(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0021786
(43) 공개일자 2014년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 33/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0087865
(22) 출원일자 2012년08월10일
심사청구일자 2012년08월10일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
황병철
경상남도 창원시 가음정동 13-3 재료연구소 아파트 303호
이태호
경남 창원시 마산회원구 내서읍 호원로 359, 213동 101호 (코오롱하늘채2차)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인가산

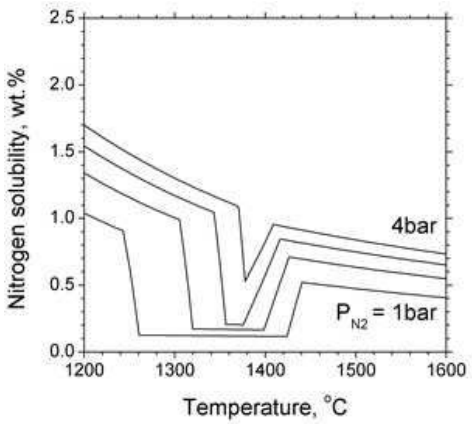
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **무니켈-고질소 2상 스테인리스강의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 모합금을 진공용해로에 장입하는 모합금장입단계; 상기 모합금이 장입된 진공용해로를 진공 상태로 유지하는 진공유지단계; 상기 진공용해로를 가열하여 모합금을 용융하는 모합금용융단계; 상기 진공용해로 내부에 질소가스를 주입하는 질소함량조정단계; 용융된 모합금을 교반하는 용융합금교반단계 및 상기 진공용해로 내부에서 교반된 용융합금을 출탕하여 주괴를 형성하는 주괴형성단계를 포함하고, 상기 질소함량 조정단계는 상기 진공용해로 내부로 질소 가스를 주입하는 질소주입과정을 포함하고, 상기 질소주입과정에서의 가스주입 개시시간은 용해 시작 후 10 내지 15분인 것을 특징으로 하는 페라이트-오스테나이트 상으로 이루어지는 2상 스테인리스강의 제조방법에 관한 것으로, 일정 질소분압 하에서, 가스 주입 개시시간의 조건 제어를 통해서, 원하는 목표치에 해당하는 질소 고용도를 용이하게 조절할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

하헌영

경남 창원시 성산구 창원대로 797, (상남동)

배종인

부산 해운대구 대천로67번길 7, 106동 1701호 (좌동, 대창아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	100383771
부처명	지식경제부
연구사업명	부품소재기술개발사업
연구과제명	발전기용 1,370MPa급 저투자율 고질소/고망간강 소재 및 제조기술개발(2/3)
기 여 율	3/10
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2011.11.01 ~ 2012.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	10041169
부처명	지식경제부
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	상용 스테인리스강 대비 Ni 함량이 50% 이상 저감된 고기능성 스테인리스강의 Lean Alloy 화 기술 개발(1/4)
기 여 율	7/10
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2011.12.01 ~ 2012.11.30

특허청구의 범위

청구항 1

모합금을 진공용해로에 장입하는 모합금장입단계;

상기 모합금이 장입된 진공용해로를 진공 상태로 유지하는 진공유지단계;

상기 진공용해로를 가열하여 모합금을 용융하는 모합금용융단계;

상기 진공용해로 내부에 질소가스를 주입하는 질소함량조정단계;

용융된 모합금을 교반하는 용융합금교반단계; 및

상기 진공용해로 내부에서 교반된 용융합금을 출탕하여 주괴를 형성하는 주괴형성단계를 포함하고,

상기 질소함량 조정단계는 상기 진공용해로 내부로 질소 가스를 주입하는 질소주입과정을 포함하고, 상기 질소주입과정에서의 가스주입 개시시간은 용해 시작 후 10 내지 15분인 것을 특징으로 하는 페라이트-오스테나이트 상을 포함하는 2상 스테인리스강의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 질소함량 조정단계는 상기 진공용해로 내부의 질소분압을 조정하는 압력조정과정을 포함하고,

상기 질소분압은 2.5 내지 4 bar인 것을 특징으로 하는 페라이트-오스테나이트 상을 포함하는 2상 스테인리스강의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 가스주입 개시시간의 기준 시점은 상기 질소분압의 일정한 질소가스 압력하에서 상기 모합금의 용해 시작 시점인 것을 특징으로 하는 페라이트-오스테나이트 상을 포함하는 2상 스테인리스강의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무니켈-고질소 2상 스테인리스강의 제조방법의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 질소 고용도를 용이하게 조절할 수 있는 무니켈-고질소 2상 스테인리스강의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 니켈(Ni) 의존형 상용 오스테나이트 스테인리스강은 범내식환경에 적용되는 스테인리스강으로 전체 스테인리스강 사용량의 60%를 차지하는 가장 시장이 큰 강종이다. 그러나 오스테나이트 상안정 원소로 필수적인 니켈(Ni)은 가격이 불안정한 문제를 가지므로 고정 수요에 대한 안정적 공급에 어려움이 발생하고 있다.

[0003] 이를 해결하기 위해 상용 오스테나이트 스테인리스강을 니켈(Ni) 저함유(low Ni) 또는 니켈(Ni) 무함유(Ni-free) 스테인리스강으로 대체하여 경제성을 확보하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 2상 스테인리스강(duplex stainless steel)은 페라이트상과 오스테나이트상이 약 50:50의 부피비로구성된 스테인리스강으로, 상용 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 니켈(Ni) 함량이 낮아 가격경쟁력이 높으며, 합금 조성 및 미 세조직의 제어에 따라 구현할 수 있는 성능범위가 매우 넓다는 장점이 있어서 기존의 니켈(Ni) 의존형 스테인리스강의 대체재로 활용하기 위한 연구가 진행 중이다.

[0005] 또한, 2상 스테인리스강에서도 니켈(Ni) 함량을 더욱 낮춘 저감형(lean) 2상 스테인리스강이 연구개발되어 상용화된 일부 제품이 기존의 오스테나이트계 스테인리스강을 대체하여 사용되고 있다. 저감형(lean) 2상 스테인리스강 종으로는 크롬(Cr) 23 중량% 및 니켈(Ni) 4 중량%를 포함하는 2304급 2상 스테인리스강(UNS S32304)과, 니

켈(Ni) 함량을 1 중량%까지 낮추면서도 AISI 316L 스테인리스강과 동등한 내식수준과 AISI 316L 보다 뛰어난 강도 및 연신율을 구현한 LDX2101(크롬(Cr) 21 중량%, 니켈(Ni) 1 중량%, UNS S32101)이 개발된 바 있다.

[0006] 그러나, 2상 스테인리스강은 질소 고용도가 0.04 중량% 이하로 낮은 페라이트상이 부피비로 약 50 %를 차지하기 때문에 스테인리스강의 질소(N) 함유량을 높이는 것이 용이하지 않다.

[0007] 따라서 2상 스테인리스강 모재에 고용시킨 질소는 오스테나이트상에 우선적으로 고용되고, 오스테나이트상에 과고용된 질소(N)에 의해 오스테나이트상과 페라이트상의 화학조성 차이가 나타나며, 또한 크롬-질소 결합 및 석출상 형성으로 인해 스테인리스강의 기계적-화학적 물성을 저하시키는 문제가 발생한다.

[0008] 이와 같은 문제들로 인하여, 질소(N)를 적극적으로 활용한 고질소 2상 스테인리스강의 개발 및 상용화가 지연되고 있으며, 이에 대한 해결책이 시급히 마련되어야 하는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 기술적 문제점을 해결하기 위한 것으로, 페라이트상과 오스테나이트상의 2상 구조로 구성되어 물성 구현범위 확장이 가능한 2상 스테인리스강을 대상으로, 일정 조건을 통하여 질소 고용도를 용이하게 조절할 수 있는 무니켈-고질소 2상 스테인리스강의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0010] 본 발명의 해결하려는 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 지적된 문제점을 해결하기 위해서 본 발명은 모합금을 진공용해로에 장입하는 모합금장입단계; 상기 모합금이 장입된 진공용해로를 진공 상태로 유지하는 진공유지단계; 상기 진공용해로를 가열하여 모합금을 용융하는 모합금용융단계; 상기 진공용해로 내부에 질소가스를 주입하는 질소함량조정단계; 용융된 모합금을 교반하는 용융합금교반단계 및 상기 진공용해로 내부에서 교반된 용융합금을 출탕하여 주괴를 형성하는 주괴형성단계를 포함하고, 상기 질소함량 조정단계는 상기 진공용해로 내부로 질소 가스를 주입하는 질소주입과정을 포함하고, 상기 질소주입과정에서의 가스주입 개시시간은 용해 시작 후 10 내지 15분인 것을 특징으로 하는 페라이트-오스테나이트 상을 포함하는 2상 스테인리스강의 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 질소함량 조정단계는 상기 진공용해로 내부의 질소분압을 조정하는 압력조정과정을 포함하고, 상기 질소분압은 2.5 내지 4 bar인 것을 특징으로 하는 페라이트-오스테나이트 상을 포함하는 2상 스테인리스강의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 가스주입 개시시간의 기준 시점은 상기 질소분압의 일정한 질소가스 압력하에서 상기 모합금의 용해 시작 시점인 것을 특징으로 하는 페라이트-오스테나이트 상을 포함하는 2상 스테인리스강의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 상기한 바와 같은 본 발명에 따르면, 페라이트상과 오스테나이트상의 2상 구조로 구성되어 물성 구현범위 확장이 가능한 2상 스테인리스강을 대상으로, 일정 질소분압 하에서, 가스 주입 개시시간의 조건 제어를 통해서, 원하는 목표치에 해당하는 질소 고용도를 용이하게 조절할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명은 강재의 가격 불안정 및 환경부담을 가중하는 니켈(Ni)을 망간(Mn)과 질소(N)로 대부분 대체함으로써 스테인리스강의 경제성, 가격 안정성, 및 환경친화성을 향상시킬 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명은 가스주입 개시시간은 용해 시작 후 10 내지 15분으로 제어하여, 질소(N) 함량을 0.35 내지 0.45 중량% 범위로 적절히 조절할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 무니켈-고질소 2상 스테인리스강의 제조방법을 도시한 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 실험예에 따른 Fe-18Cr-8Mn-5Mo 합금계에서 온도 변화에 따른 질소고용도 변화를 나타낸 그래

프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 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 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0019] 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0020] 비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음은 물론이다.

[0021] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0022] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0023] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 구성 요소와 다른 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 구성요소들의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 구성요소를 뒤집을 경우, 다른 구성요소의 "아래(below)" 또는 "아래(beneath)"로 기술된 구성요소는 다른 구성요소의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 구성요소는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

[0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0025] 먼저, 본 발명에 따른 무니켈-고질소 2상 스테인리스강은, 16 내지 20 중량%의 크롬(Cr), 2 내지 6 중량%의 몰리브덴(Mo), 6 내지 9 중량%의 망간(Mn), 0.1 내지 5 중량%의 텅스텐(W), 0.35 내지 0.45 중량%의 질소(N), 잔부(殘部)인 철(Fe) 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 페라이트-오스테나이트 상으로 이루어지는 2상 스테인리스강(duplex stainless steels)에 관한 것이다.

[0026] 본 발명에 따른 상기 2상 스테인리스강은 재료의 가격불안정을 야기하고, 환경 및 인체에 유해한 니켈(Ni)을 대체하기 위하여 0.35 내지 0.45 중량%의 함량으로 질소를 고용하고, 6 중량% 이상으로 망간(Mn)을 첨가하여 경제적으로 오스테나이트상을 안정화하였다.

[0027] 또한, 크롬(Cr) 함량을 20 중량% 이하로 낮추어 재료의 단가를 보다 저감(lean)시킬 수 있고, 크롬(Cr) 함량이 높은 경우 석출되는 시그마(σ) 상의 형성을 억제하여 페라이트상을 안정화시킬 수 있다.

[0028] 또한, 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)은 페라이트상을 안정화시킴과 동시에 우수한 내공식성을 부여할 수 있다. 특히, 텅스텐(W)은 몰리브덴(Mo)과 유사하게 페라이트 안정화 및 내공식성 향상 특성을 나타냄과 동시에, 기계적 특성 및 내식성에 유해한 시그마(σ)상의 석출 활성이 몰리브덴(Mo)에 비하여 낮으므로 몰리브덴(Mo)의 대체원소로 사용될 수 있다.

[0029] 이하에서는 상기 본 발명에 따른 무니켈-고질소 2상 스테인리스강의 구성에 대해 보다 구체적으로 설명하기로

한다.

[0030] (1) 크롬(Cr)

[0031] 크롬(Cr)은 페라이트 안정화 원소이며 스테인리스강에 내식성을 부여하는 필수적인 원소이다. 또한, 크롬(Cr)은 질소(N)의 고용도를 증가시키는 역할을 수행하므로, 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 강재의 내식성 확보 및 강재 내 질소(N)의 용해도 향상을 도모하기 위하여 크롬(Cr)을 16 중량% 이상으로 첨가하였다.

[0032] 그러나 크롬(Cr)이 과도하게 첨가되는 경우, 용탕의 응고 후에 델타 페라이트상을 과량으로 잔존시키고, 2상 스테인리스강의 시그마(σ)상 석출을 촉진시키는 문제가 있고, 또한, 델타 페라이트상 및 시그마(σ)상의 석출로 인한 조직의 불균일성은 강재의 공식저항성을 감소시키기 때문에 크롬(Cr)의 함량을 16 내지 20 중량%로 제한하였다.

[0033] (2) 몰리브덴(Mo)

[0034] 몰리브덴(Mo)은 페라이트상을 안정화하며, 환원성 산 용액과 염화물(Cl-) 용액에 대한 모재의 일반부식저항성 및 국부부식저항성을 현저히 향상시킨다. 특히 합금에 질소(N)와 함께 첨가되는 경우, 공식저항성 향상을 더욱 강화하는 상승효과(synergy)를 나타낸다. 따라서 본 발명의 2상 스테인리스강은 몰리브덴(Mo)을 2 중량% 이상으로 첨가하여 합금의 내공식성을 향상시켰다.

[0035] 그러나, 몰리브덴이 과도하게 첨가되는 경우, 응고 후 잔존하는 델타 페라이트상의 분율을 증가시키고, 크롬(Cr)과 마찬가지로 유해한 시그마(σ)상 등을 형성하여 강재의 물성이 저하되는 문제가 있고, 또한 몰리브덴(Mo)은 매우 고가의 합금원소이므로 강재의 경제성 확보를 위해 그 함량이 6 중량%를 넘지 않도록 제한하였다.

[0036] (3) 텅스텐(W)

[0037] 텅스텐(W)은 스테인리스강의 합금원소로써 역할(페라이트상 안정화, 내식성 향상 등)이 몰리브덴(Mo)과 유사하고, 몰리브덴(Mo)보다 가격경쟁력이 우수하여 몰리브덴(Mo)의 대체 원소로 사용된다. 또한, 몰리브덴(Mo)에 비하여 시그마(σ)상을 형성시키는 활성도가 낮기 때문에 이차상 석출에 의한 기계적 특성 및 내식성 저하를 방지할 수 있다. 나아가 몰리브덴(Mo)을 텅스텐(W)으로 대체하여 합금의 저온충격강도를 향상시킬 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 몰리브덴(Mo)과 텅스텐(W)을 모두 이용하고, 몰리브덴(Mo)의 함량 중 일부를 텅스텐(W)으로 대체하여 사용할 수 있으며, 이때 텅스텐의 함량을 0.1 내지 5 중량%로 제한하였다.

[0038] (4) 니켈(Ni)

[0039] 니켈(Ni)은 대표적인 오스테나이트상 안정화 원소로, 제조합금의 열간 및 냉간가공성을 향상시키고 높은 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC) 저항성과 산성용액에서의 우수한 내식성을 부여하며, 모재의 응고 과정 중에 델타 페라이트 형성을 억제하는 장점이 있다.

[0040] 그러나, 상기한 바와 같이 가격변동성이 크고, 환경 및 인체에 유해한 원소이므로 본 발명의 2상 스테인리스강에서는 니켈(Ni)을 포함하지 않는다.

[0041] (5) 망간(Mn)

[0042] 망간(Mn)은 경제적인 오스테나이트상 안정화 원소로 고가의 오스테나이트상 안정화 원소인 니켈(Ni)을 대체하기 위한 목적으로 첨가된다. 또한, 망간은 강재 내 질소(N)의 고용도를 증가시키기 때문에 결과적으로 스테인리스강의 강도를 향상시킬 수 있다. 이에 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 강재의 경제성과 질소(N)고용도 증가를 위하여 6 중량% 이상의 망간(Mn)을 포함한다.

[0043] 그러나, 망간(Mn)이 과도하게 첨가되는 경우, 불순물 원소인 황(S) 또는 산소(O)와 결합하여 망간황화물(MnS) 또는 망간산화물(MnO)과 같은 비금속개재물(nonmetallic inclusion)을 형성할 수 있다. 또한, 상기 비금속 개재물은 공식발생부위로 작용하여 스테인리스강의 공식저항성을 저하시키는 문제가 있어, 망간의 함량을 9 중량%이하로 제한하였다.

[0044] (6) 질소(N)

[0045] 질소(N)는 강력한 오스테나이트상 안정화 원소로써 망간(Mn)과 함께 니켈(Ni)을 효과적으로 대체할 수 있다. 또한, 스테인리스강의 강도를 증가시킴과 동시에 연성을 높은 수준으로 유지시킬 수 있고, 내공식성을 크게 향상시킬 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 질소(N)를 0.35 중량% 이상 고용시켜서 강재에 우수한 강도-연성 조합(Eco index) 및 내공식성을 부여한다.

[0046] 그러나 과도하게 첨가되는 경우 질소(N)가 질화물을 형성할 수 있고, 강재의 취화 및 주조재에 공극이 형성되는 문제가 있다. 이를 방지하기 위하여, 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 질소(N)의 함량을 0.35 내지 0.45 중량%로 제한하였다.

[0047] (7) 탄소(C) 및 실리콘(Si)

[0048] 탄소(C)는 질소(N)와 원자 크기가 비슷한 침입형 원소로 오스테나이트상의 안정화 기능을 하며, 철강재의 강도를 향상시키는 장점이 있다. 그러나, 탄소(C)는 고온에서 스테인리스강의 주요 합금원소인 크롬(Cr)과 쉽게 결합하여 안정한 크롬-탄화물($Cr_{23}C_6$ 등)을 형성한다. 상기 크롬-탄화물은 인접부 기지의 크롬(Cr)을 소모하면서 결정립계부터 석출되고, 석출된 크롬-탄화물 주위의 크롬-고갈영역(Crdepletion zone)이 공식부식의 발생처로 작용하는 문제가 있다. 따라서 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 탄소(C)의 함량이 0.03 중량%를 넘지 않도록 제한하였다

[0049] 한편, 실리콘(Si)은 페라이트상 형성원소로써, 모재 중의 산소(O)와 쉽게 결합하는 특성을 가지므로 제강공정 중 탈산제로 주로 사용된다. 그러나 과잉 첨가되는 경우, 인성과 관련된 기계적 특성을 크게 감소시키고, 금속간 화합물을 형성하는 문제가 있어 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 실리콘의 함량을 0.5 중량% 이하로 제한하였다.

[0050] 이하에서는 본 발명에 따른 무니켈-고질소 2상 스테인리스강의 제조방법에 대해 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0051] 도 1은 본 발명에 따른 무니켈-고질소 2상 스테인리스강의 제조방법을 도시한 흐름도이다.

[0052] 먼저, 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 무니켈-고질소 2상 스테인리스강의 제조방법은 모합금을 진공용해로에 장입하는 모합금장입단계(S100), 상기 모합금이 장입된 진공용해로를 진공 상태로 유지하는 진공유지단계(S200), 상기 진공용해로를 가열하여 모합금을 용융하는 모합금용융단계(S300), 상기 진공용해로 내부에 질소가스를 주입하는 질소함량조정단계(S400), 용융된 모합금을 교반하는 용융합금교반단계(S500) 및 상기 진공용해로 내부에서 교반된 용융합금을 출탕하여 주괴를 형성하는 주괴형성단계(S600) 를 포함한다.

[0053] 계속해서, 도 1을 참조하면, 상기 질소함량조정단계는 질소주입과정(S420) 및 압력조정과정(S440)을 포함할 수 있다.

[0054] 즉, 상기 질소함량조정단계는, 상기 진공용해로 내부로 질소 가스를 주입하는 질소주입과정과, 상기 진공용해로 내부의 질소분압을 조정하는 압력조정과정으로 이루어질 수 있다.

[0055] 이때, 본 발명에서는 상기 질소주입과정에서의 가스주입 개시시간 및 압력조정과정에서의 질소분압의 조건이 중요한 요소에 해당한다.

[0056] 즉, 고질소강 제조공정에서는 재현성 있는 질소 함량을 확보하는 것이 중요한데, 본 발명에서는 질소 가스주입 개시시간 및 질소분압의 조건 제어를 통하여, 재현성 있는 질소함량을 확보할 수 있다.

[0057] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 상기 가스주입 개시시간은 용해 시작 후 10 내지 15분인 것이 바람직하며, 상기 질소분압은 2.5 내지 4 bar인 것이 바람직하다.

[0058] 한편, 본 발명에서 가스주입 개시시간은 용해로 내에서의 모합금의 용해 시작 시간을 기준으로 하며, 또한, 상기한 바와 같은 질소분압의 범위 내에서 일정한 질소분압을 유지한 상태에서의 가스 주입을 의미한다.

[0059] 예를 들어, 가스주입 개시시간이 10분이라함은, 질소분압을 4 bar로 하는 경우, 4 bar의 일정한 질소가스 압력하에서 모합금의 용해 시작후 10분이 경과한 시점을 의미한다.

[0060] 즉, 본 발명에서는 후술할 실험예에서 알 수 있는 바와 같이, 페라이트상과 오스테나이트상의 2상 구조로 구성되어 물성 구현범위 확장이 가능한 2상 스테인리스강을 대상으로, 일정 조건인 가스주입 개시시간을 통하여 질소 고용도를 용이하게 조절할 수 있는 무니켈-고질소 2상 스테인리스강을 제공할 수 있다.

[0061] 이하, 실험예를 통해 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0062] [실험예]

[0063] 하기 표 1에 나타난 조성의 무니켈-고질소 2상 스테인리스강의 제조를 위해서 전해철, Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Mo 및

W 모합금을 사용하였으며, 연구소에서 보유하고 있는 가압유도용해로(VIM IV-P III, ALD사)를 이용하여 10kg 잉곳을 제조하였다.

표 1

[0064] (단위 : 중량%)

목표조성	Cr	Mn	Mo	W	N
Fe-18Cr-8Mn-5Mo	18	8	5	-	0.4
Fe-19Cr-7Mn-3Mo-2W	19	7	3	2	0.4
Fe-19Cr-6.5Mn-3Mo-1W	19	6.5	3	1	0.4

[0065] 구체적으로, 도 1a 및 도 1b에 나타낸 바와 같이, 전해철, Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Mo 및 W 모합금을 선택적으로 상기 가압유도용해로 내부에 장입하였다(S100). 이후, 가압유도용해로 내부가 10^{-3}torr 이하의 진공도에 도달할 때까지 탈기한 후, 진공을 유지시키면서(S200) 상기 가압유도용해로를 가열하여 진공용해로에 장입된 모합금 및 전해철을 용해시켰다(S300).

[0066] 상기 가압유도용해로 내부에 질소가스를 주입하고(S420), 가압유도용해로 내부 질소분압이 하기 표 2에 따른 일정분압, 예를 들면 4.0bar가 되도록 압력을 조정하여(S440) 질소함량을 조정하였다(S400). 이때, 상기 질소가스를 주입한 시점은 상기 용해시작 시간으로부터 하기 표 2에 따른 일정시간, 예를 들면, 10분이 경과한 시점에 주입하였으며, 즉, 4 bar의 일정한 질소가스 압력하에서 모합금의 용해 시작후 10분이 경과한 시점에 질소가스를 주입하였다.

[0067] 이후, 전자기 유도 교반을 통해 합금원소 편석을 제거하기 위하여 용융합금을 교반하였으며(S500), 상기 용융합금 교반단계(S500) 중 모합금 및 전해철이 용해되어 형성된 용탕의 온도가 1,450 ℃가 되면 가압유도용해로 내부에서 출탕하여 주괴를 형성하였다(S600). 하기 표 1에 나타난 조성의 무니켈-고질소 2상 스테인리스강의 제조를 위한 가스주입 개시시간 및 실제 질소 함량을 측정한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0068]

구분	목표조성	질소가스 압력(bar)	가스주입 개시시간(min)	목표질소 함량(중량%)	실제질소 함량(중량%)
실험예1	Fe-18Cr-8Mn-5Mo	4.0	5	0.4	0.49
실험예2		4.0	10		0.45
실험예3		4.0	15		0.44
실험예4		3.6	15		0.42
실험예5		3.5	15		0.40
실험예6	Fe-19Cr-7Mn-3Mo-2W	2.7	15		0.39
실험예7	Fe-19Cr-6.5Mn-3Mo-1W	2.8	15		0.37
실험예8		3.1	15		0.44

[0069] 상기 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 각각의 목표조성에 있어서의 목표 질소 함량은 0.40 중량%에 해당한다.

[0070] 이때, Fe-18Cr-8Mn-5Mo의 목표조성에 있어서는 질소가스 압력, 즉, 질소분압이 3.5bar인 경우가 실제 질소 함량이 0.40 중량%에 해당하여, 목표질소함량과 일치함을 알 수 있다.

[0071] 또한, Fe-19Cr-7Mn-3Mo-2W의 목표조성에 있어서는 질소가스 압력, 즉, 질소분압이 2.7bar인 경우가 실제 질소 함량이 0.39 중량%에 해당하여, 목표질소함량과 유사한 범위에 해당함을 알 수 있다.

[0072] 또한, Fe-19Cr-6.5Mn-3Mo-1W의 목표조성에 있어서는 질소가스 압력, 즉, 질소분압이 2.8bar인 경우가 실제 질소 함량이 0.37 중량%에 해당하여, 목표질소함량과 유사한 범위에 해당함을 알 수 있다.

[0073] 이와 같은 실험예에서 알 수 있는 바와 같이, 일정 질소분압 하에서, 가스 주입 개시시간의 조건 제어를 통해서, 질소 고용도를 조절할 수 있음을 알 수 있다.

[0074] 한편, 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 2상 스테인리스강은 질소(N)의 함량이 0.35 내지 0.45 중량%인 것이 바람직한데, 이를 만족시키기 위해서, 본 발명에서 상기 가스주입 개시시간은 용해 시작 후 10 내지 15분인 것

이 바람직하다.

[0075] 즉, 상기 실험예 1 내지 3에서 알 수 있는 바와 같이, Fe-18Cr-8Mn-5Mo의 목표조성에 있어서 질소가스 압력, 즉, 질소분압이 4.0bar인 경우, 가스주입개시시간이 10분인 경우, 실제질소함량이 0.45 중량%에 해당하여, 상기 가스주입 개시시간이 10분 미만인 경우에는 질소함량이 0.45 중량%를 초과할 수 있다.

[0076] 또한, 실제질소함량 0.37 중량%로, 가장 낮은 질소함량을 나타내는 실험예 7에서 알 수 있는 바와 같이, 상기 가스주입 개시시간이 15분을 초과하는 경우에는 질소함량이 0.35 중량% 미만일 수 있다.

[0077] 따라서, 상기 가스주입 개시시간은 용해 시작 후 10 내지 15분인 것이 바람직하다.

[0078] 도 2는 본 발명의 실험예에 따른 Fe-18Cr-8Mn-5Mo 합금계에서 온도 변화에 따른 질소고용도 변화를 나타낸 그래프이다.

[0079] 도 2를 참조하면, 질소분압이 4bar인 경우, 질소분압이 1bar인 경우에 비하여, 질소고용도가 우수함을 알 수 있으며, 질소분압이 1bar에서 4bar로 증가할 수록 질소고용도가 우수함을 알 수 있다.

[0080] 또한, 질소분압이 1bar인 경우에는 응고시 델타페라이트 형성에 의한 질소고용도가 현저하게 감소하여, 응고시 질소 손실의 발생이 많음을 알 수 있으나, 질소분압이 4bar인 경우에는 응고시 델타페라이트 형성에 의한 질소고용도의 변화가 거의 없어, 오히려 응고 시 발생할 수 있는 질소손실을 줄일 수 있음을 알 수 있다.

[0081] 즉, 질소분압을 4bar로 하는 경우가 1bar로 하는 경우보다, 목표로 하는 질소고용도를 용이하게 확보할 수 있음을 나타내고 있으며, 따라서, 본 발명에서 상기 질소분압은 2.5 내지 4 bar인 것이 바람직하다.

[0082] 이상과 같은 본 발명에 따르면, 페라이트상과 오스테나이트상의 2상 구조로 구성되어 물성 구현범위 확장이 가능한 2상 스테인리스강을 대상으로, 일정 질소분압 하에서, 가스 주입 개시시간의 조건 제어를 통해서, 원하는 목표치에 해당하는 질소 고용도를 용이하게 조절할 수 있다.

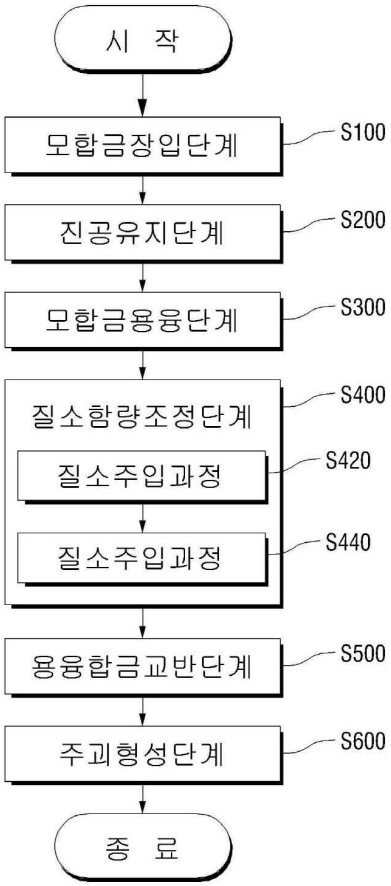
[0083] 또한, 강재의 가격 불안정 및 환경부담을 가중하는 니켈(Ni)을 망간(Mn)과 질소(N)로 대부분 대체함으로써 스테인리스강의 경제성, 가격 안정성, 및 환경친화성을 향상시킬 수 있다.

[0084] 또한, 가스주입 개시시간은 용해 시작 후 10 내지 15분으로 제어하여, 질소(N) 함량을 0.35 내지 0.45 중량% 범위로 적절히 조절함으로서, 기존 고질소 스테인리스강에 비해 (1) 제조시 질소 가압의 부담이 적고, (2) 과질소 고용에 따른 석출물 형성을 억제하여 기계적 특성과 내식성 향상의 효과를 얻을 수 있으며, (3) 질소(N) 고용도를 높이기 위한 망간(Mn) 사용을 줄일 수 있으므로 내식성 향상에 효과적이고, (4) 페라이트-오스테나이트 상간 합금원소 분배의 차이가 감소되어 미세 갈바닉 부식(Galvanic Corrosion)에 의한 공식성장이 억제되므로 내공식성이 추가로 향상되는 효과를 얻을 수 있으며, (5) 우수한 강도와 연성의 조합을 나타내는 특성을 얻을 수 있다.

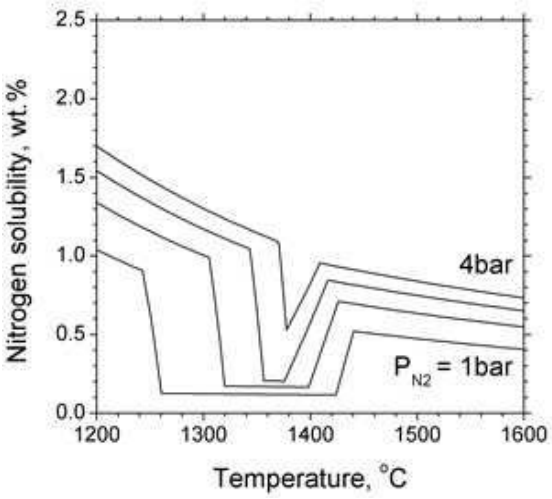
[0085] 이상과 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1


시 작
모합금장입단계
S100
진공유지단계
S200
모합금용융단계
S300
질소함량조정단계
S400
질소주입과정
S420
질소주입과정
S440
용융합금교반단계
S500
주괴형성단계
S600
종 료

도면2


Nitrogen solubility, wt.%
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
1200
1300
1400
1500
1600
Temperature, °C
4bar
P N2 = 1bar