



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월20일

(11) 등록번호 10-1668201

(24) 등록일자 2016년10월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/06 (2006.01)

C22C 38/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C22C 38/005 (2013.01)

C22C 38/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7003986

(22) 출원일자(국제) 2013년10월18일

심사청구일자 2015년02월13일

(85) 번역문제출일자 2015년02월13일

(65) 공개번호 10-2015-0029755

(43) 공개일자 2015년03월18일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/078328

(87) 국제공개번호 WO 2014/061784

국제공개일자 2014년04월24일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-231597 2012년10월19일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002069566 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

신닛테츠스미킨 카부시키카이샤

일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2초메 6방 1고

(72) 발명자

하시무라 마사유키

일본 1008071 도쿄도 치요다구 마루노우치 2초메  
6방 1고 신닛테츠스미킨 카부시키카이샤 내

미야자키 마사후미

일본 1008071 도쿄도 치요다구 마루노우치 2초메  
6방 1고 신닛테츠스미킨 카부시키카이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 성재동

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 조현정

(54) 발명의 명칭 피로 특성이 우수한 표면 경화장

**(57) 요 약**

화학 조성이, 질량%로, C:0.10%~0.40%, Si:0.01%~0.80%, Mn:0.1%~1.5%, Cr:0.35%~2.0%, Al:0.01%~0.05%, REM:0.0001%~0.050% 및 O:0.0001%~0.0030%를 함유하고, Ti:0.005% 미만, N:0.015% 이하, P:0.03% 이하 및 S:0.01% 이하로 제한하고, 잔량부가 철 및 불순물이며, REM, O, S 및 Al을 포함하는 개재물이며, 상기 개재물에 TiN이 부착된 복합 개재물을 함유하고, 상기 개재물에 부착되지 않고 독립되어 존재하는 최대 직경  $1\mu\text{m}$  이상의 TiN의 개수 밀도와, 최대 직경  $10\mu\text{m}$  이상의 MnS의 개수 밀도의 합계가 5개/ $\text{mm}^2$  이하인 것을 특징으로 하는, 표면 경화장.

(52) CPC특허분류

*C22C 38/14* (2013.01)

*C22C 38/38* (2013.01)

(72) 발명자

**후지타 다카시**

일본 1008071 도쿄도 치요다구 마루노우치 2초메  
6방 1고 신닛테츠스미킨카부시키카이샤 내

---

**야마무라 히데아키**

일본 1008071 도쿄도 치요다구 마루노우치 2초메  
6방 1고 신닛테츠스미킨카부시키카이샤 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

화학 조성이], 질량%로,

C:0.10%~0.40%,

Si:0.01%~0.80%,

Mn:0.1%~1.5%,

Cr:0.37%~2.0%,

Al:0.01%~0.05%,

REM:0.0001%~0.050% 및,

O:0.0001%~0.0030%

를 함유하고,

Ti:0.005% 미만,

N:0.015% 이하,

P:0.03% 이하 및,

S:0.01% 이하

로 제한하고, 잔량부가 철 및 불순물이며;

REM, O, S 및 Al을 포함하는 개재물이며, 상기 개재물에 TiN이 부착된 복합 개재물을 함유하고;

상기 개재물에 부착되지 않고 독립되어 존재하는 최대 직경  $1\mu\text{m}$  이상의 TiN의 개수 밀도와, 최대 직경  $10\mu\text{m}$  이 상의 MnS의 개수 밀도의 합계가 5개/ $\text{mm}^2$  이하인; 것을 특징으로 하는, 표면 경화강.

#### 청구항 2

화학 조성이], 질량%로,

C:0.10%~0.40%,

Si:0.01%~0.80%,

Mn:0.1%~1.5%,

Cr:0.37%~2.0%,

Al:0.01%~0.05%,

Ca:0.0050% 이하,

REM:0.0001%~0.050% 및,

O:0.0001%~0.0030%

를 함유하고,

Ti:0.005% 미만,

N:0.015% 이하,

P:0.03% 이하 및,

S:0.01% 이하

로 제한하고, 잔량부가 철 및 불순물이며;

REM, Ca, O, S 및 Al을 포함하는 개재물이며, 상기 개재물에 TiN이 부착된 복합 개재물을 함유하고;

상기 개재물에 부착되지 않고 독립되어 존재하는 최대 직경  $1\mu\text{m}$  이상의 TiN의 개수 밀도와, 최대 직경  $10\mu\text{m}$  이 상의 MnS의 개수 밀도의 합계가 5개/ $\text{mm}^2$  이하인; 것을 특징으로 하는, 표면 경화강.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 화학 조성이, 또한 질량%로,

V:0.70% 이하,

Mo:1.00% 이하,

W:1.00% 이하,

Ni:3.50% 이하,

Cu:0.50% 이하,

Nb:0.050% 미만 및,

B:0.0050% 이하

로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는, 표면 경화강.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 비금속 개재물을 미세 분산시킨, 피로 특성이 우수한, 표면 경화강에 관한 것이다. 본 발명은 특히 REM 개재물의 생성을 제어함으로써, TiN, MnS 등의 유해 개재물의 영향을 해소하여, 양호한 피로 특성을 갖는 표면 경화강에 관한 것이다.

[0002]

본원은, 2012년 10월 19일에, 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2012-231597호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

### 배경 기술

[0003]

표면 경화강은, 각종 산업 기계나 자동차 등에 사용되는 「볼 베어링」이나 「롤러 베어링」 등의 구름 베어링이나, 기어 등의 구름 이동 부재에 사용된다. 또한, 최근, 자기 기록 매체인 하드 디스크 장치에 사용되는 하드 디스크 구동용 등의 전자 기기, 가전 제품이나 계기, 의료 기기 등에 있어서의 베어링이나, 미끄럼 이동 부재로서도 사용되고 있다.

[0004]

이들 구름 이동 부재나 미끄럼 이동 부재에 사용되는 표면 경화강에는, 우수한 피로 특성이 요구되고 있다. 그러나, 표면 경화강에 포함되는 개재물의 조대화와 다량화가, 피로 수명에 악영향을 미친다. 따라서, 피로 특성의 향상의 목적으로부터, 개재물은 가능한 한 미세하고 또한 소량인 것이 요망되고 있다.

[0005]

표면 경화강에 포함되는 개재물로서는, 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 등의 산화물, 황화망간(MnS) 등의 황화물, 질화티탄(TiN) 등의 질화물이 알려져 있다.

[0006]

알루미나계 개재물은, 전로나 진공 처리 용기에서 정련된 용강 중에 다량으로 남는 용존 산소가, 산소와 친화력이 강한 Al과 결합되어 생성된다. 또한, 레이더 등은 알루미나계 내화물로 구축되어 있는 경우가 많다. 따라서, 탈산 시, 용강과 내화물의 반응에 의해, 알루미나가 Al으로서 용강 중에 용출되고, 재산화되어, 알루미나계 개재물로 된다.

[0007]

따라서, 알루미나계 개재물의 저감·제거는, RH 진공 탈가스 장치나 분체 흡입 장치 등의 2차 정련 장치를 적용하여,

[0008]

(1) 단기, 슬래그 개질 등에 의한 재산화 방지,

- [0009] (2) 슬래그 커트에 의한 혼입 산화물계 개재물의 저감
- [0010] 등의 조합에 의해 행한다.
- [0011] 또한, 산가용 Al을 0.005질량% 이상 함유하는 Al 킬드강의 제조 방법에 있어서, 용강 중에, Ca, Mg 및 REM의 2종 이상과 Al을 포함하는 합금을 투입하고, 생성되는 개재물 중의  $Al_2O_3$ 을 30질량%~85질량%로 조정하여, 알루미나 클러스터가 없는 Al 킬드강을 제조하는 것이 알려져 있다.
- [0012] 예를 들어, 특허문현 1에 개시되는 바와 같이, 알루미나 클러스터의 생성을 방지하기 위해, REM, Mg 및 Ca의 2종 이상을 용강에 첨가하여, 저용점의 개재물을 형성하는 방법이 알려져 있다. 이 방법은, 슬리버 결함을 방지하는 것에 유효하다. 단, 이 방법에서는, 개재물의 사이즈를, 표면 경화강에서 요구되는 레벨까지 작게 할 수는 없다. 그 이유는, 저용점의 개재물은, 응집·합체되어, 보다 조대화되기 쉽기 때문이다.
- [0013] REM은, 개재물을 구상화하고, 피로 특성을 향상시키는 원소이다. 필요에 따라 용강에 첨가하지만, 지나치게 많이 넣으면, 개재물의 수가 증가하고, 오히려 피로 특성의 하나인 피로 수명이 저하된다. 예를 들어, 특허문현 2에 개시되는 바와 같이, 피로 수명을 저하시키지 않기 위해서는, REM의 함유량을 0.010질량% 이하로 할 필요가 있는 것도 알려져 있다. 그러나, 특허문현 2에는, 피로 수명 저하의 메커니즘 및 개재물의 존재 상태에 대해서는 개시되어 있지 않다.
- [0014] 또한, MnS 등의 황화물은, 단조 등의 가공에 의해 연신되고, 파괴 기점으로 되는 피로 축적원으로 되어, 피로 특성을 열화시킨다. 따라서, 피로 특성을 개선하기 위해서는, 황화물의 수 및 크기를 제어할 필요가 있다.
- [0015] 한편, REM은, 산소와 결합되어 산화물을 형성함과 함께, 황과 결합되어 황화물을 형성한다. 그리고, 산소와 결합되는 양 이상의 REM이 존재하면, 황화물이 생성되고, 개재물 사이즈가 증대하여, 피로 특성에 악영향을 미친다. 이것을 방지하기 위해, 개재물의 크기를 제어할 필요가 있다.
- [0016] 개재물의 크기를 제어하기 위해서는, 산소 함유량에 적당한 양의 REM을 첨가할 필요가 있다. 그것을 위해서는, 먼저 산소 함유량을 저감시키는 것이 유효하다. 또한, 황화물도 피로 수명을 저하시키는 개재물의 하나이기 때문에, 조대한 황화물, 특히 MnS의 생성의 방지가 유효하다. 그것을 위해서는, 황 함유량을 저감시키는 것, 그 후에 황 함유량에 적당한 REM을 첨가하고, 산황화물을 생성시키고, MnS의 생성을 억제하는 것이 유효하다. 즉 REM을 산소 및 황의 양자에 적당한 만큼 첨가하는 것이 유효하다. 그러나, 이들의 기술 사상은, 특허문현 2 등에는 전혀 개시되어 있지 않다.
- [0017] 또한, 황화물의 생성을 방지하는 방법으로서, Ca를 첨가하여 탈황하는 방법이 알려져 있다. 그러나, Ca 첨가는, 황화물의 생성을 방지하기 위해서는 효과가 있지만, 질화물인 TiN의 생성 방지에는 효과가 없다.
- [0018] 도 2에 나타내는 바와 같이, TiN은, 매우 경질이고, 또한 뾰족한 형상으로 강 중에 정출 또는 석출된다. 이로 인해, 파괴 기점으로 되는 피로 축적원으로 되어, 피로 특성이 악영향을 미친다. 예를 들어, 특허문현 3에 개시되는 바와 같이, Ti이 0.001질량%를 초과하면, 피로 특성이 악화된다. 그 대책으로서, Ti을 0.001질량% 이하로 조정하는 것이 중요하지만, Ti은, 용선이나 슬래그에도 포함되어 있어, 불순물로서의 혼입은 피할 수 없다. 따라서, Ti을 안정적으로 원하는 레벨까지 저감시키는 것은 어렵다.
- [0019] 따라서, Ti 및 N를, 용강 단계에서 저감 또는 제거하는 것이 필요해진다. 그러나, 제강 비용이 상승하므로 바람직하지 않다. 또한, Ca의 첨가로 형성되는 Al-Ca-O계 개재물은, 연신되기 쉽고, 파괴 기점으로 되는 피로 축적원으로 되기 쉽다고 하는 문제를 안고 있다.

## 선행기술문현

### 특허문현

- [0020] (특허문현 0001) 일본 특허 공개 평 09-263820호 공보
- (특허문현 0002) 일본 특허 공개 평 11-279695호 공보
- (특허문현 0003) 일본 특허 공개 제2004-277777호 공보

## 발명의 내용

## 해결하려는 과제

[0021]

본 발명은 종래 기술의 문제점을 감안하여, 피로 기점으로 되는 피로 축적원으로 되기 쉬운, TiN, Al-O계 개재물, Al-Ca-O계 개재물 및 MnS을 무해화하여, 피로 특성이 우수한 표면 경화강을 제공하는 것을 목적으로 한다.

## 과제의 해결 수단

[0022]

본 발명의 요지는, 다음과 같다.

[0023]

(1) 본 발명의 제1 형태는, 화학 조성이, 질량%로, C:0.10%~0.40%, Si:0.01%~0.80%, Mn:0.1%~1.5%, Cr:0.35%~2.0%, Al:0.01%~0.05%, REM:0.0001%~0.050% 및 O:0.0001%~0.0030%를 함유하고, Ti:0.005% 미만, N:0.015% 이하, P:0.03% 이하 및 S:0.01% 이하로 제한하고, 잔량부가 철 및 불순물이며, REM, O, S 및 Al을 포함하는 개재물이며, 상기 개재물에 TiN이 부착된 복합 개재물을 함유하고, 상기 개재물에 부착되지 않고 독립되어 존재하는 최대 직경  $1\mu\text{m}$  이상의 TiN의 개수 밀도와, 최대 직경  $10\mu\text{m}$  이상의 MnS의 개수 밀도의 합계가 5개/mm<sup>2</sup> 이하인 표면 경화강이다.

[0024]

(2) 본 발명의 제2 형태는, 화학 조성이, 질량%로, C:0.10%~0.40%, Si:0.01%~0.80%, Mn:0.1%~1.5%, Cr:0.35%~2.0%, Al:0.01%~0.05%, Ca:0.0050% 이하, REM:0.0001%~0.050% 및 O:0.0001%~0.0030%를 함유하고, Ti:0.005% 미만, N:0.015% 이하, P:0.03% 이하 및 S:0.01% 이하로 제한하고, 잔량부가 철 및 불순물이며, REM, Ca, O, S 및 Al을 포함하는 개재물이며, 상기 개재물에 TiN이 부착된 복합 개재물을 함유하고, 상기 개재물에 부착되지 않고 독립되어 존재하는 최대 직경  $1\mu\text{m}$  이상의 TiN의 개수 밀도와, 최대 직경  $10\mu\text{m}$  이상의 MnS의 개수 밀도의 합계가 5개/mm<sup>2</sup> 이하인 표면 경화강이다.

[0025]

(3) 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 표면 경화강은, 또한 상기 화학 조성이, 질량%로, V:0.70% 이하, Mo:1.00% 이하, W:1.00% 이하, Ni:3.50% 이하, Cu:0.50% 이하, Nb:0.050% 미만 및 B:0.0050% 이하로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 함유해도 된다.

## 발명의 효과

[0026]

본 발명의 상기 형태에 의하면, Al-O계 개재물을 REM-Al-O계 개재물로, 또는, Al-Ca-O계 개재물을 REM-Ca-Al-O계 개재물로 개질하여, 산화물계 개재물의 연신이나 조대화를 방지할 수 있다. 또한, REM-Al-O계 개재물, 또는, REM-Ca-Al-O계 개재물에 S을 고정화하여, REM-Al-O-S계 개재물, 또는, REM-Ca-Al-O-S계 개재물을 형성하여, 조대 MnS의 생성을 억제할 수 있다. 또한, REM-Al-O-S계 개재물, 또는, REM-Ca-Al-O-S계 개재물에 TiN을 부착시켜 복합 개재물을 형성하여, 개재물에 부착되지 않고 독립되어 존재하는 TiN의 개수 밀도를 저감시킴으로써, 피로 특성이 우수한, 특히 피로 수명이 우수한 표면 경화강을 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0027]

도 1은 REM-Al-O-S계 개재물과 TiN이 복합된 개재물(복합 개재물)의 형태를 나타내는 도면이다.

도 2는 조대 MnS 및 네모진 형상의 TiN의 생성 형태를 나타내는 도면이다.

도 3은 피로 시험편의 형상을 도시하는 도면이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028]

본 발명자들은, 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해, 실험 및 검토를 예의 행하였다. 그 결과, REM의 함유량과 이것에 대한 Ca의 첨가량을 조정함과 함께, 탈산 프로세스를 제어하고,

[0029]

(1) 산화물인 Al-O계 개재물을 REM-Al-O계 개재물로, 산화물인 Al-Ca-O계 개재물을 REM-Ca-Al-O계 개재물로 개질함으로써, 산화물계 개재물의 연신이나 조대화를 방지할 수 있는 것,

[0030]

(2) 산화물인 REM-Al-O계 개재물, 또는, 산화물인 REM-Ca-Al-O계 개재물에 S을 고정하여, 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물, 또는, 산황화물인 REM-Ca-Al-O-S계 개재물로 개질함으로써, 조대 MnS의 생성을 억제할 수 있는 것,

[0031]

(3) 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물, 또는, 산황화물인 REM-Ca-Al-O-S계 개재물에 TiN을 부착시켜, 부착되지 않고 독립되어 존재하는 TiN의 개수 밀도를 저감시킬 수 있는 것

- [0032] 을 발견하였다.
- [0033] 이하에, 상술한 지견에 기초하여 이루어진 본 발명의 실시 형태에 관한 표면 경화강과 그 제조 방법을 상세하게 설명한다.
- [0034] 먼저, 본 실시 형태에 관한 표면 경화강의 성분 조성과 그 한정 이유에 대해 설명한다. 또한, 하기하는 원소의 함유량에 관한 %는, 질량%를 의미한다.
- [0035] C: 0.10% ~ 0.40%
- [0036] C는, 침탄·켄칭에 의해 경도를 확보하여, 피로 수명을 향상시키는 원소이다. 침탄·켄칭에 의해, 필요한 강도와 경도를 확보하기 위해서는, C를 0.10% 이상 함유시킬 필요가 있다. 그러나, C 함유량이 0.40%를 초과하면, 경도가 지나치게 상승하여, 절삭 시의 공구 수명이 저하된다. 또한, C 함유량이 0.40%를 초과하면, 경도가 지나치게 상승하여, 켄칭 균열의 원인으로 된다. 따라서, C 함유량은, 0.10% ~ 0.40%로 한다. 또한, C 함유량은, 바람직하게는 0.15% 초과 ~ 0.40% 미만, 보다 바람직하게는 0.20% ~ 0.38%이다.
- [0037] Si: 0.01% ~ 0.80%
- [0038] Si는, 켄칭성을 높여, 피로 수명을 향상시키는 원소이다. 이 효과를 얻기 위해서는, Si를 0.01% 이상 함유시킬 필요가 있다. 그러나, Si 함유량이, 0.80%를 초과하면, 켄칭성 향상 효과가 포화되고, 또한 모재의 경도가 높아져, 절삭 시의 공구 수명이 저하된다. 따라서, Si 함유량은 0.01% ~ 0.80%로 한다. 또한, Si 함유량은, 바람직하게는 0.07% ~ 0.65%이다.
- [0039] Mn: 0.1% ~ 1.5%
- [0040] Mn은, 켄칭성을 높여 강도를 높이고, 피로 수명을 향상시키는 원소이다. 이 효과를 얻기 위해서는, Mn을 0.1% 이상 함유시킬 필요가 있다. 그러나, Mn 함유량이, 1.5%를 초과하면, 켄칭성 향상 효과가 포화되고, 모재의 경도가 높아져 절삭 시의 공구 수명이 저하된다. 또한, Mn 함유량이, 1.5%를 초과하면, 모재의 경도가 높아져 켄칭 균열의 원인으로 된다. 그로 인해, Mn 함유량은 0.1% ~ 1.5%로 한다. 또한, Mn 함유량은, 바람직하게는 0.2% ~ 1.15%이다.
- [0041] Cr: 0.35% ~ 2.0%
- [0042] Cr은, 켄칭성을 높여, 피로 수명을 향상시키는 원소이다. 이 효과를 얻기 위해서는, Cr을 0.35% 이상 함유시킬 필요가 있다. 그러나, Cr 함유량이, 2.0%를 초과하면, 켄칭성 향상 효과가 포화되고, 모재의 경도가 높아져 절삭 시의 공구 수명이 저하되고, 또한 켄칭 균열의 원인으로 된다. 그로 인해, Cr 함유량은 0.35% ~ 2.0%로 한다. 또한, Cr 함유량은, 바람직하게는 0.5% ~ 1.6%이다.
- [0043] Al: 0.01% ~ 0.05%
- [0044] Al은, T. O(전체 산소량)를 저감시키는 탈산 원소로서, 또한 강의 결정립경을 조정하는 원소로서, 0.01% 이상을 함유시킬 필요가 있다.
- [0045] 그러나, Al 함유량이 많으면, 산화물인 REM-Al-O계 개재물이나 REM-Ca-Al-O계 개재물, 또는, 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물이나 REM-Ca-Al-O-S계 개재물보다도,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 안정으로 되어,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로부터 산화물인 REM-Al-O계 개재물이나 REM-Ca-Al-O계 개재물, 또는, 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물이나 REM-Ca-Al-O-S계 개재물로의 개질을 할 수 없다고 생각된다. 그로 인해, Al 함유량은 0.05% 이하로 한다.
- [0046] REM: 0.0001% ~ 0.050%
- [0047] REM은, 강력한 탈황, 탈산 원소이며, 본 실시 형태에 관한 표면 경화강에 있어서, 극히 중요한 역할을 담당한다. 여기서, REM이라 함은, 원자 번호가 57인 란탄부터 71인 루테튬까지의 15 원소에, 원자 번호가 21인 스칸듐과 원자 번호가 39인 이트륨을 첨가한 합계 17 원소의 총칭이다.
- [0048] REM은, 먼저, 강 중의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 과 반응하여,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 O를 빼앗고, 산화물인 REM-Al-O계 개재물을 생성한다. 계속해서, Ca이 첨가되어 있는 경우에는, Ca과 반응하여, 산화물인 REM-Ca-Al-O계 개재물을 생성한다. 또한, 상술한 산화물은, 강 중의 S을 흡수하여, REM, O, S 및 Al을 포함하는 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물을 생성하고, Ca을 포함하는 산화물이 있는 경우에는, REM, Ca, O, S 및 Al을 포함하는 산황화물인 REM-Ca-Al-O-S계 개재물을 생성한다. 또한, 산황화물인 REM-Ca-Al-O-S계 개재물에 있어서, Ca은, CaS으로서 산황화물과는 별도로 독립되

어 존재하는 것은 아니고, REM-Ca-Al-O-S계 개재물 중에 고용되어 있다.

[0049] 본 실시 형태에 관한 표면 경화강에 있어서의 REM의 기능은 이하와 같다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 REM, O 및 Al을 포함하는 REM-Al-O계 개재물로 개질하여, 산화물의 조대화를 방지한다. Ca이 첨가되어 있는 경우에는, REM-Ca-Al-O계 개재물로 개질하여, 산화물의 조대화를 방지한다. 계속해서, Al, REM, O 및 S을 포함하는 REM-Al-O-S계 개재물, 또는, Al, REM, Ca, O 및 S을 포함하는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물의 형성에 의해 S을 고정화하여, 조대한 MnS의 생성을 억제한다. 또한, REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물을 핵으로서 TiN을 생성시킴으로써, REM-Al-O-S-(TiN) 또는 REM-Ca-Al-O-S-(TiN)을 주된 구조로 하는, 거의 구상의 복합 개재물을 형성한다.

[0050] 이 거의 구상의 복합 개재물은, 예를 들어 도 1에 나타내어지는 바와 같이, TiN을 부착시키고 있는 양태를 하고 있다. 또한, 이 거의 구상의 복합 개재물은, 그 TiN과 비교하여 상당히 큰 체적을 갖고 있는 것을 알 수 있다. 그리고, REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물에 부착되지 않고, 독립되어 존재하고 있는 경질이며 뾰족한 네모진 형상의 TiN의 석출량을 저감시킨다. 여기서, (TiN)은 REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물의 표면에, TiN이 부착되어 복합화되어 있는 것을 의미한다.

[0051] REM-Al-O-S-(TiN) 또는 REM-Ca-Al-O-S-(TiN)을 주된 구조로 하는 복합 개재물은, 예를 들어 도 1에 나타내는 바와 같이, 표면의 요철 높이가  $0.5\mu\text{m}$  이하이고, 거의 구상화하고 있다. 그로 인해, 이 복합 개재물은 파괴 기점으로 되지 않는 무해한 개재물이다. 또한, TiN이, REM-Al-O-S 또는 REM-Ca-Al-O-S의 표면에 석출되는 이유는, TiN의 결정 격자 구조가 REM-Al-O-S 또는 REM-Ca-Al-O-S의 결정 격자 구조와 유사하고, 즉, TiN과 REM-Al-O-S 또는 REM-Ca-Al-O-S에 결정 구조의 정합성이 있는 것에 의한다고 추찰된다. 이하, REM-Al-O-S-(TiN) 또는 REM-Ca-Al-O-S-(TiN)을 복합 개재물과, REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물을 산화화물이라고 하는 경우가 있다.

[0052] 또한, 본 실시 형태에 관한 표면 경화강의 REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물에, Ti은 산화물로서 포함되지 않는다. 이것은, 본 실시 형태에 관한 표면 경화강의 C 함유량이 0.10%~0.40%이며, 또한 탈산시의 산소 레벨이 낮아, Ti 산화물의 생성량이 극히 적기 때문이라고 생각된다. 또한, REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물에 Ti이 산화물로서 포함되어 있지 않으므로, REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물의 결정 격자 구조와 TiN의 결정 격자 구조가 유사한 관계로 되었다고 생각된다.

[0053] 또한, REM은, Al-O계 개재물 또는 Al-Ca-O계 개재물을, 고용점의 REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물로 개질하여, Al-O계 개재물 또는 Al-Ca-O계 개재물 등의 산화물의 연신이나 조대화를 방지하는 기능을 갖는다. 또한, Ca을 첨가하는 경우, REM을 함유시킨 후에 Ca을 첨가하므로, Ca계 황화물의 CaS이나 Ca-Mn-S계 개재물 등은 존재하지 않는다.

[0054] 이와 같은 효과를 얻기 위해서는, T. 0량(전체 산소량)에 따라, 일정량 이상의 REM을 함유시킬 필요가 있다. 용강에, 일정량 이상의 REM을 함유시키지 않으면, REM-Al-O-S계 개재물, 또는, REM-Ca-Al-O-S계 개재물로 개질되지 않는 Al-O 또는 Al-Ca-O가 잔존해 버리므로, 바람직하지 않다. 또한, S 함유량에 따라, 일정량 이상의 REM을 함유시킬 필요가 있다. 일정량 이상의 REM을 함유시키지 않으면, REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물을 형성하여 S을 고정할 수 없어져, 조대한 MnS이 생성되므로, 바람직하지 않다.

[0055] 또한, REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물은, 일정량 이상 필요하다. REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물의 개수가 적으면, REM-Al-O-S-(TiN)계 복합 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S-(TiN)계 복합 개재물의 생성이 불충분해져 바람직하지 않다.

[0056] 이들 관점으로부터 검토한 결과, REM이 0.0001% 미만에서는 함유 효과가 불충분한 것을 실험적으로 발견하였다. 따라서, REM 함유량의 하한을 0.0001%로 하고, 바람직하게는 0.0003% 이상, 보다 바람직하게는, 0.0010% 이상, 더욱 바람직하게는, 0.0020% 이상으로 한다. 단, REM 함유량이 0.050%를 초과하면, 고비용으로 될 뿐만 아니라, 주조 노즐의 폐색이 발생하기 쉬워져, 강의 제조를 저해한다. 따라서, REM의 함유량의 상한은 0.050%로 하고, 바람직하게는 0.035%, 보다 바람직하게는 0.020%로 한다.

[0057] 0:0.0001%~0.0030%

[0058] O는, 탈산에 의해 강으로부터 제거되는 원소이지만, REM-Al-O-S-(TiN) 또는 REM-Ca-Al-O-S-(TiN)을 주된 구조로 하는 복합 개재물을 생성시키기 위해 필요한 원소이다. 함유 효과를 얻기 위해서는, O를 0.0001% 이상 함유시킬 필요가 있다. 그러나, O 함유량이 0.0030%를 초과하면,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 산화물이 다량으로 잔존하여, 피로 수명이 저하되므로, O 함유량의 상한을 0.0030%로 한다. 또한, O 함유량은, 바람직하게는 0.0003%~0.0025%

이다.

[0059] Ca:0.0050% 이하

Ca은, 필요에 따라 함유시켜도 된다. 함유시킨 Ca은, REM 및 O와 결합되어, REM-Ca-Al-O-S-(TiN)을 주된 구조로 하는 복합 개재물을 형성한다. 그로 인해, 바람직하게는 Ca을 0.0005% 이상 함유시킨다. 보다 바람직하게는 Ca을 0.0010% 이상 함유시킨다. 그러나, Ca 함유량이 0.0050%를 초과하면, 조대한 CaO이 다량으로 생성되어, 피로 수명이 저하되므로, 상한을 0.0050%로 한다. 또한, Ca 함유량은, 바람직하게는 0.0045% 이하이다.

[0061] 이상이, 본 실시 형태에 관한 표면 경화강의 기본적인 성분 조성이며, 잔량부는, 철 및 불순물이다. 또한, 「잔량부는, 철 및 불순물이다」에 있어서의 「불순물」이라 함은, 강을 공업적으로 제조할 때에, 원료로서의 광석, 스크랩 또는 제조 환경 등으로부터 불가피하게 혼입되는 것을 가리킨다. 단, 본 실시 형태에 관한 표면 경화강에 있어서, 불순물인 Ti, N, P 및 S은, 이하와 같이 제한할 필요가 있다.

[0062] Ti:0.005% 미만

[0063] Ti은, 불순물이며, 강 중에 존재하면, TiC, TiN 및 TiS 등의 개재물을 생성시킨다. 이를 개재물은, 피로 특성을 열화시키므로, Ti 함유량을 0.005% 미만으로 제한한다. 바람직하게는 Ti 함유량을 0.0045% 이하로 제한한다.

[0064] 특히, TiN은, 예를 들어 도 2에 나타내는 바와 같이, 네모진 형상으로 생성된다. 이와 같은 네모진 형상의 TiN은, 파괴 기점으로 된다. 따라서, TiN은, REM-Al-O-S 또는 REM-Ca-Al-O-S으로 복합화시킨다. Ti 함유량의 하한은 0%를 포함하지만, 0%로 하는 것은 공업적으로 곤란하다.

[0065] 또한, 본 실시 형태에 관한 표면 경화강은, 불순물인 Ti을, 0.005% 미만의 범위라면, 종래 지견의 0.001% 이하의 레벨보다 많이 함유해도, TiN이 REM-Al-O-S 또는 REM-Ca-Al-O-S과 복합 개재물을 형성하므로, 피로 특성을 열화시키지 않는다. 따라서, 피로 특성이 양호한 표면 경화강을 안정적으로 제조할 수 있다.

[0066] N:0.015% 이하

[0067] N은, 불순물이며, 강 중에 존재하면, 질화물을 형성하여 피로 특성을 열화시키고, 또한 변형 시효에 의해 연성 및 인성을 열화시킨다. N 함유량이, 0.015%를 초과하면, 피로 특성, 연성 및 인성의 열화 등의 폐해가 현저해진다. 그로 인해, N 함유량의 상한을 0.015%로 제한한다. 바람직하게는 N 함유량을 0.005% 이하로 제한한다. N 함유량의 하한은 0%를 포함하지만, 0%로 하는 것은 공업적으로 곤란하다.

[0068] P:0.03% 이하

[0069] P은, 불순물이며, 강 중에 존재하면, 결정립계에 편석되어 피로 수명을 저하시킨다. P 함유량이, 0.03%를 초과하면, 피로 수명의 저하가 현저해진다. 그로 인해, P 함유량의 상한을 0.03%로 제한한다. 바람직하게는, P 함유량을 0.02% 이하로 제한한다. P의 함유량의 하한은 0%를 포함하지만, 0%로 하는 것은 공업적으로 곤란하다.

[0070] S:0.01% 이하

[0071] S은, 불순물이며, 강 중에 존재하면, 황화물을 형성한다. S 함유량이, 0.01%를 초과하면, 예를 들어 도 2에 나타내는 바와 같이, S이 Mn과 결합되어, 조대한 MnS를 형성하여, 피로 수명을 저하시킨다. 그로 인해, S 함유량의 상한을 0.01%로 제한한다. 바람직하게는, S 함유량을 0.0085% 이하로 제한한다. S 함유량의 하한을 0%로 하는 것은 공업적으로 곤란하다.

[0072] 상술한 원소 외에, 이하의 원소를 선택적으로 함유해도 된다. 이하, 선택 원소에 대해 설명한다.

[0073] 본 실시 형태에 관한 표면 경화강은, 또한 V:0.70% 이하, Mo:1.00% 이하, W:1.00% 이하, Ni:3.50% 이하, Cu:0.50% 이하, Nb:0.050% 미만 및 B:0.0050% 이하의 1종 이상을 함유해도 된다.

[0074] V:0.70% 이하

[0075] V은, 강 중의 C 및 N와 결합되어, 탄화물, 질화물, 또는 탄질화물을 형성하고, 강의 석출 강화에 기여하는 원소이다. 이 효과를 안정적으로 얻을 수 있기 위해서는, V을 0.05% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. V 함유량은, 보다 바람직하게는 0.1% 이상이다. 그러나, V 함유량이 0.70%를 초과하면, 함유 효과는 포화되므로, V 함유량의 상한을 0.70%로 한다. 바람직하게는, V 함유량을 0.50% 이하로 한다.

[0076] Mo:1.00% 이하

[0077] Mo은, 강 중의 C와 결합되어, 탄화물을 형성하여, 석출 강화에 의해 강의 강도의 향상에 기여하는 원소이다. 이 효과를 안정적으로 얻을 수 있기 위해서는, Mo을 0.05% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. Mo 함유량은, 보다 바람직하게는 0.1% 이상이다. 그러나, Mo 함유량이 1.00%를 초과하면, 강의 피삭성이 저하되므로, Mo 함유량의 상한을 1.00%로 한다. Mo 함유량은, 바람직하게는 0.75% 이하이다.

[0078] W:1.00% 이하

[0079] W은, 경질상을 형성하여, 피로 특성의 향상에 기여하는 원소이다. 이 효과를 안정적으로 얻을 수 있기 위해서는, W을 0.05% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. W 함유량은, 보다 바람직하게는 0.1% 이상이다. 그러나, W 함유량이 1.00%를 초과하면, 강의 피삭성이 저하되므로, W 함유량의 상한을 1.00%로 한다. W 함유량은, 바람직하게는 0.75% 이하이다.

[0080] Ni:3.50% 이하

[0081] Ni은, 내식성을 높임으로써 피로 수명의 향상에 기여하는 원소이다. 이 효과를 안정적으로 얻기 위해서는, Ni을 0.10% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. Ni 함유량은, 보다 바람직하게는 0.50% 이상이다. 그러나, Ni 함유량이 3.50%를 초과하면, 강의 피삭성이 저하되므로, Ni 함유량의 상한을 3.50%로 한다. Ni 함유량은, 바람직하게는 3.00% 이하이다.

[0082] Cu:0.50% 이하

[0083] Cu는, 모재의 강화에 의한 피로 특성의 향상에 기여하는 원소이다. 이 효과를 안정적으로 얻기 위해서는, Cu를 0.10% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. Cu 함유량은, 보다 바람직하게는 0.20% 이상이다. 그러나, Cu 함유량이 0.50%를 초과하면, 열간 가공 시에 균열이 발생하므로, Cu 함유량의 상한을 0.50%로 한다. Cu 함유량은, 바람직하게는 0.35% 이하이다.

[0084] Nb:0.050% 미만

[0085] Nb는, 모재 강화에 의한 피로 특성의 향상에 기여하는 원소이다. 이 효과를 안정적으로 얻기 위해서는, Nb를 0.005% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. Nb 함유량은, 보다 바람직하게는 0.010% 이상이다. 그러나, Nb 함유량이 0.050% 이상으로 되면 함유 효과가 포화되므로, Nb 함유량을 0.050% 미만으로 한다. Nb 함유량은, 바람직하게는 0.030% 이하이다.

[0086] B:0.0050% 이하

[0087] B는, 입계 강화에 의해 피로 특성 및 강도의 향상에 기여하는 원소이다. 이 효과를 안정적으로 얻기 위해서는, B를 0.0005% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. B 함유량은, 보다 바람직하게는, 0.0010% 이상이다. 그러나, B 함유량이 0.0050%를 초과하면, 함유 효과는 포화되므로, B 함유량의 상한을 0.0050%로 한다. B 함유량은, 바람직하게는 0.0035% 이하이다.

[0088] 본 실시 형태에 관한 표면 경화강에 있어서는, S이 REM-Al-O-S계 개재물, 또는, REM-Ca-Al-O-S계 개재물로서 고정된다. 그로 인해,  $10\mu\text{m}$  이상으로 연신되어 피로 특성을 저해하는 MnS의 생성이 억제되어 있다. 통상, 강 중에 MnS이 존재하는 경우, 도 2에 나타내는 바와 같이, 압연에 의해 MnS은 연신된다. 그러나, 본 실시 형태에 관한 표면 경화강에 있어서는, REM이 S을 고정하고, REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물을 생성시킨다. 이를 산황화물은 경질이기 때문에, 압연에 의해서도, 그 크기가 변함없다. 또한 REM-Al-O-S계 개재물, 또는, REM-Ca-Al-O-S계 개재물로서 S이 소비되고 있기 때문에, MnS은 생성되지 않거나, 그 생성량이 감소한다. 또한, 본 실시 형태에 관한 표면 경화강에 있어서는, 도 1에 나타내는 바와 같이, TiN이 REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물에 부착되고, REM-Al-O-S-(TiN) 또는 REM-Ca-Al-O-S-(TiN)을 주된 구조로 하는, 거의 구상의 복합 개재물이 형성되어 있다.

[0089] 여기서, 「거의 구상」이라 함은, 예를 들어 도 1에 나타내는 바와 같이, 개재물의 표면의 최대 요철 높이가  $0.5\mu\text{m}$  이하이며, 또한 개재물의 긴 직경을 짧은 직경으로 나눈 값, 즉, 애스펙트비가 3 이하인 것을 의미한다.

[0090] REM-Al-O-S 또는 REM-Ca-Al-O-S에 부착되지 않고, 강 중에 독립되어 존재하는 경질의 TiN은, 예를 들어 도 2에 나타내는 바와 같이, 최대 직경이  $1\mu\text{m}$  이상으로 네모진 형상으로 된다. 그로 인해, REM-Al-O-S 또는 REM-Ca-Al-O-S에 부착되지 않고, 독립되어 존재하는 TiN은, 파괴 기점으로 되므로, 피로 수명에 악영향을 미친다. 그러나, 본 실시 형태에 관한 표면 경화강에 있어서, TiN은, REM-Al-O-S 또는 REM-Ca-Al-O-S에 부착되고, REM-

Al-O-S-(TiN) 또는 REM-Ca-Al-O-S-(TiN)을 주된 구조로 하는, 거의 구상의 복합 개재물을 구성하므로, 복합 개재물을 형성하고 있지 않은 TiN의 형상에 의한 상술한 악영향은 발생하지 않는다.

[0091] 그리고, 본 실시 형태에 관한 표면 경화강에 있어서, 피로 수명을 개선하기 위해서는, 피로 수명에 악영향을 미치는 「최대 직경  $10\mu\text{m}$  이상의 MnS」 및 「최대 직경  $1\mu\text{m}$  이상의 TiN」의 생성량을, 개수 밀도의 합계로 5개/ $\text{mm}^2$  이하로 억제할 필요가 있다. 또한, 상기 「최대 직경  $10\mu\text{m}$  이상의 MnS」 및 「최대 직경  $1\mu\text{m}$  이상의 TiN」의 생성량은 적을수록 바람직하고, 4개/ $\text{mm}^2$  이하가 바람직하고, 3개/ $\text{mm}^2$  이하가 보다 바람직하다.

[0092] 본 실시 형태에 관한 표면 경화강의 바람직한 제조 방법에 대해 설명한다.

[0093] 본 실시 형태에 관한 표면 경화강의 제조 방법에 있어서, 용강을 정련할 때, 탈산제를 투입하는 순서가 중요하다. 본 제조 방법에 있어서는, 먼저, Al을 사용하여 탈산을 행한다. 계속해서, REM을 사용하여 5분간 이상 탈산한 후, 진공 탈가스를 포함하는 레이들 정련을 행한다. 또는, REM을 사용한 탈산의 이후, 필요에 따라, Ca을 첨가하고, 그 후에 진공 탈가스를 포함하는 레이들 정련을 행한다.

[0094] REM에서의 탈산에 앞서, Al 이외의 원소를 사용하여 탈산하면, 산소량을 안정적으로 낮출 수 없다. 그로 인해, 본 제조 방법에 있어서, Al, REM, 또는, Al, REM, Ca의 순서로 탈산제를 첨가한다. 그 결과, 산화물인 REM-Al-O계 개재물 또는 동일하게 산화물인 REM-Ca-Al-O계 개재물이 생성된다. 이로 인해, 유해한 Al-O계 개재물 또는 Al-Ca-O계 개재물의 생성이 방지된다. 또한, REM의 첨가에는, 미슈 메탈(복수의 희토류 금속을 포함하는 합금) 등을 사용할 수 있고, 예를 들어 정련의 말기에, 괴상의 미슈 메탈을 용강에 첨가하면 된다. 이때, CaO-CaF<sub>2</sub> 등의 플러스를 첨가하여, 적절히, Ca에 의한 탈황과 개재물의 개질을 행한다.

[0095] REM에 의한 탈산은 5분 이상 행한다. 탈산 시간이 5분 미만에서는, 일단 생성된 Al-O계 개재물 또는 Al-Ca-O계 개재물의 개질이 진행되지 않아, 결과적으로 Al-O계 개재물 또는 Al-Ca-O계 개재물을 감소시킬 수 없다. 또한, 최초에, Al 이외를 사용하여 탈산하면 산소량을 낮출 수 없다. 또한, 플러스를 첨가함으로써, 용강에 Ca을 첨가하는 경우도, REM에 의한 탈산은 5분 이상 행할 필요가 있다.

[0096] 탈산을 위해, 필요에 따라 Ca을 첨가하는 경우, REM보다 먼저 Ca을 첨가하면, 저융점에서 연신되기 쉬운 Al-Ca-O계 개재물이 다수 생성된다. 이로 인해, Al-Ca-O계 개재물이 다수 생성된 후에, REM을 첨가해도, 개재물의 조성을 개질하는 것은 어렵다. 따라서, Ca을 첨가하는 경우에는, REM의 뒤에 첨가할 필요가 있다.

[0097] 상술한 바와 같이, 본 제조 방법에 있어서, 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물 또는 산황화물인 REM-Ca-Al-O-S계 개재물이 S을 고정시키므로, 조대 MnS의 생성이 억제된다. 그리고, 이 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물 또는 산황화물인 REM-Ca-Al-O-S계 개재물이, TiN을 복합화하므로, 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물 또는 산황화물인 REM-Ca-Al-O-S계 개재물에 부착되지 않고, 독립되어 석출되는 TiN의 개수가 감소한다. 따라서, 표면 경화강의 피로 특성이 향상된다.

[0098] 단, 특히 본 실시 형태에 관한 표면 경화강을 베어링에 사용하는 경우에는, MnS의 생성량과, 독립되어 존재하는 TiN의 생성량이 극히 적은 것이 이상적이지만, 전무로 할 필요는 없다. 또한, MnS은, 산화물을 핵으로서 단독으로 정출하는 경우가 많다. 이로 인해, 산화물이 MnS 중심부 등 내부에 검출되는 경우가 있다. 이와 같은 MnS은, 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물 또는 산황화물인 REM-Ca-Al-O-S 개재물과는 구별된다.

[0099] 표면 경화강으로서 요구되는 피로 특성을 확실하게 향상시키기 위해서는, 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물 또는 산황화물인 REM-Ca-Al-O-S계 개재물과, 독립되어 존재하는 MnS 및 TiN의 생성량이, 다음 조건을 만족할 필요가 있다. 즉, 최대 직경이  $10\mu\text{m}$  이상인 MnS의 개수와, 최대 직경이  $1\mu\text{m}$  이상인 TiN의 개수의 합계가, 관찰면  $1\text{mm}^2$  당 합계로 5개 이하로 해야만 한다.

[0100] 전술한 바와 같이, MnS은 압연에 의해 연신된다. 연신된 MnS은, 반복해서 응력이 부하되었을 때에 파괴 기점으로 되므로, 피로 수명에 악영향을 미친다. 따라서, 긴 직경, 즉 최대 직경이  $10\mu\text{m}$  이상으로 연신된 모든 MnS은, 피로 수명에 악영향을 미치므로, 이 최대 직경에 상한은 없다. 또한, TiN은, MnS과 같이 압연에 의해 연신은 되지 않지만, 그 네모진 형상이 파괴 기점으로 된다. 조대한 TiN은, MnS과 마찬가지로 피로 수명에 악영향을 미친다. 최대 직경이  $1\mu\text{m}$  이상인 모든 TiN은, 피로 수명에 악영향을 미친다.

[0101] 상기 MnS의 개수와 상기 TiN의 개수의 합계가, 관찰면  $1\text{mm}^2$  당, 합계로 5개를 초과하면, 즉, 개수 밀도가 5개/ $\text{mm}^2$  를 초과하면, 표면 경화강의 피로 특성이 열화된다. 특히, 본 실시 형태에 관한 표면 경화강을 베어링에 사용하는 경우에는, 상기 MnS과 상기 TiN이 피로 특성의 열화에 크게 영향을 미친다. 따라서, 관찰면  $1\text{mm}^2$  당, 상기 MnS과 상기 TiN의 개수의 합계는, 5개 이하가 바람직하다. 보다 바람직하게는, 상기 MnS과 상기 TiN의 개수의

합계는, 관찰면 1㎟당, 4개 이하, 즉, 개수 밀도는 4개/㎟ 이하로 한다. 가장 바람직하게는, 상기 MnS과 TiN의 개수의 합계는, 관찰면 1㎟당, 3개 이하, 즉, 개수 밀도는 3개/㎟ 이하로 한다. 또한, 상기 MnS과 상기 TiN의 합계 개수의 하한은, 관찰면 1㎟당 0.001개 초과이다.

[0102] 또한, 피로 특성을 확실하게 향상시키기 위해서는, 전체 개재물에 대한 TiN이 부착된 복합 개재물의 개수 분율이 50% 이상인 것이 바람직하다. 개재물에 부착되지 않고 독립되어 존재하는 TiN은, 그 네모진 형상이 파괴 기점으로 된다. 또한, 개재물에 부착되지 않고 조대화한 TiN은, MnS와 마찬가지로 피로 수명에 악영향을 미친다. 특히, 전체 개재물에 대한 TiN이 부착된 복합 개재물의 개수 분율이 50% 미만이면 조대한 TiN이 피로 특성의 열화에 크게 영향을 미친다. 따라서, 전체 개재물에 대한 TiN이 부착된 복합 개재물의 개수 분율은, 50% 이상인 것이 바람직하다.

[0103] 상술한 바와 같이, 표면 경화강의 피로 특성에 악영향을 미치는 유해한 산화물인  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 Al-O계 개재물과, Al-Ca-O계 개재물은, 주로, REM의 첨가 효과에 의해, 산화물인 REM-Al-O계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O계 개재물로 개질되므로, 그 존재량이 저감한다. 또한, 유해 개재물인 MnS은, 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물로 개질되므로, 그 생성량이 억제된다. 특히, Ca에 의해, MnS의 생성량은 억제된다.

[0104] 그리고, 유해 개재물인 TiN은, 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물 또는 산황화물인 REM-Ca-Al-O-S계 개재물의 표면에, 우선적으로 정출 또는 석출된다. 상술한 바와 같이, REM이나 Ca의 첨가에 의해, 유해한 MnS나 TiN의 생성을 억제함으로써, 피로 특성이 우수한 표면 경화강을 얻는 것이 가능하게 된다.

[0105] 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물은, 비중이 6이며, 강의 비중 7에 가까우므로, 부상 분리되기 어렵다. 또한, 용강을 주형에 주입할 때, 이 산황화물은, 하강류에 의해, 주조편의 미용고충 깊이까지 침입하여, 주조편의 중심부에 편석되기 쉽다. 주조편의 중심부에 이 산황화물이 편석되면, 주조편의 표층부에 있어서 이 산황화물이 부족하다. 그로 인해, 이 산황화물의 표면에 TiN을 부착시켜, 복합 개재물을 생성하는 것이 곤란해진다. 따라서, TiN의 무해화 효과가, 제품의 표층부에서 저하된다.

[0106] 따라서, 본 제조 방법에 있어서는, 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물의 편석을 방지하기 위해, 주형 내에서, 용강을 수평 방향으로 선회시켜, 이를 개재물의 균일 분산을 도모한다. 주형 내의 용강의 선회는, 산황화물계 개재물의 균일 분산을 보다 도모하기 위해, 0.1m/분 이상의 유속으로 행하는 것이 바람직하다. 주형 내의 선회 속도가 0.1m/분 미만이면 산황화물계 개재물이 균일하게 분산되기 어려워진다. 따라서, 용강을 교반하여, 산황화물계 개재물의 균일 분산을 도모해도 된다. 교반 수단으로서는, 예를 들어 전자기력 등을 적용하면 된다.

[0107] 이어서, 주조 후의 주조편을, 1200°C ~ 1250°C의 온도 영역에서 60초 이상 60분 이하 유지함으로써, 상술한 복합 개재물을 얻을 수 있다. 이 온도 영역이, 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물, 또는, REM-Ca-Al-O-S계 개재물로의 TiN의 복합 석출 효과가 큰 온도 영역이며, 이 온도 영역에서 60초 이상 유지하는 것이, TiN을 산황화물인 REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물의 표면에서 충분히 성장시키기 위한 바람직한 조건이다. 그러나, 이 온도 영역에서의 유지를 60분 이상 행해도, TiN을 필요한 크기 이상으로 성장시킬 수는 없으므로, 유지 시간은 60분 이하가 바람직하다. 이와 같이, TiN을, REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물로 복합화시켜, 이를 개재물에 부착되지 않고 독립되어 생성되는 TiN의 생성을 억제하기 위해서는, 주조 후의 주조편을 1200°C ~ 1250°C의 온도 영역에서 60초 이상, 60분 이하 유지하는 것이 바람직하다.

[0108] 또한, 통상은, 주조 후의 주조편에는 이미 정출된 TiN과 이후, 실온에의 냉각 과정에서 더욱 TiN의 성장을 조장하는 고용 Ti과 고용 N가 포함되어 있다. 그 주조편을 1200°C ~ 1250°C의 온도 영역에서 유지하면, 고용 Ti과 고용 N가 TiN으로서 이미 핵으로서 정출 또는 석출되어 있는 장소에 분산되어 성장한다. 본 발명에서의 TiN은, REM-Al-O-S계 개재물 또는 REM-Ca-Al-O-S계 개재물을 핵으로서 정출 또는 석출되어 있기 때문에, 1200°C ~ 1250°C의 온도 영역에서 유지함으로써, 보다 확실하게 강 중에 고용되어 있는 Ti과 고용되어 있는 N를 TiN으로서 분산하여 성장시킬 수 있다고 생각된다. 이와 같이 하여, TiN의 분산을 촉진시킴으로써, 단독으로 존재하는 조대한 TiN의 생성을 억제할 수 있다.

[0109] 본 제조 방법에 있어서, 주조 후의 주조편을, 가열 온도까지 가열한 후, 1200°C ~ 1250°C의 온도 영역에서 60초 이상, 60분 이하 유지한 후, 열간 압연, 또는, 열간 단조를 실시하여 표면 경화강을 제조한다. 그리고, 최종 형상에 가까운 형상으로 절삭한 후, 침탄·켄칭을 실시함으로써, 표면의 경도를, 비커스 경도 700Hv 이상으로 할 수 있다.

[0110] 본 발명의 표면 경화강을 사용한 구름 이동 부재 또는 미끄럼 이동 부재는 피로 특성이 우수하다. 또한, 구름

이동 부재 또는 미끄럼 이동 부재는, 필요에 따라, 연삭 등의 고경도이고, 또한 고정밀도 가공이 가능한 수단을 사용하여, 최종 제품으로 마무리하는 것이 일반적이다.

#### [0111] 실시예

이어서, 본 발명의 실시예에 대해 설명하지만, 실시예에서의 조건은, 본 발명의 실시 가능성 및 효과를 확인하기 위해 채용한 일 조건이이며, 본 발명은 이 일 조건으로 한정되는 것은 아니다. 본 발명은, 본 발명의 요지를 일탈하지 않고, 본 발명의 목적을 달성하는 한, 다양한 조건을 채용할 수 있는 것이다.

[0113] 레이들 정련에서의 진공 탈가스에 있어서, 금속 Al, 미슘 메탈 및 CaO:CaF<sub>2</sub>=50:50(질량비)의 플럭스를 사용하여, 필요에 따라 Ca-Si 합금을 사용하여, 표 1에 나타내는 조건으로 정련하고, 표 2A, 표 2B 또는 표 4A, 표 4B에 나타내는 성분 조성을 포함하는 용강을 얻고, 그 용강을 연속 주조 장치로, 300mm×300mm의 주조편으로 주조하였다. 그 때, 표 1에 나타내는 조건으로 전자기 교반에 의한 주형 내 선회를 행하고, 강편을 주조하였다.

[0114] 표 1에 나타내는 조건으로 레이들 정련 및 주조한 주조편을, 표 1에 나타내는 조건으로 가열 및 유지한 후, Φ 50mm의 환봉 형상으로 열간 단조하고, 최종적으로 Φ 10mm로 연삭 가공하였다. 동일 강종으로부터 시험편용 소재의 상기 Φ 10mm의 환봉을 복수개 제조하고, 그 중 1개는 화학 조성 분석, 개재물 분석에 제공하였다.

[0115] 또한, 복수개 제조한 것 중의 나머지 상기 Φ 10mm의 환봉에 대해서는, 침탄·켄칭하고, 템퍼링을 실시하여 사용하는 구름 이동 부재나 미끄럼 이동 부재에 적합한 것을 확인하기 위한 피로 시험에 제공하기 위해, 상기 Φ 10mm의 환봉으로부터 피로 시험편 형상보다 0.3mm 정도 큰 소재를 잘라내고, 그 하중 부하 부분이 균질하게 베어링 용도재와 동등한 700Hv 이상의 경도로 되도록 침탄·켄칭을 행하고, 180°C 템퍼링을 실시한 후, 연삭·연마에 의해 도 3에 도시하는 형상의 피로 시험편으로 마무리하였다. 일부의 피로 시험편에 대해서는 하중이 부하되는 부분으로부터 비커스 경도 측정용 샘플을 채취하였다.

[0116] 상기한 화학 조성 분석·개재물 분석용의 시료는, 그 연신 방향의 단면을 경면 연마하고, 선택적 정전위 전해 예칭법(SPEED법)으로 처리한 후, 표면으로부터 반경의 1/2 깊이, 즉 표면으로부터 2.5mm의 깊이를 중심으로 반경 방향으로 2mm 폭, 압연 방향 길이 5mm의 범위의 강 중의 개재물을 주사형 전자 현미경으로 관찰하고, EDX를 사용하여 개재물의 조성을 분석하고, 시료의 10mm 내의 개재물을 계수하여 개수 밀도를 측정하였다. 또한, 피로 수명은, 상기 피로 시험편을 사용하여, 초음파 피로 시험에 의해, 반복해서 응력을 가함으로써 측정하고, 와이블 통계를 사용하여, 평가 시료 중 10%가 파괴되는 사이클수를 피로 특성 L<sub>10</sub>으로서 평가하였다. 피로 시험은, 초음파 피로 시험기[(주)시마즈 제작소 USF-2000]를 사용하여 행하였다. 시험 조건은, 시험 주파수:20kHz, 응력비(R):-1, 실하중 진폭:1000MPa로 하였다. 또한, 180°C 템퍼링 비커스 경도 시험은, JIS Z 2244에 준거하여 행하였다.

[0117] 표 1에, 본 실시예에 있어서의, 강의 정련 조건, 주조 조건 및 주조 후의 가열 유지 조건의 제조 조건을 나타낸다. 제조 조건 A, E, F, J, K, L, M, N, O는, 발명예에 관한 제조 조건이다. 제조 조건 B, C, D, I, P, Q는, 제조 조건이 바람직하지 않았기 때문에 발명예로 되지 않았을 때의 제조 조건이다.

[0118] 표 1에 나타내는, 가열 유지 조건에 있어서, 제조 조건 B는, 유지 시간이 바람직한 범위를 하회하고 있었다. 제조 조건 C는, 유지 온도가 바람직한 범위보다 낮았다. 제조 조건 D는, 유지 온도가 바람직한 범위보다 높았다. 또한, 제조 조건 I는, 레이들 정련 조건에 있어서, REM을 첨가한 탈산 시간이, 바람직한 범위를 하회하고 있었다. 또한, 제조 조건 P 및 제조 조건 Q는, 탈산 공정에 있어서, REM의 첨가의 순서가 바람직하지 않았다. 상술한 제조 조건 B, C, D, I, P 및 Q를 채용한 것은, 각각, 표 4A, 표 4B 및 표 5A, 표 5B의 강종 번호 52, 62, 63, 56, 57, 58에 나타내어진다. 어느 쪽의 강종도, 화학 조성은, 표 4A, 표 4B에 기재된 바와 같이 본 발명의 범위에 포함된다. 그러나, 표 5A, 표 5B에 기재된 바와 같이, 전체 개재물에 대한 TiNi이 부착된 복합 개재물의 개수 분율이 50% 미만이고, 최대 직경 10μm의 MnS 및 단독으로 존재하는 최대 직경 1μm 이상의 TiN의 개수 밀도가 과잉으로 되어, 본 발명의 범위를 초과하기 때문에, 침탄·켄칭한 경우의 피로 특성 L<sub>10</sub>에 있어서, 발명예와 비교하여 열위로 되어 있었다.

[0119] REM을 과잉으로 첨가한 강종 번호 55는 표 5A, 표 5B에 나타내는 바와 같이, 제조 조건 A를 채용할 계획이었지만, 주조 노즐이 폐색되어 버려, 주조할 수 없었다. 그로 인해, 주조 노즐 또는 텐디쉬에 남은 강의 잔재를 채취하여, 화학 조성을 분석한 결과를, 비교강의 조성으로 하여 표 4A, 표 4B에 나타내었다. 그 결과, 강종 번호 55는 REM 함유량이 본 발명의 범위보다 과잉으로 되어 있는 것이 판명되었다.

[0120] 표 4A에 나타내는, 강종 번호 54에 있어서는, REM 함유량이 본 발명 범위를 하회하고 있었기 때문에, 표 5A에

나타내는 바와 같이, REM의 첨가 효과가 거의 없어져, Al-Ca-O계 석출물이 증가하였다. 이들 강종 번호 52, 54, 56, 57, 58, 62, 63에 있어서는, 전체 개재물에 대한 TiN이 부착된 복합 개재물의 개수 분율이 50% 미만으로 되고, 최대 직경  $10\mu\text{m}$ 의 MnS 및 단독으로 존재하는 최대 직경  $1\mu\text{m}$  이상의 TiN의 개수 밀도가 과잉으로 되어, 본 발명의 범위를 초과하기 때문에, 발명예와 비교하여, 피로 특성  $L_{10}$ 에 있어서 열위로 되어 있었다.

[0121] 표 4A에 나타내는 강종 번호 60과 61에 있어서는, Ca의 함유량이 과잉으로 되고, 각각의 강종 번호에 있어서, 표 5A, 표 5B에 나타내는 바와 같이 Al-Ca-O 등의 석출이 증가하여, 개재물 생성의 균형이 깨지고, 전체 개재물에 대한 TiN이 부착된 복합 개재물의 개수 분율이 50% 미만으로 되고, 최대 직경  $10\mu\text{m}$ 의 MnS 및 단독으로 존재하는 최대 직경  $1\mu\text{m}$  이상의 TiN의 개수 밀도가 과잉으로 되어, 본 발명의 범위를 초과하기 때문에, 피로 특성  $L_{10}$ 이 발명예와 비교하여 열위로 되어 있었다.

[0122] 강종 번호 53과 59는, 표 4A에 나타내는 바와 같이, Ti 또는 Si이 본 발명의 범위를 상회해 버려, TiN 및 MnS 등이 다수 생성되었다. 그 결과, 개재물 생성의 균형이 깨지고, 개재물에 부착되지 않고 독립되어 존재하는 최대 직경  $1\mu\text{m}$  이상의 TiN의 개수 밀도와 최대 직경  $10\mu\text{m}$  이상의 MnS의 개수 밀도의 합계가 5개/ $\text{mm}^2$  이상으로 되어 있었다. 또한, 표 5A, 표 5B에 나타내는 바와 같이, 전체 개재물에 대한 TiN이 부착된 복합 개재물의 개수 분율이 50% 미만으로 되어, 피로 특성  $L_{10}$ 이, 발명예와 비교하여, 열위로 되어 있었다. 또한, P이 본 발명의 범위보다 과잉인 강종 번호 70은 표 5A, 표 5B에 나타내어지는 바와 같이, 전체 개재물에 대한 TiN이 부착된 복합 개재물의 개수 분율은 50% 이상으로 되어 있지만, 발명예와 비교하여, P의 입계 편석으로 인해 피로 특성  $L_{10}$ 이 저하되어 있었다.

[0123] 표 4A에 나타내는 강종 번호 65에 대해서는, 탄화물에 의한 석출 강화의 본질을 담당하는 C를 본 발명의 범위보다 과잉으로 함유하고 있었다. 또한, 표 4A에 나타내는 강종 번호 67은 켄칭성의 확보에 필요한 Si를, 본 발명의 범위보다 과잉으로 함유하고 있었다. 또한, 표 4A에 나타내는 강종 번호 69는 켄칭성의 확보에 필요한 Mn을, 본 발명의 범위보다 과잉으로 함유하고 있었다. 따라서, 강종 번호 65, 67 및 69는 표 5A에 나타내는 바와 같이, 침탄·켄칭 시에 켄칭 균열이 발생하였으므로, 화학 조성의 분석 이외의 평가를 중지하였다.

[0124] 강종 번호 64는 표 4A에 나타내는 바와 같이, C 함유량이 본 발명의 범위를 하회하고 있었다. 또한, 강종 번호 66은 표 4A에 나타내는 바와 같이, Si 함유량이 본 발명의 범위를 하회하고 있었다. 또한, 강종 번호 68은 Mn 함유량이 본 발명의 범위를 하회하고 있었다. 이들 강종에 있어서는, 표 5A, 표 5B에 나타내는 바와 같이, 전체 개재물에 대한 TiN이 부착된 복합 개재물의 개수 분율은 확보되어 있지만, 발명예와 비교하여, 피로 특성  $L_{10}$  및  $180^\circ\text{C}$  템퍼링 비커스 경도에 있어서 뒤떨어져 있었다.

[0125] Cr은, 켄칭성을 높이는 원소이지만, 강종 번호 71은 표 4B에 나타내는 바와 같이, Cr 함유량을 본 발명의 범위보다 과잉으로 함유하고 있었기 때문에, 표 5A에 나타내는 바와 같이, 켄칭 균열이 발생하였다. 그로 인해, 강종 번호 71은 평가를 중지하였다. 또한, 강종 번호 84는 표 4B에 나타내는 바와 같이, Cr 함유량이 본 발명의 범위보다 적었기 때문에, 켄칭성이 확보되지 않았다. 그로 인해, 표 5B에 나타내는 바와 같이, 강종 번호 84에 있어서는, 피로 특성  $L_{10}$  및  $180^\circ\text{C}$  템퍼링 비커스 경도가 발명예에 비해 뒤떨어져 있었다.

[0126] 강종 번호 72는 표 4A에 나타내는 바와 같이, Al 함유량이, 본 발명의 범위를 하회하고 있었다. 한편, 강종 번호 73은 표 4A에 나타내는 바와 같이, Al 함유량이, 본 발명의 범위를 상회하고 있었다. 강종 번호 74는 표 4A에 나타내는 바와 같이, N 함유량이, 본 발명의 범위를 상회하고 있었다. 강종 번호 75는 표 4A에 나타내는 바와 같이, O 함유량이, 본 발명의 범위를 하회하고 있었다. 한편, 강종 번호 76은 표 4A에 나타내는 바와 같이, O 함유량이, 본 발명의 범위를 상회하고 있었다. 따라서, 이들의 강종에 있어서, 표 5A, 표 5B에 나타내는 바와 같이, 전체 개재물에 대한 TiN이 부착된 복합 개재물의 개수 분율이 50% 미만으로 되고, 최대 직경  $10\mu\text{m}$ 의 MnS 및 단독으로 존재하는 최대 직경  $1\mu\text{m}$  이상의 TiN의 개수 밀도가 과잉으로 되어, 본 발명의 범위를 초과하기 때문에, 발명예와 비교하여, 피로 특성  $L_{10}$ 에 있어서 열위로 되어 있었다.

[0127] 표 4B에 나타내는 Mo 함유량이 본 발명의 범위를 상회하고 있었던 강종 번호 78, W 함유량이 본 발명의 범위를 상회하고 있었던 강종 번호 79, Cu 함유량이 본 발명의 범위를 상회하고 있었던 강종 번호 81, Nb 함유량이 본 발명의 범위를 상회하고 있었던 강종 번호 82 및 B 함유량이 본 발명의 범위를 상회하고 있었던 강종 번호 83에 있어서, 환봉 형상 가공 시에 균열이 발생하였으므로, 화학 조성의 분석 이외의 평가를 중지하였다.

[0128] 발명예는, 표 2A, 표 2B 및 표 3A, 표 3B에 있어서, 강종 번호 5~7, 10~16 및 18~48, 51로서 나타내고 있다. 표 3A, 표 3B로부터, 발명예는, 모든 강종에 있어서, 개재물에 부착되지 않고 독립되어 존재하는 최대

직경  $1\mu\text{m}$  이상의 TiN의 개수 밀도와 최대 직경  $10\mu\text{m}$  이상의 MnS의 개수 밀도의 합계가 5개/ $\text{mm}^2$  이하로 되어 있었다. 또한, 전체 개재물에 대한 TiN이 부착된 복합 개재물의 개수 분율이 50% 이상 확보되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 발명예에, 침탄·켄칭을 실시하고,  $180^\circ\text{C}$  템퍼링한 것에 대해서는, 반복 응력에 의해 평가한 피로 특성  $L_{10}$ 에 있어서,  $10^7$  사이클 이상이며, 본 발명의 범위 외인 비교예로 되는 강종보다 우위에 있었다. 또한, 본 발명예는,  $180^\circ\text{C}$  템퍼링 비커스 경도도 700Hv 이상이며, 구름 이동 부재 또는 미끄럼 이동 부재로서 적합한 것을 알 수 있다.

[표 1]

제조 조건 부호	레이저 정련 조건		주조 조건	가열 유지 조건		
	AI 탈산 공정, REM 탈산 공정, Flux 공정, 또는 진공 탈가스 공정 의 순서	REM 탈산 시간 (분)		주형 내 용강의 선회 유속 ( $\text{m}/\text{분}$ )	가열 온도 ( $^\circ\text{C}$ )	유지 온도 ( $^\circ\text{C}$ )
A	AI→REM→Ca→탈가스	6	0.2	1280	1220	120
B	AI→REM→Ca→탈가스	6	0.2	1250	1200	45
C	AI→REM→Ca→탈가스	6	0.2	1280	1190	120
D	AI→REM→Ca→탈가스	6	0.2	1280	1260	120
E	AI→REM→Ca→탈가스	6	0.3	1280	1220	150
F	AI→REM→Ca→탈가스	8	0.2	1280	1220	120
I	AI→REM→탈가스	3	0.2	1280	1220	80
J	AI→REM→탈가스	6	0.2	1280	1220	150
K	AI→REM→탈가스	8	0.2	1280	1220	120
L	AI→REM→탈가스	8	0.3	1280	1220	80
M	AI→REM→탈가스	8	0.35	1280	1220	120
N	AI→REM→탈가스	12	0.2	1280	1220	120
O	AI→REM→flux	6	0.2	1280	1220	120
P	AI→탈가스→REM	6	0.2	1280	1220	120
Q	AI→flux→REM→탈가스	6	0.2	1280	1220	120

[0130]

[0131]

[표 2A]

강종 번호	제조 조건 부호	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	REM	Ti	N	O
5	F	0.26	0.39	0.63	0.011	0.007	0.0120	0.0022	0.0208	0.0049	0.0122	0.0006
6	F	0.28	0.03	0.38	0.013	0.006	0.0395	0.0048	0.0377	0.0023	0.0039	0.0005
7	F	0.37	0.37	0.31	0.014	0.008	0.0132	0.0007	0.0002	0.0005	0.0137	0.0022
10	F	0.21	0.66	0.53	0.013	0.005	0.0315	0.0012	0.0015	0.0005	0.0031	0.0028
11	F	0.23	0.02	0.70	0.011	0.008	0.0448	0.0006	0.0389	0.0028	0.0060	0.0009
12	F	0.19	0.77	0.46	0.013	0.009	0.0173	0.0045	0.0098	0.0023	0.0110	0.0023
13	F	0.15	0.67	0.34	0.013	0.010	0.0362	0.0008	0.0074	0.0033	0.0098	0.0006
14	F	0.15	0.50	0.30	0.013	0.008	0.0412	0.0041	0.0265	0.0027	0.0064	0.0010
15	F	0.39	0.62	1.20	0.013	0.006	0.0285	0.0025	0.0481	0.0023	0.0025	0.0005
16	F	0.28	0.26	0.98	0.014	0.005	0.0274	0.0036	0.0441	0.0024	0.0024	0.0011
18	F	0.25	0.49	0.75	0.014	0.005	0.0299	0.0031	0.0340	0.0024	0.0038	0.0003
19	F	0.37	0.28	0.53	0.014	0.005	0.0211	0.0048	0.0417	0.0019	0.0051	0.0005
20	F	0.39	0.21	0.61	0.014	0.007	0.0288	0.0034	0.0071	0.0026	0.0033	0.0003
21	F	0.38	0.60	0.49	0.012	0.008	0.0495	0.0039	0.0182	0.0045	0.0074	0.0023
22	F	0.39	0.55	0.79	0.011	0.006	0.0162	0.0022	0.0347	0.0021	0.0032	0.0004
23	F	0.22	0.19	0.58	0.013	0.009	0.0438	0.0026	0.0326	0.0037	0.0111	0.0010
24	F	0.29	0.19	0.42	0.012	0.008	0.0404	0.0049	0.0361	0.0035	0.0088	0.0003
25	K	0.25	0.17	0.70	0.011	0.008	0.0319	-	0.0412	0.0024	0.0129	0.0010
26	K	0.27	0.09	0.40	0.012	0.009	0.0279	-	0.0369	0.0031	0.0125	0.0020
27	K	0.38	0.69	0.67	0.010	0.009	0.0445	-	0.0241	0.0048	0.0067	0.0009
28	K	0.23	0.39	0.76	0.011	0.006	0.0123	-	0.0331	0.0047	0.0131	0.0028
29	K	0.28	0.34	0.56	0.015	0.006	0.0168	-	0.0265	0.0022	0.0035	0.0025
30	K	0.35	0.16	0.71	0.011	0.008	0.0417	-	0.0191	0.0011	0.0079	0.0029
31	K	0.38	0.74	0.50	0.010	0.008	0.0292	-	0.0067	0.0024	0.0070	0.0024
32	K	0.24	0.05	0.71	0.015	0.007	0.0232	-	0.0484	0.0016	0.0045	0.0002
33	K	0.24	0.37	0.36	0.012	0.008	0.0491	-	0.0140	0.0033	0.0144	0.0024
34	K	0.24	0.65	0.35	0.010	0.008	0.0489	-	0.0003	0.0012	0.0056	0.0017
35	K	0.37	0.34	0.61	0.015	0.010	0.0497	-	0.0266	0.0003	0.0149	0.0003
36	K	0.39	0.29	0.55	0.011	0.008	0.0107	-	0.0443	0.0048	0.0081	0.0003
37	K	0.31	0.16	0.71	0.011	0.008	0.0218	-	0.0271	0.0028	0.0141	0.0020
38	N	0.39	0.25	0.75	0.007	0.009	0.0250	-	0.0390	0.0010	0.0050	0.0005
39	J	0.37	0.24	0.73	0.007	0.003	0.0230	-	0.0011	0.0011	0.0040	0.0005
40	M	0.35	0.24	0.76	0.008	0.008	0.0380	-	0.0055	0.0012	0.0060	0.0003
41	L	0.28	0.26	0.75	0.008	0.008	0.0240	-	0.0110	0.0010	0.0050	0.0004
42	O	0.23	0.25	0.75	0.007	0.001	0.0250	0.0020	0.0020	0.0025	0.0050	0.0005
43	K	0.21	0.24	1.10	0.007	0.009	0.0250	-	0.0150	0.0009	0.0050	0.0003
44	K	0.26	0.79	0.53	0.010	0.008	0.0389	-	0.0468	0.0021	0.0150	0.0024
45	K	0.23	0.09	0.65	0.013	0.009	0.0333	-	0.0281	0.0026	0.0116	0.0018
46	K	0.35	0.69	0.59	0.013	0.009	0.0442	-	0.0378	0.0012	0.0095	0.0013
47	J	0.26	0.33	0.59	0.011	0.007	0.0467	-	0.0025	0.0007	0.0050	0.0005
48	J	0.25	0.79	0.47	0.013	0.008	0.0132	-	0.0033	0.0008	0.0040	0.0005
51	F	0.22	0.80	0.39	0.010	0.009	0.0488	0.0025	0.0437	0.0039	0.0144	0.0007

[0132]

[0133]

[표 2B]

강종 번호	제조 조건 부호	Cr	V	Mo	W	Ni	Cu	Nb	B	주조 결과	비고
5	F	1.47	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
6	F	1.14	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
7	F	0.51	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
10	F	0.45	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
11	F	0.85	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
12	F	1.38	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
13	F	1.46	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
14	F	0.72	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
15	F	0.80	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
16	F	0.98	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
18	F	1.10	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
19	F	1.50	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
20	F	0.47	-	-	-	1.605	0.240	-	-	완주	발명 예
21	F	0.60	-	0.195	-	0.490	0.353	-	-	완주	발명 예
22	F	1.32	0.242	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
23	F	1.62	-	-	-	-	-	0.009	-	완주	발명 예
24	F	1.06	0.435	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
25	K	0.42	0.463	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
26	K	0.95	-	0.730	-	-	-	-	-	완주	발명 예
27	K	0.37	-	0.297	-	-	-	-	-	완주	발명 예
28	K	0.43	-	-	0.254	-	-	-	-	완주	발명 예
29	K	1.51	-	-	0.741	-	-	-	-	완주	발명 예
30	K	0.60	-	-	-	2.399	-	-	-	완주	발명 예
31	K	1.07	-	-	-	0.803	-	-	-	완주	발명 예
32	K	1.31	-	-	-	-	0.423	-	-	완주	발명 예
33	K	1.17	-	-	-	-	0.132	-	-	완주	발명 예
34	K	1.19	-	-	-	-	-	0.030	-	완주	발명 예
35	K	0.54	-	-	-	-	-	0.021	-	완주	발명 예
36	K	0.80	-	-	-	-	-	-	0.001	완주	발명 예
37	K	1.52	-	-	-	-	-	-	0.001	완주	발명 예
38	N	1.05	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
39	J	1.05	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
40	M	1.04	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
41	L	1.05	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
42	O	1.05	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
43	K	1.05	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
44	K	1.19	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
45	K	1.59	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
46	K	1.64	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
47	J	1.62	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
48	J	1.43	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예
51	F	0.42	-	-	-	-	-	-	-	완주	발명 예

[0134]

[0135]

[표 3A]

장종 번호	제조 조건 부호	가장 많은 개재물의 상태	전체 개재물에 대한 TiN이 부착된 복합 개재물의 개수 분율 (%)
5	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	75.9
6	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	91.0
7	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	74.6
10	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	75.7
11	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	71.0
12	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	79.9
13	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	73.8
14	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	93.9
15	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	73.6
16	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	74.0
18	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	71.4
19	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	91.5
20	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	93.2
21	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	80.9
22	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	94.7
23	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	71.3
24	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	91.5
25	K	REM-Al-O-S-(TiN)	77.8
26	K	REM-Al-O-S-(TiN)	86.2
27	K	REM-Al-O-S-(TiN)	74.7
28	K	REM-Al-O-S-(TiN)	75.2
29	K	REM-Al-O-S-(TiN)	89.3
30	K	REM-Al-O-S-(TiN)	85.9
31	K	REM-Al-O-S-(TiN)	90.7
32	K	REM-Al-O-S-(TiN)	89.9
33	K	REM-Al-O-S-(TiN)	94.8
34	K	REM-Al-O-S-(TiN)	93.2
35	K	REM-Al-O-S-(TiN)	78.0
36	K	REM-Al-O-S-(TiN)	81.4
37	K	REM-Al-O-S-(TiN)	86.2
38	N	REM-Al-O-S-(TiN)	76.8
39	J	REM-Al-O-S-(TiN)	92.8
40	M	REM-Al-O-S-(TiN)	77.7
41	L	REM-Al-O-S-(TiN)	73.4
42	O	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	89.9
43	K	REM-Al-O-S-(TiN)	86.9
44	K	REM-Al-O-S-(TiN)	82.5
45	K	REM-Al-O-S-(TiN)	75.9
46	K	REM-Al-O-S-(TiN)	90.5
47	J	REM-Al-O-S-(TiN)	78.2
48	J	REM-Al-O-S-(TiN)	65.3
51	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	89.5

[0136]

[0137]

[표 3B]

강종 번호	제조 조건 부호	개재물에 부착되지 않고 둑립 되어 존재하는 최대 직경 $1\mu\text{m}$ 이상의 TiN의 개수 밀도와 최대 직경 $10\mu\text{m}$ 이상의 MnS의 개수 밀도의 합계 (개/mm <sup>2</sup> )	피로 특성 $L_{10}(\times 10^6)$ (사이클)	180°C 템퍼링 비커스 경도 (Hv)	비고
5	F	0.09	17.9	732.4	발명 예
6	F	0.02	16.6	751.2	발명 예
7	F	0.04	17.9	721.4	발명 예
10	F	0.06	19.6	783.9	발명 예
11	F	0.03	16.5	755.2	발명 예
12	F	0.03	17.6	751.6	발명 예
13	F	0.06	17.3	752.3	발명 예
14	F	0.04	18.9	753.5	발명 예
15	F	0.02	19.3	743.1	발명 예
16	F	0.08	17.9	773.6	발명 예
18	F	0.02	18.8	764.5	발명 예
19	F	0.03	18.0	752.0	발명 예
20	F	0.07	17.1	756.1	발명 예
21	F	0.07	17.5	752.1	발명 예
22	F	0.07	18.4	751.1	발명 예
23	F	0.07	16.7	719.9	발명 예
24	F	0.04	16.4	718.2	발명 예
25	K	0.06	17.1	719.6	발명 예
26	K	0.04	17.6	737.1	발명 예
27	K	0.09	19.3	735.1	발명 예
28	K	0.06	17.5	705.1	발명 예
29	K	0.09	16.6	735.1	발명 예
30	K	0.08	19.1	763.8	발명 예
31	K	0.02	18.4	783.5	발명 예
32	K	0.04	17.5	773.2	발명 예
33	K	0.04	17.4	734.4	발명 예
34	K	0.06	17.1	718.4	발명 예
35	K	0.03	16.2	735.5	발명 예
36	K	0.06	16.6	751.2	발명 예
37	K	0.09	16.4	756.8	발명 예
38	N	0.08	16.4	753.1	발명 예
39	J	0.06	18.5	732.7	발명 예
40	M	0.09	19.8	772.1	발명 예
41	L	0.09	19.8	732.1	발명 예
42	O	0.05	20.0	723.7	발명 예
43	K	0.07	19.2	748.5	발명 예
44	K	0.07	19.5	732.1	발명 예
45	K	0.07	18.0	735.1	발명 예
46	K	0.05	17.6	783.5	발명 예
47	J	0.06	11.3	736.9	발명 예
48	J	0.13	11.8	756.2	발명 예
51	F	0.10	19.7	783.1	발명 예

[0138]

[0139]

[표 4A]

강종 번호	제조 조건 부호	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	REM	Ti	N	O
52	B	0.18	0.13	0.49	0.013	0.009	0.029	0.0008	0.0020	0.0005	0.005	0.0005
53	E	0.34	0.43	0.59	0.013	0.007	0.013	0.0010	0.0030	<u>0.0080</u>	0.007	0.0004
54	A	0.30	0.33	0.51	0.011	0.008	0.024	0.0011	<u>0.00007</u>	0.0008	0.005	0.0005
55	-	0.40	0.23	0.65	0.014	0.007	0.044	0.0011	0.0630	0.0017	0.005	0.0005
56	P	0.17	0.46	0.45	0.013	0.007	0.018	0.0013	0.0013	0.0045	0.003	0.0001
57	I	0.42	0.15	0.69	0.011	0.008	0.037	0.0032	0.0442	0.0016	0.015	0.0028
58	Q	0.30	0.14	0.43	0.012	0.009	0.045	0.0021	0.0313	0.0015	0.005	0.0004
59	F	0.31	0.79	0.38	0.011	<u>0.051</u>	0.045	0.0025	0.0261	0.0029	0.011	0.0009
60	F	0.25	0.45	0.51	0.014	0.007	0.020	<u>0.0051</u>	0.0453	0.0041	0.012	0.0013
61	A	0.35	0.57	0.43	0.012	0.008	0.043	<u>0.0059</u>	0.0292	0.0034	0.008	0.0027
62	C	0.29	0.64	0.63	0.013	0.006	0.037	0.0036	0.0255	0.0026	0.009	0.0030
63	D	0.88	0.65	0.62	0.015	0.008	0.031	0.0008	0.0020	0.0005	0.005	0.0005
64	F	0.08	0.11	0.73	0.015	0.009	0.023	0.0026	0.0295	0.0041	0.008	0.0006
65	F	<u>0.48</u>	0.50	0.41	0.014	0.010	0.016	0.0013	0.0175	0.0023	0.011	0.0016
66	F	0.16	<u>0.007</u>	0.79	0.013	0.006	0.025	0.0030	0.0077	0.0001	0.012	0.0010
67	F	0.37	<u>0.82</u>	0.64	0.012	0.006	0.037	0.0008	0.0014	0.0015	0.006	0.0024
68	F	0.39	0.55	<u>0.08</u>	0.011	0.008	0.025	0.0015	0.0173	0.0042	0.004	0.0012
69	F	0.41	0.26	<u>1.52</u>	0.012	0.008	0.015	0.0050	0.0481	0.0011	0.002	0.0020
70	F	0.31	0.15	0.48	<u>0.032</u>	0.010	0.029	0.0018	0.0073	0.0006	0.009	0.0018
71	F	0.40	0.66	0.36	0.011	0.006	0.044	0.0017	0.0382	0.0033	0.002	0.0010
72	F	0.23	0.69	0.70	0.010	0.007	<u>0.008</u>	0.0022	0.0008	0.0036	0.007	0.0026
73	F	0.38	0.07	0.43	0.011	0.008	<u>0.052</u>	0.0039	0.0203	0.0008	0.006	0.0019
74	F	0.32	0.66	0.71	0.014	0.009	0.033	0.0044	0.0298	0.0031	<u>0.016</u>	0.0010
75	F	0.32	0.03	0.42	0.015	0.006	0.050	0.0033	0.0352	0.0031	0.015	<u>0.00008</u>
76	F	0.15	0.62	0.76	0.012	0.010	0.017	0.0010	0.0014	0.0002	0.012	0.0032
78	F	0.21	0.75	0.72	0.011	0.010	0.016	0.0033	0.0418	0.0019	0.011	0.0013
79	F	0.39	0.50	0.49	0.012	0.008	0.032	0.0025	0.0233	0.0028	0.004	0.0023
81	F	0.34	0.42	0.41	0.011	0.010	0.025	0.0043	0.0087	0.0045	0.005	0.0030
82	F	0.41	0.08	0.76	0.011	0.007	0.046	0.0019	0.0138	0.0048	0.015	0.0025
83	F	0.40	0.10	0.76	0.011	0.006	0.050	0.0024	0.0188	0.0004	0.004	0.0010
84	F	0.40	0.10	0.76	0.011	0.006	0.050	0.0024	0.0188	0.0004	0.004	0.0010

\*강종 번호 55는, 조건 A로 제조할 계획이었지만, 노즐 폐색으로 인해 주입할 수 없었음

[0140]

[0141]

[표 4B]

강종 번호	제조 조건 부호	Cr	V	Mo	W	Ni	Cu	Nb	B	주조 결과	비고
52	B	1.04	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
53	E	1.56	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
54	A	1.65	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
55	-	0.41	-	-	-	-	-	-	-	노즐 폐색에 의해 중단	비교예
56	P	0.93	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
57	I	0.78	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
58	Q	1.23	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
59	F	1.68	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
60	F	1.61	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
61	A	1.26	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
62	C	1.68	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
63	D	0.56	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
64	F	1.65	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
65	F	0.76	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
66	F	0.46	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
67	F	1.05	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
68	F	0.95	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
69	F	0.87	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
70	F	0.48	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
71	F	2.22	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
72	F	1.31	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
73	F	1.67	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
74	F	1.43	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
75	F	0.97	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
76	F	1.38	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예
78	F	0.55	-	<u>1.02</u>	-	-	-	-	-	완주	비교예
79	F	0.38	-	-	<u>1.02</u>	-	-	-	-	완주	비교예
81	F	1.46	-	-	-	<u>0.52</u>	-	-	-	완주	비교예
82	F	0.63	-	-	-	-	<u>0.052</u>	-	-	완주	비교예
83	F	0.81	-	-	-	-	-	<u>0.0052</u>	-	완주	비교예
84	F	0.08	-	-	-	-	-	-	-	완주	비교예

\*강종 번호 55는, 조건 A로 제조할 계획이었지만, 노즐 폐색으로 인해 주입할 수 없었음

[0142]

[0143]

[표 5A]

강종 번호	제조 조건 부호	가장 많은 개재물의 상태	전체 개재물에 대한 TiN이 부착된 복합 개재물의 개수 분율 (%)
52	B	REM-Ca-Al-O-S	33.4
53	E	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	35.0
54	A	Al-Ca-O	36.2
55	-	노즐 폐색이 발생	—
56	P	Al-Ca-O	48.6
57	I	Al-Ca-O, REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	39.3
58	Q	REM-Ca-Al-O-S	43.5
59	F	MnS	42.0
60	F	CaO, Al-Ca-O	35.0
61	A	CaO	33.0
62	C	REM-Ca-Al-O-S	32.0
63	D	REM-Ca-Al-O-S	34.0
64	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	72.6
65	F	켄칭 균열이 발생	—
66	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	72.6
67	F	켄칭 균열이 발생	—
68	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	72.6
69	F	켄칭 균열이 발생	—
70	F	REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	72.6
71	F	켄칭 균열이 발생	—
72	F	REM-Ca-O-S	36.0
73	F	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al-Ca-O	37.0
74	F	TiN, REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	33.0
75	F	REM-Ca-Al-S	35.0
76	F	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	36.0
78	F	가공 시에 균열이 발생	—
79	F	가공 시에 균열이 발생	—
81	F	가공 시에 균열이 발생	—
82	F	가공 시에 균열이 발생	—
83	F	가공 시에 균열이 발생	—
84	F	Al-Ca-O, REM-Ca-Al-O-S-(TiN)	68.2

[0144]

[0145]

[표 5B]

강종 번호	제조 조건 부호	개재물에 부착되지 않고 독립 되어 존재하는 최대 직경 $1\text{ }\mu\text{m}$ 이상의 TiN의 개수 밀도와 최대 직경 $10\text{ }\mu\text{m}$ 이상의 MnS의 개수 밀도의 합계 (개/ $\text{mm}^2$ )	피로 특성 $L_{10}(\times 10^6)$ (사이클)	180°C 템퍼링 비커스 경도 (Hv)	비고
52	B	<u>8.03</u>	4.9	758.4	비교예
53	E	<u>7.95</u>	5.8	732.5	비교예
54	A	<u>6.34</u>	3.7	763.4	비교예
55	-	-	-	-	비교예
56	P	<u>12.46</u>	4.1	739.0	비교예
57	I	<u>9.14</u>	6.2	722.6	비교예
58	Q	<u>9.56</u>	7.5	734.6	비교예
59	F	<u>7.10</u>	8.3	660.0	비교예
60	F	<u>11.50</u>	8.5	660.0	비교예
61	A	<u>7.93</u>	5.6	722.3	비교예
62	C	<u>8.02</u>	5.0	720.0	비교예
63	D	<u>11.02</u>	5.1	720.0	비교예
64	F	0.10	8.0	605.2	비교예
65	F	-	-	-	비교예
66	F	0.10	7.8	601.0	비교예
67	F	-	-	-	비교예
68	F	0.10	7.7	610.3	비교예
69	F	-	-	-	비교예
70	F	0.10	7.9	697.6	비교예
71	F	-	-	-	비교예
72	F	<u>10.50</u>	6.3	697.6	비교예
73	F	<u>9.40</u>	6.5	697.6	비교예
74	F	<u>8.56</u>	6.3	697.6	비교예
75	F	<u>7.58</u>	6.3	697.6	비교예
76	F	<u>11.02</u>	6.4	697.6	비교예
78	F	-	-	-	비교예
79	F	-	-	-	비교예
81	F	-	-	-	비교예
82	F	-	-	-	비교예
83	F	-	-	-	비교예
84	F	0.16	7.2	625.5	비교예

[0146]

### 산업상 이용가능성

[0147]

본 발명에 따르면, Al-O계 개재물을 REM-Al-O-S계 개재물로, 또는, Al-Ca-O계 개재물을 REM-Ca-Al-O-S계 개재물로 개질하여, 산화물계 개재물의 연신이나 조대화를 방지할 수 있고, 또한 REM-Al-O-S계 개재물, 또는, REM-Ca-Al-O-S계 개재물로 TiN을 복합화시킴으로써 상기 복합 개재물에 부착되지 않고, 독립되어 존재하는 TiN의 개수 밀도를 저감시킬 수 있고, 또한 S을 고정화함으로써, 조대 MnS의 생성을 억제할 수 있으므로, 피로 특성이 우수한 표면 경화강을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명은 산업상 이용 가능성이 높다.

### 부호의 설명

[0148]

A : REM-Ca-Al-O-S계 개재물

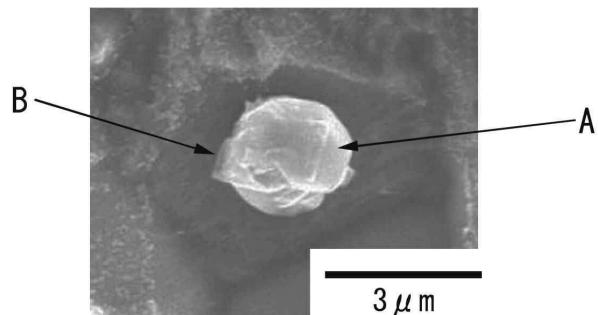
B : TiN

C : 초석 시멘타이트

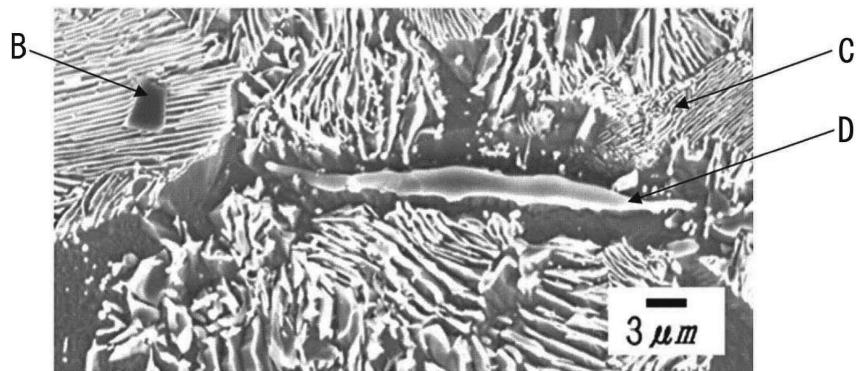
D : MnS

도면

도면1



도면2



도면3

