(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023 년 6 월 29 일 (29.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2023/121027 A1

(51) 국제특허분류:
C22C 38/58 (2006.01) *C22C 38/00* (2006.01)
C22C 38/50 (2006.01) *C21D 8/02* (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01) *C21D 1/63* (2006.01)
C22C 38/48 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/019039

(22) 국제출원일: 2022 년 11 월 29 일 (29.11.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0183504 2021 년 12 월 21 일 (21.12.2021) KR

(71) 출원인: 주식회사 포스코 (**POSCO CO., LTD**) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261, Gyeongsangbuk-do (KR).

(72) 발명자: 김우겸 (**KIM, Woo-Gyeom**); 37877 경상북도 포항시 남구 동해안로 6262, Gyeongsangbuk-do (KR). 김상호 (**KIM, Sang-Ho**); 37877 경상북도 포항시 남구 동해안로 6262, Gyeongsangbuk-do (KR). 변영섭 (**BYUN, Young-Sub**); 37877 경상북도 포항시 남구 동해안로 6262, Gyeongsangbuk-do (KR).

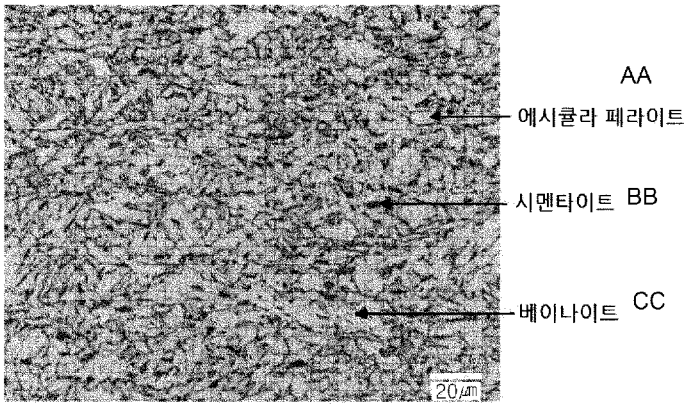
(74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 (**C&S PATENT AND LAW OFFICE**); 06292 서울특별시 강남구 언주로30길 13, 대림아크로텔 7층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

(54) **Title:** STEEL PLATE HAVING HIGH STRENGTH AND EXCELLENT LOW-TEMPERATURE IMPACT TOUGHNESS, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭:** 저온 충격인성이 우수한 고강도 후강판 및 그 제조방법



AA ... Acicular ferrite
BB ... Cementite
CC ... Bainite

(57) **Abstract:** The present invention pertains to a steel plate and a method for manufacturing same. More specifically, the present invention pertains to a steel plate having high strength and excellent low-temperature impact toughness, and a method for manufacturing same.

(57) **요약서:** 본 발명은 후강판 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고강도를 구비하면서도 저온 충격인성이 우수한 후강판 및 그 제조방법에 관한 것이다.

WO 2023/121027 A1

[다음 쪽 계속]

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 저온 충격인성이 우수한 고강도 후강판 및 그 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 후강판 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고강도를 구비하면서도 저온 충격인성이 우수한 후강판 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 2000년대 이후 환경문제 및 온실가스 감축을 위한 신재생 에너지에 대하여 관심이 집중되고 있다. 신재생 에너지는 신에너지(수소, 연료전지 등)와 재생에너지(태양열, 풍력, 바이오 등)를 합쳐 지칭하는 용어로, 이 중에서 풍력 발전은 폐기물의 발생이 없고, 공해가 없는 친환경 발전 방식으로 차세대 에너지원으로 각광받고 있다. 풍력 발전 중에서 육상에 설치되는 육상 풍력은 소임 및 최적의 바람 형성과 공간의 제한 등으로 최근에는 바다에 건설하는 해상풍력(offshore wind)이 유럽을 중심으로 급격한 성장이 진행되고 있다.

[3] 이러한 해상풍력은 육상풍력보다 뒤늦게 활성화되었지만, 강판 풍속, 소음 발생에 대한 낮은 염려와 넓은 면적을 확보할 수 있다는 여러 장점으로 기술 수준이 발전하면서 육상풍력 대비 해상풍력의 상대적 우위가 점점 부각되고 있다. 특히, 풍력 1기당 발전용량을 육상풍력 대비 증가시킬 수 있다는 큰 장점이 있다. 다시 말해, 평균 발전용량이 육상풍력의 2배 정도이고, 유럽기준 1기당 터빈 신규 설치 평균 용량은 '15년 4MW에서 '19년 7.2MW로 급속하게 증대되고 있으며 2~3년 내에 10MW 이상으로 예상되고 있다.

[4] 이에 따라, 적용되는 후강판의 강도가 점차 증가되어 두께 80mm 기준 항복강도 325MPa급이 대부분이었으나, 20년대 들어서면서 항복강도 380, 410MPa급 등이 적용되고 있다. 이러한 해상풍력의 하부구조는 크게 모노파일(Monopile)과 자켓(Jacket)으로 구분되며 자켓타입 하부구조는 해저면의 고정방식에 따라 핀파일(PinPile) 또는 석션버켓(Suction Bucket) 타입으로 나누어진다.

[5] 모노파일 하부구조의 경우 해저면 속으로 박히는 모노파일부, 모노파일과 타워부를 연결하는 트랜지션피스부(Transition Piece)로 구분된다. 이러한 구조에서 하중이 가장 상승하고, 이음부분인 모노파일과 트랜지션피스 연결부분에 고강도강이 주로 적용될 수 있다. 이러한 해상풍력 하부구조의 중요 지지 부위는 고강도뿐 아니라, 극후물, 저온인성 보증이 가능한 후강판이 사용된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명의 일 측면에 따르면 고강도를 구비하면서도 저온 충격인성이 우수한

후강판 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

[7] 본 발명의 과제는 상술한 내용에 한정되지 않는다. 통상의 기술자라면 본 명세서의 전반적인 내용으로부터 본 발명의 추가적인 과제를 이해하는데 아무런 어려움이 없을 것이다.

과제 해결 수단

[8] 본 발명의 일 측면은, 중량%로, C: 0.04~0.08%, Si: 0.1~0.35%, Mn: 1.4~1.8%, Sol.Al: 0.01~0.035%, Ni: 0.2~0.5%, Cr: 0.1~0.3%, Mo: 0.05~0.15%, Nb: 0.015~0.035%, Ti: 0.005~0.02%, N: 0.002~0.006%, P: 0.01% 이하, S: 0.003% 이하, 잔부 철(Fe) 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고,

[9] 하기 관계식 1에서 정의되는 R 값이 0.85~1.35이고,

[10] 두께 1/4 지점의 미세조직은 에시큘라 페라이트 및 베이나이트 혼합조직을 주조직으로 하고, 잔여 시멘타이트와 MA를 합으로 2면적% 이하 포함하며,

[11] 두께 1/4 지점의 에시큘라 페라이트의 결정립 평균 크기가 25μm 이하인 강판을 제공할 수 있다.

[12] [관계식 1]

[13] R = [Ni]+3[Mo]+2[Cr]

[14] (여기서, [Ni], [Mo] 및 [Cr]은 각 원소의 중량%이다.)

[15] 상기 강판은 두께 1/4 지점의 미세조직으로 에시큘라 페라이트를 40~60면적%, 베이나이트를 40~60면적% 포함할 수 있다.

[16] 상기 강판은 시멘타이트와 MA를 합으로 1면적% 이하 포함할 수 있다.

[17] 상기 강판은 두께 1/4 지점의 에시큘라 페라이트의 결정립 평균 크기가 15~25μm일 수 있다.

[18] 상기 강판은 두께가 50~100mm일 수 있다.

[19] 상기 강판은 항복강도가 460MPa 이상이고, 인장강도가 580MPa 이상이고, -50℃에서의 충격인성이 100J 이상일 수 있다.

[20]

[21] 본 발명의 다른 일 측면은, 중량%로, C: 0.04~0.08%, Si: 0.1~0.35%, Mn: 1.4~1.8%, Sol.Al: 0.01~0.035%, Ni: 0.2~0.5%, Cr: 0.1~0.3%, Mo: 0.05~0.15%, Nb: 0.015~0.035%, Ti: 0.005~0.02%, N: 0.002~0.006%, P: 0.01% 이하, S: 0.003% 이하, 잔부 철(Fe) 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고, 하기 관계식 1에서 정의되는 R 값이 0.85~1.35인 강 슬라브를 재가열하는 단계;

[22] 상기 재가열된 강 슬라브를 900℃ 이상의 온도범위에서 마지막 패스의 압하량 15~25mm로 재결정역 압연하는 단계;

[23] 상기 재결정역 압연된 강판을 Ar3+20~Ar3+60의 압연종료온도로 미재결정역 압연하는 단계; 및

[24] 상기 미재결정역 압연된 강판을 강판 두께 1/4 지점을 기준으로 400℃ 이하의 온도범위까지 수냉하는 단계를 포함하는 강판 제조방법을 제공할 수 있다.

[25] [관계식 1]

[26] R = [Ni]+3[Mo]+2[Cr]

[27] (여기서, [Ni], [Mo] 및 [Cr]은 각 원소의 중량%이다.)

[28] 상기 재가열 시, 1020~1100℃의 온도범위로 행하고,

[29] 상기 미재결정역 압연 시, 누적 압하율은 30~50%일 수 있다.

[30] 상기 냉각 시, 강판 두께 1/4 지점을 기준으로 5~10℃/s의 냉각속도로 냉각할 수 있다.

[31] 상기 강판은 두께가 50~100mm일 수 있다.

발명의 효과

[32] 본 발명의 일 측면에 따르면 고강도를 구비하면서도 저온 충격인성이 우수한 후강판 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[33] 본 발명의 일 측면에 따르면 강도 및 저온 충격인성이 우수하여 극후물 해상풍력용 강재로 적용할 수 있으며, 건설, 교량 등의 인프라 산업용 구조용 강재로도 사용 가능한 후강판 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[34] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 발명예의 미세조직을 광학현미경을 이용하여 500배율로 관찰한 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[35] 이하에서는 본 발명의 바람직한 구현예들을 설명하고자 한다. 본 발명의 구현예들은 여러 가지 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 설명되는 구현예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 구현예들은 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 기술자에게 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

[36]

[37] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[38]

[39] 이하에서는, 본 발명의 강 조성에 대해 자세히 설명한다.

[40] 본 발명에서 특별히 달리 언급하지 않는 한 각 원소의 함량을 표시하는 %는 중량을 기준으로 한다.

[41]

[42] 본 발명의 일 측면에 따르는 강은 중량%로, C: 0.04~0.08%, Si: 0.1~0.35%, Mn: 1.4~1.8%, Sol.Al: 0.01~0.035%, Ni: 0.2~0.5%, Cr: 0.1~0.3%, Mo: 0.05~0.15%, Nb: 0.015~0.035%, Ti: 0.005~0.02%, N: 0.002~0.006%, P: 0.01% 이하, S: 0.003% 이하, 잔부 철(Fe) 및 기타 불가피한 불순물을 포함할 수 있다.

[43]

[44] 탄소(C): 0.04~0.08%

[45] 탄소(C)는 고용강화를 일으키고 Nb 등에 의해 탄질화물로 존재하여 인장강도

확보를 위한 원소로, 그 함량을 0.04% 이상으로 제한할 수 있다. 반면, 탄소(C)의 함량이 0.08%를 초과할 경우 MA의 형성을 조장할 뿐 아니라, 펄라이트가 생성되어 저온에서의 충격 특성을 열화시킬 수 있으며, 구조물의 용접 시, 용접 특성을 악화시킬 우려가 있다. 보다 바람직한 탄소(C)의 상한은 0.07%일 수 있다.

[46]

[47] 실리콘(Si): 0.1~0.35%

[48] 실리콘(Si)은 Al을 보조하여 용강을 탈산하는 역할을 수행하고, 항복강도 및 인장강도 확보를 위해 필요한 원소로, 그 함량을 0.1% 이상 포함할 수 있다. 그러나, 그 함량이 0.35%를 초과하면 C의 확산을 방해하여 MA 형성을 조장하는 문제점이 있을 수 있다. 보다 바람직하게는 실리콘(Si)을 0.15% 이상 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.25% 이하로 포함할 수 있다.

[49]

[50] 망간(Mn): 1.4~1.8%

[51] 망간(Mn)은 고용강화에 의한 강도 증가 효과가 크기 때문에 1.4% 이상 첨가하는 것이 바람직하다. 반면, 그 함량이 과도할 경우 MnS 개재물의 형성 및 중심부 편석으로 인해 인성의 저하를 야기할 수 있으므로, 그 상한은 1.8%로 제한할 수 있다.

[52]

[53] 알루미늄(Sol.Al): 0.01~0.035%

[54] 알루미늄(Sol.Al)은 강의 주요한 탈산제로, 그 효과를 얻기 위해서는 0.01% 이상 첨가하는 것이 바람직하다. 다만, 그 함량이 0.035%를 초과할 경우, Al_2O_3 개재물의 분율 및 크기의 증가로 저온인성을 저하시키는 원인이 될 수 있다. 또한, Si과 유사하게 모재 및 용접 열영향부의 MA의 생성을 촉진하여 저온인성 특성을 저하시킬 우려가 있다. 보다 바람직하게는 0.015% 이상 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.03% 이하 포함할 수 있다.

[55]

[56] 니켈(Ni): 0.2~0.5%

[57] 니켈(Ni)은 충격인성을 저하하지 않으면서 동시에 강도를 향상시키는 원소로서, 적정량의 에시큘라 페라이트의 형성을 촉진하여 강도를 증가시킬 수 있으므로 0.2% 이상 첨가하는 것이 바람직하다. 반면, 그 함량이 0.5%를 초과하는 경우, Ar3 온도를 하락시켜 베이나이트를 형성시킬 수 있으며, 그로 인해 극후물에서의 충격인성이 저하될 위험이 있다. 보다 바람직한 하한은 0.3%일 수 있다.

[58]

[59] 크롬(Cr): 0.1~0.3%

[60] 크롬(Cr)은 카바이드 형성 원소로 강도를 확보하기에 유리한 원소이지만, 극후물 강재에서 강의 냉각속도에 따라 조대한 카바이드를 형성하여 충격인성을 저해할 수 있으므로 그 함량을 0.1~0.3%로 제한할 수 있다. 보다

바람직한 함량의 하한은 0.15%일 수 있다.

[61]

[62] 몰리브덴(Mo): 0.05~0.15%

[63] 몰리브덴(Mo)은 소량의 첨가로 강도를 효과적으로 상승시키는 원소로, Mo-C 계열의 석출물을 형성하여 강도를 향상시키기 때문에 0.05% 이상 첨가하는 것이 바람직하다. 다만, 과도한 몰리브덴(Mo) 첨가로 인해 석출물의 조대화가 발생할 수 있으므로, 그 상한은 0.15%로 제한할 수 있다. 보다 바람직한 함량의 하한은 0.08%일 수 있으며, 보다 바람직한 함량의 상한은 0.12%일 수 있다.

[64]

[65] 니오븀(Nb): 0.015~0.035%

[66] 니오븀(Nb)은 고용 또는 탄질화물을 석출함으로써 압연 또는 냉각 중 재결정을 억제하여 조직을 미세하게 만들고, 강도를 증가시키는 원소로, 0.015% 이상 첨가할 수 있다. 그러나, C 친화력에 의해 C 집중이 발생하여 MA 생성을 촉진하여 저온에서의 인성과 파괴특성을 저하시킬 수 있으므로 그 상한을 0.035%로 제한할 수 있다. 보다 바람직한 하한은 0.02%일 수 있으며, 보다 바람직한 상한은 0.03%일 수 있다.

[67]

[68] 티타늄(Ti): 0.005~0.02%

[69] 티타늄(Ti)은 산소 또는 질소와 결합하여 석출물을 형성할 수 있다. 이러한 석출물은 조직의 조대화를 억제하여 미세화에 기여하고, 인성을 향상시키는 역할을 수행하므로 0.005% 이상 첨가하는 것이 바람직하다. 다만, 그 함량이 0.02%를 초과할 경우, 석출물의 조대화에 의해 파괴의 원인이 될 우려가 있다. 보다 바람직한 하한은 0.01%일 수 있으며, 보다 바람직한 상한은 0.018%일 수 있다.

[70]

[71] 질소(N): 0.002~0.006%

[72] 질소(N)는 Ti, Nb, Al 등과 함께 석출물을 형성하여 재가열 시, 오스테나이트 조직을 미세화하여 강도와 인성 향상에 도움이 될 수 있다. 그러나, 과도하게 함유할 경우, 고온에서 표면 크랙을 유발하고 석출물을 형성할 수 있으며, 잔류하는 질소(N)는 원자상태로 존재하여 인성을 감소시킬 우려가 있으므로, 그 함량을 0.002~0.006%로 제한할 수 있다.

[73]

[74] 인(P): 0.01% 이하

[75] 인(P)는 입계편석을 일으키는 원소로, 강을 취화시키는 원인이 될 수 있으므로 그 상한을 0.01%로 제한할 수 있다. 다만, 강 중에 불가피하게 첨가되는 수준을 고려하여 0%는 제외할 수 있다.

[76]

[77] 황(S): 0.003% 이하

[78] 황(S)은 주로 Mn과 결합하여 MnS 개재물을 형성할 수 있으며, 그 결과 저온인성을 저해하는 요인이 될 수 있다. 따라서, 저온인성과 저온 피로특성을 확보하기 위하여 그 상한을 0.003%로 제한할 수 있다. 다만, 강 중에 불가피하게 첨가되는 수준을 고려하여 0%는 제외할 수 있다.

[79]

[80] 본 발명의 강은, 상술한 조성 이외에 나머지 철(Fe) 및 불가피한 불순물을 포함할 수 있다. 불가피한 불순물은 통상의 제조공정에서 의도되지 않게 혼입될 수 있으므로, 이를 배제할 수는 없다. 이러한 불순물들은 통상의 철강제조분야의 기술자라면 누구라도 알 수 있는 것이기 때문에 그 모든 내용을 특별히 본 명세서에서 언급하지는 않는다.

[81] 특히, 불순물로 구리(Cu)가 첨가될 수 있으나, 본 발명에서는 구리(Cu)의 함량을 0.05% 미만으로 제한할 수 있다.

[82]

[83] 본 발명의 일 측면에 따르는 강은 하기 관계식 1에서 정의되는 R 값이 0.85~1.35일 수 있다.

[84] 본 발명에서는 강도 확보와 동시에 -50℃의 저온인성을 확보하기 위해 관계식 1을 제안한다. 관계식 1은 강도와 인성 확보를 위한 성분식에 관한 것으로, 관계식 1의 R 값을 제어함으로써 본원발명에서 목적하는 수준의 강도와 저온인성을 확보할 수 있다. 관계식 1의 R 값이 0.85 미만일 경우 고용강화, 석출강화 및 경화능 등이 부족하여 목적하는 항복강도를 확보할 수 없는 문제점이 있으며, 그 값이 1.35를 초과할 경우 MA, 베이나이트 등 경한 조직이 형성되어 충격인성의 열위가 발생할 수 있다.

[85] [관계식 1]

[86] R = [Ni]+3[Mo]+2[Cr]

[87] (여기서, [Ni], [Mo] 및 [Cr]은 각 원소의 중량%이다.)

[88]

[89] 이하에서는, 본 발명의 강 미세조직에 대해 자세히 설명한다.

[90] 본 발명에서 특별히 달리 언급하지 않는 한 미세조직의 분율을 표시하는 %는 면적을 기준으로 한다.

[91]

[92] 본 발명의 일 측면에 따르는 강은 두께 1/4 지점의 미세조직으로 에시큘라 페라이트를 40~60면적%, 베이나이트를 40~60면적%, 잔여 시멘타이트와 MA를 합으로 2% 이하 포함할 수 있다.

[93] 본 발명에서는 두께 1/4 지점의 -50℃ 충격인성을 구현하기 위해서는 에시큘라 페라이트의 사이즈, 전위밀도 등이 중요하며, 시멘타이트와 MA를 최소화하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 시멘타이트와 MA를 합으로 1% 이하 포함할 수 있다. 본 발명에서의 두께 1/4 지점은 t/4를 의미하며, 여기서 t는 강판의 두께를 의미한다.

[94]

[95] 본 발명의 일 측면에 따르는 강은 두께 1/4 지점의 에시큘라 페라이트의 결정립 평균 크기가 25μm 이하일 수 있다.

[96] 본 발명에서는 저온 충격인성을 확보하기 위하여 에시큘라 페라이트의 결정립 평균 크기를 25μm 이하로 제한할 수 있다. 그 크기가 25μm를 초과하면 -50℃에서 충격 흡수에너지 값이 저하되는 문제점이 있을 수 있다. 한편, 본 발명에서 목적하는 두께 50mm 이상의 후강판의 특성상 결정립의 미세화에 한계가 있어 그 크기의 하한을 15μm로 제한할 수 있다.

[97]

[98] 이하에서는, 본 발명의 강 제조방법에 대해 자세히 설명한다.

[99] 본 발명의 일 측면에 따르는 강은 상술한 합금조성을 만족하는 강 슬라브를 재가열, 압연 및 냉각하여 제조될 수 있다.

[100]

[101] 재가열

[102] 본 발명의 합금조성을 만족하는 강 슬라브를 1020~1100℃의 온도범위로 재가열할 수 있다.

[103] 재가열 온도가 1100℃를 초과하면 오스테나이트의 결정립이 조대화되어 경화능 증대에 의해 베이나이트 조직의 발현으로 인성을 저하시킬 수 있다. 반면, 그 온도가 1020℃ 미만이면 Ti, Nb 등이 충분히 고용되지 않는 경우가 발생하여 강도의 하락을 초래할 수 있다.

[104]

[105] 재결정역 압연

[106] 상기 재가열된 강 슬라브를 900℃ 이상의 온도범위에서 마지막 패스의 압하량이 15~25mm로 재결정역 압연을 행할 수 있다.

[107] 본 발명에서 재결정역 압연 단계는 오스테나이트를 완전 재결정하고, 오스테나이트의 미세화 및 성장 억제를 위한 것이다. 재결정역 압연은 오스테나이트 완전 재결정을 위해 900℃ 이상의 온도범위에서 행하는 것이 바람직하며, 마지막 패스 압하량은 초기 오스테나이트 미세화를 위하여 15~25mm로 행할 수 있다. 마지막 패스 압하량이 15mm 미만이면 목적하는 수준의 미세화를 확보하기에 어려움이 있을 수 있다. 한편, 압연 시, 설비 사양에 따른 생산성을 고려하여 그 상한을 25mm로 제한할 수 있다.

[108]

[109] 미재결정역

[110] 상기 재결정역 압연된 강판을 Ar3+20~Ar3+60의 압연종료온도와 30~50%의 누적 압하율로 미재결정역 압연을 행할 수 있다.

[111] 본 발명에서는 에시큘라 페라이트 사이즈 미세화를 위해 압연종료온도가 Ar3 온도 직상에 가까울수록 바람직하다. 미재결정역 압연종료온도가 Ar3+20 미만일 경우, 냉각 전 표면이 오스테나이트, 페라이트의 이상역에 들어갈 수

있고, 냉각을 하게 되면 표면부에 경한 상이 형성되는 문제가 있을 수 있다. 반면, 그 온도가 Ar3+60을 초과할 경우 미재결정역 압연에서 결정립을 미세화하지 못하는 문제가 있을 수 있다.

[112] 또한, 두께 50mm 이상의 후물재의 경우 누적 압하율이 30~50%인 것이 바람직하다. 누적 압하율이 30% 미만일 경우 미재결정역 압연량이 저하되어 조직의 팬케이킹, 미세화되기 어려운 문제점이 있으며, 50%를 초과하면 재결정역 압연량이 부족하여 저온 충격인성이 열위될 우려가 있다.

[113] [식]

[114] Ar3 = 910-310[C]-80[Mn]-20[Cu]-15[Cr]-55[Ni]-80[Mo]

[115] (여기서, [C], [Mn], [Cu], [Cr], [Ni] 및 [Mo]는 각 원소의 중량%이다.)

[116]

[117] 냉각

[118] 상기 미재결정역 압연된 강판을 두께 1/4 지점 기준으로 5~10℃/s의 냉각속도로 400℃ 이하의 온도범위까지 냉각할 수 있다.

[119] 본 발명에서 목적으로 하는 후강판은 두께 1/4 지점 부근에서 충격인성을 확보하는 것이 바람직하다. 따라서, 본원발명에서 제한하는 냉각속도는 두께 1/4 지점을 기준으로 할 수 있다. 냉각종료온도가 400℃를 초과하거나, 냉각속도가 10℃/s를 초과할 경우, MA 형성이 촉진되어 충격인성이 열위할 수 있다. 반면, 그 냉각속도가 5℃/s 미만일 경우, 목적하는 수준의 강도를 확보하기에 어려움이 있을 수 있다. 본 발명에서는 냉각 방법으로 수냉을 이용할 수 있다.

[120]

[121] 이와 같이 제조된 본 발명의 강은 두께가 50~100mm이고, 항복강도가 460MPa 이상이고, 인장강도가 580MPa 이상이고, -50℃에서의 충격인성이 100J 이상으로, 고강도를 가지면서 우수한 저온 충격인성 특성을 구비할 수 있다.

[122]

[123] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 아래의 실시예는 본 발명을 예시하여 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 제한하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[124] (실시예)

[125] 하기 표 1의 합금조성을 가지는 용강을 준비한 후, 연속주조를 이용하여 슬라브를 제조하였다. 상기 슬라브를 하기 표 2의 조건으로 재가열, 압연, 냉각하여 강판을 제조하였다. 표 2에 개시되지 않은 재결정역 압연온도는 900℃ 이상의 온도로 모두 동일하게 적용하였으며, 미재결정역 압연 시, 누적 압하율은 30~50%의 범위 내로 동일하게 적용하였다. 또한, 표 1에는 각 강종의 합금조성에 따른 Ar3 온도와 관계식 1의 R 값을 계산하여 나타내었다.

[126]

[127] [표1]

강종	합금조성(wt%)												Ar3 (℃)	관계식 1
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	N		
A	0.056	0.14	1.62	0.0075	0.0018	0.025	0.35	0.21	0.12	0.013	0.024	0.0037	731	1.13
B	0.063	0.18	1.58	0.0082	0.0019	0.024	0.36	0.18	0.09	0.012	0.026	0.0041	734	0.99
C	0.065	0.19	1.55	0.0068	0.0020	0.026	0.42	0.23	0.1	0.012	0.021	0.0042	731	1.18
D	0.062	0.15	1.61	0.0083	0.0015	0.019	0.12	0.07	0.03	0.011	0.028	0.0036	752	0.35
E	0.057	0.20	1.59	0.082	0.019	0.024	0.62	0.38	0.18	0.012	0.025	0.0039	711	1.92
F	0.06	0.18	1.63	0.0091	0.0022	0.025	0.41	0.23	0.1	0.012	0.026	0.040	727	1.17
G	0.057	0.18	1.61	0.009	0.0018	0.023	0.4	0.25	0.11	0.012	0.025	0.0038	729	1.23
H	0.061	0.15	1.63	0.0082	0.0018	0.022	0.48	0.26	0.13	0.011	0.025	0.0042	720	1.39

[128] [관계식 1]

[129] R = [Ni]+3[Mo]+2[Cr]

[130] (여기서, [Ni], [Mo] 및 [Cr]은 각 원소의 중량%이다.)

[131] [식]

[132] Ar3 = 910-310[C]-80[Mn]-20[Cu]-15[Cr]-55[Ni]-80[Mo]

[133] (여기서, [C], [Mn], [Cu], [Cr], [Ni] 및 [Mo]는 각 원소의 중량%이다.)

[134]

[135] [표2]

시편번호	강종	재가열	재결정역 압연	미재결정역 압연	냉각	
		온도(℃)	마지막 패스 압하량(mm)	종료온도(℃)	종료온도(℃)	속도(℃/s)
1	A	1086	21.4	789	365	7.1
2	B	1080	22.5	791	345	8.2
3	C	1093	18.6	786	384	7.8
4	D	1088	19.3	794	356	6.8
5	E	1085	18.7	765	374	7.1
6	F	1087	20.4	787	507	7.5
7	G	1090	17.4	829	394	6.9
8	G	1088	10.3	775	342	7.0
9	H	1092	20.4	778	354	6.8

[136]

[137] 하기 표 3에는 제조된 강판의 미세조직을 측정하여 기재하였다. 미세조직은 강의 두께 1/4 지점에서 측정하였으며, 에시큘라 페라이트(AF), 시멘타이트 및 MA 분율을 각각 나타내었으며, 나머지 분율은 베이나이트로 관찰되었다. 또한, 강의 두께 1/4 지점에서의 에시큘라 페라이트 결정립 크기를 측정하여 나타내었다. 미세조직은 광학현미경을 이용하여 500배로 확대 분석하여 측정하였다.

[138] 더하여, 표 3에는 제조된 각 시편에 대한 물성 값을 측정하여 나타내었다. 항복강도(YS), 인장강도(TS) 및 연신율(El)은 인장시험을 하여 평가되었으며, EN-ISO 6892-1 규격으로 두께 1/4 지점에서 압연의 직각 방향으로 환형시편을 채취하여 2회 테스트한 평균을 측정하였다. 또한, -50℃에서의 충격인성 값을 측정하였다. 충격인성은 EN ISO 148-1 규격에 의해 두께 1/4 위치에서 압연의 평행 방향으로 시편을 채취하여 3회 테스트한 평균을 측정하였다.

[139]

[140] [표3]

시편번호	강종	미세조직			기계적 물성				구분
		AF(%)	시멘타이트 및 MA(%)	AF 결정립 크기(μm)	항복강도 (MPa)	인장강도 (MPa)	연신율 (%)	충격인성 (-50℃, J)	
1	A	55	0.7	21	520	618	24	338	발명예1
2	B	58	0.6	22	491	612	26	376	발명예2
3	C	49	0.8	21	498	618	25	316	발명예3
4	D	69	0.8	23	445	568	27	274	비교예1
5	E	27	0.7	20	534	654	21	26	비교예2
6	F	42	2.6	21	459	598	27	28	비교예3
7	G	55	0.7	34	441	581	31	28	비교예4
8	G	56	2.6	33	438	596	26	31	비교예5
9	H	34	3.2	20	482	635	21	32	비교예6

[141]

[142] 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 합금조성 및 제조조건을 만족하는 발명예의 경우, 본 발명에서 제안하는 미세조직 특징을 만족하였으며, 본 발명에서 목적하는 물성을 확보하였다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 발명예의 미세조직을 광학현미경을 이용하여 500배율로 관찰한 사진이다.

[143]

[144] 반면, 비교예 1 및 2는 본 발명의 합금조성을 만족하지 않는 예시로, 본 발명에서 목적하는 수준의 강도 또는 충격인성을 확보하지 못하였다. 구체적으로, 비교예 1은 관계식 1의 값이 본 발명의 범위에 미달되는 경우로, 베이나이트 분율이 감소하여 강도의 하락을 초래하였다. 비교예 2는 관계식 1의 값이 본 발명의 범위를 초과하는 경우로, 베이나이트가 과도하게 형성되어

충격인성이 열위하였다.

[145] 비교예 3은 냉각종료온도가 본 발명의 범위를 벗어난 예로, 시멘타이트 및 MA 분율이 다량 생성되어 충격인성 특성이 열위하였다.

[146] 비교예 4는 미재결정역 압연종료온도가 높아 결정립 미세화의 부족으로 인하여 항복강도 하락과 동시에 -50℃ 충격인성이 열위함을 알 수 있다.

[147] 비교예 5는 재결정역 압연의 마지막 패스의 압하량이 부족하여 초기 오스테나이트 미세화가 잘 이루어지지 못하기 때문에 최종 페라이트 결정립 크기의 증가, 경화능 증가로 인한 시멘타이트 및 MA의 형성 등으로 인해 항복강도와 충격인성의 하락을 확인 할 수 있었다.

[148] 비교예 6은 본 발명에서 제안하는 성분 범위를 만족하지만, 관계식 1의 값을 만족하지 않는 경우로, 에시큘라 페라이트의 감소, 베이나이트의 과도한 증가로 인해 충격인성이 급격히 하락되었다.

[149]

[150] 이상에서 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 이와 다른 형태의 실시예들도 가능하다. 그러므로, 이하에 기재된 청구항들의 기술적 사상과 범위는 실시예들에 한정되지 않는다.

청구범위

[청구항 1] 중량%로, C: 0.04~0.08%, Si: 0.1~0.35%, Mn: 1.4~1.8%, Sol.Al: 0.01~0.035%, Ni: 0.2~0.5%, Cr: 0.1~0.3%, Mo: 0.05~0.15%, Nb: 0.015~0.035%, Ti: 0.005~0.02%, N: 0.002~0.006%, P: 0.01% 이하, S: 0.003% 이하, 잔부 철(Fe) 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고,
하기 관계식 1에서 정의되는 R 값이 0.85~1.35이고,
두께 1/4 지점의 미세조직은 에시큘라 페라이트 및 베이나이트 혼합조직을 주조직으로 하고, 잔여 시멘타이트와 MA를 합으로 2면적% 이하 포함하며,
두께 1/4 지점의 에시큘라 페라이트의 결정립 평균 크기가 25μm 이하인 강판.
[관계식 1]
R = [Ni]+3[Mo]+2[Cr]
(여기서, [Ni], [Mo] 및 [Cr]은 각 원소의 중량%이다.)

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 강판은 두께 1/4 지점의 미세조직으로 에시큘라 페라이트를 40~60면적%, 베이나이트를 40~60면적% 포함하는 강판.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 강판은 시멘타이트와 MA를 합으로 1면적% 이하 포함하는 강판.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 강판은 두께 1/4 지점의 에시큘라 페라이트의 결정립 평균 크기가 15~25μm인 강판.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 강판은 두께가 50~100mm인 강판.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 강판은 항복강도가 460MPa 이상이고, 인장강도가 580MPa 이상이고, -50℃에서의 충격인성이 100J 이상인 강판.

[청구항 7] 중량%로, C: 0.04~0.08%, Si: 0.1~0.35%, Mn: 1.4~1.8%, Sol.Al: 0.01~0.035%, Ni: 0.2~0.5%, Cr: 0.1~0.3%, Mo: 0.05~0.15%, Nb: 0.015~0.035%, Ti: 0.005~0.02%, N: 0.002~0.006%, P: 0.01% 이하, S: 0.003% 이하, 잔부 철(Fe) 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고, 하기 관계식 1에서 정의되는 R 값이 0.85~1.35인 강 슬라브를 재가열하는 단계;
상기 재가열된 강 슬라브를 900℃ 이상의 온도범위에서 마지막 패스의 압하량 15~25mm로 재결정역 압연하는 단계;
상기 재결정역 압연된 강판을 Ar3+20~Ar3+60의 압연종료온도로 미재결정역 압연하는 단계; 및
상기 미재결정역 압연된 강판을 강판 두께 1/4 지점을 기준으로 400℃

이하의 온도범위까지 수냉하는 단계를 포함하는 강판 제조방법.

[관계식 1]

$R = [Ni]+3[Mo]+2[Cr]$

(여기서, [Ni], [Mo] 및 [Cr]은 각 원소의 중량%이다.)

[청구항 8] 제7항에 있어서,

상기 재가열 시, 1020~1100℃의 온도범위로 행하고,

상기 미재결정역 압연 시, 누적 압하율은 30~50%인 강판 제조방법.

[청구항 9] 제7항에 있어서,

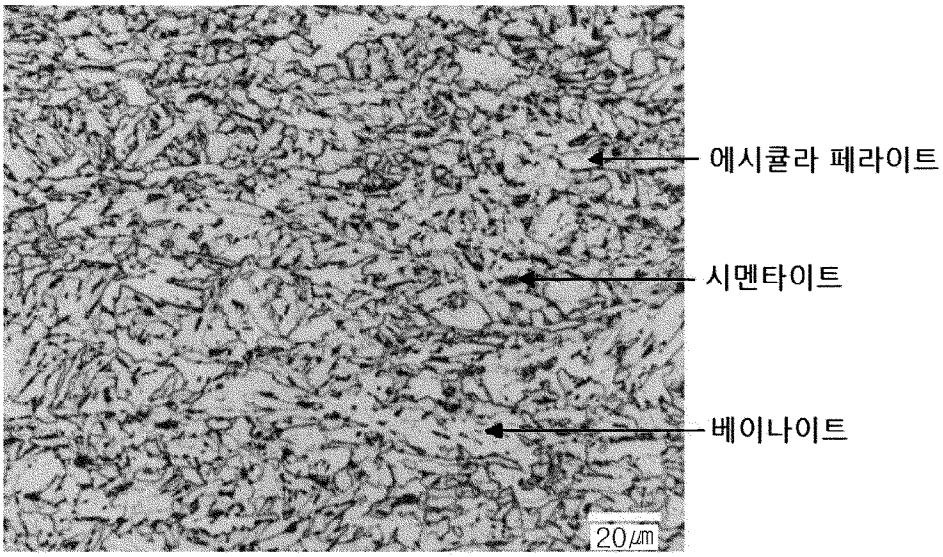
상기 냉각 시, 강판 두께 1/4 지점을 기준으로 5~10℃/s의 냉각속도로 냉각하는 강판 제조방법.

[청구항 10] 제7항에 있어서,

상기 강판은 두께가 50~100mm인 강판 제조방법.

WO 2023/121027 PCT/KR2022/019039

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/019039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 38/58(2006.01)i; **C22C 38/50**(2006.01)i; **C22C 38/44**(2006.01)i; **C22C 38/48**(2006.01)i; **C22C 38/00**(2006.01)i; **C21D 8/02**(2006.01)i; **C21D 1/63**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 38/58(2006.01); C21D 8/02(2006.01); C22C 38/00(2006.01); C22C 38/38(2006.01); C22C 38/42(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 강판(steel sheet), 에시큘라 페라이트(acicular ferrite), 베이나이트(bainite), 망간(Mn), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2019-0076163 A (HYUNDAI STEEL COMPANY) 02 July 2019 (2019-07-02) See paragraphs [0068], [0070], [0085], [0087], [0096] and [0098] and claims 1-3, 5 and 7.	1-10
Y	KR 10-2021-0126995 A (POSCO) 21 October 2021 (2021-10-21) See claim 6.	1-10
A	KR 10-2009-0070484 A (POSCO) 01 July 2009 (2009-07-01) See claims 1-3.	1-10
A	WO 2015-030210 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 05 March 2015 (2015-03-05) See claims 1-6.	1-10
A	EP 1577412 B2 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 12 November 2014 (2014-11-12) See claims 1-2.	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 February 2023	**27 February 2023**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/019039

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2019-0076163 A	02 July 2019	None	
KR 10-2021-0126995 A	21 October 2021	KR 10-2400036 B1	19 May 2022
KR 10-2009-0070484 A	01 July 2009	KR 10-0957970 B1	17 May 2010
WO 2015-030210 A1	05 March 2015	CN 105143487 A	09 December 2015
		CN 105143487 B	08 March 2017
		EP 3042976 A1	13 July 2016
		EP 3042976 B1	13 May 2020
		JP 5776860 B1	09 September 2015
		JP WO2015-030210 A1	02 March 2017
		KR 10-1730756 B1	26 April 2017
		KR 10-2015-0139950 A	14 December 2015
		RU 2016106920 A	05 October 2017
		RU 2637202 C2	30 November 2017
EP 1577412 B2	12 November 2014	AU 2003-284496 A1	22 July 2004
		CA 2511661 A1	15 July 2004
		CA 2511661 C	26 January 2010
		CN 100591789 C	24 February 2010
		CN 1732279 A	08 February 2006
		DE 60311680 T2	22 November 2007
		DE 60311680 T3	26 March 2015
		EP 1577412 A1	21 September 2005
		EP 1577412 B1	07 February 2007
		JP 2004-218077 A	05 August 2004
		JP 4288146 B2	01 July 2009
		KR 10-0962745 B1	10 June 2010
		KR 10-1019791 B1	04 March 2011
		KR 10-2005-0085873 A	29 August 2005
		KR 10-2007-0041645 A	18 April 2007
		US 2006-0081312 A1	20 April 2006
		US 7749338 B2	06 July 2010
		WO 2004-059021 A1	15 July 2004

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/019039

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C22C 38/58(2006.01)i; **C22C 38/50**(2006.01)i; **C22C 38/44**(2006.01)i; **C22C 38/48**(2006.01)i; **C22C 38/00**(2006.01)i; **C21D 8/02**(2006.01)i; **C21D 1/63**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C22C 38/58(2006.01); C21D 8/02(2006.01); C22C 38/00(2006.01); C22C 38/38(2006.01); C22C 38/42(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 강판(steel sheet), 에시큘라 페라이트(acicular ferrite), 베이나이트(bainite), 망간(Mn), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2019-0076163 A (현대제철 주식회사) 2019.07.02 단락 [0068], [0070], [0085], [0087], [0096], [0098] 및 청구항 1-3, 5, 7	1-10
Y	KR 10-2021-0126995 A (주식회사 포스코) 2021.10.21 청구항 6	1-10
A	KR 10-2009-0070484 A (주식회사 포스코) 2009.07.01 청구항 1-3	1-10
A	WO 2015-030210 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 2015.03.05 청구항 1-6	1-10
A	EP 1577412 B2 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 2014.11.12 청구항 1-2	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2023년02월27일(27.02.2023)	**2023년02월27일(27.02.2023)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

김형윤

전화번호 **+82-42-481-3953**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/019039

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0076163 A	2019/07/02	없음	
KR 10-2021-0126995 A	2021/10/21	KR 10-2400036 B1	2022/05/19
KR 10-2009-0070484 A	2009/07/01	KR 10-0957970 B1	2010/05/17
WO 2015-030210 A1	2015/03/05	CN 105143487 A	2015/12/09
		CN 105143487 B	2017/03/08
		EP 3042976 A1	2016/07/13
		EP 3042976 B1	2020/05/13
		JP 5776860 B1	2015/09/09
		JP WO2015-030210 A1	2017/03/02
		KR 10-1730756 B1	2017/04/26
		KR 10-2015-0139950 A	2015/12/14
		RU 2016106920 A	2017/10/05
		RU 2637202 C2	2017/11/30
EP 1577412 B2	2014/11/12	AU 2003-284496 A1	2004/07/22
		CA 2511661 A1	2004/07/15
		CA 2511661 C	2010/01/26
		CN 100591789 C	2010/02/24
		CN 1732279 A	2006/02/08
		DE 60311680 T2	2007/11/22
		DE 60311680 T3	2015/03/26
		EP 1577412 A1	2005/09/21
		EP 1577412 B1	2007/02/07
		JP 2004-218077 A	2004/08/05
		JP 4288146 B2	2009/07/01
		KR 10-0962745 B1	2010/06/10
		KR 10-1019791 B1	2011/03/04
		KR 10-2005-0085873 A	2005/08/29
		KR 10-2007-0041645 A	2007/04/18
		US 2006-0081312 A1	2006/04/20
		US 7749338 B2	2010/07/06
		WO 2004-059021 A1	2004/07/15