



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0127022
(43) 공개일자 2020년11월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/60 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) C22C 38/44 (2006.01)
C22C 38/46 (2006.01) C22C 38/50 (2006.01)
C22C 38/52 (2006.01) C22C 38/54 (2006.01)
H01M 8/021 (2016.01) H01M 8/0612 (2016.01)
- (52) CPC특허분류
C22C 38/60 (2013.01)
C21D 8/0247 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7028261
- (22) 출원일자(국제) 2019년03월26일
심사청구일자 2020년09월29일
- (85) 번역문제출일자 2020년09월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/012843
- (87) 국제공개번호 WO 2019/189174
국제공개일자 2019년10월03일
- (30) 우선권주장
JP-P-2018-060883 2018년03월27일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

- (71) 출원인
닛테츠 스테인레스 가부시카이가이사
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 8방 2고
- (72) 발명자
하타노 마사하루
일본 1000005 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 8방 2고 닛폰 스틸 앤드 스미킨 스테인레스 스틸 코포레이션 내
- 스게오이 미츠키
일본 1000005 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 8방 2고 닛폰 스틸 앤드 스미킨 스테인레스 스틸 코포레이션 내
- 니시모토 다쿠미
일본 1008071 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 6방 1고 신닛테츠스미킨 카부시카이가이사 내
- (74) 대리인
양영준, 최인호, 성재동

전체 청구항 수 : 총 30 항

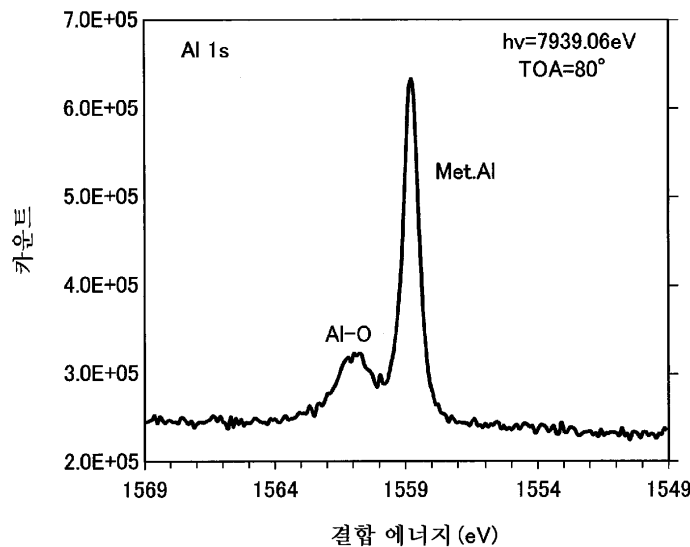
(54) 발명의 명칭 페라이트계 스테인리스강 및 그의 제조 방법, 페라이트계 스테인리스 강판 및 그의 제조 방법, 그리고 연료 전지용 부재

(57) 요약

이 페라이트계 스테인리스강에서는, 질량%로, Cr: 12.0 내지 16.0%, C: 0.020% 이하, Si: 2.50% 이하, Mn: 1.00% 이하, P: 0.050% 이하, S: 0.0030% 이하, Al: 2.50% 이하, N: 0.030% 이하, Nb: 0.001 내지 1.00% 를 포함하고, 또한 B: 0.0200% 이하, Sn: 0.20% 이하, Ga: 0.0200% 이하, Mg: 0.0200% 이하, Ca: 0.0100% 이하 중 1종 또는 2종 이상을 포함하며, 또한 하기 식 (1)을 충족하고, 잔부가 Fe 및 불순물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

$$10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca > 0.020 \quad \cdot \cdot \quad (1)$$

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C21D 9/46 (2013.01)
C22C 38/44 (2013.01)
C22C 38/46 (2013.01)
C22C 38/50 (2013.01)
C22C 38/52 (2013.01)
C22C 38/54 (2013.01)
H01M 8/021 (2013.01)
H01M 8/0612 (2013.01)
C21D 2211/005 (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2018-060885 2018년03월27일 일본(JP)
JP-P-2018-060886 2018년03월27일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

질량%로,

Cr: 12.0 내지 16.0%,

C: 0.020% 이하,

Si: 2.50% 이하,

Mn: 1.00% 이하,

P: 0.050% 이하,

S: 0.0030% 이하,

Al: 2.50% 이하,

N: 0.030% 이하,

Nb: 0.001 내지 1.00%,

Ni: 0 내지 1.0%,

Cu: 0 내지 1.0%,

Mo: 0 내지 1.0%,

Sb: 0 내지 0.5%,

W: 0 내지 1.0%,

Co: 0 내지 0.5%,

V: 0 내지 0.5%,

Ti: 0 내지 0.5%,

Zr: 0 내지 0.5%,

La: 0 내지 0.1%,

Y: 0 내지 0.1%,

Hf: 0 내지 0.1%,

REM: 0 내지 0.1%

를 포함하고, 또한

B: 0.0200% 이하,

Sn: 0.20% 이하,

Ga: 0.0200% 이하,

Mg: 0.0200% 이하,

Ca: 0.0100% 이하

중 1종 또는 2종 이상을 포함하며, 또한 하기 식 (1)을 충족하고, 잔부가 Fe 및 불순물을 포함하는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스강.

$10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca > 0.020$. . . (1)

또한, 식 (1) 중의 각 원소 기호는 강 중의 각 원소의 함유량(질량%)을 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 질량%로, 상기 B: 0.0002% 이상인 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스강.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 질량%로, 결정립계의 Nb 농도가 3.0 내지 10%의 범위인 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스강.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 질량%로, 상기 Sn: 0.005% 이상이며, 결정립계의 Sn 농도가 1.0 내지 5.0%인 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스강.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 질량%로, 상기 Si: 0.5% 이상, 상기 Al: 1% 이상, 상기 Nb: 0.15% 이상인 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스강.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 질량%로, 또한, Ni: 0.10 내지 1.0%, Cu: 0.10 내지 1.0%, Mo: 0.10 내지 1.0%, Sb: 0.01 내지 0.5%, W: 0.10 내지 1.0%, Co: 0.10 내지 0.5%, V: 0.10 내지 0.5%, Ti: 0.01 내지 0.5%, Zr: 0.01 내지 0.5%, La: 0.001 내지 0.1% 이하, Y: 0.001 내지 0.1%, Hf: 0.001 내지 0.1%, REM: 0.001 내지 0.1% 중 1종 또는 2종 이상 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스강.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 연료 개질기, 열교환기 혹은 연료 전지 부재에 적용되는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스강.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 연소기, 혹은 버너의 부재에 적용되는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스강.

청구항 9

제1항, 제2항, 제5항 또는 제6항 중 어느 한 항에 기재된 조성을 갖는 스테인리스강재를 열간 가공한 후, 700℃ 초과에서 열처리하고, 이어서 냉간 가공을 행하고, 700℃ 초과로 마무리 어닐링을 행하는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스강의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 마무리 어닐링 후에, 600 내지 700℃의 온도 범위 내에서 1분 초과, 3시간 이하 유지하는 열처리를 실시하는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스강의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 마무리 어닐링에 있어서, 700℃ 초과로 가열하고 냉각시킬 때, 600 내지 700℃의 온도 영역에서의 유지 시간을 1분 초과로 하는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스강의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스강을 사용한 연료 전지용 부재.

청구항 13

질량%로,

Cr: 12.0 내지 16.0%,

C: 0.020% 이하,

Si: 2.50% 이하,

Mn: 1.00% 이하,

P: 0.050% 이하,

S: 0.0030% 이하,

Al: 2.50% 이하,

N: 0.030% 이하,

Nb: 0.001 내지 1.00%,

Ni: 0 내지 1.0%,

Cu: 0 내지 1.0%,

Mo: 0 내지 1.0%,

Sb: 0 내지 0.5%,

W: 0 내지 1.0%,

Co: 0 내지 0.5%,

V: 0 내지 0.5%,

Ti: 0 내지 0.5%,

Zr: 0 내지 0.5%,

La: 0 내지 0.1%,

Y: 0 내지 0.1%,

Hf: 0 내지 0.1%,

REM: 0 내지 0.1%

를 포함하고, 또한

B: 0.0200% 이하,

Sn: 0.20% 이하,

Ga: 0.0200% 이하,

Mg: 0.0200% 이하,

Ca: 0.0100% 이하

중 2종 이상을 포함하며, 또한 하기 식 (1)을 충족하고, 잔부가 Fe 및 불순물을 포함하고,

판 두께 중심부의 집합 조직이 하기 조건 (A) 및 (B)를 충족하는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강판.

(A) 판 두께 중심부에 있어서, 강판 표면의 법선 방향과 {111}면 방위의 각도차가 10° 이내인 {111}±10° 방위립의 면적률이 20% 초과 60% 미만.

(B) 판 두께 중심부에 있어서, 강판 표면의 법선 방향과 {110}면 방위의 각도차가 10° 이내인 {110}±10° 방

위립의 면적률이 0.5% 초과 5% 미만.

$$10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020 \quad \dots (1)$$

또한, 상기 식 (1) 중의 각 원소 기호는 강 중의 각 원소의 함유량(질량%)을 나타낸다.

청구항 14

제13항에 있어서, 질량%로, 상기 B: 0.0002% 이상인 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강판.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 질량%로, 상기 Si: 0.5% 이상, 상기 Al: 1% 이상, 상기 Nb: 0.15% 이상인 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강판.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 질량%로, 또한, Ni: 0.10 내지 1.0%, Cu: 0.10 내지 1.0%, Mo: 0.10 내지 1.0%, Sb: 0.01 내지 0.5%, W: 0.10 내지 1.0%, Co: 0.10 내지 0.5%, V: 0.10 내지 0.5%, Ti: 0.01 내지 0.5%, Zr: 0.01 내지 0.5%, La: 0.001 내지 0.1% 이하, Y: 0.001 내지 0.1%, Hf: 0.001 내지 0.1%, REM: 0.001 내지 0.1% 중 1종 또는 2종 이상 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강판.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 연료 개질기, 열교환기 혹은 연료 전지 부재에 적용되는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강판.

청구항 18

제13항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 연소기, 혹은 버너의 부재에 적용되는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강판.

청구항 19

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 조성을 갖는 스테인리스강재를 열간 압연한 후, 열처리를 생략 혹은 700℃ 이하에서 열처리하고, 그 후에 압연율 30 내지 80%의 냉간 압연과 마무리 열처리를 순차로 행하는 것을 특징으로 하는, 제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판의 제조 방법.

청구항 20

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판을 사용한 연료 전지용 부재.

청구항 21

- 질량%로,
- Cr: 12.0 내지 16.0%,
- C: 0.020% 이하,
- Si: 2.50% 이하,
- Mn: 1.00% 이하,
- P: 0.050% 이하,
- S: 0.0030% 이하,
- Al: 2.50% 이하,
- N: 0.030% 이하,
- Nb: 0.001 내지 1.00%,

Ni: 0 내지 1.0%,
 Cu: 0 내지 1.0%,
 Mo: 0 내지 1.0%,
 Sb: 0 내지 0.5%,
 W: 0 내지 1.0%,
 Co: 0 내지 0.5%,
 V: 0 내지 0.5%,
 Ti: 0 내지 0.5%,
 Zr: 0 내지 0.5%,
 La: 0 내지 0.1%,
 Y: 0 내지 0.1%,
 Hf: 0 내지 0.1%,
 REM: 0 내지 0.1%
 를 포함하고, 또한
 B: 0.0200% 이하,
 Sn: 0.20% 이하,
 Ga: 0.0200% 이하,
 Mg: 0.0200% 이하,
 Ca: 0.0100% 이하

중 2종 이상을 포함하며, 또한 하기 식 (1)을 충족하고, 잔부가 Fe 및 불순물을 포함하고,

강관 표면으로부터 깊이 30nm까지 영역이며 부동태 피막을 포함하는 표층부에 있어서의, Cr, Al 및 Si의 각 최대 농도 Cr_m , Al_m , Si_m (질량%)이, 하기 식 (2) 및 하기 식 (3)을 충족하고,

판 두께 중심부의 집합 조직이 하기 조건 (A) 및 (B)를 충족하는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강관.

$$10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020 \quad \dots (1)$$

$$15.0<Cr_m(\text{질량}\%)<55.0 \quad \dots (2)$$

$$3.0<Al_m+Si_m(\text{질량}\%)<30.0 \quad \dots (3)$$

(A) 판 두께 중심부에 있어서, 강관 표면의 법선 방향과 {111}면 방위의 각도차가 10° 이내인 {111}±10° 방위립의 면적률이 20% 초과 60% 미만.

(B) 판 두께 중심부에 있어서, 강관 표면의 법선 방향과 {110}면 방위의 각도차가 10° 이내인 {110}±10° 방위립의 면적률이 0.5% 초과 5% 미만.

또한, 상기 식 (1) 중의 각 원소 기호는 강 중의 각 원소의 함유량(질량%)을 나타낸다.

청구항 22

제21항에 있어서, 질량%로, 상기 B: 0.0002% 이상인 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강관.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서, 질량%로, 상기 Si: 0.5% 이상, 상기 Al: 1% 이상, 상기 Nb: 0.15% 이상인 것

을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강판.

청구항 24

제21항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 질량%로, 또한, Ni: 0.10 내지 1.0%, Cu: 0.10 내지 1.0%, Mo: 0.10 내지 1.0%, Sb: 0.01 내지 0.5%, W: 0.10 내지 1.0%, Co: 0.10 내지 0.5%, V: 0.10 내지 0.5%, Ti: 0.01 내지 0.5%, Zr: 0.01 내지 0.5%, La: 0.001 내지 0.1% 이하, Y: 0.001 내지 0.1%, Hf: 0.001 내지 0.1%, REM: 0.001 내지 0.1% 중 1종 또는 2종 이상 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강판.

청구항 25

제21항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 7939eV의 경X선을 사용한 경X선 광전자 분광법으로 측정하였을 때,

Al1s 궤도의 광전자 스펙트럼에 있어서, 상기 부동태 피막 중에 있어서의 산화물 피크와, 상기 부동태 피막 하의 모재 중에 있어서의 금속 피크의 결합 에너지의 차 ΔE_{Al} (eV)이 $1.5 < \Delta E_{Al} < 3.0$ 이며,

Si1s 궤도의 광전자 스펙트럼에 있어서, 상기 부동태 피막에 있어서의 산화물 피크와, 상기 부동태 피막 하의 모재 중에 있어서의 금속 피크의 결합 에너지의 차 ΔE_{Si} (eV)이 $1.0 < \Delta E_{Si} < 4.0$ 이며,

상기 Al1s 궤도의 광전자 스펙트럼의 산화물 피크의 반값폭이 2.5eV 미만이고,

상기 Si1s 궤도의 광전자 스펙트럼의 산화물 피크의 반값폭이 2.5eV 미만인 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강판.

청구항 26

제21항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 연료 개질기, 열교환기 혹은 연료 전지 부재에 적용되는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강판.

청구항 27

제21항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 연소기, 혹은 버너의 부재에 적용되는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강판.

청구항 28

제21항 내지 제24항 중 어느 한 항에 기재된 조성을 갖는 스테인리스강재를 열간 압연한 후, 열처리를 생략 혹은 700℃ 이하에서 열처리하고, 그 후에 압연율 30 내지 80%의 냉간 압연과 마무리 어닐링을 순차로 행하고, 계속해서 #100 이하의 연마재로 연마를 실시하고, 이어서 하기 처리 (A) 또는 처리 (B) 중 적어도 한쪽을 실시하는 것을 특징으로 하는, 제21항 내지 제27항 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판의 제조 방법.

처리 (A): 10 내지 50질량%의 H₂SO₄를 포함하는 90℃ 이하의 황산 수용액 중에서의 침지.

처리 (B): 1질량% 이상의 HNO₃ 및 0.5질량% 이상의 HF 포함하는 90℃ 이하의 질불산 수용액 중에서의 침지.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 마무리 어닐링을 700 내지 1100℃에서 행하는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강판의 제조 방법.

청구항 30

제21항 내지 제27항 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판을 사용한 연료 전지용 부재.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 페라이트계 스테인리스강 및 그의 제조 방법, 페라이트계 스테인리스 강관 및 그의 제조 방법, 그리고 연료 전지용 부재에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2018년 3월 27일에, 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2018-060883호, 2018년 3월 27일에, 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2018-060885호, 및 2018년 3월 27일에, 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2018-060886호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 인용한다.

배경기술

[0003] 최근 들어, 석유를 대표로 하는 화석 연료의 고갈화, CO₂ 배출에 의한 지구 온난화 현상 등의 문제로부터, 종래의 발전 시스템을 대체하는 새로운 시스템의 보급이 가속되고 있다. 그의 하나로서, 분산 전원, 자동차의 동력 원으로서도 실용적 가치가 높은 「연료 전지」가 주목받고 있다. 연료 전지에는 몇 가지 종류가 있지만, 그 중에서도 고체 고분자형 연료 전지(PEFC)나 고체 산화물형 연료 전지(SOFC)는 에너지 효율이 높아, 장래의 보급 확대가 유망시되고 있다.

[0004] 연료 전지는 물의 전기 분해와 반대의 반응 과정을 거쳐 전력을 발생하는 장치이며, 연료가 되는 수소(연료 수소)를 필요로 한다. 연료 수소는 도시 가스(LNG), 메탄, 천연 가스, 프로판, 등유, 가솔린 등의 탄화수소계 연료를 촉매의 존재 하에서 개질 반응시킴으로써 제조된다. 그 중에서도 도시 가스를 원연료로 하는 연료 전지는, 도시 가스 배관이 정비된 지구에 있어서 수소를 제조할 수 있는 이점이 있다.

[0005] 연료 개질기는 수소의 개질 반응에 필요한 열량을 확보하기 위해서, 통상 200 내지 900℃의 고온에서 운전된다. 또한, 연료 개질기 이외에도, 개질기를 가열하는 연소기나, 열교환기, 전지 본체부 등도 운전 온도가 매우 고온이 된다.

[0006] 또한, 이러한 고온 운전 하의 연료 전지에 있어서는, 다량의 수증기, 이산화탄소, 일산화탄소에 더하여, 다량의 수소나, 탄화수소계 연료 유래의 황화수소를 미량 포함한 분위기(이하, 침탄성/환원성/황화성 환경이라 함) 하에 노출되게 된다. 이러한 분위기 중에, 예를 들어 강재료가 노출되면, 재료 표면의 침탄, 황화에 의한 부식이 진행되는 상황이 되어, 동작 환경으로서는 가혹한 상황이 된다.

[0007] 지금까지, 이러한 가혹한 환경 하에서 충분한 내구성을 갖는 연료 전지의 실용 재료로서, SUS310S(25Cr-20Ni)로 대표되는 오스테나이트계 스테인리스강이 사용되어 왔다. 그러나, 장래 연료 전지 시스템의 보급 확대를 위해, 비용 저감은 필요 불가결하고, 사용 재료의 최적화에 의한 합금 비용의 저감은 중요한 과제이다.

[0008] 또한, 연료 전지 시스템에서는, 비교적 높은 Cr량을 함유하는 스테인리스강을 적용한 경우, 운전 온도가 매우 높은 점에서, Cr의 증발에 의한 전극의 피독을 방지하는 과제도 있다.

[0009] 상술한 배경으로부터, 첫번째로, 연료 전지를 구성하는 강재로서, 가혹한 개질 가스 환경 하에서도 양호한 내구성을 발휘시키기 위해, Al계 산화물층(Al계 산화 피막)이 높은 내산화성을 이용한 Al 함유 페라이트계 스테인리스강이 각종 검토되고 있다.

[0010] 상술한 배경으로부터, 두번째로, 연료 전지를 구성하는 강재로서, 전술한 바와 같은 고온이면서 침탄성/환원성/황화성 환경이라는 가혹한 환경 하에서도 양호한 내구성을 발휘할 수 있는 페라이트계 스테인리스강이 각종 검토되고 있다.

[0011] 특허문헌 1에는, Cr: 13 내지 20%, C: 0.02% 미만, N: 0.02% 이하, Si: 0.15초 내지 0.7%, Mn: 0.3% 이하, Al: 1.5 내지 6%, Ti: 0.03 내지 0.5%, Nb: 0.6% 이하를 포함하고, 고용 Ti량과 고용 Nb량을 조정함으로써 내산화성과 크리프 파단 수명이 양호한 연료 전지용 Al 함유 페라이트계 스테인리스강이 개시되어 있다. 이들 스테인리스강은 1050℃, 대기 중의 가속 산화 시험에 의해 양호한 내산화성이 얻어지는 것을 나타내고 있다.

[0012] 특허문헌 2에는, Cr: 11 내지 25%, C: 0.03% 이하, Si: 2% 이하, Mn: 2% 이하, Al: 0.5 내지 4.0%, P: 0.05% 이하, S: 0.01% 이하, N: 0.03% 이하, Ti: 1% 이하를 포함하고, 수소 가스를 50체적% 이상 포함하고, 산화 피막 중 및 산화 피막 직하의 강 표면에 Ti나 Al을 농축시킴과 함께, Mg, Ga, Sn, Sb를 미량 첨가함으로써, 개질 가스 환경 하의 내산화성을 향상시킨 연료 전지용 페라이트계 스테인리스강이 개시되어 있다.

[0013] 특허문헌 3에는, Cr: 11.0 내지 25.0%, C: 0.030% 이하, Si: 2.00% 이하, Mn: 2.00% 이하, Al: 0.90 내지

4.00%, P: 0.050% 이하, S: 0.0100% 이하, N: 0.030% 이하, Ti: 0.500% 이하를 포함하고, B, Mg, Ca의 미량 첨가 그리고 Sn과의 복합 첨가에 의해, 개질 가스 환경 하의 내산화성 및 내크리프 강도를 향상시킨 연료 전지용 페라이트계 스테인리스강이 개시되어 있다.

[0014] 특허문헌 4에는, Cr: 11 내지 25%, C: 0.03% 이하, Si: 2% 이하, Mn: 2% 이하, Al: 0.5 내지 4.0%, P: 0.05% 이하, S: 0.01% 이하, N: 0.03% 이하, Ti: 0.5% 이하를 포함하고, 또한 Ga: 0.1% 이하, Mg: 0.01% 이하, Zn: 0.05% 이하중 1종 또는 2종 이상을 포함하고, Mg, Ga, Zn, 또한 Sn, Sb의 미량 첨가에 의해 Ti 및/또는 Al을 농축시킨 표면 피막을 형성함으로써, 내산화성을 향상시킨 페라이트계 스테인리스강이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2010-222638호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특허 제6006893호 공보
 (특허문헌 0003) 일본 특허 제6053994호 공보
 (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2016-211076호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 상기한 도시 가스 등을 원연료로 한 연료 전지의 개질 가스는, 수증기, 이산화탄소, 일산화탄소에 더하여, 다량의 수소, 그리고 불순물 혹은 부취제로서 첨가된 황화 성분을 포함하는 경우가 있다. 그러나 종래에는, 페라이트계 스테인리스강의 내산화성에 대하여, 수증기와 이산화탄소를 주성분으로 하는 분위기, 혹은 수증기와 산소를 주성분으로 하는 분위기, 또는 대기 중과 같은 환경 하에서밖에 평가·검토되어 있지 않다. 즉, 이산화탄소, 일산화탄소, 다량의 수소, 그리고 황화 성분을 포함하는 가혹한 환경(침탄성/환원성/황화성 환경) 하에서의 페라이트계 스테인리스강의 산화 특성에 대하여는 불분명하다.

[0017] 또한, SOFC 시스템이나 PEFC 시스템의 경우, 연료 전지의 운전 온도가 고온이 되기 때문에, 상기 산화 특성에 더하여, 고온 강도의 더 한층의 향상도 요구된다.

[0018] 특허문헌 1 내지 4의 페라이트계 스테인리스강은, 산화성 환경 하의 내구성에 대하여 검토되고 있기는 하지만, 다량의 수소, 황화수소를 포함하는 침탄성/환원성/황화성 환경이라는 더욱 엄격한 환경 하에 있어서의 내구성에 대하여는 전혀 언급되어 있지 않다.

[0019] 본 발명은 상술한 과제를 해소하기 위해 안출된 것이며, 이산화탄소, 일산화탄소, 다량의 수소, 그리고 황화 성분을 포함하는 환경(침탄성/환원성/황화성 환경) 하에서도, 높은 내산화성과 우수한 고온 강도를 겸비한 페라이트계 스테인리스강 및 그의 제조 방법, 그리고 페라이트계 스테인리스 강판 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명의 제1 양태는 이하와 같다.

[0021] [1-1] 질량%로,

[0022] Cr: 12.0 내지 16.0%,

[0023] C: 0.020% 이하,

[0024] Si: 2.50% 이하,

[0025] Mn: 1.00% 이하,

- [0026] P: 0.050% 이하,
- [0027] S: 0.0030% 이하,
- [0028] Al: 2.50% 이하,
- [0029] N: 0.030% 이하,
- [0030] Nb: 0.001 내지 1.00%,
- [0031] Ni: 0 내지 1.0%,
- [0032] Cu: 0 내지 1.0%,
- [0033] Mo: 0 내지 1.0%,
- [0034] Sb: 0 내지 0.5%,
- [0035] W: 0 내지 1.0%,
- [0036] Co: 0 내지 0.5%,
- [0037] V: 0 내지 0.5%,
- [0038] Ti: 0 내지 0.5%,
- [0039] Zr: 0 내지 0.5%,
- [0040] La: 0 내지 0.1%,
- [0041] Y: 0 내지 0.1%,
- [0042] Hf: 0 내지 0.1%,
- [0043] REM: 0 내지 0.1%
- [0044] 를 포함하고, 또한
- [0045] B: 0.0200% 이하,
- [0046] Sn: 0.20% 이하,
- [0047] Ga: 0.0200% 이하,
- [0048] Mg: 0.0200% 이하,
- [0049] Ca: 0.0100% 이하
- [0050] 중 1종 또는 2종 이상을 포함하며, 또한 하기 식 (1)을 충족하고, 잔부가 Fe 및 불순물을 포함하는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스강.
- [0051] $10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020 \dots (1)$
- [0052] 또한, 식 (1) 중의 각 원소 기호는 강 중의 각 원소의 함유량(질량%)을 나타낸다.
- [0053] [1-2] 질량%로, 상기 B: 0.0002% 이상인 것을 특징으로 하는, 상기 [1-1]에 기재된 페라이트계 스테인리스강.
- [0054] [1-3] 질량%로, 결정립계의 Nb 농도가 3.0 내지 10%의 범위인 것을 특징으로 하는, 상기 [1-1] 또는 [1-2]에 기재된 페라이트계 스테인리스강.
- [0055] [1-4] 질량%로, 상기 Sn: 0.005% 이상이며, 결정립계의 Sn 농도가 1.0 내지 5.0%인 것을 특징으로 하는, 상기 [1-1] 내지 [1-3] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스강.
- [0056] [1-5] 질량%로, 상기 Si: 0.5% 이상, 상기 Al: 1% 이상, 상기 Nb: 0.15% 이상인 것을 특징으로 하는, 상기 [1-1] 내지 [1-4] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스강.
- [0057] [1-6] 질량%로, 또한, Ni: 0.10 내지 1.0%, Cu: 0.10 내지 1.0%, Mo: 0.10 내지 1.0%, Sb: 0.01 내지 0.5%, W: 0.10 내지 1.0%, Co: 0.10 내지 0.5%, V: 0.10 내지 0.5%, Ti: 0.01 내지 0.5%, Zr: 0.01 내지 0.5%, La: 0.001 내지 0.1% 이하, Y: 0.001 내지 0.1%, Hf: 0.001 내지 0.1%, REM: 0.001 내지 0.1% 중 1종

또는 2종 이상 함유하고 있는 것을 특징으로 하는, 상기 [1-1] 내지 [1-5] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스강.

- [0058] [1-7] 연료 개질기, 열교환기 혹은 연료 전지 부재에 적용되는 것을 특징으로 하는, 상기 [1-1] 내지 [1-6] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스강.
- [0059] [1-8] 연소기, 혹은 버너의 부재에 적용되는 것을 특징으로 하는, 상기 [1-1] 내지 [1-7] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스강.
- [0060] [1-9] 상기 [1-1], [1-2], [1-5] 또는 [1-6] 중 어느 한 항에 기재된 조성을 갖는 스테인리스강재를 열간 가공한 후, 열처리를 생략 혹은 700℃ 초과에서 열처리하고, 이어서 냉간 가공을 행하고, 700℃ 초과의 마무리 어닐링을 행하는 것을 특징으로 하는, 상기 [1-1] 내지 [1-6] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스강의 제조 방법.
- [0061] [1-10] 상기 마무리 어닐링 후에, 600 내지 700℃의 온도 범위 내에서 1분 초과, 3시간 이하 유지하는 열처리를 실시하는 것을 특징으로 하는, 상기 [1-9]에 기재된 페라이트계 스테인리스강의 제조 방법.
- [0062] [1-11] 상기 마무리 어닐링에 있어서, 700℃ 초과로 가열하고 냉각시킬 때, 600 내지 700℃의 온도 영역에서의 유지 시간을 1분 초과로 하는 것을 특징으로 하는, 상기 [1-9]에 기재된 페라이트계 스테인리스강의 제조 방법.
- [0063] [1-12] 상기 [1-1] 내지 [1-6] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스강을 사용한 연료 전지용 부재.
- [0064] 본 발명의 제2 양태는 이하와 같다.
- [0065] [2-1] 질량%로,
- [0066] Cr: 12.0 내지 16.0%,
- [0067] C: 0.020% 이하,
- [0068] Si: 2.50% 이하,
- [0069] Mn: 1.00% 이하,
- [0070] P: 0.050% 이하,
- [0071] S: 0.0030% 이하,
- [0072] Al: 2.50% 이하,
- [0073] N: 0.030% 이하,
- [0074] Nb: 0.001 내지 1.00%,
- [0075] Ni: 0 내지 1.0%,
- [0076] Cu: 0 내지 1.0%,
- [0077] Mo: 0 내지 1.0%,
- [0078] Sb: 0 내지 0.5%,
- [0079] W: 0 내지 1.0%,
- [0080] Co: 0 내지 0.5%,
- [0081] V: 0 내지 0.5%,
- [0082] Ti: 0 내지 0.5%,
- [0083] Zr: 0 내지 0.5%,
- [0084] La: 0 내지 0.1%,
- [0085] Y: 0 내지 0.1%,
- [0086] Hf: 0 내지 0.1%,

- [0087] REM: 0 내지 0.1%
- [0088] 를 포함하고, 또한
- [0089] B: 0.0200% 이하,
- [0090] Sn: 0.20% 이하,
- [0091] Ga: 0.0200% 이하,
- [0092] Mg: 0.0200% 이하,
- [0093] Ca: 0.0100% 이하
- [0094] 중 2종 이상을 포함하며, 또한 하기 식 (1)을 충족하고, 잔부가 Fe 및 불순물을 포함하고,
- [0095] 판 두께 중심부의 집합 조직이 하기 조건 (A) 및 (B)를 충족하는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강판.
- [0096] (A) 판 두께 중심부에 있어서, 강판 표면의 법선 방향과 {111}면 방위의 각도차가 10° 이내인 {111}±10° 방위립의 면적률이 20% 초과 60% 미만.
- [0097] (B) 판 두께 중심부에 있어서, 강판 표면의 법선 방향과 {110}면 방위의 각도차가 10° 이내인 {110}±10° 방위립의 면적률이 0.5% 초과 5% 미만.
- [0098] $10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020 \dots (1)$
- [0099] 또한, 상기 식 (1) 중의 각 원소 기호는 강 중의 각 원소의 함유량(질량%)을 나타낸다.
- [0100] [2-2] 질량%로, 상기 B: 0.0002% 이상인 것을 특징으로 하는, 상기 [2-1]에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판.
- [0101] [2-3] 질량%로, 상기 Si: 0.5% 이상, 상기 Al: 1% 이상, 상기 Nb: 0.15% 이상인 것을 특징으로 하는, 상기 [2-1] 또는 [2-2]에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판.
- [0102] [2-4] 질량%로, 또한, Ni: 0.10 내지 1.0%, Cu: 0.10 내지 1.0%, Mo: 0.10 내지 1.0%, Sb: 0.01 내지 0.5%, W: 0.10 내지 1.0%, Co: 0.10 내지 0.5%, V: 0.10 내지 0.5%, Ti: 0.01 내지 0.5%, Zr: 0.01 내지 0.5%, La: 0.001 내지 0.1% 이하, Y: 0.001 내지 0.1%, Hf: 0.001 내지 0.1%, REM: 0.001 내지 0.1% 중 1종 또는 2종 이상 함유하고 있는 것을 특징으로 하는, 상기 [2-1] 내지 [2-3] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판.
- [0103] [2-5] 연료 개질기, 열교환기 혹은 연료 전지 부재에 적용되는 것을 특징으로 하는, 상기 [2-1] 내지 [2-4] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판.
- [0104] [2-6] 연소기, 혹은 버너의 부재에 적용되는 것을 특징으로 하는, 상기 [2-1] 내지 [2-5] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판.
- [0105] [2-7] 상기 [2-1] 내지 [2-4] 중 어느 한 항에 기재된 조성을 갖는 스테인리스강재를 열간 압연한 후, 열처리를 생략 혹은 700℃ 이하에서 열처리하고, 그 후에 압연율 30 내지 80%의 냉간 압연과 마무리 열처리를 순차로 행하는 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 6 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판의 제조 방법.
- [0106] [2-8] 상기 [2-1] 내지 [2-6] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판을 사용한 연료 전지용 부재.
- [0107] 본 발명의 제3 양태는 이하와 같다.
- [0108] [3-1] 질량%로,
- [0109] Cr: 12.0 내지 16.0%,
- [0110] C: 0.020% 이하,
- [0111] Si: 2.50% 이하,
- [0112] Mn: 1.00% 이하,

- [0113] P: 0.050% 이하,
- [0114] S: 0.0030% 이하,
- [0115] Al: 2.50% 이하,
- [0116] N: 0.030% 이하,
- [0117] Nb: 0.001 내지 1.00% ,
- [0118] Ni: 0 내지 1.0% ,
- [0119] Cu: 0 내지 1.0% ,
- [0120] Mo: 0 내지 1.0% ,
- [0121] Sb: 0 내지 0.5% ,
- [0122] W: 0 내지 1.0% ,
- [0123] Co: 0 내지 0.5% ,
- [0124] V: 0 내지 0.5% ,
- [0125] Ti: 0 내지 0.5% ,
- [0126] Zr: 0 내지 0.5% ,
- [0127] La: 0 내지 0.1% ,
- [0128] Y: 0 내지 0.1% ,
- [0129] Hf: 0 내지 0.1% ,
- [0130] REM: 0 내지 0.1%
- [0131] 를 포함하고, 또한
- [0132] B: 0.0200% 이하,
- [0133] Sn: 0.20% 이하,
- [0134] Ga: 0.0200% 이하,
- [0135] Mg: 0.0200% 이하,
- [0136] Ca: 0.0100% 이하
- [0137] 중 2종 이상을 포함하며, 또한 하기 식 (1)을 충족하고, 잔부가 Fe 및 불순물을 포함하고,
- [0138] 강관 표면으로부터 깊이 30nm까지 영역이며 부동태 피막을 포함하는 표층부에 있어서의, Cr, Al 및 Si의 각 최대 농도 Cr_m , Al_m , Si_m (질량%)이, 하기 식 (2) 및 하기 식 (3)을 충족하고,
- [0139] 판 두께 중심부의 집합 조직이 하기 조건 (A) 및 (B)를 충족하는 것을 특징으로 하는 페라이트계 스테인리스 강관.
- [0140] $10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020 \dots (1)$
- [0141] $15.0<Cr_m(\text{질량}\%)<55.0 \dots (2)$
- [0142] $3.0<Al_m+Si_m(\text{질량}\%)<30.0 \dots (3)$
- [0143] (A) 판 두께 중심부에 있어서, 강관 표면의 법선 방향과 {111}면 방위의 각도차가 10° 이내인 {111} $\pm 10^\circ$ 방위립의 면적률이 20% 초과 60% 미만.
- [0144] (B) 판 두께 중심부에 있어서, 강관 표면의 법선 방향과 {110}면 방위의 각도차가 10° 이내인 {110} $\pm 10^\circ$ 방위립의 면적률이 0.5% 초과 5% 미만.

- [0145] 또한, 상기 식 (1) 중의 각 원소 기호는 강 중의 각 원소의 함유량(질량%)을 나타낸다.
- [0146] [3-2] 질량%로, 상기 B: 0.0002% 이상인 것을 특징으로 하는, 상기 [3-1]에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판.
- [0147] [3-3] 질량%로, 상기 Si: 0.5% 이상, 상기 Al: 1% 이상, 상기 Nb: 0.15% 이상인 것을 특징으로 하는, 상기 [3-1] 또는 [3-2]에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판.
- [0148] [3-4] 질량%로, 또한, Ni: 0.10 내지 1.0%, Cu: 0.10 내지 1.0%, Mo: 0.10 내지 1.0%, Sb: 0.01 내지 0.5%, W: 0.10 내지 1.0%, Co: 0.10 내지 0.5%, V: 0.10 내지 0.5%, Ti: 0.01 내지 0.5%, Zr: 0.01 내지 0.5%, La: 0.001 내지 0.1% 이하, Y: 0.001 내지 0.1%, Hf: 0.001 내지 0.1%, REM: 0.001 내지 0.1% 중 1종 또는 2종 이상 함유하고 있는 것을 특징으로 하는, 상기 [3-1] 내지 [3-3] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판.
- [0149] [3-5] 7939eV의 경X선을 사용한 경X선 광전자 분광법으로 측정하였을 때,
- [0150] Al1s 궤도의 광전자 스펙트럼에 있어서, 상기 부동태 피막 중에 있어서의 산화물 피크와, 상기 부동태 피막 하의 모재 중에 있어서의 금속 피크의 결합 에너지의 차 ΔE_{Al} (eV)이 $1.5 < \Delta E_{Al} < 3.0$ 이며,
- [0151] Si1s 궤도의 광전자 스펙트럼에 있어서, 상기 부동태 피막에 있어서의 산화물 피크와, 상기 부동태 피막 하의 모재 중에 있어서의 금속 피크의 결합 에너지의 차 ΔE_{Si} (eV)가 $1.0 < \Delta E_{Si} < 4.0$ 이며,
- [0152] 상기 Al1s 궤도의 광전자 스펙트럼의 산화물 피크의 반값폭이 2.5eV 미만이고,
- [0153] 상기 Si1s 궤도의 광전자 스펙트럼의 산화물 피크의 반값폭이 2.5eV 미만인 것을 특징으로 하는, 상기 [3-1] 내지 [3-4] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판.
- [0154] [3-6] 연료 개질기, 열교환기 혹은 연료 전지 부재에 적용되는 것을 특징으로 하는, 상기 [3-1] 내지 [3-5] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판.
- [0155] [3-7] 연소기, 혹은 버너의 부재에 적용되는 것을 특징으로 하는, 상기 [3-1] 내지 [3-6] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판.
- [0156] [3-8] 상기 [3-1] 내지 [3-4] 중 어느 한 항에 기재된 조성을 갖는 스테인리스강재를 열간 압연한 후, 열처리를 생략 혹은 700℃ 이하에서 열처리하고, 그 후에 압연율 30 내지 80%의 냉간 압연과 마무리 어닐링을 순차로 행하고, 계속해서 #100 이하의 연마재로 연마를 실시하고, 이어서 하기 처리 (A) 또는 처리 (B) 중 적어도 한쪽을 실시하는 것을 특징으로 하는, 상기 [3-1] 내지 [3-7] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판의 제조 방법.
- [0157] 처리 (A): 10 내지 50질량%의 H₂SO₄를 포함하는 90℃ 이하의 황산 수용액 중에서의 침지
- [0158] 처리 (B): 1질량% 이상의 HNO₃ 및 0.5질량% 이상의 HF 포함하는 90℃ 이하의 질불산 수용액 중에서의 침지
- [0159] [3-9] 상기 마무리 어닐링을 700 내지 1100℃에서 행하는 것을 특징으로 하는, 상기 [3-8]에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판의 제조 방법.
- [0160] [3-10] 상기 [3-1] 내지 [3-7] 중 어느 한 항에 기재된 페라이트계 스테인리스 강판을 사용한 연료 전지용 부재.

발명의 효과

- [0161] 본 발명의 제1 양태 내지 제3 양태에 의하면, 이산화탄소, 일산화탄소, 다량의 수소, 그리고 황화 성분을 포함하는 환경(침탄성/환원성/황화성 환경) 하에서도, 높은 내산화성과 우수한 고온 강도를 겸비한 페라이트계 스테인리스강 및 그의 제조 방법, 그리고 연료 전지용 부재, 또는 페라이트계 스테인리스 강판 및 그의 제조 방법, 그리고 연료 전지용 부재를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0162] 도 1은 본 발명에 No.3-6에 있어서, 경X선 광전자 분광법에 의해 얻어진 Al1s 궤도의 광전자 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명에 No.3-6에 있어서, 경X선 광전자 분광법에 의해 얻어진 Si1s 궤도의 광전자 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0163] 본 발명자들은 상기한 과제를 해결하기 위해서, 고온 강도, 내산화성을 겸비하는 Al 함유 페라이트계 스테인리스강에 대하여 예의 실험과 검토를 거듭하여, 본 발명을 완성시켰다. 또한, 본 실시 형태에서 말하는 「고온 강도」란, 750 내지 800℃ 부근의 고온 영역에 있어서도 우수한 0.2% 내력을 발휘할 수 있는 특성이며, 「내산화성」이란, 이산화탄소, 일산화탄소, 다량의 수소, 그리고 황화 성분을 포함하는 개질 가스 환경(이하, 침탄성/환원성/황화성 환경이라고도 함) 하에서의 산화 특성을 의미한다.
- [0164] 이하에 본 발명에서 얻어진 지견에 대하여 설명한다.
- [0165] [제1 양태]
- [0166] (1-a) 통상, 750 내지 800℃ 부근의 고온 영역에서 운전 중의 구조체에서 과제가 되는 변형을 억제하는 데는, 재료인 페라이트계 스테인리스강의 고온 강도, 특히 750℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력을 높이고, 또한 800℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력의 저하를 억제하는 것이 유효하다.
- [0167] (1-b) 상술한 고온 영역에서의 0.2% 내력의 향상 및 저하의 억제는, Al의 과도한 첨가나, 고용·석출 강화에 기여하는 Mo, Cu 등의 첨가에 상관없이, B, Nb, Sn, Mg, Ca, Ga의 미량 첨가 및 그 첨가량의 조정에 의해 현저하게 향상되는 것을 발견하였다. 즉, 페라이트계 스테인리스강에 있어서, 750℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력을 높이고, 또한 800℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력의 저하를 억제한다는 특성은, 이들 미량 원소의 첨가에 의해 달성할 수 있다는 새로운 지견이 얻어졌다. 이러한 고온 강도의 향상 작용에 대하여는 아직 불분명한 점도 많지만, 실험 사실에 기초하여 이하에 설명하는 작용 기구를 추정하고 있다.
- [0168] (1-c) B의 미량 첨가는, 750 내지 800℃에서의 내력이나 인장 강도의 상승에 대하여 적지 않게 기여하고, 특히 0.2% 내력을 대폭 향상시키는 작용 효과를 갖는다. B의 미량 첨가는, B가 입계 편석함으로써, 결정립계를 기점으로 발생하는 캐비티(나노사이즈의 간극)의 생성을 억제하여 입계 슬립을 지연시킴과 함께, 결정립 내에 있어서 전위 밀도의 상승에 수반하는 내부 응력을 높이는 작용 효과가 있다. 또한 이들 B의 작용 효과는 Nb 첨가 강에서 현저해지는 신규 지견을 발견하였다.
- [0169] (1-d) Nb의 첨가는, 고용 강화에 의해 750℃까지의 온도 영역에 있어서의 강도 상승에 유효한 것은 잘 알려져 있다. Nb의 석출은 750 내지 800℃에서 라베스상(Fe₂Nb)이라 불리는 금속간 화합물 등을 형성하여 개시하지만, Nb와 B는 결정립계에 있어서 공편석함으로써 상기 (1-c)의 B의 작용 효과를 현재화시킬 수 있다.
- [0170] (1-e) 또한, 상술한, Nb 첨가 강에서 현저해지는 B의 작용 효과는 Mg, Ca, Ga의 복합 첨가에 의해 증첩된다.
- [0171] (1-f) 또한, 상기 (1-c)에서 설명한, 입자 내의 전위 밀도의 상승에 수반하는 내부 응력을 높이는 작용 효과를 더욱 발휘시키기 위해서는, Sn과의 복합 첨가가 효과적이다. Sn은 입계 편석 원소이기는 하지만, B 및 Nb와의 복합 첨가에 있어서, 결정립 내의 고용 강화 원소로서의 작용도 커지고, 내부 응력의 상승에 수반하는 고온 강도를 높이기에도 효과적이다.
- [0172] (1-g) 또한, 전술한 수소 및 황화 성분을 포함하는 개질 가스 환경 하의 내산화성을 높이기 위해서는 Si, Al, Nb, Mn의 함유량을 소정의 범위 내로 조정함으로써, 고온이면서 개질 가스 환경 하에 있어서의 Al계 산화 피막의 형성의 촉진과, 당해 피막의 보호성을 높이는 것이 효과적이다. 또한, 페라이트계 스테인리스강에 있어서의 B, Nb, Sn, Mg, Ca, Ga의 첨가는, 개질 가스 환경 하의 내산화성을 손상시킬 염려는 없고, 오히려 Mg, Sn의 미량 첨가는 Al계 산화 피막의 보호성을 보다 높이고 내산화성의 효과도 발휘된다. 또한 본 실시 형태에 있어서, 고온의 개질 가스 환경 하에 노출되기 전의 표면 피막을 「부동태 피막」, 고온의 개질 가스 환경 하에 노출되어 부동태 피막이 각종 반응에 의해 조성이 변화된 것을 「Al계 산화 피막」으로 구별하여 설명한다.
- [0173] (1-h) 상기한 개질 가스 환경(침탄성/환원성/황화성 환경)은 대거나 수소를 포함하지 않는 수증기 산화 환경과 비교하여, 페라이트계 스테인리스강에 있어서의 Al계 산화 피막의 결함을 생성하기 쉽다. 개질 가스 환경이 산화 피막의 결함 생성을 용이하게 하는 원인은 명확하지는 않지만, 황화 성분을 포함하는 개질 가스 하에서 생성되는 황화물이, 산화 피막에 어떠한 악영향을 미치고 있다고 추측된다. 개질 가스 환경 하에서 Al계 산화 피막에 결함이 발생하면, 노출된 모재에서는 Cr이나 Fe의 산화가 진행될 우려가 있다. 이러한 개질 가스 중에 있어서의 산화 촉진에 대하여, Mg는 Al계 산화 피막에의 고용, Sn은 모재 표면의 편석 작용에 의해 Cr이나 Fe의

외측 확산을 지연시킴으로써, Al계 산화 피막의 보호성을 보다 높일 수 있다. 그 결과, 페라이트계 스테인리스강의 내산화성을 향상시킬 수 있다.

- [0174] (1-i) 또한, 종래의 Al, Si 함유 스테인리스강의 결점이었던, 고온에서의 금속간 화합물 σ 상의 석출(σ 취성)과 475°C 취성에 대하여는, 성분 조성에 있어서, Cr, Nb, Si, Al의 함유량을 조정하는 것이 효과적인 것을 알 수 있었다. σ 취성과 475°C 취성은, Cr을 주체로 하여 Si나 Al을 포함하는 금속간 화합물의 생성에서 유래하고, 그 생성 사이트는 결정립계인 경우가 많다. 즉, σ 취성과 475°C 취성을 억제하기 위해서는, 금속간 화합물 자체의 생성을 억제함과 함께, 그 생성 사이트를 저감시키는 것이 효과적이라고 할 수 있다.
- [0175] 이들에 대하여 본 발명자들이 더욱 검토한 결과, Cr량의 제한에 의해 금속간 화합물의 생성 자체를 억제함과 함께, Nb의 결정립계에의 편석에 의해 생성 사이트를 억제함으로써 조직을 안정화시킬 수 있고, 그 결과, σ 취성과 475°C 취성이 억제 가능한 것을 발견하였다. 또한, Cr량의 제한과 Nb의 첨가에 의해, Si나 Al을 포함하는 금속간 화합물의 생성을 억제할 수 있는 점에서, 상기 (1-h)에서 설명한 내산화성에 기여하는 Si와 Al량을 확보할 수 있기 때문에, 내산화성과 조직 안정성을 양립시킬 수도 있다.
- [0176] 상술한 바와 같이, 제1 양태의 페라이트계 스테인리스강에 있어서, B, Nb, Sn, Mg, Ca, Ga의 복합 첨가에 의해, 침탄성/환원성/황화성 환경 하의 내구성으로서 중요한 고온 강도와 개질 가스 중의 내산화성을 겸비할 수 있다는 새로운 지견이 얻어졌다. 또한 페라이트계 스테인리스강에 있어서, Cr, Nb, Si, Al의 함유량의 적정화에 의해, 조직 안정성의 향상에 의한 σ 취성과 475°C 취성의 억제가 가능해질 뿐 아니라, 내산화성의 양립도 달성할 수 있다는 지견도 새롭게 얻어졌다.
- [0177] 이하, 제1 양태의 페라이트계 스테인리스강의 일 실시 형태에 대하여 설명한다.
- [0178] <성분 조성>
- [0179] 먼저, 성분의 한정 이유를 이하에 설명한다. 또한, 각 원소의 함유량 「%」 표시는 「질량%」를 의미한다.
- [0180] Cr은 내식성에 더하여, 고온 강도를 확보하기 위해서 기본이 되는 구성 원소이다. 본 실시 형태에 있어서는, 12.0% 미만에서는 목표로 하는 고온 강도와 내산화성이 충분히 확보되지 않는다. 따라서, Cr 함유량의 하한은 12.0% 이상으로 한다. 바람직하게는 13.0% 이상이다. 그러나, 과도하게 Cr을 함유하는 것은 고온 분위기에 노출되었을 때, 취화상인 σ 상(Fe-Cr의 금속간 화합물)의 생성을 촉진하여 제조 시의 균열을 조장하는 경우가 있다. 따라서 Cr 함유량의 상한은 기본 특성이나 제조성의 시점에서 16.0% 이하로 한다. 바람직하게는 15.0% 이하이다.
- [0181] C는 페라이트상에 고용 혹은 Cr 탄화물을 형성하여 내산화성을 저해한다. 이 때문에, C량의 상한이 0.020% 이하로 한다. 바람직하게는 0.015% 이하이다. 단, C량의 과도한 저감은 정련 비용의 상승으로 연결되기 때문에, 하한은 0.001% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 내산화성과 제조성의 점에서, 더욱 바람직하게는 0.005% 이상이다.
- [0182] Si는 내산화성을 확보하기 위해서 중요한 원소이다. Si는 Al계 산화 피막 중에 약간 고용됨과 함께, Al계 산화 피막 직하/강 계면에도 농화하고, 개질 가스 환경 하의 내산화성을 향상시킨다. 이들 효과를 얻기 위해 하한은 0.50% 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0183] 보다 바람직하게는 0.70% 이상이다. 한편, Si를 과도하게 함유시키는 것은, 강의 인성이나 가공성의 저하 그리고 Al계 산화 피막의 형성을 저해하는 경우도 있기 때문에, 상한은 2.50% 이하로 한다. 내산화성과 기본 특성의 점에서, 1.70% 이하가 바람직하다.
- [0184] Mn은 개질 가스 환경 하에서 Si와 함께 Al계 산화 피막 중 또는 그 직하에 고용되어 당해 피막의 보호성을 높이고 내산화성의 향상에 기여할 수 있다. 이들 효과를 얻기 위해 하한은 0.10% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.20% 이상이다. 한편, Mn을 과도하게 함유시키는 것은, 강의 내식성이나 Ti나 Al계 산화 피막의 형성을 저해하기 때문에, 상한은 1.00% 이하로 한다. 내산화성과 기본 특성의 점에서, 0.90% 이하가 바람직하다.
- [0185] Al은 탈산 원소인 것에 더하여, 본 실시 형태에 있어서는, 개질 가스 중에서 Al계 산화 피막을 형성하여 내산화성의 향상에 기여하는 필수적인 원소이다. 본 실시 형태에 있어서, 양호한 내산화성을 얻기 위해서는 1.00% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.50% 이상이다. 그러나, 과도하게 Al을 함유시키는 것은, 강의 인성이나 용접성의 저하를 초래하여 생산성을 저해하기 때문에, 합금 비용의 상승과 함께 경제성에도 과제가 있다. 그 때문에 Al량의 상한은 기본 특성과 경제성의 시점에서 2.50% 이하로 한다. 보다 바람직

하계는 2.30% 이하이다.

- [0186] P는 제조성이나 용접성을 저해하는 원소이며, 그 함유량은 적을수록 좋기 때문에 상한은 0.050% 이하로 한다. 단, P의 과도한 저감은 정련 비용의 상승으로 연결되기 때문에, 하한은 0.003%로 하는 것이 바람직하다. 제조성과 용접성의 점에서, 바람직한 범위는 0.005 내지 0.040%, 보다 바람직하게는 0.010 내지 0.030%이다.
- [0187] S는 강 중에 불가피하게 포함되는 불순물 원소이며, 고온 강도 및 내산화성을 저하시킨다. 특히 S의 입계 편석이나 Mn계 개재물이나 고용 S의 존재는, 고온 강도와 내산화성을 저하시키는 작용을 갖는다. 따라서, S량은 낮을수록 좋기 때문에, 상한은 0.0030% 이하로 한다.
- [0188] 단, S의 과도한 저감은 원료나 정련 비용의 상승으로 연결되기 때문에, 하한은 0.0001% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 제조성과 내산화성의 점에서, 바람직한 범위는 0.0001 내지 0.0020%, 보다 바람직하게는 0.0002 내지 0.0010%이다.
- [0189] N은 C와 마찬가지로 내산화성을 저해하는 원소이다. 이 때문에, N량은 적을수록 좋고, 상한을 0.030% 이하로 한다. 단, N의 과도한 저감은 정련 비용의 상승으로 연결되기 때문에, 하한은 0.002% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 내산화성과 제조성의 점에서, N량의 바람직한 범위는 0.005 내지 0.020%이다.
- [0190] Nb는 C, N을 고정하는 안정화 원소이며, 이 작용에 의한 강의 고순도화를 통하여 내산화성이나 내식성을 향상시킬 수 있다. 또한 본 실시 형태에 있어서는, B와의 입계에 있어서의 공편석의 작용 효과에 의해 고온 강도의 향상에도 유효하게 작용하는 원소이다. 또한, σ 취성과 475°C 취성의 요인이 되는 금속간 화합물은, 주로 결정립계를 생성 사이트로 하여 석출이 진행되지만, Nb가 결정립계에 편석함으로써 이 생성 사이트가 저감되기 때문에, 조직의 안정성이 증가하고, 그 결과, σ 취성과 475°C 취성을 억제할 수 있다. 이들 효과를 얻기 위해 Nb량의 하한은 0.001% 이상으로 하고, 바람직하게는 0.15% 이상으로 한다. 한편, Nb를 과도하게 함유시키는 것은 합금 비용의 상승이나 제조성을 저해하는 것으로 연결되기 때문에, Nb량의 상한은 1.00% 이하로 한다. 바람직하게는 0.60% 이하로 한다.
- [0191] B, Sn, Ga, Mg, Ca는 상기 지견 (e) 및 (f)에서도 설명한 바와 같이, 고온 강도를 높이는 효과를 더욱 발현시킬 수 있는 원소이다. 또한 이들 원소는 Al계 산화 피막의 형성을 촉진하여 내산화성의 향상에 기여하는 원소이기도 하다. 그 때문에, 상기 성분 조성에 더하여, B, Sn, Ga, Mg, Ca 중 1종 또는 2종 이상을 함유한다.
- [0192] B는 입계 편석함으로써 입계 슬립을 지연시킴과 함께, 결정립 내에 있어서 전위 밀도의 상승에 수반하는 내부 응력을 높여 0.2% 내력을 향상시킬 수 있다. Sn, Ga, Mg, Ca는 표면 근방에 농화하여 Al의 선택 산화를 촉진시키는 작용이 있다. 이러한 효과를 얻기 위해서, B, Ga, Mg, Ca 각각의 함유량의 하한은 0.0002% 이상, Sn의 하한은 0.005% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 이들 원소를 과도하게 함유시키는 것은, 강의 정련 비용 상승을 초래할 뿐 아니라, 제조성과 강의 내식성을 저하시킨다. 이 때문에, Ca의 함유량의 상한은 0.0100% 이하, Sn의 상한은 0.20% 이하, B, Ga, Mg의 상한은 모두 0.0200% 이하로 한다.
- [0193] 또한, 본 실시 형태의 성분 조성에서는, 이하의 식 (1)을 충족하는 것으로 한다.
- [0194] $10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020\%$ ··· 식 (1)
- [0195] 또한, 식 (1) 중의 각 원소 기호는 강 중의 각 원소의 함유량(질량%)을 나타낸다.
- [0196] 고온 강도 및 내산화성을 향상시키는 시점에서, 식 (1)은 0.025% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.035% 이상으로 한다. 또한, 식 (1)의 상한은 B, Sn, Ga, Mg, Ca의 상한값으로 특별히 규정하는 것은 아니지만, 고온 강도와 제조성의 시점에서 0.2%로 하는 것이 바람직하다.
- [0197] 이어서, 결정립계에 있어서의 편석 원소의 농도(질량%)에 대하여 설명한다.
- [0198] 상기 지견 (1-c) 및 (1-d)에서도 설명한 바와 같이, 본 실시 형태에 있어서는, Nb와 B가 결정립계에 있어서 공편석함으로써 고온 강도의 향상을 도모할 수 있다. 또한, Sn도 마찬가지로, 입계에 편석함으로써, 입계 슬립을 억제하여 고온 강도의 향상을 도모할 수 있다. 이들 관점에서, 본 실시 형태에 따른 페라이트계 스테인리스강에 있어서, Nb의 결정립계에 있어서의 농도(입계 농도)는 3.0% 이상으로 하는 것이 바람직하다. Sn을 함유하는 경우에는, Sn의 입계 농도는 1.0% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편, Nb와 Sn의 과도한 입계 편석은 결정립계가 파괴 기점이 되어 제조성을 저해할 뿐 아니라, 고온 강도의 저하를 초래하는 경우도 있다. 그 때문에, Nb의 입계 농도는 10.0% 이하인 것이 바람직하고, Sn의 입계 농도는 5.0% 이하인 것이 바람직하다.
- [0199] 또한, 결정립계에 있어서의 Nb 농도와 Sn 농도의 조정은, 마무리 어닐링 후 또한, 소정의 조건 하에서 열처리를

행함으로써 가능하다. 상세에 대하여는 후술한다.

- [0200] 결정립계에 있어서의 Nb 농도, Sn 농도는 오제 전자 분광법(Auger Electron Spectrometry, AES)에 의해 측정할 수 있다.
- [0201] 먼저, 산화 피막 이외의 모상의 임의 개소로부터, 노치 구비 시험편(0.8t×4w×20L(mm))을 채취한다. 이어서, 노치 구비 시험편을, 진공 중(진공도: 10^{-6} MPa)에 있어서 액체 질소로 냉각시킨 후에, 그 자리에서 노치부로부터 시험편을 파단하여 파면을 노출시킨다. 노출시킨 파면에 있어서의 결정립계에 대하여 AES 분석을 행하고, 0 내지 1000eV의 에너지 범위에서 오제 전자 스펙트럼을 측정하고, 검출되는 원소를 동정(정성 분석)한다. 또한, 얻어진 피크 강도비를 사용하여(상대 감도 계수법), 검출 원소를 정량(정량 분석)한다. 이상의 방법에 의해, 결정립계에 편석한 원소(Nb, Sn)의 농도를 구할 수 있다.
- [0202] 본 실시 형태에 따른 페라이트계 스테인리스강은, 상술된 원소 이외(잔부)에는 Fe 및 불순물을 포함하지만, 후술하는 임의 원소에 대하여도 함유시킬 수 있다. 따라서, Ni, Cu, Mo, Sb, W, Co, V, Ti, Zr, La, Y, Hf, REM의 함유량의 하한은 0% 이상이다.
- [0203] 또한, 본 실시 형태에 있어서의 「불순물」은, 강을 공업적으로 제조할 때에 광석이나 스크랩 등과 같은 원료를 비롯하여 제조 공정의 다양한 요인에 의해 혼입되는 성분이며, 불가피하게 혼입되는 성분도 포함한다.
- [0204] 본 실시 형태의 페라이트계 스테인리스강은, 필요에 따라서 Ni: 1.0% 이하, Cu: 1.0% 이하, Mo: 1.0% 이하, Sb: 0.5% 이하, W: 1.0% 이하, Co: 0.5% 이하, V: 0.5% 이하, Ti: 0.5% 이하, Zr: 0.5% 이하, La: 0.1% 이하, Y: 0.1% 이하, Hf: 0.1% 이하, REM: 0.1% 이하 중 1종 또는 2종 이상을 함유하고 있는 것이어도 된다.
- [0205] Ni, Cu, Mo, Sb, W, Co, V, Ti는, 강의 고온 강도와 내식성을 높이는 데 유효한 원소이며, 필요에 따라서 함유해도 된다. 단, 과도하게 함유시키면 합금 비용의 상승이나 제조성을 저해하는 것으로 연결되기 때문에, Ni, Cu, W의 상한은 1.0% 이하로 한다. Mo는 열팽창 계수의 저하에 의한 고온 변형의 억제에도 유효한 원소인 점에서, 상한은 1.0% 이하로 하여 함유하는 것이 바람직하다. Sb는 강 표면 근방에 농화하고 Al의 선택 산화를 촉진시켜 내식성의 향상 효과를 갖는 원소이기 때문에, 상한은 0.5% 이하로 하여 함유하는 것이 바람직하다. Co, Ti, V의 상한은 0.5% 이하로 한다. Ni, Cu, Mo, W, Co, V 중 어느 원소도 바람직한 함유량의 하한은 0.10% 이상으로 한다. Sb, Ti의 바람직한 함유량의 하한은 0.01% 이상으로 한다.
- [0206] Zr, La, Y, Hf, REM은 열간 가공성이나 강의 청정도를 향상 그리고 내산화성 개선에 대하여도 종래부터 유효한 원소이며, 필요에 따라서 함유시켜도 된다. 단, 본 발명의 기술 사상과 합금 비용의 저감에서, 이들 원소의 첨가 효과에 의존하는 것은 아니다. Zr, La, Y, Hf, REM을 함유시키는 경우, Zr의 상한은 0.5%, La, Y, Hf, REM의 상한은 각각 0.1%로 한다. Zr의 보다 바람직한 하한은 0.01%, La, Y, Hf, REM의 바람직한 하한은 0.001%로 한다. 여기서, REM은 La, Y를 제외한 원자 번호 58 내지 71에 귀속하는 원소 및 Sc(스칸듐)로 하고, 예를 들어 Ce, Pr, Nd 등이다. 또한 본 실시 형태에서 말하는 REM이란, 원자 번호 58 내지 71에 귀속하는 원소 및 Sc로부터 선택되는 1종 이상으로 구성되는 것이며, REM량이란, 이들의 합계량이다.
- [0207] 본 실시 형태에 따른 페라이트계 스테인리스강은, 상술된 원소 이외에는, Fe 및 불순물(불가피적 불순물을 포함하는)을 포함하지만, 이상 설명한 각 원소 이외에도, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 함유시킬 수 있다. 일반적인 불순물 원소인 전술한 P, S를 비롯하여, Bi, Se 등은 가능한 한 저감시키는 것이 바람직하다. 한편, 이들 원소는 본 발명의 과제를 해결하는 한도에 있어서, 그 함유 비율이 제어되고, 필요에 따라서 Bi≤100ppm, Se≤100ppm 중 1종 이상을 함유해도 된다.
- [0208] 본 실시 형태의 페라이트계 스테인리스강의 금속 조직은 페라이트 단상 조직으로 이루어진다. 이것은 오스테나이트상이나 마르텐사이트 조직을 포함하지 않는 것을 의미하고 있다. 오스테나이트상이나 마르텐사이트 조직을 포함하는 경우에는, 원료 비용이 높아질 뿐 아니라, 제조 시에 모서리 균열 등의 수율 저하가 일어나기 쉬워지기 때문에, 금속 조직은 페라이트 단상 조직으로 한다. 또한 강 중에 탄질화물 등의 석출물이 존재하지만, 본 발명의 효과를 크게 좌우하는 것은 아니기 때문에 이들은 고려하지 않고, 상기는 주상의 조직에 대하여 설명하고 있다.
- [0209] 또한, 본 실시 형태의 페라이트계 스테인리스강의 형상은 특별히 한정하지 않고, 판상, 관상, 막대 형상 등이면 되고, 적용하는 부재의 사이즈나 형태, 형상에 맞게 적절히 결정해도 된다.
- [0210] <제조 방법>

- [0211] 이어서, 상술된 제1 양태에 있어서의 일 실시 형태의 페라이트계 스테인리스강의 제조 방법이지만, 열간 가공, 냉간 가공 및 각 열처리(어닐링)를 조합함으로써 제조할 수 있고, 필요에 따라서 적절히 산세나 디스케일링을 행해도 된다. 제조 방법의 일례로서, 제강-열간 압연-어닐링-냉간 압연-어닐링(마무리 어닐링)의 각 공정을 갖는 제법을 채용할 수 있고, 열간 압연 후의 열처리는 700℃ 초과로 하는 것이 바람직하다.
- [0212] 예를 들어, 열간 압연 후의 열처리를 700℃ 초과에서 행하고, 디스케일링 후에 냉간 압연하고, 계속해서 700℃ 초과로 마무리 어닐링과 디스케일링을 실시하여 냉연 어닐링판으로 해도 된다. 또한, 냉간 압연의 압연율은 특별히 규정하는 것은 아니지만, 30 내지 80%의 범위 내가 바람직하다.
- [0213] 또한, 페라이트계 스테인리스강을 가스 배관의 용도에 적용하는 경우에는, 강관으로부터 제조한 용접관도 포함되지만, 배관은 용접관에 한정되는 것은 아니고, 열간 가공에 의해 제조한 이음매 없는 관일 수도 있다.
- [0214] 열간 가공 후의 열처리(열연판 어닐링)나 냉간 압연 후의 마무리 어닐링의 온도를 700℃ 초과로 하는 것은, 강을 재결정시켜 고온 강도의 상승에 유효한 Nb나 Sn을 고용시키기 위함이다.
- [0215] 그러나, 열간 가공 후의 열처리나 냉간 압연 후의 마무리 어닐링의 각 처리 온도의 과도한 온도 상승은, 결정 입경이 조대화되고, 표면 거칠음 등 표면 품질의 저하로 연결된다. 따라서, 열간 가공 후의 열처리나 냉간 압연 후의 마무리 어닐링의 각 처리 온도에 대하여, 바람직하게는 상한을 1050℃ 이하로 한다.
- [0216] 마무리 어닐링을 한 후, Nb와 Sn의 결정립계에 있어서의 농도를 상술한 범위 내로 조정하여 고온 강도를 상승시키기 위해서, 또한 열처리(마무리 어닐링 후 열처리)를 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 마무리 어닐링 후에, 600 내지 700℃로 재가열하여 1분 초과, 3h 이하 유지하는 열처리를 실시해도 상관없다. 또한, 본 실시 형태에서 말하는 「유지」란, 600 내지 700℃의 범위 내이면, 일정한 온도를 유지한 상태여도 되고, 당해 범위 내에서 변동되어도 상관없다. 즉, 강관이 600 내지 700℃ 사이에 존재하고 있는 시간이 1분 초과, 3시간 이하이면, 그 동안의 강관 온도의 변동의 유무는 불문한다. 또한 본 실시 형태에서 말하는 강관의 온도란, 강관 표면의 온도를 가리킨다.
- [0217] 마무리 어닐링 후의 열처리 온도가 700℃를 초과하거나, 혹은 마무리 어닐링 후의 열처리의 유지 시간이 3시간을 초과하면, 긴 변 1 μ m를 초과하는 조대한 라베스상(Fe₂Nb)이 석출되기 쉽고, 고온 강도의 저하를 초래하는 경우가 있다. 그 때문에, 마무리 어닐링 후의 열처리 온도의 상한은 700℃ 이하, 유지 시간은 3시간 이하로 한다. 한편, 마무리 어닐링 후의 열처리 온도가 600℃ 미만, 혹은 마무리 어닐링 후의 열처리의 유지 시간이 1분 이하에서는, Nb와 Sn의 입계 편석이 진행되지 않아, 충분한 고온 강도를 얻어지지 않을 뿐 아니라, 입계 강도의 저하, 조직의 불안정화에 의한 σ 상 석출이나 475℃ 취성을 발생하는 경우도 있다. 그 때문에, 마무리 어닐링 후의 열처리 온도의 하한은 600℃ 이상, 유지 시간은 1분 초과로 한다.
- [0218] 또한, Nb와 Sn의 입계 농도의 제어는, 마무리 어닐링 후의 열처리는 행하지 않고 마무리 어닐링의 공정 내에서 조정하는 것도 가능하다. 그 때는, 마무리 어닐링의 냉각 시, 즉 700℃ 초과로 가열한 후에 냉각시킬 때, 600 내지 700℃의 온도 영역의 통과 시간(냉각 소요 시간)이 1분 초과가 되도록 제어한다. 구체적으로는, 600 내지 700℃의 온도간에 있어서의 냉각 속도를 조정함으로써 당해 온도간의 통과 시간을 제어할 수 있다.
- [0219] 열간 가공 후의 열처리나 마무리 어닐링, 마무리 어닐링 후 열처리 시의 분위기는 특별히 규정하는 것은 아니지만, 대기 중, LNG 연료 분위기, 수소나 질소, 아르곤 등을 사용한 무산화성 분위기(광휘 어닐링)인 것이 바람직하다.
- [0220] [제2 양태]
- [0221] (2-a) 통상, 750 내지 800℃ 부근의 고온 영역에서 운전 중의 구조체에서 파제가 되는 변형을 억제하기 위해서는, 재료인 페라이트계 스테인리스강의 고온 강도, 특히 750℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력을 높이고, 또한 800℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력의 저하를 억제하는 것이 유효하다.
- [0222] (2-b) 상술한 고온 영역에서의 0.2% 내력의 향상 및 저하의 억제는, Al의 과도한 첨가나, 고용·석출 강화에 기여하는 Mo, Cu 등의 첨가에 상관없이, B, Nb, Sn, Mg, Ca, Ga의 미량 첨가 및 그 첨가량의 조정에 의해 현저하게 향상되는 것을 발견하였다. 즉, 페라이트계 스테인리스강에 있어서, 750℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력을 높이고, 또한 800℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력의 저하를 억제한다는 특성은, 이들 미량 원소의 첨가에 의해 달성할 수 있다는 새로운 지견이 얻어졌다. 이러한 고온 강도의 향상 작용에 대하여는 아직 불분명한 점도 많지만, 실험 사실에 기초하여 이하에 설명하는 작용 기구를 추정하고 있다.

- [0223] (2-c) B의 미량 첨가는, 750 내지 800℃에서의 내력이나 인장 강도의 상승에 대하여 적지 않게 기여하고, 특히 0.2% 내력을 대폭 향상시키는 작용 효과를 갖는다. B의 미량 첨가는, B가 입계 편석함으로써, 결정립계를 기점으로 발생하는 캐비티(나노사이즈의 간극)의 생성을 억제하여 입계 슬립을 지연시킴과 함께, 결정립 내에 있어서 전위 밀도의 상승에 수반하는 내부 응력을 높이는 작용 효과가 있다. 또한 이들 B의 작용 효과는 Nb 첨가 강에서 현저해지는 신규 지견을 발견하였다.
- [0224] (2-d) 상술한 Nb 첨가 강에서 현저해지는 B의 작용 효과는 Mg, Ca, Ga의 복합 첨가에 의해 증첩된다. Mg, Ca는 비금속 개재물이나 황화물을 생성하고, 결정립계의 청정도를 높이고 B의 입계 편석을 촉진시켜, 상기한 B의 작용 효과를 보다 효율적으로 발현시킨다. 또한 Ga도 강의 청정도를 향상시키기 위해서, B와의 복합 첨가에 의해 상기한 B의 작용 효과를 효율적으로 발현시킬 수 있다.
- [0225] (2-e) 또한, 상기 (2-c)에서 설명한, 입자 내의 전위 밀도의 상승에 수반하는 내부 응력을 높이는 작용 효과를 더욱 발휘시키기 위해서는, Sn과의 복합 첨가가 효과적이다. Sn은 입계 편석 원소이기는 하지만, B와의 복합 첨가에 있어서, 결정립 내의 고용 강화 원소로서의 작용도 커지고, 내부 응력의 상승에 수반하는 고온 강도를 높이기에도 효과적이다.
- [0226] (2-f) 또한, 전술한 수소 및 황화 성분을 포함하는 개질 가스 환경 하의 내산화성을 높이기 위해서는 Si, Al, Nb, Mn의 함유량을 소정의 범위 내로 조정함으로써, 고온이면서 개질 가스 환경 하에 있어서의 Al계 산화 피막의 형성의 촉진과, 당해 피막의 보호성을 높이는 것이 효과적이다. 또한, 페라이트계 스테인리스강에 있어서의 B, Nb, Sn, Mg, Ca, Ga의 첨가는, 개질 가스 환경 하의 내산화성을 손상시킬 염려는 없고, 오히려 Mg, Sn의 미량 첨가는 Al계 산화 피막의 보호성을 보다 높이고 내산화성의 효과도 발휘한다. 또한 본 실시 형태에 있어서, 고온의 개질 가스 환경 하에 노출되기 전의 표면 피막을 「부동태 피막」, 고온의 개질 가스 환경 하에 노출되어 부동태 피막이 각종 반응에 의해 조성이 변화된 것을 「Al계 산화 피막」으로 구별하여 설명한다.
- [0227] (2-g) 상기한 개질 가스 환경(침탄성/환원성/황화성 환경)은 대기나 수소를 포함하지 않는 수증기 산화 환경과 비교하여, 페라이트계 스테인리스강에 있어서의 Al계 산화 피막의 결함을 생성하기 쉽다. 개질 가스 환경이 산화 피막의 결함 생성을 용이하게 하는 원인은 명확하지는 않지만, 황화 성분을 포함하는 개질 가스 하에서 생성되는 황화물이, 산화 피막에 어떠한 악영향을 미치고 있다고 추측된다. 개질 가스 환경 하에서 Al계 산화 피막에 결함이 발생하면, 노출된 모재에서는 Cr이나 Fe의 산화가 진행될 우려가 있다. 이러한 개질 가스 중에 있어서의 산화 촉진에 대하여, Mg는 Al계 산화 피막에의 고용, Sn은 모재 표면의 편석 작용에 의해 Cr이나 Fe의 외측 확산을 지연시킴으로써, Al계 산화 피막의 보호성을 보다 높일 수 있다. 그 결과, 페라이트계 스테인리스강의 내산화성을 향상시킬 수 있다.
- [0228] (2-h) 또한, 상술한 고온 영역에 있어서의 0.2% 내력의 향상에 대하여 강판 중심부에 있어서의 집합 조직, 구체적으로는 재결정 집합 조직 중 $\{111\} \pm 10^\circ$ 방위립와 $\{110\} \pm 10^\circ$ 방위립의 면적률을 제어하는 것이 매우 효과적인 것을 알아내었다. 즉, 페라이트계 스테인리스강에 있어서, 750℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력을 높이고, 또한 800℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력의 저하를 억제하기 위해서는, 상술한 바와 같은 미량 원소의 첨가에 더하여, 강판 중의 재결정 집합 조직의 면적률을 적정 범위로 제어하는 것이 매우 유효하게 작용한다는 새로운 지견이 얻어졌다.
- [0229] (2-i) 또한, 종래의 Al, Si 첨가 스테인리스강의 결점이었던, 고온에서의 금속간 화합물 σ 상의 석출(σ 취성)과 475℃ 취성에 대하여는, 성분 조성에 있어서, Cr, Si, Nb, Al의 함유량을 조정하는 것이 효과적인 것을 알 수 있었다. σ 취성과 475℃ 취성은, Cr을 주체로 하여 Si나 Al을 포함하는 금속간 화합물의 생성에서 유래하고, 그 생성 사이트는 결정립계인 경우가 많다. 즉, σ 취성과 475℃ 취성을 억제하기 위해서는, 금속간 화합물 자체의 생성을 억제함과 함께, 그 생성 사이트를 저감시키는 것이 효과적이라고 할 수 있다. 이들에 대하여 본 발명자들이 더욱 검토한 결과, Cr량의 제한에 의해 금속간 화합물의 생성 자체를 억제함과 함께, Nb의 결정립계에의 편석에 의해 생성 사이트를 억제함으로써 조직을 안정화시킬 수 있고, 그 결과, σ 취성과 475℃ 취성이 억제 가능한 것을 발견하였다. 또한, Cr량의 제한과 Nb의 첨가에 의해, Si나 Al을 포함하는 금속간 화합물의 생성을 억제할 수 있는 점에서, 상기 (2-h)에서 설명한 내산화성에 기여하는 Si와 Al량을 확보할 수 있기 때문에, 내산화성과 조직 안정성을 양립시킬 수도 있다.
- [0230] 상술한 바와 같이, 제2 양태의 페라이트계 스테인리스 강판에 있어서, B, Ga, Mg, Ca, Sn의 복합 첨가, 그리고 재결정 집합 조직의 면적률을 적정 범위로 제어함으로써, 침탄성/환원성/황화성 환경 하의 내구성으로서 중요한 고온 강도와 개질 가스 중의 내산화성을 겸비할 수 있다는 새로운 지견이 얻어졌다. 또한 페라이트계 스테인리스강에 있어서, Cr, Nb, Si, Al의 함유량의 적정화에 의해, 조직 안정성의 향상에 의한 σ 취성과 475℃ 취성의

역제가 가능해질 뿐 아니라, 내산화성의 양립도 달성할 수 있다는 지견도 새롭게 얻어졌다.

- [0231] 이하, 제2 양태의 페라이트계 스테인리스강의 일 실시 형태에 대하여 설명한다.
- [0232] <성분 조성>
- [0233] 먼저, 성분의 한정 이유를 이하에 설명한다. 또한, 각 원소의 함유량 「%」 표시는 「질량%」를 의미한다.
- [0234] Cr은 내식성에 더하여, 고온 강도를 확보하기 위해서 기본이 되는 구성 원소이다. 본 실시 형태에 있어서는, 12.0% 미만에서는 목표로 하는 고온 강도와 내산화성이 충분히 확보되지 않는다. 따라서, Cr 함유량의 하한은 12.0% 이상으로 한다. 바람직하게는 13.0% 이상이다. 그러나, 과도하게 Cr을 함유하는 것은 고온 분위기에 노출되었을 때, 취화상인 σ 상(Fe-Cr의 금속간 화합물)의 생성을 촉진하여 제조 시의 균열을 조장하는 경우가 있다. 따라서 Cr 함유량의 상한은 기본 특성이나 제조성의 시점에서 16.0% 이하로 한다. 바람직하게는 15.0% 이하이다.
- [0235] C는 페라이트상에 고용 혹은 Cr 탄화물을 형성하여 내산화성을 저해한다. 이 때문에, C량의 상한이 0.020% 이하로 한다. 바람직하게는 0.015% 이하이다. 단, C량의 과도한 저감은 정련 비용의 상승으로 연결되기 때문에, 하한은 0.001% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 내산화성과 제조성의 점에서, 더욱 바람직하게는 0.005% 이상이다.
- [0236] Si는 내산화성을 확보하기 위해서 중요한 원소이다. Si는 Al계 산화 피막 중에 약간 고용됨과 함께, Al계 산화 피막 직하/강 계면에도 농화하고, 개질 가스 환경 하의 내산화성을 향상시킨다. 이들 효과를 얻기 위해 하한은 0.50% 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0237] 보다 바람직하게는 0.70% 이상이다. 한편, Si를 과도하게 함유시키는 것은, 강의 인성이나 가공성의 저하 그리고 Al계 산화 피막의 형성을 저해하는 경우도 있기 때문에, 상한은 2.50% 이하로 한다. 내산화성과 기본 특성의 점에서, 1.70% 이하가 바람직하다.
- [0238] Mn은 개질 가스 환경 하에서 Si와 함께 Al계 산화 피막 중 또는 그 직하에 고용되어 당해 피막의 보호성을 높이고 내산화성의 향상에 기여할 수 있다. 이들 효과를 얻기 위해 하한은 0.10% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.20% 이상이다. 한편, Mn을 과도하게 함유시키는 것은, 강의 내식성이나 Ti나 Al계 산화 피막의 형성을 저해하기 때문에, 상한은 1.00% 이하로 한다. 내산화성과 기본 특성의 점에서, 0.90% 이하가 바람직하다.
- [0239] Al은 탈산 원소인 것에 더하여, 본 실시 형태에 있어서는, 개질 가스 중에서 Al계 산화 피막을 형성하여 내산화성의 향상에 기여하는 필수적인 원소이다. 본 실시 형태에 있어서, 양호한 내산화성을 얻기 위해서는 1.00% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.50% 이상이다. 그러나, 과도하게 Al을 함유시키는 것은, 강의 인성이나 용접성의 저하를 초래하여 생산성을 저해하기 때문에, 합금 비용의 상승과 함께 경제성에도 과제가 있다. 그 때문에 Al량의 상한은 기본 특성과 경제성의 시점에서 2.50% 이하로 한다. 보다 바람직하게는 2.30% 이하이다.
- [0240] P는 제조성이나 용접성을 저해하는 원소이며, 그 함유량은 적을수록 좋기 때문에 상한은 0.050% 이하로 한다. 단, P의 과도한 저감은 정련 비용의 상승으로 연결되기 때문에, 하한은 0.003%로 하는 것이 바람직하다. 제조성과 용접성의 점에서, 바람직한 범위는 0.005 내지 0.040%, 보다 바람직하게는 0.010 내지 0.030%이다.
- [0241] S는 강 중에 불가피하게 포함되는 불순물 원소이며, 고온 강도 및 내산화성을 저하시킨다. 특히 S의 입계 편석이나 Mn계 개재물이나 고용 S의 존재는, 고온 강도와 내산화성을 저하시키는 작용을 갖는다. 따라서, S량은 낮을수록 좋기 때문에, 상한은 0.0030% 이하로 한다.
- [0242] 단, S의 과도한 저감은 원료나 정련 비용의 상승으로 연결되기 때문에, 하한은 0.0001% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 제조성과 내산화성의 점에서, 바람직한 범위는 0.0001 내지 0.0020%, 보다 바람직하게는 0.0002 내지 0.0010%이다.
- [0243] N은 C와 마찬가지로 내산화성을 저해하는 원소이다. 이 때문에, N량은 적을수록 좋고, 상한을 0.030% 이하로 한다. 단, 과도한 저감은 정련 비용의 상승으로 연결되기 때문에, 하한은 0.002% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 내산화성과 제조성의 점에서, 바람직한 범위는 0.005 내지 0.020%이다.
- [0244] Nb는 C, N을 고정하는 안정화 원소이며, 이 작용에 의한 강의 고순도화를 통하여 내산화성이나 내식성을 향상시킬 수 있다. 또한 본 실시 형태에 있어서는, 집합 조직을 제어하여 고온 강도를 높이는 데에도 유효하게 작용

하는 원소이다. 또한, σ 취성과 475°C 취성의 요인이 되는 금속간 화합물은, 주로 결정립계를 생성 사이트로 하여 석출이 진행되지만, Nb가 결정립계에 편석함으로써 이 생성 사이트가 저감되기 때문에, 조직의 안정성이 증가하고, 그 결과, σ 취성과 475°C 취성을 억제할 수 있다. 이들 효과를 얻기 위해 Nb량의 하한은 0.001% 이상으로 하고, 바람직하게는 0.15% 이상으로 한다. 한편, Nb를 과도하게 함유시키는 것은 합금 비용의 상승이나 제조성을 저해하는 것으로 연결되기 때문에, Nb량의 상한은 1.00% 이하로 한다. 바람직하게는 0.60% 이하로 한다.

[0245] B, Sn, Ga, Mg, Ca는 상기 지견 (2-d) 및 (2-e)에서도 설명한 바와 같이, 고온 강도를 높이는 효과를 더욱 발휘시킬 수 있는 원소이다. 또한 이들 원소는 Al계 산화 피막의 형성을 촉진하여 내산화성의 향상에 기여하는 원소이기도 하다. 그 때문에, 상기 성분 조성에 더하여, B, Sn, Ga, Mg, Ca 중 1종 또는 2종 이상을 함유한다.

[0246] B는 입계 편석함으로써 입계 슬립을 지연시킴과 함께, 결정립 내에 있어서 전위 밀도의 상승에 수반하는 내부 응력을 높여 0.2% 내력을 향상시킬 수 있다. Sn, Ga, Mg, Ca는 표면 근방에 농화하여 Al의 선택 산화를 촉진시키는 작용이 있다. 이러한 효과를 얻기 위해서, B, Ga, Mg, Ca 각각의 함유량의 하한은 0.0002% 이상, Sn의 하한은 0.005% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 이들 원소를 과도하게 함유시키는 것은, 강의 정련 비용 상승을 초래할 뿐 아니라, 제조성과 강의 내식성을 저하시킨다. 이 때문에, Ca의 함유량의 상한은 0.0100% 이하, Sn의 상한은 0.20% 이하, B, Ga, Mg의 상한은 모두 0.0200% 이하로 한다.

[0247] 또한, 본 실시 형태의 성분 조성에서는, 이하의 식 (1)을 충족하는 것으로 한다.

[0248] $10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020\%$ ··· 식 (1)

[0249] 또한, 식 (1) 중의 각 원소 기호는 강 중의 각 원소의 함유량(질량%)을 나타낸다.

[0250] 고온 강도 및 내산화성을 향상시키는 시점에서, 식 (1)은 0.025% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.035% 이상으로 한다. 또한, 식 (1)의 상한은 B, Sn, Ga, Mg, Ca의 상한값으로 특별히 규정하는 것은 아니지만, 고온 강도와 제조성의 시점에서 0.2%로 하는 것이 바람직하다.

[0251] 본 실시 형태에 따른 페라이트계 스테인리스강은, 상술된 원소 이외(잔부)에는 Fe 및 불순물을 포함하지만, 후술하는 임의 원소에 대하여도 함유시킬 수 있다. 따라서, Ni, Cu, Mo, Sb, W, Co, V, Ti, Zr, La, Y, Hf, REM의 함유량의 하한은 0% 이상이다.

[0252] 또한, 본 실시 형태에 있어서의 「불순물」은, 강을 공업적으로 제조할 때에 광석이나 스크랩 등과 같은 원료를 비롯하여 제조 공정의 다양한 요인에 의해 혼입되는 성분이며, 불가피하게 혼입되는 성분도 포함한다.

[0253] 본 실시 형태의 페라이트계 스테인리스강은, 필요에 따라서 Ni: 1.0% 이하, Cu: 1.0% 이하, Mo: 1.0% 이하, Sb: 0.5% 이하, W: 1.0% 이하, Co: 0.5% 이하, V: 0.5% 이하, Ti: 0.5% 이하, Zr: 0.5% 이하, La: 0.1% 이하, Y: 0.1% 이하, Hf: 0.1% 이하, REM: 0.1% 이하 중 1종 또는 2종 이상을 함유하고 있는 것이어도 된다.

[0254] Ni, Cu, Mo, Sb, W, Co, V, Ti는 강의 고온 강도와 내식성을 높이는 데 유효한 원소이며, 필요에 따라서 함유해도 된다. 단, 과도하게 함유시키면 합금 비용의 상승이나 제조성을 저해하는 것으로 연결되기 때문에, Ni, Cu, W의 상한은 1.0% 이하로 한다. Mo는 열팽창 계수의 저하에 의한 고온 변형의 억제에도 유효한 원소인 점에서, 상한은 1.0% 이하로 하여 함유하는 것이 바람직하다. Sb는 강 표면 근방에 농화하고 Al의 선택 산화를 촉진시켜 내식성의 향상 효과를 갖는 원소이기 때문에, 상한은 0.5% 이하로 하여 함유하는 것이 바람직하다. Co, Ti, V의 상한은 0.5% 이하로 한다. Ni, Cu, Mo, W, Co, V 중 어느 원소도 바람직한 함유량의 하한은 0.10% 이상으로 한다. Sb, Ti의 바람직한 함유량의 하한은 0.01% 이상으로 한다.

[0255] Zr, La, Y, Hf, REM은, 열간 가공성이나 강의 청정도를 향상 그리고 내산화성 개선에 대하여도, 종래부터 유효한 원소이며, 필요에 따라서 첨가해도 된다. 단, 본 발명의 기술 사상과 합금 비용의 저감에서, 이들 원소의 첨가 효과에 의존하는 것은 아니다. 첨가하는 경우, Zr의 상한은 0.5%, La, Y, Hf, REM의 상한은 각각 0.1%로 한다. Zr의 보다 바람직한 하한은 0.01%, La, Y, Hf, REM의 바람직한 하한은 0.001%로 한다. 여기서, REM은 La, Y를 제외한 원자 번호 58 내지 71에 귀속하는 원소 및 Sc(스칸듐)로 하고, 예를 들어 Ce, Pr, Nd 등이다. 또한 본 실시 형태에서 말하는 REM이란, 원자 번호 58 내지 71에 귀속하는 원소 및 Sc로부터 선택되는 1종 이상으로 구성되는 것이며, REM량이란, 이들의 합계량이다.

[0256] 본 실시 형태에 따른 페라이트계 스테인리스강은, 상술된 원소 이외에는, Fe 및 불순물(불가피적 불순물을 포함하는)을 포함하지만, 이상 설명한 각 원소 이외에도, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 함유시킬 수 있다. 일반적인 불순물 원소인 전술한 P, S를 비롯하여, Bi, Se 등은 가능한 한 저감시키는 것이 바람직하다.

한편, 이들 원소는 본 발명의 과제를 해결하는 한도에 있어서, 그 함유 비율이 제어되고, 필요에 따라서 $Bi \leq 100\text{ppm}$, $Se \leq 100\text{ppm}$ 중 1종 이상을 함유해도 된다.

- [0257] 본 실시 형태의 페라이트계 스테인리스 강관의 금속 조직은 페라이트 단상 조직으로 이루어진다.
- [0258] 이것은 오스테나이트상이나 마르텐사이트 조직을 포함하지 않는 것을 의미하고 있다. 오스테나이트상이나 마르텐사이트 조직을 포함하는 경우에는, 원료 비용이 높아질 뿐 아니라, 제조 시에 모서리 균열 등의 수율 저하가 일어나기 쉬워지기 때문에, 금속 조직은 페라이트 단상 조직으로 한다. 또한 강 중에 탄질화물 등의 석출물이 존재하지만, 본 발명의 효과를 크게 좌우하는 것은 아니기 때문에 이들은 고려하지 않고, 상기는 주상의 조직에 대하여 설명하고 있다.
- [0259] <집합 조직>
- [0260] 제2 양태에 있어서의 일 실시 형태의 페라이트계 스테인리스 강관은, 고온 강도를 높이기 위해, 재결정 집합 조직에 대하여, 하기 (A) 및 (B)를 충족하는 것으로 한다.
- [0261] (A) 판 두께 중심부에 있어서, 강관 표면의 법선 방향과 {111}면 방위의 각도차가 10° 이내인 {111} $\pm 10^\circ$ 방위립의 면적률이 20.0% 초과 60.0% 미만.
- [0262] (B) 판 두께 중심부에 있어서, 강관 표면의 법선 방향과 {110}면 방위의 각도차가 10° 이내인 {110} $\pm 10^\circ$ 방위립의 면적률이 0.5% 초과 5.0% 미만.
- [0263] {111} $\pm 10^\circ$ 방위립은 재결정 집합 조직 중에서도 주요한 집합 조직이지만, 고온 강도, 특히 0.2% 내력을 높이기 위해서는, {111} $\pm 10^\circ$ 방위립보다도 미소한 집합 조직인 {110} $\pm 10^\circ$ 방위립을 소정량 확보하는 것이 효과적인 것을 알아내었다. 즉, 판 두께 중심부에 있어서, {110} $\pm 10^\circ$ 방위립의 면적률을 0.5% 초과 5% 미만 포함함으로써 {111} $\pm 10^\circ$ 방위립의 결정립계 슬립을 지연시켜, 결정립계 근방의 전위 밀도의 상승에 기여하고, 그 결과, 0.2% 내력을 향상시킬 수 있다고 추정하고 있다.
- [0264] {110} $\pm 10^\circ$ 방위립의 면적률은, 고온 강도를 높이는 관점에서, 0.5% 초과로 하고, 바람직하게는 0.7% 이상으로 한다. {110} $\pm 10^\circ$ 방위립의 생성을 촉진시키기 위해서는, 냉간 압연 시의 압하율을 높이는 것이 효과적이지만, 과도하게 {110} $\pm 10^\circ$ 방위립의 생성 촉진을 도모하면 당해 압하율이 상승하여 제조성이 열화될 우려가 있다. 또한, {110} $\pm 10^\circ$ 방위립의 면적률을 과도하게 높여도 고온 강도의 향상 효과는 포화된다. 이러한 점에서, {110} $\pm 10^\circ$ 방위립의 면적률의 상한을 5.0% 미만이면 하여 바람직하게는 4.0% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0265] {111} $\pm 10^\circ$ 방위립의 면적률은, 가공성의 저하를 방지하기 위해 하한은 20.0% 초과로 하고, 한편, 제조성의 저하를 방지하기 위해서는 상한은 60.0% 미만으로 한다. 가공성과 제조성을 양립시키는 관점에서, 바람직한 범위는 30.0 내지 55.0%, 보다 바람직한 범위는 35.0 내지 50.0%이다.
- [0266] 여기서, 「{111} $\pm 10^\circ$ 방위립」란, 판 두께 중심부에 있어서의 강관 표면의 법선 방향과 {111}면 방위의 각도차가 10° 이내(각도 허용 범위가 0° 내지 10°)인 결정 방위를 갖는 결정립을 나타내고, 「{110} $\pm 10^\circ$ 방위립」란, 판 두께 중심부에 있어서의 강관 표면의 법선 방향과 {110}면 방위의 각도차가 10° 이내(각도 허용 범위가 0° 내지 10°)인 결정 방위를 갖는 결정립을 나타낸다.
- [0267] 또한 「판 두께 중심부」란, 강관의 판 두께 t의 중심, 즉, (1/2)t의 위치를 포함하는 영역이며, 바람직하게는 강관의 판 두께 t의 중심으로부터 당해 강관의 양쪽 표면을 향해서 1/8t의 두께까지의 영역을 말한다.
- [0268] {111} $\pm 10^\circ$ 방위립 그리고 {110} $\pm 10^\circ$ 방위립의 면적률에 대하여는, 전자선 후방 산란 회절법(이하, EBSD법)을 사용하여 해석할 수 있다. EBSD법은 시료 표면의 마이크로 영역에 있어서의 결정립마다의 결정 방위를 고속으로 측정·해석하는 것이다.
- [0269] 예를 들어, 판 두께 중심부에 있어서의 강관 표면에 평행한 면(L 단면)에 있어서, 주사형 전자 현미경과 EBSD 검출기로 구성된 장치를 사용하여, 판 폭 방향 $850\mu\text{m}$, 압연 방향 $2250\mu\text{m}$ 의 측정 영역에서 배율 100으로 하여 EBSD의 측정을 행한다. 이어서, EBSD의 측정 데이터를, EBSD 해석 소프트웨어인 OIM-Analysis(TSL사제)를 사용하여, 강관 표면에 평행한 면의 법선 방향과 {111}면 방위의 각도차가 10° 이내인 결정립(즉, {111} $\pm 10^\circ$ 방위립)의 결정 방위맵을 표시시켜 그 면적률을 산출할 수 있다. 또한, {110} $\pm 10^\circ$ 방위립의 면적률에 대하여도 마찬가지로의 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0270] <제조 방법>

- [0271] 이어서, 상술된 제2 양태에 있어서의 일 실시 형태의 페라이트계 스테인리스 강관의 제조 방법이지만, 열간 가공, 냉간 가공 및 각 열처리(어닐링)를 조합함으로써 제조할 수 있고, 필요에 따라서 적절히 산세나 디스케일링을 행해도 된다. 즉, 제조 방법의 일례로서, 제강-열간 압연-어닐링-냉간 압연-어닐링(마무리 어닐링)의 각 공정을 갖는 제법을 채용할 수 있고, 열간 압연 후의 열처리는 생략해도 되고, 실시하는 경우에는 700℃ 이하로 한다. 예를 들어, 열간 압연 후의 열처리를 생략하여 디스케일링 후 냉간 압연하고, 이어서 마무리 어닐링과 디스케일링한 냉간 어닐링관으로 해도 된다. 또한, 냉간 압연의 압연율은 30 내지 80%의 범위 내로 한다.
- [0272] 또한, 가스 배관의 용도에 적용하는 경우에는, 강관으로부터 제조한 용접관도 포함되지만, 배관은 용접관에 한정되는 것은 아니고, 열간 가공에 의해 제조한 이음매가 없는 관일 수도 있다.
- [0273] 또한, 재결정 집합 조직을 상기한 바와 같이 제어하기 위해서는, 열간 압연 후의 열처리 조건 및 냉간 압연율이 중요하고, 그 이외의 공정, 조건에 대하여는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 적절히 결정해도 된다.
- [0274] 열간 압연 후의 열처리(열연관 어닐링)를 700℃ 초과 온도에서 실시하면, {111}±10° 방위립이 과도하게 생성되는 한편, {110}±10° 방위립을 충분히 확보할 수 없는 경우가 있다. 특히 {110}±10° 방위립은 변형 에너지가 높은 결정립계로부터 재결정되기 쉽다. 따라서, {110}±10° 방위립을 소정량 확보하기 위해서는, 열간 압연 후의 열처리를 생략 혹은 열간 압연 시의 변형 에너지가 해소되지 않는 700℃ 이하에서 열처리를 한 후, 냉간 압연을 실시한다.
- [0275] 또한, 냉간 압연율이 30% 미만이면, {110}±10° 방위립의 생성이 진행되지 않아, 충분한 양을 확보하는 것이 어려울 뿐 아니라, 마무리 어닐링 후에 이상 입성장을 발생하여 결정립이 조대화되는 경우도 있다. 또한 냉간 압연율이 80% 초과인 경우에는 {110}±10° 방위립의 생성을 촉진시킬 수 있지만, 강의 가공성을 저해하는 경우도 있다. 냉간 압연의 생산성 및 재료 특성을 고려하면 냉간 압연율은 40% 내지 75%의 범위가 보다 바람직하다.
- [0276] 또한 냉간 압연 후의 마무리 어닐링 온도는, 특별히 규정하지는 않지만 850℃ 내지 1000℃의 범위가 바람직하다.
- [0277] 또한, 본 실시 형태에 있어서 열연관 어닐링이나 마무리 어닐링 시의 분위기는 특별히 규정하는 것은 아니지만, 대기 중, LNG 연료 분위기, 수소나 질소, 아르곤 등을 사용한 무산화성 분위기(광휘 어닐링)인 것이 바람직하다.
- [0278] [제3 양태]
- [0279] (3-a) 통상, 750 내지 800℃ 부근의 고온 영역에서 운전 중의 구조체에서 과제가 되는 변형을 억제하는 데는, 재료인 페라이트계 스테인리스강의 고온 강도, 특히 750℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력을 높이고, 또한 800℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력의 저하를 억제하는 것이 유효하다.
- [0280] (3-b) 상술한 고온 영역에서의 0.2% 내력의 향상 및 저하의 억제는, Al의 과도한 첨가나, 고용·석출 강화에 기여하는 Mo, Cu 등의 첨가에 상관없이, B, Nb, Sn, Mg, Ca, Ga의 미량 첨가 및 그 첨가량의 조정에 의해 현저하게 향상되는 것을 발견하였다. 즉, 페라이트계 스테인리스강에 있어서, 750℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력을 높이고, 또한 800℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력의 저하를 억제한다는 특성은, 이들 미량 원소의 첨가에 의해 달성할 수 있다는 새로운 지견이 얻어졌다. 이러한 고온 강도의 향상 작용에 대하여는 아직 불분명한 점도 많지만, 실험 사실에 기초하여 이하에 설명하는 작용 기구를 추정하고 있다.
- [0281] (3-c) B의 미량 첨가는, 750 내지 800℃에서의 내력이나 인장 강도의 상승에 대하여 적지 않게 기여하고, 특히 0.2% 내력을 대폭 향상시키는 작용 효과를 갖는다. B의 미량 첨가는, B가 입계 편석함으로써, 결정립계를 기점으로 발생하는 캐비티(나노사이즈의 간극)의 생성을 억제하여 입계 슬립을 지연시킴과 함께, 결정립 내에 있어서 전위 밀도의 상승에 수반하는 내부 응력을 높이는 작용 효과가 있다. 또한 이들 B의 작용 효과는 Nb 첨가 강에서 현저해지는 신규 지견을 발견하였다.
- [0282] (3-d) Nb의 첨가는, 고용 강화에 의해 750℃까지의 온도 영역에 있어서의 강도 상승에 유효한 것은 잘 알려져 있다. Nb의 석출은 750 내지 800℃에서 라베스상(Fe₂Nb)이라 불리는 금속간 화합물 등을 형성하여 개시하지만, Nb와 B는 결정립계에 있어서 공편석함으로써 상기 (3-c)의 B의 작용 효과를 현재화시킬 수 있다.
- [0283] (3-e) 또한 상술한 Nb 첨가 강에서 현저해지는 B의 작용 효과는 Mg, Ca, Ga의 복합 첨가에 의해 증첩된다. Mg,

Ca는 비금속 개재물이나 황화물을 생성하고, 결정립계의 청정도를 높이고 B의 입계 편석을 촉진시켜, 상기한 B의 작용 효과를 보다 효율적으로 발휘시킨다. 또한 Ga도 강의 청정도를 향상시키기 위해서, B와의 복합 첨가에 의해 상기한 B의 작용 효과를 효율적으로 발휘시킬 수 있다.

[0284] (3-f) 또한, 상기 (3-c)에서 설명한, 입자 내의 전위 밀도의 상승에 수반하는 내부 응력을 높이는 작용 효과를 더욱 발휘시키기 위해서는, Sn과의 복합 첨가가 효과적이다. Sn은 입계 편석 원소이기는 하지만, B와의 복합 첨가에 있어서, 결정립 내의 고용 강화 원소로서의 작용도 커지고, 내부 응력의 상승에 수반하는 고온 강도를 높이기에도 효과적이다.

[0285] (3-g) 또한, 전술한 수소 및 황화 성분을 포함하는 개질 가스 환경 하의 내산화성을 높이는 데는 Si, Al, Nb, Mn의 함유량을 소정의 범위 내로 조정함으로써, 고온이면서 개질 가스 환경 하에 있어서의 Al계 산화 피막의 형성의 촉진과, 당해 피막의 보호성을 높이는 것이 효과적이다. 또한, 페라이트계 스테인리스강에 있어서의 B, Nb, Sn, Mg, Ca, Ga의 첨가는, 개질 가스 환경 하의 내산화성을 손상시킬 염려는 없고, 오히려 Mg, Sn의 미량 첨가는 Al계 산화 피막의 보호성을 보다 높이고 내산화성의 효과도 발휘한다. 또한 본 실시 형태에 있어서, 고온의 개질 가스 환경 하에 노출되기 전의 표면 피막을 「부동태 피막」, 고온의 개질 가스 환경 하에 노출되어 부동태 피막이 각종 반응(하기 (3-i) 참조)에 의해 조성이 변화된 것을 「Al계 산화 피막」으로 구별하여 설명한다.

[0286] (3-h) 상기한 개질 가스 환경(침탄성/환원성/황화성 환경)은 대기나 수소를 포함하지 않는 수증기 산화 환경과 비교하여, 페라이트계 스테인리스강에 있어서의 Al계 산화 피막의 결함을 생성하기 쉽다. 개질 가스 환경이 산화 피막의 결함 생성을 용이하게 하는 원인은 명확하지는 않지만, 황화 성분을 포함하는 개질 가스 하에서 생성되는 황화물이, 산화 피막에 어떠한 악영향을 미치고 있다고 추측된다. 개질 가스 환경 하에서 Al계 산화 피막에 결함이 발생하면, 노출된 모재에서는 Cr이나 Fe의 산화가 진행될 우려가 있다. 이러한 개질 가스 중에 있어서의 산화 촉진에 대하여, Mg는 Al계 산화 피막에의 고용, Sn은 모재 표면의 편석 작용에 의해 Cr이나 Fe의 외측 확산을 지연시킴으로써, Al계 산화 피막의 보호성을 보다 높일 수 있다. 그 결과, 페라이트계 스테인리스강의 내산화성을 향상시킬 수 있다.

[0287] (3-i) 상술한 개질 가스 환경 하에 있어서의 내산화성은, 페라이트계 스테인리스 강관에 형성한 부동태 피막에 크게 영향을 받는다. 통상, 산세나 연마 후에는, Fe-Cr을 주체로 하는 부동태 피막이 표면에 형성된다. Cr의 산화는, 이러한 부동태 피막이 표면에 형성되어 있는 경우에 촉진되기 쉽다. 본 발명자들의 검토의 결과, 부동태 피막 중 및 부동태 피막 직하의 영역(강관 표면으로부터 30nm 깊이까지의 영역)에 Cr, Al, Si를 미리 농축시켜 둠으로써, 당해 환경 하에 노출되었을 때에 있어서의 내산화성의 열화를 보다 효율적으로 억제할 수 있는 신규 지견이 얻어졌다. Cr은 산화되면, 초기에 Cr₂O₃으로서 존재하지만, 이 Cr₂O₃은 Fe의 산화를 억제함과 함께, 동일한 가수인 Al³⁺가 Cr과 치환되어 Al₂O₃(Al계 산화 피막)으로 변화되어 가기 때문에, 그 결과, Al계 산화 피막의 형성을 촉진시킨다. 즉, 부동태 피막 중 및 부동태 피막 직하에, Cr, Al, Si를 미리 농축시킴으로써, 개질 가스 환경 하에 있어서의 Cr이나 Fe의 산화를 억제할 수 있고, Al계 산화 피막의 생성을 촉진시킬 수 있었던 것으로 추인된다.

[0288] (3-j) 또한, 부동태 피막 중 및 부동태 피막 직하에, Cr, Al, Si를 미리 농축시키기 위해서는, 냉연관 어닐링(따무리 어닐링) 후에 연마 공정을 행하고, 이어서 황산 침지 공정 또는 질불산 침지 공정 중 적어도 한쪽의 침지 공정을 실시하는 것이 유효하다.

[0289] (3-k) 또한, 부동태 피막 중에 있어서의 Al과 Si의 존재 상태, 즉, 양쪽 원소의 산화물 가수를 제어함으로써, Al계 산화 피막의 생성 촉진 및 내산화성의 향상을 더욱 효율적으로 달성할 수 있는 것을 발견하였다. 산화물의 가수는 산화물 피크와 금속 피크 각각의 결합 에너지의 차(ΔE)에 의해 구할 수 있다. 본 발명자들의 검토의 결과, Al1s, Si1s 각각의 ΔE를 소정의 범위로 제어함으로써, 내산화성을 보다 높일 수 있는 새로운 지견이 얻어졌다.

[0290] (3-l) 또한, 상술한 고온 영역에 있어서의 0.2% 내력의 향상에 대하여, 강관 중심부에 있어서의 집합 조직, 구체적으로는 재결정 집합 조직 중 {111}±10° 방위립과 {110}±10° 방위립의 면적률을 제어하는 것이 매우 효과적인 것을 알아내었다. 즉, 페라이트계 스테인리스강에 있어서, 750℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력을 높이고, 또한 800℃ 부근에 있어서의 0.2% 내력의 저하를 억제하기 위해서는, 상술한 바와 같은 미량 원소의 첨가에 더하여, 강관 중의 재결정 집합 조직의 면적률을 적정 범위로 제어하는 것이 매우 유효하게 작용한다는 새로운 지견이 얻어졌다.

- [0291] (3-m) 또한, 종래의 Al, Si 첨가 스테인리스강의 결점이었던, 고온에서의 금속간 화합물 σ 상의 석출(σ 취성)과 475°C 취성에 대하여는, 성분 조성에 있어서, Cr, Si, Nb, Al의 함유량을 조정하는 것이 효과적인 것을 알 수 있었다. σ 취성과 475°C 취성은, Cr을 주체로 하여 Si나 Al을 포함하는 금속간 화합물의 생성에서 유래하고, 그 생성 사이트는 결정립계인 경우가 많다. 즉, σ 취성과 475°C 취성을 억제하기 위해서는, 금속간 화합물 자체의 생성을 억제함과 함께, 그 생성 사이트를 저감시키는 것이 효과적이라고 할 수 있다. 이들에 대하여 본 발명자들이 더욱 검토한 결과, Cr량의 제한에 의해 금속간 화합물의 생성 자체를 억제함과 함께, Nb의 결정립계에의 편석에 의해 생성 사이트를 억제함으로써 조직을 안정화시킬 수 있고, 그 결과, σ 취성과 475°C 취성이 억제 가능한 것을 발견하였다. 또한, Cr량의 제한과 Nb의 첨가에 의해, Si나 Al을 포함하는 금속간 화합물의 생성을 억제할 수 있는 점에서, 상기 (3-h)에서 설명한 내산화성에 기여하는 Si와 Al량을 확보할 수 있기 때문에, 내산화성과 조직 안정성을 양립시킬 수도 있다.
- [0292] 상술한 바와 같이, 페라이트계 스테인리스 강판에 있어서, B, Ga, Mg, Ca, Sn의 복합 첨가, 부동태 피막 중 및 부동태 피막 직하의 강판 표층부에 있어서의 Cr, Al, Si의 농축, 그리고 재결정 집합 조직의 면적률을 적정 범위로 제어함으로써, 침탄성/환원성/황화성 환경 하의 내구성으로서 중요한 고온 강도와 개질 가스 중의 내산화성을 겸비할 수 있다는 새로운 지견이 얻어졌다. 또한 페라이트계 스테인리스강에 있어서, Cr, Nb, Si, Al의 함유량의 적정화에 의해, 조직 안정성의 향상에 의한 σ 취성과 475°C 취성의 억제가 가능해질 뿐 아니라, 내산화성의 양립도 달성할 수 있다는 지견도 새롭게 얻어졌다.
- [0293] 이하, 제3 양태의 페라이트계 스테인리스강의 일 실시 형태에 대하여 설명한다.
- [0294] <성분 조성>
- [0295] 먼저, 성분의 한정 이유를 이하에 설명한다. 또한, 각 원소의 함유량 「%」 표시는 「질량%」를 의미한다.
- [0296] Cr은 내식성에 더하여, 고온 강도를 확보하기 위해서 기본이 되는 구성 원소이다. 본 실시 형태에 있어서는, 12.0% 미만에서는 목표로 하는 고온 강도와 내산화성이 충분히 확보되지 않는다. 따라서, Cr 함유량의 하한은 12.0% 이상으로 한다. 바람직하게는 13.0% 이상이다. 그러나, 과도하게 Cr을 함유하는 것은 고온 분위기에 노출되었을 때, 취화상인 σ 상(Fe-Cr의 금속간 화합물)의 생성을 촉진하여 제조 시의 균열을 조장하는 경우가 있다. 따라서 Cr 함유량의 상한은 기본 특성이나 제조성의 시점에서 16.0% 이하로 한다. 바람직하게는 15.0% 이하이다.
- [0297] C는 페라이트상에 고용 혹은 Cr 탄화물을 형성하여 내산화성을 저해한다. 이 때문에, C량의 상한이 0.020% 이하로 한다. 바람직하게는 0.015% 이하이다. 단, C량의 과도한 저감은 정련 비용의 상승으로 연결되기 때문에, 하한은 0.001% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 내산화성과 제조성의 점에서, 더욱 바람직하게는 0.005% 이상이다.
- [0298] Si는 내산화성을 확보하기 위해서 중요한 원소이다. Si는 Al계 산화 피막 중에 약간 고용됨과 함께, Al계 산화 피막 직하/강 계면에도 농화하고, 개질 가스 환경 하의 내산화성을 향상시킨다. 이들 효과를 얻기 위해 하한은 0.50% 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0299] 보다 바람직하게는 0.70% 이상이다. 한편, Si를 과도하게 함유시키는 것은, 강의 인성이나 가공성의 저하 그리고 Al계 산화 피막의 형성을 저해하는 경우도 있기 때문에, 상한은 2.50% 이하로 한다. 내산화성과 기본 특성의 점에서, 1.70% 이하가 바람직하다.
- [0300] Mn은 개질 가스 환경 하에서 Si와 함께 Al계 산화 피막 중 또는 그 직하에 고용되어 당해 피막의 보호성을 높이고 내산화성의 향상에 기여할 수 있다. 이들 효과를 얻기 위해 하한은 0.10% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.20% 이상이다. 한편, Mn을 과도하게 함유시키는 것은, 강의 내식성이나 Ti나 Al계 산화 피막의 형성을 저해하기 때문에, 상한은 1.00% 이하로 한다. 내산화성과 기본 특성의 점에서, 0.90% 이하가 바람직하다.
- [0301] Al은 탈산 원소인 것에 더하여, 본 실시 형태에 있어서는, 개질 가스 중에서 Al계 산화 피막을 형성하여 내산화성의 향상에 기여하는 필수적인 원소이다. 본 실시 형태에 있어서, 양호한 내산화성을 얻기 위해서는 1.00% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.50% 이상이다. 그러나, 과도하게 Al을 함유시키는 것은, 강의 인성이나 용접성의 저하를 초래하여 생산성을 저해하기 때문에, 합금 비용의 상승과 함께 경제성에도 과제가 있다. 그 때문에 Al량의 상한은 기본 특성과 경제성의 시점에서 2.50% 이하로 한다. 보다 바람직하게는 2.30% 이하이다.

- [0302] P는 제조성이나 용접성을 저해하는 원소이며, 그 함유량은 적을수록 좋기 때문에 상한은 0.050% 이하로 한다. 단, P의 과도한 저감은 정련 비용의 상승으로 연결되기 때문에, 하한은 0.003%로 하는 것이 바람직하다. 제조성과 용접성의 점에서, 바람직한 범위는 0.005 내지 0.040%, 보다 바람직하게는 0.010 내지 0.030%이다.
- [0303] S는 강 중에 불가피하게 포함되는 불순물 원소이며, 고온 강도 및 내산화성을 저하시킨다. 특히 S의 입계 편석이나 Mn계 개재물이나 고용 S의 존재는, 고온 강도와 내산화성을 저하시키는 작용을 갖는다. 따라서, S량은 낮을수록 좋기 때문에, 상한은 0.0030% 이하로 한다.
- [0304] 단, S의 과도한 저감은 원료나 정련 비용의 상승으로 연결되기 때문에, 하한은 0.0001% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 제조성과 내산화성의 점에서, 바람직한 범위는 0.0001 내지 0.0020%, 보다 바람직하게는 0.0002 내지 0.0010%이다.
- [0305] N은 C와 마찬가지로 내산화성을 저해하는 원소이다. 이 때문에, N량은 적을수록 좋고, 상한을 0.030% 이하로 한다. 단, 과도한 저감은 정련 비용의 상승으로 연결되기 때문에, 하한은 0.002% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 내산화성과 제조성의 점에서, 바람직한 범위는 0.005 내지 0.020%이다.
- [0306] Nb는 C, N을 고정하는 안정화 원소이며, 이 작용에 의한 강의 고순도화를 통하여 내산화성이나 내식성을 향상시킬 수 있다. 또한 본 실시 형태에 있어서는, 집합 조직을 제어하여 고온 강도를 높이기에도 유효하게 작용하는 원소이다. 또한, σ 취성과 475°C 취성의 요인이 되는 금속간 화합물은, 주로 결정립계를 생성 사이트로 하여 석출이 진행되지만, Nb가 결정립계에 편석함으로써 이 생성 사이트가 저감되기 때문에, 조직의 안정성이 증가하고, 그 결과, σ 취성과 475°C 취성을 억제할 수 있다. 이들 효과를 얻기 위해 Nb량의 하한은 0.001% 이상으로 하고, 바람직하게는 0.15% 이상으로 한다. 한편, Nb를 과도하게 함유시키는 것은 합금 비용의 상승이나 제조성을 저해하는 것으로 연결되기 때문에, Nb량의 상한은 1.00% 이하로 한다. 바람직하게는 0.60% 이하로 한다.
- [0307] B, Sn, Ga, Mg, Ca는 상기 지견 (3-e) 및 (3-f)에서도 설명한 바와 같이, 고온 강도를 높이는 효과를 보다 발현시킬 수 있는 원소이다. 또한 이들 원소는 Al계 산화 피막의 형성을 촉진하여 내산화성의 향상에 기여하는 원소이기도 하다. 그 때문에, 상기 성분 조성에 더하여, B, Sn, Ga, Mg, Ca 중 1종 또는 2종 이상을 함유한다.
- [0308] B는 입계 편석함으로써 입계 슬립을 지연시킴과 함께, 결정립 내에 있어서 전위 밀도의 상승에 수반하는 내부 응력을 높여 0.2% 내력을 향상시킬 수 있다. Sn, Ga, Mg, Ca는 표면 근방에 농화하여 Al의 선택 산화를 촉진시키는 작용이 있다. 이러한 효과를 얻기 위해서, B, Ga, Mg, Ca 각각의 함유량의 하한은 0.0002% 이상, Sn의 하한은 0.005% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 이들 원소를 과도하게 함유시키는 것은, 강의 정련 비용 상승을 초래할 뿐 아니라, 제조성과 강의 내식성을 저하시킨다. 이 때문에, Ca의 함유량의 상한은 0.0100% 이하, Sn의 상한은 0.20% 이하, B, Ga, Mg의 상한은 모두 0.0200% 이하로 한다.
- [0309] 또한, 본 실시 형태의 성분 조성에서는, 이하의 식 (1)을 충족하는 것으로 한다.
- [0310] $10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020\%$. . . 식 (1)
- [0311] 또한, 식 (1) 중의 각 원소 기호는 강 중의 각 원소의 함유량(질량%)을 나타낸다.
- [0312] 고온 강도 및 내산화성을 향상시키는 시점에서, 식 (1)은 0.025% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.035% 이상으로 한다. 또한, 식 (1)의 상한은 B, Sn, Ga, Mg, Ca의 상한값으로 특별히 규정하는 것은 아니지만, 고온 강도와 제조성의 시점에서 0.2%로 하는 것이 바람직하다.
- [0313] 본 실시 형태에 따른 페라이트계 스테인리스강은, 상술된 원소 이외(잔부)에는 Fe 및 불순물을 포함하지만, 후술하는 임의 원소에 대하여도 함유시킬 수 있다. 따라서, Ni, Cu, Mo, Sb, W, Co, V, Ti, Zr, La, Y, Hf, REM의 함유량의 하한은 0% 이상이다.
- [0314] 또한, 본 실시 형태에 있어서의 「불순물」은, 강을 공업적으로 제조할 때에 광석이나 스크랩 등과 같은 원료를 비롯하여 제조 공정의 다양한 요인에 의해 혼입되는 성분이며, 불가피하게 혼입되는 성분도 포함한다.
- [0315] 본 실시 형태의 페라이트계 스테인리스강은, 필요에 따라서 Ni: 1.0% 이하, Cu: 1.0% 이하, Mo: 1.0% 이하, Sb: 0.5% 이하, W: 1.0% 이하, Co: 0.5% 이하, V: 0.5% 이하, Ti: 0.5% 이하, Zr: 0.5% 이하, La: 0.1% 이하, Y: 0.1% 이하, Hf: 0.1% 이하, REM: 0.1% 이하 중 1종 또는 2종 이상을 함유하고 있는 것이어도 된다.
- [0316] Ni, Cu, Mo, Sb, W, Co, V, Ti는 강의 고온 강도와 내식성을 높이는 데 유효한 원소이며, 필요에 따라서 함유해도 된다. 단, 과도하게 함유시키면 합금 비용의 상승이나 제조성을 저해하는 것으로 연결되기 때문에, Ni, Cu,

W의 상한은 1.0% 이하로 한다. Mo는 열팽창 계수의 저하에 의한 고온 변형의 억제에도 유효한 원소인 점에서, 상한은 1.0% 이하로 하여 함유하는 것이 바람직하다. Sb는 강 표면 근방에 농화하고 Al의 선택 산화를 촉진시켜 내식성의 향상 효과를 갖는 원소이기 때문에, 상한은 0.5% 이하로 하여 함유하는 것이 바람직하다. Co, Ti, V의 상한은 0.5% 이하로 한다. Ni, Cu, Mo, W, Co, V 중 어느 원소도 바람직한 함유량의 하한은 0.10% 이상으로 한다. Sb, Ti의 바람직한 함유량의 하한은 0.01% 이상으로 한다.

[0317] Zr, La, Y, Hf, REM은, 열간 가공성이나 강의 청정도를 향상 그리고 내산화성 개선에 대하여도, 종래부터 유효한 원소이며, 필요에 따라서 첨가해도 된다. 단, 본 발명의 기술 사상과 합금 비용의 저감에서, 이들 원소의 첨가 효과에 의존하는 것은 아니다. 첨가하는 경우, Zr의 상한은 0.5%, La, Y, Hf, REM의 상한은 각각 0.1%로 한다. Zr의 보다 바람직한 하한은 0.01%, La, Y, Hf, REM의 바람직한 하한은 0.001%로 한다. 여기서, REM은 La, Y를 제외한 원자 번호 58 내지 71에 귀속하는 원소 및 Sc(스칸듐)로 하고, 예를 들어 Ce, Pr, Nd 등이다. 또한 본 실시 형태에서 말하는 REM이란, 원자 번호 58 내지 71에 귀속하는 원소 및 Sc로부터 선택되는 1종 이상으로 구성되는 것이며, REM량이란, 이들의 합계량이다.

[0318] 본 실시 형태에 따른 페라이트계 스테인리스강은, 상술된 원소 이외에는, Fe 및 불순물(불가피적 불순물을 포함하는)을 포함하지만, 이상 설명한 각 원소 이외에도, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 함유시킬 수 있다. 일반적인 불순물 원소인 전술한 P, S를 비롯하여, Bi, Se 등은 가능한 한 저감시키는 것이 바람직하다. 한편, 이들 원소는 본 발명의 과제를 해결하는 한도에 있어서, 그 함유 비율이 제어되고, 필요에 따라서 Bi ≤ 100ppm, Se ≤ 100ppm 중 1종 이상을 함유해도 된다.

[0319] 본 실시 형태의 페라이트계 스테인리스 강관의 금속 조직은 페라이트 단상 조직으로 이루어진다.

[0320] 이것은 오스테나이트상이나 마르텐사이트 조직을 포함하지 않는 것을 의미하고 있다. 오스테나이트상이나 마르텐사이트 조직을 포함하는 경우에는, 원료 비용이 높아질 뿐 아니라, 제조 시에 모서리 균열 등의 수율 저하가 일어나기 쉬워지기 때문에, 금속 조직은 페라이트 단상 조직으로 한다. 또한 강 중에 탄질화물 등의 석출물이 존재하지만, 본 발명의 효과를 크게 좌우하는 것은 아니기 때문에 이들은 고려하지 않고, 상기는 주상의 조직에 대하여 설명하고 있다.

[0321] <강관 표층부에 있어서의 Cr, Al, Si 최대 농도>

[0322] 제3 형태에 관한 일 실시 형태의 페라이트계 스테인리스 강관은, Al계 산화 피막의 생성 촉진을 도모하여 내산화성을 높이기 위해, 강관 표층부에 Cr, Al, Si를 미리 농축시키는 것으로 한다. 구체적으로는, 강관 표면으로부터 깊이 30nm까지의 영역(부동태 피막 및 부동태 피막 직하를 포함하는 영역)인 강관 표층부에 있어서, Cr, Al, Si의 농도(양이온 분율) 분포에 있어서의 각 최댓값(최대 농도) Cr_m , Al_m , Si_m 이, 하기 식 (2) 및 하기 식 (3)을 충족하는 것으로 한다.

[0323] $15.0 < Cr_m(\text{질량}\%) < 55.0 \dots (2)$

[0324] $3.0 < Al_m + Si_m(\text{질량}\%) < 30.0 \dots (3)$

[0325] 개질 가스 환경 하에 있어서의 산화성은, 페라이트계 스테인리스 강관에 형성한 부동태 피막에 크게 영향을 받는다. 통상, 산세나 연마 후에는, 강관 표면에 약 2nm 내지 20nm 정도의 부동태 피막이 형성된다. Cr 산화는, Fe-Cr을 주체로 하는 이 부동태 피막이 표면에 형성되어 있는 경우에 촉진되기 쉽다. 그 때문에, 본 실시 형태에서는, 부동태 피막 중 및 부동태 피막 직하의 영역에 있어서, 내산화성의 향상에 유효하게 작용하는 Al계 산화 피막의 생성 촉진을 도모하기 위해, Cr, Al, Si를 미리 농축시킨 것으로 한다. 또한, Cr, Al, Si의 농축을 도모하는 대상 영역을, 강관 표면으로부터 깊이 30nm까지의 영역으로 한정하는 이유는, 깊이 30nm이면, 일반적인 부동태 피막의 두께 2 내지 20nm+피막 직하 영역을 충분히 파악하고 있다고 판단할 수 있기 때문이다.

[0326] 강관 표면으로부터 30nm 깊이까지의 영역의 조성은, Al_2O_3 피막의 형성을 촉진하기 위해서, Cr 농도의 최댓값 Cr_m 이 15.0질량% 초과, 55.0질량% 미만, Al 농도와 Si 농도의 합계의 최댓값($Al_m + Si_m$)이 3.0질량% 초과, 30.0질량% 미만의 범위로 한다.

[0327] Cr_m 이 15% 이하인 경우, 당해 영역 중의 Fe 농도가 상승하여 Al계 산화 피막의 생성을 저해할 우려가 있기 때문에, Cr_m 은 15.0% 초과로 하고, 바람직하게는 20.0% 이상으로 한다. 한편, Cr_m 이 55.0% 이상인 경우, Cr의 선택 산화에 의해 Al계 산화 피막의 생성이 저해될 우려가 있기 때문에, Cr_m 은 55.0% 미만으로 하고, 바람직하

게는 50.0% 이하로 한다.

- [0328] 또한 Si는 Al과 함께 농축시킴으로써, Fe와 Cr의 산화를 억제하고, Al계 산화 피막의 형성에 대하여 유효하게 작용한다. 그러나, Al_m+Si_m 이 3.0% 이하인 경우, Fe와 Cr의 산화가 진행되어, Al계 산화 피막의 생성을 저해할 우려가 있기 때문에, Al_m+Si_m 은 3.0% 초과로 하고, 바람직하게는 5.0% 이상으로 한다. 한편, Al계 산화 피막의 형성의 촉진에는, Al과 Si 농도를 높이는 것이 효과적이기는 하지만, Al_m+Si_m 을 30.0% 이상으로 한 경우, 개질 가스 환경 하에서의 내산화성이 포화될 뿐 아니라, 생산성이 열화될 우려도 있다. 따라서, Al_F+Si_F 의 상한은 비용 대비 효과의 관점에서 30.0% 미만으로 하고, 바람직하게는 25.0% 이하로 한다.
- [0329] 강판 표면으로부터 깊이 30nm까지의 영역(표층부)에 있어서의 Cr, Al, Si의 최대 농도(Cr_m, Al_m, Si_m)는, 글로우 방전 발광 분광법(GDS 분석법)에 의해 구할 수 있다. O나 C, N 등의 경원소와 함께 동시에 검출이 가능하고, 강판 표면으로부터의 깊이 방향으로의 각 원소의 농도 프로파일을 측정할 수 있다. 검출 원소에 대하여 상세한 것은, 나중에 설명한다. 본 실시 형태에 있어서는, GDS 분석에 의해 구해지는 표층부 Cr의 농도는, Fe, Cr, Mn, Si, Al, Ti, Nb, C, N, O 중, C, N, O를 제외한 합계량에 대한 Cr의 농도로 표시된다. Al, Si의 농도도 마찬가지이다. 그리고 표층부 중, Cr, Al, Si 농도가 최대가 되는 농도를 Cr_m, Al_m, Si_m 이라 한다. 구체적으로는, Fe, Cr, Mn, Si, Al, Ti, Nb, C, N, O 중, C, N, O를 제외한 각 원소 프로파일을 작성한 후에, 강판 표면으로부터 30nm 깊이까지의 영역의 범위 내에서 Cr, Al, Si 농도가 최댓값을 나타내는 위치의 값을 채용함으로써 Cr_m, Al_m, Si_m 을 구할 수 있다.
- [0330] GDS 분석에 있어서의 검출 원소이지만, Fe, Cr, Mn, Si, Al, Ti, Nb는 강판 표면에 농화하는 원소나 산화물을 구성하는 원소이므로, Cr_m, Al_m, Si_m 을 산출하기 위해 사용하였다.
- [0331] 또한, N은 표면에 농화하는 일이 없기 때문에, 또한 C, O는 오염 원소이기 때문에, GDS 분석에서 검출한 후, 이들 3 원소를 제외하고 Cr, Al, Si 농도를 산출하기로 한다.
- [0332] <집합 조직>
- [0333] 제3 형태에 관한 일 실시 형태의 페라이트계 스테인리스 강판은, 고온 강도를 높이기 위해, 재결정 집합 조직에 대하여 하기 (A) 및 (B)를 충족하는 것으로 한다.
- [0334] (A) 판 두께 중심부에 있어서, 강판 표면의 법선 방향과 {111}면 방위의 각도차가 10° 이내인 $\{111\} \pm 10^\circ$ 방위립의 면적률이 20.0% 초과 60.0% 미만.
- [0335] (B) 판 두께 중심부에 있어서, 강판 표면의 법선 방향과 {110}면 방위의 각도차가 10° 이내인 $\{110\} \pm 10^\circ$ 방위립의 면적률이 0.5% 초과 5.0% 미만.
- [0336] $\{111\} \pm 10^\circ$ 방위립은 재결정 집합 조직 중에서도 주요한 집합 조직이지만, 고온 강도, 특히 0.2% 내력을 높이기 위해서는, $\{111\} \pm 10^\circ$ 방위립보다도 미소한 집합 조직인 $\{110\} \pm 10^\circ$ 방위립을 소정량 확보하는 것이 효과적인 것을 알아내었다. 즉, 판 두께 중심부에 있어서, $\{110\} \pm 10^\circ$ 방위립의 면적률을 0.5% 초과 5% 미만 포함함으로써 $\{111\} \pm 10^\circ$ 방위립의 결정립계 슬립을 지연시켜, 결정립계 근방의 전위 밀도의 상승에 기여하고, 그 결과, 0.2% 내력을 향상시킬 수 있다고 추정하고 있다.
- [0337] $\{110\} \pm 10^\circ$ 방위립의 면적률은, 고온 강도를 높이는 관점에서, 0.5% 초과로 하고, 바람직하게는 0.7% 이상으로 한다. $\{110\} \pm 10^\circ$ 방위립의 생성을 촉진시키기 위해서는, 냉간 압연 시의 압하율을 높이는 것이 효과적이지만, 과도하게 $\{110\} \pm 10^\circ$ 방위립의 생성 촉진을 도모하면 당해 압하율이 상승하여 제조성이 열화될 우려가 있다. 또한, $\{110\} \pm 10^\circ$ 방위립의 면적률을 과도하게 높여도 고온 강도의 향상 효과는 포화된다. 이러한 점에서, $\{110\} \pm 10^\circ$ 방위립의 면적률의 상한을 5.0% 미만으로 하고, 4.0% 이하로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2.0% 이하이다.
- [0338] $\{111\} \pm 10^\circ$ 방위립의 면적률은, 가공성의 저하를 방지하기 위해 하한은 20.0% 초과로 하고, 한편, 제조성의 저하를 방지하기 위해서는 상한은 60.0% 미만으로 한다. 가공성과 제조성을 양립시키는 관점에서, 바람직한 범위는 30.0 내지 55.0%, 보다 바람직한 범위는 35.0 내지 50.0%이다.
- [0339] 여기서, 「 $\{111\} \pm 10^\circ$ 방위립」이란, 판 두께 중심부에 있어서의 강판 표면의 법선 방향과 {111}면 방위의 각도차가 10° 이내(각도 허용 범위가 0° 내지 10°)인 결정 방위를 갖는 결정립을 나타내고, 「 $\{110\} \pm 10^\circ$ 방위립」란, 판 두께 중심부에 있어서의 강판 표면의 법선 방향과 {110}면 방위의 각도차가 10° 이내(각도 허용

범위가 0° 내지 10°)인 결정 방위를 갖는 결정립을 나타낸다.

- [0340] 또한 「관 두께 중심부」란, 강관의 관 두께 t의 중심, 즉, (1/2)t의 위치를 포함하는 영역이며, 바람직하게는 강관의 관 두께 t의 중심으로부터 당해 강관의 양쪽 표면을 향해서 1/8t의 두께까지의 영역을 말한다.
- [0341] {111}±10° 방위립 그리고 {110}±10° 방위립의 면적률에 대하여는, 전자선 후방 산란 회절법(이하, EBSD법)을 사용하여 해석할 수 있다. EBSD법은 시료 표면의 마이크로 영역에 있어서의 결정립마다의 결정 방위를 고속으로 측정·해석하는 것이다.
- [0342] 예를 들어, 관 두께 중심부에 있어서의 강관 표면에 평행한 면(L 단면)에 있어서, 주사형 전자 현미경과 EBSD 검출기로 구성된 장치를 사용하여, 관 폭 방향 850μm, 압연 방향 2250μm의 측정 영역에서 배율 100으로 하여 EBSD의 측정을 행한다. 이어서, EBSD의 측정 데이터를, EBSD 해석 소프트웨어인 OIM-Analysis(TSL사제)를 사용하여, 강관 표면에 평행한 면의 법선 방향과 {111}면 방위의 각도차가 10° 이내인 결정립(즉, {111}±10° 방위립)의 결정 방위맵을 표시시켜 그 면적률을 산출할 수 있다. 또한, {110}±10° 방위립의 면적률에 대하여도 마찬가지로의 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0343] <부동태 피막 중의 Al과 Si의 존재 상태(산화물의 가수)>
- [0344] 또한, 제3 형태에 관한 일 실시 형태의 페라이트계 스테인리스 강관에 있어서, Al계 산화 피막(Al₂O₃ 피막)의 생성 촉진 그리고 내산화성을 높이기 위해서, 부동태 피막 중의 Al과 Si의 존재 상태(산화물의 가수)를 제어하는 것이 바람직하다. 또한, 「산화물의 가수」는 산화물 피크와 금속 피크의 결합 에너지의 차(eV, 이하 ΔE라 한다.)에 의해 구할 수 있다.
- [0345] 본 실시 형태에서는, 경X선을 사용한 경X선 광전자 분광법으로 강관 표면을 측정하였을 때, Al1s 궤도의 광전자 스펙트럼에 있어서, 부동태 피막 중에 있어서의 산화물 피크와, 부동태 피막 하의 모재 중에 있어서의 금속 피크의 결합 에너지의 차 ΔE_{Al}(eV)을 1.5<ΔE_{Al}<3.0으로 하는 것이 바람직하다. 마찬가지로, Si1s 궤도의 광전자 스펙트럼에 있어서, 부동태 피막 중에 있어서의 산화물 피크와, 부동태 피막 하의 모재 중에 있어서의 금속 피크의 결합 에너지의 차 ΔE_{Si}(eV)를 1.0<ΔE_{Si}<4.0으로 하는 것이 바람직하다.
- [0346] Al1s 궤도의 ΔE_{Al}이 1.5eV 초과, 3.0eV 미만인 경우에 있어서, 부동태 피막 중의 Al이 안정한 3가의 Al₂O₃으로서 존재하는 상태가 되고, 개질 가스 환경 하에서 내산화성에 유효한 Al₂O₃의 형성이 보다 촉진된다. 그러나, ΔE_{Al}이 1.5eV 이하 또는 3.0eV 이상인 경우, Al은 2가 또는 4가의 산화물, 혹은 복합 산화물로서 존재하는 것을 의미하고 있으며, 안정된 Al₂O₃으로서 존재할 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 이러한 점에서, Al1s 궤도의 ΔE_{Al}은 1.7 내지 2.8eV가 보다 바람직하고, 1.9 내지 2.6eV가 더욱 바람직하다. 또한, Al1s 궤도의 산화물 피크의 반값폭은 2.5eV 미만이고, 표준 물질인 순Al₂O₃의 반값폭보다도 넓어도 된다. 바람직하게는 Al1s 궤도의 산화물 피크의 반값폭은 2.3eV 미만이고, 2.0eV 미만이 보다 바람직하다.
- [0347] Si1s 궤도의 ΔE_{Si}가 1.0eV 초과, 4.0eV 미만인 경우에 있어서, 부동태 피막 중의 Si가 1 내지 3가가 혼합된 화학 결합 상태를 갖고, 안정된 4가의 SiO₂보다도 저가수의 상태로 존재하는 상태가 된다. Si는 저가수의 산화물을 형성함으로써, 개질 가스 환경 하에서 Si는 선택 산화되어 Fe, Cr의 산화를 억제하기 때문에, Si 산화물의 직하에서 Al₂O₃ 피막의 형성을 촉진시킬 수 있다. 그러나, ΔE_{Si}가 1.0eV 이하 또는 4.0eV 이상인 경우, Si는 복산화물의 상태에서 안정되어 있을 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다. 이러한 점에서, Si1s 궤도의 ΔE_{Si}는 1.5 내지 3.8eV가 보다 바람직하고, 1.8 내지 3.5eV가 더욱 바람직하다. 또한, Si1s 궤도의 산화물 피크의 반값폭은 2.5eV 미만이고, 표준 물질인 순SiO₂의 반값폭보다도 넓어도 된다. 반값폭이 전술한 범위를 초과하는 경우에는 내산화성을 높이는 데 효과적인 존재 비율이 작아진다. 이로부터, 바람직하게는 Si1s 궤도의 산화물 피크의 반값폭은 2.3eV 미만이고, 2.0eV 미만이 보다 바람직하다.
- [0348] 상기 Al 및 Si의 존재 상태는, 경X선을 사용한 경X선 광전자 분광법(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES법)에 의해 높은 감도로 분석할 수 있다. 이러한 고에너지 X선을 사용하는 경우, O, Fe, Cr 등의 간섭을 받지 않는 내각 준위의 전자 궤도를 분석하는 것이 유효하다.
- [0349] 또한, 내각 준위인 Al1s 궤도 및 Si1s 궤도 각각의 광전자 스펙트럼은, 고에너지 X선에 의해 광전자의 운동 에너지가 커지고, 깊은 검출 깊이를 얻을 수 있다. 본 실시 형태에 있어서의 부동태 피막은 수 nm 정도인

점에서, 검출 깊이는 모재까지 도달 가능하기 때문에, Al1s 궤도 및 Si1s 궤도의 광전자 스펙트럼의 산화물 피크와 금속 피크를 동시에 얻을 수 있다. 또한, 결합 에너지의 차 $\Delta E(eV)$ 및 산화물 피크의 반값폭은, 데이터 해석 소프트웨어(알백 파이사제, 「Multi Pack」)를 사용한 피크 피팅(피팅 함수; 가우스 함수, 로렌츠 함수)으로부터 구할 수 있다. 또한, HAXPES법에 있어서의, Al1s 궤도와 Si1s 궤도의 광전자 스펙트럼에 있어서, 산화물 피크와 금속 피크 모두, 다음 결합 에너지 영역에서 검출할 수 있다.

- [0350] · Al1s 궤도: 1555.0 내지 1565.0eV
- [0351] · Si1s 궤도: 1835.0 내지 1850.0eV
- [0352] 본 실시 형태에 있어서의 경X선 광전자 분광법(HAXPES법)의 측정은, 경X선 광전자 분광 장치(Scienta Omicron사제 「R-4000」)를 사용하여, 이하의 조건에서 행할 수 있다.
- [0353] · 여기 X선의 에너지: 7939eV
- [0354] · 광전자 취출 각도(TOA): 80°
- [0355] · 애널라이저 슬릿: curved 0.5mm
- [0356] · 애널라이저 패스 에너지: 200eV
- [0357] <제조 방법>
- [0358] 이어서, 상술된 제3 형태에 관한 일 실시 형태의 페라이트계 스테인리스 강관의 제조 방법이지만, 열간 가공, 냉간 가공 및 각 열처리(어닐링)를 조합함으로써 제조할 수 있고, 필요에 따라서 적절히 연마나 산 침지에 의한 디스케일링을 행해도 된다. 제조 방법의 일례로서, 제강-열간 압연-어닐링-냉간 압연-어닐링(마무리 어닐링)-기계 연마-산 침지의 각 공정을 갖는 제법을 채용할 수 있고, 열간 압연 후의 열처리는 생략해도 되고, 실시하는 경우에는 700℃ 이하로 한다. 예를 들어, 열간 압연 후의 열처리를 생략하여 디스케일링 후 냉간 압연하고, 이어서 마무리 어닐링과 디스케일링한 냉간 어닐링관으로 해도 된다. 또한, 냉간 압연의 압연율은 30 내지 80%의 범위 내로 한다.
- [0359] 또한, 강관 표층부의 Cr 농도, Al 농도 및 Si 농도를 상기 범위 내로 제어하기 위해서는, 마무리 어닐링 후에 실시하는 기계 연마, 그리고 산 침지 공정이 중요하고, 구체적으로는 마무리 어닐링 후, #100 이하의 연마재로 연마를 실시하고, 이어서 하기 처리 (A) 또는 처리 (B) 중 적어도 한쪽을 포함하는 산 침지 공정을 실시한다.
- [0360] 처리 (A): 10 내지 50질량%의 H₂SO₄를 포함하는 90℃ 이하의 황산 수용액 중의 침지
- [0361] 처리 (B): 1질량% 이상의 HNO₃ 및 0.5질량% 이상의 HF를 포함하는 90℃ 이하의 질불산 수용액 중의 침지
- [0362] 또한, 가스 배관의 용도에 적용하는 경우에는, 강관으로부터 제조한 용접관도 포함되지만, 배관은 용접관에 한정되는 것은 아니고, 열간 가공에 의해 제조한 이음매가 없는 관일 수도 있다.
- [0363] 열간 압연 후의 열처리(열연관 어닐링)를 700℃ 초과인 온도에서 실시하면, {111}±10° 방위립이 과도하게 생성되는 한편, {110}±10° 방위립을 충분히 확보할 수 없는 경우가 있다. 특히 {110}±10° 방위립은 변형 에너지가 높은 결정립계로부터 재결정되기 쉽다. 따라서, {110}±10° 방위립을 소정량 확보하기 위해서는, 열간 압연 후의 열처리를 생략 혹은 열간 압연 시의 변형 에너지가 해소되지 않는 700℃ 이하에서 열처리를 한 후, 냉간 압연을 실시한다.
- [0364] 또한, 냉간 압연율이 30% 미만이면, {110}±10° 방위립의 생성이 진행되지 않아, 충분한 양을 확보하는 것이 어려울 뿐 아니라, 마무리 어닐링 후에 이상 입성장을 일으켜 결정립이 조대화되는 경우도 있다. 또한 냉간 압연율이 80% 초과인 경우에는 {110}±10° 방위립의 생성을 촉진시킬 수 있지만, 강의 가공성을 저해하는 경우도 있다. 냉간 압연의 생산성 및 재료 특성을 고려하면 냉간 압연율은 40% 내지 75%의 범위가 보다 바람직하다.
- [0365] 또한 냉간 압연 후의 마무리 어닐링 온도는 특별히 규정하지는 않지만 850℃ 내지 1000℃의 범위가 바람직하다.
- [0366] 또한, 본 실시 형태에 있어서 열연관 어닐링이나 마무리 어닐링 시의 분위기는 특별히 규정하는 것은 아니지만, 대기 중, LNG 연료 분위기, 수소나 질소, 아르곤 등을 사용한 무산화성 분위기(광휘 어닐링)인 것이 바람직하다.
- [0367] 마무리 어닐링 후에 기계 연마를 실시함으로써 강관 표면에 전위가 도입되어 원자의 확산이 촉진된다. 그

결과, 그 후의 대기 방치 혹은 산 침지 공정에 있어서 형성되는 부동태 피막 중에 있어서 Cr뿐만 아니라 Al, Si의 농도도 높일 수 있다. 바람직하게는 냉간 압연 및 마무리 어닐링 후에 기계 연마를 실시하고, 또한 산 침지 공정을 실시한다.

- [0368] 기계 연마는, 100번 이하의 변수의 연마재를 사용하고, 예를 들어 코일 그라인더를 1 패스 실시한다. 전위를 더욱 도입하고, 부동태 피막 중의 Cr이나 Al, Si의 농도를 높이는 관점에서, 연마재의 변수는 #80 이하가 바람직하고, #30 이하가 보다 바람직하다.
- [0369] 기계 연마 후의 산 침지 공정은, 상기 처리 (A) 또는 처리 (B) 중 적어도 한쪽을 실시한다. 즉, 기계 연마 후, 상기 처리 (A) 또는 처리 (B) 중 어느 한쪽이어도 되고, 양쪽 모두 실시해도 된다. 처리 (A), 처리 (B) 모두 실시하는 경우의 순서는 묻지 않고, 예를 들어 처리 (A)에 다음으로 처리 (B)를 실시해도 된다. 또한, 황산 수용액 및 질불산 수용액의 온도는 40 내지 90℃로 하여도 된다. 또한, 질불산 수용액 중의 HNO₃의 농도는 1 내지 20질량%, HF의 농도는 0.5 내지 10질량%로, 해도 된다.
- [0370] 또한, 기계 연마를 하지 않고, 상기 처리 (A), (B)를 실시하는 것만으로는, 상술한 원자의 확산 촉진 효과를 얻지 못한 채로 산 침지를 행하게 되기 때문에, 부동태 피막 중의 Cr, Al 및 Si의 농화는 달성할 수 없다.
- [0371] 이상 설명한 제1 양태 내지 제3 양태의 제조 방법에 의해, 제1 양태 내지 제3 형태에 관한 각 실시 형태의 페라이트계 스테인리스강 또는 페라이트계 스테인리스 강관을 얻을 수 있다.
- [0372] 제1 양태 내지 제3 형태에 관한 각 실시 형태에 의하면, 이산화탄소, 일산화탄소, 다량의 수소, 그리고 황화 성분을 포함하는 환경(침탄성/환원성/황화성 환경) 하에서도, 높은 내산화성과 우수한 고온 강도를 겸비한 페라이트계 스테인리스강 또는 페라이트계 스테인리스 강관을 제공할 수 있다.
- [0373] 제2 양태에 관한 실시 형태에서는, 특히 재결정 집합 조직을 적정하게 제어함으로써, 보다 우수한 고온 강도를 향수할 수 있다.
- [0374] 제3 양태에 관한 실시 형태에서는, 특히 재결정 집합 조직을 적정하게 제어함으로써, 보다 우수한 고온 강도를 향수할 수 있고, 부동태 피막 중 및 부동태 피막 직하의 강관 표층부에 있어서, Cr, Al, Si의 각 농도를 제어함으로써, 보다 우수한 내산화성을 향수할 수 있다.
- [0375] 또한, 제1 양태 내지 제3 형태에 관한 각 실시 형태에 의하면, 성분 조성의 적정화를 도모함으로써, σ 상 석출이나 475℃ 취성을 억제 가능하게 하는 우수한 조직 안정성도 향수하는 것이 가능해진다.
- [0376] 그 때문에, 도시 가스, 메탄, 천연 가스, 프로판, 등유, 가솔린 등의 탄화수소계 연료를 수소로 개질할 때에 사용되는 연료 개질기, 열교환기 등의 연료 전지 부재에 적합하고, 특히 운전 온도가 고온이 되는 고체 산화물형 연료 전지(SOFC)나 고체 고분자형 연료 전지(PEFC)의 고온 부재에 적합하다. 또한, 연료 전지의 주변 부재, 예를 들어 버너나 당해 버너를 저장하는 연소기 등, 개질 가스에 접하고 또한 고온의 환경 하에서 사용되는 부재 전반에 있어서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0377] **실시예**
- [0378] 다음에 본 발명의 실시예를 나타내지만, 실시예에서의 조건은, 본 발명의 실시 가능성 및 효과를 확인하기 위해 채용한 1 조건예이며, 본 발명은 이하의 실시예에서 사용한 조건에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 본 발명의 요지를 일탈하지 않고, 본 발명의 목적을 달성하는 한, 다양한 조건을 채용할 수 있는 것이다.
- [0379] 또한, 하기에서 나타내는 표 중의 밑줄은 본 발명의 범위로부터 벗어나 있는 것을 나타낸다.
- [0380] [제1 양태]
- [0381] 표 1에 성분을 나타내는 각종 페라이트계 스테인리스강을 용제하고(강 1-A 내지 1-0), 열간 압연에 의해 4mm 두께의 열연판으로 한 후, 열처리(열연판 어닐링), 산세, 냉간 압연을 행하여 판 두께 0.8mm의 냉연 강관을 제조하였다. 또한, 열연판 어닐링은 900 내지 1000℃의 범위에서 행하였다.
- [0382] 냉간 압연 후, 900 내지 1000℃에서 마무리 어닐링을 행하였다. 또한 일부의 강관(강 1-B, 1-E, 1-F 및 1-I)에 대하여는, 마무리 어닐링 후, 또한 표 2에 나타내는 조건에서 열처리(마무리 어닐링 후 열처리)를 실시하였다.
- [0383] 얻어진 냉연 강관(No.1-1 내지 1-19)에 대하여, 입계 농도의 측정, 그리고 각종 특성에 대하여 평가하였다.
- [0384] [입계 농도의 측정]

- [0385] 결정립계에 있어서의 Nb 농도, Sn 농도는 오제 전자 분광법에 의해 측정하였다.
- [0386] 먼저 냉연 강판으로부터, 노치 구비 시험편(0.8t×4w×20L(mm))을 채취하였다. 이어서, 노치 구비 시험편을, 진공 중(진공도: 10^{-6} MPa)에 있어서 액체 질소로 냉각시킨 후에, 파단면이 대기에 폭로되지 않도록 그 자리에서 노치부를 파단하여 결정립계를 노출시켰다. 노출시킨 결정립계에 대하여 AES 분석을 행하여, 0 내지 1000eV의 에너지 범위에서 오제 전자 스펙트럼을 측정하고, Nb 원소 및 Sn 원소를 동정(정성 분석)하였다. 또한, 얻어진 피크 강도비를 사용하여 (상대 감도 계수법), Nb량, Sn량을 정량 분석하고, 결정립계에 편석한 Nb 농도, Sn 농도(모두 질량%)를 구하였다. 표 2에 구한 Nb 농도, Sn 농도를 나타내지만, 표 중의 「<3.0」, 「<1.0」은, 검출값이 3.0% 미만, 1.0% 미만이었던 것을 의미한다.
- [0387] [내산화성]
- [0388] 먼저 냉연 강판으로부터 폭 20mm, 길이 25mm의 산화 시험편을 잘라내어 산화 시험에 제공하였다. 산화 시험의 분위기는 도시 가스를 연료로 한 개질 가스를 상정하고, 28체적% H₂O-10%체적% CO-8체적% CO₂-0.01% H₂S-bal. H₂가 분위기로 하였다. 당해 분위기에 있어서, 산화 시험편을 650℃로 가열하고, 1000시간 유지한 후에 실온까지 냉각시켜, 산화 증량 $\Delta W(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 를 측정하였다.
- [0389] 내산화성의 평가는 이하와 같이 하였다.
- [0390] A: 증량 증가 ΔW 가 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 미만.
- [0391] B: 증량 증가 ΔW 가 0.2 내지 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$.
- [0392] C: 증량 증가 ΔW 가 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 초과.
- [0393] 또한, 내산화성은 「A」 및 「B」인 경우를 합격으로 하였다.
- [0394] [고온 강도]
- [0395] 냉연 강판으로부터, 압연 방향을 길이 방향으로 하는 판상의 고온 인장 시험편(판 두께: 0.8mm, 평행부 폭: 10.5mm, 평행부 길이: 35mm)을 제작하고, 750℃ 및 800℃ 각각에서, 변형 속도는 0.2% 내력까지 0.3%/min, 이후 3mm/min으로 하여 고온 인장 시험을 행하여, 각 온도에 있어서의 0.2% 내력(750℃ 내력, 800℃ 내력)을 측정하였다(JIS G 0567에 준거).
- [0396] 고온 강도의 평가는, 750℃ 내력이 120MPa 초과, 또한 800℃ 내력이 40MPa 초과인 경우를 합격(「B」)으로서 평가하고, 모두 충족하지 않은 경우에는 불합격(「C」)으로서 평가하였다. 또한, 750℃ 내력이 150MPa 초과, 또한 800℃ 내력이 60MPa 초과인 경우에는 고온 강도가 특히 우수한 것으로서 평가하였다(표 2 중에서 「A」 표기).
- [0397] [조직 안정성(σ 취성/475℃ 취성)]
- [0398] 냉연 강판으로부터, 판면과 수직인 단면 상의 중심(판 두께 중심부: t/2 부근)을 관찰할 수 있도록 시료를 2개 채취하고, 한쪽은 500℃×1000시간의 열처리(500℃ 열처리), 다른 한쪽은 650℃×1000시간의 열처리(600℃ 열처리)를 행하였다. 이들 열처리의 분위기는 모두 대기 중으로 하였다. 이어서, 열처리 후의 각 시료를 수지에 매립하여 연마한 후, 500℃ 열처리 후의 비커스 경도 Hv_{500℃}, 650℃ 열처리 후의 비커스 경도 Hv_{650℃} 각각을 JIS Z 2244에 준거하여 하중 9.8N으로 측정하고, 열처리 전에 미리 측정해 둔 열처리 전 비커스 경도로부터의 경도 상승량 $\Delta Hv_{500℃}$, $\Delta Hv_{650℃}$ 를 산출하였다.
- [0399] 조직 안정성(σ 취성/475℃ 취성)의 평가는, $\Delta Hv_{500℃}$, $\Delta Hv_{650℃}$ 모두 20 미만인 것을 합격(「A」)으로서 평가하고, 어느 한쪽이라도 20 이상인 경우에는 열처리 후의 경도 상승이 크게 조직이 불안정하다고 하여 불합격(「C」)으로 하였다.
- [0400] 얻어진 평가 결과(입계 농도의 측정, 각종 특성)는 표 2와 같다.
- [0401] No.1-1 내지 1-13은, 본 발명에서 규정하는 성분을 충족하고, 모든 특성의 평가는 「B」 혹은 「A」가 된 것이다. 그 중에서도, No.1-3, 1-7, 1-9, 1-13은, 본 발명의 적합한 입계 농도를 충족하고 있는 경우이며, 현저한 고온 강도의 향상 효과를 발현하고, 그 평가는 「A」가 되었다. 또한, No.1-2, 1-3, 1-8, 1-9, 1-11은, 본 발

명의 적합한 성분 조성(특히 Cr, Si, Al)을 충족하고 있는 경우이며, 현저한 내산화성의 향상 효과를 발현하고, 그 평가는 「A」가 되었다.

[0402] 강 N.o.1-14 내지 1-19는, 본 발명에서 규정하는 강 성분으로부터 벗어나는 것이며, 본 발명의 목표로 하는 각 특성을 양립할 수 없어, 어느 평가가 「C」가 되었다.

표 1

강	성분(mass%):잔부 Fe 및 불순물																(1) 석	기타
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Al	N	B	Ga	Sn	Mg	Ca				
1-A	0.018	0.40	0.15	0.030	0.0027	15.8	0.65	1.10	0.026	0.0025	0.000	0.00	0.000	0.000	0.025			
1-B	0.008	0.85	0.25	0.019	0.0003	14.2	0.31	1.90	0.011	0.0008	0.000	0.03	0.000	0.000	0.038			
1-C	0.011	2.30	0.30	0.025	0.0008	12.2	0.25	0.90	0.010	0.0002	0.010	0.00	0.005	0.003	0.110			
1-D	0.003	0.55	0.21	0.019	0.0006	12.9	0.09	2.40	0.005	0.0025	0.000	0.01	0.005	0.000	0.040		NI: 0.35, Cu: 0.40	
1-E	0.006	1.10	0.30	0.035	0.0003	13.5	0.50	1.40	0.010	0.0004	0.001	0.00	0.001	0.008	0.023		Ti: 0.09, Mo: 0.20, V: 0.23	
1-F	0.005	0.90	0.80	0.027	0.0019	13.4	0.38	1.50	0.012	0.0055	0.003	0.01	0.000	0.000	0.095		Sb: 0.01, W: 0.20, Co: 0.30	
1-G	0.015	0.55	0.35	0.025	0.0002	14.2	0.36	1.60	0.015	0.0003	0.003	0.16	0.003	0.003	0.199			
1-H	0.013	0.75	0.25	0.012	0.0005	14.8	0.21	2.10	0.015	0.0003	0.016	0.02	0.000	0.000	0.183		REM: 0.02	
1-I	0.008	0.51	0.55	0.028	0.0007	12.2	0.28	1.10	0.013	0.0011	0.002	0.00	0.018	0.004	0.053		Zr: 0.02, La: 0.01, Y: 0.01, Hf: 0.02	
1-J	0.004	0.55	0.14	0.022	0.0007	11.6	0.25	1.10	0.010	0.0012	0.003	0.01	0.002	0.004	0.058			
1-K	0.015	0.51	1.10	0.020	0.0007	13.3	0.25	1.20	0.016	0.0009	0.003	0.01	0.002	0.000	0.051			
1-L	0.011	0.52	0.20	0.020	0.0035	13.2	0.26	1.10	0.015	0.0000	0.002	0.01	0.000	0.004	0.034			
1-M	0.023	0.53	0.35	0.030	0.0007	13.2	0.26	1.10	0.031	0.0008	0.002	0.01	0.003	0.000	0.041			
1-N	0.005	0.54	0.35	0.030	0.0007	16.3	0.25	1.10	0.025	0.0007	0.003	0.01	0.000	0.003	0.050			
1-O	0.012	0.53	0.32	0.021	0.0005	13.5	0.26	1.30	0.013	0.0003	0.000	0.01	0.003	0.003	0.019			

(주석 1)(1) 석: 10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca (주석 2) 필줄은 본 발명에서 벗어남

[0403]

표 2

No	강	마무리 어닐링 후의 열처리			입계 농도		내산화성	고온 강도	조직 안정성	비고
		유무	온도 (°C)	시간 (min)	Nb/%	Sn/%				
1-1	1-A	무	-	-	<3.0	-	B	B	A	본 발명에
1-2	1-B	무	-	-	<3.0	<1.0	A	B	A	본 발명에
1-3		유	650	3	6.5	1.5	A	A	A	본 발명에
1-4	1-C	무	-	-	<3.0	-	B	B	A	본 발명에
1-5	1-D	무	-	-	<3.0	<1.0	B	B	A	본 발명에
1-6	1-E	무	-	-	<3.0	-	B	B	A	본 발명에
1-7		유	700	5	8.7	-	B	A	A	본 발명에
1-8	1-F	무	-	-	<3.0	<1.0	A	B	A	본 발명에
1-9		유	600	60	7.8	1.1	A	A	A	본 발명에
1-10	1-G	무	-	-	<3.0	<1.0	B	B	A	본 발명에
1-11	1-H	무	-	-	<3.0	<1.0	A	B	A	본 발명에
1-12	1-I	무	-	-	<3.0	-	B	B	A	본 발명에
1-13		유	650	120	7.5	-	B	A	A	본 발명에
1-14	1-J	무	-	-	<3.0	<1.0	C	B	A	비교예
1-15	1-K	무	-	-	<3.0	<1.0	C	B	A	비교예
1-16	1-L	무	-	-	<3.0	<1.0	C	C	A	비교예
1-17	1-M	무	-	-	<3.0	<1.0	C	B	A	비교예
1-18	1-N	무	-	-	<3.0	<1.0	C	B	C	비교예
1-19	1-O	무	-	-	<3.0	<1.0	C	C	A	비교예

(주석) 밑줄은 본 발명에서 벗어남

[0404]

[0405] [제2 양태]

[0406] 표 3에 성분을 나타내는 각종 페라이트계 스테인리스강을 용제하고(강 2-A 내지 2-0), 열간 압연에 의해 2.5 내지 4mm 두께의 열연판으로 한 후, 열처리(열연판 어닐링), 산세, 냉간 압연을 행하여 판 두께 1.0mm의 냉연 강판을 제조하였다. 또한, 열연판 어닐링의 처리 온도, 냉간 압연 시의 압하율(냉연 압하율)은 표 4에 나타내는 바와 같이 하였다.

[0407] 냉간 압연 후, 900 내지 1000℃에서 마무리 어닐링을 행하고, 얻어진 냉연 강판(No.2-1 내지 2-18)에 대하여, 집합 조직의 평가, 그리고 각종 특성에 대하여 평가하였다.

[0408] [집합 조직]

[0409] {111}±10° 방위립 그리고 {110}±10° 방위립의 면적률에 대하여는, 전자선 후방 산란 회절법(이하, EBSD법)을 사용하여 해석을 행하였다.

[0410] 먼저, 판 두께 중심부에 있어서의 강판 표면에 평행한 면(L 단면)에 있어서, 주사형 전자 현미경과 EBSD 검출기로 구성된 장치를 사용하여, 판 폭 방향 850μm, 압연 방향 2250μm의 측정 영역에서 배율 100으로 하여 측정을 행하였다. 이어서, 측정 데이터들, EBSD 해석 소프트웨어인 OIM-Analysis(TSL사제)를 사용하여, 강판 표면에 평행한 면의 법선 방향과 {111}면 방위의 각도차가 10° 이내인 결정립(즉, {111}±10° 방위립)의 결정 방위맵을 표시시켜 그 면적률을 산출하고. 또한, {110}±10° 방위립의 면적률에 대하여도 마찬가지로의 방법에 의해 산출하였다.

[0411] 표 4에서는 {111}±10° 방위립의 면적률을 「{111}%」, {110}±10° 방위립의 면적률을 「{110}%」로 표기하고 있다.

[0412] [내산화성]

[0413] 먼저 냉연 강판으로부터 폭 20mm, 길이 25mm의 산화 시험편을 잘라내어 산화 시험에 제공하였다. 산화 시험의

분위기는, 도시 가스를 연료로 한 개질 가스를 상정한 28체적% H₂O-10%체적% CO-8체적% CO₂-0.01% H₂S-bal. H₂의 분위기로 하였다. 당해 분위기에 있어서, 산화 시험편을 650℃로 가열하고, 1000시간 유지한 후에 실온까지 냉각시켜, 산화 증량 ΔW(mg/cm²)를 측정하였다.

- [0414] 내산화성의 평가는 이하와 같이 하였다.
- [0415] A: 증량 증가 ΔW가 0.2mg/cm² 미만.
- [0416] B: 증량 증가 ΔW가 0.2 내지 0.3mg/cm².
- [0417] C: 증량 증가 ΔW가 0.3mg/cm² 초과.
- [0418] 또한, 내산화성은 「A」 및 「B」인 경우를 합격으로 하였다.
- [0419] [고온 강도]
- [0420] 냉연 강관으로부터, 압연 방향을 길이 방향으로 하는 관상의 고온 인장 시험편(관 두께 1.0mm, 평행부 폭: 10.5mm, 평행부 길이: 35mm)을 제작하고, 750℃ 및 800℃ 각각에서, 변형 속도는 0.2% 내력까지 0.3%/min, 이후 3mm/min으로 하여 고온 인장 시험을 행하여, 각 온도에 있어서의 0.2% 내력(750℃ 내력, 800℃ 내력)을 측정하였다(JIS G 0567에 준거).
- [0421] 고온 강도의 평가는, 750℃ 내력이 130MPa 초과, 또한 800℃ 내력이 45MPa 초과인 경우를 합격(「B」)으로서 평가하고, 모두 충족하지 않은 경우에는 불합격(「C」)으로서 평가하였다. 또한, 750℃ 내력이 150MPa 초과, 또한 800℃ 내력이 60MPa 초과인 경우에는 고온 강도가 특히 우수한 것으로서 평가하였다(표 4 중에서 「A」 표기).
- [0422] [조직 안정성(σ 취성/475℃ 취성)]
- [0423] 냉연 강관으로부터, 판면과 수직인 단면 상의 중심(관 두께 중심부: t/2 부근)을 관찰할 수 있도록 시료를 2개 채취하고, 한쪽은 500℃×1000시간의 열처리(500℃ 열처리), 다른 한쪽은 650℃×1000시간의 열처리(650℃ 열처리)를 행하였다. 이들 열처리의 분위기는 모두 대기 중으로 하였다. 이어서, 열처리 후의 각 시료를 수지에 매립하여 연마한 후, 500℃ 열처리 후의 비커스 경도 Hv_{500℃}, 650℃ 열처리 후의 비커스 경도 Hv_{650℃} 각각을 JIS Z 2244에 준거하여 하중 9.8N으로 측정하고, 열처리 전에 미리 측정해 둔 열처리 전 비커스 경도로부터의 경도 상승량 ΔHv_{500℃}, ΔHv_{650℃}를 산출하였다.
- [0424] 조직 안정성(σ 취성/475℃ 취성)의 평가는, ΔHv_{500℃}, ΔHv_{650℃} 모두 20 미만인 것을 합격(「A」)으로서 평가하고, 모두 20 이상인 경우에는 열처리 후의 경도 상승이 크게 조직이 불안정하다고 하여 불합격(「C」)으로 하였다.
- [0425] 얻어진 평가 결과(집합 조직 관찰, 각종 특성)은 표 4와 같다.
- [0426] No.2-1 내지 2-9, 2-11은, 본 발명에서 규정하는 성분을 충족하고, 모든 특성의 평가는 「B」 혹은 「A」가 된 것이다. 그 중에서도, No.2-2, 2-3, 2-7, 2-8, 2-9는, 본 발명의 적합한 성분 조성인 것에 더하여, 집합 조직의 형태가 본 발명의 적합한 범위 내인 경우이며, 현저한 고온 강도의 향상 효과를 발현하고, 그 평가는 「A」가 되었다. 또한, No.2-2, 2-3, 2-7, 2-9는, 본 발명의 적합한 성분 조성(특히 Cr, Si, Al, 식 (1))을 충족하고 있는 경우이며, 현저한 내산화성의 향상 효과를 발현하고, 그 평가는 「A」가 되었다.
- [0427] No.2-10, 2-12는 본 발명에서 규정하는 제조 조건으로부터 벗어나고, 본 발명의 목표로 하는 집합 조직 형태를 만족할 수 없었던 예이며, 고온 강도의 평가가 「C」가 되었다. 또한, 강 N.o, 2-13 내지 2-18은, 본 발명에서 규정하는 강 성분으로부터 벗어나는 것이며, 본 발명의 목표로 하는 각 특성을 양립할 수 없어, 어느 평가가 「C」가 되었다.

표 3

장	성분(mass%) ; 잔부 Fe 및 불순물																기타
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Al	N	B	Ga	Sn	Mg	Ca	(1)적		
2-A	0.019	0.40	0.14	0.030	0.0028	15.9	0.71	1.10	0.027	0.0031	0.000	0.00	0.000	0.000	0.031		
2-B	0.004	0.91	0.22	0.018	0.0002	13.9	0.36	2.10	0.015	0.0013	0.000	0.02	0.000	0.000	0.033		
2-C	0.008	2.41	0.31	0.015	0.0005	12.1	0.51	0.90	0.011	0.0002	0.015	0.00	0.006	0.005	0.163		
2-D	0.002	0.61	0.24	0.025	0.0003	13.1	0.08	2.45	0.004	0.0031	0.000	0.02	0.005	0.000	0.056	Ni: 0.28, Mo: 0.35, V: 0.25	
2-E	0.005	1.20	0.30	0.041	0.0003	14.1	0.26	1.30	0.011	0.0002	0.001	0.00	0.001	0.009	0.022	Ti: 0.21, Cu: 0.35	
2-F	0.005	0.90	0.80	0.014	0.0005	13.4	0.38	1.70	0.012	0.0060	0.003	0.01	0.000	0.000	0.100	Sb: 0.02, W: 0.3, Co: 0.2	
2-G	0.013	0.65	0.28	0.025	0.0002	14.6	0.32	1.60	0.015	0.0002	0.002	0.17	0.002	0.002	0.196		
2-H	0.012	0.75	0.25	0.012	0.0005	14.3	0.14	2.10	0.015	0.0003	0.016	0.02	0.000	0.000	0.183	REM: 0.03	
2-1	0.006	0.48	0.55	0.028	0.0007	12.8	0.14	1.10	0.013	0.0015	0.002	0.00	0.019	0.006	0.060	Zr: 0.03, La: 0.02, Y: 0.02, Hf: 0.01	
2-J	0.004	0.54	0.13	0.022	0.0007	11.7	0.13	1.10	0.010	0.0012	0.003	0.01	0.002	0.004	0.058		
2-K	0.014	0.51	1.10	0.020	0.0007	13.3	0.12	1.20	0.016	0.0009	0.003	0.01	0.002	0.000	0.051		
2-L	0.011	0.52	0.20	0.020	0.0035	13.2	0.13	1.10	0.015	0.0000	0.002	0.01	0.000	0.004	0.034		
2-M	0.023	0.53	0.35	0.030	0.0007	13.2	0.11	1.10	0.031	0.0008	0.002	0.01	0.003	0.000	0.041		
2-N	0.005	0.54	0.35	0.030	0.0007	16.3	0.12	1.10	0.025	0.0007	0.003	0.01	0.000	0.003	0.050		
2-O	0.012	0.53	0.32	0.021	0.0005	13.5	0.13	1.30	0.013	0.0003	0.000	0.01	0.003	0.003	0.019		

(주석 1)(1) 적: 10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca (주석 2) 밑줄은 본 발명에서 벗어남

표 4

No	강	열연판 어닐링		냉연 압하율 (%)	집합 조직		내산화성	고온 강도	조직 안정성	비고
		유무	온도 (°C)		{111} /%	{110} /%				
2-1	2-A	유	650	70	50.0	1.0	B	B	A	본 발명에
2-2	2-B	무	-	75	40.0	2.5	A	A	A	본 발명에
2-3		유	650	75	45.0	1.8	A	A	A	본 발명에
2-4	2-C	무	-	60	50.0	0.8	B	B	A	본 발명에
2-5	2-D	유	600	65	48.0	1.0	B	B	A	본 발명에
2-6	2-E	유	680	75	51.0	1.1	B	B	A	본 발명에
2-7	2-F	유	650	60	48.0	1.5	A	A	A	본 발명에
2-8	2-G	무	-	75	42.0	3.5	B	A	A	본 발명에
2-9	2-H	유	600	70	45.0	1.2	A	A	A	본 발명에
2-10		유	1020	70	65.0	0.4	A	C	A	비교예
2-11	2-I	무	-	75	50.0	1.0	B	B	A	본 발명에
2-12		유	650	28	30.0	0	B	C	A	비교예
2-13	2-J	유	650	75	62.0	0.6	C	C	A	비교예
2-14	2-K	유	650	75	56.0	0.7	C	C	A	비교예
2-15	2-L	유	650	75	55.0	0.7	C	C	A	비교예
2-16	2-M	유	650	75	54.0	0.7	C	C	A	비교예
2-17	2-N	유	650	75	45.0	3.5	C	C	C	비교예
2-18	2-O	유	650	75	54.0	0.8	C	C	A	비교예

(주석) 밑줄은 본 발명에서 벗어남

[0429]

[0430] [제3 양태]

[0431] 표 5에 성분을 나타내는 각종 페라이트계 스테인리스강을 용제하고(강 3-A 내지 3-0), 열간 압연에 의해 2.0 내지 4.0mm 두께의 열연판으로 한 후, 열연판 어닐링, 산세, 냉간 압연을 행하여 판 두께 0.8mm 내지 1.5mm의 냉연 강판을 제조하였다. 열연판 어닐링의 처리 온도, 냉간 압연 시의 압하율(냉연 압하율)은 표 6에 나타내는 바와 같이 하였다.

[0432] 냉간 압연 후, 900 내지 1000°C에서 마무리 어닐링을 행하고, 얻어진 냉연 강판에 대하여 표 6에 나타내는 조건에서, 기계 연마(#80) 및 산 침지 공정(처리 (A), 처리 (B))을 행하여 마무리 강판(No.3-1 내지 3-21)으로 하였다.

[0433] 얻어진 마무리 강판에 대하여, 집합 조직, 강판 표층부의 조성, 부동태 피막에 있어서의, Al_{1s} 궤도의 ΔE_{Al}, Si_{1s} 궤도의 ΔE_{Si}, Al의 산화물 피크의 반값폭(Al_{FWHM}), Si 산화물 피크의 반값폭(Si_{FWHM}) 각각에 대하여 측정하고, 또한 각종 특성에 대하여 평가하였다.

[0434] 처리 (A): 10 내지 50질량%의 H₂SO₄를 포함하는 90°C 이하의 황산 수용액 중에서의 침지

[0435] 처리 (B): 1질량% 이상의 HNO₃ 및 0.5질량% 이상의 HF를 포함하는 90°C 이하의 질불산 수용액 중에서의 침지

[0436] 또한, 표 6에 있어서 「실시」는 각 처리를 실시한 것, 「-」는 실시하지 않은 것을 나타내고 있다.

[0437] [집합 조직]

[0438] {111}±10° 방위립 그리고 {110}±10° 방위립의 면적률에 대하여는, 전자선 후방 산란 회절법(이하, EBSD법)을 사용하여 해석을 행하였다.

[0439] 먼저, 판 두께 중심부에 있어서의 강판 표면에 평행한 면(L 단면)에 있어서, 주사형 전자 현미경과 EBSD 검출기

로 구성된 장치를 사용하여, 관 폭 방향 850 μ m, 압연 방향 2250 μ m의 측정 영역에서 배율 100으로 하여 측정을 행하였다. 이어서, 측정 데이터를, EBSD 해석 소프트웨어인 OIM-Analysis(TSL사제)를 사용하여, 강관 표면에 평행한 면의 법선 방향과 {111}면 방향의 각도차가 10° 이내인 결정립(즉, {111} \pm 10° 방위립)의 결정 방위맵을 표시시켜 그 면적률을 산출하였다. 또한, {110} \pm 10° 방위립의 면적률에 대하여도 마찬가지로의 방법에 의해 산출하였다.

[0440] 표 6에서는 {111} \pm 10° 방위립의 면적률을 「{111}%」, {110} \pm 10° 방위립의 면적률을 「{110}%」로 표기하고 있다.

[0441] [강관 표층부의 조성(Cr, Al, Si 최대 농도)]

[0442] 강관 표층부(강관 표면으로부터 깊이 30nm까지의 영역)에 있어서의 Cr, Al, Si의 최대 농도(Cr_m , Al_m , Si_m)는, 글로우 방전 발광 분광법(GDS 분석법)에 의해, 강관 표면으로부터 깊이 30nm까지, 깊이 방향으로의 각 원소의 농도 프로파일을 측정하여 구하였다. 구체적으로는, 먼저, GDS 분석에 의해 검출한 Fe, Cr, Mn, Si, Al, Ti, Nb, C, N, O 중, C, N, O를 제외한 각 원소 프로파일을 작성하였다. 그리고 나서, 강관 표면으로부터 30nm 깊이까지의 영역의 범위 내에서 Cr, Al, Si 농도가 최댓값을 나타내는 각각의 각 위치의 값을 「Cr 최대 농도(Cr_m)」, 「Al 최대 농도(Al_m)」, 「Si 최대 농도(Si_m)」로 하였다.

[0443] [ΔE_{Al} , ΔE_{Si} , Al, Si의 산화물 피크의 반값폭(Al_{FWHM} , Si_{FWHM})]

[0444] 부동태 피막에 있어서의, Al과 Si의 존재 상태를 조사하기 위해, 경X선 광전자 분광법에 의해 부동태 피막을 측정하였다. 경X선 광전자 분광법의 측정은 경X선 광전자 분광 장치(Scienta Omicron사제 「R-4000」)를 사용하여, 이하의 조건에서 행하였다.

[0445] 얻어진 Al1s 궤도와 Si1s 궤도 각각의 광전자 스펙트럼에 있어서, 부동태 피막 중에 있어서의 산화물 피크와, 부동태 피막 하의 모재 중에 있어서의 금속 피크의 결합 에너지의 차 ΔE_{Al} , ΔE_{Si} (eV)를 구하였다. 구체적으로는, 얻어지는 광전자 스펙트럼에 있어서 피크를 분리하고, 금속 피크와 산화물 피크의 정점(피크 톱)의 에너지의 차를 구함으로써 ΔE_{Al} , ΔE_{Si} (eV)를 산출할 수 있다.

[0446] 또한, Al1s 궤도의 산화물 피크의 반값폭(Al_{FWHM}), Si1s 궤도의 산화물 피크의 반값폭(Si_{FWHM})에 대하여 피크 피팅에 의해 구하였다. 피크 피팅(피팅 함수; 가우스 함수, 로렌츠 함수)에는, 데이터 해석 소프트웨어(알백 파이사제, 「Multi Pack」)를 사용하였다.

[0447] Al1s 궤도와 Si1s 궤도의 광전자 스펙트럼 예로서, 도 1, 2에 각각 본 발명에 No.3-6에 있어서의, Al1s 궤도의 광전자 스펙트럼, Si1s 궤도의 광전자 스펙트럼을 나타낸다. 본 실시예에서는, 도 1, 2에 나타내는 바와 같은 광전자 스펙트럼으로부터, ΔE_{Al} , ΔE_{Si} (eV) 그리고 각 반값폭을 구하였다. 또한, 도 1, 2의 종축 「E+05」는 「 $\times 10^5$ 」인 것을 의미한다.

[0448] <경X선 광전자 분광법의 측정 조건>

[0449] · 여기 X선의 에너지: 7939.06eV

[0450] · 광전자 취출 각도(TOA): 80°

[0451] · 애널라이저 슬릿: curved 0.5mm

[0452] · 애널라이저 패스 에너지: 200eV

[0453] [내산화성]

[0454] 먼저 마무리 강관으로부터 폭 20mm, 길이 25mm의 산화 시험편을 잘라내어 산화 시험에 제공하였다. 산화 시험의 분위기는, 도시 가스를 연료로 한 개질 가스를 상정한 28체적% H₂O-10%체적% CO-8체적% CO₂-0.01 H₂S-bal. H₂의 분위기로 하였다. 당해 분위기에 있어서, 산화 시험편을 800℃로 가열하고, 1000시간 유지한 후에 실온까지 냉각시켜, 산화 증량 $\Delta W(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 를 측정하였다.

[0455] 내산화성의 평가는 이하와 같이 하였다.

- [0456] A: 중량 증가 ΔW 가 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 미만.
- [0457] B: 중량 증가 ΔW 가 0.2 내지 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$.
- [0458] C: 중량 증가 ΔW 가 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 초과.
- [0459] 또한, 내산화성은 「A」 및 「B」인 경우를 합격으로 하였다.
- [0460] [고온 강도]
- [0461] 마무리 강관으로부터, 압연 방향을 길이 방향으로 하는 판상의 고온 인장 시험편(판 두께 0.8 내지 1.5mm , 평행부 폭: 10.5mm , 평행부 길이: 35mm)을 제작하고, 750°C 및 800°C 각각에서 고온 인장 시험을 행하였다. 구체적으로는, 변형 속도는 0.2% 내력까지 $0.3\%/min$, 이후 $3\text{mm}/min$ 으로 하여 고온 인장 시험을 행하여, 각 온도에서 있어서의 0.2% 내력(750°C 내력, 800°C 내력)을 측정하였다(JIS G 0567에 준거).
- [0462] 고온 강도의 평가는, 750°C 내력이 130MPa 초과, 또한 800°C 내력이 45MPa 초과인 경우를 합격(「B」)으로서 평가하고, 모두 충족하지 않은 경우에는 불합격(「C」)으로서 평가하였다. 또한, 750°C 내력이 150MPa 초과, 또한 800°C 내력이 60MPa 초과인 경우에는 고온 강도가 특히 우수한 것으로서 평가하였다(표 6 중에서 「A」 표기).
- [0463] [조직 안정성(σ 취성/ 475°C 취성)]
- [0464] 마무리 강관으로부터, 판면과 수직인 단면 상의 중심(판 두께 중심부: $t/2$ 부근)을 관찰할 수 있도록 시료를 2개 채취하고, 한쪽은 $500^\circ\text{C} \times 1000$ 시간의 열처리(500°C 열처리), 다른 한쪽은 $650^\circ\text{C} \times 1000$ 시간의 열처리(600°C 열처리)를 행하였다. 이들 열처리의 분위기는 모두 대기 중으로 하였다. 이어서, 열처리 후의 각 시료를 수지에 매립하여 연마한 후, 500°C 열처리 후의 비커스 경도 $Hv_{500^\circ\text{C}}$, 650°C 열처리 후의 비커스 경도 $Hv_{650^\circ\text{C}}$ 각각을 JIS Z 2244에 준거하여 하중 9.8N 으로 측정하고, 열처리 전에 미리 측정해 둔 열처리 전 비커스 경도로부터의 경도 상승량 $\Delta Hv_{500^\circ\text{C}}$, $\Delta Hv_{650^\circ\text{C}}$ 를 산출하였다.
- [0465] 조직 안정성(σ 취성/ 475°C 취성)의 평가는, $\Delta Hv_{500^\circ\text{C}}$, $\Delta Hv_{650^\circ\text{C}}$ 모두 20 미만인 것을 합격(「A」)으로서 평가하고, 모두 20 이상인 경우에는 열처리 후의 경도 상승이 크게 조직이 불안정하다고 하여 불합격(「C」)으로 하였다.
- [0466] 얻어진 평가 결과는 표 6와 같다.
- [0467] No.3-1, 3-4, 3-5, 3-7 내지 3-9, 3-11 내지 3-14는, 본 발명에서 규정하는 성분, 집합 조직 및 표층부의 조성을 충족하고, 모든 특성의 평가는 「B」 혹은 「A」가 되었다.
- [0468] 그 중에서도, No.3-5, 3-11, 3-13은, 표층부의 조성에 더하여, 부동태 피막에 있어서의, Al과 Si의 존재 상태(ΔE_{Al} , ΔE_{Si} , 각 반값폭)가 본 발명의 적합한 범위 내인 경우이며, 내산화성의 향상 효과를 현저하게 발현할 수 있고, 그 평가는 「A」가 되었다.
- [0469] 한편, No.3-2, 3-3, 3-6, 3-10, 3-15는 본 발명에서 규정하는 제조 조건으로부터 벗어나고, 본 발명의 목표로 하는 표층부 조성을 만족할 수 없었던 예이며, 내산화성(800°C)의 평가가 「C」가 되었다. 또한, 강 No. 3-16 내지 3-21은 본 발명에서 규정하는 강 성분으로부터 벗어나는 것이며, 본 발명의 목표로 하는 각 특성을 양립할 수 없어, 어느 평가가 「C」가 되었다.

표 5

경	성분(mass%): 잔부 Fe 및 불순물																(1) 식	기타
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Al	N	B	Ga	Sn	Mg	Ca				
3-A	0.016	0.41	0.18	0.029	0.0280	15.9	0.59	1.10	0.030	0.0025	0.000	0.00	0.000	0.000	0.025			
3-B	0.009	0.96	0.24	0.022	0.0009	14.0	0.30	1.99	0.015	0.0015	0.000	0.02	0.000	0.000	0.035			
3-C	0.007	2.40	0.30	0.024	0.0005	12.1	0.25	0.89	0.011	0.0002	0.014	0.00	0.005	0.005	0.152			
3-D	0.002	0.50	0.26	0.021	0.0004	13.1	0.12	2.45	0.005	0.0026	0.000	0.02	0.006	0.000	0.052		Ni: 0.29, Cu: 0.40, W: 0.20	
3-E	0.005	1.20	0.30	0.040	0.0004	13.5	0.49	1.41	0.009	0.0005	0.001	0.00	0.001	0.007	0.023		Ti: 0.15, Mo: 0.40, V: 0.20	
3-F	0.010	0.92	0.90	0.029	0.0020	13.9	0.39	1.55	0.015	0.0050	0.004	0.01	0.000	0.000	0.100		Sb: 0.01, Co: 0.30	
3-G	0.013	0.61	0.41	0.022	0.0003	14.1	0.22	1.60	0.015	0.0003	0.004	0.17	0.001	0.002	0.216			
3-H	0.014	0.69	0.26	0.011	0.0006	15.1	0.40	2.20	0.012	0.0004	0.015	0.01	0.000	0.000	0.164		REM: 0.02	
3-I	0.011	0.49	0.64	0.030	0.0010	12.1	0.30	1.15	0.013	0.0012	0.003	0.00	0.019	0.006	0.067		Zr: 0.02, La: 0.01, Y: 0.01, Hf: 0.02	
3-J	0.006	0.59	0.17	0.026	0.0008	11.3	0.24	1.10	0.010	0.0012	0.003	0.01	0.002	0.004	0.058			
3-K	0.013	0.58	1.18	0.021	0.0008	13.5	0.25	1.22	0.015	0.0010	0.002	0.01	0.002	0.000	0.042			
3-L	0.009	0.53	0.20	0.020	0.0037	13.3	0.25	1.10	0.014	0.0000	0.003	0.01	0.002	0.004	0.046			
3-M	0.025	0.54	0.33	0.030	0.0009	13.5	0.24	1.09	0.035	0.0008	0.003	0.01	0.003	0.000	0.051			
3-N	0.009	0.53	0.35	0.029	0.0008	16.7	0.26	1.10	0.022	0.0005	0.003	0.01	0.000	0.003	0.048			
3-O	0.015	0.55	0.31	0.021	0.0004	13.1	0.25	1.31	0.015	0.0002	0.000	0.01	0.003	0.003	0.018			

(주석 1)(1) 식: 10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca (주석 2) 밑줄은 본 발명에서 벗어남

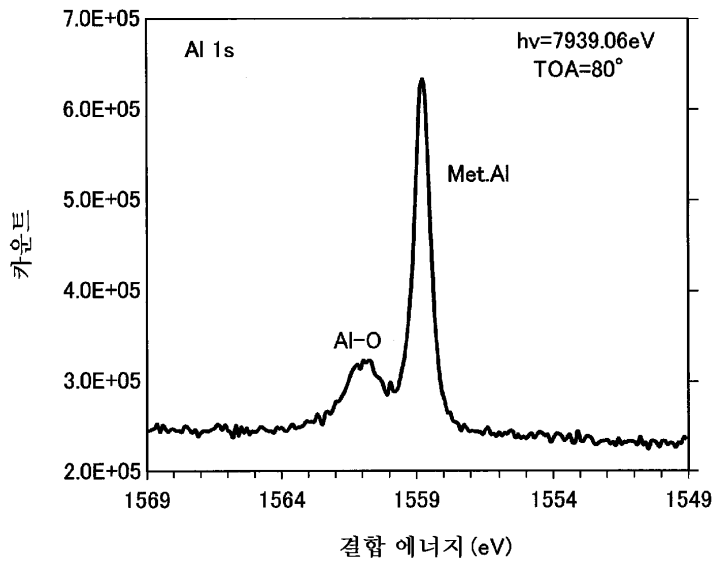
표 6

No	장	열연판 어닐링 온도 (°C)	냉연 안화물 (%)	어닐링 후의 마무리 조건		집합 조직	표층부의 조성 (mass%)					△E 및 반작용				비산화성 (800°C)	고온 안정성	주최 안정성	비고
				가게 단마	산 침지 공정		Cr _m	Al _m	Si _m	Al _m +S _m	ΔE ₁	ΔE ₂	Al/FHM	Si/FHM					
3-1	3-A	유 650	70	실시	실시	[111] 51.0 [10] 1.0	30.9	9.0	5.1	14.1	1.6	1.7	2.1	2.4	B	B	A	본 발명에	
3-2	부	650	75	실시	-	39.0	2.7	13.1	1.5	0.5	2.0	1.4	0.8	2.8	C	A	A	비교예	
3-3	유	650	75	-	-	46.0	2.0	32.0	1.8	1.0	2.8	3.2	0.8	3.0	C	A	A	비교예	
3-4	3-B	유 650	75	실시	실시	45.0	1.8	46.5	7.0	5.5	12.5	2.1	2.5	2.0	B	A	A	본 발명에	
3-5	유 650	75	실시	실시	실시	45.0	1.7	51.5	10.1	5.5	15.6	2.0	2.4	1.9	A	A	A	본 발명에	
3-6	유 1020	75	실시	실시	실시	66.0	0.3	50.5	9.6	5.4	15.0	2.1	2.8	1.9	A	C	A	비교예	
3-7	3-C	유 650	60	실시	실시	51.0	1.2	19.5	8.5	12.1	20.6	1.8	3.4	2.1	B	B	A	본 발명에	
3-8	3-D	유 650	65	실시	실시	49.0	1.1	34.5	12.1	3.2	15.3	2.2	1.7	1.9	B	B	A	본 발명에	
3-9	3-E	유 680	75	실시	실시	50.0	1.0	40.9	9.5	2.7	12.2	1.9	2.2	2.2	B	B	A	본 발명에	
3-10	유 1020	75	실시	실시	실시	65.0	0.3	38.9	11.1	5.4	16.5	1.9	2.4	2.0	B	C	A	비교예	
3-11	3-F	유 650	60	실시	실시	47.0	1.2	37.1	11.1	6.8	17.9	2.1	2.5	1.8	A	A	A	본 발명에	
3-12	3-G	유 650	75	실시	실시	42.0	3.6	40.5	11.9	3.1	15.0	2.0	1.7	1.5	B	A	A	본 발명에	
3-13	3-H	유 600	70	실시	실시	44.0	1.2	42.1	13.5	5.6	19.1	2.0	2.0	1.8	A	A	A	본 발명에	
3-14	3-I	유 650	75	실시	실시	43.0	1.5	19.5	8.1	2.9	11.0	1.9	1.6	2.1	B	B	A	본 발명에	
3-15	3-J	유 650	35	실시	실시	30.0	0	18.9	6.9	2.8	9.7	1.9	1.5	2.2	B	C	A	비교예	
3-16	3-K	유 650	75	실시	실시	63.0	0.6	14.4	2.1	0.8	2.9	1.4	0.8	2.8	C	C	A	비교예	
3-17	3-L	유 650	75	실시	실시	55.0	0.7	12.2	2.1	0.7	2.8	1.4	0.9	3.1	C	C	A	비교예	
3-18	3-M	유 650	75	실시	실시	55.0	0.6	30.1	2.4	0.5	2.9	1.5	0.9	2.8	C	C	A	비교예	
3-19	3-N	유 650	75	실시	실시	56.0	0.7	13.9	1.6	1.0	2.6	1.5	0.7	2.7	C	C	A	비교예	
3-20	3-O	유 650	75	실시	실시	46.0	3.7	48.9	0.9	0.9	1.8	1.4	0.8	2.6	C	C	C	비교예	
3-21	3-P	유 650	75	실시	실시	54.0	0.7	29.1	0.9	2.0	2.9	1.3	0.9	2.9	C	C	A	비교예	

(주석) 밑줄은 본 발명에서 벗어남

도면

도면1



도면2

