



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0111586
(43) 공개일자 2009년10월27일

(51) Int. Cl.

C23C 10/30 (2006.01) C23C 10/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0037271

(22) 출원일자 2008년04월22일

심사청구일자 2008년04월22일

(71) 출원인

창원대학교 산학협력단

경남 창원시 사림동 9 창원대학교내

(72) 발명자

윤재홍

경남 창원시 사림동 142-3

(74) 대리인

민동식

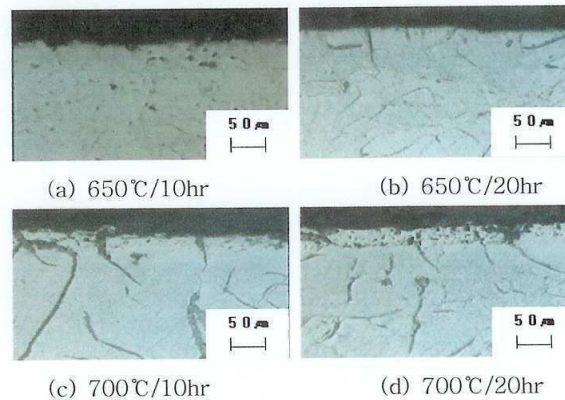
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 회주철의 침봉방법

(57) 요약

본 발명은 탄소 및 규소 함량이 높은 회주철의 표면에 붕소를 침투시켜 경화하는 것에 관한 것으로, 보다 상세하게는 회주철의 표면을 연마하고 유기물을 제거하는 단계, 상기 유기물이 제거된 회주철의 표면에 분말형의 침봉제를 충전하는 단계, 상기 침봉제가 충전된 회주철을 반응로에 거치하여 700℃로 승온하고 20시간동안 침봉 처리하는 단계 및 상기 침봉 처리된 회주철을 반응로 내부에서 공기냉각하는 단계로 이루어져서, 회주철에 가해지는 탄소와 규소의 영향을 최소화하고 흑연의 성장으로 인한 취성파괴를 방지하여 금형 등의 다양한 용도로 사용할 수 있도록 지원하는 회주철의 침봉방법을 제공한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

2.5~5 중량%의 탄소 및 0.8~3 중량%의 규소를 함유하는 회주철을 반응로내에서 침봉 처리하는 방법에 있어서,

회주철의 표면을 연마하고 유기물을 제거하는 단계;

상기 유기물이 제거된 회주철의 표면에 분말형의 침봉제를 충전하는 단계;

상기 침봉제가 충전된 회주철을 반응로에 거치하여 상기 반응로 내부의 온도를 700℃로 승온하고 20시간동안 침봉 처리하는 단계; 및

상기 침봉 처리된 회주철을 반응로 내부에서 공기냉각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 회주철의 침봉 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 탄소 및 규소 함량이 높은 회주철의 표면을 침봉(Boronizing) 처리하는 방법에 관한 것으로, 상세하게는 2.5~5 중량%의 탄소 및 0.8~3 중량%의 규소를 함유하는 회주철의 표면에 붕소를 침투시켜 경화시키므로써, 회주철에 가해지는 탄소와 규소의 영향을 최소화하고 흑연의 성장으로 인한 취성파괴를 방지하여 금형 등의 다양한 용도로 사용할 수 있도록 지원하는 회주철의 침봉방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 주철은 2~5 중량%의 탄소를 함유하는 주조합금으로서, 가격에 비하여 주조성, 흡진성 및 기계적 특성이 우수하며, 특히 2.5~5 중량%의 탄소와 0.8~3 중량%의 규소를 함유하는 회주철은 α 페라이트나 펄라이트 조직에 검고 연한 흑연(Graphite)이 박판 형태로 존재하고 파단면이 회색을 나타내는 특성을 지니며, 가격 대비 물성이 우수하여 여러 용도로 사용되고 있다.
- <3> 그런데 이러한 회주철은 금형재료로 사용하기에는 응력 및 열적 환경에 대한 전도율이 낮고, 내구성 및 내마모성이 부족하며, 특히 기지조직과 흑연의 열팽창계수의 차이에 의한 계면분리를 주요원인으로 하여 생성된 미세 크랙은 흑연을 따라 전파하여 금형 자체의 손실 뿐만 아니라, 상기 금형을 사용하여 생산되는 제품의 표면에도 영향을 미치게 된다.
- <4> 따라서, 상기와 같은 회주철의 문제점을 개선하여 금형재료로 사용하기 위해서는 탄소 및 규소 함량이 높은 회주철의 표면을 개질해야 한다.
- <5> 종래의 회주철의 표면개질 방법으로 주로 사용되는 것은 이온질화처리법인데, 이러한 이온질화처리법은 낮은 온도에서 처리가능하며 균열이 쉽게 생기지 않고 처리 후 치수변형이 매우 적으며 복잡한 형상의 제품에 대하여도 전체에 걸쳐 균일하게 표면경화시킬 수 있다는 장점이 있으나, 회주철을 질화처리할 때 표면에 노출되어 있는 흑연이 활성종 질소이온의 침투 및 확산에 대한 장애물 역할을 하기 때문에, 질화처리가 완료된 상태인 회주철의 표면에 톱니모양의 불연속적인 화합물층이 형성된다는 문제점이 있다.
- <6> 또 다른 회주철의 표면처리방법인 침탄로를 이용한 침봉방법은 가스분위기 내에서 800~1100℃의 온도를 유지하거나, 진공분위기 내에서 900~1050℃의 온도를 유지하는 방법이 예를 들면 한국 공개특허공보 제1995-18525호(발명의 명칭 : 침탄로를 이용한 침봉방법)에서 공지된 바 있다. 그러나, 이러한 방법들은 탄소 및 규소의 함량이 낮은 강재에서는 비교적 유용하지만, 탄소 및 규소의 함량이 높은 회주철에서 고온으로 침봉처리시 붕화물 형성을 저해하고 흑연의 성장으로 취성파괴를 일으키는 원인이 된다는 문제점이 있다.
- <7> 또한, 강재의 표면을 개질하기 위하여, 붕소(B)를 철을 비롯한 많은 천이금속의 표면에 확산 침투시켜 화합물층을 형성시키는 강재의 붕화처리 방법이 제안되고 있다. 예를 들면 한국 공개특허공보 제1997-15777호(발명의 명칭 : 마모부품의 표면경화 방법)에서는 10~30 중량%의 크롬, 2.0~3.5 중량%의 탄소, 3 중량% 이하의 몰리브덴 및 잔여량의 철을 함유하는 크롬 고함유 강의 표면에 붕소 침투하는 단계를 포함하는 경화 방법이 개시되어 있

다. 이러한 크롬 고함유 강 등과 같은 강재의 봉화처리 방법은 각종 기계의 내마모성 부품과 지그에 사용하기에 적합하도록, 강재에 내마모성, 내산화성 및 내소착성을 제공하지만, 강재의 소성변형이 어렵고 취성파괴를 일으키기 쉬운 결점을 지니고 있다.

- <8> 결론적으로 탄소 및 규소 함량이 낮은 강재와 달리, 탄소 및 규소 함량이 높은 일반적인 주철, 그 중에서도 회주철의 경우에 표면에 침봉처리를 하게 되면, 이러한 회주철의 봉화물층에 고용되지 않는 규소가 봉화물층 하부에 집적되어 상기 회주철의 균열을 발생시키기 때문에, 침봉처리된 회주철을 금형 등과 같은 용도로 다양하게 사용하는 것이 극히 곤란하여 실용성이 결여되어 있다는 문제점을 지니고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <9> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 개발된 것으로, 회주철에 다량 함유된 탄소와 규소가 봉화물을 형성하는데 방해요인이 되지 않으면서 흑연의 성장으로 취성파괴를 일으키지 않는 회주철의 침봉처리방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- <10> 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 2.5~5 중량%의 탄소 및 0.8~3 중량%의 규소를 함유하는 회주철의 표면을 연마하고 유기물을 제거하는 단계; 상기 유기물이 제거된 회주철의 표면에 분말형의 침봉제를 충전하는 단계; 상기 침봉제가 충전된 회주철을 반응로에 거치하여 상기 반응로 내부의 온도를 700℃로 승온하고 20시간동안 침봉 처리하는 단계; 및 상기 침봉 처리된 회주철을 반응로 내부에서 공기냉각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 회주철의 침봉방법이 제공된다.

효 과

- <11> 본 발명에 의한 회주철의 침봉방법은 회주철의 표면에 붕소를 침투시켜 경화함에 있어서 회주철에 대한 탄소와 규소의 영향을 최소화하고 흑연의 성장으로 인한 취성파괴를 방지할 수 있게 하는 방법을 제공함으로써 금형 등의 다양한 용도에 회주철을 사용할 수 있도록 지원하는 효과를 지니고 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <12> 본 발명에 의한 회주철의 침봉처리는 붕소(B)를 철을 비롯한 많은 천이금속의 표면에 확산 침투시켜 화합물층을 형성시키는 방법에 포함된다.
- <13> 일반적으로 천이금속의 봉화물 결합은 금속결합과 공유결합으로 이루어져 있어 금속적 성질, 비금속적 성질을 모두 가지고 있다. 따라서 조성, 물성, 용도 뿐만 아니라 가공방법까지 전혀 다른 별도의 금속재료인 강재와 회주철을 침봉시키는 방법이나 공정조건이 전혀 상이해야 하다는 것은 자명한 사실이다. 탄소와 규소 함량이 낮은 강재를 침봉시키는 종래기술을 사용하여, 탄소와 규소가 다량 함유된 회주철의 표면에 침봉처리를 하게 되면, 상기 침봉처리된 회주철의 봉화물층에 고용되지 않는 규소가 봉화물층 하부에 집적되어 상기 회주철에서의 균열이 발생하게 된다.
- <14> 그러므로 금형재료 등의 다양한 용도로 활용 가능하도록 침봉처리된 회주철을 제공하는 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 발명자들은 다수의 실험을 반복 실시하여, 종래의 강재를 침봉시키는 방법과 차별화된 별도의 임계적 의의를 지닌 최적의 회주철 침봉방법을 도출하였다.
- <15> 본 발명에서는 2.5~5 중량%의 탄소 및 0.8~3 중량%의 규소를 함유하는 회주철에 침봉 또는 붕소-질화(Boronitriding) 처리를 행하는 최적의 방법을 구체적인 실시예를 참조하여 제시하고자 한다. 단, 다음의 실시예는 본 발명을 상세하게 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 구성을 제한하는 것은 아니다.
- <16> 우선, 본 발명에 의한 회주철의 침봉방법은 2.5~5 중량%의 탄소 및 0.8~3 중량%의 규소를 함유하는 회주철의 표면을 연마하고 유기물을 제거하는 단계가 포함된다.

<17> 실험에 사용된 시편은 FC-25계 회주철로서, 그 조성을 다음의 표1에 나타내었다.

표 1 FC-25 회주철의 조성

Material	C	Mn	Si	P	S	Fe
FC-25 gray cast iron	3.4	0.61	2.3	0.06	0.081	Bal.

<18>

<19> FC-25계 회주철 재질의 시편을 20 x 10 x 5mm 크기로 가공한 후, 상기 시편의 표면을 금강사 페이퍼 #400, #600, #800, #1200을 사용하여 연마하고, 다이아몬드분말로 #3 μ m, #1 μ m까지 폴리싱(Polishing)하였다.

<20> 그리고 질화처리 전에 각 시편에 대하여 아세톤 용액 하에서 5분간 초음파 세척하여 시편 표면의 유기물을 제거한 뒤에, 상기 시편을 알콜로 세척하고 열풍으로 건조하였다.

<21> 또한, 본 발명에 의한 회주철의 침봉방법은 상기 유기물이 제거된 회주철의 표면에 분말형의 침봉제를 충전하는 단계가 포함된다.

<22> 본 실시예에서 시편의 침봉 처리는 분말형의 침봉제를 사용하는 파우더 침봉법을 선택하였다.

<23> 구체적으로 직경 30mm, 길이 15mm의 스테인리스강재 시편홀더에 시편을 넣고 침봉제 분말을 채운 후, 상기 스테인리스강재 시편홀더에 뚜껑을 덮어 밀봉하므로써, 회주철의 표면에 분말형의 침봉제를 충전하였다.

<24> 또한, 본 발명에 의한 회주철의 침봉방법은 상기 침봉제가 충전된 회주철을 반응로에 거치하여 상기 반응로 내부의 온도를 700℃로 승온하고 20시간동안 침봉 처리하는 단계가 포함된다.

<25> 분말형의 침봉제가 충전된 시편을 반응로에 장입하고, 온도와 시간에 따른 흑연의 두께변화를 관찰하기 위해 처리온도와 방법을 달리하여 침봉처리 실험을 실시하였다.

<26> 시편의 침봉처리 조건은 다음의 표2에 나타내었다.

표 2 침봉조건

온도 (°C)	시간 (hr)	냉각방식
600 (°C)	5	공냉
	10	
	15	
	20	
650 (°C)	5	
	10	
	15	
	20	
700 (°C)	5	
	10	
	15	
	20	

<27>

<28> 회주철인 시편을 침봉처리하는 온도가 700℃ 미만이면 상기 시편이 제대로 침봉처리되지 않으며, 회주철인 시편을 침봉처리하는 온도가 700℃를 초과하면 침봉처리된 회주철의 표면이 열화될 수 있다. 또한, 회주철인 시편의 침봉처리 시간이 20시간 미만이면 상기 시편이 충분하게 침봉처리되지 않으며, 회주철인 시편의 침봉처리 시간이 20시간을 초과하면 회주철이 더 이상 침봉처리되지 않으며 침봉처리 시간의 초과에 의하여 침봉처리된 회주철의 제조원가가 상승할 수 있다.

<29> 또한, 본 발명에 의한 회주철의 침봉방법은 상기 침봉 처리된 회주철을 반응로 내부에서 공기냉각하는 단계가 포함된다.

<30> 시편의 침봉처리 후, 반응로의 전원공급을 중단하고 상기 시편이 상온이 될 때까지 공기냉각하여, 침봉처리된 회주철을 제조하였다.

<31> 그리고, 본 발명의 다른 실시예에서는 FC-25계 회주철의 시편에 대한 분소-질화처리는 먼저 이온질화처리를 수행하는데, 이때의 이온질화처리 과정은 다음과 같다.

- <32> 먼저, 반응로에 시편을 장입한 후 배기구를 열고 3.0torr까지 배기하였다.
- <33> 다음에 선택된 혼합가스비로 혼합가스를 공급하고 DC플라즈마를 발생시켜 선택된 온도에서 1시간 동안 프리-스퍼터링(Pre-sputtering) 처리하였다.
- <34> 프리-스퍼터링 처리 후, 반응로의 내부로 반응기체인 H_2 , N_2 를 선택된 혼합비율로 공급하여 3.0torr의 압력을 유지하였다.
- <35> 압력을 3.0torr로 일정하게 유지시키면서, 각각의 질화온도까지 승온시키고, 각각의 시간동안 시편의 질화처리를 수행하였다.
- <36> 이렇게 질화처리된 시편은 위의 봉화처리의 실시예와 동일한 방법, 및 다음의 표3의 조건으로 봉화물을 형성하였다.

표 3 봉소-질화 조건

표면처리방법	공정조건
이온질화	575°C, 9hr, 3torr, $N_2/H_2=3/1$
침봉	650°C, 10hr, 650°C/20hr
	700°C, 10hr, 700°C/20hr

- <37>
- <38> 시편의 질화처리 후, DC전원공급을 중단하고 N_2 가스 분위기하에서 1시간동안 공기냉각하여 봉소-질화처리된 회주철을 제조하였다.
- <39> 상기와 같이 각각의 표면처리방법과 조건에 따라 제조된 시편은 절단하여 미세조직 및 성분분석을 광학현미경(Nikon-EPI photo)과 SEM 및 EDS(JOEL : JXA-860)를 통하여 관찰하였고, 마이크로 비커스 경도계를 사용하여 단면의 질화층 표면에서 $10\mu m$ 간격으로 이동하면서 하중 25gf, 부하시간 10초로 측정하였다.
- <40> $CuK\alpha$ ($\lambda=1.504$) 타겟을 사용하여 $0.02^\circ/sec$ 의 주사속도로 $20^\circ \sim 80^\circ$ 의 범위까지 XRD분석하여 질화처리 후 생성된 상을 분석하였다.
- <41> *또한 고온에서의 산화거동을 평가하기 위해 처리하지 않은 FC-25계 회주철, 질화처리한 시편, 봉화처리한 시편, 그리고 봉소-질화처리한 시편을 $800^\circ C$ 에서 일정시간 유지하여 무게변화를 측정하였다.
- <42> 일반적으로 봉화처리온도는 약 $900^\circ C \sim 1000^\circ C$ 의 온도범위에서 많이 실시하는데, 본 발명에서는 탄소와 규소를 다량함유한 주철이 소재로 사용되었음을 고려하여야 한다.
- <43> 탄소는 강재에서 가장 중요한 합금원소이지만 봉화물층에는 함께 공존하지 않으려 한다.
- <44> 일부를 제외하고 봉화물층에서 밀려난 탄소는 화합물층 직하의 기지조직을 펄라이트(Pearlite)화 하며 종종 봉화물층 안에서 봉탄화물을 형성한다.
- <45> 이들 시멘타이트들은 약 $1000^\circ C$ 에서는 탄소의 80%가 봉소로 대체되지만 약 $700^\circ C$ 에서는 단지 60%만이 대체된다.
- <46> 탄소가 많으면 이같이 봉소의 확산을 방해하는 효과가 있다.
- <47> 이 같은 이유로 강재의 탄소 함유량이 커지면 봉화물의 침상정 형상이 조대화하고 FeB의 비가 상승하며 탄소량 증가에 따라 봉화물층의 두께가 얇아진다.
- <48> 규소도 봉화물층에 고용되지 않으며, 따라서 규소 함유량이 큰 강재에서는 봉화물층의 하부에 페라이트(Ferrite)화된 재분포층을 형성한다.
- <49> 이 부분은 경도가 낮고 강화가 어려운 부분이므로 봉화물층이 요구하는 기지층의 강도를 제대로 만족하지 못한다.
- <50> 만일 하중이 크게 작용되면 단단한 봉화물층이 재분포층으로 밀려 들어가며 이 과정에서 균열이 발생하게 된다.
- <51> 결국 주철의 탄소와 규소는 봉화물을 형성하는데 방해요소이고 흑연의 성장으로 인한 취성파괴의 발생을 고려하여 낮은 온도조건에서 봉화물을 형성할 필요가 있다.
- <52> FC-25계 회주철을 $600 \sim 700^\circ C$ 에서 20시간 침봉처리한 시편을 3% 니탈용액으로 5초간 에칭한 단면 미세조직을 광

학현미경으로 관찰하여 도 1에 나타내었다.

- <53> 600℃에서 침봉처리한 시편은 봉화층이 관찰되지 않지만, 650℃와 700℃에서 처리한 시편은 표면에 봉화물층이 형성된 것을 관찰할 수 있었다.
- <54> 이때 흑연의 성장은 크게 확인되지 않았다.
- <55> 575℃에서 9시간동안 질화처리 후 650℃, 700℃에서 10시간, 20시간 동안 파우더법으로 침봉처리한 시편의 단면 조직 사진을 도 2에 나타내었다.
- <56> 650℃에서는 복합표면처리층이 뚜렷하게 관찰되지 않지만, 700℃에서 실험한 시편에 대해서는 표면에 처리층이 뚜렷이 관찰되고 흑연은 650℃에서 처리한 흑연에 비교해서 조대하게 성장한 것이 관찰되었다.
- <57> 이는 650℃에서 10시간 침봉처리지 이미 형성된 질화물에 의해 붕소의 확산이 약하게 진행되면서 상대적으로 질화물의 분해속도가 커졌고, 20시간의 처리를 수행함에 따라 질화물의 분해와 표면에서의 흑연성장이 이루어진 것을 알 수 있었다.(도 2a, 2b)
- <58> 700℃에서는 650℃에서 처리한 시편에 비해 탄소의 확산이 커져서 흑연을 다소 성장시켰고, 질화물의 분해속도에 비해 붕소의 반응을 가중시켜 도 2c, 2d에서 봉화물이 생성된 것으로 생각된다.
- <59> 도 3은 600℃, 650℃, 700℃에서 5시간, 10시간, 15시간, 20시간동안 파우더법으로 각각 침봉처리한 시편의 단면 경도분포를 나타내고 있다.
- <60> 600℃에서 처리한 경우에는 그 경도값이 모재와 비슷한 경도분포를 나타내었다.
- <61> 하지만, 650℃이상에서는 표면에서의 경도값이 증가하는 것을 알 수 있는데, 이것을 통하여 봉화층이 형성되는 온도는 650℃이상임을 확인하였다.
- <62> 그리고 700℃에서 20시간 처리했을 때 최고 경도가 약 1700Hv으로 매우 높은 경도값을 나타내었다. (도 3d)
- <63> 처리시간과 온도에 비례하여 봉화물층이 성장하는 일반적인 경향에 일치하는 결과를 도 3에 보이고 있다.
- <64> 575℃에서 9시간 질화 후 650℃, 700℃에서 10시간, 20시간 동안 파우더법으로 침봉처리한 시편의 단면 경도분포는 도 4와 같다.
- <65> 앞서 도 2에서 확인했듯이 봉화물의 형성이 처리온도에 따라 커지고, 그에 따른 경도값의 상승을 측정으로써 재확인한 결과이다.
- <66> 그러나 시간에 대한 경도값을 비교해 보면 처리층이 시간에 거의 영향을 받지 않은 것으로 나타나는데, 이는 봉화물 아래에 존재하고 있는 질화물 경도의 영향이다.
- <67> 이러한 붕소질화처리한 표면층의 경도가 침봉처리조건의 침봉처리만을 실시한 시편보다 작은 경도값을 나타내는 것은, 이미 형성된 질화물로 인해 붕소의 확산이 약화되기 때문에 질화물보다 경도가 높은 봉화물의 양이 적은 것에 기인한다.
- <68> 강재에 있어서의 봉화물은 주로 FeB(경도 : 1800~2300Hv, 열팽창계수 : $23.0 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$)와 Fe₂B(경도 : 1300~1700Hv, 열팽창계수 : $7.85 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$)로 구성되어 있으며, FeB는 경도가 높은 반면 취성과 높은 열팽창계수를 가지므로 FeB와 Fe₂B의 존재형태에 따라 특성차이가 많고 결국 내마모성과 내박리성에도 영향을 미친다.
- <69> 침봉처리한 시편의 표면에 형성된 봉화물층의 화합물의 종류를 확인하기 위하여 650℃, 700℃에서 10시간, 20시간 침봉처리한 시편의 X-선 회절분석하여 도 5에 나타내었다.
- <70> 전반적으로 Fe₂B상의 우선성장을 보이고 다소의 FeB가 확인되었다.
- <71> 특히 시간변화에 따른 피크(Peak)상승보다, 온도가 상승할수록 봉화처리시 Fe₂B의 주 피크가 크게 성장하는 경향을 보이는데, 이는 본 발명의 실험조건에서 봉화물의 형성이 시간보다 온도의 영향을 더욱 크게 받는다는 것을 나타낸다.
- <72> 다음으로 복합처리한 시편의 표면에 형성된 복합층의 화합물의 종류를 확인하기 위하여 650℃, 700℃에서 10시간, 20시간 복합처리한 시편의 X-선 회절분석을 도 6에 나타내었다.

- <73> 복합층에서 질화물의 피크를 확인할 수 없는 것은 X-선 침투깊이가 20~30 μ m임을 고려하면 타당한 결과이다.
- <74> 같은 처리시간에 온도를 변수로 했을 때 650℃와 700℃에서 모두 Fe₂ B 피크 우선성장을 보이나, 온도가 높을수록 피크의 분포가 크게 나타났고 FeB 피크가 다소 첨가되는 현상을 보였다.
- <75> 온도를 기준으로 처리시간을 변수로 관찰했을 때는 650℃에서는 처리시간이 증가함에 크게 다른 점이 없으나, 700℃에서는 처리시간이 10시간에서 20시간으로 증가함에 Fe₂ B 주 피크가 낮아지면서 20시간 처리한 시편에서 FeB 피크와 겹쳐짐을 확인할 수 있다.
- <76> 이는 온도의 상승과 함께 붕소의 반응이 커져서 붕화물을 생성하는 경향이 커지는 결과이다.
- <77> 또한 붕화물이 형성되면서 붕소의 확산이 다소 이루어져 붕소 함유량이 높은 FeB상이 700℃에서 20시간 처리했을 때 다소 나타난 것으로 생각된다.
- <78> 여기서 도 5와 6을 비교해 보면, 양쪽 모두 Fe₂ B상을 우선적으로 성장시키지만 피크의 경향이나 분포가 다르게 나타났다.
- <79> 이온질화공정이 첨가된 시편(도 6)에서는 질화물의 영향으로 붕화물의 형성과 성장을 느리게 한 결과이다.
- <80> 침봉처리한 시편과 붕소 질화처리한 시편의 단면 EDS라인 프로파일화하여 도 7에 나타내었다.
- <81> 특히 주목할 것은 규소의 강도이다.
- <82> 위에서 설명한 바와 같이 규소는 침봉처리시 붕화물층에 고용되지 않고 집적되어 균열을 발생시키기 때문이다.
- <83> 이러한 현상을 본 실험에서도 도 7a)를 통해 확인할 수 있는데, 이온질화처리공정을 동반함으로써 규소 집적층이 완화된 것으로 나타났다. (도 7b)
- <84> 표면처리에 의해 형성된 화합물은 산화에 대한 저항성이 있어야 하며, 온도의 변화나 화합물이 열피로에 대한 내성이 있고, 열팽창계수도 기지와 가깝고 화합물의 박리를 피하는 것이 요구된다.
- <85> 어떤 분야에서는 화합물이 미립자에 대한 마모에도 견딜 필요가 있다.
- <86> 최종적으로는 표면처리는 기지조직의 실온에서 고온까지의 기계적 성질에 대하여 역효과가 없는 것이 필요하다.
- <87> 575℃에서 9시간 동안 질화처리한 후, 700℃에서 20시간 동안 침봉처리한 복합처리시편, 700℃에서 20시간동안 침봉처리한 시편, 그리고 무처리한 FC-25 회주철을 800℃에서 고온산화 실험하여 각각 24시간, 36시간, 48시간마다 중량변화를 살펴보았다.
- <88> 무처리시편의 경우 산화시간의 증가에 따라 산화초기부터 미소한 표면산화와 박리를 의미하는 무게증감현상이 지속적으로 뚜렷이 나타났으며 이러한 미소한 박리현상은 금형의 마모를 촉진하게 된다.
- <89> 붕소질화처리한 시편은 침봉처리한 시편의 경우와 비슷한 경향을 보이나 다소 표면산화가 높은 것을 나타낸다.
- <90> 이는 침봉처리한 시편이 앞서의 분석결과 경도면은 우수하나 인성과 열팽창계수면에서 불리한 FeB에 비해 Fe₂ B의 비율이 높았다는 이유보다 질화물과 붕화물의 열팽창계수의 차이와 그 구조적 조화가 붕화물 자체를 완전히 극복하지는 못했음을 의미한다.
- <91> 하지만, 무처리 시편에 비하여 표면처리한 시편들의 경우 적은 무게증감현상을 나타내어 고온산화성이 향상된 것으로 판단된다.
- <92> FC-25계 회주철을 600℃, 650℃, 700℃에서 20시간 침봉처리한 시편과 575℃에서 9시간 동안 질화처리 후 650℃, 700℃에서 10시간, 20시간동안 파우더법으로 침봉처리하여 형성된 화합물의 단면미세조직, 단면경도, 표면XRD분석, 단면EDS라인 프로파일 그리고 고온산화실험 후의 무게변화를 조사한 결과 다음의 결과를 얻었다.
- <93> 1. 침봉처리한 시편의 단면 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 결과, 600℃에서 침봉처리한 시편은 붕화층이 관찰되지 않지만, 650℃와 700℃에서 처리한 시편은 표면에 붕화물층이 형성된 것을 관찰할 수 있다.
- <94> 질화처리 후 침봉처리한 시편의 단면조직을 관찰한 결과, 650℃에서는 복합표면처리층이 뚜렷하게 관찰되지 않지만, 700℃에서 실험한 시편에 대해서는 표면에 처리층이 뚜렷이 관찰되고 흑연은 650℃에서 처리한 흑연에 비교해서 조대하게 성장한 것이 관찰되었다.
- <95> 2. 침봉처리한 시편의 단면경도를 측정한 결과, 600℃에서는 모재와 비슷한 경도분포를 650℃이상에서는 표면에

서의 경도값이 증가현상을 보였고, 700℃에서 20시간 처리했을 때 최고경도가 약 1700Hv으로 매우 높은 경도값을 나타내었다.

<96> 질화 후 침봉처리한 시편의 단면경도를 측정된 결과, 붕화물의 형성이 처리온도에 따라 커지고 그에 따른 경도값의 상승을 측정함으로써 재확인하였다.

<97> 그러나 시간에 대한 경도값을 비교해 보면 처리층의 두께가 거의 일정하게 나타나는데, 이는 붕화물 형성속도는 달라도 같은 조건으로 질화처리된 질화물이 영향을 미쳤다.

<98> *이러한 붕소-질화처리한 표면층의 경도가 같은 침봉처리조건의 침봉처리만을 한 시편보다 작은 경도값을 나타내는 것은, 이미 형성된 질화물로 인해 붕소의 확산이 약화되기 때문에 질화물보다 경도가 높은 붕화물의 양이 적은 것에 기인한다.

<99> 3. 침봉처리한 시편과 복합처리한 시편의 X-선 회절분석한 결과, 양쪽 모두 Fe₂ B상을 우선적으로 성장시키지만 피크의 경향이나 분포가 다르게 나타났다.

<100> *이온질화공정이 첨가된 시편에서는 질화물의 영향으로 붕화물의 형성과 성장 속도가 저하되었다.

<101> 복합층에서 질화물의 피크를 확인할 수 없는 것은 X-선 침투깊이가 20~30μm임을 고려하면 타당한 결과이다.

<102> 4. 침봉처리한 시편과 붕소-질화처리한 시편의 단면 EDS라인 프로파일화한 결과, 붕화물층에 고용되지 않고 집적되어 균열을 발생시키는 규소집적층이 붕소-질화처리한 시편에서 완화된것을 확인하였다.

<103> 5. 575℃에서 9시간 질화처리한 후 700℃에서 20시간 동안 침봉처리한 복합처리시편, 700℃에서 20시간동안 침봉처리한 시편, 그리고 무처리한 FC-25회주철을 800℃에서 고온산화 실험하여 각각 24시간, 36시간, 48시간마다 중량변화를 살펴본 결과, 무처리시편의 경우 산화시간의 증가에 따라 산화초기부터 미소한 표면산화와 박리를 의미하는 무게증감 현상이 지속적으로 뚜렷이 나타났으며 붕소-질화처리한 시편은 침봉처리한 시편의 경우와 비슷한 경향을 보이거나 다소 표면산화가 높은 것을 나타낸다.

<104> 그러나, 무처리 시편에 비하여 표면처리한 시편들의 경우 작은 무게증감현상을 뚜렷이 나타내는 것으로 보아서 내고온산화성이 향상된 것으로 판단된다.

도면의 간단한 설명

<105> 도 1은 본 발명에서 온도별로 20시간 침봉한 붕화물의 미세구조

<106> 도 2는 본 발명에서 온도 및 처리시간별 다처리층의 미세구조

<107> 도 3은 본 발명 처리온도 및 시간별 경도곡선

<108> 도 4는 본 발명 처리온도 및 시간별 경도곡선

<109> 도 5는 본 발명 침봉조건별 XRD결과

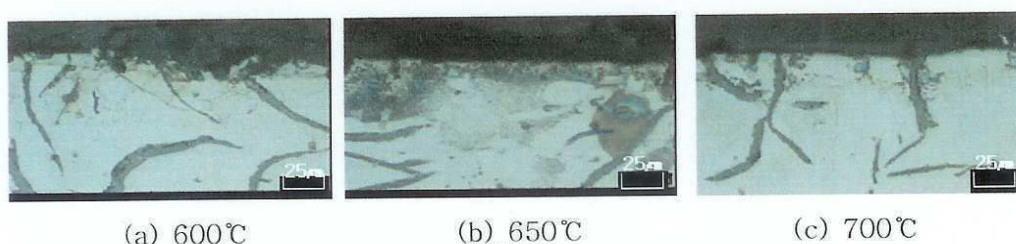
<110> 도 6은 본 발명 붕소-질화처리조건별 XRD결과

<111> 도 7은 본 발명 처리방법별 EDS라인 형상

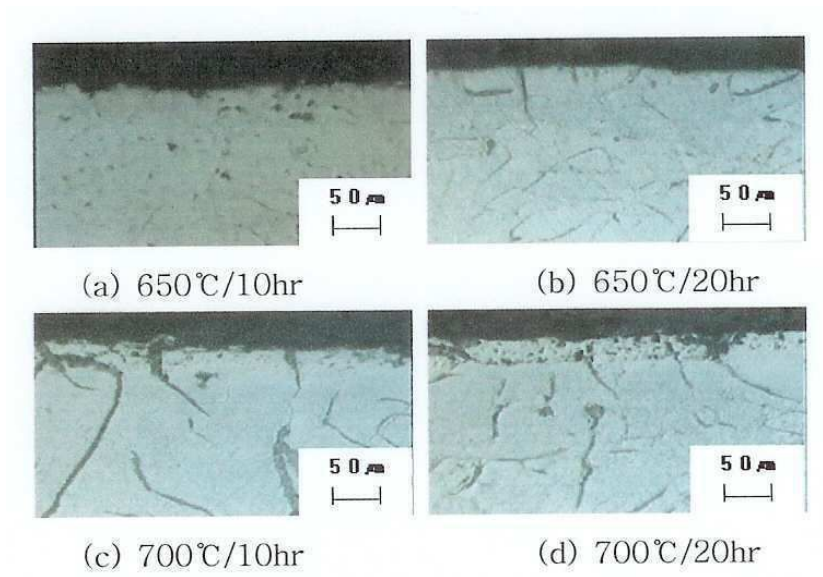
<112> 도 8은 본 발명에서 800℃조건에서 산화 후 중량변화도

도면

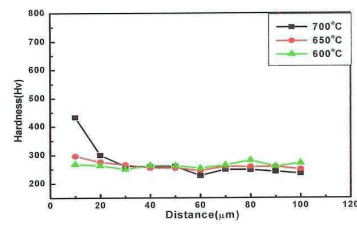
도면1



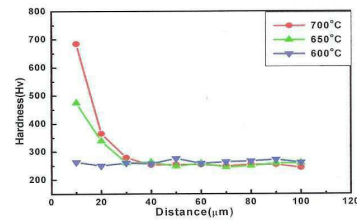
도면2



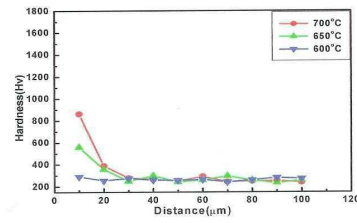
도면3



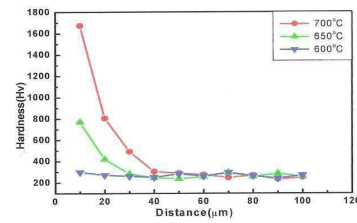
(a) 5Hr



(b) 10Hr

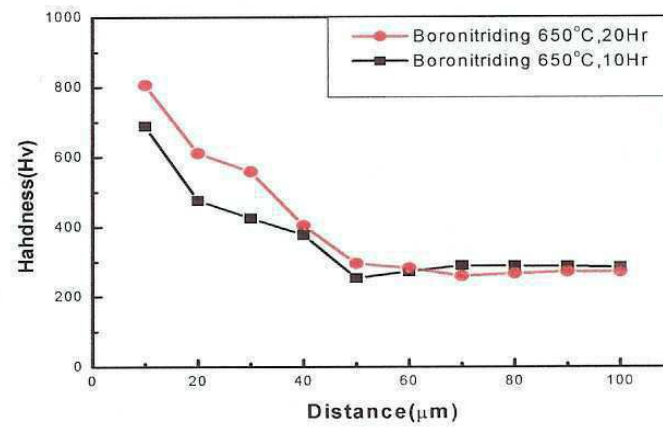


(c) 15Hr

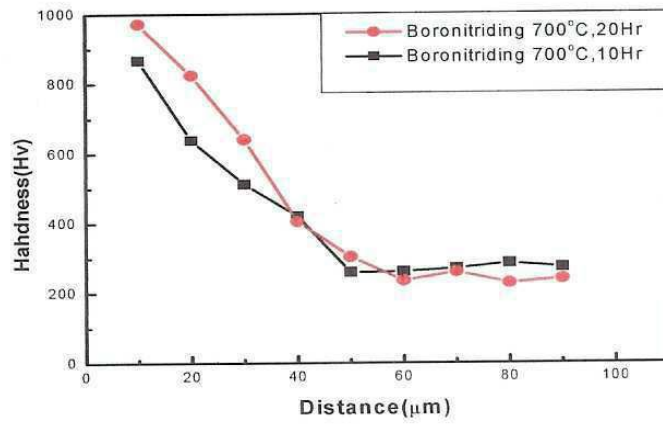


(d) 20Hr

도면4

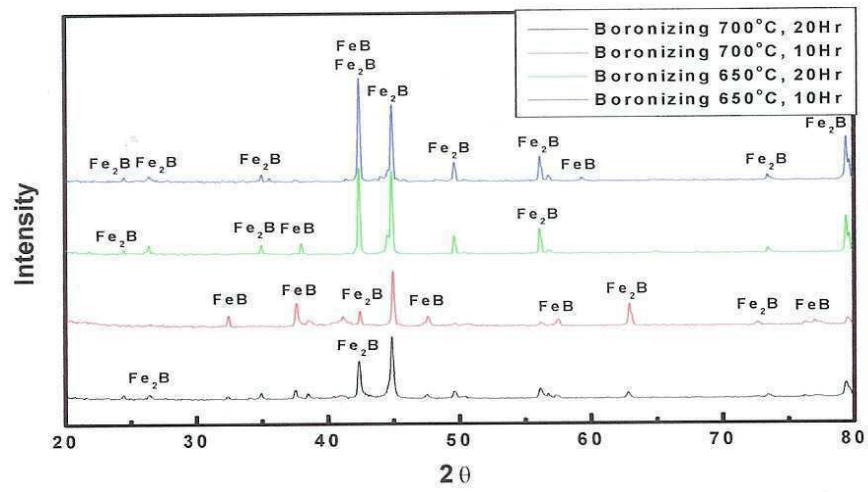


(a) 650°C

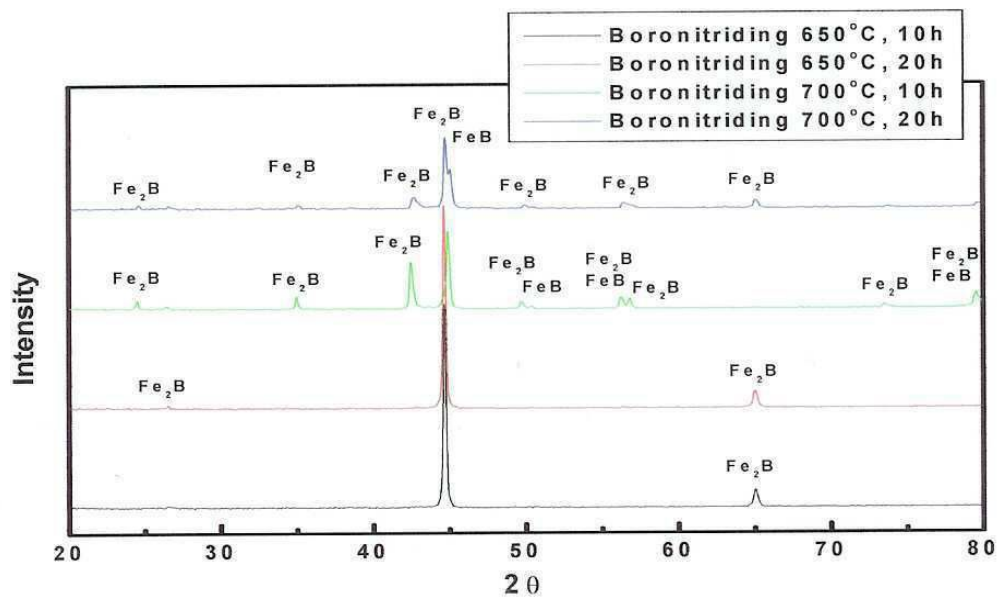


(b) 700°C

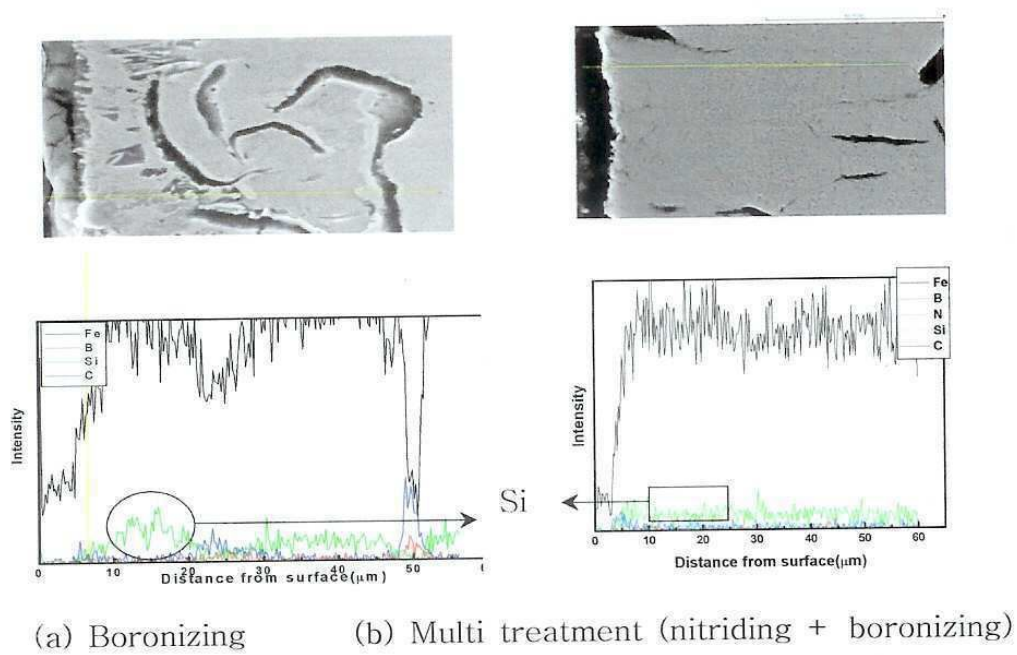
도면5



도면6



도면7



도면8

