

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2019년 6월 20일 (20.06.2019)



(10) 국제공개번호  
WO 2019/117430 A1

(51) 국제특허분류:  
C22C 38/22 (2006.01) C22C 38/26 (2006.01)  
C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/28 (2006.01)  
C22C 38/04 (2006.01) C22C 38/20 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/010399

(22) 국제출원일: 2018년 9월 6일 (06.09.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:  
10-2017-0169079 2017년 12월 11일 (11.12.2017)KR

(71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구, 동해안로, 6261, Gyeongsangbuk-do (KR).

(72) 발명자: 정일찬 (JUNG, Il Chan); 37665 경상북도 포항시 남구 지곡로 20 5-1802, Gyeongsangbuk-do (KR). 김진석 (KIM, Jin-Suk); 37671 경상북도 포항시 남구 지곡로 303 332-204, Gyeongsangbuk-do (KR). 고태현 (GO, Han-Hyuk); 37819 경상북도 포항시 남구 중앙로 39, Gyeongsangbuk-do (KR). 박지언 (PARK, Ji Eon); 37671 경상북도 포항시 남구 지곡로 303 325-304, Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 세림 (SELIM INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06729 서울시 서초구 강남대로 285 테우빌딩 10층,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, JO, 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))

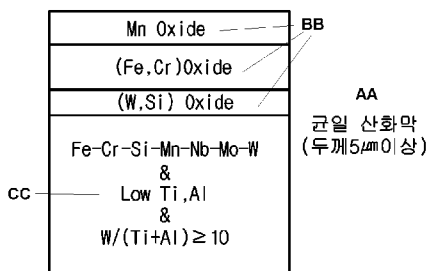


WO 2019/117430 A1

(54) Title: FERRITIC STAINLESS STEEL HAVING EXCELLENT HIGH-TEMPERATURE OXIDATION RESISTANCE, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강 및 그 제조방법

[도2]



AA ... Uniform oxide film (thickness of 5 µm or more)  
BB ... Oxide  
CC ... Low

(57) Abstract: Disclosed are: a ferritic stainless steel capable of inhibiting high-temperature oxidation through effective oxide scale generation; and a manufacturing method therefor. A ferritic stainless steel having excellent high-temperature oxidation resistance, according to one embodiment of the present invention, comprises, by wt%, 10-30% of Cr, 0.2-1.0% of Si, 0.1-2.0% of Mn, 0.3-2.5% of W, 0.001-0.15% of Ti, 0.001-0.1% of Al, and the balance of Fe and inevitable impurities, and meets the following formula (1). (1)  $W/(Ti+Al) \geq 10$

(57) 요약서: 유효 산화 스케일(Oxide Scale) 생성을 통해 고온 산화를 억제할 수 있는 페라이트계 스테인리스강 및 그 제조방법이 개시된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강은, 중량%로, Cr: 10 내지 30%, Si: 0.2 내지 1.0%, Mn: 0.1 내지 2.0%, W: 0.3 내지 2.5%, Ti: 0.001 내지 0.15%, Al: 0.001 내지 0.1%, 나머지 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고, 하기 식 (1)을 만족한다. (1)  $W/(Ti+Al) \geq 10$

## 명세서

### 발명의 명칭: 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강 및 그 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 고온 산화 방지를 위한 페라이트계 스테인리스강의 최적 설계 방안에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유효 산화 스케일(Oxide Scale) 생성을 통해 고온 산화를 억제할 수 있는 페라이트계 스테인리스강 및 그 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 페라이트계 스테인리스강은 고가의 합금원소가 적게 첨가되면서도 내식성이 뛰어나서, 오스테나이트계 스테인리스강에 비하여 가격 경쟁력이 높은 강재이다. 페라이트계 스테인리스강은 배가스 온도 800°C 이상의 배기계 부품 등(exhaust-manifold, collector cone)에 사용되나, 고온 환경에서 오래 노출되면 고온 산화가 발생하여서 부품 내구성이 떨어지게 된다.
- [3] 기존에는 단순히 고온강도 증대를 위해 합금성분 및 제조방법 관점에서 제품 개발이 이루어져 왔으나, 고온강도 증대 이외에 고온 환경에 장시간 노출 시 고온 산화를 억제하기 위한 스테인리스강 표층의 산화 스케일에 대한 연구는 미진한 실정이다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [4] 본 발명의 실시예들은, 고온강도 증대뿐 아니라 고온 환경에의 장시간 노출 시 고온 산화를 억제하여 부품 내구도를 증대시킬 수 있는 페라이트계 스테인리스강 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

##### 과제 해결 수단

- [5] 본 발명의 일 실시예에 따른 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강은, 중량%로, Cr: 10 내지 30%, Si: 0.2 내지 1.0%, Mn: 0.1 내지 2.0%, W: 0.3 내지 2.5%, Ti: 0.001 내지 0.15%, Al: 0.001 내지 0.1%, 나머지 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고, 하기 식 (1)을 만족한다.
- [6] (1)  $W/(Ti+Al) \geq 10$
- [7] 여기서, W, Ti, Al는 각 원소의 함량(중량%)를 의미한다.
- [8] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 스테인리스강은 900°C 이상에서 200시간 이상 노출 시 표층에 W, Si 산화막([W,Si]-Oxide)이 형성될 수 있다.
- [9] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 W, Si 산화막의 두께는 5 $\mu$ m 이상일 수 있다.
- [10] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 스테인리스강은 W 라베스상(Laves Phase) 석출물을 0.01 내지 1.0중량% 포함할 수 있다.

- [11] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 스테인리스강은 C: 0.001 내지 0.01%, N: 0.001 내지 0.01%, Nb: 0.3 내지 0.6%, Mo: 0.3 내지 2.5% 및 Cu: 0.2% 이하를 더 포함하고, C+N: 0.018% 이하를 만족할 수 있다.
- [12] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 스테인리스강은 W 라베스상(Laves Phase) 석출물, Nb 라베스상 석출물 및 Mo 라베스상 석출물 중 1종 이상을 0.01 내지 1.0중량% 포함하고, 상기 라베스상 석출물 100중량%를 기준으로 W를 5중량% 이상 포함할 수 있다.
- [13] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 W 라베스상 석출물은  $Fe_2W$ ,  $FeCrW$ ,  $Cr_2W$ 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [14] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 Nb 라베스상 석출물은  $Fe_2Nb$ ,  $FeCrNb$ ,  $Cr_2Nb$ 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [15] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 Mo 라베스상 석출물은  $Fe_2Mo$ ,  $FeCrMo$ ,  $Cr_2Mo$ 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [16] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 불가피한 불순물은 P: 0.05% 이하, S: 0.005% 이하, Mg: 0.0002 내지 0.001% 및 Ca: 0.0004 내지 0.002% 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 따른 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강 제조방법은, 중량%로, Cr: 10 내지 30%, Si: 0.2 내지 1.0%, Mn: 0.1 내지 2.0%, W: 0.3 내지 2.5%, Ti: 0.001 내지 0.15%, Al: 0.001 내지 0.1%, 나머지 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고 하기 식 (1)을 만족하는 냉연 소둔재를, 시효처리(Aging)하는 단계를 포함한다.
- [18] (1)  $W/(Ti+Al) \geq 10$
- [19] 여기서, W, Ti, Al는 각 원소의 함량(중량%)를 의미한다.
- [20] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 시효처리는 400 내지 600°C에서 30 내지 90분 실시할 수 있다.
- [21] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 냉연 소둔재는 C: 0.001 내지 0.01%, N: 0.001 내지 0.01%, Nb: 0.3 내지 0.6%, Mo: 0.3 내지 2.5% 및 Cu: 0.2% 이하를 더 포함하고, C+N: 0.018% 이하를 만족할 수 있다.

### 발명의 효과

- [22] 본 발명의 실시예에 따른 페라이트계 스테인리스강은 900°C 이상에서 200시간 이상 노출 후 W, Si 산화막이 균일하게 형성되어, 기존 대비 고온 산화량을 20% 이상 감소시킬 수 있으며, 따라서 고온 배기계 부품의 내구도를 증가시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은  $W/(Ti+Al)$  값이 10 미만인 경우의 장시간 고온 노출 시 산화 스케일(Oxide Scale) 형성 거동 모식도이다.

- [24] 도 2는 W/(Ti+Al) 값이 10 이상인 경우의 장시간 고온 노출 시 산화 스케일(Oxide Scale) 형성 거동 모식도이다.
- [25] 도 3은 W/(Ti+Al) 값에 따른 900°C 200시간 노출 후 [W,Si]-Oxide 두께 상관관계를 나타내는 그래프이다.
- [26] 도 4는 900°C 200시간 노출 후 발명강의 단면부의 산화 스케일 조성을 나타내는 Fe-SEM 사진이다.
- [27] 도 5는 900°C 200시간 노출 후 형성된 [W,Si]-Oxide 두께와 산화에 의한 무게증가량의 상관관계를 나타내는 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [28] 본 발명의 일 실시예에 따른 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강은, 중량%로, Cr: 10 내지 30%, Si: 0.2 내지 1.0%, Mn: 0.1 내지 2.0%, W: 0.3 내지 2.5%, Ti: 0.001 내지 0.15%, Al: 0.001 내지 0.1%, 나머지 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고, 하기 식 (1)을 만족한다.
- [29] (1)  $W/(Ti+Al) \geq 10$
- [30] 여기서, W, Ti, Al는 각 원소의 함량(중량%)를 의미한다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [31] 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.
- [32] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [33] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 예외가 있지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [34] 본 발명은 자동차 배기계용 부품의 고온 산화 방지를 위한 페라이트계 스테인리스강 최적 설계 방안에 대하여, 고온 산화 억제를 위한 유효 산화 스케일(Oxide scale) 구성을 정의하며 목표 산화 스케일(Oxide scale) 생성을 위한 성분계 및 파라미터를 제시한다.
- [35] 본 발명의 일 실시예에 따른 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강은, 중량%로, Cr: 10 내지 30%, Si: 0.2 내지 1.0%, Mn: 0.1 내지 2.0%, W: 0.3 내지 2.5%, Ti: 0.001 내지 0.15%, Al: 0.001 내지 0.1%, 나머지 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고, 하기 식 (1)을 만족한다.
- [36] (1)  $W/(Ti+Al) \geq 10$
- [37] 이하, 본 발명의 실시예에서의 합금성분 원소 함량의 수치한정 이유에 대하여 설명한다. 이하에서는 특별한 언급이 없는 한 단위는 중량%이다.

- [38] Cr의 함량은 10 내지 30%이다.
- [39] Cr은 강의 내식성 향상에 효과적인 원소로, 본 발명에서는 10% 이상 첨가한다. 다만, 그 함량이 과다할 경우 제조 비용이 급증할 뿐만 아니라, 입계 부식이 일어나는 문제가 있는 바 30% 이하로 제한한다.
- [40] Si의 함량은 0.2 내지 1.0%이다.
- [41] Si은 제강 시 용강의 탈산과 페라이트 안정화를 위해 첨가되는 원소로, 본 발명에서는 0.2% 이상 첨가한다. 다만, 그 함량이 과다할 경우 재질의 경화를 일으켜 강의 연성이 저하되는 바 1.0% 이하로 제한한다.
- [42] Mn의 함량은 0.1 내지 2.0%이다.
- [43] Mn은 내식성 개선에 유효한 원소로, 본 발명에서는 0.1% 이상 첨가하고, 보다 바람직하게는 0.5% 이상 첨가한다. 다만, 그 함량이 과다할 경우 용접시 Mn계 품 발생이 급증하여 용접성이 저하되며, 과도한 MnS 석출물 형성으로 인해 강의 연성이 저하되는 바 2.0% 이하로 제한하며, 보다 바람직하게는 1.5% 이하로 제한한다.
- [44] W의 함량은 0.3 내지 2.5%이다.
- [45] W는 페라이트계 스테인리스강의 내식성을 증대함과 동시에 고온 강도를 향상시키며, 고온 흡음성을 증대시키는 역할을 한다. 따라서 0.3% 이상 첨가하는 것이 바람직하다. 다만, 그 함량이 과다할 경우 금속간화합물(Intermetallic) 석출물 생성에 의해 취성이 발생하게 된다. 따라서 2.5% 이하로 함량을 제한하는 것이 바람직하다.
- [46] Ti의 함량은 0.001 내지 0.15%이다.
- [47] Ti는 C 및 N을 고정하여 강 중 고용 C 및 고용 N의 양을 저감하고 강의 내식성 향상에 효과적이지만, 800°C 이상의 고온에서 고용된 W, Mo의 근거리 확산(Short range diffusion) 방해로 고온 흡음성을 감소시키기 때문에 그 양을 제한하여야 한다. 다만 Ti 함량을 극저로 낮추기 위해서는 추가 제강비용이 증가하기 때문에 0.001 내지 0.15% 수준으로 범위를 제한한다.
- [48] Al의 함량은 0.001 내지 0.1%이다.
- [49] Al은 강력한 탈산제로써, 용강 중 산소의 함량을 낮추는 역할을 하며, 본 발명에서는 0.001% 이상 첨가한다. 다만, 그 함량이 과다할 경우 비금속 개재물 증가로 인해 냉연 스트립의 슬리브 결함이 발생함과 동시에 용접성을 열화시키는 바, 0.1% 이하로 제한한다.
- [50] 상기 식 (1)을 만족하는 경우, W, Si의 표층부 확산이 활성화되어 900°C 이상에서 200시간 이상 노출 시 스테인리스강 표층에 W, Si 산화막([W,Si]-Oxide)이 형성될 수 있다. 상기 W, Si 산화막은 5 $\mu$ m 이상의 두께로 균일하게 형성될 수 있다. [W,Si]-Oxide 산화막은 모재 내의 Fe, Cr, Mn의 확산을 방지하는 배리어(barrier) 역할을 하여 추가적인 고온 산화를 억제시킨다.
- [51] 도 1은 W/(Ti+Al) 값이 10 미만인 경우의 장시간 고온 노출 시 산화 스케일(Oxide Scale) 형성 거동 모식도이다. 도 2는 W/(Ti+Al) 값이 10 이상인

- 경우의 장시간 고온 노출 시 산화 스케일(Oxide Scale) 형성 거동 모식도이다.
- [52] 일반적으로, 페라이트계 스테인리스강의 표층부에는 최외곽 층에 Mn 산화막(Mn Oxide)이 형성되고, 모재와 Mn 산화막 사이에 Fe, Cr 산화막([Fe,Cr]-Oxide)이 형성된다.
- [53]  $W/(Ti+Al)$  값이 10 미만인 경우, 본 발명의 성분계에 따른 Ti, Al 함량에서는 도 1에 나타난 바와 같이 불균일한 형태의  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  산화막이 형성되며, 이는 Fe, Cr, Mn, O의 확산을 억제하지 못하기 때문에 장시간 고온 노출 시 고온 산화량이 증가하게 된다. 반면,  $W/(Ti+Al)$  값이 10 이상인 경우, 도 2에 나타난 바와 같이  $5\mu m$  이상의 균일한 W, Si 산화막([W,Si]-Oxide)이 형성되어, Fe, Cr, Mn, O의 확산을 방지함으로써 추가적인 고온 산화를 억제할 수 있다.
- [54] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 스테인리스강은 C: 0.001 내지 0.01%, N: 0.001 내지 0.01%, Nb: 0.3 내지 0.6%, Mo: 0.3 내지 2.5% 및 Cu: 0.2% 이하를 더 포함할 수 있다. 그리고, C+N은 0.018% 이하를 만족할 수 있다.
- [55] C의 함량은 0.001 내지 0.01%이다.
- [56] C는 강재의 강도에 크게 영향을 미치는 원소로써, 그 함량이 과다할 경우 강도가 지나치게 상승하여 연성이 저하되는 바, 0.01% 이하로 제한한다. 다만, 그 함량이 낮을 경우 강도가 지나치게 저하되는 바, 그 하한을 0.001% 이상으로 한정할 수 있다.
- [57] N의 함량은 0.001 내지 0.01%이다.
- [58] N은 열간압연 시 오스테나이트를 석출시켜 재결정을 촉진시키는 역할을 하는 원소로, 본 발명에서는 0.001% 이상 첨가한다. 다만, 그 함량이 과다할 경우 강의 연성을 저하시키는 바, 0.01% 이하로 한정한다.
- [59] C+N은 0.018% 이하이다.
- [60] C+N이 지나치게 높을 경우에는 안정화비 부족에 의한 입계 탄질화물 형성으로 입계 부식이 발생할 수 있다. 이를 방지하기 위해서 C+N을 0.018% 이하로 관리하는 것이 바람직하다.
- [61] Nb의 함량은 0.3 내지 0.6%이다.
- [62] Nb는 고용 C와 결합하여 NbC를 석출하여 고용 C 함량을 낮추어 내식성을 증가시키며, 고온강도가 증가되는 효과가 있다. 따라서 본 발명에서는 0.3% 이상 첨가하는 것이 바람직하다. 다만, 그 함량이 과다할 경우 재결정을 억제하여 성형성을 열위하게 하기 때문에 0.6% 이하로 함량을 제한하는 것이 바람직하다.
- [63] Mo의 함량은 0.3 내지 2.5%이다.
- [64] Mo는 페라이트계 스테인리스강의 내식성을 증가시킴과 동시에 고온 강도를 향상시키며, 고온 흡음성을 증대시키는 역할을 한다. 따라서 0.3% 이상 첨가하는 것이 바람직하다. 다만, 그 함량이 과다할 경우 금속간화합물(Intermetallic) 석출물 생성에 의해 취성이 발생하게 된다. 따라서 2.5% 이하로 함량을 제한하는 것이 바람직하다.
- [65] Cu의 함량은 0.2% 이하이다.

- [66] Cu는 배기계 응축수 환경에서 내식성을 증대시키는 효과가 있다. 따라서 첨가 시에는 0.01% 이상 첨가하는 것이 바람직하다. 다만, 그 함량이 과다할 경우 연성을 저하시켜 성형 품질을 열위하게 한다. 따라서, 0.2% 이하로 제한하는 것이 바람직하다.
- [67] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 불가피한 불순물로 P: 0.05% 이하, S: 0.005% 이하, Mg: 0.0002 내지 0.001% 및 Ca: 0.0004 내지 0.002% 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [68] P의 함량은 0.05% 이하이다.
- [69] P는 강 중 불가피하게 함유되는 불순물로써, 산세시 입계 부식을 일으키거나 열간가공성을 저해하는 주요 원인이 되는 원소이므로, 그 함량을 가능한 낮게 제어하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 P 함량의 상한을 0.05%로 관리한다.
- [70] S의 함량은 0.005% 이하이다.
- [71] S는 강 중 불가피하게 함유되는 불순물로써, 결정립계에 편석되어 열간가공성을 저해하는 주요 원인이 되는 원소이므로, 그 함량을 가능한 낮게 제어하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 S 함량의 상한을 0.005%로 관리한다.
- [72] Mg의 함량은 0.0002 내지 0.001%이다.
- [73] Mg는 제강 공정에서 탈산을 위하여 투입되는 원소로 탈산 공정 후에 불순물로서 남아있게 된다. 다만 그 함량이 과다할 경우 성형성을 열위하게 하므로 0.001% 이하로 함량을 제한하며, 완전히 제거하기는 불가능하므로 0.0002% 이상으로 관리하는 것이 바람직하다.
- [74] Ca의 함량은 0.0004 내지 0.002%이다.
- [75] Ca는 제강 공정에서 탈산을 위하여 투입되는 원소로 탈산 공정 후에 불순물로서 남아있게 된다. 다만 그 함량이 과다할 경우 내식성을 열위하게 하므로 0.002% 이하로 제한하며, 완전히 제거하기는 불가능하므로 0.0004% 이상으로 관리하는 것이 바람직하다.
- [76] 다음으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [77] 본 발명의 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강은 통상의 제조공정을 거쳐 냉연 소둔재를 제조할 수 있으며, 냉연 소둔재를 400 내지 600°C에서 30 내지 90분 시효처리(Aging)하는 단계를 포함한다.
- [78] 예를 들어, Cr: 10 내지 30%, Si: 0.2 내지 1.0%, Mn: 0.1 내지 2.0%, W: 0.3 내지 2.5%, Ti: 0.001 내지 0.15%, Al: 0.001 내지 0.1%, 나머지 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고 W/(Ti+Al) 값이 10 이상을 만족하는 슬라브를 열간 압연, 열연 소둔, 냉간 압연 및 냉연 소둔하여 냉연 소둔재로 제조할 수 있다.
- [79] 또한, 상술한 범위의 C, N, Nb, Mo, Cu를 더 포함할 수 있으며, 불순물로 P, S, Mg, Ca를 포함할 수 있다.
- [80] 상기 식 (1)을 만족하고, Nb, Mo를 함유하는 냉연 소둔재를 시효처리함으로써, 스테인리스강 조직 내에 라베스상(Laves Phase) 석출물을 석출시킬 수 있다.

[Fe,Cr]<sub>2</sub>[W,Nb,Mo]로 표현될 수 있는 라베스상 석출물은 시효처리에 의해 스테인리스강 조직 내에 0.01 내지 1.0중량% 석출될 수 있다. 상기 범위의 석출량을 석출시키기 위해 시효처리 온도 및 시간의 관계를 조정할 수 있으며, 바람직하게는 400 내지 600°C에서 30 내지 90분 실시할 수 있다.

- [81] W를 포함하는 라베스상 석출물이 1.0중량% 이상 과다하게 석출되는 경우에는, 고용 W, Nb, Mo 감소로 고온강도가 저하되고 취성 파괴 위험이 증가하게 되므로 W를 포함하는 라베스상 석출물의 석출량은 1.0중량% 이하로 제한하여야 한다.
- [82] W 라베스상 석출물은 Fe<sub>2</sub>W, FeCrW, Cr<sub>2</sub>W로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, Nb 라베스상 석출물은 Fe<sub>2</sub>Nb, FeCrNb, Cr<sub>2</sub>Nb로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, Mo 라베스상 석출물은 Fe<sub>2</sub>Mo, FeCrMo, Cr<sub>2</sub>Mo로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [83] 상기 석출된 라베스상 석출물([Fe,Cr]<sub>2</sub>[W,Nb,Mo]) 100중량%를 기준으로 W는 5중량% 이상 포함되어야 한다. W가 함유된 라베스상 석출물이 스테인리스강 표층부에 존재할 경우, 900°C 이상에서 200시간 이상 노출 시 W, Si 산화막([W,Si]-Oxide) 생성의 시드(Seed) 역할을 하기 때문이다. 900°C 이상에서 200시간 이상 노출 후 W, Si 산화막이 균일하게 형성되어, 기존 대비 고온 산화량을 20% 이상 감소시킬 수 있으며, 900°C 고온강도(TS) 값이 40MPa 이상을 나타낼 수 있다.

[84]

[85] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 보다 상세히 설명하기로 한다.

[86] 실시예

[87] 스테인리스강 lab scale 용해 및 Ingot 생산 설비를 활용하여 아래 표 1에 기재된 합금 성분계로 20mm 바 샘플을 제조하였다. 이후 1,200°C에서 재가열하여 6mm로 열간 압연 후, 1,100°C에서 열연 소둔을 실시하였으며, 2.0mm로 냉간 압연 후 1,100°C에서 소둔 처리하였다. 또한, 냉연 소둔판을 500°C에서 1시간 시효처리하여 최종 제품을 생산하였다.

[88] [표1]

구분	C	Si	Mn	Cr	Mo	Nb	W	Ti	Al	Cu	N	C+N
발명강 1	0.007	0.3	0.6	19.3	0.5	0.5	1.1	0.01	0.01	0.1	0.006	0.013
발명강 2	0.005	0.4	0.6	18.7	0.5	0.5	0.8	0.01	0.01	0.1	0.007	0.012
발명강 3	0.006	0.3	0.7	19.1	0.6	0.4	1.0	0.04	0.03	0.1	0.006	0.012
발명강 4	0.006	0.3	0.7	19.5	0.5	0.5	0.6	0.02	0.01	0.1	0.006	0.012
비교강 1	0.005	0.3	0.6	18.8	0.5	0.5	1.2	0.1	0.06	0.1	0.007	0.012
비교강 2	0.008	0.4	0.6	19.5	0.6	0.5	1.3	0.2	0.1	0.1	0.006	0.014
비교강 3	0.006	0.4	0.7	18.9	0.6	0.4	1.4	0.1	0.3	0.1	0.006	0.012
비교강 4	0.006	0.4	0.9	19.1	0.5	0.5	2.7	0.1	0.07	0.1	0.007	0.013

[89] 최종 제품을 100mm×100mm 크기로 절단하여 Box Furnace에서 900°C로 200시간 열처리하였다. 열처리 전후 무게를 측정하여 산화막의 무게 증감을 평가하였다. 열처리 후 시편의 단변부를 Fe-SEM으로 관찰하여 산화스케일의 조성, 구조, 두께 등을 평가하고 도 4에 나타내었다. 고온강도는 JIS-13B 인장샘플 가공 후 인장기계에서 900°C로 승온 후 평가하였다.

[90] [표2]

구분	W/(Ti+Al)	900°C 200시간 등온 산화			900°C고온 강도(MPa)
		균일 [W,Si]-Oxide 두께(μm)	불균일[Ti,Al]-Oxide 생성	무게증가량 (mg/cm <sup>2</sup> )	
발명강1	55.0	15	×	2.9	45
발명강2	40.0	12	×	3.0	43
발명강3	14.3	6	×	3.2	47
발명강4	20.0	7	×	3.1	41
비교강1	7.5	0	○	4.0	46
비교강2	4.3	0	○	4.1	47
비교강3	3.5	0	○	4.3	45
비교강4	15.9	-	-	-	-

[91] 도 3은 W/(Ti+Al) 값에 따른 900°C 200시간 노출 후 [W,Si]-Oxide 두께 상관관계를 나타내는 그래프이다.

[92] 표 1 및 표 2와 함께 도 3을 참조하면, 발명강 1 내지 4는 본 발명의 성분계 범위를 만족하고 W/(Ti+Al) 값이 10 이상을 나타내어 균일 W, Si 산화막([W,Si]-Oxide)이 6μm 두께 이상 생성된 것을 알 수 있었다. 또한, 불균일 Ti, Al 산화막(TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)은 생성되지 않았다. 이에 비하여 비교예 1 내지 3은 모두 W이 충분히 첨가되었음에도 불구하고 Ti 및/또는 Al의 함량이 높아 W/(Ti+Al) 값이 10 미만을 나타내었고, 그 결과 균일 W, Si 산화막([W,Si]-Oxide)이 생성되지 않았다.

[93] 한편, 비교강 4는 W: 2.7%, Ti: 0.1%, Al: 0.07%로 본 발명에 따른 식 (1)을 만족하지만, W의 함량이 2.5%를 초과하여 제조시 판 파단이 발생하였다. 이는 앞서 설명한 바와 같이, W가 과다 함유되어 금속간화합물 석출물 생성에 의한 취성 문제로 확인되었다. 따라서, W 함량의 상한은 2.5% 이하로 제한해야 함을 알 수 있었다.

[94] 도 4는 900°C 200시간 노출 후 발명강의 단면부의 산화 스케일 조성을 나타내는 Fe-SEM 사진이다. 도 4를 참조하면, 기지조직(Matrix) 상에 산화막이 형성되어 있으며, O, W, Si의 분포를 통해 W, Si 산화막([W,Si]-Oxide)이 기지조직 상에 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[95] 도 5는 900°C 200시간 노출 후 형성된 [W,Si]-Oxide 두께와 산화에 의한 무게증가량의 상관관계를 나타내는 그래프이다. 표 1 및 표 2와 함께 도 5를 참조하면, 무게증가량을 통해 5μm 이상의 균일한 W, Si 산화막이 형성되면 Fe, Cr, Mn, O의 확산을 방해하여 추가적인 고온 산화를 억제시키는 것을 알 수

있었다.

- [96] 상술한 바에 있어서, 본 발명의 예시적인 실시예들을 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않으며 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 다음에 기재하는 청구범위의 개념과 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변경 및 변형이 가능함을 이해할 수 있을 것이다.

#### **산업상 이용가능성**

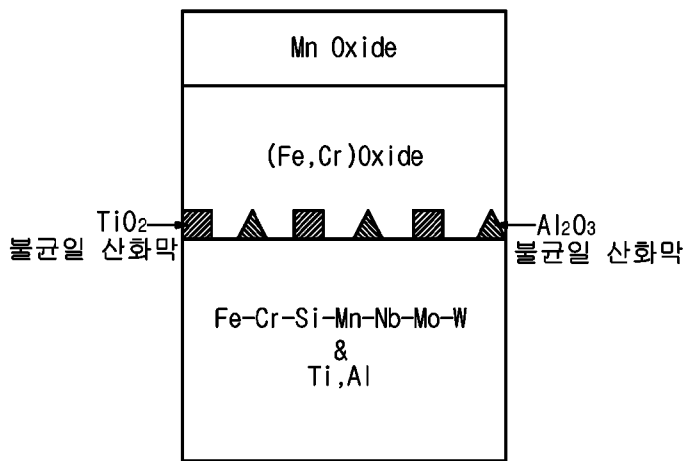
- [97] 본 발명에 따른 페라이트계 스테인리스강은 고온 배기계 실사용 환경에서 균일 산화층이 형성되어 고온 산화 억제 및 고온에서의 내구성 증대를 기대할 수 있다.

## 청구범위

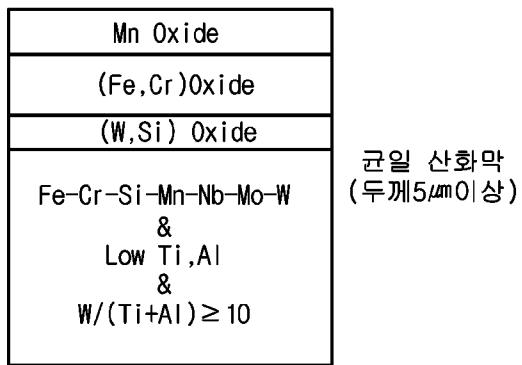
- [청구항 1] 중량%로, Cr: 10 내지 30%, Si: 0.2 내지 1.0%, Mn: 0.1 내지 2.0%, W: 0.3 내지 2.5%, Ti: 0.001 내지 0.15%, Al: 0.001 내지 0.1%, 나머지 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고,  
하기 식 (1)을 만족하는 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강.  
(1)  $W/(Ti+Al) \geq 10$   
(여기서, W, Ti, Al는 각 원소의 함량(중량%)를 의미한다)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 스테인리스강은,  
900°C 이상에서 200시간 이상 노출 시 표층에 W, Si 산화막([W,Si]-Oxide)이 형성되는 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,  
상기 W, Si 산화막의 두께는 5 $\mu$ m 이상인 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 스테인리스강은, W 라베스상(Laves Phase) 석출물을 0.01 내지 1.0중량% 포함하는 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 스테인리스강은, C: 0.001 내지 0.01%, N: 0.001 내지 0.01%, Nb: 0.3 내지 0.6%, Mo: 0.3 내지 2.5% 및 Cu: 0.2% 이하를 더 포함하고,  
C+N: 0.018% 이하를 만족하는 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,  
상기 스테인리스강은,  
W 라베스상(Laves Phase) 석출물, Nb 라베스상 석출물 및 Mo 라베스상 석출물 중 1종 이상을 0.01 내지 1.0중량% 포함하고,  
상기 라베스상 석출물 100중량%를 기준으로 W를 5중량% 이상 포함하는 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강.
- [청구항 7] 제4항 또는 제6항에 있어서,  
상기 W 라베스상 석출물은 Fe<sub>2</sub>W, FeCrW, Cr<sub>2</sub>W로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,  
상기 Nb 라베스상 석출물은 Fe<sub>2</sub>Nb, FeCrNb, Cr<sub>2</sub>Nb로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 고온 내산화성이 우수한

- 페라이트계 스테인리스강.
- [청구항 9] 제6항에 있어서,  
상기 Mo 라베스상 석출물은  $Fe_2Mo$ ,  $FeCrMo$ ,  $Cr_2Mo$ 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 불가피한 불순물은, P: 0.05% 이하, S: 0.005% 이하, Mg: 0.0002 내지 0.001% 및 Ca: 0.0004 내지 0.002% 중 어느 하나 이상을 포함하는 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강.
- [청구항 11] 중량%로, Cr: 10 내지 30%, Si: 0.2 내지 1.0%, Mn: 0.1 내지 2.0%, W: 0.3 내지 2.5%, Ti: 0.001 내지 0.15%, Al: 0.001 내지 0.1%, 나머지 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고 하기 식 (1)을 만족하는 냉연 소둔재를, 시효처리(Aging)하는 단계를 포함하는 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강 제조방법.  
(1)  $W/(Ti+Al) \geq 10$   
(여기서, W, Ti, Al는 각 원소의 함량(중량%)를 의미한다)
- [청구항 12] 제11항에 있어서,  
상기 시효처리는 400 내지 600°C에서 30 내지 90분 실시하는 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강 제조방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,  
상기 냉연 소둔재는 C: 0.001 내지 0.01%, N: 0.001 내지 0.01%, Nb: 0.3 내지 0.6%, Mo: 0.3 내지 2.5% 및 Cu: 0.2% 이하를 더 포함하고, C+N: 0.018% 이하를 만족하는 고온 내산화성이 우수한 페라이트계 스테인리스강 제조방법.

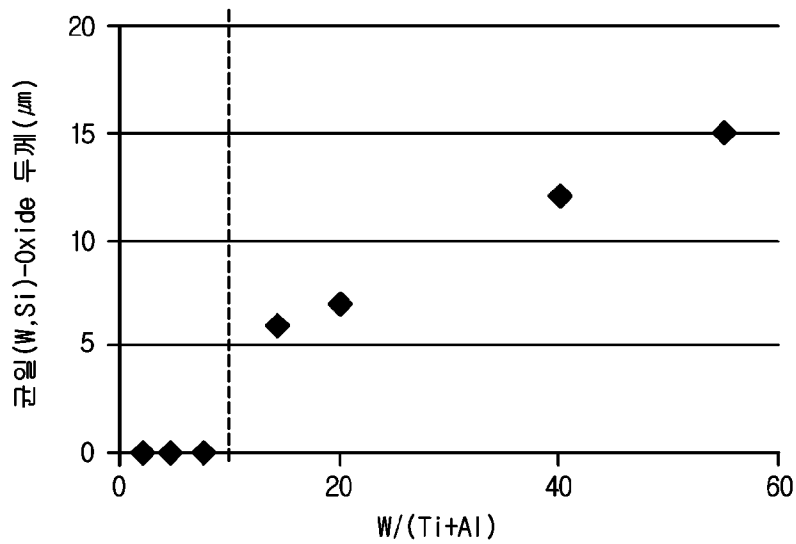
[도1]



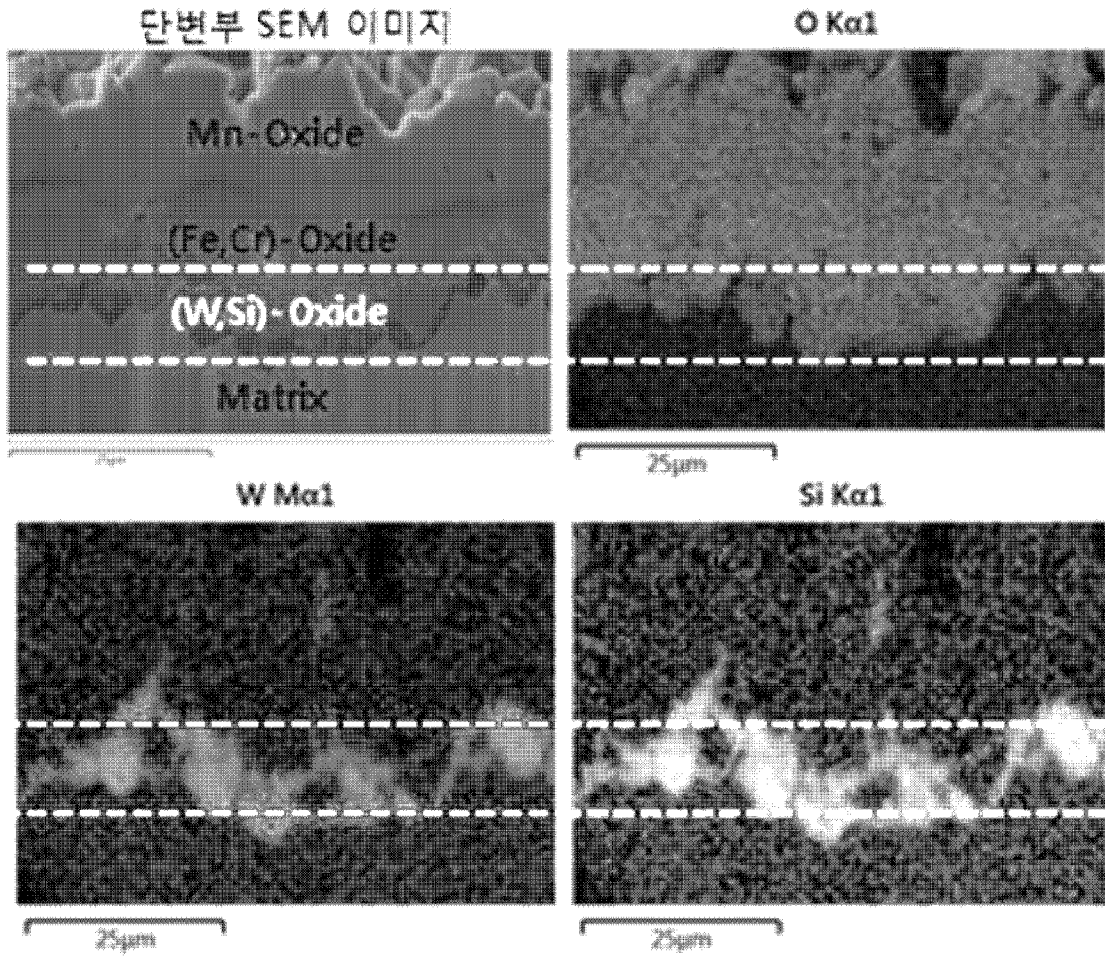
[도2]



[도3]

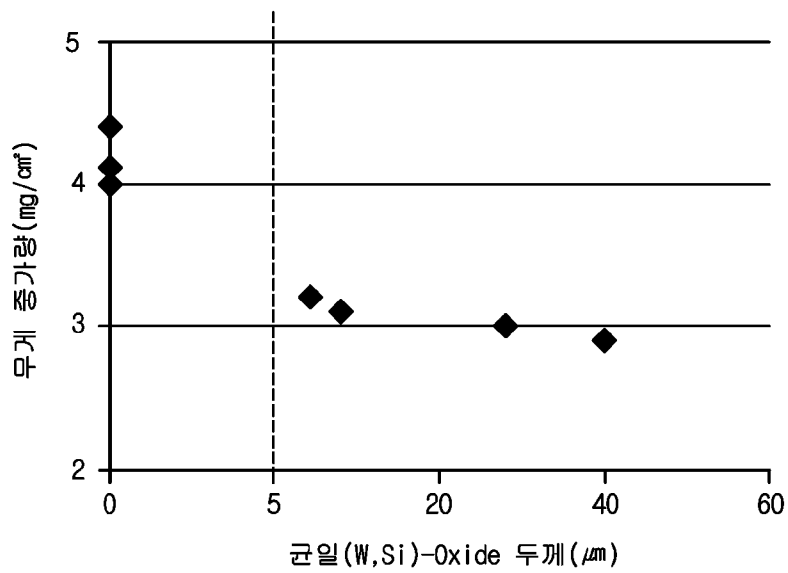


[도4]



발명예

[도5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/010399

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C22C 38/22(2006.01)i, C22C 38/02(2006.01)i, C22C 38/04(2006.01)i, C22C 38/26(2006.01)i, C22C 38/28(2006.01)i, C22C 38/20(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 38/22; C21D 8/00; C21D 9/46; C22C 38/00; C22C 38/38; H01M 8/02; C22C 38/02; C22C 38/04; C22C 38/26; C22C 38/28; C22C 38/20

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: high-temperature oxidation resistance, ferritic stainless steel, W, Ti, Al, oxide film, laves phase

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2005-0007572 A (JFE STEEL CORPORATION) 19 January 2005 See page 4, line 1-page 5, line 14; and claims 1-31.	1-3,5,10
Y		4,6-9,11-13
Y	JP 2012-177157 A (JFE STEEL CORP.) 13 September 2012 See paragraphs [0014]-[0023], [0047]-[0048]; and claims 1-5.	4,6-9,11-13
A	KR 10-2016-0076792 A (POSCO) 01 July 2016 See paragraphs [0028]-[0051]; and claims 1-9.	1-13
A	KR 10-2013-0107371 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN STAINLESS STEEL CORPORATION) 01 October 2013 See paragraphs [0022]-[0048]; and claims 1-4.	1-13
A	JP 2007-254794 A (JFE STEEL K.K.) 04 October 2007 See paragraphs [0011]-[0030]; and claims 1-4.	1-13



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

10 JANUARY 2019 (10.01.2019)

Date of mailing of the international search report

10 JANUARY 2019 (10.01.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
Daejeon, 35208, 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/KR2018/010399**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2005-0007572 A	19/01/2005	CN 100370048 C	20/02/2008
		CN 100471975 C	25/03/2009
		CN 1662666 A	31/08/2005
		CN 1662666 C	20/02/2008
		CN 1982492 A	20/06/2007
		EP 1553198 A1	13/07/2005
		EP 1553198 A4	13/07/2005
		EP 1873271 A1	02/01/2008
		EP 1873271 B1	05/03/2014
		JP 2004-018914 A	22/01/2004
		JP 2004-076154 A	11/03/2004
		JP 4154932 B2	24/09/2008
		JP 4206836 B2	14/01/2009
		KR 10-0676659 B1	31/01/2007
		US 2005-0211348 A1	29/09/2005
		US 7806993 B2	05/10/2010
		WO 03-106722 A1	24/12/2003
JP 2012-177157 A	13/09/2012	NONE	
KR 10-2016-0076792 A	01/07/2016	WO 2016-105065 A1	30/06/2016
KR 10-2013-0107371 A	01/10/2013	CN 103459639 A	18/12/2013
		EP 2692889 A1	05/02/2014
		EP 2692889 A4	26/11/2014
		EP 2692889 B1	21/06/2017
		JP 2012-207252 A	25/10/2012
		JP 5659061 B2	28/01/2015
		KR 10-1557463 B1	06/10/2015
		US 2014-0023550 A1	23/01/2014
WO 2012-133573 A1	04/10/2012		
JP 2007-254794 A	04/10/2007	JP 4967397 B2	04/07/2012



<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> C22C 38/22(2006.01)i, C22C 38/02(2006.01)i, C22C 38/04(2006.01)i, C22C 38/26(2006.01)i, C22C 38/28(2006.01)i, C22C 38/20(2006.01)i
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C22C 38/22; C21D 8/00; C21D 9/46; C22C 38/00; C22C 38/38; H01M 8/02; C22C 38/02; C22C 38/04; C22C 38/26; C22C 38/28; C22C 38/20 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: 고온 내산화성, 페라이트계 스테인리스강, W, Ti, Al, 산화막, 라베스상

<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2005-0007572 A (제이에프이 스틸 가부시키가이샤) 2005.01.19 페이지 4, 라인 1 - 페이지 5, 라인 14; 및 청구항 1-31 참조.	1-3, 5, 10
Y		4, 6-9, 11-13
Y	JP 2012-177157 A (JFE STEEL CORP.) 2012.09.13 단락 [0014]-[0023], [0047]-[0048]; 및 청구항 1-5 참조.	4, 6-9, 11-13
A	KR 10-2016-0076792 A (주식회사 포스코) 2016.07.01 단락 [0028]-[0051]; 및 청구항 1-9 참조.	1-13
A	KR 10-2013-0107371 A (닛폰 스틸 앤드 스미킨 스테인레스 스틸 코퍼레이션) 2013.10.01 단락 [0022]-[0048]; 및 청구항 1-4 참조.	1-13
A	JP 2007-254794 A (JFE STEEL K.K.) 2007.10.04 단락 [0011]-[0030]; 및 청구항 1-4 참조.	1-13

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      “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌      “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌      “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌      “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌  
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일 2019년 01월 10일 (10.01.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 01월 10일 (10.01.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 김진호 전화번호 +82-42-481-8699	
---	------------------------------------	---

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2005-0007572 A	2005/01/19	CN 100370048 C	2008/02/20
		CN 100471975 C	2009/03/25
		CN 1662666 A	2005/08/31
		CN 1662666 C	2008/02/20
		CN 1982492 A	2007/06/20
		EP 1553198 A1	2005/07/13
		EP 1553198 A4	2005/07/13
		EP 1873271 A1	2008/01/02
		EP 1873271 B1	2014/03/05
		JP 2004-018914 A	2004/01/22
		JP 2004-076154 A	2004/03/11
		JP 4154932 B2	2008/09/24
		JP 4206836 B2	2009/01/14
		KR 10-0676659 B1	2007/01/31
		US 2005-0211348 A1	2005/09/29
		US 7806993 B2	2010/10/05
		WO 03-106722 A1	2003/12/24
JP 2012-177157 A	2012/09/13	없음	
KR 10-2016-0076792 A	2016/07/01	WO 2016-105065 A1	2016/06/30
KR 10-2013-0107371 A	2013/10/01	CN 103459639 A	2013/12/18
		EP 2692889 A1	2014/02/05
		EP 2692889 A4	2014/11/26
		EP 2692889 B1	2017/06/21
		JP 2012-207252 A	2012/10/25
		JP 5659061 B2	2015/01/28
		KR 10-1557463 B1	2015/10/06
		US 2014-0023550 A1	2014/01/23
WO 2012-133573 A1	2012/10/04		
JP 2007-254794 A	2007/10/04	JP 4967397 B2	2012/07/04