



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0099658
(43) 공개일자 2007년10월09일

(51) Int. Cl.

C22C 38/44(2006.01) C22C 38/50(2006.01)
C22C 38/52(2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7019413

(22) 출원일자 2007년08월24일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년08월24일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/002896

국제출원일자 2006년01월25일

(87) 국제공개번호 WO 2006/081401

국제공개일자 2006년08월03일

(30) 우선권주장

60/646,805 2005년01월25일 미국(US)

(71) 출원인

퀘스텍 이노베이션즈 엘엘씨

미국 일리노이 에반스톤 리지 애브뉴 1820 (우:60201)

(72) 발명자

라이트, 제임스, 에이.

미국 60640 일리노이 시카고 유니트 더 더블유. 빈네맥 애브뉴1807

정진원

미국 60077 일리노이 스코키 유니트 1에스 라본 애브뉴 9100

(74) 대리인

남상선

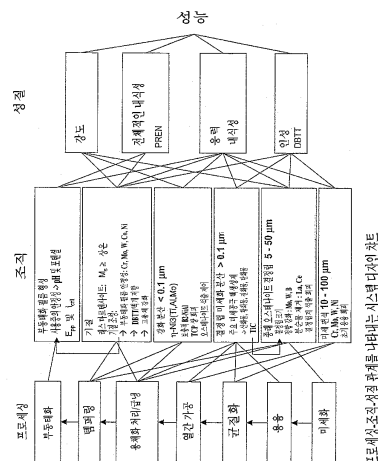
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) Ni₃Ti_n-상 석출에 의해 강화된 마르텐사이트스테인리스 스틸

(57) 요약

8 내지 15 중량% 크롬(Cr), 2 내지 15 중량% 코발트(Co), 7 내지 14 중량% 니켈(Ni), 약 0.7 중량% 이하의 알루미늄(Al), 약 0.4 중량% 미만의 구리(Cu), 0.5 내지 2.5 중량% 몰리브덴(Mo), 0.4 내지 0.75 중량% 티타늄(Ti), 약 0.5 중량% 미만의 텅스텐(W), 약 120wppm 이하의 탄소(C), 그리고 나머지 필수적인 철(Fe)과 부수적인 원소 및 불순물들을 조합하여 포함하는 강도, 인성 및 내식성이 조합된 석출-경화된 스테인리스 마레이징 스틸에 있어서, 상기 합금이 국부적 조밀(TCP) 금속간 상들이 필수적으로 없는 우세한(predominantly) 래스 마르텐사이트 미세조직을 가지며, η -Ni₃Ti 상으로 주로 이루어진 금속간 입자의 분산에 의해 주로 강화되며, C가 균질화 단계 및 후속하는 단조 중의 석출 중에 용해되어 결정립-피닝 분산을 제공할 수 있도록 상기 티타늄 및 탄소(Ti 및 C)의 레벨이 제어된다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

약 0.002 내지 0.015 중량% 탄소(C), 2 내지 15 중량% 코발트(Co), 7.0 내지 14.0 중량% 니켈(Ni), 8.0 내지 15.0 중량% 크롬(Cr), 0.5 내지 2.5 중량% 몰리브덴(Mo), 0.4 내지 0.75 중량% 티타늄(Ti), 0.4 중량% 미만의 구리(Cu), 약 0.5 중량% 미만의 텅스텐(W), 0.7 중량% 미만의 알루미늄(Al), 그리고 나머지 필수적인 철(Fe)과 부수적인 원소(incidental elements) 및 불순물들을 조합하여 포함하는 스테인리스 스틸 합금에 있어서,

상기 합금이 국부적 조밀(TCP) 금속간 상들이 필수적으로 없는 우세한(predominantly) 래스 마르텐사이트 미세 조직을 가지며, 상기 탄소(C)는 TiC 탄화물 입자의 분산물내에 우세하게 존재하며, 강화 상으로서 Ni₃Ti_n-상으로 주로(primarily) 이루어진 금속간 입자들의 분산을 포함하는 것을 특징으로 하는 스테인리스 스틸 합금.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

Bcc-Cr 및 B2-Ni Al 입자로 이루어진 그룹으로부터 선택된 정합 입자의 분산을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 스테인리스 스틸 합금.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

MC 탄화물 입자의 결정립 피닝 분산을 더 포함하며, 상기 M은 V, Nb 및 Ta로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 스테인리스 스틸 합금.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

항복 강도가 180 ksi 보다 크게 하고, CVN 인성이 약 10 피트 파운드(foot pounds) 이상이 되게 하며, 그리고 내식성(PREN)이 약 10 이상이 되게 함으로써, CVN(ft-lbs)+0.85*항복강도(ksi)를 약 240 보다 크게 하는 것을 특징으로 하는 스테인리스 스틸 합금.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

8 내지 11 중량% Cr, 10 내지 14중량% Ni, 6 내지 15중량% Co, 0.2 내지 0.7중량% Al, 0.002 내지 0.015 C, 0.4중량% 미만의 Cu, 0.5 내지 1.5중량% Mo, 0.5 이하의 W, 및 0.55 내지 0.75중량% Ti 그리고 나머지 필수적인 Fe와 부수적인 원소 및 불순물을 포함하는 것을 특징으로 하는 스테인리스 스틸 합금.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

10 내지 13중량% Cr, 8.5 내지 11중량% Ni, 4 내지 10중량% Co, 0.4중량% 미만의 Cu, 1 내지 2중량% Mo, 0.5중량% 이하의 W, 0.45 내지 0.65중량% Ti, 0.2 내지 0.6중량% Al, 0.002 내지 0.015 C 그리고 나머지 필수적인 Fe와 부수적인 원소 및 불순물을 포함하는 것을 특징으로 하는 스테인리스 스틸 합금.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

12 내지 15중량% Cr, 7 내지 10중량% Ni, 2 내지 8중량% Co, 0.4중량% 미만의 Cu, 1.5 내지 2.5중량% Mo, 0.5 중량% 이하의 W, 0.4 내지 0.6중량% Ti, 0.4중량% 이하의 Al, 0.002 내지 0.015중량% C 그리고 나머지 필수적인 Fe와 부수적인 원소 및 불순물을 포함하는 것을 특징으로 하는 스테인리스 스틸 합금.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

금속간 n 입자들 및 TiC 입자들을 포함하는 필수적인 래스 마르텐사이트 미세조직을 형성하기 위해 단일 Fcc 상으로의 균질화처리 및 약 50℃의 M_s 온도 미만으로의 후속 냉각에 의해 상기 합금이 프로세싱되며, 이때 유지 오스테나이트의 부피 분율이 약 15% 미만인 것을 특징으로 하는 스테인리스 스틸 합금.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 n 금속간 상이 약 2 내지 8 부피%를 차지하는 것을 특징으로 하는 스테인리스 스틸 합금.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 TiC 상이 약 0.02 내지 0.15 부피%를 차지하는 것을 특징으로 하는 스테인리스 스틸 합금.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 n 금속간 상의 입자 크기 및 형상이 약 50nm 미만의 길이, 바람직하게는 약 10nm 미만의 길이를 가지는 전체적으로 막대 형상인 것을 특징으로 하는 스테인리스 스틸 합금.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 TiC가 전체적으로 구형 내지 입방체형이고, 결정립계에 위치되며, 지름이 약 5 μ m 미만 및 바람직하게는 약 1 μ m 미만인 입자 크기를 가지는 것을 특징으로 하는 스테인리스 스틸 합금.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 TiC 입자가 결정립 피닝 분산을 포함하는 것을 특징으로 하는 스테인리스 스틸 합금.

청구항 14

제 3 항에 있어서,

상기 TiC 입자가 결정립 피닝 분산을 포함하는 것을 특징으로 하는 스테인리스 스틸 합금.

명세서

기술 분야

- <1> **관련 출원의 교차 참조**
- <2> 본원은 2005년 1월 25일자로 출원되고 본 명세서에서 참조되는 "MARTENSITIC STAINLESS STEEL STRENGTHENED BY Ni_3Ti_n -PHASE PRECIPITATION"이라는 명칭의 미국 가명세서 출원 제 60/646,805 호를 기초로 우선권을 주장한다.
- <3> **연구 승인 및 정부 라이선스**
- <4> 본 발명의 청구대상의 개발과 관련한 활동은 미합중국 정부, 미합중국 해병대 SBIR 계약 M67854-04-C-0029 및 M67854-05-C-0025 및 미합중국 해병 SBIR 계약 N00421-03-P-0062 및 N00421-03-C-0091에 의해 적어도 부분적인 자금지원을 받은 것이며, 그에 따라 라이선스 권리 및 기타 권리가 미합중국에 귀속될 것이다.
- <5> 일차적 측면에서, 본원 발명은 강도, 인성, 및 다양한 강도 레벨(level)에 걸친 내식성의 조합이 우수한, 침입형 원자가 없는(interstitial-free; 무(無)-침입형) 크롬, 니켈, 코발트, 몰리브덴, 티타늄, 알루미늄 스테인리스

스 마르텐사이트 스틸과 관련한 것이다.

배경 기술

- <6> 마르텐사이트 스틸은 높은 강도 및 인성을 나타내는데, 이는 미세한-아결정립(sub-grain; 亞結晶粒) 조직에 기인한 것이며, 그러한 조직은 고온의 오스테나이트로부터 저온의 마르텐사이트로의 상 변화의 결과로서 형성된다. 마르텐사이트 스틸은 탄소 또는 질소와 같은 침입형 원자를 포함하는 것, 또는 본질적으로 침입형 원자가 없는 것으로 분류될 수 있을 것이다. 비-스테인리스 무-침입형 마레이징(maraging) 스틸이 1960년대 이후에 개발되었으며, 이는 일반적으로 약 18 중량% Ni 및 Co, Mo 및 Ti와 같은 치환 원소를 포함한다. 이러한 스틸내의 Ni 함량은, (1) η 핵생성에 대한 열역학적 구동력(driving force)을 증대시키고 그에 따라 η 입자 크기를 최적으로 감소시켜 효과적으로 강화시킴으로써; 그리고 (2) 연성-취성 천이 온도(Ductile-to-Brittle Transition Temperature; DBTT)를 감소시키고 기질(matrix) 인성을 개선함으로써, 양호한 강도-인성 조합에 기여한다. 비-스테인리스 마레이징 스틸에는 두 등급: 즉, C-200, -250, -300, 및 -350과 같은 C-등급; 그리고 T-200, -250, 및 -300과 같은 T-등급이 있으며, 여기서 상기 숫자는 ksi 단위의 개략적인 인장 강도를 나타낸다. C-등급은 Co를 포함하고, η 상 분율(fraction)이 동일할 때 T-등급 보다 높은 강도를 나타내며, 여기서 T-등급은 Co를 포함하지 않으며 또 보다 많은 Ti를 포함한다. C-등급의 개선된 강화 효율은 η 입자 크기 감소에 기여할 수 있으며, 그러한 입자 크기 감소는 개선된 열역학적 구동력에 의해 달성된다.
- <7> Cr의 열역학적 활성도(activity)가 추가적인 부식을 방지하는 안정한 크롬 산화물 부동태(passive) 필름을 생성 하기에 충분한 경우에, 합금은 전체적으로 스테인리스로 간주될 수 있다. Mo 및 W는 내공식성(pitting corrosion resistance)을 추가로 개선하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 이들 원소들을 첨가하면, 마르텐사이트 시작 온도(M_s)가 낮아진다. 합리적인 M_s 를 보장하기 위해, 합금 원소, 특히 Cr, Ni, Cu, 및 Mo의 균형이 요구된다. 현존하는 스테인리스 마레이징 스틸 시리즈는 허용가능한 균형의 예, 즉 PH 17-7, 17-4PH, 15-5PH, PH 13-8, Custom 450, Custom 455, Custom 465, S240, Marval X12, Vasco734, 및 XPHI 2-9를 보여준다. 이들 합금의 Cr, Ni, Cu, 및 Mo 함량을 석출 강화 상들과 함께 이하의 표 1에 기재하였다.

【표 1】

합금	Cr	Ni	Cu	Mo	기타	강화 상
17-4PH	17	4	4			bcc-Cu
15-5PH	15	5	3.5			bcc-Cu
Custom 450	15	6	1.5	0.75	1 Nb	bcc-Cu
S240	12	9	2	1.5	1.2 Al, 0.3Ti	bcc-Cu + B2-NiAl
XPH12-9	12	9	1.2	1.5	1.6 Al	B2-NiAl + bcc-Cu
PH 13-8	13	8		2	1.1 Al	B2-NiAl
PH 17-7	17	7			1.1 Al	B2-NiAl
Vasco734	12	10.5			1.25 Al, 0.4Ti	B2-NiAl + η
Marval X12	12	9		2	0.7 Al, 0.3Ti	B2-NiAl + η
Custom 465	12	11		1	1.6 Ti	η
Custom 455	12	8.5	2		1 Ti, 0.5 Nb	η + bcc-Cu

- <8>
- <9> 이러한 합금 조성 배열로부터, 상온에서의 마르텐사이트 변태를 완성하기 위해 높은 M_s 를 유지하는데 있어서 합금 원소들 간의 상충관계(trade-off)를 이해할 수 있을 것이다. Custom 465와 같은 일부 합금은 변태를 완성하기 위한 추가적인 극저온(cryogenic) 처리를 필요로 한다. 진공 용융에 의해서 대형 잉곳으로 프로세싱될 수 없는 스테인리스 마레이징 스틸이 표 2에 기재되어 있다. 나노플렉스(Nanoflex)의 M_s 는 너무 낮고, 영 이하의(sub-zero) 등온 마르텐사이트 변태 및 마르텐사이트 변태의 완성을 위한 급냉(quenching) 후의 충분한(heavy) 냉간가공을 필요로 하며, 이는 그 기하학적 형상을 얇은 단면의 와이어 또는 블레이드로 제한하게 된다. Custom 475[미국 특허 제 6,630,103 호(본 명세서에 포함됨)]는 응고 편석 문제로 인해 잉곳 크기가 제한된다.

【표 2】

합금	Cr	Ni	Cu	Mo	기타	강화상
Custom 475	11	8		4.5	9 Co, 1.2 Al	B2-NiAl + TCP
Nanoflex	12	9	2	4	0.9 Ti, 0.3 Al	η + bcc-Cu + TCP (R 상)

<10>

<11>

표 1 및 표 2에 기재된 합금들은 시효(aging) 중에 석출된 그들의 강화 상에 따라 특징지어질 수 있다. 3개의 가장 일반적이고 효과적인 강화상은, η , B2-NiAl, 및 bcc-Cu이다. bcc-Cu 및 B2-NiAl 상들은 모두 침입형-용해도(inter-solubility)가 상당한 규칙적인 bcc 상이고, bcc 마르텐사이트 기질내에 정합적으로(coherently) 핵생성을 할 수 있으며, 그에 따라 미세한-크기의 분산(fine-scale dispersion)을 제공한다. B2-NiAl에서의 Ti의 약간의 용해도가 예상되고, 긴 템퍼링 시간에서 매우 규칙적인(highly ordered) Heusler 상 Ni_2TiAl 을 형성할 것이다.

<12>

η - Ni_3Ti 상은 스틸내의 금속간 석출물들 중에서 가장 작은 최적의 입자 크기를 가지는 것으로 믿어지며, 그에 따라 강화에 가장 효과적인 것이다. 이러한 강화 효율은 기질내에서의 니켈의 결점을 최소화하고 그에 따라 DBTT를 억제한다. 이러한 이유로, 높은 합금 Ni 함량이 높은 M_s 온도와 함께 용이하게 얻어지는 비-스테인리스, 무-침입형 마르텐사이트 C-등급 및 T-등급 스틸의 강화를 위해, η 상이 이용된다.

<13>

B2, bcc-Cu 및 η 강화 상 이외에도, R, Laves, 또는 μ 과 같이 저-대칭(low-symmetry)의, 국부적 조밀(Topographically Close-Packed; TCP) 상이 약간의 강화 반응을 제공할 수 있으며, 이때 합금 연성이 손실된다. 연질 오스테나이트 입자의 석출은 합금의 강도를 감소시킬 것이다. 마지막으로, 적은 강화 반응이 템퍼링 중의 정합(coherent), 나노-스케일 bcc-Cr 입자의 석출로부터 얻어질 수 있을 것이다. 그러나, 나노-스케일 bcc-Cr 석출물이 전위(dislocation) 이동에 미치는 영향 및 그에 따른 기계적 특성은 적을 것으로 예상된다.

<14>

마레이징 스틸은 또한 그들의 강도-인성 조합에 의해 특징지어질 수 있다. 도 1은 이하에서 설명하는 바와 같은 본원 발명의 예와 함께 다양한 상용 스테인리스 마레이징 합금의 강도-인성 조합을 도시한 도면이다. bcc-Cu에 의해 강화된 합금은 일반적으로 140-175 ksi의 항복 강도를 나타낸다. B2-강화 PH13-8 합금은 양호한 내식성을 가지며, 약 200 ksi 이하의 항복 강도를 제공할 수 있다. O, N, S, 및 P를 최소화함으로써 합금의 강도를 유지하면서도 인성을 높이기 위해 PH13-8 SuperTough[®] 합금이 Allvac에 의해 개발되었다. 약 240 ksi 이하의 항복 강도를 달성하기 위한 추가적인 합금이 개발되었으나, 그들의 충격(impact) 인성은 약 235 ksi로 상당히 감소되었다. 약 255 ksi 이상의 항복 강도를 달성할 수 있는 스테인리스 마레이징 스틸로서 Custom475 및 NanoFlex가 있으나, 두 가지 모두 전술한 프로세싱 문제점을 가진다.

<15>

또한, 마레이징 스틸은 내식성을 특징으로 한다. 내공식성 지수(Pitting Resistance Equivalence Number; PREN)는 내식성을 평가하기 위해 일반적으로 이용되는 파라미터이다. PREN이 특정 부식 메카니즘에 미치는 미세조직의 영향을 고려하지 않았지만, 그것은 유사한 미세조직과 비교할 때 유효하다. PREN은 $\text{중량\% Cr} + 3.3 * (\text{중량\% Mo} + 1/2 \text{ 중량\% W})$ 로서 정의되고, 본원 발명에서 디자인 파라미터(design parameter)로서 포함된다.

<16>

Carpenter Technologies의 스테인리스 마레이징 스틸 Custom465 및 Sandvik 스틸의 1RK91이라고도 하는 NanoFlex는 강화 η 상을 이용한다. 그러나, NanoFlex는 합금내의 0.5 중량% 이상의 Cu로 특징되는 반면, Custom465는 보다 높은 Ti 함량을 가지며 Co를 포함하지 않는다.

<17>

다른 두 개의 특허된 합금이 유사한 강도-인성 조합을 나타낸다. 먼저, Custom475는 매우 높은 Al 및 Mo 함량을 가진다. 이 합금은 높은 강도-인성 특성을 나타내나, 그것은 매우 작은 구역 크기(small section sizes)에서만 얻어질 수 있다[미국 특허 제 6,630,103 호, 컬럼5, 라인 45-58 참조]. 두번째로, PH13-8 SuperTough에 대한 Allvac의 특허에는, 높은 인성의 현존하는, 비-독점적(non-proprietary) 합금 PH13-8을 어떻게 제조하는지가 기재되어 있다. 그러나, PH13-8 SuperTough의 조성은 매우 낮은 Ti 함량을 가진다.

<18>

마르텐사이트 변태를 완성하기 위해서 NanoFlex는 소성적으로 변형되어야 한다[미국 특허 RE36,382(본 명세서에 포함됨) 참조]. NanoFlex는 적은-치수 용도에만 적합하고, 원하는 연성을 얻기 위해서 또한 원하는 템퍼링 반

응을 달성하기 위해서 Cu를 일차적으로 이용한다.

<19> 그에 따라, 상당한 크기의 고강도, 고인성 스테인리스 스틸 합금이 여전히 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

<20> 일차적 측면에서, 본원 발명은 주로 Ni_3Ti_n -상으로 이루어진 금속간 입자들의 분산에 의해 석출 강화된 마르텐사이트 스테인리스 스틸을 포함한다. 추가적인 석출 강화가 정합하는 bcc-Cr 및/또는 B2-NiAl 입자의 분산에 의해 이루어질 수 있다. 템퍼링 중에, 오스테나이트 석출이 제어되고, 취성 TCP 상의 석출이 방지된다. C가 균질화중에 용해되고 후속되는 단조중에 석출되어 MC-탄화물의 입자-고정(grain-pinning) 분산을 제공하도록 Ti 및 C 레벨이 제어되며, 이때 M은 Ti, V, Nb, 또는 Ta이다. 균질화 중에 합금이 δ -페라이트 형성을 방지하면서 fcc 필드의 단일-상이 되도록 조성이 선택된다. 또한, M_s 및 그에 따른 보유(retained) 오스테나이트의 부피 분율이 다른 합금 디자인 제한요소(constraint)와 균형을 이루도록 조성이 선택된다. 주어진 강도 레벨에 대해, PREN에 의해 정량화되는 합금의 내식성이 최대화된다. 템퍼링된 기질 조성의 주의 깊은 제어를 통해, 합금의 벽개(cleavage) 저항이 극저온 온도에서 유지된다.

<21> 전술한 미세조직 특징을 가지는 본원 발명의 합금은 소위 당업자에게 공지된 통상적인 프로세싱 기술을 이용하여 대형 잉곳을 제조하는데 적합하다. 합금들은 후속하여 단조되고, 이어서 균질화 처리된다. 합금들은 고온으로부터 급냉되었을 때 추가적인 냉간 가공 없이 약 85% 이상의 의도하는 마르텐사이트 상의 구성으로 변태되도록 디자인된다. 몇몇 용도에서, 합금들은 거의 최종 형상의(near-net shape) 부품으로 진공에서 정밀 주조(investment-cast)될 수 있다. C 또는 N과 같은 침입형 원소들에 대비할 때, Al, Co, Cr, Mo, Ni, 또는 Ti와 같은 치환형 원소의 낮은 고용체 강화 효과로 인해, 본원 발명의 급냉된 무-침입형(as-quenched interstitial-free) 마르텐사이트 스틸이 비교적 연질이되고, 그에 따라 탄소-함유 마르텐사이트 스틸 보다 더 용이하게 가공될 수 있다.

<22> 전술한 미세조직 개념을 가지며 프로세싱 제한요소의 적용을 받는 합금이 180 내지 270 ksi의 항복 강도 범위에 걸쳐 디자인되었다. 이러한 강도 레벨에서, 충격 인성은 도 1에 도시된 관계에 따라 10 내지 160 ft-lbs가 된다. 주어진 강도 및 인성 레벨에 대해서, 전체적인 내식성 및 응력-부식 균열(Stress-Corrosion Cracking; SCC) 저항이 최대화된다. 또한, 일부 실시예의 경우에, 100°C에서도 높은 충격 인성을 나타냈다.

<23> 프로세싱 제한요소를 충족시키기 위한 그리고 목적하는 성질을 획득하기 위한 미세조직 개념이 달성될 수 있는 최적의 조성 범위가 표 3에 기재되어 있다. 관련된 인성 및 내식성 상충 관계에서 3가지 상이한 강도 레벨을 목표로 하는 3개의 실시예가 상용 합금의 조성 범위와 비교하여 기재되어 있다.

【표 3】

합금	Cr	Ni	Co	Cu	Mo	W	Ti	Al	C
PH13-8 SuperTough	12.25 - 13.25	7.5 - 8.5	0	0	2 - 2.5	0	0	1.1	
바람직한 조성	13	8	0	0	2	0	0	1.1	
Custom465	10 - 13	10.5 - 11.6	0	0 - 0.95	0.25 - 1.5	0	1.5 - 1.8	0 - 0.25	
바람직한 조성	11.75	11	0	0	1	0	1.6	0	
Custom475	9 - 13	7 - 9	5 - 11	0 - 0.75	3 - 6	0	0 - 1.0	1.0 - 1.5	
바람직한 조성	11	8	9	0	4.5	0	0	1.2	
NanoFlex	10 - 14	7 - 10	0 - 9	0.5 - 4	0.5 - 6	0	0.4 - 1.4	0.05 - 0.5	
바람직한 조성	12	9	0	2	4	0	0.9	0.3	
S240	11 - 12.5	9 - 11	0	0.5 - 2.5	1 - 2.5	0 - 2	0.15 - 0.5	0.7 - 1.5	0 - 0.02
바람직한 조성	9.5	11.5	0	1.5	1.5	0.75	0.3	1.1	0.012
본원 합금	8 - 15	7 - 14	2 - 15	0 - 0.4	0.5 - 2.5	0 - 0.5	0.4 - 0.75	0 - 0.7	0.002 - 0.015
M45S 실시예	12 - 15	7 - 10	2 - 8	0 - 0.4	1.5 - 2.5	0 - 0.5	0.4 - 0.6	0.1 - 0.4	0.002 - 0.015
M48S 실시예	10 - 13	8.5 - 11	4 - 10	0 - 0.4	1 - 2	0 - 0.5	0.45 - 0.65	0.2 - 0.6	0.002 - 0.015
M52S 실시예	8 - 11	10 - 14	6 - 15	0 - 0.3	0.5 - 1.5	0 - 0.5	0.55 - 0.75	0.3 - 0.7	0.002 - 0.015

<24>

<25>

강도, 인성, 및 내식성의 조합이 개선된 스테인리스 스틸이 이점을 가지는 많은 구조 엔지니어링 분야가 있을 것이다. SCC에 대한 우수한 저항과 함께 높은 인장 강도가 요구되는 항공기 착륙 기어가 현재에는 300M 및 AerMet100과 같은 비-스테인리스 스틸로 제조되는데, 이는 스테인리스 스틸이 요구되는 성능 요건을 충족시키기 못하기 때문이다. SCC 민감성을 최소화하기 위해, 비-스테인리스 스틸은 유독성 카드뮴으로 코팅되어야 한다. 본원 발명의 스테인리스 스틸은 기계적 특성의 손실 없이 카드뮴 코팅의 필요성을 제거한다. 플랩 트랙(flap tracks), 액츄에이터, 또는 엔진 마운트와 같은 다른 구조적 항공기 프레임(aeroframe) 부품의 신규한 중량-효율적(weight-efficient) 디자인도 본원 발명의 개선된 강도-인성 조합에 의해 가능해질 수 있을 것이다. 재료 항복 강도에 의해 제한되고 부식을 일으키기 쉬운 충열의 화력이 본원 발명의 스테인리스 스틸을 채용함으로써 개선될 수 있을 것이다. 쇼우크(chokes), 밸브 내부, 및 배관 행거(tubing hangers)와 같이 높은 강도를 요구하는 시추(down-hole) 석유화학 드릴링 부품에서도 본 발명의 스테인리스가 유리할 것이다. 양호한 황화물 응력 균열 저항 및 높은 강도를 가지는 본 발명의 석출-경화된 마르텐사이트 스테인리스 스틸은 상기 부품들을 신규한 공간-효율적인 디자인으로 설계할 수 있게 하며 오일 및 가스 공급부의 수명을 연장시킬 수 있게 한다. 생물 의학적 용도에서도 우수한 강도-내식성 조합을 가지는 본원 발명의 스틸이 유리할 것이다.

<26>

이하에서는, 이러한 목적, 특성, 및 용도 등에 대해서 보다 구체적으로 설명한다.

<27>

이하의 상세한 설명에서, 다음 도면을 참조하였다.

실시예

<37>

시스템 디자인 차트

<38>

합금에 대해 중요하다고 생각되는 프로세싱-조직 및 조직-성질 관계를 도 2에 도시하였다. 이러한 합금 시스템 디자인 차트는 미세조직적인 하위-시스템(sub-systems)의 다양한 길이 단위(length scale) 및 합금의 성질에 미치는 영향을 나타낸다. 본원 발명의 경우에, 중요한 성질은 항복 강도 및 최대 인장 강도(ultimate tensile

strength); 충격 인성; 및 PREN을 포함한다. 바람직한 프로세싱 단계들이 디자인 차트의 좌측에 기재되어 있고, 각 프로세싱 단계 중에 영향을 받는 미세조직 특성이 화살표로 표시되어 있다.

<39> **성질**

<40> 강도는 합금으로부터 제조될 수 있는 많은 부품들에 대한 일차적인 디자인 요소(factor)이다. 주어진 합금에 대해, 강도는 인성에 반비례한다. 또한, 내식성에 유용한 Cr 및 Mo 함량은 M_s 를 위한 균형을 이루도록 신중히 고려되며, 그에 따라 내식성에 대한 강도의 다른 반비례 관계를 형성한다. 따라서, 임의의 특정 합금에 대한 강도는, 도 1에 도시된 바와 같이, 상호 공존적인(concomitant) 인성 및 내식성에서 디자인되었고, 그리고 성공적인 것으로 확인되었다.

<41> 효과적인 강화의 달성에 있어서 5개의 주요 미세조직적 특징들이 중요한 것으로 간주된다. 먼저, 합금은 단조, 그리고 최적의 MC 입자-미세화(refining) 분산을 통해 달성될 수 있는 미세 입자 크기를 요구하며, 이때 M은 Ti, V, Nb, 또는 Ta 이다. 두 번째로, 유지되는 오스테나이트가 약 15% 미만인 상태에서, 합금은 용체화 열처리로부터 급냉될 때 우세한(predominantly) 래스 마르텐사이트(lath martensitic) 아결정립 조직을 가져야 한다. 세 번째로, 템퍼링된 마르텐사이트 기질내에서, η -상 석출물들이 효과적인 강화를 제공하여야 한다. 네 번째로, 오스테나이트 석출이 신중하게 제어되어야 하며, 이는 그러한 입자가 강도를 감소시킬 수 있기 때문이다. 마지막으로, 마르텐사이트 기질내에 잔류하는 Ni, Co, Cr, Mo, 및 W 는 효과적인 고용체 강화를 제공하여야 한다.

<42> 샤피 V-노치(CVN) 충격 인성은 발명된 합금의 프로토타입에 대한 주요 인성 측정 방식이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 임의의 주어진 항복 강도 및 내식성에서, 합금의 충격 인성은 현재 이용가능한 무-침입형 마르텐사이트 스테인리스 스틸에 비해 우수하였다. 본원 발명의 스틸은 약 240을 초과하는 $CVN+0.85 \times (\text{항복 강도})$ 값을 달성할 수 있으며, 이때 CVN은 ft-lb 단위이고 항복 강도는 ksi 단위이다. 도 3에 도시된 바와 같이, M48S-1A 프로토타입에 대해서 DBTT를 결정하고 낮은 온도에서 벽개에 대한 합금의 민감도를 확인하기 위해, 여러 테스트 온도에서 충격 인성을 측정하였다.

<43> 주어진 강도 레벨에서 높은 인성을 가지는 합금을 디자인하는데 있어서 몇 가지 미세조직적 특징들이 중요한 것으로 간주된다. 강도에서와 같이, 유지 오스테나이트를 약 15 부피% 미만으로 최소화하면서, 미세-입자 미세조직 및 우세한 마르텐사이트 하위조직(substructure)을 달성하는 것이 중요하다. 균질화중에 용해되지 않는 TiC 입자를 피하여야 한다. 용융중에 O, N, S, 및 P를 제어함으로써, 주요 미세공극-형성(microvoid-forming) 개재물(inclusion)이 최소화되어야 한다. 템퍼링 중에, TCP-상 석출을 회피하여야 하는데, 이는 그들이 합금 연성 및 인성을 감소시킬 수 있기 때문이다. 마지막으로, 템퍼링된 마르텐사이트 기질 조성은 DBTT를 결정할 것이며, 이때 Ni는 인성 파괴 개선을 위해 가장 효과적인 원소이다.

<44> PREN은 합금에 대한 내식성의 일차적인 측정 수단으로 이용된다. 이는 합금 조성으로부터 간단하게 계산될 수 있다. 본원 발명의 스틸은 약 44를 초과하는 $PREN+0.12x(\text{항복 강도})$ 의 값을 달성하며, 이때 항복 강도는 ksi 단위이다. 내식성은 주로 자기-회복(self-healing), 부동태 크롬-산화물 표면 층을 통해서 주로 달성된다. 마르텐사이트 기질내의 Cr, Mo, 및 W는 이러한 부동태 산화물 층의 형성을 가능하게 한다. 그에 따라, Cr-부화(rich) 입자 및 (W, Mo, Cr)-부화 TCP 상들은 내식성을 위해 가능한 한 피해야 한다. 몇몇 경우에, bcc-Cr이 강도를 위해 필요할 수 있으나, TCP-상 석출은 피하여야 한다. 템퍼링 중에 Mo 및 W의 결정립(grain) 및 아결정립계로의 분할(partitioning)은 입자간(intergranular; 입계) SCC에 대한 합금 민감성을 감소시킬 수 있다. 또한, 감소된 결정립 크기는 SCC에 대한 민감성을 감소시키는데 유리하다.

<45> **프로세싱**

<46> 합금들은 예를 들어 도 4에 도시된 시간-온도에 따라 통상적으로 프로세싱되도록 디자인된다. 합금-부화 스틸을 프로세싱할 때 특정 문제들이 발생할 수 있고, 그러한 문제를 피하기 위해, 도 4에 도시되고 후술되는 바와 같이, 조성 범위 및 프로세싱 권고안(recommendations)이 해당 합금에 대해 적용될 수 있을 것이다.

<47> 먼저, O, N, S, P, 및 불순물 원소(tramp elements)의 낮은 불순물 레벨을 달성하기 위해, 매우 순수한 원소들이 진공에서 유도 용융(VIM)된다. S 및 P는 오스테나이트 입계로 편석시키는 것으로 알려져 있으며, 그에 따라 SCC 민감도를 높이거나 합금 인성을 감소시키는 것으로 알려져 있다. Ca, La, 희토류 원소, 또는 이러한 취성 원소들을 제거하는 것으로 알려진 기타 반응성 원소들을 소량 첨가하면, 유사하게 입계 편석을 최소화할 수 있을 것이다. O 및 N은 취성 산화물 및 질화물 개재물을 형성하는 것으로 알려져 있으며, 이러한 원소들을 감소시키면 합금 인성이 증대될 것이다. 본원 발명의 η -강화된 합금의 경우에, 응고 중에 대형의 불용성 티타늄

탄화물 또는 티타늄 카르보-황화물(carbo-sulfide) 입자가 형성되는 것을 피하기 위해서는 C 함량을 조심스럽게 제어하여야 한다는 것을 발견하였다.

- <48> VIM 후에, 잉곳을 진공 아아크-재용융(Vacuum Arc-Remelted; VAR)하여 보다 미세화된 주조 미세조직을 얻을 수 있다. 그 대신에, 합금을 거의 최종적인 형상으로 진공 정밀 주조할 수 있다.
- <49> 텐드라이트와 잔류 액체 사이의 조성 편차로 인해, VIM 프로세스 중에 편석이 발생된다. 응고로 인한 조성 변동(fluctuation; 요동)을 줄이기 위해, 합금은 고온 fcc 단일-상 필드내에서 유지되어야 한다. 이러한 처리의 지속 시간은 잉곳 냉각 속도 및 잉곳내의 편석 크기에 따라 달라질 것이나, 일반적으로 8 내지 32 시간이면 충분하다는 것을 발견하였다. 모든 TiC 상이 실질적인 균질화처리 온도에서 fcc 기질내로 용해될 수 있도록 합금 탄소 함량이 충분히 낮아야 한다. 이는 Ti 함량에 대한 한계를 제시한다. 도 5는 계산된 TiC 고용 한계선 온도를 합금 Ti 및 C 함량의 함수로서 도시한다. 약 20 내지 150 wppm 그리고 바람직하게 50 내지 100 wppm C 가 1250°C에서 용해될 수 있도록 허용하는데 있어서, 0.5 내지 0.75 중량%의 Ti 레벨이 최적인 것으로 발견되었다. TiC 입자들이 이러한 처리 중에 용해되는 반면, 희토류로 제거된 O, N, S, P 개재물의 매우 적은 분율이 합금내에 용해되지 않은 상태로 잔류할 것이다.
- <50> 미세조직을 추가적으로 미세화하기 위해, 균질화처리된 잉곳을 TiC + fcc 두 상 필드내의 TiC 고용한계선 온도 이하의 온도에서 단조하며, 이때 TiC 입자들은 결정립-미세화 분산체로서 작용한다. 석출된 TiC의 작은 입자 크기는 후속 용체화 열처리 중에 결정립-미세화 효과를 최대화하고 재결정된 오스테나이트 결정립의 성장을 제한한다.
- <51> 단조 중에, 초기 용융(incipient melting)이 고온 취성(hot shortness) 또는 엣지 체크링(edge checking)과 같은 심각한 문제를 초래할 수 있다. 초기 용융은 불완전한 균질화의 결과로서, 그러한 불완전한 균질화 부분에서는 액체 풀(pool)이 낮은-용융 공정(eutectic) 조성물을 형성한다. 응고중에 용융체로부터 TiC를 형성하기 위한 Ti와 C 사이의 상호작용은 이러한 문제점의 원인이 되며, 권장되는 Ti 및 C 한계 범위는 이러한 것을 피할 수 있다.
- <52> 정밀-주조 부품들은 일반적으로 단조되지 않으며, 그에 따라 단조처리된 부품 보다 더 조대한 미세조직을 가질 것이다. TiC + fcc 2-상 필드에 대한 노출을 통한 미세한 TiC 결정립-미세화 분산물의 석출은 후속 용체화 열처리 중에 재결정화된 오스테나이트 결정립계(grain boundaries)를 피닝(pinning)하는데 있어서 바람직하다.
- <53> 단조 프로세스로부터의 냉각(또는 정밀-주조 부품에 대한 균질화 및 TiC 석출) 후에, 합금은 금속간 상들을 용해시키기 위해 용체화 처리되어야 하나, 노출 시간 및 온도는 입자-미세화 TiC 분산물의 조질화를 최소화하고 그에 따라 오스테나이트 결정립 성장을 제한하도록 한정되어야 한다. 통상적으로, 부품은 마르텐사이트 변태를 촉진하기 위해 적절히 신속하게 상온까지 냉각되어야 할 것이다. 신속한 극저온 처리를 이용하여 유지되는 오스테나이트의 분율을 추가로 감소시킬 수도 있을 것이다.
- <54> 용체화 열처리 후에, 비교적 연질 상태에서 합금을 가공할 수 있을 것이다.
- <55> 후속하는 템퍼링은 합금내에 제 2 상 입자 분산물의 석출을 초래한다. 각 합금 조성 및 원하는 특성에 대해서, 권장되는 또는 제어되는 템퍼링 시간 및 온도가 최적의 미세구조를 달성하도록 제시된다. 본원 발명에 따른 합금내에 석출된 주요 상은 효과적인 강화를 위한 Ni_3Ti η -상이다. 보다 많은 Ti 함량 및 η -상 분율을 가지는 Custom465에 대비하여, 합금내에서 보다 큰 강화가 달성되도록, η -상 석출물의 입자 크기가 최적으로 감소된다.
- <56> **미세조직**
- <57> 본원 발명의 합금의 미세조직은 우세한 래스 마르텐사이트 기질을 가지는 것으로 특징지어질 수 있다. 구형으로부터 입방체 형상의 입자들로 이루어진 미세한 MC 상 결정립-피닝 분산물이 5 μm 미만 그리고 바람직하게 1 μm 미만의 크기로 결정립계에 위치된다. 마르텐사이트 기질내에서, 본원 발명의 합금은 주로(predominantly) TCP-상이 없고 η -상 입자의 분산에 의해서 주로 강화되는 것으로 특징지어질 수 있다. η 상 입자들의 분산물은 약 2 내지 8 부피%를 차지하고 50nm 미만 그리고 바람직하게 최대 강화 실시예의 경우에 약 10nm 미만의 길이를 가지는 막대 형태(rod-shaped morphology)로 성장한다.
- <58> N, O, S, 및 P는 피로 저항 및 인성에 부정적인 영향을 미치는 바람직하지 못한 개재물을 형성할 수 있다. S, P, 및 기타 불순물 원소는 결정립계 취성을 유발할 수 있으며, 그에 따라 SCC에 대한 합금의 민감성을 높게 된다. 결과적으로, 이들은 본원 발명에 따른 합금에서 최소화되어야 한다.

- <59> 미세편석이 합금-부화 조성물에서 문제가 될 수 있다. 균질화된 조성물은 주조 잉곳내에서 액체의 낮은-용융 온도 풀(pool)을 초래할 수 있다. M52S-2A 및 2B(표 4)의 예들은 단조에 적합하지 않은데, 이는 과도한 합금 Ti 함량 때문이다. 또한, 바람직하지 못한 초기 용융을 피하기 위해 Mo 함량이 제어되어야 한다. M45S-2A 및 M48S-2A(표 4)는 편석 문제 없이 중간-크기로 나타났다.
- <60> 강도, 인성 및 내식성을 위해서는 미세한 결정립 크기가 요구된다. 용체화 처리 중에 바람직하지 못한 결정립 성장을 방지하기 위해, 본원 발명에서 MC 입자의 분산이 이용되며, 이때 M은 Ti, V, Nb, 또는 Ta 이다. MC 입자 분산물의 결정립-피닝 효율이 미세한 입자 크기를 위해 개선되며, 이는 전술한 균질화 처리 및 후속되는 단조 중의 석출 동안에 C의 용해에 의해 달성된다. TiC 입자들은 구형 내지 입방체형이고, 결정립계에 위치되며, 5 μ m 미만 및 바람직하게는 1 μ m 이며, 0.02 내지 0.15 부피%를 차지한다.
- <61> 양호한 강도 및 인성을 위해서는 래스 마르텐사이트 기질이 필요하다. 유지된 오스테나이트는 합금의 강도를 감소시킬 것이고, 그에 따라 약 15 부피% 미만으로 존재하여야 한다. 결과적으로, 델타 페라이트가 없는 FCC 단일-상 필드가 균질화 온도에서 요구된다. 이러한 요건은 높은 Cr, Mo, 및 W 함량을 가지는 합금에서의 관심 사항이다. Co를 M45S-1A에 첨가하면, 도 6에 도시된 바와 같이, 고온 오스테나이트 단일-상 필드가 촉진될 수 있다는 것을 발견하였다.
- <62> 고온으로부터의 급냉시에, 극저온 처리(cryogenic treatment) 필요성을 제거하기 위해, 합금은 상온 보다 높은 바람직하게는 50 $^{\circ}$ C를 초과하는 M_s 를 가져야 한다. Ni, Cr, Mo, Cu, 및 W는 주의 깊게 제어되어야 한다. 도 7은 M_s 와 유지 오스테나이트의 부피 분율을 나타낸다. M48S-8A 및 M52S-1B(표 4 참조)는 지나치게 낮은 M_s 및 그에 대응하는 높은 유지 오스테나이트를 가지는 합금의 예이다.
- <63> 450 내지 550 $^{\circ}$ C 사이의 템퍼링 프로세스는 마르텐사이트 기질내에 금속간 입자의 분산물을 석출한다. 전술한 η -상은 본원 발명에 따른 신규한 합금의 주요 강화 입자이다. η -상내에서의 Al의 용해도가, 도 8에 도시된 바와 같이, 본원 발명에 따른 합금내에서 역시 이용된다. 합금내의 Ti/Al 비율에 따라, 약간의 보충적인 B2-NiAl 강화가 예상된다. η -상 입자 크기는 본원 발명의 합금내에서 최소화되는데, 이는 석출을 위한 열역학적 구동력을 증대시키는 Co를 합금내에 포함시킴으로써 이루어진다. 감소된 템퍼링 온도는 또한 η -상 석출에 대한 열역학적 구동력을 증대시킨다. η -상 입자들은 길이가 50 nm 미만인, 그리고 가장 강도가 큰 실시예에서는 바람직하게 약 10 nm 미만인 우세한 막대-형태를 가진다. η -상의 상 분율은 약 2 내지 8 부피%가 될 수 있다.
- <64> TCP-상들은 템퍼링 중에 회피되는데, 이는 합금의 성능에 미치는 전술한 해로운 영향 때문이다. 감소된 템퍼링 온도 및 상승된 W, Mo, Co, Cu, 및 Cr은 TCP-상들의 안정성을 높일 것이다. 본원 발명에 따른 M45S 합금 실시예는 TCP-상들이 가장 석출되기 쉬운 것이며, 그에 따라 이 합금에 대한 바람직한 템퍼링 온도는 500 $^{\circ}$ C 보다 높다.
- <65> 또한, 오스테나이트가 템퍼링 중에 석출될 수 있으며, 이는 합금 경도를 감소시킨다. 오스테나이트 석출은 합금 Ni 및 Co 함량의 증가에 의해서 그리고 높은 템퍼링 온도에 의해서 촉진된다. 그러나, 제한된 오스테나이트 석출만이 수용될 수 있고, 과도한 오스테나이트 석출은 합금 강도를 급격히 감소시킬 수 있다. 도 9는 3가지 템퍼링 온도에서 M52S-1A에 대한 오스테나이트의 부피 분율, 템퍼링 시간 및 관련된 경도 감소를 나타낸다.
- <66> Cu는 피하여야 하는데, 이는 η -상 석출물과 함께 공동-핵생성(co-nucleate)되는 것으로 알려져 있기 때문이고 [Haettestrand, M. et al., 2004 *Acta Materialia*, 52, 1023-1037 참조], 또 그러한 비-전단성(non-shearable) 오로완 전위(Orowan dislocation) 장애물의 경우에, 특히 관련된 M_s 의 억제를 고려할 때, 공동-핵생성은 강화 이점을 거의 제공하지 못한다. bcc-Cr의 정합 석출물 및 B2-NiAl 석출물은 η -상 입자와 독립적으로 핵생성되며 보충적인 강화를 제공할 수도 있다. 과도한 B2-NiAl를 가지는 기질로부터 너무 많은 Ni가 소모되지 않도록 주의를 기울여야 한다.
- <67> 뮤, 라베스(μ , laves), R 및 시그마 상과 같은 TCP 상들은 반드시 피해야 한다. 그들의 낮은 결정 대칭성으로 인해, 그 상들은 전술한 강화 상들에 비해 석출에 있어서 동역학적으로 불리한 점을 가진다. 그에 따라, 보다 바람직한 다른 상들의 석출 이후 까지 그들의 석출을 지연시킬 수 있을 만큼 그들의 석출 구동력이 충분히 낮은 동안에는 그들이 열역학적으로 안정될 수 있을 것이다. 일반적으로, TCP 상 석출은 W, Mo, Cr, Cu, 및 Co 그리고 감소된 템퍼링 온도에 의해서 촉진된다. 허용가능한 합금 원소 한계 및 관련 템퍼링 온도가 이하에서 설명하는 예에 표시되는 바와 같이 밝혀졌다.
- <68> 마지막으로, 오스테나이트 석출이 템퍼링 중에 일어날 수 있을 것이다. 증대된 합금 Ni 함량 및 증대된 템퍼링

온도는 오스테나이트의 석출을 촉진한다. 그러나, 제한된 오스테나이트 석출은 허용가능하나, 과도한 오스테나이트 석출은 합금 강도를 급격하게 감소시킬 수 있다. 약 15% 미만의 유지 오스테나이트가 허용가능한 정도로 간주되며, 그에 따라 합금이 주로 마르텐사이트가 되게 한다.

<69> 강도, 인성 및 내식성을 위해서는 미세한 결정립 크기가 요구된다. 용체화 처리 중에 바람직하지 못한 결정립 성장을 방지하기 위해, 본원 발명에서는 TiC 입자의 분산을 이용한다. 미세화된 입자 크기를 위해 TiC 입자 분산의 결정립-피닝 효율이 개선되며, 이는 균질화 처리 및 후속되는 단조 중의 석출 동안에 C의 용해에 의해 달성된다. TiC 용해도에 대한 요건은 선택된 균질화 온도에 대해 도 5에 도시된 바와 같이 TiC 및 C 함량을 제한함으로써 달성된다. 0.5 내지 0.75 중량% Ti 및 20 내지 150 wppm의 C 및 바람직하게 50 내지 100 wppm의 탄소에 대해 약 1200 내지 1250℃의 온도가 최적의 온도로 밝혀 졌다.

<70> 최적 η -상 강화 응답을 위한 Ti, Ni, Al, 및 Co; 해로운 TCP-상 석출을 피하기 위한 W, Mo, Co, Cu, 및 Cr; 그리고 오스테나이트 석출을 제어하기 위한 Ni 및 Co의 균형으로 인해, 원하는 합금 성능을 달성하기 위해서는, 전체적인 합금 조성 및 템퍼링 온도에 대해 주의 깊게 균형을 이루어야 한다. 표 4는 본원 발명의 예들의 조성 및 하나 이상의 요건을 만족시키지 못하는 조성물의 예들의 조성을 나타낸다. 표 5는 합금 예들의 템퍼링 조건 및 그에 대응하는 성질을 나타낸다. 이러한 예들은 원하는 강도, 인성 및 내식성을 달성할 수 있는 가능한 조성 및 템퍼링 온도의 상충관계를 나타낸다.

<71> 예

[표 4]

현재까지의 테스트된 실험 합금의 중량% 조성으로서, 나머지는 필수적으로 Fe이고 부수적 원소 및 불순물을 포함한다. 이 테이블체(숫자가 기울어진) 조성은 바람직한 조성 범위를 벗어난 것을 나타낸다.

합금	Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	C	기타
M52S-1A	11.91	7.74	9.95	0.98	0.71	0.27	0.010	
M52S-1B ¹	15.46	8.87	7.39	0	0.80	0.09	N/A	
M52S-2A ²	11.95	8.14	10.48	0	1.11	0.39	0.006	
M52S-2B ³	13	8	7	0.3	1.5	0.4	N/A	
M52S-2C	13.45	8.67	13.9	0.82	0.57	0.39	0.003	
M52S-2D	10.81	8.84	9.24	1.19	0.57	0.43	0.014	0.41V
M48S-1A	10.25	11.85	7.48	1.47	0.56	0.43	0.004	
M48S-1B	10.00	11.11	7.51	1.23	0.59	0.57	0.004	0.28W
M48S-2A ⁴	10.5	12.4	7.6	1.5	0.6	0.4	0.001	
M45S-1A	8.3	14.3	4.3	2.6	0.49	0.1	0.002	
M45S-2A	8.4	14.3	4.3	2.5	0.47	0.12	0.003	

<72>

<73> 1- 과도한 Ni 함량으로 인해 합금이 마르텐사이트로 변태되지 않았다.

<74> 2- 과도한 Ti 함량으로 인해 단조 중에 합금에서 고온 취성이 발생하였다.

<75> 3- 과도한 Ti 함량으로 인해 단조 중에 합금에서 고온 취성이 발생하였다.

<76> 4- 너무 많이 조합된 Ni 및 Cr 함량 및 불충분한 C 로 인해 합금이 과도한 유지 오스테나이트를 가졌다.

【표 5】

실험 합금에 대한 항복 강도, 인장 강도, CVN 충격 인성, 및 경도

합금	시효 온도	시효 시간	YS (ksi)	UTS (ksi)	CVN (ft·lb)	경도 (Rc)
M48S-1A	482°C	4 hrs	229	243	41	49.2
M48S-1A	482°C	4 hrs	234	247	40	49.4
M48S-1A	482°C	32 hrs	240	254	33	50.5
M48S-1A	482°C	32 hrs	245	256	38	49.4
M48S-1A	520°C	1 hr	221	231	57	48.0
M48S-1A	520°C	1 hr	219	230	56	48.0
M48S-1A	520°C	2 hrs	224	237	51	48.5
M48S-1B	450°C	20 hrs	253	266	12	53.2
M48S-1B	450°C	20 hrs	255	268	16	53.0
M48S-1B	482°C	6 hrs	250	262	30	51.5
M48S-1B	482°C	6 hrs	246	259	29	51.1
M52S-1A	432°C	48 hrs	267	280	6	53.3
M52S-1A	432°C	48 hrs	266	278	7	53.5
M52S-1A	450°C	32 hrs	263	276	8	53.2
M52S-1A	450°C	32 hrs	265	277	8	52.9
M52S-1A	450°C	48 hrs	269	279	7	53.4
M52S-1A	450°C	48 hrs	269	280	9	53.4
M52S-1A	468°C	32 hrs	264	274	9	52.9
M52S-1A	468°C	32 hrs	265	275	8	52.8
M52S-1A	510°C	4 hrs	228	238	26	48.2
M52S-1A	510°C	4 hrs	227	237	26	48.5
M52S-2A	482°C	1 hr	253	265	19	50.8
M52S-2A	482°C	1 hr	255	266	20	50.8
M52S-2A	482°C	16 hrs	271	279	11	52.7
M52S-2A	482°C	16 hrs	272	281	11	52.7
M52S-2A	520°C	1 hr	253	262	21	51.5
M52S-2A	520°C	1 hr	254	263	21	51.5
M52S-2A	520°C	4 hrs	253	260	18	51.2
M52S-2A	520°C	4 hrs	254	262	18	51.2
M52S-2A	520°C	16 hrs	253	260	16	50.3

M52S-2A	520°C	16 hrs	248	256	17	50.3
M52S-2C	482°C	8 hrs	256	280	14	51.7
M52S-2C	482°C	8 hrs	259	280	10	52.7
M52S-2C	510°C	2 hrs	241	255	19	51.7
M52S-2D	450°C	32 hrs	264	274	14	52.7
M52S-2D	450°C	32 hrs	268	278	9	52.4
M52S-2D	500°C	8 hrs	243	251	29	50.1
M52S-2D	500°C	8 hrs	244	254	25	50.2
M45S-1A	527°C	2 hrs	195	214	87	44.7
M45S-1A	527°C	2 hrs	197	215	77	45.2
M45S-2A	527°C	2 hrs	185	196	130	42.6
M45S-2A	527°C	2 hrs	185	195	136	42.5

<78>

<79>

본원 발명의 청구 대상의 목적은 특징화된 미세조직을 달성하고 그에 따라 강도, 인성 및 내식성의 개선된 물리적 파라미터를 달성하기 위해 처리되는 원소들의 조성을 제공하는 것이다. 대안적인 프로세싱 수단을 이용하여 청구된 합금에 대한 원하는 미세조직적 특성을 달성할 수도 있을 것이다. 원소들의 특정한 변경 및 치환도가 가능할 것이다. 따라서, 본 발명은 이하의 특허청구범위 및 그 균등한 범위에 의해서만 제한될 것이다.

도면의 간단한 설명

<28>

도 1은 석출-경화된 마르텐사이트 스테인리스 스틸에 대한 인성 대 항복 강도의 그래프이다.

<29>

도 2는 본 발명의 프로세싱-조직-성질 관계를 도시한 시스템 디자인 차트이다.

<30>

도 3은 M48S-1A 프로토타입 합금에 대한 테스트 온도 함수의 샤피(Charpy) V-노치 충격 에너지를 도시한 그래프이다.

<31>

도 4는 본 발명의 합금에 대한 시간-온도 프로세싱 단계를 개략적으로 도시한 그래프이다.

<32>

도 5는 M48S-1A 조성에 대한 Ti 및 C의 함량을 함수로 하여 MC 탄화물 고용한계선(solvus) 온도를 도시한 그래프로서, Ti 및 C는 중량% 단위로 도시되고 온도는 °C 단위로 도시된, 그래프이다.

<33>

도 6은 M45S-1A 합금의 균질화 온도에서 고온 δ-페라이트(BCC)를 회피하기 위한 Co의 영향을 도시한 그래프이다.

<34>

도 7은 M_s 가 감소된 보유 오스테나이트 증가의 영향을 도시한 그래프로서, 프로토타입 합금에 대한 측정된 보유 오스테나이트 함량 대 측정된 M_s 를 도시한 그래프이다.

<35>

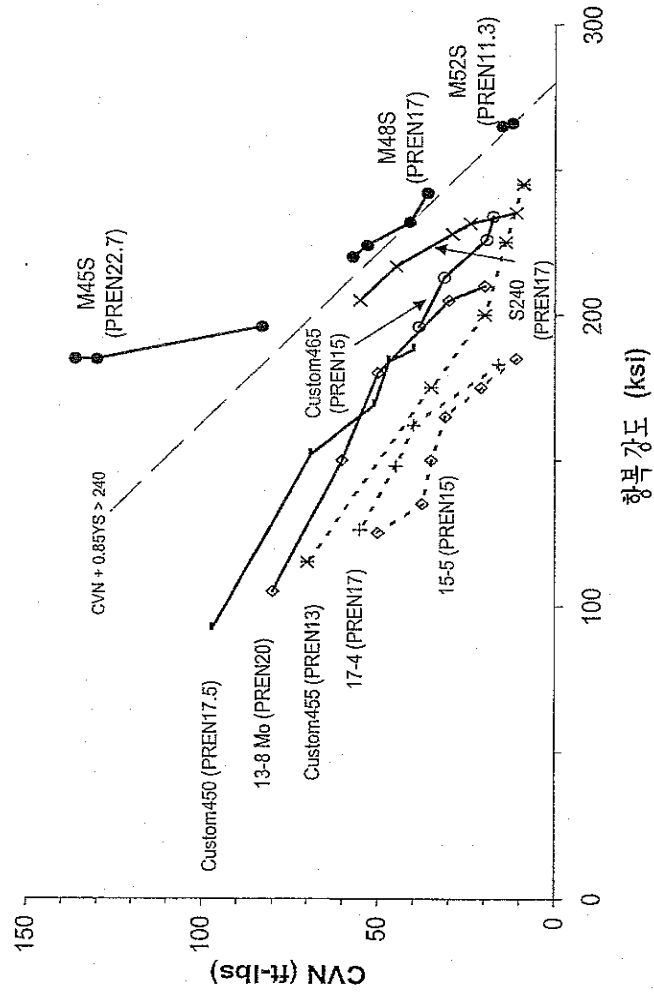
도 8은 M52S-1A 합금에 대해 계산된, n_{Ni_3Ti} 상에서의 Al의 용해도를 도시한 Ti-Al 준-이원계도(quasi-binary) 그래프이다.

<36>

도 9는 M52S-1A 프로토타입 합금에 대한 오스테나이트 부피 분율 및 측정된 경도를 도시한 그래프로서, 오스테나이트 부피 분율의 증가에 따라 경도가 감소되는 것을 도시한 그래프이다.

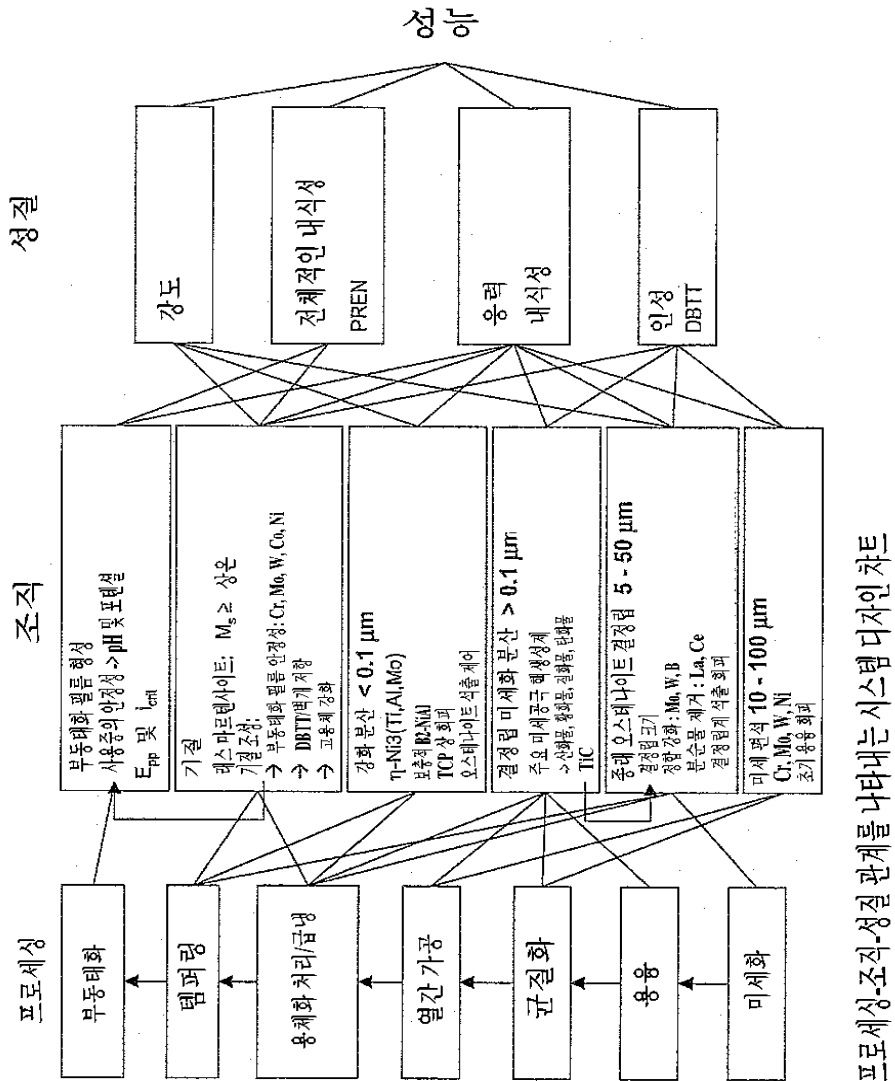
도면

도면1

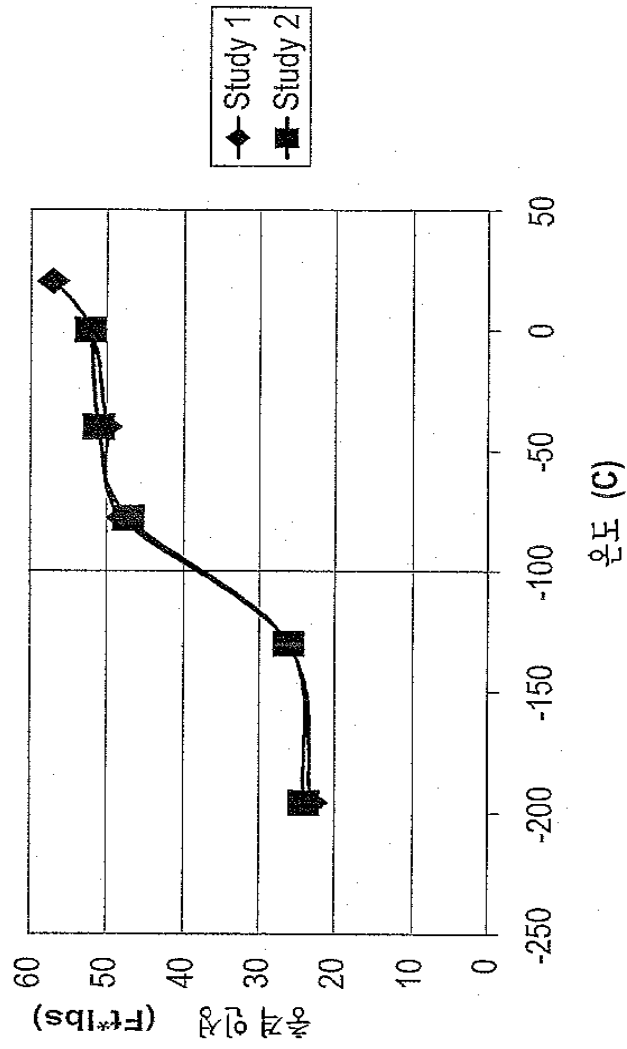


석출 강화된 마르텐사이트 스테인리스 스틸에 대한 충격 인성 대 항복 강도

도면2

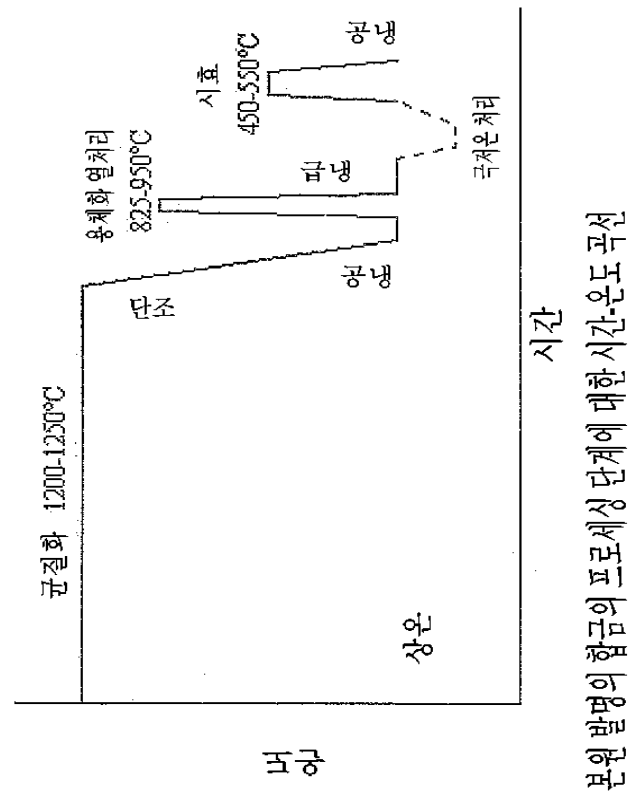


도면3

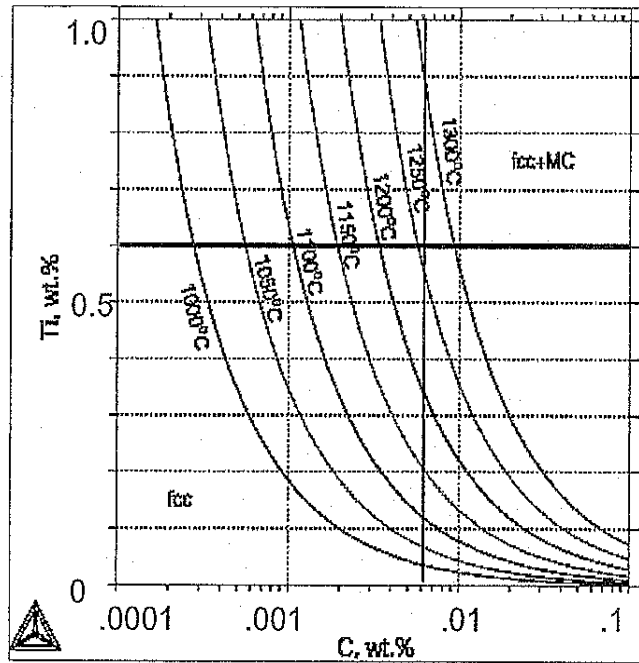


극저온 온도에 대한 인성의 관계를 나타낸, M48S-1A 조성에 대한 테스트 온도 함수로서의 사파 V-노치 충격 에너지

도면4



도면5

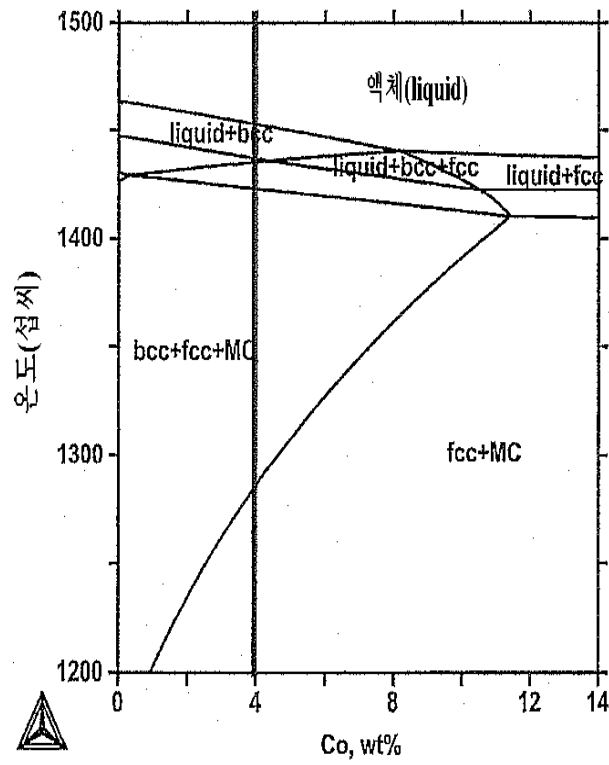


Ti 및 C 함량을 함수로 하는 MC 탄화물 고용한계선 온도

Ti 및 C는 중량% 단위로 표시되었고, 온도는 도C 단위로 표시되었음

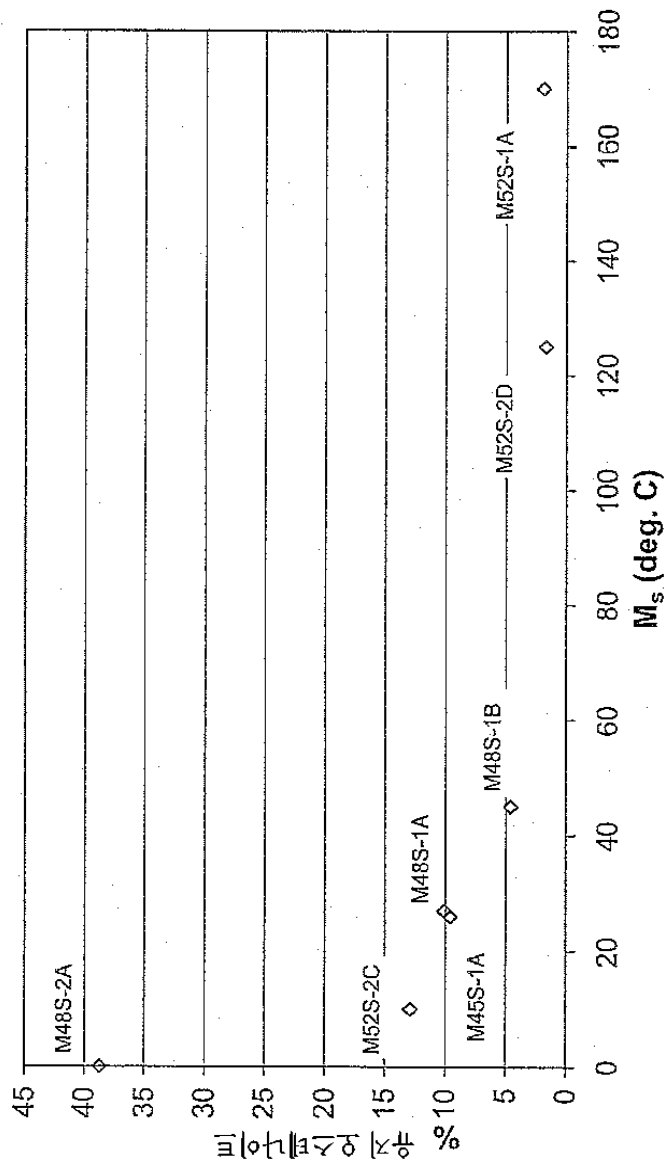
M48S-1A 조성에 대해 계산됨

도면6



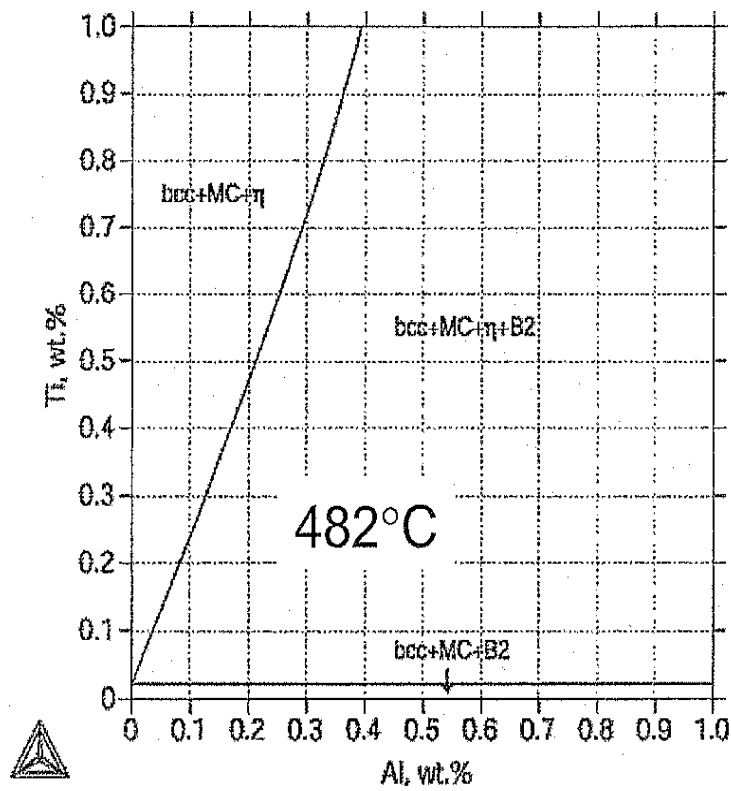
균질화 온도에서 고온 펄타 페라이트(fcc)를 회피하기 위한 Co의 영향
M45S-1A 조성에 대해 계산됨

도면7



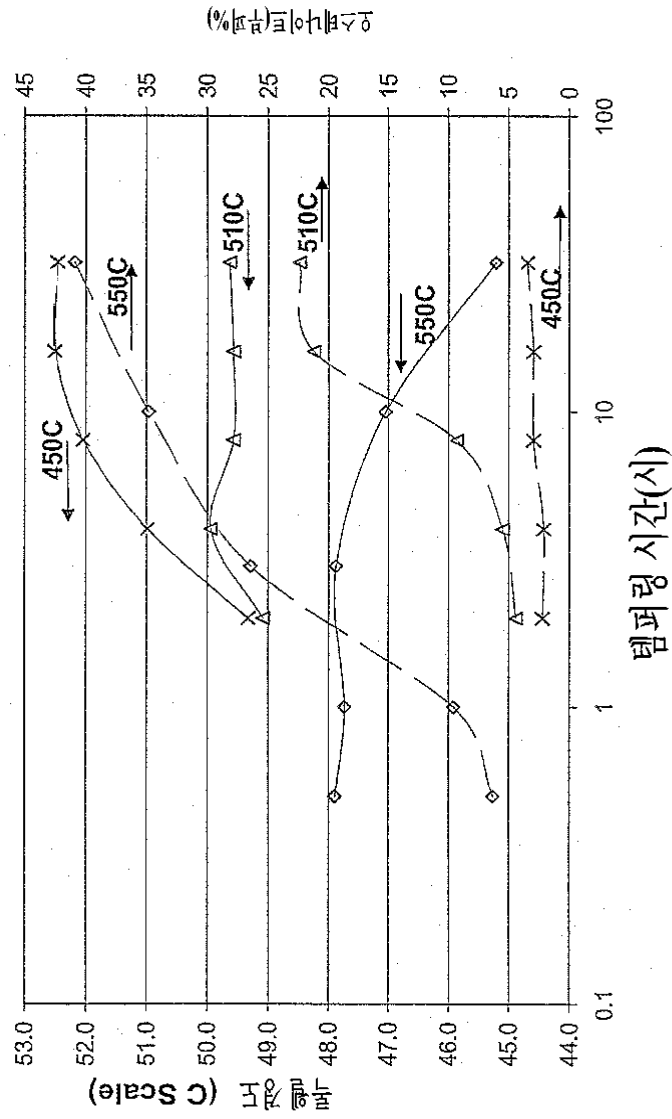
낮은 M_s 의 증대된 유지 옥스테나이트를 도식한, 합금에 대해 측정된 유지 옥스테나이트 함량 대 파르텐사이트 시작 온도

도면8



Ni_3Ti η 상내의 Al의 용해도를 도시한 Ti-Al 준-이원계 상태도.
M52S-1A 조성에 대해 482°C에서 계산됨

도면9



MS2S-1A에 대한 측정된 온도 및 오스테나이트 분율로서, 오스테나이트 부피 분율의 증대에 따른 온도 감소율도 시험