(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0067034
(43) 공개일자 2021년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/58 (2006.01) *C21D 8/02* (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 38/58 (2013.01)
C21D 8/0226 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0156258
(22) 출원일자 2019년11월29일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
하헌영
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 재료연구소
김성대
부산광역시 북구 낙동북로 737 (구포동, 유림노르웨이숲아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 11 항

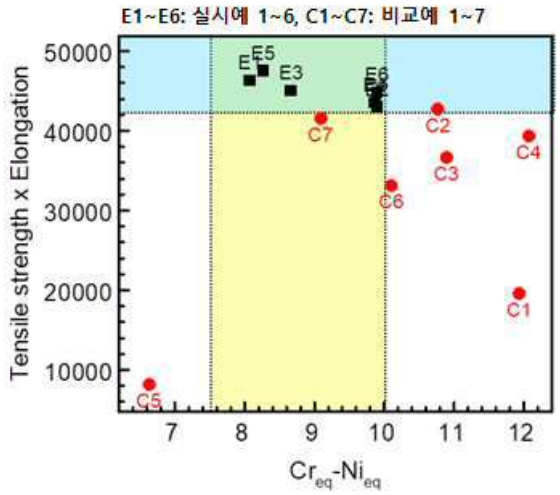
(54) 발명의 명칭 **고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

합금성분 조절 및 상분율 제어에 의해 범내식환경(약 200 ppm NaCl 이하의 수용액 환경)에 적용가능한 수준의 내공식성을 가지며, 경제적이면서도 고강도 및 고 연신율 확보가 가능한 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조 방법에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강은 Cr: 21.0 ~ 22.5 중량%, Mn: 4.0 ~ 6.2 중량%, Ni: 0.5 ~ 1.0 중량%, W: 1.0 ~ 2.0 중량%, Mo: 0.5 ~ 0.9 중량%, N: 0.32 ~ 0.45 중량%, C: 0.06 ~ 0.09 중량% 및 나머지 Fe와 불가피한 불순물을 포함하며, 오스테나이트 상의 조직 분율이 55 ~ 60vol%를 갖는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
C21D 8/0263 (2013.01)
C21D 8/0273 (2013.01)
C22C 38/44 (2013.01)

(72) 발명자
문준오
경상남도 창원시 성산구 원이대로 774, (상남동, 성원아파트)
이태호
경상남도 창원시 마산회원구 호원로 359 코오롱 하늘채 213동 101호
장재훈
경상북도 포항시 남구 행복길 105

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10067375
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전략적핵심소재기술개발사업
연구과제명	해양플랜트용 고내식 leanized (CPT/[Ni+Mo]≥6.5) 스테인리스강 개발(4/6)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

Cr: 21.0 ~ 22.5 중량%, Mn: 4.0 ~ 6.2 중량%, Ni: 0.5 ~ 1.0 중량%, W: 1.0 ~ 2.0 중량%, Mo: 0.5 ~ 0.9 중량%, N: 0.32 ~ 0.45 중량%, C: 0.06 ~ 0.09 중량% 및 나머지 Fe와 불가피한 불순물을 포함하며,

오스테나이트 상의 조직 분율이 55 ~ 60vol%를 갖는 것을 특징으로 하는 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 스테인리스강은

최종 미세조직이 오스테나이트 및 페라이트를 포함하는 2상 구조의 복합 조직을 갖는 것을 특징으로 하는 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 스테인리스강은

상기 N과 C의 합산 함량이 0.40 ~ 0.50 중량%인 것을 특징으로 하는 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 스테인리스강은

인장강도(TS): 800MPa 이상 및 연신율(EL): 50% 이상을 갖는 것을 특징으로 하는 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 스테인리스강은

$7.5 \leq Cr_{eq} - Ni_{eq} \leq 10.0$을 만족하는 것을 특징으로 하는 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강.

$Cr_{eq} = [Cr] + 1.5[Mo] + 0.75[W]$

$Ni_{eq} = [Ni] + 0.5[Mn] + 25[N] + 30[C]$

(여기서, []은 각 성분의 중량%를 의미함.)

청구항 6

(a) Cr: 21.0 ~ 22.5 중량%, Mn: 4.0 ~ 6.2 중량%, Ni: 0.5 ~ 1.0 중량%, W: 1.0 ~ 2.0 중량%, Mo: 0.5 ~ 0.9 중량%, N: 0.32 ~ 0.45 중량%, C: 0.06 ~ 0.09 중량% 및 나머지 Fe와 불가피한 불순물을 포함하는 강 슬라브를 열간압연하는 단계;

(b) 상기 열간압연된 강을 1,080 ~ 1,150℃ 조건에서 고용화 열처리하는 단계; 및

(c) 상기 고용화 열처리된 강을 냉각하는 단계;를 포함하며,

상기 (c) 단계 이후, 오스테나이트 상의 조직 분율이 55 ~ 60vol%를 갖는 것을 특징으로 하는 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 (a) 단계에서,

상기 열간압연은

1,000 ~ 1,200℃ 조건으로 마무리 열간압연을 실시하는 것을 특징으로 하는 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

상기 냉각은

30 ~ 200℃/sec의 속도로 상온까지 실시하는 것을 특징으로 하는 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 (c) 단계 이후,

상기 스테인리스강은

최종 미세조직이 오스테나이트 및 페라이트를 포함하는 2상 구조의 복합 조직을 갖는 것을 특징으로 하는 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 제조 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 (c) 단계 이후,

상기 스테인리스강은

800MPa 이상의 인장강도(TS) 및 50% 이상의 연신율(EL)을 갖는 것을 특징으로 하는 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 제조 방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 스테인리스강은

시그마 상 형성 온도가 900℃ 이하이고,

$Cr_{23}C_6$ 상 형성 온도가 960℃ 이하인 것을 특징으로 하는 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 합금성분 조절 및 상분율 제어에 의해 범내식환경(약 200 ppm NaCl 이하의 수용액 환경)에 적용가능한 수준의 내공식성을 가지며, 경제적이면서도 고강도 및 고 연신율 확보가 가능한 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 일반적으로, 스테인리스강은 미세조직에 따라 오스테나이트 스테인리스강, 페라이트 스테인리스강 및 듀플렉스 스테인리스강으로 분류된다.

[0004] 이 중, 듀플렉스 스테인리스강은 페라이트와 오스테나이트를 각각 대략 50% 내외로 포함함으로써 응력부식균열에 대한 저항성 및 기계적 강도를 동시에 확보한 스테인리스강이다.

[0005] 이러한 듀플렉스 스테인리스강은 기존의 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 경제적이면서도 우수한 내식성, 기계적 특성을 가짐으로써, 구조재 적용시 유지비용 감소 등의 장점이 있다.

[0006] 예를 들어, 듀플렉스 스테인리스강은 배관, 밸브 등이 다량 요구되며 고강도와 함께 고내식성을 필요로 하는 해양플랜트를 포함하여 많은 분야에서 활용되고 있다.

[0007] 그러나, 이러한 듀플렉스 스테인리스강은 니켈(Ni), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo) 등의 원소를 다량 포함함으로써 제조원가 상승 및 환경오염의 문제를 일으킬 수 있다.

[0008] 관련 선행문헌으로는 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0074218호(2013.07.04. 공개)가 있으며, 상기 문헌에는 내식성이 우수한 오스테나이트계 스테인리스강 및 그 제조방법이 기재되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 합금성분 조절 및 상분율 제어에 의해 범내식환경(약 200 ppm NaCl 이하의 수용액 환경)에 적용가능한 수준의 내공식성을 가지며, 경제적이면서도 고강도 및 고 연신율 확보가 가능한 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강은 Cr: 21.0 ~ 22.5 중량%, Mn: 4.0 ~ 6.2 중량%, Ni: 0.5 ~ 1.0 중량%, W: 1.0 ~ 2.0 중량%, Mo: 0.5 ~ 0.9 중량%, N: 0.32 ~ 0.45 중량%, C: 0.06 ~ 0.09 중량% 및 나머지 Fe와 불가피한 불순물을 포함하며, 오스테나이트 상의 조직 분율이 55 ~ 60vol%를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 스테인리스강은 최종 미세조직이 오스테나이트 및 페라이트를 포함하는 2상 구조의 복합 조직을 갖는다.

[0014] 또한, 상기 스테인리스강은 상기 N과 C의 합산 함량이 0.40 ~ 0.50 중량%인 것이 바람직하다.

[0015] 상기 스테인리스강은 인장강도(Tensile strength, TS): 800MPa 이상 및 연신율(Elongation. El): 50% 이상을 갖는다.

[0016] 또한, 상기 스테인리스강은 $7.5 \leq Cr_{eq} - Ni_{eq} \leq 10.0$을 만족한다.

[0018] $Cr_{eq} = [Cr] + 1.5[Mo] + 0.75[W]$

[0019] $Ni_{eq} = [Ni] + 0.5[Mn] + 25[N] + 30[C]$

[0020] (여기서, []은 각 성분의 중량%를 의미함.)

[0022] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 제조 방법은 (a) Cr: 21.0 ~ 22.5 중량%, Mn: 4.0 ~ 6.2 중량%, Ni: 0.5 ~ 1.0 중량%, W: 1.0 ~ 2.0 중량%, Mo: 0.5 ~ 0.9 중량%, N: 0.32 ~ 0.45 중량%, C: 0.06 ~ 0.09 중량% 및 나머지 Fe와 불가피한 불순물을 포함하는 강 슬라브를 열간압연하는 단계; (b) 상기 열간압연된 강을 1,080 ~ 1,150℃ 조건에서 고용화 열처리하는 단계; 및 (c) 상기 고용화 열처리된 강을 냉각하는 단계;를 포함하며, 상기 (c) 단계 이후, 오스테나이트 상의 조직 분율이 55 ~ 60vol%를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 (a) 단계에서, 상기 열간압연은 1,000 ~ 1,200℃ 조건으로 마무리 열간압연을 실시한다.

[0024] 상기 (c) 단계에서, 상기 냉각은 30 ~ 200℃/sec의 속도로 상온까지 실시한다.

[0025] 상기 (c) 단계 이후, 상기 스테인리스강은 최종 미세조직이 오스테나이트 및 페라이트를 포함하는 2상 구조의 복합 조직을 갖는다.

[0026] 아울러, 상기 (c) 단계 이후, 상기 스테인리스강은 800MPa 이상의 인장강도(TS) 및 50% 이상의 연신율(El)을 갖는다.

[0027] 상기 스테인리스강은 시그마 상 형성 온도가 900℃ 이하이고, $Cr_{23}C_6$ 상 형성 온도가 960℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조 방법은 합금성분 조절에 의해 최종 미세조직이 오스테나이트 및 페라이트를 포함하는 2상 구조의 복합 조직을 가지며, 오스테나이트 상의 조직 분율이 55 ~ 60vol%를 갖는다.

[0030] 이에 따라, 본 발명의 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조 방법은 임계공식온도(critical pitting temperature, CPT)가 15℃ 이상을 나타내므로 범내식환경(약 200 ppm NaCl 이하의 수용액 환경)에 적용가능한 수준의 내공식성을 가지며, 인장강도 800MPa 이상을 나타내면서도 동시에 연신율 50% 이상의 우수한 기계적 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 제조 방법을 나타낸 공정 순서도.

도 2는 실시예 1 ~ 6과 비교예 1 ~ 7의 N+C 함량(중량%)에 따른 인장강도를 비교하여 나타낸 그래프.

도 3은 실시예 1 ~ 6과 비교예 1 ~ 7의 N+C 함량(중량%)에 따른 인장강도와 연신율의 곱을 비교하여 나타낸 그래프.

도 4는 실시예 1 ~ 6과 비교예 1 ~ 7의 $Cr_{eq} - Ni_{eq}$ 값에 따른 인장강도를 비교하여 나타낸 그래프.

도 5는 실시예 1 ~ 6과 비교예 1 ~ 7의 Cr_{eq} - Ni_{eq} 값에 따른 인장강도와 연신율의 곱을 비교하여 나타낸 그래프.

도 6은 실시예 1에 따른 시편에 대한 최종 미세조직을 나타낸 SEM 사진.

도 7은 비교예 5에 따른 시편에 대한 최종 미세조직을 나타낸 SEM 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0034] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조 방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0036] 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강

[0037] 본 발명의 실시예에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강은 합금성분 조절 및 상분율 제어에 의해 범내식환경(약 200 ppm NaCl 이하의 수용액 환경)에 적용가능한 수준의 내공식성을 가지며, 경제적이면서도 인장강도(Tensile strength): 800MPa 이상 및 연신율(Elongation): 50% 이상을 만족하는 것을 목표로 한다.

[0038] 이를 위해, 본 발명의 실시예에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강은 Cr: 21.0 ~ 22.5 중량%, Mn: 4.0 ~ 6.2 중량%, Ni: 0.5 ~ 1.0 중량%, W: 1.0 ~ 2.0 중량%, Mo: 0.5 ~ 0.9 중량%, N: 0.32 ~ 0.45 중량%, C: 0.06 ~ 0.09 중량% 및 나머지 Fe와 불가피한 불순물을 포함하며, 오스테나이트 상의 조직 분율이 55 ~ 60vol%를 갖는다.

[0039] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강은 최종 미세조직이 오스테나이트 및 페라이트를 포함하는 2상 구조의 복합 조직을 갖는다.

[0040] 아울러, 본 발명의 실시예에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강은 N과 C의 합산 함량이 0.40 ~ 0.50 중량%로 첨가되며, 시그마 상 형성 온도가 900℃ 이하이고, $Cr_{23}C_6$ 상 형성 온도가 960℃ 이하를 갖는다.

[0041] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강은 $7.5 \leq Cr_{eq} - Ni_{eq} \leq 10.0$을 만족한다.

[0043] $Cr_{eq} = [Cr] + 1.5[Mo] + 0.75[W]$

[0044] $Ni_{eq} = [Ni] + 0.5[Mn] + 25[N] + 30[C]$

[0045] (여기서, []은 각 성분의 중량%를 의미함.)

[0047] 크롬(Cr)

[0048] 크롬(Cr)은 강 표면에 안정한 부동태 피막을 형성하는 원소로서, 내공식성 향상에 필수적인 역할을 하고 또한 질소(N) 고용도 향상에 유효하다. 이를 위해, 크롬(Cr)은 강 전체 중량의 21 중량% 이상 포함될 필요가 있다. 다만, 크롬(Cr)은 페라이트 형성 원소로서, 22.5 중량%를 초과하여 과량 첨가될 경우 듀플렉스 조직 구현을 위한 열처리 온도 범위가 좁아지며, δ-페라이트(δ-ferrite)의 형성으로 오스테나이트 상안정도를 저하시킬 수 있으며, 경질상인 시그마상((Cr,Mo)-rich phase)을 형성하여 제반 물성을 저하시킬 수 있다.

[0049] 따라서, 크롬(Cr)은 본 발명에 따른 스테인리스강 전체 중량의 21.0 ~ 22.5 중량%의 함량비로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0051] 망간(Mn)

[0052] 망간(Mn)은 오스테나이트를 안정화시키며 니켈(Ni)를 대체하여 경제적으로 2상 조직을 구현하기 위해 필수적인 요소이며, 질소(N) 고용도를 증가시키는데 유효한 원소이다. 또한, 망간(Mn)은 용탕 유동도 확보에 유리한 원소이며, 열간가공성 향상에 기여할 수 있는 원소이다. 이를 위해, 망간(Mn)은 강 전체 중량의 4.0 중량% 이상 첨가될 필요가 있다. 다만, 망간(Mn)이 6.2 중량%를 초과하여 과다 첨가될 경우에는 부동태 피막 보호성의 악화로 인해 내공식성 저하를 가져올 수 있고, 망간(Mn)계 산화물, 황화물 형성으로 인한 기계적 특성이 저하될 수 있다. 또한, 망간(Mn)계 산화물, 황화물 형성을 억제하기 위해서는 O 및 S 함량을 극저로 관리하여야만 한다.

[0053] 따라서, 망간(Mn)은 본 발명에 따른 스테인리스강 전체 중량의 4.0 ~ 6.2 중량%의 함량비로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0055] 니켈(Ni)

[0056] 니켈(Ni)은 오스테나이트 안정화 원소로서, 오스테나이트상을 노블(noble)하게 한다. 본 발명에 따른 스테인리스강은, 일반적으로 니켈(Ni)을 3 중량% 이상 포함하는 상용 듀플렉스 스테인리스강과 달리, 니켈(Ni) 함량이 낮으므로 오스테나이트상이 페라이트상보다 균일부식에 대해 액티브(active)한 특징을 보인다. 따라서, 본 발명에 따른 스테인릭스강의 경우 적어도 0.5 중량%의 니켈(Ni)을 활용하여 오스테나이트상을 노블(noble)하게 하는 것이 듀플렉스 스테인리스강의 2상간 갈바닉 부식억제에 효과적임이 본 연구팀의 선행연구를 통해 확인되었다. 또한, 니켈(Ni)은 강의 인성 개선에 필수적이다. 이를 위해, 니켈(Ni)은 강 전체 중량의 0.5 중량% 이상 첨가될 필요가 있다. 다만, 니켈(Ni)이 1.0 중량%를 초과할 경우에는 함량 증가에 따른 비용 증가 대비 효과 향상은 미미하므로, 경제적이지 못하다.

[0057] 따라서, 니켈(Ni)은 본 발명에 따른 스테인리스강 전체 중량의 0.5 ~ 1.0 중량%의 함량비로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0059] 텅스텐(W)

[0060] 텅스텐(W)은 페라이트 안정화 원소로서, 부동태화 촉진을 통하여 내공식성 향상에 기여하며, 아울러 일반 부식저항성 향상에도 기여한다. 또한, 텅스텐(W)은 페라이트 상을 노블(noble)하게 하며, 특히 몰리브덴(Mo)에 비하여 시그마상 석출 위험이 적은 장점이 있다.

[0061] 텅스텐(W)은 본 발명에 따른 스테인리스강 전체 중량의 1.0 ~ 2.0 중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. 이러한 텅스텐(W)은 몰리브덴(Mo)의 사용을 최소화하기 위해 1.0 중량% 이상 첨가되는 것이 좋다. 다만, 텅스텐(W)의 첨가량이 2.0 중량%를 초과하여 다량 첨가될 경우에는 텅스텐(W)의 높은 용융온도로 인하여 합금화가 어려워질 수 있고, δ-페라이트(δ-ferrite) 및 laves 상의 형성 위험이 있다.

[0063] 몰리브덴(Mo)

[0064] 몰리브덴(Mo)은 페라이트 안정화 원소로서, 부동태화 촉진을 통하여 내공식성 향상에 기여하며, 아울러 일반 부식저항성 향상에도 기여한다.

[0065] 몰리브덴(Mo)은 본 발명에 따른 스테인리스강 전체 중량의 0.5 ~ 0.9 중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. 몰리브덴(Mo)의 첨가량이 0.5 중량% 이상은 첨가되어야 내공식성 향상을 위한 몰리브덴(Mo) 첨가 효과가 충분히 발휘될 수 있다. 다만, 몰리브덴(Mo)의 첨가량이 0.9 중량%를 초과하여 다량 첨가될 경우에는 경제성 측면에서 불리하며 시그마상 형성으로 인한 내식성 및 내충격성 이 저하될 수 있고, δ-페라이트(δ-ferrite)의 형성 위험이 있다.

[0067] 탄소(C)

[0068] 탄소(C)는 강력한 오스테나이트 안정화 원소로서, 고가의 니켈(Ni)을 대체하여 경제적으로 오스테나이트상을 안

정화하므로 강의 제조 비용 감소에 기여한다. 한편, 탄소(C)의 경우 질소(N) 고용도를 감소시키는 원소이나, 용탕의 응고시 δ-페라이트(δ-ferrite)의 형성을 억제하므로 주괴의 냉각시 질소(N)의 손실을 방지할 수 있으므로 탄소(C)의 활용을 통해 결과적으로 질소(N)의 고용량을 안정적으로 확보할 수 있다.

[0069] 또한, 탄소(C)는 고용 강화에 의한 강도 증가와 함께 연신율 감소 억제 효과를 발휘한다. 또한, 탄소(C)는 고용 상태로 유지될 때 내공식성을 향상시킨다. 또한, 탄소(C)는 니켈(Ni)과 함께 오스테나이트 상을 노블(noble)하게 함으로써 본 발명에 따른 스테인리스강의 2상 간의 갈바닉 부식을 제어하는 것으로 본 연구팀의 선행연구를 통해 확인되었다. 이러한 효과를 발휘하기 위해서 탄소(C)는 적어도 강 전체 중량의 0.06 중량% 이상 첨가될 필요가 있다. 다만, 탄소(C)의 첨가량이 0.09 중량%를 초과하여 과도할 경우, Cr-C 형성으로 인한 내식성 및 기계적 특성 저하를 일으킬 수 있으며, 고용화 열처리 온도가 1,200℃를 초과하는 온도로 상승하여 제조공정의 경제성이 저하되며, 결정립 조대화 문제가 발생할 수 있다.

[0070] 따라서, 탄소(C)는 본 발명에 따른 스테인리스강 전체 중량의 0.06 ~ 0.09 중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0072] 질소(N)

[0073] 질소(N)는 탄소(C)와 함께 저가의 원소이면서도 강력한 오스테나이트 안정화 원소이다. 또한, 질소(N)는 고용강화에 의한 강도 증가 효과 및 연신율 감소 억제 효과에 기여하며, 고용 상태로 유지될 때 탄소(C)에 비하여 보다 우수한 내공식성 향상 효과를 발휘한다. 이러한 효과를 충분히 발휘하기 위해, 질소(N)는 본 발명에 따른 스테인리스강 전체 중량의 0.32 중량% 이상 첨가될 필요가 있다. 다만, 질소(N)가 0.45 중량%를 초과하여 과도하게 첨가될 경우 Cr-N 형성으로 인한 내식성 및 기계적 특성 저하, 고용화 열처리 온도 상승에 따른 결정립 조대화 문제가 발생할 수 있으며, 또한, 질소(N)의 과량 첨가를 위해서는 가압제조공정, 분말야금 등 특수제조 공정이 요구된다.

[0074] 따라서, 질소(N)는 본 발명에 따른 스테인리스강 전체 중량의 0.32 ~ 0.45 중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0075] 이에 더하여, 탄소(C)와 질소(N)가 복합 활용된 강재에 대한 본 연구팀의 선행연구로부터, 본 발명에 따른 듀플렉스 스테인리스강 기지조성에 동일한 질소(N) 함량을 포함하는 강에서 탄소(C)의 첨가는 Cr-N 석출물의 형성을 지연시키는 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명에 따른 듀플렉스 스테인리스강에서는 탄소(C)와 질소(N)의 제안된 함량 이상의 복합첨가가 필수적이다.

[0076] 한편, 탄소(C)와 질소(N) 총 함량은 C + N: 0.40 ~ 0.50 중량%인 것이 바람직하다. C + N이 0.40 중량% 미만일 경우에는 Ni가 충분히 첨가되지 않는 강에서 오스테나이트 형성 효과가 불충분할 수 있고 기계적 특성 및 내공식성의 충분한 물성 확보가 어렵다. 반면, C + N이 0.50 중량%를 초과하는 경우에는 열처리 중 Cr-C와 Cr-N 석출상을 다량 형성할 수 있어, 기계적특성과 내공식성이 모두 저하될 수 있다.

[0078] 상 분율 제어

[0079] 한편, 페라이트 형성원소 사용량(Cr_{eq})과 오스테나이트 형성원소 사용량(Ni_{eq})의 조정, 즉 오스테나이트와 페라이트 2상 간의 상분율 제어가 필요하다.

[0080] 페라이트 형성원소들인 Cr, Mo, W의 사용량에 관련된 Cr_{eq}는 하기의 식 1을 만족할 수 있다.

[0082] [식 1]

[0083] $22.5 \leq Cr_{eq} \leq 26.5$,

[0084] $Cr_{eq} = [Cr] + 1.5[Mo] + 0.75[W]$ (여기서, []은 각 성분의 중량%를 의미함.)

[0086] 또한, 오스테나이트 형성원소들인 Ni, Mn, Cu, N, C의 사용량에 관련된 Ni_{eq}는 하기의 식 2를 만족할 수 있다.

[0088] [식 2]

[0089] $12 \leq Ni_{eq} \leq 19$

[0090] $Ni_{eq} = [Ni] + 0.5[Mn] + 25[N] + 30[C]$ (여기서, []은 각 성분의 중량%를 의미함.)

[0091] 이때, 식 1에서 Cr_{eq}는 Mo + W 함량이 지배적으로 영향을 미치고, Ni_{eq}의 경우, C + N이 지배적으로 영향을 미친다.

[0092] Cr_{eq}와 Ni_{eq}의 차이는 하기의 식 3을 만족하는 것이 바람직하다.

[0094] [식 3]

[0095] $7.5 \leq Cr_{eq} - Ni_{eq} \leq 10.0$

[0096] Ni_{eq} 대비 Cr_{eq}의 양이 상대적으로 클 경우 페라이트가 안정되고, Ni_{eq} 대비 Cr_{eq}의 양이 상대적으로 작을 경우 오스테나이트가 안정된다. 페라이트가 안정될 경우, 고용화 열처리 온도를 대체로 낮출 수 있으나, 시그마상 석출 위험이 높아지기 때문에 기계적특성 및 내공식성이 저하될 우려가 있다. 반대로, 오스테나이트가 안정화될 경우, 고용화 열처리 온도가 높아지게 되므로 비경제적이고, 내공식성은 향상될 수 있으나, 결정립 성장으로 인하여 강도 저하가 우려될 수 있다.

[0097] 이에, Cr_{eq}와 Ni_{eq}의 차이가 적절히 제어될 필요가 있고, 본 발명의 발명자들은 $7.5 \leq Cr_{eq} - Ni_{eq} \leq 10.0$를 만족하는 경우, 임계공식온도(critical pitting temperature, CPT)가 15℃ 이상으로 범내식환경(약 200 ppm NaCl 이하의 수용액 환경)에 적용가능한 수준의 내공식성을 가지며, 인장강도 800MPa 이상 및 연신율 50% 이상의 우수한 기계적 특성을 나타낼 수 있음을 확인하였다.

[0099] 상기 합금 성분을 갖는 본 발명의 실시예에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강은 후술하는 제조 방법과 결부하여, 오스테나이트 및 페라이트를 포함하는 2상 구조의 복합 조직을 갖는다. 이때, 오스테나이트 상의 조직 분율이 55 ~ 60vol%를 갖는다. 오스테나이트 분율이 이를 벗어난 경우, 내식성의 저하가 관찰되었다.

[0100] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강은 CPT가 15℃ 이상으로 범내식환경(약 200 ppm NaCl 이하의 수용액 환경)에 적용가능한 수준의 내공식성을 가지며, 인장강도 800MPa 이상 및 연신율 50% 이상의 우수한 기계적 특성을 나타낼 수 있다.

[0102] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 제조 방법에 대하여 설명하도록 한다.

[0103] 도 1은 본 발명에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 제조 방법을 나타낸 공정 순서도이다.

[0104] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강 제조 방법은 열간압연 단계(S110), 고용화 열처리 단계(S120) 및 냉각 단계(S130)를 포함한다.

[0106] 열간압연

[0107] 열간압연 단계(S110)에서는 Cr: 21.0 ~ 22.5 중량%, Mn: 4.0 ~ 6.2 중량%, Ni: 0.5 ~ 1.0 중량%, W: 1.0 ~ 2.0 중량%, Mo: 0.5 ~ 0.9 중량%, N: 0.32 ~ 0.45 중량%, C: 0.06 ~ 0.09 중량% 및 나머지 Fe와 불가피한 불순물을 포함하는 강 슬라브를 1,000 ~ 1,200℃ 조건으로 마무리 열간압연한다.

[0108] 여기서, 강 슬라브는 진공 용해 방식이나 주조법 등을 이용하는 것에 의해 제조될 수 있다. 이러한 강 슬라브는

잉곳, 빌렛 등의 형태를 포함하는 것으로 해석될 수 있다.

[0109] 이러한 열간압연 중 압연재의 온도의 저하 발생시 재가열이 수행될 수 있다. 열간 압연온도를 1,000℃ 이상으로 제한한 이유는 공정 중 시그마 상이나 Cr_2N 및 $Cr_{23}C_6$ 상 형성을 억제하기 위함이다.

[0111] 고용화 열처리

[0112] 고용화 열처리 단계(S120)에서는 열간압연된 강을 1,080 ~ 1,150℃ 조건에서 고용화 열처리한다.

[0113] 고용화 열처리 온도가 1,080℃ 미만일 경우에는 Cr_2N, $Cr_{23}C_6$, 시그마 상 등이 형성될 수 있다. 반대로, 고용화 열처리 온도가 1,150℃를 초과할 경우에는 제조공정의 비용 상승, 결정립 성장으로 인한 기계적 특성 및 내식성 저하, 합금원소 분배에 따른 2상간 조성 불균형 심화 등의 문제점이 있다.

[0115] 냉각

[0116] 냉각 단계(S130)에서는 고용화 열처리된 강을 30 ~ 200℃/sec의 속도로 상온까지 냉각한다. 이때, 냉각은 공냉, 수냉 등이 이용될 수 있으며, 바람직하게는 수냉으로 냉각한다.

[0118] 상기의 과정(S110 ~ S130)에 의해 제조되는 본 발명의 실시예에 따른 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강은 오스테나이트 및 페라이트를 포함하는 2상 구조의 복합 조직을 갖는다. 이때, 오스테나이트 상의 조직 분율이 55 ~ 60vol%를 갖는다. 오스테나이트 분율이 이를 벗어난 경우, 내식성의 저하가 관찰되었다.

[0119] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 방법으로 제조되는 고강도 및 저합금형 듀플렉스 스테인리스강은 CPT가 15℃ 이상으로 범내식환경(약 200 ppm NaCl 이하의 수용액 환경)에 적용가능한 수준의 내공식성을 가지며, 인장강도 800MPa 이상 및 연신율 50% 이상의 우수한 기계적 특성을 나타낼 수 있다.

[0121] **실시예**

[0122] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0123] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0125] **1. 시편 제조**

[0126] 표 1에 기재된 조성을 갖는 강 시편들을 1,050℃ 이상에서 마무리 열간압연한 후, 표 2에 기재된 고용화 열처리 온도에서 각각 열처리한 후, 상온까지 50℃/sec이상의 냉각 속도로 수냉을 실시하여 실시예 1 ~ 6 및 비교예 1 ~ 7에 따른 시편을 제조하였다.

[0128] [표 1] (단위: 중량%)

구 분	Cr	Mn	Ni	W	Mo	C	N	균질화 열처리온도(℃)	γ %
실시예 1	21.07	6.16	0.52	1.97	0.58	0.078	0.376	1,180	56
실시예 2	22.03	4.06	0.97	1.61	0.68	0.072	0.368	1,160	57
실시예 3	22.15	4.11	0.96	1.51	0.69	0.073	0.418	1,200	56
실시예 4	22.08	5.09	0.78	1.21	0.83	0.069	0.359	1,140	57
실시예 5	22.09	5.19	0.79	1.23	0.73	0.071	0.413	1,200	56
실시예 6	22.24	5.32	0.88	1.19	0.64	0.087	0.322	1,130	57
비교예 1	21.72	4.94	1.59	-	0.380	0.020	0.228	1,130	52
비교예 2	19.17	4.93	0.03	1.84	1.050	0.068	0.273	1,120	52
비교예 3	20.27	5.79	0.09	1.93	0.970	0.074	0.283	1,090	50
비교예 4	20.26	3.89	0.23	1.79	0.99	0.058	0.284	1,070	48
비교예 5	22.07	5.24	0.81	1.24	0.77	0.078	0.470	1,250	64
비교예 6	21.33	5.98	0.54	1.88	0.54	0.079	0.302	1,150	49
비교예 7	21.57	5.92	0.67	1.95	-	0.072	0.326	1,150	50

[0129]

[0131] [표 2]

구 분	Sigma 형성온도 (℃)	$Cr_{23}C_6$ 형성온도 (℃)	Cr_2N 형성온도 (℃)
실시예 1	850	920	930
실시예 2	810	920	950
실시예 3	810	920	950
실시예 4	830	918	940
실시예 5	820	910	944
실시예 6	820	950	920
비교예 1	790	793	920
비교예 2	810	910	930
비교예 3	846	930	930
비교예 4	760	920	950
비교예 5	830	915	950
비교예 6	810	910	910
비교예 7	810	914	910

[0132]

[0134] **2. 물성 평가**

[0135] 표 3은 실시예 1 ~ 6 및 비교예 1 ~ 7에 따른 시편들에 대한 물성 평가 결과를 나타낸 것이다. 여기서, CPT는 ASTM G48에 규정된 내식성 측정 방법에 따라 측정하였다. 또한, 인장시험은 ASTM E8/E8M 시험에 의거하여 측정하였다.

[0137] [표 3]

구 분	Ni_{eq}	Cr_{eq}	$Cr_{eq} - Ni_{eq}$	N+C	Mo+0.5W	CPT (℃)	TS (MPa)	El (%)	TS × El (MPa · %)
실시예 1	15.34	23.42	8.08	0.45	1.57	15	815.5	56.8	46,320.4
실시예 2	14.36	24.26	9.90	0.44	1.49	15	813.2	52.9	43,018.3
실시예 3	15.66	24.32	8.66	0.49	1.45	15	832.4	54.1	45,032.8
실시예 4	14.37	24.23	9.86	0.43	1.44	15	803.1	54.2	43,528.0
실시예 5	15.84	24.11	8.27	0.48	1.35	15	835.6	56.9	47,545.6
실시예 6	14.20	24.09	9.89	0.41	1.24	15	842.7	53.2	44,831.6
비교예 1	10.36	22.29	11.93	0.25	0.38	15	648.2	30.2	19,569.6
비교예 2	11.36	22.13	10.77	0.34	1.97	10	747.3	57.2	42,728.4
비교예 3	12.28	23.17	10.89	0.36	1.94	10	783.0	46.8	36,644.4
비교예 4	11.14	23.09	12.07	0.34	1.89	10	732.5	53.7	39,335.3
비교예 5	17.52	24.16	6.64	0.55	1.39	5	728.7	11.2	8,164.8
비교예 6	13.45	23.55	10.10	0.38	1.48	15	774.1	42.8	33,131.5
비교예 7	13.94	23.03	9.09	0.40	0.98	10	797.8	52.1	41,565.4

[0138]

[0139] 표 1 내지 표 3에 도시된 바와 같이, 페라이트 형성원소 사용량(Cr_{eq})과 오스테나이트 형성원소 사용량(Ni_{eq})의 차이 조정에 의해 상안정도를 제어하게 된다. 또한, 적정한 N+C 함량이 보장되면 내공식성 및 강도와 연성의 조합이 우수한 수준을 유지할 수 있다.

[0140] 여기서, Cr_{eq} - Ni_{eq}가 10.0을 초과하여 상대적으로 높은 값을 나타내면 페라이트 상이 많아지며, 시그마(Sigma)상 형성이 우려된다. 반대로, Cr_{eq} - Ni_{eq}가 7.5 미만으로 상대적으로 낮은 값을 나타내면 오스테나이트 상이 많으며, 고용화 열처리 온도 상승될 우려가 있고 강도 저하가 관찰된다.

[0141] 실시예 1 ~ 6에 따른 시편들의 경우, Cr_{eq} - Ni_{eq}이 목표값에 해당하는 7.5 ~ 10.0을 나타내었으며, 모두 CPT가 15℃로 측정되어 범내식환경(약 200 ppm NaCl 이하의 수용액 환경)에 적용가능한 수준의 내공식성을 가지는 것을 확인하였다. 이에 더하여, 실시예 1 ~ 6에 따른 시편들의 경우, 인장강도 800MPa 이상 및 연신율 50% 이상의 값으로 측정되어 우수한 기계적 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0143] 반면, 비교예 1에 따른 시편의 경우, C 함량이 불충분하였으며, 그에 따라 N의 안정적인 고용이 어렵다. 또한, 비교예 1에 따른 시편의 경우, N + C가 낮고 동시에 Cr_{eq} - Ni_{eq}또한 제안 범위를 초과하므로 강도 및 연신율의 동반저하 문제가 관찰되었다.

[0144] 비교예 2 및 비교예 3에 따른 시편의 경우, Cr, Ni 및 N 함량이 불충분하였다. 또한, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 시편의 경우, N + C가 낮고 Cr_{eq} - Ni_{eq} 제안된 범위를 벗어나는 큰 값을 나타냄에 따라 강도 저하 문제가 발생하였다. Cr 및 N, C의 함량 저하는 내식성의 저하 또한 유발하므로, 내식성이 저하되는 문제점도 발생하였다.

[0145] 비교예 4에 따른 시편의 경우, Cr 함량 및 Mn 함량 미달로 주괴 제조시 N의 안정적 고용이 어려우며, Cr 및 N 함량의 미달은 내공식성 저하로 이어졌다.

[0146] 또한, 비교예 5에 따른 시편의 경우, Cr 함량이 충분히 높음에도 불구하고 N + C 함량 또한 상대적으로 높아서 Cr_{eq} - Ni_{eq} 가 상대적으로 작은 값을 나타내었다. 이는 고용화 열처리 온도를 높여 상분율 1:1 제어가 어렵고 Cr_2N이 쉽게 형성될 수 있어 기계적 특성과 내식성의 동반 저하로 이어질 수 있다. 실제로 인장시험 결과 매우

낮은 연신율 및 강도를 보였으며 내식성 또한 낮은 것이 확인되었다.

[0147] 아울러, 비교예 6에 따른 시편의 경우, N 함량의 미달로 Cr_{eq} - Ni_{eq} 가 상대적으로 큰 값을 나타내었다. 이에 따라, 비교예 6에 따른 시편의 경우, 강도 및 연신율이 실시예에 비하여 낮은 수준을 나타내었다.

[0148] 비교예 7에 따른 시편의 경우, Mo가 첨가되지 않고 W만 단독으로 첨가되었으므로 실시예에 비하여 낮은 내공식성을 나타내었다.

[0150] 한편, 도 2는 실시예 1 ~ 6과 비교예 1 ~ 7의 N+C 함량(중량%)에 따른 인장강도를 비교하여 나타낸 그래프이고, 도 3은 실시예 1 ~ 6과 비교예 1 ~ 7의 N+C 함량(중량%)에 따른 인장강도와 연신율의 곱을 비교하여 나타낸 그래프이다. 또한, 도 4는 실시예 1 ~ 6과 비교예 1 ~ 7의 Cr_{eq} - Ni_{eq} 값에 따른 인장강도를 비교하여 나타낸 그래프이고, 도 5는 실시예 1 ~ 6과 비교예 1 ~ 7의 Cr_{eq} - Ni_{eq} 값에 따른 인장강도와 연신율의 곱을 비교하여 나타낸 그래프이다.

[0151] 표 3, 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이, N+C 함량이 0.4 ~ 0.5 중량%를 만족하는 실시예 1 ~ 6에 따른 시편들의 경우, 인장강도 800 MPa 이상 및 연신율 50% 이상을 동시에 나타내어 인장강도와 연신율의 곱이 40,000 MPa·% 이상을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0152] 반면, N+C 함량이 본 발명에서 제시하는 범위를 만족하지 못하는 비교예 1 ~ 7에 따른 시편들의 경우, 인장강도 및 연신율이 목표값을 만족하지 못하였으며, 이에 따라 인장강도와 연신율의 곱이 40,000 MPa·% 미만으로 측정된 것을 확인할 수 있다.

[0153] 또한, 표 3, 도 6 및 도 7에 도시된 바와 같이, 실시예 1 ~ 6에 따른 시편들의 경우, Cr_{eq}-N_{eq} 값이 7.5 ~ 10.0 이내를 만족하는 것에 의해, 우수한 기계적 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0154] 반면, 비교예 1 ~ 7에 따른 시편들의 경우, Cr_{eq}-N_{eq} 값이 본 발명에서 제시하는 범위를 벗어나, 실시예 1 ~ 6에 비하여 기계적 물성이 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[0156] **3. 미세조직 평가**

[0157] 도 6은 실시예 1에 따른 시편에 대한 최종 미세조직을 나타낸 SEM 사진이고, 도 7은 비교예 5에 따른 시편에 대한 최종 미세조직을 나타낸 SEM 사진이다.

[0158] 도 6에 도시된 바와 같이, 실시예 1에 따른 시편의 경우, 최종 미세조직이 오스테나이트 및 페라이트를 포함하는 2상 구조의 건전한 복합 조직을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0159] 반면, 도 7에 도시된 바와 같이, 비교예 5에 따라 제조된 스테인리스강은 질소(N)가 본 발명에서 제시하는 범위를 벗어나 다량 첨가되는데 기인하여 고용화 열처리 후에도 석출물이 다량 생성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0161] 이상에서는 본 발명의 실시예를 중심으로 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 기술자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형은 본 발명이 제공하는 기술 사상의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

부호의 설명

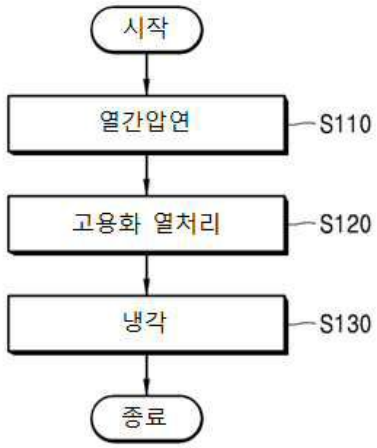
[0163] S110: 열간압연 단계

S120: 고용화 열처리 단계

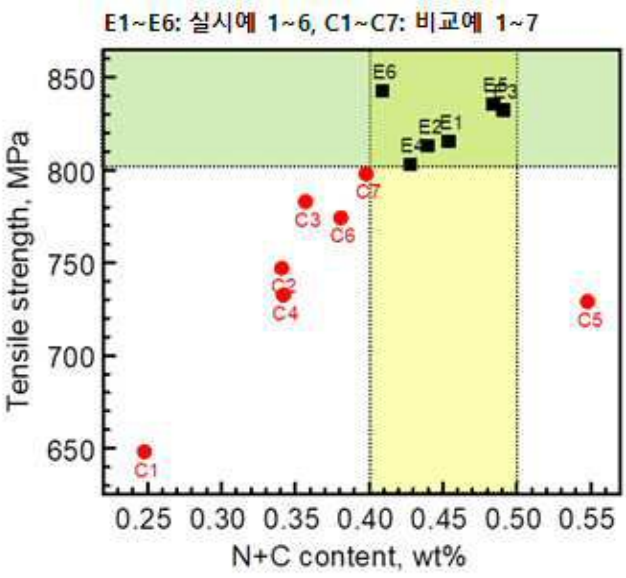
S130: 냉각 단계

도면

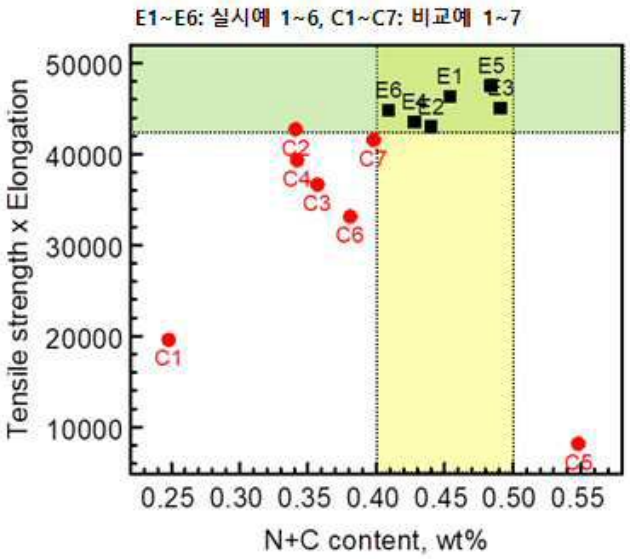
도면1


시작
열간압연
S110
고용화 열처리
S120
냉각
S130
종료

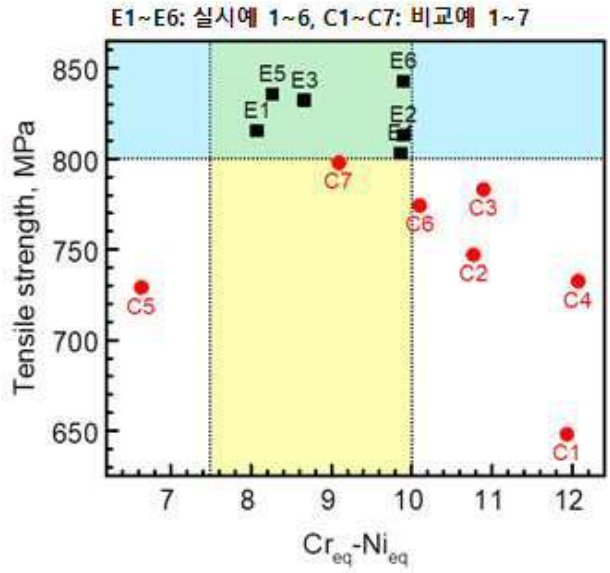
도면2


E1~E6: 실시예 1~6, C1~C7: 비교예 1~7
Tensile strength, MPa
850
800
750
700
650
0.25
0.30
0.35
0.40
0.45
0.50
0.55
N+C content, wt%
E6
E5
E3
E2
E1
E4
C7
C3
C6
C2
C4
C5
C1

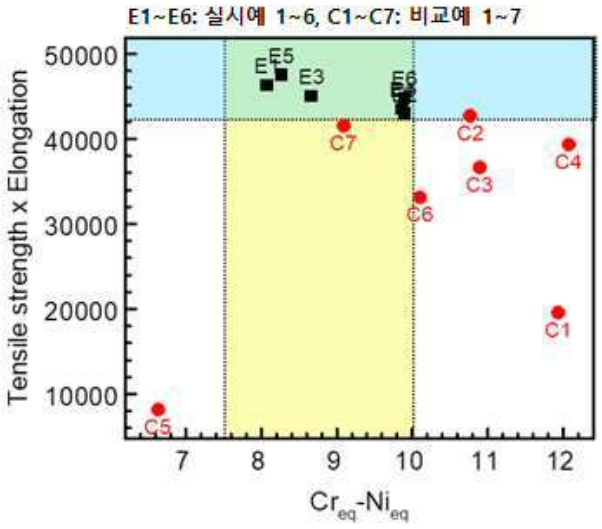
도면3


E1~E6: 실시예 1~6, C1~C7: 비교예 1~7
Tensile strength x Elongation
50000
40000
30000
20000
10000
0.25 0.30 0.35 0.40 0.45 0.50 0.55
N+C content, wt%
E1
E2
E3
E4
E5
E6
C1
C2
C3
C4
C5
C6
C7

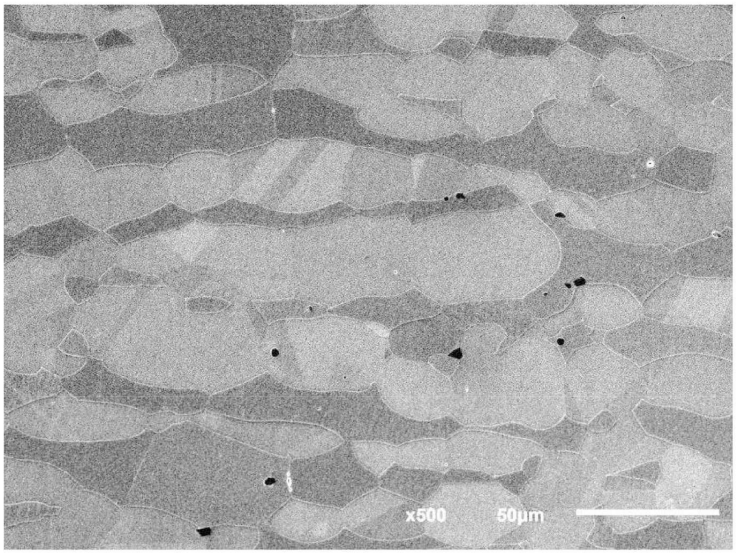
도면4


E1~E6: 실시예 1~6, C1~C7: 비교예 1~7
Tensile strength, MPa
850
800
750
700
650
7 8 9 10 11 12
Cr_eq-Ni_eq
E1
E2
E3
E5
E6
C1
C2
C3
C4
C5
C6
C7

도면5


E1~E6: 실시예 1~6, C1~C7: 비교예 1~7
Tensile strength x Elongation
50000
40000
30000
20000
10000
7
8
9
10
11
12
Cr_{eq}-Ni_{eq}
E1
E2
E3
E4
E5
E6
C1
C2
C3
C4
C5
C6
C7

도면6


x500
50μm

도면7

