(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C22C 38/44

(45) 공고일자 2004년03월10일
(11) 등록번호 10-0422409
(24) 등록일자 2004년02월28일

(21) 출원번호 10-2001-0016124
(22) 출원일자 2001년03월28일

(65) 공개번호 10-2001-0100856
(43) 공개일자 2001년11월14일

(30) 우선권주장 2000-93827 2000년03월30일 일본(JP)
2001-21239 2001년01월30일 일본(JP)

(73) 특허권자 스미토모 긴조쿠 고교 가부시키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 츄오구 기타하마 4-5-33

(72) 발명자 카와노카오리
일본국오사카후네야가와시카야시마사쿠라엔초2초메1반408고

(74) 대리인 특허법인 원전

심사관 : 박기학

(54) 내열강

요약

질량%로, C:0.01 0.25%, Cr:0.5 8%, V:0.05 0.5%, Si:0.7% 이하, Mn:1% 이하, Mo:2.5% 이하, W:5% 이하, Nb:0.2% 이하, N:0.1% 이하, B:0.1% 이하, Ti:0.1% 이하, Ta:0.2% 이하, Cu:0.5% 이하, Ni:0.5% 이하, Co:0.5% 이하, Al:0.05% 이하, Ca:0.01% 이하, Mg:0.01% 이하, Nd:0.01% 이하를 함유하며, 잔부는 Fe 및 불순물로 이루어지고, 또한, 식중에 있어서의 원소기호를 그 원소의 질량%에서의 강중 함유량으로서, C-0.06 ×(Mo+0.5W)≥0.01, Mn+0.69 ×1og(Mo+0.5W+0.01)≤0.60을 만족시키는 화학조성으로, 결정입내 석출물중 평균직경이 30㎚ 이하인 석출물의 존재밀도가 1개/㎛ ^{3} 이상의 내열강이다.

색인어

고온강도, 크리프강도, 석출

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 보일러, 화학공업, 원자력 등의 분야에서 사용되는 열교환기나 배관용 강관, 내열밸브 및 용접이 필요한 부재의 용도로 적합한 Cr 함유량이 8질량% 이하인 내열강에 관한 것이며, 특히 400℃ 이상의 고온에서의 크리프(cree

p) 강도와 고온강도가 우수한 동시에 인성(靭性)도 우수한 Cr 함유량이 8질량% 이하인 내열강에 관한 것이다. 또한, 이하의 설명에서는 Cr 함유량이 8질량% 이하인 Cr강을 저, 중(低, 中) Cr계 강이라고 한다.

종래, 400℃ 이상의 고온 환경에 있어서는, 오스테나이트계(austenitic) 스테인리스 강(stainless steel), Cr 함유량이 9 12질량%인 Cr 강(이하, 고(高)Cr계 강이라고 한다), 저, 중 Cr계 강 및 탄소강이 환경(온도, 압력 등)과 경제성의 양쪽의 면에서 적절히 선택되고, 내열강으로서 사용되어 왔다.

상기 각종 내열강 중에서, 저, 중 Cr계 강은 Cr을 함유하고 있기 때문에, 탄소강에 비하여 내산화성, 고온내식성, 고온강도 및 크리프강도가 우수하다, 또한 저, 중 Cr계 강은 오스테나이트계 스테인리스 강에 비하면 고온강도나 크리프강도는 떨어지나, 열팽창계수가 작고, 더우기 각별히 값이 싸다. 게다가 저, 중 Cr계 강은 상기 고 Cr계 강에 비하더라도 값이 싸고, 인성, 용접성 및 열전도성이 우수하다는 특징도 갖고 있다.

이 때문에, 소위「Cr-Mo 강」, 즉, 질량%의 Cr와 Mo의 함유량을 기초로 하여, 각각 0.5 Cr-0.5 Mo 강, 1.0 Cr-0.5 Mo강, 1.25 Cr-0.5 Mo강, 2.25 Cr-1.0 Mo강, 5.0 Cr-0.5 Mo 강이라고 호칭되는 JIS G 3462에 규정된 STBA 20, STBA 22, STBA 23, STBA 24, STBA 25 등의 저, 중 Cr계 내열강이 이용되는 일이 많았다.

한편, 저, 중 Cr계 내열강의 고온강도 및 크리프강도의 개선은 석출강화 원소인 V, Nb, Ti, Ta 등을 함유시킴으로써 행해지고 있으며, 이와 같은 석출강화형(型)의 저, 중 Cr계 내열강으로서는, 질량%의 함유량을 기초로 하여 터빈(turbine)용 재료인 1% Cr-1% Mo-0.25% V강이나 고속 증식로용 구조재료인 2.25% Cr-1% Mo-Nb강등이 잘 알려져 있다.

또한, 일본국 특개소63-18038호 공보, 특개평1-316441호 공보, 특개평2-217439호 공보, 특개평6-220532호 공보, 특개평8-134585호 공보, WO96/14445호 공보 등에 석출 강화형의 저, 중 Cr 페라이트(ferrite)계 강이 개시되어 있다.

일반적으로 내열강의 고온강도 및 크리프강도는 내압부재의 설계상 매우 중요하며, 사용온도에 관계없이, 고강도인 것이 바람직하다. 특히 보일러, 화학공업, 원자력용 등에 이용되는 내열 내압강관의 경우, 그 소재로는 고온강도 및 크리프강도가 높은 강이 요구되고, 상기 강관의 두께는 소재의 고온강도 및 크리프강도에 따라 결정되고 있다. 이 때문에 이미 설명한 저, 중 Cr계 강의 고온강도와 크리프강도의 개선은 고용강화와 석출강화에 의해 이루어져 왔다. 그러나, 고온강도와 장 시간쪽의 크리프강도는 반드시 양립하는 것은 아니다.

고용강화에 의한 저, 중 Cr계 내열강의 고온강도의 개선은 일반적으로 C, Cr, Mo 및 W 의 함유량을 증가시킴으로써 행하여져 왔다. 그러나, 이들의 합금원소를 고용한도를 넘어서 함유시켜서 고온강도를 높인 강의 경우에는 고온에서의 장시간 사용으로 C, Cr, Mo 및 W를 주성분으로 하는 탄화물이나 금속간 화합물 (intermetallic compounds)의 석출(precipitation)이 생겨, 고온 장시간쪽에서의 크리프강도가 저하하는 일이 있다. 따라서, 상기 종래의 「Cr-Mo 강」의 경우도 이 문제를 피할 수가 없었다.

한편, 석출강화시켜서 저, 중 Cr계 강의 강도, 그 중에서도 고온강도를 높힐 경우, 적절한 조직제어를 하지 않으면 다음과 같은 문제가 발생하는 경우가 있다.

(a) 미사용재료나 고온에서의 단시간 사용재료는 높은 고온강도와 크리프강도를 갖지만, 고온에서 10000시간 이상 장시간 노출되면 석출강화의 효과가 저감하고, 안정된 고온강도와 크리프강도가 얻어지지 않게 되는 경우가 있다. 이것은 미사용재나 고온에서의 단시간 사용재로는 탄화물, 질화물, 탄질화물 및 금속간 화합물이 석출 강화에 기여하나, 고온에서 장시간 사용중에 생기는 시효(時效, aging)에 의해, 이들의 석출물이 응집 조대화(coarsening)하여, 석출강화능이 상실되는 일이 있기 때문이다.

(b) 석출 강화강에서는 입내(粒內)가 강화되어 있기 때문에 상대적으로 입계(粒界)가 약해지고, 이 때문에 인성이나 내식성이 열화하는 경우가 있다.

(c) 강재의 조직이 베이나이트와 페라이트의 2상(相)조직, 또는 마르텐사이 트와 페라이트의 2상 조직인 경우, 베이나이트나 마르텐사이트 중에서는 미세한 석출물이 석출하여 고온강도와 크리프강도가 상승하나, 페라이트 중에서는 석출물이 조대화(粗大化)하기 쉽게 되어서 석출강하능이 저하하고, 이 때문에 상기 2상조직을 형성하는 상의 사이에 변형능(고온강도나 연성 등)의 차이가 생겨, 인성이나 크리프강도가 열화하는 경우가 있다. 또, 고온에서의 사용 중에, 베이나이트와 페라이트와의 계면(boundary)이나 마르텐사이트와 페라이트와의 계면에서 석출물이 조대화하고, 인성이나 피로특성이 열화하는 경우가 있다.

따라서, 1% Cr-1% Mo-0.25% V강이나 2.25% Cr-1% Mo-Nb강 및 상기 각 공보에서 제안된 선출강화형의 저, 중 Cr계 강에는 각각 다음의 문제가 생기는 일이 있었다.

1% Cr-1% Mo-0.25% V강의 경우에는, V 탄질화물의 석출량이 과량으로 되는 것에 더하여 석출물의 조대화가 일어나기 쉽고, 따라서, 인성이나 크리프강도가 열화하는 경우가 있었다.

2.25% Cr -1% Mo-Nb 강의 경우에는, M_6C 탄화물 등의 결정입계(grain boundary) 석출물이 조대화(粗大化)하기 쉽고, 오히려 모체금속(母體金屬, matrix) 중의 Mo의 고용량이 감소하기 때문에, 인성 및 크리프강도가 열화하는 경우가 있었다.

특개소 63-18038호 공보에서 제안된 3% Cr-1% Mo-W-V 강의 경우에는, M_6C 탄화물이 석출하기 쉽고, 오히려 모체금속 중의 Mo 및 W의 고용량이 감소하여 크리프 강도, 그 중에서도 파단시간(time to rupture)이 6000시간을 초과하는 장시간 쪽의 크리프강도의 열화를 초래하는 경우가 있었다.

특개평 1-316441호 공보에서 제안된「인성이 우수한 내열강」은 Cr-Mo 강을 베이스(base)로 V를 함유시킨 내열강이다. 그러나, 그 조직은 페라이트와 베이나이트, 또는 페라이트와 펄라이트(pearlite)의 2상 조직으로 할 필요가 있으며, 게다가 실시예에 기재한 바와 같이 페라이트상율(相率)은 70% 이상이다. 따라서 고온강도가 떨어지는 경우가 있었다.

특개평 2-217439호 공보에서 제안된「내식, 내산화성이 우수한 고강도 저합금강」은, Cr-Mo강을 베이스로 V, Nb, Cu, Ni 등을 함유시킨 내열강이다. 그러나, 상기 공보에 개시된 강에는 미크로 조직중의 석출물에 관한 배려가 되어 있지 않으며, C, Mn, Mo, W의 함유량 밸런스에 따라서는 M_6C 탄화물이 석출하기 쉽게 됨으로 고온강도, 크리프강도, 인성 중 어느 하나가 열화하는 경우가 있었다.
특개평 6-220532호 공보에 기재된 강은, Cr-Mo강을 베이스로 Nb, V, Ti, B 를 함유시킨 초석(初析:proeutectoid) 페라이트의 면적율이 10% 이하인 베이나이트조직으로 이루어지는 고항복비 고인성 비조질 고강도강이다. 그러나, 이 강은 미크로 조직 중의 석출물에 관한 배려가 되어 있지 않으며, C, Mn, Mo, W의 함유량 밸런스에 따라서는 M_6C 탄화물이 석출하기 쉽게 됨으로, 고온강도 및 크리프강도, 인성 중 어느 하나가 열화하는 경우가 있었다.
또한, 특개평 8-134585호 공보에서 제안된「고온강도 및 내산화성이 우수한 페라이트계 내열강」과 WO96/14445호 공보에서 제안된「고온강도가 우수한 페라이트계 내열강」은 모두 Cr-Mo강을 베이스에 V, Nb, B를 함유시킨 단면 면적율로 15% 이하의 초석 페라이트와 잔부인 베이나이트로 이루어지는 조직을 갖는 강이다. 그러나, 상기 2개의 공보에 개시된 강도 미크로 조직 중의 석출물에 관한 배려가 되어 있지 않으며, 또한 C, Mn, Mo, W의 함유량 밸런스에 따라서는 M_6C 탄화물이 석출되기 쉽게 되므로, 고온강도, 크리프강도, 인성 중 어느 하나가 열화되는 경우가 있었다.
상기와 같이, 여러가지의 문제를 발생기는 경우가 있는 저, 중 Cr계 내열강의 고온강도와 크리프강도를 한층 높일 수 있으면, 다음과 같은 이점이 얻어진다.
즉, 종래, 내고온부식성이 그다지 엄격하게 요구되지 않은 사용 환경에서도 고온강도 및 크리프강도를 확보하기 위하여 고 Cr계 강이 사용되고 있었으나, 고 Cr계 강을 대신하여 저, 중 Cr계 강을 이용하면 경제적으로 유리하다는 것에 더하여 저, 중 Cr계 강의 특성, 예컨대 우수한 용접성을 살릴 수가 있다.
또, 종래의 용도에 있어서도, 두께를 얇게하는 것이 가능하게 되고, 그것에 의해서 열전도성이 향상하고, 플랜트의 열효율 그 자체를 개선할 수 있다. 또한, 플랜트의 기동, 정지에 수반하는 열피로 부하(thermal stress)를 경감시킬 수도 있다.
또한, 두께가 얇게되어 경량화할 수 있으므로 플랜트(plant)가 콤팩트하게 되고, 제조비용의 저감도 가능하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기와 같은 종래 기술의 단점을 극복하기 위하여 본 발명은 400℃ 이상의 고온, 그 중에서도 400 600℃ 정도의 온도영역에 있어서의 크리프강도가 높고, 또한 그와 같은 온도영역에서 장시간 사용하여도 안정된 고온강도를 나타내고, 또한 인성도 우수한 Cr 함유량이 8질량% 이하인 내열강을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 요지는 이하와 같다.
(1):「질량 %로 C:0.01 0.25%, Cr:0.5 8%, V:0.05 0.5%, Si:0.7% 이하, Mn:1% 이하, Mo:2.5% 이하, W:5% 이하, Nb:0.2% 이하, N:0.1% 이하, B:0.0001~0.1%, Al:0.05% 이하를 함유함과 동시에, Ti:0.001~0.1%, Ta:0.002~0.2%, Cu:0.01~0.5%, Ni:0.01~0.5% 및 Co:0.01~0.5%로부터 선택되는 1종 이상과, Ca:0.0001~0.01%, Mg:0.0001~0.01% 및 Nd:0.0001~0.01%로부터 선택되는 1종 이상을 함유하고, 잔부는 Fe및 불순물로 이루어지며, 또한 하기(1)식 및 (2)식을 만족시키는 화학조성으로, 결정입내 석출물 중 평균직경이 30㎚ 이하인 석출물의 존재밀도가 1개/μm^3 이상인 내열강」이다.
여기서, $C-0.06\times(Mo+0.5W)\geq 0.01\cdots(1)$, $Mn+0.69\times 1og(Mo+0.5W+0.01)\leq 0.60\cdots(2)$이며, 상기의 (1)식 및 (2)식에서의 원소기호는, 그 원소의 질량%에서의 강 중함유량을 나타낸다. (2):「질량%로, C:0.01 0.25%, Cr:0.5 8%, V:0.05 0.5%, Si:0.7 % 이하, Mn:1% 이하, B:0.0001~0.1%를 함유함과 동시에, Ti:0.001~0.1%, Ta:0.002~0.2%, Cu:0.01~0.5%, Ni:0.01~0.5% 및 Co:0.01~0.5%로부터 선택되는 1종 이상과, Ca:0.0001~0.01% 및 Mg:0.0001~0.01% 중 1종 이상을 함유하고, 잔부는 Fe 및 불순물로 이루어지고, 투과 전자현미경을 이용하여 가속전압 100 kv 이상에서 강의 단면을 관찰한 경우에 확인되는 직경 30㎚ 이하인 정합 석출물이 결정입내에 1개/μm^3 이상의 밀도로 존재하고, 또한 결정입계에 시멘타이트, M_7C_3 탄화물 및 $M_{23}C_6$ 탄화물 중 1종 이상의 입계석출물이 존재하고, 이들 입계 석출물을 구성하는 금속원소 M 중의 V량이 어느 것이나 2질량% 이상이며, 그의 단직경과 장직경의 비인「단직경/장직경」의 값이 0.5 이상인 것을 특징으로 하는 고온강도가 우수한 내열강」이다. 이하, 상기 (1) 및 (2)를 요지로 하는 내열강에 관한 발명을 각각 (1)의 발명, (2)의 발명이라 한다.
또, 본발명에서의 「평균직경 」이란, 구체적으로는 단직경과 장직경의 합계의 1/2로 정의되는 값을 말한다.
본 발명에서 규정하는 평균직경 30㎚ 이하인 석출물은, 투과 전자현미경을 이용하여 가속전압 100kV 이상에서 관찰한 경우에 용이하게 관찰할 수 있으며, 특히 가속전압이 3000kV인 초고압 전자현미경을 이용하면 원자단위까지 관찰가능하므로, 상기 석출물의 평균직경의 하한치는 Fe나 석출물의 격자정수에 상당하는 0.3㎚정도로 하여도 좋다.
단, 통상의 가속전압(예컨대, 100 200kV)의 경우에는, 평균직경이 2㎚ 이하에서는 투과 전자현미경의 분해능(resolving power) 이하의 크기로 되어서, 명료하게 확인할 수 없는 경우가 있으므로, 상기 석출물의 평균직경의 하한치는 2㎚로 하는 것이 현실적이다.
그리고, 상기 본 발명의 저, 중 Cr계 내열강은, 단강(鍛鋼:forging steel) 또는 주강(鑄鋼:cast steel) 중 어느 것이라도 좋다.

본 발명자들은 Cr 함유량이 8질량% 이하의 저, 중 Cr계 내열강의 화학조성, 석출물 및 모체금속의 조직과 인성, 400℃ 이상의 고온, 그중에서도 400 600℃의 온도영역에 있어서의 크리프강도 및 고온강도와의 관계에 관해서 여러가지로 검토를 하였다. 그 결과 하기의 사항을 알게 되었다.

1. 결정입계에 M_6C 탄화물이 석출하면 크리프강도, 고온강도, 인성 중 어느 하나가 저하하나, 특정의 화학조성을 갖는 저, 중 Cr계 내열강에 있어서, C, Mn, Mo, W의 함유량이 상기한 (1)식 및 (2)식을 만족시키면, M_6C 탄화물은 석출하지 않는다. 게다가, 장시간 쪽에서의 크리프강도에 유효한 고용 Mo량이나, 고용 W량을 확보할 수 있다.

2. M_6C 탄화물중에는 V는 거의 고용하지 않는다. 환언하면 M_6C 탄화물의 금속원소 M중에는, V는 거의 포함되지 않는다.

3. 결정입내에 평균직경 30㎚ 이하인 미세한 석출물이 1개/μm^3 이상의 밀도로 존재하고 있으면, 석출강화작용에 의해서 저, 중 Cr계 내열강의 고온강도와 크리프강도가 높아진다.

4. 상기 결정입내에서의 평균직경 30㎚ 이하인 석출물이「정합(整合)석출물」이면 한층 큰 고온강도와 크리프강도가 얻어진다.

여기서,「정합석출물(coherent precipitate)」이란, 금속원소를 M으로 하고, C 또는 N을 X로 한 경우에 MX로 포시되고, V, Nb, Ti, Ta 등을 주성분으로 하는 VC, VN, NbC, NbN, TiC, TiN, TaC, TaN 등과, M_2X로 포시되고, Mo, Cr을 주성분으로 하는 Mo_2C, Cr_2N 등의 결정입내에 석출하는 미세한 탄화물, 질화물 또는 탄질화물 및 이들의 복합석출물을 총칭하는 것이다. 이하, 본 명세서에서는 상기한 정합석출물을 다순히 MX형의 석출물이라고 하는 일도 있다. 또한 모체금속와 석출물과의 계면이 부분적으로 정합한 것으로서, 거기에 계면전위가 존재하는 경우의 석출물도 정합석출물에 포함하는 것으로 한다.

결정입내에서의 평균직경 30㎚ 이하인 석출물이 「정합석출물」인 경우에 상기 4의 효과가 얻어지는 것은 다음과 같이 생각된다. 즉,

4-1 : 상기 MX 형의 석출물은 고온에서의 석출초기에는 구상(球狀)의 형상을 하고 있으며, 모체금속와 같은 체심입방구조(body centered cubic structure(bcc)) 를 가지며, 모체금속과는 완전한 정합 관계에 있다.

4-2 : 상기 MX형의 석출물은 템퍼링(tempering)이나 사용중에 발생하는 고온시효에 의해 면심 입방구조(face centered cubic structure(fcc))로 변화하고, 형상은 얇은 원판모양으로 변화하나, 형상이 원판모양의 사이는 모체금속와 정합관계를 유지하고 있다.

4-3 : 상기 MX형의 석출물이 모체금속와 정합성을 유지하여 두면, MX형의 석출물의 주위에 발생한 정합변형에 전위가 고착하여 전위(轉位, dislocation)가 움직이기 어렵게 되고, 이 때문에 모체금속의 조직의 회복연화가 억제되고, 또한, 변형저항이 높아진다. 더욱이, 소성변형시에 움직이는 전위도 고착되기 때문에 변형저항이 높아진다. 그 결과 고온강도 및 크리프강도가 상승한다.

4-4 : MX형의 석출물이 모체금속와 정합성을 유지하고 있는 동안은, MX형의 석출물은 모체금속로부터의 구속을 받아, MX형의 석출물 자체의 성장과 응집 조대화가 억제된다. 따라서, 고온으로 장시간 사용후까지 미세한 MX형의 석출물이 안정되고 또한 고밀도로 유지되어서 석출 강화능이 지속되고, 안정된 고온강도 및 크리프강도가 얻어진다.

5. 저, 중 Cr계 내열강의 고온강도와 크리프강도를 높이는 것은 물론이고, 크리프 연성이나 인성까지도 높이기 위해서는 상기 결정입내에서의 석출물에 더하여 M_6C 탄화물 이외의 결정입계에 있어서의 석출물에도 배려하면 된다.

6. M_6C 탄화물이 결정입계에 석출하지 않는 성분계의 경우라도 $M_{23}C_6$ 탄화물, M_7C_3 탄화물이나 시멘타이트등의 석출물이 결정입계를 따라 석출한다. 이들 석출물은 석출의 초기단계에서 결정입계를 따라 필름모양으로 석출함으로 상기 결정입계에서의 석출물의 주위에서는 MX형의 석출물 등 다른 탄화물의 무석출대 (無析出帶, precipitate free zone)가 생기고, 입계강도가 약해져서 크리프연성의 저하나 인성의 열화를 가져온다. 그러나, 상기 결정입계에서의 필름모양의 석출물을 구상(球狀)으로 변화시키면, 구상의 석출물의 주위에서는 탄화물의 무석출대가 회복하고, 그것에 수반하여 크리프연성이나 인성도 회복한다. 또 구상으로 변화한 $M_{23}C_6$ 탄화물, M_7C_3 탄화물이나 시멘타이트(cementite)등이 결정입계상에 균일하게 존재하면 입계 슬라이드(grain bounary sliding)가 억제되고, 장시간쪽의 크리프강도가 안정화된다.

7. $M_{23}C_6$ 탄화물, M_7C_3 탄화물이나 시멘타이트 등 결정입계에서의 석출물 중에 V가 고용(固溶)하면 상기 석출물의 조대화가 생기기 어렵게 되므로 장시간쪽에서의 크리프강도의 저하가 억제된다.

8. 결정입계 석출물을 구성하는 금속원소 중의 V량이 어느 것이나 2질량% 이상, 또한 그의 단직경과 장직경의 비(단직경/장직경)이 0.5이상인 경우, 우수한 크리프강도, 크리프 연성 및 인성이 얻어진다. 또한, 템퍼링 취화(temper embrittlement)도 생기기 어렵게 된다.

9. 저, 중 Cr계 내열강의 모체금속가 베이나이트의 단상(單相)조직이면 결정입내의 MX형의 석출물은 균일하게 분포되기 쉽고, 결정입계에서의 석출물도 구상화 하기 쉽다. 이 때문에 고온강도가 높은데다가 고온 장시간쪽에서도 매우 큰 크리프강도를 확보할 수 있고, 또한 인성도 매우 양호하다. 이것은 모체금속의 조직이 베이나이트 단상조직의 경우에는 모체금속의 조직에 페라이트가 존재하고 있는 경우에 비하여 MX형의 석출물의 존재 밀도가 높아지고, 게다가 페라이트나 마르텐사이트가 혼재하고 있는 경우에 비하여 구(舊)오스테나이트 입계, 페라이트와 베이나이트와의 계면이나 마르텐사이트와 베이나이트와의 계면에서 인정되는「단직경/장직경」의 값이 작은 판상 또는 봉상(棒狀)의 석출물이 석출하기 어렵게 되기 때문이다.

10. 특정의 화학조성을 갖는 저, 중 Cr계 내열강에 있어서, B, N, Cr, V, Nb, Ti의 함유량이 하기 (3) (5)식을 만족시키면 모체금속의 조직이 베이나이트 단상조직으로 된다.

$B - (N/3) \geq 0$ ···· (3)

$(Cr/7) - V > 0$ ···· (4)

$\log\{(Cr/7) - V\} \times \log(Nb + 2Ti + 0.001) \leq 2$ ···· (5)

여기서, 상기(3) (5)식에서의 원소기호는 그 원소의 질량%에서의 강 중 함유량을 나타낸다.
본 발명은, 상기 지식에 의거하여 완성된 것이다.
이하, 본 발명의 각 요건에 관하여 상세히 설명한다. 그리고 각 원소의 함유량의 「%」 표시는 「질량%」를 의미한다.
(A) 강의 화학조성
C:
C는 Cr, V, Mo 등과 MX형의 석출물이나 M_2X형의 석출물을 형성하고, 고온강도나 크리프강도를 높이는 작용을 갖는다. 그러나 C의 함유량이 0.01% 미만에서는 MX형의 석출물이나 M_2X 형의 석출물의 석출량이 불충분한 데다가 경화성 (hardenability)이 저하하여 페라이트가 석출되기 쉽기 때문에, 고온강도, 크리프강도와 인성이 저하한다. 한편, 그의 함유량이 0.25%를 초과하면 MX형의 석출물, M_2X 형의 석출물 및 예컨대 M_6C 탄화물, $M_{23}C_6$ 탄화물, M_7C_3 탄화물, 시멘타이트 등 다른 탄화물이 과량으로 석출하여 강이 현저하게 경화하므로 가공성과 용접성이 손상된다. 또한, 조직중에 마르텐사이트가 증가하여 장시간쪽의 크리프강도와 크리프 연성이 저하한다. 따라서, C의 함유량의 범위를 0.01 0.25%로 하였다. 그리고 C의 함유량은 0.02 0.15%로 하는 것이 바람직하고, 0.06 0.08 %로 하면 한층 바람직하다.
Cr;
Cr은 내산화성과 고온 내식성의 확보를 위하여 불가결한 원소이다. 그러나 Cr의 함유량이 0.5% 미만에서는 이러한 효과를 얻을 수 없다. 한편 그 함유량이 8%를 초과하면 용접성, 열전도성이 저하되는 동시에 경제성이 저하하고, 저, 중 Cr계 내열강의 이점이 적어진다. 따라서 Cr 함유량을 0.5 8% 로 하였다.
그리고, Cr 함유량의 바람직한 범위는 0.7 5%, 보다 바람직한 범위는 0.8 3%이다.
V:
V는 MX형의 석출물을 형성하는 중요한 원소이다. 즉, V는 C 및 N과 결합하여 미세한 V(C,N)를 형성하고, 크리프강도와 고온강도를 높이는 작용을 갖는다. 그러나 V함유량이 0.05% 미만에서는 V(C,N)의 석출량이 적고, 크리프강도와 고온강도의 향상에 기여하지 않는다. 한편, 그의 함유량이 0.5%를 초과하면 V(C,N)가 조대화하고, 조대한 V(C,N)의 주위에서 페라이트가 석출되기 쉽기 때문에 오히려 크리프강도, 고온강도와 인성이 손상된다. 따라서 V의 함유량을 0.05 0.5%로 하였다. 그리고, V의 함유량은 0.06 0.3%로 하는 것이 비람직하고, 0.08 0.25%로 하면 한층 바람직하다. V의 함유량을 0.08 0.12%로 하면 매우 바람직하다.
Si:
Si는 탈산제로서 작용하며, 또한 강의 내수증기 산화특성을 높이는 작용도 갖는다. 그러나 0.7%를 초과하여 함유시키면 인성이 현저히게 저하하고, 크리프강도에 대해서도 유해하다. 따라서 Si의 함유량을 0.7% 이하로 하엿다. 그리고, Si 함유량은 불순물의 레벨이어도 좋으므로 그의 하한은 특별히 정하지 않지만, 0.01% 이상으로 하는 것이 바람직하다. Si 함유량의 바람직한 범위는 0.1 0.6%, 보다 바람직한 범위는 0.15 0.45%, 매우 바람직한 범위는 0.15 0.35 %이다.
Mn:
Mn은 탈황작용과 탈산작용을 가지며, 강의 열간 가공성을 높이는데 유효한 원소이다. Mn에는 강의 경화성을 높이는 작용도 있다. 그러나, Mn을 1%를 초과하여 함유시키면 크리프강화에 유효한 미세한 석출물의 안정성이 손상되는 데다가 냉각의 조건에 따라서는 모체금속의 일부 또는 모두가 마르텐사이트로 되기 때문에 고온 장시간쪽의 크리프강도가 저하한다. 따라서, Mn의 함유량을 1% 이하로 하였다.
그리고, Mn 함유량은 불순물의 레벨이어도 좋으므로 그의 하한은 특별히 정하지 않지만 0.01% 이상으로 하는 것이 바람직하다. Mn함유량의 바람직한 범위는 0.05 0.65%, 보다 바람직한 범위는 0.1 0.5%, 매우 바람직한 범위는 0.3 0.5%이다. B: B는, 석출물의 조대화를 억제하고, 장시간쪽의 크리프강도의 향상 기여한다. 또한, 경화성(hardenability)을 높이므로 안정된 고온강도와 크리프강도를 확보하는데 유효한 원소이기도 하다. 이러한 효과를 얻기 위하여, B를 0.0001% 이상 함유시킨다. 그러나, B의 함유량이 0.1%를 초과하면 입계에 현저하게 편석함으로 입계의 석출물이 오히려 조대화하여, 고온강도, 크리프강도나 인성이 손상된다. 따라서 B의 함유량을 0.0001 0.1%로 한다. B 함유량의 바람직한 범위는 0.0005 0.015%, 보다 바람직한 범위는 0.001 0.008%이며, 그 범위가 0.001 0.004%이면 더 한층 바람직하다. Ti, Ta, Cu, Ni, Co: 이들 원소는 모두, 크리프강도 및 고온강도를 높이는 작용을 갖는다. 따라서, 상기 Ti, Ta, Cu, Ni, Co 중 1종만, 또는 2종 이상의 복합으로 첨가한다. 먼저, Ti, Ta는 V와 마찬가지로 MX형의 석출물을 형성하기 때문에, 석출강화에 의해서 크리프강도 및 고온강도를 높이는 작용을 갖는다. Ti, Ta는 또한 결정입을 미세화하고, 용접성과 인성을 높이는 동시에 HAZ의 연화를 방지하는 작용도 있다. 이러한 Ti, Ta의 작용은, Ti의 경우는 0.001% 이상, Ta의 경우는 0.002% 이상의 함유량으로 함으로써 얻을 수 있다. 그러나 Ti는 0.1%를 초과하여, Ta는 0.2%를 초과하여 함유시키면 강이 현저하게 경화하여 인성, 가공성, 용접성이 손상된다. 다음에, Cu, Ni, Co는 오스테나이트 안정화 원소이며, 게다가 고용 강화작용을 가졌으므로 고온강도와 크리프강도를 높히는 효과가 있다. 상기 Cu, Ni, Co의 작용은 Cu, Ni, Co 중 어느 것이라도, 0.01% 이상의 함유량으로 함으로써 얻을 수 있다. 그러나, Cu, Ni, Co 중 어느 것이나 0.5%를 초과하여 함유시키면 오히려 고온 장시간쪽에서의 크리프강도의 저하를 초래한다. 또, 경제성의 관점에서도 과량 첨가는 바람직하지 않다. 따라서, 본 발명에 있어서는, Ti, Ta, Cu, Ni, Co 중 어느 1종만, 또는 2종 이상의 복합으로 첨가하는 것으로 하고, 그 경우의 Ti, Ta의 함유량은 Ti에 대하여는 0.001~0.1%, Ta에 대하여는 0.002~0.2%로 하고, Cu, Ni, Co의 함유량은 어느 것이나 모두 0.01~0.5%로 한다. Ti 함유량의 바람직한 범위는 0.003~0.05%, 보다 바람직한 범위는 0.005~0.015%이고, 그 범위가 0.005~0.01%이라면 한층 더 바람직하다. Ta 함유량의 바람직한 범위는 0.005 0.1%, 보다 바람직한 범위는 0.005 0.07% 이며, 그 범위가 0.005 0.02%이면 더 한층 바람직하다. 또한, Cu, Ni, Co 중 어느 것에 대해서도 함유량의 바람직한 범위는 0.02 0.3%, 보다 바람직한 범위는 0.1 0.2%이다. 또, 상기한 작용에 더하여 Cu에는 열전도성을 높히는 작용이 있으며, 또, Ni에

는 인성을 높이는 작용이 있다. Ca, Mg, Nd: 이들의 원소는, 어느 것이나 S를 고정하고, 인성을 높이는 동시에 크리프 취화를 방지하는 작용을 갖는다. 이들의 효과는 상기 Ca, Mg 및 Nd 중 어느 원소나 0.0001% 이상 함유시킴으로써 얻을 수 있다. 그러나, 어느 원소도 0.01%를 초과하여 함유시키면 산화물이나 황화물이 증가하여 오히려 인성이 손상된다. 따라서, (1)의 발명에 있어서는, Ca; 0.0001 0.01%, Mg; 0.0001~0.01% 및 Nd; 0.0001~0.01%로부터 선택되는 1종 이상을 함유시키는 것으로 하고, 또한, (2)의 발명에 있어서는, Ca; 0.0001 0.01% 및 Mg; 0.0001~0.01% 중 어느 한쪽 또는 양쪽을 함유시키는 것으로 하였다. 어느 원소도 함유량의 바람직한 범위는 0.0002 0.005%, 보다 바람직한 범위는 0.0005 0.0035%이다.

본 발명의 내열강이 함유하는 Fe 이외의 성분원소는, C, Si, Mn, Cr, V 및 B에 부가하여, Ti, Ta, Cu, Ni 및 Co로부터 선택되는 1종 이상, 및 Ca, Mg 및 Nd로부터 선택되는 1종 이상만((1)의 발명), 혹은 C, Si, Mn, Cr, V 및 B에 부가하여, Ti, Ta, Cu, Ni 및 Co로부터 선택되는 1종 이상, 및 Ca 및 Mg로부터 선택되는 1종 이상((2)의 발명)만이어도 좋다. 상기 성분에 부가하여, 필요에 따라서, Mo, W, Nb, N, Al을 선택적으로 함유시킬 수 있다. 즉, Mo, W, Nb, N, Al의 각 원소를 임의 첨가원소로서 첨가하고, 함유시켜도 좋다.

이하, 상기한 임의 첨가 원소에 관하여 설명한다.

Mo, W:

이들의 원소는, 첨가하면 고용강화에 의해서 크리프강도 및 고온강도의 향상에 기여한다. 또, M_2X형의 석출물을 형성하기 위하여 석출강화에 의한 크리프강도 및 고온강도의 향상작용도 가졌다. 이들의 효과는 불순물 레벨의 함유량이어도 얻어지지만, 보다 현저하게 그 효과를 얻기 위해서는 Mo는 0.01% 이상, W는 0.02% 이상의 함유량으로 하는 것이 바람직하다. 그러나, Mo는 2.5%를 초과하여, W는 5%를 초과하여 함유시키면 그 효과가 포화할 뿐만 아니라 페라이트의 석출이 촉진되기 때문에 오히려 용접성과 인성이 손상된다. 따라서 첨가할 경우의 이들 원소의 함유량은 Mo에 대해서는 0.01 2.5%, W에 대해서는 0.02 5%로 하는 것이 좋다. Mo 함유량의 바람직한 범위는 0.02 2%, 보다 바람직한 범위는 0.05 1.5% 이며, 그 범위가 0.1 0.8% 이면 더 한층 바람직 하고, 0.3 0.6% 이면 매우 바람직하다. W 함유량의 바람직한 범위는 0.02 4%, 보다 바람직한 범위는 0.05 3%이다. 그리고, 이들의 원소는 어느 한쪽을 단독 또는 양쪽을 복합으로 첨가할 수 있다. 상기한 각 효과를 현저하게 얻기 위하여 Mo과 W를 복합 첨가하여 함유시킬 경우에는 Mo(%)+0.5W(%)의 값으로 0.01 2.5%로 하는 것이 좋다.

Nb:

Nb는 첨가하면 V와 마찬가지로 MX형의 석출물을 형성하기 때문에, 석출강화에 의해 크리프강도 및 고온강도의 향상 작용을 갖는다. 또한 MX형의 석출물의 조대화를 억제하여 그의 열적 안정성을 높이고, 장시간 쪽에서의 크리프강도의 저하를 방지하는 작용도 있다.

또 결정입을 미세화하고, 용접성과 인성을 높이는 동시에 용접열 영향부(이하, HAZ라고한다)의 연화를 방지하는 작용도 가졌다.

이들의 효과는 불순물레벨의 함유량이라도 얻어지나 보다 현저하게 그 효과를 얻기 위해서는 Nb는 0.002% 이상의 함유량으로 하는 것이 바람직하다. 그러나 Nb의 함유량이 0.2%를 초과하면 강이 현저하게 경화하는 것에 더하여 MX형의 석출물이 오히려 조대화하고, 크리프강도, 고온강도, 인성이 손상된다. 따라서 첨가할 경우의 Nb의 함유량은, 0.002 0.2%로 하는 것이 좋다. Nb 함유량의 바람직한 범위 는 0.005 0.1%, 보다 바람직한 범위는 0.01 0.07%이며, 그 범위가 0.02 0.06%이면 더 한층 바람직하다.

N,

N은 V, Nb, C 등과 결합하여 결정입내에 미세한 석출물을 형성하고, 크리프강도 및 고온강도를 높이는 작용을 갖는다. N에는 또한, 결정입을 미세화하여 용접성과 인성을 높이는 동시에 HAZ의 연화를 방지하는 작용도 있다. 이들의 N의 작용은 불순물레벨의 함유량이어도 얻어지지만 보다 현저하게 그 효과를 얻기 위해서는 N은 0.001% 이상의 함유량으로 하는 것이 바람직하다. 그러나 N의 함유량이 0.1%를 초과하면 석출물이 오히려 조대화하여 크리프강도, 고온강도, 인성이 손상된다. 또한 N을 과량으로 함유시키면 초석페라이트의 석출이 촉진된다는 불이익도 생긴다. 따라서, 첨가하는 경우의 N의 함유량은, 0.001 0.1%로 하는 것이 좋다. N 함유량의 바람직한 범위는 0.002 0.05%, 보다 바람직하한 범위는 0.003 0.01%이며, 그 범위가 0.002 0.007%이면 더 한층 바람직하다.

Al: Al은 첨가하면 탈산작용을 갖는다. 이 효과는 불순물레벨의 함유량이라도 얻을 수 있으나, 보다 현저하게 그 효과를 얻기 위해서는 Al은 0.001% 이상의 함유량으로 하는 것이 바람직하다. 그러나 0.05%를 초과하여 함유시키면 장시간쪽의 크리프강도와 가공성이 손상된다. 따라서 첨가할 경우의 Al 함유량은 0.001 0.05%로 하는 것이 좋다. Al 함유량의 바람직한 범위는 0.0001 0.02%, 보다 바람직한 범위는 0.002 0.015%이다. 그리고, 본 발명에서 말하는 Al함유량이란 산가용(酸可溶) Al (소위「sol.Al」)의 함유량을 가르킨다.

P, S:

이들의 원소는 강중에 불순물로서 함유되고, 인성, 가공성, 용접성에 유해하며, 특히 템퍼링 취화를 조장한다. 따라서 그의 함유량은 가급적 적은 편이 바람직하고 P는 0.03% 이하, S는 0.015% 이하인 것이 바람직하다.

(1)식, (2)식:

결정입계에 M_6C 탄화물이 석출하면 크리프강도, 고온강도나 인성이 저하한다. 따라서, 상기 M_6C 탄화물을 석출시키지 않는 것이 긴요하다.

이미 설명한 바와 같이 본 발명자들의 상세한 검토에 의해서 상기 화학조성을 갖는 저, 중 Cr계 내열강의 C, Mn, Mo, W의 함유량이 상기 (1)식 및 (2)식을 만족시키면 M_6C 탄화물은 석출하지 않으며, 게다가 고용 Mo 량이나 고용 W 량이 확보할 수 있는 것이 새로히 판명되고, 이 때문에 장시간쪽에서의 크리프강도의 저하억제가 가능하게 되는 것이 분명하게 되엇다. 따라서, (1)의 발명에 있어서는,「C-0.06 ×(Mo+0.5W)」의 값이 0.01 이상이며,「Mn+0.69 ×log(Mo+0.5 W+0.01)」의 값이 0.60 이하로 되도록 즉, 상기 (1)식 및 (2)식을 만족시키도록 규정하였다.

(3)식, (4)식, (5)식:
또한, 본 발명자들의 상세한 검토 결과, 상기 화학조성을 갖는 저, 중 Cr계 내열강의 B, N, Cr, V, Nb, Ti의 함유량이 상기 (3) (5)식을 만족시키면 모체금속의 조직이 베이나이트 단상조직으로 되고, 고온강도가 높은 데다가, 고온 장시간 쪽에서도 매우 큰 크리프강도를 확보할 수 있고, 또한 인성도 매우 양호하게 되는 것이 분명하게 되었다. 따라서 고온강도 및 고온 장시간 쪽에서의 큰 크리프강도의 확보 및 양호한 인성이 요구되는 경우에는「B-(N/3)」의 값이 0 이상이며,「(Cr/7)-V」의 값이 0을 초과하여,「log{(Cr/7)-V} ×log(Nb+2Ti+0.001)」의 값이 2 이하로 되도록 즉, 상기 (3) (5)식을 만족시키도록 규정하는 것이 좋다.
(B) 석출물
(B-1) 결정입내의 석출물
결정입내에 미세한 석출물이 존재하면 석출강화에 기여하고, 특히 평균직경이 30㎚ 이하인 석출물의 존재밀도가 1개/㎛ ^{3} 이상인 경우에 석출강화능이 크고, 고온강도 및 크리프강도의 향상이 가능하게 된다.
즉, 결정입내의 석출물은 그 평균 직경이 30㎚를 초과하여 조대화하면 석출 강화작용이 저하해 버린다. 한편 결정입내에 평균직경이 30㎚ 이하인 석출물이 존재하더라도 그의 존재밀도가 1개/㎛ ^{3} 미만인 경우에는 충분한 석출강화가능이 얻어지지 않는다.
따라서, (1)의 발명 및 (2)의 발명에 있어서는, 결정입내 석출물에 관하여, 평균직경이 30mm이하의 석출물의 존재밀도가 1개/㎛ ^{3} 이상이라고 규정하였다.
이미 설명한 바와 같이, 본 발명에서의「평균직경」은 구체적으로는 단직경과 장직경의 합계의 1/2로 정의되는 값을 가르킨다. 또, 평균직경 30㎚ 이하인 석출물은 투과전자현미경을 사용하여 용이하게 관찰할 수 있으며, 특히 가속전압이 3000KV 라는 초고압 전자현미경을 이용하면 원자단위까지 관찰가능하므로, 상기 석출물의 평균직경의 하한치는 Fe나 석출물의 격자정수에 상당하는 0.3㎚ 정도로 하여도 좋다, 그러나, 통상의 가속전압(예컨대, 100 200kV의 경우에는, 평군직경이 2㎚이하에서는 투과 전자현미경의 분해능 이하의 크기로 되어서, 명료하게 확인할 수 없는 경우가 있으며, 따라서 상기 석출물의 평균직경의 하한치는 2㎚로 하는 것이 현실적이다.
한편, 평균직경이 30㎚ 이하인 석출물의 존재밀도가 크면 클수록 높은 석출강화작용이 얻어진다. 따라서, 상기 존재밀도의 상한은 특별히 정하지 않아도 된다. 그리고 현실적으로는 500개/㎛ ^{3} 정도가 상한으로 된다.
결정입내 석출물의 존재밀도는 예컨대 일본금속학회 회보 제10권(1971년)의 제279 289쪽에 해설되어 있듯이 투과전자현미경을 이용하여 관찰한 2차원의 정보 를 3차원으로 환산하여 구하면 된다.
즉, 투과 전자현미경을 이용하여 높은 배율로 수(數)시야(예컨대 5시야)의 사진촬영을 하고, 그들 사진으로부터 구한 소정크기의 석출물의 단위면적(1㎛ ^{2})당의 수(N_A)와, 상기 사진위에 그은 임의의 직선과 상기 석출물의 교점의 수를 상기 직선의 길이(㎛)로 나눈 값(N_L)으로부터, 결정입내 석출물의 3차원에서의 존재밀도를 구할수가 있다.
구체적으로는, 본 발명에서 규정하는 결정입내 석출물의 존재밀도(Nv, 개/㎛ ^{3})는 예컨대 가속전압이 100kV의 투과전자현미경을 이용하여 배율 40000배로 5시야의 사진촬영을 하고, 그들 사진으로부터 구한 평균직경이 2 30㎚의 석출물의 단위면적(1㎛ ^{2})당의 수(N_A)와 상기 사진위에 그은 임의의 직선과 상기 석출물과의 교점의 수를 상기 직선의 길이(㎛)로 나눈 값(N_L)으로부터 석출물의 형상을 원판으로 가정하여 하기 (6)식에 의해서 구할 수가 있다.

$$Nv=2(N_A^2/\pi)N_L \cdots\cdots(6)$$

여기서 결정입내에는, 평균 직경으로 30㎚을 초과하는 석출물이 존재하고 있어도 좋은 것은 물론이지만 이것은 가급적 적은 편이 좋다.
그리고, 결정입내에서의 평균직경 30㎚ 이하인 석출물이 정합 석출물(즉, MX형의 석출물이나 M_2X 형의 석출물)이면 한층 큰 크리프강도가 얻어지므로 결정입내의 석출물은 정합 석출물인 것이 바람직하다. 따라서, (2)의 발명에 있어서는, 상기 존재밀도에서의 결정입내 석출물에 관하여, 정합석출물로 규정하였다.
이미 설명한 바와 같이, 본 발명의「정합석출물」은 모체금속와 완전정합의 상태에 있는 석출물에 한하지 않고 석출물과의 부분적으로 정합한 것으로서, 거기에 계면전위가 존재할 경우의 석출물도 포함하는 것이다.
그리고, 정합석출물의 주위에는 정합변형이 발생하고 있으므로 석출물이 정합석출물인지 아닌지는 투과 전자현미경 관찰에 의해 정합변형의 유무를 조사함으로써 판정할 수 있다. 구체적으로는 투과 전자현미경을 이용하여 배율이 20000배 이상의 고배율로 2파근사(波近似) 회절조건이 되도록 전자선의 입사방향을 선택함으로써 정합변형 콘트라스트(contrast)가 나타나서, 정합변형의 유무를 확인할 수 있다. 따라서, 정합석출물인지 아닌지의 판정을 할 수 있다.
(B-2) 결정입계의 석출물
이미 설명한 바와 같이 결정입계에 M_6C 탄화물이 석출하면 크리프강도나 고온강도가 저하함으로, M_6C 탄화물을 석출시키지 않는 것이 제일이지만, 크리프강도와 고온강도를 높이는 것은 물론이고, 크리프연성이나 인성까지도 높이기 위해서는 상기(B-1)항의 결정입내에서의 석출물에 더하여 M_6C 탄화물이외의 결정입계에서의 석출물에도 배려하면 된다.
M_6C 탄화물이 결정입계에 석출하지 않는 성분계의 경우라도 $M_{23}C_6$ 탄화물, M_7C_3 탄화물이나 시멘타이트 등의 석출물이 결정입계를 따라 석출하지만, 이들의 석출 물이 구상으로 변화하면 크리프연성이나 인성이 회복한다. 그리고, 결정입계석출물의 단직경과 장직경의 비인「단직경/장직경」의 값이 0.5 이상인 경우에 크리프연성이나 인성이 크게 회복한다.
또한, M_6C 탄화물중에는 V는 거의 고용하지 않는다. 환언하면, M_6C 탄화물의 금속원소 M중에는 V는 거의 포함되지 않지만 M_6C 탄화물 이외의 결정입계 석출물, 예컨대 $M_{23}C_6$ 탄화물, M_7C_3 탄화물이나 시멘타이트(M_6C 탄화물)등에는 V가 고용함으로 그의 금속원소 M 중에는 V가 포함된다. 그리고, 상기 석출물중에 고용하는 V의 양이 증가함에 따라 석출물의 조대화가 생기기 어렵게 되어서 장시간 쪽에서의 크리프강도의 저하가 억제되고, 특히 금속원소 M중의 V량이 2질량% 이상으로 되면 장시간 쪽에서의 크리프강도, 크리프연성 및 인성이 안정화한다. 또한

템퍼링 취화도 생기기 어렵게 된다.
따라서, 장시간쪽에서의 크리프강도, 크리프연성, 인성을 높이고, 템퍼링 취화를 생기기 어렵게 하기 위해서는, 결정입계 석출물을 구성하는 금속원소 중의 V량이 어느 것이나 2질량% 이상, 또한 그의 단직경과 장직경의 비(단직경/장직경)이 0.5 이상인 것이 바람직하다.
그리고, 금속원소 M 중에 V가 포함되는 결정입계 석출물중에서도 특히, $M_{23}C_6$ 탄화물, M_7C_3 탄화물, 시멘타이트에는 V가 고용하기 쉽다. 따라서 결정입계 석출물로서 $M_{23}C_6$ 탄화물, M_7C_3 탄화물, 시멘타이트의 1종 이상이 존재하는 것이 바람직 하다.
여기서, 결정입계 석출물을 구성하는 금속원소 M중의 V량의 상한은 특별히 한정하지 않는다. 그러나 결정입계 석출물중의 V량이 과량인 경우, 상기 MX형의 석출물의 양이 감소함으로 상기 V량의 상한은 10% 이하인 것이 바람직하다.
그리고, 결정입계 석출물을 구성하는 금속원소중의 상기 V량은, 투과전자 현미경의 에너지분산 X선 분광분석(EDX 분석)에 의해서 측정할 수 있다.
(C) 모체금속의 조직
본 발명의 저, 중 Cr계 내열강의 모체금속의 조직에 관해서는 특별히 규정할 필요는 없다. 그러나 모체금속의 조직에 페라이트가 포함되면 고온강도, 크리프강도, 인성이 저하하는 경우가 있으며, 또 모체금속의 조직에 마르텐사이트가 포함되면 장시간쪽의 크리프강도가 저하하는 경우가 있다. 이에 대하여 이미 설명한 바와 같이, 모체금속가 베이나이트의 단상조직이면 고온강도가 높은데다가 고온 장시간 쪽에서도 큰 크리프강도를 확보할 수 있고, 인성도 양호하다. 따라서, 고온강도 및 고온장시간쪽에서의 큰 크리프강도의 확보, 및 양호한 인성이 요구되는 경우에는, 모체금속의 조직을 베이나이트 단상조직으로 하는 것이 좋다.
그리고, 본 발명의 저, 중 C계 내열강의 경우, B, N, Cr, V, Nb, Ti의 함유량이 상기 (3) (5)식을 만족시키면, 모체금속의 조직은 베이나이트 단상조직으로 된다.
본 발명에 관련되는 저, 중 Cr계 내열강은, 용해, 주조하여 열간가공한 단강 및 주조한 채로 사용하는 주강의 어느 것이라도 좋다.
이미 (A)의 항에서 설명한 화학조성을 갖는 강을 소재강으로 하는 단강 및 주강에, 예컨대, 하기의 열처리를 행함으로써 비교적 용이하게 결정입내 석출물, 결정입계 석출물을 소정의 크기, 존재밀도, 조성, 형상으로 할 수 있다.
(D) 열처리
(D-1) 노멀라이징(normalizing):
오스테나이트 변태개시온도 이상으로, 더우기 결정입내 석출물이 고용하는 온도와, 결정입의 조대화를 생기지 않는 온도와의 사이의 온도에서 노멀라이징을 하고, 노멀라이징후는 200℃/시간 이상의 냉각속도에서 냉각하면 된다. 노멀라이징하는 온도는, 구체적으로는 소재강의 화학조성에 따라서 상이하기는 하나, 대략 900 1100℃로 하면 되고, 920 1050℃로 하면 한층 좋다. 노멀라이징 후의 냉각속도는 빠르면 빠를수록 좋으나 실용적으로는 수냉에 상당하는 냉각속도(즉 5℃/초 정도의 냉각속도)이하로 충분하다.
(D-2) 템퍼링(tempering):
결정입내에 소정의 석출물을 석출시키기 위하여 상기 노멀라이징후의 냉각에 계속하여 템퍼링을 하면 좋다. 템퍼링에 의해서 결정입계 석출물중에, V가 고용하게(즉, 결정입계 석출물을 구성하는 금속원소 중에 V가 포함된다) 된다. 상기 템퍼링 온도는, 예컨대 550℃ ACl 변태점으로 하면 충분하다. 그리고, 템퍼링은 (ACl변태점-50℃) ACl변태점의 온도 영역에서 행하는 것이 바람직하다.
이미 설명한 바와 같이 본 발명에 관한 저, 중 Cr계 내열강은, 단강과 주강의 어느 것이라도 좋으나, 고온의 오스테나이트영역에서 열간 가공이 행해진 단강 에는 전위가 많이 도입되어 있다. 전위는 석출의 핵생성사이트로 되기 때문에, 대체로 단강쪽이 주강에 비하여 결정입내에서의 평균 직경이 30㎚ 이하인 석출물의 존재밀도가 증가하여, 고강도화하기 쉽다. 따라서, 단강인 것이 바람직하다. 그러나 단강의 경우라도 열간가공의 효과를 충분히 살리기 위해서는 AC3 변태점 1300℃의 온도 영역으로 가열한 후, 압하율 50% 이상으로 열간가공하는 것이 바람직하다. 이것은 가열온도 및 압하율이 상기 범위에 있으면 충분한 열간가공의 효과가 발현되기 때문이다. 또, 열간가공한후, 직접 연속하여 노멀라이징을 하면 에너지 절감에 의한 제조 비용의 절감을 도모할 수 있다.
이하, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세히 설명한다.
(실시예)
표 1 4에 나타내는 화학조성을 갖는 38종의 강을 용제하여, 강C, 강K를 제외한 각 강의 잉곳(ingot)을 1000 1200℃의 온도로 가열한 후, 압하율 50 70%의 열간압연가공을 하여, 두께 50mm의 판재로 하였다. 강C, 강K의 잉곳은 이것에 직접 기계가공을 하여 두께 50mm의 판재로 하였다.
그리고, 표1 4에서의 강A, 강C, 강E, 강F, 강H~O, 강U 및 강12~강14는, 성분 함유량이 본 발명에서 규정하는 조건을 만족시키는 강이며, 표3, 표4에서의 강1 11, 강15 및 강16은, 성분 중 어느 하나의 함유량이 본 발명에서 규정하는 조건에서 벗어난 강이다.

[표 1]

표 1

강	화학조성 (질량%) 잔부 : Fe 및 불순물														
	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Nb	Mo	N	B	Ti	Ta	Ni
A	0.06	0.25	0.50	0.011	0.002	1.24	0.11	0.040	0.38	0.0072	0.0025	0.006	-	0.15
C	0.15	0.17	0.80	0.008	0.002	0.80	0.05	0.030	0.25	0.0053	0.0025	0.005	-	-
E	0.10	0.24	0.35	0.009	0.002	2.10	0.15	0.010	0.55	0.0065	0.0024	0.008	-	0.10
F	0.08	0.22	0.43	0.013	0.002	1.50	0.05	0.100	0.78	0.0054	0.0034	-	0.01	0.10
H	0.10	0.25	0.02	0.008	0.002	2.26	0.25	0.062	0.08	0.0043	0.0040	0.010	-	0.02
I	0.06	0.17	0.50	0.012	0.002	2.34	0.22	0.025	0.02	0.0088	0.0060	-	-	-
J	0.07	0.25	0.48	0.013	0.001	1.25	0.10	0.050	0.43	0.0086	0.0040	-	-	0.12
K	0.07	0.22	0.35	0.013	0.001	1.25	0.10	-	0.50	0.0073	0.0035	0.010	-	0.15
L	0.07	0.25	0.28	0.011	0.002	2.24	0.23	-	0.09	0.0083	0.0045	0.010	-	-
M	0.08	0.24	0.85	0.012	0.003	1.25	0.17	0.050	-	0.0057	0.0040	0.030	-	-
N	0.11	0.17	0.51	0.013	0.002	6.50	0.21	0.050	-	0.0067	0.0035	-	-	0.20
O	0.12	0.35	0.62	0.009	0.002	1.24	0.10	0.040	0.65	0.0043	0.0043	-	0.01	0.25
U	0.09	0.25	0.60	0.010	0.002	2.56	0.23	-	0.08	0.0004	0.0020	0.010	-	-

[표 2]

표 2 (표1의 계속)

강	화학조성 (질량%) 잔부 : Fe 및 불순물														
	Cu	Co	W	Al	Ca	Mg	Nd	fn1	fn2	fn3	fn4	fn5
A	0.15	-	-	0.0025	0.0025	-	-	0.037	0.218	0.0001	0.067	1.496
C	0.10	-	-	-	-	0.0025	-	0.135	0.396	0.0007	0.064	1.653
E	-	0.10	-	0.0015	-	-	0.001	0.067	0.176	0.0002	0.150	1.292
F	0.10	-	-	0.0014	0.0030	-	-	0.033	0.359	0.0016	0.164	0.781
H	-	-	1.63	0.0072	-	-	-	0.046	-0.010	0.0026	0.073	1.230
I	0.05	-	0.05	0.0059	-	0.0018	-	0.057	-0.369	0.0030	0.114	1.493
J	0.11	-	-	0.0025	0.0015	-	0.003	0.044	0.234	0.0011	0.079	1.428
K	0.15	-	-	0.0029	0.0023	-	-	0.040	0.148	0.0011	0.079	1.854
L	-	-	1.63	0.0025	0.0025	-	-	0.016	0.253	0.0017	0.090	1.755
M	-	-	-	0.0029	0.0023	-	-	0.080	-0.530	0.0021	0.009	1.973
N	0.20	-	-	0.0024	0.0016	-	-	0.110	-0.870	0.0013	0.719	0.186
O	0.25	0.10	0.50	0.0034	-	-	-	0.066	0.592	0.0029	0.077	1.544
U	-	-	1.60	0.0028	-	-	-	0.037	0.565	0.0019	0.136	1.455

fn1=C−0.06×(Mo+0.5W)、fn2=Mn+0.69×log(Mo+0.5W+0.01)

fn3=B−(N/3)、fn4=(Cr/7)−V、fn5=log{(Cr/7)−V}×log(Nb+2Ti+0.001)

fn5란에서의 「-」은 대수에서의 「진수>0」의 기본 법칙을 벗어나는 것을 나타낸다.

[표 3]

표 3

강	화학조성 (질량%) 잔부 : Fe 및 불순물														
	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Nb	Mo	N	B	Ti	Ta	Ni
1	0.14	0.25	0.45	0.015	0.004	1.01	-	-	0.35	0.0101	-	-	-	0.05
2	0.10	0.30	0.45	0.010	0.002	2.25	-	-	0.98	0.0124	-	-	-	-
3	0.06	0.75	0.35	0.012	0.002	1.35	0.15	0.020	0.65	0.0048	0.0032	0.005	-	-
4	0.07	0.35	1.85	0.011	0.003	1.23	0.11	0.050	0.58	0.0061	0.0045	-	-	-
5	0.08	0.26	0.55	0.012	0.002	0.31	0.07	0.020	0.25	0.0032	0.0026	-	-	-
6	0.30	0.25	0.35	0.011	0.002	1.28	0.65	0.050	0.51	0.0040	0.0035	-	-	-
7	0.07	0.26	0.35	0.012	0.002	1.82	0.02	0.002	3.05	0.0042	0.0021	-	-	-
8	0.14	0.75	1.49	0.009	0.005	0.52	0.17	0.012	0.52	0.0051	0.0012	-	-	-
9	0.26	0.25	0.50	0.003	0.001	-	1.01	-	0.53	0.0025	-	-	-	-
10	0.002	0.08	0.51	0.002	0.001	-	0.48	-	0.30	0.0022	0.30	0.70	-	-
11	0.15	0.03	1.35	0.005	0.001	-	-	0.050	-	0.0035	-	-	-	-
12	0.14	0.24	0.36	0.011	0.003	5.50	0.22	0.050	1.50	0.0052	0.0031	0.010	-	-
13	0.10	0.25	0.51	0.014	0.001	6.50	0.09	0.030	1.25	0.0079	0.0030	0.005	-	0.10
14	0.15	0.23	0.80	0.012	0.002	1.23	0.11	0.040	0.55	0.0063	0.0025	-	0.01	-
15	0.06	0.35	0.85	0.012	0.002	2.25	0.05	0.010	1.00	0.0053	0.0005	-	-	-
16	0.09	0.28	0.50	0.011	0.002	1.40	0.08	0.030	1.06	0.0047	0.0008	-	-	-

[표 4]

표 4 (표3의 계속)

강	화학조성 (질량%) 잔부 : Fe 및 불순물													
	Cu	Co	W	Al	Ca	Mg	Nd	fn1	fn2	fn3	fn4	fn5
1	0.05	-	-	0.0045	-	-	-	0.119	0.144	-0.0034	0.321	2.522
2	-	-	-	0.0037	-	-	-	0.041	0.447	-0.0041	0.144	1.479
3	-	-	-	0.0027	-	-	-	0.021	0.225	0.0016	0.043	2.064
4	-	-	-	0.0005	-	0.0010	-	0.035	1.692	0.0025	0.066	1.528
5	-	-	0.01	0.0013	-	-	-	0.065	0.152	0.0015	-0.026	-
6	-	0.01	-	0.0021	-	-	-	0.269	0.154	0.0022	-0.467	-
7	-	-	-	0.0004	-	-	-	-0.113	0.685	0.0007	0.240	1.564
8	-	-	-	0.0066	-	-	-	0.109	1.300	-0.0005	-0.096	-
9	-	-	-	0.0026	-	-	-	0.228	0.315	-0.0008	-1.010	-
10	-	-	-	0.0024	-	-	-	-0.016	0.159	0.2993	-0.480	-
11	-	-	5.30	0.0027	-	-	-	-0.009	1.643	-0.0012	0	-
12	-	-	1.30	0.0016	0.0010	-	-	0.011	0.591	0.0014	0.566	0.284
13	-	-	0.15	0.0035	-	-	-	0.021	0.597	0.0004	0.839	0.106
14	-	0.10	-	0.0022	0.0020	-	-	0.117	0.626	0.0004	0.066	1.640
15	-	-	0.75	0.0025	-	-	-	-0.023	0.948	-0.0013	0.271	1.109
16	-	-	0.50	0.0021	-	-	-	0.011	0.583	-0.0008	0.120	1.389

fn1=C−0.06×(Mo+0.5W)、fn2=Mn+0.69×log(Mo+0.5W+0.01)

fn3=B−(N/3)、fn4=(Cr/7)−V、fn5=log{(Cr/7)−V}×log(Nb+2Ti+0.001)

fn5란에서의 「-」은 대수에서의 「진수>0」의 기본 법칙을 벗어나는 것을 나타낸다.

이어서, 얻어진 각 판재에, 표5에 나타내는 조건의 노멀라이징과 템퍼링 열처리를 시행하였다. 그리고, 템퍼링 조건은 템퍼링 파라미터 P_{LM} 의 값으로 나타냈다. 노멀라이징후의 냉각은 강K 및 강8 이외는 공냉(空冷:air cooling)으로 하고, 강K 및 강8에 관해서는 수냉으로 하였다.

[표 5]

표 5

강	노멀라이징 온도 (℃)	템퍼링 파라미터 P_{LM}	모체금속의 조직
A	930	20300	B
C	930	19900	B
E	920	20500	B
F	920	20300	B
H	1100	20900	B
I	1050	20900	B
J	1050	20900	B
K	950	20500	B
L	950	20500	B
M	950	20500	B
N	1050	20500	B
O	1050	20500	B
U	950	20500	B
*1	920	20300	B+F
*2	920	20300	B+F
*3	1050	20300	B
*4	930	20300	B
*5	950	19900	B+F
*6	950	19900	B+F
*7	930	20300	B+F
*8	1050	19900	M
*9	950	20500	M+F
*10	950	20500	F
*11	950	20500	B+F
12	1050	21050	B
13	1050	21050	B
14	950	21050	B
*15	960	18700	B+F
*16	960	18700	B+F

$P_{LM}=(T+273)\times(\log t+20)$

단, T는 템퍼링온도 (C), t는 템퍼링시간 (h)
모체금속의 조직란의 B는 베이나이트, F는 페라이트
M은 마르텐사이트를 나타낸다.
*표의 강은 성분 중 어느 것인가의 함유량이 본 발명의 규정에서 벗어나는 것을 나타낸다.

상기 열처리후의 각 판재로부터 시료를 채취하여 이 시료에 전해연마처리를 하여 박막시료로 하고, 투과 전자현미경(가속전압200kV)으로 관찰하여, 결정입내 석출물의 크기, 존재밀도 및 형상을 측정하였다. 그리고 조직관찰면은 판재의 「길이 방향 종단면」(소위「L단면」이다. 여기서 열간압연 가공을 하여 제조한 판재의 경우에는 압연방향이 판재의 길이 방향을 가르킨다. 잉곳에 직접 기계가공을 하여 제조한 판재의 경우는 잉곳의 주입(鑄入)방향을 판재의 길이 방향으로 하였다.

평균직경이 30㎚ 이하인 석출물의 존재밀도는, 배율 40000 배로 5시야의 사진촬영을 하고, 그 사진에서 얻어진 2차원의 정보를 (6)식에 따라 3차원으로 환산하여 행하였다.

정합석출물은 투과전자현미경의 2파근사관찰법으로 정합변형 콘트라스트의 유무에 의해 판정하였다. 또, 석출물의 평균직경과 입자밀도는 모상(母相)의 {001}에 수직으로 전자 빔을 입사하여 측정하였다. 관찰결과, 석출물은 어느 것이나 진원(眞圓)의 원판상(圓板狀)이며,「장직경=단직경」인 것을 확인하였다.

입계석출물 중의 V량은 투과전자 현미경으로 관찰한 석출물의 EDX 분석에 의해 측정하였다.

고온강도에서는 직경 6mm, 평행부의 길이 30mm의 시험편을 제조하고, 통상의 방법으로 500℃ 및 550℃에서 인장시험을 하고, 인장강도를 측정하였다.

크리프시험에서는 직경 6mm, 평행부의 길이 30mm의 시험편을 제조하고, 500℃ 및 550℃에서 최장 10000시간의 시험을 하고, 내삽하여 500℃×8000시간의 크리프평균 파단강도를 구하였다.

또, 각각의 온도에서의 100시간 파단강도에 대한 10000시간 파단강도의 비로 정리함으로써 장시간 크리프에 의한 강도 저하율을 정량화하고, 크리프강도의 안정성을 평가하였다.

샤르피 충격시험(Charpy impact test)에서는, JIS Z 2202에 기재한 폭이 10mm, 두께가 10mm, 길이가 55mm의 샤르피 2mmV 노치(notch)시험편을 이용하여, 연성-취성파면 천이온도(℃)를 구하였다.

상기 각 시험의 결과를 표6, 표7에 나타냈다.

[표 6]

표 6

강	평균직경 30nm 이하의 입내 석출물의 존재밀도 (개/μm^3)	평균직경 30nm 이하의 입내 정합 석출물의 존재밀도 (개/μm^3)	입계 석출물		고온 인장강도 (MPa)		500℃×8000 h 평균 크리프강도 (MPa)	10000 h/100 h 크리프강도 비		샤르피 파면천이온도 (℃)
			붉은지름/긴지름	금속원소중의 V량 (질량%)	500℃	550℃		500℃	550℃	
A	39	39	0.80	2.5	485	415	295	0.71	0.63	-43
C	30	30	0.70	2.2	471	403	288	0.65	0.53	-25
E	44	44	0.70	2.8	471	412	299	0.72	0.62	-24
F	33	33	0.60	2.3	479	420	290	0.67	0.59	-29
G	14	14	0.60	2.3	422	365	268	0.63	0.51	-15
H	50	50	0.70	2.6	520	443	303	0.67	0.52	-39
I	35	35	0.70	2.8	496	423	292	0.71	0.56	-41
J	20	20	0.70	2.7	480	412	285	0.64	0.52	-25
K	28	28	0.70	3.1	468	393	286	0.72	0.61	-13
L	35	35	0.80	3.5	470	400	290	0.65	0.52	-12
M	19	19	0.80	2.8	472	398	275	0.68	0.51	-15
N	21	21	0.55	3.5	465	389	277	0.63	0.53	-20
O	43	43	0.60	2.8	512	435	298	0.76	0.68	-48
U	18	10	0.60	1.5	428	370	260	0.70	0.53	-8

[표 7]

표 7

강	평균직경 30nm 이하의 입내 석출물의 존재밀도 (개/μm^3)	평균직경 30nm 이하의 입내 정합 석출물의 존재밀도 (개/μm^3)	입계 석출물 짧은지름/긴지름	입계 석출물 금속원소 중의 V량 (질량%)	고온 인장강도 (MPa) 500℃	고온 인장강도 (MPa) 550℃	500℃×8000h 평균 크리프강도 (MPa)	10000h/100h 크리프강도 비 500℃	10000h/100h 크리프강도 비 550℃	샤르피 파면천이온도 (℃)
*1	** —	*** —	0.2	—	367	267	219	0.48	0.38	20
*2	** —	*** —	0.15	—	381	285	225	0.51	0.43	5
*3	2	*** 0.5	0.2	0.8	395	305	235	0.53	0.41	13
*4	23	2	0.1	0.05	465	398	240	0.68	0.46	-2
*5	** 0.5	*** —	0.4	1.0	322	189	211	0.52	0.42	18
*6	2	2	0.2	3.5	500	356	237	0.65	0.41	15
*7	15	2	0.3	0.1	348	246	236	0.58	0.45	16
*8	30	*** 0.05	0.25	0.8	487	260	208	0.51	0.39	0
*9	** 0.5	*** 0.5	0.15	—	535	452	221	0.35	0.28	35
*10	2	*** —	0.1	—	420	388	234	0.41	0.28	41
*11	** —	*** —	0.3	4.0	508	424	227	0.39	0.25	10
12	** 0.1	*** —	0.25	—	486	393	231	0.43	0.31	25
13	** 0.2	*** —	0.3	—	473	403	228	0.42	0.28	12
14	12	*** 0.1	0.4	—	475	383	213	0.45	0.34	18
*15	** 0.5	*** —	0.15	—	471	401	229	0.37	0.25	25
*16	** 0.5	*** —	0.1	—	482	413	225	0.39	0.26	15

석출물 존재밀도의 란의 「-」는 소경의 크기의 석출물이 존재하지 않은 것을 나타낸다.
금속원소중의 V란의 「-」는 V가 검출 되지 않은 것을 나타낸다.
*표의 성분 중 어느 것인가의 함유량이 본 발명의 규정 조건에서 벗어나 있는 것을, **표는 입내 석출물의 존재 밀도가 (1)의 발명의 규정으로부터, 또는 ***표는 입내 정합 석출물의 존재밀도가 (2)의 발명의 규정으로부터 각각 벗어나 있는것을 나타낸다.

표6, 표7에서 성분이 본 발명에서 규정하는 조건을 만족시키는 동시에, 결정입내 석출물로서의 평균직경이 30㎚ 이하인 석출물의 존재밀도가 본 발명에서 규정하는 조건을 만족시키는 강A, 강C, 강E, 강F, 강H~O, 강U의 경우, 양호한 고온강도와 크리프 특성을 가지며, 또한 인성도 양호한 것이 명백하다. 상기 강 중에서도 결정입계에서의 석출물이 본 발명의 규정을 만족시킴과 동시에 성분이 본 발명에서 규정하는 상기 (3)~(5)식을 만족하여, 모체금속의 조직이 베이나이트의 단상조직이 되는 강A, 강C, 강E, 강F, 강H~O의 경우의 인성이 한층 양호하다는 것도 명백하다.
이에 대하여, 성분 중 어느 하나의 함유량이 본 발명에서 규정하는 조건에서 벗어난 강1 11, 강15 및 강16의 경우, 적어도 고온강도, 크리프특성과 인성 중 어느 하나의 특성이 본 발명에 관한 강에 비하여 떨어지고 있다.
한편 성분 함유량이 본 발명에서 규정하는 조건을 만족시키더라도 결정입내 석출물로서의 평균직경이 30㎚ 이하인 석출물의 존재밀도가 본 발명에서 규정하는 조건에서 벗어나는 강12 및 강13의 경우, 고온강도, 크리프강도 및 인성이 본 발명에 관한 강에 비하여 떨어져 있다. 마찬가지로 강14의 경우는, 성분 함유량이 본 발명에서 규정하는 조건을 만족하는 것이지만, (1)의 발명에서 (2)식의 값을 벗어나고, (2)의 발명에서는 평균직경이 30nm 이하의 입내 정합석출물의 존재밀도를 벗어난다. 이 때문에, 강14의 고온강도, 크리프강도 및 인성은 본 발명에 관한 강에 비하여 떨어져 있다.

발명의 효과

본 발명에 의한 내열강은 400℃ 이상의 고온, 그중에서도 400 600℃ 정도의 온도영역에서의 크리프강도가 높고, 또한, 그와 같은 온도영역에서 장시간 사용하더라도 안정된 고온강도를 나타낸다. 또한 인성도 우수하다. 따라서 보일러, 화학공업, 원자력 등의 분야에서 사용되는 열교환기나 배관용 강관, 내열밸브 및 용접이 필요한 부재에 이용할 수 있다. 또한 본 발명의 내열강은 상기와 같이 우수한 특성을 가졌으므로 종래는 합금원소량을 높인 고 Cr계 강이 아니면 사용할 수 없었던 용도에 이용할 수 있으며, 그 경제적 효과도 크다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
질량%로, C:0.01 0.25%, Cr:0.5 8%, V:0.05 0.5%, Si:0.7% 이하, Mn:1% 이하, Mo:2.5% 이하, W:5% 이하, Nb:0.2% 이하, N:0.1% 이하, B:0.0001~0.1%, Al:0.05% 이하를 함유함과 동시에,
Ti:0.001~0.1%, Ta:0.002~0.2%, Cu:0.01~0.5%, Ni:0.01~0.5% 및 Co:0.01~0.5%로부터 선택되는 1종 이상과, Ca:0.0001~0.01%, Mg:0.0001~0.01% 및 Nd:0.0001~0.01%로부터 선택되는 1종 이상을 함유하고, 잔부는 Fe및 불순물로 이루어지며,
또한, 하기 (1)식 및 (2)식을 만족시키는 화학조성을 가지며, 결정입내 석출물 중 평균직경이 30㎚ 이하인 석출물의 존재밀도가 1개/㎛ ^{3} 이상인 것을 특징으로 하는 내열강.
$C-0.06\times(Mo+0.5W)\geq 0.01$ …(1)
$Mn+0.69\times 1og(Mo+0.5W+0.01)\leq 0.60$ …(2)
여기서, 상기 (1)식 및 (2)식에서의 원소기호는 그 원소의 질량%로의 강 중 함유량.

청구항 2.
제1항에 있어서,
결정입계 석출물을 구성하는 금속원소 중의 V량이 어느 것이나 2질량% 이상이며, 또한 그의 단직경과 장직경의 비인 「단직경/장직경」의 값이 0.5 이상인 것을 특징으로 하는 내열강.

청구항 3.
제1항 또는 제2항에 있어서,
화학조성이 또한 하기 (3) (5)식을 만족시키는 것을 특징으로 하는 내열강.
$B-(N/3)\geq 0$ …· (3)
$(Cr/7)-V>0$ …· (4)
$\log\{(Cr/7)-V\}\times\log(Nb+2Ti+0.001)\leq 2$ …· (5)
여기서, 상기 (3) (5)식에서의 원소기호는 그 원소의 질량%로의 강 중 함유량.

청구항 4.
제1항 또는 제2항에 있어서.
Mo과 W의 함유량이 Mo (%) + 0.5 W(%)의 값으로 0.01 2.5 % 이며, 또한 Nb의 함유량이 0.002 0.2%인 것을 특징으로 하는 내열강.

청구항 5.
제3항에 있어서,
Mo과 W의 함유량이 Mo (%) + 0.5 W (%)의 값으로 0.01 2.5%이며, 또한 Nb의 함유량이 0.002 0.2%인 것을 특징으로 하는 내열강.

청구항 6.
제3항에 있어서,
N의 함유량이 0.001 0.1%인 것을 특징으로 하는 내열강.

청구항 7.
삭제

청구항 8.
제3항에 있어서,
Al의 함유량이 0.001 0.05%인 것을 특징으로 하는 내열강.

청구항 9.
삭제

청구항 10.
제5항에 있어서,
N의 함유량이 0.001 0.1%인 것을 특징으로 하는 내열강.

청구항 11.
삭제

청구항 12.
제5항에 있어서,
Al의 함유량이 0.001 0.05%인 것을 특징으로 하는 내열강.

청구항 13.
삭제

청구항 14.
제5항에 있어서,
N의 함유량이 0.001 0.1% 및 Al의 함유량이 0.001 0.05%인 것을 특징으로 하는 내열강.

청구항 15.
제14항에 있어서,
불순물중의 P와 S의 함유량이 각각 질량%로 0.03% 이하, 0.015% 이하인 것을 특징으로 하는 내열강.

청구항 16.

질량%로, C:0.01 0.25%, Cr:0.5 8%, V:0.05 0.5%, Si:0.7 % 이하, Mn:1% 이하, B:0.0001~0.1%를 함유함과 동시에,
Ti:0.001~0.1%, Ta:0.002~0.2%, Cu:0.01~0.5%, Ni:0.01~0.5% 및 Co:0.01~0.5%로부터 선택되는 1종 이상과, Ca:0.0001~0.01% 및 Mg:0.0001~0.01% 중 1종 이상을 함유하고, 잔부는 Fe 및 불순물로 이루어지고,
투과 전자현미경을 이용하여 가속전압 100 kv 이상에서 강의 단면을 관찰한 경우에 확인되는 직경 30㎚ 이하인 정합 석출물이 결정입내에 1개/㎛ ^{3} 이상의 밀도로 존재하고, 또한 결정입계에 시멘타이트, M_7C_3 탄화물 및 $M_{23}C_6$ 탄화물 중 1종 이상의 입계석출물이 존재하고, 이들 입계 석출물을 구성하는 금속원소 M 중의 V량이 어느 것이나 2 질량% 이상이며, 그의 단직경과 장직경의 비인 「단직경/장직경」의 값이 0.5 이상인 것을 특징으로 하는 고온강도가 우수한 내열강.

청구항 17.

제16항에 있어서,
Fe의 일부를 대신해서 하기 (a) (c) 및 (f)의 그룹 중에서 선택된 1그룹 또는 2그룹 이상의 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 고온강도가 우수한 내열강.
(a):질량%로, Nb:0.002 0.2%,
(b):질량%로, N:0.001 0.1%.
(c):질량%로, Mo:0.01 2.5% 및 W:0.02 5% 중 어느 한쪽 또는 양쪽.
(f):질량%로, Al:0.001 0.5%.

청구항 18.

제16항 또는 제17항에 있어서,
불순물로서의 P와 S가 각각 질량%로, 0.03% 이하, 0.015% 이하인 것을 특징으로 하는 고온강도가 우수한 내열강.