

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2018년 5월 17일 (17.05.2018)



(10) 국제공개번호  
WO 2018/088652 A1

- (51) 국제특허분류:  
C22C 38/58 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)  
C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/44 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/004991
- (22) 국제출원일: 2017년 5월 15일 (15.05.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2016-0151319 2016년 11월 14일 (14.11.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구, 동해안로, 6261, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 김광민 (KIM, Kwang-Min); 37669 경상북도 포항시 남구 지곡로 294, 227-403, Gyeongsangbuk-do (KR). 김성준 (KIM, Sung Joon); 37660 경상북도 포항시 남구 희망대로 520, 106-502, Gyeongsangbuk-do (KR). 김지수 (KIM, Ji Soo); 37659 경상북도 포항시 남구 희망대로 382번길 14-7, 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, 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, SE,

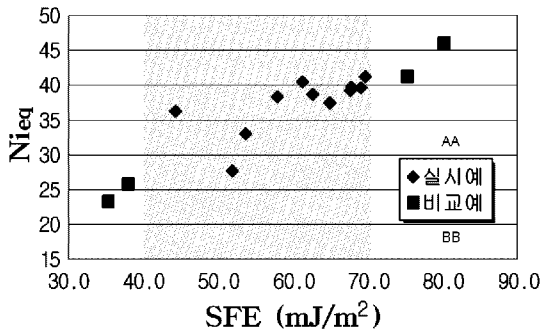
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (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))

(54) Title: AUSTENITIC STAINLESS STEEL HAVING IMPROVED HYDROGEN EMBRITTLMENT RESISTANCE, AND HIGH-PRESSURE HYDROGEN GAS CONTAINER COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 내수소취성이 개선된 오스테나이트계 스테인리스강 및 이를 포함하는 고압 수소 가스용 용기



AA ... Example  
BB ... Comparative example

(57) Abstract: Disclosed are an austenitic stainless steel having improved hydrogen embrittlement resistance, and a high-pressure hydrogen gas container. The austenitic stainless steel according to one embodiment of the present invention comprises by wt%: 0.1% or less (excluding 0) of C; 1.0% or less (excluding 0) of Si; 2.0% to 7.0% of Mn; 15% to 25% of Cr; 7% to less than 10% of Ni; 0.4% or less (excluding 0) of N, and the balance of Fe and other inevitable impurities, wherein the stacking fault energy (SFE) defined by the following formula (1) is 40-70 mJ/m<sup>2</sup>. SFE = 4Ni+0.6Cr+7.7Mn-44.7Si+1.2 --- formula (1)

(57) 요약서: 내수소취성이 개선된 오스테나이트계 스테인리스강 및 고압 수소 가스용 용기가 개시된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 오스테나이트계 스테인리스강은, 중량%로 C: 0.1% 이하(0 제외), Si: 1.0% 이하(0 제외), Mn: 2.0 내지 7.0% 이하, Cr: 15 내지 25%, Ni: 7 내지 10% 미만, N: 0.4% 이하(0 제외), 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하며, 하기 식 (1)로 정의되는 SFE(적층결함에너지)가 40 내지 70mJ/m<sup>2</sup>이다. SFE = 4Ni+0.6Cr+7.7Mn-44.7Si+1.2 --- 식 (1)

WO 2018/088652 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 내수소취성이 개선된 오스테나이트계 스테인리스강 및 이를 포함하는 고압 수소 가스용 용기

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 오스테나이트계 스테인리스강 및 이를 포함하는 고압 수소 가스용 용기에 관한 것으로, 보다 상세하게는 내수소취성이 개선된 오스테나이트계 스테인리스강 및 이를 포함하는 고압 수소 가스용 용기에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 수소를 연료로 사용하는 연료전지 자동차의 개발 및 보급이 확대됨에 따라 수소를 저장하는 용기 및 부품의 개발이 필요하게 되었다. 수소 저장 용기는 연료전지 자동차나 연료전지 자동차의 연료를 취급하는 수소 충전소에도 필요하며, 저장 탱크, 밸브, 배관 등의 여러 부품으로 이루어져 있다. 연료전지 및 다양한 용도를 위한 고압의 수소를 저장하기 위해서는 높은 기계적 강도, 내수소취성 및 내식성 등이 요구되고 있다.
- [3] 현재 수소 가스 환경하에서 일반적으로 사용되는 소재는 오스테나이트계 스테인리스강인 316L이다. 일반적인 연료전지 환경인 35MPa의 수소 가스압에서 316L은 양호한 내수소취성과 내식성을 나타내며 널리 사용되고 있지만 연료전지 자동차의 항속거리를 증가시키기 위해 수소 가스압을 35MPa에서 70MPa로 고압화한 환경에서는 316L의 사용에 문제가 발생할 수 있다. 따라서 70MPa 이상의 고압의 수소가스환경 하에서 사용할 수 있는 다양한 소재에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.
- [4] 개발 방향으로 고압의 수소가스에 견디기 위해 일반적인 316L 소재에 비해 강도를 높이는 방법이 있으며, 대표적으로 냉간가공에 의한 강도 향상 방법이 있으며, 또 다른 방법으로는 석출물에 의한 석출 강화를 이용한 고강도 스테인리스강이 제안되고 있다. 이러한 방법은 냉간 가공이나 석출물 생성을 위한 추가 비용 상승의 문제와 냉간가공, 석출물에 의한 수소 취화 가능성 때문에 적용에 제약이 있다.
- [5] 특허문헌 1에서는 냉간가공에 의한 강도 향상뿐만 아니라 내수소취성을 향상시키기 위해 집합조직을 제어하고 있다. 이 방법은 강의 제조 프로세스 상 적용이 어려우며 공정의 추가로 인한 비용상승의 문제점이 있다.
- [6] 오스테나이트계의 316L 이외의 스테인리스강 소재로서 고강도의 페라이트계 또는 마르텐사이트계가 제안되었으나 오스테나이트계에 비해 수소의 확산 속도가 빨라 내수소취성이 쉽게 발생하여 적용하기가 어렵다. 일반적으로 오스테나이트계 스테인리스강이라도 변형 중 오스테나이트에서 마르텐사이트로의 변태( $\gamma \rightarrow \alpha'$ )가 일어나는 경우 내수소취성에 매우 취약하게 된다. 따라서 오스테나이트의 상 안정도가 수소취성에는 매우 중요한 요소 중에

하나이다. 오스테나이트 상 안정도에 가장 큰 영향을 미치는 원소는 Ni이며 이 원소는 강의 가격적인 경제성에도 큰 영향을 미친다.

[7] 특허문헌 2에서는 Ni의 저감을 위해 Mn을 6% 이상, 더 바람직하게는 8% 이상 첨가하여 오스테나이트 안정화도를 나타내는 Md30을 조절하여 저온의 환경에서 내수소취성을 향상시키고 있다. 그러나 Ni의 과도한 저감으로 많은 함량의 Mn과 Cu의 첨가가 필요하게 되었으며, MnS 생성으로 인한 내식성 및 기계적 성질 저하의 가능성이 있다.

[8] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허공보 제10-2006-0018250호 (2006.02.28 공개)

[9] (특허문헌 2) 대한민국 공개특허공보 제10-2011-0004491호 (2011.01.13 공개)

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[10] 본 발명의 실시예들은 고압 수소 가스 환경하에서 오스테나이트 안정화도를 증가시켜 변형유기 마르텐사이트 생성이 억제된 오스테나이트계 스테인리스강을 고압 수소 가스용 용기의 용기 본체 또는 라이너에 적용하여 내수소취성이 개선된 고압 수소 가스용 용기를 제공하고자 한다.

### 과제 해결 수단

[11] 본 발명의 일 실시예에 따른 내수소취성이 개선된 오스테나이트계 스테인리스강은, 중량%로 C: 0.1% 이하(0 제외), Si: 1.0% 이하(0 제외), Mn: 2.0 내지 7.0% 이하, Cr: 15 내지 25%, Ni: 7 내지 10% 미만, N: 0.4% 이하(0 제외), 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하며, 하기 식 (1)로 정의되는 SFE(적층결합에너지)가 40 내지 70mJ/m<sup>2</sup>이다.

[12]  $SFE = 4Ni + 0.6Cr + 7.7Mn - 44.7Si + 1.2$  --- 식 (1)

[13] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 Mo: 3.0% 이하를 더 포함할 수 있다.

[14] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 하기 식 (2)로 정의되는 Ni<sub>eq</sub>가 27 이상일 수 있다.

[15]  $Ni_{eq} = Ni + 0.65Cr + 0.98Mo + 1.05Mn + 0.35Si + 12.6C + 33.6N$  --- 식 (2)

[16] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 하기 식 (3)으로 정의되는 RRA가 0.8 이상일 수 있다.

[17]  $RRA = RA_{H_2} / RA_{AIR}$  --- 식 (3)

[18] 여기서, RA<sub>H<sub>2</sub></sub>는 수소 분위기 중 인장 시험시 단면 수축률(Reduction of Area)이며, RA<sub>AIR</sub>는 대기 중 인장 시험시 단면 수축률이다.

[19] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 Nb: 0.5% 이하를 더 포함할 수 있다.

[20] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 840MPa 이상의 인장강도를 가질 수 있다.

[21] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 오스테나이트계 스테인리스강의

변형유기 마르텐사이트 분율이 1.0% 이하일 수 있다.

- [22] 본 발명의 일 실시예에 따른 내수소취성이 개선된 고압 수소 가스용 용기는, 용기 본체 및 상기 용기 본체 내부의 라이너를 포함하며, 상기 용기 본체 및 상기 라이너로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이 중량%로 C: 0.1% 이하(0 제외), Si: 1.0% 이하(0 제외), Mn: 2.0 내지 7.0% 이하, Cr: 15 내지 25%, Ni: 7 내지 10% 미만, N: 0.4% 이하(0 제외), 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하며, 하기 식 (1)로 정의되는 SFE(적층결함에너지)가 40 내지 70mJ/m<sup>2</sup>인 오스테나이트계 스테인리스강을 포함한다.

- [23]  $SFE = 4Ni + 0.6Cr + 7.7Mn - 44.7Si + 1.2$  --- 식 (1)

- [24] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 수소 가스 압력이 70MPa 이상일 수 있다.

### 발명의 효과

- [25] 본 발명의 실시예에 따르면, 고압 수소 가스용 용기의 용기 본체 또는 라이너에 적용되는 오스테나이트계 스테인리스강의 SFE(적층결함에너지)를 40 내지 70mJ/m<sup>2</sup>의 범위를 가지도록 Ni 함량을 조절하여, 기존의 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 우수한 내수소취성을 확보할 수 있으며, SFE의 범위를 최적화하여 Ni 함량을 저감함에 따라 고압 수소 가스용 용기의 제조 비용을 절감할 수 있다.

- [26] 또한, 오스테나이트계 스테인리스강의 조성 중 Ni, Mn, N의 함량을 조절하여 Ni<sub>eq</sub>를 증가시켜 오스테나이트를 안정화하여 수소 취성의 원인으로 작용하는 변형유기 마르텐사이트 생성을 억제할 수 있다.

- [27] 또한, 오스테나이트계 스테인리스강에 추가적으로 Nb를 0.5중량% 이하로 첨가함에 따른 결정립 미세화를 통해 840MPa 이상의 높은 인장강도도 확보할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [28] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따른 SFE와 Ni<sub>eq</sub>의 상관관계를 도시한 그래프이다.

- [29] 도 2는 본 발명의 실시예들에 따른 SFE와 RRA의 상관관계를 도시한 그래프이다.

- [30] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 열연판을 투과전자현미경(TEM)으로 미세조직을 촬영한 사진이다.

- [31] 도 4는 본 발명의 비교예에 따른 열연판을 투과전자현미경(TEM)으로 미세조직을 촬영한 사진이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 본 발명의 일 실시예에 따른 내수소취성이 개선된 오스테나이트계 스테인리스강은, 중량%로 C: 0.1% 이하(0 제외), Si: 1.0% 이하(0 제외), Mn: 2.0 내지 7.0% 이하, Cr: 15 내지 25%, Ni: 7 내지 10% 미만, N: 0.4% 이하(0 제외), 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하며, 하기 식 (1)로 정의되는

SFE(적층결합에너지)가 40 내지 70mJ/m<sup>2</sup>이다.

[33] SFE = 4Ni+0.6Cr+7.7Mn-44.7Si+1.2 --- 식 (1)

### 발명의 실시를 위한 형태

[34] 이하에서는 본 발명의 실시예를 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

이하의 실시예는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상을 충분히 전달하기 위해 제시하는 것이다. 본 발명은 여기서 제시한 실시예만으로 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 도면은 본 발명을 명확히 하기 위해 설명과 관계없는 부분의 도시를 생략하고, 이해를 돕기 위해 구성요소의 크기를 다소 과장하여 표현할 수 있다.

[35] 본 발명의 일 실시예에 따른 내수소취성이 개선된 고압 수소 가스용 용기는, 용기 본체 및 상기 용기 본체 내부의 라이너를 포함한다.

[36] 예를 들어, 상기 고압 수소 가스용 용기 내부의 수소 가스 압력이 70MPa 이상일 수 있다.

[37] 상기 용기 본체 및 상기 라이너로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이 중량%로 C: 0.1% 이하(0 제외), Si: 1.0% 이하(0 제외), Mn: 2.0 내지 7.0% 이하, Cr: 15 내지 25%, Ni: 7 내지 10% 미만, N: 0.4% 이하(0 제외), 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 오스테나이트계 스테인리스강을 포함한다.

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

[39] C: 0.1% 이하(0 제외)

[40] C는 오스테나이트의 안정화나  $\delta$ -페라이트의 억제와 고용강화에 의한 강도 증가에 유효한 원소이나, 함량이 과다 시 탄화물 형성 원소(Cr, Ti, Nb 등)와 쉽게 결합하여 모재의 내식성, 연성 및 인성을 감소시키기 때문에 C 함량을 0.1% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[41] Si: 1.0% 이하(0 제외)

[42] Si은 고용강화에 유효한 원소이나, 함량이 과다 시 시그마상 등의 금속간 화합물을 형성하여 모재의 연성 및 인성을 감소시키기 때문에 Si 함량을 1.0% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[43] Mn: 2.0 내지 7.0% 이하

[44] Mn은 N와 마찬가지로 오스테나이트 안정화 원소로서 변형유기 마르텐사이트의 생성을 억제하며, 고가의 Ni을 대체할 수 있는 원소이다. 과다하게 첨가될 경우 MnS를 형성하여 모재의 부식을 유발 할 수 있기 때문에 Mn 함량을 2.0 내지 7.0%로 제한하는 것이 바람직하다.

[45] Cr: 15 내지 25%

[46] Cr은 스테인리스강에서 내식성 향상을 위해 반드시 첨가되어야 하는 합금 원소로서, 내식성 확보를 위해서는 15% 이상의 첨가가 필요하고, 과다하게

첨가될 경우 페라이트 생성원소이므로 과도한  $\delta$ -페라이트가 잔존하여 열간가공성을 저하 시키며, 오스테나이트가 불안정해지므로 25%를 상한으로 제한하는 것이 바람직하다.

[47] Ni: 7 내지 10% 미만

[48] Ni은 Mn 및 N과 함께 오스테나이트 안정화 원소로, 원가절감을 위하여 가격이 비싼 Ni을 대신하여 Mn과 N의 첨가 할 수 있으나, 과도한 Ni 함량 감소는 Mn, N 함량의 과다로 오히려 내식성 및 열간가공성 감소 또는 Cr 함량 감소로 인해 내식성 확보가 곤란하며, 본 발명이 목표로 하는 내수소취성을 확보하기 위해서는 Ni 하한을 7%로 한다. 또한, 과다하게 첨가될 경우 SFE의 큰 상승을 야기시켜 플래너(planar) 전위의 높은 증식으로 고밀도 이탈벽(High Density Dislocation Wall, HDDW)이 생성되며, HDDW는 강 중 수소에 의한 국부적 소성(Local Plasticity) 영역으로 수소취성의 개시점으로 작용해 내수소취성을 감소시킬 수 있다. 따라서 Ni의 과다 첨가는 재료비용의 상승뿐만 아니라 내수소취성에도 이로운 효과가 없기 때문에 10% 미만으로 제한하는 것이 바람직하다.

[49] N: 0.4% 이하(0 제외)

[50] N은 오스테나이트 안정화 원소로 고용강화 및 석출강화를 통해 강도 증가에 유효한 원소이나, 과다하게 첨가되는 경우 열간가공성을 감소시키므로 N의 함량을 0.4% 이하로 제한한다.

[51] S: 0.003% 이하(0 제외)

[52] S는 미량의 불순물원소로서 결정입계에 편석되어 열간압연시 가공크랙을 일으키는 주원소이기 때문에 가능한 낮은 함량인 0.003%이하로 제한한다.

[53] 예를 들어, 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 Mo: 3.0% 이하를 더 포함할 수 있다.

[54] Mo는 스테인리스강에서 내식성 향상에 유효한 원소이며, 본 발명에서 정의하는 변형유기 마르텐사이트 생성 방지를 위한 오스테나이트 안정화도를 증가시킬 수 있는 원소이나 과다하게 첨가되는 경우 재료비용이 현저하게 상승하기 때문에 Mo 함량을 3.0% 이하로 제한한다.

[55] 예를 들어, 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 Nb: 0.5% 이하를 더 포함할 수 있다.

[56] Nb는 결정립 미세화를 통해 강도를 향상시키는데 유효한 원소로서, 오스테나이트계 스테인리스강에 추가적으로 Nb를 첨가함에 따른 결정립 미세화를 통해 840MPa 이상의 높은 인장강도도 확보할 수 있다. 다만, Nb의 함량이 과다할 경우 열간가공성을 감소시키거나 과다한 석출물로 인해 내식성을 감소시키기 때문에 Nb의 함량은 0.5% 이하로 제한한다.

[57] 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 하기 식 (1)로 정의되는 SFE(적층결함에너지)가 40 내지 70mJ/m<sup>2</sup> 이다.

[58]  $SFE = 4Ni + 0.6Cr + 7.7Mn - 44.7Si + 1.2 \dots$  식 (1)

- [59] SFE가 40 내지 70mJ/m<sup>2</sup>의 범위를 가지면 변형 중 변형유기 마르텐사이트 변태가 발생하지 않고 쌍정(Twin)이 발달하여 강도와 내수소취성을 동시에 향상시킬 수 있으며, 또한 Nb 첨가로 결정립 미세화를 통해 인장강도 향상시킬 수 있다. SFE가 40mJ/m<sup>2</sup> 미만에서는 수소 환경 중 변형으로 인한 변형유기 마르텐사이트 변태가 발생하여 수소취성에 취약하며, 70mJ/m<sup>2</sup> 초과인 높은 SFE를 가지는 강종은 오스테나이트 안정화도가 높아 변형유기 마르텐사이트 변태는 발생하지 않지만 플래너(planar) 전위의 높은 증식으로 HDDW이 생성되며, HDDW는 강 중 수소에 의한 국부적 소성(Local Plasticity) 영역으로 수소취성의 개시점으로 작용해 내수소취성을 감소시킬 수 있다.
- [60] 예를 들어, 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 하기 식 (2)로 정의되는  $Ni_{eq}$ 가 27 이상일 수 있다.
- [61]  $Ni_{eq} = Ni + 0.65Cr + 0.98Mo + 1.05Mn + 0.35Si + 12.6C + 33.6N$  --- 식 (2)
- [62] 즉, 오스테나이트계 스테인리스강의 조성 중 Ni, Mn, N의 함량을 조절하여  $Ni_{eq}$ 를 증가시켜 오스테나이트를 안정화하여 수소 취성의 원인으로 작용하는 변형유기 마르텐사이트 생성을 억제할 수 있다.
- [63] 따라서, 상기 오스테나이트계 스테인리스강의  $Ni_{eq}$ 를 27 이상으로 제어하는 경우, 오스테나이트가 안정화도가 높아 변형유기 마르텐사이트 분율이 1.0% 이하로서 변형에 의한 마르텐사이트 변태발생으로 인한 수소취성을 억제할 수 있다.
- [64] 예를 들어, 상기 오스테나이트계 스테인리스강의 변형유기 마르텐사이트 분율이 1.0% 이하일 수 있다.
- [65] 예를 들어, 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 하기 식 (3)으로 정의되는 RRA가 0.8 이상일 수 있다.
- [66]  $RRA = RA_{H_2} / RA_{AIR}$  --- 식 (3)
- [67] 여기서,  $RA_{H_2}$ 는 수소 분위기 중 인장 시험시 단면 수축률(Reduction of Area)이며,  $RA_{AIR}$ 는 대기 중 인장 시험시 단면 수축률이다. RRA는 수소 분위기 중 인장 시험시 단면 수축률을 대기 중 인장 시험시 단면 수축률로 나눈 값이다.
- [68] 수소취성을 판단하기 위한 RRA는 그 값이 클수록 수소 가스에 의한 연성의 저하 및 취성 발생이 경미함을 나타내며 우수한 내수소취성을 의미한다. RRA가 0.8 이상이면 고압의 수소환경에서 연성의 저하 및 취성 발생이 경미하여 내수소취성이 우수한 것으로 판단할 수 있다.
- [69] 예를 들어, 상기 Nb가 0.5% 이하로 첨가된 오스테나이트계 스테인리스강은 840MPa 이상의 인장강도를 가질 수 있다.
- [70] 본 발명의 일 실시예에 따른 고압 수소 가스용 용기에 포함되는, 오스테나이트계 스테인리스강은 상기의 조성을 가지는 슬라브를 열간 압연하고, 900 내지 1,200°C의 온도에서 소둔 처리하여 제조한다.
- [71] 열간 압연 이후 소둔 처리하는 과정에 있어서, 소둔 온도는 잔류 응력 해소와 미세조직에 크게 영향을 미친다.

- [72] 소둔 온도는 900 내지 1,200°C이다. 소둔 온도가 900°C 미만인 경우, 조대한 탄화물이 생성되어 조직이 불균일해지거나 입계 주위에  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  석출물이 형성되어 입계부식이 발생할 수 있으며, 소둔 온도가 1,200°C 초과인 경우, 결정립이 극단적으로 조대화 될 수 있기 때문에 소둔 온도를 900 내지 1,200°C로 제한하는 것이 바람직하다.
- [73]
- [74] 이하, 실시예들을 통하여 본 발명에 대하여 보다 상세하게 설명한다.
- [75] 실시예 및 비교예
- [76] 하기 표 1의 실시예 1 내지 11, 그리고 비교예 1 내지 4에 따른 각 조성 성분을 포함하는 잉곳(Ingot)을 주조하여 열간 압연을 수행한 후, 1,100°C의 온도에서 소둔 처리한 후, 산세를 수행하여 15mm 두께의 열연판을 제조하였다.

[77] [표1]

(중량%)	C	Si	Mn	Cr	Ni	N	Mo	Nb
실시예 1	0.03	0.51	5.1	20.2	7.0	0.31	2.0	-
실시예 2	0.02	0.52	5.2	19.4	9.5	0.29	2.0	-
실시예 3	0.03	0.48	2.5	18.7	8.5	0.31	2.0	-
실시예 4	0.1	0.51	5.0	19.8	8.1	0.32	2.0	-
실시예 5	0.02	0.48	5.1	16.4	9.0	0.30	2.0	-
실시예 6	0.02	0.50	4.3	18.3	7.2	0.11	-	-
실시예 7	0.02	0.48	5.8	20.2	8.1	0.31	1.5	-
실시예 8	0.03	0.52	5.2	18.9	8.3	0.28	2.7	-
실시예 9	0.02	0.52	3.1	22.2	9.6	0.16	-	-
실시예 10	0.02	0.52	5.0	19.8	9.8	0.32	-	-
실시예 11	0.02	0.52	4.9	19.7	9.8	0.31	1.9	0.2
비교예 1	0.05	0.40	1.1	18.3	8.1	0.04	-	-
비교예 2	0.02	0.48	1.0	16.7	10.1	2.1	0.04	-
비교예 3	0.04	0.52	4.7	21.9	13.2	2.0	0.33	-
비교예 4	0.02	0.52	5.1	19.9	11.5	2.0	0.29	-

[78] 이에 따라, 제조된 상기 실시예 1 내지 11 그리고 비교예 1 내지 4의 열연판들

각각의 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[79] [표2]

	TS(MPa)	RRA	Ni <sub>eq</sub>	SFE(mJ/m <sup>2</sup> )	변형유기 마르텐사이트분율 (%)
실시예 1	753	0.88	38.4	57.8	0.3
실시예 2	711	0.97	39.7	67.6	< 0.1
실시예 3	715	0.88	36.2	44.2	0.5
실시예 4	775	0.98	40.5	61.2	< 0.1
실시예 5	726	0.90	37.5	64.9	0.3
실시예 6	713	0.83	27.7	51.7	0.6
실시예 7	748	1.01	39.6	68.9	< 0.1
실시예 8	715	0.94	38.7	62.5	< 0.1
실시예 9	712	0.87	33.1	53.5	0.4
실시예 10	718	0.95	39.2	67.5	< 0.1
실시예 11	845	0.99	40.4	66.7	< 0.1
비교예 1	833	0.32	23.3	35.2	18.6
비교예 2	587	0.48	25.8	37.9	9.3
비교예 3	819	0.85	46.0	80.1	< 0.1
비교예 4	701	0.89	41.7	75.2	< 0.1

[80] 각종 합금 원소의 첨가량이 변화된 상기 실시예 1 내지 11 그리고 비교예 1 내지 4의 열연판들을 대상으로 하여, 인장 시험은 표점부 직경이 6mm인 환봉 인장 시험편을 채취하여, 상온 대기 중 또는 상온의 70MPa의 고압 수소 가스 중에서 변형 속도 1.25 x 10<sup>-3</sup>/s로 인장 시험을 실시하여 인장강도(TS) 및 내수소취성을 의미하는 RRA를 측정하였다. 수소취성 판단 특성 중의 하나인 수소 가스 중의 인장 시험 후 생성된 변형유기 마르텐사이트 분율은 페라이트 스크로프를 사용하여 상온에서 측정하였다.

[81] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따른 SFE와 Ni<sub>eq</sub>의 상관관계를 도시한 그래프이다. 도 2는 본 발명의 실시예들에 따른 SFE와 RRA의 상관관계를 도시한 그래프이다.

[82] 도 1 및 도 2와 표 1 및 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 10의 경우, Ni, N, Mn, C, Mo, Cr의 함량을 조절하여 변형유기 마르텐사이트 분율이 1.0% 이하로서 안정한 오스테나이트 조직을 확보할 수 있었으며, 이로 인해 RRA가 0.8 이상의

- 우수한 내수소취성을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.
- [83] 도 1 및 도 2를 참조하면, Ni 함량이 10% 이상이 되면 높은 SFE로 인해 추가되는 Ni 함량에 비해 RRA가 오히려 감소하며 이는 재료비용의 상승뿐만 아니라 내수소취성에도 이로운 효과가 없는 것으로 나타났다.
- [84] 비교예 1, 2의 경우,  $Ni_{eq}$ 가 27보다 낮은 값을 나타내었으며, 이는 변형 중 마르텐사이트 변태가 쉽게 발생하여 고압의 수소 가스에 의한 취성이 나타날 수 있다. 또한 SFE도  $40\text{mJ/m}^2$  미만으로 낮은 값을 나타내었으며 이는 변형 중 변형유기 마르텐사이트 변태가 발생함을 의미한다. 실제 변형유기 마르텐사이트 분율이 매우 높게 측정되었으므로 이로 인해 내수소취성이 증가하여 RRA가 0.8 이하의 낮은 값을 나타내었다.
- [85] 비교예 3, 4의 경우,  $Ni_{eq}$ 는 41 이상으로 매우 높은 값을 나타내며 이는 매우 안정한 오스테나이트를 가졌음을 의미한다. 높은  $Ni_{eq}$  값임에도 불구하고 RRA를 보면 0.9에도 미치지 못하는 값을 나타내며 41 미만의  $Ni_{eq}$ 를 가지는 실시예 1 내지 11보다도 오히려 더 낮은 RRA를 나타낸다.
- [86] 이는 SFE로 설명이 가능하며, SFE가 40 내지  $70\text{mJ/m}^2$ 의 범위를 가지면 변형 중 변형유기 마르텐사이트 변태가 발생하지 않고 쌍정(Twin)이 발달하여 강도와 내수소취성을 동시에 향상시킬 수 있으며  $70\text{mJ/m}^2$  초과인 높은 SFE를 가지는 강종은 오스테나이트 안정화도가 높아 변형유기 마르텐사이트 변태는 발생하지 않지만 planar 전위의 높은 증식으로 HDDW(High Density Dislocation Wall)이 생성되며, HDDW는 강 중 수소에 의한 국부적 소성(Local Plasticity) 영역으로 수소취성의 개시점으로 작용해 내수소취성을 감소시킬 수 있다.
- [87] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 열연판을 투과전자현미경(TEM)으로 미세조직을 촬영한 사진이다. 도 4는 본 발명의 비교예에 따른 열연판을 투과전자현미경(TEM)으로 미세조직을 촬영한 사진이다.
- [88] 도 3 및 도 4를 참조하면, 도 3은 상기 실시예 1 열연판의 TEM 미세조직 관찰 사진이며, 도 4는 상기 비교예 4 열연판의 TEM 미세조직 관찰 사진이다.
- [89] 실시예 1은 SFE가  $57.8\text{mJ/m}^2$ 로 40 내지  $70\text{mJ/m}^2$ 의 범위 내에 해당되어 변형 중 쌍정(Twin)이 발생되었으며, 비교예 4는 SFE가  $75.2\text{mJ/m}^2$ 로 40 내지  $70\text{mJ/m}^2$ 의 범위를 벗어나 변형 중 쌍정이 아닌 HDDW가 발생하였음을 알 수 있다.
- [90] 실시예 11의 결과로부터, Nb을 첨가한 경우 결정립 미세화가 발생하여 인장강도가  $840\text{MPa}$  이상의 높은 값을 나타냄을 알 수 있다.
- [91] 실시예 6의 결과로부터, 오스테나이트 안정화 원소를 조절하여 본 발명에서 요구하는  $Ni_{eq}$  27 이상으로 고압의 수소가스 환경 하에서도 1% 이하의 낮은 변형유기 마르텐사이트 분율을 얻을 수 있었으며 RRA가 0.8 이상으로 우수한 내수소취성을 얻을 수 있는 것을 알 수 있었다.
- [92] 상술한 바에 있어서, 본 발명의 예시적인 실시예들을 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않으며 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 다음에 기재하는 특허청구범위의 개념과 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한

변경 및 변형이 가능함을 이해할 수 있을 것이다.

### 산업상 이용가능성

[93] 본 발명의 실시예들에 따른 내수소취성이 개선된 오스테나이트계 스테인리스강은 고압 수소 가스용 용기 등에 적용 가능하다.

[94]

## 청구범위

- [청구항 1] 중량%로 C: 0.1% 이하(0 제외), Si: 1.0% 이하(0 제외), Mn: 2.0 내지 7.0% 이하, Cr: 15 내지 25%, Ni: 7 내지 10% 미만, N: 0.4% 이하(0 제외), 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하며, 하기 식 (1)로 정의되는 SFE(적층결합에너지)가 40 내지 70mJ/m<sup>2</sup>인 내수소취성이 개선된 오스테나이트계 스테인리스강.  

$$SFE = 4Ni + 0.6Cr + 7.7Mn - 44.7Si + 1.2 \dots \text{식 (1)}$$
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 Mo: 3.0% 이하를 더 포함하는 내수소취성이 개선된 오스테나이트계 스테인리스강.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,  
 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 하기 식 (2)로 정의되는 Ni<sub>eq</sub>가 27 이상인 오스테나이트계 스테인리스강을 포함하는 내수소취성이 개선된 오스테나이트계 스테인리스강.  

$$Ni_{eq} = Ni + 0.65Cr + 0.98Mo + 1.05Mn + 0.35Si + 12.6C + 33.6N \dots \text{식 (2)}$$
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 하기 식 (3)으로 정의되는 RRA가 0.8 이상인 내수소취성이 개선된 오스테나이트계 스테인리스강.  

$$RRA = RA_{H_2} / RA_{AIR} \dots \text{식 (3)}$$
 여기서, RA<sub>H<sub>2</sub></sub>는 수소 분위기 중 인장 시험시 단면 수축률(Reduction of Area)이며, RA<sub>AIR</sub>는 대기 중 인장 시험시 단면 수축률이다.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 Nb: 0.5% 이하를 더 포함하는 내수소취성이 개선된 오스테나이트계 스테인리스강.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,  
 상기 오스테나이트계 스테인리스강은 840MPa 이상의 인장강도를 가지는 내수소취성이 개선된 오스테나이트계 스테인리스강.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
 상기 오스테나이트계 스테인리스강의 변형유기 마르텐사이트 분율이 1.0% 이하인 내수소취성이 개선된 오스테나이트계 스테인리스강.
- [청구항 8] 용기 본체 및 상기 용기 본체 내부의 라이너를 포함하는 고압 수소 가스용 용기에 있어서,  
 상기 용기 본체 및 상기 라이너로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이 중량%로 C: 0.1% 이하(0 제외), Si: 1.0% 이하(0 제외), Mn: 2.0 내지 7.0% 이하, Cr: 15 내지 25%, Ni: 7 내지 10% 미만, N: 0.4% 이하(0 제외), 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하며, 하기 식 (1)로 정의되는 SFE(적층결합에너지)가 40 내지 70mJ/m<sup>2</sup>인 오스테나이트계

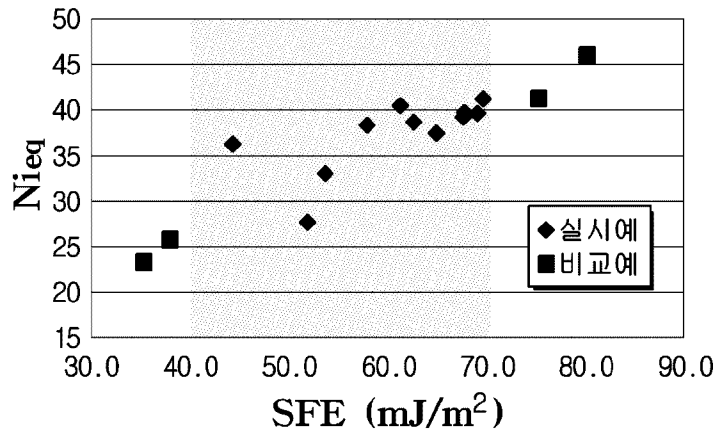
스테인리스강을 포함하는 내수소취성이 개선된 고압 수소 가스용 용기.  
SFE = 4Ni+0.6Cr+7.7Mn-44.7Si+1.2 --- 식 (1)

[청구항 9]

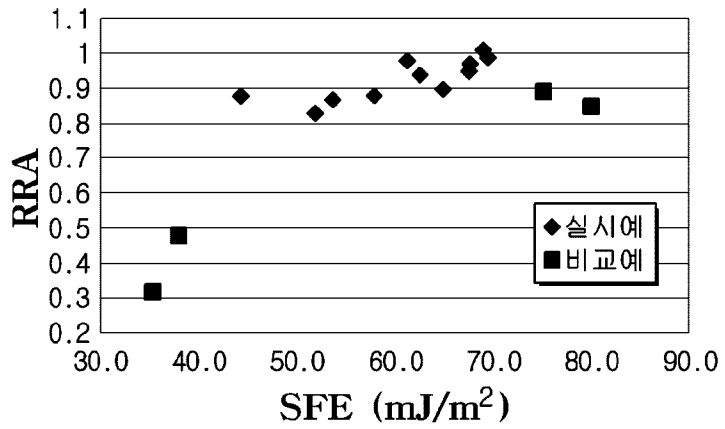
제8항에 있어서,

수소 가스 압력이 70MPa 이상인 내수소취성이 개선된 고압 수소 가스용 용기.

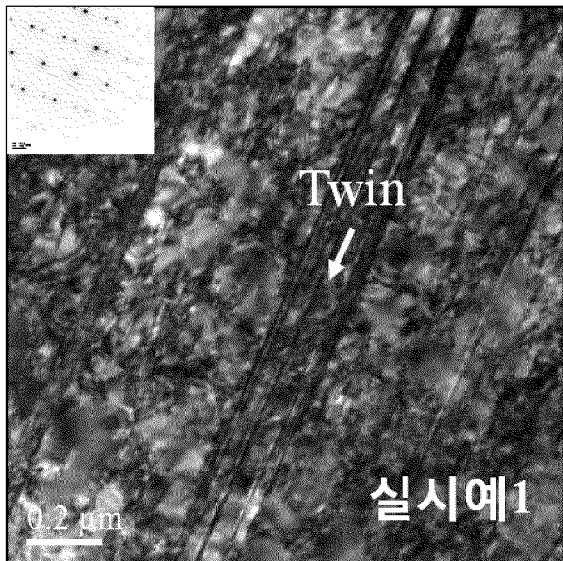
[도1]



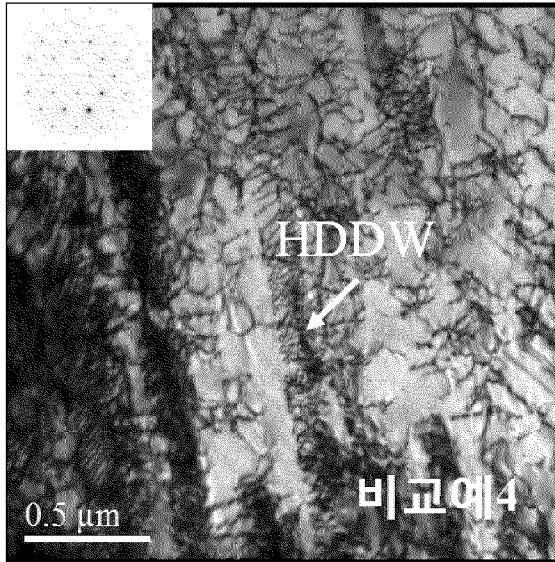
[도2]



[도3]



[도4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2017/004991**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C22C 38/58(2006.01)i, C22C 38/02(2006.01)i, C22C 38/00(2006.01)i, C22C 38/44(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 38/58; C21D 9/46; C22C 38/00; C22C 38/60; B23K 9/23; B23K 35/30; C22C 38/02; 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) &amp; Keywords: stainless, austenite, hydrogen, organic, martensite, nickel, chrome, manganese, silicon, carbon, nitrogen

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-121190 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 03 June 2010 See paragraphs [0036], [0039] and claims 1, 2.	1-9
A	JP 2016-166401 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL) 15 September 2016 See paragraphs [0063]-[0065] and claims 1, 4.	1-9
A	JP 07-144294 A (JAPAN STEEL WORKS LTD.) 06 June 1995 See paragraph [0009] and claims 1-3.	1-9
A	KR 10-2006-0018250 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 28 February 2006 See paragraph [0067] and claims 1-3.	1-9
A	KR 10-1289518 B1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 24 July 2013 See paragraph [0090] and claims 1-3.	1-9

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 AUGUST 2017 (10.08.2017)

Date of mailing of the international search report

**10 AUGUST 2017 (10.08.2017)**

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2017/004991**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2010-121190 A	03/06/2010	NONE	
JP 2016-166401 A	15/09/2016	NONE	
JP 07-144294 A	06/06/1995	EP 0658396 A1 JP 02893236 B2	21/06/1995 17/05/1999
KR 10-2006-0018250 A	28/02/2006	CA 2528743 A1 CA 2528743 C CN 1833043 A CN 1833043 B EP 1645649 A1 EP 1645649 B1 JP 04539559 B2 KR 10-0689783 B1 US 2006-0193743 A1 US 2011-0064649 A1 US 8696835 B2 WO 2004-111285 A1	23/12/2004 23/11/2010 13/09/2006 22/09/2010 12/04/2006 30/07/2014 08/09/2010 08/03/2007 31/08/2006 17/03/2011 15/04/2014 23/12/2004
KR 10-1289518 B1	24/07/2013	CN 102639742 A CN 102639742 B JP 05056985 B2 KR 10-2012-0083930 A US 2012-0237388 A1 WO 2011-062152 A1	15/08/2012 30/03/2016 24/10/2012 26/07/2012 20/09/2012 26/05/2011

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
C22C 38/58(2006.01)i, C22C 38/02(2006.01)i, C22C 38/00(2006.01)i, C22C 38/44(2006.01)i

**B. 조사된 분야**  
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
C22C 38/58; C21D 9/46; C22C 38/00; C22C 38/60; B23K 9/23; B23K 35/30; C22C 38/02; 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: 스테인리스, 오스테나이트, 수소, 유기, 마르텐사이트, 니켈, 크롬, 망간, 규소, 탄소, 질소

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2010-121190 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 2010.06.03 단락 [0036], [0039] 및 청구항 1, 2 참조.	1-9
A	JP 2016-166401 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL) 2016.09.15 단락 [0063]-[0065] 및 청구항 1, 4 참조.	1-9
A	JP 07-144294 A (JAPAN STEEL WORKS LTD.) 1995.06.06 단락 [0009] 및 청구항 1-3 참조.	1-9
A	KR 10-2006-0018250 A (수미도모 메탈 인터스트리즈, 리미티드) 2006.02.28 단락 [0067] 및 청구항 1-3 참조.	1-9
A	KR 10-1289518 B1 (신닛테츠스미킨 카부시키카이사) 2013.07.24 단락 [0090] 및 청구항 1-3 참조.	1-9

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 2017년 08월 10일 (10.08.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 08월 10일 (10.08.2017)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 배근태 전화번호 +82-42-481-3547
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2010-121190 A	2010/06/03	없음	
JP 2016-166401 A	2016/09/15	없음	
JP 07-144294 A	1995/06/06	EP 0658396 A1 JP 02893236 B2	1995/06/21 1999/05/17
KR 10-2006-0018250 A	2006/02/28	CA 2528743 A1 CA 2528743 C CN 1833043 A CN 1833043 B EP 1645649 A1 EP 1645649 B1 JP 04539559 B2 KR 10-0689783 B1 US 2006-0193743 A1 US 2011-0064649 A1 US 8696835 B2 WO 2004-111285 A1	2004/12/23 2010/11/23 2006/09/13 2010/09/22 2006/04/12 2014/07/30 2010/09/08 2007/03/08 2006/08/31 2011/03/17 2014/04/15 2004/12/23
KR 10-1289518 B1	2013/07/24	CN 102639742 A CN 102639742 B JP 05056985 B2 KR 10-2012-0083930 A US 2012-0237388 A1 WO 2011-062152 A1	2012/08/15 2016/03/30 2012/10/24 2012/07/26 2012/09/20 2011/05/26