

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 1월 3일 (03.01.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/003271 A1

- (51) 국제특허분류: C22C 38/18 (2006.01) C22C 38/34 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/011629
- (22) 국제출원일: 2012년 12월 27일 (27.12.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0070127 2012년 6월 28일 (28.06.2012) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 790-300 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (주) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 강형구 (KANG, Hyung Gu); 790-300 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (주) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR). 김상석 (KIM, Sang Seok); 790-300 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (주) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR). 박지언 (PARK, Ji Eon); 790-300 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (주) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR). 박미남 (PARK, Mi Nam); 790-300 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (주) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR). 서보성 (SEO, Bo Sung); 790-300 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (주) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: 신영무 (SHIN, Young Moo); 100-052 서울시 중구 퇴계로 100 스테이트타워 남산 8층, 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, 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, ZA, ZM, ZW.

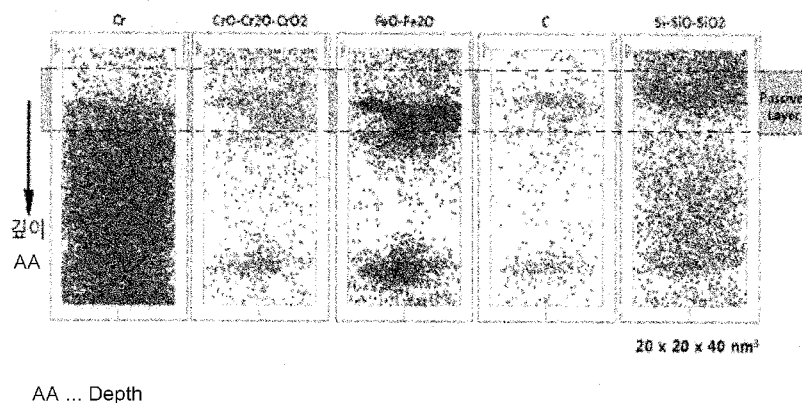
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: LOW CHROME AND FERRITE-BASED STAINLESS STEEL HAVING IMPROVED CORROSION RESISTANCE AND ANTI-RIDGING PROPERTIES

(54) 발명의 명칭: 내식성 및 내리징성이 향상된 저크롬 페라이트계 스테인리스강



(57) Abstract: The present invention relates to a low chrome and ferrite-based stainless steel having improved corrosion resistance and anti-ridging properties, wherein the low chrome and ferrite-based stainless steel comprises 10.0 wt% to 15.0 wt% of Cr, 0.01 wt% to 0.05 wt% of C, 0.01 wt% to 0.05 wt% of N, 0.7 wt% to 2.0 wt% of Si, 0.01 wt% to 2.0 wt% of Mn, 0.035 wt% or less of P, 0.01 wt% of less of S, and the remainder as Fe and impurities, and satisfies formulas (1) to (3) below. Formula (1): $0.45 \leq 10 \cdot \text{Si} / \text{Cr} \leq 1.7$; formula (2): $0.03 \leq [\text{C} + \text{N}] (\text{wt}\%) \leq 0.07$; formula (3): $25 \leq \gamma_{\text{max}} (\%) \leq 55$ (where, $\gamma_{\text{max}} (\%) = 420\text{C} (\text{wt}\%) + 470\text{N} (\text{wt}\%) + 23\text{Ni} (\text{wt}\%) + 9\text{Cu} (\text{wt}\%) + 10\text{Mn} (\text{wt}\%) + 180 - 11.5\text{Cr} (\text{wt}\%) - 11.5\text{Si} (\text{wt}\%) - 12\text{Mo} (\text{wt}\%) - 52\text{Al} (\text{wt}\%)$)).

(57) 요약서: 본 발명은 중량%로, Cr: 10.0% 내지 15.0%, C: 0.01% 내지 0.05%, N: 0.01% 내지 0.05%, Si: 0.7% 내지 2.0%, Mn: 0.01% 내지 2.0%, P: 0.035% 이하, S: 0.01% 이하, 나머지 Fe 및 불순물을 포함하며, 아래 식(1) 내지 식(3)을 만족하는 내식성 및 내리징성이 향상된 저크롬 페라이트계 스테인리스강에 관한 것이다. 식(1): $0.45 \leq 10 \cdot \text{Si} / \text{Cr} \leq 1.7$ 식(2): $0.03 \leq [\text{C} + \text{N}] (\text{wt}\%) \leq 0.07$ 식(3): $25 \leq \gamma_{\text{max}} (\%) \leq 55$ (여기서, $\gamma_{\text{max}} (\%) = 420\text{C} (\text{wt}\%) + 470\text{N} (\text{wt}\%) + 23\text{Ni} (\text{wt}\%) + 9\text{Cu} (\text{wt}\%) + 10\text{Mn} (\text{wt}\%) + 180 - 11.5\text{Cr} (\text{wt}\%) - 11.5\text{Si} (\text{wt}\%) - 12\text{Mo} (\text{wt}\%) - 52\text{Al} (\text{wt}\%)$)

WO 2014/003271 A1

명세서

발명의 명칭: 내식성 및 내리징성이 향상된 저크롬 페라이트계 스테인리스강

기술분야

- [1] 본 발명은 내식성 및 내리징성이 향상된 저크롬 페라이트계 스테인리스강에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고가인 크롬의 함량을 저감하면서 실리콘 및 탄소 등의 성분을 제어하여 내식성 및 내리징성의 특성을 향상시킨 페라이트계 스테인리스강에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 페라이트계 스테인리스강은 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 가격이 저렴하고 열팽창률이 낮으며 표면광택, 성형성 및 내산화성이 양호하여 내열기구, 싱크대 상판, 외장재, 가전제품, 전자부품등에 널리 사용되고 있다.
- [3] 반면, 페라이트계 스테인리스강은 열간압연공정, 열간압연된 코일의 표면스케일을 제거하고 재료내부 응력을 제거하는 소둔산세공정, 냉간압연 및 소둔공정을 통해 제조되는데, 상기 페라이트계 스테인리스강을 싱크대 등의 주방 기기나 부품에서 사용하는 경우에는 공식이나 녹발생 등의 부식에 의한 표면 품질 저하가 발생하는 문제점을 가지고 있다. 따라서, 페라이트계 스테인리스강의 품질 저하를 방지하기 위하여, 통상 크롬 (Cr), 몰리브덴 (Mo), 텅스텐 (W) 등의 고가의 원소를 첨가하여 상기 페라이트계 스테인리스강의 내공식성 및 내염해부식성을 개선시킨다. 전술한 방법들은 페라이트계 스테인리스강의 단가상승을 초래함과 더불어 페라이트계 스테인리스강이 고합금화되어 성형성을 저하시키는 원인이 된다.
- [4] 페라이트계 스테인리스인 430강은 16wt% 이상의 크롬 (Cr)을 함유한 16Cr강으로 가정용 양식기 및 가전제품 부품용으로 널리 사용되고 있다. 최근에는 세탁기 바디 (body) 및 장식관용 튜브 (tube)등에 적용되고 있는 430강을 대체할 수 있는 저원가 강종에 대한 개발이 지속적으로 요구되고 있다. 따라서, 크롬의 함량을 저감하면서도 통상의 16Cr강 (430강)에 비해 손색이 없는 물성을 갖는 크롬 저감형 페라이트계 스테인리스강에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다.

[5]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 본 발명의 목적은 내식성, 내리징성, 성형성이 우수한 저크롬 페라이트계 스테인리스강을 제공하기 위한 것이다.
- [7] 또한, 본 발명의 다른 목적은 크롬 및 실리콘의 함량을 제어하여 생산단가를 절감한 저크롬 페라이트계 스테인리스강을 제공하기 위함이다.

과제 해결 수단

- [8] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 특징에 따르면, 본 발명은 중량%로, Cr: 10.0% 내지 15.0%, C: 0.01% 내지 0.05%, N: 0.01% 내지 0.05%, Si: 0.7% 내지 2.0%, Mn: 0.01% 내지 2.0%, P: 0.035% 이하, S: 0.01% 이하, 나머지 Fe 및 불순물을 포함하며, 아래 식(1) 내지 식(3)을 만족하는 내식성 및 내리징성이 향상된 저크롬 페라이트계 스테인리스강을 포함한다.
- [9] 식(1) : $0.45 \leq 10 \cdot \text{Si}/\text{Cr} \leq 1.7$
- [10] 식(2) : $0.03 \leq [\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%) \leq 0.07$
- [11] 식(3) : $25 \leq \gamma_{\max}(\%) \leq 55$
- [12] (여기서, $\gamma_{\max}(\%) = 420\text{C}(\text{wt}\%) + 470\text{N}(\text{wt}\%) + 23\text{Ni}(\text{wt}\%) + 9\text{Cu}(\text{wt}\%) + 10\text{Mn}(\text{wt}\%) + 180 - 11.5\text{Cr}(\text{wt}\%) - 11.5\text{Si}(\text{wt}\%) - 12\text{Mo}(\text{wt}\%) - 52\text{Al}(\text{wt}\%)$)
- [13] 또한, 상기 내식성 및 내리징성이 향상된 저크롬 페라이트계 스테인리스강은 중량%로, Cr: 12.5% 내지 14.5%, C: 0.031% 내지 0.039%, N: 0.01% 내지 0.025%, Si: 1.0% 내지 2.0%, Mn: 0.1% 내지 0.6%일 수 있다.
- [14] 중량%로, Ti: 0.01% 내지 0.20% 및 Al: 0.01% 내지 0.15% 중에서 1종 또는 2종을 더 함유할 수 있다.
- [15] 상기 페라이트계 스테인리스강은 상기 페라이트계 스테인리스강의 표면에서부터 깊이방향으로 Cr함량이 상기 페라이트계 스테인리스강에 포함된 전체 평균 Cr함량의 50% 이하인 부동태피막층을 구비하고, 상기 부동태피막층은 Cr 원자 및 Si 원자를 포함하되 상기 Si 원자가 Cr 원자보다 더 많이 구비되는 원자층을 포함할 수 있다.
- [16] 상기 부동태피막층에서 Si/Cr 원자비 (atomic ratio)가 4 이상일 수 있다.
- [17] $2.85[\text{Si}] + 76.4[\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%)$ 은 8.5 이하일 수 있다.
- [18] $0.13[\text{Si}] + 8.68[\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%)$ 은 0.75 이하일 수 있다.

발명의 효과

- [19] 이상 살펴본 바와 같은 본 발명에 따르면, 내식성, 내리징성, 성형성이 우수한 저크롬 페라이트계 스테인리스강을 제공할 수 있다.
- [20] 또한, 본 발명에 따르면 크롬 및 실리콘의 함량을 제어하여 생산단가를 절감한 저크롬 페라이트계 스테인리스강을 제공할 수 있다.
- [21]

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1a는 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 페라이트계 스테인리스강의 부동태피막층의 성분을 나타낸 도면.
- [23] 도 1b는 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 페라이트계 스테인리스강의 깊이에 따른 성분의 농도를 나타낸 그래프.
- [24] 도 2는 통상의 페라이트계 스테인리스강의 깊이에 따른 성분의 농도를 나타낸 그래프.

- [25] 도 3a는 페라이트계 스테인리스강의 내식성을 나타낸 도면.
- [26] 도 3b는 페라이트계 스테인리스강의 열연시의 리징형성여부를 나타낸 도면.
- [27] 도 4는 Si/Cr 원자비에 대한 평균 EI(%)을 확인한 그래프.
- [28] 도 5는 Si, C 및 N의 관계에 따른 평균 EI(%)를 나타낸 그래프.
- [29] 도 6은 Si, C 및 N의 관계에 따른 평균 r값을 나타낸 그래프.
- [30] 도 7은 $\gamma_{\max}$ 에 따른 리징을 확인한 그래프.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [31] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.
- [32] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 이하의 설명에서 어떤 부분이 다른 부분과 연결되어 있다고 할 때, 이는 직접적으로 연결되어 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 전기적으로 연결되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 도면에서 본 발명과 관계없는 부분은 본 발명의 설명을 명확하게 하기 위하여 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다.
- [33] 이하, 첨부된 도면들을 참고하여 본 발명에 대해 설명하도록 한다.
- [34] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 내식성 및 내리징성이 향상된 저크롬 페라이트계 스테인리스강은 중량%로, Cr: 10.0% 내지 15.0%, C: 0.01% 내지 0.05%, N: 0.01% 내지 0.05%, Si: 0.7% 내지 2.0%, Mn: 0.01% 내지 2.0%, P: 0.035% 이하, S: 0.01% 이하, 나머지 Fe 및 불순물을 포함하며, 아래 식(1) 내지 식(3)을 만족한다.
 - [35] 식(1) : $0.45 \leq 10 \cdot \text{Si/Cr} \leq 1.7$
 - [36] 식(2) : $0.03 \leq [\text{C+N}](\text{wt}\%) \leq 0.07$
 - [37] 식(3) : $25 \leq \gamma_{\max}(\%) \leq 55$
 - [38] (여기서, $\gamma_{\max}(\%) = 420\text{C}(\text{wt}\%) + 470\text{N}(\text{wt}\%) + 23\text{Ni}(\text{wt}\%) + 9\text{Cu}(\text{wt}\%) + 10\text{Mn}(\text{wt}\%) + 180 - 11.5\text{Cr}(\text{wt}\%) - 11.5\text{Si}(\text{wt}\%) - 12\text{Mo}(\text{wt}\%) - 52\text{Al}(\text{wt}\%))$)
- [39] 또한, 상기 저크롬 페라이트계 스테인리스강은 중량%로, Ti: 0.01% 내지 0.20% 및 Al: 0.01% 내지 0.15% 중에서 1종 또는 2종을 더 함유할 수 있다. 이하에서는, 별도의 언급이 없으며 함량은 중량%를 의미한다.
- [40] 크롬(Cr)의 양은 10.0wt% 내지 15.0wt%이다. 크롬은 강의 내식성을 향상시키기 위해 첨가하는 합금원소로 크롬의 임계함량은 10wt%이다. 상기 크롬이 10.0wt% 미만으로 포함되는 경우에는, 페라이트계 스테인리스강의 내식성이 저하되어 문제된다. 반면, 상기 크롬이 15.0wt% 초과로 포함되는 경우에는 탄소 및 질소가 함유된 페라이트계 스테인리스강은 입계부식이 일어날 수 있고, 제조단가 증가를 불필요하게 증가시키므로 상기 크롬은 10.0wt% 내지 15.0wt%로

함유되는 것이 바람직하다.

- [41] 탄소(C)의 양은 0.01wt% 내지 0.05wt%이다. 상기 탄소는 강의 오스테나이트 안정화원소이기 때문에 오스테나이트 분율을 최대화하는 작용을 하여 로핑 및 리징을 억제하는 효과가 있으므로, 상기 탄소는 0.01wt% 이상으로 포함되는 것이 바람직하다. 반면, 상기 탄소가 과잉으로 포함하게 되면 연신율을 저하시켜 제품의 가공성을 현저히 저하시키기 때문에 0.1wt% 이하로 포함될 수 있다. 상기 연신율은 페라이트계 스테인리스강의 냉연제품의 가공성을 알려 주는 품질특성 중 하나로서 널리 통용되는 용어이며, 상기 페라이트계 스테인리스강의 냉연제품을 1축 인장하였을 때 파단이 일어나는 순간까지 연신된 양을 초기 길이로 나눈 값으로부터 계산한다.
- [42] 질소(N)의 양은 0.01wt% 내지 0.05wt%이다. 상기 질소는 오스테나이트 분율을 증가시키는 역할을 하여 열간 압연시에 오스테나이트상을 석출시켜 재결정을 촉진시키는 역할을 하므로 0.01wt% 이상으로 포함되는데, 반면 상기 질소가 다량의 첨가되면 가공성을 저해시킬 뿐만 아니라 냉연제품의 스트레치 스트레인의 원인이 되기 때문에 그 함유량을 0.05wt% 이하로 제한한다.
- [43] 실리콘(Si)의 양은 0.7wt% 내지 2.0wt%이다. 실리콘은 제강시 탈산제 역할로 첨가되는 원소로 페라이트 안정화원소이므로 0.7wt% 이상으로 함유되는 것이 좋다. 반면, 상기 실리콘이 다량 함유되면 재질의 경화를 일으켜서 연성을 저하시키기 때문에 2.0wt% 이하로 함유되는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 Cr함량을 저하시켰기 때문에 Si을 전술한 범위내로 관리하여도 우수한 성형성의 확보가 가능하다.
- [44] 망간(Mn)의 양은 0.01wt% 내지 2.0wt%이다. 망간은 강중에 불가피하게 포함되는 불순물이지만 오스테나이트 안정화 원소이기 때문에 로핑 및 리징을 억제하는 역할을 한다. 반면, 상기 망간이 다량으로 포함될 경우 용접시 망간계 폭(fume)이 발생하며 MnS상 석출의 원인이 되어 연신율을 저하시키기 때문에 그 함유량을 전술한 범위로 제한한다.
- [45] 인(P)의 양은 0.035wt% 이하이다. 인은 강중에 포함되는 불가피한 불순물로 상기 인이 0.035wt% 초과인 경우에는 산세시 입계부식을 일으키거나 열간가공성을 저하시키기 때문에 그 함유량을 전술한 범위로 조절한다.
- [46] 황(S)의 양은 0.01wt% 이하이다. 황은 강중에 포함되는 불가피한 불순물로 상기 황이 0.01wt% 초과인 경우에는 결정입계에 편석되어 열간가공성을 저하시키기 때문에 그 함유량을 전술한 범위로 제한한다.
- [47] 티타늄(Ti)의 양은 0.01wt% 내지 0.20wt%이다. 티타늄은 주편조직의 등축정입도를 미세화시키는 역할을 하는 원소로 탄소, 질소등을 고정시켜 가공성을 향상시키는 역할을 하므로 0.01wt% 이상으로 첨가되는 것이 바람직하다. 반면, 상기 티타늄이 0.20wt%을 초과하여 첨가되는 경우에는, 스테인리스강의 제조단가 증가 및 냉연제품의 슬리브 (sliver) 결함의 원인이 되기 때문에 그 함유량을 전술한 범위로 제한한다.

- [48] 알루미늄(Al)의 양은 0.01wt% 내지 0.15wt%이다. 알루미늄은 제강시 탈산제로 0.01wt% 이상으로 첨가되는 것이 바람직하나, 상기 알루미늄이 0.15wt%를 초과하여 첨가되는 경우에는 비금속개재물로 존재하여 냉연스트립의 슬리브 결함의 원인이 되며 용접성 저하를 일으키기 때문에 그 함유량을 전술한 범위로 제한한다. 전술한 원소들을 제외한 페라이트계 스테인리스강의 나머지는 철(Fe) 및 기타 불가피한 불순물로 이루어진다.
- [49] 또한, 본 실시예에 따른 페라이트계 스테인리스강에서, 실리콘(Si) 및 크롬(Cr)은 아래 식(1)을 만족하고, 탄소(C) 및 질소(N)는 아래 식(2)를 만족하며, $\gamma_{\max}(\%)$ 은 아래 식(3)을 만족할 수 있다.
- [50] 식(1) : $0.45 \leq 10 \cdot \text{Si}/\text{Cr} \leq 1.7$
- [51] 식(2) : $0.03 \leq [\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%) \leq 0.07$
- [52] 식(3) : $25 \leq \gamma_{\max}(\%) \leq 55$
- [53] (여기서, $\gamma_{\max}(\%) = 420\text{C}(\text{wt}\%) + 470\text{N}(\text{wt}\%) + 23\text{Ni}(\text{wt}\%) + 9\text{Cu}(\text{wt}\%) + 10\text{Mn}(\text{wt}\%) + 180 - 11.5\text{Cr}(\text{wt}\%) - 11.5\text{Si}(\text{wt}\%) - 12\text{Mo}(\text{wt}\%) - 52\text{Al}(\text{wt}\%)$)
- [54] 본 실시예에 따른 페라이트계 스테인리스강은 실리콘 및 크롬의 비율이 식(1)의 $[10 \cdot \text{Si}/\text{Cr}]$ 는 0.45 이상 내지 1.7 이하일 수 있다. 상기 $[10 \cdot \text{Si}/\text{Cr}]$ 가 0.45 미만인 경우에는 상기 페라이트계 스테인리스강은 염해부식에 취약할 수 있다. 즉, 상기 염해부식의 정도는 5wt%NaCl(aq)를 이용한 염해부식평가에 의하여 확인할 수 있다. 상기 염해부식평가는 페라이트계 스테인리스강을 분무→건조→침적→건조를 1사이클로 1일간 진행하는 부식사이클 부식실험으로, 페라이트계 스테인리스강을 상기 부식실험으로 50일 연속으로 부식사이클을 행한 후 상기 페라이트계 스테인리스강의 부식깊이를 측정하여 확인할 수 있다. 상기 여기서 1사이클 내에서 분무→건조→침적에 할당되는 시간의 비는 대략 1:2:1 정도이다. 이때, 부식깊이가 페라이트계 스테인리스강의 판두께의 1/3 이상인 경우에는 염해부식평가에서 불합격을 의미한다. 상기 $[10 \cdot \text{Si}/\text{Cr}]$ 가 0.45 미만으로 포함된 페라이트계 스테인리스강은 상기 염해부식평가에서 부식깊이가 판두께의 1/3 이상을 나타내고, 따라서 소정의 염해부식에 대한 강성을 갖기 위해서는 페라이트계 스테인리스강은 $[10 \cdot \text{Si}/\text{Cr}]$ 가 0.45 이상인 것이 바람직하다. 반면, 상기 $[10 \cdot \text{Si}/\text{Cr}]$ 가 1.7을 초과한 경우에는 페라이트계 스테인리스강의 연신율이 저하되어 문제될 수 있다.
- [55] 페라이트계 스테인리스강은 탄소 및 질소의 합이 $[\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%)$ 이 상기 식(2)와 같이 0.03 이상 내지 0.07 이하로 포함될 수 있다. 상기 $[\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%)$ 가 0.03 미만인 경우에는 열연구간에서 오스테나이트 분율이 낮아져 열연조직의 미세화 및 주조조직의 파괴가 이루어지지 않아 최종 제품의 리징 (ridging) 열화를 가져온다. 상기 리징은 페라이트계 스테인리스강을 성형가공시 압연방향으로 평형하게 주름형태로 발생하는 표면결함으로, 상기 리징은 제품의 외관을 나쁘게 할 뿐 아니라 성형성을 저하시킨다. 또한 리징이 심하게 발생할 경우 성형 후에 추가의 연마공정을 필요로 하므로 최종제품의 제조단가를

상승시키는 원인이 된다. 반면, $[C+N](wt\%)$ 가 0.07 초과인 경우에는 페라이트계 스테인리스강의 내리징성은 우수하나 높은 탄소 및 질소 함량에 기인하여 연신을 열화를 가져온다.

[56] 또한, 본 실시예에 따른 페라이트계 스테인리스강은 식(3)과 같이 $\gamma_{max}(\%)$ 이 25 이상 내지 55 이하인 것이 바람직한데, 상기 $\gamma_{max}(\%)$ 이 25 미만인 경우에는 오스테나이트 분율이 낮아져 열연조직의 미세화 및 주조조직의 파괴가 이루어지지 않아 최종 제품의 리징 열화를 가져온다. $\gamma_{max}(\%)$ 가 55 초과인 경우에는 내리징성은 우수하나 내식성의 열화를 가져온다.

[57] 상기 페라이트계 스테인리스강은 상기 페라이트계 스테인리스강의 표면에서부터 깊이방향으로 크롬 함량이 상기 페라이트계 스테인리스강에 포함된 전체 평균 크롬 함량의 50% 이하인 부동태피막층을 구비하고, 상기 부동태피막층은 Cr 원자 및 Si 원자를 포함하되 상기 Si 원자가 Cr 원자보다 더 많이 구비되는 원자층을 포함할 수 있다. 여기에서, 상기 Cr 원자는 예컨대, Cr을 포함하는 산화물 등의 화합물에 포함된 Cr을 포함할 수 있고, 또한 상기 Si 원자는 예컨대, Si를 포함하는 산화물 등의 화합물에 포함된 Si를 포함할 수 있다. 이때, 상기 부동태피막층에서 Si/Cr 원자비 (atomic ratio)가 4 이상일 수 있다. 또한, 상기 부동태피막층은, 예컨대 페라이트계 스테인리스강에 포함된 전체 평균 크롬 함량이 15wt%인 경우에는, 상기 전체 평균 크롬 함량의 50% 이하인 대략 7.5wt%이하의 크롬을 함유하는 층을 의미한다.

[58] 통상, 페라이트계 스테인리스강은 최종제품의 내식성 요구수준을 만족하기 위하여 일반적으로 고가의 크롬(Cr) 등의 원소를 첨가하여 내공식성 및 내염해부식성을 개선시킨다. 이와 같은 강종으로는 16wt% 이상의 크롬을 함유한 강인 430강을 들 수 있다. 반면, 상기 크롬 등과 같은 원소는 스테인리스강의 단가를 상승시키고, 고합금화에 의한 성형성 저하를 일으킨다.

[59] 반면, 본 실시예에 따른 페라이트계 스테인리스강은 저원가로 상기 430강을 대체할 수 있는 특성을 구비한다. 상기 본 실시예에 따른 페라이트계 스테인리스강은 크롬의 함량을 저하시키면서 탄소(C), 질소(N), 크롬(Cr) 함량을 조절하여 430강의 표면품질 및 성형 특성을 동등 이상 유지하면서 실리콘(Si)을 첨가하여 냉연제품의 상기 부동태피막층에서의 Si/Cr 원자비가 4이상으로 제어하여 430강 대비 저 Cr함량에서도 430강 동등 수준의 내식성을 확보 할 수 있다. 예컨대, 상기 부동태피막층은 페라이트계 스테인리스강의 표면에서 대략 3nm 내지 7nm의 깊이로 구비될 수 있다. 또한, 상기 페라이트계 스테인리스강은 부동태피막층에서 Si/Cr 원자비가 4 이상인 것이 바람직한데, 본 실시예와 같이 크롬이 10.0wt% 내지 15.0wt%로 포함된 페라이트계 스테인리스강에서는 상기 Si 효과로 인하여 페라이트계 스테인리스강의 표면에 Si-O층의 나노층(nano-layer)을 형성시킴으로써 내공식성을 향상시키고, 염해부식 저항상을 증가시킬 수 있다.

[60] 도 1a는 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 페라이트계 스테인리스강의

부동태피막층의 성분을 나타낸 도면이고, 도 1b는 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 페라이트계 스테인리스강의 깊이에 따른 성분의 농도를 나타낸 그래프이다. 도 2는 통상의 페라이트계 스테인리스강의 깊이에 따른 성분의 농도를 나타낸 그래프이다. 도 3a는 페라이트계 스테인리스강의 내식성을 나타낸 도면이고, 도 3b는 페라이트계 스테인리스강의 열연시의 리징형성여부를 나타낸 도면이다.

- [61] 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 본 실시예에 따른 페라이트계 스테인리스강은 상기 페라이트계 스테인리스강의 표면인 부동태피막층 (passive film)에 Si-O층의 나노층이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 도 1a에서는 본 실시예에 따른 페라이트계 스테인리스강의 냉연제품의 부동태피막층을 분석한 결과로, 상기 부동태피막층은 3DAP-3Dimension Atomic Probe 장치를 활용하여 시편의 원자 스퍼터링 (sputtering)을 통한 질량분석 및 위치분석을 통하여 원자단위 3차원 위치분석을 행한 결과를 나타낸다. 상기 부동태피막층에서는 Si 원자가 Cr 원자보다 더 많이 포함되어 있다, 반면, 도 2에 경우에는 부동태피막층에서 Si 원자 및 Cr 원자가 대략 유사한 양으로 포함되어 있다. 도 1b 및 도 2에서, 부동태피막층은 크롬 함량이 전체 평균 크롬 함량인 15wt%의 50% 이하인 부분을 의미하는 것으로, 예컨대, 페라이트계 스테인리스강에 포함된 전체 평균 크롬 함량은 대략 15wt%인 경우 (그래프에서 크롬의 함량이 깊이와 무관하게 대략 일정한 부분), 이때 부동태피막층은 크롬 함량이 7.5wt% 이하인 부분을 의미할 수 있다.
- [62] 도 3a는 도 1b 및 도 2에 따른 페라이트계 스테인리스강의 내식성을 확인한 결과이고, 도 3b는 도 1b 및 도 2에 따른 페라이트계 스테인리스강의 열연시 리징 발생의 정도를 확인한 도면이다.
- [63] 도 3a는 부동태피막층에서 Si 원자 및 Cr 원자의 함량에 따른 내식성을 평가한 결과이다. 도 3a에서 (a)는 도 2에 따른 부동태피막층의 Si 원자 및 Cr 원자가 대략 유사한 양인 경우의 페라이트계 스테인리스강에 대한 것으로, 내식성이 열위한 것을 확인할 수 있었다. 반면, 도 3a에서 (b)는 도 1b에 따른 부동태피막층의 Si 원자가 Cr 원자보다 많이 구비된 경우를 나타낸 도면으로 내식성이 우수함을 확인할 수 있었다. 즉, 도 1b에서와 같이, 부동태피막층에 Si 원자가 많이 포함된 경우에는, 내식성에 유리하게 작용함을 확인할 수 있었다.
- [64] 또한, 도 3b는 부동태피막층에서 Si 원자 및 Cr 원자의 함량에 따른 리징성을 평가한 결과이다. 도 3b의 (a)는 도 2에서 나타낸 부동태피막층에서 Si 원자 및 Cr 원자가 유사한 페라이트계 스테인리스강에 대한 것으로, 열연시 리징이 발생한다. 이는 풀리-페라이트 (fully-ferrite) 단상열연으로 조대 결정립이 발달하여 내리징성이 열위함을 확인할 수 있다.
- [65] 반면, 도 3b (b)는 도 1b와 같이 부동태피막층에 Si 원자가 Cr 원자보다 더 많이 포함된 페라이트계 스테인리스강에 대한 것으로, 열연시 리징이 발생하지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 부동태피막층에 구비된 상대적으로 많은 Si

원자는 상기 페라이트계 스테인리스강의 표면에서 Si-O층을 형성하므로, 이에 의해서 열연시 도 3b의 (b)에서와 같이 리징이 발생하지 않고 우수한 표면품질을 갖는다. 부동태피막층에 Si 원자가 Cr 원자보다 더 많이 포함된 페라이트계 스테인리스강은 세미-페라이트 (semi-ferrite) 상변태 존재로 열연시 결정립 미세화로 내리징성이 우수함을 확인할 수 있다.

[66] 따라서, 페라이트계 스테인리스강은 부동태피막층에서 Si 원자가 Cr 원자보다 더 많이 포함되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 페라이트계 스테인리스강에서 부동태피막부에 Si/Cr 원자비가 4 미만인 경우에는 Si-O층의 나노층이 충분하게 형성되기 어려울 수 있으므로, 상기 페라이트계 스테인리스강의 부동태피막부에는 Si/Cr 원자비가 4 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[67]

[68] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명의 권리 범위가 하기 실시예들에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[69]

[70] 아래 표 1에서는 페라이트계 스테인리스강인 실시예들 및 비교예들의 합금성분을 나타내었다. 표 1의 실시예들에서는 탄소(C), 질소(N), 실리콘(Si) 및 크롬(Cr)의 함량을 제어한 것으로, 상기 실시예들 및 비교예들은 진공용해하여 성분을 확인하였다.

[71]

표 1에 따르는 실시예들 및 비교예들은 조압연기와 연속마무리 압연기에 의하여 열연판의 페라이트계 스테인리스강으로 제조하고, 그 후 열연상소둔 (또는 연속소둔)을 하고 이어서 냉간압연 및 냉연소둔을 실시하였다. 표 2에서는 표 1에 따른 실시예들 및 비교예들의 $[10 \times \text{Si/Cr}]$, $[\text{C+N}](\text{wt}\%)$ 및 $\gamma_{\text{max}}(\%)$ 를 나타내었고, 표 3에서는 표 1에 따른 실시예들 및 비교예들의 최종 냉연제품의 대표적인 품질인 내리징등급, 공식전위등급, 평균 연신율(%), 평균 r값, 염해부식평가 (염해부식 저항성) 등을 확인한 결과를 나타내었다. 또한, 상기 실시예들 및 비교예들의 최종 냉연제품에서의 부동층피막층 (passive film layer)에서의 Si 원자와 Cr 원자의 비를 나타내었다.

[72]

[73] 표 1

[Table 1]

강종	합금성분 (wt%)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	N
실시 예1	0.02	1	0.5	0.02	0.002	13	0.1	0.1	0.01	0.01	0.015
실시 예2	0.025	1	0.3	0.02	0.002	13	0	0	0.01	0.01	0.02
실시 예3	0.035	1.2	0.4	0.02	0.002	13	0	0	0.01	0.01	0.015
실시 예4	0.035	1.5	0.4	0.02	0.002	13.5	0	0	0.1	0.1	0.02
실시 예5	0.045	1.5	0.3	0.02	0.002	13.5	0	0	0.1	0.1	0.01
실시 예6	0.025	0.7	0.5	0.02	0.002	13.5	0	0	0.01	0.01	0.02
실시 예7	0.035	1	0.3	0.02	0.002	13.7	0	0	0.01	0.01	0.035
실시 예8	0.035	1.5	0.4	0.02	0.002	13.7	0	0	0.01	0.01	0.015
실시 예9	0.035	1	0.4	0.02	0.002	14	0	0	0.1	0.1	0.025
실시 예10	0.039	1.5	0.3	0.02	0.002	14.5	0	0	0.01	0.1	0.02
비교 예1	0.04	1	0.3	0.02	0.002	15	0	0	0	0	0.04
비교 예2	0.005	1	0.3	0.02	0.002	14	0.1	0.1	0.05	0.1	0.01
비교 예3	0.025	0.3	0.3	0.02	0.002	13.5	0	0	0	0	0.02
비교 예4	0.035	0.5	0.5	0.02	0.002	13.7	0	0	0	0	0.015
비교 예5	0.02	2.5	0.5	0.03	0.002	14	0	0	0	0	0.02

비교 예6	0.005	3	0.5	0.02	0.002	13.5	0	0	0	0	0.01
비교 예7	0.04	3	0.3	0.02	0.002	13.5	0	0	0	0	0.04

[74]

[75] 표 2

[Table 2]

강종	[C+N](wt%)	10*Si/Cr	$\gamma_{\max}$ (%)
실시예1	0.035	0.77	42.13
실시예2	0.045	0.77	41.38
실시예3	0.05	0.92	41.93
실시예4	0.055	1.11	30.4
실시예5	0.055	1.11	28.9
실시예6	0.045	0.52	41.08
실시예7	0.07	0.73	44.58
실시예8	0.05	1.09	30.43
실시예9	0.06	0.71	32.75
실시예10	0.059	1.03	24.26
비교예1	0.08	0.67	34.6
비교예2	0.015	0.71	17.9
비교예3	0.045	0.22	44.2
비교예4	0.05	0.36	43.45
비교예5	0.04	1.79	13.05
비교예6	0.015	2.22	2.05
비교예7	0.08	2.22	28.85

[76]

[77] 표 3

[Table 3]

강종	내리징등급	공식전위등급	연신률(평균 El(%))	평균 r값	염해부식저항성	Si/Cr(atomic%)
실시예1	2등급	2등급	32	1.4	합격	7
실시예2	2등급	2등급	31	1.3	합격	7
실시예3	1등급	2등급	32	1.4	합격	7.5
실시예4	1등급	1등급	30	1.3	합격	8.5
실시예5	1등급	1등급	31	1.1	합격	8.5
실시예6	2등급	2등급	32	1.1	합격	6.5
실시예7	1등급	2등급	29	1	합격	6.5
실시예8	1등급	1등급	32	1.3	합격	7.3
실시예9	1등급	2등급	31	1.3	합격	6.2
실시예10	2등급	1등급	30	1.2	합격	6.8
비교예1	1등급	1등급	26	0.8	합격	6.5
비교예2	5등급	2등급	33	1.6	합격	6.5
비교예3	2등급	3등급	32	1.2	불합격	1.1
비교예4	1등급	3등급	32	1.3	불합격	1.8
비교예5	2등급	1등급	26	1.2	합격	8.2
비교예6	4등급	1등급	27	1.1	합격	9.5
비교예7	2등급	2등급	23	0.7	합격	9.5

[78]

[79]

표 3을 포함한 본 실시예에서 내리징등급(Rt 기준)에서 [1등급]은 $10\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$, [2등급]은 $12\mu\text{m}\sim 14\mu\text{m}$, [3등급]은 $14\mu\text{m}\sim 16\mu\text{m}$, [4등급]은 $16\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$, [5등급]은 $18\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 을 나타내고, 여기서 1등급 및 2등급이 본 발명에서 목표로 하는 범위에 해당한다. 또한, 공식전위 등급(mV)에서 [1등급]은 150mV~200mV, [2등급]은 150mV~80mV, [3등급]은 80mV~30mV, [4등급]은 30mV 미만으로 하였으며, 공식전위는 (JIS G 0577) 규격에 근거하여 표면을 폴리싱한 후 3.5%NaCl용액에서 ($I_{\text{crit}} = 100\mu\text{A}$)에서 공식이 발생하는 전위치를 기준으로 확인하였다. 연신율 또는 평균 El은 두께가 0.5mm 냉연 소둔재에 대한 값을 나타내고 (평균 El = $(El_0 + 2El_{45} + El_{90})/4$), 구체적으로 연신율은 스테인리스강 냉연제품의 가공성을 알려 주는 품질특성 중 하나로서 널리 통용되는 용어이며, 스테인리스강 냉연제품을 1축 인장하였을 때 파단이 일어나는 순간까지 연신된

양을 초기 길이로 나눈 값으로부터 계산한다. 평균 r 값은 두께가 0.5mm 냉연 소둔재에 대한 평균값을 나타낸다 (평균 r 값 = $(r_0 + 2r_{45} + r_{90})/4$). 이때, 상기 평균 r_a 값은 냉연제품의 압연 방향과 인장 방향의 각도가 a 일 때의 r 값을 가리킨다. 염해부식저항성은 염해환경에서의 평가로 5wt%NaCl용액(50°C)를 이용하여, 분무→건조→침적→건조의 1사이클을 1일간으로 하는 부식사이클 부식실험에서 50일 연속으로 실시하여, 부식깊이를 측정시 그 깊이가 판두께의 1/3 이하일 경우를 합격, 1/3 이상인 경우를 불합격으로 평가하였다.

- [80] 표 1 내지 표 3을 검토하면, 실시예 1 내지 10의 경우에는 $[10*Si/Cr]$ 이 0.45 이상 내지 1.7 이하이고, $[C+N](wt\%)$ 은 0.03 내지 0.07을 만족한다. 또한, $\gamma_{max}(\%)$ 에서도 25이상 내지 55이하를 만족한다. 반면, 비교예 1, 2 및 6, 7은 $[C+N](wt\%)$ 이 각각 0.08, 0.015, 0.015, 0.08로 식(2)의 범위 ($0.03 \leq [C+N](wt\%) \leq 0.07$)를 만족하지 못하고, 비교예 2 내지 7에서는 $[10*Si/Cr]$ 가 식(1)의 범위 ($0.45 \leq 10*Si/Cr \leq 1.7$)를 만족하지 못하였다. 또한, 비교예 2, 5, 6에서는 각각 $\gamma_{max}(\%)$ 가 17.9, 13.05, 2.05로 식(3)의 범위 ($25 \leq \gamma_{max}(\%) \leq 55$)를 만족하지 못함을 확인할 수 있었다. 실시예 1 내지 10과 같이 탄소(C), 크롬(Cr), 실리콘(Si) 및 질소(N)를 제어하여 본 발명의 조성범위를 만족하고, 상기 식(1) 내지 식(3)을 모두 만족하는 경우에는 표 3에서와 같이 내리징등급 2등급 이상, 공식전위 등급 2등급 이상, 평균 EI(%) 29% 이상, 평균 r 값 1.0 이상, 그리고 우수한 염해부식 저항성을 가지는 것을 알 수 있고 따라서 실시예 1 내지 10은 크롬 함량을 감소시켜서 430강에 비하여 단가를 낮춤과 동시에 상용되는 430강에 상응하는 품질을 갖음을 확인할 수 있었다. 여기서, 여기서 r 값은 스테인리스강 냉연제품의 인장시 폭 방향의 변형률과 두께 방향의 변형률의 비로 정의되는 값으로서 r 값이 높은 소재는 가공성이 우수한 것으로 잘 알려져 있다.

- [81] 반면, 비교예 1, 7은 $[C+N](wt\%)$ 이 0.08wt%로 높은 값을 가짐을 확인할 수 있었고, 따라서 각각 평균 EI (%)이 26, 23으로 연신율이 낮음을 확인할 수 있었다. 또한, 평균 r 값도 각각 0.8, 0.7을 나타내었으며, 이는 성형성이 양호하지 않음을 확인할 수 있었다. 또한, 비교예 2, 6에서는 $[C+N](wt\%)$ 이 0.015wt%로 낮은 값을 갖고, 따라서 내리징성은 각각 5등급 및 4등급으로 열위함을 확인할 수 있었다.

- [82] 비교예 3, 4에서는, 각각 크롬(Cr) 함량이 13.5wt%, 13.7wt%이고 실리콘(Si) 함량이 0.3wt%, 0.5wt%일 때, 공식전위등급이 모두 3등급으로 열위하고, 염해부식 저항성에서도 불합격임을 확인할 수 있었다. 이는 크롬 함량이 낮은 페라이트계 스테인리스강에서 실리콘의 함량도 함께 낮은 경우에는 부동태피막층이 충분히 형성되기 어려워서 공식전위등급 및 염해부식 저항성의 성능이 저하되기 때문이다. 비교예 5 내지 7에서는 크롬 함량이 각각 14wt%, 13.5wt%, 13.5wt%이고 실리콘 함량은 각각 2.5wt%, 3wt%, 3wt%임을 확인할 수 있었다. 이때, 상기 비교예 5 내지 7의 EI(%)는 각각 26, 27, 23으로 연신율이 저하됨을 확인할 수 있었다. 이는 비교예 5 내지 7의 페라이트계

스테인리스강에서 크롬 함량에 대한 실리콘의 함량이 상대적으로 높기 때문이다. 따라서, 페라이트계 스테인리스강에서 크롬 함량에 대한 실리콘 함량을 제어할 필요가 있고, 상기 크롬 함량을 감소시킬 경우에는 실리콘 함량을 적절하게 증가시킬 필요가 있음을 확인할 수 있다.

[83]

[84] 이하, 표 4 및 표 5는 본 발명의 조성범위에 해당하는 실시예 11 내지 15에 관한 것으로, 상기 실시예 11 내지 15에 대해서 페라이트계 스테인리스강의 내리징등급, 공식전위등급, 연신률 (평균 El(%)), 평균 r값 및 염해부식저항성을 확인하였다. 표 4 및 표 5의 실시예 11 내지 15는 상기 표 1 내지 표 3에 의한 방식으로 제작된 페라이트계 스테인리스강을 이용하여 전술한 방식과 동일하게 평가하였다.

[85]

[86] 표 4

[Table 4]

강종	합금성분 (wt%)					[C+N]	10*Si/C	$\gamma_{\max}$
	C	Si	Mn	Cr	N		r	
실시예 1	0.031	1	0.1	12.5	0.01	0.04	0.80	43.47
실시예 2	0.035	1.2	0.3	13	0.015	0.05	0.92	41.45
실시예 3	0.039	1.5	0.4	14.5	0.02	0.06	1.03	25.78
실시예 4	0.036	2	0.6	13	0.025	0.06	1.54	40.37
실시예 5	0.033	1.5	0.3	13	0.022	0.06	1.15	40.45

[87]

[88] 표 5

[Table 5]

강종	내리징등급	공식전위등급	연신률(평균 El(%))	평균 r값	염해부식저항성
실시예11	1등급	1등급	33	1.6	합격
실시예12	1등급	1등급	32	1.5	합격
실시예13	1등급	1등급	32	1.3	합격
실시예14	1등급	1등급	33	1.6	합격
실시예15	1등급	1등급	33	1.4	합격

[89]

[90]

표 4 및 표 5에 기재된 실시예 11 내지 15에서는 식(1) ($0.45 \leq 10 \cdot \text{Si}/\text{Cr} \leq 1.7$), 식(2) ($0.03 \leq [\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%) \leq 0.07$) 및 식(3) ($25 \leq \gamma_{\text{max}}(\%) \leq 55$)을 만족하는 것으로, 실시예 11 내지 15는 중량%로, Cr: 12.5% 내지 14.5%, C: 0.031% 내지 0.039%, N: 0.01% 내지 0.025%, Si: 1.0% 내지 2.0%, Mn: 0.1% 내지 0.6%일 수 있다.

[91]

실시예 11 내지 15는 내리징등급은 1등급이고, 공식전위등급은 모두 1등급임을 확인할 수 있었다. 또한, 평균 El(%)는 모두 32 이상이고, 평균 r값은 1.3 이상이며, 염해부식 저항성은 모두 합격하였다. 즉, 페라이트계 스테인리스강으로, Cr을 12.5% 내지 14.5%으로 저감한 경우, Si를 1.0% 내지 2.0%로 첨가하고, N은 0.01% 내지 0.025%이며, C는 0.031% 내지 0.039%이고, Mn은 0.1% 내지 0.6%로 첨가되며, 동시에 식(1) 내지 식(3)을 만족하는 경우에는 크롬의 함량을 절감하여도 내식성 및 내리징성 등이 매우 우수하며, 동시에 생산비를 절감할 수 있는 페라이트계 스테인리스강을 제공할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 실시예 11 내지 15는 높은 평균 r값을 갖고, 따라서 가공성도 우수함을 확인할 수 있었다. 이와 같이, 상기 실시예 11 내지 15는 기존의 430강에 비하여 단가가 절감되었을 뿐 아니라, 430강보다 우수한 품질을 갖음을 확인할 수 있었다.

[92]

도 4는 Si/Cr 원자비에 대한 평균 El(%)을 확인한 그래프이다.

[93]

Si/Cr 원자비는 페라이트계 스테인리스강의 부동태피막층, 예컨대 대략 7nm 정도에서 확인한 결과로 상기 Si/Cr 원자비가 4 이상인 경우에는 염해부식 저항성이 우수함을 확인할 수 있었다. 즉, Cr이 12.5% 내지 14.5%인 저크롬 함유의 페라이트계 스테인리스강에서도 Si효과에 의하여 페라이트계 스테인리스강 표면에 Si-O층의 나노층 (nano-layer)을 형성시킴으로써 내공식성 향상 및 염해부식 저항성을 향상시킬 수 있다. 반면, Si/Cr 원자비가 4 미만인 경우, 예컨대 대략 0 내지 2의 경우에는 염해부식 저항성이 불합격임을 확인할 수 있었다. 또한, 점선으로 표시한 사각박스 안에 본 발명에 해당하는 강으로, 중량%로, Cr: 12.5% 내지 14.5%, C: 0.031% 내지 0.039%, N: 0.01% 내지 0.025%, Si: 1.0% 내지 2.0%, Mn: 0.1% 내지 0.6%를 만족하는 페라이트계

스테인리스강이다. 이때, Si/Cr 원자비가 4 이상인 경우에는 염해부식 저항성이 우수한 반면, 본 발명에 따른 식(1) 내지 식(3) 중 어느 하나 이상을 만족하지 못하는 경우에는 점선으로 표시한 사각박스의 외측에 존재하여 평균 EI(%)이 28 미만을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[94] 도 5는 Si, C 및 N의 관계에 따른 평균 EI(%)를 나타낸 그래프이다.

[95] 도 5를 참조하면, X축의 $2.85[\text{Si}]+76.4[\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%)$ 와 y축의 평균 EI의 상관성을 나타낸다. 본 실시예에서는 $2.85[\text{Si}]+76.4[\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%)$ 수치가 8.5 이하인 경우 평균 EI(%)이 28 이상을 나타냄을 확인할 수 있었다. 즉, 평균 EI(%)은 연신율을 나타내는 것으로, $2.85[\text{Si}]+76.4[\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%)$ 은 8.5 이하를 만족하는 페라이트계 스테인리스강의 경우 연신율이 향상됨을 확인할 수 있었다. 상기 가공성을 알려주는 품질특성 중 하나로서 상기 $2.85[\text{Si}]+76.4[\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%)$ 이 8.5 이하인 경우에는 연신율이 향상되어 페라이트계 스테인리스강의 가공성을 향상시켜 페라이트계 스테인리스강의 용도를 다각화할 수 있다. 즉, Si 함량이 0.7% 내지 2.0%인 페라이트계 스테인리스강에서 [C+N]의 관계를 상기 $2.85[\text{Si}]+76.4[\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%)$ 으로 제한함으로써, 연신율 및 내리징성이 동시에 우수한 페라이트계 스테인리스강을 제공할 수 있다.

[96] 도 6은 Si, C 및 N의 관계에 따른 평균 r값을 나타낸 그래프이다.

[97] 도 6을 참조하면, 페라이트계 스테인리스강의 냉연제품의 성분 파라미터인 $0.13[\text{Si}]+8.68[\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%)$ 와 평균 r값의 상관성을 확인할 수 있다. 본 실시예에 있어서, $0.13[\text{Si}]+8.68[\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%)$ 가 0.75 이하에서, 평균 r값이 1.0 이상인 것을 확인할 수 있었다. 상기 평균 r값은 페라이트계 스테인리스강의 냉연제품의 압연 방향과 인장방향에 대한 관계를 나타낸 값으로, 상기 평균 r값이 클수록 페라이트계 스테인리스강의 가공성이 향상된다. 본 실시예에 따른 페라이트계 스테인리스강은 $0.13[\text{Si}]+8.68[\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%)$ 가 0.75 이하인 경우, 평균 r값이 1.0 이상을 만족함을 확인할 수 있었다. 즉, Si 함량이 0.7% 내지 2.0%인 페라이트계 스테인리스강에서 [Si]와 [C+N]의 관계를 $0.13[\text{Si}]+8.68[\text{C}+\text{N}](\text{wt}\%)$ 가 0.75 이하로 제어함으로써 r값 및 내리징성이 동시에 우수한 페라이트계 스테인리스강의 냉연제품을 제조할 수 있다.

[98] 도 7은 γ_{max} 에 따른 리징을 확인한 그래프이다.

[99] 도 7을 참조하면, 페라이트계 스테인리스강에서 $\gamma_{\text{max}}(\%)$ 이 25 미만인 경우에는 오스테나이트 분율이 낮아져 열연조직의 미세화 및 주조조직의 파괴가 이루어지지 않아 최종 제품의 내리징성이 열화되고, 또한 $\gamma_{\text{max}}(\%)$ 이 55 초과인 경우에는 페라이트계 스테인리스강의 내리징성은 우수하나 내식성의 열화를 가져온다. 도면에서와 같이 본 실시예에 따른 페라이트계 스테인리스강의 $\gamma_{\text{max}}(\%)$ 은 28 내지 52일 수 있으며, 이때, 리징은 15nm 이하로 매우 양호함을 확인할 수 있었다.

[100]

[101] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적

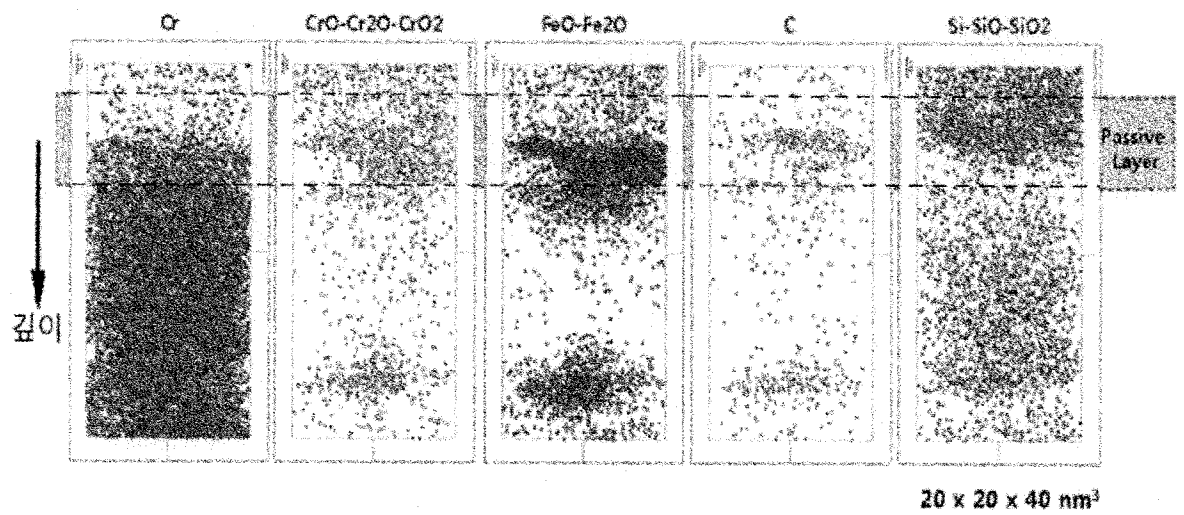
사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

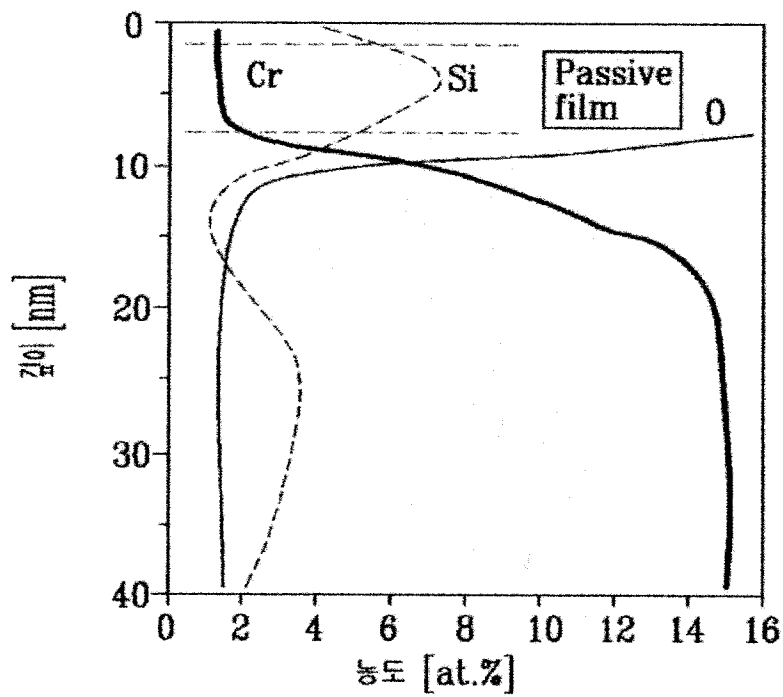
- [청구항 1] 중량%로, Cr: 10.0% 내지 15.0%, C: 0.01% 내지 0.05%, N: 0.01% 내지 0.05%, Si: 0.7% 내지 2.0%, Mn: 0.01% 내지 2.0%, P: 0.035% 이하, S: 0.01% 이하, 나머지 Fe 및 불순물을 포함하며, 아래 식(1) 내지 식(3)을 만족하는 내식성 및 내리징성이 향상된 저크롬 페라이트계 스테인리스강.
 식(1) : $0.45 \leq 10 \cdot \text{Si}/\text{Cr} \leq 1.7$
 식(2) : $0.03 \leq [\text{C} + \text{N}](\text{wt}\%) \leq 0.07$
 식(3) : $25 \leq \gamma_{\max}(\%) \leq 55$
 (여기서, $\gamma_{\max}(\%) = 420\text{C}(\text{wt}\%) + 470\text{N}(\text{wt}\%) + 23\text{Ni}(\text{wt}\%) + 9\text{Cu}(\text{wt}\%) + 10\text{Mn}(\text{wt}\%) + 180 - 11.5\text{Cr}(\text{wt}\%) - 11.5\text{Si}(\text{wt}\%) - 12\text{Mo}(\text{wt}\%) - 52\text{Al}(\text{wt}\%))$)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 중량%로, Cr: 12.5% 내지 14.5%, C: 0.031% 내지 0.039%, N: 0.01% 내지 0.025%, Si: 1.0% 내지 2.0%, Mn: 0.1% 내지 0.6%인 것을 특징으로 하는 내식성 및 내리징성이 향상된 저크롬 페라이트계 스테인리스강.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 중량%로, Ti: 0.01% 내지 0.20% 및 Al: 0.01% 내지 0.15% 중에서 1종 또는 2종을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 내식성 및 내리징성이 향상된 저크롬 페라이트계 스테인리스강.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 페라이트계 스테인리스강은 상기 페라이트계 스테인리스강의 표면에서부터 깊이방향으로 Cr함량의 페라이트계 스테인리스강에 포함된 전체 평균 Cr함량의 50% 이하인 부동태피막층을 구비하고, 상기 부동태피막층은 Cr 원자 및 Si 원자를 포함하되 상기 Si 원자가 Cr 원자보다 더 많이 구비되는 원자층을 포함하는 것을 특징으로 하는 내식성 및 내리징성이 향상된 저크롬 페라이트계 스테인리스강.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
 상기 부동태피막층에서 Si/Cr 원자비 (atomic ratio)가 4 이상인 것을 특징으로 하는 내식성 및 내리징성이 향상된 저크롬 페라이트계 스테인리스강.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 $2.85[\text{Si}] + 76.4[\text{C} + \text{N}](\text{wt}\%)$ 은 8.5 이하인 것을 특징으로 하는 내식성 및 내리징성이 향상된 저크롬 페라이트계 스테인리스강.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,

0.13[Si]+8.68[C+N](wt%)은 0.75 이하인 것을 특징으로 하는
내식성 및 내리징성이 상된 저크롬 페라이트계 스테인리스강.

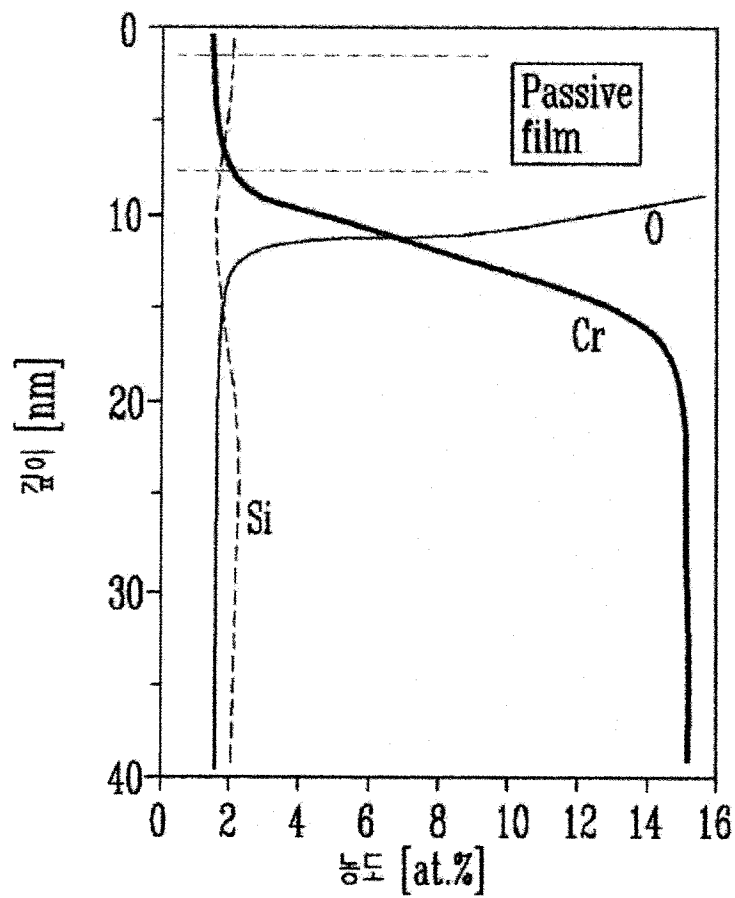
[Fig. 1a]



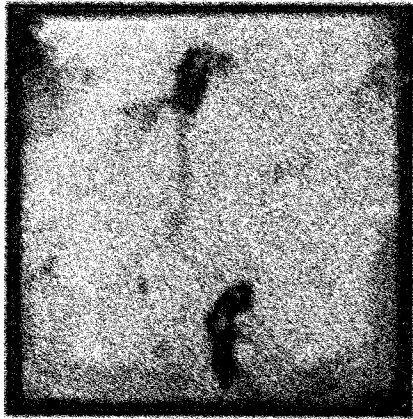
[Fig. 1b]



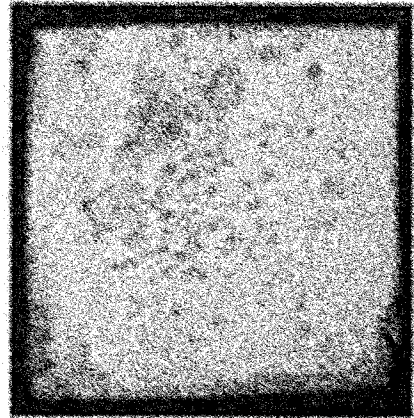
[Fig. 2]



[Fig. 3a]

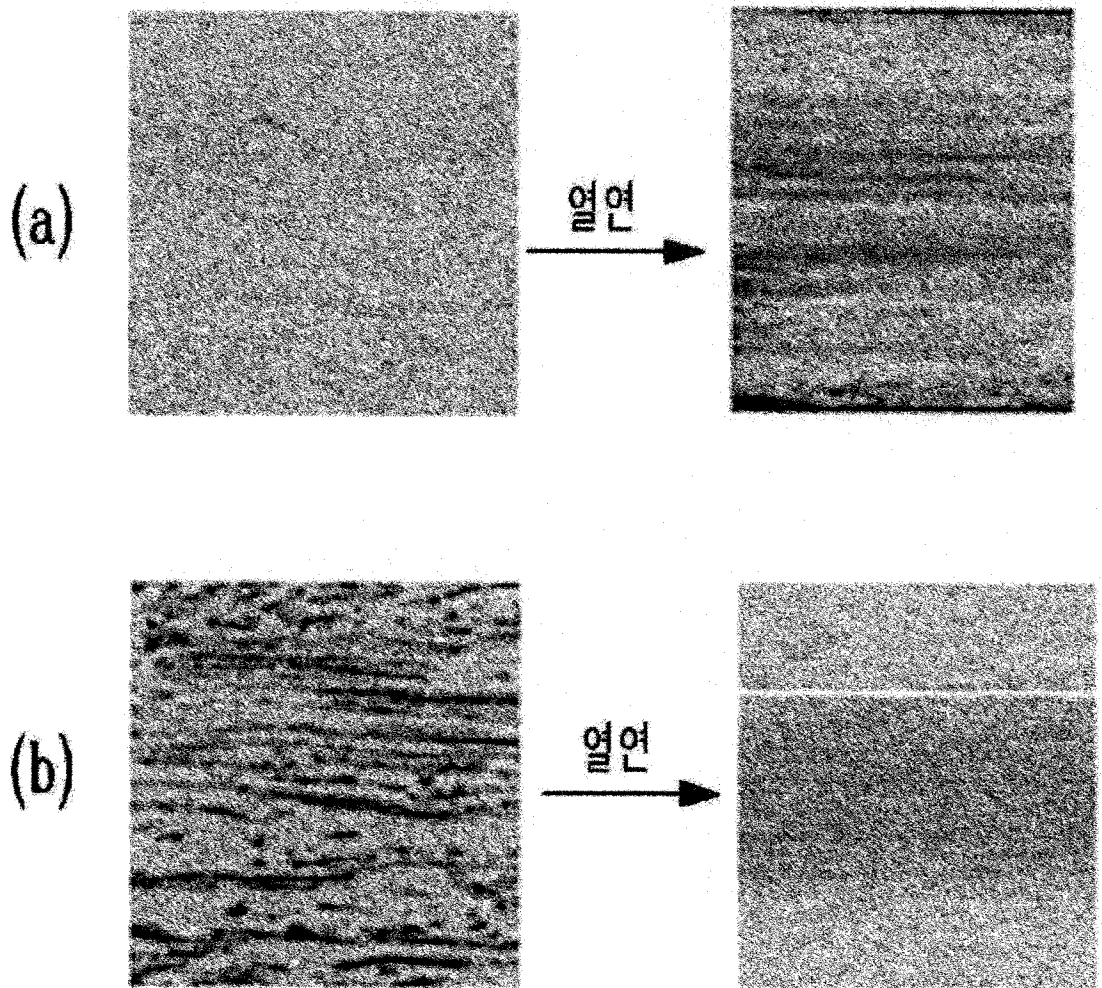


(a)

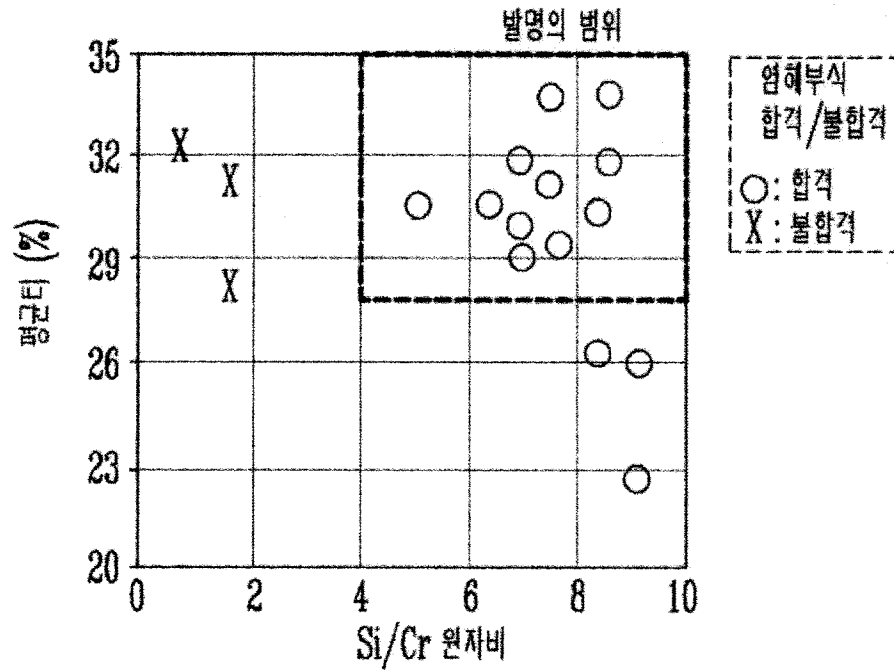


(b)

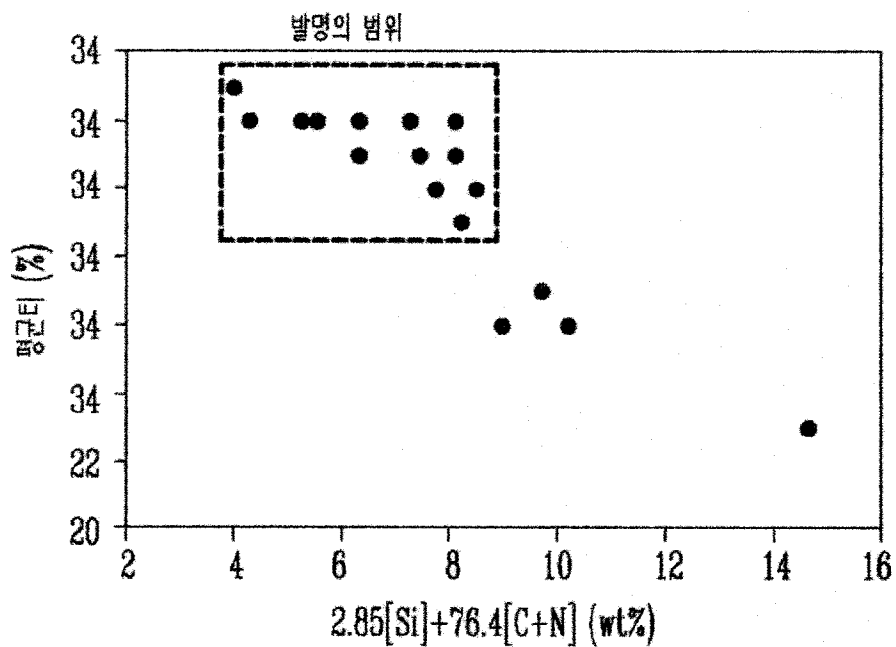
[Fig. 3b]



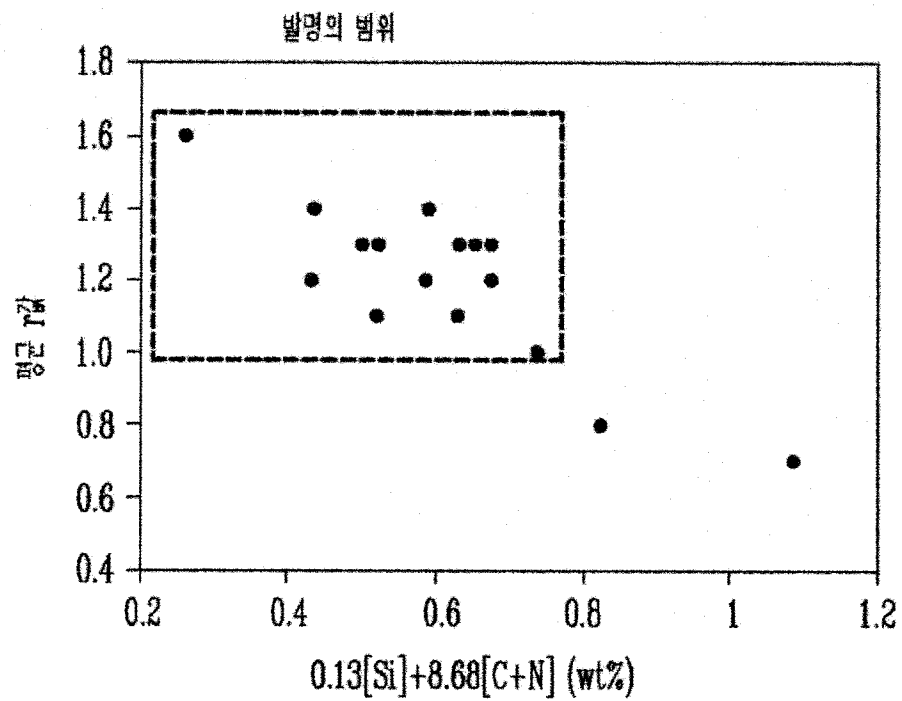
[Fig. 4]



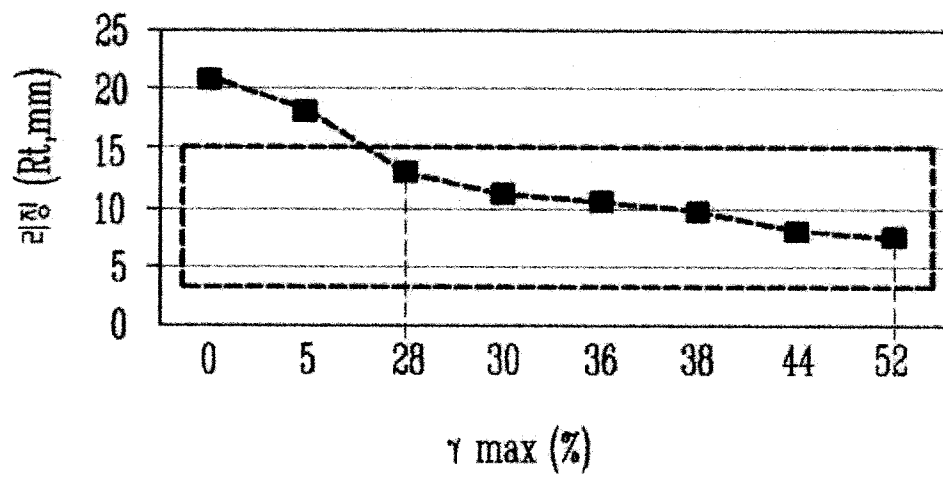
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/011629**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C22C 38/18(2006.01)i, C22C 38/34(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 38/18; C12D 6/00; C22C 38/00; C23G 1/08; B21B 45/06; C22C 38/38; B21B 3/02

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: stainless steel, Ferrite, corrosion resistance, anti-ridging, chrome, film on passive state metals

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-328524 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN STAINLESS STEEL CORP.) 07 December 2006 See claims 1,5, paragraph [0007], tables 1-4.	1-3,6,7 4,5
A	JP 2002-256472 A (SUMITOMO METAL IND., LTD.) 11 September 2002 See claims 1-3.	1-7
A	JP 2004-060009 A (NIPPON STEEL CORP.) 26 February 2004 See claim 2.	1-7
A	JP 06-279950 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 04 October 1994 See claim 1.	1-7
A	JP 10-183307 A (NIPPON STEEL CORP.) 14 July 1998 See claim 4.	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 APRIL 2013 (23.04.2013)

Date of mailing of the international search report

25 APRIL 2013 (25.04.2013)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/011629

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2006-328524 A	07.12.2006	JP 2006-328525 A JP 4721916 B2 JP 4721917 B2	07.12.2006 15.04.2011 15.04.2011
JP 2002-256472 A	11.09.2002	JP 3598981 B2	08.12.2004
JP 2004-060009 A	26.02.2004	JP 3989790 B2	10.10.2007
JP 06-279950 A	04.10.1994	JP 3485591 B2	13.01.2004
JP 10-183307 A	14.07.1998	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C22C 38/18(2006.01)i, C22C 38/34(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C22C 38/18; C21D 6/00; C22C 38/00; C23G 1/08; B21B 45/06; C22C 38/38; B21B 3/02 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: 스테인리스강, 페라이트, 내식성, 내리징성, 크롬, 부동태피막		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	JP 2006-328524 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN STAINLESS STEEL CORP.) 2006.12.07 청구항 1,5, 단락 [0007], 표 1-4 참조.	1-3,6,7 4,5
A	JP 2002-256472 A (SUMITOMO METAL IND., LTD.) 2002.09.11 청구항 1-3 참조.	1-7
A	JP 2004-060009 A (NIPPON STEEL CORP.) 2004.02.26 청구항 2 참조.	1-7
A	JP 06-279950 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 1994.10.04 청구항 1 참조.	1-7
A	JP 10-183307 A (NIPPON STEEL CORP.) 1998.07.14 청구항 4 참조.	1-7
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 04월 23일 (23.04.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 04월 25일 (25.04.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 송호근 전화번호 82-42-481-5580

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

JP 2006-328524 A

2006.12.07

JP 2006-328525 A

2006.12.07

JP 4721916 B2

2011.04.15

JP 4721917 B2

2011.04.15

JP 2002-256472 A

2002.09.11

JP 3598981 B2

2004.12.08

JP 2004-060009 A

2004.02.26

JP 3989790 B2

2007.10.10

JP 06-279950 A

1994.10.04

JP 3485591 B2

2004.01.13

JP 10-183307 A

1998.07.14

없음