

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C22C 38/58

(45) 공고일자 1997년05월21일
(11) 공고번호 97-008165

(21) 출원번호	특1989-0001297	(65) 공개번호	특1989-0013205
(22) 출원일자	1989년02월03일	(43) 공개일자	1989년09월22일
(30) 우선권주장	152,173 1988년02월04일 미국(US) 암코 어드밴스트 메터리얼스 코포레이션 데이비드 에이취. 존슨 미합중국 16045 펜실바니아주 린도라 스텐다드 애비뉴		
(72) 발명자	제임스 에이. 다니엘스 미합중국 45140 오하이오주 러브랜드 팀버트레일 197 조셉 에이. 도우레트 미합중국 45050 오하이오주 몬로에 히터우드 코트 38 존 지. 랙크 미합중국 45042 오하이오주 미들타운 몬트써클 7425		
(74) 대리인	장수길		

심사관 : 박기학 (책자공보 제5022호)

(54) 고망간 혼립 스테인레스강

요약

요약없음

명세서

[발명의 명칭]

고망간 혼립 스테인레스강

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 혼립(duplex) 스테인레스강에 관한 것으로서, 구체적으로는 양호한 연성, 내식성, 인성 및 강도를 포함한 우수한 주조(as-cast) 특성을 갖는 혼립 스테인레스강에 관한 것이다. 이러한 주조 특성은 열처리 없이도 얻을 수 있다.

본 발명의 혼립 스테인레스강은 마르텐사이트로의 변태에 대해 열적으로 안정한다.

스핀들 링크 및 배기 다기관과 같은 자동차 하부 차체 구성 부품용의 얇은 벽으로 된 주물은 조성물로부터 용이하게 주조되며 우수한 주조 특성을 갖는다. 혼립 스테인레스강은 또한 주물, 스트립(strip), 시트, 봉(棒), 로드 및 와이어와 같은 다른 형태로서 제조될 수 있다.

미합중국 특허 제3,567,434호에서는 일찌기 고크롬 혼립 스테인레스강에 고농도의 질소를 사용하려고 시도하였다. 이 강의 망간 함량은 3% 미만이었다.

일본국 특허 공고(소)60-181,257호에서는 고규소를 갖고 있는 혼립 스테인레스강 내의 고망간 함유량(3 내지 10%)을 개시하고 있다.

미합중국 특허 제4,101,347호에서는 오오스테나이트를 안정화시키고 내식성을 개선하기 위해 고크롬 혼립스테인레스강에 0.08 내지 0.25%의 질소를 함유시키고 있다. 망간은 시그마 상(sigma phase)을 피하기 위해서 2% 미만의 함량으로 제한되어야 한다.

미합중국 특허 제4,657,606호에서는 용해 열 처리(solution heat treatment)후의 냉각을 단순화시키기 위해 고크롬 혼립 스테인레스강에 망간을 5 내지 7% 첨가하였다. 이 혼립 스테인레스강은 강 조성물 중에 1.1% 내지 3%의 구리가 함유되어 합금된다.

미합중국 특허 제4,664,725호에서는 오오스테나이트를 안정화시키고 0.06 내지 0.20%의 질소에 대한 용해도를 제공하기 위해 혼립 스테인레스강 중에 최대 4%의 망간을 첨가하였다. 적어도 2%의 몰리브덴이 이강에 필요하다.

30 내지 60%가 페라이트이고 나머지가 오오스테나이트인 주조 혼립 스테인레스강은 최적의 주조 강도, 연성, 인성 및 내식성을 위해 균형이 잡힌 조성을 갖는다. 이 조성물은 또한 상기 물성들에 종래의 합금들보다 저렴한 합금 요소들은 제공하도록 균형이 잡혀진다. 이 조성물은 여러가지 가공된 형태(wrought forms)로 사용될 수 있다.

혼립 스테인레스강의 조성은 본질적으로, 0.07중량% 미만, 바람직하기로는 0.04중량% 미만의 탄소,

17 내지 21.5중량%, 바람직하기로는 18.5중량%의 크롬, 1중량% 이상 4중량% 미만, 바람직하기로는 2 내지 3중량%의 니켈, 4중량% 이상 8중량%, 바람직하기로는 4.25 내지 5.5중량%의 망간, 0.05 내지 0.15중량%, 바람직하기로는 0.07 내지 0.13중량%의 질소, 2중량% 미만, 바람직하기로는 1.3중량% 미만의 실리콘, 2중량% 미만, 바람직하게는 1.25중량% 미만의 몰리브덴, 1.5중량% 미만, 바람직하게는 1중량% 미만의 구리 및 그 나머지가 철로 이루어진다.

이러한 조성물로부터 제조된 혼립 스테인레스강 제품은 10%의 최소 연신율(1인치/2.5cm), 360N/mm²(50ksi) 이상의 0.2% 항복 강도, 0°C(32. F)에서 적어도Nm(20ft-lbs.)의 인성 및 무질소 다공성(porosity)을 포함하는 주조 물성을 갖는다.

본 발명의 주 목적은 시그마 상으로의 변태에 대한 개량된 내성 및 475°C(885. F)에서의 개량된 취성(embrittlement)을 갖는 혼립 스테인레스강 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 고가의 합금 원소들, 구체적으로 크롬, 몰리브덴 및 니켈을 줄이는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 용해 처리 또는 세밀한 냉각 속도의 조절이 필요치 않은 주조 형상에 사용될 수 있는 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 합금시키는 동안 양호한 강도, 내식성, 연성 및 인성을 제공하여 마르텐 사이트로의 열 변태를 방지하는 조성물 평형(composition balance)을 제공하는 것이다.

30 내지 60%의 페라이트와 나머지가 오오스테나이트인 혼립 스테인레스강은 고강도를 제공하는 동시에 결정간 부식(intergranular corrosion) 및 공식(pitting corrosion)에 대한 내성이 있기 때문에 광범위하게 사용될 수 있음이 밝혀졌다. 이러한 특성들은 고 함량이 크롬과 몰리브덴 및 그 잔여부를 구성하는 니켈에 의해 제공된다. 크롬 등가물과 니켈 등가물에 대해 다양한 관계를 이용함으로써 오오스테나이트와 페라이트 사이의 평형부에 다른 원소들이 포함된다.

본 발명의 혼립 스테인레스강 또는 물품은 하기 조성을 갖는다 : 0.07% 미만의 C, 17 내지 21.5%의 Cr, 1% 이상 4% 미만의 Ni, 0.05 내지 0.15%의 N, 4% 이상 8%의 Mn, 2% 미만의 Si, 2% 미만의 Mo, 1.5% 미만의 Cu, 최대 1%의 Nb, Ti, Ta, Zr 및(또는) V, 최대 0.01%의 Ca, 최대 0.10%의 P, 최대 0.4%의 S, 최대 0.01%의 B 및 나머지 Fe.

탄소는 입간 부식의 손상과 연성 및 인성의 감소를 유발하는 탄화물 석출을 조절하기 위해 혼립 합금 중에 0.07% 미만으로 유지시킨다. 탄소는 0.04% 미만의 함량으로 제한되는 것이 바람직하다. 제공되는 탄소는 주조시에 강도를 보강하고 오오스테나이트 형성제(former)로 작용한다.

크롬은 종래의 혼립 스테인레스강의 함량에서 17% 내지 21.5%까지 감소된다. 이러한 크롬 함량은 여전히 양호한 내식성을 제공하지만, 합금 내의 질소의 용해도는 감소시킨다. 바람직한 크롬의 범위는 18.5% 내지 20%이다. 크롬은 시그마 상과 475°C(885. F)에서의 취성에 기여하는 강한 페라이트 형성제이다. 크롬 함량을 줄임으로써 니켈 함량 역시 줄어들 수 있으며, 동일한 오오스테나이트 페라이트 평형이 유지될 수 있다.

니켈은 혼립 스테인레스강의 전형적인 범위인 4% 내지 7%에서 1% 이상 4% 미만의 범위까지 감소된다. 니켈 함량을 감소시키면 질소와 망간 함량이 고농도의 니켈에 대한 필요성을 경제적으로 상쇄시킬 수 있다하더라도, 제공되는 오오스테나이트 함량이 감소되게 된다. 균등한 오오스테나이트 함량에서는 높은 농도의 니켈이 질소의 용해도를 감소시키는 작용을 하며, 주물 중에 기공을 형성할 수 있다. 시큐어(Seacure) 또는 29-40와 같은 고도로 합금된 초 페라이트성 스테인레스 합금에 대한 연구는 니켈이 강력한 게이지 인성을 개량하지만 시그마 상과 475°C(885. F)에서의 취성을 촉진시킨다는 것을 보여준다. 본 발명의 혼립 합금 중에서 다량의 니켈은 오오스테나이트 상에 분배되는 반면에, 제공되는 30 내지 60%의 페라이트 중에 잔류하는 니켈은 취성을 촉진시킬 것이다. 시그마 상 또는 475°C(885. F)에서의 취성을 형성하려는 이러한 페라이트의 경향은 본 발명의 보다 낮은 니켈 농도에서 감소된다. 2% 내지 3%의 바람직한 범위는 오오스테나이트의 함량을 적정하게 촉진시키고, 시그마 상 및 다른 메징성 상의 위험도를 감소시키며, 주조품의 다공성을 감소시키는 것을 밝혀졌다.

질소는 혼립 스테인레스강 조성물에 있어서 최근 더욱 변화된 것중의 하나이다. 질소는 강도를 증가시키는, 내공식성을 개선하며, 오오스테나이트를 형성하거나 촉진시킨다. 질소는 또한 크롬이 페라이트 상에 분배되는 경향을 감소시킴으로써 혼립 합금 중의 일반적인 내식성을 개선시킴을 보여주었다. 질소는 0.05% 내지 0.15%의 양으로 존재하지만, 강 중에 다공성 또는 가스 함유를 방지하기 위해 다른 원소들과 균형을 이루어야 한다. 질소는 바람직한 범위는 0.07% 내지 0.13%이며 더욱 바람직한 범위는 0.09% 내지 0.12%이다. 조성물에 질소를 첨가하면, 오오스테나이트 평형을 여전히 유지하면서 니켈 함량을 감소시킬 수 있다. 질소는 응고되는 동안 오오스테나이트 형성 속도를 증가시키고, 주조 상태에서 소정의 오오스테나이트 페라이트 평형을 얻기 위해 열처리할 필요성을 제거한다.

본 발명 강 중의 망간 함량은 종래의 혼립 스테인레스강 조성물과는 상당히 큰 차이가 있다. 미합중국 특허 제4,101,347호와 같은 특허들에서는, 망간 함량은 2% 미만이어야 하며, 그렇지 않으면 시그마 상이 촉진되고, 내식성이 손상된다고 기재하고 있다. 망간은 예전에 탈산제(deoxidizer)로서 사용되어 왔다. 질소에 대한 본 발명 합금의 용해도는 높은 함량의 망간을 필요로 하게 되었다. 이것은 합금이 22% 미만의 크롬을 함유하는 경우에 특히 해당된다. 망간은 오오스테나이트를 안정화시키는데 크게 기여하며, 오오스테나이트를 형성하는데 있어서 니켈 강도의 약 1/2 미만인 것으로 믿어진다. 이론에 근거를 두고자 하는 것을 아니지만, 단지 망간 초기 함량 2%만이 오오스테나이트 형성을 기여하는 것을 생각된다. 본 발명의 강 중에는 망간이 4% 이상 8%가 존재한다. 망간의 바람직한 범위는 약 4.5% 내지 6%이다. 고농도 망간이 미합중국 특허 제4,657,606호에 기재되어 있지만, 이것은 양호한 내공식성을 제공하고 용해 열 처리를 제거하기 위해 질소를 함유하는 25% Cr-5% Ni-2% Cu 합금에 제한되었다. 이 참고예는 명백히 Cr%+3xMo%가 32 이상인 고크롬 및 고구리 합금에 관한 것이

다. 이 특허로부터 얻은 물질을 평가한 결과, 열간 압연 온도로부터 서서히 냉각된 후에 취성 문제가 야기되는 것으로 밝혀졌다. 이 합금 중의 망간 함량을 증가시켜도 내취성은 개선되지 않았다.

본 발명의 강 중에는 주조성과 유동성을 개선하기 위해 규소가 제공된다. 규소는 또한 페라이트 형성체 및 탈산제이다. 본 발명의 합금 중에서, 규소는 2% 미만, 바람직하기로는 1.3% 미만으로 유지되는데, 그 이유는 시그마 상 및 다른 형태의 메짐성을 호전시키기 때문이다. 규소는 염화물 환경에서 내공식성을 개선하지만, 인성에는 불리한 영향을 미친다. 규소는 질소 용해도를 감소시키고, 질소 다공성을 촉진시키는 것을 생각되며, 1.3% 미만으로 유지되는 것이 바람직하다.

몰리브덴은 혼립 스테인레스강 중에 항상 필요하지만, 본 발명에서는 그렇지 않다. 본 발명의 강 중에서 몰리브덴 함량은 2% 미만, 전형적으로는 1.25% 미만으로 유지된다. 몰리브덴은 시그마 상과 475°C(885. F)에서의 취성을 관여한다. 몰리브덴은 페라이트 형성제이기 때문에, 몰리브덴 함량을 저하시키면 니켈은 더 감소시킬 수 있다.

구리는 그 함량이 최대 1.5%까지만 허용되지만, 본 발명에 있어서 목적을 가지고 첨가된다. 그 함량은 전형적으로는 1% 미만이다. 구리는 경제적으로 니켈을 더욱 줄일 수 있게 해주며, 질소 용해도를 개선할 수 있다. 구리는 오오스테나이트를 안정화시키고, 가공 경화 속도를 감소시키고, 환원되는 산에 대한 내식성을 개선한다. 시그마 상에 관여할 수도 있다. 높은 함량의 망간과 함께 높은 함량의 구리는 오오스테나이트 합금의 열간 가공에 있어서 문제점들을 야기시키는 것을 밝혀졌으며, 따라서 1.5% 미만으로 제한되어야 한다.

페라이트의 안정화를 개선하고, 입자 구조를 미세화하고, 편선(segregation)을 억제하거나 압간 부식을 개선하기 위해서는, 니오브, 탄탈, 티탄, 지르코늄 또는 바나듐과 같은 1종 이상의 임의의 원소들이 단독으로 또는 혼합 형태로 1%까지 포함될 수 있다.

또한, 열간 가공 또는 질산에 대한 내성을 개선하기 위해서 최대 0.01%의 붕소를 임의로 원소로 첨가할 수 있다. 마찬가지로, 최대 0.01%의 칼슘은 제한된 양의 황과 혼합되어 첨가될 경우 열간 가공 및 응력 부식 균열에 대한 내성을 개선할 수 있다.

황은 통상적으로 0.05% 미만으로 유지되지만, 자유로운 기계 가공(free machining)을 위해서는 최대 0.35%까지 첨가될 수 있다. 칼슘과 함께 첨가될 경우, 황은 0.005% 미만으로 제한되어야 한다.

인은 전형적으로 0.05% 미만으로 유지되는 잔여 성분이다. 그러나, 인은 주물의 유동성을 개선하기 위해 최대 0.10%의 함량으로 사용될 수 있다.

그 나머지는 본질적으로 철과 기타 잔류 원소들이다.

상기에 제시된 바람직하거나 보다 바람직한 범위중 한가지 이상은 상기 잔여 원소들에 대한 임의의 하나 이상의 넓은 범위들과 함께 사용될 수 있다.

오오스테나이트와 페라이트 사이의 평형은 특성들의 최적 조합을 개발하는데 매우 중요하다. 강도 수준은 페라이트 함량에 크게 의존한다. 적어도 350N/mm²(50ksi)의 0.2% 항복 강도를 나타내는 데에는 최소 30%의 페라이트가 필요하다. 양호한 연성을 얻기 위해서는 페라이트를 60% 미만으로 유지시켜야 한다. 따라서, 페라이트의 넓은 범위는 30 내지 60%이며, 특성들의 최적 균형을 위해서 36 내지 50%가 바람직하다.

본 발명의 혼립 스테인레스강은 얇은 벽으로 된 자동차용 주물에 이상적으로 적합한 특성을 갖는 것으로 측정되었다. 스트립, 시트, 판, 봉 로드 및 와이어와 같은 여러가지 가공 제품 뿐만 아니라 두꺼운 벽으로 된 주물 및 기타 주조 형태가 본 조성물로부터 생산할 수 있다. 이 조성물로부터 또한 분말 금속 물품을 생산할 수 있다. 본 발명의 합금은 경제적이고, 주조되어 사용가능하며, 양호한 내식성 및 강도를 갖고, 적당한 수준의 인성과 연성을 유지한다. 본 발명의 합금계는 또한 열처리를 할 필요가 없으며, 주물 자체로서 사용될 수 있다.

여러 강들의 조성, 기계적 특성 및 내식성을 하기 표에 나타낸다.

[표 1]

실시예 코드	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cr	%Ni	%N	%Cu	%Mo	CrE*	NiE**
a ¹	.034	4.79	.015	.009	.87	17.76	1.99	.11	.74	.25	19.3	6.7
b ¹	.033	5.01	.016	.008	.93	18.88	2.98	.11	.74	.25	20.5	7.7
c ¹	.064	4.97	.016	.009	.92	19.11	3.03	.11	.74	.25	20.7	8.5
d ¹	.032	4.98	.016	.008	.92	19.93	2.01	.11	.74	.25	21.6	6.7
e ¹	.032	4.82	.015	.008	.86	19.87	3.92	.11	.72	.24	21.4	8.6
f ¹	.033	4.67	.015	.008	.82	17.80	3.96	.11	.72	.24	19.3	8.6
g ²	.043	4.07	-	-	1.04	19.22	1.11	.15	.50	.25	20.8	6.4
h ²	.033	3.98	-	-	1.49	19.95	4.19	.082	.48	.25	22.2	8.0
i ²	.030	3.98	-	-	.83	22.58	2.09	.14	.50	.25	23.8	6.9

CrE* =%Cr+1.5(%Si)+%Mo

NiE** =%Ni+.33(%Mn+Cu)+18.4(%N)+24.5(%C)

1=본 발명의 강, 무다공성, 0°C (32. F)에서의 인성>20ft-lbs

2=본 발명 이외의 강, 다공성 문제

표 1은 시험한 혼립 합금들에 대한 조성을 도표화한 것이다. 모든 조성은 중량%로 나타낸다. 크롬 등가물과 니켈 등가물의 공식은 존재하는 오오스테나이트와 페라이트의 양을 가장 정확하게 기술한 셰플러 다이어그램(Schaeffler Diagram)을 변형시킨 것이다.

[표 II]

실시에 코드	2% YS(ksi)	U.T.S.(ksi)	경도 RB	자성 퍼센트	5% 식염수 안개-녹범위
a	52.6	80.0	89.5	41	3%
b	51.2	82.7	82.5	38	5%
c	50.5	85.0	85.0	34	10%
d	63.2	82.0	83.5	47	3%
e	58.6	93.3	87.0	36	0%
f	43.9	92.6	81.5	26	2%
g	53.8	80.2	94	55	-
h	67.7	92.1	98	49	-
i	58.4	75.8	94.5	65	-

표 II는 표 I의 강들에 대한 기계적 특성 및 부식 데이터를 도표화한 것이다. 이 특성들은 진공 보 조기를 사용하여 내경 0.5cm(0.2인치)의 튜브 안으로 뽑아낸 공기 용융된 화학제품에 기초한 것이다.

직경 0.5cm(0.2인치)의 주조 핀을 인장 시험을 위해 잡아 늘였다. 직선 길이의 샘플을 유리 구슬로 두드리고 묽은 산 용액으로 닦은 후 5%염 안개에 95시간 동안 노출시켰다. 적록 시험을 가시적으로 행하였다. 녹 범위가 10%를 초과해서는 안되며, 5% 이하인 것이 바람직하다.

본 발명에 의하지 않은 3개의 강(g,h 및 i)을 직경 1.5cm(0.6인치)의 핀으로 주조하였다. 본 발명에 속하지 않는 실시예 f는 직경 0.5cm(0.2인치)의 핀으로 주조하였다.

자성 기록은 피셔 스코프(Fisher scope)를 사용하여 측정하였다.

실시예 f는 350N/mm²(50ksi)의 최소 항복 강도를 얻기 위해서 적어도 30%의 페라이트를 제공할 필요가 있음을 설명해준다.

실시예 g는 조성물이 적절하게 평형을 이루지 못함으로써 야기되는 질소 다공성 문제를 갖는다. 이 합금은 0.15%의 상한치에서 질소에 대한 망간의 함량이 너무 낮다.

실시예 h도 역시 저망간과 고니켈 때문에 야기되는 질소 다공성 문제를 갖는다. 이 다공성 문제는 실시예 g보다 훨씬 더 낮은 질소 함량에서 발생하였다.

실시예 i는 질소가 가장 높은 범위에 있을 경우, 고탄량의 크롬이 질소 다공성을 조절할 수 없음을 설명해준다. 다공성 문제는 심지어 니켈이 실시예 h의 대략 절반이 되는 경우에도 발생하였다. 이와 같은 질소의 양에 대해서는 고탄량의 망간이 필요하다는 것을 다시 한번 보여준다.

본 발명의 강은 독특한 특성들의 조합을 제공하는 균형을 이룬 조성물을 나타낸다. 이 조성물로부터 제조된 주조 제품은 2.5cm(1인치)에 적어도 10%의 연신율, 350N/mm²(50ksi) 이상이 0.2% 항복 강도, 0°C(32. F)에서 적어도 30Nm(20ft-lbs)의 인성 및 무질소 다공성을 갖는다. 혼립 스테인레스강은 상기 특성들은 얻기 위해서 30 내지 60%의 페라이트를 제공하도록 균형을 이루어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

30 내지 60%의 페라이트와 그 나머지가 오오스테나이트로 되는 미세 조직을 갖는 혼립 스테인레스강 합금에 있어서, 0.07% 미만의 C, 17 내지 21.5중량% Cr, 1중량% 이상 4중량% 미만의 Ni, 0.05 내지 0.15중량%의 N, 4중량% 이상 8중량%의 Mn, 2중량% 미만의 Si, 2중량% 미만의 Mo, 1.5중량% 미만의 Cu, 최대 1중량%의 단독 또는 혼합 형태의 Nb, Ti, Ta, Zr, V중의 1종 이상, 최대 0.01중량%의 Ca, 최대 0.10중량%의 P, 최대 0.4중량%의 S, 최대 0.01중량%의 B중의 1종 이상 및 그 나머지가 본질적으로 Fe로 이루어진 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 혼립 스테인레스강 합금.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄소가 0.04중량% 미만이고, 망간이 4.25 내지 5.5중량%이고, 질소가 0.07 내지 0.13중량%인 것을 특징으로 하는 혼립 스테인레스강 합금.

청구항 3

제2항에 있어서, 미세 조직은 35 내지 50%의 페라이트와 그 나머지가 오오스테나이트로 되며, 크롬이 18.5 내지 20중량%이고, 니켈이 2 내지 3중량%이며, 규소가 1.3중량% 미만이고, 몰리브덴이 1.25

중량% 미만이며, 구리가 1중량% 미만인 것을 특징으로 하는 혼립 스테인레스강 합금.