(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0043437
(43) 공개일자 2023년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/56 (2006.01) *C21D 9/00* (2014.01)
C22C 38/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 38/56 (2013.01)
C21D 9/0068 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0126304
(22) 출원일자 2021년09월24일
심사청구일자 2021년09월24일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
오동규
경상남도 김해시 김해대로2715번길 70 대영맨션 1동 105호
오준석
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 342 창원감계아내에코프리미엄2차 214동 803호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
추민호

전체 청구항 수 : 총 4 항

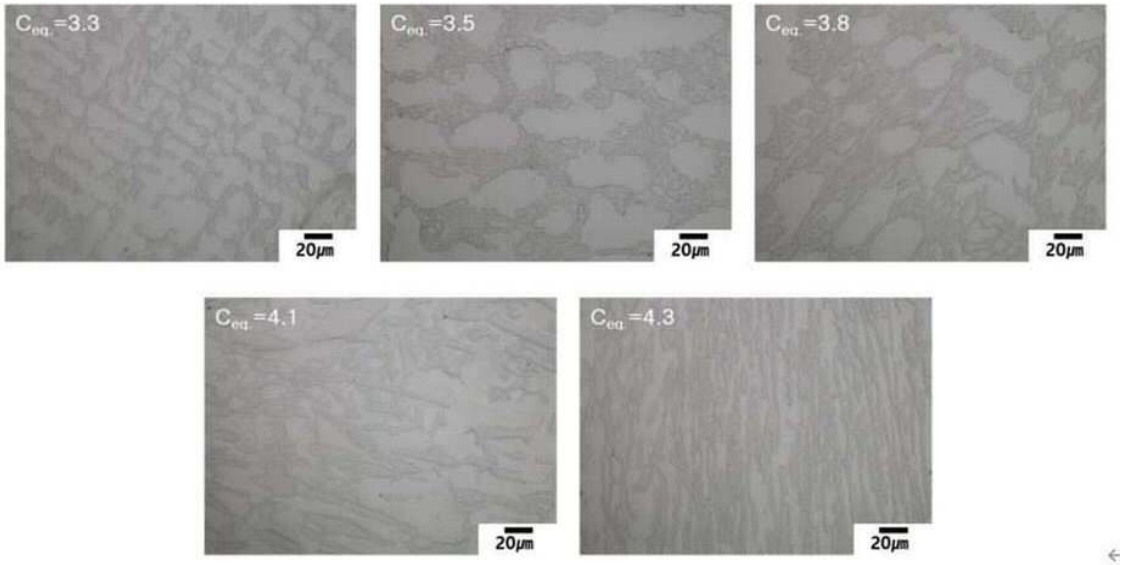
(54) 발명의 명칭 **상 예측에 따른 석출강화를 통한 고크롬백주철의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 상 예측을 이용한 열처리 변화를 통해 조직 및 특성을 최적화한 고크롬백주철의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고크롬백주철 제조시에 상 예측을 통해 수지상의 형성 정도가 조직과 기계적 특성에 미치는 영향을 검토하여, 탄소 당량에 따라 열처리 온도를 다르게 처리함으로써, 일반적인 제조온도보다 낮은 온도와 짧은 시간으로 제조가 가능하며, 미세조직과 기계적 특성이 향상될 수 있는 고크롬백주철의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 상 예측을 통해 수지상 조직에 따른 기계적 특성을 예측하여 Cr과 C의 함량 비율 즉 탄소 당량에 따라 열처리 온도를 다르게 처리함으로써, 경도, 충격치 등의 기계적 특성이 균질하거나, 개선된 고크롬백주철을 경제적이고 효율적으로 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
C22C 38/44 (2013.01)
(72) 발명자
송영기
경상남도 김해시 진영읍 장등로19번길 18 중흥에스클래스2단지아파트 205동 1201호
조창용
경상남도 창원시 성산구 원이대로 449 노블파크아파트 117동 1602호
이재현
서울특별시 강동구 고덕로62길 76 우성아파트 5동 303호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711113639
과제번호	2018R1A5A6075959
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	메카트로닉스 융합 부품 소재 연구센터
기 여 율	1/1
과제수행기관명	창원대학교
연구기간	2018.09.01 ~ 2021.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

고크롬백주철의 제조방법에 있어서,

각 탄소 당량에 따른 $M_{23}C_6$ 탄화물의 석출상을 형성시키기 위해, 탄소 당량이 3.3인 경우 열처리 온도는 850℃; 탄소 당량이 3.5~3.8인 경우 열처리 온도는 890℃; 탄소 당량이 4.1인 경우 열처리 온도는 810℃;및 탄소 당량이 4.3인 경우 열처리 온도는 800℃;에서 4시간 유지 후 공랭[Air Cooling]시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 상 예측에 따른 석출강화를 통한 고크롬백주철의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고크롬백주철의 합금 조성은 C: 2.1 ~ 3.0wt%, Si: 1wt% 이하, Mn: 1wt% 이하, Cr: 24 ~ 27wt%, Ni: 1wt% 이하 및 Mo: 1wt% 이하인 것을 특징으로 하는 상 예측에 의한 상 예측에 따른 석출강화를 통한 고크롬백주철의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고크롬백주철은 경도가 54 ~ 55 HRC이고, 충격치가 2.0 ~ 2.3J인 것을 특징으로 하는 상 예측에 따른 석출강화를 통한 고크롬백주철의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되는 고크롬백주철.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 상 예측에 따라 가장 많이 석출상이 형성되는 온도를 각 조성에 따라 예측하고, 석출강화 열처리를 통해 개선된 조직과 기계적 특성을 갖는 고크롬백주철의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고크롬백주철 제조시에 상 예측을 통해 수지상의 형성 정도가 조직과 기계적 특성에 미치는 영향을 검토하여, 탄소 당량(Carbon Equivalent, Ceq.)에 따라 열처리 온도를 다르게 처리함으로써, 일반적인 열처리 온도보다 낮은 온도와 짧은 시간 및 템퍼링 공정을 생략한 제조가 가능하며, 미세조직과 기계적 특성이 개선되는 고크롬백주철의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 여러 산업분야에서 광석, 석탄, 자갈, 시멘트 및 고경도합금과 같은 경질재료들을 분쇄(grinding), 이송(milling), 펌핑(pumping), 쇼트블라스팅(shortblasting)하기 위한 가공장비들의 부품은 내마모성, 높은 경도, 고강도, 내식성 등의 특성이 요구된다.

[0004] 따라서, 광산 장비, 광석분쇄, 석탄 및 광석 이송 장비들에 고크롬백주철(High chromium white iron)이 적용되고 있다.

[0005] 주철은 Fe-C계를 기본으로 하는 합금으로 일반적으로 2.0% 이상의 C(탄소)를 함유한다. 잘 알려진 바와 같이 주철에는 백주철, 회주철, 구상흑연 주철 등으로 응고 및 내부 조직에 따라 구분한다. 주철은 Fe-C의 공정 조성 부근의 C 함량을 가지며 냉각속도에 따라 흑연 또는 세멘타이트와 오스테나이트(이하 γ 라 표기)의 공정에 따라 그 조직이 결정된다.

[0006] 주철의 냉각 온도나 속도에 의해 주철의 조직과 성질이 달라질 수 있다. 냉각속도가 충분히 빠르면 고온의 공정반응에서 흑연이 생성될 수 있는 온도구간을 과랭으로 지나기 때문에 세멘타이트와 γ의 공정반응이 일어나 백주철이 된다.

[0007] 구상흑연주철이나 회주철과 달리 백주철은 세멘타이트와 같은 탄화물의 형성에 따라 경도가 높고 내마모성이 우수한 특성을 갖는다. 백주철은 Fe-C계 합금의 상대적으로 빠른 냉각 뿐 아니라 Cr과 같은 탄화물을 형성하는 원소를 첨가함에 따라 백주철화를 촉진할 수 있다. 일반적으로 탄화물을 형성하는 Cr, Ni, V, Mo, Al 등은 백주철화 경향이 큰 원소들이며, 이들을 다량 함유한 백주철은 주로 내마모 용도에 적용된다.

[0008] 내마모 합금주철에서 내마모성 향상과 탄화물 형성에 가장 큰 역할을 하는 것이 크롬(Cr)이다. 일반적으로 Cr의 함량을 다양하게 변화시켜 용도에 맞는 내마모성 또는 내식성을 갖도록 한다. Cr을 주합금원소로 하는 백주철은 상대적으로 적은 량의 Cr을 함유하는 경우(ASTM A 532 Class I)와 상대적으로 높은 Cr 함량을 갖는 고크롬백주철(ASTM A532 Class III)로 크게 구별된다.

[0009] 상대적으로 적은 Cr 함량을 갖는 주철이 상대적으로 높은 Cr을 갖는 고크롬백주철에 비해 내마모성이 우수한 것으로 알려져 있다. 반면 고크롬백주철은 저크롬주철에 비해 내식성이 우수하여 내식성과 내마모성이 동시에 요구되는 용도에 사용된다.

[0010] 고크롬백주철은 합금 백주철로서 탄화물과 γ의 공정반응에 의해 생성된 공정조직이 내마모성에 기여한다. 탄화물이 많은 주철에서 기본적인 고크롬백주철은 공정조성 부근에서 아공정의 경우 부분적으로 수지상이 형성될 수 있다. 특히, 응고초기에 형성된 수지상은 취약한 탄화물이 대부분인 공정조직에서 탄화물들을 유지시켜 내마모성 향상에 도움을 주는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 응고 초기 형성된 수지상의 형태에 따라 주철의 내마모성, 내식성 등에 영향이 있게 되나 이에 대한 구체적인 제조 공정의 조건에 대한 연구가 많이 부족한 현실이다.

[0011] 특히, 탄소 당량 조절에 따른 다양한 수지상을 갖는 응고조직의 조절과 그 조직에 적합한 단순한 열처리 공정을 개발하여 다양한 조성에서 안정적인 특성을 구현할 필요가 있다.

[0012] 고크롬주철과 관련한 선행기술로 등록특허 제10-2090743호 "내마모성이 우수한 고크롬주철 합금 및 이의 제조방법"가 공개되어 있으나, Cr의 함량이 23 중량% 미만으로 포함되어 있어 다양한 조성의 Cr을 포함하는 경우에 대한 제조방법이 공개된 바 없었으며, 수지상의 형성 정도가 조직과 기계적 특성에 미치는 영향에 대한 보고가 거의 없었다.

[0013] 이에, 본 발명에서는 고크롬백주철의 응고 초기에 생성될 수 있는 수지상의 양을 변화시키기 위해 상 예측을 통해 그 조성을 조절하고 이에 따라 형성되는 초기 수지상의 형성 정도가 그 조직과 기계적 특성에 미치는 영향을 검토하여, 효과적인 고크롬백주철에 적합한 열처리에 따른 고크롬백주철의 제조방법을 제시하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 등록특허 제10-2090743호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 상기 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 고크롬백주철 제조시 상 예측을 통해 탄소 당량에 따라 다양한

수지상 비율의 응고 조직을 갖도록 변화시키고, 각 비율의 수지상 조직에 적합한 단순한 열처리 조건을 개발함으로써, 저비용의 내마모 고크롬백주철의 제조방법과 전체 조성범위에 대해 균질한 기계적 특성을 갖는 열처리 공정을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 상 예측에 의한 열처리 변화를 통해 개선된 조직 및 기계적 특성을 갖는 고크롬백주철의 제조방법은 각 탄소 당량에 따라 $M_{23}C_6$ 탄화물의 석출상을 형성시키기 위해, 탄소 당량이 3.3인 경우 열처리 온도는 850℃; 탄소 당량이 3.5 ~ 3.8인 경우 열처리 온도는 890℃; 탄소 당량이 4.1인 경우 열처리 온도는 810℃;및 탄소 당량이 4.3인 경우 열처리 온도는 800℃;에서 4시간 유지 후 공랭[Air Cooling]시켜 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 상기 고크롬백주철의 합금 조성은 C: 2.1 ~ 3.0wt%, Si: 1wt% 이하, Mn: 1wt% 이하, Cr: 24 ~ 27wt%, Ni: 1wt% 이하 및 Mo: 1wt% 이하인 것이 바람직하다.

[0020] 또한, 상기 고크롬백주철은 경도가 54 ~ 55 HRC이고, 충격치가 2.0 ~ 2.3J인 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 열처리 온도 조절을 통하여 제조되는 기계적 특성이 향상된 고크롬백주철을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따르면, 다양한 조성의 고크롬백주철의 상 변화와 $M_{23}C_6$ 석출물이 최대로 생성되는 온도를 상 예측을 통해 찾아 내고, 이에 따라 탄소 당량에 따라 열처리 온도를 다르게 처리하여 미세한 $M_{23}C_6$ 입자들이 초기 응고된 γ (이후, 마르텐사이트 또는 페라이트로 변화)에 형성되게 함으로써, 고크롬백주철의 실시예들의 조성 전체에 균질한 기계적 특성을 갖도록 할 수 있다.

[0024] 기존의 열처리 방식에 따르면, 낮은 탄소 당량인 경우 경도가 낮고 모든 범위의 충격 흡수 에너지가 낮았다. 그러나, 본 발명의 변경된 열처리 방법에 따르면, 낮은 탄소 당량인 경우에도 다른 탄소 당량의 경우와 비교적 균질한 경도를 가지며, 충격 흡수 에너지가 개선되었다.

[0025] 본 발명에 따르면, 열처리 온도를 낮추고 열처리 시간을 줄이고 템퍼링 공정을 생략함으로써, 공정을 단순화하였음에도 넓은 조성 범위에서 균질한 특성이 유지되도록 할 수 있어 효율적이고 경제적으로 고크롬백주철을 제조할 수 있다.

[0026] 즉, 열처리 시 탄소 당량이 3.3인 경우 열처리 온도는 850℃; 탄소 당량이 3.5~3.8인 경우 열처리 온도는 890℃; 탄소 당량이 4.1인 경우 열처리 온도는 810℃;및 탄소 당량이 4.3인 경우 열처리 온도는 800℃;에서 4시간 동안 유지 후 공랭[Air Cooling]시켜 제조함으로써, 일반적인 열처리 온도인 1065℃보다 낮은 온도에서 공랭과 템퍼링에 총 8시간이 소요되는 제조공정을 4시간으로 단축하였음에도 불구하고, 균질한 경도값과 개선된 충격치를 갖도록 고크롬백주철을 제조할 수 있어, 제조공정이 경제적이고 효율적이며, 탄소 당량 차이에도 불구하고 조직 특성과 기계적 특성이 균질해지고 충격치 등의 일부 기계적 특성이 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 실시예 1 ~ 5의 주조 후 시편 사진을 나타낸 것이다.

도 2(a) 내지 도 2(e)는 ThermoCalc 상용 Software를 사용하여 예측한 실시예 1 ~ 5의 상분율 그래프를 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 1 ~ 5의 통상적인 열처리 조건과 석출강화 열처리 조건의 경도 값을 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1 ~ 5의 주조상태(As-cast)를 500배율로 관찰한 OM 조직 사진을 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 1 ~ 5의 통상적인 열처리 후 500배율로 관찰한 OM 조직 사진을 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 1 ~ 5의 석출강화 열처리 후 500배율로 관찰한 OM 조직 사진을 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 1 ~ 4의 주조상태(As-cast)의 수지상 영역(Dendrite area)을 2천배율로 관찰한 SEM 조직사진을 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 1 ~ 5의 주조상태(As-cast)의 공정상 영역(Eutectic area)을 2천배율로 관찰한 SEM 조직사진을 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 1 ~ 4의 통상적인 열처리 후 수지상 영역(Dendrite area)을 2천배율로 관찰한 SEM 조직사진을 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 1 ~ 5의 통상적인 열처리 후 공정상 영역(Eutectic area)을 2천배율로 관찰한 SEM 조직사진을 나타낸 것이다.

도 11은 실시예 1 ~ 4의 석출강화 열처리 후 수지상 영역(Dendrite area)을 2천배율로 관찰한 SEM 조직사진을 나타낸 것이다.

도 12는 실시예 1 ~ 5의 석출강화 열처리 후 공정상 영역(Eutectic area)을 2천배율로 관찰한 SEM 조직사진을 나타낸 것이다.

도 13은 실시예 1 ~ 5의 열처리 전후의 탄소 당량과 경도 간의 상관관계를 나타낸 그래프이다. 통상적인 열처리 후 경도가 주조상태에 비해 증가한 것을 알 수 있고 석출강화 열처리 후 경도는 조성범위 내의 모든 성분에서 균일한 값을 가지는 것을 알 수 있다.

도 14는 실시예 1 ~ 5의 수지상 조직의 부피비율과 경도 간의 상관관계를 나타낸 그래프이다.

도 15는 실시예 2의 통상적인 열처리 후 $M_{23}C_6$가 관찰된 TEM 조직사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명에 있어서 상 예측에 의한 열처리 변화를 통해 개선된 조직 및 기계적 특성을 갖는 고크롬백주철의 제조 방법을 실험예 및 실시예를 들어 설명을 하면 다음과 같다. 본 발명은 하기의 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명이 속한 기술분야의 당업자에 의한 다양한 변형이 가능함을 이해할 것이다. 이하, 본 발명에 따른 바람직한 실시예 및 실험예를 들어 상세하게 설명한다.

[0031] **[실험 준비 : 합금 설계 및 소재 제작]**

[0032] **1. 소재 제작**

[0033] 고주파 유도 용해로에서 합금원소들을 배합하여 모합금을 제작하고, 모합금을 재용해하여 최종 목표로 하는 5종류 합금 조성(실시예 1 ~ 5)을 조절한 후 13㎜ Φ X 150㎜ L의 정밀주조 주형에 주조하여 봉상으로 제작하였다. 제작된 시편은 분광분석(Spectrum analysis)과 습식분석을 통해 조성을 분석하였다. 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5의 주조 시편의 사진을 도 1에 도시하였다.

[0034] ASTM A532 Class III의 고크롬백주철을 타겟으로 하여 카본, Cr 함량의 변화를 주어 탄소 당량를 증가시켜 표 1과 같이 5가지 재질로 설계하였다.

표 1

[0035]

Alloy	Composition						Carbon equivalent
	C	Si	Mn	Cr	NI	Mo	
C21CR24	2.12	0.66	0.65	24.05	0.85	0.86	3.3
C21CR27	2.13	0.71	0.67	27.00	0.89	0.86	3.5
C24CR27	2.43	0.68	0.70	27.06	0.86	0.85	3.8
C28CR27	2.78	0.70	0.70	27.34	0.87	0.85	4.1
C29CR27	2.95	0.67	0.71	26.94	0.92	0.82	4.3

[0037] **2. 합금설계**

[0038] 내마모성과 내식성을 갖는 고크롬백주철은 23~30wt%의 Cr과 2.0-3.3wt% 범위의 C를 갖는다. 고크롬백주철은 이와 같은 성분에 따라 응고 초기에는 초기 응고 γ에 의한 수지상 형성하고, γ와 탄화물이 공정 조직을 형성할 수 있다.

[0039] 본 연구에서는 수지상의 형성 정도를 조절하기 위해 Cr을 24~29wt% 범위로 C의 함량을 2.1~3.0wt%의 범위로 변화시켜 합금을 설계하였다. 설계된 합금은 상 변화 예측을 위한 ThermoCalc 상용 Software의 계산에 의해 초기 응고에서 형성되는 γ의 비율과 탄화물의 비율을 예측하고 냉각 중 석출하는 상들을 예측하였다.

[0040] 표 1과 같이 설계된 합금들의 응고에 따른 상 변화를 ThermoCalc를 이용하여 계산하였다. 각 조성의 합금에 대한 ThermoCalc 계산에 의한 냉각 중 상(phase) 형성을 예측한 것들은 도 2(a) 내지 도 2(e)와 같다.

[0041] 설계된 합금들에서 나타날 수 있는 상들은 초기 응고 조직인 γ와 이로부터 변태된 마르텐사이트, 탄화물(M_7C_3, $M_{23}C_6$), 또는 부분적으로 성분에 따라 결정되는 초기 응고조직인 델타페라이트(delta ferrite)와 일부 γ상과 같은 소량의 상들이 존재할 수 있다.

[0042] 조성에 따라 예측된 결과에서 가장 C와 Cr이 낮은 C21Cr24 합금은 약 1320℃(ThermoCalc 예상)의 액체에서 응고함에 따라 가장 먼저 액체로부터 응고되어 공정 반응이 일어나는 온도(1290℃)까지 증가하여 초기 응고 체적율이 약 32% 부근까지 증가하고 이후 공정반응에 따라 γ-M_7C_3의 공정 반응으로 체적율이 증가하여 약 83% 정도의 γ(초기응고 γ + 공정 응고 γ)와 약 17% 정도의 M_7C_3으로 응고가 완료된다. 이후 γ에 과포화된 C과 기지의 Cr이 반응하여 M_7C_3가 추가적으로 석출하여 γ는 약간 체적율이 감소하고 M_7C_3는 증가한다. 이 경향은 1060℃의 $M_{23}C_6$ 탄화물의 석출시작까지 계속된다. $M_{23}C_6$의 석출이 시작되면 γ와 M_7C_3 모두 체적율이 감소하여 변태 온도인 786℃까지 계속되어 γ(초기응고 γ + 공정 반응 γ)의 체적율이 70% 정도까지 감소하고 M_7C_3는 약 13%로 $M_{23}C_6$는 약 17%의 체적율을 갖는다.

[0043] 이와 같은 γ와 M_7C_3의 체적율의 변화는 부분적으로 M_7C_3와 γ의 고온 반응으로 $M_{23}C_6$가 형성되는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 이 후 변태구간을 지나고 최종적으로 변태의 진행으로 γ는 BCC(또는 BCT)로 변태되고 M_7C_3와 $M_{23}C_6$는 거의 일정한 체적율을 상온까지 유지하며 일부 추가적인 상들이 형성되기도 한다. 이는 도 2(a)의 ThermoCalc 예측에서 확인할 수 있다.

[0044] Cr과 C를 증가시킨 경우 오히려 C24Cr27 힙금은 도 2(b)와 같이 C21Cr24 합금과 거의 유사한 상형성과 응고 거동을 보인다. 다만, 초기 응고된 γ의 체적율이 약 7% 정도로 상대적으로 적다. 이는 응고가 1300℃에서 시작되어 1290℃까지 수지상이 성장한 것으로 판단되며 이후 공정반응으로 γ가 추가적으로 생성되고 성장되어 약 77%의 γ와 23% 정도의 M_7C_3 비율로 응고가 완료된다. 이후 반응들은 C21Cr24와 거의 유사한 양상을 보인다.

[0045] Cr을 27%부근으로 고정하고 C를 2.9%로 높인 경우 도 2(c)와 같이 M_7C_3가 1300℃ 및 우선 정출하는 과공정

(hyper eutectic) 반응을 시작하고 각각 1283℃에서 γ 73%와 M_7C_3 27%의 체적율로 공정 반응이 완료된다. 따라서 이 조성은 약간의 과공정 조성으로 판단된다.

[0046] 표 1과 같이 설계된 합금조성으로 유도 용해에 의한 모합금 제조와 재용해 후 정밀주조에 따라 봉상으로 제조한 시편의 성분 분석 결과는 표 1의 분석값과 같다. 표 1의 분석값을 탄소 당량으로 환산하면 C29Cr27은 공정 조성 부근으로 그 외 합금들은 모두 아공정 조성을 가짐을 알 수 있다.

[0047] 실제 조성에 따라 각 시편을 C21Cr24, C21Cr27, C24Cr27, C28Cr27, C29Cr27로 구분하여 각 실시예 1 ~ 5에 따른 ThermoCalc을 나타낸 그래프를 각각 도 2(a) 내지 도 2(e)에 도시하였다.

[0049] **[시험예 1 : 열처리 및 기계 가공]**

[0050] 정밀주조에 의해 봉상으로 제조한 각 시편은 균질한 조성과 기지조직이 약간의 인성을 가지도록 1065℃에서 4시간 유지 후 공랭시키고 500℃에서 4시간 동안 템퍼링 처리를 하였다. 열처리 후 시편을 샤르피 충격시편(Charpy Impact testing)으로 가공 후 ASTM E23에 따라 각 시편의 상온 충격 특성을 비교분석하였다.

[0051] ASTM A532(표준 조건)의 열처리 조건은 1065℃-4Hrs [Air Quenching] -> 250℃-4Hrs [Tempering]를 참고하여 진행하였다.

[0053] **1. 통상적인 열처리 조건에 따른 경도 및 충격치(비교 실시예)**

[0054] 통상적인 열처리 조건에 따라 모두 1065℃-4Hrs [Air Cooling] -> 500℃-4Hrs [Tempering]로 처리한 경우의 경도 및 충격치를 표 2에 나타내었다. 1065℃의 고온에서 공랭 및 템퍼링으로 8시간이 소요되었고, 다음의 경도와 충격치를 가진다.

표 2

[0055]

시료명	C eq.	통상적인 열처리 조건	경도 (HRC)	충격치 (J)
C21CR24	3.3	1065°C-4Hrs [Air Quenching] -> 500°C-4Hrs [Tempering]	52.8	1.5
C21CR27	3.5		57.7	0.9
C24CR27	3.8		57.8	1.3
C28CR27	4.1		58.3	1.2
C29CR27	4.3		60.3	1.0

[0057] **2. 석출강화 열처리 조건에 따른 경도 및 충격치(실시예)**

[0058] 상기 통상적인 열처리 조건을 통해 합금설계 시 예상했던 조직 및 탄화물을 확인할 수 있었다. ThermoCalc를 통해 각 재질별로 최적의 조직 및 탄화물의 석출 온도를 예측하고 실제 석출강화 열처리에 적용하였다.

[0059] 석출강화 열처리에 따른 경도와 충격치 결과는 표 3과 같다. 즉, 탄소 당량이 3.3인 경우 열처리 온도는 850℃; 탄소 당량이 3.5~3.8인 경우 열처리 온도는 890℃; 탄소 당량이 4.1인 경우 열처리 온도는 810℃;및 탄소 당량이 4.3인 경우 열처리 온도는 800℃;에서 4시간 동안 공랭[Air Cooling]시켰으며, 별도의 템퍼링 과정을 진행하지 않았다.

표 3

[0060]

시료명	Ceq.	석출강화 열처리 조건	경도(HRC)	충격치 (J)
C21CR24	3.3	850°C-4Hrs [Air Quenching]	55.0	2.2
C21CR27	3.5	890°C-4Hrs [Air Quenching]	54.8	2.0
C24CR27	3.8	890°C-4Hrs [Air Quenching]	55.8	2.1
C28CR27	4.1	810°C-4Hrs [Air Quenching]	55.6	2.0
C29CR27	4.3	800°C-4Hrs [Air Quenching]	54.6	2.3

[0062] 표 2의 통상적인 열처리 조건의 높은 온도(1065℃)와 템퍼링을 포함하는 긴 시간(8시간)에 비하여 변경된 석출강화 열처리 조건은 낮은 온도(800~890℃)와 템퍼링없이 짧은 시간(4시간)으로 비슷한 경도값을 나타내었고, 충격치가 모든 조성 범위에서 향상되고 균일해진 것을 알 수 있다(표 3 참조).

[0063] 별도로 템퍼링하지 않고, 통상적인 온도에 비하여 낮은 온도에서 짧은 시간 내에 처리되었음에도 불구하고, 경도 값에 큰 차이가 없이 균질한 경도 값을 가지며, 충격치는 오히려 개선된 것을 알 수 있다.

[0064] 도 3은 실시예 1 ~ 5의 통상적인 열처리 조건과 석출강화 열처리 조건의 경도 값을 나타낸 그래프로, 통상적인 열처리 조건과 석출강화 열처리 조건에서 경도값이 크게 차이가 없고, 균질해진 것을 알 수 있다.

[0066] **[실험예 2 : 조직 관찰 및 상 분석]**

[0068] **1. 광학현미경 관찰(OM, Optical Microscopic)**

[0069] 주조 상태 및 열처리 후 시편은 연마를 거쳐 Villela's regent(45 ml Glycerol, 15 ml HNO_3, and 30 ml HCl)로 부식시켜 광학현미경(Opitical Microscope, OM)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, 이하 SEM으로 표기)에서 조직을 관찰하였다.

[0070] 주조 상태(As-Cast)의 실시예 1 내지 5의 500배율로 관찰 결과를 도 4에 도시하였고, 통상적인 열처리 후 OM 조직 사진을 도 5에 도시하였다.

[0071] 도 4를 참조하면, 실제 조성에 따라 각 시편을 각각 탄소 당량 Ceq.=3.3, Ceq.=3.5,Ceq.=3.8,Ceq.=4.1,Ceq.=4.3으로 구분하였으며, C 함량이 낮을수록, Cr 함량이 낮을수록 초기 γ의 응고가 우선적으로 진행됨은 ThermoCalc 예측에서 알 수 있었다. 광학현미경 조직에서도 그 경향은 유사하였다. 탄소 당량이 높을 수록 수지상의 량이 감소되는 것을 확인할 수 있다.

[0072] 도 5의 C와 Cr이 낮은 경우 초기 응고 수지상이 다량 형성되었으며 동일한 C 함량에서 Cr을 높인 경우 수지상의 량은 약간 감소하고 있다. 다시 동일한 Cr 함량에서 C를 점차 높인 도 5의 C와 Cr이 높을 수록 수지상의 량이 급격히 감소하고 C29Cr27에서는 수지상이 존재하지 않음을 볼 수 있다.

[0073] 도 5를 참조하면, 탄소 당량이 증가하면서 수지상 영역의 분률이 감소하고, 공정상 분률이 증가하는 것을 알 수 있다. 도 6는 석출강화 열처리 후의 실시예들의 OM 조직 사진으로 수지상 영역에 석출물($M_{23}C_6$)이 검게 나타나는 것을 알 수 있다.

[0075] **2. 전자현미경 관찰(SEM,Scanning Electron Microscopic)**

[0077] 도 8은 실시예 1 ~ 5의 주조상태(As-cast)의 공정상 영역(Eutectic area)을 2천 배율로 관찰한 SEM 조직사진을 나타낸 것이고, 도 9는 실시예 1 ~ 5의 통상적인 열처리 후 수지상 영역(Dendrite area)을 2천배율로 관찰한

SEM 조직사진을 나타낸 것이다.

[0078] 도 8의 주조 상태(As-Cast) 중 실시예 5(탄소 당량 4.3)에서는 수지상 영역이 관찰되지 않았다.

[0079] 도 9를 참고하면, 합금의 조성에 무관하게 공정 반응에 의해 마르텐사이트(초기 γ로 응고)와 M_7C_3가 공존하고 있으며 C와 Cr의 증가에 따라 M_7C_3의 크기가 상대적으로 커짐을 알 수 있다. 이는 공정 조성에 가까운 합금일수록 공정응고 액체의 체적율이 높음에 기인된 것을 알 수 있다.

[0080] 도 9는 각 합금의 공정 조직에서 γ로 응고된 부분을 고배율로 관찰한 것으로 내부에 미세한 석출물이 관찰된다. 이들 석출물을 TEM으로 분석한 결과는 이들 석출물은 합금의 조성에 무관하게 거의 유사한 모양과 조성을 가짐을 알 수 있다. 다만 그 석출물의 양은 합금에 따라 약간의 차이를 보인다.

[0081] 이는 도 2(a) 내지 도 2(e)의 ThermoCalc 예측에서 공정조성의 합금에서는 M_7C_3의 량이 20% 부근으로 상온에서 거의 유사한 것은 초기 공정의 M_7C_3는 비록 다르지만 이후 냉각과정에서 석출한 량이 전체 체적율에 영향을 미친 것으로 판단된다.

[0082] 도 9의 수지상 내의 조직은 모든 합금에서 거의 유사함을 알 수 있다.

[0083] 내부에 미세한 형태의 석출물이 형성되어 있음을 알 수 있다. TEM으로 조직사진을 분석한 결과 모든 합금에서 $M_{23}C_6$ 석출물이 수지상 내에 석출하고 있고 도 15에서 확인이 가능하였다. 즉, 비록 조성이 다른 합금이지만 수지상 내의 조직은 공정조직의 합금 외에 모든 합금에서 거의 유사한 형태를 가지지만 수지상의 량은 조성에 의해 결정됨을 의미한다.

[0084] 한편, 실시예 1 내지 5의 통상적인 열처리 후의 공정상 영역(Eutectic area)의 SEM 관찰 결과를 도 10에 도시하였고, 석출강화 열처리 후의 수지상 영역(Dendrite area)과 공정상 영역(Eutectic area)의 SEM 관찰 결과를 도 11, 도 12에 도시하였다. 도 11, 도 12 모두 통상적인 열처리 후와 비교해서 상대적으로 미세하고 많은 석출물($M_{23}C_6$)이 관찰되었다.

[0086] **[시험예 3 : 기계적 성질 시험]**

[0088] **1. 경도시험(ASTM E18 - Rockwell Hardness)**

[0089] **(1) 탄소 당량과 경도 간의 상관관계**

[0090] 통상적인 열처리조건 1065℃-4Hrs [Air Quenching] -> 500℃-4Hrs [Tempering]로 처리한 경우의 실시예 1 내지 5의 주조 후 열처리 전과 열처리 후의 경도 변화를 테스트한 결과 표 4와 같이 나타났다. 실시예 1 내지 4는 열처리 전(주조 후)경도보다 열처리 후에 경도가 높아졌으나, 실시예 5의 경우에는 열처리 전후에 경도가 유사하였다.

표 4

[0092]

합금(Alloy)		경도(Hardness, HRC)	
		주조 후(As-Cast)	열처리(Heat Treatment)
Ceq.=3.3	실시예1	42.80	52.20
Ceq.=3.5	실시예2	47.80	57.70
Ceq.=3.8	실시예3	50.80	57.80
Ceq.=4.1	실시예4	51.70	58.30
Ceq.=4.3	실시예5	61.00	60.30

[0094] 도 13은 실시예 1 ~ 5의 열처리 전후의 탄소 당량과 경도 간의 상관관계를 나타낸 그래프이다. 통상적인 열처리 후 경도가 주조상태에 비해 증가한 것을 알 수 있고 석출강화 열처리 후 경도는 조성범위 내의 모든 성분에서 균일한 값을 가지는 것을 알 수 있다.

[0096] **(2) 탄소 당량과 수지상 조직의 부피비율(Dendrite Volume fraction) 간 상관관계**

[0097] 실시예 1 내지 5의 수지상 조직의 부피 비율은 다음과 같다(표 5 참조). 탄소 당량이 높아질수록 수지상 조직의 부피비율이 낮아졌으며, 실시예 5의 경우에는 수지상 조직이 나타나지 않았다.

표 5

[0098]

합금(Alloy)		수지상조직 부피분율 (Dendrite volume fraction)
Ceq=3.3	실시예 1	47%
Ceq=3.5	실시예 2	41%
Ceq=3.8	실시예 3	33%
Ceq=4.1	실시예 4	9%
Ceq=4.3	실시예 5	0%

[0100] **(3) 수지상 조직의 부피비율과 경도 간 상관 관계**

[0101] 도 14는 실시예 1 ~ 5의 수지상 조직의 부피비율과 경도 간의 상관관계를 나타낸 그래프이다. 통상적인 열처리에 비하여 석출강화 열처리 후에 수지상 조직의 부피 비율에 상관없이 조성범위 내의 모든 성분에서 균일한 값을 가지는 것을 알 수 있다.

[0103] 상기에 제시된 실시예는 예시적인 것으로 이 분야에서 통상의 지식을 가지는 자는 본 발명의 기술적 사상을 벗

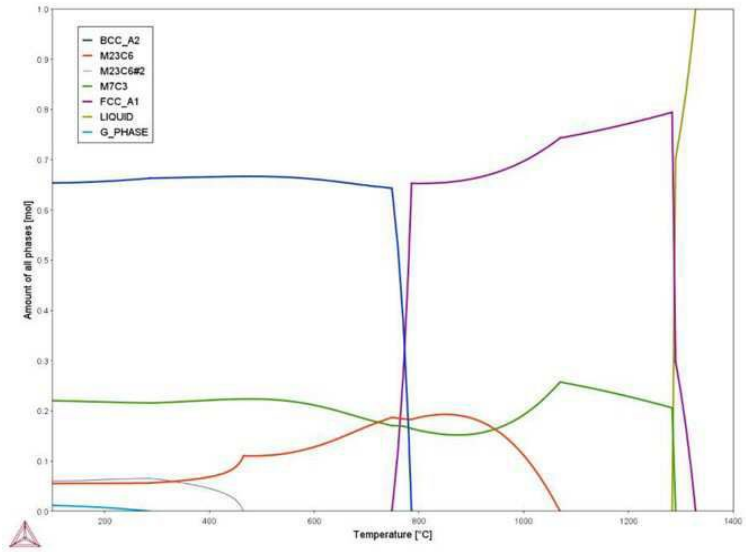
어나지 않는 범위에서 제시된 실시예에 대한 다양한 변형 및 수정 발명을 만들 수 있을 것이다. 이러한 변형 및 수정 발명에 의하여 본 발명의 범위는 제한되지 않는다.

도면

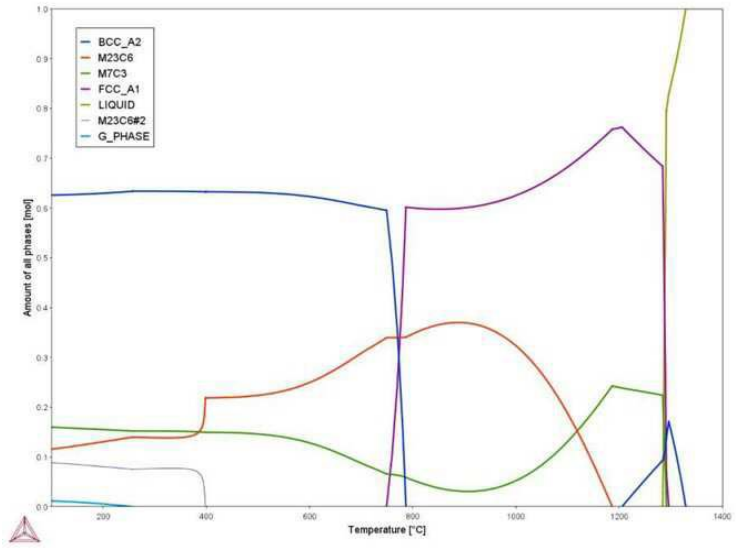
도면1



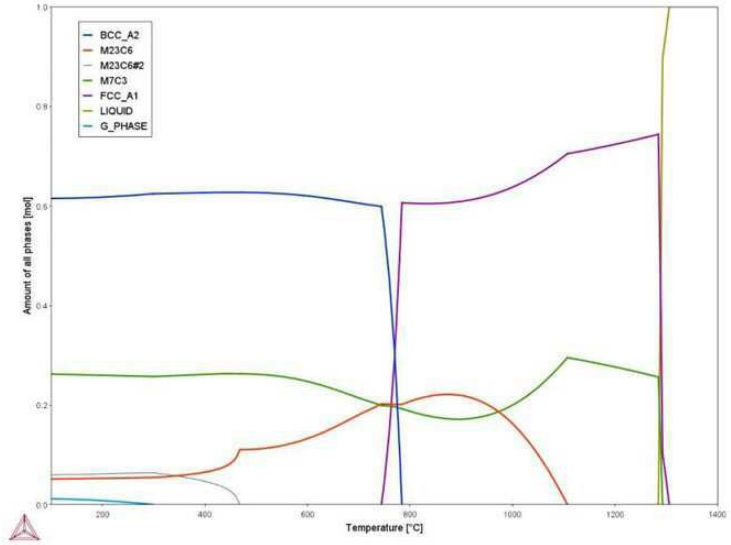
도면2a



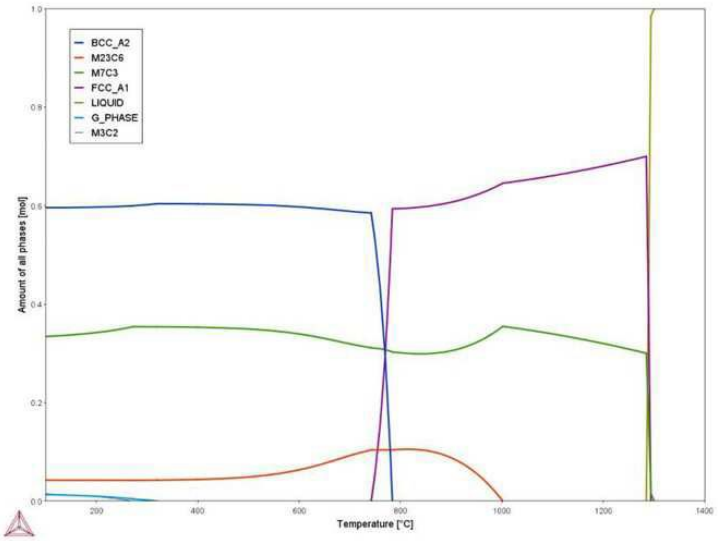
도면2b


BCC_A2
M23C6
M7C3
FCC_A1
LIQUID
M23C6#2
G_PHASE
Amount of all phases [mol]
Temperature [°C]

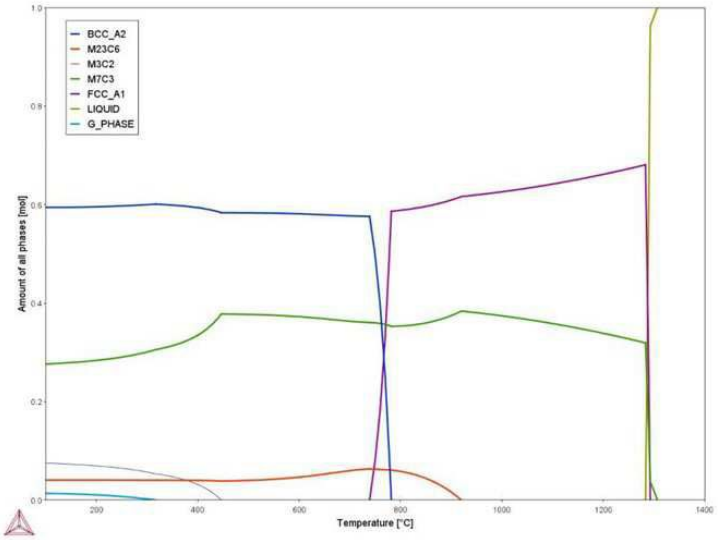
도면2c


BCC_A2
M23C6
M23C6#2
M7C3
FCC_A1
LIQUID
G_PHASE
Amount of all phases [mol]
Temperature [°C]

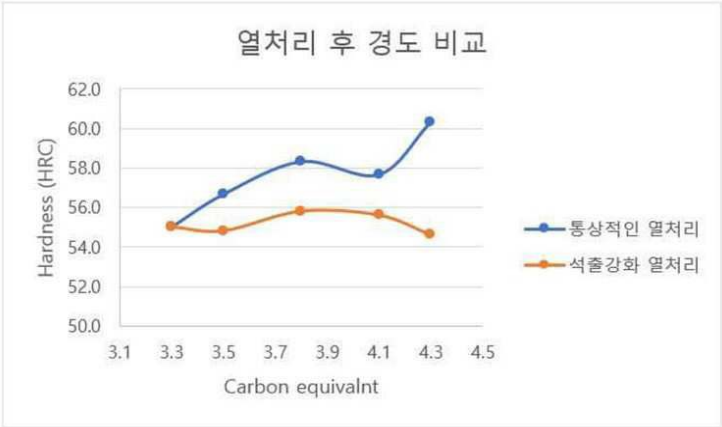
도면2d



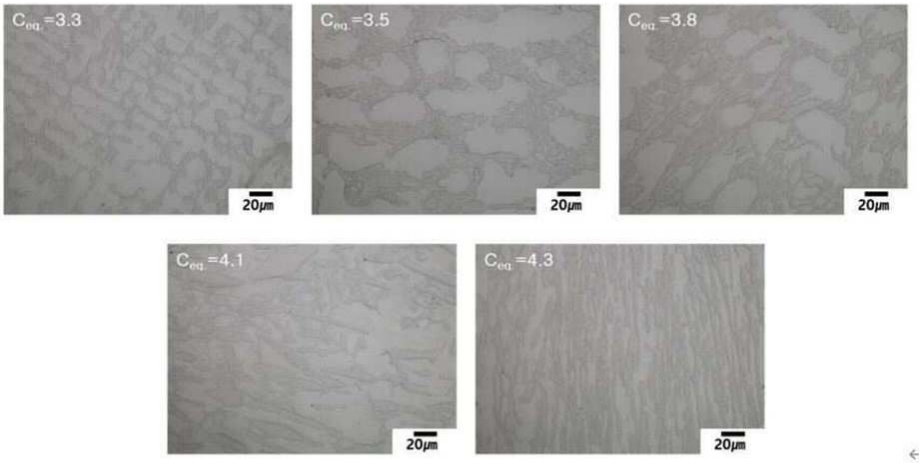
도면2e



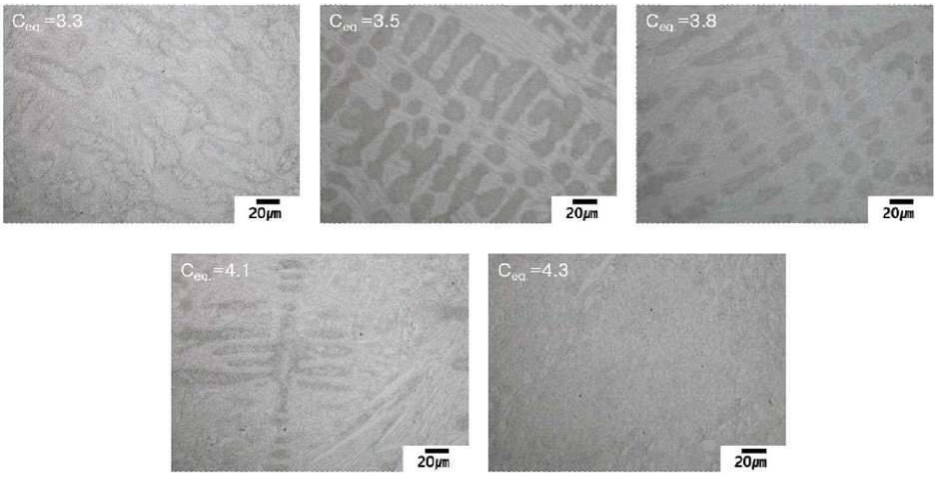
도면3



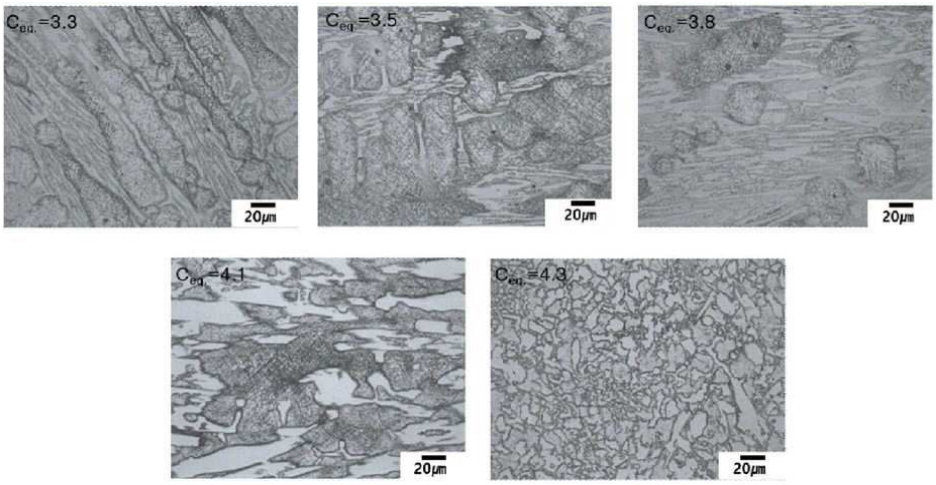
도면4


Ceq.=3.3
20μm
Ceq.=3.5
20μm
Ceq.=3.8
20μm
Ceq.=4.1
20μm
Ceq.=4.3
20μm

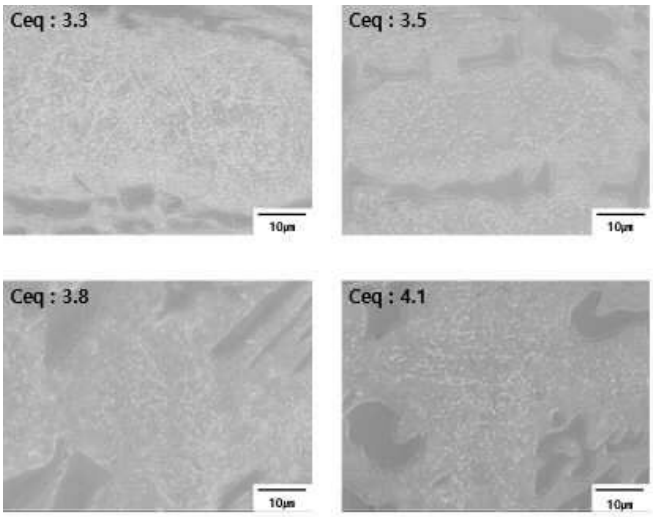
도면5


Ceq.=3.3
20μm
Ceq.=3.5
20μm
Ceq.=3.8
20μm
Ceq.=4.1
20μm
Ceq.=4.3
20μm

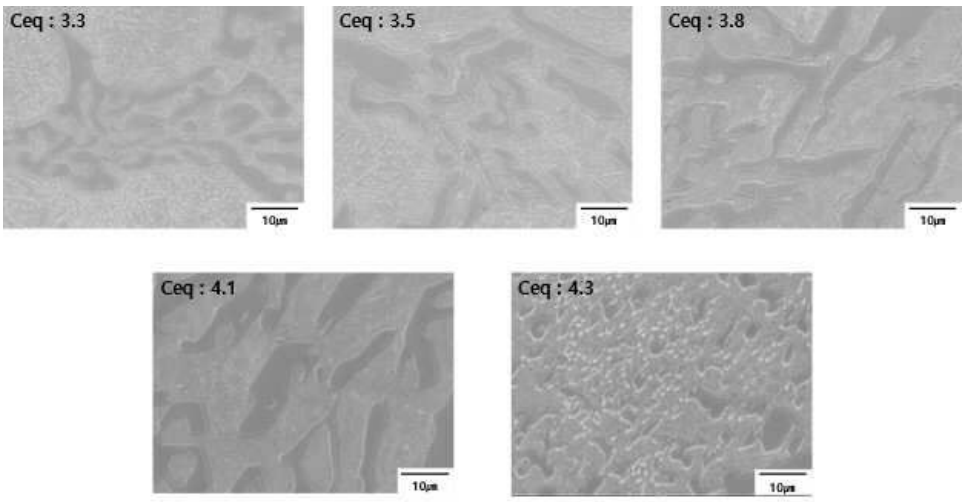
도면6


Ceq.=3.3
20μm
Ceq.=3.5
20μm
Ceq.=3.8
20μm
Ceq.=4.1
20μm
Ceq.=4.3
20μm

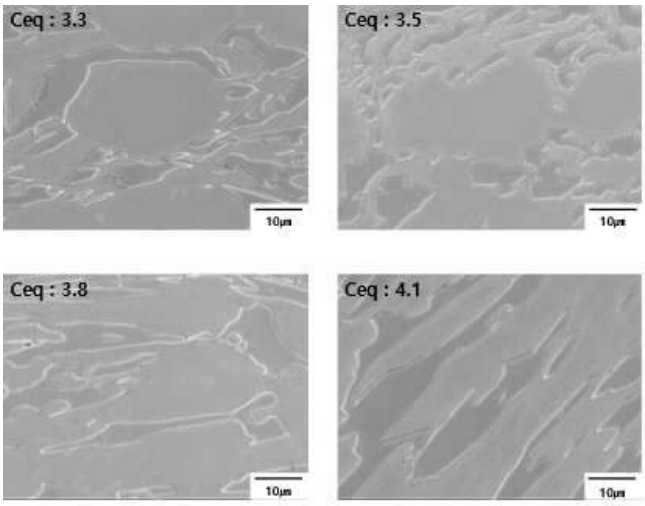
도면7



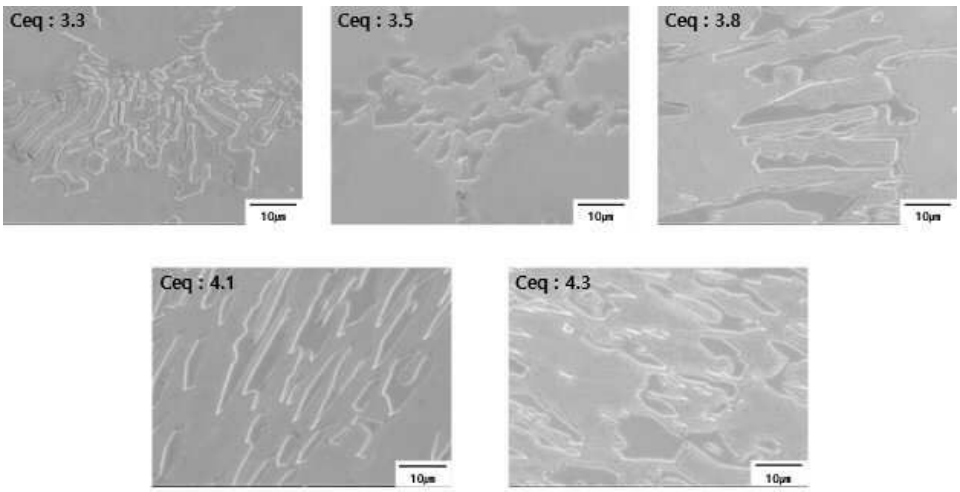
도면8



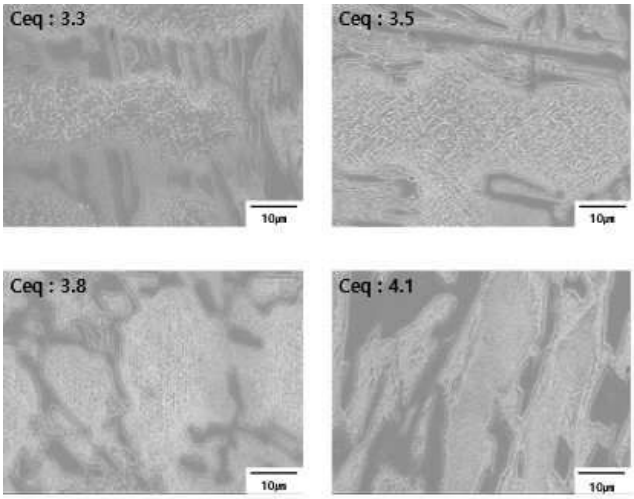
도면9



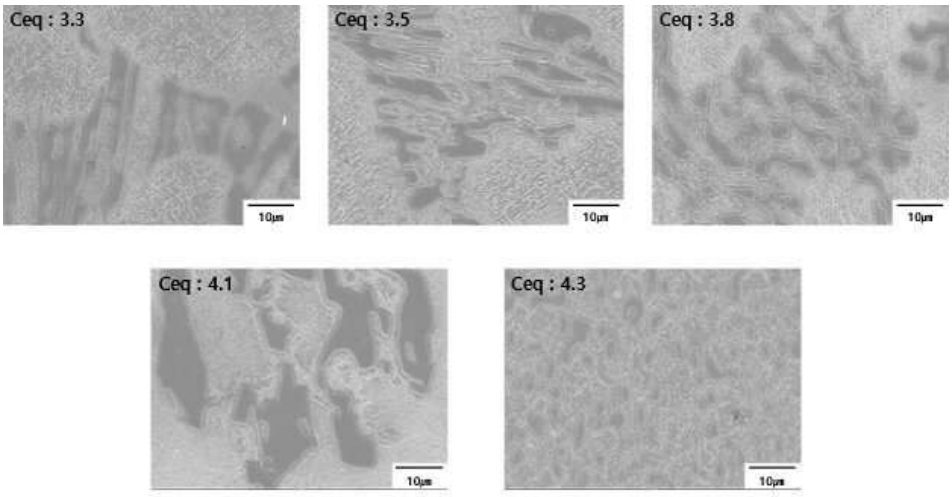
도면10



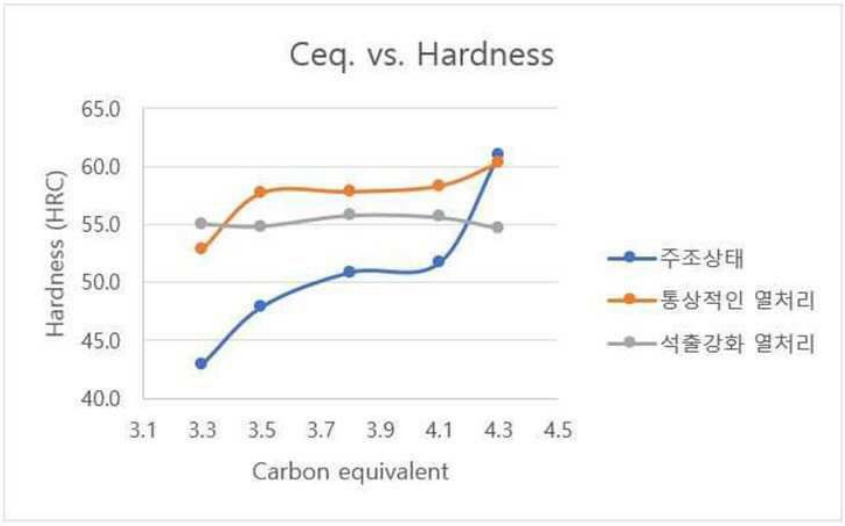
도면11



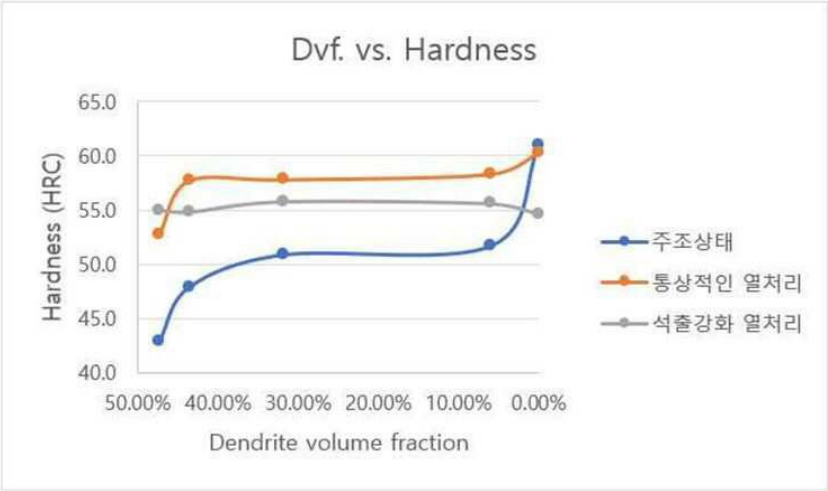
도면12


Ceq : 3.3
Ceq : 3.5
Ceq : 3.8
Ceq : 4.1
Ceq : 4.3

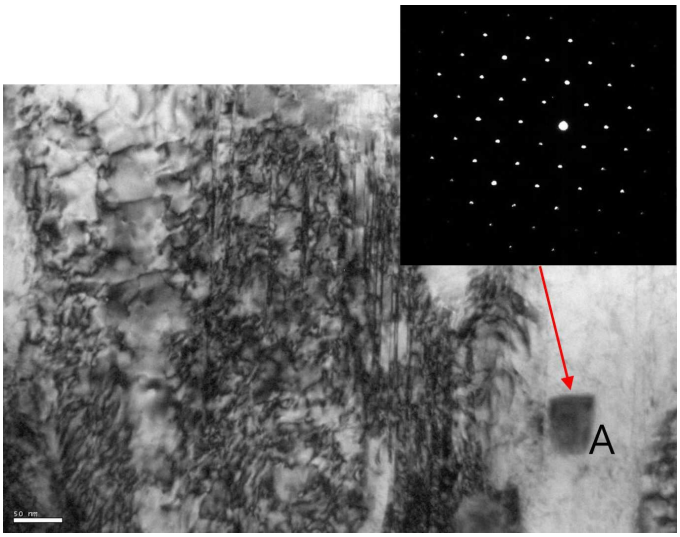
도면13


Ceq. vs. Hardness
Hardness (HRC)
65.0
60.0
55.0
50.0
45.0
40.0
3.1
3.3
3.5
3.7
3.9
4.1
4.3
4.5
Carbon equivalent
주조상태
통상적인 열처리
석출강화 열처리

도면14


Dvf. vs. Hardness
Hardness (HRC)
65.0
60.0
55.0
50.0
45.0
40.0
50.00% 40.00% 30.00% 20.00% 10.00% 0.00%
Dendrite volume fraction
주조상태
통상적인 열처리
석출강화 열처리

도면15


A