



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0037244
(43) 공개일자 2013년04월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 19/05 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7007068
- (22) 출원일자(국제) 2012년02월17일
심사청구일자 2013년03월20일
- (85) 번역문제출일자 2013년03월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/025574
- (87) 국제공개번호 WO 2012/112844
국제공개일자 2012년08월23일
- (30) 우선권주장
61/444,240 2011년02월18일 미국(US)

- (71) 출원인
헤인스 인터내셔널, 인코포레이티드
미국, 인디애나 46904-9013, 코코모, 피.오.박스 9013, 웨스트 파크 애비뉴 1020
- (72) 발명자
파이크, 리
미국, 인디애나 46901, 코코모, 힐스테일 드라이브 901
- 스리바스타바, 에스. 크리슈나
미국, 인디애나 46902, 코코모, 익스큐티브 드라이브 2004
- (74) 대리인
강명구

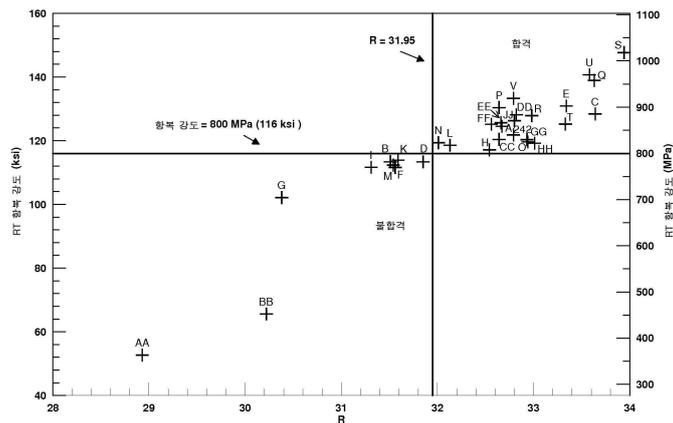
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 고온 저열팽창 Ni-Mo-Cr 합금

(57) 요약

가스 터빈 엔진에서의 용도를 위해 설계된 합금이 개시되며, 상기 합금은 고강도 및 낮은 열팽창 계수를 갖는다. 상기 합금은 니켈 및 불순물의 밸런스 및 함께, 중량 퍼센트로 7% 내지 9%의 크롬, 21% 내지 24%의 몰리브덴, 5% 초과 텅스텐, 최대 3%까지의 철을 함유할 수 있다. 상기 합금은 다음 조성의 관계를 추가로 만족시켜야 한다: $31.95 < R < 33.45$, 여기서 R 값은 등식: $R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo + 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W$ 에 의해 정의됨. 상기 합금은 텅스텐이 5 초과 내지 최대 10%까지 존재한다면, 760°C (1400° F)에서 시효 경화(age-hardened) 된 후 더 나은 경도를 갖고 그리고 상기 합금이 5% 초과 내지 최대 7%까지의 텅스텐을 함유한다면, 바람직한 밀도를 갖는다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

니켈 및 불순물의 밸런스와 함께, 중량 퍼센트로

7 내지 9의 크롬

21 내지 24의 몰리브덴

5 초과와 텅스텐

최대 3까지의 철로 구성되는 조성을 갖는 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금이되, 다음 조성의 관계를 추가로 만족시키고:

$$31.95 < R < 33.45$$

여기서 R 값은 등식:

$$R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo + 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W \text{에 의해 정의되는 합금.}$$

청구항 2

제 1항에 있어서, 텅스텐은 5 초과 내지 최대 10 wt. %까지 존재하는 것을 특징으로 하는, 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금.

청구항 3

제 1항에 있어서, 텅스텐은 5 초과 내지 최대 7 wt. %까지 존재하는 것을 특징으로 하는, 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금.

청구항 4

제 1항에 있어서, 코발트는 최대 5 wt. %까지 존재하는 것을 특징으로 하는, 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금.

청구항 5

제 1항에 있어서, 중량 퍼센트로 최대 0.015%까지의 붕소, 및 최대 0.1%까지의 탄소 중 적어도 한 가지를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는, 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금.

청구항 6

제 1항에 있어서, 중량 퍼센트로 0.7% 미만의 알루미늄을 또한 포함하는 것을 특징으로 하는, 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금.

청구항 7

제 1항에 있어서, 중량 퍼센트로 최대 2%까지의 망간을 또한 포함하는 것을 특징으로 하는, 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금.

청구항 8

제 1항에 있어서, 중량 퍼센트로 0.5% 미만의 니오븀, 0.5% 미만의 탄탈럼, 및 0.5% 미만의 티타늄 중 적어도 한 가지를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는, 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금.

청구항 9

제 1항에 있어서, 중량 퍼센트로 최대 0.8%까지의 구리, 및 최대 0.5%까지의 규소 중 적어도 한 가지를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는, 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금.

청구항 10

제 1항에 있어서, 중량 퍼센트로 최대 0.5%까지의 바나듐을 또한 포함하는 것을 특징으로 하는, 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금.

청구항 11

제 1항에 있어서, 마그네슘, 칼슘, 하프늄, 이트륨, 세륨, 및 란타넘으로 구성된 그룹에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하고, 여기서 존재하는 상기 원소 각각은 합금의 최대 0.1 중량 퍼센트까지를 구성하는 것을 특징으로 하는, 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금.

청구항 12

니켈 및 불순물의 밸런스와 함께, 중량 퍼센트로

7 내지 9의 크롬

21 내지 24의 몰리브덴

5 초과와 텅스텐

0.7 미만의 알루미늄

최대 0.015까지 존재하는 붕소

최대 0.1까지의 탄소

최대 0.1까지의 칼슘

최대 5까지의 코발트

최대 0.8까지의 구리

최대 3까지의 철

최대 0.1까지의 마그네슘

최대 2까지의 망간

0.5 미만의 니오븀

최대 1까지의 규소

0.5 미만의 탄탈럼

0.5 미만의 티타늄

최대 0.5까지의 바나듐

최대 0.1까지의 희토류 원소로 본질적으로 구성된 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금이되, 다음 조성의 관계를 추가로 만족시키고:

$$31.95 < R < 33.45$$

여기서 R 값은 등식:

$$R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo + 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W \text{에 의해 정의되는 합금.}$$

청구항 13

니켈 및 불순물의 밸런스와 함께, 중량 퍼센트로

7 내지 9의 크롬

21 내지 24의 몰리브덴

5 초과와 텅스텐

최대 0.5까지의 알루미늄

0.002 내지 0.006의 붕소

0.002 내지 0.03의 탄소

최대 0.05까지의 칼슘

최대 1까지의 코발트

최대 0.5까지의 구리

최대 2까지의 철

최대 0.05까지의 마그네슘

최대 0.8까지의 망간

최대 0.2까지의 니오븀

최대 0.2까지의 규소

최대 0.2까지의 탄탈럼

최대 0.2까지의 티타늄

최대 0.2까지의 바나듐

최대 0.05까지의 희토류 원소로 본질적으로 구성된 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금이되, 다음 조성의 관계를 추가로 만족시키고:

$$31.95 < R < 33.45$$

여기서 R 값은 등식:

$$R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo + 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W \text{에 의해 정의되는 합금.}$$

청구항 14

니켈 및 불순물의 밸런스와 함께, 중량 퍼센트로

7.04 내지 8.61의 크롬

21.08 내지 23.59의 몰리브덴

5.25 내지 9.82의 텅스텐

최대 2.51까지의 철로 본질적으로 구성된 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금이되, 다음 조성의 관계를 추가로 만족시키고:

$$32.01 < R < 33.33$$

여기서 R 값은 등식:

$$R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo + 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W \text{에 의해 정의되는 합금.}$$

청구항 15

제 14항에 있어서, 최대 5.17 wt. %까지의 코발트를 또한 함유하는 것을 특징으로 하는, 니켈-몰리브덴-크롬-텅스텐 계 합금.

청구항 16

니켈 및 불순물의 밸런스와 함께, 중량 퍼센트로 7% 내지 9%의 크롬, 21% 내지 24%의 몰리브덴, 5% 초과와 텅스

텐, 최대 3%까지의 철을 함유할 있고, 다음 조성의 관계를 추가로 만족시키고:

$$31.95 < R < 33.45$$

여기서 R 값은 등식: $R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo + 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W$ 에 의해 정의되며;

팅스텐이 5 초과 내지 최대 10%까지 존재한다면, 760°C (1400° F)에서 시효-경화(age-hardened) 된 후 더 나은 경도를 갖는, 최대 약 760°C까지의 온도에서 고강도 및 저열팽창을 갖는 합금.

명세서

배경 기술

[0001] 본 발명의 배경

[0002] 금속 및 합금은 고온으로 처리할 경우 크기의 팽창을 겪을 것이다. 이러한 팽창의 정도는 열팽창 계수 (coefficient of thermal expansion, COTE)로 알려진 물질의 특성으로 특징지어진다. COTE는 물질의 특성 (조성, 열 이력 등) 및 외적 변수 (특히 온도) 둘 모두의 함수이다. 합금의 COTE는 상승된 온도에서 작동하는 대부분의 유형의 기계적 시스템내 구성요소의 설계에 고려되는 주요 특성이다.

[0003] 저열팽창 합금은 중요한 구성요소, 가령 실(seal), 밀폐 고리, 용기, 및 잠금장치에서 고차원적인 제어를 제공하기 위해 가스 터빈 엔진에서 이용되어 왔다. 이러한 적용에서, 다른 주요 특성은 기계적 강도, 밀폐 능력 및 내산화성을 포함할 수 있다. 이러한 특성을 지닌 한 가지 합금은 HAYNES® 242® 합금이며, Haynes International에 의해 개발, 제조, 및 판매된다. 이것은 Ni-25Mo-8Cr의 공칭 조성을 가진 Ni-Mo-Cr 합금이다 (본 문서내 모든 조성은 달리 명시되지 않는 한 중량 퍼센트(wt. %)로 제시된다). 이 합금은 Haynes International Inc.에 양도된 Michael F. Rothman 및 Hani M. Tawancy의 미국 특허번호 제4,818,486호에 포함된다. 242 합금은 항공 및 지상-기반 둘 모두의 가스 터빈 산업의 수많은 가스 터빈 응용에 현재 이용된다.

[0004] HAYNES 242 합금은 가스 터빈 엔진에서 이용하기 위해 설계된 고강도, 낮은 COTE 합금이다. 상기 합금은 시효-경화 열처리(age-hardening heat treatment)에 의해 강화되며 이는 Ni₂ (Mo, Cr)상의 장거리 규칙성(long range ordered) 도메인의 형성을 야기한다. 이들 도메인은 최대 약 704°C (1300° F)까지의 온도에서 고인장(high tensile) 및 크리프 강도(creep strength)를 제공한다. 다른 Ni-계 합금과 비교하여 242 합금의 COTE는 낮다. 이것은 합금내 높은 몰리브덴 (Mo) 함량 (25 wt. %)의 존재에 기인할 수 있다. Mo는 니켈-계 합금의 COTE를 낮추는 것으로 잘 알려져 있다. 242 합금의 또 다른 주요 특징은 양호한 내산화성이다. 8 wt. % Cr의 존재는 보호 코팅의 필요 없이 사용하기 위해 또는 보호 코팅의 파쇄시 일부 정도의 내산화성이 바람직한 경우의 적용에서 충분한 내산화성을 제공한다. 242 합금의 또 다른 주요 특징은 다른 시효-경화성 니켈-계 합금에 대하여 이의 뛰어난 가공성(fabricability) (성형성, 온/냉 작업성, 및 용접성)이다. 예를 들어, 감마-프라임상(gamma-prime phase)에 의해 시효-경화성인 Ni-계 합금은 감마-프라임상의 빠른 침전 동역학으로부터 발생하는 제조상 문제에 민감한 것으로 잘 알려져 있다. 대조적으로, 242 합금에서의 시효-경화에 원인이 되는 Ni₂ (Mo, Cr)상은 느린 침전 동역학을 갖고 따라서 242 합금은 상기 설명된 가공성 문제점에 시달리지 않는다.

[0005] 하지만, 시효-경화된 242 합금의 최대 사용 온도 (약 649 내지 704°C (1200 내지 1300° F))는 특정한 적용분야에서 합금의 용도를 제한할 수 있다. 설계자가 작동 온도를 점점 더 높은 레벨로 만들에 따라, 더 높은 온도에서 작동가능한 낮은 COTE에 대한 요구가 불가피해진다. 760°C (1400° F) 또는 그 이상의 온도까지 합금의 높은 기계적 강도를 유지할 수 있는 낮은 COTE 합금은 가스 터빈 산업에 대한 상당한 이점을 나타낼 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 요약

[0007] 본 발명의 주요 목적은 적어도 최대 760°C (1400° F)까지 낮은 열팽창 계수, 양호한 내산화성, 및 뛰어난 강도를 지닌 합금을 제공하기 위함이다. 이들의 매우 바람직한 특성은 특정 범위내 원소 조성을 가진 합금에서 밝혀졌고, 그리고 선행 기술에서는 예상될 수 없었던 정량적 관계에 의해 정의되었다. 이들 합금의 조성은 니켈을

기반으로, 21 내지 24 wt. %의 몰리브덴, 7 내지 9 wt. %의 크롬, 및 5 wt. % 초과인 텅스텐을 함유한다. 추가적으로, 이들 합금의 전반적인 조성은 31.95 내지 33.45 범위의 "R 값"을 가져야만 하며, 여기서 R 값은 다음 관계에 의해 정의된다 (원소 양은 wt. %임):

[0008] $R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo + 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W$.

[0009] 붕소는 본 분야에 알려진 특정 혜택을 얻기 위해 적지만 최대 0.015 wt. %까지의 유효한 미량 함량으로 이들 합금 내에 존재할 수 있다. 용융과정 동안 산소 및 황의 제거를 가능하게 하기 위하여, 이들 합금은 소량의 알루미늄 및 망간(각각, 최대 약 0.5 및 1 wt. %) 및 가능한 대로 미량의 마그네슘, 칼슘, 및 희토류 원소(최대 약 0.05 wt. %)를 전형적으로 함유한다. 추가적으로, 철, 구리, 탄소, 및 코발트는 그들이 동일한 용광로에서 녹은 다른 니켈 합금으로부터 온 것일 수 있기 때문에, 이러한 물질내 불순물일 수 있다. 철이 가장 가능성 높은 불순물일 수 있고, 최대 2 wt. %까지의 레벨이 물질, 가령 B-2 및 242 합금에서 용인될 수 있다. 242 합금에서, 구리는 최대 0.5 wt. %까지 허용되고, 탄소는 최대 0.03 wt. %까지 허용되고, 그리고 코발트는 최대 1 wt. %까지 허용된다. 유사한 불순물 함량이 본 발명의 합금에서 용인될 수 있을 것으로 예상된다. 존재할 수 있는 다른 원소는 니오븀, 규소, 탄탈럼, 티타늄, 및 바나듐을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 이들 불순물의 레벨이 각각 약 0.2%를 초과하지 않고, 그리고 이들 레벨이 본 발명의 합금으로 용인될 수 있을 것으로 예상된다. 뛰어난 가공성을 보장하기 위하여, 감마-프라임 형성 원소 (Al, Ti, Nb, 및 Ta)는 상기 감마-프라임 상이 상당한 양으로 발생하지 않는다는 것을 보장하기 위해, 충분하게 낮은 레벨로 유지되어야만 한다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도면의 간단한 설명

도 1은 여러가지 Ni-Mo-Cr 및 Ni-Mo-Cr-W 합금의 RT 항복강도(yield strength)가 R 값에 대하여 도시된 그래프이다.

도 2는 동일한 여러가지 Ni-Mo-Cr 및 Ni-Mo-Cr-W 합금의 RT 항복강도가 R 값에 대하여 도시된 그래프이다.

도 3은 760°C (1400° F)에서 시효 열처리(aging heat treatment) 적용 전 및 후 둘 모두에서 여러가지 합금의 경도(hardness)를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 바람직한 구체예의 설명

[0012] 전형적인 불순물 및 소수 원소 첨가물과 함께, 21 내지 24%의 몰리브덴, 7 내지 9%의 크롬, 및 5 wt. % 초과인 텅스텐을 전형적으로 함유하고, 낮은 열팽창 계수를 갖고 그리고 실온 내지 760°C (1400° F) 만큼 높은 온도의 온도범위에서 뛰어난 강도 및 연성을 갖는 Ni-Mo-Cr-W 계 합금이 제공된다. 이들 합금은 양호한 내산화성을 가질 것으로 또한 예상된다. 특성들의 이러한 조합은 실(seal) 및 밀폐 고리, 용기, 및 잠금장치를 포함하지만, 이에 한정되지 않는 많은 가스 터빈 응용을 위해 바람직한 것이다. 31.95 내지 33.45의 범위 내에서 R 값을 유지하는 것이 요구된다는 것을 밝혀냈고 여기서 R은 다음 등식:

[0013] $R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo + 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W$

[0014] 에 의해 정의되고 그리고 원소 조성은 wt. %로 제시된다.

[0015] 총 36 가지 합금이 본 발명을 설명하기 위해 본 명세서에서 검사 및 제시되었다. 이들 중, 35개가 실험적 합금(A부터 Y까지 그리고 AA부터 JJ까지 레이블됨)이었고 다른 것은 시판되는 242 합금이었다. 모든 36개 합금의 조성은 각 조성에 대해 계산된 R 값과 함께 표 1에 제시된다.

표 1

본 연구에서 검사된 합금의 조성

합금	Cr	Mo	W	Al	B	C	Co	Cu	Fe	Mn	Si	Ni	R 값
A	7.88	22.24	6.27	0.18	0.003	0.004	0.07	0.02	1.08	0.34	0.08	Bal.	32.65
B	6.82	22.04	6.21	0.17	0.003	0.003	0.07	0.02	1.08	0.34	0.07	Bal.	31.49
C	8.86	22.35	6.28	0.18	0.003	<0.002	0.07	0.02	1.07	0.34	0.10	Bal.	33.63
D	7.66	22.16	5.12	0.15	0.003	0.002	0.07	0.02	1.05	0.34	0.08	Bal.	31.84
E	8.32	21.91	7.96	0.16	0.003	0.003	0.07	0.02	1.07	0.33	0.09	Bal.	33.33
F	7.74	21.29	6.24	0.18	0.003	0.004	0.09	0.02	1.07	0.31	0.08	Bal.	31.56
G	7.86	20.10	6.14	0.18	0.002	0.003	0.09	0.02	1.06	0.31	0.06	Bal.	30.38
H	7.95	23.02	4.15	0.18	0.003	0.002	0.08	0.02	1.01	0.32	0.05	Bal.	32.54
I	7.49	21.47	6.16	0.14	0.002	0.004	0.06	0.02	0.99	0.32	0.06	Bal.	31.31
J	8.01	23.01	3.09	0.13	0.002	0.002	0.06	0.04	1.14	0.36	0.02	Bal.	32.03
K	7.95	21.34	6.31	0.13	0.002	<0.002	0.06	0.03	0.98	0.30	0.06	Bal.	31.59
L	7.91	22.01	6.11	0.13	0.002	0.003	0.06	0.03	0.95	0.30	0.06	Bal.	32.13
M	7.88	21.59	5.70	0.14	0.002	0.002	0.05	0.02	0.98	0.30	0.05	Bal.	31.54
N	8.00	21.61	6.54	0.14	0.002	0.002	0.07	0.03	0.96	0.30	0.06	Bal.	32.01
O	7.92	22.60	6.16	0.17	0.002	0.002	0.06	0.02	1.08	0.35	0.06	Bal.	32.94
P	7.88	22.29	5.89	0.16	0.004	0.003	0.06	n.m.	1.11	0.33	0.14	Bal.	32.64
Q	8.15	22.51	6.07	0.38	0.003	0.003	0.06	0.02	1.08	0.38	0.08	Bal.	33.63
R	7.81	22.71	6.01	0.21	0.002	0.002	0.09	0.02	1.05	0.32	0.06	Bal.	32.98
S	7.92	23.36	5.96	0.30	0.003	0.002	0.06	0.02	1.07	0.31	0.06	Bal.	33.94
T	7.90	23.21	5.47	0.22	0.002	<0.002	0.06	0.02	1.05	0.31	0.05	Bal.	33.33
U	7.84	23.04	6.37	0.25	0.002	0.002	0.07	0.02	1.08	0.30	0.06	Bal.	33.58
V	8.10	21.08	9.82	0.11	0.002	0.002	0.05	n.m.	1.09	0.31	0.03	Bal.	32.79
W	7.66	23.32	2.97	0.12	0.002	0.003	0.06	0.02	1.04	0.33	0.03	Bal.	31.94
X	7.88	24.68	6.29	0.21	0.003	0.002	0.08	0.02	1.03	0.30	0.06	Bal.	35.10
Y	8.00	19.61	9.84	0.12	0.002	0.001	0.05	n.m.	1.07	0.32	0.03	Bal.	31.27
242	7.70	24.93	0.18	0.19	0.003	0.003	<0.05	0.02	1.10	0.35	0.08	Bal.	32.78
AA	9.26	19.61	2.89	<0.01	<0.002	0.002	0.01	0.06	1.01	<0.01	<0.01	Bal.	28.93
BB*	6.01	18.11	0.04	0.46	0.003	0.004	0.01	0.06	9.11	0.31	0.03	Bal.	30.22
CC	7.81	22.93	5.25	0.13	0.002	0.003	0.06	0.05	1.02	0.33	0.05	Bal.	32.64
DD	7.04	23.59	5.68	0.13	0.002	0.002	0.06	0.04	1.02	0.32	0.05	Bal.	32.82
EE	8.61	21.84	6.27	0.13	0.002	0.002	0.07	0.01	1.01	0.33	0.06	Bal.	32.66
FF	7.87	22.34	6.24	0.11	0.002	0.002	2.07	0.05	1.02	0.33	0.05	Bal.	32.56
GG	7.73	21.96	6.20	0.12	0.002	0.005	5.17	0.03	1.02	0.32	0.05	Bal.	32.93
HH	7.88	22.28	6.21	0.12	0.002	0.003	0.19	0.04	2.51	0.32	0.05	Bal.	33.01
II	7.89	21.26	6.15	0.12	<0.002	0.006	0.06	<0.01	4.97	0.32	0.05	Bal.	32.92
JJ	7.88	22.54	6.30	0.14	0.002	0.002	0.06	0.01	1.01	0.33	0.07	Bal.	32.80

n.m. = 측정되지 않음 * 다른 원소 - Ti: 1.49 wt.%

[0016]

[0017]

검사를 위한 물질을 제조하기 위하여, 진공 유도 용해법(vacuum induction melting), 그 다음 일렉트로슬래그 재용해법(electroslag remelting)에 의해 실험적 합금의 잉곳(ingot)이 생산되었다. 이후 상기 잉곳은 단조 및 열간 압연되어 ½" 후판(thick plate)이 생산되었다. 합금들 중 한 가지 (합금 X)는 압연작업 동안에 심하게 갈라졌고 시판되는 제품으로서 사용하기에는 매우 불량한 가공성을 갖는 것으로 생각되었다. 합금 X에 대해서는 추가적인 검사가 이루어지지 않았으며 본 발명의 합금으로 고려되지 않는다. 이후 나머지 압연 강판(as-rolled plate)은 1066 내지 1149°C (1950° F 내지 2100° F) 범위의 온도에서 어닐링(annealing)되어 전형적으로 3½ 내지 4½ ASTM 입도(grain size)를 가진 균일한 마이크로 구조가 생산되었다. 제조사로부터 어닐링 조건(as-annealed condition)에서 ½" 판의 형태로 시판되는 242 합금이 얻어졌다. 상기 합금은 여러 번 검사를 받아 최대 760°C (1400° F)까지의 온도에서 사용하기 위한 저-COTE, 고강도 가스 터빈 부분에 대한 그들의 적합성이 측정되었다. 이 프로그램은 실온(RT) 및 760°C (1400° F) 둘 모두에서 합금의 강도 및 연성 (이들의 조합은 물질의 밀폐 능력을 설명함), 760°C (1400° F)에서 안정성/경화 반응, 및 합금의 COTE를 측정하기 위한 검사를 수반하였다.

[0018]

상기 설명된 바와 같이, 이러한 유형의 합금의 주요 특성은 실온 (RT) 내지 가장 높은 예상 사용온도까지 범위의 온도에서의 인장강도이다. 이 검사에서 특히 흥미로운 점은 두가지 특성: 항복강도 및 연성 (연신율)이다. 본 발명의 합금이 후보가 되는 가스 터빈 응용을 위하여, 후보 합금은 이들 두가지 특성 모두에 대하여 높은 값을 가질 것이다. 발명자의 경험상, 800 MPa (116 ksi) 초과 RT 항복강도 및 20% 초과 RT 연신율을 가진 합금으로 만들어진, 가스 터빈 부품, 가령 실(seal) 및 밀폐 고리 및 용기는 허용가능한 밀폐 능력 및 단단함을 가진다. 여러가지 합금의 RT 인장 특성 (항복강도 및 연신율 둘 모두를 포함한)이 표 2에서 보여진다. 검사하기에 앞서, 샘플은 760°C (1400° F)/24 시간/ 노내 냉각 및 649°C (1200° F)/48 시간/ 공기냉각의 두-단계 시효-

경화 열처리를 받았다. 검사된 32개의 합금들 중, 22개의 합금이 800 MPa (116 ksi) 초과인 허용가능한 RT 항복강도를 갖는 것으로 밝혀졌고, 그리고 28개는 20% 이상의 허용가능한 RT 연신율을 갖는 것으로 밝혀졌다. 총 18가지 합금 (A, E, H, L, N, O, P, R, T, V, CC, DD, EE, FF, GG, HH, JJ, 및 242 합금)은 RT 항복강도 및 RT 연신율 둘 모두에 대해 허용가능한 값을 갖는 것으로 밝혀졌다.

표 2

실온 인장 특성

합금	0.2% 오프셋 항복강도		최대 인장강도		% 연신율	% 면적 감소
	ksi	MPa	ksi	MPa		
A	124.5	858	196.7	1356	26.2	25.4
B	113.4	782	186.1	1283	39.6	47.2
C	128.4	885	194.2	1339	18.6	18.4
D	113.4	782	184.6	1273	37.1	37.7
E	130.9	903	201.0	1386	29.0	27.7
F	111.6	769	183.4	1265	38.5	39.8
G	102.1	704	173.8	1198	42.5	45.8
H	117.1	807	188.3	1298	38.2	41.2
I	111.6	769	183.0	1262	39.0	39.4
K	113.9	785	185.9	1282	37.7	38.2
L	118.6	818	189.9	1309	34.2	33.0
M	112.4	775	183.7	1267	37.6	37.9
N	119.4	823	190.8	1316	36.1	38.1
O	119.6	825	194.7	1342	30.2	32.4
P	130.4	899	206.1	1421	24.7	27.0
Q	139.0	958	205.8	1419	15.0	15.1
R	127.9	882	198.2	1367	27.4	27.0
S	147.7	1018	209.2	1442	14.0	15.5
T	125.2	863	197.7	1363	30.2	28.3
U	140.7	970	203.2	1401	12.2	12.7
V	133.3	919	202.7	1398	26.7	27.9
242	121.8	840	192.6	1328	36.1	49.9
AA	52.7	363	119.4	823	63.9	66.0
BB	65.6	452	124.9	861	56.4	52.4
CC	120.4	830	193.2	1332	27.6	25.6
DD	128.1	883	201.7	1391	30.1	31.9
EE	125.6	866	197.8	1364	27.6	26.3
FF	125.2	863	198.6	1369	28.8	29.8
GG	120.3	829	196.0	1351	30.9	32.9
HH	119.2	822	186.3	1285	20.1	19.9
II	110.3	761	178.4	1230	20.4	19.6
JJ	126.3	871	198.6	1369	26.2	26.4

[0019]

[0020] 두 가지 RT 인장 특성 요건에 합격하기 위한 주어진 합금의 능력은 다음 등식에 의해 설명된 바와 같이 합금의 "R 값"을 이용하여 합금의 조성과 연관될 수 있다는 것이 본 발명자에 의해 밝혀졌다:

[0021]
$$R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo + 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W$$
 [1]

[0022] 여기서 원소 조성은 wt. %로 제시됨.

[0023] 도 1에서, 검사된 Ni-Mo-Cr 및 Ni-Mo-Cr-W 합금의 RT 항복강도는 R 값에 대하여 도시된다. 도 1에서 보여진 바와 같이, 합금의 RT 항복강도는 R 값의 증가와 함께 증가하는 경향이 있었다. 31.95 초과인 R 값을 가진 합금은 800 MPa (116 ksi)의 최저 타겟보다 큰 항복강도를 달성하는 것을 알 수 있다. 31.95 초과인 R 값을 가진 합금은 800 MPa (116 ksi) 최저치에 합격한 것으로 밝혀진 반면, 31.95 미만의 R 값을 가진 합금은 최저치 이하가 되는 RT 항복강도를 가졌다. 이에 대한 유일한 예외는 32.92의 R 값을 가지지만 단지 761 MPa (110.3 ksi)의 항

복강도를 가지는 합금 II (도 1에서 보여지지 않음)였다. 하지만, 이 합금은 4.97 wt. %의 매우 높은 Fe 레벨을 가졌다. 철의 이러한 레벨은 하기 제시된 이유 때문에 허용되지 않는다. 따라서, 본 발명의 합금은 31.95 초과 및 33.45 미만의 R 값 (동시에 3 wt. % 또는 이보다 적은 Fe 레벨을 또한 가짐)을 갖는 것으로 요구된다.

[0024] 대조적으로, 검사된 합금의 RT 연신율은 R 값의 증가와 함께 감소하는 경향이 있었다. 도 2에서 보여진 바와 같이, 이들 동일한 합금의 RT 연신율은 R 값에 대하여 도시된다. 33.45 미만의 R 값을 가진 합금은 20%의 최저 타겟보다 큰 RT 연신율을 갖는다. 33.45 초과 및 33.45 미만의 R 값을 가진 합금은 20% 또는 이보다 큰 RT 인장 연신율 요건에 불합격한 것으로 밝혀진 반면, 33.45 미만의 R 값을 가진 합금은 허용가능한 RT 인장 연신율을 갖는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 발명의 합금은 33.45 미만의 R 값으로 갖는 것이 요구된다. 상기 두 요건을 결합하여, 본 발명의 합금은 다음 요건을 갖는다:

[0025] $31.95 < R < 33.45$ [2].

[0026] 시효-경화성 합금, 가령 본 발명의 합금에 대하여, 시효-경화 반응에 원인이 되는 강화 침전물은 상기 합금이 사용시 노출될 전반적인 범위의 온도에 걸쳐 안정하게 남아있다는 것이 아주 중요하다. 그러므로, (본 발명의 합금에 대한 요구와 같은) 최대 760°C (1400° F)까지 사용하는데 적합한 합금에 대하여, 강화 침전물은 최대 상기 온도까지 안정하다는 것이 필수적일 것이다. 본 연구에서, 시효-경화 반응이 760°C (1400° F)에서 주어진 합금에 대해 정말 안정한지 알아내는 단순 방법은 합금 (어닐링 조건내)에 760°C (1400° F)에서 48-시간 열처리를 하고 이후 RT 경도를 측정하는 것이다. 760°C (1400° F) 열처리 후 경도가 상당히 증가된 것으로 관찰된 합금은 상기 온도에서 충분한 안정성을 갖는 것으로 생각되었다. 어닐링 조건에서, 본 연구에서 검사된 상기 합금 모두는 Rockwell C 범위 최저치 미만의 경도 값을 갖는다. 즉, 그들은 20 미만의 Rc 값을 갖는다. 48-시간 열처리 후, 상기 합금 중 몇 가지는 표 3에서 보여진 바와 같이, 상당히 경화된 것으로 밝혀졌다.

표 3

합금	경도 (Rc)	
	760°C (1400°F) 열처리 전	760°C (1400°F) 열처리 후
A	< 20	29
B	< 20	< 20
D	< 20	< 20
E	< 20	32
F	< 20	< 20
G	< 20	< 20
H	< 20	< 20
J	< 20	< 20
L	< 20	25
N	< 20	23
O	< 20	33
P	< 20	32
R	< 20	32
T	< 20	32
V	< 20	37
W	< 20	< 20
Y	< 20	< 20
242	< 20	< 20
AA	< 20	< 20
BB	< 20	< 20
CC	< 20	32
DD	< 20	36
EE	< 20	25
FF	< 20	23
GG	< 20	23
HH	< 20	30
II	< 20	< 20
JJ	< 20	33

[0027]

[0028]

여러가지 합금의 경도가 760°C (1400° F)에서 시효 열 처리의 적용 전 및 후 둘 모두에 도시된 도 3에서 본 발명의 합금의 가장 고유하고 유용한 측면이 예시된다. 도면에서, 5 wt. % 초과 텅스텐을 가진 합금만이 열처리의 결과로서 경화를 겪는다고 밝혀진 것으로 보인다. 이 시효-경화 반응은 최대 760°C (1400° F)까지 및 760°C (1400° F)의 열처리 온도를 포함하는 온도에서 고강도를 가진 합금을 생산하는데 필수적이다. 이것은 동일한 일반적 종류 (낮은 열팽창, 고강도, 및 양호한 내산화성을 특징으로 함)의 이전에 존재한 합금에서 달성되었던 것보다 상당히 더 높은 사용 온도이다.

[0029]

이 데이터는 텅스텐이 합금의 성공에 중요하다는 예상되지 않은 결과를 증명한다. 5 wt. % 초과 텅스텐을 가진 합금만이 760°C (1400° F) 열처리 후 바람직한 시효-경화 반응을 갖는다 (따라서, 최대 760°C (1400° F)까지 명시된 가스 터빈 응용에서 사용에 대한 잠재성을 갖는다). 도 3에서, 많은 합금에 대해 760°C (1400° F)에서 48-시간 열처리 전 및 후 경도가 나타난다. 5 wt. % 초과 텅스텐을 가진 합금만이 경화 반응을 나타내었다. 따라서, 본 발명의 합금에 대해서:

[0030]

$W > 5$

[3]

[0031]

이며, 여기서 W는 텅스텐에 대한 원소 기호이고, 그리고 원소 함량은 wt. %로 제시된다.

[0032]

5 wt. % 초과 텅스텐을 갖는 것의 필요성에도 불구하고, 이러한 성질만으로는 주어진 합금이 760°C (1400° F)에서 시효-경화될 것을 보장하는데 충분하지 않았다. 5 wt. % 초과 텅스텐의 존재에 더하여, 상기 합금의 R 값이 이전에 설명된 두-단계 시효 샘플의 RT 인장 특성에서 유래된 임계 31.95 값보다 또한 더 커야 한다는 것

으로 밝혀졌다. 이것은 760°C (1400° F)에서 48-시간 처리 전 및 후 경도가 많은 합금에 대한 R 값과 함께 나타나는 표 4에서 알 수 있다 (이들 모두가 5 wt. % 초과 텅스텐 함량을 가짐). 31.95 미만의 R 값을 가진 합금에 대하여, 48-시간 760°C (1400° F) 처리를 받은 후 경도가 증가하지 않는 것으로 밝혀졌다. 반면에, 31.95 초과 R 값을 가진 합금은 23 Rc 또는 이보다 높은 값으로 경도가 증가한다는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 최저 R 값의 임계성이 보장된다. 주어진 합금이 760°C (1400° F)에서 시효-경화되는 것을 보장하기 위해 중요한 또 다른 특징이 밝혀졌다. 이 특징은 Fe 레벨이다. 상기 등식 [2] 및 [3] 둘 모두를 만족시킨 모든 합금은 760°C (1400° F)에서 시효-경화되는 것으로 밝혀졌으며, 여기서 합금 II는 주목할 만한 예외이다. 이 합금은 4.97 wt.% Fe를 가지며 - 이는 임의의 다른 합금보다 더 높다. 760°C (1400° F)에서 시효-경화된 가장 높은 Fe 레벨을 가진 합금은 2.51 wt. %의 Fe 함량을 가진 합금 HH이었다. 이들 관찰은 합금 HH가 RT 인장 항복강도 요건을 만족시킨 반면에, 합금 II는 그렇지 않았다는 이전에 설명된 사실과 일치하였다. 따라서, 본 발명의 합금은 단지 최대 3 wt. %까지의 Fe 제한을 가져야 한다:

[0033] $Fe \leq 3$ [4].

[0034] 원소 Fe는 본 발명의 합금에서 요구되지 않지만, 일반적으로 대부분의 니켈-계 합금에서 존재한다는 것을 주목해야 한다. Fe의 존재는 재사용 물질(revert material)의 경제적인 사용을 허용하며, 상기 재사용 물질 대부분은 잔여량의 Fe를 함유한다. 허용가능한, 본질적 무철 합금(Fe-free alloy)은 새로운 노 라이닝(furnace lining) 및 고순도 장입물을 사용하는 것 (생산 비용에서 상당한 증가를 수반하는 것과 함께)이 가능할 수도 있다. 따라서, 본 발명의 합금이 등식 [4]에서 명시된 레벨을 초과하지 않도록 신중하게 조절되어야 하는 소량의 Fe를 일반적으로 함유할 것으로 예상된다.

[0035] 텅스텐의 중요성에 대한 더 자세한 검토가 표 5에 제시된다. 본 명세서에서, 760°C (1400° F)에서 48-시간 열처리 전 및 후 경도가 텅스텐 함량과 함께 보인다. 이 표에 대하여, 허용가능한 범위 (31.95 내지 33.45)내 R 값을 가진 합금만이 포함된다. 이 표로부터, 5 wt.% 미만의 텅스텐 함량을 가진 모든 합금에 대하여, 경화 반응이 관찰되지 않았다는 점이 이해된다. 하지만, 5 wt.% 초과 텅스텐을 가진 모든 합금에 대하여, 분명한 경화 반응이 발견되었다. 따라서, 최저 텅스텐 함량의 임계성이 명백하게 증명된다.

[0036] 표 5에서의 또 다른 흥미로운 관찰은 임계 5 wt.% 역치를 초과하여 텅스텐이 증가하는 것이 추가적인 경화를 반드시 야기하지 않았다는 점이다. 예를 들어, 합금 T (5.47 wt.%의 텅스텐 함량을 가짐)는 760°C (1400° F)에서 48-시간 열처리 후 32.3 Rc의 경도를 가진 반면에, 합금 E (7.96 wt.%의 텅스텐 함량을 가짐)는 동일한 열처리 후 단지 31.9 Rc의 경도를 가졌다. 물론, 이들 값은 모두 20 Rc 미만의 그들의 어닐링 경도 값에 대하여 상당히 시효-경화되었다.

[0037] 5 wt.% 미만의 텅스텐을 가진, 표 5의 네가지 합금 (H, J, W, 및 242 합금)은 등식 [2] 및 등식 [4]를 만족시키지만, 등식 [3]은 만족시키지 않기 때문에, 본 발명의 일부로 간주되지 않는다. 하지만, 5 wt.% 초과 텅스텐을 가진, 표 5의 16 가지 합금 (A, E, L, N, O, P, R, T,V, CC, DD, EE, FF, GG, HH, 및 JJ 합금)은 등식 [2], [3], 및 [4]를 만족시키기 때문에 본 발명의 합금으로 간주된다.

표 4

모든 합금은 다음을 갖는다: W > 5 wt.% (& Fe ≤ 3 wt.%)

합금	R 값	경도 (Rc)	
		760℃ (1400°F) 열처리 전	760℃ (1400°F) 열처리 후
G	30.38	< 20	< 20
Y	31.27	< 20	< 20
B	31.51	< 20	< 20
F	31.56	< 20	< 20
D	31.85	< 20	< 20
N	32.01	< 20	23
L	32.13	< 20	25
FF	32.56	< 20	23
P	32.64	< 20	32
CC	32.64	< 20	32
EE	32.66	< 20	25
A	32.67	< 20	29
V	32.79	< 20	37
JJ	32.80	< 20	33
DD	32.82	< 20	36
GG	32.93	< 20	23
O	32.94	< 20	33
R	32.98	< 20	32
HH	33.01	< 20	30
T	33.33	< 20	32
E	33.34	< 20	32

[0038]

표 5

모든 합금은 다음을 갖는다: $31.95 < R < 33.45$ (& Fe ≤ 3 wt.%)

합금	텅스텐 (wt.%)	경도 (Rc)	
		760°C (1400°F) 열처리 전	760°C (1400°F) 열처리 후
242	0.18	< 20	< 20
W	2.97	< 20	< 20
J	3.09	< 20	< 20
H	4.15	< 20	< 20
CC	5.25	< 20	32
T	5.47	< 20	32
DD	5.68	< 20	36
P	5.89	< 20	32
R	6.01	< 20	32
L	6.11	< 20	25
O	6.16	< 20	33
GG	6.20	< 20	23
HH	6.21	< 20	30
FF	6.24	< 20	23
A	6.27	< 20	29
EE	6.27	< 20	25
JJ	6.30	< 20	33
N	6.54	< 20	23
E	7.96	< 20	32
V	9.82	< 20	37

[0039]

[0040]

상기 논의된 바와 같이, 본 발명의 합금은 등식 [2], [3], 및 [4]를 만족시켜야 한다. 등식 [3]에서, 텅스텐은 5 wt.% 초과될 것으로 요구된다. 즉, 텅스텐에 대한 상한치가 이 등식에 제시되지 않았다. 하지만, 등식 [2]의 추가적 도입으로 전반적인 조성 (특히, 요구되는 원소 크롬 및 몰리브덴을 포함)의 측면에서 고려될 때 이들 합금에 존재하는 다양한 원소 (텅스텐을 포함)의 특정 제한이 필수적으로 요구될 것이라는 점이 인식된다. 이들 제약을 고려해 볼 때, 유효한 텅스텐 상한치가 있다. 본 발명의 일부로 간주되는 16 가지 실시예 합금 (A, E, L, N, O, P, R, T, V, CC, DD, EE, FF, GG, HH, 및, JJ)을 고려하면, 텅스텐 레벨은 5 초과 내지 최대 10 wt.%의 범위가 된다 (표 1를 참고). 하지만, 본 발명은 크롬 및 몰리브덴 둘 모두의 요구되는 레벨을 유지하면서도 심지어 더 높은 레벨의 텅스텐에서도 등식 [2] 및 등식 [3] 둘 모두를 만족시키는 것이 가능하기 때문에 10 wt.% 텅스텐으로 반드시 제한되지는 않는다.

[0041]

합금내 텅스텐의 양을 증가시키는 것은 합금의 밀도를 증가시켜 동일한 부피의 물질이 무게가 더 나가게끔 야기한다. 더 적은 무게가 제트기 엔진에서 바람직하기 때문에, 본 합금이 사용되는 것으로 예상될 때, 합금의 5 초과 내지 최대 7%까지의 범위 내에 텅스텐을 유지하는 것이 바람직하다.

[0042]

본 발명의 합금에 중요한 또 다른 특성은 760°C (1400° F)에서 인장 검사로 측정된 바와 같은 상기 온도에서의 합금의 강도이다. 이러한 검사는 실험적 합금 중 5가지에 대해 수행되었다. 상기 검사는 RT 인장 특성 (이전에 설명됨)을 측정하는데 이용된 동일한 두-단계 시효-경화 조건에서의 샘플에 대해 수행되었다. 모든 다섯 가지 합금의 조성은 등식 [2] 및 등식 [4]를 만족시켰다. 즉, 그들 모두는 허용가능한 범위에서 R 값 및 Fe 레벨을 가졌다. 하지만, 상기 합금들 중 두 가지 (H 합금 및 242 합금)는 5 wt.% 미만의 텅스텐 함량을 가진 반면 (따라서, 등식 [3]을 만족시키지 않았음), 상기 합금들 중 세 가지 (E, P, 및 V)는 5 wt.% 초과 텅스텐을 가졌으며 (따라서 등식 [3]을 만족시킴) 본 발명의 합금이었다. 상기 결과는 텅스텐 함량과 함께 표 6에 제시된다. H 합금 및 242 합금 둘 모두는 훨씬 더 낮은 760°C (1400° F) 항복강도 (약 345 MPa (50 ksi))를 갖는 반면, 합금 E, P, 및 V의 항복강도는 훨씬 더 높은, 503 내지 552 MPa (73 내지 80 ksi) 범위였다는 것으로 표 6으로부터 명백하다. 모든 다섯 가지 합금은 이 온도에서 뛰어난 연성 (연신율)를 갖는 것으로 관찰되었다. 이들 연구

결과는 본 발명의 합금이 최대 760°C (1400° F)까지의 온도에서 작업에 매우 적합하다는 것으로 추가적인 증거를 제공한다.

표 6

760°C (1400°F) 인장 특성
31.95 < R 값 < 33.45 (& Fe ≤ 3 wt.%)

합금	텅스텐 (wt.%)	0.2% 오프셋 항복강도		최대 인장강도		% 연신율	% 면적 감소
		ksi	MPa	ksi	MPa		
242	0.18	50.5	348	96.1	663	111.7	89.5
H	4.15	49.6	342	95.2	656	93.9	62.7
P	5.89	73.0	503	107.0	738	64.3	64.6
E	7.96	76.1	525	110.9	765	75.2	64.4
V	9.82	80.4	554	117.4	809	51.5	54.0

[0043]

앞서 언급된 바와 같이, Ni₂(Mo,Cr)상으로만 시효-경화된 합금의 최고 특징 중 한 가지는 그들의 뛰어난 가공성 (성형성, 열간 작업성, 및 용접성을 포함)이다. 이것은 Ni₂(Mo,Cr)상의 느린 침전 동역학의 결과이다. 이것은 감마-프라임 형성 원소 Al, Ti, Nb, 및 Ta 중 하나 이상의 의도적인 첨가물을 함유하는 합금과는 대조적이다. 결과적 감마-프라임 상은 시효-경화 반응을 제공하면서, 감소된 가공성을 야기하는 빠른 침전 동역학을 갖는다. 본 발명의 합금은 감마-프라임 형성 원소의 양에서 의도적으로 낮게 유지된다. 특이적으로, Al, Ti, Nb, 및 Ta의 레벨은 각각, 0.7, 0.5, 0.5, 및 0.5 wt.% 미만으로 유지되어야 한다. 사실상, 이들 원소의 훨씬 더 낮은 레벨이 더 바람직하다. 이들 레벨은 본 명세서에서 나중에 추가로 설명될 것이다.

[0045]

이전에 논의된 바와 같이, 이 합금 종류의 또 다른 주요 특성은 낮은 열팽창 계수 (COTE)이다. P, V, 및 242 합금의 COTE는 표 7에서 보여진다. P 및 V 합금은 본 발명의 합금인 반면, 242 합금은 그렇지 않다는 것에 주목한다. 세 가지 합금 모두는 31.95 < R < 33.45의 허용가능한 범위에서 R 값을 가졌다. 이들 세 가지 합금들 중, COTE는 텅스텐 함량의 감소와 함께 감소한 것으로 밝혀졌다. 배경기술 부분에서 설명된 바와 같이, 242 합금은 낮은 COTE 합금으로 간주된다. 합금 P 및 V의 COTE는 242 합금보다 훨씬 더 낮기 때문에, 상위 2 가지 합금내 텅스텐의 존재가 이 중요 물질 특성에 관하여 향상을 나타낸다는 이유를 설명한다.

[0046]

시판되는 242 합금 및 본 발명의 합금 사이의 차이점은 추가 논의될 만하다. 배경기술 섹션에서 논의된 바와 같이, 242 합금은 미국 특허번호 제4,818,486호에서 설명된 발명으로부터 유래된 시판 제품이다. 242 합금은 의도적인 텅스텐 첨가가 없는 Ni-25Mo-8Cr 합금이다. 하지만, 미국 특허번호 제4,818,486호는 Mo 및 W가 "상호교환 가능한" 것이라고 설명하고 30 wt.%만큼 높은 W 레벨을 허용한다. 미국 특허번호 제4,818,486호에는 텅스텐을 함유하는 예시 합금이 없으며, 그리고 원소 Mo 및 W가 상호교환가능하다는 주장을 뒷받침하는 데이터가 제공되지 않는다. 대조적으로, 텅스텐이 부여할 것으로 예상되는 몇 가지 성질 (비용, 무게, 금속 작용 특징)은 덜 바람직한 것으로 예상되었지만, 이들 예상을 뒷받침하기 위한 증거도 역시 제공되지 않았다. 미국 특허번호 제4,818,486호와 비교하여, 본 발명의 발견을 고려할 때 현저한 차이점이 보여진다. 본 출원에서 보고된 결과는 원소 Mo 및 W가 실제로 상호교환가능하지 않다는 것을 명확하게 보여준다. 사실상, 미국 특허번호 제4,818,486호에 제시된 범위 내에서 니켈, 몰리브덴 및 크롬을 함유한 Ni-Mo-Cr 합금내 충분한 양의 텅스텐의 존재는 바람직한 성질의 RT 인장 항복강도 및 연신율, 및 760°C (1400° F)만큼 높은 온도에 대한 시효-경화 효과의 안정성을 달성하는데 필수라는 것이 명확하게 증명되었다. 텅스텐 첨가 없이, 이들 특성은 달성될 수 없다. 텅스텐은 열팽창 계수를 낮추는 바람직한 효과를 갖는다는 것이 추가적으로 밝혀졌다. 이들 발견 중 어떠한 것도 미국 특허번호 제4,818,486호의 교시에 기반하여 예상될 수 없었다.

표 7

열팽창 계수
모든 합금은 다음을 갖는다: $31.95 < R < 33.45$ (& Fe ≤ 3 wt.%)

합금	텅스텐 (wt.%)	평균 CTE, RT 내지 649°C (RT 내지 1200°F)		평균 CTE, RT 내지 760°C (RT 내지 1400°F)	
		마이크로 인치/인치-°F	$\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$	마이크로 인치/인치-°F	$\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$
242	0.18	6.93	12.5	7.77	14.0
P	5.89	6.74	12.1	7.48	13.5
V	9.82	6.58	11.8	7.24	13.0

[0047]

[0048]

선행 기술에서 찾은 한 가지 특허는 Magoshi et al. (미국 특허 7,160,400)이었다. 본 발명은 감마-프라임상 (Ni_3Al , $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$, $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti},\text{Nb},\text{Ta})$) 및 $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ 상 둘 모두에 의해 경화된 합금을 설명한다. 이들 합금은 이들 두 상 중 후자만 의도적으로 함유한 본 발명의 합금과 구별된다. 본 명세서에서 이전에 설명된 바와 같이, 이것은 감마-프라임 상이 바람직하지 않은 특성, 가령 불량한 가공성, 작업성, 및 용접성을 야기할 수 있기 때문이다. 본 발명의 합금에서, 감마-프라임 형성 원소 (Al, Ti, Nb, 및 Ta)는 감마-프라임 형성을 방지하기 위해 의도적으로 낮은 레벨로 유지된다. 대조적으로, Magoshi et al. 특허는 %로 2.5의 최저 Al + Ti 함량을 요구하며, 이는 본 발명에서 허용된 것보다 더 높다. 추가적으로, Magoshi et al. 특허는 본 발명의 바람직한 특성에 도달하는데 필수적인, 본 명세서에서 설명된 조성 (등식 [2], [3], 및 [4])을 조절하는 방법을 설명하지 않는다. 더욱이, Magoshi et al.에서 청구된 범위는 본 발명의 요건을 충족시키지 않는 조성을 함유한다. 실제로, 본 설명의 합금 AA는 Magoshi et al. 청구항 내에 포함되지만, 최저 RT 항복강도 요건 (표 2)을 충족시키지 않으며 760°C (1400°F)에서 시효-경화 (표 3)에 대해 반응하지 않는다.

[0049]

선행 기술에서 찾은 또 다른 특허는 Kiser et al. (미국 특허 5,312,697)이다. 상기 특허는 강철 기재 상에 오버레이(overlay)하는데 사용하기 위한 저열팽창 합금을 설명한다. 하지만, Kiser et al.에 의해 개시된 상기 합금은 그들이 760°C (1400°F)에서 시효-경화능 (760°C (1400°F)만큼 높은 온도로 사용하기 위한 고강도의 지시자(indicator))을 요구하지 않는다는 점에서 본 발명과 상당히 차이가 난다. Kiser et al. 특허내 Mo 범위는 본 발명에 의해 요구되는 21-24 wt.% 훨씬 아래인, 19 내지 20 wt.% Mo이다. 또한 텅스텐 레벨은 본 발명의 텅스텐 레벨 아래이다. 추가적으로, Kiser et al.의 특허에는 본 발명의 시효-경화/강도 요건을 보장하기 위한 원소 관계를 조절하는 것 (등식 [2], [3], 및 [4])에 대한 교시가 없다. 사실상, Kiser et al.의 발명에 의해 설명된 조성의 범위는 명세서내 표 1에서 설명된 합금 BB에 의해 입증된 바와 같은, 본 발명의 요건을 충족시키는 것으로 예상될 수 없다. 이 합금은 Kiser et al. 범위 내로 포함되지만, 본 발명의 범위 내로는 포함되지 않는다. 합금 BB는 요구된 RT 인장강도 또는 본 발명의 합금에 의해 요구되는 760°C (1400°F)에서의 시효-경화능 중 어떠한 것도 갖지 않는다는 것으로 표 2 내지 3에서 보여졌다.

[0050]

편의를 위하여, 본 명세서에 기술된 어떤 합금이 본 발명의 일부로 간주되고, 어떤 것이 간주되지 않는지 설명하는 표가 제공된다 (표 8). 각각의 합금이 등식 [2] 및 등식 [3]에 의해 각각 설명된 바와 같은 본 발명을 위한 R 값 및 텅스텐 레벨 요건을 만족시키는지의 설명이 표 8에 또한 포함된다.

표 8

합금 요약

합금	“ R 값 ”	텅스텐 레벨	본 발명의 합금
A	적합	적합	해당
B	낮음	적합	비해당
C	높음	적합	비해당
D	낮음	적합	비해당
E	적합	적합	해당
F	낮음	적합	비해당
G	낮음	적합	비해당
H	적합	낮음	비해당
I	낮음	적합	비해당
J	적합	낮음	비해당
K	낮음	적합	비해당
L	적합	적합	해당
M	낮음	적합	비해당
N	적합	적합	해당
O	적합	적합	해당
P	적합	적합	해당
Q	높음	적합	비해당
R	적합	적합	해당
S	높음	적합	비해당
T	적합	적합	해당
U	높음	적합	비해당
V	적합	적합	해당
W	적합	낮음	비해당
X*	높음	적합	비해당
Y	낮음	적합	비해당
242	적합	낮음	비해당
AA	낮음	낮음	비해당
BB	낮음	낮음	비해당
CC	적합	적합	해당
DD	적합	적합	해당
EE	적합	적합	해당
FF	적합	적합	해당
GG	적합	적합	해당
HH	적합	적합	해당
II	적합	적합	비해당**
JJ	적합	적합	해당

* 열간압연 동안 심하게 갈라짐. ** Fe는 너무 높았음 (> 3 wt.%)

[0051]

[0052]

제시된 데이터로부터, 표 9에 제시된 합금 조성이 바람직한 특성을 또한 갖고 있을 것으로 예상할 수 있다.

표 9

다른 합금 조성물

합금	Cr	Mo	W	Al	B	C	Co	Cu	Fe	Mn	Si	기타	R 값
1	8	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	--	32.37
2	7	22.5	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	--	32.03
3	9	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	--	33.21
4	8.5	21	7	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	--	32.19
5	7.2	24	5.2	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	--	33.38
6	8	22	5.1	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.25	0.08	--	31.96
7	8	22	7	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	--	32.77
8	8	21.5	9	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	--	33.07
9	8	21	10	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	--	32.97
10	7	21	13	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	--	33.33
11	7	21	16.4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	33.44
12	8.5	22.5	6	--	--	--	--	--	--	--	--	--	32.04
13	8	22	6	0.18	0.006	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	--	32.37
14	8	22	6	0.18	0.003	0.03	0.08	0.02	1	0.33	0.08	--	32.37
15	8	22	6	0.18	0.003	0.003	1	0.02	0.5	0.33	0.08	--	32.35
16	8	22	6	0.5	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	--	33.22
17	8	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.8	0.08	--	32.65
18	8	22	6	0.18	0.003	0.003	--	--	1	0.33	--	--	32.19
19	8	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.5	1	0.33	0.08	--	32.29
20	8	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.2	--	32.63
21	8	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	0.05 Ca	32.37
22	8	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	0.05 Mg	32.37
23	8	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	0.05 Y	32.37
24	8	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	0.05 Hf	32.37
25	8	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	0.05 Ce	32.37
26	8	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	0.05 La	32.37
27	8	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	0.2 Nb	32.51
28	8	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	0.2 Ta	32.47
29	8	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	0.2 Ti	32.64
30	8	22	6	0.18	0.003	0.003	0.08	0.02	1	0.33	0.08	0.2 V	32.59

[0053]

[0054]

본 발명의 합금은 중량으로, 7% 내지 9%의 크롬, 21 내지 24%의 몰리브덴, 5% 초과인 텅스텐 및 니켈 플러스 불순물의 밸런스(balance)를 함유해야만 하고 그리고 표 10에 제시된 범위 내에서 알루미늄, 붕소, 탄소, 갈륨, 코발트, 구리, 철, 마그네슘, 망간, 니오븀, 규소, 탄탈럼, 티타늄, 바나듐, 및 희토류 금속을 함유할 수 있다.

표 10

중량 퍼센트에서의 선택적인 원소

[0055]

원소	넓은 범위	좁은 범위	전형적
Al	0.7 미만	최대 0.5까지	약 0.2
B	0.015까지 미량	0.002-0.006	약 0.003
C	최대 0.1까지	0.002-0.03	약 0.003
Ca	최대 0.1까지	최대 0.05까지	
Co	최대 5까지	최대 1까지	약 0.08
Cu	최대 0.8까지	최대 0.5까지	약 0.02
Fe	최대 3까지	최대 2까지	약 1.0
Mg	최대 0.1까지	최대 0.05까지	
Mn	최대 2까지	최대 1까지	약 0.5
Nb	0.5 미만	최대 0.2까지	
Si	최대 0.5까지	최대 0.2까지	약 0.05
RE*	최대 0.1까지	최대 0.05까지	
Ta	0.5미만	최대 0.2까지	
Ti	0.5미만	최대 0.2까지	
V	최대 0.5까지	최대 0.2까지	

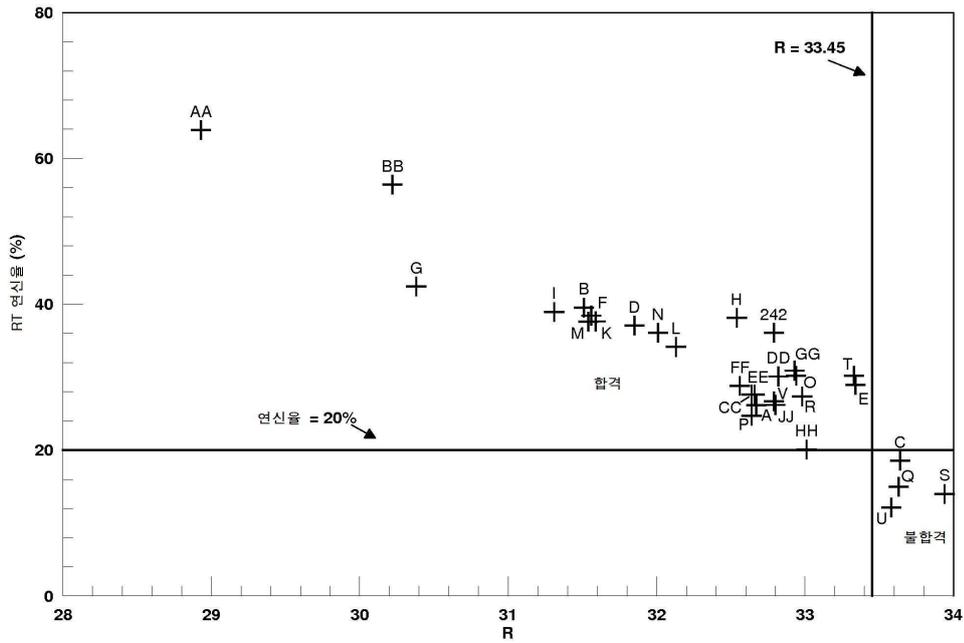
[0056]

* 희토류 금속 (RE)은 하프늄, 이트륨, 세륨, 및 란타늄을 포함할 수 있음.

[0057]

코발트 함량은 5%를 초과하지 않는 것이 바람직하지만, 바람직한 특성의 희생 없이 더 많은 양이 존재할 가능성

도면2



도면3

