



등록특허 10-2616983



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년12월21일

(11) 등록번호 10-2616983

(24) 등록일자 2023년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 34/32 (2006.01) B22D 7/00 (2006.01)
C22B 9/04 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)
C22C 19/03 (2006.01) C22C 19/05 (2006.01)
C22F 1/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C22B 34/32 (2013.01)
B22D 7/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7012401

(22) 출원일자(국제) 2015년10월05일

심사청구일자 2020년10월05일

(85) 번역문제출일자 2017년05월08일

(65) 공개번호 10-2017-0087867

(43) 공개일자 2017년07월31일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2015/002636

(87) 국제공개번호 WO 2016/110740

국제공개일자 2016년07월14일

(30) 우선권주장

14/533,843 2014년11월05일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US04331475 A*

JP63199832 A

JP04160124 A

JP03146625 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

콤포니아 브라질레이라 데 메탈루르시아 에 미네
라상

브라질 미나스 제라이스 아라샤 쉐에빠
38.183-903 에세/에니 코헤구 다 마타

(72) 발명자

세르닉 클레버 에이

미국 피에이 15601 그린스버그 유니티 스퀘어 129

(74) 대리인

이훈, 이두희

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 최중운

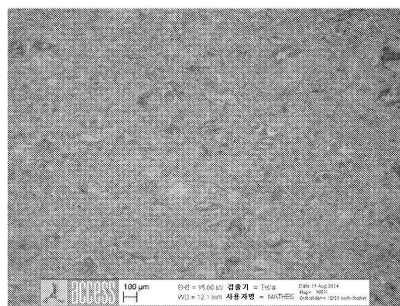
(54) 발명의 명칭 저질소, 본질적으로 질화물을 함유하지 않는 크롬 및 크롬과 니오븀-함유 니켈계 합금의 제조 방법 및 수득된 크롬 및 니켈계 합금

(57) 요약

저질소, 본질적으로 질화물을 함유하지 않는 크롬 또는 크롬과 니오븀-함유 니켈계 합금의 제조 방법은 용융된 상태에서 상당한 양의 질소를 용해시키지 않는 원소 또는 화합물을 진공 유도로 내의 내화성 도가니에 충전시키는 단계와, 상기 원소 또는 화합물을 감압 하에 그 안에서 용융시키는 단계와, 불균일한 탄소계 기포 핵생성을

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



제어된 방식으로 야기하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 또한 기포 형성이 중단되면, 10ppm 미만의 질소 함량을 갖는 저질소 크롬 또는 저질소 크롬-함유 마스터 합금을 용융물에 첨가하는 단계와, 상기 첨가된 크롬 또는 크롬-함유 마스터 합금을 용융물 전체에 걸쳐서 용융시키고 분배하는 단계와, 수득된 조합된 용융물을 출탕이 허용되는 온도 및 주변 압력하에 있게 하는 단계와, 수득된 용융물을 직접적 또는 간접적으로 금속성 몰드로 출탕하고 용융물이 감압 하에 고형화되고 냉각되도록 하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C22B 9/04 (2013.01)

C22C 1/023 (2013.01)

C22C 19/03 (2013.01)

C22C 19/056 (2013.01)

C22F 1/10 (2013.01)

C22F 1/11 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

10ppm 미만의 질소 함량을 함유하는, 크롬 또는 크롬과 니오븀-함유 니켈계 합금의 제조 방법으로서,

- a) 용융된 상태의 사전 결정된 양의 질소를 용해시키지 않는 원소 또는 원소의 화합물을 진공 유도로 내의 내화성 도가니에 충전시키고 상기 내화성 도가니 내에서 감압 하에 상기 원소 또는 화합물을 용융시키는 단계와;
- b) 불균일 탄소계 기포 핵생성을 제어된 방식으로 야기함으로써 상기 용융물로부터 적어도 일부의 질소 및 산소의 제거를 야기하는 단계와;
- c) 기포 형성이 중단되면, 10ppm 미만의 질소 함량을 갖는 크롬 또는 크롬-함유 마스터 합금을 상기 용융물에 첨가하되, 상기 크롬 또는 크롬-함유 합금은
 - i) 테르밋 반응을 견딜 수 있는 진공 용기 내에 수용된 크롬 화합물 및 금속성 환원제를 포함하는 테르밋 혼합물을 1mbar 미만의 초기 압력으로 진공-탈기하는 단계와;
 - ii) 상기 용기 내에서 상기 테르밋 혼합물을 점화하여 상기 크롬 화합물의 환원 반응을 야기하는 단계와;
 - iii) 상기 환원 반응의 생성물을 고형화하는 단계와;
 - iv) 상기 환원 반응의 생성물을 냉각하는 단계로 제조되고, 상기 점화, 고형화 및 냉각은 1bar 미만의 압력 하에서 수행되는 단계와;
- d) 첨가된 상기 크롬 또는 크롬-함유 마스터 합금을 용융물 전체에 걸쳐 감압 하에 용융시키고 분배하는 단계와;
- e) 수득된 조합된 용융물을 출탕(tapping)을 허용하는 온도 및 주변 압력하에 있게 하는 단계와;
- f) 수득된 상기 용융물을 금속성 몰드로 출탕하고 상기 용융물이 감압 하에 고형화되고 냉각되도록 하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 크롬 또는 크롬-함유 합금에 이전에 적용된 공정에서 사용된 상기 환원제가 알루미늄인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 크롬 또는 크롬-함유 합금에 이전에 적용된 공정에서 사용된 상기 테르밋 혼합물이 적어도 하나의 에너지 부스터(energy booster)를 추가로 포함하는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

수득된 상기 용융물의 상기 불균일 탄소계 기포 핵생성이 그래파이트를 제어된 방식으로 주입함으로써 야기되는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

수득된 상기 용융물이 진공 아크 재용융로에서 재용융되고 균질화되도록 한 다음, 원하는 형상으로 단조되는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 탄소계 기포 핵생성이 탄소 입자, 바(bar), 튜브 또는 실린더의 형태인 탄소 및 이의 조합으로 구성된 군에서 선택된 부재 형상의 탄소를 제어된 방식으로 삽입함으로써 야기되는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 테르밋 혼합물이 니켈, 철, 코발트, 붕소, 탄소, 규소, 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 구리 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 원소를 이의 금속 형태 또는 금속열 환원이 가능한 이의 화합물로서 추가로 함유하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

진공-탈기 후 및 점화 전에 상기 진공 용기 내의 압력이 비질소 기체의 도입에 의하여 200mbar까지 증가되는 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제1항에 있어서,

진공-탈기 후 및 점화 전에 상기 용기를 100~200mbar 간의 압력으로 불활성 가스로 재충전시키는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 환원 반응의 생성물을 냉각하는 단계는 상기 환원 반응의 생성물을 1bar 미만의 압력하에서 주위 온도로

냉각시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 환원 반응의 생성물을 냉각하는 단계는 상기 환원 반응의 생성물을 1bar 미만의 압력하에서 주위 온도로 냉각시키는 것을 포함하는 것을 포함하는 방법.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 원소 또는 화합물을 용융시키는 단계는 0.1mbar보다 작은 감압된 압력하에서 상기 원소 또는 화합물을 용융하는 것을 포함하고, 첨가된 상기 크롬 또는 크롬-함유 마스터 합금은 5ppm 미만의 질소 함량을 갖고, 추가로 진공-탈기 후 및 점화 전에 상기 용기를 100~200mbar 간의 압력으로 불활성 가스로 재충전시키는 것을 포함하고, 상기 환원 반응의 생성물을 냉각하는 단계는 상기 환원 반응의 생성물을 1bar 미만의 압력하에 주위 온도로 냉각시키는 것을 포함하고, 상기 점화 및 고형화는 100~200mbar 간의 압력하에서 수행되고, 상기 첨가된 크롬 또는 크롬-함유 마스터 합금을 용융물 전체에 걸쳐 용융시키고 분배하는 단계는 감압된 압력하에 상기 첨가된 크롬 또는 크롬-함유 마스터 합금을 용융시키고 분배하는 것을 포함하고, 제조된 상기 크롬 또는 크롬과 니오븀-함유 니켈계 합금은 중량으로 5ppm 미만의 질소를 함유하는 방법.

청구항 21

제1항 내지 제3항, 제9항 내지 제13항, 제16항, 제17항 및 제19항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 원소 또는 화합물을 용융시키는 단계는 0.1mbar보다 작은 감압된 압력하에서 상기 원소 또는 화합물을 용융하는 것을 포함하는 방법.

청구항 22

제1항 내지 제3항, 제9항 내지 제13항, 제16항, 제17항 및 제19항 중의 어느 한 항에 있어서,

첨가된 상기 크롬 또는 크롬-함유 마스터 합금은 5ppm 미만의 질소 함량을 갖는 방법.

청구항 23

제1항 내지 제3항, 제9항 내지 제13항, 제16항, 제17항 및 제19항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 점화 및 고형화는 100~200mbar 간의 압력하에서 수행되는 방법.

청구항 24

제1항 내지 제3항, 제9항 내지 제13항, 제16항, 제17항 및 제19항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 점화 및 고형화는 200mbar까지의 압력하에서 수행되는 방법.

청구항 25

제1항 내지 제3항, 제9항 내지 제13항, 제16항, 제17항 및 제19항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 점화 및 고형화는 200mbar의 압력하에서 수행되는 방법.

청구항 26

제1항 내지 제3항, 제9항 내지 제13항, 제16항, 제17항 및 제19항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 첨가된 크롬 또는 크롬-함유 마스터 합금을 용융물 전체에 걸쳐 용융시키고 분배하는 단계는 감압된 압력하에 상기 첨가된 크롬 또는 크롬-함유 마스터 합금을 용융시키고 분배하는 것을 포함하는 방법.

청구항 27

제1항 내지 제3항, 제9항 내지 제13항 및 제16항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 환원 반응의 생성물을 냉각하는 단계는 상기 환원 반응의 생성물을 1bar 미만의 압력하에서 주위 온도로 냉각시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 28

삭제

청구항 29

제2항, 제3항, 제9항 내지 제13항 및 제16항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 환원 반응의 생성물을 냉각하는 단계는 상기 환원 반응의 생성물을 1bar 미만의 압력하에서 주위 온도로 냉각시키는 것을 포함하는 것을 포함하는 방법.

청구항 30

제1항 내지 제3항, 제9항 내지 제13항, 제16항, 제17항 및 제19항 중의 어느 한 항에 있어서,

제조된 상기 크롬 또는 크롬과 니오븀-함유 니켈계 합금은 중량으로 5ppm 미만의 질소를 함유하는 방법.

청구항 31

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 관련 출원에 대한 교차 참조로서, 본 출원은 2014년 11월 5일자로 출원된 미국 특허출원 제14/533,843호의 유익을 주장하며, 이의 내용은 그 전문이 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0002] 본 발명은 저질소(low nitrogen), 본질적으로 질화물을 함유하지 않는 크롬 및 크롬과 니오븀-함유 니켈계 합금의 제조 방법 및 수득된 크롬 및 니켈계 합금에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 항공기 엔진에서 회전 금속 부품의 수명은 전형적으로 피로 균열에 의해 결정된다. 이러한 공정에서, 균열은 금속 내의 특정한 핵생성 부위에서 개시되고, 금속 특성 및 구성요소가 받는 응력과 관련된 속도로 전파된다. 결국, 이는 부품이 이의 사용기한 동안 견디는 사이클의 수를 제한하게 된다.
- [0004] 초합금을 위해 개발된 클린 용융 제조 기술은 오늘날 피로 균열이 구조적 특징, 예컨대 탄화물 및 질화물과 같은 일차 침전물의 결정 입계 또는 클러스터에 주로 기원하는 범위까지 그러한 합금 중의 산화물 함유물의 실질적인 제거를 야기하였다.
- [0005] 합금 718(본 명세서에서 참고로 포함되는 합금 718 사양(AMS 5662 및 API 6A 718) 참고)의 고형화 동안 형성된 일차 질화물 입자(이는 항공기 엔진 회전 부품의 제조와 오일 및 가스 시추 및 생산 장비에 이용되는 주요 합금 중 하나이다)는 순수한 TiN(티타늄 질화물)이고, 일차 Nb-TiC(니오븀-티타늄 탄화물)의 침전은 TiN 입자의 표면 상에서 불균일한 핵생성에 의해 발생하고, 이로써 침전물 입자 크기를 증가시키는 것이 확인되었다. 입자 크기는 두 가지 수단에 의해, 즉 탄소 함량을 가능한 한 많이 낮추거나 또는 질소 함량을 낮춤으로써 감소될 수 있다.
- [0006] 스테인리스 강, 다른 특수 강 및 초합금에 대한 다수의 상업적 사양은 대체로 사용 온도에서 결정 입계 미끄럼(grain boundary slipping)을 방지하기 위하여 최소의 탄소 함량을 확립한다. 그 결과, 조성적으로 입자 크기를 감소시키는 유일한 실행 수단은 물질 중의 질소 함량을 가능한 한 광범위하게 감소시키는 것이다. 이러한 방식으로, 질화물이 처음에 침전된다는 점을 고려하면, 질소 제거는 탄소 제거의 중요성을 대체한다.
- [0007] 그러나, 질화물 침전이 일단 억제되면, 질화물 입자 주변의 침전에 의해 소비될 탄소가 없다는 사실로 인하여

벌크 액체의 탄소 함량이 또한 감소할 수 있다. 이는 고형화 전선(solidification front)에서 덴드라이트 간의 액체와 벌크 액체 사이의 최종적인 밀도 차이에서 개선을 가져올 것이다. 그 결과, 모든 특성 및 사용중 예상된 성능 기준을 여전히 만족시키면서, 산업에서 현재 표준보다 더 큰 주괴의 생산을 촉진하는 더 적은 정도의 분리가 수득될 수 있다.

[0008] 게다가, 이러한 유형의 물질의 개발은 단결정 니켈계 초합금의 제조에서 실질적인 장점을 제공한다. 그 기술의 주요 문제들 중 하나는 티타늄 질화물의 침전의 해로운 효과를 피하는 것이다. 왜냐하면, 이들 입자는 추가의 고형화 전선으로서 작용하는 덴드라이트를 위한 불균일 핵이 되기 때문이다. 이는 경계를 생성할 것이며 이로써 주조물이 균일한 구조를 갖는 것을 막는다. 문헌[Solidification and Precipitation in IN718, A. Mitchell and T. Wang, Superalloys 718. 625.706 and Various Derivations, Edited by E.A. Loria, TMS(The Minerals, Metals and Materials Society), 2001]에 의하면, 질화물을 함유하지 않는 공급원료가 수득될 수 있는 경우, 이는 통상적인 물질로 동일 부품을 제조하는데 사용되는 고형화 속도와 비교하여 2배의 고형화 속도를 가능하게 할 것이라고 보고된다.

발명의 내용

[0009] 본 발명은 고형화 동안 질화물의 침전이 본질적으로 제거될 수 있는 합금의 제조 방법을 제공한다. 이러한 결과는 본 발명의 두 단계 용융 공정에 의해 수득된다.

[0010] 제1단계에서, 상당한 양의 질소를 용해시키지 않는 원소 또는 이러한 원소의 화합물 또는 합금, 예를 들면, 코발트, 니켈, 철, 몰리브덴, 텅스텐, 구리, 레늄, 코발트 니켈, 철 몰리브덴, 철 코발트, 철 텅스텐, 철 니켈 등을 진공 유도로 내의 내화성 도가니에 충전시키고 그 안에서 용융시킨다. 용융이 완료된 후, 이들 원소 또는 화합물에 의해 용융물 내로 운반되는 잔여 질소의 가장 큰 부분을 제거하기 위하여 격렬하고 제어된 불균일 기포 핵생성 또는 탄소 비등(boil)을 수행한다. 탄소 비등은 고체 금속에서 탄화물 형성을 야기할 수 있는 탄소 픽업(pick up)을 최소화하기 위하여 탄소를 제어된 방식으로 용융물에 첨가함으로써 개시된다. 비등 작용은 교반을 통해 용융된 액체의 행굼(rinsing) 또는 세정(scrubbing)을 촉진하고, 이는 질소의 기체/액체 계면으로의 확산과, 용융물 표면에서 일어나고 노 내에 유지된 감압 하에 제거되는 기포 내로의 질소 흡수를 야기한다. 탄소 비등 및 질소의 제거에 대한 이의 유효성을 설명하기 위하여, 합금 718의 전형적인 조성물은 철, 니켈 및 몰리브덴을 함유하는데, 이는 함께 일반적으로 합금의 약 76중량%를 포함하고 이는 함께 약 20ppm 질소를 충전에 기여한다. 그 결과, 이는 최종 합금 조성물에 약 15ppm 질소를 부가할 것이다. 그러나, 탄소 비등 기술을 사용함으로써 상기 15ppm 질소는 최종 합금 조성물 중에서 약 0 내지 약 2 ppm 질소 범위로 감소될 수 있다.

[0011] 시스템 내의 산소가 감소됨에 따라, 탄소 비등은 가라앉고 궁극적으로 완료된다. 일단 탄소 비등이 완료되면, 초합금, 스테인리스 강 및 기타 특수 강의 제조에 필요한 나머지 원소 또는 화합물, 예를 들면, 크롬, 니오븀, 티타늄, 알루미늄 원료 등을 용융물에 첨가할 수 있다. 이들 원소 또는 이의 화합물, 특히 크롬 및 니오븀은 다량의 질소, 전형적으로 약 150ppm과 200ppm 사이를 용해시킴을 고려할 때, 현재 이용 가능한 원료는 저질소 크롬-함유 니켈계 초합금을 수득하는데 전적으로 적합하지 않다. 왜냐하면, 전형적인 니켈계 합금 명세에서 크롬 및 니오븀 함량의 합은 약 15%이고, 특히 합금 718에 대하여는 일반적으로 약 24%이기 때문이다. 따라서, 질소가 일단 흡수되고 나면 이를 제거하는 것이 극도로 어렵고 비싸질 것이기 때문에, 크롬 및 니오븀-함유 원료는 반드시 대기 중에 존재하는 질소가 제조 동안 금속 상을 오염시키는 것을 허용하지 않는 방식으로 제조되어야 한다. 그러나, 저질소, 본질적으로 질화물을 함유하지 않는 크롬 또는 크롬과 니오븀-함유 니켈계 합금을 수득하는 목표는 감압 하에 수행되는 금속열 반응에 의해 수득되는 저질소 마스터 합금으로서 크롬 및 니오븀을 첨가함으로써 달성될 수 있고, 여기서 먼저 배기 시스템에 의해 공기를 제거하고, 혼합물을 점화하고, 물질의 환원, 고형화 및 냉각을 감압 하에 수행하여 10ppm 미만의 질소를 함유하는 크롬-니오븀 마스터 합금을 수득한다.

[0012] 전자 빔 용융법은 잘 알려진 저질소 니켈계 합금의 제조 방법이지만, 이는 생산성이 적어도 한자릿수가 더 큰 최신식 진공 유도 용융로와 비교할 때 매우 값비싸고 극도로 느리다. 예를 들면, 전자 빔 용융 공정의 생산성은 시간당 약 100 킬로그램인 반면, 진공 유도 용융로의 생산성은 시간당 약 3 내지 5 미터톤이다.

[0013] 본 발명은 진공 유도 용융 경로에 의해 저질소, 본질적으로 질화물을 함유하지 않는 크롬 및 크롬과 니오븀-함유 니켈계 합금의 신뢰성 있는 제조를 가능하게 한다.

[0014] 본 발명의 방법은 먼저 낮은 질소 용해도를 갖는 원소 또는 이러한 원소의 화합물을 진공 유도 용융로에 충전시키는 것과 그 안에서 충전물을 용융시키는 것을 포함한다. 충전물의 용융이 완료된 후에는, 탄소의 공급원을 격렬한 비등을 생성하는 용융으로 유도하되 그동안 액체 금속 중에 용해된 질소는 비등시 형성된 탄소 산화물

(CO/CO₂) 기포 중에 흡수되고 행금 기포에 의해 수행되는 행금 또는 세정 작용에 의해 용융물로부터 제거된다. 이러한 방법의 첫째 순서는 저질소-함유 중간체 생성물, 즉 10ppm 미만의 질소를 갖는 생성물의 수득에 필요하다. 그러나, 첫째 순서 자체는 본질적으로 질화물을 함유하지 않는 생성물의 수득을 보장하기에는 불충분하다. 따라서, 시스템 중의 산소를 감소시키고(질소 및 산소 둘 다를 기포에 의해 흡수시키고) 비등 작용이 가라앉은 후, 높은 질소 용해도를 갖는 물질, 예를 들면 크롬 및 니오븀을 용융물에 충전할 수 있다. 본질적으로 질화물을 함유하지 않는 합금을 수득하기 위하여, 먼저 크롬- 및 니오븀-함유 원료를 제조하되, 모두 감압 하에 금속 열 반응 점화, 고형화 및 안전한 취급을 위해 충분히 낮은 온도로의 냉각을 포함하고 감압 하에 전적으로 수행되는 공정으로 그의 산화물 또는 다른 환원성 화합물로부터의 환원에 의해 마스터 합금으로서 크롬- 및 니오븀-함유 원료를 제조한다.

[0015] 본 발명은 또한 감압 하에 전술한 탄소 비등 과정으로 제조된 저질소 금속 크롬 또는 크롬-함유 마스터 합금으로부터 수득된, 크롬을 함유하는 니켈계 초합금, 예컨대 합금 718, 625, 925, 600, 720 등을 제공하고, 상기 크롬을 함유하는 니켈계 초합금은 10ppm 미만의 질소 함량을 갖는다. 본 발명은 또한 10ppm 미만의 질소 함량을 갖는 동일한 공정에 의해 제조된 스테인리스 강을 제공한다. 전술한 상기 두 단계 순서를 사용함으로써 이들 물질은 본질적으로 질화물을 함유하지 않게 확실히 제조될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 실시예 1에서 수득된 단면 샘플 일부의 100x 배율의 현미경사진이다.
 도 2는 실시예 1에서 수득된 단면 샘플 일부의 250x 배율의 현미경사진이다.
 도 3은 실시예 1에서 수득된 단면 샘플 일부의 500x 배율의 현미경사진이다.
 도 4는 실시예 1에서 수득된 단면 샘플 일부의 3,000x 배율의 현미경사진으로, 여기서 백색 입자는 탄화물(Nb,Ti)C이다.
 도 5는 실시예 1에서 EDS가 장착된 주사 전자 현미경에 의해 수행된 스펙트럼 분석으로부터 수득된 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 실시형태는 낮은 질소 용해도를 갖는 원소 또는 이의 화합물을 진공 유도 용융로에 충전하고 그 내부의 충전물을 용융시키고; 상기 충전물의 완전한 용융 후, 액체 금속 중에서 강한 탄소 비등 작용을 야기하고; 비등이 가라앉음에 따라 높은 질소 용해도를 갖는 금속을 첨가하고; 모두 감압 하에 반응 점화, 금속열 환원, 고형화 및 안전한 취급을 위해 충분히 낮은 온도로의 냉각을 포함하여 높은 질소 용해도를 갖는 상기 금속이 감압 하에 그의 산화물 또는 다른 환원성 화합물의 환원에 의해 처음으로 제조됨으로써, 저질소, 본질적으로 질화물을 함유하지 않는 니켈계 초합금 및 스테인리스 강을 제조하는 방법을 제공한다.

[0018] 처음에, 질소에 대하여 낮은 친화력을 갖는 원소 또는 화합물을 진공-밀폐 금속성 셀에 의해 둘러싸인 유도 용융로 내화성 도가니에 충전하며 상기 셀의 커버는 그 사이의 가요성 기밀 링을 압축하면서 그의 베이스 위에 앉도록 된다. 상기 셀은 장치가 폐쇄되자마자 그 내부로부터 대기의 제거를 개시할 수 있는 진공 펌프 시스템에 연결된 배기 포트에 연결된다. 압력이 0.1mbar 미만인 경우, 전원을 켜서 감압 하에 충전물을 가열하고 용융시킨다.

[0019] 충전물이 용융되고 용융물의 온도가 약 1400℃를 초과한 후, 입자 형태이거나 또는 바(bar), 튜브, 실린더 등의 형태인 탄소의 공급원을 제어된 방식으로 노 충전 시스템을 통해 용융된 충전물로 유도한다. 탄소가 용융된 충전물과 접촉시, 용융된 충전물 중에 용해된 산소와 상기 첨가된 탄소 간에 반응이 발생할 것이다. 용융된 액체로부터 상기 용해된 산소의 제거로 인하여 비등이 자연스럽게 가라앉을 때까지 탄소를 점진적으로 그리고 제어된 방식으로 첨가한다.

[0020] 기포 형성 및 발생의 과정에서, 질소 및 산소는 기포 내에 포획된다. 이들 기포는 용융된 액체의 표면으로 떠오르고 시스템 내에서 감압 하에 용융물로부터 제거된다. 온도는 질소 탈착 공정을 방해함으로써 질소 제거에 영향을 줄 수 있기 때문에 가능한 한 일정하게 유지한다.

[0021] 비등이 사라진 후, 남은 원료(즉, 본 명세서에 그 전문이 포함된 2014년 11월 5일자로 본 명세서와 동시에 제출된 동시 계속출원 중인 미국 출원 제14/533,741호에 기재된 방법에 의해 제조된 저질소 크롬-니오븀 마스터 합

금)의 충전은 지연 없이 시작된다. 상기 방법은 (i) 진공 용기 내에 함유된 금속 화합물 및 금속 환원 분말을 포함하는 테르밋 혼합물을 진공-탈기하는 단계, (ii) 감압 하에, 즉 1bar 미만에서 용기 내에서 테르밋 혼합물을 점화하여 금속 화합물의 환원을 야기하는 단계; 및 (iii) 고형화 및 냉각을 포함한 전체 환원 반응을 상기 용기에서 감압 하에 수행하여 질소 함량이 10ppm 미만인 최종 마스터 합금을 제조하는 단계를 포함한다.

- [0022] 바람직하게는, 상기 테르밋 혼합물은,
- [0023] a) 크롬 산화물 또는 다른 크롬 화합물, 예컨대 환원되어 금속 크롬 및 저질소 크롬-함유 합금을 제조할 수 있는 크롬산 등;
- [0024] b) 적어도 하나의 환원제, 예컨대 바람직하게는 분말 형태인, 알루미늄, 규소, 마그네슘 등;
- [0025] c) 금속과 슬래그의 양호한 용합 및 분리를 보장하도록 용융물 내에 충분히 높은 온도를 제공하는 적어도 하나의 에너지 부스터(energy booster), 예컨대 염(예를 들어 NaClO_3 , KClO_4 , KClO_3 등) 및/또는 과산화물(예를 들어 CaO_2 등)을 포함한다.
- [0026] 상기 방법은 임의로 크롬 산화물 또는 다른 크롬 화합물, 예컨대 금속을 제조하는 크롬산 등의 금속열 환원이나, 또는 다른 원소, 예컨대 니켈, 철, 코발트, 붕소, 탄소, 규소, 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 구리 및 이의 혼합물을 이의 금속 형태 또는 금속열 환원이 가능한 이의 화합물로서 함께 크롬 산화물 또는 다른 크롬 화합물을 환원하는 것을 포함한다.
- [0028] 바람직하게는, 제안된 혼합물의 환원제는 알루미늄, 마그네슘, 규소 등일 수 있고, 바람직하게는 알루미늄이 분말 형태로 사용된다.
- [0029] 상기 테르밋 반응은 혼합물을 바람직하게는 내화물로 라이닝된 세라믹 또는 금속성 진공 용기에 충전함으로써 수행된다. 상기 용기는 진공 시스템에 연결된 진공 밀폐 수냉각 챔버, 바람직하게는 금속성 챔버 내에 배치된다. 진공 시스템은 이 시스템이 바람직하게는 1mbar 미만의 압력에 도달할 때까지 상기 용기 내의 공기를 제거하게 된다.
- [0030] 상기 감압 조건, 바람직하게는 질소-함유 대기의 제거를 보장하는 1mbar 미만이 달성된 후, 시스템 내의 압력은 비질소 기체, 예컨대 불활성 기체(예를 들어, 아르곤 또는 산소 등)를 사용하여 약 200mbar의 압력까지 상승시켜 테르밋 반응 동안 형성된 부산물의 제거를 촉진할 수 있다. 일단 테르밋 혼합물이 점화되면, 압력은 반응 동안 형성된 기체의 발생과 함께 상승하고, 반응 생성물이 고형화되고 냉각됨에 따라, 반응의 결과로서 형성된 기체의 용적은 수축하고 압력은 감소하지만 이는 항상 1bar 미만이다. 이러한 방식으로, 환원 공정은 감압 하에 하중 중량에 상응하는 일정 시간 기간에 걸쳐(전형적으로는 수 분에 걸쳐) 완료된다. 상기 방법은 10ppm 미만의 질소를 함유하는 금속 크롬 또는 크롬-함유 마스터 합금의 형성을 야기한다. 이것은 가장 중요하다. 왜냐면, 일단 질소가 크롬 금속 또는 크롬-함유 합금 내에 존재하게 되면, 질소를 제거하는 것은 심지어 훨씬 더 값비싼 전자 빔 용융 공정과 같은 기술에 의지해서도 현저히 어렵다는 증거가 많이 있기 때문이다.
- [0031] 진술한 두 단계 방법에 의해 수득된 생성물은 이러한 최종 단계에서 질소 흡수를 피하기 위하여 동일한 감압 대기 하에 안전한 취급이 가능할 정도로 충분히 낮은 온도로 고형화 및 냉각이 허용된다. 전-점화(pre-ignition), 점화, 고형화 및 냉각으로부터 전체 공정이 본 명세서에 기재된 바와 같이 감압 하에 수행되는 것은 본 발명 실시형태의 저질소 함량 금속 및 합금을 달성하는데 중대한 것으로 사료된다.
- [0032] 바람직하게는, 제조된 금속 또는 마스터 합금은 중량으로 약 5ppm 미만의 질소를 함유하게 된다. 더 바람직하게는 제조된 금속 또는 마스터 합금은 중량으로 약 2ppm 미만의 질소를, 가장 바람직하게는 0ppm 질소를 함유하게 된다.
- [0033] 일단 마스터 합금 충전이 되면, 온도 및 압력을 목적하는 출탕 값(tapping value)으로 조절한 다음, 필요한 경우, 임의의 소량의 쉽게 증발시킬 수 있는 원소(예컨대, 마그네슘 등)를 첨가할 수 있고, 그 다음, 수득된 도가니 내의 용융된 액체 합금을 턴디시(tundish)나 라운더(launder)로 출탕하고 금속성 몰드로 이동시킬 수 있거나 또는 노의 구조에 따라 금속성 몰드로 직접적으로 출탕할 수 있다.
- [0034] 대안적으로는, 용융된 액체를 탄소 비등의 끝에 출탕하고 금속성 몰드에서 고형화 및 냉각되도록 허용한 후, 이를 동일한 유형의 노에 다시 충전하고, 용융하며, 이전에 출탕되었을 때와 대략 동일한 온도로 재가열하게 된다. 일단 용융된 액체 단계로 재가열되면, 남은 원료, 즉, 저질소 크롬 및/또는 크롬-니오븀 마스터 합금을

용융된 액체에 충전시키고, 온도 및 압력을 목적하는 출탕 값으로 조절하고, 일반적으로 바람직한 쉽게 증발시킬 수 있는 원소인 임의의 소량의 원소를 첨가하고, 직접적으로 아니면 텀다시 또는 라운더를 경유하여 금속성 몰드로 출탕하는, 전술한 방식으로 상기 방법을 수행한다. 어떠한 경우에도, 일단 몰드 내에서 금속 액체는 안전한 취급을 위해 충분히 낮은 온도로, 감압 하에(즉, 1bar 하에) 고정화 및 냉각되도록 허용된다.

[0035] 실시예

[0036] 하기 실시예를 수행하여 저질소, 본질적으로 질화물을 함유하지 않는 크롬 및 크롬과 니오븀-함유 니켈계 합금의 수득에 있어서 본 발명 실시형태의 유효성을 확립하였다.

[0037] 실시예 1

[0038] 낮은 질소 용해도 원소들인 니켈 38.70kg, 철 13.5kg 및 폴리브텐 2.30kg으로 이루어진 원래의 충전물을 진공 유도 용융로 내에 위치한 알루미늄 산화물/마그네슘 산화물 도가니 내로 로딩하였다. 시스템 내의 압력을 0.1mbar 미만으로 배기하고 전원을 켜다. 충전물이 완전히 용융된 후, 온도를 1450℃로 상승시켰다. 순수한 그 래파이트 20그램을 상기 용융된 금속에 첨가하여 탄소 비등을 개시하였다. 상기 비등이 가라앉은 후, 용융된 충전물의 온도를 1534℃로 상승시키고, 몰드로 출탕하되 여기서 이를 안전하게 취급할 수 있을 때까지 고정화 및 냉각되도록 하였다.

[0039] 별개로, 크롬 산화물, 알루미늄 분말을 $KClO_4$ 와 함께 진공 용기 내에서 혼합하여 테르밋 혼합물을 형성하였다. 상기 테르밋 혼합물을 시스템이 1mbar 미만의 압력을 달성할 때까지 진공 탈기하였다. 그 다음, 시스템 내의 압력을 아르곤의 도입에 의해 200mbar까지 상승시켰다. 그 다음, 테르밋 혼합물을 점화하고, 수득된 환원 반응을 수 분 동안 지속하여 금속 크롬을 형성하고, 이를 수득된 혼합물을 안전하게 취급할 수 있을 때까지 동일한 감압 하에 고정화되고 냉각되도록 하였다. 수득된 크롬 금속은 10ppm 미만의 질소를 함유하였다.

[0040] 동일한 방식으로, 크롬 산화물, 니오븀 산화물, 알루미늄 분말 및 $KClO_4$ 를 진공 용기에서 위와 같이 혼합하여 테르밋 혼합물을 형성함으로써 크롬 니오븀 마스터 합금을 제조하였다. 테르밋 혼합물을 감압 하에 점화하고 고정화하고 냉각하여 10ppm 미만의 질소를 갖는 크롬 니오븀 합금을 수득하였다.

[0041] 그 다음, 원래의 충전물 41.4kg를 진공 유도로 내의 알루미늄 산화물/마그네슘 산화물 도가니로 로딩하였다. 그 다음, 시스템을 0.1mbar 미만의 압력으로 배기하고 전원을 켜다. 용융이 완료된 후, 전술한 바와 같이 제조된 저질소 크롬 9.8kg 및 저질소 크롬 니오븀 합금 4.8kg을 첨가하여 용융시켰다. 상기 첨가된 저질소 물질의 완전한 용융 후, 온도를 1510℃로 상승시키고 티타늄 0.56kg을 첨가하여 용융시켰다. 그 다음, 니켈 마그네슘 합금 (15% Mg) 0.40kg을 첨가하여 용융시키고, 용융 완료 후, 용융물의 온도를 1460℃의 출탕 표적으로 조절하고 용융된 덩어리를 주괴 몰드로 출탕시켰다. 주괴는 안전하게 취급할 수 있을 때까지 고정화되고 냉각되도록 하였다. 그 후, 주괴를 진공 아크 재용융로에서 재용융시키고, 균질화되도록 한 다음, 3×3인치 바(bar)로 단조하였다. 상기 바를 안전하게 취급할 수 있게 되면, 바의 바닥으로부터 300mm에서 횡단면 샘플을 수득하고 마감하고, 에너지 분산형 분광계가 장착된 주사 전자 현미경(Zeiss, Model LEO Gemini 1550) 내에 놓아 도 5에 도시된 스펙트럼을 수득하였다. 이는 당해 실시예에 따라 수득된 초합금이 본질적으로 질화물을 함유하지 않는다 (1.1 ppm N_2 (샘플 3개의 평균))는 것을 명백하게 확립한다.

[0042] 실시예 2

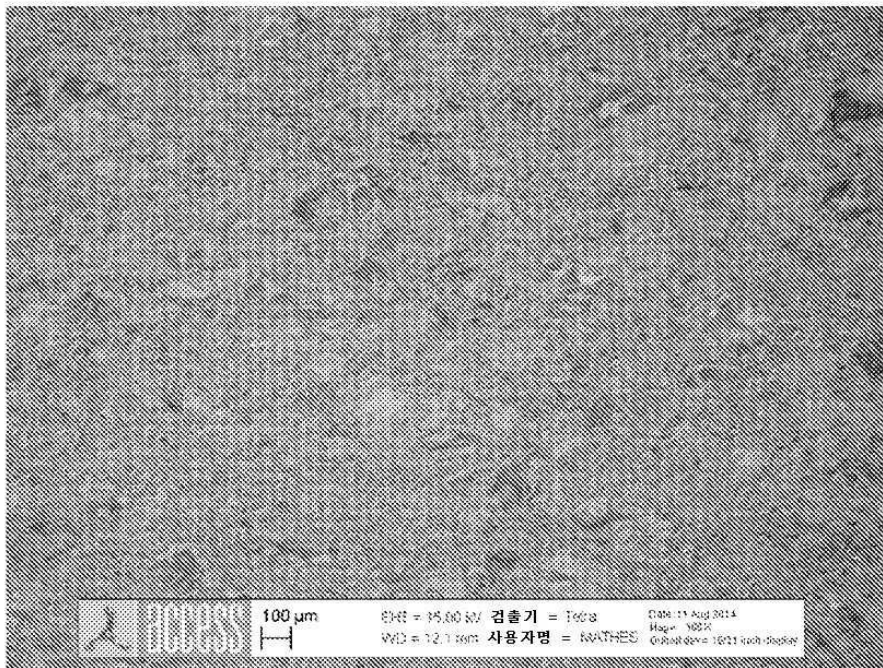
[0043] 실시예 1에 기재된 바와 동일한 방식으로, 니켈 38.7kg, 철 13.5kg 및 폴리브텐 2.30kg로 이루어진 원래의 충전물을 진공 유도 용융로 내에 위치한 알루미늄 산화물/마그네슘 산화물 도가니 내로 로딩하였다. 시스템 내의 압력을 0.1mbar 미만으로 배기한 다음, 전원을 켜다. 완전히 용융된 후, 온도를 1460℃로 상승시켰다. 순수한 그 래파이트 20그램을 용융된 금속 혼합물에 첨가하여 탄소 비등을 개시하였다. 비등이 가라앉은 후, 용융된 충전물의 온도를 1495℃로 상승시키고 몰드 내로 출탕하되 여기서 이것이 안전하게 취급할 수 있을 때까지 고정화되고 냉각되도록 하였다.

[0044] 별개로, 크롬 산화물, 알루미늄 분말을 $KClO_4$ 와 함께 전술한 바와 같이 진공 용기 내에서 혼합하여 테르밋 혼합물을 형성하였다. 상기 테르밋 혼합물을 시스템이 1mbar 미만의 압력을 달성할 때까지 진공 탈기한 다음, 시스템 압력을 아르곤 도입에 의해 100~200mbar 사이로 상승시켰다. 테르밋 혼합물을 점화하고, 수득된 환원 반응을 수 분 동안 지속하여 금속 크롬이 형성되도록 하고 이를 수득된 금속이 안전하게 취급할 수 있을 때까지 감압 하에 고정화되고 냉각되도록 하였다. 수득된 크롬 금속은 10ppm 미만의 질소를 함유하였다.

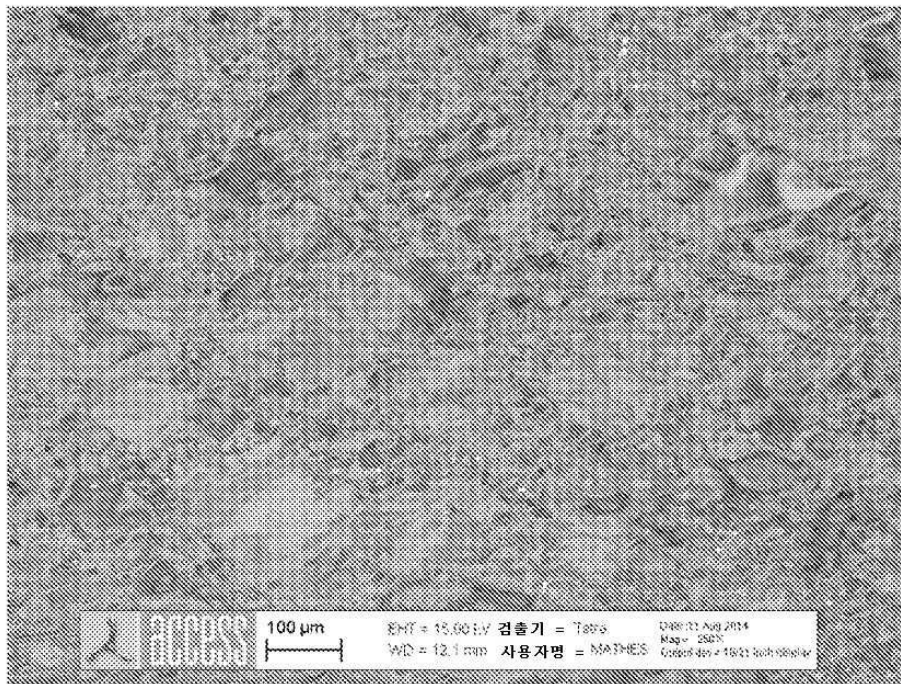
- [0045] 동일한 방식으로, 크롬 산화물, 니오븀 산화물, 알루미늄 분말 및 $KClO_4$ 를 진공 용기에서 위와 같이 혼합하여 테르밋 혼합물을 형성함으로써 크롬 니오븀 마스터 합금을 제조하였다. 테르밋 혼합물을 감압 하에 점화하고 고형화하고 냉각하여 10ppm 미만의 질소를 갖는 크롬 니오븀 합금을 수득하였다.
- [0046] 원래의 충전물 40.3kg을 니켈 0.40kg 및 철 0.30kg과 함께 진공 유도로 내의 알루미늄 산화물/마그네슘 산화물 도가니 내로 로딩하였다. 시스템을 0.1mbar 미만의 압력으로 배기하고 전원을 켜다. 용융이 완료된 후, 전술한 바와 같이 제조된 저질소 크롬 9.7kg 및 저질소 크롬 니오븀 합금 4.5kg을 첨가하여 용융시켰다. 상기 첨가된 저질소 물질의 완전한 용융 후, 온도를 1460℃로 상승시키고 티타늄 0.57kg 및 알루미늄 0.10kg을 첨가하여 용융시켰다. 그 다음, 니켈 마그네슘(15% mg) 0.40kg을 첨가하여 용융시키고, 모든 첨가된 물질의 용융 완료 후, 용융물의 온도를 1460℃의 출탕 표적으로 조절하고, 용융된 덩어리를 주괴 몰드로 출탕시키고, 안전하게 취급될 수 있을 때까지 고형화되고 냉각되도록 하였다. 그 후, 주괴를 진공 아크 재용융로에서 재용융시키고, 재가열로에서 균질화되도록 한 다음, 3×3인치 바(bar)로 단조하였다. 실시예 1과 같이, 바로부터 샘플을 수득하고 마감하여 실시예 1에서 사용된 바와 같은 에너지 분산형 분광계가 장착된 주사 전자 현미경으로 분석하였다. 샘플은 0.8ppm 질소(샘플 2개의 평균)를 함유하는 것으로 확인되었다. 합금 718 중의 티타늄 질화물의 용해도 한계는 5ppm이므로, 당해 실시예에서 제조된 초합금은 본질적으로 질화물을 함유하지 않는다는 결론이 내려진다.
- [0047] 본 발명의 실시형태의 파라미터의 다수의 변형은 당해 분야의 숙련자에게 명백할 것이고 여전히 이의 유익을 얻으면서 사용될 것이다. 따라서, 본 발명은 본 명세서에 기재된 특정한 실시형태로 한정되지 않는다는 점을 강조한다.

도면

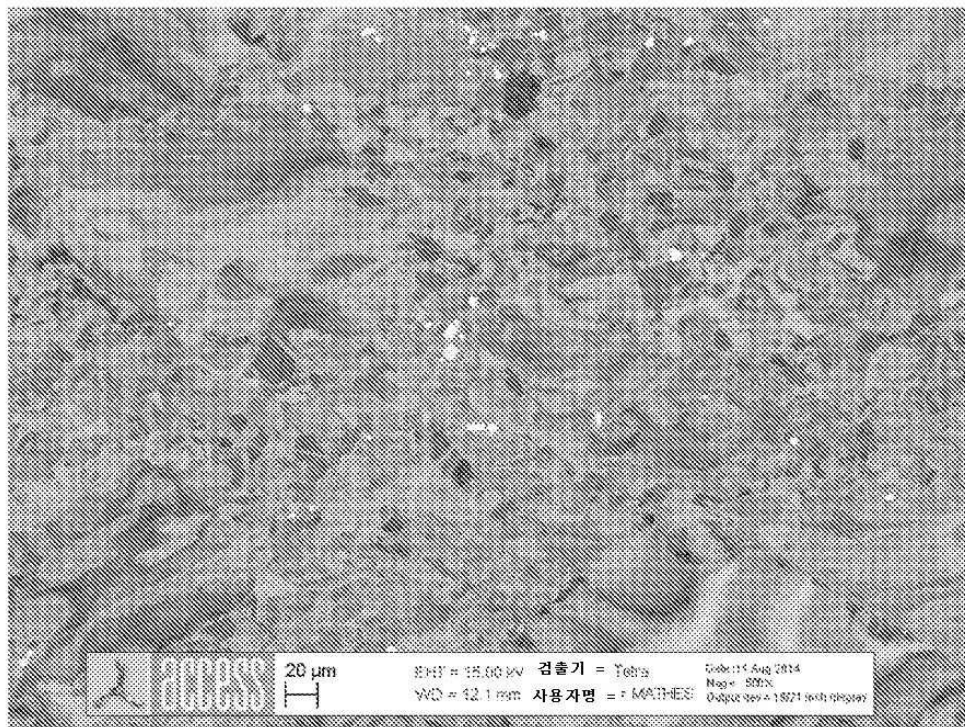
도면1



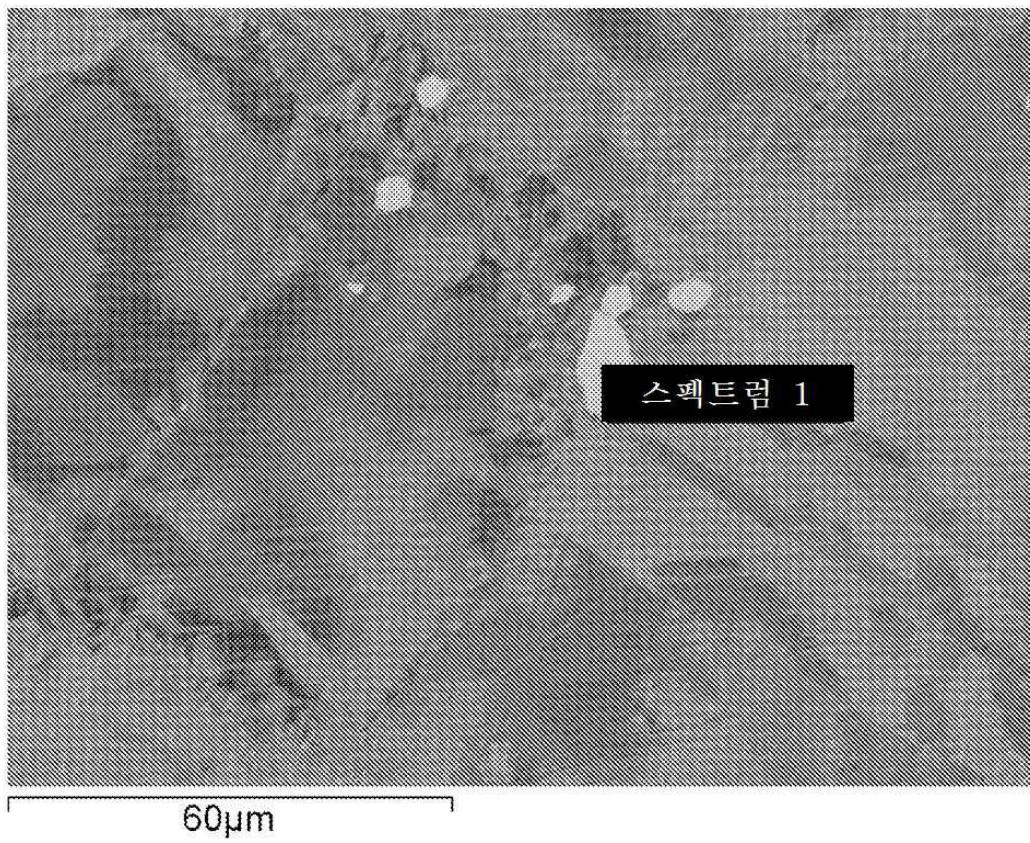
도면2



도면3



도면4



도면5

