(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C22C 19/05

(45) 공고일자 1991년03월04일
(11) 공고번호 91-001358

(21) 출원번호	특1987-0008995	(65) 공개번호	특1988-0003022
(22) 출원일자	1987년08월17일	(43) 공개일자	1988년05월13일

(30) 우선권주장 897746 1986년08월18일 미국(US)

(71) 출원인 인코 얼로이스, 인터내셔날, 인코포레이티드 다이어 에쓰. 와드스워드
미합중국, 웨스트 버지니아 25720, 헌팅톤

(72) 발명자 게이로드 디. 스미스
미합중국, 웨스트 버지니아 25705, 헌팅톤, 스템포드 파아크 드라이브 120
젝 엠. 휠러
미합중국, 웨스트 버지니아 25537, 리사게, 우편사서함 223, 빅 세븐 밀레 로드 6573
커티스 에쓰. 타쎈
미합중국, 웨스트 버지니아 25705, 헌팅톤, 로버토 로드 6352

(74) 대리인 강명구

심사관 : 홍성철 (책자공보 제2212호)

(54) 개선된 피로강도를 가지는 닉켈-크롬합금과 그로부터 만들어지는 제품 즉, 벨로우즈와 관류식 열교환기

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

개선된 피로강도를 가지는 닉켈-크롬합금과 그로부터 만들어지는 제품 즉, 벨로우즈와 관류식 열교환기

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 닉켈-크롬합금에 관한 것으로, 특히 벨로우즈와 관류식 열교환기 같은 고온응용품에 적절하도록 향상된 저-싸이클 및 열적 피로특성(low cycle and thermal fatigue properties)의 닉켈-크롬합금에 관한 것이다.

고온 조건하에서 사용하기 위한 특성의 필요한 조합이 명백한 합금을 필요로 하는 주요한 많은 응용물들이 있다. 그리고 여러 화학적 조성의 닉켈-크롬합금이 이러한 요구에 응하기 위해 전통적으로 사용되고 있다. 이와 관련하여. 재료가 반복응력을 받는 수많은 공업적 및/혹은 상업적 물품이 있다. 이는 저-싸이클 및 열적 피로의 특성에 유의되어야 한다. 저-싸이클 피로(LCF : low cycle fatigue)는 반복되는 기계적 응력의 효과로 인해 발생되는 파괴로써 고려된다. 열적 피로는 재료내의 온도변화중의 상이한 팽창과 수축의 결과로써 반복응력이 열적으로 유도되는 곳에서 저-싸이클 피로의 형태로 고려될 수 있다.

벨로우즈와 관류식 열교환기는 LCF가 충분한 역할을 하는 보기로 언급할 것이다. 고온 벨로우즈는 주기적인 혹은 상이한 온도가 존재하는 곳의 상이한 장비, 용기, 혹은 쳄바사이에 고온 공정가스를 통과할 수 있게 하는데 사용된다. 가끔 벨로우즈는 주름구조물로 되어 진동조건과 열수축 및/혹은 팽창이 있는 주기적 온도조건하에서 쉽게 휠 수 있게 하는데도 사용된다. 벨로우즈의 적당한 성능을 찾는 것은 최소화한 저-싸이클과 열피로가 연성 및 미세구조적 안정성을 필요로 한다. 실제, 연구는 입자크기조절(소둔처리)와 최소화한 연성을 통하여 이러한 특성을 개선해왔다. 그러나 이는 낮은 피로강도의 결과를 가져올 수 있다.

관류식 열교환기에 관하여 이들이 폐열회수장치로 설계되어 발전기와 산업적 가열로의 열효율을 개선하도록 하고 있다. 특히, 관류식 열교환기는 열이 흐르는 격막에 의해 분리된 두 유체가 있는 직접 타입의 열교환기이다. 닉켈-크롬합금, 인터 알리아(inter alia)는, 폐열온도가 약 1660°F(약 870℃)만 넘지 않는다면, 이들의 높은 열전도성 때문에 선호되는 통상의 구조물 재료이다. 이런 응용물품에 사용되는 합금중 하나는 미국특허 제3,160,500('500)호에서 기술된 Ni-Cr-Mo-Cb-Fe 합금이고 일반적으로 상계에서는 합금 625로 알려져 있다.

관류식 열교환기의 파괴의 원인들 중에는 저-싸이클과 열적피로, 크리이프, 고온가스부식, 다른 것과의 열팽창의 차이로 인한 과도한 응력등이 있다. 종래에 설계된 관류식 열교환기에 관한 급속한 파괴의 원인은 큰 응력이 열팽창의 허용에 필요하다는 인식이 없었던 탓이었다. 최근에는 파괴가 열적피로(및 가스부식)에 대한 부적절한 내성을 포함하고 있다. 실제적인 문제로 합금에서 열적 변화를 제거하는 것이 중요하다. 높은 열전도율은 열적피로를 최소화하지만 현존하는 열적변화를 제거하지는 않는다. 열적 피로저항(thermal fatigue resistance)은 또한 개량된 응력파괴강도(stress rupture strength)와 미세구조적 안정성(microstructural stability)을 얻음에 의해 향상될 수 있음도 부가되어야 한다.

모든 경우, 기술되는 바와 같이 '500에서 기술된 바와 같은 합금 닉켈-크롬합금은 벨로우즈와 관류식 열교환기 타입에 응용되었을 때 조속한 피로파괴를 진행하는 성향이 명백하다.

여기서 기술된 합금의 저-싸이클과 열적피로수명이 하기의 조건에 의해 크게 개선됨이 발견되었다. 그 조건은 % 탄소+% 질소+1/10% 실리콘의 합이 약 0.04%를 넘지 않고, 선호적으로는 0.035%를 넘지 않도록 탄소, 질소 및 실리콘의 함량이 조절되고 상호 관련되게 함을 조건으로 한다. 특히, 진공에도 용융후 이합금이 엘렉트로 슬랙정련(electroslag refining)에 의해 처리된다면, 저-싸이클 및 열적 피로가 더욱 향상된다.

본 발명에 따르면, 여기서 선호적으로 고려된 합금을 최대 6-12% 몰리브덴, 19-21% 크롬, 3-5% 니오비움, 최대 8% 텅스텐, 최대 0.6% 알루미늄, 최대 0.6% 티타니움, 0.001-0.3%의 탄소, 0.001-0.035%의 질소, 0.001-0.3%의 실리콘을 포함하고 전술한 탄소%+질소%+1/10 실리콘%의 합이 약 0.035%보다 작도록 탄소, 질소 및 실리콘이 상호 관련되어 있어, 저-싸이클 및 열적 피로가 향상되며, 최대5%의 철과, 나머지로 기본적으로 닉켈을 포함한다. 합금의 강도는 원리적으로 조직강화를 통하여 얻어지고, 따라서 석출경화처리가 필요없다. 그러나, 콜롬비움은 만일 주어진 응용을 위해 높은 응력-파괴강도(stress-rupture strength)가 필요하다면 시효경화에 따라 Ni_3Nb 타입 (감마 이중프라임)의 석출을 형성한다. 이와 관련하여, 알루미늄과 티타니움의 퍼센트는 총 5%까지 증가될 수 있다. 통상적인 시효처리는 1350-1550°F (732-843℃)에서 처리된다.

상기에 부가하여, 진공유도용융(VIM : vacuum induction melting)은 다음에 엘렉트로 슬랙 재용융(ESR)을 통한 정련이 따라졌을 때 특히, 피로특성을 개선함을 발견했다. 이 공정순서는 전술한 탄소/질소/실리콘 기준으로 조합되어 최적의 피로특성을 구비할 때 명백한 미세구조를 만들기 위한 것이다. 또한 전성은 이 공정 루트(route)를 통하여 개선된다.

본 발명을 실시하기 위해서는 탄소, 질소 및 실리콘 사이의 적절한 상호관계를 보장하도록 조심스럽게 다루어져야 한다. 이들 구성물은 합금의 반응요소와 결합하여 불용성 석출물, 이를테면 카바이스, 카아본니트라이드, 실리사이드(silicides)등 저-싸이클 및 열적피로의 개시를 특징하는 것으로 믿어지는 석출물을 형성한다. 따라서, %탄소+%질소+1/10% 실리콘의 합이 0.03%를 넘지 않는 것이 가장 좋다.

다른 구성물의 항에서, 크롬은 20-24%일 수 있고, 크롬이 많을수록 합금이 부식과 산화반응에 대해 저항하는 능력이 크다. 몰리브데늄과 너오비움은 조직을 강하게 하여, 고온에서의 응력-파괴강도를 포함하는 강도에 작용하고 또한 크롬과 함께 내부식성에도 기여한다. 그러나 시그마같은 해로운 상의 유해한 양의 형성을 최소화하는 것이 필요한 곳에서는 크롬과 몰리브데늄의 합이 35%를 넘지 않아야 한다. 몰리브데늄과 니오비움은 하한선이 각기 5%와 2%이다.

좀더 일반적으로 말하면, 30-75%의 닉켈, 최대 5% 철, 12-30%의 크롬, 최대 10%의 몰리브데늄, 최대 8%의 텅스텐, 최대 15%의 코발트, 합이 최대 5%인 니오비움과 탄탈륨과, 소량의 알루미늄, 티타니움, 구리, 망간을 함유하는 합금은 관류식 열교환기 작동환경에서 기대되는 만큼 강한 고온가스부식에 대한 적절한 저항성을 구비한다. 물론, 탄소, 질소 및 실리콘은 상기 설명한 바와 같이 조절되어야 한다. 그러나, 이 실시예에서라도, 닉켈의 함량을 50-70%, 철을 1.5-20%, 또 크롬을 15-25%, 특히 몰리브데늄과 너오비움중 적어도 하나로 5-12%와 2-5%로 각기 할 수도 있다.

전술한 합금의 조성물은 우수한 피로특성에 부가하여, 내부식성, 높은 강도 및 열전도율과 온도기울기로 인한 열응력을 최소화하는 낮은 열팽창계수를 보유한다.

당해 분야의 기술자들에게 본 발명을 좀더 잘 이해시키기 위해 하기의 자료가 주어졌다.

[실시예 I]

하기의 화학적 조성을 가지는 합금(합금 A)이 진공유도 용융되어 잉곳으로 만들어지고 이후 엘렉트로 슬랙 용융로(ESR)에서 전기 정련되었다 : 8.5% Mo, 21.9% Cr, 3.4% Cb, 4,5% Fe, 0 2% Al, 0.2% Ti, 0.05% Mn, 0.015% C, 0.006% N, 0.06% Si 나머지 닉켈과 불순물들, % 탄소와 % 질소 및 I/I0% 실리콘의 합은 0.026으로 했다.

ESR 잉곳이 4인치 두께의 슬랩으로 먼저 열간압연되고 이후 0.3인치의 두께로 코일로 열간압연된 후, 0.014인치 (0.36mm) 두께의 쉬이트로 냉간압연되었다. 냉간압연중에 중간소둔이 있었다. 0.014인치의 재료는 이후 약 26초동안 1900°F(1038℃)에서 소둔된 후 0.006인치 (0.2mm)의 두께로 약 43% 냉간압하된 후 약 30초동안 1950°F(1066℃)에서 최종소둔했다. 최종 쉬이트제품은 종방향과 가로방향 모두 다에서 인장시험되었고 또 싸이클 피로파괴와 미세조직안정도에 대한 시험도 되었다. 그 결과는 표 I,II 및 III에서 표시되었다. 판정된 피로수명에서는 MTS(모델 800) 저-싸이클 피로시험기가 사용되었다. 이 기계는 최대 셋트응력 (maximum set stress)의 10%인 최소 장력으로 시간당 5000 싸이클에서 작동되는 장력-장력장치(tension - tension device)이다.

[표 1]

	0.2% Y.S		U.T.S		연신율
	KSI	MPa	KSI	MPa	%
종 방 향	73.5	507	137.8	948.3	44.5
가로방향	76.4	527	135.1	931.0	50.0

Y.S=항복강도

U.T.S=극한장력강도

[표 2]

공 급 응 력		파괴에 이르는 싸이클 *
KSI	MPa	
100	690	431,000**
110	758	300,000**
120	827	8,300

* 1000° F(538℃)에서 결정된 피로특성

** 계속시험

소둔된 합금 A에 입자크기는 ASTM 9였다. 이는 소둔된 조건이 벨로우즈와 관류식 열교환기에 사용하기에 최적의 재료를 제고하는 것으로 간주된다.

[표 3]

합금상태	0.2% Y.S		U.T.S		연신율
	KSI	MPa	KSI	MPa	%
소둔된대로	76.4	527	135.1	931	50.0
1000°F(538℃)에서 플러스 310시간 소둔된대로	76.0	524	133.5	920	46.0

장력 데이타와 안정도 데이타는 합금 '500에 대한 공지된 해당 특성과 비교한다. 중요한 것은 저-싸이클 피로데이타이다. 표준과 같이 100,000 psi의 공급응력을 사용하면 합금 A가 파괴없이 171.000 싸이클까지 시험이 계속진행됨을 관찰하게 된다. 이는 아래의 실시예 II와의 비교가 주어지면 더욱 현저하게 된다.

[실시예 II]

8.5% Mo, 21.6% Cr, 3.6% Cb, 3.9% Fe, 0.2% Al, 0.2% Ti, 0.2% Mn, 0.03% C, 0.029% N,0.29% Si, 나머지 닉켈 및 불순물들을 함유하는 합금(합금 B)가 공기용융(air melted), 알곤 산소 탈탄정련과 뒤이은 엘렉트로 슬랙 재정련을 사용하여 구비되었다. '500에서 기술된 합금에 해당하는 재료가 최종소둔을 2050°F에서 15-30초동안 실시한 것외에는 실시예 I과 유사하게 처리되었다. 결과에서 나온 데이타는 표 IV, V 및 VI에서 보여졌다.

[표 4]

	0.2% Y.S		U.T.S		연신율
	KSI	MPa	KSI	MPa	%
종 방 향	51.9	358	124.0	855	54.0
가로방향	50.7	350	118.2	815	57.0

[표 5]

공 급 응 력		파괴에 이르는 싸이클 *
KSI	MPa	
90	621	8,900
100	690	700
110	758	90

[표 6]

합금상태	0.2% Y.S		U.T.S		연신율
	KSI	MPa	KSI	MPa	%
소둔된대로	50.7	350	118.2	815	57.0
1000°F(538℃)에서 플러스 300시간 소둔된대로	60.7	419	113.5	781	31.5

실시예 I과 II사이의 현저한 차이는 저-싸이클 피로특성이다. 합금 B에 대한 % 탄소+% 질소+1/10% 실리콘의 값은 0.088였다. 공기용융 그 자체로 실험실 규모의 시료와 특허 상업적규모의 시료에 질소가 유입됨을 알 수 있다. 표준과 같이 100.000 psi의 공급응력을 사용하면, 합금 A에 대한 LCF가 합금 B에 대한 것보다 200배 이상된다. 이 현저한 차이는 더 긴 수명의 벨로우즈와 관류식 열교환기를 제공한다.

[실시예 III]

% 탄소+% 질소+1/10% 실리콘이 0.04%보다 작도록 탄소, 질소 및 실리콘의 준위를 조절함의 중요성을 더 논증하기 위하여, 참조합금 C가 만들어졌다. 이 합금은 '500에 의해 포위되고 또 8.2% Mo, 22.5%Cr, 3.3% Cb, 3.7% Fe, 0.3% Al, 0.2% Ti, 0.09% Mn, 0.028% C, 0.01% N, 0.14% Si, 나머지 닉켈 및 불순물을 함유하고 있다. 이들 조성물이 진공유도 용융된 후 엘렉트로 슬랙 재용융되고 이후 이 재료가 코일로 되는 것을 제외하고는 실시예 I에서와 같이 처리되었다. 장력특성이 표 VII에서 주어져 있고 코일에서의 "시작(start)"과 "끝(finish)" 위치 모두를 보이는 값에 함께 보여졌다.

[표 7]

코일에서의 위치	0.2% Y.S		U.T.S		연신율
	KSI	MPa	KSI	MPa	%
종 방 향					
시작	73.8	509	139.8	964	47.0
끝	73.1	504	138.2	953	47.0
가 로 방 향					
시작	74.9	516	137.1	945	48.0
끝	73.7	508	135.0	931	49.5

[표 8]

공급응력		파괴에 이르는 싸이클
KSI	MPa	
100	690	10,700
110	758	6,900
120	877	800

이로부터, 조절된 탄소, 질소 및 실리콘의 합금 A가 0.052의 % 탄소+% 질소+1/10% 실리콘을 가지는 합금 C(합금 A는 0.026)에 비해 저-싸이클 피로의 양측에서 아주 월등함이 명백하다. 그러나 VIM+ESR처리된 합금 C는 공기용융+AOD+ESR 처리된 합금 B보다는 개량되었다.

전자의 설명은 벨로우즈와 관류식 열교환기에 촛점을 두었다. 그러나, 본 발명은 피로특성을 개선시킨 닉켈-크롬함유합금을 요구하는 다른 물품, 이를테면 고온스프링, 밸브, 주력역전 어셈블리, 연료노즐, 후연소요소, 스프레이바아, 고온 닥트시스템 등에도 응용하는 것이 고려된다.

비록, 본 발명이 선호된 실시예와 관련하여 기술되었지만, 당해 분야의 기술자들이 쉽게 이해함으로써 본 발명의 사상과 범위를 벗어남이 없이 수정과 변화가 있을 수 있게 된다. 이러한 수정과 변화는 본 발명과 첨부된 청구범위의 범위와 예측내에 있는 것으로 생각된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

6-12%의 몰리브데늄, 19-27%의 크롬, 2-5%의 니노비움, 최대 8%의 텅스텐, 최대 0.6%의 알루미늄, 최대 0.6의 티나니움, 총량이 최대 0.03% 존재하는 탄소, 최대 0.03%의 질소, 최대 0.35%의 실리콘과 %탄소+%질소+1/10% 실리콘의 합이 약 0.035%보다 작도록 탄소, 질소 및 실리콘이 상호 관련되어 있고, 최대 5%의 철과 나머지 기본적으로 니켈임을 포함하여 (i) 피로특성이 향상되고, 동시에 (ii)장력특성과 (iii) 구조적 안정도가 향상되어짐에 특징이 있는 닉켈-크롬합금.

청구항 2

제1항에 있어서, 쉬이트 형상인 합금.

청구항 3

제1항에 있어서, 전술한 합금이 진공유도용융(vacuum induction melting)을 사용하여 제조된 합금.

청구항 4

제3항에 있어서, 엘렉트로 슬랙 재용융(electroslag remelting)을 사용하여 제조되어진 합금.

청구항 5

제1항에 있어서, 2.5%-5%의 니오비움을 함유하고, %탄소+%질소+1/10% 실리콘이 0.03%를 넘지않는 합금.

청구항 6

제1항의 합금으로부터 만들어진, 대량생산의 신규한 물품으로써의 벨로우즈.

청구항 7

제1항의 합금으로부터 만들어진, 대량생산의 신규한 물풍으로써의 관류식 열교환기.

청구항 8

30-75%의 닉켈, 최대 50%의 철, 12-30%의 크롬, 최대 10%의 몰리브데늄, 최대 8%의 텅스텐, 최대 15%의 코발트, 최대 5%의 니오비움 및/혹은 탄탈륨, 최대 5%의 티타니움+알루미늄, %탄소+%질소+1/10% 실리콘이 0.04%보다 작도록 탄소, 질소 및 실리콘의 상호 관련된 퍼센트를 함유하여, 저-싸이클 및 열적 피고강도를 개시하고 향상된 피로특성과 함께 양호한 장력특성, 구조적 안정도엔 특징이 있는 닉켈-크롬합금.

청구항 9

제8항에 있어서, 50-70%의 닉켈, 15-25%의 크롬, 1.5-20%의 철, 적어도 총량이 5-12%와 2-5%인 몰리브데늄과 니오비움을 각기 함유하고 티타니움과 알루미늄 각각의 최대 0.6%이고, %탄소+%질소+1/10% 실리콘이 0.035보다 크지 않음을 특징으로 하는 합금.

청구항 10

제8항의 합금으로부터 형성된, 대량생산의 신규한 물품으로써의 벨로우즈.

청구항 11

제8항의 합금으로부터 형성된, 대량생산의 신규한 물품으로써의 관류식 열교환기