



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0078813
 (43) 공개일자 2009년07월20일

- | | |
|---|---|
| (51) Int. Cl.
<i>C22C 38/44</i> (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7008892
(22) 출원일자 2007년10월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2009년04월29일
(86) 국제출원번호 PCT/SE2007/050694
(87) 국제공개번호 WO 2008/054300
국제공개일자 2008년05월08일
(30) 우선권주장
0602287-5 2006년10월30일 스웨덴(SE) | (71) 출원인
산드빅 인터렉츄얼 프로퍼티 에이비
스웨덴 에스-811 81 산드비켄
(72) 발명자
예란손 케네트
스웨덴 에스-811 36 산드비켄 로가탄 4
(74) 대리인
특허법인코리아나 |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 듀플렉스 스테인리스 강 합금 및 이 합금의 용도

(57) 요약

이하를 중량 % 로 포함하는 듀플렉스 스테인리스 강 합금으로서, C 최대 0.03 %, Si < 0.30 %, Mn 0 ~ 3.0 %, P 최대 0.030 %, S 최대 0.050 %, Cr 25 ~ 29 %, Ni 5 ~ 9 %, Mo 4.5 ~ 8 %, W 0 ~ 3 %, Cu 0 ~ 2 %, Co 0 ~ 3 %, Ti 0 ~ 2 %, Al 0 ~ 0.05 %, B 0 ~ 0.01 %, Ca 0 ~ 0.01 %, N 0.35 ~ 0.60 %, 잔부는 Fe 와 통상적으로 발생하는 불순물이며, 페라이트 함량은 30 ~ 70 체적 % 이며, 상기 Mo 각각의 중량 % 는 선택적으로 2 중량 % W 에 의해 대체될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

이하를 중량 % 로 포함하는 듀플렉스 스테인리스 강 합금으로서,

C	최대 0.03 %
Si <	0.30 %
Mn	0 ~ 3.0 %
P	최대 0.030 %
S	최대 0.050 %
Cr	25 ~ 29 %
Ni	5 ~ 9 %
Mo	4.5 ~ 8 %
W	0 ~ 3 %
Cu	0 ~ 2 %
Co	0 ~ 3 %
Ti	0 ~ 2 %
Al	0 ~ 0.05 %
B	0 ~ 0.01 %
Ca	0 ~ 0.01 %
N	0.35 ~ 0.60 %

잔부는 Fe 와 통상적으로 발생하는 불순물이며, 페라이트 함량은 30 ~ 70 체적 % 이며, 상기 Mo 각각의 중량 % 는 선택적으로 2 중량 % W 에 의해 대체될 수 있는, 듀플렉스 스테인리스 강 합금.

청구항 2

제 1 항에 있어서, Si 의 함량은 최대 0.25 중량 % 인, 듀플렉스 스테인리스 강 합금.

청구항 3

제 1 항에 있어서, Si 의 함량은 최대 0.23 중량 % 인, 듀플렉스 스테인리스 강 합금.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, Mo 의 함량이 a 중량 % 이며, W 의 함량은 b 중량 % 일 때, $a + b/2 > 5.0$ 인, 듀플렉스 스테인리스 강 합금.

청구항 5

제 4 항에 있어서, $a > 5.0$ 인, 듀플렉스 스테인리스 강 합금.

청구항 6

제 4 항에 있어서, $a + b/2 \leq 8$ 인, 듀플렉스 스테인리스 강 합금.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, Co 의 함량은 0 ~ 0.010 중량 % 인, 듀플렉스 스테인리스 강 합금.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, Cr 의 함량은 25.5 ~ 28 중량 % 인, 듀플렉스 스테인리스 강 합금.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, Ni 의 함량은 6 ~ 8 중량 % 인, 듀플렉스 스테인리스 강 합금.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, N 의 함량은 0.35 ~ 0.45 중량 % 인, 듀플렉스 스테인리스 강 합금.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 페라이트의 함량은 40 ~ 60 체적 % 인, 듀플렉스 스테인리스 강 합금.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 합금의 2 상의 평균 PRE 또는 PREW 값은 44 를 넘고, $PRE = \% Cr + 3.3 \% Mo + 16 \% N$ 및 $PREW = \% Cr + 3.3 (\% Mo + 0.5 \% W) + 16 \% N$ 이며, 여기서 % 는 중량 % 인, 듀플렉스 스테인리스 강 합금.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 페라이트 및 오스테나이트 상에 대한 PRE 또는 PREW 값은 47 보다 크고, 바람직하게는 48.5 보다 크며, 상기 평균 PRE 또는 PREW 값은 48 보다 크고, 바람직하게는 49 보다 큰, 듀플렉스 스테인리스 강 합금.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서, 오스테나이트 상에 대한 PRE(W) 값과, 페라이트 상에 대한 PRE(W) 값의 비율은 0.90 ~ 1.15 이며, 바람직하게는 0.95 ~ 1.05 인, 듀플렉스 스테인리스 강 합금.

청구항 15

염화물 함유 환경에서 바, 용접 튜브 및 무이음새 튜브와 같은 튜브, 플레이트, 스트립, 와이어, 용접 와이어, 예컨대 펌프, 밸브, 플랜지 및 커플링과 같은 건설 부품과 같은 제품 형태로 사용되는 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 합금의 용도.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 페라이트 - 오스테나이트 매트릭스를 포함한 강 합금인 듀플렉스 스테인리스 강 합금에 관한 것으로서, 이 강 합금은 양호한 구조적 안정성 및 고온 작업성과 함께 특히 고 내식성을 갖는다. 페라이트 함량은 30 ~ 70 체적% 이고, 그러한 강 합금은 예를 들어 염화물 함유 환경 예컨대 바다에서 사용되는데 적합하게 만드는 재료 부식 특성을 제공하는 잘 균형잡힌 (well-balanced) 조성물을 포함한다.

배경 기술

<2> 최근 내식성의 금속재가 사용되는 환경이 더욱 적극적으로 되었으며, 부식 특성 및 기계적 특성에 대한 요구가 증가하였다. 예를 들어, 고 합금 오스테나이트 강, 니켈계 합금 또는 다른 고 강 합금이 발전의 일부였을 때까지 다른 강 등급에 대안으로 형성되었던 듀플렉스 강 합금이 사용되었다. 염화물 함유 환경에서의 내식성에 대한 확립된 측정 방법은 소위 공식 저항 당량 (Pitting Resistance Equivalent) (약자로 PRE) 이다. 이는, 이하와 같이 정의된다.

- <3> $PRE = \% Cr + 3.3 \% Mo + 16 \% N$
- <4> 여기서, 각각의 원소의 퍼센트는 중량 퍼센트를 말한다.
- <5> 수치가 더 클수록 특히, 공식 (pitting corrosion) 에 대한 내식성이 더 양호하다. 이 특성에 영향을 미치는 필수적인 합금 원소는 상기 식의 Cr, Mo, N 에 따른다. 그러한 강 등급에 대한 실시예는 EP0220141 으로부터 명백해지며, 이는 본 명세서에 참조로 포함되어 있다. SAF2507 (UNS S32750) 로 표시된 상기 강 등급은 주로 고 함량의 Cr, Mo, 및 N 으로 합금화되었다. 결과적으로, 무엇보다도 염화물 환경에서 양호한 내식성을 가지며 그 특성에 대하여 발전이 있었다.
- <6> 최근, Cu 및 W 의 원소 역시, 염화물 환경에서 강의 부식 특성을 보다 최적화 하기 위한 효과적인 합금 첨가물로 밝혀졌다. W 원소는, 예를 들면 2.0 % W 를 포함한 상용 합금 DP3W (UNS S39274) 또는 0.7 % W 를 포함한 Zeron100 에서와 같이, Mo 의 일부의 대체물로서 사용되어 왔다. Zeron100 은 산 환경에서 합금의 내식성을 향상시키기 위해 심지어 0.7 % Cu 를 포함한다.
- <7> 텅스텐의 합금 첨가는 내식성에 대한 측량법 그리고 이로 인한 PRE 식 내지는 PREW 식을 한층 더 발전시켰으며, 이로써 합금 내식성에 대한 Mo 와 W 의 영향력 사이의 관계가 예를 들어 EP 0 545 753 에 설명된 바와 같이 더 명확해진다. :
- <8> $PREW = \% Cr + 3.3 (\% Mo + 0.5 \% W) + 16 \% N$
- <9> 상기 공보는 부식 특성이 전반적으로 향상된 듀플렉스 스테인리스 합금에 관한 것이다.
- <10> 전술한 강 등급은, 계산 방법과 무관하게, 40 이상의 PRE/PREW 수치를 갖는다.
- <11> 염화물 환경에서 양호한 내식성을 갖는 합금으로는 SAF 2906 이 있는데, 이의 조성은 EP 0 708 845 에서 알 수 있다. 이 합금은 예를 들어 SAF 2507 과 비교하여 Cr 과 N 을 더 많이 함유하고 있는 것을 특징으로 하며, 이 합금은 입계 부식 및 카바산 암모늄에서의 부식에 대한 내성이 중요한 환경에서 사용되는데 특히 적합하다는 것으로 밝혀졌으나, 염화물 함유 환경에서도 높은 내식성을 갖는다.
- <12> US - A - 4 985 091 은 입계 부식이 주로 발생하는 염화수소와 황산 환경에서 사용되는 것을 목적으로 하는 합금을 설명한다. 주로, 이 합금은 최근 사용되는 오스테나이트 강에 대한 대체물이다.
- <13> US - A - 6 048 413 은 염화물 함유 환경에서 사용되는, 오스테나이트 스테인리스 강에 대한 대체물로서의 듀플렉스 스테인리스 합금을 설명한다.
- <14> EP 0 683 241 은 공지된 다른 대부분의 듀플렉스 스테인리스 강 합금에 비해 염화 이온 함유 환경에서 응력 부식 균열 및 공식 양자의 내성에 대해 개선된 특성을 갖는 조성을 구비한 듀플렉스 스테인리스 강 합금을 설명한다. 그러나, 이 합금 및 상기 설명한 합금은 재료를 경화시키거나 취화시키는 금속간 침전, 특히 시그마 상 침전에 대해 굉장히 영향을 받기 쉽다. 따라서, EP 0 683 241 에 따른 듀플렉스 스테인리스 강 합금의 사용에 의해 양호한 연성을 갖는 재료를 생산하는 것은 매우 어려워진다.

발명의 상세한 설명

- <15> 본 발명의 목적은 전술한 그리고 특히 유럽 특허 0 683 241 에서 정의한 종류의 듀플렉스 스테인리스 강 합금에 있어서, 이미 공지된 그러한 합금에 대하여 향상된 특성, 특히, 연성 및 인성을 갖고, 그러한 합금과 적어도 유사한 정도의 내식성을 유지하는 듀플렉스 스테인리스 강 합금을 제공하는데 있다. 합금은 양호한 고온 작업성을 갖는다.
- <16> 상기 목적은 듀플렉스 스테인리스 강 합금을 제공함으로써 달성되는데, 이 강 합금은, C 최대 0.03 %, Si < 0.30 %, Mn 0 ~ 3.0 %, P 최대 0.030 %, S 최대 0.050 %, Cr 25 ~ 29 %, Ni 5 ~ 9 %, Mo 4.5 ~ 8 %, W 0 ~ 3 %, Cu 0 ~ 2 %, Co 0 ~ 3 %, Ti 0 ~ 2 %, Al 0 ~ 0.05 %, B 0 ~ 0.01 %, Ca 0 ~ 0.01 %, 및 N 0.35 ~ 0.60 %, 잔부는 Fe 와 통상적으로 발생하는 불순물이며, 페라이트의 함량은 30 ~ 70 체적%, 및 상기 Mo 의 각각의 중량 % 는 선택적으로 2 중량 % W 에 의해 선택적으로 대체될 수 있다.
- <17> 상기 조성물을 포함하는 듀플렉스 스테인리스 강 합금은 EP 0 683 241 에 따른 합금에 대해서 특히 향상된 연성과 인성을 갖고, 또한 향상된 내식성을 갖는다. Si 함량을 0.30 중량 % 미만까지 줄임으로써 시그마 상 침전이 상당량 감소하는데, 이는 본 발명에 따른 강 합금의 향상된 연성과 인성에 중요한 요소이다. 따라서, 비교적 고함량의 Mo 을 사용하는 때에는, 금속간 침전의 위험을 줄이기 위해 Si 함량을 줄이는 것이 굉장히 효

과적이다.

- <18> 본 발명의 실시형태에 따르면, Si의 함량은 최대 0.25 중량%이며, 이로써 강 합금이 시그마 형성에 영향을 덜 받아서 재료의 연성과 인성을 향상시킬 수 있다. 이러한 것은, 몰리브덴이 텅스텐에 의해 부분적으로 또는 완전히 대체될 수 있는 경우에도 유효할 것이다.
- <19> 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, Si의 함량이 최대 0.23 중량%이다.
- <20> 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, Mo의 함량이 a 중량%이고, W의 함량이 b 중량%일 때, $a + b/2 > 5.0$ 이다. 그러한 Mo 및/또는 W의 고함량이 부식 특히, 공식 및 균열 부식에 대한 우수한 내성을 제공한다. 그러나 이 원소들의 그러한 고함량으로 인해 금속간 침전의 위험이 증가되는데, 이렇게 증가된 위험은 저함량의 Si를 갖는 혼합물에 의해 효과적으로 줄어든다. 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, $a > 5.0$ 이다. 청구항 1은, Mo (4.5 ~ 8%) 및 W (0 ~ 3%)의 함량 간격으로부터 시작될 때, Mo의 각각의 %을 2% W로 대체시킬 수 있으며 또는 반대로도 가능하고, 이로써, W의 함량이 적어도 3%일 때, Mo의 함량은 예를 들어 3%일 수 있다고 해석된다. 바람직한 실시형태에 따라, $a + b/2 \leq 8$, 즉, Mo와 W의 전체 함량은 비용을 이상적인 수준으로 유지시키기 위해 8%를 초과하지 않는다. 다른 바람직한 실시형태에 따르면, $b = 0$ 즉, 합금이 Mo만을 포함한다.
- <21> 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, Co의 함량이 0 ~ 0.010 중량%이다. Co는 값비싼 재료이며, 이 재료의 구조적 성능 및 내식성 향상에 대한 영향력은 본 발명에 따른 조성을 갖는 강 합금의 본질적인 요소가 아니라는 것이 알려졌다.
- <22> 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, 페라이트의 함량은 40 ~ 60 체적%이다.
- <23> 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, 합금의 2상의 평균 PRE 또는 PREW 값은 44를 넘고, $PRE = \%Cr + 3.3\%Mo + 16\%N$ 및 $PREW = \%Cr + 3.3(\%Mo + 0.5\%W) + 16\%N$ 이며, 여기서 %는 중량%이다. 페라이트 및 오스테나이트 상에 대한 PRE 또는 PREW 값은 47보다 크고, 바람직하게는 48.5보다 크며, 상기 평균 PRE 또는 PREW 값은 48보다 클 수 있으며, 바람직하게는 49보다 클 수 있다. 본 발명에 따른 강 합금에서 공식과 균열 내식성은 특히 그러한 가장 작은 값을 가진 상의 PRE 또는 PREW 값을 증가시킴으로써 향상된다는 것이 밝혀졌다. 본 발명에 따른 강 합금은 49보다 큰 PRE 또는 PREW 값을 가지고도 여전히 양호한 고온 작업성을 갖는다는 것이 밝혀졌다.
- <24> 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, 오스테나이트 상에 대한 PRE(W) 값과 페라이트 상에 대한 PRE(W) 값간의 비율이 0.90 ~ 1.15에 있으며, 바람직하게는 0.95 ~ 1.05에 있다.
- <25> 본 발명에 따른 합금이, 염화물 함유 환경에서 바, 용접 튜브 및 무이음새 튜브와 같은 튜브, 플레이트, 스트립, 와이어, 용접 와이어, 예컨대 펌프, 밸브, 플랜지 및 커플링과 같은 건설 부품과 같은 제품 형태로 사용된다.

실시예

- <29> 본 발명에 따른 듀플렉스 (duplex) 스테인리스 강 합금에서의 원소의 결합에 의해 높은 연성 및 인성 뿐만 아니라 양호한 내식성이 얻어진다. 이 강 합금은 또한 양호한 작업성을 가지며, 이로써 예를 들어 무이음새 튜브에 대한 압출이 가능해진다. 본 발명에 따른 합금은 이하를 포함한다 (중량%).
- <30> C 최대 0.03 %
- <31> Si < 0.30 %
- <32> Mn 0 ~ 3.0 %
- <33> P 최대 0.030 %
- <34> S 최대 0.050 %
- <35> Cr 25 ~ 29 %
- <36> Ni 5 ~ 9 %
- <37> Mo 4.5 ~ 8 %

- <38> W 0 ~ 3 %
- <39> Cu 0 ~ 2 %
- <40> Co 0 ~ 3 %
- <41> Ti 0 ~ 2 %
- <42> Al 0 ~ 0.05 %
- <43> B 0 ~ 0.01 %
- <44> Ca 0 ~ 0.01 %
- <45> N 0.35 ~ 0.60 %
- <46> 잔부는 Fe 와 통상적으로 발생하는 불순물이며, 페라이트 함량은 30 ~ 70 체적% 이며, 상기 Mo 각각의 중량 % 는 선택적으로 2 중량 % W 에 의해 대체될 수 있다.
- <47> 탄소 (C)
- <48> 탄소는 페라이트와 오스테나이트 모두에서 제한된 용해성을 갖는다. 제한된 용해성이란 크롬 탄화물의 침전 위험을 의미하는 것이며, 이로써 함량이 0.03 중량 % 를 초과하면 안되고, 바람직하게는 0.02 중량 % 를 초과하면 안된다.
- <49> 실리콘 (Si)
- <50> 실리콘은 강 생성물에서 환원제로서 이용되며 생산과 용접시 유동성을 향상시킨다. 그러나, Si 을 과량 함유하는 것은 바람직하지 못한 금속간 상의 침전을 초래하며, 이로 인해 함량은 0.30 중량 % 미만으로, 바람직하게는 최대 0.25 중량 %, 더 바람직하게는 최대 0.23 중량 % 로 제한한다.
- <51> 망간 (Mn)
- <52> 망간은 재료에 N - 용해성을 향상시키기 위해 첨가된다. 그러나, Mn 만이 해당 합금의 유형에서 N - 용해성에 대해 제한된 영향을 미치는 것이 나타났다. 대신에, 용해성에 더 큰 영향을 미치는 다른 원소들이 존재한다는 것이 밝혀졌다. 또한, 고 함량의 황과 결합된 Mn 은 공식 (pitting corrosion) 의 개시 포인트로 작용하는 황화 망간의 형성을 발생시킬 수 있다. 그러므로, Mn 의 함량은 0 ~ 3.0 중량 %, 바람직하게는 0.5 ~ 1.2 중량 % 로 제한해야 한다.
- <53> 인 (P)
- <54> 인은 보통의 불순물 원소이다. 인이 대략 0.05 % 이상 존재한다면, 예를 들어, 고온 연성, 용접성, 및 내식성에 역효과를 초래할 수 있다. 그러므로, 합금에서 P 의 양은 0.05 % 를 초과하면 안된다.
- <55> 황 (S)
- <56> 황은 가용성 황을 형성함으로써 내식성에 부정적으로 영향을 미친다. 또한, 고온 작업성의 열화의 관점에서 황의 함량이 최대 0.030 중량 %, 바람직하게는 0.010 중량 % 이하로 제한된다.
- <57> 크롬 (Cr)
- <58> 크롬은 굉장히 활성적인 원소이며, 이로써 대다수의 부식 타입에 대한 내성을 향상시킨다. 또, 크롬의 고 함량은 재료에서 매우 양호한 N - 용해성을 얻을 수 있다는 것을 의미한다. 따라서, 내식성을 향상시키기 위해 Cr - 함량을 최대한 높게 유지시키는 것이 바람직하다. 내식성에 대한 양호한 양에 대하여, 크롬의 함량은 적어도 25 중량 % 이어야 한다. 그러나, Cr 의 고 함량이 금속간 침전 위험성을 증가시킬 수 있으므로, 크롬의 함량이 최대 29 중량 %, 바람직하게는 25.5 ~ 28 중량 % 까지 제한되어야 한다.
- <59> 니켈 (Ni)
- <60> 니켈은 오스테나이트 안정화 원소로서 사용되고 페라이트의 원하는 함량을 얻기 위한 적당한 양이 첨가된다. 30 ~ 70 체적 % 페라이트를 갖는 페라이트 상과 오스테나이트 상 사이의 바람직한 관계를 얻기 위해, 5 ~ 9 중량 % 니켈의 첨가가 필요하며, 바람직하게는 6 ~ 8 중량 % 이다.
- <61> 몰리브덴 (Mo)

- <62> 몰리브덴은 염화물 환경에서 그리고 바람직하게는 산을 환원할 때 내식성을 향상시키는 활성 원소이다. 고 함량의 Cr 과 결합된 과량의 Mo 은 금속간 침전을 증가시키는 위험을 의미한다. 본 발명의 Mo 의 함량은 4.5 ~ 8 중량 %, 바람직하게는 5.0 중량 % 이상이어야 하며, 선택적으로 Mo 의 각각의 중량 % 는 2 중량 % W 로 대체될 수 있다.
- <63> 텅스텐 (W)
- <64> 텅스텐은 공식 및 균열 부식에 대한 내성을 향상시킨다. 그러나, Cr 함량 및 Mo 함량이 높은 것과 결합된 과량의 텅스텐 첨가는 금속간 침전을 증가시킬 위험이 있다는 것을 의미한다. 본 발명에서 W 함량은 0 ~ 3.0 중량 % 이어야 한다.
- <65> 구리 (Cu)
- <66> 구리는 황산과 같은 산 환경에서 일반적인 내식성을 향상시키기 위해 첨가될 수 있다. 동시에 Cu 는 구조적 안정성에 영향을 미친다. 그러나, Cu 의 고함량은 고용도를 능가할 것이라는 것을 의미한다. 그러므로, Cu 함량은 최대 2.0 중량 %, 바람직하게는 0 ~ 1.5 중량 %, 더 바람직하게는 0.1 ~ 0.5 중량 % 로 제한되어야 한다.
- <67> 코발트 (Co)
- <68> 코발트는 철과 니켈 사이의 중간물인 특성을 갖는다. 따라서, 상기 원소를 Co 로 소 규모 치환하거나 Co - 함유 원료 (Ni 의 스크랩 금속이 몇 몇의 경우에는 10 % 이상의 양의 Co 를 포함) 를 사용하는 것은 주요한 특성 변화를 일으키지 않는다. Co 는 오스테나이트 안정화 원소로서 어느 정도의 Ni 을 치환하기 위해 사용될 수 있다. Co 는 비교적 비싼 원소이므로, Co 의 첨가는 0 ~ 3 중량 % 로 제한한다.
- <69> 티타늄 (Ti)
- <70> 티타늄은 N 에 대한 높은 친화력을 갖는다. 그러므로, 티타늄은 예를 들어 주조시 용융물에서의 N 의 용해를 향상시키고 질소 기포의 형성을 예방하기 위해 사용될 수 있다. 그러나, 재료에서의 Ti 의 과량은 주조시에 주조 공정을 방해할 수 있는 질화물의 침전을 일으킬 수 있으며, 이로써 생성된 질화물은 내식성, 인성 및 연성의 감소를 일으킬 수 있는 결합으로서 작용할 수 있다. 따라서, Ti 의 첨가는 2 중량 % 로 제한한다.
- <71> 알루미늄 (Al) 과 칼슘 (Ca)
- <72> 알루미늄과 칼슘은 강 생산에서 환원제로서 사용된다. Al 의 함량은 질화물을 형성하는 것을 제한하기 위해 최대 0.05 중량 %, 바람직하게는 최대 0.03 % 로 제한되어야 한다. Ca 는 고온 연성에 유리한 효과를 미친다. 그러나, Ca 함량은 바람직하지 않은 양의 슬래그를 회피할 수 있도록 최대 0.010 중량 % 로 제한되어야 한다.
- <73> 붕소 (B)
- <74> 붕소는 재료의 고온 작업성을 향상시키기 위해 첨가될 수 있다. 붕소의 과량에서, 용접성 및 내식성이 저해될 수 있다. 그러므로, 붕소의 함량이 최대 0.01 중량 % 로 제한되어야 한다.
- <75> 질소 (N)
- <76> 질소는 내식성, 구조적 안정성, 및 재료의 강도를 향상시키는 매우 활성적인 원소이다. 또, N 의 고함량은 용접후의 오스테나이트의 회복을 향상시키고 이로써 용접 조인트 내에 양호한 특성을 제공한다. N 의 양호한 효과를 얻기 위해, 적어도 0.35 중량 % 의 N 이 첨가되어야 한다. N 의 고함량에서, 동시에 특히 크롬 함량이 클 때 질화 크롬의 침전에 대한 위험성은 증가한다. 또, N 고함량은 용융물에서의 N 의 과도한 용해성으로 인해 다공성의 위험이 증가된다는 것을 의미한다. 이러한 이유로, N 함량은 최대 0.60 중량 % 으로 제한해야 하며, 바람직하게는 0.35 초과 ~ 0.45 중량 % N 이 추가된다.
- <77> 페라이트 함량은 양호한 기계적 특성, 부식 특성 및 양호한 용접성을 얻기 위해 중요하다. 용접성과 부식성의 관점에서, 양호한 특성을 얻기 위해서는 페라이트 함량은 30 ~ 70 % 가 바람직하다. 또, 페라이트의 고 함량은 저온에서 강도에 영향을 미치며, 수소 유도 취성 위험에 대한 내성이 열화되는 것을 의미한다. 그러므로, 페라이트의 함량은 30 ~ 70 체적 %, 바람직하게는 40 ~ 60 체적 % 이다.
- <78> Si 의 다른 농도에 대한 영향을 주로 시험하기 위해 2 개의 실험 합금이 생산되었다. 이하의 표 1 은 No.1 과 No.2 의 2 개의 합금의 함량을 나타내고, 합금 No.1 은 본 발명의 실시형태에 따른 듀플렉스 스테인리스 강

합금이며, 합금 No.2 는 EP 0683241 에 따른 합금이다.

표 1

합금 No.	1	2
C	0.017	0.019
Si	0.21	0.62
Mn	0.49	0.47
P	0.005	0.004
S	0.006	0.008
Cr	26.06	26.10
Ni	7.11	7.03
Mo	5.20	5.16
W	<0.01	<0.01
Cu	<0.01	0.021
Co	<0.010	<0.010
Ti	<0.005	<0.005
Al	0.004	0.007
B	24ppm	25ppm
Ca	22ppm	28ppm
N	0.41	0.42

<79>

<80> 또한, 합금은 데이터 베이스 CCTSS (예를 들어 듀플렉스 합금 조성물을 위한 향상된 모델을 가지는 상업 데이터 베이스 TCFE3 의 약간 변형된 버전) 의 Thermo - Calc 소프트웨어를 사용하여 모델링되었다. 도 1 및 도 2 는 합금 No.1 및 합금 No.2 의 추산된 상 함량을 각각 온도의 함수로서 나타낸다. 도면에서 수치는 이하를 나타낸다. :

- <81> 1 : 페라이트 함량. 본 발명에 따른 합금 (도 1) 에 있어서, 원하는 페라이트 함량을 얻기 위해 1, 100 ~ 1, 300 °C 의 열처리가 필요함.
- <82> 2 : 오스테나이트 함량. 페라이트 상과 오스테나이트 상만을 얻을 수 있게 열처리가 실행됨.
- <83> 3 : N 의 함량.
- <84> 4 : 액상 금속.
- <85> 5 : 시그마 상. 이 시그마 상의 형성은 빠른 냉각에 의해 예방될 수 있음.
- <86> 6 : 취성, 및 내식성의 감소를 일으키는 Cr₂N 의 함량.
- <87> 7 : 용접에 영향을 미치지 않게 소량으로 유지되어야 하는 탄화물 함량. 탄화물 침전의 경향이 많으면 용접 부 부근에서 내식성이 감소될 위험이 있음. 따라서, 탄화물의 평형 양은 낮게 유지되어야 함.
- <88> 8 : 금속간 상. 이 금속간 상과 시그마 상의 함은 최대한 낮게 유지되어야 함.

표 2

합금 No.	PRE	1100°C 에서 PRE _σ	1100°C 에서 PRE _γ	1100°C 에서 PRE _γ /PRE _σ	T _{max,σ}		1100°C 에서 %σ	1100°C 에 존재하는 침전물
					T _{max,σ}	T _{max,Cr₂N}		
1	49.8	49.1	50.3	1.02	1078	1043 1018	43.3	
2	49.8	48.3	50.0	1.04	1037	1108 1108	47.1	0.3wt/% Cr ₂ N

<89>

<90> 표 2 는 2 개의 합금의 전체 PRE, 1100 °C 로부터의 급냉 (quench) 시의 각각의 상에 대하여 예상된 PRE, 오스테나이트와 페라이트의 PRE 사이의 비율을 나타낸다. 또한, 1100 °C 로부터의 급냉 (quench) 후에 예상된 페라이트의 함량, Cr₂N 과 시그마 (σ) 상에 대한 최종 예상 용해 온도, 및 1100 °C 에 존재하는 예상 침전물을 나타낸다. Cr₂N 의 침전은 σ 상의 침전보다 더 빠르기 때문에, 두 개의 T_{max,Cr₂N} 이 나타나며, 하나는 σ 의 평형양의 침전이 허용될 때 ("σ" 과 함께) 의 느린 냉각의 경우이고, 다른 하나는 σ 가 침전되지 않을 때

("s" 없이) 의 빠른 냉각의 경우이다. 두 개의 합금 모두가 WO 03020994 에 기술된 바와 같이 각각의 상에서 페라이트 함량, 전체 PRE 및 PRE 잔부 및 최소 PRE 에 대한 요건을 만족한다는 것은 명백하다.

<91> 샘플 제조

<92> 합금은 용융, 잉곳의 주조, 및 최종 프레스 단조에 의해 생산되었다. 표 3 은 단조의 결과를 나타낸다. 단조는 심각한 표면 결함이 형성되기 시작할 때 중단되었으며, 단조 공정시의 전체 단면적의 감소는 2 개의 합금의 단조성의 추정치로서 사용될 수 있다.

표 3

합금 No.	시작 치수	최종 치수 (B)	상대 면적 A/B	면적 감소 (1-B/A)*100
1	230x230 mm	85x85 mm	7.3	86%
2	230x230 mm	125x125 mm	3.4	70%

<93>

<94> 단조된 바 (bar) 는 1100 °C 에서 어닐링되었고, 그 후 다른 공정이 시작되기 전에 물에서 급냉 (quench) 되었다. 샘플로 사용된 예비 재료는 1 시간동안 1100 °C 에서 더 작은 조각으로 분할된 후에, 한번 더 어닐링되었고, 그 다음에 물에서 급냉 (quench) 되었다. 이러한 처리 이후에, 다른 샘플들이 가공되었다.

<95> 시험

<96> 충격 시험

<97> 충격 시험이 10 × 10 mm 샤르피 v - 노치 샘플 (길이 55 mm) 에 대해 4 개의 다른 재료 조건으로 수행되었다. 즉, 어닐링된 (예를 들어 1100 °C /물에서 급냉 (quench)) 되고, 충격 샘플이 저온에서 추가로 어닐링되었다. 표 4 가 다른 재료 조건과 결과적인 충격 인성 값을 나타낸다. 각각의 조성물과 어닐링 조건에 대해 2 개의 샘플이 시험되었다.

표 4

합금 No.		1100/wq	1100/wq+1075/wq	1100/wq+1050 wq	1100/wq+1025/wq
1	Mo 고 Si 저	175,176	232,240	26,28	6,8
2	Mo 고 Si 고	168,154	150,178	14,10	5,4

<98>

<99> 고함량의 Mo 와 저함량의 Si 및 Co 을 갖는 합금 1 은 충분히 높은 어닐링 온도가 사용될 때, 양호한 충격 인성을 갖는다. 상기 표는 EP 0 683 241 에 따른 합금 2 의 결점을 나타내는데, 즉 Mo 고함량과 함께 0.5 % 보다 큰 Si 의 함량은 잠재적으로 취성재료를 공급한다. 단지 Si 함량을 줄임으로써 (본 발명에 따른 합금 1 과 같이) 크게 향상된 인성이 제공된다.

<100> 연속 냉각 (cooling)

<101> 각각의 히트 (heat) 로부터 9 개의 샘플들이 1100 °C 에서 어닐링되었고 그리고 나서, 각각의 히트로부터 1050, 1100 및 1150 °C 의 3 개의 다른 온도까지 각각 재가열되었다. 샘플들은 다른 유지 온도로부터의 3 개의 다른 일정한 냉각 속도에서, 즉 20, 60 및 140 °C/min 에서 냉각되었다. 그 의미는 각각의 히트에 대해 9 개의 다른 어닐링 주기가 사용되었다는 것이다. 어떠한 샘플에도 결화물은 없었다. 표 5 는 광학 현미경 관찰을 요약한 것이다. 다른 샘플의 σ 상 함유에 대해 이하의 상대 등급 색인이 사용된다.

<102> 0 : σ 상이 검출되지 않음

<103> 1 : 500 x 배율의 시야에서 평균적으로 검출된 1 ~ 2 σ 상 입자

<104> 2 : 500 x 배율에서 검출된 소량의 σ 상 (그러나, 시야당 2 입자 이상)

<105> 3 : 상대적으로 큰 양의 σ (그러나, 5 % 이하의 페라이트가 변질되었음)

<106> 4 : 5 % 이상의 페라이트가 σ 로 변질됨

- <107> 5 : 25 % 이상의 페라이트가 σ 로 변질됨
- <108> 6 : 50 % 이상의 페라이트가 σ 로 변질됨

표 5

가열 주기		합금 번호	
1050°C	냉각 속도	1	2
	20°C/min	6	6
	60°C/min	4	4
1100°C	140°C/min	2	3
	20°C/min	4	5
	60°C/min	2	3
1150°C	140°C/min	1	2
	20°C/min	4	5
	60°C/min	2	3
	140°C/min	2	2

- <109>
- <110> 합금 1 이 합금 2 보다 σ 침전을 덜 겪는다는 것을 나타낸다. 2 의 바람직하게는 1 의 "노트" 는 해당 재료를 적절하게 제조하기 위해서 필요하다.
- <111> 도 3 은 1100 °C 까지 가열된 연속 냉각 샘플의 현미경 사진을 나타낸다. 밝은 색이 오스테나이트이고, 갈색이 페라이트이며, 흑색이 σ 상이다. σ 상 (흑색) 의 형성은 EP 0 683 241 에 따른 합금 No.2 보다 본 발명에 따른 합금 No.1 에 대해 많이 약한데, 이는 명백하게 Si 의 낮은 함량으로 인한 것이다.
- <112> 기계적 특성
- <113> 표 6 은 인장 테스트의 결과를 나타낸다. 합금 No.2 는 본 발명에 따른 합금 No. 1 보다 연성이 확실히 더 작다.

표 6

합금	항복 강도 $R_{p0.2}/MPa$	최종 인장 강도 R_m/MPa	신장률/%	면적 감소 /%
1	644,626	841,844	37.9,37.5	61,60
2	687	847	17.0	27

- <114>
- <115> 인장 시험의 결과, 각각의 히트로부터의 2 가지 샘플
- <116> 부식성 시험
- <117> MTI-2 에 따른 임계 균열 온도 (CCT) 와 "그린 데스 (Green Death)" 용액 (1 % $FeCl_3$ + 1 % $CuCl_2$ + 11 % H_2SO_4 + 1.2 % HCl) 에서의 임계 공식 온도 (CPT) 가 표 7 에 나타나 있다. 다른 합금간의 균열 내식성에 약간의 차이가 있다. 듀플렉스 합금에서 공식 및 균열 내부식성이 가장 낮은 PRE 를 갖는 상의 PRE 에 의해 주로 결정된다는 가정은 합금 1 이 가장 높은 CCT 를 갖는다는 사실과 일치한다. 또한, 합금 2 에 대한 합금 1 의 향상된 거동은 부식과 더 높은 최대 온도로 인한 더 적은 중량 손실의 형태로 나타난다.

표 7

합금 No.	CCT (°C), MTI-2	그린데스용액에서 CPT (°C)	변질된 G48C, 염화제2철에서 CPT (°C) (97.5°C/g 이후의 평균 중량 손실)	95°C 에서 G48 A 시험 (평균 중량 손실/g)	"가장 약한" 상에서 PRE
1	65,70	80,80	97.5, 97.5 (0.0036)	피트 (pit) 없음 (0.014)	49.1
2	60,65	70,75	97.5, 97.5 (0.011)	작은 피트 (0.04)	48.3

<118>

<119> MTI-2 에 따른 균열 부식, 그린 데스 용액에서의 공식 및 염화 제 2 철에서의 공식의 결과. 각각의 시험에서 2 개의 샘플/합금이 사용됨.

<120> 요약

<121> EP 0 683 241 에 상응하는 합금 (No.2) 은 시그마 상 침전의 영향을 받는것이 매우 쉬우며, 이는 양호한 연성을 갖는 재료의 생산을 매우 어렵게 한다. 이러한 문제는 Si 함량을 낮추며 2 상의 PRE 값 사이의 양호한 균형에 의해 해결된다. 또한, 합금 No.2 는 낮은 단조성을 갖는다. EP 0 683 241 에서 규정된 형태의 합금의 Si 함량을 감소시킴으로써, 즉 합금 No.1 의 조성을 사용함으로써, 연성 및 인성이 증가될 뿐 만 아니라, 내식성도 증가하는데, 실제로 이러한 효과는 전혀 기대하지 않았던 효과이다.

도면의 간단한 설명

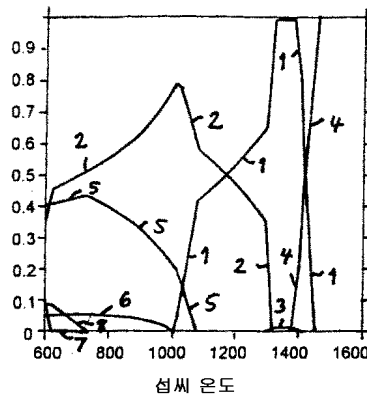
<26> 도 1 은 본 발명의 실시형태에 따른 듀플렉스 스테인리스 강 합금의 추산된 상 함량을 온도의 함수로서 나타낸다.

<27> 도 2 는 EP 0 683 241 에 따른 비교 강 합금에 대한 도 1 과 유사한 그래프이다.

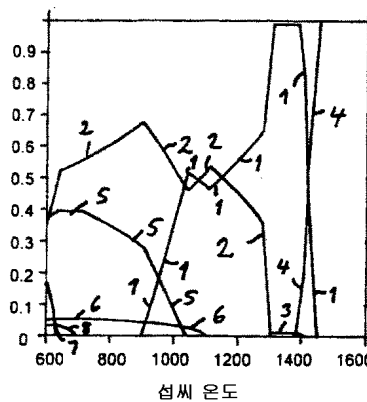
<28> 도 3 은 세 개의 다른 냉각 속도에 의한 도 1 과 도 2 에 따른 합금의 연속 냉각 샘플의 현미경 사진이다.

도면

도면1



도면2



도면3

