



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년09월29일  
 (11) 등록번호 10-1445952  
 (24) 등록일자 2014년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C22C 38/58* (2006.01) *C21D 6/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7021315  
 (22) 출원일자(국제) 2011년02월15일  
 심사청구일자 2012년08월14일  
 (85) 번역문제출일자 2012년08월14일  
 (65) 공개번호 10-2012-0112794  
 (43) 공개일자 2012년10월11일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/053601  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/102499  
 국제공개일자 2011년08월25일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2010-033822 2010년02월18일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020020083493 A\*  
 WO2009119895 A1  
 JP평성05247594 A  
 KR1020090005252 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 닛폰 스틸 앤드 스미킨 스테인레스 스틸 코포레이션  
 일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 1고  
 (72) 발명자  
 쯔게 신지  
 일본 1000004 도쿄도 치요다쿠 오오테마찌 2쨨메  
 6방 1고 닛폰 스틸 앤드 스미킨 스테인레스 스틸  
 코포레이션 내  
 가지무라 하루히코  
 일본 1000004 도쿄도 치요다쿠 오오테마찌 2쨨메  
 6방 1고 닛폰 스틸 앤드 스미킨 스테인레스 스틸  
 코포레이션 내  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 장수길, 성재동

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 정상익

(54) 발명의 명칭 **진공 용기용 2상 스테인리스 강재와 그 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은, 오스테나이트계 스테인리스강 대신에 가스 탈리 특성이 우수한 Ni 절감형 2상 스테인리스 강재를 제공하는 것이고, 이 강재는, 질량%로, C:0.06% 이하, Si:0.05 내지 1.5%, Mn:0.5 내지 10.0%, P:0.05% 이하, S:0.010% 이하, Ni:0.1 내지 5.0%, Cr:18.0 내지 25.0%, N:0.05 내지 0.30%, Al:0.001 내지 0.05% 이하를 함유하고, 또한 강 중 수소 함유량이 3ppm 이하이고, 잔량부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

**야마모토 요이찌**

일본 1000004 도쿄도 지요다꾸 오오메마찌 2쵸메  
6방 1고 닛폰 스틸 앤드 스미킨 스테인레스 스틸  
코퍼레이션 내

**이노우에 히로시게**

일본 1008071 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메  
6방 1고 신타쯔카이테쯔 카부시키카이사 내

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

질량%로, C:0% 초과 0.06% 이하, Si:0.05 내지 1.5%, Mn:0.5 내지 10.0%, P:0.05% 이하, S:0.010% 이하, Ni:1.22 내지 5.0%, Cr:18.0 내지 25.0%, N:0.05 내지 0.30%, Al:0.001 내지 0.05% 이하를 함유하고, 또한 강 중 수소 함유량이 3ppm 이하이고, 잔량부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지고,

표면 조도의 최대 단면 높이 Rt가 40 $\mu$ m 이하, 또한 표피 하부 경화층 깊이가 0.15mm 이하인 것을 특징으로 하는, 가스 탈리 특성이 우수한 2상 스테인리스 강재.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 질량%로, Mo:0% 초과 4.0% 이하, Cu:0% 초과 3.0% 이하, Ti:0% 초과 0.05% 이하, Nb:0% 초과 0.20% 이하, V:0% 초과 0.5% 이하, W:0% 초과 1.0% 이하, Co:0% 초과 2.0% 이하, B:0% 초과 0.0050% 이하, Ca:0% 초과 0.0050% 이하, Mg:0% 초과 0.0030% 이하, REM:0% 초과 0.10% 이하 중 1종 또는 2종 이상을 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 가스 탈리 특성이 우수한 2상 스테인리스 강재.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 항복 강도가 400 이상 700MPa 이하인, 가스 탈리 특성이 우수한 2상 스테인리스 강재.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 기재된 가스 탈리 특성이 우수한 2상 스테인리스 강재의 제조 방법에 있어서, 400 내지 800K의 온도 영역에서 열처리 공정을 실시하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 가스 탈리 특성이 우수한 2상 스테인리스 강재의 제조 방법.

**청구항 5**

제3항에 기재된 가스 탈리 특성이 우수한 2상 스테인리스 강재의 제조 방법에 있어서, 400 내지 800K의 온도 영역에서 열처리 공정을 실시하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 가스 탈리 특성이 우수한 2상 스테인리스 강재의 제조 방법.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 진공 용기용으로서의 가스 탈리 특성이 우수한 저렴한 Ni 절감형 2상 스테인리스 강재 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 반도체 소자, 액정 패널, 박막 태양 전지의 생산이 최근 급속하게 증가하고 있고, 또한 제품이 대형화되어 가

는 경향이 있다. 이들 제품의 제조에는 진공 프로세스가 필요하고, 진공 용기로서 스테인리스, 알루미늄, 티탄 등의 금속 재료가 사용되고 있다. 진공 용기로서의 스테인리스강은 종래부터 SUS 304강을 대표로 하는 오스테나이트계의 재료가 사용되고 있다. 또한, 진공 설비의 대형화에 수반하여 판 두께가 80mm 정도까지의 두꺼운 스테인리스 강재가 사용되고 있다.

[0003] 진공 용기용 재료에 요구되는 특성으로서 가스의 방출이 작은 것을 들 수 있다. 특히, 초고진공용 재료로서 오스테나이트계 스테인리스강, 알루미늄 합금, 티탄 등의 가스 방출 특성에 미치는 표면 연마 조건·베이킹 처리의 영향 등이 연구되어(비특허문헌 1 참조), 연마 프로세스에 의한 표면 거칠기의 저감과 표면 산화층의 감소가 유효한 것이 알려져 있다. 또한, 100 내지 450℃에서의 장시간 베이킹이 유효한 것도 알려져 있다(비특허문헌 2 참조).

[0004] 또한, Mn을 많이 함유하는 오스테나이트 스테인리스 강재에 Mn 함유량이 높은 피막을 형성시킴으로써 진공 특성을 개선하는 지식이 개시되어 있어(특허문헌 1 참조), 이와 같은 관점에서의 재료 개발도 가능하다고 생각된다.

[0005] 또 하나의 요구되는 특성은 강도 및 용접성이다. 진공 용기의 대형화에 수반하여, 이 특성은 점점 중요해지고 있다. 특히, 예비 배기실과 같이 대기압과 진공을 반복하는 부위에서 사용되는 부재에서는 피로 특성이 우수한 고강도재의 적용이 합리적이다. 그런데 오스테나이트계 스테인리스강의 항복 강도 하한값은 200MPa 정도로, 대형화되는 진공 용기용의 재료로서는 개선이 요망되는 특성이다.

[0006] 2상 스테인리스강은 Cr, Mo을 많이 함유하여, 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 강도가 높은 특징을 갖지만, 고가의 재료이기 때문에 진공 용기용으로서의 적용 사례는 적다. 그런데 최근, Ni 함유량을 절감하고, Mn 함유량을 증가시킨 2상 스테인리스강이 개발되고 있어, 강재 비용의 면에서도 용기 재료의 박육화를 통해 적용 가능성이 있는 것으로 보인다. 단, 2상 스테인리스강에 있어서는 Ni 절감, Mn 첨가와 같은 성분 설계 중에서 연성이나 인성이 저하될 가능성이 있는 동시에, 진공 특성(가스 탈리 특성)에 대해서는 페라이트상과 오스테나이트상의 존재가 어떻게 영향을 미치는지 명확하게 알려져 있지 않다.

[0007] 따라서 본 발명자들은 Ni 절감형 2상 스테인리스 강재의 강도·인성·표면 특성·가스 탈리 특성·열처리 특성·연마 특성에 착안하여, 진공 용기로서의 적용성에 관한 검토를 행하였다.

[0008] 2상 스테인리스강은 페라이트상과 오스테나이트상의 조직으로 구성되는 재료로, 높은 강도에 더하여 연성·인성 및 용접성을 겸비하고 있다. 이로 인해 오스테나이트계 스테인리스강의 대체의 전제로서의 기본적인 특성을 구비하고 있다고 말할 수 있다. 단, 인성이 부족하고, 수소의 고용 한도가 작은 페라이트상을 50% 정도 함유하고 있는 것의 영향에 대해 파악할 필요가 있다. 또한, 진공 용기용 재료로서 가장 중요한 특성으로서, 기계·전해·화학 연마 등에 의해 평활하고 청정한 표면이 얻어지는 것, 물 등의 표면 흡착 가스의 탈리 특성이 우수한 것, 강 중 수소의 방출능이 작은 것을 들 수 있고, 2상 스테인리스 강재에 이들 특성을 부여하기 위한 방법을 명확하게 하여, 진공 용기용 실용 재료로서 개발하는 것을 목표로 하였다.

[0009] 그 개발 수행 시에 조사하였지만, 2상 스테인리스강에 관해, 본 발명자들이 목적으로 하고 있는 진공 용기용 재료로서의 적용성을 평가하고, 구체적으로 나타낸 문헌은 발견되지 않는다. 2상 스테인리스강은 Cr, N를 많이 함유하므로 내공식성이 높고, 따라서 강재 표면을 산세 처리하는 공정의 능률이 작다고 하는 과제를 갖고 있다. 이와 같은 과제의 인식 하에, 2상 스테인리스강의 냉간 가공과 진공 특성의 관련이 중요한 것에 착안하여, 대상으로 하는 2상 스테인리스강에서 0 내지 20% 냉간 가공재의 진공 특성에 관한 기초 실험을 실시하였다. 그 결과, 냉간 가공에 의해 강의 수소의 방출이 촉진된다는 새로운 과제가 존재하는 것이 밝혀졌다. 즉, Ni 절감형 2상 스테인리스강의 화학 조성적으로 의존하는 제조 공정상의 특징을 고려하면서 진공 용기용 2상 스테인리스 강재로서 개발하기 위해서는, 강재 표면의 특성을 정확하게 제어할 필요성이 인식되었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 제2003-13181호 공보

**비특허문헌**

- [0011] (비특허문헌 0001) J. Vac. Soc. Jpn. Vol. 50, No.1, 2007, p47-52
- (비특허문헌 0002) J. Vac. Soc. Jpn. Vol. 49, No.6, 2006, p335-338
- (비특허문헌 0003) J. Vac. Soc. Jpn. Vol. 50, No.4, 2007, p228

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0012] 본 발명은, 오스테나이트계 스테인리스강을 대신하는 진공 용기용의 Ni 절감형 2상 스테인리스 강재를 얻는 것을 목적으로 하여, 이 강재의 화학 조성·표면 특성 및 제조 방법을 명확히 하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해, 이하와 같은 실험을 행하였다.
- [0014] 우선, 다양한 조성을 갖는 2상 스테인리스강을 사용하여 열간 압연·용체화 열처리 및 경우에 따라 1000K 이하에서의 열처리를 실시한 후, 계속해서 다양한 조건에서 쇼트 블라스트 및 산세를 행하고, 판 두께 10mm 내지 40mm의 열간 압연 강재를 얻었다.
- [0015] 얻어진 강재에 대해 인장 시험에 의한 강도 측정, JIS B0601에 정해진 표면 거칠기 측정 및 비커스 경도 측정에 의한 표면 하부 경화 깊이의 정량화를 실시하였다.
- [0016] 또한, 가스 탈리 특성을 평가하기 위해, 상기 강재 표면으로부터 기계 가공에 의해, 3mm 두께×14mm×14mm의 치수를 갖는 가스 분석용 시료를 잘라내고, 표면을 평활하게 하기 위한 기계 연마(#150번 벨트식 연마 내지는 #600 습식 연마까지)한 시료, 또한 일부는 기계 연마를 생략하고 산세 상태의 시료에 대해 인산계 용액을 사용한 전해 연마를 실시한 후에 탈리 가스 분석을 실시하였다. 탈리 가스 분석은, 10<sup>(-7)</sup>Pa까지 배기한 분석용 진공 용기 내에서 투명 석영 스테이지에 얹은 시료를 승온 속도 1.25℃ / s로 200℃까지 가열하고, 탈리되어 오는 물 및 수소를 이온화하여 4중극 질량 분석계(QMS)로 정량 분석하였다. 비교재로서 SUS 304강에 대해 동일한 측정을 행하고, 상대값에 의해 2상 스테인리스 강재의 진공 특성(가스 탈리 특성)을 평가하였다.
- [0017] 이상의 실험을 통해, 진공 용기 용도에 적합한 가스 탈리 특성이 우수한 2상 스테인리스 강재의 화학 조성과 표면 특성 및 제조 방법을 명확히 하여 본 발명에 이르렀다.
- [0018] 즉, 본 발명이 요지로 하는 점은 이하와 같다.
- [0019] (1) 질량%로, C:0.06% 이하, Si:0.05 내지 1.5%, Mn:0.5 내지 10.0%, P:0.05% 이하, S:0.010% 이하, Ni:0.1 내지 5.0%, Cr:18.0 내지 25.0%, N:0.05 내지 0.30%, Al:0.001 내지 0.05% 이하를 함유하고, 또한 강 중 수소 함유량이 3ppm 이하이고, 잔량부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 가스 탈리 특성이 우수한 2상 스테인리스 강재.
- [0020] (2) 표면 조도의 최대 단면 높이 Rt가 40 $\mu$ m 이하, 또한 표면 하부 경화층 깊이가 0.15mm 이하인 (1)에 기재된 가스 탈리 특성이 우수한 2상 스테인리스 강재.
- [0021] (3) 질량%로, Mo:4.0% 이하, Cu:3.0% 이하, Ti:0.05% 이하, Nb:0.20% 이하, V:0.5% 이하, W:1.0% 이하, Co:2.0% 이하, B:0.0050% 이하, Ca:0.0050% 이하, Mg:0.0030% 이하, REM:0.10% 이하 중 1종 또는 2종 이상을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)에 기재된 가스 탈리 특성이 우수한 2상 스테인리스 강재.
- [0022] (4) 항복 강도가 400 이상 700MPa 이하인 (1) 내지 (3) 중 어느 한 항에 기재된 가스 탈리 특성이 우수한 2상 스테인리스 강재.
- [0023] (5) 400 내지 800K의 온도 영역에서 열처리 공정을 실시하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 (1) 내지 (4) 중 어느 한 항에 기재된 가스 탈리 특성이 우수한 2상 스테인리스 강재의 제조 방법.

**발명의 효과**

[0024] 본 발명에 의해, 강도 및 가스 탈리 특성이 우수한 2상 스테인리스 강재를 제공할 수 있고, 반도체 소자, 액

정 패널, 박막 태양 전지 등의 제조에 사용되는 진공 용기용 재료로서 종래 오스테나이트계 스테인리스강이 사용되고 있었던 부재의 일부를 대체하여, 종래의 강재보다 박육화하여 사용할 수 있는 등, 산업상 기여하는 바는 극히 크다.

**도면의 간단한 설명**

[0025] 도 1은 표피 하부 경화 깊이를 측정하기 위한 시료의 형태를 도시하는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0026] 이하에, 본 발명을 구체적으로 설명한다. 우선, 본 발명의 (1)에 기재된 요건, 즉 2상 스테인리스강의 화학 조성 및 강 중 수소량의 한정 이유에 대해 설명한다.

[0027] C는, 스테인리스강의 내식성을 확보하기 위해, 0.06% 이하의 함유량으로 제한한다. 0.06%를 초과하여 함유시키면 Cr 탄화물이 생성되어, 내식성, 인성이 열화된다. 바람직하게는, 0.03% 이하이다.

[0028] Si는, 강의 용제에 있어서의 탈산을 위해 0.05% 이상 함유시킨다. 그러나 1.5%를 초과하여 함유시키면 인성이 열화된다. 그로 인해, 상한을 1.5%로 한정한다. 바람직한 함유량은, 0.2 내지 1.0%이다.

[0029] Mn은, 강의 인성 및 진공 특성(가스 탈리 특성) 개선을 위해 0.5% 이상 함유시킨다. Mn의 함유는 오스테나이트상을 증가시켜 인성을 개선하는 효과 및 산화 피막 중에 농축하여 산화 처리 후의 탈리 가스 특성을 개선하는 작용을 갖는다. 그러나 10.0%를 초과하여 함유시키면 내식성 및 인성이 열화된다. 그로 인해, 상한을 10.0%로 한정한다. 바람직한 함유량은 3.0 내지 8.0%이다.

[0030] P은, 불순물이고, 강의 열간 가공성 및 인성을 열화시키므로, 함유량은 0.05% 이하로 한정한다. 바람직하게는, 0.03% 이하이다.

[0031] S은, 불순물이고, 강의 열간 가공성, 인성 및 내식성도 열화시키므로, 함유량은 0.010% 이하로 한정한다. 바람직하게는, 0.0020% 이하이다.

[0032] Ni은, 강의 오스테나이트 조직을 안정시키고, 각종 산에 대한 내식성, 또한 인성을 개선하기 위해 0.1% 이상 함유시킨다. 한편, Ni은, 고가의 합금으로, 비용의 관점에서부터 5.0% 이하의 함유량으로 제한한다. 바람직한 함유량은 1.5 내지 4%이다.

[0033] Cr은, 강의 기본적인 내식성을 확보하기 위해 18.0% 이상을 함유시킨다. 한편, 25.0%를 초과하여 함유시키면 페라이트상 분율이 증가되어, 인성 및 용접부의 내식성을 저해한다. 이로 인해 Cr의 함유량은 18.0% 이상 25.0% 이하로 한다. 바람직한 함유량은 19 내지 23%이다.

[0034] N는, 강의 오스테나이트상에 고용되어 강도, 내식성을 높이는 유효한 원소이다. 이로 인해 0.05% 이상을 함유시킨다. 고용 한도는 Cr 함유량에 따라 높아지지만, 본 발명 강에 있어서는, 0.30%를 초과하여 함유시키면 Cr 질화물을 석출하여 인성 및 내식성을 저해하게 되므로, 함유량의 상한을 0.30%로 한다. 바람직한 함유량은 0.10 내지 0.25%이다.

[0035] Al은, 강의 탈산을 위해 중요한 원소로, 강 중의 산소를 저감시키기 위해 Si와 함께 함유시킨다. Si 함유량이 0.3%를 초과하는 경우에는 첨가하지 않아도 되는 경우도 있지만, 산소량의 저감은 인성 확보를 위해 필수적이고, 이로 인해 0.001% 이상의 함유가 필요하다. 한편, Al은, N와의 친화력이 비교적 큰 원소로, 과잉으로 첨가하면 AlN을 발생시켜 강의 인성을 저해한다. 그 정도는 N 함유량에도 의존하지만, Al이 0.05%를 초과하면 인성 저하가 현저해지므로 그 함유량의 상한을 0.05%로 한다. 바람직하게는, 상한은 0.03%이다.

[0036] O(산소)는, 비금속 개재물의 대표인 산화물을 구성하는 주요한 원소로, 과잉의 함유는 인성을 저해한다. 또한, 조대한 클러스터 형상 산화물이 생성되면 표면 흠집의 원인으로 된다. 단, 본 발명에 있어서는 함유량의 상한은 특별히 규정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 0.010% 이하이다.

[0037] 강 중 수소량은 진공 용기 재료로부터 진공 내로 방출되는 수소 또는 물의 양에 영향을 미친다. 또한, 강 중 수소가 강재 표면에서 산화됨으로써 물로 변화되고, 물의 탈리를 촉진하는 것이 알려져 있다. 특히 페라이트상을 함유하는 2상 스테인리스강에서는 수소의 확산이 크기 때문에, 강재 중의 수소 함유량을 작게 제어해 두는 것이 필요하다. 본 발명자들은 3ppm 이하의 함유량으로 함으로써 오스테나이트계 스테인리스강과 동일한 수준의 가스 방출 특성으로 할 수 있는 것을 발견하고, 그 함유량의 상한을 3ppm으로 정하였다. 강 중 수소량은 적을수록 좋고, 2ppm 이하, 1ppm 이하가 더욱 바람직하다.



- [0038] 본 발명의 (2)는, 강재의 표면 거칠기 최대 단면 높이  $R_t$  및 표면 경도를 규정하는 것이다.  $R_t$  및 표면 경도는 강재의 기계 연마 특성에 관한 지표이고, 표면이 경질인 2상 스테인리스강에 있어서 기계적 연마와 전기 화학적 연마를 조합하여 평활하고 청정한 표면을 얻기 위해 바람직한 강재 소재의 표면 특성을 규정하였다. 실시예에 나타난 바와 같이  $R_t$ 가  $40\mu\text{m}$ 를 초과하는, 또는 표피 하부 경화층 깊이가  $0.15\text{mm}$ 를 초과하는 강재에서는 #150까지의 벨트식 기계 연마 내지는 #600까지의 습식 에머리지 연마와 전해 연마를 행한 후의 가스 탈리 특성이 양호하지 않았기 때문에, 상기한 규정을 정하였다. 이 가스 탈리 특성 저하의 이유로서는 표피 하부 경화층의 존재가 수소의 탈리 속도를 크게 하고 있을 가능성이 있고, 또한 미세적인 표층 결함이 잔류하고 있었을 가능성이 생각된다.
- [0039]  $R_t$ 는 작을수록 좋고, 바람직하게는  $20\mu\text{m}$  이하, 더욱 바람직하게는  $10\mu\text{m}$  이하이다.
- [0040]  $R_t$ 를  $40\mu\text{m}$  이하, 또한 표피 하부 경화층 깊이를  $0.15\text{mm}$  이하로 하기 위해서는 쇼트 블라스트의 입경, 투사 밀도를 적절하게 관리하여 산세를 행하면 된다.
- [0041] 계속해서, 본 발명의 (3)에 기재된 한정 이유에 대해 설명한다. 본 발명의 2상 스테인리스강은 상기 (1)의 조성에 더하여, 필요에 따라, Mo, Cu, Ti, Nb, V, W, Co, B, Ca, Mg, REM 중 1종 또는 2종 이상을 함유시킬 수 있다.
- [0042] Mo은, 스테인리스강의 내식성을 부가적으로 높이는 매우 유효한 원소이고, 필요에 따라 함유시킬 수 있다. 이로 인해 0.2% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. 본 발명 강에서는 비용의 점에서 4.0%의 함유량을 상한으로 하지만, Mo은 매우 고가의 원소로, 1.0% 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0043] Cu는, 스테인리스강의 산에 대한 내식성을 부가적으로 높이는 원소이고, 또한 인성을 개선하는 작용을 갖는다. 3.0%를 초과하여 함유시키면 고용도를 초과하여,  $\epsilon$  Cu가 석출되고, 취화를 발생시키므로 상한을 3.0%로 하였다. Cu는, 오스테나이트상을 안정시켜, 인성을 개선하는 효과를 갖는다. 이로 인해 0.3% 이상 함유시키는 것이 주장된다. Cu를 함유시키는 경우의 바람직한 함유량은 0.3 내지 1.5%이다.
- [0044] Ti은, 극미량으로 산화물, 질화물, 황화물을 형성하고 강의 응고 및 고온 가열 조직의 결정립을 미세화하는 원소이고, 필요에 따라 함유시킨다. 한편, 0.05%를 초과하여 2상 스테인리스강에 함유시키면 조대한 TiN이 생성되어 강의 인성을 저해하게 된다. 이로 인해 그 함유량의 상한을 0.05%로 정한다. Ti의 적합한 함유량은 0.003 내지 0.020%이다.
- [0045] Nb는, 열간 압연 조직의 결정립 미세화에 유효한 원소이며, 또한 내식성을 높이는 작용도 갖는다. Nb가 형성하는 질화물, 탄화물은 열간 가공 및 열처리 과정에서 생성되고, 결정립 성장을 억제하여, 강재를 강화하는 작용을 갖는다. 이로 인해 0.01% 이상 함유시키면 좋다. 한편, 과잉의 첨가는 열간 압연 전의 가열 시에 미고용 석출물로서 석출되게 되어 인성을 저해하게 되므로, 그 함유량의 상한을 0.20%로 정한다. 함유시키는 경우의 바람직한 함유량의 범위는, 0.03% 내지 0.10%이다.
- [0046] V, W은, 2상 스테인리스강의 내식성을 부가적으로 높이기 위해 함유시키는 원소이다.
- [0047] V은, 내식성을 높이는 목적을 위해 0.05% 이상 함유시키면 좋지만, 0.5%를 초과하여 함유시키면 조대한 V계 탄질화물이 생성되어, 인성이 열화된다. 그로 인해, 상한을 0.5%로 한정한다. 첨가하는 경우의 바람직한 함유량은 0.1 내지 0.3%의 범위이다.
- [0048] W은, Mo과 마찬가지로 스테인리스강의 내식성을 부가적으로 향상시키는 원소이고, V에 비해 고용도가 크다. 본 발명 강에 있어서 내식성을 높이는 목적을 위해 1.0%를 상한으로 함유시킨다. 바람직한 함유량은 0.05 내지 0.5%이다.
- [0049] Co는, 강의 인성과 내식성을 높이기 위해 유효한 원소이고, 선택적으로 첨가된다. 그 함유량은 0.03% 이상이 바람직하다. 2.0%를 초과하여 함유시키면 고가의 원소이므로 비용에 적합한 효과가 발휘되지 않게 되므로 상한을 2.0%로 정한다. 함유시키는 경우의 바람직한 함유량은 0.03 내지 1.0%이다.
- [0050] B, Ca, Mg, REM은, 모두 강의 열간 가공성을 개선하는 원소이고, 그 목적으로 1종 또는 2종 이상 함유시킨다. B, Ca, Mg, REM 모두 과잉의 함유는 반대로 열간 가공성 및 인성을 저하시키므로 그 함유량의 상한을 다음과 같이 정한다.
- [0051] B와 Ca에 대해서는 0.0050%, Mg에 대해서는 0.0030%, REM에 대해서는 0.10%이다. 바람직한 함유량은 각각 B와 Ca:0.0005 내지 0.0030%, Mg:0.0001 내지 0.0015%, REM:0.005 내지 0.05%이다. 여기서 REM은 La이나

Ce 등의 란타노이드계 희토류 원소의 함유량의 총합으로 한다.

- [0052] 본 발명의 (4)는, 2상 스테인리스 강재의 항복 강도를 규정하는 것이다. 용기 재료의 박육화를 도모하기 위해서는 강도가 큰 것이 바람직하고, 항복 강도는 최저 400MPa 이상을 갖는 것이 바람직하다. 한편, 700MPa를 초과하면 인성이 열화되게 되는 점에서 그 상한을 700MPa로 한다. 항복 강도는 화학 조성, 용체화 열처리 조건, 혹은 후술하는 본 발명 (5)에 기재된 400 내지 800K로 행하는 열처리 조건 등에 의해 조정할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 (5)는, 본 발명의 2상 스테인리스강의 제조 방법에 관한 것으로, 2상 스테인리스 강재의 강도 상승 및 강 중 수소 함유량 저감을 위한 열처리 조건에 대해 규정하는 것이다.
- [0054] 이 열처리에서는 2상 스테인리스강의 시효 경화를 통해 강재의 강도 상승을 도모하는 것이고, 동시에 강 중 수소량의 저감을 촉진하는 목적으로, 400 내지 800K의 온도 영역에서 실시하는 것이 바람직하다. 이 열처리를 가함으로써 강 중 수소 함유량을 2ppm 이하, 1ppm 이하로 더욱 저감시키는 것이 가능하고, 수소량의 저하에 수반하여 진공 특성은 약간 개선된다. 동시에 항복 강도에 대해서도 500MPa 이상, 나아가 600MPa 이상으로 높이는 것이 가능해진다.
- [0055] 상기 온도 영역에서의 열처리 시간은 5분 이상이 바람직하다. 한편, 과잉 시간 열처리를 부여하여 항복 강도가 700MPa를 초과하게 된 경우에는 강재의 인성을 저하시키게 된다. 따라서 열처리 시간의 상한은 강재의 시효 강화·취화 특성에 따라 각각 정하면 된다.
- [0056] 또한, 진공 용기로서 제조된 후에 400 내지 800K의 온도 영역에서 열처리(베이킹 처리)를 실시하면 수소량의 저감과 동시에 용기 표면에 흡착된 물을 탈리시키는 것도 가능해져, 진공 특성 향상에 대해 매우 효과적이다.
- [0057] 본 발명의 강재는, 진공 용기로서 사용되는 강재이고, 강관, 형강, 막대, 선재, 판 등의 형태로 할 수 있지만, 주로 강관으로서 제조된다. (1) 혹은 (3)에 기재된 강 조성을 갖는 강을 용체하고, 연속 주조에 의해 강편으로 하거나 또는 잉곳에 주조한 후, 압연하여 강편으로 한다. 용체, 주조에 대해서는, 통상의 2상 스테인리스강의 용체, 주조에 준하여 행할 수 있다. 이 강편을 가열 후, 열간 압연하여 소요의 형상의 강재로 한다. 열간 압연에 관한 조건도 특별히 한정되는 것은 아니고, 통상의 2상 스테인리스강의 열간 압연의 가열, 압연 조건에 준하여 행하면 된다. 강재는 용체화 열처리를 실시한 후, 필요에 따라, 탈수소 및 시효 경화를 위한 열처리를 더 실시한 후, 강재 표면을 쇼트 블라스트, 연마, 산세 등의 표면 처리를 실시하고, 소요의 표면 성상으로 함으로써 제조할 수 있다.
- [0058] 실시예
- [0059] 이하에 실시예에 의해, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 표 1에 공시강의 화학 조성을 나타낸다. 또한, 표 1에 기재되어 있는 성분 이외는 Fe 및 불가피적 불순물 원소이다. 또한, 표 1에 나타낸 성분에 대해 함유량이 기재되어 있지 않은 부분은 불순물 레벨인 것을 나타낸다. 또한, 표 중의 REM은 란타노이드계 희토류 원소를 의미하고, 함유량은 이들 원소의 합계를 나타내고 있다.
- [0060] 강 종 번호 T의 강편은, 실기(實機) 용체 슬래브로부터 채취되고, 두께가 80mm의 강편을 열간 압연 소재로 하였다. 강 종 번호 A 내지 Q의 강은, 실험실의 50kg의 진공 유도도에 의해, R의 강은 50kg 대기 용해도에 의해 용체되고, 두께가 약 110mm의 편평 강괴로 주조되고, 계속해서 열간 단조에 의해 두께가 80mm의 강편으로 하였다. 또한, 강 종 번호 T2의 강편은 상기 실기 용체 슬래브에서 수소 함유량이 열간 압연 강재로서 산세 후의 단계에서 4ppm으로 된 부위에 대응한다.



표 1

강종No	H	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Al	O	Mo	Cu	Ti	Nb	V	W	Co	Ca	Mg	B	REM
T	0.0003	0.025	0.45	4.95	0.023	0.0005	1.62	21.4	0.214	0.014	0.0036											
A	0.0001	0.022	0.62	3.52	0.022	0.0009	1.73	21.6	0.212	0.006	0.0042											
B	0.0001	0.019	0.46	3.53	0.023	0.0012	4.20	23.3	0.142	0.022	0.0026	0.23										
C	0.0001	0.019	0.35	2.43	0.021	0.0005	2.36	20.8	0.136	0.017	0.0038	0.23	1.35									
D	0.0001	0.025	0.48	5.12	0.002	0.0007	2.02	21.1	0.178	0.011	0.0043	0.32										
E	0.0001	0.025	0.62	7.20	0.035	0.0006	1.62	21.2	0.183	0.018	0.0025	0.31										
F	0.0001	0.035	0.33	9.00	0.024	0.0008	1.22	18.5	0.145	0.014	0.0033	0.33										
G	0.0001	0.025	0.48	5.02	0.025	0.0007	1.55	19.7	0.143	0.022	0.0024	0.30	0.65	0.008	0.023	0.06						
H	0.0001	0.022	0.36	3.53	0.025	0.0005	2.53	21.4	0.178	0.016	0.0031	0.23	1.05									
I	0.0001	0.026	0.38	3.45	0.025	0.0005	3.14	19.5	0.083	0.028	0.0036	0.28	0.85	0.006	0.048	0.12						
J	0.0001	0.019	0.42	2.87	0.025	0.0007	2.50	21.4	0.175	0.022	0.0034	1.53	2.10									
K	0.0001	0.026	0.36	4.92	0.026	0.0006	4.45	20.6	0.167	0.016	0.0036	3.02	0.25									
L	0.0004	0.025	0.45	4.95	0.023	0.0005	1.62	21.4	0.214	0.014	0.0036											
M	0.0001	0.020	0.35	12.50	0.025	0.0006	2.01	23.5	0.145	0.012	0.0033	0.30	0.21									
N	0.0001	0.020	0.35	3.21	0.025	0.0004	6.23	18.6	0.035	0.023	0.0021	0.25										
O	0.0001	0.016	0.49	0.75	0.021	0.0006	6.21	22.3	0.160	0.013	0.0026	3.02	0.02									
P	0.0001	0.072	0.89	0.73	0.025	0.0006	0.82	17.3	0.065	0.014	0.0033	0.30	0.23									
Q	0.0001	0.022	0.35	3.25	0.024	0.0006	1.52	21.5	0.150	0.005	0.0036	0.30	3.25									
R	0.0004	0.022	0.52	4.99	0.024	0.0008	1.55	21.1	0.203	0.015	0.0033	0.23										
SUS304	0.0002	0.055	0.40	0.85	0.030	0.0024	8.13	18.2	0.048	0.0021	0.0035	0.20	0.31									

(mass%)

[0061]

[0062]

[0063]

[0064]

[0065]

열간 압연은, 상기한 강편을 소정의 온도로 가열한 후, 실험실의 2단 압연기에 의해 압하를 반복하였다. 850 내지 950℃에서 마무리 압연을 실시하고, 판 두께 10 내지 40mm의 강판(강재)로 하였다.

용체화 열처리는, 950 내지 1050℃의 소정의 온도로 설정한 열처리로에 강판을 장입하고, 강판의 판 두께에 따른 균열 시간을 취한 후에 추출하고, 그 후 수냉을 실시하였다.

얻어진 열간 압연 강재(산세 처리를 행하지 않음)의 수소량 측정과 진공 특성의 평가는, 이하와 같이 하였다. 강재의 표피를 0.5mm 연삭한 후에, 판 두께 3mm이고 3mm×14mm의 크기의 수소량 측정 시료 및 판 두께 3mm이고 14mm×14mm의 크기의 진공 특성 평가용 시료를 채취하였다. 수소량은 불활성 가스 용융 열전도법에 의해 구하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다. 진공 특성용의 시료는 시료 조정으로서 #600까지의 습식 연마를 실시한 후에, 인산계 전해 연마액에서 0.1 내지 3A/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 20 내지 30 마이크로 미터의 전해 연마를 행하고, 또한 상온 35% 질산 중에서 30분 침지하였다.

진공 특성의 평가에는 승온 탈리 가스 분석계를 사용하였다. 시료 스테이지 상에 상기 시료를 두고, 스테이지 승온 속도 10℃/분으로 200℃까지 승온하는 과정에서 탈리하는 물 및 수소를 정량하였다. 상온에 있어서의 진공 배기 특성이 승온 탈리 가스 분석에서의 100 내지 130℃에서 탈리하는 이온 전류 강도에 대응하는 것이 보고되어 있다(비특허문헌 3 참조). 이 보고에 기초하여, SUS 304강에 관한 이 온도에 있어서의 물과 수소의 이온 전류 강도의 함에 대한 평가 시료의 이온 전류 강도의 상대비의 수치를 구하였다. 그 결과를 표 2

의 진공 특성-1에 나타내었다. 이 수치가 2.0 미만, 바람직하게는 1.5 미만이 양호하다고 판단하였다.

[0066] 열간 압연 강재의 인장 시험은, 판 두께 10mm의 재료에 대해서는 평행부가 8mm 직경의 환봉 인장 시험편에 의해, 판 두께 20, 30, 40mm의 재료에 대해서는 10mm 직경의 환봉 인장 시험편을 압연 직각 방향으로 채취하였다. 또한, 판 두께 30, 40mm의 재료에 대해서는 판 두께 1/4부를 중심으로 하여 채취하였다. 그 중 항복 강도의 결과를 표 2에 나타내었다.

[0067] 열간 압연 강재의 충격 인성은 2mm V 기계 가공 노치를 압연 방향으로 가공한 JIS4호 샤르피 시험편에 의해 파면이 압연 방향으로 평행하게 전파되는 방향으로 각 2개 채취하였다. 또한 10mm의 재료에서는 3/4 사이즈의 샤르피 시험편에 의해, 20mm의 판 두께의 재료에서는 판 두께 중앙부의 풀사이즈 샤르피 시험편에 의해, 판 두께 30mm, 40mm의 재료는 판 두께 1/4부를 중심으로 하여 채취한 풀사이즈 샤르피 시험편에 의해 평가하였다. 시험 온도는 -20℃로 하고, 최대 에너지 500J 사양의 시험기에 의해 충격 시험을 실시하였다. 표 2에 각 3개의 충격치의 평균값(J/cm<sup>2</sup>)의 결과를 나타내었다.

표 2

시험No	강종 No	판 두께 (mm)	수소량 (mass%)	진공 특성-1	항복 강도 (MPa)	충격 특성 (J/cm <sup>2</sup> )
1	T	10	0.0003	1.0	560	190
2	A	10	0.0001	0.8	570	170
3	B	20	0.0001	0.8	580	140
4	C	30	0.0001	0.8	560	120
5	D	40	0.0001	0.7	520	70
6	E	20	0.0001	0.7	550	170
7	F	20	0.0001	0.7	480	230
8	G	20	0.0001	0.7	560	170
9	H	10	0.0001	0.7	520	210
10	I	10	0.0001	0.7	520	220
11	J	10	0.0001	0.6	550	230
12	K	10	0.0001	0.7	580	240
13	T2	10	0.0004	2.0	550	180
14	L	10	0.0001	0.8	540	35
15	M	10	0.0001	1.1	460	35
16	N	10	0.0001	0.8	390	260
17	O	10	0.0001	0.8	530	210
18	P	10	0.0001	0.8	790	20
19	Q	10	0.0001	0.8	630	25
20	R	10	0.0004	2.0	550	170
21	SUS304	10	0.0002	1.0	290	260

[0068]

[0069] 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 관한 열간 압연 강재에서는 모두 SUS 304강에 비교하여 양호한 진공 특성을 나타내는 동시에, 항복 강도가 400MPa을 초과하고, 인성도 50J/cm<sup>2</sup> 이상으로 높고, 진공 용기용 재료로서 우수한 특성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

[0070] 한편, 표 2의 비교예에서는 진공 특성이 비교재의 SUS 304강보다도 저하되거나, 강도 혹은 인성이 부족하였다.

[0071] 다음에, 열간 압연 산세 강재는 이하의 방법에 의해 작성하였다.

[0072] 쇼트 블라스트의 지립 사이즈를 소, 중, 대로 3종류를 선택하고, 열간 압연 강재의 통관 속도·통관 횟수에 의해 투사 밀도를 변경하여, 상술한 2상 스테인리스 열간 압연 강재의 표층 스케일의 일부를 제거하였다. 다음에 40 내지 60℃, 10 내지 20% HNO<sub>3</sub>, 3 내지 8% HF의 불초산액에 20분 내지 24시간 침지하고, 스케일을 완전하게 제거하였다.

[0073] 이 열간 압연 산세 강재로부터 표면 거칠기와 경화층 깊이 평가용의 시료를 잘라내고, JIS B0601에 정해진 표면 거칠기 측정에 의한 최대 단면 높이 Rt의 정량화 및 100gf의 비커스 경도 측정에 의한 표피 하부 경화 깊이의 정량화를 실시하였다. 표면 거칠기 측정의 평가 길이는, 3.0mm로 하고, 각 3회의 측정을 행하고 그 중의 최대값을 채용하였다.

- [0074] 표피 하부 경화 깊이 측정은, 좁은 두께 범위를 보다 고정밀도로 측정하기 위해, 도 1에 도시한 바와 같이 시료를 절단하여 경사면을 형성하고, 경사 절단면이 상면으로 되도록 수지에 매립하였다. 그 후, 이 경사 절단면의 경도를 강제 표면에 대응하는 위치로부터 0.1mm 피치로 20점 측정하였다. 즉, 강제 표피 하부 1mm에 대응하는 깊이까지의 경도를 측정하였다. 이 측정을 각각의 측정점에 대해 n=3 행하고, 그 평균값에 의해 표피 하부 경도 분포를 구하였다. 표피 하부 경화 깊이로서는, 내부의 평균 경도에 대해 Hv로 50 이상 경화되어 있는 부분의 표피 하부 두께를 구하고, 표 3에 나타내었다. 여기서, 내부의 평균 경도라 함은, 표피 하부 깊이 0.5 내지 1.0mm 부분의 경도의 평균값으로부터 구한 것이다.
- [0075] 일부의 열간 압연 산세 강제에 대해 시효 경화와 수소량 저감을 위한 열처리(시효 열처리)를 대기 중에서 실시하였다. 이 시효 열처리에 의해 얇은 산화 피막이 생성되었다.
- [0076] 열간 압연 산세 강제 및 시효 열처리 강제의 수소량 측정 및 진공 특성 평가는, 산세 처리를 행하지 않는 상술한 열간 압연 강제와 동일한 방법으로 실시하였다. 단, 진공 특성 평가용의 시료는, 우선 #150 벨트식 연마에 의해 강제 표면의 요철을 제거한 후에 두께가 3mm이고 14mm×14mm의 시료를 채취하고, #600까지의 습식 연마, 전해 연마, 질산 침지를 마찬가지로 행하여 표피 하부 경화층을 일부 포함하는 승온 탈리 가스 분석용 시료로 하였다.
- [0077] 또한, 인장 시험, 충격 시험을 산세 처리를 행하지 않는 상술한 열간 압연 강제와 마찬가지로 실시하였다.
- [0078] 열간 압연 산세 강제의 평가 결과를 표 3의 수소량, 진공 특성-2, 항복 강도, 충격 특성에 나타내었다.
- [0079] 표 3의 시험 No.15의 비교예에서는 쇼트 블라스트를 소지립에서 단시간밖에 실시하지 않았으므로 산세에 장시간을 필요로 하였다. 그 결과, 수소량은 0.0004 mass%로 되고, 진공 특성이 저하되어 있었다. 시험 No.16의 비교예에서는 중지립의 쇼트 블라스트를 장시간 실시하여 스케일을 대략 완전하게 제거하고, 산세는 단시간에 종료하였다. 이로 인해 경화층은 0.25mm로 커지고, 진공 특성은 저하되어 있었다. 시험 No.17 내지 20의 비교예에서는 대지립의 쇼트 블라스트와 산세를 실시하였다. 경화층은 0.20mm로 커졌다. 이로 인해 시험 No.18 내지 20의 비교예에서는 진공 특성은 바람직하지 않았다. 시험 No.17의 비교예에서는, 장시간의 시효 열처리를 실시하였으므로 항복 강도가 과도하게 증가하고, 동시에 취화되었다. 이들에 대해 본 발명예의 열간 압연 산세 강제에서는 모두 양호한 진공 특성, 항복 강도, 충격 특성을 나타내었다.
- [0080] 이상의 실시예로부터 알 수 있듯이, 본 발명예에 의해 진공 특성이 양호한 2상 스테인리스 강제가 얻어지는 것이 밝혀졌다.

표 3

시험 No	강종 No	판 두께 (mm)	표면 거칠기 Rt ( $\mu m$ )	경화층 (mm)	열 처리	수소량 (mass%)	진공 특성-2	항복 강도 (MPa)	충격 특성 ( $J/cm^2$ )
1	T	10	30	0.10	없음	0.0003	1.4	560	190
2	T	10	30	0.10	573Kx12h	0.0002	1.0	630	180
3	T	10	30	0.10	673Kx24h	0.0001	0.8	680	100
4	A	10	40	0.15	없음	0.0001	1.2	570	170
5	B	20	20	0.05	없음	0.0001	1.1	580	140
6	C	30	30	0.10	573Kx12h	0.0001	0.8	610	90
7	D	40	30	0.10	없음	0.0001	1.0	520	70
8	E	20	20	0.05	473Kx6h	0.0001	0.8	570	150
9	F	20	40	0.15	없음	0.0001	1.0	480	230
10	G	20	20	0.05	473Kx2h	0.0001	0.9	560	160
11	H	10	20	0.05	없음	0.0001	1.0	520	210
12	I	10	30	0.10	없음	0.0001	1.0	520	220
13	J	10	30	0.10	없음	0.0001	0.9	550	230
14	K	10	20	0.05	없음	0.0001	1.0	580	240
15	T2	10	30	0.05	없음	0.0004	3.5	550	170
16	T	10	35	0.25	없음	0.0003	2.5	570	180
17	T	10	45	0.20	723Kx240h	0.0001	1.5	725	30
18	A	10	45	0.20	없음	0.0003	2.6	580	170
19	B	20	45	0.20	없음	0.0002	3.1	580	150
20	C	30	45	0.20	573Kx12h	0.0002	2.4	620	90
21	SUS304	10	45	0.10	없음	0.0002	1.0	290	260

[0081]

산업상 이용가능성

[0082]

본 발명에 의해, 강도가 높고 Ni 함유량이 적은 경제적인 진공 용기용 2상 스테인리스 강재를 제공하는 것이 가능해져, 대형의 진공 용기에 있어서의 비용 절감을 제공할 수 있는 등 산업상 기여하는 점은 극히 크다.

도면

도면1

