



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0138245
(43) 공개일자 2014년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 2/02 (2006.01) C23C 2/06 (2006.01)
C23C 2/40 (2006.01) C22C 38/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7027555
(22) 출원일자(국제) 2012년04월17일
심사청구일자 2014년09월30일
(85) 번역문제출일자 2014년09월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/060803
(87) 국제공개번호 WO 2013/157146
국제공개일자 2013년10월24일

(71) 출원인
제이에프이 스틸 가부시카이가샤
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고
(72) 발명자
마키미즈 요이치
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시카이가샤 지테키자이
산부 나이
스즈키 요시츠구
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시카이가샤 지테키자이
산부 나이
미야타 마이
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시카이가샤 지테키자이
산부 나이
(74) 대리인
특허법인코리어나

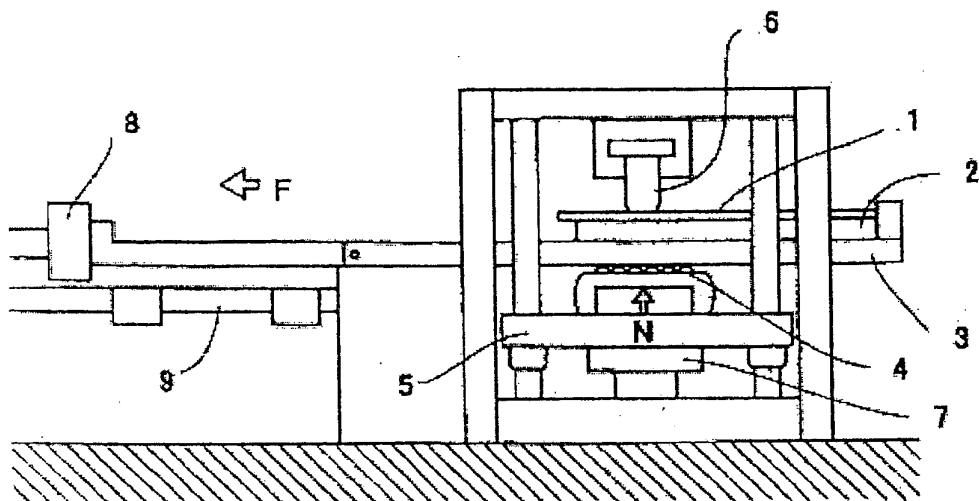
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법

(57) 요약

강판을 산화 처리하고, 환원 어닐링을 거쳐 제조되는 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법에 있어서, 상기 산화 처리는, O₂ 를 1000 ppm 이상 함유하고, 잔부가 N₂, CO, CO₂, H₂O 및 불가피적 불순물로 이루어지는 분위기에서 강판을 강판 온도가 600 ℃ 이상까지 가열하고, 이어서, 산소 O₂ 를 1000 ppm 미만 함유하고, 잔부가 N₂, CO, CO₂, H₂O 및 불가피적 불순물로 이루어지는 분위기에서 강판 온도가 700 ℃ 이상이 될 때까지 강판을 가열한다. 환원 어닐링은, 노점이 5 ℃ 이상이고, 1 ~ 15 체적% 의 H₂ 를 함유하고, 잔부가 N₂ 및 불가피적 불순물로 이루어지는 분위기에서 실시하는 것을 특징으로 하는 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

강판을 산화 처리하고, 환원 어닐링을 거쳐 제조되는 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법에 있어서, 상기 산화 처리는, O_2 를 1000 체적ppm 이상 함유하고, 잔부가 N_2 , CO, CO_2 , H_2O 및 불가피적 불순물로 이루어지는 분위기에서 강판을 강판 온도가 600 °C 이상까지 가열하고, 이어서, O_2 를 1000 체적ppm 미만 함유하고, 잔부가 N_2 , CO, CO_2 , H_2O 및 불가피적 불순물로 이루어지는 분위기에서 강판을 강판 온도가 700 °C 이상이 될 때까지 가열하고,

상기 환원 어닐링은, 노점이 5 °C 이상이고, 1 ~ 15 체적% 의 H_2 를 함유하고, 잔부가 N_2 및 불가피적 불순물로 이루어지는 분위기에서 실시하는 것을 특징으로 하는 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 산화 처리는 강판 온도가 850 °C 이하에서 실시하는 것을 특징으로 하는 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 산화 처리를 실시하는 노가 직화 버너를 구비한 직화 방식의 노인 것을 특징으로 하는 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 강판의 Si 함유량이 0.5 ~ 3.0 질량% 인 것을 특징으로 하는 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, Si 함유 고강도 강판을 모재로 하는 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 자동차, 가전, 건재 등의 분야에서 소지(素地) 강판에 방청성을 부여한 표면 처리 강판, 그 중에서도 방청성이 우수한 용융 아연 도금 강판, 합금화 용융 아연 도금 강판이 사용되고 있다. 또한, 자동차의 연비 향상 및 자동차의 충돌 안전성 향상의 관점에서, 차체 재료의 고강도화에 따라 박육화를 도모하고, 차체 그 자체를 경량화 또한 고강도화하기 위해 고강도 강판의 자동차에 대한 적용이 촉진되고 있다.

[0003] 일반적으로, 합금화 용융 아연 도금 강판은, 슬래브를 열간 압연이나 냉간 압연한 박강판을 모재로서 사용하고, 모재 강판을 CGL의 어닐링로에서 재결정 어닐링하고, 용융 아연 도금 처리 후, 추가로 합금화 처리를 실시하여 제조된다.

[0004] 또한, 강판의 강도를 높이기 위해서는, Si의 첨가가 유효하다. 그러나, 연속 어닐링시에 Si는, Fe의 산화가 일어나지 않는(즉, Fe 산화물을 환원하는) 환원성의 $N_2 + H_2$ 가스 분위기에서도 산화되고, 강판 최표면에 Si 산화물(SiO_2)의 박막이 형성된다. 이 박막이 도금 처리시에 용융 아연과 하지 강판의 젖음성을 저하시키기 때문에 불도금이 다발하게 된다. 또, 불도금에 이르지 않은 경우라도, 도금 밀착성이 나쁘다는 문제가

있다.

[0005] Si 를 다량으로 함유하는 고강도 강판을 모재로 한 용융 아연 도금 강판의 제조 방법으로서, 특허문헌 1 에는 강판 표면 산화막을 형성시킨 후에 환원 어닐링을 실시하는 기술이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 1 에서는, 도금 밀착성의 개선 효과가 안정적으로 얻어지지 않는 문제가 있다.

[0006] 안정된 도금 밀착성의 개선 효과를 얻는 것을 목적으로 한 기술로는, 예를 들어 산화 속도나 환원량을 규정하거나, 산화대에서의 산화막 두께를 실측하고, 이로부터 산화 조건이나 환원 조건을 제어하는 기술이 특허문헌 2 ~ 9 등에 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소55-122865호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평4-202630호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평4-202631호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 평4-202632호
(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 평4-202633호
(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 평4-254531호
(특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 평4-254532호
(특허문헌 0008) 일본 공개특허공보 평7-34210호
(특허문헌 0009) 일본 공개특허공보 2007-291498호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 본 발명자들이 검토한 결과, 특허문헌 1 ~ 8 의 어느 제조 방법을 적용한 경우라도, 여전히 충분한 도금 밀착성이 반드시 얻어지지 않는 것을 알았다. 또한, 특허문헌 9 에 기재되는 제조 방법을 적용한 경우에는, 충분한 도금 밀착성은 얻어지지만, 산화 처리시의 산화량 불균일에 의해, 합금화도의 불균일이 발생하는 경우가 있다. 합금화도의 불균일이 발생한 경우, 도금층에 슬라이딩 특성이 열등한 ζ 상이 부분적으로 형성되기 때문에 양호한 슬라이딩 특성을 얻는 것이 어렵다. 또한, ζ 상을 없애기 위해 합금화 온도를 높게 하여 제조하면, Γ 상이 도금상과 강판의 계면에 두껍게 형성되기 때문에 도금 밀착성이 열등하다.

[0009] 본 발명은, 이러한 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, Si 함유량이 많은 경우라도, 우수한 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성을 갖는 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위해, 본원 발명자들은 검토를 거듭한 결과, 산화 처리에 있어서 산화막 두께뿐만 아니라 산화 피막의 종류를 제어하고, 또한 그 후에 실시되는 환원 어닐링의 분위기를 제어함으로써, 산화 처리 후의 환원 어닐링 공정에서 형성하는 환원 철의 피복물을 향상시키고, 불도금을 수반하지 않고, 또한, 합금화도의 불균일도 없고, 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판이 얻어지는 것을 알았다.

[0011] 본 발명의 수단은, 하기와 같다.

[0012] [1] 강판을 산화 처리하고, 환원 어닐링을 거쳐 제조되는 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법에 있어서, 상기 산화 처리는, O_2 를 1000 체적ppm 이상 함유하고, 잔부가 N_2 , CO, CO_2 , H_2O 및 불가피적 불순물로 이루어지는 분위기에서 강판을 강판 온도가 600 °C 이상까지 가열하고, 이어서, O_2 를 1000 체적ppm 미만 함유하고, 잔부가 N_2 , CO, CO_2 , H_2O 및 불가피적 불순물로 이루어지는 분위기에서 강판을 강판 온도가 700 °C 이상이 될 때까지

지 가열하고, 상기 환원 어닐링은, 노점이 5 ℃ 이상이고, 1 ~ 15 체적% 의 H₂ 를 함유하고, 잔부가 N₂ 및 불가피적 불순물로 이루어지는 분위기에서 실시하는 것을 특징으로 하는 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.

[0013] [2] 상기 [1] 에 있어서, 상기 산화 처리는 강판 온도가 850 ℃ 이하에서 실시하는 것을 특징으로 하는 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.

[0014] [3] 상기 [1] 또는 [2] 에 있어서, 상기 산화 처리를 실시하는 노가 직화 버너를 구비한 직화 방식의 노인 것을 특징으로 하는 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.

[0015] [4] 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 강판의 Si 함유량이 0.5 ~ 3.0 질량% 인 것을 특징으로 하는 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 의하면, 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판이 얻어진다.

[0017] 본 발명에서는, 강판의 산화 처리 후의 산화량, 산화물 및 환원 어닐링 후에 표면에 형성되는 환원 철의 피복물을 제어하는 것이 중요하다. 그것을 실현하기 위해, 본 발명에서는, 강판의 산화 처리시의 분위기의 산소 농도를 제어하는 제조 방법을 적용함으로써, Si 를 0.5 질량% 이상 함유하는 고 Si 고강도 용융 아연 도금 강판에 있어서도 도금 밀착성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판을 제조할 수 있다. 나아가서는, 환원 어닐링 공정에 있어서의 분위기의 노점을 제어함으로써, 합금화 처리 후의 합금화도의 불균일을 억제하고, 슬라이딩 특성이 양호한 합금화 용융 아연 도금 강판을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1 은, 동마찰 계수 측정 장치를 나타내는 개략 정면도이다.

도 2 는, 도 1 중의 비드의 형상·치수를 나타내는 개략 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 강판의 산화 처리 후의 산화량, 산화물 및 환원 어닐링 후에 표면에 형성되는 환원 철의 피복물에 대해서, 이하에 설명한다.

[0020] 강판의 산화 처리를 실시한 후에 환원 어닐링을 실시한 경우, 산화 처리에 의해 형성된 철 산화물이 환원 어닐링 공정에서 환원되고, 환원 철로서 소지 강판을 피복한다. 이 때에 형성되는 환원 철은, Si 등의 도금 밀착성을 저해하는 원소의 함유율이 낮기 때문에, 양호한 도금 밀착성을 얻기 위해 매우 유효하다. 그리고, 이 환원 어닐링 후에 형성되는 환원 철의 피복물이 높은 경우, 바람직하게는 40 % 이상의 피복물로 소지 강판 표면에 환원 철이 존재하는 경우, 양호한 도금 밀착성을 얻을 수 있다.

[0021] 환원 철의 피복물은, 용융 도금을 실시하기 전의 강판에 대해서, 주사형 전자 현미경 (SEM) 을 사용하여 반사 전자 이미지를 관찰함으로써 측정하는 것이 가능하다. 반사 전자 이미지는, 원자 번호가 큰 원소일수록 흰 콘트라스트로 관찰할 수 있는 특징이 있기 때문에, 환원 철에 덮여 있는 부분은 흰 콘트라스트로 관찰된다. 또, 환원 철로 덮여 있지 않은 부분에 대해서는, Si 를 0.5 질량% 이상 함유하는 고강도 강판에서는, Si 등이 표면에 산화물로서 형성되기 때문에, 검은 콘트라스트로서 관찰된다. 따라서, 흰 콘트라스트 부분의 면적률을 화상 처리에 의해 구함으로써, 환원 철의 피복률을 구하는 것이 가능하다.

[0022] 환원 철의 피복률을 높게 하기 위해서는, 산화 처리 후에 형성되는 소지 강판 표면의 산화량 및 산화물의 종류를 제어하는 것이 중요하다. 바람직하게는 산화물이 산소량으로서 0.1 g/m² 이상 형성됨으로써, 양호한 도금 밀착성을 얻을 수 있다. 여기서 형성되는 철의 산화물의 종류에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 우스타이트 (FeO) 가 주로 형성된다. 또한, 산화량을 측정하는 방법에도 특별히 한정되지 않지만, 표준 물질을 사용한 형광 X 선 원소 분석법 등이 유효하다.

[0023] 또한, Si 를 0.5 질량% 이상 함유하는 고강도 용융 아연 도금 강판의 경우에는, Si 를 함유한 산화물이 철의 산화물과 동시에 형성된다. 이 Si 를 함유한 산화물은 주로 SiO₂ 및/또는 (Fe, Mn)₂SiO₄ 이고, 주로 철 산화물과 소지 강판의 계면에 형성된다. 산화 처리 후에 (Fe, Mn)₂SiO₄ 가 생성된 경우에는, 환원 어닐링 후의

환원 철의 피복률이 높은 상태가 되는 것을 알았다. 또한, SiO_2 밖에 생성하고 있지 않은 경우에는, 환원 철의 피복률은 낮아지고, 충분한 도금 밀착성을 얻기 위한 피복률을 얻을 수 없게 되는 것도 알았다. 또한, $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ 만 생성되어 있으면, 동시에 SiO_2 가 존재하고 있어도 환원 철의 피복률은 높아지고, 충분한 피복률을 얻는 것이 가능한 것도 알았다. 또, $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ 가 생성된 경우에 환원 철의 피복률이 높아지는 메카니즘은 명확하게 되어 있지 않다.

[0024] 이들 산화물의 존재 상태를 판단하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 적외 분광법 (IR) 이 유효하다. SiO_2 의 특징인 1245 cm^{-1} 부근, 및 $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ 의 특징인 980 cm^{-1} 부근에 나타나는 흡수 피크를 확인함으로써 산화물의 존재 상태를 판단할 수 있다.

[0025] 이상으로부터, 본 발명에서는, 강판의 산화 처리 후에 $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ 를 생성시키고, 환원 어닐링 후에 환원 철의 피복률이 높은 상태로 함으로써, 양호한 도금 밀착성을 얻기로 한다.

[0026] 다음으로, 양호한 도금 밀착성을 얻기 위해 필요한 산화 처리 후의 산화량, 산화물 및 환원 어닐링 후에 표면에 형성되는 환원 철의 피복률을 제어하기 위한 제조 방법에 대해서 설명한다. 본 발명에서는, 강을 열간 압연하고, 계속해서 산세한 후, 냉간 압연을 실시하여 강판을 얻는다. 이어서, 얻어진 강판에 대하여 산화 처리를 실시한 후에 환원 어닐링한다. 산화 처리 전까지의 냉연 강판의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 사용할 수 있다.

[0027] 산화 처리는, O_2 를 1000 체적ppm 이상 함유하고, 잔부가 N_2 , CO , CO_2 , H_2O 및 불가피적 불순물로 이루어지는 분위기에서 강판을 강판 온도가 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상까지 가열하고, 이어서, O_2 를 1000 체적ppm 미만 함유하고, 잔부가 N_2 , CO , CO_2 , H_2O 및 불가피적 불순물로 이루어지는 분위기에서 강판을 강판 온도가 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상이 될 때까지 가열한다.

[0028] 이 때의 분위기 중에, N_2 , CO , CO_2 , H_2O 및 불가피적 불순물 등이 함유되어 있어도, O_2 농도가 본 발명에서 규정되는 범위 내이면, 충분한 효과를 얻을 수 있다. 이것에 의해, 강판 표면에는 충분한 철 산화물이 형성되고, 추가로 철 산화물과 함께 $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ 를 생성시킬 수 있다.

[0029] 산화 처리 전단의 O_2 농도가 1000 체적ppm 이상인 분위기에서의 가열은, 고산소 농도 분위기에서의 산화 반응을 촉진시키는 효과가 있고, 강판 온도가 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상이 될 때까지 강판을 가열하는 것이 필요하다. 나아가서는 강판 온도가 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상이 될 때까지 강판을 가열하는 것이 바람직하다. 또, 후술하는 후단에서의 가열 공정을 실시하기 위해, 후단에서의 가열 온도보다 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상 낮은 온도에서 가열을 종료할 필요가 있다. 이 때의 O_2 농도 1000 체적ppm 미만에서는, 충분한 산화량을 확보하는 것이 곤란해지므로, O_2 농도는 1000 체적ppm 이상으로 한다.

[0030] 산화 처리 후단의 O_2 농도가 1000 체적ppm 미만인 분위기에서의 가열은, 고온, 저산소 농도 분위기에서 $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ 의 생성을 촉진시키는 효과가 있다. 이 때의 O_2 농도가 1000 체적ppm 이상인 경우에는, $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ 의 생성이 일어나지 않고, 결과적으로 환원 철의 피복률이 저하되게 된다. 또한, 온도가 낮은 경우에도 $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ 의 생성이 일어나지 않는다. 더욱 산화량을 확보하는 관점에서, 강판 온도가 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상이 될 때까지 가열할 필요가 있다.

[0031] 그러나, 과도하게 산화시키면, 다음의 환원 어닐링 공정에 있어서 환원성 분위기로에서 Fe 산화물이 박리되고, 픽업의 원인이 되기 때문에, 상기 산화 처리는 강판 온도가 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0032] 여기서, 산화 처리에 사용하는 가열로에는, 직화 버너를 구비한 직화 방식의 가열로를 사용하는 것이 바람직하다. 직화 버너란, 제철소의 부생 가스인 코크스로 가스 (COG) 등의 연료와 공기를 섞어 연소시킨 버너 화염을 직접 강판 표면에 대어 강판을 가열하는 것이다. 직화 버너는, 복사 방식의 가열보다 강판의 승온 속도가 빠르기 때문에, 가열로의 노 길이를 짧게 하거나, 라인 스피드를 빠르게 할 수 있는 이점이 있다. 또한, 직화 버너는 공기비를 0.95 이상으로 하고, 연료에 대한 공기의 비율을 많게 하면, 미연 (未燃) 의 산소가 화염 중에 잔존하고, 그 산소로 강판의 산화를 촉진하는 것이 가능해진다. 그 때문에, 공기비를 조정하면, 분위기의 산소 농도를 제어하는 것이 가능하다. 또한, 직화 버너의 연료는, COG, 액화 천연 가스 (LNG) 등을 사

용할 수 있다.

- [0033] 강관에 상기와 같은 산화 처리를 실시한 후, 환원 어닐링을 실시한다.
- [0034] 환원 어닐링은, 노점이 5 °C 이상이고, 1 ~ 15 체적% 의 H₂ 를 함유하고, 잔부가 N₂ 및 불가피적 불순물로 이루어지는 분위기에서 실시하는 것으로 한다.
- [0035] 분위기 가스의 H₂ 를 1 ~ 15 체적% 로 한정하는 것은, 1 체적% 미만에서는 강관 표면의 Fe 산화물을 환원하는데 H₂ 가 부족하고, 15 체적% 를 초과하면 Fe 산화물의 환원은 포화되기 때문에 과분의 H₂ 가 쓸데없게 되기 때문이다. 이 때, 환원에 의해 Fe 와 분리된 산소가, 일부 강관 내부에 확산되고, Si 와 반응한다. 이것에 의해, Si 가 강관 내부에서 산화되고, 용융 도금과 접촉하는 강관 최표면의 산화물이 감소하기 때문에, 도금 밀착성은 양호해진다.
- [0036] 산화 처리를 실시한 후 환원 어닐링을 실시하는 경우, 적지 않은 강관의 산화 불균일이 발생하고, 그 후의 합금화 처리시에 합금화의 불균일이 발생하는 경우가 있다. 특히 고 Si 함유강에서는 불균일이 발생하기 쉬운 특징이 있다. 그 때문에, 본 발명에서는, 환원 어닐링시의 분위기를 제어함으로써 합금화도의 불균일이 발생하기 어렵게 한다.
- [0037] 구체적으로는, 어닐링 공정의 분위기의 노점을 5 °C 이상으로 제어하는 것이 필요하다. 어닐링 분위기의 노점이 5 °C 미만인 경우에는, 산화 처리로 형성한 산화철이 환원된 후에 Si 가 강관 표면에 산화물로서 형성된다. 요컨대, 산화 처리시의 산화 불균일에 의해, 비교적 산화량이 낮은 영역에 있어서는, 산화철의 환원이 빨리 완료되고, Si 의 산화물이 강관 표면에 형성되기 쉬워진다. 그러면, 이 산화물이 합금화 반응을 억제하고, 결과적으로 합금화의 불균일이 된다. 한편, 어닐링 분위기의 노점이 5 °C 이상인 경우에는, 산화철이 환원된 후에도, Si 의 산화물은 강관 표면이 아니라, 강관의 내부에 산화물로서 형성된다. 그 때문에, 강관 표면에는 합금화 반응을 저해하는 산화물이 존재하지 않아 합금화도의 불균일은 발생하기 어려워진다.
- [0038] 환원 어닐링은, 재질 조정의 관점에서, 강관 온도가 700 °C 내지 900 °C 의 범위 내에서 실시되고, 균열 (均熱) 시간은 10 초 내지 300 초가 바람직하다.
- [0039] 환원 어닐링 후, 440 ~ 550 °C 의 온도역의 온도로 냉각시킨 후, 용융 아연 도금을 실시한다. 용융 아연 도금은, 0.08 ~ 0.18 질량% 의 용해 Al 량의 도금욕에서, 판온 (板溫) 440 ~ 550 °C 에서 강관을 도금욕 중에 침입시켜 실시하고, 가스 와이핑 등으로 부착량을 조정한다. 용융 아연 도금욕 온도는 통상 실시되는 440 ~ 500 °C 의 범위이면 되고, 또한 강관을 460 ~ 600 °C 로 가열하여 합금화 처리하는 것이 바람직하다. 강관 온도가 600 °C 초과가 되면 도금 밀착성이 열화되고, 460 °C 미만에서는 합금화가 진행되지 않는다.
- [0040] 합금화 처리는, 합금화도, 즉, 피막 중 Fe 질량% 가 7 ~ 15 질량% 가 되도록 처리를 실시한다. 피막 중 Fe 질량% 가 7 질량% 미만에서는 합금화 불균일이 발생하여 외관성이 열화되거나, 이른바 ζ 상이 생성되어 슬라이딩성이 열화된다. 또한, 15 질량% 초과에서는 경질이며 무른 Γ 상이 다량으로 형성되어 도금 밀착성이 열화된다.
- [0041] 본 발명을 적용하는 강 성분으로는, Si 함유량이 0.5 ~ 3.0 질량% 인 것이 바람직하다. Si 는 강을 강화시켜 양호한 재질을 얻는 데에 유효한 원소이지만, 0.5 질량% 미만에서는 본 발명을 적용하지 않아도 도금 밀착성에 문제가 없고, 3.0 질량% 를 초과하면 도금 밀착성의 개선이 곤란해지기 때문이다. 또한, 그 밖의 성분으로는, C, Mn, Al, S, P 등이 함유된다. C 는 0.01 ~ 0.25 질량%, Mn 은 0.1 ~ 3.0 질량%, Al 은 0.01 ~ 1.0 질량%, S 와 P 는 각각 0.03 질량% 이하 함유된다. B, Nb, Ti, Mo, Cu, Ni, Cr 등을 적량 첨가해도 된다.
- [0042] [실시예 1]
- [0043] Si 를 1.5 질량% 함유하는 강을 공지된 방법에 의해 열간 압연, 산세, 냉간 압연하여 두께 1.5 mm 의 강관을 제조하였다. 그 밖의 성분은 C : 0.12 질량%, Mn : 1.9 질량%, Al : 0.04 질량%, S : 0.002 질량%, P : 0.01 질량% 이다. 얻어진 강관에 대하여, 직화식의 가열로를 사용하여 표 1 에 나타내는 조건에서 산화 처리를 실시하였다. 직화 버너는 연료에 COG 를 사용하고, 공기비를 여러 가지 변경함으로써 분위기의 O₂ 농도를 조정하였다. 노 출측의 강관 온도는 샘플에 사전에 장착한 열전쌍을 사용하여 측정하였다. 또한, 이 때에 형성된 산화량을, 표준 물질과 형광 X 선 분석법을 사용하여 측정하였다. 또, 적외 분광법에 의해,

철 산화물과 함께 형성된 Si 를 함유하는 산화물의 분석을 실시하였다. (Fe, Mn)₂SiO₄ 의 특징인 980 cm⁻¹ 부근에 피크의 유무에 따라 (Fe, Mn)₂SiO₄ 의 존재를 판단하였다.

[0044] 그 후, 적외 가열로를 사용하여 표 1 에 나타내는 조건에서 환원 어닐링하고, 계속해서 Al : 0.13 질량% 를 함유하는 460 ℃ 의 아연 도금욕에서 도금을 실시하였다. 일부는 도금을 실시하지 않은 상태로 꺼내어 환원 철의 피복물을 측정하였다. 환원 철의 피복물은 주사형 전자 현미경 (SEM) 을 사용하여, 반사 전자 이미지의 관찰에 의해 실시하였다. 이 때의 가속 전압은 5 kV 이고, 300 배로 임의의 5 시야를 관찰하였다. 관찰된 화상을 화상 처리에 의해 2 치화하여, 백색 부분의 면적률을 환원 철의 피복물로 하였다. 도금을 실시한 후에, 추가로 표 1 에 나타낸 합금화 온도에서 20 초간의 합금화 처리를 실시하였다.

[0045] 얻어진 합금화 용융 아연 도금 강판의 도금 후 외관과 도금 밀착성을 평가하였다. 도금 후 외관은, 합금화 처리 후의 외관을 육안 관찰하고, 합금화 불균일, 불도금이 없는 것을 ○, 합금화 불균일, 불도금이 있는 것은 × 로 하였다. 또한 밀착성은, 도금 강판에 셀로판 테이프 (등록상표) 를 붙여 테이프면을 90° 구부리고, 구부린 것을 되돌렸을 때의 단위 길이당의 박리량을 형광 X 선에 의해 Zn 카운트수를 측정하고, 하기의 기준에 비추어 랭크 1, 2 인 것을 양호 (○), 3 이상인 것을 불량 (×) 으로 평가하였다.

[0046] 형광 X 선 카운트수 : 랭크

[0047] 0-500 미만 : 1 (양호)

[0048] 500-1000 미만 : 2 (양호)

[0049] 1000-2000 미만 : 3 (불량)

[0050] 2000-3000 미만 : 4 (불량)

[0051] 3000 이상 : 5 (불량)

[0052] 본 실시예에서의 산화 처리, 환원 어닐링의 조건 및 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

No.	산화 처리					환원성 분위기 노의 균열 어닐링							합금화 처리	도금 후 외관	도금 밀착성
	전단 O ₂ 농도 (ppm)	전후단 정온도 (°C)	후단 O ₂ 농도 (ppm)	노 출측 온도 (°C)	산화량 (g/m ²)	(Fe, Mn) ₂ SiO ₄ 피크 있음: O 피크 없음: X	수소 농도 (체적%)	노점 (°C)	균열 길이 (mm)	균열 깊이 (mm)	산화 온도 (°C)	Fe% (%)			
1	5000	710	500	750	0.34	O	10%	10	830	30	80	500	9.8	O	본 발명에
2	1500	680	500	730	0.28	O	10%	10	830	30	60	520	10.1	O	본 발명에
3	20000	680	700	720	0.43	O	10%	10	830	30	90	480	9.6	O	본 발명에
4	5000	590	250	650	0.07	X	10%	10	830	30	30	540	10.8	X	비교예
5	10000	670	1500	700	0.25	X	10%	10	830	30	40	500	9.1	O	비교예
6	720	700	250	750	0.06	X	10%	10	830	30	25	540	11.5	X	비교예
7	5000	590	500	700	0.06	X	10%	10	830	30	25	540	10.9	X	비교예
8	5000	730	500	780	0.45	O	13%	15	820	30	80	500	8.7	O	본 발명에
9	5000	670	500	700	0.31	O	12%	20	820	20	65	500	10.5	O	본 발명에
10	5000	660	700	700	0.35	O	8%	15	800	60	80	560	12.0	O	본 발명에
11	10000	750	700	800	0.44	O	3%	10	850	130	90	500	10.4	O	본 발명에
12	1500	670	400	700	0.15	O	0%	5	850	30	10	520	8.9	X	비교예
13	5000	750	500	800	0.44	O	8%	5	840	30	75	520	10.5	O	본 발명에

[0053]

[0054]

본 발명예에서는, 양호한 도금 후 외관과 도금 밀착성이 얻어지고 있다. 한편, 비교예는, 도금 후 외관, 도금 밀착성 중 어느 것이 열등하다.

[0055]

[실시예 2]

[0056]

실시예 1 과 동일한 강을 공지된 방법에 의해 열간 압연, 산세, 냉간 압연하여 두께 1.5 mm 의 강판을 제조하였다. 얻어진 강판을, 예열로, 직화 버너를 구비하는 가열로, 라디언트 튜브 타입의 어닐링로, 냉각로, 용융 도금 장치, 합금화로를 구비하는 연속 용융 도금 라인에 통과시켜, 산화 처리, 환원 어닐링을 실시하고 용융 아연 도금 강판을 얻었다.

[0057]

직화 버너를 구비하는 가열로를 사용하여 표 2 에 나타내는 조건에서 산화 처리를 실시하였다. 직화 버너를 구비하는 가열로는 4 존으로 나뉘어지고, 각 존 길이는 동일하다. 직화 버너는 연료에 COG 를 사용하고, 가열로의 전단 (1 ~ 3 존) 과 후단 (4 존) 의 공기비를 여러 가지 변경함으로써 분위기의 O₂ 농도를 조정하였다.

산화 처리 후의 노 출측 강판 온도는 방사 온도계로 측정하였다. 이어서, 표 2 에 나타내는 조건에서 환원 어닐링한 후에, 460 °C 의 아연 도금욕에서 도금을 실시하고, 이어서, 합금화 처리를 실시하였다. 또한, 얻어진 강판에 대하여 0.3 % 의 조질 압연을 실시하였다.

[0058]

얻어진 합금화 용융 아연 도금 강판의 도금 후 외관과 도금 밀착성을 평가하였다. 측정 방법 및 평가 방법

은 실시예 1 에 기재된 방법과 동일하다.

- [0059] 또한, 외관상의 합금화 불균일뿐만 아니라, 실질적인 합금화 불균일에 대해서 조사하기 위해 슬라이딩 특성의 평가를 실시하였다. 슬라이딩 특성의 평가는 하기의 조건에 있어서의 마찰 계수의 측정을 실시하여 마찰 계수에 의해 평가하였다.
- [0060] 또, 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성은, 강판의 폭 방향의 3 지점 (강판의 1/4 부, 중앙부, 3/4 부) 에 대해서 측정하여 평가하였다.
- [0061] 도 1 은 마찰 계수 측정 장치를 나타내는 개략 정면도이다. 동 도면에 나타내는 바와 같이, 공시재료로부터 채취한 마찰 계수 측정용 시료 (1) 가 시료대 (2) 에 고정되고, 시료대 (2) 는, 수평 이동 가능한 슬라이드 테이블 (3) 의 상면에 고정되어 있다. 슬라이드 테이블 (3) 의 하면에는, 슬라이드 테이블 (3) 의 하면에 접한 롤러 (4) 를 갖는 상하동 가능한 슬라이드 테이블 지지대 (5) 가 형성되어 있다. 슬라이드 테이블 지지대 (5) 를 밀어 올림으로써 비드 (6) 에 의한 마찰 계수 측정용 시료 (1) 에 대한 가압 하중 (N) 을 측정하기 위한 제 1 로드셀 (7) 이 슬라이드 테이블 지지대 (5) 에 장착되어 있다. 상기 가압력을 작용시킨 상태로 슬라이드 테이블 (3) 을 수평 방향으로 이동시키기 위한 슬라이딩 저항력 (F) 을 측정하기 위해 제 2 로드셀 (8) 이, 슬라이드 테이블 (3) 의 일방의 단부에 장착되어 있다. 또, 윤활유로서 스기무라 화학사 제조의 프레스용 세정유 프레톤 R352L 을 마찰 계수 측정용 시료 (1) 의 표면에 도포하여 시험을 실시하였다.
- [0062] 도 2 는 사용한 비드의 형상·치수를 나타내는 개략 사시도이다. 비드 (6) 의 하면이 시료 (1) 의 표면에 가압된 상태로 슬라이딩한다. 도 2 에 나타내는 비드 (6) 의 형상은 폭 10 mm, 시료의 슬라이딩 방향 길이 12 mm, 슬라이딩 방향 양단의 하부는 곡률 4.5 mmR 의 곡면으로 구성되고, 시료가 가압되는 비드 하면은 폭 10 mm, 슬라이딩 방향 길이 3 mm 의 평면을 갖는다. 이 비드를 사용하고, 가압 하중 (N) : 400 kgf, 시료의 인발 속도 (슬라이드 테이블 (3) 의 수평 이동 속도) : 100 cm/min 으로 하고, 마찰 계수 (μ) 는, 식 : $\mu = F/N$ 으로 산출하였다. 상기에 의해 측정된 마찰 계수가 0.20 이하인 것을 양호 (○), 0.20 을 초과하는 것을 불량 (×) 으로 하였다.
- [0063] 본 실시예에 있어서의 연속 용융 도금 라인에서의 산화 처리, 환원 어닐링의 조건 및 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

No.	산화 처리				환원성 분위기 노의 균열 아닐링				합금화 처리		도금 후 외관	도금 밀착성				마찰 계수		
	전단 산소 농도 (ppm)	전후 온도 (°C)	후단 산소 농도 (ppm)	출속 온도 (°C)	수소 농도 (체적%)	노점 온도 (°C)	균열 온도 (°C)	균열 시간 (초)	합금화 온도 (°C)	도금 중 Fe% (%)		1/4부 중양부	3/4부	1/4부	중양부	3/4부		
1	5000	640	700	580	10%	10	830	30	530	10.0	○	×	×	×	○	×	×	비교예
2	5000	680	600	730	10%	10	830	30	520	9.8	○	○	○	○	○	○	○	본 발명에
3	10000	710	600	760	10%	10	830	30	550	10.6	○	○	○	○	○	○	○	본 발명에
4	10000	450	600	480	10%	10	830	30	530	9.6	×	×	×	×	×	×	○	비교예
5	10000	700	600	750	10%	10	830	30	540	8.9	○	○	○	○	○	○	○	본 발명에
6	10000	650	600	700	10%	10	830	30	500	10.6	○	○	○	○	○	○	○	본 발명에
7	10000	730	500	780	8%	5	820	30	510	11.0	○	○	○	○	○	○	○	본 발명에
11	5000	640	1500	700	7%	10	820	20	550	11.6	○	×	×	×	○	○	○	비교예
12	6000	650	500	700	4%	-10	800	60	520	10.3	○	○	×	×	×	×	○	비교예
13	3000	730	500	800	8%	-35	750	120	510	9.7	×	×	×	×	×	×	○	비교예
14	3000	710	500	760	9%	15	850	30	550	11.4	○	○	○	○	○	○	○	본 발명에
15	5000	590	500	650	9%	15	850	30	500	9.7	○	×	×	×	×	×	×	비교예
16	5000	650	500	700	5%	20	860	160	540	10.7	○	○	○	○	○	○	○	본 발명에

[0064]

[0065] 본 발명예에서는, 양호한 도금 후 외관과 도금 밀착성이 얻어지고 있다. 한편, 비교예는 도금 후 외관, 폭 방향에서의 도금 밀착성 및 슬라이딩 특성 중 어느 것이 열등하다.

부호의 설명

[0066]

- 1 : 마찰 계수 측정용 시료
- 2 : 시료대
- 3 : 슬라이드 테이블
- 4 : 롤러
- 5 : 슬라이드 테이블 지지대
- 6 : 비드
- 7 : 제 1 로드셀
- 8 : 제 2 로드셀

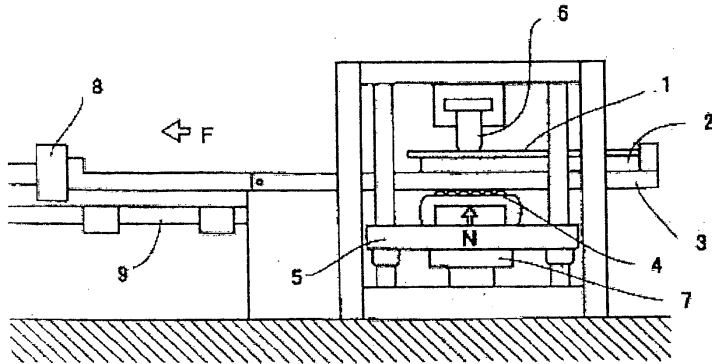
9 : 레일

N : 가압 하중

F : 슬라이딩 저항력

도면

도면1



도면2

