(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월02일
(11) 등록번호 10-1626913
(24) 등록일자 2016년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22F 1/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0172167
(22) 출원일자 2014년12월03일
심사청구일자 2014년12월03일
(56) 선행기술조사문헌
JP2003034853 A
KR1020120040861 A
KR1020140102615 A

(73) 특허권자
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
홍현욱
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 205동 602호 (반림동, 트리비앙아파트)
윤중근
경상남도 창원시 마산합포구 월영서2길 6-9 (월영동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 3 항 심사관 : 한석환

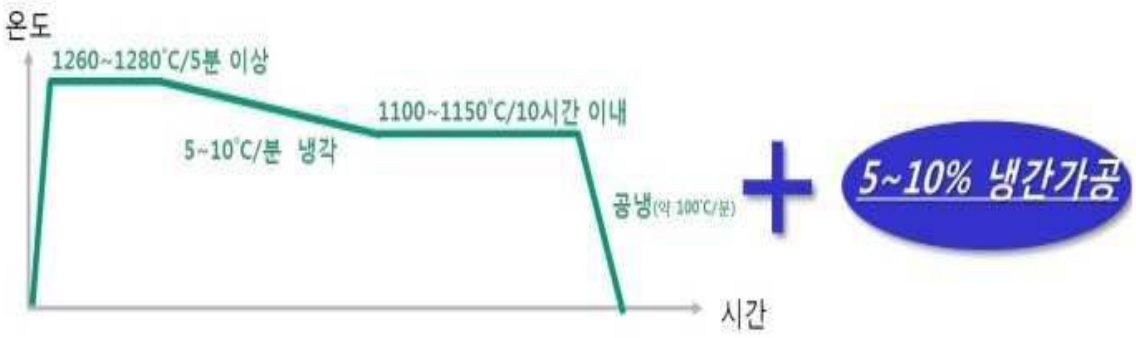
(54) 발명의 명칭 **우수한 크리프 특성을 위한 텅스텐 함유 내열합금의 열기계적 가공방법 및 그에 의한 합금**

(57) 요 약

본 발명은 우수한 초고온 기계적 특성을 갖는 텅스텐 함유 내열합금의 열기계적 처리 방법 및 그에 의한 합금에 관한 것으로서, 내열합금의 열처리 후 가공하는 열기계적 가공방법에 있어서, 1260~1280℃에서 소정의 시간 동안 용체화 처리 후 곧바로 시효처리를 위한 1100~1150℃까지 5~10℃/분의 냉각속도로 서냉을 한 다음 1100~

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



1150℃에서 소정의 시간 동안 시효처리 후 공냉을 하는 열처리 단계를 통하여 상기 내열합금의 결정립계(grain boundary) 형상이 파형(serration)으로 형성되도록 하되, 상기 시효처리의 온도 범위에 의해 결정립계에서 생성될 수 있는 라멜라 형태의 탄화물을 저지하도록 한 것이며, 니켈기 내열합금의 기본적인 특성은 그대로 유지한 채 결정립계의 형상을 파형 모양으로 변화시켜, 계면에너지가 낮은 안정한 탄화물의 석출을 유도하고 결정립계와 기지와의 결합력을 높이고, 이후에, 5~10% 범위 내의 가공량으로 냉간가공하여 후속 기계적 가공법에 의해 결정립 내부에 전위(dislocation)를 도입함으로써, 사용하는 동안 입내에 미세한 탄화물 석출을 유도하여 결정립계에 손상이 집중되는 것을 억제하여, 900℃ 이상의 초고온에서도 크리프, 피로, 산화, 부식 등의 입계균열 파손에 대하여 저항성을 향상시키는 효과가 있다.

(72) 발명자

유영수

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

정희원

경상남도 김해시 대청로210번길 13, 902동 605호 (삼문동, 젤미마을9단지부영아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2014-0018
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	미래창조과학부
연구사업명	재료연구소 주요사업
연구과제명	내열합금의 결정립계 제어를 통한 특성 향상 연구
기 여 율	1/1
주관기관	창원대학교
연구기간	2014.01.01 ~ 2014.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

고용강화형 텅스텐 함유 Haynes 230 니켈기 내열합금의 열처리 후 가공하는 열기계적 가공방법에 있어서,

1260~1280℃에서 소정의 시간 동안 용체화 처리를 하는 단계;

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

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

상기 시효처리 후에 공냉하는 단계를 포함하는 열처리 단계 이후에,

5~10% 범위 내의 가공량으로 냉간가공하여, 상기 내열합금의 결정립계(grain boundary)의 형상이 파형(serration)으로 형성되도록 하고, 결정립 내에는 전위(dislocation)가 존재하도록 하되, 상기 시효처리의 온도 범위에 의해 결정립계에서 생성될 수 있는 라멜라 형태의 탄화물을 저지하도록 한 것을 특징으로 하는 우수한 크리프 특성을 위한 텅스텐 함유 내열합금의 열기계적 가공방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 용체화 처리는 1260~1280℃에서 5분 이상 진행하고, 상기 시효처리는 1100~1150℃에서 10시간 이내에 진행하는 것을 특징으로 하여 우수한 크리프 특성을 위한 텅스텐 함유 내열합금의 열기계적 가공방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

상기 제1항의 열기계적 가공방법에 의해 내열합금의 입계에 형성되는 파형의 결정립계를 포함하고, 상기 결정립계에 라멜라 형상의 탄화물이 아닌 판상의 탄화물이 서로 떨어져 배치되는 것을 특징으로 하는 우수한 크리프 특성을 위한 텅스텐 함유 내열합금.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 우수한 크리프 특성을 위한 텅스텐 함유 내열합금의 열기계적 가공방법 및 그에 의한 합금에 관한 것으로서, 상세히는 미래형 고효율 발전설비로 대두되는 초고온 가스로(Very High Temperature Reactor, VHTR) 혹은 수소환원 반응로를 구성하는 내열합금이 헬륨/수소의 사용에 의해 900℃ 이상의 초고온에서 크리프, 피로, 산화, 부식 등의 입계균열에 의한 파손의 우려가 있어, 이에 대한 저항성을 높이고자 상기 내열합금의 열처리 시 파형 결정립계(serrated grain boundary)를 형성하도록 하며, 적절한 시효처리 온도에 의해 결정립계에 라멜라 형태의 탄화물 생성을 저지하여 상기 내열합금의 입계균열에 의한 파손에 대한 저항성을 높이도록, 열처리 후 후속으로 기계적 가공을 하여 입내 미세탄화물의 석출을 유도함으로써 크리프 속도를 크게 저하시킨 텅스텐 함유 내열합금의 열기계적 가공방법 및 그에 의한 합금에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 내열합금 중 대표적인 니켈기 초내열합금은 가공성, 용접성, 내식성 및 고온 기계적 특성 등이 우수하여 항공기 및 발전용 가스터빈 파워 어셈블리(assembly)와 같은 고온용 부품의 소재로 사용되고 있다. 특히 본 발명에서

고려되는 단련용 텅스텐 함유 니켈기 초내열합금들은 700℃ 이하에서 주로 사용된다.

[0003] 그런데 미래형 발전설비로써 제안되는 초고온 가스로의 중간열교환기(Intermediate Heat Exchanger) 혹은 수소환원제철의 핵심부품인 수소환원 반응로 등을 구성하는 소재에 현재 텅스텐이 함유된 Haynes 230 니켈기 초내열합금이 후보소재로 고려중에 있다. 하지만, 이러한 미래형 발전설비를 구성하는 소재는 900℃ 이상에서 장시간 사용되므로, 초고온 크리프, 피로 등에 의한 손상과 더불어 극심한 산화, 불순물 기체에 의한 부식 등에 의해 예측되지 않는 소재 파단이 우려된다. 따라서 이러한 소재의 주요한 손상의 원인인 초고온 크리프, 피로, 산화, 부식 등의 저항성을 향상시키는 것은 제조업체, 부품가공업체 및 운영업체 모두에게 중요한 과제의 하나로 떠오르고 있다.

[0004] 상기 초고온 가스로의 중간열교환기 등을 구성하는 소재로 사용하는 고용강화형 Haynes 230 합금의 제조 및 가공에 적용되는 종래의 열처리 공정을 살펴보기로 한다. 그 방법은 통상적으로 도 1에 도시한 바와 같이, 고온영역에서 용체화 처리(1232℃/1~2시간) 후에 수냉(50℃/초 이상)을 한다. 상기 열처리 공정은 열간압연 혹은 냉간가공 후 용체화 처리공정에서 소재 내의 M_6C, $M_{23}C_6$ 탄화물들을 단순히 용해, 고용시키고 편석을 제거시켜 미세조직을 균질화시키는 것이 그 목적이다. 하지만, 이러한 열처리법으로는 크리프, 피로, 산화, 부식 등에 대한 저항성이 만족할 수준만큼 개선되지 못하고 있다. 특히, 900℃ 이상의 초고온 환경에서는 크리프, 피로, 산화, 부식 등의 손상에 의해 결정립계가 심각하게 열화되고, 취약해지므로 결정립계 열화 저항성을 향상시키면서 경제적이며 간편한 열처리 방법이 요구되고 있다.

[0005] 본 발명자들은 이러한 텅스텐 함유 니켈기 초내열합금에 대해 결정립계의 형상을 파형모양으로 변화시켜서 계면에너지가 낮은 저밀도의 탄화물의 석출을 유도하고 결정립계와 기지와의 결합력을 높이며, 동시에 불연속 석출과정(discontinuous precipitation)에 의한 라멜라 탄화물 생성을 억제함으로써, 900℃ 이상의 초고온에서도 크리프, 피로, 산화, 부식 등의 입계균열 파손에 대하여 저항성을 향상시킴과 동시에 시간과 비용을 절약할 수 있는 열처리를 개발하여 특허를 출원하였다(발명의 명칭: 크리프 저항성이 우수한 텅스텐 함유 내열합금의 열처리 방법 및 그에 의한 합금, 출원번호: 제10-2014-0072538호). 상기 출원발명의 열처리를 살펴보면, 1260~1280℃에서 소정의 시간 동안 용체화 처리를 하는 단계와 용체화 처리를 한 후, 곧바로 시효처리를 위한 1100~1150℃까지 5~10℃/분의 냉각속도로 서냉하는 단계 그리고 서냉하는 단계 후에 1100~1150℃에서 소정의 시간 동안 유지하여 시효처리를 하는 단계로 이루어져 있다.

[0006] 그러나 상기한 출원발명의 열처리 방법에 의해 라멜라 탄화물 생성이 없는 파형 결정립계를 유도하는 것은 가능하나, 열처리 동안 시효에 의해 입계 탄화물이 석출하여 조대해지므로, 크리프 동안 입내 미세 탄화물이 석출할 구동력이 떨어져 크리프 속도가 크게 증가하는 단점이 있다.

[0007] 따라서 상기의 출원발명의 열처리 방법에 의해, 비록 파형 결정립계가 유도된다 할지라도 크리프 속도가 만족할 수준으로 크게 저하되지 못하는 실정에 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1007582호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기한 바와 같은 제반 문제점을 개선하기 위해 안출된 것으로서, 그 목적은 900℃ 이상의 초고온 환경 하에서 크리프, 피로, 산화, 부식에 대한 저항성을 향상시키도록 파형 결정립계(serrated grain boundary)를 형성하고, 라멜라 탄화물이 없는 경제적이며 간편한 열처리 방법과 후속 기계적 가공법을 실시하여 크리프 특성이 우수해지는 텅스텐 함유 내열합금에 대한 열기계적 가공방법을 제공함에 있고, 또한 상기 열기계적 가공방법에 의해 제조된 텅스텐 함유 내열합금을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 우수한 크리프 특성을 위한 텅스텐 함유 내열합금의 열기계

적 가공방법은, 내열합금의 제조 및 가공 후 열처리 방법에 있어서, 용체화 처리 후 시효처리를 위한 서냉을 한 다음 시효처리 후 공냉을 하는 열처리 단계를 통하여 상기 내열합금의 결정립계(grain boundary, GB)의 형상이 파형(serration)으로 형성되도록 하고, 이후 5~10% 범위 내의 가공량으로 냉간가공하여 결정립 내에 약간의 전위(dislocation)를 만들어 주는 것을 특징으로 하고 있다.

[0011] 또 상기 열처리는, 1260~1280℃에서 소정의 시간 동안 용체화 처리를 하는 단계; 상기 용체화 처리를 한 후, 곧바로 시효처리를 위한 1100~1150℃까지 5~10℃/분의 냉각속도로 서냉하는 단계; 상기 서냉하는 단계 후에 1100~1150℃에서 소정의 시간 동안 유지하여 시효처리를 하는 단계; 및 상기 시효처리 후에 공냉하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0012] 또 상기 용체화 처리는 1260~1280℃에서 5분 이상 진행하고, 상기 시효처리는 1100~1150℃에서 10시간 이내에 진행하는 것이 바람직하다.

[0013] 또 5%의 가공량으로 냉간가공하는 것이 가장 바람직하며, 상기 내열합금은 고용강화형 텅스텐 함유 Haynes 230 니켈기 합금인 것이 바람직하다.

[0014] 또 본 발명의 텅스텐 함유 내열합금의 열기계적 가공방법에 의한 내열합금은 입계에 형성되는 파형의 결정립계를 포함하고, 상기 결정립계에 라멜라 형태의 탄화물이 없는 상태에서 판상의 탄화물이 서로 떨어져 배치되며, 결정립 내에는 소량의 전위(dislocation)가 존재하는 것을 특징으로 하고 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 우수한 크리프 특성을 위한 텅스텐 함유 내열합금의 열기계적 가공방법 및 그에 의한 합금에 의하면, 니켈기 내열합금의 기본적인 특성은 그대로 유지한 상태로 결정립계의 형상을 파형 모양으로 변화시켜, 계면에 너지가 낮은 안정한 탄화물의 석출을 유도하고 결정립계와 기지와의 결합력을 높이며, 후속의 열기계적 가공법에 의해 결정립 내부에 전위(dislocation)를 도입함으로써, 사용하는 동안에 900℃ 이상의 초고온에서도 크리프, 피로, 산화, 부식 등의 입계균열 파손에 대하여 저항성을 향상시키는 효과가 있다.

[0016] 또한 적절한 냉간가공에 의해 고온에서 재결정은 발생시키지 않으면서, 초기 입내에 미세 탄화물을 균일하게 석출하도록 유도하여 전위의 이동을 억제하고 입내에 균일한 변형을 유도하여 크리프 속도를 크게 저하시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 종래 열처리 공정을 나타내는 도표

도 2는 본 발명의 내열합금의 열기계적 가공방법 중의 열처리 공정을 나타내는 도표

도 3은 종래의 열처리 방법 및 본 발명의 열기계적 가공방법에 의해 얻어진 합금의 미세조직을 각각 비교한 주사전자현미경(SEM) 사진으로써,

도 3a는 종래 열처리 방법에 의해 얻어진 합금(Standard)의 미세조직 사진

도 3b는 본 발명의 열처리에서 1100℃까지 서냉하여 30분 시효처리한 Haynes 230 합금(S1100-30)의 미세조직 사진

도 3c는 본 발명의 열처리에서 1100℃까지 서냉하여 2시간 시효처리한 Haynes 230 합금(S1100-120)의 미세조직 사진

도 3d는 본 발명의 열처리에서 1100℃까지 서냉하여 30분 시효처리한 후 후속으로 5% 냉간가공한 Haynes 230 합금(S1100-30+5%CD)의 미세조직 사진

도 4는 Haynes 230 합금을 이용하여 종래 열처리 방법에 의해 얻어진 Standard 시편과, 본 발명의 열기계적 가공방법 중 후속 냉간가공은 하지 않고 열처리에 의해 1100℃까지 서냉하여 각각 30분과 2시간 시효처리한 S1100-30, S1100-120 시편들과, 본 발명의 열기계적 가공방법에 의해 1100℃까지 서냉하여 30분 시효처리한 후 5% 냉간가공한 시편 S1100-30+5%CD의 900℃ 항복강도, 인장강도 및 균일 연신율을 각각 비교하여 나타낸 그래프

도 5는 Haynes 230 합금을 이용하여 종래 열처리 방법에 의해 얻어진 Standard 시편과, 본 발명의 열기계적 가공방법 중 후속 냉간가공은 하지 않고 열처리에 의해 1100℃까지 서냉하여 각각 30분과 2시간 시효처리한 S1100-30, S1100-120 시편들과, 본 발명의 열기계적 가공방법에 의해 1100℃까지 서냉하여 30분 시효처리한 후

5% 냉간가공한 시편 S1100-30+5%CD의 900℃/40MPa 조건에서의 초고온 크리프실험 비교결과그래프

도 6은 종래의 열처리 방법 및 본 발명의 열기계적 가공방법에 의해 얻어진 합금의 900℃/40MPa 조건에서의 초고온 크리프 시험 후 응력축에 평행한 방향의 절단면을 나타내는 주사전자현미경(SEM) 사진으로써,

도 6a는 종래 열처리 방법에 의해 얻어진 합금(Standard)의 절단면 사진

도 6b는 본 발명의 열처리에서 1100℃까지 서냉하여 30분 시효처리한 Haynes 230 합금(S1100-30)의 절단면 사진

도 6c는 본 발명의 열처리에서 1100℃까지 서냉하여 30분 시효처리한 후 후속으로 5% 냉간가공한 Haynes 230 합금(S1100-30+5%CD)의 절단면 사진

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명에 따른 우수한 크리프 특성을 위한 텅스텐 함유 내열합금의 열기계적 가공방법 및 그에 의한 합금의 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조로 하여 상세히 설명한다. 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다.

[0019] 이하 본 발명의 실시예는 먼저 니켈기 합금의 주요 손상원인과 이를 극복하는 방법을 상세하게 제시하고, 이어서 상기 방법을 구현하는 열처리 공정을 설명할 것이다. 이때, 설명의 편의를 위하여 니켈기 합금의 주요 손상원인인 크리프, 피로, 산화부식균열 등은 입계손상이라고 정의한다.

[0020] 니켈기 합금의 주요 손상원인인 입계손상은 모두 취약한 결정립계를 따라 균열이 주로 생성되고 전파한다. 이에 따라, 입계 자체의 에너지를 낮추고, 균열진정 노정을 늘리며, 입계에 석출되는 석출상, 예컨대 탄화물의 형상과 특성을 변화시킨다면, 입계손상의 저항성을 높일 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 위에서 언급한 입계 에너지를 낮추고, 균열진정 노정을 늘리며 탄화물의 형상과 특성을 변화시키기 위해서, 파형(serration type)의 결정립계를 형성하는 것을 제시한다. 파형의 결정립계는 다음과 같은 이유에 의해 입계손상에 대한 저항성을 증대시킨다.

[0021] 먼저, 결정립간의 어긋남(misorientation) 정도를 낮추어 기지와의 결합력이 증가하고 동시에 입계를 따르는 균열의 진정 노정을 길게 한다. 또한, 결정립계에 석출되는 탄화물은 밀도가 낮고 안정된 계면에너지를 갖는 판상 모양을 갖는다. 이에 따라 본 발명의 실시예에서는 파형의 결정립계를 형성하여 판상의 석출물을 유도하는 방법을 제시한다.

[0022] 파형 입계의 발생에 대한 기구는 여러 가지가 있으나, 입계 스스로가 온도에 따라 총 에너지를 낮추기 위해 형상을 변화시킨다는 것이 일반적으로 알려지고 있다. 즉, 고온 영역에서는 결정립간 어긋남보다는 표면에너지의 영향이 커서 표면적을 가능한 작게 하기 위해 직선형의 입계가 발달한다. 중간온도 영역 이하에서는 상대적으로 결정립간 어긋남이 중요하므로 입계가 결정학적으로 유리하게 배열되도록 여러 개의 세그먼트(segment)로 분리되는 파형입계가 발생한다고 보고되고 있다. 이러한 파형 입계의 발생 기구를 고려하여, 본 발명의 니켈기 내열합금에서 파형입계를 얻기 위해서는 다음과 같은 조건들을 필수적으로 갖추어야 한다.

[0023] 첫째로, 입계에서의 탄화물 석출은 최대한 지연되어야 한다. 왜냐하면, 탄화물은 결정립계 고정효과(pinning effect)로 입계의 움직임에 방해되고, 이미 석출된 탄화물들은 그 특성(밀도, 모양 등)을 개선하기 어렵기 때문이다. 따라서 탄소의 과포화는 최소화되어야 한다. 둘째로, 입계가 스스로 움직여서 평형상태에 근접할 수 있도록 충분한 시간과 온도를 부여해야 한다.

[0024] 본 발명의 실시예에서는 위의 조건들을 충족하기 위하여, 니켈기 합금을 탄화물이 용해, 고용되는 고온영역에서 일정한 시간 동안 유지한 후, 결정립간 어긋남이 중요하게 되는 중간온도 이하까지 서냉하는 방법을 제시한다. 더불어, 상기 방법은 파형 입계의 생성과 동시에 니켈기 합금에서 요구되는 기본적인 특성은 그대로 유지하였다. 이에 따라 기존에 비해 열처리 방법이 간단하고 냉간가공에 의해 본 발명의 목적에 부합하는 새로운 열기계적 가공방법을 제안한다.

[0025] 본 발명은 여러 가지 조건의 열처리 및 냉간가공 시험을 통해 바람직한 파형 입계와 입내 전위를 유도하는 최적의 열기계적 가공 조건을 찾아내었다. 구체적으로 그 조건을 살펴보면, 용체화 처리를 위하여 고온영역에서 소정시간 동안 유지한 후, 시효처리를 위한 중온영역까지 서냉한 다음, 중온 온도에서 약간의 시효처리를 실시한 후 그대로 공냉한다. 이때 중온영역까지의 서냉은 5~10℃/분의 범위에서 수행하며, 이후 냉간가공을 실시한다.

[0026] 본 발명의 열처리 및 냉간가공 공정을 종래의 방법과 비교하면 다음과 같다. 종래에는 도 1에 도시한 바와

같이, 1232℃의 고온영역에서 1시간 이상 용체화 처리를 한 후, 곧바로 실온까지 수냉(약 360℃/초)하였다. 하지만, 본 발명은 종래 열처리 방법보다 더 높은 온도에서 용체화 처리를 한 후 곧바로 중온영역까지 서냉한 다음, 짧은 시간 동안 시효처리 하는 열처리를 실시하고, 이후 5~10% 범위 내의 가공량으로 냉간가공을 실시한 것이다.

[0027] 이와 같은 냉간가공은 초고온 환경에서 소재를 사용하는 동안 미세 입내 석출물을 유도할 수 있다면, 파형 결정립계에 집중되는 손상이 입내로 일부 유도되므로 성능이 보다 더 개선될 수 있을 것이라는 판단 하에 실시하는 것이다. 따라서 본 발명에서는 미세 입내 탄화물의 석출을 소재를 사용하는 동안에 왕성하게 유도하기 위해서 냉간가공을 제안한 것이다. 냉간가공량은 상기한 바와 같이 5~10% 범위에 존재해야 한다. 냉간가공량이 5% 미만이면, 미세한 입내 탄화물의 석출이 왕성하게 유도되지 않아, 전위의 이동을 효과적으로 억제하지 못하고 파형 결정립계에 손상이 집중되는 것을 지연시킬 수 없다. 반면, 냉간가공량이 10%를 초과한다면, 과도한 에너지가 축적되어 초고온 환경에서 미세 입내 탄화물의 석출대신에 곧바로 재결정(recrystallization)이 발생하여 성능이 오히려 저하된다.

[0028] 도 2는 본 발명의 내열합금의 열기계적 가공방법 중의 열처리 공정을 나타내는 도표이다. 여기서, 열처리 온도영역 및 열처리 시간은 열처리를 수행되는 대표적인 조건을 예시한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 이때 대상소재는 텅스텐을 함유한 니켈기 합금 Haynes 230 압연재를 사용하였다.

[0029] 도 2를 참조하면, 본 발명의 열처리 방법은 먼저 용체화 처리를 위하여 고온영역인 1260~1280℃에서 용체화 처리시간, 예컨대 5분 이상을 유지한다. 그 후, 시효처리 온도(1100~1150℃)인 중온영역까지 5~10℃/분의 속도로 서냉한다. 이어서, 시효처리 온도인 1100~1150℃에서 시효처리 시간 10시간 이내에서 유지한 후, 공냉(약 100℃/분)하여 열처리를 종결한다. 여기서, 파형의 입계는 중온영역까지 분당 5~10℃로 서냉하는 과정에 형성되기 시작하여 시효처리 구간에서 완성된다. 또한, 용체화 처리시간은 본 발명의 목적에 부합하여 상기 합금에서 균질화 처리가 충분하게 일어나는 즉, 소재 내의 탄화물을 충분히 용해시키고 편석대를 제거하며, 목적에 따라서 결정립 성장이 충분히 발생하여 취약한 결정립계 면적을 줄일 수 있을 정도의 시간을 말하며, 시효처리 시간은 본 발명의 목적에 부합하여 완전한 파형 결정립계가 시편 전체에 균일하게 생성하도록 유도하고, 파형 결정립계에 만일 탄화물이 석출하더라도 판상의 안정된 탄화물이 적당하게 석출되는 시간을 말한다.

[0030] 본 발명에 있어서, 용체화 처리 후 곧바로 시효처리 온도까지 서냉함에 있어 분당 5~10℃로 한정한 이유는 냉각속도가 분당 10℃를 초과할 경우 결정립계가 파형으로 될 수 있는 충분한 시간적 여유가 없어 탄화물이 먼저 석출되기 때문에 파형입계를 얻을 수가 없기 때문이다. 또한, 냉각속도가 분당 5℃ 미만일 경우 입내 탄화물이 조대화 되고, 고용강화 효과가 크게 떨어져, 초고온 기계적 강도가 저하될 우려가 있다.

[0031] 한편, 용체화 처리 후 그 온도에서 실온까지의 온도영역의 전 범위에서 분당 10℃ 이하로 서냉할 경우, 완전한 파형입계 생성이 부족하고, 안정된 판상의 탄화물 석출이 미흡하여 입계파단 저항성의 개선이 크지 않다. 만일 용체화 처리 후 그 온도에서 본 발명의 시효처리 온도가 아닌 다른 온도구간에서 분당 5~10℃로 서냉할 경우 파형 입계와 안정된 판상의 탄화물의 생성이 충분하게 구현되지 않는다.

[0032] 또한, 본 발명에 있어서, 용체화 처리 후 곧바로 서냉하여 도달하는 시효처리 온도를 1100~1150℃로 한정한 이유는 1150℃를 초과할 경우 서냉하는 온도 구간이 충분하지 않아 높은 분율의 파형입계 생성이 유도되지 않는다. 또한, 시효처리온도가 1100℃ 미만일 경우 서냉하는 동안 불연속 석출과정(DP: Discontinuous Precipitation)에 의하여 라멜라 형태의 탄화물이 입계에 석출하기 시작한다. 이는 상기한 배경이 되는 기술에서도 설명한 바와 같이 텅스텐을 함유한 니켈기 합금에서 주로 발생하는 현상이기도 하다. 이러한 입계 근처의 라멜라 형태의 탄화물은 크리프 시험 도중에 쉽게 균열이 발생하여 합금의 입계균열 저항성을 크게 저하시킨다. 따라서 시효처리 온도가 1100℃ 이상이 되어야만 입계 근처에서 라멜라 형태의 탄화물의 생성이 저지된다.

[0033] 한편, 시효처리 시간이 10시간 이내로 한정한 이유는 시효처리 시간이 10시간을 초과할 경우, 입내 및 입계 탄화물이 조대화되어 탄소에 의한 고용강화효과가 떨어지고, 고온에서 사용할 경우 초기 미세한 탄화물 석출의 촉진이 억제되어 고온 강도를 열화시키기 때문이다.

[0034] <실험 예>

[0035] 도 3은 종래의 열처리 방법 및 본 발명의 열처리 방법과 후속 기계적 가공방법에 의해 얻어진 Haynes 230 합금의 미세조직을 각각 비교한 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 종래 열처리는 1232℃/1시간 정도로 용체화 처리하고 실온까지 수냉(약 360℃/초)하였다. 도 3a에 도시한 바와 같이, 종래 합금의 미세조직은 직선 형태의 결정립계와 결정립계에 간혹 얇은 필름형태의 탄화물이 석출됨을 알 수 있다. 이때의 결정립 크기는 80~100㎛임을 확

인하였다.

[0036] 본 발명의 실시예에 의한 열처리는 상기한 바와 같이, 1280℃/2시간 정도로 용체화 처리하고, 곧바로 시효처리 온도인 1100℃까지 5~10℃/분의 속도로 서냉한 다음 1100℃ 온도에서 30분 혹은 2시간 유지 후 약 100℃/분의 속도로 공냉하였다.

[0037] 도 3b와 도 3c에 의하면, 본 발명의 열처리에 의한 미세조직은 파형입계가 잘 발달되어 있으며, 결정립계에 계면에너지가 낮은 안정한 판상의 탄화물이 석출되어 서로 떨어져 배치됨을 알 수 있었다. 이때의 결정립 크기는 통상의 열처리에 의해 얻어진 조직보다 조대한 230~260㎛이였다. 따라서 본 발명의 열처리에 의해서 취약한 결정립계 면적이 작아져 그만큼 입계손상의 정도가 줄어드는 추가적인 효과가 있다. 한편, 도 3d는 본 발명의 열처리에서 1100℃까지 서냉하여 30분 시효처리한 후 후속으로 5% 냉간가공한 Haynes 230 합금(S1100-30+5%CD)의 미세조직이다. 냉간가공량이 작아 겉보기에는 후속으로 냉간가공을 하지 않은 S1100-30 시편과 유사하다.

[0038] 이하에서, 도 4에서와 같이 종래 열처리 방법에 의해 제조된 합금의 특성과 본 발명의 열처리 방법에 의해 제조된 합금의 특성을 비교하여 살펴보기로 한다.

[0039] 도 4는 종래 열처리 방법과 본 발명의 열처리 방법 후 후속 기계적 가공법에 따라 얻어진 Haynes 230 합금의 900℃ 인장 시험을 실시하여 항복강도, 인장강도 및 균일 연신율을 각각 나타낸 그래프이다. 종래의 열처리 방법에 의해 얻어진 종래의 합금은 'Std'로 표시되었고, 본 발명의 열처리에서와 같이 1100℃까지 서냉하여 30분과 120분 시효처리하고 후속 가공은 하지 않은 Haynes 230 합금은 'S1100-30'과 'S1100-120'으로 각각 표시되었다. 한편, 본 발명의 열기계적 가공방법과 같이 1100℃까지 서냉하여 30분 시효처리후 5% 냉간가공한 Haynes 230 합금은 'S1100-30+5%CD'로 표시되었다.

[0040] 도 4에서 알 수 있듯이 본 발명의 열기계적 가공방법에 의해 처리된 합금(S1100-30+5%CD)은 종래의 합금(Std)과 열처리만 된 합금(S1100-30, S1100-120)에 비해 강도가 월등히 개선된 것을 확인할 수 있다. 균일연신율은 열처리만 된 합금(S1100-30, S1100-120)에 비해 본 발명의 합금(S1100-30+5%CD)이 다소 저하되나, 표준시편 대비하여 연성이 우수함을 알 수 있다. 이는 파형 결정립계가 최종 파단까지 입계균열 전파에 대한 저항성이 우수하기 때문이다. 초고온 인장 결과로부터 강도와 연성의 조합 관점에서 보았을 때, 본 발명의 합금(S1100-30+5%CD)이 가장 우수함을 알 수 있다.

[0041] 도 5는 종래 열처리 방법과 본 발명의 열처리 방법과 후속 기계적 가공방법에 의해 얻어진 Haynes 230 합금의 초고온 크리프 곡선이다. 크리프 시험은 900℃의 온도, 응력 40㎫에서 실시하였다.

표 1

[0042]

시험편		크리프 수명(hr)	최소 크리프 변형 속도(/sec)	1% 크리프 변형에 필요한 시간(hr)
종래	Standard	579	8.9×10^{-7}	178
본 발명의 열처리만 된 예	S1100-30	1633	6.8×10^{-7}	190
	S1100-120	1704	4.1×10^{-6}	80
본 발명의 예	100-30+5%CD	1601	9×10^{-6}	322

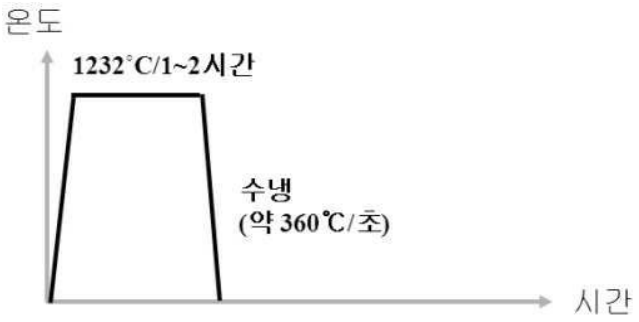
[0043] 도 5 및 상기 표 1의 종래 열처리 방법과 본 발명의 열기계적 가공방법에 따른 900℃/40㎫ 초고온 크리프실험 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명에서 후속 가공은 되지 않고 열처리만 된'S1100-30'과 'S1100-120'시편들은 종래의 표준시편(Std)과 대비하여 크리프 수명은 무려 약 180% 이상(종래 시편 대비 수명 약 2.8배) 증가하였으나, 크리프에서 가장 중요한 1% 크리프 변형에 필요한 시간은 크게 증가하지 않았다. 심지어'S1100-120'시편은 표준시편과 대비하여 1% 크리프 변형 시간이 반으로 줄어들었다. 이는 초기 1%까지 크리프 변형은 표준시편과 대비하여 오히려 S1100-30'과 'S1100-120'시편들이 유사하거나 빠르게 진행됨을 의미한다. 즉, 초반 크리프 변형속도는 종래의 시편보다 열처리만 된 시편들이 더 높아서 더 짧은 시간에 1% 크리프 변형이 발생한다는 것이다. 반면, 본 발명에 의해 열기계적 가공처리된 'S1100-30+5%CD'시편은 최종 크리프 수명도 종래의 시편과 대비하여 무려 약 2.8배 증가하였으며, 1% 크리프 변형에 필요한 시간도 1.8배 증가하였다. 도 5에서 알 수 있듯이, 본 발명의 시편은 크리프 변형에 대한 저항성이 우수하여 크리프 초반부터 파단까지 아주 느린 변형속도로 크리프가 진행됨을 알 수 있다.

[0044] 도 6은 종래의 열처리 방법 및 본 발명의 열기계적 가공방법에 의해 얻어진 Haynes 230 합금의 900℃/40MPa 조건에서의 초고온 크리프 시험 후 응력축에 평행한 방향의 절단면을 나타내는 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 도 6a에 도시한 바와 같이, 종래의 합금은 비교적 큰 입계 균열이 별다른 저항 없이 삼중점까지 전파하는 것이 자주 관찰된다. 하지만 본 발명에서 후속 가공은 되지 않고 열처리만 된'S1100-30'시편은 도 6b와 같이 결정립계가 파형화되어 입계 균열 생성 및 전파가 어려워져 균열 빈도수가 낮아졌다. 하지만, 본 발명의 열기계적 가공처리된 'S1100-30+5%CD'시편과 비교해 보면, 입계 균열 빈도수가 높고 균열 크기 또한 크다는 것을 알 수 있다. 다시 말해, 본 발명의 열기계적 가공처리된 합금은 도 6c에서와 같이, 기존의 파형입계 시험편보다 입계 균열 생성 및 전파 저항성이 더욱 우수함을 알 수 있다. 이는 앞에서도 설명하였듯이, 크리프 시험전 냉간가공 효과 때문에 시험동안 전위의 움직임이 어려워지고, 입내 변형이 균일하게 분산되어 입계로의 손상이 그만큼 줄어든 효과로 이해할 수 있다.

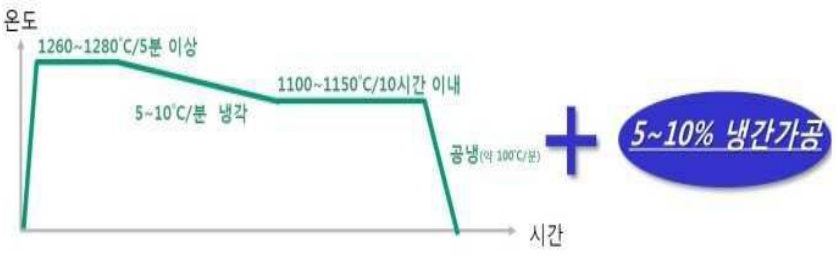
[0045] 이상과 같이 본 발명에 따른 크리프 저항성이 우수한 텅스텐 함유 초내열합금의 열기계적 가공방법 및 그에 의한 합금에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 당업자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 물론이다.

도면

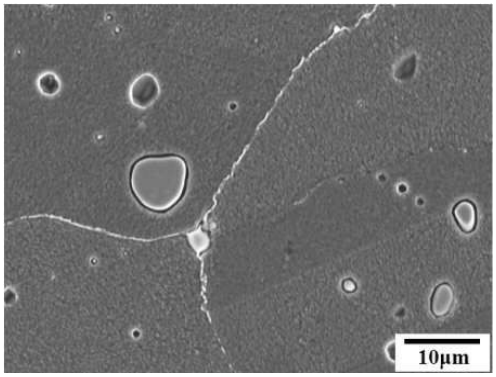
도면1



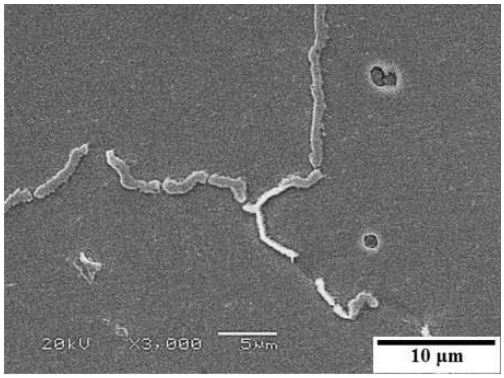
도면2



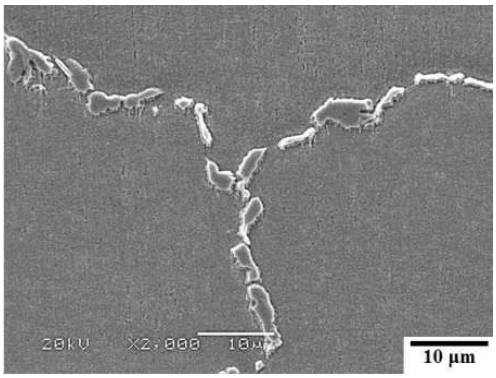
도면3a



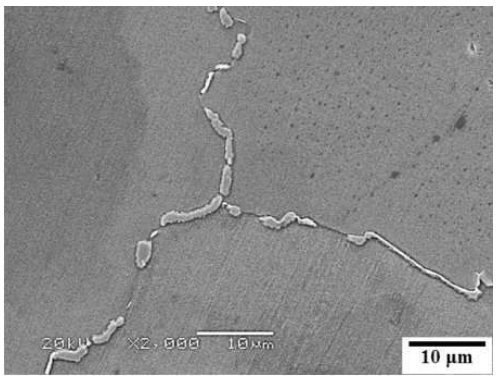
도면3b



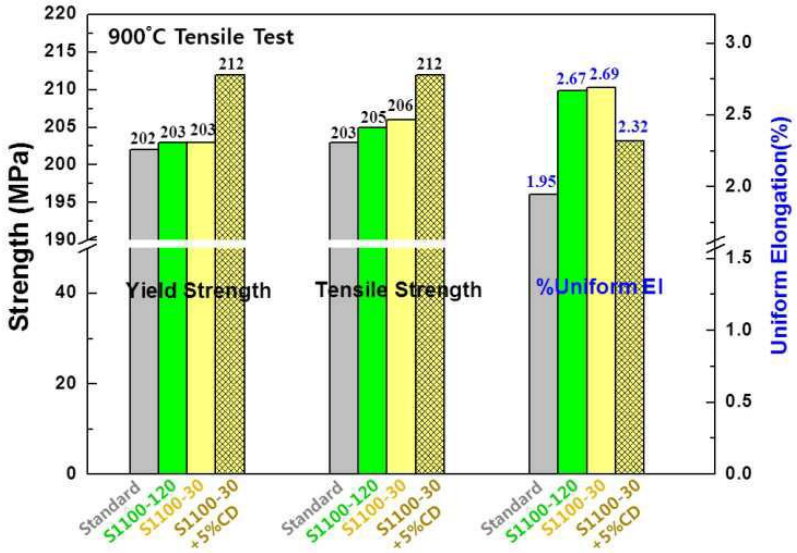
도면3c



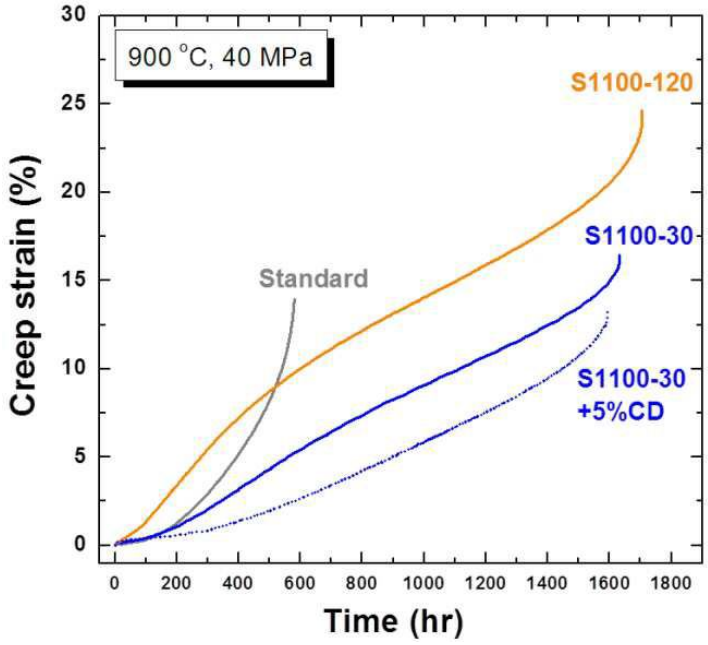
도면3d



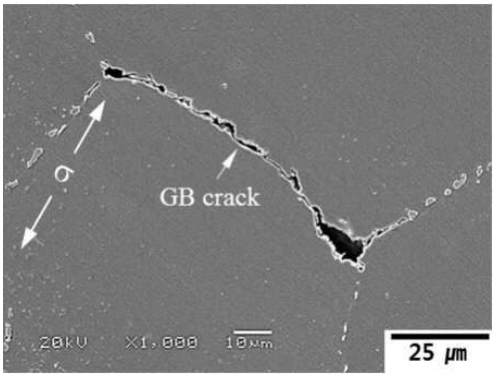
도면4


900°C Tensile Test
Strength (MPa)
Uniform Elongation(%)
Yield Strength
Tensile Strength
%Uniform El
202
203
203
212
203
205
206
212
1.95
2.67
2.69
2.32
Standard
S1100-120
S1100-30
S1100-30 +5%CD

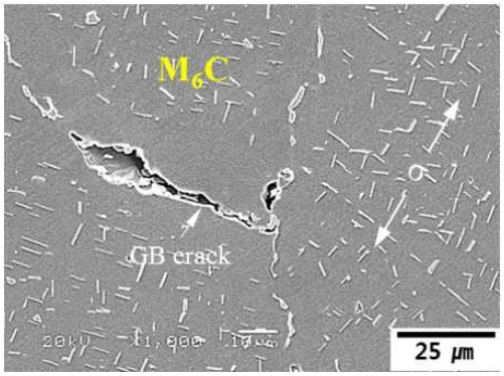
도면5


900 °C, 40 MPa
S1100-120
S1100-30
Standard
S1100-30 +5%CD
Creep strain (%)
Time (hr)

도면6a


σ
GB crack
20kV X1,000 10μm
25 μm

도면6b



도면6c

