



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월19일

(11) 등록번호 10-1561799

(24) 등록일자 2015년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22C 19/05 (2006.01) B21J 5/00 (2006.01)

C22F 1/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7037020(분할)

(22) 출원일자(국제) 2010년07월22일

심사청구일자 2014년12월30일

(85) 번역문제출일자 2014년12월30일

(65) 공개번호 10-2015-0015025

(43) 공개일자 2015년02월09일

(62) 원출원 특허 10-2012-7009560

원출원일자(국제) 2010년07월22일

심사청구일자 2012년04월13일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/062358

(87) 국제공개번호 WO 2011/033856

국제공개일자 2011년03월24일

(30) 우선권주장

JP-P-2009-214478 2009년09월16일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR100532877 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

신닛테츠스미킨 카부시카이샤

일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2쵸메 6방 1고

(72) 발명자

이세다 아츠로

일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2쵸메 6방 1고

신닛테츠스미킨 카부시카이샤 내

히라타 히로유키

일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2쵸메 6방 1고

신닛테츠스미킨 카부시카이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 4 항

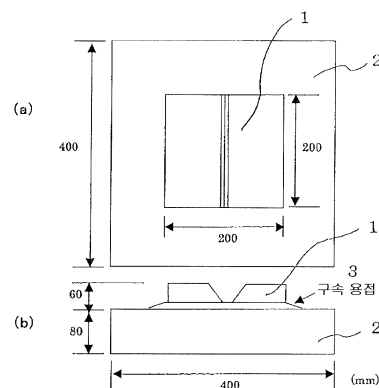
심사관 : 김수성

(54) 발명의 명칭 Ni기 합금 제품 및 그 제조 방법

(57) 요약

질량%로 C : 0.03~0.10%, Si : 0.05~1.0%, Mn : 0.1~1.5%, Sol.Al : 0.0005~0.04%, Fe : 20~30%, Cr : 21.0% 이상이고 25.0% 미만, W : 6.0%를 넘고 9.0%까지, Ti : 0.05~0.2%, Nb : 0.05~0.35%, B : 0.0005~0.006%, 잔부는 Ni 및 불순물로 이루어지고, 불순물로서 P : 0.03% 이하, S : 0.01% 이하, N : 0.010% 미만, Mo : 0.5% 미만, Co : 0.8% 이하이며, 하기의 (1)식으로 규정되는 유효 B량(Beff)이 0.0050~0.0300%인 조성을 갖고, 또한 700℃에서의 변형 속도가 10^{-6} /sec인 인장 시험에서의 과단 연신율이 20% 이상인 것을 특징으로 한다. 특히 대형 제품으로서 적절한 내열 내압용 Ni기 합금 제품 및 그 제조 방법. $B_{eff}(\%) = B - (11/14) \times N + (11/48) \times Ti \cdots (1)$

대표도 - 도1



(72) 발명자

오카다 히로카즈

일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2쵸메 6방 1고
신닛테즈스미킨 카부시카이샤 내

셈바 히로유키

일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2쵸메 6방 1고
신닛테즈스미킨 카부시카이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

질량%, C : 0.03~0.10%, Si : 0.05~1.0%, Mn : 0.1~1.5%, Sol.Al : 0.0005~0.04%, Fe : 20~30%, Cr : 21.0% 이상이고 25.0% 미만, W : 6.0%를 넘고 9.0%까지, Ti : 0.05~0.2%, Nb : 0.05~0.35%, B : 0.0005~0.006%, 잔부는 Ni 및 불순물로 이루어지고, 불순물로서 P : 0.03% 이하, S : 0.01% 이하, N : 0.010% 미만, Mo : 0.5% 미만, Co : 0.8% 이하이며, 하기의 (1)식으로 규정되는 유효 B량(Beff)이 0.0050~0.0300%인 조성을 갖고, 오스테나이트 결정 입도 번호가 2.5 미만의 조립 조직이고, 또한 700℃에서의 변형 속도가 10^{-6} /sec인 인장 시험에서의 파단 연신율이 20% 이상, 그리블 시험에 의한 1200℃ 파단 수축률이 70% 이상이고, 700℃×500 시간의 구속 용접 균열 시험에서의 균열이 발생되지 않는 것을 특징으로 하는, Ni기 합금으로 이루어지는, 마무리 치수로 두께 30mm 이상인 이음매 없는 관, 판 또는 단조품, 또는 외경이 30mm 이상인 봉인 대형 제품.

$$\text{Beff}(\%) = \text{B} - (11/14) \times \text{N} + (11/48) \times \text{Ti} \cdots (1)$$

단, 상기 (1)식 중의 원소 기호는, 각 원소의 함유량(질량%)을 나타낸다.

청구항 2

청구항 1에 기재된 화학 조성을 갖는 Ni기 합금으로 이루어지는 소재를, 1000℃ 이상에서 1분 이상 가열 유지 후, 열간 가공하여, 최종 열처리를 행한 후, 800℃/시간 이하의 냉각 속도로 냉각하는 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 Ni기 합금 대형 제품의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

질량%, 또한 하기의 제1군에서 제4군까지 중 적어도 하나의 군에 속하는 적어도 1종의 원소를 함유하는 것을 특징으로 하는, Ni기 합금 대형 제품.

제1군 : Cu : 5.0% 이하 및 Ta : 0.35% 이하

제2군 : Zr : 0.1% 이하

제3군 : Mg : 0.01% 이하 및 Ca : 0.05% 이하

제4군 : REM : 0.3% 이하 및 Pd : 0.3% 이하

청구항 4

청구항 3에 기재된 화학 조성을 갖는 Ni기 합금으로 이루어지는 소재를, 1000℃ 이상에서 1분 이상 가열 유지 후, 열간 가공하여, 최종 열처리를 행한 후, 800℃/시간 이하의 냉각 속도로 냉각하는 것을 특징으로 하는 청구항 3에 기재된 Ni기 합금 대형 제품의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 발전 보일러나 화학공업용 등의 내열 내압 제품, 예를 들면 관, 판, 봉 및 단조품 등의 Ni기 합금 제품 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 이 Ni기 합금 제품은, 고온에서의 가공성 및 내용접 균열 감수성이 개선되고, 또한 고온 시효에 의한 연성의 저하가 작다고 하는 우수한 성질을 갖는다. 본 발명의 Ni기 합금 제품은, 제조시에 조립화(粗粒化)하기 쉽고, 또한 취화상(脆化相)이 생성되기 쉬운 대형 내열 내압 제품으로서 이용하는 것이 특히 바람직하다.

배경 기술

- [0002] 지구 온난화 대책으로서 CO₂를 삭감하기 위해서는, 발전 보일러나 화학공업의 합성 반응로 등의 효율을 높여, 화석연료의 사용량에 대한 발전량이나 화학공업 제조물의 수율을 높이는 것이 매우 중요한 과제로 되어 있다. 이 때문에, 내열 내압 부재인 각종 제품은, 종래보다도 한층 우수한 고온에서의 내열성이나 고내식성이 요구된다. 이러한 가혹한 환경에서 사용되는 제품의 재료로는, 종래의 철강 재료를 대신해, 보다 고온 강도나 고온 내식성이 뛰어난 Ni기 합금의 재료를 이용하는 것이 필요하다.
- [0003] 그런데, 종래의 Ni기 합금은, 기존의 철강 재료와 비교해서, 고온에서의 가공성이나 용접성이 현저하게 뒤떨어지고, 또 고온에서의 가열중에 연성의 대폭적인 저하를 일으킨다. 따라서, 상기 내열 내압 제품, 특히 두껍거나 및 제품 치수가 큰 제품에 있어서는, 종래의 Ni기 합금으로는 제품의 제조 및 사용이 현저하게 제한되어 버린다.
- [0004] 대형 내열 내압 제품의 대표예로서, 두께가 40mm 이상인 판재 및 치수가 큰 관이 있다. 예를 들어 발전 보일러에서 사용되는 주 증기관은 외경 500mm, 두께 50mm, 길이 6m 정도의 크기이다. 이러한 대형 제품을 제조하는 경우, 예를 들면 열교환기관이나 가열로관과 같은 소형 제품에 비해 대형이라서, 다음과 같은 문제가 발생한다.
- [0005] 즉, 열간 가공 전의 소재의 치수가 크기 때문에 가열 시간이 장시간이 되고, 또한 열간 가공의 전체 공정에 있어서, 압하비가 3 정도의 작은 가공밖에 할 수 없어서, 결정립이 오스테나이트 결정 입도 번호로 0 정도까지 조립화하여, 입체로의 P나 S의 편석의 영향을 받기 쉽다. 또, 열간 가공이나 용접 시공 후의 냉각 속도가 현저하게 늦어져, 냉각 과정에서 취화상이 석출되기 쉬워지므로, 제조시의 현저한 가공 균열이나 흠 및 용접시의 구속에 의한 균열이 발생하기 쉽다. 또, 실제 기계에서의 장시간의 사용중에 있어서의 연성의 저하에 의한 균열, 보수 용접시의 균열 등의 문제점을 일으키는 경우가 있다.
- [0006] 예를 들어, 종래부터 Ni기 합금으로서 널리 알려져 있는 617 합금(Ni-22Cr-9Mo-12Co-1Al-Ti-(Fe<1.5%))은, 고온 강도가 우수해, 차세대 발전 보일러용 재료로서 유력시되고 있다. 그러나, 이 합금은, Co를 다량으로 포함하기 때문에 고비용이다. 또, 대형 제품용 재료로는 실용화할 수 없고, 비교적 치수가 작은 재료용으로 실용화되어 있는 것에 지나지 않는다. 이 합금을 이용하여 상기 주 증기관 사이즈 등의 대형 제품을 제조하면, 고온 가공중에 현저한 균열을 일으켜, 굽힘이나 용접 시공중에 γ' 상의 석출에 의한 경화 및 현저한 연성 저하에 의한 균열이나 파괴를 일으킨다. 이것이 대형 제품용 재료로는 실용화할 수 없는 이유이다.
- [0007] 특허 문헌 1에는, 증기 온도 700℃ 이상에서 사용되는 오스테나이트계 스테인리스강과 그 제조 방법이 개시되어 있다. 이 강은, 고온 강도와 금속 조직의 안정성이 우수한 재료이지만, 상기 617 합금과 동일하게, 대형 제품의 제조나 실제 실제 기계 사용에 있어서는 저연성에 기인한 가공 균열이 우려된다.
- [0008] 특허 문헌 2에는, 고온 강도와 내식성이 우수한 고Cr오스테나이트계 내열합금이 개시되어 있다. 이 합금은, 다량의 Cu나 Cr를 첨가함으로써, Cu부화상(富化相)이나 α -Cr상에 의한 석출 강화를 주안으로 한 특수 재료이다. 적용 제품으로는 비교적 치수가 작은 열교환기관이나 가열로관을 상정한 것이다.
- [0009] 특허 문헌 3에는, 고온 강도가 뛰어난 오스테나이트계 내열강관의 제조 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 특허 청구범위의 기재로부터 알 수 있듯이, 이 제조 방법은 냉간 가공을 전제로 한다는 점으로부터, 치수가 작은 강관을 대상으로 하고 있다. 대형의 강관 제조시의 균열이나 흠, 및 실제 기계에 사용하는 경우에는 연성 저하에 의한 보수 용접시의 균열이 우려된다.
- [0010] 특허 문헌 4에 개시된 발명도 고온의 내식성과 강도를 주안으로 한 치수가 작은 과열기관이 대상이며, 상기과 동일한 단점이 있다. 또한 특허 문헌 5나 특허 문헌 6에도 오스테나이트계 내열재료가 개시되어 있지만, 이들 재료도 상기한 강 등과 동일하게, 고온 강도 및 고온의 내식성을 주안으로 하는 것으로, 대형 제품의 가공성이나 시효 연성의 향상을 배려하여 개발된 것은 아니다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본국 특허 공개 2004-3000호 공보
(특허문헌 0002) 일본국 특허 공개 평 10-96038호 공보
(특허문헌 0003) 일본국 특허 공개 2002-212634호 공보

(특허문헌 0004) 일본국 특허 공개 평 2000-129403호 공보

(특허문헌 0005) 일본국 특허 공개 평 7-216511호 공보

(특허문헌 0006) 일본국 특허 공개 소 61-179835호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 상기한 바와 같이, 지금까지 Ni기 합금이나 오스테나이트계 스테인리스강에 대해서, 대형 제품으로서 이용하는 것을 테마로 하여, 제조시 및 실제 기계로서의 사용시의 가공성 및 연성의 향상 및 균열 방지에 대해서 배려한 기술은 발견되지 않는다.

[0013] 본 발명의 목적은, 고온에서 이용하는 내열 내압용 Ni기 합금 제품, 특히 치수가 큰 제품으로서 적절한 Co를 포함하지 않는 Ni기 합금제의 제품 및 그 제조 방법을 제공하는 데에 있다. 본 발명의 또한 구체적인 목적은, 제품의 제조시 및 실제 기계 사용시의 고온에서의 가공성과 고온 시효에 의한 연성 저하의 대폭적인 개선이다.

과제의 해결 수단

[0014] 우선, 본 발명의 기초가 된 지견에 대해서 기술한다. 또한, 합금 성분의 함유량에 관한 %는, 질량%를 의미한다.

[0015] 본 발명자들은, 고온 강도를 증시하는 Ni기 합금 제품에 있어서, 종래에는 충분히 고려되지 않았던 고온 가공성의 향상, 용접시의 균열 방지, 실제 기계 사용에 의한 재료의 경년 변화와 금속 조직 변화에 대해서도 충분한 내성을 가지며, 크리프 연성이 크고, 또한 보수 용접 시공에 있어서도 균열을 일으키지 않는 새로운 Ni기 합금 제품의 개발을 목적으로 하여 시험 연구를 행했다. 그 결과, 이하에 기술하는 새로운 지견을 얻었다.

[0016] (a) 종래의 고온용 고강도 Ni기 합금에 다량으로 첨가되어 있는 Al, Ti의 γ' 상 석출 강화를 이용하지 않는 재료를 채용함으로써, 우수한 특성의 Ni기 합금이 얻어진다. 따라서, 고가이고 가공성에도 악영향을 주는 Co를 첨가할 필요가 없어진다.

[0017] (b) Co무첨가의 Ni기 합금인면서, 우수한 고온 강도를 갖고, 또한 고온(500~800℃)에서 장시간(10만 시간 이상) 안정적인 금속 조직을 얻기 위해서는, Fe함유량을 20~30%로 최적화하는 것이 필요하다.

[0018] (c) 고온에서의 가공성을 개선하여, 용접 균열을 방지하기 위해서, Ni기 합금에는 반드시 첨가해야 하는 B의 첨가량을 「유효 B량(Beff)」으로 규정하고, Ti, N 및 B의 함유량에 관해 적절한 밸런스를 취함으로써, 고온 강도나 가공성을 양호하게 유지하면서, 가공 균열이나 흠의 방지, 용접 균열이나 결함의 방지가 가능하게 된다.

[0019] 또한 본 발명자들은, 하기 (d)의 완전히 새로운 지견을 얻었다.

[0020] (d) Ni기 합금 제품의 경년 금속 조직 변화에 의한 크리프 연성 저하에 의한 균열 및 용접 보수시의 균열을 방지하기 위해서, 화학 성분의 규정에 추가해, $10^{-6}/\text{sec}$ 과 같은 저변형 속도에서의 인장 시험에 의한 파단 연신율의 규정이 필요 조건이 됨을 발견했다. 이 $10^{-6}/\text{sec}$ 과 같은 저변형 속도 인장 시험에 의하면, 종래의 고온 인장 시험에서는 평가할 수 없었던 고온 가공성이나, 실제 기계 사용시의 연성 저하 균열, 실제 기계로 사용한 제품의 보수 용접 균열의 감수성을 올바르게 평가할 수 있다. 즉, 이 저변형 속도에서의 인장 시험에 의한 파단 연신율을 지표로 하는 것은, 합금 제품의 특성 평가에는 매우 중요한 것이다.

[0021] 상기한 $10^{-6}/\text{sec}$ 과 같은 저변형 속도의 인장 시험은, 실제 기계 사용에 가까운 700℃의 시험 온도로 유지하면서, 1%의 변형을 주는데에 약 3시간을, 10%의 변형을 주는데에는 약 27시간을 들여 시험하는 고정밀도의 온도 및 변형 제어의 고온 인장 시험이다. 700℃를 시험 온도로 한 것은, 이것이 실제 기계의 사용 온도에 가까운 온도이며, 또한 재료의 시효 석출에 의한 연성 등의 열화를 평가하는데에 최적이라고 판단했기 때문이다.

[0022] 고온 가공이나 용접 균열은, 가공중이나 용접중의 동적 석출에 의한 금속 조직 변화가 합금의 특성을 현저하게 해치는 것이 원인이다. 종래의 인장 시험은, 이 동적 석출을 수반하는 시험은 아니기 때문에, 그 인장 시험에

서는, 재료 특성의 올바른 평가를 할 수 없었다. 상세한 것은, 실시예에서 기술하겠지만, 상기한 새로운 인장 시험에 의해 측정되는 파단 연신율을 일정치 이상으로 하는 것이, 본 발명의 중요한 특징의 하나이다.

[0023] 이상을 정리하면, 본 발명은, 종래의 고온 내압 부재용 Ni기 합금과 같이 Ti나 Al에 의한 γ' 상 석출 강화를 사용하지 않고, Co를 무첨가로 한 Ni기 합금을 채용해, 적절한 Fe함유량 및 유효 B량을 규정한 후에, 또한 새로운 지견인 $10^{-6}/\text{sec}$ 과 같은 특수한 저변형 속도 인장 시험에 의한 파단 연신율을 일정치 이상으로 규정함으로써, 완성한 것이다.

[0024] 본 발명은, 하기의 Ni기 합금 제품 및 그 제조 방법을 요지로 한다.

[0025] (1) 질량%로, C : 0.03~0.10%, Si : 0.05~1.0%, Mn : 0.1~1.5%, Sol.Al : 0.0005~0.04%, Fe : 20~30%, Cr : 21.0% 이상이고 25.0% 미만, W : 6.0%를 넘고 9.0%까지, Ti : 0.05~0.2%, Nb : 0.05~0.35%, B : 0.0005~0.006%, 잔부는 Ni 및 불순물로 이루어지고, 불순물로서 P : 0.03% 이하, S : 0.01% 이하, N : 0.010% 미만, Mo : 0.5% 미만, Co : 0.8% 이하이며, 하기 (1)식으로 규정되는 유효 B량(Beff)이 0.0050~0.0300%인 조성을 갖고, 또한 700℃에서의 변형 속도가 $10^{-6}/\text{sec}$ 인 인장 시험에서의 파단 연신율이 20% 이상인 것을 특징으로 하는 Ni기 합금 제품.

[0026]
$$\text{Beff}(\%) = B - (11/14) \times N + (11/48) \times \text{Ti} \cdots (1)$$

[0027] 단, 상기 (1)식 중의 원소 기호는, 각 원소의 함유량(질량%)을 나타낸다.

[0028] (2) 질량%로, 또한 하기의 제1군에서 제4군까지 중 적어도 하나의 군에 속하는 적어도 1종의 원소를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)의 Ni기 합금 제품.

[0029] 제1군 : Cu : 5.0% 이하 및 Ta : 0.35% 이하

[0030] 제2군 : Zr : 0.1% 이하

[0031] 제3군 : Mg : 0.01% 이하 및 Ca : 0.05% 이하

[0032] 제4군 : REM : 0.3% 이하 및 Pd : 0.3% 이하

[0033] (3) 마무리 치수로 두께 30mm 이상인 이음매 없는 관, 판 혹은 단조품, 또는 외경이 30mm 이상인 봉인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 (2)의 Ni기 합금 제품.

[0034] (4) 오스테나이트 결정 입도 번호가 3.5 이하인 조립 조직인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나의 Ni기 합금 제품.

[0035] (5) 상기 (1) 또는 (2)의 화학 조성을 갖는 Ni기 합금으로 이루어지는 소재를, 1000℃ 이상에서 1분 이상 가열 유지 후, 열간 가공하여, 최종 열처리를 행한 후, 800℃/시간 이하의 냉각 속도로 냉각하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나의 Ni기 합금 제품의 제조 방법.

발명의 효과

[0036] 본 발명의 Ni기 합금 제품은, 발전 보일러나 화학공업용 등의 내열 내압 부재에 사용하는 관, 판, 봉 및 단조품 등의 제품, 특히 대형 제품으로서 사용하는데에 적절하다. 그리고, 이러한 제품의 제조시나 실제 기계 사용시의 고온의 가공성, 내용접 균열 감수성 및 고온 시효에 의한 연성의 저하가 크게 개선된다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 구속 용접 균열 시험편의 형상을 나타낸 도면이며, (a)는 평면도, (b)는 측면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 1. 본 발명 제품의 소재가 되는 Ni기 합금의 화학 조성

[0039] 우선, 본 발명 제품의 소재가 되는 Ni기 합금(이하, 「본 발명에 따른 Ni기 합금」이라고 함)의 합금 성분 대 해서 그 작용 효과와 함유량의 한정 이유를 설명한다. 또한, 함유량에 대한 %는 질량%를 의미한다.

[0040] C : 0.03~0.10%

[0041] C는, Ti나 Nb 및 Cr의 탄화물을 생성시키고, 합금의 고온 인장 강도, 고온 크리프 파단 강도를 확보하기 위해서

필요하다. 그 함유량은 0.03% 이상으로 하는 것이 필요하다. 한편, C의 함유량이 과다하면, 미고용 탄화물이 생기고, 또, Cr의 탄화물이 증가해 용접성이 저하한다. 따라서, 상한은 0.10%로 한다.

[0042] Si : 0.05~1.0%

[0043] Si는, 합금의 탈산 원소로서 작용하고, 또 내수 증기 산화성을 높이기 위해서도 필요한 원소이다. 그 함유량의 하한은 수증기 산화성의 개선과 탈산 작용의 확보를 위해서 0.05%로 한다. 보다 바람직한 하한은 0.1%이다. 한편, 다량의 Si는, 고온에서 시그마상 생성에 따른 가공성 열화를 초래하여, 금속 조직의 안정성도 나쁘게 하므로, 그 함유량의 상한은 1.0%로 한다. 금속 조직의 안정성을 증시한다면, 상한을 0.5%로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 상한은 0.3%이다.

[0044] Mn : 0.1~1.5%

[0045] Mn은, S(유황)와의 사이에서 MnS(황화물)를 형성하여 S를 무해화하여, 본 발명에 따른 Ni기 합금의 열간 가공성을 개선한다. 그 함유량은 0.1% 미만에서는 효과가 없다. 한편, Mn을 과잉으로 함유하면, 그 Ni기 합금이 단단하여 취약해져, 오히려 가공성이나 용접성을 해치므로, 그 함유량의 상한을 1.5%로 했다. 보다 바람직한 Mn의 함유량은 0.7~1.3%이다.

[0046] Sol.Al : 0.0005~0.04%

[0047] 본 발명에 따른 Ni기 합금은, 고온 가공성을 증시하는 관점으로부터, Al나 Ti의 다량 첨가에 의한 α' 상의 석출 강화를 이용하지 않는 것이 하나의 특징이다. Al는 탈산 원소로서 작용하지만, 과잉으로 함유시키면 조직 안정성이 나빠지므로, 그 함유량의 상한을 Sol.Al로 0.04%로 한다. 또, 탈산 효과를 안정적으로 얻기 위해서, 그 함유량의 하한은 Sol.Al로 0.0005%로 한다. 바람직한 Sol.Al의 함유량은 0.005% 이상, 0.03% 미만이다.

[0048] Fe : 20~30%

[0049] 본 발명에 따른 Ni기 합금에 있어서는, Co를 사용하지 않고, 높은 고온 강도를 갖고, 또한 고온 장시간의 안정된 금속 조직으로 하기 위해서, Fe는 20% 이상 필요하다. 또, 고온 연성이나 가공성을 확보해, Nb나 Ti, Cr의 안정적인 탄질화물을 생성시키기 위해서도 적당량의 Fe가 필요하다. 한편, Fe의 함유량이 30%를 넘는 경우에는, 시그마상 등의 취화상이 생성되어, 그 Ni기 합금의 고온 강도, 인성(靱性) 및 가공성을 해친다. 따라서, Fe의 함유량의 상한을 30%로 한다.

[0050] Cr : 21.0% 이상이고 25.0% 미만

[0051] Cr는, 합금의 내산화성, 내수증기 산화성 및 내식성을 확보하는데에 중요한 원소이다. 본 발명에 따른 Ni기 합금을 500~800℃ 정도의 고온에서 사용할 때에, 18-8계 스테인리스강의 내식성과 동등 이상의 내식성을 확보하기 위해서 필요한 Cr함유량은 21.0% 이상이다. Cr의 함유량이 많을수록 상기 내식성은 향상하나, 한편에서는 취약한 시그마상을 생성해 금속 조직의 안정성이 저하하고, 크리프 강도나 용접성이 저하한다. 따라서, Cr함유량은 25.0% 미만으로 억제하는 것이 낫다. 한층 바람직한 Cr의 함유량은 22.5~24.5%이다.

[0052] W : 6.0%를 넘고 9.0%까지

[0053] W는, 본 발명에 따른 Ni기 합금의 중요한 고용 강화 원소이며, 입계 미끄럼 크리프가 우선하는 700℃ 이상의 온도에서 고용 강화의 효과를 얻으려면 6.0%를 넘는 W의 함유량이 필요하다. 본 발명에 따른 Ni기 합금에 있어서는, Mo를 적극적으로는 첨가하지 않으므로, W가 다량 첨가되어도 취화상이 생기지는 않는다. 그러나, 또한, W를 과잉으로 함유시키면 그 Ni기 합금이 경화하여, 가공성 및 용접성이 열화하므로, W의 함유량의 상한은 9.0%로 했다. 보다 바람직한 W의 함유량은 7.0~8.5%이다.

[0054] Ti : 0.05~0.2%

[0055] Ti는, Al과 동일하게, 종래에는 Ni기 합금에 적극적으로 첨가해 α' 상이나 탄질화물의 석출 강화를 이용했다. 그러나, 본 발명에 따른 Ni기 합금에서는, 다량의 Ti는 미고용 탄질화물의 증가에 의한 고온의 가공성 열화를 초래하여, 용접 균열 감수성이 높아진다. 따라서, Ti의 함유량의 상한을 0.2%로 했다. 한편, 미량의 Ti첨가에 의해 N(질소)를 질화물로서 고정해, B의 고온 강화 작용을 높일 수 있다. 이 효과를 얻는데 0.05% 이상의 Ti의 함유량이 필요하다. Ti의 보다 바람직한 함유량은 0.10~0.15%이다.

[0056] Nb : 0.05~0.35%

[0057] Nb는, 그 탄화물에 의한 크리프 강도의 증대를 위해서 0.05% 이상의 함유가 필요하다. 한편, 고온 가공성 및

용접성을 해치지 않도록, Nb의 함유량의 상한은 0.35%로 한다. Nb의 보다 바람직한 함유량은 0.20~0.30%이다.

[0058] B : 0.0005~0.006%

[0059] B는, 본 발명에 따른 Ni기 합금에는 불가결한 합금 원소이며, 고온에서 입계 크리프를 방지하는 작용이 있다. 반면, 과잉의 B는, 후속 부재의 제조시의 균열, 용접 시공시의 균열을 유발한다. 따라서, B에 대해서는 그 적량 관리가 중요하다.

[0060] 본 발명에 따른 Ni기 합금에 있어서의 B의 함유량으로는, 합금의 강도 및 가공성 향상을 위해서는 0.0005% 이상이 필요하다. 한편, B의 함유량이 0.006%를 넘는 경우에는, 용접성 및 가공성이 현저하게 손상된다. 보다 바람직한 B의 함유량은 0.001~0.005%이다. 또한, B의 함유량은, 상기 범위 내에, 또한, 다음에 기술하는 「유효 B(Beff)」가 0.0050~0.0300%의 범위 내에 있어야 한다.

[0061] 유효 B(Beff) : 0.0050~0.0300%

[0062] 본 발명자들은, 고온의 가공성 및 용접 균열 방지의 관점으로부터, 「유효 B」의 관리가 중요함을 발견하고, N 및 Ti와의 상관성에서 유효 함유량의 범위를 발견했다. 유효 B(Beff)는, 하기의 (1)식으로 정의되는 값이다.

[0063]
$$\text{Beff}(\%) = B - (11/14) \times N + (11/48) \times \text{Ti} \cdots (1)$$

[0064] 상기한 「유효 B」는, B의 총 함유량으로부터 BN(B질화물)으로서 소비되는 B를 뺀, 가공성 및 크리프 강화에 기여하는 B량이다. Ti는, TiN으로서 B에 우선하여 N을 고정해 무해화하여 유효 B량에 기여한다. 또한, 상기한 (1)식은, 하기의 (2)식을 변형한 것이다.

[0065]
$$\text{Beff}(\%) = B - (11/14) \times \{N - (14/48) \times \text{Ti}\} \cdots (2)$$

[0066] 본 발명의 주안인 고온 가공성의 개선, 용접 균열의 방지, 및 실제 기계 사용중의 경년 열화에 의한 균열 감수성의 증대 방지에 있어서, 상기 「유효 B」의 양을 관리하는 것이 필요 조건이다. 「유효 B」의 양이 0.0050% 미만에서는, 충분한 가공성, 고온 강도를 얻을 수 없다. 한편, 「유효 B」의 양이 0.0300%를 넘는 경우, B의 산화물이나 탄화물 등의 개재물이 많아져, 가공 및 용접시의 균열을 유발한다. 따라서, 「유효 B」의 적정 범위를 0.0050~0.0300%로 했다. 보다 바람직한 것은 0.0050~0.0250%이다.

[0067] 본 발명에 따른 Ni기 합금은, 지금까지 기술한 성분을 갖고, 잔부는 Ni 및 불순물로 이루어진다. 또한, 불순물은, 합금을 공업적으로 제조할 때에 광석이나 스크랩 등과 같은 원료를 비롯하여 제조 공정의 여러 가지 요인에 의해 혼입되는 성분으로서, 본 발명에 악영향을 주지 않는 범위에서 허용되는 것을 의미한다. 그 불순물 중에서, 특히 하기의 원소에 대해서는, 각각 다음에 기술하는 상한치 이하로 억제하는 것이 중요하다.

[0068] P : 0.03% 이하

[0069] P는, 불가피 불순물로서 혼입되어 본 발명에 따른 Ni기 합금의 용접성 및 가공성을 해치므로, P의 함유량의 상한은 0.03%로 한다. 또한, 0.02% 이하로 최대한 저감하는 것이 바람직하다.

[0070] S : 0.01% 이하

[0071] S도 불가피 불순물로서 혼입되어, 본 발명에 따른 Ni기 합금의 용접성 및 가공성을 해치므로, S의 함유량의 상한은 0.01%로 한다. 또한, 0.005% 이하로 최대한 저감하는 것이 바람직하다.

[0072] N : 0.010% 미만

[0073] 종래, N은, 탄질화물 석출 강화와 고온의 금속 조직 안정성을 확보하기 위해서 첨가하는 것이나, 본 발명에 따른 Ni기 합금에서는 Ti나 B의 미고용 탄질화물이 증가하면 고온 가공중의 균열 및 흡이나 용접시의 균열을 유발하기 때문에, 최대한 저감해야 한다. 그러나, N은 Cr과의 친화력이 높고 합금 제조시의 용해 작업중에 불가피적으로 혼입된다. 본 발명의 효과를 얻기 위해서는 불순물로서의 N의 혼입을 0.010% 미만으로 한다.

[0074] Mo : 0.5% 미만

[0075] Mo는, 700℃ 이상의 사용 환경일 때에는, 본 발명에 따른 Ni기 합금중에 취화상을 일으키고, 또 내식성을 열화시키는 경우가 있다. 또, Mo와 W를 복합 첨가하는 것의 효과는, W의 단독 첨가에는 미치지 못하므로, Mo는 적극적으로는 첨가하지 않는다. 불순물로서 허용되는 Mo의 함유량은 0.5% 미만이다. 보다 바람직한 것은 0.4% 미만, 또한 바람직한 것은 0.3% 미만이다.

[0076] Co : 0.8% 이하

- [0077] 고온용 Ni기 합금에는, Co는 주요한 합금 원소로서 통상 10% 이상 함유된다. 이것은, 통상, Co가 고온 강도나 금속 조직의 안정성에 유효하기 때문이다. 그러나, 후속 제품에 있어서는, 그 강도가 너무 높아져, 연성을 저하시켜, 고온 균열을 유발한다. 또, Co는, 고가의 원소이며, 전략 자원으로 여겨져 입수가 곤란하게 될 수도 있으므로, 대형 제품에 다량으로 사용하는 것은 바람직하지 않다. 본 발명에 따른 Ni기 합금은, Co를 포함하지 않는 염가이며 가공성이 우수한 Ni기 합금으로 하는 것을 의도하고 있기 때문에, Co는 적극적으로는 첨가하지 않는다. 그러나, Co는 원료로부터 불가피적으로 혼입되기 쉽다는 점에서, 불순물로서 허용되는 Co의 함유량의 상한을 0.8%로 한다. 0.5% 미만으로 억제하는 것이 한층 바람직하다.
- [0078] 본 발명에 따른 Ni기 합금은, 지금까지 기술한 합금 성분에 추가해, 하기의 원소군 중 적어도 하나로부터 선택한 적어도 1종의 원소를 함유해도 된다.
- [0079] 제1군: Cu: 5.0% 이하 및 Ta: 0.35% 이하
- [0080] 제2군: Zr: 0.1% 이하
- [0081] 제3군: Mg: 0.01% 이하 및 Ca: 0.05% 이하
- [0082] 제4군: REM: 0.3% 이하 및 Pd: 0.3% 이하
- [0083] 이하, 이들 원소의 작용 효과를 설명한다.
- [0084] Cu: 5.0% 이하
- [0085] Cu는, 필요에 따라 함유시킬 수 있다. 함유시키면, 석출 강화 원소로서 고온 강도에 기여한다. 그러나, Cu의 함유량이 5%를 넘으면 크리프 연성을 현저하게 저하시키므로, Cu를 함유시키는 경우, 그 함유량의 상한은 5.0%로 한다. 또한, Cu를 함유시키는 것으로 인한 효과를 안정적으로 얻기 위해서는, 0.01% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 Cu의 함유량은 1~4%이다.
- [0086] Ta: 0.35% 이하
- [0087] Ta는, 필요에 따라 함유시킬 수 있다. 함유시키면, 석출 강화 원소로서 작용한다. 그러나, 그 함유량이 0.35%를 넘으면, 현저하게 고온 가공성을 해쳐, 용접 균열 감수성이 높아지므로, 그 함유량의 상한을 0.35%로 한다. 또한, Ta를 함유시키는 것으로 인한 효과를 안정적으로 얻기 위해서는, 0.01% 이상 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0088] Zr: 0.1% 이하
- [0089] Zr은, 필요에 따라 함유시킬 수 있다. 함유시키면, 고온에서 입계 강화 작용이 있어 크리프 강도에 기여한다. 그러나, 그 함유량이 0.1%를 넘으면 산화물계 개재물이 증가해, 크리프 강도나 열피로특성, 연성을 해친다. 또한, Zr을 함유시키는 것으로 인한 효과를 안정적으로 얻기 위해서는, 0.0005% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 함유량은 0.001~0.06%이다.
- [0090] Mg: 0.01% 이하
- [0091] Mg는, 필요에 따라 함유시킬 수 있다. 함유시키면, 극미량으로 탈산 효과가 있고 또한 유해한 S를 안정화하여 가공성을 좋게 한다. 그러나, Mg의 함유량이 0.01%를 넘으면 산화물계 개재물이 증가하므로, 그 함유량의 상한을 0.01%로 한다. 또한, Mg를 함유시키는 것으로 인한 효과를 안정적으로 얻기 위해서는, 0.0005% 이상 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0092] Ca: 0.05% 이하
- [0093] Ca도, 필요에 따라 함유시킬 수 있다. 함유시키면, 극미량으로 S와 결합해 안정화하여 가공성을 개선한다. 그러나, 0.05%를 넘는 함유량으로는 오히려 연성 및 가공성을 해치므로, 그 함유량의 상한을 0.05%로 한다. 또한, Ca를 함유시키는 것으로 인한 효과를 안정적으로 얻기 위해서는, 0.0005% 이상 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0094] REM: 0.3% 이하, Pd: 0.3% 이하
- [0095] REM 및 Pd는, 필요에 따라 함유시킬 수 있다. 함유시키면, 각각, 무해하고 안정적인 산화물이나 황화물을 만들어, 내식성, 가공성, 크리프 연성, 내열피로특성 및 크리프 강도를 개선하는 유용한 원소이다. 그러나, 각각, 함유량이 0.3%를 넘으면 제조 비용이 증가하고, 또 산화물 등의 개재물이 많아져 가공성, 용접성뿐만이 아니라

인성, 고온 연성 및 피로특성을 해치므로, 각각, 그 함유량의 상한을 0.3%로 한다. 또한, REM, Pd를 함유시키는 것으로 인한 효과를 안정적으로 얻기 위해서는, 각각, 0.001% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. 또한, REM이란, 원자 번호 57의 La부터 원자번호 71의 Lu까지의 15원소에 Y 및 Sc를 더한 17 원소의 총칭이며, 이들 원소로부터 선택되는 1종 이상을 함유시킬 수 있다. REM의 함유량은 상기 원소의 합계량을 의미한다.

[0096] REM 중에서도 Nd는 고온의 가공성을 저해하는 S와 결합해 무해화하고, 열간 가공성이나 인성, 크리프 연성을 큰 폭으로 개선한다. 따라서, REM를 함유시키는 경우에는, Nd를 함유시키는 것이 바람직하다. Nd를 사용하는 경우는, Nd의 함유량의 상한은 0.2%로 하는 것이 바람직하다. 또한, Nd를 함유시키는 것으로 인한 효과를 안정적으로 얻기 위해서는, 0.01% 이상 함유시키는 것이 바람직하고, 0.05%가 보다 바람직하다.

[0097] 2. 본 발명 제품의 고온 연성의 규정

[0098] 본 발명의 Ni기 합금 제품은, 700℃에서의 10^{-6} /sec의 변형 속도에서의 인장 시험에 의한 파단 연신율이 20% 이상인 것을 큰 특징으로 한다.

[0099] 상술한 바와 같이, 본 발명의 주안인 고온의 가공성 향상, 용접 균열 감수성의 저감 및 실제 기계 사용중의 연성의 저하에 의한 저연성 크리프 균열을 방지하기 위해서는, 적정량의 합금 원소를 함유시키는 것에 추가해, 700℃에서의 10^{-6} /sec의 변형 속도에서의 인장 시험에 의한 파단 연신율의 값이 20% 이상인 것이 필요하다. 20% 미만에서는 고온 가공중의 균열, 용접시의 균열 및 실제 기계 사용중의 응력 완화 균열이나, 크리프 피로특성을 해친다. 보다 바람직한 파단 연신율의 값은 30% 이상이다.

[0100] 3. 본 발명 제품의 크기 및 결정 입도에 대해서

[0101] 본 발명의 효과는, 어떤 치수 형상의 제품에서도 발휘되는데, 특히 대형 제품, 즉, 후속 제품에서는 그 효과가 발휘된다. 따라서, 본 발명의 Ni기 합금 제품은, 대형 제품으로서 이용하는데에 적절하다. 대형 제품이란, 아무리 치수로 두께 30mm 이상인 이음매 없는 판, 판 및 단조품, 또는 외경 30mm 이상인 봉이다.

[0102] 본 발명 제품은, 오스테나이트 결정 입도 번호가 3.5 이하인 조립 조직이어도 된다. 또한 상기 결정 입도 번호가 3.0 이하나, 2.5 미만인 조립 조직이어도 지장없다. 그 이유는 하기와 같다.

[0103] 소형 제품이면 열간 가공 전의 소재의 가열 유지 시간을 짧게 할 수 있다. 한편, 대형 제품에서는 소재 내부까지 균일하게 가열하려면 장시간의 가열이 필요하다. 이 때문에, 열간 가공 후의 금속 조직이 조립화해 버린다. 그러나, 본 발명의 Ni기 합금 제품이라면, 가열 유지 시간이 길어 조립 조직이 된 경우에도, 화학 조성 및 상기한 저변형 속도에서의 인장 시험에서의 파단 연신율의 값을 관리함으로써, 고온의 가공성, 내용접 균열 감수성 및 고온 시효에 의한 연성의 저하를 개선할 수 있다. 이러한 이유로써, 본 발명 제품은, 특히 대형 제품으로서 이용하는 것이 바람직하다. 대형이어서 조립 조직이 되어 버리는 것이어도, 즉, 오스테나이트 결정 입도 번호가 3.5 이하인 조립 조직의 제품이어도, 또한 3.0 이하나, 2.5 미만인 조립 조직의 제품이어도, 우수한 특성을 유지할 수 있는 것이다.

[0104] 4. 본 발명 합금 제품의 제조 방법

[0105] 상기와 같이, 본 발명의 Ni기 합금 제품은, 대형 내열 내압 부재에 적용하는 것이 바람직하다. 대형 제품인 경우, 실제로 제조할 때에는, 대형이기 때문에, 열간 가공 전의 소재의 치수가 크다. 따라서, 가열 시간을 길게 해야 하고, 또한 열간 가공에 있어서도 큰 가공도를 취할 수 없다. 즉, 종래의 Ni기 합금 제품에서는, 가공시의 압하비는 3 정도로 작기 때문에, 결정립이 오스테나이트 결정 입도 번호로 0 정도까지 조립화해 입계로의 P나 S의 편석의 영향을 받기 쉽다. 또한, 열간 가공이나 용접 시공 후의 냉각 속도가 현저하고 늦어져 냉각중에 취화상이 석출되기 쉽기 때문에, 제조시의 현저한 가공 균열이나 흠, 용접시의 구속에 의한 균열, 실제 기계로 장시간 사용중에 연성의 저하에 의한 균열, 보수 용접시의 균열 등의 문제점을 일으키는 경우가 있다.

[0106] 본 발명의 Ni기 합금 제품의 제조 방법에서는, 열간 가공 전의 소재의 가열 온도는 1000℃ 이상, 유지 시간은 1분간 이상으로 한다. 1000℃ 미만, 또는 1분간 미만의 가열로는, 응고 편석이나 미고용 석출물이 잔존해, 고온 가공이나 실제 기계 사용중의 연성, 인성, 가공성을 해친다. 바람직한 것은 1050℃ 이상에서 1분간 이상 유지하는 것이다. 대형 제품인 경우에는 내부까지 고온으로 가열할 필요가 있기 때문에 1시간 이상 유지하는 것이 바람직하다. 가열 온도의 상한은 규정하지 않는다. 가공 상은 변형 저항을 작게 하기 위해서, 보다 고온이 좋으나, 너무 고온에서 가열하면 재료의 부분 용해에 의한 균열을 일으킬 우려가 있다. 따라서, 1250℃ 이하로 하는 것이 좋다.

- [0107] 대형 제품은 소재로부터의 열간 가공시의 가공도를 크게 할 수 없다. 그래서, 본 발명에 따른 Ni기 합금에 있어서는, 가공성이 열화하지 않는 화학 조성을 선별하기 위해서, 상기 저속 인장 시험에 의한 규정을 도입했다. 따라서, 본 발명에서는, 열간 가공의 압하비가 3.5 이하여도 되고, 또한 3.0 이하여도, 제품의 우수한 성능을 확보할 수 있다.
- [0108] 다음에, 최종 열처리 후의 냉각 속도에 대해서 기술한다. 소형 제품이면 최종 열처리 후의 냉각 속도를 900℃/시간 이상의 빠른 속도로 할 수 있어, 냉각시에 취화상은 생성되지 않지만, 대형 제품에서는 최종 열처리 후의 냉각 속도는 필연적으로 늦어져 취화상이 생성되기 쉬워진다. 그러나, 본 발명의 제품은, 냉각 속도가 늦은 경우에도 화학 조성 및 저변형 속도에서의 인장 시험에서의 파단 연신율의 값을 관리함으로써 고온의 가공성, 내용접 균열 감수성 및 고온 시효에 의한 연성의 저하를 개선한 Ni기 합금 제품이 되는 것이다. 그래서 본 발명 제품의 제조 방법에 있어서는, 대형 제품의 냉각 속도에 대응하는 800℃/시간 이하의 냉각 속도로 냉각하는 것으로 했다. 또한, 냉각 속도는 600℃/시간 이하여도 지장없다.
- [0109] 또한, 최종 열처리의 온도에 대해서는, 특별히 제한은 없지만, 양호한 크리프 강도를 얻기 위해서는 1150℃ 이상이 좋다. 보다 바람직한 것은 1175℃ 이상, 더욱 바람직한 것은 1200℃ 이상이다. 그러나, 너무나 고온에서 가열하면 결정립의 과잉의 조대화가 일어나, 연성, 용접성 및 초음파에 의한 검사 성능을 해치기 때문에, 1260℃ 이하로 억제하는 것이 좋다.
- [0110] 실시예
- [0111] 표 1에 시험재의 화학 조성을 나타냈다. 시험재 No.1~14가 본 발명에 따른 Ni기 합금이다. 비교 재료로서 No.21(기존의 617 합금), No.22(기존의 740 합금), No.23(기존의 236 합금), No.24~28을 더 준비했다. 또한, 참고예로서 No.15~20을 준비했다. 이들 28종의 합금을 각각 50kg 진공 용해해, 주조하여 직경 150mm인 잉곳으로 했다.
- [0112] 상기 잉곳을 열간 단조 가공하여 두께 60mm인 판재를 만들었다. 이들 후판 중 No.1부터 No.20까지 합금의 후판 및 No.24~28의 합금의 후판은, 1220℃에서 30분의 열처리 후, 약 700℃/시간의 냉각 속도로 냉각했다.
- [0113] No.21, 22 및 23의 합금의 후판은, 1150℃에서 30분의 열처리를 실시한 후에 공랭했다. 또한, No.14와 No.21의 합금은, 3.5ton의 진공로에서 용해하여 잉곳으로 한 후, 에르하르트푸시벤치식 제관기에 의해, 외경 400mm, 두께 60mm, 길이 4m인 관으로 했다. 최종 열처리는, No.14의 합금의 관은, 1220℃에서 1시간 가열 후에 약 700℃/시간의 냉각 속도로 냉각하고, No.21의 합금의 관은, 1150℃에서 1시간 가열 후에 약 700℃/시간의 냉각 속도로 냉각했다.
- [0114] 본 발명에서 규정하는 저변형 속도에서의 인장 시험은, 외경 6mm, 표점간 거리 30mm인 환봉 시험편을 「변형 제어 저변형 속도 인장 시험기」를 사용해, 700℃로 가열 유지한 상태로, 10^{-6} /sec의 변형 속도로 인장하여, 최종 파단의 수축값을 측정했다. 그 결과를 표 1에 병기했다.
- [0115] 결정 입도는, 시험재의 단면을 연마하여 현미경 관찰을 행하고, ASTM에 의해 규정되는 오스테나이트 결정 입도 번호로 구했다. 크리프 파단 시험편은, 외경 6mm, 표점간 거리 30mm인 환봉 시험편으로 하고, 700℃에서 1만 시간 이상의 시험을 실시했다.
- [0116] 그리블 시험은, 외경 10mm, 길이 130mm인 환봉 시험편을 직접 통전 가열하여 인장 시험했다. 샤르피 충격 시험은, 절출 부재를 700℃에서 1만 시간 가열한 후, 10×10mm, 2mmV 노치의 시험편에 가공해, 0℃에서 4개 시험해 흡수 에너지의 평균치를 구했다.
- [0117] 도 1에 나타낸 구속 용접 균열 시험은, 판두께 60mm, 폭 200mm, 길이 200mm인 합금판(1)을 제작하고, 그 합금판의 길이 방향으로 각도 30°, 루트 두께 1mm인 V개선(開先)을 가공한 후, 두께 80mm, 폭 400mm, 길이 400mm인 SM400강의 판(2) 위에, 피복 아크 용접봉(JIS 규격 Z3224 DNiCrFe-3)<Inco82용>을 이용하여 사방을 구속 용접했다. 그 후, 용접 와이어(AWS 규격 A5.14 ER NiCrCoMo-1)<Alloy617용>을 이용해 TIG 용접에 의해 개선 내에 다층 용접을 행했다. 그 용접 조인트 시험체를 700℃에서 500시간 가열 시효한 후, 용접부의 10형단면을 현미경으로 검사해, 용접열 영향부의 균열의 유무를 평가하여 균열률로 했다.
- [0118] 이상의 시험 결과를 정리해 표 2에 나타냈다.

표 1

시험제		화학조성(중량%, 잔부: Ni과 불순물)														유해성 Beff(%)	인장강도 신장(%)
No.	C	Si	Mn	P	S	Fe	Cr	Mo	W	Ti	Nb	B	solAl	N	그외		
1	0.036	0.15	0.15	0.003	0.003	29.89	21.03	0.01	6.02	0.05	0.34	0.0015	0.037	0.0098		0.0053	
2	0.065	0.23	1.06	0.011	0.001	20.80	24.57	0.49	7.35	0.13	0.23	0.0025	0.0006	0.0032		0.0298	
3	0.095	0.48	1.23	0.028	0.002	20.47	24.95	0.05	8.89	0.08	0.30	0.0010	0.006	0.0064		0.0143	
4	0.075	0.25	0.95	0.021	0.003	22.04	21.79	0.28	8.95	0.10	0.15	0.0058	0.022	0.0007	Nd=0.05	0.0282	
5	0.060	0.33	0.32	0.007	0.001	25.00	24.78	0.01	7.04	0.16	0.28	0.0006	0.009	0.0097	Mg=0.0014	0.0296	
6	0.070	0.28	1.33	0.012	0.002	24.70	22.98	0.17	7.83	0.11	0.27	0.0025	0.035	0.0068		0.0224	
7	0.072	0.31	1.07	0.016	0.002	23.00	22.78	0.07	7.09	0.07	0.22	0.0018	0.037	0.0022		0.0161	
8	0.060	0.49	0.98	0.011	0.001	22.09	23.56	0.01	8.20	0.08	0.21	0.0019	0.033	0.0010	Ta=0.21	0.0194	
9	0.071	0.21	1.17	0.009	0.001	21.07	24.02	0.06	7.29	0.07	0.08	0.0022	0.026	0.0088	Cu=3.3	0.0113	
10	0.083	0.32	0.47	0.003	0.002	21.02	21.08	0.45	7.83	0.07	0.28	0.0017	0.017	0.0059		0.0131	
11	0.069	0.07	1.48	0.011	0.002	25.00	24.21	0.01	7.55	0.11	0.24	0.0025	0.024	0.0073	Nd=0.11	0.0220	
12	0.063	0.48	1.32	0.027	0.002	22.71	23.98	0.03	7.09	0.13	0.26	0.0015	0.022	0.0081	Cr=0.05	0.0249	
13	0.071	0.33	1.00	0.009	0.001	23.33	22.48	0.27	7.81	0.12	0.21	0.0018	0.039	0.0080		0.0230	
14	0.082	0.30	1.10	0.004	0.003	24.21	23.00	0.39	6.99	0.10	0.30	0.0013	0.001	0.0079		0.0180	
15	0.080	0.21	1.49	0.015	0.001	21.33	23.03	0.03	7.96	0.11	0.21	0.0023	0.027	0.0078	Nd=0.16	0.0214	
16	0.077	0.20	0.71	0.013	0.001	22.34	23.90	0.22	6.86	0.12	0.22	0.0019	0.004	0.0083		0.0229	
17	0.083	0.17	1.19	0.010	0.001	21.80	23.80	0.38	7.42	0.10	0.34	0.0045	0.033	0.0081	Cr=0.0015	0.0211	
18	0.081	0.05	1.32	0.005	0.001	25.09	24.00	0.02	6.71	0.14	0.22	0.0020	0.027	0.0072		0.0284	
19	0.055	0.25	0.55	0.001	0.001	28.33	24.55	0.01	8.01	0.11	0.10	0.0030	0.022	0.0038	Pd=0.01	0.0252	
20	0.073	0.44	0.22	0.006	0.001	29.90	23.75	0.49	7.70	0.09	0.33	0.0010	0.008	0.0065	Y=0.11	0.0165	
21	0.062	0.12	0.10	0.005	0.001	*1.82	22.78	*9.08	*	*0.43	*	0.0045	*1.23	*0.123	*Co=12.3	*0.0867	
22	0.034	0.54	0.32	0.006	0.002	*0.71	24.89	*0.50	*	*1.87	*2.08	0.0032	*0.97	0.0089	*Co=21.0	*0.447	
23	0.065	0.23	0.35	0.008	0.001	*0.31	21.25	*6.01	*	*2.13	*	*0.0076	*0.45	*0.110	*Co=20.5	*0.4671	
24	0.075	0.25	0.95	0.021	0.003	22.04	21.79	0.28	8.95	0.11	0.35	0.0062	0.022	0.0011		*0.0305	
25	0.062	0.57	1.36	0.024	0.002	23.00	*25.05	0.32	7.85	0.13	0.30	0.0027	0.019	0.0070		*0.0270	
26	0.092	0.44	1.09	0.021	0.005	26.90	*20.70	0.13	9.24	*0.22	0.05	0.0057	0.023	*0.109		*0.0476	
27	0.031	0.48	1.48	*0.031	0.005	29.00	24.79	0.01	8.77	0.08	*0.37	0.0058	0.006	0.0096		*0.0166	
28	0.096	0.46	0.17	*0.032	0.007	21.09	24.89	0.38	8.92	0.09	*0.36	0.0059	0.034	0.0098		0.0188	

주: *표 표시한 값은 본 발명에서 규정한 값의 범위 외의 값이다.

표 2

시험재 No.	결정 입도 번호 (ASTM)	그리블 시험 1200℃ 수축률 (%)	700℃x500 시간 가열재 구속 용접 균열률 (%)	700℃x1만시간 가열재 0℃ 사트피 흡수 에너지 (J)	700℃x1만시간 크리프 파단 강도* (MPa)	700℃x1만시간 크리프 파단 수축률** (%)
1	2.4	85	0	138	110	48
2	1.6	82	0	121	125	57
3	2.1	83	0	142	121	65
4	0.6	70	0	172	145	42
5	1.2	90	0	111	120	50
6	2.3	76	0	160	147	63
7	1.6	82	0	129	123	57
8	2.2	77	0	115	121	46
9	1.0	89	0	154	109	37
10	2.3	79	0	119	132	65
11	2.4	79	0	175	118	72
12	1.6	74	0	155	128	45
13	0.4	81	0	143	114	59
14	1.3	88	0	152	132	45
15	3.0	75	0	165	115	35
16	3.0	88	0	116	138	47
17	3.0	70	0	142	132	44
18	3.0	80	0	120	135	61
19	2.9	72	0	132	119	77
20	3.0	83	0	148	110	48
21	3.6	0	100	44	183	11
22	4.5	0	100	15	205	7
23	5.0	0	100	20	223	2
24	4.8	47	80	57	123	19
25	3.8	53	70	90	132	11
26	4.5	35	60	76	118	17
27	3.7	42	60	55	145	11
28	4.6	51	50	89	132	5

주: *은, 700℃x1만시간 강도의 내삽지
**은, 700℃x1만 시간 파단 수축률의 내삽지

[0120]

[0121]

표 1에 나타난 10^{-6} /sec의 저변형 속도 인장 시험에 의한 파단 연신율은, 본 발명예인 No.1부터 No.14 까지에서는, 모두 30% 이상이다. 이에 반해, 기존의 Ni기 합금인 No.21, No.22 및 No.23에서는, 파단 연신율은 수%밖에 안 되고, 두드러지게 나쁘다. 또한 비교예의 No.24~No.28도 파단 연신율은 20% 미만으로, 모두 본 발명에서 규정하는 20% 이상이라는 값에 이르지 않는다.

[0122]

결정 입도는, 표 2에 나타난 바와 같이, 대형 제품을 상정해 열간 가공 전의 가열 시간을 길게 했고, 또 가공도도 낮기 때문에, 모든 예에 있어서 오스테나이트 결정 입도 번호에서 3.0 이하인 조립으로 되어 있었다. 또한, 결정 입도 번호에서 2.5 미만인 초조립이어도, 본 발명예는 양호한 성능이었다.

[0123]

재료의 고온 열간 가공성의 지표가 되는, 1200℃ 그리블 시험에 의한 파단 수축률에서는, 본 발명예가 모두 70% 이상으로, 양호한 연성을 나타냈다. 이에 대해서, 비교예는 53% 이하로 연성 즉 열간 가공성이 나쁘다. 특히 기존의 Ni기 합금인 No.21, No.22 및 No.23은, Fe를 포함하지 않는 합금이기 때문에, 입계부의 용접이 1200℃ 미만이며, 입계 용해를 일으켜 수축률이 0%가 되었다. 즉, 이들 기존 Ni기 합금은, 1200℃가열에 의한 가공을 할 수 없어, 가열 온도를 내려야 하게 되어, 열간 가공이 대단히 제한되어 버린다는 것을 알았다.

[0124]

다음에, 구속 용접 균열 시험에서는, 본 발명예가 모두 균열을 일으키지 않는데 반해, 비교예에서는 균열이 현

저하다. 덧붙여서 말하면 현미경 검사에 의해 하나라도 균열이 확인되면, 재료는 불합격이다. 본 발명예가 용접 균열 감수성이 작은 우수한 Ni기 합금인 것은 분명하다.

[0125] 한편, $700^{\circ}\text{C} \times 1$ 만 시간의 시효 후의 인성은, 본 발명예가 모두 111J 이상의 높은 인성인데 반해, 비교예는 90J 미만으로, 특히 기존의 합금인 No.21, No.22 및 No.23은, 50J 미만으로 인성이 매우 나쁘고, 대형 후속 제품용으로는 대단히 부적당한 재료임이 밝혀졌다.

[0126] 700°C 크리프 파단 시험에서는, 본 발명예가 실용상 충분한 100MPa 이상의 강도를 가지면서, 모두 파단 수축률이 30% 이상으로 높고, 실제 기계의 고온 장시간 사용후에도, 대형 후속 제품으로서 충분한 강도와 연성을 갖고 있는 것이 실증되었다. 그런데, 비교예는, 강도는 충분하더라도 파단 수축률이 20% 미만으로 낮고, 대형 후속 제품으로는 부적당하다는 것을 알았다.

[0127] 또한, 실제 기계 상당의 대형 후속 관(마무리 외경 400mm, 두께 50mm)을 제작한 본 발명 예의 No.14의 합금에서는, 에르하르트푸시벤치식 열간 단조에 의해, 문제 없고 대형 제품을 제조할 수 있었다. 한편, 기존 합금의 No.21에서는, 제관시에 큰 흠 및 내면 균열을 일으켜 손질을 반복했기 때문에, 소정의 치수의 관을 제조할 수 없었다. 본 발명예에 비해, 비교 예의 합금에서는 실제 기계용 대형 제품의 열간 가공성이 나쁘다는 것이 밝혀졌다.

[0128] [산업상 이용가능성]

[0129] 본 발명은, 발전 보일러나 화학공업용 등의 내열 내압용에 사용하는 관, 판, 봉 및 단조품 등의 제품, 특히 대형 제품으로서 적절한 Ni기 합금 제품을 제공하는 발명이다. 이 제품에 있어서는, 제조시나 실제 기계 사용시의 고온의 가공성, 내용접 균열 감수성 및 고온 시효에 의한 연성의 저하가 현저하게 개선된다.

부호의 설명

- [0130] 1: 시험재의 합금판
2: SM400강의 판
3: 구속 용접

도면

도면1

