



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월23일
(11) 등록번호 10-2698603
(24) 등록일자 2024년08월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/08 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/04 (2006.01)
C22C 38/10 (2006.01) C22C 38/44 (2006.01)
C22C 38/58 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C22C 38/08 (2013.01)
C21D 8/0205 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7009500
- (22) 출원일자(국제) 2020년11월04일
심사청구일자 2022년03월22일
- (85) 번역문제출일자 2022년03월22일
- (65) 공개번호 10-2022-0048031
- (43) 공개일자 2022년04월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/041265
- (87) 국제공개번호 WO 2021/117382
국제공개일자 2021년06월17일
- (30) 우선권주장
JP-P-2019-224943 2019년12월12일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020080038226 A
KR1020150020258 A

- (73) 특허권자
제이에프이 스틸 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방 3고
- (72) 발명자
사토 유야
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방 3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤 지테크자이 산부 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이상훈

(54) 발명의 명칭 **강판 및 그 제조 방법**

(57) 요약

저온 환경하에서의 사용에 바람직한, 내응력 부식 균열성이 우수한 강판을 제공한다.

질량 % 로, C : 0.01 % 이상 0.15 % 이하, Si : 0.01 % 이상 1.00 % 이하, Mn : 0.10 % 이상 3.00 % 이하, Al : 0.002 % 이상 0.100 % 이하, Ni : 5.0 % 이상 10.0 % 이하, N : 0.0010 % 이상 0.0080 % 이하, Co : 0 % 초과 1.50 % 이하, P : 0.030 % 이하 및 S : 0.0050 % 이하를 함유하고, 잔부 Fe 및 불가피적 불순물인 성분 조성을 갖고, 강판의 표면으로부터 깊이가 1 mm 인 위치까지의 조직은, 방위차 15° 이상의 대각 입계로 둘러싸인 결정립의 평균 원상당경이 5 μm 이하, 또한 잔류 오스테나이트립의 최대 원상당경이 1 μm 이하로 한다.

(52) CPC특허분류

C21D 8/0226 (2013.01)

C21D 9/46 (2013.01)

C22C 38/001 (2013.01)

C22C 38/02 (2013.01)

C22C 38/04 (2013.01)

C22C 38/105 (2013.01)

C22C 38/44 (2013.01)

C22C 38/58 (2013.01)

C21D 2211/001 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

질량% 로,

C : 0.01 % 이상 0.15 % 이하,

Si : 0.01 % 이상 1.00 % 이하,

Mn : 0.10 % 이상 3.00 % 이하,

Al : 0.002 % 이상 0.100 % 이하,

Ni : 5.0 % 이상 10.0 % 이하,

N : 0.0010 % 이상 0.0080 % 이하,

Co : 0 % 초과 1.50 % 이하,

P : 0.030 % 이하 및

S : 0.0050 % 이하

를 함유하고, 잔부 Fe 및 불가피적 불순물인 성분 조성을 갖고,

강판의 표면으로부터 깊이가 1 mm 인 위치까지의 조직은, 방위차 15° 이상의 대각 입계로 둘러싸인 결정립의 평균 원상당경이 5 μm 이하, 또한 잔류 오스테나이트립의 최대 원상당경이 1 μm 이하인 강판.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 성분 조성은, 추가로 질량% 로,

Nb : 0.001 % 이상 0.030 % 이하,

V : 0.01 % 이상 0.10 % 이하,

Ti : 0.003 % 이상 0.050 % 이하,

B : 0.0003 % 이상 0.0100 % 이하,

Cu : 0.01 % 이상 1.00 % 이하,

Cr : 0.01 % 이상 1.50 % 이하,

Sn : 0.01 % 이상 0.50 % 이하,

Sb : 0.01 % 이상 0.50 % 이하,

Mo : 0.03 % 이상 1.00 % 이하 및

W : 0.05 % 이상 2.00 % 이하

에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 함유하는 강판.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 성분 조성은, 추가로 질량% 로,

Ca : 0.0005 % 이상 0.0050 % 이하,

Zr : 0.0005 % 이상 0.0050 % 이하,

Mg : 0.0005 % 이상 0.0050 % 이하 및

REM : 0.0010 % 이상 0.0100 % 이하

에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 함유하는 강판.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 성분 조성을 갖는 강 소재를 가열하여, 열간 압연을 실시한 후에 냉각 처리를 실시하는 강판의 제조 방법에 있어서,

상기 냉각 처리에 있어서의 600 °C 이하 200 °C 이상의 평균 냉각 속도를 1 °C/s 이상으로 하고,

상기 강판은, 표면으로부터 깊이가 1 mm 인 위치까지의 조직이, 방위차 15° 이상의 대각 입계로 둘러싸인 결정립의 평균 원상당경이 5 μm 이하, 또한 잔류 오스테나이트립의 최대 원상당경이 1 μm 이하인, 강판의 제조 방법.

청구항 5

제 3 항에 기재된 성분 조성을 갖는 강 소재를 가열하여, 열간 압연을 실시한 후에 냉각 처리를 실시하는 강판의 제조 방법에 있어서,

상기 냉각 처리에 있어서의 600 °C 이하 200 °C 이상의 평균 냉각 속도를 1 °C/s 이상으로 하고,

상기 강판은, 표면으로부터 깊이가 1 mm 인 위치까지의 조직이, 방위차 15° 이상의 대각 입계로 둘러싸인 결정립의 평균 원상당경이 5 μm 이하, 또한 잔류 오스테나이트립의 최대 원상당경이 1 μm 이하인, 강판의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 성분 조성을 갖는 강 소재를 가열하여, 열간 압연을 실시하고, 다시 열처리를 실시한 후에 냉각 처리를 실시하는 강판의 제조 방법에 있어서,

상기 열처리는, Ac₃ 점 이상 900 °C 이하로 가열하는 것, 또는 Ac₁ 변태점 이상 Ac₃ 변태점 미만으로 가열하는 것, 또는 Ac₃ 점 이상 900 °C 이하로 가열하고 냉각 처리를 실시한 후에 Ac₁ 변태점 이상 Ac₃ 변태점 미만으로 가열하는 것이고,

상기 냉각 처리에 있어서의 600 °C 이하 200 °C 이상의 평균 냉각 속도를 1 °C/s 이상으로 하고,

상기 강판은, 표면으로부터 깊이가 1 mm 인 위치까지의 조직이, 방위차 15° 이상의 대각 입계로 둘러싸인 결정립의 평균 원상당경이 5 μm 이하, 또한 잔류 오스테나이트립의 최대 원상당경이 1 μm 이하인, 강판의 제조 방법.

청구항 7

제 3 항에 기재된 성분 조성을 갖는 강 소재를 가열하여, 열간 압연을 실시하고, 다시 열처리를 실시한 후에 냉각 처리를 실시하는 강판의 제조 방법에 있어서,

상기 열처리는, Ac₃ 점 이상 900 °C 이하로 가열하는 것, 또는 Ac₁ 변태점 이상 Ac₃ 변태점 미만으로 가열하는 것, 또는 Ac₃ 점 이상 900 °C 이하로 가열하고 냉각 처리를 실시한 후에 Ac₁ 변태점 이상 Ac₃ 변태점 미만으로 가열하는 것이고,

상기 냉각 처리에 있어서의 600 °C 이하 200 °C 이상의 평균 냉각 속도를 1 °C/s 이상으로 하고,

상기 강판은, 표면으로부터 깊이가 1 mm 인 위치까지의 조직이, 방위차 15° 이상의 대각 입계로 둘러싸인 결정립의 평균 원상당경이 5 μm 이하, 또한 잔류 오스테나이트립의 최대 원상당경이 1 μm 이하인, 강판의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 예를 들면 액화 가스 저조(貯槽) 용 탱크 등의, 극저온 환경하에서 사용되는 구조용 강에 제공하기에 바람직한, 특히 내응력 부식 균열성이 우수한 강판 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액화 가스 저조용 구조물에 열간 압연 강판이 사용될 때에는, 사용 환경이 극저온이 되기 때문에, 강판의 강도 뿐만 아니라, 극저온에서의 인성이 요구된다. 예를 들면, 액화 천연 가스의 저조에 열간 압연 강판이 사용되는 경우에는, 액화 천연 가스의 비점인 -164 °C 이하에서 우수한 인성을 확보할 필요가 있다. 강재의 저온 인성이 떨어지면, 극저온 저조용 구조물로서의 안전성을 유지할 수 없게 될 우려가 있기 때문에, 적용되는 강판에 대한 저온 인성 향상의 요구는 강하다. 이 요구에 대해, 종래에는, 7 % Ni 강판이나 9 % Ni 강판이 사용되고 있다.

[0003] 예를 들면, 특허문헌 1, 2 및 3 에는, 9 % 보다 낮은 Ni 함유량으로 9 % Ni 강판과 동등 이상의 성능을 갖는 저온용 강판에 대해서 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2007/034576호
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2007/080646호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2011-241419호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 특허문헌 1, 2 및 3 에 기재된 Ni 함유 강재는, 저온 인성이 우수하지만, 수소에서 기인하는 응력 부식 균열에 대해 언급되어 있지 않아, 아직 검토의 여지가 있었다. 즉, 예를 들면 선박용 LNG 탱크의 경우에는, 그 사용 환경에 황화물이나 염화물이 포함되기 때문에, 수소 기인의 응력 부식 균열이 발생할 가능성이 높으므로, 응력 부식 균열에 대한 내구성인, 내응력 부식 균열성도 겸비할 것이 요구되고 있다.

[0006] 본 발명은 이러한 문제를 감안하여 이루어진 것으로, 특히 저온 환경하에서의 사용에 바람직한, 내응력 부식 균열성이 우수한 강판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해, 강판의 성분 조성 및 조직에 관해서 예의 연구를 실시하여, 이하의 지견을 얻었다.

[0008] (1) Co 를 첨가함으로써, 강판 표면에서 부식이 진행되었을 때에 강판 표면에 Co 가 농화되어, 강 중으로의 수소 침입을 저감하여, 수소 취화에 의한 균열 진전을 저감할 수 있다.

[0009] (2) 열간 압연 후의 냉각, 혹은 열처리 (퀵칭 또는 2 상역 퀵칭) 후의 냉각에 있어서의, 냉각 속도를 1 °C/s 이상으로 함으로써, 강판 표면하 1 mm 까지의 조직은, 방위차 15° 이상의 대각 입계 (大角粒界) 로 둘러싸인 결정립의 직경이 5 μm 이하인 미세 조직이 된다. 그리고, 이 미세 조직이 수소의 트랩 사이트를 분산시킴으로써, 수소 취화에 의한 균열 진전을 경감할 수 있다.

[0010] (3) 강판 표층에 있어서의 잔류 오스테나이트의 최대 원상당경을 1 μm 이하로 함으로써, 잔류 오스테나이트에 대한 수소 트랩의 국소 집중을 분산할 수 있어, 수소 취화에 의한 균열 진전을 경감할 수 있다.

[0011] 본 발명은, 이상의 지견에 추가로 검토를 더하여 이루어진 것으로, 그 요지는 이하와 같다.

[0012] 1. 질량% 로,

- [0013] C : 0.01 % 이상 0.15 % 이하,
- [0014] Si : 0.01 % 이상 1.00 % 이하,
- [0015] Mn : 0.10 % 이상 3.00 % 이하,
- [0016] Al : 0.002 % 이상 0.100 % 이하,
- [0017] Ni : 5.0 % 이상 10.0 % 이하,
- [0018] N : 0.0010 % 이상 0.0080 % 이하,
- [0019] Co : 0 % 초과 1.50 % 이하,
- [0020] P : 0.030 % 이하 및
- [0021] S : 0.0050 % 이하
- [0022] 을 함유하고, 잔부 Fe 및 불가피적 불순물인 성분 조성을 갖고,
- [0023] 강판의 표면으로부터 깊이가 1 mm 인 위치까지의 조직은, 방위차 15° 이상의 대각 입계로 둘러싸인 결정립의 평균 원상당경이 5 μm 이하, 또한 잔류 오스테나이트립의 최대 원상당경이 1 μm 이하인 강판.
- [0024] 2. 상기 성분 조성은, 추가로 질량% 로,
- [0025] Nb : 0.001 % 이상 0.030 % 이하,
- [0026] V : 0.01 % 이상 0.10 % 이하,
- [0027] Ti : 0.003 % 이상 0.050 % 이하,
- [0028] B : 0.0003 % 이상 0.0100 % 이하,
- [0029] Cu : 0.01 % 이상 1.00 % 이하,
- [0030] Cr : 0.01 % 이상 1.50 % 이하,
- [0031] Sn : 0.01 % 이상 0.50 % 이하,
- [0032] Sb : 0.01 % 이상 0.50 % 이하,
- [0033] Mo : 0.03 % 이상 1.00 % 이하 및
- [0034] W : 0.05 % 이상 2.00 % 이하
- [0035] 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 함유하는 상기 1 에 기재된 강판.
- [0036] 3. 상기 성분 조성은, 추가로 질량% 로,
- [0037] Ca : 0.0005 % 이상 0.0050 % 이하,
- [0038] Zr : 0.0005 % 이상 0.0050 % 이하,
- [0039] Mg : 0.0005 % 이상 0.0050 % 이하 및
- [0040] REM : 0.0010 % 이상 0.0100 % 이하
- [0041] 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 함유하는 상기 1 또는 2 에 기재된 강판.
- [0042] 4. 상기 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 성분 조성을 갖는 강 소재를 가열하여, 열간 압연을 실시한 후에 냉각 처리를 실시하는 강판의 제조 방법에 있어서, 상기 냉각 처리에 있어서의 600 ℃ 이하 200 ℃ 이상의 온도역에서의 평균 냉각 속도를 1 ℃/s 이상으로 하는, 강판의 제조 방법.
- [0043] 5. 상기 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 성분 조성을 갖는 강 소재를 가열하여, 열간 압연을 실시하고, 다시 열처리를 실시한 후에 냉각 처리를 실시하는 강판의 제조 방법에 있어서, 상기 냉각 처리에 있어서의 600 ℃ 이하 200 ℃ 이상의 온도역에서의 평균 냉각 속도를 1 ℃/s 이상으로 하는, 강판의 제조 방법.

발명의 효과

[0044] 본 발명에 의하면, 수소에 의한 응력 부식 균열에 대하여 높은 내구성을 갖는 강관을 제공할 수 있다. 이 강관을, 액화 가스 저조용 탱크 등의, 저온 환경에서 사용되는 강 구조물에 제공함으로써, 그 강 구조물의 안전성을 향상시킬 수 있어, 산업상 현격한 효과를 가져온다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명한다. 또한, 본 발명은, 이하의 실시형태에 한정되지 않는다.

[0046] [성분 조성]

[0047] 먼저, 본 발명의 강관의 성분 조성과 그 한정 이유에 대해 설명한다. 본 발명에서는, 우수한 내식성을 확보하기 위해서, 이하와 같이 강관의 성분 조성을 규정한다. 또한, 성분 조성에 있어서의 % 표시는, 특별히 언급하지 않는 한 질량% 를 의미하는 것으로 한다.

[0048] C : 0.01 % 이상 0.15 % 이하

[0049] C 는, 고강도화에 유효하고, 그 효과를 얻기 위해서는, C 를 0.01 % 이상으로 함유할 필요가 있다. 한편, 0.15 % 를 초과하여 함유하면, 저온 인성이 저하된다. 이 때문에, C 는 0.01 % 이상 0.15 % 이하로 한다. 바람직하게는 0.03 % 이상으로 한다. 바람직하게는 0.10 % 이하로 한다.

[0050] Si : 0.01 % 이상 1.00 % 이하

[0051] Si 는, 탈산제로서 작용하고, 제강상 필요할 뿐만 아니라, 강에 고용되어 고용 강화에 의해 강관을 고강도화하는 효과를 갖는다. 이 효과를 얻기 위해서는, Si 를 0.01 % 이상으로 함유할 필요가 있다. 한편, 1.00 % 를 초과하여 함유하면, 저온 인성이 열화된다. 이 때문에, Si 는 0.01 % 이상 1.00 % 이하로 한다. 바람직하게는 0.03 % 이상으로 한다. 바람직하게는 0.5 % 이하로 한다.

[0052] Mn : 0.10 % 이상 3.00 % 이하

[0053] Mn 은, 강의 퀴칭성을 높이고, 강관의 고강도화에 유효한 원소이다. 그 효과를 얻기 위해서는, Mn 은 0.01 % 이상의 함유를 필요로 한다. 한편, 3.00 % 를 초과하여 함유하면, 내부식 균열성이 저하된다. 이 때문에, Mn 은 0.10 % 이상 3.00 % 이하의 범위로 한다. 바람직하게는 0.20 % 이상으로 한다. 바람직하게는 2.00 % 이하로 하고, 보다 바람직하게는 1.00 % 이하로 한다.

[0054] Al : 0.002 % 이상 0.100 % 이하

[0055] Al 은, 탈산제로서 작용하고, 강관의 용강 탈산 프로세스에 있어서 가장 범용적으로 사용된다. 또한, 강 중의 고용 N 을 고정시켜 AlN 을 형성하여 고용 N 저감에 의한 인성 열화를 억제하는 효과를 갖는다. 한편, 0.100 % 를 초과하여 함유하면, 인성을 열화시키기 때문에, 0.100 % 이하로 한다. 바람직하게는 0.010 % 이상으로 한다. 바람직하게는 0.070 % 이하로 한다. 보다 바람직하게는 0.020 % 이상으로 한다. 보다 바람직하게는 0.060 % 이하로 한다.

[0056] Ni : 5.0 % 이상 10.0 % 이하

[0057] Ni 는, 강관의 저온 인성의 향상에 매우 유효한 원소이다. 한편, 고가의 원소이기 때문에, 그 함유량이 높아짐에 따라 강관 비용이 양등한다. 따라서, 본 발명에 있어서는, Ni 함유량을 10.0 % 이하로 한다. 단, Ni 함유량이 5.0 % 미만이 되면, 강관 강도가 저하되는 것 외에, 저온에서 안정된 잔류 오스테나이트가 얻어지지 않게 되는 결과, 강관의 저온 인성이나 강도가 저하된다. 따라서, Ni 함유량을 5.0 % 이상 10.0 % 이하로 한다. 바람직하게는 9.5 % 이하로 한다. 바람직하게는 6.0 % 이상으로 한다.

[0058] N : 0.0010 % 이상 0.0080 % 이하

[0059] N 은, 강 중에서 석출물을 형성하고, 그 함유량이 0.0080 % 를 초과하면, 강관을 용접하여 용접 구조물로 했을 때, 모재 및 용접 열영향부의 인성 저하의 원인이 된다. 단, N 은, AlN 을 형성함으로써 모재의 세립화에 기여하는 원소이기도 하며, 이러한 효과는 N 함유량을 0.0010 % 이상으로 함으로써 얻어진다. 따라서, N 의 함유량은 0.0010 % 이상 0.0080 % 이하로 한다. 바람직하게는 0.0020 % 이상으로 한다. 보다 바람직하게는 0.0060 % 이하로 한다.

[0060] Co : 0 % 초과 1.50 % 이하

[0061] Co 는, 부식 환경하에서 강관의 표층에 농화되어, 수소의 침입을 저감함으로써 부식 균열을 억제하는데 기여하

는 중요한 원소이다. 따라서, 0 % 를 초과하여 함유할 필요가 있다. 바람직하게는, Co 량을 0.05 % 이상, 보다 바람직하게는 0.1 % 이상으로 한다. 그러나, 1.50 % 를 초과하여 함유해도 효과는 포화될 뿐 아니라, Co 는 고가의 원소이기 때문에, 최대 첨가량은 1.50 % 로 한다.

[0062] P : 0.030 % 이하

[0063] P 는, 0.030 % 를 초과하여 함유하면, 내부식 균열성을 저하시킨다. 이 때문에, 0.030 % 를 상한으로 하고, 가능한 한 저감시키는 것이 바람직하다. 따라서, P 는 0.030 % 이하로 한다. P 는 함유량이 낮을수록 특성이 향상되기 때문에, 바람직하게는 0.025 % 이하로 하고, 보다 바람직하게는 0.020 % 이하로 한다. 또한, P 의 함유량은 0 % 여도 되는 것은 물론이지만, 탈 P 에는 고비용을 필요로 하기 때문에, 비용의 관점에서는 0.002 % 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0064] S : 0.0050 % 이하

[0065] S 는, 강 중에서 MnS 를 형성하여 저온 인성을 현저하게 열화시키기 때문에, 0.0050 % 를 상한으로 하여, 가능한 한 저감하는 것이 바람직하다. 바람직하게는 0.0020 % 이하로 한다. 또한, S 의 함유량은 0 % 여도 되는 것은 물론이지만, 탈 S 에는 고비용을 필요로 하기 때문에, 비용의 관점에서는 0.0005 % 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0066] 이상의 각 원소를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피 불순물인 성분 조성을 기본으로 한다.

[0067] 본 발명에서는, 강도 및 저온 인성을 한층 더 향상시키는 것을 목적으로 하여, 상기 필수 원소에 추가하여, 필요에 따라서 하기의 원소를 함유할 수 있다.

[0068] Nb : 0.001 % 이상 0.030 % 이하

[0069] Nb 는, 강판의 강도의 향상에 유효한 원소이다. 이러한 효과를 얻기 위해서는, Nb 를 0.001 % 이상으로 첨가하는 것이 바람직하다. 한편, 0.030 % 를 초과하여 함유하면, 조대한 탄질화물이 석출되어, 모재 인성을 열화시키는 경우가 있다. 이 때문에, Nb 를 함유하는 경우에는, 0.001 % 이상 0.030 % 이하로 한다. 바람직하게는 0.005 % 이상, 보다 바람직하게는 0.007 % 이상으로 한다. 바람직하게는 0.025 % 이하, 보다 바람직하게는 0.022 % 이하로 한다.

[0070] V : 0.01 % 이상 0.10 % 이하

[0071] V 는, 강판의 강도 향상에 유효한 원소이다. 이러한 효과를 얻기 위해서는, V 를 0.01 % 이상으로 첨가하는 것이 바람직하다. 한편, 0.10 % 를 초과하여 함유하면, 조대한 탄질화물이 석출되어, 파괴의 기점이 되는 경우가 있다. 또, 석출물이 조대화되어, 모재 인성을 열화시키는 경우가 있다. 이 때문에, V 를 함유하는 경우에는, 0.01 % 이상 0.10 % 이하로 한다. 바람직하게는 0.02 % 이상, 보다 바람직하게는 0.03 % 이상으로 한다. 바람직하게는 0.09 % 이하, 보다 바람직하게는 0.08 % 이하로 한다.

[0072] Ti : 0.003 % 이상 0.050 % 이하

[0073] Ti 는, 질화물 혹은 탄질화물로서 석출되어, 강판의 강도 향상에 유효한 원소이다. 이러한 효과를 얻기 위해서는, Ti 를 0.003 % 이상으로 첨가하는 것이 바람직하다. 한편, 0.050 % 를 초과하여 함유하면, 석출물이 조대화되어, 모재 인성을 열화시키는 경우가 있다. 또, 조대한 탄질화물이 석출되어, 파괴의 기점이 되는 경우가 있다. 이 때문에, Ti 를 함유하는 경우에는, 0.003 % 이상 0.050 % 이하로 한다. 바람직하게는 0.005 % 이상, 보다 바람직하게는 0.007 % 이상으로 한다. 바람직하게는 0.035 % 이하, 보다 바람직하게는 0.032 % 이하로 한다.

[0074] B : 0.0003 % 이상 0.0100 % 이하

[0075] B 는, 강판의 강도 향상에 유효한 원소이다. 이러한 효과를 얻기 위해서는, B 를 0.0003 % 이상으로 첨가하는 것이 바람직하다. 한편, 0.0100 % 를 초과하여 함유하면, 조대한 B 석출물을 생성하여, 인성이 저하되는 경우가 있다. 이 때문에, B 량은 0.0003 % 이상 0.0100 % 이하의 범위로 한다. 바람직하게는 0.0030 % 이하이다.

[0076] Cu : 0.01 % 이상 1.00 % 이하

[0077] Cu 는, 퀴칭성 향상에 의해 강판 강도를 높이는 데 유효한 원소이지만, 그 함유량이 1.00 % 를 초과하면, 강판의 저온 인성이 저하될 우려가 있다. 따라서, Cu 를 함유시키는 경우에는, 그 함유량을 1.00 % 이하로 하

는 것이 바람직하다. 한편, 0.01 % 미만에서는, 강도를 높이는 효과가 얻어지지 않기 때문에, 첨가하는 경우에는 0.01 % 이상으로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.10 % 이상 0.30 % 이하로 한다.

[0078]

Cr : 0.01 % 이상 1.50 % 이하

[0079]

Cr 은, 고 Mn 강의 저온 인성 및 내식성 향상에 기여하는 원소이다. 이를 위해서는, Cr 량을 0.01 % 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편, Cr 은 압연 중에 질화물, 탄화물, 탄질화물 등의 형태로 석출되는 경우가 있고, 이러한 석출물의 형성에 의해 부식이나 파괴의 기점이 되어 저온 인성이 저하되기 때문에, 상한을 1.50 % 로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1.00 % 이하이다.

[0080]

Mo : 0.03 % 이상 1.00 % 이하

[0081]

Mo 는, 강판의 템퍼링 취화 감수성을 억제하는 데 유효한 원소이며, 또한 저온 인성을 손상시키지 않고서 강판 강도를 높이는 원소이기도 하다. 이러한 효과를 얻기 위해서는, Mo 함유량을 0.03 % 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편, Mo 가 1.00 % 를 초과하면, 저온 인성이 저하될 우려가 있다. 따라서, Mo 를 함유시키는 경우에는, 그 함유량을 0.03 % 이상 1.00 % 이하로 한다. 보다 바람직하게는 0.05 % 초과 0.30 % 이하이다.

[0082]

Sn : 0.01 % 이상 0.50 % 이하

[0083]

Sb : 0.01 % 이상 0.50 % 이하

[0084]

W : 0.05 % 이상 2.00 % 이하

[0085]

Sn, Sb 및 W 는, 내식성 향상에 유효한 원소이다. 이들 효과는, Sn 및 Sb 가 0.01 % 이상 그리고 W 가 0.05 % 이상에서 발휘된다. 그러나, 어느 원소도 다량으로 함유시키면, 용접성이나 인성을 열화시키고, 비용의 관점에서도 불리해질 우려가 있다. 따라서, Sn 량은 0.01 % 이상 0.50 % 이하의 범위, Sb 량은 0.01 % 이상 0.50 % 이하의 범위, W 량은 0.05 % 이상 2.00 % 이하의 범위로 한다. 바람직하게는, Sn 량은 0.02 % 이상 0.25 % 이하, Sb 량은 0.02 % 이상 0.25 % 이하, W 량은 0.10 % 이상 1.00 % 이하이다.

[0086]

또한, 본 발명에서는, 필요에 따라 다음의 원소를 함유할 수 있다.

[0087]

Ca : 0.0005 % 이상 0.0050 % 이하, Zr : 0.0005 % 이상 0.0050 % 이하, Mg : 0.0005 % 이상 0.0050 % 이하 및 REM : 0.0010 % 이상 0.0100 % 이하의 1 종 또는 2 종 이상

[0088]

Ca, Zr, Mg 및 REM 은, MnS 등의 개재물의 형태 제어에 유용한 원소이며, 필요에 따라 첨가할 수 있다. 여기서, 개재물의 형태 제어란, 신전(伸展)된 황화물계 개재물을 입상의 개재물로 하는 것을 말한다. 이 개재물의 형태 제어를 통하여, 인성, 내황화물 응력 부식 균열성을 향상시킨다. 이와 같은 효과를 얻기 위해서는, Ca, Zr 및 Mg 는 0.0005 % 이상, REM 은 0.0010 % 이상으로 함유하는 것이 바람직하다. 한편, 어느 원소도 다량으로 함유시키면, 비금속 개재물량이 증가하여, 오히려 저온 인성이 저하되는 경우가 있다. 이 때문에, Ca, Zr, Mg 를 함유하는 경우에는, 각각 0.0005 % 이상 0.0050 % 이하, REM 을 함유하는 경우에는, 0.0010 % 이상 0.0100 % 이하로 한다. 보다 바람직하게는, Ca 량을 0.0010 % 이상 0.0040 % 이하, Zr 량을 0.0010 % 이상 0.0040 % 이하, Mg 량을 0.0010 % 이상 0.0040 % 이하, REM 량을 0.0020 % 이상 0.0100 % 이하로 한다.

[0089]

[표층 조직]

[0090]

다음으로, 강판의 표면으로부터 깊이가 1 mm 인 위치까지의 조직(이하, 표층 조직이라고도 한다)은, 방위차 15° 이상의 대각 입계로 둘러싸인 결정립의 평균 원상당경이 5 μm 이하, 또한 잔류 오스테나이트립의 최대 원상당경이 1 μm 이하인 것이 중요하다.

[0091]

먼저, 방위차 15° 이상의 대각 입계로 둘러싸인 결정립의 평균 원상당경을 5 μm 이하로 할 필요가 있다. 왜냐하면, 수소의 트랩 사이트가 되는 방위차 15° 이상의 결정립계의 양이 증가하고, 또한 분산시키는 것이 되기 때문에, 수소 취화로 인한 균열 진전을 경감할 수 있기 때문이다. 또한, 당해 결정립의 평균 원상당경은, 4 μm 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3 μm 이하이다.

[0092]

또한, 방위차 15° 이상의 대각 입계로 둘러싸인 결정립의 특정 그리고, 그 결정립의 평균 원상당경의 특성은, 후술하는 실시예에 있어서의 측정 방법에 의해 실시할 수 있다.

[0093]

이 방위차 15° 이상의 대각 입계로 둘러싸인 결정립의 평균 원상당경을 5 μm 이하로 하려면, 열간 압연 후

또는, 열간 압연 후에 열처리를 실시하는 경우에는 그 열처리 후에, 소정 온도역에서의 평균 냉각 속도가 1 °C /s 이상인 냉각 처리를 실시한다.

[0094] 또한, 표층 조직에 있어서, 잔류 오스테나이트립의 최대 원상당경을 1 μm 이하로 할 필요가 있다. 왜냐하면, 상기 최대 원상당경을 1 μm 이하로 함으로써, 잔류 오스테나이트에 대한 수소 트랩이 분산되어 수소 트랩의 국소 집중이 회피되는 결과, 수소 취화로 인한 균열 진전을 경감할 수 있기 때문이다. 또한, 표층 조직에 있어서의 잔류 오스테나이트량은, 면적률로 15 % 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10 % 이하이다.

[0095] 또한, 강관의 조직은, 마텐자이트 및/또는 베이나이트인 것이 바람직하다. 그 때, 마텐자이트 및/또는 베이 나이트의 면적률은 80 % 이상인 것이 바람직하다.

[0096] 다음으로, 본 발명의 강관을 제조하는 조건에 대해 설명한다. 즉, 상기한 성분 조성을 갖는 강 소재를 가열 하여, 열간 압연을 실시하고 냉각하거나, 혹은 열간 압연 후에 다시 열처리를 실시하고 냉각함으로써 제조할 수 있다. 그 때, 열간 압연 후의 냉각, 혹은 열간 압연 후에 열처리를 실시하는 경우에는 그 열처리 후의 냉각 에 있어서 소정 온도역의 평균 냉각 속도를 1 °C/s 이상으로 하는 것이, 상기한 표층 조직을 얻기 위해서 필요하다. 이하, 제조 조건에 대해, 공정순으로 설명한다. 또한, 이하의 설명에 있어서, 온도 (°C) 는, 판 두께 중심부에 있어서의 온도를 의미하는 것으로 한다.

[0097] 먼저, 열간 압연에 있어서의 강 소재의 재가열 온도는, 1000 °C 이상 1300 °C 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0098] [강 소재의 재가열 온도 : 1000 °C 이상 1300 °C 이하]

[0099] 강 소재를 1000 °C 이상으로 가열하는 것은, 조직 중의 석출물을 고용시키고, 결정 입경 등을 균일화하기 위해 서이며, 가열 온도로는, 1000 °C 이상 1300 °C 이하로 하는 것이 바람직하다. 즉, 가열 온도가 900 °C 미만 인 경우, 석출물이 충분히 고용되지 않는 경우가 있기 때문에, 원하는 특성이 얻어지지 않을 우려가 있다. 한편, 1300 °C 를 초과하여 가열하면, 결정 입경의 조대화에 의해 재질이 열화되는 경우가 있고, 또 제조에 파 잉의 에너지가 필요해져 생산성이 저하될 우려가 있다. 보다 바람직하게는 1050 °C 이상 1250 °C 이하, 나 아가서는 1100 °C 이상 1250 °C 이하의 범위이다.

[0100] [열간 압연 후의 냉각]

[0101] 강관의 표층 조직을 바람직하게는 마텐자이트 및/또는 베이나이트의 조직으로 하고, 또한 그 조직에 포함되는 대각 입계를 증가시켜, 우수한 내응력 부식 균열성을 확보하기 위해서는, 열간 압연 후에 냉각 처리를 실시하고, 표층 조직에 있어서의 600 °C 이하 200 °C 이상의 온도역에서의 평균 냉각 속도를 1 °C/s 이상으로 한다. 즉, 이 냉각 처리에 있어서의 냉각 속도가 1 °C/s 미만인 경우, 표층 조직이 상부 베이나이트 조직이 되어, 조직에 포함되는 대각 입계가 감소하고, 조직이 충분히 미세화되지 않아, 내응력 부식 균열성을 얻을 수 없다. 평균 냉각 속도의 상한은 특별히 제한할 필요는 없다.

[0102] 또한, 열간 압연 후에 후술하는 열처리를 실시하는 경우에는, 이 열간 압연 후의 냉각에 있어서의 속도를 1 °C /s 이상으로 할 필요는 없다.

[0103] [열간 압연 후의 열처리]

[0104] 열간 압연 후에 냉각하지 않고 이하의 열처리를 실시해도 된다. 상기 서술한 바와 같이, 강관의 표층 조직 을 바람직하게는 마텐자이트 및/또는 베이나이트의 조직으로 하고, 또한 그 조직에 포함되는 대각 입계를 증가 시켜, 우수한 내응력 부식 균열성을 확보하기 위해서는, 열간 압연 후에 열처리를 실시하는 경우에는, 열간 압 연 후에 Ac₃ 점 이상 900 °C 이하로 가열하여 퀴칭 (1 차 퀴칭) 하는 것이 바람직하다. 즉, 가열 온도가 Ac₃ 점 미만 혹은 900 °C 를 초과하면, 대각 입계의 원상당경이 조대해져, 원하는 특성이 얻어지지 않을 우려가 있 다.

[0105] 또한, 열간 압연 후에 상기한 열처리를 실시하는 경우에는, 이 열처리 후의 냉각에 있어서의 속도를 제어할 필 요가 있는 것은, 상기 서술한 바대로이다. 즉, 표층 조직에 있어서의 600 °C 이하 200 °C 이상의 온도역에 서의 평균 냉각 속도를 1 °C/s 이상으로 한다.

[0106] 또한, 열간 압연 후의 열처리로서, 상기한 퀴칭 (1 차 퀴칭) 대신에, 또는 1 차 퀴칭하고 냉각한 후에, Ac₁ 변태 점 이상 Ac₃ 변태점 미만으로 가열하고 냉각하는 열처리 (2 차 퀴칭) 를 실시해도 된다. 이 2 차 퀴칭을 실

시함으로써, 모재 저온 인성을 향상시킬 수 있다.

- [0107] 또한, 상기한 열처리 (2 차 퀴칭) 를 실시하는 경우에는, 이 열처리 후의 냉각에 있어서의 속도를 제어할 필요가 있는 것은, 상기 서술한 바대로이다. 즉, 표층 조직에 있어서의 600 ℃ 이하 200 ℃ 이상의 온도역에서의 평균 냉각 속도를 1 ℃/s 이상으로 한다.
- [0108] 고강도 및 우수한 저온 인성 등의 특성을 얻기 위해서는, 표층 조직에 있어서의 잔류 오스테나이트를 직경이 1 μm 이하의 미세립으로 하는 것이 유효하다. 이를 위해서는, 상기한 최종의 냉각 후에 500 ℃ 이상 650 ℃ 이하의 온도로 가열하여 템퍼링하는 것이 바람직하다. 즉, 템퍼링 온도가 500 ℃ 미만에서는, 저온 인성을 확보하는 것이 어려워질 우려가 있다. 한편, 템퍼링 온도가 650 ℃ 를 초과하면, 조대한 잔류 오스테나이트가 되어, 원하는 특성이 얻어지지 않을 우려가 있다.
- [0109] **실시예**
- [0110] 표 1 에 나타낸 A ~ W 의 강을 용제하여, 슬래브로 한 후, 표 2 에 나타내는 제조 조건에 의해 관두께가 30 ~ 50 mm 인 강관 (시료 No.1 ~ 26) 을 제조하고, 각 시료를 이하의 샤르피 충격 시험 및 응력 부식 균열 시험에 제공하였다. 또, 각 시료에 대해, 표층 조직에 있어서의 대각 입계의 간격 및 잔류 오스테나이트 입경을 조사하였다.
- [0111] 대각 입계는, 입계 방위차가 15° 이상인 입계로 정의하고, 이것을, EBSD 를 사용하여 특정하였다. 그리고, 결정 입계는, 강관의 표면으로부터 1 mm 의 깊이 위치에 있어서의 임의의 500×500 μm 의 범위를 측정하여, 대각 입계에 둘러싸이는 결정립의 원상당경의 평균값을 구하였다. 또한, 대각 입계에 둘러싸여 있는 범위가 0.1 μm 미만인 것은 계산으로부터 제외하였다.
- [0112] 또한, 잔류 오스테나이트의 최대 원상당경은, 동일한 EBSD 측정 영역에 있어서 존재하는 잔류 오스테나이트립을 결정 구조로부터 특정하여, 오스테나이트로 인식된 결정립 중 최대인 것의 원상당경으로 하였다.
- [0113] [샤르피 충격 시험 (저온 인성)]
- [0114] 각 시료에 대해, JIS Z 2242 에 규정된 V 노치 시험편을 준비하고, 시험 온도 : -196 ℃ 에서 JIS Z 2242 에 준거하여 샤르피 충격 시험을 실시하고, 흡수 에너지를 측정하였다. 각 시료에 대해 3 개의 시험편에 의한 시험을 실시하고, 그들의 평균값이 34 J 이상인 경우를 합격으로 하였다.
- [0115] [응력 부식 균열 시험 (내응력 부식 균열성)]
- [0116] NACE TM0177-96 2003 판에 준거한, DCB (Double-Cantilever-Beam) 시험을 실시하였다. 시험 환경은 NACE TM0177 sol.A (초기 pH 2.7)×100 % H₂S 가스 포화 (0.1 MPa) 침지 시간은 336 시간으로 하였다. 침지 종료 후, Wedge load 와 crack length 로부터 KISSC 를 도출하였다. 각 시료에 대해 3 개의 시험편에 의한 시험을 실시하고, 그들의 평균값이 25 MPa√m 이상인 경우를 합격으로 하였다.
- [0117] 이상에 의해 얻어진 결과를, 표 2 에 나타낸다.

표 1

스펙 번호	화학 성분 (질량%)																	Ac1	Acg						
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	N	Ti	Cr	B	Cu	Mo	V	W	Nb	Sn			Sb	Co	Mg	Ca	Zr	REM
A	0.05	0.15	0.41	0.010	0.0009	0.030	9.1	0.0040	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.30	-	-	-	-	533	680
B	0.08	0.02	0.90	0.007	0.0019	0.027	5.8	0.0034	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.20	-	-	-	-	601	737
C	0.03	0.25	0.61	0.003	0.0006	0.035	7.2	0.0029	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.90	-	-	-	-	576	742
D	0.05	0.02	0.60	0.003	0.0008	0.035	7.1	0.0055	0.008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.40	-	0.0005	-	-	574	724
E	0.07	0.10	0.18	0.002	0.0009	0.026	6.6	0.0035	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.20	-	-	-	0.0025	588	735
F	0.09	0.43	0.50	0.006	0.0009	0.031	9.1	0.0024	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.40	0.003	-	-	-	536	676
G	0.06	0.08	0.51	0.002	0.0006	0.036	6.8	0.0026	-	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10	-	-	-	-	594	733
H	0.05	0.25	0.55	0.009	0.0009	0.022	8.1	0.0029	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.40	-	-	0.0011	-	557	707
I	0.06	0.25	0.40	0.005	0.0010	0.022	7.4	0.0026	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	0.60	-	-	-	-	573	731
J	0.07	0.20	0.25	0.002	0.0004	0.021	8.9	0.0018	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	0.90	-	-	-	-	541	680
K	0.09	0.05	0.33	0.003	0.0007	0.020	6.3	0.0031	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00	-	-	-	-	597	731
L	0.11	0.12	0.41	0.005	0.0009	0.032	8.4	0.0021	-	-	-	-	-	-	-	0.009	-	-	0.30	-	-	-	-	549	671
M	0.02	0.11	0.29	0.006	0.0011	0.021	9.2	0.0024	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	-	0.70	-	-	-	-	534	688
N	0.05	0.07	0.42	0.003	0.0006	0.033	7.1	0.0031	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.09	0.90	-	-	-	-	577	729
O	0.05	0.15	0.41	0.010	0.0009	0.030	9.1	0.0040	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	533	680
P	0.04	0.12	3.50	0.007	0.0010	0.025	9.2	0.0044	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	495	618
Q	0.02	0.07	0.42	0.100	0.0012	0.025	5.5	0.0026	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	616	763
R	0.30	0.15	0.75	0.008	0.0010	0.021	6.1	0.0035	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.40	-	-	-	-	583	642
S	0.08	1.20	0.61	0.005	0.0010	0.021	8.8	0.0042	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00	-	-	-	-	557	728
T	0.04	0.30	0.55	0.006	0.0100	0.030	9.3	0.0040	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.60	-	-	-	-	530	684
U	0.08	0.02	0.90	0.007	0.0019	0.027	5.8	0.0034	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	601	737
V	0.05	0.15	0.41	0.010	0.0009	0.030	4.5	0.0034	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.20	-	-	-	-	639	802
W	0.04	0.08	2.80	0.007	0.0010	0.020	9.8	0.0025	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10	-	-	-	-	490	612

하선은 본 배열의 범위 밖인 것을 나타낸다.

표 2

시료 번호	소재 번호	제품 두께 (mm)	가열 온도 (°C)	1 차 퀘칭 온도 (°C)	1 차 퀘칭 후의 냉각 속도 (°C/s)	2 차 퀘칭 온도 (°C)	2 차 퀘칭 후의 냉각 속도 (°C/s)	템퍼링 온도 (°C)	표준화 1mm의 대각 일계의 평균 간격 (μm)	표준화 1mm의 표층하 1mm의 간격 7의 원상당량 (μm)	vE-196 (J)	K _{ISSC} MPa√m	구분
1	A	30	1100	-	50	-	-	530	4.2	0.8	202	37	발명예
2	B	50	1200	760	100	670	100	620	3.2	0.9	105	27	발명예
3	C	20	1050	-	70	680	65	580	2.5	0.2	225	35	발명예
4	D	50	1200	730	0.1	-	-	580	3.2	0.3	209	28	발명예
5	E	30	1100	750	0.2	670	50	600	2.3	0.2	245	27	발명예
6	F	30	1250	660	0.2	600	100	530	2.6	0.1	250	39	발명예
7	G	20	1050	790	0.2	710	60	640	2.4	0.2	240	26	발명예
8	H	20	1100	720	0.2	640	40	570	2.5	0.4	243	29	발명예
9	I	30	1150	720	0.2	630	50	560	2.4	0.3	235	32	발명예
10	J	30	1100	690	0.2	610	70	540	2.4	0.2	255	34	발명예
11	K	50	1200	750	0.1	670	25	600	2.5	0.2	239	36	발명예
12	L	50	1200	660	0.1	600	40	540	2.4	0.3	251	28	발명예
13	M	30	1050	690	0.2	620	60	530	2.4	0.2	247	31	발명예
14	N	30	1250	730	0.2	650	50	580	2.5	0.2	240	34	발명예
15	Q	30	1050	690	0.2	610	70	540	2.4	0.4	236	23	비교예
16	P	50	1200	630	0.1	560	40	510	2.4	0.3	120	24	비교예
17	Q	30	1200	810	0.2	710	60	640	2.4	0.2	25	22	비교예
18	B	50	1200	-	0.5	-	-	500	6.5	2	204	24	비교예
19	D	50	1250	780	0.1	-	0.1	560	5.7	1.5	201	23	비교예
20	R	50	1070	800	0.1	620	60	580	2.4	0.3	20	29	비교예
21	S	50	1100	850	0.1	-	70	560	3.3	0.4	25	36	비교예
22	I	30	1080	-	70	620	-	520	2.6	0.2	15	32	비교예
23	U	20	1100	-	100	680	-	590	2.6	0.3	225	25	발명예
24	B	50	1100	800	0.1	670	100	620	5.6	1.5	160	23	비교예
25	V	30	1100	780	0.1	700	50	600	2.4	-	10	25	비교예
26	W	50	1200	630	0.1	560	40	510	2.4	0.3	130	25	발명예

[0119]

[0120]

본 발명에 따른 시료 No.1 ~ 14, 23, 및 26 은, 저온 인성이 확보됨과 함께, 우수한 내응력 부식 균열성을 갖는 것이 확인되었다. 한편, 본 발명의 범위를 벗어나는 비교예 (시료 No.15 ~ 22 및 24, 25) 는, 흡수 에너지가 34 J 보다 낮거나, 혹은 DCB 시험이 25 MPa√m 미만으로 되어 있어, 상기 서술한 목표 성능을 만족할 수 없었다.