(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C22C 19/07

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0199449
(24) 등록일자 1999년03월05일

(21) 출원번호 10-1996-0078443
(22) 출원일자 1996년12월30일
(65) 공개번호 특1998-0059107
(43) 공개일자 1998년10월07일

(73) 특허권자 주식회사금강 정종순
서울특별시 서초구 서초동 1301-4
(72) 발명자 강환섭
경기도 성남시 분당구 이매동 이매한신아파트 206동 501호
박경지
경기도 수원시 권선구 구운동 462
(74) 대리인 허상훈

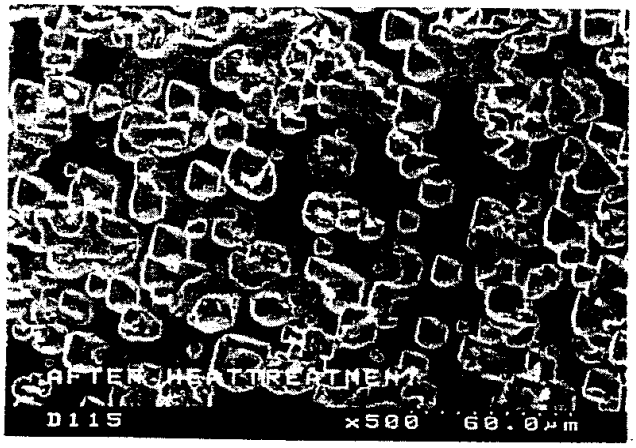
심사관 : 박기학

(54) 코발트 기초 내열합금

요약

본 발명은 유리면 제조용 스피너휠의 소재로 사용되는 코발트 기초 내열합금 조성에 관한 것으로서, 특히 진공용융 및 진공주조에 적합한 합금조성을 위해 Co, Cr, Ni, W의 기본합금조성에 Mn, Si를 첨가하여 탈산효과 및 유동성을 조절하고 기타 첨가원소로 종래의 비싼 희토류금속(Y) 및 Ta, Hf, B 대신에 Nb, Ti, V, Zr, C, Si 원소를 첨가하고 불순물 허용범위를 확대하여 적절한 합금으로 조성하므로써, 기포발생에 의한 주조결함을 방지하고 Nb, Cr의 시멘타이트계 결정상이 합금내에 균일하게 산재되어 3차원적 망상구조인 강력한 웹(Web)을 구성하여 이 결정상을 텅스텐 카바이드 및 Zr를 핵으로 한 Co, Ni의 오스테나이트 조직이 강력히 지지하고 있어 고온 강도 및 고온 내마모성, 고온 내산화성이 우수한 코발트 기초 내열합금에 관한 것이다.

대표도



명세서

도면의 간단한 설명

제1도는 본 발명에 따른 코발트 기초 내열합금을 용제화처리한 다음 에이징 처리한 후의 전자현미경 사진이고,

제2도는 본 발명의 합금의 조직사진이며,

제3도는 본 발명의 합금의 조직사진의 조성분포를 부분확대한 이미지 사진이며,

제4도는 본 발명의 합금의 조직내의 수직상 조직에 대한 크롬의 분포를 나타낸 사진이며,

제5도는 본 발명의 합금의 조직내 수지상 조직에 대한 니오븀의 분포를 나타낸 사진이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유리면 제조용 스피너휠의 소재의 사용되는 코발트 기초 내열합금 조성에 관한 것으로서, 특히 진공용융 및 진공주조에 적합한 합금조성을 위해 Co, Cr, Ni, W의 기본합금조성에 Mn, Si를 첨가하여 탈산효과 및 유동성을 조절하고 기타 첨가원소로 종래의 비싼 희토류금속(Y) 및 Ta, Hf, B 대신에 Nb, Ti, V, Zr, C, Si 원소를 첨가하고 불순물 허용범위를 확대하여 적절한 합금으로 조성하므로써, 기포발생에 의한 주조결함을 방지하고 Nb, Cr의 시멘타이트계 결정상이 합금내에 균일하게 산재되어 3차원적 망상구조인 강력한 웹(Web)을 구성하여 이 결정상을 텅스턴 카바이드 및 Zr를 핵으로 한 Co, Ni의 오스테나이트 조직이 강력히 지지하고 있어 고온 강도 및 고온 내마모성, 고온 내산화성이 우수한 코발트 기초 내열합금에 관한 것이다.

일반적으로 유리섬유는 높은 속도로 회전하는 스피너휠에 다수의 구멍이 뚫린 벽을 통해 용융된 유리가 원심력에 의해 통과되면서 형성된다.

스피너는 통상 약 1100 ℃의 온도에서 2000 rpm의 속도로 작동되며 섬유가 조그만 다공벽을 통해 나올 수 있는 고속회전이기 때문에 고온에서의 높은 파괴 강도, 용융유리에 대한 높은 부식저항성이 요구된다.

이러한 스피너휠에 사용되는 종래의 코발트 기초 내열합금은 합금의 성분이 중량비로 보통 Cr 30%, Ni 13%, W 10%, Ta 2%, Co 나머지의 조성이며 기타 1% 이하의 실리콘 및 약 0.5% 이하의 탄소 그리고 Zr, B, Y 등이 종류에 따라 약간씩 포함되어 있다.

그러나, 이러한 합금은 고속 회전하는 스피너휠의 요구되는 기계적 강도를 만족시킬 수 없었으므로 더 높은 응력파괴성질 및 부식저항성이 필요하였으며 이러한 요구조건을 만족시키기 위하여 미국특허 제 4620324 호 및 제 4904290 호의 합금이 제시되어 있다. 그렇지만 상기 특허의 이들 합금에서는 Ta 및 Y, B 등 국내에서는 구입이 어렵고 고가인 금속을 포함하고 있으며, 특히 시중에서 판매되고 있는 금속에 불순물로 섞여있는 Hf을 포함하지 않는 것을 특징으로 하고 있으며, 종래보다 내마모성, 내산화성 등이 향상되었으나, 여전히 가혹한 조건에서 유리면을 장시간 연속 제조하는 데는 한계점이 노출되었다.

이런 문제점을 해결하기 위해, 본 출원인에 의해 개발된 국내특허공고 제 94-8942 호의 코발트 기초 내열합금이 알려져 있는 바, 이 기술에 따르면 고온강도와 고온 내산화성 그리고 고온유리부식 저항성을 가지는 것을 특징으로 하는 합금으로서, 유리섬유 형성용 스피너휠에 적용하여 장시간 성능을 발휘하는데 적합하며 특히 공기용융 주조로서 제작되는 코발트 기초 내열합금을 제공하고 있다.

이러한 합금은 대기용해 및 대기주조에 의한 주조방법으로서 주물의 표면이 거칠고 용해중 용탕에 침입된 산소에 의해 고화(solidification)중에 조직내에 미세한 기포를 남기는 주조결함을 유발시킬 수도 있었다.

즉, 이 온도 범위의 합금액상(liquid phase)은 대기중의 산소 및 질소가 용탕내에 과다 침입하여 산화물 또는 질화물 형태로 불안정하게 존재하다가 주형에 주입시 결정화되지 않고 환원반응과 함께 기포를 발생시켜 합금의 결합력을 약화시키고 고온 항복강도를 저하시키는 원인이 되기도 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러므로, 본 발명은 위와 같은 종래의 코발트 기초내열 합금에서 나타나는 제반문제점들을 개선하기 위하여, Co, Cr, Ni, W의 기본합금조성에 Mn, Si를 첨가하여 탈산효과 및 유동성을 조절하고 기타 첨가원소로 종래의 비싼 희토류금속(Y) 및 Ta, Hf, B 대신에 Nb, Ti, V, Zr, C, Si 원소의 첨가와 불순물 허용범위를 확대하여 기포발생에 의한 주조결함을 방지하고 3차원적 망상구조인 강력한 웹(Web)을 오스테나이트 조직이 강력히 지지하는 구조의 합금으로서 고온강도, 고온내마모성 및 고온 내산화성이 우수한 합금을 제공하는데 그 목적이 있다.

또한, 이러한 합금제조시 진공용융 및 진공주조법을 적용하여 합금원소의 개선과 더불어서 용해방법, 주조방법 및 열처리방법을 개선하므로써 물성을 향상시키고 불순물의 허용범위를 확대하여 리싸이클이 용이하도록 한 새로운 코발트 기초내열 합금을 제공하는데 또다른 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 진공용해 및 진공 주조방법에 의한 수퍼 알로이인 코발트 기초내열 합금에 있어서 희토류금속을 포함하지 않으면서 불가피한 불순물을 제외하고는 다음 표1과 같은 중량%로 구성된 것을 그 특징으로 한다.

[표 1]

원소	범위	원소	범위	원소	범위	원소	범위
Cr	25-33%	Nb	2.5-4.8%	Si	0.1-0.3%	V	0.05-0.8%
Ni	9-12	Zr	0.1-0.3%	Mn	0.1-0.3%	Co	나머지
W	6-12	C	0.6-1.0%	Ti	0.1-0.3%		

이러한, 본 발명의 합금은 다음 표 2와 같은 함량의 불순물을 선택적으로 포함하는 것을 특징으로 한다.

[표 2]

불순물	범위	불순물	범위
S	0.06이하	Hf*	*표시성분은 총합중량으로 2.6%이하
Al	0.07%이하	Ta*	
Fe	0.7%이하	Y*	
P	0.01%이하		

이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본발명은 코발트 기초 스텔라이트계 수퍼알로이 합금으로서 중량% 기준으로, 코발트 약 40-50%, 크롬 25-30%, 니켈 9-12%, 텅스텐 6-12%, 니오븀 2.8-4.8%, 지르코늄 0.1-0.3%, 카본 0.6-1%, 실리콘 0.1-0.3%, 망간 0.1-0.3%, 티타늄 0.1-0.3%, 바나늄 0.1-0.8%를 갖는 11원소 합금을 기본으로 하며, 불순물로서 0.06% 이하의 유황, 0.07% 이하의 알루미늄, 0.7% 이하의 철, 총합중량으로 2.6% 이하의 Hf, Y, Ta금속이 불순물로서 포함되어도 기계적 성질에 큰 영향이 없다.

이러한, 본 발명의 성분조성을 위와같이 한정하는 이유를 설명하면 다음과 같다.

Cr은, 뛰어난 고온 내산화성을 확보하는데 필요한 오스테나이트를 구성하는 성분이며, 함유량이 25%이하일때는 고온 내산화성을 확보할 수 없으며, 35%를 넘으면 고온강도 및 인성이 급격히 떨어지게 되므로 25~35%로 사용한다.

Ni는 Cr과 공존하여 고온강도를 향상시키며 더우기 오스테나이트계를 구성하기 때문에 안정화를 기하며 동시에 가공성을 향상시키는 작용을 하는 것으로서 9%이상은 되어야 좋으며 다량 첨가시 비용상승을 초래하므로 12%까지 사용하면 된다.

W(텅스턴)은 C(탄소)와 결합하여 고융점 탄화물인 MC형 탄화물을 형성하고 일반적으로 M_7, C_3형과 $M_{23}C_6$형의 저융점 탄화물의 형성을 억제한다. 또 이것은 오스테나이트계에 고용체를 형성하여 고온강도를 향상시켜 강화시키는데, W의 함유량이 6% 미만일때는 앞서 설명한 효과를 얻을 수 없으며 안정화가 곤란하고, 또 일반적으로 12%를 넘으면 고온 내산화성이 급격히 떨어지고, 인성이 약하게 되므로 2~12%내의 범위가 적당하다.

특히, 본 발명에서는 Mn과 Si를 첨가하여 탈탄산 효과와 유동성을 조절하였는 바, Mn이 0.3% 보다 과량이거나 Si가 과량 함유되면 취성이 높아져 주조후 냉각시에 크랙발생의 우려가 있다.

또한, Nb는 고온에서의 조직안정을 위해 첨가되며 과량이면 주조비용증가 및 고온피로 파괴의 원인이 되고, Zr는 용탕내의 탈산을 위한 성분으로 과량이면 지르코니아의 불순물 형태로 합금에 존재할 우려가 있다.

C(탄소)는 이 합금의 조직내에 고용체를 형성한다. 즉 Cr, W, Nb와 결합하여 탄화물을 형성한다. 또 조직결정립(GRAN) 및 조직결정립간의 결합을 강화시켜 고온강도를 향상시키며 용접성과 주조성을 개선하는 작용을 하는데, 1%를 초과하면 인성이 약해지게 되며 0.6% 보다 적을 때는 상기의 작용을 하지 못하여 요구되는 고온강도를 가지지 못하게 된다.

또 Ti는 석출 경화강을 위해 사용되고, V는 미세조직을 위해 사용되며, 이들이 과량이면 취성이 증가할 우려가 있다.

위와같은 본 발명의 조성으로 합금을 제조하는 바, 이하 그 제조과정을 설명한다.

본 발명에 따르면 기존의 스텔라이트계에서는 산화물 또는 탄화물로서 고온에서 탄소의 분포를 균등하게 하여 경도향상 및 항장력을 향상시키기 위하여 첨가하던 희토류금속 대신 니오븀, 티타늄 카바이드, 텅스텐 카바이드, 바나늄을 적절히 배합시키고 각 합금 속의 상태도를 기초로한 용융온도 및 용융시간을 정확히 제어하고 적절한 열처리 조건을 부여하여 양질의 내열합금강을 제조하게 된다.

본 발명의 합금조성에 대한 용해는 판상 또는 입상, 그레인(grain)상의 코발트, 니켈, 크롬, 니오븀, 지르코늄, 바나듐, 티타늄 및 분말형태의 텅스텐, 카본을 상기 조성비에 준하여 계량한 다음 진공 용해가 가능한 유도전기로에서 섭씨 1,550-1,600 ℃ 승온하여 용해한다. 이 온도에서 약 20분간 유지한 다음 원통형상의 모합금을 만든다.

모합금을 진공용해하여 섭씨 1,680-1,750도 사이에서 15분간 등온 유지시켜 진공용해시킨 다음 섭씨 1,510-1,550도 사이로 용탕온도를 낮추면 액상 산화물이 환원되며 용탕내의 가스는 용해로 밖으로 분출된다. 진공용해중 진공 챔버내의 진공 압력 조정은 각각의 용해온도에 따라 상당량의 압력제어곡선을 갖고 있으며 용해온도를 높이기 위해서는 진공 챔버내를 불활성 개스로 치환하여 고온용해중 진공 압력을 500mmbar 정도 유지시키고 주입 온도에서 진공도를 높히는 것이 바람직하다.

그후, 용탕온도를 섭씨 1,510-1,550도 사이로 낮춘 상태에서 망간과 실리콘을 순차적으로 추가장입한 다음 탈산 및 용탕의 안정화를 위해 일정시간 대기한 다음 주형에 주입하여 합금을 만든다.

본 발명에 따른 합금원소 용해과정을 일구현예로 설명하면, 우선 저온 융점인 코발트와 니켈을 용해로에 장입하여 섭씨 1,500도 정도로 용해한 다음 크롬, 분말, 텅스텐, 티타늄, 바나듐, 지르코늄을 장입하고, 짧은 시간에 극격히 섭씨 1,700도 이상 승온시켜 15-20분 유지시켜 확산 용해시킨 다음 분말 카본을 장입하면 체심입방정 원소들과 탄소가 결합하여 침입형 카바이드몰이 형성된다.

그후, 용탕을 섭씨 약 1,500도 전후로 낮추면 용탕은 카바이드 결정립, 불안정한 액상 산화물 및 액상의 기지금속이 혼재하며, 이때 망간을 장입하여 탈산을 촉진시키고 실리콘을 장입하여 탈산효과와 함께 용탕의 유동성을 증진시켜 주형에 주입하면 건전한 주물을 얻을 수 있다.

모합금 지금을 만들지 않고 처녀원소를 바로 용해하여 합금을 만들 경우에는 과도한 진공상태에서 용해로 온도를 승온시키면 융점이 높은 합금원소가 액상으로 변태하지 않고 고용체로 혼재된 상태에서 용해로에서 끓어 넘쳐 건전한 용해를 할 수 없다. 이때에는 승온하기 전에 진공챔버내의 공기를 불활성 가스로 치환한 다음 용해하는 것이 바람직하며, 이때에 주로 사용되는 가스로는 질소 가스가 좋으며, 질소 가스를 사용할 경우 고온 용해중 질소 가스가 용탕내에 침입되어 액상 질화물 및 잔여 공기중 산소와 반응하여 액상 산화물을 생성시킬 수 있으므로 몰드에 주입하기 전에 이 질화물과 산화물을 환원시킬 대책이 필요하다.

여기서, 질화물은 대부분 용융온도를 떨어뜨리면 환원되고, 산화물은 온도를 떨어뜨리면 일부 환원 분출되고 일부는 용탕에 남아 있다. 그러나, 잔여 산화물은 망간과 같은 탈산제로 탈산을 할 수 있으며, 다만 망간을 장입하고 너무 많은 시간이 경과되면 다시 산소가 침입하므로 적절한 시간내에 몰드에 주입해야 한다.

본 발명에 따르면 상기 합금의 액상 질화물 또는 산화물의 환원온도는 섭씨 1,480도 전후가 적절하나 합금의 형상이 큰 경우 탕경이 없고 건전한 합금을 얻기 위해서는 섭씨 1,510-1,550도 사이에서 용탕을 환원 진정시킨 다음 몰드에 주입시키는 것이 바람직하다. 이러한 특성 때문에 모합금을 제조하지 않는 경우에는 1회 용해로 1몰드 주조 즉 용해로에서 1몰드의 합금중량 만큼 용해하여 1개의 합금만을 주조해야 정확한 합금 특성을 얻을 수 있다.

일반적으로 용해가 진행되는 과정에서 취성이 원인이 되는 과도한 카바이드물의 생성 및 결정형 산화물의 조기생성이 이루어질 수 있는 바, 이 현상을 방지하기 위해서는 용해로 내에 합금원소를 장입하는 순서가 대단히 중요하다.

우선 용융온도가 높은 고온에서 산소와 결합하여 결정립을 생성하지 않는 원소부터 용해할 필요가 있다.

따라서, 본 발명에 따른 합금의 적절한 내열 카바이드 결정립을 생성하기 위한 적정 온도는 섭씨 1,680-1,720도 정도이고, 이 용해 온도에 적합한 도가니의 소재는 지르코니아 내화물이 바람직하다.

이때, 카바이드 결정립의 생성량은 장입 탄소량 및 높은 용융점의 체심입방정 원소의 첨가량에 비례한다.

그다음으로, 용탕온도를 섭씨 1,510도 정도로 냉각시키면 확산용해상태로 되어 있던 크롬이 카바이드 결정립을 핵으로하여 체심입방 결정구조의 수지상 결정립으로 성장하기 시작하고 니오븀도 별도의 카바이드 결정립을 핵으로하여 면심입방구조의 수지상 결정립으로 성장하기 시작한다. 즉, 용탕은 코발트 및 니켈 중심의 액상, 크롬결정립, 니오븀결정립, 텅스텐 카바이드, 티타늄 카바이드가 혼합되어 있는 상태이다. 이때 온도유지시간을 길게하면 수지형 결정립들의 성장이 겨져서 주입후 조대한 조직을 형성한다. 따라서, 이 온도유지시간을 적절히 조정하면 원하는 사용목적에 부응하는 재질의 그레인(grain) 크기를 얻을 수 있다.

그리고, 바나듐 등의 원소를 추가하여 핵 생성을 많이 시키면 조밀 조직을 얻어 경도 및 내마모성을 향상시킬 수 있으나, 고온취성을 증가시킬 수도 있어 주의가 요망되고 이때에는 어닐링(annealing) 및 노말라이징(normarizing) 열처리를 반드시 행하여야 한다.

또한, 온도유지시간을 길게하여 조직이 조대해지면 취성은 양호하나 내마모성이 떨어져 노말라이징 및 석출경화 열처리(precipitate)가 요구되어진다.

본 발명에 따른 합금의 주형으로는 세라믹 몰드(uni-cast) 및 로스트 왁스주형(INVESTMENT CAST)이 바람직하게 사용될 수 있는 바, 어느 경우든 주조후 약 40분 경과한 다음 신속히 탈사해야 자연 공냉(AIR

QUENCHING)되며 조직이 조밀해진다.

세라믹 몰드에 의해 합금을 제작할 경우, 몰드의 온도는 섭씨 100-400도 정도가 좋으며 몰드를 섭씨 1,000도 전후에서 소성한 다음 냉각시켜 사용한다. 또, 국부적으로 급냉 또는 서냉시켜 냉각속도의 차이에 의해 응고조직의 미세화 또는 조대확를 얻고자 할 때는 몰드를 상온으로 완전히 냉각시킨 다음 국부적으로 몰드의 표면을 가열시켜 용탕을 주입하면 높은 주형온도에서는 조대한 조직을 얻을 수 있으며, 낮은 주형온도에는 조밀한 합금조직을 얻을 수 있다. 소성한 주형을 대기중에 냉각시킬 경우에는 주형이 냉각되는 동안 공기중 수분의 유입을 차단하여야 한다. 수분이 유입되면 합금표면에 가스공 결함을 일으키기 때문이다.

주입속도는 몰드내의 잔류가스에 의한 몰드팽창을 일으키지 않는 범위내에서 가능한 한 신속히 주입될 수 있는 방안으로 런너 및 게이트를 설계해야 한다. 게이트는 다수의 분활형 보다 한 개의 방사형게이트가 주조 결함을 없애는데 효과적이다. 다수의 게이트로 주입할 경우 용탕의 플로우 프런트(flow front)에서 크롬의 산화층이 생기고 이 산화층은 인접한 플로우 프런트와 접합응고시 산화막에 의한 탕경을 발생시킨다.

압탕은 특별히 보온대책이 필요한 바, 전술한 바와 같이 이 합금은 주입전에 과냉상태의 크롬 수지상, 니오븀수지상 및 카바이드 교용체들이 기지금속인 코발트, 니켈액상에 고용화된 상태에서 주형에 주입되는데 이는 응고시간이 대단히 짧고 유동성 역시 좋지 못하기 때문에 응고 수축량을 압탕에서 신속히 보충할 필요가 있다. 따라서 압탕의 보온이 필요하며 발열 슬리브를 사용하면 효과적이다.

한편, 인베스트먼트 주조에 의한 방법은 본 발명에 따른 합금의 성형법으로 가장 적절하며 가장 고려해야 할 점은 게이트 부분의 보온이다. 통상 인베스트먼트 주조방법은 압탕을 사용하지 않기 때문에 수축결함이 게이트 주위에 발생하기 쉽다. 따라서, 게이트를 미리 준비된 단열 세라믹파이프와 왁스를 조립하여 주형을 만든다음 왁스를 제거하는 방법이 좋다. 소성후 주입시 몰드의 온도는 섭씨 900도 전후가 적당하며 진공 챔버내에서 주입이 이루어질 경우에는 합금의 사용 목적에 따라 섭씨 600-900도가 적당하다.

이 경우 게이트는 분리형이 유리한 바, 주형의 보온성 때문에 몰드에 용탕이 충진되는 과정에서 플로우 프런트에서의 온도 하강이 적고 인점 플로우 프런트와의 접합면의 주조결함도 없다. 분리형 게이트를 설계할 경우 각각의 게이트에서의 플로우 발란스 및 단면저항을 고려하여 충진 해석을 이용함이 바람직하다.

한편, 본 발명에 따른 합금의 열처리방법은 용체화 열처리 및 석출경화 열처리가 가능하다. 용체화 열처리는 진공열처리로가 바람직하며 주물 두께 25㎜ 이하의 제품은 시간당 섭씨 200도씩 승온하며 섭씨 1,180-2,000도로 승온후 2시간 온도 유지한 다음 가스 켄칭(Quenching) 처리한다.

석출경화 열처리는 용체화 열처리 후 섭씨 900-920도 승온한 다음 20시간 온도 유지하면 니켈 코발트 오스테나이트 조직내에 분포되어 있는 텅스텐과 탄소가 카바이드 조직으로 확산 석출된다.

본 발명에 따르면, 티타늄 카바이드와 텅스턴 카바이드를 동시에 석출시키기는 매우 어려우며 티타늄이 과다하게 장입된 경우는 오버 에이징의 우려가 있으므로 미세원소의 함량조절에 특히 유의해야 한다.

제1도는 본 발명에 따른 합금을 용체화 처리한 다음 에이징 처리한 후의 전자현미경 사진이다. 이러한 도 1의 사진에서 보면, 용체화 처리후에도 크롬수지상 및 니오븀 수지상은 조직의 변화가 없고 니켈, 코발트, 조직내에 삼각형 모양의 텅스턴 카바이드몰이 조밀하게 석출되어 있는 것을 볼 수 있다.

따라서, 본 발명의 합금은 사용온도 섭씨 900-1,200도 사이에서 고온강도 및 내마모성이 우수하며 유리섬유 제조용 스피너휠의 소재로 장시간 사용할 수 있다.

또한, 제2도는 본 발명에 따른 합금의 조직사진이며 조직사진의 조성분포를 부분확대하여 이미지 처리하면 제3도와 같다. 제3도에서는 전자현미경으로 스캐닝하여 얻은 이 합금의 조성분포를 보여주고 있다. 또, 제4도와 제5도는 조직내의 수지상조직을 나타낸 것으로서, 제4도는 크롬의 분포를 나타내고, 제5도는 니오븀의 분포를 나타낸 것이다.

상기 제2도등에서 보듯이 본 발명에 따른 크롬 수지상과 나오븀 수지상이 적절히 산재되어 있고 이 수지상들이 3차원 공간에서 그물 형태의 강력한 웨브(web)를 구성하고 그 사이를 텅스턴 카바이드 및 지르코니아를 핵으로 하는 코발트 니켈의 저융점 오스테나이트 조직이 이 웨브를 강력히 지지하고 있어 강력한 내모성과 고온 강도를 갖는다. 특히 입계가 코발트, 니켈의 면심입방정 결합으로 응고가 완료되기 때문에 입계에서의 결함이 없다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하는 바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1~6]

1. 본원발명의 조성범위를 적용한 제조과정(모합금적용)

1) Co 48%, Ni 11%, Cr 28%, W 9%, Nb 2.7%, Zr 0.1%, C 0.6%, Mn 0.2%, Si 0.2%, V 0.05%, Ti 0.15%

2) Co 45%, Ni 11%, Cr 31%, W 9%, Nb 2.5%, Zr 0.2%, C 0.6%, Mn 0.3%, Si 0.2%, V 0.1%, Ti 0.1%

3) Co 45%, Ni 10%, Cr 31.9%, W 9%, Nb 2.6%, Zr 0.2%, C 0.6%, Mn 0.2%, Si 0.2%, V 0.1%, Ti 0.2%

2. 본원발명의 조성범위를 적용한 제조과정(모합금미적용)

4) Co 45.2%, Ni 10.8%, Cr 30.8%, W 9%, Nb 2.7%, Zr 0.2%, C 0.7%, Mn 0.2%, Si 0.1%, V 0.1%, Ti 0.3%

5) Co 45%, Ni 10.8%, Cr 31%, W 9%, Nb 2.8%, Zr 0.2%, C 0.6%, Mn 0.2%, Si 0.15%, V 0.05%, Ti 0.2%

6) Co 45%, Ni 10.8%, Cr 31.55%, W 8.2%, Nb 3.0%, Zr 0.2%, C 0.6%, Mn 0.2%, Si 0.2%, V 0.1%, Ti

0.15%

[비료실시예 1~8]

1. 본원발명의 조성범위를 벗어난 조성으로 제조하는 과정(모합금적용)

1) Co 47.9%, Ni 10.95%, Cr 31.2%, W 5.2%, Zr 0.25%, Ta 2.85%, Hf 0.9%, Si 0.15%, C 0.6%

2) Co 33.9%, Ni 22.1%, Cr 32.85%, W 6.2%, Zr 0.2%, Ta 3.65%, Mn 0.3%, C 0.6%, Si 0.2%

2. 본원발명의 조성범위를 벗어난 조성으로 제조하는 과정(모합금미적용)

3) Co 46.5%, Ni 12%, Cr 31.75%, W 5.1%, Ta 3.0%, Zr 0.25%, Hf 0.7%, C 0.7%

4) Co 0.27%, Ni 52.3%, Cr 26.32%, W 4.83%, C 0.51%, Fe 14.52%, Mn 1.15%, V 0.1%

3. 종래 대기용융 주조법

5) Co 48.02%, Ni 11.46%, Cr 27.19%, W 8.97%, Nb 2.21%, C 0.9%, Fe 0.3%, Mn 0.4%, Si 0.2%, Ta 0.35%

6) Co 45.64%, Ni 11.53%, Cr 30.36%, W 8.55%, Nb 1.94%, C 0.93%, Mn 0.16%, Fe 0.4%, Si 0.2%, Ta 0.12%, Cu 0.17%

4. 종래 진공용융 주조법

7) Co 47.97%, Ni 10.95%, Cr 31.24%, W 5.19%, Ta 2.97%, Zr 0.28%, Hf 0.7%, C 0.7%

8) Co 33.9%, Ni 22.15%, Cr 33.94%, W 6.2%, Ta 2.27%, Zr 0.31%, C 0.7%, Mn 0.01%, Fe 0.51%, S 0.01%

[실험예 1]

다음 표 3은 본 발명에 따른 합금을 적용하여 만든 스피너휠에 대한 시험결과로서 스피너휠 중량10kg, 사용온도 섭씨 1,150-1,200도, 스피너휠 회전수 2,250rpm, 스피너휠 외경 380mm, 후프인장하중 1,86kg/mm인 상태로 200시간 연속원주속도 47.1m/sec, 시간당 생산량 700kg, 유리면적직경 6-7.5마이크론의 품질 조건으로 회전시킨 다음 신장량을 측정하여 크리프 시험을 대신하였다.

[실험예 2]

상기 실시예 1~6 및 비교예 1~8에서 제조된 합금시료를 사용하여 상기 실험예 1과 같은 방법으로 스피너휠에 적용하여 성능을 비교하고, 그 결과는 다음 표 1에 나타내었다.

[표 3]

각각의 시료에 대한 성능비교표(유리섬유 제조용 SPINNER WHEEL에 적용)

시료번호	사용시간	변형량 (%)
실시예 1	207시간	0.52
실시예 2	202시간	0.46
실시예 3	218시간	0.51
실시예 4	198시간	0.36
실시예 5	227시간	0.17
실시예 6	215시간	0.39
비교예 1	168시간	1.92
비교예 2	172시간	1.25
비교예 3	154시간	2.64
비교예 4	58시간	5.25
비교예 5	152시간	1.97
비교예 6	165시간	1.85
비교예 7	188시간	3.68
비교예 8	192시간	3.55

상기 표와 같이 실시예에서의 평균 신장량 0.40%는 비교 실시예에서의 평균 신장량 2.76% 보다 우수하여 실시예의 평균 사용시간 211시간도 비교 실시예 평균 사용 시간 156시간 보다 약 35% 향상된 것을 알 수 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명은 유리면 제조용 스피널 휠의 소재로 사용되는 코발트 기초 내열합금을 조성함에 있어서, 특히 진공용융 및 진공주조에 적합한 합금조성으로써 Co, Cr, Ni, W의 기본합금조성에 Mn, Si를 첨가하여 탈산효과 및 유동성을 조절하고 또 기타 첨가원소로서는 종래의 비싼 희토류금속(Y) 및 Ta, Hf, B 대신에 Nb, Ti, V, Zr, C, Si 원소를 첨가하면서 불순물 허용범위를 확대하여 적절한 합금조성으로 제조하므로써, 기포발생에 의한 주조결함을 방지하고 Nb, Cr의 시멘타이트계 결정상이 합금내에 균일하게 산재되어 3차원적 망상구조인 강력한 웹(Web)을 구성하고 이 결정상을 텅스텐카바이드 및 Zr를 핵으로한 Co, Ni의 오스테나이트 조직이 강력히 지지하고 있는 구조로 제조하므로 말미암아, 종래에 비하여 고온강도, 고온내마모성 및 고온내산화성이 우수한 합금을 제조할 수 있게 된 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

Co, Cr, Ni, W, C, Nb, Si, Zr 및 불순물을 함유하는 코발트 기초 내열합금에 있어서, 희토류금속을 포함하지 않으면서 불가피한 불순물을 제외하고는 다음 표1과 같은 중량%의 조성으로 이루어지고 다음 표2와 같은 함량의 불순물을 선택적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 코발트 기초 내열합금

원소	범위	원소	범위	원소	범위	원소	범위
Cr	25-33%	Nb	2.5-4.8%	Si	0.1-0.3%	V	0.05-0.8%
Ni	9-12	Zr	0.1-0.3%	Mn	0.1-0.3%	Co	나머지
W	6-12	C	0.6-1.0%	Ti	0.1-0.3%		

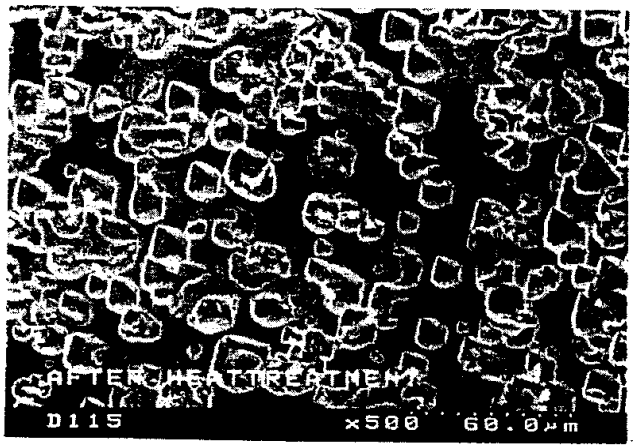
불순물	범위	불순물	범위
S	0.06이하	Hf*	*표시성분은 총합중량으로 2.6%이하
Al	0.07%이하	Ta*	
Fe	0.7%이하	Y*	
P	0.01%이하		

청구항 2

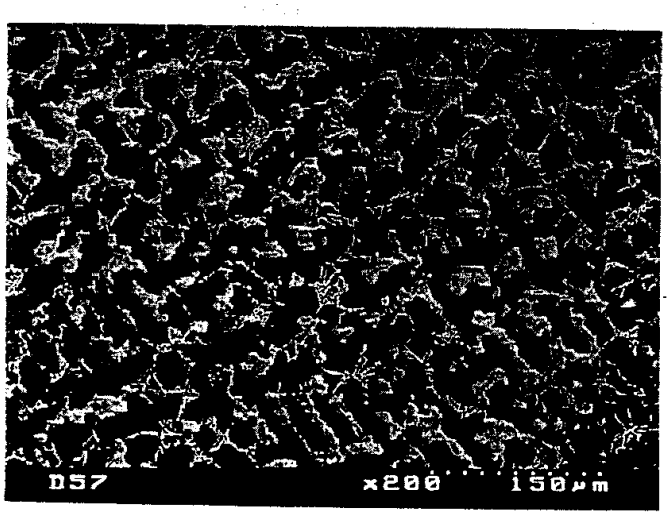
가) 진공로에 중량% 기준으로 Co 40~50%, Cr 25~30%, Ni 9~12%, W 6~12%, Nb 2.8~4.8%, Zr 0.1~0.3%, C 0.6~1%, Ti 0.1~0.3% 및 V 0.1~0.8%를 투입하고 1,550~1,600℃에서 용해한 후 모합금을 제조하는 과정 ; 나) 상기 모합금을 1,680~1,750℃에서 진공용해하는 과정 ; 그리고 다) 상기 용탕의 온도를 1,510~1,550℃로 낮춘 상태에서 Mn 0.1~0.3%와 Si 0.1~0.3%를 순차적으로 투입한 후 주입하여 성형하는 과정으로 구성되는 것을 특징으로 하는 코발트 기초 내열합금의 제조방법.

도면

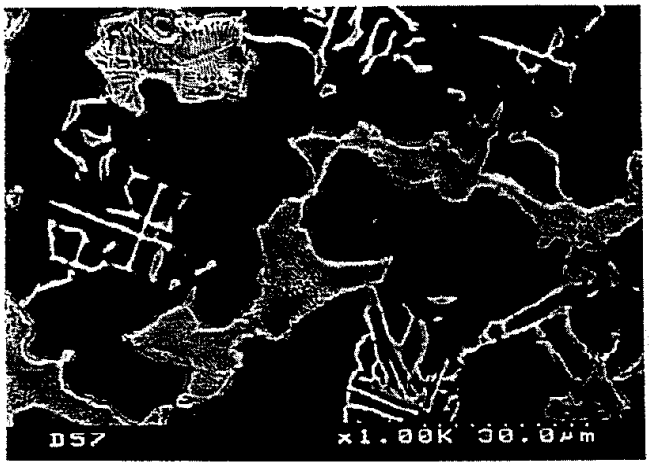
도면1



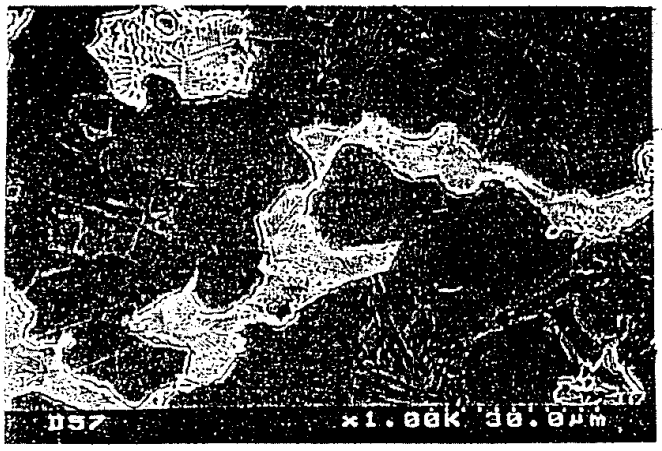
도면2



도면3



도면4



도면5

