



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0077417
(43) 공개일자 2016년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/26 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)
C22C 38/28 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0186713
(22) 출원일자 2014년12월23일
심사청구일자 2014년12월23일

(71) 출원인
주식회사 포스코
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)
(72) 발명자
김완근
전남 광양시 폭포사랑길 20-26 (금호동, 광양제철소)
김덕규
전남 광양시 폭포사랑길 20-26 (금호동, 광양제철소)
주민성
전남 광양시 폭포사랑길 20-26 (금호동, 광양제철소)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 6 항

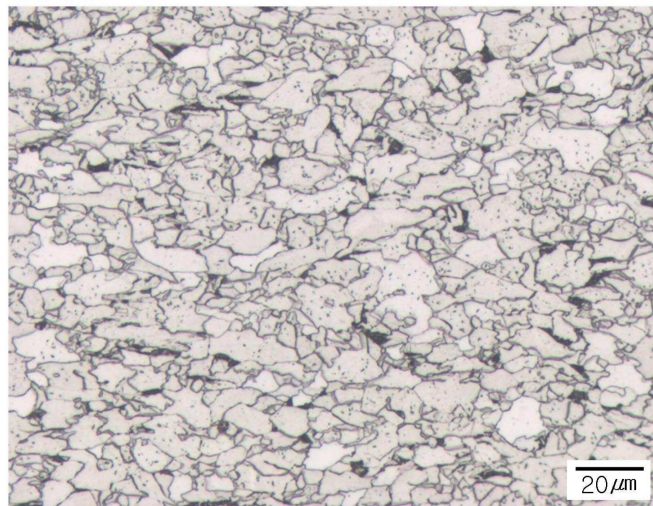
(54) 발명의 명칭 **내황화물 응력균열성이 우수한 열연강판 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명의 일 측면에서, 일 실시형태는, 중량%로, C: 0.02~0.05%, Si: 0.05~0.3 %, Mn: 0.1~0.9%, P: 0.01% 이하(0% 제외), S: 0.001% 이하(0% 제외), Al: 0.02~0.05%, Nb: 0.08~0.11%, Ti: 0.005~0.02%, N: 0.002~0.008%, Cr: 0.2~0.5%, Ca: 0.0015~0.003%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고, 하기 조건식을 만족하는 내황화물응력균열성이 우수한 열연강판을 제공한다.

$$100 < (1000C + 100Mn) \times 5Nb \cdot Cr / 16Ti < 150$$

대표도 - 도2



명세서

청구범위

청구항 1

중량%로, C: 0.02~0.05%, Si: 0.05~0.3 %, Mn: 0.1~0.9%, P: 0.01% 이하(0% 제외), S: 0.001% 이하(0% 제외), Al: 0.02~0.05%, Nb: 0.08~0.11%, Ti: 0.005~0.02%, N: 0.002~0.008%, Cr: 0.2~0.5%, Ca: 0.0015~0.003%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고, 하기 조건식을 만족하는, 내황화물응력균열성이 우수한 열연강판.

$$100 < (1000C + 100Mn) \times 5Nb \cdot Cr / 16Ti < 150$$

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열연강판의 미세조직은 페라이트 기지조직에 펄라이트를 5 면적% 이하로 포함하며, 상기 열연강판은 400~550MPa의 항복강도를 갖는 내황화물응력균열성이 우수한 열연강판.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열연강판의 조성은 $1.5 \leq Ca/S \leq 4$ 를 만족하는 내황화물응력균열성이 우수한 열연강판.

청구항 4

제1항에 있어서,

NACE TM0177에 따라 H₂S 포화용액에 침지한 후에 측정된 미파단 임계하중이 항복강도의 90% 이상인 내황화물응력균열성이 우수한 열연강판.

청구항 5

중량%로, C: 0.02~0.05%, Si: 0.05~0.3 %, Mn: 0.1~0.9%, P: 0.01% 이하(0% 제외), S: 0.001% 이하(0% 제외), Al: 0.02~0.05%, Nb: 0.08~0.11%, Ti: 0.005~0.02%, N: 0.002~0.008%, Cr: 0.2~0.5%, Ca: 0.0015~0.003%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 조성을 갖는 용강을 정련하는 단계;

정련된 상기 용강을 연속주조하여 슬라브로 제조하는 단계;

상기 슬라브를 1250~1350℃에서 재가열하는 단계;

재가열된 상기 슬라브를 Ar3온도~950℃에서 마무리 열간압연하여 열연강판을 얻는 단계; 및

상기 열연강판을 450~600℃으로 냉각하여 권취하는 단계를 포함하며,

하기 조건식을 만족하는 내황화물응력균열성이 우수한 열연강판의 제조방법.

$$100 < (1000C + 100Mn) \times 5Nb \cdot Cr / 16Ti < 150$$

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 냉각 과정은 10~30℃/sec 이상의 속도로 수행되는 내황화물응력균열성이 우수한 열연강판의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열연강판에 관한 것으로서, 특히, 내황화물응력균열성이 우수하며 조관 후 잔류응력을 저감시킬 수 있는 스파이럴 파이프용 열연강판 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 수요 증가에 따라 H₂S 가스 함유량이 높은 원유 혹은 천연가스가 개발됨에 따라 황화수소(H₂S) 가스에 의한 강재의 파손 저항성이 우수한 강재가 요구되고 있다. 강재의 H₂S에 의한 파손은 수소유기균열(HIC, Hydrogen induced crack)과 황화물응력균열(SSC, Sulfide stress cracking)이라는 수소취화현상에 기인하는 것으로 알려져 있다.

[0003] 통상적으로, 강재의 파이프 조관 후에 그런 균열에 대한 민감도는 증가하는 것으로 알려져 있으며, 특히 스파이럴 파이프 조관후 높은 잔류응력에 기인해 SOHIC(stress oriented hydrogen induced cracking)에 의한 균열 현상이 다발하는 것으로 알려져 있다.

[0004] 종래에는, 상기 스파이럴 파이프 조관 후 잔류응력을 효과적으로 감소시키는 방안으로서, 열연 강재의 파이프 조관시 압연 하중의 증대 등을 통한 성형조건을 최적화하는 방법이 알려져 있으나, 이는 압연강판 레벨에서 잔류응력을 제어하는 기술이 아니며, 파이프를 조관하는 강판사마다 다른 성형조건이 상이하므로, 효과적인 해결 방안이 될 수 없다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 기술적 과제 중 하나는 H₂S와 같은 부식 환경에서 적용될 수 있는 내황화물응력균열성이 우수하면서 조업 중 잔류응력에 의한 문제를 저감시킬 수 있는 열연강판 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 측면에서, 일 실시형태는, 중량%로, C: 0.02~0.05%, Si: 0.05~0.3 %, Mn: 0.1~0.9%, P: 0.01% 이하(0% 제외), S: 0.001% 이하(0% 제외), Al: 0.02~0.05%, Nb: 0.08~0.11%, Ti: 0.005~0.02%, N: 0.002~0.008%, Cr: 0.2~0.5%, Ca: 0.0015~0.003%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고, 하기 조건식을 만족하는 내황화물응력균열성이 우수한 열연강판을 제공한다.

[0007] $100 < (1000C + 100Mn) \times 5Nb \cdot Cr / 16Ti < 150$

[0008] 본 발명의 다른 측면에서, 중량%로, C: 0.02~0.05%, Si: 0.05~0.3 %, Mn: 0.1~0.9%, P: 0.01% 이하(0은 제외), S: 0.001% 이하(0은 제외), Al: 0.02~0.05%, Nb: 0.08~0.11%, Ti: 0.005~0.02%, N: 0.002~0.008%, Cr: 0.2~0.5%, Ca: 0.0015~0.003%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 조성을 갖는 용강을 정련하는 단계와, 정련된 상기 용강을 연속주조하여 슬라브로 제조하는 단계와, 상기 슬라브를 1250~1350℃에서 재가열하는 단계와, 재가열된 상기 슬라브를 Ar3온도~950℃에서 마무리 열간압연하여 열연강판을 얻는 단계와, 상기 열연강판을 450~600℃으로 냉각하여 권취하는 단계를 포함하며, 하기 조건식을 만족하는 내황화물응력균열성이 우수한 열연강판의 제조방법을 제공한다.

[0009] $100 < (1000C + 100Mn) \times 5Nb \cdot Cr / 16Ti < 150$

[0010] 상기 열연강판의 미세조직은 페라이트 기지조직에 펄라이트를 5 면적% 이하로 포함하며, 상기 열연강판은 400~

550MPa의 항복강도를 가질 수 있다.

[0011] 상기 열연강판의 경우에, NACE TM0177에 따라 H₂S 포화용액에 침지한 후에 측정된 미과단 임계하중이 항복강도의 90% 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 황화물응력균열에 대한 우수한 내식성을 가지고, 높은 응력이 주어지거나 부식이 잘 일어나는 환경에서도 사용할 수 있는 열연강판을 제공할 수 있다. 특히, 상기 열연강판은 조관 후에 잔류응력이 큰 문제가 되는 스파이럴 파이프에 유익하게 사용될 수 있다.

[0013] 본 발명의 다양하면서도 유익한 장점과 효과는 상술한 내용에 한정되지 않으며, 본 발명의 구체적인 실시예를 설명하는 과정에서 보다 쉽게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도1은 본 발명에 따른 열연강판 제조방법의 일 예를 설명하기 위한 흐름도이다.

도2는 본 발명의 실시예에 따른 발명강1의 미세조직을 촬영한 광학 현미경 사진이다.

도3은 본 발명의 실시예에 따른 발명강1과 비교강1의 스파이럴 파이프 조관후 잔류응력의 측정결과를 나타내는 그래프이다.

도4는 본 발명의 실시예에 따른 발명강1과 비교강3의 황화물응력균열 시험 후 시편을 촬영한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명의 다양한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.

[0016] 아래에서 설명될 실시형태는 변형되거나 다른 실시형태와 서로 조합되어 실시될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 설명하는 특정 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 실시예들은 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 한편, 본 명세서에서 사용되는 "일 실시형태(an embodiment)"라는 표현은 서로 동일한 실시형태를 의미하지 않으며, 각각 서로 다른 고유한 특징을 강조하여 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0017] 본 발명의 일 실시형태는, 중량%, C: 0.02~0.05%, Si: 0.05~0.3 %, Mn: 0.1~0.9%, P: 0.01% 이하(0% 제외), S: 0.001% 이하(0% 제외), Al: 0.02~0.05%, Nb: 0.08~0.11%, Ti: 0.005~0.02%, N: 0.002~0.008%, Cr: 0.2~0.5%, Ca: 0.0015~0.003%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고, 하기 조건식을 만족하는 내 황화물응력균열성이 우수한 열연강판을 제공한다.

[0018] $100 < (1000C + 100Mn) \times 5Nb \cdot Cr / 16Ti < 150$

[0019] 이하, 상기 성분조성의 한정 이유에 대해 설명한다.

[0020] C: 0.02~0.05중량%

[0021] 상기 C는 강을 강화시키는데 가장 경제적이며 효과적인 합금성분이다. 다만, 상기 C가 0.02 중량%이하로 첨가되는 경우에는 Nb, V 또는 Ti와 결합하여 강을 강화시키는 효과가 매우 적고, 0.05 중량%를 초과하는 경우에는 내 황화물응력균열성을 저하시키는 중심편석이 증대되는 문제가 있다. 따라서, 상기 C는 0.02~0.05 중량% 범위를 갖는 것이 바람직하다.

[0022] Si: 0.05~0.3중량%

[0023] 상기 Si는 탈산 및 고용강화에 유효한 성분으로, 상기 효과를 위해서는 0.05 중량% 이상 첨가되는 것이 바람직하다. 다만, 0.3 중량%를 초과하는 경우에는 용접성 및 취성을 저하시키므로, 상기 Si는 0.05~0.3 중량%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

- [0024] **Mn: 0.1~0.9중량%**
- [0025] 상기 Mn은 강도 및 인성 확보를 위하여 필수적인 성분이나, 0.1중량% 미만으로 첨가되는 경우에는 강도와 인성을 확보하기 어렵고, 0.9중량%를 초과하는 경우에는 연주 시 중심편석을 조장하여 충격인성 및 내황화물응력균열 저항성을 저하시킬 수 있다. 따라서, 상기 Mn은 0.1~0.9중량%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0026] **P: 0.01중량%이하(0% 제외)**
- [0027] 상기 P의 함량이 0.01중량%를 초과하는 경우에는 연주시 Mn과 함께 중심편석을 조장하여 충격인성 및 내황화물응력균열 저항성을 저하시킬 뿐만 아니라 용접성도 저하시키므로, 상기 P의 함량을 0.01 중량%이하로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0028] **S: 0.001중량%이하(0% 제외)**
- [0029] 상기 S는 강중에서 Mn과 반응하여 MnS를 형성함으로써 취성을 크게 저하시키는 성분으로서, 0.001 중량%를 초과하는 경우 내황화물응력균열 저항성을 크게 감소시킨다. 따라서, 상기 S의 함량을 0.001중량%이하로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0030] **Al: 0.02~0.05중량%**
- [0031] 상기 Al은 Si와 함께 탈산작용을 하는 성분으로서, 0.02 중량% 미만으로 첨가되는 경우에는 탈산효과를 얻기 어렵고, 0.05 중량%를 초과하는 경우에는 알루미늄나 집합체를 증가시켜 내황화물응력균열 저항성을 저하시키므로, 상기 Al의 함량을 0.02~0.05중량%의 범위가 되도록 제어하는 것이 바람직하다.
- [0032] **Nb: 0.08~0.11중량%**
- [0033] 상기 Nb은 소량 첨가에 의해 석출강화 효과를 나타내는 성분으로서, 상기 효과를 위해서는 0.08 중량% 이상으로 포함시킬 필요가 있으며, 본 발명의 탄소범위에서는 각각 0.11 중량% 초과시 다량의 석출물에 의한 충격인성 및 용접성 저하로 그 함량을 각각 0.11 중량% 이하로 제어하는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 Nb 함량은 각각 0.08~0.11 중량%로 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0034] **Ti: 0.005~0.02중량%**
- [0035] 상기 Ti는 강중에서 TiN으로 석출되어 재가열시 오스테나이트의 결정립 성장을 억제함으로써 고강도 및 우수한 충격인성을 얻을 수 있게 하며 또한 TiC 등으로 석출되어 강을 강화하는 역할을 한다. 그러나, 본 발명의 탄소 범위에서 상기 효과를 얻기 위해서는 상기 Ti의 함량이 0.005 중량% 이상일 필요가 있다. 한편, Ti의 함량이 0.02 중량%를 초과하는 경우에는 상기 효과가 포화상태에 이르게 되므로, 상기 Ti의 함량을 0.005~0.02중량%로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0036] **N: 0.002~0.008중량%**
- [0037] 상기 N은 강중에서 Ti와 TiN으로 석출되어 오스테나이트의 결정립성장을 억제한다. 다만, 상기 N은 0.002중량% 미만으로 첨가될 경우 상기 효과가 적고, 0.008 중량%를 초과할 경우에는 조대한 TiN이 석출되어 수소유기균열 및 황화물응력균열의 개시점 역할을 하기 때문에 그 함량을 0.002~0.008 중량% 범위로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0038] **Cr: 0.2~0.5중량%**

- [0039] 상기 Cr은 강도증가 및 내식성 확보를 위해 첨가된다. 다만, 상기 Cr은 0.2중량% 미만으로 첨가될 경우 상기 효과가 적고, 0.5중량%를 초과할 경우에는 국부부식 발생 위험이 증대되므로, 그 함량을 0.2~0.5중량% 범위로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0040] **Ca: 0.0015~0.003중량%**
- [0041] 상기 Ca는 유화물계 개재물의 형상을 구상화시킴으로써 수소에 의한 균열의 발생 기점을 억제하는 역할을 하는 성분으로, 그 함량이 0.0015 중량% 미만일 경우에는 상기 효과를 얻기가 어렵고, 0.003 중량%를 초과할 경우에는 비금속 개재물 양이 오히려 증가하여 황화물응력균열 저항성을 저하시킬 수 있다. 따라서, 상기 Ca는 그 함량이 0.0015~0.003중량% 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0042] 본 발명의 일 실시형태에 따른 열연강관은 상기한 조성 이외에 나머지는 Fe 및 기타 불가피한 불순물로 조성된다.
- [0043] 본 발명의 일 실시형태에 따른 열연강관의 성분계는, $100 < (1000C + 100Mn) \times 5Nb \cdot Cr / 16Ti < 150$ 의 조건식을 만족한다. 여기에서, 상기 C과 Mn, Nb, Cr, Ti는 각 성분의 중량% 값을 의미한다. 상기 식은 여러 차례 실험을 통해 얻어진 경험식으로 이해될 수 있다.
- [0044] 상기 조건식 값이 100 미만일 경우에는 고용강화효과 및 석출강화효과가 충분치 않아 강도를 확보하기 어렵고, 균일한 석출물 및 조직 분포를 보이지 못하므로, 스파이럴 파이프 조관 후 잔류응력이 커지는 단점이 있다. 반면에, 150을 초과하는 경우에는 MA 등의 저온변태 이차상의 양이 늘어남으로 충분한 강도는 확보가능하나 스파이럴 파이프 조관 후 잔류응력을 커지고 내황화물응력균열 저항성을 저하시킬 수 있다.
- [0045] 바람직하게, 상기 열연강관의 미세조직은 페라이트 기지조직에 펄라이트를 5 면적% 이하로 포함할 수 있다. 이러한 미세조직은 상술된 성분계 조건에서 더욱 용이하게 구현될 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 Ca와 S의 함량의 비는 $1.5 \leq Ca/S \leq 4$ 의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 여기에서, 상기 Ca와 S는 성분의 중량% 값을 의미한다. 상기 조건 역시 여러 실험을 통한 경험식이며, 상기 함량비가 1.5 미만일 경우에는 MnS 형성이 용이하여 황화물 응력균열 저항성이 저하되며, 4를 초과하는 경우에는 Ca계 비금속개재물량이 증가하여 황화물 응력균열 저항성 및 인성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시형태에 따른 열연강관의 주 조직은 페라이트 기지조직에 펄라이트를 5 면적% 이하로 포함할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시형태에 따른 열연강관은 400~550MPa의 항복강도를 가질 수 있다. 내황화물 잔류응력 저항성 측면에서, 상기 열연강관은 NACE TM0177에 따라 H₂S 포화용액에 침지한 후에 측정된 미파단 임계하중이 항복강도의 90% 이상일 수 있다. 또한, 스파이럴 파이프 조관 후에 절단에 의해 벌어진 정도를 이용하여 계산된 잔류응력값이 50 MPa 이하로 만족될 수 있다.
- [0049] 따라서, 본 발명의 상술된 실시형태에 따른 열연강관은 H₂S와 같은 부식 환경에서 내황화물응력균열성이 우수하면서 조관 후 잔류응력 문제를 방지할 수 있는 스파이럴 파이프로 유용하게 사용될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 다른 측면으로서, 상술된 열연강관을 제조하기 위한 방법을 제공할 수 있다. 이하, 본 발명에 따른 열연강관의 제조방법의 일 예를 구체적으로 설명한다.
- [0051] 도1을 참조하면, 본 예에 따른 열연강관의 제조방법은 상술된 열연 강관의 성분계를 만족하는 용강을 정련하는 단계(S11)로 시작할 수 있다.
- [0052] 앞서 설명한 바와 같이, 상기 용강의 성분계는, 중량%로, C: 0.02~0.05%, Si: 0.05~0.3 %, Mn: 0.1~0.9%,

P: 0.01% 이하(0% 제외), S: 0.001% 이하(0% 제외), Al: 0.02~0.05%, Nb: 0.08~0.11%, Ti: 0.005~0.02%, N: 0.002~0.008, Cr: 0.2~0.5%, Ca: 0.0015~0.003%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함할 수 있다. 또한, 조건식 $100 < (1000C + 100Mn) \times 5Nb \cdot Cr/16Ti < 150$ 을 만족한다.

- [0053] 내황화물응력균열저항성을 더욱 향상시키기 위해서, 상기 열연강판의 조성은 $1.5 \leq Ca/S \leq 4$ 를 만족하도록 구성될 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 비금속 개재물의 제어는 통상적인 2차 정련과정에서의 공정조건의 제어를 통해서 얻어질 수 있으며, 예를 들면 상기 2차 정련 공정은 LF에서 Ar 버블링 및 VTD 또는 RH 등과 같은 탈가스 공정에서 Ar 버블링에 의해 개재물을 제어할 수 있다. 물론, 본 발명의 제조방법이 상기 공정조건에 반드시 한정되는 것이 아니며, 다양한 방법에 의해 비금속 개재물을 제어할 수 있다.
- [0055] 이어, 정련된 상기 용강을 연속주조하여 슬라브로 제조하고(S12), 상기 슬라브를 재가열할 수 있다(S14).
- [0056] 본 공정에 적용되는 재가열 온도는 Nb계 석출물의 고용온도에 의해 결정되며, 본 발명에서 제시된 성분범위에서는 1250℃ 이상에서 Nb 전체 고용이 가능하며, 1350℃를 초과하여 가열하는 경우에는 강판의 결정립도가 매우 커져 인성이 저하되므로 상기 재가열 온도범위는 1250~1350℃의 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0057] 다음으로, 열연강판을 얻기 위해서, 재가열된 상기 슬라브를 Ar3 온도 ~ 950℃에서 마무리 열간압연할 수 있다(S15).
- [0058] 미세결정온도 이하에서의 압하량은 열연강판 미세조직의 결정입도 및 균일성에 매우 큰 영향을 끼칠 수 있다. 상기 결정입도 및 균일성은 수소유기균열 저항성 및 저온인성, 항복비와 상호관련성이 크다. 따라서, 결정립도와 균일성의 제어를 위하여 압연시 압하율이 70% 이상이 되도록 하는 것이 바람직하다. 압하율이 70% 미만인 경우에는 결정입도의 균질성이 저하되어 저온인성이 저하될 수 있으므로 상기 압하율은 70% 이상에서 해당 두께의 최대 압하율의 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0059] 한편, 본 마무리 열간압연은 Ar3~950℃의 온도범위에서 수행될 수 있다. 950℃ 이상에서 압연할 경우 불균일하고 조대한 결정립 성장이 발생할 수 있는 가능성이 커져 인성을 저하시킬 수 있으며, Ar3 미만의 온도범위에서 마무리 열간압연이 행하여질 경우에는 취성 파괴에 열위한 집합조직이 생성되어 수소유기균열 저항성이 매우 낮아질 수 있다.
- [0060] 이어, 상기 열연강판을 Ar3 온도 이상에서 냉각이 개시되어 450~600℃로 냉각될 수 있다(S17).
- [0061] 앞선 열간압연공정을 통해 얻어진 열연강판의 냉각은 Ar3 온도 이상에서 개시하는 것이 바람직하다. 만일, 상기 냉각이 Ar3 미만의 온도에서 개시되는 경우에는 냉각 전에 조대한 페라이트가 형성되어 인성을 저하시킬 수 있으며, 내수소유기균열 저항성을 떨어뜨리는 취성파괴 집합조직을 발달시킬 수 있다. 따라서, Ar3 온도 이상에서 냉각을 개시하는 것이 바람직하다.
- [0062] 한편, 상기 냉각공정은 10~30 ℃/sec의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 상기 냉각속도가 10℃/sec 미만일 경우에는 황화물 응력균열 저항성을 떨어뜨리는 조대한 펄라이트 조직이 용이하게 형성될 수 있으며 30℃/sec를 초과하는 경우에는 MA같은 경한 이차상의 생성이 촉진되어 황화물응력균열 저항성을 떨어뜨릴 수 있다.
- [0063] 이와 같이, 본 냉각공정은 450~600℃에서 종료될 수 있으며, 다음으로, 이러한 온도 범위에서 냉각된 열연강판을 권취할 수 있다(S19).
- [0064] 상기 권취온도 범위가 600℃를 초과하는 경우에는 변태가 불안정하여 조대한 펄라이트 조직이 형성될 수 있으며, 이로 인해 수소유기균열저항성이 저하될 수 있다. 450℃ 미만인 경우에는 강판의 강성이 커 정상권취가 매우 어렵다. 따라서, 상기 권취는 450~600℃의 온도범위에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0065] 이렇게 얻어진 열연강판은 페라이트 기지조직에 펄라이트를 5 면적% 이하로 포함하는 주조직을 가질 수 있다.

또한, 상기 열연강판은 400~550 MPa의 항복강도를 가질 수 있다.

[0066] NACE TM0177에 따라 H₂S 포화용액에 침지한 후에 측정된 미파단 임계하중이 항복강도의 90% 이상일 수 있으며, 이러한 특성에 기초하여 H₂S와 같은 부식 환경에서 적용될 수 있는 내황화물응력균열성이 우수하면서 조관 후 잔류응력에 의한 문제가 저감된 스프াই럴 파이프에 유익하게 사용될 수 있다.

[0067] 이하, 본 발명의 구체적인 실시예를 통해 본 발명의 작용과 효과를 보다 상세하게 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 예시일 뿐, 본 발명의 권리범위를 한정하지 않는다.

[0068] (실시예)

[0069] 하기 표 1과 같은 조성을 갖는 용강(발명강 1 내지 3, 비교강 1 내지 4)을 정련하여 비금속 개재물을 제어하고, 이어, 하기 표 2와 같은 공정조건을 통해 두께가 15mm인 후막 열연강판(발명예 1 내지 3, 비교예 1 내지 6)을 제조하였다.

표 1

[0070]

구분	화학조성(중량%)												
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ti	Nb	N	Ca	Ca/S	조건식값
발명강1	0.040	0.22	0.53	0.007	0.0009	0.03	0.44	0.01	0.09	0.0048	0.002	2.22	115
발명강2	0.047	0.21	0.28	0.007	0.0009	0.029	0.45	0.01	0.11	0.0043	0.002	2.22	116
발명강3	0.030	0.23	0.9	0.008	0.0008	0.03	0.39	0.01	0.081	0.0046	0.002	2.5	118
비교강1	0.035	0.18	1.31	0.007	0.0008	0.027	0.3	0.01	0.05	0.0042	0.002	2.5	78
비교강2	0.041	0.2	0.3	0.006	0.0009	0.029	0.43	0.01	0.081	0.0043	0.002	2.22	77
비교강3	0.05	0.24	1.0	0.008	0.0009	0.026	0.47	0.01	0.11	0.0049	0.003	3.33	242
비교강4	0.045	0.21	0.8	0.007	0.0007	0.025	0.39	0.01	0.081	0.0043	0.034	4.86	123

[0071] 상기 표1을 참조하면, 발명강 1 내지 3은 본 발명에서 제시한 조성 조건을 만족하는데 반하여, 비교강 1 내지 4는 상기 조성 조건을 만족하지 않는다. 예를 들어, 비교강 1 및 3의 경우에는 Mn 함량이 0.9 wt%를 초과하며, 비교강 4의 경우에는 Ca 함량이 만족하지 않는다. 또한, 비교강 3의 경우에는 각 성분의 함량은 본 발명의 조성 조건을 만족하지만, 조건식 값(242)이 150을 초과하여 본 발명에 따른 조건식 값을 만족하지 않았다.

표 2

[0072]

구분	강종 No.	재가열온도(℃)	마무리열간압연온도(℃)	권취온도(℃)
발명예1	발명강1	1293	872	554
발명예2	발명강2	1305	877	496
발명예3	발명강3	1281	881	524
비교예1	비교강1	1278	856	521
비교예2	비교강2	1286	889	572
비교예3	비교강3	1290	890	489
비교예4	비교강4	1281	887	565
비교예5	발명강2	1288	926	624
비교예6	발명강3	1221	856	503

[0073] 이와 같이 제조된 열연강판(발명예 1 내지 3, 비교예 1 내지 6)에 대하여 펄라이트 면적분율, 항복강도 및 황화

물응력균열 미파단임계하중을 측정하였다.

[0074] 구체적으로, 펄라이트 분율은 광학현미경을 사용하여 배율 500배에서 화상해석(Image analysis)을 통해 측정하였으며, 항복강도는 상온인장시험을 통해 측정하였다. 또한, 황화물응력균열 미파단임계하중은, 36” 지름을 갖는 스파이럴 파이프 조관한 후에 절단에 의해 벌어진 정도를 측정하여 잔류응력(S)을 하기식을 이용하여 계산하였다(즉, SAMSS규격에 의한 잔류응력측정방법).

[0075] $S = (E \times t \times C) / 12.566 \times R^2$

[0076] E: 200,000Mpa(탄성계수), t: 두께,

[0077] R: 강관반지름, C: 파이프 절단후 벌어진 간극

[0078] 또한, 황화물응력균열 저항성(surface stress cracking resistance)을 평가하였다. 황화물응력균열(SSC) 저항성은 NACE TM0177에 따라 평가하였다. 즉, 각 열연강관 시편을 1기압 H₂S 가스로 포화된 5%NaCl + 0.5%CH₃COOH 용액에 시편을 720시간 동안 침지하면서, 항복강도의 90% 하중을 인가하고, 그 파단여부를 평가하였다.

[0079] 이와 같은 방법으로 측정된 결과를 각각 하기 표3에 나타내었다. 여기서, 황화물응력균열 저항성 평가결과는 파단여부로 나타냈으며, 황화물응력균열 미파단임계하중은 상기 식에서 계산된 잔류응력 값으로서 나타내었다.

표 3

[0080]

구분	항복강도 (MPa)	펄라이트 분율(%)	항복강도 90%하중에서 SSC파단 여부	스파이럴 파이프 조관후 잔류응력(Mpa)
발명예1	498	2.1	미파단	44
발명예2	524	2.6	미파단	47
발명예3	471	1.4	미파단	41
비교예1	507	1.1	미파단	149
비교예2	421	2.3	미파단	98
비교예3	556	0.7	파단	161
비교예4	479	2.3	파단	48
비교예5	458	6.5	파단	112
비교예6	395	1.6	파단	103

[0081] 상기 표3을 참조하면, 본 발명에 따른 조성 조건을 벗어난 비교강들을 이용하여 제조된 열연강관(비교예 1 내지 4)은 일부 결과치가 원하는 특성을 만족하지 못하는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로, 비교예1 내지 비교예3의 경우에는, 조관후의 잔류응력이 각각 149, 98, 161로 높게 나타났으며, 비교예3의 경우에 항복강도도 556으로 높게 나타나 왔다. 비교예4의 경우에는, 다른 결과를 바람직한 범위로 나타났으나, 황화물응력균열(SSC) 저항성 평가에서 항복강도의 90% 하중으로 파단되어 내황화물응력균열성이 불량한 것으로 확인할 수 있었다. 이는 비교예4의 경우에 Ca 함량이 조성 조건을 벗어나고(즉, Ca/S가 4를 초과함), 이로 인해 Ca계 비금속개재물량이 증가하여 황화물응력균열(SSC) 저항성이 감소된 것으로 이해할 수 있다. 이와 같이, 비교예1 내지 4에서는 SSC 저항성 조건과 동시에 조관 후의 잔류응력(50 Mpa 이하) 조건을 만족하지 못한 것을 확인하였다.

[0082] 반면에, 본 발명에 따른 조성 조건을 만족하는 발명강들을 이용하여 제조된 열연강관(발명예 1 내지 3)은 SSC 저항성뿐만 아니라 조관 후 잔류응력도 크게 낮아진 것을 확인할 수 있었다.

[0083] 구체적으로, 상기 표3에 나타난 바와 같이, 발명예 1 내지 3은 펄라이트 기지조직에 펄라이트 면적분율이 모두 3 면적% 이하로 낮게 나타났다. 예를 들어, 도2에 도시된 바와 같이, 발명예1의 경우에 2.1 면적%를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 발명예들의 항복강도도 모두 400~550 Mpa 범위에 속하는 것으로 측정되었다.

[0084] 발명예 1 내지 3의 경우에, 스파이럴 파이프 조관 후에도 잔류 응력이 각각 44Mpa, 47Mpa, 41Mpa로 낮게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 예를 들어, 도3에 나타난 바와 같이, 발명예 1은 비교예 1에 비해 작은 압연 하중에서도 44Mpa로 우수한 잔류응력특성을 나타내었다. 또한, 발명예 1 내지 3은 SSC 저항성 평가에서 항복강도 90%의 하중에서도 모두 파단되지 않았다. 예를 들어, 도3a 및 도3b에 나타난 바와 같이, 발명예 1은 항복강도의 90%는 물론 100%에서도 균열이 발생되지 않은 반면에, 비교예 3의 경우에는 항복도 90% 이상에서 균열되는 것으로 나타났다. 이와 같이, 비교예들과 달리, 발명예 1 내지 3은 SSC 저항성 조건과 잔류응력 조건을 모두 만족한다는 사실을 확인할 수 있었다.

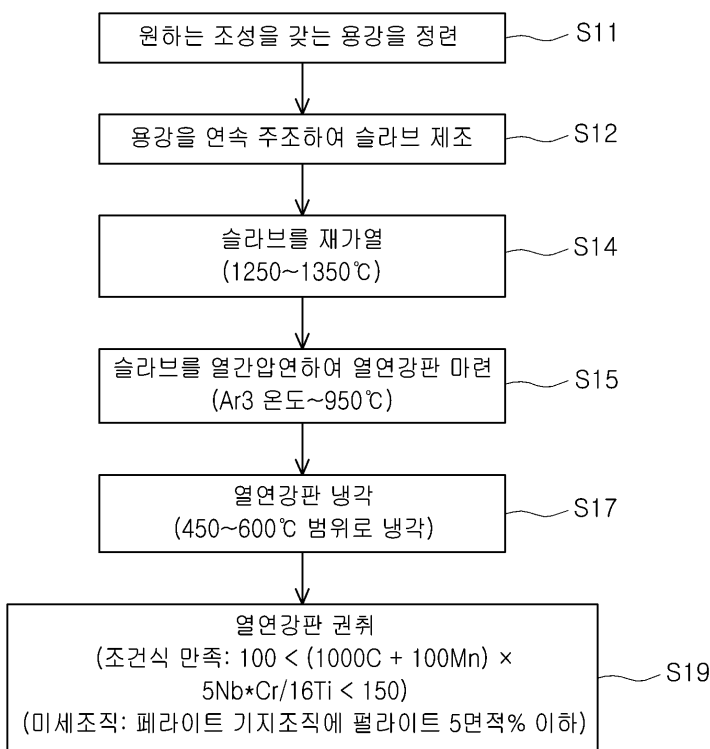
[0085] 한편, 비교예 5 및 6의 경우에는, 조성 조건을 만족하는 발명강 2 및 3을 이용하였으나, 비교예 5에서는, 권취 온도를 624℃에서 수행하였다. 즉, 바람직한 온도조건(450~600℃)으로 충분히 생각하지 않고 620℃로 높은 온도조건에서 권취공정을 수행하였으며, 그 결과, 비교예 5의 경우에는 펄라이트 분율도 높게 나타났으며, SSC 저항성 및 잔류응력 모두 불량하게 나타났다. 또한, 비교예6의 경우에도, 재가열 온도를 바람직한 온도조건(1250~1350℃)보다 낮은 1220℃에서 수행하였다. 그 결과, 조성 조건은 만족하였음에도 불구하고 항복강도도 현저히 낮게 나타나고 SSC 저항성 및 잔류응력 모두 불량하게 나타났다.

[0086] 이와 같이, 재가열온도는 1250~1350℃가 바람직하며, 상기 열연강판을 450~600℃ 범위로 냉각하여 권취공정을 수행하는 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 표2에 나타난 바와 같이, 마무리 열간압연온도는 Ar3온도~950℃ 범위가 바람직하다.

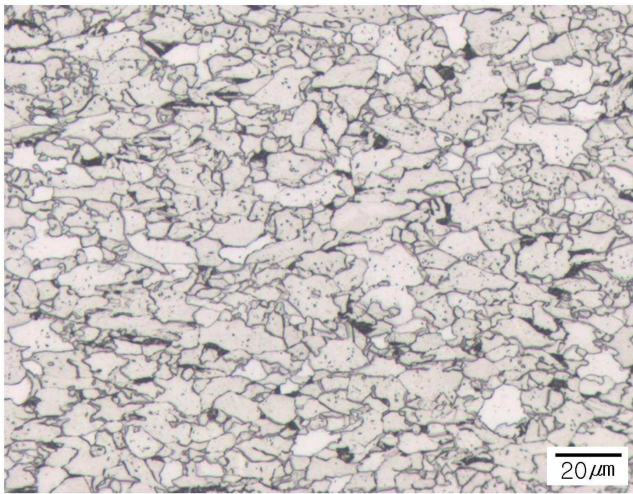
[0087] 본 발명은 상술한 실시형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

도면

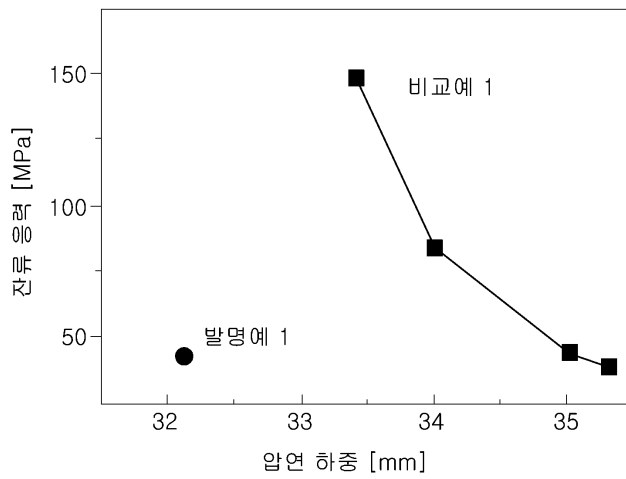
도면1



도면2

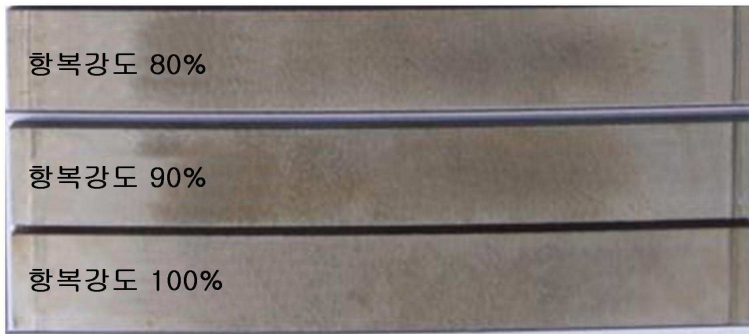


도면3



도면4

(a)



(b)

