

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 6월 29일 (29.06.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/111416 A1

(51) 국제특허분류:

C22C 38/58 (2006.01) C22C 38/44 (2006.01)
C22C 38/50 (2006.01) C22C 38/42 (2006.01)
C22C 38/48 (2006.01) C22C 38/54 (2006.01)
C22C 38/46 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/014903

(22) 국제출원일: 2016년 12월 19일 (19.12.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2015-0185500 2015년 12월 23일 (23.12.2015) KR

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

(72) 발명자: 김대우 (KIM, Dae-Woo); 37877 경상북도 포항시 남구 동해안로 6262 포항제철소내, Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 씨앤에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13, 대림아크로텔 7층, Seoul (KR).

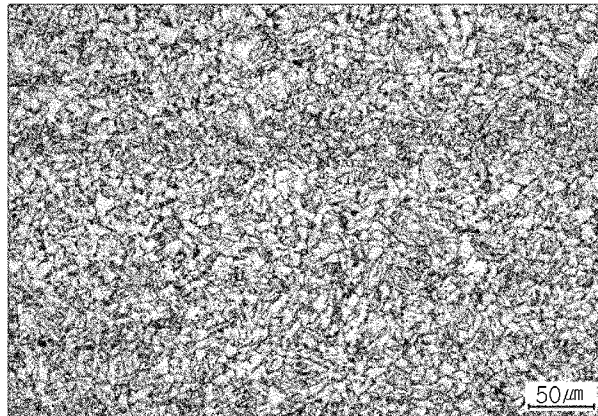
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: STEEL MATERIAL HAVING EXCELLENT HYDROGEN INDUCED CRACKING (HIC) RESISTANCE FOR PRESSURE VESSEL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재 및 그 제조방법



(57) Abstract: An aspect of the present invention is to provide: a steel material for a pressure vessel, the steel material having excellent resistance to hydrogen induced cracking (HIC) in a hydrogen sulfide atmosphere, while having excellent moldability and high strength, by optimizing the component composition and manufacturing conditions of steel; and a manufacturing method therefor. According to one aspect of the present invention, there are provided a steel material having excellent hydrogen induced cracking (HIC) resistance for a pressure vessel and a manufacturing method therefor, wherein the steel material comprises: one or two of, in terms of wt%, 0.10-0.25% of carbon (C), 0.05-0.50% of silicon (Si), 1.0-2.0% of manganese (Mn), 0.005-0.1% of aluminum (Al), 0.010% or less of phosphorous (P), 0.0015% or less of sulfur (S), 30-70 ppm of nitrogen (N), 0.001-0.03% of titanium (Ti), 0.02-0.50% of copper (Cu), 0.05-0.50% of nickel (Ni), 0.0005-0.0040% of calcium (Ca), 0.001-0.03% of niobium (Nb), 0.001-0.03% of vanadium (V), 0.01-0.20% of chromium (Cr), 0.05-0.15% of molybdenum (Mo), and the balance Fe and other unavoidable impurities, the microstructure comprising at least 40 vol% of air-cooled bainite and the remainder ferrite, Nb (C, N) carbonitrides with a diameter of 5-30 nm being contained in 0.01 wt% or more. According to the present invention, a steel material having excellent hydrogen induced cracking (HIC) resistance for a pressure vessel can be obtained.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2017/111416 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, **공개:**

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).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명의 일 측면은 강의 성분조성 및 제조조건을 최적화 함으로써, 우수한 성형성 및 높은 강도를 가지면서 황화수소 분위기에서 수소유기 균열(HIC)에 대한 저항성이 우수한 압력용기용 강재 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다. 본 발명의 일 측면에 의하면, 중량%로, 탄소(C): 0.10~0.25%; 실리콘(Si): 0.05~0.50%; 망간(Mn): 1.0~2.0%; 알루미늄(Al): 0.005~0.1%; 인(P): 0.010% 이하; 황(S): 0.0015% 이하; 질소(N): 30 ~ 70ppm; 티타늄(Ti): 0.001~0.03%; 구리(Cu): 0.02~0.50%; 니켈(Ni): 0.05~0.50%; 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%; 니오븀(Nb): 0.001~0.03%; 바나듐(V): 0.001~0.03%; 크롬(Cr): 0.01~0.20%과 몰리브덴(Mo): 0.05~0.15%중 1 종 또는 2 종; 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고; 미세조직이 40 부피%이상의 공냉 베이나이트 및 잔부 페라이트를 포함하고; 그리고 직경 5~30nm의 Nb(C,N) 탄질화물을 0.01 중량%이상 포함하는 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재 및 그 제조방법이 제공된다. 본 발명에 따르면, 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재를 얻을 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 황화수소 분위기에서 사용되는 압력용기용 강재에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 들어 석유화학 제조설비, 저장탱크 등에 사용되는 압력용기 강재는 사용시간 증대에 따라 설비 대형화 및 강재의 후물화가 지속되고 있으며 대형 구조물을 제조함에 있어서 모재와 함께, 용접부의 구조적 안정성을 확보하기 위하여 탄소 당량 (Ceq)을 낮추고 불순물을 극한으로 제어하는 추세에 있다.
- [4] 또한, H_2S 가 다량으로 함유된 원유의 생산 증대로 인하여 내 수소유기 균열 (HIC)에 대한 품질 특성이 더욱 까다로워 지고 있다.
- [5] 특히, 저 품질의 원유를 채굴, 처리, 수송, 저장하는 모든 플랜트 설비에 사용되는 강재에도 원유 속의 습윤 황화수소에 의한 크랙 발생을 억제하는 특성이 필수적으로 요구되고 있는 실정이다. 최근 플랜트 설비의 사고에 의한 환경오염이 전 지구적인 문제가 되고 이를 복구함에 있어서 천문학적인 비용이 소요됨에 따라 에너지 산업에 사용되는 철강재의 내 HIC 요구특성의 수준이 점차 엄격해 지는 추세에 있다.
- [6] 한편, 수소유기 균열 (HIC)은 다음과 같은 원리로 발생한다. 강판이 원유에 함유된 습윤 황화수소와 접촉함에 따라 부식이 일어나고, 상기 부식에 의해 발생된 수소원자는 강 내부로 침입 및 확산하여 강 내부에서 원자 상태로 존재하게 된다. 이와 같은 강 내부에서 수소원자가 수소가스 형태로 분자화 되면서 가스 압력이 발생하고 그 압력에 의해 강 내부의 취약한 조직 (예컨대, 개재물, 편석대, 내부공극 등)에서 취성균열이 생성되고 크랙이 점차 성장하여 재료가 견딜 수 있는 강도를 초과할 경우, 파괴가 일어나게 되는 것이다.
- [7]
- [8] 이에, 황화수소 분위기에서 사용되는 강재의 수소유기 균열 저항성을 향상시키는 방안들로써, 첫째 구리 (Cu)등의 원소를 첨가하는 방법, 둘째 크랙이 쉽게 발생 및 전파하는 경화 조직 (예컨대, 펄라이트 상 등)을 최소화 하거나 그 형상을 제어하는 방법, 셋째 수소의 집적 및 크랙의 개시점으로 작용할 수 있는 강 내부 개재물 및 공극 등의 내부결함을 제어하는 방법, 넷째 가공 공정을 바꾸어 NACT(Normalizing and Accelerated Cooling and Tempering), QT(Quenching and Tempering), DQT (Direct Quenching and Tempering) 등 수처리를 통하여

기지조직을 템퍼드 마르텐사이트(Tempered Martensite), 템퍼드 베이나이트(Tempered Bainite)등의 경질조직으로 만들어 크랙 개시(initiation)에 대한 저항성을 증대시키는 것이다.

[9]

[10] 상기 Cu를 일정량 첨가하는 방법에 의하면, 약 산성 분위기에서 재료 표면에 안정적인 CuS 피막을 형성하여 수소가 재료 내부에 침투하는 것을 줄여주는 효과가 있어 수소유기균열 저항성을 향상시켜준다.

[11] 그러나, 이러한 Cu 첨가에 의한 효과는 강산성 분위기에서는 큰 효과가 없다고 알려져 있고, 또한 Cu의 첨가로 인해 고온균열을 일으켜 강판 표면에 크랙을 발생시켜 표면 연마등 공정원가를 증가시키는 문제가 있다.

[12]

[13] 상기 방법 중 경화조직을 최소화 하거나 형상을 제어하는 방법은 주로 노멀라이징(Normalizing) 열처리 후 기지상에 발생하는 밴드조직의 B.I (Band Index)값을 낮추어 크랙 전파 속도를 지연시키는 방법이며, 이와 관련된 기술로는 한국 공개번호 제 2010-0076727 호를 들 수 있다.

[14] 한국 공개번호 제 2010-0076727 호에는 중량 %로, C : 0.1~0.30%, Si : 0.15~0.40%, Mn : 0.6~1.2%, P : 0.035% 이하, S : 0.020% 이하, Al : 0.001~0.05%, Cr : 0.35% 이하, Ni : 0.5% 이하, Cu : 0.5% 이하, Mo : 0.2% 이하, V : 0.05%이하, Nb : 0.05% 이하, Ca : 0.0005~0.005%, Ti: 0.005 ~ 0.025%, N: 0.0020~0.0060%를 포함한 슬라브를 가열 및 열간압연한 후 실온에서 공냉하고 Ac1~Ac3 변태점에서 가열한 다음, 서냉하는 공정을 통해 Banding Index(ASTM E-1268에 따라 측정)가 0.25이하인 페라이트 + 퍼얼라이트(Ferrite+Pearlite)의 미세조직을 갖는 인장강도가 500MPa급의 내 HIC 특성이 우수한 (NACE 기준 평균 CLR : 0)강을 제조할 수 있는 기술이 개시되어 있다.

[15] 하지만 25mmt 이하 박물재의 경우, 슬라브에서 최종 제품두께까지 압연량이 크게 증가하고 이로 인해 슬라브 상태에서 존재하던 Mn 농화층은 열간압연 후에 띠 형태로 압연방향과 평행하게 늘어서게 된다.

[16] 노멀라이징(Normalizing) 온도에서의 조직은 오스테나이트(Austenite) 단상으로 구성되나 Mn 농화층의 형태와 농도는 변하지 않으므로, 열처리 이후 공냉과정에서 다시 경질상의 밴드조직(Banded structure)가 생성된다.

[17]

[18] 세번째 방법은 슬라브(Slab)내 개재물이나 공극을 극소화 하여 청청도를 높임으로써, HIC 특성을 증대시키는 방법으로,이와 관련된 기술로는 일본 공개번호 제 2014-005534 호를 들 수 있다.

[19] 일본 공개번호 제 2014-005534 호에는 용강중 Ca를 첨가할 때 $0.1(T.[Ca]-(17/18) \times T.[O]-1.25 \times S) / T[O]0.5$ 의 식을 만족하는 범위가 되도록 Ca함유량을 조절할 때, 내 HIC 특성이 우수한 강재를 제조할 수 있는 방법이 개시되어 있다.

[20] Ca은 HIC 균열에 시발점이 될 수 있는 MnS 개재물의 형상을 구상화로

변화시키며, 강중 S와 반응하여 CaS를 형성시키므로 내 HIC 특성이 일부 개선될 수는 있으나, Ca이 과다 투입되거나 Al_2O_3 와의 비율이 맞지 않을 경우, 특히 CaO의 비율이 높을 경우는 내 HIC 품질이 악화될 수 있다. 또한 박물재의 경우 조대해진 산화성 개재물이 높은 누적 압하량에 의해 압연 과정에서 개재물의 조성과 형태에 따라 파쇄가 되며, 최종적으로는 압연방향으로 길게 분산된 형태가 될 수 있다. 이때, 분산된 개재물의 끝단은 수소 분압에 의해 응력집중도가 매우 높은 곳이므로, 내 HIC 특성이 저하된다.

[21]

[22] 네번째 방법은 노멀라이징(Normalizing) 열처리가 아닌 가공 공정을 NACT (Normalizing and Accelerated Cooling and Tempering), QT (Quenching and Tempering), DQT (Direct Quenching and Tempering), TMCP (Thermo-Mechanical Controlled Processing) 등의 수처리를 통하여 기지상이 페라이트 + 퍼얼라이트(Ferrite+Pearlite)가 아닌, 템퍼드 베이나이트(Tempered Bainite), 템퍼드 마르텐사이트(Tempered Martensite) 혹은 이들의 복합조직을 형성하여 기지상의 강도를 증대시키는 것이다. 기지상의 강도가 증대될 경우 크랙 개시(Crack Initiation)에 대한 저항성이 증대되기 때문에 상대적으로 발생빈도가 줄어들 수가 있다.

[23]

[24] 이와 관련된 기술로는 일본 공개번호 제 2003-013175 호 및 한국 출원번호 제 2006-0127482 호를 들 수 있는데, 일본 공개번호 제 2003-013175 호에는 질량%로, C:0.01~0.1%, Si:0.01~0.5%, Mn:0.8~2%, P:0.025%이하, S:0.002%이하, Ca:0.0005~0.005%, Ti:0.005~0.05%, Nb:0.005~0.1%, sol.Al:0.005~0.05%, N:0.01%, V:0.2%, Cu : 0.5%이하, Ni : 0.5%이하, Cr : 3%이하, Mo : 1.5%이하, B : 0.002%이하로 구성된 슬라브를 가열 및 700°C~850°C에서 마무리 압연을 한 후, Ar3에서 30°C 이하 온도에서 가속냉각을 개시하여 350~550°C에서 마무리 하는 과정을 통해 내 HIC특성을 향상시킬 수 있는 방법이 개시되어 있다.

[25]

또한, 한국 출원번호 제 2006-0127482 호에는 DQT(Direct Quenching and Tempering) 공정을 통하여 템퍼드 마르텐사이트(Tempered Martensite) 조직을 확보함으로써, 내 HIC 특성을 향상시킬 수 있는 방법이 개시되어 있다.

[26]

그러나, 기지상이 저온상 (Martensite, Bainite, Acicular Ferrite 등)등으로 구성될 경우 내 HIC 특성은 증대되나, 열간성형(Hot-forming)이 불가능하여 압력용기 조관 시 어려움이 있으며 표면 경도값이 높아 제품의 균일 연신률 값이 떨어지며, 가공과정에서 표면 크랙 발생률이 높아지는 문제점이 발생한다.

[27]

[28] 따라서, 상술한 종래의 방법들은 두께 25mm 이하, 인장강도 500MPa급 강재로 내 수소유기균열 특성을 가진 압력용기용강을 제작하는 데 있어서 한계가 있다.

[29]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[30] 본 발명의 일 측면에 의하면, 강의 성분조성 및 제조조건을 최적화 함으로써, 우수한 성형성 및 높은 강도를 가지면서 황화수소 분위기에서 수소유기 균열(HIC)에 대한 저항성이 우수한 압력용기용 강재를 제공하고자 하는 것이다.

[31]

[32] 본 발명의 다른 일 측면에 의하면, 우수한 성형성 및 높은 강도를 가지면서 황화수소 분위기에서 수소유기 균열(HIC)에 대한 저항성이 우수한 압력용기용 강재의 제조방법을 제공하고자 하는데, 그 목적이 있다.

[33]

과제 해결 수단

[34] 본 발명의 일 측면에 의하면, 중량%로, 탄소(C): 0.10~0.25%; 실리콘(Si): 0.05~0.50%; 망간(Mn): 1.0~ 2.0%; 알루미늄(Al): 0.005~0.1%; 인(P): 0.010% 이하; 황(S): 0.0015% 이하; 질소(N): 30 ~ 70ppm; 티타늄(Ti): 0.001~0.03%; 구리(Cu): 0.02~0.50%; 니켈(Ni): 0.05~0.50%; 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%; 니오븀(Nb): 0.001~0.03%; 바나듐(V): 0.001~0.03%; 크롬(Cr): 0.01~0.20%와 몰리브덴(Mo): 0.05~0.15%중 1종 또는 2종; 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고;

[35] 미세조직이 40 부피%이상의 공냉 베이나이트 및 잔부 페라이트를 포함하고, 그리고 직경 5~30nm의 Nb(C,N) 탄질화물을 0.01중량%이상 포함하는 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재가 제공된다.

[36]

[37] 상기 강재는 0.0001~0.0020%의 B를 추가로 포함할 수 있다.

[38]

[39] 상기 강재의 미세조직 중 페라이트의 일부가 퍼얼라이트로 대체될 수 있다.

[40]

[41] 상기 대체된 퍼얼라이트는 구상화된 세멘타이트를 3중량% 이하 함유하는 것이 바람직하다.

[42]

[43] 상기 강재의 두께는 5mm 이상 25mm 이하일 수 있다.

[44]

[45] 상기 직경 5~30nm의 Nb(C,N) 탄질화물의 함량은 0.01~0.02중량%일 수 있다.

[46]

[47] 상기 강재를 2차 열처리 시 직경 5~30nm의 V(C,N) 탄질화물이 0.01중량% 이상 형성될 수 있다.

[48]

[49] 상기 직경 5~30nm의 V(C,N) 탄질화물의 함량은 0.01~0.02중량%일 수 있다.

[50]

[50] 본 발명의 다른 일 측면에 의하면, 중량%로, 탄소(C): 0.10~0.25%; 실리콘(Si):

0.05~0.50%; 망간(Mn): 1.0~2.0%; 알루미늄(Al): 0.005~0.1%; 인(P): 0.010% 이하; 황(S): 0.0015% 이하; 질소(N): 30 ~ 70ppm; 티타늄(Ti): 0.001~0.03%; 구리(Cu): 0.02~0.50%; 니켈(Ni): 0.05~0.50%; 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%; 니오븀(Nb): 0.001~0.03%; 바나듐(V): 0.001~0.03%; 크롬(Cr): 0.01~0.20%와 몰리브덴(Mo): 0.05~0.15% 중 1종 또는 2종; 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 슬라브를 1150°C~1300°C에서 재가열하는 단계; 상기 재가열된 슬라브를 1100°C~1130°C 온도범위에서 사이징 압연하여 두께가 40~120mm인 바를 얻는 단계; 상기 사이징 압연 후 상온까지 공냉하는 단계; 상기 공냉 후 상기 바를 다시 1150°C~1200°C에서 가열하는 단계; 상기 가열된 바를 1000°C~1050°C 온도범위에서 두께가 5~25mm인 열연강판으로 마무리 열간압연 하는 단계; 상기 마무리 열간압연 후 상온까지 공냉하는 단계; 상기 공냉 후 열연강판을 930°C~1000°C 온도범위로 40~60분간 가열한 다음, 상온까지 공냉하는 노멀라이징 열처리 단계를 포함하는 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재의 제조방법이 제공된다.

[51]

[52] 상기 사이징 압연 후 오스테나이트 결정립 크기는 최소 100 μ m 이상일 수 있다.

[53]

[54] 상기 마무리 압연 종료온도는 재결정온도 + 20°C 이상일 수 있다.

[55]

[56] 상기 마무리 압연 시 압연 압하비는 슬라브 두께(mm)/ 마무리 압연 후 강판 두께 (mm)의 비가 20이하가 되도록 설정할 수 있다.

[57]

[58] 상기 노멀라이징 열처리 과정에서 강판은 중심부 기준 0.1°C~5°C/s로 공냉될 수 있다.

[59]

[60] 상기 제조방법은 슬라브를 제조하는 제강공정에서 용강 내 용존 수소량이 1.3ppm 이상인 경우, 노멀라이징 열처리 전 마무리 압연 후 200°C 이상의 온도에서 상온으로 냉각될 때까지 다단계적 냉각하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[61]

[62] 덧붙여 상기한 과제에 해결수단은, 본 발명의 특징을 모두 열거한 것은 아니며, 본 발명의 다양한 특징과 그에 따른 장점과 효과는 아래의 구체적인 실시형태를 참조하여 보다 상세하게 이해될 수 있을 것이다.

[63]

발명의 효과

[64] 본 발명에 따르면, 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재를 얻을 수 있다.

[65]

도면의 간단한 설명

[66] 도 1은 발명강의 두께 중심부를 광학현미경으로 관찰한 사진을 나타낸다.

[67]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[68] 본 발명의 발명자들은 강도 및 수소유기균열에 대한 저항성이 우수하여 원유 등의 정제, 수송 및 저장 등을 위한 용도로 적합하게 사용할 수 있는 강재를 제공하기 위하여 연구 및 실험을 행하고, 그 결과에 근거하여 본 발명을 제안하게 되었다.

[69] 본 발명은 강재의 합금조성, 조직 및 제조조건을 제어하여 두께가 얇은 강재의 강도 및 수소유기균열에 대한 저항성을 보다 향상시킨 것이다.

[70]

[71] 본 발명의 주요 개념은 다음과 같다.

[72] 1) 공냉 베이나이트를 포함하는 미세조직을 형성하는 것이다.

[73] 공냉 베이나이트를 포함하는 미세조직을 형성함으로써 우수한 열간성형성 및 높은 강도를 가지면서 황화수소 분위기에서 수소유기 균열(HIC)에 대한 저항성을 향상시킬 수 있다.

[74] 공냉 베이나이트를 형성하기 위하여 사이징 압연, 마무리 열간압연 및 노멀라이징 조건을 유기적으로 적절히 제어한 것이다.

[75] 상기 사이징 압연시 주요 요건은 사이징 마무리 온도 및 바의 최종 두께이고, 열간압연 시 주요요건은 열간압연 마무리 온도이고, 노멀라이징 시 주요 요건은 노멀라이징 온도이다.

[76]

[77] 2) 고용강화를 통해 강도를 증대시키기 위하여 강의 합금조성이 적절히 제어될 수 있다. 예를 들면, 페라이트(Ferrite) 내의 고용강화 효과가 높은 Mn, Ni, Mo, Cu 및 Si함량을 최적화 할 수 있다.

[78]

[79] 3) 석출강화를 통해 강도 및 PWHT후 강도 저하와 인성향상을 위하여 강의 합금조성이 적절히 제어될 수 있다. 예를 들면, C, Nb 및 V 함량을 최적화 할 수 있다. 이렇게 강 조성을 최적화 시킴으로써 Nb(C,N), V(C,N) 등 탄 질화물이 형성되어 PWHT 후에도 강도 및 인성을 향상시킬 수 있다.

[80]

[81] 4) 노멀라이징(Normalizing) 후 공냉 베이나이트 조직 분율을 향상시키기 위하여 강의 합금조성이 적절히 제어될 수 있다. 예를 들면, 경화능을 향상시키기 위하여 Mn, Ni 및 V 함량을 최적화할 수 있다. 이렇게 경화능을 향상시킴으로써, 25mm 이하 박물재의 공냉 과정에서 중심부까지 페라이트 조직 뿐만 아니라 베이나이트 조직이 확보될 수 있다.

[82]

[83] 5) 압연간 산화성 개재물의 파쇄를 막기 위하여 마무리 압연조건을 제어할 수 있다. 예를 들면, 마무리 압연 온도 및 압하조건을 제어하여 개재물 노치부분에 수소분압에 의한 응력집중이 되지 않게 유도할 수 있다.

[84]

[85] 이하, 본 발명의 일 측면인 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재에 대하여 상세히 설명한다.

[86]

[87] 본 발명은 일 측면인 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재는 중량%로, 탄소(C): 0.10~0.25%; 실리콘(Si): 0.05~0.50%; 망간(Mn): 1.0~ 2.0%; 알루미늄(Al): 0.005~0.1%; 인(P): 0.010% 이하; 황(S): 0.0015% 이하; 질소(N): 30 ~ 70ppm; 티타늄(Ti): 0.001~0.03%; 구리(Cu): 0.02~0.50%; 니켈(Ni): 0.05~0.50%; 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%; 니오븀(Nb): 0.001~0.03%; 바나듐(V): 0.001~0.03%; 크롬(Cr): 0.01~0.20%와 몰리브덴(Mo): 0.05~0.15%중 1종 또는 2종; 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고, 미세조직이 40 부피%이상의 공냉 베이나이트 및 잔부 페라이트를 포함하고, 그리고 직경 5~30nm의 Nb(C,N) 탄질화물을 0.01중량% 이상 포함한다.

[88]

[89] 이하, 본 발명의 강 성분 및 성분범위에 대하여 설명한다.

[90]

[91] C(탄소): 0.10~0.25중량% (이하, "%"라 칭함)

[92] C은 기본적인 강도를 확보하는데 가장 중요한 원소이므로 적절한 범위 내에서 강 중에 함유될 필요가 있으며, 이러한 첨가효과를 얻기 위해서는 C은 0.10%이상 첨가하는 것이 바람직하다.

[93] 그러나, C의 함량이 0.25%를 초과하게 되면, 중심부 편석도가 높아지게 되고 공냉과정에서 페라이트 + 베이나이트 조직이 아닌 마르텐사이트나 도상 마르텐사이트(MA)상 등으로 인해 강도나 경도가 초과될 수 있으며 특히 도상 마르텐사이트(MA)조직 생성 시, HIC 특성 또한 저해되므로 0.10~0.25%로 한정하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.10~0.20%로 한정하는 것이고, 보다 더 바람직하게는 0.10~0.15%로 한정한다.

[94]

[95] 실리콘(Si): 0.05~0.50%,

[96] Si는 치환형 원소로써 고용강화를 통해 강재의 강도를 향상시키고, 강력한 탈산효과를 가지고 있으므로 청정강 제조에 필수적인 원소이므로 0.05% 이상 첨가되는 것이 바람직하다.

[97]

그러나 다량 첨가시 도상 마르텐사이트(MA)상을 생성시키고, 페라이트 기지강도를 지나치게 증대시켜 내 HIC 특성 및 충격인성 등에 열화를 가져올 수 있으므로 실리콘(Si) 함량의 상한은 0.5%로 제한하는 것이 바람직하다. 보다

바람직하게는 0.05~0.40%로 한정하는 것이고, 보다 더 바람직하게는 0.20~0.35%로 한정한다.

[98]

[99] 망간(Mn): 1.0~ 2.0%,

[100] Mn은 고용강화에 의해 강도를 향상시키고 저온변태상이 생성되도록 경화능을 향상시키는 유용한 원소이다. 또한, 경화능 향상으로 인해 느린 냉각속도에서도 저온변태상을 생성시킬 수 있으므로, 노멀라이징 열처리 후 공랭 시 베이나이트 저온상을 확보하기 위한 주요한 원소이다.

[101] 따라서 1.0%이상 첨가되는 것이 바람직하다. 그러나 Mn함량이 2.0%를 초과하는 경우에는 중심편석이 증대되며 S와 함께 형성된 MnS개재물의 분률이 증대되어 개재물 성에 의한 수소유기균열 저항성이 저하된다.

[102] 따라서 상기 Mn함량은 1.0~2.0%로 한정하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1.0~1.7%로 한정하는 것이고, 보다 더 바람직하게는 1.0~1.5%로 한정한다.

[103]

[104] 알루미늄(Al): 0.005~0.1%,

[105] Al은 상기 Si과 더불어 제강공정에서 강력한 탈산제의 하나로서, 이러한 효과를 얻기 위해서는 0.005% 이상으로 첨가하는 것이 바람직하다. 그러나 그 함량이 0.1%를 초과하여 첨가하는 경우에는 탈산의 결과물로 생성되는 산화성 개재물 중의 Al_2O_3 의 분률이 과다하게 증대되어 크기는 조대해지고, 정련중에 제거가 어려워 지는 문제가 있어, 산화성 개재물에 의한 수소유기균열 저항성이 저하되는 문제점이 있다.

[106] 따라서, 본 발명에서 Al 함량은 0.005~0.1%로 한정하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.01~0.05%로 한정하는 것이고, 보다 더 바람직하게는 0.01~0.035%로 한정하는 것이다.

[107]

[108] P: 0.010%(100ppm)이하, S: 0.0015%(15ppm)이하

[109] P, S는 결정립계에 취성을 유발하거나 조대한 개재물을 형성시켜 취성을 유발하는 원소로써 취성균열 전파저항성을 향상시키기 위해서 P: 100ppm 이하 및 S: 15ppm 이하로 제한하는 것이 바람직하다.

[110]

[111] 질소(N): 30 ~ 70ppm

[112] 질소의 함량은 30 ~ 70ppm으로 한정하는 것이 바람직하다.

[113] 상기 질소 함량이 30ppm미만인 경우에는, NbCN이나 VCN과 같은 탄질화물이 충분히 형성되지 않아 석출강화로 인한 강도 상승을 기대할 수 없고, 70ppm을 초과하는 경우에는 N 자체로 인한 고용강화로 인하여 충격인성이 저하될 수 있고 또한 AlN형성으로 인하여 제품의 표면크랙 발생 리스크(Risk)가 있다.

[114]

- [115] 티타늄(Ti): 0.001~0.03%,
- [116] Ti은 재가열 시 TiN 으로 석출하여 모재 및 용접 열영향부의 결정립의 성장을 억제하여 저온인성을 크게 향상시키는 성분으로서, 이러한 첨가효과를 얻기 위해서는 0.001% 이상 첨가되는 것이 바람직하다.
- [117] 그러나, Ti가 0.03%를 초과하여 첨가되면, 연주 노즐의 막힘이나 중심부 정출에 의한 저온인성이 감소될 수 있으며 N와 결합하여 두께 중심부에 조대한 TiN 석출물이 형성될 경우, 수소유기균열의 개시점으로 작용할 수 있으므로 Ti 함량은 0.001~0.03% 로 한정하는 것이 바람직하다.
- [118] 보다 바람직한 Ti의 함량은 0.011 ~ 0.025%로 한정하는 것이고, 보다 더 바람직하게는 0.013 ~ 0.018 %로 한정한다.
- [119]
- [120] 구리(Cu): 0.02~0.50%
- [121] 구리(Cu)는 페라이트 내 고용강화에 의해 기지상의 강도를 크게 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 습윤 황화수소 분위기에서의 부식을 억제하는 효과가 있어, 본 발명에서 유리한 원소이다.
- [122] 상술한 효과를 충분히 얻기 위해서는 0.02% 이상으로 Cu를 첨가할 필요가 있으나, 그 함량이 과다해져 0.50%를 초과하게 되면 강판의 표면에 스타크랙을 유발할 가능성이 커지며, 고가의 원소로서 제조비용이 크게 상승하는 문제가 있다. 따라서, 본 발명에서 Cu의 함량을 0.02~0.50%로 제한하는 것이 바람직하며, 보다 바람직한 Cu의 함량은 0.02 ~ 0.35%로 한정하는 것이고, 보다 더 바람직하게는 0.02 ~ 0.25 %로 한정한다.
- [123]
- [124] 니켈(Ni): 0.05~0.50%,
- [125] 니켈(Ni)은 저온에서 적층결합에너지를 증대시켜 전위의 교차슬립(Cross slip)을 용이하게 만들어 충격인성을 향상시키고 경화능을 향상시켜 강도를 향상시키는데 중요한 원소로서, 이러한 효과를 얻기 위해서는 0.05% 이상 첨가되는 것이 바람직하다.
- [126] 그러나, 상기 Ni이 0.5% 이상 첨가되면 경화능이 과도하게 상승되고 또한 타 경화능 원소 대비 Ni의 비싼 원가로 인해 제조원가도 상승시킬 수 있으므로 상기 Ni 함량의 상한은 0.50%로 한정하는 것이 바람직하며, 보다 바람직한 Ni의 함량은 0.05~0.40%로 한정하는 것이고, 보다 더 바람직하게는 0.05~0.30%로 한정한다.
- [127]
- [128] 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%,
- [129] Al에 의한 탈산 후 칼슘(Ca)을 첨가하게 되면 MnS 개재물을 형성하는 S와 결합하여 MnS의 생성을 억제함과 동시에, 구상의 CaS를 형성하여 수소유기균열에 의한 크랙의 발생을 억제하는 효과가 있다.
- [130] 본 발명에서는 불순물로 함유되는 S를 충분히 CaS로 형성시키기 위해서는

0.0005% 이상으로 Ca를 첨가하는 것이 바람직하나, 그 첨가량이 과다해지면 CaS를 형성하고 남은 Ca이 O와 결합하여 조대한 산화성 개재물을 생성하게 되며, 이는 압연시 연신, 파괴되어 수소유기균열을 조장하는 문제가 있다.

[131]

[132] 따라서, 본 발명에서 Ca의 함량은 0.0005~0.0040%로 제한하는 것이 바람직하다.

[133]

[134] 니오븀(Nb): 0.001~0.03%

[135] Nb는 NbC 또는 NbCN의 형태로 석출하여 모재 강도를 향상시킨다.

[136] 또한, 고온으로 재가열시에 고용된 Nb는 압연시 NbC의 형태로 매우 미세하게 석출되어 오스테나이트의 재결정을 억제하여 조직을 미세화시키는 효과가 있다.

[137] 따라서, Nb는 0.001% 이상 첨가되는 것이 바람직하나, 과다하게 첨가될 경우에는 미용해된 Nb가 TiNb(C,N)형태로 생성되며, 충격인성 열화 및 내수소유기균열성을 저해시키는 요인이 되므로 Nb함량의 상한은 0.03%로 제한하는 것이 바람직하다.

[138] 보다 바람직한 Nb의 함량은 0.005~0.02%로 한정하는 것이고, 보다 더 바람직하게는 0.007~0.015%로 한정하는 것이다.

[139]

[140] 바나듐(V): 0.001~0.03%

[141] V는 재가열 시 거의 모두 재고용됨으로써 후속하는 압연 시 석출이나 고용에 의한 강화효과는 미비하나, 이후의 PWHT 등 열처리 과정에서 매우 미세한 탄질화물로 석출하여 강도를 향상시키는 효과가 있다. 또한 노멀라이징 후 오스테나이트의 소입성을 증대시켜 공랭 베이나이트 분율을 증대시키는 효과가 있다.

[142] 이러한 효과를 충분히 얻기 위해서는 0.001%이상으로 V를 첨가할 필요가 있으나, 그 함량이 0.03%를 초과하게 되면 용접부의 강도 및 경도를 지나치게 증대시켜 압력용기 가공간 표면크랙등의 요인으로 작용할 수 있다. 또한, 0.03%이상 V를 첨가할 시, 제조원가가 급격히 상승하여 경제적으로 불리하게 된다.

[143] 따라서, 본 발명에서는 V의 함량을 0.001~0.03%로 제한하는 것이 바람직 하며, 보다 바람직하게는 0.005~0.02%로 한정하는 것이고 보다 더 바람직하게는 0.007~0.015%로 한정하는 것이다.

[144]

[145] 크롬(Cr): 0.01~0.20%,

[146] 크롬(Cr)은 고용에 의한 항복 및 인장강도를 증대시키는 효과는 미비하나, 이후의 템퍼링이나 용접 후 열처리 동안 시멘타이트의 분해 속도를 늦춤으로써 강도 하락을 방지하는 효과가 있다.

- [147] 상술한 효과를 얻기 위해서는 0.01% 이상으로 Cr을 첨가하는 것이 바람직하나, 그 함량이 0.2%를 초과하게 되면 $M_{23}C_6$ 등과 같은 Cr-Rich 조대 탄화물의 크기 및 분율이 증대되어 충격인성이 크게 하락하게 되며, 제조비용이 상승하고 용접성이 저하되는 문제가 있으므로 바람직하지 못하다.
- [148]
- [149] 몰리브덴(Mo): 0.05~0.15%
- [150] 몰리브덴(Mo)은 Cr과 같이 템퍼링 또는 용접 후 열처리 동안의 강도 하락 방지에 유효한 원소로서, P 등의 불순물의 입계 편석에 의한 인성 저하를 방지하는 효과가 있다. 또한 페라이트 내 고용강화 원소로써, 기지상의 강도를 증대시킨다.
- [151] 상술한 효과를 얻기 위해서는 0.05% 이상으로 Mo을 첨가하는 것이 바람직하나, 역시 고가의 원소로서 과도하게 첨가하는 경우 제조비용이 크게 상승할 수 있으므로 0.15% 이하로 첨가하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명에서는 Mo의 함량을 0.05~0.15%로 제한하는 것이 바람직하다.
- [152]
- [153] 상기 강재는 0.0001~0.0020%의 B를 추가로 포함할 수 있다.
- [154] 상기 B는 노멀라이징 열처리의 공랭시 소입성을 증대시키기 위하여 중량%로 0.0001~0.0020% 투입될 수 있으며, 바람직하게는 0.0003~0.0015%, 보다 바람직하게는 0.0003~0.0010% 첨가될 수 있다.
- [155]
- [156] 본 발명의 나머지 성분은 철(Fe)이다.
- [157] 다만, 통상의 제조과정에서는 원료 또는 주위 환경으로부터 의도되지 않는 불순물들이 불가피하게 혼입될 수 있으므로 이를 배제할 수는 없다.
- [158] 이들 불순물들은 통상의 기술자라면 누구라도 알 수 있는 것이기 때문에 그 모든 내용을 특별히 본 명세서에서 언급하지는 않는다.
- [159]
- [160] 상기 강재의 미세조직은 40 부피%이상의 공냉 베이나이트 및 잔부 페라이트를 포함한다.
- [161] 상기 공냉 베이나이트는 우수한 성형성 및 높은 강도를 가지면서 크랙개시 저항성을 향상시켜 황화수소 분위기에서 수소유기 균열(HIC)에 대한 저항성을 향상시킬 수 있다.
- [162] 여기서, 공랭 베이나이트는 오스테나이트(Austenite) 입도를 인위적으로 증대시켜 CCT diagram에서 페라이트 생성 node를 뒤쪽으로 미룸으로써 (경화능을 증대시킴으로써) 공랭속도에서도, 베이나이트가 생성될 수 있게끔 만든 프로세스에서 얻어지는 조직이며, 형상학적으로는 Upper bainite와 동일하다.
- [163]
- [164] 상기 공랭 베이나이트의 분율이 40부피%미만인 경우에는 잔부의 퍼얼라이트

분율이 증대되며 장범위의 밴드 조직은 발생되지 않더라도 국부적인 띠모양의 편석대가 발생되어 내수소유기균열성에 좋지 않은 영향을 끼칠 수 있으므로, 40 부피% 이상이 바람직하다. 상기 공랭 베이나이트 분율의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니며, 100 부피%일 수 있다.

[165]

[166] 상기 잔부 페라이트는 다각형 페라이트 (Polygonal Ferrite)를 의미하며, 베이나이트는 상부 베이나이트 (Upper Bainite) 및 입상 베이나이트 (Granular Bainite)가 바람직하다.

[167]

[168] 상기 강재의 미세조직 중 페라이트의 일부가 퍼얼라이트로 대체될 수 있다.

[169]

[170] 상기 퍼얼라이트 대체 시에는 띠형태로 생성되지 않도록 하는 것이 바람직하다.

[171]

[172] 상기 대체된 퍼얼라이트는 구상화된 세멘타이트를 3중량% 이하 함유하는 것이 바람직하다.

[173]

상기 구상화 세멘타이트가 3중량% 이상일 경우, 그 자체가 크랙 개시 점(Crack initiation site)으로 작용하여 충격인성 저하를 가져오게 된다.

[174]

[175] 공랭 베이나이트, 페라이트 외 퍼얼라이트를 일부 포함하는 경우 응력 제거 (Stress Relieving)열처리 혹은 PWHT 열처리 등과 같은 2차 열처리후에 퍼얼라이트내 세멘타이트가 판상으로 존재할 경우, 내 수소유기균열의 개시부로 작용할 수 있으므로, 대부분 구상화된 형태로 존재하는 것이 바람직하다.

[176]

[177] 상기 강재의 두께는 5mm ~ 25mm일 수 있으며, 바람직하게는 5~20mm일 수 있고, 보다 바람직하게는 5~16mm일 수 있다.

[178]

[179] 상기 강재는 직경 5~30nm의 Nb(C,N) 탄질화물을 0.01중량%이상 포함한다.

[180]

[181] 상기 강재를 예를 들면, 응력 제거 (Stress Relieving)열처리 혹은 PWHT 열처리 등과 같은 2차 열처리 시 직경 5~30nm의 V(C,N) 탄질화물이 0.01중량% 이상 형성될 수 있다.

[182]

상기 Nb(C,N) 또는 V(C,N)의 탄질화물 함량이 0.01중량% 미만일 경우, 노멀라이징된 상태(As-Normalized)에서의 강도 확보에는 문제가 발생하지 않을 수 있으나, 응력 제거 (Stress Relieving)열처리 혹은 PWHT 열처리 등과 같은 2차 열처리 후에는 베이나이트 상변태시 생성되었던 전위밀도가 감소하고 베이나이트의 재결정이 발생할 수 있기 때문에, 강도가 크게 떨어질 수 있다.

- [183] 상기 탄질화물들의 경우, 열처리 시 공랭 베이나이트의 계면 이동을 방해함으로써, 강도저하를 방지할 수 있기 때문에 Nb(C,N) 또는 V(C,N) 탄질화물의 함량은 0.01wt% 이상 유지되도록 하는 것이 바람직하다.
- [184] 상기 직경 5~30nm의 Nb(C,N) 탄질화물의 함량은 0.01~0.02중량%일 수 있다.
- [185] 상기 직경 5~30nm의 V(C,N) 탄질화물의 함량은 0.01~0.02중량%일 수 있다.
- [186]
- [187] 상기 강재의 인장강도는 500MPa 이상일 수 있다.
- [188]
- [189] 이하, 본 발명의 다른 측면인 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [190]
- [191] 본 발명의 다른 일 측면인 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재 제조방법은 중량%로, 탄소(C): 0.10~0.25%; 실리콘(Si): 0.05~0.50%; 망간(Mn): 1.0~ 2.0%; 알루미늄(Al): 0.005~0.1%; 인(P): 0.010% 이하; 황(S): 0.0015% 이하; 질소(N): 30 ~ 70ppm; 티타늄(Ti): 0.001~0.03%; 구리(Cu): 0.02~0.50%; 니켈(Ni): 0.05~0.50%; 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%; 니오븀(Nb): 0.001~0.03%; 바나듐(V): 0.001~0.03%; 크롬(Cr): 0.01~0.20%과 몰리브덴(Mo): 0.05~0.15%중 1종 또는 2종; 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 슬라브를 1150°C~1300°C에서 재가열하는 단계; 상기 재가열된 슬라브를 1100°C~1130°C 온도범위에서 사이징 압연하여 두께가 40~120mm인 바를 얻는 단계; 상기 사이징 압연 후 상온까지 공냉하는 단계; 상기 공냉 후 상기 바를 다시 1150°C~1200°C에서 가열하는 단계; 상기 가열된 바를 1000°C~1050°C 온도범위에서 두께가 5~25mm인 열연강판으로 마무리 열간압연 하는 단계; 상기 마무리 열간압연 후 상온까지 공냉하는 단계; 상기 공랭 후 열연강판을 930°C~1000°C 온도범위로 40~60분간 가열한 다음, 상온까지 공냉하는 노멀라이징 열처리 단계를 포함한다.
- [192]
- [193] 슬라브 가열
- [194] 조압연 이전 슬라브를 가열 시 온도는 1150°C 이상으로 하는 것이 바람직한데, 이는 첫째, 주조중에 형성된 Ti 나 Nb의 탄질화물 또는 TiNb(C,N) 조대 정출물 등을 재고용 시키기 위함이며, 둘째 사이징 압연 후 오스테나이트(Austenite)를 재결정온도 이상까지 가열시켜 유지함으로써, 오스테나이트 결정립도를 극대화 하기 위해서이다. 다만 과도하게 높은 온도로 슬라브를 가열할 경우에는 고온에서의 산화스케일로 인해 문제가 발생할 수 있으며, 가열 및 유지에 따른 원가 증대로 인하여 제조원가가 지나치게 증대될 수 있으므로, 슬라브 가열온도의 상한은 1300°C인 것이 바람직하다.
- [195]
- [196] 사이징 압연 및 냉각

- [197] 슬라브를 사이징 압연하여 바를 얻은 다음, 상온까지 공냉한다.
- [198] 상기 사이징 압연은 마무리 열간압연 시 압하비 증대에 따른 밴드 조직 생성을 약화시키고 오스테나이트 결정립 크기를 증대시켜 이후 최종 공정인 노멀라이징 열처리 시 공랭 베이나이트 분리를 증대시키기 위함이다. 또한, 사이징 압연을 실시하지 않고 마무리 열간압연 시 미재결정 영역에서의 누적압하량 때문에 산화성 개재물의 파쇄가 되어 수소유기균열의 개시점으로 작용할 수 있으므로, 사이징 압연의 압연종료 온도는 1100°C 이상으로 하는 것이 바람직하다. 다만 중간 압연의 목표 두께인 40~120mm인 바를 얻는 단계에서 공기중 냉각속도 및 압연간의 통관속도 등을 감안해 볼 때, 사이징 압연 온도는 1100°C~1130°C인 것이 바람직하다.
- [199] 상기 사이징 압연 후 오스테나이트 결정립 크기는 최소 100 μ m 이상, 바람직하게는 130 μ m 이상, 보다 바람직하게는 150 μ m 이상일 수 있으며, 목표로 하는 강도 및 HIC 특성에 따라 적절히 조절될 수 있다.
- [200] 사이징 압연 종료후 바의 두께가 120mm 이상일 경우, 마무리 압연 시 바 두께 대비 최종 강판 두께 비가 증대되므로 압연 압하비가 커지므로, 미재결정 영역에서 마무리 압연 될 가능성이 증대된다.
- [201] 미재결정 압하량 증대시, 노멀라이징 전 오스테나이트 결정립도가 증대되고, 예를 들면, 직경이 15 μ m 이하일 경우, 노멀라이징 시 정상적인 과정에서는 공랭 베이나이트 조직을 충분히 확보할 수 없기 때문에, 내 수소유기균열 특성이 저하될 수 있다.
- [202] 상기 사이징 종료후 바 두께는 40~120mm가 바람직하며, 40~100mm가 보다 바람직하며, 40~60mm가 보다 더 바람직하다 할 수 있다.
- [203]
- [204] 바 재가열
- [205] 상기 공냉 후 상기 바를 다시 1150°C~1200°C에서 가열한다.
- [206] 마무리 열간압연 전 40~120mm인 중간 압연 상태의 바를 재가열 시, 온도는 1150°C이상이 바람직한데, 이는 마무리 압연 시, 결정립 미세화가 진행되지 않도록 재결정 온도 이상에서 압연이 진행될 수 있도록 하기 위함이다. 다만, 재가열 온도가 지나치게 높을 경우, 고온에서 생성된 TiN 등 석출상들의 성장속도가 빨라질 수 있기 때문에 재가열 온도는 1200°C 이하인 것이 바람직하다.
- [207]
- [208] 마무리 열간압연 및 냉각
- [209] 상기 가열된 바를 1000°C~1050°C 온도범위에서 두께가 5~25mm인 열연강판으로 마무리 열간압연한 다음, 상온까지 공냉한다.
- [210] 상기와 같이 사이징 압연된 바를 결정립 성장이 일어나는 온도에서 마무리 압연하여 최종 두께가 5mm~25mm인 열연강판을 얻는다.
- [211] 상기 사이징 압연 경우와 마찬가지로, 정련과정에서 생성된 조대한 복합

개재물은 압연온도가 낮을수록 강판의 강도가 증가함에 따라 압연에 의한 변형을 수용하여야 하며, 이로 인해 작은 크기의 개재물로 파쇄 또는 분절되거나 MnS와 같은 개재물은 길게 연신된다.

- [212] 이와 같이 연신 또는 분절된 개재물은 수소유기 크랙의 발생 및 전파에 직접적 원인이 되므로 상기 마무리 압연은 재결정온도 + 20°C 이상에서 종료될 수 있으며, 바람직하게는 재결정온도 + 30°C 이상에서 종료되고, 보다 바람직하게는 재결정온도 + 40°C 이상에서 종료될 수 있다.
- [213] 상기 마무리 압연 시 압연 압하비는 슬라브 두께(mm)/ 마무리 압연 후 강판 두께 (mm)의 비가 20이하, 바람직하게는 15이하, 보다 바람직하게는 10이하가 되도록 설정할 수 있다.
- [214] 사이징 압연 후 바 두께를 조절하는 것과 마찬가지로 상기 마무리 압연 시 압연 압하비를 조절하는 경우, 페라이트 및 공랭 베이나이트 이상조직 혹은 페라이트, 공랭 베이나이트 및 퍼얼라이트의 3상 조직의 분율 비율을 능동으로 변화시킴으로써, 예를 들면, 응력 제거 (Stress Relieving) 열처리 혹은 PWHT 열처리 등과 같은 2차 열처리 후에도 항복강도 및 인장강도, 충격인성, 두께방향 연신률 (ZRA), 굽힘특성, 연신률 품질 향상에 이점이 추가될 수 있다.
- [215]
- [216] 마무리 압연후 최종 강판의 두께는 5mm ~ 25mm일 수 있으며, 바람직하게는 5~20mm이고, 보다 바람직하게는 5~16mm일 수 있다.
- [217]
- [218] 열처리
- [219] 상기한 바에 따라 제조된 열연강판은 노멀라이징 열처리를 실시함으로써 목표로 하는 물성을 갖는 강재로 제조된다.
- [220] 상기 노멀라이징 열처리에서는 930°C~1000°C 온도구간에서 일정 시간동안 유지한 후 공기 중에서 냉각시키는 것이 바람직하다. 이때 유지시간은 강판 중심부 온도가 목표온도에 도달 한 시점부터 40~60분간 실시하는 것이 바람직하다.
- [221] 상기 노멀라이징 열처리 시 그 온도가 930°C 미만이거나 강판 중심부 기준 유지시간이 40분보다 짧을 경우, 압연 후 냉각 중에서 생성된 탄화물이나 입계에 편석된 불순 원소들의 재고용이 원활히 일어나지 않아 열처리 이후 강재의 저온 인성이 크게 저하되는 문제가 발생한다.
- [222] 또한 노멀라이징 열처리 과정에서 오스테나이트 결정립의 미세화가 발생하기 때문에, 소입성 저하의 원인이 된다. 특히 오스테나이트 결정립이 15 μ m 이하일 경우, 공랭 베이나이트는 생성되지 않고, 페라이트 및 밴드(Banded) 형태의 퍼얼라이트 조직이 발생하여 내 수소유기 균열 특성이 저하될 수 있다.
- [223] 따라서, 본 발명에서 노멀라이징 열처리 시 그 온도는 930°C~1000°C로 제한하는 것이 바람직하며, 상기 온도 범위에서 유지시간은 강판 중심부 온도기준 목표 온도 도달 이후 40분~60분간 실시하는 것이 바람직하다.

[224]

[225] 상기 제조방법은 슬라브를 제조하는 제강공정에서 용강 내 용존 수소량이 1.3ppm 이상인 경우, 노멀라이징 열처리 전 마무리 압연 후 200°C 이상의 온도에서 상온으로 냉각될 때까지 다단계로 냉각하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[226]

상기와 같이 다단계로 냉각을 행할 경우, 강재 내 용존하던 수소를 방출함으로써, 수소에 의한 내부 미세균열을 좀더 효과적으로 억제할 수 있어 최종적으로는 내수소유기균열 특성을 향상시킬 수 있다.

[227]

발명의 실시를 위한 형태

[228]

이하, 실시 예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다.

[229]

다만, 하기의 실시 예는 예시를 통하여 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐 본 발명의 권리범위를 제한하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다.

[230]

본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이기 때문이다.

[231]

[232]

(실시예)

[233]

하기 표 1에 나타낸 성분 조성을 갖는 강 슬라브를 하기 표 2에 나타낸 조건으로 가열, 사이징 압연, 바 재가열, 마무리 압연, 및 노멀라이징 열처리를 실시하여 최종 두께 6~25mm의 열연강판을 제조하였다.

[234]

하기 표 3에는 상기 성분 조성 및 공정 조성으로 제조된 열연강판에서 측정된 미세조직 분율 및 석출상 분율/크기, 그리고 강판의 주요 품질인 인장강도와 충격인성, 내 HIC 평가결과를 나타내었다.

[235]

상기 각각의 제조된 열연강판에 대하여 페라이트, 공랭 베이나이트, 펄라이트, Nb(C,N), V(C,N) 석출상들의 분율 및 평균 크기를 측정하였으며, 강도 및 인성의 물성과 판 길이 방향으로의 수소유기균열 길이비율 (CLR, %) 및 수소유기균열 면적비율 (CAR, %)을 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[236]

이때, 강판의 수소유기 균열 (HIC) 저항성의 지표로 사용된 판 길이방향으로의 수소유기 균열 길이비율 (LR, %) 및 면적비율 (CAR, %)은 관련 국제규격인 NACE TM0284에 따라 1기압의 H₂S 가스로 포화된 5%NaCl+0.5%CH₃COOH 용액에 시편을 96시간 동안 침지한 후, 초음파 탐상법에 의해 균열의 길이와 면적을 측정하고, 시편의 길이방향으로 각각의 균열 길이의 총합 및 면적의 총합을 시편 전체 길이와 전체 면적으로 나눈 값으로 계산하여 평가하였다.

[237]

또한, 강 내 미세조직 분율은 광학 현미경을 사용하여 배율 100배 및 200배에서의 이미지를 측정한 후, 이미지 분석 (Image Analyzer)를 사용하여 정량적으로 측정하였다. 미세석출상의 경우 Nb(C,N) 석출상은 Carbon Extraction Replica 및 TEM (Transmission Electron Microscopy)을 통하여 분율 및 Size를

직경을 측정하였으며, V(C,N)의 경우 TEM의 회절분석을 통하여 석출상의 결정구조를 확인하고, APM (Atom Probe Tomography) 로 분포 및 분률, 크기를 측정하였다.

[238] 인장시험은 상온에서 평가하였으며, 충격인성은 -46°C에서 샤르피 V-노치 (Charpy-V-Notch) 충격시험을 3회 실시하여 평균값으로 측정하였다.

[239]

[240] [표1]

구 분	성분조성 (중량 %)														
	C	Si	Mn	Al	P*	S*	Nb	V	Ti	Cr	Mo	Cu	Ni	Ca*	N*
발명 강1	0.15	0.30	1.20	0.03 1	80	10	0.012	0.015	0.01 2	0.05	0.07	0.13	0.25	13	37
발명 강2	0.17	0.31	1.10	0.02 7	90	8	0.010	0.015	0.01 5	0.10	0.07	0.10	0.30	12	38
발명 강3	0.11	0.25	1.21	0.03 3	70	6	0.007	0.025	0.01 4	0.07	0.10	0.17	0.31	20	37
발명 강4	0.18	0.32	1.05	0.03 5	50	7	0.009	0.02	0.01 3	0.13	0.06	0.10	0.27	17	42
발명 강5	0.16	0.36	1.03	0.03 6	60	9	0.016	0.15	0.01 5	0.15	0.07	0.16	0.36	15	45
비교 강1	0.06	0.31	1.23	0.03 1	60	8	0.009	0.016	0.01 5	0.15	0.12	0.12	0.20	15	41
비교 강2	0.16	0.33	0.41	0.03 0	80	10	0.012	0.012	0.01 3	0.05	0.06	0.19	0.22	16	50
비교 강3	0.13	0.28	1.13	0.02 9	70	5	0.000 3	0.000 1	0.01 2	0.09	0.06	0.12	0.22	17	41
비교 강4	0.14	0.35	1.10	0.03 3	80	5	0.010	0.012	0.01 7	0.00 8	0.00 2	0.11	0.23	15	38
비교 강5	0.15	0.85	1.15	0.03 5	80	10	0.012	0.017	0.15	0.15	0.08	0.18	0.39	15	39
비교 강6	0.17	0.33	1.00	0.02 5	90	10	0.019	0.007	0.01 2	0.08	0.05	0.73	0.18	17	41
비교 강7	0.11	0.21	1.10	0.02 7	80	8	0.015	0.012	0.01 0	0.05	0.07	0.05	0.13	13	45
비교 강8	0.13	0.29	1.00	0.03 5	60	7	0.012	0.013	0.01 2	0.02	0.05	0.07	0.18	17	51
비교 강9	0.18	0.31	1.05	0.01 5	50	6	0.008	0.014	0.01 5	0.05	0.08	0.09	0.15	15	47
비교 강10	0.17	0.35	1.25	0.02 5	80	8	0.010	0.009	0.01 7	0.03	0.06	0.06	0.13	20	50
비교 강11	0.15	0.33	1.10	0.03 9	70	10	0.005	0.012	0.01 3	0.09	0.09	0.12	0.21	14	44

(상기 표1에서 P, S, Ca 및 N은 그 함량을 "ppm"으로 나타낸 것이다.)

[241]

[242] [표2]

구 분	슬라브 가열온 도 (°C)	사이징 압연			바 재가열 온도 (°C)	마무리 압연		노멀라이징		PWHT		
		압연 종료 온도 (°C)	압연 후 바두께 (mm)	압연 후 AGS (μ m)		압연종료 온도- 재결정온도 (°C)	압하비 (바 두께/강판 두께)	가열온 도 (°C)	유지시 간 (분)	가열 온도 (°C)	유지 시간 (분)	Cycle (회)
발명강1	1155	1123	65	141	1158	55	5.4	945	45	625	180	1
발명강2	1160	1121	74	138	1163	52	5.7	950	46	623	181	2
발명강3	1162	1118	53	159	1175	62	2.1	960	48	621	189	1
발명강4	1157	1117	83	133	1161	53	6.4	959	46	618	182	1
발명강5	1172	1123	91	128	1182	48	5.7	970	49	639	181	2
비교강1	1153	1122	103	120	1167	45	12.9	951	52	618	183	1
비교강2	1168	1122	68	149	1173	59	9.7	947	48	611	186	2
비교강3	1169	1119	88	133	1181	55	7.3	963	49	618	185	1
비교강4	1188	1113	95	118	1188	50	5.9	989	53	620	188	2
비교강5	1158	1125	113	101	1173	43	5.7	945	55	618	182	2
비교강6	1153	1127	83	121	1165	49	7.5	941	47	619	183	1
비교강7	1310	1122	89	128	1159	46	4.7	952	41	625	191	1
비교강8	1176	1123	159	164	1163	5	19.9	980	43	627	184	2
비교강9	1181	1129	117	101	1167	-21	9.8	974	51	626	186	1
비교강10	1155	1115	81	129	1178	43	6.2	831	55	621	179	1
비교강11	1161	1126	77	137	1189	49	5.1	959	58	662	186	3

[243] [표3]

구 분	미세조직 분율 (%)			석출물 (PWHT후)				인장강도		충격인성		표면 상태	HIC	
	페라이트	퍼알라이트	공랭 베이나이트	Nb(C,N)		V(C,N)		PWHT 전	PWHT 후	PWHT 전	PWHT 후		CLR (%)	CAR (%)
				분율 (wt%)	크기 (nm)	분율 (wt%)	크기 (nm)							
발명강1	40.9	0.1	59.0	0.017	28	0.015	11	605	549	412	359	양호	0.0	0.0
발명강2	40.8	1.2	58.2	0.023	17	0.016	10	608	576	402	380	양호	0.0	0.0
발명강3	46.5	2.5	51.8	0.010	21	0.019	11	600	571	398	401	양호	0.1	0.0
발명강4	36.7	1.3	62.6	0.015	16	0.017	10	617	585	389	392	양호	0.0	0.2
발명강5	31.9	1.1	67.3	0.028	21	0.013	9	619	591	406	388	양호	0.0	0.0
비교강1	98.4	1.6	0	0.013	15	0.014	10	373	362	451	455	양호	0.0	0.0
비교강2	59.3	22.6	18.1	0.010	14	0.011	8	487	463	105	107	양호	13.0	9.0
비교강3	48.9	1.1	50	-	-	-	-	547	486	401	351	양호	0.0	0.5
비교강4	35.8	13.5	50.7	0.011	19	0.013	9	514	481	203	215	양호	5.4	10.3
비교강5	41.2	1.1	57.7	0.010	14	0.017	7	645	616	15	18	양호	17.5	20.6
비교강6	40.5	0.5	59	0.016	23	0.017	8	604	539	410	388	Crack	0.0	0.1
비교강7	41.6	0.4	58	0.017	23	0.015	10	600	571	379	388	Crack	0.1	0.3
비교강8	66.2	30.1	3.7	0.015	23	0.018	9	619	601	132	150	양호	20.5	18.1
비교강9	65.0	29.8	5.2	0.013	20	0.019	11	622	608	200	175	양호	15.5	23.7
비교강10	70.8	26.5	2.7	0.016	22	0.011	7	597	583	231	252	양호	13.1	15.6
비교강11	40.8	1.0	58.2	0.035	52	0.020	14	590.7	492.2	308	65.7	양호	0.0	0.0

[244] 상기 표 1에 나타난 바와 같이 비교강 1의 경우, 본 발명에서 제시하는 탄소(C)의 함량 범위가 하한값인 0.10% 미만으로 제어된 것으로, 소입성 저하에 따라, 공랭 베이나이트가 생성되지 않고, Normalizing 후 기지상의 조직이 대부분 Ferrite로 구성이 되기때문에, PWHT 이후 뿐만 아니라 As-Normalized 상태에서도 약 370MPa의 낮은 인장강도 값을 가짐을 알 수 있다.

[245]

[246] 비교강 2의 경우, Mn의 함량이 본 발명의 Mn함량의 하한값인 1.0% 보다 낮은 값을 갖는 것으로서, 기지상이 Normalizing 후 통상적인 박물재 조직인 Ferrite 및 Band 형태인 Pearlite로 구성됨으로써, 인장강도가 본 발명에서 요구되는

하한값인 500MPa을 초과하지 못하며, 내수소유기균열 특성 역시, CLR 13%, CAR 9%수준으로 양호하지 않은 값을 가짐을 알 수 있다.

[247]

[248] 비교강 3의 경우, Nb 및 V의 함량이 본 발명의 Nb 및 V 함량의 하한값인 0.001 보다 낮은 값을 갖는 것으로, Ferrite 및 공랭 Bainite 형성에 따라 강도 및 인성, 내수소유기균열 특성 모두 양호한 값을 가짐을 알 수 있다. 하지만 Nb(C,N), V(C,N)의 탄질화물 분률이 낮아 PWHT 열처리 후 강도저하 폭이 커서, 본 발명에서 요구되는 하한값인 500MPa을 초과하지 못함을 알 수 있다.

[249]

[250] 비교강 4의 경우, Cr 및 Mo의 함량이 본 발명의 Cr 및 Mo함량의 하한값 보다 낮은 값을 갖는 것으로, Ferrite의 Mo 및 Cr 고용강화도가 감소하여, PWHT후 강도가 본 발명에서 요구되는 하한값인 500MPa을 초과하지 못함을 알 수 있다. 또한 소입성 저하에 따라 공랭 Bainite 분률이 발명강 대비 약 10% 감소하여, Band 형태의 Pearlite 조직 분률이 증대됨에 따라, 내 수소유기균열 특성 역시 감소함을 알 수 있다.

[251]

[252] 비교강 5의 경우, Si의 함량이 본 발명의 Si함량의 상한값인 0.5% 보다 높은 값을 갖는 것으로, 고 Si에 의해 Ferrite 상의 고용강화도가 매우 높고, 공랭과정에서 생성된 MA상으로 인하여 PWHT 전후 인장강도 값이 지나치게 높을 뿐 아니라, -46°C에서 평가한 충격인성 역시 취성파괴로 인하여 매우 낮음을 알 수 있다. 내수소유기균열 특성 또한 MA생성으로 인해 저하됨을 알 수 있다.

[253]

[254] 비교강 6의 경우, Cu의 함량이 본 발명의 Cu함량의 상한값인 0.5% 보다 높은 값을 갖는 것으로, 발명강과 비교하였을때, Cu에 의한 Ferrite 고용강화도가 증대되어 인장강도 값이 다소 증가하였으나, PWHT 전후 본 발명에서 요구되는 수준내에서 모두 만족함을 알 수 있으며, 충격인성 역시 큰 차이가 없이 우수하였으나, 표면에 스타크랙이 발생하여, 표면품질에 이상이 있음을 알 수 있다.

[255]

[256] 비교강 7의 경우, 슬라브의 가열온도가 본 발명의 슬라브 가열온도 상한값인 1300°C 이상으로 제어된 것으로서, 강도, 인성 및 내수소유기균열 특성 역시 모두 양호함에도 불구하고, 고온산화 스케일이 심하게 발생하여 표면 품질에 이상이 있음을 알 수 있다.

[257]

[258] 비교강 8의 경우, 사이징 압연시, 본 발명의 바 두께 상한값인 120mm 이상으로 제어된 것으로서, 사이징 압연량 부족으로 마무리 압연 공정에서의 압연 패스 수 증대되며 이로 인하여 압연종료온도가 낮아졌다. 압하비 역시 증대됨에 따라,

마무리 압연 후 Austenite 결정립도가 감소하였으며 그 결과로 Normalizing 과정에서 공랭 Bainite는 형성되지 않았음을 알 수 있다. 그 결과로 미세조직은 통상적인 Ferrite 및 Band 형태의 Pearlite로 구성이 되며, 내수소유기균열 특성이 저하됨을 알 수 있다.

[259]

[260] 비교강 9의 경우, 마무리 압연 온도가 본 발명에서 제시하는 하한 범위인 재결정온도 +20°C에 미달되는 경우로, 저온압연에 따라, 압연 종료후 Austenite 결정립 미세하게 되었으며 그 결과로 Normalizing 후 공랭 과정에서의 소입성이 떨어져서 통상적인 Ferrite 및 Band 형태의 Pearlite의 미세조직을 가지게 되었다. 그 결과로 인장강도 및 충격인성등은 우수하나, 본 발명에서의 가장 핵심적인 품질인 내 수소유기균열 특성이 크게 저하됨을 알 수 있다.

[261]

[262] 비교강 10의 경우, Normalizing 온도가 본 발명에서 제시하는 온도 하한 범위인 930°C이하로 관리된 경우로, 압연 종료후 Austenite 결정립은 충분히 커서 소입성은 확보 되었으나, 저온 가열로 인해, 압연상들이 역변태 되는 과정에서 다시 Austenite 결정립이 감소하였으며, 그 결과로 인장강도 및 충격인성 등은 양호하나, 공랭 Bainite양이 적고 Pearlite의 Band Index가 높아 내 수소유기균열 특성이 좋지 않음을 알 수 있다.

[263]

[264] 비교강 11의 경우, 본 발명에서 그 범위를 한정하지는 않았으나, PWHT의 가열온도 및 그 유지시간이 발명강과 비교하였을 때 매우 높은 경우로, 공랭 Bainite 함량 및 석출물 함량 등은 발명강과 대동소이한 수준이나, 고온에서 장시간 노출이 됨에 따라 석출상 특히 Nb(C,N) 탄질화물의 평균 직경 크기가 발명강 대비 두배 이상 증대되어, PWHT 과정에서 Bainite 재결정 및 전위 회복에 의한 강도 저하를 적절히 제어하지 못하게 되고, 그 결과로 PWHT 후 강도가 매우 저하됨을 알 수 있다.

[265]

[266] 이에 반하여, 본 발명의 성분 범위와 제조 범위를 모두 만족하는 발명강 1~5의 경우에는 미세조직 내 공랭 Bainite 비율이 40% 이상, Nb(C,N) 및 V(C,N)의 탄질화물들의 분율이 0.01%이상으로 PWHT 전 후 인장강도 하한값이 500MPa 이상이며, 표면상태가 양호하고, 내 수소유기균열 평가시 CLR 및 CAR 모두 5% 이하인 우수한 값을 나타냄을 알 수 있다.

[267]

[268] 도 1에는 발명강 3의 두께 중심부를 광학현미경으로 관찰한 사진이 나타나 있는데, 도 1에서도 알 수 바와 같이 중심부 미세조직이 Ferrite (폴리고넬 페라이트) 약 40%와 함께 공랭 Bainite 조직이 약 60%로 구성되어 있음을 알 수 있다.

[269]

- [270] 이상 실시 예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

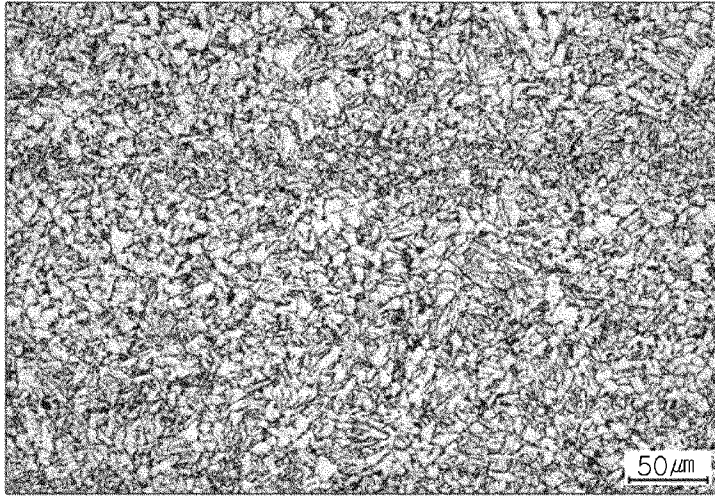
청구범위

- [청구항 1] 중량%로, 탄소(C): 0.10~0.25%; 실리콘(Si): 0.05~0.50%; 망간(Mn): 1.0~2.0%; 알루미늄(Al): 0.005~0.1%; 인(P): 0.010% 이하; 황(S): 0.0015% 이하; 질소(N): 30 ~ 70ppm; 티타늄(Ti): 0.001~0.03%; 구리(Cu): 0.02~0.50%; 니켈(Ni): 0.05~0.50%; 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%; 니오븀(Nb): 0.001~0.03%; 바나듐(V): 0.001~0.03%; 크롬(Cr): 0.01~0.20%과 몰리브덴(Mo): 0.05~0.15%중 1종 또는 2종; 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고; 미세조직이 40 부피%이상의 공냉 베이나이트 및 잔부 페라이트를 포함하고; 그리고 직경 5~30nm의 Nb(C,N) 탄질화물을 0.01중량% 이상 포함하는 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 직경 5~30nm의 Nb(C,N) 탄질화물의 함량이 0.01~0.02중량%인 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 강재는 0.0001~0.0020%의 B를 추가로 포함하는 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 강재의 미세조직 중 페라이트의 일부가 퍼얼라이트로 대체되어 있는 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 대체된 퍼얼라이트는 구상화된 세멘타이트를 3중량% 이하 함유하는 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재.
- [청구항 6] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 강재의 두께는 5mm 이상 25mm 이하인 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재.
- [청구항 7] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 강재를 2차 열처리 시 직경 5~30nm의 V(C,N) 탄질화물이 0.01중량% 이상 형성되는 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 직경 5~30nm의 V(C,N) 탄질화물의 함량이 0.01~0.02중량%인 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재.
- [청구항 9] 중량%로, 탄소(C): 0.10~0.25%; 실리콘(Si): 0.05~0.50%; 망간(Mn): 1.0~2.0%; 알루미늄(Al): 0.005~0.1%; 인(P): 0.010% 이하; 황(S): 0.0015% 이하; 질소(N): 30 ~ 70ppm; 티타늄(Ti): 0.001~0.03%; 구리(Cu): 0.02~0.50%; 니켈(Ni): 0.05~0.50%; 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%; 니오븀(Nb): 0.001~0.03%; 바나듐(V): 0.001~0.03%; 크롬(Cr): 0.01~0.20%과 몰리브덴(Mo): 0.05~0.15%중 1종 또는 2종; 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 슬라브를 1150°C~1300°C에서 재가열하는 단계; 상기

제가열된 슬라브를 1100°C~1130°C 온도범위에서 사이징 압연하여 두께가 40~120mm인 바를 얻는 단계; 상기 사이징 압연 후 상온까지 공냉하는 단계; 상기 공냉 후 상기 바를 다시 1150°C~1200°C에서 가열하는 단계; 상기 가열된 바를 1000°C~1050°C 온도범위에서 두께가 5~25mm인 열연강판으로 마무리 열간압연 하는 단계; 상기 마무리 열간압연 후 상온까지 공냉하는 단계; 상기 공냉 후 열연강판을 930°C~1000°C 온도범위로 40~60분간 가열한 다음, 상온까지 공냉하는 노멀라이징 열처리 단계를 포함하는 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재의 제조방법.

- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 사이징 압연 후 오스테나이트 결정립 크기는 100 μ m 이상인 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재의 제조방법.
- [청구항 11] 제9항에 있어서, 상기 마무리 압연 종료온도는 재결정온도 + 20°C 이상인 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재의 제조방법.
- [청구항 12] 제9항에 있어서, 상기 마무리 압연 시 압연 압하비는 슬라브 두께(mm)/마무리 압연 후 강판 두께(mm)의 비가 20이하가 되도록 설정되는 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재의 제조방법.
- [청구항 13] 제9항에 있어서, 상기 노멀라이징 열처리 과정에서 강판은 중심부 기준 0.1°C~5°C/s로 공냉되는 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재의 제조방법.
- [청구항 14] 제9항에 있어서, 상기 슬라브를 제조하는 제강공정에서 용강 내 용존 수소가 1.3ppm 이상인 경우, 노멀라이징 열처리 전 마무리 압연 후 200°C 이상의 온도에서 상온으로 냉각될 때까지 다단계로 냉각하는 단계를 추가로 포함하는 수소유기 균열 (HIC) 저항성이 우수한 압력용기용 강재의 제조방법.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/014903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 38/58(2006.01)i, C22C 38/50(2006.01)i, C22C 38/48(2006.01)i, C22C 38/46(2006.01)i, C22C 38/44(2006.01)i, C22C 38/42(2006.01)i, C22C 38/54(2006.01)i, C21D 8/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 38/58; C21D 8/02; B22D 11/00; C22C 38/00; C21D 8/00; C22C 38/04; C22C 38/50; C22C 38/48; C22C 38/46; C22C 38/44; C22C 38/42; C22C 38/54

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: hydrogen induced cracking, HIC, hot rolling, normalizing, air cooling and sizing rolling

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0076569 A (POSCO) 08 July 2013 See paragraphs [0021], [0040], [0070]-[0083] and claims 1-3, 5-6, 8.	1-14
Y	KR 10-2012-0110324 A (HYUNDAI STEEL COMPANY) 10 October 2012 See paragraphs [0061]-[0068] and figure 1.	1-14
Y	JP 2003-013175 A (SUMITOMO METAL IND. LTD.) 15 January 2003 See claims 3-5.	3
Y	KR 10-0723166 B1 (POSCO) 30 May 2007 See paragraphs [0169]-[0173].	14
A	KR 10-2011-0060449 A (POSCO) 08 June 2011 See claims 1, 6-7.	1-14



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 MARCH 2017 (10.03.2017)

Date of mailing of the international search report

13 MARCH 2017 (13.03.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/014903

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0076569 A	08/07/2013	KR 10-1359109 B1	06/02/2014
KR 10-2012-0110324 A	10/10/2012	NONE	
JP 2003-013175 A	15/01/2003	JP 03846233 B2	15/11/2006
KR 10-0723166 B1	30/05/2007	NONE	
KR 10-2011-0060449 A	08/06/2011	KR 10-1271954 B1	07/06/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C22C 38/58(2006.01)i, C22C 38/50(2006.01)i, C22C 38/48(2006.01)i, C22C 38/46(2006.01)i, C22C 38/44(2006.01)i, C22C 38/42(2006.01)i, C22C 38/54(2006.01)i, C21D 8/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C22C 38/58; C21D 8/02; B22D 11/00; C22C 38/00; C21D 8/00; C22C 38/04; C22C 38/50; C22C 38/48; C22C 38/46; C22C 38/44; C22C 38/42; C22C 38/54

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: 수소유기균열, HIC, 열간압연, 노말라이징, 공냉 및 사이징 압연

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0076569 A (주식회사 포스코) 2013.07.08 단락 [0021], [0040], [0070]-[0083] 및 청구항 1-3, 5-6, 8 참조.	1-14
Y	KR 10-2012-0110324 A (현대제철 주식회사) 2012.10.10 단락 [0061]-[0068] 및 도면 1 참조.	1-14
Y	JP 2003-013175 A (SUMITOMO METAL IND. LTD.) 2003.01.15 청구항 3-5 참조.	3
Y	KR 10-0723166 B1 (주식회사 포스코) 2007.05.30 단락 [0169]-[0173] 참조.	14
A	KR 10-2011-0060449 A (주식회사 포스코) 2011.06.08 청구항 1, 6-7 참조.	1-14

☐ 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 신규성 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

2017년 03월 10일 (10.03.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 03월 13일 (13.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

배근태

전화번호 +82-42-481-3547



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0076569 A	2013/07/08	KR 10-1359109 B1	2014/02/06
KR 10-2012-0110324 A	2012/10/10	없음	
JP 2003-013175 A	2003/01/15	JP 03846233 B2	2006/11/15
KR 10-0723166 B1	2007/05/30	없음	
KR 10-2011-0060449 A	2011/06/08	KR 10-1271954 B1	2013/06/07