(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 6 월 28 일 (28.06.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/117488 A1

(51) 국제특허분류:
C22C 38/42 (2006.01) *C22C 38/00* (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01) *C22C 38/48* (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01) *C22C 38/50* (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/014202

(22) 국제출원일: 2017 년 12 월 6 일 (06.12.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0178453 2016 년 12 월 23 일 (23.12.2016) KR

(71) 출원인: **주식회사 포스코 (POSCO)** [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구, 동해안로, 6261, Gyeongsangbuk-do (KR).

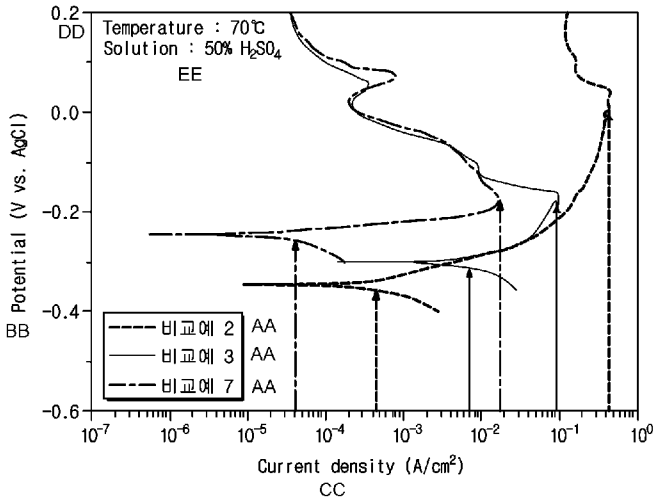
(72) 발명자: **유한진 (RYU, Han Jin)**; 37655 경상북도 포항시 남구 연일읍 유강길10번길 42, 202-101, Gyeongsangbuk-do (KR). **김영태 (KIM, Young-Tae)**; 37713 경상북도 포항시 북구 학전로 35, 101-1005, Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 세림 (SELIM INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM)**; 06729 서울시 서초구 강남대로, 285, 태우빌딩, 10층과 11층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD,

(54) Title: AUSTENITIC STAINLESS STEEL WITH EXCELLENT SULFURIC ACID CORROSION RESISTANCE

(54) 발명의 명칭: 내황산 부식특성이 우수한 오스테나이트계 스테인리스강



AA ... Comparative example
BB ... Potential (V vs. AgCl)
CC ... Current density (A/cm2)
DD ... Temperature: 70℃
EE ... Solution: 50% H2SO4

(57) Abstract: The present invention relates to austenitic stainless steel comprising, in percentage by weight: 0.05% or less (excluding 0%) of carbon (C); 0.05% or less (excluding 0%) of nitrogen (N); 1.0-2.0% of Si; 1.0% or less (excluding 0%) of manganese (Mn); 15-18% of chromium (Cr); 6.5-9.0% of nickel (Ni); 2.0-5.0% of copper (Cu); 0.5-2.0% of molybdenum (Mo); and the balance being Fe and inevitable impurities, wherein the austenitic stainless steel has a sulfuric acid corrosion index (SCI) of 40 or more that is represented by the formula: SCI = - [Cr] + 4[Ni] + 5[Mo] + 12 [Cu] (where [Cr], [Ni], [Mo], and [Cu] represent a weight percentage of Cr, Ni, Mo, and Cu, respectively). The present invention can provide austenitic stainless steel having excellent corrosion resistance to sulfuric acid dew point corrosion that causes various problems in a heat exchanger, stack, and chimney used for thermal power generation or industrial boilers, members for flue gas desulfurization facilities used in various industrial fields, or various members for equipment used in sulfuric acid environments.

WO 2018/117488 A1

[다음 쪽 계속]

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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 중량%로, 탄소(C): 0.05% 이하(0%는 제외), 질소(N): 0.05% 이하(0%는 제외), Si: 1.0 ~ 2.0%, 망간(Mn): 1.0% 이하(0%는 제외), 크롬(Cr): 15 ~ 18%, 니켈(Ni): 6.5 ~ 9.0%, 구리(Cu): 2.0 ~ 5.0%, 몰리브덴(Mo): 0.5 ~ 2.0%, 잔부 철(Fe) 및 불가피한 불순물을 포함하고, 계산식 「SCI = -[Cr] + 4[Ni] + 5[Mo] + 12[Cu]」(상기 식에서 [Cr], [Ni], [Mo] 및 [Cu]는 각각 Cr, Ni, Mo 및 Cu의 중량%를 의미한다.)으로 정의되는 황산부식지수(SCI)가 40 이상인 오스테나이트계 스테인리스강에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 화력발전이나 산업용 보일러에 사용되는 열교환기, 연돌 및 굴뚝 그리고 각종 산업에 사용되는 매연탈활장치용 부재나 황산환경에 사용되는 설비에 이용되는 각종 부재에 문제가 되는 황산 노점부식에 대하여 우수한 부식저항성을 가지고 있는 오스테나이트계 스테인리스강을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 내황산 부식특성이 우수한 오스테나이트계 스테인리스강

기술분야

[1] 본 발명은 내황산 부식특성이 우수한 오스테나이트계 스테인리스강에 관한 것이다.

배경기술

[2] 화력발전용이나 산업용 보일러의 연료로서 사용되는 석유나 석탄 등 소위 화석 연료에는 황(S)이 다량으로 함유되어 있다. 이 때문에 화석 연료가 연소되면 배기가스 중에 황산화물(SO_X)가 생성된다. 배기가스의 온도가 저하되면, 황산화물(SO_X)가 가스 중의 수분과 반응해서 황산이 되고, 노점 이하의 저온에서는 각종부재 표면에서 결로하고, 이것에 의해 황산노점부식이 발생한다. 마찬가지로, 각종 산업에 사용되는 배연탈황장치에 있어서도 황산화물(SO_X)를 함유하는 가스가 흐르는 경우, 그 온도가 저하하면, 황산노점부식이 발생하게 된다.

[3] 이와 같은 황산노점부식 문제로 인해, 황산화물을 함유하는 열교환기 등의 부재에서는 부재표면에 황산이 결로하지 않도록 배기가스 온도를 150℃ 이상의 높은 온도로 유지하고 있다. 그러나, 최근 에너지 수요의 증대와 에너지 효율 증대 관점에서, 열에너지를 유효하기 회수하기 위해 황산화물이 함유된 배기가스의 온도를 황산노점 이하의 온도로 낮게 유지하는 경향이 있고, 또한 발전설비의 유지보수 등의 환경에서 황산화물이 함유된 배기가스의 온도를 황산노점 이하의 온도로 낮게 유지하는 경향이 있다. 이에 따라, 황산노점부식 문제를 해소할 수 있는, 즉 황산 환경에서 내식성을 발휘하는 강재의 개발이 진행되어 왔다.

[4] 예를 들면, 특허문헌 1(일본 공개특허공보 제1963-14585호)에는 내황산 부식성에 유효한 Sb, Cu를 복합 첨가한 저합금강이 개시되어 있다. 그리고, 특허문헌 2(일본 공개특허공보 제1997-25536호)에는 구리 함유 강에 Sb 또는 Sn을 함유시켜 내황산성을 유지하면서 내염산성을 향상시킨 강이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 3(일본 공개특허공보 제1998-110237호)에는 상기 특허문헌 2와 동일한 강 성분으로 내황산성, 내염산성을 향상시키는 동시에, Mo 또는 B를 함유시켜 열간 가공성을 개선한 강이 개시되어 있다.

[5] 그러나, 상기 특허문헌들에 개시된 저합금강은 S 함유량이 2%를 넘는 고S 함유 연료를 사용하는 설비에 대하여서는 충분한 내식성을 발휘할 수 없다. 이는, S 함유량이 높아지면 배기 가스 중의 황산 농도가 높아져서 온도 저하에 따른 황산 응결량이 증대되기 때문에 부식환경이 가혹하게 되기 때문이다. 이러한 문제점 등으로 인하여 안정적인 내식성을 확보할 수 있는 새로운 강종의 개발이

요구되고 있다.

[6] 이에, 고농도 황산이 응결하는 환경(황산노점환경)에서의 내식성을 개선하는 방안으로서, 특허문헌 4(대한민국 공개특허공보 제2000-0068736호)는 Ni 함량이 12 ~ 27% Mo 함량이 2 ~ 5%인 고합금 오스테나이트 스테인리스강에 대해 개시하고 있으나, 열간가공성이 떨어져 열간압연 과정에서 크랙이 발생하는 등 제조 및 가공상의 제약이 있었다.

[7] (특허문헌 0001) JP 1963014585 A

[8] (특허문헌 0002) JP 1997025536 A

[9] (특허문헌 0003) JP 1998110237 A

[10] (특허문헌 0004) KR 1020000068736 A

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명은 이러한 종래의 문제점을 해결하기 위해, 내황산 부식특성에 영향을 미치는 성분 원소의 함량을 적절히 조절하고, 이들 원소의 함량으로부터 도출한 황산부식지수(SCI)를 제어함으로써 내황산 부식특성 및 열간가공성이 우수한 오스테나이트계 스테인리스강을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

[12] 본 발명의 일 실시예에 따른 오스테나이트계 스테인리스강은, 중량%로, 탄소(C): 0.05% 이하(0%는 제외), 질소(N): 0.05% 이하(0%는 제외), 실리콘(Si): 1.0 ~ 2.0%, 망간(Mn): 1.0% 이하(0%는 제외), 크롬(Cr): 15 ~ 18%, 니켈(Ni): 6.5 ~ 9.0%, 구리(Cu): 2.0 ~ 5.0%, 몰리브덴(Mo): 0.5 ~ 2.0%, 잔부 철(Fe) 및 불가피한 불순물을 포함하고, 하기의 식 (1)으로 정의되는 황산부식지수(SCI)가 40 이상인 것을 특징으로 한다.

[13] SCI = -[Cr] + 4[Ni] + 5[Mo] + 12[Cu]------ 식 (1)

[14] 단, 상기 식 1에서 [Cr], [Ni], [Mo] 및 [Cu]는 각각 Cr, Ni, Mo 및 Cu의 중량%를 의미한다.

[15] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 황산부식지수(SCI)는, 바람직하게 42 ~ 70일 수 있다.

[16] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 스테인리스강은, 인(P): 0.05% 이하(0%는 제외), 황(S): 0.03% 이하(0%는 제외), 니오븀(Nb): 1.0% 이하(0%는 제외), 티타늄(Ti): 0.5% 이하(0%는 제외) 및 텅스텐(W): 1.0% 이하(0%는 제외)로 이루어진 군에서 일종 이상을 더 포함할 수 있다.

[17] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 오스테나이트계 스테인리스강은, 50% 농도의 황산 용액에 0.2% 농도의 염화제2철($FeCl_3$) 용액을 첨가한 비등용액에서의 상기 오스테나이트계 스테인리스강의 기상부 및 침지부 부식감량은 20mg/m^{2}hr 이하일 수 있다. 본 명세서에서 "기상부 부식감량"이라 함은 비등용액이 증발되어 오스테나이트계 스테인리스강 표면에 응축된

상태에서 부식되는 양을 의미하고, "침지부 부식감량"이라 함은 오스테나이트계 스테인리스강을 비등용액에 침지시켜 부식되는 양을 의미한다.

[18] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 오스테나이트계 스테인리스강은, 50% 농도의 황산 용액에 0.2% 농도의 염산(HCl) 용액을 첨가한 비등용액에서의 상기 오스테나이트계 스테인리스강의 기상부 및 침지부 부식감량은 20mg/m^{2}hr 이하일 수 있다.

[19] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 오스테나이트계 스테인리스강은, 50% 농도의 황산용액에 침지시 상기 스테인리스강 표면에 연속적인 Cu 농화층이 형성될 수 있다.

[20] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 오스테나이트계 스테인리스강은, 상기 Cu 농화층 영역에서의 Cu 함량비는 비농화층 영역에서의 Cu 함량비의 3 ~ 10배일 수 있고, 상기 Cu의 함량비는 하기의 식 2로 정의된다.

[21] Cu 함량비(%) = [Cu] / ([Cr] + [Fe] + [Ni] + [Cu]) * 100 ------ 식 (2)

[22] 단, 상기 식 (2)에서 [Cr], [Fe], [Ni] 및 [Cu]는 각각 Cr, Fe, Ni 및 Cu의 중량%를 의미한다.

발명의 효과

[23] 본 발명에 따르면 내황산 부식특성에 영향을 미치는 각 성분 원소들의 함량을 적절히 조절함으로써 고농도의 황산이 응결하는 환경에서 우수한 내황산 부식특성 및 양호한 열간가공성을 갖는 오스테나이트계 스테인리스강을 제공할 수 있다.

[24] 또한, 본 발명에 따르면, 특히 황산분위기의 내식성에 미치는 Cr, Ni, Mo 및 Cu의 함량을 이용하여 도출한 황산부식지수(SCI)를 40이상으로 제어함으로써 황산 분위기에서 낮은 부식감량 값을 갖는 오스테나이트계 스테인리스강을 제공할 수 있다.

[25] 결과적으로, 본 발명에 따른 오스테나이트계 스테인리스강은 화력발전용 보일러 및 산업용 보일러 등의 배기가스가 농화 응축되는 부위의 설비인 열교환기, 연돌, 굴뚝의 부재로 사용이 가능하고, 또한 각종 산업설비의 매연탈황장치의 GGH(gas-gas-heater)의 부재로도 사용이 적합하다.

도면의 간단한 설명

[26] 도 1은 실시예 6, 비교예 2, 및 비교예 3의 조성을 갖는 강 시편의 50% H_2SO_4 수용액에서의 양극 분극특성을 나타내는 그래프이다.

[27] 도 2는 실시예 1 및 비교예 7에 따라 제조된 강 시편의 사진 및 열간가공성 평가기준이 도시된 것이다.

[28] 도 3은 부식용액(1)(50% H_2SO_4 + 0.2% $FeCl_3$ 용액)에서의 SCI 값에 따른 기상부 부식감량 및 침지부 부식감량을 나타내는 그래프이다.

[29] 도 4는 부식용액(1)(50% H_2SO_4 + 0.2% $FeCl_3$ 용액)에서의 SCI 값에 따른 침지부 부식감량을 나타내는 그래프이다.

[30] 도 5는 부식용액(2)(50% H_2SO_4 + 0.2% HCl 용액)에서의 SCI 값에 따른 기상부 부식감량을 나타내는 그래프이다.

[31] 도 6은 부식용액(2) (50% H_2SO_4 + 0.2% HCl 용액)에서의 SCI 값에 따른 침지부 부식감량을 나타내는 그래프이다.

[32] 도 7은 그린데쓰 용액(17% H_2SO_4+ 0.35% HCl 용액)에서의 실시예 1, 실시예 5, 비교예 2, 비교예 5, 비교예 6, 비교예 9 및 비교예 10에 따라 제조된 강 시편의 기상부 및 침지부 부식감량을 나타내는 그래프이다.

[33] 도 8은 실시예 3(Cu 함량: 4.1%)의 강 시편을 50% H_2SO_4 용액에 침지한 후, 상기 강 시편의 깊이에 따른 표면 피막조성 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[34] 도 9는 상기 도 8의 표면 피막 형성 메커니즘을 나타내는 모식도이다.

[35] 도 10은 비교예 8(Cu 함량: 1.6%)의 강 시편을 50% H_2SO_4 용액에 침지한 후, 상기 강 시편의 깊이에 따른 표면 피막조성 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[36] 도 11은 상기 도 10의 표면 피막 형성 메커니즘을 나타내는 모식도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[37] 본 발명의 일 실시예에 따른 오스테나이트계 스테인리스강은, 중량%로, 탄소(C): 0.05% 이하(0%는 제외), 질소(N): 0.05% 이하(0%는 제외), Si: 1.0 ~ 2.0%, 망간(Mn): 1.0% 이하(0%는 제외), 크롬(Cr): 15 ~ 18%, 니켈(Ni): 6.5 ~ 9.0%, 구리(Cu): 2.0 ~ 5.0%, 몰리브덴(Mo): 0.5 ~ 2.0%, 잔부 철(Fe) 및 불가피한 불순물을 포함하고, 하기의 식 (1)으로 정의되는 황산부식지수(SCI)가 40 이상인 것을 특징으로 한다.

[38] SCI = -[Cr] + 4[Ni] + 5[Mo] + 12[Cu]------ 식 (1)

[39] 단, 상기 식 1에서 [Cr], [Ni], [Mo] 및 [Cu]는 각각 Cr, Ni, Mo 및 Cu의 중량%를 의미한다.

발명의 실시를 위한 형태

[40] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 내황산 부식특성이 우수한 오스테나이트계 스테인리스강에 대하여 설명한다.

[41] 본 발명의 내황산 부식특성이 우수한 오스테나이트계 스테인리스강은, 중량%로, 탄소(C): 0.05% 이하(0%는 제외), 질소(N): 0.05% 이하(0%는 제외), Si: 1.0 ~ 2.0%, 망간(Mn): 1.0% 이하(0%는 제외), 크롬(Cr): 15 ~ 18%, 니켈(Ni): 6.5 ~ 9.0%, 구리(Cu): 2.0 ~ 5.0%, 몰리브덴(Mo): 0.5 ~ 2.0%, 잔부 철(Fe) 및 불가피한 불순물을 포함하고, 하기의 식 (1)으로 정의되는 황산부식지수(SCI)가 40 이상인 것을 특징으로 한다.

[42] SCI = -[Cr] + 4[Ni] + 5[Mo] + 12[Cu]------ 식 (1)

[43] 단, 상기 식 1에서 [Cr], [Ni], [Mo] 및 [Cu]는 각각 Cr, Ni, Mo 및 Cu의 중량%를 의미한다.

[44] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 오스테나이트계 스테인리스강의 성분계를 보다 상세하게 설명한다. 별도로 언급되지 않는 한 각 성분들의 함량은

중량%를 의미한다.

[45] 탄소(C): 0.05% 이하(0%는 제외)

[46] 탄소(C)는 오스테나이트 형성 원소로, 고용강화에 의한 재료 강도 증가에 유효한 원소이다. 그러나, 상기 탄소(C)의 함량이 과도하게 높아질 경우, 내식성 향상에 유효한 크롬(Cr)과 쉽게 결합하여 Cr 탄화물을 형성하고, 이로 인해 결정립계 주위의 크롬(Cr) 함량이 낮아져 강의 내식성이 떨어지게 된다. 따라서, 본 발명에서는 내식성의 극대화를 위하여 탄소(C)의 함량을 0.05% 이하로 제한한다.

[47] 질소(N): 0.05% 이하(0%는 제외)

[48] 질소(N)는 오스테나이트상 안정화 원소로, 고온 강도와 내공식성을 동시에 향상시키는 원소이다. 그러나, 상기 질소(N)이 과다하게 첨가되는 경우, 주조시 블로우홀(blow hole), 핀홀(pin hole) 등이 발생하여 표면 결함을 유발하는 등 열간가공성이 떨어지므로 질소(N)의 함량을 0.05%로 제한한다.

[49] 실리콘(Si): 1.0 ~ 2.0%

[50] 실리콘(Si)는 탈산원소로 첨가되는 원소이며, 페라이트상 형성원소로 함량 증가시 페라이트 상의 안정성이 높아진다. 실리콘(Si)는 함량의 증가는 공식전위의 향상 및 내산화특성이 증가하게 된다. 따라서 본 발명의 경우 실리콘(Si) 함량을 최소 1.0% 이상으로 첨가하는 것이 바람직하며 실리콘(Si)의 함량이 2.0% 이상으로 증가할 경우에는 제강성 Si 개재물의 증가 및 표면결함 등의 문제점 발생으로 최대 2.0% 이상을 초과하지 않는 것으로 한정한다.

[51] 망간(Mn): 1.0% 이하(0%는 제외)

[52] 망간(Mn)은 질소(N)와 마찬가지로 오스테나이트상 안정화에 유효한 원소이다. 그러나, 상기 망간(Mn)의 함량이 높아지면 황화망간(MnS) 등과 같은 석출물을 형성하여 내공식성이 저하되므로 상기 망간(Mn)의 함량을 1.0% 이하로 제한한다. 한편, 상기 망간(Mn)의 함량이 과도하게 저감될 경우 정제비용 증가 등의 문제가 발생할 수 있으므로, 바람직하게 상기 망간의 함량은 0.6% 이상으로 한정될 수 있다. 따라서, 본 발명에서의 상기 망간의 바람직한 함량 범위는 0.6 ~ 1.0%일 수 있다.

[53] 크롬(Cr): 15 ~ 18%

[54] 크롬(Cr)은 오스테나이트계 스테인리스강의 내식성 확보를 위한 필수 원소이다. 내식성 향상을 위해서는 크롬(Cr) 함량이 높을수록 효과적이나, 본 발명에서와 같이 고농도의 황산이 응축된 환경에서 크롬(Cr) 함량의 증가는 황산분위기에서의 내식성 감소의 원인이 될 수 있다.

[55] 그런데, 본 발명에 따른 오스테나이트계 스테인리스강의 구성성분으로서 15% 이상의 크롬(Cr)을 후술하는 양의 Cu 및 Mo와 동시에 포함시키면, 상기한 고농도의 황산이 응결하는 황산 분위기에서 양호한 내식성을 확보할 수 있다. 그러나, 상기 크롬(Cr)의 함량이 18%를 초과하면 Cu 및 Mo를 복합 첨가하더라도 고농도의 황산 분위기에서 내식성이 감소하고 원가가 상승한다. 따라서, 본

발명에서는 크롬(Cr) 함량을 15 ~ 18%로 제한한다.

[56] 니켈(Ni): 6.5 ~ 9.0%

[57] 니켈(Ni)은 오스테나이트상 안정화 원소이며, 동시에 고농도의 황산이 응축된 환경에서 내식성을 확보하기 위한 필수 원소이다. 상기 니켈(Ni)의 함량이 6.5% 미만일 경우에는 고농도의 황산이 응축된 환경에서의 내식성 확보가 불가능하고, 반면 상기 니켈(Ni)의 함량이 9%를 초과할 경우에는 투입량 대비 내식성 증가 효과는 나타나지 않고 니켈의 비싼 가격으로 인해 경제성이 떨어지게 된다. 따라서, 본 발명에서는 니켈(Ni)의 함유량을 6.5 ~ 9.0%로 제한한다.

[58] 구리(Cu): 2.0 ~ 5.0%

[59] 구리(Cu)는 고농도의 황산이 응축된 환경에서 내식성을 확보하기 위한 필수 원소이다. 상기 구리(Cu)의 함량이 2.0% 미만일 경우에는 고농도의 황산이 응축된 환경에서의 내식성 확보가 불가능하고, 반면 상기 구리(Cu)의 함량이 5.0%를 초과할 경우에는 고농도의 황산 분위기에서의 내식성은 증가하나 급격한 열간가공성의 저하 등의 문제가 발생한다. 따라서, 본 발명에서는 구리(Cu)의 함량을 2.0 ~ 5.0%로 제한한다.

[60] 몰리브덴(Mo): 0.5 ~ 2.0%

[61] 몰리브덴(Mo)은 오스테나이트계 스테인리스강의 내식성을 확보하는데 유효한 원소이다. 상기 몰리브덴(Mo)의 함량이 낮아지면 내식성 확보가 어렵지만, 0.5% 이상의 몰리브덴(Mo)를 상기한 함량의 구리(Cu)와 함께 포함할 경우 고농도의 황산이 응축된 환경에서 내식성을 극대화시킬 수 있다. 반면, 상기 몰리브덴(Mo)의 함량이 2.0%를 초과할 경우, 내식성은 증가하지만 열간가공성이 떨어져 제조상의 어려움이 발생하고, 상기 몰리브덴(Mo)의 비싼 가격으로 인해 경제성이 떨어진다. 따라서, 본 발명에서는 몰리브덴(Mo)의 함량을 0.5 ~ 2.0%로 제한한다.

[62] 이 밖에도, 본 발명에 따른 오스테나이트계 스테인리스강은 인(P): 0.05% 이하(0%는 제외), 황(S): 0.03% 이하(0%는 제외), 니오븀(Nb): 1.0% 이하(0%는 제외), 티타늄(Ti): 0.5% 이하(0%는 제외) 및 텅스텐(W): 1.0% 이하(0%는 제외)로 이루어진 군에서 일종 이상을 더 포함할 수 있다. 이하, 이들 성분의 함량에 대한 수치한정 이유에 대하여 설명한다.

[63] 인(P): 0.05% 이하(0%는 제외)

[64] 인(P)은 강 제조시 불순물로 혼입될 수 있는 원소로서, 열간가공성 및 내식성을 열화시키는 원인이 될 수 있으므로, 그 함유량은 가능한 한 적을수록 좋다. 특히, 상기 인(P)의 함량이 0.05%를 초과하면 고농도의 황산이 응축된 환경에서 내식성 저하가 현저하게 된다.

[65] 황(S): 0.03% 이하(0%는 제외)

[66] 황(S)은 강 내에 불가피하게 함유되는 불순물이며, 열간가공성 및 내식성을 열화시키는 원소이므로, 그 함유량은 가능한 한 적을수록 좋다. 특히, 상기

황(S)의 함량이 0.03%를 초과하면 고농도의 황산이 응축된 환경에서 내식성 저하가 현저하게 된다.

[67] 니오븀(Nb): 1.0% 이하(0%는 제외)

[68] 니오븀(Nb)이 오스테나이트계 스테인리스강의 구성성분에 포함되면 탄소(C)를 고정하여 내식성, 그 중에서도 내입계 부식성을 높이는 작용을 할 수 있다. 그러나, 상기 니오븀(Nb)의 함량이 1.0%를 초과할 경우에는 상기한 질소(N)와 질화물을 생성하여 도리어 내식성 및 열간가공성이 떨어질 수 있다.

[69] 티타늄(Ti): 0.5% 이하(0%는 제외)

[70] 티타늄(Ti)이 오스테나이트계 스테인리스강의 구성성분에 포함되면 상기 니오븀(Nb)과 마찬가지로 탄소(C)를 고정하여 내식성, 그 중에서도 내입계 부식성을 높이는 작용을 할 수 있다. 그러나, 상기 티타늄(Ti)의 함량이 1.0%를 초과할 경우에는 상기한 질소(N)와 질화물을 생성하여 도리어 내식성 및 열간가공성이 떨어질 수 있다.

[71] 텅스텐(W): 1.0% 이하(0%는 제외)

[72] 텅스텐(W)이 오스테나이트계 스테인리스강의 구성성분에 포함되면 고농도의 황산이 응축된 환경에서 내식성을 높이는 작용을 할 있다. 그러나, 상기 텅스텐(W)의 함량이 1.0%를 초과할 경우에는 투입량 대비 내식성 증가 효과가 미미하여 경제성이 떨어질 수 있다.

[73] 한편, 본 발명에 따른 오스테나이트계 스테인리스강 구성원소 중 특히 황산분위기의 내식성에 미치는 Cr, Ni, Mo 및 Cu의 함량을 이용하여 도출한 하기의 식 (1)으로 정의되는 황산부식지수(SCI)는 40이상 인 것을 특징으로 한다.

[74] SCI = -[Cr] + 4[Ni] + 5[Mo] + 12[Cu]------ 식 (1)

[75] 단, 상기 식 1에서 [Cr], [Ni], [Mo] 및 [Cu]는 각각 Cr, Ni, Mo 및 Cu의 중량%를 의미한다.

[76] 상기 황산부식지수(SCI)가 40 미만일 경우에는 고농도의 황산이 응축된 환경에서의 부식감량 값이 부식감량 기준 목표값인 20mg/m^{2}hr보다 높은 값을 나타낼 수 있으므로 바람직하지 않다. 이때, 상기 부식감량 기준 목표값은 통상 탈황설비 부재에서 사용되는 강재 중 우수한 내식성을 갖는 6% Mo 함유 오스테나이트계 스테인리스강의 고농도의 황산 비등용액에서의 부식감량 값으로 판단한 것이다.

[77] 구체적으로, 도 3 내지 6을 살펴보면, 황산부식지수(SCI)가 40 이상일 경우, 50% 농도의 황산 용액에 0.2% 농도의 염화제2철($FeCl_3$) 용액을 첨가한 비등용액에서의 상기 오스테나이트계 스테인리스강의 기상부 및 침지부 부식감량이 모두 20mg/m^{2}hr 이하이고, 50% 농도의 황산 용액에 0.2% 농도의 염산(HCl) 용액을 첨가한 비등용액에서의 상기 오스테나이트계 스테인리스강의 기상부 및 침지부 부식감량이 모두 20mg/m^{2}hr 이하임을 알 수 있다.

[78] 그리고, 상기 황산부식지수(SCI)가 42 ~ 70일 경우, 고농도의 황산이 응축된 환경에서의 내식성이 우수할 뿐 아니라, 동시에 열간가공성 또한 우수한

오스테나이트계 스테인리스강을 제공할 수 있어 더욱 바람직하다.

[79] 본 발명에 따른 오스테나이트계 스테인리스강을 50% 농도의 황산용액에 침지할 경우, 상기 스테인리스강 표면에 연속적인 Cu 농화층이 형성될 수 있다.

[80] 상기 Cu 농화층 영역에서의 Cu 함량비는 비농화층 영역에서의 Cu 함량비의 3 ~ 10배일 수 있고, 상기 Cu의 함량비는 하기의 식 2로 정의된다.

[81] Cu 함량비(%) = [Cu] / ([Cr] + [Fe] + [Ni] + [Cu]) * 100 ------ 식 (2)

[82] 단, 상기 식 (2)에서 [Cr], [Fe], [Ni] 및 [Cu]는 각각 Cr, Fe, Ni 및 Cu의 중량%를 의미한다.

[83] 상기 Cu 농화층은 H_2SO_4 용액에서 오스테나이트계 스테인리스강의 구성원소들 중 Cu가 우선적으로 용해되어 강 표면에 연속적인 Cu 석출물을 형성함으로써 생성되는 피막층으로, H_2SO_4 용액에서의 내식성을 증가시켜주는 역할을 한다. 구체적으로, 도9에는 상기 Cu 농화층 생성 메커니즘이 모식적으로 도시되어 있다.

[84] 이하, 실시예들을 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[85]

[86] <u>실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 11</u>

[87] 하기 표 1의 실시예1 내지 6, 그리고 비교예1 내지 11에 따른 각 조성 성분을 포함하는 120mm 두께의 잉곳(Ingot)을 주조한 후, 1,150℃의 온도에서 열간 압연을 수행하여 3.0mm 두께의 열연 강판을 제조하였다. 이후, 냉간 압연을 통하여 1.2mm 두께의 냉연 강판을 제조한 후, 1,100℃의 온도에서 냉연 소둔 및 냉연 산세하여 최종 냉연 산세 강판을 제조하였다.

[88] [표1]

	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N	C	Sb
실시예1	1.1	0.6	15.1	7.8	1.1	3.1	0.03	0.03	-
실시예2	1.1	0.6	16.1	7.1	1.1	3.1	0.03	0.03	-
실시예3	1.1	0.6	16.1	7.1	1.1	4.1	0.03	0.03	-
실시예4	1.1	0.6	16.1	8.1	1.5	3.1	0.03	0.03	-
실시예5	1.5	0.9	17.5	8.5	0.8	2.0	0.03	0.03	-
실시예6	1.5	0.8	17.8	7.6	0.6	3.0	0.03	0.03	-
비교예1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.5	0.03	0.03	0.1
비교예2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.5	0.03	0.03	0.1
비교예3	0.6	1	18	8	0.2	0.1	0.03	0.04	-
비교예4	0.6	1	18	10	2	0.2	0.03	0.03	-
비교예5	17.5	0.3	17	0.1	1	0.2	0.01	0.01	-
비교예6	0.6	0.3	17	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01	-
비교예7	0.6	1	23	22	6	0.1	0.03	0.03	-
비교예8	1.1	0.6	20.1	15.1	3.1	1.6	0.16	0.03	-
비교예9	1.1	0.6	15.1	6.1	1.1	2.1	0.03	0.03	-
비교예10	1.1	0.6	15.1	6.1	1.1	3.1	0.03	0.03	-
비교예11	1.1	0.6	15.1	6.1	1.1	5.1	0.03	0.03	-

[89] * 비교예 1: 비교예 2와 동일한 화학조성을 갖는 스테인리스강 시편에 에나멜(Enamel)을 코팅한 시편이다.

[90]

[91] 평가예 1: Cu 함량에 따른 황산수용액에서의 분극특성 평가

[92] 황산화물을 함유하는 황산노점부식 환경에서의 내식성에 Cu가 미치는 효과를 분석하기 위하여, 실시예 6, 비교예2 및 비교예 3에 따라 제조된 강 시편의 양극분극 실험을 70℃, 50% H_2SO_4 수용액 환경에서 실시하였다. 도 1에는 상기 실험결과를 나타내는 양극분극 곡선이 도시되어 있다.

[93] 본 실험에서 상기한 50% H_2SO_4 수용액 환경은 황산 농도 변화에 따른 내식성 측정결과 최대 부식속도를 나타내는 구간을 모사한 환경이다. 그리고, 상기 비교예 2의 조성을 갖는 강은 통상의 매연탈황설비의 GGH(Gas Gas Heater) 부품에 주로 사용되는 탄소강 베이스의 내황산강(Cu 함량: 0.5%)이고, 비교예 3의 조성을 갖는 강은 STS 304강(Cu 함량: 0.1%)이며, 실시예 6의 조성을 갖는 강은 Cu 함량이 3.0%가 되도록 합금 성분을 구성한 발명강으로 오스테나이트계

스테인리스강이다.

[94] 상기 도 1로부터 확인할 수 있는 사항들은 하기와 같다.

[95] (1) 50% H_2SO_4 용액에서의 자연전위

[96] 도 1을 살펴보면, 비교예 2의 내황산강은 -350mV, 비교예 3의 STS 304는 -300mV, 그리고 실시예 6에 따라 제조된 강은 -250mV의 자연전위 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이로부터, Cu 함량이 3%인 실시예 6의 조성을 갖는 강의 경우, 비교예 2 및 3의 조성을 갖는 강에 비하여 자연전위가 높게 나타난다는 것을 알 수 있다.

[97] (2) 자연전위 상태에서의 부식전류 밀도

[98] 도 1을 살펴보면, 비교예 2의 내황산강(Cu 함량: 0.5%)은 500㎂ 수준, 비교예 3의 STS 304강(Cu 함량: 0.1%)은 10mA 수준, 실시예 6에 따라 제조된 강(Cu 함량: 3.0%)은 50㎂ 수준의 자연전위 상태에서의 부식전류 밀도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 즉, 상기 STS 304강(비교예 3)은 상기 내황산강(비교예 2)보다 약 10배 이상 높고, 그리고 실시예 6에 따라 제조된 강은 상기 내황산강(비교예 2)보다 약 10배 정도 낮은 자연전위 상태에서의 부식전류 밀도 값을 나타내는바, Cu 함량이 증가함에 따라 자연전위에 상태에서의 부식전류 밀도가 증가하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다.

[99] 이 밖에도 도 1을 살펴보면, 내황산강(비교예 2)의 경우는 상기 자연전위에서 전위를 점점 인가함에 따라 전류밀도가 계속 증가하는 경향을 가지고 있음을 알 수 있다. 그러나, 스테인리스강인 비교예 3 및 실시예 6의 강의 경우, -200mV 이상의 영역에서는 전위를 점점 인가함에 따라 전류밀도가 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있고, 이는 상기 전위 영역에서 스테인리스강 표면에 부동태 피막이 생성되기 때문이다.

[100] (3) 전위 인가에 따른 최대 전류밀도

[101] 도 1을 살펴보면, 비교예 2의 내황산강은 0.5A 수준, 비교예 3의 STS 304강은 0.1A 수준, 실시예 6에 따라 제조된 강은 0.02A 수준의 전위 인가에 따른 최대 전류밀도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이로부터, Cu 함량이 3%인 실시예 6의 조성을 갖는 강의 경우, 비교예 2 및 3의 조성을 갖는 강에 비하여 수십배 낮은 최대 전류밀도 값을 갖는다는 것을 알 수 있다.

[102] 상기 (1) 내지 (3)의 양극분극 측정 결과로부터, 상기 STS 304강(비교예 3)의 경우 부식전류밀도가 내황산강(비교예 2)보다 높은 값을 가지고 있기 때문에 황산 노점 분위기에서의 내식성이 내황산강(비교예 2)보다 열위하여 사용이 적절하지 않다. 또한, 상기 내황산강(비교예 2)의 경우 자연전위 상태에서의 부식전류밀도는 낮은 값을 가지고 있으나 전위 인가에 따라 전류밀도가 급격히 증가한다. 실제 배연탈황설비의 경우, H_2SO_4이 단독으로 존재하는 것이 아니라 산화제인 금속이온이 공존하기 때문에 내황산강의 부식속도는 급격히 증가하게 된다. 반면, 실시예 6에 따라 제조된 강(Cu 함량: 3%)의 경우, 부식전류밀도 및 최대 전류밀도가 내황산강(비교예 2)보다 낮은 값을 나타내기 때문에, 황산 노점

분위기에서 내식성이 우수할 뿐만 아니라 산화제인 금속이온이 존재하는 환경에서도 강 표면에 부동태 피막을 생성시켜 우수한 내식성을 갖는다.

[103]

[104] 평가예 2: SCI, 열간 가공성 및 조직구조 평가

[105] 황산부식지수(SCI), 열간 가공성 및 조직구조는 하기의 방법에 따라 평가하고, 그 결과를 하기의 표 2 및 3에 나타내었다.

[106] (1) 황산부식지수(SCI)

[107] 상기 황산부식지수(SCI)는 다양한 실험을 통해 Cr, Ni, Mo 및 Cu의 함량이 고농도 황산이 응축된 환경에서 강 시편의 내식성에 미치는 영향을 지수화한 것으로, SCI가 40이상일 경우 황산 분위기에서의 내식성이 우수한 것으로 판단하였다. 이때, 상기 황산부식지수(SCI)하기의 식(1)에 따라 계산된 값이다.

[108] SCI = -[Cr] + 4[Ni] + 5[Mo] + 12[Cu]------ 식 (1)

[109] 이때, 상기 식 1에서 [Cr], [Ni], [Mo] 및 [Cu]는 각각 Cr, Ni, Mo 및 Cu의 중량%를 의미한다.

[110]

[111] (2) 열간가공성

[112] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 11에 따라 열간압연공정을 거친 열간압연판의 가장자리(Edge)에 발생한 크랙의 폭과 깊이로 열간가공성을 평가하였다. 이때, 상기 크랙의 폭과 깊이가 10mm이하인 강 시편의 경우 열간가공성이 확보된 것으로 판단하여 "◎"로 표시하고, 크랙의 폭과 깊이가 10mm이상인 강 시편의 경우 열간가공성이 확보되지 않는 것으로 판단하여 "X"로 표시하였다.

[113] 구체적으로, 도 2에는 실시예 1 및 비교예 7에 따라 제조된 강 시편의 사진 및 열간가공성 평가기준이 도시되어 있다.

[114]

[115] (3) 조직

[116] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 11에 따라 산세작업이 완료된 강 시편의 조직 구조를 페라이트 스코프(Fisher사, Ferritescope MP30) 및 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 이때, 페라이트 단상 조직을 가지고 있는 강 시편은 "F", 오스테나이트 단상 조직을 가지고 있는 강 시편은 "A", 오스테나이트+마르텐사이트 조직을 가지고 있는 시편은 "A+M"으로 표시하였다.

[117]

[118] 평가예 3: 부식감량 평가

[119] 실시예 및 비교예들에 따라 제조된 강 시편을 폭 30mm × 길이 30mm로 절단하고, 상기 절단된 강 시편의 표면을 #120번 연마지로 연마한 후, 고농도의 황산이 농축된 모사용액(부식용액)을 이용하여 부식시험을 실시하였다. 이때, 상기 부식실험은 ISO 28706 방식으로 실시하였다.

[120] 우선, 3L 비이커의 바닥에 글라스 볼을 깔고, 상기 비이커의 상부에는 응축기를 설치하여 고온의 가스와 수증기가 응축되도록 하였다. 그리고, 상기 비이커 내의 글라스 볼의 일부만 잠길 정도로 부식용액을 투입하였다.

[121] 본 평가예에서는 침지부 및 기상부 부식감량을 측정하였으며, 먼저 침지부 부식감량을 평가하기 위하여, 상기 비이커의 바닥(글라스 볼 하부)에 강 시편을 위치시켜, 상기 시편이 비등상태의 부식용액에 침지되도록 하였다. 그리고, 기상부 부식감량을 평가하기 위하여, 상기 비이커의 최상부(글라스 볼 상부)에 강 시편을 위치시켜 비등상태의 부식용액이 증발되어 형성된 고온의 가스 및 수증기가 상기 강 시편의 표면에 응축되어 부식이 발생하도록 하였다. 이때, 부식시험은 각각의 비이커에 하나의 강종만 사용하여 시편간의 상호 간섭을 최소화하였다.

[122] 본 평가예에서는 세 종류의 부식용액을 이용하여 부식시험을 실시하였으며, 각각의 부식용액 조성 및 부식시험 조건은 하기와 같다.

[123] (1) 50% H_2SO_4 + 0.2% $FeCl_3$ 용액

[124] 부식용액(1)은 50% 황산에 0.2% $FeCl_3$ 용액을 첨가한 용액으로, 상기 용액은 고농도의 황산이 응축된 환경에 미량의 산화제가 첨가된 환경을 모사한 용액이다. 상기 부식용액(1)은 탈황설비의 GGH(Gas Gas Heater) 환경 용액을 분석한 결과, 미량의 산화제로부터 생성된 Fe이온이 포함되어 있는 것을 발견하고, 상기 환경을 모사한 용액이다.

[125] 상기 부식시험 조건은 하기와 같으며, 부식시험 전후의 무게차이를 측정하여 단위시간(hr) 및 단위면적(m2) 당 부식감량을 계산하고, 그 결과를 하기의 표 2에 나타내었다.

[126] - 부식용액 상태: 비등상태

[127] - 부식시간: 24시간

[128] 이때, 부식용액(1)에서의 부식시험은 오스테나이트 조직을 갖는 강과 페라이트 조직을 갖는 강을 대상으로 수행하였다.

[129] (2) 50% H_2SO_4 + 0.2% HCl 용액

[130] 부식용액(2)는 50% 황산에 0.2% HCl 용액을 첨가한 용액으로, 상기 용액은 고농도의 황산이 응축된 환경에 미량의 염화물이 첨가된 환경을 모사한 용액이다. 상기 부식용액(2)는 탈황설비의 GGH(Gas Gas Heater) 환경 용액을 분석한 결과 미량의 염화물로부터 생성된 Cl이온이 포함되어 있는 것을 발견하고, 상기 환경을 모사한 용액이다.

[131] 그리고, 부식시험 조건, 부식감량 측정방식 및 측정대상은 상기 부식용액(1)에서와 동일하며, 부식감량 측경결과는 하기의 표 2에 나타내었다.

[132] (3) 17% H_2SO_4 + 0.35% HCl 용액

[133] 부식용액(3)은 17% 황산 용액에 0.35% 염산 용액을 첨가한 용액으로, 매연탈황설비 GGH(Gas Gas Heater) 부품의 실제 부식환경을 모사한 용액이며, 그린데쓰(Green death) 용액이라고도 한다.

[134] 상기 부식시험 조건은 하기와 같으며, 부식시험 전후의 무게차이를 측정하여 단위시간(hr) 및 단위면적(m2) 당 부식감량을 계산하고, 그 결과를 하기의 표 3에 나타내었다.

[135] - 부식용액 온도: 80℃

[136] - 부식시간: 6시간

[137] 이때, 부식용액(3)에서의 부식시험은 실시예 1, 실시예 5, 비교예 2, 비교예 5, 비교예 6, 비교예 9 및 비교예 10의 강 시편을 대상으로 수행하였다.

[138] 먼저, 상기 부식용액 (1) 및 (2)에서의 부식감량 결과가 기재된 표 2를 하기에 나타내었다.

[139] [표2]

	SCI	열간가공성	조직	50% H_2SO_4 + 0.2% $FeCl_3$ 용액부식감량(mg/cm^{2}hr)		50% H_2SO_4 + 0.2% HCl 용액부식감량(mg/cm^{2}hr)	
				침지부	기상부	침지부	기상부
실시예1	58.8	◎	A	0.66	1.52	5.65	1.65
실시예2	55	◎	A	0.85	1.05	6.32	1.95
실시예3	67	◎	A	0.71	2.09	5.88	2.38
실시예4	61	◎	A	0.75	2.39	4.48	2.00
실시예5	44.5	◎	A	0.28	4.94	15.23	7.87
실시예6	51.6	◎	A	0.71	10.42	10.35	9.11
비교예1	6.24	◎	F	137.16	30.02	139.10	65.00
비교예2	6.24	◎	F	127.96	35.28	167.56	73.02
비교예3	16.2	◎	A	0.52	61.51	95.20	63.32
비교예4	34.4	◎	A	0.27	28.00	65.20	13.66
비교예5	-9.2	◎	F	0.71	69.47	177.74	93.13
비교예6	-14.9	◎	F	1.89	83.92	175.31	95.37
비교예7	96.2	×	A	1.29	18.95	16.45	17.45
비교예8	75	×	A	0.52	3.53	10.00	3.69
비교예11	76	×	A	1.22	1.72	6.12	2.4

[140] 상기 표 2를 살펴보면, 실시예 1 내지 6에 따라 제조된 강 시편의 경우, 열간가공성 및 내황산 부식특성이 우수한 것을 알 수 있다. 반면, 비교예 7, 8 및 11에 따라 제조된 강 시편의 경우 열간가공성이 열위하여 제조상의 문제를

야기하므로 사용이 적절하지 않다. 그리고, 비교예 1 내지 6에 따라 제조된 강 시편의 경우, 부식용액(1)(50% H_2SO_4 + 0.2% $FeCl_3$ 용액)에서의 기상부 부식감량 및 부식용액(2)(50% H_2SO_4 + 0.2% HCl 용액)에서의 침지부/기상부 부식감량이 상기 실시예들에 비하여 현저히 높게 나타났음을 확인할 수 있다.

[141] 한편, 비교예 3 내지 6에 따라 제조된 강 시편의 경우, 부식용액 (1)에서의 침지부 부식감량이 실시예들과 동등하거나 낮은 수준을 나타내었지만, 실제 탈황설비의 GGH 부식 분위기에서는 침지부 부식과 기상부 부식이 반복하여 발생하게 되므로 기상부에서 부식감량이 낮더라도 침지부에서의 부식감량이 크기 때문에 실제 사용수명은 단축된다.

[142] 상기 비교예 7에 따라 제조된 강 시편의 경우, 열간가공성이 열위하게 나타나기는 하였지만, 탈황설비 등의 부재에서 사용되는 가장 우수한 내황산 부식특성을 가지고 있는 6% Mo를 함유하고 있는 강재이므로, 상기 비교예 7의 강 시편을 기준으로 내황산 부식특성이 우수한지 여부를 판단하였다. 이에, 부식감량 기준 목표값을 20mg/m^2hr 수준으로 잡았으며, 본 발명의 실시예 1 내지 6에 따라 제조된 강 시편은 모두 상기 부식감량 목표값 이하의 낮은 값을 나타내므로 우수한 내황산 부식성을 나타낸다고 할 수 있다.

[143] 한편, 도 3 및 4에는 각각 부식용액(1)(50% H_2SO_4 + 0.2% $FeCl_3$ 용액)에서의 SCI 값에 따른 기상부 부식감량 및 침지부 부식감량 그래프가 도시되어 있다. 이때, 상기 그래프는 상기 표 2에 기재된 실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 8 및 비교예 11의 데이터를 이용하여 작성되었다.

[144] 먼저, 부식용액(1)에서의 SCI 값에 따른 기상부 부식감량 그래프를 나타내는 도 3을 살펴보면, 황산부식지수(SCI)가 증가함에 따라서 부식감량은 점점 감소하고, 황산부식지수(SCI) 값이 40이상의 경우에는 부식감량 값이 부식감량 기준 목표값인 20mg/m^2hr 보다 낮은 값을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 이상의 결과로부터 본 발명자들은 부식용액(1)의 기상부에서 우수한 부식저항을 가지기 위하여서는 황산부식지수(SCI) 값이 40 이상이 되어야 되는 것을 발견하였다.

[145] 그리고, 부식용액(1)에서의 SCI 값에 따른 침지부 부식감량 그래프를 나타내는 도 4를 살펴보면, 비교예 1 및 2의 강 시편 제외한 모든 강 시편에서 부식감량이 기준 값 20mg/m^2hr 이하로 나타났다. 상기 결과는, 도 1에 도시된 바와 같이, 스테인리스강(실시예 1 ~ 6, 비교예 3 ~ 8, 비교예 11)의 경우 산화제의 첨가에 따라 전위는 점점 증가하고, 전위가 -0.2V vs. AgCl 이상이 되면 스테인리스강 표면에 부동태 피막이 생겨 부식속도가 급격하게 감소되어 부식감량이 줄어드는 현상에서부터 기인하는 것이다. 반면, 탄소강 성분의 내황산강(비교예 1 ~ 2)의 경우는 산화제의 첨가에 따라 부식속도는 급격히 증가하게 되어 부식감량이 증가하게 된다.

[146] 그리고, 도 5 및 6에는 각각 부식용액(2)(50% H_2SO_4 + 0.2% HCl 용액)에서의 SCI 값에 따른 기상부 부식감량 및 침지부 부식감량 그래프가 도시되어 있다. 이때, 상기 그래프는 상기 표 2에 기재된 실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 8 및

비교예 11의 데이터를 이용하여 작성되었다.

[147] 먼저, 부식용액(2)에서의 SCI 값에 따른 기상부 부식감량 그래프를 나타내는 도 5를 살펴보면, 황산부식지수(SCI)가 증가함에 따라서 부식감량은 점점 감소하고, 황산부식지수(SCI) 값이 40이상의 경우에는 부식감량 값이 부식감량 기준 목표값인 20mg/m^{2}hr 보다 낮은 값을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 이상의 결과로부터 본 발명자들은 부식용액(2)의 기상부에서 우수한 부식저항을 가지기 위하여서는 황산부식지수(SCI) 값이 40 이상이 되어야 되는 것을 발견하였다.

[148] 또한, 부식용액(2)에서의 SCI 값에 따른 침지부 부식감량 그래프를 나타내는 도 6을 살펴보면, 도 4의 침지부 결과와 달리 황산부식지수(SCI)가 증가함에 따라서 부식감량은 점점 감소하는 것을 알 수 있다. 고농도의 황산이 농화된 환경에 염화물이 첨가되면 염화물에 의하여 부식발생이 촉진되지만, 상기 용액에서도 황산부식지수(SCI) 값이 40 이상의 경우에는 부식감량 기준 목표값인 20mg/m^{2}hr 보다 낮은 값을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

[149] 한편, 상기 부식용액 (3)에서의 부식시험 평가데이터가 기재된 표 3을 하기에 나타내었다.

[150] [표3]

	SCI	열간가공성	조직	Green Death 용액 부식감량(g/cm^{2}hr)	
				침지부*	기상부**
실시예1	58.8	◎	A	1.162	0.517
실시예5	44.5	◎	A	2.245	0.523
비교예2	6.24	◎	F	89.685	8.116
비교예5	-9.2	◎	F	72.56	12.56
비교예6	-14.9	◎	F	76.45	15.65
비교예9	40	◎	A+M	32.25	2.56
비교예10	52	◎	A+M	35.45	4.23

[151] 상기 표 3을 살펴보면, 실시예 1 및 5에 따라 제조된 강 시편의 경우, 비교예 2, 5, 6, 9 및 10에 따라 제조된 강 시편에 비하여 침지부 및 기상부 부식감량이 작은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[152] 또한, 도 7에는 상기 표 3에 기재된 각 실시예 및 비교예의 강 시편에 대한 그린데쓰 용액에서의 기상부 부식감량 및 침지부 부식감량 값이 그래프로 도시되어 있다. 상기 도 7을 살펴보면, 비교예들의 강 시편의 경우 침지부 부식감량이 값이 기상부 부식감량 값보다 큰 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[153] 그러나, 실제 탈황설비의 GGH 부식분위기의 경우, 고농도의 황산 용액에

침지되어 부식이 발생하는 침지부 부식과 황산 흄 등에 노출되어 부식이 발생하는 기상부 부식이 반복하여 발생하게 된다. 따라서, 상기 비교예들에 따라 제조된 강 시편들의 경우 기상부에서 부식감량이 낮은 우수한 특성을 가지고 있어도 고농도의 황산에 침적되는 침지부에서의 부식감량이 크기 때문에 실제 사용수명은 단축된다.

[154] 반면, 실시예 1 및 5의 조성을 갖는 오스테나이트 스테인리스강의 경우 침지부 및 기상부 모드 환경에서 우수한 부식감량을 특성을 가지고 있기 때문에 탈황설비의 GGH 부식분위기에서 적절하게 사용할 수 있다.

[155]

[156] 평가예 4: 피막조성 분석 평가

[157] 도 8 및 10에는 Cu 함량이 4.1%인 실시예 3의 강 시편 및 Cu 함량이 1.6%인 비교예 8의 강 시편에 대한 H_2SO_4 용액에 침지 후의 깊이에 따른 피막조성 분석 결과가 도시되어 있다. 구체적으로, 상기 피막조성 분석은 상온의 50% H_2SO_4 용액에 각각의 강 시편을 약 5분간 침지한 후, 건조하여 XPS 분석법을 이용하여 실시하였다.

[158] 도 8을 살펴보면, 상기 실시예 3의 조성을 갖는 강 시편의 경우, H_2SO_4 용액에 침지 후 표면에서 깊이 방향으로 약 6nm 이내에 Cu 및 Ni이 모재 대비 약 3 ~ 10배 농화된 것을 발견하였다. 본 발명자들은 TEM 관찰을 통하여 상기 실시예 3의 강 시편 피막 특성을 관찰한 결과, Cu가 강 시편의 표면에 연속적으로 분포하고 있는 것을 발견하였다. 도 9에는 연속적인 피막형성 메커니즘을 나타내는 모식도가 도시되어 있다.

[159] 도 10을 살펴보면, 상기 비교예 8의 조성을 갖는 강 시편의 경우, H_2SO_4 용액에 침지 후 표면에서 깊이 방향으로 약 2nm 이내에 Cu 및 Ni이 모재 대비 다소 농화 현상이 나타나고 있음을 알 수 있다. 본 발명자 들은 TEM 관찰들을 통하여 상기 비교예 8의 강 시편 피막 특성을 관찰한 결과, 표면에 Cu, 부식산화물, 모재가 불연속적으로 분포하고 있는 것을 발견하였다. 도 11에는 불연속적인 피박형성 메커니즘을 나타내는 모식도가 도시되어 있다.

[160] 이상의 결과로 보아, Cu함량이 2%이상의 경우에는 H_2SO_4용액에서 Cu가 우선적으로 용해하여 강 시편의 표면에 연속적인 Cu 석출물을 형성하여 H_2SO_4 용액에서의 내식성이 증가한다. 반면, Cu 함유량이 2% 이하의 경우 Cu 석출물은 강 시편의 표면에 불연속적으로 석출되고, Cu가 석출되지 않는 곳에서 부식이 발생하여 부식 산화물이 관찰되고, 결과적으로 H_2SO_4 용액에서 내식성이 저하된다.

[161] 이상, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 권리범위는 아래의 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

산업상 이용가능성

[162] 본 발명의 실시예들에 따른 내황산 부식특성이 우수한 오스테나이트계 스테인리스강은 화력발전이나 산업용 보일러에 사용되는 열교환기, 연돌 및 굴뚝 그리고 각종 산업에 사용되는 매연탈활장치용 부재나 황산환경에 사용되는 설비에 다양하게 적용 가능하다.

청구범위

[청구항 1] 중량%로, 탄소(C): 0.05% 이하(0%는 제외), 질소(N): 0.05% 이하(0%는 제외), 실리콘(Si): 1.0 ~ 2.0%, 망간(Mn): 1.0% 이하(0%는 제외), 크롬(Cr): 15 ~ 18%, 니켈(Ni): 6.5 ~ 9.0%, 구리(Cu): 2.0 ~ 5.0%, 몰리브덴(Mo): 0.5 ~ 2.0%, 잔부 철(Fe) 및 불가피한 불순물을 포함하고,
하기의 식 (1)으로 정의되는 황산부식지수(SCI)가 40 이상인
오스테나이트계 스테인리스강:

SCI = -[Cr] + 4[Ni] + 5[Mo] + 12[Cu]------ 식 (1)

단, 상기 식 1에서 [Cr], [Ni], [Mo] 및 [Cu]는 각각 Cr, Ni, Mo 및 Cu의 중량%를 의미한다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 황산부식지수(SCI)가 42 ~ 70인 오스테나이트계 스테인리스강.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 스테인리스강은 인(P): 0.05% 이하(0%는 제외), 황(S): 0.03% 이하(0%는 제외), 니오븀(Nb): 1.0% 이하(0%는 제외), 티타늄(Ti): 0.5% 이하(0%는 제외) 및 텅스텐(W): 1.0% 이하(0%는 제외)로 이루어진 군에서 일종 이상을 더 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
50% 농도의 황산 용액에 0.2% 농도의 염화제2철($FeCl_3$) 용액을 첨가한 비등용액에서의 상기 오스테나이트계 스테인리스강의 기상부 및 침지부 부식감량이 20mg/m^{2}hr 이하인 오스테나이트계 스테인리스강.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
50% 농도의 황산 용액에 0.2% 농도의 염산(HCl) 용액을 첨가한 비등용액에서의 상기 오스테나이트계 스테인리스강의 부식감량이 20mg/m^{2}hr 이하인 오스테나이트계 스테인리스강.

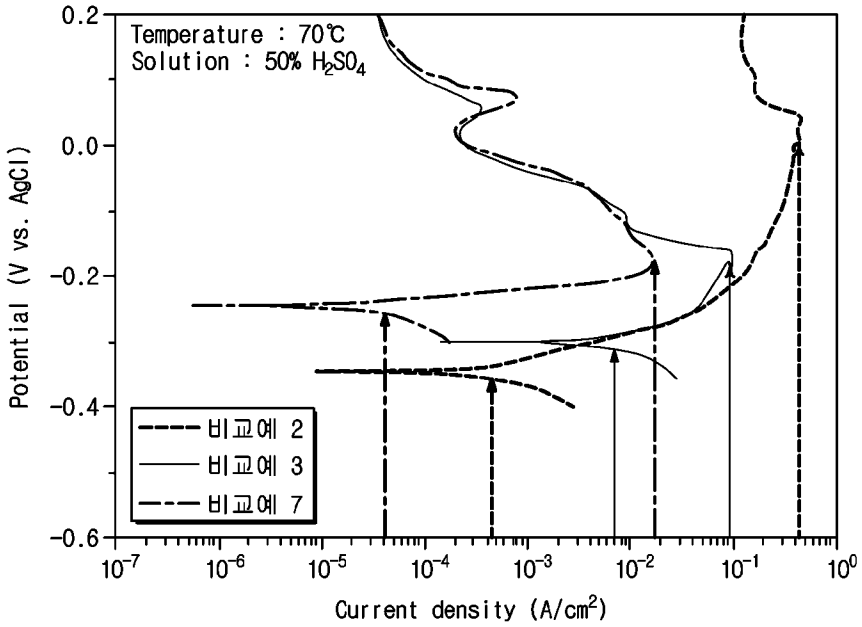
[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 스테인리스강을 50% 농도의 황산용액에 침지시 상기 스테인리스강 표면에 연속적인 Cu 농화층이 형성되는 오스테나이트계 스테인리스강.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 Cu 농화층 영역에서의 Cu 함량비는 비농화층 영역에서의 Cu 함량비의 3 ~ 10배이고, 상기 Cu의 함량비는 하기의 식 2로 정의되는 오스테나이트계 스테인리스강:

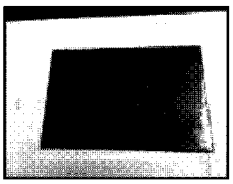
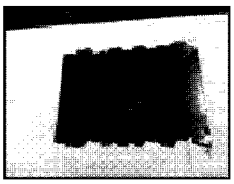
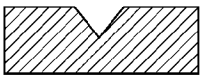
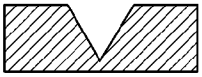
Cu 함량비(%) = [Cu] / ([Cr] + [Fe] + [Ni] + [Cu]) * 100 ------ 식 (2)

단, 상기 식 (2)에서 [Cr], [Fe], [Ni] 및 [Cu]는 각각 Cr, Fe, Ni 및 Cu의 중량%를 의미한다.

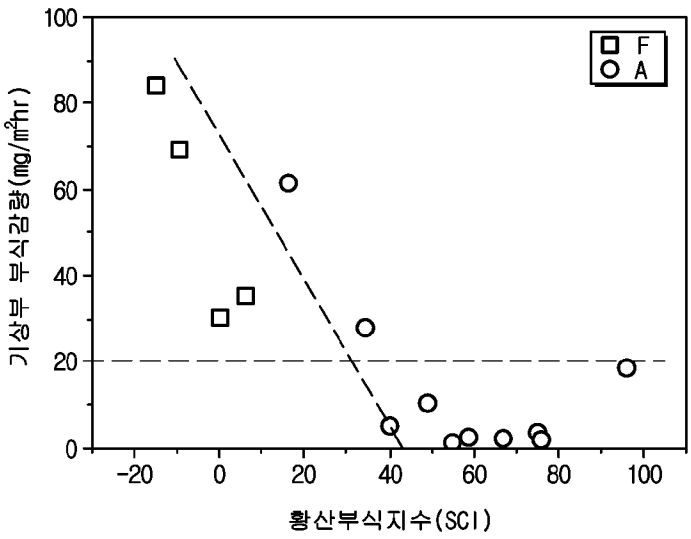
[도1]



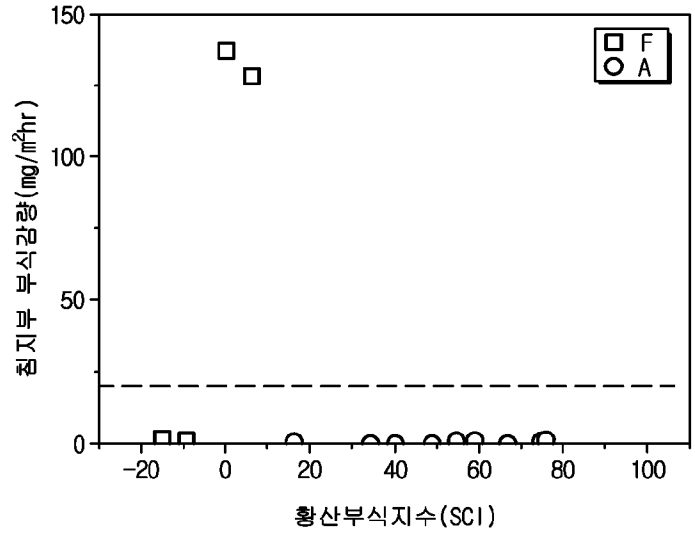
[도2]

구분	열간가공성 양호	열간가공성 열위
사진		
기준	 Crack 폭 깊이 10mm이하	 Crack 폭 깊이 10mm이상

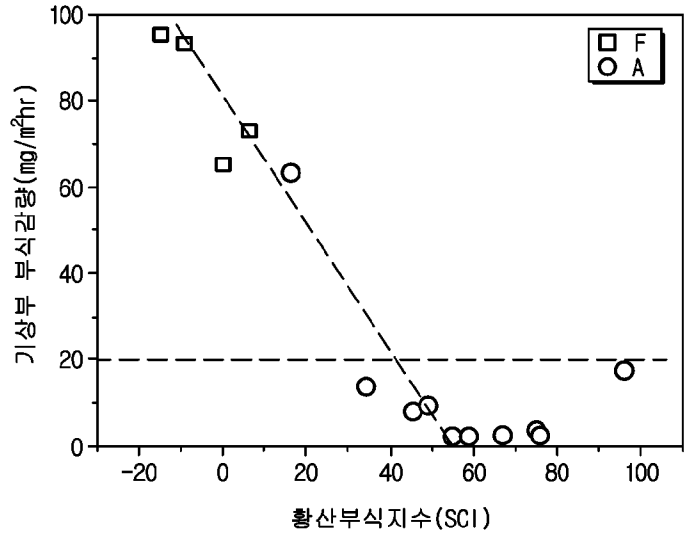
[도3]



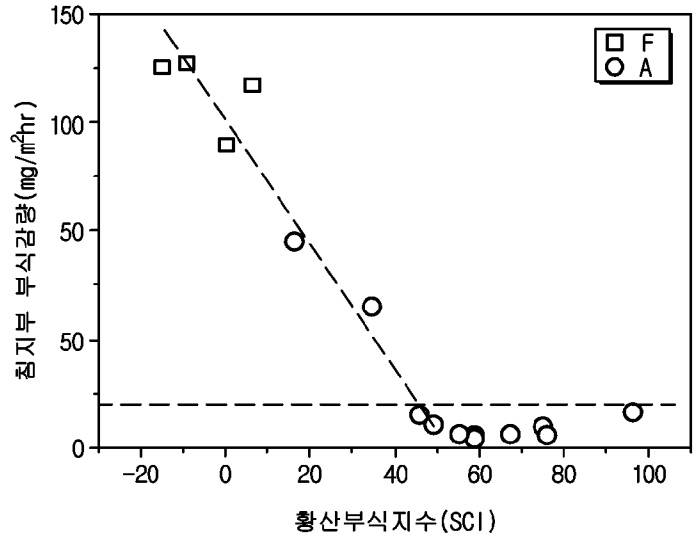
[도4]


150
100
50
0
-20
0
20
40
60
80
100
F
A
침지부 부식감량(mg/m²hr)
황산부식지수(SCI)

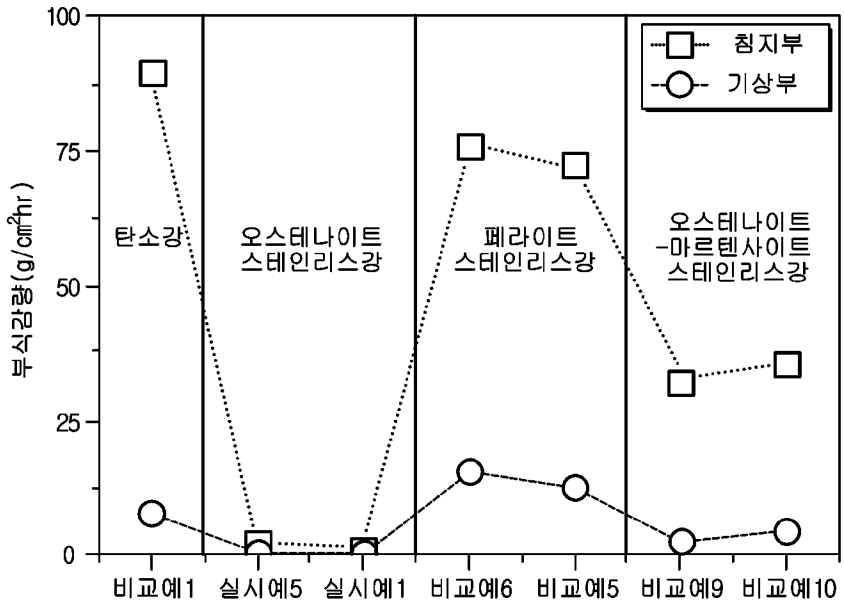
[도5]


100
80
60
40
20
0
-20
0
20
40
60
80
100
F
A
기상부 부식감량(mg/m²hr)
황산부식지수(SCI)

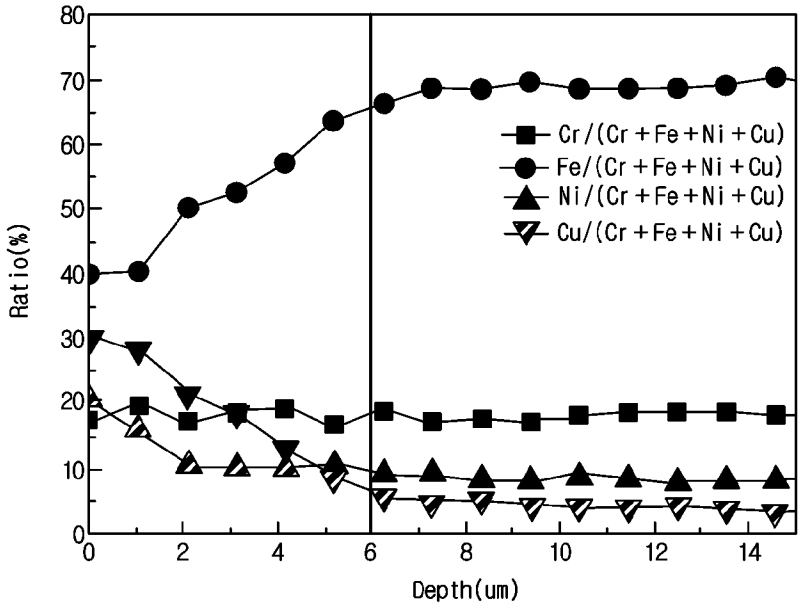
[도6]


150
100
50
50
0
-20
0
20
40
60
80
100
F
A
침지부 부식감량(mg/m²hr)
황산부식지수(SCI)

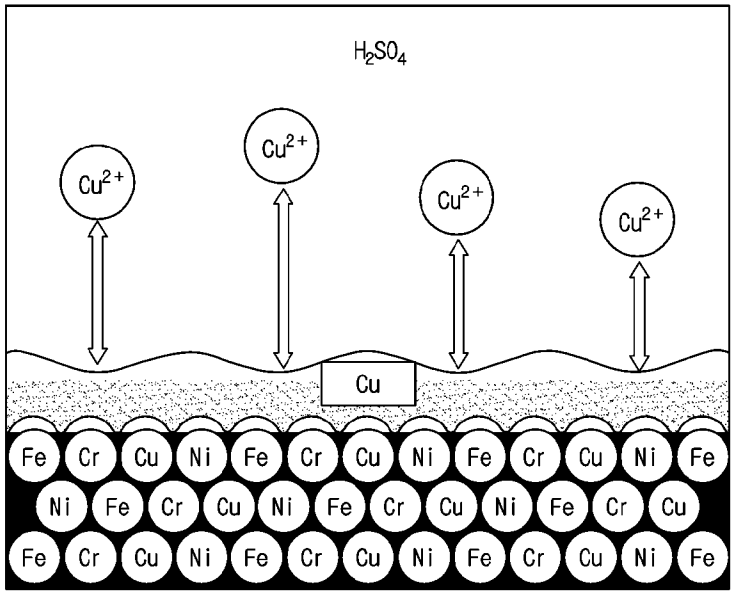
[도7]


100
75
50
25
0
부식감량(g/cm²hr)
침지부
기상부
탄소강
오스테나이트 스테인리스강
페라이트 스테인리스강
오스테나이트 -마르텐사이트 스테인리스강
비교예1
실시예5
실시예1
비교예6
비교예5
비교예9
비교예10

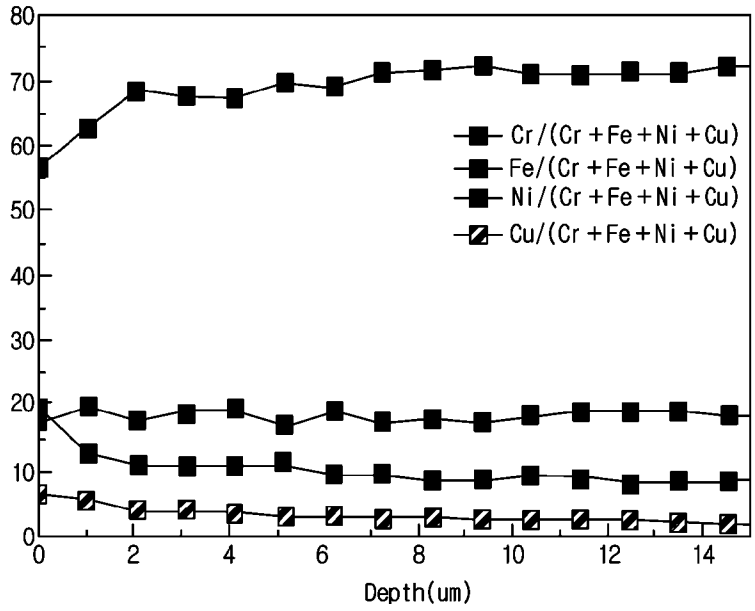
[도8]


80
70
60
50
40
30
20
10
0
Ratio(%)
Cr/(Cr+Fe+Ni+Cu)
Fe/(Cr+Fe+Ni+Cu)
Ni/(Cr+Fe+Ni+Cu)
Cu/(Cr+Fe+Ni+Cu)
0
2
4
6
8
10
12
14
Depth(um)

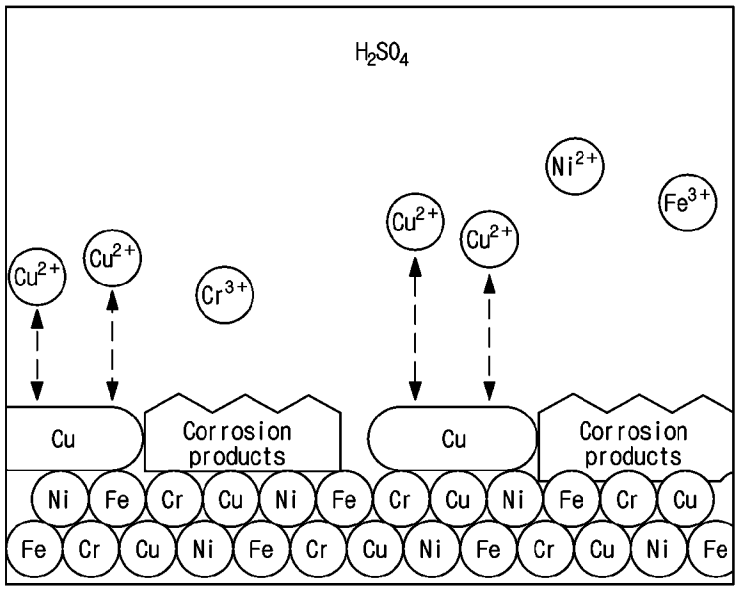
[도9]


H_2SO_4
Cu^{2+}
Cu^{2+}
Cu^{2+}
Cu^{2+}
Cu
Fe Cr Cu Ni Fe Cr Cu Ni Fe Cr Cu Ni Fe
Ni Fe Cr Cu Ni Fe Cr Cu Ni Fe Cr Cu
Fe Cr Cu Ni Fe Cr Cu Ni Fe Cr Cu Ni Fe

[도10]


80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
2
4
6
8
10
12
14
Depth(um)
Cr/(Cr+Fe+Ni+Cu)
Fe/(Cr+Fe+Ni+Cu)
Ni/(Cr+Fe+Ni+Cu)
Cu/(Cr+Fe+Ni+Cu)

[도11]


H_2SO_4
Ni^{2+}
Fe^{3+}
Cu^{2+}
Cu^{2+}
Cu^{2+}
Cu^{2+}
Cr^{3+}
Cu
Corrosion products
Cu
Corrosion products
Ni Fe Cr Cu Ni Fe Cr Cu Ni Fe Cr Cu
Fe Cr Cu Ni Fe Cr Cu Ni Fe Cr Cu Ni Fe

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/014202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 38/42(2006.01)i, C22C 38/44(2006.01)i, C22C 38/02(2006.01)i, C22C 38/04(2006.01)i, C22C 38/00(2006.01)i, C22C 38/48(2006.01)i, C22C 38/50(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 38/42; C22C 38/00; C22C 38/60; C22C 38/58; B22D 11/06; C22C 38/44; C22C 38/02; C22C 38/04; C22C 38/48; C22C 38/50

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: austenite, stainless steel, sulfuric acid corrosion index, sulfuric acid solution, Cu concentrated layer, boiling solution

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-207259 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN STAINLESS STEEL CORP.) 25 October 2012 See paragraphs [0001]-[0028]; claims 1-2; and figure 1.	1-7
X	JP 2009-041103 A (HITACHI METALS LTD.) 26 February 2009 See paragraphs [0006]-[0013]; claims 1-3; and figure 1.	1-7
A	KR 10-2010-0060026 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 04 June 2010 See paragraphs [0066]-[0133]; and claims 1-3.	1-7
A	JP 2003-328087 A (NIPPON STEEL CORP.) 19 November 2003 See paragraphs [0001]-[0033]; and figure 1.	1-7
A	KR 10-2013-0074218 A (POSCO) 04 July 2013 See paragraphs [0014]-[0038]; and figure 1.	1-7

☐ 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

"T" 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	Date of mailing of the international search report
20 MARCH 2018 (20.03.2018)	**20 MARCH 2018 (20.03.2018)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/014202

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2012-207259 A	25/10/2012	AU 2012-233539 A1	26/09/2013
		AU 2012-233539 B2	18/06/2015
		CA 2829874 A1	04/10/2012
		CA 2829874 C	02/02/2016
		CN 103380224 A	30/10/2013
		CN 103380224 B	30/03/2016
		JP 6016331 B2	26/10/2016
		KR 10-2013-0123443 A	12/11/2013
		NZ 614829 A	26/09/2014
		TW 201245468 A	16/11/2012
		TW I471427 B	01/02/2015
		US 2013-0336834 A1	19/12/2013
		WO 2012-133574 A1	04/10/2012
JP 2009-041103 A	26/02/2009	NONE	
KR 10-2010-0060026 A	04/06/2010	CA 2698562 A1	09/04/2009
		CA 2698562 C	06/08/2013
		CN 102317489 A	11/01/2012
		CN 104611624 A	13/05/2015
		DK 2199420 T3	10/06/2013
		EP 2199420 A1	23/06/2010
		EP 2199420 A4	21/12/2011
		EP 2199420 B1	22/05/2013
		ES 2420839 T3	27/08/2013
		JP 4258679 B1	30/04/2009
		KR 10-1256268 B1	19/04/2013
		KR 10-2012-0137520 A	21/12/2012
		US 2010-0054983 A1	04/03/2010
		US 2012-0141318 A1	07/06/2012
		US 2015-0010425 A1	08/01/2015
		US 8133431 B2	13/03/2012
		US 8865060 B2	21/10/2014
		WO 2009-044802 A1	09/04/2009
JP 2003-328087 A	19/11/2003	DE 60306981 T2	08/03/2007
		EP 1361290 A1	12/11/2003
		EP 1361290 B1	26/07/2006
		ES 2263874 T3	16/12/2006
		JP 3736631 B2	18/01/2006
		KR 10-0545750 B1	24/01/2006
		KR 10-2003-0087955 A	15/11/2003
KR 10-2013-0074218 A	04/07/2013	KR 10-1356866 B1	28/01/2014

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2017/014202

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C22C 38/42(2006.01)i, C22C 38/44(2006.01)i, C22C 38/02(2006.01)i, C22C 38/04(2006.01)i, C22C 38/00(2006.01)i, C22C 38/48(2006.01)i, C22C 38/50(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C22C 38/42; C22C 38/00; C22C 38/60; C22C 38/58; B22D 11/06; C22C 38/44; C22C 38/02; C22C 38/04; C22C 38/48; C22C 38/50

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:
오스테나이트, 스테인리스강, 황산부식지수, 황산 용액, Cu 농화층, 비등용액

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2012-207259 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN STAINLESS STEEL CORP.) 2012.10.25 단락 [0001]-[0028]; 청구항 1-2; 및 도면 1 참조.	1-7
X	JP 2009-041103 A (HITACHI METALS LTD.) 2009.02.26 단락 [0006]-[0013]; 청구항 1-3; 및 도면 1 참조.	1-7
A	KR 10-2010-0060026 A (수미모토 메탈 인더스트리즈, 리미티드) 2010.06.04 단락 [0066]-[0133]; 및 청구항 1-3 참조.	1-7
A	JP 2003-328087 A (NIPPON STEEL CORP.) 2003.11.19 단락 [0001]-[0033]; 및 도면 1 참조.	1-7
A	KR 10-2013-0074218 A (주식회사 포스코) 2013.07.04 단락 [0014]-[0038]; 및 도면 1 참조.	1-7

☐ 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

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2018년 03월 20일 (20.03.2018)	2018년 03월 20일 (20.03.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김진호
전화번호 +82-42-481-8699

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/014202

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2012-207259 A	2012/10/25	AU 2012-233539 A1	2013/09/26
		AU 2012-233539 B2	2015/06/18
		CA 2829874 A1	2012/10/04
		CA 2829874 C	2016/02/02
		CN 103380224 A	2013/10/30
		CN 103380224 B	2016/03/30
		JP 6016331 B2	2016/10/26
		KR 10-2013-0123443 A	2013/11/12
		NZ 614829 A	2014/09/26
		TW 201245468 A	2012/11/16
		TW I471427 B	2015/02/01
		US 2013-0336834 A1	2013/12/19
		WO 2012-133574 A1	2012/10/04
JP 2009-041103 A	2009/02/26	없음	
KR 10-2010-0060026 A	2010/06/04	CA 2698562 A1	2009/04/09
		CA 2698562 C	2013/08/06
		CN 102317489 A	2012/01/11
		CN 104611624 A	2015/05/13
		DK 2199420 T3	2013/06/10
		EP 2199420 A1	2010/06/23
		EP 2199420 A4	2011/12/21
		EP 2199420 B1	2013/05/22
		ES 2420839 T3	2013/08/27
		JP 4258679 B1	2009/04/30
		KR 10-1256268 B1	2013/04/19
		KR 10-2012-0137520 A	2012/12/21
		US 2010-0054983 A1	2010/03/04
		US 2012-0141318 A1	2012/06/07
		US 2015-0010425 A1	2015/01/08
		US 8133431 B2	2012/03/13
		US 8865060 B2	2014/10/21
		WO 2009-044802 A1	2009/04/09
JP 2003-328087 A	2003/11/19	DE 60306981 T2	2007/03/08
		EP 1361290 A1	2003/11/12
		EP 1361290 B1	2006/07/26
		ES 2263874 T3	2006/12/16
		JP 3736631 B2	2006/01/18
		KR 10-0545750 B1	2006/01/24
		KR 10-2003-0087955 A	2003/11/15
KR 10-2013-0074218 A	2013/07/04	KR 10-1356866 B1	2014/01/28