



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0143998
(43) 공개일자 2015년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22F 1/10 (2006.01) C21D 1/84 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0072538
(22) 출원일자 2014년06월16일
심사청구일자 2014년06월16일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)
(72) 발명자
홍현욱
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 205동 60
2호 (반림동, 트리비앙아파트)
윤중근
경상남도 창원시 마산합포구 월영서2길 6-9 (월
영동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충정

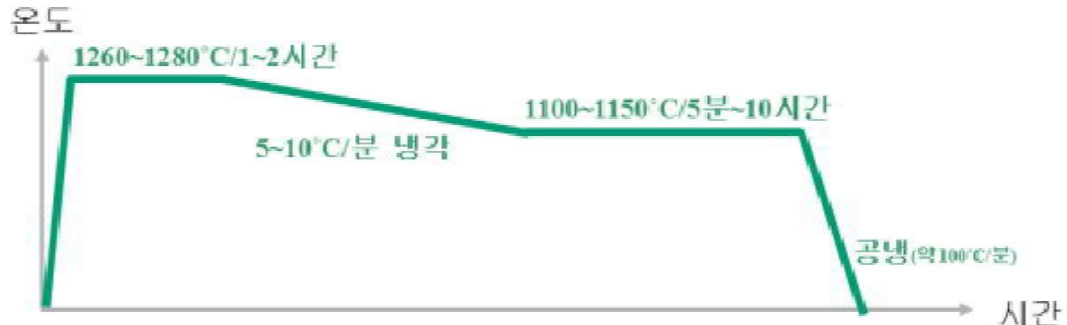
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 크리프 특성을 크게 향상시킨 텅스텐 함유 내열합금의 열처리 방법 및 그에 의한 합금

(57) 요약

본 발명은 크리프 특성을 크게 향상시킨 텅스텐 함유 초내열합금의 열처리 방법 및 그에 의한 합금에 관한 것으로, 내열합금의 제조 및 가공 후 열처리 방법에 있어서, 1260~1280℃에서 소정의 시간 동안 용체화 처리를 하는 단계; 상기 용체화 처리를 한 후, 곧바로 시효처리를 위한 1100~1150℃까지 5~10℃/분의 냉각속도로 서냉하 (뒷면에 계속)

대표도 - 도2



는 단계; 상기 서냉하는 단계 후에 1100~1150℃에서 소정의 시간 동안 유지하여 시효처리를 하는 단계; 및 상기 시효처리 후에 공냉하는 단계;를 포함하여, 상기 내열합금의 결정립계(grain boundary) 형상이 파형(serration)으로 형성되도록 하되, 상기 시효처리의 온도 범위에 의해 결정립계에서 생성될 수 있는 라멜라 형태의 탄화물을 저지하도록 한 것이며, 니켈기 내열합금의 기본적인 특성은 그대로 유지한 채 결정립계의 형상을 파형 모양으로 변화시켜, 계면에너지가 낮은 안정한 탄화물의 석출을 유도하고 결정립계와 기지와의 결합력을 높이며 결정립계에 라멜라 형태의 탄화물 생성을 저지함으로써, 900℃ 이상의 초고온에서도 크리프, 피로, 산화, 부식 등 입계균열 파손에 대하여 저항성을 향상시키는 효과가 있다.

(72) 발명자

유영수

경상남도 창원시 성산구 대정로 73, 111동 1501호
(남양동, 성원1차아파트)

정회원

경상남도 김해시 대청로210번길 13, 902동 605호
(삼문동, 젤리마을9단지부영아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014-0018-0000

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 창원대학교 산학협력단

연구사업명 재료연구소 주요사업

연구과제명 내열합금의 결정립계 제어를 통한 특성 향상 연구

기 여 율 1/1

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

내열합금의 제조 및 가공 후 열처리 방법에 있어서,

1260~1280℃에서 소정의 시간 동안 용체화 처리를 하는 단계;

상기 용체화 처리를 한 후, 곧바로 시효처리를 위한 1100~1150℃까지 5~10℃/분의 냉각속도로 서냉하는 단계;

상기 서냉하는 단계 후에 1100~1150℃에서 소정의 시간 동안 유지하여 시효처리를 하는 단계; 및

상기 시효처리 후에 공냉하는 단계;를 포함하여,

상기 내열합금의 결정립계(grain boundary) 형상이 파형(serration)으로 형성되도록 하되, 상기 시효처리의 온도 범위에 의해 결정립계에서 생성될 수 있는 라멜라 형태의 탄화물을 저지하도록 한 것을 특징으로 하여 크리프 특성을 크게 향상시킨 텅스텐 함유 초내열합금의 열처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 용체화 처리는 1260~1280℃에서 1~2시간 진행하고, 상기 시효처리는 1100~1150℃에서 5분~10시간 진행하는 것을 특징으로 하여 크리프 특성을 크게 향상시킨 텅스텐 함유 초내열합금의 열처리 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 내열합금은 고용강화형 텅스텐 함유 Haynes 230 니켈기 합금인 것을 특징으로 하여 크리프 특성을 크게 향상시킨 텅스텐 함유 초내열합금의 열처리 방법.

청구항 4

상기 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 열처리 방법에 의해 내열합금의 입계에 형성되는 파형의 결정립계를 포함하고, 상기 결정립계에 라멜라 형상의 탄화물이 아닌 판상의 탄화물이 서로 떨어져 배치되는 것을 특징으로 하여 크리프 특성을 크게 향상시킨 텅스텐 함유 초내열합금의 열처리 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 파형의 결정립계를 형성하는 결정립의 크기는 통상의 열처리에 의해 얻어진 조직보다 조대한 230~260 μ m인 것을 특징으로 하여 크리프 특성을 크게 향상시킨 텅스텐 함유 초내열합금.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 크리프 특성을 크게 향상시킨 텅스텐 함유 초내열합금의 열처리 방법 및 그에 의한 합금에 관한 것으로서, 상세히는 미래형 고효율 발전설비로 대두되는 초고온가스로(Very High Temperature Reactor, VHTR) 혹은 수소환원 반응로를 구성하는 내열합금이 헬륨/수소의 사용에 의해 900℃ 이상의 초고온에서 크리프, 피로, 산화, 부식 등 입계균열에 의한 파손의 우려가 있어, 이에 대한 저항성을 높이고자 상기 내열합금의 열처리 시 파형 결정립계(serrated grain boundary)를 형성하도록 하며, 적절한 시효처리 온도에 의해 결정립계에 라멜라 형태의 탄화물 생성을 저지하도록 한 텅스텐 함유 초내열합금의 결정립계 파형화(serration) 열처리 방법 및 파형 입계를 가진 텅스텐 함유 니켈기 초내열합금에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

내열합금 중 대표적인 니켈기 초내열합금은 가공성, 용접성, 내식성 및 고온 기계적 특성 등이 우수하여 항공기 및 발전용 가스터빈 파워 어셈블리(assembly)와 같은 고온용 부품의 소재로 사용되고 있다. 특히 본 발명에서 고려되는 단련용 텅스텐 함유 니켈기 초내열합금들은 700℃ 이하에서 주로 사용된다. 미래형 발전설비로써 제안되는 초고온 가스로의 중간열교환기(Intermediate Heat Exchanger) 혹은 수소환원제철의 핵심부품인 수소환원반응로 등을 구성하는 소재에 현재 텅스텐이 함유된 Haynes 230 니켈기 초내열합금이 후보소재로 고려중에 있다. 하지만, 이러한 미래형 발전설비를 구성하는 소재는 900℃ 이상에서 장시간 사용되므로, 초고온 크리프, 피로 등의 손상과 더불어 극심한 산화, 불순물 기체에 의한 부식 등에 의해 예측되지 않는 소재 파단이 우려된다. 따라서 이러한 소재의 주요한 손상의 원인인 초고온 크리프, 피로, 산화, 부식 등의 저항성을 향상시키는 것은 제조업체, 부품가공업체 및 운영업체 모두에게 중요한 과제의 하나로 떠오르고 있다.

[0003]

상기 초고온 가스로의 중간열교환기 등을 구성하는 소재로 사용하는 고용강화형 Haynes 230 합금의 제조 및 가공에 적용되는 종래의 열처리 공정을 살펴보기로 한다. 그 방법은 통상적으로 도 1에 도시한 바와 같이, 고온영역에서 용체화 처리(1232℃/1~2시간) 후에 수냉(50℃/초 이상)을 한다. 상기 열처리 공정은 열간압연 혹은 냉간 가공 후 용체화 처리공정에서 소재 내의 M_6C , $M_{23}C_6$ 탄화물들을 단순히 용해, 고용시키고 편석을 제거시켜 미세조직을 균질화시키는 것이 그 목적이다. 하지만, 이러한 열처리법은 크리프, 피로, 산화, 부식 등에 대한 저항성이 만족하지 못한 수준만큼 개선되지 못하고 있다. 특히, 900℃ 이상의 초고온 환경에서는 크리프, 피로, 산화, 부식 등의 손상에 의해 결정립계가 심각하게 열화되고, 취약해지므로 결정립계 열화 저항성을 향상시키고 경제적이며 간편한 열처리 방법이 요구되고 있다.

[0004]

본 발명자들은 이러한 텅스텐 함유 니켈기 초내열합금에 대해 결정립계의 형상을 파형모양으로 변화시켜서 계면 에너지가 낮은 저밀도의 탄화물의 석출을 유도하고 결정립계와 기지와의 결합력을 높임으로써, 900℃ 이상의 초고온에서도 크리프, 피로, 산화, 부식 등 입계균열 파손에 대하여 저항성을 향상시킴과 동시에 시간과 비용을 절약할 수 있는 열처리를 개발하여 특허를 출원하였다(발명의 명칭: 우수한 입계균열 저항성을 갖는 내열합금의 열처리 방법 및 그에 의한 합금, 출원번호: 제10-2013-0145586호). 상기 출원발명의 열처리를 살펴보면, 1260~1280℃에서 소정의 시간 동안 용체화 처리를 하는 단계와 용체화 처리를 한 후, 곧바로 시효처리를 위한 800~950℃까지 5~10℃/분의 냉각속도로 서냉하는 단계 그리고 서냉하는 단계 후에 800~950℃에서 소정의 시간 동안 유지하여 시효처리를 하는 단계로 이루어져 있다.

[0005]

그러나 상기한 출원발명의 열처리 방법에 의해 파형 결정립계를 유도하는 것은 가능하나, 800~950℃까지 서냉하면서 생성되는 라멜라 형태의 탄화물이 결정립계에 약 10% 내외로 부득이하게 발생한다. 이러한 라멜라 형태의 탄화물은 불연속 석출과정(discontinuous precipitation)에 의해 만들어진 다. 즉, 결정립계에서 우선 탄화물이 과립형으로 석출한 후, 결정립계가 과포화된 결정립 쪽으로 움직이면서 입계에 존재하는 탄화물은 반대쪽 결정립 방향으로 길게 늘어지면서 성장하게 되어 라멜라 형태의 탄화물로 형성된다. 이러한 불연속 석출과정에 의해 생성되는 라멜라 형태의 탄화물은 금속재료의 기계적 특성을 크게 저하한다고 알려져 있다.

[0006]

따라서 상기의 출원발명의 열처리 방법에 의해, 비록 파형 결정립계가 유도된다 할지라도 크리프 저항성을 크게 저하하는 라멜라 형태의 탄화물의 생성으로 크리프 수명이 단 7% 정도로 개선되어 만족하지 못하는 수준에 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007]

(특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1007582호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008]

본 발명은 상기한 바와 같은 제반 문제점을 개선하기 위해 안출된 것으로서, 그 목적은 900℃ 이상의 초고온 환경 하에서 크리프, 피로, 산화, 부식에 대한 저항성을 향상시키도록 파형 결정립계(serrated grain boundary)를 형성하면서 상기 결정립계에 라멜라 형태의 탄화물이 생성되지 않도록 하는 경제적이며 간편한 크리프 특성을

크게 향상시킨 텅스텐 함유 내열합금에 대한 열처리 방법을 제공함에 있고, 또한 상기 열처리 방법에 의해 제조된 텅스텐 함유 내열합금을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 크리프 특성을 크게 향상시킨 텅스텐 함유 초내열합금의 열처리 방법은, 내열합금의 제조 및 가공 후 열처리 방법에 있어서, 1260~1280℃에서 소정의 시간 동안 용체화 처리를 하는 단계; 상기 용체화 처리를 한 후, 곧바로 시효처리를 위한 1100~1150℃까지 5~10℃/분의 냉각속도로 서냉하는 단계; 상기 서냉하는 단계 후에 1100~1150℃에서 소정의 시간 동안 유지하여 시효처리를 하는 단계; 및 상기 시효처리 후에 공냉하는 단계;를 포함하여, 상기 내열합금의 결정립계(grain boundary) 형상이 파형(serration)으로 형성되도록 하되, 상기 시효처리의 온도 범위에 의해 결정립계에서 생성될 수 있는 라멜라 형태의 탄화물을 저지하도록 한 것을 특징으로 하고 있다.
- [0010] 또 상기 용체화 처리는 1260~1280℃에서 1~2시간 진행하고, 상기 시효처리는 1100~1150℃에서 5분~10시간 진행되는 것이 바람직하다.
- [0011] 또 상기 내열합금은 고용강화형 텅스텐 함유 Haynes 230 니켈기 합금인 것이 바람직하다.
- [0012] 또 상기한 열처리 방법에 의한 본 발명의 내열합금은, 상기 내열합금의 입계에 형성되는 파형의 결정립계를 포함하고, 상기 결정립계에 라멜라 형태의 탄화물이 아닌 판상의 탄화물이 서로 떨어져 배치되는 내열합금인 것을 다른 특징으로 하고 있다.
- [0013] 또 상기 파형의 결정립계를 형성하는 결정립의 크기는 통상의 열처리에 의해 얻어진 조직보다 조대한 230~260 μm 인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명의 크리프 특성을 크게 향상시킨 텅스텐 함유 초내열합금의 열처리 방법 및 그에 의한 합금에 의하면, 내열합금의 기본적인 특성은 그대로 유지한 채 결정립계의 형상을 파형 모양으로 변화시켜 결정립계의 계면에너지가 낮은 저밀도의 탄화물의 석출을 유도하고 결정립계와 기지와의 결합력을 높임으로써, 900℃ 이상의 초고온에서도 크리프, 피로, 산화, 부식 등 입계균열 파손에 대하여 저항성을 크게 향상시킴과 동시에 시간과 비용을 절약할 수 있는 효과가 있다.
- [0015] 또한 적절한 시효처리 온도 범위에 의해 라멜라 형태의 탄화물이 아닌 판상모양의 안정한 계면을 갖는 탄화물의 석출을 유도하여 균열생성과 전파를 효과적으로 억제함으로써, 특히 크리프에 대한 저항성을 크게 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 종래 열처리 공정을 나타내는 도표
- 도 2는 본 발명에 따른 열처리 공정을 나타내는 도표
- 도 3은 종래의 열처리 방법 및 본 발명의 열처리 방법에 의해 얻어진 합금의 미세조직을 각각 비교한 주사전자현미경(SEM) 사진으로써,
- 도 3a는 종래의 열처리 방법에 의해 얻어진 합금의 미세조직 사진
- 도 3b는 본 발명의 열처리에서 1100℃까지 서냉하여 30분 시효처리한 Haynes 230 합금의 미세조직 사진
- 도 3c는 본 발명의 열처리에서 1100℃까지 서냉하여 2시간 시효처리한 Haynes 230 합금의 미세조직 사진
- 도 3d는 본 발명의 열처리 방법에서 벗어난 조건으로서, 800℃까지 서냉하여 2시간 시효처리한 Haynes 230 합금의 미세조직 사진
- 도 4는 Haynes 230 합금을 이용하여 종래 열처리 방법에 의해 얻어진 Std 시편과 본 발명의 열처리 방법에서 벗어나 800℃까지 서냉하여 2시간 시효처리한 S800-120 시편, 본 발명의 열처리 방법에 의해 1100℃까지 서냉하여 각각 2시간과 30분 시효처리한 S1100-120, S1100-30 시편들의 900℃ 항복강도, 인장강도 및 균일 연신율을 각각 나타낸 그래프
- 도 5는 Haynes 230 합금을 이용하여 종래 열처리 방법에 의해 얻어진 Std 시편과 본 발명의 열처리 방법에서 벗

어나 800℃까지 서냉하여 2시간 시효처리한 S800-120 시편, 본 발명의 열처리 방법에 의해 1100℃까지 서냉하여 각각 2시간과 30분 시효처리한 S1100-120, S1100-30 시편들의 900℃/40MPa 조건에서의 초고온 크리프실험 결과 그래프

도 6은 종래의 열처리 방법 및 본 발명의 열처리 방법에 의해 얻어진 합금의 900℃/40MPa 조건에서의 초고온 크리프 시험 후 파면을 비교한 주사전자현미경 (SEM) 사진으로써,

도 6a는 종래 열처리 방법에 의해 얻어진 합금의 파면 사진

도 6b는 본 발명의 열처리에서 1100℃까지 서냉하여 30분 시효처리한 Haynes 230 합금의 파면 사진

도 6c는 본 발명의 열처리에서 1100℃까지 서냉하여 2시간 시효처리한 Haynes 230 합금의 파면 사진

도 6d는 본 발명의 열처리 방법에서 벗어난 조건으로서, 800℃까지 서냉하여 2시간 시효처리한 Haynes 230 합금의 파면 사진

도 7은 종래의 열처리 방법 및 본 발명의 열처리 방법에 의해 얻어진 합금의 900℃/40MPa 조건에서의 초고온 크리프 시험 후 응력축에 평행한 방향의 절단면을 나타내는 주사전자현미경 (SEM) 사진으로써,

도 7a는 종래 열처리 방법에 의해 얻어진 합금의 절단면 사진

도 7b는 본 발명의 열처리에서 1100℃까지 서냉하여 30분 시효처리한 Haynes 230 합금의 절단면 사진

도 7c는 본 발명의 열처리에서 1100℃까지 서냉하여 2시간 시효처리한 Haynes 230 합금의 절단면 사진

도 7d는 본 발명의 열처리 방법에서 벗어난 조건으로서, 800℃까지 서냉하여 2시간 시효처리한 Haynes 230 합금의 절단면 사진

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명에 따른 크리프 특성을 크게 향상시킨 텅스텐 함유 초내열합금의 열처리 방법 및 그에 의한 합금의 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조로 하여 상세히 설명한다. 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다.

[0018] 이하 본 발명의 실시예는 먼저 니켈기 합금의 주요 손상원인인 이를 극복하는 방법을 상세하게 제시하고, 이어서 상기 방법을 구현하는 열처리 공정을 설명할 것이다. 이때, 설명의 편의를 위하여 니켈기 합금의 주요 손상원인인 크리프, 피로, 산화부식균열 등은 입계손상이라고 정의한다.

[0019] 니켈기 합금의 주요 손상원인인 입계손상은 모두 취약한 결정립계를 따라 균열이 주로 생성되고 전파한다. 이에 따라, 입계 자체의 에너지를 낮추고, 균열진정 노정을 늘리며, 입계에 석출되는 석출상, 예컨대 탄화물의 형상과 특성을 변화시킨다면, 입계손상의 저항성을 높일 수 있다. 본 발명의 실시예는, 위에서 언급한 입계 에너지를 낮추고, 균열진정 노정을 늘리며 탄화물의 형상과 특성을 변화시키기 위해서, 파형(serration type)의 결정립계를 형성하는 것을 제시한다. 파형의 결정립계는 다음과 같은 이유에 의해 입계손상에 대한 저항성을 증대시킨다.

[0020] 먼저, 결정립간의 어긋남(misorientation) 정도를 낮추어 기지와의 결합력이 증가하고 동시에 입계를 따르는 균열의 진정 노정을 길게 한다. 또한, 결정립계에 석출되는 탄화물은 밀도가 낮고 안정된 계면에너지를 갖는 판상 모양을 갖는다. 이에 따라 본 발명의 실시예는 파형의 결정립계를 형성하여 판상의 석출물을 유도하는 방법을 제시한다.

[0021] 파형 입계의 발생에 대한 기구는 여러 가지가 있으나, 입계 스스로가 온도에 따라 총 에너지를 낮추기 위해 형상을 변화시킨다는 것이 일반적으로 알려지고 있다. 즉, 고온 영역에서는 결정립간 어긋남보다는 표면에너지의 영향이 커서 표면적을 가능한 작게 하기 위해 직선형의 입계가 발달한다. 중간온도 영역 이하에서는 상대적으로 결정립간 어긋남이 중요하므로 입계가 결정학적으로 유리하게 배열되도록 여러 개의 세그먼트(segment)로 분리되는 파형입계가 발생한다고 보고되고 있다. 이러한 파형 입계의 발생 기구를 고려하여, 본 발명의 니켈기 내열합금에서 파형입계를 얻기 위해서는 다음과 같은 조건들을 필수적으로 갖추어야 한다.

[0022] 첫째로, 입계에서의 탄화물 석출은 최대한 지연되어야 한다. 왜냐하면, 탄화물은 결정립계 고정효과(pinning effect)로 입계의 움직임에 방해되고, 이미 석출된 탄화물들은 그 특성(밀도, 모양 등)을 개선하기 어렵기 때문

이다. 따라서 탄소의 과포화는 최소화되어야 한다. 둘째로, 입계가 스스로 움직여서 평형상태에 근접할 수 있도록 충분한 시간과 온도를 부여해야 한다.

[0023] 본 발명의 실시예는 위의 조건들을 충족하기 위하여, 니켈기 합금을 탄화물이 용해, 고용되는 고온영역에서 일정한 시간 동안 유지한 후, 결정립간 어긋남이 중요하게 되는 중간온도 이하까지 서냉하는 방법을 제시한다. 더불어, 상기 방법은 파형 입계의 생성과 동시에 니켈기 합금에서 요구되는 기본적인 특성은 그대로 유지하였다. 이에 따라 기존에 비해 열처리 방법이 간단하고 본 발명의 목적에 부합하는 새로운 열처리 방법을 제안한다.

[0024] 본 발명은 여러 가지 조건의 열처리 시험을 통해 바람직한 파형 입계를 유도하는 최적의 열처리 조건을 찾아내었다. 구체적으로 그 조건을 살펴보면, 용체화 처리를 위하여 고온영역에서 소정시간 동안 유지한 후, 시효처리를 위한 중온영역까지 서냉한 다음, 중온 온도에서 약간의 시효처리를 실시한 후 그대로 공냉한다. 이때 중온영역까지의 서냉은 5~10℃/분의 범위에서 수행한다.

[0025] 본 발명의 열처리 공정을 종래의 방법과 비교하면 다음과 같다. 종래에는 도 1에 도시한 바와 같이, 1232℃의 고온영역에서 1시간 이상 용체화 처리를 한 후, 곧바로 실온까지 수냉(약 360℃/초)하였다. 하지만, 본 발명은 종래 열처리 방법보다 더 높은 온도에서 용체화 처리를 한 후 곧바로 중온영역까지 서냉한 다음, 짧은 시간 동안 시효처리 하는 열처리 방법이다.

[0026] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 열처리 공정을 나타내는 도표이다. 여기서, 열처리 온도영역 및 열처리 시간은 열처리를 수행되는 대표적인 조건을 예시한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 이때 대상소재는 텅스텐을 함유한 니켈기 합금 Haynes 230 압연재를 사용하였다.

[0027] 도 2를 참조하면, 본 발명의 열처리 방법은 먼저 용체화 처리를 위하여 고온영역인 1260~1280℃에서 용체화 처리시간, 예컨대 1~2시간을 유지한다. 그 후, 시효처리 온도(1100~1150℃)인 중온영역까지 5~10℃/분의 속도로 서냉한다. 이어서, 시효처리 온도인 1100~1150℃에서 시효처리 시간 5분~10시간을 유지한 후, 공냉(약 100℃/분)하여 열처리를 종결한다. 여기서, 파형의 입계는 중온영역까지 분당 5~10℃로 서냉하는 과정에 형성되기 시작하여 시효처리 구간에서 완성된다. 또한, 용체화 처리시간은 본 발명의 목적에 부합하여 상기 합금에서 균질화 처리가 충분하게 일어나는 즉, 소재 내의 탄화물을 충분히 용해하고 편석대를 제거하며, 아울러 결정립 성장이 충분히 발생하여 취약한 결정립계 면적을 줄일 수 있을 정도의 시간을 말하며, 시효처리 시간은 본 발명의 목적에 부합하여 완전한 파형 결정립계가 시편 전체에 균일하게 생성하도록 유도하고, 파형 결정립계에 만일 탄화물이 석출하더라도 판상의 안정된 탄화물이 적당하게 석출되는 시간을 말한다.

[0028] 본 발명에 있어서, 용체화 처리 후 곧바로 시효처리 온도까지 서냉함에 있어 분당 5~10℃로 한정된 이유는 냉각속도가 분당 10℃를 초과할 경우 결정립계가 파형으로 될 수 있는 충분한 시간적 여유가 없어 탄화물이 먼저 석출되기 때문에 파형입계를 얻을 수가 없기 때문이다. 또한, 냉각속도가 분당 5℃ 미만일 경우 입내 탄화물이 조대화 되고, 고용강화효과가 크게 떨어져, 초고온 기계적 강도가 저하될 우려가 있다.

[0029] 한편, 용체화 처리 후 그 온도에서 실온까지의 온도영역의 전 범위에서 분당 10℃ 이하로 서냉할 경우, 완전한 파형입계 생성이 부족하고, 안정된 판상의 탄화물 석출이 미흡하여 입계파단 저항성의 개선이 크지 않다. 만일 용체화 처리 후 그 온도에서 본 발명의 시효처리 온도가 아닌 다른 온도구간에서 분당 5~10℃로 서냉할 경우 파형 입계와 안정된 판상의 탄화물의 생성이 충분하게 구현되지 않는다.

[0030] 또한, 본 발명에 있어서, 용체화 처리 후 곧바로 서냉하여 도달하는 시효처리 온도를 1100~1150℃로 한정된 이유는 1150℃를 초과할 경우 서냉하는 온도 구간이 충분하지 않아 높은 분율의 파형입계 생성이 유도되지 않는다. 또한, 시효처리온도가 1100℃ 미만일 경우 서냉하는 동안 불연속 석출과정(DP: Discontinuous Precipitation)에 의하여 라멜라 형태의 탄화물이 입계에 석출하기 시작한다. 이는 상기한 배경이 되는 기술에서도 설명한 바와 같이 텅스텐을 함유한 니켈기 합금에서 주로 발생하는 현상이기도 하다. 이러한 입계 근처의 라멜라 형태의 탄화물은 크리프 시험 도중에 쉽게 균열이 발생하여 합금의 입계균열 저항성을 크게 저하시킨다. 따라서 시효처리 온도가 1100℃ 이상이 되어야만 입계 근처에서 라멜라 형태의 탄화물의 생성이 저지된다.

[0031] 한편, 시효처리 시간이 5분~10시간으로 한정된 이유는 시효처리 시간이 5분 미만일 경우 시간이 충분하지 않아 시편 전체에 완전한 형상의 파형 결정립계가 나타나지 않기 때문이다. 반면, 시효처리 시간이 10시간을 초과할 경우, 입내 및 입계 탄화물이 조대화되어 탄소에 의한 고용강화효과가 떨어지고, 고온에서 사용할 경우 초기 미세한 탄화물 석출의 축진이 억제되어 고온 강도를 열화시키기 때문이다.

[0032] <실험 예>

[0033] 도 3은 종래의 열처리 방법 및 본 발명의 열처리 방법에 의해 얻어진 합금의 미세조직을 각각 비교한 주사전자 현미경(SEM) 사진이다. 종래 열처리는 1232℃/1시간 정도로 용체화 처리하고 실온까지 수냉(약 360℃/초)하였다. 도 3a에 도시한 바와 같이, 종래 합금의 미세조직은 직선 형태의 결정립계와 결정립계에 간혹 얇은 필름형태의 탄화물이 석출됨을 알 수 있다. 이때의 결정립 크기는 80~100 μ m임을 확인하였다.

[0034] 본 발명의 실시예에 의한 열처리는 상기한 바와 같이, 1280℃/2시간 정도로 용체화 처리하고, 곧바로 시효처리 온도인 1100℃까지 5~10℃/분의 속도로 서냉한 다음 1100℃ 온도에서 30분 혹은 2시간 유지 후 약 100℃/분의 속도로 공냉하였다.

[0035] 도 3b와 도 3c에 의하면, 본 발명의 실시예에 의한 미세조직은 파형입계가 잘 발달되어 있으며, 결정립계에 계면에너지가 낮은 안정한 관상의 탄화물이 석출되어 서로 떨어져 배치됨을 알 수 있었다. 이때의 결정립 크기는 통상의 열처리에 의해 얻어진 조직보다 조대한 230~260 μ m이었다. 따라서 본 발명의 열처리에 의해서 취약한 결정립계 면적이 작아져 그만큼 입계손상의 정도가 줄어드는 추가적인 효과가 있다. 한편, 도 3d는 본 발명의 열처리 조건에서 벗어난 실시예에 의한 미세조직을 나타낸다. 열처리는 1280℃/2시간 정도로 용체화 처리하고, 곧바로 800℃까지 5~10℃/분의 속도로 서냉한 다음 800℃ 온도에서 2시간 유지 후 약 100℃/분의 속도로 공냉하였다. 비록 파형 결정립계가 생성되었지만, 일부 입계에서 불연속 석출과정(DP)에 의한 취약한 라멜라 형태의 탄화물이 관찰된다.

[0036] 이하에서, 도 4에서와 같이 종래 열처리 방법에 의해 제조된 합금의 특성과 본 발명의 열처리 방법에 의해 제조된 합금의 특성을 비교하여 살펴보기로 한다.

[0037] 도 4는 종래 열처리 방법과 본 발명의 열처리 방법에 따라 얻어진 Haynes 230 합금의 900℃ 인장 시험을 실시하여 항복강도, 인장강도 및 균일 연신율을 각각 나타낸 그래프이다. 종래의 열처리 방법에 의해 얻어진 종래의 합금은 'Std'로 표시되었고, 800℃까지 서냉하여 120분 시효처리한 Haynes 230 합금은 'S800-120'으로 표시되었다. 한편, 본 발명에서와 같이 1100℃까지 서냉하여 30분과 120분 시효처리한 Haynes 230 합금은 각각 'S1100-30'과 'S1100-120'으로 표시하였다. 도 4에서 알 수 있듯이 본 발명의 합금은 종래의 합금(Std)과 본 발명의 범위를 벗어나 열처리된 합금(S800-120)에 비해 강도와 연성 모두 크게 개선된 것을 확인할 수 있으며, 특히 1100℃의 온도에서 30분 시효처리를 한 본 발명의 합금의 경우 강도 인장강도 206MPa, 균일 연신율이 2.69%로 가장 우수하게 나타났다. 이는 파형 결정립계가 최종 파단까지 입계균열 전파에 대한 저항성이 우수하기 때문이다. 한편, 본 발명의 범위를 벗어나 열처리된 합금(S800-120)은 비록 파형 결정립계가 유도되어 종래의 합금 대비 균일 연신율이 크게 개선되었다 할지라도, 라멜라 형태의 탄화물이 입계에 걸쳐 약 10% 정도 생성되어 강도가 크게 저하되는 것을 알 수 있다.

[0038] 도 5는 종래 열처리 방법과 본 발명의 열처리 방법에 따라 얻어진 Haynes 230 합금의 초고온 크리프 곡선이다. 크리프 시험은 900℃의 온도, 응력 40MPa에서 실시하였다.

표 1

시험편		크리프 수명(hr)	최소 크리프 변형 속도 (/sec)	크리프 파단 변형률(%)
종래	Std	579	8.9×10^{-7}	13.9
본 발명의 예	S1100-30	1633	6.8×10^{-7}	16.4
	S1100-120	1704	4.1×10^{-6}	24.7
본 발명에서 벗어난 예	S800-120	553	9.8×10^{-7}	22.5

[0040] 도 5 및 상기 표 1의 종래 열처리 방법과 본 발명의 열처리 방법에 따른 900℃/40MPa 초고온 크리프실험 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명의 열처리에 의해 얻어진 'S1100-30'과 'S1100-120' 시험편들은 종래의 시험편(Std) 대비하여 크리프 수명은 무려 약 180% 이상(종래 시험 대비 수명 약 2.9배) 증가하였으며, 크리프 변형량도 크게 향상되었다. 한편, 본 발명에서 벗어난 범위에서 열처리된 'S800-120' 시험편은 결정립계는 비록 파형화되어 균열 전파 저항성의 향상으로 크리프 연신율은 종래의 시험대비 크게 개선되었지만, 라멜라 형태의 입계 탄화물 때문에 크리프 변형속도가 증가하여 수명은 종래의 시험편보다 낮아짐을 알 수 있다.

[0041] 도 6은 종래 열처리 방법과 본 발명의 열처리 방법에 따라 얻어진 Haynes 230 합금의 초고온 크리프 시험 (900

℃/40MPa 조건) 후 파면을 나타내는 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 이때, 열처리하는 상기한 바와 같다. 도 6a에 도시한 바와 같이, 종래의 합금은 입계면이 별다른 소성변형이 없이 취약하게 분리되어 파단되었음을 확인할 수 있다. 하지만 도 6b와 도 6c에서 보듯이, 본 발명의 합금은 과형 입계면에 딩플(dimple) 및 전단(shearing) 흔적 등이 관찰되었다. 이로써 본 발명의 합금은 파단 직전까지 충분한 소성변형을 거쳐 파단 되었다는 것을 알 수 있었다. 다시 말해, 본 발명의 합금은 결정립계와 기지와의 결합력이 종래의 합금에 비해 상대적으로 높다는 것을 의미한다. 한편, 본 발명의 열처리 방법에서 벗어나 라멜라 형태의 탄화물이 입계에 상당량 존재하는 'S800-120' 합금의 파면을 도 6d에서 살펴보면, 과형 입계면에 딩플(dimple) 혹은 전단(shearing) 흔적 등이 뚜렷이 관찰되지 않는다.

[0042]

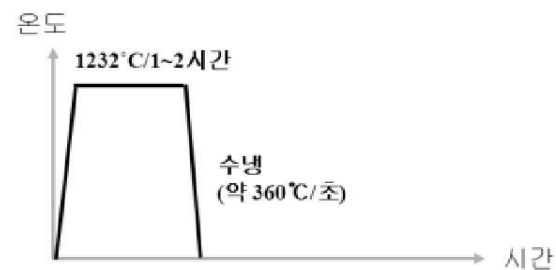
도 7은 종래 열처리 방법과 본 발명의 열처리 방법에 따라 얻어진 Haynes 230 합금의 초고온 크리프 시험(900℃/40MPa 조건) 후, 응력축에 평행한 방향의 절단면을 나타내는 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 도 7a에 도시한 바와 같이, 종래의 열처리 방법에 의한 합금은 게이지 내에 입계균열의 밀도가 상당히 높고, 반듯한 입계를 따라 균열전파 양상이 매우 두드러지게 나타난다. 반면, 본 발명의 열처리 방법에 의한 과형입계 합금은 도 7b와 도 7c에서 도시한 바와 같이, 입계균열 전파가 과형입계에 의해 지연되고 균열밀도가 상당히 낮음을 알 수 있다. 한편, 본 발명의 열처리 방법에서 벗어나 라멜라 형태의 탄화물이 입계에 상당량 존재하는 'S800-120' 합금의 절단면을 도 7d에서 살펴보면, 취약한 라멜라 형태의 탄화물들이 균집하는 불연속 석출과정(DP) 영역의 계면에서 크리프 시험 도중에 쉽게 균열이 발생하여 파단되는 것을 알 수 있다.

[0043]

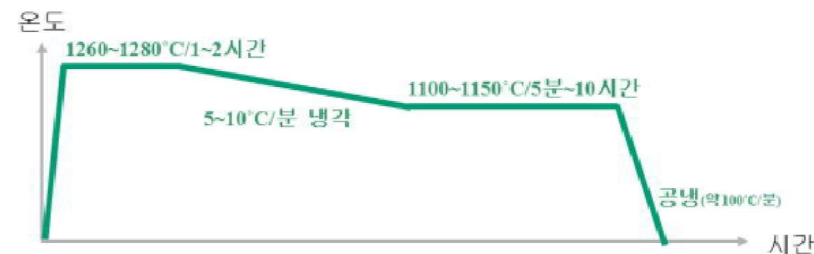
이상과 같이 본 발명에 따른 크리프 특성을 크게 향상시킨 텅스텐 함유 초내열합금의 열처리 방법 및 그에 의한 합금에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 당업자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 물론이다.

도면

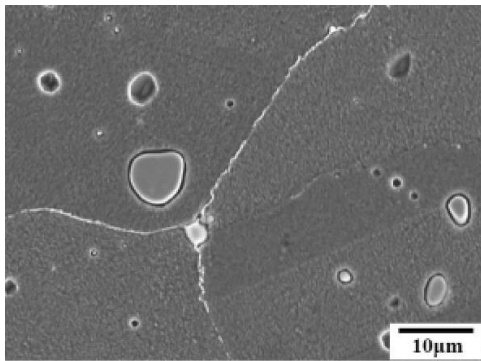
도면1



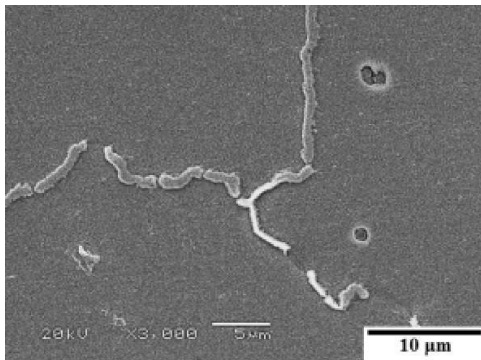
도면2



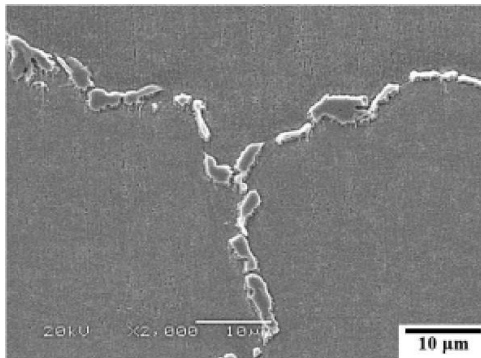
도면3a



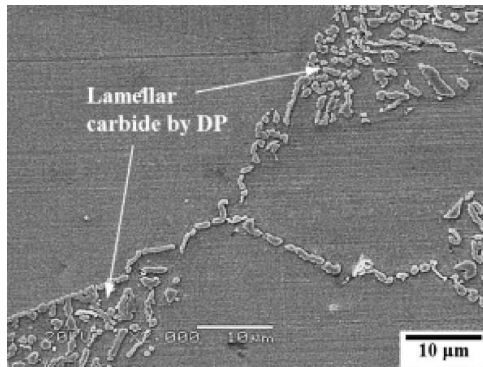
도면3b



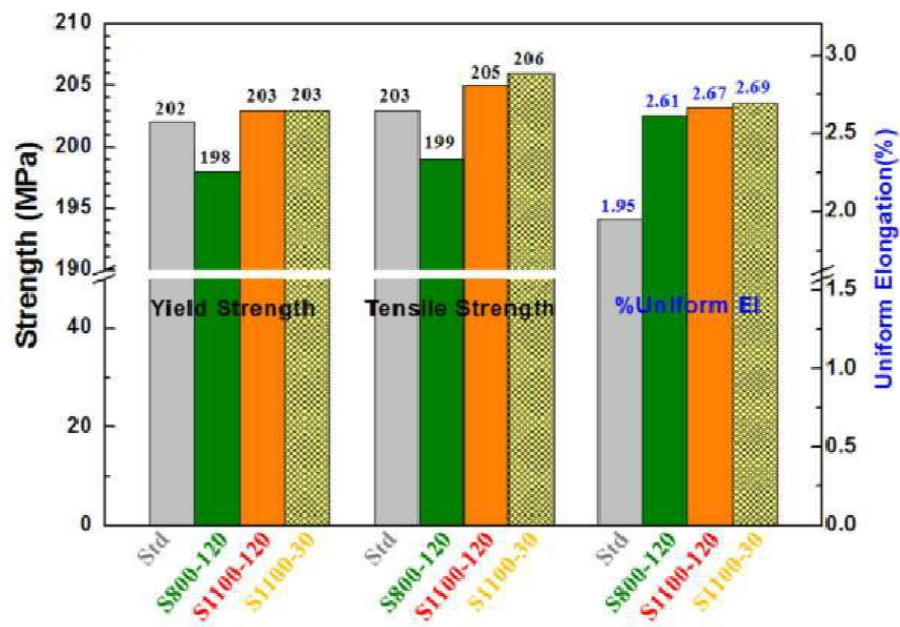
도면3c



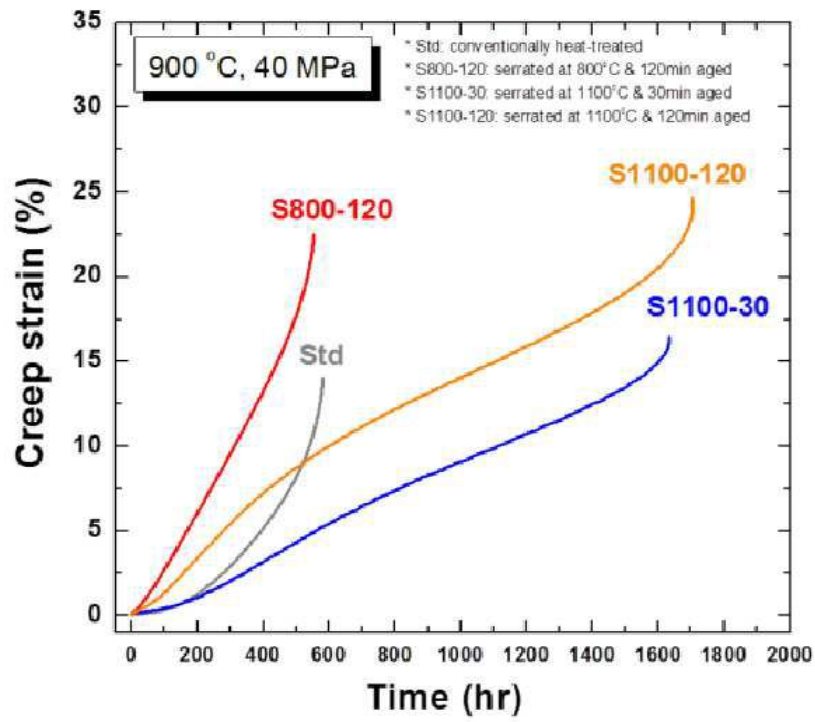
도면3d



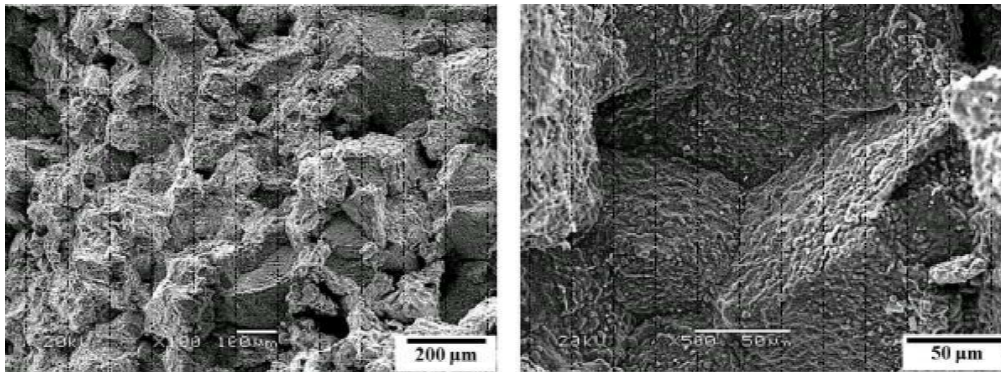
도면4



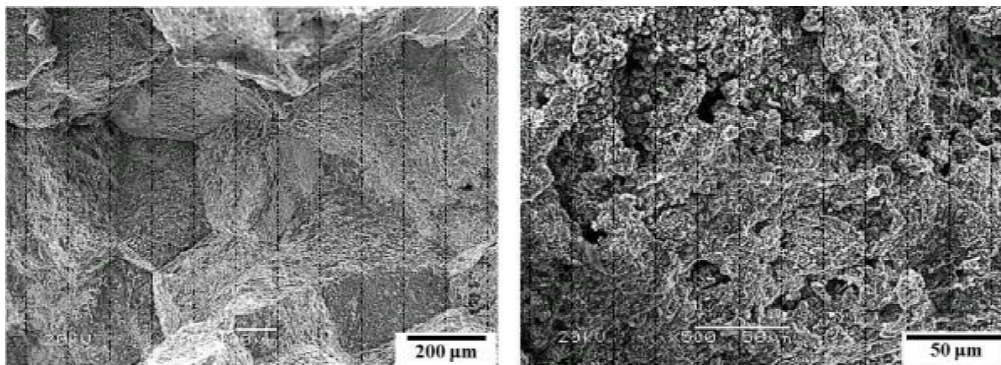
도면5



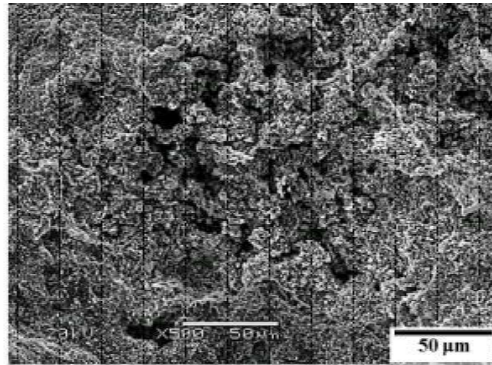
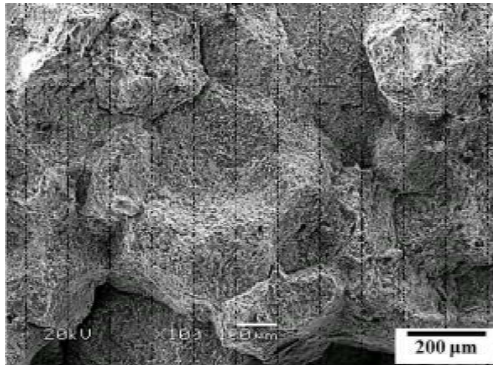
도면6a



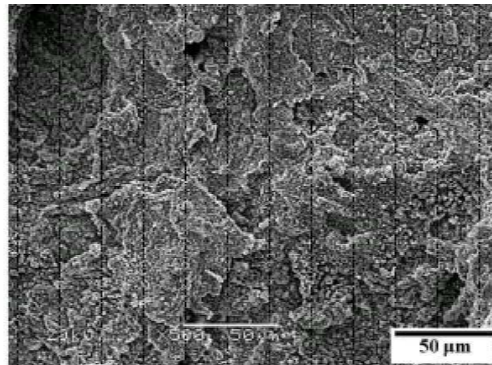
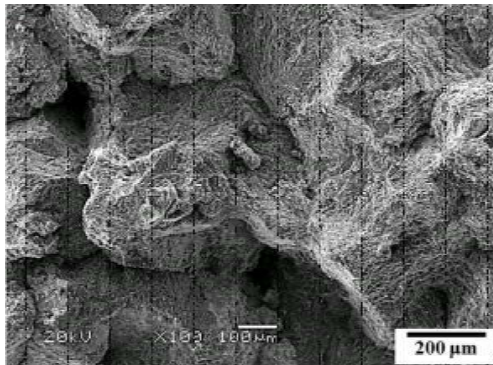
도면6b



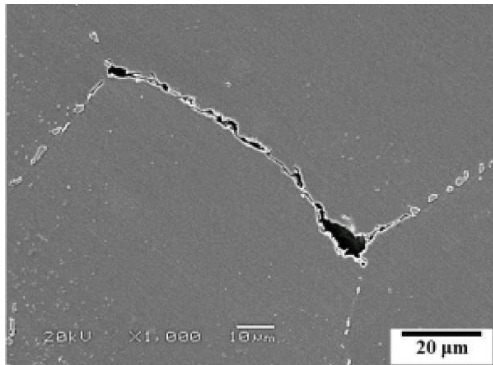
도면6c



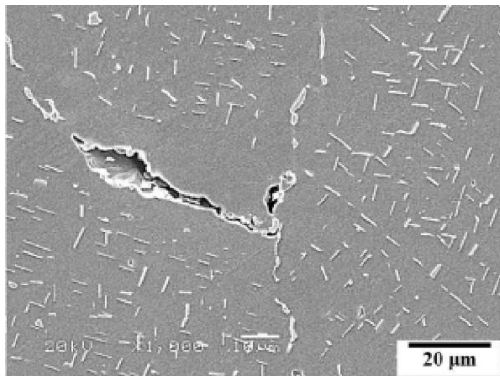
도면6d



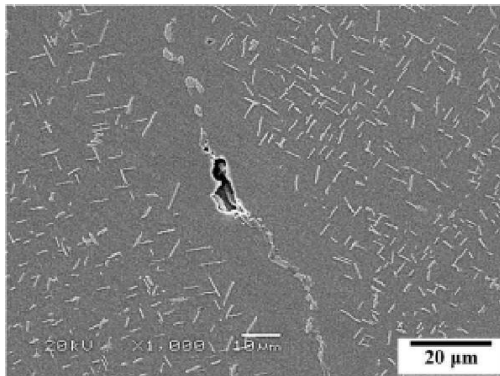
도면7a



도면7b



도면7c



도면7d

