



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0077385
 (43) 공개일자 2016년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/58 (2006.01) *C21D 8/02* (2006.01)
C22C 38/42 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0186559
 (22) 출원일자 2014년12월22일
 심사청구일자 2014년12월22일

(71) 출원인
주식회사 포스코
 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)
 (72) 발명자
엄경근
 경북 포항시 남구 동해안로 6262 (동촌동, (주)포스코)
김대우
 경북 포항시 남구 동해안로 6262 (동촌동, (주)포스코)
 (74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **수소유기균열(H I C) 저항성 및 저온인성이 우수한 압력용기용 강재 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 극저온 및 황화수소 분위기에서 사용되는 압력용기용 강재에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 수소유기균열에 대한 저항성 및 저온인성이 우수한 압력용기용 강재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

중량%로, 탄소(C): 0.03~0.07%, 실리콘(Si): 0.2~0.5%, 망간(Mn): 0.8~1.5%, 가용 알루미늄(Sol.Al): 0.005~0.035%, 티타늄(Ti): 0.005% 이하, 구리(Cu): 0.01~0.40%, 니켈(Ni): 0.01~0.40%, 크롬(Cr): 0.01~0.20%, 몰리브덴(Mo): 0.01~0.30%, 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%, 질소(N): 0.001~0.006%, 인(P): 0.01% 이하(0%는 제외), 황(S): 0.001% 이하(0%는 제외), 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고, 상기 Sol.Al 및 Ca의 비(Sol.Al/Ca)가 2.1~39.2를 만족하며,

미세조직은 면적분율로 구상화된 시멘타이트와 펄라이트의 합이 10% 이하 및 잔부 폴리고날 페라이트를 포함하는 수소유기균열(HIC) 저항성 및 저온인성이 우수한 압력용기용 강재.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 강재는 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 로 구성된 산화성 복합 개재물을 포함하고, 상기 복합 개재물 중 Al_2O_3 의 비율이 25~70%이고, CaO의 비율이 20% 이상인 수소유기균열(HIC) 저항성 및 저온인성이 우수한 압력용기용 강재.

청구항 3

제 2항에 있어서

상기 산화성 복합 개재물은 용점이 1540℃ 이하인 수소유기균열(HIC) 저항성 및 저온인성이 우수한 압력용기용 강재.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 강재는 24 μm 이상의 크기를 갖는 비금속 개재물을 200×20mm²당 10개 이하로 포함하는 것인 수소유기균열(HIC) 저항성 및 저온인성이 우수한 압력용기용 강재.

청구항 5

압력용기용 강재를 제조하는 방법으로서,

제강공정을 거쳐 제조한 용강을 이용하여 강 슬라브를 제조하는 단계;

상기 제조된 강 슬라브를 1050~1250℃의 온도로 재가열하는 단계;

상기 재가열된 슬라브를 850℃ 이상의 온도에서 마무리 열간압연하여 열연강판을 제조하는 단계; 및

상기 열연강판을 850~950℃에서 (제품두께(mm)×1.3)+10분 이상 유지하는 노멀라이징 열처리 단계를 포함하고,

상기 강 슬라브는 중량%로, 탄소(C): 0.03~0.07%, 실리콘(Si): 0.2~0.5%, 망간(Mn): 0.8~1.5%, 가용 알루미늄(Sol.Al): 0.005~0.035%, 티타늄(Ti): 0.005% 이하, 구리(Cu): 0.01~0.40%, 니켈(Ni): 0.01~0.40%, 크롬(Cr): 0.01~0.20%, 몰리브덴(Mo): 0.01~0.30%, 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%, 질소(N): 0.001~0.006%, 인(P): 0.01% 이하(0%는 제외), 황(S): 0.001% 이하(0%는 제외), 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고, 상기 Sol.Al 및 Ca의 비(Sol.Al/Ca)가 2.1~39.2를 만족하는 것인 수소유기균열(HIC) 저항성 및 저온인성이 우수한 압력용기용

강재의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 강 슬라브를 제조하기 전, 상기 용강 내 용존 수소 함량을 측정하는 단계를 더 포함하고,

상기 용강 내 용존 수소 함량이 1.3ppm 이상인 경우, 상기 열간압연 후 얻은 열연강판을 200℃ 이상의 온도에서 4시간 이상 다단적치 냉각하는 단계를 더 포함하는 것인 수소유기균열(HIC) 저항성 및 저온인성이 우수한 압력 용기용 강재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 극저온 및 황화수소 분위기에서 사용되는 압력용기용 강재에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 수소유기균열에 대한 저항성 및 저온인성이 우수한 압력용기용 강재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근들어, 석유의 품귀 현상 및 고유가 시대를 맞이하여 이전에는 사용되지 아니하던 유황 등의 불순물이 높은 저품질의 원유 개발이 이루어지고 있으며, 이에 따라 저품질의 원유를 채굴, 처리, 수송, 저장하는 모든 플랜트 설비에 사용되는 강재도 원유 속의 습윤 황화수소에 의한 크랙 발생(Hydrogen Induced Crack(HIC), 수소유기균열)을 억제하는 특성이 필수적으로 요구되고 있는 실정이다.

[0003] 또한, 최근의 안전사고에 의한 환경오염이 전지구적인 문제가 되고, 이를 복구함에 있어서 천문학적인 비용이 소요됨에 따라 에너지 산업에 사용되는 철강재의 요구특성의 수준이 점차 엄격해지는 추세에 있다.

[0004] 한편, 수소유기균열(HIC)은 다음과 같은 원리로 일어난다. 강판이 원유에 함유된 습윤 황화수소와 접촉함에 따라 부식이 일어나고, 상기 부식에 의해 발생된 수소원자가 강 내부로 침입 및 확산하여 강 내부의 개재물 등에서 분자 상태로 존재하게 된다. 이와 같이 강 내부에서 수소 원자가 분자화되면 수소 가스 형태가 되면서 가스 압력이 발생하고, 그 압력에 의해 강 내부의 취약한 조직을 따라 취성 균열이 발생하고, 성장하여 파괴가 일어나게 되는 것이다.

[0005] 이에, 황화수소 분위기에서 사용되는 강재의 수소유기균열 저항성을 향상시키기 위한 방안들로서, 첫째 구리(Cu) 등의 원소를 첨가하는 방법, 둘째 크랙이 쉽게 발생 및 전파하는 경화조직(예컨대, 펄라이트 상 등)을 최소화하거나 그 형상을 제어하는 방법, 셋째 수소의 집적 및 크랙의 개시점으로 작용할 수 있는 강 내부의 개재물, 공극 등의 내부 결함을 제어하는 방법 등이 제안된 바 있다.

[0006] 상기 Cu를 일정 첨가하는 것은 약산성의 분위기에서 재료 표면에 안정적인 CuS를 형성하여 수소가 재료 내부로 침투하는 것을 줄여주는 효과가 있어서 수소유기균열 저항성을 향상시키는 효과가 있으나, 이러한 Cu 첨가에 의한 효과는 강산성 분위기에서는 큰 효과가 없다고 알려져 있으며, 또한 Cu의 첨가로 인해 고온균열을 일으켜 강판 표면에 크랙을 발생시키고 제조원가를 증가시키는 문제가 있다.

[0007] 또한, 강재의 두께가 25mm 이하로 박물화 됨에 따라, 강재를 제조함에 있어서 슬라브에서 최종 제품 두께까지의 압연량이 기하급수적으로 크게 증가하고, 이로 인해 슬라브 상태에서 존재하던 Mn의 편석대를 따라 펄라이트와 같은 탄화물이나 베이나이트 또는 마르텐사이트 등의 경질상이 띠 형태(banded structure)로 나타나기 쉬워져 수소유기균열의 발생 및 전파의 경로가 되기 쉽다. 이와 더불어, 박물화된 강재 두께에 비해 상대적으로 조대해

진 개재물이 높아진 압하량에 의해 압연 중에 그 개재물의 조성 과 형태에 따라 파쇄되어, 최종적으로 길이방향으로 길게 분산된 형태가 되고, 이를 따라 수소유기균열이 용이하게 발생하게 된다. 그러므로, 단순히 개재물의 개수를 저감시키는 것만으로는 수소유기균열을 효과적으로 방지하기엔 불충분하다.

[0008] 따라서, 상술한 종래의 방법을 단순 적용하여서는 두께 25mm 이하의 강재에 대한 수소유기균열을 방지하는데 한계가 있는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2014-005534호
 (특허문헌 0002) 한국 등록특허 제10-1008174호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 측면은, 강 성분조성 및 제조조건을 최적화함으로써 황화수소 분위기에서 수소유기균열에 대한 저항성이 우수할 뿐만 아니라, 저온인성이 우수한 압력용기용 강재 및 이를 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면은, 중량%로, 탄소(C): 0.03~0.07%, 실리콘(Si): 0.2~0.5%, 망간(Mn): 0.8~1.5%, 가용 알루미늄(Sol.Al): 0.005~0.035%, 티타늄(Ti): 0.005% 이하, 구리(Cu): 0.01~0.40%, 니켈(Ni): 0.01~0.40%, 크롬(Cr): 0.01~0.20%, 몰리브덴(Mo): 0.01~0.30%, 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%, 질소(N): 0.001~0.006%, 인(P): 0.01% 이하(0%는 제외), 황(S): 0.001% 이하(0%는 제외), 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고, 상기 Sol.Al 및 Ca의 비(Sol.Al/Ca)가 2.1~39.2를 만족하며,

[0012] 미세조직은 면적분율로 구상화된 시멘타이트와 펄라이트의 합이 10% 이하 및 잔부 폴리고날 페라이트를 포함하는 수소유기균열(HIC) 저항성 및 저온인성이 우수한 압력용기용 강재를 제공한다.

[0013] 본 발명의 다른 일 측면은, 상술한 성분조성 및 성분비를 만족하는 강 슬라브를 제조하는 단계; 상기 제조된 강 슬라브를 1050~1250℃의 온도로 재가열하는 단계; 상기 재가열된 슬라브를 850℃ 이상의 온도에서 마무리 열간 압연하여 열연강판을 제조하는 단계; 및 상기 열연강판을 850~950℃에서 (제품두께(mm)×1.3)+10분 이상 유지하는 노멀라이징 열처리 단계를 포함하는 수소유기균열(HIC) 저항성 및 저온인성이 우수한 압력용기용 강재의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 의하면, 강 성분조성 및 제조조건을 최적화하는 것으로부터 두께 25mm 이하의 강재의 수소유기균열 저항성을 우수하게 확보할 수 있을 뿐만 아니라, 저온 인성도 우수하게 확보할 수 있는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명자들은 황화수소 분위기에서 수소유기균열에 대한 저항성이 우수하면서, 저온인성이 우수하여 원유 등의

저장을 위한 용도로 적합하게 사용할 수 있는 강재를 제공하기 위하여 깊이 연구한 결과, 고가 원소의 첨가 없이 강 성분조성 및 제조조건을 최적화함으로써 의도하는 강재 즉 수소유기균열 저항성 및 저온인성이 우수하고, 고강도를 갖는 압력용기용 강재를 제공할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- [0016] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0017] 본 발명의 일 측면에 따른 수소유기균열 저항성 및 저온인성이 우수한 압력용기용 강재는 중량%로, 탄소(C): 0.03~0.07%, 실리콘(Si): 0.2~0.5%, 망간(Mn): 0.8~1.5%, 가용 알루미늄(Sol.Al): 0.005~0.035%, 티타늄(Ti): 0.005% 이하, 구리(Cu): 0.01~0.40%, 니켈(Ni): 0.01~0.40%, 크롬(Cr): 0.01~0.20%, 몰리브덴(Mo): 0.01~0.30%, 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%, 질소(N): 0.001~0.006%, 인(P): 0.01% 이하(0%는 제외), 황(S): 0.001% 이하(0%는 제외)로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0018] 한편, 상술한 성분들을 제외한 나머지는 Fe 및 불가피한 불순물로 이루어진다.
- [0019] 이하에서는 본 발명에서 제공하는 압력용기용 강재의 합금성분을 위와 같이 제어하는 이유에 대하여 상세히 설명한다. 이때, 특별한 언급이 없는 한, 각 성분들의 함량은 중량%를 의미한다.
- [0020] C: 0.03~0.07%
- [0021] 본 발명에서 탄소(C)는 펄라이트 또는 시멘타이트로 존재하여 강도를 확보하기 위한 원소로서, 이와 같은 강도 향상 효과를 얻기 위해서는 0.03% 이상으로 C를 첨가할 필요가 있다. 다만, 그 함량이 0.07%를 초과하게 되면 과도한 펄라이트 등의 경질상이 생성되고 이후의 압연에서 띠 형태(banded structure)로 존재하여 내 수소유기 저항성을 저하시킬 있으므로 바람직하지 못하다.
- [0022] 따라서, 본 발명에서는 C의 함량을 0.03~0.07%로 제한하는 것이 바람직하다.
- [0023] Si: 0.2~0.5%
- [0024] 실리콘(Si)은 탈산, 탈황 효과와 더불어, 고용 강화의 목적으로 첨가하는 원소로서, 상술한 효과를 충분히 얻기 위해서는 0.2% 이상으로 첨가할 필요가 있다. 다만, 그 함량이 0.5%를 초과하게 되면 용접성 및 저온인성의 특성이 저하되고, 제조된 강판 표면이 쉽게 산화되어 산화 피막을 과다하게 형성할 수 있으므로 바람직하지 못하다.
- [0025] 따라서, 본 발명에서는 Si의 함량을 0.2~0.5%로 제한하는 것이 바람직하다.
- [0026] Mn: 0.8~1.5%
- [0027] 망간(Mn)은 고용강화에 의한 강도 증가효과가 크므로 최소한 0.8% 이상으로 첨가하는 것이 바람직하다. 다만, 그 함량이 1.5%를 초과하게 되면 강판의 두께방향 중심부에 편석(segregation)이 심해지며, 동시에 편석된 S와 함께 비금속 개재물인 MnS의 형성을 조장한다. 이와 같이, 중심부에 형성된 MnS 개재물은 압연에 의해 연신되어 결과적으로 저온인성 수소유기균열에 대한 저항성을 크게 저하시키므로 바람직하지 못하다.
- [0028] 따라서, 본 발명에서는 Mn의 함량을 0.8~1.5%로 제한하는 것이 바람직하다.
- [0029] Sol.Al: 0.005~0.035%
- [0030] 가용 알루미늄(Sol.Al)은 상기 Si과 더불어 제강공정에서 강력한 탈산제의 하나로서, 이러한 효과를 얻기 위해서는 0.005% 이상으로 첨가하는 것이 바람직하다. 다만, 그 함량이 0.035%를 초과하게 되면 탈산의 결과물로 생성되는 산화성 개재물 중의 Al₂O₃의 분율이 과다하게 증가하여 크기는 조대해지고, 정련 중 제거가 어려워지는

문제가 있다.

- [0031] 따라서, 본 발명에서 So1.A1 은 0.005~0.035%로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0032] Ti: 0.005% 이하
- [0033] 티타늄(Ti)은 고온에서 TiN 형태의 육각면체의 석출물로 존재하는데, 이러한 TiN이 강관의 두께 방향 중심부에 조대하게 형성되면, 수소유기균열의 개시점으로 작용할 수 있다.
- [0034] 따라서, 본 발명에서는 Ti의 함량을 0.005% 이하로 제한하는 것이 바람직하며, 제강부하를 고려하여 0%는 제외하는 것이 바람직하다.
- [0035] Cu: 0.01~0.40%
- [0036] 구리(Cu)는 고용 및 석출에 의해 강도를 크게 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 습윤 황화수소 분위기에서의 부식을 억제하는 효과가 있어, 본 발명에서 유리한 원소이다.
- [0037] 상술한 효과를 충분히 얻기 위해서는 0.01% 이상으로 Cu를 첨가할 필요가 있으나, 그 함량이 과다해져 0.40%를 초과하게 되면 강관의 표면에 크랙을 유발할 가능성이 커지며, 고가의 원소로서 제조비용이 크게 상승하는 문제가 있다.
- [0038] 따라서, 본 발명에서 Cu의 함량을 0.01~0.40%로 제한하는 것이 바람직하다.
- [0039] Ni: 0.01~0.40%
- [0040] 니켈(Ni)은 강도 증대 효과는 거의 없으나, 저온 인성의 향상에 효과적이고, 특히 Cu를 첨가하는 경우에 있어서 슬라브 재가열시 발생하는 선택적 산화에 의한 표면 크랙을 억제하는 효과가 있다.
- [0041] 상술한 효과를 얻기 위해서는 0.01% 이상으로 Ni을 첨가하는 것이 바람직하나, 고가의 원소이므로 제조비용의 상승을 고려하여 0.40% 이하로 제한하는 것이 바람직하다.
- [0042] 따라서, 본 발명에서는 Ni의 함량을 0.01~0.40%로 제한하는 것이 바람직하다.
- [0043] Cr: 0.01~0.20%
- [0044] 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.
- [0045] 상술한 효과를 얻기 위해서는 0.01% 이상으로 Cr을 첨가하는 것이 바람직하나, 그 함량이 0.20%를 초과하게 되면 제조비용이 상승하고 용접성이 저하되는 문제가 있으므로 바람직하지 못하다.
- [0046] Mo: 0.01~0.30%
- [0047] 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.
- [0048] 상술한 효과를 얻기 위해서는 0.01% 이상으로 Mo을 첨가하는 것이 바람직하나, 역시 고가의 원소로서 과도하게 첨가하는 경우 제조비용이 크게 상승할 수 있으므로 0.30% 이하로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0049] 따라서, 본 발명에서는 Mo의 함량을 0.01~0.30%로 제한하는 것이 바람직하다.
- [0050] Ca: 0.0005~0.0040%
- [0051] Al에 의한 탈산 후 칼슘(Ca)을 첨가하게 되면 MnS 개재물을 형성하는 S와 결합하여 MnS의 생성을 억제함과 동시

에, 구상의 CaS를 형성하여 수소유기균열에 의한 크랙의 발생을 억제하는 효과가 있다.

- [0052] 본 발명에서는 불순물로 함유되는 S를 충분히 CaS로 형성시키기 위해서는 0.0005% 이상으로 Ca를 첨가하는 것이 바람직하나, 그 첨가량이 과다해지면 CaS를 형성하고 남은 Ca이 산소(O)와 결합하여 조대한 산화성 개재물을 생성하게 되며, 이는 압연시 연신, 파괴되어 수소유기균열을 조장하는 문제가 있다.
- [0053] 따라서, 본 발명에서 Ca의 함량은 0.0005~0.0040%로 제한하는 것이 바람직하다.
- [0054] N: 0.001~0.006%
- [0055] 질소(N)는 강중 Al, Ti 등과 석출물을 형성하여 강의 결정립을 미세화시켜 강재의 강도와 인성을 향상시키는 역할을 한다. 다만, 이러한 N의 함량이 과다해지면 원자상태로 존재하는 N의 함량이 과다해져 고온에서의 취화를 조장할 우려가 있다.
- [0056] 따라서, 본 발명에서 N의 함량은 이와 함께 석출물을 형성하는 원소들의 함량을 고려하여 0.001~0.006%로 제한하는 것이 바람직하다.
- [0057] P: 0.01% 이하(0%는 제외)
- [0058] 인(P)은 첨가시 강도를 증가시키는 효과가 있으나, 본 발명과 같이 열처리강의 경우 입계 편석에 의해 저온인성을 크게 해치는 원소이므로 최대한 낮게 관리하는 것이 바람직하다.
- [0059] 이러한 상기 P를 과도하게 제거하기 위해서는 많은 비용이 소요되는 바, 이를 고려하여 0.01% 이하로 관리할 수 있다.
- [0060] S: 0.001% 이하(0%는 제외)
- [0061] 황(S)은 Mn과 결합하여 주로 강관의 두께방향 중심부에 MnS를 개재물을 형성시켜 저온 인성을 저하시킬 뿐만 아니라, 수소유기균열 발생의 기점으로 작용하므로, 가능한 한 낮게 제어하는 것이 바람직하다.
- [0062] 다만, 상기 S를 과도하게 제거하기 위해서는 많은 비용이 소요되는 바, 이를 고려하여 0.001% 이하로 관리할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 강재는 상술한 성분들 중 Sol.Al 및 Ca의 비(Sol.Al/Ca)가 2.1~39.2를 만족하는 것이 바람직하다 (여기서, 상기 Sol.Al 및 Ca는 중량%에 대한 비를 의미한다).
- [0064] 본 발명에서 탈산을 위해 Al을 첨가하는 경우, 탈산 후 그 결과물로 Al₂O₃가 주를 이루는 산화성 개재물이 생성된다. 이때 생성된 Al₂O₃는 그 용점이 높아 높은 온도에서 용강 중에 석출되므로 부상분리에 의해 슬래그로 흡수되기 어려워지고, 결정립 조대한 크기의 산화성 개재물로 강재 내에 잔존하게 된다. 이러한 조대한 산화성 개재물은 압연시 잘게 부서져 연신된 형태로 나타나게 되며, 이는 수소유기균열에 매우 취약한 부위로 작용하게 된다.
- [0065] 따라서, 이를 방지하기 위해서는 탈산의 목적으로 첨가하는 Al의 함량을 고려하여 적절한 비율로 Ca를 첨가하여 생성되는 산화물 개재물의 종류와 크기를 조절함으로써 강재의 수소유기균열에 대한 저항성을 향상시킬 수 있게 된다.
- [0066] 특히, 본 발명에서는 Sol.Al 및 Ca의 비(Sol.Al/Ca)를 39.2 이하로 제어함으로써 탈산 후에 생성되는 산화성 개재물 중의 Al₂O₃에 대한 CaO의 비율을 20% 이상으로 증가시키는 동시에, Al₂O₃의 분율을 25~70%로 제한하고자 하였다.
- [0067] 상기와 같이 CaO의 비율을 높게 되면 생성된 개재물의 용점이 1540℃ 이하로 낮아져 부상분리에 의한 제거가 용이해지며, 제거되지 않은 개재물의 경우 미세하게 석출되어 수소유기균열을 일으키지 않게 된다.

- [0068] 다만, Ca을 과도하게 첨가하여 Sol.Al 및 Ca의 비(Sol.Al/Ca)가 2.1 미만으로 되면 CaO의 비율이 과도하게 높아진 산화성 개재물이 생성되어 오히려 조대하게 되어 수소유기균열을 발생시키는 기점으로 작용할 가능성이 크다.
- [0069] 따라서, 본 발명에서는 Sol.Al 및 Ca의 비(Sol.Al/Ca)를 2.1~39.2로 제한하는 것이 바람직하다.
- [0070] 한편, 본 발명에서는 상기 Al₂O₃ 및 CaO 산화성 개재물을 제외한 나머지로 SiO₂, MgO 등의 기타 산화성 개재물 및/또는 유화물을 최대 10%로 포함할 수 있다.
- [0071] 상술한 조건을 만족하여 생성된 산화성 개재물은 2차 정련단계에서 적절한 슬래그의 염기도 관리 및 개재물 부상분리 처리 등에 의해 이후의 압연시 연신되더라도 수소유기균열을 일으키지 않는 정도의 크기로 관리하는 것이 바람직하며, 본 발명에서는 24 μ m 이상의 크기를 갖는 개재물이 200×20mm²당 10개 이하를 만족하도록 관리하는 것이, 물성 확보에 유리하다.
- [0072] 상술한 성분조성, 성분비 및 개재물 조건을 만족하는 본 발명의 강재는 그 미세조직이 주로 폴리고날 페라이트로 이루어져 있으며, 강도 등의 향상을 위해 첨가된 C 및 N 등에 의해 독립된 시멘타이트(구상화 시멘타이트) 및/또는 펄라이트와 같은 경질상을 포함한다.
- [0073] 상기 시멘타이트 및/또는 펄라이트와 같은 경질상은 강재의 강도 특히 인장강도를 향상시키는데 크게 유효한 반면, 과도하게 많아서 그 크기가 커지거나 압연시 길게 연신된 형태로 되면 수소유기균열을 발생시키는 기점으로 작용하게 되어 수소유기균열에 대한 저항성이 급격히 나빠지는 문제가 있다.
- [0074] 따라서, 본 발명에서는 상기 시멘타이트 및/또는 펄라이트와 같은 경질상의 면적을 10% 이하로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0075] 이하, 본 발명의 다른 일 측면인 압력용기용 강재의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0076] 먼저, 상술한 성분조성 및 성분비를 만족하는 강 슬라브를 제조하는 것이 바람직하며, 상기 준비된 강 슬라브를 이용하여 본 발명에서 목표로 하는 미세조직 및 개재물 조건을 만족하는 강재를 제조하기 위해서는 열간압연(제어 압연) 및 노멀라이징 열처리 공정을 행하는 것이 바람직하며, 이후 압력용기 제작시에는 가공이나 용접 후에 적절한 강도 및 인성의 확보를 위해 SR(Stress Relief) 공정 또는 PWHT(Post Weld Heat Treatment) 등의 열처리를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0077] 이에 앞서, 상기 제조된 강 슬라브를 재가열하는 공정을 거치는 것이 바람직하다.
- [0078] 이때, 재가열 온도는 1050~1250℃로 제어하는 것이 바람직한데, 재가열 온도가 1050℃ 미만이면 연주 중에 슬라브 내 생성된 탄화물 등의 재고용이 어려워지고, 반면 그 온도가 1250℃를 초과하게 되면 오스테나이트 결정립 크기가 너무 조대해져 최종 제조된 강재의 강도 및 인성 등의 기계적 물성이 크게 저하되는 문제가 있다.
- [0079] 따라서, 본 발명에서 재가열 온도는 1050~1250℃로 제한하는 것이 바람직하다.
- [0080] 그 후, 상기 재가열된 강 슬라브를 마무리 압연하여 열연강관을 제조하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 마무리 압연공정은 제어 압연인 것이 바람직하며, 바람직하게는 마무리 압연온도를 850℃ 이상으로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0081] 통상적인 압연 공정으로 상기의 재가열된 슬라브를 약 25mm 두께로 압연하게 되면 압연 패스수가 많아지게 되고, 이에 따라 압연종료온도가 낮아지게 된다. 정련 과정에서 생성된 조대한 복합 개재물은 압연온도가 낮아질수록 강관의 강도가 증가함에 따라 압연에 의한 변형을 수용하여야 하며, 이로 인해 작은 크기의 개재물로 분

절되거나 비정질의 개재물은 길게 연신된다. 이와 같이, 연신 또는 분절된 개재물은 수소유기크랙의 발생 및 전파에 직접적인 원인이 된다.

- [0082] 따라서, 본 발명에서는 마무리 압연시 그 온도를 850℃ 이상으로 제어함으로써 개재물 연신 또는 분절에 의한 수소유기크랙 저항성을 확보하는 것이 바람직한 것이다.
- [0083] 상기한 바에 따라 제조된 열연강판을 노멀라이징 열처리함으로써 목표로 하는 물성을 갖는 강재로 제조하는 것이 바람직하다.
- [0084] 상기 노멀라이징 열처리는 850~950℃의 온도구간에서 일정 시간동안 유지한 후 공기 중에서 냉각시키는 것이 바람직하다. 이때, 유지시간은 (제품두께(mm)×1.3)+10분 이상으로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0085] 상기 노멀라이징 열처리시 그 온도가 850℃ 미만이거나 유지시간이 (제품두께(mm)×1.3)+10분 보다 짧으면 압연 후 냉각 중에 생성된 탄화물이나 입계에 편석된 불순 원소들의 재고용이 일어나지 않아, 열처리 이후 강재의 저온 인성이 크게 저하되는 문제가 있다. 반면, 열처리 온도가 950℃를 초과하게 되면 유지시간 동안 오스테나이트 결정립의 성장이 일어나 열처리 후 냉각하는 동안 페라이트와 펄라이트 등으로 변태할 때 조대한 크기로 변태하게 되어, 최종 강재의 강도 및 저온 인성이 동시에 저하되는 문제가 있다.
- [0086] 따라서, 본 발명에서 노멀라이징 열처리시 그 온도는 850~950℃로 제한하는 것이 바람직하며, 상기 온도범위에서의 유지시간은 (제품두께(mm)×1.3)+10분 이상으로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0087] 한편, 본 발명에서는 상기 강 슬라브를 제조하는 제강공정에서 용강 내 용존 수소량을 측정하는 공정을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0088] 상기 용강 내 용존 수소량이 1.3ppm 이상이 경우에는, 상기한 바에 따라 열간압연을 행한 다음, 노멀라이징 열처리 전에 얻어진 열연강판을 200℃ 이상의 온도에서 4시간 이상 다단적치 냉각하는 단계를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0089] 상기와 같이 다단적치 냉각을 행하여 강재 내 용존하던 수소를 방출함으로써 수소에 의한 내부 미세 균열의 발생을 억제하는 것이 바람직하다.
- [0090] 압연 후 발생한 내부 미세 균열은 이후의 열처리에 의해서는 제거되지 않으며, 강재가 사용될 때 침입한 수소에 의해 대형의 균열이 발생하는 위치로 작용하게 된다. 압연된 강판에 용존되어 있는 수소는 오스테나이트 상에서 보다 페라이트 상에서의 고용도가 낮고, 확산속도가 빠르며, 온도가 높을수록 방출속도가 증가하는 경향이 있다. 따라서, 200℃ 이상의 온도에서 4시간 이상 유지하는 경우 용존된 수소를 충분히 제거 가능하게 된다.
- [0091] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하여 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 한정하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이기 때문이다.
- [0092] **(실시예)**
- [0093] 하기 표 1에 나타낸 성분조성을 갖는 강 슬라브를 하기 표 2에 나타낸 조건으로 재가열, 압연, 다단적치(필요시) 및 열처리를 행하여 최종 두께 5~25mm의 열연강판을 제조하였다.
- [0094] 상기 각각의 제조된 열연강판에 대해 비금속 개재물의 개수, 펄라이트 등 경화조직의 분율, 강도 및 인성의 물성과 판 길이방향으로의 수소유기균열 길이비율(CLR,%)을 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.
- [0095] 이때, 강판의 수소유기균열(HIC) 저항성의 지표로 사용된 판 길이방향으로의 수소유기균열 길이비율(CLR,%)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 길이를 측정하고, 이 값을 시편의 길이방향으로 균열 길이의 총합

을 시편 전체 길이로 나눈 값으로 계산하여 평가하였다.

[0096] 또한, 강 내 존재하는 비금속 개재물의 종류, 크기, 분포는 제조된 강판의 단면을 경면으로 폴리싱한 후 시편의 일정 면적을 주사전자현미경으로 스캔하여 측정하였다. 통계적으로 의미있는 값을 얻기 위하여, 동일한 시편에 대해서 위치를 변경하여 반복 측정하고, 그 평균값을 구하였다.

[0097] 또한, 필라이트 등의 경질상의 분율은 광학현미경을 사용하여 배율 100배의 이미지를 측정 후 이미지 분석(Image analyzer)를 사용하여 측정하였다.

[0098] 그리고, 충격인성은 -46℃에서 샤르피 V-노치(Charpy V-notch) 충격시험을 실시하여 측정하였다.

표 1

[0099]

구분	성분조성(중량)													Sol. Al/Ca	용강내 H*
	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	N*	Ca*		
발명재1	0.041	0.34	1.03	0.007	0.0004	0.019	0.03	0.04	0.03	0.06	0.002	35	14	13.6	1.1
발명재2	0.067	0.37	1.18	0.008	0.0007	0.032	0.03	0.04	0.08	0.04	0.001	39	9	35.6	1.6
비교재1	0.045	0.32	1.02	0.008	0.0007	0.028	0.12	0.04	0.05	0.01	0.002	39	3	93.3	1.2
비교재2	0.091	0.31	1.25	0.007	0.0012	0.025	0.03	0.04	0.07	0.12	0.003	42	21	11.9	1.2
비교재3	0.062	0.22	0.89	0.006	0.0027	0.031	0.03	0.04	0.08	0.03	0.002	40	11	28.2	1.1
비교재4	0.034	0.35	1.35	0.008	0.0008	0.007	0.03	0.12	0.1	0.05	0.001	39	42	1.7	1.2

[0100] (상기 표 1에서 N*, Ca* 및 H*는 그 함량을 'ppm'으로 나타낸 것이다.)

표 2

[0101]

구분	제품두께 (mm)	재가열 온도(℃)	열간마무리 온도(℃)	다단적치		노말라이징		비고
				개시온도(℃)	시간(h)	온도(℃)	시간(min)	
발명재1	23.0	1165	928	-	-	916	51	발명예1
발명재2	6.3	1186	871	352	6	904	21	발명예2
발명재2	6.3	1186	871	-	-	906	23	비교예1
비교재1	12.5	1170	910	-	-	912	33	비교예2
비교재2	22.5	1150	933	-	-	905	48	비교예3
비교재3	9.6	1182	898	-	-	910	27	비교예4
비교재4	8.1	1165	888	-	-	908	25	비교예5

표 3

[0102]

구분	개재물			필라이트 분율(%)	항복강도 (MPa)	인장강도 (MPa)	충격인성 (J, @-46℃)	HIC CLR (%)
	Al ₂ O ₃ (%)	CaO(%)	개수(개)					
발명예1	55	41	5	2.8	307	449	345	0
발명예2	68	25	6	6.3	314	469	95	0
비교예1	68	25	6	5.8	311	456	98	11.2
비교예2	87	6	17	3.3	305	449	268	55.6
비교예3	42	46	8	12.1	312	488	327	25.8
비교예4	57	16	53	5.6	292	445	153	42.8
비교예5	9	83	35	1.9	318	455	126	15.6

- [0103] (상기 표 3에서 개재물 개수는 $200 \times 20\text{mm}^2$ 당 $24\mu\text{m}$ 이상의 크기를 갖는 비금속 개재물의 개수를 나타낸 것이다.
- [0104] 또한, 상기 개재물의 잔부는 SiO_2 , MgO 등의 기타 산화성 개재물 및/또는 유화물을 포함한다.)
- [0105] 상기 표 1 내지 3에 나타낸 바와 같이, 발명에 1 및 2는 본 발명이 제안한 범위를 모두 만족하는 경우로서, 각각 두께가 23.0mm, 6.3mm 으로 후판 또는 박물 강제이면서도, 수소유기균열(HIC)에 대한 저항성이 우수하여 H_2S 가 많은 분위기에 노출된 환경에서 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 저온에서의 충격인성이 우수한 효과를 동시에 얻을 수 있다.
- [0106] 반면에, 비교예 1은 강 성분조성이 본 발명을 만족하지만, 용강 중 수소 함량이 높음에도 불구하고 다단적치 냉각 공정을 실시하지 않음에 따라 내부 미세 크랙에 의한 수소유기균열이 조장되어 수소유기균열의 길이비율(CLR) 값이 11.2%로 높게 나타났다.
- [0107] 비교예 2, 4 및 5는 강 성분조성이 본 발명을 만족하지 않고, 개재물의 종류 및 개수가 본 발명에서 제안하는 범위를 벗어난 경우로서 수소유기균열의 길이비율(CLR) 값이 각각 55.6%, 42.8%, 15.6%로 높게 나타난 것을 확인할 수 있다.
- [0108] 한편, 비교예 3은 C의 함량이 과다하여 펄라이트 분율이 12.1%로 증가함에 따라 수소유기균열의 길이비율(CLR) 값이 25.8%로 높게 나타난 것을 확인할 수 있다.