



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0091237
(43) 공개일자 2025년06월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 30/02 (2006.01) C22B 23/06 (2006.01)
C22C 19/05 (2006.01) C22F 1/10 (2006.01)
C22F 1/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C22C 30/02 (2013.01)
C22B 23/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7015453
- (22) 출원일자(국제) 2023년09월19일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2025년05월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/033908
- (87) 국제공개번호 WO 2024/084877
국제공개일자 2024년04월25일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-169148 2022년10월21일 일본(JP)

- (71) 출원인
니폰야긴코오교오가부시기가이샤
일본국도쿄도주오구교바시1조메5반8고
- (72) 발명자
미즈노 겐지
일본국 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠 고지마
쵸 4-2 니폰야긴코오교오가부시기가이샤 기술연구
소 내
오가사와라 다이키
일본국 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠 고지마
쵸 4-2 니폰야긴코오교오가부시기가이샤 가와사키
제조소 제조기술부 내
- (74) 대리인
(유)한양특허법인

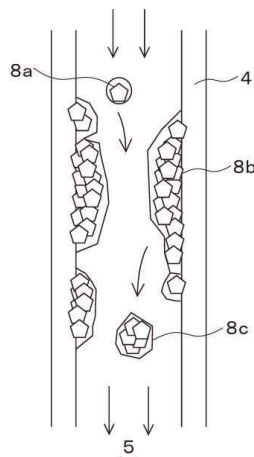
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **표면 성상이 우수한 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금 및 그 제조 방법**

(57) 요약

질량%로, C : 0.03~0.30%, Si : 0.05~1.50%, Mn : 0.05~2.00%, P : 0.05% 이하, S : 0.005% 이하, Cr : 18.0~28.0%, Mo : 6.0~15.0%, Cu : 1.0% 이하, Al : 0.01~0.50%, Ti : 0.01~0.40%, Nb : 0.02~0.60%, Fe : 15.0~22.0%, Co : 0.5~4.0%, W : 0.10~2.00%, B : 0.0001~0.0100%, N : 0.005~0.100%, O : 0.0001~0.0060%, Mg : 0.0001~0.0300%, Ca : 0.0001~0.0080%, 잔부가 Ni 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 비금속 개재물의 조성을 제어한 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C22C 19/05 (2013.01)

C22F 1/10 (2013.01)

C22F 1/16 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

이하 질량%로, C : 0.03~0.30%, Si : 0.05~1.50%, Mn : 0.05~2.00%, P : 0.05% 이하, S : 0.005% 이하, Cr : 18.0~28.0%, Mo : 6.0~15.0%, Cu : 1.0% 이하, Al : 0.01~0.50%, Ti : 0.01~0.40%, Nb : 0.02~0.60%, Fe : 15.0~22.0%, Co : 0.5~4.0%, W : 0.10~2.00%, B : 0.0001~0.0100%, N : 0.005~0.100%, O : 0.0001~0.0060%, Mg : 0.0001~0.0300%, Ca : 0.0001~0.0080%, 잔부가 Ni 및 불가피적 불순물로 이루어지는 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금으로서, 비금속 개재물은 MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물 중 1종 또는 2종 이상을 포함하고, 상기 MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물이 포함되는 경우에 있어서는, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물은, 질량%로, NbO를 0.1~5.0%, TiO₂를 20% 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금 중의 전체 비금속 개재물에 대해, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 개수 비율이 50% 이하인 것을 특징으로 하는 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 제조 방법으로서, 전기로에서 원료를 용해하고, 그 다음에, AOD 및/또는 VOD로 탈탄한 후에, 석회, 형석을 투입하고, 그 다음에, 일차 탈산으로서 페로실리콘 합금, 순(純)실리콘 중 1종 또는 2종, 및 Al을 투입하여, O 농도가 0.0070~0.0120%가 된 시점에서 Nb를 첨가하고, 그 후 CaO : 50~70%, SiO₂ : 1~8%, Al₂O₃ : 10~30%, MgO : 5~15%, F : 2~8%로 이루어지는 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-F계 슬래그를 이용하여, 페로실리콘 합금 및 순실리콘 중 1종 또는 2종, 및 Al을 투입하여 Cr 환원, 이차 탈산, 탈황을 행하고, 그 후 O 농도가 0.0060% 이하가 된 시점에서, Ti를 첨가하여, 연속 주조기 혹은 보통 조괴에 의해 슬래브 혹은 잉곳을 제조하고, 잉곳의 경우는 열간 단조를 실시하며, 계속해서 열간 압연 또는 열간 압연과 냉간 압연을 실시하는 것을 특징으로 하는 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본원 발명은, 표면 성상이 우수한 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금 및 그 제조 방법에 관한 것이며, 특히, 슬래그 조성 및 용탕(溶湯) 중의 Si, Al, Mg, Ca 및 O를 제어함으로써, 용탕 중의 비금속 개재물을 무해한 조성으로 제어하고, 또한 표면의 개재물 개수를 저감시킨 표면 성상이 우수한 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본원 발명은, 1000℃를 초과하는 고온의 가스가 흐르는 가스 터빈용 연소탑 부품에 이용되며 가혹한 환경에도 견딜 수 있는 높은 크리프 특성을 갖는 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 가스 터빈용 연소기는, 연료를 연소시켜 터빈 구동을 위한 고온-고압의 연소 가스를 생성시키고, 이 연소 가스를 터빈 입구까지 안내하는 역할을 담당하는 부품이다. 일반적으로 가스 터빈에 이용되는 연소 가스의 온도는 1100℃~1300℃이며, 이 때의 연소기의 온도는 550~650℃ 정도가 된다. 그러나, 최근, 발전 효율의 향상을 위해 연소 가스의 온도는 해마다 상승하고 있으며, 1500℃를 초과하는 것도 개발되고 있다. 장래적으로는 또한, 연소 가스 온도가 1600℃ 정도인 가스 터빈도 실현될 것으로 생각되며, 그에 따라 연소기의 온도도 1000℃ 정도가 될 것으로 예상되고 있다. 이 때문에, 종래, 연소기용 재료로서 사용되고 있는 Ni기 합금도, 보다 높은 온도에서의 크리프 특성을 나타내는 Ni기 합금의 개발이 요구되고 있다.

[0003] 고온 강도 및 내식성이 우수한 Ni기 합금은, 주요 성분인 Ni에 더하여 Cr, Mo, Nb, Ti를 함유하고 있고, 그들

금속은 철에 비해 극히 고가인 금속이라는 점에서, 수율을 향상시켜, 제조 비용을 억제하는 것이 매우 중요하다. 여기서, Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 표면에 선형 흠 등의 표면 결함이 발생하면, 연삭 또는 절단에 의한 제거가 필요해져 수율이 크게 저하되기 때문에, 표면 성상이 우수한 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금이 요구되고 있다.

[0004] 특허문헌 1에서는, 열처리에 의해 탄화물, 질화물을 석출시킴으로써, 상온에서의 강도와 가공성 및 크리프 특성이 우수한 Ni기 합금 재료를 실현하는 기술이 개시되어 있다. 그러나, 탄화물 혹은 질화물은 제품의 표면에서 흠을 발생시키는 원인이 되지 않아, 본원 발명이 대상으로 하고 있는 정련 과정에서 생성되는 산화물계 비금속 개재물에 의한 표면 성상의 문제에는, 특허문헌 1의 발명은 적용할 수 없어서, 산화물계 비금속 개재물에 의한 표면 결함의 문제는 남겨진 채로 있다.

[0005] 특허문헌 2에서는, Al, Ti를 함유하는 고온용 고(高)Ni 합금 및 고Ni 합금의 제조 방법에 있어서, 산화물계 개재물 중의 Ca/Al 질량 비율을 1.0~1.5의 범위로 함으로써, 산화물계 개재물의 조성을 용점이 낮은 CaO-Al₂O₃계로 제어하고, 연속 주조기의 침지 노즐의 폐색을 방지하여 제품의 표면 흠을 방지하는 기술이 개시되어 있다.

[0006] 그러나, 특허문헌 2는 Mo를 5% 이하의 고Ni 합금을 대상으로 하고 있는데 반해, 본원은 Mo를 6.0~15.0%를 함유하는 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금에 관한 발명이다. Mo는 탈산제인 Si의 활량(活量)을 큰폭으로 올리는 성분이며, Ca, Mg, Al, Si, O 등의 미량 성분이 같아도 산화물계 비금속 개재물의 조성은 크게 상이하어, Mo 농도가 상이한 합금의 개재물 조성 제어는 상이한 기술이 필요해진다. 또한 특허문헌 2는 Ca 합금을 용강에 첨가함으로써 개재물 조성을 제어하고 있다. Ca는 Al, Si, Ti 등에 비해 강력한 탈산제이며, 이미 생성한 개재물 조성을 CaO-Al₂O₃계로 바꾸는 능력은 있지만, 동시에 다수의 개재물이 생성되게 된다. 즉 정련 말기에 Ca 등의 강력한 탈산제를 첨가하면 청정도가 악화되어, 제품의 표면 품질은 악화되게 된다. 즉, 특허문헌 2는 본원 발명의 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 표면 성상을 충분히 개선한다고는 할 수 없는 것이다.

[0007] 특허문헌 3에서는, 고Ni 합금에 있어서, 합금 중의 비금속 개재물의 조성을 제어하여, 열간 또는 냉간 압연 시에 연신-분단성이 양호한 저용점 개재물로 함으로써, 표면 흠을 적게 하는 기술이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 3의 고Ni 합금은 Cr을 0.5% 이하 혹은 3~10% 함유하는 것을 대상으로 하고 있어, 본 발명의 Cr을 18.0~28.0% 함유하는 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금과 상이하다. Cr 함유량은 개재물 조성 제어에 크게 영향을 주어, Ca, Mg, Al, Si, O 등의 미량 성분이 같아도 산화물계 비금속 개재물의 조성은 크게 상이하다. 즉, 특허문헌 3에 기재된 비금속 개재물의 조성 제어의 수법은, 본원 발명의 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 표면 성상을 충분히 개선한다고는 할 수 없는 것이다.

[0008] 특허문헌 4에서는, 스테인리스 강관에 있어서 개재물을 무해한 MgO, CaO-Al₂O₃-MgO계 산화물로 제어함으로써, 표면 결함을 적게 하는 기술이 보고되고 있다. 본원 발명의 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금에 0.02~0.60% 함유되어 있는 Nb는, Si 및 Mn과 동일 정도의 산화 능력이 있다. 그러나, 특허문헌 4에 기재된 스테인리스 강관은 Nb를 함유하고 있지 않다. 또한 본원 발명의 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금에 0.01~0.40% 함유되어 있는 Ti도 특허문헌 4의 스테인리스 강관은 함유하고 있지 않다. Nb와 마찬가지로 Ti도 비금속 개재물의 조성에 크게 영향을 주는 성분이며, 특허문헌 4에 개시된 기술은, 본원 발명의 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 표면 성상을 개선할 수는 없다.

[0009] 특허문헌 5에서는, Fe-Ni-Cr계 합금에 Nb를 높은 수율로 첨가하는 기술이 보고되고 있다. 그러나, 대상의 Fe-Ni-Cr계 합금은, Mo 함유량이 1~5%이며, 상술한 바와 같이, 본원은 Mo가 6.0~15.0%인 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금에 관한 발명이다. Mo는 탈산제인 Si의 활량을 큰폭으로 올리는 성분이며, Ca, Mg, Al, Si, O 등의 미량 성분이 같아도 산화물계 비금속 개재물의 조성은 크게 상이하어, Mo 농도가 상이한 합금의 개재물 조성 제어는 상이한 기술이 필요해진다. 또한, 특허문헌 5는 Ti를 함유하고 있지 않다. Ti는 비금속 개재물 조성에 크게 영향을 주는 성분이며, 본원의 Ti : 0.01~0.40%를 함유하는 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금에 관한 비금속 개재물의 제어와는 크게 상이한 것이 된다. 즉, 본원이 대상으로 하는 Fe-Ni-Cr계 합금의 표면 결함에는 특허문헌 5의 기술은 사용할 수 없다.

[0010] 특허문헌 6에서는, Ni-Cr-Mo-Nb 합금의 비금속 개재물을 MgO 단체(單體) 및 MgO와 (Ti, Nb)N의 복합 산질화물로 제어함으로써 대형 클러스터를 억제하고, 박판의 제품에 있어서, 표면 결함이 없는 양호한 품질을 얻는 기술을 개시하고 있다. 특허문헌 6의 대상인 Ni-Cr-Mo-Nb 합금은, Nb를 2.5~5% 함유하고 있는 Ni-Cr-Mo-Nb 합금을 대상으로 한 기술이며, 본원 특허의 Nb : 0.02~0.60%를 함유하는 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금과 크게 상이하다. Nb는 비금속 개재물 조성에 크게 영향을 주는 성분이며, 필요해지는 비금속 개재물의 제어와는 크게 상이한 것이 된다. 즉, 본원 특허가 대상으로 하는 Fe-Ni-Cr계 합금의 표면 결함에는 특허문헌 6의 기술은 사용할 수 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 2009-185352호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특허공개 2021-70838호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 특허공개 평11-315354호 공보
- (특허문헌 0004) 일본국 특허공개 2019-35124호 공보
- (특허문헌 0005) 일본국 특허공개 2014-105341호 공보
- (특허문헌 0006) 일본국 특허공개 2017-159449호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 상기의 과제를 감안하여, 본원 발명은, 표면 성상에 영향을 미치는 비금속 개재물의 조성을 제어하여, 표면 성상이 우수한 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 그것을 실현하는 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 제조 방법도 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구, 조사를 거듭하여, 표면 결함이 발생한 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금과 판의 표면 결함을 주사 전자 현미경(SEM) 및 에너지 분산형 X선 분석 장치(EDS)에 의해 상세하게 분석함으로써, 표면 결함의 원인은 MgO-CaO-TiO₂계 산화물의 비금속 개재물인 것을 발견했다. 도 1, 도 2에, 연속 주조에 있어서 그 표면 결함이 발생하는 메커니즘을 나타낸다. 도 1에 있어서 부호 (1)는 레이들이며, 용탕(2)을 유지하고 있다. 용탕(2)은 턴디쉬(3)로 이행하고, 침지 노즐(4)을 통해 주형(5)에 부어진다. 주형(5) 내의 용탕(2)은, 하방으로 뽑아내어지고, 응고되어 응고 셸(6)을 형성함과 더불어 스프레이 냉각대(7)로 냉각되어, 하류측에서 슬래브가 얻어진다. 이 과정에 있어서는, 도 2에 나타내는 바와 같이, 용탕(2)에 포함되는 비금속 개재물(8a)이 흐르고, 그 일부가 침지 노즐(4)의 내벽에 부착되어 8b와 같은 덩어리를 형성한다. 이런 종류의 비금속 개재물은 연속 주조기에 있어서의 턴디쉬로부터 주형으로 붓기 위한 위한 침지 노즐의 내벽에 부착되어 대형화하기 쉽고, 8c와 같이 탈락한 것이 주형(5) 내에 흘러들어, 응고 셸(6)에 포착되어 표면 결함의 기점이 되기 쉬워, Ni-Cr-Fe-Mo계 합금판의 표면 결함의 기점이 되고 있었다. 또한, 보통 조괴(잉곳 조괴)에 있어서는 턴디쉬 및 침지 노즐이 이용되지 않지만, 주형으로 용탕을 이끄는 동일한 내화물의 유로가 이용되므로, 그 유로의 내벽에 비금속 개재물이 부착된다는, 연속 주조와 동일한 과제가 존재한다.
- [0014] 발명자들은, 또한 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금에 있어서, 개재물 조성과 메탈 성분의 관계에 대해서, 예의 연구를 행했다. 구체적으로는, Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 제조 공정에서, 연속 주조기의 턴디쉬로부터 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 메탈 샘플을 채취하고, 샘플 중의 5 μ m를 초과하는 개재물을 임의로 20점 선택하여, SEM/EDS로 개재물 조성을 측정했다. 또, 연속 주조기의 턴디쉬로부터 주형으로 용탕을 공급하기 위한 침지 노즐을 채취하고, 도 2에 나타내는, 노즐의 내벽의 부착물에 대해서 SEM/EDS로 성분을 분석했다. 이상을 바탕으로, 개재물 조성, 메탈 성분, 및 침지 노즐의 내벽의 부착물과의 관계에 대해서, 예의 연구를 행했다.
- [0015] 그 결과, 비금속 개재물은 MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물 중 1종 또는 2종 이상을 포함하고, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물은, 질량%로, NbO를 0.1-5.0%, TiO₂를 20% 이하 함유하면, 비금속 개재물은 침지 노즐의 내벽에 부착 퇴적되기 어렵고, 즉 대형화하기 어렵고, 표면 결함의 발생 원인이 되기 어려운 것을 발견했다.
- [0016] 또, MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물 개재물은, 연속 주조기의 턴디쉬의 침지 노즐 내벽에 부착되지 않고, 미세한 비금속 개재물이며, 본원 발명의 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금판의 표면 품질에 영향을 주지 않고, MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물 개재물로 제어해야 하는, 바람직한 비금속 개재물 조성 중 하나인 것도 판명되었다.

[0017] 그러한 비금속 개재물로 제어하려면, Si, Al, Ca, Mg, O 등의 미량 성분과 슬래그 조성을 적정 범위로 제어하는 정련이 필요하고, 또한, Nb, Ti를 첨가할 때의 용탕의 성분이 중요한 것을 발견했다.

[0018] 따라서, 본원 발명의 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금은 상기 지견에 의거하여 이루어진 것이며, 이하 질량%로, C : 0.03~0.30%, Si : 0.05~1.50%, Mn : 0.05~2.00%, P : 0.05% 이하, S : 0.005% 이하, Cr : 18.0~28.0%, Mo : 6.0~15.0%, Cu : 1.0% 이하, Al : 0.01~0.50%, Ti : 0.01~0.40%, Nb : 0.02~0.60%, Fe : 15.0~22.0%, Co : 0.5~4.0%, W : 0.10~2.00%, B : 0.0001~0.0100%, N : 0.005~0.100%, O : 0.0001~0.0060%, Mg : 0.0001~0.0300%, Ca : 0.0001~0.0080%, 잔부가 Ni 및 불가피적 불순물로 이루어지는 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금으로서, 비금속 개재물은 MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물 중 1종 또는 2종 이상을 포함하고, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물이 포함되는 경우에 있어서는, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물은, 질량%로, NbO를 0.1~5.0%, TiO₂를 20% 이하 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0019] 또, 비금속 개재물 중 MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 개수 비율이 50% 이하인 것이 바람직하다.

[0020] 또한, 본원 발명에서는 제조 방법도 제공한다. 즉, 전기로에서 원료를 용해하고, 그 다음에, AOD 및/또는 VOD로 탈탄한 후에, 석회, 형석을 투입하고, 그 다음에, 일차 탈산으로서 페로실리콘 합금, 순(純)실리콘 중 1종 또는 2종, 및 Al을 투입하여, O 농도가 0.0070~0.0120%가 된 시점에서 Nb를 첨가하고, 그 후 CaO : 50~70%, SiO₂ : 1~8%, Al₂O₃ : 10~30%, MgO : 5~15%, F : 2~8%로 이루어지는 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-F계 슬래그를 이용하여, 페로실리콘 합금 및 순실리콘 중 1종 또는 2종, 및 Al을 투입하여 Cr 환원, 이차 탈산, 탈황을 행하고, 그 후 O 농도가 0.0060% 이하가 된 시점에서, Ti를 첨가하여, 연속 주조기 혹은 보통 조괴에 의해 슬래브 혹은 잉곳을 제조하고, 잉곳의 경우는 열간 단조를 실시하며, 계속해서 열간 압연 또는 열간 압연과 냉간 압연을 실시하는 것을 특징으로 하는, 표면 성상이 우수한 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 제조 방법이다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은, 주조 중의 연속 주조기의 모식 단면도이다.

도 2는, 침지 노즐의 모식 단면도이다.

도 3은, 비금속 개재물의 모식도이다.

도 4는, 저용점화한 비금속 개재물의 모식도이다.

도 5는, 고용점화한 비금속 개재물의 모식도이다.

도 6은, 고용점화한 비금속 개재물의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 우선, 본원 발명의 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 화학 성분 한정 이유를 나타낸다. 또한, 이하의 설명에 있어서는, 「%」는 「mass%(질량%)」를 의미한다.

[0023] (C : 0.03~0.30%)

[0024] C는, M6C형 탄화물을 형성한다. 또, 고온에 있어서, 사용 중에 새로운 M6C형 탄화물이나 M23C형 탄화물을 형성하고, 결정립계나 결정립 내를 강화하여 크리프 특성을 향상시키는 원소이다. 그 효과를 얻기 위해서는, 적어도 0.03%의 첨가가 필요하다. 그러나, 0.30%를 초과하여 첨가하면, 조대한 미고용의 탄화물이 생성되고, 잔존하여, 가공성 및 크리프 특성을 악화시킨다. 그 때문에, C는 0.03~0.30%의 범위로 한다. 바람직하게는 0.04~0.20%, 더 바람직하게는 0.05~0.10%의 범위로 한다.

[0025] (Si : 0.05~1.50%)

[0026] Si는, 내산화성의 향상에 유효한 원소이며, 또, 탈산에 유효한 원소이기 때문에, 본원 발명에 있어서 중요한 원소이다. 산소 농도를 0.0001~0.0060%로 제어하기 위해서는, 0.05%는 필요하다. 또한, CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-F계 슬래그 중의 CaO나 MgO를 환원하여, 용탕 중의 Mg를 0.0001~0.0300%, Ca를 0.0001~0.0080%로 각각 조정하는 역할도 있다. 이로 인해, 비금속 개재물 조성을 제어하는 효과가 있다. 그 관점에서도 0.05%는 필요하다. 한편, 1.50%를 초과하여 함유하면, 슬래그 중의 CaO나 MgO를 너무 환원해 버려, Mg가 0.0300%를 초과하고, 또, Ca도 0.0080%를 초과하여 용탕 중에 Mg와 Ca를 공급해 버린다. 합금 중에 Mg 및 Ca를 과잉으로 함유하면 열간

가공성이 저하되고, 열간 압연 중에 균열이 발생하여 표면 결함을 초래한다. 그 때문에, Si 함유량은, 0.05~1.50%로 규정했다. 바람직하게는, 0.10~1.00%이다. 보다 바람직하게는 0.20~0.60%이다.

[0027] (Mn : 0.05~2.00%)

[0028] Mn은, 오스테나이트상 안정화 원소임과 더불어 탈산에 기여하기 때문에, 0.05% 이상은 첨가할 필요가 있다. 그러나, 다량으로 첨가하면 내산화성이 손상된다는 점에서, 2.00%를 상한으로 했다. 바람직하게는, 0.10~1.50%이다. 보다 바람직하게는, 0.30~1.00%이다.

[0029] (P : 0.05% 이하)

[0030] P는, 입계에 편석하여 열간 가공 시에 균열을 발생시키는 유해 원소이기 때문에, 극력 저감하는 것이 바람직하고, 0.05% 이하로 제한한다. 바람직하게는, 0.04% 이하이다. 보다 바람직하게는, 0.03% 이하이다.

[0031] (S : 0.005% 이하)

[0032] S는, 입계에 편석하여 저융점 화합물을 형성하고, 열간 가공성을 저해하는 유해 원소이기 때문에, 극력 저하시키는 것이 바람직하고, 0.005% 이하로 제한한다. 이를 달성하기 위해, Al 함유량의 하한을 0.01%로 하고, 탈산을 진행시켜 O 농도를 0.0001~0.0060%의 범위로 제어함으로써, 탈황을 진행시켰다. 바람직하게는, 0.003% 이하이다. 보다 바람직하게는 0.001% 이하이다.

[0033] (Cr : 18.0~28.0%)

[0034] Cr은, 본원 발명의 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 주요 원소 중 하나로, Cr 성분에는, 양호한 보호 피막을 형성하여 합금의 내산화성을 향상시킨다. 또, 고온에서 사용 중에는 M23C6형 탄화물을 형성하여, 결정립계의 강도를 상승시키는 작용이 있다. 중량인 원소이다. 그러나, Cr 함유량이 18.0% 미만에서는 충분한 내산화성이 얻어지지 않는다. 반대로, 함유량이 28.0%를 초과하면, σ 상을 생성하여 취화를 초래한다. 이상의 이유에서, Cr 함유량은 18.0~28.0%로 규정한다. 바람직하게는, 19.0~26.0%이다. 보다 바람직하게는, 20.0~24.0%이다.

[0035] (Mo : 6.0~15.0%)

[0036] Mo는, 본원 발명의 Ni계 합금 재료를 구성하는 주요 원소 중 하나이다. 모상에 고용되어 크리프 특성을 향상시키는 작용을 갖고, 또 C와 M6C형 탄화물을 형성하여 강화한다. 또한, 고온에서의 사용 중에 있어서 M6C형 탄화물을 형성하여 결정립 내에 석출되고, 크리프 특성을 향상시키는 작용이 있다. 그 함유량이 6.0% 미만이 되면, 충분한 크리프 특성이 얻어지지 않는다. 한편, Mo의 함유량이 15.0%를 초과하면, 내산화성이 열화한다. 따라서, Mo 함유량의 범위는 6.0~15.0%로 규정한다. 바람직하게는, 7.0~12.5%이다. 보다 바람직하게는, 8.0~10.0%이다.

[0037] 또한, Mo는 주요한 탈산 성분인 Si의 활량 계수를 높여 탈산력을 강하게 하는 효과가 있다. 따라서, 개재물 조성을 제어하려면, 본원의 Mo 성분 범위를 고려하여, 탈산제인 Al, Si의 첨가량 및 첨가 타이밍을 검토할 필요가 있다.

[0038] (Cu : 1.0% 이하)

[0039] Cu는 원료인 스크랩에 기인하여 포함되는 원소이며, 1.0%를 초과하여 함유하면, 내산화성은 저하된다. 따라서, Cu의 함유량은 1.0% 이하로 한다. 바람직하게는, 0.5% 이하이다. 보다 바람직하게는, 0.3% 이하이다.

[0040] (Al : 0.01~0.50%)

[0041] Al은 탈산을 위해 매우 유효한 원소이며, 본원 발명에 있어서 특히 중요한 원소이다. 산소 농도를 0.0001~0.0060%의 범위로 제어할 수 있음과 더불어, CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-F계 슬래그 중의 MgO 및 CaO를 환원하여, 용탕 중에 Mg를 0.0001% 이상, Ca를 0.0001% 이상으로 각각 공급하고, 비금속 개재물을 무해한 조성으로 제어하는 효과가 있다. 이들은, 하기의 반응에 따른다.



[0044] () 괄호 안은 슬래그 중의 성분, 밑줄은 용탕 중 성분을 나타낸다.

[0045] Al 농도가 0.01% 미만이면 탈산이 충분히 진행되지 않고, 산소 농도가 0.0060%를 초과하여 높아져 버린다. 또

한, 탈산이 진행되지 않기 때문에 탈황이 저해되어, S 농도가 0.005%를 초과하여 높아져 버린다. 한편, Al 농도가 0.50%를 초과하여 높으면, Mg 농도가 상기의 (1) 식의 반응에 의해 0.0300%를 초과하여 높아지고, Ca 농도도 상기의 (2) 식의 반응에 의해 0.0080%를 초과하여 높아져 버린다. 따라서, Al 함유량의 범위는 0.01~0.50%로 규정한다. 바람직하게는, 0.03~0.40%이다. 보다 바람직하게는, 0.05~0.30%이다.

[0046] (Ti : 0.01~0.40%)

Ti는, 소둔 후에 있어서도 잔존하는 TiN 질화물을 형성하고, 소둔 중의 결정립의 성장을 억제, 결정립이 미세해짐으로써 상온에서의 강도를 개선한다. 또, 고온에서의 사용 중에 있어서 결정립 내에 극히 미세한 TiN 질화물을 석출시키고, 그것을 핵으로 하여 M6C형 탄화물을 균일 미세하게 석출시킨다는 점에서, 크리프 특성을 향상시키는 효과가 있다. 강도, 크리프 특성을 개선하기 위해 0.01% 이상은 필요하다. 그러나, 0.40%를 초과하여 과잉으로 첨가하면 열팽창 계수가 높아지는 것 이외에, 용접 균열 감수성을 높여 버린다. 따라서, Ti 함유량은 0.01~0.40%로 규정한다. 바람직하게는, 0.02~0.30%이다. 보다 바람직하게는, 0.03~0.20%이다.

[0048] (Nb : 0.02~0.60%)

Nb는 본원 발명에 있어서의 중요한 원소이며, 소둔 후에 있어서도 잔존하는 NbN 질화물을 형성하고, 소둔 중의 결정립의 성장을 억제, 결정립이 미세해짐으로써 상온에서의 강도를 개선한다. 또, 고온에서의 사용 중에 있어서 결정립 내에 극히 미세한 NbN 질화물을 석출시키고, 그것을 핵으로 하여 M6C형 탄화물을 균일 미세하게 석출시킨다는 점에서, 크리프 특성을 향상시키는 효과가 있다. 강도, 크리프 특성을 개선하기 위해 0.02% 이상은 필요하다. 그러나, 0.60%를 초과하여 과잉으로 첨가하면 열팽창 계수가 높아지는 것 이외에, 용접 균열 감수성을 높여 버린다. 따라서, Nb 함유량은 0.02~0.60%로 규정했다. 바람직하게는, 0.05~0.50%이다. 보다 바람직하게는, 0.10~0.30%이다.

[0050] (Fe : 15.0~22.0%)

Fe는, 원료인 스크랩에 기인하여 함유하는 주요 원소 중 하나이며, 그 함유량이 22.0%를 초과하면, 상대적으로 Ni의 함유량이 저하되어 내산화성이 저하된다. 한편, 15.0% 미만으로 저감하면, 상대적으로 Ni의 함유량이 증가하기 때문에, 원료 비용이 상승할 뿐만 아니라, 열간 가공성이 저하된다. 따라서, Fe의 함유량은 15.0~22.0%로 한다. 바람직하게는 16.0~21.0%이다. 보다 바람직하게는 17.0~20.0%이다.

[0052] (Co : 0.5~4.0%)

Co는, 고용 강화 작용에 의해 크리프 특성을 향상시키는 원소이다. 그러나, Co는 고가의 원소이며, 또, 상기 효과는, 4.0%를 초과하면 포화되어, 첨가량에 걸맞은 만한 효과가 얻어지지 않게 된다. 따라서, Co 함유량은 0.5~4.0%로 규정한다. 바람직하게는, 0.6~3.0%이다. 보다 바람직하게는, 0.7~2.0%이다.

[0054] (W : 0.10~2.00%)

W는, 고용 강화 작용에 의해 크리프 특성을 향상시키는 원소이다. 또 C와 M6C형 탄화물을 형성하여 강화한다. 또한 고온에서 사용 중에 있어서도 M6C형 탄화물을 형성하여 결정립 내에 석출되고, 크리프 특성을 향상시키는 작용이 있다. 그러나, W는 고가의 원소이며, 또, 상기 효과는, 2.00%를 초과하면 포화되어, 첨가량에 걸맞은 만한 효과가 얻어지지 않게 된다. 따라서, W의 함유량은 0.10~2.00%로 한다. 바람직하게는 0.18~1.80%이다. 보다 바람직하게는 0.20~1.50%이다.

[0056] (B : 0.0001~0.0100%)

B는, 결정립계의 강도를 높여 크리프 특성을 향상시키는 원소이다. 그러나, B는 0.0100%를 초과하여 첨가하면 저융점의 화합물이 석출되어, 열간 가공성을 저하시킨다. 따라서 B의 함유량은 0.0001~0.0100%로 한다. 바람직하게는 0.0005~0.0080%이다. 보다 바람직하게는 0.0010~0.0050%이다.

[0058] (N : 0.005~0.100%)

N은, 모상에 고용되어 상온이나 고온에서의 강도를 상승시키는 효과가 있어, 적극적으로 첨가해야 할 유용한 원소라고 생각된다. 게다가, Ti, Nb와 MN형의 미세한 질화물을 형성하고, 소둔 중의 결정립의 성장을 억제하여, 결정립을 미세하게 한다는 점에서, 상온에서의 강도의 향상을 가져온다. 나아가서는, 고온에서의 사용 중에 있어서, 결정립 내에 극히 미세한 MN형 질화물을 석출하고, 그것이 핵이 되어 M6C형 탄화물을 균일 미세하게 석출시켜 크리프 특성을 향상시키는 효과가 있다. 이러한 효과는, 0.005% 이상의 첨가로 발현된다. 그러나, N이 0.100%를 초과하여 첨가되면, 모상의 경화나 질화물의 조대화 등에 의해, 상온에서의 가공성의 열화를

초래한다. 따라서, 본 발명에 있어서 이 N의 함유량은 0.005~0.100%로 한다. 바람직하게는 0.010~0.080%, 보다 바람직하게는 0.015~0.060%이다.

[0060] 또한 N은 정련 과정에서 생성되는 비금속 개재물의 성정에도 영향을 미치기 때문에, 정밀하게 제어해야 할 성분이 된다. N의 제어에는, AOD 또는 VOD에서의 용탕으로의 질소 가스의 불어넣음으로 N을 첨가하고, N을 낮출 필요가 있는 경우, AOD 또는 VOD 또는 LF에서 Ar 가스의 불어넣음으로 N 농도를 낮춤으로써, 용탕의 N 함유량을 정밀하게 제어할 수 있다.

[0061] (O : 0.0001~0.0060%)

[0062] 산소 농도는 개재물과 밀접하게 관련되어 있기 때문에, 본원 발명에 있어서 매우 중요하다. O는, 합금 중에 0.0060%를 초과하여 존재하면, 개재물 개수가 많아져 표면 결함의 발생으로 이어짐과 더불어, 탈황이 저해되어 S 농도가 높아진다. 그러나, 0.0001% 미만이면 Al이 슬래그 중의 CaO나 MgO를 환원하는 능력을 너무 높여 버려, Mg 농도가 상한의 0.0300%를, Ca 농도가 상한의 0.0080%를 각각 웃돌아 버린다. 따라서, O 함유량은 0.0001~0.0060%로 규정한다. 바람직하게는, 0.0003~0.0050%이다. 보다 바람직하게는, 0.0005~0.0040%이다.

[0063] (Mg : 0.0001~0.0300%)

[0064] Mg는 용탕 중의 비금속 개재물의 조성을, 표면 성상에 악영향이 없는 MgO, MgO-CaO계 산화물로 제어하기 때문에 유효한 원소이다. 그 효과는, 함유량이 0.0001% 미만에서는 얻어지지 않고, 반대로, 0.0300%를 초과하여 함유시키면, 열간 가공성이 저하되기 때문에 열간 압연 공정에서 균열이 발생하기 쉬워져, 최종 제품에 표면 결함을 초래한다. 그 때문에, Mg 함유량은, 0.0001~0.0300%로 규정했다. 바람직하게는, 0.0005~0.0200%이다. 보다 바람직하게는, 0.0010~0.0100%이다.

[0065] 용탕 중에 효과적으로 Mg를 첨가시키려면, (1) 식으로 나타내는 반응을 이용하는 것이 바람직하다. 상기의 범위로 Mg를 제어하려면, 슬래그 조성을 CaO : 50~70%, SiO₂ : 1~8%, Al₂O₃ : 10~30%, MgO : 5~15%, F : 2~8%로 제어하면 된다.

[0066] (Ca : 0.0001~0.0080%)

[0067] Ca는 용탕 중의 비금속 개재물의 조성을, 클러스터를 형성하지 않고, 표면 품질에 악영향이 없는 CaO, MgO-CaO계 산화물로 제어하기 때문에 유효한 원소이다. 그 효과는, 함유량이 0.0001% 미만에서는 얻어지지 않고, 반대로, 0.0080%를 초과하여 함유시키면, 열간 가공성이 저하되기 때문에 열간 압연 공정에서 균열이 발생하기 쉬워져, 최종 제품에 표면 결함을 초래한다. 그 때문에, Ca 함유량은, 0.0001~0.0080%로 규정했다. 바람직하게는, 0.0002~0.0050%이다. 보다 바람직하게는, 0.0003~0.0030%이다.

[0068] 용탕 중에 효과적으로 Ca를 공급하려면, (2) 식으로 나타내는 반응을 이용하는 것이 바람직하다. Ca를 상기의 범위로 제어하려면, 슬래그 조성을 CaO : 50~70%, SiO₂ : 1~8%, Al₂O₃ : 10~30%, MgO : 5~15%, F : 2~8%로 제어하면 된다.

[0069] (Ni : 잔부)

[0070] 본원 발명의 대상 합금은, 이상으로 설명한 성분을 포함하고, 그 잔부는 Ni이다.

[0071] (비금속 개재물)

[0072] 본원 발명에서는, 비금속 개재물은 MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물 중 1종 또는 2종 이상을 포함하고, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물은, 질량%로, NbO를 0.1~5.0% 함유하며, TiO₂가 20% 이하인 것을 바람직한 양태로 하고 있다.

[0073] 또한, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 개수 비율이 50% 이하인 것이 바람직하다.

[0074] 이하에 비금속 개재물의 성분 및 개수 비율을 한정된 근거를 나타낸다.

[0075] (MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물 중 1종 또는 2종 이상을 포함한다)

[0076] 본원 발명에 따른 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금은, Ni-Cr-Fe-Mo계 합금 중의 Si, Al, Mg, Ca, O의 함유량 및 Nb, Ti의 첨가량, 첨가 타이밍에 따라, MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물 중 1종 또는 2종 이상을

포함한다.

- [0077] MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물은 고용점의 고상의 비금속 개재물이기 때문에, 연속 주조기의 텀피쉬의 침지 노즐 내벽에 부착되지 않고, 미세한 비금속 개재물이며, 본원 발명의 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금관의 표면 품질에 영향을 주는 경우는 없다. MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물 개재물은 제어해야 할, 바람직한 비금속 개재물 조성이다. 또한, CaO, MgO-CaO계 산화물 개재물은, Ni-Cr-Fe-Mo계 합금이 연속 주조기에서의 응고 과정에 있어서, CaO의 일부가 용탕 중의 S와 반응하여 CaS를 생성한다. S는 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 응고 과정에서 입계에 편석하고, 열간 가공성을 악화시켜, 표면 균열, 에지 균열을 일으킨다. CaO, MgO-CaO계 산화물 개재물은 열간 가공성을 악화시키는 용탕 중의 S를 CaS로 고착함으로써, 표면 품질을 청정하게 유지하는 효과가 있다.
- [0078] 또, 표면의 존재하는 CaO 개재물은 습윤 환경에서, 수화 반응에 의해, Ca(OH)₂가 되어 탈락하고, 작은 피트를 형성하여, 내식성의 열화를 초래한다. 그러나, 본원의 대상의 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 용도는 1000℃를 초과하는 고온의 가스가 흐르는 가스 터빈용 연소탑 부품이며, CaO 개재물에 의한 습윤 환경에서의 내식성의 열화의 문제는 없다.
- [0079] (MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물은, 질량%로, NbO를 0.1~5.0%, TiO₂를 20% 이하 함유한다)
- [0080] MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물은, Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 정련 온도의 1600℃에서, 도 3에 나타내는 바와 같이, MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물 개재물의 주위에 액상의 MgO-CaO-TiO₂계 산화물의 형태가 된다. MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물 개재물의 주위에 액상의 MgO-CaO-TiO₂계 산화물이 생성되면, 액상의 개재물은 접착제와 같은 역할을 하고, 또한, 고상인 MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물은 골재의 역할을 하며, 도 2에 나타내는 바와 같이, 비금속 개재물의 침지 노즐 내벽의 내화물로의 부착을 조장하여, 비금속 개재물은 조대화 후에 탈락하고, 용탕과 함께 주형 내에 옮겨져, 응고 셀에 보충됨으로써, 표면 결함의 원인이 될 수 있다.
- [0081] 그래서, 발명자들은, 침지 노즐의 내벽 퇴적물 및 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금과 관의 표면 결함 내부의 비금속 개재물을 다수의 조사를 거듭하여, MgO-CaO-TiO₂계 산화물에, 질량%로, NbO를 0.1~5.0% 함유함으로써, 침지 노즐 내벽으로의 부착을 방지하여, 표면 성상의 저하를 방지할 수 있는 것을 발견했다. NbO의 효과에 대해서 설명한다.
- [0082] 도 4에 나타내는 바와 같이 MgO-CaO-TiO₂계 산화물 중의 NbO는 액상의 부분에 존재하고, NbO는 액상 부분의 MgO-CaO-TiO₂계 산화물의 용점을 낮추는 효과가 있다. 즉 액상인 MgO-CaO-TiO₂계 산화물의 접착제와 같은 효과를 NbO가 경감하여, MgO-CaO-TiO₂계 산화물의 침지 노즐 내벽으로의 부착을 방지하는 효과가 있다. 그러나, 질량%로, 5.0%를 초과하는 NbO를 함유하는 MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물은, 식 (3)에 나타내는 반응으로, NbO의 일부가 NbN으로 바뀌어 비금속 개재물 중에 함유되게 된다.
- [0083] $[NbO] + N = Q + [NbN] \quad \dots(3)$
- [0084] [] 괄호 안은 비금속 개재물의 성분, 밑줄은 용탕 중 성분을 나타낸다.
- [0085] NbN은 용점이 2573℃인 질화물이며, 도 5에 나타내는 바와 같이 MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물 개재물의 주위에, 다시 용점이 높은 액상의 MgO-CaO-TiO₂계 산화물 + NbO(-NbN)을 생성하게 된다. 고용점의 액상 개재물은 다시 접착제와 같은 역할을 하고, 비금속 개재물의 침지 노즐 내벽으로의 부착을 조장하여, 비금속 개재물이 내벽에 부착 퇴적하고, 조대화 후에 탈락하여, 청정성의 악화를 초래한다. 상기 이유에서, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물은, 질량%로 NbO를 0.1~5.0% 함유하는 것이 바람직하다.
- [0086] 그러나, 질량%로 20%를 초과하는 TiO₂를 함유하는 MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물은, 식 (4)에 나타내는 반응으로, TiO₂의 일부가 TiN으로 바뀌어 비금속 개재물 중에 함유되게 된다.
- [0087] $[TiO_2] + N = 2O + [TiN] \quad \dots(4)$
- [0088] [] 괄호 안은 금속 개재물 중의 성분, 밑줄은 용탕 중 성분을 나타낸다.
- [0089] TiN은 용점이 2950℃인 질화물이며, 도 6에 나타내는 바와 같이 MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물 개재물의 주위에 용점이 높은 액상의 MgO-CaO-NbO-TiO₂(-TiN)계 산화물을 생성하게 된다. 질량%로 20%를 초과하는 TiO₂를 함유하는 MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물에, 질량%로 NbO를 0.1~5.0% 함유해도, 액상 개재물의 용점을 낮추는 효과가 없

어져, 청정성의 악화를 초래한다. 상기 이유에서, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물은, 질량%로, Nb를 0.1~5.0% 함유하고, TiO₂가 20% 이하로 규정했다.

[0090] 상기의 NbO 및 TiO₂의 효과는, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물에 질량%로, SiO₂ :

[0091] 2% 이하, Al₂O₃ : 2% 이하를 함유해도 변하지 않는다.

[0092] MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물에 Nb를 0.1~5.0% 함유시키기 위해서는, 용탕 정련 시의 Nb를 첨가하는 타이밍이 중요하다. 일차 탈산으로서 페로실리콘 합금, 순실리콘 중 1종 또는 2종, 및 Al을 투입하여, O 농도가 0.0070~0.0120%가 된 시점에서 Nb를 첨가함으로써, 비금속 개재물 중의 NbO 농도를 정밀하게 제어할 수 있다.

[0093] 또한, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물에 TiO₂를 20% 이하로 하기 위해서는, 용탕 정련 시의 Ti를 첨가하는 타이밍이 중요하다. 일차 탈산 후에 Nb를 첨가하고, 그 후 CaO : 50~70%, SiO₂ : 1~8%, Al₂O₃ : 10~30%, MgO : 5~15%, F : 2~8%로 이루어지는 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-F계 슬래그를 이용하여, 페로실리콘 합금 및 순실리콘 중 1종 또는 2종, 및 Al을 투입하여 Cr 환원, 이차 탈산, 탈황을 행하고, 그 후 O 농도가 0.0060% 이하가 된 시점에서, Ti를 첨가하는 것이 중요하며, 비금속 개재물 중의 TiO₂ 농도를 20% 이하로 제어할 수 있다.

[0094] 또한 N 함유량의 제어에는, AOD 또는 VOD에서의 용탕으로의 질소 가스의 불어넣음으로 N을 첨가하고, N을 낮출 필요가 있는 경우, AOD 또는 VOD 또는 LF에서 Ar 가스의 불어넣음으로 N 농도를 낮춤으로써, 용탕의 N 함유량을 정밀하게 제어할 수 있다.

[0095] 본원에서는 도 3~6에 나타내는 바와 같이 2종류 이상의 상의 산화물로 이루어지는 비금속 개재물의 조성은, 전체의 평균 조성으로, 비금속 개재물의 각 성분의 농도(질량%)를 나타내고 있다.

[0096] (MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 개수 비율이 50% 이하)

[0097] 상술한 바와 같이 MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물은, 침지 노즐 내벽에 부착되고, 조대화 후에 탈락하여, 청정성의 악화를 초래하는 비금속 개재물 중 하나이다. 그러나, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 개수 비율이 50% 이하이면, 그 부착 경향은 경도(輕度)이며, 표면 결함의 발생 수가 억제됨을 알 수 있었다. 따라서, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 개수 비율은 50% 이하로 규정했다.

[0098] (제조 방법)

[0099] 본원 발명에 있어서는, Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 제조 방법도 제안한다. 우선, 전기로에서 원료를 용해하고, 소정의 조성을 갖는 Ni-Cr-Fe-Mo계 용탕을 용제하며, 그 다음에, AOD(Argon Oxygen Decarburization) 혹은 AOD에 이어서 VOD(Vacuum Oxygen Decarburization)를 이용하여 탈탄한 후에, 석회 및 형석을 투입하고, 일차 탈산으로서 페로실리콘 합금 및 순실리콘 중 1종 또는 2종, 및 Al을 투입하여, O 농도가 0.0070~0.0120%가 된 시점에서 Nb를 첨가하고, 그 후 CaO : 50~70%, SiO₂ : 1~8%, Al₂O₃ : 10~30%, MgO : 5~15%, F : 2~8%로 이루어지는 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-F계 슬래그를 이용하여, 페로실리콘 합금 및 순실리콘 중 1종 또는 2종, 및 Al을 투입하여 Cr 환원, 이차 탈산, 탈황을 행하고, 그 후 O 농도가 0.0060% 이하가 된 시점에서, Ti를 첨가하고, 그 후, 레이들에 출탕하여, LF(Ladle Furnace)에서 온도 조정 그리고 성분 조정을 행하고, 연속 주조기 혹은 보통 조괴에 의해 슬래브 혹은 잉곳을 제조한다. 잉곳은 열간 단조를 실시하여, 슬래브를 제조한다. 이로 인해, 비금속 개재물은 MgO, CaO, MgO-CaO계 산화물, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물 중 1종 또는 2종 이상을 포함하고, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물은, 질량%로, Nb를 0.1~5.0% 함유하고, TiO₂가 20% 이하이면, 표면 성상이 우수한 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금을 얻을 수 있다. 제조한 슬래브는, 표면을 연삭하고, 가열한 후에 열간 압연 또는 열간 압연에 이어서 냉간 압연을 실시하고, 소둔, 산세(酸洗)를 행하여, 표면의 스케일을 제거하고, 최종적으로 판을 제조하는 방법이다.

[0100] 본원 발명에 따른 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 제조 방법에서는, 상술한 바와 같이 슬래그의 조성에 특징을 갖고 있다. 이하, 본원 발명에서 규정하는 슬래그 조성의 근거를 설명한다.

[0101] (CaO : 50~70%)

- [0102] 슬래그 중의 CaO 농도 및 SiO₂ 농도는, 탈산 및 탈황을 효율적으로 행하며, 또한 개재물 제어를 행하기 위한 원소이다. CaO 농도가 70%를 초과하면, 슬래그 중 CaO의 활량이 많아져, (2) 식의 반응이 너무 진행된다. 그 때문에, 용탕 중에 환원되는 Ca 농도가 0.0080%를 초과하여 높아지면, 열간 가공성이 저하되기 때문에 열간 압연 공정에서 균열이 발생하기 쉬워지고, 최종 제품에 표면 결함을 초래한다. 따라서, 상한을 70%로 규정한다. 한편, CaO 농도가 50% 미만이면, 탈산, 탈황이 진행되지 않아, 본원 발명에 있어서의 S 농도, O 농도를 규정의 범위로 제어할 수 없게 된다. 따라서, 하한을 50%로 규정한다. 바람직하게는, 53~67%이다. 보다 바람직하게는, 55~65%이다.
- [0103] (SiO₂ : 1~8%)
- [0104] 슬래그 중의 SiO₂는, 슬래그의 적절한 유동성을 확보하기 위해 필요한 원소이기 때문에, 적어도 1%는 필요하다. 그러나, 8%를 초과하여 높아지면, 용탕 중의 Al 농도, Mg 농도 및 Ca 농도가 규정의 범위를 밑돌아 낮아져 버리기 때문에, 상한을 8%로 규정한다. 바람직하게는, 2~7%이다. 보다 바람직하게는, 3~6%이다.
- [0105] (Al₂O₃ : 10~30%)
- [0106] 슬래그 중의 Al₂O₃이 30%를 초과하여 높으면, 탈산이 충분히 진행하지 않고 O 농도가 규정의 범위로 제어되지 않아, 비금속 개재물로서는 MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물이 개수 비율로 50%를 초과하여 생성된다. 한편, 슬래그 중의 Al₂O₃이 10%보다 낮으면, 슬래그의 유동성을 확보하지 못하고, 탈황이 진행되지 않아 S 농도가 규정의 범위를 초과해 버린다. 바람직하게는, 12~28%이다. 보다 바람직하게는, 15~25%이다.
- [0107] (MgO : 5~15%)
- [0108] 슬래그 중의 MgO는, 용탕 중에 포함되는 Mg 농도를 청구항에 기재되는 농도 범위로 제어하기 위해 중요한 원소인 것과 더불어, 비금속 개재물을 본원 발명에 바람직한 조성으로 제어하는데 있어서 중요한 원소이다. 따라서, 슬래그 중의 MgO는 적어도 5% 이상일 필요가 있다. 한편, MgO 농도가 15%를 초과하면, (1) 식의 반응이 너무 진행되어 버려, 용탕 중의 Mg 농도가 높아지고, 열간 가공성이 저하되기 때문에, 최종 제품에 표면 결함을 초래한다. 따라서, MgO 농도의 상한을 15%로 규정한다. 슬래그 중의 MgO는, AOD 정련, 혹은 VOD 정련할 때 사용되는 돌로마이트 벽돌, 또는 마그네시아 크롬 벽돌이 슬래그 중에 녹아내림으로써, 소정의 범위가 된다. 혹은, 소정의 범위로 제어하기 위해, 돌로마이트 벽돌, 마그네시아 크롬 벽돌의 폐 벽돌 중 한쪽 또는 양쪽을 첨가해도 된다. 바람직하게는, 7~14%이다. 보다 바람직하게는, 9~13%이다.
- [0109] (F : 2~8%)
- [0110] F는 슬래그 정련을 행할 때에 첨가하는 형석에 포함되며, 슬래그의 용융 상태를 정밀하게 조정하는 역할이 있어, 적어도 2% 이상 첨가할 필요가 있다. F 농도가 2%를 밑돌면, 슬래그가 녹지 않아 유동성이 낮아져 버린다. 한편, F 농도가 8%를 초과하여 높아지면, 슬래그의 유동성이 현저하게 높아지기 때문에, 벽돌의 용손(溶損)이 현저해진다. 따라서, 2~8%로 규정한다.
- [0111] **실시예**
- [0112] 다음에, 실시예를 제시하여 본원 발명의 효과를 보다 분명히 한다. 그런데, 본원 발명은 이하의 실시예로만 한정되는 것은 아니다. 용량 60톤의 전기로에 의해, 페로니켈, 순니켈, 페로크롬, 철 부스러기, 스테인리스 부스러기, Fe-Ni계 합금 부스러기, Fe-MO 등을 원료로서 용해했다. 그 후, AOD 혹은 AOD에 이어서 VOD에서 C를 제거하기 위한 산소 불어넣음 즉 산화 정련을 행하고, 석회석 및 형석을 투입하여, CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-F계 슬래그를 생성시키고, FeSi 합금 및 순Si 중 1종 또는 2종, 및 Al을 투입하여, Cr 환원을 행하고, 그 다음에 탈산했다. 그 후, 추가로 Ar 교반하여 탈황을 진행시켰다. Nb 및 Ti는 탈산 후 적절히 첨가했다. AOD, VOD에서는 노체(爐體)에 마그네시아 크롬 벽돌을 라이닝했다. 그 후, 레이블에 출탕하여, LF(Ladle Furnace)에서 온도 조정 및 성분 조정을 행하고, 연속 주조 혹은 보통 조괴에 의해 슬래브 및 잉곳을 제조했다. 잉곳은 열간 단조를 실시하여, 슬래브를 제조했다.
- [0113] 제조한 슬래브는, 표면을 연삭하고, 1200℃에서 가열하여 열간 압연을 실시하고, 열대 코일을 제조했다. 그 후, 소둔, 산세를 행하고, 표면의 스케일을 제거한 후, 소정의 두께까지 냉간 압연을 행하여, 냉연 코일을 제조했다. 얻어진 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 화학 성분, 및, AOD 혹은 VOD 정련 종료 시의 슬래그 조성, 제조 공정, 비금속 개재물 조성, 개재물의 형태 및 품질 평가를 표 1 및 표 2에 나타낸다. 표 중, 괄호를 단 수치는 청구항

의 범위 외인 것을 나타낸다. 또한, 발명예로서 괄호가 달려 있는 것이 있는데, 이들은, 종속 청구항의 범위를 만족하지 않지만, 독립 청구항의 범위는 만족한다.

표 1

비교예	화학 성분(잔부 Ni) mass%																				제강 공정
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Al	Ti	Nb	Fe	Co	W	B	N	O	Mg	Ca	잔 Ni	
1	0.05	0.22	0.44	0.012	0.0002	21.4	8.2	0.10	0.09	0.06	0.136	19.7	0.96	0.48	0.0021	0.015	0.0006	0.0060	0.0008	48.17	
2	0.06	0.45	0.45	0.014	0.0002	21.3	8.2	0.12	0.14	0.08	0.187	19.5	0.90	0.49	0.0020	0.018	0.0008	0.0015	0.0025	48.13	
3	0.05	0.23	0.45	0.013	0.0004	21.4	8.4	0.10	0.14	0.06	0.136	19.7	0.83	0.47	0.0022	0.022	0.0005	0.0049	0.0029	47.93	
4	0.08	0.24	0.48	0.012	0.0003	22.5	8.6	0.20	0.15	0.04	0.220	18.5	1.10	0.66	0.0032	0.012	0.0006	0.0058	0.0009	47.20	
5	0.09	0.40	0.46	0.014	0.0002	21.8	8.1	0.22	0.16	0.06	0.190	18.8	0.66	0.38	0.0023	0.021	0.0008	0.0014	0.0024	48.64	
6	0.06	0.24	0.51	0.013	0.0002	22.1	8.2	0.08	0.20	0.10	0.122	19.6	0.84	0.52	0.0022	0.021	0.0005	0.0080	0.0007	47.38	
7	0.05	0.26	0.46	0.010	0.0002	21.9	8.3	0.07	0.19	0.10	0.135	19.5	0.83	0.46	0.0023	0.022	0.0005	0.0010	0.0030	47.78	
8	0.05	0.23	0.45	0.013	0.0004	21.4	8.4	0.10	0.14	0.06	0.136	19.7	0.83	0.47	0.0022	0.022	0.0005	0.0050	0.0030	47.93	
9	0.09	0.22	0.39	0.018	0.0007	22.0	8.7	0.22	0.08	0.18	0.165	18.1	0.99	0.39	0.0020	0.033	0.0042	0.0032	0.0010	48.41	
10	0.05	0.38	0.45	0.014	0.0002	23.9	9.2	0.28	0.10	0.20	0.132	18.5	0.80	0.38	0.0033	0.043	0.0038	0.0016	0.0023	45.55	
11	0.08	0.28	0.52	0.013	0.0008	20.8	8.2	0.20	0.06	0.18	0.188	17.5	1.02	0.38	0.0032	0.032	0.0041	0.0019	0.0010	50.54	
12	0.05	0.11	0.32	0.013	0.0011	21.4	8.7	0.10	0.03	0.06	0.211	20.0	1.56	0.33	0.0030	0.032	0.0045	0.0008	0.0002	47.03	
13	0.07	0.09	0.26	0.013	0.0021	22.2	9.8	0.28	0.02	0.07	0.223	19.5	2.10	0.32	0.0038	0.035	0.0048	0.0007	0.0002	45.01	
14	0.07	0.28	0.47	0.013	0.0004	20.1	9.0	0.08	0.09	0.11	0.139	19.6	1.10	0.49	0.0020	0.023	0.0052	0.0030	0.0013	48.39	
15	0.06	0.23	0.45	0.011	0.0002	22.0	8.2	0.08	0.15	0.09	0.128	19.6	0.92	0.54	0.0021	0.022	0.0053	0.0014	0.0020	47.54	
16	0.09	0.48	0.55	0.021	0.0008	20.9	8.8	0.21	0.15	0.08	0.182	18.2	1.12	0.48	0.0022	0.022	0.0005	0.0050	0.0031	48.72	
17	0.08	0.25	0.48	0.020	0.0029	20.6	8.2	0.18	(0.008)	0.08	0.161	19.8	0.88	0.28	0.0030	0.024	(0.0062)	0.0002	0.0001	48.94	
18	0.05	(1.55)	0.45	0.013	0.0001	22.3	9.5	0.30	(0.52)	0.21	0.320	18.6	0.88	0.55	0.0040	0.033	(0.00003)	(0.0310)	0.0072	44.68	
19	0.06	0.58	0.44	0.012	0.0001	22.3	9.5	0.30	0.45	0.18	0.350	19.7	0.87	0.55	0.0034	0.017	(0.00003)	0.0220	(0.0092)	44.66	
20	0.06	(0.04)	0.45	0.011	(0.0060)	21.2	9.6	0.08	(0.003)	0.09	0.098	19.6	0.92	0.54	0.0006	0.022	(0.0078)	(0.00003)	(0.000003)	47.28	

[0114]

표 2

번호	슬래그 조성 (mass%)										Nb, Ti, 첨가 시의 용탕 산소 농도 (mass%)										개재물 조성 (mass%) EDS로 20점 분석										비금속 개재물 개수 비율 (%)	표면 결함 평가	비금속 개재물 개수
	CaO					MgO					Nb 첨가 시					Ti 첨가 시					MgO-CaO					MgO-CaO-NbO-TiO ₂ 계							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	F	CaO	CaO	CaS	n	MgO	n	MgO	CaO	CaS	n	MgO	CaO	CaS	n	MgO	CaO	NbO	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiN	NbN						
1	59.5	3.1	23.3	11.5	2.6	0.0075	0.0028	10	100	6	81	19	0	4	80.1	15.8	1.5	2.1	0.0	0.5	0.0	0.0	20					1	1				
2	62.3	4.4	20.2	9.0	4.1	0.0110	0.0033	9	98	2	5	32	67	1	6	15.1	73.8	3.5	5.8	0.3	1.5	0.0	0.0	30					1	1			
3	61.2	5.6	16.2	11.2	5.8	0.0093	0.0038				15	58	42	0	5	45.2	42.5	2.3	8.8	0.0	1.2	0.0	0.0	25					1	1			
4	59.4	3.5	23.2	11.6	2.3	0.0080	0.0028	8	100		4	79	21	0	8	78.2	19.8	1.7	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	40					1	1			
5	62.4	4.2	20.3	9.5	3.6	0.0080	0.0029				7	99	1	5	33	67	0	8	15.1	81.3	1.8	0.0	0.3	1.5	0.0	0.0	0	0	0	0			
6	59.2	3.5	19.2	12.0	6.1	0.0075	0.0020	20	100																					0	0		
7	64.2	5.2	17.4	9.1	4.1	0.0072	0.0022				20	97	3																	0	0		
8	61.3	5.6	16.2	11.6	5.3	0.0076	0.0025				20	62	38	0																0	0		
9	56.2	6.6	25.6	9.2	2.4	0.0112	0.0035	3	100		11	60	40	0	6	61.1	15.5	4.5	16.2	1.1	1.6	0.0	0.0	30					3	3			
10	56.5	5.8	24.8	8.5	2.4	0.0093	0.0054				8	99	1	6	31	69	0	6	17.2	57.6	3.5	19.1	0.9	1.7	0.0	0.0	30			3	3		
11	55.8	6.7	25.9	9.3	2.4	0.0089	0.0053				11	56	44	0	9	50.2	28.7	3.3	15.1	1.2	1.5	0.0	0.0	45					4	4			
12	54.5	7.0	26.0	10.2	2.3	0.0080	0.0058				7	55	45	0	13	44.3	39.8	2.4	10.4	1.6	1.5	0.0	0.0	(65)					7	7			
13	54.1	7.6	26.1	10.1	2.1	0.0082	0.0052								20	42.1	41.1	2.6	11.0	1.8	1.4	0.0	0.0	(100)					9	9			
14	56.2	5.8	23.2	10.3	2.5	(0.0142)	0.0036	4	100		8	60	40	0	8	60.2	18.1	(5.5)	12.2	1.2	1.8	0.0	1.0	40					14	14			
15	58.8	5.5	21.0	11.2	3.5	0.0101	(0.0075)				4	98	2	6	31	69	1	10	17.1	54.1	4.2	(21.1)	0.9	1.6	1.0	0.0	50			16	16		
16	61.1	5.8	16.1	10.9	6.1	(0.0060)	0.0030								12	59	41	0	8	45.1	42.9	(0.02)	10.8	0.4	0.8	0.0	0.0	40			12	12	
17	53.1	(8.2)	28.0	7.5	3.2	(0.0058)	0.0057												20	38.2	40.0	(0.03)	18.2	1.8	1.8	0.0	0.0	(100)			18	18	
18	52.2	1.1	28.0	15.0	3.7	0.0075	0.0012	14	100		6	76	24	0															0	0	20	20	
19	66.0	1.2	22.0	6.2	2.8	0.0082	0.0015				15	99	1	5	31	68	1												0	0	22	22	
20	50.1	(9.2)	27.2	11.2	2.3	(0.0130)	(0.0085)																								—	27	27

[0115]

[0116]

[0117]

[0118]

[0119]

- (1) 합금의 화학 성분 및 슬래그 조성 : 형광 X선 분석 장치를 이용하여 정량 분석을 행하고, 합금의 산소 농도는 불활성 가스 임펄스 용해 적외선 흡수법으로 정량 분석을 행했다.
- (2) 비금속 개재물 조성 : 주입 개시 직후, 턴디쉬에서 채취한 샘플을 경면 연마하고, SEM/EDS를 이용하여, 크기가 5μm 이상인 개재물을 랜덤으로 20점 측정했다.
- (3) 비금속 개재물의 개수 비율 : 상기 (2)의 측정의 결과로부터, 전체 비금속 개재물 개수에 대한 MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 개수 비율을 평가했다.
- (4) 표면 결함 평가 : 산세, 소둔하고, 표면의 스케일을 제거한 판두께 1mm인 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금의 판의 표면을 목시(目視)로 관찰하고, 폭 1m, 길이 10m 중에 있어서의, 비금속 개재물 및 열간 가공성 기인의 표면 결함의

개수를 카운트했다. 품질 평가에 있어서는, 10m² 중에 표면 결함이 2개 이하이면 ◎로 하고, 3~5개이면 ○로 하며, 6~10개이면 △로 하고, 11개 이상이면 ×로 평가했다.

- [0120] 발명예의 1~13은, 본원 발명의 범위를 만족했기 때문에, 판에 있어서의 표면 결함이 적어, 양호한 표면 성상을 얻을 수 있었다.
- [0121] 발명예 12는, Si 농도가 0.11%, Al 농도가 0.03%로, 모두 미리 정해진 범위 내이긴 하지만 낮은 편이며, 탈산이 약간 약해져, O 농도는 0.0045%로 조금 높게 되었다. 슬래그로부터의 Mg, Ca의 공급도 적어, Mg는 0.0008%, Ca는 0.0002%로 낮아졌다. 결과, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 개수 비율이 65%로 높아져, 조대한 개재물이 몇 개 발생하고, 표면 결함은 7개로 △ 판정이 되었다.
- [0122] 발명예 13은, Si 농도가 0.09%, Al 농도가 0.02%로, 모두 미리 정해진 범위 내이긴 하지만 낮은 편이며, 탈산이 약간 약해져, O 농도는 0.0048%로 조금 높게 되었다. 슬래그로부터의 Mg, Ca의 공급도 적어, Mg는 0.0007%, Ca는 0.0002%로 낮아졌다. 결과, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물만의 비금속 개재물이 되어, 조대한 개재물이 몇 개 발생하고, 표면 결함은 9개로 △ 판정이 되었다.
- [0123] 한편, 비교예 14~20은 본원 발명의 범위를 일탈했기 때문에, 표면 결함이 다수 발생하여, 표면 성상이 악화되었다. 이하에, 각 예에 대해서 설명한다.
- [0124] 비교예 14는, 일차 탈산 후 Nb를 첨가하기 전의 O 농도가 0.0142%로 높고, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 NbO가 5.5%로 높아졌다. MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 액상 부분에는 NbN도 일부 생성되어, 고용점이 되었다. 침지 노즐의 부착도 많아, 탈락한 조대한 비금속 개재물도 많이 발생하고, 표면 결함도 14개로 다수 발생했다. 판정은 ×가 되었다.
- [0125] 비교예 15는, 이차 탈산 후 Ti를 첨가하기 전의 O 농도가 0.0075%로 높고, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 TiO₂가 21.1%로 높아졌다. MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 액상 부분에는 TiN도 일부 생성되어, 고용점이 되었다. 침지 노즐의 부착도 많아, 탈락한 조대한 비금속 개재물도 많이 발생하고, 표면 결함도 16개로 다수 발생했다. 판정은 ×가 되었다.
- [0126] 비교예 16은, 일차 탈산 후 Nb를 첨가하기 전의 O 농도가 0.0060%로 낮고, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 NbO가 0.02%로 높아졌다. NbO가 0.02%에서는 MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 액상 부분의 저용화의 효과는 적어, 고용점이 되었다. 침지 노즐의 부착도 많아, 탈락한 조대한 비금속 개재물도 많이 발생하고, 표면 결함도 12개로 다수 발생했다. 판정은 ×가 되었다.
- [0127] 비교예 17은, 일차 탈산 후 Nb를 첨가하기 전의 O 농도가 0.0058%로 낮고, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 NbO가 0.03%로 낮아졌다. 또, Al이 0.008%로 낮은 편이고, O 농도가 높고, Mg가 0.0002%, Ca가 0.0001%로 낮아, MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물만의 비금속 개재물이 되었다. NbO가 0.03%에서는 MgO-CaO-NbO-TiO₂계 산화물의 액상 부분의 저용화의 효과는 적어, 고용점이 되고, 침지 노즐의 부착도 많아, 탈락한 조대한 비금속 개재물도 많이 발생하고, 표면 결함도 18개로 다수 발생했다. 판정은 ×가 되었다.
- [0128] 비교예 18은, Si가 1.55%로 높고, Al이 0.52%로 높고, O 농도는 0.00003%로 낮고, 슬래그로부터의 Mg의 공급이 많아져 Mg가 0.0310%로 높아졌다. 결과, 비금속 개재물은 MgO와 CaO만의 비금속 개재물이 되고, 침지 노즐의 부착도 없었다. 그러나, Mg 농도가 높아, 열간 가공성이 저하되기 때문에, 열간 압연 공정에서 균열이 발생하고, 표면 결함도 20개로 다수 발생했다. 판정은 ×가 되었다.
- [0129] 비교예 19는, Al이 0.45%로 약간 높고, O 농도는 0.00003%로 낮고, 또한, Ca 합금을 정련 말기에 투입했기 때문에, Ca 농도는 0.0092%로 높아졌다. 결과, 비금속 개재물은 CaO와 MgO만의 비금속 개재물이 되고, 침지 노즐의 부착도 없었다. 그러나, Ca 농도가 높아, 열간 가공성이 저하되었기 때문에, 열간 압연 공정에서 균열이 발생하고, 또한, 정련 말기에 Ca 합금을 투입한 것에 의해, 용탕 중의 비금속 개재물이 충분히 부상 분리되지 못하여, 주형까지 흘러들어, 청정성이 악화되었다. 표면 결함은 22개로 다수 발생했다. 판정은 ×가 되었다.
- [0130] 비교예 20은, Si가 0.04%로 낮고, Al이 0.003%로 낮고, O 농도는 0.0078%로 낮아, 탈산 및 탈황이 효과가 없고, S 농도는 0.0060%로 높고, Mg 농도는 0.00003%, Ca 농도는 0.00003%가 되었다. 비금속 개재물은, 표 2에서는 카운트하고 있지 않지만, MgO·Al₂O₃과 Al₂O₃-SiO₂-MnO-Cr₂O₃계 산화물이 검출되었다. MgO·Al₂O₃은 침지

노즐 내에 부착되기 쉬워, 피해야 할 비금속 개재물 중 하나이며, $Al_2O_3-SiO_2-MnO-Cr_2O_3$ 계 산화물은 탈산이 충분히 행해지지 않은 용탕에 생성되는 저급 산화물이며, 탈산 불량 때문에, 많은 비금속 개재물이 용탕 내에 생성된 채로 주형 내에 흘러들기 때문에, 피해야 할 비금속 개재물 중 하나이다. 표면 결함은 27개로 다수 발생했다. 판정은 ×가 되었다.

산업상 이용가능성

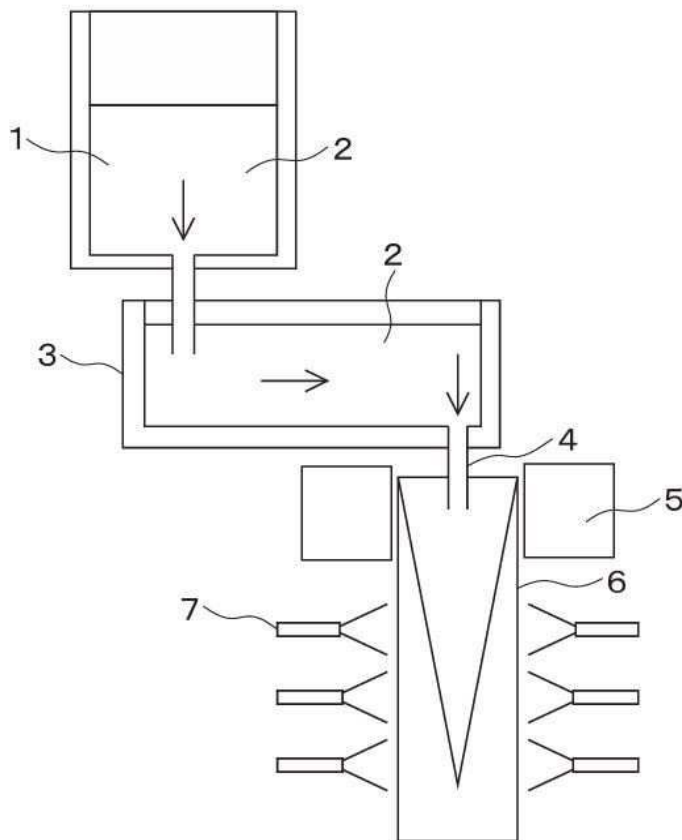
[0131] 본 발명의 기술은, 비금속 개재물의 형태를 제어함으로써, 높은 크리프 특성을 갖는 가스 터빈용 연소탑 부품으로의 사용에 적합한 표면 성상이 우수한 Ni-Cr-Fe-Mo계 합금을 공급할 수 있다.

부호의 설명

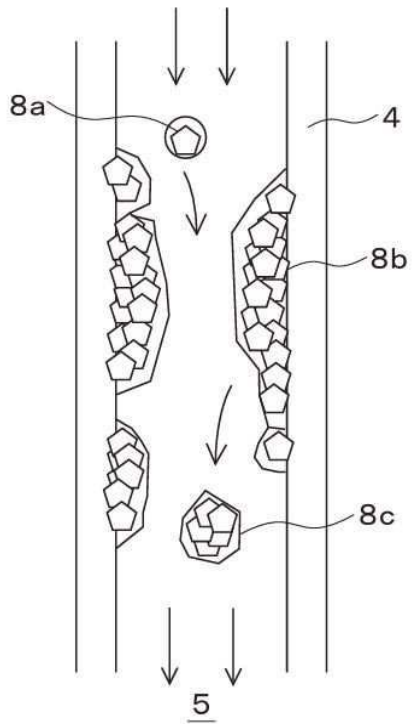
- [0132]
- | | |
|------------------|----------------------|
| 1 : 레이들 | 2 : 용탕 |
| 3 : 턴디쉬 | 4 : 침지 노즐 |
| 5 : 주형 | 6 : 응고 셸 |
| 7 : 스프레이 냉각대 | 8a : 비금속 개재물 |
| 8b : 부착된 비금속 개재물 | 8c : 탈락한 조대한 비금속 개재물 |

도면

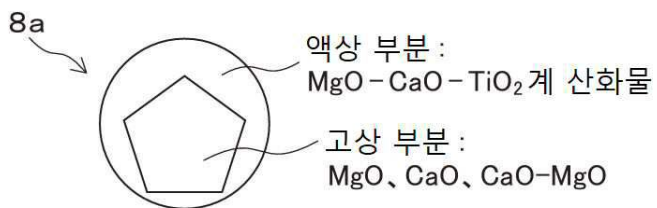
도면1



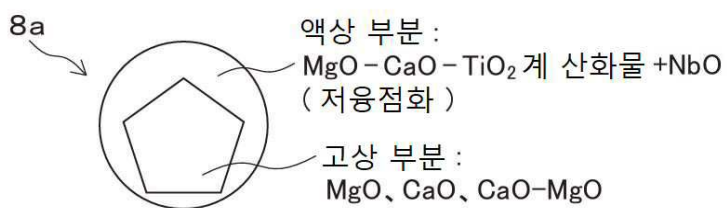
도면2



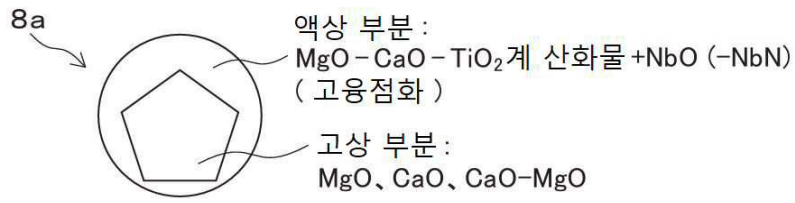
도면3



도면4



도면5



도면6

