

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호
WO 2013/115524 A1

(43) 국제공개일
2013년 8월 8일 (08.08.2013)

- (51) 국제특허분류:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/44 (2006.01)
C22C 38/22 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
C22C 38/38 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/000619
- (22) 국제출원일: 2013년 1월 25일 (25.01.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0009787 2012년 1월 31일 (31.01.2012) KR
10-2012-0009794 2012년 1월 31일 (31.01.2012) KR
- (71) 출원인: 한국기계연구원 (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY AND MATERIALS) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 장동 171번지, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 하현영 (HA, Heon Young); 631-857 경상남도 창원시 상남동 66, Gyeongsangnam-do (KR). 이태호 (LEE, Tae-Ho); 630-787 경상남도 마산시 내서읍 호계리 코오롱하늘채 2차아파트 213동 101호, Gyeongsangnam-do (KR). 황병철 (HWANG, Byoung Chul); 642-110 경상남도 창원시 가음정동 13-3 재료연구소아파트 303호, Gyeongsangnam-do (KR).

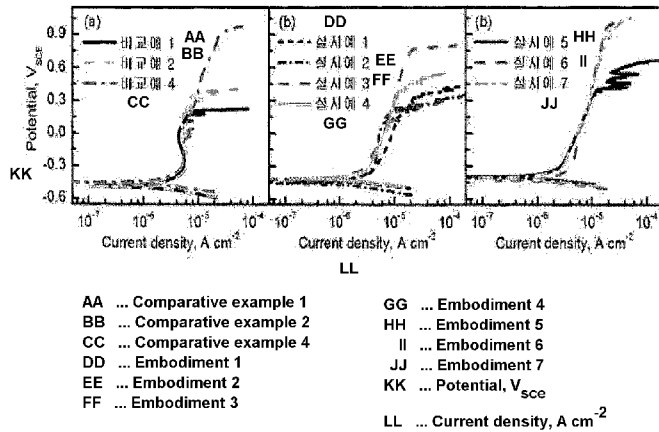
- (74) 대리인: 이원희 (LEE, Won Hee); 135-080 서울시 강남구 역삼동 642-16 성지하이츠 2차 8층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HIGH-PERFORMANCE HIGH-NITROGEN DUPLEX STAINLESS STEELS EXCELLENT IN PITTING CORROSION RESISTANCE

(54) 발명의 명칭: 우수한 내공식성을 가지는 고기능성 고질소 2상 스테인리스강

【도 3】



(57) Abstract: The present invention relates to high-performance high-nitrogen duplex stainless steels excellent in pitting corrosion resistance. More particularly, the present invention provides duplex stainless steels having a ferrite-austenite phase, the duplex stainless steels comprising 16.5 to 19.5 % by weight of chrome (Cr), 2.5 to 3.5 % by weight of molybdenum (Mo), 1.0 to 5.5 % by weight of tungsten (W), 5.5 to 7.0 % by weight of manganese (Mn), 0.35 to 0.45 % by weight of nitrogen (N), a remainder being Fe. The high-performance high-nitrogen duplex stainless steels excellent in pitting corrosion resistance according to the present invention exclude or reduce the use of nickel (Ni) which may cause price instability of steels and environmental burden, and the high-performance high-nitrogen duplex stainless steels of the present invention replace nickel with manganese (Mn) and nitrogen (N), thus improving economic advantages, price stability and eco-friendliness of the steels.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2013/115524 A1



공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 우수한 내공식성을 가지는 고기능성 고질소 2상 스테인리스강에 관한 것으로, 상세하게는 16.5 내지 19.5 중량%의 크롬(Cr)과, 2.5 내지 3.5 중량%의 몰리브덴(Mo)과, 1.0 내지 5.5 중량%의 텅스텐(W)과, 5.5 내지 7.0 중량%의 망간(Mn)과, 0.35 내지 0.45 중량%의 질소(N)와, 잔부인 철(Fe)을 포함하는 페라이트-오스테나이트 상으로 이루어지는 2상 스테인리스강(duplex stainless steels)을 제공한다. 본 발명에 따른 내공식성이 우수한 고기능성 고질소 2상 스테인리스강은 강재의 가격 불안정 및 환경부담을 가중하는 니켈(Ni)을 배제 또는 저감하고 망간(Mn)과 질소(N)로 대체함으로써 강의 경제성, 가격 안정성, 및 환경친화성을 향상시킬 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

우수한 내공식성을 가지는 고기능성 고질소 2상 스테인리스강

【기술분야】

<1> 본 발명은 우수한 내공식성을 가지는 고기능성 고질소 2상 스테인리스강에 관한 것이다.

<2>

【배경기술】

<3> 니켈(Ni) 의존형 상용 오스테나이트 스테인리스강은 범내식환경에 적용되는 스테인리스강으로 전체 스테인리스강 사용량의 60 %를 차지하는 시장 점유율이 가장 큰 강종이다. 그러나 오스테나이트 상안정 원소로 필수적인 니켈(Ni)은 고가이며 또한 가격이 불안정한 문제를 가지므로 고정 수요에 대한 안정적 공급에 어려움이 발생하고 있다. 이를 해결하기 위해 상용 오스테나이트 스테인리스강을 니켈(Ni) 저함유(low Ni) 또는 니켈(Ni) 무함유(Ni-free) 스테인리스강으로 대체하여 경제성을 확보하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

<4>

<5> 2상 스테인리스강(duplex stainless steel)은 페라이트상과 오스테나이트상이 약 50:50의 부피비로 미세하게 결합된 스테인리스강으로, 상용 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 니켈(Ni) 함량이 낮아 가격경쟁력이 높으며, 합금 조성 및 미세조직의 제어를 통해 구현할 수 있는 성능범위가 매우 넓다는 장점이 있어서 기존의 니켈(Ni) 의존형 스테인리스강의 대체재로 활용하기 위한 연구가 진행 중이다.

<6> 또한, 2상 스테인리스강에서도 니켈(Ni) 함량을 더욱 낮춘 저감형(lean) 2상 스테인리스강이 연구·개발되었고 이중 일부 제품이 상용화되어 기존의 오스테나이트계 스테인리스강을 대체하여 사용되고 있다. 저감형(lean) 2상 스테인리스강 중으로는 크롬(Cr) 23 중량% 및 니켈(Ni) 4 중량%를 포함하는 2304급 2상 스테인리스강(UNS S32304)과, 니켈(Ni) 함량을 1 중량%까지 낮추면서도 AISI 316L 스테인리스강과 동등한 내식수준과 AISI 316L 보다 뛰어난 강도 및 연신율을 구현한 LDX2101(크롬(Cr) 21 중량%, 니켈(Ni) 1 중량%, UNS S32101)이 개발된 바 있다.

<7>

<8> 그러나, 2상 스테인리스강은 질소 고용도가 0.04 중량% 이하로 낮은 페라이트상이 부피비로 약 50 %를 차지하기 때문에 스테인리스강의 질소(N) 함유량을 높

이는 것이 용이하지 않다. 따라서 2상 스테인리스강 모재에 고용시킨 질소는 오스테나이트상에 우선적으로 고용되고, 오스테나이트상에 과고용된 질소(N)에 의해 오스테나이트상과 페라이트상의 화학조성 차이가 나타나며, 또한 크롬-질소 결합 및 석출상 형성으로 인해 스테인리스강의 기계적-화학적 물성을 저하시키는 문제가 발생한다. 이와 같은 문제들로 인하여, 질소(N)를 적극적으로 활용한 고질소 2상 스테인리스강의 개발 및 상용화가 지연되고 있으며, 이에 대한 해결책이 시급히 마련되어야 하는 실정이다.

<9>

<10>

이에 본 발명자들은, 페라이트상과 오스테나이트상의 2상 구조로 구성되어 물성 구현범위 확장이 가능한 2상 스테인리스강을 대상으로, 망간(Mn)과 질소(N)를 활용하여 오스테나이트상을 안정화시킴으로써 니켈(Ni) 사용량을 저감하거나 또는 니켈 사용량을 배제하고, 몰리브덴(Mo)과 텅스텐(W)을 활용하여 상용 오스테나이트 스테인리스강 및 상용 2상 스테인리스강 수준 이상의 내식성을 나타내며, 각각의 합금원소들을 최적으로 조합함으로써 상용 오스테나이트 스테인리스강 및 2상 스테인리스강 대비 월등히 우수한 기계적 특성을 나타내는 저니켈-고질소 2상 스테인리스강의 조성을 개발하여 본 발명을 완성하였다.

11>

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

12>

본 발명의 목적은 우수한 내공식성을 가지는 고기능성 고질소 2상 스테인리스강을 제공하는 데 있다.

3>

【기술적 해결방법】

4>

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

5>

16.5 내지 19.5 중량%의 크롬(Cr)과, 2.5 내지 3.5 중량%의 몰리브덴(Mo)과, 1.0 내지 5.5 중량%의 텅스텐(W)과, 5.5 내지 7.0 중량%의 망간(Mn)과, 0.35 내지 0.45 중량%의 질소(N)와, 잔부인 철(Fe) 및 불순물로서 0.03 중량% 이하의 탄소(C)와, 0.5 중량% 이하의 실리콘(Si)을 포함하는 페라이트-오스테나이트 상으로 이루어지는 2상 스테인리스강(duplex stainless steels)을 제공한다.

6>

【유리한 효과】

>

본 발명에 따른 내공식성이 우수한 고기능성 고질소 2상 스테인리스강은 망

간(Mn)과 질소(N)를 활용하여 강재의 가격 불안정 및 환경부담을 가중하는 니켈(Ni)을 배제하거나 또는 대부분 대체함으로써 강의 경제성, 가격 안정성, 및 환경친화성을 향상시킬 수 있다.

<18> 또한, 질소(N) 함량을 0.35 내지 0.45 중량% 범위로 적절히 조절함으로써, 기존 고질소 스테인리스강에 비해 (1) 제조시 질소(N) 가압의 부담이 적고, (2) 열간압연 및 용체화 처리 온도를 1100 °C 이하로 낮출 수 있어 제조공정에서 에너지 소모를 저감시킬 수 있으며, (3) 질소(N) 과고용에 따른 석출물 형성이 억제되므로 기계적 특성과 내식성 향상의 효과를 얻을 수 있고, (4) 질소(N) 고용도를 높이기 위한 망간(Mn) 사용을 줄일 수 있으므로 내식성 향상에 효과적이며, (5) 페라이트-오스테나이트 상간 합금원소 분배의 차이가 감소되어 미세 갈바닉 부식에 의한 공식성장이 억제되므로 내식성이 추가로 향상되는 효과를 얻을 수 있고, 이와 동시에 (6) 우수한 강도와 연성의 조합을 나타내는 특성을 얻을 수 있다.

<19> 나아가, 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 니켈(Ni)을 0.7 중량% 이하로 소량 포함함으로써 범내식환경용 오스테나이트 스테인리스강에 비해 강재의 가격안정성이 높은 장점이 있다.

<20> 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 범내식 환경용 오스테나이트 스테인리스강에 비해 동등/우수한 수준의 내식성을 가지면서도 상용 오스테나이트 스테인리스강에 비해 월등한 기계적 특성을 나타내므로 범내식 환경용 상용 오스테나이트용 스테인리스강 용도를 대체할 수 있으며, 저장용기, 수송기기의 프레임(frame) 부재, 제지산업, 해양, 화학공정, 정유, 발전 산업 등의 구조재, 강관재료, 생체 적용 분야 등의 고부가가치 재료로 이용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 튜브, 선재, 스트립, 봉재, 시트재, 또는 바 형태의 자재 또는 고강도와 고연신 특성이 요구되는 기타 자재로 제조될 수 있다.

<21>

【도면의 간단한 설명】

<22> 도 1은 본 발명에 따른 2상 스테인리스강의 미세조직 및 결정립별 결정방위를 관찰한 후방산란 전자회절(EBSD: electron backscattered diffraction)사진이고,

<23> 도 2는 본 발명에 따른 2상 스테인리스강의 기계적 특성(인장강도×연신율)을 상용 오스테나이트 스테인리스강 및 상용 2상 스테인리스강의 기계적 특성 수준과 비교하여 나타낸 그래프이며,

<24> 도 3은 본 발명에 따른 2상 스테인리스강의 공식저항성 수준을 상용 오스테

나이트 스테인리스강 및 상용 2상 스테인리스강과 비교하여 나타낸 그래프이다.

<25>

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

<26>

본 발명은

<27>

16.5 내지 19.5 중량%의 크롬(Cr)과, 2.5 내지 3.5 중량%의 몰리브덴(Mo)과, 1.0 내지 5.5 중량%의 텅스텐(W)과, 5.5 내지 7.0 중량%의 망간(Mn)과, 0.35 내지 0.45 중량%의 질소(N)와, 잔부인 철(Fe) 및 불순물로서 0.03 중량% 이하의 탄소(C)와, 0.5 중량% 이하의 실리콘(Si)을 포함하는 페라이트-오스테나이트 상으로 이루어지는 2상 스테인리스강(duplex stainless steels)을 제공한다.

<28>

<29>

이때, 본 발명에 따른 상기 2상 스테인리스강은 0.01 내지 0.7 중량%의 니켈(Ni)을 더 포함할 수 있다.

<30>

상기 2상 스테인리스강은 0.01 내지 0.7 중량%의 니켈을 더 포함함으로써, 오스테나이트상을 귀(noble)하게 하고, 잉곳(ingot)의 냉각시 질소고용량을 높은 수준으로 유지할 수 있다.

<31>

<32>

또한, 본 발명에 따른 상기 2상 스테인리스강은 니켈을 포함하지 않을 수 있다.

<33>

나아가, 상기 2상 스테인리스강은 16.5 내지 19.5 중량%의 크롬(Cr)과, 2.5 내지 3.5 중량%의 몰리브덴(Mo)과, 1.0 내지 5.5 중량%의 텅스텐(W)과, 5.5 내지 7.0 중량%의 망간(Mn)과, 0.35 내지 0.45 중량%의 질소(N)와, 잔부인 철(Fe) 및 불순물로서 0.03 중량% 이하의 탄소(C)와, 0.5 중량% 이하의 실리콘(Si)으로 이루어질 수 있다.

<34>

<35>

본 발명에 따른 상기 2상 스테인리스강은 재료의 가격불안정을 야기하고, 환경 및 인체에 유해한 니켈(Ni)을 대체하기 위하여 0.35 내지 0.45 중량%의 함량으로 질소를 고용하고, 5.5 중량% 이상으로 망간(Mn)을 첨가하여 경제적으로 오스테나이트상을 안정화하였다.

<36>

또한, 니켈의 사용을 저감하여 범내식환경용 오스테나이트 스테인리스강에 비해 강재의 가격안정성을 높이고, 환경부담을 저감할 수 있도록 하였다.

<37>

나아가, 크롬(Cr) 함량을 19.5 중량% 이하로 낮추어 재료의 단가를 보다 저감(lean)시킬 수 있고, 크롬(Cr) 함량이 높은 경우 석출되는 시그마(σ)상의 형성

을 억제하여 페라이트상을 안정화시킬 수 있다. 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)은 페라이트상을 안정화시킴과 동시에 우수한 내공식성을 부여할 수 있다. 특히, 텅스텐(W)은 몰리브덴(Mo)과 유사하게 페라이트 안정화 및 내공식성 향상 특성을 나타냄과 동시에, 기계적 특성 및 내식성에 유해한 시그마(σ)상의 석출 활성이 몰리브덴(Mo)에 비하여 낮으므로 몰리브덴(Mo)의 대체원소로 사용될 수 있다.

<38>

<39>

<40>

*또한, 본 발명에 따른 상기 2상 스테인리스강에 있어서, 페라이트상의 부피분율은 40 내지 60 % 로 구성되는 것이 바람직하다. 상기 페라이트상의 부피분율이 40 % 미만인 경우에는 강도 및 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC) 저항성이 저하되는 문제가 있고, 페라이트상의 부피분율이 60 %를 초과하는 경우에는 오스테나이트상의 부피분율이 낮아져 연신율이 저하되는 문제가 있다.

<41>

<42>

이하에는 본 발명에 따른 2상 스테인리스강 내의 주요 합금원소에 대하여 자세히 설명한다.

<43>

<44>

(1) 크롬(Cr)

<45>

크롬(Cr)은 페라이트 안정화 원소이며 스테인리스강에 내식성을 부여하는 필수적인 원소이다. 또한, 크롬(Cr)은 질소(N)의 고용도를 증가시키는 역할을 수행하므로, 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 강재의 내식성 확보 및 강재 내 질소(N)의 용해도 향상을 도모하기 위하여 크롬(Cr)을 16.5 중량% 이상으로 첨가하였다. 그러나 크롬(Cr)이 과도하게 첨가되는 경우, 용탕의 응고 후에 델타 페라이트상을 과량으로 잔존시키고, 2상 스테인리스강의 시그마(σ)상 석출을 촉진시키는 문제가 있다. 또한, 델타 페라이트상 및 시그마(σ)상의 석출로 인한 조직의 불균일성은 강재의 공식저항성을 감소시키기 때문에 크롬(Cr)의 함량을 16.5 내지 19.5 중량%로 제한하였다.

<46>

<47>

(2) 몰리브덴(Mo)

<48>

몰리브덴(Mo)은 페라이트상을 안정화하며, 환원성 산 용액과 염화물(Cl^-) 용액에 대한 모재의 일반부식저항성 및 국부부식저항성을 현저히 향상시킨다. 특히 합금에 질소(N)와 함께 첨가되는 경우, 공식저항성 향상을 더욱 강화하는 상승효과(synergy)를 나타낸다. 따라서 본 발명의 2상 스테인리스강은 몰리브덴(Mo)을 2.5

중량% 이상으로 첨가하여 합금의 내공식성을 향상시켰다. 그러나, 몰리브덴이 과도하게 첨가되는 경우, 응고 후 잔존하는 델타 페라이트상의 분율을 증가시키고, 크롬(Cr)과 마찬가지로 유해한 시그마(σ)상 등을 형성하여 강재의 물성이 저하되는 문제가 있다. 또한 몰리브덴(Mo)은 매우 고가의 합금원소이므로 강재의 경제성 확보를 위해 그 함량이 3.5 중량%를 넘지 않도록 제한하였다.

<49>
<50> (3) 텅스텐(W)

<51> 텅스텐(W)은 스테인리스강의 합금원소로써 역할(페라이트상 안정화, 내식성 향상 등)이 몰리브덴(Mo)과 유사하고, 몰리브덴(Mo)보다 가격경쟁력이 우수하여 몰리브덴(Mo)의 대체 원소로 사용된다. 또한, 몰리브덴(Mo)에 비하여 시그마(σ)상을 형성시키는 활성도가 낮기 때문에 이차상 석출에 의한 기계적 특성 및 내식성 저하를 방지할 수 있다. 나아가 몰리브덴(Mo)을 텅스텐(W)으로 대체하여 합금의 저온충격강도를 향상시킬 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 몰리브덴(Mo)과 텅스텐(W)을 모두 이용하고, 몰리브덴(Mo)의 함량 중 일부를 텅스텐(W)으로 대체하여 사용할 수 있으며, 이때 텅스텐의 함량을 1.0 내지 5.5 중량%로 제한하였다.

<52>
<53> (4) 니켈(Ni)

<54> 니켈(Ni)은 대표적인 오스테나이트상 안정화 원소이지만, 상기한 바와 같이 가격변동성이 크고 환경 및 인체에 유해한 원소이므로 함량을 극히 제한한다. 그러나 니켈은 제조합금의 열간 및 냉간가공성을 향상시키고 높은 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC) 저항성과 산성용액에서의 우수한 내식성을 부여하며, 모재의 응고 과정 중에 델타 페라이트 형성을 억제하는 장점이 있으므로 본 발명의 2상 스테인리스강에서는 니켈(Ni)의 첨가량은 0.01 내지 0.7 중량%로 규정하거나 또는 니켈을 포함하지 않는다.

<55>
<56> (5) 망간(Mn)

<57> 망간(Mn)은 경제적인 오스테나이트상 안정화 원소로 고가의 오스테나이트상 안정화 원소인 니켈(Ni)을 대체하기 위한 목적으로 첨가된다. 또한, 망간은 강재 내 질소(N)의 고용도를 증가시키기 때문에 결과적으로 스테인리스강의 강도를 향상시킬 수 있다. 이에 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 강재의 경제성과 질소(N) 고용도 증가를 위하여 5.5 중량% 이상의 망간(Mn)을 포함한다. 그러나, 망간(Mn)이

과도하게 첨가되는 경우, 불순물 원소인 황(S) 또는 산소(O)와 결합하여 망간황화물(MnS) 또는 망간산화물(MnO)과 같은 비금속개재물(nonmetallic inclusion)을 형성할 수 있다. 상기, 비금속 개재물은 공식발생부위로 작용하여 스테인리스강의 공식저항성을 저하시키는 문제가 있어, 망간의 함량을 7.0 중량%이하로 제한하였다.

<58>
<59> (6) 질소(N)

<60> 질소(N)는 강력한 오스테나이트상 안정화 원소로써 망간(Mn)과 함께 니켈(Ni)을 효과적으로 대체할 수 있다. 또한, 스테인리스강의 강도를 증가시킴과 동시에 연성을 높은 수준으로 유지시킬 수 있고, 내공식성을 크게 향상시킬 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 질소(N)를 0.35 중량% 이상 고용시켜서 강재에 우수한 강도-연성 조합(Eco index) 및 내공식성을 부여한다. 그러나 과도하게 첨가되는 경우 질소(N)가 질화물을 형성할 수 있고, 강재의 취화 및 주조제에 공극이 형성되는 문제가 있다. 이를 방지하기 위하여, 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 질소(N)의 함량을 0.35 내지 0.45 중량%로 제한하였다.

<61>
<62> (7) 탄소(C) 및 실리콘(Si)

<63> 탄소(C)는 질소(N)와 원자 크기가 비슷한 침입형 원소로 오스테나이트상의 안정화 기능을 하며, 철강재의 강도를 향상시키는 장점이 있다. 그러나, 탄소(C)는 고온에서 스테인리스강의 주요 합금원소인 크롬(Cr)과 쉽게 결합하여 안정한 크롬-탄화물($Cr_{23}C_6$ 등)을 형성한다. 상기 크롬-탄화물은 인접부 기지의 크롬(Cr)을 소모하면서 결정립계부터 석출되고, 석출된 크롬-탄화물 주위의 크롬-고갈영역(Cr-depletion zone)이 공식부식의 발생처로 작용하는 문제가 있다. 따라서 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 탄소(C)의 함량이 0.03 중량%를 넘지 않도록 제한하였다.

<64> 한편, 실리콘(Si)은 페라이트상 형성원소로써, 모재 중의 산소(O)와 쉽게 결합하는 특성을 가지므로 제강과정 중 탈산제로 주로 사용된다. 그러나 과잉 첨가되는 경우, 인성과 관련된 기계적 특성을 크게 감소시키고, 금속간 화합물을 형성하는 문제가 있어 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 실리콘의 함량을 0.5 중량% 이하로 제한하였다.

<65>
<66> (8) 페라이트상

<67> 우수한 강도 및 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC)저항성을 확보하고 용접성을 개선하기 위하여, 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 페라이트상

의 부피 분율을 40 % 이상으로 유지한다. 그러나 과도하게 높은 페라이트 함량은 저온 충격 인성 및 수소 취성에 대한 저항성을 악화시키므로 페라이트상의 부피분율은 60 %를 초과하지 않도록 제한한다.

<68>

<69>

본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 826 내지 933 MPa의 인장강도(tensile strength, TS), 574 내지 640 MPa의 항복강도(yield strength, YS) 및 26 내지 51 %의 연신율(elongation, %) 값을 나타내고, 인장강도와 균일연신율의 곱(product)인 에코지수(Eco-index)가 24,000 MPa·% 이상인 우수한 특성을 나타낸다.

<70>

철강재료의 에코지수(또는 에코성능지수, Eco-index; ecological index of performance)란 미래형 철강소재에 요구되는 여러 환경친화적(eco-friendly) 특성 중 우수한 내구성(sustainability)을 정량화한 지수로서, 철강재료의 인장강도(MPa)와 연신율(%)을 곱한 값으로 정의된다.

<71>

또한, 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 범내식환경용 상용 300 계열 오스테나이트 스테인리스강(UNS S30400, UNS S31603) 및 상용 2상 스테인리스강(UNS S32304) 비하여 동등 이상, 우수한 공식저항성을 나타낸다. 본 발명에 따른 2상 스테인리스강의 기계적 특성들은 기존의 상용 오스테나이트계 스테인리스강 및 2상 스테인리스강의 인장강도, 항복강도 및 연신율 값을 상회하며, 또한 내공식성도 우수하므로 이를 통해 본 발명에 따른 2상 스테인리스강의 우수성을 알 수 있다.

72>

【발명의 실시를 위한 형태】

73>

이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 하기 실시예에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

74>

<75>

<실시예 1 - 7> 2상 스테인리스강의 제조

<76>

전해철, Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Mo 및 Ni, W 모합금을 표 1의 실시예 1 내지 실시예 7에 나타낸 조성으로 구현되도록 조성비율을 맞추어 각각 진공유도용해로(VIM 4III-P, 독일 ALD사)에 장입하여 완전 용해시킨 후, 질소가스를 주입하여 10 kg의 잉곳을 제조하였다. 제조된 40 mm 두께의 잉곳을 1300 °C에서 2 시간 동안 균질화 열처리한 후 40 % 이상의 압하율로 1회 이상의 패스를 통해 최종 두께 4 mm 까지 열간압연하였다. 또한, 석출물 형성을 방지하기 위하여 1050 °C 이상의 온도에서 압연을 마무리한 후 수냉함으로써 본 발명에 따른 2상 스테인리스강을 제조하였다.

<비교예 1 - 4>

상용 오스테나이트 스테인리스강인 304 스테인리스강(UNS S30400), 316L 스테인리스강(UNS S31603) 및 상용 2상 스테인리스강인 2304 스테인리스강(UNS S32304) 및 2205 스테인리스강(UNS S31803)을 각각 비교예 1 내지 비교예 4로 사용하였다.

상기 실시예 1 내지 7에서 제조된 2상 스테인리스강과 비교예 1 내지 비교예 4의 상용스테인리스강의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

중량%	Cr	Ni	Mn	Mo	W	N	C	O	P	Si
실시예1	19.4	불검출	6.2	3.0	2.1	0.40	0.020	0.016	0.008	0.372
실시예2	19.2	불검출	6.2	2.7	1.0	0.37	0.017	0.015	0.009	0.409
실시예3	18.4	불검출	6.6	3.0	3.0	0.42	0.013	0.015	0.008	0.334
실시예4	17.2	불검출	5.9	2.5	5.0	0.43	0.012	0.011	0.008	0.310
실시예5	19.2	0.57	6.2	3.0	1.0 9	0.4	0.0137	0.0085	0.009	0.376
실시예6	17.9	0.57	6.6	2.9	3.0 9	0.42	0.0124	0.012	0.008 3	0.370
실시예7	17.24	0.50	6.0	2.5	5.2 7	0.41	0.0161	0.0072	0.326	0.372
비교예1	17.5-19.5	8.0-12.0	2.0max x.	-	-	0.10max	0.08ma x.	미량	미량	<0.003
비교예2	16.0-18.0	10.0-14.0	2.0max x.	2.0-3.0	-	0.050ma x	0.03ma x.	미량	미량	<0.003
비교예3	21.5-24.5	3.0-5.5	2.5	0.05-0.6	-	0.05-0.20	0.020	미량	미량	0.001
비교예4	21.0-23.0	4.5-6.5	2	2.5-3.5	-	0.08-0.20	0.03	미량	미량	0.003

<실험예 1> 미세조직 및 결정구조 분석

<87> 본 발명에 따른 2상 스테인리스강의 미세조직 및 결정구조를 분석하기 위하여, 후방산란 전자회절(EBSD: electron backscattered diffraction) 분석을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 2, 도 1에 나타내었다.

<88>
<89> 【표 2】

	미세조직
	bcc:fcc
실시예1	48:52
실시예2	47:53
실시예3	41:59
실시예4	42:58
실시예5	45:55
실시예6	44:56
실시예7	43:57
비교예1	fcc
비교예2	fcc
비교예3	50:50
비교예4	50:50

:90>
>91> 상기 표 2의 미세조직에 있어서, bcc는 페라이트상을 나타내고, fcc는 오스테나이트상을 나타낸다.

92>
>93> 표 2 및 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 7의 2상 스테인리스강은 페라이트와 오스테나이트 상분율이 40:60 내지 50:50을 만족하는 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 1 내지 2의 상용 오스테나이트 스테인리스강은 오스테나이트 단상의 미세조직으로 구성되고, 상용 2상 스테인리스강인 비교예 3 내지 비교예 4는 페라이트와 오스테나이트의 상분율이 약 50:50으로 구성되는 것을 확인할 수 있다.

94>
>95> 적절한 분율의 페라이트상은 우수한 강도 및 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC)저항성을 부여할 수 있으며, 상기 범위로 페라이트상이 구성됨에 따라 과도하게 높은 페라이트상이 구성되는 경우 발생하는 저온 충격 인성 및 수소 취성에 대한 저항성 악화문제를 방지할 수 있다.

>96>
>97> <실험예 2> 기계적 특성 분석

>98> 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 7의 2상 스테인리스강 및 비교예 1 내지 비

교예 4의 상용화된 스테인리스강의 인장강도, 항복강도 및 연신율을 인장시험기 (model: Instron 5882)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 표 3 및 도 2에 나타내었다.

【표 3】

	인장특성			에코지수 TS 나 EI, MPa · %	
	항복강도, YS, MPa	인장강도, TS, MPa	연신율, El, %		
실시예1	574	826	51	42126	37356
실시예2	606	878	49	43022	
실시예3	635	933	33	30789	
실시예4	590	850	49	41650	
실시예5	600	863	40	34520	
실시예6	640	927	26	24102	
실시예7	205	515	40	20600	
비교예1	170	485	40	19400	
비교예2	400	630	25	15750	
비교예3	450	680	25	17000	
비교예4					

표 3 및 도 2에 나타난 바와 같이, 비교예 1 내지 비교예 2의 상용 오스테나이트 스테인리스강은 170 내지 205 MPa의 항복강도, 485 내지 515 MPa의 인장강도 및 40 %인 연신율을 나타내었으며, 비교예 3 내지 비교예4의 상용 2상 스테인리스강은 400 내지 450 MPa의 항복강도, 630 내지 680 MPa의 인장강도, 그리고 25 %의 연신율을 나타내었다. 따라서, 비교예 1 내지 비교예 4의 상용 스테인리스 강재는 15750 내지 20600 MPa · % 수준의 에코지수(Eco-index)를 나타낸다. 이에 비해 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 7의 2상 스테인리스강은 826 내지 933 MPa의 인장강도(tensile strength, TS), 574 내지 640 MPa의 항복강도(yield strength, YS) 및 26 내지 51 %의 연신율(elongation, %) 값을 나타낸다. 따라서, 인장강도와 연신율의 곱인 에코지수(Eco-index)는 24102 내지 43022 MPa · % 수준으로, 이는 비교예로 사용된 상용 스테인리스 강재보다 월등히 높은 수치이다.

이를 통하여, 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 상용 2상 스테인리스강 및 오스테나이트 스테인리스강과 비교하여 니켈(Ni)을 사용하지 않거나, 소량 사용함에도 불구하고 적절한 수준의 오스테나이트 기지를 확보할 수 있으며 충분히 높은 강도 및 연신율을 지니고 그 조합이 우수한 것을 알 수 있다.

<105>

<106>

<실험예 3> 내공식성 분석

<107>

본 발명의 실시예 1 내지 7에 의해 제조되는 2상 스테인리스강 및 비교예 1 내지 비교예 4의 상용 스테인리스강의 내공식성을 측정하기 위하여 실시예와 비교예의 합금 시편을 상온의 1 M NaCl 용액에 침지하고 전위주사속도 (dV/dt) 3 mV/s로 전위를 증가시키면서 양극분극거동을 관찰하였고 분극시험 결과를 도 3에 나타내었다. 또한 분극시험 중 각 합금의 공식이 발생한 전위(pitting potential, E_{pit})을 표 4에 나타내었다.

108>

109>

【표 4】

	공식전위, E_{pit} V_{SCE}
실시예1	0.3216
실시예2	0.2424
실시예3	0.4373
실시예4	0.7830
실시예5	0.5668
실시예6	no pitting
실시예7	no pitting
비교예1	0.1967
비교예2	0.3733
비교예4	no pitting

10>

11>

도 3 및 표 4에 나타낸 바와 같이, 상용 오스테나이트계 스테인리스강의 공식은 0.1967 내지 0.3733 V_{SCE} 에서 발생하는 것을 알 수 있으며, 상용 2상 스테인리스강인 2205 스테인리스강은 본 실험예의 조건에서 공식이 발생하지 않았다. 한편, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5에 의해 제조된 2상 스테인리스강은 본 실험예의 조건에서 0.2424 V_{SCE} 이상의 전위에서 공식이 발생하거나 또는 공식이 발생하지 않는 것을 알 수 있다. 또한 실시예 6 및 실시예 7에서 제조된 2상 스테인리스강은 본 실험의 염화물 분위기에서 공식이 발생하지 않음을 알 수 있다. 이를 통해, 염화물 분위기에서 본 발명에 따른 2상 스테인리스강이 범내식환경용 상용 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 모두 우수한 공식저항성을 가지며, 특히 소량의 니켈을 포함한 2상 스테인리스강의 내공식성은 상용 2상 스테인리스강의 공식저항성과 동등한 수준인 것을 확인하였다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

16.5 내지 19.5 중량%의 크롬(Cr)과, 2.5 내지 3.5 중량%의 몰리브덴(Mo)과, 1.0 내지 5.5 중량%의 텅스텐(W)과, 5.5 내지 7.0 중량%의 망간(Mn)과, 0.35 내지 0.45 중량%의 질소(N)와, 잔부인 철(Fe) 및 불순물로서 0.03 중량% 이하의 탄소(C)와, 0.5 중량% 이하의 실리콘(Si)을 포함하는 페라이트-오스테나이트 상으로 이루어지는 2상 스테인리스강(duplex stainless steels).

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 2상 스테인리스강은 0.01 내지 0.7 중량%의 니켈(Ni)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페라이트-오스테나이트 상으로 이루어지는 2상 스테인리스강.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 2상 스테인리스강은 니켈을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 페라이트-오스테나이트 상으로 이루어지는 2상 스테인리스강.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 2상 스테인리스강은 16.5 내지 19.5 중량%의 크롬(Cr)과, 2.5 내지 3.5 중량%의 몰리브덴(Mo)과, 1.0 내지 5.5 중량%의 텅스텐(W)과, 5.5 내지 7.0 중량%의 망간(Mn)과, 0.35 내지 0.45 중량%의 질소(N)와, 잔부인 철(Fe) 및 불순물로서 0.03 중량% 이하의 탄소(C)와, 0.5 중량% 이하의 실리콘(Si)으로 이루어지는 페라이트-오스테나이트 상으로 이루어지는 2상 스테인리스강(duplex stainless steels).

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 2상 스테인리스강은 페라이트상의 부피분율이 40 내지 60 %인 것을 특징으로 하는 페라이트-오스테나이트 상으로 이루어지는 2상 스테인리스강.

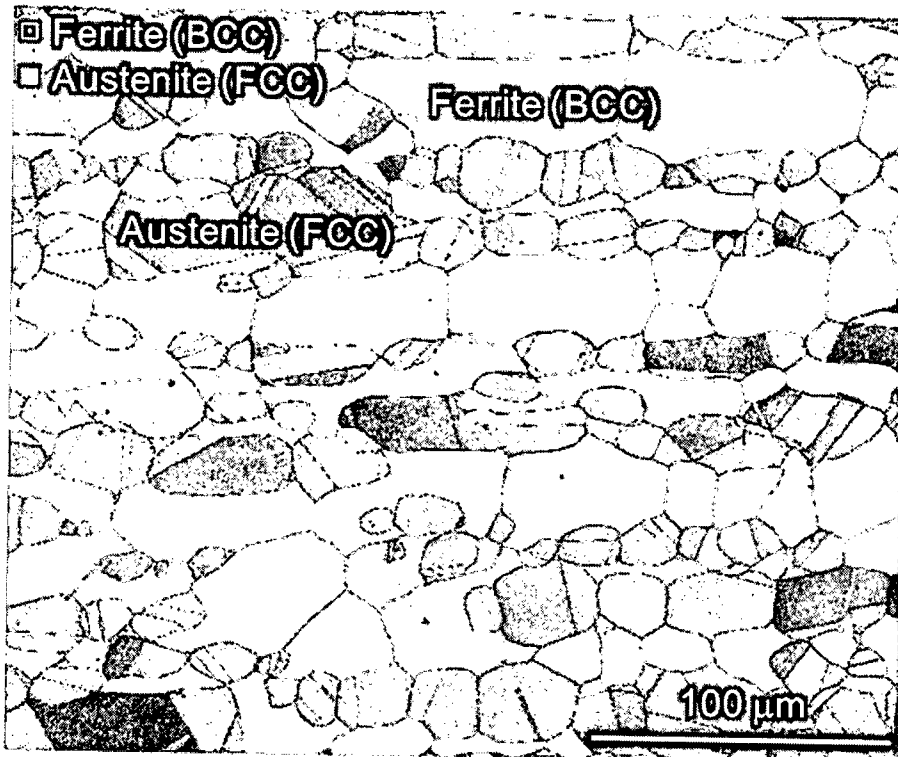
【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

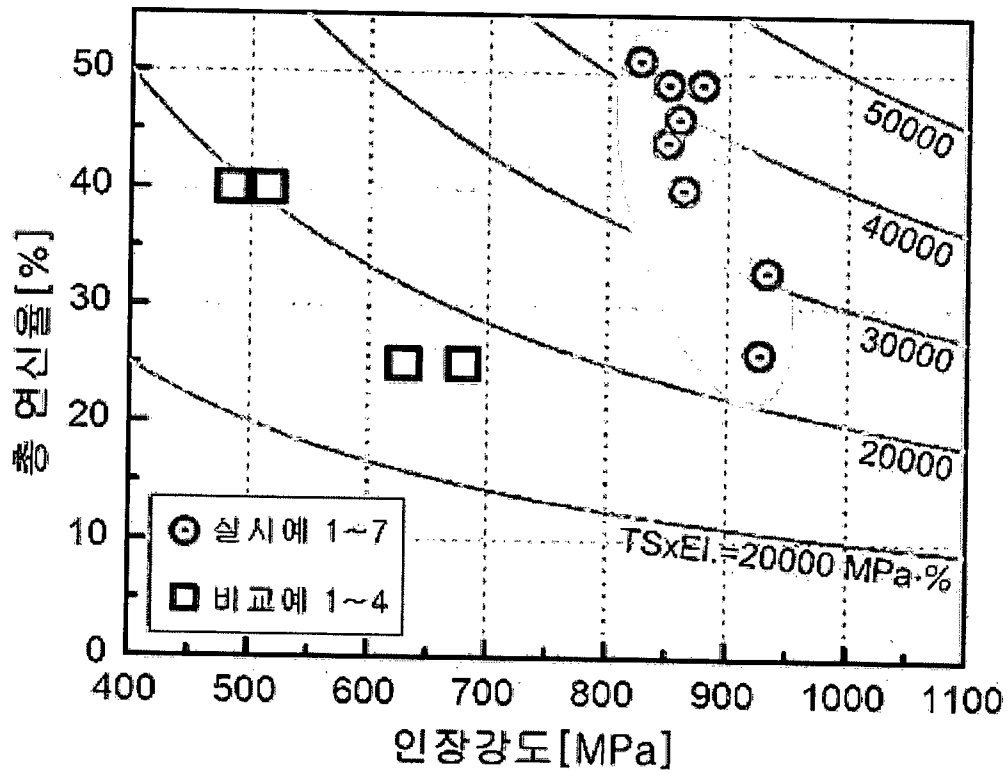
상기 2상 스테인리스강은 820 MPa 이상의 인장강도, 및 25 % 이상의 연신율 값을 나타내고, 인장강도 및 연신율의 곱(product)이 24,000 MPa·% 이상인 것을 특징으로 하는 페라이트-오스테나이트 상으로 이루어지는 2상 스테인리스강.

【도면】

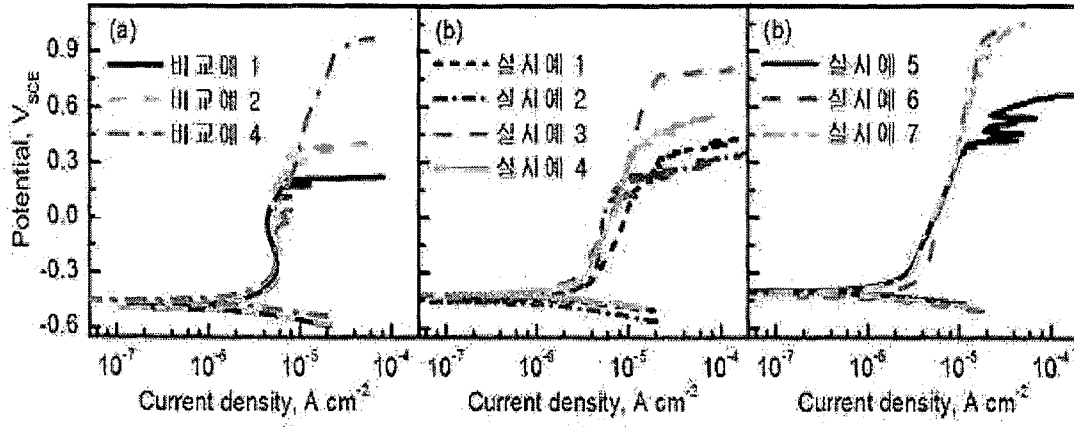
【도 1】



【도 2】



【도 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/000619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 38/00(2006.01)i, C22C 38/22(2006.01)i, C22C 38/38(2006.01)i, C22C 38/44(2006.01)i, C22C 38/58(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 38/00; C22C 38/58; A44C 25/00; C22C 38/12; C22C 38/40; C22C 38/38; C22C 38/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: stainless, stainless, pitting resistance, nitrogen, nickel, replacement, reduction, high nitrogen, two phase, duplex, double, dual, chromium, nickel, molybdenum, carbon, silicon, manganese

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-183303 A (VSG ENERG & SCHMIEDETECHNIK GMBH.) 14 July 1998 See claim 1 and paragraphs [0014]-[0015].	1-6
A	KR 10-2011-0006044 A (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) 20 January 2011 See claims 4,6 and paragraphs [0030]-[0032].	1-6
A	JP 2006-233308 A (JFE STEEL KK.) 07 September 2006 See claims 1,4.	1-6
A	KR 10-2010-0133487 A (OUTOKUMPU OYJ) 21 December 2010 See claims 1-7.	1-6
A	JP 03798317 B2 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 19 July 2006 See claim 1.	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 MAY 2013 (09.05.2013)

Date of mailing of the international search report

09 MAY 2013 (09.05.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/000619

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 10-183303 A	14.07.1998	DE 19513407 C1 US 05714115A A ZA 9602761 A	10.10.1996 03.02.1998 30.07.1996
KR 10-2011-0006044 A	20.01.2011	CN 102428200 A EP 2455508 A1 JP 2011-526969 A KR 10-1089714 B1 US 2011-0226391 A1 WO 2011-007921 A1	25.04.2012 23.05.2012 20.10.2011 07.12.2011 22.09.2011 20.01.2011
JP 2006-233308 A	07.09.2006	NONE	
KR 10-2010-0133487 A	21.12.2010	AU 2009-247934 A1 CA 2722236 A1 CN 102027147 A EP 2279276 A1 JP 2011-523679 A TW 200951232 A US 2011-0064601 A1 WO 2009-138570 A1	19.11.2009 19.11.2009 20.04.2011 02.02.2011 18.08.2011 16.12.2009 17.03.2011 19.11.2009
JP 3798317 B2	19.07.2006	AU 2000-50724 A1 AU 5072400 A CN 1373815 A0 CN 1495281 A EP 1194605 A1 JP 2003-503595 A US 6682582 B1 WO 01-00897 A1	31.01.2001 31.01.2001 09.10.2002 12.05.2004 10.04.2002 28.01.2003 27.01.2004 04.01.2001

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C22C 38/00(2006.01)i, C22C 38/22(2006.01)i, C22C 38/38(2006.01)i, C22C 38/44(2006.01)i, C22C 38/58(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C22C 38/00; C22C 38/58; A44C 25/00; C22C 38/12; C22C 38/40; C22C 38/38; C22C 38/44

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 스테인레스, stainless, 내공식성, 질소, 니켈, 대체, 저감, 고품소, 2상, duplex, double, dual, chromium, nickel, molybdenum, carbon, silicon, manganese

C. 관련 문헌

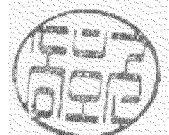
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 10-183303 A (VSG ENERG & SCHMIEDETECHNIK GMBH.) 1998.07.14 청구항 1 및 단락 [0014]-[0015] 참조.	1-6
A	KR 10-2011-0006044 A (한국기계연구원) 2011.01.20 청구항 4,6 및 단락 [0030]-[0032] 참조.	1-6
A	JP 2006-233308 A (JFE STEEL KK.) 2006.09.07 청구항 1,4 참조.	1-6
A	KR 10-2010-0133487 A (오토꿈뿌 오와이제이) 2010.12.21 청구항 1-7 참조.	1-6
A	JP 03798317 B2 (BASF Aktiengesellschaft) 2006.07.19 청구항 1 참조.	1-6

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일 2013년 05월 09일 (09.05.2013)	국제조사보고서 발송일 2013년 05월 09일 (09.05.2013)
--	--

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 송호근 전화번호 82-42-481-5580
---	-----------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 10-183303 A	1998.07.14	DE 19513407 C1 US 05714115A A ZA 9602761 A	1996.10.10 1998.02.03 1996.07.30
KR 10-2011-0006044 A	2011.01.20	CN 102428200 A EP 2455508 A1 JP 2011-526969 A KR 10-1089714 B1 US 2011-0226391 A1 WO 2011-007921 A1	2012.04.25 2012.05.23 2011.10.20 2011.12.07 2011.09.22 2011.01.20
JP 2006-233308 A	2006.09.07	없음	
KR 10-2010-0133487 A	2010.12.21	AU 2009-247934 A1 CA 2722236 A1 CN 102027147 A EP 2279276 A1 JP 2011-523679 A TW 200951232 A US 2011-0064601 A1 WO 2009-138570 A1	2009.11.19 2009.11.19 2011.04.20 2011.02.02 2011.08.18 2009.12.16 2011.03.17 2009.11.19
JP 3798317 B2	2006.07.19	AU 2000-50724 A1 AU 5072400 A CN 1373815 A0 CN 1495281 A EP 1194605 A1 JP 2003-503595 A US 6682582 B1 WO 01-00897 A1	2001.01.31 2001.01.31 2002.10.09 2004.05.12 2002.04.10 2003.01.28 2004.01.27 2001.01.04