



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월24일
(11) 등록번호 10-1366375
(24) 등록일자 2014년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/00 (2006.01) C21D 1/06 (2006.01)
C21D 1/76 (2006.01) C21D 9/52 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7010100
(22) 출원일자(국제) 2011년03월11일
심사청구일자 2012년04월19일
(85) 번역문제출일자 2012년04월19일
(65) 공개번호 10-2012-0056879
(43) 공개일자 2012년06월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/056481
(87) 국제공개번호 WO 2011/111872
국제공개일자 2011년09월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-054649 2010년03월11일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009299180 A
JP2009299181 A
JP평성10141341 A
JP평성10226817 A

(73) 특허권자
신닛테츠스미킨 카부시카이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2조메 6방 1고
(72) 발명자
히라카미 다이스케
일본 1008071 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2조메 6방 1고 신닛뽀세이테쯔 카부시카이샤 내
치다 데쯔시
일본 1008071 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2조메 6방 1고 신닛뽀세이테쯔 카부시카이샤 내
다루이 도시미
일본 1008071 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2조메 6방 1고 신닛뽀세이테쯔 카부시카이샤 내
(74) 대리인
성재동, 장수길

전체 청구항 수 : 총 18 항

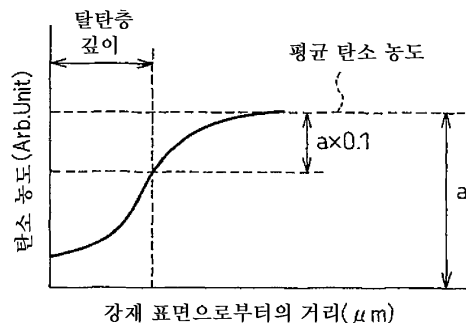
심사관 : 정상익

(54) 발명의 명칭 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재와 고강도 볼트 및 그 제조 방법

(57) 요약

질량%로, C : 0.10 내지 0.55%, Si : 0.01 내지 3%, Mn : 0.1 내지 2%를 함유하고, 또한 V : 1.5% 이하 및 Mo : 3.0% 이하 중 1종 또는 2종을 함유하고, 또한 V와 Mo의 함유량이 $V+1/2Mo > 0.4\%$ 를 만족시키고, 또한 Cr : 0.05 내지 1.5%, Nb : 0.001 내지 0.05%, Cu : 0.01 내지 4%, Ni : 0.01 내지 4% 및 B : 0.0001 내지 0.005% 중 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 잔량부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 조직이 템퍼링 마르텐사이트 주체의 조직인 강재이며, 상기 강재의 표층에, (a) 상기 강재의 표면으로부터의 두께가 200 μ m 이상이고, 또한 질소 농도가 12.0질량% 이하이고, 상기 강재의 질소 농도보다 0.02질량% 이상 높은 질화층 및 (b) 상기 강재의 표면으로부터의 깊이가 100 μ m 이상, 1000 μ m 이하이고, 또한 탄소 농도가 0.05질량% 이상이고, 상기 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하의 저탄소 영역이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

질량%로,

C : 0.10 내지 0.55%,

Si : 0.01 내지 3%,

Mn : 0.1 내지 2%를 함유하고, 또한,

V : 1.5% 이하 및 Mo : 3.0% 이하 중 1종 또는 2종을 함유하고, 또한 V와 Mo의 함유량이,

$V + 1 / 2Mo > 0.4\%$ 를 만족시키고, 또한

Cr : 0.05 내지 1.5%,

Nb : 0.001 내지 0.05%,

Cu : 0.01 내지 4%,

Ni : 0.01 내지 4% 및

B : 0.0001 내지 0.005% 중 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 잔량부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 조직이 템퍼링 마르텐사이트의 면적률이 85% 이상의 조직인 강재이며,

상기 강재의 표층에,

(a) 상기 강재의 표면으로부터의 두께가 $200\mu\text{m}$ 이상이고, 또한 질소 농도가 12.0질량% 이하이고, 상기 강재의 질소 농도보다 0.02질량% 이상 높은 질화층 및

(b) 상기 강재의 표면으로부터의 깊이가 $100\mu\text{m}$ 이상, $1000\mu\text{m}$ 이하이고, 또한 탄소 농도가 0.05질량% 이상이고, 상기 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하의 저탄소 영역이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 질화층 및 저탄소 영역의 존재에 의해, 강재에 침입하는 수소량이 0.5ppm 이하이고, 또한 강재의 한계 확산성 수소량이 2.00ppm 이상인 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.

청구항 3

제1항에 있어서, 또한 상기 강재가, 질량%로,

Al : 0.003 내지 0.1%,

Ti : 0.003 내지 0.05%,

Mg : 0.0003 내지 0.01%,

Ca : 0.0003 내지 0.01%,

Zr : 0.0003 내지 0.01% 중 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.

청구항 4

제2항에 있어서, 또한 상기 강재가, 질량%로,

Al : 0.003 내지 0.1%,

Ti : 0.003 내지 0.05%,

Mg : 0.0003 내지 0.01%,

Ca : 0.0003 내지 0.01%,

Zr : 0.0003 내지 0.01% 중 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 질화층의 두께가 1000 μ m 이하인 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 강재의 표면에 있어서의 압축 잔류 응력이 200MPa 이상인 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 강재의 인장 강도가 1300MPa 이상인 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.

청구항 9

질량%로,

C : 0.10 내지 0.55%,

Si : 0.01 내지 3%,

Mn : 0.1 내지 2%를 함유하고, 또한

V : 1.5% 이하 및 Mo : 3.0% 이하 중 1종 또는 2종을 함유하고, 또한 V와 Mo의 함유량이,

$V + 1/2Mo > 0.4\%$ 를 만족시키고, 또한

Cr : 0.05 내지 1.5%,

Nb : 0.001 내지 0.05%,

Cu : 0.01 내지 4%,

Ni : 0.01 내지 4% 및

B : 0.0001 내지 0.005% 중 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 잔량부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 조직이 템퍼링 마르텐사이트의 면적률이 85% 이상의 조직인 강재를 가공한 볼트이며,

상기 볼트의 표층에,

(a) 상기 볼트의 표면으로부터의 두께가 200 μ m 이상이고, 또한 질소 농도가 12.0질량% 이하이고, 상기 강재의 질소 농도보다 0.02질량% 이상 높은 질화층 및

(b) 상기 볼트의 표면으로부터의 깊이가 100 μ m 이상, 1000 μ m 이하이고, 또한 탄소 농도가 0.05질량% 이상이고, 상기 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하의 저탄소 영역이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 질화층 및 저탄소 영역의 존재에 의해, 볼트로 침입하는 수소량이 0.5ppm 이하이고, 또한 볼트의 한계 확산성 수소량이 2.00ppm 이상인 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트.

청구항 11

제9항에 있어서, 또한 상기 강재가, 질량%로,

Al : 0.003 내지 0.1%,

Ti : 0.003 내지 0.05%,

Mg : 0.0003 내지 0.01%,

Ca : 0.0003 내지 0.01%,

Zr : 0.0003 내지 0.01% 중 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트.

청구항 12

제10항에 있어서, 또한 상기 강재가, 질량%로,

Al : 0.003 내지 0.1%,

Ti : 0.003 내지 0.05%,

Mg : 0.0003 내지 0.01%,

Ca : 0.0003 내지 0.01%,

Zr : 0.0003 내지 0.01% 중 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트.

청구항 13

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 질화층의 두께가 1000 μ m 이하인 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트.

청구항 14

삭제

청구항 15

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 볼트의 표면에 있어서의 압축 잔류 응력이 200MPa 이상인 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트.

청구항 16

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 볼트의 인장 강도가 1300MPa 이상인 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트.

청구항 17

제1항, 제3항 또는 제4항 중 어느 한 항에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재의 제조 방법이며,

[1] 제1항, 제3항 또는 제4항 중 어느 한 항에 기재된 성분 조성의 강재를 Ac₃ 내지 950℃에서 가열하여, 강재의 표면으로부터 100 μ m 이상, 1000 μ m 이하의 깊이까지, 탄소 농도가 0.05질량% 이상이고, 상기 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하의 저탄소 영역을 형성하고, 계속해서 그대로 냉각하여, 강재 조직을 마르텐사이트의 면적률이 85% 이상의 조직으로 하고, 그 후

[2] 상기 강재에, 500℃ 초과, 650℃ 이하의 질화 처리를 실시하여, 상기 강재의 표층에, 질소 농도가 12.0질량% 이하이고, 상기 강재의 질소 농도보다도 0.02질량% 이상 높은, 상기 강재의 표면으로부터의 두께가 200 μ m 이상의 질화층을 형성하는 동시에, 강재 조직을 템퍼링 마르텐사이트의 면적률이 85% 이상의 조직으로 하는 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 질화층의 두께가 1000 μ m 이하인 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재의 제조 방법.

청구항 19

제9항, 제11항 또는 제12항 중 어느 한 항에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 볼트의 제조 방법이며,

[1] 제9항, 제11항 또는 제12항 중 어느 한 항에 기재된 성분 조성의 강재를 가공한 볼트를 Ac₃ 내지 950℃에서 가열하여, 볼트의 표면으로부터 100 μ m 이상, 1000 μ m 이하의 깊이까지, 탄소 농도가 0.05질량% 이상이고, 상기 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하의 저탄소 영역을 형성하고, 계속해서 그대로 냉각하여, 강재 조직을 마르텐사이트의 면적률이 85% 이상의 조직으로 하고, 그 후

[2] 상기 볼트에, 500℃ 초과, 650℃ 이하의 질화 처리를 실시하여, 상기 볼트의 표층에, 질소 농도가 12.0질량% 이하이고, 상기 강재의 질소 농도보다도 0.02질량% 이상 높은, 상기 볼트의 표면으로부터의 두께가 200 μ m 이상의 질화층을 형성하는 동시에, 강재를 템퍼링 마르텐사이트의 면적률이 85% 이상의 조직으로 하는 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 질화층의 두께가 1000 μ m 이하인 것을 특징으로 하는, 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 선재나 PC 강봉(프리스트레스트·콘크리트용 강봉) 등에 사용하는 고강도 강재, 특히 내지연 파괴 특성이 우수한 인장 강도 1300MPa 이상의 고강도 강재와 고강도 볼트 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 기계, 자동차, 교량, 건축 구조물에 다수 사용되고 있는 고강도강은, C량이 0.20 내지 0.35%의 중탄소강, 예를 들어 JIS G 4104, JIS G 4105에 규정되어 있는 SCr, SCM 등에 조질 처리를 실시한 것이다. 그러나 어느 강종에 있어서도, 인장 강도가 1300MPa를 초과하면, 지연 파괴가 일어날 위험성이 커진다.

[0003] 고강도강의 내지연 파괴 특성을 향상시키는 방법으로서, 강 조직을 베이나이트 조직으로 하는 방법, 또는 구오스테나이트 립을 미세화하는 방법이 유효하다.

[0004] 특허 문헌 1에는, 구오스테나이트 립을 미세화하여 내지연 파괴성을 향상시킨 강이 개시되고, 또한 특허 문헌 2 및 특허 문헌 3에는, 강 성분의 편석을 억제하여 내지연 파괴성을 향상시킨 강이 개시되어 있다. 그러나 구오스테나이트 립의 미세화나, 성분 편석의 억제로는, 내지연 파괴 특성을 대폭으로 개선하는 것은 어렵다.

[0005] 베이나이트 조직은, 내지연 파괴 특성의 향상에 기여하지만, 베이나이트 조직의 형성에는, 적절한 첨가 원소나 열처리가 필요해지므로, 강의 비용이 상승한다.

[0006] 특허 문헌 4 내지 특허 문헌 6에는, 면적률 80% 이상의 펄라이트 조직을 강선선 가공하여, 1200N/mm² 이상의 강도와 우수한 내지연 파괴성을 부여한, C 0.5 내지 1.0질량%의 고강도 볼트용의 선재가 개시되어 있다. 그러나 특허 문헌 4 내지 특허 문헌 6에 기재된 선재는, 선선 가공에 의해 비용이 높고, 또한 선 직경이 굵은 것의 제조가 곤란하다.

[0007] 특허 문헌 7에는, 단면 내부의 경도가 Hv550 이상의 오일 템퍼선을 사용하여, 냉간 코일링 후의 지연 파괴의 발생을 억제한 코일 스프링이 개시되어 있다. 그러나 질화 후의 제품 표층 경도가 Hv900 이상이고, 볼트나 PC 강봉과 같은 고부하 응력 하에서는 지연 파괴 특성이 낮아, 부식 환경이 보다 혹독해지면, 지연 파괴가 발생하는 문제가 있다.

[0008] 특허 문헌 8에는, 소요의 성분 조성의 강에 질화 처리를 실시한, 템퍼링 마르텐사이트 조직이 주체인 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재가 개시되어 있다. 특허 문헌 8에 개시된 고강도 강재는, 수소를 포함하는 부식

환경 하에서도 내지연 파괴 특성을 발현한다.

[0009] 그러나, 최근 부식 환경은 보다 혹독해져, 혹독한 부식 환경 하에서도, 우수한 내지연 파괴 특성을 발현하는 고강도 강재가 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 특허문헌1 :일본 특허 공고 소64-4566호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌2 :일본 특허 출원 공개 평3-243744호 공보
(특허문헌 0003) 특허문헌3 :일본 특허 출원 공개 평3-243745호 공보
(특허문헌 0004) 특허문헌4 :일본 특허 출원 공개 제2000-337332호 공보
(특허문헌 0005) 특허문헌5 :일본 특허 출원 공개 제2000-337333호 공보
(특허문헌 0006) 특허문헌6 :일본 특허 출원 공개 제2000-337334호 공보
(특허문헌 0007) 특허문헌7 :일본 특허 출원 공개 평10-251803호 공보
(특허문헌 0008) 특허문헌8 :일본 특허 출원 공개 제2009-299180호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이상, 설명한 바와 같이, 고강도 강재에 있어서, 종래의 방법으로 내지연 파괴 특성을 대폭으로 향상시키는 것에는 한계가 있다. 내지연 파괴 특성을 향상시키는 방법으로서, 강재 중에 미세한 석출물을 분산시키고, 석출물에 수소를 포착시키는 방법이 있다. 그러나 이 방법을 채용해도, 외부로부터 진입하는 수소의 양이 많은 경우, 지연 파괴를 효과적으로 억제하는 것은 어렵다.

[0012] 본 발명은, 상기 현상을 감안하여, 혹독한 부식 환경 하에서도, 우수한 내지연 파괴 특성을 발현하는 고강도 강재(선재, PC 강봉)와 고강도 볼트 및 그들을 저렴하게 제조하는 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하는 방법에 대해 예의 연구하였다. 그 결과, (a) 강재에, 수소를 포착하는 석출물을 형성하는 V 및 / 또는 Mo를 소정량 함유시키고, (b) 탈탄 처리 및 질화 처리에 의해, 강재의 표층에, (b1) 저탄소 영역을 형성하여, 경화를 억제하고, 또한 (b2) 질화층을 형성하여, 수소의 침입을 저지하면, 내지연 파괴 특성이 현저하게 향상되는 것이 관명되었다.

[0014] 본 발명은, 상기 지식에 기초하여 이루어진 것으로, 그 요지는 이하와 같다.

[0015] (1) 질량%로, C : 0.10 내지 0.55%, Si : 0.01 내지 3%, Mn : 0.1 내지 2%를 함유하고, 또한 V : 1.5% 이하 및 Mo : 3.0% 이하 중 1종 또는 2종을 함유하고, 또한 V와 Mo의 함유량이, $V+1/2Mo > 0.4\%$ 를 만족시키고, 또한 Cr : 0.05 내지 1.5%, Nb : 0.001 내지 0.05%, Cu : 0.01 내지 4%, Ni : 0.01 내지 4% 및 B : 0.0001 내지 0.005% 중 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 잔량부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 조직이 템퍼링 마르텐사이트 주체의 조직인 강재이며, 상기 강재의 표층에,

[0016] (a) 상기 강재의 표면으로부터의 두께가 $200\mu\text{m}$ 이상이고, 또한 질소 농도가 12.0질량% 이하이고, 상기 강재의 질소 농도보다 0.02질량% 이상 높은 질화층 및

[0017] (b) 상기 강재의 표면으로부터의 깊이가 $100\mu\text{m}$ 이상, $1000\mu\text{m}$ 이하이고, 또한 탄소 농도가 0.05질량% 이상이고, 상기 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하의 저탄소 영역이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.

[0018] (2) 상기 질화층 및 저탄소 영역의 존재에 의해, 강재에 침입하는 수소량이 0.5ppm 이하이고, 또한 강재의 한계

확산성 수소량이 2.00ppm 이상인 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.

- [0019] (3) 또한, 상기 강재가, 질량%로, Al : 0.003 내지 0.1%, Ti : 0.003 내지 0.05%, Mg : 0.0003 내지 0.01%, Ca : 0.0003 내지 0.01%, Zr : 0.0003 내지 0.01% 중 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.
- [0020] (4) 상기 질화층의 두께가 1000 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.
- [0021] (5) 상기 템퍼링 마르텐사이트의 면적률이 85% 이상인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.
- [0022] (6) 상기 강재의 표면에 있어서의 압축 잔류 응력이 200MPa 이상인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.
- [0023] (7) 상기 강재의 인장 강도가 1300MPa 이상인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재.
- [0024] (8) 질량%로, C : 0.10 내지 0.55%, Si : 0.01 내지 3%, Mn : 0.1 내지 2%를 함유하고, 또한 V : 1.5% 이하 및 Mo : 3.0% 이하 중 1종 또는 2종을 함유하고, 또한 V와 Mo의 함유량이, $V+1/2Mo > 0.4\%$ 를 만족시키고, 또한 Cr : 0.05 내지 1.5%, Nb : 0.001 내지 0.05%, Cu : 0.01 내지 4%, Ni : 0.01 내지 4% 및 B : 0.0001 내지 0.005% 중 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 잔량부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 조직이 템퍼링 마르텐사이트 주체의 조직인 강재를 가공한 볼트이며, 상기 볼트의 표층에,
- [0025] (a) 상기 볼트의 표면으로부터의 두께가 200 μ m 이상이고, 또한 질소 농도가 12.0질량% 이하이고, 상기 강재의 질소 농도보다 0.02질량% 이상 높은 질화층 및
- [0026] (b) 상기 볼트의 표면으로부터의 깊이가 100 μ m 이상, 1000 μ m 이하이고, 또한 탄소 농도가 0.05질량% 이상이고, 상기 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하의 저탄소 영역이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트.
- [0027] (9) 상기 질화층 및 저탄소 영역의 존재에 의해, 볼트로 침입하는 수소량이 0.5ppm 이하이고, 또한 볼트의 한계 확산성 수소량이 2.00ppm 이상인 것을 특징으로 하는 상기 (8)에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트.
- [0028] (10) 또한, 상기 강재가, 질량%로, Al : 0.003 내지 0.1%, Ti : 0.003 내지 0.05%, Mg : 0.0003 내지 0.01%, Ca : 0.0003 내지 0.01%, Zr : 0.0003 내지 0.01% 중 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (8) 또는 (9)에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트.
- [0029] (11) 상기 볼트의 질화층의 두께가 1000 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 상기 (8) 내지 (10) 중 어느 하나에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트.
- [0030] (12) 상기 템퍼링 마르텐사이트의 면적률이 85% 이상인 것을 특징으로 하는 상기 (8) 내지 (11) 중 어느 하나에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트.
- [0031] (13) 상기 볼트의 표면에 있어서의 압축 잔류 응력이 200MPa 이상인 것을 특징으로 하는 상기 (8) 내지 (12) 중 어느 하나에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트.
- [0032] (14) 상기 볼트의 인장 강도가 1300MPa 이상인 것을 특징으로 하는 상기 (8) 내지 (13) 중 어느 하나에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트.
- [0033] (15) 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재의 제조 방법이며,
- [0034] [1] 상기 (1) 또는 (3)에 기재된 성분 조성의 강재를 가열하여, 강재의 표면으로부터 100 μ m 이상, 1000 μ m 이하의 깊이까지, 탄소 농도가 0.05질량% 이상이고, 상기 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하의 저탄소 영역을 형성하고, 계속해서 그대로 냉각하여, 강재 조직을 마르텐사이트 주체의 조직으로 하고, 그 후
- [0035] [2] 상기 강재에, 500℃ 초과, 650℃ 이하의 질화 처리를 실시하여, 상기 강재의 표층에, 질소 농도가 12.0질량% 이하이고, 상기 강재의 질소 농도보다도 0.02질량% 이상 높은, 상기 강재의 표면으로부터의 두께가 200 μ m 이상의 질화층을 형성하는 동시에, 강재 조직을 템퍼링 마르텐사이트 주체의 조직으로 하는 것을 특징으로 하는

내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재의 제조 방법.

- [0036] (16) 상기 질화층의 두께가 $1000\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 상기 (15)에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 강재의 제조 방법.
- [0037] (17) 상기 (8) 내지 (14) 중 어느 하나에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 볼트의 제조 방법이며,
- [0038] [1] 상기 (8) 또는 (10)에 기재된 성분 조성의 강재를 가공한 볼트를 가열하여, 볼트의 표면으로부터 $100\mu\text{m}$ 이상, $1000\mu\text{m}$ 이하의 깊이까지, 탄소 농도가 0.05질량% 이상이고, 상기 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하의 저탄소 영역을 형성하고, 계속해서 그대로 냉각하여, 강재 조직을 마르텐사이트 주체의 조직으로 하고, 그 후
- [0039] [2] 상기 볼트에, 500°C 초과, 650°C 이하의 질화 처리를 실시하여, 상기 볼트의 표층에, 질소 농도가 12.0질량% 이하이고, 상기 강재의 질소 농도보다도 0.02질량% 이상 높은, 상기 볼트의 표면으로부터의 두께가 $200\mu\text{m}$ 이상의 질화층을 형성하는 동시에, 강재를 템퍼링 마르텐사이트 주체의 조직으로 하는 것을 특징으로 하는 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트의 제조 방법.
- [0040] (18) 상기 질화층의 두께가 $1000\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 상기 (17)에 기재된 내지연 파괴 특성이 우수한 고강도 볼트의 제조 방법.

발명의 효과

- [0041] 본 발명에 따르면, 혹독한 부식 환경에 있어서도 우수한 내지연 파괴 특성을 발현하는 고강도 강재(선재, PC 강봉) 및 고강도 볼트와, 그들을 저렴하게 제조할 수 있는 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1a는 승온법에 의한 수소 분석으로 얻어지는 수소 방출 속도 곡선을 모식적으로 나타내는 도면이다.
- 도 1b는 강재의 정하중 지연 파괴 시험으로 얻어지는 파단 시간과 확산성 수소량의 관계를 모식적으로 나타내는 도면이다.
- 도 2는 에너지 분산형 형광 X선 분석 장치(EDX)에서 얻은 탄소 농도 곡선으로부터, 저탄소 영역의 깊이(두께)를 구하는 방법을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 에너지 분산형 형광 X선 분석 장치(EDX)에서 얻은 질소 농도 곡선으로부터, 질화층의 두께(깊이)를 구하는 방법을 나타내는 도면이다.
- 도 4는 강재의 지연 파괴 시험에 사용하는 시험편을 도시하는 도면이다.
- 도 5는 지연 파괴 시험기의 형태를 도시하는 도면이다.
- 도 6은 부식 촉진 시험에 있어서의 온도 및 습도와 시간의 관계를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 강 중의 수소가 지연 파괴에 관여하고 있는 것이 알려져 있다. 또한, 강으로의 수소의 침입은, 실환경에서의 부식에 수반하여 일어나고, 강 중에 침입한 확산성 수소는, 인장 응력의 집중부에 집적되어, 지연 파괴가 발생한다.
- [0044] 도 1a에, 승온법에 의한 수소 분석으로 얻어지는 수소 방출 속도 곡선을 모식적으로 나타낸다. 도 1a에 나타낸 바와 같이, 확산성 수소의 방출량은, 100°C 부근에서 피크에 도달한다.
- [0045] 본 발명에서는, 시료를 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 로 승온하여, 실온으로부터 400°C 까지의 사이에 방출된 수소량의 적산값을, 확산성 수소량이라고 정의한다. 또한, 방출 수소량은, 가스 크로마토그래프로 측정할 수 있다.
- [0046] 본 발명에서는, 지연 파괴가 발생하는 최소의 확산성 수소량을 한계 확산성 수소량이라 한다. 한계 확산성 수소량은, 강의 종류에 따라 다르다.
- [0047] 도 1b에, 강재의 정하중 지연 파괴 시험으로 얻어지는 파단 시간과 확산성 수소량의 관계를 모식적으로 나타낸다. 도 1b에 나타낸 바와 같이, 확산성 수소량이 많으면 파단 시간은 짧고, 확산성 수소량이 적으면 파단 시간은 길다.

- [0048] 즉, 확산성 수소량이 적으면 지연 파괴는 발생하지 않고, 확산성 수소량이 많으면 지연 파괴가 발생한다. 본 발명에서는, 강재의 정하중 지연 파괴 시험을 행하여, 도 1b에 나타난 바와 같이, 100시간 이상 파단되지 않았던 확산성 수소량의 최대값을 한계 확산성 수소량이라고 하였다.
- [0049] 침입 수소량과 한계 확산성 수소량을 비교하여, 침입 수소량보다도 한계 확산성 수소량이 많으면, 지연 파괴는 발생하지 않고, 반대로 침입 수소량보다도 한계 확산성 수소량이 적으면, 지연 파괴가 발생한다. 따라서 한계 확산성 수소량이 많을수록, 지연 파괴의 발생이 억제된다.
- [0050] 그러나 부식 환경으로부터 강재로 침입하는 수소의 양이, 한계 확산성 수소량을 초과하면, 지연 파괴가 발생한다.
- [0051] 따라서 지연 파괴의 발생을 방지하기 위해서는, 강재로의 수소의 침입을 억제하는 것이 유효하다. 예를 들어, 질화 처리에 의해 강재 표면에 질화층을 형성하면, 부식에 의한 침입 수소량이 억제되므로, 내지연 파괴 특성이 향상된다.
- [0052] 그러나 강재 표면에 질화층을 형성하면, 표층의 경화에 의해, 한계 확산성 수소량이 감소하여, 내지연 파괴 특성은 향상되지 않는다. 따라서 본 발명자들은, 한계 확산성 수소량을 증대시키기 위해, 강재에 침입한 수소를 미세 석출물로 포착하여 무해화하는 것을 전제로, 강재의 성분 조성에 대해 검토하였다.
- [0053] 그 결과, 본 발명자들은, 적정량의 V 및 Mo 중 1종 또는 2종을 함유시키고, 강재 중에 V이나 Mo의 탄화물, 질화물 및 / 또는 탄질화물로 이루어지는 미세 석출물을 석출시키면, 한계 확산성 수소량을 증대시킬 수 있는 것을 확인하였다.
- [0054] 그러나, 한편 강재 중에 V 및 Mo 중 한쪽 또는 양쪽을 함유시켜도, 내지연 파괴 특성의 향상이 충분히 얻어지지 않는 경우가 있는 것도 확인하였다.
- [0055] 따라서 본 발명자들은, 미세 석출물의 결정 형태와, 한계 확산성 수소량 및 침입 수소량의 관계에 착안하여, 예의 검토를 거듭한 결과, 다음의 것이 판명되었다.
- [0056] 육방정의 Mo의 탄화물, 질화물 및 탄질화물은, 한계 확산성 수소량을 증대시키는 효과가, 침입 수소량을 증대시키는 효과보다도 크기 때문에, 내지연 파괴 특성의 향상에 크게 기여하지만, NaCl형 결정의 V의 탄화물, 질화물 및 탄질화물과 비교하여, 미세 석출에 의한 강도 향상 효과가 작다.
- [0057] 한편, NaCl형 결정의 V의 탄화물, 질화물 및 탄질화물은, 미세 석출에 의한 강도 향상 효과가 우수하다. 그러나 NaCl형 결정의 V의 탄화물, 질화물 및 탄질화물은, 한계 확산성 수소량을 증대시키는 한편, 침입 수소량도 증대하므로, 내지연 파괴 특성의 향상 효과는, 육방정의 Mo의 탄화물, 질화물 및 탄질화물과 비교하여 작다.
- [0058] 즉, 강재에 있어서, 소요의 강도를 확보하고, 또한 우수한 내지연 파괴 특성을 확보하기 위해서는, Mo과 V의 함유량을 적정하게 설정하는 것이 필요하다.
- [0059] 따라서 본 발명자들은, Mo과 V의 함유량을 적정하게 설정하기 위해 예의 검토하였다. 그 결과, V : 1.5질량% 이하, Mo : 3.0질량% 이하 중 1종 또는 2종을 함유하고, 또한 V와 Mo의 함유량(질량%)이, $V + 1/2Mo > 0.4$ 질량%를 만족시키면, 한계 확산성 수소량을 증대시켜, 우수한 내지연 파괴 특성이 얻어지는 것이 판명되었다.
- [0060] 또한, 본 발명자들은, 질화층의 경도를 내려, 내지연 파괴성을 향상시키는 것을 검토하여, 표면에 탈탄 처리를 실시하고, 또한 질화 처리를 실시한 강재의 부식 촉진 시험 및 폭로 시험을 행하여, 강재의 수소 침입 특성 및 내지연 파괴 특성을 조사하였다.
- [0061] 그 결과, 소정의 성분 조성 및 조직을 갖는 강재의 표면에, 소정의 질소 농도 및 두께의 질화층을 형성하고, 또한 강재 표면에, 소정의 탄소 농도 및 깊이의 저탄소 영역을 형성하면, 강재 표면에 질화층만을 형성한 경우와 비교하여, 내지연 파괴 특성이 현저하게 향상되는 것이 판명되었다.
- [0062] 이것은, [1] 강재 표면에 형성한 저탄소 영역에 질화층을 형성함으로써, 질화층 단독의 경우보다도, 침입 수소량이 억제된 것과, [2] 강재 표면에 저탄소 영역을 형성함으로써, 표층의 과잉의 경화가 억제되어, 한계 확산성 수소량이 증대한 것의 상승 효과에 의한 것이라고 생각된다.
- [0063] 기본적으로는, 소정의 성분 조성 및 조직의 강재의 표층에, (a) 강재 표면으로부터 200 μ m 이상의 두께이고, 질소 농도가 12.0질량% 이하이고, 강재보다 0.02질량% 이상 높은 질화층을 형성하고, 또한 (b) 강재 표면으로부터 100 μ m 이상, 1000 μ m의 깊이이고, 탄소 농도가 0.05질량% 이상이고, 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하의 저탄

소 영역을 형성하면, 강재의 한계 확산성 수소량을 증대시키고, 또한 침입 수소량을 저감시킬 수 있는 것이 판명되었다.

[0064] 또한, 본 발명자들은, 질화 처리 시의 가열·급냉에 의해, 강재 표면에 압축 잔류 응력이 발생하여, 내지연 파괴 특성이 향상되는 것을 발견하였다. 특히, 가공에 의해 표층에 변형이 도입되는 고강도 볼트의 경우, 질화층의 생성이 촉진되고, 또한 질소 농도가 높아지므로, 내지연 파괴 특성의 향상이 현저하다.

[0065] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다.

[0066] 본 발명의 고강도 강재 및 고강도 볼트는, 소정의 성분 조성으로 이루어지고, 그 표면에 질화층과 저탄소 영역이 동시에 존재하는 것이다.

[0067] 즉, 본 발명의 고강도 강재 및 고강도 볼트의 표층에는, 질소 농도가 12.0질량% 이하이고, 강재의 질소 농도보다도 0.02질량% 이상 높고, 탄소 농도가 0.05질량% 이상이고, 강재의 0.9배 이하의 영역(저탄소 질화층)이 존재한다.

[0068] 질화층의 두께가 저탄소 영역의 두께보다도 두꺼운 경우, 저탄소 영역보다 깊은 곳의 탄소 농도는, 강재의 탄소 농도와 동등하고, 질소 농도는 강재의 질소 농도보다도 높다.

[0069] 한편, 저탄소 영역의 두께가 질화층의 두께보다도 두꺼운 경우, 질화층 아래에, 탄소 농도가 0.05질량% 이상이고, 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하이고, 그 외의 원소의 함유량은 강재와 동등한 저탄소 영역이 존재하게 된다.

[0070] 우선, 저탄소 영역에 대해 설명한다. 본 발명에 있어서, 저탄소 영역은 탄소 농도가 0.05질량% 이상이고, 고강도 강재 또는 고강도 볼트의 탄소 농도의 0.9배 이하의 영역이다.

[0071] 본 발명의 고강도 강재 및 고강도 볼트에 있어서는, 강재 표면으로부터 100 μ m 이상, 1000 μ m의 깊이까지 저탄소 영역을 형성한다.

[0072] 저탄소 영역의 깊이 및 탄소 농도는, 저탄소 영역을 형성하는 열처리 시의 가열 분위기, 가열 온도 및 보유 지지 시간에 의해 조정한다. 예를 들어, 가열 분위기의 탄소 포텐셜이 낮고, 가열 온도가 높고, 보유 지지 시간이 길면, 저탄소 영역이 깊어지고, 저탄소 영역의 탄소 농도가 저해된다.

[0073] 저탄소 영역의 탄소 농도가 0.05질량% 미만이면, 강재의 탄소 농도가 하한 0.10질량%의 절반 이하로 되어, 저탄소 영역에서 소정의 강도 및 경도를 확보할 수 없다. 저탄소 영역의 탄소 농도가, 강재의 탄소 농도의 0.9배를 초과하면, 강재의 탄소 농도와 대략 동등해져, 저탄소 영역의 존재 효과가 약해져버린다.

[0074] 그로 인해, 본 발명에서는, 저탄소 영역을, 탄소 농도가 0.05질량% 이상이고, 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하의 영역으로 정하였다.

[0075] 저탄소 영역의 탄소 농도가, 0.05질량% 이상이고, 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하이면, 질화층의 형성에 의한 표층 경도의 증가량을 저감시킬 수 있다. 그 결과, 강재의 표층의 경도는, 강재의 경도와 동등하거나, 또는 강재의 경도보다도 낮아져, 한계 확산성 수소량의 감소를 저지할 수 있다.

[0076] 저탄소 영역의 깊이(두께)는, 상기 효과가 얻어지도록, 강재 또는 볼트의 표면으로부터 100 μ m 이상의 깊이(두께)로 하였다. 저탄소 영역의 깊이(두께)는 깊을수록(두꺼울수록) 바람직하지만, 1000 μ m를 초과하면, 강재 전체 또는 볼트 전체의 강도가 저하되므로, 저탄소 영역의 깊이(두께)는 1000 μ m를 상한으로 한다.

[0077] 다음에, 질화층에 대해 설명한다. 본 발명에 있어서, 질화층은 질소 농도가 12.0질량% 이하이고, 강재 또는 볼트의 질소 농도보다 0.02질량% 이상 높은 영역이다. 그리고 질화층은 강재 또는 볼트의 표면으로부터 200 μ m 이상의 두께로 형성되어 있다.

[0078] 질화층의 두께 및 질소 농도는, 질화 처리 시의 가열 분위기, 가열 온도 및 유지 시간에 의해 조정할 수 있다. 예를 들어, 가열 분위기 중의 암모니아나 질소의 농도가 높고, 가열 온도가 높고, 유지 시간이 길면, 질화층은 두꺼워지고, 질화층의 질소 농도는 높아진다.

[0079] 질화층의 질소 농도가, 강재의 질소 농도보다 높으면, 부식 환경으로부터 강재로 침입하는 수소량을 저감시킬 수 있지만, 질화층의 질소 농도와 강재의 질소 농도의 차가 0.02질량% 미만이면, 침입 수소량을 저감시키는 효과가 충분히 얻어지지 않는다. 그로 인해, 질화층의 질소 농도를 강재의 질소 농도보다 0.02질량% 이상 높은 농도로 하였다.

- [0080] 한편, 질소 농도가 12.0질량%를 초과하면, 질화층의 경도가 과도하게 상승하여 무르게 되므로, 12.0질량%를 상한으로 하였다.
- [0081] 강재 표면에, 질소 농도가 12.0질량% 이하이고, 또한 강재의 질소 농도보다 0.02질량% 이상 높고, 또한 표면으로부터 200 μ m 이상의 깊이로 질화층이 형성되어 있으면, 부식 환경으로부터 강재로 침입하는 수소량이 대폭으로 감소한다.
- [0082] 질화층은, 상기 효과가 얻어지도록, 강재 또는 볼트의 표면으로부터 200 μ m 이상의 두께(깊이)로 한정하였다. 질화층의 두께의 상한은, 특별히 규정하지 않지만, 1000 μ m를 초과하면, 생산성이 저하되고, 비용의 상승을 초래하므로, 1000 μ m 이하가 바람직하다.
- [0083] 본 발명의 고강도 강재 또는 고강도 볼트에 형성한 저탄소 영역의 깊이(두께)는, 강재 또는 볼트의 표면으로부터의 탄소 농도 곡선으로부터 구할 수 있다.
- [0084] 표층에 저탄소 영역 및 질화층을 갖는 강재 또는 볼트의 단면을 연마하고, 에너지 분산형 형광 X선 분석 장치(이하 「EDX」라고 하는 경우가 있음), 또는 파장 분산형 형광 X선 분석 장치(이하 「WDS」라고 하는 경우가 있음)에서 선 분석하여, 표면으로부터 깊이 방향의 탄소 농도를 측정한다.
- [0085] 도 2에 EDX에서 얻은 탄소 농도 곡선으로부터, 저탄소 영역의 깊이(두께)를 구하는 방법을 나타낸다. 즉, 도 2는 EDX를 사용하여, 표면으로부터 깊이 방향의 탄소 농도를 측정하여 얻은, 강재 표면으로부터의 거리와 탄소 농도의 관계를 나타내는 도면이다.
- [0086] 도 2에 나타난 바와 같이, 강재 표면으로부터의 거리(깊이)가 길어지는 것에 수반하여, 탄소 농도가 증가한다. 이것은, 탈탄 처리에 의해, 강재 표층에 저탄소 영역이 형성되어 있기 때문이다.
- [0087] 탈탄 처리의 영향을 받고 있지 않은 영역에서는, 탄소 농도는 대략 일정[평균 탄소 농도(a)]하다. 평균 탄소 농도(a)는, 탈탄 처리의 영향을 받고 있지 않은 영역의 탄소 농도로, 탈탄 처리 전의 강재의 탄소량과 동등하다.
- [0088] 따라서 본 발명에서는, 강재의 탄소 농도의 화학 분석값을, 저탄소 영역의 깊이를 구할 때의 기준값으로 한다.
- [0089] 도 2에 나타난 바와 같이, 강재 표면으로부터 소요의 깊이까지의 탄소 농도가, 평균 탄소 농도(a)의 10%($a \times 0.1$) 이상 낮게 되어 있는 범위(강재의 탄소 농도의 0.9배 이하의 범위)를 판별하여, 그 범위의 깊이 방향의 경계의 강재 표면으로부터의 거리(깊이)를 구함으로써, 저탄소 영역의 깊이(두께)를 평가할 수 있다.
- [0090] 질화층의 두께(깊이)는, 저탄소 영역과 마찬가지로, 강재 또는 볼트의 표면으로부터의 질소 농도의 변화로부터 구할 수 있다. 구체적으로는, 표층에 저탄소 영역 및 질화층을 갖는 강재 또는 볼트의 단면을 연마하고, EDX 또는 WDS에서 선 분석하여, 표면으로부터 깊이 방향의 질소 농도를 측정한다.
- [0091] 도 3에 에너지 분산형 형광 X선 분석 장치(EDX)에서 얻은 질소 농도 곡선으로부터, 질화층의 두께(깊이)를 구하는 방법을 나타낸다. 즉, 도 3은 EDX를 사용하여 표면으로부터 깊이 방향의 질소 농도를 측정하여 얻은, 강재 표면으로부터의 거리와 질소 농도의 관계를 나타내는 도면이다.
- [0092] 강재 표면으로부터의 거리(깊이)가 길어지는 것에 수반하여, 질소 농도가 감소하지만, 질화 처리의 영향을 받고 있지 않은 영역에서, 탄소 농도는 대략 일정(평균 질소 농도)하다.
- [0093] 평균 질소 농도는, 질화 처리의 영향을 받고 있지 않은 범위의 질소 농도로, 질화 처리 전의 강재의 질소량과 동등하다. 따라서 본 발명에서는, 강재의 질소 농도의 화학 분석값을, 질화층의 두께를 구할 때의 기준값으로 한다.
- [0094] 도 3에 나타난 바와 같이, 강재 표면으로부터 소요의 깊이까지의 질소 농도가, 평균 질소 농도의 0.02질량% 이상 높게 되어 있는 범위를 판별하여, 그 범위의 깊이 방향의 경계의 강재 표면으로부터의 거리(깊이)를 구함으로써, 질화층의 두께(깊이)를 평가할 수 있다.
- [0095] 저탄소 영역의 깊이 및 질화층의 두께는, 강재 또는 볼트의 단면에 있어서, 임의의 5개소에서 측정한 값을 단순히 평균하여 구한다.
- [0096] 또한, 강재의 탄소 농도 및 질소 농도는, 저탄소 영역 및 질화층의 깊이보다도 충분히 깊은 위치, 예를 들어 표면으로부터 2000 μ m 이상의 깊이의 위치의 탄소 농도 및 질소 농도를 측정하여 구해도 된다. 또한, 강재 또는 볼트의 표면으로부터 2000 μ m 이상의 깊이의 위치로부터 분석 시료를 채취하고, 화학 분석하여 구해도 된다.

- [0097] 본 발명의 고강도 강재에 있어서는, 전술한 바와 같이, (1) 강재 표면에 형성한 저탄소 영역에 질화층을 형성한 것에 의해, 침입 수소량이 억제된 것과, (2) 강재 표면에 저탄소 영역을 형성한 것에 의해, 한계 확산성 수소량이 증대한 것의 상승 효과로, 내지연 파괴 특성이 현저하게 향상된다.
- [0098] 본 발명자들의 조사에 따르면, 강재의 표층에 질화층과 저탄소 영역이 공존함으로써, 강재에 침입하는 수소량을 0.5ppm 이하로 억제하고, 또한 강재의 한계 확산성 수소량을 2.00ppm 이상으로 높일 수 있다.
- [0099] 다음에, 강재의 성분 조성을 한정하는 이유에 대해 설명한다. 이하, 성분 조성에 관한 %는, 질량%를 의미한다.
- [0100] C : C는 강재의 강도를 확보하기 위해 필수적인 원소이다. 0.10% 미만이면 소요의 강도가 얻어지지 않고, 0.55%를 초과하면 연성, 인성이 저하되는 동시에, 내지연 파괴 특성도 저하되므로, C는 0.10 내지 0.55%로 하였다.
- [0101] Si : Si는 고용 강화에 의해 강도를 높이는 원소이다. 0.01% 미만이면 첨가 효과가 불충분하고, 3%를 초과하면 효과가 포화되므로, Si는 0.01 내지 3%로 하였다.
- [0102] Mn : Mn은 탈산과 탈황을 위한 것일 뿐만 아니라, 마르텐사이트 조직을 얻기 위해, 펄라이트 조직이나, 베이나이트 조직의 변태 온도를 내려 켈칭성을 높이는 원소이다. 0.1% 미만이면 첨가 효과가 불충분하고, 2%를 초과하면 오스테나이트 가열 시에 입계에 편석되어, 입계를 취화시키는 동시에, 내지연 파괴 특성을 열화시키므로, Mn은 0.1 내지 2%로 하였다.
- [0103] 본 발명의 고강도 강재 또는 고강도 볼트는, 내지연 파괴 특성의 향상을 위해 V 및 Mo 중 1종 또는 2종을 함유한다.
- [0104] V : V은 강재 중에, 탄화물, 질화물 및 / 또는 탄질화물의 미세 석출물을 석출시키는 원소이다. 이 미세 석출물은, 강재에 침입한 수소를 포착하여 무해화하여, 한계 확산성 수소량을 증대시키는 작용을 이룬다. 또한, 미세 석출물은 강재의 강도 향상에 기여한다.
- [0105] 또한, V은 펄라이트 조직이나, 베이나이트 조직의 변태 온도를 내려, 켈칭성을 높이는 동시에, 템퍼링 처리 시의 연화 저항을 높여, 강도의 향상에 기여하는 원소이다.
- [0106] V이 1.5%를 초과하면, 석출 강화를 위한 용체화 온도가 높아지고, 또한 수소를 포착하는 힘도 포화되므로, 1.5% 이하로 하였다. V이 0.05% 미만이면, 미세 석출물의 석출에 의한 강도 향상 효과가 충분히 얻어지지 않으므로, 0.05% 이상이 바람직하다.
- [0107] Mo : Mo은 강재 중에, 탄화물, 질화물 및 / 또는 탄질화물의 미세 석출물을 석출시키는 원소이다. 이 미세 석출물은, 강재에 침입한 수소를 포착하여 무해화하여, 한계 확산성 수소량을 증대시키는 작용을 이룬다. 또한, 미세 석출물은 강재의 강도 향상에 기여하는 동시에, 한계 확산성 수소량을 증대시켜, 내지연 파괴 특성의 향상에 기여한다.
- [0108] 또한, Mo은 펄라이트 조직이나, 베이나이트 조직의 변태 온도를 내려, 켈칭성을 높이는 동시에, 템퍼링 처리 시의 연화 저항을 높여, 강도의 향상에 기여하는 원소이다.
- [0109] Mo이 3.0%를 초과하면, 석출 강화를 위한 용체화 온도가 높아지고, 또한 수소를 포착하는 힘도 포화되므로, 3.0% 이하로 하였다. Mo이 0.4% 미만이면, 미세 석출물의 석출에 의해, 한계 확산성 수소량을 증대시키는 효과가 충분히 얻어지지 않으므로, 0.4% 이상으로 하였다.
- [0110] $V + 1/2Mo$: 본 발명에 있어서, Mo과 V은, $V + 1/2Mo > 0.4\%$ 를 만족시킬 필요가 있다. V와 Mo이 상기 식을 만족시키면, 한계 확산성 수소량뿐만 아니라 침입 수소량도 증대시키는 V량이, Mo량에 대해 상대적으로 적어지므로, 한계 확산성 수소량이 증대하여, 우수한 내지연 파괴 특성이 얻어진다.
- [0111] 본 발명의 고강도 강재 또는 고강도 볼트는, 강도의 향상을 목적으로, 우수한 내지연 파괴 특성을 저해하지 않는 범위에서, Cr, Nb, Cu, Ni 및 B 중 1종 또는 2종 이상을 더 함유해도 된다.
- [0112] Cr : Cr은 펄라이트 조직이나, 베이나이트 조직의 변태 온도를 내려 켈칭성을 높이고, 또한 템퍼링 처리 시의 연화 저항을 높여, 강도의 향상에 기여하는 원소이다. 0.05% 미만에서는 첨가 효과가 충분히 얻어지지 않고, 1.5%를 초과하면 인성의 열화를 초래하므로, Cr은 0.05 내지 1.5%로 하였다.
- [0113] Nb : Nb는 Cr과 마찬가지로, 켈칭성 및 템퍼링 연화 저항을 높여, 강도의 향상에 기여하는 원소이다. 0.001%

미만에서는 첨가 효과가 충분히 얻어지지 않고, 0.05%를 초과하면 첨가 효과가 포화되므로, Nb는 0.001 내지 0.05%로 하였다.

[0114] Cu : Cu는 켈칭성의 향상, 템퍼링 연화 저항의 증대 및 석출 효과에 의한 강도 향상에 기여하는 원소이다. 0.01% 미만에서는 첨가 효과가 충분히 얻어지지 않고, 4%를 초과하면 입계 취화가 일어나 내지연 파괴 특성이 열화되므로, Cu는 0.01 내지 4%로 하였다.

[0115] Ni : Ni은 켈칭성을 높이고, 고강도화에 수반하여 저하되는 연성이나 인성의 개선에 유효한 원소이다. 0.01% 미만이면 첨가 효과가 충분히 얻어지지 않고, 4%를 초과하면 첨가 효과가 포화되므로, Ni은 0.01 내지 4%로 하였다.

[0116] B : B는 입계 파괴를 억제하여, 내지연 파괴 특성의 향상에 유효한 원소이다. 또한, B는 오스테나이트 입계에 편석되어, 켈칭성을 현저하게 높이는 원소이다. 0.0001% 미만이면 첨가 효과가 충분히 얻어지지 않고, 0.005%를 초과하면 입계에 B탄화물이나 Fe탄화물이 생성되어, 입계 취화가 일어나 내지연 파괴 특성이 저하되므로, B는 0.0001 내지 0.005%로 하였다.

[0117] 본 발명의 고강도 강재 및 고강도 볼트는, 조직의 미세화를 목적으로, 우수한 내지연 파괴 특성을 저해하지 않는 범위에서, Al, Ti, Mg, Ca 및 Zr 중 1종 또는 2종 이상을 더 함유해도 된다.

[0118] Al : Al은 산화물이나 질화물을 형성하여, 오스테나이트 립의 조대화를 방지하고, 내지연 파괴 특성의 열화를 억제하는 원소이다. 0.003% 미만에서는 첨가 효과가 불충분하고, 0.1%를 초과하면 첨가 효과가 포화되므로, Al은 0.003 내지 0.1%가 바람직하다.

[0119] Ti : Ti도 Al과 마찬가지로, 산화물이나 질화물을 형성하여, 오스테나이트 립의 조대화를 방지하고, 내지연 파괴 특성의 열화를 억제하는 원소이다. 0.003% 미만에서는 첨가 효과가 불충분하고, 0.05%를 초과하면 Ti탄질 화물이, 압연이나 가공 시, 또는 열처리의 가열 시에 조대화되어, 인성이 저하되므로, Ti은 0.003 내지 0.05%가 바람직하다.

[0120] Mg : Mg은 탈산이나 탈황 효과를 갖고, 또한 Mg산화물이나 Mg황화물, Mg-Al, Mg-Ti, Mg-Al-Ti의 복합 산화물이나 복합 황화물 등을 형성하여, 오스테나이트 립의 조대화를 방지하고, 내지연 파괴 특성의 열화를 억제하는 원소이다. 0.0003% 미만이면 첨가 효과가 불충분하고, 0.01%를 초과하면 첨가 효과가 포화되므로, Mg은 0.0003 내지 0.01%가 바람직하다.

[0121] Ca : Ca은 탈산이나 탈황 효과를 갖고, 또한 Ca산화물이나 Ca황화물, Al, Ti, Mg의 복합 산화물이나 복합 황화물 등을 형성하여, 오스테나이트 립의 조대화를 방지하고, 내지연 파괴 특성의 열화를 억제하는 원소이다. 0.0003% 미만에서는 첨가 효과가 불충분하고, 0.01%를 초과하면 첨가 효과가 포화되므로, Ca은 0.0003 내지 0.01%가 바람직하다.

[0122] Zr : Zr은 Zr산화물이나 Zr황화물, Al, Ti, Mg, Zr의 복합 산화물이나 복합 황화물 등을 형성하여, 오스테나이트 립의 조대화를 방지하고, 내지연 파괴 특성의 열화를 억제하는 원소이다. 0.0003% 미만에서는 첨가 효과가 불충분하고, 0.01%를 초과하면 첨가 효과가 포화되므로, Zr은 0.0003 내지 0.01%가 바람직하다.

[0123] 강 조직

[0124] 다음에, 본 발명의 고강도 강재 및 고강도 볼트의 조직(이하 「본 발명 강 조직」이라고 하는 경우가 있음)에 대해 설명한다. 본 발명 강 조직은, 템퍼링 마르텐사이트 주체이므로, 인장 강도가 1300MPa 이상이어도, 연성 및 인성이 양호한 조직이다.

[0125] 본 발명 강 조직은, 저탄소 영역 및 질화층을 제외한 영역에 있어서의 템퍼링 마르텐사이트의 면적률이 85% 이상이며, 잔량부가 잔류 오스테나이트, 베이나이트, 펄라이트, 페라이트 중 1종 또는 2종 이상으로 이루어지는 조직이 바람직하다.

[0126] 템퍼링 마르텐사이트의 면적률은, 도 2에 나타내는 탄소 농도 곡선에서 탄소 농도가 일정해지는 깊이 및 도 3에 나타내는 질소 농도 곡선에서 질소 농도가 일정해지는 깊이 중, 깊은 쪽의 위치에서 측정한다.

[0127] 예를 들어, 강재 또는 볼트의 표면으로부터 2000 μ m 이상의 깊이나, 강재의 두께나 직경의 1/4의 부위에서 템퍼링 마르텐사이트의 면적률을 측정하면 된다.

[0128] 또한, 마르텐사이트의 면적률은, 강재의 C 단면을 광학 현미경을 사용하여 관찰하고, 단위 면적당의 마르텐사이

트의 면적을 측정하여 구할 수 있다. 구체적으로는, 강재의 C 단면을 연마하여 나이탈 에칭액으로 에칭하고, 0.04mm²의 범위의 5시야의 마르텐사이트의 면적을 측정하여, 그 평균값을 산출한다.

- [0129] 또한, 본 발명 강재에 있어서, 강재 표면의 압축 잔류 응력은, 질화 처리 시의 가열, 급냉에 의해 발생하여, 내지연 파괴 특성을 개선한다. 압축 잔류 응력이 200MPa 이상 발생하면, 내지연 파괴 특성이 향상되므로, 본 발명 강재의 표면의 압축 잔류 응력은 200MPa 이상이 바람직하다.
- [0130] 압축 잔류 응력은, X선 잔류 응력 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는, 강재 표면의 잔류 응력을 측정하고, 그 후 강재 표면을 전해 연마에 의해 25 μ m씩 에칭하여, 깊이 방향의 잔류 응력을 측정한다. 임의의 3개소를 측정하여, 그 평균값을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0131] 표층에 저탄소 영역 및 질화층이 형성되어 있지 않은 강재에 있어서는, 인장 강도가 1300MPa 이상으로 되면 지연 파괴의 발생 빈도가 현저하게 증가한다. 따라서 인장 강도가 1300MPa 이상의 경우, 표층에 저탄소 영역 및 질화층이 형성되어 있는 본 발명 강재의 내지연 파괴 특성은, 현저히 우수한 특성이다.
- [0132] 본 발명 강재의 인장 강도의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 2200MPa를 초과하는 것은 현 시점에서 기술적으로 곤란하므로, 일단 2200MPa가 상한이다. 또한, 인장 강도는 JIS Z 2241에 준거하여 측정하면 된다.
- [0133] 제조 방법
- [0134] 다음에, 본 발명 강재의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0135] 본 발명 강재의 제조 방법은, 소요의 성분 조성의 강재(선재나 PC 강봉, 소정의 형상으로 가공한 강재)를 가열하여 탈탄 처리를 실시하는 탈탄 공정, 탈탄 처리가 실시된 강재를 냉각하여, 강 조직을 마르텐사이트 주체의 조직으로 하는 켈칭 공정 및 켈칭된 강재에, 500℃ 초과, 650℃ 이하에서 질화 처리를 실시하는 질화 공정으로 이루어진다.
- [0136] 또한, 질화 공정에 의해, 본 발명 강재의 조직은 템퍼링 마르텐사이트 주체의 조직으로 된다.
- [0137] 탈탄 공정에서, 본 발명의 강재에 탈탄 처리를 실시하여, 강재의 표면으로부터 100 μ m 이상, 1000 μ m 이하의 깊이까지, 탄소 농도를 0.05% 이상, 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하로 한다. 가열로의 분위기를, 예를 들어 메탄 가스의 농도를 조정하여 약탈탄성으로 하여, 저탄소 영역을 형성할 수 있다.
- [0138] 탈탄 처리에 있어서의 가열 온도는, Ac₃ 내지 950℃가 바람직하다. Ac₃ 이상으로 가열함으로써, 강 조직을 오스테나이트로 하고, 표층으로부터의 탈탄을 촉진하여, 용이하게 저탄소 영역을 형성할 수 있다.
- [0139] 가열 온도의 상한은, 결정립의 조대화를 억제하여, 내지연 파괴 특성을 향상시키는 점에서, 950℃가 바람직하다. 가열 온도에서의 유지 시간은 30 내지 90분이 바람직하다. 상기 가열 온도에서 30분 이상 유지함으로써, 저탄소 영역의 깊이를 충분히 확보할 수 있는 동시에, 강 조직을 균질하게 할 수 있다. 생산성을 고려하면, 가열 온도에서의 유지 시간은, 90분 이하가 바람직하다.
- [0140] 켈칭 공정에서는, 가열된 강재를 냉각하여 마르텐사이트 주체의 조직으로 한다. 가열된 강재를 그대로 유냉하여 켈칭해도 된다.
- [0141] 본 발명의 강 조직에 있어서 템퍼링 마르텐사이트의 면적률은 85% 이상이 바람직하므로, 켈칭 후의 마르텐사이트의 면적률은 85% 이상이 바람직하다.
- [0142] 켈칭 공정에서, 마르텐사이트의 면적률을 85% 이상 확보하기 위해서는, 켈칭 시, 700 내지 300℃의 범위의 냉각 속도를 5℃ / s 이상으로 하는 것이 바람직하다. 냉각 속도가 5℃ / s 미만이면, 마르텐사이트의 면적률이 85% 미만으로 되는 경우가 있다.
- [0143] 질화 공정에서는, 강 조직이 마르텐사이트 주체이고, 표층에 저탄소 영역이 형성되어 있는 강재에, 질화 처리를 실시한다. 질화 처리에 의해, 강재 표면으로부터의 두께가 200 μ m 이상이고, 또한 질소 농도가 12.0% 이하이고, 강재의 질소 농도보다도 0.02% 이상 높은 질화층을 형성하는 동시에, 강재를 템퍼링하여, 강 조직을 템퍼링 마르텐사이트 주체의 조직으로 하고, 또한 수소를 포착하는 미세 석출물을 석출시킨다.
- [0144] 본 발명 강재의 제조 방법에서는, 강재가, V 및 Mo 중 한쪽 또는 양쪽을 함유하므로, 질화 공정에서, 수소를 포착하는 작용을 하는 미세한 탄화물, 질화물 및 / 또는 탄질화물(미세 석출물)을 석출시키고 있다.
- [0145] 질화 처리는, 예를 들어 암모니아 또는 질소를 포함한 분위기 중에서, 강재를 가열하여 행한다. 질화 처리는,

500℃ 초과, 650℃ 이하에서 30 내지 90분 동안 유지하는 것이 바람직하다. 질화 처리 온도가 650℃를 초과하면, 강재의 강도가 저하되므로, 질화 처리 온도는 650℃ 이하로 한다.

[0146] 질화 처리 온도가 500℃ 이하이면, 미세 석출물이 충분히 석출되지 않으므로, 질화 처리 온도는 500℃ 초과로 한다. 또한, 질화 처리의 온도를 500℃ 초과로 하면, 강재 표면으로부터의 질소의 확산에 필요로 하는 시간이 짧아져, 처리 시간이 단축되어, 생산성이 높아진다.

[0147] 질화 처리 시간이 30분 미만이면, 질화층의 깊이가, 표면으로부터 200 μ m 이상의 깊이에 도달하지 않을 우려가 있으므로, 질화 처리 시간은 30분 이상이 바람직하다. 질화 처리 시간의 상한은 규정하지 않지만, 본 발명에서는 질화 처리 온도가 높으므로, 90분 이하라도, 충분한 두께의 질화층을 형성할 수 있다.

[0148] 또한, 질화 공정에 있어서는, 가스 질화법, 가스 연질화법, 플라스마 질화법, 염욕 질화법 등, 일반적인 질화 방법을 사용할 수 있다.

[0149] 다음에, 본 발명의 고강도 볼트(이하 「본 발명 볼트」라고 하는 경우가 있음)의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0150] 본 발명 볼트의 제조 방법은, 소요의 성분 조성의 본 발명 강재를 볼트로 가공하는 가공 공정, 볼트를 가열하여 탈탄 처리하는 탈탄 공정, 가열된 볼트를 냉각하여, 강 조직을 마르텐사이트 주체의 조직으로 하는 켄칭 공정 및 켄칭된 볼트를 500℃ 초과, 650℃ 이하의 온도에서 질화 처리하는 질화 공정으로 이루어진다.

[0151] 질화 공정에서, 볼트의 강 조직은 템퍼링 마르텐사이트 주체의 조직으로 된다.

[0152] 또한, 가공 공정에서는, 예를 들어 강재인 선재를 냉간 단조하고, 전조하여, 볼트 형상으로 해도 된다.

[0153] 본 발명 볼트의 제조 방법이 본 발명 강재의 제조 방법과 다른 점은, 강재를 볼트 형상으로 가공하는 가공 공정 뿐이므로, 그 외의 공정에 관한 설명은 생략한다.

[0154] 본 발명 강재의 제조 방법 및 본 발명 볼트의 제조 방법에 있어서는, 질화 처리 후, 500 내지 200℃까지의 범위를 10 내지 100℃ / s의 냉각 속도로 급냉하는 것이 바람직하다. 질화 처리 후의 급냉에 의해, 강재 또는 볼트의 표면의 압축 잔류 응력을 200MPa 이상으로 할 수 있다. 이 압축 잔류 응력의 존재에 의해, 내지연 파괴 특성이 가일층 향상된다.

[0155] 실시예

[0156] 다음에, 본 발명의 실시예에 대해 설명하지만, 실시예에서의 조건은, 본 발명의 실시 가능성 및 효과를 확인하기 위해 채용한 일 조건예로, 본 발명은 이 일 조건예로 한정되는 것은 아니다. 본 발명은, 본 발명의 요지를 이탈하지 않고, 본 발명의 목적을 달성하는 한에 있어서, 다양한 조건을 채용할 수 있는 것이다.

[0157] (실시예)

[0158] 표 1에 나타내는 성분 조성의 용강을, 상법에 따라서 주조하고, 주조편을 열간 가공하여 강재(선재)로 하였다. 강재를, Ac₃ 내지 950℃로 가열하고, 그대로 냉각하여 켄칭을 행하였다.

[0159] 또한, 가열 시에, 가열로의 분위기를 약탈탄성으로 제어하고, 켄칭은 700 내지 300℃의 범위의 냉각 속도가 5℃ / s 이상으로 되도록, 유냉하였다. 또한, 가열로의 분위기의 탄소 포텐셜, 가열 온도와 유지 시간에 의해 저탄소 영역의 깊이를 조정하였다.

표 1

강종	성분 조성(질량%)																
	C	Si	Mn	Cr	V	Mo	Nb	Cu	Ni	B	Al	Ti	Mg	Ca	Zr	Fe 잔량	V+1/2Mo
A1	0.11	2.20	1.52	0.53	0.21	0.98	0.049	3.85	2.25	0.0045	0.032	—	—	0.0003	—	0.61	0.70
A2	0.16	2.50	1.98	0.40	—	1.21	0.039	2.01	1.01	0.0031	0.089	0.005	0.0003	—	0.0032	0.61	—
A3	0.21	2.92	0.55	0.77	0.35	0.55	0.035	—	2.95	0.0025	—	0.012	0.0012	0.0056	0.0003	0.63	—
A4	0.26	0.98	0.98	1.48	0.29	2.98	—	1.52	0.78	0.0019	0.098	0.009	0.0022	0.0031	0.0044	1.78	—
A5	0.31	1.98	0.78	1.28	0.09	2.34	0.025	3.98	2.01	0.0002	—	0.031	0.0033	—	—	1.26	—
A6	0.34	1.23	0.15	1.17	0.05	1.49	0.015	0.74	3.98	0.0004	0.021	0.049	0.0041	0.0021	0.0045	1.80	—
A7	0.34	0.95	0.34	0.07	0.98	0.35	0.006	0.49	0.28	0.0049	0.067	0.044	—	—	—	1.16	—
A8	0.41	0.61	0.45	0.64	—	1.08	0.002	—	0.01	0.0044	0.011	0.039	0.0099	0.0067	0.0036	0.54	—
A9	0.41	0.35	0.72	0.29	1.48	—	0.013	0.01	—	0.0028	0.052	0.003	0.0088	0.0099	0.0079	1.48	—
A10	0.45	0.20	0.12	—	1.34	0.05	0.021	0.31	0.17	0.0027	0.003	0.025	0.0052	0.0023	0.0035	1.37	—
A11	0.51	0.02	0.22	0.24	0.78	0.12	0.007	0.11	0.06	—	0.033	0.021	0.0038	0.0011	0.0048	0.84	—
A12	0.55	0.11	0.34	0.19	0.45	0.89	0.002	0.05	0.03	0.0034	0.026	0.033	0.0055	0.0016	0.0088	0.90	—
A13	0.39	0.25	0.79	1.12	1.39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.39	—
A14	0.39	0.25	0.76	1.06	—	1.64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.82	—
A15	0.39	0.25	0.76	1.06	—	1.64	—	—	—	—	0.025	—	—	—	—	0.82	—
B1	0.09	0.009	0.08	0.53	0.21	0.55	0.044	3.85	—	0.0045	0.032	—	—	0.0003	—	0.49	—
B2	0.60	0.12	0.22	0.24	0.35	0.78	0.007	0.11	0.06	—	0.033	0.021	0.0038	0.0011	0.0048	0.74	—
B3	0.34	0.95	2.10	0.12	0.21	0.69	0.006	0.49	0.28	0.0045	0.067	0.044	0.0055	0.0033	0.0068	0.56	—
B4	0.21	2.54	0.55	1.60	0.15	2.03	—	—	2.95	0.0025	0.079	0.012	0.0012	0.0056	0.0011	1.17	—
B5	0.31	1.98	0.78	1.28	0.25	—	0.025	0.98	2.01	0.0033	—	0.031	0.0033	0.0045	0.0012	0.25	—
B6	0.31	1.98	0.78	1.28	0.09	0.75	0.025	4.1	2.01	0.0033	0.029	0.031	0.0033	—	0.0012	0.47	—
B7	0.41	0.61	0.45	0.64	—	0.91	0.002	—	0.03	0.0061	0.011	0.039	0.0076	0.0067	0.0036	0.46	—

표 중의 「—」 는 의도적으로 첨가하지 않는 것을 의미한다

표 중의 「—」는 의도적으로 첨가하지 않는 것을 의미한다

[0160]

[0161]

그 후, 강제에 가스 연질화법으로, 질화층을 형성하는 질화 처리를 실시하였다. 질화 처리 후, 500 내지 200℃의 범위를, 표 2에 나타내는 냉각 속도(템퍼링 후의 냉각 속도)로 급냉하여, 제조 No.1 내지 25의 고강도 강재를 얻었다.

[0162]

또한, 질화 처리는, 표 2에 나타내는 온도에서, 처리 가스 분위기 중의 암모니아 체적비를 30 내지 50%로 하고, 처리 시간을 30 내지 90분으로 하여 행하였다.

[0163]

질화층의 두께는, 가열 온도와 유지 시간을 변화시켜 조정하였다. 질화층의 질소 농도는, 처리 가스 분위기 중의 암모니아 체적비를 변화시켜 조정하였다.

표 2

제조 No.	강종	템퍼링 마르텐사이트 비율 (%)	강도 (MPa)	저탄소 영역 길이 (μm)	질화 처리		질화층 두께 (μm)	압축 잔류 응력 (MPa)	침입 수소량 (ppm)	자연 파괴의 한계 확산성		자연 파괴 발생 여부	비고
					온도 (°C)	냉각 속도 (°C/초)				수소량 (ppm)	한계 확산성 (ppm)		
1	A1	90	1312	130	550	35	365	306	0.23	3.50		없음	발명예
2	A2	87	1304	978	550	12	345	202	0.31	3.03		없음	
3	A3	94	1356	556	600	53	540	405	0.45	3.13		없음	
4	A4	89	1334	456	600	39	529	332	0.48	8.90		없음	
5	A5	92	1427	458	600	46	511	432	0.41	6.30		없음	
6	A6	98	1463	988	630	21	580	258	0.40	3.98		없음	
7	A7	99	1579	954	645	43	602	384	0.39	5.78		없음	
8	A8	94	1532	638	530	32	201	274	0.34	2.70		없음	
9	A9	95	1502	111	600	43	509	345	0.47	7.40		없음	
10	A10	98	1503	149	630	26	579	274	0.49	6.83		없음	
11	A11	99	1587	105	640	78	621	456	0.42	4.20		없음	
12	A12	85	1526	892	600	98	543	501	0.44	4.48		없음	
13	A13	89	1478	345	620	74	601	435	0.38	4.23		없음	
14	A14	91	1508	256	620	68	589	421	0.22	3.65		없음	
15	A15	94	1535	339	620	65	599	411	0.23	3.33		없음	
16	B1	92	1168	102	580	11	389	201	0.15	0.33		없음	
17	B2	93	1535	136	600	91	520	501	0.65	0.12		있음	
18	B3	91	1546	147	620	55	550	333	0.56	0.34		있음	
19	B4	98	1577	142	600	58	509	345	0.52	0.38		있음	
20	B5	92	1532	165	600	45	512	312	0.63	0.41		있음	
21	B6	94	1563	222	630	67	560	432	0.65	0.39		있음	
22	B7	99	1564	230	600	33	530	294	0.54	0.32		있음	
23	A3	89	1345	94	520	15	201	203	0.73	0.35		있음	
24	A3	94	1344	205	440	18	190	204	0.63	0.26		있음	
25	A3	92	1348	211	600	9	-	193	0.69	0.26		있음	

(주) 표 중의 밑줄은 본 발명의 범위 외의 조건

[0164]

[0165]

표 1에 나타내는 강재(선재)를 볼트로 가공하고, 제조 No.1 내지 25의 고강도 강재(선재)와 동일한 공정으로, 제조 No.26 내지 40의 고강도 볼트를 얻었다. 질화 처리는, 표 3에 나타내는 온도 범위에서 행하고, 질화 처리 후, 500 내지 200℃의 범위를, 표 3에 나타내는 냉각 속도(템퍼링 후의 냉각 속도)로 급냉하였다.

표 3

제조 No.	강종	템퍼링 마르텐사이트 비율 (%)	강도 (MPa)	저탄소 영역 깊이 (μm)	질화 처리		질화층 두께 (μm)	압축 잔류 응력 (MPa)	침입 수소량 (ppm)	지면 파괴의 한계 확산성 수소량 (ppm)	지면 파괴 발생 유무
					온도 (°C)	냉각 속도 (°C/초)					
26	A1	90	1312	122	580	36	388	312	0.18	3.50	없음
27	A2	87	1304	980	550	13	354	209	0.26	3.03	없음
28	A3	94	1356	564	600	52	548	411	0.23	3.13	없음
29	A4	89	1334	452	600	40	531	337	0.31	8.90	없음
30	A5	92	1427	453	600	45	516	437	0.25	6.30	없음
31	A6	98	1463	976	630	20	586	261	0.35	3.98	없음
32	A7	99	1579	966	645	44	607	389	0.34	5.78	없음
33	A8	94	1532	650	530	33	207	278	0.21	2.70	없음
34	A9	95	1502	109	600	44	514	352	0.34	7.40	없음
35	A10	98	1503	145	630	25	582	279	0.25	6.83	없음
36	A11	99	1587	102	640	77	624	463	0.16	4.20	없음
37	A12	85	1526	885	600	99	547	509	0.32	4.48	없음
38	A13	89	1478	345	620	73	608	439	0.19	4.23	없음
39	A14	91	1508	256	620	65	592	427	0.17	3.65	없음
40	A15	94	1535	339	620	63	605	417	0.18	3.33	없음

[0166]

[0167] 제조 No.1 내지 25의 고강도 강재(표 2) 및 제조 No.26 내지 40의 고강도 볼트(표 3)의 템퍼링 마르텐사이트 비율, 인장 강도, 저탄소 영역 깊이, 질화층 두께, 압축 잔류 응력, 침입 수소량, 한계 확산성 수소량 및 내지연 파괴 특성을 이하에 나타내는 방법으로 측정하였다. 그 결과를, 표 2 및 표 3에 함께 나타낸다.

[0168] 템퍼링 마르텐사이트 비율

[0169] 템퍼링 마르텐사이트 비율은, 제조 No.1 내지 25의 고강도 강재 및 제조 No.26 내지 40의 고강도 볼트의 C 단면을 연마하여 나이탈 에칭액으로 에칭하고, 광학 현미경을 사용하여, 0.04mm의 범위에 있어서의 5시야의 마르텐사이트의 면적을 측정하여, 그 평균값으로 하였다.

[0170] 또한, 제조 No.1 내지 25의 고강도 강재 및 제조 No.27 내지 41의 고강도 볼트에 있어서, 템퍼링 마르텐사이트의 잔류부의 조직은, 잔류 오스테나이트, 베이나이트, 펄라이트, 페라이트 중 1종 또는 2종 이상이였다.

[0171] 인장 강도

[0172] 인장 강도는 JIS Z 2241에 준거하여 측정하였다.

- [0173] 저탄소 영역 깊이와 질화층 두께
- [0174] 제조 No.1 내지 25의 고강도 강재 및 제조 No.26 내지 40의 고강도 볼트의 단면을 연마하고, 길이 방향의 임의의 5개소에 대해, EDX를 사용하여, 표면으로부터 깊이 방향의 탄소 농도 및 질소 농도를 측정하였다.
- [0175] 탄소 농도가 강재의 탄소 농도의 0.9배 이하[(저탄소 영역의 탄소 농도 / 강재의 탄소 농도) \leq 0.9]인 영역의 깊이(두께)를 「저탄소 영역 깊이」라고 하고, 질소 농도가 강재의 질소 농도보다 0.02% 이상 높은(질화층의 질소 농도 - 강재의 질소 농도 \geq 0.02) 영역의 깊이(두께)를 「질화층 두께」라고 하였다.
- [0176] 또한, 저탄소 영역 깊이 및 질화층 두께는, 길이 방향의 임의의 5개소에 대해 측정된 값의 평균값으로 하였다.
- [0177] 압축 잔류 응력
- [0178] X선 잔류 응력 측정 장치를 사용하여 표면의 압축 잔류 응력을 측정하였다. 제조 No.1 내지 25의 고강도 강재 및 제조 No.26 내지 40의 고강도 볼트의 표면의 잔류 응력을 측정 후, 표면을 전해 연마에 의해, 25 μ m씩 에칭하여, 깊이 방향의 잔류 응력을 측정하였다. 또한, 압축 잔류 응력은, 임의의 3개소에 대해 측정된 값의 평균값으로 하였다.
- [0179] 한계 확산성 수소량과 내지연 파괴 특성
- [0180] 제조 No.1 내지 25의 고강도 강재 및 제조 No.26 내지 40의 고강도 볼트로부터, 도 4에 도시하는 형상의 지연 파괴 시험편을 제작하여, 수소를 침입시켰다. 수소의 침입은 전해 수소 차지법을 사용하고, 차지 전류를 변화시켜, 표 2 및 표 3에 나타난 바와 같이, 침입 수소량을 변화시켰다.
- [0181] 수소를 침입시킨 지연 파괴 시험편의 표면에, 확산성 수소가 도망가는 것을 방지하기 위해, Cd 도금을 실시하고, 상기 시험편 내부의 수소 농도를 균질화하기 위해, 실온에서 3시간 방치하였다.
- [0182] 그 후, 도 5에 도시하는 지연 파괴 시험기를 사용하여, 시험편(1)에 인장 강도의 90%의 인장 하중을 부하하는 정하중 지연 파괴 시험을 행하였다. 또한, 도 5에 도시하는 시험기에서는, 시험편(1)에 인장 가중을 부가할 때, 지지점(3)을 지지점으로 하는 지레의 한쪽의 단부에 밸런스 웨이트(2)를 배치하고, 다른 쪽의 단부에 시험편(1)을 배치하여 시험을 행하였다.
- [0183] 그리고 도 1b에 나타난 바와 같이, 정하중 지연 파괴 시험을 100시간 이상 행하여 파단되지 않았던 시험편(1)의 확산성 수소량의 최대값을 한계 확산성 수소량으로 하였다. 시험편(1)의 확산성 수소량은, 지연 파괴 시험편을 100 $^{\circ}$ C / h로 승온하여, 실온으로부터 400 $^{\circ}$ C 사이에 방출된 수소량의 적산값을, 가스 크로마토그래프로 측정하였다.
- [0184] 침입 수소량과 지연 파괴의 한계 확산성 수소량을 비교하여, 침입 수소량보다도 한계 확산성 수소량이 많은 경우에는, 지연 파괴는 발생하지 않고, 반대로 침입 수소량보다도 한계 확산성 수소량이 적은 경우에는, 지연 파괴가 발생한다.
- [0185] 따라서 내지연 파괴 특성은, 표 2 및 표 3에 나타내는 침입 수소량이 한계 확산성 수소량 미만인 경우, 「지연 파괴 없음」, 침입 수소량이 한계 확산성 수소량 이상인 경우, 「지연 파괴 있음」이라고 평가하였다.
- [0186] 침입 수소량
- [0187] 침입 수소량은, 제조 No.1 내지 25의 고강도 강재 및 제조 No.26 내지 40의 고강도 볼트의 시험편을 준비하여, 도 6에 나타내는, 온도 · 습도 · 시간의 패턴에서의 부식 촉진 시험을 30사이클 행하였다.
- [0188] 시험편의 표면의 부식층을 샌드블라스트로 제거한 후, 승온법으로 수소 분석을 행하고, 실온으로부터 400 $^{\circ}$ C까지 방출된 수소량을 측정하여, 침입 수소량을 구하였다.
- [0189] 표 2에 나타난 바와 같이, 발명예의 제조 No.1 내지 15의 고강도 강재는, 저탄소 영역 깊이가 100 μ m 이상이고, 또한 질화층 두께가 200 μ m 이상이고, 모두 인장 강도가 1300MPa 이상, 침입 수소량이 0.5ppm 이하, 한계 확산성 수소량이 2.00ppm 이상이고, 침입 수소량이 한계 확산성 수소량 미만으로, 「지연 파괴 없음」이었다.
- [0190] 또한, 제조 No.1 내지 15의 고강도 강재는, 모두 템퍼링 마르텐사이트 비율이 50% 이상으로, 템퍼링 마르텐사이트 주체의 조직이었다. 또한, 제조 No.1 내지 15의 고강도 강재는, 모두 압축 잔류 응력이 200MPa 이상이었다.
- [0191] 이에 대해, 표 2에 나타난 바와 같이, 비교예의 제조 No.16의 고강도 강재는, C량, Si량 및 Mn량이 적어, 강도

가 낮은 예이다.

- [0192] 제조 No.17은 C량이 많고, 제조 No.18은 Mn량이 많고, 제조 No.19는 Cr량이 많고, 제조 No.21은 Cu량이 많고, 제조 No.22는 B량이 많고, 제조 No.20은 $V+1/2Mo$ 이 낮으므로, 한계 확산성 수소량이 낮아, 「지연 파괴 있음」으로 된 예이다.
- [0193] 또한, 제조 No.23은, 켄칭의 가열 시간이 짧아, 저탄소 영역 깊이가 $100\mu m$ 미만으로, 한계 확산성 수소량이 낮아, 「지연 파괴 있음」으로 된 예이다. 제조 No.24는, 질화 처리의 시간이 짧아, 질화층 두께가 $200\mu m$ 미만이고, 침입 수소량이 많아, 「지연 파괴 있음」으로 된 예이다.
- [0194] 제조 No.25는, 질화 처리의 가스의 암모니아의 농도를 낮게 하였으므로, 표면으로부터 $200\mu m$ 의 깊이까지의 부위에 있어서, 강재와의 질소 농도의 차가 0.01질량%로 되어, 침입 수소량이 많아, 「지연 파괴 있음」으로 된 예이다.
- [0195] 표 3에 나타난 바와 같이, 발명예의 제조 No.26 내지 40의 고강도 볼트는, 저탄소 영역 깊이가 $100\mu m$ 이상이고, 질화층 두께가 $200\mu m$ 이상이고, 모두 인장 강도가 1300MPa 이상이고, 침입 수소량이 0.5ppm 이하이고, 한계 확산성 수소량이 2.00ppm 이상이고, 침입 수소량이 한계 확산성 수소량 미만으로, 「지연 파괴 없음」이었다.
- [0196] 제조 No.26 내지 40의 고강도 볼트는, 모두 템퍼링 마르텐사이트 비율이 50% 이상으로, 템퍼링 마르텐사이트 주체의 조직이고, 압축 잔류 응력이 200MPa 이상이었다.
- [0197] 표 2 및 표 3으로부터, 강재(선재)를 볼트로 가공한 점만이, 제조 No.1 내지 15의 고강도 강재와 다른 제조 No.26 내지 40의 고강도 볼트(제조 No.1 내지 15의 고강도 강재의 각각에, 제조 No.26 내지 40의 고강도 볼트가 대응함)는, 고강도 강재와 비교하여, 침입 수소량이 더욱 억제되어 있는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

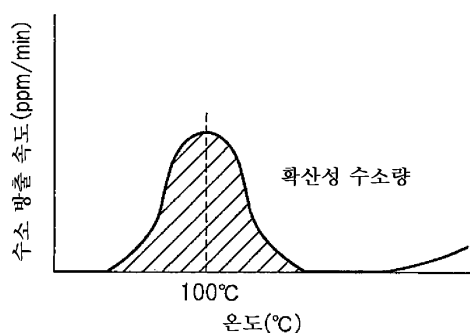
- [0198] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 혹독한 부식 환경에 있어서도 우수한 내지연 파괴 특성을 발현하는 고강도 강재(선재, PC 강봉) 및 고강도 볼트와, 그들을 저렴하게 제조할 수 있는 제조 방법을 제공할 수 있다. 따라서 본 발명은, 강재 제조 및 사용 산업에 있어서 이용 가능성이 극히 높은 것이다.

부호의 설명

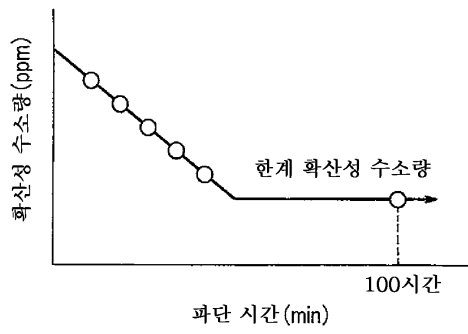
- [0199] 1 : 시험편
2 : 밸런스 웨이트
3 : 지지점

도면

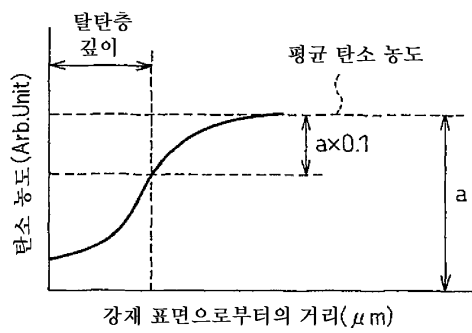
도면1a



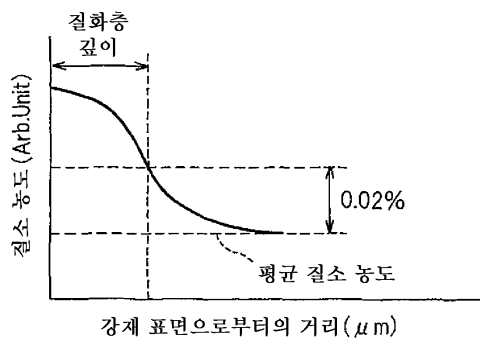
도면1b



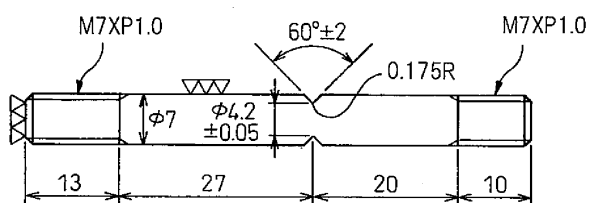
도면2



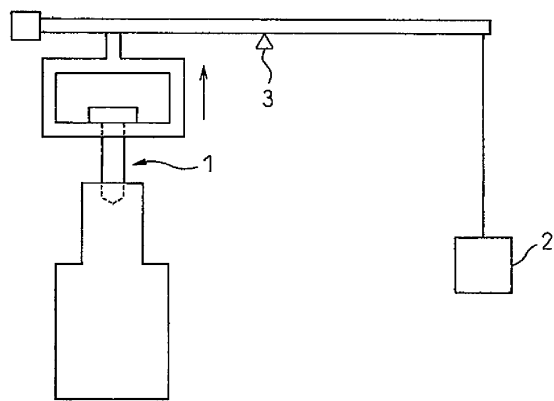
도면3



도면4



도면5



도면6

