

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ C22C 38/18	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년06월22일 10-0496830 2005년06월14일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2001-0070619 2001년11월14일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2002-0037698 2002년05월22일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00348068 2000년11월15일 일본(JP)

(73) 특허권자 제이에프이 스틸 가부시기가이샤
일본국 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이초 2초메 2-3

(72) 발명자 미야자키아쓰시
일본국지바켄지바시주오쿠가와사키쵸1가와사키세이테즈가부시기가이샤기쥬쓰겐큐쵸내

히라사와준이치로
일본국지바켄지바시주오쿠가와사키쵸1가와사키세이테즈가부시기가이샤기쥬쓰겐큐쵸내

무라키미네오
일본국지바켄지바시주오쿠가와사키쵸1가와사키세이테즈가부시기가이샤기쥬쓰겐큐쵸내

야자와요시히로
일본국지바켄지바시주오쿠가와사키쵸1가와사키세이테즈가부시기가이샤기쥬쓰겐큐쵸내

후루키미오사무
일본국지바켄지바시주오쿠가와사키쵸1가와사키세이테즈가부시기가이샤기쥬쓰겐큐쵸내

(74) 대리인 이후동

심사관 : 김수성

(54) 연질의 Cr 함유강

요약

본 발명은 상온에서, 연질이면서 가공성이 우수함과 동시에, 종래의 것에 비하여 특히 고온강도가 뛰어나며, 또한, 내산 화성이 우수한 연질Cr함유강을 제안하는 것이다.

구체적으로는 C:0.001%이상 0.020%미만, Si:0.10%초과 0.50%미만, Mn:2.00%미만, P:0.060%미만, S:0.008%미만, Cr:12.0%이상 16.0%미만, Ni:0.05이상 1.00%미만, N:0.020%미만, Nb:10x(C+N)이상 1.00%미만, Mo:0.8%초과 3.0%미만을, Si≤1.2-0.4Mo(여기에서, Si, Mo: 각 합금원소의 함유량(질량%))을 만족하는 조건하에서 함유하고, 라베스상(Laves phase)의 석출을 억제하고, 고용(固溶)Mo에 의한 고온강도 증가효과를 안정적으로 확보하는 것이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 상온의 항복강도 YS와 Si함유량과의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 2는 900℃에서의 0.2%내력($\sigma_{0.2at900}^{\circ C}$)와 Mo함유량과의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 (Fe,Cr)₂(Mo,Nb)라베스상의 석출에 미치는 Si, Mo관계를 나타내는 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 Cr함유강에 관한 것이며, 특히 자동차나 오토바이의 배기관, 촉매외통재나 화력발전 플랜트의 배기덕트등의 고온환경하에서 사용되는 부재용으로서 적합한 내열성과 성형성을 겸비한 연질Cr함유강에 관한 것이다.

자동차의 배기계 환경에서 사용되는, 예를 들면, 익저스트 매니폴드, 배기파이프, 컨버터케이스, 머플러 등으로 대표되는 배기부재에는 성형성과 내열성이 우수한 것이 요구되고 있다. 이와 같은 용도에는, 현재로서는 실온에서는 연질이면서 성형성이 우수하고, 고온내력도 비교적 높은, Nb와 Si를 첨가한 Cr함유강판, 예를 들면, Type 429(14Cr-0.9Si-0.4Nb계)강이 많이 사용되고 있다. 그러나, 엔진성능의 향상에 의해 배출가스온도가 현행온도보다 높은 900℃ 정도까지 상승하면, Type 429강은 고온내력이 부족하다는 문제가 있다.

이와 같은 문제에 대하여, Nb와 Mo를 첨가하여 고온내력을 향상시킨 Cr함유강, SUS 444(JIS(Japanese Industrial Standard) G4305, 19Cr-0.2Nb-1.8Mo)강이 개발되어 있다. 그러나, SUS 444강은 합금원소량이 많고 고가인데다, 특히 항복강도 YS가 높고, 가공할 때, 금형의 손상과 마모가 현저하다는 문제가 있었다. 또, 특개평4-228547호에도, 내립계(耐粒界)부식성, 조관성(造管性) 및 고온강도가 우수한 스테인레스강에 관한 기술이 개시되어 있지만, 실온에서의 연질성을 고려한 것은 아니기 때문에, 가공할 때에 금형의 손상과 마모가 현저하다는 문제가 있었다.

이와 같은 점에서, 실온에서는 Type 429강과 동등하거나, 그 이하의 강도를 가지고 연질이면서 가공성이 풍부하고, 더욱이 900℃에 있어서의 내력이 Type 429강보다 높은, 우수한 고온강도를 갖는 재료를 점점 강하게 요구하고 있다. 배기부재용 재료의 고온강도를 높이는 일은 부재의 박육화를 가능하게 하고, 자동차 차체의 경량화에 크게 기여할 수 있기 때문에, 고온강도의 증가요구가 점점 강하게 되고 있다. 더욱이, 배기계 부재용 재료에는 배출가스온도의 상승에 수반되어, 고온에서 이상산화가 발생하지 않는 우수한 내산화성을 구비하는 것도 함께 요구되어 왔다.

예를 들면, 특개2000-73147호 공보에는, 배기계 부재의 고온부로부터 저온부까지의 넓은 범위에 적용가능한 소재로서, 고온강도, 가공성 및 표면성상이 우수한 Cr함유강이 개시되어 있다. 이 소재는 C:0.02%이하, Si:0.10%이하, Cr:3.0~20%, Nb:0.2~1.0%를 함유하는 Cr함유강이며, Si를 0.10%이하로 저감하고, Fe₂Nb 라베스상(Laves phase)의 석출을 억제하여 실온 항복강도의 상승을 억제하는 동시에, 우수한 고온강도와 가공성, 더욱이 양호한 표면성상을 부여하려고 하는 것이다.

그러나, 특개2000-73147호 공보에 기재된 강은, 900℃근방의 고온으로 가열되면 이상산화가 발생하는 등, 최근 배기계 부재용 재료에 요구되고 있는 특성을 충분히 만족시킬 수 없다는 문제가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은, 상기 종래기술의 문제를 유리하게 해결하고, 상온에서는 연질이면서 가공성이 우수한 동시에, 종래에 비하여, 특히 고온강도가 우수하며, 또한 내산화성이 우수한 연질Cr함유강을 제안하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명에서 말하는 「상온에서 연질」이란, 상온에 있어서, Type429등의 종래강과 동일한 제조조건으로 제조한 경우에, 동등하거나 그 이하의 강도가 얻어지는 것을 의미한다. 또, 「고온강도가 우수하다」란, 900℃에 있어서의 내력(0.2%PS(proof stress))이 17MPa이상이며, 또, 「내산화성이 우수하다」란, 900℃에서 이상산화를 발생시키지 않는다는 것을 말하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상기 과제를 달성하기 위하여, Nb를 포함한 Cr함유강의 상온강도를 증가시키는 일 없이, 고온강도를 현저히 향상시키는 조성에 관하여 예의 연구하였다.

그 결과, 본 발명자들은, Si함유량을 가능한 한 저감시킨 적정범위로 한정하는 동시에, Mo에 착안하여, Mo를 Si함유량과 관련하여 적정량 함유하고, 더욱이 Cr함유량을 가능한 한 저감시킨 조성으로 함으로써, (Fe,Cr)₂(Mo,Nb) 라베스상의 석출이 억제되어 Mo의 존재형태가 고용Mo주체가 되며, 상온에서는 연질이고, 고온에서는 강도가 현저히 향상되는 동시에, 이상산화의 발생이 억제되는 것을 발견하였다.

즉, 본 발명은 질량%로, C : 0.001%이상 0.020%미만, Si : 0.10%초과 0.50%미만, Mn : 2.00%미만, P:0.060%미만, S : 0.008%미만, Cr : 12.0%이상 16.0%미만, Ni : 0.05%이상 1.00%미만, N : 0.020%미만, Nb : 10×(C+N)이상 1.00%미만, Mo : 0.8%초과 3.0%미만을, 다음의 (1)식

$$Si \leq 1.2 - 0.4Mo \dots\dots (1)$$

(여기에서, Si, Mo : 각 합금원소의 함유량(질량%))

을 만족시키는 조건하에서 함유하고, 잔부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 연질의 Cr함유강이다.

또, 본 발명에서는 상기 조성에 추가하여, 질량%로, Cu:0.05%~1.00%, Ti:0.02%~0.50%, V:0.05%~0.50%, B:0.0005%~0.0100%중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.

또, 본 발명에서는 강중의 Mo의 상태가, 강중 석출물의 추출잔사에 관한 X선 회절에 의한 라베스상(Fe,Cr)₂(Mo,Nb)의 (112)회절강도와 Nb탄질화물Nb(C,N)의 (111)회절강도의 비, $A값 = I\{(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)\}_{(112)} / I\{Nb(C,N)\}_{(111)}$ 에서 0.4미만인 것이 바람직하다.

[실시에]

본 발명자들이 실시한 기초적인 실험결과에 대하여 설명한다.

0.01질량%C-0.01질량%N-0.3질량%Mn-14질량%Cr-0.6질량%Nb를 베이스조성으로 하고, Si, Mo함유량을 각종 변화시킨 Cr함유냉연강판(판두께:2mm)에 관하여, 상온의 항복강도(YS) 및 900℃에 있어서의 0.2%내력($\sigma_{0.2at900}^{\circ C}$)을 측정하였다. 도 1에는 1.9질량%Mo계에 있어서의, 상온의 항복강도(YS)와 Si함유량의 관계를 나타낸다. 또한, 도면 중의, 각 점에, 강중석출물의 추출잔사에 관한 X선회절에 의한 라베스상(Fe,Cr)₂(Mo,Nb)의 (112)회절강도와 Nb탄질화물 Nb(C,N)의 (111)회절강도의 비, $A값 = I\{(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)\}_{(112)} / I\{Nb(C,N)\}_{(111)}$ 을 ()내의 숫자로 표기하였다. 또한, 상온의 항복강도(YS) 및 900℃에 있어서의 0.2%내력($\sigma_{0.2at900}^{\circ C}$) 및 X선회절강도의 측정방법은, 후술하는 실시예 1과 동일하게 하였다. 도 1에서, Si함유량이 0.50질량%초과가 되면, YS가 현저히 증가하고 있다. 이것은 Si함유량이 0.50질량%이상에서는, A값(도 1중의 ()내의 숫자)가 증가하고 있는 것으로 알 수 있는 바와 같이, (Fe,Cr)₂(Mo,Nb)라베스상의 석출이 현저함에 따라, YS가 증가한 것이라고 생각할 수 있다. 그러나, 이 석출물은 온도의 상승과 함께 곧바로 조대화(粗大化)하기 때문에 고온강도에는 기여하지 못한다.

도 2에, Si함유량이 0.10, 0.50, 0.80질량%를 각각 함유하는 계(系)에 있어서의, $\sigma_{0.2at900}^{\circ C}$ 와 Mo함유량의 관계를 나타낸다. 도 2에서, Si함유량이 0.80질량%로 많고, 라베스상이 다량으로 석출하고 있는 경우에는, Mo함유량의 증가에 의한 고온강도의 증가량은 거의 없게 된다. 한편, Si함유량이 0.10질량%, 0.50질량%로 적고, 라베스상의 석출이 억제되는 경우에는, Mo함유량의 증가에 수반되어 고온강도의 증가량은 많게 되는 것을 알 수 있다. 즉, 고온강도의 증가를 위해서는 Mo가 (Fe,Cr)₂(Mo,Nb)라베스상(석출물)으로서 석출하는 것을 방지하고, 고용Mo량의 감소를 억제하는 것이 긴요하며, 고온에서는 (Fe,Cr)₂(Mo,Nb)라베스상에 비하여, 오히려 원자반경이 큰 Mo의 고용강화 쪽이 유효하게 강화에 기여한다는 것을 신규로 알았다.

다음에, 본 발명자들은, Nb를 포함하는 Cr함유강에 있어서, (Fe,Cr)₂(Mo,Nb)라베스상의 석출에 미치는 Mo함유량과 Si함유량의 관계에 관하여 검토하였다.

도 3에, (Fe,Cr)₂(Mo,Nb)라베스상의 석출에 미치는 Mo함유량의 관계를 나타낸다. 여기에서, A값이 0.4미만인 것을 ○, 0.4이상인 것을 ●로 표시하였다.

다음 (1)식

$$Si \leq 1.2 - 0.4Mo \dots\dots (1)$$

(여기에서, Si, Mo는 각 합금원소의 함유량(질량%))

을 만족하는 영역에서, 라베스상의 석출이 억제되며, Mo는 고용Mo로서 존재한다는 것을 알 수 있다.

또, 본 발명자들은 (Fe,Cr)₂(Mo,Nb)라베스상의 석출은 Cr함유량이 많아질수록, 석출하기 쉽다는 지견도 얻었다.

이와 같은 것으로부터 Nb를 포함한 Cr함유강의 상온강도를 증가시키는 일없이, 고온강도를 현저히 향상시키기 위해서는, Si함유량을 가능한 한 저감시킨 적정범위로 한정하는 동시에, Mo를 Si함유량과 관련하여 적정량을 함유하고, 또한, Cr함유량을 가능한 한 저감시킨 조성으로 하여, 고용Mo량을 증가시키는 것이 중요하다는 것을 알아내었다.

본 발명은 상기한 지견을 기초로 하여, 더욱 검토를 가하여 완성된 것이다.

먼저, 본 발명 강의 조성한정이유에 대하여 설명한다. 또한, 질량%는 단지 %로 표기한다.

C:0.001%이상 0.020%미만

C는 강의 강도를 증가시키는 원소지만, 0.020%이상 함유하면 인성 및 성형성의 열화가 현저히 나타나기 때문에, 성형성을 증시하는 본 발명에서는, 0.020%미만으로 한정하였다. 또한, 성형성의 관점에서는 C함유량은 낮을수록 좋고, 0.008%이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 소망하는 강도를 확보하기 위해서는 0.001%이상 함유하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.002~0.008%이다.

Si:0.10%초과 0.50%미만

Si는 탈산제로서 작용하는 동시에, 900℃이상의 고온에서의 내산화성을 향상시키는 원소이며, 본 발명에 있어서는 가장 중요한 원소중의 하나이다. 이와 같은 효과는 0.10%초과의 함유로 인정된다. 한편, 0.5%이상의 함유는 가공경화가 현저해지며, 성형성이 열화한다. 이 때문에, Si는 0.10%초과 0.50%미만으로 한정하였다. 또한 바람직하게는 0.20%초과 0.45%이하이다.

또한, Si는 (Fe,Cr)₂(Mo,Nb)라베스상(Mo라베스상)의 석출을 촉진시키는 원소이며, 라베스상의 석출을 통하여 상온강도를 높이는 동시에, 고용Mo를 감소시키고, 고용Mo에 의한 고온강도 및 내식성 개선효과를 저감시킨다. 이 때문에, Si는 후술하는 Si함유량과 Mo함유량과의 관계, $Si \leq 1.2 - 0.4 \times Mo$ 의 범위내로 한정할 필요가 있다.

Mn:2.00%미만

Mn은, 탈산제로서 작용하는 바, 과도한 함유는 조대한 MnS를 형성하고, 성형성, 내식성을 저하시킨다. 이 때문에, 본 발명에서는 Mn은 2.00%미만으로 한정하였다. 또한, 바람직하게는 0.60%이하이다. 보다 바람직하게는 0.20%이하이다. 더욱 바람직하게는 0.10%이하이다.

P:0.060%미만

P는 인성을 열화시키는 원소이며, 가능한 한 저감시키는 것이 바람직하지만, 탈P처리비용의 상승을 방지하는 관점에서, 0.060%미만으로 한정하였다. 또한, 바람직하게는 0.030%이하이다.

S:0.008%미만

S는 신장 및 r값을 저하시켜 성형성을 열화시키는 동시에, 스테인레스강의 기본특성 내식성을 열화시키는 원소이며, 가능한 한 저감시키는 것이 바람직하다. 또, S는 라베스상의 석출을 촉진하는 원소이기도 하며, 강을 경질화시킨다. 이 때문에, 본 발명에서는 S를 0.008%미만으로 한정하였다. 또한, 과도한 저하는 제조비용의 상승을 초래하기 때문에, 0.002%이상으로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.002~0.006%이다.

Cr:12.0%이상 16.0%미만

Cr은 내식성, 내산화성을 향상시키는 원소이며, 본 발명에서는 중요한 원소이다. 내산화성, 내식성에 효과가 있다. 또, Cr은 라베스상(본 발명의 조성범위에서는 (Fe,Cr)₂(Mo,Nb))의 형성을 촉진시키는 원소이며, 16.0%이상 함유하면, 라베스상이 석출이 촉진되며, 강을 경화시킨다. 한편, 12.0%미만에서는 내산화성, 내식성이 열화된다. 이와 같은 점에서 Cr은 12.0%이상 16.0%미만의 범위내로 한정하였다. Cr함유량은 필요한 내산화성, 내열성레벨에 따라 Cr함유량은 그 범위내에서 적절하게 선택하면 좋다. 특히, 내산화성이 요구되는 경우에는 14.0%이상 16.0%미만으로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 14.0%이상 15.0%이하이다.

Ni:0.05%이상 1.00%미만

Ni는 인성을 향상시키는 원소이며, 그 효과를 얻기 위해서는 0.05%이상의 첨가가 필요하지만, 고가이기 때문에 1.00%미만으로 한정하였다. 또한, 바람직하게는 0.05%이상 0.80%이하이다. 보다 바람직하게는 0.50%이상 0.80%이하이다.

N:0.020%미만

N은, 강의 인성 및 성형성을 열화시키는 원소이며, 0.020%이상을 함유하면, 인성 및 성형성의 열화가 현저하게 된다. 이 때문에, N은 0.020%미만으로 한정하였다.

본 발명에서는, N은 가능한 한 저감시키는 것이 바람직하고, 0.010%이하로 하는 것이 바람직하다.

Nb:10×(C+N)이상 1.00%미만

Nb는 C, N을 고정하고, 고온강도, 성형성, 내식성, 용접부의 입계부식성을 높이는 작용을 갖는 원소이며, 이와 같은 효과는 10×(C+N)이상의 함유로 인정된다. 한편, 1.00%이상의 함유는 라베스상이 다량으로 석출하고, 상온강도를 높이고, 인성, 표면성상을 열화시킨다. 이 때문에, Nb는 10×(C+N)이상 1.00%미만의 범위로 한정하였다. 또한, 특히 우수한 고온강도가 요구되는 경우는 Nb는 0.30%초과로 하는 것이 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 0.30%~0.70%이다.

Mo:0.8%초과 3.0%미만

Mo는 Si와 함께 본 발명에서 가장 중요한 원소이다. Mo는 고용상태에서 존재함으로써, 고온내력을 증가시키고, 내식성을 향상시키는 작용을 갖는다. 이와 같은 효과는 0.8%를 초과하는 함유로 뚜렷하게 인정된다. 한편, 3.0%이상 함유하면, 라베스상의 석출이 현저하게 되며, 고용상태에서 존재하는 Mo량이 현저하게 감소하고, 고온내력, 내식성에의 기여가 현저하게 작게 되는 동시에, 상온강도가 증가하여 경질화된다. 이와 같은 이유때문에, Mo는 0.8%초과 3.0%미만으로 한정하였다. 또한, 바람직하게는 1.5%초과, 3.0%미만이다.

또, 본 발명에서는 가능한 한 라베스상의 석출을 억제하고, 고용Mo를 최대한으로 활용하기 위해, Mo는 후술하는 Si함유량과 Mo함유량과의 관계,

$$Si \leq 1.2 - 0.4 \times Mo (Mo \leq 3 - 2.5 \times Si) \text{로 한정할 필요가 있다.}$$

상기 화학성분을 상기 범위내에서 포함하고, 또한 Si, Mo을 다음(1)식

$$Si \leq 1.2 - 0.4 Mo \dots \dots (1)$$

여기에서, Si, Mo: 각 합금원소의 함유량(질량%)

을 만족하는 조건하에서 함유한다. (1)식을 만족하지 않는 경우에는, 도 3에 나타내는 바와 같이, 라베스상의 석출이 현저해지며, 상온강도가 증가하여 경질화함과 동시에, 고용Mo량이 감소하여 고용Mo에 의한 고온강도 개선효과가 적어진다.

본 발명에서는 상기 성분에 추가하여, 다음과 같은 성분을 함유할 수 있다.

Cu:0.05%~1.00%, Ti:0.02%~0.50%, V:0.05%~0.50%, B:0.0005%~0.0100% 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상

Cu, Ti, V, B는 모두, 가공성, 성형성을 향상시키는 원소이며, 필요에 따라 선택하여 함유시킬 수 있다.

Cu는 성형성 및 내식성을 특히 향상시키는 작용을 갖는다. 이와 같은 효과는 0.05%이상이 함유로 현저해지지만, 1.00%를 넘는 과도한 함유는, ε-Cu가 석출하여 취약화된다. 이 때문에, Cu는 1.00%이하로 한정하는 것이 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 0.05%이상 0.10%미만이다.

Ti는 성형성을 향상시키는 작용을 갖는 원소이다. 이와 같은 효과는 0.02%이상에서 현저해지지만, 0.50%를 넘는 과도한 함유는 조대한 Ti(C,N)을 석출하고, 표면성상을 열화시킨다. 이 때문에 Ti는 0.50%이하로 제한하는 것이 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 0.02%이상 15(C+N)이하이다. 여기에서, C는 C함유량(질량%), N은 N함유량(질량%)이다.

V는 성형성 향상에 유효하게 작용하는 원소이다. 이와 같은 효과는 0.05%이상에서 현저해지지만, 0.50%를 넘는 과도한 함유는 조대한 V(C,N)을 석출하고, 표면성상을 열화시킨다. 이 때문에, V는 0.50%이하로 한정하는 것이 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 0.05%이상 20(C+N)이하이다. 여기에서 C는 C함유량(질량%),N는 N함유량(질량%)이다.

B는 가공성, 특히 2차가공성을 향상시키는 유효한 원소이다. 이와 같은 효과는 0.0005%이상에서 현저해지지만, 0.0100%를 초과하는 다량의 함유는 BN을 생성하고 가공성이 현저하게 열화된다. 이 때문에, B는 0.0100%이하로 한정하는 것이 바람직하다. 또한 보다 바람직하게는 0.0005%이상 0.0050%이하이다.

W:0.50%~5.00%

W는 고온내력을 증가시키고, 내열성을 향상시키는 원소이며, 필요에 따라 함유할 수 있다. 이와 같은 효과는 0.50%이상의 함유로 인정되지만, 5.00%를 넘는 과도한 함유는, 강을 단단하게 한다. 이 때문에, W는 5.00%이하로 한정하는 것이 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 0.80%~3.00%이다. 더욱 바람직하게는 2.00%초과하고, 3.00%이하이다.

Al:0.02%~0.50%

Al은 탈산제로서 작용하고, Al탈산을 행하는 경우는 불가피적으로 함유되는 일도 있지만, 필요에 따라 적극적으로 함유해도 좋다. 적극적으로 함유한 경우에는, 용접시에 표면보호스케일을 생성하고, 대기중으로부터 C, N, O의 침입을 방지하고, 용접부의 인성을 향상시키는 작용을 가지고 있다. 이와 같은 효과는 0.02%이상의 함유로 현저하게 인정된다. 한편, 0.50%를 초과하여 함유하면, 가공성의 열화가 현저해진다. 이 때문에, Al은 0.50%이하로 한정하는 것이 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 0.03%초과 0.20%이하이다.

REM,Zr은 내산화성을 향상시키므로, 필요에 따라 1종 또는 2종을 선택하여 함유할 수 있다.

REM:0.03%~0.10%

여기에서는 REM(희토류원소)는 내산화성을 향상시키는 원소이며, 본 발명에서는 필요에 따라 함유할 수 있다. 이와 같은 효과는 0.03%이상의 함유로 현저해지지만, 0.10%를 초과하는 함유는 강을 현저하게 취약화시킨다. 이 때문에, REM은 0.10%이하로 한정하는 것이 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 0.03%이상 0.08%미만이다.

Zr:0.05%~0.50%

Zr은 내산화성을 향상시키므로 필요에 따라 함유할 수 있다. 이 효과는 0.05%이상에서 나타나지만, 0.50%를 넘으면 Zr 금속간 화합물의 석출에 의해 취약화된다. 때문에, 0.05%이상, 0.50%이하로 한정하는 것이 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 0.10%이상 0.40%이하이다.

강종의 Mo상태:강중석출물의 추출잔사에 관한 X선 회절에 의한 회절강도비, $I\{(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)\}_{(112)}/I\{Nb(C,N)\}_{(111)}$ 이 0.4미만.

본 발명의 강은 Nb, Mo가 첨가되어 있으므로, $(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)$ 라베스상이 석출하기 쉽다. 이 라베스상이 석출하면, 상온에서 현저하게 항복강도(YS)가 높아진다. 그러나, 이 라베스상은 고온(900℃)에서 바로 조대화하기 때문에, 고온강도에 기여하지 못한다. 이 때문에, $(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)$ 라베스상을 가능한 한 저감시키는 것이 바람직하다. 본 발명의 강에서는 C, N함유량의 10배이상의 Nb를 함유하고 있으므로, Nb량에 관계없이 Nb(C,N)은 일정량을 석출하고 있다. 그래서, Nb(C,N)의 (111)면으로부터 X선 회절강도, $I\{Nb(C,N)\}_{(111)}$ 을 기준으로 하여, $(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)$ 라베스상의 (112)의 면으로부터의 X선 회절강도, $I\{(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)\}_{(112)}$ 을 0.4미만으로 가능한 한 낮게 하는 것이 바람직하다. 이에 의해 $(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)$ 라베스상의 석출량이 저감한다. 이 비가 0.4를 초과하면, $(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)$ 라베스상의 석출량이 증가하고, 상온강도가 증가하여, 성형성이 저하한다. 또한, 보다 바람직하게는 0.2미만이다.

본 발명 강의 제조방법은, 특히 한정되는 것은 아니지만, Cr함유량의 일반적인 제조방법의 어느 것도 적합하게 이용할 수 있다. 예를 들면, 본 발명 범위내의 소정의 조성의 용강을, 전로, 전기로등의 용제로를 이용하며, 혹은 또 레이들정련, 진공정련등의 정련을 이용한 용제방법으로 용제하고, 연속주조법, 조괴법으로 강편으로 한 후, 열간압연, 열연판소둔, 산세척, 냉간압연, 마무리소둔, 산세척의 각 공정을 차례로 거쳐서 냉연소둔판으로 하는 것이 바람직하다. 또, 냉간압연은 1회 또는 중간소둔을 포함하는 2회 이상의 냉간압연이라도 좋다. 냉간압연, 마무리소둔, 산세척의 공정은 반복적으로 행하여도 좋다. 또한, 경우에 따라서는 열연판소둔은 생략해도 좋다. 또한, 광택성이 요구되는 경우에는 스킨패스등을 행해도 좋다.

{실시예 1}

표 1-1 및 1-2에 나타내는 조성의 50kg강괴를 제작하고, 이들 강괴를 1100℃로 가열 후, 열간압연에 의해 5mm두께의 열연판으로 하였다. 이어서, 이들 열연판을, 열연판소둔(소둔온도:1000℃)-산세척-냉간압연(냉연압하율:60%)-마무리소둔(소둔온도:1000℃)-산세척을 차례로 행하고, 2mm두께의 냉연소둔판으로 하였다.

이렇게 하여 얻어진 냉연소둔판에 대하여, 고온강도, 성형성, 내산화성을 평가하였다.

(1) 고온강도

각 냉연소둔판으로부터 압연방향으로 인장방향으로 한 JIS 13호B 인장시험편을 각각 2개 채취하고, JIS G 0567의 규정에 준거하여, 인장온도:900℃, 이그러집속도:0.3%/min의 조건에서 고온인장시험을 실시하고, 900℃에 있어서의 0.2%내력($\sigma_{0.2at900}^{\circ}C$)을 측정하고, 2개의 평균치를 구하였다. 또한, $\sigma_{0.2at900}^{\circ}C$ 이 17MPa이상을 고온강도:양호(O), $\sigma_{0.2at900}^{\circ}C$ 가 17MPa미만을 고온강도:불량(X)으로 평가하였다.

(2) 성형성

각 냉연소둔판의 압연방향 및 압연방향으로 45°방향 및 압연방향으로 90°방향의 각 방향으로부터, JIS 13호B 인장시험편을 각각 2개씩 채취하고, JIS Z 2241에 준거하여, 상온인장(시험온도:20°)을 실시하고, 2개의 평균치를 구하고, 항복강도(YS)(YS0,YS45,YS90)를 구하였다. 얻어진 각 방향의 항복강도(YS)로부터 평균YS=(YS0+2YS45+YS90)/4에 의해 평균YS를 산출하고, 얻어진 평균YS로 성형성을 평가하였다. 평균YS가 320MPa이하일 때, 성형성:양호로 하고, 320MPa초과일 때, 성형성:불량으로 하였다. 또한, 평균YS가 320MPa이하일때에 성형성을 양호로 한 것은 상술한 바와 같이, 종래강의 Type429를 본원발명의 강과 동일한 제조조건에서 제조한 경우의 상온온도가 320MPa이기 때문이다. 또, 본원의 실시예에서 사용된 강을, 더욱이 광택성을 얻기 위해, 스킨패스를 행하면 30MPa정도는 상온강도가 높아지는 경우가 있으며, 이 강도 본원의 발명범위의 것이다. 본원의 실시예에서는 동일한 제조조건에서 종래강의 Type429와 비교하기 위하여, 상온온도가 320MPa이하의 경우를 성형성이 양호로 하였다. 또, 실시예에는 기재하고 있지 않지만, 광택성이 요구되어 스킨패스등의 프로세스를 추가한 경우에, 상온강도가 320MPa를 넘어서 얻어진 강도 본원발명의 범위이다.

(3) 내산화성

각 냉연소둔판으로부터 시험편(2mm두께×20mm폭×30mm길이)을 각각 2개를 채취하고, 그 시험편을 시험온도:900℃, 분위기:대기중에서 시간:400h를 유지하였다. 시험전후에 시험편의 중량을 측정하고, 시험전후의 중량변화를 산출하고, 2개의 평균치를 구하였다. 이들 결과로부터 중량변화가 $\pm 5mg/cm^2$ 이내인 경우를 내산화성:양호(O), $5mg/cm^2$ 초과 혹은 $-5mg/cm^2$ 보다 작은 경우를 내산화성:불량(X)로 하였다.

또한, 각 냉연소둔판중의 Mo존재상태를, 추출잔사의 X선 회절에 의해 추정하였다. 추출잔사는 각 냉연소둔판을 아세틸 아세톤계 전해액 중에서 전해하고, 추출잔사를 얻었다. 얻어진 추출잔사에 대하여, X선 회절에 의해 Nb(C,N)의 (111)면으로부터의 X선 회절강도, $I\{Nb(C,N)\}_{(111)}$ 와, $(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)$ 라베스상의 (112)면으로부터의 X선 회절강도, $I\{(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)\}_{(112)}$ 를 구하고, $I\{(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)\}_{(112)}/I\{Nb(C,N)\}_{(111)}$ 을 산출하였다.

얻어진 결과를 표 2에 나타낸다.

본 발명예는 어느 것도 상온의 항복강도 YS:320MPa이하로 상온강도가 낮고, 종래예인 Type429강(강No.16)과 동등 혹은 그것보다 연질이며, 또, $\sigma_{0.2at900}^{\circ C}$ 가 17MPa이상으로 고온강도도 높고, 종래예인 Type429강(강No.16), SUS436L강(JIS G4305, 강No.15)에 비하여 우수한 고온강도를 가지며, 더욱이 900°C에 있어서도 이상산화도 인정되지 않으며, 내산화성이 우수한 재료로 되어 있다. 이에 대하여, 본 발명의 범위를 벗어나는 비교예, 종래예에서는 상온의 항복강도 YS:320MPa초과로 경질이거나, $\sigma_{0.2at900}^{\circ C}$ 가 17MPa미만으로 고온강도가 낮거나, 혹은 내산화성이 열화하고 있다.

발명의 효과

이상과 같이, 본 발명에 의하면, Mo의 효과를 최대한으로 이끌어 내고, 실온에서는 연질이면서 성형성이 우수하고, 고온에서 높은 내력을 가지고 내열성이 우수하며, 또, 고온에서의 내산화성이 우수한 자동차배기부재용으로서 적합한 Cr함유강이 저가로 얻어지며, 산업상, 현격한 효과를 이룬다. 또, 본 발명의 강은 동일한 특성이 요구되는 화력발전시스템의 배기 경로부재로서도 적합하다. 또, 본 발명의 강은 내식성 향상에 유효한 Mo를 함유하고 있으며, 내식성이 요구되는 용도에도 동일하게 적용할 수 있다. 즉, 예를 들면, 가솔린탱크, 연료공급파이프등, 연료계용 재료, 몰재 및 주방용품, 혹은 연료전지용 설퍼레이터 재료등에도 적합하게 사용가능하며, 그 공업적 가치는 극히 높다.

표 1-1

강 No.	화학적분(질량%)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Nb	Mo	10C+N
1	0.005	0.33	0.45	0.028	0.003	14.8	0.15	0.005	0.41	1.71	0.10
2	0.005	0.48	0.08	0.020	0.003	14.9	0.2	0.005	0.40	2.12	0.10
3	0.008	0.25	0.25	0.023	0.002	13.4	0.55	0.009	0.35	1.83	0.17
4	0.005	0.13	0.08	0.018	0.004	12.1	0.25	0.008	0.35	1.63	0.13
5	0.009	0.38	0.07	0.019	0.005	14.2	0.65	0.009	0.38	1.31	0.18
6	0.004	0.21	0.45	0.033	0.003	15.5	0.61	0.004	0.34	1.81	0.08
7	0.012	0.49	0.25	0.022	0.007	14.6	0.91	0.014	0.55	1.92	0.26
8	0.011	0.14	0.10	0.031	0.005	14.9	0.25	0.008	0.31	1.61	0.19
9	0.009	0.13	0.04	0.024	0.005	14.9	0.61	0.008	0.38	1.71	0.17
10	0.008	0.11	0.09	0.018	0.003	14.9	0.35	0.008	0.37	1.61	0.16
11	0.009	0.49	0.48	0.018	0.003	15.7	0.24	0.005	0.44	0.92	0.14
12	0.008	0.14	0.08	0.023	0.003	14.8	0.45	0.008	0.38	2.11	0.16
13	0.007	<u>0.95</u>	0.08	0.022	0.006	<u>20.4</u>	0.08	0.007	0.54	2.03	0.14
14	0.002	0.35	0.11	0.024	0.004	<u>19.5</u>	0.12	0.003	0.55	1.61	0.05
15	0.008	<u>0.55</u>	0.45	0.033	0.004	<u>18.5</u>	0.22	0.008	=	0.92	0.16
16	0.004	<u>0.98</u>	0.45	0.028	0.003	14.9	0.15	0.004	0.49	=	0.08
17	0.008	0.48	0.15	0.033	0.003	15.4	0.22	0.009	0.38	2.01	0.17
18	0.012	<u>0.04</u>	0.15	0.020	0.003	14.8	0.25	0.009	0.35	0.92	0.21
19	0.007	0.11	0.25	0.033	0.003	14.9	0.15	0.005	0.44	3.11	0.12
20	0.005	0.33	0.41	0.031	<u>0.010</u>	14.8	0.23	0.007	0.41	1.61	0.12
21	0.005	0.31	0.41	0.031	0.003	14.5	0.31	0.005	<u>1.12</u>	1.72	0.10
22	0.004	0.21	0.41	0.025	0.003	12.6	0.03	0.003	0.31	1.51	0.07
23	0.006	0.15	0.05	0.015	0.004	13.1	0.03	0.004	0.35	1.61	0.10
24	0.004	0.35	0.95	0.021	0.003	14.9	0.25	0.007	0.41	1.55	0.11
25	0.004	0.33	1.78	0.021	0.002	12.7	0.55	0.005	0.49	1.61	0.09

표 1-2

강 No.	화학적분(질량%)									비고
	Si ≤ 1.2-0.4Mo	Cu	Ti	V	B	W	Al	REM		
1	○	-	-	-	-	-	-	-	-	본발명예
2	○	-	-	-	-	-	-	-	-	본발명예
3	○	-	-	-	-	-	-	-	-	본발명예
4	○	0.08	-	-	-	-	-	-	-	본발명예
5	○	-	-	-	-	0.81	-	-	-	본발명예
6	○	-	0.08	-	-	-	-	-	-	본발명예
7	○	-	-	0.12	-	-	-	-	-	본발명예
8	○	-	-	-	-	-	0.02	-	-	본발명예

9	○	0.09	-	-	0.0009	-	-	-		본발명예
10	○	-	-	0.09	0.0005	-	-	0.05		본발명예
11	○	0.14	-	-	-	-	-	-		본발명예
12	○	-	-	-	0.0025	-	0.03	0.06		본발명예
13	×	-	-	-	-	-	-	-	SUS444	종래예
14	○	0.25	-	-	-	-	-	-	SUS444	종래예
15	×	-	0.35	-	-	-	-	-	SUS436L	종래예
16	○	-	-	-	-	-	-	-	Type429	종래예
17	×	0.15	-	-	-	-	-	-		비교예
18	○	-	-	-	-	-	-	-		비교예
19	×	-	-	-	-	-	-	-		비교예
20	○	-	-	-	-	-	-	-		비교예
21	○	-	-	-	-	-	-	-		비교예
22	○	-	-	-	-	2.51	-	-		본발명예
23	○	-	-	-	-	2.11	-	-	Zr:0.28	본발명예
24	○	0.13	-	-	-	-	-	-		본발명예
25	○	-	-	-	-	2.59	-	-		본발명예

표 2

강 No.	{(Fe,Cr) ₂ (Mo,Nb) ₁₁₂ } {Nb(C,N)} ₁₁₁	상온강도		고온강도		내산화성 평가	비고
		YS MPa	평가	$\sigma_{0.2at900}^{\circ C}$ MPa	평가		
1	0.21	300	○	18	○	○	본발명예
2	0.29	320	○	20	○	○	본발명예
3	0.08	290	○	20	○	○	본발명예
4	0.00	280	○	19	○	○	본발명예
5	0.18	300	○	20	○	○	본발명예
6	0.18	290	○	20	○	○	본발명예
7	0.27	310	○	20	○	○	본발명예
8	0.00	290	○	19	○	○	본발명예
9	0.00	290	○	20	○	○	본발명예
10	0.00	280	○	19	○	○	본발명예
11	0.24	310	○	17	○	○	본발명예
12	0.22	310	○	22	○	○	본발명예
13	0.71	390	×	18	○	○	종래예
14	0.61	350	×	18	○	○	종래예
15	0.00	300	○	15	×	○	종래예
16	0.33	320	○	15	×	○	종래예
17	0.51	350	×	18	○	○	비교예
18	0.00	270	○	17	○	×	비교예
19	0.45	390	×	22	○	○	비교예
20	0.45	341	×	18	○	○	비교예
21	0.81	390	×	22	○	○	비교예
22	0.12	320	○	25	○	○	본발명예
23	0.05	310	○	24	○	○	본발명예
24	0.00	305	○	19	○	○	본발명예
25	0.35	320	○	25	○	○	본발명예

(57) 청구의 범위

청구항 1.

질량%로,

C : 0.001%이상 0.020%미만, Si : 0.10%초과 0.50%미만,

Mn : 2.00%미만, P : 0.060%미만,

S : 0.008%미만, Cr : 12.0%이상 16.0%미만,

Ni : 0.05%이상 1.00%미만, N : 0.020%미만,

Nb : $10 \times (C + N)$ 이상 1.00%미만, Mo : 0.8%초과 3.0%미만

을, 다음의 (1)식을 만족시키는 조건하에서 함유하고, 잔부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

$$Si \leq 1.2 - 0.4Mo \dots\dots (1)$$

여기에서, Si, Mo : 각 합금원소의 함유량(질량%)

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 조성에 있어서, 질량%로, Mo : 1.5%초과, 3.0%미만을 함유하는 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 조성에 추가하여, 질량%로, Cu:0.05%~1.00%, Ti:0.02%~0.50%, V:0.05%~0.50%, B:0.0005%~0.0100%중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 조성에 추가하여, 질량%로, W : 0.50%~5.00%를 함유하는 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 조성에 추가하여, 질량%로, Al:0.02%~0.50%를 함유하는 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 조성에 추가하여, 질량%로, REM : 0.03%~0.10%, Zr:0.05%~0.50%중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서,

강종의 Mo의 상태가, 강종 석출물의 추출잔사에 대한 X선 회절에 의한 라베스상(Fe,Cr)₂(Mo,Nb)의 (112)회절강도와 Nb탄질화물Nb(C,N)의 (111)회절강도의 비, $A값 = \frac{I\{(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)\}_{(112)}}{I\{Nb(C,N)\}_{(111)}}$ 에서 0.4미만인 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

청구항 8.

제3항에 있어서,

상기 조성에 추가하여, 질량%로, W : 0.50%~5.00%를 함유하는 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

청구항 9.

제3항에 있어서,

상기 조성에 추가하여, 질량%로, Al:0.02%~0.50%를 함유하는 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

청구항 10.

제4항에 있어서,

상기 조성에 추가하여, 질량%로, Al:0.02%~0.50%를 함유하는 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

청구항 11.

제3항에 있어서,

상기 조성에 추가하여, 질량%로, REM : 0.03%~0.10%, Zr:0.05%~0.50%중에서 선택된 1종 또는 2종이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

청구항 12.

제4항에 있어서,

상기 조성에 추가하여, 질량%로, REM : 0.03%~0.10%, Zr:0.05%~0.50%중에서 선택된 1종 또는 2종이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

청구항 13.

제5항에 있어서,

상기 조성에 추가하여, 질량%로, REM : 0.03%~0.10%, Zr:0.05%~0.50%중에서 선택된 1종 또는 2종이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

청구항 14.

제3항에 있어서,

강종의 Mo의 상태가, 강종 석출물의 추출잔사에 대한 X선 회절에 의한 라베스상(Fe,Cr)₂(Mo,Nb)의 (112)회절강도와 Nb탄질화물Nb(C,N)의 (111)회절강도의 비, $A값 = \frac{I\{(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)\}_{(112)}}{I\{Nb(C,N)\}_{(111)}}$ 에서 0.4미만인 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

청구항 15.

제4항에 있어서,

강종의 Mo의 상태가, 강종 석출물의 추출잔사에 대한 X선 회절에 의한 라베스상(Fe,Cr)₂(Mo,Nb)의 (112)회절강도와 Nb탄질화물Nb(C,N)의 (111)회절강도의 비, $A값 = I\{(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)\}_{(112)} / I\{Nb(C,N)\}_{(111)}$ 에서 0.4미만인 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성이 향상된 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

청구항 16.

제5항에 있어서,

강종의 Mo의 상태가, 강종 석출물의 추출잔사에 대한 X선 회절에 의한 라베스상(Fe,Cr)₂(Mo,Nb)의 (112)회절강도와 Nb탄질화물Nb(C,N)의 (111)회절강도의 비, $A값 = I\{(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)\}_{(112)} / I\{Nb(C,N)\}_{(111)}$ 에서 0.4미만인 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

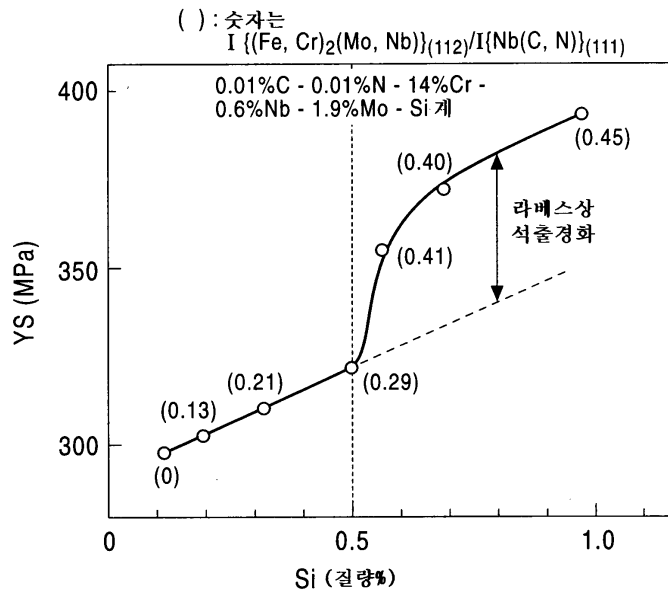
청구항 17.

제6항에 있어서,

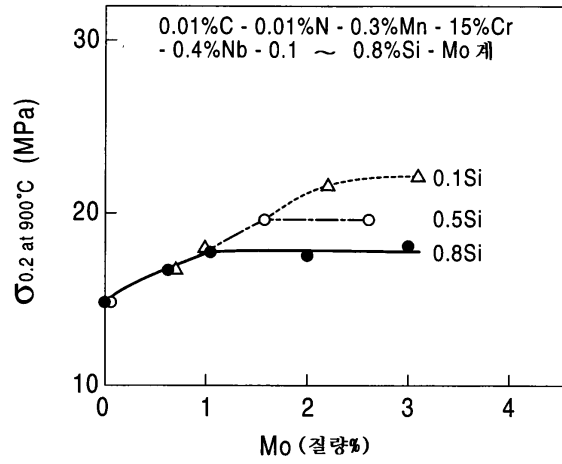
강종의 Mo의 상태가, 강종 석출물의 추출잔사에 대한 X선 회절에 의한 라베스상(Fe,Cr)₂(Mo,Nb)의 (112)회절강도와 Nb탄질화물Nb(C,N)의 (111)회절강도의 비, $A값 = I\{(Fe,Cr)_2(Mo,Nb)\}_{(112)} / I\{Nb(C,N)\}_{(111)}$ 에서 0.4미만인 것을 특징으로 하는 상온에서의 가공성, 고온에서의 고온강도 및 내산화성을 가지는 연질의 Cr함유강.

도면

도면1



도면2



도면3

