(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2014-534345
(P2014-534345A)
(43)公表日　平成26年12月18日(2014.12.18)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C22C 38/00	***(2006.01)***	C22C 38/00	302H	4K037
C22C 38/38	***(2006.01)***	C22C 38/38		
C22C 38/58	***(2006.01)***	C22C 38/58		
C21D 9/46	*(2006.01)*	C21D 9/46	Z	

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 18 頁）

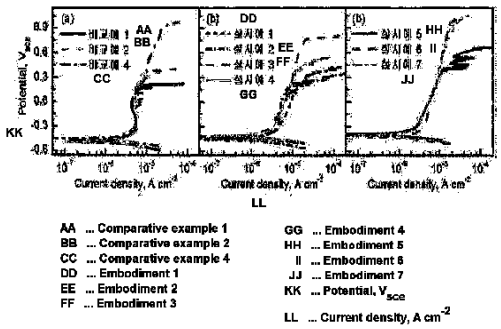
(21)出願番号　特願2014-537011 (P2014-537011)
(86)(22)出願日　平成25年1月25日 (2013.1.25)
(85)翻訳文提出日　平成26年4月21日 (2014.4.21)
(86)国際出願番号　PCT/KR2013/000619
(87)国際公開番号　WO2013/115524
(87)国際公開日　平成25年8月8日 (2013.8.8)
(31)優先権主張番号　10-2012-0009787
(32)優先日　平成24年1月31日 (2012.1.31)
(33)優先権主張国　韓国 (KR)
(31)優先権主張番号　10-2012-0009794
(32)優先日　平成24年1月31日 (2012.1.31)
(33)優先権主張国　韓国 (KR)

(71)出願人　594058838
コリア　インスティチュート　オブ　マシーナリー　アンド　マテリアルズ
大韓民国　ダエジェオン－シ，ユースン－ク，ジャン－ドン，１７１
(74)代理人　100105957
弁理士　恩田　誠
(74)代理人　100068755
弁理士　恩田　博宣
(74)代理人　100142907
弁理士　本田　淳
(72)発明者　ハ、ホン　ヨン
大韓民国　６３１－８５７　キョンサンナム－ド　チャンウォン－シ　サンナム－ドン　６６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】優れた耐孔食性を有する高機能性高窒素２相ステンレス鋼

(57)【要約】
本発明は、優れた耐孔食性を有する高機能性高窒素２相ステンレス鋼に関する。より詳細には、１６．５ないし１９．５重量%のクロム（Ｃｒ）と、２．５ないし３．５重量%のモリブデン（Ｍｏ）と、１．０ないし５．５重量%のタングステン（Ｗ）と、５．５ないし７．０重量%のマンガン（Ｍｎ）と、０．３５ないし０．４５重量%の窒素（Ｎ）と、残部である鉄（Ｆｅ）を含むフェライト－オーステナイト相からなる２相ステンレス鋼（duplex stainless steels）を提供する。本発明の耐孔食性が優れた高機能性高窒素２
相ステンレス鋼は、鋼材価格が不安定及び環境負担が重くなるニッケル（Ｎｉ）を排除または低減して、マンガン（Ｍｎ）と窒素（Ｎ）に代替することで鋼の経済性、価格安全性、及び環境親和性を向上させることができる。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
１６．５ないし１９．５重量％のクロム（Ｃｒ）と、２．５ないし３．５重量％のモリブデン（Ｍｏ）と、１．０ないし５．５重量％のタングステン（Ｗ）と、５．５ないし７．０重量％のマンガン（Ｍｎ）と、０．３５ないし０．４５重量％の窒素（Ｎ）と、残部である鉄（Ｆｅ）及び不純物として０．０３重量％以下の炭素（Ｃ）と、０．５重量％以下のシリコン（Ｓｉ）とを含有し、フェライト－オーステナイト相からなる、２相ステンレス鋼（duplex stainless steels）。
【請求項２】
前記２相ステンレス鋼が、０．０１ないし０．７重量％のニッケル（Ｎｉ）をさらに含有することを特徴とする、請求項１記載のフェライト－オーステナイト相からなる２相ステンレス鋼。
【請求項３】
前記２相ステンレス鋼が、ニッケルを含まないことを特徴とする、請求項１記載のフェライト－オーステナイト相からなる２相ステンレス鋼。
【請求項４】
前記２相ステンレス鋼が、１６．５ないし１９．５重量％のクロム（Ｃｒ）と、２．５ないし３．５重量％のモリブデン（Ｍｏ）と、１．０ないし５．５重量％のタングステン（Ｗ）と、５．５ないし７．０重量％のマンガン（Ｍｎ）と、０．３５ないし０．４５重量％の窒素（Ｎ）と、残部である鉄（Ｆｅ）及び不純物として０．０３重量％以下の炭素（Ｃ）と、０．５重量％以下のシリコン（Ｓｉ）とを含有する、請求項１記載のフェライト－オーステナイト相からなる２相ステンレス鋼（duplex stainless steels）。
【請求項５】
前記２相ステンレス鋼が、フェライト相の体積分率が４０ないし６０％であることを特徴とする、請求項１記載のフェライト－オーステナイト相からなる２相ステンレス鋼。
【請求項６】
前記２相ステンレス鋼が、８２０ＭＰａ以上の引張強度、及び２５％以上の延伸率値を示し、引張強度と延伸率の積が２４，０００ＭＰａ・％以上であることを特徴とする、請求項１記載のフェライト－オーステナイト相からなる２相ステンレス鋼。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、優れた耐孔食性を有する高機能性高窒素２相ステンレス鋼に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
ニッケル（Ｎｉ）依存型商用オーステナイトステンレス鋼は、汎耐食環境に適用したステンレス鋼でステンレス鋼使用量全体の６０％を占める市場占有率が最大の鋼種である。しかし、オーステナイト相安定元素として必須的なニッケル（Ｎｉ）は、高価であり価格が不安定な問題を有しているので、固定需要に対する安定的供給に難しさが発生している。それを解決するために、商用オーステナイトステンレス鋼をニッケル低含有（low Ni）またはニッケル無含有（Ni-free）ステンレス鋼に代替して経済性を確保しようとする研究が活発に進行されている。
【０００３】
２相ステンレス鋼（duplex stainless steel）は、フェライト相とオーステナイト相が約５０：５０の嵩比で微細に結合したステンレス鋼で、商用オーステナイト系ステンレス鋼に比べてニッケル（Ｎｉ）含量が低くて価格競争力が高く、合金組成及び微細組織の制御を通じて具現することができる性能範囲が非常に広いという長所があり、既存のニッケル（Ｎｉ）依存型ステンレス鋼の代替材に活用するための研究が進行中である。
【０００４】

また、２相ステンレス鋼でもニッケル（Ｎｉ）含量をさらに低めた低減型（lean）２相ステンレス鋼が研究・開発され、その中の一部の製品が商用化されて既存のオーステナイト系ステンレス鋼に代替して用いられている。低減型２相ステンレス鋼の種類としては、クロム（Ｃｒ）２３重量％及びニッケル（Ｎｉ）４重量％を含む２３０４級２相ステンレス鋼（ＵＮＳ　Ｓ３２３０４）と、ニッケル（Ｎｉ）含量を１重量％まで低めながらもＡＩＳＩ　３１６Ｌステンレス鋼と同等な耐蝕水準とＡＩＳＩ　３１６Ｌより優れた強度及び延伸率を具現したＬＤＸ２１０１（クロム（Ｃｒ）２１重量％、ニッケル（Ｎｉ）１重量％、ＵＮＳ　Ｓ３２１０１）が開発されたことがある。

【０００５】

しかし、２相ステンレス鋼は、窒素固溶度が０．０４重量％以下と低いフェライト相が嵩比で約５０％を占めるので、ステンレス鋼の窒素（Ｎ）含有量を高めることが容易ではない。したがって、２相ステンレス鋼の母材に固溶させた窒素はオーステナイト相に優先的に固溶して、オーステナイト相に過固溶した窒素（Ｎ）によってオーステナイト相とフェライト相の化学組成に差異が現れ、またクロム－窒素結合及び析出相形成によってステンレス鋼の機械的－化学的物性を低下させる問題が発生する。このような問題によって、窒素（Ｎ）を積極的に活用した高窒素２相ステンレス鋼の開発及び商用化が遅延していて、それに対する解決策が早急に準備されなければならない実情である。

【０００６】

そこで、本発明者らは、フェライト相とオーステナイト相の２相構造で構成されて物性具現範囲の拡張が可能な２相ステンレス鋼を対象に、マンガン（Ｍｎ）と窒素（Ｎ）を活用してオーステナイト相を安定化させることによって、ニッケル（Ｎｉ）使用量を低減するかまたはニッケル使用量を排除して、モリブデン（Ｍｏ）とタングステン（Ｗ）を活用して商用オーステナイトステンレス鋼及び商用２相ステンレス鋼水準以上の耐食性を示し、それぞれの合金元素を最適に組み合わせることによって、商用オーステナイトステンレス鋼及び２相ステンレス鋼に比べて非常に優れた機械的特性を示す低ニッケル－高窒素２相ステンレス鋼の組成を開発して本発明を完成した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明の目的は、優れた耐孔食性を有する高機能性高窒素２相ステンレス鋼を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

前記目的を達成するために、本発明は、１６．５ないし１９．５重量％のクロム（Ｃｒ）と、２．５ないし３．５重量％のモリブデン（Ｍｏ）と、１．０ないし５．５重量％のタングステン（Ｗ）と、５．５ないし７．０重量％のマンガン（Ｍｎ）と、０．３５ないし０．４５重量％の窒素（Ｎ）と、残部である鉄（Ｆｅ）及び不純物として０．０３重量％以下の炭素（Ｃ）と、０．５重量％以下のシリコン（Ｓｉ）を含むフェライト－オーステナイト相からなる２相ステンレス鋼（duplex stainless steels）を提供する。

【発明の効果】

【０００９】

本発明の耐孔食性が優れた高機能性高窒素２相ステンレス鋼は、マンガン（Ｍｎ）と窒素（Ｎ）を活用して鋼材価格の不安定要因及び環境負担を重くするニッケル（Ｎｉ）を排除するかまたは大部分代替することによって鋼の経済性、価格安定性、及び環境親和性を向上させることができる。

【００１０】

また、窒素（Ｎ）含量を０．３５ないし０．４５重量％の範囲に適切に調節することによって、既存高窒素ステンレス鋼に比べて、（１）製造時の窒素（Ｎ）加圧の負担が少なくて、（２）熱間圧延及び溶体化処理温度を１１００℃以下に下げることができ、製造工程でのエネルギー消耗を低減させることができ、（３）窒素（Ｎ）過固溶による析出物形

成が抑制されるので機械的特性と耐食性向上の効果を得ることができ、（４）窒素（Ｎ）の固溶度を高めるためのマンガン（Ｍｎ）の使用を減らすことができるので耐食性向上に効果的で、（５）フェライト－オーステナイト相間合金元素分配の差異が減少して、微細ガルバニック腐食による孔食成長が抑制されるので耐食性が追加で向上する効果を得ることができ、それと同時に（６）優れた強度と軟性の組み合わせを示す特性を得ることができる。

【００１１】

さらに、本発明の２相ステンレス鋼は、ニッケル（Ｎｉ）を０．７重量％以下で少量含むことで汎耐食環境用オーステナイトステンレス鋼に比べて鋼材の価格安全性が高いという長所がある。

【００１２】

本発明の２相ステンレス鋼は、汎耐食環境用オーステナイトステンレス鋼に比べて同等／優れた水準の耐食性を有しながらも商用オーステナイトステンレス鋼に比べて非常に優れた機械的特性を示すので、汎耐食環境用商用オーステナイトステンレス鋼用途を代替することができ、保存容器、輸送器機のフレーム部材、製紙産業、海洋、化学工程、精油、発電産業などの構造材、鋼管材料、生体適用分野などの高付加価値材料に用いることができる。また、本発明の２相ステンレス鋼は、チューブ、線材、ストリップ、棒材、シート材、またはバー形態の資材または高強度と高延伸特性が求められるその他資材に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】本発明の２相ステンレス鋼の微細組織及び結晶粒別結晶方位を観察した電子後方散乱回折（ＥＢＳＤ：electron backscattered diffraction）写真である。

【図２】本発明の２相ステンレス鋼の機械的特性（引張強度×延伸率）を商用オーステナイトステンレス鋼及び商用２相ステンレス鋼の機械的特性水準と比較して示したグラフである。

【図３】本発明の２相ステンレス鋼の孔食抵抗性水準を商用オーステナイトステンレス鋼及び商用２相ステンレス鋼と比較して示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

本発明は、１６．５ないし１９．５重量％のクロム（Ｃｒ）と、２．５ないし３．５重量％のモリブデン（Ｍｏ）と、１．０ないし５．５重量％のタングステン（Ｗ）と、５．５ないし７．０重量％のマンガン（Ｍｎ）と、０．３５ないし０．４５重量％の窒素（Ｎ）と、残部である鉄（Ｆｅ）及び不純物として０．０３重量％以下の炭素（Ｃ）と、０．５重量％以下のシリコン（Ｓｉ）を含有し、フェライト－オーステナイト相からなる２相ステンレス鋼（duplex stainless steels）を提供する。

【００１５】

ここで、本発明の前記２相ステンレス鋼は、０．０１ないし０．７重量％のニッケル（Ｎｉ）をさらに含有していてもよい。

前記２相ステンレス鋼は、０．０１ないし０．７重量％のニッケルをさらに含むことで、オーステナイト相を腐食しない（noble）ようにして、インゴット（ingot）の冷却時の窒素固溶量を高い水準に維持することができる。

【００１６】

また、本発明の前記２相ステンレス鋼は、ニッケルを含まないこともある。

さらに、前記２相ステンレス鋼は、１６．５ないし１９．５重量％のクロム（Ｃｒ）と、２．５ないし３．５重量％のモリブデン（Ｍｏ）と、１．０ないし５．５重量％のタングステン（Ｗ）と、５．５ないし７．０重量％のマンガン（Ｍｎ）と、０．３５ないし０．４５重量％の窒素（Ｎ）と、残部である鉄（Ｆｅ）及び不純物として０．０３重量％以下の炭素（Ｃ）と、０．５重量％以下のシリコン（Ｓｉ）を含有するものであってもよい。

【００１７】
本発明の前記２相ステンレス鋼は、材料価格の不安定要因を有し、環境及び人体に有害なニッケル（Ｎｉ）を代替するために、０．３５ないし０．４５重量％の含量で窒素を固溶し、かつ５．５重量％以上のマンガン（Ｍｎ）を添加することによって経済的にオーステナイト相を安定化した。
【００１８】
また、ニッケルの使用を低減して汎耐食環境用オーステナイトステンレス鋼に比べて鋼材の価格安定性を高め、環境負担を低減することができるようにした。
さらに、クロム（Ｃｒ）含量を１９．５重量％以下に低めて材料の単価をより低減（lean）させることができ、クロム（Ｃｒ）含量が高い場合に析出するシグマ（σ）相の形成を抑制してフェライト相を安定化させることができる。モリブデン（Ｍｏ）及びタングステン（Ｗ）は、フェライト相を安定化させるとともに優れた耐孔食性を付与することができる。特に、タングステン（Ｗ）はモリブデン（Ｍｏ）と類似にフェライト安定化及び耐孔食性向上特性を示すと同時に、機械的特性及び耐食性に有害なシグマ（σ）相の析出活性がモリブデン（Ｍｏ）に比べて低いので、モリブデン（Ｍｏ）の代替元素として用いることができる。
【００１９】
また、本発明の前記２相ステンレス鋼において、フェライト相の体積分率は４０ないし６０％に構成することが好ましい。前記フェライト相の体積分率が４０％未満の場合には強度及び応力腐食割れ（stress corrosion cracking,SCC）抵抗性が低下する問題があり、フェライト相の体積分率が６０％を超過する場合にはオーステナイト相の体積分率が低くなって延伸率が低下する問題がある。
【００２０】
以下に、本発明の２相ステンレス鋼内の主要合金元素に対して詳しく説明する。
（１）クロム（Ｃｒ）
クロム（Ｃｒ）は、フェライト安定化元素でステンレス鋼に耐食性を付与する必須的な元素である。また、クロム（Ｃｒ）は窒素（Ｎ）の固溶度を増加させる役割を遂行するので、本発明の２相ステンレス鋼は鋼材の耐食性確保及び鋼材内の窒素（Ｎ）の溶解度向上をはかるために、クロム（Ｃｒ）を１６．５重量％以上添加した。しかし、クロム（Ｃｒ）が過度に添加される場合、溶湯の凝固後にデルタフェライト相を過量で残存させて、２相ステンレス鋼のシグマ（σ）相析出を促進させる問題がある。また、デルタフェライト相及びシグマ（σ）相の析出による組織の不均一性は鋼材の孔食抵抗性を減少させるため、クロム（Ｃｒ）の含量を１６．５ないし１９．５重量％に制限した。
（２）モリブデン（Ｍｏ）
モリブデン（Ｍｏ）は、フェライト相を安定化し、還元性酸溶液と塩化物（Cl^-）溶液に対する母材の一般腐食抵抗性及び局所腐食抵抗性を顕著に向上させる。特に合金に窒素（Ｎ）とともに添加する場合、孔食抵抗性向上をさらに強化する相乗効果を示す。したがって、本発明の２相ステンレス鋼は、モリブデン（Ｍｏ）を２．５重量％以上添加して合金の耐孔食性を向上させた。しかし、モリブデンが過度に添加される場合、凝固後に残存するデルタフェライト相の分率を増加させて、クロム（Ｃｒ）と同じく有害なシグマ（σ）相などを形成して鋼材の物性が低下する問題がある。また、モリブデン（Ｍｏ）は非常に高価な合金元素なので鋼材の経済性確保のためにその含量が３．５重量％を越えないように制限した。
（３）タングステン（Ｗ）
タングステン（Ｗ）は、ステンレス鋼の合金元素として役割（フェライト相安定化、耐食性向上など）がモリブデン（Ｍｏ）と類似で、モリブデン（Ｍｏ）より価格競争力に優れるのでモリブデン（Ｍｏ）の代替元素に用いられる。また、モリブデン（Ｍｏ）に比べてシグマ（σ）相を形成する活性度が低いので二次相析出による機械的特性及び耐食性低下を防止することができる。さらにモリブデン（Ｍｏ）をタングステン（Ｗ）に代替して合金の低温衝撃強度を向上させることができる。したがって、本発明の２相ステンレス鋼

はモリブデン（Ｍｏ）とタングステン（Ｗ）を両方用いて、モリブデン（Ｍｏ）の含量中の一部をタングステン（Ｗ）に代替して用いることができ、ここでタングステンの含量を１．０ないし５．５重量％に制限した。

（４）ニッケル（Ｎｉ）

ニッケル（Ｎｉ）は、代表的なオーステナイト相安定化元素であるが、上述したように価格変動性が大きく、環境及び人体に有害な元素なので含量を極めて制限する。しかし、ニッケルは製造合金の熱間及び冷間加工性を向上させて高い応力腐食割れ（stress corrosion cracking, ＳＣＣ）抵抗性と酸性溶液での優れた耐食性を付与して、母材の凝固過程中にデルタフェライト形成を抑制する長所があるので、本発明の２相ステンレス鋼ではニッケル（Ｎｉ）の添加量は０．０１ないし０．７重量％と規定するかまたはニッケルを含まない。

（５）マンガン（Ｍｎ）

マンガン（Ｍｎ）は、経済的なオーステナイト相安定化元素で、高価なオーステナイト相安定化元素であるニッケル（Ｎｉ）を代替するための目的で添加される。また、マンガンは鋼材内の窒素（Ｎ）の固溶度を増加させるので結果的にステンレス鋼の強度を向上させることができる。そこで本発明の２相ステンレス鋼は、鋼材の経済性と窒素（Ｎ）固溶度増加のために５．５重量％以上のマンガン（Ｍｎ）を含む。しかし、マンガン（Ｍｎ）が過度に添加される場合、不純物元素である硫黄（Ｓ）または酸素（Ｏ）と結合してマンガン硫化物（ＭｎＳ）またはマンガン酸化物（ＭｎＯ）のような非金属介在物（nonmetallic inclusion）を形成し得る。前記、非金属介在物は、孔食発生部位と作用してステンレス鋼の孔食抵抗性を低下させる問題があり、マンガンの含量を７．０重量％以下に制限した。

（６）窒素（Ｎ）

窒素（Ｎ）は、強力なオーステナイト相安定化元素であり、マンガン（Ｍｎ）とともにニッケル（Ｎｉ）を効果的に代替することができる。また、ステンレス鋼の強度を増加させるのと同時に軟性を高水準で維持させることができ、耐孔食性を大きく向上させることができる。したがって、本発明の２相ステンレス鋼は窒素（Ｎ）を０．３５重量％以上固溶させて鋼材に優れた強度－軟性の組み合わせ（エコ指数、Eco index）及び耐孔食性を付与する。しかし、過度に添加される場合には窒素（Ｎ）がチッ化物を形成することあり得、鋼材の脆化及び鋳造材に空隙が形成される問題がある。それを防止するために、本発明の２相ステンレス鋼は窒素（Ｎ）の含量を０．３５ないし０．４５重量％に制限した。

（７）炭素（Ｃ）及びシリコン（Ｓｉ）

炭素（Ｃ）は、窒素（Ｎ）と原子の大きさが似ている侵入型元素でオーステナイト相の安定化機能をし、鋼材の強度を向上させる長所がある。しかし、炭素（Ｃ）は高温でステンレス鋼の主要合金元素であるクロム（Ｃｒ）と容易に結合して安定したクロム－炭化物（$Cr_{23}C_6$等）を形成する。前記クロム－炭化物は、隣接部基地のクロム（Ｃｒ）を消耗しながら結晶粒系から析出して、析出したクロム－炭化物周囲のクロム－枯渇領域（Cr-depletion zone）が孔食腐食の発生もととして作用する問題がある。したがって、本発明の２相ステンレス鋼は炭素（Ｃ）の含量が　０．０３重量％を越えないように制限した。

【００２１】

一方、シリコン（Ｓｉ）はフェライト相形成元素であって、母材中の酸素（Ｏ）と容易に結合する特性を有するので、製鋼工程中で脱酸剤として主に用いられる。しかし、過剰添加される場合、靭性と関連した機械的特性を大きく減少させて、金属間化合物を形成する問題があり、本発明の２相ステンレス鋼はシリコンの含量を０．５重量％以下に制限した。

（８）フェライト相

優れた強度及び応力腐食割れ（stress corrosion cracking, ＳＣＣ）抵抗性を確保して溶接性を改善するために、本発明の２相ステンレス鋼はフェライト相の体積分率を４０％以上に維持する。しかし、過度に高いフェライト含量は低温衝撃靭性及び水素脆性に対

する抵抗性を悪化させるので、フェライト相の体積分率は６０％を超過しないように制限する。

【００２２】

本発明の２相ステンレス鋼は、８２６ないし９３３ＭＰａの引張強度（tensile strength,ＴＳ）、５７４ないし６４０ＭＰａの降伏強度（yield strength, ＹＳ）及び２６ないし５１％の延伸率（elo ngation, ％）値を示し、引張強度と均一延伸率の積（product）であるエコ指数（Eco-index）が２４，０００ＭＰａ・％以上の優れた特性を示す。

【００２３】

鉄鋼材料のエコ指数（またはエコ性能指数、Eco-index;ecological index of performance）というのは、未来型鉄鋼素材に要求される多くの環境親和的（eco-friendly）特性中、優れた耐久性（sustainability）を定量化した指数であり、鉄鋼材料の引張強度（ＭＰａ）と延伸率（％）を掛けた値で定義される。

【００２４】

また、本発明の２相ステンレス鋼は、汎耐食環境用商用３００系列オーステナイトステンレス鋼（ＵＮＳ　Ｓ３０４００、ＵＮＳ　Ｓ３１６０３）及び商用２相ステンレス鋼（ＵＮＳ　Ｓ３２３０４）に比べて同等以上、優れた孔食抵抗性を示す。本発明の２相ステンレス鋼の機械的特性は、既存の商用オーステナイト系ステンレス鋼及び２相ステンレス鋼の引張強度、降伏強度及び延伸率値を上回り、また耐孔食性も優れているのでそれを通じて本発明の２相ステンレス鋼の優秀性が分かる。

【００２５】

以下、本発明を実施例を通じてより具体的に説明する。しかし、下記の実施例は本発明を説明するためだけのものであって、下記実施例によって本発明の権利範囲が限定されるのではない。

＜実施例１－７＞２相ステンレス鋼の製造

電解鉄、Ｆｅ－Ｃｒ、Ｆｅ－Ｍｎ、Ｆｅ－Ｍｏ及びＮｉ、W母合金を表１の実施例１ないし実施例７に示した組成で具現されるように組成比率を合わせて、それぞれ真空誘導溶解炉（ＶＩＭ　４ＩＩＩ－Ｐ、ドイツＡＬＤ社）に装入して完全溶解させた後、窒素ガスを注入して１０ｋｇのインゴットを製造した。製造した４０ｍｍ厚のインゴットを１３００℃で２時間均質化熱処理した後、４０％以上の圧下率で１回以上のパスを通じて最終厚さ４ｍｍまで熱間圧延した。また、析出物形成を防止するために１０５０℃以上の温度で圧延を仕上げた後、水冷することによって本発明の２相ステンレス鋼を製造した。

＜比較例１－４＞

商用オーステナイトステンレス鋼の３０４ステンレス鋼（ＵＮＳ　Ｓ３０４００）、３１６Ｌステンレス鋼（ＵＮＳ　Ｓ３１６０３）及び商用２相ステンレス鋼の２３０４ステンレス鋼（ＵＮＳ　Ｓ３２３０４）及び２２０５ステンレス鋼（ＵＮＳ　Ｓ３１８０３）をそれぞれ比較例１ないし比較例４に用いた。

【００２６】

前記実施例１ないし７で製造した２相ステンレス鋼と比較例１ないし比較例４の商用ステンレス鋼の組成を下記の表１に示した。

【００２７】

【表１】

重量%	Ｃｒ	Ｎｉ	Ｍｎ	Ｍｏ	Ｗ	Ｎ	Ｃ	Ｏ	Ｐ	Ｓｉ
実施例1	19.4	不検出	6.2	3.0	2.1	0.40	0.020	0.016	0.008	0.372
実施例2	19.2	不検出	6.2	2.7	1.0	0.37	0.017	0.015	0.009	0.409
実施例3	18.4	不検出	6.6	3.0	3.0	0.42	0.013	0.015	0.008	0.334
実施例4	17.2	不検出	5.9	2.5	5.0	0.43	0.012	0.011	0.008	0.310
実施例5	19.2	0.57	6.2	3.0	1.09	0.4	0.0137	0.0085	0.009	0.376
実施例6	17.9	0.57	6.6	2.9	3.09	0.42	0.0124	0.012	0.0083	0.370
実施例7	17.24	0.50	6.0	2.5	5.27	0.41	0.0161	0.0072	0.326	0.372
比較例1	17.5-19.5	8.0-12.0	2.0max.	-	-	0.10max.	0.08max.	微量	微量	<0.003
比較例2	16.0-18.0	10.0-14.0	2.0max.	2.0-3.0	-	0.050max	0.03max.	微量	微量	<0.003
比較例3	21.5-24.5	3.0-5.5	2.5	0.05-0.6	-	0.05-0.20	0.020	微量	微量	0.001
比較例4	21.0-23.0	4.5-6.5	2	2.5-3.5	-	0.08-0.20	0.03	微量	微量	0.003

【００２８】

＜実験例１＞微細組織及び結晶構造分析

本発明の２相ステンレス鋼の微細組織及び結晶構造を分析するために、電子後方散乱回折（ＥＢＳＤ：electron backscattered diffraction）分析を行なって、その結果を下記の表２、図１に示した。

【００２９】

【表２】

	微細組織 bcc:fcc
実施例１	48:52
実施例２	47:53
実施例３	41:59
実施例４	42:58
実施例５	45:55
実施例６	44:56
実施例７	43:57
比較例１	fcc
比較例２	fcc
比較例３	50:50
比較例４	50:50

【００３０】

前記表２の微細組織において、ｂｃｃはフェライト相を示して、ｆｃｃはオーステナイト相を示す。

表２及び図１に示したように、本発明の実施例１ないし実施例７の２相ステンレス鋼は、フェライトとオーステナイト相分率が４０：６０ないし５０：５０を満足することが分かる。また、比較例１ないし２の商用オーステナイトステンレス鋼は、オーステナイト単相の微細組織で構成され、商用２相ステンレス鋼の比較例３ないし比較例４は、フェライトとオーステナイトの相分率が約５０：５０で構成されていることを確認することができる。

【００３１】

適切な分率のフェライト相は、優れた強度及び応力腐食割れ（stress corrosion cracking，ＳＣＣ）抵抗性を付与することができ、前記範囲でフェライト相が構成されることによって過度に高いフェライト相が構成される場合に発生する低温衝撃靭性及び水素脆性に対する抵抗性悪化問題を防止することができる。

＜実験例２＞機械的特性分析

本発明の実施例１ないし実施例７の２相ステンレス鋼及び比較例１ないし比較例４の商用化されたステンレス鋼の引張強度、降伏強度及び延伸率を引張試験機（model:Instron 5882）を用いて測定して、その結果を表３及び図２に示した。

【００３２】

【表３】

	引張特性			エコー指数
	降伏強度、ＹＳ、ＭＰａ	引張強度、ＴＳ、ＭＰａ	延伸率、Ｅｌ、％	ＴＳ×Ｅｌ、ＭＰａ・％
実施例１	601	849	44	37356
実施例２	574	826	51	42126
実施例３	606	878	49	43022
実施例４	635	933	33	30789
実施例５	590	850	49	41650
実施例６	600	863	40	34520
実施例７	640	927	26	24102
比較例１	205	515	40	20600
比較例２	170	485	40	19400
比較例３	400	630	25	15750
比較例４	450	680	25	17000

【００３３】

表３及び図２に示したように、比較例１ないし比較例２の商用オーステナイトステンレス鋼は１７０ないし２０５ＭＰａの降伏強度、４８５ないし５１５ＭＰａの引張強度及び４０％の延伸率を示し、比較例３ないし比較例４の商用２相ステンレス鋼は４００ないし４５０ＭＰａの降伏強度、６３０ないし６８０ＭＰａの引張強度、そして２５％の延伸率を示した。したがって、比較例１ないし比較例４の商用ステンレス鋼材は、１５７５０ないし２０６００ＭＰａ・％水準のエコ指数（Eco-index）を示す。それに比べて本発明の実施例１ないし実施例７の２相ステンレス鋼は、８２６ないし９３３ＭＰａの引張強度（tensile strength, ＴＳ）、５７４ないし６４０ＭＰａの降伏強度（yield strength, ＹＳ）及び２６ないし５１％の延伸率（elongation, ％）値を示す。したがって、引張強度と延伸率の積であるエコ指数（Eco-index）は、２４１０２ないし４３０２２ＭＰａ・％水準で、これは比較例で用いられた商用ステンレス鋼材より非常に高い数値である。

【００３４】

これを通じて、本発明の２相ステンレス鋼は、商用２相ステンレス鋼及びオーステナイトステンレス鋼と比べてニッケル（Ｎｉ）を用いないか、少量用いるにもかかわらず適切な水準のオーステナイト基地を確保することができ、充分に高い強度及び延伸率を有していてその組み合わせが優れていることが分かる。

＜実験例３＞耐孔食性分析

本発明の実施例１ないし７によって製造される２相ステンレス鋼及び比較例１ないし比較例４の商用ステンレス鋼の耐孔食性を測定するために、実施例と比較例の合金試片を常温の１Ｍ　ＮａＣｌ溶液に浸漬して電位走査速度（ｄＶ／ｄｔ）３ｍＶ／ｓで電位を増加させながら陽極分極挙動を観察して分極試験結果を図３に示した。また分極試験中に各合金に孔食が発生した電位（pitting potential, E_{pit}）を表４に示した。

【００３５】

【表４】

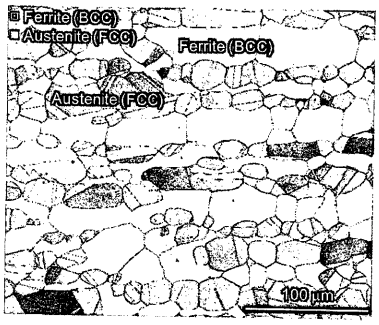
	孔食電位、E_{pit} V_{SCE}
実施例１	0.3216
実施例２	0.2424
実施例３	0.4373
実施例４	0.7830
実施例５	0.5668
実施例６	孔食無
実施例７	孔食無
比較例１	0.1967
比較例２	0.3733
比較例４	孔食無

【００３６】

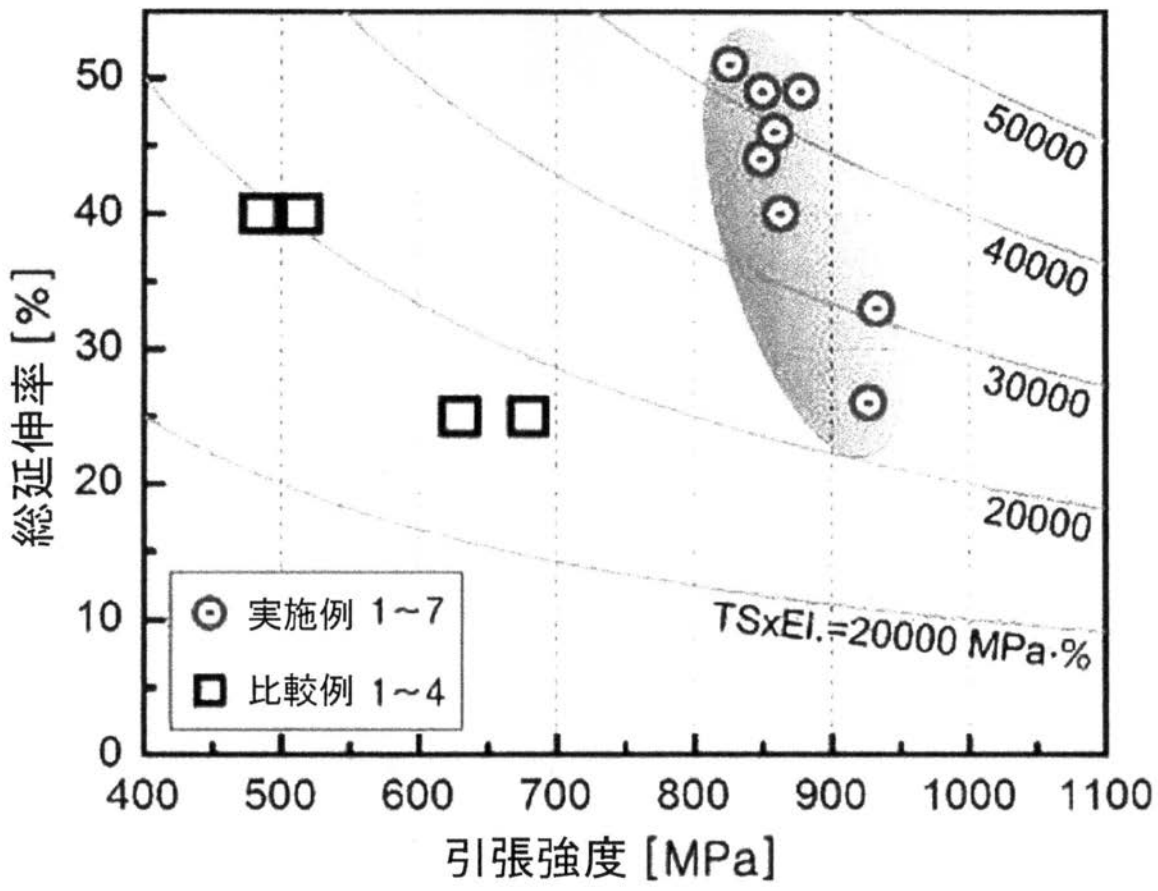
図３及び表４に示したように、商用オーステナイト系ステンレス鋼の孔食は、０．１９６７ないし０．３７３３V_{SCE}で発生することが分かり、商用２相ステンレス鋼の２２０５ステンレス鋼は本実験例の条件で孔食が発生しなかった。一方、本発明の実施例１ないし実施例５によって製造された２相ステンレス鋼は、本実験例の条件で０．２４２４V_{SCE}以上の電位で孔食が発生するかまたは孔食が発生しないことが分かる。また、実施例６及び実施例７で製造された２相ステンレス鋼は、本実験の塩化物雰囲気で孔食が発生しないことが分かる。これを通じて、塩化物雰囲気で本発明の２相ステンレス鋼が汎耐食環境用商用オーステナイト系ステンレス鋼に比べてすべて優れた孔食抵抗性を有し、特に少量のニッケルを含んだ２相ステンレス鋼の耐孔食性は、商用２相ステンレス鋼の孔食抵抗性と同等な水準であることを確認した。

【図１】

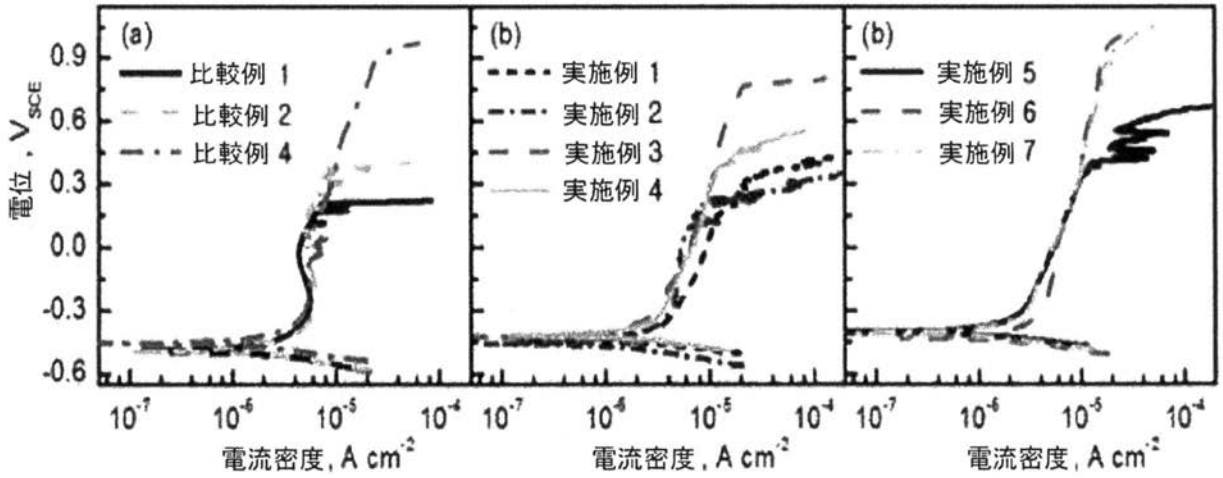
【도 1】


Ferrite (BCC)
Austenite (FCC)
Ferrite (BCC)
Austenite (FCC)
100 nm

【図２】


総延伸率 [%]
引張強度 [MPa]
50000
40000
30000
20000
TSxEl.=20000 MPa.%
実施例 1~7
比較例 1~4
0
10
20
30
40
50
400
500
600
700
800
900
1000
1100

【図３】


(a)
比較例 1
比較例 2
比較例 4
(b)
実施例 1
実施例 2
実施例 3
実施例 4
(b)
実施例 5
実施例 6
実施例 7
電位，V_{SCE}
0.9
0.6
0.3
0.0
-0.3
-0.6
10^{-7}
10^{-6}
10^{-5}
10^{-4}
電流密度，A cm^{-2}

【国際調査報告】

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
"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
09 MAY 2013 (09.05.2013)	**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.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

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

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/000619

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, 고질소, 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 (오또꿈뿌 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

"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
2013년 05월 09일 (09.05.2013)	**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

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/000619

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

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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

(72)発明者 イ、テーホ
大韓民国 ６３０－７８７ キョンサンナムード マサンーシ ネソーウップ ホゲーリ コロン ハヌルチェ ２ チャ アパートメント ナンバー２１３－１０１
(72)発明者 ファン、ビョン チュル
大韓民国 ６４２－１１０ キョンサンナムード チャンウォンーシ クムジョンードン １３－３ ケイアイエムエス アパートメント ナンバー３０３

Ｆターム(参考) 4K037 EA04 EA05 EA12 EA16 EA17 EA18 EA20 EA22 EA23 EA27
EA33 EB02 EB05 EB08 EB14 FA03 FC05 FD06