



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월24일
(11) 등록번호 10-1226335
(24) 등록일자 2013년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/44 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7014851
(22) 출원일자(국제) 2005년12월28일
심사청구일자 2010년08월19일
(85) 번역문제출일자 2007년06월28일
(65) 공개번호 10-2007-0089971
(43) 공개일자 2007년09월04일
(86) 국제출원번호 PCT/SE2005/002057
(87) 국제공개번호 WO 2006/071192
국제공개일자 2006년07월06일
(30) 우선권주장
0403197-7 2004년12월28일 스웨덴(SE)
(56) 선행기술조사문헌
JP06145913 A*
JP10060610 A
US05480609 A
US05841046 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
오또꿈뿌 오와이제이
핀란드 핀-02200 에스푸 리히톤터티 7
(72) 발명자
로우시프 하세미
스웨덴 에스-691 41 카를스코가 카를라베엔 9
릴라스 마트스
스웨덴 에스-774 61 아베스타 그린발스베엔 2
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 윤여분

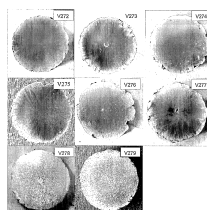
(54) 발명의 명칭 **오스테나이트계 강 및 강철 제품**

(57) 요약

공격적인 클로라이드 함유 용액 내에서 공식 및 균열 부식에 대해 특별한 저항력이 있는 고합금 오스테나이트계 스테인레스 강은, 용융물의 고화 시 Mo 의 거대-편석 경향이 있다. 이러한 문제는 하기 조성 (중량% 로 나타냄) 을 갖는 수퍼 오스테나이트계 스테인레스 강에 의해 해결된다:

- 최대 0.03 C
- 최대 0.5 Si
- 최대 6 Mn
- 28-30 Cr
- 21-24 Ni
- 4-6 % (Mo + W/2); 여기서, W 의 함량은 최대 0.7 임
- 0.5-1.1 N
- 최대 1.0 Cu
- 나머지는 강철의 제조로부터 발생하는 일반적 함량의 불순물 및 철.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

중량% 로 하기의 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강:

- 최대 0.03 C
- 최대 0.5 Si
- 4-6 Mn
- 28-29 Cr
- 21-24 Ni
- 4-6 % (Mo + W/2); 여기서, W 의 함량은 최대 0.7 임
- 0.5-1.1 N
- 최대 1.0 Cu
- 나머지는 강철의 제조로부터 발생하는 일반적 함량의 불순물 및 철.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 0.015-0.025 C 를 함유하는 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 0.020 C 를 함유하는 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 최대 0.3 Si 를 함유하는 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서, 4.5-5.5 Mn 을 함유하는 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서, 22-23 Ni 를 함유하는 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 5-6 Mo 를 함유하는 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 최대 0.5 W 를 함유하는 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 0.6 이상의 N 을 함유하는 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 0.6-0.8 N 을 함유하는 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 0.5 이상의 Cu 를 함유하는 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 임의로, 고온 연성을 증가시키는 하기와 같은 하나 이상의 원소를 추가로 함유할 수 있는 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강:

- 최대 0.005 B
- 최대 0.1 Ce + La
- 최대 0.05 Al
- 최대 0.01 Ca
- 최대 0.01 Mg.

청구항 15

제 1 항에 있어서, Cr, Mo 및 N 을, 60 이상의 PRE-값 (여기서, $PRE = Cr + 3.3 Mo + 1.65 W + 30 N$ 임) 이 수득될 수 있게 하는 양으로 함유하는 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강.

청구항 16

제 15 항에 있어서, PRE-값이 64 이상인 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 최대 0.3 Si, 5-6 (Mo+W/2) (여기서, W 의 양은 최대 0.7 임), 및 0.6-0.9 N 을 함유하는 것을 특징으로 하고, 1150-1220℃ 의 온도에서 열처리 후, 주로 오스테나이트로 이루어지고 유해량의 이차 상이 본질적으로 없는 균질한 마이크로구조를 갖는 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 스테인레스 강.

청구항 18

제 1 항 내지 제 4 항, 제 6 항 및 제 8 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 조성을 갖는 오스테나이트계 스테인레스 강으로부터 제조된 것을 특징으로 하는 강철 제품에 있어서, 그 제조가 평평하거나 긴 제품을 형성하기 위한 상기 강철의 연속 주조를 포함하는 강철 제품.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 임의의 재용융 없이, 1:3 이상의 감소율로 최대 50 mm 의 최종 치수로 고온 롤링되는 것을 특징으로 하고, 저수준의 편석을 갖는 마이크로-구조를 갖는 것을 특징으로 하는 강철 제품.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 강철이 최대 0.3 Si, 5-6 (Mo+W/2) (여기서, W 의 양은 최대 0.7 임) 및 0.6-1.1 N 을 함유하는 것을 특징으로 하고, 1150-1220℃ 의 온도에서 열 처리 후, 유해량의 이차 상이 본질적으로 없는 주로 오스테나이트로 이루어진 미세구조를 갖는 것을 특징으로 하는 강철 제품.

명세서

기술분야

본 발명은 우수한 강도, 우수한 충격 강도, 우수한 용접성 (weldability) 및 우수한 내부식성, 특히 공식 (pitting) 및 균열 부식 (crevice corrosion) 에 대한 우수한 저항력을 갖는 오스테나이트계 스테인레스 강에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 오스테나이트계 스테인레스 강으로부터 제조된 제품에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 6% 를 약간 초과하는 몰리브덴 (Mo) 을 함유하는 오스테나이트계 스테인레스 강 Avesta 254 SMO[®] (US-A-4 078 920) 가 20 년 이전에 시장에 도입되었을 때, 그 당시에 존재하던 고합금강 (high-alloy steel) 에 비해 부식 및 강도 특성이 상당히 훨씬 더 우수했기 때문에 상당한 기술적 진보가 이루어졌다.
- [0003] 본 명세서에서, "함량" 및 "퍼센트" 라는 용어는 항상 "중량%" 의 함량을 칭하는 것이며, 수치만 제시된 경우, 이는 중량% 의 함량을 칭하는 것이다.
- [0004] 공식에 대한 민감성은 스테인레스강의 아킬레스건이다. 크롬 (Cr), 몰리브덴 (Mo) 및 질소 (N) 원소가 공식을 예방한다는 것은 익히 알려져 있으며, 이러한 유형의 부식에 대해 잘 보호된 다수의 강철이 존재한다. 이러한 강철은 또한 동일한 원소에 의해 유사한 영향을 받는, 균열 부식 저항력이 개선된다. 슈퍼오스테나이트계 (superaustenitic) 강은 고유한 것이다. 슈퍼오스테나이트계 강은 통상 PRE > 40 에 대응하는 내공식성을 갖는 강철로 정의된다. PRE 는 종종 % Cr + 3.3% Mo + 30% N 으로 정의된다. 지난 30 년간 수많은 슈퍼오스테나이트계 강이 기재되어 왔을 뿐만 아니라, 그 중 몇몇은 상업적으로 중요한 것들이다. 이러한 강철 중에서, 상기 언급된 254 SMO (EN 1.4547, UNS S31254), 19-25hMo (EN 1.4529, UNS N08926) 및 AL-6XN (UNS N08367) (US-A-4 545 826, McCunn 등) 이 언급될 수 있다. 이러한 슈퍼오스테나이트계 강은 약 20 % Cr, 6 % Mo 및 0.20 % N 을 함유하며 PRE > 46 을 제공하는 6Mo-강철 형이며, 이는 1980 년대 이후부터 매우 성공적으로 사용되어 왔다.
- [0005] N 이 공식에 커다란 영향을 준다는 점에서, 약 0.2% 보다 더 높은 함량으로의 첨가가 중요하게 된다. 전통적으로, 강철 내에 고함량의 N 을 용해시키기 위해 고함량의 망간을 사용해왔다. 이러한 강철의 일례는, 24 % Cr, 6 % Mn, 4.5 % Mo 및 0.4 % N 을 함유하며, 상기에 따른 6Mo-강철의 PRE-수준과 유사한 PRE 수준을 갖는 4565 (EN 1.4565, UNS S34565) 이다 (DE-C1-37 29 577, Thyssen Edelstahlwerke).
- [0006] 증가된 Mo 함량은 내공식성을 더욱 증가시키기 위해서 물론 중요하다. 이는 24% Cr, 3.5% Mn, 7.3% Mo, 0.5% N 을 함유하는 강철 Avesta 654 SMO[®] (EN UNS S 32654) 에서 이루어졌다 (US-A-5 141 705). 이러한 강철은 60 을 초과할 만큼 높은 PRE-수준을 가지며, 여러 측면에서 최상의 니켈 함급과 동일한 정도의 내부식성을 가진다. 높은 Cr 및 Mo 함량에 의해, 적당히 중간인 Mn 함량에서 0.5% 의 N 이 용해될 수 있다. 높은 N 함량은 강철에 우수한 연성 (ductility) 과 함께 우수한 강도를 제공한다. 특정 부분의 Mo 가 W 와 교환된 654 SMO 의 아주 유사한 변형물은 강철 B66 (EN 1.4659, UNS S 31266) 이다 (US-A-5 494 636, Dupouiron 등).
- [0007] 고함량의 Mo 를 갖는 완전 오스테나이트계 강의 한가지 문제점은 Mo 의 심한 편석 (segregation) 경향이다. 이는 주괴 (ingot) 또는 연속 주형에, 최종 제품에 여전히 많이 남아있어 금속간 상 (intermetallic phase), 예컨대 시그마 상의 침전을 일으키는 편석된 부분을 야기한다. 이러한 현상은 특히 매우 고합금된 강에서 주로 나타나며, 후기 단계에서 이의 효과를 방해하거나 감소시키기 위한 다양한 절차가 존재한다.
- [0008] 편석 경향이 있는 강철의 연속 주조 시, 최종 제품에 다양한 문제를 야기하는 거대-편석 (macro-segregation) 의 위험이 존재한다. 거대-편석은 주조 동안, 고체상 및 잔류 용융물 사이에 분배되는 합금 원소에 의해 형성되어, 냉각, 플로우 (flow) 및 고화 방식에 따라, 고화된 반가공품 (blank) 의 상이한 영역 간에 조성의 차이를 발생시킨다. 주괴에 대해서는 소위 A- 및 V-편석이 전형적이며, 연속 주조에 대해서는 중심 편석이 전형적이다. Mo 는 특히 편석 경향이 높은 원소이어서, 가장 높은 Mo 함량의 강철이 종종 심한 거대-편석을 나타낸다는 것은 익히 알려져 있다. 이러한 거대-편석은 후속적인 제조 단계에서 제거되기 어렵고, 대부분 종종 금속간 상의 침전을 야기한다. 이러한 상은 롤링 시 라미네이션을 야기할 수 있으며, 또한 내부식성 및 인성과 같은 제품 특성을 손상시킬 수 있다. 그러므로, 매우 높은 함량의 Mo 를 갖는 슈퍼오스테나이트계 강은 종종 연속적으로 주조된 반가공품 내에 중심 편석을 가져, 최적의 특성을 갖는 균질한 시트의 제조 가능성을 극히 제한한다. 이 문제는, 더 큰 두께를 갖는 시트에서 특히 두드러지며, 두께가 15 mm 를 초과하는 시트는 특성의 열화 없이는 거의 제조되지 않는다. 그러므로, 거대 편석 경향이 없고, 더 큰 두께를 갖는 제품의 제조에 사용될 수 있는 고합금 오스테나이트계 스테인레스 강이 요구된다.

발명의 상세한 설명

- [0009] 발명의 개요

- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은, 특히 Cr, Mo 및 N 에 관해 고합금된 신규한 오스테나이트계 스테인레스 강을 수득하는 것이다. 소위 슈퍼오스테나이트계 강은 매우 우수한 내부식성 및 강도로 특징된다. 상기 강철은 다양한 가공 형태, 예컨대 시트, 막대 및 파이프로, 화학 산업, 발전소 및 각종 해수 적용에서의 공격적 환경에서 사용되기에 적합하다.
- [0011] 본 발명은 특히, 하기 적용 분야 내에서 유리하게 사용될 수 있는 물질을 수득하는 것을 목적으로 한다:
- [0012] - 해양 (off-shore) 산업 내 (해수, 산성 오일 및 가스)
- [0013] - 열 교환기 및 응축기용 (해수)
- [0014] - 담수화 플랜트용 (염수)
- [0015] - 굴뚝 가스 정화 설비용 (클로라이드 산)
- [0016] - 굴뚝 가스 응축 설비용 (강산)
- [0017] - 황산 및 인산 공장에서 (강산)
- [0018] - 오일 및 가스의 생성용 설비 및 파이프용 (산성 오일 및 가스)
- [0019] - 셀룰로오스 표백 플랜트 및 클로레이트 공장에서 파이프 및 설비용 (각각, 클로라이드, 산화성 산 및 용액)
- [0020] - 탱커 및 탱크로리용 (모든 유형의 화학물질).
- [0021] 상기 목적은 하기 조성 (중량% 로 나타냄) 을 갖는 오스테나이트계 스테인레스 강에 의해 달성된다:
- [0022] - 최대 0.03 C
- [0023] - 최대 0.5 Si
- [0024] - 최대 6 Mn
- [0025] - 28-30 Cr
- [0026] - 21-24 Ni
- [0027] - 4-6 % (Mo + W/2); 여기서, W 의 함량은 최대 0.7 인
- [0028] - 0.5-1.1 N
- [0029] - 최대 1.0 Cu
- [0030] - 나머지는 강철의 제조로부터 발생하는 일반적 함량의 불순물 및 철.
- [0031] Mo 의 함량을 제한하고, 더 많은 CR 을 넣어서 합금함으로써, 매우 우수한 내공식성을 가지며 구조적 편식 경향이 현저히 낮은 슈퍼오스테나이트계 강이 수득된다.
- [0032] 언급된 합금 원소 외에도, 상기 강철은 또한 적은 함량의 기타 원소를 포함할 수 있는데, 단, 이들은 앞서 언급한 원하는 강철 특성에 부정적인 영향을 미치지 않을 것이다. 강철은 예를 들어, 고온 작업에서 강철의 연성의 추가적 증가를 달성하기 위한 목적으로, 붕소를 0.005 % 이하의 B 함량으로 함유할 수 있다. 강철이 세륨을 함유할 경우, 세륨을 포함하는 그러한 원소들이 일반적으로 미쉬-메탈 (mish-metal) 의 형태로 0.1% 이하의 함량으로 첨가되기 때문에, 강철은 일반적으로 다른 희토류 금속을 추가로 함유하게 된다. 또한 상이한 목적을 위해, 칼슘 및 마그네슘이 각각 0.01% 이하의 함량으로 강철에 첨가될 수 있으며, 알루미늄이 0.05% 이하의 함량으로 강철에 첨가될 수 있다.
- [0033] 다양한 합금 물질을 고려하여, 또한 다음이 적용된다:
- [0034] 이러한 강철에서, 탄소는 용융물 중의 N 의 용해도를 극히 저하시킬 것이므로, 이는 주로 바람직하지 않은 원소로 보인다. 탄소는 또한 유해한 Cr 카바이드의 침전 경향을 증가시키며, 이러한 이유로, 이는 0.03 % 초과 함량으로 존재해서는 안되며, 바람직하게는 이는 0.015-0.025 %, 적절하게는 0.020 % 이어야 한다.
- [0035] 규소는 금속간 상의 침전 경향을 증가시키며, 강철 용융물 중의 N 의 용해도를 극히 저하시킨다. 따라서, 규소는 최대 0.5 %, 바람직하게는 최대 0.3 %, 적절하게는 최대 0.25 % 의 함량으로 존재해야 한다.
- [0036] 그 자체로 공지된 바와 같이, 강철 중의 N 의 용해도에 영향을 미치기 위해 망간을 강철에 첨가한다. 따라

서, 용융 상 중의 N 의 용해도를 증가시키기 위해 망간을 6 % 이하, 바람직하게는 4.0 % 이상, 및 적절하게는 4.5-5.5 %, 가장 바람직하게는 약 5.0 % 의 함량으로 강철에 첨가한다. 그러나, 높은 함량의 망간은 탈탄에 문제를 야기하는데, 이는, 상기 원소가 Cr 과 같이, 탄소의 활성을 저하시켜 탈탄 (decarburization) 을 느려지게 하기 때문이다. 게다가, 망간은 높은 증기압 및 높은 산소 친화도를 갖는데, 이는, 망간의 함량이 높으면 탈탄 시 상당량의 망간이 손실될 것임을 의미한다. 또한 망간은 공식 및 균열 부식에 대한 저항력을 저하시키는 슬피드를 형성할 수 있는 것으로 알려져 있다. 본 발명의 강철의 개발과 관련된 연구는 또한, 망간 슬피드가 존재하지 않을 경우 오스테나이트계에 용해된 망간이 내부식성을 손상시킬 것임을 보여주었다. 이러한 이유로, 망간의 함량은 최대 6 %, 바람직하게는 최대 5.5 %, 적절하게는 약 5.0 % 로 제한된다.

[0037] Cr 은 모든 스테인레스 강에서와 같이 이러한 스테인레스 강에서 특히 중요한 원소이다. Cr 은 통상적으로 내부식성을 증가시킬 것이다. 이는 또한 용융된 상 중의 N 의 용해도를 강철의 다른 원소보다 더욱 강하게 증가시킨다. 따라서, Cr 은 강철 내에 28.0 % 이상의 함량으로 존재해야 한다.

[0038] 그러나, Cr 은 특히 Mo 및 규소와 배합되면 금속간 상의 침전 경향을 증가시킬 것이며, N 과 배합되면 니트리드의 침전 경향을 증가시킨다. 이는 예를 들어 용접 및 열 처리에 영향을 미칠 것이다. 이러한 이유로, Cr 의 함량은 30%, 바람직하게는 최대 29.0 %, 적절하게는 28.5 % 로 제한된다.

[0039] 니켈은 오스테나이트계 형성제이며, 이는 기타 오스테나이트계 형성제와 함께, 강철에 이의 오스테나이트식 마이크로-구조를 제공하기 위해 첨가된다. 증가된 함량의 니켈은 또한 금속간 상의 침전을 방해할 것이다. 이러한 이유로, 니켈은 강철 내에 21 % 이상, 바람직하게는 22.0 % 이상의 함량으로 존재해야 한다.

[0040] 그러나, 니켈은 강철 중, 용융 상 중의 N 의 용해도를 저하시킬 것이며, 또한 고체 상에서의 카바이드 침전 경향을 증가시킨다. 더욱이, 니켈은 고가의 합금 원소이다. 따라서, 니켈의 함량은 최대 24 %, 바람직하게는 최대 23 %, 적절하게는 최대 22.6 % Ni 로 제한된다.

[0041] Mo 는 용융 상 중의 N 의 용해도를 증가시키고 동시에, 특히 공식 및 균열 부식에 대한 내부식성을 강하게 증가시킴으로써, 이러한 강철 내의 가장 중요한 원소 중 하나이다. 증가된 Mo 함량에서 니트리드 침전 경향은 또한 감소된다. 따라서, 강철은 4 % 초과 Mo, 바람직하게는 5 % 이상의 Mo 를 함유해야 한다. 그러나, Mo 는 편석 경향이 특히 큰 원소인 것으로 익히 알려져 있다. 편석은 후속적인 제조 단계에서 제거하기 어렵다. 게다가, Mo 는 예를 들어, 용접 및 열 처리 시 금속간 상의 침전 경향을 증가시킬 것이다. 이러한 이유로, Mo 의 함량은 6 % 를 초과하지 않아야 하며, 바람직하게는 이는 약 5.5 % 이다.

[0042] 스테인레스 강에 텅스텐이 포함될 경우, 이는, 앞서 제시된 Mo 함량이 Mo + W/2 의 전체 함량이 되도록 Mo 와 상호작용할 것이며, 즉, Mo 의 실제 함량이 낮아져야 할 것이다. 텅스텐의 최대 함량은 0.7 % W, 바람직하게는 최대 0.5 %, 적절하게는 최대 0.3 %, 더욱더 바람직하게는 최대 0.1 % W 이다.

[0043] N 은 또한 본 발명의 강철의 중요한 합금 원소이다. N 은 우수한 충격 강도 및 가공성 (workability) 이 유지됨과 동시에, 공식 및 균열 부식에 대한 저항력을 매우 강하게 증가시킬 것이며, 강도를 과감히 증가시킬 것이다. 동시에, N 은 변환기 내에서의 탈탄 시 공기와 N 가스의 혼합물을 통해 강철 내로 합금될 수 있기 때문에, 저렴한 합금 원소이다.

[0044] N 은 또한 강한 오스테나이트계 안정화 합금 원소이며, 또한 여러 가지 이점을 제공한다. 일부 합금 원소는 용접과 관련하여 강하게 편석될 것이다. 이는 특히, 본 발명에 따른 강철 내에 고함량으로 존재하는 Mo 에 대해 사실이다. 수지상간 영역에서, Mo 의 함량은 대부분 종종 너무 높아서 금속간 상의 침전 위험이 높아질 것이다. 본 발명에 따른 강철에 대한 연구 중에, 놀랍게도, 오스테나이트 안정성이 매우 우수해서 수지상간 영역이 높은 Mo 함량에도 불구하고 그의 오스테나이트 마이크로구조를 유지할 것으로 나타났다. 우수한 오스테나이트 안정성은 극히 낮은 함량의 이차 상을 갖는 용접 침착물 및 이에 따른 보다 높은 연성 및 내부식성을 야기하기 때문에, 예를 들어, 첨가제 없는 용접과 관련된 장점이다.

[0045] 이러한 유형의 강철에서 가장 통상적인 금속간 상은 라베스 상 (Laves' phase), 시그마상, 및 카이 (chi) 상이다. 이들 상은 모두 N 용해도가 매우 낮거나 없다. 이러한 이유로, N 은 라베스 상, 시그마 상 및 카이 상의 침전을 지연시킬 수 있다. 이에 따라, 보다 높은 함량의 N 은 금속간 상의 침전에 대한 안정성을 증가시킬 것이다. 이러한 이유로, N 은 강철 내에 0.5% 이상, 바람직하게는 0.6% 이상의 N 함량으로 존재해야 한다.

[0046] 그러나, 너무 높은 함량의 N 은 니트리드의 침전 경향을 증가시킬 것이다. 높은 함량의 N 은 또한 고온 가공성을 손상시킬 것이다. 따라서, 강철의 N 함량은 1.1%, 바람직하게는 최대 0.9 %, 및 더욱더 바람직하게

는 최대 0.8% N 을 초과하지 않아야 한다. 바람직한 N 량은 0.6-0.8 % N 의 범위이다.

[0047] 특정 오스테나이트계 스테인레스 강에서, 구리는 특정 산에 대한 내부식성을 향상시킬 수 있는 반면, 너무 높은 구리 함량에서는 공식 및 균열 부식에 대한 저항력이 손상될 수 있다고 알려져 있다. 그러므로, 구리는 강철 내에 1.0 % 이하의 유의적 함량으로 존재할 수 있다. 광범위한 연구에 의하면, 다양한 매질 내에서의 부식 특성과 관련된 구리에 대한 최적 함량 범위가 존재하는 것으로 나타났다. 이러한 이유로, 구리는 0.5 % 이상, 그러나 적절하게는 0.7-0.8 % Cu 범위 내의 함량으로 첨가되어야 한다.

[0048] 그 자체로 공지된 바와 같이, 강철에 대한 고온 가공성을 향상시키기 위해, 임의로, 세륨을 예를 들어, 미쉬 메탈의 형태로 강철에 첨가할 수 있다. 미쉬 메탈을 첨가할 경우, 강철은 세륨 외에도 다른 희토류 금속, 예컨대 Al, Ca 및 Mg 를 함유할 것이다. 강철 내에서, 세륨은 마그네슘 술폰이드와 같은 다른 술폰이드처럼 내부식성을 많이 손상시키지는 않는 세륨 옥시 술폰이드를 형성할 것이다. 이러한 이유로, 세륨 및 란탄은 최대 0.1 % 까지의 유의적 함량으로 강철에 포함될 수 있다.

[0049] 바람직하게는, 스테인레스 강의 합금 원소는, 강철이 Cr, Mo 및 N 을 60 이상의 PRE 값 (여기서, PRE = Cr + 3.3Mo + 1.65W + 30N 임) 이 수득되는 양으로 함유하도록 서로에 대해 균형을 맞춘다. 적절하게는, PRE-값은 64 이상, 더욱 바람직하게는 66 이상이다.

[0050] 특히 바람직한 구현예에서, 오스테나이트계 스테인레스 강은 하기를 중량% 로 함유하는 조성을 가지며, 1150-1220°C 의 온도에서 열 처리 후, 상기 강철은 주로 오스테나이트로 이루어지고 유효량의 이차 상이 본질적으로 없는 균질한 마이크로구조를 가진다:

[0051] - 최대 0.02 C

[0052] - 0.3 Si

[0053] - 5.0 Mn

[0054] - 28.3 Cr

[0055] - 22.3 Ni

[0056] - 5.5 Mo

[0057] - 0.75 Cu

[0058] - 0.65 N,

[0059] - 나머지는 강철의 제조로부터 발생하는 일반적인 함량의 불순물 및 철.

[0060] 상기에 따른 조성을 갖는 오스테나이트계 스테인레스 강은 연속적으로 주조하여 평평하거나 긴 제품을 형성하기에 매우 적합하다. 임의의 재용융 과정 없이, 이는 1:3 이상의 감소율로 50 mm 까지의 최종 치수로 낮은 수준의 편석을 갖게 고온 롤링될 수 있다. 1150-1220 °C 의 온도에서 열 처리 후, 이는, 주로 오스테나이트로 형성되며 유효량의 이차 상이 본질적으로 없는 마이크로구조를 가진다. 물론, 강철은 또한 주괴 주조 및 분말 야금 조작과 같은 기타 제조 방법에도 적합하다.

실시예

[0064] 수행된 실험

[0065] 고 Cr 합금 및 시판용 강철 654 SMO[®] 및 B66 으로 각각 2.2 kg 의 실험실 주괴를 제조하였다. 보호 가스로서 N 또는 아르곤 기체가 있는 고주파 유도 전기로 (a high frequency induction furnace) 를 용융에 사용하였다. 상세한 용융 데이터는 표 1 에 요약하였다. 실험에서, 장입물 (charge) V274, V275, V278 및 V279 는 28Cr 을 나타내고, 이들은 대체로 본 특허 출원에 따른 강철에 해당하는 조성을 가진다. 실험실 주괴의 치수는, 길이가 약 190 mm 이고 중앙 직경이 40 mm 였다. 샘플을, 금속조직 (metallographic) 분석을 위해 횡단면으로, 공식 연구를 위해 종방향으로 모두 취하였다.

표 1

합금	장입물 번호	액체상 온도 (°C)*	템핑 온도 (°C)	과열 (superheat) 온도 ΔT(°C)	보호 가스	거대 균열 /공극
654 SMO	V272	1320	1668	348	400 torr N ₂	없음
B66	V273	1332	1553	221	400 torr N ₂	있음
28Cr	V274	1297	1420	123	200 torr Ar	있음
28Cr	V275	1297	1445	148	200 torr Ar	없음
654 SMO	V276	1320	1418	98	200 torr Ar	있음
B66	V277	1331	1486	155	200-760 torr Ar	없음
28Cr	V278	1297	1385	88	200-760 torr N ₂	없음
28Cr	V279	1297	1387	90	200-760 torr N ₂	없음

[0066]

[0067]

금속조직 분석

[0068]

주조 및 어닐링된 주괴로부터의 샘플의 표면을 연마하고, 폴리싱 (polishing) 하고, 에칭하였다. 보크 용액 (Bjork's solution) (5 g FeCl₃·6H₂O + 5 g CuCl₂ + 100 ml HCl + 150 ml H₂O + 25 ml C₂H₅OH) 를 매크로구조 에칭에 사용하였고, 변형된 V2A (100 ml H₂O + 100 ml HCl + 5 ml HNO₃ + 6 g FeCl₃·6H₂O) 를 마이크로구조 에칭에 사용하였다.

[0069]

모든 시험된 장입물의 화학적 조성을 표 2 에 나타내는데, 여기서, 굵은 글씨로 나타낸 모든 수치적 데이터는 시판용 강철에 대한 표준 사양에서 벗어난다. 모든 분석된 샘플은 주괴의 바닥부에서 취했다. 장입물 V278 및 V279 에 대해, 상부 및 바닥부 모두를 분석한 바, 주괴의 균질한 화학적 조성을 나타냈다. 28Cr 합금은 강철 내에 0.72 중량% 의 N 을 달성하는 높은 N 의 용해도를 가졌다. N 함량을 더욱더 증가시킬 수 있을 것으로 보인다. 그 이유는, Cr 및 망간 함량의 증가가 N 의 용해도에 실로 긍정적인 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다.

표 2

다양한 주피의 화학적 조성 (중량%): 굵은 글씨로 나타낸 수치는 ASTM A240 표준 사양을 벗어남.

합금	장입물 번호	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Cu
654 SMO	원 시트	0.014	0.24	3.37	0.020	0.000	24.25	21.84	7.27	—	0.00	0.49
654 SMO	V272	0.012	0.46	3.19	0.021	0.002	24.57	22.11	7.29	<0.001	0.010	0.52
654 SMO	V276	0.013	0.25	3.51	0.015	0.002	24.80	22.40	7.27	<0.001	0.006	0.48
B66	원 시트	0.016	0.19	3.14	0.022	0.002	23.38	21.64	5.33	0.002	0.003	1.42
B66	V273	0.014	1.30	1.09	0.018	0.001	22.91	22.08	5.65	<0.001	0.003	1.49
B66	V277	0.017	0.20	3.36	0.021	0.004	24.01	22.28	5.74	<0.001	0.003	1.42
28Cr	V274	0.020	0.23	4.99	0.012	0.004	28.48	22.41	5.59	<0.001	0.005	0.72
28Cr	V275	0.019	0.26	5.24	0.013	0.002	27.98	22.11	5.56	<0.001	0.005	0.72
28Cr (상부)	V278	0.017	0.27	5.32	0.015	0.002	28.42	22.15	5.56	<0.001	0.006	0.79
28Cr (바닥)	V278	0.017	0.27	5.32	0.015	0.002	28.47	22.62	5.58	<0.001	0.006	0.74
28Cr (상부)	V279	0.019	0.27	5.36	0.014	0.003	28.47	22.16	5.60	0.0000	0.005	0.71
28Cr (바닥)	V279	0.023	0.27	5.33	0.014	0.002	28.39	22.60	5.58	<0.001	0.005	0.72
654 SMO	장입물 번호 원 시트	—	0.520	—	—	—	—	—	—	—	PRE*	—
654 SMO	V272	0.079	0.303	0.05	0.007	0.020	0.067	<0.001	0.0003	—	63.8	—
654 SMO	V276	0.074	0.37	0.004	0.007	0.020	0.051	<0.001	0.0002	0.0101	57.8	—
B66	원 시트	0.069	0.449	0.001	0.006	1.76	0.048	0.013	0.0008	—	59.9	—
B66	V273	0.065	0.453	0.001	0.005	1.87	0.041	0.002	0.0002	—	57.3	—
												58.2

B66	V277	0.074	0.373	0.001	0.008	1.73	0.043	<0.001	0.0008	0.018	57.0
28Cr	V274	0.075	0.483	0.004	0.004	0.020	0.056	<0.001	0.0002	—	61.5
28Cr	V275	0.081	0.53	0.002	0.005	0.020	0.056	<0.001	0.0002	0.0213	62.3
28Cr (상부)	V278	0.088	0.72	0.005	0.008	0.070	0.064	<0.001	0.0002	0.0101	68.5
28Cr (바닥)	V278	0.088	0.72	0.006	0.006	0.070	0.064	<0.001	0.0002	0.0101	68.6
28Cr (상부)	V279	0.090	0.71	0.005	0.007	0.020	0.063	<0.001	0.0002	0.0159	68.3
28Cr (바닥)	V279	0.087	0.67	0.006	0.008	0.020	0.063	<0.001	0.0002	0.0135	66.9

*PRE = Cr + 3,3Mo + 1.65W + 30N

[0071]

[0072]

분석한 주괴의 대형 사진 (macro-photograph) 을 도 1 에 단면도로 나타내고, 이 사진에서 등축 구역의 부피 비율을 측정하여, 표 3 에 제시된 결과를 얻었다. 등축 구역은 장입물 V274, V276, V278 및 V279 에서 완전히 발달되어 있으며, 다른 장입물들은 주로 탭핑 (tapping) 온도의 차이로 인해 매우 낮은 비율의 등축 구역을 가진다. 통상적으로, 주조 온도의 상승은 주상 결정 (columnar crystal) 구역을 증가시킬 것이다. 28Cr (V278 및 V279) 의 주괴는 약하게 편석된 중앙선 및 정말 적은 공극 (주괴의 종단면에서 관찰됨) 을 가져 성공적으로 제조되었다. 표 3 은 또한, SEM-EDS 에 의한 분석 (표 4) 에 따르면 시그마 상 (σ -상) 인 측정된 금속간 상의 양을 제시한다. 비커 경도 (Vicker hardness) 는 또한 표 3 에 포함되어 있다. 경도 측정은 1 kg 의 적재량을 사용하여 금속 현미경 샘플에 대해 이루어졌다. 평균치는 중앙 및 표면 간의 중간 영역에서의 5 회 측정치로부터 구했다. 경도는 강철 내의 N 함량에 비례한다.

표 3

합금	장입물 번호	균등축 구역의 비율 (부피%)	질소 함량 (질량%)	σ -상의 양 (부피%)	경도 (HV)
654 SMO	V272	0	0.30	7.9	225
654 SMO	V276	100	0.37	5.3	222
B66	V273	15	0.45	1.4	236
B66	V277	4	0.37	0.5	209
28Cr	V274	100	0.48	2.1	230
28Cr	V275	16	0.53	0.9	229
28Cr	V278	100	0.72	<0.1	265
28Cr	V279	100	0.69	<0.1	262

[0073]

표 4

EDS/SEM 에 의한 분석으로부터 얻어진, 모든 주괴 내의 σ -상 조성 (중량%)

합금	장입물 번호	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Cu	W
654 SMO	V272	0.9	30.9	3.0	33.8	13.1	18.4	—	—
654 SMO	V276	0.6	30.7	3.2	32.9	13.8	18.7	—	—
B66	V273	0.34	25.2	1.0	25.1	15.1	24.0	—	6.3
B66	V277	0.35	28.0	3.3	30.1	14.5	19.1	—	4.8
28Cr	V274	0.6	33.4	5.2	30.4	15.5	14.9	—	—
28Cr	V275	0.8	33.0	5.9	27.2	15.7	17.4	—	—
28Cr	V278	0.9	34.4	5.2	27.6	14.2	17.7	—	—
28Cr	V279	0.7	34.6	5.5	28.0	14.8	16.1	0.4	—

[0074]

[0075]

주조 구조는 도 2 에 나타나 있다. 제조된 각 주괴 내의 σ -상의 양은 상호 참조 (cross index) 측정 (제어 지시사항 (control instructions) KF-10.3850/KFS 315, 아베스타 방법 (Avesta method)) 에 따라, 횡단면의 표면에서부터 중앙까지 측정하였다 (표 3 참조). 장입물 V272 및 V276 (654 SMO) 는 모두 N 함량이 너무 낮아 σ -함량이 높았다. 28Cr 합금에 관해, 강철의 N 함량이 높아 σ -상 함량이 상당히 감소되었다. 그러나, N 함량이 0.53 중량% 초과인 경우, 결정 경계 (grain boundary) 에서 침상형 침전이 형성되었다. 침전이 너무 얇아서 그의 조성을 측정할 수 없었다. 이는 Cr_2N -니트리드로 구성된 것으로 추정된다. Acta Polytechnica Scandinavia, Me No. 128, Espoo 1988 에서, J. Tervo 는 N 함량이 0.55 중량% 를 초과할 경우, Cr_2N -니트리드가 654 SMO 에서 침전될 것이며, 상기 니트ريد는 유사한 외관의 결정 경계에서 주로 형성된다고 보고하였다.

[0076]

도 3 은 대표적인 몇몇 합금에 대해 어닐링에서 얻어진 마이크로-구조를 나타낸다. 장입물 V272-V277 의 구조에서는, σ -상이 유지된다. 편석 효과로 인해, 사용된 어닐링 온도 (1180 °C) 는 여전히 너무 낮아서 금속간 상을 제거할 수 없을 것이다. 금속간 상, 예를 들어 σ -상이 본질적으로 없는 마이크로-구조는 상기 측정 방법에 따른 상호 참조 측정에서 0.6 초과 값 가져서는 안된다. 그러나, 28Cr 을 사용한 실험에서, 용액 어닐링 후 침상형 상이 사라졌다. 고품질 N 장입물 (V278 및 V279) 에 대해 완전히 오스테나이트성인 구조가 획득되었다.

[0077]

TIG 를 이용한 스폿 용접 (SPOT WELDING) 에 의한 재용융

[0078]

다양한 주괴에 대해 램핑 온도가 달랐기 때문에, 28Cr 합금 (본 발명에 따른 것), 및 654 SMO 및 B66 의 편석 수준을 직접 비교하기는 어려웠다. 따라서, TIG 를 사용한 스폿 용접을 이용하여 28 Cr 의 각 샘플 및 654 SMO 및 B66 의 원 (original) 시트를 각각 재용융하였다. 동일한 용접 파라미터를 사용하였다 (I = 100 A, V = 11 V, t = 5 초, 10 ℓ/분의 유속의 보호 가스 Ar, 및 동일한 호 길이 (arc length)).

[0079] 28Cr 합금의 편석 수준을 654 SMO 및 B66 편석 수준과 각각 비교하였다. 표 5 에 나타낸 바와 같이 분배 계수 (K) 를 측정하였다. Si 및 Mo 는 가장 높은 계수의 합금 원소이며, 즉, 이들은 가장 편석하는 것들이다. 계수는 W 에 비해 현저히 더 낮지만, 이는 Cr 에 비해서는 훨씬 더 높다. 따라서, 가장 낮은 편석 경향을 나타내는 Cr 을 고함량으로 갖고, Mo 및 규소를 매우 낮은 함량으로 유지하는 것이 유리하다. 여기서, 텅스텐은 중간 수준을 차지한다.

표 5

분배 계수 (K; $K = C_{ID}/C_D$) 의 측정을 위한 EDS/WDS 분석. C_{ID} 는 수치상간 중심에 있는 원소함량이고; C_D 는 수치상 중심에 있는 원소 함량임.

합금 \ K	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	W	N
B66	4.06	1.06	1.26	0.88	0.98	1.25	1.70	1.14	1.18
654 SMO	3.08	1.02	1.14	0.84	0.86	1.13	1.73	—	1.27
28CR-V274	1.96	1.02	1.27	0.87	0.99	1.35	1.68	—	1.07
28CR-V275	1.78	1.02	1.27	0.85	0.99	1.41	1.84	—	1.20
28CR-V278	1.96	1.02	1.24	0.87	1.00	1.14	1.58	—	1.24
28CR-V279	1.80	1.01	1.34	0.85	1.00	1.37	1.80	—	1.19

[0080]

부식 시험

[0082] 종단면 주피 표면에 가까운 바닥부로부터 이중 샘플을 취하고, 1180 °C 에서 40 분간 용액 어닐링한 후, 물로 급랭시켰다. 이후, 320 그릿 (grit) 연마지로 연마된 샘플 표면에 대해 공식 온도를 측정하였다. 표준 ASTM G510 에 따라 3M NaBr 용액 중에서 분석을 수행하였다. 0°C 에서 94°C 까지의 온도 스캐닝 동안, +700 mV SCE 에서 정전압적으로 (potentiostatically) 전류 밀도를 모니터링하였다. 임계 공식 온도 (CPT) 는, 전류 밀도가 100 $\mu A/cm^2$ 를 초과하는 온도, 즉, 지역적 공식이 최초로 일어나는 점으로 정의되었다. 공식 시험 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0081]

[0082]

표 6

다양한 합금에 대한 임계 공식 온도 (CPT)

합금	장입물 번호	CPT (°C)		
		시험 1	시험 2	평균치
654 SMO	V276	79.1	81.8	80.5
B66	V277	>87.0	85.4	>86.2
28Cr	V274	67.5	61.4	64.5
28Cr	V275	68.0	59.6	63.9
28Cr	V278	>93.0	70.5	>81.8
28Cr	V279	79.1	89.2	84.2

[0083]

[0084] 상기 결과는, 28Cr (V278-9) 에 대해서 내공식성이 높고, 일부 경우에는 시판용 강철에 비해 더 우수함을 나타낸다.

결론

[0086] 높은 수준의 Cr 및 망간으로 인해, 28Cr 합금에서 우수한 N 의 용해도가 얻어진다. 고함량의 Cr 에 근거한 이러한 우수한 N 의 용해도는 PRE-값을 대체로 654 SMO 에 대해서와 동일한 수준으로 유지하면서 Mo 함량을 저하시킬 수 있게 한다.

[0087] 증가된 N 함량은 시그마 상의 양을 현저히 저하시킨다. 특히, 0.67-0.72 중량% 의 N 이 있는 영역에서, 28Cr 합금은 주조 단계에서 이미, 결정 경계에서 형성된 침상형 니트라이드가 거의 없고 시그마 상이 거의 없는 완전한 오스테나이트 구조를 나타낸다. 1180°C 에서 40 분간 용액 어닐링 후, 니트라이드는 완전히 제거될 수 있었다.

[0088] 바람직한 N 함량을 갖는 28Cr 합금은 654 SMO 및 B66 과 유사하게 우수한 내공식성을 가진다.

[0089] 따라서, 본 발명에 따른 오스테나이트계 스테인레스 강은 시트, 막대 및 파이프와 같은 다양한 가공 형태로, 화학 산업, 에너지 플랜트 및 각종 해수 적용에서의 공격적 환경에 사용하기에 매우 적합하다.

도면의 간단한 설명

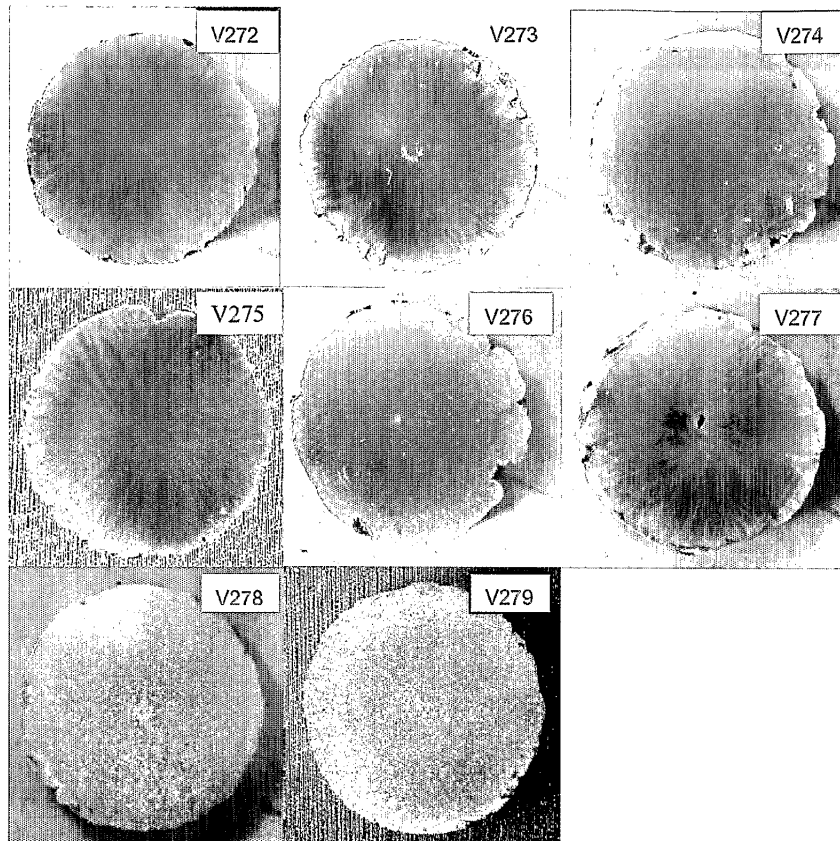
[0061] 도 1 은 다양한 주괴의 현미경사진을 단면도로 나타낸다.

[0062] 도 2 는 다양한 주조 합금의 현미경사진을 나타낸다.

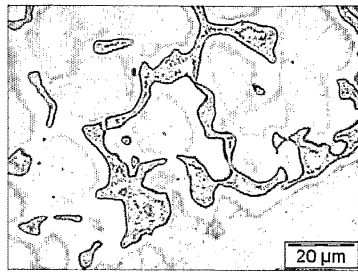
[0063] 도 3 은 1180 ℃ 에서 30 분간 완전 어닐링 (annealing) 하고 물로 급랭시킨 후의 대표적인 몇몇 주조 합금의 현미경사진을 나타낸다.

도면

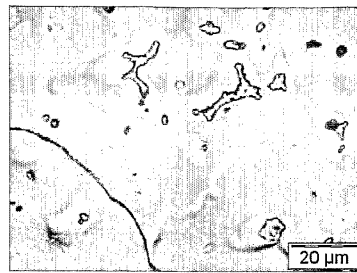
도면1



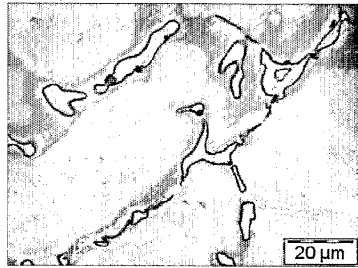
도면2



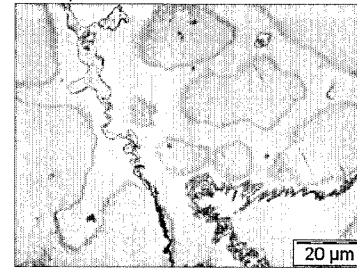
V272, 600x



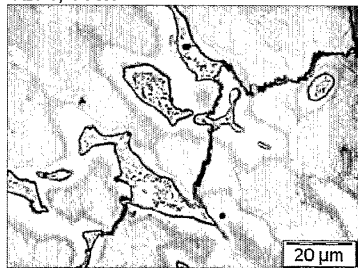
V273, 600x



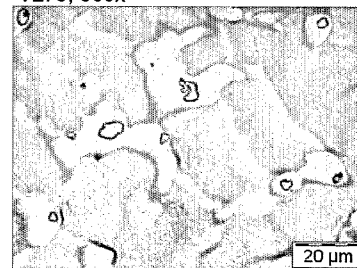
V274, 600x



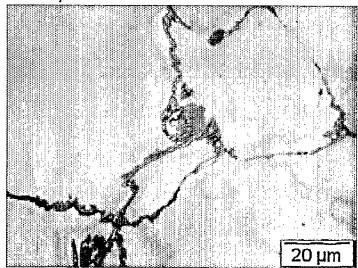
V275, 600x



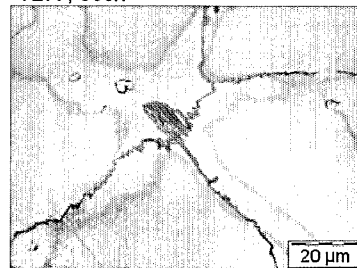
V276, 600x



V277, 600x

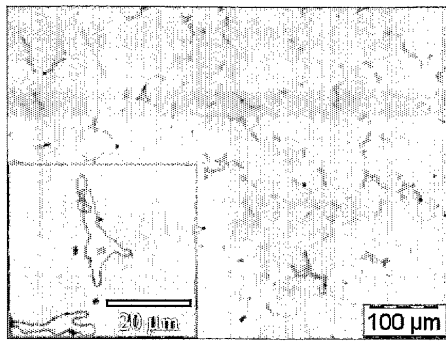


V278, 600x

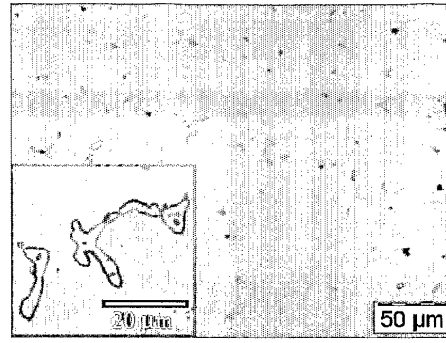


V279, 600x

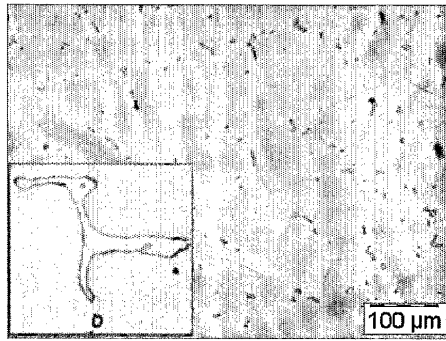
도면3



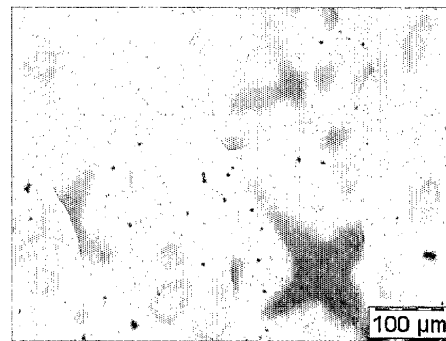
V276H (654SMO) 100x



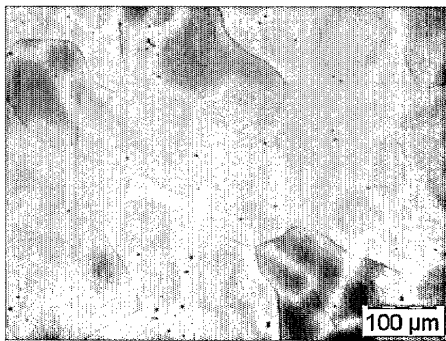
V277H (B66) 200x



V275H (28Cr) 100x



V278H (28Cr) 100x



V279H (28Cr) 100x