbides at the prior austenite grain boundaries.

3.2. 3차원 원자침 분석기(3-D APT)를 이용한 원자 단위 보론 분석

보론이 50 ppm 첨가된 강을 3차원 원자 침 분석기로 분석하여 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 탐침 형태의 시편은 원자들의 전체 개수는 약 7.8×10^5 개로 이루어진 $37 \text{ nm} \times 37 \text{ nm} \times 187 \text{ nm}$ 의 체적을 나타낸다. 3차원 원자 지도를 이용하여 탄소와 보론 원자들의 분포를 분석한 결과, 보론 원자들이 2nm 크기를 가지는 띠 형태로 응집된 영역을 확인할 수 있었으며 이러한 띠 영역에 탄소 원자들도 응집된 것을 분석하였다. 이러한 띠 영역을 더욱 명백하게 정의하기 위해 각 원자들의 함량 및 조성을 확인한 결과, 2nm의 폭(width)을 가지는 오스테나이트 결정립계 (grain boundary)로 판단되고 탄소 원자가 공핍한 영역은 탄소 함량과 분포 형상을 고려할 때 마르텐사이트인 것으로 사료된다. 그리고 결정립계와 결정립 내의 탄소 원자 함량은 각각 4.0 at.%와 1.3 at.%로 분석되었고 보론과 탄소 원자 이외에 첨가된 망간(Mn), 바나듐(V) 그리고 알루미늄(Al) 원자들은 시편 전체에 고르게 분포됨을 확인하였다.

100 ppm의 보론이 첨가된 강을 레이저가 탐재된 3차원 원자침 분석기로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 마찬가지로, 탄소 함량에 따라서 탄소가 응집된 영역과 공핍한 영역으로 뚜렷하게 나뉘는 것을 확인할 수 있었으며 보론 원자의 분포 또한 탄소와 같은 경향을 보였다. 탄소와 보론 원자들이 응집된 영역을 더욱 명백하게 분석한 결과, 탄소가 응집된 영역은 잔류 오스테나이트 상(retained austenite phase)으로 판단되며 탄소가 공핍한 영역은 뜨임처리된 마르텐사이트(tempered martensite) 혹은 베이나이트(bainite) 상으로 사료된다. 그리고 탄소 함량이 차이가 이유는 탄소 원자들이 뜨임처리 시간동안 잔류 오스테나이트상으로 확산되었기 때문으로 판단된다. 한편, 잔류 오스테나이트상과 마르텐사이트 혹은 베이나이트 상에 대한 탄소 함량은 각각 9.3 at.%와 0.5 at.%로 분석되며 규소(Si) 원자들은 시편 전반에 걸쳐 균일하게 분포되었다. 탄소 원자와 강한 응집력(attraction)을 가지는 타이타늄(Ti)과 보론 등의 첨가원소들은 마르텐사이트 상보다 탄소 함량이 높은 잔류 오스테나이트 상에 응집됨을 확인하였다.

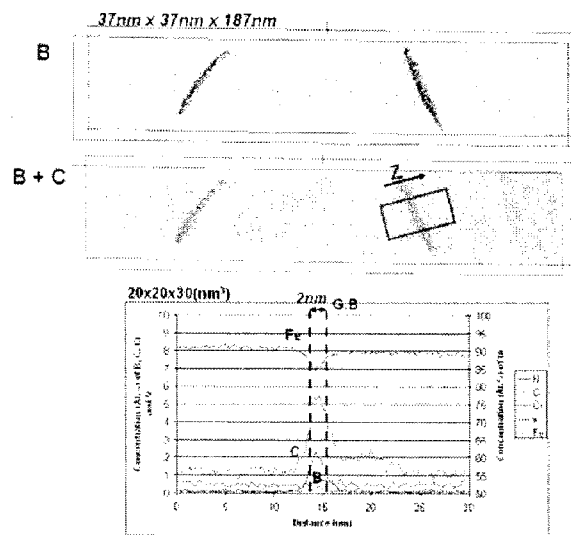


Fig. 3 3-D elemental atom maps and local composition profile of steel containing 50 ppm boron. Various atomic concentration profiles in a selected box reveal grain boundary in width of 2 nm.

4. 결론

보론이 50ppm과 100ppm이 첨가된 강의 미세 구조와 보론의 분포를 TEM과 3차원 원자 침 분석기에 의해 원자 단위로 분석한 결과는 다음과 같다.

(1) 보론이 50ppm과 100ppm의 미량 첨가된 강의 미세구조는 주로 마르텐사이트 상으로 이루어져 있었으며 침상형 마르텐사이트 사이에 박막 형태의 잔류 오스테나이트가 분포되었다. 또한 미세한 석출물들이

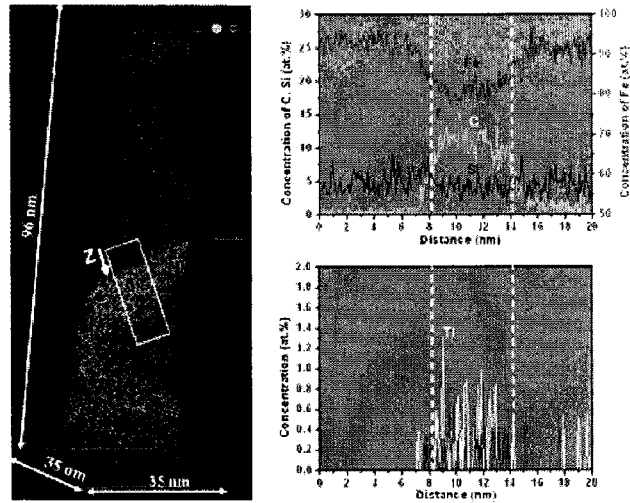


Fig. 2 Tomographic carbon and boron atom map in a real space showing boron segregation in carbon enriched region and element distribution of selected box: 8 x 8 x 20 nm³ in the 100ppm containing B steel.

모든 시편 전체에 걸쳐 분포됨을 확인하였다.

(2) 100ppm 보론이 첨가된 강역의 탄소 원자와 보론 원자의 3차원 분포를 원자침 분석기로 확인하였는데 국부적으로 탄소 원자가 응집된 영역이 분석되었으며 이 영역에 보론 원자들도 탄소와 같은 경향을 나타내었다. 조성 분석을 한 결과, 탄소가 응집된 영역은 마르텐사이트 사이에 존재하는 잔류 오스테나이트상으로 사료되었고 탄소의 함량은 약 9.3 at.%로 분석되었다.

(3) 보론이 50ppm 첨가된 강에서는 보론 원자들이 2nm의 폭을 가지는 띠 영역에 응집됨을 확인하였고 이 영역에서 탄소와 보론의 조성과 분포를 분석한 결과, 잔류 오스테나이트 결정립계로 판단되었다. 또한 결정립계에서의 탄소의 함량은 4.0 at.%이었으며 마르텐사이트 결정립에서의 탄소 함량은 1.5 at.%로 나타났다. 보론과 탄소 이외의 다른 첨가원소들 (Mn, V 그리고 Al)은 시편 전체에 걸쳐 균일하게 분포됨을 분석하였다.

후 기

본 연구는 POSCO, BK21 및 NCNT의 재정적, 기술적 지원 하에 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. P. Seah, Acta Metall. 28, (1980) p. 955.
- [2] B. Gault. et al., Review of Scientific Instruments, 77, 043705 (2006)
- [3] M. K. Miller: ATOM PROBE TOMOGRAPHY Analysis at the Atomic Level: Plenum Press (2000)
- [4] S.K. Cho and I.S. Jung, J. of Korean Inst. of Met. Mater. 34 (1996) p.174
- [5] M. Takahashi and Bhadeshia HKDH, Mater Trans 8 (1991) p.689
- [6] M.K.Fondekar, A.M. Rao and A.K. Mallik, Metall Trans 1 (1970) p.885