(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0053318
(43) 공개일자 2014년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 2/06 (2006.01) *C22C 38/00* (2006.01)
C22C 38/38 (2006.01) *B32B 15/01* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7006707
(22) 출원일자(국제) 2012년09월20일
심사청구일자 2014년03월13일
(85) 번역문제출일자 2014년03월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/005959
(87) 국제공개번호 WO 2013/042356
국제공개일자 2013년03월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-204415 2011년09월20일 일본(JP)

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

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **도장 후 내식성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판**

(57) 요 약

Si 함유 고강도 강판을 모재로 하여, 도장 후 내식성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판 및 그 제조 방법을 제공한다. mass% 로, C : 0.05 ~ 0.30 %, Si : 1.0 ~ 3.0 %, Mn : 0.5 ~ 3.0 %, Al : 0.01 ~ 3.00 %, S : 0.001 ~ 0.010 %, P : 0.001 ~ 0.100 % 를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어진다.

또한, 강판의 표면에는, Fe : 7 ~ 15 %, Al : 0.02 ~ 0.30 % 를 함유하고, 잔부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 아연 도금층을 갖고, 그 아연 도금층 표면의 금속 Zn 노출률이 20 % 이상이다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학 성분으로서, mass% 로, C : 0.05 ~ 0.30 %, Si : 1.0 ~ 3.0 %, Mn : 0.5 ~ 3.0 %, Al : 0.01 ~ 3.00 %, S : 0.001 ~ 0.010 %, P : 0.001 ~ 0.100 % 를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지고,

강판의 표면에는, Fe : 7 ~ 15 %, Al : 0.02 ~ 0.30 % 를 함유하고, 잔부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 아연 도금층을 갖고, 그 아연 도금층 표면의 금속 Zn 노출률이 20 % 이상인 것을 특징으로 하는 도장 후 내식성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

추가로, mass% 로, Cr : 0.1 ~ 1.0 %, Mo : 0.1 ~ 1.0 %, Ti : 0.01 ~ 0.10 %, Nb : 0.01 ~ 0.10 % 및 B : 0.0005 ~ 0.0050 % 중에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 함유하는 것을 특징으로 하는 도장 후 내식성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, Si 함유 고강도 강판을 모재로 하는 도장 후 내식성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 자동차, 가전, 건재 등의 분야에 있어서, 소재 강판에 방청성을 부여한 표면 처리 강판, 그 중에서도 방청성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판이 사용되고 있다. 특히, 자동차 분야에서는, 자동차의 연비 향상 및 자동차의 충돌 안전성 향상의 관점에서, 차체 재료의 고강도화에 의해 박육화를 도모하고, 차체 그 자체를 경량화 또한 고강도화하기 위해 고강도 강판의 자동차에 대한 적용이 촉진되고 있고, 방청성을 겸비한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판의 사용량이 증가하고 있다.

[0003] 여기서, 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판을 자동차 분야에 적용하는 데에 있어서 상기 방청성과 함께 중요시되는 것이 도장 후 내식성이다. 자동차용 강판에서는 통상, 강판을 도장하여 사용하기 때문에, 전처리로서 인산염 처리라고 불리는 화성 처리가 실시된다. 화성 처리성이 나쁜 강판에서는 화성 결정이 생성되지 않는 언커버드 (uncovered) 로 불리는 영역이 발생하고, 그 부분에서 도장의 결함이 발생한다. 그 결과, 도장 후 내식성이 저하된다.

[0004] 이 문제는 특히 Si 를 많이 함유한 강판에서 발생하는 경향이 있는 것을 알 수 있다. 합금화 용융 아연 도금 강판은, 통상, 강판을 용융 도금한 후, 대기 중에서 열처리하고, 하지 강판의 철을 아연 도금층에 확산시키고, 합금화시킨다. 여기서, Si 를 많이 함유한 강판에서는 합금화 반응 속도가 느리기 때문에, 합금화 온도를 상승시킬 필요가 있다. 그 때문에 합금화 반응 중에 도금 표면에 형성되는 Zn 산화물층이 두꺼워지고, 이것이 화성 처리액을 튕겨, 화성 처리성이 열화된다. 그리고, 도장 후 내식성이 저하되게 된다.

[0005] 상기에 대하여, 합금화 용융 아연 도금 강판의 화성 처리성을 개선하는 종래 기술로서, 특허문헌 1 에는, 도금층 표면에 두께 10 ㎚ 이상의 산화물층이 형성된 평탄부를 갖고, 또한 상기 평탄부 표층에 있어서의 Zn/Al 비 (at%) 가 2.0 ~ 8.0 인 합금화 용융 아연 도금 강판이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 1 에서는, 산화 피막의 얇은 부분이 화성 결정 형성의 기점이 되어 화성 처리성을 개선하는 기술이고, 고 Si 함유강과 같이, 전체의 산화 피막이 두꺼워지는 경우에는 개선 효과는 낮다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본특허 제3644402호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 이러한 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, Si 함유 고강도 강판을 모재로 하여, 도장 후 내식성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 강 중 Si 함유량이 높은 강판을 모재로 한 합금화 용융 아연 도금 강판에서는 도금층 표면에 형성된 Zn 산화물층이 화성 처리성을 저해하기 때문에, 도장 후 내식성이 열화되는 경향이 있다.

[0009] 그래서, 발명자들은, 화성 처리 전의 도금 표면에서의 Zn 산화물의 상태와 도장 후 내식성의 관계를 조사하였다. 그 결과, Zn 산화물량의 증가에 따라 도장 후 내식성이 열화되는 경향이 확인되었다. 그러나, Zn 산화물의 양이 동일한 정도라도 도장 후 내식성에 차가 발생하는 경우도 있었기 때문에, 그것들의 표면 상태를 상세하게 조사한 결과, 도장 후 내식성이 양호한 시료에서는 Zn 산화물의 표면 피복률이 낮은 것을 알았다. 요컨대, 아연 도금층 표면의 금속 Zn 노출률의 증가에 따라 도장 후 내식성이 개선되는 경향이 있는 것을 알았다. 여기서 금속 Zn 이란, Zn 의 자연 산화막을 제거한 경우에, XPS 측정에 있어서 금속으로서 검출되는 Zn 을 말한다.

[0010] 먼저, 아연 도금층 표면을 스퍼터 처리하고, Zn 산화물을 두께로 하여 5 ~ 15 ㎚ 제거하였다. 그리고, XPS 측정으로부터 얻어지는 금속 Zn 노출률을 기초로, 금속 Zn 의 노출률과 도장 후 내식성의 관계를 조사하였다. 그 결과, 금속 Zn 노출률이 20 % 이상에서 도장 후 내식성이 양호해지는 것을 알았다.

[0011] 또한, 강 중 Si 함유량이 상이한 강판을 각각 모재로 한 합금화 용융 아연 도금 강판에 대해서, 금속 Zn 노출률을 조사한 결과, Si 함유량이 많은 강판에서 금속 Zn 노출률이 낮아지는 경향이 확인되었다. 이것은, Si 함유량의 증가에 의해 합금화 온도가 상승하고, 두꺼운 Zn 산화물층이 형성되었기 때문이라고 생각된다. 따라서, Si 함유량이 많은 강판에서는, 금속 Zn 노출률을 높여 도장 후 내식성을 양호하게 하기 위해, Zn 산화물층의 성장을 억제할 필요가 있다. 발명자들은 Zn 산화물층의 성장 억제 방법을 여러 가지 검토한 결과, 합금화 열처리 중에 강판 표면에 불활성 가스를 분사하는 것이 효과적인 것을 알아냈다. 또한, 합금화 열처리 중에 Zn 산화물층이 전혀 형성되지 않는 경우에는 증기압이 낮은 Zn 이 증발할 우려가 있기 때문에, 어느 정도의 Zn 산화물층의 형성은 불가결하고, 이 점에서도 합금화 열처리 중에 강판 표면에 불활성 가스를 분사하는 방법은 효과적이라고 할 수 있다.

[0012] 본 발명은, 이상의 지견에 기초하여 이루어진 것으로, 그 요지는 이하와 같다.

[0013] [1] 화학 성분으로서, mass% 로, C : 0.05 ~ 0.30 %, Si : 1.0 ~ 3.0 %, Mn : 0.5 ~ 3.0 %, Al : 0.01 ~ 3.00 %, S : 0.001 ~ 0.010 %, P : 0.001 ~ 0.100 % 를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 강판의 표면에는, Fe : 7 ~ 15 %, Al : 0.02 ~ 0.30 % 를 함유하고, 잔부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 아연 도금층을 갖고, 그 아연 도금층 표면의 금속 Zn 노출률이 20 % 이상인 것을 특징으로 하는 도장 후 내식성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판.

[0014] [2] 추가로, mass% 로, Cr : 0.1 ~ 1.0 %, Mo : 0.1 ~ 1.0 %, Ti : 0.01 ~ 0.10 %, Nb : 0.01 ~ 0.10 % 및 B : 0.0005 ~ 0.0050 % 중에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 [1] 에 기재된 도장 후 내식성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판.

[0015] 또, 본 명세서에 있어서, 강의 성분을 나타내는 % 는, 전부 mass% 이다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 의하면, 도장 후 내식성이 우수한 합금화 용융 아연 도금 강판이 얻어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하에, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0018] 먼저, 화학 성분에 대해서 설명한다.

[0019] C : 0.05 ~ 0.30 %

[0020] C 는 오스테나이트상을 안정화시키는 원소이고, 강판의 강도를 상승시키기 위해 필요한 원소이기도 하다. C 량이 0.05 % 미만에서는, 강도의 확보가 곤란하고, C 량이 0.30 % 를 초과하면, 용접성이 저하된다. 따라서, C 량은 0.05 ~ 0.30 % 로 한다.

[0021] Si : 1.0 ~ 3.0 %

[0022] Si 는, 페라이트상 중의 고용 C 를 오스테나이트상 중에 농화시키고, 강의 템퍼링 연화 저항을 높임으로써 강판의 성형성을 향상시키는 작용을 갖고 있다. 이 효과를 얻기 위해서는 1.0 % 이상 필요하다. 한편, Si 는 산화 용이성 원소이기 때문에, 재결정 어닐링 중에 강판 표면에 산화물을 형성한다. 또, 용융 도금 후의 합금화 과정에서 현저한 합금화 지연을 발생시키기 때문에, 합금화 처리를 합금화 온도를 상승시켜 실시할 필요가 있다. 또한, 3.0 % 를 초과하면 도장 후 내식성이 향상되지 않는 경우가 있다. 따라서, Si 량은 1.0 ~ 3.0 % 로 한다.

[0023] Mn : 0.5 ~ 3.0 %

[0024] Mn 은, 퀜칭성을 높이고 강판의 강도를 높이기 위해 유용한 원소이다. 이들 효과는, 0.5 % 이상에서 얻어진다. 한편, 함유량이 3.0 % 를 초과하면 Mn 의 편석이 발생하고, 가공성이 저하된다. 따라서, Mn 량은 0.5 ~ 3.0 % 로 한다.

[0025] Al : 0.01 ~ 3.00 %

[0026] Al 은 Si 와 함께 보완적으로 첨가되는 원소이고, 0.01 % 이상 함유한다. 그러나, 3.00 % 를 초과하면 용접성이나 강도와 연성의 밸런스의 확보에 악영향을 미친다. 따라서, Al 량은 0.01 ~ 3.00 % 로 한다.

[0027] S : 0.001 ~ 0.010 %

[0028] S 는 강에 불가피하게 함유되는 원소이며, 냉간 압연 후에 판상의 개재물 MnS 를 생성함으로써, 성형성을 저하시킨다. S 량이 0.010 % 까지는 MnS 는 생성되지 않는다. 한편, 과도한 저감은 제강 공정에서의 탈황 비용의 증가를 수반한다. 따라서, S 량은 0.001 ~ 0.010 % 로 한다.

[0029] P : 0.001 ~ 0.100 %

[0030] P 는 강에 불가피하게 함유되는 원소이며, 강도 향상에 기여하는 원소이다. 그 반면, 용접성을 저하시키는 원소이기도 하고, P 량이 0.100 % 를 초과하면 용접성 저하의 영향이 현저히 나타난다. 한편, 과도한 P 저감은 제강 공정에서의 제조 비용의 증가를 수반한다. 따라서, P 량은 0.001 ~ 0.100 % 로 한다.

[0031] 잔부는 Fe 및 불가피적 불순물이다.

[0032] 본 발명에서는, 필요에 따라, 하기 성분 중, 1 종 또는 2 종 이상을 적절히 함유할 수 있다.

[0033] Cr : 0.1 ~ 1.0 %

[0034] Cr 은 강의 퀜칭성 향상에 유효한 원소이다. 또, Cr 은 페라이트상을 고용 강화하고, 마텐자이트상과 페라이트상의 경도차를 저감시켜, 성형성의 향상에 유효하게 기여한다. 이러한 효과를 얻기 위해서는, 0.1 % 이상의 첨가를 필요로 한다. 그러나, Cr 량이 1.0 % 를 초과하면 이 효과는 포화되고, 오히려 표면 품질을 현저히 열화시킨다. 따라서, 함유하는 경우, Cr 량은 0.1 ~ 1.0 % 로 한다.

[0035] Mo : 0.1 ~ 1.0 %

[0036] Mo 는, 강의 퀜칭성 향상에 유효한 원소임과 함께, 템퍼링 2 차 경화를 발현시키는 원소이기도 하다. 이들 효과를 얻기 위해서는 0.1 % 이상의 첨가를 필요로 한다. 그러나, 1.0 % 를 초과하면, 상기 효과는 포화되고, 비용업의 요인이 된다. 따라서, 함유하는 경우, Mo 량은 0.1 ~ 1.0 % 로 한다.

[0037] Ti : 0.01 ~ 0.10 %

[0038] Ti 는 강 중에서 C 또는 N 과 미세 탄화물이나 미세 질화물을 형성함으로써, 어닐링 후의 조직의 세립화 및 석출 강화의 부여에 유효하게 작용한다. 이들 효과를 얻기 위해서는 0.01 % 이상의 첨가가 필요하다. 그

러나, 0.10 % 를 초과하면 이 효과가 포화된다. 따라서, 함유하는 경우, Ti 량은 0.01 ~ 0.10 % 로 한다.

[0039] Nb : 0.01 ~ 0.10 %

[0040] Nb 는, 고용 강화 또는 석출 강화에 의해 강도의 향상에 기여하는 원소이다. 이 효과를 얻기 위해서는 0.01 % 이상의 첨가를 필요로 한다. 그러나, 0.10 % 를 초과하여 함유하면, 페라이트의 연성을 저하시키고, 가공성이 저하된다. 따라서, 함유하는 경우, Nb 량은 0.01 ~ 0.10 % 로 한다.

[0041] B : 0.0005 ~ 0.0050 %

[0042] B 는 퀜칭성을 높이고, 어닐링 냉각 중의 페라이트의 생성을 억제하고, 원하는 마텐자이트량을 얻는 데에 필요하다. 이들 효과를 얻기 위해서는, 0.0005 % 이상의 첨가를 필요로 한다. 한편, 0.0050 % 를 초과하면 상기 효과는 포화된다. 따라서, 함유하는 경우, B 량은 0.0005 ~ 0.0050 % 의 범위 내로 한다.

[0043] 다음으로, 아연 도금층에 대해서 설명한다.

[0044] Fe : 7 ~ 15 %, Al : 0.02 ~ 0.30 % 를 함유하고, 잔부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 합금화 용융 아연 도금층은 합금화 반응에 의해 Zn 도금 중에 모재 중의 Fe 가 확산되어 생긴 Fe-Zn 합금을 주체로 한 도금층이다. Fe 의 함유율이 7 % 미만에서는 도금층의 표면 부근에 합금화되지 않은 Zn 의 층이 두껍게 잔존하고, 프레스 성형성이 열화된다. 한편, Fe 의 함유율이 15 % 를 초과하면 모재와 도금층의 계면에 부서지기 쉬운 합금층이 많이 형성되기 때문에 도금 밀착성이 저하된다. 따라서, Fe 함유율은 7 ~ 15 % 로 한다.

[0045] 또, Zn 욕에는 욕 중에서의 합금화 반응의 억제를 목적으로 하여 Al 이 첨가되어 있기 때문에, 도금 중에는 Al 이 0.02 ~ 0.30 % 함유된다. 또한, 강판 중에 첨가된 다양한 원소가 Zn 욕 중에 용출되기 때문에, 도금층에는 불가피하게 이들 원소도 함유된다.

[0046] 아연 도금층 표면의 금속 Zn 노출률이 20 % 이상 합금화 용융 아연 도금 강판 표층에는 욕 성분 유래의 얇은 Zn, Al 산화물층이 형성되어 있다. 아연 도금층 표면의 금속 Zn 노출률이 20 % 미만에서는 도장 후 내식성을 열화시킨다. 바람직하게는 40 % 이상이다. 또한, 보다 더 도장 후 밀착성을 향상시키기 위해서는, 금속 Zn 의 노출부가 도금층 표면의 일부에 치우치지 않는 것이 필요하다. 따라서, 예를 들어 도금층 표면의 임의의 지점에서 500 ㎛ × 500 ㎛ 의 범위에서 금속 Zn 노출률이 20 % 이상인 것이 바람직하다.

[0047] 또, 아연 도금층 표면의 금속 Zn 노출률은, AES 스펙트럼에 있어서의 아연 산화물과 금속 아연의 강도비로부터 평가함으로써 가능하다. 구체적으로는, 약 992 eV 전후에 있는 아연 산화물의 스펙트럼, 및 996 eV 전후의 금속 아연 스펙트럼에 대해서, 표준 시료의 스펙트럼을 기초로 피크 분리함으로써, 금속 아연과 산화물의 비를 정량화하고, 금속 아연의 비율을 구하고, 이것을 금속 Zn 노출률로 한다.

[0048] 또, 아연 도금층 표면의 금속 Zn 노출률을 20 % 이상으로 하는 방법으로는, 조질 압연을 실시할 때에, 먼저 표면 조도 (Ra) 가 2.0 ㎛ 이상인 덜롤을 사용하여 압하율 0.3 % 이상 0.8 % 이하에서 압연하고, 이어서, 표면 조도 (Ra) 가 0.1 ㎛ 이하인 브라이트롤을 사용하여 압하율 0.4 % 이상 1.0 % 이하에서 압연하는 방법을 들 수 있다. 브라이트롤에서의 압하율은 덜롤에서의 압하율보다 크게 할 필요가 있다. 덜롤에서의 압연 직후에 브라이트롤에서의 압연을 실시함으로써 표면 산화막의 제거가 진행되고, 금속 Zn 노출률이 높아진다고 생각된다.

[0049] 다음으로, 제조 방법에 대해서 설명한다.

[0050] 본 발명에서 사용하는 합금화 용융 아연 도금 강판은 상기에서 규정하는 화학 성분을 주체로 하는 것이면 되고, 그 제조 조건은 특별히 규정되지 않는다. 예를 들어, 상기 성분 조성을 갖는 슬래브를 열간 압연한 후, 필요에 따라 산세하고, 이어서 냉간 압연한다.

[0051] 이어서, 연속식 용융 아연 도금 라인에서, 어닐링 후, 도금 및 합금화 처리를 실시한다. 용융 도금 라인에서의 어닐링 조건은 특별히 규정되지 않지만, 예를 들어 하기의 조건을 들 수 있다.

[0052] 먼저, O_2 : 0.01 ~ 20 vol%, H_2O : 1 ~ 50 vol% 를 함유하는 분위기 중에서 강판을 400 ~ 850 ℃ 의 범위 내의 온도가 되도록 가열하고, 그 후, H_2 : 1 ~ 50 vol% 를 함유하고 노점이 0 ℃ 이하의 분위기 중에서 강판을 750 ~ 900 ℃ 의 범위 내의 온도가 되도록 가열하고, 이어서 냉각시킨다.

[0053] O_2 및 H_2O 를 함유하는 분위기 중에서 가열하는 것은, 강판 표면에 Fe 의 산화 피막을 형성하기 위해서이다.

본 발명과 같이 Si 를 많이 함유하는 강판의 경우, 통상의 환원 분위기에서의 어닐링에서는 Si 가 강판의 표면에서 산화물을 형성하고, 아연을 튕겨 불도금이 발생하는 경우가 있다. 그것을 피하기 위해, 어닐링 전에 강판 표면에 Fe 산화물을 형성하고, 어닐링 중에 Fe 산화물을 환원시킴으로써, 어닐링 후의 강판 표면을 청정한 환원 Fe 로 피복하는 것이 바람직하다.

[0054] 분위기 중의 O_2 가 0.01 vol% 미만에서는 Fe 가 산화되지 않기 때문에 0.01 vol% 이상이 바람직하다. 경제적인 이유에서 대기 레벨의 20 vol% 이하가 바람직하다. H_2O 는 산화를 촉진하기 위해 1 vol% 이상이 바람직하다. 한편, 가습 비용을 고려하여 50 vol% 이하가 바람직하다. 강판 온도는 400 ℃ 미만에서는 산화되기 어렵고, 850 ℃ 를 초과하면 지나치게 산화되어 어닐링로 내의 롤에 의한 픽업에 의해 누름 결함이 발생하게 되므로, 400 ~ 850 ℃ 가 바람직하다.

[0055] H_2 를 함유하는 분위기 중에서의 가열은, 강판의 재결정 어닐링 및 전공정에서 강판 표면에 형성된 Fe 산화물의 환원 처리를 위해 실시한다. H_2 가 1 vol% 미만 또는 노점이 0 ℃ 초과가 되면 Fe 산화물이 환원되기 어렵기 때문에, Fe 산화물이 잔존하여 도금 밀착성이 열화되는 경우가 있다. 또한, H_2 가 50 vol% 를 초과하면 비용상승으로 이어진다. 노점의 하한은 특별히 정해져 있지 않지만, -60 ℃ 미만은 공업적으로 실시가 곤란하기 때문에, -60 ℃ 이상이 바람직하다.

[0056] 강판 온도가 750 ℃ 미만에서는, 냉간 압연 중에 도입된 변형이 충분히 해소되지 않고, 미회복의 페라이트가 잔존하고, 가공성이 열화되는 경우가 있다. 한편, 900 ℃ 를 초과하면 가열 비용이 든다.

[0057] 어닐링 후, 냉각시키고, 욕온 440 ~ 550 ℃, 욕 중 Al 농도가 0.10 ~ 0.20 % 의 용융 아연 도금욕에 강판을 침지하여 용융 아연 도금을 실시한다. 그 후, 480 ~ 580 ℃ 에서 합금화 처리를 실시한다.

[0058] 아연욕의 욕온이 440 ℃ 미만에서는, 도금욕 내에 있어서의 온도 편차가 큰 장소는 Zn 의 응고가 일어날 가능성이 있다. 550 ℃ 를 초과하면 욕의 증발이 심하여 조업 비용이나 기화된 Zn 이 노 내에 부착되기 때문에 조업상 문제가 나올 가능성이 있다. 또한, 도금시에 합금화가 진행되므로, 과합금이 되기 쉽다.

[0059] 욕 중 Al 농도가 0.10 % 미만이 되면 ζ 상이 다량으로 생성되어 파우더링성이 악화되는 경우가 있다. 0.20 % 초과가 되면 Fe-Zn 합금화가 진행되지 않는 경우가 있다.

[0060] 합금화 처리 온도는 480 ℃ 미만에서는 합금화 진행이 느리다. 580 ℃ 초과에서는 과합금에 의해 지철 (地鐵) 계면에 생성되는 단단하고 부서지기 쉬운 Zn-Fe 합금층이 지나치게 생성되어 도금 밀착성이 열화되는 경우가 있다. 또한, 잔류 오스테나이트상이 분해되기 때문에, 강도 연성 밸런스도 열화되는 경우가 있다.

[0061] 도금 부착량은 특별히 정해져 있지 않지만, 내식성 및 도금 부착량 제어를 고려하여, 10 g/㎡ 이상 (편면당 부착량) 이 바람직하다. 또, 부착량이 많으면 밀착성이 저하되기 때문에, 120 g/㎡ 이하 (편면당 부착량) 가 바람직하다.

[0062] 또, 합금화 처리 온도가 520 ℃ 를 초과하는 경우에는, 500 ℃ 이상의 온도에서 도금 표면에 불활성 가스를 분사하는 것이 바람직하다. 고온에서 합금화 처리하면 Zn 산화막이 두껍게 성장하므로, 금속 Zn 의 노출률이 저하되는 경우가 있다. 이것을 피하기 위해, 도금 표면에 불활성 가스를 분사하여 도금 표면으로의 산소 공급을 억제함으로써 Zn 산화막의 성장을 억제한다. 가스의 온도가 500 ℃ 미만에서는 Zn 산화막의 형성이 불완전하기 때문에, 산소의 공급을 억제하면 증기압이 낮은 Zn 이 증발하는 경우가 있다. 따라서, 불활성 가스를 분사하는 경우의 온도는 500 ℃ 이상이 바람직하다.

[0063] 실시예

[0064] 이하, 본 발명을, 실시예에 기초하여 구체적으로 설명한다.

[0065] 표 1 에 나타내는 강 조성으로 이루어지는 슬래브를 가열로에서 1260 ℃ 에서 60 분 가열하고, 계속해서 2.8 ㎜ 까지 열간 압연을 실시하고, 540 ℃ 에서 권취하였다. 이어서, 산세에 의해 흑피 스케일을 제거하고, 1.6 ㎜ 까지 냉간 압연하였다. 그 후, 분위기 조정이 가능하며 열처리 중에 가스 유량을 일정하게 유지할 수 있는 노를 사용하여, O_2 를 0.01 ~ 5.0 vol% 함유한 산화 분위기 중에서 700 ℃ 까지 가열한 후, H_2 를 5 ~ 15 vol% 함유하고 노점이 0 ℃ 미만인 환원 분위기 중에서 850 ℃ 까지 가열, 유지하고, 480 ℃ 까지 냉각시켰다.

[0066] 계속해서, 460 ℃ 의 Al 함유 Zn 욕에서 용융 아연 도금 처리를 실시하고, 용융 아연 도금 강판을 얻었다. 또, 욕 중의 Al 농도는 0.14 % 로 하고, 부착량은 가스 와이핑에 의해 편면당 40 g/㎡ 로 조절하였다. 계

속해서, 480 ~ 580 ℃ 에서 합금화 처리를 실시함으로써 Fe 함유율이 9 ~ 13 % 인 합금화 용융 아연 도금 강판을 얻었다. 합금화 처리에 있어서, 합금화 온도가 520 ℃ 를 초과하는 경우에는 강판 온도가 500 ℃ 이상의 온도 영역에서 아연 도금층 표면에 N_2 또는 Ar 가스를 분사하여, Zn 산화물층의 성장을 억제하였다. 이어서, 표 2 에 나타내는 조건에서 조질 압연을 실시하였다.

[0067] 이상에 의해 얻어진 합금화 용융 아연 도금 강판에 대하여, 금속 Zn 노출률을 구함과 함께, 도장 후 내식성의 평가를 실시하였다.

[0068] 얻어진 강판의 강판 표면을 XPS 로 분석하고, 얻어진 프로파일로부터 강판 표면에 존재하는 금속 Zn 과 산화물 Zn 의 비율을 산출함으로써, 금속 Zn 노출률을 구하였다.

[0069] 또, 얻어진 합금화 용융 아연 도금 강판에 화성 처리 및 전착 도장을 실시한 후, 샘플 표면에 절입 흠집을 만들어, SST 시험을 실시하였다. SST 시험 후의 절입 흠집 주변의 팽창폭을 비교재의 연강과 비교하여, 내식성의 평가를 실시하였다. 평가는 ◎ 과 ○ 가 합격 레벨이다.

[0070] ◎ : 팽창폭이 연강과 동등

[0071] ○ : 팽창폭이 연강의 1.5 배 이하

[0072] × : 팽창폭이 1.5 배 초과

[0073] 이상에 의해 얻어진 결과를, 제조 조건과 함께, 표 2 에 나타낸다.

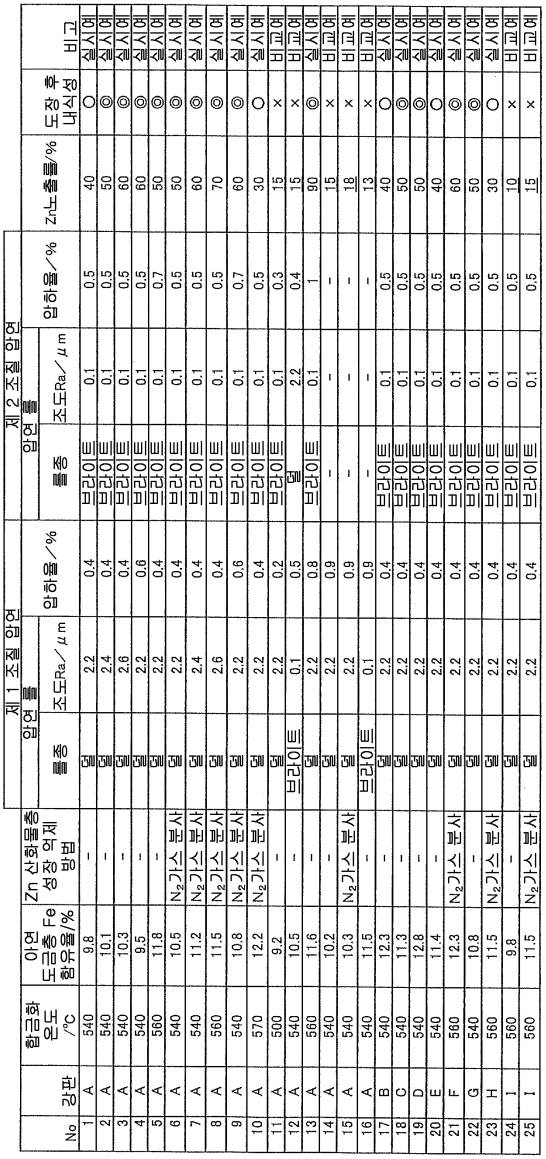
표 1

(mass%)

강판 기호	C	Si	Mn	Al	S	P	Cr	Mo	Ti	Nb	B
A	0.08	1.5	1.4	0.03	0.005	0.012	-	-	-	-	-
B	0.08	1.5	1.4	0.03	0.005	0.010	0.2	-	-	-	-
C	0.12	1.4	1.9	0.03	0.005	0.013	-	-	-	-	-
D	0.12	1.4	1.9	0.03	0.005	0.013	-	0.2	-	-	0.0010
E	0.08	1.0	2.1	0.03	0.005	0.011	-	-	-	-	-
F	0.08	1.0	2.1	0.03	0.005	0.010	0.1	-	-	-	-
G	0.08	1.0	2.1	0.03	0.005	0.015	-	-	0.05	0.03	-
H	0.09	2.3	1.4	0.02	0.003	0.020	-	-	-	-	-
I	0.12	3.5	1.5	0.02	0.005	0.018	-	-	-	-	-

[0074]

표 2



No	강판	합금화 온도 /℃	아연 도금층 Fe 함유율/%	Zn 산화물층 성장 억제 방법	제 1 조질 압연			제 2 조질 압연			Zn노출률/%	도장후 내식성	비고
					압연롤		압하율/%	압연롤		압하율/%			
					롤종	조도Ra/μm		롤종	조도Ra/μm				
1	A	540	9.8	-	덜	2.2	0.4	브라이트	0.1	0.5	40	○	실시예
2	A	540	10.1	-	덜	2.4	0.4	브라이트	0.1	0.5	50	◎	실시예
3	A	540	10.3	-	덜	2.6	0.4	브라이트	0.1	0.5	60	◎	실시예
4	A	540	9.5	-	덜	2.2	0.6	브라이트	0.1	0.5	60	◎	실시예
5	A	560	11.8	-	덜	2.2	0.4	브라이트	0.1	0.7	50	◎	실시예
6	A	540	10.5	N_2가스 분사	덜	2.2	0.4	브라이트	0.1	0.5	50	◎	실시예
7	A	540	11.2	N_2가스 분사	덜	2.4	0.4	브라이트	0.1	0.5	60	◎	실시예
8	A	560	11.5	N_2가스 분사	덜	2.6	0.4	브라이트	0.1	0.5	70	◎	실시예
9	A	540	10.8	N_2가스 분사	덜	2.2	0.6	브라이트	0.1	0.7	60	◎	실시예
10	A	570	12.2	N_2가스 분사	덜	2.2	0.4	브라이트	0.1	0.5	30	○	실시예
11	A	500	9.2	-	덜	2.2	0.2	브라이트	0.1	0.3	15	×	비교예
12	A	540	10.5	-	브라이트	0.1	0.5	덜	2.2	0.4	15	×	비교예
13	A	560	11.6	-	덜	2.2	0.8	브라이트	0.1	1	90	◎	실시예
14	A	540	10.2	-	덜	2.2	0.9	-	-	-	15	×	비교예
15	A	540	10.3	N_2가스 분사	덜	2.2	0.9	-	-	-	18	×	비교예
16	A	540	11.5	-	브라이트	0.1	0.9	-	-	-	13	×	비교예
17	B	540	12.3	-	덜	2.2	0.4	브라이트	0.1	0.5	40	○	실시예
18	C	540	11.3	-	덜	2.2	0.4	브라이트	0.1	0.5	50	◎	실시예
19	D	540	12.8	-	덜	2.2	0.4	브라이트	0.1	0.5	50	◎	실시예
20	E	540	11.4	-	덜	2.2	0.4	브라이트	0.1	0.5	40	○	실시예
21	F	560	12.3	N_2가스 분사	덜	2.2	0.4	브라이트	0.1	0.5	60	◎	실시예
22	G	540	10.8	-	덜	2.2	0.4	브라이트	0.1	0.5	50	◎	실시예
23	H	560	11.5	N_2가스 분사	덜	2.2	0.4	브라이트	0.1	0.5	30	○	실시예
24	I	560	9.8	-	덜	2.2	0.4	브라이트	0.1	0.5	10	×	비교예
25	I	560	11.5	N_2가스 분사	덜	2.2	0.4	브라이트	0.1	0.5	15	×	비교예

[0075]

[0076] 표 2 로부터, 본 발명예의 합금화 용융 아연 도금 강판은 Si 를 함유함에도 불구하고, 도장 후 내식성이 우수하다. 이것에 대하여, 비교예의 합금화 용융 아연 도금 강판은 도장 후 내식성이 떨어진다.

[0077] 산업상 이용가능성

[0078] 본 발명의 합금화 용융 아연 도금 강판은 도장 후 내식성이 우수하므로, 자동차 분야를 중심으로 폭넓은 용도에서의 사용이 예상된다.