

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C25D 3/56

(45) 공고일자 1995년03월20일
(11) 공고번호 특1995-0002471

(21) 출원번호	특1992-0000552	(65) 공개번호	특1992-0014948
(22) 출원일자	1992년01월16일	(43) 공개일자	1992년08월26일
(30) 우선권주장	3-25696 1991년01월25일 일본(JP)		
(71) 출원인	엔 케이 케이 코오포레이션	사이도오 히로시	
	일본국 도오교오도 지요다구 마루노우찌 1쵸오메 1-2		
(72) 발명자	와다나베 도요후미		
	일본국 도오교오도 지요다구 마루노우찌 1쵸오메 1방 2고 엔 케이 케이 코오포레이션내		
	후루다 아끼히코		
	일본국 도오교오도 지요다구 마루노우찌 1쵸오메 1방 2고 엔 케이 케이 코오포레이션내		
	오노 다다시		
	일본국 도오교오도 지요다구 마루노우찌 1쵸오메 1방 2고 엔 케이 케이 코오포레이션내		
	요무라 요시노리		
	일본국 도오교오도 지요다구 마루노우찌 1쵸오메 1방 2고 엔 케이 케이 코오포레이션내		
	이와도오 슈우이찌		
	일본국 도오교오도 지요다구 마루노우찌 1쵸오메 1방 2고 엔 케이 케이 코오포레이션내		
(74) 대리인	최재철, 김기중, 권동용		

심사관 : 서병령 (책자공보 제3904호)

(54) 프레스 성형성과 인산염 처리성이 우수한 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판 및 그 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

프레스 성형성과 인산염 처리성이 우수한 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판 및 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 모두가 도금이 되지 않은 상태인 종래의 연속 어니일링 냉연 강판 및 종래의 박스 어니일링 냉연 강판의 랭크포오드 값과 한계 드로오잉비와의 관계를 나타내는 그래프.

제 2 도는 본 발명의 실시예와 본 발명의 범위밖의 비교예에 있어서 니켈 합금 전기 도금층의 부착량이 인산염의 초기 석출핵(核)의 수, 니켈 합금 입자의 분포 밀도, 마찰계수 및 인산염 피막의 결정의 입자 크기에 미치는 영향을 나타내는 그래프.

제 3 도는 본 발명의 실시예와 본 발명의 범위밖의 비교예에 있어서 랭크포오드 값과 한계 드로오잉비와의 관계를 나타내는 그래프.

제 4 도는 본 발명의 실시예와 본 발명의 범위밖의 비교예에 있어서 니켈 합금 산화물 피막의 평균 두께가 인산염 피막의 결정의 입자크기 및 마찰계수에 미치는 영향을 나타내는 그래프.

제 5 도는 박스 어니일링 냉연 강판의 표면에 형성된 인산염 피막의 결정입자의 금속조직을 나타내는 주사 전자 현미경 사진.

제 6 도는 연속 어니일링 냉연 강판의 표면에 형성된 인산염 피막의 결정입자의 금속조직을 나타내

는 주사 전자 현미경 사진.

제 7 도는 니켈 합금 전기 도금층의 부착량이 $20\text{mg}/\text{m}^2$ 이고 니켈 합금 산화물 피막의 평균 두께가 13\AA 인 본 발명의 공시체 No.1의 표면에 형성된 인산염 피막의 결정입자의 금속조직을 나타내는 주사 전자 현미경 사진.

제 8 도는 니켈 합금 전기 도금층의 부착량이 $150\text{mg}/\text{m}^2$ 이고 니켈 합금 산화물 피막의 평균 두께가 18\AA 인 본 발명의 범위밖의 비교용 공시체 No.6의 표면에 형성된 인산염 피막의 결정입자의 금속조직을 나타내는 주사 전자 현미경 사진.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 프레스 성형성과 인산염 처리성이 우수한 니켈 합금 전기 도금 냉연(冷延) 강판 및 그 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 자동차용 및 전기 제품용 냉연 강판은 대형 프레스 성형기로 소정의 형상으로 성형한다.

근래에 와서 자동차 차체의 대형화, 주행시의 자동차의 공기 저항의 감소 및 스타일이 좋은 외관을 나타내기 위해 자동차 펜더(fender), 도어 및 리어 쿼터(rear quarter) 부분등을 둥근형상으로 성형하고 있다.

한편 경제성과 환경보호의 관점에서 자동차의 연비(fuel consumption)를 감소시키기 위하여 자동차 차체를 경량화 하고자 하는 노력을 하고 있다.

자동차 차체의 경량화를 위해서는 자동차 차체를 구성하는 강판의 판두께를 얇게 할 필요가 있고 외판(外板) 패널(panel) 등과 같이 디이프 드로오잉(deep drawing)을 필요로 하는 강판에 대해서도 마찬가지이다. 외판 패널 등에 사용되는 강판에는 양호한 내(耐)덴트성(dent resistance)과 형상동결성(shape freezability)이 필요하다. 따라서 외판 패널등에는 판두께가 두꺼운 고장력 강판(high-strength steel)을 사용할 필요가 있다. 얇고 강도가 큰 냉연 강판을 디이프 드로오잉에 의하여 성형하기 위해서는 프레스 성형시에 냉연 강판에 발생하는 주름살을 방지하도록 강력한 프레스 기계를 사용하여 강판에 대한 주름살 억제력을 크게 해 둘 필요가 있다.

냉연 강판에 대하여 냉간 압연으로 크게 스트레인을 받은 결정을 재결정시키기 위하여 실시되는 어니일링(annealing : 焼純) 처리에는 연속 어니일링(continuous annealing)과 박스 어니일링(box annealing)이 있다.

디이프 드로오잉용 연질 냉연 강판 재료로서는 일반적인 저탄소 알루미늄 길드 강(aluminum-killed steel)이 사용되고 있었다. 또한 디이프 드로오잉용 고장력 강판 재료로서는 실리콘, 망간, 인 등을 함유하는 저탄소 알루미늄 길드 강이 사용되고 있었다. 위에 나온 디이프 드로오잉용 연질 냉연 강판과 디이프 드로오잉용 고장력 강판의 어니일링을 위해서는 박스 어니일링이 사용되고 있었다. 박스 어니일링은 가열시간과 냉각시간이 길고 결정입자가 성장하기 쉬우며 랭크포드 값(Lankford value)이 큰 냉연 강판을 얻을 수 있다는 특징을 가지고 있다.

박스 어니일링 처리된 강판은 연속 어니일링 처리된 강판보다 장시간 고온에 노출된다. 따라서 박스 어니일링 처리된 강판중에 함유되어 있는 실리콘, 망간, 인 등은 산화물로 되어 강판 표면에 농후화(濃厚化)한다. 그리고 강판 표면에 농후화한 산화물이 프레스 성형시에 윤활제 피막으로 작용한다. 더욱이 박스 어니일링 처리된 강판의 랭크포드 값은 연속 어니일링 처리된 강판의 랭크포드 값보다 크다. 따라서 박스 어니일링 처리된 강판에는 프레스 균열(press crack)등의 트러블의 발생이 극히 적다.

또한 박스 어니일링 처리된 강판에 프레스 성형을 한 다음 이 강판에 인산염 처리를 하면 강판중에 함유되어 있는 원소와 강판의 표면에 농후화된 망간 등을 중심으로 한 원소가 인산염 피막 형성반응을 활성화하기 때문에 강판 표면에 치밀한 얇은 인산염 피막이 형성된다. 이와 같은 인산염 피막은 강판의 도료 밀착성과 도장후의 내식성을 향상시키는 작용을 가지고 있다.

그러나 근래에 와서는 제조공정의 단축, 생산 수율의 향상 및 작업시간과 노동력의 절감 등의 이유로 강판에 대한 어니일링은 연속 어니일링으로 실시하게끔 되었다.

연속 어니일링 처리에 적합한 냉연 강판으로서는 극(極) 저탄소강 또는 격자간 원자 프리강(interstitial atom free steel; 이하 "IF강"이라 함)으로 된 강판이 공지되어 있다.

극 저탄소 강판의 프레스 성형성의 지표인 랭크포드 값을 크게 하자면 다음과 같은 수단이 행해지고 있다. 즉, 제강단계에서 탈가스 처리를 하여 탄소 함유량을 100ppm 이하로 감소시키고, 기타 불순물 원소의 함유량을 극히 적게 함으로써 단시간에 강의 결정이 성장할 수 있도록 하는 것이다.

IF강은 극 저탄소강에 티탄과 니오브(niobium)중 적어도 한가지를 첨가하여 이첨가원소에 의하여 고용(固溶)원소로 작용하는 탄소와 질소를 고정함으로써 보다 큰 랭크포드 값을 단시간의 연속 어니일링으로 얻을 수 있게 하므로써 제조된다.

위에 나온 극 저탄소강과 IF강이 개발된 후 연속 어니일링 처리에 의해서도 랭크포드 값이 큰 디이프드로오잉용 냉연 강판의 제조가 가능하게 되었다.

그러나 이와 같이 하여 연속 어니일링 처리된 디이프 드로오잉용 냉연 강판(이하 "연속 어니일링 냉연 강판"이라 함)의 랭크포드 값은 종래의 박스 어니일링 처리된 디이프 드로오잉용 냉연 강판(이하 "박스 어니일링 냉연 강판"이라 함)의 랭크포드 값과 같거나 그 이상으로 크다. 그러나 연속 어니일링 냉연 강판은 프레스 성형시에 균열이 발생하기 쉽고, 복잡한 형상의 가공을 할 경우 박스 어니일링 냉연 강판 보다 형틀(型)을 갈아 먹기 쉽다. 본 발명자들은 그 원인에 대하여 여러가지 검토를 거듭한 결과 제 1 표에 있는 바와 같이 강판 표면의 마찰계수의 값에 있어서 연속 어니일링 냉연 강판과 박스 어니일링 냉연 강판 사이에 상당한 차이가 있음을 알았다. 제 1 표에는 종래의 연속

어니일링 냉면 강판과 박스 어니일링 냉면 강판에 대하여 표면 마찰계수의 값(μ), 랭크포오드 값 및 한계 드로잉비(limiting drawing ratio : LDR)가 나와 있고, 제 2 표에는 사용된 연속 어니일링 냉면 강판과 박스 어니일링 냉면 강판의 화학성분 조성이 나와 있다.

[표1]

박스 어니일링 냉면 강판(중재 기술 : 도금 없음)						연속 어니일링 냉면 강판(중재 기술 : 도금 없음)							
강의종류	압입률(%)	가열온도(℃)	r값	마찰계수(μ)	LDR	비 고	강의종류	압입률(%)	가열온도(℃)	r값	마찰계수(μ)	LDR	비 고
A	60	600	1.55	0.13	2.04		B	75	750	1.45	0.16	2.01	
A	65	600	1.60	0.12	2.03		B	80	750	1.50	0.17	2.01	
A	70	600	1.65	0.12	2.06		C	80	830	1.75	0.16	2.05	
A	75	650	1.75	0.11	2.06		C	85	830	1.75	0.17	2.04	
A	80	650	1.80	0.13	2.08		D	75	830	1.95	0.19	2.07	
A	85	650	1.80	0.14	2.07		D	80	830	2.05	0.17	2.08	
A	75	750	1.95	0.12	2.11	OCA 탈탄	D	80	830	2.00	0.18	2.06	
A	80	750	2.05	0.12	2.13	OCA 탈탄	D	85	830	2.00	0.19	2.08	
A	85	750	2.05	0.11	2.11	OCA 탈탄	E	75	830	2.05	0.17	2.07	
F	75	700	1.65	0.12	2.05	40kg 고장력강	E	80	830	2.20	0.18	2.10	
							E	80	830	2.25	0.18	2.10	
							E	85	830	2.25	0.19	2.08	
							C'	80	830	1.10	0.17	1.94	45kg 고장력강

OCA 탈탄 : OPEN COIL ANNEALING 탈탄)

(* G만 열간 압연 처리, 저온에서 권취)

[표2]

종류	C	Si	Mn	P	S	SdAl	N	Nb	Ti	비 고
A	0.150	0.020	0.250	0.015	0.010	0.050	0.030	-	-	저탄소 Al-K CC강
B	0.125	0.015	0.200	0.014	0.009	0.045	0.031	-	-	중(中)탄소 Al-K CC강
C	0.103	0.012	0.150	0.014	0.010	0.038	0.020	-	-	극 저탄소 Al-K CC강
D	0.103	0.012	0.130	0.015	0.008	0.037	0.020	0.010	0.040	극 저탄소 Nb-Ti IF강
E	0.103	0.012	0.140	0.014	0.009	0.040	0.020	-	0.070	극 저탄소 Ti IF강
F	0.180	0.050	0.500	0.011	0.008	0.047	0.035	-	-	박스 어니일링 40kg 고장력강
G	0.132	0.350	2.200	0.040	0.005	0.030	0.030	0.010	0.180	연속 어니일링 45kg 고장력강

(Al-K: 알루미늄 킬드; CC강: 연속주조강)

제 1 도는 연속 어니일링 냉연 강판과 박스 어니일링 냉연 강판에 대한 랭크포드 값과 한계 드로 오잉비와의 관계를 나타내는 그래프이다.

제 1 도에 있어서, "○"은 박스 어니일링 냉연 강판을 나타내고, "△"은 연속 어니일링 냉연 강판을 나타낸다. 제 1 도에 있는 바와 같이 연속 어니일링 냉연 강판과 박스 어니일링 냉연 강판과의 사이에 랭크포드 값과 한계 드로오잉비에 있어서 차이가 생기는 원인은 연속 어니일링 냉연 강판과 같이 강판 표면의 마찰계수가 크면 강판 표면과 주름살 억제 지그(jig) 및 금형과의 사이의 윤활성이 나빠지게 되고, 따라서 프레스기의 금형 내부에서의 재료의 유동성이 나빠지기 때문이라고 생각된다.

다음에는 연속 어니일링 냉연 강판의 인산염 처리성에 대하여 설명한다.

프레스 성형이 된 연속 어니일링 냉연 강판에 인산염 처리를 함으로써 연속 어니일링 냉연 강판의 표면에 인산염 피막을 형성한다.

연속 어니일링 냉연 강판중에 함유되어 있는 불순물 원소는 적고, 어니일링시에 강판 표면이 고온에 노출되는 시간이 박스 어니일링 냉연 강판 보다도 극히 짧기 때문에 강판중에 함유되어 있는 원소의 강판 표면으로의 농후화가 거의 생기지 않는다. 따라서 연속 어니일링 냉연 강판의 표면에는 인산염 결정입자의 석출핵(析出核)을 형성하기 위한 음극(cathode)이 극히 적으므로 강판 표면에 형성되는 인산염 피막은 조악(粗惡)하고 큰 결정입자로 되어 있다.

제 5 도는 박스 어니일링 냉연 강판의 표면에 형성된 인산염 피막의 결정입자의 금속조직을 나타내는 주사전자 현미경 사진이고, 제 6 도는 연속 어니일링 냉연 강판의 표면에 형성된 인산염 피막의 결정입자의 금속 조직을 나타내는 주사 전자 현미경 사진이다.

제 6 도에 있는 바와 같이 연속 어니일링 냉연 강판의 표면에 형성된 인산염 피막은 제 5 도에 있는 박스 어니일링 냉연 강판의 표면에 형성된 인산염 피막보다 결정입자가 조악하고 크다. 따라서 연속 어니일링 냉연 강판은 박스 어니일링 냉연 강판보다 인산염 처리성이 불량하고 도료 밀착성과 도장 후의 내식성이 불량하다.

위에 나온 연속 어니일링 냉연 강판에 있어서 인산염 처리성의 저하는 극 저탄소강의 경우에서 뿐만 아니라 통상의 저탄소 알루미늄 킬드강과 캡드 강(capped steel)경우에 있어서도 강판 표면을 무기 산으로 산세(酸洗: pickling)를 한 경우에 나타난다.

산세 처리된 연속 어니일링 냉연 강판의 인산염 처리성의 저하에 관한 문제를 해결하는 수단으로서

다음에 나오는 바와 같은 냉연 강판의 표면에 니켈과 니오브중의 적어도 한가지와 인으로 된 합금 도금층을 형성하는 기술이 제안되었다.

1988년 4월 9일자 일본국 특허 공개 공보 제63-79, 996호에 개시된 아래와 같이 되어 있는 인산염 처리성이 우수한 합금 도금 극 저탄소(極低炭素) 강판 : 탄소를 0.005wt.% 이하 함유하고, 티탄과 니오브중의 적어도 한가지를 0.005~0.15wt.%의 범위내로 함유하며, 나머지가 철 및 불가피적 불순물로 되어 있는 극 저탄소 강판; 및 이 극 저탄소 강판의 표면에 형성된, 니켈 및 코발트 중 적어도 한가지와 인으로 되어 있고, 이 인의 함유량이 1~3wt.%의 범위내에 있는 합금 도금층, 이 합금 도금층은 극 저탄소 강판의 한쪽면당 10~500mg/m²의 범위내의 부착량을 가지고 있다(이하 "선행기술 1"이라 한다).

선행기술 1에 의하면 인산염 처리성이 우수한 극 저탄소강으로 된 합금 도금 연속 어니일링 냉연 강판을 얻을 수가 있다. 그 이유는 합금 도금층중에 함유되어 있는 인이 강판 표면상의 음극 반응을 촉진하여 우수한 인산염 처리성을 얻을 수 있기 때문이라고 생각된다.

그러나 선행기술 1은 다음과 같은 문제를 가지고 있다. 즉, 연속 어니일링 냉연 강판의 인산염 처리성을 박스 어니일링 냉연 강판과 동등하게 하기 위해서는 강판의 표면에 발생하는 인산염의 초기 석출핵, 즉 국부전지(local cell)의 수를 어떤 분포밀도로 조정하는 것이 필요하다. 그러기 위해서는 니켈 및/또는 코발트와 인으로 된 합금 입자가 합금 도금층중에 석출해 있고, 또한 그 분포밀도를 어떤 값 이상으로 하는 것이 중요하다. 선행기술 1에 의하면 위의 점에 대해서는 그 기재가 없다. 단순히 니켈 및/또는 코발트와 인으로 된 합금 도금층을 강판 표면에 형성한 것만으로는 반드시 우수한 인산염 처리성을 얻을 수 없다.

니켈 및/또는 코발트와 인으로 된 합금 도금층의 부착량이 강판의 한쪽면당 100mg/m²을 초과할 경우에는 합금 도금층에 의한 강판 표면의 피복율이 높아지고 인산염의 석출핵의 분포밀도가 감소하여 인산염 피막의 결정입자가 조대화(粗大化)한다.

그 결과 인산염 피막의 부착량이 소정량보다 부족하여 도료 밀착성과 도장후의 내식성이 저하한다.

강판 표면에 인을 단독으로 도금한다는 것은 곤란하기 때문에 인은 니켈 및/또는 코발트와 합금화하여 도금한다. 인은 합금 도금층의 경도를 높이고 강판 표면상의 슬라이딩면에 있어서 유막(油膜) 형성을 용이하게 하며 마찰계수를 저하시키는 작용을 가진다.

그러나 인 함유량이 15wt.%를 넘으면 전기 도금시에 전해효율이 현저하게 저하하여 고속 조업이 요구되는 연속 어니일링의 설비비가 극히 많이 소요된다.

니켈 및/또는 코발트와 인으로 된 합금 도금층의 부착량을 증가시키면 냉연 강판의 인산염 처리성이 저하하기 때문에 합금 도금층의 부착량은 될 수 있는 한 적게 할 필요가 있다.

그러나 합금 도금층의 부착량을 적게 하면 강판 표면의 마찰계수가 상승하고 프레스 성형성이 나빠진다. 따라서 선행기술 1에 의하면 반드시 우수한 프레스 성형성을 얻을 수가 없다.

냉연 강판의 인산염 처리성과 내식성을 향상시키기 위한 기술로서 다음에 나오는 냉연 강판이 제안되어 있다.

1990년 4월 12일자 일본국 특허 공개 공보 제2-101, 200호에 개시되어 있는 아래와 같이 되어 있는 인산염 처리성과 내식성이 우수한 니켈 도금 강판 : 즉, 냉연 강판과 이 냉연 강판의 표면에 형성된 $1 \times 10^{12} \sim 5 \times 10^{14}$ 개/m²의 범위내의 분포밀도로 니켈 입자가 석출해 있는 니켈 도금층과, 이 니켈 도금층의 부착량은 냉연 강판의 한쪽면당 1~50mg/m²의 범위내에 있고 니켈 입자는 금속 니켈과 그 표면에 부착된 0.0009~0.0.3μm의 범위내의 두께의 비금속 니켈로 되어 있으며, 니켈 입자의 입자크기는 0.001~0.3μm의 범위내에 있다.(이하 "선행기술 2"이라 한다).

위에 나온 선행기술 2에 의하면 치밀하고 균일하게 결정입자가 일정한 범위내에 있는 인산염 피막을 형성할 수 있기 때문에 인산염 처리성과 내식성이 우수한 냉연 강판을 제조할 수 있다. 또한 선행기술 2에 의하면 연속 어니일링 냉연 강판 표면의 마찰계수를 감소시킬 수가 있다.

그러나 본 발명자들이 상세히 검토해 본 결과, 선행기술 2는 다음에 나온 바와 같은 문제점을 가지고 있음이 밝혀졌다.

선행기술 2에 있어서 니켈 도금층의 부착량이 5mg/m² 이하인 경우에는 인산염 처리성이 우수한 냉연 강판을 제조할 수가 없는데, 그 이유는 다음과 같다. 즉 치밀하고 균일하게 결정입자의 크기가 일정 범위내에 있는 인산염 피막을 인산염 처리에 의해 형성하기 위하여 필요한 인산염의 초기 석출핵의 수는 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{11}$ 개/m²의 범위내의 분포밀도이다.

그러나 니켈 도금층중의 니켈 입자의 분포밀도를 위의 $1 \times 10^{12} \sim 5 \text{wt.}\% 10^{14}$ /m²의 범위내로 한정하기 위해서는 니켈 도금층의 부착량이 5mg/m²이어야 한다.

그러나 선행기술 2에 의하면 니켈 도금층의 부착량은 1~50mg/m²의 범위내에 있는 것으로 개시되어 있다. 따라서 니켈 도금층의 전(全) 부착량이 5mg/m² 이하인 경우에는 니켈 입자의 분포밀도를 $1 \times 10^{12} / \text{m}^2$ 이상으로 할 수가 없기 때문에 선행기술 2는 인산염의 초기 석출핵의 수를 위에 나온 바람직한 범위내로 할 수 없는 경우가 있고, 또한 이런 경우에는 강판의 우수한 인산염 처리성을 얻을 수 없다.

더욱이 선행기술 2에서는 니켈 도금층 표면에 비금속 니켈 피막을 형성함으로써 인산염 처리성의 개선과 냉연 강판의 표면의 마찰계수의 감소를 도모하고 있다.

그러나 비금속 니켈이라는 것은 기본적으로 금속 산화물이고 선행기술 2의 실시예에 개시되어 있는

바와같이 강판에 대하여 알킬리 욕(浴)중에서 양극 전해처리를 함으로써 강판 표면에 $0.005\mu\text{m}$ 이상의 평균 두께를 가진 비금속 니켈 산화물 피막을 형성할 경우에는 강판 표면중에 니켈 도금층이 형성되어 있는 부분에는 그 이상의 평균 두께를 가지는 비금속 니켈 산화물 피막이 생성된다. 이런 이유로 해서 프레스 성형성은 개선된다 하더라도 인산염 피막은 그 부착량이 적은 부분이 많은 피막으로 되고, 그 결과 강판의 도료 밀착성과 도장후의 내식성이 저하한다.

그리고 니켈의 경도는 작기 때문에 강판 표면의 마찰계수를 감소시켜 프레스 성형성을 개선하자면 니켈 도금층의 표면에 보다 많은 니켈 산화물 피막을 형성할 필요가 있다. 그러나 니켈 산화물 피막의 부착량을 많게 하면 인산염 처리성이 저하한다.

따라서 선행기술 2에서는 프레스 성형성과 인산염 처리성을 동시에 개선한다는 것은 곤란하다.

이상 설명한 바와 같이 연질 강판을 재료로 사용하여 연속 어니일링 처리를 함으로써 디이프 드로오잉용 냉연 강판을 제조할 경우에는 인산염 처리성의 저하 및 프레스 성형상의 저하라는 두가지 문제를 동시에 해결할 필요가 있다.

이러한 점에서 연속 어니일링 처리를 하기에 적합하고, 프레스 성형성 및 인산염 처리성이 우수한 디이프 드로오잉용의 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판의 개발이 강력히 요망되고 있으나 이러한 냉연 강판과 그 제조방법은 아직 제안되어 있지 않다.

따라서 본 발명의 목적은 연속 어니일링 처리를 하기에 적합하고 프레스 성형성 및 인산염 처리성이 우수한 디이프 드로오잉용의 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

본 발명의 한가지 특징에 따라, 본질적으로 아래와 같이 되어 있는 냉연 강판과, 탄소(C) : 0.06wt.% 이하, 실리콘(Si) : 0.5wt.% 이하, 망간(Mn) : 2.5wt.% 이하, 인(P) : 0.1wt.% 이하, 황(S) : 0.025wt.% 이하, 가용성 알루미늄(Sol.Al) : 0.10wt.% 이하, 질소(N) : 0.005wt.% 이하, 및 나머지는 철(Fe)과 불가피적 불순물; 상기 냉연 강판의 적어도 한쪽 표면에는 형성되어 있고, 1×10^{12} 개/ m^2 이상의 분포밀도로 니켈 합금 입자가 석출해 있으며, 니켈 합금 입자는 인(P), 붕소(B) 및 황(S)중에서 적어도 한가지를 1~15wt.%의 범위내의 양으로 함유하고 있고, 냉연 강판의 한쪽면당 니켈 합금 전기 도금층의 부착량이 $5 \times 60\text{mg}/\text{m}^2$ 의 범위내인 니켈 합금 전기 도금층이 형성되어 있고, 상기 니켈 합금 전기 도금층의 표면에 형성된 $0.0002\sim 0.005\mu\text{m}$ 의 범위내의 평균 두께를 가진 니켈 합금 산화물 피막으로 되어 있는 프레스 성형성 및 인산염 처리성이 우수한 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판을 제공한다.

본 발명의 또 다른 한가지 특징에 따라, (가) 본질적으로 아래와 같이 되어 있는 강괴(steel ingot)를 제조하고, 탄소(C) : 0.06wt.% 이하, 실리콘(Si) : 0.5wt.% 이하, 망간(Mn) : 2.5wt.% 이하, 인(P) : 0.1wt.% 이하, 황(S) : 0.025wt.% 이하, 가용성 알루미늄(Sol.Al) : 0.10wt.% 이하, 질소(N) : 0.005wt.% 이하, 및 나머지는 철(Fe)과 불가피적 불순물; (나) 이어서 이 강괴를 열간 압연하여 열연(熱延) 강판을 제조한 다음, (다) 이 열연 강판을 60~85%의 범위내의 압하율(reduction ratio)로 냉각 압연하여 냉연 강판을 제조하고 나서, (라) 이 냉연 강판을 재결정 온도까지 가열한 후 서냉하는 것으로 되어 있는 연속 어니일링 처리를 이 냉연 강판에 대하여 한 다음, (마) 연속 어니일링 처리된 냉연 강판에 산성 전기 도금욕중에서 연속 니켈 합금 전기 도금 처리하여 냉연 강판의 적어도 한쪽 표면에 $1 \times 10^{12}/\text{m}^2$ 이상의 분포밀도로 니켈 합금 입자가 석출해 있고, 니켈 합금 입자는 인(P), 붕소(B) 및 황(S)중에서 적어도 한가지를 1~15wt.%의 범위내의 양으로 함유하며, 냉연 강판의 한쪽면당 $5\sim 60\text{mg}/\text{m}^2$ 의 범위내의 부착량을 가진 니켈 합금 전기 도금층을 형성하고, (바) 이어서 적어도 한쪽 표면에 니켈 합금 전기 도금층을 가진 냉연 강판을 중성욕 또는 알칼리정족수에 침지하여 니켈 합금 전기 도금층 표면에 $0.0002\sim 0.005\mu\text{m}$ 의 평균 두께를 가진 니켈 산화물 피막을 형성하는 공정단계로 된 프레스 성형성 및 인산염 처리성이 우수한 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판의 제조방법을 제공한다.

위에 나온 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판과 그 제조방법에 있어서 이 냉연 강판은 아래의 성분중 어느 한가지를 부가적으로 함유하여도 좋다.

- (1) 0.15wt.% 이하의 양의 티탄(Ti) ;
- (2) 0.15wt.% 이하의 양의 니오브(Nb) ;
- (3) 0.15wt.% 이하의 양의 티탄(Ti) 및 0.15wt.% 이하의 양의 니오브(Nb) ;
- (4) 0.15wt.% 이하의 양의 티탄(Ti) 및 0.003wt.% 이하의 양의 붕소(B) ;
- (5) 0.15wt.% 이하의 양의 티탄(Ti) 및 0.003wt.% 이하의 양의 붕소(B) ; 또는
- (6) 0.15wt.% 이하의 양의 티탄(Ti) 0.15wt.% 이하의 양의 니오브(Nb) 및 0.003wt.% 이하의 양의 붕소(B).

위에 나온 관점에서 프레스 성형성과 인산염 처리성이 우수한 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판 및 그 제조방법을 개발코자 예의 연구를 거듭한 결과 다음과 같은 사실을 얻었다.

(1) 특정의 화학성분을 가진 연속 어니일링 냉연 강판 표면에 니켈 합금 입자가 소정의 분포밀도로 석출해 있는 소정의 부착량의 니켈 합금 전기 도금층을 형성한 다음, 이 니켈 전기 도금층의 표면에 소정의 평균 두께를 가진 니켈 합금 산화물 피막을 형성한 후 이 강판에 인산염 처리를 하여 니켈 합금 산화물 피막 표면에 인산염 피막을 형성하면 인산염 피막이 치밀하게 되어 도료 밀착성과 도장후의 내식성이 더욱 향상된다.

(2) 강판 표면에 형성된 니켈 합금 전기 도금층중에 함유되어 있는 인, 붕소 및 황은 니켈 합금 전기 도금층의 경도를 크게 해주고 강판의 프레스 성형성을 더욱 향상시킨다.

본 발명은 위에 나온 사실에 근거하여 완성된 것이다.

이하, 본 발명의 프레스 성형성 및 인산염 처리성이 우수한 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판 및 그 제조방법에 대하여 구체적으로 설명한다.

본 발명의 냉연 강판의 화학 성분 조성을 위에 나온 범위내로 한정한 이유에 대하여 이하에 설명한다.

(1) 탄소 :

탄소 함유량이 0.06wt.% 이상이 되면 냉연 강판의 연성(延性)이 현저하게 저하하여 그 가공성이 불량해진다. 한편, 탄소함유량이 0.0005wt.% 이하가 되면 강의 정련(精鍊) 시간이 길어지므로 경제적으로 불리하다.

(2) 실리콘 및 망간 :

실리콘과 망간은 프레스 성형성이 요구되는 고장력 강판에 첨가된다. 실리콘과 망간은 고용체를 강화하는 원소이다. 실리콘과 망간을 첨가함으로써 냉연 강판의 가공성을 그다지 불량하게 함이 없이 강도를 향상시킨다.

그러나 실리콘과 망간은 산화하기 쉬운 원소이므로 실리콘 함유량이 0.5wt.%를 초과하여 망간 함유량이 2.5wt.%를 초과하면 강판 표면의 산화에 의하여 냉연 강판에 특유의 표면 외관을 해치게 된다.

한편 실리콘 함유량이 0.005wt.% 이하이고 망간 함유량이 0.05wt.% 이하이면 강의 정련시간이 길어져서 경제적으로 불리하다.

(3) 인 :

인은 냉연 강판의 강도를 향상시키는 작용을 가지고 있다. 그러나 인 함유량이 0.1wt.%를 초과하면 냉연 강판을 디이프 드로잉 할 때 세로방향의 균열이 생긴다.

한편 인 함유량이 0.001wt.% 이하이면 강의 정련시간이 길어져서 경제적으로 불리하다.

(4) 황 및 질소 :

황과 질소의 함유량이 낮을 수록 냉연 강판의 프레스 성형성이 향상된다. 그러나 황 함유량이 0.025wt.%를 초과하고 질소 함유량이 0.005wt.%를 초과하면 경제적으로 불리하다.

한편, 황 함유량이 0.005wt.% 이하이고 질소 함유량이 0.0005wt.% 이하이면 강의 정련시간이 길어져서 경제적으로 불리하다.

(5) 가용성 알루미늄 :

가용성 알루미늄은 탈산제(脫酸劑 : deoxidizing agent)로 사용된 알루미늄(Al)의 잔류물로서 강중에 함유되어 있다. 열간 압연 공정에 있어서 640℃의 온도이상의 권취온도에서 열연코일(hot-rolled coil)을 제조할 경우에는 가용성 알루미늄은 질소를 고정하여 성형성을 크게 해주는 작용을 가진다. 가용성 알루미늄 함유량을 0.01wt.% 이상으로 조절함으로써 안정하게 탈산된 알루미늄 질드강(aluminum-killed steel)을 얻을 수가 있다. 그러나 가용성 알루미늄 함유량이 0.1wt.% 이상이 되면 위에 나온 작용은 그 이상 나타나지 않는다.

(6) 티탄 및 니오브 :

티탄과 니오브는 극히 큰 성형성이 요구되는 경우에 필요에 따라 부가적으로 첨가된다. 티탄과 니오브는 탄소와 질소를 고정하는 작용을 가지고 있기 때문에 티탄 및/또는 니오브를 강에 첨가하면 IF강을 제조할 수 있다. 티탄과 니오브의 함유량은 탄소와 질소의 함유량에 따라 결정된다. 티탄과 니오브의 함유량이 각각 0.15wt.%를 초과하면 탄소와 질소를 고정하는 작용이 바람직하게 나타나지 않고, 또한 경제적으로 불리하다. 한편, 티탄과 니오브의 함유량이 각각 0.001wt.% 이하이면 위에 나온 작용이 바람직하게 나타나지 않는다.

(7) 붕소 :

붕소는 티탄 및/또는 니오브를 함유하는 IF강으로 된 냉연 강판에 불가피하게 발생하는 세로방향의 균열을 방지하는 작용을 가지고 있다. 붕소를 첨가함으로써 냉연 강판의 디이프 드로잉성이 향상된다. 따라서 붕소는 티탄 및/또는 니오브와 더불어 필요에 따라 부가적으로 첨가된다. 그러나 붕소 함유량이 0.003wt.%를 초과하면 냉연 강판의 연성이 저하한다. 한편, 붕소 함유량이 0.002wt.% 이하이면 위에 나온 작용이 바람직하게 나타나지 않는다.

본 발명에서는 위에 나온 화학성분 조성을 가진 연속 어니일링 냉연 강판의 표면에 니켈 합금 전기 도금층을 형성한다. 이 니켈 합금 전기 도금층 중에는 1×10^{12} 개/㎡ 이상의 분포밀도로, 인(P), 붕소(B) 및 황(S)중의 적어도 한가지를 1~15wt.%의 범위내에서 함유하는 니켈 합금 입자가 석출해 있고, 이 니켈 전기 도금층은 냉연 강판의 한쪽면당 5~60mg/㎡의 범위내의 부착량을 가지고 있다. 그 이유는 다음과 같다.

즉, 연속 어니일링 냉연 강판의 인산염 처리성을 향상시키자면 연속 어니일링 냉연 강판의 표면에 인산염 결정인 호프사이트[hopeite($Zn_3(PO_4)_2$)]와 인염석[磷葉石(phosphophyllite) ($Zn_2Fe(PO_4)_2$)]가 석출하기 위한 석출핵으로 작용하는 음극이 일정한 밀도로 분포하여 인산염의 초기 석출핵, 즉 국부 전지(local cell)를 형성할 필요가 있다. 강판 표면에 분포하는 음극의 수는 강판 표면에 농후화한 원소 및 강판 표면에 형성된 니켈 합금 전기 도금층중에 석출해 있는 니켈 합금 입자에 의하여 생기는 전위차에 의해 형성되는 국부전지의 수와 같다.

인산염 피막의 결정의 입자크기를 우수한 도로 밀착성과 우수한 도장후의 내식성을 발휘하기 위한 충분한 크기로 하자면, 인산염의 초기 석출핵의 수를 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{11} \text{ 개}/\text{m}^2$ 의 범위내의 분포밀도로 해야 한다.

인산염의 초기 석출핵의 수를 위에 나온 범위내의 분포밀도로 하자면, 니켈 합금 전기 도금층중에 석출해 있는 니켈 합금 입자의 분포밀도를 $1 \times 10^{12} \sim 5 \times 10^{14} \text{ 개}/\text{m}^2$ 의 범위내로 해야 한다. 그리고 석출해 있는 니켈 합금 입자의 분포밀도를 위에 나온 범위내로 하자면 니켈 합금 전기 도금층의 부착량을 냉연 강판의 한쪽면당 $5\text{mg}/\text{m}^2 \sim 60\text{mg}/\text{m}^2$ 의 범위내로 한정할 필요가 있다.

니켈 합금 전기 도금층의 부착량을 위에 나온 범위내로 한정함으로써 니켈 합금 전기 도금층중에 석출해 있는 니켈 입자의 분포밀도를 $1 \times 10^{12} \text{ 개}/\text{m}^2$ 이상으로 조정할 수 있고, 그 결과, 인산염 처리에 필요한 인산염의 초기 석출핵의 수를 확보할 수 있기 때문에 마찰계수를 저하시킬 수 있다.

이와 같이 니켈 합금 전기 도금층의 부착량과 석출해 있는 니켈 합금 입자의 분포 밀도를 한정함으로써 얻게 되는 인산염 결정의 평균 입자 크기는 박스 어니일링 냉연 강판의 표면에 형성된 인산염 결정에서와 동일한 $1 \sim 3\mu\text{m}$ 의 범위내에 있다. 이렇게 됨으로써 양호한 도로 밀착성과 도장후의 내식성이 발휘된다.

그러나 니켈 합금 전기 도금층의 부착량이 냉연 강판의 한쪽 면당 $5\text{mg}/\text{m}^2$ 미만인 니켈 합금 입자의 분포 밀도를 $1 \times 10^{12} \text{ 개}/\text{m}^2$ 이상으로 조정할 수 없다. 따라서 인산염 처리에 필요한 초기 석출핵의 수를 확보할 수 없다. 더욱이 강판 표면의 마찰계수를 저하시키는 작용에 바람직한 효과를 얻을 수 없다. 한편, 니켈 합금 전기 도금층의 부착량이 $60\text{mg}/\text{m}^2$ 을 초과하더라도 위에 나온 효과는 포함되어 경제적으로도 불리하다. 그리고 니켈 합금 전기 도금층의 부착량이 $60\text{mg}/\text{m}^2$ 을 초과하면 인산염의 초기 석출핵의 수는 감소경향을 나타내어 역효과가 된다.

인은 니켈 합금 전기 도금층의 경도를 크게 하여 냉연 강판의 프레스 성형성을 향상시키는 작용을 가지고 있다. 그리고 인은 인산염 처리성에 악영향을 주지 않는 원소이다. 니켈과 인으로 된 합금의 경도는 비커스 경도(Vickers hardness)로 Hv 500~Hv 600의 범위내에 있는데, 비커스 경도로 Hv 200~Hv 250의 범위내인 니켈의 경도보다 상당히 높다. 그러나 니켈 합금 전기 도금층중의 인 함유량이 1wt.% 미만이면 위에 나온 작용에 바람직한 효과가 나타나지 않는다. 한편 니켈 합금 전기 도금층중의 인 함유량이 15wt.% 이상이 되더라도 위의 작용은 포화한다. 더욱이 인 함유량이 15wt.% 이상이 되면 전해효율이 현저하게 저하하기 때문에 pH값과 이온 관리등에 의하여 전기 도금욕 관리의 정확도를 높여 주어야 한다. 그러나 고속으로 조업하는 연속 어니일링에서는 부대 설비의 확충 및 도금조의 수를 증가시킨다 하더라도 위와 같은 관리를 완전히 하기는 곤란하다.

붕소는 니켈 합금 전기 도금층의 경도를 크게 하여 냉연 강판의 프레스 성형성을 향상시키는 작용을 가지고 있다. 그리고 붕소는 인산염 처리성에 악영향을 주지 않는 원소이다. 니켈과 붕소로 된 합금의 경도는 비커스 경도로 Hv 600~Hv 800의 범위내에 있는데, 니켈의 경도보다 상당히 높다. 그러나 니켈 합금 전기 도금층중의 붕소 함유량이 1wt.% 미만이면 위에 나온 작용에 바람직한 효과가 나타나지 않는다. 한편, 니켈 합금 전기도금층중의 붕소 함유량이 15wt.% 이상이 되더라도 위의 작용은 포화한다.

인과 붕소가 니켈 합금 전기 도금층의 마찰계수를 저하시키는 이유는 명확하지는 않으나 다음과 같이 추측된다. 즉 니켈 합금 전기 도금층의 경도가 커짐에 따라 마찰 표면간의 부착이 생기지 어렵게 되고 석출해있는 니켈 합금 입자가 로울러로 작용한다. 그리고 부착되기 어렵게 됨에 따라 마찰표면 사이에 윤활유 피막이 쉽사리 형성된다. 윤활유중에 함유된 에스테르와 지방산등의 유성(oilness) 향상제는, 니켈 합금 전기 도금층의 표면에 발생한 국부 전지에 의하여 활성화된 니켈 합금 전기 도금층의 표면에 흡착되어 강력한 윤활유 피막이 형성된다.

황의 경도는 인과 붕소의 경도보다 작으나 인과 붕소와 동일한 정도로 니켈 합금 전기 도금층의 마찰계수를 감소시키는 작용을 가지고 있다. 그 이유에 대해서는 명확하지 않으나 황의 수소 과전압이 인과 붕소보다 낮기 때문에 유성 향상제의 활성도가 커져서 니켈 합금 전기 도금층의 표면에 흡착되는 윤활유의 양이 증가되기 때문이라고 추측된다. 그러나 니켈 합금 전기 도금층의 황 함유량이 1wt.% 이하이면 위에 나온 작용에 바람직한 효과가 나타나지 않는다. 한편, 니켈 합금 전기 도금층중의 황 함유량이 15wt.% 이상이 되더라도 위에 나온 작용은 포화한다.

본 발명에서는 니켈 합금 전기 도금층의 표면에 $0.0002 \sim 0.005\mu\text{m}$ 의 범위내의 평균두께를 가진 니켈 합금 산화물 피막을 형성하는데, 그 이유는 다음과 같다. 즉, 강판 표면의 경도를 크게 하기 위해서는 니켈 합금 전기 도금층의 부착량을 많게 할 필요가 있다. 그러나 니켈 합금 전기 도금층의 부착량을 많게 하면 석출해 있는 니켈 합금 입자의 분포밀도를 적정범위로 유지할 수 없게 된다. 따라서 본 발명에서는 니켈 합금 전기 도금층의 부착량을 많게 하지 않고서도 강판 표면의 윤활성을 높여주기 위해 니켈 합금 전기 도금층의 표면에 $0.0002 \sim 0.005\mu\text{m}$ 범위내, 보다 바람직하게는 $0.001 \sim 0.003\mu\text{m}$ 범위내의 평균두께를 가진 니켈 합금 산화물 피막을 형성한다. 이렇게 함으로써 강판 표면의 마찰계수를 저하시킬 수 있다. 니켈 합금 산화물 피막의 평균두께가 $0.0002\mu\text{m}$ 이하이면 마찰계수의 저하효과가 바람직하게 나타나지 않는다.

한편, 니켈 합금 산화물 피막은 전기 절연체이므로 그 평균두께가 $0.005\mu\text{m}$ 이상이 되면 인산염 결정을 석출시키기 위한 전류의 흐름이 저해된다. 따라서 중성욕 또는 알칼리욕중에서 양극 전해처리를 하여 니켈 합금 산화물 피막을 형성할 경우에 욕(浴)의 농도가 높거나 전해 전류가 크면 니켈 합금 전기 도금층의 표면뿐만 아니라 니켈 합금 전기 도금층이 부착해 있지 않는 강판 표면에도 두꺼운 니켈 합금 산화물 피막이 형성되어 인산염의 초기 석출핵의 수가 감소하고 인산염의 결정입자가 조대(粗大)해진다. 따라서 치밀한 인산염 피막을 형성할 수가 없다. 이와 같은 이유로 해서 니켈 합금 산화물 피막의 평균 두께는 $0.0002 \sim 0.005\mu\text{m}$ 의 범위내, 보다 바람직하게는 $0.001 \sim 0.003\mu\text{m}$ 의 범위내로

한정해야 한다.

위에 나온 본 발명은 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판은 다음과 같이 하여 제조한다.

즉, 위에 나온 본 발명의 범위내의 화학 성분조성을 가진 강괴를 제조한 다음 이 강괴를 열간 압연하여 열연 강판을 제조한다.

이어서 이 열연 강판을 60~85%의 범위내의 압하율로 냉간 압연하여 냉연 강판을 제조한다. 냉간 압연에서의 압하율은 60~85%의 범위내로 한정해야 한다. 냉간 압연에서의 압하율이 60% 이하 또는 85% 이상이면 냉연 강판의 충분한 디이프 드로잉성을 얻을 수 없다.

그 다음에는 이와 같이 제조한 냉연 강판에 대하여 이 냉연 강판을 재결정 온도까지 가열한 후 이것을 서냉하는 것으로 된 연속 어니일링 처리를 실시한다.

본 발명에 있어서 연속 어니일링 처리시의 한가지 예를 설명한다. 즉, 냉연 강판을 재결정 온도까지 가열하고, 이 온도에서 3~10분간 유지한 다음 이와 같이 가열된 냉연 강판을 강의 종류에 따라 적절히 5℃/초 이하의 냉각 속도로 50℃ 정도의 온도까지 서냉한다.

또한 본 발명에 있어서의 연속 어니일링 처리의 다른 예에 대하여 설명한다. 즉, 냉연 강판을 재결정 온도까지 가열하여 이 온도에서 3~10분간 유지한 다음, 10℃/초 이상의 냉각속도로 450℃ 이하의 온도까지 강판을 급냉한다. 이어서 250~400℃ 범위내의 온도에서 1~3분간 강판에 과시효(過時效: overaging) 처리를 한 후 이 강판을 50℃ 이하의 온도까지 냉각한다.

이와 같이 냉연 강판에 연속 어니일링 처리를 하는 것은 작업시간 단축의 가능, 품질의 균일성 확보 및 생산 수율의 향상등을 기대할 수 있기 때문이다.

이어서 연속 어니일링 처리된 냉연 강판에 산성 전기 도금욕중에서 연속 니켈 합금 전기 도금 처리를 하여 냉연 강판의 적어도 한쪽 표면에 1×10^{12} 개/㎡ 이상의 분포밀도로 니켈 합금 입자가 석출해 있는 냉연 강판의 한쪽 면당 5~60mg/㎡ 범위내의 부착량을 가진 니켈 합금 전기 도금층을 형성한다.

냉연 강판의 표면에 니켈 합금 입자를 석출시키는 방법으로서 냉연 강판을 산성 도금욕중에 침지하는 치환법도 있으나, 니켈 합금 입자를 일정한 분포밀도로 안정하게 석출시키자면 전기 도금 처리를 이용해야 한다.

다음에는 이와 같이 하여 적어도 한쪽 표면에 니켈 합금 전기 도금층이 형성된 냉연 강판을 중성욕 또는 알칼리성욕중에 침지하거나 냉연 강판에 대하여 중성욕 또는 알칼리성욕중에서 양극 전해처리를 실시한다. 이렇게 하여 니켈 합금 전기 도금층의 표면에 0.0002~0.005μm의 범위내의 평균두께를 가진 니켈 합금 산화물 피막을 형성한다. 그런데 10g/l의 탄산 나트륨(Na_2CO_3) 수용액등을 알칼리성욕으로 사용한다.

연속 니켈 합금 전기 도금처리에 앞서 필요에 따라 냉연 강판의 표면을 산세(酸洗)하여 청정화한다. 산세를 적용하는 것은 연속 어니일링 설비는 입구쪽에 직화 가열로와 도중의 급냉대에 물 냉각장치 및 공기-물 냉각장치 등의 급냉장치를 가지고 있는 경우가 많고 가열중의 분위기 가스의 이슬점(dew point)의 상승에 따라 강판 표면에 철 산화물 피막이 생성되기 때문에 니켈 합금이 바람직한 상태로 석출하기 어려운 경우가 있기 때문이다. 그리고 산세는 염산욕에 냉연 강판을 침지하는 방법을 채용하였으나 산세법으로서 황산욕중의 침지법 또는 묽은 황산욕중에서 전해처리하는 방법을 사용하더라도 본 발명의 본질을 저해하는 것은 아니다.

본 발명을 실시예에 따라 비교예와 대비하면서 더욱 상세하게 설명한다.

[실시예]

제 2 표에 나와 있는 화학 성분조성을 각각 가진 강 B-G를 용제(熔製)한 다음 강 B-G로부터 연속 주조법으로 각각의 슬랩을 제조하였다. 이어서 이들 제조된 슬랩을 열간 압연하여 소정의 판두께를 가진 각각의 열연 강판을 제조하였다. 열연 강판의 각각의 마무리 온도(finishing temperature)는 각각의 강의 Ar_3 변태점 이상의 온도이고, 그리고 열간 압연의 권취온도는 강 B-E 및 G에 있어서는 730℃, 강 F에 있어서는 560℃이었다. 이어서 열연 강판에 대하여 염산 산세법으로 산세를 하여 열연 강판의 표면의 스케일을 제거하였다.

이어서 산세처리된 열연 강판을 제 4 표에 있는 조건하에서 열간 압연하여 0.8~1.0mm의 범위내의 두께를 가진 각각의 냉연 강판을 제조한 다음, 제 4 표에 있는 조건에 따라 냉연 강판에 연속 어니일링 처리를 하고 나서 연속 어니일링 처리된 냉연 강판을 제 3 표에 있는 염산으로 된 산성욕중에 침지하여 제 3 표에 있는 조건하에 산세를 하였다.

이어서 산세처리된 냉연 강판 각각에 대하여 제 3 표에 있는 니켈 합금 전기 도금욕중에서 제 3 표에 있는 조건에 따라 연속 니켈 합금 전기 도금 처리를 한 다음, 니켈 합금 전기 도금층이 형성된 냉연 강판에 대하여 탄산 수소 나트륨(NaHCO_3) 수용액중에서 제 3 표에 있는 조건에 따라 양극 전해처리를 하여 니켈 합금 전기 도금층 표면에 니켈 산화물 피막을 형성하였다.

그 다음에는 니켈 합금 전기 도금층과 니켈 산화물 피막이 형성된 냉연 강판에 대하여 약 1.0%의 신장율의 조절(調質) 압연을 하여 본 발명의 범위내의 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판의 공시체(이하 "본 발명 공시체"라 한다) No.1~No.17을 제조하였다.

비교를 하기 위하여 제 2 표에 있는 본 발명의 범위내의 화학성분 조성을 가진 강 D와 E를 사용하여 본 발명의 범위밖의 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판의 공시체(이하 "비교용 공시체"라 한다) No.1~No.13을 제조하였다. 비교용 공시체 No.1~No.13은 제 5 표에 있는 바와 같이 본 발명의 범위밖의 니켈 합금 전기 도금층의 부착량 또는 본 발명의 범위밖의 니켈 합금 산화물 피막의 평균두께를

가지고 있었다.

이와 같이 하여 제조한 본 발명 공시체 No.1~No.17과 비교용 공시체 No.1~No.13의 각각에 대하여 아래에 나와 있는 시험방법으로 강판 표면의 마찰계수(μ), 한계 드로오잉비(LDR : limiting drawing ratio), 랭크포오드 값($\frac{F}{\sigma}$ 값), 인산염 처리성, 니켈 합금 전기 도금층중의 니켈 합금 입자의 분포 밀도 및 니켈 합금 산화물 피막의 평균두께를 조사하였다. 그 결과는 제 4 표와 제 5 표에 나와 있다. 그리고 비교용 공시체 No.8~No.13의 니켈 합금 전기 도금층의 경도는 제 5 표에 나와 있다.

[강판 표면의 마찰계수 시험방법]

본 발명 공시체 No.1~No.17과 비교용 공시체 No.1~No.13 각각으로부터 30mm×200mm의 칫수를 가진 시험편을 잘라내었다. 이 시험편을 안내 로울러(guide roller)위에 두고 3mm×10mm의 칫수를 가진 가압요소(pressing member)로 시험편 표면을 윗쪽에서 400kg.f의 압력으로 가압하였다. 이어서 이 상태에서 시험편을 1000m/분의 속도로 잡아 당겨 그때의 인발력(引拔力) F(kg.f)을 구하였다. 그리고 여기서 구한 인발력 F로 부터 마찰계수 $\mu = 400/F$ 를 구하였다. 그런데 가압요소의 바닥면에는 입자크기가 약 3 μ m인 다이아몬드로 슬라이딩 방향과 직각방향으로 표면 거칠기를 미리 부여하였다.

[한계 드로오잉비 시험방법]

본 발명 공시체 No.1~No.17과 비교용 공시체 No.1~No.13의 각각으로 부터 여러가지 직경을 가진 복수개의 원판을 잘라 낸 다음 직경 50mm의 펀치와 금형으로 이들 원판을 드로오잉하였다. 이때의 균열이 발생하지 않는 최대의 원판 직경과 펀치의 직경과의 비를 한계 드로오잉비의 값으로 구하였다. 그런데 한계 드로오잉비의 측정시에 시판품인 방청유를 윤활제로 하여 원판과 펀치에 도포하였다.

[랭크포오드 값의 시험방법]

본 발명 공시체 No.1~No.17과 비교용 공시체 No.1~No.13의 각각에 대하여 니켈 합금 전기 도금층을 형성하기에 앞서 랭크포오드 값을 공지의 방법으로 측정하였다.

[인산염 처리성의 시험방법]

본 발명 공시체 No.1~No.17과 비교용 공시체 No.1~No.13의 각각을 인산염 처리액(일본국 Japen Perkerizing사제의 PB-3030)중에 15초동안 침지한 다음 물로 세척하고 건조하였다. 이와 같이 인산염 처리액에 침지된 본 발명 공시체와 비교용 공시체의 각각의 표면을 주사 전자 현미경으로 관찰하여 인산염의 초기 석출핵의 수를 측정하였다.

더욱이 본 발명 공시체와 비교용 공시체의 각각을 위의 인산염 처리액에 120초 동안 침지하여 강판 표면에 완전히 인산염 피막을 형성한 후 주사 전자 현미경으로 관찰하여 인산염 결정의 입자크기와 인산염 피막의 외관을 측정하였다.

인산염 피막의 외관의 평가기준은 다음과 같다.

◎ : 인산염 결정의 입자크기가 1.5~2.5 μ m이고 인산염 피막의 부착량은 충분.

○ : 인산염 결정의 입자크기가 1.0~1.5 μ m 이하이거나 2.5 μ m 이상~3.0 μ m 이하이고, 인산염 피막의 부착량은 충분.

△ : 인산염 결정의 입자크기가 3.0 μ m 이상이고 인산염 피막의 부착량은 충분.

× : 인산염 결정의 입자크기가 3.0 μ m 이상이고 인산염 피막의 부착량은 불충분.

역전해법으로 인산염 피막을 박리시켜 박리전후의 중량차로 부터 인산염 피막의 부착량을 구하였다.

니켈 합금 전기 도금층중의 니켈 합금 입자의 분포밀도와 니켈 합금 산화물 피막의 평균 두께의 측정방법 :

니켈 합금 입자의 분포밀도는 추출 래플리카법(extraction replica method)을 사용하여 강판 표면에 석출한 니켈 합금을 추출한 후 투과형 전자 현미경으로 관찰함으로써 측정하였다. 그리고 니켈 합금 산화물 피막의 평균두께의 측정은 오제 전자 분광법(Auger electron spectroscopic method)을 사용하여 측정하였다.

[표 3-1]

프 로 세 스	용 (溶) 조 성	온 도	전 류 밀 도
산 세	HCL 50g/l	50±5℃	—
Ni-P	NiSO ₄ · 6H ₂ O 240g/l		
도 금	NiCl ₂ · 6H ₂ O 45g/l	40±5℃	-1.0~3.0A/dm ²
	H ₃ BO ₃ 30g/l		
	H ₃ PO ₃ 45g/l		
	pH 2.0~3.0		
Ni-B	NiSO ₄ · 6H ₂ O 240g/l		
도 금	NiCl ₂ · 6H ₂ O 45g/l	55±5℃	-0.5~3.0A/dm ²
	H ₃ BO ₃ 30g/l		
	(CH ₃) ₃ NBH ₃ 5g/l		
	pH 3.0~4.0		
Ni-S	NiSO ₄ · 6H ₂ O 50g/l		
도 금	(NH ₄) ₂ SO ₄ 30g/l	30±5℃	-1.0~3.0A/dm ²
	Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O 15g/l		
	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O 50g/l		
	pH 3.5~4.5		
Ni-P-B	NiSO ₄ · 6H ₂ O 240g/l		
도 금	NiCl ₂ · 6H ₂ O 45g/l	50±5℃	1.0~3.0A/dm ²
	H ₃ BO ₃ 30g/l		
	H ₃ PO ₃ 15g/l		
	(CH ₃) ₃ NBH ₃ 5g/l		
	pH 2.3~3.5		
니켈 합금 산화물 피막 형성	NaHCO ₃ 20g/l	25±5℃	0.1~1.0A/dm ²

[표 3-2]

프 로 세 스	용 (溶) 조 성	온 도	전 류 밀 도
산 세	HCL 50g/l	50±5℃	
Ni-P-S	NiSO ₄ · 6H ₂ O 240g/l		
도 금	NiCl ₂ · 6H ₂ O 45g/l	40±5℃	1.0~3.0A/dm ²
	H ₃ BO ₃ 30g/l		
	H ₃ PO ₃ 15g/l		
	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O 65g/l		
	pH 2.5~3.5		
Ni-B-S	NiSO ₄ · 6H ₂ O 240g/l		
도 금	NiCl ₂ · 6H ₂ O 45g/l	40±5℃	1.0~3.0A/dm ²
	H ₃ BO ₃ 30g/l		
	(CH ₃) ₃ NBH ₃ 5g/l		
	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O 65g/l		
	pH 2.5~3.5		
Ni-P-B-S	NiSO ₄ · 6H ₂ O 240g/l		
도 금	NiCl ₂ · 6H ₂ O 45g/l	40±5℃	1.0~3.0A/dm ²
	H ₃ BO ₃ 30g/l		
	H ₃ PO ₃ 15g/l		
	(CH ₃) ₃ NBH ₃ 5g/l		
	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O 65g/l		
	pH 2.5~3.5		
니켈 합금 산화물 피막 형성	NaHCO ₃ 20g/l	25±5℃	0.1~1.0A/dm ²

[표4]

No	연속 어니얼링 난연 강판			니켈 합금 도금층				표면스거공성			인산염 처리성		
	강의종목(아연율 %)	가열온도(°C)	가열 시간	합금 도금층의 화학성분 조성	부식량 mg/m ²	Ni 함금 입자 분포면도(개/m ²)	산화물 피막 (Å)	머칠계수(μ)	LDR	부식량 (g/m ²)	표기식수해의 수 (개/㎡)	경입자 크기(μm)	외관
1	B	75	750	1.55 Ni-P	20(5)	2×10 ¹¹	13	0.12	2.05	2.1	3×10 ¹¹	1.7	◎
2	G	80	830	1.10 Ni-P	45(5)	5×10 ¹¹	15	0.11	1.97	2.2	4×10 ¹¹	2.3	◎
3	C	75	830	1.80 Ni-P	7(8)	3×10 ¹²	10	0.12	2.09	2.1	3×10 ¹⁰	2.6	◎
4	C	80	830	1.85 Ni-P	35(6)	2×10 ¹⁴	7	0.13	2.09	2.0	2×10 ¹⁴	2.0	◎
5	C	85	830	1.85 Ni-P	60(5)	1×10 ¹⁴	8	0.12	2.11	2.2	2×10 ¹¹	1.5	◎
6	D	75	830	2.00 Ni-P-S (P:6; S:6)	17(12)	4×10 ¹³	5	0.12	2.11	2.5	1×10 ¹¹	2.1	◎
7	D	80	830	2.10 Ni-P	42(3)	3×10 ¹³	16	0.12	2.14	2.5	3×10 ¹¹	1.5	◎
8	D	85	830	2.15 Ni-P	5(2)	1×10 ¹²	13	0.13	2.15	2.7	1×10 ¹⁰	3.0	◎
9	E	75	830	2.15 Ni-B-S (B:5; S:5)	22(10)	3×10 ¹²	20	0.11	2.13	2.5	8×10 ¹⁰	2.2	◎
10	E	80	830	2.25 Ni-P	12(4)	2×10 ¹²	11	0.12	2.14	2.6	2×10 ¹⁰	2.0	◎
11	E	85	830	2.25 Ni-P	57(3)	5×10 ¹⁴	4	0.12	2.14	2.1	7×10 ¹²	2.3	◎
12	D	75	830	2.00 Ni-B	19(2)	1×10 ¹⁰	7	0.14	2.12	2.1	8×10 ¹⁰	2.1	◎
13	D	80	830	2.10 Ni-B	53(3)	9×10 ¹³	6	0.11	2.13	2.3	3×10 ¹¹	1.5	◎
14	E	75	830	2.15 Ni-B	38(5)	8×10 ¹³	14	0.11	2.14	2.2	2×10 ¹¹	1.5	◎
15	D	75	830	2.00 Ni-S	14(8)	2×10 ¹²	21	0.12	2.10	2.1	9×10 ¹⁰	1.7	◎
16	D	80	830	2.10 Ni-S	28(23)	1×10 ¹³	8	0.12	2.12	2.4	2×10 ¹¹	1.8	◎
17	E	80	830	2.25 Ni-S	43(14)	7×10 ¹³	17	0.12	2.15	2.4	3×10 ¹¹	2.0	◎

니켈 합금 도금층의 부식량의 () 속의 숫자는 P, B 및 S의 함유량(wt %)을 나타냄.

[표5]

No	인산염 처리된 냉각재			니켈 합금 도금층			프레싱 가공			인산염 처리성		
	강의종류(합금(%))	가열온도(°C)	r값	합금 도금층의 화학성분 조성(%)	부착량 (mg/cm ²)	니켈 합금 입자의 분포밀도(개/cm ²)	산화물 피막의 두께(Å)	마찰계수(μ)	LDR	부착량 (g/m ²)	초기식출액의 수 (개/cm ²)	결정입자 크기(μm)
1	D	80	2.10	Ni-P	2(5)	8×10 ³	3	0.16	2.11	3.5	1×10 ⁵	5.0 Δ
2	D	80	2.10	Ni-P	23(5)	4×10 ³	78	0.12	2.12	2.3	6×10 ⁵	5.5 ×
3	E	80	2.25	Ni-P	25(7)	5×10 ²	280	0.12	2.14	1.8	3×10 ⁵	7.0 ×
4	D	80	2.10	Ni-P	32(5)	3×10 ³	51	0.11	2.12	3.5	9×10 ⁵	3.0 Δ
5	E	80	2.25	Ni-P	41(7)	2×10 ⁴	53	0.12	2.14	3.8	1×10 ⁶	4.2 Δ
6	D	80	2.10	Ni-P	150(11)	9×10 ⁴	18	0.12	2.12	3.2	8×10 ⁵	4.5 Δ
7	E	80	2.25	Ni-P	230(9)	2×10 ¹¹	18	0.12	2.13	3.6	5×10 ⁵	5.0 Δ
8	D	80	2.10	Ni-P H343	520(1)	-	13	-	-	-	-	-
9	D	80	2.10	Ni-P Hv61	510(5)	-	16	-	-	-	-	-
10	D	80	2.10	Ni-P Hv65	520(8)	-	15	-	-	-	-	-
11	D	80	2.10	Ni-P Hv62	490(15)	-	13	-	-	-	-	-
12	D	80	2.10	Ni-P Hv785	510(8)	-	14	-	-	-	-	-
13	D	80	2.10	Ni-P Hv265	400(9)	-	15	-	-	-	-	-

니켈 합금 도금층의 부착량의 ()속의 숫자는 P, B 및 S의 함유량(wt.%)을 나타냄.

제 4 표와 제 5 표에 있는 바와 같이 니켈 합금 전기 도금층의 부착량, 니켈 합금 입자의 분포밀도 및 니켈 합금 산화물 피막의 평균두께가 본 발명의 범위내에 있는 본 발명 공시체 No.1~No.17은 어느것이나 시험 결과도 양호하게 프레스 성형성과 인산염 처리성이 우수하였다.

여기에 대하여 니켈-인 합금 전기 도금층의 부착량이 본 발명의 범위를 벗어나 작고 니켈-인 합금 입자의 분포 밀도가 본 발명의 범위보다 작은 비교용 공시체 No.1에서는 마찰계수가 크고 인산염 결정의 입자 크기가 크며 프레스 성형성과 인산염 처리성이 불량하였다.

니켈-인 합금 산화물 피막의 평균두께가 본 발명의 범위를 벗어나 큰 비교용 공시체 No.2와 No.3에서는 인산염 결정의 입자크기가 크고 인산염 피막의 부착량이 부족하며 인산염 처리성이 불량하였다.

니켈-붕소 합금 산화물 피막의 평균두께가 본 발명의 범위를 벗어나 큰 비교용 공시체 No.4 및 No.5에서는 인산염 결정의 입자크기가 크고 인산염 처리성이 불량하였다.

니켈-인 합금 전기 도금층의 부착량이 본 발명의 범위를 벗어나 큰 비교용 공시체 No.6과 No.7에서는 인산염 결정의 입자크기가 크고 프레스 성형성과 인산염 처리성이 불량하였다.

비교용 공시체 No.8~No.13으로 부터는 니켈-인 합금 전기 도금층과 니켈-붕소 합금 전기 도금층은 니켈-황 합금 전기 도금층보다 경도가 크다는 것을 알 수 있었다.

제 2 도는 본 발명의 실시예와 본 발명의 범위밖의 비교예에 있어서 니켈 합금 전기 도금층의 부착량이 인산염의 초기 석출액의 수, 니켈 합금 입자의 분포밀도, 마찰계수 및 인산염 피막의 결정입자에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다. 제 2 도에서 "○"표시는 니켈-인 합금 전기 도금층을 가진 본 발명 공시체를 나타내고, "◇"표시는 니켈-붕소 합금 전기 도금층을 가진 본 발명 공시체를 나타내며, "△"표시는 니켈-황 합금 전기 도금층을 가진 본 발명 공시체를 나타내고, "□"표시는 니켈-인-황 합금 전기 도금층을 가진 본 발명 공시체를 나타내며, "▽"표시는 니켈-붕소-황 합금 전기 도금층을 가진 본 발명 공시체를 나타내고, "●"표시는 니켈-인 합금 전기 도금층을 가진 비교용 공시체를 나타내고, 그리고 "◆"표시는 니켈-붕소 합금 전기 도금층을 가진 비교용 공시체를 나타낸다. 그리고 제 2 도중에 강 F로 부터 제조한 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판의 표면에 형성된 인산염 피막의 결정의 입자크기와 마찰계수의 범위를 화살표로 나타내었다. 제 2 도로 부터 니켈 합금 전기 도금층의 부착량이 본 발명의 범위내에서는 인산염의 초기 석출액의 수, 니켈 합금 입자의 분포 밀도, 마찰계수 및 인산염 결정의 입자크기가 박스 어니일링 냉연 강판과 마찬가지로 양호한 결과를 나타냄을 알 수 있다.

제 3 도는 본 발명의 실시예와 본 발명의 범위밖의 비교예에 있어서 랭크포오드 값과 한계 드로오잉 비와의 관계를 나타내는 그래프이다.

제 3 도에서 "○"표시는 니켈-인 합금 전기 도금층을 가진 본 발명 공시체를 나타내고, "◇"표시는 니켈-붕소 합금 전기 도금층을 가진 본 발명 공시체를 나타내며, "△"표시는 니켈-황 합금 전기 도금층을 가진 본 발명 공시체를 나타내고, 그리고 "●"표시는 니켈-인 합금 전기 도금층을 가진 비교 공시체를 나타낸다. 제 3 도로 부터 실시예와 비교예에서는 랭크포오드 값과 한계 드로오잉비에 차이가 생김을 알 수 있다.

제 4 도는 본 발명의 실시예와 본 발명의 범위밖의 비교예에 있어서 니켈 합금 산화물 피막의 평균 두께가 인산염 피막의 결정의 입자크기 및 마찰계수에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다. 제 4 도에서 "○"표시는 본 발명 공시체를 나타내고, "●"표시는 비교용 공시체를 나타낸다.

그리고 제 4 도중에 강 F로 부터 제조한 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판의 표면에 형성된 인산염 피막의 결정의 입자크기와 마찰계수의 범위를 화살표로 나타내었다. 제 4 도로 부터 니켈 합금 전기 도금층의 부착량이 본 발명의 범위내라 하더라도 니켈 합금 산화물 피막의 평균두께가 본 발명의 범위를 벗어나 작으면 마찰계수가 커짐을 알 수 있다. 한편, 니켈 합금 산화물 피막의 평균두께가 본 발명의 범위를 벗어나 크면 인산염 결정의 입자 크기가 커지고 인산염 처리성이 불량하게 됨을 알 수 있다.

이상 구체적으로 설명한 바와 같이 본 발명에 의하면 연속 어니일링 처리를 하기에 적합한 프레스 성형성 및 인산염 처리성이 우수한 디이프 드로오잉용의 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판 및 그 제조 방법을 얻을 수가 있으므로 공업상 유용한 효과를 발휘한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(가) 아래와 같이 되어 있는 냉연 강판과, 탄소(C) : 0.06wt.% 이하, 실리콘(Si) : 0.5wt.% 이하, 망간(Mn) : 2.5wt.% 이하, 인(P) : 0.1wt.% 이하, 황(S) : 0.025wt.% 이하, 가용성 알루미늄 (Sol.Al) : 0.10wt.% 이하, 질소(N) : 0.005wt.% 이하, 및 나머지는 철(Fe)과 불가피적 불순물 : (나) 상기 냉연 강판의 적어도 한쪽 표면에는 형성되어 있고, 1×10^{12} 개/㎡ 이상의 분포밀도로 니켈 합금 입자가 석출해 있으며, 니켈 합금 입자는 인(P), 붕소(B) 및 황(S) 중에서 적어도 한가지를 1~15wt.%의 범위내의 양으로 함유하고 있고, 냉연 강판의 한쪽 면당 니켈 합금 전기 도금층의 부착량이 5~60 mg/㎡의 범위내인 니켈 합금 전기 도금층이 형성되어 있고, (다) 상기 니켈 합금 전기 도금층의 표면에 형성된 0.0002~0.005μm의 범위내의 평균 두께를 가진 니켈 합금 산화물 피막으로 되어 있는 프레스 성형성 및 인산염 처리성이 우수한 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 냉연 강판은 0.15wt.% 이하의 양의 티탄(Ti)을 부가적으로 함유함을 특징으로 하는 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 냉연 강판은 0.15wt.% 이하의 양의 니오브(Nb)를 부가적으로 함유함을 특징으로 하는 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 냉연 강판은 0.15wt.% 이하의 양의 니오브(Nb)를 부가적으로 함유함을 특징으로 하는 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 냉연 강판은 0.003wt.% 이하의 양의 붕소(B)를 부가적으로 함유함을 특징으로 하는 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판.

청구항 6

제 3 항에 있어서, 냉연 강판은 0.003wt.% 이하의 양의 붕소(B)를 부가적으로 함유함을 특징으로 하는 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 냉연 강판은 0.003wt.% 이하의 양의 붕소(B)를 부가적으로 함유함을 특징으로 하는 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판.

청구항 8

제 1 항에 있어서 니켈 합금 산화물 피막은 0.001~0.003μm의 범위내의 평균두께를 가짐을 특징으로 하는 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판.

청구항 9

(가) 아래와 같이 되어 있는 강괴를 제조하고, 탄소(C) : 0.06wt.% 이하, 실리콘(Si) : 0.5wt.% 이하, 망간(Mn) : 2.5wt.% 이하, 인(P) : 0.1wt.% 이하, 황(S) : 0.025wt.% 이하, 가용성 알루미늄 (Sol.Al) : 0.10wt.% 이하, 질소(N) : 0.005wt.% 이하, 및 나머지는 철(Fe)과 불가피적 불순물 ;

(나) 이어서 이 강괴를 열간 압연하여 열연강판을 제조한 다음, (다) 이 열연 강판을 60~85%의 범위 내의 압하율로 냉간 압연하여 냉연 강판을 제조하고 나서, (라) 이 냉연 강판을 재결정 온도까지 가열한 후 서냉하는 것으로 되어 있는 연속 어닐링 처리를 이 냉연 강판에 대하여 한 다음, (마) 연속 어닐링 처리된 냉연 강판에 산성 전기 도금욕 중에서 연속 니켈 합금 전기 도금 처리하여 냉연 강판의 적어도 한쪽 표면에 1×10^{12} 개/ m^2 이상의 분포밀도로 니켈 합금 입자가 석출해 있고, 니켈 합금 입자는 인(P), 붕소(B) 및 황(S)중에서 적어도 한가지를 1~15wt.%의 범위내의 양으로 함유하며, 냉연 강판의 한쪽 면당 5~60mg/ m^2 의 범위내의 부착량을 가진 니켈 합금 전기 도금층을 형성하고, (바) 이어서 적어도 한쪽 표면에 니켈 합금 전기 도금층을 가진 냉연 강판을 중성욕 또는 알칼리성 욕 중에 침지하여 니켈 합금 전기 도금층 표면에 0.0002~0.005 μm 의 평균두께를 가진 니켈 합금 산화물 피막을 형성하는 공정단계로 된 프레스 성형성 및 인산염 처리성이 우수한 니켈 합금 전기 도금 냉연 강판의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 냉연 강판은 0.15wt.% 이하의 양의 티탄(Ti)을 부가적으로 함유함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 냉연 강판은 0.15wt.% 이하의 양의 니오브(Nb)를 부가적으로 함유함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 냉연 강판은 0.15wt.% 이하의 양의 니오브(Nb)를 부가적으로 함유함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 냉연 강판은 0.003wt.% 이하의 양의 붕소(B)를 부가적으로 함유함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 냉연 강판은 0.003wt.% 이하의 양의 붕소(B)를 부가적으로 함유함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 냉연 강판은 0.003wt.% 이하의 양의 붕소(B)를 부가적으로 함유함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16

제 9 항에 있어서, 니켈 합금 전기 도금층을 가진 냉연 강판에 중성욕 또는 알칼리성욕 중에서 양극 전해처리를 함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17

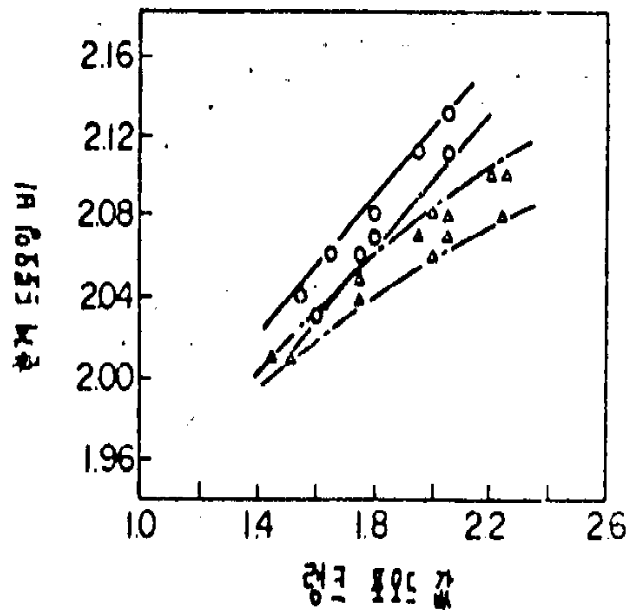
제 9 항에 있어서, 연속 니켈 합금 전기 도금처리에 앞서 냉연 강판의 표면을 산세 처리하여 청정화함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 18

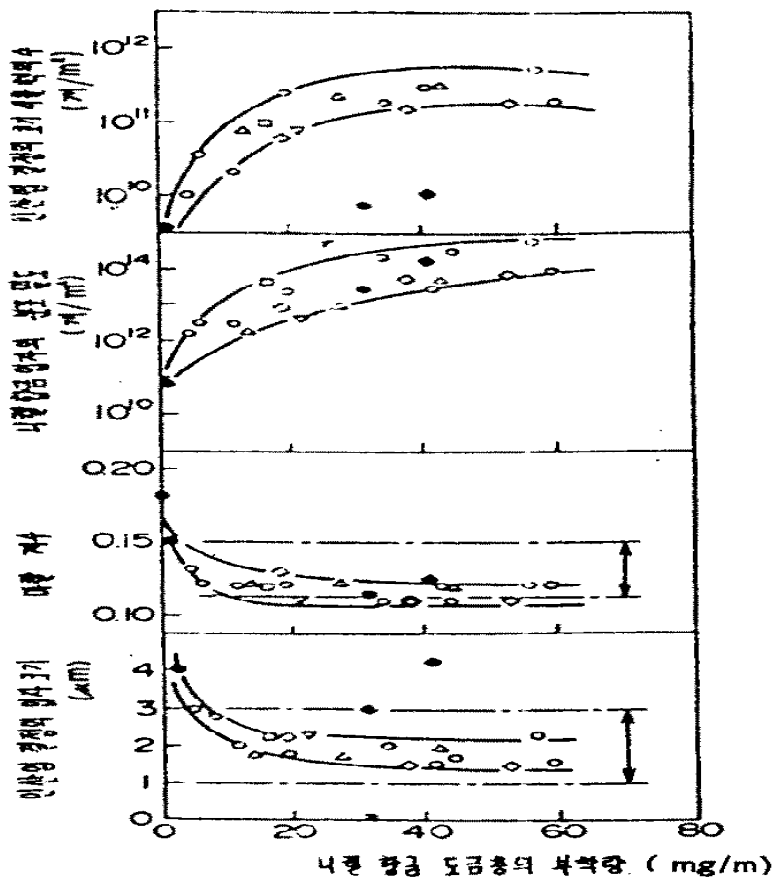
제 9 항에 있어서 니켈 합금 산화물 피막은 0.001~0.003 μm 의 범위내에 평균 두께를 가짐을 특징으로 하는 제조방법.

도면

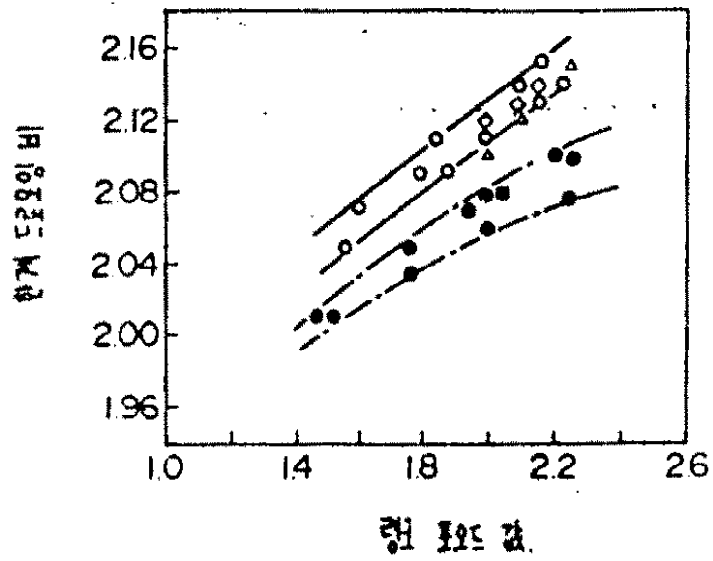
도면1



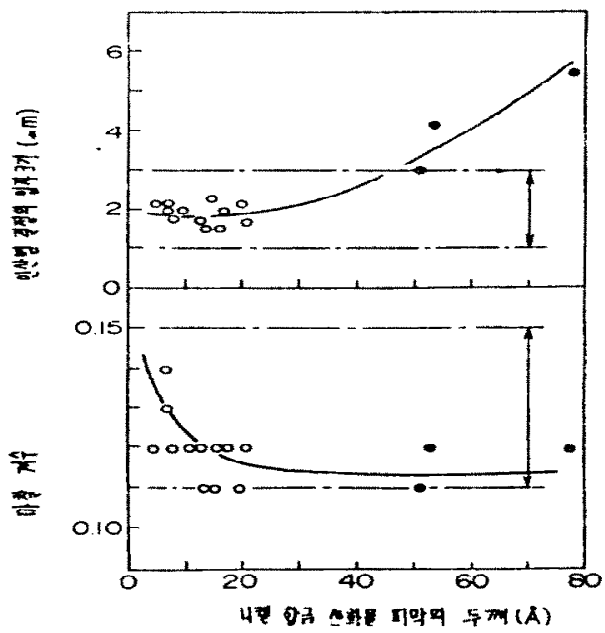
도면2



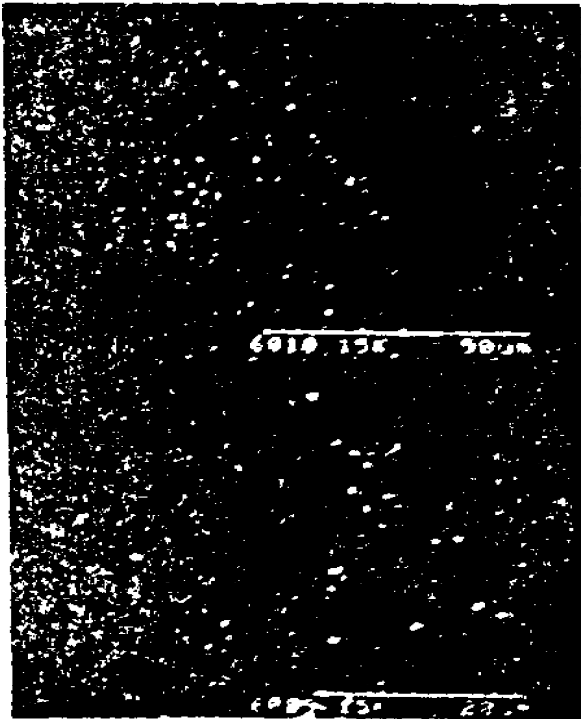
도면3



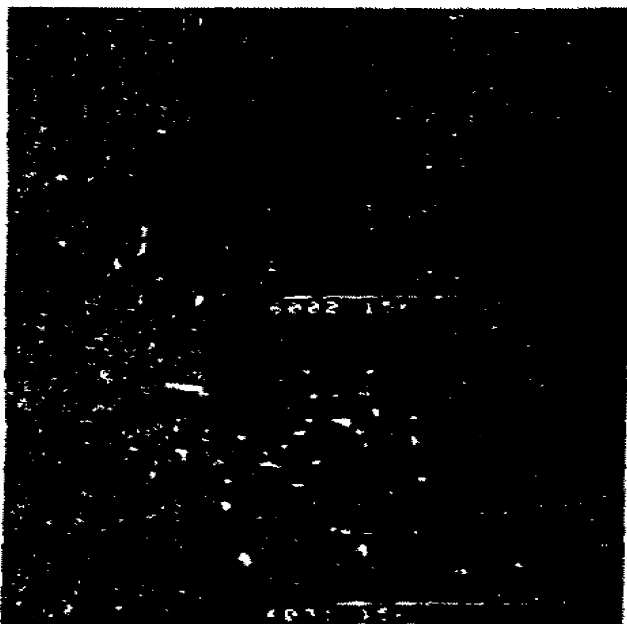
도면4



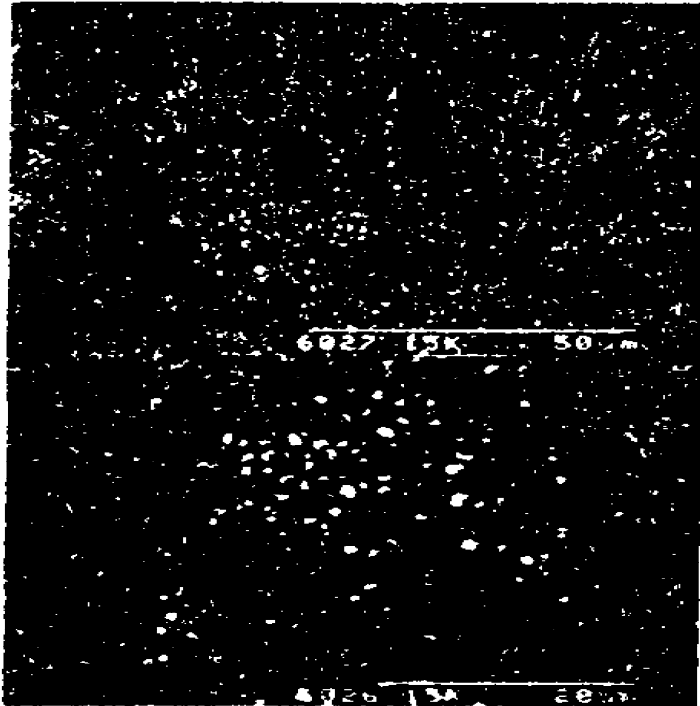
도면5



도면6



도면7



도면8

