

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <i>C23G 1/02</i> (2006.01)	(45) 공고일자 2006년09월13일 (11) 등록번호 10-0622775 (24) 등록일자 2006년09월04일
(21) 출원번호 10-2002-7014539 (22) 출원일자 2002년10월29일 번역문 제출일자 2002년10월29일 (86) 국제출원번호 PCT/US2001/024367 국제출원일자 2001년08월02일	(65) 공개번호 10-2003-0022112 (43) 공개일자 2003년03월15일 (87) 국제공개번호 WO 2002/12592 국제공개일자 2002년02월14일
(81) 지정국 국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 남아프리카,	AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨,
EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,	EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,
OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베넌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,	
(30) 우선권주장 09/633,508 (73) 특허권자 에이티아이 프로퍼티즈, 인코퍼레이티드 미국, 오레곤 97321-0580, 알바니, 1600 엔.이. 올드 살렘 로드 (72) 발명자 그루브, 존에프. 미국, 웨인바니아15068, 로어버웰, 3114 웨스트워쓰드라이브 프리츠, 제임스디. 미국, 웨인바니아16023, 카보트, 606 베어크리크로드 풀린스키, 로날드이. 미국, 웨인바니아15668, 무리빌레, 3315 세이디드라이브 (74) 대리인 강석용	2000년08월07일 미국(US)

강명구

심사관 : 이성준

(54) 오스테나이트 스테인레스강 내식성을 향상시키는 표면처리방법 및 제조품

요약

부식 개시 자리가 제거되거나 전통적인 방식으로 달성되는 것 이상으로 수가 감소되도록 강철의 표면에서 물질을 제거하는 단계를 포함한 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법이 발표된다. 강철 표면에서 물질의 제거는 동일한 강철에 대해 전통적인 산세척 조건보다 공격적인 조건 하에서 모래 분사, 연마 또는 산세척과 같은 공지방법으로 달성될 수 있다.

대표도

도 1a

명세서**기술분야**

본 발명은 오스테나이트 스테인레스강 처리방법 및 제조품에 관계한다. 특히 본 발명은 내식성을 향상시키는 오스테나이트 스테인레스강 처리방법 및 제조품에 관계한다. 본 발명은 본 방법에 의해 제조된 오스테나이트 스테인레스강 및 제조품에 관계한다. 본 발명은 내식성조각, 봉, 쉬이트, 주물, 플레이트, 관 등의 용도로 사용된다.

배경기술

다양한 조성의 강을 개발하여 고 내식성을 갖는 금속에 대한 필요가 해결되어 왔다. 염화물 공식 및 틈새 부식에 대해 내성이 있는 강철로 제조된 물품은 해수와 화학 처리 산업과 같은 서비스 환경에서 특히 중요하다. 초-오스테나이트 합금이라 칭하는 약 6중량% 몰리브덴을 함유한 Cr-Mo 스테인레스강이 이러한 공격성 환경에 사용하도록 개발되었다.

일반적으로 내식성 스테인레스강은 환경에 노출되는 표면의 화학 조성에 의해 조절된다. 스테인레스강 제조에 사용되는 개방된 공기 어닐링, 열처리 공정은 크롬-농후 산화물 스케일 아래에 금속 표면 근처에 크롬-고갈층을 생성한다. 이러한 표면의 제거의 실패는 스테인레스강의 내식성을 손상시킨다. 모래 분사나 연마와 같은 기계적 공정이 크롬-농후 산화물 스케일을 제거하는데 사용되어 왔다.

크롬-고갈층은 일반적으로 산세척과 같은 화학적 수단으로 제거된다. 산세척은 강철을 질산(HNO_3)과 불화수소산(HF) 수용액과 같은 수용액에 60분 미만의 일정 기간 동안 담그는 단계를 포함한다. 산세척 공정을 가속시키기 위해서 산성 용액은 상승된 온도, 특히 산성 용액이 고 휘발성이지 않는 온도에 유지된다. 고 내식성 스테인레스강은 느리게 산세척 되어 크롬-고갈층 제거를 어렵게 하므로 특별한 주의가 필요하다.

지금 까지는 비교적 묽은 산성 용액을 사용하여 스테인레스강을 산세척 하는 것이 바람직하다고 간주되었다. 그 이유는 제강 시설이 대체로 다양한 합금을 제조하며 많은 스테인레스 합금은 더욱 공격적인 산세척 용액에 견딜 수 없거나 크롬-고갈층을 제거하는데 더욱 공격적인 산세척 용액을 필요로 하지 않기 때문이다. 게다가 더욱 강한 산성 용액의 취급 및 처리는 더욱 엄격한 산업안전 및 환경 조절을 필요로 한다. 따라서 비교적 묽고 비-공격성인 산세척 용액이 스테인레스강의 내식성 향상에 사용되었다. 스테인레스강에 산세척된 스테인레스강에 비해 향상된 내식성을 제공하기 위해서 합금 조성을 변화시킬 필요가 있다. 예컨대 스테인레스강의 크롬이나 몰리브덴 함량 증가는 스테인레스강의 내식성 향상을 위해 사용되었다. 그러나 스테인레스강에서 크롬, 몰리브덴 및 기타 내식성 향상 합금 원소 함량의 증가는 합금 비용을 증가시키고 제조공정의 변화를 요구한다. 따라서 강철의 화학 조성을 변화시키지 않으면서 스테인레스강의 내식성을 향상시킬 방법이 필요하다.

도면의 간단한 설명

도1a-1d는 전통적인 방식으로 제조되고 산세척된 UNS N08367 합금에 대해 다양한 온도에서 수행된 볼트 연결된 다중 틈새 테스트, TC Cor2틈새 테스트 결과를 보여준다.

도2는 전통적인 방식으로 제조되고 산세척된 UNS N08367 합금 표면의 주사전자현미경사진이다.

도3a-3d는 본 발명의 방법에 의해 내식성 향상 처리를 한 이후 UNS N08367 합금에 대해 다양한 온도에서 수행된 볼트 연결된 다중 틈새 테스트, TC Cor2틈새 테스트 결과를 보여준다.

도4는 본 발명의 방법에 의해 내식성 향상 처리를 한 이후 UNS N08367 합금 표면의 주사전자현미경사진이다.

도5는 ASTM G 150테스트 수행 이후 전통적인 방식으로 제조되고 산세척된 UNS N08367 합금 표면의 주사전자현미경 사진이다.

도6은 ASTM G 150테스트 수행 이후 본 발명의 방법에 의해 내식성 향상 처리를 한 이후 UNS N08367 합금 표면의 주사전자현미경사진이다.

도7은 ASTM G 150테스트 수행 이후 본 발명의 방법에 의해 내식성 향상 처리를 한 이후 UNS N08367 합금 표면의 주사전자현미경사진이다.

도8은 산세척 용액에서 HNO_3 에 대한 HF의 중량%비율에 대해서 $43^\circ\text{C}(110^\circ\text{F})$ 이상의 CCCT를 달성하는데 필요한 산세척시간(분) 그래프이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법과 제조된 물품에 관계한다. 이 방법은 적어도 강철의 표면에서 충분한 물질을 제거하여 표면상에 존재하는 부식 개시 자리가 제거되거나 전통적인 오스테나이트 스테인레스강 처리로 달성되는 것 이상으로 수가 감소된다. 강철 표면에서 물질의 제거는 모래 분사, 연마 또는 산세척과 같은 공지방법으로 달성될 수 있다. 산세척은 동일한 강철에 대해 전통적인 산세척 조건보다 공격적인 조건(더 강한 산세척 용액이나 더 오랜 산세척 시간) 하에서 일어난다. 오스테나이트 스테인레스강 제조에 본 발명의 적용은 전통 방식으로 처리된 동일 화학 조성의 강철에 비해 탁월한 내식성을 제공한다. 본 발명의 방법은 전통 방식으로 처리된 동일 화학 조성의 강철에 비해 13.5°C 이상의 임계 틈새 부식 온도(CCCT)를 갖는 오스테나이트 스테인레스강을 제공한다. UNS N08367과 같은 6% 몰리브덴 오스테나이트 스테인레스강(Allegheny Ludlum Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania에서 AL-XN 및 AL-6XN PLUS로 시판되는)의 경우에 CCCT에서 13.5°C 의 증가는 크롬 함량에서 4중량% 이상의 증가나 몰리브덴 함량에서 1.2중량% 증가에 대응한다. 본 발명의 방법은 합금 첨가제 함량 증가와 관련된 비용 증가 및 상 안정성 문제가 없다.

그러므로 본 발명은 강철의 화학 조성을 변화시키지 않으면서 오스테나이트 스테인레스강의 내식성을 크게 경제적으로 향상시키는 방법을 제공한다.

본 발명은 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법과 제조된 물품에 관계한다. 이 방법은 적어도 강철의 표면에서 충분한 물질을 제거하여 표면상에 존재하는 부식 개시 자리가 제거되거나 전통적인 오스테나이트 스테인레스강 처리로 달성되는 것 이상으로 수가 감소된다. 강철 표면에서 물질의 제거는 모래 분사, 연마 또는 산세척과 같은 공지방법으로 달성될 수 있다.

본 발명을 UNS N98367 스테인레스강, 6중량%의 몰리브덴을 함유한 오스테나이트 스테인레스강에 적용한 다음 테스트 결과는 본 발명의 장점을 보여준다. 본 발명의 방법은 강철 표면에서 부식이 개시될 수 있는 자리의 수를 감소시키거나 제거함으로써 내식성을 향상시킨다. 강철 제조 이후나 동안에 본 발명의 방법을 적용하여 오스테나이트 스테인레스강의 내식성을 향상시킬 수 있다.

본 발명은 특히 부식 환경에 사용될 오스테나이트 스테인레스강의 내식성을 향상시키는데 유리하다. 이러한 용도에 사용될 오스테나이트 스테인레스강은 20-40중량%니켈, 14-24중량%크롬, 4-12중량% 몰리브덴을 포함한다. 이러한 강철 UNS N08367의 조성이 표1에 제시된다.

표 1

UNS N08367의 조성

화학원소 Typical(중량%) ASTM/ASME(중량%)		
C	0.02 0.03 max	
Mn	0.40 2.00 max	
P	0.02 0.04 max	
S	<0.001 0.03 max	
Si	0.40 1.00 max	
Cr	20.5 20.00-22.00	
Ni	24.0 23.50-25.50	
Mo	6.20 6.00-7.00	
N	0.22 0.18-0.25	
Cu	0.20 0.75 max	
Fe	나머지 나머지	

스테인레스강의 상대적 공식에 대한 내성은 공식 내성 당량수(PRE_N)를 사용하여 합금 조성에 대해 상관 될 수 있다. PRE_N 은 조성에 기초하여 염화물 유도된 국지적 부식 공격에 대한 스테인레스강의 내성을 예측한다. PRE_N 계산을 위한 방정식 중에서 널리 허용되는 방정식1은 아래와 같다:

$$\text{방정식1: } (\text{PRE}_N) = (\text{Cr 중량\%}) + 3.3(\text{Mo 중량\%}) + 30(\text{N 중량\%})$$

따라서 표1에 제시된 전형적인 UNS N08367 조성물은 47.5의 PRE_N 을 가지며 최대 PRE_N 은 52.6이다.

본 발명의 방법 내에 있는 처리를 겪은 동일한 합금과 전통적 방식으로 처리된 UNS N08367 합금의 내식성 차이를 비교하기 위해서 합금 샘플이 테스트 되어서 TC Cor2 틈새 테스트를 사용한 CCCT를 측정한다. 이 테스트는 강철 제품이 심한 부식성 분야에 적합한지 여부를 위해 사용된다. TC Cor2 틈새 테스트는 볼트 연결된 다중 틈새 테스트로 잘 알려진 시험이다. 이 테스트는 강철 샘플을 72시간 10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에 노출시킨다. ASTM G78기준에 따라 Delrin 와셔가 테스트 샘플에 볼트 연결되어 샘플 표면에 인위적인 틈새를 생성한다. 와셔를 샘플 표면에 조이기 위해서 58인치-파운드의 토크를 적용한 이후에 TC Cor2 틈새 테스트가 수행된다. 틈새 공격 한계 온도를 결정하기 위해서 넓은 온도에 걸쳐서 샘플이 테스트 된다. 플레이트 샘플을 사용하여 샘플의 중량 손실이 0.0002g/cm^2 이상이거나 부식 공격의 깊이가 0.0015인치 이상이면 틈새 공격이 존재하는 것으로 간주된다.

오스테나이트 스테인레스강의 경우 TC Cor2 틈새 테스트 결과는 합금 조성을 기초로 예견될 수 있다. 방정식2는 합금 조성에 기초하여 TC Cor2 틈새 테스트의 CCCT결과를 예측하기 위한 방정식이다.

$$\text{방정식2: } \text{CCCT}(\text{°C}) = 3.2(\text{Cr 중량\%}) + 7.6(\text{Mo 중량\%}) + 10.5(\text{N 중량\%}) - 88.5$$

이 방정식은 ASTM G48 기준의 방정식과 유사하지만 TC Cor2 틈새 테스트가 ASTM 방법D 기준에서 발표된 틈새 테스트 보다 더 공격적인 사실을 고려하도록 변형된다. 따라서 방정식2에 따르면 47.5의 PRE_N 을 갖는 UNS N08367 합금은 27°C(80.6°F)의 CCCT를 갖는 것으로 예견된다.

TC Cor2 틈새 테스트가 전형적인 처리 조건 하에서 밀 어닐링 및 산세척을 포함하여 전통적인 방식으로 처리된 UNS N08367 강철 샘플에 대해 실시되었다. 32.2°C(90°F)-46°C(115°F)의 온도에서 TC Cor2 틈새 테스트의 결과가 도1a-1d에 도시된다. 32.2°C(90°F)만큼 낮은 온도에서 수행된 것을 포함하여 모든 온도에서 실패가 나타난다. 이 결과는 방정식2에서 예견된 것과 일치한다.

도2는 전통적인 방식으로 처리된 UNS N08367 강철의 표면을 보여준다. ASTM G150테스트 이후에 전통적으로 제조된 샘플 표면에 대한 부식 공격이 도5의 SEM에 나타난다. 도5의 밀 표면은 매우 활성적인 표면 상태가 강철 표면에 존재하는 것으로 나타난다. 이러한 공격 형상은 더욱 활성적인 표면 상태가 합금의 내식성에서 약한 링크로 작용함을 보여준다.

도3a-3d는 본 발명에 의해 달성된 향상된 내식성을 보여준다. 이 경우에 강철 표면이 모래 분사되고 단 시간에 약간으로 가볍게 산세척 된다. 산세척 용액은 10.02%HNO₃/1.16%HF(산%=[산의 g/100ml의 용액])이고 산세척 용액 온도는 140°F이고 강철은 3분간 노출된다. 이러한 표면 처리는 단지 산세척된 시편에 비해서 내식성을 크게 향상시킨다. 모래 분사되고 산세척된 시편은 평가된 최고 온도이고 UNS N08367강철 조성을 갖는 강철의 경우 방정식2에 의해 예견된 CCCT 결과인 27°C(80.6°F)보다 꽤 높은 48.8°C(120°F)에서 TC Cor2 틈새 테스트를 통과한다.

도4에서 모래 분사된 표면과 산세척된 표면은 이전 밀-산세척된 표면의 증거가 없이 완전 마모된다. 도4의 결과는 모래 분사에 의해 발생된 향상된 내식성이 최초 밀 표면에 존재하는 부식 개시 자리의 제거와 관련될 수 있음을 보여준다.

본 발명에 의해 달성된 향상된 내식성의 추가 테스트가 전기화학적 임계 공식 온도(ECPT)를 결정하기 위한 ASTM G 150 테스트 절차를 사용하여 수행된다. ECPT는 염화물 공식에 대한 합금 내성의 등급을 매기는 가장 민감한 방법이다. 이 테스트는 시편 및 테스트 용액의 온도가 분당 1°C의 속도로 증가되는 동안 강철 샘플을 700mV(SCE에 대해)의 일정한 전위에 유지하는 과정을 포함한다. Gamry CMS 110 임계 공식 테스트 시스템을 사용하여 Gamry Flex Cell에서 측정이 수행된다. 테스트에 사용된 전해질은 1M NaCl로 구성되고 테스트 동안 셀에 99.99%질소 가스가 주입된다. ECPT는 전류가 100μA/cm²이상으로 증가하고 이 한계 전류밀도 이상에서 60초간 체류하는 온도로 정의된다.

(1)전형적인 산세척,(2)모래 분사 및 산세척(3분간 140°F에서 10.02%HNO₃/1.16%HF용액으로), 또는 (3)연마(240 grit) 및 산세척을 시킨 이후에 UNS N08367 합금 샘플의 ECPT가 테스트 된다. 결과는 표2에 제시된다.

표 2

ECPT 테스트 결과

표면처리 ECPT

산세척 173°F(78.5°C)

모래분사 및 산세척 184°F(84.5°C)

연마 및 산세척 191°F(88.2°C)

이러한 결과는 TC Cor2 틈새 부식 결과와 상통한다. 산세척된 밀 표면은 최저 내성(최저 ECPT)을 보인다. 반면에 밀 표면이 모래 분사 및 산세척되거나 연마 및 산세척되면 내식성이 향상된다. 부식 공격 개시 자리가 식별될 수 있는지를 알아보기 위해서 ECPT결과 획득에 사용된 샘플이 SEM으로 검사된다. 산세척된 샘플 표면상의 공격이 도5에 도시된다. 개시 자리는 우선 공격을 받아서 매우 이상한 에칭 패턴을 가져오는 지역으로 구성된다. 공격의 형상은 강철 내식성에서 약한 링크 작용을 하는 더욱 활성적인 표면 상태의 존재를 나타낸다.

표면이 모래 분사 및 산세척된 본 발명의 처리된 표면상의 부식공격 자리가 도6에 도시된다. 이러한 자리는 고립된 각이진 피트-형 공동으로 구성된다. 본 발명의 또 다른 측면에 따라 처리된 강철 표면의 SEM이 도7에 도시된다. 도7에서 산세척된 시편의 표면은 표면 전체에 넓게 분포된 구형 피트를 갖는다. 시편상의 널리 확산된 피트의 이유는 샘플이 많은 공격 자리를 생성하는 더 높은 온도에 노출되기 때문이다.

이러한 결과는 공격의 형상이 강철 표면의 처리에 달려있음을 보여준다. 전형적으로 생성된 강철 표면은 강철 내식성에서 약한 링크 작용을 하는 더욱 활성적인 표면 상태를 갖는 것으로 나타난다. 이러한 표면 상태가 공격 받으면 일련의 동심원 링을 닮은 매우 이상한 에칭 패턴을 생성한다. 모래 분사와 연마는 이러한 표면 상태를 제거하는 방법이다. 본 발명자는 본 방법에 의해 이러한 표면 상태의 출현을 제거 또는 감소시키는 것이 전통적인 방식으로 강철을 처리하여 달성되는 것 보다 향상된 내식성을 갖는 처리된 표면을 제공함을 보여주었다.

보래 분사나 연마가 강철의 내식성 향상에 사용될 수 있을지라도 이러한 공정은 제조비용 및 전달시간에 상당한 영향을 줄 수 있다. 그러므로 비교적 공격적인 산세척 공정의 사용은 개선된 내식성 달성을 여부를 결정한다. 다양한 산세척 용액과 노출 시간을 사용하여 여러 실험이 수행되었다. 이러한 테스트가 HNO_3 및 HF를 포함한 산성 수용액을 사용하여 수행될지도 황산과 염산과 같은 다른 산이 본 발명에 사용될 수 있다. 표3의 TC Cor2 테스트 결과에서 온화한 용액(3분간 140°F에서 10.02% HNO_3 /1.16%HF용액)에서 짧은 산세척은 내식성을 크게 향상시키지 않음을 알 수 있다.

표 3

TC Cor2 테스트-단기간/온화한 산세척

테스트 온도=46°C(115°F)

샘플 중량수실(grams/cm³) 가장 깊은 틈새 비고

1 0.0149* ~0.048** 40개중 37개미만 공격받음

2 0.0215* ~0.048** 40개중 39개미만 공격받음

3 0.0085* ~0.048** 40개중 36개미만 공격받음

4 0.0132* ~0.048** 40개중 31개미만 공격받음

5 0.0078* ~0.048** 40개중 33개미만 공격받음

6 0.0124* ~0.048** 40개중 38개미만 공격받음

7 0.0097* ~0.048** 40개중 40개미만 공격받음

8 0.0200* ~0.048** 40개중 39개미만 공격받음

* 은 실패를 나타낸다.

표3의 각 샘플은 46°C(115°F)TC Cor2 테스트에서 실패 하였다. 이것은 방정식2에서 예견되며, UNS N08367 합금의 경우 단지 27°C(80.6°F)의 CCCT가 예견된다.

전통적인 방식으로 물질을 처리할 때 사용된 조건보다 더 공격적인 산세척 조건 하에서 TC Cor2 테스트가 수행되었다. 실험결과는 표4에 요약된다.

표 4

TC Cor 2 테스트 결과 : 가변적 산세척 조건

번호	세척 용액*	산세척 온도	산세척 시간	CCCT 결과
1	7.2% HNO ₃ /3.4% HF	140°F	20 분	CCCT < 43°C
2	7.2% HNO ₃ /3.4% HF	140°F	40 분	CCCT < 43°C
3	7.2% HNO ₃ /3.4% HF	140°F	120 분	CCCT = 43°C
4	7.2% HNO ₃ /3.4% HF	140°F	420 분	CCCT = 46°C
5	4% HNO ₃ /5.5% HF	143°F	30 분	CCCT = 40.5°C
6	4% HNO ₃ /7.1% HF	147°F	30 분	CCCT = 38°C
7	4% HNO ₃ /7.1% HF	150°F	30 분	CCCT = 43°C
8	14% HNO ₃ /2.3% HF	140°F	60 분	CCCT = 40.5°C
9	14% HNO ₃ /2.3% HF	140°F	360 분	CCCT = 46°C
10	10% HNO ₃ / 6% HF	140°F	15 분	CCCT < 46°C
11	10% HNO ₃ / 6% HF	140°F	30 분	CCCT < 46°C
12	10% HNO ₃ / 8% HF	140°F	15 분	CCCT < 46°C
13	10% HNO ₃ / 8% HF	140°F	30 분	CCCT < 46°C
14	10% HNO ₃ /10% HF	140°F	15 분	CCCT < 46°C
15	10% HNO ₃ /10% HF	140°F	30 분	CCCT < 46°C

$$* \% 낮 = \frac{CCCT(\text{기준}) - CCCT(\text{용액})}{CCCT(\text{기준})} \times 100$$

공격적 산세척 결과 내식성이 향상된다. 표4에 포함된 산세척 시간, 온도 및 배치 화학의 다양한 조합은 47.5의 PRE_N을 갖는 UNS N08367 합금의 경우 방정식2에 의해 예견되는 27°C보다 매우 높은 CCCT를 산세척된 샘플에 제공한다(방정식2는 Cr, Mo 및 N의 최대 조성 범위에서 N08367 합금의 경우 37.7°C의 CCCT를 예측한다). 일부 샘플은 38°C, 40.5°C, 43°C(110°F) 및 46°C(115°F)만큼 높은 CCCT와 예측값에 비해 공식 내성의 큰 증가를 보인다. 위 방정식에 기초하여 CCCT에서 13.5~20°C 증가는 추가 4중량%크롬이나 1.2중량% 몰리브덴을 포함하도록 UNS N08367의 조성을 변경시켜 달성될 수 있다. 이러한 합금 추가의 비용은 제쳐두더라도 추가 합금 첨가에 의한 UNS N08367 합금의 내식성 증가는 상불안정성 때문에 실용적이지 않다.

본 방법을 더욱 연구하기 위해서 43°C(110°F)의 CCCT를 달성하는데 필요한 산세척 시간이 산세척 용액에서 HNO₃에 대한 HF의 중량%의 함수로서 도시된다. 결과는 도8에 도시된다. 그레프는 내식성 향상에 필요한 산세척 시간이 산세척 용액에서 HNO₃에 대한 HF의 중량%에 반비례함을 보여준다. 특히 43°C(110°F)의 CCCT를 달성하는데 필요한 최소 산세척 시간(분)이 $55(x)^{-1.0443}$ 이며, (x)는 산세척 용액에서 HNO₃에 대한 HF의 중량 비율이다. 상이한 조 화학에 대해 사용하기 위해 유사한 그레프가 전개될 수 있다.

본 발명은 전통적인 방식으로 처리하여 달성된 내식성에 비해 강철의 내식성을 향상시키기 위해서 오스테나이트 스테인레스강에 사용된다. 본 방법에 의해 처리된 오스테나이트 스테인레스강 샘플의 내식성은 전통적인 방식으로 처리하여 달성된 내식성에 비해 훨씬 크다. 따라서 본 발명은 동일한 화학 조성을 갖는 강철에서 예전에 달성되지 못한 내식성을 갖는 오스테나이트 스테인레스강과 이로 제조된 물품을 제공하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 방법은 오스테나이트 스테인레스강으로 조각, 봉, 플레이트, 쉬이트, 주물 및 관과 같은 물품 제조에 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음을 포함하는 오스테나이트 스테인레스 강의 내식성 향상 방법:

UNS N08367의 조성을 가지며, 강 표면의 제 1 임계 틈새 부식 온도는 x 보다 최대 5°C 만큼 큰 오스테나이트 스테인리스 강을 제공하는 단계; 및

상기 강 표면의 적어도 일부를 산 용액에서 산세척하여, 강 표면의 세척된 부위가 x보다 13.5°C 이상 큰 제 2 임계 틈새 부식 온도를 가지게 되는 단계,

여기서 x는 강의 조성물에 기초하여 $[x(\text{°C})=3.2(\text{Cr 중량}\%)+ 7.6(\text{Mo 중량}\%)+ 10.5(\text{N 중량}\%)-88.5]$ 이고, 상기 강 표면의 적어도 일부를 산세척하는 단계에서 산 용액은 불화수소산, 질산, 황산, 및 염화수소산 중 하나 이상을 포함하며, 상기

산 용액의 농도는 미리 결정된 양의 재료를 제거하기 위하여 선택되고, 상기 미리 결정된 양의 재료는 상기 강 표면의 세척된 부위가 x보다 13.5°C 이상 큰 제 2 임계 틈새 부식 온도를 갖도록 선택되며, 상기 산 용액의 온도는 140°F 이상이고, 상기 산세척의 기간은 7시간 이하임.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 제 2 임계 틈새 부식 온도가 46°C 이상임을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 강철이 조각, 봉, 플레이트, 쉬이트, 주물 및 관 형태임을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 산세척 단계는 강철 표면의 적어도 일부로부터 재료를 제거하고, 이에 의하여 부식 개시 자리의 수를 감소시킴을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스 강의 내식성 향상 방법.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

제 1항에 있어서, 산세척이 질산과 불화수소산을 포함하는 수용액에서 수행됨을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 수용액과 오스테나이트 스테인레스강의 접촉기간이 $55(\text{R})^{-1.0443}$ 분 이상이며, (R)은 산성 용액에서 HNO_3 에 대한 HF의 중량임을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 8.

제 1항에 있어서, 산세척 기간이 60분 미만임을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 9.

삭제

청구항 10.

제 6항에 있어서, 수용액과 강철의 접촉 기간은 30분 이하이며 제 2 임계 틈새 부식 온도는 43°C 이상인 것을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 11.

제 1항에 있어서, 제 2 임계 틈새 부식 온도는 x보다 적어도 19°C 큰 것을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 12.

제 1항에 있어서, 제 2 임계 틈새 부식 온도는 43°C 이상인 것을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 13.

제 7항에 있어서, R은 0.1~2인 것을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 14.

아래의 단계를 포함하는, 오스테나이트 스테인레스강 물품의 내식성 향상 방법.:

UNS N08367의 조성을 가지며 제 1 임계 틈새 부식 온도는 x 보다 최대 5°C 크고, 여기서 x는 강의 조성에 기초하며 [x (°C)=3.2(Cr 중량%)+ 7.6(Mo 중량%)+ 10.5(N 중량%)-88.5]인 오스테나이트 스테인레스강을 포함하는 물품을 제조하고; 그리고

제 1항에 따라 상기 스테인레스강 물품을 가공하는 단계.

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

아래의 단계를 포함하는, 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.:

UNS N08367의 조성을 갖는 오스테나이트 스테인레스강을 제공하는 단계; 그리고

오스테나이트 스테인레스강 표면의 적어도 일부를 산세척(acid pickling)에 의하여 세척하는 단계, 여기서 산세척하는 단계는 불화수소산, 질산, 황산, 및 염화수소산 중 하나 이상을 포함하는 산 용액에서 수행되며, 상기 산 용액의 농도는 미리 결정된 양의 재료를 제거하기 위하여 선택되고, 상기 미리 결정된 양의 재료는 상기 강 표면의 세척된 부위가 세척 직전의 표면 일부의 임계 틈새 부식 온도보다 10°C 이상 더 큰 임계 틈새 부식 온도를 가지며, 상기 산 용액의 온도는 140°F 이상이고, 상기 산세척의 기간은 7시간 이하임.

청구항 19.

제 18항에 있어서, 표면의 세척된 부위가 세척 직전의 표면 일부의 임계 틈새 부식 온도보다 적어도 16°C 큰 임계 틈새 부식 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 20.

제 18항에 있어서, 표면의 세척된 부위의 임계 틈새 부식 온도가 46°C 이상임을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 21.

제 18항에 있어서, 산세척에 의한 강 표면의 세척은 단일 세척 처리를 포함하는 것을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 22.

제 18항에 있어서, 산세척이 질산과 불화수소산을 포함하는 수용액에서 수행됨을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 23.

제 22항에 있어서, 수용액과 오스테나이트 스테인레스강의 접촉기간이 30분 이하이며, 표면의 세척된 부위의 임계 틈새 부식 온도가 43°C 이상임을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 24.

제 22항에 있어서, 수용액과 오스테나이트 스테인레스강의 접촉기간이 $55(R)^{-1.0443}$ 이상이며, (R)는 산성 용액에서 HNO_3 에 대한 HF의 중량이며 0.1~2 범위 임을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

청구항 25.

제 18항에 있어서, 산세척 기간이 60분 미만임을 특징으로 하는 오스테나이트 스테인레스강의 내식성 향상 방법.

도면

도면1a

샘플	중량 속성 (grams/cm ²)	가장 깊은 틈내	비고	
1	0.0000	"0.001"	40개 중 9개 미만 공격	
2	0.0001	"0.007"*	40개 중 11개 미만 공격	
3	0.0000	예상	40개 중 2개 미만 공격	
4	0.0000	예상	40개 중 2개 미만 공격	
5	0.0000	--	명백한 공격이 없음	
6	0.0000	--	명백한 공격이 없음	
7	0.0000	"0.004"*	40개 중 4개 미만 공격	
8	0.0000	Lt 예상	40개 중 1개 미만 엣ching	
9	0.0000	"0.003"*	40개 중 11개 미만 공격	
10	0.0000	"0.007"*	40개 중 3개 미만 공격	
11	0.0000	--	명백한 공격이 없음	
12	0.0000	--	명백한 공격이 없음	
13	0.0000	예상	40개 중 1개 미만 엣ching	
14	0.0000	"0.001"	40개 중 8개 미만 공격	
15	0.0000	예상	40개 중 1개 미만 엣ching	
16	0.0000	"0.001"	40개 중 4개 미만 공격	
17	0.0000	--	명백한 공격이 없음	
18	0.0000	예상	40개 중 3개 미만 엣ching	

* 은 실패를 나타낸다

도면1b

샘플	중량 속성 (grams/cm ²)	가장 깊은 틈내	비고	
1	0.0000	"0.003"*	40개 중 7개 미만 공격	
2	0.0001	"0.006"*	40개 중 10개 미만 공격	
3	0.0000	"0.003"*	40개 중 8개 미만 공격	
4	0.0000	"0.005"*	40개 중 6개 미만 공격	
5	0.0000	"0.002"*	40개 중 10개 미만 공격	
6	0.0000	예상	40개 중 2개 미만 엣ching	
7	0.0000	"0.001"	40개 중 9개 미만 공격	
8	0.0000	"0.002"*	40개 중 9개 미만 공격	
9	0.0028*	"0.022"*	40개 중 38개 미만 공격	
10	0.0001	"0.011"*	40개 중 14개 미만 공격	
11	0.0000	--	명백한 공격이 없음	
12	0.0000	"0.001"	40개 중 3개 미만 엣ching	
13	0.0000	"0.002"*	40개 중 8개 미만 공격	
14	0.0000	예상	40개 중 1개 미만 엣ching	
15	0.0000	"0.002"*	40개 중 8개 미만 공격	
16	0.0000	예상	40개 중 3개 미만 엣ching	
17	0.0000	예상	40개 중 10개 미만 공격	
18	0.0000	예상	40개 중 4개 미만 공격	

* 은 실패를 나타낸다

도면1c

테스트 온도 = 38°C (100°F)

샘플	중량 응력 (grams/cm ²)	가장 길은 틈새	비고
1	0.0007*	~0.026**	40개 중 7개 미만 공격
2	0.0008*	~0.023**	40개 중 11개 미만 공격
3	0.0001	~0.009**	40개 중 15개 미만 공격
4	0.0000	~0.005**	40개 중 4개 미만 공격
5	0.0000	~	40개 중 2개 미만 엣침
6	0.0000	~0.003**	40개 중 3개 미만 공격
7	0.0000	~0.004"	40개 중 3개 미만 엷침
8	0.0000	~0.005**	40개 중 6개 미만 공격
9	0.0037*	~0.029**	40개 중 22개 미만 공격
10	0.0007*	~0.023**	40개 중 10개 미만 공격
11	0.0000	<0.001"	40개 중 1개 미만 공격
12	0.0000	~0.002"	40개 중 2개 미만 공격
13	0.0000	--	영백한 공격이 없음
14	0.0000	--	영백한 공격이 없음
15	0.0000	~0.005**	40개 중 6개 미만 공격
16	0.0000	--	영백한 공격이 없음
17	0.0000	~0.003"	40개 중 2개 미만 공격
18	0.0000	~0.002"	40개 중 6개 미만 공격

*은 실패를 나타낸다

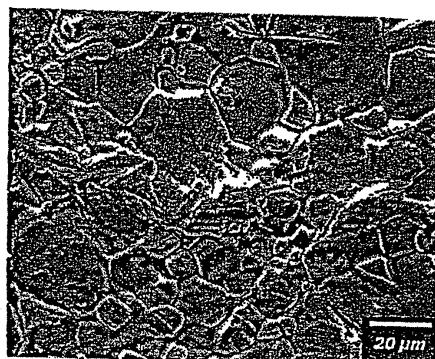
도면1d

테스트 온도 = 46°C (115°F)

샘플	중량 응력 (grams/cm ²)	가장 길은 틈새	비고
1	0.0240*	~0.055**	40개 중 39개 미만 공격
2	0.0152*	~0.061**	40개 중 40개 미만 공격
3	0.0097*	~0.033**	40개 중 20개 미만 공격
4	0.0103*	~0.052**	40개 중 40개 미만 공격
5	0.0086*	~0.043**	40개 중 31개 미만 공격
6	0.0120*	~0.042**	40개 중 34개 미만 공격
7	0.0117*	~0.053**	40개 중 40개 미만 공격
8	0.0240*	~0.048**	40개 중 40개 미만 공격
9	0.0207*	~0.045**	40개 중 40개 미만 공격
10	0.0152*	~0.048**	40개 중 40개 미만 공격
11	0.0089*	~0.041**	40개 중 23개 미만 공격
12	0.0115*	~0.034**	40개 중 38개 미만 공격
13	0.0045*	~0.045**	40개 중 11개 미만 공격
14	0.0058*	~0.058**	40개 중 18개 미만 공격
15	0.0077*	~0.032**	40개 중 23개 미만 공격
16	0.0087*	~0.045**	40개 중 23개 미만 공격
17	0.0274*	~0.047**	40개 중 36개 미만 공격
18	0.0172*	~0.043**	40개 중 40개 미만 공격

*은 실패를 나타낸다

도면2



도면3a

테스트 온도 = 38°C (100°F)

샘플	중량 속도 (grams/cm ²)	가장 깊은 틈새	비고
1	0.0000	--	명백한 공격이 없음
2	0.0000	Lt 애정	40개 중 1개 미만 엣침
3	0.0000	--	명백한 공격이 없음
4	0.0000	--	명백한 공격이 없음
5	0.0000	--	명백한 공격이 없음
6	0.0000	--	명백한 공격이 없음
7	0.0000	--	명백한 공격이 없음
8	0.0000	--	명백한 공격이 없음
9	0.0000	Lt 애정	40개 중 1개 미만 엣침
10	0.0000	--	명백한 공격이 없음
11	0.0000	--	명백한 공격이 없음
12	0.0000	--	명백한 공격이 없음
13	0.0000	-	명백한 공격이 없음
14	0.0000	-	명백한 공격이 없음
15	0.0000	-	명백한 공격이 없음
16	0.0000	--	명백한 공격이 없음
17	0.0000	--	명백한 공격이 없음
18	0.0000	--	명백한 공격이 없음

* 은 실패를 나타낸다

도면3b

테스트 온도 = 43°C (110°F)

샘플	중량 속도 (grams/cm ²)	가장 깊은 틈새	비고
1	0.0000	--	명백한 공격이 없음
2	0.0000	--	명백한 공격이 없음
3	0.0000	--	명백한 공격이 없음
4	0.0000	--	명백한 공격이 없음
5	0.0000	-	명백한 공격이 없음
6	0.0000	-	명백한 공격이 없음
7	0.0000	-	명백한 공격이 없음
8	0.0000	-	명백한 공격이 없음
9	0.0000	-	명백한 공격이 없음
10	0.0000	-	명백한 공격이 없음
11	0.0000	-	명백한 공격이 없음
12	0.0000	-	명백한 공격이 없음
13	0.0000	--	명백한 공격이 없음
14	0.0000	-	명백한 공격이 없음
15	0.0000	--	명백한 공격이 없음
16	0.0000	-	명백한 공격이 없음
17	0.0000	-	명백한 공격이 없음
18	0.0000	-	명백한 공격이 없음

* 은 실패를 나타낸다

도면3c

테스트 온도 = 46°C (115°F)

번호	증강纖維 (grams/cm ²)	가장 길은 통사	비고
1	0.0000	--	명백한 공격이 없음
2	0.0000	--	명백한 공격이 없음
3	0.0000	--	명백한 공격이 없음
4	0.0000	--	명백한 공격이 없음
5	0.0000	--	명백한 공격이 없음
6	0.0000	--	명백한 공격이 없음
7	0.0000	--	명백한 공격이 없음
8	0.0000	--	명백한 공격이 없음
9	0.0000	--	명백한 공격이 없음
10	0.0000	--	명백한 공격이 없음
11	0.0000	--	명백한 공격이 없음
12	0.0000	--	명백한 공격이 없음
13	0.0000	--	명백한 공격이 없음
14	0.0000	--	명백한 공격이 없음
15	0.0000	--	명백한 공격이 없음
16	0.0000	--	명백한 공격이 없음
17	0.0000	--	명백한 공격이 없음
18	0.0000	--	명백한 공격이 없음

* 은 실패를 나타낸다

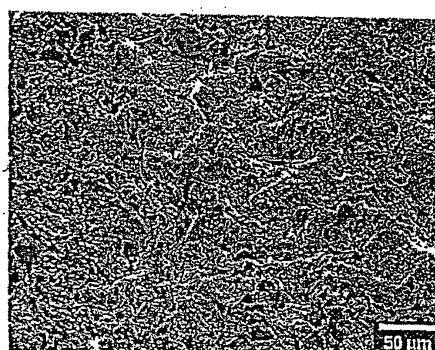
도면3d

테스트 온도 = 48.8°C (120°F)

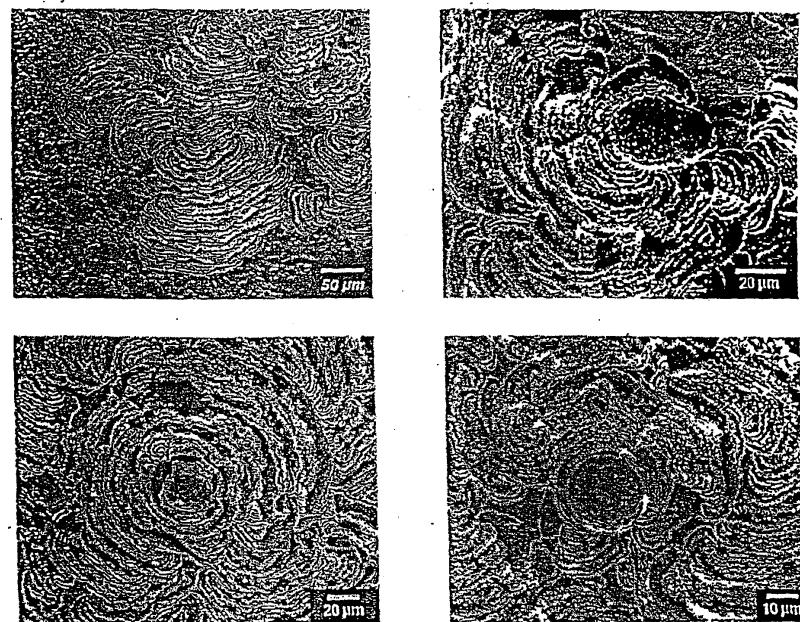
번호	증강纖維 (grams/cm ²)	가장 길은 통사	비고
1	0.0000	--	명백한 공격이 없음
2	0.0000	--	명백한 공격이 없음
3	0.0000	--	명백한 공격이 없음
4	0.0000	--	명백한 공격이 없음
5	0.0000	--	명백한 공격이 없음
6	0.0000	--	명백한 공격이 없음
7	0.0000	--	명백한 공격이 없음
8	0.0000	--	명백한 공격이 없음
9	0.0000	--	명백한 공격이 없음
10	0.0000	--	명백한 공격이 없음
11	0.0000	--	명백한 공격이 없음
12	0.0000	--	명백한 공격이 없음
13	0.0000	--	명백한 공격이 없음
14	0.0000	--	명백한 공격이 없음
15	0.0000	--	명백한 공격이 없음
16	0.0000	--	명백한 공격이 없음
17	0.0000	--	명백한 공격이 없음
18	0.0000	--	명백한 공격이 없음

* 은 실패를 나타낸다

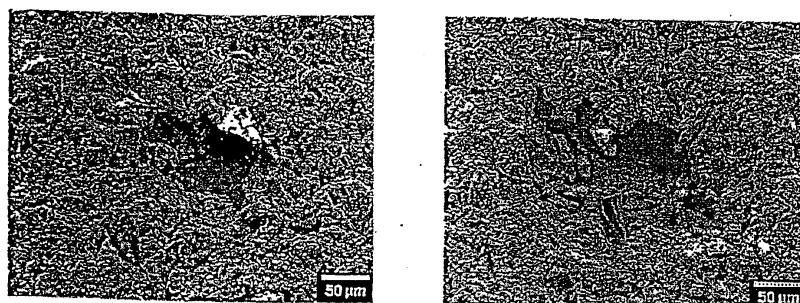
도면4



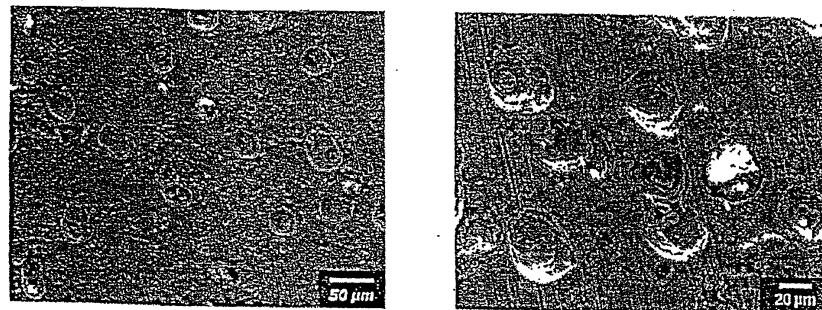
도면5



도면6



도면7



도면8

