



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0046779
(43) 공개일자 2018년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/06 (2006.01) C21D 1/18 (2006.01)
C21D 7/02 (2006.01) C22C 38/48 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 38/06 (2013.01)
C21D 1/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0142369
(22) 출원일자 2016년10월28일
심사청구일자 없음
기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
홍현욱
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 205동 60
2호 (반림동, 트리비아아파트)
박현화
경상남도 함안군 칠원읍 원서로 89-21, 105동 30
1호 (칠원동성아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충정

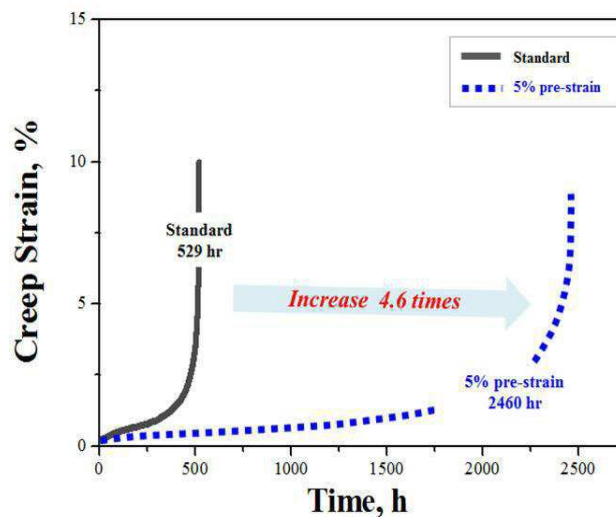
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법 및 그에 의한 오스테나이트계 스테인리스강

(57) 요약

본 발명은 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법 및 그에 의한 오스테나이트계 스테인리스강에 관한 것으로, 상세하게는 오스테나이트계 스테인리스강의 표면에 알루미늄 산화층이 형성됨으로써, 기존의 크롬 산화막(Cr_2O_3) 보다 높은 산화 안정성을 가지며, 3 ~ 10 %의 가공량으로 냉간가공의 이력(전위생성 유도)으로 고온 사용 중에 미세한 NbC(니오븀 탄화물)가 높은 분율로 다량 석출되어 크리프 수명을 향상시키도록 하는 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법 및 그에 의한 오스테나이트계 스테인리스강에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C21D 7/02 (2013.01)
C22C 38/48 (2013.01)
 C21D 2211/001 (2013.01)
 C21D 2211/004 (2013.01)

이태호

경남 창원시 마산회원구 내서읍 호원로 359, 213동
 101호

(72) 발명자

강전연

경남 창원시 성산구 대암로 171번길 26

하현영

경남 창원시 성산구 중앙대로 104동 522호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016-0062

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구사업명 재료연구소 주요사업 위탁

연구과제명 철계 내열합금의 고온 기계적 특성 향상을 위한 미세조직 설계 및 제어

기 여 율 1/1

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

탄소(C) 0.03 ~ 0.12 중량%, 크롬(Cr) 13 ~ 18 중량%, 니켈(Ni) 18 ~ 30 중량%, 알루미늄(Al) 2 ~ 3 중량%, 니오븀(Nb) 0.5 ~ 1.5 중량%, 및 잔부는 철(Fe)과 불순물을 첨가한 후 오스테나이트 영역의 온도에서 용체화 처리하는 단계(S10);

상기 용체화 처리 이후 실온까지 수냉 열처리하여 오스테나이트계 스테인리스강을 수득하는 단계(S20);

상기 오스테나이트계 스테인리스강을 3 ~ 10 %의 가공량으로 냉간가공을 하는 단계(S30); 및

상기 냉간가공 이후 700 ~ 900 °C 온도범위에서 표면을 공기 분위기 하에 가열하는 단계(S40);를 포함하는 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 오스테나이트 영역의 온도는 1150 ~ 1300 °C인 것을 특징으로 하는 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 수냉 열처리는 100 ~ 500 °C/초 냉각속도로 수행되는 것을 특징으로 하는 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단계(S40) 과정 중에 입내(transgranular)에서 미세 NbC(니오븀 탄화물) 석출을 유도하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 미세 NbC(니오븀 탄화물)는 30 ~ 50 nm의 크기를 갖는 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 미세 NbC(니오븀 탄화물)는 0.4 ~ 0.6의 분율을 갖는 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 제조방법에 따른 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 오스테나이트계 스테인리스강은 1,000 내지 3,000 시간의 크리프 파단 수명을 갖는 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법 및 그에 의한 오스테나이트계 스테인리스강에 관한 것으로, 상세하게는 오스테나이트계 스테인리스강의 표면에 알루미늄 산화층이 형성됨으로써, 기존의 Cr_2O_3 산화막 보다 높은 산화 안정성을 가지도록 하는 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법 및 그에 의한 오스테나이트계 스테인리스강에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적인 철계 내열합금의 경우 600 ~ 650 °C 범위에서 운용되고 있으나, 최근 고효율 저공해 발전설비의 필요성이 대두되는 가운데 700 °C 이상의 고온과 30 MPa 이상의 고압에서 운용되는 HSC(Hyper Super Critical)급 화력발전의 경우 고온 특성이 우수한 Ni가 함유된 초내열합금의 사용이 고려되고 있다.

[0003] 그러나, 고가의 Ni함유와 제작 공정이 어렵다는 단점 때문에 오스테나이트계 내열합금의 산화저항성 및 고온기계적 특성 향상이 요구되는 실정이다.

[0004] 상기 합금의 제조 및 가공에 적용되는 종래의 열처리 공정은 통상적으로 고온영역에서 용체화 처리(1,100 ~ 1,250 °C/1시간) 후에 수냉(50 °C/초 이상)을 한다. 상기 열처리 공정은 열간압연 혹은 냉간 가공 후 용체화 처리 공정에서 소재 내의 석출물[예를 들어 NbC, NiAl, Laves-($\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Nb})$)]을 용해, 고용시키고 편석을 제거시켜 미세조직을 균질화시키는 것이 그 목적이나, 780 °C의 온도에서 80 MPa의 응력으로 크리프 시험 시 도 1에서 보는 바와 같이, 결정립계 및 용체화 온도에서 용해되지 않고 잔류한 정출상인 primary NbC에서 균열이 발생하는 것을 관찰하였다.

[0005] 따라서, 본 발명에서는 오스테나이트계 스테인리스강의 표면에 알루미늄 산화층이 형성되어 Cr_2O_3 산화막 보다 높은 산화 안정성을 가지도록 하는 스테인리스강에 대해 냉간가공 공정을 수행함으로써, 고온 사용 시 미세한 석출물이 다량 석출되어 크리프 특성을 향상시킬 수 있는 기술을 개발하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제10-2003-0082387호(2003.10.22)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 것으로, 오스테나이트계 스테인리스강의 표면에 알루미늄 산화층이 형성됨으로써, 기존의 Cr_2O_3 산화막 보다 높은 산화 안정성을 가지도록 하는 알루미늄 산화층을 포함하는 오

스테나이트계 스테인리스강의 제조방법 및 그에 의한 오스테나이트계 스테인리스강을 제공하는데 목적이 있다.

[0008] 또한, 본 발명은 3 ~ 10 %의 가공량으로 냉간가공을 함으로써, 상기 냉간가공의 이력(전위생성 유도)으로 고온 사용 중에 미세한 NbC가 높은 분율로 다량 석출되어 크리프 특성을 향상시키도록 하는 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법 및 그에 의한 오스테나이트계 스테인리스강을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 측면에 따른 알루미늄 산화층(Al_2O_3)을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법은 탄소(C) 0.03 ~ 0.12 중량%, 크롬(Cr) 13 ~ 18 중량%, 니켈(Ni) 18 ~ 30 중량%, 알루미늄(Al) 2 ~ 3 중량%, 니오븀(Nb) 0.5 ~ 1.5 중량%, 및 잔부는 철(Fe)과 불순물을 첨가한 후 오스테나이트 영역의 온도인 1150 ~ 1300 °C에서 용체화 처리를 하는 단계(S10)와, 상기 용체화 처리 이후 실온까지 수냉 열처리하여 오스테나이트계 스테인리스강을 수득하는 단계(S20)와, 상기 오스테나이트계 스테인리스강을 3 ~ 10 %의 가공량으로 냉간가공을 하는 단계(S30), 및 상기 냉간가공 이후 700 ~ 900 °C 온도범위에서 표면을 공기 분위기 하에 가열하는 단계(S40)를 포함할 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 단계(S40) 과정 중에 입내(transgranular)에서 미세 NbC(니오븀 탄화물) 석출을 유도하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 아울러, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 알루미늄 산화층(Al_2O_3)이 포함된 오스테나이트계 스테인리스강을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0012] 상기와 같이 본 발명에 따른 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법 및 그에 의한 오스테나이트계 스테인리스강은 기존의 Cr_2O_3 산화막 보다 높은 산화 안정성을 가지는 효과가 있다.

[0013] 또한, 본 발명에 따른 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법 및 그에 의한 오스테나이트계 스테인리스강은 3 ~ 10 %의 가공량으로 냉간가공을 함으로써, 상기 냉간가공의 이력(전위생성 유도)으로 고온 사용 중에 미세한 NbC가 높은 분율로 다량 석출되어 크리프 특성을 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 종래의 오스테나이트계 스테인리스강의 780 °C에서 80 MPa 응력으로 크리프 시험 후 균열 거동에 대한 미세조직을 나타낸 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 이미지이다.

도 2는 본 발명의 일 측면에 따른 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법을 나타내는 플로우 차트이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 크리프 시험곡선이다(5% pre-strain : 실시예, standard : 비교예 1).

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 780 °C에서 80 MPa 응력으로 크리프 파단 시험 후 파단면 근처의 단면에 대한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 이미지이다(5% pre-strain : 실시예(c, d), standard : 비교예 1(a, b)).

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 780 °C에서 80 MPa 응력으로 크리프 파단 시험 후 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 이미지이다(5% pre-strain : 실시예(c, d), standard : 비교예 1(a, b)).

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 냉간가공량에 따른 미세조직 변화 모식도이다((a) : 0 % 냉간가공량(비교예 1), (b) : 2 % 냉간가공량(비교예 2), (c) : 5 % 냉간가공량(실시예), (d) : 15 % 냉간가공량(비교예 3)).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고

상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0018] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법은 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] 도 2는 본 발명의 일 측면에 따른 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법을 나타내는 플로우 차트이다.

[0021] 본 발명의 일 측면에 따른 알루미늄 산화층을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강의 제조방법은 탄소(C) 0.03 ~ 0.12 중량%, 크롬(Cr) 13 ~ 18 중량%, 니켈(Ni) 18 ~ 30 중량%, 알루미늄(Al) 2 ~ 3 중량%, 니오븀(Nb) 0.5 ~ 1.5 중량%, 및 잔부는 철(Fe)과 불순물을 첨가한 후 오스테나이트 영역의 온도인 1150 ~ 1300 °C에서 용체화 처리를 하는 단계(S10)와, 상기 용체화 처리 이후 실온까지 수냉 열처리하여 오스테나이트계 스테인리스강을 수득하는 단계(S20)와, 상기 오스테나이트계 스테인리스강을 3 ~ 10 %의 가공량으로 냉간가공을 하는 단계(S30), 및 상기 냉간가공 이후 700 ~ 900 °C 온도범위에서 표면을 공기 분위기 하에 가열하는 단계(S40)를 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 제조방법을 각 단계별로 나누어서 설명하면 다음과 같다.

[0025] 우선, 탄소(C) 0.03 ~ 0.12 중량%, 크롬(Cr) 13 ~ 18 중량%, 니켈(Ni) 18 ~ 30 중량%, 알루미늄(Al) 2 ~ 3 중량%, 니오븀(Nb) 0.5 ~ 1.5 중량%, 및 잔부는 철(Fe)과 불순물을 첨가한 후 오스테나이트 영역의 온도인 1150 ~ 1300 °C에서 용체화 처리를 하는 단계(S10)를 수행한다.

[0026] 본 발명의 오스테나이트계 스테인리스강의 화학조성을 설명하면 다음과 같다.

[0027] 1. 탄소(C) 0.03 ~ 0.12 중량%

[0028] 탄소는 주조성을 양호하게 하여, 고온 크리프 파단 강도를 높이는 작용이 있다. 상기 작용을 발휘하기 위해서는 탄소가 0.03 중량% 이상으로 함유되어야 하며, 탄소가 0.12 중량% 초과이면, 알루미늄 산화층을 형성하는 알루미늄의 이동이 억제되기 때문에, 오스테나이트계 스테인리스강의 표면부로의 알루미늄의 공급 부족이 발생되고, 알루미늄 산화층의 국부적인 끊어짐이 일어나, 알루미늄 산화층의 연속성이 손상된다. 또한, 2차 탄화물이 과잉하게 석출되기 때문에, 연성 및 인성이 저하되는 문제가 있다.

[0029] 2. 크롬(Cr) 13 ~ 18 중량%

[0030] 크롬은 내산화성, 내수증기 산화성, 내고온 부식성 등의 내식성 개선 작용을 가진다. 상기 작용을 발휘하기 위해서는 크롬은 13 중량% 이상으로 함유되어야 하며, 크롬이 18 중량% 초과이면 내식성은 많이 향상되나, 취약한 σ 상의 석출 조장 등의 조직 안정성이 저하되어 크리프 강도가 손상되는 문제가 있다.

[0031] 3. 니켈(Ni) 18 ~ 30 중량%

[0032] 니켈은 내산화성 및 금속 조직의 안정성의 확보에 필요한 원소이다. 니켈이 18 중량% 미만이면, 철의 함유량이 상대적으로 많아지는 결과, 기지상인 오스테나이트가 불안정하게 되며, 오스테나이트계 스테인리스강의 표면에 크롬-철 산화물이 생성되기 쉬워지기 때문에, 알루미늄 산화층의 생성이 저해되는 문제가 있으며, 니켈이 30 중량% 초과이면 비용상승을 초래할 뿐만 아니라, 크리프 강도의 저하되는 문제가 있다.

[0033] 4. 알루미늄(Al) 2 ~ 3 중량%

- [0034] 알루미늄은 오스테나이트계 스테인리스강의 표면에 알루미늄 산화층을 발생시키기 위해 원소이다. 알루미늄이 2 중량% 미만이면 오스테나이트계 스테인리스강의 표면에 이동하는 속도가 현저하게 느려져 상기 표면에 알루미늄 산화층(Al_2O_3)이 형성되는 속도보다 크롬 산화물(Cr_2O_3)이 먼저 형성되는 문제가 있으며, 알루미늄이 3 중량% 초과이면 연성 및 인성이 열화되는 문제가 있다.
- [0035] 5. 니오븀(Nb) 0.5 ~ 1.5 중량%
- [0036] 니오븀은 탄화물을 형성하기 쉬운 원소이며, 크리프 파단 강도를 향상시키는 작용이 있다. 니오븀이 0.5 중량% 미만이면 크리프 수명을 향상시킬 수 없으며, 니오븀이 1.5 중량% 초과이면 인성 및 용접성을 저하시키는 문제가 있다.
- [0037] 6. 본 발명의 오스테나이트계 스테인리스강의 잔부는 철(Fe)과 상기 이외의 불순물이며, 합금의 용제 시에 불가피적으로 혼입되는 인(P), 황(S) 그 외의 불순물은 이런 종류의 합금재에 통상 허용되는 범위이면 존재해도 상관없다.
- [0039] 상기 탄소(C) 0.03 ~ 0.12 중량%, 크롬(Cr) 13 ~ 18 중량%, 니켈(Ni) 18 ~ 30 중량%, 알루미늄(Al) 2 ~ 3 중량%, 니오븀(Nb) 0.5 ~ 1.5 중량%, 및 잔부는 철(Fe)과 불순물을 첨가한 후 오스테나이트 영역의 온도인 1,150 ~ 1,300 °C에서 1 ~ 3 시간 동안 용체화 처리를 한다.
- [0040] 상기 용체화 처리 중 1,150 °C와 1 시간 미만으로 열처리를 하면 오스테나이트계 스테인리스강의 응고과정 동안 불가피하게 생성되는 유해한 정출물, 석출물, 편석 등이 완전히 용해 혹은 제거되지 않는 있으며, 1,300 °C와 3 시간 초과로 열처리를 하면 미세조직이 조대화되어 고온 입계 균열이나 연성 저하를 일으키는 문제가 있다.
- [0041] 상기 용체화 처리는 합금원소를 고용체(固溶體)로 용해하는 온도 이상으로 가열하여 충분한 시간 동안 유지하고 급랭하여 과포화 고용체로 만들어 합금원소의 석출을 지지하는 조작을 말한다.
- [0043] 다음으로, 상기 용체화 처리 이후 실온까지 수냉 열처리하여 오스테나이트계 스테인리스강을 수득하는 단계(S20)를 수행한다.
- [0044] 상기 용체화 처리 이후 곧바로 물을 공급하여 100 ~ 500 °C/초 냉각속도로 실온까지 온도를 낮추면서, 오스테나이트계 스테인리스강을 수득한다. 냉각속도가 느려질수록 고온에서 NbC, $M_{23}C_6$ 탄화물들이 서냉중에 생성되어 조대화되기 때문에 고온강도에 저해된다. 이 때문에 가급적 냉각속도를 빠르게 하여 탄화물의 석출을 억제하고, 과포화 상태로 상온까지 만들어 후속 공정에서 가능한 미세 NbC 석출을 극대화 시켜야 한다.
- [0046] 그 다음, 상기 오스테나이트계 스테인리스강을 3 ~ 10 %의 가공량으로 냉간가공을 하는 단계(S30)를 수행한다.
- [0047] 상기 단계(S20)에서 수득된 오스테나이트계 스테인리스강은 3 ~ 10 %의 가공량으로 냉간가공을 할 수 있으며, 5 ~ 8 %의 가공량으로 냉간가공하는 것이 더 바람직하다. 본 발명은 3 ~ 10 %의 가공량으로 냉간가공을 함으로써, 고온 가열 혹은 사용 중에 재결정(recrystallization)을 하지 않는 범위 내에서 전위(dislocation)를 유도하여 크리프 수명을 크게 향상시킬 수 있다. 즉, 3 ~ 10 %의 가공량으로 냉간가공을 통해 미세 석출물인 NbC(니오븀 탄화물)이 높은 분율로 석출 유도를 촉진시켜 크리프 특성을 크게 개선할 수 있다.
- [0049] 마지막으로, 상기 냉간가공 이후 700 ~ 900 °C 온도범위에서 표면을 공기 분위기 하에 가열하는 단계(S40)를 수행한다.
- [0050] 상기 표면은 냉간가공 과정을 거친 오스테나이트계 스테인리스강의 표면을 말하며, 공기 분위기 하에 700 ~ 900 °C에서 상기 오스테나이트계 스테인리스강을 가열하면 상기 표면에 알루미늄 산화층(Al_2O_3)이 생성하고, 내부에는 이전의 냉간가공에 의해 미세 석출물인 NbC(니오븀 탄화물)가 높은 분율로 형성된다.
- [0051] 즉, 본 발명의 오스테나이트계 스테인리스강은 알루미늄이 2 ~ 3 중량%로 함유되어 고온에서 노출 시 오스테나이트계 스테인리스강의 표면에 크롬 산화물(Cr_2O_3)이 형성되는 대신, 알루미늄이 표면쪽으로 빠르게 이동(크롬보

다 알루미늄이 산화친화도가 높아 알루미늄이 먼저 표면쪽으로 확산하게 됨.)하여 표면을 치밀하게 형성하면서, 두께가 얇은 알루미늄 산화층(Al_2O_3)을 형성하게 된다.

[0052] 또한, 이전의 냉간가공에 의해 기지 내부에 유도된 전위들이 고온 가열되는 동안 미세 석출물인 NbC(니오븀 탄화물)의 핵생성 자리를 제공하여 높은 분율로 석출하게 된다. 여기에서, 본 발명의 오스테나이트계 스테인리스강을 고온에서 사용한다면 S40 단계(공기 분위기 하에 700 ~ 900 °C에서 상기 오스테나이트계 스테인리스강을 가열)를 생략할 수도 있다.

[0054] 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 알루미늄 산화층(Al_2O_3)이 포함된 오스테나이트계 스테인리스강을 제공함으로써, 기존의 크롬 산화막(Cr_2O_3) 보다 높은 산화 안정성을 가지며, 3 ~ 10 %의 가공량으로 냉간가공의 이력(전위생성 유도)으로 고온 사용 중에 미세한 NbC(니오븀 탄화물)가 높은 분율로 다량 석출되어 향상된 크리프 수명을 가지도록 한다.

[0056] < 실시예 > 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 산화층(Al_2O_3)이 형성된 오스테나이트계 스테인리스강의 제조

[0057] (S10) : 고주파 유도 용해로에 탄소(C) 0.1 중량%, 크롬(Cr) 15 중량%, 니켈(Ni) 20 중량%, 알루미늄(Al) 2.5 중량%, 니오븀(Nb) 1 중량%, 및 잔부는 철(Fe)과 불순물로 이루어진 오스테나이트계 스테인리스강을 오스테나이트 영역의 온도인 1,250 °C에서 1 시간 동안 용체화 처리를 하였다.

[0058] (S20) : 상기 용체화 처리 이후 오스테나이트계 스테인리스강에 곧바로 물을 공급하여 300 °C/초 냉각속도로 실온까지 온도를 낮추었다.

[0059] (S30) : 상기 수냉에 의해 최종 열처리 과정을 거친 오스테나이트계 스테인리스강에 5 %의 가공량으로 냉간가공하였다.

[0060] (S40) : 상기 단계(S30)에서 수득된 오스테나이트계 스테인리스강을 공기 분위기 하에 800 °C에서 1시간 가열하여 표면에 알루미늄 산화층(Al_2O_3)을 형성하였다. 또한, 내부에 미세한 NbC 탄화물 석출을 유도하였다.

[0062] < 비교예 1 ~ 3 > 냉간가공량에 따른 알루미늄 산화층(Al_2O_3)이 형성된 오스테나이트계 스테인리스강의 제조

[0063] 비교예 1 ~ 3은 냉간가공량에 따른 알루미늄 산화층(Al_2O_3)이 형성된 오스테나이트계 스테인리스강의 크리프 특성을 비교하기 위해 제조하였다.

[0064] 비교예 1은 실시예의 제조방법과 동일하게 수행하되, 단계(S40)에서 냉간가공을 하지 않았다(0 % 가공량의 냉간가공).

[0065] 비교예 2는 실시예의 제조방법과 동일하게 수행하되, 단계(S40)에서 2 %의 가공량으로 냉간가공을 하였다.

[0066] 비교예 3은 실시예의 제조방법과 동일하게 수행하되, 15 %의 가공량으로 냉간가공으로 하였다.

[0068] < 시험예 1 > 냉간가공의 유무에 따른 크리프 특성 평가

[0069] 실시예와 비교예 1에서 제조된 알루미늄 산화층(Al_2O_3)이 형성된 오스테나이트계 스테인리스강을 가지고 냉간가공의 유무에 따른 크리프 특성을 평가하였다.

[0070] 780 °C의 온도와 80 MPa의 응력의 조건하에 크리프 특성을 평가하였으며, 그 결과는 도 3 ~ 5에 나타내었다.

[0071] 도 3에서 보는 바와 같이, 실시예는 비교예 1에 비해 크리프 수명이 4.6 배 증가되었으며, 1 %의 크리프 변형에 필요한 시간도 4.7 배가 증가되었다. 이는 본 발명의 알루미늄 산화층(Al_2O_3)이 형성된 오스테나이트계 스테인리스강이 크리프 변형에 대한 저항성이 우수하며, 크리프 초반부터 파단까지 아주 느린 변형속도로 크리프가 진행됨을 확인하였다.

[0072] 도 4에서 보는 바와 같이, 비교예는 균열이 조대 NbC(니오븀 탄화물)에서 발생되었고, 실시예는 결정립계에서 발생하는 균열이 관찰되었다.

[0073] 실시예의 경우 입내(transgranular)의 강화가 일어난 것으로 사료되어 그 원인을 면밀히 고찰하고자 도 5에서 보는 바와 같이, 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)으로 관찰한 결과 비교예는 입계(grain boundary)에 약 0.3 μm 의 Laves상과 약 0.5 μm 의 B2상과 입내에서 Laves, B2상 뿐만 아니라 약 60 nm의 NbC 석출물이 관찰되었다.

[0074] 반면에, 실시예는 크리프 수명이 529 hr에서 2460 hr로 증가하였으므로 열 노출 시간이 길어지며 Laves상은 약 0.3 μm , B2상의 경우 약 0.7 μm 으로 다소 성장한 것을 알 수 있다.

[0075] 입내(transgranular) : 금속 또는 합금의 다결정 재료에서 방위(orientation)가 동일한 하나의 입자를 결정립(grain)이라고 정의되며, 결정립 내부를 의미.

[0076] 입계(grain boundary) : 금속 또는 합금의 다결정 재료에서 구조는 같으나, 방향이 서로 다른 2개의 결정 경계를 의미.

[0077] Laves상 : AB_2 형으로 조밀충전구조를 갖는 금속간 화합물(intermetallic compound)의 한 무리의 총칭.

[0078] B2상 : NiAl 으로 규칙화된 면심입방구조를 갖는 금속간 화합물(intermetallic compound)의 한 무리의 총칭.

[0080] < 시험예 2 > 냉간가공량에 따른 크리프 특성 평가

[0081] 실시예와 비교예 1 ~ 3에서 제조된 알루미늄 산화층(Al_2O_3)이 형성된 오스테나이트계 스테인리스강을 가지고 냉간가공량에 따른 크리프 특성을 평가하였고, 그 결과를 표 1과 도 6에 나타내었다.

표 1

구분	냉간가공량	크리프(780 $^{\circ}\text{C}$ / 80 MPa) 시험 후 미세조직				정량비교
		크리프 파단 수명(hr)	입내 미세 NbC 크기(nm)	입내 미세 NbC 분율(%)	재결정된 결정립 분율(%)	
실시예	5 %	2,460	~ 42	~ 0.57	0	0
비교예 1	0 %	529	~ 59	~ 0.28	0	0
비교예 2	2 %	613	~ 57	~ 0.31	0	0
비교예 3	15 %	648	~ 61	~ 0.34	8	8

[0083] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예에서 석출된 약 40 nm의 미세한 NbC들이 비교예 2와 3에 비해 높은 분율로 석출되어 전위의 움직임을 효과적으로 방해하고 있다.

[0084] 따라서, 실시예는 5 %의 냉간가공을 통해 입내에 전위(dislocation)가 형성되었으며, 이는 NbC와 같은 미세 석출물을 유도하여 입내를 보다 강화시켜 상대적으로 약한 결정립계에서 균열이 발생한다.

[0085] 도 6에서 보는 바와 같이, 비교예 1에 비해 비교예 2의 경우 냉간가공에 의한 전위 형성으로 입내 미세 NbC의 분율이 다소 증가하였으나, 상기 표 1에 보는 바와 같이, 크리프 수명이 크게 증가하지 않았다.

[0086] 그러나, 실시예는 입내 전위 형성을 통해 입내 미세 NbC가 크기를 유지한 채 다량 석출하였으며 이로 인해 크리프 수명이 4배가량 증가하였다. 반면에, 비교예 3은 과도한 전위집적으로 크리프 시험 초반에 재결정(recrystallization)이 발생하고, 입내 미세 NbC가 충분히 생성되지 않아 크리프 수명이 크게 향상되지 않았다.

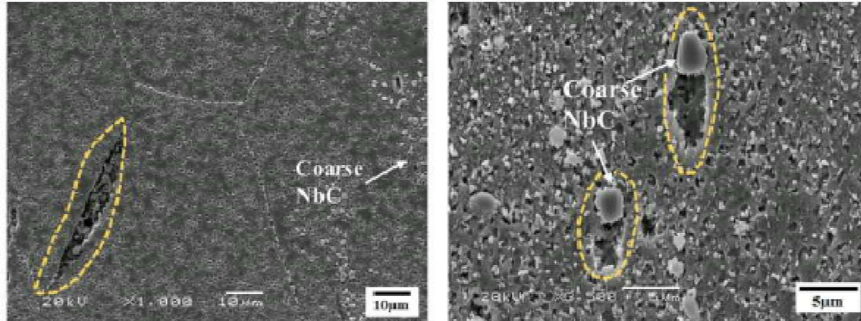
[0087] 따라서, 3 ~ 10 % 범위내의 냉간가공이 재결정을 하지 않는 범위 내에서 전위를 유도하여 크리프 수명을 크게 증가시키는 것을 확인하였다.

[0089] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에

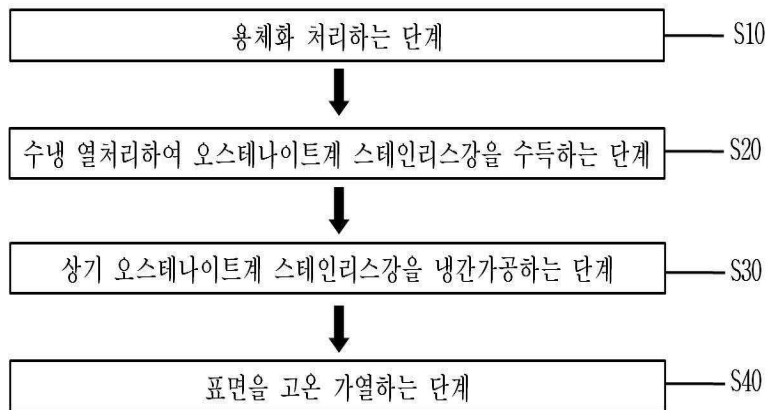
있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

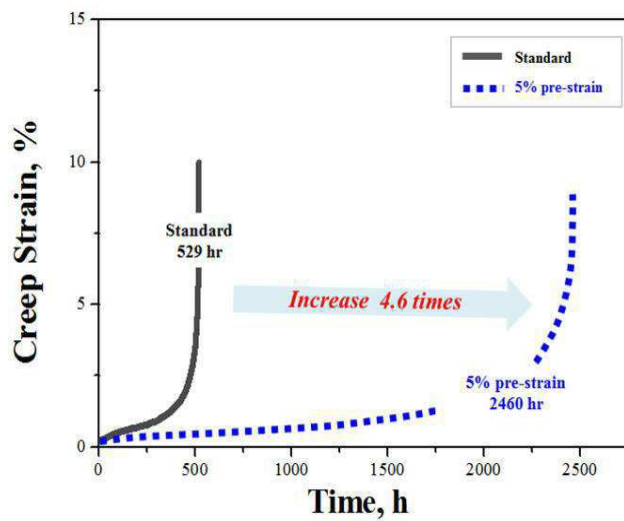
도면1



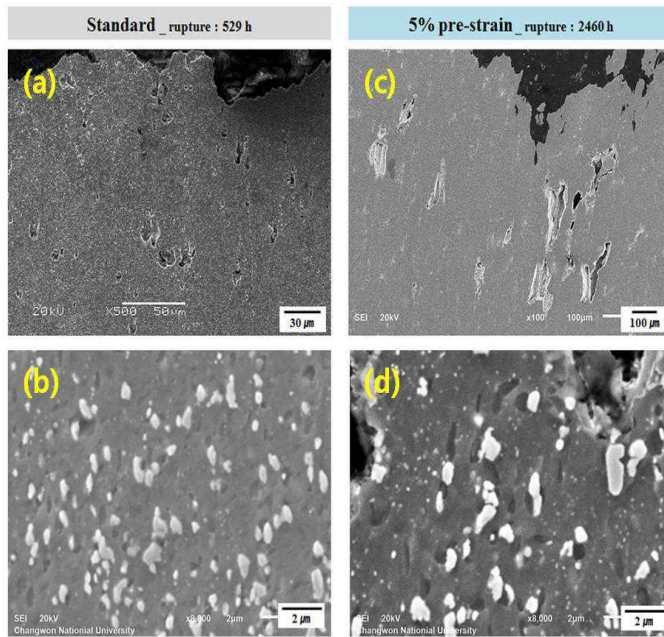
도면2



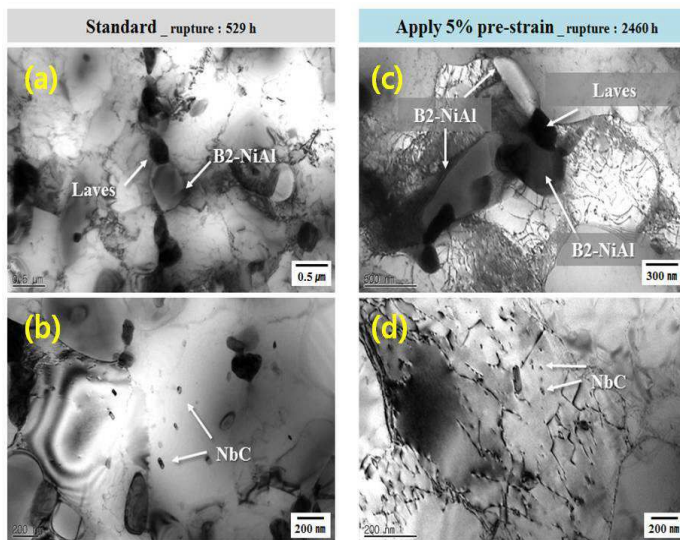
도면3



도면4



도면5



도면6

