(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0113456
(43) 공개일자 2019년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 19/05 (2006.01) *C22C 1/02* (2006.01)
C22F 1/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 19/051 (2013.01)
C22C 1/023 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0036172
(22) 출원일자 2018년03월28일
심사청구일자 2018년03월28일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
정희원
경상남도 김해시 장유면 월산로 74, 203동 1301호(석봉마을2단지 대동피렌체아파트)
윤대원
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 가음꿈에그린 102동 2605호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

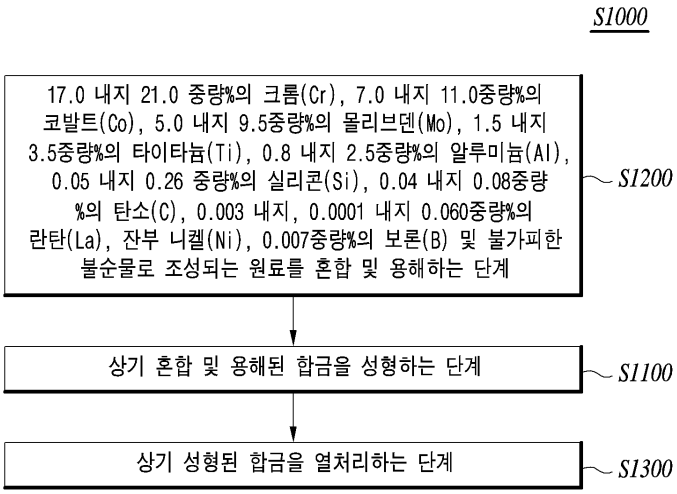
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금에 관한 것으로, 본 발명의 실시 예를 따르는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금은 17.0 내지 21.0 중량%의 크롬(Cr), 7.0 내지 11.0중량%의 코발트(Co), 5.0 내지 9.5중량%의 몰리브덴(Mo), 1.5 내지 3.5중량%의 타이타늄(Ti), 0.8 내지 2.5중량%의 알루미늄(Al), 0.05 내지 0.26중량%의 실리콘(Si), 0.04 내지 0.08중량%의 탄소(C), 0.0001 내지 0.060중량%의 란탄(La), 잔부 니켈(Ni), 및 불가피한 불순물을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C22F 1/10 (2013.01)
(72) 발명자
서성문
경상남도 창원시 성산구 성주동 효성 해링턴코트 121동 303호
정인용
경상남도 김해시 장유면 삼문리 갑오마을부영그린타운2차 1001-1304 1001동 1304호
유영수
경상남도 창원시 남양동 성원 1차 아파트 111동 1501호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PMI9230
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전략적핵심소재기술개발사업
연구과제명 고효율 발전을 위한 1600℃급 가스터빈 소재 개발(6/6)
기 여 율 1/1
주관기관 천지산업
연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

17.0 내지 21.0 중량%의 크롬(Cr);

7.0 내지 11.0중량%의 코발트(Co);

5.0 내지 9.5중량%의 몰리브덴(Mo);

1.5 내지 3.5중량%의 타이타늄(Ti);

0.8 내지 2.5중량%의 알루미늄(Al);

0.05 내지 0.26중량%의 실리콘(Si);

0.04 내지 0.08중량%의 탄소(C);

0.0001 내지 0.060중량%의 란탄(La);

잔부 니켈(Ni);

및 불가피한 불순물;을 포함하는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 니켈기 초내열합금은 0.003 내지 0.007중량%의 붕소(B)을 더 포함하는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 니켈기 초내열합금은 0.01 내지 5.0중량%의 텅스텐(W)을 더 포함하는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 니켈기 초내열합금은 d-궤도 전자의 평균 에너지 레벨은 0.93 내지 0.95인 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금.

청구항 5

제1항에 있어서,

760℃ 온도 및 283Mpa 하중 조건에서 크립 수명은 1500 내지 2500 시간인 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금.

청구항 6

17.0 내지 21.0 중량%의 크롬(Cr), 7.0 내지 11.0중량%의 코발트(Co), 5.0 내지 9.5중량%의 몰리브덴(Mo), 1.5 내지 3.5중량%의 타이타늄(Ti), 0.8 내지 2.5중량%의 알루미늄(Al), 0.05 내지 0.26 중량%의 실리콘(Si), 0.04 내지 0.08중량%의 탄소(C), 0.003 내지, 0.0001 내지 0.060중량%의 란탄(La), 잔부 니켈(Ni), 0.007중량%의 붕소(B) 및 불가피한 불순물,로 조성되는 원료를 혼합 및 용해하는 단계;

상기 혼합 및 용해된 합금을 성형하는 단계; 및

상기 성형된 합금을 열처리하는 단계;를 포함하는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 성형된 합금을 열처리하는 단계는 1100 내지 1200℃에서 용체화 열처리하는 단계; 및 700 내지 850℃에서 시효처리하는 단계를 포함하는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 니켈기 초내열합금의 제조방법은 냉각하는 단계를 더 포함하고, 상기 냉각하는 단계는 1 내지 40℃/s으로 수행되는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 니켈기 초내열합금의 조성비를 최적화함으로써 고온에서 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 단련용 니켈기 초내열합금은 크롬(Cr)을 많이 함유하여 고온에서 내산화성과 내식성이 우수할 뿐만 아니라 고용강화 및 석출강화를 이용하여 고온 기계적 특성, 특히 고온 크립 특성이 우수한 합금으로, 대기 또는 스팀 또는 부식 등의 가혹한 고온 환경에서의 사용에 견디는 것을 주된 목적으로 하여 만들어진 합금이다.

[0005] 초내열합금은 고온에서의 사용에 견디는 것을 주된 목적으로 하여 만들어진 합금이며, 내열강은 고온에서도 기계적 성질이 안정되고 내식성 등이 좋은 합금강을 말한다.

[0007] 종래에 개발된 단련용 니켈기 초내열합금에서 내산화성과 크립 특성이 우수한 합금으로 알려져 있는 상용합금은 Nimonic 263 과 Alloy 617 합금이 대표적으로, 이들은 대략 650℃까지 우수한 상 안정으로 장시간 사용할 수 있다. 특히, A-USC(Advanced-Ultra supercritical)와 같은 발전설비의 경우, 이산화탄소 감축과 에너지 효율을 위해 주증기의 온도가 기존의 650℃에서 700 ~ 760℃까지 상승할 것으로 기대되는데, 종래의 상용합금은 700 ~ 760℃의 온도에서 사용하기 어려워 크립 특성이 우수한 새로운 합금 개발이 요구되고 있다.

[0009] 많은 니켈기 초내열합금들은 석출강화형 합금들(precipitation strengthening type alloys)이다. 이러한 유형의 합금을 제조할 때에는, 소량의 타이타늄(Ti) 또는 알루미늄(Al)이 첨가되거나 소량의 네오븀(Nb)이 더 첨가

되고, 감마 프라임상(이하 γ '으로 표시)이라 불리우는 $Ni_3(Al, Ti)$ 및/또는 감마 더블-프라임상(γ "으로 표시)이라 불리우는 Ni_3Nb로 구성되는 석출상이 미세하게 그리고 정합적으로 오스테나이트(austenite, 이하 γ 로 표시) 기지(matrix)에 형성되어 만족할 만한 고온강도를 얻기 위하여 그 계를 강화한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국 공개 특허 공보 제10-2011-0114928호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 합금성분 조절 및 공정 조건의 제어로 가혹한 환경에서 사용되는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금 및 이의 제조방법을 제공함을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 실시 예를 따르는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금은 17.0 내지 21.0 중량%의 크롬(Cr); 7.0 내지 11.0중량%의 코발트(Co); 5.0 내지 9.5중량%의 몰리브덴(Mo); 1.5 내지 3.5중량%의 타이타늄(Ti); 0.8 내지 2.5중량%의 알루미늄(Al); 0.05 내지 0.26중량%의 실리콘(Si); 0.04 내지 0.08중량%의 탄소(C); 0.0001 내지 0.060중량%의 란탄(La); 잔부 니켈(Ni); 및 불가피한 불순물을 포함한다.

[0016] 또한, 상기 니켈기 초내열합금은 0.003 내지 0.007중량%의 붕소(B)을 더 포함할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 니켈기 초내열합금은 0.01 내지 5.0중량%의 텅스텐(W)을 더 포함할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 니켈기 초내열합금은 d-궤도 전자의 평균 에너지 레벨은 0.93 내지 0.95일 수 있다.

[0022] 또한, 상기 니켈기 초내열합금은 760℃ 온도 및 283Mpa 하중 조건에서 크립 수명은 1500 내지 2500 시간일 수 있다.

[0024] 본 발명의 실시 예를 따르는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금의 제조방법은 17.0 내지 21.0 중량%의 크롬(Cr); 7.0 내지 11.0중량%의 코발트(Co); 5.0 내지 9.5중량%의 몰리브덴(Mo); 1.5 내지 3.5중량%의 타이타늄(Ti); 0.8 내지 2.5중량%의 알루미늄(Al); 0.05 내지 0.26중량%의 실리콘(Si); 0.04 내지 0.08중량%의 탄소(C); 0.0001 내지 0.060중량%의 란탄(La); 잔부 니켈(Ni); 및 불가피한 불순물로 조성되는 원료를 혼합 및 용해하는 단계; 상기 혼합 및 용해된 합금을 성형하는 단계; 및 상기 성형된 합금을 열처리하는 단계;를 포함한다.

[0026] 또한, 상기 성형된 합금을 열처리하는 단계는 1200 내지 1280℃에서 용체화 열처리하는 단계; 및 700 내지 850℃에서 시효처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0028] 또한, 상기 니켈기 초내열합금의 제조방법은 냉각하는 단계를 더 포함하고, 상기 냉각하는 단계는 1 내지 40 ℃/s으로 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 일 실시 예를 따르는 크립 특성이 우수한 니켈기 초내열합금은 낮은 비용으로 크립 수명이 향상된 니켈기 초내열합금을 제공할 수 있으며, 이를 통해 원가 대비 크립 특성이 우수한 크립 특성이 우수한 니켈기 초내열합금을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1 은 본 발명의 실시 예를 따르는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금 제조방법의 순서도를 도시한 것이다.

도 2는 실시 예 1 내지 7 및 비교 예 1 내지 5에 의해 준비된 니켈기 초내열합금을 760℃ 온도 및 283Mpa 하중 조건에서 시간에 대한 크립 변형율을 도시한 것이다.

도 3은 실시 예 1 내지 7 및 비교 예 1 내지 5에 의해 준비된 니켈기 초내열합금의 d-궤도 전자의 평균 에너지 레벨에 따른 크립 수명을 도시한 것이다.

도 4는 실시 예 4 및 실시 예 5에 의해 준비된 니켈기 초내열합금의 란탄 중량%에 따른 크립 수명을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면 상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0035] **크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금**

[0036] 이하 본 발명에 따른 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금의 성분계 및 성분범위에 대하여 설명한다.

[0038] 크롬(Cr): 17.0 내지 21.0 %

[0039] 크롬(Cr)은 니켈 계열 초내열합금에서 내산화성, 내부식성, 그리고 합금의 강도를 향상시키기 위한 필수적인 고용 강화 원소로, 산화저항을 갖는 원소이다. 또한, 크롬은 탄소와 결합하여 탄화물로서 석출되어서 고온 강도를 증가시킨다. 상기와 같이 크롬(Cr)은 초내열합금에서 내식성과 내산화성을 향상시켜 주는 역할을 하는 반면, 과도하게 첨가될시 탄화물이나 TCP(Topologically Close Packed) 상을 생성시킬 수 있다.

[0041] 따라서, 상기 크롬(Cr)은 본 발명에 따른 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금 전체 중량의 17.0 내지 21.0 중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. 크롬(Cr)의 함량이 17.0 중량% 미만일 경우에는 내산화성 및 내식성에 문제가 발생할 수 있다. 반대로, 크롬(Cr)의 함량이 21.0 중량%를 초과할 경우에는 고온에서 장시간 노출될 시 기계적 특성에 나쁜 영향을 주는 해로운 TCP 상의 형성이 촉진되고, 그 결과 크립 특성이 급격히 저하될 수 있다.

[0043] 코발트(Co): 7.0 내지 11.0%

[0044] 코발트(Co)는 고용강화 즉, 크리프 특성 등 초내열합금의 고온특성을 향상시키는 역할을 하는 원소로서, 니켈기 초내열합금의 기지인 γ 상의 고용강화와 함께 기지의 적층결함에너지를 감소시킴으로써 고온 강도를 향상시키는 것으로 알려져 있다. 코발트의 함량이 7.0 중량% 미만인 경우 크리프 특성이 낮아지는 문제점이 있고, 11.0 중량%를 초과하는 경우 취성의 TCP 상이 석출되어 합금의 고온 안정성과 크립 특성을 저하시킬 수 있다.

[0046] 몰리브덴(Mo): 5.0 내지 9.5%

[0047] 몰리브덴(Mo)은 니켈 기지(matrix)인 γ 상의 고용강화를 통해 합금의 고온 특성 향상에 기여하지만 크롬(Cr) 및 텅스텐(W) 등과 함께 TCP 상을 형성하는 주요원소이며, 과다하게 함유될 경우 상안정성 및 산화 저항성을 저하시킨다.

[0048] 상기 몰리브덴(Mo)은 본 발명에 따른 니켈기 초내열합금 전체 중량의 5.0 내지 9.5중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. 몰리브덴(Mo)의 첨가량이 5.0 중량% 미만일 경우에는 그 첨가량이 미미한 관계로 고용강화 효과를 기대하기 어려우며, 크립 특성을 저하시키는 문제를 야기한다. 반대로, 몰리브덴(Mo)의 첨가량이 9.5 중량%를 초과할 경우에는 μ 상(μ-phase)이라 불리는 TCP상이 형성되어 크립 특성과 산화저항성을 저하시킨다.

[0050] 타이타늄(Ti): 1.5 내지 3.5%

[0051] 타이타늄(Ti)은 주로 MC 탄화물들을 형성하고 합금 결정립들이 확대되는 것을 억제하도록 작용할 뿐만 아니라, 알루미늄처럼, 니켈과 결합하여 $Ni_3(Al, Ti)$의 γ'상의 석출을 촉진하여 크리프 파단 강도를 향상시키고 입계강화에도 기여하는 원소이다. 또한, 타이타늄은 합금의 고온 내부식성을 향상시키는 원소이다. 반면, 타이타늄 함량이 과도하게 존재하는 경우 γ'상의 고온 안정성이 감소되어 η상의 석출을 야기하여 강도, 연성, 인성 그리고 장기간 상안정성과 함께 크립 특성을 감소시키게 된다.

[0053] 상기 타이타늄은 본 발명의 실시 예를 따르는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금에서 전체 중량의 1.5 내지 3.5중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. 타이타늄의 함량이 1.5 중량% 미만인 경우에는 니켈기 초내열합금의 석출강화 효과가 미미할 수 있고, 타이타늄의 함량이 3.5 중량%를 초과하는 경우에는 η상이 석출되어 크립 특성이 현저하게 나빠진다.

[0055] 알루미늄(Al): 0.8 내지 2.5%

[0056] 알루미늄(Al)은 니켈기 초내열합금의 주 강화상인 γ'의 구성 원소이며, Ni_3Al γ'상의 석출을 촉진하여 크립 강도를 향상시키고, 내산화성 향상에 기여하는 원소이다.

[0058] 상기 알루미늄(Al)은 본 발명에 따른 니켈기 초내열합금 전체 중량의 0.8 내지 2.5 중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. 알루미늄(Al)의 첨가량이 0.8 중량% 미만인 경우에는 충분한 석출강화가 얻어질 수 없다. 반대로, 알루미늄(Al)의 첨가량이 2.5 중량%를 초과할 경우에는 과도한 γ' 상의 석출로 가공성이 저하되는 문제가 있고, TCP 상의 생성을 촉진하여 크립 특성을 저하시킨다.

[0060] 실리콘(Si): 0.05% 내지 0.26%

[0061] 실리콘(Si)은 합금의 내산화성을 향상시키는 역할을 한다. 상기 실리콘(Si)은 본 발명에 따른 니켈기 초내열합금 전체 중량의 0.05 ~ 0.26 중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. 실리콘(Si)의 첨가량이 0.05 중량% 미만일 경우에는 그 첨가량이 미미한 관계로 내산화성 향상 효과를 제대로 발휘하는데 어려움이 따를 수 있다. 반대로, 실리콘(Si)의 첨가량이 0.26 중량%를 초과하여 과도하게 첨가될 경우에는 TCP상의 석출을 촉진하고 합

금의 융점을 저하시켜 크립 특성이 급격히 저하되는 문제가 있다.

[0063] 탄소(C): 0.04 내지 0.08%

[0064] 탄소(C)는 타이타늄(Ti), 크롬(Cr) 및 몰리브덴(Mo)과 결합하여 MC. M6C 그리고 M23C6의 탄화물들을 결정립계와 결정립 내부에 형성시켜 크립 특성을 향상시키는 원소이다. 또한, 탄소는 결정립이 확대되는 것을 억제하고, 고온 강도의 향상에 기여한다.

[0066] 상기 탄소(C)는 본 발명에 따른 니켈기 초내열합금 전체 중량의 0.04 ~ 0.08 중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. 탄소(C)의 첨가량이 0.04 중량% 미만일 경우에는 충분한 탄화물이 형성되지 않아 강도 향상 효과를 도모하기 어렵다. 반대로, 탄소(C)의 첨가량이 0.08 중량%를 초과할 경우에는 기지의 고용강화에 기여하는 W, Mo, γ' 상의 석출에 기여하는 Ti 과 MC 또는 M_6C 탄화물을 형성하고 결과적으로 W, Mo, Ti 을 소모시킴으로써 기지의 고용강화와 γ' 석출강화효과를 떨어뜨려 크립 특성을 저하시킨다. 또한, 결정립계에 필름형태의 연속적인 $M_{23}C_6$ 또는 M_6C 형 탄화물을 형성하여 오히려 결정립계 강도를 저하시킨다.

[0068] 란탄(La): 0.0001 내지 0.060%

[0069] 란탄(La)은 결정립계에 편석되어 존재하며, 결정립계를 통해 이동하는 산소에 대한 확산장벽 역할을 하여 내산화성을 증가시킨다. 또한, 단련용 초내열합금의 크립 특성을 저하시키는 황(S)의 함량을 낮추어 크립 특성을 개선하기도 한다.

[0071] 상기 란탄(La)은 본 발명에 따른 니켈기 초내열합금 전체 중량의 0.0001 내지 0.060 중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. 란탄(La)의 첨가량이 0.0001 중량% 미만일 경우에는 그 첨가량이 미미한 관계로 상기의 효과를 제대로 발휘하는데 어려움이 따를 수 있다. 반대로, 란탄(La)의 첨가량이 0.060 중량%를 초과할 경우에는 결정립계의 국부적인 변형률을 증가시켜 안정성을 떨어뜨리고 결국 결정립계 미끄러짐을 활성화시켜 크립수명이 저하되는 문제가 있다.

[0073] 본 발명의 실시 예를 따르는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금은 0.003 내지 0.007중량%의 붕소(B)을 더 포함할 수 있다.

[0075] 또한, 본 발명의 실시 예를 따르는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금은 0.01 내지 5.0중량%의 텅스텐(W)을 더 포함할 수 있다.

[0077] 본 발명에 따른 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금에서 붕소 및 텅스텐의 성분계 및 성분범위에 대한 설명은 아래와 같다.

[0079] 붕소 (B): 0.003 내지 0.007%

[0080] 붕소(B)는 결정립계에 편석되어 입계 강도를 향상시키고, 결정립 미세화에 기여하는 원소로 결정립 성장을 억제시켜 크립 특성을 향상시킨다. 다만, 합금 내에 과잉으로 존재하는 경우, 합금의 국부 용융온도를 감소시켜 용체화 열처리시 공정 조직 근처에서 국부용융을 야기할 수 있고, 붕소화물이 결정립계에 형성되어 크립 특성이 저하될 수 있다.

[0082] 상기 붕소(B)은 본 발명에 따른 니켈기 초내열합금 전체 중량의 0.003 ~ 0.007 중량%의 함량비로 첨가되는 것이

바람직하다. 붕소(B)의 첨가량이 0.003 중량% 미만일 경우에는 그 첨가량이 미미한 관계로 크립 특성 향상 효과를 제대로 발휘하기 어렵다. 반대로, 붕소(B)의 첨가량이 0.007 중량%를 초과할 경우에는 내산화 특성을 개선시키는 란탄(La)과의 상호작용으로 내산화 특성이 저하되는 문제와 함께 크립 특성이 될 수 있다.

[0084] 텅스텐(B): 0.01 내지 5.0%

[0085] 텅스텐(W)은 니켈에서 확산계수가 매우 낮은 원소로서 고용강화와 기지의 융점을 높이는 역할을 하여 고온강도와 크립 특성을 향상시키는 원소이다. 아울러 텅스텐은 크롬 및 몰리브테늄과 함께 M6C 및 MC 탄화물을 형성하는 주요 원소로서 입계를 강화시키기도 한다. 반면에 과잉으로 첨가되는 경우 취약한 TCP 상을 형성시켜 크립 특성을 급격히 저하시킨다.

[0087] 상기 텅스텐(W)은 본 발명에 따른 초내열합금 전체 중량의 0.1 ~ 5.0 중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. 텅스텐(W)의 첨가량이 0.1 중량% 미만일 경우에는 상기의 효과를 제대로 발휘하는데 어려움이 따를 수 있다. 반대로, 텅스텐(W)의 첨가량이 5.0 중량%를 초과할 경우에는 취약한 TCP 상의 형성으로 크립 특성이 저하될 수 있다.

[0089] 본 발명의 실시 예를 따르는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금은 d-전자궤도 평균 에너지 레벨은 0.93 내지 0.95일 수 있다.

[0090] 본 발명의 실시 예를 따르는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금에서 d-궤도 전자의 평균 에너지 레벨은 아래의 <수학식 1>을 통해서 계산될 수 있다.

[0092] <수학식 1>

[0093] $$\overline{Md}=1.142\,X_{Cr}+0.777\,X_{Co}+1.55\,X_{Mo}+2.271\,X_{Ti}+1.9\,X_{Al}+1.9\,X_{Si}+1.655\,Xw+0.717\,X_{Ni}$$

[0094] $\overline{M_d}$: d-궤도 전자의 평균 에너지 레벨

[0095] $X_{Cr}, X_{Co}, X_{Mo}, X_{Ti}, X_{Al}, X_{Si}, X_{W}, X_{Ni}$: 각 원소의 원자비

[0097] 상기 니켈기 초내열합금에서 d-궤도 전자의 평균 에너지 레벨의 범위가 0.93 내지 0.95를 벗어나는 경우에는 크립 수명이 저하될 수 있다.

[0099] **크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금의 제조방법**

[0100] 도 1은 본 발명의 실시 예를 따르는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금의 제조방법의 순서도이다.

[0101] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시 예를 따르는 크립 특성이 우수한 단련용 니켈기 초내열합금의 제조방법은 17.0 내지 21.0 중량%의 크롬(Cr), 7.0 내지 11.0중량%의 코발트(Co), 5.0 내지 9.5중량%의 몰리브덴(Mo), 2.0 내지 3.5중량%의 타이타늄(Ti), 0.8 내지 1.5중량%의 알루미늄(Al), 0.15중량% 내지 0.26 중량%의 실리콘(Si), 0.04 내지 0.08중량%의 탄소(C), 0.003 내지 0.007중량%의 붕소(B), 0.0001 내지 0.060중량%의 란탄(La), 잔부 니켈(Ni),및 불가피한 불순물로 조성되는 원료를 혼합 및 용해하는 단계; 상기 혼합 및 용해된 합금을 가공하는 단계; 및 상기 성형된 합금을 열처리하는 단계;를 포함한다.

[0103] 먼저, 17.0 내지 21.0 중량%의 크롬(Cr), 7.0 내지 11.0중량%의 코발트(Co), 5.0 내지 9.5중량%의 몰리브덴(Mo), 2.0 내지 3.5중량%의 타이타늄(Ti), 0.8 내지 1.5중량%의 알루미늄(Al), 0.15 내지 0.26중량%의 실리콘(Si), 0.04 내지 0.08중량%의 탄소(C), 0.003 내지 0.007중량%의 붕소(B), 0.0001 내지 0.060중량%의 란탄

(La), 잔부 니켈(Ni),및 불가피한 불순물로 조성되는 원료를 혼합 및 용해하는 단계를 설명한다.

[0105] 상기 원료의 형태는 분말(powder), 스트립재(strip), 각재(bar), 판재(plate), 박재(thin film), 봉재(rod), 선재(wire), 관재(tube), 형재(shape) 및 잉곳트(ingot) 중 적어도 하나를 포함할 수 있고, 상기 형상을 포함하는 모든 형태의 형상이 사용될 수 있고, 바람직하게 분말의 형태일 수 있다.

[0107] 17.0 내지 21.0 중량%의 크롬(Cr), 7.0 내지 11.0중량%의 코발트(Co), 5.0 내지 9.5중량%의 몰리브덴(Mo), 2.0 내지 3.5중량%의 타이타늄(Ti), 0.8 내지 1.5중량%의 알루미늄(Al), 0.15 내지 0.26중량%의 실리콘(Si), 0.04 내지 0.08중량%의 탄소(C), 0.003 내지 0.007중량%의 붕소(B), 0.0001 내지 0.060중량%의 란탄(La), 잔부 니켈(Ni), 및 불가피한 불순물로 조성되는 원료를 혼합 및 용해하는 단계에서, 용해하는 방법은 진공유도용해 방법으로 수행할 수 있으나, 상기 용해의 방법이 이에 제한되는 것은 아니다. 진공유도용해 방법을 사용하면, 불순물이 들어가지 않도록 진공속에서 금속을 용해할 수 있다.

[0108]

[0109] 다음으로, 상기 혼합 및 용해된 합금을 성형하는 단계를 설명한다.

[0111] 상기 혼합 및 용해된 합금을 성형하는 단계에서, 가공하는 방법은 열간 압연, 냉간 압연, 주조, 단조 중 적어도 하나의 방법을 포함할 수 있다.

[0113] 상기 혼합 및 용해된 합금을 가공하는 단계에서, 열간 압연으로 가공되는 경우에는 열간압연은 1100 ~ 1250℃에서 40 ~ 80%의 압하율로 실시하는 것이 바람직하다. 열간압연 온도가 1100℃ 미만일 경우에는 열간압연으로 균열이 발생할 수 있는 문제점이 있다. 반대로, 열간압연 온도가 1250℃를 초과할 경우에는 합금의 결정립 조대화로 미세조직 제어에 어려운 문제점이 있다. 또한, 열간압연의 압하율이 40% 미만일 경우에는 균일하면서도 미세한 조직을 확보하는 것이 어렵다. 반대로, 열간압연의 압하율이 80%를 초과할 경우에는 압연 공정 시간이 길어져 생산성이 저하되는 문제가 있다.

[0115] 다음으로, 상기 합금을 열처리하는 단계를 설명한다.

[0116] 상기 합금을 열처리하는 단계는 1100 내지 1200℃ 에서 용체화 열처리하는 단계, 및 700 내지 850℃에서 시효처리하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 시효처리 단계는 합금의 조성에 따라 선택적으로 실시할 수 있다.

[0118] 예를 들어, 앞선 단계에서 성형된 니켈기 합금은 고온영역인 1100 ~ 1200℃ 에서 30 ~ 240분 동안 유지하는 용체화 열처리를 실시한 후, 중온영역인 700 ~ 850℃ 에서 4 ~ 8시간 동안 시효처리가 수행될 수 있다.

[0120] 이때, 용체화 열처리가 1100 ~ 1200℃ 를 벗어나 실시되는 경우 석출물이 모두 용해되지 않거나 결정립 조대화 현상으로 원하는 특성을 갖지 못하는 문제점이 있다. 여기서, 용체화 열처리는 합금에서 균질화 처리가 충분하게 일어나는 즉, 합금 내의 탄화물 및 γ′ 석출상이 충분히 용해 및 고용시키지만 결정립 성장은 발생하지 않을 정도인 30 ~ 240분 동안 실시하는 것이 바람직하다.

[0122] 한편, 시효처리는 합금의 γ′ 석출상을 기지 내에 균일하게 분포시키고, 탄화물들을 결정립계에 석출시켜 동일 시효처리 온도구간에서 노출을 해도 조직상의 변화가 없을 정도로 시효처리가 충분하게 일어나도록 유도하기 위해 700 ~ 850℃ 에서 4 ~ 8시간 동안 실시하는 것이 바람직하다.

[0124] 또한, 본 발명의 실시 예를 따르는 니켈기 초내열합금의 제조방법은 냉각하는 단계를 더 포함하고, 상기 냉각하

는 단계는 1 내지 40℃/s으로 수행될 수 있다. 상기 냉각하는 단계에서, 냉각은 수냉 또는 공냉으로 상온까지 수행될 수 있고, 상기 상온은 1 ~ 40℃ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0126] **실시 예**

[0127] 시편 제조

[0128] 표 1의 조성으로 실시 예 1 내지 7 및 비교 예 1 내지 5의 니켈기 초내열합금을 준비하였다.

표 1

[0130]

	Cr(중량%)	Co(중량%)	Mo(중량%)	Ti(중량%)	Al(중량%)	Si(중량%)	C(중량%)	B(중량%)	La(중량%)	W(중량%)	Ni(중량%)
실시 예 1	18	8	8.5	1.6	2.4	0.15	0.06	0.005	0		bal.
실시 예 2	18	8	6	1.6	2.4	0.15	0.06	0.005	0	4.0	bal.
실시 예 3	20	10	8.5	3.0	1.0	0.25	0.06	0.005	0		bal.
실시 예 4	20	10	8.5	3.0	1.0	0.25	0.06	0.005	0.02		bal.
실시 예 5	20	10	8.5	3.0	1.0	0.25	0.06	0.005	0.06		bal.
실시 예 6	20	10	8.5	2.0	2.0	0.05	0.06	0.005	0		bal.
실시 예 7	18	8	8.5	1.8	2.7	0.15	0.06	0.005	0		bal.
비교 예 1	18	8	8.5	1.0	1.5	0.15	0.06	0.005	0		bal.
비교 예 2	22	12	8.5	1.0	1.5	0.15	0.06	0.005			bal.
비교 예 3	18	8	8.5	1.5	2.25	0.15	0.06	0.005	0		bal.
비교 예 4	20	10	8.5	2.0	1.5	0.15	0.06	0.005			bal.
비교 예 5	22	12	8.5	1.5	2.25	0.15	0.06	0.005			bal.

[0132] 상기 실시 예 1 내지 7 및 비교 예 1 내지 5의 니켈기 초내열합금은 상기 조성으로 혼합 및 용해된 후, 1200℃의 온도에서 60%의 압하율로 성형되었고, 1150℃의 용체화 열치러 온도에서 60분간 용체화를 수행하였고, 이후 공냉하여 상온까지 냉각하였다.

[0134] 도 2는 실시 예 1 내지 7 및 비교 예 1 내지 5에 의해 준비된 니켈기 초내열합금을 기존의 상용합금과 비교하기 위하여 760℃ 온도 및 283MPa 하중 조건에서 크립 특성을 평가하여 시간에 대한 크립 변형율을 도시한 것이다.

[0135] 도 2를 참조하면, 실시 예 1 내지 실시 예 7에 의해 준비된 니켈기 초내열합금은 비교 예 1 내지 비교 예 5에 의해 준비된 니켈기 초내열합금에 비교하여 더 증가한 크립수명을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 특히, 실시 예 4 및 5에 의해 준비된 니켈기 초내열합금은 0.02 또는 0.04중량%의 란탄을 첨가함으로써 2000시간이 넘는 크립수명을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0137] 도 3 및 표 2는 실시 예 1 내지 7 및 비교 예 1 내지 5에 의해 준비된 니켈기 초내열합금의 d-궤도 전자의 평균 에너지 레벨에 따른 크립 수명을 도시한 것이다.

[0138] 도 3 및 표 2를 참조하면, 실시 예 1 내지 7에 의해 준비된 니켈기 초내열합금은 0.93 내지 0.95 범위의 d-궤도 전자 평균 에너지 레벨을 가짐으로써 크립 수명이 향상되는 것을 알 수 있다. 반면, 비교 예 1 내지 5에 의해 준비된 니켈기 초내열합금은 0.93 내지 0.95 범위의 d-궤도 전자 평균 에너지 레벨을 벗어나고, 또한 실시 예 1 내지 7에 의해 준비된 니켈기 초내열합금과 비교하여 크립 수명이 짧은 것을 알 수 있다.

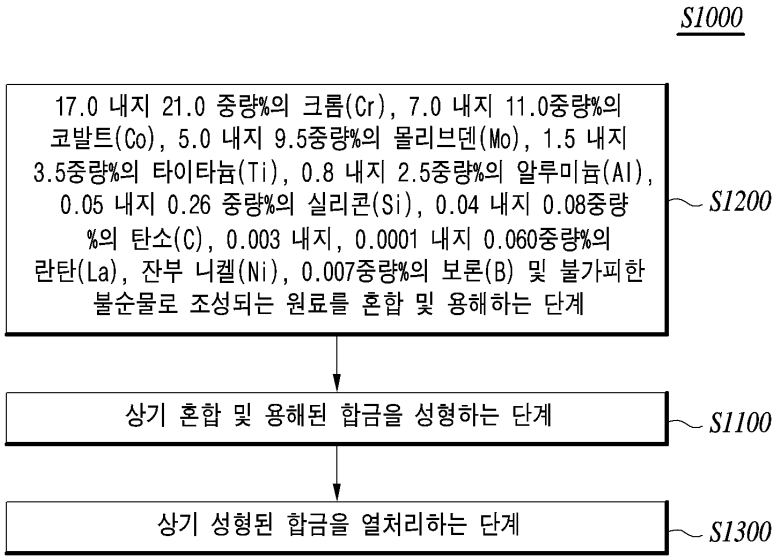
[0140] 도 4는 실시 예 4 및 실시 예 5에 의해 준비된 니켈기 초내열합금의 란탄 중량%에 따른 크립 수명을 도시한 것이다.

[0141] 도 4를 참조하면, 실시 예 4 및 실시 예 5에 의해 준비된 니켈기 초내열합금의 란탄 중량%에 따른 크립 수명은 란탄이 니켈기 초내열합금에 대해서 0.02중량%만큼 추가될 때 가장 높은 것을 알 수 있다.

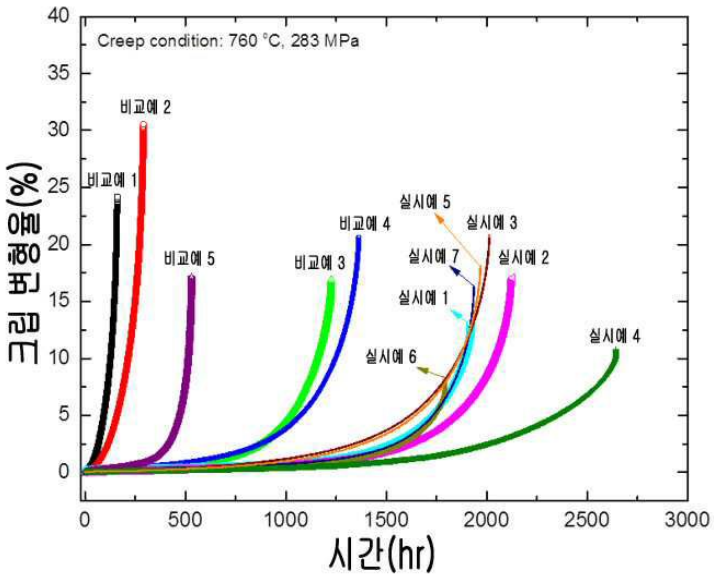
[0143] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

도면

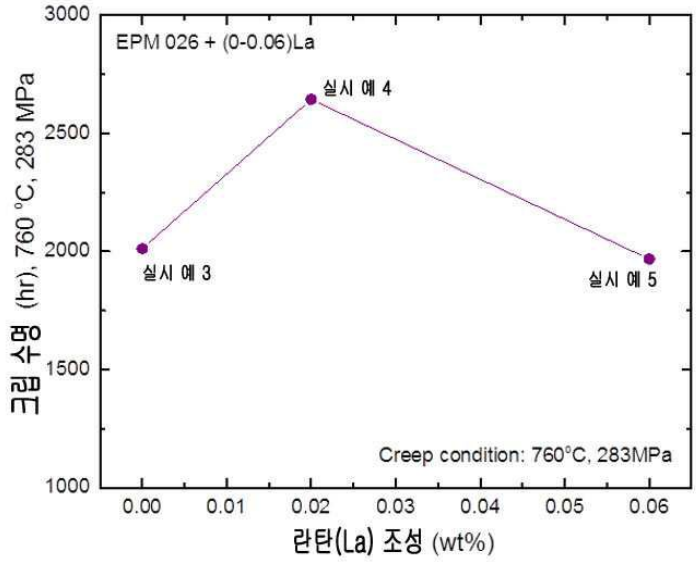
도면1



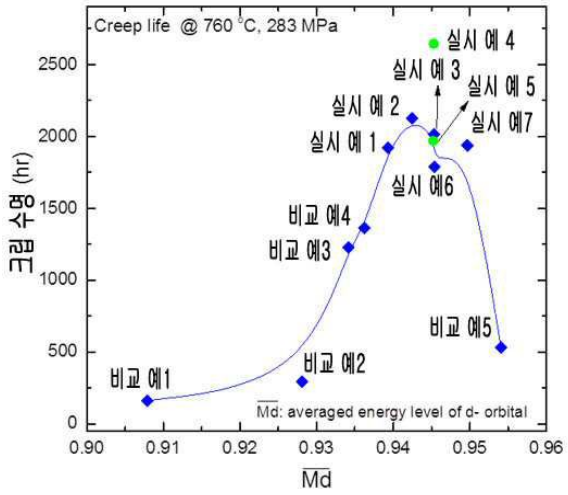
도면2


Creep condition: 760 °C, 283 MPa
비교예 2
비교예 1
비교예 5
비교예 4
비교예 3
실시예 5
실시예 3
실시예 7
실시예 2
실시예 1
실시예 6
실시예 4
크리프 변형율(%)
시간(hr)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
0
500
1000
1500
2000
2500
3000

도면3


EPM 026 + (0-0.06)La
실시 예 4
실시 예 3
실시 예 5
Creep condition: 760°C, 283MPa
크립 수명 (hr), 760 °C, 283 MPa
란탄(La) 조성 (wt%)
1000
1500
2000
2500
3000
0.00
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06

도면4


Creep life @ 760 °C, 283 MPa
실시 예 4
실시 예 3
실시 예 5
실시 예 2
실시 예7
실시 예 1
실시 예6
비교 예4
비교 예3
비교 예5
비교 예2
비교 예1
Md: averaged energy level of d- orbital
크리프 수명 (hr)
2500
2000
1500
1000
500
0
0.90
0.91
0.92
0.93
0.94
0.95
0.96
Md