



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0114384
(43) 공개일자 2023년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B22F 10/20 (2021.01) B22F 10/64 (2021.01)
B33Y 10/00 (2015.01) B33Y 70/00 (2020.01)
C22C 1/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B22F 10/20 (2021.08)
B22F 10/64 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2022-0010454

(22) 출원일자 2022년01월25일

심사청구일자 2022년01월25일

(71) 출원인

한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

한국원자력연구원

대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)

(72) 발명자

김정한

대전광역시 유성구 송림로 13, 103동 1604호(하기동, 송림마을아파트1단지)

윤지현

세종특별자치시 남세종로 441, 508동 1805호(보람동, 호려울마을5단지)

(74) 대리인

특허법인오암

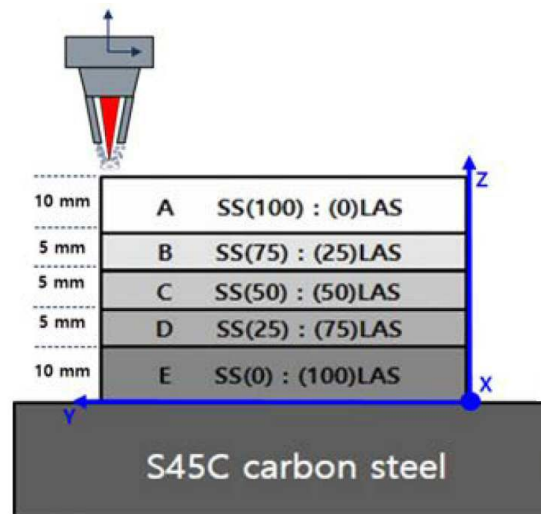
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 경사조성합금 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 경사조성합금에 관한 것으로, 본 발명의 경사조성합금은 제1합금 및 제2합금의 적층으로 이루어지는 복수의 층으로 형성되며, 각 층의 조성을 달리함으로써 금속의 예민화 현상을 방지하고 응력부식균열을 효과적으로 방지할 수 있는 합금을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B33Y 10/00 (2013.01)

B33Y 70/00 (2023.05)

C22C 1/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

서로 다른 이종금속인 제1합금 및 제2합금을 포함하고, 상기 제1합금, 제2합금 또는 이들이 혼합된 합금이 적층되어 형성된 경사조성합금에 있어서,

상기 제1합금은 스테인리스강(Stainless Steel, SS)이며, 상기 제2합금은 저합금강(Low Alloy Steel, LAS)이며,

상기 적층되어 형성된 경사조성합금을 열처리한 것인 경사조성합금.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 경사조성합금은 비드선과 용융풀을 포함하지 않는 것인 경사조성합금.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 경사조성합금은 A층, B층, C층, D층 및 E층으로 이루어진 복수의 층을 포함하는 경사조성합금.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 경사조성합금에 있어서, 상기 복수의 층을 이루는 각 층의 조성 중 제1합금의 함량(중량%)은 A층, B층, C층, D층 및 E층의 순으로 낮아지는 것을 특징으로 하는 경사조성합금.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 경사조성합금에 있어서, 상기 복수의 층을 이루는 각 층의 조성 중 제2합금의 함량(중량%)은 A층, B층, C층, D층 및 E층의 순으로 높아지는 것을 특징으로 하는 경사조성합금.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 경사조성합금은 오스테나이트, 침상형 페라이트, 마르텐사이트 및 판상형 마르텐사이트 상 중 둘 이상이 혼합된 상을 갖는 것인 경사조성합금.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 경사조성합금은 판상형 마르텐사이트(Lath Martensite, LM)를 포함하는 것인 경사조성합금.

청구항 8

경사조성합금의 제조방법에 있어서,

서로 다른 이종금속인 제1합금 및 제2합금 또는 이들이 혼합된 합금을 적층하여 형성하고

상기 제1합금은 스테인리스강(Stainless Steel, SS)이며, 상기 제2합금은 저합금강(Low Alloy Steel, LAS)이며,

상기 적층되어 형성된 경사조성합금을 열처리하는 것인 경사조성합금의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

500 내지 1300℃를 유지하며 2 내지 6 시간 동안 열처리하는 것인 경사조성합금의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 경사조성합금 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 고에너지 직접 적층법을 이용하여 복수의 층을 이루도록 제조된 경사조성합금을 제공하며, 각 층의 접합부에서 발생될 수 있는 응력부식균열을 효과적으로 방지할 수 있는 특징을 갖는다.

배경 기술

[0002] 적층 제조 공정은 4차 산업혁명의 핵심 기술로, 이에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이 중 하나인 고에너지 직접 적층법은 분말 또는 와이어 형태의 원재료를 분사하면서 고에너지 열원을 이용하여 용융시켜 적층하는 방식을 뜻한다.

[0003] 이러한 적층공정은 하나의 구조물을 제조할 때 서로 다른 여러 종류의 금속을 사용할 수 있어 경사조성재료 제작에 매우 유리한 장점이 있다.

[0004] 한편, 통상적으로 원전 냉각계의 배관 및 밸브 등에 사용되는 부속 및 부품들은 복합 재료로 제작되기에 필연적으로 다수의 이종금속 용접부가 존재한다. 이와 같은 소재로는 Alloy 600 니켈합금재료와 같은 접합 재료가 사용되고 있으나, 이 Alloy 600 합금은 응력부식균열에 매우 취약하여 1970년대부터 균열발생 사례가 다수 보고되어 왔다.

[0005] 이에 Alloy 600 합금을 대체할 수 있는 오스테나이트계 스테인리스강과 페라이트계 저합금을 결합하는 등의 접합재료를 활용하고 있으나, 용접부에서 재료물성의 차이로 금속학적 문제가 발생하고 있어, 이러한 용접부에서 나타나는 문제를 완화시키기 위해 접합 계면부에서 급격한 열적·물리적 특성 변화가 발생하지 않도록 하는 연구개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) (0001) 대한민국 공개특허 제10-2020-0010628호 (2020. 01. 31.)
(특허문헌 0002) (0002) 대한민국 공개특허 제10-2014-0018641호 (2014. 02. 13.)
(특허문헌 0003) (0003) 대한민국 등록특허 제10-2196007호(2020. 12. 22.)
(특허문헌 0004) (0004) 일본공개특허공보 특개평06-198446호 (1994. 07. 19.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 고에너지 직접 적층법으로 형성되는 경사조성합금과 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 고에너지 직접 적층법으로 형성되는 경사조성합금으로, 상기 경사조성합금은 서로 다른 이종금속인 제1합금 및 제2합금을 포함하고, 상기 제1합금, 제2합금 또는 이들이 혼

합된 합금이 적층되어 형성되는 경사조성합금에 관한 것이다.

- [0009] 상기 일 양태에 있어, 상기 제1합금은 스테인리스강(Stainless Steel, SS)이며, 상기 제2합금은 저합금강(Low Alloy Steel, LAS)인 것일 수 있다.
- [0010] 상기 일 양태에 있어, 상기 경사조성합금은 비드선 및 용융풀을 포함하지 않는 것일 수 있다.
- [0011] 상기 일 양태에 있어, 상기 경사조성합금은 A층, B층, C층, D층 및 E층으로 이루어진 복수의 층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0012] 상기 일 양태에 있어, 상기 경사조성합금에 있어서, 상기 복수의 층을 이루는 각 층의 조성 중 제1합금의 함량(중량%)은 A층, B층, C층, D층 및 E층의 순으로 낮아지는 것일 수 있다.
- [0013] 상기 일 양태에 있어, 상기 경사조성합금에 있어서, 상기 복수의 층을 이루는 각 층의 조성 중 제2합금의 함량(중량%)은 A층, B층, C층, D층 및 E층의 순으로 높아지는 것일 수 있다.
- [0014] 상기 일 양태에 있어, 상기 경사조성합금은 오스테나이트, 침상형 페라이트, 마르텐사이트 및 판상형 마르텐사이트 상 중 둘 이상이 혼합된 상을 갖는 것일 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 상기 경사조성합금의 제조방법에 관한 것이다.
- [0016] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 경사조성합금은 고에너지 직접 적층법으로 형성하는 것일 수 있다.
- [0017] 상기 다른 일 양태에 있어, 서로 다른 이종금속인 제1합금 및 제2합금 또는 이들이 혼합된 합금을 적층한 적층체 표면에 델타글레이즈(Deltaglaze, SiO_2)를 도포하고 500 내지 1300℃를 유지하며 2 내지 6시간 동안 열처리하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 경사조성합금은 특수한 열처리를 수행하여 미세조직의 구조를 변형함으로써 합금의 예민화(Sensitization) 현상을 방지하여 높은 경도를 유지하면서도 금속의 부식 및 파단을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 고에너지 직접 적층법을 사용하여 제조된 경사조성합금의 개략도를 나타낸 그림이다.
- 도 2는 고에너지 직접 적층법을 사용하여 제조된 경사조성합금의 사진이다.
- 도 3은 열처리 전후의 경사조성합금의 각 층과 계면을 나타낸 광학 현미경 사진이다.
- 도 4는 비교예 시편에 대한 EBSD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 비교예 시편의 계면에 대한 EBSD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 6은 실시예 1 시편에 대한 EBSD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 7은 실시예 1 시편의 계면에 대한 EBSD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은 실시예 2 시편에 대한 EBSD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 9는 실시예 2 시편의 계면에 대한 EBSD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 10은 실시예 3 시편에 대한 EBSD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 11은 실시예 3 시편의 계면에 대한 EBSD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 12는 실시예 1 시편의 각 층에 대한 EDS 선 분석 결과 및 EDS 점 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 13은 실시예 1과 실시예 3의 C층 및 D층을 SEM으로 촬영한 사진이다.
- 도 14는 실시예 1에서 결정립계와 결정립 내부의 Cr 및 탄소 함량 차이가 발생한 B층의 EBSD 분석결과를 나타낸 것이다.
- 도 15는 실시예 1의 고배율 SEM 사진이다.
- 도 16은 실시예 1 내지 3 및 비교예의 비커스 경도(Vickers hardness)를 측정하여 나타낸 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하 본 발명에 따른 경사조성합금, 이의 제조방법 및 열처리방법에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개하는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로써 제공하는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 본 발명에서 사용하는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0022] 본 발명은 고에너지 직접 적층법으로 형성되는 경사조성합금을 제공한다.
- [0023] 일반적으로 경사조성합금이라 함은 재료의 두께에 따라 조성, 조직 및 성질이 변하는 재료로, 금속재료의 내부와 표층부의 미세조직을 서로 달리 제어함으로써 내부에 인성을 부여하고 표층부에는 내마모 특성을 부여하는 특징을 갖는다.
- [0024] 상기 경사조성합금은 서로 다른 이종금속인 제1합금 및 제2합금을 포함하는 것으로, 상기 제1합금, 제2합금 또는 이들이 혼합된 합금이 적층되어 형성되는 것일 수 있다. 통상적으로 이종금속의 접합부에는 각 재료의 물성 차이로 인하여 다양한 금속학적 문제가 발생할 수 있으나, 본 발명에서는 후술하는 제조방법 및 열처리 방법을 통해 이러한 접합부로 인해 발생하는 금속학적 문제점을 해결한 경사조성금속을 제공한다.
- [0025] 상기 제1합금은 스테인리스강(Stainless Steel, SS)이며, 구체적으로 Cr의 함량이 15 내지 20 중량%, Ni의 함량이 8 내지 14 중량%, C의 함량이 0.010 내지 0.050 중량%, Si의 함량이 0.48 내지 0.60 중량%, Mn의 함량이 1.00 내지 1.10 중량%, Mo의 함량이 1.00 내지 1.50 중량%이며, 잔부는 Fe로 이루어진 스테인리스강일 수 있다.
- [0026] 상기 제2합금은 저합금강(Low Alloy Steel, LAS)이며, 구체적으로 Cr의 함량이 0.01 내지 1.00 중량%, Ni의 함량이 0.30 내지 1.00 중량%, C의 함량이 0.100 내지 0.200 중량%, Si의 함량이 0.05 내지 0.25 중량%, Mn의 함량이 1.08 내지 1.15 중량%, Mo의 함량이 0.01 내지 0.20 중량%이며, 잔부는 Fe로 이루어진 저합금강일 수 있다.
- [0027] 상기 경사조성합금은 A층, B층, C층, D층 및 E층으로 이루어진 복수의 층을 포함하는 것일 수 있다. 이와 같은 복수의 층을 포함함으로써 경사조성 특성이 더욱 수월하게 발휘되는 것일 수 있다.
- [0028] 상기 경사조성합금은 비드선 및 용융풀을 포함하지 않는 것일 수 있다. 상기 비드선은 금속의 용접 시 발생하는 용착금속의 선을 의미하며, 상기 용융풀은 금속의 용접 시 발생하는 금속 용융부를 의미한다. 상기 비드선 및 용융풀은 후술하는 열처리를 수행함으로써 생성을 방지할 수 있다.
- [0029] 상기 경사조성합금에 있어서, 상기 복수의 층을 이루는 각 층의 조성 중 제1합금의 함량(중량%)은 A층, B층, C층, D층 및 E층의 순으로 낮아지는 것일 수 있다. 바람직하게는, A층의 제1합금 함량은 87.5 내지 100 중량%, B층의 제1합금 함량은 62.5 내지 87.5 중량%, C층의 제1합금 함량은 37.5 내지 62.5 중량%, D층의 제1합금 함량은 12.5 내지 37.5 중량%, E층의 제1합금 함량은 12.5 중량% 미만일 수 있다.
- [0030] 상기 제1합금과 제2합금을 위와 같이 혼합함으로써 경사조성합금이 고온에 노출되더라도 합금의 예민화를 방지하여 파단되는 현상을 방지할 수 있다.
- [0031] 상기 경사조성합금에 있어서, 상기 복수의 층을 이루는 각 층의 조성 중 제2합금의 함량(중량%)은 A층, B층, C층, D층 및 E층의 순으로 높아지는 것일 수 있다.
- [0032] 상기 경사조성합금은 오스테나이트, 침상형 페라이트, 마르텐사이트 및 판상형 마르텐사이트 상 중 둘 이상이 혼합된 상을 갖는 것일 수 있다. 이때, 바람직하게는 상기 경사조성합금이 판상형 마르텐사이트(Lath Martensite)를 포함하는 것일 수 있다. 상기 판상형 마르텐사이트는 열처리로 인하여 형성되는 것으로, 고온 지속 노출에 의한 경사조성합금의 예민화 현상을 방지할 수 있다.
- [0033] 상기 경사조성합금은 고에너지 직접 적층법으로 형성하는 것일 수 있다. 구체적으로, 서로 다른 이종금속인 제1합금 및 제2합금과 이들이 혼합된 합금을 적층하여 형성되는 것일 수 있다.
- [0034] 서로 다른 이종금속인 제1합금 및 제2합금 또는 이들이 혼합된 합금을 적층한 적층체 표면에 델타글레이즈

(Deltaglaze, SiO₂)를 도포하고 500 내지 1300℃를 유지하며 2 내지 6시간 동안 열처리하는 것일 수 있다. 이때, 상기 열처리의 최소 온도는 바람직하게는 700℃ 이상, 더욱 바람직하게는 900℃ 이상인 것이 좋다.

[0036] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 경사조성합금 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0037] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0039] S45C 탄소강을 기관으로 준비하고, Type 316L 스테인리스강(SS) 및 저합금강 분말(LAS)을 혼합비율을 하기 표 1과 같이 조성하였다. 금속 분말은 45 내지 150 μm 수준으로 가공된 것을 사용하였으며, 레이저 고에너지 직접 적층을 사용하여 기관 상에 X축 방향으로 일방향 적층 후 Y축 방향으로 다시 일방향 적층하는 Orthogonal 법을 사용하였다. 상기 축 방향은 도 1 및 도 2에서 보다 상세히 확인할 수 있다. 적층 시 레이저빔 크기 800 μm, 레이저 스캔 속도 14 mm/s, 초점거리 9mm, 레이저 출력을 500 W로 유지하였으며, 제일 아래층인 E층부터 적층하여 D층, C층, B층, A층의 순으로 적층하였다. 이때, A층 및 E층은 높이가 10 mm가 되도록 적층하였으며, B층, C층 및 D층은 높이가 5 mm가 되도록 적층하였다. 도 1을 참조하면 이와 같은 구성을 시각적으로 확인할 수 있다.

표 1

	SS:LAS 혼합비(wt. ratio)	적층 높이 (mm)
A층	100:0	10
B층	75:25	5
C층	50:50	5
D층	25:75	5
E층	0:100	10

[실시예 1]

[0042] 적층된 합금을 가열로에 넣고 상온에서 700℃까지 10℃/min의 속도로 승온하여 4시간 동안 열처리한 다음 상온까지 로냉(爐冷)한 다음, 합금을 잘라 시편을 준비하였다.

[실시예 2]

[0044] 실시예 1과 동일하게 열처리 및 냉각을 수행하되, 온도를 900℃까지 승온하였다.

[실시예 3]

[0046] 실시예 1과 동일하게 열처리 및 냉각을 수행하되, 온도를 1100℃까지 승온하였다.

[비교예]

[0048] 열처리를 수행하지 않은 합금을 사용하였다.

[특성평가방법]

A. 경사조성금속의 표면 관찰

[0051] 도 2는 가로 50 mm, 세로 110 mm, 높이 35 mm, 무게 3.1 kg로 적층 가공된 경사조성재료 소재의 거시 사진을 보여주고 있다. 경사조성금속은 제조방법으로부터 유래한 특징인 적층방향으로 표면이 거친 굴곡진 형태를 보였으며(흰색 사각) 육안으로 총 5개 층을 구분할 수 있었다. 한편, S45C 기관 표면에는 금속 분말입자들이 분말형태로 흡착된 부분(흰색 원)이 있었다. 종래의 이중접합에서는 적층물 간에 균열과 박리가 보고되기도 하였으나 본 발명에서 제조된 FGM 적층물에서는 이러한 결함이 발생하지 않았다. 또한, 적층물과 S45C 기관 사이에서도 박리 및 균열이 발생하지 않고 온전한 적층 금속이 되었다.

[0052] B. 경사조성금속의 기공분율 관찰

[0053] 적층된 경사조성재료의 각 층에 대한 기공분율은 오스테나이트계 분말이 많은 A층이 가장 낮은 기공분율(0.11)이 측정되었다. 이후 B층 (0.148)과 C층 (0.172) 그리고 D층(0.236)까지 기공분율은 점진적으로 증가하였으나, E층의 기공분율 (0.788)은 크게 증가하였다. 이는 적층공정시 레이저 조건을 Type 316L에 적합한 최적의 조건으로 적용되었기 때문에 페라이트 분말함량이 100%로 적층된 E층에서는 분말의 용융이 완벽히 이루어지지 않아 기공분율이 크게 증가한 것으로 추측된다.

[0054] B. 경사조성금속의 미세조직 관찰

[0055] 도 3은 열처리 전후의 광학 현미경 사진으로 각 층과 계면을 나타내었다. 비교예와 실시예 1에서는 비드 (bead)선과 용융풀 (melt pool)을 관찰할 수 있었으나, 실시예 2와 실시예 3내부에서는 비드선을 관찰할 수 없었다. 이는 고온으로 갈수록 물질 확산이 용이해져 비드와 용융풀간의 경계부 차이가 약해짐을 의미한다. 100% Type 316L로 적층된 A층에서는 열처리 온도가 높아질수록 결정립 크기가 증가하는 경향이 분명하게 나타났다. 한편, 실시예 2와 실시예 3의 경우는 비교예와 실시예 1보다 A층과 B층 사이의 계면 (I_{A-B})을 쉽게 구별할 수 있었다. 이는 열처리에 의해서 A층과 B층 사이의 조직적인 차이가 커졌기 때문으로 생각된다. 즉, B층에서는 A층과 달리 열처리 후 오스테나이트 조직 (밝은색 지역)과 페라이트 조직 (어두운색 지역)이 혼합되어 결정립계가 보다 명확하게 구별된다. B층과 C층의 계면(I_{B-C})은 모든 시편에서 층간 구별이 가능하였다. C층에서는 모든 시편에서 마르텐사이트가 생성되었고, 결정립 크기 또한 앞선 A, B층에 비해 미세하였다. C층과 D층의 계면(I_{C-D})은 비교예가 다른 시편에 비해 층간 구분이 어려운 반면, 실시예 1은 D층의 결정립도가 C층보다 더 조대하여 구분이 용이하였다. 반면, 실시예 2와 실시예 3의 경우는 D층에서 더 미세한 결정립 크기가 얻어졌다. D층과 E층의 계면 (I_{D-E})에서는 모든 시편에서 층간 구별이 보다 뚜렷하였다. 특히, 실시예 1의 열처리가 수행된 E층에서는 D층과의 경계면 바로 아래에서 $\sim 170 \mu m$ 두께의 등축정 페라이트 층이 발견되었다 (붉은색 화살표). 이 등축정 페라이트 층은 마르텐사이트 조직이 템퍼링 효과로 변태된 결과로 추측된다. D/E층 경계면에서 비정상 결정립 성장 (abnormal grain growth) 거동이 나타나 온도가 더 높은 실시예 2, 실시예 3 보다 더 조대한 페라이트 결정립이 나타났다.

[0056] 도 4는 비교예 시편에 대한 EBSD 분석 결과를 보여주며 이를 통해 얻어진 상분율 정보가 표 2에 정리되어있다. A층은 예상대로 거의 100% 오스테나이트 상으로 이루어져 있었고 결정립들이 비교적 조대하였다. KAM 지도에서는 결정립계면에서 높은 KAM수치가 나타났다. B층부터 마르텐사이트 상이 생성되어 FCC와 BCC가 혼합된 조직이 관찰되었다. FCC와 BCC 상분율은 각각 80.3%와 19.7%로 FCC 상분율이 A층 대비 감소하였다. C층과 D층에서는 마르텐사이트 상과 페라이트 상 그리고 잔류 오스테나이트 상이 미세하게 혼합된 형태로 이루어져 있었고, 상분율은 FCC 19.2%, BCC 80.8%로 BCC상분율이 FCC상분율보다 더 높았다. 한편, 가장 아래층인 E층은 주로 마르텐사이트와 페라이트 상으로 구성되어 있었다. 도 5는 비교예의 계면 EBSD 결과로 I_{A-B} 와 I_{B-C} 를 제외한 계면에서는 계면 구분이 어려웠다. 또한 I_{A-B} 와 I_{B-C} 의 B층은 낮은 KAM수치를 보였으나 C층부터 E층까지 KAM 수치가 비교적 높았다. 통상적으로 EBSD-KAM값이 높을수록 (붉은색) 마르텐사이트 분율이 높다는 것을 의미한다. I_{B-C} 를 제외하고는 각 층별 KAM 수치가 거의 비슷해 KAM 지도를 통한 계면 구분은 거의 불가능하였다.

표 2

[0057]

	결정립 상	A층	B층	C층	D층	E층
실시예 1	FCC	99.9	80.3	19.2	5.2	1.8
	BCC	0.1	19.7	80.8	94.8	98.2
실시예 2	FCC	99.4	89.5	3.2	2.8	2.6
	BCC	0.6	10.5	96.8	97.2	97.4
실시예 3	FCC	98.4	88.4	6.2	5.8	1.8
	BCC	1.6	11.6	93.8	94.2	98.2
비교예	FCC	86.3	63.8	2.3	2.4	0.5
	BCC	13.7	37.1	97.7	97.4	99.5

[0058]

도 6은 실시예 1의 각 층에 대한 EBSD 분석 결과이다. 앞선 비교예와 유사하나 B층에서 결정립 내부에 마르텐사이트가 존재하지 않았으며, 각 층의 결정립 크기가 커진 것을 확인할 수 있었다. C층과 D층에서는 마르텐사이트

-오스테나이트(Martensite-Austenite, MA)를 갖는 입상형 베이나이트(Granular Bainite, GB)와 베이나이트 페라이트(Bainitic Ferrite, BF)가 관찰되었다. 일반적으로 GB와 BF의 형상은 평평한 판 형태(GB)와 폭이 넓고 긴 바늘 형태들이 모여있는 형태(BF)로 알려져 있으며, SEM(도 13)으로 확인된 C층과 D층의 미세조직은 GB와 BF의 형상과 유사하여 GB와 BF로 볼 수 있다. 한편, 실시예 1의 계면에 대한 EBSD 결과(도 7)를 보면 비교예와 비교해 I_{A-B} 에서 I_{C-D} 까지 결정립 크기가 변한 것 외에는 큰 차이가 없었다. 그러나 도 3의 광학 사진에서 관찰된 조대한 등축정 페라이트 층이 I_{D-E} 의 계면 아래에서 (노란 화살표) 다시 확인되었다. 이 페라이트 층의 KAM 수치는 타 지역대비 매우 낮기 때문에 마르텐사이트 조직으로부터 재결정된 것으로 추측된다.

[0059] 도 8은 실시예 2의 각층 내부의 EBSD 분석 결과로 실시예 1과 비교해 결정립 크기는 커지고 KAM 값은 낮아졌다. 앞선 비교예와 실시예 1의 B층에서 나타난 결정립 내부의 마르텐사이트 상은 실시예 2에서는 현격하게 줄었다. C층과 D층에서는 템퍼드 마르텐사이트와 유사한 조직이 관찰되었다. E층은 실시예 1과 유사하게 등축정 페라이트 상으로 변화되어 있었고 다만 결정립 크기가 더 커졌다. 도 9는 실시예 2의 계면부에 대한 EBSD 관찰 결과이다. I_{A-B} 와 I_{B-C} 는 비트선과 등축정으로 계면이 구분되었다. I_{C-D} 는 마르텐사이트와 오스테나이트 그리고 페라이트가 미세한 혼합 상으로 있었으며, 계면부는 낮은 KAM 수치와 높은 BCC 상분율로 구분되었다. I_{D-E} 에서는 열처리 후 잔류응력 해소로 D층과 E층의 계면을 쉽게 구분할 수 있었다.

[0060] 도 10 및 11은 실시예 3의 각 층 내부와 계면에 대한 EBSD 분석 결과이다. A층은 앞선 시편들에 비해 결정립 크기가 확연히 커졌고, 매우 낮은 KAM수치를 보였다. B층은 여러 상들이 혼합된 형태를 보였고, 다른 열처리 소재에 비해 BCC 상분율이 높았다(표 2). C층도 여러 상이 혼합되었지만, IPF 지도에서는 크게 (101) 방향과 (001) 방향을 가지는 BCC 결정립으로 구분되었다. KAM 수치는 실시예 2과 비교해 약간 높은 값을 나타냈으며, Phase 지도에서는 여전히 BCC 상분율이 높았다. D층의 IPF 지도에서는 C층과 달리 유사한 방향성을 가지는 결정립은 없었고, 미세하게 혼합된 상들로 구성되어 있었다. 또한, C층과 D층에서는 실시예 1의 시편에서 나타난 GB는 발견되지 않았고, 대신 BF와 판상형 마르텐사이트(Lath Martensite, LM)가 생성되는 것을 확인할 수 있었다(도 13). 가장 아래층인 E층은 등축정 페라이트 상이 생성되었으며, 매우 조대한 결정립 크기를 가지고 있었다. I_{A-B} (도 12)는 A층에서도 BCC 상분율이 생성되었고, B층은 높은 KAM 수치가 나타났다. 특히 I_{B-C} 에서는 I_{A-B} 보다 상분율 차이가 현격하게 나타났다. KAM지도에서도 B층으로 높은 수치를 가지고 있어서 구분이 용이하였다. I_{C-D} 는 여전히 미세한 혼합 상으로 계면 구분이 어려웠다. 반면, I_{D-E} 는 IQ, IPF, KAM, Phase의 지도에서 계면을 확실히 구분할 수 있었다.

[0061] C. 결정립계의 예민화 현상 분석

[0062] 종래 Type 316L-탄소강 이중접합 시 스테인리스강에 혼입된 탄소는 금속의 예민화 현상을 발생시킬 수 있어 각별한 주의가 필요하다. 본 발명의 합금에도 동일한 문제가 발생할 수 있으므로 열처리 전/후 시편에 대하여 결정립계를 따라 SEM(Scanning Electron Microscope)-EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 수행하였다. SEM-EDS 분석은 Type 316L 분말이 첨가되지 않는 E층을 제외한 나머지 층에 대하여 수행되었다.

표 3

[0063]

층	위치	조성 분율(wt.%)						
		Cr	Ni	C	Si	Mn	Mo	Fe
A	1	15.18	10.48	4.63	0.45	1.13	1.10	58.99
	2	15.87	10.82	6.84	0.47	1.19	1.19	60.48
	3	15.57	10.94	7.85	0.65	1.25	1.31	60.11
B	1	11.27	8.06	7.40	0.46	1.38	0.89	66.66
	2	11.22	8.02	7.67	0.21	0.91	0.34	68.68
	3	11.36	7.84	7.47	0.29	1.64	0.96	65.07
C	1	7.06	5.61	7.20	0.20	1.30	0.63	75.70
	2	6.80	5.18	7.21	0.21	1.09	0.59	77.68
	3	6.81	4.98	4.40	0.17	1.17	0.42	74.44
D	1	3.43	3.06	6.12	0.38	1.26	0.39	83.59
	2	3.27	2.85	7.67	0.28	1.11	0.34	82.29
	3	3.19	2.85	7.47	0.32	1.15	0.36	83.75

비고 : 위치 중 1은 결정립계를 의미하며, 잔부의 조성은 기타 불순물임.

[0064] 표 3은 비교예의 결정립계와 결정립 내부에 대하여 SEM-EDS 점 분석 (point analysis) 결과이다.

[0065] A층에 적층된 원료분말의 산술적인 평균 Cr 함량은 17.1wt% 이었지만 DED 적층 후에 측정된 Cr 함량은 이보다 약간 낮은 ~15.5 wt% 수준이었다. 표 3은 비교예의 A층에서 결정립계를 따라 Cr과 탄소 함량 변화가 나타나지 않았음 보여준다. B층에서도 A층과 유사하게 Cr과 탄소 함량이 결정립계에서 증가하지 않았다. 한편, A층과 B층은 결정립계가 뚜렷하여 EDS 분석이 용이한 반면, C층과 D층은 결정립계가 불분명하여 관찰하기가 어려웠다.

[0066] 한편, 종래의 연구 결과에 따르면 열처리 온도가 700 °C 이상일 경우 결정립 내부의 Cr이 결정립계로 이동하여 결정립 내부에 Cr 고갈이 일어나며 결정립계에서 Cr 석출이 발생하는 예민화 현상이 발생할 수 있다. 실시예 1에서 예민화 현상이 발생하였는지 알아보기 위해 비교예 시편의 경우와 동일하게 A-E층에 대하여 SEM-EDS 분석을 수행하였다. 도 12는 비교예의 결정립계에 대한 SEM-EDS 점 분석과 선 분석 (line analysis)의 측정 위치를 보여준다.

표 4

[0067]

층	위치	조성 분율(wt.%)						
		Cr	Ni	C	Si	Mn	Mo	Fe
A	1	17.24	11.56	9.24	0.95	1.12	2.13	57.14
	2	16.31	11.45	7.61	0.29	0.71	0.78	62.48
	3	15.69	10.96	7.71	0.54	1.14	1.06	62.03
B	1	14.52	7.63	10.13	0.76	1.24	0.65	63.31
	2	11.58	8.30	7.02	0.19	0.83	0.43	69.42
	3	11.68	8.09	7.15	0.53	1.16	0.91	67.32
C	1	7.12	6.03	8.49	0.30	0.76	0.51	76.29
	2	7.00	6.18	8.52	0.31	0.76	0.49	75.77
	3	6.83	5.71	7.93	0.33	1.10	0.53	74.38
D	1	3.36	3.13	7.91	0.32	1.41	0.43	81.35
	2	3.34	3.13	8.38	0.35	0.49	0.47	83.29
	3	3.35	3.14	7.72	0.20	1.10	0.31	80.64

비고 : 위치 중 1은 결정립계를 의미하며, 잔부의 조성은 기타 불순물임.

[0068] 표 4는 도 12의 각 층에서 조성 변화를 SEM-EDS 점 분석한 결과를 보여주고 있다. A층에서는 결정립계 부근에서 Cr의 함량이 결정립 내부에 비해 약 1 wt% 정도 높았고, 탄소 함량도 결정립 내부에 비해 약 2 wt% 정도 높았다. B층의 경우도 A층과 동일하게 결정립계 부근에서 Cr 함량이 더 높았다. 특히 결정립계와 내부의 차이는 ~3 wt% 수준으로 A층보다 더 많은 차이를 보였다. 탄소 함량도 결정립계가 결정립 내부보다 ~3 wt% 정도 높았다 (표 4의 탄소 함량은 SEM-EDS를 통해 측정되었기 때문에 절대량은 부정확하지만 상대비교는 가능한 것으로 판단되었다). 전반적으로 실시예 1에서는 결정립계를 따라 Cr과 탄소가 증가하는 양상이 나타났는데 그 원인은 결정립계를 따라 Cr 과잉 탄화물 ($M_{23}C_6$)이 생성되었기 때문으로 추측된다. 실제로 B층의 계면에 대한 고배율 EBSD 분석을 수행하여 결정립계에 탄화물 생성을 확인하였다. 도 14는 결정립계와 결정립내부의 Cr과 탄소 함량 차이가 발생한 B층의 EBSD 분석 결과이다. EBSD phase 지도 내 결정립계를 따라 탄화물 ($M_{23}C_6$)이 검출되었다. 이는 결정립계를 따라 Cr과 탄소 함량이 증가되는 현상이 탄화물 생성에 의한 예민화 현상임을 보여준다. 그러나 C와 D층에서는 결정립계와 결정립 내부에서 Cr 및 탄소의 함량 차이가 크게 나타나지 않았다. 이는 상대적으로 Cr 함량이 낮아서 예민화 현상이 나타나기 어려웠기 때문으로 사료된다.

[0069] 도 15(a)는 결정립계 주변 (실시예 1-B층)의 고배율 SEM 사진이며, 결정립계에 석출물이 생성된 것을 보여주고 있다(흰색 원). 결정립계의 석출물과 결정립 기지에 대한 Cr, Fe, 그리고 탄소의 함량 변화를 알아보기 위해 SEM-EDS 점 분석을 하였다 (도 15(b)). 각 위치별 조성 측정 결과는 표 5에 나타내었다.

표 5

[0070]

위치	조성 분율(wt.%)					
	Cr	Ni	C	Mn	Mo	Fe
1 (결정립계)	144.20	7.34	14.30	1.04	1.52	61.55

2	10.73	8.09	10.34	0.46	0.05	70.34
3	11.27	8.51	11.02	0.60	0.25	68.36
4 (결정립계)	12.40	7.83	11.35	1.15	1.09	66.18
5	10.84	8.15	9.87	0.48	0.05	70.61
6	11.30	8.34	9.71	1.05	1.00	68.61
비고 : 잔부의 조성은 기타 불순물임.						

[0071] 결정립계에 생성된 석출물(위치 1,4)은 결정립 기지에 비해 Cr은 1~4 wt%, 탄소는 2~4 wt% 가량 증가하였고, Fe는 2 ~ 8 wt% 가량 감소하였다. 도 15(c-d)는 도 15(b)의 석출물에 대한 SEM-EDS 선 분석결과를 보여준다 (흰색 점선). 그 결과 표 5로 확인된 SEM-EDS 점 분석 결과와 동일하게 결정립계의 석출물은 결정립 기지에 비해 Cr과 탄소 함량이 증가하는 반면 Fe함량은 감소하였다. 탄화물 생성의 초기 단계는 오스테나이트 결정립계에서 Cr 고갈영역 (Cr depleted zone)을 만드는 석출물이 생성되고, 이 석출물은 다른 곳에 비해 높은 Cr과 탄소 함량을 가진다. 실시예 1의 B층에서 생성된 석출물은 탄화물 생성의 초기단계로 판단된다. 이러한 탄화물 생성으로 실시예 1의 B층에서는 예민화 현상이 발생할 것으로 판단된다.

[0072] 앞선 실시예 1에서는 결정립계에 탄화물 생성의 초기 단계인 석출물이 생성되어 예민화 현상이 발생하는 것을 확인하였다. 실시예 2에도 비교예와 실시예 1과 동일하게 SEM-EDS 점 분석을 수행하였다. 표 6은 실시예 2의 각 층별 SEM-EDS 점 분석 결과이다.

표 6

[0073]

층	위치	조성 분율(wt.%)						
		Cr	Ni	C	Si	Mn	Mo	Fe
A	1	15.72	10.93	7.06	0.77	1.06	1.38	61.56
	2	16.05	11.43	7.67	0.71	1.14	1.40	63.12
	3	16.13	11.15	7.46	0.62	1.26	1.45	60.77
B	1	1.06	8.01	4.76	0.45	1.12	1.00	64.12
	2	11.00	7.88	4.63	0.43	1.09	0.97	64.80
	3	11.05	8.01	4.71	0.52	1.10	1.12	64.41
C	1	6.71	5.29	4.36	0.24	1.17	0.54	75.18
	2	6.81	5.27	4.69	0.29	1.11	0.61	72.23
	3	6.74	5.23	4.63	0.30	1.16	0.63	72.12
D	1	3.11	3.05	5.25	0.31	0.96	0.43	73.52
	2	3.22	3.07	5.12	0.11	0.68	0.23	78.40
	3	3.34	3.03	5.24	0.18	1.09	0.35	76.88
비고 : 위치 중 1은 결정립계를 의미하며, 잔부의 조성은 기타 불순물임.								

[0074] 실시예 1과는 다르게 실시예 2에서는 결정립계와 결정립 내부의 Cr과 탄소 함량의 차이가 없었다. 종래의 연구 중 Atanda의 연구에서는 750 °C ~ 900 °C 구간에서 8시간 열처리 수행 시 예민화가 발생하였으나, 본 발명의 900 °C 열처리에서는 예민화가 발생하지 않았다.

[0075] 실시예 3에서도 예민화 발생여부를 확인하기 위해 실시예 1과 동일하게 결정립계를 따라 SEM-EDS 점 분석을 수행하였다. 표 7은 실시예 3의 SEM-EDS 점 분석 결과이다. 실시예 3에서도 실시예 1과 다르게 모든 층에서 결정립계와 결정립 내부의 Cr과 탄소의 함량 차이가 거의 없었다. 이는 900 °C 이상의 열처리 온도에서는 예민화 현상이 발생하지 않음을 보여준다.

[0076] D. 경사조성합금의 경도 특성 평가

[0077] 열처리 전/후 시편에 대한 경도 시험을 통해 기계적 특성을 분석하였다. 도 16은 경사조성재료의 Y면에 대한 비커스 경도 측정 결과를 보여준다. 비교예와 열처리된 시편의 A층부터 B층까지는 150 ~ 250 Hv로 일정한 경도 값이 나타났다. C 층부터 비교예와 실시예 1 그리고 실시예 2은 서로 유사한 경도 값을 가지는 반면 (330~370Hv), 실시예 3에서는 430 Hv 가량의 높은 경도 값이 얻어졌다. D층에서는 실시예 1이 비교예와 실시예 2 (330~350 Hv)에 비해 50 Hv 정도 낮은 ~300 Hv 값을 보였다. 그러나 실시예 3은 평균 400 Hv로 C층에서와 같이 가장 높은

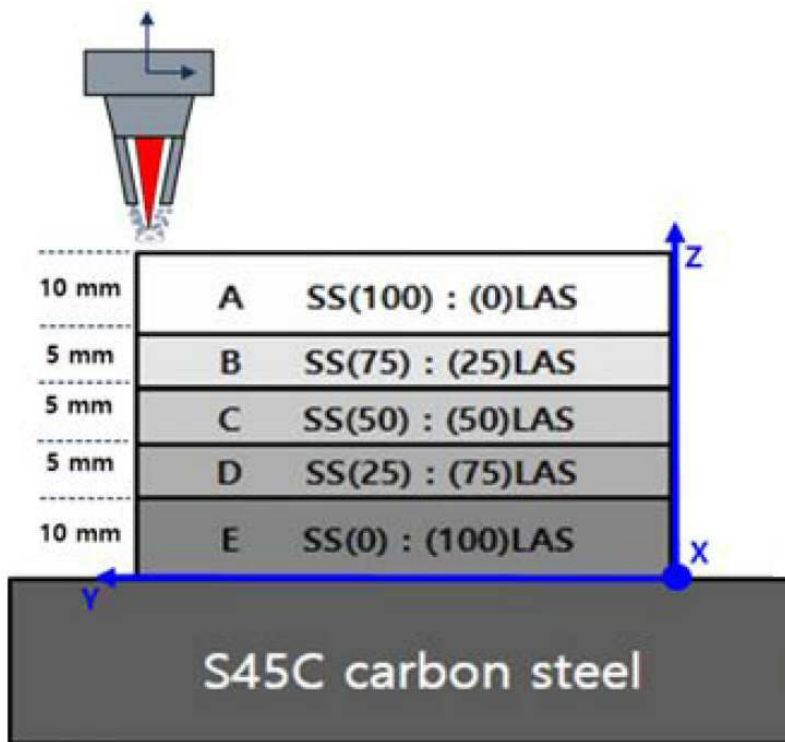
값을 보여주었다. 실시예 3의 경우, 고온에서 장시간 열처리 후 공냉 하였음에도 불구하고 LM 과 BF의 미세한 침상형 조직이 생성되었으며(도 13) 이로 인해 높은 경도 값이 얻어진 것으로 판단된다. 한편, E층에서는 열처리에 관계없이 C, D 층 대비 낮은 경도 값들이 얻어졌다. 특히, 실시예 2와 실시예 3의 경도 값은 ~150 Hv 수준으로 매우 낮았다. 실시예 2, 실시예 3들이 E층 구역에서 매우 낮은 경도를 가지는 이유는 열처리 후 조대한 페라이트 상이 생성되었기 때문으로 판단된다.

[0079] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

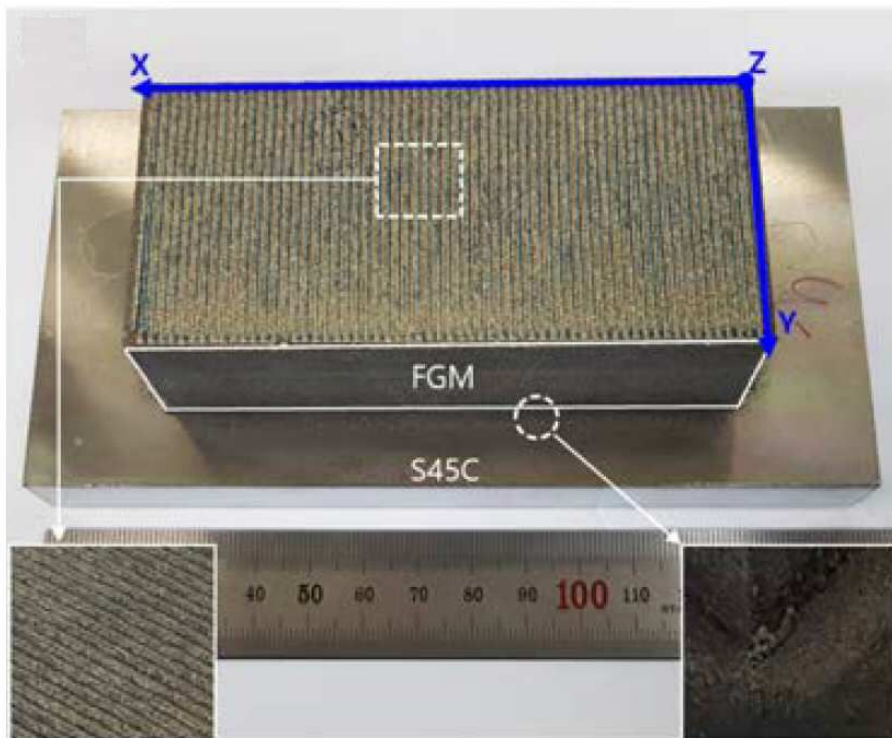
[0080] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

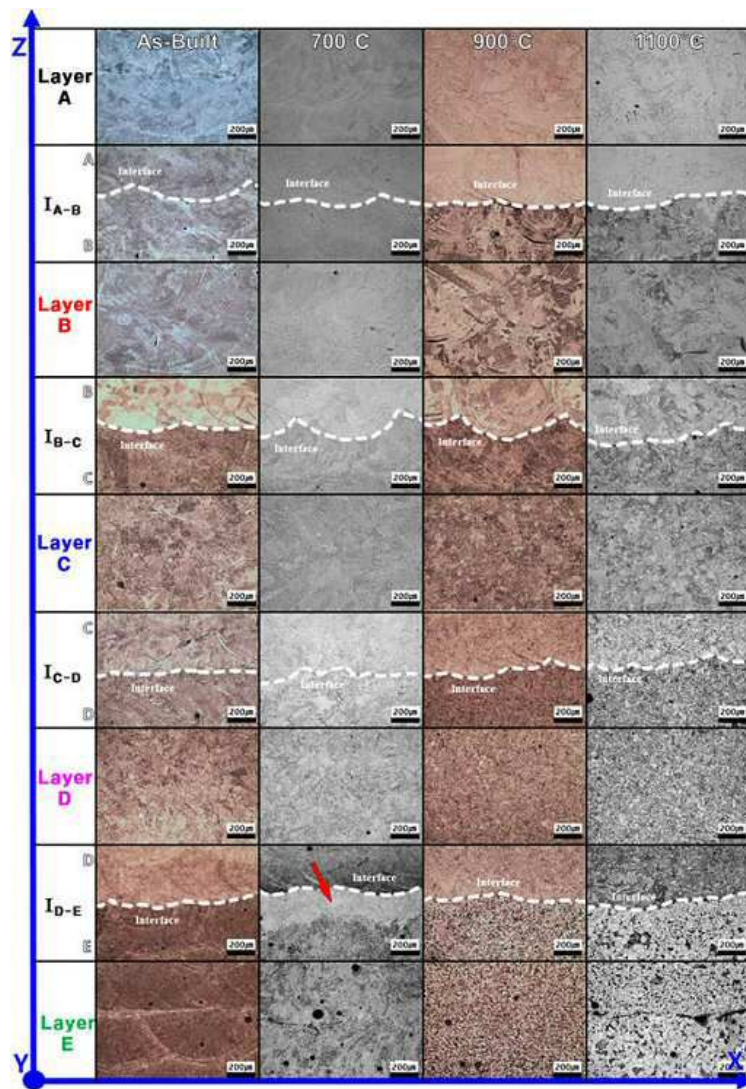
도면1



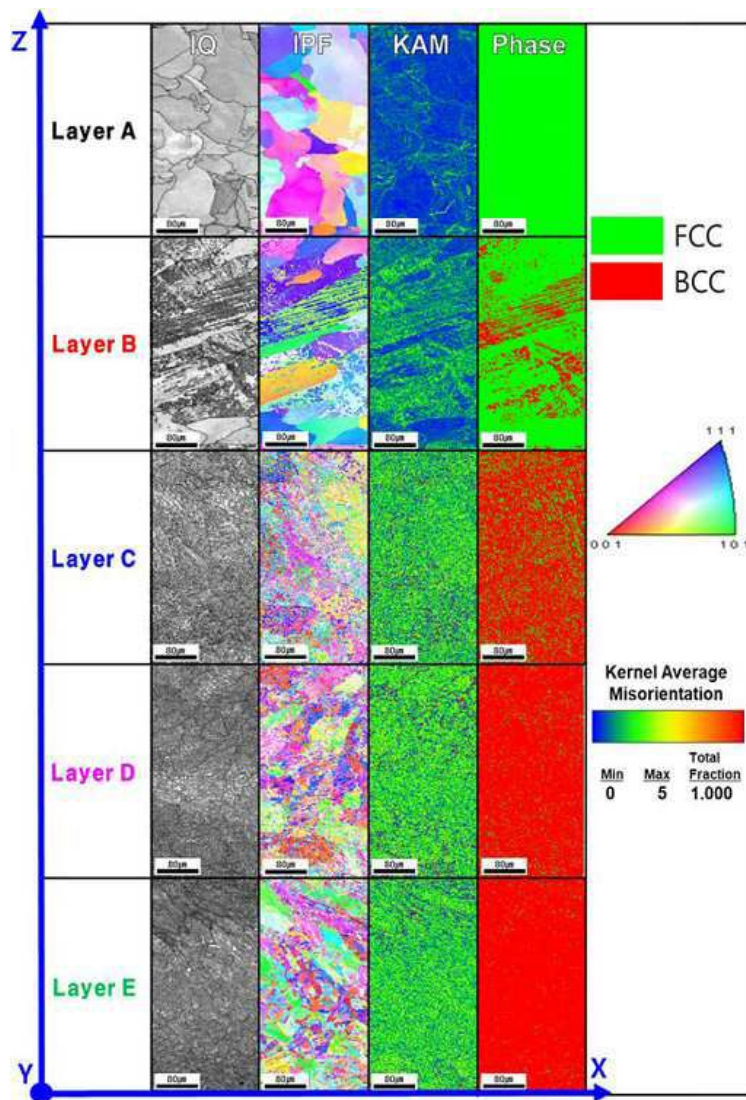
도면2



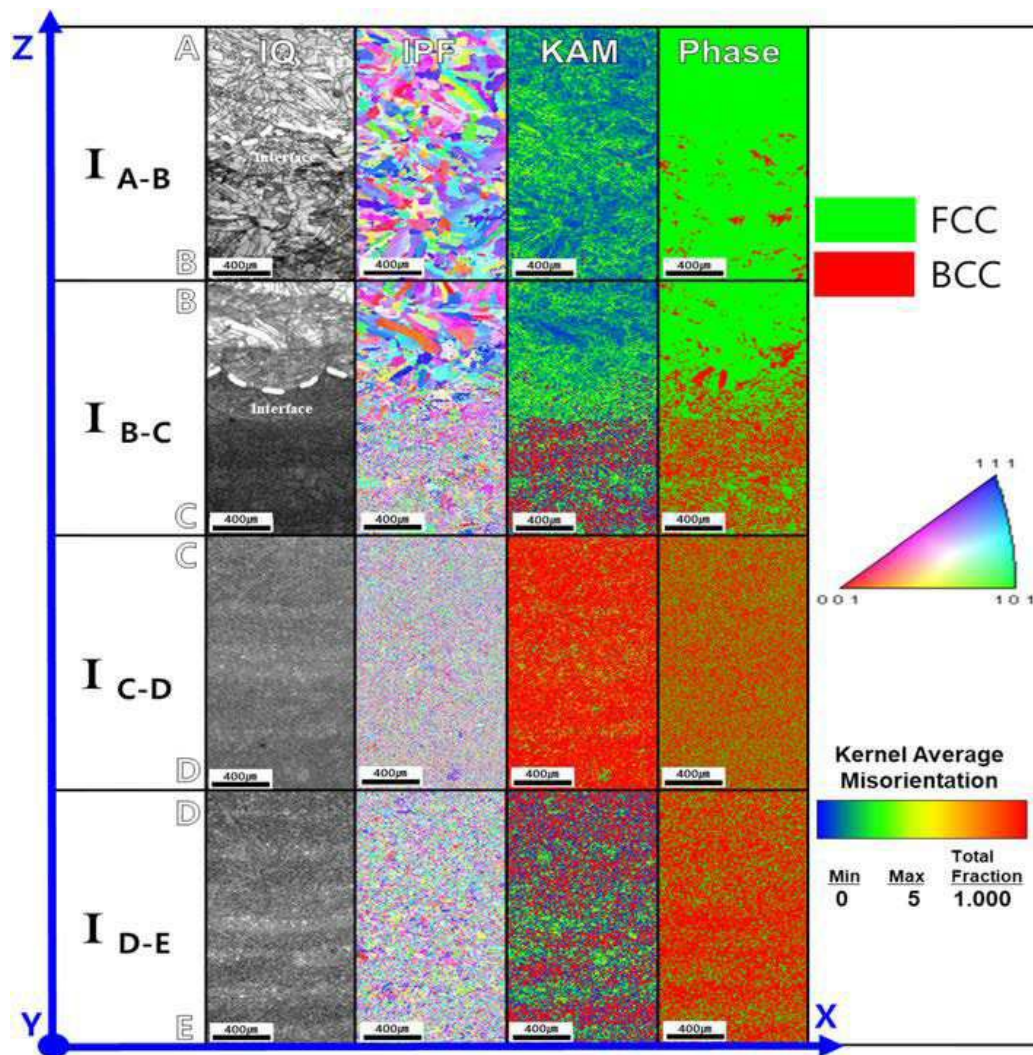
도면3



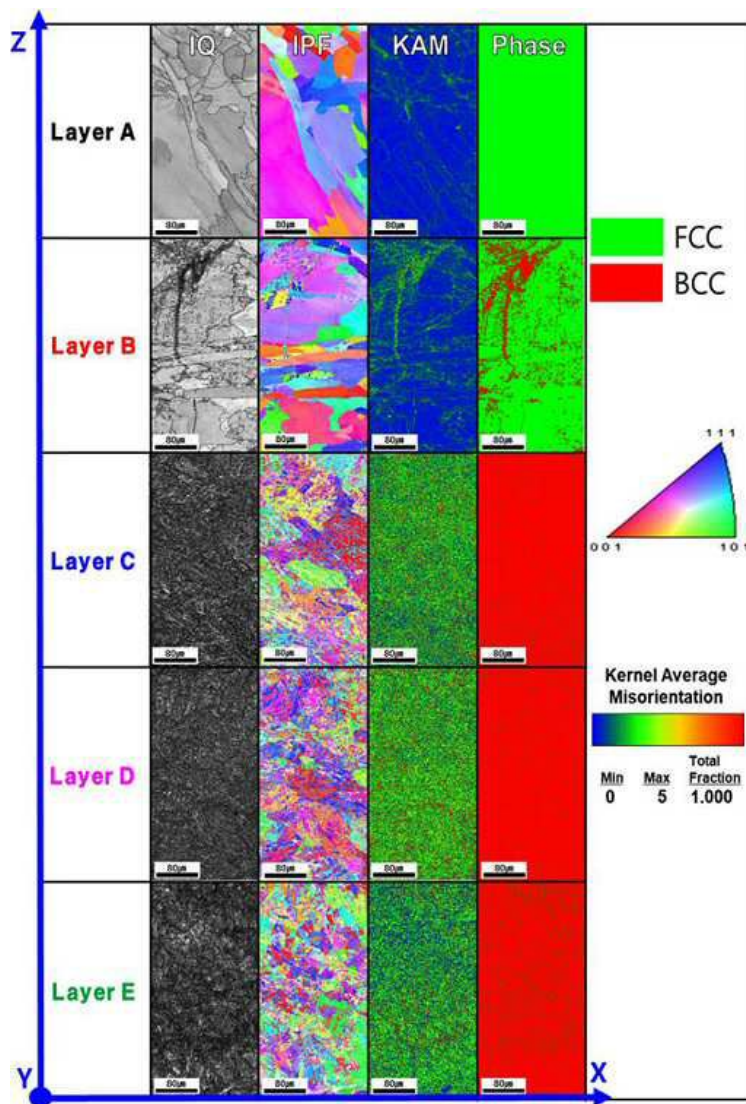
도면4



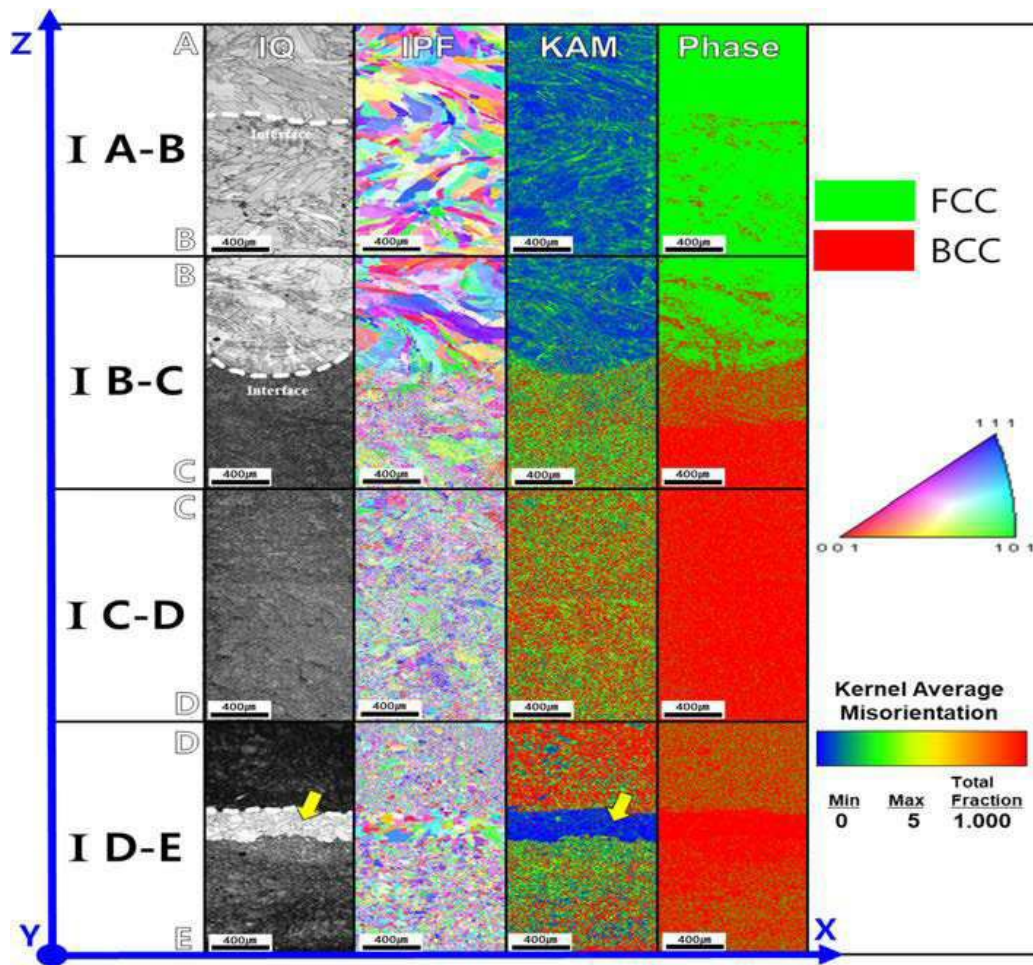
도면5



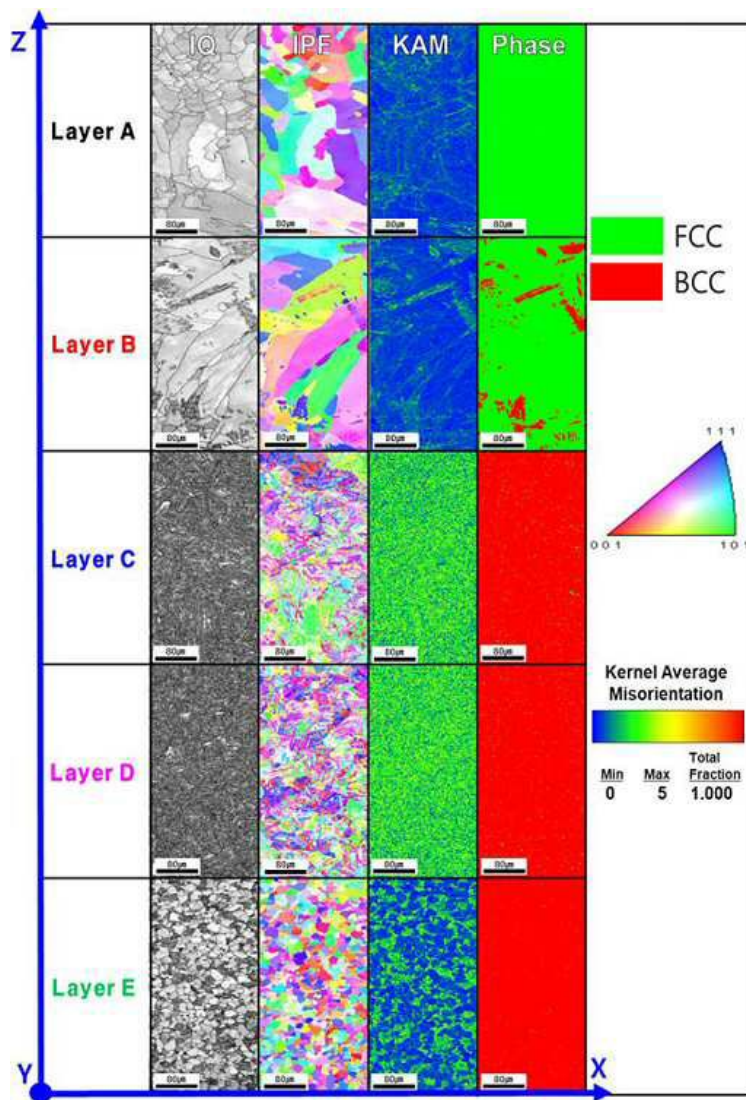
도면6



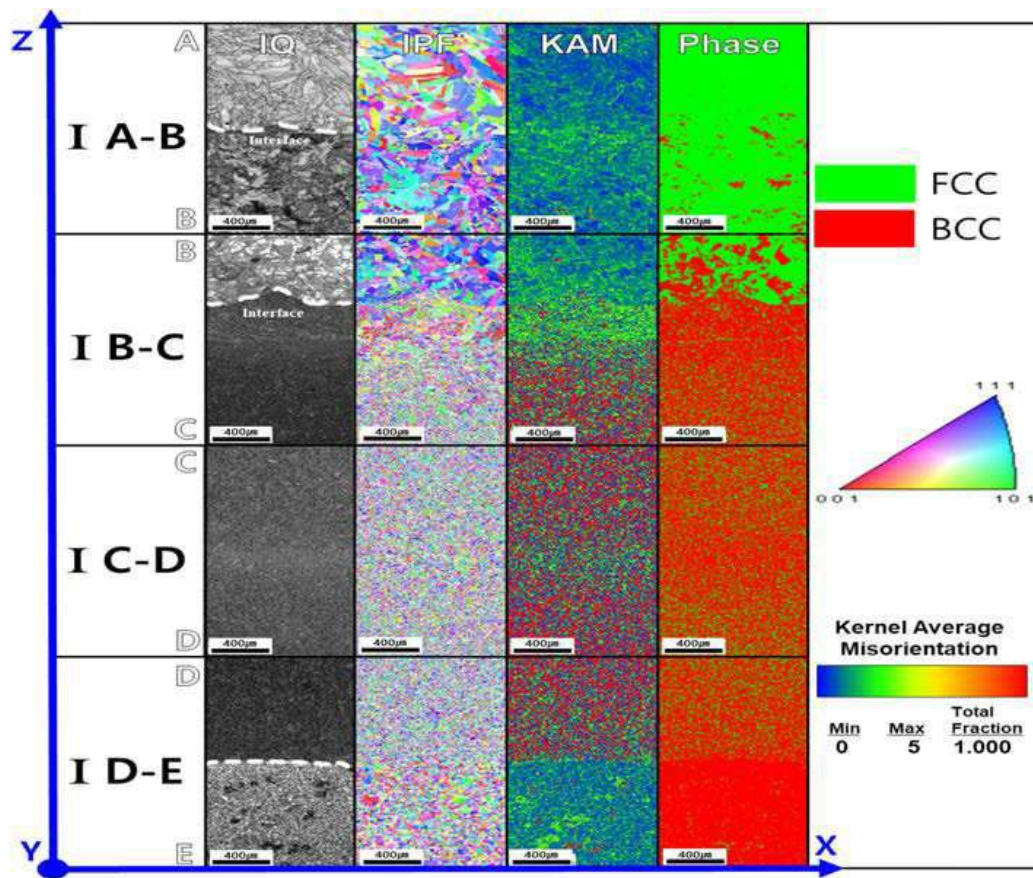
도면7



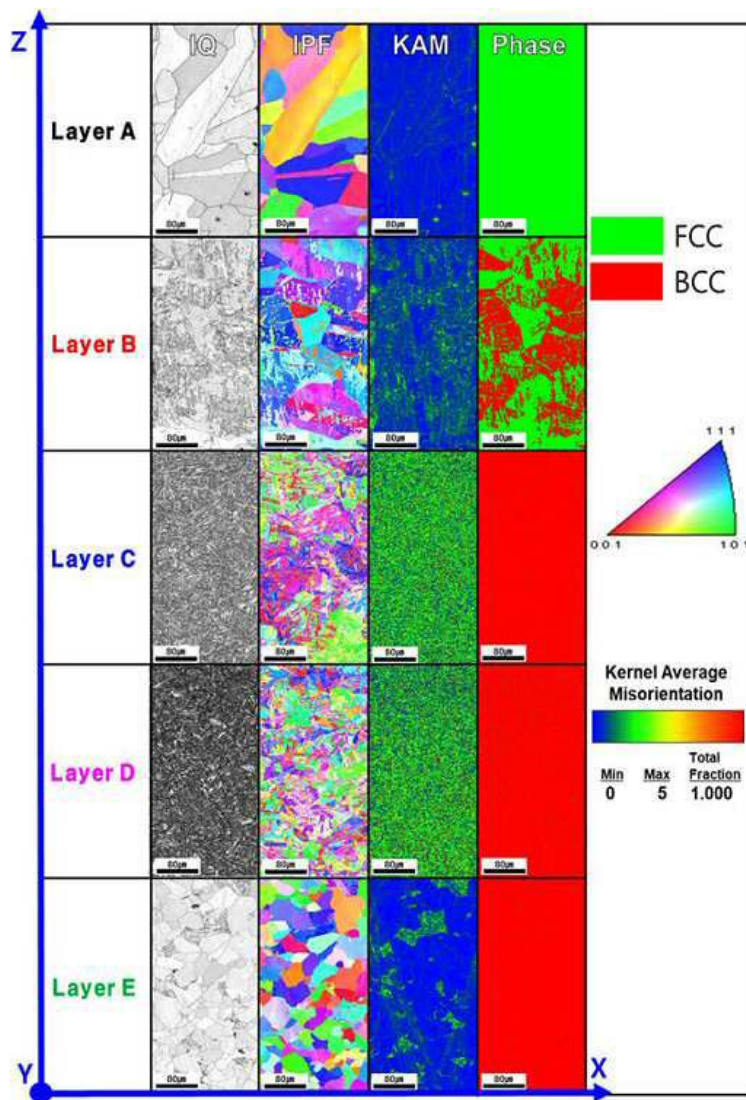
도면8



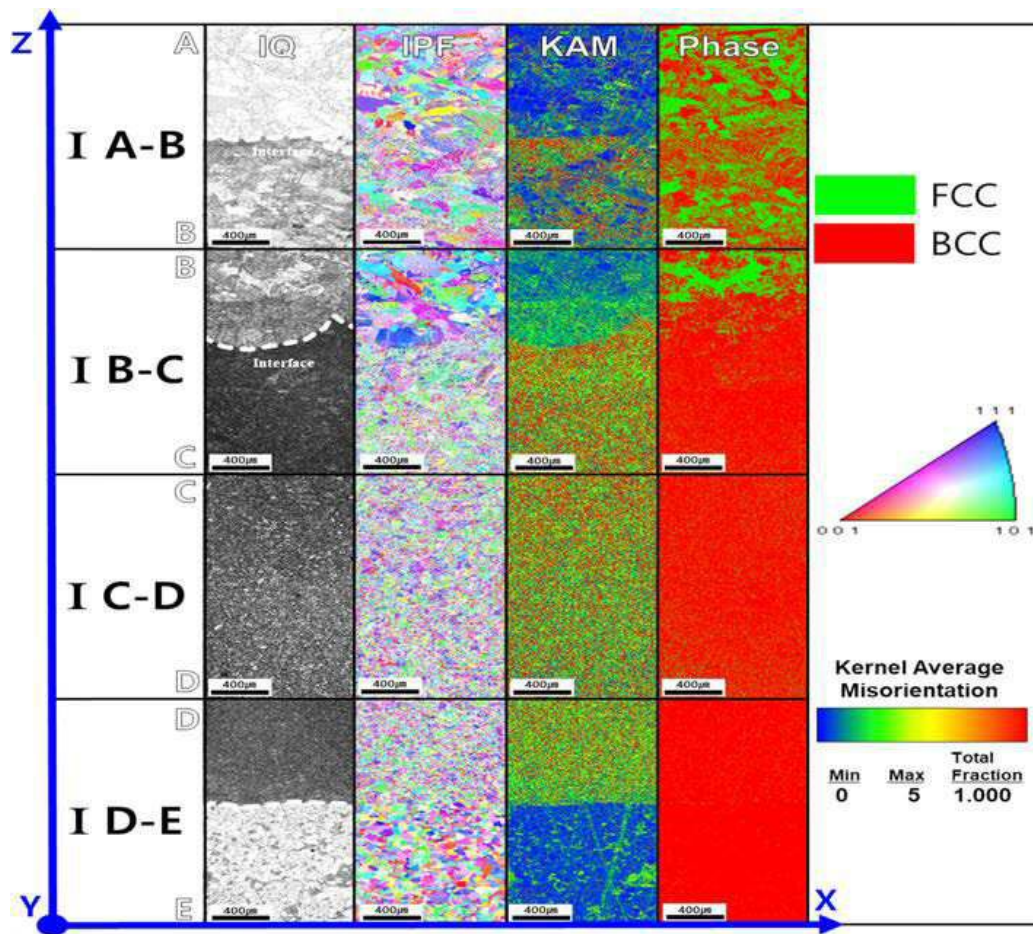
도면9



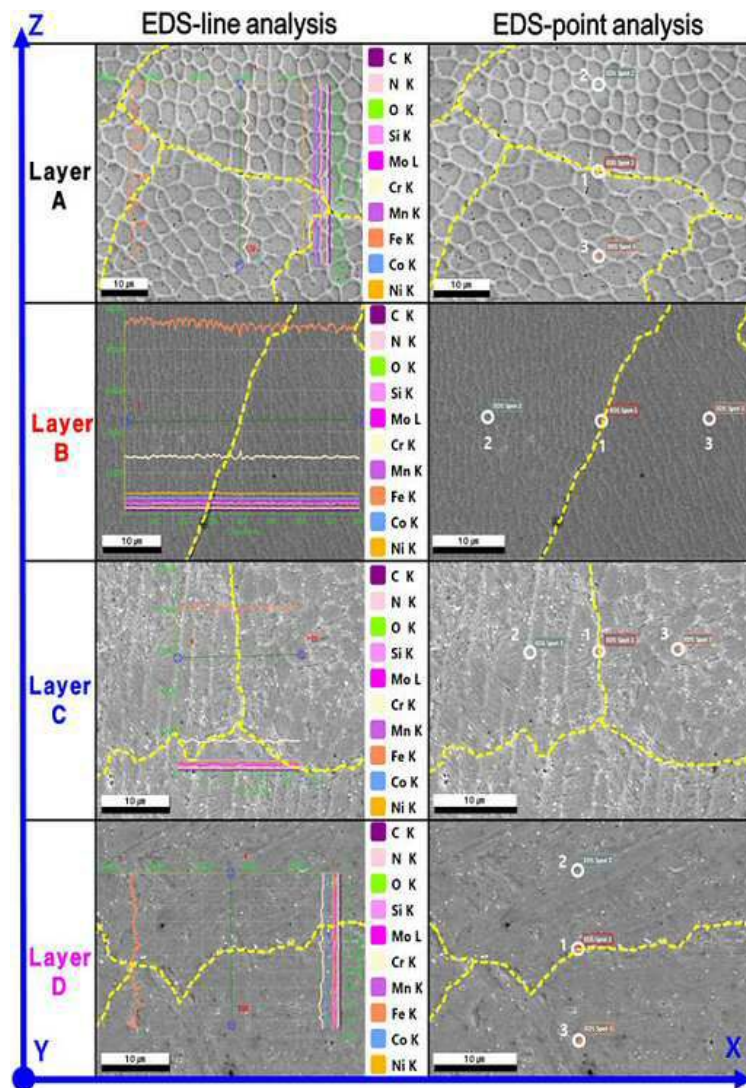
도면10



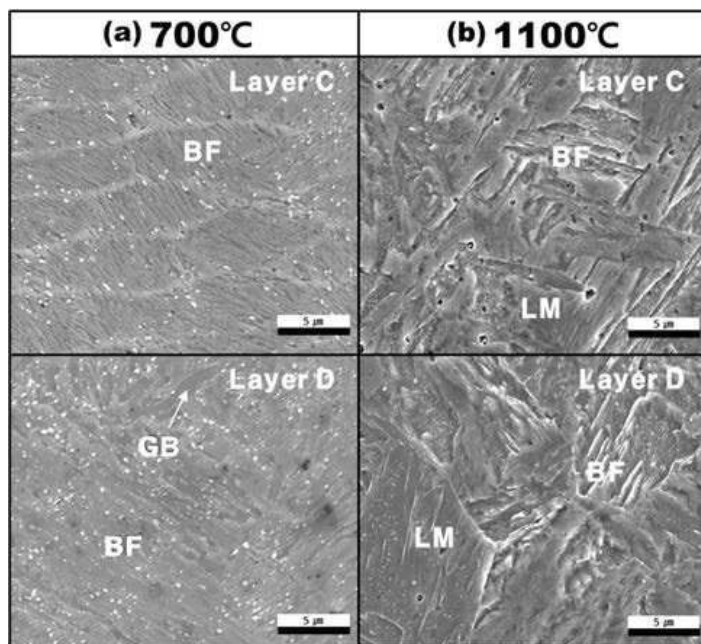
도면11



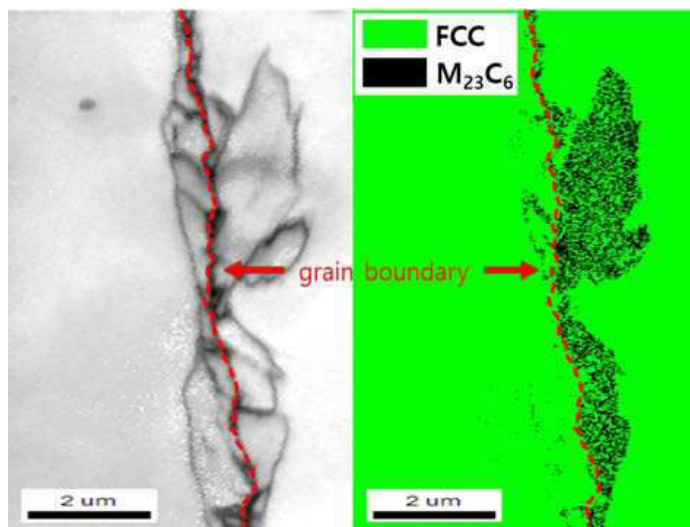
도면12



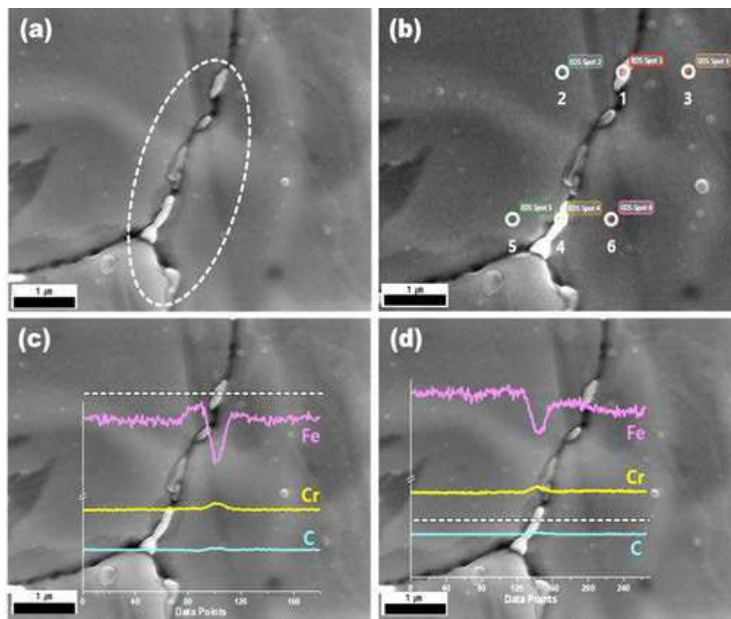
도면13



도면14



도면15



도면16

