



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월23일
(11) 등록번호 10-1719018
(24) 등록일자 2017년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/38 (2006.01) B23K 9/18 (2006.01)
C22C 38/58 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7005936
(22) 출원일자(국제) 2010년08월10일
심사청구일자 2015년06월18일
(85) 번역문제출일자 2012년03월06일
(65) 공개번호 10-2012-0040735
(43) 공개일자 2012년04월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/045085
(87) 국제공개번호 WO 2011/019761
국제공개일자 2011년02월17일
(30) 우선권주장
61/232,598 2009년08월10일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008539327 A
US20070029295 A1
JP2008539327 A*
US20070029295 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
더 나노스틸 컴퍼니, 인코포레이티드
미국, 로드아일랜드 02903, 프로비던스, 수트
300, 웨스트 익스체인지 스트리트 272
(72) 발명자
브래너건, 다니엘, 제임스
미국, 아이다호 93407, 아이다호 폴스, 이스트 씨
니사이드 6845
머클, 브라이언, 디.
미국, 아이다호 83401, 아이다호 폴스, 이스트 림
락 드라이브 7390
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권혁록, 이정순

전체 청구항 수 : 총 11 항

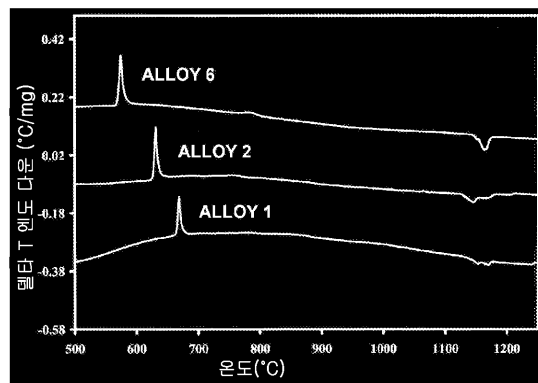
심사관 : 이상훈

(54) 발명의 명칭 고경도 오버레이를 생산하기 위한 공급원료 파우더

(57) 요약

10 내지 75 wt% 철 및 망간, 10 내지 60 wt% 크롬, 1 내지 30 wt%의 붕소, 탄소, 실리콘 또는 그들의 조합으로부터 선택된 틸새형 원소(interstitial element), 몰리브덴, 텅스텐 또는 그들의 조합으로부터 선택된 0 내지 40 wt%의 전이 금속 및 1 내지 25 wt%의 니오븀을 포함하는 철 기초 공급원료 파우더를 공급하는 단계를 포함하는 금속 합금 오버레이를 적용하는 방법에 관한 것이다. 방법은 1,000 μm 또는 그 이하 범위의 입자 크기의 금속 합금 텅(ting)을 생산하기 위하여 또한 적어도 50 wt% 철을 포함하는 전극을 공급하는 단계 및 공급원료 파우더와 전극을 이용하여 용접 오버레이를 용착시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

미첼, 브라이언, 이.

미국, 아이다호 83402, 아이다호 폴스, 보이즈 애
비뉴 1274

킬루넨, 윌리엄, 디.

미국, 아이다호 83442, 릭비, 이스트 180 노스
3814

명세서

청구범위

청구항 1

22.7 내지 39.6 wt%의 철과 망간, 이 중 망간은 0.1 내지 5.0 wt%,
 23.1 내지 49.4 wt%의 크롬,
 6.8 내지 12.8 wt%의 붕소,
 1.9 내지 3.6 wt%의 탄소,
 0.5 내지 0.9 wt%의 실리콘,
 5.0 내지 12.8 wt%의 니오븀,
 선택적으로 7.5 내지 7.6 wt%의 몰리브덴,
 선택적으로 14.2 wt%의 텅스텐을 포함하는 철 기초 공급원료 파우더를 제공하는 단계;
 0.05 내지 0.15 wt%의 탄소,
 0.8 내지 1.25 wt%의 망간,
 0.1 내지 0.35 wt%의 실리콘,
 0을 초과하고 0.03 wt%까지의 인,
 0을 초과하고 0.35 wt%까지의 구리,
 0을 초과하고 0.03 wt%까지의 황,
 0을 초과하고 0.5 wt%까지의 불순물,
 위 성분과 합하여 100wt%를 구성하는 나머지의 철을 포함하는 전극을 제공하는 단계; 및
 1,000 μm 또는 그 보다 작은 범위의 입자 크기를 나타내는 금속 합금을 생성하기 위하여 상기 공급원료 파우더 및 상기 전극에 용접 오버레이를 용착시키는(depositing) 단계를 포함함을 특징으로 하는, 금속 합금 오버레이를 적용하는 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서, 추가로 100,000 K/s 보다 작은 속도로 상기 용접 오버레이를 냉각시키는 단계를 더 포함하는 금속 합금 오버레이를 적용하는 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 공급원료 파우더 및 상기 전극의 다수 개의 층을 용착시키는 단계를 더 포함하는 금속 합금 오버레이를 적용하는 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 공급원료 파우더는 1 μm 내지 500 μm 범위의 입자 크기를 가지는 금속 합금 오버레이를 적용하는 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 금속 합금은 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 차등 열분석에 의한 측정시 500 내지 750 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위

에서 정점 비정질 대 결정 전이 온도(peak glass to crystalline transition temperature)를 가지는 금속 합금 오버레이를 적용하는 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 전극은 코어 형태의 와이어인 금속 합금 오버레이를 적용하는 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 금속 합금은 붕탄화물계(borocarbide) 상을 나타내고, 상기 붕탄화물계 상은 $M_1(BC)_1$, $M_2(BC)_1$ 및 $M_3(BC)_1$ 을 포함하는 금속 합금 오버레이를 적용하는 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 붕탄화물계 상은 1,000 μm 보다는 작은 가장 큰 선형 치수(linear dimension)를 나타내는 금속 합금 오버레이를 적용하는 방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 공급원료 파우더 대 전극의 중량비는 0.2:1.0 내지 5.0:1.0의 범위에 있는 금속 합금 오버레이를 적용하는 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

청구항 1에 있어서, 상기 금속 합금은 55 보다 큰 단일 패스 로크웰 C 경도를 나타내는 금속 합금 오버레이를 적용하는 방법.

청구항 14

청구항 1에 있어서, 단일 및 이중 패스 양쪽에 대하여 ASTM G-65-04 공정 A를 사용하여 측정시 상기 금속 합금은 0.20 그램 질량 손실보다 더 작은 값을 나타내는 금속 합금 오버레이를 적용하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 관재, 파이프 및 엘보(elbows)를 포함하는 다양한 제품 형태 위에 상대적으로 높은 경도의 오버레이를 형성하기 위한 잠수 아크 용접(submerged arc) 및 그것의 변형 용접과 같은 용접 과정에서 종래의 고체 전극 와이어에 결합될 수 있는 철 기초 공급원료 파우더에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

현존하는 용접 오버레이 소재는 종종 거대복합물(macromaterials)로 간주될 수 있고, 그러한 거대 복합물은 탄화물(carbides)(예를 들어, WC, VC, Cr_3C_2 , $Cr_{23}C_6$, TiC, HfC, 등), 붕화물(borides)(예를 들어, TiB_2 , ZrB_2 , 등), 붕탄화물계(borocarbides)(예를 들어, $M(BC)_2$, $M(BC)_3$, $M_{23}(BC)_6$, 등), 질화물(nitrides)(예를 들어, BN, TiN, AlN, 등) 및/또는 다이아몬드와 같은 다른 특이 고체 상(specific hard phases)을 포함하는 견고한 입자로 시작하고 그리고 다양한 부피 비(예를 들어 전형적으로 15 내지 65 %)에서 견고한 입자를 니켈(또는 니켈 합금) 기초 바인더, 코발트(또는 코발트 합금) 기초 바인더 또는 철(또는 철 합금) 기초 바인더를 포함하는 적절한 바인더에 포함시키는 것에 의하여 진행될 수 있다. 바인더는 입자가 완전히 용해되지 않는 동안 붙잡힐 수 있도록 하기 위하여 입자 표면을 충분히 적시는 것에 의하여 견고한 입자를 유지하기 위한 매트릭스(matrix)를 제공할 수 있다. 바인더는 또한 복합체가 적절하게 진행을 할 수 있도록 일정 정도의 거칠기/균열(toughness/crack)을

제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 금속 합금 오버레이를 적용하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법은 10 내지 75 wt% 철과 망간, 10 내지 60 wt%의 크롬, 1 내지 30 wt%의 붕소, 탄소, 실리콘 또는 이들의 조합으로부터 선택된 틸새형 원소(interstitial element), 0 내지 40 wt%의 몰리브덴, 텅스텐 또는 이들의 조합으로부터 선택된 전이금속 및 1 내지 25 wt%의 니오븀(niobium)을 포함하는 철 기초 공급원료 파우더를 제공하는 단계를 포함한다. 본 발명에 따른 방법은 또한 1,000 μm 또는 그 보다 작은 범위의 입자 크기를 나타내는 금속 합금을 생산하기 위하여 적어도 50 wt%의 철을 포함하는 전극을 제공하는 단계 및 공급원료 파우더와 전극을 이용하여 용접 오버레이를 용착시키는 단계를 포함한다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 금속 합금 오버레이를 적용하는 방법은 10 내지 75 wt%의 철과 망간, 10 내지 60 wt%의 크롬, 1 내지 30 wt%의 붕소, 탄소, 실리콘 또는 이들의 조합으로부터 선택된 틸새형 원소, 0 내지 40 wt%의 몰리브덴, 텅스텐 또는 이들의 조합으로부터 선택된 전이 금속 및 1 내지 25 wt%의 니오븀을 포함하는 철 기초 공급원료 파우더를 제공하는 단계; 적어도 50 wt%의 철을 포함하는 전극을 제공하는 단계; 1,000 μm 또는 그 보다 작은 범위의 입자 직경(크기)을 나타내는 금속 합금을 생성하기 위하여 상기 공급원료 파우더 및 상기 전극을 이용하여 용접 오버레이를 용착시키는(depositing) 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0005] 본 발명에 따른 방법은 용접 방법에 관계없이 동일 또는 유사한 형태의 용착이 발생되도록 한다는 이점을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0006] 본 발명의 위에서 언급된 그리고 다른 특징 및 그들을 얻는 방법은 첨부된 도면과 함께 본 명세서에서 개시된 실시 형태의 아래의 설명을 참조하여 명백해지고 그리고 더욱 적절하게 이해가 될 수 있고 아래의 도면은 다음과 같은 것을 나타낸다.

도 1은 잠수 아크 용접 오버레이 용착(submerged-arc weld overlay deposits)과 매우 유사한 기초 화합물(base chemistry)을 형성하기 위하여 철 전극이 결합되는 경우 ALLOY 6, ALLOY 2 및 ALLOY 1 파우더의 스캔을 나타내는 DTA 스캔을 예시한 것이다.

도 2는 ALLOY 6 합금의 후방산란 전자 마이크로그래프를 예시한 것이고, 상기에서 a)는 1/16 " 직경 와이어를 사용하여 용접이 된 단일 패스 GMAW 샘플을 예시한 것이고 그리고 b)는 파우더 대 와이어 공급 비율이 1.85 대 1이 되도록 용접이 된 단일 패스(single pass) 잠수 아크 샘플을 예시한 것이다.

도 3은 ALLOY 6 합금의 후방산란 전자 마이크로그래프를 예시한 것이고, 상기에서 a)는 1/16" 직경 와이어를 사용하여 용접이 된 이중 패스 GMAW 샘플을 예시한 것이고 그리고 b)는 파우더 대 와이어 공급 비율이 1.85 대 1이 되도록 용접이 된 이중 패스 잠수 아크 샘플을 예시한 것이다.

도 4는 ALLOY 2 용접 오버레이 판의 X-선 회절 스캔을 예시한 것이고, 상기에서 a)는 식별된 상 및 회절 평면을 가진 실험 패턴을 예시한 것이고, b)는 리트벨드 구조분석법(Rietveld refinement)으로부터 산출된 패턴을 예시한 것이다.

도 5는 ALLOY 2 용접 오버레이 판의 고체 상태로 된(as-solidified) 마이크로구조를 보여주는 저 배율(low magnification)에서 후방산란 전자 마이크로그래프를 예시한 것이다.

도 6은 ALLOY 2 오버레이 판의 고체 상태로 된 구조를 보여주고 그리고 식별된 상을 가진 후방산란 전자 마이크로그래프를 예시한 것이다.

도 7은 고체 상태로 된 ALLOY 2 용접 오버레이 판의 임의의 점에서 비커스 경도 압입 시험(Vickers hardness indentation)의 후방산란 전자 마이크로그래프를 예시한 것이고, 상기에서 a)는 1296 kg/mm²의 비커스 경도

(Vickers hardness)를 가진 압입(indentation)을 나타낸 것이고, b)는 1187 kg/mm²의 비커스 경도를 가진 압입을 나타낸 것이고 그리고 c)는 1148 kg/mm²의 비커스 경도를 가진 압입을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0007] 본 발명은 본질적으로 비정질 형(유리질:glass forming)으로 간주될 수 있는 금속 합금 화합물을 사용하여 상대적으로 높은 경도의 오버레이를 생산하는 시도와 관련된다. 이러한 시도는 견고한 입자가 바인더에 결합되는 위에서 확인된 '거대복합물(macrocomposite)' 시도와는 서로 다르다. 본질적으로 비정질 형이거나 또는 비정질 성형 능력(glass forming ability)을 나타내는 합금은, 용점(melting point)으로부터 합금의 과랭(undercooling) 과정에서 핵생성(nucleation) 및/또는 차후 성장에 대하여 고유한 저항(예를 들어, 결정 입자의 형성을 실질적으로 방지하기에 충분한 속도에서 유리 전이 온도 아래에 이르도록 냉각을 시키는 능력)을 나타내는 합금으로서 이해될 수 있다. 합금은 고체화 과정에서 일정 수준의 핵생성 또는 결정화를 나타낼 수 있다. 그러나 예를 들어 합금 내에 존재하는 질서 정연하게 반복적 패턴으로 배열된 원자, 분자 또는 이온을 포함하는 결정과 같은 입자 구조는 1,000 nm 보다 작은, 500 nm 보다 작은, 100 nm 보다 작은, 50 nm 보다 작은, 10 nm 보다 작은 것과 같이 모든 값 및 그 범위에서 증가분을 포함하는 1000 μ m보다 작을 수 있다.
- [0008] 용접 과정에서 성취되는 본 명세서에서 개시된 합금을 위한 과랭(undercooling)의 수준은 특정 용접 매개변수 및 냉각 조건에 대한 합금 반응을 포함하는 다수 개의 인자에 의존할 수 있지만, 일반적으로 과랭의 수준은 수백 도(several hundred degrees) 이상이 될 수 있다. 그러한 과랭은 단지 수십 도의 과랭 후에 핵생성 및 차후의 빠른 성장을 경험할 수 있는 비-유리질(non-glass) 형성 화합물에 비하여 상대적으로 높을 수 있다. 상대적으로 높은 과랭을 성취하기 위한 능력은 기존의 액체 고체화 성장 모드를 이용하여 종래의 합금 고체화를 넘어서 생성되는 마이크로구조의 비교적 의미있는 정제를 가져오는 것으로 생각된다. 어떤 특정한 이론에 제한되지 않는다면, 비교적 높은 수준의 과랭은 성장을 제한하는 온도 의존 확산 과정 내에서 환원(reduction)과 결합된 보다 낮은 온도에서 핵생성을 위한 증가된 추진력(driving force)의 결과일 수 있다.
- [0009] 많은 이점이 합금 내에 존재하는 입자/상(grain/phases)의 환원으로부터 발생할 수 있고 그와 같은 이점은 로크웰 C 경도 시험 및 건사 고무 휠 마모 시험(dry sand rubber wheel abrasion testing)에 의하여 나타나는 상대적으로 높은 경도, 보다 작은 미세한 입자 및 부식 저항을 포함할 수 있고 그리고 보다 낮은 인장력(stress) 집중으로 용접 오버레이 거칠기의 증가가 각각의 견고한 상에서 발생할 수 있고 그리고 발생된 균열은 보다 연성인(ductile) 매트릭스 상에 붙잡히고/붙잡히거나 형성되는 것(bridged)으로 생각된다. 본 명세서에서 개시된 고유한 비정질 형 금속 합금은 철 기초 와이어 전극 또는 다른 철 기초 전극과 결합되는 공급원료 파우더를 사용하여 형성될 수 있고, 철 기초 와이어 전극 또는 다른 철 기초 전극은 코어 형태로 만들어지거나(cored) 견고한 형태가 될 수 있다. 공급원료 파우더 및 전극은 오버레이로서 고유한 비정질 형 금속 합금을 생성하기 위하여 용접 과정에서 또는 용접 과정 전에 결합될 수 있다.
- [0010] 공급원료 파우더는 철과 망간을 포함하는 10 내지 75 wt%의 기초 금속(base metal); 10 내지 60 wt%의 크롬; 1 내지 30 wt%의 붕소, 탄소, 실리콘 또는 이들의 조합으로부터 선택된 틸새형 원소(interstitial element); 0 내지 40 wt%의 몰리브덴, 텅스텐 또는 이들의 조합으로부터 선택된 전이금속; 및 1 내지 25 wt%의 니오븀을 포함할 수 있다. 다른 실시 예에서, 비정질 형 공급원료 파우더는 철과 망간을 포함하는 18 내지 67 wt%의 기초 금속; 19 내지 54 wt%의 크롬; 6 내지 21 wt%의 붕소, 탄소, 실리콘 및 이들의 조합으로부터 선택된 틸새형 원소; 0 내지 25 wt%의 몰리브덴, 텅스텐 및 이들의 조합으로부터 선택된 전이 금속; 및 1 내지 15 wt%의 니오븀을 포함할 수 있다.
- [0011] 예를 들어 공급원료 파우더는 22.6 wt% 내지 62.5 wt%의 철, 0.1 wt% 내지 5.0 wt%의 망간, 23.1 내지 49.4 wt%의 크롬, 6.8 내지 12.8 wt%의 붕소, 1.9 내지 3.6 wt%의 탄소, 0.5 내지 0.9 wt%의 실리콘, 5.0 내지 12.8 wt%의 니오븀, 선택적으로 7.5 wt% 내지 7.6 wt%의 몰리브덴 및 선택적으로 14.2 wt% 텅스텐을 포함할 수 있다. 예를 들어 철, 망간과 같은 원소는 0.1 wt% 증가분에서 그들 범위에서 모든 값으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 철은 아래와 같은 값으로 존재할 수 있다:
- [0012] 22.6 wt %, 22.7 wt %, 22.8 wt %, 22.9 wt %, 23.0 wt %, 23.1 wt %, 23.2 wt %, 23.3 wt %, 23.4 wt %, 23.5 wt %, 23.6 wt %, 23.7 wt %, 23.8 wt %, 23.9 wt %, 24.0 wt %, 24.1 wt %, 24.2 wt %, 24.3 wt %, 24.4 wt %, 24.5 wt %, 24.6 wt %, 24.7 wt %, 24.8 wt %, 24.9 wt %, 25.0 wt %, 25.1 wt %, 25.2 wt %, 25.3 wt %, 25.4 wt %, 25.5 wt %, 25.6 wt %, 25.7 wt %, 25.8 wt %, 25.9 wt %, 26.0 wt %, 26.1 wt %, 26.2 wt %, 26.3 wt %, 26.4 wt %, 26.5 wt %, 26.6 wt %, 26.7 wt %, 26.8 wt %, 26.9 wt %, 27.0 wt %, 27.1 wt %, 27.2 wt %, 27.3 wt %, 27.4 wt %, 27.5 wt %, 27.6 wt %, 27.7 wt %, 27.8 wt %, 27.9 wt %, 28.0 wt %, 28.1 wt %, 28.2 wt %, 28.3 wt %, 28.4 wt %, 28.5 wt %, 28.6 wt %, 28.7 wt %, 28.8 wt %, 28.9 wt %, 29.0 wt %, 29.1 wt %, 29.2 wt %, 29.3 wt %, 29.4 wt %, 29.5 wt %, 29.6 wt %, 29.7 wt %, 29.8 wt %, 29.9 wt %, 30.0 wt %, 30.1 wt %, 30.2 wt %, 30.3 wt %, 30.4 wt %, 30.5 wt %, 30.6 wt %, 30.7 wt %, 30.8 wt %, 30.9 wt %, 31.0 wt %, 31.1 wt %, 31.2 wt %, 31.3 wt %, 31.4 wt %, 31.5 wt %, 31.6 wt %, 31.7 wt %, 31.8 wt %, 31.9 wt %, 32.0 wt %, 32.1 wt %, 32.2 wt %, 32.3 wt %, 32.4 wt %, 32.5 wt %, 32.6 wt %, 32.7 wt %, 32.8 wt %, 32.9 wt %, 33.0 wt %, 33.1 wt %, 33.2 wt %, 33.3 wt %, 33.4 wt %, 33.5 wt %, 33.6 wt %, 33.7 wt %, 33.8 wt %, 33.9 wt %, 34.0 wt %, 34.1 wt %, 34.2 wt %, 34.3 wt %, 34.4 wt %, 34.5 wt %, 34.6 wt %, 34.7 wt %, 34.8 wt %, 34.9 wt %, 35.0 wt %, 35.1 wt %, 35.2 wt %, 35.3 wt %, 35.4 wt %, 35.5 wt %, 35.6 wt %, 35.7 wt %, 35.8 wt %, 35.9 wt %, 36.0 wt %, 36.1 wt %, 36.2 wt %, 36.3 wt %, 36.4 wt %, 36.5 wt %, 36.6 wt %, 36.7 wt %, 36.8 wt %, 36.9 wt %, 37.0 wt %, 37.1 wt %, 37.2 wt %, 37.3 wt %, 37.4 wt %, 37.5 wt %, 37.6 wt %, 37.7 wt %, 37.8 wt %, 37.9 wt %, 38.0 wt %, 38.1 wt %, 38.2 wt %, 38.3 wt %, 38.4 wt %, 38.5 wt %, 38.6 wt %, 38.7 wt %, 38.8 wt %, 38.9 wt %, 39.0 wt %, 39.1 wt %, 39.2 wt %, 39.3 wt %, 39.4 wt %, 39.5 wt %, 39.6 wt %, 39.7 wt %, 39.8 wt %, 39.9 wt %, 40.0 wt %, 40.1 wt %, 40.2 wt %, 40.3 wt %, 40.4 wt %, 40.5 wt %, 40.6 wt %, 40.7 wt %, 40.8 wt %, 40.9 wt %, 41.0 wt %, 41.1 wt %, 41.2 wt %, 41.3 wt %, 41.4 wt %, 41.5 wt %, 41.6 wt %, 41.7 wt %, 41.8 wt %, 41.9 wt %, 42.0 wt %, 42.1 wt %, 42.2 wt %, 42.3 wt %, 42.4 wt %, 42.5 wt %, 42.6 wt %, 42.7 wt %, 42.8 wt %, 42.9 wt %, 43.0 wt %, 43.1 wt %, 43.2 wt %, 43.3 wt %, 43.4 wt %, 43.5 wt %, 43.6 wt %, 43.7 wt %, 43.8 wt %, 43.9 wt %, 44.0 wt %, 44.1 wt %, 44.2 wt %, 44.3 wt %, 44.4 wt %, 44.5 wt %, 44.6 wt %, 44.7 wt %, 44.8 wt %, 44.9 wt %, 45.0 wt %, 45.1 wt %, 45.2 wt %, 45.3 wt %, 45.4 wt %, 45.5 wt %, 45.6 wt %, 45.7 wt %, 45.8 wt %, 45.9 wt %, 46.0 wt %, 46.1 wt %, 46.2 wt %, 46.3 wt %, 46.4 wt %, 46.5 wt %, 46.6 wt %, 46.7 wt %, 46.8 wt %, 46.9 wt %, 47.0 wt %, 47.1 wt %, 47.2 wt %, 47.3 wt %, 47.4 wt %, 47.5 wt %, 47.6 wt %, 47.7 wt %, 47.8 wt %, 47.9 wt %, 48.0 wt %, 48.1 wt %, 48.2 wt %, 48.3 wt %, 48.4 wt %, 48.5 wt %, 48.6 wt %, 48.7 wt %, 48.8 wt %, 48.9 wt %, 49.0 wt %, 49.1 wt %, 49.2 wt %, 49.3 wt %, 49.4 wt %, 49.5 wt %, 49.6 wt %, 49.7 wt %, 49.8 wt %, 49.9 wt %, 50.0 wt %, 50.1 wt %, 50.2 wt %, 50.3 wt %, 50.4 wt %, 50.5 wt %, 50.6 wt %, 50.7 wt %, 50.8 wt %, 50.9 wt %, 51.0 wt %, 51.1 wt %, 51.2 wt %, 51.3 wt %, 51.4 wt %, 51.5 wt %, 51.6 wt %, 51.7 wt %, 51.8 wt %, 51.9 wt %, 52.0 wt %, 52.1 wt %, 52.2 wt %, 52.3 wt %, 52.4 wt %, 52.5 wt %, 52.6 wt %, 52.7 wt %, 52.8 wt %, 52.9 wt %, 53.0 wt %, 53.1 wt %, 53.2 wt %, 53.3 wt %, 53.4 wt %, 53.5 wt %, 53.6 wt %, 53.7 wt %, 53.8 wt %, 53.9 wt %, 54.0 wt %, 54.1 wt %, 54.2 wt %, 54.3 wt %, 54.4 wt %, 54.5 wt %, 54.6 wt %, 54.7 wt %, 54.8 wt %, 54.9 wt %, 55.0 wt %, 55.1 wt %, 55.2 wt %, 55.3 wt %, 55.4 wt %, 55.5 wt %, 55.6 wt %, 55.7 wt %, 55.8 wt %, 55.9 wt %, 56.0 wt %, 56.1 wt %, 56.2 wt %, 56.3 wt %, 56.4 wt %, 56.5 wt %, 56.6 wt %, 56.7 wt %, 56.8 wt %, 56.9 wt %, 57.0 wt %, 57.1 wt %, 57.2 wt %, 57.3 wt %, 57.4 wt %, 57.5 wt %, 57.6 wt %, 57.7 wt %, 57.8 wt %, 57.9 wt %, 58.0 wt %, 58.1 wt %, 58.2 wt %, 58.3 wt %, 58.4 wt %, 58.5 wt %, 58.6 wt %, 58.7 wt %, 58.8 wt %, 58.9 wt %, 59.0 wt %, 59.1 wt %, 59.2 wt %, 59.3 wt %, 59.4 wt %, 59.5 wt %, 59.6 wt %, 59.7 wt %, 59.8 wt %, 59.9 wt %, 60.0 wt %, 60.1 wt %, 60.2 wt %, 60.3 wt %, 60.4 wt %, 60.5 wt %, 60.6 wt %, 60.7 wt %, 60.8 wt %, 60.9 wt %, 61.0 wt %, 61.1 wt %, 61.2 wt %, 61.3 wt %, 61.4 wt %, 61.5 wt %, 61.6 wt %, 61.7 wt %, 61.8 wt %, 61.9 wt %, 62.0 wt %, 62.1 wt %, 62.2 wt %, 62.3 wt %, 62.4 wt %, 62.5 wt %, 62.6 wt %, 62.7 wt %, 62.8 wt %, 62.9 wt %, 63.0 wt %, 63.1 wt %, 63.2 wt %, 63.3 wt %, 63.4 wt %, 63.5 wt %, 63.6 wt %, 63.7 wt %, 63.8 wt %, 63.9 wt %, 64.0 wt %, 64.1 wt %, 64.2 wt %, 64.3 wt %, 64.4 wt %, 64.5 wt %, 64.6 wt %, 64.7 wt %, 64.8 wt %, 64.9 wt %, 65.0 wt %, 65.1 wt %, 65.2 wt %, 65.3 wt %, 65.4 wt %, 65.5 wt %, 65.6 wt %, 65.7 wt %, 65.8 wt %, 65.9 wt %, 66.0 wt %, 66.1 wt %, 66.2 wt %, 66.3 wt %, 66.4 wt %, 66.5 wt %, 66.6 wt %, 66.7 wt %, 66.8 wt %, 66.9 wt %, 67.0 wt %, 67.1 wt %, 67.2 wt %, 67.3 wt %, 67.4 wt %, 67.5 wt %, 67.6 wt %, 67.7 wt %, 67.8 wt %, 67.9 wt %, 68.0 wt %, 68.1 wt %, 68.2 wt %, 68.3 wt %, 68.4 wt %, 68.5 wt %, 68.6 wt %, 68.7 wt %, 68.8 wt %, 68.9 wt %, 69.0 wt %, 69.1 wt %, 69.2 wt %, 69.3 wt %, 69.4 wt %, 69.5 wt %, 69.6 wt %, 69.7 wt %, 69.8 wt %, 69.9 wt %, 70.0 wt %, 70.1 wt %, 70.2 wt %, 70.3 wt %, 70.4 wt %, 70.5 wt %, 70.6 wt %, 70.7 wt %, 70.8 wt %, 70.9 wt %, 71.0 wt %, 71.1 wt %, 71.2 wt %, 71.3 wt %, 71.4 wt %, 71.5 wt %, 71.6 wt %, 71.7 wt %, 71.8 wt %, 71.9 wt %, 72.0 wt %, 72.1 wt %, 72.2 wt %, 72.3 wt %, 72.4 wt %, 72.5 wt %, 72.6 wt %, 72.7 wt %, 72.8 wt %, 72.9 wt %, 73.0 wt %, 73.1 wt %, 73.2 wt %, 73.3 wt %, 73.4 wt %, 73.5 wt %, 73.6 wt %, 73.7 wt %, 73.8 wt %, 73.9 wt %, 74.0 wt %, 74.1 wt %, 74.2 wt %, 74.3 wt %, 74.4 wt %, 74.5 wt %, 74.6 wt %, 74.7 wt %, 74.8 wt %, 74.9 wt %, 75.0 wt %, 75.1 wt %, 75.2 wt %, 75.3 wt %, 75.4 wt %, 75.5 wt %, 75.6 wt %, 75.7 wt %, 75.8 wt %, 75.9 wt %, 76.0 wt %, 76.1 wt %, 76.2 wt %, 76.3 wt %, 76.4 wt %, 76.5 wt %, 76.6 wt %, 76.7 wt %, 76.8 wt %, 76.9 wt %, 77.0 wt %, 77.1 wt %, 77.2 wt %, 77.3 wt %, 77.4 wt %, 77.5 wt %, 77.6 wt %, 77.7 wt %, 77.8 wt %, 77.9 wt %, 78.0 wt %, 78.1 wt %, 78.2 wt %, 78.3 wt %, 78.4 wt %, 78.5 wt %, 78.6 wt %, 78.7 wt %, 78.8 wt %, 78.9 wt %, 79.0 wt %, 79.1 wt %, 79.2 wt %, 79.3 wt %, 79.4 wt %, 79.5 wt %, 79.6 wt %, 79.7 wt %, 79.8 wt %, 79.9 wt %, 80.0 wt %, 80.1 wt %, 80.2 wt %, 80.3 wt %, 80.4 wt %, 80.5 wt %, 80.6 wt %, 80.7 wt %, 80.8 wt %, 80.9 wt %, 81.0 wt %, 81.1 wt %, 81.2 wt %, 81.3 wt %, 81.4 wt %, 81.5 wt %, 81.6 wt %, 81.7 wt %, 81.8 wt %, 81.9 wt %, 82.0 wt %, 82.1 wt %, 82.2 wt %, 82.3 wt %, 82.4 wt %, 82.5 wt %, 82.6 wt %, 82.7 wt %, 82.8 wt %, 82.9 wt %, 83.0 wt %, 83.1 wt %, 83.2 wt %, 83.3 wt %, 83.4 wt %, 83.5 wt %, 83.6 wt %, 83.7 wt %, 83.8 wt %, 83.9 wt %, 84.0 wt %, 84.1 wt %, 84.2 wt %, 84.3 wt %, 84.4 wt %, 84.5 wt %, 84.6 wt %, 84.7 wt %, 84.8 wt %, 84.9 wt %, 85.0 wt %, 85.1 wt %, 85.2 wt %, 85.3 wt %, 85.4 wt %, 85.5 wt %, 85.6 wt %, 85.7 wt %, 85.8 wt %, 85.9 wt %, 86.0 wt %, 86.1 wt %, 86.2 wt %, 86.3 wt %, 86.4 wt %, 86.5 wt %, 86.6 wt %, 86.7 wt %, 86.8 wt %, 86.9 wt %, 87.0 wt %, 87.1 wt %, 87.2 wt %, 87.3 wt %, 87.4 wt %, 87.5 wt %, 87.6 wt %, 87.7 wt %, 87.8 wt %, 87.9 wt %, 88.0 wt %, 88.1 wt %, 88.2 wt %, 88.3 wt %, 88.4 wt %, 88.5 wt %, 88.6 wt %, 88.7 wt %, 88.8 wt %, 88.9 wt %, 89.0 wt %, 89.1 wt %, 89.2 wt %, 89.3 wt %, 89.4 wt %, 89.5 wt %, 89.6 wt %, 89.7 wt %, 89.8 wt %, 89.9 wt %, 90.0 wt %, 90.1 wt %, 90.2 wt %, 90.3 wt %, 90.4 wt %, 90.5 wt %, 90.6 wt %, 90.7 wt %, 90.8 wt %, 90.9 wt %, 91.0 wt %, 91.1 wt %, 91.2 wt %, 91.3 wt %, 91.4 wt %, 91.5 wt %, 91.6 wt %, 91.7 wt %, 91.8 wt %, 91.9 wt %, 92.0 wt %, 92.1 wt %, 92.2 wt %, 92.3 wt %, 92.4 wt %, 92.5 wt %, 92.6 wt %, 92.7 wt %, 92.8 wt %, 92.9 wt %, 93.0 wt %, 93.1 wt %, 93.2 wt %, 93.3 wt %, 93.4 wt %, 93.5 wt %, 93.6 wt %, 93.7 wt %, 93.8 wt %, 93.9 wt %, 94.0 wt %, 94.1 wt %, 94.2 wt %, 94.3 wt %, 94.4 wt %, 94.5 wt %, 94.6 wt %, 94.7 wt %, 94.8 wt %, 94.9 wt %, 95.0 wt %, 95.1 wt %, 95.2 wt %, 95.3 wt %, 95.4 wt %, 95.5 wt %, 95.6 wt %, 95.7 wt %, 95.8 wt %, 95.9 wt %, 96.0 wt %, 96.1 wt %, 96.2 wt %, 96.3 wt %, 96.4 wt %, 96.5 wt %, 96.6 wt %, 96.7 wt %, 96.8 wt %, 96.9 wt %, 97.0 wt %, 97.1 wt %, 97.2 wt %, 97.3 wt %, 97.4 wt %, 97.5 wt %, 97.6 wt %, 97.7 wt %, 97.8 wt %, 97.9 wt %, 98.0 wt %, 98.1 wt %, 98.2 wt %, 98.3 wt %, 98.4 wt %, 98.5 wt %, 98.6 wt %, 98.7 wt %, 98.8 wt %, 98.9 wt %, 99.0 wt %, 99.1 wt %, 99.2 wt %, 99.3 wt %, 99.4 wt %, 99.5 wt %, 99.6 wt %, 99.7 wt %, 99.8 wt %, 99.9 wt %, 100.0 wt %.

28.2 wt %, 28.3 wt %, 28.4 wt %, 28.5 wt %, 28.6 wt %, 28.7 wt %, 28.8 wt %, 28.9 wt %, 29.0 wt %, 29.1 wt %, 29.2 wt %, 29.3 wt %, 29.4 wt %, 29.5 wt %, 29.6 wt %, 29.7 wt %, 29.8 wt %, 29.9 wt %, 30.0 wt %, 30.1 wt %, 30.2 wt %, 30.3 wt %, 30.4 wt %, 30.5 wt %, 30.6 wt %, 30.7 wt %, 30.8 wt %, 30.9 wt %, 31.0 wt %, 31.1 wt %, 31.2 wt %, 31.3 wt %, 31.4 wt %, 31.5 wt %, 31.6 wt %, 31.7 wt %, 31.8 wt %, 31.9 wt %, 32.0 wt %, 32.1 wt %, 32.2 wt %, 32.3 wt %, 32.4 wt %, 32.5 wt %, 32.6 wt %, 32.7 wt %, 32.8 wt %, 32.9 wt %, 33.0 wt %, 33.1 wt %, 33.2 wt %, 33.3 wt %, 33.4 wt %, 33.5 wt %, 33.6 wt %, 33.7 wt %, 33.8 wt %, 33.9 wt %, 34.0 wt %, 34.1 wt %, 34.2 wt %, 34.3 wt %, 34.4 wt %, 34.5 wt %, 34.6 wt %, 34.7 wt %, 34.8 wt %, 34.9 wt %, 35.0 wt %, 35.1 wt %, 35.2 wt %, 35.3 wt %, 35.4 wt %, 35.5 wt %, 35.6 wt %, 35.7 wt %, 35.8 wt %, 35.9 wt %, 36.0 wt %, 36.1 wt %, 36.2 wt %, 36.3 wt %, 36.4 wt %, 36.5 wt %, 36.6 wt %, 36.7 wt %, 36.8 wt %, 36.9 wt %, 37.0 wt %, 37.1 wt %, 37.2 wt %, 37.3 wt %, 37.4 wt %, 37.5 wt %, 37.6 wt %, 37.7 wt %, 37.8 wt %, 37.9 wt %, 38.0 wt %, 38.1 wt %, 38.2 wt %, 38.3 wt %, 38.4 wt %, 38.5 wt %, 38.6 wt %, 38.7 wt %, 38.8 wt %, 38.9 wt %, 39.0 wt %, 39.1 wt %, 39.2 wt %, 39.3 wt %, 39.4 wt %, 39.5 wt %, 39.6 wt %, 39.7 wt %, 39.8 wt %, 39.9 wt %, 40.0 wt %, 40.1 wt %, 40.2 wt %, 40.3 wt %, 40.4 wt %, 40.5 wt %, 40.6 wt %, 40.7 wt %, 40.8 wt %, 40.9 wt %, 41.0 wt %, 41.1 wt %, 41.2 wt %, 41.3 wt %, 41.4 wt %, 41.5 wt %, 41.6 wt %, 41.7 wt %, 41.8 wt %, 41.9 wt %, 42.0 wt %, 42.1 wt %, 42.2 wt %, 42.3 wt %, 42.4 wt %, 42.5 wt %, 42.6 wt %, 42.7 wt %, 42.8 wt %, 42.9 wt %, 43.0 wt %, 43.1 wt %, 43.2 wt %, 43.3 wt %, 43.4 wt %, 43.5 wt %, 43.6 wt %, 43.7 wt %, 43.8 wt %, 43.9 wt %, 44.0 wt %, 44.1 wt %, 44.2 wt %, 44.3 wt %, 44.4 wt %, 44.5 wt %, 44.6 wt %, 44.7 wt %, 44.8 wt %, 44.9 wt %, 45.0 wt %, 45.1 wt %, 45.2 wt %, 45.3 wt %, 45.4 wt %, 45.5 wt %, 45.6 wt %, 45.7 wt %, 45.8 wt %, 45.9 wt %, 46.0 wt %, 46.1 wt %, 46.2 wt %, 46.3 wt %, 46.4 wt %, 46.5 wt %, 46.6 wt %, 46.7 wt %, 46.8 wt %, 46.9 wt %, 47.0 wt %, 47.1 wt %, 47.2 wt %, 47.3 wt %, 47.4 wt %, 47.5 wt %, 47.6 wt %, 47.7 wt %, 47.8 wt %, 47.9 wt %, 48.0 wt %, 48.1 wt %, 48.2 wt %, 48.3 wt %, 48.4 wt %, 48.5 wt %, 48.6 wt %, 48.7 wt %, 48.8 wt %, 48.9 wt %, 49.0 wt %, 49.1 wt %, 49.2 wt %, 49.3 wt %, 49.4 wt %, 49.5 wt %, 49.6 wt %, 49.7 wt %, 49.8 wt %, 49.9 wt %, 50.0 wt %, 50.1 wt %, 50.2 wt %, 50.3 wt %, 50.4 wt %, 50.5 wt %, 50.6 wt %, 50.7 wt %, 50.8 wt %, 50.9 wt %, 51.0 wt %, 51.1 wt %, 51.2 wt %, 51.3 wt %, 51.4 wt %, 51.5 wt %, 51.6 wt %, 51.7 wt %, 51.8 wt %, 51.9 wt %, 52.0 wt %, 52.1 wt %, 52.2 wt %, 52.3 wt %, 52.4 wt %, 52.5 wt %, 52.6 wt %, 52.7 wt %, 52.8 wt %, 52.9 wt %, 53.0 wt %, 53.1 wt %, 53.2 wt %, 53.3 wt %, 53.4 wt %, 53.5 wt %, 53.6 wt %, 53.7 wt %, 53.8 wt %, 53.9 wt %, 54.0 wt %, 54.1 wt %, 54.2 wt %, 54.3 wt %, 54.4 wt %, 54.5 wt %, 54.6 wt %, 54.7 wt %, 54.8 wt %, 54.9 wt %, 55.0 wt %, 55.1 wt %, 55.2 wt %, 55.3 wt %, 55.4 wt %, 55.5 wt %, 55.6 wt %, 55.7 wt %, 55.8 wt %, 55.9 wt %, 56.0 wt %, 56.1 wt %, 56.2 wt %, 56.3 wt %, 56.4 wt %, 56.5 wt %, 56.6 wt %, 56.7 wt %, 56.8 wt %, 56.9 wt %, 57.0 wt %, 57.1 wt %, 57.2 wt %, 57.3 wt %, 57.4 wt %, 57.5 wt %, 57.6 wt %, 57.7 wt %, 57.8 wt %, 57.9 wt %, 58.0 wt %, 58.1 wt %, 58.2 wt %, 58.3 wt %, 58.4 wt %, 58.5 wt %, 58.6 wt %, 58.7 wt %, 58.8 wt %, 58.9 wt %, 59.0 wt %, 59.1 wt %, 59.2 wt %, 59.3 wt %, 59.4 wt %, 59.5 wt %, 59.6 wt %, 59.7 wt %, 59.8 wt %, 59.9 wt %, 60.0 wt %, 60.1 wt %, 60.2 wt %, 60.3 wt %, 60.4 wt %, 60.5 wt %, 60.6 wt %, 60.7 wt %, 60.8 wt %, 60.9 wt %, 61.0 wt %, 61.1 wt %, 61.2 wt %, 61.3 wt %, 61.4 wt %, 61.5 wt %, 61.6 wt %, 61.7 wt %, 61.8 wt %, 61.9 wt %, 62.0 wt %, 62.1 wt %, 62.2 wt %, 62.3 wt %, 62.4 wt %, 62.5 wt %.

[0013] 망간은 아래와 같은 값으로 존재할 수 있다:

[0014] 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.3 wt%, 0.4 wt%, 0.5 wt%, 0.6 wt%, 0.7 wt%, 0.8 wt%, 0.9 wt%, 1.0 wt%, 1.1 wt%, 1.2 wt%, 1.3 wt%, 1.4 wt%, 1.5 wt%, 1.6 wt%, 1.7 wt%, 1.8 wt%, 1.9 wt%, 2.0 wt%, 2.1 wt%, 2.2 wt%, 2.3 wt%, 2.4 wt%, 2.5 wt%, 2.6 wt%, 2.7 wt%, 2.8 wt%, 2.9 wt%, 3.0 wt%, 3.1 wt%, 3.2 wt%, 3.3 wt%, 3.4 wt%, 3.5 wt%, 3.6 wt%, 3.7 wt%, 3.8 wt%, 3.9 wt%, 4.0 wt%, 4.1 wt%, 4.2 wt%, 4.3 wt%, 4.4 wt%, 4.5 wt%, 4.6 wt%, 4.7 wt%, 4.8 wt%, 4.9 wt%, 5.0 wt%.

[0015] 크롬은 아래와 같은 값으로 존재할 수 있다:

[0016] 23.1 wt%, 23.2 wt%, 23.3 wt%, 23.4 wt%, 23.5 wt%, 23.6 wt%, 23.7 wt%, 23.8 wt%, 23.9 wt%, 24.0 wt%, 24.1 wt%, 24.2 wt%, 24.3 wt%, 24.4 wt%, 24.5 wt%, 24.6 wt%, 24.7 wt%, 24.8 wt%, 24.9 wt%, 25.0 wt%, 25.1 wt%, 25.2 wt%, 25.3 wt%, 25.4 wt%, 25.5 wt%, 25.6 wt%, 25.7 wt%, 25.8 wt%, 25.9 wt%, 26.0 wt%, 26.1 wt%, 26.2 wt%, 26.3 wt%, 26.4 wt%, 26.5 wt%, 26.6 wt%, 26.7 wt%, 26.8 wt%, 26.9 wt%, 27.0 wt%,

27.1 wt%, 27.2 wt%, 27.3 wt%, 27.4 wt%, 27.5 wt%, 27.6 wt%, 27.7 wt%, 27.8 wt%, 27.9 wt%, 28.0 wt%, 28.1 wt%, 28.2 wt%, 28.3 wt%, 28.4 wt%, 28.5 wt%, 28.6 wt%, 28.7 wt%, 28.8 wt%, 28.9 wt%, 29.0 wt%, 29.1 wt%, 29.2 wt%, 29.3 wt%, 29.4 wt%, 29.5 wt%, 29.6wt%, 29.7 wt%, 29.8 wt%, 29.9 wt%, 30.0 wt%, 30.1 wt%, 30.2 wt%, 30.3wt%, 30.4 wt%, 30.5 wt%, 30.6 wt%, 30.7 wt%, 30.8 wt%, 30.9 wt%, 31.0 wt%, 31.1 wt%, 31.2 wt%, 31.3 wt%, 31.4 wt%, 31.5 wt%, 31.6 wt%, 31.7 wt%, 31.8 wt%, 31.9 wt%, 32.0 wt%, 32.1 wt%, 32.2 wt%, 32.3 wt%, 32.4 wt%, 32.5 wt%, 32.6 wt%, 32.7 wt%, 32.8 wt%, 32.9 wt%, 33.0 wt%, 33.1 wt%, 33.2 wt%, 33.3 wt%, 33.4 wt%, 33.5 wt%, 33.6 wt%, 33.7 wt%, 33.8 wt%, 33.9 wt%, 34.0 wt%, 34.1 wt%, 34.2 wt%, 34.3 wt%, 34.4 wt%, 34.5 wt%, 34.6 wt%, 34.7 wt%, 34.8 wt%, 34.9 wt%, 35.0 wt%, 35.1 wt%, 35.2 wt%, 35.3 wt%, 35.4 wt%, 35.5 wt%, 35.6 wt%, 35.7 wt%, 35.8 wt%, 35.9 wt%, 36.0 wt%, 36.1 wt%, 36.2 wt%, 36.3 wt%, 36.4 wt%, 36.5 wt%, 36.6 wt%, 36.7 wt%, 36.8 wt%, 36.9 wt%, 37.0 wt%, 37.1 wt%, 37.2 wt%, 37.3 wt%, 37.4 wt%, 37.5 wt%, 37.6 wt%, 37.7 wt%, 37.8 wt%, 37.9 wt%, 38.0 wt%, 38.1 wt%, 38.2 wt%, 38.3 wt%, 38.4 wt%, 38.5 wt%, 38.6 wt%, 38.7 wt%, 38.8 wt%, 38.9 wt%, 39.0 wt%, 39.1 wt%, 39.2 wt%, 39.3 wt%, 39.4 wt%, 39.5wt%, 39.6wt%, 39.7 wt%, 39.8 wt%, 39.9 wt%, 40.0 wt%, 40.1 wt%, 40.2 wt%, 40.3wt%, 40.4 wt%, 40.5 wt%, 40.6 wt%, 40.7 wt%, 40.8 wt%, 40.9 wt%, 41.0 wt%, 41.1 wt%, 41.2 wt%, 41.3 wt%, 41.4 wt%, 41.5 wt%, 41.6 wt%, 41.7 wt%, 41.8 wt%, 41.9 wt%, 42.0 wt%, 42.1 wt%, 42.2 wt%, 42.3 wt%, 42.4 wt%, 42.5 wt%, 42.6 wt%, 42.7 wt%, 42.8 wt%, 42.9 wt%, 44.0 wt%, 44.1 wt%, 44.2 wt%, 44.3 wt%, 44.4 wt%, 44.5 wt%, 44.6 wt%, 44.7 wt%, 44.8 wt%, 44.9 wt%, 44.0 wt%, 44.1 wt%, 44.2 wt%, 44.3 wt%, 44.4 wt%, 44.5 wt%, 44.6 wt%, 44.7 wt%, 44.8 wt%, 44.9 wt%, 45.0 wt%, 45.1 wt%, 45.2 wt%, 45.3 wt%, 45.4 wt%, 45.5 wt%, 45.6 wt%, 45.7 wt%, 45.8 wt%, 45.9 wt%, 46.0 wt%, 46.1 wt%, 46.2 wt%, 46.3 wt%, 46.4 wt%, 46.5 wt%, 46.6 wt%, 46.7 wt%, 46.8 wt%, 46.9 wt%, 47.0 wt%, 47.1 wt%, 47.2 wt%, 47.3 wt%, 47.4 wt%, 47.5 wt%, 47.6 wt%, 47.7 wt%, 47.8 wt%, 47.9 wt%, 48.0 wt%, 48.1 wt%, 48.2 wt%, 48.3 wt%, 48.4 wt%, 48.5 wt%, 48.6 wt%, 48.7 wt%, 48.8 wt%, 48.9 wt%, 49.0 wt%, 49.1 wt%, 49.2 wt%, 49.3 wt%, 49.4 wt%.

[0017] 붕소는 아래와 같은 값으로 존재할 수 있다:

[0018] 6.8 wt%, 6.9 wt%, 7.0 wt%, 7.1 wt%, 7.2 wt%, 7.3 wt%, 7.4 wt%, 7.5 wt%, 7.6 wt%, 7.7 wt%, 7.8 wt%, 7.9 wt%, 8.0 wt%, 8.1 wt%, 8.2 wt%, 8.3 wt%, 8.4 wt%, 8.5 wt%, 8.6 wt%, 8.7 wt%, 8.8 wt%, 8.9 wt%, 9.0 wt%, 9.1 wt%, 9.2 wt%, 9.3 wt%, 9.4 wt%, 9.5 wt%, 9.6 wt%, 9.7 wt%, 9.8 wt%, 9.9 wt%, 10.0 wt%, 10.1 wt%, 10.2 wt%, 10.3 wt%, 10.4 wt%, 10.5 wt%, 10.6 wt%, 10.7 wt%, 10.8 wt%, 10.9 wt%, 11.0 wt%, 11.1 wt%, 11.2 wt%, 11.3 wt%, 11.4 wt%, 11.5 wt%, 11.6 wt%, 11.7 wt%, 11.8 wt%, 11.9 wt%, 12.0 wt%, 12.1 wt%, 12.2 wt%, 12.3 wt%, 12.4 wt%, 12.5 wt%, 12.6 wt%, 12.7 wt%, 12.8 wt%.

[0019] 탄소는 아래와 같은 값으로 존재할 수 있다:

[0020] 1.9 wt%, 2.0 wt%, 2.1 wt%, 2.2 wt%, 2.3 wt%, 2.4 wt%, 2.5 wt%, 2.6 wt%, 2.7 wt%, 2.8 wt%, 2.9 wt%, 3.0 wt%, 3.1 wt%, 3.2 wt%, 3.3 wt%, 3.4 wt%, 3.5 wt%, 3.6 wt%.

[0021] 실리콘은 0.5 wt%, 0.6 wt%, 0.7 wt%, 0.8 wt%, 0.9 wt%로 존재할 수 있다.

[0022] 니오븀은 아래와 같은 값으로 존재할 수 있다:

[0023] 5.1 wt%, 5.2 wt%, 5.3 wt%, 5.4 wt%, 5.5 wt%, 5.6 wt%, 5.7 wt%, 5.8 wt%, 5.9 wt%, 6.0 wt%, 6.1 wt%, 6.2 wt%, 6.3 wt%, 6.4 wt%, 6.5 wt%, 6.6 wt%, 6.7 wt%, 6.8 wt%, 6.9 wt%, 7.0 wt%, 7.1 wt%, 7.2 wt%, 7.3 wt%, 7.4 wt%, 7.5 wt%, 7.6 wt%, 7.7 wt%, 7.8 wt%, 7.9 wt%, 8.0 wt%, 8.1 wt%, 8.2 wt%, 8.3 wt%, 8.4 wt%, 8.5 wt%, 8.6 wt%, 8.7 wt%, 8.8 wt%, 8.9 wt%, 9.0 wt%, 9.1 wt%, 9.2 wt%, 9.3 wt%, 9.4 wt%, 9.5 wt%, 9.6 wt%, 9.7 wt%, 9.8 wt%, 9.9 wt%, 10.0 wt%, 10.1 wt%, 10.2 wt%, 10.3 wt%, 10.4 wt%, 10.5 wt%, 10.6 wt%, 10.7 wt%, 10.8 wt%, 10.9 wt%, 11.0 wt%, 11.1 wt%, 11.2 wt%, 11.3 wt%, 11.4 wt%, 11.5 wt%, 11.6 wt%, 11.7 wt%, 11.8 wt%, 11.9 wt%, 12.0 wt%, 12.1 wt%, 12.2 wt%, 12.3 wt%, 12.4 wt%, 12.5 wt%, 12.6 wt%, 12.7 wt%, 12.8 wt%.

[0024] 몰리브덴은 선택적으로 7.5 wt% 또는 7.6 wt%로 존재할 수 있다. 텅스텐은 선택적으로 14.2 wt%로 존재할 수 있다.

[0025] 추가적인 실시 예에서, 공급원료 파우더는 20 내지 26 wt%의 철과 망간을 포함하는 기초 금속; 25 내지 55 wt%의 크롬; 8 내지 16 wt%의 붕소, 탄소, 실리콘 또는 이들의 조합으로부터 선택된 틸새형 원소; 20 내지 30 wt%

의 몰리브덴, 텅스텐 또는 이들의 조합으로부터 선택된 전이 금속; 및 8 내지 14 wt%의 니오븀을 포함할 수 있다. 추가적인 실시 예에서, 합금은 20 내지 26 wt%의 철과 망간을 포함하는 기초 금속; 25 내지 55 wt%의 크롬; 8 내지 16 wt%의 붕소, 탄소, 실리콘 또는 이들의 조합으로부터 선택된 틸새형 원소; 6 내지 9 wt%의 몰리브덴, 텅스텐 또는 이들의 조합으로부터 선택된 전이 금속; 및 8 내지 14 wt%의 니오븀을 포함할 수 있다. 추가적인 실시 예에서, 합금은 35 내지 65 wt%의 철과 망간을 포함하는 기초 금속; 22 내지 52 wt%의 크롬; 8 내지 13 wt%의 붕소, 탄소, 실리콘 또는 이들의 조합으로부터 선택된 틸새형 원소; 및 4 내지 7 wt%의 니오븀을 포함할 수 있다.

[0026] 몇몇 실시 예에서, 위와 같은 조성물은 모든 범위 및 그 범위에서 증가분을 포함하는 0.01 내지 0.5 wt%의 합금 화합물의 범위에서 존재하는 망간을 포함할 수 있다. 추가적으로 망간 양은 0.01 wt% 또는 그 보다 큰 범위로부터 불순물의 허용 수준에 이르기까지 존재할 수 있다. 추가로, 붕소는 모든 범위와 그 범위에서 증가분을 포함하는 0 내지 15 wt%의 범위에서 존재할 수 있고 탄소는 0 내지 5 wt%의 범위에서 그리고 실리콘은 0.1 내지 1.0 wt%의 범위로 존재할 수 있다. 추가로 모든 범위와 그 범위에서 증가분을 포함하여 몰리브덴은 0 내지 8 wt%의 범위로 존재할 수 있고 그리고 텅스텐은 0 내지 15 wt%의 범위로 존재할 수 있다. 다른 실시 예에서, 붕소는 6.0 내지 13 wt%의 범위에서, 탄소는 1.0 내지 4.0 wt%의 범위에서 및/또는 실리콘은 0.5 wt% 내지 1.0 wt%의 범위에서 존재할 수 있다. 몰리브덴은 7 내지 8 wt%의 범위에서 존재할 수 있고 및/또는 텅스텐은 14 내지 15 wt%의 범위에서 존재할 수 있다. 합금 원소 또는 조성 성분은 전체가 100 wt%가 되도록 존재할 수 있다. 특정 실시 예는 아래와 같은 것을 포함할 수 있다:

[0027] $\text{Fe}_{24.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{29.5}\text{Mo}_{7.6}\text{W}_{14.2}\text{B}_{8.2}\text{C}_{2.4}\text{Si}_{0.9}\text{Nb}_{12.8}$; $\text{Fe}_{23.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{44.7}\text{Mo}_{7.5}\text{B}_{11.4}\text{C}_{3.2}\text{Si}_{0.7}\text{Nb}_{9.0}$; $\text{Fe}_{22.6}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{49.4}\text{B}_{12.8}\text{C}_{3.6}\text{Si}_{0.7}\text{Nb}_{10.8}$; $\text{Fe}_{39.5}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{43.2}\text{B}_{8.2}\text{C}_{2.3}\text{Si}_{0.6}\text{Nb}_{6.1}$; $\text{Fe}_{54.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{27.9}\text{B}_{8.1}\text{C}_{2.5}\text{Si}_{0.6}\text{Nb}_{6.1}$; 및

[0028] $\text{Fe}_{62.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{23.1}\text{B}_{6.8}\text{C}_{1.9}\text{Si}_{0.5}\text{Nb}_{5.0}$.

[0029] 그러므로 공급원료 조성물은 철, 망간, 크롬, 붕소, 탄소, 실리콘, 니오븀 및 몇몇 실시 예에서 몰리브덴과 텅스텐의 위에서 언급된 기본 성분을 포함할 수 있거나, 이에 제한되거나 또는 기본적으로 위에서 언급된 성분으로 구성될 수 있다. 불순물은 1.0 wt% 또는 그 보다 작은 것과 같이 5.0 wt% 또는 그보다 작은 값으로 존재할 수 있다. 불순물은 공정 장치 내에 유입을 통하여 또는 합금 성분이 환경과 반응하는 것에 의하여 공급원료 성분 내에 침투하는 것으로 인하여 합금 내에 포함될 수 있는 원소 또는 성분으로 이해될 수 있다.

[0030] 공급원료 파우더는 함께 혼합된 다수 개의 공급원료(예를 들어 다수 개의 파우더)로부터 형성되거나 또는 단일 파우더 내에 위에서 언급된 합금의 조성물을 포함할 수 있다. 추가로, 공급원료 파우더는 모든 범위 및 그 범위에서 1 μm 의 증가분을 포함하는 1 μm 내지 500 μm 의 범위의 입자 크기를 가질 수 있다. 공급원료 파우더 그 자체는 비정질 형이 아닐 수 있지만 예를 들어 추가로 본 명세서에서 설명되는 것처럼 철 기초 전극에 결합되는 경우 결과물인 합금은 비정질 형 화합물을 포함할 수 있는 것으로 생각될 수 있다.

[0031] 공급원료 파우더는 기관 위에서 파우더와 전극의 용접 전에 또는 용접 과정에서 철 기초 전극과 결합될 수 있다. 전극은 와이어 전극 또는 막대(stick) 전극이 될 수 있다. 전극은 또한 고체 형상이 되거나 또는 코어 형태(cored)가 될 수 있다. 철 기초 전극은 적어도 50 wt%의 철을 포함할 수 있다. 예를 들어 철 기초 전극은 모든 범위 및 그 범위에서 0.01 wt%의 증가분으로 50 내지 99.95 wt%의 범위의 철을 포함될 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 철 기초 전극은 탄소 강(carbon steel), 저-탄소 강, 중-탄소(medium-carbon) 강, 저 합금 강, 스테인리스 강과 같은 강철(steel)을 포함할 수 있다. 몇몇 실시 예에서, 철 기초 전극은 0.05 내지 0.15 wt%의 범위의 탄소, 0.80 내지 1.25 wt% 범위의 망간, 0.10 내지 0.35 wt% 범위의 실리콘, 0.03 wt% 내지 그 보다 작은 양의 인(phosphorous), 0.35 wt% 또는 그 보다 작은 양의 구리, 0.03 wt% 또는 그 보다 작은 양의 황 및 전체적으로 0.50 wt% 또는 그 보다 작은 어떤 추가적인 성분을 포함하고, 전체 양의 균형이 철이 되도록 할 수 있다. 추가적인 실시 형태에서, 전극은 최대 0.08 wt%의 탄소, 0.25 내지 0.60 wt%의 망간, 최대 0.04 wt%의 인(phosphorous) 및 최대 0.05 wt%의 황을 포함할 수 있고 전체 양의 균형은 철에 의하여 맞추어질 수 있다. 예를 들어, 탄소는 0.05 wt%, 0.06 wt%, 0.07 wt%, 0.08 wt%, 0.09 wt%, 0.10 wt%, 0.11 wt%, 0.12 wt%, 0.13 wt%, 0.14 wt%, 0.15 wt%로 존재할 수 있다. 망간은 아래와 같은 값으로 존재할 수 있다:

[0032] 0.80 wt%, 0.81 wt%, 0.82 wt%, 0.83 wt%, 0.84 wt%, 0.85 wt%, 0.86 wt%, 0.87 wt%, 0.88 wt%, 0.89 wt%, 0.90 wt%, 0.91 wt%, 0.92 wt%, 0.93 wt%, 0.94 wt%, 0.95 wt%, 0.96 wt%, 0.97 wt%, 0.98 wt%, 0.99 wt%, 1.00 wt%, 1.01wt%, 1.02 wt%, 1.03 wt%, 1.04 wt%, 1.05 wt%, 1.06 wt%, 1.07 wt%, 1.08 wt%, 1.09 wt%, 1.10 wt%, 1.11 wt%, 1.12 wt%, 1.13 wt%, 1.14 wt%, 1.15 wt%, 1.16 wt%, 1.17 wt%, 1.18 wt%, 1.19 wt%,

1.20 wt%, 1.21 wt%, 1.22 wt%, 1.23 wt%, 1.24 wt%, 1.25 wt%.

[0033] 실리콘은 아래와 같은 값으로 존재할 수 있다:

[0034] 0.10 wt%, 0.11 wt%, 0.12 wt%, 0.13 wt%, 0.14 wt%, 0.15 wt%, 0.16 wt%, 0.17 wt%, 0.18 wt%, 0.19 wt%, 0.20 wt%, 0.21 wt%, 0.22 wt%, 0.23 wt%, 0.24 wt%, 0.25 wt%, 0.26 wt%, 0.27 wt%, 0.28 wt%, 0.29 wt%, 0.30 wt%, 0.31 wt%, 0.32 wt%, 0.33 wt%, 0.34 wt%, 0.35 wt%.

[0035] 인은 0.01 wt%, 0.02 wt%, 0.03 wt%로 존재할 수 있다. 구리는 아래와 같은 값으로 존재할 수 있다:

[0036] 0.01 wt%, 0.02 wt%, 0.03 wt%, 0.04 wt%, 0.05 wt%, 0.06 wt%, 0.07 wt%, 0.08 wt%, 0.09 wt%, 0.10 wt%, 0.11 wt%, 0.12 wt%, 0.13 wt%, 0.14 wt%, 0.15 wt%, 0.16 wt%, 0.17 wt%, 0.18 wt%, 0.19 wt%, 0.20 wt%, 0.21 wt%, 0.22 wt%, 0.23 wt%, 0.24 wt%, 0.25 wt%, 0.26 wt%, 0.27 wt%, 0.28 wt%, 0.29 wt%, 0.30 wt%, 0.31 wt%, 0.32 wt%, 0.33 wt%, 0.34 wt%, 0.35 wt%.

[0037] 하나의 실시 형태에서, 전극은 EM12K 와이어 전극과 같은 EM12K 전극이 될 수 있다. 철 기초 강철 와이어 또는 전극은 모든 범위 및 그 범위 내에서 증가분을 포함하는 1 밀리미터 내지 5 밀리미터의 범위의 직경을 가질 수 있다.

[0038] 파우더 대 전극 공급 중량비로 0.73:1, 1:1, 1.1:1, 1.2:1, 1.85:1과 같은 모든 값과 그 범위에서 증가분을 포함하는 0.2: 1 내지 5:1의 범위가 될 수 있다. 공급원료 파우더는 모든 범위 및 그 범위 내에서 0.1 wt%의 증가분을 포함하는 16.0 wt% 또는 그 보다 크고 그리고 최대 84.0 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 결합된 공급원료 파우더 및 철 기반 전극은 1,000 K/s 내지 10,000 K/s, 500 K/s 내지 1,500 K/s와 같은 100 K/s 내지 100,000 K/s의 범위 내에서 모든 값 및 증가분을 포함하는 100,000 K/s보다 작은 임계 냉각 속도(critical cooling rate)를 나타낼 수 있다.

[0039] 용접의 다양한 형태가 예를 들어 잠수 아크 용접(SAW), 개방 아크 용접, GMAW(가스 금속 아크 용접)과 같은 것을 포함하여 기관 위에 공급원료와 철 기반 전극을 용착시키기 위하여 사용될 수 있다. 용접 오버레이를 형성하는 한편, 공급원료 및 철 기반 전극 화합물은 금속 합금을 형성하기 위하여 조합되거나 또는 혼합될 수 있고, 금속 합금은 고유한 비정질 형이 될 수 있고 1,000 μm 보다 작은 입자 크기를 나타낼 수 있다. 금속 합금의 냉각 중 붕탄화물계 상(borocarbide phase)이 아래에서 추가로 기술되는 것처럼 형성될 수 있다.

[0040] 기관은 예를 들어 조인트 또는 엘보(내부 및/또는 외부 표면을 포함하는) 뿐만 아니라 마찰 판(wear plate), 파이프(내부 및/또는 외부 표면을 포함하는)를 포함할 수 있다. 기관은 또한 예를 들어 탄소 강, 저-탄소 강, 중-탄소 강, 저 합금 강, 스테인리스 강과 같은 것을 포함하는 강철의 형태가 될 수 있다. 공급원료 파우더 및 철 기반 강 와이어 또는 전극은 그것이 적용되는 기관 위에 보호 면을 형성하면서 비교적 연속적인 형태로 용접이 될 수 있다.

[0041] 몇 가지 실시 예에서, 공급원료 파우더 및 철 기반 전극은 그 범위 내에서 1 밀리미터 증가분의 모든 값을 포함하는 1 밀리미터 내지 10 밀리미터 범위의 두께로 표면 위에 용착이 될 수 있다. 추가로 다층의 공급원료 파우더 및 철 기반 전극은 모든 값 및 그 범위 내에서 증가분을 포함하는 6 밀리미터 내지 26 밀리미터 범위의 전체 두께를 생성하면서 표면 위에 용착이 될 수 있다.

[0042] 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도에서 DSC에 의하여 측정되는 경우, 공급원료 파우더 및 철 기반 전극을 포함하는 오버레이 합금은 560 $^{\circ}\text{C}$ 내지 680 $^{\circ}\text{C}$ 와 같은 모든 값과 그 범위 내에서 증가분을 포함하는 500 $^{\circ}\text{C}$ 내지 750 $^{\circ}\text{C}$ 의 비정질 대 결정 정점 온도(glass to crystallization peak temperature)를 나타낼 수 있다. 추가로 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도에서 DSC에 의하여 측정되는 경우 공급원료 파우더 및 철 기반 강 와이어 또는 전극은 모든 값과 그 범위 내에서 증가분을 포함하는 550 $^{\circ}\text{C}$ 내지 680 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 비정질 대 결정 시작 온도(glass to crystallization onset temperature)를 나타낼 수 있다.

[0043] 기관 위에 용접된 철 기반 전극과 결합된 공급원료 파우더를 포함하는 금속 오버레이 합금은 Rc 55보다 더 큰 단일 패스 오버레이 경도를 얻을 수 있다. 예를 들어 오버레이 경도는 모든 값과 그 범위 내에서 증가분을 포함하는 55 내지 75의 범위가 되는 것으로 생각할 수 있다. 추가로 철 기반 전극과 결합된 공급원료 파우더는 Rc 55 보다 큰 이중 패스 오버레이 경도를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 이중 패스 오버레이 경도는 모든 값과 그 범위 내에서 증가분을 포함하는 55 내지 75의 범위가 될 수 있다.

[0044] 단일 및 이중 패스를 위한 ASTM G-65 공정 A(procedure A)를 사용하여 측정하는 경우 철 기반 전극과 결합되고 그리고 기관 위에 용접이 된 공급원료 파우더는 또한 0.20 g 질량 손실보다 더 작은 저 인장 마찰 저항(low

stress abrasion resistance)을 얻을 수 있다. 예를 들어, 저 인장 마찰 저항은 모든 값과 그 범위 내에서 증가분을 포함하는 단일 및 이중 패스를 위한 0.07 그램 내지 0.20 그램 질량 손실의 범위가 될 수 있다.

[0045] 추가로, 철 기반 전극과 결합되고 기관 위에 용접된 공급원료 파우더는 붕탄화물계(borocarbide) 상의 범위를 가진 고체로 된 금속 합금 마이크로구조로 만들어질 수 있다. 그와 같은 붕탄화물계 상은, 예를 들어, $M_1(BC)_1$, $M_2(BC)_1$, $M_3(BC)_1$ 을 포함할 수 있다. 또한, 붕탄화물계 상은 1000 μm 보다 작은 가장 큰 선형 치수(dimension)(너비 또는 직경)를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 붕탄화물계 상은 모든 값과 그 범위 내에서 증가분을 포함하는 0.5 μm 내지 1000 μm 의 범위에 있을 수 있다.

[0046] 실시 예

[0047] 본 명세서에서 제시된 실시 예는 예시적인 목적을 위한 것이고 본 명세서의 개시의 범위를 제한하기 위한 것으로 생각되지 않아야 한다.

[0048] 합금 화합물

[0049] 공급원료 파우더를 사용하여 고경도 용접 오버레이를 생산하기 위하여, 넓은 범위의 철 기반 파우더가 사용될 수 있고, 종래의 철 기반 전극과 결합되는 경우 철 기반 파우더는 비정질 형 액체 용융물로 만들어질 수 있다. 이러한 적용에 제한될 의도를 가지지 않는 한편, 파우더 화합물의 실시 예가 표 1에 제시되었다. 파우더 그 자체는 고유한 비정질 형이 될 것으로 기대되지 않는 한편, 혼합된 용융 화합물(melt chemistry)을 얻기 위하여 철 기반 전극과 결합되는 경우 합금은 비정질 형 경향(tendencies)을 나타낼 수 있다.

[0050] 표 1: 잠수 아크 파우더 화합물의 요약

합금	Fe	Mn	Cr	Mo	W	B	C	Si	Nb
ALLOY 1	24.3	0.1	29.5	7.6	14.2	8.2	2.4	0.9	12.8
ALLOY 2	23.4	0.1	44.7	7.5	--	11.4	3.2	0.7	9.0
ALLOY 3	22.6	0.1	49.4	--	--	12.8	3.6	0.7	10.8
ALLOY 4	39.5	0.1	43.2	--	--	8.2	2.3	0.6	6.1
ALLOY 5	54.6	0.2	27.9	--	--	8.1	2.5	0.6	6.1
ALLOY 6	62.5	0.2	23.1	--	--	6.8	1.9	0.5	5.0

[0051]

[0052] 차등 열분석(Differential Thermal Analysis)

[0053] 도 1에는 철 전극(EM12K)과 결합된 ALLOY 1, ALLOY 2 및 ALLOY 6 합금에 대한 차등 열분석 스캔이 도시되어 있다. 1.25의 파우더 대 와이어 비율을 이용하여 용접 화합물을 모의 실험하기 위하여(simulate), 합금 1이 철(즉, EM12K)과 결합되었고, 0.73의 파우더 대 와이어 비율을 이용하여 용접 화합물을 모의 실험하기 위하여, 합금 2는 철(즉, EM12K)과 결합되었으며, 그리고 1.85의 파우더 대 와이어 비율을 이용하여 용접 화합물을 모의 실험을 하기 위하여, 합금 6이 철(즉 EM12K)과 결합되었다. 형성된 합금의 특징은 표 2에 제시된 차등 스캔 열량 측정법(differential scanning calorimetry: DSC) 데이터로부터 보여진다. 보여진 것처럼, 비정질 대 결정 정점은 화합물에 따라 575 내지 669 $^{\circ}C$ 에서 그리고 -90.1 내지 -124.5 J/g의 비교적 높은 변형 엔탈피와 함께 발생한다.

[0054] 표 2: 비정질 대 결정 변형에 대한 DSC 데이터

합금	정점 #1 개시 (°C)	정점 #1 정점 (°C)	ΔH (-J/g)
ALLOY 1	665	669	90.1
ALLOY 2	626	631	124.5
ALLOY 6	569	575	97.7

[0055]

[0056]

용접 오버레이 정도

[0057]

표 1에 열거된 파우더 화합물이 플럭스(flux)의 비교적 두꺼운 층(ESAB 10.72 중성, 결합된 알루미늄 산 염-기초 플럭스(bonded aluminate-basic flux)의 아래에서 보통(plain) 탄소 강 와이어 전극(EM12K)을 사용하여 잠수 아크-공정에서 연속적인 오버레이로 용접이 되었다. 플럭스(즉, 개방 아크) 없이 실행되는 것 및/또는 파우더로서 플럭스를 공급원료 파우더 혼합물과 결합시키는 것과 같은 이러한 기술의 다수 개의 가능한 변형이 있다는 점에 유의하여야 한다. 샘플이 572 그레이드 50 강(steel) 위에 다양한 파우더 대 와이어 공급 비율에서 용접이 되었고 그리고 2:1의 파우더 대 와이어 비율이 추가로 연속적인 연구를 위하여 사용되었다. 단일 패스 샘플이 용접 희석물(weld dilution)의 효과를 보여주기 위하여 사용되었고 그리고 이중 패스 샘플이 추가로 희석물 효과가 작은 곳에서 오버레이의 특성을 보여주기 위하여 용접되었다. 연속적인 마찰 판을 형성하기 위하여 용접이 된 이후, 샘플이 워터 제트 절단(water jet cutting)을 사용하여 절단되었다. 생성된 샘플은 이후 고속 다이마스터(Diemaster) 그라인더를 사용하여 평평하게 연마되었다.

[0058]

로크웰 C 경도 시험이 표준 다이이어몬드 압입자(indenter)를 사용하여 실행되었다. 6개의 경도 측정이 각각의 단일 패스 및 이중 패스 샘플에 대하여 행해졌고 그리고 결과가 각각 표 3 및 표 4에 제시되었다. 나타난 것처럼, 비교적 높은 경도가 모든 생성된 용접 오버레이에서 얻어졌다. 단일 패스 오버레이에서, 경도는 69 내지 73 Rc로 다양한 것으로 나타난 한편, 이중 패스 오버레이에서 경도는 66 내지 75 Rc로 다양한 것으로 나타났다. 나타난 용접 오버레이의 경도는 교체화되는 조건에 있었고 그리고 상승된 온도 열처리를 위한 필요 없이 얻어졌다.

[0059]

표 3: SAW 용접 오버레이의 단일 패스 경도(Rc)

합금	ALLOY 1	ALLOY 2	ALLOY 4	ALLOY 5	ALLOY 6
point #1	68.3	66.3	65.0	67.2	66.6
point #2	69.2	64.5	63.4	65.7	66.9
point #3	69.2	67.3	63.6	65.6	66.4
point #4	68.7	65.3	61.8	66.3	65.2
point #5	68.6	65.8	62.1	67.1	66.8
point #6	69.2	65.1	63.2	66.3	65.8
평균	68.9	65.7	63.2	66.4	66.3

[0060]

[0061] 표 4: SAW 용접 오버레이의 이중 패스 정도

합금	ALLOY 1	ALLOY 2	ALLOY 4	ALLOY 5	ALLOY 6
point #1	71.4	71.0	69.3	70.5	68.4
point #2	71.3	69.9	69.1	70.0	68.0
point #3	70.9	70.2	69.7	69.5	69.2
point #4	69.7	70.9	68.8	70.0	68.2
point #5	70.1	70.3	69.4	69.2	68.8
point #6	70.1	72.0	68.4	69.9	68.6
평균	70.6	70.7	69.1	69.9	68.5

[0062]
[0063] 용접 오버레이의 내마모성(Weld Overlay Wear Resistance)

[0064] 용접 오버레이의 내마모성이 워터 제트를 사용하여 단일 및 이중 패스 잠수 아크 오버레이 판의 1" 바이(by) 3" 강제 인장 절단 시험(coupons cut out) 위에서 측정되었다. 팔렉스 마찰(Falex Friction) 및 마모 시험 기기(Wear Test Machine)가 6000 사이클의 시험 지속(duration)을 포함하는 공정 A 프로토콜을 사용하여 ASTM G 65-04 표준에 따라 저 인장 마찰저항 (low stress abrasion resistance)을 측정하기 위하여 사용되었다. 표 5에는, 공정 A 질량 손실이 잠수 아크 용접을 사용하여 만들어진 단일 및 이중 패스 샘플 양쪽을 위한 파우더 공급원료 화합물에 대하여 기재되어 있다. 기재되어 있는 것처럼, 모든 샘플이 0.07 내지 0.14 g 범위의 단일 패스 질량 손실 그리고 0.07 내지 0.15 g의 범위에서 이중 패스 질량 손실을 가진 비교적 높은 내마모성을 나타낸다. 6,000 사이클 이후 각각의 측정에 대해 오차 바 범위(error bar range)가 +/- 0.02 g인 것으로 나타났다.

[0065] 표 5: 잠수 아크 오버레이에 대한 저 인장 마모
[0066] (Low Stress Abrasive Wear On Submerged Arc Overlays)

ASTMG65	ALLOY 1	ALLOY 2	ALLOY 4	ALLOY 5	ALLOY 6
공정 A	단일 패스 용접 - 질량 손실(g)				
첫번째 6,000 사이클	0.12	0.07	0.13	0.14	0.13
ASTMG65	이중 패스 용접 - 질량 손실 (g)				
공정 A					
첫번째 6,000 사이클	0.11	0.07 - 0.12	0.13	0.15	0.13

[0067]
[0068] 실시 예 1: 합금 6(ALLOY 6) 잠수-아크 대 GMAW 오버레이

[0069] 실시 예에서 EM12K로 만들어진 탄소 전극을 사용하여 1.85 대 1 의 파우더 대 와이어 공급 비율을 사용하여 ALLOY 6 공급원료 파우더가 잠수 아크-용접이 되었다. 동시에 금속 파우더 코어 와이어가 ALLOY 6 공급원료 파우더 혼합물 및 1006 강철 스트립을 사용하여 1/16" 직경 와이어로 만들어졌다. 생성된 와이어는 종래의 가스 금속 아크 용접(GMAW) 공정을 사용하여 기관 위에 용접이 되었다. 제조 과정에서 플럭스(flux)가 와이어 혼합물 내부에 투입이 되었으므로, 용접이 또한 유사한 결과를 가진 개방-아크(즉, 아무런 커버 가스가 없이)에서 행해졌다. 생산된 오버레이로부터 단일 및 이중 패스 샘플 모두는 잠수 아크 샘플을 위한 워터 제트 또는 GMAW 샘플을 위한 와이어 전하 방전 머시닝(electro discharge machining: EDM)을 사용하여 절단되었다.

[0070] 리본 구조를 시험하기 위하여, 스캐닝 전자 마이크로스코피(SEM)가 잠수 아크 및 GMAW에 의하여 생산된 양쪽 ALLOY 6 오버레이의 단일 및 이중 샘플에 대하여 행해졌다. 와이어를 사용하여, 오버레이의 EDM 샘플이 잘려졌고 이후 경화된 에폭시를 사용하여 표준 금속 현미경의 마운트(standard metallographic mount)에 설치되었다. 생성된 금속 현미경의 마운트는 표준 금속 현미경의 실시예에 따라 적절한 매체를 사용하여 그라인딩되고 연마되었다. 샘플의 구조가 17.5 kV의 전자 빔 에너지, 2.4 A의 필라멘트 전류 및 800의 점 크기 설정(spot size setting)을 가지는 Zeiss EVO-60 스캐닝 전자 마이크로스코피를 사용하여 관찰되었다.

[0071] 도 2 및 3에는, 단일 및 이중 패스 샘플 양쪽 각각에서 ALLOY 6 GMAW 및 잠수 아크 오버레이에 대한 후방 산란 전자 마이크로그래프가 제시되어 있다. 제시된 것처럼, 양쪽 샘플의 금속 구조(metallurgical structures)는 용접 기술에 관계없이 매우 유사하다. 이것은 GMAW 용접에서 보통(plain) 탄소 시스(sheath)를 사용하는 코어 와이어 시도 또는 잠수 아크 용접에서 보통(plain) 탄소 고체 와이어를 가진 파우더 공급은 유사한 구조 및 금속 특성(metallurgical behavior)을 나타낼 수 있다는 것을 보여준다.

[0072] 실시 예 2: 합금 2(ALLOY 2) 파우더 대 와이어 공급 비율

[0073] 표 1에 열거된 ALLOY 2 공급원료 파우더를 사용하여, 다수의 잠수 아크 오버레이 샘플이 572 그레이트 50 강철 위에 0.73 대 1, 1 대 1, 1.1 대 1, 1.2 대 1 및 1.25 대 1을 포함하는 파우더 대 와이어 공급의 다양한 비율에서 EM12K 전극을 사용하여 용접되었다. 파우더 대 와이어 공급 비율이 증가함에 따라, 오버레이 용착(deposit) 화합물이 변화하고 합금 용량이 증가한다는 데에 유의한다. 워터 제트 절단을 사용하여, 샘플이 오버레이 판으로부터 제거되었다. 샘플은 정확한 균열 수, 정도 및 마모 측정이 가능하도록 하기 위하여 다이마스터(Diemaster) 그라인더를 사용하여 표면 연마되었다.

[0074] 연마된 형태로 용접 판 위에서, 잠수 아크 판에서 크로스 체크 균열 패턴(cross check cracking patterns)(용접 비드를 가로지르는 헤어라인 균열)이 나타났고 계수(count)가 될 수 있었다. 단일 및 이중 패스 샘플 양쪽에서 균열의 선형 밀도(lineal density)는 가장자리로부터 가장자리 세로 길이(lengthwise)에 이르기까지 형성된 직선을 가로질러 크로스 체크 교차점을 계수함으로써 측정되었고 그 결과는 표 6에 표시되었다. 단일 패스 오버레이의 크로스 체크 밀도는 이중 패스 오버레이의 크로스 체크 밀도에 비하여 더 큰 것으로 나타났다. 단일 패스 오버레이는 7 내지 12 균열에 이르는 선형 균열을 나타내는 한편, 이중 패스 오버레이는 9 내지 15 균열에 이르는 선형 균열 밀도를 나타냈다.

[0075] 표 6: 파우더 대 와이어 공급 비율의 함수로서 균열의 수

파우더 대 와이어 공급 비율	균열의 수	
	1-pass	2-pass
0.73:1	7	9
1:1	9	14
1.1:1	12	14
1.2:1	10	13
1.25:1	8	15

[0076] 로크웰 C 스케일 경도가 연마 후 모든 단일 및 이중 패스 용접 오버레이에 대하여 행해졌다. 표 7에서, 6개의 각각의 측정 후 평균 경도는 파우더 대 와이어 공급 비율의 함수로 나타내었다. 제시된 것처럼, 모든 용착물이 비교적 견고하고 그리고 단일 패스 경도는 67 내지 71 Rc가 되는 한편, 이중 패스 경도는 69 내지 72 Rc로 다양한 것으로 나타났다.

[0078] 표 7: 파우더 대 와이어 공급 비율의 함수로서 경도

파우더 대 와이어 공급 비율	경도 (HRc)	
	단일 패스	이중 패스
0.73:1	67.0	69.8
1:1	68.1	69.5
1.1:1	70.2	70.7
1.2:1	69.1	71.6
1.25:1	70.9	69.7

[0079]

[0080] ASTM G65-04 건사 고무 휠 마찰 (dry sand rubber wheel abrasion) 공정 A 시험 방법을 사용하여 저 인장 마찰 저항이 이중 패스 잠수 아크 용접 오버레이 위에서 이중으로(in duplicate) 측정되었다. 파우더 대 와이어 공급 비율의 함수로서 얻어진 평균 질량 손실 값은 표 8에 제시되어 있다. 내마모성은 0.09 내지 0.11 g의 범위에 이르는 다양한 것으로 나타나면서 비교적 높은 것을 알 수 있었다.

[0081] 표 8: 파우더 대 와이어 공급 비율의 함수로서 저 인장 마찰 저항

파우더 대 와이어 공급 비율	이중 패스 질량 손실(g)
0.73:1	0.11
1:1	0.11
1.1:1	0.09
1.2:1	0.10
1.25:1	0.09

[0082]

[0083] 실시 예 3: 합금 2(ALLOY 2) 물리적 야금(Physical Metallurgy)

[0084] 표 1에 열거된 ALLOY 2 공급원료 파우더를 사용하여, 잠수 아크-오버레이 샘플이 EM12K 전극을 사용하여 용접되었다. 워터 제트 절단을 사용하여, 샘플이 오버레이 판으로부터 제거되었다. ~1" 정사각형 모양의 이중 패스 오버레이 위에, 필터링이 된(filtered) Cu Ka 방사를 사용하여 PANalytical X'Pert MPD X-레이 회절기(diffractometer)를 사용하여 X-레이 스캔이 행해졌다. 스캔은 0.01 °의 단계 크기 및 단계 당 1초에서 20 내지 85 °에 이르는 2-세타(theta)로 행해졌다. 실리콘이 시로퀀트(Siroquant) 소프트웨어 패키지를 사용하여 격자 매개변수의 효과적인 리트벨드 구조분석(Rietveld refinement)을 허용하기 위하여 표준으로 결합되었다는 데에 유의한다. 도 4에는, ALLOY 2 오버레이 판에 대한 실험적인 리트벨드 구조분석이 된 패턴이 도시되어 있다. 도시된 것처럼, 상대적으로 정확한 피트(fit)가 실험 데이터를 이용하여 발견되었다. 발견된 상, 그들의 식별(Indentity) 및 그들의 격자 매개변수가 표 9에 제시되어 있다. 제시된 것처럼, 고체화된 마이크로구조는 연성의 알파-Fe 매트릭스내에 다수 개의 견고한 붕탄화물계(borocarbide) 상[M₁(BC)₁, M₂(BC)₁, 및 M₃(BC)₁]으로 이루어진 것으로 나타났다.

[0085] 표 9: ALLOY 2 잠수 아크 오버레이에 대한 상 식별 및 구조

확인된 상	결정 시스템	스페이스 그룹	격자 매개변수(Å)
α-Fe	정육면체	Im-3m	a = 2.873
M1 (BC) ₁	정육면체	I'm3m	a = 4.452
M2(BC) ₁	정방정계 (tetragonal)	I4/mcm	a = 5.147 c = 4.244
M3(BC) ₁	정방정계	I-4	a = 8.450 c = 4.426

[0086]

- [0087] 이중-패스 ALLOY 2 잠수 아크 오버레이에 대한 SEM 연구가 텅스텐 필라멘트를 사용하는 Carl Zeiss SMT에 의하여 제조된 EVO[®] MA10을 사용하여 행해졌다. 2차 전자(SE), 4사분면(four quadrant) 후방산란 전자 탐지기 및 제네시스 소프트웨어 패키지(Genesis software package)를 가진 EDAX EDS Apollo 10 Silicon Drift Detector가 SEM에 설치되었다. 도 5에는, ALLOY 2 용접 오버레이 판의 고체화된 마이크로구조에 대한 저-배율의 후방산란 전자 마이크로그래프가 제시되어 있다. 도 6에는, 식별된 상을 포함하여 ALLOY 2 오버레이 판의 고체화된 구조에 대한 보다 높은 배율의 후방산란 전자 마이크로그래프가 제시되어 있다. 마이크로구조에 대한 연구를 통하여, $M_2(BC)_1$ 상이 먼저 액체 상태에서 형성되고 그리고 1 내지 4 마이크론의 너비 및 최대 1 mm 크기에 이를 수 있는 길이를 가지는 선반 형상(lathe shaped)이라는 것이 명백하다. 알파 철 상(phase)이 매트릭스가 되는 것으로 나타나고 그리고 용접 공정으로부터 회전하는 액체 전류로 인하여 파괴된 구형의 제2 수지 형상 암(dendrite arms)을 이용하여 수지 형상 성장 모드(dendritic growth mode)를 통하여 형성되는 것으로 나타났다. $M_1(BC)_1$ 봉탄화물계 상이 그 다음 형성되는 것으로 나타났고 0.2 내지 2 마이크론의 크기를 가지는 작은 정육면체로 표현되는 것으로 나타났다. 고체화가 되는 마지막 액체는 전형적으로 0.5 내지 4 마이크론의 크기를 가지는 $M_3(BC)_1$ 상을 형성한다. 연성의 매트릭스 내의 미세한, 중간 및 거친 봉탄화물계 상의 높은 부피 비율(fraction)의 분포는 이러한 오버레이 소재에서 발견된 상대적으로 예외적인 마찰 저항의 이유인 것으로 보인다.
- [0088] 와이어 EDM을 사용하여, ALLOY 2 잠수 아크 오버레이의 샘플이 절단되었고 이후 경화된 예폭시를 이용하여 표준 금속현미경 마운트(standard metallographic mount)에 설치되었다. 생성되는 금속현미경 마운트(mount)는 표준 금속현미경 실시에 따른 적절한 매체를 사용하여 그라인딩되고 연마되었다. 비커스(vickers) 마이크로경도 시험 장치에서 다이아몬드 압인자(indenter)를 사용하여, 경도 배열(hardness array)이 설치된 단면 위에 임의적인 형태로 투입되었다. 이후 경도 압인(indentations)이 SEM에서 관찰되었고 그리고 1296 kg/mm², 1187 kg/mm² 및 1148 kg/mm²의 높은 경도를 가진 압인에 대한 3개의 대표적인 비커스 경도 압인이 도 7에 도시되어 있다. 모든 샘플에서 발견되고 그리고 후방산란 전자 마이크로그래프에서 보여지는 것처럼, 압인으로부터는 어떠한 균열도 관찰되지 않았다. 그러므로 이러한 결과는 고체로 된 용접 오버레이가 상대적으로 중요하고 고유한 균열 저항 및 거칠기를 나타낸다는 것을 예시하고 있는 것으로 보인다. 일단 견고한 봉탄산계 상으로부터 형성된 균열은 연성의 알파-철 매트릭스에 의하여 무더지고(blunted) 그리고 포획되는 것으로 예상될 수 있다.
- [0089] 실시 예 4
- [0090] 잠수 아크 용접 공정에서, 파우더 대 와이어 공급의 비율은 다양한 표적 화합물을 이루기 위하여 다양하게 조절될 수 있다. 예를 들어, 파우더 대 와이어 공급의 비율이 감소하면, 보다 적은 파우더가 사용되고, 따라서 합금이 되는 원소에 파우더가 추가로 강화되어야 한다. 역으로, 파우더 대 와이어 공급의 비율이 증가하면, 보다 많은 파우더가 사용되고, 따라서 합금이 되는 원소에 파우더가 그 만큼 강화될 필요가 없게 된다. 이것은 앞의 표 1에서 제시된 파우더 화합물에서의 다양성을 허용한다.
- [0091] 실시 예로, 합금 2를 위한 2개의 서로 다른 파우더 성형물이 고려되는데, 이는 표 10에 제시된 성형물은 합금 2-1 및 합금 2-2이다. EM12K 고체 전극(98.68 wt% Fe, 0.10 wt% C, 0.2 wt% Si, 1.02 wt% Mn)을 사용하여, 합금 2-1이 파우더 대 와이어 공급 비율이 0.73이 되도록 잠수 아크 용접으로 용접되었다. 동일한 EM12K 전극을 사용하여, 합금 2-2가 파우더 대 와이어 공급의 비율이 1.75가 되도록 하면서 잠수 아크 용접으로 용접되었다. 위에서 언급된 양쪽 실시 예에서, 용접에 존재하는 표적 화합물은 동일하고 그리고 용접 특성은 오버레이 공정에서 나타나는 통상적인 변화에도 불구하고 비교적 유사할 수 있다. 용접 오버레이 용착으로부터, 경도 및 마찰 저항이 위에서 제시된 것과 유사한 방법에 따라 준비된 강재 인장 시험(coupons)에서 측정되었다. 표 11에는, 양쪽 잠수 아크 샘플에 대한 단일 패스 경도, 이중 패스 경도 및 ASTM G-65-04 질량 손실이 제시되어 있다. 제시된 것처럼, 단일 및 이중 패스 경도 값은 1 Rc 포인트 내에 있고 질량 손실 값은 동일하다.

[0092] 표 10: 등가 용접 용착 화합물(wt%)의 요약

합금	파우더 대 와이어 공급 비율	Fe	Mn	Cr	Mo	W	B	C	Si	Nb
ALLOY 2-1	0.73	23.4	0.1	44.7	7.5	--	11.4	3.2	0.7	9.0
ALLOY 2-2	1.75	48.9	0.2	29.3	5.1	--	7.5	2.2	0.6	6.2

[0093]

[0094] 표 11: 잠수 아크 파우더 화합물(wt%)의 요약

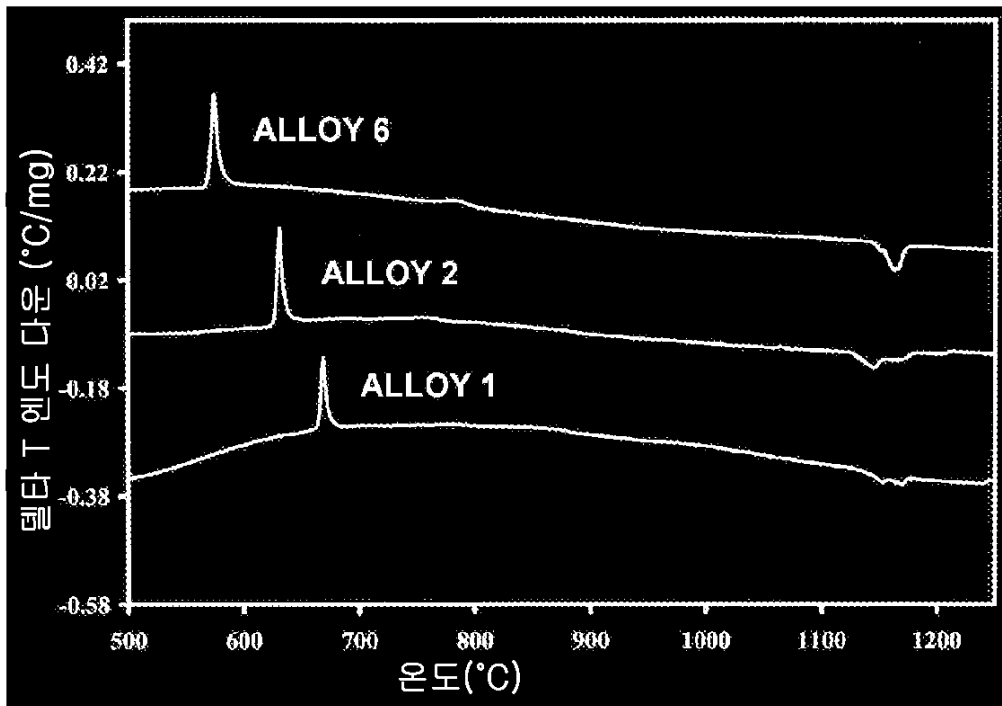
합금	파우더 대 와이어 공급	단일 패스 경도	이중 패스 경도	이중 패스 질량 손실
	비율	(Rc)	(Rc)	(g)
ALLOY 2-1	0.73	67.0	69.8	0.11
ALLOY 2-2	1.75	68.1	69.5	0.11

[0095]

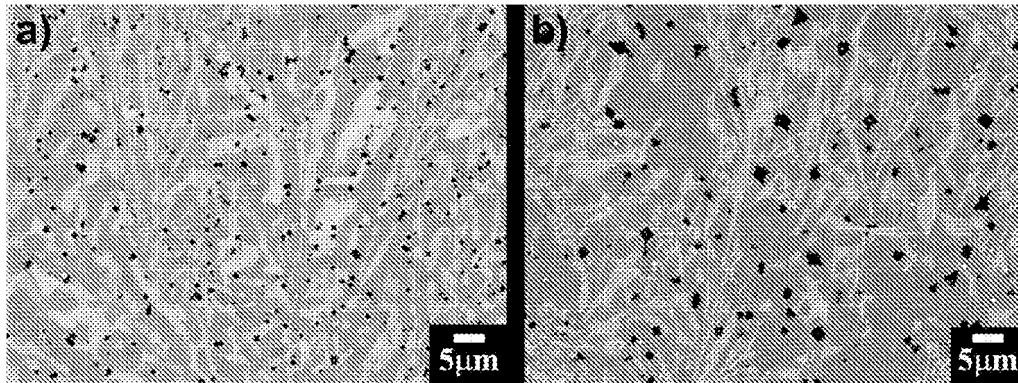
[0096] 다양한 방법 및 다양한 실시 형태에 대한 위의 기술은 예시의 목적으로 제시되었다. 기술된 정확한 단계 및/또는 형태에 대한 구체적인 사항은 완전하고 제한적인 것으로 의도가 되지 않고, 명백히 많은 개조 및 변형이 위에서 기술된 내용의 관점에서 가능하다.

도면

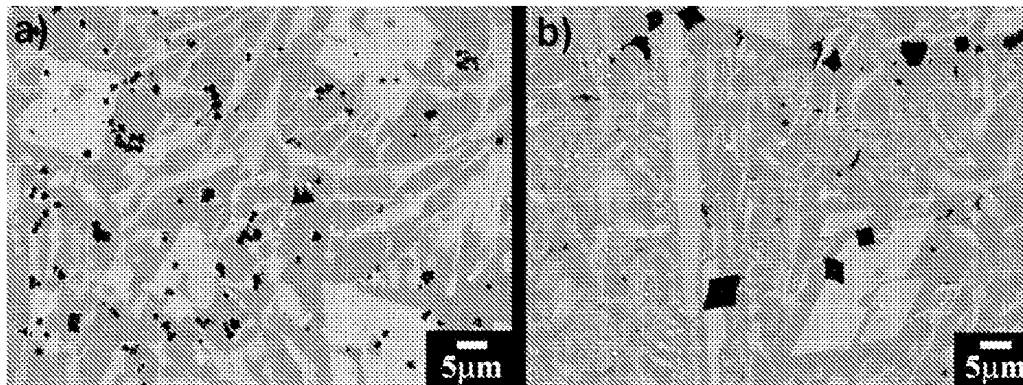
도면1



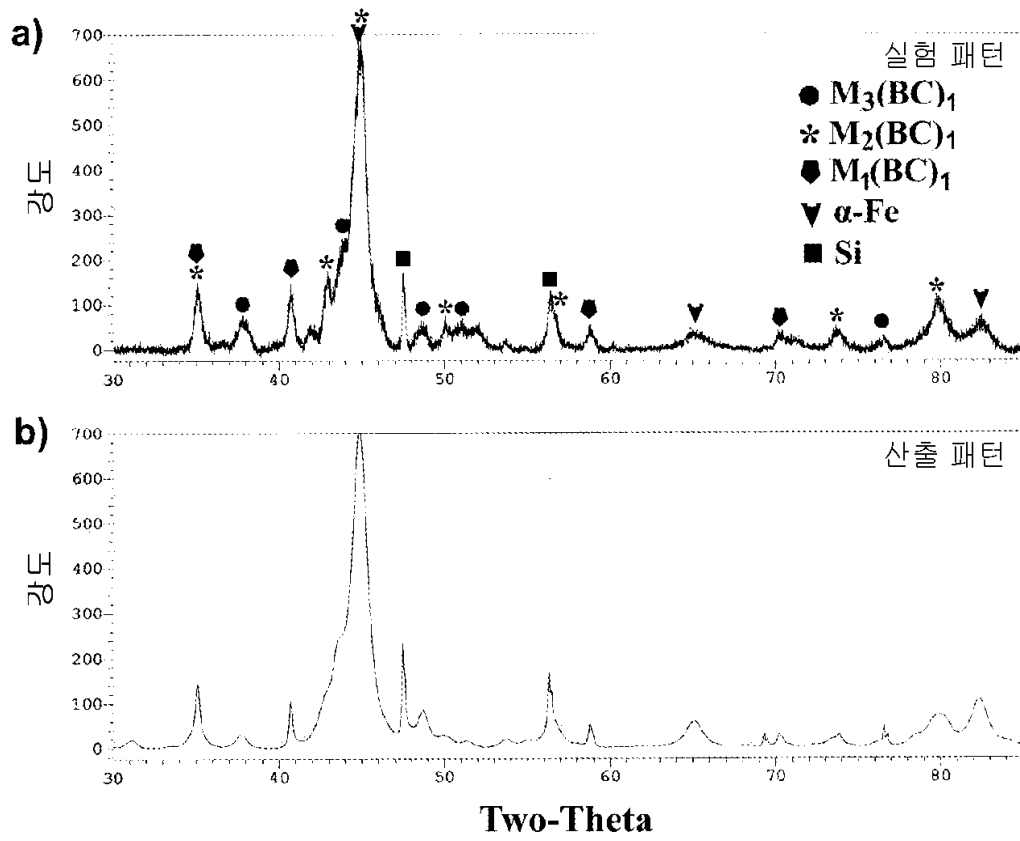
도면2



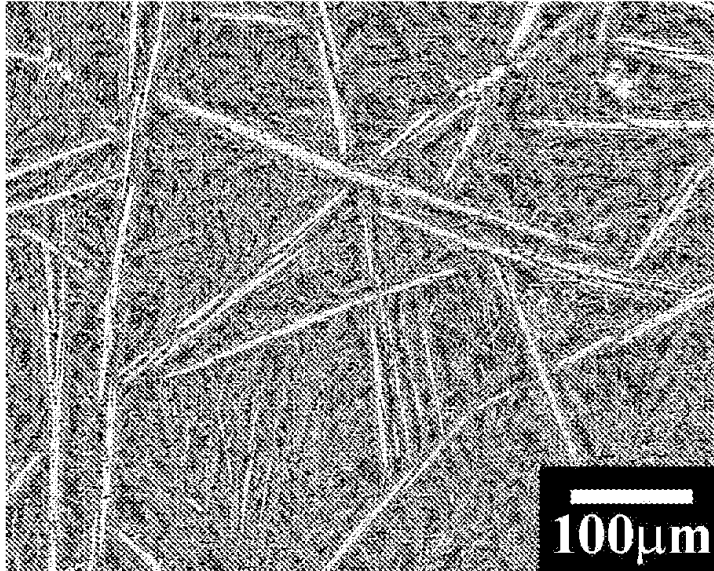
도면3



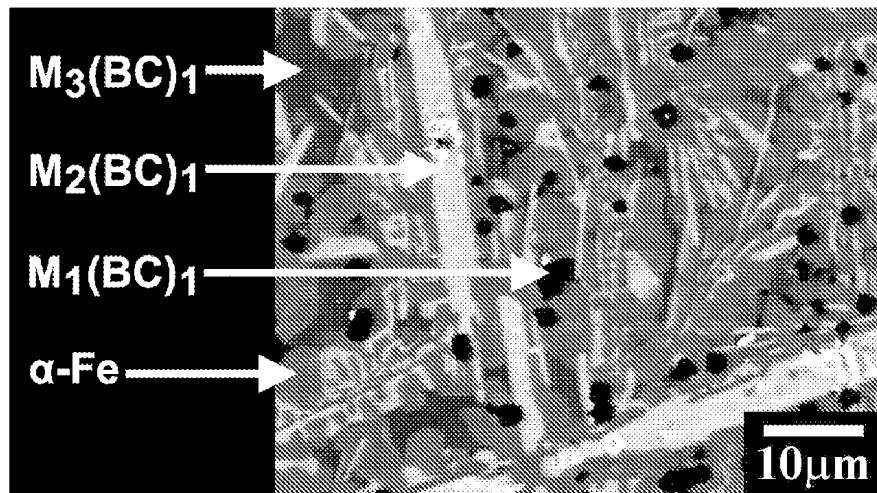
도면4



도면5



도면6



도면7

