



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년01월12일  
 (11) 등록번호 10-1105178  
 (24) 등록일자 2012년01월05일

(51) Int. Cl.  
*C21D 8/02* (2006.01) *C22C 38/04* (2006.01)  
*C23C 30/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-7002711  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2007년07월06일  
 심사청구일자 2009년02월10일  
 (85) 번역문제출일자 2009년02월10일  
 (65) 공개번호 10-2009-0043508  
 (43) 공개일자 2009년05월06일  
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2007/001866  
 (87) 국제공개번호 WO 2008/007192  
 국제공개일자 2008년01월17일  
 (30) 우선권주장  
 06291136.7 2006년07월11일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020060040718 A  
 WO2006077301 A1  
 WO2006056670 A1  
 WO2005017483 A1

(73) 특허권자  
**티센크루프 스틸 유럽 악티엔게젤샤프트**  
 독일 47166 두이스부르크 카이저-빌헬름-슈트라세 100  
**아르셀러미탈 프랑스**  
 프랑스 에프-93200 썬 데니스 뒤투 루이지 세루비니 1 아 5  
 (72) 발명자  
**스콧 콜린**  
 프랑스 에프-57950 몽티니-레-메스 뒤투 제니 2  
**퀴지 필리쁘**  
 프랑스 57100 띠옹빌 부끌레 데 로즈외 43  
**알르 크리스티앙**  
 프랑스 57000 메스 뒤투 드 로브팡 30  
 (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 37 항

심사관 : 김성곤

**(54) 지연 균열에 대해 우수한 내성을 갖는 철-탄소-망간 오스테나이트계 강 시트의 제조 공정, 및 이에 의해 제조되는 시트**

**(57) 요약**

지연 균열에 대해 우수한 내성을 갖는 오스테나이트계 강 시트로서, 상기 강의 조성은 0.35 % < C < 1.05 중량%, 15 % < Mn < 26 중량%, Si < 3 중량%, Al < 0.050 중량%, S < 0.030 중량%, P < 0.080 중량%, N < 0.1 중량%, 아래와 같은 함량을 갖는 바나듐, 티타늄, 니오븀, 몰리브덴, 크롬 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속 성분(X), 0.050 % < V < 0.50 %, 0.040 % ≤ Ti < 0.50 %, 0.070 % < Nb < 0.50 %, 0.14 < Mo < 2 %, 0.070 % < Cr < 2 %, 그리고 선택적으로 0.0005 % < B < 0.010 %, Ni < 2 %, Cu < 5 % 중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하고, 나머지는 철 및 제련시에 존재하는 불가피한, 수소를 포함한 불순물이고, 탄화물, 질화물 또는 탄질화물의 형태의 상기 적어도 하나의 금속 성분의 양 (X<sub>p</sub>) 은 0.030 % < V<sub>p</sub> < 0.40 중량%, 0.030 % < Ti<sub>p</sub> < 0.50 중량%, 0.040 % < Nb<sub>p</sub> < 0.40 중량%, 0.14 % < Mo<sub>p</sub> < 0.44 중량%, 0.070 % < Cr<sub>p</sub> < 0.6 중량% 이고, 적어도 5 개의 일련의 시편으로부터 측정될 수 있는 최대 수소 함량을 나타내는 수소 함량 (H<sub>max</sub>), 및 양 (X<sub>p</sub>) 은

$$\frac{1000H_{max}}{X_p} < 3.3$$

이 되도록 정해진다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

자연 균열에 대해 우수한 내성을 갖는 오스테나이트계 강 시트로서,

상기 강의 조성은

$$0.35 \text{ 중량\%} \leq C \leq 1.05 \text{ 중량\%},$$

$$15 \text{ 중량\%} \leq Mn \leq 26 \text{ 중량\%},$$

$$0 < Si \leq 3 \text{ 중량\%},$$

$$0 < Al \leq 0.050 \text{ 중량\%},$$

$$0 < S \leq 0.030 \text{ 중량\%},$$

$$0 < P \leq 0.080 \text{ 중량\%},$$

$$0 < N \leq 0.1 \text{ 중량\%},$$

아래와 같은 함량을 갖는 바나듐, 티타늄, 니오븀, 몰리브덴, 크롬 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속 성분 (X),

$$0.050 \% \leq V \leq 0.50 \%,$$

$$0.040 \% \leq Ti \leq 0.50 \%,$$

$$0.070 \% \leq Nb \leq 0.50 \%,$$

$$0.14 \leq Mo \leq 2 \%,$$

$$0.070 \% \leq Cr \leq 2 \%,$$

그리고 선택적으로,

$$0.0005 \% \leq B \leq 0.010 \%,$$

$$0 < Ni \leq 2 \%,$$

$$0 < Cu \leq 5 \%$$

중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하고,

나머지는 철 및 제조시에 존재하는 불가피한, 수소를 포함한 불순물이고, 탄화물, 질화물 또는 탄질화물의 형태의 상기 적어도 하나의 금속 성분의 양 ( $X_p$ ) 은

$$0.030 \text{ 중량\%} \leq V_p \leq 0.40 \text{ 중량\%},$$

$$0.030 \text{ 중량\%} \leq Ti_p \leq 0.50 \text{ 중량\%},$$

$$0.040 \text{ 중량\%} \leq Nb_p \leq 0.40 \text{ 중량\%},$$

$$0.14 \text{ 중량\%} \leq Mo_p \leq 0.44 \text{ 중량\%},$$

$$0.070 \text{ 중량\%} \leq Cr_p \leq 0.6 \text{ 중량\%}$$

이고,

적어도 5 개의 일련의 시편으로부터 측정될 수 있는 최대 수소 함량을 나타내는 수소 함량 ( $H_{max}$ ), 및 양 ( $X_p$ ) 은

$$\frac{1000H_{max}}{X_p} \leq 3.3$$

이도록 정해지는 오스테나이트계 강 시트.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

$$\frac{1000H_{max}}{X_p} \leq 2.5$$

인 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 강 시트.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 시트는 아연 또는 아연-Y 합금 코팅을 포함하고, 성분 (Y) 은 Ni, Cr, Mg 중 하나 이상이지만 Fe 또는 Mn 은 아닌 것을 특징으로 하는 오스테나이트계 강 시트.

**청구항 4**

코팅된 강 시트로서, 상기 코팅의 두께는 50 마이크로미터 이하이고,

$$0.35 \text{ 중량\%} \leq C \leq 1.05 \text{ 중량\%},$$

$$15 \text{ 중량\%} \leq Mn \leq 26 \text{ 중량\%},$$

$$0 < Si \leq 3 \text{ 중량\%},$$

$$0 < Al \leq 0.050 \text{ 중량\%},$$

$$0 < S \leq 0.030 \text{ 중량\%},$$

$$0 < P \leq 0.080 \text{ 중량\%},$$

$$0 < N \leq 0.1 \text{ 중량\%},$$

아래와 같은 함량을 갖는 바나듐, 티타늄, 니오븀, 몰리브덴, 크롬 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속 성분 (X),

$$0.050 \% \leq V \leq 0.50 \%,$$

$$0.040 \% \leq Ti \leq 0.50 \%,$$

$$0.070 \% \leq Nb \leq 0.50 \%,$$

$$0.14 \leq Mo \leq 2 \%,$$

$$0.070 \% \leq Cr \leq 2 \%,$$

그리고 선택적으로,

$$0.0005 \% \leq B \leq 0.010 \%,$$

$$0 < Ni \leq 2 \%,$$

$$0 < Cu \leq 5 \%$$

중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하며,

나머지는 철 및 제조시에 존재하는 불가피한 불순물이고, 탄화물, 질화물 또는 탄질화물의 형태의 상기 적어도 하나의 금속 성분의 양 ( $X_p$ ) 은

$$0.030 \text{ 중량\%} \leq V_p \leq 0.40 \text{ 중량\%},$$

$$0.030 \text{ 중량\%} \leq Ti_p \leq 0.50 \text{ 중량\%},$$

$$0.040 \text{ 중량\%} \leq Nb_p \leq 0.40 \text{ 중량\%},$$

0.14 중량% ≤ Mo<sub>P</sub> ≤ 0.44 중량%,

0.070 중량% ≤ Cr<sub>P</sub> ≤ 0.6 중량%

인 기본 강,

기본 강과의 계면에 존재하며, 두께가 1 마이크로미터 이상이고 철 및 망간이 풍부한 Zn 합금층, 및 아연 또는 아연-Y 합금층을 포함하고,

성분 (Y) 은 Ni, Cr, Mg 중 하나 이상이지만 Fe 또는 Mn 은 아닌 코팅된 강 시트.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서, 상기 합금층의 두께는 4 마이크로미터 이상인 것을 특징으로 하는 코팅된 강 시트.

**청구항 6**

제 4 항에 있어서, 상기 합금층의 두께는 7 마이크로미터 이상인 것을 특징으로 하는 코팅된 강 시트.

**청구항 7**

제 4 항에 있어서, 아연 또는 아연-Y 합금 코팅을 갖는 기본 강을 포함하고, 상기 시트는 상기 강과 아연 또는 아연-Y 합금 코팅 사이에서 수소 배리어로서 작용하는 금속 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅된 강 시트.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서, 상기 금속 코팅층의 금속은 Sn, Ni, Ti, Cu, W 또는 Al 또는 이러한 금속을 기본으로하는 합금 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 코팅된 강 시트.

**청구항 9**

제 7 항 또는 8 항에 있어서, 상기 금속 코팅층은 0.1 ~ 1 마이크로미터의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 코팅된 강 시트.

**청구항 10**

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

0.35 중량% ≤ C ≤ 0.50 중량%

인 것을 특징으로 하는 강 시트.

**청구항 11**

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

0.50 중량% < C ≤ 0.70 중량%

인 것을 특징으로 하는 강 시트.

**청구항 12**

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

0.70 중량% < C ≤ 1.05 중량%

인 것을 특징으로 하는 강 시트.

**청구항 13**

제 10 항에 있어서,

17 중량% ≤ Mn ≤ 24 중량%

인 것을 특징으로 하는 강 시트.

**청구항 14**

제 12 항에 있어서,

$$16 \text{ 중량\%} \leq \text{Mn} \leq 19 \text{ 중량\%}$$

인 것을 특징으로 하는 강 시트.

**청구항 15**

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 0.070 % ≤ V ≤ 0.40 % 이고, 석출된 탄화물, 질화물, 탄질화물의 형태인 바나듐 (V<sub>p</sub>) 은

$$0.070 \text{ \%} \leq V_p \leq 0.140 \text{ \%}$$

인 것을 특징으로 하는 강 시트.

**청구항 16**

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 0.060 % ≤ Ti ≤ 0.40 % 이고, 석출된 탄화물, 질화물, 탄질화물의 형태인 티타늄 (Ti<sub>p</sub>) 은

$$0.060 \text{ \%} \leq Ti_p \leq 0.110 \text{ \%}$$

인 것을 특징으로 하는 강 시트.

**청구항 17**

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 0.090 % ≤ Nb ≤ 0.40 % 이고, 석출된 탄화물, 질화물, 탄질화물의 형태인 니오븀 (Nb<sub>p</sub>) 은

$$0.090 \text{ \%} \leq Nb_p \leq 0.200 \text{ \%}$$

인 것을 특징으로 하는 강 시트.

**청구항 18**

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 0.20 % ≤ Mo ≤ 1.8 % 이고, 탄화물 형태인 몰리브덴 (Mo<sub>p</sub>) 은

$$0.20 \text{ \%} \leq Mo_p \leq 0.35 \text{ \%}$$

인 것을 특징으로 하는 강 시트.

**청구항 19**

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄화물, 질화물, 탄질화물의 평균 크기 ( $\bar{d}$ ) 는 7 ~ 20 나노미터인 것을 특징으로 하는 강 시트.

**청구항 20**

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄화물, 질화물, 탄질화물의 개체군의 적어도 75 % 가 결정립계 위치에 있는 것을 특징으로 하는 강 시트.

**청구항 21**

자연 균열에 대하여 우수한 내성을 제공하는 강 시트의 제조 공정으로서,

$$0.35 \text{ 중량\%} \leq C \leq 1.05 \text{ 중량\%},$$

$15 \text{ 중량}\% \leq \text{Mn} \leq 26 \text{ 중량}\%$ ,

$0 < \text{Si} \leq 3 \text{ 중량}\%$ ,

$0 < \text{Al} \leq 0.050 \text{ 중량}\%$ ,

$0 < \text{S} \leq 0.030 \text{ 중량}\%$ ,

$0 < \text{P} \leq 0.080 \text{ 중량}\%$ ,

$0 < \text{N} \leq 0.1 \text{ 중량}\%$ ,

아래와 같은 함량의 바나듐, 티타늄, 니오븀, 몰리브덴, 크롬 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속 성분 (X),

$0.050 \% \leq \text{V} \leq 0.50 \%$ ,

$0.040 \% \leq \text{Ti} \leq 0.50 \%$ ,

$0.070 \% \leq \text{Nb} \leq 0.50 \%$ ,

$0.14 \leq \text{Mo} \leq 2 \%$ ,

$0.070 \% \leq \text{Cr} \leq 2 \%$ ,

그리고 선택적으로,

$0.0005 \% \leq \text{B} \leq 0.010 \%$ ,

$0 < \text{Ni} \leq 2 \%$ ,

$0 < \text{Cu} \leq 5 \%$

중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하고,

나머지는 철 및 제련시에 존재하는 불가피한 수소를 포함한 불순물인 조성을 갖는 강을 제공하는 단계,

상기 강을 반 제품의 형태로 주조하는 단계,

1100 ~ 1300°C 의 온도까지 상기 반 제품을 가열하는 단계,

시트를 얻기 위해 890°C 이상의 최종 압연 온도로 반 제품을 열간 압연하는 단계,

580°C 미만의 온도에서 상기 시트를 감는 단계,

상기 시트를 적어도 한 번 냉간 압연하는 단계,

30 ~ 180 초 동안 700 ~ 870°C 의 온도 (TS) 에서 2 ~ 10°C/s 의 가열 속도 (Vh) 및 10 ~ 50°C/s 의 냉각 속도를 포함하는 적어도 한 번의 풀림 처리를 상기 시트에 실시하는 단계로서,

재가열 온도, 최종 압연 온도, 감김 온도, 풀림 온도는 탄화물, 질화물 또는 탄질화물의 형태의 금속 성분의 이하의 양 ( $X_p$ )

$0.030 \text{ 중량}\% \leq \text{V}_p \leq 0.40 \text{ 중량}\%$ ,

$0.030 \text{ 중량}\% \leq \text{Ti}_p \leq 0.50 \text{ 중량}\%$ ,

$0.040 \text{ 중량}\% \leq \text{Nb}_p \leq 0.40 \text{ 중량}\%$ ,

$0.14 \% \text{ 중량}\% \leq \text{Mo}_p \leq 0.44 \text{ 중량}\%$ ,

$0.070 \text{ 중량}\% \leq \text{Cr}_p \leq 0.6 \text{ 중량}\%$

를 얻도록 선택되고,

적어도 5 개의 일련의 시편으로부터 측정될 수 있는 최대 수소 함량을 나타내는 균열 처리 (soaking) 후의 수소 함량 ( $H_{\text{max}}$ ) 과 양 ( $X_p$ ) (중량%) 이

$$\frac{1000H_{max}}{Xp} < 3.3$$

를 만족하도록 상기 시트가 250 ~ 900℃ 의 온도 (θ) 에서 적어도 15 초의 시간 동안 균열 처리되는 적어도 한 번의 균열 처리를 수행하는 단계를 포함하는 제조 공정.

**청구항 22**

제 21 항에 있어서, 상기 온도 (θ) 및 시간 (t) 은

$$\frac{1000H_{max}}{Xp} < 2.5$$

가 되도록 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 공정.

**청구항 23**

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서, 상기 반 제품은 5 ~ 20 일 동안 900 ~ 1000℃ 의 온도에서 열처리되는 것을 특징으로 하는 제조 공정.

**청구항 24**

자연 균열에 대한 우수한 내성을 제공하는 강 시트의 제조 공정으로서,

상기 강의 조성이 제 4 항에 따르는 강 시트를 제공하는 단계,

이슬점이 -30℃ 미만인 순수 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 250 ~ 900℃ 온도에서 상기 시트를 균열 처리하는 단계를 포함하는 제조 공정.

**청구항 25**

자연 균열에 대한 우수한 내성을 제공하는 코팅된 강 시트의 제조 공정으로서,

성분 (Y) 이 Ni, Cr, Mg 중 하나 이상이지만 Fe 또는 Mn 은 아니며, 상기 강의 조성은 제 4 항에 따르는 Zn 또는 Zn-Y 합금 코팅된 강 시트를 제공하는 단계,

이슬점이 -30℃ 미만인 순수 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 시간 (t) 동안 상기 시트를 250 ~ 900℃ 의 온도 (θ) 에서 균열 처리하는 단계를 포함하고, 상기 온도 및 시간은  $\theta(°C) \ln(t(s)) \geq 2200$  를 만족하는 제조 공정.

**청구항 26**

자연 균열에 대하여 우수한 내성을 제공하는 열간 압연된 코팅된 강 시트의 제조 공정으로서,

$$0.35 \text{ 중량\%} \leq C \leq 1.05 \text{ 중량\%},$$

$$15 \text{ 중량\%} \leq Mn \leq 26 \text{ 중량\%},$$

$$0 < Si \leq 3 \text{ 중량\%},$$

$$0 < Al \leq 0.050 \text{ 중량\%},$$

$$0 < S \leq 0.030 \text{ 중량\%},$$

$$0 < P \leq 0.080 \text{ 중량\%},$$

$$0 < N \leq 0.1 \text{ 중량\%},$$

아래와 같은 함량의 바나듐, 티타늄, 니오븀, 몰리브덴, 크롬 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속 성분 (X),

$$0.050 \% \leq V \leq 0.50 \%,$$

$$0.040 \% \leq Ti \leq 0.50 \%,$$

$$0.070 \% \leq Nb \leq 0.50 \%,$$

$$0.14 \leq Mo \leq 2 \%,$$

$0.070 \% \leq Cr \leq 2 \%$ ,

그리고 선택적으로,

$0.0005 \% \leq B \leq 0.010 \%$ ,

$0 < Ni \leq 2 \%$ ,

$0 < Cu \leq 5 \%$

중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하고,

나머지는 철 및 제련시에 존재하는 불가피한 불순물인 강 조성물을 제공하는 단계,

상기 강 조성물로부터 반 제품을 주조하는 단계,

1100 ~ 1300°C 의 온도까지 상기 반 제품을 가열하는 단계,

시트를 얻기 위해 890°C 이상의 최종 압연 온도로 반 제품을 열간 압연하는 단계,

580°C 미만의 온도에서 상기 시트를 감는 단계,

Zn 또는 Zn-Y 합금 코팅으로 상기 시트를 코팅하는 단계,

상기 코팅된 시트에 적어도 한 번의 균열 처리를 수행하는 단계를 포함하며,

상기 균열 처리는 이슬점이 -30°C 미만인 순수 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 시간 (t) 동안 250 ~ 900°C 의 온도 ( $\theta$ ) 에서 수행되며, 상기 온도 및 시간은  $\theta(^{\circ}C) \ln(t(s)) \geq 2200$  을 만족하는 제조 공정.

#### 청구항 27

지연 균열에 대한 우수한 내성을 제공하는 냉간 압연된 코팅된 강 시트의 제조 공정으로서,

제 26 항에 따른 강 조성물을 제공하는 단계,

상기 강 조성물로부터 반 제품을 주조하는 단계,

1100 ~ 1300°C 의 온도까지 상기 반 제품을 가열하는 단계,

시트를 얻기 위해 890°C 이상의 최종 압연 온도로 반 제품을 열간 압연하는 단계,

580°C 미만의 온도에서 상기 시트를 감는 단계,

상기 시트를 적어도 한 번 냉간 압연하는 단계,

30 ~ 180 초 동안 700 ~ 870°C 의 온도 ( $T_s$ ) 에서 2 ~ 10°C/s 의 가열 속도 ( $V_h$ ) 및 10 ~ 50°C/s 의 냉각 속도를 포함하는 적어도 한 번의 풀림 처리를 상기 시트에 실시하는 단계,

상기 시트를 Zn 또는 Zn-Y 코팅으로 코팅하는 단계,

상기 코팅된 시트에 적어도 한 번의 균열 처리를 수행하는 단계를 포함하고,

상기 균열 처리는 이슬점이 -30°C 미만인 순수 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 시간 (t) 동안 250 ~ 900°C 의 온도 ( $\theta$ ) 에서 수행되며, 상기 온도 및 시간은  $\theta(^{\circ}C) \ln(t(s)) \geq 2200$  을 만족하는 제조 공정.

#### 청구항 28

제 25 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,  $\theta(^{\circ}C) \ln(t(s)) \geq 2450$  인 것을 특징으로 하는 제조 공정.

#### 청구항 29

제 25 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,  $\theta(^{\circ}C) \ln(t(s)) \geq 2750$  인 것을 특징으로 하는 제조 공정.

#### 청구항 30

제 24 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서, 균열 처리 온도 ( $\theta$ ) 는 재결정화 온도보다 더 낮은 것을 특징으로 하는 제조 공정.



**청구항 31**

제 21 항 또는 제 22 항 또는 제 24 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 균열 처리는 연속 풀림 처리에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 공정.

**청구항 32**

제 21 항 또는 제 22 항 또는 제 24 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 균열 처리는 배치 (batch) 풀림 처리에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 공정.

**청구항 33**

제 32 항에 있어서, 상기 균열 처리는 개방 코일 풀림 처리에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 공정.

**청구항 34**

제 21 항 또는 제 22 항 또는 제 24 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 균열 처리는 유도 가열에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 공정.

**청구항 35**

제 34 항에 있어서, 상기 균열 처리는 가로 전자기장에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 공정.

**청구항 36**

제 21 항 또는 제 22 항 또는 제 24 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 강 시트는 부품을 얻기 위해 냉간 성형되고, 상기 균열 처리는 상기 부품의 냉간 성형 전 또는 후에 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 공정.

**청구항 37**

자동차 산업의 구조 부품, 보강 요소 또는 외부 부품의 제조를 위해 제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따르거나, 제 21 항 또는 제 22 항 또는 제 24 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 따른 공정에 의해 제조된 오스테나이트계 강 시트의 사용 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 매우 높은 기계적 특성, 특히 지연 균열에 대한 우수한 내성과 함께 높은 기계적 강도를 갖는 철-탄소-망간 오스테나이트계 강으로부터의 열간 압연 및 냉간 압연 시트의 제조에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 연료 절약과 충돌의 경우 안전성의 관점에서, 고강도 강 (high strength steel) 이 자동차 산업에서 더욱더 많이 사용되고 있다. 자동차 산업에서 이는 높은 인장 강도와 높은 연성을 겸비하는 구조재의 사용이 요구된다. 이러한 요구를 충족하기 위해, 특허 FR 2 829 775 는 예컨대 주 성분으로 철, 탄소 (최대 2 %) 및 망간 (10 ~ 40 %) 을 가지며 열간 압연 또는 냉간 압연될 수 있고 1200 MPa 을 초과할 수 있는 강도를 갖는 오스테나이트계 합금을 기재하고 있다. 이러한 강의 변형 모드는 적층 결함 에너지에 달려있는데, 충분히 높은 적층 결함 에너지에 있어서, 높은 가공 경화성을 초래하는 쌍정 (twining) 이라는 기계적 변형 모드가 관찰된다. 전위의 전파에 방해물로 작용함으로써, 쌍정은 유동 응력을 증가시킨다. 하지만, 적층 결함 에너지가 특정 한계를 초과하면, 완벽한 전위의 슬립 (slip) 이 주 변형 메커니즘이 되고 가공 경화는 감소된다. 상기 언급한 특허는 높은 가공 경화가 매우 높은 기계적 강도와 함께 나타나도록 하는 적층 결함 에너지를 갖는 Fe-C-Mn 강을 기재하고 있다.

[0003] 또한, 지연 균열에 대한 민감도는 특히 어떠한 냉간 성형 작업 이후에 기계적 강도에 따라 증가되는 것으로 알려져 있는데, 이는 높은 잔류 인장 응력이 변형 후에 남아있을 수 있기 때문이다. 금속에 존재할 수 있는 원자 수소와 협력하여, 이러한 응력은 지연 균열, 즉 변형 후 특정 시간 이후에 발생하는 균열을 초래할 수 있다. 수소는 확산에 의해 점진적으로 매트릭스/개재물 (inclusion) 계면, 쌍정 계면 및 결정 입계와 같은 결

정 격자 결합을 일으킬 수 있다. 수소가 특정 시간 이후 임계 농도에 도달할 때 해로워질 수 있는 것은 후반 영역이다. 일정한 결정 크기에 있어서, 임계 수준을 얻기 위해 요구되는 시간은 이동성 수소의 초기 농도, 잔류 응력 집중 필드의 세기 및 수소 확산의 운동에 달려있다.

[0004] 특별한 상황에서, 소량의 수소가 화학적 또는 전기 화학적 산처리 (pickling), 특별한 분위기 하의 풀림 (annealing), 전기도금 또는 용융 아연 도금 (hot dip galvanizing) 과 같은 강 제조의 일부 단계 및 플라즈마 진공 증착 (PVD, Plasma Vacuum Deposition) 동안 도입될 수 있다. 그 후에 윤활유 및 그리스를 사용하는 기계가공 작업이 또한 고온에서 이러한 물질의 분해 이후 수소가 생기는 원인이 될 수 있다.

[0005] 예컨대, 지연 균열은, 냉간 단조 단계를 포함하는 중탄소강으로 만들어지는 볼트의 제조시 나타날 수 있다. 미국 특허 US 6,261,388 은 볼트, 기어 또는 축용 와이어 및 바의 제조를 위한 냉간 단조 강을 기재하고 있다. 조성의 주 성분은 C : 0.1 ~ 0.4 %, Mn : 0.3 ~ 1 %, Si < 0.15 %, Cr : 0.5 ~ 1.2 %, B : 0.0003 ~ 0.005 %, Ti : 0.020 ~ 0.100 % 이고 매트릭스는 결정립 조대화 (grain coarsening) 를 제한하기 위해 미세한 Ti 또는 Nb 탄질화물을 함유한다. 1000 ~ 1400 MPa 의 극한 인장 강도 (UTS) 를 갖는 강의 지연 균열에 대한 양호한 내성이 Cr 이 풍부한 조밀 스케일을 형성함으로써 얻어지고, 이에 의해 내부식성이 증가하여 따라서 부식 과정에서 발생하는 수소량이 줄어든다. 황 및 인을 줄이는 것이 지연 균열 내성을 증가시키는 해법으로서 또한 발견되었다. 하지만, 이러한 해법은 여기서 고려될 완전한 오스테나이트계 강과 미세조직이 완전히 다른 담금질 또는 뜨임 처리된 강에 초점을 둔다.

[0006] 또한, 강 내성 수준에 따라, 지연 균열에 대한 민감도를 줄이기 위해 풀림 처리가 실행될 수 있다는 것이 알려져 있으며, 철 및 강 상의 전착물 (electrolytic deposits) 에 대한 ISO 표준 2081 - 1986 은 볼트용 고강도 마르텐사이트계 강의 풀림 처리를 규정하고 있는데, 풀림 온도 ( $\theta$ ) 및 유지 시간 (t) 은 강 내성에 따라 증가한다. 대부분의 내성 강에 있어서, 수소 확산을 야기하는,  $\theta = 150 \sim 220^{\circ}\text{C}$ , t = 24 시간의 풀림 처리가 권장된다.

[0007] 하지만 상기 문헌은 이러한 처리는 미세조 형태의 시트 또는 스트립에 도포되는 코팅에는 적합하지 않다는 것을 지적한다. 또한, 이러한 처리는 낮은 연성을 갖는 중탄소 마르텐사이트계 강에 초점을 두며, 조성이 완전히 상이한 상기 언급된 오스테나이트계 Fe-C-Mn 합금에는 초점을 두지 않는다. 마르텐사이트와 비교할 때 오스테나이트에서의 수소 확산 계수는 매우 상이한 것이 또한 알려져 있다.

[0008] 따라서, 지연 균열에 대한 우수한 내성을 겸비하면서 매우 높은 강도 및 연성을 갖는 부품 제조용의 열간 압연된 또는 냉간 압연된 강 시트를 가질 필요가 있다. 강 시트는 아무런 처리가 되지 않거나 아연 코팅되어야 한다. 지연 균열에 대한 이러한 높은 내성은 높은 인장 잔류 응력이 냉간 성형된 부품에 존재하는 경우에도 얻어져야 한다.

[0009] 인성과 같은 다른 특성을 저하시키지 않으면서 지연 균열에 대한 내성을 증가시키는 간단한 공정이 또한 제공될 필요가 있다.

**발명의 상세한 설명**

[0010] 따라서 본 발명의 목적은 900 MPa 보다 더 큰 극한 인장 강도, 50 % 보다 더 높은 파단 연신율을 갖고, 특히 냉간 성형에 적절하고 제조 또는 사용의 모든 단계에서 지연 균열에 대한 매우 높은 내성을 갖는 열간 압연된 또는 냉간 압연된 강 시트 또는 스트립을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 목적은 또한 지연 균열에 대한 내성이 간단한 금속 조직 관찰에 의해 평가될 수 있는 코팅된 제품을 제공하는 것이다.

[0012] 이를 위해, 본 발명의 한 대상은 오스테나이트계 강 시트 또는 스트립이며, 이의 화학적 조성은, 0.35 중량% ≤ C ≤ 1.05 중량%, 15 중량% ≤ Mn ≤ 26 중량%, Si ≤ 3 중량%, Al ≤ 0.050 중량%, S ≤ 0.030 중량%, P ≤ 0.080 중량%, N ≤ 0.1 중량%, 아래와 같은 함량을 갖는 바나듐, 티타늄, 니오븀, 몰리브덴, 크롬 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속 성분 (X), 0.050 % ≤ V ≤ 0.50 %, 0.040 % ≤ Ti ≤ 0.50 %, 0.070 % ≤ Nb ≤ 0.50 %, 0.14 ≤ Mo ≤ 2 %, 0.070 % ≤ Cr ≤ 2 %, 그리고 선택적으로, 0.0005 % ≤ B ≤ 0.010 %, Ni ≤ 2 %, Cu ≤ 5 % 중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하고, 나머지는 철 및 제련시에 불가피한, 수소를 포함한 불순물로 구성되고, 탄화물, 질화물 또는 탄질화물의 형태의 금속 성분의 양 ( $X_p$ ) 은 0.030 중량% ≤  $V_p$  ≤ 0.40 중량%, 0.030 중량% ≤  $Ti_p$  ≤ 0.50 중량%, 0.040 중량% ≤  $Nb_p$  ≤ 0.40 중량%, 0.14 중량% ≤  $Mo_p$  ≤

0.44 중량%, 0.070 중량%  $\leq$  Cr<sub>P</sub>  $\leq$  0.6 중량% 이고, 수소 함량 (H<sub>max</sub>) 및 양 (X<sub>P</sub>) 은  $\frac{1000H_{max}}{X_P} \leq 3.3$  이다. 이러한 비에서, H<sub>max</sub> 와 X<sub>P</sub> 함량은 동일한 중량 단위로 표현된다.

- [0013] 바람직하게는, 수소 함량 (H<sub>max</sub>) 및 양 (X<sub>P</sub>) 은  $\frac{1000H_{max}}{X_P} \leq 2.5$  이 되도록 정해진다.
- [0014] 바람직한 실시형태에 따르면, 강 시트 또는 스트립은 아연 또는 아연-Y 합금 코팅으로 제조되고, 성분 (Y) 은 Ni, Cr, Mg 중 하나 이상이지만 Fe 또는 Mn 은 아니다.
- [0015] 본 발명의 다른 목적은 코팅된 강 시트로서, 아연 또는 아연-Y 합금 코팅을 갖는 기본 강을 포함하고, 성분 (Y) 은 Ni, Cr, Mg 중 하나 이상이지만 Fe 또는 Mn 은 아니며, 기본 강의 조성은, 0.35 중량%  $\leq$  C  $\leq$  1.05 중량%, 15 중량%  $\leq$  Mn  $\leq$  26 중량%, Si  $\leq$  3 중량%, Al  $\leq$  0.050 중량%, S  $\leq$  0.030 중량%, P  $\leq$  0.080 중량%, N  $\leq$  0.1 중량%, 아래와 같은 함량을 갖는 바나듐, 티타늄, 니오븀, 몰리브덴, 크롬 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속 성분 (X), 0.050 %  $\leq$  V  $\leq$  0.50 %, 0.040 %  $\leq$  Ti  $\leq$  0.50 %, 0.070 %  $\leq$  Nb  $\leq$  0.50 %, 0.14  $\leq$  Mo  $\leq$  2 %, 0.070 %  $\leq$  Cr  $\leq$  2 %, 그리고 선택적으로, 0.0005 %  $\leq$  B  $\leq$  0.010 %, Ni  $\leq$  2 %, Cu  $\leq$  5 % 중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하며, 나머지는 철 및 제련시에 존재하는 불가피한 불순물로 구성되고, 탄화물, 질화물 또는 탄질화물의 형태의 금속 성분의 양 (X<sub>P</sub>) 은 0.030 중량%  $\leq$  V<sub>P</sub>  $\leq$  0.40 중량%, 0.030 중량%  $\leq$  Ti<sub>P</sub>  $\leq$  0.50 중량%, 0.040 중량%  $\leq$  Nb<sub>P</sub>  $\leq$  0.40 중량%, 0.14 중량%  $\leq$  Mo<sub>P</sub>  $\leq$  0.44 중량%, 0.070 중량%  $\leq$  Cr<sub>P</sub>  $\leq$  0.6 중량% 이고, 코팅의 두께는 50 마이크로미터 이하이고, 이 코팅은 기본 재료와의 계면에서 철 및 망간이 풍부한 Zn 합금층을 갖고, 이 합금층의 두께는 1 마이크로미터 이상이다.
- [0016] 바람직하게는, 합금층의 두께는 4 마이크로미터 이상이다.
- [0017] 바람직한 실시형태에 따르면, 합금층의 두께는 7 마이크로미터 이상이다.
- [0018] 바람직하게는, 아연 또는 아연-Y 코팅을 갖는 기본 강을 포함하는 시트는, 강과 아연 또는 아연-Y 코팅 사이에서 수소 배리어 (barrier) 로서 작용하는 금속 코팅층을 포함한다.
- [0019] 금속 코팅층의 금속은 바람직하게는 Sn, Ni, Ti, Cu, W 또는 Al 또는 이러한 금속을 기본으로하는 합금 중에서 선택된다.
- [0020] 바람직한 실시형태에 따르면, 금속 코팅층은 0.1 ~ 1 마이크로미터의 두께를 갖는다.
- [0021] 바람직하게는, 강의 조성은 0.35 중량%  $\leq$  C  $\leq$  0.50 중량% 를 포함한다.
- [0022] 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 강 조성은 0.50 %  $<$  C  $\leq$  0.70 % 를 포함한다.
- [0023] 바람직하게는, 강의 조성은 0.70 중량%  $<$  C  $\leq$  1.05 중량% 를 포함한다.
- [0024] 바람직한 실시형태에 따르면, 강의 조성은 17 %  $\leq$  Mn  $\leq$  24 % 를 포함한다.
- [0025] 바람직하게는, 강의 조성은 16 %  $\leq$  Mn  $\leq$  19 % 를 포함한다.
- [0026] 유리하게는, 강 조성은 0.070 %  $\leq$  V  $\leq$  0.40 % 를 포함하고, 석출된 탄화물, 질화물, 탄질화물의 형태인 바나듐의 양 (V<sub>P</sub>) 은 0.070 %  $\leq$  V<sub>P</sub>  $\leq$  0.140 % 이다.
- [0027] 바람직하게는, 강 조성은 0.060 %  $\leq$  Ti  $\leq$  0.40 % 를 포함하고, 석출된 탄화물, 질화물, 탄질화물의 형태인 티타늄의 양 (Ti<sub>P</sub>) 은 0.060 %  $\leq$  Ti<sub>P</sub>  $\leq$  0.110 % 이다.
- [0028] 바람직한 실시형태에 따르면, 강 조성은 0.090 %  $\leq$  Nb  $\leq$  0.40 % 를 포함하고, 석출된 탄화물, 질화물, 탄질화물의 형태인 니오븀의 양 (Nb<sub>P</sub>) 은 0.090 %  $\leq$  Nb<sub>P</sub>  $\leq$  0.200 % 이다.
- [0029] 바람직하게는, 강 조성은 0.20 %  $\leq$  Mo  $\leq$  1.8 % 를 포함하고, 탄화물 형태인 몰리브덴의 양 (Mo<sub>P</sub>) 은 0.20 %  $\leq$  Mo<sub>P</sub>  $\leq$  0.35 % 이다.
- [0030] 바람직하게는, 상기 탄화물, 질화물, 탄질화물의 평균 크기 ( $\bar{d}$ ) 는 7 ~ 20 나노미터이다.

[0031] 유리하게는, 상기 탄화물, 질화물, 탄질화물의 개체군의 적어도 75 % 가 결정립계 (intragranular) 위치에 있다.

[0032] 본 발명의 다른 목적은 지연 균열에 대한 우수한 내성을 제공하는 강 시트의 제조 과정이며, 이 과정은 0.35 중량% ≤ C ≤ 1.05 중량%, 15 중량% ≤ Mn ≤ 26 중량%, Si ≤ 3 중량%, Al ≤ 0.050 중량%, S ≤ 0.030 중량%, P ≤ 0.080 중량%, N ≤ 0.1 중량%, 아래와 같은 함량을 갖는 바나듐, 티타늄, 니오븀, 몰리브덴, 크롬 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속 성분 (X), 0.050 % ≤ V ≤ 0.50 %, 0.040 % ≤ Ti ≤ 0.50 %, 0.070 % ≤ Nb ≤ 0.50 %, 0.14 ≤ Mo ≤ 2 %, 0.070 % ≤ Cr ≤ 2 %, 그리고 선택적으로, 0.0005 % ≤ B ≤ 0.010 %, Ni ≤ 2 %, Cu ≤ 5 % 중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하고, 나머지는 철 및 제련시에 존재하는 불가피한 수소를 포함한 불순물인 조성을 갖는 강을 제공하는 단계,

[0033] 강을 반 제품 형태로 주조하는 단계, 반 제품을 재가열하는 단계, 시트를 얻기 위해 최종 압연 온도까지 반 제품에 열간 압연을 수행하는 단계, 시트를 감는 단계, 선택적으로 냉간 압연 및 풀림을 수행하는 단계로서, 재가열 온도, 최종 압연 온도, 감김 온도, 풀림 온도는 탄화물, 질화물 또는 탄질화물의 형태의 금속 성분의 이하의 양 (X<sub>p</sub>), 0.030 중량% ≤ V<sub>p</sub> ≤ 0.40 중량%, 0.030 중량% ≤ Ti<sub>p</sub> ≤ 0.50 중량%, 0.040 중량% ≤ Nb<sub>p</sub> ≤ 0.40 중량%, 0.14 % 중량% ≤ Mo<sub>p</sub> ≤ 0.44 중량%, 0.070 중량% ≤ Cr<sub>p</sub> ≤ 0.6 중량% 를 얻도록 선택되고,

[0034] 적어도 5 개의 일련의 시편으로부터 측정될 수 있는 최대 수소 함량을 나타내는 균열 처리 (soaking) 후의 수소 함량 (H<sub>max</sub>) 과 양 (X<sub>p</sub>) 이 (중량)

$$\frac{1000H_{max}}{X_p} < 3.3$$

[0035]

[0036] 를 만족하도록 상기 시트가 250 ~ 900°C 의 온도 (θ) 에서 적어도 15 초 동안 균열 처리되는 적어도 한번의 균열 처리를 수행하는 단계를 포함한다.

$$\frac{1000H_{max}}{X_p} < 2.5$$

[0037] 바람직하게는, 온도 (θ) 및 시간 (t) 은 가 되도록 선택된다.

[0038] 바람직하게는, 반 제품은 5 ~ 20 일 동안 900 ~ 1000°C 의 온도에서 열처리된다.

[0039] 본 발명의 다른 목적은 지연 균열에 대한 우수한 내성을 제공하는 강 시트의 제조 공정이며, 이 공정은 조성이 0.35 중량% ≤ C ≤ 1.05 중량%, 15 중량% ≤ Mn ≤ 26 중량%, Si ≤ 3 중량%, Al ≤ 0.050 중량%, S ≤ 0.030 중량%, P ≤ 0.080 중량%, N ≤ 0.1 중량%, 아래와 같은 함량을 갖는 바나듐, 티타늄, 니오븀, 몰리브덴, 크롬 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속 성분 (X), 0.050 % ≤ V ≤ 0.50 %, 0.040 % ≤ Ti ≤ 0.50 %, 0.070 % ≤ Nb ≤ 0.50 %, 0.14 ≤ Mo ≤ 2 %, 0.070 % ≤ Cr ≤ 2 %, 그리고 선택적으로, 0.0005 % ≤ B ≤ 0.010 %, Ni ≤ 2 %, Cu ≤ 5 % 중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하며, 나머지는 철 및 제련시에 존재하는 불가피한 불순물로 구성되고, 탄화물, 질화물 또는 탄질화물의 형태의 금속 성분의 양 (X<sub>p</sub>) 은 0.030 중량% ≤ V<sub>p</sub> ≤ 0.40 중량%, 0.030 중량% ≤ Ti<sub>p</sub> ≤ 0.50 중량%, 0.040 중량% ≤ Nb<sub>p</sub> ≤ 0.40 중량%, 0.14 중량% ≤ Mo<sub>p</sub> ≤ 0.44 중량%, 0.070 중량% ≤ Cr<sub>p</sub> ≤ 0.6 중량% 인 아무런 처리도 하지 않은 강 시트를 제공하는 단계,

[0040] 이슬점이 -30°C 미만인 순수 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 250 ~ 900°C 온도에서 상기 시트를 균열 처리하는 단계를 포함한다.

[0041] 본 발명의 다른 목적은 지연 균열에 대한 우수한 내성을 제공하는 코팅된 강 스트립 또는 시트의 제조 공정이며, 이 공정은

[0042] 성분 (Y) 은 Ni, Cr, Mg 중 하나 이상이지만 Fe 또는 Mn 은 아니며, 조성은 0.35 중량% ≤ C ≤ 1.05 중량%, 15 중량% ≤ Mn ≤ 26 중량%, Si ≤ 3 중량%, Al ≤ 0.050 중량%, S ≤ 0.030 중량%, P ≤ 0.080 중량%, N ≤ 0.1 중량%, 아래와 같은 함량을 갖는 바나듐, 티타늄, 니오븀, 몰리브덴, 크롬 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속 성분 (X), 0.050 % ≤ V ≤ 0.50 %, 0.040 % ≤ Ti ≤ 0.50 %, 0.070 % ≤ Nb ≤ 0.50 %, 0.14 ≤ Mo ≤ 2 %, 0.070 % ≤ Cr ≤ 2 %, 그리고 선택적으로, 0.0005 % ≤ B ≤ 0.010 %, Ni ≤ 2 %, Cu ≤ 5 % 중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하며, 나머지는 철 및 제련시에 존재하는 불가피한 불순물로 구성되고, 탄화물, 질화물 또는 탄질화물의 형태의 금속 성분의 양 (X<sub>p</sub>) 은 0.030 중량% ≤ V<sub>p</sub> ≤ 0.40 중량%, 0.030 중량% ≤ Ti<sub>p</sub>

$\leq 0.50$  중량%,  $0.040$  중량%  $\leq Nb_p \leq 0.40$  중량%,  $0.14$  중량%  $\leq Mo_p \leq 0.44$  중량%,  $0.070$  중량%  $\leq Cr_p \leq 0.6$  중량% 인 Zn 또는 Zn-Y 합금 코팅된 강 시트를 제공하는 단계,

- [0043] 이슬점이  $-30^{\circ}\text{C}$  미만인 순수 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 시간 (t) 동안  $250 \sim 900^{\circ}\text{C}$  의 온도에서 균열 처리하는 단계를 포함하고, 상기 온도 및 시간은  $\Theta(^{\circ}\text{C})\text{Ln}(t(\text{s})) \geq 2200$  를 만족한다.
- [0044] 본 발명의 목적은 또한 지연 균열에 대한 우수한 내성을 제공하는 열간 압연된 코팅된 강 시트의 제조 공정이며, 이 공정은
- [0045]  $0.35$  중량%  $\leq C \leq 1.05$  중량%,  $15$  중량%  $\leq Mn \leq 26$  중량%,  $Si \leq 3$  중량%,  $Al \leq 0.050$  중량%,  $S \leq 0.030$  중량%,  $P \leq 0.080$  중량%,  $N \leq 0.1$  중량%, 아래와 같은 함량의 바나듐, 티타늄, 니오븀, 몰리브덴, 크롬 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속 성분 (X),  $0.050\% \leq V \leq 0.50\%$ ,  $0.040\% \leq Ti \leq 0.50\%$ ,  $0.070\% \leq Nb \leq 0.50\%$ ,  $0.14 \leq Mo \leq 2\%$ ,  $0.070\% \leq Cr \leq 2\%$ , 그리고 선택적으로,  $0.0005\% \leq B \leq 0.010\%$ ,  $Ni \leq 2\%$ ,  $Cu \leq 5\%$  중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하고, 나머지는 철 및 제련시에 불가피한 불순물인 강 조성물을 제공하는 단계,
- [0046] 상기 강 조성물로부터 반 제품을 주조하는 단계,
- [0047]  $1100 \sim 1300^{\circ}\text{C}$  의 온도까지 상기 반 제품을 가열하는 단계,
- [0048] 시트를 얻기 위해  $890^{\circ}\text{C}$  이상의 최종 압연 온도로 반 제품을 열간 압연하는 단계,
- [0049]  $580^{\circ}\text{C}$  미만의 온도에서 상기 시트를 감는 단계,
- [0050] Zn 또는 Zn-Y 합금 코팅으로 상기 시트를 코팅하는 단계,
- [0051] 상기 코팅된 시트에 적어도 한 번의 균열 처리를 수행하는 단계를 포함하며, 상기 균열 처리는 이슬점이  $-30^{\circ}\text{C}$  미만인 순수 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 시간 (t) 동안  $250 \sim 900^{\circ}\text{C}$  의 온도에서 수행되며, 상기 온도 및 시간은  $\Theta(^{\circ}\text{C})\text{Ln}(t(\text{s})) \geq 2200$  을 만족한다.
- [0052] 본 발명의 목적은 또한 지연 균열에 대한 우수한 내성을 제공하는 냉간 압연된 코팅된 강 시트의 제조 공정이며, 이 공정은,
- [0053] 상기 나타낸 강 조성물을 제공하는 단계,
- [0054] 상기 강 조성물로부터 반 제품을 주조하는 단계,
- [0055]  $1100 \sim 1300^{\circ}\text{C}$  의 온도로 상기 반 제품을 가열하는 단계,
- [0056] 시트를 얻기 위해  $890^{\circ}\text{C}$  이상의 최종 압연 온도로 반 제품을 열간 압연하는 단계,
- [0057] 상기 시트를  $580^{\circ}\text{C}$  미만으로 감는 단계,
- [0058] 상기 시트를 적어도 한 번 냉간 압연하는 단계,
- [0059] 상기 시트에 적어도 한 번의 풀림 처리를 하는 단계로서, 상기 처리는  $30 \sim 180$  초 동안  $700 \sim 870^{\circ}\text{C}$  에서의  $2 \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{s}$  의 가열율 ( $V_h$ ) 및  $10 \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{s}$  의 냉각율을 포함하는 단계,
- [0060] 상기 시트를 Zn 또는 Zn-Y 코팅으로 코팅하는 단계,
- [0061] 상기 코팅된 시트에 적어도 한 번의 균열 처리를 수행하며, 상기 균열 처리는 이슬점이  $-30^{\circ}\text{C}$  미만인 순수 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 시간 (t) 동안  $250 \sim 900^{\circ}\text{C}$  온도에서 수행되며, 상기 온도 및 시간은  $\Theta(^{\circ}\text{C})\text{Ln}(t(\text{s})) \geq 2200$  을 만족하는 단계를 포함한다.
- [0062] 바람직하게는, 시간 및 온도는  $\Theta(^{\circ}\text{C})\text{Ln}(t(\text{s})) \geq 2450$  을 만족한다.
- [0063] 유리하게는, 시간 및 온도는  $\Theta(^{\circ}\text{C})\text{Ln}(t(\text{s})) \geq 2750$  을 만족한다.
- [0064] 바람직하게는 균열 온도 ( $\Theta$ ) 는 재결정화 온도보다 더 낮다.
- [0065] 바람직하게는, 균열 처리는 연속 풀림 처리에 의해 수행된다.
- [0066] 바람직한 실시형태에 따르면, 균열 처리는 배치 풀림 처리에 의해 수행된다.

- [0067] 바람직하게는, 균열 처리는 개방 코일 풀림 처리에 의해 수행된다.
- [0068] 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 균열 처리는 유도 가열에 의해 수행된다.
- [0069] 바람직하게는, 가열은 가로 전자기장에 의해 수행된다.
- [0070] 본 발명의 목적은 또한 상기 단계에 따른 제조 공정이며, 강 시트는 부품을 얻기 위해 냉간 성형되고, 상기 균열 처리는 상기 부품의 냉간 성형 전 또는 후에 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0071] 본 발명의 목적은 또한 자동차 산업용 구조 부품, 보강 요소 또는 외부 부품의 제조를 위해 상기 설명에 따르면, 상기 설명에 따른 공정에 의해 제조된 오스테나이트계 강 시트의 사용이다.
- [0072] 본 발명의 다른 특징 및 이점은 이하의 설명 및 실시예로서 주어진 첨부된 도에 의해 명백해질 것이다.

**실시예**

- [0077] 수많은 시도 이후에, 본 발명자는 상기 언급된 다양한 요구 사항이 이하의 조건을 관찰함으로써 충족될 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0078] 강의 화학 조성에 있어서, 탄소는 미세조직의 형성 및 기계적 특성에 있어 매우 중요한 역할을 한다. 이 탄소는 적층 결합 에너지를 증가시키고 오스테나이트 상의 안정성을 증진시킨다. 15 ~ 26 중량% 함량의 망간과 조합될 때, 0.35 중량% 이상의 탄소 함량에 대하여 이러한 안정성이 얻어진다. 하지만, 1.05 % 초과 탄소 함량에 있어서, 산업적 제조 동안의 특정 열 처리 동안 탄화물의 과도한 석출 (연성을 저하시킨다) 을 방지하기 어렵게 된다.
- [0079] 바람직하게는, 충분한 탄화물 또는 탄질화물 석출과 함께 만족스러운 강도를 얻기 위해 탄소 함량은 0.35 ~ 0.50 중량% 이다.
- [0080] 탄소 함량이 0.50 % 초과이고 0.70 % 이하일 때, UTS 는 900 MPa 을 초과하며 탄화물 및 탄질화물은 최적의 방식으로 석출된다.
- [0081] 탄소 함량이 0.70 % 초과이고 1.05 % 이하일 때, 강도는 1050 MPa 을 초과한다.
- [0082] 망간은 또한 강도를 증가시키기 위해, 적층 결합 에너지의 증가를 위해 그리고 오스테나이트계 상을 안정화하기 위한 필수 성분이다. 망간의 함량이 15 % 미만이면, 변형성을 크게 줄이는 마르텐사이트가 형성되는 위험이 있다. 망간 함량이 26 % 초과일 때, 실온에서의 UTS 는 낮아진다. 또한, 비용상의 이유로, 망간 함량이 높아지는 것은 바람직하지 않다.
- [0083] 바람직하게는, 적층 결합 에너지를 최적화하고 냉간 변형의 효과 하의 마르텐사이트의 형성을 방지하기 위해 망간 함량은 17 ~ 24 % 이다. 또한, 망간 함량이 24 % 보다 더 클 때, 쌍정에 의한 변형 모드는 완벽한 전위 활주에 의한 변형 모드보다 덜 선호된다.
- [0084] 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 망간 함량은 16 ~ 19 % 이며, 이러한 범위는 탄소 함량이 0.70 ~ 1.05 %C 일 때 특히 적절한데 이는 적층 결합 에너지가 최적이기 때문이다.
- [0085] 알루미늄은 강의 탈산에 특히 효과적인 성분이다. 탄소와 같이, 이는 적층 결합 에너지를 증가시킨다. 하지만, 과도한 알루미늄은 높은 망간 함량을 갖는 강에서 단점을 갖는데, 망간은 용철 (liquid iron) 내의 질소의 용해도를 증가시키기 때문이다. 과도하게 많은 양의 알루미늄이 강에 존재한다면, 알루미늄과 결합하는 질소는 질화 알루미늄의 형태로 석출되는데, 이 질화알루미늄은 결정 입계의 이동을 방해하고 또한 연속 주조에서 균열의 위험을 현저히 증가시킨다. 0.050 % 이하의 Al 함량이 AlN 의 석출을 방지한다.
- [0086] 따라서, 경화 동안에 이러한 석출 및 용적 결합 (기공) 의 형성을 방지하기 위해 질소 함량은 반드시 0.1 % 이하이어야 한다. 게다가, 수소 포획 (trapping) 에 효과적이지 않은 조약한 석출을 야기할 수 있기 때문에, 질소 함량은 0.1 % 를 초과해서는 안된다.
- [0087] 실리콘은 또한 강의 탈산 및 고상 경화를 위해 효과적인 성분이다. 하지만, 3 % 초과일 때, 이는 연신율을 줄이고 특정 조립 공정 동안 원치 않는 산화물을 형성하는 경향이 있으므로 이러한 한계 이하로 유지되어야만 한다.
- [0088] 황 및 인은 결정 입계를 취약하게 하는 불순물이다. 이들의 각각의 함량은 충분한 고온 연성을 유지하기 위

해 0.030 % 및 0.080 % 를 초과해서는 안된다.

- [0089] 선택적으로, 붕소가 0.0005 ~ 0.010 % 의 양으로 첨가될 수 있다. 이러한 성분은 오스테나이트계 결정 입계에서 편석되고 이들의 응집력을 증가시킨다. 0.0005 % 미만에서, 이러한 효과는 얻어지지 않는다. 0.010 % 초과일 때, 붕소는 탄화붕소의 형태로 석출되고 그 효과는 포화 상태가 된다.
- [0090] 니켈은 고용 경화에 의해 강의 강도를 증가시키기 위해 선택적으로 사용될 수 있다. 니켈은 높은 파단 연신율을 달성하고 인성을 증가시키는데 기여한다. 하지만, 다시 비용상의 이유로, 니켈 함량은 최대 함량 2 % 이하로 제한하는 것이 바람직하다.
- [0091] 마찬가지로, 선택적으로 5 % 를 초과하지 않는 함량의 구리의 첨가가 구리 금속의 석출에 의해 강을 경화시키는 하나의 수단이 된다. 하지만, 이러한 한계를 초과하면, 구리는 열간 압연된 시트에서 표면 결함을 초래한다.
- [0092] 바나듐, 티타늄, 니오븀, 크롬 및 몰리브덴과 같은, 석출물을 형성할 수 있는 금속 성분은 본 발명에서 수소 함량과 관련하여 중요한 역할을 한다. 이는 지연 균열이 특히 오스테나이트계 결정 입계에서 수소의 과도한 국부적 집중에 의해 야기되기 때문이다. 본 발명자는 본 발명에서 특성, 양, 크기 및 분포가 정확하게 규정된 특정 종류의 석출물이 연성 및 인성을 저하시키지 않고 지연 균열에 대한 민감도를 매우 현저하게 줄인다는 것을 발견하였다.
- [0093] 본 발명자는 먼저 석출된 바나듐, 티타늄 또는 니오븀 탄화물, 질화물 또는 탄질화물이 수소 포획자로서 매우 효과적이라는 것을 증명하였다. 크롬 또는 몰리브덴 탄화물이 또한 이러한 역할을 이행할 수 있다. 실온에서, 따라서 수소는 이러한 석출물과 매트릭스 사이의 계면에서 비가역적으로 포획된다. 하지만, 특정 산업 조건 하에서 생길 수 있는 잔류 수소의 포획을 보장하기 위해서는, 석출물 형태의 금속 성분의 양이, 석출물 및 전체의 최대 수소 함량의 특성에 따르는 임계량 이상이 될 필요가 있다. 탄화물, 질화물 및 질화탄화물 형태의 금속 성분의 양은 탄화물 형태의 바나듐, 티타늄 및 니오븀의 경우 각각  $V_p$ ,  $Ti_p$ , 및  $Nb_p$  로 나타내고 크롬 및 몰리브덴의 경우에는  $Cr_p$  및  $Mo_p$  로 나타낸다. 더 일반적으로는, 이러한 금속 성분 (V, Ti, Nb, Mo, Cr) 은 "X" 로 나타내었고, 석출물 형태의 대응하는 양은 "X<sub>p</sub>" 로 나타내었다.
- [0094] 이와 관련하여, 강은 이하로부터 선택되는 하나 이상의 금속 성분 (X) 을 함유한다.
- [0095] - 0.050 ~ 0.50 중량% 의 바나듐으로, 석출물 형태의 양 ( $V_p$ ) 은 0.030 중량% ~ 0.40 중량% 이다. 바람직하게는, 바나듐 함량은 0.070 중량% ~ 0.40 중량% 이고,  $V_p$  양은 0.070 중량% ~ 0.140 중량% 이다.
- [0096] - 0.040 ~ 0.50 중량% 의 Ti 으로, 석출물 형태의 양 ( $Ti_p$ ) 은 0.030 % ~ 0.50 % 이다. 바람직하게는, 티타늄 함량은 0.060 중량% ~ 0.40 중량% 이고,  $Ti_p$  는 0.060 중량% ~ 0.110 중량% 이다.
- [0097] - 0.070 ~ 0.50 중량% 의 니오븀으로, 석출물 형태의 양 ( $Nb_p$ ) 은 0.040 ~ 0.40 % 이다. 바람직하게는, 니오븀 함량은 0.090 중량% ~ 0.40 중량% 이고,  $Nb_p$  양은 0.090 중량% ~ 0.200 중량% 이다.
- [0098] - 0.070 중량% ~ 2 중량% 의 크롬으로, 석출물 형태의 양 ( $Cr_p$ ) 은 0.070 % ~ 0.6 % 이다.
- [0099] - 0.14 ~ 2 중량% 의 몰리브덴으로, 석출물 형태의 양 ( $Mo_p$ ) 은 0.14 ~ 0.44 % 이다. 바람직하게는, 몰리브덴 함량은 0.20 ~ 1.8 % 이고,  $Mo_p$  양은 0.20 ~ 0.35 % 이다.
- [0100] 이러한 다양한 성분에 대해 나타난 최소값 (예컨대, 바나듐의 경우 0.050 %) 은 제조 가열 사이클에서 석출물을 형성하는데 필요한 첨가량에 대응한다. 더 많은 양의 석출물을 얻기 위해서, 바람직한 최소 함량 (예컨대 바나듐의 경우 0.070 %) 이 권장된다.
- [0101] 이러한 다양한 성분에 대해 나타난 최대값 (예컨대 바나듐의 경우 0.50 %) 은 기계적 특성을 저하시키는 과도한 석출물, 또는 부적절한 형태의 석출물, 또는 본 발명의 비경제적인 실행에 대응한다. 성분의 첨가를 최적화하기 위해, 바람직한 최대 함량 (예컨대, 바나듐의 경우 0.40 %) 이 권장된다.
- [0102] 석출물 형태의 금속 성분의 하한값 (예컨대, 바나듐의 경우 0.030 %) 은 지연 균열에 대한 민감도를 효과적으로 감소시키는데 요구되는 석출물의 최소량에 대응한다. 지연 균열에 대한 특히 높은 내성을 얻기 위해, 바람

직한 최소량 (예컨대 바나듐의 경우 0.070 %) 이 권장된다.

[0103] 석출물 형태의 금속 성분의 최대값 (예컨대, 바나듐의 경우 0.40 %) 은 연성 또는 인성의 저하를 나타내며, 과단이 석출물에서 시작된다. 더구나, 이러한 최대값 이상에서, 집중적인 석출이 발생하며, 이는 냉간 압연 이후 연속적인 풀림 열 처리 동안 완전한 재결정화를 방지할 수 있다.

[0104] 연성을 가능한 한 높게 유지하고 얻어진 석출이 풀림 조건에서 재결정화와 양립될 수 있게 하기 위해, 석출물 형태의 바람직한 최대 함량 (예컨대 바나듐의 경우 0.140 %) 이 권장된다.

[0105] 본 발명자는  $X_p$  에 대한 수소 함량 ( $H_{max} \times 1000$ ) 의 비가 3.3 이하일 때 지연 균열에 대한 우수한 내성이 얻어지는 것을 밝혔다. 이러한 비에서,  $H_{max}$  및  $X_p$  함량은 동일한 중량 단위로 표현된다. 상이한 성분 (X)

$$\frac{1000H_{max}}{X_p}$$

이 석출물의 형태로 존재한다면, 비  $X_p$  에서의  $X_p$  양은 석출된 상이한 양의 합을 나타낸다.

[0106] 이 비가 2.5 이하일 때 특히 높은 내성이 얻어진다. 따라서, 수소 함량 ( $H_{max}$ ) 은 특정 수준 이하로 유지되어야 하고, 이러한 수준은 상기 언급된 금속 석출물의 양에 따른다.

[0107]  $H_{max}$  는 아무런 처리가 되지 않거나 또는 코팅된 시트, 특히 Zn 또는 Zn 합금 코팅된 강 시트에서 측정될 수 있는 전체 수소를 나타낸다. 여기서 "전체" 수소라는 용어는 "확산성" 수소에 대한 반대 용어로 사용되었고, 이는 예컨대 페라이트계 강에서 예컨대 200°C 에서 순수한 건조 질소의 흐름 하의 탈기에 의해 측정될 수 있다.

하지만, 오스테나이트계 강에서의 수소의 확산이 페라이트계 강에서의 확산보다 훨씬 적기 때문에, 확산성 수소와 포획된 수소 사이의 구별은 실험적으로 얻을 수 있을 정도로 명백하지 않다. 또한, 본 발명자는 전체 수소, 즉 확산성 수소와 포획된 수소를 합한 수소의 측정은 현재의 기술로 단지 확산성 수소만이 측정되는 것 보다 더 신뢰할 수 있는 지연 파단과의 상관 관계를 제공한다는 것을 알았다.  $H_{max}$  의 측정은 다음과 같다 : 시편이 적어도 1g 의 무게가 되도록 충분한 크기로 절단된다. 잘못된 값을 초래할 수 있는 어떠한 오염을 회피하기 위해 깨끗하게 하고 건조한 이후, 시편은 순수한 질소가 흐르는 챔버 내에서 용융되기에 충분한 고온에서 가열된다. 셀 (cell) 이 기체의 열 전도율을 측정하고 수소의 비율을 짐작한다. 이는 수소 측정을 위한 통상의 과정에 대응한다.

[0108] 이러한 수소 측정은 적어도 5 개의 상이한 시편에 대하여 수행되며, 값 ( $H_{max}$ ) 은 이러한 상이한 측정치로부터 얻어진 평균 값 ( $\bar{H}$ ) 을 나타내는 것은 아니고, 모든 각각의 수소 측정치의 최대값을 나타낸다. 본 발명자는  $H_{max}/X_p$  비와 수소 균열에 대한 내성 사이에 강한 상관 관계가 있지만,  $H/X_p$  비와의 상관 관계는 그리 만족스럽지 않다는 것을 보였다. 또한, 본 발명자는 과도한 평균 석출물 크기는 포획 효과를 감소시키는 것을 발견하였다. "평균 석출물 크기" 라는 표현은 여기서 예컨대 추출 레플리카 (replica) 를 사용하여 투과형 전자 현미경의 관찰에 의해 측정될 수 있는 크기를 의미하며, 각 석출물의 직경 (구형 또는 거의 구형인 석출물의 경우) 또는 최대 길이 (불규칙한 형상의 석출물의 경우) 가 측정되며 그 후 이러한 석출물에 대한 크기 분포 막대그래프가 생성되었고, 이로부터 예컨대 400 개 초과와 같은 통계학적으로 대표성이 있는 개수의 입자를 세어서 평균 ( $\bar{d}$ ) 이 계산된다. 20 나노미터의 평균 크기 ( $\bar{d}$ ) 이상에서, 석출물과 매트릭스 사이의 감소된 계면 면적에 의해 수소 포획의 효과는 줄어든다. 주어진 석출물 양에 대하여, 20 나노미터를 초과하는 평균 석출물 크기가 또한 존재하는 석출물의 밀도를 감소시키고, 따라서 포획 지점 사이의 거리는 과도하게 증가한다. 수소 포획을 위한 계면 면적 또한 감소된다.

[0109] 하지만 평균 입자 크기 ( $\bar{d}$ ) 가 7 나노미터 미만일 때, 석출물은 매트릭스와 응집성이 되도록 형성되는 경향을 가질 것이며, 따라서 포획 능력을 감소시킨다. 이러한 매우 미세한 석출물의 제어의 어려움이 또한 증가된다. 이러한 평균 값은 나노미터 수준의 크기를 갖는 다수의 매우 미세한 석출물의 존재를 포함할 수 있다.

[0110] 본 발명자는 석출물은 결정립계 위치에 유리하게는 위치되어 지연 균열에 대한 민감도를 감소시키는 것을 또한 발견하였다. 이는, 석출물의 개체군의 적어도 75 % 가 결정립계 위치에 있을때, 존재할 수 있는 수소가 잠재적인 취화 (embrittlement) 구역인 오스테나이트계 결정 입계에서 축적되지 않으면서 더 균일하게 분포되기 때문이다.

[0111] 스트립 또는 시트의 한 면 또는 양면 모두에서, 아연-Y 합금 코팅에 의해 코팅되는 상기 조성의 강 스트립 또는



시트의 경우 (아연 또는 상기 성분 (Y) 은 Ni, Cr, Mg 중 하나 이상이지만 Fe 또는 Mn 은 아니고, 코팅의 두께는 50 마이크로미터 이하이다), 본 발명자는 이러한 코팅이 1 마이크로미터의 최소 두께를 갖는 특별한 합금층을 포함할 때 지연 균열에 대한 우수한 내성이 얻어지는 것을 보였으며, 철이 풍부하고 (층에 적어도 6 중량%의 철이 존재함을 의미함) 또한 망간이 풍부한 (층에 적어도 1.7 중량%의 Mn 이 존재함을 의미함) 이러한 층은 강 기재와 아연 또는 아연-Y 합금층 사이의 계면에 위치된다.

[0112] 이러한 합금층의 두께가 4 마이크로미터를 초과할 때 지연 균열에 대한 개선된 내성이 얻어지고, 두께가 7 마이크로미터를 초과할 때 최적이다. 전체 코팅은 지연 균열에 대한 개선된 내성을 위한 합금층으로 구성되기 때문에 상한은 고정되어 있지 않다. 이론에 제약되지 않으면서, 이러한 합금층의 형성은 이후에 설명하는 바와 같이 수소 분포의 균일화를 개선하고, 코팅과 기재 사이의 계면에 존재할 수 있는 수소 피크 (peak) 를 평탄하게 하는 것으로 여겨진다.

[0113] 본 발명에 따른 제조 공정은 이하와 같이 실행된다 : 이하의 조성을 갖는 강이 제련된다.  $0.35 \% \leq C \leq 1.05 \%$ ,  $15 \% \leq Mn \leq 26 \%$ ,  $Si \leq 3 \%$ ,  $Al \leq 0.050 \%$ ,  $S \leq 0.030 \%$ ,  $P \leq 0.080 \%$ ,  $N \leq 0.1 \%$ , 으로서 바나듐, 티타늄, 니오븀, 몰리브덴, 크롬 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속 성분 (X) ( $0.050 \% \leq V \leq 0.50 \%$ ,  $0.040 \% \leq Ti \leq 0.50 \%$ ,  $0.070 \% \leq Nb \leq 0.50 \%$ ,  $0.14 \leq Mo \leq 2 \%$ ,  $0.070 \% \leq Cr \leq 2 \%$ ), 선택적으로,  $0.0005 \% \leq B \leq 0.010 \%$ ,  $Ni \leq 2 \%$ ,  $Cu \leq 5 \%$  중에서 선택되는 하나 이상의 성분, 나머지는 철 및 제련할 때 불가피하게 존재하는, 수소를 포함한 불순물로 구성된다. 제련 이후에, 강은 예컨대 슬래브 (slab) 와 같은 반 제품 (semi-product) 의 형태로 주조된다. 선택적으로, 이러한 반 제품은 5 ~ 20 일 동안  $900 \sim 1000^{\circ}C$  의 온도로 열처리 될 수 있다. 이러한 열처리는 매우 낮은 수준의 수소와 지연 균열에 대하여 개선된 내성을 갖는 최종 제품을 얻는 것을 가능하게 한다.

[0114] 반 제품 강은 예컨대 2 ~ 5 내지 10 mm 의 두께를 갖는 스트립 또는 시트를 얻기 위해 재가열되고, 열간 압연되고 감기게 된다. 이러한 스트립 또는 시트는 선택적으로 0.2 mm ~ 수 밀리미터의 두께로 냉간 압연될 수 있고, 재결정화를 얻기 위해, 풀림, 즉 연속 풀림 처리를 받을 수 있다.

[0115] 열간 압연 전의 재가열 온도, 최종 압연 온도, 감김 온도, 및 냉간 압연 시트의 경우의 풀림 온도는 탄화물, 질화물 또는 탄질화물의 형태의 금속 성분의 석출량 ( $X_p$ ) 이  $0.030 \% \leq V_p \leq 0.40 \%$ ,  $0.030 \% \leq Ti_p \leq 0.50 \%$ ,  $0.040 \% \leq Nb_p \leq 0.40 \%$ ,  $0.14 \% \leq Mo_p \leq 0.44 \%$ ,  $0.070 \% \leq Cr_p \leq 0.6$  가 되도록 선택될 것이다.

[0116] 특히, 열간 압연된 스트립에 있어서, 감김 온도는 등온으로 유지되는 조건에서  $X_p$  의 석출의 운동력이 최대인 범위로 선택될 것이다. 반 제품의 재가열이  $1100 \sim 1300^{\circ}C$  일 때, 최종 압연 온도가  $890^{\circ}C$  이상일 때, 또한 감김 온도가  $580^{\circ}C$  미만일 때 충분한 석출이 얻어진다.

[0117] 최종 제품이 냉간 압연된 스트립일 때, 열간 압연 이전의 재가열 온도, 최종 압연 온도 및 감김 온도는 고온의 코일에서의 석출량을 최소화하여 냉간 압연이 용이하게 되도록 선택될 것이다. 재결정화를 위한 연속 풀림 온도는  $X_p$  의 석출을 최대화하도록 선택된다.

[0118] 상기 파라미터는 석출량( $X_p$ ) 에 대해 다음과 같은 바람직한 범위, 즉  $0.070 \% \leq V_p \leq 0.140 \%$ ,  $0.060 \% \leq Ti_p \leq 0.110 \%$ ,  $0.090 \% \leq Nb_p \leq 0.200 \%$ ,  $0.20 \% \leq Mo_p \leq 0.35 \%$ ,  $0.070 \% \leq Cr_p \leq 0.6 \%$  를 얻도록 특별히 선택될 것이다.

[0119] 본 발명에 따르면, 열간 압연 상태, 또는 열간 및 그 후의 냉간 압연 상태, 또는 열간 압연 및 그 후의 냉간 압연 및 풀림 상태 (냉간 압연 및 풀림 단계는 결국 1 회 이상 수행됨) 에서의 스트립 또는 시트는 그 후에 적어도 15 초의 시간 (t) 동안  $250 \sim 900^{\circ}C$  의 온도 ( $\theta$ ) 에서 균열 처리되는데, 이는 균열 처리 후의 시트의 수소

함량 ( $H_{max}$ ) 과 양 ( $X_p$ ) (중량) 이  $\frac{1000H_{max}}{X_p} < 3.3$  를 만족하게 하기 위해서이다. 상기 언급된 것과 같이,  $H_{max}$  는 적어도 5 개의 상이한 수소 측정으로부터 측정된 최대값을 나타낸다.

[0120] 조건 :  $\frac{1000H_{max}}{X_p} < 3.3$  이 각각의 이러한 균열 처리의 끝에서 지켜진다면, 이러한 균열 처리는 제조 사이클에서 한 번 또는 여러번 수행될 수 있다.

[0121]  $250^{\circ}C$  이하의 균열 온도 ( $\theta$ ) 또는 15 초 미만의 시간에서는, 지연 균열에 대한 내성의 개선이 나타나지

않는다. 900℃ 이상에서, 입자 성장이 빨라져서 항복 강도에 해로운 영향을 준다.

[0122]  $\frac{1000H_{max}}{X_p} < 3.3$  가 되도록 조합 ( $\theta$ , t) 이 정해질 때, 지연 균열에 대한 내성이 크게 개선된다.

[0123]  $\frac{1000H_{max}}{X_p} < 2.5$  가 되도록 조합 ( $\theta$ , t) 이 정해질 때, 지연 균열에 대한 내성은 극도로 높아진다.

[0123] 상기 조성을 갖는 강 시트가 아연 또는 아연-Y 합금으로 코팅되는 경우, 본 발명자는, 균열 처리를 위한 파라미터 ( $\theta$ , t) 가  $\theta \ln(t) \geq 2200$  ( $\theta$  는 °C 그리고 t 는 초) 이 되도록 정해질 때 지연 균열에 대한 내성의 개선이 얻어지는 것을 발견하였다.

[0124] 종래 기술과 대조적으로, 이러한 균열 처리는 Zn 또는 Zn-Y 합금 코팅된 강 시트에 대해 수행되고, 강 기재는 오스테나이트계 조직을 갖는다. 또한, 기재와 Zn 또는 Zn-Y 합금 코팅 사이의 계면에서 철과 합금층의 형성을 방지하기 위해 Zn 또는 Zn-Y 합금 코팅된 제품의 균열 처리는 통상적으로 낮은 온도에서 수행된다. 이러한 층은 마르텐사이트계 기재로부터의 수소 제거를 방해하는 것으로 여겨진다. 본 발명자는 이러한 합금층의 존재는, 이 층이 상부의 Zn 또는 Zn-Y 합금층으로부터 존재하는 오스테나이트계 기재를 향한 수소 확산에 대한 배리어로서 작용함으로써, 사실 지연 균열에 대한 존재하는 오스테나이트계 기재의 내성에 유익한 것을 발견하였다. 따라서, 상기 균열 조건은 기재 계면에서의 합금층의 형성과 기재와 코팅으로부터 탈기되는 수소의 양을 제어한다.

[0125]  $\theta(^{\circ}\text{C})\ln(t(\text{s})) \geq 2450$  일 때 지연 균열에 대한 더 높은 내성이 얻어지고,  $\theta(^{\circ}\text{C})\ln(t(\text{s})) \geq 2750$  일 때 극도로 높은 내성이 나타난다. 이러한 특별한 균열 조건은 상기 언급된 강 기재와 아연 또는 아연-Y 층 사이의 계면에서 철 및 망간이 풍부한 층의 형성과 관련되어 있다. 이러한 세 가지의 균열 조건 ( $\theta(^{\circ}\text{C})\ln(t(\text{s})) \geq 2200, 2450$  또는  $2750$ ) 에 따르면, 각각 1 마이크로미터, 4 마이크로미터 그리고 7 마이크로미터의 최소 두께를 가지면서 Fe 및 Mn 이 풍부한 층이 형성된다.

[0126] 아무런 처리가 되지 않은 시트 또는 코팅된 시트를 위한 균열 처리는 이하의 특성으로 수행된다.

[0127] 균열 처리 동안, -30°C 미만의 이슬점을 갖는 건조 분위기,

[0128] 재료로부터 H 탈기를 위한 구동력을 개선하기 위해 순수한 질소 또는 아르곤 분위기를 사용하여 수소의 양을 최소화 함,

[0129] 처리 동안 재료로부터 나온 수소가 풍부하며 따라서 탈기 효율을 제한하는 정제된 정적 분위기에 반하는 재생 분위기의 동적 순환.

[0130] 균열 처리가 재결정화를 얻기 위한 것이 아니기 때문에, 온도 ( $\theta$ ) 를 강의 재결정화 온도 ( $T_R$ ) 미만으로 제한하는 것이 유리하다.

[0131] 이론에 제약되지 않으면서, 본 발명의 특별한 조건 하의 균열 처리는, 코팅된 시트에

[0132] 코팅 및 오스테나이트계 기재와 코팅 사이의 계면으로부터의 수소 탈기,

[0133] 시트 두께에 걸친 수소 분포의 균일화,

[0134] 존재하는 오스테나이트계 기재에서 상기 언급된 특별한 금속 석출물에 수소 포획의 활성화,

[0135] 남아있는 합금화되지 않은 Zn 또는 Zn-Y 합금 코팅으로부터 나오거나 또는 다른 공정으로부터 나올 수 있는 수소에 대한 배리어로서 작용하는, Fe 및 Mn 이 풍부한 Zn 합금층의 형성

[0136] 이라는 효과를 주는 것으로 여겨진다.

[0137] 균열 처리는, 예컨대 연속 풀림, 배치 (batch) 풀림, 또는 유도 가열에 의한 풀림과 같은 상이한 공정에 의해 수행될 수 있다. 바람직한 실시형태에 따르면, 균열 처리는, 일반적으로 코일 형태인 강 시트가 풀림 노 (furnace) 에 대하여 정지되는, 배치 풀림 처리에 의해 수행될 수 있다.

[0138] 특별한 실시형태에 따르면, 균열 처리는 유리하게는 개방 코일 풀림 처리에 의해 수행될 수 있다. 이는 강 시트가 코일의 각각의 연속되는 감김 사이에 간격을 두고 감겨지는 기술을 말한다. 그 결과로서, 그 간격은 가스 순환 및 교체를 더 용이하게 한다. 코일 간격은 풀림 처리 동안 가스가 시트 사이를 순환하게 하고 코팅으로부터의 탈기를 더 용이하게 한다.

[0139] 다른 특별한 실시형태에 따르면, 균열 처리는 유도 가열 시트 또는 부품에 의해 수행될 수 있으며, 상기 강 조성이 무자기 (amagnetic) 일 때, 유도 가열이 유리하게는 가로 플럭스 인덕터에 의해 수행될 수 있고, 가열하기 위해 유도 코일이 시트 또는 부품의 한 측 또는 양 측에 위치된다. 자기장 선은 길이방향에 대해 수직이며 상대 변위이다. 이러한 가열 모드로부터 특별한 이점이 얻어지는데, 시트 또는 부품이 얇고 가로 플럭스 인덕터에 의해 효율적으로 그리고 균일하게 가열되기 때문이다.

[0140] 다른 특별한 실시형태에 따르면, 본 발명의 조건 하의 균열 처리는, 시트로부터 취해져서 그 후 예컨대 스템핑에 의해 냉간 성형된 부품에 대해 수행될 수 있다. 이러한 방식으로, 열처리된 강의 경우에 수소 탈기 및 계면의 합금층의 형성을 초래할 뿐만 아니라, 부품의 냉간 성형동안 도입되는 잔류 응력을 효율적으로 감소시킨다.

[0141] 대안적으로, Zn 또는 Zn-Y 합금 시트의 경우, Zn 또는 Zn-Y 합금 코팅과 강 기재 사이의 얇은 중간 금속층이 그의 적층에 사용되는 공정이 낮은 수소 픽업을 유도한다면, 지연 균열에 대한 내성을 개선하는데 또한 사용될 수 있다. 이러한 얇은 금속 중간 층은 Zn 또는 Zn-Y 합금 코팅으로부터 또는 다른 공정으로부터 나오는 수소에 대한 배리어로서 작용한다.

[0142] 제조 공정은 이하와 같다. 아무런 처리를 하지 않은 상기 조성의 시트는 그 두께가 예컨대 0.1 ~ 1 마이크로미터일 수 있는 얇은 금속 코팅으로 코팅된다. 이러한 얇은 층의 금속은 Sn, Ni, Ti, Cu, W 또는 Al, 또는 이러한 금속을 기본으로 하는 합금일 수 있다. 이러한 코팅은 예컨대, 전기도금 또는 PVD 와 같은 공정에 의해 수행될 수 있고, 조건은 수소 픽업을 제한하기에 적합하게 된다. 그 후, Zn 또는 Zn-Y 합금 코팅은 전기도금으로 수행된다.

[0143] 비제한적인 예로서, 이하의 결과가 본 발명에 의해 제공될 수 있는 유리한 특징을 보여줄 것이다.

[0144] 실시예 :

[0145] 이하의 표 1 에 주어진 조성을 갖는 강이 검토되었다. 강 (D) 은 추가적인 수소 포획을 위해 석출될 수 있는 금속 성분 "X" 을 거의 갖지 않는다. 강은 제련되고 반 제품 형태로 주조된다. 이들은 1180°C 로 재가열되고, 950°C 의 최종 압연에 의해 열간 압연되어 2.5 ~ 3.5 mm 의 두께로 줄어들며 또한 500°C 미만의 온도에서 감기었다. 얻어진 스트립은 1 ~ 1.5 mm 의 두께로 줄어들도록 더 냉간 압연되었다. 스트립은 연속 풀림 처리를 받았다. 어떠한 스트립은 코팅되지 않은 조건에서 시험되었고, 다른 스트립 (조성 A 및 C) 은 연속 풀림 처리 이후에 더 코팅되고 그러한 조건에서 시험되었다. 코팅되지 않은 조건 또는 코팅된 조건의 세부 사항 및 결과는 이하에 나타나 있다.

[0146]

[0147]

표 1 : 중량% 로 나타낸 강 조성

[0148] 코팅되지 않은 스트립 또는 시트 :

[0149] 모든 냉간 압연된 시트는 오스테나이트계 미세 조직의 완전한 재결정화를 얻기 위해 740°C ~ 810°C 의 균열 온도에서 연속 풀림 처리되었다. 이 처리는 3°C/s 의 가열 속도에 의한 가열, 25°C/s 의 속도에서의 냉각을 포함하였다. 어떤 경우에는, 동일한 조성의 일부 냉간 압연된 시트는 상이한 조건으로 풀림 처리되었다.

참조 번호 A1, A2, A3... 는 예컨대 조건 1, 2, 3... 에서 풀림 처리된 조성의 시트 (A) 를 나타낸다. A5 와 C2 로 나타낸 두 개의 시트에서, 배치 풀림에 의한 추가적인 균열 처리가 냉간 압연되고 연속 풀림 처리된 시트에서 수행되었다. 상이한 처리 온도 (θ) 와 시간 (t) 을 표 2 에 나타내었다. 상이한 처리 조건 (즉, 풀림 분위기의 기체의 이슬점 또는 수소 함량) 을 사용함으로써, 수소 함량은 변화였고, 표 2 는 수소 함량 (H<sub>max</sub>) 과 석출물 (여기서 바나듐 탄질화물의 형태) 의 양 (X<sub>p</sub>) 을 나타내고, 이 양은 균열 처리 이후의 시트에서 측정되었다. 본 발명에 대응하는 모든 처리 (연속 풀림 또는 배치 풀림) 는 -30°C 보다 더 낮은 이

슬점을 갖는 순수한 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 수행되었다. 양 ( $X_p$ ) 은 다양한 시트에서 선택적인 화학 용해 및 이어지는 ICP-OES (Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, 유도 결합 플라즈마-발광 분광법) 에 의해 결정되었다.  $H_{max}$  는 이전에 설명된, 5 개의 시편을 사용하는 방법에 따라 측정되었다.

평균 크기 및 결정 입계에 대한 집중화와 같은 석출물의 다른 특징은 투과 전자 현미경을 사용하여 관찰된 추출 레플리카를 기초로 하여 측정되었다.

시트	$\Theta(^{\circ}\text{C})$	t(s)	$H_{max}(\%)$	$X_p(\%)$	$\frac{1000H_{max}}{X_p}$	7~20nm의 크기( $d(\mu\text{m})$ )를 갖는 석출물 ( $X_p$ )	석출물( $X_p$ )의 75% 이상이 결정립계 위치에 집중
A4 (본발명)	780	120	0,00022	0,150	1,46	(○)	(○)
A5 (본발명)	320	259200	0,00026	0,150	1,73	(○)	(○)
A1 (본발명)	787	174	0,00026	0,127	2,06	(○)	(○)
C2 (본발명)	320	259200	0,00031	0,141	2,19	(○)	(○)
A2 (본발명)	800	180	0,00029	0,128	2,28	(○)	(○)
C1 (본발명)	800	180	0,00040	0,144	2,76	(○)	(○)
B (본발명)	800	180	0,00036	0,114	3,16	(○)	(○)
A3 (참조)	808	188	0,00047	0,119	3,91	(○)	(○)
D (참조)	740	120	0,00023	$\leq 0,005$	$\geq 46$	(●)	(●)

[0150]

[0151]

표 2 : 코팅되지 않은 강 시트의 균열 (soaking) 조건 및 수소 및 석출물의 특징. 밑줄 친 값은 본 발명의 조건 외임. (○) = 만족 (●) = 불만족

[0152]

표 3 은 이러한 조건 하에서 얻어진 기계적 특성인 극한 인장 강도 (UTS) 및 파단 연신율 (A) 을 나타낸다. 또한, 직경 135 mm 의 원형 블랭크가 시트로부터 절단되었다. 그런 다음 이러한 블랭크는 직경 75 mm 의 펀치를 사용하여 바닥이 편평한 컵 (컵 시험) 을 얻기 위해 완전히 드로잉되었다. 성형 이후, 컵의 탄성 스프링백은 그 직경을 83 mm 로 증가시킨다. 이렇게 해서, 시험의 가혹함을 특성화하는 계수 ( $\beta$ ) (즉, 펀치 직경에 대한 초기 블랭크 직경의 비) 는 1.8 이었다. 컵은 딥 드로잉 모드로 변형되고, 이에 의해 특히 컵 림 (rim) 에서 국부적으로 높은 잔류 인장 응력이 발생된다. 응력의 보충원으로서, 컵은 그 직경을 75 mm 로 감소시키는 탄성 압축을 받았다. 주응력이 대략 파단 응력의 크기이기 때문에 이러한 조건의 시험은 가혹하다. 성형 직후 또는 3 개월 동안 대기 이후에 미소 균열의 궁극적인 존재가 이 시험에서 검사되고, 따라서 지연 균열에 대한 민감도를 특성화한다. 더 가혹한 시험 조건을 얻기 위해, 직경을 70 mm 까지 감소시킨 소성 변형에 의한 시험이 일부 시편에서 또한 수행되었다. 관찰 결과는 표 3 에 주어져 있다.

	시트	$\frac{1000H_{max}}{X_p}$	UTS (MPa)	A(%)	지연 균열에 대한 내성 (가혹한 시험 조건)
본발명	A4	1,46	1150	51	(○)
	A5	1,73	1155	50	(○)
	A1	2,06	1147	50	(○)
	C2	2,19	1150	53	(○)
	A2	2,28	1136	56	(○)
	C1	2,76	1150	51	(○)
	B	3,16	1132	54	(○)
참조	A3	3,91	1137	53	(●)
	D	>46	1056	60	(●)

[0153]

[0154] 표 3 : 코팅되지 않은 강 시트의 기계적 특성 및 지연 균열에 대한 내성 (○) = 만족스런 결과 (●) = 불  
만족스런 결과

[0155] 밑줄 친 값은 본 발명의 조건 외임.

[0156]  $\frac{1000H_{max}}{X_p}$  가 3.3 을 초과할 때, 즉 최대 수소 함량이 너무 높고 석출물의 양이 너무 적은 조합에서, 지연 파단의 위험이 증가되는데 이는 일부 시편은 75 mm 로의 압축이 탄성 변형을 초래하는 가혹한 시험의 조건에서 미소 균열을 나타내기 때문이다.

[0157]  $\frac{1000H_{max}}{X_p}$  가 2.5 이하일 때, 즉 최대 수소 함량이 상당히 낮고 석출물의 양이 높은 조합에서, 지연 파단에 대한 내성은 매우 가혹한 시험 조건 (70 mm 까지의 컵의 소성 압축) 에서 우수하다.

[0158] 코팅된 시트

[0159] 상기 언급한 것과 같이, 조성 (A 및 C) 를 갖는 강 시트는 냉간 압연되었고, 800℃ 에서 180 초 동안 연속 플립 처리를 받았고 또한 ZnSO<sub>4</sub> 욕 (bath) 에서의 전기도금에 의해 각 면에서 7.5 마이크로미터로 Zn 코팅되었다.

시트는 또한 표 4 에 나타낸 상이한 온도 (θ) 및 시간 (t) 조건에서 -40℃ 의 이슬점을 갖는 아르곤 분위기에 서 배치 플립에 의해 균열 처리되었다. 모든 조건에 있어서, UTS 는 1100 MPa 보다 더 높았고, 연신율은 50 % 보다 더 컸다. 지연 균열에 대한 민감성은 딥 드로운 컵에서 평가되었다. 컵의 드로잉 비 (초기 블랭크 직경/최종 컵 직경) 는 1.8 이었다. 그런 다음 컵은 두 개의 응력 수준을 받게 되었고, 즉 바이스에서 컵 림이 압축되어 직경이 바이스의 턱 (jaw) 에 수직인 방향으로 82 mm 에서 75 mm 로 감소되었고 (가혹한 시험 조건) 또는 70 mm 로 감소 (매우 가혹한 시험 조건) 되었다. 또한, 코팅과 강 기계에서 성분의 분포를 평가 하기 위해 글로 방전 발광 분광법 (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES)) 이 수행되었다.

	시트	$H_{max}$ (%)	$X_p$ (%)	$\frac{1000H_{max}}{X_p}$	$\Theta(^{\circ}C)$	t(h)	$\Theta(^{\circ}C)\ln(t)$ (s)	합금층 두께 ( $\mu m$ )	자연 균열에 대한 내성 (가혹한 시험 조건)
본발명	C1'	0,00035	0,141	2,48	350	48	4221	8	(○)
	A7'	0,00019	0,127	1,50	300	8	3080	7,5	(○)
	A6'	0,00037	0,127	2,91	300	1	2457	5,3	(○)
	A5'	0,00040	0,127	3,15	250	8	2567	4,5	(○)
	A4'	0,00041	0,127	3,22	250	1	2047	1	(○)
참조	A3'	0,00043	0,127	<u>3,38</u>	<u>200</u>	24	2273	<u>0,9</u>	(●)
	A2'	0,00047	0,127	<u>3,7</u>	<u>200</u>	8	<u>2054</u>	<u>0</u>	(●)
	A1'	0,00066	0,127	<u>5,19</u>	<u>200</u>	1	<u>1638</u>	<u>0</u>	(●)

표 4 : 코팅된 강 시트의 자연 균열에 대한 내성

(○) = 만족스런 결과 (●) = 불만족스런 결과

밑줄 친 값은 본 발명의 조건 외임.

조건 (A1' ~ A3') 의 시트는 불충분한 두께의 합금층을 나타낸다. 균열 온도는 이러한 조건에서 너무 낮다.

도 1 은 200°C 에서 1 시간 동안 균열 처리된 시트 (A1') 의 예를 나타낸다. 이러한 조건에서 합금층은 존재하지 않는다. 도 2 는 표면 근처에서 GDOES 에 의해 측정된 Fe, Mn, Zn, H 의 분포를 나타낸다. 도 2 의 높은 세기가 코팅 또는 기재 내에 주어진 성분의 존재를 나타낸다. 수소의 집중은 주로 현저한 농도 피크를 갖는 코팅 내에 주로 국한되어 있다. 코팅과 기재 사이의 계면이 실제로 매우 뚜렷하지만, 크레이터 주위의 원치 않는 부식에 의해, GDOES 기법은 이 계면을 인위적으로 손상시키려는 경향이 있다는 것이 반드시 지적되어야 한다.

$\Theta(^{\circ}C)\ln(t(s)) \geq 2450$  의 조건으로 처리된 4 마이크로미터보다 더 두꺼운 합금층을 갖는 시편은 매우 가혹한 시험 조건에 대하여 우수한 결과를 나타낸다. 예컨대, 도 3 은 300°C 에서 1 시간 동안 균열 처리된 시트 (A1') 의 예를 도시한다. 철과 망간이 풍부한 합금층의 두께는 5 마이크로미터보다 더 크다. GDOES 에 의해 측정되고 도 4 에 도시된 수소 분포는 코팅과 기재에서 더 균일하고, 따라서 다량의 수소 축적을 회피한다.

$\Theta(^{\circ}C)\ln(t(s)) \geq 2750$  의 조건으로 처리된 7 마이크로미터보다 더 두꺼운 합금층을 갖는 시편은 코팅층과 기재에서 균일한 수소 분포를 나타낸다.

따라서, 1 마이크로미터 이하의 두께를 갖는 합금층의 존재를 금속 조직 관찰로 평가하는 것이 간단하므로, 본 발명은 자연 균열에 대한 내성을 갖는 코팅된 강 시트를 제공하는 편리한 수단이다.

본 발명에 따른 강 시트는 900 MPa 보다 더 높은 UTS 와 50 % 보다 더 큰 파단 연신율을 가지며 또한 냉간 성형 및 에너지 흡수에 특히 적절한 조건을 갖는다.

본 발명에 따른 열간 압연된 또는 냉간 압연된 시트는 유리하게는, 매우 높은 강도와 연성 때문에, 충돌 시에 안전성을 증가시키면서 차량의 무게를 효과적으로 감소시키는 구조 부품, 보강 요소 또는 외부 부품의 형태로 자동차 산업에 사용된다.

**도면의 간단한 설명**

[0073] 도 1 은 코팅 특성이 본 발명에 대응하지 않는 Zn 코팅된 강 시트를 도시한다.

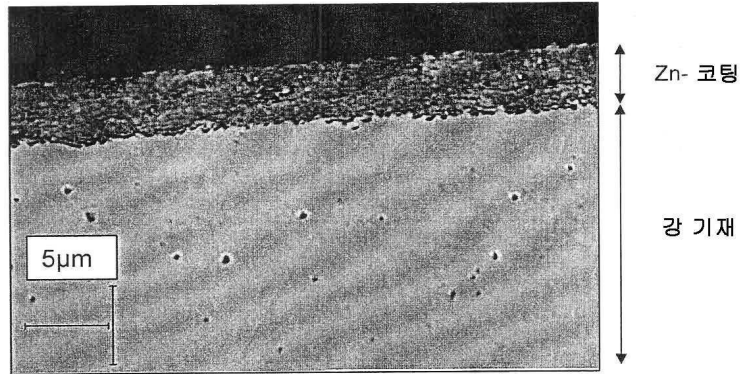
[0074] 도 2 는 도 1 의 경우에 따른 코팅과 기재 내의 일부 성분, Fe, Mn, Zn, H 의 분포를 도시한다.

[0075] 도 3 은 코팅 특성이 본 발명에 따르는 Zn 코팅된 강 시트를 도시한다.

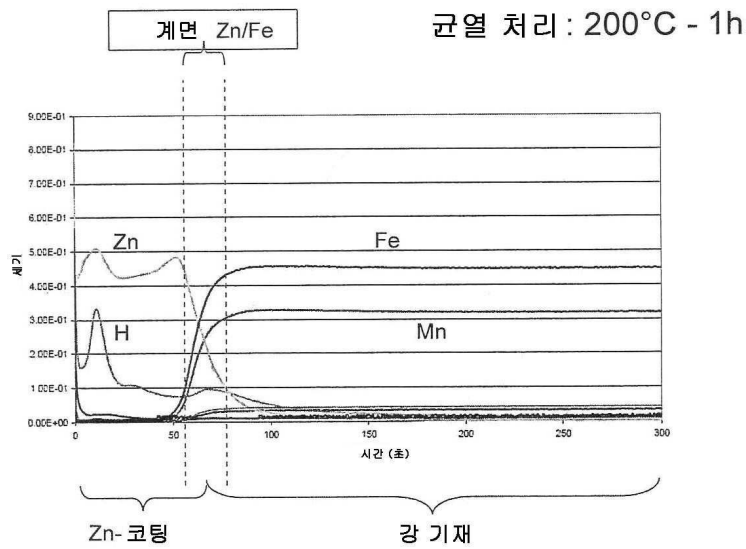
[0076] 도 4 는 도 3 의 경우에 따른 코팅과 기재 내의 일부 성분, Fe, Mn, Zn, H 의 분포를 도시한다.

도면

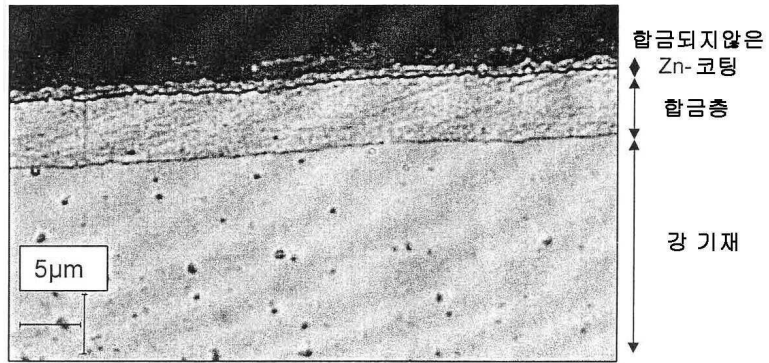
도면1



도면2



도면3



도면4

