



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0066508
(43) 공개일자 2020년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22C 38/42 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/04 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) C22C 38/44 (2006.01)
C22C 38/46 (2006.01) C22C 38/48 (2006.01)
C22C 38/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C22C 38/42 (2013.01)
C21D 8/0226 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0153077

(22) 출원일자 2018년11월30일

심사청구일자 2018년11월30일

(71) 출원인

주식회사 포스코

경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)

(72) 발명자

김대우

경상북도 포항시 남구 동해안로 6262

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 6 항

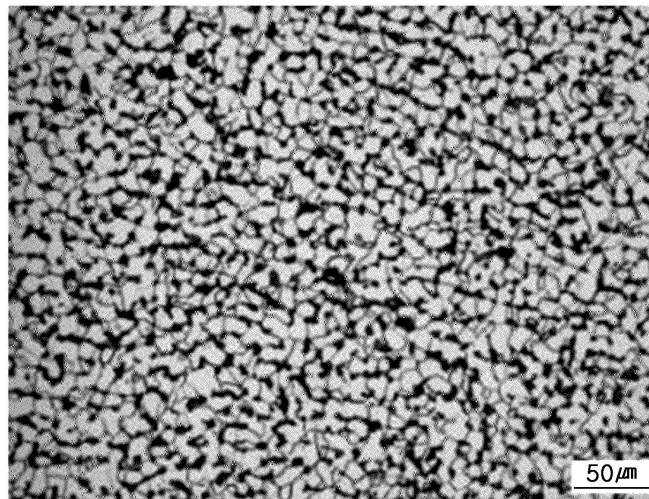
(54) 발명의 명칭 수소유기균열 저항성이 우수한 압력용기용 강재 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수소유기균열 저항성이 우수한 압력용기용 강재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 일 실시형태는 중량%로, 탄소(C): 0.2~0.3%, 실리콘(Si): 0.05~0.50%, 망간(Mn): 0.03%이하, 알루미늄(Al): 0.005~0.1%, 인(P): 0.010% 이하, 황(S): 0.0015% 이하, 니오븀(Nb): 0.001~0.03%, 바나듐(V): 0.001~0.03%, 티타늄(Ti): 0.001~0.03%, 크롬(Cr): 0.01~0.20%, 몰리브덴(Mo): 0.01~0.15%, 구리(Cu): 0.01~0.50%, 니켈(Ni): 0.05~0.50%, 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고, 페라이트의 평균 결정립도가 5~15 μ m인 수소유기균열 저항성이 우수한 압력용기용 강재 및 그 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C21D 8/0263 (2013.01)

C22C 38/02 (2013.01)

C22C 38/04 (2013.01)

C22C 38/06 (2013.01)

C22C 38/44 (2013.01)

C22C 38/46 (2013.01)

C22C 38/48 (2013.01)

C22C 38/50 (2013.01)

C21D 2211/005 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

중량%로, 탄소(C): 0.2~0.3%, 실리콘(Si): 0.05~0.50%, 망간(Mn): 0.03%이하, 알루미늄(Al): 0.005~0.1%, 인(P): 0.010% 이하, 황(S): 0.0015% 이하, 니오븀(Nb): 0.001~0.03%, 바나듐(V): 0.001~0.03%, 티타늄(Ti): 0.001~0.03%, 크롬(Cr): 0.01~0.20%, 몰리브덴(Mo): 0.01~0.15%, 구리(Cu): 0.01~0.50%, 니켈(Ni): 0.05~0.50%, 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고,

페라이트의 평균 결정립도가 5~15 μ m인 수소유기균열 저항성이 우수한 압력용기용 강재.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 강재는 면적분율로 페라이트: 70% 이상, 잔부 펄라이트인 미세조직을 갖는 수소유기균열 저항성이 우수한 압력용기용 강재.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 강재는 중심부 Mn 최대 농도가 0.05중량% 이하인 수소유기균열 저항성이 우수한 압력용기용 강재.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 강재는 두께가 6~50mm인 수소유기균열 저항성이 우수한 압력용기용 강재.

청구항 5

중량%로, 탄소(C): 0.2~0.3%, 실리콘(Si): 0.05~0.50%, 망간(Mn): 0.03%이하, 알루미늄(Al): 0.005~0.1%, 인(P): 0.010% 이하, 황(S): 0.0015% 이하, 니오븀(Nb): 0.001~0.03%, 바나듐(V): 0.001~0.03%, 티타늄(Ti): 0.001~0.03%, 크롬(Cr): 0.01~0.20%, 몰리브덴(Mo): 0.01~0.15%, 구리(Cu): 0.01~0.50%, 니켈(Ni): 0.05~0.50%, 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 강 슬라브를 1000~1100℃에서 재가열하는 단계;

상기 재가열된 슬라브를 미재결정 영역 온도인 800~900℃에서 패스당 평균 압하율 15% 이상으로 열간압연하여 열연강재를 얻는 단계; 및

상기 열연강재를 상온까지 공냉한 뒤, 800~900℃까지 가열 후 15~60분간 유지하여 노말라이징 열처리하는 단계를 포함하는 수소유기균열 저항성이 우수한 압력용기용 강재의 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 열간압연 후, 열연강재의 오스테나이트 평균 결정립도는 25 μ m 이하인 수소유기균열 저항성이 우수한 압력

용기용 강재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수소유기균열 저항성이 우수한 압력용기용 강재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 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. 또한 H₂S가 다량으로 함유된 원유의 생산이 증대됨에 따라 내 수소유기균열(HIC)에 대한 품질 특성이 더욱 까다로워지고 있다.

[0005] 특히, 저품질의 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 있고, 이를 복구함에 있어서 천문학적인 비용이 소요됨에 따라 에너지 산업에 사용되는 철강재의 내 HIC 요구특성의 수준이 점차 엄격해지는 추세에 있다.

[0007] 한편, 수소유기균열(HIC)은 다음과 같은 원리로 발생한다. 강판이 원유에 함유된 습윤 황화수소와 접촉함에 따라 부식이 일어나고, 상기 부식에 의해 발생된 수소는 강 내부로 침입 및 확산하여 강 내부에서 원자 상태로 존재하게 된다. 이러한 수소원자가 강 내부에서 수소가스 형태로 분자화되면서 가스 압력이 발생하고 그 압력에 의해 강 내부의 취약한 조직, 예컨대, 개재물, 편석대, 내부공극 등에서 취성균열이 생성되며 크랙이 점차 성장하여 재료가 견딜 수 있는 강도를 초과할 경우 파괴가 일어나게 된다.

[0009] 이에, 황화수소 분위기에서 사용되는 강재의 수소유기균열 저항성을 향상시키는 방안들이 제안되었으며, 그 예로서, 첫째, 구리(Cu) 등의 원소를 첨가하는 방법, 둘째, 가공 공정을 바꿔 NACT, QT, DQT 등 수처리를 통하여 기지조직을 템퍼드 마르텐사이트(Tempered Martensite), 템퍼드 베이나이트(Tempered Bainite) 등의 경질조직으로 만들어 크랙 개시(initiation)에 대한 저항성을 증대시키는 방법, 셋째, 수소의 집적 및 크랙의 개시점으로 작용할 수 있는 강 내부 개재물 및 공극 등의 내부결함을 제어하는 방법, 넷째, 크랙이 쉽게 발생 및 전파하는 경화 조직(예컨대, 펄라이트 상 등)을 최소화 하거나 그 형상을 제어하는 방법 등이 있다.

[0011] 상기 Cu를 일정 첨가하는 방법은 약산성 분위기에서 재료 표면에 안정적인 CuS 피막을 형성함으로써 수소가 재료 내부에 침투하는 것을 줄여주는 효과가 있어 수소유기균열 저항성을 향상시켜준다. 이러한 Cu 첨가에 의한 효과는 강산성 분위기에서는 큰 효과가 없다고 알려져 있으며, 또한, Cu의 첨가로 인해 고온균열을 일으켜 강판 표면에 크랙을 발생시켜 표면 연마 등 공정원가를 증가시키는 문제가 있다.

[0013] 두번째 방법은 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(Ferrite)+펄라이트(Pearlite)가 아닌 템퍼드 마르텐사이트(Tempered Martensite), 템퍼드 베이나이트(Tempered Bainite) 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. 이와 관련된 특허문헌 1은 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℃~850℃에서 마무리 압연을 한 후, Ar3에서 30℃ 이하 온도에서 가속냉각을 개시하여 350~550℃에서 마무리하는 과정을 통해 내 HIC특성을 향상시킬 수 있다고 개시하고 있다. 또한, 특허문헌 2에서 역시, DQT(Direct Quenching and Tempering) 공정을 통하여 템퍼드 마르텐사이트(Tempered Martensite) 조직을 확보함으로써, 내 HIC 특성을 향상시킬 수 있다고 개시하고 있다. 하지만 기지상이 저온상(마르텐사이트, 베이나이트, 에시컬러 페라이트 등)등으로 구성될 경우 내 HIC 특성은 증대되나, 열간 성형(Hot-forming)이 불가능하여 압력용기 조관시 어려움이 있으며 표면 경도값이 높아 제품의 균일 연신률 값이 떨어지며, 가공과정에서 표면 크랙 발생률이 높아지는 문제점이 발생한다. 또한 Quenching시 냉각능이 충분치 않을 경우 저온변태조직을 확보하기 어렵고, 오히려 HIC Crack의 개시점으로 작용할 수 있는 MA(Martensite-Austenite constituent) 상의 생성으로 인해 HIC 저항성이 저하될 수 있다.

[0015] 세번째 방법은 Slab내 개재물이나 공극을 극소화하여 청청도를 높임으로써, HIC 특성을 증대시키는 방법으로서, 대표적인 기술로는 특허문헌 3이 있다. 특허문헌 3은 용강중 Ca를 첨가할 때 $0.1 \leq (T.[Ca] - (17/18) \times T.[O] - 1.25 \times S)/T[O] \leq 0.5$ 를 만족하도록 제어하는 경우, 내 HIC 특성이 우수한 강재를 제조할 수 있다고 개시하고 있다. 상기 방법은 박물재와 같이 누적압하량이 많은 경우, 산화성 개재물의 파쇄를 방지함으로써, HIC 저항성을 개선하는데 도움을 줄 수 있다. 하지만 Mn 중심편석이나 MnS 개재물 등 편석성 결함이 과다할 경우, 큰 도움을 주지 못한다. 또한 두께가 두꺼워 질수록, 산화성 개재물에 의한 결함보다는 중심 공극성 결함에 의해 HIC 결함이 발생하며, 압연으로써는 중심부에 존재하는 잔류 공극을 충분히 기계적 압착(Full Mechanical Bonding)할 수 없기 때문에 한계가 있다.

[0017] 네번째 방법은 경화조직을 최소화하거나 형상을 제어하는 방법으로서, 주로 Normalizing 열처리 후 기지상에 발생하는 밴드조직의 B.I(Band Index) 값을 낮추어 크랙 전파 속도를 지연시키는 방법이다. 이와 관련된 특허 문헌 4에서는 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 뒤 서냉하는 공정을 통해 Banding Index(ASTM E-1268에 따라 측정)가 0.25이하인 페라이트+펄라이트 미세조직을 얻을 수 있으며, 이러한 공정에 의해 인장강도가 500MPa급의 내 HIC 특성이 우수한(NACE 기준 평균 CLR: 0)강을 만들 수 있다고 개시하고 있다. 하지만 Banding index는 C 및 Mn 함량이 높을수록 또는 후판 압하량이 높을수록 증대되므로, 제시된 C 및 Mn 조건범위 내에서는 두께가 50mm이하 박물재를 제조하는 데에는 한계가 있다. 또한 연주공정에서 경압하 및 2차 냉각조건이 적절하지 않을 경우, 중심부 Mn 편석도는 더욱 증대되어 강판의 표층부 및 1/4t부는 Banding index가 낮을지라도 중심부로 갈수록 국부적으로 Banding index 값이 높은 부분이 존재할 수 있기 때문에 전 두께 구간에서 우수한 HIC 저항성을 확보하기 힘들다.

[0019] 따라서, 상술한 종래의 방법들은 두께 6~50mm, 인장강도 450~585MPa급 내 수소유기균열 특성을 가진 압력용기용 강을 제작하는데 있어서 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0021] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2003-013175호
(특허문헌 0002) 한국 등록특허공보 제0833071호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 제2014-005534호
(특허문헌 0004) 한국 공개특허공보 제2010-0076727호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0022] 본 발명의 일측면은 황화수소 분위기에서 수소유기균열(HIC)에 대한 저항성이 우수한 압력용기용 강재 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0024] 본 발명의 일 실시형태는 중량%로, 탄소(C): 0.2~0.3%, 실리콘(Si): 0.05~0.50%, 망간(Mn): 0.03%이하, 알루미늄(Al): 0.005~0.1%, 인(P): 0.010% 이하, 황(S): 0.0015% 이하, 니오븀(Nb): 0.001~0.03%, 바나듐(V): 0.001~0.03%, 티타늄(Ti): 0.001~0.03%, 크롬(Cr): 0.01~0.20%, 몰리브덴(Mo): 0.01~0.15%, 구리(Cu): 0.01~0.50%, 니켈(Ni): 0.05~0.50%, 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고, 페라이트의 평균 결정립도가 5~15 μ m인 수소유기균열 저항성이 우수한 압력용기용 강재를 제공한다.

[0026] 본 발명의 다른 실시형태는 중량%로, 탄소(C): 0.2~0.3%, 실리콘(Si): 0.05~0.50%, 망간(Mn): 0.03%이하, 알루미늄(Al): 0.005~0.1%, 인(P): 0.010% 이하, 황(S): 0.0015% 이하, 니오븀(Nb): 0.001~0.03%, 바나듐(V): 0.001~0.03%, 티타늄(Ti): 0.001~0.03%, 크롬(Cr): 0.01~0.20%, 몰리브덴(Mo): 0.01~0.15%, 구리(Cu): 0.01~0.50%, 니켈(Ni): 0.05~0.50%, 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 강 슬라브를 1000~1100℃에서 재가열하는 단계; 상기 재가열된 슬라브를 미재결정 영역 온도인 800~900℃에서 패스당 평균 압하율 15% 이상으로 열간압연하여 열연강재를 얻는 단계; 및 상기 열연강재를 상온까지 공냉한 뒤, 800~900℃까지 가열 후 15~60분간 유지하여 노말라이징 열처리하는 단계를 포함하는 수소유기균열 저항성이 우수한 압력용기용 강재의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 일측면에 따르면, 황화수소 분위기에서 수소유기균열(HIC)에 대한 저항성이 우수한 압력용기용 강재 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 발명에 1의 1/4t(t: 제품두께)에서의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 사진이다.

도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 비교예 2의 1/4t(t: 제품두께)에서의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명은 합금조성, 미세조직, 중심부 Mn 농화 정도, 페라이트의 결정립도 등을 제어하여 강재의 강도 및 수소유기균열에 대한 저항성을 보다 향상시키는 것을 특징으로 한다.

[0033] 본 발명의 주요 개념은 다음과 같이 합금설계부분, 공정제어 부분의 두 부분으로 나뉜다.

[0035] 1) 본 발명에서는 제품 중심부에 Mn 편석 및 밴드구조의 펄라이트 생성을 억제하기 위하여 Mn을 의도적으로 투입하지 않고, 불순물로도 그 함량을 0.03중량%이하로 제어한다. 본 발명과 유사한 강도를 갖는 노말라이징(Normalizing)재의 경우, 통상 Mn 함량이 1.0~1.4중량%이며, Mn의 첨가를 배제하였을 경우 페라이트 기지 내 Mn의 고용강화 효과가 모두 상쇄되기 때문에 급격한 강도저하가 발생한다. 본 발명에서는 이러한 강도저하를 보

완하기 위하여 C의 함량을 높인다. 본 발명과 유사 강도를 가지는 노말라이징재 경우 상기 C는 통상적으로 0.13~0.18중량%를 가지는데, 본 발명에서는 상기 C의 함량을 0.2~0.25중량% 수준으로 증대시킴으로써 펄라이트 분율을 높여 강도를 향상시켰다. C는 고온에서의 Delta/Liquid 혹은 Gamma/Liquid 상간의 확산계수가 Mn보다 낮으나 오스테나이트 단상에서의 확산계수는 Mn보다 매우 높기 때문에 편석이 발생한다고 할지라도 노말라이징 열 처리시 모두 확산시킬 수 있기 때문에 최종 제품에서는 중심부 편석이 발생하지 않도록 제어할 수 있다.

[0037] 2) 상변태 후 페라이트의 결정립을 미세화시킬 경우, 강판의 강도 및 인성을 모두 향상시킬 뿐만 아니라, 수소 유기균열이 발생한 후 균열의 평균 전파길이를 증대시킴으로써 균열의 전파속도를 감소시키기 때문에 수소유기 균열 전파 저항성 또한 향상시킬 수 있다. 페라이트의 결정립 크기를 미세화하기 위해서는 상변태 이전의 오스테나이트 입도를 미세화할 필요가 있으나, 고온에서는 압연후 결정립 성장(Grain growth)이 발생하며 미재결정 영역의 낮은 온도에서는 오스테나이트의 변형저항값이 증대되기 때문에 압연시 부가할 수 있는 최대 하중에 제한이 걸린다. 따라서, 페라이트 핵생성 사이트를 효과적으로 증대시킬 수 없기 때문에 페라이트 평균 결정립도를 15 μ m 이하로 제어하기가 용이하지 않다. 본 발명에서는 Mn함량을 극저로 제한함으로써 변형저항값을 상대적으로 감소시킬 수 있으며, 800℃ 기준 패스당 평균 압하율을 기존의 8% 수준에서 15% 이상으로 높임으로써 미재결정역 온도에서 페라이트 핵생성 사이트를 최대한 많이 생성시킬 수 있다.

[0039] 이하, 본 발명의 일 실시형태에 따른 수소유기균열 저항성이 우수한 압력용기용 강재에 대하여 상세히 설명한다. 먼저, 본 발명의 합금조성에 대하여 설명한다. 단, 하기 설명되는 합금조성의 단위는 별도의 언급이 없는 한 중량%를 의미한다.

[0041] 탄소(C): 0.2~0.3%

[0042] C은 기본적인 강도를 확보하는데 가장 중요한 원소이므로 적절한 범위 내에서 강 중에 함유될 필요가 있으며, 이러한 첨가효과를 얻기 위해서는 C은 0.2%이상 첨가하는 것이 바람직하다. 그러나, C의 함량이 0.3%를 초과하게 되면, 10mm 두께 미만의 강재의 경우 공냉 과정에서 페라이트+베이나이트 조직 등이 형성되어 강도나 경도가 과도하게 높아질 수 있으며, 특히 MA조직 생성시, HIC 특성 또한 저해되므로, 상기 C는 0.2~0.3%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

[0044] 실리콘(Si): 0.05~0.50%

[0045] Si는 치환형 원소로서 고용강화를 통해 강재의 강도를 향상시키고, 강력한 탈산효과를 가지고 있으므로 청정강 제조에 필수적인 원소이므로 0.05% 이상 첨가되는 것이 바람직하다. 그러나 0.50%를 초과하는 경우, MA상을 생성시키고, 페라이트 기지 조직의 강도를 지나치게 증대시켜 내 HIC 특성 및 충격인성 등에 열화를 야기할 수 있다. 따라서, 상기 Si는 0.05~0.50%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

[0047] 망간(Mn): 0.03%이하

[0048] Mn은 고용강화에 의해 강도를 향상시키고 저온변태상이 생성되도록 경화능을 향상시키는 유용한 원소이다. 이에 따라, 내 HIC 특성을 향상시키기 위한 인장강도 450~585MPa급 강재에서는 상기 Mn이 1.0~1.4%의 범위로 첨가되는 것이 통상적이다. 하지만, Mn함량이 높아질수록 압연과정에서 Banded 펄라이트 조직이 발달하게 되어 HIC 품질이 열위해진다. 또한, 제품 중심부의 Mn 편석도도 증대되고, 고온 변형저항값 역시 급격히 증대되므로 미재결정역에서의 최대 압하량 설정에 한계가 발생한다. 따라서, 본 발명에서는 제품의 전 두께구간에서 Band 형태가 아닌 미세한 페라이트+펄라이트 미세조직을 생성시키기 위하여 상기 Mn 함량을 0.03%이하로 제어하는 것이 바람직하다.

[0050] 알루미늄(Al): 0.005~0.1%

[0051] Al은 상기 Si과 더불어 제강공정에서 강력한 탈산제의 하나로서, 이러한 효과를 얻기 위해서는 0.005% 이상으로

첨가하는 것이 바람직하다. 그러나 그 함량이 0.1%를 초과하는 경우에는 탈산의 결과물로 생성되는 산화성 개재물 중 Al_2O_3 의 분율이 과다하게 증가하고, 크기가 조대해질 뿐만 아니라, 정련 중에 제거가 어려워지는 문제가 있어, 산화성 개재물에 의한 수소유기균열 저항성이 저하되는 단점이 있다. 따라서, 상기 Al의 함량은 0.005~0.1%의 범위로 제어하는 것이 바람직하다.

[0053] 인(P): 0.010% 이하

[0054] P는 결정립계에 취성을 유발하거나 조대한 개재물을 형성시켜 취성을 유발하는 원소로써 취성균열전파 저항성을 향상시키기 위해서 상기 P의 함량을 0.010% 이하로 제어하는 것이 바람직하다.

[0056] 황(S): 0.0015% 이하

[0057] S는 결정립계에 취성을 유발하거나 조대한 개재물을 형성시켜 취성을 유발하는 원소로써 취성균열전파 저항성을 향상시키기 위해서 상기 S의 함량을 0.0015% 이하로 제어하는 것이 바람직하다.

[0059] 니오븀(Nb): 0.001~0.03%

[0060] Nb는 NbC 또는 NbCN의 형태로 석출하여 모재 강도를 향상시킨다. 또한, 고온으로 재가열시 고용된 Nb는 압연시 NbC의 형태로 매우 미세하게 석출되어 오스테나이트의 재결정을 억제하여 조직을 미세화시키는 효과가 있다. 상기 효과를 위해서 상기 Nb는 0.001% 이상 첨가되는 것이 바람직하다. 다만, 0.03%를 초과할 경우에는 미용해된 Nb가 Ti, Nb(C, N) 형태로 생성되며, UT 불량, 충격인성 열화 및 내수소유기균열성을 저해시키는 요인이 될 수 있다. 따라서, 상기 Nb의 함량은 0.001~0.03%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

[0062] 바나듐(V): 0.001~0.03%

[0063] V는 재가열시 거의 모두 재고용됨으로써 후속하는 압연시 석출이나 고용에 의한 강화효과는 미비하나, 이후의 PWHT 등 열처리 과정에서 매우 미세한 탄질화물로 석출하여 강도를 향상시키는 효과가 있다. 이러한 효과를 충분히 얻기 위해서는 상기 V를 0.001% 이상으로 첨가할 필요가 있으나, 그 함량이 0.03%를 초과하게 되면 용접부의 강도 및 경도를 지나치게 증가시켜 압력용기 등으로 가공시 표면크랙 등의 요인으로 작용할 수 있다. 또한, 제조원가가 급격히 상승하여 경제적으로 불리하게 된다. 따라서, 상기 V의 함량은 0.001~0.03%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

[0065] 티타늄(Ti): 0.001~0.03%

[0066] Ti은 재가열시 TiN으로 석출하여 모재 및 용접 열영향부의 결정립의 성장을 억제하여 저온인성을 크게 향상시키는 성분으로서, 이러한 첨가효과를 얻기 위해서는 0.001% 이상 첨가되는 것이 바람직하다. 그러나, Ti가 0.03%를 초과하여 첨가되면, 연주 노즐의 막힘이나 중심부 정출에 의해 저온인성이 감소될 수 있으며 N과 결합하여 두께 중심부에 조대한 TiN 석출물이 형성될 경우, 수소유기균열의 개시점으로 작용할 수 있으므로, 상기 Ti 함량은 0.001~0.03%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

[0068] 크롬(Cr): 0.01~0.20%

[0069] Cr은 고용에 의한 항복 및 인장강도를 증대시키는 효과는 미비하나, 후공정인 템퍼링이나 용접후열처리(PWHT) 동안 시멘타이트의 분해 속도를 늦춤으로써 강도 하락을 방지하는 효과가 있다. 상술한 효과를 얻기 위해서는 상기 Cr을 0.01% 이상 첨가하는 것이 바람직하나, 그 함량이 0.20%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 있다. 따라서, 상기 Cr의 함량은 0.01~0.20%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

- [0071] 몰리브덴(Mo): 0.01~0.15%
- [0072] Mo은 Cr과 같이 후공정인 템퍼링 또는 용접후열처리(PWHT) 동안의 강도 하락 방지에 유효한 원소이며, P 등 불순물의 입계 편석에 의한 인성 저하를 방지하는 효과가 있다. 또한 페라이트 내 고용강화 원소로써 기지상의 강도를 증대시킨다. 상술한 효과를 얻기 위해서는 상기 Mo를 0.01% 이상 첨가하는 것이 바람직하나, 고가의 원소로서 과도하게 첨가하는 경우 제조비용이 크게 상승할 수 있으므로 0.15% 이하로 첨가하는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 Mo의 함량은 0.01~0.15%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0074] 구리(Cu): 0.01~0.50%
- [0075] 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. 상술한 효과를 충분히 얻기 위해서는 상기 Cu를 0.01% 이상 첨가할 필요가 있으나, 그 함량이 0.50%를 초과하게 되면 강판의 표면에 스타크랙을 유발할 가능성이 커지며, 고가의 원소로서 제조비용이 크게 상승하는 문제가 있다. 따라서, 상기 Cu의 함량은 0.01~0.50%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0077] 니켈(Ni): 0.05~0.50%
- [0078] Ni은 저온에서 적층결함을 증대시켜 전위의 교차슬립(Cross slip)을 용이하게 만들어 충격인성을 향상시키고 경화능을 향상시켜 강도를 증가시키는데 중요한 원소로서, 이러한 효과를 얻기 위해서는 0.05% 이상 첨가되는 것이 바람직하다. 그러나, 상기 Ni이 0.50%를 초과하여 첨가되면 경화능이 과도하게 상승되고 타 경화능 원소 대비 비싼 원가로 인해 제조원가를 상승시킬 수 있으므로, 상기 Ni의 함량은 0.05~0.50%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0080] 칼슘(Ca): 0.0005~0.0040%
- [0081] Ca는 Al에 의한 탈산 후 첨가하게 되면 MnS 개재물을 형성하는 S와 결합하여 MnS의 생성을 억제함과 동시에, 구상의 CaS를 형성하여 수소유기균열에 의한 크랙의 발생을 억제하는 효과가 있다. 본 발명에서는 불순물로 함유되는 S를 충분히 CaS로 형성시키기 위해서 상기 Ca를 0.0005% 이상 첨가하는 것이 바람직하다. 다만, 0.0040%를 초과하는 경우에는 CaS를 형성하고 남은 Ca가 O와 결합하여 조대한 산화성 개재물을 생성하게 되며, 이는 압연시 연신, 파괴되어 수소유기균열을 조장하는 문제가 있다. 따라서, 상기 Ca의 함량은 0.0005~0.0040%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0083] 본 발명의 나머지 성분은 철(Fe)이다. 다만, 통상의 제조과정에서는 원료 또는 주위 환경으로부터 의도되지 않는 불순물들이 불가피하게 혼입될 수 있으므로, 이를 배제할 수는 없다. 이들 불순물들은 통상의 제조과정의 기술자라면 누구라도 알 수 있는 것이기 때문에 그 모든 내용을 특별히 본 명세서에서 언급하지는 않는다.
- [0085] 본 발명이 제공하는 강재는 페라이트의 평균 결정립도가 5~15 μ m인 것이 바람직하다. 상기 페라이트의 평균 결정립도가 5 μ m 미만인 경우에는 압연으로 오스테나이트 결정립 크기를 줄이는데 물리적인 한계가 있고, 15 μ m를 초과하는 경우에는 충격전이 시험시 DBTT가 증대되어 충격인성이 열화되는 단점이 있다.
- [0087] 한편, 본 발명의 강재는 면적분율로 페라이트: 70% 이상, 잔부 펄라이트인 것이 바람직하다. 상기 페라이트 분율이 70% 미만인 경우에는 상대적으로 펄라이트 분율이 높아 충격인성이 열화되는 단점이 있다.
- [0089] 또한, 본 발명의 강재는 중심부 Mn 최대 농도가 0.05중량% 이하인 것이 바람직하다. 중심부 Mn 최대 농도가 0.05중량% 초과인 경우에는 편석에 의한 성분 농화로 인해 MnS 또는 저온변태상 등이 생성될 수 있다. 한편, 본 발명에서 언급한 상기 중심부란 1/2t(t: 제품두께)에서 제품 전체 두께의 $\pm 5\%$ 를 차지하는 영역을 의미한다.

- [0091] 아울러, 본 발명의 강재는 두께가 6~50mm인 것이 바람직하다. 강재의 두께가 6mm 미만인 경우에는 후판 압연기로 제조하기 어려운 단점이 있고, 50mm를 초과하는 경우에는 인장강도 450MPa 이상의 강도를 확보하기 어려운 단점이 있다.
- [0093] 전술한 바와 같이 제공되는 본 발명의 강재는 인장강도가 450~585MPa의 범위를 가질 수 있다.
- [0095] 이하, 본 발명의 일 실시형태에 따른 수소유기균열 저항성이 우수한 압력용기용 강재의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0097] 우선, 전술한 합금조성을 갖는 강 슬라브를 1000~1100℃에서 재가열한다. 상기 강 슬라브 재가열은 이후 압연과정에서 지나친 온도 저하를 방지하기 위하여 1000℃ 이상에서 행하는 것이 바람직하다. 다만, 상기 강 슬라브 재가열 온도가 1100℃를 초과하는 경우에는 미재결정역 온도에서 총 압하량이 부족해지며, 제어압연 시작 온도가 낮다고 하더라도, 지나친 공랭대기로 인하여 로 운영에 원가 경쟁력이 떨어지는 단점이 있다. 따라서, 상기 강 슬라브 재가열 온도는 1000~1100℃의 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0099] 이후, 상기 재가열된 슬라브를 미재결정 영역 온도인 800~900℃에서 패스당 평균 압하율 15% 이상으로 열간압연하여 열연강재를 얻는다. 상기 열간압연 온도가 800℃ 미만인 경우에는 오스테나이트-페라이트 이상 영역에서 압연이 될 수 있으므로 정상적인 목표두께로 압연이 될 수 없으며, 900℃를 초과할 경우에는 오스테나이트의 결정립이 지나치게 조대화되어 결정립 미세화에 의한 강도 및 내 HIC특성 향상을 기대할 수 없다. 또한, 패스당 평균 압하율이 15% 미만일 경우 미재결정역에서 페라이트의 핵생성 사이트를 충분히 생성시키지 못해 노말라이징 열처리후 페라이트 평균 결정립도를 15 μ m 이하로 제어하기가 용이하지 않다. 따라서 압연온도에서 패스당 평균 압하율은 15% 이상으로 제어하는 것이 바람직하다. 다만, 밀(Mil) 별 압연기 한계 압하량 및 롤 수명 등을 고려하였을 때, 패스당 평균 압하율은 30% 이하인 것이 바람직하다.
- [0101] 상기 열간압연 후, 열연강재의 오스테나이트 평균 결정립도는 25 μ m 이하인 것이 바람직하다. 이와 같이 상기 열간압연 후, 열연강재의 오스테나이트 평균 결정립도를 25 μ m 이하로 제어함으로써 최종적으로 얻어지는 페라이트의 평균 결정립도를 미세하게 할 수 있다. 상기 열간압연 후, 열연강재의 오스테나이트 평균 결정립도는 20 μ m 이하인 것이 보다 바람직하고, 15 μ m 이하인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0103] 이후, 상기 열연강재를 상온까지 공냉한 뒤, 800~900℃까지 가열 후 15~60분간 유지하여 노말라이징 열처리한다. 상기 노말라이징 열처리는 오스테나이트 조직의 충분한 균질화 및 고용원소(solute)의 충분한 확산을 위한 것이며, 상기 노말라이징 열처리 온도가 800℃ 미만이거나 노말라이징 열처리 시간이 15분 미만인 경우에는 상기 효과를 충분히 얻기 어려울 수 있다. 다만, 상기 노말라이징 열처리 온도가 900℃를 초과하거나 노말라이징 열처리 시간이 60분을 초과하는 경우에는 NbC, VC 등의 미세석출물이 조대화될 수 있다.
- [0105] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 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.
- [0107] (실시예)
- [0108] 하기 표 1에 기재된 합금조성을 갖는 강 슬라브를 1070℃에서 재가열한 후, 하기 표 2에 기재된 조건으로 열간

압연하여 50mm 두께의 열연강재를 얻고, 이후, 상온까지 공냉한 뒤, 890℃에서 30분간 유지하여 노멀라이징 열처리를 실시하였다.

[0110] 이와 같이 제조된 각각의 열연강재에 대해 중심부 Mn 최대 농도를 EBSD (Electron Back Scattered Diffraction)를 활용하여 측정하였으며, 광학현미경으로 강판의 1/4t(t: 두께) 및 중심부(1/2t) 미세조직을 분석하였고, 노멀라이징 열처리 후 페라이트 평균 결정립도를 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0112] 최종적으로 제품의 품질을 평가하기 위하여 인장 시험 및 HIC test를 실시한 뒤, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이때 강재의 수소유기균열(HIC) 저항성의 지표로 사용된 판 길이 방향으로의 수소유기균열 크랙 길이비(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, 시편의 길이방향으로 각각의 균열 길이의 총합을 시편 전체 길이로 나눈 값으로 계산하여 평가하였다. 인장시험은 상온에서 평가하였으며, 2회 평가 결과의 평균값으로 나타내었다.

표 1

[0114]

강종No.	합금조성(중량%)													
	C	Si	Mn	Al	P	S	Nb	V	Ti	Cr	Mo	Cu	Ni	Ca
발명강1	0.23	0.35	0.01	0.035	80	8	0.007	0.006	0.001	0.03	0.05	0.05	0.1	35
발명강2	0.25	0.31	0.02	0.031	70	6	0.010	0.008	0.011	0.02	0.07	0.08	0.2	31
발명강3	0.27	0.33	0.01	0.030	81	7	0.008	0.015	0.008	0.05	0.04	0.08	0.15	27
발명강4	0.28	0.35	0.02	0.036	70	8	0.013	0.013	0.012	0.05	0.08	0.15	0.25	29
발명강5	0.26	0.33	0.01	0.035	65	6	0.015	0.015	0.008	0.07	0.05	0.25	0.13	25
비교강1	0.25	0.36	1.45	0.030	70	7	0.020	0.012	0.006	0.08	0.07	0.08	0.30	25
비교강2	0.27	0.37	1.11	0.031	80	8	0.020	0.011	0.007	0.08	0.07	0.15	0.35	28
비교강3	0.13	0.30	0.01	0.030	80	8	0.015	0.010	0.011	0.08	0.12	0.13	0.27	23

단, P, S 및 Ca은 중량 기준 ppm 단위임

표 2

[0116]

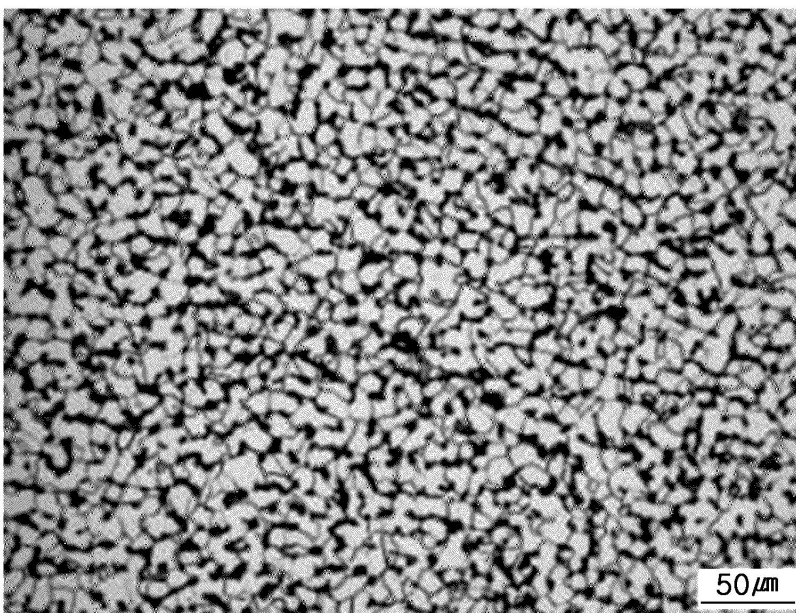
구분	강종No.	마무리 압연온도(℃)	패스당 평균 압하율(%)	중심부 Mn 최대농도(중량%)	미세조직		페라이트 평균 결정립도(μm)	인장강도(MPa)	HIC, CLR(%)
					1/4t	1/2t			
발명예1	발명강1	850	16	0.01	75%F+25%P		9.8	481	0
발명예2	발명강2	878	18	0.02	74%F+26%P		8.5	483	0
발명예3	발명강3	880	21	0.02	74%F+26%P		7.3	485	0
발명예4	발명강4	841	18	0.02	73%F+27%P		9.1	480	0
발명예5	발명강5	830	19	0.01	73%F+27%P		8.8	478	0
비교예1	발명강1	1007	25	0.01	75%F+25%P		22	431	3
비교예2	발명강2	1003	8	0.02	74%F+26%P		35	432	2
비교예3	발명강3	803	10	0.01	74%F+26%P		18	441	1
비교예4	발명강4	773	5	0.02	73%F+27%P		26	426	3
비교예5	발명강5	780	6	0.01	73%F+27%P		29	427	5
비교예6	비교강1	880	17	3.45	74%F+26%BP	100%M	8.8	535	39
비교예7	비교강2	865	16	2.21	73%F+27%BP	100%B	7.6	498	27
비교예8	비교강3	873	18	0.02	89%F+11%P		8.1	403	0

F: 페라이트, P: 펄라이트, BP: banded 펄라이트, M: 마르텐사이트, MA: 도상 마르텐사이트, B: 베이나이트

- [0118] 상기 표 1 및 2를 통해 알 수 있듯이, 본 발명이 제안하는 합금조성 및 제조조건을 만족하는 발명에 1 내지 5의 경우에는 강재의 1/4t와 중심부(1/2t) 모두 페라이트와 Band 형태가 아닌 펄라이트의 복합조직을 가지면서 페라이트의 평균 결정립도가 5~15 μm 로 매우 미세하여 450MPa 이상의 인장강도를 가지면서 내 HIC성이 매우 우수함을 확인할 수 있다.
- [0120] 그러나, 비교예 1 내지 5의 경우에는 본 발명이 제안하는 합금조성은 만족하나, 제조조건 중 마무리 압연온도 또는 압연시 패스당 압하율을 조건을 만족하지 않음에 따라 페라이트 평균 결정립도가 매우 커졌으며, 이로 인해 인장강도 및 내 HIC 품질이 열위함을 확인할 수 있다.
- [0122] 비교예 6 및 7의 경우에는 본 발명이 제안하는 제조조건은 만족하나, 합금조성 중 Mn 함량을 만족하지 않아 중심부 Mn 최대농도가 상당히 높았으며, 이로 인해 내 HIC성이 열위함을 확인할 수 있다.
- [0124] 비교예 8의 경우에는 본 발명이 제안하는 제조조건은 만족하나, 합금조성 중 C 함량을 만족하지 않아 인장강도가 낮은 수준임을 확인할 수 있다.
- [0126] 도 1은 발명에 1의 1/4t(t: 제품두께)에서의 미세조직을 광학현미경로 관찰한 사진이다. 도 1을 통해 알 수 있는 바와 같이, 발명에 1의 경우에는 1/4t에서의 미세조직이 미세한 페라이트와 펄라이트로 이루어져 있음을 확인할 수 있다.
- [0128] 도 2는 비교예 2의 1/4t(t: 제품두께)에서의 미세조직을 광학현미경로 관찰한 사진이다. 도 2를 통해 알 수 있는 바와 같이, 비교예 2의 경우에는 1/4t에서의 미세조직이 페라이트와 베이니틱 펄라이트로 이루어져 있음을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

