



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0137705
 (43) 공개일자 2013년12월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/00 (2006.01) **C22C 38/58** (2006.01)
 (21) 출원번호 **10-2013-7029415**
 (22) 출원일자(국제) **2012년05월10일**
 심사청구일자 **2013년11월06일**
 (85) 번역문제출일자 **2013년11월06일**
 (86) 국제출원번호 **PCT/JP2012/062039**
 (87) 국제공개번호 **WO 2012/153814**
 국제공개일자 **2012년11월15일**
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-106588 2011년05월11일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)

(71) 출원인
가부시킴가이사 고베 세이코쇼
 일본 효고켄 고베시 주오쿠 와키노하마 가이간도
 오리 2초메 2방 4고
 (72) 발명자
미야무라 다케오
 일본 651-2271 효고켄 고베시 니시쿠 다카츄카다
 이 1초메 5반 5고 가부시킴가이사 고베 세이코쇼
 고베 소고 기류츠 겐큐쇼 내
남바 시게노부
 일본 651-2271 효고켄 고베시 니시쿠 다카츄카다
 이 1초메 5반 5고 가부시킴가이사 고베 세이코쇼
 고베 소고 기류츠 겐큐쇼 내
후루야 가즈키
 일본 651-2271 효고켄 고베시 니시쿠 다카츄카다
 이 1초메 5반 5고 가부시킴가이사 고베 세이코쇼
 고베 소고 기류츠 겐큐쇼 내
 (74) 대리인
성재동, 장수길

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **내반복 산화 특성이 우수한 내열 오스테나이트계 스테인리스강**

(57) 요약

본 발명의 내열 오스테나이트계 스테인리스강은, C : 0.05 내지 0.2%, Si : 0.1 내지 1%, Mn : 0.1 내지 2.5%, Cu : 1 내지 4%, Ni : 7 내지 12%, Cr : 16 내지 20%, Nb : 0.1 내지 0.6%, Zr : 0.05 내지 0.4%, Ce : 0.005 내지 0.1%, Ti : 0.1 내지 0.6%, B : 0.0005 내지 0.005%, N : 0.001 내지 0.15%, S : 0.005% 이하(0%를 포함하지 않음) 및 P : 0.05% 이하(0%를 포함하지 않음)를 각각 함유하고, 잔량부가 철 및 불가피 불순물로 이루어진다.

(30) 우선권주장

JP-P-2011-203604 2011년09월16일 일본(JP)

JP-P-2012-048357 2012년03월05일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

C : 0.05 내지 0.2%(질량%의 의미. 이하, 화학 성분 조성에 대하여 동일함), Si : 0.1 내지 1%, Mn : 0.1 내지 2.5%, Cu : 1 내지 4%, Ni : 7 내지 12%, Cr : 16 내지 20%, Nb : 0.1 내지 0.6%, Zr : 0.05 내지 0.4%, Ce : 0.005 내지 0.1%, Ti : 0.1 내지 0.6%, B : 0.0005 내지 0.005%, N : 0.001 내지 0.15%, S : 0.005% 이하(0%를 포함하지 않음) 및 P : 0.05% 이하(0%를 포함하지 않음)를 각각 함유하고, 잔량부가 철 및 불가피 불순물로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 내반복 산화 특성이 우수한 내열 오스테나이트계 스테인리스강.

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 원소 중 적어도 하나를 더 함유하는, 내반복 산화 특성이 우수한 내열 오스테나이트계 스테인리스강.

Mo : 3% 이하(0%를 포함하지 않음)

W : 5% 이하(0%를 포함하지 않음)

Ca : 0.005% 이하(0%를 포함하지 않음)

Mg : 0.005% 이하(0%를 포함하지 않음)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

금속 조직의 결정 입도가 ASTM 입도 번호로 6 이상, 12 미만인, 내반복 산화 특성이 우수한 내열 오스테나이트계 스테인리스강.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 보일러 등의 전열관 재료로서 적절하게 사용되는 내열 오스테나이트계 스테인리스강에 관한 것이며, 특히 내반복 산화 특성이 우수한 내열 오스테나이트계 스테인리스강에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 온난화 가스인 이산화탄소의 배출을 억제하기 위해서, 석탄에 의한 화력 발전의 고효율화가 진행되고 있다. 이 발전 효율을 향상시키기 위해서는, 보일러의 증기 온도와 압력의 상승이 유효하고, 이러한 보일러의 전열관 재료로서는, 고온 강도, 내산화성이 우수한 것이 적용되고 있다. 또한, 이와 같은 특성이 우수한 재료로서, 일반적으로 오스테나이트계 스테인리스강이 사용된다.

[0003] 전열관 재료에 요구되는 내산화성으로서는, 내반복 산화 특성이 있다. 보일러는 기동과 정지를 반복하기 때문에, 강관(전열관) 표면에 형성된 산화물은 고온 환경과 저온 환경을 교대로 받는 반복 산화 환경 하에 놓이게 된다. 이와 같은 환경 하에서는, 재료 기재와의 열 팽창차에 기인하여 산화물이 박리되어 버려, 스케일 박리에 의한 가일층의 산화의 진행과 강관의 두께 감소에 의한 강도 부족이 발생한다는 문제가 있다. 이와 같은 환경 하에서도, 상기와 같은 현상이 발생하기 어려운 특성(본 발명에서는, 이것을 「내반복 산화 특성」이라 부르고 있음)이 요구된다.

[0004] 내반복 산화 특성 이외의 특성을 포함하는 광의의 의미에서의 내산화성이 우수한 내열 재료로서는, 25Cr-20Ni 오스테나이트계 스테인리스강(SUS310S)이 알려져 있지만, 이 스테인리스강은 고가의 Ni를 다량으로 포함하기 때문에 비용이 높다는 문제가 있다. 이러한 것으로부터, 보일러의 전열관 재료로서는, Ni 함유량을 낮게 억제하고, 또한 고온 강도나 내식성이 양호한 18Cr-8Ni 오스테나이트계 스테인리스강(SUS304)을 기본적인 성분으로 하는 것이 중요한 요건으로 된다.

[0005] 18Cr-8Ni 오스테나이트계 스테인리스강에 가까운 성분으로서는, Ti를 첨가하고 있는 SUS321의 성분계가 알려져

있고, 또한 SUS321의 성분계에 준하는 화력 발전용 규격을 갖는 보일러용 스테인리스강으로서, 파이어 SUS321J2HTB가 알려져 있다. 광의의 의미에서의 내산화성의 향상 기술로서는, (1) 쇼트피닝 가공이나 기계 연마 등의 표면 처리, (2) 내식성을 향상시키는 성분인 Al, Si나, Ce, La를 포함하는 REM(희토류 원소)의 첨가, (3) 결정립 미세화 등이 있고, Ti 화합물을 석출 강화 기구로서 사용하고 있는 오스테나이트계 스테인리스강에 관련되는 것으로서, 예를 들면 특허 문헌 1, 2와 같은 기술이 제안되어 있다.

[0006] 이들 기술 중 특허 문헌 1은, 내식성 향상에 기여하는 Al을 첨가함과 함께, 표면 연마로 Cr₂O₃층의 형성을 촉진 시킴으로써, 내산화성을 향상시키는 것을 개시하고 있다. 또한, 표면 연마 처리와 동일한 효과를 얻는 대체 수단으로서, Al과 Si의 함계량을 4% 이상으로 증가시키고, 게다가 Ce, Y, La 등의 REM 혹은 Ca를 첨가함으로써도 내산화성을 향상시킬 수 있는 것이 기재되어 있다.

[0007] 그러나, Al, Si의 첨가나 Cr₂O₃층의 형성에 의해, 강관 표면에 형성되는 산화물의 성장 속도를 지연시키는 작용을 기대할 수 있지만, 산화물의 형성 자체를 완전히 방지할 수 있는 것은 아니고, 또한 양호한 내반복 산화 특성의 발휘는 기대할 수 없다. 또한, Al을 첨가하는 강제에서는, 제관(製管) 시에 표면 손상이 발생하기 쉽다는 문제도 있다.

[0008] 특허 문헌 2에서는, 내산화 특성을 향상시키기 위해서, Ce, La, Hf를 첨가하는 것이 개시되어 있지만, 상기 기술과 마찬가지로, 내반복 산화 특성이 낮을 것이 예상되고, 또한 내반복 산화 특성의 개선을 인식하여 이루어진 것도 아니다.

[0009] 내반복 산화 특성을 향상시키기 위한 기술로서, 특허 문헌 3과 같은 기술도 제안되어 있다. 그러나, 이 기술에서는, Al 및 Si를 많이 포함하기 때문에, 강관의 표면 손상이나 장시간 열처리 후에 취화를 초래한다는 문제가 있다. 또한 이 기술에서는, Y를 포함하여 La나 Ce 등의 REM을 첨가하는 것이 스케일의 밀착성을 향상시키는 작용을 발휘하는 것이 기재되어 있지만, 충분한 특성을 갖는 것은 아니고, 또한 내반복 산화 특성의 개선을 인식하여 이루어진 것도 아니다.

[0010] 한편, 보일러용 오스테나이트계 스테인리스강의 내산화성을 향상시키는 기술로서, 특허 문헌 4와 같은 기술도 제안되어 있다. 이 기술은, Nb와 N을 석출 강화나 고용 강화를 위해서 사용하고 있는 「파이어 SUS304J1HTB」의 성분계이다. 이 기술에서도 산화물계 개재물의 형성을 목적으로 하여, 0.002 내지 0.05% 정도의 Ti를 첨가하고 있지만, 파이어 SUS321J2HTB와 같은 Ti 화합물의 석출을 강화 기구로서 사용하고 있는 강제에서는, Ti를 0.1 내지 0.25% 정도 첨가하지 않으면 고온 강도를 확보할 수 없을 것이 예상된다. 또한 이 기술은, 내반복 산화 특성의 개선을 인식하여 이루어진 것은 아니어서, 내반복 산화 특성이 낮을 것이 예상된다.

[0011] 특허 문헌 5의 기술에서는, REM의 첨가와 입자 분사 피닝 가공에 의해, 내산화성을 향상시키는 것이다. 그러나, 피닝 가공은 제조 프로세스의 증가에 의한 고비용을 초래한다고 하는 다른 문제가 있고, 또한 내반복 산화 특성의 개선을 인식하여 이루어진 것은 아니어서, 내반복 산화 특성이 낮을 것이 예상된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 제2004-43903호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 평9-165655호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 출원 공개 평8-337850호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 출원 공개 제2003-268503호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 출원 공개 평6-322489호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 이러한 상황 하에서 이루어진 것이며, 그 목적은, Ni와 Cr의 함유량이 18Cr-8Ni 오스테나이트계 스테인리스강과 동등한 화학 성분 조성을 가짐과 함께, Al이나 Si의 첨가나 표면 처리에 의존하지 않고, 반복 산화

환경에 있어서의 산화물의 박리가 적어, 두께 감소가 발생하기 어려운 내반복 산화 특성이 우수한 내열 오스테나이트계 스테인리스강을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 과제를 해결한 본 발명의 내열 오스테나이트계 스테인리스강은, C : 0.05 내지 0.2%(질량%의 의미 이하, 화학 성분 조성에 대하여 동일함), Si : 0.1 내지 1%, Mn : 0.1 내지 2.5%, Cu : 1 내지 4%, Ni : 7 내지 12%, Cr : 16 내지 20%, Nb : 0.1 내지 0.6%, Zr : 0.05 내지 0.4%, Ce : 0.005 내지 0.1%, Ti : 0.1 내지 0.6%, B : 0.0005 내지 0.005%, N : 0.001 내지 0.15%, S : 0.005% 이하(0%를 포함하지 않음) 및 P : 0.05% 이하(0%를 포함하지 않음)를 각각 함유하고, 잔량부가 철 및 불가피 불순물로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명의 내열 오스테나이트계 스테인리스강은, 필요에 따라서, Mo : 3% 이하(0%를 포함하지 않음) 및/또는 W : 5% 이하(0%를 포함하지 않음)를 더 함유하는 것도 유용하고, 이들 성분을 함유시킴으로써, 고온 강도가 더욱 개선된다.
- [0016] 본 발명의 내열 오스테나이트계 스테인리스강은, 필요에 따라서, Ca : 0.005% 이하(0%를 포함하지 않음) 및/또는 Mg : 0.005% 이하(0%를 포함하지 않음)를 더 함유함으로써, Ce의 수율을 향상시킬 수 있음과 함께 인성을 향상시킬 수 있다.
- [0017] 상기와 같이 화학 성분 조성을 조정함으로써, 내반복 산화 특성을 향상시킨 내열 오스테나이트계 스테인리스강이 얻어지는 것이지만, 또한 금속 조직의 결정 입도를 ASTM 입도 번호로 6 이상, 12 미만으로 함으로써, 보다 높은 내반복 산화 특성을 얻을 수 있음과 함께, 안정적으로 그 특성을 발휘할 수 있는 것으로 된다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 내열 오스테나이트계 스테인리스강은, 반복 산화 환경에 있어서도, 스케일의 박리에 의한 산화의 진행 및 그것에 부수하는 강재의 두께 감소가 발생하기 어렵기 때문에, 석탄 화력 발전의 전열관으로서 사용함으로써 증기 온도의 고온화에 의한 발전 효율의 향상이 가능해지고, 기존 재료에 비해 전열관을 장기 수명화시켜 유지 보수 비용을 저감할 수 있다. 또한, 스케일의 박리가 적기 때문에, 전열관으로서 사용하였을 때에 그 내부의 스케일 비산을 억제할 수 있어, 터빈의 손상을 저감하는 것도 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명자들은, 필요한 고온 강도를 유지하면서, 내반복 산화 특성을 향상시킨 오스테나이트계 스테인리스강을 실현하기 위해서, 다양한 각도에서 검토하였다. 그 결과, Ni와 Cr의 함유량이 18Cr-8Ni 오스테나이트계 스테인리스강과 동등한 화학 성분 조성을 갖는 스테인리스강에 대하여, 소정량의 Zr과 Ce를 함유시키면, 매우 우수한 내반복 산화 특성을 발휘할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.
- [0020] 본 발명의 내열 오스테나이트계 스테인리스강은, Ni와 Cr의 함유량이 18Cr-8Ni 오스테나이트계 스테인리스강과 동등한 화학 성분 조성에 대하여, 소정량의 Zr과 Ce를 함유하는 것을 특징으로 하는 것이지만, 이들 Zr과 Ce의 함유량의 범위 설정 이유는 다음과 같다.
- [0021] Zr 및 Ce는, 이들의 상승 효과에 의해, 산화물의 박리를 억제하는 효과를 발현한다. 이러한 효과를 발휘시키기 위해서는, Zr에 대해서는 0.05% 이상 함유시킬 필요가 있다. 그러나, Zr 함유량이 과잉으로 되면, 조대한 개재물을 형성하여 강재(혹은 강관)의 표면 성상이나 인성을 악화시키기 때문에, 그 상한은 0.4% 이하로 할 필요가 있다. 또한 Ce에 대해서는, 그 효과를 발휘시키기 위해서는, 0.005% 이상 함유시킬 필요가 있다. 그러나, Ce 함유량이 0.1%를 초과하여 과잉으로 되면, 경제적인 비용 증가를 초래하게 된다.
- [0022] Zr 및 Ce의 첨가는, 강재의 고비용을 초래하기 때문에, 함유시키는 것에 의한 작용과 고비용의 균형에 의해, 적절한 함유량을 설정하면 된다. 이러한 관점에서, Zr 함유량의 바람직한 하한은 0.10% 이상(보다 바람직하게는 0.15% 이상)이고, 바람직한 상한은 0.3% 이하(보다 바람직하게는 0.25% 이하)이다. 또한 Ce 함유량의 바람직한 하한은 0.01% 이상(보다 바람직하게는 0.015% 이상)이고, 바람직한 상한은 0.05% 이하(보다 바람직하게는 0.03% 이하)이다.
- [0023] 또한, Ce의 원료는 순Ce를 첨가해도 되지만, 별도로 제작한 Ce를 포함하는 모합금이나 Ce를 포함하는 미슈 메탈을 사용하여 필요한 Ce 순분을 첨가하는 것도 가능하고, 미슈 메탈에 포함되는 La, Nd, Pr 등이, 각각 Ce보다도

저농도로 불순물로서 강재에 포함되었다고 해도 문제는 없고, 산화되기 쉬운 순Ce에 비해, 모합금이나 미슈 메탈을 사용함으로써 용해 작업 시의 취급을 간략화하는 것이 가능하다.

[0024] 또한, 종래 기술 중 특허 문헌 1, 3, 5에는, Y, La, Ce를 포함하는 REM을 첨가함으로써, 산화물의 밀착성이 향상되는 것이 개시되어 있지만, 이들 개시는, REM은 모두 단독 첨가를 상정한 것이며, Zr과 함께 Ce를 첨가하는 것에 의한 상승 효과에 대해서는 전혀 개시되어 있지 않은 것이다.

[0025] 또한 상기 특허 문헌 2에는, Zr과 Ce를 병용하여 포함할 수 있는 것도 개시되어 있지만, 이 기술에서는 모두 필수 성분은 아니고, 비첨가도 포함하여 필요에 따라서 첨가되는 것이며, 특히 Zr은 입계 강화나 크리프 연성의 향상을 기대하여 본 발명에서 규정하는 범위보다도 적게 함유하는 것이다.

[0026] 본 발명의 내열 오스테나이트계 스테인리스강은, Ni와 Cr의 함유량이 18Cr-8Ni 오스테나이트계 스테인리스강과 동등한 화학 성분 조성을 갖는 것이지만, 상기Zr과 Ce 이외의 각 원소의 화학 성분 조성(C, Si, Mn, Cu, Ni, Cr, Nb, Ti, B, N, S, P)도 적절하게 조정할 필요가 있다. 이들 성분에 의한 작용 및 범위 설정 이유는 하기와 같다.

[0027] [C : 0.05 내지 0.2%]

[0028] C는, 고온의 사용 환경에 있어서 탄화물을 형성하여, 전열관으로서 필요한 고온 강도, 크리프 강도를 향상시키는 작용을 갖는 원소이며, 강화 기구로 되는 탄화물의 석출량을 확보하기 위해서는 0.05% 이상 함유시킬 필요가 있다. 그러나, C 함유량이 과잉으로 되어 0.2%를 초과하면, 고온 한도를 초과하여 조대한 탄화물로 되어, 가일층의 강도가 얻어지지 않는다. C 함유량의 바람직한 하한은 0.07% 이상(보다 바람직하게는 0.09% 이상)이고, 바람직한 상한은 0.18% 이하(보다 바람직하게는 0.15% 이하)이다.

[0029] [Si : 0.1 내지 1%]

[0030] Si는, 용강 중에서 탈산 작용을 갖는 원소이다. 또한 미량의 함유이어도, 내산화성의 향상에 유효하게 작용한다. 이들 효과를 발휘시키기 위해서는, Si 함유량은 0.1% 이상으로 할 필요가 있다. 그러나, Si 함유량이 과잉으로 되어 1%를 초과하면, σ 상의 형성을 초래하여, 강재의 취화(σ 취화)를 초래하게 된다. Si 함유량의 바람직한 하한은 0.2% 이상(보다 바람직하게는 0.3% 이상)이고, 바람직한 상한은 0.9% 이하(보다 바람직하게는 0.8% 이하)이다.

[0031] [Mn : 0.1 내지 2.5%]

[0032] Mn은 Si와 마찬가지로, 용강 중에서 탈산 작용을 갖는 원소이며, 또한 오스테나이트를 안정화시키는 작용이 있다. 이들 효과를 발휘시키기 위해서는, Mn 함유량은 0.1% 이상으로 할 필요가 있다. 그러나, Mn 함유량이 과잉으로 되어 2.5%를 초과하면, 열간 가공성을 저해하게 된다. Mn 함유량의 바람직한 하한은 0.2% 이상(보다 바람직하게는 0.3% 이상)이고, 바람직한 상한은 2.0% 이하(보다 바람직하게는 1.8% 이하)이다.

[0033] [Cu : 1 내지 4%]

[0034] Cu는, 강 중에 정합 석출물(모재와 원자 배열이 연속적인 석출물)을 형성하여, 고온 크리프 강도를 현저하게 향상시키는 원소이며, 스테인리스강에 있어서의 주요한 강화 기구의 하나이다. 이 효과를 발휘시키기 위해서는, Cu 함유량은 1% 이상으로 할 필요가 있다. 그러나, Cu 함유량이 과잉으로 되어 4%를 초과해도 그 효과는 포화된다. Cu 함유량의 바람직한 하한은 2.0% 이상(보다 바람직하게는 2.5% 이상)이고, 바람직한 상한은 3.7% 이하(보다 바람직하게는 3.5% 이하)이다.

[0035] [Ni : 7 내지 12%]

[0036] Ni는, 오스테나이트를 안정화시키는 작용이 있고, 오스테나이트상을 유지하기 위해서는 7% 이상 함유시킬 필요가 있다. 그러나, Ni 함유량이 과잉으로 되어 12%를 초과하면, 비용의 증가를 초래하게 된다. Ni 함유량의 바람직한 하한은 7.5% 이상(보다 바람직하게는 8.0% 이상)이고, 바람직한 상한은 11.5% 이하(보다 바람직하게는 11.0% 이하)이다.

[0037] [Cr : 16 내지 20%]

[0038] Cr은, 스테인리스강으로서의 내식성을 발현하기 위해서 필수인 원소이다. 이러한 효과를 발휘시키기 위해서는, Cr은 16% 이상 함유시킬 필요가 있다. 그러나, Cr 함유량이 과잉으로 되어 20%를 초과하면, 고온 강도의 저하를 초래하는 페라이트상이 증가한다. Cr 함유량의 바람직한 하한은 16.5% 이상(보다 바람직하게는 17.0%

이상)이고, 바람직한 상한은 19.5% 이하(보다 바람직하게는 19.0% 이하)이다.

[0039] [Nb : 0.1 내지 0.6%]

[0040] Nb는, 탄질화물(탄화물, 질화물 또는 탄질화물)을 석출시킴으로써, 고온 강도의 개선에 유효한 원소이고, 또한 이 석출물이 결정립의 조대화를 억제하고, Cr의 확산을 촉진함으로써, 부차적으로 내식성 향상의 작용을 발휘한다. 필요한 석출량을 확보하기 위해서는, Nb는 0.1% 이상 함유시킬 필요가 있다. 그러나, Nb 함유량이 0.6%를 초과하여 과잉으로 되면, 석출물이 조대화되어 인성의 저하를 초래하게 된다. Nb 함유량의 바람직한 하한은 0.12% 이상(보다 바람직하게는 0.15% 이상)이고, 바람직한 상한은 0.5% 이하(보다 바람직하게는 0.3% 이하)이다.

[0041] [Ti : 0.1 내지 0.6%]

[0042] Ti도 Nb와 마찬가지로의 작용을 발휘하지만, Nb 및 Zr과 복합 첨가함으로써, 석출물이 더욱 안정화되어 장기간의 고온 강도의 유지에도 유효하다. 이러한 효과를 유효하게 발휘시키기 위해서는, Ti 함유량은 0.1% 이상으로 할 필요가 있다. 그러나, Ti 함유량이 과잉으로 되면, Nb의 경우와 마찬가지로 석출물이 조대화되어 인성의 저하를 초래하게 되므로, 0.6% 이하로 할 필요가 있다. Ti 함유량의 바람직한 하한은 0.12% 이상(보다 바람직하게는 0.15% 이상)이고, 바람직한 상한은 0.5% 이하(보다 바람직하게는 0.3% 이하)이다.

[0043] [B : 0.0005 내지 0.005%]

[0044] B는, 강 중에 고용함으로써, 주요한 강화 기구의 하나인 $M_{23}C_6$ 형 탄화물(M은 탄화물 형성 원소)의 형성을 촉진시키는 작용이 있다. 이러한 효과를 유효하게 발휘시키기 위해서는, B 함유량은 0.0005% 이상으로 할 필요가 있다. 그러나, B 함유량이 과잉으로 되면 열간 가공성이나 용접성의 저하를 초래하기 때문에, 0.005% 이하로 할 필요가 있다. B 함유량의 바람직한 하한은 0.001% 이상(보다 바람직하게는 0.0012% 이상)이고, 바람직한 상한은 0.004% 이하(보다 바람직하게는 0.003% 이하)이다.

[0045] [N : 0.001 내지 0.15%]

[0046] N은, 강 중에 고용함으로써 고용 강화에 의해 고온 강도를 향상시키는 작용이 있고, 또한 장기간의 고온 하중 하에 있어서, Cr이나 Nb와 질화물을 형성하여 고온 강도의 향상에 유효한 원소이다. 이들 효과를 유효하게 발휘시키기 위해서는, N 함유량은 0.001% 이상으로 할 필요가 있다. 그러나, N 함유량이 과잉으로 되어 0.15%를 초과하면, 조대한 Ti 질화물이나 Nb 질화물의 형성을 초래하여 인성을 악화시킨다. N 함유량의 바람직한 하한은 0.002% 이상(보다 바람직하게는 0.003% 이상)이고, 바람직한 상한은 0.10% 이하(보다 바람직하게는 0.08% 이하, 더욱 바람직하게는 0.02% 이하)이다.

[0047] [S : 0.005% 이하(0%를 포함하지 않음)]

[0048] S는, 불가피 불순물이지만, 그 함유량이 증가하면 열간 가공성을 열화시키기 때문에, 0.005% 이하로 할 필요가 있다. 또한, S는 Ce를 황화물로서 고정함으로써 Ce를 첨가하는 것에 의한 작용을 손상시키므로, 바람직하게는 0.002% 이하(보다 바람직하게는 0.001% 이하)로 억제하는 것이 좋다.

[0049] [P : 0.05% 이하(0%를 포함하지 않음)]

[0050] P는, 불가피 불순물이지만, 그 함유량이 증가하면 용접성을 손상시키기 때문에, 0.05% 이하로 할 필요가 있다. 바람직하게는 0.04% 이하(보다 바람직하게는 0.03% 이하)로 억제하는 것이 좋다.

[0051] 본 발명에서 규정하는 함유 원소는 상기와 같고, 잔량부는 철 및 불가피 불순물이며, Ce 원료를 미슈 메탈로 첨가할 때에 Ce보다도 저농도로 포함되는 La, Nd, Pr 등 외에, 원료, 자재, 제조 설비 등의 상황에 따라서 반입되는 원소의 혼입이 허용될 수 있다. 단, 스크랩 원료에 유래하는 Sn, Pb, Sb, As, Zn 등의 저용점 불순물 금속은, 열간 가공 시나 고온 환경에서의 사용 시에 입계의 강도를 저하시키기 때문에, 열간 가공성이나 장기 사용 후의 내취화 균열을 개선하기 위해서는 저농도로 억제하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 강재는, 필요에 따라서 Mo나 W, Ca, Mg 등을 함유하고 있어도 되고, 함유되는 원소의 종류에 따라서 강재의 특성이 더욱 개선된다.

[0052] [Mo : 3% 이하(0%를 포함하지 않음) 및/또는 W : 5% 이하(0%를 포함하지 않음)]

[0053] Mo 및 W는, 고용 강화에 의해 고온 강도를 향상시키는 효과가 있고, 필요에 따라서 함유시킴으로써 고온 강도를 더욱 상승시킬 수 있다. 그러나, Mo 함유량이 과잉으로 되면 열간 가공성을 저해하므로, 3% 이하로 하는 것이

바람직하다. 보다 바람직하게는, 2.5% 이하(더욱 바람직하게는 2.0% 이하)이다. 또한, W 함유량이 과잉으로 되면 조대한 금속간 화합물을 형성하여 고온 연성의 저하를 초래하기 때문에, 5% 이하로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 4.5% 이하(더욱 바람직하게는 4.0% 이하)이다. 또한, 상기와 같은 효과를 유효하게 발휘시키기 위한 바람직한 하한은, Mo에서 0.1% 이상(보다 바람직하게는 0.5% 이상)이고, W에서 0.1% 이상(보다 바람직하게는 1.0% 이상)이다. 단, 이들 원소는 함유시킴으로써, 상기와 같은 작용을 발휘하지만, 그와 동시에 비용 증가를 초래하기 때문에, 필요한 강화량과 허용되는 비용에 따라서 함유량을 설정하면 된다.

- [0054] [Ca : 0.005% 이하(0을 포함하지 않음) 및/또는 Mg : 0.005% 이하(0을 포함하지 않음)]
- [0055] Ca 및 Mg는, 탈황·탈산 원소로서 작용하기 때문에, Ce 황화물이나 Ce 산화물의 형성을 억제하여 Ce의 수율 향상이나, 개재물 형성에 의한 인성 저하의 억제가 가능해진다. 이러한 효과를 유효하게 발휘시키기 위한 바람직한 하한은 모두 0.0002% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.0005% 이상이다. 그러나, 이들 함유량이 과잉으로 되면, 용해 작업 중에 용강의 범핑이 발생하는 등의 작업상의 제약을 받기 때문에, 상한값을 모두 0.005% 이하로 하였다. 보다 바람직하게는 모두 0.002% 이하이다.
- [0056] 본 발명의 내열 오스테나이트계 스테인리스강은, 소정량의 Zr과 Ce를 함유함으로써, 내반복 산화 특성을 개선할 수 있는 것이지만, 특성을 더욱 향상시키기 위해서는, 금속 조직의 결정 입도를 제어하는 것이 유효하다. 이러한 관점에서, 내열 오스테나이트계 스테인리스강의 금속 조직의 결정 입도를, ASTM(American Society for Testing and Materials) 입도 번호로 6 이상, 12 미만의 미세 조직으로 하는 것이 바람직하다. 상기 입도 번호(결정 입도 번호)는, ASTM에 의해 정해진 것이며, 계수 방법(Planimetric method)에 의해 산출된 입도 번호를 의미한다.
- [0057] 금속 조직의 결정 입도가 ASTM 입도 번호로 6 미만이면, Zr과 Ce를 함유하는 것에 의한 내반복 산화 특성의 향상 효과 자체는 얻어지지만, 그 개선 효과를 충분히 높일 수 없게 된다. 이 입도 번호는 보다 바람직하게는 7 이상이며, 더욱 바람직하게는 9 이상이다. 한편, 열간·냉간 가공과 열처리에 의한 제관 프로세스에서는, 극단적으로 미세한 결정립 조직은 실질적으로 제작 불가능하기 때문에, 결정 입도의 상한은 12 미만으로 하는 것이 바람직하다. 제조 비용이나 생산성을 고려하면, 10 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0058] 상기와 같은 결정 입도 범위는, 결정립계의 피닝에 기여하는 성분의 첨가량과, 제관 프로세스 중의 인발이나 압출 등의 열간·냉간 가공과 열처리의 조건을 조정함으로써 얻어진다. 이들 3개의 요인에 의해 각각의 최적 조건은 변화하지만, 결정 입도를 미세하게 하기 위해서는 석출되는 원소의 첨가량이 많고, 가공도를 높게, 열처리 온도를 낮게 할 필요가 있다. 냉간·열간 가공은 두께 조정과, 변형을 도입하여 가공 후의 열처리에서 결정립 조직을 정렬시키는 것이 목적이며, 통상은 30% 이상의 단면 감소율로 실시된다. 또한, 열처리는 왜곡을 제거하는 것이 목적이며, 대략 1000℃ 이상, 1300℃ 미만의 온도 범위에 있어서 실시된다. 예를 들면, 단면 감소율이 35% 정도인 경우, 열처리 온도를 1250℃ 이하, 바람직하게는 1225℃ 이하, 특히 바람직하게는 1150℃ 이하로 함으로써, 규정의 입도 범위를 얻을 수 있지만, 석출 성분·가공·열처리의 밸런스에 따라서는 이 조건에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 상기와 같은 내열 오스테나이트계 스테인리스강을 사용하여 보일러용 전열관을 구성함으로써, 반복 산화 환경 하에서 우수한 특성을 발휘하는 것으로 된다.
- [0060] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이하의 실시예에 의해 제한을 받는 것은 아니고, 상기, 후술하는 취지에 적합할 수 있는 범위에서 적당히 변경을 가하여 실시하는 것도 물론 가능하고, 그들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0061] 실시예
- [0062] [실시예 1]
- [0063] 하기 표 1에 나타내는 화학 성분 조성으로 이루어지는 각종 강재를 용해하고, 진공 용해로(VIF)에서 용제한 20 kg 잉곳을 폭 : 120mm×두께 : 20mm의 치수로 열간 단조 가공하고, 1250℃에서 열처리를 실시한 후, 냉간 압연에 의해 두께 : 13mm까지 가공하였다. 그 후, 1150℃에서 5분의 열처리를 다시 실시하여, 이것을 모재로 하였다. 이 모재로부터 20mm×30mm×2mm의 강재를 기계 가공에 의해 잘라내고, 에머리 페이퍼를 사용한 연마와 다이아몬드 지립을 사용한 버프 연마에 의해, 강재의 표면을 평활·경면화하여 시험편을 제작하였다.
- [0064] 또한, 하기 표 1에 나타낸 강재 중, 시험 No.1 내지 10은 본 발명에서 규정하는 요건을 만족시키는 강재(본 발

명 강), 시험 No.11 내지 16은 본 발명에서 규정하는 요건을 벗어나는 강재(비교 강)이고, 이 중 시험 No.14, 15, 16은, 각각 기존 강인 「과이어 SUS304J1HTB 상당 강」, 「SUS304L 상당 강」, 「SUS310S 상당 강」이다. 또한, 시험 No.7, 8은 Ce를 미수 메탈로 첨가한 강재이고, 불순물로서 La, Pr, Nd 등이 포함되어 있다. 시험 No.9, 10은 각각 Mg와 Ca를 첨가한 강재이다.

[0065] 상기 「과이어 SUS304J1HTB 상당 강」(시험 No.14)은, 18Cr-8Ni 오스테나이트계 스테인리스강에 속하고, 보일러 전열관으로서 사용 실적이 있는 강종이다(예를 들면, 「마테리아(MATERIA Japan)」 제46권, 제2호, 2007, P99-101). 또한, SUS310S상당 강(시험 No.16)은, 25Cr-20Ni 오스테나이트계 스테인리스강에 속하고, 18Cr-8Ni 오스테나이트계 스테인리스강보다도 Ni를 많이 포함하기 때문에 고가이지만, 화학 성분의 점에서 본질적으로 18Cr-8Ni 오스테나이트계 스테인리스강보다도 내식성이 우수한 강종이다.

표 1

시험 No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Nb	Ti	Zr	Ce	B	N	기타(비고)
1	0.09	0.30	1.58	0.026	0.002	9.7	18.4	3.0	-	0.19	0.20	0.19	0.015	0.0020	0.009	
2	0.10	0.30	1.60	0.018	0.002	9.5	18.3	3.0	-	0.18	0.14	0.25	0.092	0.0020	0.005	
3	0.18	0.89	0.21	0.025	0.001	9.8	16.7	2.1	-	0.13	0.40	0.38	0.020	0.0048	0.130	
4	0.10	0.15	1.80	0.032	0.004	9.2	18.1	3.1	-	0.21	0.22	0.09	0.008	0.0021	0.004	
5	0.10	0.32	1.26	0.029	0.003	9.5	17.9	1.3	0.8	0.18	0.19	0.20	0.017	0.0019	0.080	
6	0.07	0.75	0.77	0.045	0.002	8.2	19.7	3.8	-	0.56	0.12	0.35	0.034	0.0005	0.008	
7	0.11	0.54	1.87	0.025	0.001	9.8	18.1	3.0	-	0.18	0.26	0.19	0.023	0.0018	0.010	Ce를 미수 메탈로 첨가
8	0.12	0.76	1.14	0.018	0.003	11.3	18.4	2.8	-	0.19	0.15	0.11	0.041	0.0019	0.019	Ce를 미수 메탈로 첨가
9	0.11	0.55	1.45	0.019	0.002	9.6	18.7	3.0	-	0.18	0.26	0.16	0.025	0.0018	0.003	Mg:0.0015
10	0.10	0.42	1.48	0.022	0.001	9.8	17.9	3.2	-	0.17	0.25	0.10	0.013	0.0021	0.005	Ca:0.0022
11	0.09	0.19	1.60	0.030	0.003	9.2	17.9	3.0	-	0.27	0.23	0.02	0.019	0.0018	0.050	
12	0.06	0.25	1.50	0.031	0.002	9.3	18.1	3.1	-	0.19	0.16	0.15	<0.001	0.0022	0.015	
13	0.11	0.29	1.48	0.031	0.002	9.3	18.1	3.0	-	0.21	0.19	0.01	0.003	0.0022	0.023	
14	0.10	0.19	0.73	0.030	0.003	9.2	18.0	3.1	-	0.38	-	-	-	0.0018	0.110	
15	0.05	0.40	1.82	0.032	0.002	8.4	18.5	0.3	0.21	-	-	-	-	-	0.059	
16	0.05	1.46	1.80	0.030	0.001	19.52	24.2	0.08	0.15	-	-	-	-	0.0012	0.058	

*간략부: C, P, S 이외의 불가피 불순물

[0066]

[0067] 상기에서 얻어진 각종 시험편을 사용하여, 두께 감소량을 평가하기 위해서 반복 산화 시험을 실시하였다. 이 반복 산화 시험에서는, 노 내 가열 25분, 대기 방냉 5분의 사이클로 샘플을 1100℃의 대기로부터 출납하고, 20사이클까지 가열과 냉각을 반복하였다. 반복 산화 시험 후에, 시험편의 중량 변화를 전자 천칭으로 측정하여, 강재의 두께 감소량($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)을 산출하였다. 또한 반복 산화 시험 후의 시험편의 표면 거칠기, 육

안에 의해 관찰하였다.

[0068] 상기의 측정 결과(두께 감소량, 표면 거칠기)를, 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

시험 No.	두께 감소량 (mg·cm ⁻²)	표면 거칠기
1	10.8	평활
2	7.6	평활
3	8.5	평활
4	33.2	평활
5	11.6	평활
6	20.4	평활
7	9.2	평활
8	7.9	평활
9	8.1	평활
10	8.7	평활
11	73.4	거칠
12	76.9	거칠
13	93.1	거칠
14	80.5	거칠
15	140.1	거칠
16	0.4	평활

[0069]

[0070] 이 결과로부터, 다음과 같이 고찰할 수 있다. 본 발명에서 규정하는 화학 성분 조성을 만족시키는 강(본 발명 강 : 시험 No.1 내지 10)은, 기존 강(시험 No.14, 15)이나, 본 발명에서 규정하는 화학 성분 조성으로부터 벗어난 비교 강(시험 No.11 내지 13)에 비해 두께 감소량이 작아져 있어, Zr과 Ce의 복합 첨가에 의해 스케일 박리가 발생하기 어려워, 두께 감소량을 억제할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0071] 또한, 본 발명 강쪽이 스케일 표면의 거칠기가 평활한 것으로부터도, 스케일의 생성·박리가 발생하지 않은 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명 강은 Ni 함유량이 많아 내식성이 우수한 것으로 여겨지고 있는 25Cr-20Ni의 기존 강 SUS310S 상당 강(시험 No.16)과 동등한 특성을 발휘하고 있어, 18Cr-8Ni 오스테나이트계 스테인리스강으로 염가임에도 불구하고, 내반복 산화 특성을 25Cr-20Ni 오스테나이트계 스테인리스강과 동등하게까지 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[0072] [실시예 2]

[0073] 표 1, 2에 나타낸 시험 No.1 내지 6의 발명 강과, 시험 No.14의 비교 강에 대하여, 단면 감소율 35%의 냉간 가공 후에 열처리 온도를 1125 내지 1275℃의 온도 범위로 변화시켜, 각각의 강재로 결정 입도 번호가 4.5 내지 10.0인 시료를 제작하였다. 반복 산화 시험은 노 내 가열 25분, 대기 방냉 5분의 온도 사이클로, 샘플을 1100℃의 대기로부터 출납하고, 40사이클 후의 시험편 질량을 초기 상태의 시험편 질량과 비교함으로써 질량 감소량(두께 감소량 : mg·cm⁻²)을 구하였다.

[0074] 사이클수에 대해서는, Zr과 Ce를 첨가한 강의 일부에서 두께 감소량이 대폭 개선되어, 20사이클 후의 두께 감소량이, 입도에 따라서는 오차 정도이었기 때문에, 40사이클까지 가열과 냉각을 반복하였다. 결정 입도의 산출에는 1강종당 3시야의 관찰을 행하였다.

[0075] 상기의 측정 결과(두께 감소량)를, 결정 입도와 함께 하기 표 3에 나타낸다.

표 3

시험 No.	1		2		3		4		5		6		14	
열처리 온도 (°C)	결정 입도	두께 감소량 (mg·cm ⁻²)	결정 입도	두께 감소량 (mg·cm ⁻²)	결정 입도	두께 감소량 (mg·cm ⁻²)	결정 입도	두께 감소량 (mg·cm ⁻²)	결정 입도	두께 감소량 (mg·cm ⁻²)	결정 입도	두께 감소량 (mg·cm ⁻²)	결정 입도	두께 감소량 (mg·cm ⁻²)
1125	9.8	9.6	9.2	20.4	10.0	15.6	9.6	73.8	10.0	13.5	9.8	25.2	9.8	311.7
1150	8.8	22.2	9.1	15.6	9.6	17.4	8.9	68.1	8.8	23.7	10.0	42.0	9.4	295.8
1200	8.0	63.9	7.7	44.7	8.7	52.2	7.9	108.3	8.1	80.4	8.9	84.6	8.4	312.6
1225	6.5	101.1	6.1	67.2	6.9	85.8	6.4	125.7	6.3	100.5	7.0	101.4	6.7	303.6
1275	5.0	107.1	5.1	71.1	5.3	99.6	4.9	130.5	5.1	108.3	5.1	104.7	4.5	282.6

[0076]

[0077]

이 결과로부터, 다음과 같이 고찰할 수 있다. 결정 입도 번호가 6 이상인 샘플이, 화학 성분 조성 외에 결정 입경까지 본원 발명의 규정을 만족시키는 발명에, 6 미만의 샘플이 화학 성분 조성은 만족시키지만 결정 입경은 만족시키지 않는 발명예이다(입도 번호에 밑줄을 표시하고 있음). 시험 No.14의 비교 강의 결과에 나타내어져 있는 바와 같이, 본원 발명의 화학 성분 조성을 벗어나는 강제에서는, 결정 입도가 변화해도 두께 감소량이 거의 변화하지 않지만, 시험 No.1 내지 6의 발명 강에서는 결정 입도 번호가 큰 것일수록 두께 감소량이 저감되는 경향이 있는 것을 알 수 있다. 또한, 결정 입도가 상이한 발명 강 모두가 시험 No.14의 기존 강보다 두께 감소량을 경감할 수 있기 때문에, Zr과 Ce의 첨가 자체에 의해, 내반복 산화 특성이 향상되는 것 및 화학 성분 조성이 본 발명에서 규정하는 범위 내이어도, 결정 입도가 미세할수록 특성이 더욱 좋아지는 것을 알 수 있다.

[0078]

본 발명 강인 No.1 내지 6의 각각의 입도 의존성을 보면, 각 강종에서 Zr과 Ce의 함유량에 기인한 절대값으로서의 특성차는 있지만, 어느 강종에 있어서도 결정 입도 번호가 6 미만에 비해 6 이상인 경우에 높은 내반복 산화 특성으로 되고, 특히 7 이상, 또한 9 이상의 입도에 있어서 현저한 개선 효과가 얻어지는 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명의 조성 범위를 만족시키는 강재로 함으로써, 내반복 산화 특성을 개선할 수 있지만, 결정 입도를 조정함으로써 그 효과를 더욱 높여, 우수한 내반복 산화 특성을 안정적으로 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.

[0079]

본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시 형태를 참조하여 설명하였지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고

다양한 변형이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 명백하다.

[0080] 본 출원은, 2011년 5월 11일에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2011-106588호), 2011년 9월 16일에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2011-203604호), 2012년 3월 5일에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2012-048357호)에 기초하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 인용된다.

산업상 이용가능성

[0081] 본 발명의 내열 오스테나이트계 스테인리스강은, 보일러 등의 전열관 재료로서 적절하게 사용된다.