



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2015-0119952  
(43) 공개일자 2015년10월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C22C 38/38* (2006.01) *C21D 9/14* (2014.01)  
*C21D 9/46* (2006.01) *C22C 38/00* (2006.01)  
*C22C 38/24* (2006.01) *C22C 38/26* (2006.01)  
*C22C 38/28* (2006.01) *C22C 38/32* (2006.01)  
*C22C 38/34* (2006.01) *C22C 38/58* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C22C 38/38* (2013.01)  
*C21D 9/14* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7026339
- (22) 출원일자(국제) 2014년03월28일  
 심사청구일자 2015년09월23일
- (85) 번역문제출일자 2015년09월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/001832
- (87) 국제공개번호 WO 2014/156187  
 국제공개일자 2014년10월02일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2013-074654 2013년03월29일 일본(JP)  
 JP-P-2013-074655 2013년03월29일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**제이에프이 스틸 가부시기가이샤**  
 일본 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2방 3고
- (72) 발명자  
**다카기 슈사쿠**  
 일본국 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2방 3고 제이에프이 스틸 가부시기가이샤 치테키자 이산부 나이
- 나가오 아키히데**  
 일본국 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2방 3고 제이에프이 스틸 가부시기가이샤 치테키자 이산부 나이
- (74) 대리인  
**이철**

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **강재 및 수소용 용기 그리고 그들의 제조 방법**

**(57) 요약**

종래 강보다도, 고압 수소 환경 중에서의 피로 균열 진전 속도를 저하시킬 수 있는 강재나 수소용 용기 및 그들의 제조 방법을 제공한다. 질량%로, C: 0.05~0.60%, Si: 0.01~2.0%, Mn: 0.3~3.0%, P: 0.001~0.040%, S: 0.0001~0.010%, N: 0.0001~0.0060%, Al: 0.01~1.5%를 함유하고, 추가로 Ti: 0.01~0.20%, Nb: 0.01~0.20%, V: 0.01% 이상 0.05% 미만의 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 또한, B: 0.0001~0.01%, Mo: 0.005~2.0%, Cr: 0.005~3.0%의 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물인 성분 조성을 갖고, 체적률로 95% 이상이 템퍼링 마르텐사이트이며, Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상이며, 또한 구(舊) 오스테나이트 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강 조직을 갖는 강재이다.

(52) CPC특허분류

*C21D 9/46* (2013.01)  
*C22C 38/001* (2013.01)  
*C22C 38/24* (2013.01)  
*C22C 38/26* (2013.01)  
*C22C 38/28* (2013.01)  
*C22C 38/32* (2013.01)  
*C22C 38/34* (2013.01)  
*C22C 38/58* (2013.01)  
*C21D 2211/008* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

질량%로, C: 0.05~0.60%, Si: 0.01~2.0%, Mn: 0.3~3.0%, P: 0.001~0.040%, S: 0.0001~0.010%, N: 0.0001~0.0060%, Al: 0.01~1.5%를 함유하고, 추가로 Ti: 0.01~0.20%, Nb: 0.01~0.20%, V: 0.01% 이상 0.05% 미만의 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 또한, B: 0.0001~0.01%, Mo: 0.005~2.0%, Cr: 0.005~3.0%의 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물인 성분 조성을 갖고, 체적률로 95% 이상이 템퍼링 마르텐사이트이며, Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상이며, 또한 구(舊) 오스테나이트 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강 조직을 갖는 강재.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

질량%로, C: 0.05% 이상 0.21% 미만을 함유하는 강재.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

질량%로, C: 0.21~0.60%를 함유하는 강재.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 질량%로, Ni: 0.005~0.70%, Cu: 0.005~2.00%의 1종 또는 2종을 함유하는 강재.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 질량%로, Ca: 0.001~0.01%, REM: 0.001~0.01%의 1종 또는 2종을 함유하는 강재.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 질량%로, Mg: 0.001~0.01%, Zr: 0.001~0.01%의 1종 또는 2종을 함유하는 강재.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 질량%로, Sb: 0.0001~0.1%를 함유하는 강재.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 질량%로, W: 0.001~1%를 함유하는 강재.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 강재가 강관인 강재.

#### 청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 것에 기재된 성분 조성을 갖고, 체적률로 95% 이상이 템퍼링 마르텐사이트이며, Ti,

Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상이며, 또한 구 오스테나이트 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강 조직을 갖는 수소용 용기.

**청구항 11**

제1항 내지 제8항 중 어느 것에 기재된 성분 조성을 갖는 강 소재를 1100℃ 이상으로 가열한 후, 950℃에서 마무리 온도까지의 사이의 가공률을 20% 이하로 하여, 마무리 온도 800℃ 이상에서 가공하고, 이어서 1℃/s 이상의 냉각 속도로 350℃ 이하까지 냉각하고, 계속해서 400℃ 이상 750℃ 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지(保持) 후 냉각하는, 체적률로 95% 이상이 템퍼링 마르텐사이트이며, 또한 Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상이며, 또한 구 오스테나이트 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강 조직을 갖는 강재의 제조 방법.

**청구항 12**

제1항 내지 제8항 중 어느 것에 기재된 성분 조성을 갖는 강 소재를 1100℃ 이상으로 가열한 후, 950℃에서 마무리 온도까지의 사이의 확관율을 20% 이하로 하여, 마무리 온도 800℃ 이상에서 확관하고, 이어서 1℃/s 이상의 냉각 속도로 350℃ 이하까지 냉각하고, 계속해서 400℃ 이상 750℃ 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지 후 냉각하는, 체적률로 95% 이상이 템퍼링 마르텐사이트이며, Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상이며, 구 오스테나이트 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강 조직을 갖는 강관의 제조 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제8항 중 어느 것에 기재된 성분 조성을 갖고, 포화 피크린산 에칭하여 얻은 조직의 평균 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강재를, 800℃ 이상으로 가열하고, 60초 이상 보존유지한 후, 1℃/s 이상의 냉각 속도로 350℃ 이하까지 냉각하고, 계속해서 400℃ 이상 750℃ 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지 후 냉각하는, 체적률로 95% 이상이 템퍼링 마르텐사이트이며, Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100 nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상이며, 또한 구 오스테나이트 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강 조직을 갖는 강재의 제조 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제8항 중 어느 것에 기재된 성분 조성을 갖고, 포화 피크린산 에칭하여 얻은 조직의 평균 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강재를, 소망하는 용기 형상으로 성형한 후, 800℃ 이상으로 가열하고, 60초 이상 보존유지한 후, 1℃/s 이상의 냉각 속도로 350℃ 이하까지 냉각하고, 계속해서 400℃ 이상 750℃ 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지 후 냉각하는, 체적률로 95% 이상이 템퍼링 마르텐사이트이며, Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상이며, 또한 구 오스테나이트 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강 조직을 갖는 수소용 용기의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 고압 수소 환경 중(high pressure hydrogen environment)에서의 내(耐)피로 균열 진전 특성이 우수한 강재(鋼材) 및 수소용 용기 그리고 그들의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명에 있어서의 강재란, 강관이나 강판 등을 포함하는 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근, 깨끗한 에너지원(clean energy source)으로서, 또한, 에너지의 다양화의 관점에서, 세계적으로 수소가 크게 주목받고 있다. 특히, 고압 수소 가스를 연료원으로 하는 연료 전지 자동차(fuel-cell vehicle)에 대한 기대는 크고, 연료 전지 자동차의 개발에 관련된 연구가 세계적으로 널리 진행되고 있으며, 일부에서는, 이미 실용화 시험(test for practical use)까지 행해지고 있다.

[0003] 연료 전지차는 가솔린 대신에 수소를 탱크에 넣고 주행한다. 이 때문에, 연료 전지 자동차의 보급을 위해서는,

가솔린 스텐드(gas station)를 대신하여 연료 보급을 행하는 수소 스테이션(hydrogen-filling station)이 필요해진다. 수소 스테이션에서는 수소를 고압으로 저장하는 수소용 용기로부터 차량 탑재의 수소 연료 탱크로 수소를 충전한다. 차량 탑재의 수소 탱크로의 최고 충전 압력(maximum filling pressure)은, 실상에서는 35MPa이다. 한편, 주행 거리(driving range)를 가솔린차 수준으로 하기 위해, 최고 충전 압력을 70MPa로 하는 것이 기대되고 있고, 이러한 고압 수소 환경하에서, 수소를 안전하게 저장하여, 공급하는 것이 요구된다. 그 때문에, 수소 스테이션의 수소용 용기인 수소용 축압기(high pressure hydrogen storage tank)의 압력은, 실상에서는 40MPa가 요구되고 있지만, 추가로 최고 충전 압력을 70MPa로 상승시키는 경우, 수소 스테이션의 수소용 축압기의 압력은 80MPa가 요구되게 된다. 즉, 이 경우, 수소 스테이션의 수소용 축압기는 80MPa의 환경에 노출되게 된다. 또한, 수소 스테이션의 설비 기기 등에 사용되는 강재도, 동일하게 80MPa와 같은 고압 수소 환경에서도 수소를 안전하게 저장하여, 공급하는 등이 요망되고 있다.

[0004] 한편, 저합금강에 수소가 침입하면 취화(embrittlement)하는 것이 알려져 있다. 수소압이 15MPa 정도까지이면, 충분한 두께를 갖는 저합금강이 이용되고 있다. 그러나, 그 이상의 압력에서는 사용 중에 수소 취성 파괴(hydrogen embrittlement fracture)될 위험성이 높아지기 때문에, 저합금강은 사용되지 않고, 저합금강보다도 수소 취화(hydrogen embrittlement)하기 어려운 SUS316L강 등의 오스테나이트계 스테인리스강(austenitic stainless steel) 등이 이용되고 있다.

[0005] SUS316L강 등은 강재의 비용이 비싼 것에 더하여, 강도가 낮다. 이 때문에, 80MPa의 수소압을 견딜 수 있도록 설계하기 위해서는, 매우 두께가 두꺼워져, 수소용 축압기 그 자체의 가격도 매우 고가가 된다. 그 때문에, 보다 저비용으로 80MPa의 압력을 견딜 수 있는 수소 스테이션용의 수소용 축압기를 개발하는 것이 요망되고 있다.

[0006] 상기 문제점을 해결하여, 저합금강을 고압 수소 축압기에 적용하기 위한 기술이 여러 가지 검토되고 있다. 특허문헌 1에서는, 강 중의 수소의 트랩 사이트(trap site)로서, MnS나 Ca계 개재물, 또는 VC를 활용하여 비확산성 수소(nondiffusible hydrogen)로 하고, 확산성 수소(diffusible hydrogen)에 의한 취화를 억제하는 고압 수소 환경용 강(steel for high pressure hydrogen embrittlement resistance)이 제안되고 있다. 특허문헌 2, 3에서는, Cr-Mo강의 조질 처리(thermal refining)에 있어서 비교적 높은 온도에서 템퍼링 처리(tempering treatment)를 함으로써 인장 강도(tensile strength)를 900~950MPa의 매우 좁은 범위로 제어한, 내고압 수소 환경 취화 특성이 우수한 저합금 고강도 강이 제안되고 있다. 특허문헌 4에서는, V-Mo계 탄화물을 활용하여, 템퍼링 온도(tempering temperature)를 높임으로써 내수소 환경 취화 특성을 향상한, 고압 수소 환경용 저합금강(low-alloy steel for high pressure hydrogen embrittlement resistance)이 제안되고 있다. 특허문헌 5에서는, Mo와 V를 다량으로 첨가하고, 강판 제조시에 노말라이징 처리(normalizing treatment) 후에 장시간의 응력 제거 어닐링(stress-relief annealing)을 행함으로써, (Mo, V)C를 다량으로 석출시킨 내수소성이 우수한 고압 수소 가스 저장 용기용 강(steel for high pressure hydrogen storage container)이 제안되고 있다. 특허문헌 6에서는, 시멘타이트(cementite)의 미세화에 의해 침입 수소량을 저감하여 모재 인성을 향상시킴으로써 수소 취화를 억제하는 기술이 제안되고 있다. 특허문헌 7에서는, 조대(粗大) 시멘타이트 및 섬 형상 마르텐사이트(martensite-austenite constituent)(MA)의 생성을 억제함으로써, 수소 침입(hydrogen intrusion)과 연성 저하(ductility deterioration)를 억제함으로써 수소 취화를 억제하는 기술이 제안되고 있다. 또한, 통상의 저합금강에 대한 피로 균열 진전 특성(fatigue crack propagation characteristics)에 대해서는, 비특허문헌 1 및 2 등에 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2005-2386호
- (특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2009-46737호
- (특허문헌 0003) 일본공개특허공보 2009-275249호
- (특허문헌 0004) 일본공개특허공보 2009-74122호
- (특허문헌 0005) 일본공개특허공보 2010-37655호
- (특허문헌 0006) 일본공개특허공보 2012-107332호

(특허문헌 0007) 일본공개특허공보 2012-107333호

**비특허문헌**

- [0008] (비특허문헌 0001) 와다 요루 저: 「수소 에너지 시스템」, Vol.35, No.4(2010), p.38~44
- (비특허문헌 0002) 미야모토 타이스케 등 저: 「일본기계학회 논문집(A편)」, 78권, 788호(2012), p.531~546

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 특히 고압 수소 환경하에서 사용하는 수소용 축압기에서는, 반복하여 수소의 충전을 행함으로써, 용기에 반복 응력(cyclic stress)이 가해지기 때문에, 장기간의 사용 수명을 확보하는 것이 어려웠다. 사용 수명을 장기간화하는 데에 있어서는, 피로 균열 진전 속도(fatigue crack propagation rate)를 저감하는 것이 중요하다. 피로 균열 진전 속도는, 피로 균열 진전 속도 da/dN(da/dN: 반복 하중 1사이클당의 균열 진전량)과 응력 확대 계수 범위(stress intensity factor range)  $\Delta K$ 의 관계를 실험적으로 구하고,  $\Delta K$ 가  $25\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  정도일 때의 da/dN의 값으로 특성을 평가하는 것이 일반적이다. 고압 수소 중에서는,  $1.0\times 10^{-6}$  m/회 이하로 함으로써 필요 특성을 확보할 수 있다고 생각된다. 발명자들은, 또한, 그 지표에 더하여 응력 확대 계수 범위  $\Delta K$ 가  $20\sim 50\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  정도인 범위의 데이터로부터 패리스 법칙(Paris' law)  $da/dN = \log\{C(\Delta K)^m\}$ (단 식 중 C, m은 주로 재료로 결정되는 정수)에 기초하여 구한 C값을  $8.0\times 10^{-11}$  이하로 하는 것이 바람직한 것을 발견하고, 이에 따라, 특성의 보다 안정적인 확보가 가능해지는 것을 발견했다. 그러나, 상기한 바와 같은 종래 기술에서는, 피로 균열 진전 속도 및 C값을 충분히 저하시킬 수 없었다.
- [0010] 본 발명은, 상기의 실상을 감안하여 개발된 것으로, 종래 강보다도, 고압 수소 환경 중에서의 피로 균열 진전 속도를 저하시킬 수 있는 강재나 수소용 용기 및 그들의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 상기한 바와 같은 고압 수소 환경하에서 사용되는 강관 등의 강재나 수소용 축압기 등의 수소용 용기에서는, 안전성을 보다 향상시켜, 수소 취화를 보다 일어나기 어렵게 하기 위해서는, 인장 강도 TS가 900MPa 미만인 것이 바람직하다. 이 경우, 용기 설치의 작업성을 고려하여, 강의 강도를 상승시켜 용기의 두께를 얇게 하기 위해서는, 인장 강도 TS가 700MPa 이상인 것이, 보다 바람직하다.
- [0012] 한편, 고강도화하여 경량화를 도모하는 것을 보다 중시하는 경우에는, 인장 강도 TS가 900MPa 이상인 것이 바람직하다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭했다. 그 결과, 템퍼링 마르텐사이트(tempered martensite)를 주체로 한 후에, 미세한 석출물을 강 중에 분산시킴으로써, 피로 균열 진전 속도를 비약적으로 저감하는 것이 가능한 것을 발견했다. 또한, 하기 i), ii) 중 어느 경우에 있어서도, 상기한 바와 같이 템퍼링 마르텐사이트를 주체로 한 후에, 미세한 석출물을 강 중에 분산시킴으로써, 피로 균열 진전 속도를 비약적으로 저감하는 것이 가능하다.
- [0014] i) 안전성을 보다 향상시키는 경우에는, 강의 인장 강도 TS를 900MPa 미만으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 인장 강도 TS를 700MPa 이상으로 한다.
- [0015] ii) 보다 경량화를 중시하는 경우에는, 인장 강도 TS를 900MPa 이상으로 한다.
- [0016] 즉, 본 발명의 요지 구성은 다음과 같다.
- [0017] [1] 질량%로, C: 0.05~0.60%, Si: 0.01~2.0%, Mn: 0.3~3.0%, P: 0.001~0.040%, S: 0.0001~0.010%, N: 0.0001~0.0060%, Al: 0.01~1.5%를 함유하고, 추가로 Ti: 0.01~0.20%, Nb: 0.01~0.20%, V: 0.01% 이상 0.05% 미만의 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 또한, B: 0.0001~0.01%, Mo: 0.005~2.0%, Cr: 0.005~3.0%의 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물인 성분 조성을 갖고, 체적률로 95% 이

상이 템퍼링 마르텐사이트이며, Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상이며, 또한 구 오스테나이트 입경(grain diameter of prior austenite)이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강 조직을 갖는 고압 수소 환경하에서의 피로 균열 진전 특성이 우수한 강재.

- [0018] [2] 질량%로, C: 0.05% 이상 0.21% 미만을 함유하는 상기 [1]에 기재된 고압 수소 환경하에서의 피로 균열 진전 특성이 우수한 강재.
- [0019] [3] 질량%로, C: 0.21~0.60%를 함유하는 상기 [1]에 기재된 고압 수소 환경하에서의 피로 균열 진전 특성이 우수한 강재.
- [0020] [4] 추가로, 질량%로, Ni: 0.005~0.70%, Cu: 0.005~2.00%의 1종 또는 2종을 함유하는 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 1항에 기재된 고압 수소 환경하에서의 피로 균열 진전 특성이 우수한 강재.
- [0021] [5] 추가로, 질량%로, Ca: 0.001~0.01%, REM: 0.001~0.01%의 1종 또는 2종을 함유하는 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 1항에 기재된 고압 수소 환경하에서의 피로 균열 진전 특성이 우수한 강재.
- [0022] [6] 추가로, 질량%로, Mg: 0.001~0.01%, Zr: 0.001~0.01%의 1종 또는 2종을 함유하는 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 1항에 기재된 고압 수소 환경하에서의 피로 균열 진전 특성이 우수한 강재.
- [0023] [7] 추가로, 질량%로, Sb: 0.0001~0.1%를 함유하는 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 1항에 기재된 고압 수소 환경하에서의 피로 균열 진전 특성이 우수한 강재.
- [0024] [8] 추가로, 질량%로, W: 0.001~1%를 함유하는 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 1항에 기재된 고압 수소 환경하에서의 피로 균열 진전 특성이 우수한 강재.
- [0025] [9] 상기 강재가 강관인 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 1항에 기재된 피로 균열 진전 특성이 우수한 강재.
- [0026] [10] 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 것에 기재된 성분 조성을 갖고, 체적률로 95% 이상이 템퍼링 마르텐사이트이며, Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상이며, 또한 구 오스테나이트 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강 조직을 갖는 고압 수소 환경하에서의 피로 균열 진전 특성이 우수한 수소용 용기.
- [0027] [11] 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 것에 기재된 성분 조성을 갖는 강 소재를 1100℃ 이상으로 가열한 후, 950℃에서 마무리 온도까지의 사이의 가공률을 20% 이하로 하여, 마무리 온도 800℃ 이상에서 가공하고, 이어서 1℃/s 이상의 냉각 속도로 350℃ 이하까지 냉각하고, 계속해서 400℃ 이상 750℃ 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지(保持) 후 냉각하는, 체적률로 95% 이상이 템퍼링 마르텐사이트이며, 또한 Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상이며, 또한 구 오스테나이트 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강 조직을 갖는 고압 수소 환경하에서의 피로 균열 진전 특성이 우수한 강재의 제조 방법.
- [0028] [12] 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 것에 기재된 성분 조성을 갖는 강 소재를 1100℃ 이상으로 가열한 후, 950℃에서 마무리 온도까지의 사이의 확관율(pipe expanding ratio)을 20% 이하로 하여, 마무리 온도 800℃ 이상에서 확관하고, 이어서 1℃/s 이상의 냉각 속도로 350℃ 이하까지 냉각하고, 계속해서 400℃ 이상 750℃ 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지 후 냉각하는, 체적률로 95% 이상이 템퍼링 마르텐사이트이며, Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상이며, 구 오스테나이트 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강 조직을 갖는 고압 수소 환경하에서의 피로 균열 진전 특성이 우수한 강관의 제조 방법.
- [0029] [13] 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 것에 기재된 성분 조성을 갖고, 포화 피크린산 에칭(saturated picric acid etching)하여 얻은 조직의 평균 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강재를, 800℃ 이상으로 가열하고, 60초 이상 보존유지한 후, 1℃/s 이상의 냉각 속도로 350℃ 이하까지 냉각하고, 계속해서 400℃ 이상 750℃ 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지 후 냉각하는, 체적률로 95% 이상이 템퍼링 마르텐사이트이며, Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상이며, 또한 구 오스테나이트 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강 조직을 갖는 고압 수소 환경하에서의 피로 균열 진전 특성이 우수한 강재의 제조 방법.
- [0030] [14] 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 것에 기재된 성분 조성을 갖고, 포화 피크린산 에칭하여 얻은 조직의 평균 입

경이 3 $\mu$ m 이상인 강재를, 소망하는 용기 형상으로 성형한 후, 800 $^{\circ}$ C 이상으로 가열하고, 60초 이상 보존유지한 후, 1 $^{\circ}$ C/s 이상의 냉각 속도로 350 $^{\circ}$ C 이하까지 냉각하고, 계속해서 400 $^{\circ}$ C 이상 750 $^{\circ}$ C 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지 후 냉각하는, 체적률로 95% 이상이 템퍼링 마르텐사이트이며, Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu$ m<sup>2</sup> 이상이며, 또한 구 오스테나이트 입경이 3 $\mu$ m 이상인 강 조직을 갖는 고압 수소 환경하에서의 피로 균열 진전 특성이 우수한 수소용 용기의 제조 방법.

**발명의 효과**

[0031] 본 발명에 의하면, 80MPa 이상의 고압 수소 환경하에서 피로 균열 진전 속도를 종래 강보다도 비약적으로 저감할 수 있고, 고압 수소 환경하에서 사용하는 수소용 축압기 등의 사용 수명을 개선할 수 있어, 고압 수소 환경하에서 사용되는 수소 저장 용기의 안전성을 향상할 수 있다. 또한, 본 발명의 강재나 용기는, 보다 수소압이 낮은 환경에서의 수소 분위기 중이라도 동일하게 사용할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0032] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0033] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0034] 우선, 본 발명에 있어서, 강판의 성분 조성을 상기의 범위로 한정된 이유에 대해서 설명한다. 또한, 성분에 관한 「%」 표시는 특별히 언급하지 않는 한 질량%를 의미하는 것으로 한다.

[0035] C: 0.05~0.60%

[0036] C는 마르텐사이트 조직(martensitemicrostructure)의 강도를 향상시키기 위해 필요한 원소이다. 또한, Ti, Nb, V, 혹은 추가로 Mo나 Cr과 합금 탄화물(alloy carbide)을 생성하여, 고압 수소 환경하에서의 피로 변형 중의 전위(dislocation)의 국소적인 집적을 억제한다. TS 900MPa 미만의 강에서는, 그 효과는 C량이 0.05% 이상에서 발현하고, TS 900MPa 이상의 강에서는, 그 효과는 C량이 0.21% 이상에서 발현한다. 따라서, C량은 0.05% 이상으로 할 필요가 있고, TS 900MPa 이상의 강으로 하는 경우는, C량은 0.21% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 그러나, C량이 0.60%를 초과하면, 그 효과는 포화하여, 추가로 강재를 제조할 때에 압연 등의 가공이 곤란해지고, 또한, 용기를 성형할 때, 그 성형이 곤란해진다. 그 때문에, 본 발명에서는, C량은 0.05% 이상 0.60% 이하의 범위로 한정한다. 또한, C량이 0.21% 이상에서는, 강의 TS를 900MPa 미만으로 하는 것이 곤란해진다. 따라서, 강의 TS를 900MPa 미만으로 하는 경우는, C량은 0.05% 이상 0.21% 미만으로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.10% 이상 0.15% 이하이다. 한편, 강의 TS를 900MPa 이상으로 하는 경우는, C량은 0.21% 이상 0.60% 이하로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 0.23% 이상 0.35% 이하이다.

[0037] Si: 0.01~2.0%

[0038] Si는, 고용 강화(solid solution strengthening)에 의해 강도 향상에 기여하고, 또한 전위의 국소적 집적을 억제하는 원소이다. 그 효과는 0.01% 이상에서 발현한다. 따라서, Si량은 0.01% 이상으로 한다. 바람직하게는, Si량은 0.02% 이상이다. 한편, 2.0%를 초과하면 효과는 포화되고, 추가로 압연이나 성형이 곤란해진다. 따라서, Si량은 2.0% 이하로 한다. 바람직하게는, Si량은 0.5% 이하이다. 그 때문에, Si량은 0.01% 이상 2.0% 이하로 한정한다.

[0039] Mn: 0.3~3.0%

[0040] Mn은, 고용 강화 및 퀴칭성(hardenability)의 향상에 의해 강도 향상에 기여하고, 또한 전위의 국소적 집적을 억제하는 원소이다. 그 효과는 0.3% 이상에서 발현한다. 따라서, Mn량은 0.3% 이상으로 한다. 바람직하게는, Mn량은 0.5% 이상이다. 한편, 3.0%를 초과하면 효과는 포화되고, 추가로 압연이나 성형이 곤란해지고, 또한, 피로 균열 진전 속도를 증가시킨다. 또한, 템퍼링되어 있지 않은 경질인 마르텐사이트나 오스테나이트(austenite)가 다량으로 잔류하여, 피로 특성(fatigue characteristic)을 열화시킨다. 따라서, Mn량은 3.0% 이하로 한다. 바람직하게는, Mn량은 1.5% 이하이다. 그 때문에, Mn량은 0.3% 이상 3.0% 이하로 한정한다. 바람직하게는, 0.3% 이상 1.5% 이하이다.

[0041] P: 0.001~0.040%

[0042] P는, 강도 향상에 기여하는 원소이지만, 그 반면, 인성(toughness)을 열화시켜, 피로 균열 진전 속도를 증가시

키는 원소이기도 하다. P량이 0.040%를 초과하면 그 영향이 현저하게 나타난다. 따라서, P량은 0.040% 이하로 한다. 바람직하게는, P량은 0.025% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.015% 이하이다. 한편, P량을 0.001% 미만으로 하는 바와 같은 과도한 P 저감은 제강 공정(steelmaking process)에 있어서의 제조 비용의 증가를 수반한다. 따라서, P량은 0.001% 이상으로 한다. 그 때문에, P량은 0.001% 이상 0.040% 이하의 범위로 한정한다. 바람직하게는 0.001% 이상 0.025% 이하, 보다 바람직하게는 0.001% 이상 0.015% 이하이다.

[0043] S: 0.0001~0.010%

[0044] S량이 증가하면 열간 적열 취성(hot and red brittleness)의 원인이 되어, 제조 공정상 문제를 발생시키는 경우가 있고, 또한 개재물 MnS를 형성하여, 인성을 저하시킨다. 또한, S량이 증가하면 피로 균열 진전 속도를 증가시키지만, S량이 0.010%까지는 문제없다. 따라서, S량은 0.010% 이하로 한다. 바람직하게는, S량은 0.0030% 이하이다. 한편, S량을 0.0001% 미만으로 하는 바와 같은 과도한 저감은 제강 공정에 있어서의 탈황 비용(desulfurization cost)의 증가를 수반한다. 따라서, S량은 0.0001% 이상으로 한다. 그 때문에, S량은 0.0001% 이상 0.010% 이하의 범위로 한정한다. 바람직하게는 0.0001% 이상 0.0030% 이하이다.

[0045] N: 0.0001~0.0060%

[0046] 수소 취화에 미치는 N의 영향은 작아, 0.0060% 이하이면 본 발명의 효과를 손상시키지 않는다. 따라서, N량은 0.0060% 이하로 한다. 바람직하게는, N량은 0.004% 이하이다. 한편, 인성 향상의 관점에서는 N량은 적은 편이 바람직하지만, 제강상의 비용도 증대하기 때문에, 하한은 0.0001%로 한다. 이 때문에, N량은 0.0001% 이상 0.0060% 이하로 한다.

[0047] Al: 0.01~1.5%

[0048] Al은, 제강 공정에 있어서 탈산제로서 유효한 원소이다. 또한, Al은 시멘타이트(cementite)의 석출을 억제하여 미세 분산할 수 있다. 이러한 효과를 얻기 위해, Al량은 0.01% 이상으로 한다. 바람직하게는, Al량은 0.02% 이상이다. 한편, Al량이 1.5%를 초과하면, 강 성분 비용의 증대를 초래할 뿐만 아니라, Ac3점을 현저하게 상승시키기 때문에, 퀴칭이 곤란해진다. 따라서, Al량은 1.5% 이하로 한다. 바람직하게는, Al량은 1.0% 이하이며, 보다 바람직하게는, 0.5% 이하이다. 그 때문에, Al량은 0.01% 이상 1.5% 이하의 범위로 한정한다. 바람직하게는 0.02% 이상 1.0% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5% 이하이다.

[0049] Ti: 0.01~0.20%, Nb: 0.01~0.20%, V: 0.01% 이상 0.05% 미만의 1종 또는 2종 이상

[0050] Ti, Nb, V는, 모두, 퀴칭 중 또는 템퍼링시에 C 또는 N과 미세 탄화물(fine carbide)이나 미세 질화물을 형성함으로써, 수소 환경하에서의 피로 변형(fatigue deformation)에 있어서 전위의 국소 집적을 억제하여, 피로 균열 진전 속도를 저감하는 효과가 있다. 이러한 효과를 얻기 위해, 0.01% 이상의 Ti, 0.01% 이상의 Nb, 0.01% 이상의 V 중 어느 1종 또는 2종 이상을 함유시킨다. 바람직하게는, Ti의 경우 0.07% 이상, Nb의 경우 0.12% 이상, V의 경우 0.02% 이상이다. 한편, Ti의 경우는 0.20%를 초과하면, Nb의 경우는 0.20%를 초과하면, V의 경우는 0.05% 이상이 되면, 이러한 효과가 포화된다. 이 때문에, Ti의 경우는 0.20% 이하, Nb의 경우는 0.20% 이하, V의 경우는 0.05% 미만으로 한다. 바람직하게는, Ti의 경우는 0.15% 이하, Nb의 경우는 0.15% 이하, V의 경우는 0.03% 이하이다. 따라서, 각각의 원소의 함유량을, Ti의 경우는 0.01% 이상 0.20% 이하, Nb의 경우는 0.01% 이상 0.20% 이하, V의 경우는 0.01% 이상 0.05% 미만의 범위로 한정한다.

[0051] B: 0.0001~0.01%, Mo: 0.005~2.0%, Cr: 0.005~3.0%의 1종 또는 2종 이상

[0052] B, Mo, Cr은 모두 어닐링 후의 퀴칭성을 향상시켜, TS를 확보하기 위해 첨가할 수 있다. 또한, Mo, Cr은 추가로 합금 탄화물의 형성에도 기여하여, 피로 균열 진전 속도를 저하시키는 효과도 갖는다. 이러한 효과를 얻기 위해, 0.0001% 이상의 B, 0.005% 이상의 Mo, 0.005% 이상의 Cr 중 어느 1종 또는 2종 이상을 함유시킨다. 바람직하게는, B의 경우 0.0015% 이상, Mo의 경우 0.30% 이상, Cr의 경우 0.02% 이상이다. 보다 바람직하게는, B의 경우 0.0020% 이상, Mo의 경우 0.50% 이상, Cr의 경우 0.50% 이상이다. 한편, B의 경우는 0.01%를 초과하면, Mo의 경우는 2.0%를 초과하면, Cr의 경우는 3.0%를 초과하면 이러한 효과가 포화된다. 이 때문에, B의 경우 0.01% 이하, Mo의 경우 2.0% 이하, Cr의 경우 3.0% 이하로 한다. 바람직하게는, B의 경우 0.003% 이하, Mo의 경우 1.5% 이하, Cr의 경우 2.0% 이하이다. 따라서, 각각의 원소의 함유량을, B의 경우는 0.0001% 이상 0.01% 이하, Mo의 경우는 0.005% 이상 2.0% 이하, Cr의 경우는 0.005% 이상 3.0% 이하의 범위로 한정한다.

[0053] 본 발명에서는, 고압 수소 환경 중에서의 피로 균열 진전 속도를 저감하기 위해, 상기의 성분 조성을 필수로 한

다. 또한, 본 발명에서는, 필요에 따라서, Ni: 0.005~0.70%, Cu: 0.005~2.00%의 1종 또는 2종, Ca: 0.001~0.01%, REM: 0.001~0.01%의 1종 또는 2종, Mg: 0.001~0.01%, Zr: 0.001~0.01%의 1종 또는 2종, Sb: 0.0001~0.1%, W: 0.001~1%를, 개별로 혹은 동시에 적절히 함유시키는 성분 조성으로 할 수 있다. 또한, 상기 이외의 잔부는 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 조성으로 한다.

[0054]

Ni: 0.005~0.70%

[0055]

Ni는 어닐링 후의 퀴칭성 향상에 의해 TS 확보를 용이하게 하기 위해 첨가할 수 있다. 그 효과는 0.005% 이상에서 발현하지만 0.70%를 초과하여 첨가하면 템퍼링되어 있지 않은 경질인 마르텐사이트나 오스테나이트가 다량으로 잔류하기 쉬워진다. 따라서 첨가하는 경우, Ni량은 0.005% 이상 0.70% 이하로 한다. 바람직하게는 0.02% 이상 0.05% 이하이다.

[0056]

Cu: 0.005~2.00%

[0057]

Cu는 Ni와 동일하게, 어닐링 후의 퀴칭성 향상에 의해 TS 확보를 용이하게 하기 위해 첨가할 수 있다. 그 효과는 0.005% 이상에서 발현하고, 2.00%를 초과하면 포화된다. 따라서 첨가하는 경우, Cu량은 0.005% 이상 2.00% 이하로 한다. 바람직하게는 0.02% 이상 1.00% 이하이다.

[0058]

Ca: 0.001~0.01%

[0059]

Ca는, MnS 등 황화물의 형상 제어(shape control)에 의해 인성을 향상시키는 효과가 있다. 이 효과는 0.001% 이상에서 발현하고, 0.01%를 초과하면 그 효과는 포화된다. 따라서, Ca를 함유시키는 경우, 0.001% 이상 0.01% 이하, 바람직하게는 0.001% 이상 0.005% 이하로 한다.

[0060]

REM: 0.001~0.01%

[0061]

REM은, Ca와 동일하게, MnS 등 황화물의 형상 제어에 의해 인성을 향상시키는 효과가 있다. 이 효과는 0.001% 이상에서 발현하고, 0.01%를 초과하면 그 효과는 포화된다. 따라서, REM을 함유시키는 경우, 0.001% 이상 0.01% 이하, 바람직하게는 0.001% 이상 0.005% 이하로 한다. 또한, REM이란 Rare Earth Metal의 약기이며, 희토류 금속이다.

[0062]

Mg: 0.001~0.01%

[0063]

Mg는 석출물을 형성하고, 수소 환경하에서의 피로 변형에 있어서 전위(轉位)의 국소 집적을 억제하여 피로 균열 진전 속도를 저감하는 효과가 있다. 이러한 효과를 얻기 위해서는, Mg량을 0.001% 이상으로 할 필요가 있다. 그러나, Mg량이 0.01%를 초과하면, 이 효과가 포화된다. 그 때문에, Mg를 함유시키는 경우, Mg량은 0.001% 이상 0.01% 이하로 한다.

[0064]

Zr: 0.001~0.01%

[0065]

Zr은 Mg와 동일하게, 석출물을 형성하고, 수소 환경하에서의 피로 변형에 있어서 전위의 국소 집적을 억제하여 피로 균열 진전 속도를 저감하는 효과가 있다. 이러한 효과를 얻기 위해서는, Zr량을 0.001% 이상으로 할 필요가 있다. 그러나, Zr량이 0.01%를 초과하면, 이 효과가 포화된다. 그 때문에, Zr을 함유시키는 경우, Zr량은 0.001% 이상 0.01% 이하로 한다.

[0066]

Sb: 0.0001~0.1%

[0067]

Sb는 강판 표층의 결정 입경의 불균일을 억제(inhibition of the grain diameter deviation)하고, 표면 성상(表面性狀)을 향상시켜, 강판 표층부의 탈탄소를 방지할 수 있는 작용을 갖는다. 이러한 효과를 얻기 위해서는, Sb량은 0.0001% 이상으로 할 필요가 있고, 바람직하게는, 0.0010% 이상으로 한다. 한편, Sb량이 0.1%를 초과하면, 효과가 포화되어 비용이 급격하게 상승한다. 따라서, Sb량은 0.1% 이하로 하고, 바람직하게는 0.01% 이하로 한다. 그 때문에, Sb를 함유시키는 경우, Sb량은 0.0001% 이상 0.1% 이하로 한다.

[0068]

W: 0.001~1%

[0069]

W는 C와 미세 탄화물을 형성함으로써, Ti, Nb 등과 동일하게, 수소 환경하에서의 피로 변형에 있어서 전위의 국소 집적을 억제하여, 피로 균열 진전 속도를 저감하는 효과가 있다. 이러한 효과를 얻기 위해서는, W량은 0.001% 이상으로 할 필요가 있고, 바람직하게는 0.01% 이상으로 한다. 한편, W량이 1%를 초과하면, 효과가 포화되어 비용이 급격하게 상승한다. 따라서, W량은 1% 이하로 하고, 바람직하게는 0.1% 이하로 한다. 그 때문에, W를 함유시키는 경우, W량은 0.001% 이상 1% 이하로 한다.

- [0070] 다음으로, 강판 조직에 대해서 설명한다.
- [0071] 본 발명의 강재, 혹은 강에 의해 구성되는 수소용 용기는, 체적률로 95% 이상이 템퍼링 마르텐사이트이며, 또한 Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상이며, 또한 구 오스테나이트 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상인 강 조직을 갖는다.
- [0072] 체적률로 95% 이상이 템퍼링 마르텐사이트
- [0073] C 함유량을 0.05% 이상 0.21% 미만으로 한 후에, 인장 강도 TS를 900MPa 미만으로 하고, 보다 바람직하게는 인장 강도 TS를 700MPa 이상으로 하고, 후술하는 직경 100nm 이하의 석출물을 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상의 밀도로 분산시키기 위해서는, 템퍼링 마르텐사이트를 주체로 하는 조직으로 할 필요가 있다. 또한, C 함유량을 0.21% 이상 0.60% 이하로 한 후에, 인장 강도 TS를 900MPa 이상으로 하고, 후술하는 직경 100nm 이하의 석출물을 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상의 밀도로 분산시키기 위해서는, 템퍼링 마르텐사이트를 주체로 하는 조직으로 할 필요가 있다. 템퍼링 마르텐사이트를 주체로 하는 것은, 퀴칭 후의 템퍼링시에 석출물을 석출시킴으로써, 석출물을 균일하고 미세하게 분산시키기 때문이다. 템퍼링 마르텐사이트 이외의 조직을 주된 조직으로 한 경우에는, 석출물이 불균일하게 분산되어, 소정의 특성을 얻을 수 없다. 템퍼링 마르텐사이트 이외의 조직의 혼입에 의해 피로 균열 진전 속도의 저감 효과가 감소하고, 또한 인성도 저하되지만, 템퍼링 마르텐사이트의 체적률이 95% 이상이면 본 발명의 효과를 확보할 수 있다. 즉 템퍼링 마르텐사이트 이외의 조직은 합계로 5%까지는 허용할 수 있다. 따라서, 템퍼링 마르텐사이트의 체적률을 95% 이상으로 한다. 또한, 템퍼링 마르텐사이트 이외의 조직으로서는, 마르텐사이트, 오스테나이트, 베이나이트, 템퍼링 베이나이트, 페라이트, 펄라이트 등이지만, 상기한 바와 같이, 이들 조직 중 어느 1종 이상의 합계의 체적률이 5% 이하이면 허용할 수 있다.
- [0074] Ti, Nb 및, V 중 어느 1종 이상과 탄소 및, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상
- [0075] Ti, Nb 및, V 중 어느 1종 이상과 탄소 및, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물(탄화물, 질화물 및, 탄질화물 중 어느 1종 이상)을 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상의 밀도로 갖는 조직으로 함으로써, 수소 환경하에서의 피로 균열 진전 속도가 저감된다. 석출물 중에는, 이들 원소 이외에, Mo, Cr 등을 포함해도 좋다.
- [0076] Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상의 원소와 탄소, 질소 중 어느 1종 이상의 원소를 갖는 석출물은, 지철과 정합하여 미세하게 석출하기 쉽고, 또한, 수소를 트랩 하기 쉽다. 이들 직경 100nm 이하의 석출물은, 석출물의 주위에 수소를 트랩시키기 쉽고, 이에 따라, 수소의 국소적인 집중을 억제할 수 있다는 효과를 갖는다. 이들 석출물의 직경이 100nm 초과에서는, 피로 균열을 발생시키기 쉬워짐과 함께, 수소 환경하에서의 피로 균열 진전의 억제 효과가 작다. 또한, 그 석출 밀도가 50개/ $\mu\text{m}^2$  미만에서는, 수소의 국소적인 집중을 억제한다는 효과가 작다. 이 때문에, 본 발명에서는, Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물을 50개/ $\mu\text{m}^2$  이상의 밀도로 갖는 것으로 한다. 바람직하게는, 석출물의 직경은 50nm 이하이다. 또한, 석출물의 직경은 1nm 이상이 바람직하다. 또한, 바람직하게는, 석출 밀도는 80개/ $\mu\text{m}^2$  이상이다. 또한, 석출 밀도는 200개/ $\mu\text{m}^2$  이하가 바람직하다.
- [0077] 구 오스테나이트 입경이 3 $\mu\text{m}$  이상
- [0078] 구 오스테나이트 입경이 3 $\mu\text{m}$  미만에서는, 균열이 연결되기 쉬워 균열의 진전이 빨라지기 때문에, 소정의 특성이 얻어지지 않는다. 이 때문에, 구 오스테나이트 입경은 3 $\mu\text{m}$  이상으로 한다. 구 오스테나이트 입경은 큰 편이 바람직하고, 10 $\mu\text{m}$  이상, 보다 바람직하게는 15 $\mu\text{m}$  이상이다. 또한, 구 오스테나이트 입경은 30 $\mu\text{m}$  이하가 바람직하다.
- [0079] 본 발명의 강판이나 강판 등의 강재나 수소용 용기는 상기의 화학 조성 및 조직을 갖는 것인 한, 특별히 제조 방법 등이 한정되는 것은 아니다. 이하에 강재 및 수소용 용기가 바람직한 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0080] 우선, 본 발명의 강재가 바람직한 제조 조건에 대해서 설명한다.
- [0081] 상기의 성분 조성에 조제된 용강(溶鋼)으로부터, 연속 주조법(continuous casting process) 또는 조괴-분괴법(ingot-making and bloomig method)으로 슬래브 등의 강 소재를 제조한다. 이어서, 얻어진 강 소재를, 1100℃ 이상으로 가열한 후, 950℃에서 마무리 온도까지의 사이의 가공률을 20% 이하로 하여, 마무리 온도 800℃ 이상

으로 가공하고, 이어서 1℃/s 이상의 냉각 속도로 350℃ 이하까지 냉각하고, 계속해서 400℃ 이상 750℃ 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지 후 냉각하여, 소망하는 형태의 강재로 한다. 이때, 강재의 형태로서는, 관재, 판재 또는, 형재(型材) 등이 있고, 특별히 제한은 되지 않는다. 예를 들면, 관재 형상, 즉 강관으로서, 축압기의 소재나 수소 수송용의 배관 등에 이용할 수 있다. 또한, 상기 가공이란, 강재를 제조할 때에 행해지는 가공을 말하며, 예를 들면 강재가 강관 등 판 형상인 경우는, 당해 가공이란 압연 가공을 의미하고, 당해 가공물이란 압하율을 의미한다. 또한, 강재가 강관인 경우는 당해 가공이란 확관 가공을 의미하고, 당해 가공물이란 확관율을 의미한다.

[0082] 즉, 예를 들면 강재가 강관 등, 판 형상의 강재인 경우, 얻어진 강 소재를, 1100℃ 이상으로 가열한 후, 950℃에서 마무리 온도까지의 사이의 압하율을 20% 이하로 하여, 마무리 압연 온도 800℃ 이상에서 압연하고, 이어서 1℃/s 이상의 냉각 속도로 350℃ 이하까지 냉각하고, 계속해서 400℃ 이상 750℃ 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지 후 냉각하여, 소망하는 형태의 강재로 한다. 또한, 강재가 강관인 경우, 얻어진 강 소재를 1100℃ 이상으로 가열한 후, 950℃에서 마무리 온도까지의 사이의 확관율을 20% 이하로 하여, 마무리 온도 800℃ 이상에서 확관하고, 이어서 1℃/s 이상의 냉각 속도로 350℃ 이하까지 냉각하고, 계속해서 400℃ 이상 750℃ 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지 후 냉각하여, 소망하는 형태의 강재로 한다.

[0083] 이하, 상기한 강재의 제조 조건의 한정 범위 및 한정 이유를 구체적으로 설명한다.

[0084] 강 소재의 가열 온도: 1100℃ 이상

[0085] 본 발명에서는, Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상의 원소를 활용하고 있고, 강 슬래브 등의 강 소재 중에는 이들 Ti, Nb, V가 큰 석출물로서 응고 중에 석출하고 있다. 이러한 석출물을 열간(熱間) 압연이나 열간에서의 확관과 같은 열간에서의 가공 전의 가열 중에 용해할 필요가 있고, 그러기 위해서는 강 소재의 가열 온도를 1100℃ 이상으로 할 필요가 있다. 또한, 슬래브 등 강 소재 표층의 기포(void), 편석(segregation) 등의 결함을 스케일 오프(scale off)하고, 강관 표면의 균열, 요철을 감소하여, 평활한 강관 표면을 달성하는 관점에서도 1100℃ 이상으로 가열하는 것이 유리하다. 따라서, 강 소재의 가열 온도는 1100℃ 이상으로 한다. 바람직하게는, 1150℃ 이상이다. 또한, 가열 온도가 1300℃를 초과하면 그 효과는 포화되어, 비용 상승이 된다. 따라서 바람직하게는 1300℃ 이하이며, 보다 바람직하게는 1250℃ 이하이다.

[0086] 950℃에서 마무리 온도까지의 사이의 가공률을 20% 이하로 하여, 마무리 온도 800℃ 이상에서 가공하고, 이어서 1℃/s 이상의 냉각 속도로 350℃ 이하까지 냉각

[0087] 열간에서의 가공시의 마무리 온도가 800℃ 미만에서는, 최종 조직에 페라이트(ferrite)가 혼입되기 쉬워진다. 또한, 950℃에서 마무리 온도까지의 사이의 가공률이 20%를 초과하면, 냉각 중의 페라이트 변태(ferrite transformation)나 베이나이트 변태(bainite transformation)가 개시되기 쉬워져, 소정의 조직이 얻어지지 않는다. 또한, 냉각 속도가 1℃/s 미만 또는 냉각 도달 온도(냉각 종료 온도(cooling stop temperature))가 350℃를 초과하는 조건에서는, 마르텐사이트 조직을 95% 이상으로 하는 것이 곤란해져, 템퍼링 마르텐사이트의 체적률을 95% 이상으로 하는 것이 곤란해진다. 따라서, 950℃에서 마무리 온도까지의 사이의 가공률을 20% 이하로 하여, 마무리 온도 800℃ 이상에서 가공하고, 냉각 속도 1℃/s 이상으로 350℃ 이하까지 냉각한다. 바람직하게는, 이 마무리 온도는 850℃ 이상이며, 바람직하게는, 이 냉각 속도는 10℃/s 이상이다.

[0088] 또한, 여기에서 가공률은, 상기한 바와 같이, 예를 들면 압연 가공의 경우는 압하율, 확관 가공의 경우는 확관율이다. 바람직하게는, 가공률은 15% 이하이다. 또한, 가공률은 2% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 마무리 온도는 1000℃ 초과에서는 비용 상승이 되기 때문에 1000℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 냉각 속도가 500℃/s 초과에서는 강재가 경화 균열(hardening crack)을 발생시키거나, 형상 불량이 발생할 가능성이 있다. 그 때문에, 냉각 속도는 500℃/s 이하가 바람직하다. 보다 바람직하게는 100℃/s 이하이다. 냉각시의 도달 온도는 낮을수록 바람직하고, 구체적으로는 100℃ 이하가 바람직하다. 또한, 냉각은 통상의 방법에 따라 행하면 좋고, 수냉, 유냉, 공냉 또는, 미스트 냉각(mist cooling) 등의 어느 것을 이용해도 좋다.

[0089] 400℃ 이상 750℃ 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지 후 냉각

[0090] 상기와 같이 가공하고, 냉각하여 얻어진 마르텐사이트 조직을 갖는 강재를 템퍼링하여, 소망하는 석출물을 생성시키기 위해, 400℃ 이상으로 가열(재가열)하고, 60초 이상 보존유지한다. 바람직하게는, 550℃ 이상으로 가열한다. 또한, 바람직하게는, 보존유지 시간은 1800초 이상이다. 또한, 템퍼링시의 가열 온도가 750℃를 초과하면, 마르텐사이트 조직의 일부가 오스테나이트로 변태하여, 냉각 후에 경질인 템퍼링되어 있지 않은 마르텐사이트나 오스테나이트가 다량으로 발생하기 때문에, 템퍼링시의 가열 온도는 750℃ 이하로 한다. 바람직하게는

720℃ 이하이다. 석출물을 보다 다량으로 석출시키기 위해서는, 550℃ 이상 720℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 또한, 보존유지 시간은 1800초 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 보존유지 시간은, 너무 길어지면 비용 상승이 되기 때문에, 3시간 정도 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0091] 또한, 본 발명의 강재는, 포화 피크린산 에칭하여 얻은 조직의 평균 입경이 3 $\mu$ m 이상인 강재를, 800℃ 이상으로 가열하고, 60초 이상 보존유지한 후, 1℃/s 이상의 냉각 속도로 350℃ 이하까지 냉각하고, 계속해서 400℃ 이상 750℃ 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지 후 냉각함으로써 제조해도 좋다.

[0092] 포화 피크린산 에칭하여 얻은 조직의 평균 입경이 3 $\mu$ m 이상

[0093] 포화 피크린산 에칭에서는, 인(phosphorus)의 편석부(segregation part)인 구 오스테나이트립계, 페라이트립계, 펄라이트 영역의 경계 및 베이나이트 영역의 경계가 에칭되기 때문에, 포화 피크린산 에칭하여 얻은 조직의 평균 입경을 구함으로써, 이들의 평균 지름이 구해진다. 여기에서는, 이 평균 지름을 평균 입경이라고 호칭한다. 소재인 강재를 포화 피크린산 에칭하고, 당해 에칭 후에 얻어진 조직의 평균 입경이 3 $\mu$ m 미만인 경우, 소재인 강재를 가열 중에 구  $\gamma$  입경이 미세화하고, 냉각 중에 페라이트 변태나 베이나이트 변태가 개시되어 버려, 소정의 특성을 달성할 수 없다. 따라서, 포화 피크린산 에칭하여 얻은 조직의 평균 입경이 3 $\mu$ m 이상인 강재를 소재로 한다. 보다 바람직하게는 5 $\mu$ m 이상이다. 또한, 당해 평균 입경이 30 $\mu$ m 이상에서는 특성이 포화되기 때문에 30 $\mu$ m 이하가 바람직하다.

[0094] 800℃ 이상으로 가열하고, 60초 이상 보존유지한 후, 1℃/s 이상의 냉각 속도로 350℃ 이하까지 냉각

[0095] 가열 온도를 800℃ 미만으로 한 경우, 최종 조직에 페라이트가 혼입되기 쉬워진다. 또한, 보존유지 시간을 60s 미만으로 한 경우에서는 판두께 방향의 온도가 균일해지지 않아, 제품 문제가 발생한다. 냉각 속도가 1℃/s 미만 또는 냉각 도달 온도가 350℃를 초과하는 조건에서는, 마르텐사이트 조직을 95% 이상으로 하는 것이 곤란해진다. 따라서, 가열 온도를 800℃ 이상으로 하고, 60초 이상 보존유지한 후, 냉각 속도 1℃/s 이상으로 350℃ 이하까지 냉각한다. 바람직하게는, 이 가열 온도는 820℃ 이상이다. 바람직하게는, 이 보존유지 시간은 120초 이상이다. 바람직하게는, 이 냉각 속도는 8℃/s 이상이다. 가열 온도는 1000℃ 초과에서는 비용 상승이 되기 때문에 1000℃ 이하가 바람직하다. 보존유지 시간은 너무 길어지면, 비용 상승이 되기 때문에 1시간 이하가 바람직하다. 또한, 냉각 속도가 500℃/s 초과에서는 강재가 경화 균열을 발생시키거나, 형상 불량이 발생할 가능성이 있다. 그 때문에, 냉각 속도는 500℃/s 이하가 바람직하다. 보다 바람직하게는 100℃/s 이하이다. 또한, 냉각시의 도달 온도는 낮을수록 바람직하고, 구체적으로는 100℃ 이하가 바람직하다. 또한, 냉각은 통상의 방법에 따라 행하면 좋고, 수냉, 유냉, 공냉 또는, 미스트 냉각 등의 어느 것을 이용해도 좋다.

[0096] 400℃ 이상 750℃ 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지 후 냉각

[0097] 얻어진 마르텐사이트를 템퍼링, 템퍼링 마르텐사이트로 하기 위해, 400℃ 이상으로 가열(재가열)하는 것이 필요하다. 바람직하게는, 550℃ 이상으로 가열한다. 또한, 750℃ 초과에서 템퍼링하면, 강 조직의 일부가 오스테나이트로 변태하여, 냉각 후에 경질인 템퍼링되어 있지 않은 마르텐사이트나 오스테나이트가 다량으로 발생한다. 이 때문에, 750℃ 이하로 가열하는 것으로 한다. 바람직하게는, 720℃ 이하로 가열한다. 또한, 강재 또는 강관을 판두께 방향으로 균일하게 템퍼링하기 위해서는 60초 이상의 보존유지가 필요하다. 보존유지 시간은, 1800초 이상이 바람직하다. 또한, 석출물을 보다 다량으로 석출시키기 위해서는, 550℃ 이상 720℃ 이하에서 1800초 이상의 템퍼링이 바람직하다. 보존유지 시간은 너무 길어지면, 비용 상승이 되기 때문에 3시간 이하가 바람직하다.

[0098] 다음으로, 수소용 용기의 바람직한 제조 조건에 대해서 설명한다.

[0099] 본 발명의 수소용 용기는, 상기의 성분 조성을 갖고, 포화 피크린산 에칭하여 얻은 조직의 평균 입경이 3 $\mu$ m 이상인 강재를, 소망하는 용기 형상으로 가공 후, 800℃ 이상으로 가열하고, 60초 이상 보존유지한 후, 1℃/s 이상의 냉각 속도로 350℃ 이하까지 냉각하고, 계속해서 400℃ 이상 750℃ 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지 후 냉각한다. 이하, 상기한 수소용 용기의 제조 조건의 한정 범위 및 한정 이유를 구체적으로 설명한다.

[0100] 포화 피크린산 에칭하여 얻은 조직의 평균 입경이 3 $\mu$ m 이상

[0101] 포화 피크린산 에칭에서는, 인의 편석부인 구 오스테나이트립계, 페라이트립계, 펄라이트 영역의 경계 및 베이나이트 영역의 경계가 에칭되기 때문에, 포화 피크린산 에칭하여 얻은 조직의 평균 입경을 구함으로써, 이들의 평균 지름이 구해진다. 여기에서는, 이 평균 지름을 평균 입경이라고 호칭한다. 소재인 강재를 포화 피크린산 에칭하여, 당해 에칭 후에 얻어진 조직의 평균 입경이 3 $\mu$ m 미만인 경우, 소재인 강재를 가열 중에 구  $\gamma$  입경이

미세화하고, 냉각 중에 페라이트 변태나 베이나이트 변태가 개시되어 버려, 소정의 특성을 달성할 수 없다. 따라서, 포화 피크리산 에칭하여 얻은 조직의 평균 입경이 3 $\mu$ m 이상인 강재를 소재로 한다. 보다 바람직하게는 5 $\mu$ m 이상이다. 또한, 당해 평균 입경이 30 $\mu$ m 이상에서는 특성이 포화되기 때문에 30 $\mu$ m 이하가 바람직하다.

[0102] 또한, 당해 강재를 소망하는 용기 형상으로 가공함에 있어서는, 특별히 조건 등을 한정할 필요는 없고, 통상의 방법에 따라 가공하면 좋다.

[0103] 800 $^{\circ}$ C 이상으로 가열하고, 60초 이상 보존유지한 후, 1 $^{\circ}$ C/s 이상의 냉각 속도로 350 $^{\circ}$ C 이하까지 냉각

[0104] 가열 온도를 800 $^{\circ}$ C 미만으로 한 경우, 최종 조직에 페라이트가 혼입되기 쉬워진다. 또한, 보존유지 시간을 60s 미만으로 한 경우에는 판두께 방향의 온도가 균일해지지 않아, 제품 문제가 발생한다. 냉각 속도가 1 $^{\circ}$ C/s 미만 또는 냉각 도달 온도가 350 $^{\circ}$ C를 초과하는 조건에서는, 마르텐사이트 조직을 95% 이상으로 하는 것이 곤란해진다. 따라서, 가열 온도를 800 $^{\circ}$ C 이상으로 하고, 60초 이상 보존유지한 후, 냉각 속도 1 $^{\circ}$ C/s 이상으로 350 $^{\circ}$ C 이하까지 냉각한다. 바람직하게는, 이 가열 온도는 820 $^{\circ}$ C 이상이다. 바람직하게는, 이 보존유지 시간은 120초 이상이다. 바람직하게는, 이 냉각 속도는 8 $^{\circ}$ C/s 이상이다. 가열 온도는 1000 $^{\circ}$ C 초과에서는 비용 상승이 되기 때문에 1000 $^{\circ}$ C 이하가 바람직하다. 보존유지 시간은 너무 길어지면, 비용 상승이 되기 때문에 1시간 이하가 바람직하다. 또한, 냉각 속도가 500 $^{\circ}$ C/s 초과에서는 강재가 경화 분열을 발생시키거나, 형상 불량 발생 가능성이 있다. 그 때문에, 냉각 속도는 500 $^{\circ}$ C/s 이하가 바람직하다. 보다 바람직하게는 100 $^{\circ}$ C/s 이하이다. 또한, 냉각시의 도달 온도는 낮을수록 바람직하고, 구체적으로는 100 $^{\circ}$ C 이하가 바람직하다.

[0105] 400 $^{\circ}$ C 이상 750 $^{\circ}$ C 이하로 가열하고, 60초 이상 보존유지 후 냉각

[0106] 얻어진 마르텐사이트를 템퍼링하여, 템퍼링 마르텐사이트로 하기 위해, 400 $^{\circ}$ C 이상으로 가열(재가열)하는 것이 필요하다. 바람직하게는, 550 $^{\circ}$ C 이상으로 가열한다. 또한, 750 $^{\circ}$ C 초과에서 템퍼링하면, 강 조직의 일부가 오스테나이트로 변태하여, 냉각 후에 경질인 템퍼링되어 있지 않은 마르텐사이트나 오스테나이트가 다량으로 발생한다. 이 때문에, 750 $^{\circ}$ C 이하로 가열하는 것으로 한다. 바람직하게는, 720 $^{\circ}$ C 이하로 가열한다. 또한, 용기의 벽두께 방향(판두께 방향)으로 균일하게 템퍼링하기 위해서는 60초 이상의 보존유지가 필요하다. 보존유지 시간은, 1800초 이상이 바람직하다. 또한, 석출물을 보다 다량으로 석출시키기 위해서는, 550 $^{\circ}$ C 이상 720 $^{\circ}$ C 이하에서 1800초 이상의 템퍼링이 바람직하다. 보존유지 시간은 너무 길어지면, 비용 상승이 되기 때문에 3시간 이하가 바람직하다.

[0107] 실시예 1

[0108] 표 1에 나타내는 성분 조성이 되는 강 소재를 용제하고, 표 2에 나타내는 여러 가지의 조건에 의해, 판두께 25mm의 강관을 제작했다. 또한, 표 3에 나타내는 여러 가지의 조건에 의해, 판두께 25mm의 강관을 제작했다. 또한 여기에서, 표 2(제품 종별이 강관)에 나타내는 가공률은 압하율이며, 표 3(제품 종별이 강관)에 나타내는 가공률은 확관율이다. 또한, 냉각 속도는, 마무리 온도에서 350 $^{\circ}$ C까지의 평균 냉각 속도이다. 또한, 냉각은 350 $^{\circ}$ C 이하까지 행했다. 또한, 표 2, 표 3에 나타내는 재가열 온도는, 당해 냉각 속도로의 냉각 후의 가열(재가열)의 온도이며, 보존유지 시간은, 재가열시의 보존유지 시간이다.

[0109] 또한, 표 1에 나타내는 성분 조성이 되는 강재를 이용하여, 표 4에 나타내는 여러 가지의 조건에 의해, 판두께 또는 벽두께 25mm의 강관, 강관 및, 용기를 작성했다. 또한, 제품 종별이 용기인 경우, 강재로서, 표 1에 나타내는 성분 조성을 갖는 강관을 이용하고, 용기 형상으로 가공 후, 표 4에 나타내는 가열 온도로 가열했다. 또한, 표 4에 나타내는 냉각 속도는, 냉각 정지 온도가 350 $^{\circ}$ C 초과인 시료를 제외하고, 가열 온도에서 350 $^{\circ}$ C까지의 평균 냉각 속도이며, 냉각 정지 온도가 350 $^{\circ}$ C를 초과하는 시료에 있어서는, 가열 온도에서 냉각 정지 온도까지의 평균 냉각 속도이다. 또한, 표 4에 나타내는 재가열 온도는, 당해 냉각 속도로의 냉각 후의 가열(재가열)의 온도이다. 표 4에 있어서의 강재의 초기 입경은 포화 피크리산 에칭하여 얻은 조직 사진으로부터 구한 평균 입경이다.

[0110] 그리고, 표 2, 표 3, 표 4에 나타내는 조건으로 얻어진 강관, 강관, 용기에 대해서, 강의 조직, 인장 특성을 조사하고, 또한 110MPa의 수소 중에서 피로 균열 진전 시험을 행했다. 얻어진 결과를 표 2, 표 3, 표 4에 나타낸다. 또한, 표 4의 실시예에 대해서는, 강관, 강관, 용기의 종별을 기재했지만, 소재를 800 $^{\circ}$ C 이상과 같은 오스테나이트 단상역으로 가열한 후에 냉각하고, 열처리를 행하기 때문에, 어느 제품에서도, 동일한 결과가 얻어진다. 즉, 오스테나이트 단상역으로 가열함으로써 강 조직이 오스테나이트화하기 때문에, 오스테나이트 단상역으로 가열하기 전의 소재의 이력에 관계없이, 오스테나이트 단상역으로 가열 후의 열이력에 의한 강 조직으로의 영향이 커서, 어느 제품에서도, 동일한 결과가 얻어지게 된다. 또한, 재료 시험 및 재료 특성의 평가법은 다음

과 같다.

- [0111] (1) 강의 조직
- [0112] 강관의 압연 방향 또는 강관의 압연 방향으로 평행한 단면에 대해서, 1000~3000배 사이의 적절한 배율로 관두께 1/4 위치의 주사 전자 현미경(electron scanning microscope)(SEM) 사진을 촬영하고, 템퍼링 마르텐사이트, 페라이트, 베이나이트, 펄라이트를 관찰했다. 조직의 규정은, 페라이트상, 베이나이트상, 펄라이트상, 시멘타이트를 육안으로 판단하고, 조직 분율은, 상기한 SEM 사진을 이용하여, 화상 해석(image analysis)에 의해 구하고, 이것을 각각의 상의 체적 분율로 했다. 이들 상 이외의 부분을 경질인 템퍼링되어 있지 않은 마르텐사이트나 오스테나이트로 했다. 또한, 용기의 경우는 소재로 하는 강재의 방향에 따라, 상기와 같이 조사를 행했다.
- [0113] 석출물의 사이즈 및 개수는 박막법에 의해, 관두께 1/4 위치의 투과 전자 현미경(transmission electron microscope)(TEM) 시료를 제작하고, 템퍼링 마르텐사이트 부분에 석출된 석출물을 투과법에 의해 1만배~30만배의 배율로 관찰하고, 석출물의 입경 및 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도를 측정했다. 밀도는  $1\mu\text{m}^2$  이상의 면적에 대하여 측정하여 산출했다. 또한, 석출물의 입경은, 절단법(method of section)에 의해 구했다. 또한, 석출물이 Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 석출물인지 아닌지는, 에너지 분산형 형광 X선 분석 장치(Energy-dispersive X-ray Spectroscopy)(EDX)에 의해 측정했다.
- [0114] 얻어진 제품의 구 오스테나이트 입경(얻어진 조직의 구  $\gamma$  입경)은, 포화 피크린산 에칭에 의해 구했다.
- [0115] (2) 인장 특성
- [0116] 강관의 압연 방향 또는 강관의 압연 방향을 길이 방향(인장 방향)으로 하는 JISZ2201(1980)에 기재된 5호 시험편을 이용하고, JISZ2241에 준거한 인장 시험을 행하여 평가했다. 또한, 용기의 경우는 소재로 하는 강재의 방향에 따라, 상기와 같이 조사를 행했다.
- [0117] (3) 피로 균열 진전 시험(fatigue crack propagation test)
- [0118] ASTM E647에 준거하여, 콤팩트형 시험편(CT 시험편(Compact Tension Specimens))을 이용하여, 피로 균열 진전 시험을 실시함으로써, 피로 균열 진전 속도를 구했다. 또한, 시험편은 강재의  $t/2$ ( $t$ : 관두께)의 위치로부터 10mm 두께로 채취하고, 균열 진전부에는 표리 모두에 경면 연마(mirror polishing)를 행했다. 또한, 강관, 강관의 경우는, 압연 방향으로 인장 압축 하중을 부하(負荷)하여 압연 방향에 수직인 방향으로 피로 균열이 진전하도록 시험편을 채취하여, 시험을 행했다. 용기의 경우도, 소재로 하는 강재의 압연 방향으로 인장 압축 하중을 부하하여, 강관, 강관의 경우와 동일하게 시험을 행했다. 또한, 응력비는 마이너스 1로 했다. 그리고, 상기와 같이, 피로 균열 진전 시험을 행하여  $\Delta K=25\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 일 때의 피로 균열 진전 속도를 구함과 함께, 패리스 법칙이 성립되는 안정 성장 영역으로서, 응력 확대 계수 범위  $\Delta K$ 가  $20\sim 50\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 의 범위인 데이터로부터 패리스 법칙  $da/dN=\log\{C(\Delta K)^m\}$ (단 식 중 C, m은 주로 재료로 결정되는 정수)에 기초하여 C값을 구했다.
- [0119] 표 2, 표 3, 표 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명예에서는,  $0.05\%\leq C\text{량}<0.21\%$ 의 경우는  $700\text{MPa}\leq\text{TS}<900\text{MPa}$ ,  $0.21\%\leq C\text{량}\leq 0.60\%$ 의 경우는  $\text{TS}\geq 900\text{MPa}$ 를 만족하고 있다. 또한, 본 발명예에서는, 피로 균열 진전 시험에서 구한 C값이,  $C\leq 8.0\times 10^{-11}$ 을 달성하고, 또한  $\Delta K=25\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 일 때의 피로 균열 진전 속도가  $1.0\times 10^{-6}\text{m/회}$  이하를 달성하고 있는 것을 알 수 있다.

[0120]

[표 1]

| 강종 | 화학 조성 (중량%) |      |      |       |        |      |       |      |      |      |        |      |      |      |      |       |       |       |       | 비고 |    |        |
|----|-------------|------|------|-------|--------|------|-------|------|------|------|--------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|----|----|--------|
|    | C           | Si   | Mn   | P     | S      | Al   | N     | Ti   | Nb   | V    | B      | Mo   | Cr   | Ni   | Cu   | Ca    | REM   | Mg    | Zr    |    | Sb | W      |
| LA | 0.10        | 0.26 | 0.61 | 0.011 | 0.0014 | 0.03 | 0.003 | 0.09 | -    | -    | 0.0014 | 0.88 | 0.97 | -    | -    | -     | -     | -     | -     | -  | -  | -      |
| LB | 0.12        | 0.24 | 0.54 | 0.004 | 0.0012 | 0.04 | 0.002 | -    | 0.12 | -    | -      | 0.63 | 1.11 | -    | -    | -     | -     | -     | -     | -  | -  | -      |
| LC | 0.15        | 0.22 | 1.32 | 0.010 | 0.0020 | 0.02 | 0.003 | 0.07 | 0.06 | -    | -      | 0.58 | 1.22 | -    | -    | -     | -     | -     | -     | -  | -  | -      |
| LD | 0.17        | 0.06 | 0.41 | 0.021 | 0.0017 | 0.03 | 0.002 | 0.09 | 0.02 | -    | 0.0022 | -    | -    | -    | -    | -     | -     | -     | -     | -  | -  | -      |
| LE | 0.20        | 0.83 | 0.53 | 0.022 | 0.0025 | 0.02 | 0.003 | 0.07 | 0.03 | -    | -      | -    | 2.35 | -    | -    | -     | -     | -     | -     | -  | -  | -      |
| LF | 0.07        | 0.24 | 1.38 | 0.006 | 0.0014 | 0.04 | 0.004 | 0.08 | 0.06 | -    | -      | 0.33 | -    | -    | -    | -     | -     | -     | -     | -  | -  | -      |
| LG | 0.18        | 0.39 | 2.36 | 0.011 | 0.0008 | 0.03 | 0.002 | 0.05 | 0.02 | -    | 0.0023 | -    | 0.74 | -    | -    | 0.002 | -     | -     | -     | -  | -  | -      |
| LH | 0.13        | 0.44 | 0.69 | 0.010 | 0.0009 | 0.04 | 0.004 | -    | 0.05 | -    | 0.0012 | 0.70 | 1.08 | -    | 0.08 | -     | -     | -     | -     | -  | -  | -      |
| LI | 0.11        | 0.34 | 0.81 | 0.009 | 0.0012 | 0.02 | 0.003 | 0.12 | -    | -    | 0.0011 | 1.05 | 0.91 | 0.05 | -    | -     | 0.002 | -     | -     | -  | -  | -      |
| LJ | 0.17        | 0.98 | 2.12 | 0.014 | 0.0009 | 0.31 | 0.003 | -    | 0.04 | -    | 0.0008 | 0.58 | 0.54 | -    | -    | -     | -     | 0.002 | -     | -  | -  | -      |
| LK | 0.19        | 0.55 | 1.75 | 0.014 | 0.0032 | 0.02 | 0.004 | -    | -    | 0.04 | 0.0015 | 0.99 | 1.46 | -    | -    | -     | -     | -     | 0.002 | -  | -  | -      |
| LL | 0.02        | 0.21 | 0.81 | 0.020 | 0.0033 | 0.03 | 0.003 | 0.03 | 0.03 | -    | -      | 0.53 | -    | -    | -    | -     | -     | -     | -     | -  | -  | -      |
| LM | 0.25        | 0.25 | 0.67 | 0.012 | 0.0011 | 0.03 | 0.003 | -    | 0.06 | -    | -      | 0.65 | 1.04 | -    | -    | -     | -     | -     | -     | -  | -  | -      |
| LN | 0.13        | 0.31 | 3.23 | 0.015 | 0.0015 | 0.03 | 0.003 | 0.04 | -    | -    | 0.0010 | 0.55 | 0.85 | -    | -    | -     | -     | -     | -     | -  | -  | -      |
| LO | 0.14        | 0.24 | 0.33 | 0.075 | 0.0024 | 0.04 | 0.002 | -    | 0.06 | -    | -      | 1.28 | 0.92 | -    | -    | -     | -     | -     | -     | -  | -  | -      |
| LP | 0.15        | 0.27 | 0.95 | 0.010 | 0.0180 | 0.02 | 0.004 | -    | -    | -    | 0.0014 | 0.32 | -    | -    | -    | -     | -     | -     | -     | -  | -  | -      |
| LQ | 0.09        | 0.27 | 0.82 | 0.013 | 0.0020 | 0.04 | 0.002 | 0.05 | -    | -    | 0.0016 | 0.80 | 0.99 | -    | -    | -     | -     | -     | -     | -  | -  | 0.0009 |
| LR | 0.16        | 0.22 | 1.38 | 0.015 | 0.0029 | 0.06 | 0.003 | 0.01 | 0.02 | -    | -      | -    | 0.65 | -    | -    | -     | -     | -     | -     | -  | -  | 0.03   |

[0121]

[0122]

[표 2]

| 시료 No. | 강종 | 제품 종별 | 강 소재의 가열 온도 (°C) | 마무리 온도 (°C) | 950°C 에서 마무리 온도까지의 기공률 (%) | 냉각 속도 (°C/s) | 제거열 온도 (°C) | 보존 유지 시간 (초) | TS (MPa) | 템퍼링 마르텐사이트의 체적률 (%) | 석출물의 평균 직경 (nm) | 석출물의 밀도 (개 / μm <sup>2</sup> ) | 인장 강도 γ (μm) | C / 10 <sup>-11</sup> | da/dN / 10 <sup>-6</sup> (m/회) | 비고  |
|--------|----|-------|------------------|-------------|----------------------------|--------------|-------------|--------------|----------|---------------------|-----------------|--------------------------------|--------------|-----------------------|--------------------------------|-----|
| L1     | LA | 강판    | 1230             | 920         | 10                         | 12           | 600         | 2700         | 749      | 100                 | 10              | 164                            | 11.9         | 6.1                   | 0.71                           | 발명예 |
| L2     | LA | 강판    | 1050             | 920         | 10                         | 12           | 600         | 2700         | 892      | 100                 | 10              | 7                              | 9.7          | 10.5                  | 1.49                           | 비교예 |
| L3     | LB | 강판    | 1150             | 910         | 15                         | 30           | 580         | 3600         | 783      | 100                 | 8               | 172                            | 10.4         | 6.2                   | 0.72                           | 발명예 |
| L4     | LB | 강판    | 1150             | 770         | 15                         | 30           | 580         | 3600         | 792      | 96                  | 8               | 189                            | 2.4          | 17.1                  | 1.72                           | 비교예 |
| L5     | LC | 강판    | 1230             | 900         | 12                         | 15           | 630         | 1800         | 816      | 100                 | 12              | 134                            | 10.3         | 6.5                   | 0.73                           | 발명예 |
| L6     | LC | 강판    | 1230             | 900         | 12                         | 0.1          | 630         | 1800         | 655      | 74                  | 12              | 120                            | 11.3         | 10.9                  | 1.15                           | 비교예 |
| L7     | LD | 강판    | 1250             | 850         | 8                          | 20           | 650         | 2400         | 845      | 100                 | 16              | 108                            | 8.3          | 7.1                   | 0.84                           | 발명예 |
| L8     | LD | 강판    | 1250             | 850         | 8                          | 20           | 300         | 2400         | 1014     | 100                 | 3               | 18                             | 8.4          | 69.2                  | 7.01                           | 비교예 |
| L9     | LD | 강판    | 1250             | 850         | 8                          | 20           | 780         | 2400         | 892      | 76                  | 19              | 91                             | 8.2          | 61.1                  | 6.24                           | 비교예 |
| L10    | LE | 강판    | 1280             | 910         | 10                         | 12           | 700         | 1800         | 795      | 100                 | 18              | 106                            | 9.4          | 7.2                   | 0.86                           | 발명예 |
| L11    | LE | 강판    | 1280             | 910         | 10                         | 12           | 700         | 30           | 1021     | 100                 | 7               | 31                             | 9.4          | 39.4                  | 3.50                           | 비교예 |
| L12    | LF | 강판    | 1150             | 890         | 12                         | 30           | 580         | 3000         | 720      | 97                  | 8               | 161                            | 8.6          | 7.4                   | 0.84                           | 발명예 |
| L13    | LG | 강판    | 1220             | 920         | 19                         | 100          | 720         | 600          | 793      | 99                  | 19              | 127                            | 6.3          | 7.5                   | 0.86                           | 발명예 |
| L14    | LH | 강판    | 1200             | 940         | 17                         | 50           | 600         | 2100         | 825      | 100                 | 11              | 158                            | 15.6         | 6.0                   | 0.74                           | 발명예 |
| L15    | LI | 강판    | 1230             | 900         | 5                          | 30           | 580         | 2400         | 813      | 100                 | 9               | 165                            | 10.3         | 6.5                   | 0.72                           | 발명예 |
| L16    | LJ | 강판    | 1250             | 890         | 7                          | 20           | 730         | 300          | 764      | 100                 | 21              | 195                            | 9.1          | 7.7                   | 0.89                           | 발명예 |
| L17    | LK | 강판    | 1300             | 880         | 3                          | 100          | 480         | 7200         | 887      | 100                 | 5               | 81                             | 13.3         | 7.8                   | 0.84                           | 발명예 |
| L18    | LL | 강판    | 1200             | 900         | 10                         | 15           | 620         | 1800         | 642      | 100                 | 13              | 42                             | 14.2         | 11.4                  | 1.27                           | 비교예 |
| L19    | LN | 강판    | 1150             | 900         | 15                         | 20           | 620         | 2700         | 983      | 100                 | 13              | 124                            | 10.6         | 7.0                   | 0.72                           | 발명예 |
| L20    | LN | 강판    | 1220             | 900         | 15                         | 30           | 640         | 1800         | 788      | 92                  | 15              | 106                            | 7.6          | 21.1                  | 2.94                           | 비교예 |
| L21    | LO | 강판    | 1200             | 920         | 15                         | 30           | 640         | 2400         | 806      | 100                 | 16              | 122                            | 11.6         | 36.5                  | 3.78                           | 비교예 |
| L22    | LP | 강판    | 1220             | 880         | 10                         | 40           | 550         | 3600         | 824      | 100                 | 6               | 149                            | 16.4         | 31.2                  | 3.87                           | 비교예 |
| L23    | LQ | 강판    | 1200             | 880         | 15                         | 20           | 550         | 3600         | 753      | 100                 | 7               | 149                            | 9.5          | 6.8                   | 0.72                           | 발명예 |
| L24    | LR | 강판    | 1180             | 920         | 10                         | 25           | 580         | 3000         | 830      | 100                 | 9               | 110                            | 9.4          | 7.4                   | 0.83                           | 발명예 |

주) 석출물의 밀도는 Ti, Nb, V 중 어느 한 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도이다.

[0123]

[0124]

[표 3]

| 시료 No. | 강종 | 제품 명 | 강 소재 의 가열 온도 (°C) | 950°C 에서 마무리 온도 까지의 가열 속도 (°C/s) | 냉각 속도 (°C/s) | 재가열 온도 (°C) | 보존 유지 시간 (초) | TS (MPa) | 템퍼링 마르텐 사이트 의 체적률 (%) | 석출물의 평균 직경 (nm) | 석출물의 밀도 (개/μm <sup>2</sup> ) | 용이진 조직의 구 γ 밀경 (μm) | C/10 <sup>-11</sup> | da/dN /10 <sup>-6</sup> (m/회) | 비고   |     |
|--------|----|------|-------------------|----------------------------------|--------------|-------------|--------------|----------|-----------------------|-----------------|------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|------|-----|
| L25    | LA | 강관   | 1230              | 11                               | 15           | 600         | 2700         | 764      | 100                   | 11              | 152                          | 12.1                | 6.2                 | 0.73                          | 발명예  |     |
| L26    | LA | 강관   | 1050              | 11                               | 15           | 600         | 2700         | 724      | 100                   | 11              | 5                            | 10.0                | 10.7                | 1.50                          | 비교예  |     |
| L27    | LB | 강관   | 1150              | 14                               | 35           | 580         | 3600         | 794      | 100                   | 9               | 157                          | 10.7                | 6.3                 | 0.74                          | 발명예  |     |
| L28    | LB | 강관   | 1160              | 14                               | 35           | 580         | 3600         | 824      | 89                    | 9               | 160                          | 2.4                 | 17.0                | 1.70                          | 비교예  |     |
| L29    | LC | 강관   | 1230              | 10                               | 20           | 630         | 1800         | 822      | 100                   | 14              | 128                          | 10.5                | 6.7                 | 0.74                          | 발명예  |     |
| L30    | LC | 강관   | 1230              | 10                               | 0.2          | 630         | 1800         | 664      | 83                    | 14              | 115                          | 11.4                | 11.0                | 1.14                          | 비교예  |     |
| L31    | LD | 강관   | 1250              | 850                              | 7            | 15          | 650          | 842      | 100                   | 18              | 101                          | 7.8                 | 7.2                 | 0.83                          | 발명예  |     |
| L32    | LD | 강관   | 1250              | 850                              | 7            | 15          | 300          | 2400     | 1007                  | 100             | 5                            | 16                  | 69.1                | 7.00                          | 비교예  |     |
| L33    | LD | 강관   | 1250              | 850                              | 7            | 15          | 780          | 2400     | 871                   | 74              | 20                           | 84                  | 8.5                 | 61.3                          | 비교예  |     |
| L34    | LE | 강관   | 1280              | 910                              | 9            | 10          | 700          | 1800     | 781                   | 100             | 20                           | 94                  | 9.8                 | 7.3                           | 0.87 | 발명예 |
| L35    | LE | 강관   | 1280              | 910                              | 9            | 10          | 700          | 30       | 1000                  | 100             | 28                           | 9.5                 | 39.6                | 3.51                          | 비교예  |     |
| L36    | LF | 강관   | 1150              | 890                              | 13           | 30          | 580          | 3000     | 742                   | 98              | 7                            | 179                 | 8.8                 | 0.86                          | 발명예  |     |
| L37    | LG | 강관   | 1220              | 920                              | 17           | 100         | 720          | 600      | 806                   | 99              | 22                           | 111                 | 6.3                 | 7.6                           | 0.87 | 발명예 |
| L38    | LH | 강관   | 1200              | 940                              | 18           | 50          | 600          | 2100     | 810                   | 100             | 9                            | 169                 | 15.9                | 6.6                           | 0.76 | 발명예 |
| L39    | LJ | 강관   | 1230              | 900                              | 4            | 30          | 580          | 2400     | 821                   | 100             | 10                           | 157                 | 10.0                | 6.4                           | 0.74 | 발명예 |
| L40    | LJ | 강관   | 1250              | 890                              | 6            | 15          | 730          | 300      | 774                   | 100             | 24                           | 184                 | 9.3                 | 7.8                           | 0.90 | 발명예 |
| L41    | LK | 강관   | 1300              | 880                              | 2            | 100         | 480          | 7200     | 891                   | 100             | 7                            | 73                  | 13.2                | 7.9                           | 0.83 | 발명예 |
| L42    | LL | 강관   | 1200              | 900                              | 10           | 15          | 620          | 1800     | 632                   | 100             | 15                           | 39                  | 14.3                | 11.3                          | 1.26 | 비교예 |
| L43    | LM | 강관   | 1150              | 900                              | 15           | 20          | 620          | 2700     | 954                   | 100             | 14                           | 120                 | 13.0                | 6.6                           | 0.73 | 발명예 |
| L44    | LN | 강관   | 1220              | 900                              | 15           | 30          | 640          | 1800     | 781                   | 93              | 15                           | 107                 | 7.4                 | 21.3                          | 2.35 | 비교예 |
| L45    | LO | 강관   | 1200              | 920                              | 15           | 30          | 640          | 2400     | 792                   | 100             | 18                           | 115                 | 11.8                | 36.3                          | 3.80 | 비교예 |
| L46    | LP | 강관   | 1220              | 880                              | 10           | 40          | 550          | 3600     | 801                   | 100             | 8                            | 142                 | 16.8                | 31.3                          | 3.88 | 비교예 |

주) 석출물의 밀도는 Ti, Nb, V 중 어느 한 이상과 탄소, 질소 중 어느 한 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도이다.

[0125]

[0126]

[표 4]

| 시료 No. | 강종 | 제품 종별 | 강재의 초기 용기 크기 | 강재의 용기의 가열 온도 | 보존 유지 시간 (가열시) | 냉각 속도 | 냉각 정지 온도 | 재가열 온도 | 보존 유지 시간 (재가열 시) | TS (MPa) | 템퍼링 마르텐사이트의 체적률 (%) | 석출물의 평균 크기 | 석출물의 밀도 (개/μm <sup>2</sup> ) | 연어진 조직의 입경 (μm) | C/10 <sup>-11</sup> | da/dN /10 <sup>-6</sup> (m/회) | 비고  |
|--------|----|-------|--------------|---------------|----------------|-------|----------|--------|------------------|----------|---------------------|------------|------------------------------|-----------------|---------------------|-------------------------------|-----|
| L47    | LA | 강관    | 6.2          | 900           | 300            | 30    | 50       | 580    | 2400             | 783      | 100                 | 9          | 145                          | 10.5            | 6.4                 | 0.72                          | 발광예 |
| L48    | LA | 강관    | 2.1          | 900           | 300            | 30    | 50       | 580    | 2400             | 815      | 92                  | 10         | 140                          | 7.2             | 13.5                | 1.38                          | 비교예 |
| L49    | LB | 강관    | 7.3          | 940           | 1200           | 40    | 35       | 620    | 1800             | 752      | 100                 | 8          | 159                          | 10.8            | 6.6                 | 0.75                          | 발광예 |
| L50    | LB | 강관    | 7.3          | 750           | 1200           | 40    | 35       | 620    | 1800             | 803      | 88                  | 10         | 164                          | 4.3             | 19.5                | 2.23                          | 비교예 |
| L51    | LC | 용기    | 8.5          | 920           | 1800           | 100   | 75       | 570    | 3600             | 823      | 100                 | 12         | 181                          | 10.2            | 6.5                 | 0.74                          | 발광예 |
| L52    | LC | 용기    | 8.5          | 920           | 1800           | 0.2   | 75       | 570    | 3600             | 654      | 68                  | 10         | 176                          | 11.1            | 21.5                | 2.31                          | 비교예 |
| L53    | LD | 강관    | 4.2          | 850           | 900            | 50    | 25       | 600    | 7200             | 864      | 100                 | 14         | 173                          | 7.4             | 7.4                 | 0.82                          | 발광예 |
| L54    | LD | 강관    | 4.2          | 850           | 900            | 50    | 400      | 600    | 7200             | 821      | 75                  | 25         | 43                           | 7.6             | 32.6                | 3.41                          | 비교예 |
| L55    | LE | 강관    | 6.4          | 820           | 600            | 60    | 100      | 650    | 3600             | 824      | 100                 | 18         | 131                          | 7.8             | 7.5                 | 0.87                          | 발광예 |
| L56    | LE | 강관    | 6.4          | 820           | 600            | 60    | 100      | 300    | 3600             | 1034     | 25                  | 9          | 202                          | 7.9             | 35.7                | 3.74                          | 비교예 |
| L57    | LE | 강관    | 6.4          | 820           | 600            | 60    | 100      | 780    | 3600             | 893      | 54                  | 36         | 68                           | 7.8             | 24.3                | 2.83                          | 비교예 |
| L58    | LF | 용기    | 10.2         | 880           | 1500           | 80    | 30       | 500    | 3600             | 759      | 98                  | 8          | 142                          | 11.6            | 7.3                 | 0.85                          | 발광예 |
| L59    | LF | 용기    | 10.2         | 880           | 1500           | 80    | 30       | 500    | 5                | 923      | 98                  | 3          | 25                           | 11.6            | 26.5                | 2.89                          | 비교예 |
| L60    | LG | 강관    | 9.3          | 860           | 2400           | 250   | 200      | 700    | 600              | 832      | 100                 | 17         | 144                          | 10.4            | 7.8                 | 0.92                          | 발광예 |
| L61    | LH | 강관    | 9.3          | 850           | 3600           | 30    | 25       | 590    | 2700             | 802      | 100                 | 10         | 171                          | 11.0            | 6.2                 | 0.71                          | 발광예 |
| L62    | LI | 용기    | 11.3         | 930           | 1800           | 80    | 25       | 620    | 1800             | 763      | 100                 | 10         | 141                          | 12.2            | 6.6                 | 0.77                          | 발광예 |
| L63    | LJ | 강관    | 7.4          | 840           | 1800           | 150   | 300      | 720    | 600              | 782      | 100                 | 19         | 181                          | 8.3             | 7.8                 | 0.92                          | 발광예 |
| L64    | LK | 강관    | 3.7          | 980           | 1800           | 60    | 25       | 460    | 9000             | 883      | 100                 | 6          | 85                           | 7.3             | 8.0                 | 0.86                          | 발광예 |
| L65    | LL | 용기    | 5.9          | 900           | 1800           | 50    | 50       | 600    | 3600             | 631      | 100                 | 12         | 38                           | 10.2            | 11.6                | 1.35                          | 비교예 |
| L66    | LM | 강관    | 5.1          | 880           | 1800           | 100   | 50       | 500    | 3600             | 963      | 100                 | 10         | 149                          | 8.3             | 6.8                 | 0.71                          | 발광예 |
| L67    | LN | 강관    | 9.6          | 900           | 1800           | 50    | 25       | 650    | 3600             | 825      | 93                  | 15         | 103                          | 10.9            | 21.8                | 2.74                          | 비교예 |
| L68    | LO | 용기    | 8.3          | 920           | 1800           | 30    | 50       | 600    | 3600             | 927      | 100                 | 14         | 136                          | 9.6             | 36.9                | 3.85                          | 비교예 |
| L69    | LP | 강관    | 11.6         | 900           | 1800           | 50    | 25       | 550    | 3600             | 822      | 100                 | 9          | 152                          | 11.7            | 31.3                | 3.98                          | 비교예 |

주1) 강재의 초기 입장은 포화 피크리안 에칭한 조직으로부터 구한 평균 입경이다.  
 주2) 석출물의 밀도는 Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도이다.

[0127]

[0128]

[0129]

실시예 2

표 5(표 5-1, 표 5-2)에 나타내는 성분 조성이 되는 강 소재를 용체하고, 표 6(표 6-1, 표 6-2)에 나타내는 여러 가지의 조건에 의해, 관두께 25mm의 강관을 제작했다. 또한, 표 7에 나타내는 여러 가지의 조건에 의해, 관두께 25mm의 강관을 제작했다. 또한 여기에서, 표 6(제품 종별이 강관)에 나타내는 가공률은 압하율이며, 표 7(제품 종별이 강관)에 나타내는 가공률은 확관율이다. 또한, 냉각 속도는, 마무리 온도에서 350℃까지의 평균 냉각 속도이다. 또한, 냉각은 350℃ 이하까지 행했다. 또한, 표 6, 표 7에 나타내는 재가열 온도는, 당해 냉각 속도로의 냉각 후의 가열(재가열)의 온도이며, 보존유지 시간은, 재가열시의 보존유지 시간이다.

[0130]

또한, 표 5에 나타내는 성분 조성이 되는 강재를 이용하여, 표 8에 나타내는 여러 가지의 조건에 의해, 관두께 또는 벽두께 25mm의 강관, 강관 및, 용기를 작성했다. 또한, 제품 종별이 용기인 경우, 강재로서, 표 5에 나타내는 성분 조성을 갖는 강관을 이용하고, 용기 형상으로 가공 후, 표 8에 나타내는 가열 온도로 가열했다. 또한, 표 8에 나타내는 냉각 속도는, 냉각 정지 온도가 350℃ 초과인 시료를 제외하고, 가열 온도에서 350℃까지의 평균 냉각 속도이며, 냉각 정지 온도가 350℃를 초과하는 시료에 있어서는, 가열 온도에서 냉각 정지 온도까지

지의 평균 냉각 속도이다. 또한, 표 8에 나타내는 재가열 온도는, 당해 냉각 속도로의 냉각 후의 가열(재가열)의 온도이다. 표 8에 있어서의 강재의 초기 입경은 포화 피크린산 에칭하여 얻은 조직 사진으로부터 구한 평균 입경이다.

[0131] 그리고, 표 6, 표 7, 표 8에 나타내는 조건에서 얻어진 강관, 강판, 용기에 대해서, 강의 조직, 인장 특성을 조사하고, 또한 110MPa의 수소 중에서 피로 균열 진전 시험을 행했다. 얻어진 결과를 표 6, 표 7, 표 8에 나타낸다. 또한, 표 8의 실시예에 대해서는, 강관, 강판, 용기의 종별을 기재했지만, 소재를 800℃ 이상으로 하는 오스테나이트 단상역으로 가열한 후에 냉각하고, 열처리를 행하기 때문에, 어느 제품에서도, 동일한 결과가 얻어진다. 즉, 오스테나이트 단상역으로 가열함으로써 강 조직이 오스테나이트화하기 때문에, 오스테나이트 단상역으로 가열하기 전의 소재의 이력에 관계없이, 오스테나이트 단상역으로 가열 후의 열이력에 의한 강 조직으로의 영향이 커서, 어느 제품에서도, 동일한 결과가 얻어지게 된다. 또한, 재료 시험 및 재료 특성의 평가법은, 실시예 1과 동일하고, 다음과 같다.

[0132] (1) 강의 조직

[0133] 강관의 압연 방향 또는 강관의 압연 방향으로 평행한 단면에 대해서, 1000~3000배 사이의 적절한 배율로 판두께 1/4 위치의 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 촬영하고, 템퍼링 마르텐사이트, 페라이트, 베이나이트, 펄라이트를 관찰했다. 조직의 규정은, 페라이트상, 베이나이트상, 펄라이트상, 시멘타이트를 육안으로 판단하고, 조직 분율은, 상기한 SEM 사진을 이용하여, 화상 해석에 의해 구하고, 이것을 각각의 상의 체적 분율로 했다. 이들 상 이외의 부분을 경질인 템퍼링되어 있지 않은 마르텐사이트나 오스테나이트로 했다. 또한, 용기의 경우는 소재로 하는 강재의 방향에 따라, 상기와 같이 조사를 행했다.

[0134] 석출물의 사이즈 및 개수는 박막법에 의해, 판두께 1/4 위치의 투과 전자 현미경(TEM) 시료를 제작하고, 템퍼링 마르텐사이트 부분에 석출된 석출물을 투과법에 의해 1만배~30만배의 배율로 관찰하고, 석출물 입경 및 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도를 측정했다. 밀도는  $1\mu\text{m}^2$  이상의 면적에 대하여 측정하여 산출했다. 또한, 석출물의 입경은, 절단법에 의해 구했다. 또한, 석출물이 Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 석출물인지 아닌지는, 에너지 분산형 형광 X선 분석 장치(EDX)에 의해 측정했다.

[0135] 얻어진 제품의 구 오스테나이트 입경(얻어진 조직의 구  $\gamma$  입경)은, 포화 피크린산 에칭에 의해 구했다.

[0136] (2) 인장 특성

[0137] 강관의 압연 방향 또는 강관의 압연 방향을 길이 방향(인장 방향)으로 하는 JISZ2201(1980)에 기재된 5호 시험편을 이용하고, JISZ2241에 준거한 인장 시험을 행하여 평가했다. 또한, 용기의 경우는 소재로 하는 강재의 방향에 따라, 상기와 같이 조사를 행했다.

[0138] (3) 피로 균열 진전 시험

[0139] ASTM E647에 준거하여, 콤팩트형 시험편(CT 시험편)을 이용하고, 피로 균열 진전 시험을 실시함으로써, 피로 균열 진전 속도를 구했다. 또한, 시험편은 강재의  $t/2$ ( $t$ : 판두께)의 위치로부터 10mm 두께로 채취하고, 균열 진전부에는 표리 모두에 경면 연마를 행했다. 또한, 강관, 강판의 경우는, 압연 방향으로 인장 압축 하중을 부하하여 압연 방향에 수직인 방향으로 피로 균열이 진전하도록 시험편을 채취하여, 시험을 행했다. 용기의 경우도, 소재로 하는 강재의 압연 방향으로 인장 압축 하중을 부하하여, 강관, 강판의 경우와 동일하게 시험을 행했다. 또한, 응력비는 마이너스 1로 했다. 그리고, 상기와 같이, 피로 균열 진전 시험을 행하여  $\Delta K=25\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 일 때의 피로 균열 진전 속도를 구함과 함께, 패리스 법칙이 성립되는 안정 성장 영역으로서, 응력 확대 계수 범위  $\Delta K$ 가  $20 \sim 50\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 의 범위인 데이터로부터 패리스 법칙  $da/dN = \log\{C(\Delta K)^m\}$ (단 식 중 C, m은 주로 재료로 결정되는 정수)에 기초하여 C값을 구했다.

[0140] 표 6, 표 7, 표 8에 나타낸 바와 같이, 본 발명예에서는,  $0.05\% \leq C \text{량} < 0.21\%$ 의 경우는  $700\text{MPa} \leq \text{TS} < 900\text{MPa}$ ,  $0.21\% \leq C \text{량} \leq 0.60\%$ 의 경우는  $\text{TS} \geq 900\text{MPa}$ 를 만족하고 있다. 또한, 본 발명예에서는, 피로 균열 진전 시험에서 구한 C값이,  $C \leq 8.0 \times 10^{-11}$ 을 달성하고, 또한  $\Delta K=25\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 일 때의 피로 균열 진전 속도가  $1.0 \times 10^{-6}$  m/회 이하를 달성하고 있는 것을 알 수 있다.

[0141]

[표 5-1]

| 강종 | 화학 조성 (질량 %) |      |      |       |        |      |       |      |      |      |        |      |      |      |      |       |               | 비고    |       |    |    |            |
|----|--------------|------|------|-------|--------|------|-------|------|------|------|--------|------|------|------|------|-------|---------------|-------|-------|----|----|------------|
|    | C            | Si   | Mn   | P     | S      | Al   | N     | Ti   | Nb   | V    | B      | Mo   | Cr   | Ni   | Cu   | Ca    | REM           |       | Mg    | Zr | Sb | W          |
| HA | 0.23         | 0.20 | 0.55 | 0.003 | 0.0018 | 0.04 | 0.002 | 0.03 | -    | -    | 0.0011 | 0.92 | 0.95 | -    | -    | -     | -             | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HB | 0.25         | 0.25 | 0.67 | 0.012 | 0.0011 | 0.03 | 0.003 | -    | 0.06 | -    | -      | 0.65 | 1.04 | -    | -    | -     | -             | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HC | 0.28         | 0.27 | 1.21 | 0.010 | 0.0024 | 0.02 | 0.002 | 0.05 | 0.03 | -    | -      | 0.54 | 1.24 | -    | -    | -     | -             | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HD | 0.35         | 0.05 | 0.45 | 0.024 | 0.0011 | 0.04 | 0.003 | 0.10 | 0.01 | -    | 0.0025 | -    | -    | -    | -    | -     | -             | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HE | 0.45         | 0.73 | 0.56 | 0.009 | 0.0032 | 0.02 | 0.004 | 0.07 | 0.02 | -    | -      | -    | 2.31 | -    | -    | -     | -             | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HF | 0.52         | 0.22 | 1.42 | 0.010 | 0.0009 | 0.03 | 0.004 | 0.05 | 0.05 | -    | -      | 0.31 | -    | -    | -    | -     | -             | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HG | 0.58         | 0.24 | 0.35 | 0.006 | 0.0008 | 0.04 | 0.002 | 0.02 | 0.12 | 0.02 | 0.0021 | 1.24 | -    | 0.05 | -    | -     | -             | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HH | 0.26         | 0.37 | 2.42 | 0.022 | 0.0018 | 0.02 | 0.003 | 0.03 | 0.04 | -    | 0.0014 | -    | 0.69 | -    | -    | 0.002 | -             | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HI | 0.27         | 0.42 | 0.74 | 0.011 | 0.0025 | 0.04 | 0.003 | -    | 0.04 | -    | 0.0012 | 0.72 | 1.02 | -    | 0.11 | -     | -             | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HJ | 0.36         | 0.36 | 0.83 | 0.012 | 0.0015 | 0.03 | 0.004 | 0.05 | -    | -    | 0.0009 | 1.09 | 0.84 | -    | -    | -     | 0.001<br>(Y)  | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HK | 0.42         | 1.05 | 2.05 | 0.009 | 0.0009 | 0.54 | 0.003 | -    | 0.03 | -    | -      | 0.55 | 0.57 | -    | -    | -     | -             | 0.002 | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HL | 0.31         | 0.21 | 1.71 | 0.014 | 0.0020 | 0.02 | 0.002 | -    | -    | 0.03 | 0.0013 | 0.92 | 1.42 | -    | -    | -     | -             | -     | 0.001 | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HM | 0.18         | 0.22 | 0.84 | 0.015 | 0.0034 | 0.03 | 0.003 | 0.03 | 0.02 | -    | -      | 0.51 | -    | -    | -    | -     | -             | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HN | 0.26         | 0.34 | 3.14 | 0.021 | 0.0022 | 0.04 | 0.002 | 0.05 | -    | -    | 0.0011 | 0.57 | 0.82 | -    | -    | -     | -             | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HO | 0.27         | 0.23 | 0.34 | 0.080 | 0.0015 | 0.03 | 0.003 | -    | 0.06 | -    | -      | 1.24 | 0.97 | -    | -    | -     | -             | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HP | 0.31         | 0.28 | 0.95 | 0.011 | 0.0150 | 0.04 | 0.004 | -    | -    | -    | 0.0015 | 0.37 | -    | -    | -    | -     | -             | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HQ | 0.27         | 0.24 | 1.40 | 0.009 | 0.0015 | 0.03 | 0.003 | 0.05 | 0.02 | -    | 0.0015 | 0.32 | -    | 0.04 | -    | 0.003 | -             | -     | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HR | 0.32         | 0.19 | 0.99 | 0.008 | 0.0021 | 0.04 | 0.003 | 0.03 | 0.06 | 0.02 | 0.0010 | 0.64 | 0.19 | -    | 0.05 | -     | -             | 0.001 | -     | -  | -  | 발광용<br>유기나 |
| HS | 0.24         | 0.39 | 1.02 | 0.006 | 0.0012 | 0.03 | 0.004 | 0.02 | 0.03 | -    | 0.0013 | -    | 0.32 | -    | -    | -     | 0.001<br>(La) | -     | 0.001 | -  | -  | 발광용<br>유기나 |

[0142]

[0143]

[표 5-2]

합각 조성 (중량 %)

| 강종  | 합각 조성 (중량 %) |      |      |       |        |      |       |      |      |      |        |      |      |      |       |       |                         | 비고    |       |        |    |      |
|-----|--------------|------|------|-------|--------|------|-------|------|------|------|--------|------|------|------|-------|-------|-------------------------|-------|-------|--------|----|------|
|     | C            | Si   | Mn   | P     | S      | Al   | N     | Ti   | Nb   | V    | B      | Mo   | Cr   | Ni   | Cu    | Ca    | REM                     |       | Mg    | Zr     | Sb | W    |
| HT  | 0.34         | 0.21 | 1.16 | 0.012 | 0.0020 | 0.31 | 0.004 | 0.03 | -    | -    | 0.0021 | 0.35 | 0.48 | 0.03 | 0.02  | 0.001 | -                       | 0.003 | -     | -      | -  | -    |
| HU  | 0.28         | 0.32 | 1.23 | 0.009 | 0.0016 | 0.05 | 0.003 | -    | 0.03 | -    | -      | 0.55 | -    | -    | -     | -     | -                       | -     | -     | 0.0005 | -  | -    |
| HV  | 0.31         | 0.24 | 1.36 | 0.015 | 0.0024 | 0.04 | 0.002 | 0.02 | -    | 0.03 | -      | -    | 0.87 | -    | -     | -     | -                       | -     | -     | -      | -  | 0.02 |
| HW  | 0.34         | 0.16 | 1.39 | 0.014 | 0.0025 | 0.03 | 0.004 | 0.06 | 0.04 | -    | 0.0019 | 0.42 | -    | -    | -     | -     | 0.005 (Nd)              | -     | -     | -      | -  | -    |
| HX  | 0.28         | 0.08 | 1.49 | 0.013 | 0.0012 | 0.03 | 0.003 | -    | 0.06 | -    | 0.0008 | -    | 1.64 | 0.02 | -     | -     | -                       | -     | -     | 0.0008 | -  | -    |
| HY  | 0.26         | 0.13 | 1.01 | 0.012 | 0.0007 | 0.02 | 0.004 | 0.02 | 0.05 | -    | -      | 0.31 | 0.57 | -    | 0.001 | -     | -                       | -     | -     | 0.0010 | -  | -    |
| HZ  | 0.23         | 0.42 | 1.46 | 0.014 | 0.0013 | 0.04 | 0.003 | 0.08 | -    | -    | 0.0029 | -    | 0.08 | -    | -     | -     | 0.003                   | -     | -     | 0.0006 | -  | -    |
| HAA | 0.32         | 0.20 | 0.77 | 0.010 | 0.0015 | 0.06 | 0.004 | 0.03 | 0.02 | -    | 0.0043 | 0.39 | 1.54 | -    | 0.04  | -     | -                       | -     | -     | -      | -  | 0.03 |
| HAB | 0.40         | 1.24 | 1.85 | 0.020 | 0.0016 | 0.04 | 0.002 | 0.07 | 0.03 | -    | 0.0006 | 0.05 | 0.34 | -    | -     | -     | 0.002 (Y)<br>0.004 (Nd) | -     | -     | -      | -  | -    |
| HAC | 0.33         | 0.44 | 1.46 | 0.014 | 0.0020 | 0.02 | 0.002 | -    | 0.04 | -    | 0.0022 | 0.31 | -    | 0.01 | -     | -     | -                       | -     | 0.002 | 0.0019 | -  | -    |
| HAD | 0.35         | 0.37 | 0.52 | 0.013 | 0.0019 | 0.15 | 0.003 | 0.01 | 0.04 | -    | -      | 0.42 | 0.71 | -    | 0.002 | -     | -                       | 0.003 | -     | 0.0013 | -  | -    |
| HAE | 0.31         | 0.29 | 1.37 | 0.015 | 0.0013 | 0.04 | 0.004 | 0.15 | -    | -    | 0.0037 | -    | -    | -    | 0.10  | -     | -                       | -     | 0.001 | 0.0024 | -  | -    |
| HAF | 0.29         | 0.14 | 1.16 | 0.011 | 0.0025 | 0.02 | 0.003 | 0.03 | 0.03 | -    | 0.0011 | 0.33 | 0.12 | 0.03 | -     | -     | -                       | 0.003 | -     | -      | -  | 0.01 |
| HAG | 0.34         | 0.14 | 0.94 | 0.011 | 0.0080 | 0.03 | 0.004 | -    | 0.08 | -    | 0.0009 | -    | 1.52 | -    | 0.003 | -     | 0.006 (Nd)              | 0.003 | 0.002 | -      | -  | -    |
| HAH | 0.26         | 0.32 | 1.41 | 0.013 | 0.0009 | 0.03 | 0.002 | 0.05 | -    | -    | 0.0017 | -    | 0.40 | 0.03 | -     | -     | 0.002 (Nd)              | 0.003 | -     | -      | -  | 0.02 |
| HAI | 0.47         | 0.32 | 1.93 | 0.022 | 0.0012 | 0.04 | 0.002 | -    | 0.15 | -    | -      | 0.16 | 0.37 | -    | 0.05  | -     | 0.002 (Ce)              | 0.003 | -     | 0.0009 | -  | -    |
| HAJ | 0.29         | 0.25 | 1.37 | 0.013 | 0.0016 | 0.02 | 0.002 | -    | 0.03 | -    | -      | -    | 0.52 | 0.04 | 0.02  | 0.001 | -                       | -     | 0.002 | -      | -  | 0.09 |
| HAK | 0.31         | 0.48 | 0.55 | 0.008 | 0.0022 | 0.05 | 0.004 | 0.03 | 0.06 | -    | 0.0020 | 0.61 | 0.29 | 0.05 | 0.03  | 0.008 | 0.004 (Nd)              | 0.003 | -     | 0.0016 | -  | -    |

[0144]

[0145]

[표 6-1]

| 시료 No. | 강종 | 제품 종별 | 강 소재의 가열 온도 (°C) | 마무리 온도 (°C) | 950°C 에서 마무리 온도까지 냉각 속도의 기울기 (%) | 재가열 온도 (°C) | 보존 유지 시간 (초) | TS (MPa) | 템퍼링 마르텐사이트의 체적률 (%) | 석출물의 평균 직경 (nm) | 석출물의 밀도 (개 / μm <sup>2</sup> ) | 연어진 조직의 크기 γ (μm) | C / 10 <sup>-11</sup> | da/dN / 10 <sup>-6</sup> (m/회) | 비고  |
|--------|----|-------|------------------|-------------|----------------------------------|-------------|--------------|----------|---------------------|-----------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------------|-----|
| H1     | HA | 강판    | 1200             | 910         | 12                               | 15          | 3600         | 954      | 100                 | 8               | 150                            | 10.9              | 6.6                   | 0.69                           | 발명예 |
| H2     | HA | 강판    | 1050             | 910         | 12                               | 15          | 3600         | 910      | 100                 | 8               | 10                             | 8.3               | 13.9                  | 1.43                           | 비교예 |
| H3     | HB | 강판    | 1150             | 900         | 15                               | 20          | 2700         | 983      | 100                 | 13              | 124                            | 10.6              | 7.0                   | 2.50                           | 발명예 |
| H4     | HB | 강판    | 1150             | 750         | 15                               | 20          | 2700         | 992      | 92                  | 13              | 117                            | 2.3               | 24.2                  | 2.50                           | 비교예 |
| H5     | HC | 강판    | 1250             | 880         | 10                               | 10          | 1800         | 961      | 100                 | 17              | 113                            | 10.3              | 7.1                   | 0.74                           | 발명예 |
| H6     | HC | 강판    | 1250             | 880         | 10                               | 0.1         | 1800         | 721      | 71                  | 16              | 108                            | 11.0              | 9.0                   | 1.05                           | 비교예 |
| H7     | HD | 강판    | 1230             | 850         | 5                                | 15          | 2100         | 996      | 100                 | 12              | 115                            | 9.6               | 7.6                   | 0.79                           | 발명예 |
| H8     | HD | 강판    | 1230             | 850         | 5                                | 15          | 2100         | 1152     | 100                 | 4               | 12                             | 9.4               | 71.9                  | 7.38                           | 비교예 |
| H9     | HD | 강판    | 1230             | 850         | 5                                | 15          | 2100         | 1054     | 52                  | 20              | 82                             | 9.2               | 63.3                  | 6.37                           | 비교예 |
| H10    | HE | 강판    | 1280             | 900         | 8                                | 10          | 1800         | 1004     | 100                 | 16              | 128                            | 7.2               | 7.9                   | 0.81                           | 발명예 |
| H11    | HE | 강판    | 1280             | 900         | 8                                | 10          | 700          | 1157     | 100                 | 5               | 20                             | 7.5               | 42.2                  | 4.33                           | 비교예 |
| H12    | HF | 강판    | 1200             | 870         | 12                               | 12          | 2400         | 1035     | 99                  | 16              | 121                            | 6.3               | 7.8                   | 0.83                           | 발명예 |
| H13    | HG | 강판    | 1300             | 880         | 17                               | 30          | 600          | 1051     | 98                  | 18              | 132                            | 5.2               | 7.9                   | 0.84                           | 발명예 |
| H14    | HH | 강판    | 1200             | 900         | 10                               | 50          | 1800         | 994      | 99                  | 14              | 128                            | 10.4              | 6.9                   | 0.74                           | 발명예 |
| H15    | HI | 강판    | 1180             | 920         | 3                                | 100         | 1800         | 1011     | 100                 | 10              | 143                            | 10.2              | 7.3                   | 0.76                           | 발명예 |
| H16    | HJ | 강판    | 1230             | 890         | 5                                | 70          | 600          | 972      | 100                 | 12              | 131                            | 7.6               | 7.7                   | 0.84                           | 발명예 |
| H17    | HK | 강판    | 1250             | 920         | 7                                | 50          | 730          | 993      | 100                 | 22              | 103                            | 6.0               | 7.6                   | 0.82                           | 발명예 |
| H18    | HL | 강판    | 1250             | 900         | 15                               | 100         | 500          | 983      | 100                 | 6               | 64                             | 12.6              | 7.7                   | 0.83                           | 발명예 |
| H19    | HM | 강판    | 1200             | 870         | 10                               | 30          | 640          | 841      | 100                 | 14              | 115                            | 13.7              | 5.0                   | 0.64                           | 발명예 |
| H20    | HN | 강판    | 1220             | 900         | 10                               | 50          | 620          | 928      | 90                  | 13              | 119                            | 7.2               | 22.8                  | 2.43                           | 비교예 |
| H21    | HO | 강판    | 1200             | 900         | 15                               | 30          | 620          | 954      | 100                 | 12              | 123                            | 10.3              | 38.3                  | 3.97                           | 비교예 |
| H22    | HP | 강판    | 1220             | 880         | 10                               | 10          | 550          | 943      | 100                 | 8               | 142                            | 12.4              | 33.2                  | 3.56                           | 비교예 |

주) 석출물의 밀도는 Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상의 원소와 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도이다.

[0146]

[0147]

[표 6-2]

| 시료 No. | 강종  | 제품<br>종별 | 강 소재<br>의<br>가열<br>온도<br>(°C) | 마무리<br>온도<br>(°C) | 950°C<br>에서<br>마무리<br>온도까지<br>의<br>가공률<br>(%) | 냉각<br>속도<br>(°C/s) | 재가열<br>온도<br>(°C) | 부존<br>유지<br>시간<br>(초) | TS<br>(MPa) | 템퍼링<br>마르텐<br>사이트의<br>체적률<br>(%) | 석출물의<br>평균<br>직경<br>(nm) | 석출물의 밀도<br>(개 / μm <sup>2</sup> ) | 연어진<br>구조의<br>구 γ<br>입장<br>(μm) | C / 10 <sup>-11</sup> | da/dN<br>/10 <sup>-6</sup><br>(m/회) | 비고  |
|--------|-----|----------|-------------------------------|-------------------|---|--------------------|-------------------|-----------------------|-------------|----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|-----|
| H23    | HQ  | 강판       | 1180                          | 910               | 12  | 30                 | 550               | 1800                  | 960         | 97                               | 8                        | 143                               | 11.4                            | 6.7                   | 0.70                                | 발명예 |
| H24    | HR  | 강판       | 1160                          | 920               | 15  | 50                 | 590               | 2400                  | 1008        | 100                              | 10                       | 149                               | 10.5                            | 6.9                   | 0.72                                | 발명예 |
| H25    | HS  | 강판       | 1150                          | 900               | 15  | 70                 | 550               | 2400                  | 994         | 100                              | 8                        | 137                               | 10.1                            | 7.1                   | 0.73                                | 발명예 |
| H26    | HT  | 강판       | 1200                          | 880               | 10  | 30                 | 600               | 3600                  | 1006        | 98                               | 12                       | 109                               | 9.2                             | 7.1                   | 0.72                                | 발명예 |
| H27    | HU  | 강판       | 1210                          | 900               | 12  | 15                 | 550               | 3600                  | 1015        | 100                              | 7                        | 137                               | 10.3                            | 7.2                   | 0.70                                | 발명예 |
| H28    | HV  | 강판       | 1190                          | 880               | 12  | 30                 | 590               | 7200                  | 972         | 100                              | 9                        | 116                               | 9.4                             | 7.2                   | 0.70                                | 발명예 |
| H29    | HW  | 강판       | 1210                          | 900               | 15  | 40                 | 590               | 2400                  | 955         | 100                              | 8                        | 121                               | 9.9                             | 7.3                   | 0.72                                | 발명예 |
| H30    | HX  | 강판       | 1230                          | 920               | 10  | 50                 | 560               | 3000                  | 942         | 100                              | 7                        | 134                               | 11.3                            | 7.0                   | 0.71                                | 발명예 |
| H31    | HY  | 강판       | 1250                          | 930               | 15  | 40                 | 560               | 1800                  | 980         | 100                              | 9                        | 139                               | 12.6                            | 6.9                   | 0.71                                | 발명예 |
| H32    | HZ  | 강판       | 1180                          | 900               | 10  | 60                 | 520               | 2400                  | 960         | 100                              | 6                        | 82                                | 11.7                            | 7.7                   | 0.79                                | 발명예 |
| H33    | HAA | 강판       | 1180                          | 920               | 7   | 50                 | 590               | 3600                  | 937         | 97                               | 10                       | 113                               | 11.1                            | 7.5                   | 0.77                                | 발명예 |
| H34    | HAB | 강판       | 1250                          | 910               | 15  | 40                 | 620               | 3600                  | 941         | 100                              | 15                       | 148                               | 12.6                            | 6.7                   | 0.68                                | 발명예 |
| H35    | HAC | 강판       | 1220                          | 900               | 12  | 30                 | 600               | 2100                  | 925         | 100                              | 12                       | 102                               | 10.6                            | 7.7                   | 0.78                                | 발명예 |
| H36    | HAD | 강판       | 1200                          | 930               | 12  | 30                 | 600               | 1800                  | 976         | 100                              | 10                       | 106                               | 12.7                            | 7.6                   | 0.78                                | 발명예 |
| H37    | HAE | 강판       | 1230                          | 910               | 7   | 30                 | 570               | 2400                  | 1003        | 100                              | 10                       | 129                               | 11.4                            | 7.0                   | 0.72                                | 발명예 |
| H38    | HAF | 강판       | 1200                          | 890               | 7   | 50                 | 550               | 3600                  | 1025        | 97                               | 8                        | 128                               | 9.7                             | 7.1                   | 0.72                                | 발명예 |
| H39    | HAG | 강판       | 1250                          | 880               | 5   | 30                 | 590               | 2400                  | 1034        | 95                               | 11                       | 131                               | 8.6                             | 7.0                   | 0.73                                | 발명예 |
| H40    | HAH | 강판       | 1200                          | 900               | 15  | 20                 | 550               | 1800                  | 1058        | 100                              | 7                        | 110                               | 9.7                             | 7.5                   | 0.79                                | 발명예 |
| H41    | HAI | 강판       | 1180                          | 900               | 12  | 50                 | 670               | 2400                  | 926         | 100                              | 20                       | 99                                | 12.7                            | 7.7                   | 0.83                                | 발명예 |
| H42    | HAJ | 강판       | 1190                          | 880               | 12  | 50                 | 560               | 2400                  | 964         | 100                              | 10                       | 101                               | 9.0                             | 7.6                   | 0.83                                | 발명예 |
| H43    | HAK | 강판       | 1150                          | 870               | 15  | 40                 | 570               | 3600                  | 972         | 100                              | 10                       | 137                               | 8.3                             | 7.1                   | 0.72                                | 발명예 |

주) 석출물의 밀도는 T1, Nb, V 중 어느 1종 이상의 원소와 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도이다.

[0148]

[0149]

[표 7]

| 시료 No. | 강종 | 제품 종류 | 강 소재의 마무리 기법 온도 (°C) | 강 소재의 마무리 온도 (°C) | 950°C 에서 마무리 온도까지의 가열 속도 (°C/s) | 재가열 온도 (°C) | 보존 양지 시간 (초) | TS (MPa) | 틸파링 사이트의 체적률 (%) | 석출물의 평균 직경 (nm) | 석출물의 밀도 (개 / μm <sup>2</sup> ) | 영어진 조직의 크기 γ 인경 (μm) | C / 10 <sup>-11</sup> | da/dN / 10 <sup>-6</sup> (m/회) | 비교   |     |
|--------|----|-------|----------------------|-------------------|---------------------------------|-------------|--------------|----------|------------------|-----------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------------|------|-----|
| H44    | HA | 강관    | 1210                 | 900               | 11                              | 12          | 570          | 3600     | 956              | 100             | 8                              | 153                  | 6.4                   | 0.68                           | 발명예  |     |
| H45    | HA | 강관    | 1050                 | 900               | 11                              | 12          | 570          | 3600     | 915              | 100             | 8                              | 14                   | 13.8                  | 1.41                           | 비교예  |     |
| H46    | HB | 강관    | 1170                 | 890               | 14                              | 18          | 600          | 2400     | 987              | 100             | 12                             | 126                  | 6.9                   | 0.72                           | 발명예  |     |
| H47    | HB | 강관    | 1170                 | 740               | 14                              | 18          | 600          | 2400     | 998              | 90              | 12                             | 121                  | 23.9                  | 2.49                           | 비교예  |     |
| H48    | HC | 강관    | 1230                 | 870               | 10                              | 8           | 630          | 2000     | 964              | 100             | 17                             | 119                  | 10.6                  | 0.72                           | 발명예  |     |
| H49    | HC | 강관    | 1230                 | 870               | 10                              | 0.2         | 630          | 2000     | 725              | 75              | 15                             | 113                  | 10.8                  | 1.04                           | 비교예  |     |
| H50    | HD | 강관    | 1220                 | 840               | 6                               | 15          | 600          | 2200     | 1001             | 100             | 12                             | 118                  | 9.3                   | 0.79                           | 발명예  |     |
| H51    | HD | 강관    | 1220                 | 840               | 6                               | 15          | 340          | 2200     | 1158             | 100             | 10                             | 12                   | 9.2                   | 71.7                           | 7.38 | 비교예 |
| H52    | HD | 강관    | 1220                 | 840               | 6                               | 15          | 780          | 2200     | 1062             | 47              | 17                             | 88                   | 9.1                   | 63.2                           | 6.34 | 비교예 |
| H53    | HE | 강관    | 1280                 | 890               | 8                               | 10          | 700          | 1800     | 1008             | 100             | 15                             | 134                  | 7.5                   | 0.82                           | 발명예  |     |
| H54    | HE | 강관    | 1280                 | 890               | 8                               | 10          | 700          | 30       | 1155             | 100             | 5                              | 20                   | 7.7                   | 42.2                           | 4.32 | 비교예 |
| H55    | HF | 강관    | 1200                 | 870               | 10                              | 12          | 680          | 2400     | 1039             | 98              | 14                             | 119                  | 6.5                   | 7.8                            | 0.81 | 발명예 |
| H56    | HG | 강관    | 1300                 | 880               | 18                              | 25          | 680          | 900      | 1057             | 99              | 15                             | 136                  | 5.1                   | 7.9                            | 0.84 | 발명예 |
| H57    | HH | 강관    | 1220                 | 910               | 12                              | 40          | 630          | 1500     | 989              | 97              | 12                             | 124                  | 10.4                  | 7.4                            | 0.78 | 발명예 |
| H58    | HI | 강관    | 1170                 | 920               | 3                               | 100         | 580          | 1800     | 1013             | 100             | 10                             | 145                  | 10.3                  | 0.74                           | 발명예  |     |
| H59    | HJ | 강관    | 1230                 | 880               | 5                               | 75          | 600          | 2400     | 972              | 100             | 14                             | 133                  | 7.8                   | 7.7                            | 0.83 | 발명예 |
| H60    | HK | 강관    | 1250                 | 920               | 7                               | 50          | 730          | 600      | 998              | 100             | 25                             | 106                  | 6.1                   | 7.9                            | 0.86 | 발명예 |
| H61    | HL | 강관    | 1230                 | 900               | 14                              | 100         | 500          | 5400     | 986              | 100             | 8                              | 65                   | 7.8                   | 0.83                           | 발명예  |     |
| H62    | HM | 강관    | 1190                 | 880               | 10                              | 30          | 640          | 1800     | 885              | 100             | 14                             | 111                  | 14                    | 5.2                            | 0.66 | 발명예 |
| H63    | HN | 강관    | 1220                 | 920               | 12                              | 60          | 620          | 1800     | 932              | 87              | 12                             | 122                  | 7.0                   | 22.8                           | 2.44 | 비교예 |
| H64    | HO | 강관    | 1180                 | 910               | 15                              | 20          | 620          | 2400     | 957              | 100             | 10                             | 127                  | 10.4                  | 38.7                           | 3.95 | 비교예 |
| H65    | HP | 강관    | 1220                 | 880               | 8                               | 15          | 550          | 2400     | 945              | 100             | 8                              | 145                  | 12.6                  | 33.3                           | 3.55 | 비교예 |

주) 석출물의 밀도는 Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상의 원소와 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도이다.

[0150]

[0151]

[표 8]

| 시료 No. | 강종 | 제품 종류 | 강재의 초기 입경 ( $\mu\text{m}$ ) | 강재 용기의 가열 온도 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 보존 유지 시간 (가열 시) | 냉각 속도 ( $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ) | 냉각 정지 온도 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 재가열 온도 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 보존 유지 시간 (재가열 시) | TS (MPa) | 템퍼링 마트렌 사이트의 체적률 (%) | 석출물의 평균 직경 (nm) | 석출물의 밀도 (개 / $\mu\text{m}^2$ ) | 연어진 구조의 $\gamma$ 입경 ( $\mu\text{m}$ ) | $C/10^{-11}$ | da/dN / $10^{-6}$ (m/회) | 비고  |
|--------|----|-------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------|----------|----------------------|-----------------|--------------------------------|---------------------------------------|--------------|-------------------------|-----|
| H66    | HA | 강판    | 6                           | 900                                 | 60              | 12                                    | 40                              | 570                           | 3600             | 956      | 100                  | 9               | 149                            | 11.4                                  | 6.4          | 0.68                    | 발명예 |
| H67    | HA | 강판    | 2.3                         | 900                                 | 600             | 12                                    | 40                              | 570                           | 3600             | 915      | 100                  | 9               | 11                             | 8.7                                   | 13.8         | 1.41                    | 비교예 |
| H68    | HB | 강판    | 7.5                         | 890                                 | 1800            | 18                                    | 30                              | 600                           | 2400             | 987      | 100                  | 13              | 121                            | 11.8                                  | 6.9          | 0.72                    | 발명예 |
| H69    | HB | 강판    | 7.5                         | 740                                 | 1800            | 18                                    | 30                              | 600                           | 2400             | 998      | 90                   | 13              | 114                            | 2.4                                   | 23.9         | 2.49                    | 비교예 |
| H70    | HC | 용기    | 8.2                         | 870                                 | 1200            | 8                                     | 80                              | 630                           | 2000             | 964      | 100                  | 15              | 115                            | 11.4                                  | 7.2          | 0.72                    | 발명예 |
| H71    | HC | 용기    | 8.2                         | 870                                 | 1200            | 9.2                                   | 80                              | 630                           | 2000             | 725      | 75                   | 16              | 107                            | 11.8                                  | 10           | 1.04                    | 비교예 |
| H72    | HD | 강판    | 4.8                         | 840                                 | 3600            | 15                                    | 30                              | 600                           | 2200             | 1001     | 100                  | 13              | 117                            | 10.6                                  | 7.7          | 0.79                    | 발명예 |
| H73    | HD | 강판    | 4.8                         | 840                                 | 3600            | 15                                    | 30                              | 340                           | 2200             | 1158     | 100                  | 9               | 9                              | 9.8                                   | 71.7         | 7.38                    | 비교예 |
| H74    | HE | 강판    | 6.5                         | 890                                 | 2400            | 10                                    | 100                             | 780                           | 1800             | 1008     | 100                  | 14              | 124                            | 8.6                                   | 7.6          | 0.82                    | 발명예 |
| H75    | HE | 강판    | 6.5                         | 890                                 | 2400            | 10                                    | 100                             | 700                           | 1800             | 1008     | 100                  | 7               | 12                             | 8.6                                   | 42.2         | 4.32                    | 비교예 |
| H76    | HE | 강판    | 6.5                         | 890                                 | 2400            | 10                                    | 100                             | 700                           | 30               | 1155     | 100                  | 7               | 12                             | 8.6                                   | 42.2         | 4.32                    | 비교예 |
| H77    | HF | 용기    | 10.7                        | 870                                 | 300             | 12                                    | 25                              | 680                           | 2400             | 1039     | 98                   | 13              | 115                            | 7.2                                   | 7.9          | 0.81                    | 발명예 |
| H78    | HF | 용기    | 10.7                        | 870                                 | 300             | 12                                    | 420                             | 680                           | 2400             | 863      | 64                   | 23              | 34                             | 6.2                                   | 8.8          | 0.97                    | 비교예 |
| H79    | HG | 강판    | 9.1                         | 910                                 | 900             | 40                                    | 180                             | 630                           | 1500             | 989      | 97                   | 13              | 128                            | 10.8                                  | 7.6          | 0.78                    | 발명예 |
| H80    | HH | 강판    | 9.1                         | 920                                 | 1800            | 100                                   | 20                              | 580                           | 1800             | 1013     | 100                  | 11              | 139                            | 9.6                                   | 7.3          | 0.74                    | 발명예 |
| H81    | HI | 용기    | 11.1                        | 880                                 | 1500            | 75                                    | 25                              | 600                           | 2400             | 972      | 100                  | 15              | 136                            | 9.1                                   | 6.8          | 0.72                    | 발명예 |
| H82    | HJ | 강판    | 7.8                         | 920                                 | 1800            | 60                                    | 250                             | 730                           | 600              | 998      | 100                  | 25              | 111                            | 7.2                                   | 7.6          | 0.82                    | 발명예 |
| H83    | HK | 강판    | 4.3                         | 900                                 | 600             | 100                                   | 25                              | 500                           | 5400             | 986      | 100                  | 10              | 59                             | 13.5                                  | 7.8          | 0.85                    | 발명예 |
| H84    | HL | 용기    | 6.2                         | 880                                 | 3600            | 30                                    | 40                              | 640                           | 1800             | 965      | 100                  | 13              | 108                            | 14.5                                  | 5.2          | 0.66                    | 발명예 |
| H85    | HM | 강판    | 5.7                         | 920                                 | 1800            | 60                                    | 50                              | 620                           | 1800             | 835      | 97                   | 10              | 117                            | 7.8                                   | 5.3          | 0.71                    | 발명예 |
| H86    | HN | 강판    | 9.2                         | 910                                 | 1800            | 20                                    | 30                              | 620                           | 2400             | 957      | 100                  | 9               | 125                            | 10.7                                  | 38.7         | 3.95                    | 비교예 |
| H87    | HO | 용기    | 8.4                         | 880                                 | 1800            | 15                                    | 50                              | 550                           | 2400             | 945      | 100                  | 9               | 146                            | 13.3                                  | 33.3         | 3.55                    | 비교예 |
| H88    | HP | 강판    | 10.9                        | 880                                 | 1800            | 15                                    | 25                              | 550                           | 2400             | 945      | 100                  | 8               | 140                            | 13.0                                  | 33.3         | 3.55                    | 비교예 |

주1) 강재의 초기 입경은 포화 피크리산 이철한 조건으로부터 구한 평균 입경이다.  
 주2) 석출물의 밀도는 Ti, Nb, V 중 어느 1종 이상과 탄소, 질소 중 어느 1종 이상을 갖는 직경 100nm 이하의 석출물의 밀도이다.

[0152]