

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 6월 29일 (29.06.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/111489 A1

- (51) 국제특허분류:
C22C 38/16 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01) C22C 38/44 (2006.01)
C22C 38/58 (2006.01) C22C 38/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/015085
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 22일 (22.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0184291 2015년 12월 22일 (22.12.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeong-sangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 이순기 (LEE, Soon-Gi); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 김성규 (KIM, Sung-Kyu); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 강상덕 (KANG, Sang-Deok); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 씨앤에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13 데림아크로텔 7층, 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, KR, 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.

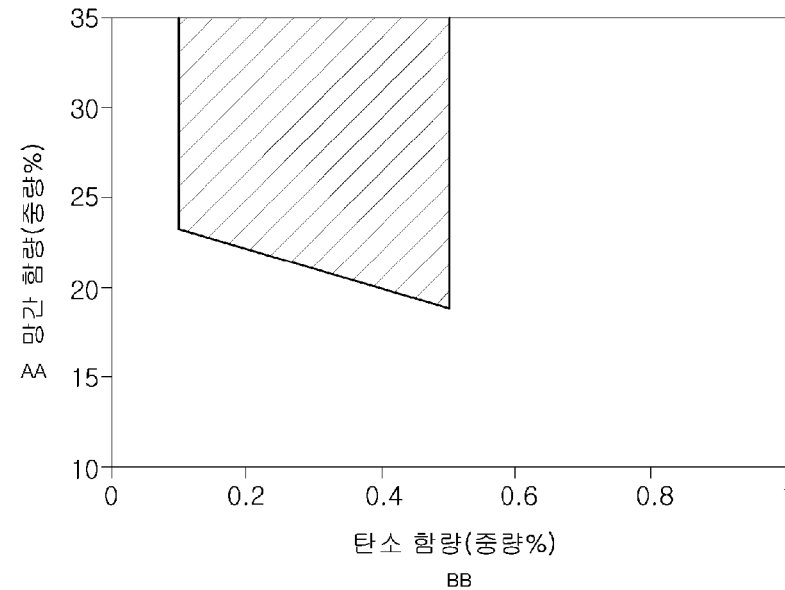
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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 제 21 조(3))

(54) Title: AUSTENITIC STEEL MATERIAL HAVING EXCELLENT HYDROGEN-EMBRITTELEMENT RESISTANCE

(54) 발명의 명칭 : 내수소취화성이 우수한 오스테나이트계 강재



AA ... Manganese content (wt%)
BB ... Carbon content (wt%)

(57) Abstract: Disclosed is an austenitic material having excellent hydrogen-embrittlement resistance, comprising, by weight, 0.1-0.5% of C, 5% or less (0% exclusive) of Cu, 1% or less (0% exclusive) of N, a content of Mn satisfying $Mn \geq 10.7C + 24.5$, 10% or less of Cr, 5% or less of Ni, 5% or less of Mo, 4% or less of Si, 5% or less of Al, and a balance amount of Fe and inevitable impurities, with a T-El₂/T-El₁ ratio of 0.5 or higher, wherein T-El₁ is an elongation at break according to a tensile test at 25°C under an atmospheric condition of 1 atm and T-El₂ is an elongation at break according to a tensile test at 25 °C under a hydrogen condition of 70 MPa.

(57) 요약서 : 중량%로, C: 0.1~0.5%, Cu: 5% 이하(0% 제외), N: 1% 이하(0%는 제외)를 포함하고, Mn의 함량은 $Mn \geq 10.7C + 24.5$ 를 만족하며, Cr: 10% 이하, Ni: 5% 이하, Mo: 5% 이하, Si: 4% 이하, Al: 5% 이하, 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고, 25°C 및 1atm의 대기 조건 하 인장 시험에 따른 파괴연신율(T-El₁)에 대한 25°C 및 70MPa의 수소 조건 하 인장 시험에 따른 파괴연신율(T-El₂)의 비(T-El₂/T-El₁)가 0.5 이상인 내수소취화성이 우수한 오스테나이트계 강재가 개시된다.

WO 2017/111489 A1

명세서

발명의 명칭: 내수소취화성이 우수한 오스테나이트계 강재 기술분야

- [1] 본 발명은 내수소취화성이 우수한 오스테나이트계 강재에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 고압 수소 가스 저장 탱크, 배관 및 수송 설비 등으로 바람직하게 적용될 수 있는 내수소취화성이 우수한 오스테나이트계 강재에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 지구 온난화 및 환경 오염 방지 측면에서 환경 오염 물질 및 온실 가스 배출을 줄이기 위한 많은 노력이 진행되어 왔으며 그 중 수소를 에너지원으로써 사용하는 기술이 최근 많은 진보를 거듭해왔다. 수소는 가장 친환경적인 에너지원으로써 석탄, 석유 등의 화석 연료와는 달리 오염 물질 배출이 거의 없는 미래의 신에너지원으로써 주목받고 있으며 특히, 연료전지를 사용한 수소자동차의 연료로 큰 각광을 받고 있다.

[3]

- [4] 수소자동차는 수소를 고압으로 압축하여 고압 가스화하여 용기에 저장하는 형태가 가장 일반적으로 사용되어 오고 있으며, 이러한 용기는 고압의 압력을 견뎌야 하므로 높은 강도와 함께 특히 수소의 투과에 의한 수소 손실을 최소화하기 위해 수소 투과율이 낮아야 하며 수소 침투에 의한 취화를 억제하기 위해 내수소 취화성이 우수하여야 한다.

[5]

- [6] 기본적으로 수소 저장 용기 및 설비는 수소의 투과에 의한 저장 손실을 줄이는 것이 기본적인 목표이고 따라서, 수소의 투과율이 높은 면심입방구조(FCC)의 재료가 적합하다고 할 수 있다. 이러한 용도로 사용되는 대표적인 FCC 계열의 소재로는 Cr-Ni계의 오스테나이트계 스테인레스강이 대표적이다. 이러한 오스테나이트계 스테인레스강은 고압 수소 가스 환경하에서의 내수소취화성이 우수하기 때문에 고압가스 저장용기 혹은 저장용기의 라이너 및 배관용 재료에 사용되고 있다.

[7]

- [8] 그러나 최근 수소의 1회 충전에 의한 장거리 운행 및 대량 저장을 위해 수소 가스의 압력을 수십 혹은 수백 MPa로 높이고 있어 통상의 강도가 낮은 오스테나이트계 스테인레스강의 경우 고압하에서의 하중을 견디기 위해서는 소재의 두께를 증가시켜야 하여 결국 용기나 설비의 중량 증가와 대형화를 피하기 어려워 상용화에 제한이 되고 있다.

[9]

- [10] 이를 해결하기 위한 기술로써 일본 공개특허공보 특개평5-98391호 및 국제 공개특허공보 제2014-111285호에서는 냉간 가공에 의해 오스테나이트계

스테인레스강의 강도를 높이는 기술이 개시되어 있으나, 냉간 가공에 의한 강도 증가는 연성 및 인성을 저하시키고 오스테나이트의 안정도를 저하시켜 가공유기 마르텐사이트를 발생시킬 수 있으므로 수소를 저장하는 용기로는 적합하지 않다. 한편, 한국 공개특허공보 제10-2006-0018250호에서는 서로 상이한 방향으로의 두 차례 냉간 가공을 실시함으로써 오스테나이트의 안정도를 확보하는 기술이 개시되어 있으나, 오스테나이트의 안정도를 증가시키기 위해 고가의 합금원소인 다량의 Cr, Ni을 첨가하게 되므로 이는 비용적인 측면에서 불리한 단점이 있다.

[11]

[12] 한편, 한국 공개특허공보 제10-2011-0004491호 및 한국 공개특허공보 제10-2013-0045931호에서는 종래의 오스테나이트계 스테인레스강이 갖는 고가의 합금원소인 Ni을 저가의 합금원소인 Mn으로 대체하여 안정한 오스테나이트를 확보하여 내수소취화성을 개선한 기술이 개시되어 있으나, 이 또한 여전히 고가의 합금원소를 다량 함유하고 있어 경제적인 측면에서 상용화에 걸림돌이 되고 있다.

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명의 여러 목적 중 하나는, 고가의 합금 원소의 첨가 없이도 우수한 내수소취화성을 가지는 오스테나이트계 강재를 제공하는 것이다.

[15]

과제 해결 수단

[16] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은, 중량%로, C: 0.1~0.5%, Cu: 5% 이하(0% 제외), N: 1% 이하(0%는 제외)를 포함하고, Mn의 함량은 $Mn \geq -10.7C + 24.5$ 를 만족하며, Cr: 10% 이하, Ni: 5% 이하, Mo: 5% 이하, Si: 4% 이하, Al: 5% 이하, 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고, 25°C 및 1atm의 대기 조건 하 인장 시험에 따른 파괴연신율(T-El₁)에 대한 25°C 및 70MPa의 고압 수소 조건 하 인장 시험에 따른 파괴연신율(T-El₂)의 비(T-El₂/T-El₁)가 0.5 이상인 내수소취화성이 우수한 오스테나이트계 강재를 제공한다.

[17]

발명의 효과

[18] 본 발명의 여러 효과 중 하나로서, 본 발명의 오스테나이트계 강재는 고가의 합금 원소의 첨가 없이도 우수한 내수소취화성을 가지는 장점이 있다.

[19]

도면의 간단한 설명

[20] 도 1은 본 발명의 탄소 및 망간의 조성 범위를 그래프로 나타낸 것이다.

[21] 도 2는 발명에 1에 따른 시편에 대해 상온 인장 시험 후 파단면을 관찰한

사진이다.

[22]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[23] 수소의 저장 또는 이송 등을 위한 용기는 기본적으로 수소의 투과율이 낮아야 하며, 따라서, 철강 소재의 경우, 수소의 투과율이 낮은 FCC 구조를 확보하는 것이 필수적이며, 특히, 소성 가공, 사용 중 외부 하중 인가에 따른 소성 변형 등의 외부 변형에 대해서도 FCC 구조가 안정적으로 유지될 필요가 있다.

[24]

[25] 한편, 전술한 통상의 내수소취화성이 우수한 강재인 오스테나이트계 스테인리스 강의 경제성이 열위한 단점을 극복하기 위하여, 최근 고가의 니켈을 저가의 망간으로 대체하고, 탄소를 첨가하여 오스테나이트를 상온에서 안정화시키고자 하는 시도가 이어져 오고 있다. 그런데, 이러한 고탄소 및 고망간 오스테나이트계 강재는 낮은 적층결함에너지로 인해 부분 전위가 쉽게 발달하여 슬립의 평면화가 쉽게 이루어지게 되며, 이에 따라 슬립면 상에서의 전위의 집적이 쉽게 이루어져 가공경화가 매우 높게 된다. 또한, 오스테나이트 안정화를 위한 탄소의 첨가는 동적변형시효를 유발하여 강재의 가공경화를 크게 향상시키게 된다. 이에 따라, 이러한 고탄소 및 고망간 오스테나이트계 강재는 내수소취화성이 요구되는 용도로는 부적합하다.

[26]

[27] 이에, 본 발명자들은 탄소의 함량을 비교적 낮추면서도, 탄소 및 망간 함량의 관계를 적절히 제어함을 통해 강재의 내수소취화성을 향상시키고자 시도하였으며, 그 결과 본 발명을 도출하기에 이르렀다.

[28]

[29] 이하, 본 발명의 일 측면인 내수소취화성이 우수한 오스테나이트계 강재에 대하여 상세히 설명한다.

[30]

[31] 먼저, 오스테나이트계 강재의 합금 성분 및 바람직한 함량 범위에 대하여 상세히 설명한다. 후술하는 각 성분의 함량은 특별히 언급하지 않는 한 모두 중량 기준임을 미리 밝혀둔다.

[32]

[33] 탄소(C): 0.1~0.5%

[34] 탄소는 오스테나이트를 안정화시키고, 강재의 강도를 향상시키는 원소이며, 특히, 냉각과정 혹은 가공에 의한 오스테나이트의 입실런 혹은 알파 마르텐사이트로의 변태점인 Ms 및 Md를 낮추는 역할을 한다. 만약, 탄소 함량이 부족할 경우에는 오스테나이트의 안정도가 부족해지고, 또한 외부 응력에 의해 쉽게 입실런 혹은 알파 마르텐사이트로 가공유기변태를 일으켜 FCC 조직을 유지할 수 없으므로 내수소취화성이 급격히 열화될 수 있다. 따라서, 본

발명에서는 탄소 함량을 0.1% 이상으로 제어함이 바람직하고, 0.15% 이상으로 제어함이 보다 바람직하며, 0.2% 이상으로 제어함이 보다 더 바람직하다. 다만, 그 함량이 과다할 경우 전위와의 동적변형시효를 발생시켜 강재의 가공 경화를 높혀 내수소취화성이 열화되며, 탄화물이 쉽게 석출되어 연성 내지 인성이 열화될 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 탄소 함량을 0.5% 이하로 제어함이 바람직하고, 0.45% 이하로 제어함이 보다 바람직하다.

[35]

[36] 망간(Mn): $[Mn] \geq -10.7[C] + 24.5$ (여기서, [Mn] 및 [C]는 해당 원소의 중량%를 의미함)

[37] 본 발명에서 망간의 함량은 탄소 및 기타 함께 첨가되는 원소들과의 관계에 주의하며 결정하는 것이 바람직한데, 상온 인장 시험 후 수소와 투과율이 낮은 오스테나이트 혹은 입실런 마르텐사이트를 안정적으로 확보하여 내수소취화성을 향상시킬 수 있는 망간의 함량 범위를 도 1에 나타내었다. 상기 도 1의 그래프는 본 발명자들의 다양한 실험에 의해 도출된 결과이다.

[38]

[39] 즉, 인장 시험 전, 후 모두 우수한 내수소취화성을 얻을 수 있는 미세조직을 확보하기 위해서는 다른 성분이 본 발명에서 규정하는 범위를 충족한다는 전제 하에 $-10.7[C] + 24.5(\%)$ 이상의 범위로 제어함이 바람직하다. 만약, 첨가되는 망간의 함량이 $-10.7[C] + 24.5(\%)$ 미만일 경우 오스테나이트의 안정도가 감소하여 변형에 의해 BCC 기반의 미세조직이 형성되며, 이에 따라 내수소취화성이 열화되게 된다.

[40]

[41] 구리(Cu): 5% 이하(0% 제외)

[42] 구리는 내수소취화성을 얻기 위한 오스테나이트 조직을 안정화시키고, 적층결합에너지를 높여 슬립을 촉진하는 원소이다. 한편, 탄소가 높게 첨가되는 경우, 구리는 탄화물 내 고용도가 매우 낮고 오스테나이트 내 확산이 느려 오스테나이트와 핵생성된 탄화물의 계면에 농축되게 되는데, 이 경우 탄소의 확산을 방해함으로써 탄화물의 성장을 효과적으로 늦추게 되고, 결과적으로 탄화물의 생성을 억제하는 역할을 한다. 이러한 탄화물의 형성 억제는 탄소의 확산 장소를 줄여 내수소취화성을 향상시키고, 더불어 강재의 연성 및 인성을 개선한다. 본 발명에서 구리가 0.5% 이상 첨가될 경우, 이러한 탄화물 생성 억제 효과를 충분히 얻을 수 있다. 다만, 그 함량이 과다할 경우, 강재의 열간가공성이 열화될 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 구리의 함량을 5% 이하로 제어함이 바람직하고, 3.5% 이하로 제어함이 보다 바람직하다.

[43]

[44] 질소(N): 1% 이하(0% 제외)

[45] 질소는 탄소와 더불어 오스테나이트를 안정화시켜 강재의 인성을 향상시키는 원소이며, 특히, 탄소와 같이 고용강화를 통해 강재의 강도를 향상시키는데 매우

유리한 원소이다. 특히, 후술할 식 1을 통해 알 수 있듯이, 효과적으로 적층결합에너지를 높여 슬립을 조장하는 원소로 잘 알려져 있다. 다만, 본 발명에서는 질소를 첨가하지 않더라도 물성 확보 측면에서는 큰 지장은 없다. 한편, 그 함량이 과다할 경우, 조대한 질화물을 형성하여 강재의 표면 품질 및 물성이 열화될 수 있으므로, 본 발명에서는 질소의 함량을 1% 이하로 제어함이 바람직하고, 0.5% 이하로 제어함이 보다 바람직하다.

[46]

[47] 상술한 원소 이외에도 본 발명의 오스테나이트계 강재는 Cr, Ni, Mo, Si 및 Al을 포함할 수 있다.

[48]

[49] 크롬(Cr): 10% 이하

[50] 크롬은 적절한 첨가량의 범위까지는 오스테나이트를 안정화시켜 내수소취화성을 증가시키며, 오스테나이트 내에 고용되어 강재의 강도를 증가시킨다. 또한, 크롬은 강재의 내식성을 향상시키는 원소이기도 하다. 다만, 본 발명에서는 크롬을 첨가하지 않더라도 물성 확보 측면에서는 큰 지장은 없다. 한편, 크롬은 탄화물 형성 원소로써, 그 함량이 과다할 경우, 오스테나이트 입계에 탄화물을 형성하여 수소 확산에 용이한 장소를 제공할 뿐만 아니라, 강재의 인성을 열화시키는 문제가 있다. 따라서, 본 발명에서는 크롬의 함량을 10% 이하로 제어함이 바람직하고, 8% 이하로 제어함이 보다 바람직하다.

[51]

[52] 니켈(Ni): 5% 이하

[53] 니켈은 매우 효과적인 오스테나이트 안정화 원소이며, 냉각과정 혹은 가공에 의한 오스테나이트의 입실런 혹은 알파 마르텐사이트로의 변태점인 Ms 및 Md를 낮추는 역할을 한다. 특히, 후술할 식 1을 통해 알 수 있듯이, 효과적으로 적층결합에너지를 높여 슬립을 조장하는 원소로 잘 알려져 있다. 다만, 본 발명에서는 니켈을 첨가하지 않더라도 물성 확보 측면에서는 큰 지장은 없다. 한편, 니켈은 고가의 합금 원소로써, 그 함량이 과다할 경우, 경제성이 저하되는 문제가 있다. 따라서, 본 발명에서는 니켈의 함량을 5% 이하로 제어함이 바람직하다.

[54]

[55] 몰리브덴(Mo): 5% 이하

[56] 몰리브덴은 적정 첨가량 범위에서 오스테나이트를 안정화시키며, 냉각과정 혹은 가공에 의한 오스테나이트의 입실런 혹은 알파 마르텐사이트로의 변태점인 Ms 및 Md를 낮추어 강재의 내수소취화성을 향상시키는 역할을 한다. 또한, 강재 내부에 고용되어 강재의 강도를 증가시키며, 오스테나이트 결정립계에 편성되어 결정립계의 안정도를 높여 에너지를 감소시켜 줌으로써, 탄질화물의 결정립계 석출을 억제하는 역할을 한다. 특히, 후술할 식 1을 통해 알 수 있듯이, 효과적으로 적층결합에너지를 높여 슬립을 조장하는 원소로 잘

알려져 있다. 다만, 본 발명에서는 몰리브덴을 첨가하지 않더라도 물성 확보 측면에서는 큰 지장은 없다. 한편, 몰리브덴은 고가의 합금 원소로써, 그 함량이 과다할 경우, 경제성이 저하되는 문제가 있다. 따라서, 본 발명에서는 몰리브덴의 함량을 5% 이하로 제어함이 바람직하고, 4% 이하로 제어함이 보다 바람직하다.

[57]

[58] 실리콘(Si): 4% 이하

[59] 실리콘은 용강의 주조성을 향상시키고, 특히, 오스테나이트계 강재에 첨가되는 경우 강재 내부에 고용되어 강재의 강도를 효과적으로 증가시키는 원소이다. 다만, 본 발명에서는 실리콘을 첨가하지 않더라도 물성 확보 측면에서는 큰 지장은 없다. 한편, 그 함량이 과다할 경우, 적층결함에너지를 감소시켜 부분 전위의 발생을 조장하고 응력 집중을 야기하며, 이에 따라 강재의 내수소취화성을 감소시키는 문제가 있다. 따라서, 본 발명에서는 실리콘의 함량을 4% 이하로 제어함이 바람직하다.

[60]

[61] 알루미늄(Al): 5% 이하

[62] 알루미늄은 적정 첨가량 범위에서 오스테나이트를 안정화시키며, 냉각과정 혹은 가공에 의한 오스테나이트의 입실런 혹은 알파 마르텐사이트로의 변태점인 Ms 및 Md를 낮춰 강재의 내수소취화성을 향상시키는 역할을 한다. 또한, 강재 내부에 고용되어 강재의 강도를 증가시키고, 강재 내 탄소의 활동도에 영향을 미쳐 탄화물 형성을 효과적으로 억제하고, 강재의 인성을 증가시키는 역할을 한다. 또한, 강재의 적층결함에너지를 크게 증가시켜 교차슬립을 유도하고, 부분 전위 생성을 억제하여 응력 집중을 완화시켜 내수소취성을 증가시키는 원소이다. 다만, 본 발명에서는 알루미늄을 첨가하지 않더라도 물성 확보 측면에서는 큰 지장은 없다. 다만, 내수소취성을 보다 향상시키기 위해서는 0.2% 이상 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 그 함량이 과다할 경우, 산화물 및 질화물을 형성하여 강의 주조성 및 표면 품질을 열화될 수 있으므로, 본 발명에서는 알루미늄의 함량을 5% 이하로 제어함이 바람직하다.

[63]

[64] 상기 조성 이외에 나머지는 Fe이다. 다만, 통상의 제조과정에서는 원료 또는 주위 환경으로부터 의도되지 않는 불순물들이 불가피하게 혼입될 수 있으므로, 이를 배제할 수는 없다. 이들 불순물들은 본 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구라도 알 수 있는 것이기 때문에 그 모든 내용을 본 명세서에서 특별히 언급하지는 않는다. 한편, 상기 조성 이외에 유효한 성분의 첨가가 배제되는 것은 아니다.

[65]

[66] 일 예에 따르면, 본 발명의 오스테나이트계 강재는 하기 식 1로 정의되는

적층결함에너지(SFE)가 30mJ/m² 이상일 수 있다.

[67] [식1]

$$[68] \quad \text{SFE(mJ/m}^2\text{)} = 1.6[\text{Ni}] - 1.3[\text{Mn}] + 0.06[\text{Mn}]^2 - 1.7[\text{Cr}] + 0.01[\text{Cr}]^2 + 15[\text{Mo}] - 5.6[\text{Si}] + 1.6[\text{Cu}] + 5.5[\text{Al}] - 60([\text{C}] + 1.2[\text{N}])^{1/2} + 26.3([\text{C}] + 1.2[\text{N}])([\text{Cr}] + [\text{Mn}] + [\text{Mo}])^{1/2} + 0.6\{[\text{Ni}](\text{Cr} + [\text{Mn}])\}^{1/2}$$

[69] (여기서, [Ni], [Mn], [Cr], [Mo], [Si], [Cu], [Al], [C] 및 [N] 각각을 해당 원소의 함량(중량%)을 의미함)

[70]

[71] 일반적으로 본 발명과 같이 망간의 함량이 높은 고망간 강 경우, 통상의 탄소 강과 비교할 때, 적층결함에너지가 낮아 부분 전위가 비교적 쉽게 생성되며, 이러한 부분 전위의 슬립은 특정 슬립면에 국한되기 때문에 전위의 집적 및 응력 집중이 야기되기 쉽다. 그런데, 이와 같은 응력의 집중은 수소의 확산을 용이하게 하는 바, 본 발명과 같은 고망간 강에서는 수소의 확산에 의해 소재의 파괴강도가 저하되는 현상, 즉, 수소에 의한 취화 현상이 발생할 가능성이 매우 높다. 따라서, 본 발명에서는 합금 성분 및 조성 범위 제어를 통한 적층결함에너지의 제어를 통해 강재의 변형 거동을 각별히 제어하여야 할 필요가 있으며, 본 발명자들의 연구 결과, 하기 식 1로 정의되는 적층결함에너지(SFE)를 30mJ/m² 이상으로 제어할 경우 수소에 의한 취화 현상 발생 가능성을 현저히 억제할 수 있음을 알아내었다.

[72]

[73] 한편, 강재의 응력 집중에 의한 가공경화 정도는 인장 시험에 따른 가공경화율로 측정될 수 있다. 일 예에 따르면, 본 발명의 오스테나이트계 강재는 25°C 및 1atm의 대기 조건 하 인장 시험에 따른 가공경화율(strain hardening rate)이 14000N/mm² 이하일 수 있다. 이러한 가공경화율은 진변형 및 진응력으로부터 계산할 수 있다. 만약, 인장 시험에 의한 가공경화율의 최대값이 14000N/mm²을 초과하는 경우는 전위에 의한 응력집중이 지나치게 크게 되어 수소의 확산 및 집적이 용이하게 되어 수소취화를 유발할 수 있다.

[74]

[75] 일 예에 따르면, 본 발명의 오스테나이트계 강재는 25°C 및 1atm의 대기 조건 하 인장 시험에 따른 인장강도가 800MPa 이하일 수 있다. 만약, 인장강도가 800MPa를 초과하는 경우 응력집중에 의한 높은 가공경화로 내수소취화성이 열위해질 수 있다.

[76]

[77] 일 예에 따르면, 본 발명의 오스테나이트계 강재는 그 미세조직으로 95면적% 이상의 오스테나이트 조직을 포함할 수 있다. 만약, 오스테나이트 조직의 면적분율이 95% 미만일 경우 목적하는 내수소취화성을 확보하지 못할 우려가 있다.

[78]

[79] 일 예에 따르면, 본 발명의 오스테나이트계 강재는 25°C 및 1atm의 대기 조건 하 인장 시험 후 미세조직이 오스테나이트 조직으로 이루어지거나 입실런 마르텐사이트 조직 및 오스테나이트 조직으로 이루어질 수 있다. 만약, 인장시험 후 미세조직이 페라이트 조직을 포함할 경우 목적하는 내수소취화성을 확보하지 못할 우려가 있다.

[80]

[81] 본 발명의 오스테나이트계 강재는 상기의 성분계를 만족하는 강 슬라브를 이용하여 통상적인 강재의 제조방법에 따라 제조할 수 있으며, 일 예로써, 상기의 성분계를 만족하는 강슬라브를 재가열하고, 조압연 및 사상압연 후, 냉각함으로써 제조할 수 있다.

[82]

[83] 다만, 이 경우, 사상압연 마무리 온도는 미재결정 온도를 초과하는 온도로 제어할 필요가 있다. 미재결정 온도 이하의 온도에서 사상압연이 마무리될 경우 과도한 전위의 생성 및 축적에 의해 강재의 강도가 지나치게 높아져 수소에 의한 응력 집중 및 파괴를 조장하게 되고, 또한 인장변형시 수소 취화를 유발하는 페라이트 조직을 조기에 발생시켜 결국 목적하는 내수소취화성 확보가 어려울 수 있다.

[84]

[85] 또한, 압연 종료 후 강재는 탄화물 형성 억제를 위해 가속냉각을 할 필요가 있는데, 이는 탄화물이 형성되는 경우 강재의 연신율이 감소하고, 특히 탄화물과 오스테나이트의 계면에 수소가 집적하여 결국 내수소취화성을 열위하게 만들기 때문이다. 탄소, 크롬, 몰리브덴 등이 주요한 탄화물 형성원소이므로 가속냉각 여부 및 냉각속도는 이러한 원소의 첨가량에 따라 아래 식과 같이 주어진다.

[86] [식 2]

[87] 냉각속도(°C/s) $\geq 15[C] + [Cr] + [Mo]$

[88] (여기서, [C], [Cr] 및 [Mo]는 각각 해당 원소의 함량(중량%)을 의미함)

[89]

발명의 실시를 위한 형태

[90] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이러한 실시예의 기재는 본 발명의 실시를 예시하기 위한 것일 뿐 이러한 실시예의 기재에 의하여 본 발명이 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의하여 결정되는 것이기 때문이다.

[91]

[92] 하기 표 1의 조성을 갖는 슬라브를 준비한 뒤, 열간 압연 및 냉각을 거쳐 압연재로 제조하였다. 이때, 모든 예에 있어서 사상압연 마무리 온도 및 냉각속도를 제외한 모든 공정 조건은 동일하게 제어하였으며, 사상압연 마무리

온도와 냉각속도는 하기 표 2에 나타내었다. 참고로, 표 2에서 냉각속도가 기재되지 않은 비교예 5의 경우, 단순 공냉을 실시한 것을 의미한다.

[93]

[94] 이후, 상기 압연재의 미세조직을 관찰하고, 오스테나이트 분율을 측정하였다. 이후, 상기 압연재를 대상으로 25 및 1atm의 대기 조건 하 인장 시험을 실시한 후, 인장강도, 가공경화율 및 파괴연신율(T-El₁)을 측정하고, 페라이트 분율을 측정하였다. 또한, 이와 별도로, 상기 압연재를 대상으로 25 및 70MPa의 고압 수소 조건 하 인장 시험을 실시한 후, 파괴연신율(T-El₂)을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[95]

[96] 표 1

[표1]

구분	합금 조성(중량%)									□① (중량%)
	C	Mn	Cu	N	Cr	Ni	Mo	Si	Al	
비교예 1	0.62	18.2	0.06	0.012	0.13					17.866
비교예 2	0.46	16	0.13	0.021		0.2				19.578
비교예 3	0.42	23.2	5.32	0.016					1.52	20.006
비교예 4	0.83	15.2	0.32	0.017	5.3			0.32		15.619
비교예 5	0.13	19.5		0.021			0.2			23.109
발명예 1	0.41	31.8		0.015					1.72	20.113
발명예 2	0.29	29.8	0.35	0.022					0.86	21.397
발명예 3	0.42	27.3	0.51	0.022		2.08			1.51	20.006
발명예 4	0.28	31.2		0.022	1.08	1.75			0.35	21.504
발명예 5	0.38	28.5	1.1	0.018			0.16	0.31	1.74	20.434

여기서, □①은 $-10.7C(\text{중량}\%)+24.5$ 를 의미함

[97]

표 2

[표2]

구분	사상압연 마무리 온도 (°C)	냉각속도 (°C/sec)
비교예 1	910	11.5
비교예 2	870	5.6
비교예 3	865	7.2
비교예 4	892	15.2
비교예 5	856	-
발명예 1	912	15.4
발명예 2	905	12.7
발명예 3	922	13.6
발명예 4	915	20.4
발명예 5	932	15.6

[98] 표 3

[표3]

구분	적층결합에너지 (mJ/m ²)	인장 시험 전	인장 시험 후			파괴연신율의 비
		오스테나이트 분율(면적%)	페라이트 분율 (면적%)	인장 강도 (MPa)	가공 경화율 (N/mm ²)	
비교예 1	19.7	100	0	1015	18653	0.1
비교예 2	5.5	96	12	948	19320	0.13
비교예 3	34.9	100	미측정 (크랙)			
비교예 4	30.0	92.5	0	1135	21396	0.07
비교예 5	-5.1	62	28	832	17504	0.08
발명예 1	53.0	100	0	760	9854	0.75
발명예 2	31.5	100	0	658	4850	0.97
발명예 3	42.9	100	0	715	6512	0.91
발명예 4	33.3	100	0	672	4385	0.96
발명예 5	42.2	100	0	675	5214	0.92

[99]

[100] 표 3을 살펴보면, 본 발명의 성분범위를 만족하는 발명예 1 내지 5는 상온 인장 변형 후 페라이트가 생성되지 않는 안정한 오스테나이트가 얻어지며, 가공경화율 및 인장강도가 낮게 제어되고, 특히 사상압연 마무리온도가 미재결정온도를 초과하여 압연되어 전위의 생성 및 축적이 억제되고 또한 냉각속도가 본 발명에서 제어하는 범위를 만족하여 탄화물 형성이 효과적으로

억제됨으로써, 결국 파괴연신율의 비가 매우 높은 내수소취화성이 우수한 오스테나이트 강재를 얻을 수 있음을 보여주고 있다.

[101]

[102] 반면, 비교예 1은 탄소 및 망간의 함량이 본 발명에서 제어하는 범위를 만족하지 못하였으며 특히 탄소의 함량이 많아 높은 가공경화율로 인해 파괴연신율의 비가 낮은, 즉 내수소취화성이 열위함을 알 수 있다.

[103]

[104] 특히, 비교예 2는 망간의 함량이 본 발명에서 제어하는 범위를 만족하지 못함으로써 오스테나이트가 불안정하여 인장 변형 후 수소취화에 민감한 페라이트가 생성하여 내수소취화성이 열위함을 알 수 있다.

[105]

[106] 비교예 3은 탄소 및 망간의 함량과 적층결합에너지는 본 발명에서 제어하는 범위를 만족하였으나 구리의 함량이 본 발명에서 제어하는 범위를 초과함으로써 압연재에 크랙이 발생하여 건전한 시편을 얻을 수 없었다.

[107]

[108] 비교예 4는 탄소의 첨가량이 본 발명에서 제어하는 범위를 초과하여 첨가됨으로써 가공경화율이 높고 오스테나이트 입계에 탄화물이 과도하게 석출함으로써 내수소취화성이 열위함을 알 수 있다.

[109]

[110] 또한, 비교예 5는 망간의 함량이 본 발명에서 제어하는 범위에 해당하지 않아 목표는 하는 미세조직을 얻지 못하여 내수소취화성이 열위함을 알 수 있다.

[111]

[112] 한편, 도 2는 발명예 1에 따른 시편에 대해 상온 인장 시험 후 파단면을 관찰한 사진으로, 파단 형태가 연성 파괴의 전형인 덩플로 나타났다.

[113]

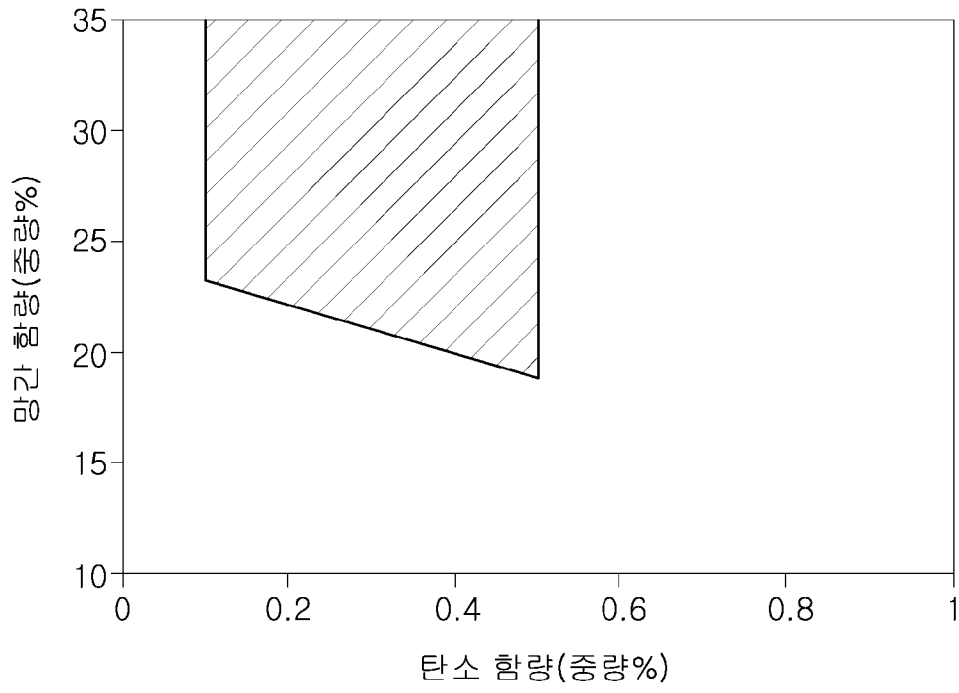
[114] 이상 설명한 바와 같이 본 발명의 예시적인 실시예가 도시되고 설명되었지만, 다양한 변형과 다른 실시예가 본 분야의 숙련된 기술자들에 의해 행해질 수 있을 것이다. 이러한 변형과 다른 실시예들은 첨부된 청구범위에 모두 고려되고 포함되어, 본 발명의 진정한 취지 및 범위를 벗어나지 않는다 할 것이다.

청구범위

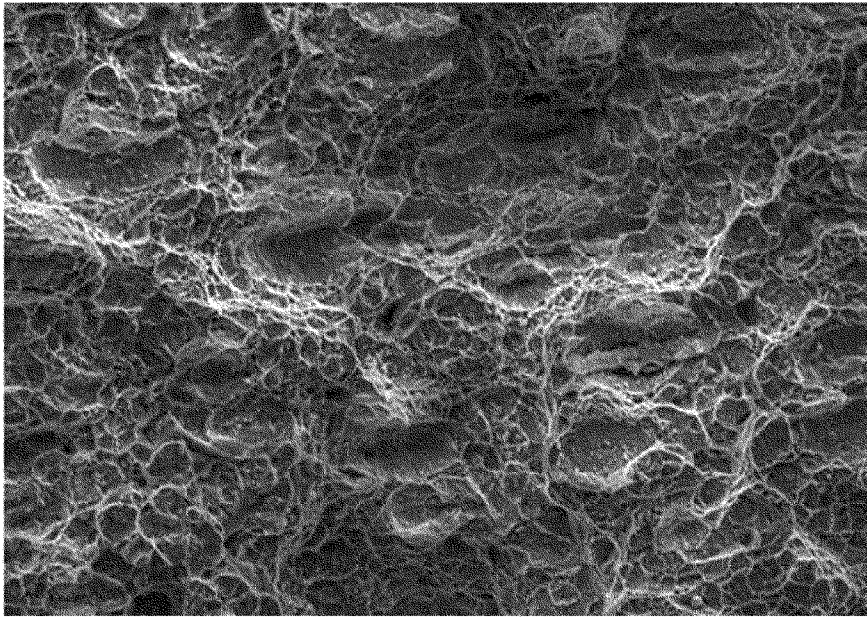
- [청구항 1] 중량%로, C: 0.1~0.5%, Cu: 5% 이하(0% 제외), N: 1% 이하(0%는 제외)를 포함하고, Mn의 함량은 $[Mn] \geq -10.7[C] + 24.5$ (여기서, [Mn] 및 [C]는 해당 원소의 중량%를 의미함)를 만족하며, Cr: 10% 이하, Ni: 5% 이하, Mo: 5% 이하, Si: 4% 이하, Al: 5% 이하, 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고, 25°C 및 1atm의 대기 조건 하 인장 시험에 따른 파괴연신율(T-El₁)에 대한 25°C 및 70MPa의 수소 조건 하 인장 시험에 따른 파괴연신율(T-El₂)의 비(T-El₂/T-El₁)가 0.5 이상인 내수소취화성이 우수한 오스테나이트계 강재.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
하기 식 1로 정의되는 적층결함에너지(SFE)가 30mJ/m² 이상인 내수소취화성이 우수한 오스테나이트계 강재.
[식1]

$$SFE(mJ/m^2) = 1.6[Ni] - 1.3[Mn] + 0.06[Mn]^2 - 1.7[Cr] + 0.01[Cr]^2 + 15[Mo] - 5.6[Si] + 1.6[Cu] + 5.5[Al] - 60([C] + 1.2[N])^{1/2} + 26.3([C] + 1.2[N])([Cr] + [Mn] + [Mo])^{1/2} + 0.6\{[Ni]([Cr] + [Mn])\}^{1/2}$$
(여기서, [Ni], [Mn], [Cr], [Mo], [Si], [Cu], [Al], [C] 및 [N] 각각을 해당 원소의 함량(중량%)을 의미함)
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
25°C 및 1atm의 대기 조건 하 인장 시험에 따른 가공경화율(strain hardening rate)이 14000N/mm² 이하인 내수소취화성이 우수한 오스테나이트계 강재.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
25°C 및 1atm의 대기 조건 하 인장 시험에 따른 인장강도가 800MPa 이하인 내수소취화성이 우수한 오스테나이트계 강재.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
그 미세조직으로 95면적% 이상(100면적% 포함)의 오스테나이트 조직을 포함하는 오스테나이트계 강재.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
25°C 및 1atm의 대기 조건 하 인장 시험 후 미세조직이 오스테나이트 조직으로 이루어지거나 입실린 마르텐사이트 조직 및 오스테나이트 조직으로 이루어지는 오스테나이트계 강재.

[도1]



[도2]



10 μ m

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/015085**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C22C 38/16(2006.01)i, C22C 38/04(2006.01)i, C22C 38/58(2006.01)i, C22C 38/00(2006.01)i, C22C 38/44(2006.01)i, C22C 38/02(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 38/16; C21D 8/02; C22C 38/00; C22C 38/60; C22C 38/38; C23C 2/06; C22C 38/04; B21B 3/00; C22C 38/58; C22C 38/44; C22C 38/02

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: manganese, copper, chrome, nickel, molybdenum, hydrogen embrittlement resistance, austenite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-126715 A (SUMITOMO METAL IND. LTD.) 24 May 2007 See paragraphs [0032]-[0034], [0047]-[0054], [0060] and claims 1, 2.	1,3-6
Y		2
Y	KR 10-2015-0075315 A (POSCO) 03 July 2015 See paragraph [0074] and claims 1, 2, 5.	2
A	JP 2011-068997 A (ARCELORMITTAL FRANCE) 07 April 2011 See paragraphs [0022], [0023] and claim 1.	1-6
A	KR 10-2011-0072791 A (POSCO) 29 June 2011 See paragraphs [0059]-[0065] and claims 1-3.	1-6
A	KR 10-2007-0067593 A (POSCO) 28 June 2007 See claims 1-3, 6.	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

20 MARCH 2017 (20.03.2017)

Date of mailing of the international search report

20 MARCH 2017 (20.03.2017)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer


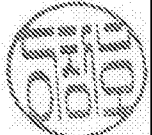
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/015085

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2007-126715 A	24/05/2007	JP 04529872 B2	25/08/2010
KR 10-2015-0075315 A	03/07/2015	CN 105849302 A	10/08/2016
		EP 3088555 A1	02/11/2016
		KR 10-1543916 B1	11/08/2015
		US 2016-0319407 A1	03/11/2016
		WO 2015-099363 A1	02/07/2015
		WO 2015-099363 A8	17/09/2015
JP 2011-068997 A	07/04/2011	AT 260992 T	15/03/2004
		BR 0002544 A	13/03/2001
		CA 2314624 A1	07/01/2001
		CA 2314624 C	07/04/2009
		DE 60008641 T2	03/02/2005
		EP 1067203 A1	10/01/2001
		EP 1067203 B1	03/03/2004
		ES 2215008 T3	01/10/2004
		FR 2796083 A1	12/01/2001
		FR 2796083 B1	31/08/2001
		JP 04713709 B2	29/06/2011
		JP 2001-049348 A	20/02/2001
		US 6358338 B1	19/03/2002
		KR 10-2011-0072791 A	29/06/2011
KR 10-2007-0067593 A	28/06/2007	CN 101346489 A	14/01/2009
		CN 101346489 B	25/05/2011
		EP 1971701 A1	24/09/2008
		JP 05129154 B2	23/01/2013
		JP 2009-521596 A	04/06/2009
		KR 10-0742833 B1	25/07/2007
		US 2009-0053556 A1	26/02/2009
		WO 2007-074994 A1	05/07/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C22C 38/16(2006.01)i, C22C 38/04(2006.01)i, C22C 38/58(2006.01)i, C22C 38/00(2006.01)i, C22C 38/44(2006.01)i, C22C 38/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C22C 38/16; C21D 8/02; C22C 38/00; C22C 38/60; C22C 38/38; C23C 2/06; C22C 38/04; B21B 3/00; C22C 38/58; C22C 38/44; C22C 38/02 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: 망간, 구리, 크롬, 니켈, 몰리브덴, 내수소취화성, 오스테나이트		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2007-126715 A (SUMITOMO METAL IND. LTD.) 2007.05.24 단락 [0032]-[0034], [0047]-[0054], [0060] 및 청구항 1, 2 참조.	1,3-6
Y		2
Y	KR 10-2015-0075315 A (주식회사 포스코) 2015.07.03 단락 [0074] 및 청구항 1, 2, 5 참조.	2
A	JP 2011-068997 A (ARCELORMITTAL FRANCE) 2011.04.07 단락 [0022], [0023] 및 청구항 1 참조.	1-6
A	KR 10-2011-0072791 A (주식회사 포스코) 2011.06.29 단락 [0059]-[0065] 및 청구항 1-3 참조.	1-6
A	KR 10-2007-0067593 A (주식회사 포스코) 2007.06.28 청구항 1-3, 6 참조.	1-6
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 03월 20일 (20.03.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 03월 20일 (20.03.2017)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이창호 전화번호 +82-42-481-8288	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2007-126715 A	2007/05/24	JP 04529872 B2	2010/08/25
KR 10-2015-0075315 A	2015/07/03	CN 105849302 A EP 3088555 A1 KR 10-1543916 B1 US 2016-0319407 A1 WO 2015-099363 A1 WO 2015-099363 A8	2016/08/10 2016/11/02 2015/08/11 2016/11/03 2015/07/02 2015/09/17
JP 2011-068997 A	2011/04/07	AT 260992 T BR 0002544 A CA 2314624 A1 CA 2314624 C DE 60008641 T2 EP 1067203 A1 EP 1067203 B1 ES 2215008 T3 FR 2796083 A1 FR 2796083 B1 JP 04713709 B2 JP 2001-049348 A US 6358338 B1	2004/03/15 2001/03/13 2001/01/07 2009/04/07 2005/02/03 2001/01/10 2004/03/03 2004/10/01 2001/01/12 2001/08/31 2011/06/29 2001/02/20 2002/03/19
KR 10-2011-0072791 A	2011/06/29	없음	
KR 10-2007-0067593 A	2007/06/28	CN 101346489 A CN 101346489 B EP 1971701 A1 JP 05129154 B2 JP 2009-521596 A KR 10-0742833 B1 US 2009-0053556 A1 WO 2007-074994 A1	2009/01/14 2011/05/25 2008/09/24 2013/01/23 2009/06/04 2007/07/25 2009/02/26 2007/07/05