

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 6월 30일 (30.06.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/105145 A1

- (51) 국제특허분류:
C22C 38/58 (2006.01) B22D 11/055 (2006.01)
C22C 38/42 (2006.01) B22D 11/124 (2006.01)
B22D 11/16 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/014235
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 24일 (24.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0191170 2014년 12월 26일 (26.12.2014) KR
- (71) 출원인: (주)포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 최점용 (CHOI, Jeom Yong); 37671 경상북도 포항시 남구 지곡로 303, 332 동 405 호, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 신세기 (SHINSEGI PATENT LAW FIRM); 06100 서울시 강남구 선릉로 119길 25, Seoul (KR).

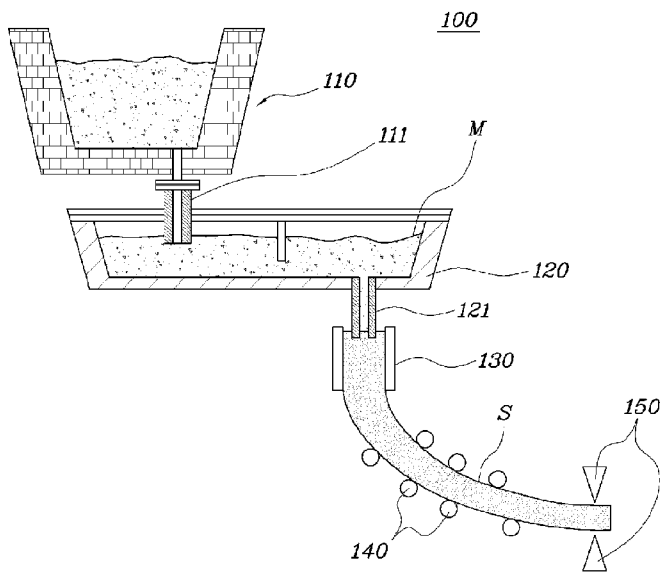
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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: LEAN DUPLEX STAINLESS STEEL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: 린 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to lean duplex stainless steel having a dual-phase structure of an austenite phase and a ferrite phase, and a method for producing the lean duplex stainless steel, the lean duplex stainless steel according to one embodiment of the present invention, as a ferrite-austenite stainless steel, having the preferred stacking fault energy (SFE) value of the austenite phase, expressed by the formula 2 below, of 19-37 and critical deformation value range, within which the strain-induced martensite phase occurs, of 0.1-0.25. Formula 2: $SFE = 25.7 + 1.59 \times Ni / [K(Ni) - K(Ni) \times V(\gamma) + V(\gamma)] + 0.795 \times Cu / [K(Cu) - K(Cu) \times V(\gamma) + V(\gamma)] - 0.85 \times Cr / [K(Cr) - K(Cr) \times V(\gamma) + V(\gamma)] + 0.001 \times (Cr / [K(Cr) - K(Cr) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^2 + 38.2 \times (N / [K(N) - K(N) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^{0.5} - 2.8 \times Si / [K(Si) - K(Si) \times V(\gamma) + V(\gamma)] - 1.34 \times Mn / [K(Mn) - K(Mn) \times V(\gamma) + V(\gamma)] + 0.06 \times (Mn / [K(Mn) - K(Mn) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^2$ where Ni, Cu, Cr, N, Si and Mn indicate the overall content (wt%) of the respective constituent element, and K(x) is the distribution index of each constituent element (x) and is expressed by the formula 3 below, and V(γ) is the constituent ratio of austenite (in the 0.45-0.75 range) Formula 3: $K(x) = [\text{amount of x element in ferrite phase}] /$

[amount of x element in austenite phase]

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2016/105145 A1



본 발명은 오스테나이트상과 페라이트상으로 형성된 2상 조직을 갖는 린 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시형태에 따른 린 듀플렉스 스테인리스강은 페라이트-오스테나이트계 스테인리스강으로서, 하기의 [식 2]로 표현되는 오스테나이트상의 적층결함에너지(SFE) 값이 19 ~ 37 이고, 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형 값의 범위가 0.1 ~ 0.25 인 것이 바람직하다. $SFE = 25.7 + 1.59 \times Ni / [K(Ni) - K(Ni) \times V(\gamma) + V(\gamma)] + 0.795 \times Cu / [K(Cu) - K(Cu) \times V(\gamma) + V(\gamma)] - 0.85 \times Cr / [K(Cr) - K(Cr) \times V(\gamma) + V(\gamma)] + 0.001 \times (Cr / [K(Cr) - K(Cr) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^2 + 38.2 \times (N / [K(N) - K(N) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^{0.5} - 2.8 \times Si / [K(Si) - K(Si) \times V(\gamma) + V(\gamma)] - 1.34 \times Mn / [K(Mn) - K(Mn) \times V(\gamma) + V(\gamma)] + 0.06 \times (Mn / [K(Mn) - K(Mn) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^2$ [식 2] [식 2]에서 Ni, Cu, Cr, N, Si, Mn 은 각 성분원소의 전체 함량(wt%)을 의미하고, K(x)는 각 성분원소(x)의 분배계수로서, 하기의 [식 3]로 표현되며, V(γ)는 오스테나이트 상분율(0.45 ~ 0.75 범위) 임. K(x) = [페라이트상에 있는 x 원소의 함량] / [오스테나이트상에 있는 x 원소의 함량] [식 3]

명세서

발명의 명칭: 린 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 페라이트-오스테나이트계 조직을 갖는 린 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 가공성과 내식성이 양호한 오스테나이트계 스테인리스강은 철(Fe)을 소지금속으로 하여, 크롬(Cr), 니켈(Ni)을 주요한 원료로 함유하고 있으며, 몰리브덴(Mo) 및 구리(Cu) 등의 기타 원소들을 첨가하여 각종 용도에 맞도록 다양한 강종으로 개발되고 있다.
- [3] 내식성 및 가공성이 우수한 300계 스테인리스강은 고가의 원료인 Ni, Mo 등을 포함하고 있는바, 이에 대한 대체 방안으로 200계 및 400계 스테인리스강이 논의되기도 하였으나, 200계 및 400계 스테인리스강은 각각 성형성 및 내식성이 300계 스테인리스강에 미치지 못한다는 단점이 있다.
- [4] 한편, 오스테이 나트상과 페라이트상이 혼합된 듀플렉스 스테인리스강은 오스테나이트계 및 페라이트계가 갖는 모든 장점을 갖는바, 현재까지 다양한 종류의 듀플렉스 스테인리스강이 개발되어 있다.
- [5] 또한, 최근에는 가격 경쟁력 단점을 보완하기 위하여, 듀플렉스 스테인리스강에 포함되어 있는 Ni 및 Mo 등의 고가 합금 원소를 배제하고, 저원가의 합금원소를 첨가, 비용상의 장점을 더욱 부각시킨 린 듀플렉스(lean duplex) 스테인리스강에 대한 관심이 증대되고 있다.
- [6] 그러나 이러한 린 듀플렉스 스테인리스강은 페라이트계와 오스테나이트계 상간의 강도 차이에 따라 열간 가공성이 취약하여 표면 균열 및 에지 균열이 다량 발생하는 단점이 있다.
- [7] 또한, 린 듀플렉스 스테인리스강용으로 성분이 조절된 합금 원소들을 종래의 일반적인 연속 주조법에 따라 가공하게 되면, 액상에서 고상으로 응고될 때 질소 고용도 차이에 따라 슬라브 내부에 기공(porosity)이 많이 발생된다. 이러한 내부 기공은 후속 공정인 재가열 및 열간 압연 과정에서 제품 표면에 다량의 결함 발생 원인이 되는 것은 물론, 열간압연된 코일의 에지에 다량의 균열이 발생한다는 단점을 초래한다.
- [8]
- [9] 상기한 배경기술로서 설명된 사항들은 본 발명의 배경에 대한 이해 증진을 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 합금성분의 함량을 조절하여 원가를 절감하는 한편, 린 듀플렉스 스테인리스강에 존재하는 적층결함에너지 값을 만족하도록 제어함으로써, 우수한 연신율과 내식성을 확보할 수 있는 린 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조방법을 제공한다.
- [11] 또한, 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형(critical strain for strain induced martensite formation)의 값을 만족하도록 제어함으로써 우수한 연신율과 내식성을 확보할 수 있는 린 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조방법을 제공한다.
- [12] 그리고, 주조시에 액체에서 고상으로 응고되는 동안 질소 고용도의 급격한 감소에 기인한 질소 가스의 다량 방출에 대한 문제점을 해결할 수 있는 린 듀플렉스 스테인리스강 및 그 제조방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명의 일 실시형태에 따른 린 듀플렉스 스테인리스강은 페라이트-오스테나이트계 스테인리스강으로서, 하기의 [식 2]로 표현되는 오스테나이트상의 적층결함에너지(SFE) 값이 19 ~ 37이고, 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형 값의 범위가 0.1 ~ 0.25인 것이 바람직하다.
- [14] $SFE = 25.7 + 1.59 \times Ni / [K(Ni) - K(Ni) \times V(\gamma) + V(\gamma)] + 0.795 \times Cu / [K(Cu) - K(Cu) \times V(\gamma) + V(\gamma)] - 0.85 \times Cr / [K(Cr) - K(Cr) \times V(\gamma) + V(\gamma)] + 0.001 \times (Cr / [K(Cr) - K(Cr) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^2 + 38.2 \times (N / [K(N) - K(N) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^{0.5} - 2.8 \times Si / [K(Si) - K(Si) \times V(\gamma) + V(\gamma)] - 1.34 \times Mn / [K(Mn) - K(Mn) \times V(\gamma) + V(\gamma)] + 0.06 \times (Mn / [K(Mn) - K(Mn) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^2 \dots\dots\dots$ [식 2]
- [15] [식 2]에서 Ni, Cu, Cr, N, Si, Mn은 각 성분원소의 전체 함량(wt%)을 의미하고, K(x)는 각 성분원소(x)의 분배계수로서, 하기의 [식 3]로 표현되며, V(γ)는 오스테나이트 상분율(0.45 ~ 0.75 범위) 임.
- [16] $K(x) = [\text{페라이트상에 있는 } x\text{원소의 함량}] / [\text{오스테나이트상에 있는 } x\text{원소의 함량}] \dots\dots\dots$ [식 3]
- [17] 이때, 상기 K(x) 중 K(Cr)=1.16, K(Ni)=0.57, K(Mn)=0.73, K(Cu)=0.64이고, K(N)과 K(Si)는 N과 Si의 함량(wt%)에 따라 하기의 값이 될 수 있다.
- [18] N: 0.2 ~ 0.32% 인 경우 K(N) = 0.15,
- [19] N < 0.2% 인 경우 K(N) = 0.25,
- [20] Si ≤ 1.5% 인 경우 K(Si) = 2.76 - 0.96 × Si,
- [21] Si > 1.5% 인 경우 K(Si) = 1.4
- [22] 상기 스테인리스강의 연신율은 45% 이상인 것이 바람직하다.
- [23] 상기 스테인리스강은 중량%로, C: 0.08% 이하(O% 제외), Si: 0.2 ~ 3.0%, Mn: 2 ~ 4%, Cr: 18 ~ 24%, Ni: 0.2 ~ 2.5%, N: 0.15 ~ 0.32%, Cu: 0.2 ~ 2.5%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [24] 상기 스테인리스강은 중량%로, W: 0.1 ~ 1.0% 및 Mo: 0.1 ~ 1.0% 중 적어도 1종

이상을 더 포함할 수 있다.

- [25] 상기 스테인리스강은 중량%로, Ti: 0.001 ~ 0.1%, Nb: 0.001 ~ 0.05% 및 V: 0.001 ~ 0.15% 중 적어도 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [26] 한편, 본 발명의 일실시예에 따른 린 듀플렉스 스테인리스강의 제조방법은 페라이트-오스테나이트계 린 듀플렉스 스테인리스강을 제조하는 방법으로서, 용강을 준비하는 과정과; 하기의 [식 2]로 표현되는 오스테나이트상의 적층결합에너지(SFE) 값이 19 ~ 37이고, 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형 값의 범위가 0.1 ~ 0.25가 되도록 상기 용강을 스테인리스강으로 처리하는 과정을 포함할 수 있다.
- [27] $SFE = 25.7 + 1.59 \times Ni / [K(Ni) - K(Ni) \times V(\gamma) + V(\gamma)] + 0.795 \times Cu / [K(Cu) - K(Cu) \times V(\gamma) + V(\gamma)] - 0.85 \times Cr / [K(Cr) - K(Cr) \times V(\gamma) + V(\gamma)] + 0.001 \times (Cr / [K(Cr) - K(Cr) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^2 + 38.2 \times (N / [K(N) - K(N) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^{0.5} - 2.8 \times Si / [K(Si) - K(Si) \times V(\gamma) + V(\gamma)] - 1.34 \times Mn / [K(Mn) - K(Mn) \times V(\gamma) + V(\gamma)] + 0.06 \times (Mn / [K(Mn) - K(Mn) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^2 \dots\dots\dots$ [식 2]
- [28] [식 2]에서 Ni, Cu, Cr, N, Si, Mn은 각 성분원소의 전체 함량(wt%)을 의미하고, K(x)는 각 성분원소(x)의 분배계수로서, 하기의 [식 3]로 표현되며, V(γ)는 오스테나이트 상분율(0.45 ~ 0.75 범위) 임.
- [29] $K(x) = [\text{페라이트상에 있는 } x\text{원소의 함량}] / [\text{오스테나이트상에 있는 } x\text{원소의 함량}] \dots\dots\dots$ [식 3]
- [30] 특히, 상기 용강을 스테인리스강으로 처리하는 과정은, 상기 용강을 이론 응고온도보다 10 ~ 50°C 높게 유지하면서 턴디쉬에 임시저장하는 단계와; 상기 턴디쉬에서 용강을 주형으로 주입하여 500 ~ 1500°C/min의 냉각속도를 유지하면서 주형을 통과시켜 1차 냉각하는 단계와; 1차 냉각되어 응고셀이 형성된 용강을 세그먼트로 인발하여 통과시키면서 2차 냉각하는 단계를 포함할 수 있다.
- [31] 이때, 상기 2차 냉각하는 단계에서 응고셀이 형성된 용강으로 0.25 ~ 0.35ℓ/kg의 냉각수를 분사하는 것이 바람직하다.
- [32] 또한, 상기 2차 냉각하는 단계 이후에 인발되는 주편의 표면온도가 1100 ~ 1200°C인 범위에서 주편의 표면으로 100 ~ 125ℓ/kg·분의 냉각수를 공기와 냉각수의 비율(공기/냉각수)이 1.0 ~ 1.2가 되도록 혼합하여 분사하여 3차 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [33] 한편, 상기 용강을 스테인리스강으로 처리하는 과정은, 상기 용강을 한 쌍의 구조롤 사이를 통과시키면서 응고시켜 스트립을 제조하는 단계를 포함하되, 상기 스트립을 제조하는 단계에서 용강 중에 포함된 질소 고용 한도 이상의 질소는 상기 구조롤을 통하여 응고셀 외부로 배출시킬 수 있다.
- [34] 이때 상기 스트립을 제조하는 단계에서는 외주면에 원주 방향으로 가스 배출채널이 형성된 구조롤을 상기 한 쌍의 구조롤 중 적어도 어느 하나로 사용하는 것이 바람직하다.

- [35] 또한, 상기 스트립을 제조하는 단계에서 사용되는 주조물에 형성된 가스 배출채널은 폭 50 ~ 500 μ m, 깊이 50 ~ 300 μ m로 복수 개가 형성되며, 서로 이웃하는 가스 배출채널 사이의 간격은 100 ~ 1000 μ m이고, 상기 주조물의 표면에는 15 ~ 25 μ m이 요철이 형성된 린 듀플렉스 스테인리스강의 제조방법.
- [36] 한편, 상기 용강을 준비하는 과정에서 상기 용강은 중량%로, C: 0.08% 이하(O% 제외), Si: 0.2 ~ 3.0%, Mn: 2 ~ 4%, Cr: 18 ~ 24%, Ni: 0.2 ~ 2.5%, N: 0.15 ~ 0.32%, Cu: 0.2 ~ 2.5%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함할 수 있다.
- [37] 그리고, 상기 용강을 준비하는 과정에서 상기 용강은 중량%로 W: 0.1 ~ 1.0% 및 Mo: 0.1 ~ 1.0% 중 적어도 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [38] 또한, 상기 용강을 준비하는 과정에서 상기 용강은 중량%로, Ti: 0.001 ~ 0.1%, Nb: 0.001 ~ 0.05% 및 V: 0.001 ~ 0.15% 중 적어도 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [39] 본 발명의 실시예에 따르면, 고가 원소인 Ni, Si 및 Cu 합금성분의 함량을 조절함으로써, 자원 절약 및 원료 비용을 현저하게 절감시킬 수 있고, 특히 STS 304 대비 동등 수준 이상의 내식성 및 우수한 연신율 확보에 의하여 성형용으로서 사용되는 200계, 300계(STS 304, 316)의 대체 용도로 충분히 사용 가능하다.
- [40] 그리고, 본 발명의 실시예에 따른 합금원소를 연속주조하는 경우에 용강 온도 및 냉각속도를 제어하여 주편 내부에서 발생하는 핀홀을 억제할 수 있다.
- [41] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 합금원소를 스트립 캐스팅하는 경우에 주조물의 개선을 통하여 액상에서 고상으로 응고시 발생하는 질소 가스의 배출을 원활하게 유도하여 내부 기공의 발생 및 표면 결함의 발생을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [42] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 발명강과 비교강의 응력-변형 곡선으로 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형값을 나타낸 도면이며,
- [43] 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 실시예에 따른 비교강과 발명강의 대표적인 투과전자 현미경 조직 사진으로 소성 유기 마르텐사이트상의 형성유무를 나타낸 사진이고,
- [44] 도 3은 연신율과 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형의 값의 관계를 나타낸 그래프이며,
- [45] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 린 듀플렉스 스테인리스강의 연속주조방식 제조공정을 개략적으로 나타낸 도면이고,
- [46] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 린 듀플렉스 스테인리스강의 스트립 캐스팅방식 제조공정을 개략적으로 나타낸 도면이며,
- [47] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 린 듀플렉스 스테인리스강의 스트립 캐스팅방식 제조공정에서 필요한 주조물을 개략적으로 나타낸 도면이고,
- [48] 도 7은 비교재 I와 발명재 A의 조직사진이며,

- [49] 도 8은 비교재 H의 표면 결함 사진이고,
 [50] 도 9는 비교재 F의 표면 결함 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [51] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [52]
- [53] 먼저, 본 발명은 페라이트-오스테나이트계 조직을 갖는 린 듀플렉스 스테인리스강에 관한 것으로서, 본 발명에서 언급되는 페라이트-오스테나이트계 조직이란 페라이트상과 오스테나이트상이 대부분의 조직을 차지하는 것을 의미하고, 스테인리스강이 페라이트상과 오스테나이트상으로만 형성되는 것을 의미하지 않는다. 예를 들어 페라이트상과 오스테나이트상이 대부분의 조직을 차지한다는 것은 스테인리스강을 형성하는 조직 중 페라이트상과 오스테나이트상의 합이 90% 이상을 차지한다는 의미이고, 페라이트상과 오스테나이트상을 제외한 나머지는 오스테나이트상이 변태된 마르텐사이트상이 차지할 수 있을 것이다.
- [54] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 발명강과 비교강의 응력-변형 곡선으로 소성 유기 마르텐사이트상 형성 임계 변형값을 나타낸 도면이다.
- [55] 본 발명은 중량%(이하 특별한 언급이 없는 한 성분의 함량은 중량%임)로, C: 0.08% 이하(O% 제외), Si: 0.2 ~ 3.0%, Mn: 2 ~ 4%, Cr: 18 ~ 24%, Ni: 0.2 ~ 2.5%, N: 0.15 ~ 0.32%, Cu: 0.2 ~ 2.5%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하여 이루어져서 페라이트상과 오스테나이트상으로 형성된 2상 조직을 갖는 린 듀플렉스 스테인리스강이 대상일 수 있다. 상기 린 듀플렉스 스테인리스강은 W: 0.1 ~ 1.0%, Mo: 0.1 ~ 1.0%, Ti: 0.001 ~ 0.1%, Nb: 0.001 ~ 0.05%, V: 0.001 ~ 0.15% 중 적어도 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [56] C는 오스테나이트상 형성 원소로 고용강화에 의한 재료 강도 증가에 유효한 원소이다. 하지만, 과다 첨가 시 페라이트-오스테나이트 상 경계에서 내식성에 유효한 Cr과 같은 탄화물 형성 원소와 쉽게 결합하여 결정립계 주위의 Cr 함량을 낮추어 내부식 저항성을 감소시키기 때문에 내식성을 극대화하기 위해서는 C를 0.08% ~ 0.15% 이하의 범위로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [57] Si는 탈산효과를 위하여 일부 첨가되며, 페라이트상 형성 원소로 소둔 열처리 시 페라이트상에 농화되는 원소이다. 따라서, 적절한 페라이트 상분율 확보를 위하여 0.2% 이상 첨가하여야 한다. 그러나 3.0%를 초과하는 과다한 첨가는 페라이트상의 경도를 급격히 증가시켜서 2상강의 연신을 저하에 영향을 미치며, 충분한 연신을 확보를 위한 오스테나이트상 확보를 어렵게 한다. 또한, 과다할

- 경우 제강 시 슬래그 유동성을 저하시키고, 산소와 결합하여 개재물을 형성하여 내식성을 저하시킨다. 따라서, Si 함량은 0.2 ~ 3.0%로 제한함이 바람직하다.
- [58] Mn은 탈산제 및 질소 고용도를 증가시키는 원소이며, 오스테나이트상 형성 원소로, 고가의 Ni 대체용으로 사용될 수 있다. Mn이 많이 첨가되는 경우, 질소의 고용도에는 효과가 있으나 강 중의 S와 결합하여 MnS를 형성함에 따라 내식성을 나쁘게 한다. 그래서, 그 함량을 4%를 초과하여 첨가하는 경우에는 304강 수준의 내식성 확보가 어려워진다. 또한, Mn의 함량이 2% 미만인 경우, 오스테나이트상 형성 원소인 Ni, Cu, N등을 조절하여도 적절한 오스테나이트 상분율의 확보가 어렵고, 첨가되는 N의 고용도가 낮아서 상압에서 질소의 충분한 고용을 얻을 수 없다. 따라서, Mn의 함량은 2 ~ 4%로 제한하는 것이 바람직하다.
- [59] Cr은 Si와 함께 페라이트상 안정화 원소로서 2상 스테인리스강의 페라이트상 확보에 주된 역할을 할 뿐만 아니라, 내식성 확보를 위한 필수 원소이다. 함량을 증가시키면 내식성이 증가하나 상분율 유지를 위하여 고가의 Ni이나 기타 오스테나이트상 형성원소의 함량을 증가시켜야 한다. 이에 따라, 2상 스테인리스강의 상분율을 유지하면서 304강 동등 이상의 내식성을 확보하기 위해서 Cr의 함량은 18 ~ 24%로 제한하는 것이 바람직하다.
- [60] Ni은 Mn, Cu 및 N와 함께 오스테나이트상 안정화 원소로, 듀플렉스 스테인리스강의 오스테나이트상의 확보에 주된 역할을 한다. 원가절감을 위하여 가격이 비싼 Ni 함량을 최대한 감소시키는 대신에 다른 오스테나이트상 형성 원소인 Mn과 N을 증가시켜서 Ni의 저감에 의한 상분율 균형을 충분히 유지할 수 있다. 그러나, 냉간 가공 시 발생하는 소성 유기 마르텐사이트상 형성을 억제하기 위하여 충분한 오스테나이트상의 안정도 확보를 위하여 0.2% 이상 첨가하여야 한다. Ni를 많이 첨가하면 오스테나이트 상분율이 증가하여 적절한 오스테나이트 상분율 확보가 어렵고, 특히 고가인 Ni로 인한 제품의 제조 비용 증가로 304강 대비 경쟁력 확보가 어렵다. 따라서, Ni의 함량은 0.2 ~ 2.5%로 제한하는 것이 바람직하다.
- [61] N는 듀플렉스 스테인리스강에서 Ni와 함께 오스테나이트상의 안정화에 크게 기여하는 원소로, 소둔 열처리 시 고상에서의 확산 속도가 빨라서 대부분 오스테나이트상에 농화가 발생하는 원소 중의 하나이다. 따라서, N 함량 증가는 부수적으로 내식성 증가 및 고강도화를 유도할 수 있다. 그러나 첨가된 Mn의 함량에 따라 N의 고용도가 변화한다. 본 발명의 Mn 범위에서 N 함량이 0.32%를 초과하면, 질소 고용도 초과에 의한 주조 시 블로우홀(blow hole), 핀홀(pin hole) 등의 발생에 의한 표면 결함 유발로 강의 안정된 제조가 어렵게 된다. 한편, 304강 수준의 내식성 확보를 위하여 N를 0.15% 이상을 첨가시키며, N 함량이 너무 낮으면 적절한 상분율 확보가 곤란해진다. 따라서, N 함량은 0.15 ~ 0.32%로 제한하는 것이 바람직하다.
- [62] Cu는 Mn, Ni 및 N와 함께 오스테나이트상 안정화 원소로, 원가 절감을 위하여

Ni과 동일한 역할을 하는 Cu 함량은 최소한으로 낮추는 것이 바람직하다. 다만, 냉간 가공시 발생하는 과도한 소성 유기 마르텐사이트 형성을 억제할 수 있도록 충분한 오스테나이트상의 안정도 확보를 위하여 0.2% 이상 첨가하는 것이 바람직하다. 반면에 Cu 함량이 2.5% 초과이면 열간 취성에 의해 제품 가공이 어려워지는바, Cu 함량은 0.2 ~ 2.5%로 조절하는 것이 바람직하다.

[63] W 및 Mo는 오스테나이트상 형성 원소이면서 내식성을 향상시키는 원소로, 열처리 시 700 ~ 1000°C에서 금속간 화합물의 형성을 조장하여 내식성 및 기계적 성질의 열화를 초래하는 원소이다. W 및 Mo는 그 함량이 1%를 초과하는 되는 경우, 금속간 화합물의 형성으로 인하여 내식성 및 특히 연신율의 급격한 저하를 초래할 수 있다. 또한, 내식성의 개선 효과를 나타내기 위하여서는 0.1% 이상 첨가될 수 있다. 따라서, W 및 Mo의 함량은 0.1 ~ 1.0%로 제한하는 것이 바람직하고, W 및 Mo 중 적어도 1종 이상이 함유될 수 있다.

[64] Ti, Nb, V는 질소와 반응하여 질화물을 형성하는 원소로서, 용강 중에 TiN, NbN, VN 등으로 정출되어 응고시 페라이트상의 핵생성 처로 작용함에 따라 냉각 속도가 증가하여도 충분한 응고가 진행될 수 있어 슬라브의 파단을 억제한다. 또 이들 원소는 제조 과정 즉, 재가열이나 열간압연시 충분히 고용되고, 냉각시에는 탄소 및 질소와 반응하여 탄질화물을 형성하여, Cr 탄화물의 형성을 억제함에 따라 내식성 향상에 도움을 준다. 특히, 용접시 열영향부에 Cr 탄화물형성을 억제하는 원소이다. 이들 원소가 각각 과다하게 첨가되는 경우 즉, Ti는 0.1% 초과, Nb는 0.05% 초과, V는 0.15% 초과하는 경우, 응고시 이들 정출물이 대형의 클러스터를 형성하여 주조 노즐을 막는 클로킹 현상을 초래하고, 또 이들이 슬라브 표층부에 존재하는 경우 압연시 결함, 가공시 파단의 원인으로 작용한다. 또 대부분 고가의 합금 원소로서 많이 첨가하는 경우 제조 원가의 상승을 초래한다. 따라서 바람직하게는 Ti: 0.001 ~ 0.1%, Nb: 0.001 ~ 0.05%, V: 0.001 ~ 0.15% 범위로 제한하는 것이 바람직하고, Ti, Nb 및 V 중 적어도 1종 이상이 함유될 수 있다.

[65]

[66] 한편, 본 발명은 합금원소의 함량, 분배계수 및 상분율을 조절하여 적층결함에너지를 제어함에 따라 연신율과 내식성을 우수하게 유지한다.

[67] 예를 들어 하기의 [식 1]은 합금 중 전체 성분의 함량을 활용하여 적층결함에너지를 도출하는 식이다.

[68] $SFE=25.7+1.59(Ni+0.5Cu)-0.85Cr+0.001\times Cr^2+38.2N^{0.5}-2.8Si-1.34Mn+0.06Mn^2$

[69] ---[식 1]

[70] 상기 [식 1]의 Cr, Ni, Cu, Si, Mn, N은 각 성분원소의 전체 함량(wt%)을 의미한다.

[71] 하지만, 본 출원인은 본 발명강의 적층결함에너지를 다양한 방법으로 측정, 계산해 본 결과, 적층결함에너지를 [식 1]과 같이 전체 합금 조성물의 성분 함량만을 활용하여 계산하는 것보다는 오스테나이트 조직의 성분 함량을

활용하여 계산하는 것이 합금의 물성을 예측하는데 보다 정확하게 접근할 수 있음을 발견하였다. 이를 위하여 합금원소의 조직간 분배계수를 고려하여 적층결함에너지를 계산하는 것이 전체 합금 조성물의 성분 함량만을 활용하여 적층결함에너지를 계산하는 것보다는 실제로 측정된 적층결함에너지 값에 보다 근사적으로 접근할 수 있음을 발견하였다.

[72] 그래서, 본 출원인은 오스테나이트상의 분배계수를 활용하여 오스테나이트상의 적층결함에너지를 추론할 수 있도록 상기 [식 1]을 하기의 [식 2]로 보완하게 되었다.

[73] $SFE =$
 $25.7 + 1.59 \times Ni / [K(Ni) - K(Ni) \times V(\gamma) + V(\gamma)] + 0.795 \times Cu / [K(Cu) - K(Cu) \times V(\gamma) + V(\gamma)] - 0.85 \times$
 $Cr / [K(Cr) - K(Cr) \times V(\gamma) + V(\gamma)] + 0.001 \times (Cr / [K(Cr) - K(Cr) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^2 + 38.2 \times (N / [K(N)$
 $- K(N) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^{0.5} - 2.8 \times Si / [K(Si) - K(Si) \times V(\gamma) + V(\gamma)] - 1.34 \times Mn / [K(Mn) - K(Mn) \times V(\gamma)$
 $+ V(\gamma)] + 0.06 \times (Mn / [K(Mn) - K(Mn) \times V(\gamma) + V(\gamma)])^2 \dots\dots\dots$ [식 2]

[74] [식 2]에서 Ni, Cu, Cr, N, Si, Mn은 각 성분원소의 전체 함량(wt%)을 의미한다.

[75] 그리고, 상기 [식 2]에서 K(x)는 각 성분원소(x)의 분배계수로서, 하기의 [식 3]로 표현된다.

[76] $K(x) = [\text{페라이트상에 있는 } x\text{원소의 함량}] / [\text{오스테나이트상에 있는 } x\text{원소의 함량}] \dots\dots\dots$ [식 3]

[77] 본 출원인은 다양한 소둔 조건 및 합금계에서 각각의 합금원소에 대한 분배계수를 통상의 주사전자 현미경에 의한 EDAX 분석보다 정확한 Fe-EPMA 및 FE-TEM을 활용하여 측정하였다. 이때 측정된 대부분의 합금원소에 대한 분배계수는 열연소둔 또는 냉연소둔 온도 범위인 900 ~ 1200°C에서 온도 변화에 따라 그 값의 변화가 없음이 확인되었다.

[78] 즉, 상기 K(x) 중 K(Cr)=1.16, K(Ni)=0.57, K(Mn)=0.73, K(Cu)=0.64이고, K(N)과 K(Si)는 N과 Si의 함량(wt%)에 따라 변화함이 확인되었다. 다만, N: 0.2 ~ 0.32%인 경우에는 K(N) = 0.15이고, N < 0.2%인 경우에는 K(N) = 0.25이며, Si ≤ 1.5%인 경우에는 K(Si) = 2.76-0.96×Si이고, Si > 1.5인 경우에는 K(Si) = 1.4이다. 이때 합금원소 N, Si는 스테인리스강 전체의 성분을 의미한다. 다만, 본 실시예에서 N: 0.15 ~ 0.32%이기 때문에 N: 0.15% 이상 0.2% 미만인 경우에는 K(N) = 0.25가 적용되고, N: 0.2 ~ 0.32인 경우에는 K(N) = 0.15가 적용될 것이며, Si: 0.2 ~ 3.0%이기 때문에 Si: 0.2 ~ 1.5%인 경우에는 K(Si) = 2.76-0.96×Si이 적용되고, Si: 1.5% 초과 3.0% 이하인 경우에는 K(Si) = 1.4이 적용될 것이다.

[79] 그리고, 상기 [식 2]에서 V(γ)는 오스테나이트 상분율로서, 오스테나이트 상분율은 아래의 관계식으로 정의된다.

[80] $1 = V(\alpha) + V(\gamma)$

[81] 여기서, V(α)는 페라이트 상분율이고, V(γ)는 0.45 ~ 0.75의 범위 값을 가진다.

[82]

[83] 한편, 오스테나이트상의 적층결함에너지 값을 19 ~ 37로 한정하는 이유를

설명한다.

- [84] 오스테나이트상의 적층결합에너지는 오스테나이트상의 변형 기구를 제어하는 것으로 알려져 있다. 통상적으로 오스테나이트상의 적층결합에너지는 단상의 오스테나이트계 스테인리스강인 경우, 외부에서 부가한 소성 변형에너지가 오스테나이트상의 변형에 기여하는 정도를 나타낸다. 일반적으로 적층결합에너지가 낮을수록 오스테나이트상에서 엡실론 마르텐사이트상 형성 후 강의 가공경화에 기여하는 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 정도가 증가한다. 적층결합에너지가 중간 정도인 경우, 오스테나이트상에서 기계적 쌍정이 형성된다. 중간 정도의 적층결합에너지 경우, 이들 쌍정의 교차점에서 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되어서, 가해진 소성 변형 에너지가 기계적으로 상변화를 초래하여 오스테나이트상에서 마르텐사이트상으로 변태를 일으킨다. 따라서 스테인리스강의 경우 상당히 광범위한 범위에서 중간상(엡실론 마르텐사이트상 또는 기계적 쌍정)의 차이점만 제외하고 소성 유기 마르텐사이트상이 형성된다고 알려져 있다. 따라서, 적층결합에너지가 50mJ/m^2 미만인 경우는 오스테나이트상에서 엡실론 마르텐사이트상 형성된 후 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되거나, 오스테나이트상에서 기계적 쌍정이 형성된 후 소성 유기 마르텐사이트상이 형성된다.
- [85] 그러나 적층결합에너지가 50mJ/m^2 이상의 경우는, 기계적 쌍정이나 엡실론 마르텐사이트상의 형성 없이 전위이동에 의하여 변형이 진행되기 때문에 오스테나이트상에서 마르텐사이트상으로의 변태가 잘 이루어지지 않는다고 알려져 있다.
- [86] 한편, [식 1]을 적용하여 적층결합에너지를 합금 전체의 성분만으로 추론하는 경우 11 이하에서는 소성 유기 마르텐사이트상의 형성이 쉬워서, 변형의 초기에 급격한 가공경화 즉 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되어 연신율의 급격한 감소를 초래한다는 것이 확인되었으나, 열처리나 제조 공정에 따른 오스테나이트상에 분배되는 합금 원소가 변화함에 따라 일부 성분계에서는 소성 유기 마르텐사이트상의 형성 거동이 달라짐을 확인하였다.
- [87] 이에 본 출원인은 다양한 제조 공정 및 열처리 후 오스테나이트상에 분배된 합금원소의 분배계수를 고려하여 상기의 [식 2]과 같이 연산식을 보정하였다. 그 결과, 연산된 오스테나이트상의 적층결합에너지가 19 미만에서는 중간상으로 엡실론 마르텐사이트상이 먼저 형성되고 형성된 엡실론 마르텐사이트상의 교차점에서 마르텐사이트상이 형성되었다. 그러나, 이들 마르텐사이트상이 변형의 초기에 급격히 형성되어 급격한 가공경화에 의하여 연신율이 저하되는 현상이 나타났다. 한편, 보정된 계산식을 이용하여 연산된 오스테나이트상의 적층결합에너지가 37을 초과하는 경우에는 투과전자 현미경을 이용하여 조사한 결과, 소성 변형 후 마르텐사이트상의 형성이 관찰되지 않음을 확인하였다. 따라서 바람직한 오스테나이트상의 적층결합에너지의 범위는 19 ~ 37임을 알 수가 있다.

[88]

[89] 한편, 본 발명에 따른 린 듀플렉스 스테인리스강은, 부피분율로 45 ~ 75% 오스테나이트상과, 25 ~ 55% 페라이트상으로 형성되는 것이 바람직하다.

[90]

이는 오스테나이트 상분율이 45% 미만에서는 소둔 중 오스테나이트상에 오스테나이트상 형성 원소의 과도한 농화 현상이 발생한다. 이에 의해, 오스테나이트상이 충분히 안정되어 변형 중에 발생하는 소성 유기 마르텐사이트상 변태가 억제되고, 합금원소의 충분한 고용으로 인한 오스테나이트상의 양이 증가되어 소재의 인장강도 역시 충분한 확보가 가능하다. 하지만, 연성이 저하하는 현상이 발생하여 원하는 연신율 및 강도를 충분히 얻을 수가 없다. 따라서, 고연성의 관점에서 보면 오스테나이트 상분율이 45% 이상이 바람직하다.

[91]

그러나, 오스테나이트 상분율이 75% 초과인 경우는 열간 압연 시 표면 균열 등이 발생하여 열간 가공성의 저하를 초래하고, 2상 조직강으로서의 특성을 상실한다. 따라서, 오스테나이트 상분율은 75% 이하가 바람직하다.

[92]

[93]

한편, 본 발명의 경우, 냉간 가공 또는 인장 변형 시 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형 값의 범위가 0.1 ~ 0.25를 유지하는 것이 바람직하다.

[94]

소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형량은 응력-변형 곡선의 변곡점으로부터 측정하였으며, 이는 통상적으로 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 강에서 마르텐사이트상의 가공경화에 기여하는 지점의 변형값을 나타낸 것이다.

[95]

부연하여 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형 값을 얻는 방법에 대하여 설명하면 아래와 같다.

[96]

먼저, 냉연 소둔된 소재에서 압연 방향과 평행하게 ASTM sub-size의 규격으로 시편을 채취하여 가공한 후 인장시험기를 활용하여, 상온(예를 들어 20 ~ 25°C)에서 $1.0 \times 10^{-3}/s$ 의 변형율 속도(strain rate)로 소재가 파단 될 때까지 인장시험을 행한다. 이때 얻어지는 진변형-진응력 곡선의 기울기 변화는 가공경화 속도이다. 가공경화 속도의 변화는 소성 유기 마르텐사이트상 형성과 밀접한 관계를 갖는다. 가공경화 속도의 경우, 항복이 발행한 이후 인장 변형이 진행됨에 따라 점차 감소하다가, 소성 유기 마르텐사이트상이 발생되어 가공경화에 기여하기 시작하는 지점, 즉 임계 변형에서 변곡점이 형성된다. 그리고 변곡점 이상의 변형으로 인장 변형이 진행되고, 동시에 소성 유기 마르텐사이트상의 형성이 증가되는 경우, 가공 경화 속도가 다시 증가한다.

[97]

따라서, 임계 변형값은 소성 유기 마르텐사이트가 형성되어 가공경화에 기여하기 시작되는 지점의 변형값으로서, 인장시험에 의해 얻어지는 Stress-Strain curve에서 변곡점에 해당하는 지점의 변형값을 의미하며, 수학적으로는 curve를 2차 미분한 값이 "0"이 되는 지점을 의미한다.

- [98] 그래서, 임계 변형의 값이 0.1 미만의 경우, 변형시 소성 유기 마르텐사이트상이 너무 쉽게 형성되어, 변형의 초기에 급격한 가공경화로 소재의 연성이 급격히 저하된다. 또 소성 유기 마르텐사이트상이 너무 늦게 형성되는 경우 즉, 임계 변형의 값이 0.25 초과의 경우, 소재의 가공경화 부족에 의한 국부적인 응력 집중인 네킹의 발생으로 연신율의 저하가 발생한다. 따라서, 가공 경화 속도의 적절한 범위가 존재한다. 따라서 본 발명에서는 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형 값의 범위는 0.1 ~ 0.25인 것이 바람직하다.
- [99] 또한, 본 발명에 따른 린 듀플렉스 스테인리스강에서 오스테나이트상의 안정도 제어가 매우 중요하다. 일반적으로 소성 유기 마르텐사이트상은 불안정한 오스테나이트상이 변형될 때 형성되는 경한 상으로, 가공 경화를 유발하여 강의 연신율 증가에 기여한다. 오스테나이트상 및 페라이트상으로 이루어진 듀플렉스 스테인리스강인 본 발명강의 경우, 오스테나이트상의 안정도를 합금원소의 적절한 분배를 이용하여 조절할 수 있다. 본 발명에서는 합금원소의 적절한 분배를 가능하게 하기 위한 방법으로 급속응고의 방법을 활용하였다. 급속응고의 경우, 고상에서 확산이 일어날 시간이 부족하기 때문에, 형성되는 오스테나이트상 및 페라이트상은 비평형으로 응고가 일어난다. 이들 비평형 응고상을 단시간 열연 소둔 열처리하는 경우, 발생하는 합금원소의 분배를 활용하면, 충분히 원하는 범위로 오스테나이트상의 안정도 제어가 가능하다. 이를 이루기 위한 방법으로 고상에서 확산 속도가 빠른 질소의 함량을 통상의 경우보다 높게 유지하여, 대부분의 질소가 오스테나이트상에 편석되도록 합금을 설계하였다.
- [100]
- [101] [실시예]
- [102] 이하, 본 발명에 따른 린 듀플렉스 스테인리스강의 다양한 실시예를 통하여 연신율 및 내식성에 대하여 상세히 설명한다.
- [103] 하기의 표 1과 같이 성분의 함량이 조정된 용강을 이용하여 시편을 준비한 다음 열간 압연, 열연 소둔, 냉간 압연 후 냉연 소둔을 진행함에 따라 소재의 상분율을 조절하여, 연신율 및 내식성을 측정하였다.
- [104] 인장시편은 압연 방향에 평행하게 ASTM-sub size의 시편을 가공 후 상온에서 인장 변형을 속도를 $1.0 \times 10^{-3}/s$ 의 속도로 조정하여 측정하였다. 하기의 [표 1]은 실험강종에 대한 합금 조성(중량%)을 나타내었다.
- [105] 그리고, 하기의 [표 2]에는 상기 [표 1]의 일부 실험 강종을 1100°C에서 소둔 열처리한 다음 측정한 페라이트상과 오스테나이트상의 상분율을 나타내었다.
- [106] 또한, 하기의 [표 3]에는 본 발명의 설명에 사용된 비교강 및 발명강에 대하여 분배계수를 고려하지 않고 [식 1]로 계산한 적층결함에너지 값, 분배계수 및 상분율을 고려하여 [식 2]로 계산한 적층결함에너지 값, 깁스자유에너지(Gibbs Free energy) 차이, 소성 유기 마르텐사이트상 형성 유무, 임계 변형 값, 연신율에 대한 결과를 나타내었다.

- [107] 이때 깁스자유에너지(Gibbs Free energy) 차이를 활용하는 이유는 동일한 성분을 갖는 상의 결정구조가 FCC인 오스테나이트 일 때와 BCC인 마르텐사이트일 때의 열역학적인 깁스자유에너지 차이를 계산하여, $\Delta G = G^M - G^{\gamma} \leq 0$ (마르텐사이트상의 깁스 에너지-오스테나이트상의 깁스에너지)의 조건을 만족해야 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되기 때문이다. 이와 같이 깁스자유에너지 차이와 소성 유기 마르텐사이트상의 형성은 밀접한 관련이 있는데, 예를 들어 깁스자유에너지 차이(ΔG)가 양수인 경우에는 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되지 않고, 깁스자유에너지 차이(ΔG)가 음수인 경우에는 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 것을 의미할 수 있다.
- [108] 본 실시예에서는 오스테나이트상과 마르텐사이트상의 깁스자유에너지를 계산하기 위하여 상용 소프트웨어인 FACTsage 6.4 (Thermfact and GTT-Technologies)를 활용하여 계산하였다. 특히, 깁스자유에너지를 계산하기 위해서는 먼저 페라이트상-오스테나이트상의 2상으로 존재하는 강 중 오스테나이트상에 존재하는 합금의 성분을 알아야 하는데, 오스테나이트상에 존재하는 합금 성분의 양은 본 발명에서 제시하는 분배계수와 상분율을 이용하여 계산이 가능하다. 예를 들어 오스테나이트상에 있는 X 성분 = $X/[K(X)-K(X) \times V(\gamma)+V(\gamma)]$ (X: 전체 X 성분, K(X): 분배계수, V(γ): 오스테나이트 상분율) 을 활용하여 계산이 가능하다.
- [109] 또한, 소성 유기 마르텐사이트상의 형성 유무는 인장 변형시 네킹이 발생하기 전인 균열 연신 구간에서 페라이트 스크립(상용제품)를 활용하여 측정하였다.

[110] [표1]

강종	C	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	N	Mo	W
비교강1	0.025	21.84	2.51	1.76	0.54	0.47	0.19	0.58	-
비교강2	0.021	20.3	0.198	5.05	0.217	-	0.102	-	-
비교강3	0.048	19.97	-	3.02	0.201	1	0.284	-	-
비교강4	0.041	23.1	0.3	3.2	2.9	0.55	0.15	-	-
비교강5	0.003	19.8	2.4	1.7	0.3	1.6	0.28	-	-
발명강1	0.051	19.87	0.5	2.91	0.865	1	0.24	-	-
발명강2	0.05	20.12	0.205	3.03	2	0.8	0.234	-	-
발명강3	0.021	19.9	0.8	3.05	0.6	1.04	0.261	-	-
발명강4	0.052	19.7	1.01	3.1	1.2	2	0.256	-	-
발명강5	0.051	21	1.02	3.02	1.1	2.03	0.254	-	-
발명강6	0.034	20	1.51	3	1.95	1.5	0.251	-	-
발명강7	0.049	19.95	1.95	2.7	0.9	2.02	0.251	-	-
발명강8	0.05	19.95	1.01	2.97	2.6	1	0.235	-	-
발명강9	0.0514	19.93	1.04	2.96	1.53	1	0.32	-	0.9
발명강10	0.047	21.33	1.02	3.04	1.53	1	0.23	-	0.47

[111]

[112] [표2]

강종	페라이트 상분율, %	오스테나이트 상분율, %
비교강1	51	49
비교강2	83	17
비교강3	35	65
비교강4	54	46
비교강5	41	59
발명강1	45	55
발명강2	37	63
발명강3	40	60
발명강4	38	50
발명강5	28	53
발명강6	33	67
발명강7	42	58
발명강8	47	53
발명강9	42	58
발명강10	48	52

[113]

[114] [표3]

강종	분배를 고려하지 않은 적층결합 에너지[식 1], mJ/m ²	분배를 고려한오스테나이트상의 적층결합 에너지[식 2], mJ/m ²	깁스자유에너지 차이	소성 유기 마르텐사이트상 형성 유무	임계변형 값	연신율, %
비교강1	24.94	33.3	양수	무	-	31
비교강2	15.53	33.23	음수	유	0.29	38
비교강3	26.21	30.87	음수	유	0.07	35
비교강4	10.51	17.88	음수	유	0.08	33
비교강5	31.62	37.75	양수	무	-	36
발명강1	17.51	23.47	음수	유	0.12	52
발명강2	19.33	25.60	음수	유	0.143	49
발명강3	25.59	31.54	음수	유	0.24	48
발명강4	24.93	33.17	음수	유	0.238	53
발명강5	24.20	32.03	음수	유	0.219	51
발명강6	22.89	28.62	음수	유	0.167	59
발명강7	27.28	33.37	음수	유	0.22	57
발명강8	19.33	27.40	음수	유	0.182	50.5
발명강9	25.49	32.78	음수	유	0.24	52
발명강10	20.96	28.59	음수	유	0.189	54

[115]

[116] 린 듀플렉스 스테인리스강의 경우 합금 성분 및 열처리 온도에 따라 상분율이 변화한다.

[117] 이에 따라 [표 2]에는 비교강 1 ~ 비교강 5 및 발명강 1 ~ 발명강 10을 각각 1100°C로 열처리하였을 경우의 페라이트와 오스테나이트 상분율을 나타낸 것이다. 발명강 1 ~ 발명강 10의 경우 페라이트의 상분율은 약 25 ~ 55%, 오스테나이트 상분율은 45 ~ 75%의 범위 내에 포함됨을 알 수 있다. 그리고, 비교강 2는 1100°C에서 열처리 시, 페라이트의 상분율이 각각 83%로 나타났으며, 이때, 오스테나이트 상분율도 각각 17%로 나타난다. 즉, 비교강 2는 본 발명의 페라이트 및 오스테나이트 상분율의 범위 내에 포함되지 않음을 알 수

있다.

- [118] 그리고, 비교강 4는 분배를 고려한 오스테나이트상의 적층결함에너지가 17.88mJ/m^2 로 오스테나이트상의 적층결함에너지(SFE) 값의 적정 범위 내에 포함되지 않음을 알 수 있다.
- [119] 한편, 도 1은 본 발명에서 얻어진 대표적인 공칭변형-공칭응력 비교 곡선으로서, 1100°C 에서 각 소재에 열처리를 행한 후에 인장실험을 한 결과이다.
- [120] 비교강 1의 경우는 소성 유기 마르텐사이트상이 균일 변형중에 형성되지 않았다. 그 결과 소성 변형시 가공경화에 의한 국부적인 네킹을 억제할 수 있는 소성 유기 마르텐사이트상이 없어서 연신율의 저하가 예측되었고, 실제로 비교강 1의 경우 연신율이 31% 정도로 매우 열위하였다.
- [121] 그리고, 비교강 3의 경우 소성 변형시 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형의 값이 0.1 이하(변곡점; 화살표로 표시)임을 확인할 수 있었으며, 이로 인해 소성 유기 마르텐사이트상의 급격한 형성에 따른 급격한 가공경화에 의하여 연신율의 저하가 발생할 것으로 예측되었다. 실제로 비교강 3의 경우 페라이트상과 오스테나이트상으로 구성된 2상 스테인레스 강이지만, 연신율이 35% 정도로 매우 열위하였다.
- [122] 한편, 본 발명강의 경우, 응력-변형의 곡선에서 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형의 범위가 0.1 ~ 0.25인 경우, 가공시 형성되는 소성 유기 마르텐사이트상의 형성속도를 적절히 제어함에 의하여 다양한 값의 연신율을 얻을 수 있음을 보여준다. 즉 발명강 8과 발명강 1을 비교해 보면, 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형이 클수록 변형율이 증가함을 알 수 있다. 이는 냉간 가공 시 오스테나이트상이 소성 유기 마르텐사이트상으로 변태되는 것을 제어한 것으로, 연신율이 대부분 45% 이상이다. 이는 본 발명강에서 대체하고자 하는 통상의 린 듀플렉스강인 비교강 1보다는 월등히 우수한 연신율을 나타내며, 또 본 발명에서 대체 하고자 하는 304강의 연신율에 필적할 만한 우수한 연신율을 나타내었다.
- [123] 부연하자면, 임계 변형 값이 0.1 미만인 경우, 소성 유기 마르텐사이트상이 급격히 형성되면서 급격한 가공경화에 의한 소재의 경화로 인해 연신율의 급격한 감소를 초래한다. 또 임계 변형 값이 0.25 초과인 경우 소성 유기 마르텐사이트상이 너무 늦게 형성되어 변형에 따른 소재의 국부 네킹을 억제할 수 없다. 따라서, 본 합금계의 오스테나이트상-페라이트상으로 이루어진 린 듀플렉스 스테인리스강의 경우, 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형의 값의 범위가 0.1 ~ 0.25가 되면, 기존의 듀플렉스강의 연신율인 30% 이하보다 월등히 우수한 45% 이상의 연신율 확보가 가능하고, 일부 변형의 조건에서 304강에 필적할 만한 연신율인 45% 이상의 확보도 가능하다. 이에 따라, 냉간 가공 시 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형의 값은 0.1 ~ 0.25가 됨이 바람직하다.
- [124] 그리고, [표 3]의 비교강 1 및 비교강 5에 나타낸 것 같이 [식 2]에 따른

적층결합에너지가 19 ~ 37의 범위에 존재하더라도, 오스테나이트상에서 마르텐사이트상이 형성되는 깃스자유에너지의 값이 양의 값을 나타내서 투과 전자 현미경으로 관찰된 미세조직에서 소성 유기 마르텐사이트상의 형성이 관찰되지 않는 경우가 발생하는 것을 확인할 수 있었고, 이러한 경우에 연신율이 저하되는 것이 관찰되었다.

- [125] 또한, [표 3]의 비교강 2 및 비교강 3에 나타낸 것 같이 깃스자유에너지의 값이 음의 값을 나타내서 소성 유기 마르텐사이트상의 형성되더라도 임계 변형 값이 0.1 ~ 0.25의 범위에 존재하지 않는 경우에도 연신율이 저하되는 것이 관찰되었다.
- [126] 도 2a 및 도 2b는 각각 비교강 1과 발명강 1의 투과전자 현미경 미세조직을 나타낸 것이다. 비교강 1의 경우, 도 2a에 나타난 바와 같이 변형에 의한 변형 띠나 기계적 쌍정이 관찰되지만, 소성 유기 마르텐사이트상은 관찰되지 않음을 알 수 있다. 발명강 1의 경우, 도 2b에 나타난 바와 같이 소성 유기 마르텐사이트상이 변형 띠나 기계적 쌍정의 교차점에서 형성됨을 알 수 있다.(소성 유기 마르텐사이트상은 화살표로 표시)
- [127] 한편, 도 3은 연신율과 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형의 값의 관계를 나타낸 그래프로서, 도 1의 응력-변형 곡선을 참조하여, 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형을 측정된 결과를 도 3에 도시하였다.
- [128] 도 3에서 보면 임계 변형의 값이 0.1 미만인 경우와 0.25 초과인 경우에는 연신율 45%가 확보되지 않는 반면, 임계 변형의 값 범위가 0.1 ~ 0.25 값을 갖는 경우에는 연신율 45% 이상을 확보할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [129]
- [130] 한편, 본 발명에 따른 린 듀플렉스 스테인리스강은 액상에서 고상으로 응고될 때 질소 고용도 차이에 따라 질소 가스 생성 또는 배출의 문제를 해결함에 따라 연속주조방식 및 스트립 캐스팅방식으로 모두 제조가 가능하다.
- [131] 먼저, 연속주조방식으로 린 듀플렉스 스테인리스강을 제조하는 방법을 설명한다.
- [132] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 린 듀플렉스 스테인리스강의 연속주조방식 제조공정을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [133] 본 발명의 일실시예에 따른 린 듀플렉스 스테인리스강은 래들(110), 턴디쉬(120), 주형(130), 복수의 세그먼트(140)가 순차적으로 배치된 통상의 연주설비(100)에서 제조된다. 다만, 세그먼트(140)의 후단부에는 공기와 냉각수를 혼합하여 분사시키는 분사수단(150)이 더 구비된다.
- [134] 린 듀플렉스 스테인리스강을 연속주조 방식으로 제조하기 위해서는 먼저 상기에서 제시된 합금성분을 갖는 용강을 준비하여 래들(110)로 이동시킨 다음, 쉬라우딩노즐(111)을 이용하여 턴디쉬(120)에 임시저장시킨다. 이때 턴디쉬(120)에 임시저장되는 용강은 이론 응고온도보다 10 ~ 50°C 높게 유지하는 것이 바람직하다.

- [135] 부연하자면 턴디쉬(120)에서의 용강온도와 이론 응고온도차이인 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ 는 하한이 10°C 이고, 상한은 50°C 인데, ΔT 가 하한값인 10°C 보다 낮게 되면 턴디쉬(120)에서 용강(M)의 응고가 진행될 수 있어 연속주조에 문제가 발생하고, ΔT 가 상한값인 50°C 를 초과하게 되면 응고 중 응고속도가 느려져 응고조직이 조대해지므로 연주주편에 응고크랙 및 열간압연시 선상결함이 발생되기 쉽기 때문이다.
- [136] 그리고, 턴디쉬(120)에서 침지노즐(121)을 이용하여 주형(130)으로 용강(M)을 주입한다. 이때 주형(130)에서는 용강(M)의 냉각속도를 $500 \sim 1500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 유지하면서 주형(130)을 통과시켜 1차 냉각한다.
- [137] 이때 냉각속도가 $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 미만이 되면, 초기에 형성된 델타 페라이트 응고에 의한 질소 용해도 차이에 의하여 발생된 질소 가스가 주형(130)의 응고셀을 통하여 배출되는 문제에 의하여 조대한 질소 핀홀이 발생하여 연속주조된 슬라브에 조대한 다량의 질소 핀홀이 발생한다. 또 초기에 형성된 델타 페라이트의 조대화가 발생하여 외부응력에 취약하게 된다. 또한 냉각속도를 $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 미만으로 하는 경우에는 연속주조시 주형(130)에서의 냉각(1차 냉각) 및 세그먼트(140)에서의 냉각(2차 냉각) 양이 감소되고, 이로 인해 주조중 주편(S)의 열전달이 늦어져 주편 응고층의 강도가 저하되어 주편이 벌징(bulging)되는 현상이 발생되어 조업 및 품질의 악화를 초래하게 된다.
- [138] 그리고, 냉각속도를 $1500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 초과로 제어하면, 질소 핀홀의 관점에서 매우 유리하나, 현재 연속 주조 설비의 한계로 연속적인 조업이 불가능하고, 연속주조시 수지상정(dendrite) 사이에 잔존하는 용질원소의 편석이 확산할 시간이 적어져서 주편의 표면크랙을 발생시킨다. 이러한 현상에 의하여 주형(130)의 내부에서 주편셸(외형, shell)이 일시적으로 파단되어지는 오버래핑 현상이 발생하는 문제가 있다. 따라서 바람직하게는 주형(130)에서의 1차 냉각시 냉각속도를 $500 \sim 1500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 설정하는 것이 바람직하다.
- [139] 주형(130)에서 응고셀이 형성된 용강(M), 즉 주편(S)은 세그먼트(140)로 인발하여 2차 냉각을 하게 되는데, 이때 주편(S)으로 $0.25 \sim 0.35\text{L}/\text{kg}$ 의 냉각수를 분사하는 것이 바람직하다. 이렇게 세그먼트(140)에서의 비수량을 한정할 이유는 다음과 같다.
- [140] 세그먼트(140), 즉 2차 냉각대에서의 비수량을 상대적으로 크게 설정하면, 응고조직은 미세하게 형성시킬 수 있지만, 비수량이 $0.35\text{L}/\text{kg}$ 초과되면, 연속주조공정시 응고조직 사이에 편석된 불순물들이 확산할 시간이 적어지기 때문에, 시그마상으로 존재하게 되어 주편 표면에 크랙이 발생하게 된다. 또한 열응력으로 인한 크랙 뿐만 아니라 잔류응력이 표면에 과도하게 발생되므로, 주편 연마(grinding)시 표면 크랙이 발생하게 된다. 그리고, 비수량이 $0.25\text{L}/\text{kg}$ 미만이면, 응고조직은 과대하게 되어 입계에 생성된 시그마상에 의해 응고크랙이 발생하는 문제점과 연속주조 중 주편 응고셸(shell)의 강도가 저하되어 주편 벌징(bulging)으로 인한 크랙이 발생하는 문제점을 야기시킨다.

- [141] 따라서 세그먼트(140)에서의 비수량 범위는 0.25 ~ 0.35ℓ/kg인 것이 바람직하다.
- [142] 그리고, 세그먼트(140)로 인발하면서 2차 냉각된 주편(S)에 대하여 3차 냉각을 실시한다. 3차 냉각은 세그먼트(140)로 계속하여 인발하면서 주편(S)의 표면온도가 1100 ~ 1200°C인 범위에서 주편(S)의 표면 전체에 대하여 100 ~ 125ℓ/kg·분의 냉각수를 공기와 냉각수의 비율(공기/냉각수)이 1.0 ~ 1.2가 되도록 혼합하여 분사하여 냉각시키는 것이다.
- [143] 3차 냉각은 주편(S)의 표면에 균일한 스케일을 확보하도록 제어하는 것이다. 그 이유는 린 듀플렉스 스테인리스강의 경우 가열로에서 산화량이 매우 작아 열간 압연시 스케일에 의한 윤활 효과가 작아서 표면 크랙을 저감하는 것은 매우 어렵다. 따라서 압연중에 롤과 강판의 접촉에 의한 온도 저감을 막고 롤과 강판 간의 마찰력을 감소시켜 표면 크랙을 방지하기 위해서는 강판 표면에 치밀하고 두꺼운 스케일을 형성시키고, 또한 압연중에 쉽게 박리가 일어나지 않도록 하여야 한다. 상기와 같이 주편(S)의 표면온도, 냉각수의 비수량 및 냉각수와 공기의 비율(공기/냉각수)을 한정하는 이유는 상기 조건을 만족하지 못하는 경우 주편(S)의 표면에 원하는 수준(대략 $35\mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$)의 두께로 스케일이 형성되지 않으며, 생성되는 스케일이 균일하게 형성되지 않기 때문이다.
- [144]
- [145] 이하, 본 발명에 따른 조성을 갖는 린 듀플렉스 스테인리스강을 턴디쉬에서의 용강온도, 주형에서의 냉각속도, 2차 냉각대에서의 비수량을 [표 4]와 같이 변경하면서 주편을 생산하였고, 그 결과 핀홀 및 주편 표면의 크랙 발생 정도를 [표 4]에 함께 나타내었다. 이때 주편의 핀홀 발생 여부는 슬라브의 표면을 약 0.5mm 정도 그라인딩 후 그라인딩 된 표면을 관찰하였다.

[146] [표4]

구분	턴디쉬에서 용강 과열도 (°C)	주형에서의 냉각속도 (° C/min)	2 냉각대의비 수량 (ℓ/kg)	핀홀발생 정도	연주 주편표면 크랙 발생 정도
발명재 A	15	1350	0.29	없음	없음
발명재 B	20	1100	0.32	없음	없음
발명재 C	15	1100	0.27	없음	없음
발명재 D	25	850	0.29	없음	없음
발명재 E	22	550	0.3	없음	없음
비교재 F	19	1100	0.4	없음	심함
비교재 G	13	1100	0.2	없음	미세
비교재 H	20	400	0.3	미세	없음
비교재 I	15	60	0.28	심함	없음
비교재 J	19	40	0.29	심함	없음

[147] [표 4]에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 제어 조건을 모두 만족시키는 발명에인 발명재 A ~ 발명재 E는 모두 연속 주조 주편에서 질소로 인한 핀홀이 발생하지 않았고, 또 벌징 및 열연 코일 표면에 결함이 발생하지 않았다.

[148] 그리고, 비교재 F 및 비교재 G는 주형에서의 냉각 속도가 본 발명의 범위 내에 있어서 주편의 내부에 질소로 인한 핀홀은 발생하지 않았다. 하지만, 비교재 F의 경우 비수량이 본 발명의 범위보다 많아서 주조중 벌징(bulging)은 발생하지 않았지만, 주편표면에 열응력이 심하게 작용하여 크랙발생을 유발하였다. 또한, 비교재 G는 2차 냉각대의 비수량의 범위가 본 발명의 범위보다 적어서 벌징이 주편에 발생함에 따라 주편 표면에 크랙이 발생되었다. 그로 인하여, 열간압연시 국부적인 과도한 스케일의 형성에 의한 열연 코일 표면에 선상 결함이 발생되었다.

[149] 그리고, 비교재 I 및 비교재 J는 주형에서의 냉각 속도가 본 발명의 범위보다 낮아서, 주편에 심한 핀홀이 발생하였다. 그러나, 2차 냉각대의 비수량이 본 발명의 범위로 연주 주편의 표면은 양호하나, 주편에 존재하는 핀홀에 의하여 열간 압연시 다량의 선상 결함이 발생하였다.

[150] 한편, 도 7은 본 발명의 연속주조 방식에 따라 제조된 비교재 I와 발명재 A의 조직사진이고, 도 8은 본 발명의 연속주조 방식에 따라 제조된 비교재 H의 표면

결합 사진이며, 도 9는 본 발명의 연속주조 방식에 따라 제조된 비교재 F의 표면 결합 사진이다. 이때, 도 8 및 도 9는 비교재 H 및 비교재 F의 열간압연 후 발견된 열연코일 표면의 표면 결합 사진이다.

- [151] 도 7에서 알 수 있듯이, 발명재 A 주편은 표면에 핀홀이 발견되지 않았으나, 비교재 I는 다량의 핀홀이 발생함을 확인할 수 있다. 또한, 도 8에서 알 수 있듯이, 비교적 핀홀의 발생이 양호한 비교재 H를 열간 압연 후 열연 코일의 표면을 관찰하였더니 압연 방향으로 연신된 핀홀성 결합이 다량으로 관찰되었다. 그리고, 도 9는 비교재 F를 열간 압연 후 열연 코일의 표면을 관찰하였더니 주편 크랙성 표면 결합이 다량으로 관찰되었다.
- [152] 따라서, 다양한 실시예를 통해 본 발명에 따라 연속주조시 주형에서의 냉각속도와 2차 냉각대의 비수량을 적절히 제어함으로써 핀홀 및 주조시 균열, 별칭의 발생이 억제된 오스테나이트상과 페라이트상으로 구성된 린 듀플렉스 스테인레스강의 우수한 주편품질을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 안정적인 연속주조 조업이 가능하다는 것을 확인하였다.
- [153] 그리고, 본 발명에 따른 조성을 갖고, 1차 냉각과 2차 냉각이 이루어진 린 듀플렉스 스테인리스강을 3차 냉각시 냉각수량, 분사시간, 공기/냉각수 비율, 주편 표면온도를 [표 5]와 같이 변경하면서 주편을 생산하였고, 그 결과 스케일의 두께 및 균일정도를 [표 5]에 함께 나타내었다.
- [154] [표5]

구분	냉각수량(L/kg 분)	분사시간(분)	공기/냉각수	주편 표면온도(°C)	스케일 두께(mm)
발명재1	100	28	1.0	1100	35(균일)
발명재2	110	22	1.1	1160	34(균일)
발명재3	120	20	1.0	1156	37(균일)
발명재4	100	22	1.1	1121	33(균일)
비교재1	50	20	1.0	1111	22(불균일)
비교재2	80	20	1.0	1121	30(불균일)
비교재3	100	20	0.5	1082	10(불균일)
비교재4	100	20	0.6	1198	12(불균일)
비교재5	100	20	0.8	1145	23(불균일)
비교재6	100	15	1.0	1220	22(불균일)
비교재7	100	10	1.0	1230	12(불균일)
비교재8	100	20	1.0	932	15(불균일)
비교재9	100	20	1.0	1062	26(불균일)

- [155] 발명제 1 ~ 발명제 4에서와 같이 주편표면온도가 1000~1200°C인 지점에서 공기/냉각수의 비율을 1.0~1.2로 유지하면서, 냉각수량 100~120 ℓ/kg·분 으로 20~30분간 냉각수를 분사하는 경우에 스케일이 매우 균일하고 두꺼워지는 것을 알 수 있다.
- [156] 하지만, 비교제 1 및 비교제 2와 같이 냉각수량을 50ℓ/kg·분 또는 80ℓ/kg·분 으로 분사한 경우에는 냉각수의 양이 충분하지 못하여 산화 스케일의 생성을 촉진시키지 못하였으며 균일한 산화 스케일도 얻을 수 없었다.
- [157] 그리고 비교제 3 내지 비교제 5와 같이 공기 대 냉각수의 비율(공기/냉각수)을 변화하여 산화 스케일을 조사한 바, 공기의 양이 충분할수록 스케일층의 두께가 증가함을 확인할 수 있었다. 이에 따라 원하는 두께의 스케일층을 형성하기 위해서는 공기 대 냉각수의 비율(공기/냉각수)을 1.0 이상으로 유지하는 것이 바람직하다. 하지만, 공기의 비율이 상한 1.2를 초과하게 되면 충분한 스케일층을 얻을 수 있지만 전체 냉각수 시스템에 지장을 초래할 염려가 있다.
- [158] 비교제 6 및 비교제 7와 같이 냉각수의 분사시간을 15분 및 10분으로 분사한 경우, 비록 냉각수 분사지점의 온도와 공기/냉각수 비율 등은 발명제의 조건 부근이나, 분사 시간의 부족으로 인하여 균일하면서 충분한 두께의 스케일층을 얻을 수 없었다. 따라서 균일하고 두꺼운 두께의 스케일 층을 얻기 위해서는 슬라브가 공기와 반응하기 위한 충분한 분사시간이 필요하다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 냉각수의 분사시간이 일정 시간 이상 초과되면 주편이 정체되어 생산량이 감소할 우려가 있다.
- [159] 또한, 비교제 8 및 비교제 9와 같이 주편의 표면 온도가 932, 1062°C인 지점에서 냉각수를 분사한 경우 산화 스케일의 두께는 15, 26 μ m이고 불균일한 산화 스케일을 나타내었다. 하지만 주편의 온도가 높을수록 산화스케일의 형성을 촉진하여 균일한 스케일을 얻을 수 있다는 것을 예측할 수 있었다. 또한 연속 주조된 주편에서 주편의 표면온도가 높을수록 균일한 스케일층을 얻을 수 있다는 것을 예측할 수 있다.
- [160] 이와 같이 연주 공정 완료후 냉각 분사공정에서 최적의 분사위치에서 최적의 냉각수 및 공기비와 최적의 냉각수 수량을 분사하게 되면 스케일 형성을 최적화 수 있고 표면 품질을 향상시킬 수 있으며 흙 제거 공정 등에 드는 비용을 최소화할 수 있어 부가가치를 제고할 수 있다.
- [161]
- [162] 다음으로, 스트립 캐스팅방식으로 린 듀플렉스 스테인리스강을 제조하는 방법을 설명한다.
- [163] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 린 듀플렉스 스테인리스강의 스트립 캐스팅방식 제조공정을 개략적으로 나타낸 도면이고, 도 6은 본 발명의 주조물에 형성된 질소 배출 채널의 모식도이다.
- [164] 본 발명의 일실시예에 따른 린 듀플렉스 스테인리스강은 래들(210), 턴디쉬(220), 한 쌍의 주조롤(230), 인라인 롤러(260), 권취롤(270)이 순차적으로

배치된 통상의 스트립 캐스팅 설비(200)에서 제조된다. 다만, 주조롤(230)의 표면에는 가스 배출채널(231)이 형성된다.

- [165] 린 듀플렉스 스테인리스강을 스트립 캐스팅 방식으로 제조하기 위해서는 먼저 상기에서 제시된 합금성분을 갖는 용강(M)을 준비하여 래들(210)로 이동시킨 다음, 쉬라우딩노즐(211)을 이용하여 턴디쉬(220)에 임시저장시킨다. 그리고, 주입노즐(221)을 통하여 한 쌍의 주조롤(230) 사이를 통과시키면서 응고시켜 스트립(S)을 제조하고, 제조된 스트립(S)은 주조롤(230)과 연속적으로 배치된 인라인 롤러(260)에서 압연되어 권취롤(270)에 권취된다.
- [166] 한편, 주조롤(230) 상부에는 용탕 표면이 공기와 접촉되어 산화되는 것을 방지할 수 있도록 매니커스 쉴드(250)가 장착되며, 이러한 매니커스 쉴드(250) 내부는 적절한 가스가 주입되어 적절하게 산화 방지 분위기가 형성된다.
- [167] 이와 같이, 용강(M)은 한 쌍의 주조롤(230)이 만나는 롤납을 빠져나오면서 인라인 롤러(260)를 거쳐 압연된 후, 열처리 과정 및 냉간 압연 등의 공정을 거쳐 10mm 이하의 스트립(S)으로 제조되는 것이다.
- [168] 상술한 10mm 이하의 스트립(S)을 직접 제조하는 쌍롤식 스트립 캐스터에서 가장 중요한 기술적 요소 중 하나는, 주입노즐(250)을 통해 빠른 속도로 서로 반대 방향으로 회전하는 내부 수냉식 주조롤(twin-drum rolls)(230)과 측면댐(240)(side dam) 사이로 용강(M)을 공급하되, 수냉되는 주조롤(230) 표면을 통해 많은 열량을 방출하여 용강을 급속 냉각, 원하는 두께의 박판을 균열없이 실수율이 향상되도록 제조하는 것이다.
- [169] 본 발명의 고연성 린 듀플렉스강 제조방법에서는 에지 균열 및 표면 균열의 원인인 용강 중에 포함된 고용 한도 이상의 질소 문제 및 질소 함유에 의한 열간 가공성 저하 문제를 해결하였다.
- [170] 즉, 주조롤(230)을 통하여 용강(M) 응고시 고용 한도 이상의 질소를 배출하면서 급속 주조를 완료하고, 주조 후 연속적으로 진행되는 인라인 롤러(260)를 이용하여 급속주조를 완료함으로써, 약 2 ~ 5mm의 얇은 스트립(S)을 제조함으로써 상술한 문제점을 해결한 것이다.
- [171] 스트립 캐스팅 과정에서 용강(M) 중에 포함된 고용 한도 이상의 질소를 제거하기 위하여 다양한 수단이 제시될 수 있는바, 본 발명에 따른 고연성 린 듀플렉스 스테인리스강 제조방법에서는 그 일 예로 주조롤(230) 표면에 질소 배출 채널(231)을 형성함으로써 용강 응고시 고용 한도 이상의 질소를 배출하였다.
- [172] 질소에 의한 내부 기공 문제는 대부분 한 쌍의 주조롤(230) 사이로 용강(M)이 통과되면서 급속하게 냉각되는 과정에서 발생된다.
- [173] 따라서, 용강(M) 중의 고용 한도 이상의 질소는 용강(M)이 주조롤(230)을 통과함과 동시에 진행되어야 한다. 이를 위하여, 주조 중 질소 배출 가능하도록 주조롤(230)의 표면에는 가스 배출채널(231)이 형성되는 것이 바람직한 것이다.
- [174] 가스 배출채널(231)은 용강(M)이 통과하지 못하면서 질소 가스만이 배출될 수

있는 정도의 미세한 채널이다. 이러한 가스 배출채널(231)은 주조물(230)에 다양한 방식으로 형성될 수 있으며, 주조물(230) 표면에 원주 방향으로 형성되어 주조물(230)의 회전에 따라 주조물(230)의 외측 방향으로 질소 가스를 가이드, 배출할 수 있다.

- [175] 가스 배출채널(231)은 그 폭이 50 ~ 500 μ m, 그 깊이가 50 ~ 300 μ m의 미세한 채널에 해당하며, 주조물(230)의 원주 방향으로 복수 개가 형성되되, 서로 이웃하는 가스 배출채널(231) 사이의 간격은 100 ~ 1000 μ m 정도로 형성하는 것이 바람직하다.
- [176] 가스 배출채널(231)의 형상, 구조 및 적용 위치는 그 기능을 다할 수 있는 것이라면 다양하게 변형될 수 있을 것이다.
- [177] 한편, 이러한 가스 배출채널(231)이 복수 개 형성되는 경우, 주조물(230)과 이 주조물(230)을 통과하는 용강(M) 사이에 접촉 면적이 감소할 수 있는바, 이를 방지하기 위해 주조물 표면에는 요철이 돌출 형성되는 것이 바람직하다. 이러한 요철은 평균 15 ~ 25 μ m 크기를 갖는다.
- [178]
- [179] 이하, 용강 중에 고용 한도 이상의 질소가 박판에 미치는 영향을 확인하기 위하여 하기의 [표 6]과 같이 용강의 조성 및 주조법을 변경하면서 린 듀플렉스강을 제조하였다. 이때 비교예 1은 특정 조성을 갖는 용강을 일반적인 연속 주조법을 이용하여 주조한 것이고, 비교예 2는 특정 조성을 갖는 용강을 일반적인 스트립 캐스팅(급속주조)법을 이용하여 주조한 것이며, 실시예 1 내지 실시예 5는 본 발명에 따라 주조물을 이용하여 용강 중의 고용 한도 이상의 질소를 배출하면서 스트립 캐스팅 공정으로 주조한 것이다.

[180] [표6]

구분	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	N	주조법	질소 배출	내부 기공
비교예1	0.05	1.35	2.8	20.3	1.06	1.0	0.23	연속주조	X	O
비교예2	0.05	1.35	2.8	20.3	1.06	1.0	0.23	급속주조	X	O
실시예1	0.045	1.08	3.02	19.63	0.98	0.98	0.272	급속주조	O	X
실시예2	0.021	1.3	3.2	19.89	1.14	0.8	0.28	급속주조	O	X
실시예3	0.031	0.6	3.0	20.02	0.9	0.7	0.24	급속주조	O	X
실시예4	0.033	1.2	3.09	20.21	0.8	0.7	0.24	급속주조	O	X
실시예5	0.021	0.8	2.63	20.13	0.85	0.9	0.22	급속주조	O	X

[181] [표 6]에 나타낸 바와 같이, 비교예 1은 연속 주조 공정 중 질소가 배출되지 않아 주변 내부에 기공이 발생된 것을 확인할 수 있었다.

[182] 또한, 비교예 2는 일반적인 방식의 스트립 캐스팅 공정 중 질소가 배출되지 않아 스트립 내부에 기공이 발생된 것을 확인할 수 있었다.

[183] 이는 용강이 주형 또는 주조틀을 통과, 응고되면서 발생하는 질소 용해도 차이에 기인한 것이다.

[184] 본 발명의 고연성 린 듀플렉스 스테인리스강의 질소 조성은 1500 ~ 3200ppm 범위이다.

[185] 한편, 용강이 액상에서 고상으로 응고되는 과정은 액상 --> 액상 + 델타 --> 델타 --> 델타 + 오스테나이트 순으로 진행되는데, 액상이 델타상으로 변할 때, 질소 고용도는 약 1164ppm으로 약 836 ~ 1836ppm 정도의 고용도 차이가 발생한다. 그래서, 액상에 과포화된 질소 중 일부가 응고시 가스(gas)화 되어 응고된 소재의 내부에 다양한 기공을 형성하는 것은 물론, 소재 표면에 형성된 응고셀에도 다수의 기공을 형성하는 것이다.

[186] 이와 같이, 실제 응고된 소재의 내부에는 많은 기공이 존재하고, 이들 기공의 일부는 열간 압연시 압착되기도 하지만, 미압착된 기공은 내부 결함으로 진행되며, 가열로 가열시 외부로 노출되는 경우에는 다양한 표면 결함 형태로 발전한다.

[187] 반면, 실시예 1 내지 실시예 5는 본 발명에 따른 스트립 캐스팅 공정으로서, 공정 중 질소가 배출되어 스트립 내부에 기공이 발생되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[188]

[189] 본 발명을 첨부 도면과 전술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

[190]

[191] [부호의 설명]

[192] 100: 연속주조 설비 110: 래들

[193] 120: 턴디쉬 130: 주형

[194] 140: 세그먼트 150: 분사수단

[195] 200: 스트립 캐스팅 설비 210: 래들

[196] 220: 턴디쉬 230: 구조물

[197] 260: 인라인 롤러 270: 권취롤

[198]

청구범위

- [청구항 1] 페라이트-오스테나이트계 린 듀플렉스 스테인리스강으로서,
하기의 [식 2]로 표현되는 오스테나이트상의 적층결함에너지(SFE) 값이
19 ~ 37이고, 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형 값의
범위가 0.1 ~ 0.25인 린 듀플렉스 스테인리스강.

SFE =

$$25.7+1.59 \times \text{Ni} / [\text{K}(\text{Ni}) - \text{K}(\text{Ni}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)] + 0.795 \times \text{Cu} / [\text{K}(\text{Cu}) - \text{K}(\text{Cu}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)] - 0.85 \times \text{Cr} / [\text{K}(\text{Cr}) - \text{K}(\text{Cr}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)] + 0.001 \times (\text{Cr} / [\text{K}(\text{Cr}) - \text{K}(\text{Cr}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)])^2 + 38.2 \times (\text{N} / [\text{K}(\text{N}) - \text{K}(\text{N}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)])^{0.5} - 2.8 \times \text{Si} / [\text{K}(\text{Si}) - \text{K}(\text{Si}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)] - 1.34 \times \text{Mn} / [\text{K}(\text{Mn}) - \text{K}(\text{Mn}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)] + 0.06 \times (\text{Mn} / [\text{K}(\text{Mn}) - \text{K}(\text{Mn}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)])^2$$

..... [식 2]

[식 2]에서 Ni, Cu, Cr, N, Si, Mn은 각 성분원소의 전체 함량(wt%)을 의미하고, K(x)는 각 성분원소(x)의 분배계수로서, 하기의 [식 3]로 표현되며, V(γ)는 오스테나이트 상분율(0.45 ~ 0.75 범위) 임.

$K(x) = [\text{페라이트상에 있는 } x\text{원소의 함량}] / [\text{오스테나이트상에 있는 } x\text{원소의 함량}]$ [식 3]

- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 K(x) 중 K(Cr)=1.16, K(Ni)=0.57, K(Mn)=0.73, K(Cu)=0.64이고,
K(N)과 K(Si)는 N과 Si의 함량(wt%)에 따라 하기의 값인 린 듀플렉스 스테인리스강.

N: 0.2 ~ 0.32% 인 경우 K(N) = 0.15,

N < 0.2% 인 경우 K(N) = 0.25,

Si ≤ 1.5% 인 경우 K(Si) = 2.76-0.96×Si,

Si > 1.5% 인 경우 K(Si) = 1.4

- [청구항 3] 청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,
상기 스테인리스강의 연신율은 45% 이상인 린 듀플렉스 스테인리스강.

- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 스테인리스강은 중량%로, C: 0.08% 이하(O% 제외), Si: 0.2 ~ 3.0%,
Mn: 2 ~ 4%, Cr: 18 ~ 24%, Ni: 0.2 ~ 2.5%, N: 0.15 ~ 0.32%, Cu: 0.2 ~ 2.5%,
잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 린 듀플렉스 스테인리스강.

- [청구항 5] 청구항 4에 있어서,
상기 스테인리스강은 중량%로, W: 0.1 ~ 1.0% 및 Mo: 0.1 ~ 1.0% 중 적어도 1종 이상을 더 포함하는 린 듀플렉스 스테인리스강.

- [청구항 6] 청구항 4에 있어서,
상기 스테인리스강은 중량%로, Ti: 0.001 ~ 0.1%, Nb: 0.001 ~ 0.05% 및 V: 0.001 ~ 0.15% 중 적어도 1종 이상을 더 포함하는 린 듀플렉스 스테인리스강의 제조방법.

- [청구항 7] 페라이트-오스테나이트계 린 듀플렉스 스테인리스강을 제조하는 방법으로서,
용강을 준비하는 과정과;
하기의 [식 2]로 표현되는 오스테나이트상의 적층결함에너지(SFE) 값이 19 ~ 37이고, 소성 유기 마르텐사이트상이 형성되는 임계 변형 값의 범위가 0.1 ~ 0.25가 되도록 상기 용강을 스테인리스강으로 처리하는 과정을 포함하는 린 듀플렉스 스테인리스강의 제조방법.
SFE =

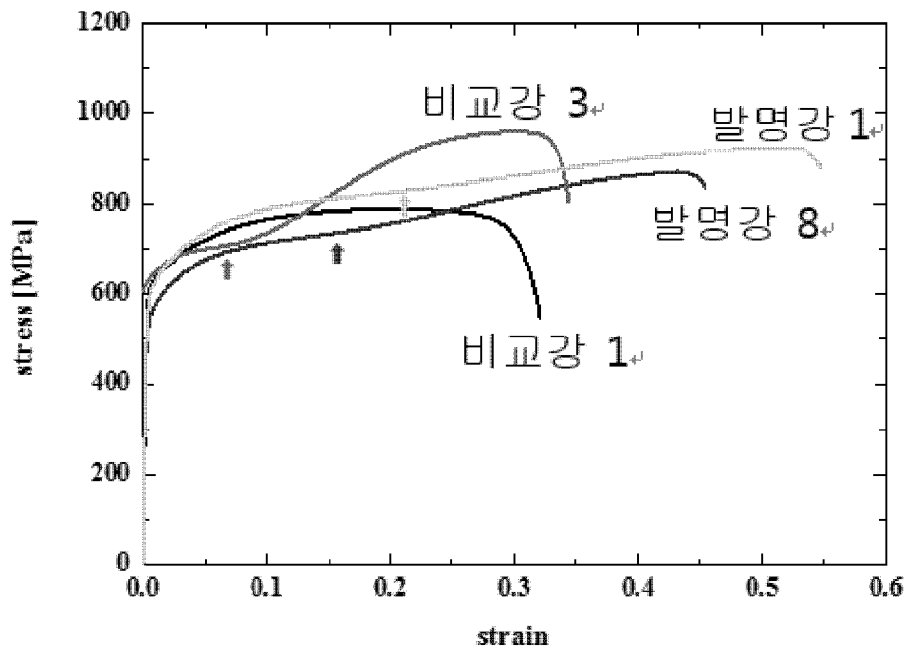
$$25.7 + 1.59 \times \text{Ni} / [\text{K}(\text{Ni}) - \text{K}(\text{Ni}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)] + 0.795 \times \text{Cu} / [\text{K}(\text{Cu}) - \text{K}(\text{Cu}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)] - 0.85 \times \text{Cr} / [\text{K}(\text{Cr}) - \text{K}(\text{Cr}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)] + 0.001 \times (\text{Cr} / [\text{K}(\text{Cr}) - \text{K}(\text{Cr}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)])^2 + 38.2 \times (\text{N} / [\text{K}(\text{N}) - \text{K}(\text{N}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)])^{0.5} - 2.8 \times \text{Si} / [\text{K}(\text{Si}) - \text{K}(\text{Si}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)] - 1.34 \times \text{Mn} / [\text{K}(\text{Mn}) - \text{K}(\text{Mn}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)] + 0.06 \times (\text{Mn} / [\text{K}(\text{Mn}) - \text{K}(\text{Mn}) \times \text{V}(\gamma) + \text{V}(\gamma)])^2$$
..... [식 2]
[식 2]에서 Ni, Cu, Cr, N, Si, Mn은 각 성분원소의 전체 함량(wt%)을 의미하고, K(x)는 각 성분원소(x)의 분배계수로서, 하기의 [식 3]로 표현되며, V(γ)는 오스테나이트 상분율(0.45 ~ 0.75 범위) 임.

$$\text{K}(x) = [\text{페라이트상에 있는 } x\text{원소의 함량}] / [\text{오스테나이트상에 있는 } x\text{원소의 함량}] \dots\dots\dots [식 3]$$
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서,
상기 용강을 스테인리스강으로 처리하는 과정은,
상기 용강을 이론 응고온도보다 10 ~ 50°C 높게 유지하면서 턴디쉬에 임시저장하는 단계와;
상기 턴디쉬에서 용강을 주형으로 주입하여 500 ~ 1500°C/min의 냉각속도를 유지하면서 주형을 통과시켜 1차 냉각하는 단계와;
1차 냉각되어 응고셀이 형성된 용강을 세그먼트로 인발하여 통과시키면서 2차 냉각하는 단계를 포함하는 린 듀플렉스 스테인리스강의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,
상기 2차 냉각하는 단계에서 응고셀이 형성된 용강으로 0.25 ~ 0.35ℓ/kg의 냉각수를 분사하는 린 듀플렉스 스테인리스강의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 8에 있어서,
상기 2차 냉각하는 단계 이후에 인발되는 주편의 표면온도가 1100 ~ 1200°C인 범위에서 주편의 표면으로 100 ~ 125ℓ/kg·분의 냉각수를 공기와 냉각수의 비율(공기/냉각수)이 1.0 ~ 1.2가 되도록 혼합하여 분사하여 3차 냉각하는 단계를 더 포함하는 린 듀플렉스 스테인리스강의 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 7에 있어서,
상기 용강을 스테인리스강으로 처리하는 과정은,
상기 용강을 한 쌍의 구조를 사이를 통과시키면서 응고시켜 스트립을

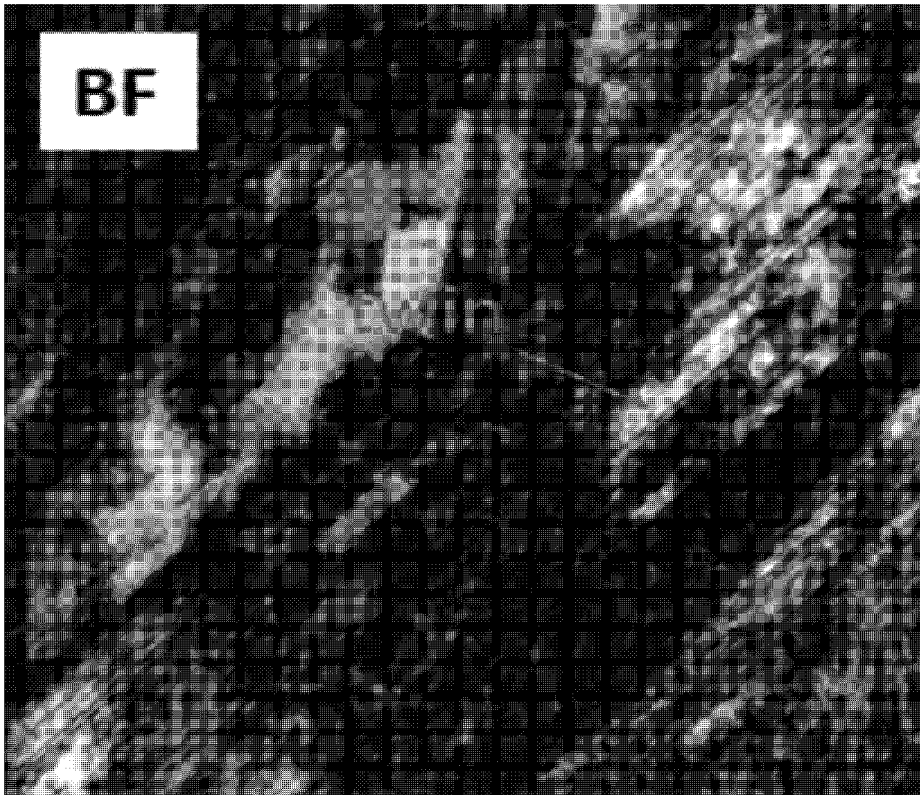
제조하는 단계를 포함하되,
 상기 스트립을 제조하는 단계에서 용강 중에 포함된 질소 고용 한도 이상의 질소는 상기 주조물을 통하여 응고셀 외부로 배출시키는 린 듀플렉스 스테인리스강의 제조방법.

- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,
 상기 스트립을 제조하는 단계에서는 외주면에 원주 방향으로 가스 배출채널이 형성된 주조물을 상기 한 쌍의 주조물 중 적어도 어느 하나로 사용하는 린 듀플렉스 스테인리스강의 제조방법.
- [청구항 13] 청구항 12에 있어서,
 상기 스트립을 제조하는 단계에서 사용되는 주조물에 형성된 가스 배출채널은 폭 50 ~ 500 μ m, 깊이 50 ~ 300 μ m로 복수 개가 형성되며, 서로 이웃하는 가스 배출채널 사이의 간격은 100 ~ 1000 μ m이고, 상기 주조물의 표면에는 15 ~ 25 μ m이 요철이 형성된 린 듀플렉스 스테인리스강의 제조방법.
- [청구항 14] 청구항 7에 있어서,
 상기 용강을 준비하는 과정에서 상기 용강은 중량%로, C: 0.08% 이하(O% 제외), Si: 0.2 ~ 3.0%, Mn: 2 ~ 4%, Cr: 18 ~ 24%, Ni: 0.2 ~ 2.5%, N: 0.15 ~ 0.32%, Cu: 0.2 ~ 2.5%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 린 듀플렉스 스테인리스강의 제조방법.
- [청구항 15] 청구항 14에 있어서,
 상기 용강을 준비하는 과정에서 상기 용강은 중량%로 W: 0.1 ~ 1.0% 및 Mo: 0.1 ~ 1.0% 중 적어도 1종 이상을 더 포함하는 린 듀플렉스 스테인리스강의 제조방법.
- [청구항 16] 청구항 14에 있어서,
 상기 용강을 준비하는 과정에서 상기 용강은 중량%로, Ti: 0.001 ~ 0.1%, Nb: 0.001 ~ 0.05% 및 V: 0.001 ~ 0.15% 중 적어도 1종 이상을 더 포함하는 린 듀플렉스 스테인리스강의 제조방법.

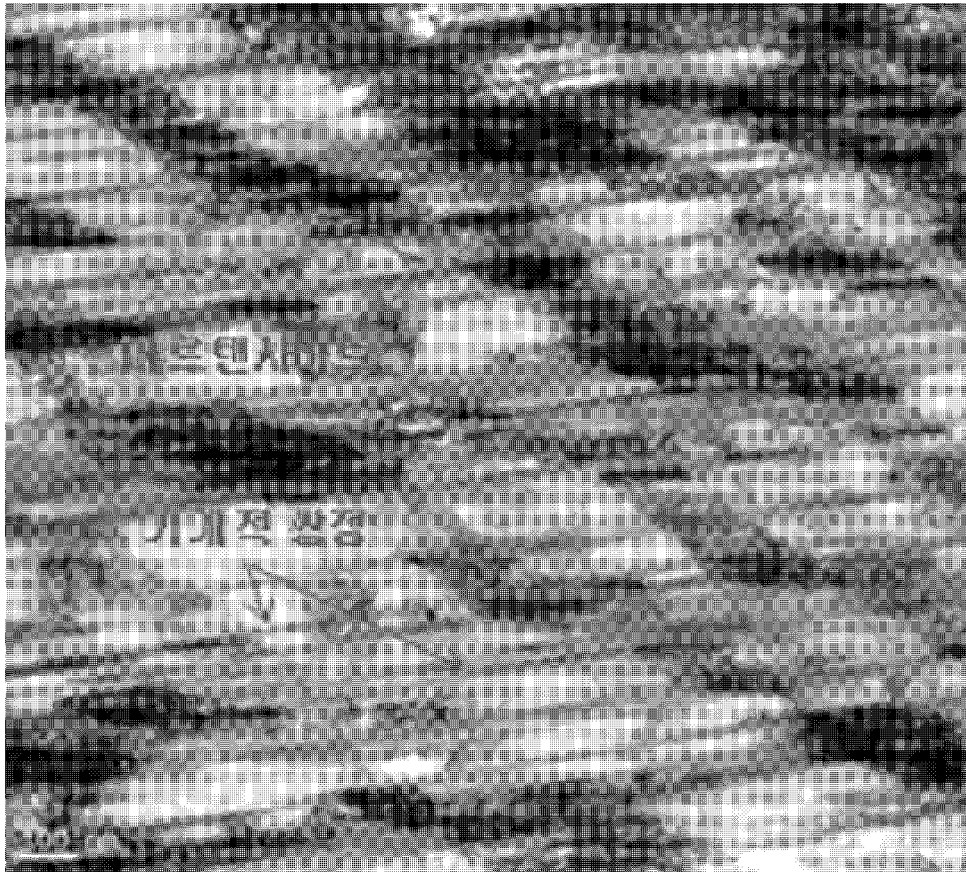
[도1]



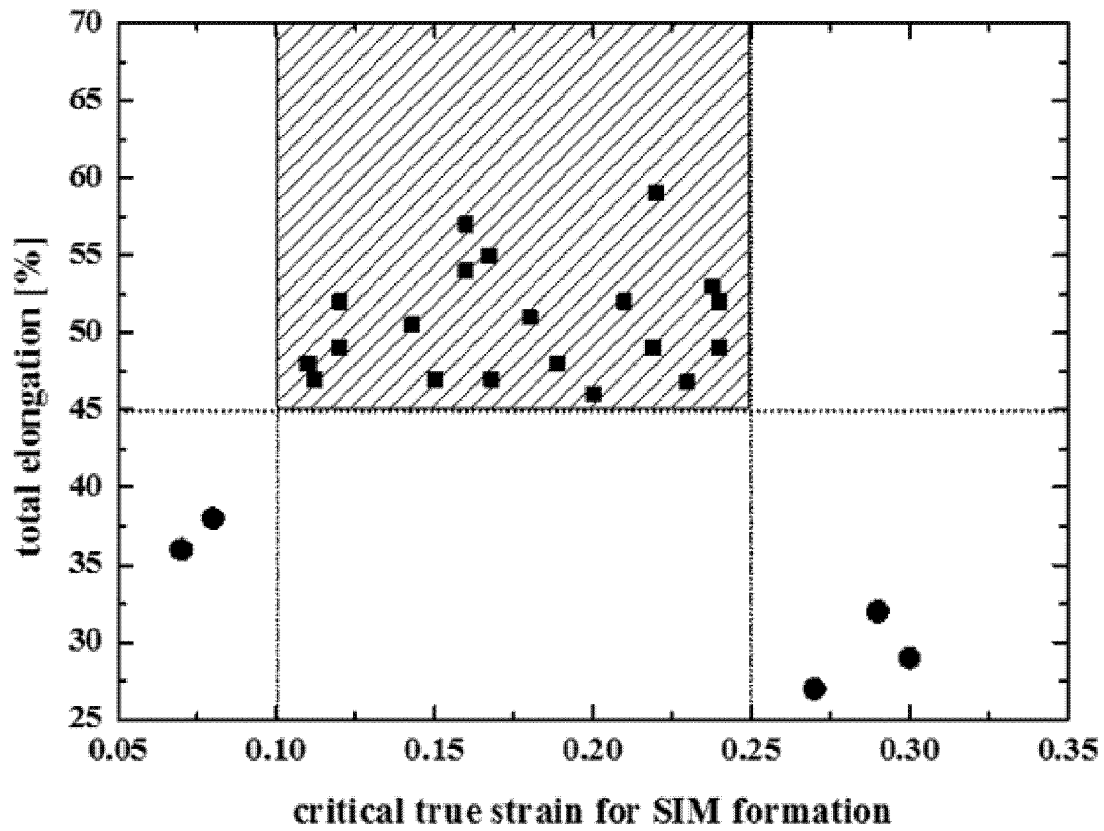
[도2a]



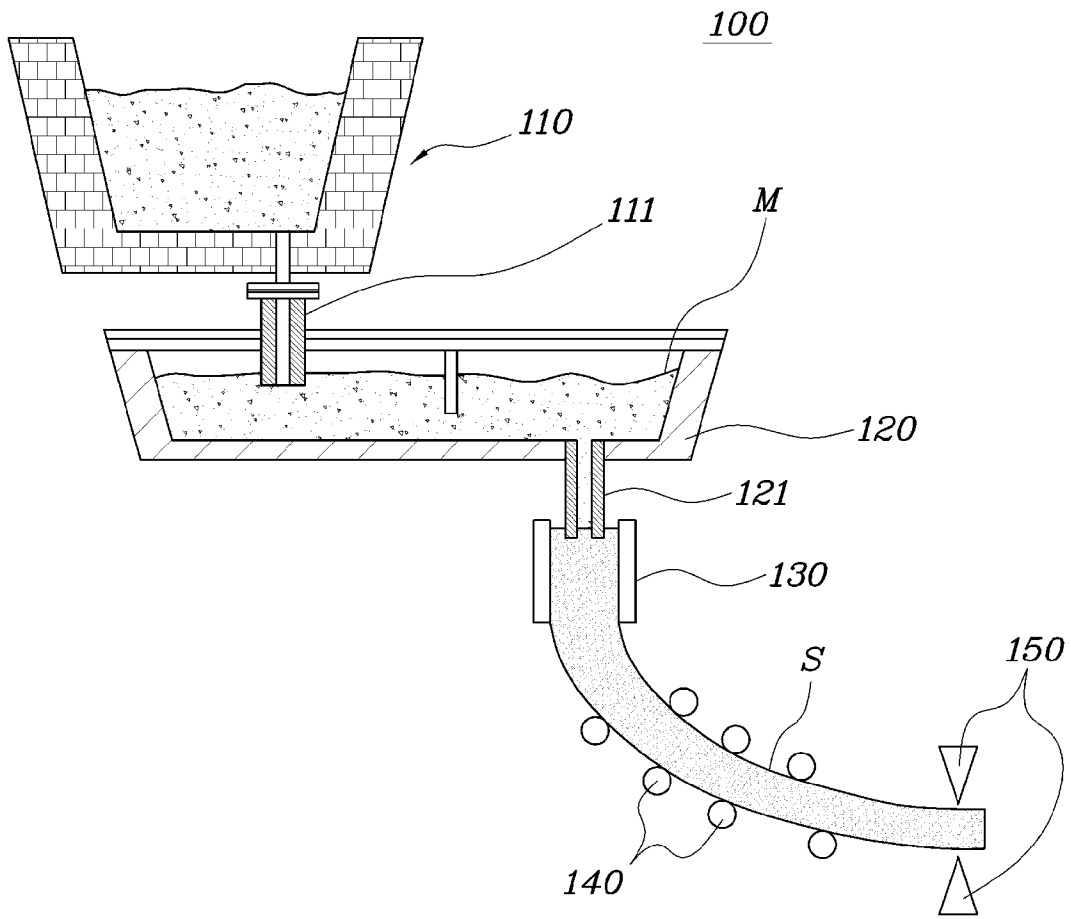
[도2b]



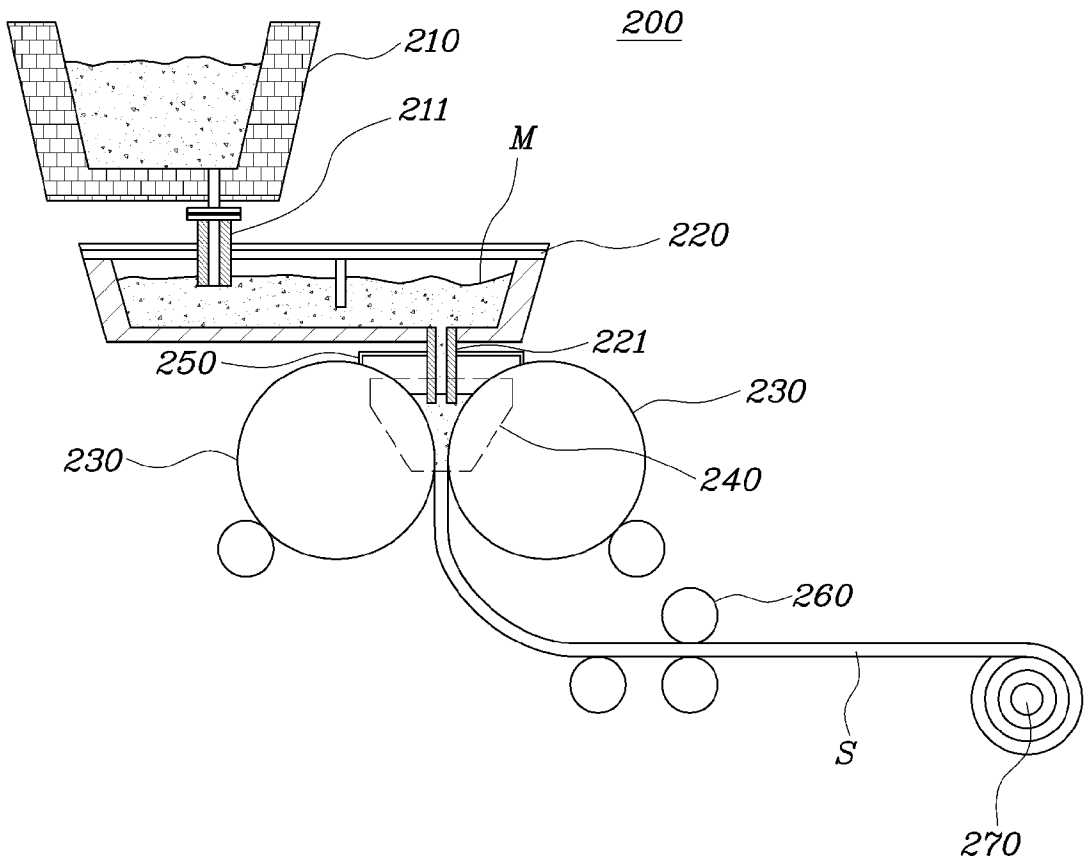
[도3]



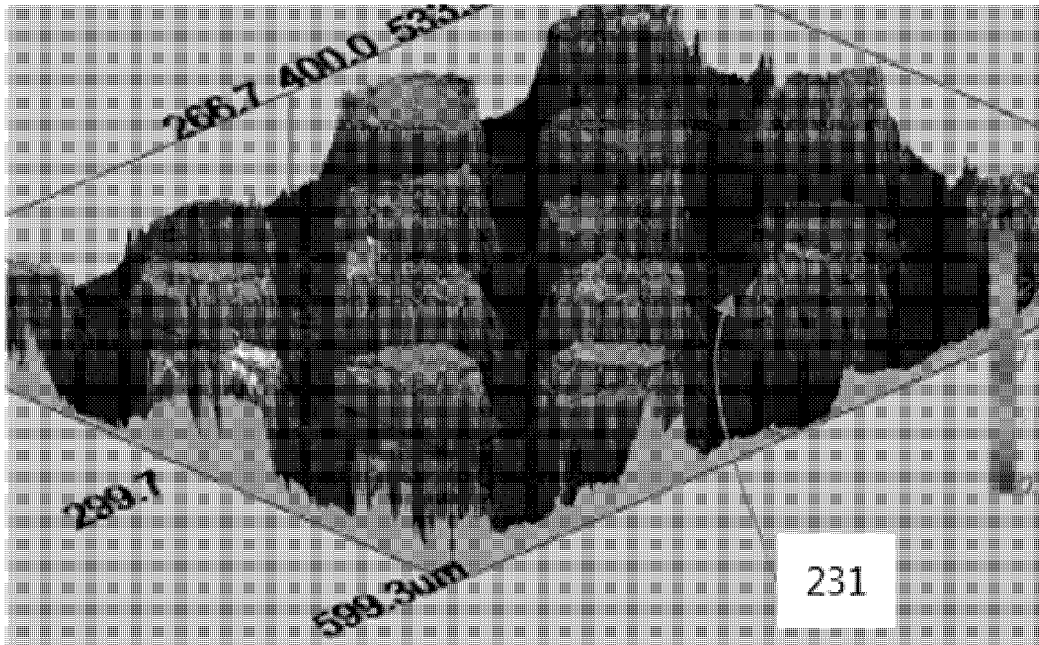
[도4]



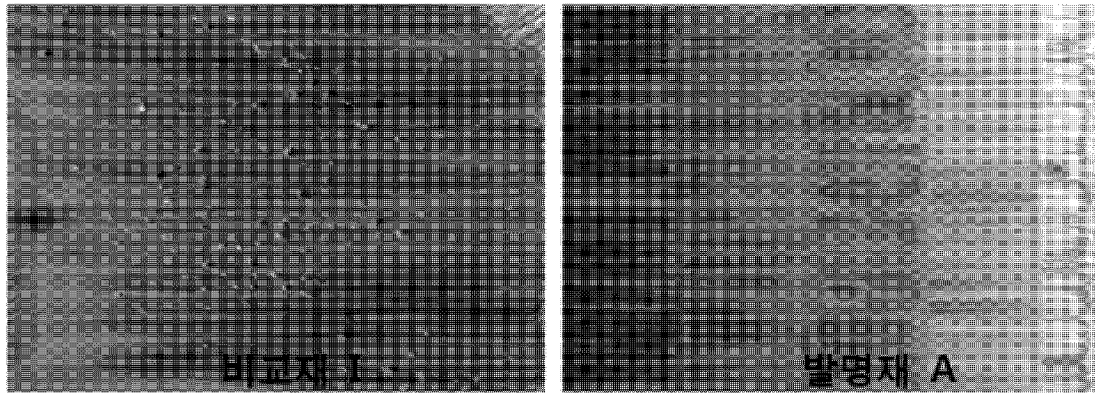
[도5]



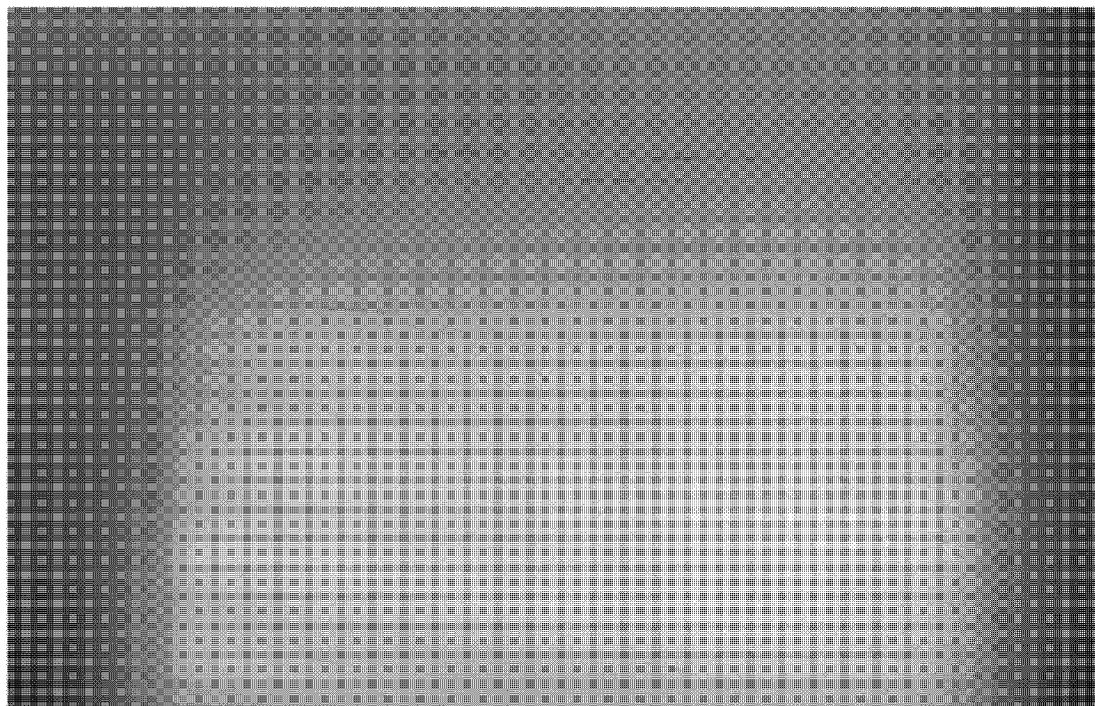
[도6]



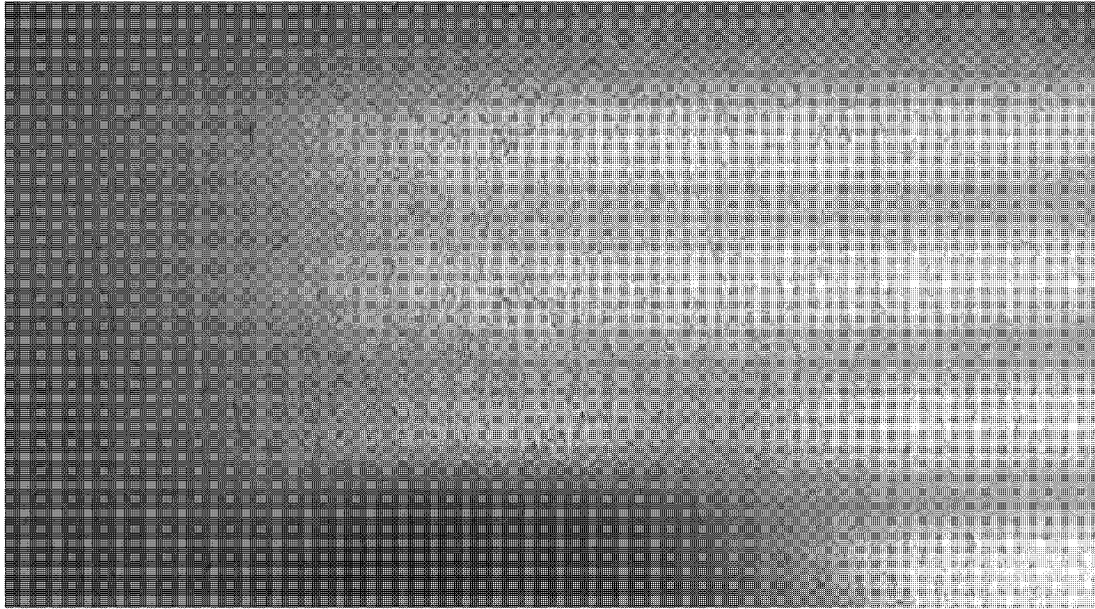
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/014235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 38/58(2006.01)i, C22C 38/42(2006.01)i, B22D 11/16(2006.01)i, B22D 11/055(2006.01)i, B22D 11/124(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 38/58; B21B 1/28; C22C 38/00; C22C 38/42; C22C 38/18; C22C 38/02; B21B 3/02; B22D 11/16; B22D 11/055; B22D 11/124

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: duplex, stainless steel, ferrite, austenite, nickel, stack fault energy, critical strain

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2014-0052079 A (OUTOKUMPU OYJ) 02 May 2014 See paragraph [0027]; and claims 1, 17.	1-16
A	JP 2010-196103 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 09 September 2010 See paragraphs [0023]-[0027]; and claim 3.	1-16
A	KR 10-2014-0080347 A (POSCO) 30 June 2014 See paragraphs [0069]-[0074]; and claims 1, 2.	1-16
A	JP 2005-154890 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN STAINLESS STEEL CORP.) 16 June 2005 See paragraph [0036]; and claim 1.	1-16
A	KR 10-2014-0082491 A (POSCO) 02 July 2014 See paragraphs [0053]-[0055]; and claims 1, 5.	1-16

 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

"I" 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

08 APRIL 2016 (08.04.2016)

Date of mailing of the international search report

08 APRIL 2016 (08.04.2016)

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/KR2015/014235

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0052079 A	02/05/2014	AU 2012306232 A1	20/03/2014
		CA 2847076 A1	14/03/2013
		CN 103890214 A	25/06/2014
		EA 201490405 A1	29/08/2014
		EP 2753724 A1	16/07/2014
		EP 2753724 A4	23/09/2015
		FI 20110291 A	08/03/2013
		JP 2014-526613 A	06/10/2014
		KR 10-2015-0046391 A	29/04/2015
		MX 2014002714 A	30/07/2014
		TW 201319275 A	16/05/2013
		US 2014-0219856 A1	07/08/2014
		WO 2013-034804 A1	14/03/2013
		JP 2010-196103 A	09/09/2010
KR 10-2014-0080347 A	30/06/2014	KR 10-1554771 B1	21/09/2015
JP 2005-154890 A	16/06/2005	CN 100372961 C	05/03/2008
		CN 1788100 A	14/06/2006
		JP 4498847 B2	07/07/2010
		KR 10-1177540 B1	28/08/2012
		KR 10-2006-0099388 A	19/09/2006
		TW 200521251 A	01/07/2005
TW 1268960 B	21/12/2006	WO 2005-045082 A1	19/05/2005
KR 10-2014-0082491 A	02/07/2014	KR 10-1419878 B1	15/07/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C22C 38/58(2006.01)i, C22C 38/42(2006.01)i, B22D 11/16(2006.01)i, B22D 11/055(2006.01)i, B22D 11/124(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C22C 38/58; B21B 1/28; C22C 38/00; C22C 38/42; C22C 38/18; C22C 38/02; B21B 3/02; B22D 11/16; B22D 11/055; B22D 11/124

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: 듀플렉스, 스테인리스, 페라이트, 오스테나이트, 니켈, 적층결합에너지, 임계 변형

C. 관련 문헌

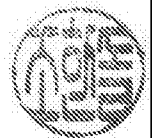
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2014-0052079 A (오토꿈뿌 오와이제이) 2014.05.02 단락 [0027]; 및 청구항 1, 17 참조.	1-16
A	JP 2010-196103 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 2010.09.09 단락 [0023]-[0027]; 및 청구항 3 참조.	1-16
A	KR 10-2014-0080347 A (주식회사 포스코) 2014.06.30 단락 [0069]-[0074]; 및 청구항 1, 2 참조.	1-16
A	JP 2005-154890 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN STAINLESS STEEL CORP.) 2005.06.16 단락 [0036]; 및 청구항 1 참조.	1-16
A	KR 10-2014-0082491 A (주식회사 포스코) 2014.07.02 단락 [0053]-[0055]; 및 청구항 1, 5 참조.	1-16

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 2016년 04월 08일 (08.04.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 04월 08일 (08.04.2016)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 조한솔 전화번호 +82-42-481-5580
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0052079 A	2014/05/02	AU 2012306232 A1 CA 2847076 A1 CN 103890214 A EA 201490405 A1 EP 2753724 A1 EP 2753724 A4 FI 20110291 A JP 2014-526613 A KR 10-2015-0046391 A MX 2014002714 A TW 201319275 A US 2014-0219856 A1 WO 2013-034804 A1	2014/03/20 2013/03/14 2014/06/25 2014/08/29 2014/07/16 2015/09/23 2013/03/08 2014/10/06 2015/04/29 2014/07/30 2013/05/16 2014/08/07 2013/03/14
JP 2010-196103 A	2010/09/09	JP 5421615 B2	2014/02/19
KR 10-2014-0080347 A	2014/06/30	KR 10-1554771 B1	2015/09/21
JP 2005-154890 A	2005/06/16	CN 100372961 C CN 1788100 A JP 4498847 B2 KR 10-1177540 B1 KR 10-2006-0099388 A TW 200521251 A TW I268960 B WO 2005-045082 A1	2008/03/05 2006/06/14 2010/07/07 2012/08/28 2006/09/19 2005/07/01 2006/12/21 2005/05/19
KR 10-2014-0082491 A	2014/07/02	KR 10-1419878 B1	2014/07/15