(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0065988
(43) 공개일자 2020년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/04 (2006.01) *C21D 8/02* (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) *C22C 38/02* (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) *C22C 38/16* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 38/04 (2013.01)
C21D 8/0226 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0152974
(22) 출원일자 2018년11월30일
심사청구일자 2018년11월30일

(71) 출원인
주식회사 포스코
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)
(72) 발명자
김재익
경상북도 포항시 남구 지곡로 294, 239동 803호 (지곡동, 효자그린아파트)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **법랑용 냉연 강판 및 그 제조방법**

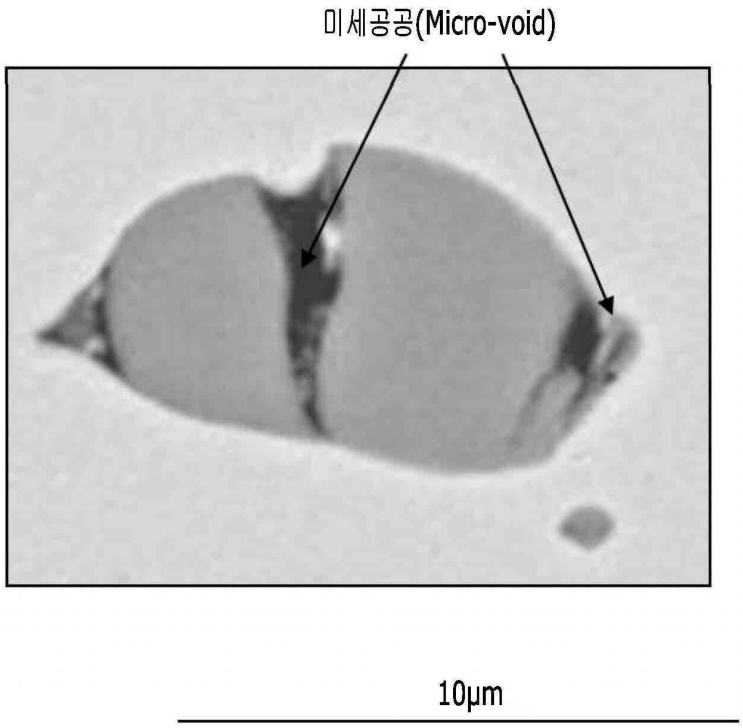
(57) 요 약

본 발명은 법랑용 냉연 강판 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 일 실시예에 의한 법랑용 냉연 강판은 중량%로, C: 0.05 내지 0.09%, Mn: 0.1 내지 0.3%, Si: 0.001 내지 0.03%, Al: 0.01 내지 0.08%, S: 0.001 내지 0.02%, Cu: 0.01 내지 0.15%, N: 0.005% 이하(0%를 제외함),

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고, 미세 공공 면적 분율이 0.3 내지 0.8%이고, 하기 [관계식 1]로 표현되는 법랑결함 관계지수(D)가 0.45 내지 4.50을 만족하고, 하기 관계식 2와 3으로 표시되는 밀착성 관계지수(A)가 0.007 내지 0.185 그리고 가공성 관계지수(F)가 3500 내지 7000를 만족한다.

[관계식 1] $D = ([Mn] \times [Cu] / [S]) \times (D_{void} / [C])$

[관계식 2] $A = ([Mn] \times [Cu] \times D_{cementite}) / [Si]$

[관계식 3] $F = ([Al]/[N]) \times (D_{cementite}/[C])$

(52) CPC특허분류
C21D 8/0236 (2013.01)
C21D 8/0247 (2013.01)
C22C 38/001 (2013.01)
C22C 38/02 (2013.01)
C22C 38/06 (2013.01)
C22C 38/16 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

중량%로, C: 0.05 내지 0.09%, Mn: 0.1 내지 0.3%, Si: 0.001 내지 0.03%, Al: 0.01 내지 0.08%, S: 0.001 내지 0.02%, Cu: 0.01 내지 0.15%, N: 0.005% 이하(0%를 제외함), 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고,

미세 공공 면적 분율이 0.3 내지 0.8%이고,

하기 [관계식 1]로 표현되는 법랑결함 관계지수(D)가 0.45 내지 4.50을 만족하는 법랑용 냉연 강판.

[관계식 1]

$D = ([Mn] \times [Cu] / [S]) \times (D_{void} / [C])$

(상기 관계식 1에서, [Mn], [Cu], [S], [C]는 각 원소들의 중량%를 각 원소들의 원자량으로 나눈 값이며, D_{void}는 냉연 강판에서의 미세 공공의 면적 분율(%)을 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

P: 0.002 내지 0.02%, O: 0.002% 이하(0%를 제외함) 및 Ti: 0.001% 이하(0%를 제외함), 중 1종 이상을 더 포함하는 법랑용 냉연 강판.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 냉연 강판의 산세 감량이 10 내지 40 gr/m^2인 법랑용 냉연 강판.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 냉연 강판의 수소투과비가 950 초/mm^2 이상인 법랑용 냉연 강판.

청구항 5

중량%로, C: 0.05 내지 0.09%, Mn: 0.1 내지 0.3%, Si: 0.001 내지 0.03%, Al: 0.01 내지 0.08%, S: 0.001 내지 0.02%, Cu: 0.01 내지 0.15%, N: 0.005% 이하(0%를 제외함), 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하는 슬라브를 준비하는 단계;

상기 슬라브를 가열하는 단계;

상기 가열된 슬라브를 열간압연하여 탄화물 체적 분율이 2.5 내지 7.0%인 열연강판을 제조하는 단계;

상기 열연 강판을 권취하는 단계;

상기 권취된 열연 강판을 압하율 60 내지 90%로 냉간압연하여 냉연강판을 제조하는 단계; 및

상기 냉연 강판을 소둔 열처리하는 단계;

를 포함하고,

하기 [관계식 2]로 표현되는 밀착성 관계지수(A)가 0.007 내지 0.185을 만족하는 법랑용 냉연 강판의 제조 방법.

[관계식 2]

$A = ([Mn] \times [Cu] \times D_{cementite}) / [Si]$

(상기 관계식 2에서, [Mn], [Cu] 및 [Si]는 각 원소들의 중량%를 각 원소들의 원자량으로 나눈 값이며, $D_{cementite}$는 열연 강판의 탄화물 체적 분율(%)을 나타낸다.)

청구항 6

제5항에 있어서,

하기 [관계식 3]으로 표현되는 가공성 관계지수(F)가 3500 내지 7000을 만족하는 법랑용 냉연 강판의 제조 방법.

[관계식 3]

$F = ([Al]/[N]) \times (D_{cementite}/[C])$

(상기 관계식 3에서, [Al], [N] 및 [C]는 각 원소들의 중량%를 각 원소들의 원자량으로 나눈 값이며, $D_{cementite}$는 열연 강판의 탄화물 체적 분율(%)을 나타낸다.)

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 슬라브는 P: 0.002 내지 0.02%, O: 0.002% 이하(0%를 제외함) 및 Ti: 0.001% 이하(0%를 제외함) 중 1종 이상을 더 포함하는 것인 법랑용 냉연 강판의 제조 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 열연 강판을 제조하는 단계;에서,

상기 가열된 슬라브를 압연온도 850℃ 내지 900℃에서 열간 압연하는 법랑용 냉연 강판의 제조 방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 열연 강판을 권취하는 단계;에서,

상기 열연 강판을 640℃ 내지 750℃에서 권취하는 법랑용 냉연 강판의 제조 방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 냉연 강판을 소둔 열처리하는 단계;에서,

상기 냉연 강판을 700℃ 내지 850℃에서 소둔 열처리하는 법랑용 냉연 강판의 제조 방법.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 냉연 강판을 소둔 열처리하는 단계;에서,

상기 냉연 강판을 30초 이상 유지하는 법랑용 냉연 강판의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 법랑용 냉연 강판 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 법랑 처리 후에 기포 결함 발생을 방지할 수 있고 법랑 밀착성 및 내피쉬스케일성이 우수한 법랑용 냉연 강판 및 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 법랑 강판은 열연강판 또는 냉연강판과 같은 소지 강판 위에 유리질 유약을 도포한 후, 고온에서 소성시켜 내식성, 내후성 및 내열성 등을 향상시킨 일종의 표면처리 제품이다. 이러한 법랑 강판은 건축 외장용, 가전용, 식기용 및 다양한 산업용 소재로써 사용되고 있다.

[0004] 종래의 법랑용 강판은 법랑 제품에서 가장 치명적인 결함으로 알려진 법랑층이 고기 비늘 모양으로 탈락되어 법랑성을 저하시키는 피쉬스케일 (Fishscale) 결함을 방지하거나 성형성을 향상하기 위해 탈탄소둔법 또는 상소둔 방식으로 제조함에 따라 제조 원가가 높아지고 품질 편차가 다발하는 문제점이 있었다. 이와 같은 장시간 소둔에 따른 생산성 열위 및 제조 원가 상승 문제를 극복하기 위하여 최근에 개발된 법랑용 강판은 연속 소둔 공정이 이용되고 있으며, 이때 수소 흡장원으로써 주로 티타늄(Ti) 또는 보론(B) 등을 첨가하여 이들 석출물을 활용하고 있다. 그러나, 이 경우에도 많은 양의 탄질화물 형성 원소들을 첨가하여야 함에 따라 표면 결함의 발생율이 높고, 재결정 온도가 상승하여 고온 열처리를 행해야 하므로 생산성 저하 및 원가 상승의 요인이 되고 있다.

[0005] 특히, 티타늄(Ti)계 법랑용 강판의 경우, 피쉬스케일의 원인이 되는 수소의 반응을 억제하기 위해 많은 양의 티타늄이 첨가됨에 따라 제강 공정의 연속 주조 단계에서 티타늄 질화물(TiN)과 개재물에 의한 노즐 막힘 현상이 빈번히 발생하여 작업성 저하 및 생산 부하의 직접적인 요인이 되고 있다. 또한, 용강 내 혼입된 TiN이 강판의 상부에 존재하는 경우, 대표적인 기포 결함인 블리스터 (blister) 결함을 유발할 뿐만 아니라 다량 첨가된 티타늄은 강판과 유약층의 밀착성을 저해하는 요인이 되기도 한다.

[0006] 한편, 강판 내부에 용존 산소 함량을 높여 강 중 산화물 등의 개재물을 활용하여 수소를 흡장하여 내피쉬스케일성을 확보하는 고산소계 법랑용 강판의 경우에도 근본적으로 산소의 함량이 높아 내화물 용손이 극심하여 제강 공정에서의 연주 생산성을 크게 저하시킬 뿐만 아니라 표면 결함이 다발하는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 법랑용 냉연 강판 및 그 제조방법을 제공하고자 한다. 보다 구체적으로 법랑 처리 후에 기포 결함 발생을 방지할 수 있고 법랑 밀착성 및 내피쉬스케일성이 우수한 법랑용 냉연 강판 및 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 의한 법랑용 냉연 강판은, 중량%로, C: 0.05 내지 0.09%, Mn: 0.1 내지 0.3%, Si:

0.001 내지 0.03%, Al: 0.01 내지 0.08%, S: 0.001 내지 0.02%, Cu: 0.01 내지 0.15%, N: 0.005% 이하(0%를 제외함), 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고, 미세 공공 면적 분율이 0.3 내지 0.8%이고, 하기 [관계식 1]로 표현되는 법랑결함 관계지수(D)가 0.45 내지 4.50을 만족한다.

[0011] [관계식 1]

[0012] $D = ([Mn] \times [Cu] / [S]) \times (D_{void} / [C])$

[0013] 상기 관계식 1에서, [Mn], [Cu], [S] 및 [C]는 각 원소들의 중량%를 각 원소들의 원자량으로 나눈 값이며, D_{void}는 냉연 강판에서의 미세 공공의 면적 분율(%)을 나타낸다.

[0014] 강판은, P: 0.002 내지 0.02%, O: 0.002% 이하(0%를 제외함) 및 Ti: 0.001% 이하(0%를 제외함) 중 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0015] 냉연 강판의 산세 감량이 10 내지 40 gr/m^2일 수 있다.

[0016] 냉연 강판의 수소투과비가 950 초/mm^2 이상일 수 있다.

[0018] 한편, 본 발명의 일 실시예에 의한 법랑용 냉연 강판의 제조방법은, 중량%로, C: 0.05 내지 0.09%, Mn: 0.1 내지 0.3%, Si: 0.001 내지 0.03%, Al: 0.01 내지 0.08%, S: 0.001 내지 0.02%, Cu: 0.01 내지 0.15%, N: 0.005% 이하(0%를 제외함), 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하는 슬라브를 준비하는 단계; 슬라브를 가열하는 단계; 가열된 슬라브를 열간압연하여 탄화물 체적 분율이 2.5 내지 7.0%인 열연강판을 제조하는 단계; 열연강판을 권취하는 단계; 권취된 열연 강판을 압하율 60 내지 90%로 냉간압연하여 냉연강판을 제조하는 단계; 및 냉연 강판을 소둔 열처리하는 단계;를 포함하고, 하기 [관계식 2]로 표현되는 밀착성 관계지수(A)가 0.007 내지 0.185을 만족한다.

[0019] [관계식 2]

[0020] $A = ([Mn] \times [Cu] \times D_{cementite}) / [Si]$

[0021] 상기 관계식 2에서, [Mn], [Cu] 및 [Si]는 각 원소들의 중량%를 각 원소들의 원자량으로 나눈 값이며, $D_{cementite}$는 열연 강판의 탄화물 체적 분율(%)을 나타낸다.

[0022] 냉연 강판의 제조 방법은, [관계식 3]으로 표현되는 가공성 관계지수(F)가 3500 내지 7000을 만족할 수 있다.

[0023] [관계식 3]

[0024] $F = ([Al]/[N]) \times (D_{cementite}/[C])$

[0025] 상기 관계식 3에서, [Al], [N] 및 [C]는 각 원소들의 중량%를 각 원소들의 원자량으로 나눈 값이며, $D_{cementite}$는 열연 강판의 탄화물 체적 분율(%)을 나타낸다.

[0026] 슬라브는 P: 0.002 내지 0.02%, O: 0.002% 이하(0%를 제외함) 및 Ti: 0.001% 이하(0%를 제외함) 중 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0027] 열연 강판을 제조하는 단계;에서, 가열된 슬라브를 압연온도 850℃ 내지 900℃에서 열간 압연하는 것일 수 있다.

[0028] 열연 강판을 권취하는 단계;에서, 열연 강판을 640℃ 내지 750℃에서 권취하는 것일 수 있다.

[0029] 냉연 강판을 소둔 열처리하는 단계;에서, 냉연 강판을 700℃ 내지 850℃에서 소둔 열처리하는 것일 수 있다.

[0030] 냉연 강판을 소둔 열처리하는 단계;에서, 냉연 강판을 30초 이상 유지하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 일 실시예에 의한 법랑용 냉연 강판은, 내피쉬스케일성 및 법랑밀착성이 우수하여, 가전기기, 화학기

기, 주방기기, 위생기기 및 건물 내외장재 등에 사용될 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 의한 법랑용 냉연 강판은, 강재의 화학 조성을 적절한 범위 내로 억제하는 동시에 법랑 결함, 밀착성 및 가공성 관계지수를 제어하기 때문에, 제조되는 냉연 강판의 높은 법랑 밀착성과 수소 투과비를 확보할 수 있다. 따라서, 법랑 강판의 치명적인 결함인 피쉬스케일 및 기포 결함을 억제할 수 있어, 법랑 특성이 현저히 향상된다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 의한 법랑용 냉연 강판은, 저온 석출물인 세멘타이트를 활용한다. 세멘타이트는 열간 압연중에 균일하게 분산되어 냉간 압연시 파쇄됨으로써 형성된 미세 공공 (Micro-void)들이 수소의 흡장원으로 작용하여 수소에 의해 발생하는 피쉬스케일 결함을 방지할 수 있다. 또한, 고온에서 응고단계에서 석출되는 석출물 계와 비교할 때 저온에서 안정한 탄화물을 수소 흡장원으로 활용하기 때문에 기존의 법랑강에서 문제가 되었던 내화물의 용손이나 연주 노즐의 막힘 현상과 같은 조업의 작업성 악화 및 블랙라인 (Blackline)과 같은 표면 결함 발생을 방지할 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 의한 법랑용 냉연 강판은, Fe에 비하여 산화성이 높은 티타늄(Ti) 등의 원소가 첨가되지 않음에 따라 강판과 유약간의 밀착성도 개선할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 의한 법랑용 냉연 강판은, 연속주조로 만들 수 있으며, 연속소둔 열처리에 의해 생산이 가능함에 따라 제강 원가 및 공정 원가를 현저히 낮춤으로써 통판성 및 제조 원가를 낮출 수 있으며, 생산성이 높다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예인 발명예 4의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 명세서에서, 제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션들을 설명하기 위해 사용되나 이들에 한정되지 않는다. 이들 용어들은 어느 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 서술하는 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.

[0040] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0041] 본 명세서에서, 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0042] 본 명세서에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0043] 본 명세서에서, 어느 부분이 다른 부분의 "위에" 또는 "상에" 있다고 언급하는 경우, 이는 바로 다른 부분의 위에 또는 상에 있을 수 있거나 그 사이에 다른 부분이 수반될 수 있다. 대조적으로 어느 부분이 다른 부분의 "바로 위에" 있다고 언급하는 경우, 그 사이에 다른 부분이 개재되지 않는다.

[0044] 다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0045] 또한, 특별히 언급하지 않는 한 %는 중량%를 의미하며, 1ppm 은 0.0001 중량%이다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에서 추가 원소를 더 포함하는 것의 의미는 추가 원소의 추가량 만큼 잔부인 철(Fe)을 대체

하여 포함하는 것을 의미한다.

[0047] 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 의한 냉연 강판은 중량%로, C: 0.05 내지 0.09%, Mn: 0.1 내지 0.3%, Si: 0.001 내지 0.03%, Al: 0.01 내지 0.08%, S: 0.001 내지 0.02%, Cu: 0.01 내지 0.15%, N: 0.005% 이하(0%를 제외함), 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하고, 미세 공공 면적 분율이 0.3 내지 0.8%이다. 또한, 강판은, P: 0.002 내지 0.02%, O: 0.002% 이하(0%를 제외함) 및 Ti: 0.001% 이하(0%를 제외함) 중 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의한 냉연 강판의 제조방법에서의 준비하는 슬라브는 중량%로, C: 0.05 내지 0.09%, Mn: 0.1 내지 0.3%, Si: 0.001 내지 0.03%, Al: 0.01 내지 0.08%, S: 0.001 내지 0.02%, Cu: 0.01 내지 0.15%, N: 0.005% 이하(0%를 제외함), 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함한다. 또한, P: 0.002 내지 0.02%, O: 0.002% 이하(0%를 제외함) 및 Ti: 0.001% 이하(0%를 제외함) 중 1종 이상을 더 포함할 수 있다. 그 후, 슬라브를 가열하는 단계를 거치며, 가열된 슬라브를 열간 압연하여 탄화물 체적 분율이 2.5 내지 7.0%인 열연 강판을 제조하는 단계를 거친다. 그 후 과정에 대해서는 후술한다.

[0053] 먼저, 냉연 강판의 성분을 한정한 이유를 설명한다.

[0055] 탄소 (C): 0.05 내지 0.09%

[0056] C를 너무 많이 첨가할 경우, 강 중 고용 탄소의 양이 증가하여 강도는 높아지고 소둔시 집합 조직의 발달을 방해하여 성형성을 나쁘게 하며 법랑층의 버블링에 의한 기포 결함을 유발하는 문제점이 있으며, C를 너무 적게 첨가할 경우, 강 내의 수소를 흡장하는 사이트로 작용하는 탄화물의 분율이 낮아 피쉬스케일 결함에 취약한 문제점이 있을 수 있다.

[0058] 망간 (Mn): 0.1 내지 0.3%

[0059] Mn은 대표적인 고용강화 원소이며 강 중 고용 황을 망간황화물(MnS)로 석출하여 적열 취성(Hot shortness)을 방지하기 위해 첨가하며 이와 같은 효과를 확보하기 위해서 최소한 0.1% 이상 첨가가 필요하다. 반면에 망간의 함량이 너무 많으면 성형성을 나쁘게 하는 문제점이 있을 수 있다.

[0061] 실리콘 (Si): 0.001 내지 0.03%

[0062] Si는 수소흡장원으로 작용하는 탄화물의 형성을 촉진하는 원소로써 이와 같은 효과를 얻기 위해서는 0.001% 이상의 첨가가 필요하다. 반면에 너무 많이 첨가되면 강판 표면에 산화물 피막을 형성하여 법랑 밀착성을 저하시키는 문제점이 있을 수 있다. 보다 구체적으로 0.005 내지 0.025%일 수 있다.

[0064] 알루미늄(Al): 0.01 내지 0.08%

[0065] Al은 용강 중 산소를 제거하는 강력한 탈산제로 사용되며, 고용 질소를 고착하여 시효성을 개선하는 원소로써 이와 같은 효과를 위해서는 0.01% 이상의 첨가가 필요하다. 반면에 너무 많이 첨가되면 알루미늄 산화물이 강 중 또는 강 표면에 잔존하여 법랑처리 공정에서 기포 결함을 발생 시키는 문제점이 있을 수 있다. 보다 구체적으로 0.02 내지 0.044%일 수 있다.

[0067] 인(P): 0.002 내지 0.02%

[0068] P는 대표적인 재질 강화 원소로써 이와 같은 효과를 얻기 위해서는 최소한 0.002% 이상의 첨가가 필요하다. 반면에 P가 증가하면 강판 내부에 편석층을 만들어 성형성을 저하시킬 뿐만 아니라 강의 산세성을 나쁘게 하여 법랑 밀착성에도 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 보다 구체적으로 0.005 내지 0.02%일 수 있다.

[0070] 황(S): 0.001 내지 0.02%

[0071] S는 망간과 결합하여 적열 취성을 일으키는 원소이며 너무 많이 첨가된 경우에서 연성이 크게 저하하여 가공성을 나쁘게 할 뿐만 아니라 망간황화물의 과다 석출에 의한 피쉬스케일성에도 좋지 않은 영향을 미칠 수 있다. 보다 구체적으로 0.003 내지 0.015%일 수 있다.

[0073] 구리(Cu): 0.01 내지 0.15%

[0074] Cu는 강판 표면에 농화되어 법랑층과 강판의 결합력을 향상시키는 원소로써 이를 위해서는 0.01% 이상 첨가가 필요하다. 하지만 너무 많이 첨가하면 오히려 법랑층과 강판의 반응을 억제하여 기포결함을 유발할 뿐만 아니라 가공성을 나쁘게 하는 문제점이 있을 수 있다. 보다 구체적으로 0.03 내지 0.13%일 수 있다.

[0076] 질소(N): 0.005% 이하(0%를 제외함)

[0077] N은 대표적인 경화 원소이지만 첨가량이 증가하면 시효 결함이 다발하고 성형성이 나빠지며 법랑 처리 공정에서 기포 결함을 발생시키는 문제점이 있을 수 있다. 보다 구체적으로 0.004% 이하일 수 있다.

[0079] 산소(O): 0.002% 이하(0%를 제외함)

[0080] O는 산화물을 형성하는데 있어 필수적인 원소로써 이와 같은 산화물은 제강 단계에서 내화물의 용손을 야기할 뿐만 아니라, 강판 표면에 산화물에 기인하는 표면결함을 유발하는 요인으로 작용할 수 있다.

[0082] 티타늄(Ti): 0.001% 이하(0%를 제외함)

[0083] Ti는 가공성 향상 및 피쉬스케일의 원인이 되는 수소의 반응을 억제하기 위해 첨가되는 원소로 알려져 있다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에서의 강종에서는 Ti가 다량 첨가될 시, 블리스터(Blister)와 같은 기포 결함을 일으키는 문제가 있었다. 또한, 전술하였듯이, 제강 공정의 연속 주조 단계에서 티타늄 질화물(TiN)과 개재물에 의한 노즐 막힘 현상이 빈번히 발생하여 작업성 저하 및 생산 부하의 직접적인 요인이 된다. 따라서, Ti를 포함하는 경우, 0.001% 이하로 제한할 수 있다.

[0085] 상기 성분 이외에 본 발명은 Fe 및 불가피한 불순물을 포함한다. 상기 성분 이외에 유효한 성분의 첨가를 배제하는 것은 아니다.

[0087] 다음으로, 본 발명의 냉연 강판의 미세 공공의 면적 분율 및 준비하는 슬라브의 열연 단계에서의 탄화물의 체적 분율에 대하여 설명한다.

[0088] 본 발명강에서 이용하는 탄화물의 경우, 모재와의 연성차에 의하여 냉간 압연 시 탄화물 자체가 파쇄되며 이에 의해 형성된 미세 공공들이 강내 수소를 고착하는 수소흡장원으로 활용된다. 이는 피쉬스케일 결함을 억제하는데 큰 역할을 하므로 탄화물 분율을 일정 범위 내로 관리하는 것은 매우 중요하다. 한편, 이와 같은 탄화물 분율은 단독뿐만 아니라 첨가 원소와의 상호 관계에 의해서도 법랑성에 영향을 미친다.

[0089] 법랑 강판의 가장 치명적인 결함 중의 한가지인 피쉬스케일(Fishscale) 결함은, 법랑 제품의 제조 공정 중 강내에 고용되어 있던 수소가 소성 후 냉각되는 과정에서 강중에 과포화 되어 존재하다가 강의 표면으로 방출되면서 법랑층을 고기 비늘 모양으로 탈락 시킴으로써 발생하는 법랑 결함이다. 이와 같은 피쉬스케일 결함이 발생하면 결함 부위에 집중적으로 녹(Rust)이 발생하는 등 법랑제품의 가치를 크게 떨어뜨리므로 발생을 억제하는 것이

필요하다. 피쉬스케일 결함을 방지하기 위해서는 강중에 고용된 수소를 잡아줄 수 있는 위치(site)를 강 내부에 다량 형성시킬 필요가 있다. 이에 석출물, 개재물 등을 활용한 법랑용 냉연강판이 제시한다. 지금까지 널리 알려진 대표적인 수소 흡장원으로는 MnO, CrO 등과 같은 비금속 개재물, BN, TiN, TiS 등과 같은 석출물, 그리고 압연 등에 의해 생성되는 미세 공공 (Micro-void) 등이 있다.

[0090] 본 발명에서 제안된 법랑용 강판은 강 성분을 조절하여 수소의 흡장 위치로서 주로 Fe_3C (세멘타이트)와 같은 탄화물 등을 활용함과 동시에, 강 성분 중 법랑 밀착성, 표면 결함 및 성형성에 영향을 미치는 성분 및 공정을 제어함으로써 표면결함이 없으면서 법랑밀착성 및 내피쉬스케일성이 우수한 강판을 제공하고자 한다. 저온 석출물인 세멘타이트의 경우 열간압연 중에 균일하게 분산되어 냉간압연 시 파쇄됨으로써 형성된 미세 공공 (Micro-void)들이 수소의 흡장원으로 작용하여 수소에 의해 발생하는 피쉬스케일 결함을 방지할 수 있다. 또한, 고온에서 응고 단계에서 석출되는 석출물계와 비교할 때 저온에서 안정한 탄화물을 수소 흡장원으로 활용하기 때문에 기존의 법랑강에서 문제가 되었던 내화물의 용손이나 연주 노즐의 막힘 현상과 같은 조업의 작업성 악화 및 블랙라인 (Blackline)과 같은 표면 결함 발생을 방지할 수 있다.

[0091] 탄화물의 분율은 강중의 총 탄소량과 밀접한 관계를 가질 뿐만 아니라 조업 조건에도 크게 영향을 받는다. 한편, 본 발명강의 경우 Fe에 비하여 산화성이 높은 티타늄(Ti) 등의 원소의 첨가가 매우 적음에 따라 강판과 유약간의 밀착성도 개선할 수 있었다. 또한, 본 발명예는 구리(Cu)량과 미세 공공의 면적 분율을 제어함으로써 법랑 전처리 단계에서 강판 표면에 생성되는 황산수화물 (H_2SO_4-H_2O) 발생을 억제하여 내피쉬스케일성 및 기포 결함의 발생이 현저히 개선됨을 확인할 수 있다.

[0093] 하기는 냉연 강판 제조 중간의 열연 강판에서의 탄화물의 체적 분율, 최종물인 냉연 강판에서의 미세 공공의 면적 분율, 법랑결함 관계지수(D), 밀착성 관계지수(A), 가공성 관계 지수(F)에 대하여 설명한다.

[0095] 탄화물의 체적 분율 ($D_{cementite}$): 2.5 내지 7.0%

[0096] 탄화물 체적 분율은 열연 강판에서의 탄화물 체적 분율을 의미한다.

[0097] 탄화물은 세멘타이트(Fe_3C)일 수 있다. 금속 합금 내에 존재하는 탄소는 금속 원자와 결합하여 탄화물을 형성하는데, 철이 탄소와 결합하여 탄화물을 형성하는 것을 세멘타이트라고 한다. 보통 탄소강에서는 250 내지 700℃ 근처에서 세멘타이트가 형성되며, 이보다 고온에서는 구형의 입자상으로 조대화된다. 철강 재료 중 백주철과 같은 재료는 탄소가 거의 세멘타이트의 형태로 존재하며, 내마모성이 뛰어나서 볼밀(ball mill)과 같은 마모가 심한 부분에 사용된다.

[0098] 열연 단계에서 생성된 탄화물의 체적 분율이 너무 적을 때에는 냉간 압연 공정에서 파쇄되어 수소를 흡장하는 소스로 제공될 수 있는 탄화물의 분율이 낮아짐에 따라 냉간압연을 경유한 강판의 미세 공공 면적 분율이 감소하여 수소를 고착하는데 한계가 있어 피쉬스케일 등의 억제가 어려운 문제점이 있을 수 있다. 반면에, 탄화물 분율이 너무 높을 때에는 수소흡장원으로서의 미세 공공 형성 측면에서는 유리하여 내피쉬스케일성을 개선하는 데는 효과적이었지만 너무 많은 공공들에 의해 오히려 가공성 및 내식성이 저하되는 문제점이 있을 수 있다.

[0100] 미세 공공의 면적 분율 (D_{void}): 0.30 내지 0.80%

[0101] 미세 공공의 면적 분율은 냉연 강판에서의 미세 공공 면적 분율을 의미한다.

[0102] 저온 석출물인 세멘타이트의 경우 열간 압연중에 균일하게 분산되어 냉간 압연 시 파쇄됨으로써 석출물 주위에 미세 공공이 형성된다. 형성된 미세 공공들은 법랑 강판에서 수소의 흡장원으로 작용하여 수소에 의해 발생하는 법랑 결함인 법랑층이 고기 비늘 모양으로 탈락하는 피쉬스케일 결함의 발생을 억제하게 된다. 냉연 강판에서의 미세 공공은 주사전자현미경을 활용하여 배율 1000배로 10매의 사진을 촬영 후 이들 면적에서 차지하는 미세 공공의 면적 분율을 화상분석기를 활용하여 측정하였다. 도 1에는 이와 같이 촬영한 발명예 4의 미세 공공 관찰 사진의 예를 나타내었다. 미세 공공의 면적 분율이 너무 낮을 경우에서는 강내 수소를 고착할 수 있는 수소흡장원으로 작용하는 사이트가 적음에 따라 법랑 제품의 피쉬스케일 결함율이 높아지는 문제점이 있을 수 있으며, 반면에 너무 높을 경우에서는 내피쉬스케일 측면에서는 유리하였지만 미세공공의 증가에 의해 가공성 및 표면

결함이 다발하는 문제점이 있을 수 있다. 보다 구체적으로 0.30 내지 0.75%일 수 있다.

[0104] 법랑결함 관계지수, D=([Mn]x[Cu]/[S])x(D_{void}/[C]): 0.45 내지 4.50

[0105] 법랑층이 고기 비늘 모양으로 탈락하는 피쉬스케일에 대한 저항성 및 기포 결함에 대한 저항성 등을 나타내는 법랑결함 관계지수(D), D=([Mn]x[Cu]/[S])x(D_{void}/[C]) 값이 상기의 범위를 만족하는 것이 필요하였다. 여기에서 [Mn], [Cu], [S], [C]는 각각의 원소 중량%를 원자량으로 나누어 준 값이며, D_{void}는 냉연 강판에서의 미세 공공의 면적 분율이다. D값이 너무 낮은 경우에는 피쉬스케일 결함을 유발하는 수소를 충분히 흡장할 수 있는 사이트를 확보할 수 없기 때문에 법랑제품의 피쉬스케일 결함 발생이 증가하는 문제점이 있을 수 있으며, 반면에 D값이 너무 높은 경우에는 수소 흡장원 확보 측면에서는 유리하였지만 제품의 가공성 및 표면 특성을 나쁘게 하는 문제점이 있을 수 있다. 보다 구체적으로 0.5 내지 4.2일 수 있다.

[0107] 밀착성 관계지수, A=([Mn]x[Cu]x$D_{cementite}$)/[Si]: 0.007 내지 0.185

[0108] 법랑밀착성과 연계된 밀착성 관계지수 (A), A=([Mn]x[Cu]x$D_{cementite}$)/[Si] 값이 상기의 범위를 만족하는 것이 필요하였다. 여기에서 [Mn], [Cu], [Si]은 각각의 원소 중량 %를 원자량으로 나누어 준 값이며, $D_{cementite}$는 열연강판에서의 탄화물 체적 분율을 나타낸다. A값이 너무 작을 경우에는 표면에 농화되는 계면층의 농도가 감소함에 따라 알루미늄 산화물 등의 형성량이 증가하여 법랑 유약층과 소지철 사이의 밀착성을 저하시키는 문제점이 있을 수 있으며, 반면에 A값이 너무 클 경우에는 소성 열처리시 강판 표면에 발생하는 가스(Gas)의 발생량이 증가하여 기포 결함을 유발함에 따라 밀착성이 현저히 감소하는 문제점이 있을 수 있다. 보다 구체적으로 0.008 내지 0.180일 수 있다.

[0110] 가공성 관계지수, F=([Al]/[N])x($D_{cementite}$/[C]): 3500 내지 7000

[0111] 법랑강의 가공성도 탄화물 분율 및 강내 고용 원소와 밀접한 관계를 가지므로 가공성 관계 지수, F를 상기의 범위로 관리하는 것이 필요할 수 있다. 여기에서 [Al], [N], [C]는 각각의 원소 중량%를 원자량으로 나누어 준 값이며, $D_{cementite}$는 열연 강판에서의 탄화물의 체적 분율이다. 가공성 관계지수, F가 너무 작을 경우에는 강내 고용 원소량이 증가함에 따라 법랑 가공 단계에서 꺾임 또는 표면결함과 같은 시효 결함이 발생하여 성형품의 불량률을 높이는 문제점이 있었으며, 반면에 F값이 너무 높아지면 미세 석출물의 분율이 증가함에 따라 가공성이 열화되는 문제점이 있을 수 있다.

[0113] 다음으로, 본 발명의 냉연 강판의 산세 감량 및 수소투과비에 대하여 설명한다.

[0115] 본 발명의 일 실시예에 따른 냉연 강판은 산세 감량은 10 내지 40 gr/m^2일 수 있다. 이러한 물성을 만족함으로써 법랑용 소재로써 적용될 수 있다. 산세 감량이 너무 낮을 경우에는 강판 표면의 거칠음이 너무 없어 유약의 흡착 능력이 떨어짐에 따라 유약과 강판간의 밀착성을 나쁘게 하여 법랑층 탈락과 같은 문제가 발생할 수 있다. 반면에 너무 높을 경우에서 강판 표면층의 평탄화 작업이 이루어져 밀착성을 악화시킬 뿐만 아니라 기포 결함의 발생도 증가하는 문제점이 있다. 더욱 구체적으로 산세 감량은 12 내지 35gr/m^2일 수 있다.

[0117] 본 발명의 일 실시예에 따른 냉연 강판은 수소투과비가 950초/mm^2 이상일 수 있다. 수소투과비는 본 발명의 일 실시예에 따른 냉연강판을 이용하여 제조된 법랑강의 치명적인 결함인 피쉬스케일 결함의 저항성을 나타내는 내피쉬스케일성을 평가하는 지수로써, 유럽규격 EN 10209에 등록된 방법으로 실험하여 강판내에 수소를 고착할 수 있는 능력을 평가한다. 강판의 한 방향에서 수소를 발생시키고 강판의 반대편으로 수소가 투과해 나오는 시간(t_s, 단위: 초)을 측정하여, 이를 소재 두께 (t, 단위: mm)의 제곱으로 나누어 표시한 값으로, t_s/t^2 (단위: 초

/㎟)로 나타낸다. 구체적으로 수소 투과비가 950초/㎟ 이상일 수 있다. 수소투과비가 너무 작을 경우에는 법랑처리후 200℃에서 24시간 가속 열처리한 경우에 피쉬스케일 결함율이 50% 이상으로 발생하여 안정적인 법랑제품으로 사용하는데 문제점이 있었기에 내피쉬스케일성이 우수한 강판을 확보하기 위해서는 수소 투과비가 950 초/㎟ 이상으로 관리할 필요가 있다. 또한 더욱 구체적으로는 수소투과비가 1000 초/㎟ 이상일 수 있다.

[0119] 이하, 본 발명의 냉연 강판의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0121] 먼저, 전술한 조성을 만족하는 슬라브를 준비한다. 제강 단계에서 전술한 조성으로 성분이 조정된 용강은 연속주조를 통하여 슬라브로 제조될 수 있다.

[0123] 그 후, 제조된 슬라브를 가열한다. 가열함으로써 후속되는 열간 압연 공정을 원활히 수행하고, 슬라브를 균질화 처리할 수 있다. 보다 구체적으로, 가열은 재가열을 의미할 수 있다.

[0124] 이 때, 슬라브 가열 온도는 1150 내지 1250℃일 수 있다. 슬라브 가열 온도가 너무 낮으면 후속하는 열간 압연 시 압연 하중이 급격히 증가하여 작업성을 나쁘게 할 수 있다. 반면에 슬라브 가열 온도가 너무 높으면 에너지 비용이 증가할 뿐만 아니라, 표면 스케일 양이 증가하여 재료 손실로 이어질 수 있다.

[0126] 그 후, 가열된 슬라브를 열간 압연하여 열연 강판을 제조한다.

[0127] 이 때, 열연 강판의 탄화물 체적 분율은 2.5 내지 7.0%일 수 있다. 탄화물 체적 분율에 대한 설명은 언급하였으므로 생략한다.

[0128] 또한, 열간 압연의 마무리 압연 온도는 850 내지 900℃일 수 있다. 마무리 열간 압연 온도가 너무 낮으면 저온 영역에서 압연이 마무리됨에 따라 결정립의 혼립화가 급격히 진행되어 압연성 및 가공성의 저하를 초래하는 경향이 있다. 반면에, 마무리 열간 압연 온도가 너무 높으면 표면 스케일의 박리성이 떨어지고 두께 전반에 걸쳐 균일한 열간 압연이 이루어지지 않음에 따라 결정립 성장에 의한 충격 인성의 저하가 나타날 수 있다. 더욱 구체적으로, 마무리 열간 압연 온도는 860 내지 890℃가 될 수 있다.

[0130] 그 후, 열간 압연이 끝나 제조된 열연 강판은 권취 공정을 거친다. 보다 구체적으로, 열연 권취 공정일 수 있다.

[0131] 이때, 권취 온도는 640 내지 750℃가 될 수 있다. 열간 압연한 강판은 권취 전 런-아웃-테이블 (ROT, Run-out-table)에서 냉각을 행할 수 있다. 열연 권취 온도가 너무 낮으면 냉각 및 유지하는 공정에서 폭방향 온도 불균일이 발생하여 저온 석출물 생성이 달라짐에 따라 재질 편차를 유발할 뿐만 아니라 법랑성에도 악영향을 나타내었다. 반면에, 권취온도 너무 높으면 틴화물의 괴상화가 진행됨에 따라 내식성이 저하될 뿐만 아니라 최종 제품에서의 조직 조대화에 의해 가공성을 나쁘게 하는 문제점이 발생하였다. 더욱 구체적으로 권취 온도는 650 내지 710℃가 될 수 있다.

[0133] 권취된 열연강판은 냉간 압연하기 전에 강판을 산세하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0135] 그 후, 권취된 열연 강판은 냉간 압연을 통해 냉연 강판으로 제조한다.

[0136] 이때, 냉간압하율은 60 내지 90%가 될 수 있다. 냉간압하율이 너무 작을 경우에는 후속 열처리 공정에서의 재결정 구동력이 낮음에 따라 국부적으로 미재결정립이 잔존함으로써 강도는 증가하지만 가공성이 현저히 떨어지는 문제점이 있다. 또한, 열연 단계에서 형성된 탄화물의 파쇄 능력이 저하함에 따라 수소를 흡장할 수 있는 사이트가 감소하여 법랑 제품의 내피쉬스케일성 확보가 어려울 뿐만 아니라 최종 생산 제품 두께를 고려하면 열연강판의 두께를 낮추어야 하므로 압연 작업성을 나쁘게 하는 문제점도 있다. 반면에 냉간압하율이 너무 높아지면

재질이 경화되어 가공성이 악화될 뿐만 아니라 압연기의 부하가 증가하여 냉간압연 작업성을 저하시키는 문제점이 있다. 보다 구체적으로, 냉간 압하율은 65 내지 88% 일 수 있다.

[0138] 그 후, 냉연 강판을 소둔 열처리할 수 있다. 보다 구체적으로, 열연 소둔 열처리할 수 있다. 냉연재는 냉간 압연에서 가해진 변형으로 인해 강도는 높지만 가공성이 극히 열위하므로, 후속 공정에서 열처리를 실시함으로써 목표로 하는 강도 및 가공성을 확보한다.

[0139] 이때, 열처리 온도는 700 내지 850℃일 수 있다. 연속소둔 온도가 너무 낮으면 냉간 압연에 의해 형성된 변형이 충분히 제거되지 않음에 따라 가공성이 현저히 떨어지는 문제점이 있다. 반면에 열처리 온도가 너무 높으면 고온강도 저하에 의한 연화로 판 파단이 발생하여 조업의 통판성을 크게 떨어뜨리는 문제가 발생하였다. 더욱 구체적으로 소둔 온도는 750 내지 840℃일 수 있다.

[0140] 또한, 열처리 시 열처리 유지 시간은 30초 이상일 수 있다. 열처리 시 열처리 유지 온도에서의 균열 시간이 너무 짧을 경우에도 미재결정립이 잔존하여 성형성을 크게 나쁘게 하는 요인으로 작용하므로 30초 이상의 유지 시간이 필요할 수 있다.

[0142] 또한, 냉연 강판을 소둔하는 단계 이후에 열처리된 강판을 조질 압연하는 단계를 더 포함할 수 있다. 조질 압연을 통하여 소재의 형상을 제어하고 원하는 표면조도를 얻을 수 있지만 조질 압하율이 너무 높으면 가공경화에 의해 재질은 경화되고 가공성이 나빠지는 문제점이 있으므로 조질 압연은 압하율 3% 이하로 적용할 수 있다. 구체적으로 조질 압연의 압하율은 0.3 내지 2.5%일 수 있다.

[0144] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하여 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 한정하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이기 때문이다.

[0146] **[실시예]**

[0147] **실험 및 평가**

[0148] 표 1은 본 강들의 화학 성분을 나타낸 것이다. 잔부는 Fe 및 불가피한 불순물을 포함한다. 전로~2차정련~연주 공정을 경유한 슬래브를 1200℃의 가열로에서 1시간 동안 유지한 후 열간 압연을 실시하였다. 이때 열연 강판 최종 두께는 4.0㎜로 작업하였다. 열간 압연된 시편은 산세 처리를 통해 표면의 산화 피막을 제거한 후 냉간 압연을 실시하였다. 냉간 압연이 완료된 시편은 법랑 특성을 조사하기 위한 법랑처리 시편 및 기계적 특성 분석용 인장시편으로 가공한 후 연속소둔 열처리를 실시하였다.

[0149] 표 2에 각 강들에 적용된 열간압연, 권취, 냉간압연, 연속소둔 공정의 공정별 제조 조건을 나타내었다.

[0150] 상기와 같은 과정을 거쳐 확보된 소재의 제조 조건별 법랑 특성 등을 표 3에 표시하였다.

[0152] 통판성의 경우 연주~열연~냉연 공정에서 통상 소재의 생산성에 비하여 90% 이상의 조업성을 나타내면 "O", 생산성이 90% 이하이거나 결함 발생율이 10% 이상인 경우를 "X"로 표시하였다.

[0153] 본 발명강 및 비교강의 탄화물 분율은 광학현미경으로 500배 배율로 20 시야의 영상을 확보한 후 이를 화상분석기(Image analyzer)를 이용하여 전체 시야 면적에 대한 탄화물의 분율로 구하였다.

[0154] 법랑 처리 시편은 시험 목적에 부응할 수 있도록 적당한 크기로 절단하였으며, 열처리가 완료된 법랑 처리용 시편은 완전히 탈지한 후 피쉬스케일 결함에 비교적 취약한 표준 유약(Check frit)을 도포하고 300℃에서 10분간 유지하여 수분을 제거하였다. 건조가 끝난 시편은 830℃에서 20분간 소성 처리를 실시한 후 상온까지 냉각하였으며, 이때 소성로의 분위기 조건은 노점온도 30℃로 피쉬 스케일 결함이 발생하기 쉬운 가혹한 조건을 택하였다. 법랑 처리가 끝난 시편은 200℃의 오븐에서 24시간 동안 유지하는 피쉬스케일 가속 실험을 실시하였다.

[0155] 피쉬스케일 가속 처리후 피쉬스케일 결함 발생 유무를 육안으로 관찰하여, 피쉬스케일 결함이 발생하지 않은 경우에는 "O", 발생한 경우는 "X"로 표시하였다.

[0156] 강판과 유약간의 밀착성을 평가한 법랑밀착성 지수는 미국 재료시험협회규격, ASTM C313-78에 정의된 바와 같이 강구로 법랑층에 일정 하중을 가한 후 이 부위의 통전 정도를 평가함으로써 법랑 유약층의 탈락 정도를 지수화하여 나타내었다. 본 발명에서 밀착성 지수의 경우 법랑층의 사용중 안정성 확보 측면에서 90% 이상 확보를 목표로 설정하였다.

[0157] 기포 결함은 법랑 처리후 200℃의 오븐에서 24시간 동안 유지한 시편에 대하여 법랑층 표면을 육안으로 관찰하여, 각각 "O" 우수, "△" 보통, "X" 불량의 3단계로 판정하였다.

[0158] 수소투과비는 법랑강의 치명적인 결함인 피쉬스케일에 대한 저항성을 평가하는 지수로써, 유럽 규격, EN 10209 (2013)에 등록된 방법에 따라 강판의 한 방향에서 수소를 발생시키면서 강판의 반대 편으로 수소가 투과해 나오는 시간 (t_s, 단위 초)을 측정하여, 이를 소재 두께 (t, 단위 mm) 제곱으로 나누어 표시한 값으로, t_s/t^2 (단위 초/mm^2)로 나타낸다. 이 값의 경우에는 앞서 설명한 바와 같이 법랑강의 안정적인 특성을 얻기 위해서 950 초/mm^2 이상 확보가 필요하였다.

[0159] 산세감량 (단위 gr/m^2)은 유럽 규격, EN 10209 (2013)에 나타난 실험 방법으로 법랑용 강판을 절단 및 탈지한 후 70g/l, 70℃로 유지된 황산 용액에 7분 정도 침적하여 시편의 무게 감량으로부터 구하였다. 이 값의 경우에도 10 내지 40 gr/m^2의 범위를 만족하는 것이 필요하였다.

표 1

[0161] 본 강들의 화학성분 (단위: 중량%)

구분	C	Mn	Si	Al	P	S	Cu	N	O
강 1	0.055	0.17	0.018	0.036	0.009	0.005	0.042	0.0019	0.0012
강 2	0.078	0.23	0.011	0.044	0.015	0.011	0.069	0.0025	0.0007
강 3	0.086	0.28	0.009	0.025	0.006	0.008	0.124	0.0028	0.0015
강 4	0.067	0.21	0.021	0.039	0.011	0.011	0.031	0.0035	0.0018
강 5	0.081	0.14	0.006	0.041	0.01	0.004	0.082	0.0038	0.0011
강 6	0.003	0.25	0.312	0.001	0.042	0.01	0.321	0.0027	0.0251
강 7	0.062	0.06	0.011	0.003	0.009	0.013	0	0.0019	0.0015
강 8	0.12	1.21	0.005	0.049	0.038	0.005	0.013	0.0032	0.0418
강 9	0.042	0.25	0.017	0.096	0.011	0.039	0.029	0.0108	0.0011

표 2

[0163] 본 강들의 제조조건

구분	강종 No.	마무리 열간압연 온도 (℃)	권취 온도 (℃)	냉간 압하율 (%)	소둔 온도 (℃)	유지 시간 (초)	$D_{cementite}$ (%)	A값	F값	D_{void} (%)	D값
발명예1	강 1	870	680	70	780	48	2.73	0.0086	5852	0.31	0.8780
발명예2	강 1	870	680	75	800	40	2.73	0.0086	5852	0.32	0.9064
발명예3	강 2	870	720	80	820	40	3.21	0.0101	6881	0.33	0.9347
발명예4	강 2	880	700	75	770	36	4.81	0.0552	6753	0.61	1.2309
발명예5	강 2	880	720	85	830	42	4.51	0.0518	6332	0.63	1.2712
발명예6	강 3	880	660	75	800	64	5.62	0.1725	3630	0.75	4.1290
발명예7	강 4	880	700	80	820	42	5.36	0.0132	5547	0.59	0.5685
발명예8	강 5	880	680	75	780	42	6.27	0.0954	5197	0.74	2.8603

발명예9	강 5	880	720	75	830	42	6.62	0.1008	5487	0.76	2.9376
비교예1	강 1	760	680	75	620	42	1.62	0.0051	3473	0.15	0.4249
비교예2	강 1	870	680	48	820	20	2.73	0.0086	5852	0.12	0.3399
비교예3	강 2	880	560	93	830	40	1.95	0.0224	2738	0.11	0.2220
비교예4	강 3	880	780	75	880	40	7.81	0.2397	5045	0.96	5.2851
비교예5	강 6	880	680	75	830	42	0.01	0.0000	8	0.23	67.118
비교예6	강 7	880	680	75	810	42	1.67	0.0000	265	0.23	0.0000
비교예7	강 8	880	680	75	810	42	8.95	0.2240	7106	1.85	5.2910
비교예8	강 9	880	680	75	810	42	1.52	0.0052	2002	0.19	0.0917

[0165] 여기에서,

[0166] $D = ([Mn] \times [Cu] / [S]) \times (D_{void} / [C])$

[0167] $A = ([Mn] \times [Cu] \times D_{cementite\}}) / [Si]$

[0168] $F = ([Al]/[N]) \times (D_{cementite}/[C])$ 으로 정의 되며,

[0169] [Mn]은 Mn의 중량%를 Mn의 원자량(55)으로 나눈 값이고,

[0170] [Cu]는 Cu의 중량%를 Cu의 원자량(64)으로 나눈 값이고,

[0171] [S]는 S의 중량%를 S의 원자량(32)으로 나눈 값이고,

[0172] [C]는 C의 중량%를 C의 원자량(12)으로 나눈 값이고,

[0173] [Si]는 Si의 중량%를 Si의 원자량(28)으로 나눈 값이고,

[0174] [Al]은 Al의 중량%를 Al의 원자량(27)으로 나눈 값이고,

[0175] [N]은 N의 중량%를 N의 원자량(14)으로 나눈 값이다.

[0176] 또한, D_{void}는 냉연 강판에서의 미세 공공의 면적 분율(%)이며,

[0177] $D_{cementite}$는 열연 강판의 탄화물 체적 분율(%)이다.

표 3

[0179] 본 강들의 제조조건별 특성

구분	통판성	기포 결함 발생 유무	피쉬스케일 발생 유무	법랑밀착성 지수 (%)	수소투과비 (초/mm^2)	산세감량 (gr./m^2)
발명예1	0	0	0	96.4	1221	31.2
발명예2	0	0	0	95.9	1098	27.5
발명예3	0	0	0	98.3	1139	29,6
발명예4	0	0	0	99.1	1358	18.5
발명예5	0	0	0	97.7	1249	20.8
발명예6	0	0	0	98.2	1435	29.6
발명예7	0	0	0	97.6	1605	33.3
발명예8	0	0	0	99.3	1488	14.6
발명예9	0	0	0	98.7	1516	21.3
비교예1	X	X	X	87.2	865	38.4
비교예2	0	△	X	78.5	781	37.9
비교예3	X	X	X	81.5	567	42.2
비교예4	X	△	X	76.7	922	42.3
비교예5	0	X	X	80.3	427	7.9
비교예6	X	X	X	65.7	735	51.4

비교예7	0	X	X	50.3	889	54.3
비교예8	X	X	X	60.3	681	46.8

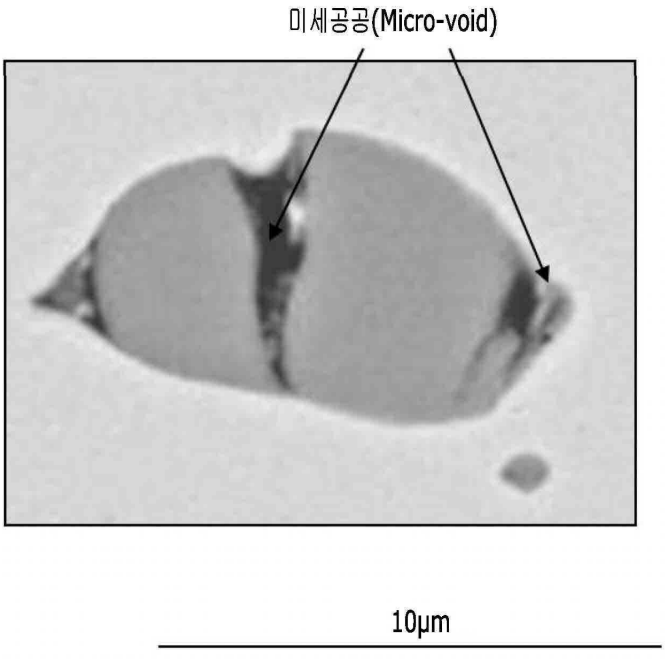
[0181] **실험 결과**

[0182] 상기 표 1 내지 표 3을 통해 알 수 있듯이, 합금조성, 미세 조직 특성 및 제조 조건을 모두 만족하는 발명예 1 내지 9는 통판성이 양호할 뿐만 아니라, 탄화물 및 미세공공 분율과 연관 지수들이 본 발명의 한정 범위를 만족하였으며, 가혹한 처리 조건에서도 피쉬스케일 및 기포 결함이 발생하지 않았을 뿐만 아니라 법랑밀착성 지수 90% 이상, 수소투과비 950초/mm^2 이상, 산세 감량 10 내지 40gr/m^2 범위를 만족하여 본 발명이 목표로 하는 특성을 확보할 수 있었다.

[0184] 반면에 본 발명에서 제시하는 화학 조성은 만족하였으나, 제조조건 범위를 만족하지 못한 경우인 비교예 1 내지 4는 목표 특성을 확보할 수 없음을 알 수 있다. 즉 표 3에서 보는 바와 같이 통판성이 나빠지는 (비교예 1, 3 및 4) 문제점이 있었으며, 수소투과비가 목표 대비 낮거나 (비교예 1 내지 4), 법랑밀착성 지수가 90% 미만이거나 (비교예 1 내지 4), 법랑 처리후 기포 결함 또는 피쉬스케일 결함이 발생하는 것을 확인할 수 있어 전체적으로 목표로 하는 특성을 확보할 수 없었다.

[0185] 비교예 5 내지 8은 본 발명에서 제시한 제조 조건은 만족하였으나 합금 조성을 만족하지 못한 경우이다. 비교예 5 내지 8은 대부분 본 발명의 목표 탄화물 및 미세 공공 분율, 수소투과비, 법랑밀착성 지수, 산세감량 등을 만족하지 못하였을 뿐만 아니라 법랑 처리후 육안 관찰에서도 피쉬스케일 및 기포 결함이 발생하였다.

[0187] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1