



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C22C 38/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년03월28일 10-0700473 2007년03월21일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2005-7013049	(65) 공개번호	10-2005-0092113
(22) 출원일자	2005년07월14일	(43) 공개일자	2005년09월20일
심사청구일자	2005년07월14일		
번역문 제출일자	2005년07월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2004/000239	(87) 국제공개번호	WO 2004/063410
국제출원일자	2004년01월15일	국제공개일자	2004년07월29일

(30) 우선권주장	JP-P-2003-00007087	2003년01월15일	일본(JP)
	JP-P-2003-00102488	2003년04월07일	일본(JP)
	JP-P-2003-00109328	2003년04월14일	일본(JP)
	JP-P-2003-00127123	2003년05월02일	일본(JP)

(73) 특허권자  
신닛뽀세이테쯔 카부시키카이사  
일본국 도쿄도 치요다구 오오테마치 2쥬메 6-3

(72) 발명자  
다까다 요시히사  
일본 8048501 후꾸오까쎄 기따꾸우슈우시 도바따꾸 도비하따쥬1-1 신  
닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 야와따 세이테쯔쥬 내

스에히로 마사요시  
일본 2938511 지바쎄 핫쯔시 신토미 20-1 신닛뽀세이테쯔카부시키카  
이사 기쥬쯔가이하쯔혼부 내

구로사끼 마사오  
일본 8048501 후꾸오까쎄 기따꾸우슈우시 도바따꾸 도비하따쥬1-1 신  
닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 야와따 세이테쯔쥬 내

무라까미 히데꾸니  
일본 8048501 후꾸오까쎄 기따꾸우슈우시 도바따꾸 도비하따쥬1-1 신  
닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 야와따 세이테쯔쥬 내

후지이 히로야스  
일본 8048501 후꾸오까쎄 기따꾸우슈우시 도바따꾸 도비하따쥬1-1 신  
닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 야와따 세이테쯔쥬 내

에구찌 하루히꼬  
일본 8048501 후꾸오까쎄 기따꾸우슈우시 도바따꾸 도비하따쥬1-1 신  
닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 야와따 세이테쯔쥬 내

사또오 히사야끼  
일본 8048501 후꾸오까쎄 기따꾸우슈우시 도바따꾸 도비하따쥬1-1 신  
닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 야와따 세이테쯔쥬 내

(74) 대리인                      주성민  
   성재동

심사관 : 김종혁

전체 청구항 수 : 총 13 항

**(54) 고강도 용융 아연 도금 강판 및 그 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 채용된 설비가 단지 환원 소둔로만을 갖고 비도금부를 발생시키기 쉬운 것으로 여겨지는 Si, Mn 및 Al을 비교적 대량을 함유하는 강판이 모재로서 사용되는 경우에도 높은 인장 강도를 갖고 비도금부가 없고 가공성 및 표면 특성이 뛰어난 고강도 용융 아연 도금 강판을 안정적으로 제공한다. 본 발명은 강판에 Ni를 첨가해서 강판 표면층의 일부에 산화물을 형성함으로써 산화물이 형성되지 않은 부분에서 Si, Mn 및 Al의 표면 비후화를 억제함으로써 강판이 Si, Mn 및 Al을 함유 하더라도 양호한 도금 성능을 확보하며, Mo, Cu 및 Sn을 추가로 첨가함으로써 Ni의 효과를 개선하고 산화물의 형성을 가속화하며, 또한 TRIP 강판의 경우에도 Si와 Al의 범위를 엄격하게 결정해서 Ni의 첨가로 인해 야기되는 도금 성능의 악화를 방지하고 균형을 이루는 방식으로 Mo를 추가로 첨가함으로써 오스테나이트를 확보한다. 또한, 본 발명은 TRIP 강판에서 잔류 오스테나이트의 비율을 규제함으로써 프레스 성형성을 개선하고 도금 전 소둔 시에 수소 농도와 이슬점을 규제함으로써 산화물의 형성을 가속시킨다.

**대표도**

도 1

**특허청구의 범위**

**청구항 1.**

중량 단위로서, C: 0.03 내지 0.25 %, Si: 0.05 내지 2.0 %, Mn: 0.5 내지 2.5 %, P: 0.03 % 이하, S: 0.02 % 이하 및 Al: 0.01 내지 2.0 %를 함유하고, 이때 Si, Mn 및 Al 간의 관계는 식,  $Si + Al + Mn \geq 1.0$  %를 만족하는

강판의 각각의 표면 상에 용융 도금층이 형성되며,

질산을 증발시켜서 용융 도금층을 용해시킨 후 상기 강판 표면을 주사 전자 현미경으로 관찰했을 때 상기 강판의 표면적의 5 내지 80%가 산화물이며,

환원 소둔로만의 설비를 이용하여 소둔한 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 중량 단위로서, Ni: 0.01 내지 2.0 % 및 Cr: 0.01 내지 0.5 % 중 어느 하나 또는 이들 모두를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.

**청구항 3.**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 강판 표면 상의 산화물은 Si, Mn 및 Al 중 하나 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.

#### 청구항 4.

제2항에 있어서, 중량 단위로서, Mo: 0.01 내지 0.5 %, Cu: 0.01 내지 1.0 %, Sn: 0.01 내지 0.10 %, V: 0.3 % 미만, Ti: 0.06 % 미만, Nb: 0.06 % 미만, B: 0.01 % 미만, REM: 0.05 % 미만, Ca: 0.05 % 미만, Zr: 0.05 % 미만 및 Mg: 0.05 % 미만 중 하나 이상을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.

#### 청구항 5.

잔류 오스테나이트를 함유하고 청구항 제4항에 명시된 원소들 중에서 Mo만이 첨가될 때,

Si, Al 및 Ni 간의 관계는 식,  $0.4(\%) \leq \text{Si}(\%) + \text{Al}(\%) \leq 2.0(\%)$ ,  $\text{Ni}(\%) \geq 1/5 \times \text{Si}(\%) + 1/10 \times \text{Al}(\%)$  및  $1/20 \times \text{Ni}(\%) \leq \text{Mo}(\%) \leq 10 \times \text{Ni}(\%)$ 를 만족하며,

강판에서 상기 잔류 오스테나이트의 체적비가 2 내지 20 %의 범위에 있고, 환원 소둔로만의 설비를 이용하여 소둔한 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.

#### 청구항 6.

잔류 오스테나이트를 함유하고 청구항 제4항에 명시된 원소들 중에서 Mo외에도 Cu 또는 Sn이 추가로 첨가될 때,

Ni, Cu 및 Sn 간의 관계는 식,  $2 \times \text{Ni}(\%) > \text{Cu}(\%) + 3 \times \text{Sn}(\%)$ 를 만족하며,

Si, Al, Ni, Cu 및 Sn 간의 관계는 식,  $\text{Ni}(\%) + \text{Cu}(\%) + 3 \times \text{Sn}(\%) \geq 1/5 \times \text{Si}(\%) + 1/10 \times \text{Al}(\%)$ 를 만족하며,

강판에서 상기 잔류 오스테나이트의 체적비가 2 내지 20 %의 범위에 있고, 환원 소둔로만의 설비를 이용하여 소둔한 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.

#### 청구항 7.

강판의 잔류 오스테나이트 체적비가 2 내지 20 %의 범위에 있으며, 청구항 제5항 또는 제6항에 명시된 성분 범위를 만족하는 강판에 대해,

750 내지 900 °C의 이상 공존 온도 범위에서 10초 내지 6분 동안 열연 및 냉연 강판을 소둔하는 단계와,

다음으로 2 내지 200 °C/sec의 냉각 속도로 최고 350 내지 500 °C까지 냉각시키거나 때때로 상기 온도 범위에서 10분 이하 동안 열 체류시키는 단계와,

다음으로 용융 아연 도금하는 단계와,

이후에 5 °C/sec 이상의 냉각 속도로 250 °C 이하로 냉각하는 단계를 포함하는 공정을 수행함으로써 상기 강판의 각각의 표면 상에 용융 아연 도금층이 형성되고, 환원 소둔로만의 설비를 이용하여 소둔한 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판 제조 방법.

#### 청구항 8.

강판의 잔류 오스테나이트 체적비가 2 내지 20 %의 범위에 있으며, 청구항 제5항 또는 제6항에 명시된 성분 범위를 만족하는 강판에 대해,

750 내지 900 °C의 이상 공존 온도 범위에서 10초 내지 6분 동안 열연 및 냉연 강판을 소둔하는 단계와,

다음으로 2 내지 200 °C/sec의 냉각 속도로 최고 350 내지 500 °C까지 냉각시키거나 때때로 상기 온도 범위에서 10분 이하 동안 열 체류시키는 단계와,

이후에 용융 아연 도금하는 단계와,

다음으로 450 내지 600 °C의 온도 범위에서 5초 내지 2분 동안 열 체류시키는 단계와,

이후에 5 °C/sec 이상의 냉각 속도로 250 °C 이하로 냉각하는 단계를 포함하는 공정을 수행함으로써 상기 강판의 각각의 표면 상에 8 내지 15 %의 Fe를 함유하는 합금 용융 아연 도금층이 형성되고, 환원 소둔로만의 설비를 이용하여 소둔한 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판 제조 방법.

### 청구항 9.

강판을 용융 아연 도금 처리하기 전에, 분위기가 400 내지 750 °C의 온도 범위에서 50 ppm 이하의 산소 농도를 가질 수 있고, 상기 분위기에서의 수소 농도와 이슬점과 산소 농도를 각각 H(%), D(°C) 및 O(ppm)라고 할 때, H, D 및 O가 750 °C 이상의 온도 범위에서 30초 이상 동안 식,  $O \leq 30 \text{ ppm}$ 과,  $20 \times \exp(0.1 \times D) \leq H \leq 2,000 \times \exp(0.1 \times D)$ 을 만족할 수 있도록 제어되는 분위기에서, 청구항 제1항 또는 제2항에 명시된 성분 범위를 만족하는 강판을 처리하고, 환원 소둔로만의 설비를 이용하여 소둔한 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판 제조 방법.

### 청구항 10.

강판을 용융 아연 도금 처리하기 전에, 분위기에서의 수소 농도 및 이슬점과 강판에서의 Ni 농도를 각각 H(%), D(°C) 및 Ni(%)라고 할 때, H, D 및 Ni가 750 °C 이상의 온도 범위에서 30초 이상 동안 식,  $3 \times \exp\{0.1 \times (D + 20 \times (1 - \text{Ni}(\%)))\} \leq H \leq 2,000 \times \exp\{0.1 \times (D + 20 \times (1 - \text{Ni}(\%)))\}$ 을 만족할 수 있도록 제어되는 분위기에서, 청구항 제2항에 명시된 성분 범위를 만족하는 강판을 처리하고, 환원 소둔로만의 설비를 이용하여 소둔한 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판 제조 방법.

### 청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 강판의 각각의 표면 상에는 용융 아연 도금층이 형성되며, 상기 강판의 소정 섹션을 SEM으로 관찰했을 때 상기 용융 아연 도금층 바로 아래의 강판 표면이 산화된 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.

### 청구항 12.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 강판은 추가로 가열되고 합금되는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.

### 청구항 13.

제1항에 있어서, 상기 강판의 각각의 표면 상에는 용융 아연 도금층이 형성되며, 상기 강판의 소정 섹션을 SEM으로 관찰했을 때 상기 용융 아연 도금층 바로 아래의 모재의 표면층에서 관찰되는 산화물의 최대 길이는 3 μm 이하이고 상기 산화물은 그들 사이에 간극을 갖는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.

명세서

기술분야

본 발명은 자동차 등을 위한 내식 강판으로 사용되는 용융 아연 도금 강판에 관한 것으로, 보다 상세하게는 약 590 내지 1,080 MPa의 인장 강도를 갖고 프레스 성형시 연신성이 뛰어나며 도금 성능에 해롭다고 간주되는 Si, Mn 및 Al이 첨가된 강판에 관한 것이다. 여기에서, 도금 성능은 도금 외양 및 도금 밀착성 모두를 포함한다. 다만, 본 발명의 용융 아연 도금 강판은 보통의 용융 아연 도금 강판은 물론이고 도금층을 증착한 후 합금을 위해 열처리된 합금 용융 아연 도금 강판도 포함한다.

### 배경기술

최근, 지구 온난화 방지를 목표로 하는 이산화탄소 배기 가스의 감소를 위한 수단으로서, 자동차 연비 개선을 위한 새로운 목표의 설립과 저연비 차량에 대한 세금 상의 혜택 도입에 의해 예시되는 바와 같이 자동차 연비의 개선 필요성이 더욱 커지고 있다. 자동차 중량 저감은 연비 개선 수단으로서 효과적이고 이러한 중량 저감의 관점에서 높은 인장 강도를 갖는 재료가 크게 요구된다. 반면에, 일반적으로 재료의 강도가 증가됨에 따라 재료의 프레스 성형성은 악화된다. 따라서, 이와 같은 부재의 중량 저감을 달성하기 위해 프레스 성형성 및 고강도 모두를 만족하는 강판의 개발이 기대된다. 성형성에 대한 지수로는 인장 시험에 의해 측정되는 신율과, n-값과, r-값이 있다. 오늘날, 일체 성형에 의한 프레스 공정의 단순화가 오늘날의 문제이고, 따라서 이들 지수 중에서 균일한 신율에 대응하는 큰 n-값이 중요한 지수로서 여겨진다.

다음으로, 용융 아연 도금 강판은 또한 높은 인장 강도를 가질 것이 요구된다. 높은 인장 강도와 가공성 모두를 얻기 위해, Si, Mn 및 Al과 같은 원소를 첨가하는 것이 필수적이다. 그러나, Si, Mn 및 Al과 같은 원소가 강판의 성분으로 포함되는 경우, 도금층에 대해 습윤성이 열악한 산화물이 환원 분위기에서의 소둔 동안 형성되어서 강판의 표면 상에서 비후화되고 강판의 도금 성능을 악화시킨다는 문제가 발생한다. 즉, Si, Mn 및 Al과 같은 원소는 높은 산화능을 가지며 이런 이유로 해서 이들 원소는 환원 분위기에서 우선적으로 산화되어 강판의 표면 상에서 비후화되고 도금 습윤성을 악화시키고 소위 비도금부를 생성함으로써 도금 외양을 악화시키는 결과를 초래한다.

이에 비추어, 고강도 용융 아연 도금 강판을 제조하기 위해, 상술한 바와 같이 Si, Mn, Al 등을 함유하는 산화물의 형성을 억제하는 것이 중요하다. 이런 점에서, 다양한 기술이 제안되어 왔다. 예컨대, 일본 비심사 특허 출원 평7-34210호는 산화-환원형 설비의 소둔로의 예열 구간에서 0.1 내지 100 % 범위의 산소 농도를 갖는 분위기에서 Fe를 산화시키기 위해 강판을 400 내지 650 °C로 가열하고 뒤이어 강판에 일반적인 환원 소둔 및 용융 아연 도금 처리를 하는 방법을 개시한다. 그러나, 본 방법에 따르면, 효과는 강판의 Si 함량에 따르기 때문에, 높은 Si 함량을 갖는 강판의 경우에 도금 성능이 충분한 것으로 보지 않는다. 여기에서, 도금층이 형성된 직후인 경우 때로는 비도금부가 형성되지 않는 상태가 있을 수도 있으나, 도금 밀착성이 불충분하기 때문에, 도금층이 형성되고 난 후 다양한 처리가 용융 아연 도금 강판에 가해질 때 도금 박피 및 그 밖의 문제들이 발생할 수 있다. 즉, Si 첨가는 강판의 가공성 개선을 위해 필수적인 조건이지만, 상술한 기술에 의한 도금 성능 확보의 한계로 인해 가공성 개선에 필수적인 Si의 양이 첨가되어서는 안되며 따라서 이러한 기술은 근본적 해결책이 되지 못한다. 또한, 이 기술의 다른 문제점은 본 방법이 단지 산화-환원형 설비에만 적용될 수 있기 때문에 단지 환원 소둔 능력만을 갖는 설비에는 사용될 수 없다는 점이다.

한편, 전해 도금에 의해 강판의 표면 상에 Fe, Ni 등을 미리 형성한 상태에서 환원 소둔 및 용융 도금 처리를 함으로써 비도금부가 방지될 수도 있지만, 이런 방법은 추가적인 전해 도금 설비를 필요로 하고 공정의 수를 증가시키며, 결과적으로 비용 증가라는 또다른 문제를 야기한다.

또한, 일본 특허 제3126911호는 열간 압연 단계에서 고온 권취를 통해 Si 및 Mn을 함유하는 강판의 결정립계에 산화물을 형성함으로써 도금 밀착성을 개선하는 방법을 개시한다. 그러나, 본 방법은 열간 압연 단계에서 고온 권취를 필요로 하기 때문에, 산화 스케일의 증가로 인해 열간 압연 후의 산세 부하가 증가되고 따라서 생산성이 악화되어서 최종적인 생산비가 증가된다는 문제와, 결정립계 산화가 강판의 표면 상에 형성됨으로써 강판의 표면 외양이 악화된다는 문제와, 결정립계 산화물이 원인으로 작용해서 피로 강도가 악화된다는 문제가 있다.

또한, 예컨대, 일본 비심사 특허 공보 제2001-131693호는 강판을 0 °C 이하의 이슬점 온도를 갖는 환원 분위기에서 1차 소둔하고, 다음으로 강판 표면 상의 산화물을 산세 처리함으로써 제거하고, 강판을 -20 °C 이하의 이슬점을 갖는 환원 분위기에서 2차 소둔한 후, 용융 도금 처리를 하는 방법을 개시한다. 그러나, 본 방법은 소둔이 두 번 수행되어야 하고 따라서 생산비가 증가한다는 문제점이 있다. 다음으로, 일본 비심사 특허 공보 제2002-47547호는 흑색 표피 조직이 강판에 부착되어 있는 동안 열간 압연 후 열처리함으로써 강판 표면층에 내부 산화를 형성하는 방법을 개시한다. 그러나, 본 방법은 흑색 표피 소둔 공정이 추가되어야만 하며 그에 따라 생산비가 증가한다는 문제점이 있다.

또한, 일본 비심사 특허 공보 제2000-85065호는 Si와 Al을 함유하는 강재에 적절한 양의 Ni를 첨가하는 기술을 제안하고 있다. 그러나, 본 기술에 따르면 이를 실제 생산 작업에 적용하고자 하는 경우 도금 성능이 환원 소둔로에서만 변하게 되고 그 결과 양호한 강판이 안정적으로 생산될 수 없다는 문제가 야기된다.

한편, 강재에 함유된 잔류 오스테나이트의 변태 유기 소성을 이용함으로써 얻어지는 열연 강판과 냉연 강판이 개발되었다. 각각 열처리를 통해 금속 조직에 잔류 오스테나이트를 함유하는 이들 강판은 고가의 합금 원소를 함유하지 않고 기본 합금 원소로서 약 0.07 내지 0.4 %의 C, 약 0.3 내지 2.0 %의 Si 및 약 0.2 내지 2.5 %의 Mn만을 함유하고, 이상(dual phase) 영역에서의 소둔 처리 후 대략 300 내지 450 °C의 온도 범위에서 베이나이트 변태 처리를 하는 것을 특징으로 한다. 예컨대, 일본 비심사 특허 공보 평1-230715호 및 평2-217425호는 이런 강판을 개시한다. 예컨대, 일본 비심사 특허 공보 평1-79345호에서는, 이와 같은 강판으로서, 냉각 압연 강판이 연속 소둔을 거쳐서 생산될 뿐만 아니라 런-아웃 테이블 상에서의 냉각 및 권취 온도를 제어함으로써 열연 강판도 얻어질 수 있음을 개시한다.

오늘날 고품위 자동차에 걸맞도록 내식성과 외양을 개선하기 위한 목적으로 자동차의 여러 부재에 도금 처리를 하는 경향이 증가하고 있으며 이에 따라 아연 도금 강판은 자동차 내장용 특정 부재를 제외한 다양한 부재에 사용되고 있다. 따라서, 용융 아연 도금 처리 또는 합금 처리가 용융 도금 후 강판에 적용된 합금 용융 아연 도금 처리를 한 강판을 이용하는 것이 내식성이라는 관점에 있어 효과적이다. 그러나, 이와 같은 고강도 강판 중에서 Si 및 Al 함량이 높은 강판의 경우, 강판의 표면 상에 산화물 막이 형성되는 경향이 있으며, 따라서 용융 아연 도금과 동시에 미세한 비도금부가 생성되며 그 결과 합금 후 처리되는 부분에서 도금 성능이 악화된다는 문제가 있다. 따라서, 고강도 고연성 고Si 및 Al 합금 용융 아연 도금 강판은 처리된 부분에서 내식성과 도금 성능은 뛰어나지만 실제로 적용되지 않는 것이 오늘날의 상황이다.

예컨대 일본 비심사 특허 공보 평1-230715호 및 평2-217425호에 개시된 강판의 경우, Si는 0.3 내지 2.0 %의 함량으로 첨가되고 특유의 베이나이트 변태를 이용함으로써 잔류 오스테나이트가 확보되기 때문에, 이상 공존 온도 영역에서의 소둔 후 냉각 및 거의 300 내지 450 °C의 온도 범위에서 강판의 체류가 극히 엄격하게 제어되지 않는 경우, 원하는 금속 조직은 얻을 수 없으며 강도와 신율은 목표 범위에서 벗어난다. 이와 같은 열처리 이력은 열간 압연 후의 런-아웃 테이블들인 연속 소둔 설비와 권취 공정에서는 산업상 구현될 수 없다. 이 경우, 온도 범위가 450 내지 600 °C일 때, 오스테나이트의 변태가 바로 완료되기 때문에 강판을 450 내지 600 °C의 온도 범위에 체류하는 시간을 특히 단축시키는 것과 같은 제어가 요구된다. 온도 범위가 350 내지 450 °C인 경우에도, 금속 조직은 체류 시간에 따라 크게 변하기 때문에, 주어진 조건에서 벗어나는 경우 단지 열악한 강도와 신율만이 얻어진다. 또한, 이 경우 450 내지 600 °C의 온도 범위에서의 체류 시간은 길고 도금 성능을 악화시키는 Si가 합금 원소로서 함유되어 있기 때문에, 용융 도금 설비를 통해 도금 강판을 생산하는 것은 불가능하고 표면 내식성은 열악하며, 따라서 광범위한 산업상 적용이 방해받는다라는 문제가 있다.

상술한 문제점들을 해결하기 위해, 예컨대 일본 비심사 특허 공보 평5-247586호 및 평6-145788호는 Si 농도를 규제함으로써 도금 성능이 개선된 강판을 개시한다. 본 방법에서 잔류 오스테나이트는 Si 대신 Al을 첨가함으로써 형성된다. 그러나, 본 방법은 Si과 마찬가지로 Al도 Fe보다 산화되기 쉽고 Al과 Si는 강판의 표면 상에서 농축되어 산화막을 형성하는 경향이 있고 충분한 도금 성능이 얻어지지 않는다는 문제가 있다. 또한, 일본 비심사 특허 공보 평5-70886호는 Ni를 첨가시켜서 도금 습윤성을 개선하는 기술에 대해 개시한다. 그러나, 본 방법은 도금 용접성을 악화시키는 Si 및 Al 그룹과 Ni 간의 관계를 개시하고 있지 않다.

또한, 예컨대 일본 비심사 특허 공보 평4-333552호 및 평4-346644호는 고 Si형 고강도 강판의 합금 용융 아연 도금 방법으로서 강판을 Ni 사전 도금, 용융 아연 도금 및 후속하는 합금 처리 후 급속 저온 열처리하는 방법을 개시한다. 그러나, 본 방법은 Ni 사전 도금이 필수적이기 때문에 새로운 설비가 필요하다는 문제가 있다. 또한, 본 방법은 최종 조직에 잔류 오스테나이트가 잔류시키지도 않으며 그렇게 하기 위한 수단도 개시하고 있지 않다.

또한, 예컨대 일본 비심사 특허 공보 제2002-234129호는 Si 및 Al을 함유하는 강판에 Cu, Ni 및 Mo를 첨가함으로써 양호한 특성을 얻는 방법을 개시한다. 이 공보에 따르면, 본 방법에서, 양호한 도금 성능 및 재료적 특성들이 Si 및 Mn의 전체량과 Cu, Ni 및 Mo의 전체량 사이의 균형을 적절히 조절함으로써 얻을 수 있다. 그러나, 본 발명자의 연구에 따르면, 본 방법의 문제점은 Si 및 Mn을 함유하는 강판의 도금 성능이 Al의 양에 의해 주도되기 때문에 상기 발명이 Si를 함유할 때 항상 양호한 도금 성능을 보장하는 것은 아니라는 점이다. 또한, 본 방법은 인장 강도가 440 내지 640 MPa의 범위와 같이 비교적 낮은 강도를 갖는 강판에만 적용될 수 있다는 문제가 있다.

또한, 본 발명자들은 PCT 특허 공개 WO 00/50658호에서 Si 및 Al을 함유하는 강판에 적절한 양의 Ni를 첨가하는 기술을 제안하였다. 그러나, 본 기술은 본 방법에 의해 얻어지는 재료의 품질이 합금 용융 아연 도금 강판을 생산하기 위한 시도인 합금 온도의 분포로 인해 변한다는 문제가 있다.



## 발명의 상세한 설명

본 발명은 종래 기술의 문제에 그 초점을 두고 달성되었으며, 본 발명의 목적은 채용된 설비가 단지 환원 소둔로만을 갖고 비도금부를 발생시키기 쉬운 것으로 여겨지는 Si, Mn 및 Al을 비교적 대량으로 함유하는 강판이 모재 강판으로 사용되더라도 높은 인장 강도를 가지며 비도금부를 갖지 않고 가공성 및 표면 외양이 뛰어난 용융 아연 도금 강판을 안정적으로 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 다른 목적은 프레스 성형성이 뛰어난 고강도 강판의 조성 및 금속 조직을 가지며, 인장 강도가 최고 약 590 내지 1,080 MPa 범위의 높은 강도를 보장할 수 있으며, 표면 내식성 개선을 위해 용융 도금 설비를 거쳐 생산되는 용융 아연 도금 강판을 제공하는 것이다.

본 발명의 요점은 다음과 같다.

- (1) 중량 단위로서, C: 0.03 내지 0.25 %, Si: 0.05 내지 2.0 %, Mn: 0.5 내지 2.5 %, P: 0.03 % 이하, S: 0.02 % 이하 및 Al: 0.01 내지 2.0 %를 함유하고, 이때 Si, Mn 및 Al 간의 관계는 식,  $Si + Al + Mn \geq 1.0$  %를 만족하며, 용융 도금층이 강판의 각각의 표면 상에 형성되며, 질산을 증발시켜서 용융 도금층을 용해시킨 후 상기 강판 표면을 주사 전자 현미경으로 관찰했을 때 상기 강판의 표면적의 5 내지 80 %가 산화물에 의해 차지되는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.
- (2) 항목 (1)에 있어서, 중량 단위로서, Ni: 0.01 내지 2.0 % 및 Cr: 0.01 내지 0.5 % 중 어느 하나 또는 이들 모두를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.
- (3) 항목 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 강판 표면 상의 산화물은 Si, Mn 및 Al 중 하나 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.
- (4) 항목 (2)에 있어서, 중량 단위로서, Mo: 0.01 내지 0.5 %, Cu: 0.01 내지 1.0 %, Sn: 0.01 내지 0.10 %, V: 0.3 % 미만, Ti: 0.06 % 미만, Nb: 0.06 % 미만, B: 0.01 % 미만, REM: 0.05 % 미만, Ca: 0.05 % 미만, Zr: 0.05 % 미만 및 Mg: 0.05 % 미만 중 하나 이상을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.
- (5) 잔류 오스테나이트를 함유하고 항목 (4)에 명시된 원소들 중에서 Mo만이 첨가될 때, Si, Al 및 Ni 간의 관계는 식,  $0.4(\%) \leq Si(\%) + Al(\%) \leq 2.0(\%)$ ,  $Ni(\%) \geq 1/5 \times Si(\%) + 1/10 \times Al(\%)$ , 및  $1/20 \times Ni(\%) \leq Mo(\%) \leq 10 \times Ni(\%)$ 를 만족하며, 강판에서 상기 잔류 오스테나이트의 체적비가 2 내지 20 %의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.
- (6) 잔류 오스테나이트를 함유하고 항목 (4)에 명시된 원소들 중에서 Mo외에도 Cu 또는 Sn이 추가로 첨가될 때, Ni, Cu 및 Sn 간의 관계는 식,  $2 \times Ni(\%) > Cu(\%) + 3 \times Sn(\%)$ 를 만족하며, Si, Al, Ni, Cu 및 Sn 간의 관계는 식,  $Ni(\%) + Cu(\%) + 3 \times Sn(\%) \geq 1/5 \times Si(\%) + 1/10 \times Al(\%)$ 를 만족하며, 강판에서 상기 잔류 오스테나이트의 체적비가 2 내지 20 %의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판.
- (7) 강판의 잔류 오스테나이트 체적비가 2 내지 20 %의 범위에 있으며, 항목 (5) 또는 (6)에 명시된 성분 범위를 만족하는 강판에 대해 750 내지 900 °C의 이상 공존 온도 범위에서 10초 내지 6분 동안 열연 및 냉연 강판을 소둔하는 단계와, 다음으로 2 내지 200 °C/sec의 냉각 속도로 최고 350 내지 500 °C까지 냉각시키거나 때때로 상기 온도 범위에서 10분 이하 동안 열 체류시키는 단계와, 다음으로 용융 아연 도금하는 단계와, 이후에 5 °C/sec 이상의 냉각 속도로 250 °C 이하로 냉각하는 단계를 포함하는 공정을 수행함으로써 상기 강판의 각각의 표면 상에 용융 아연 도금층이 형성되는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강판 제조 방법.
- (8) 강판의 잔류 오스테나이트 체적비가 2 내지 20 %의 범위에 있으며, 항목 (5) 또는 (6)에 명시된 성분 범위를 만족하는 강판에 대해, 750 내지 900 °C의 이상 공존 온도 범위에서 10초 내지 6분 동안 열연 및 냉연 강판을 소둔하는 단계와, 다음으로 2 내지 200 °C/sec의 냉각 속도로 최고 350 내지 500 °C까지 냉각시키거나 때때로 상기 온도 범위에서 10분 이하 동안 열 체류시키는 단계와, 이후에 용융 아연 도금하는 단계와, 다음으로 450 내지 600 °C의 온도 범위에서 5초 내지 2분

동안 열 체류시키는 단계와, 이후에 5 °C/sec 이상의 냉각 속도로 250 °C 이하로 냉각하는 단계를 포함하는 공정을 수행함으로써 상기 강관의 각각의 표면 상에 8 내지 15 %의 Fe를 함유하는 합금 용융 아연 도금층이 형성되는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강관 제조 방법.

(9) 강관을 용융 아연 도금 처리하기 전에, 분위기가 400 내지 750 °C의 온도 범위에서 50 ppm 이하의 산소 농도를 가질 수 있고, 상기 분위기에서의 수소 농도와 이슬점과 산소 농도를 각각 H(%), D(°C) 및 O(ppm)라고 할 때, H, D 및 O가 750 °C 이상의 온도 범위에서 30초 이상 동안 식,  $O \leq 30 \text{ ppm}$ 과  $20 \times \exp(0.1 \times D) \leq H \leq 2,000 \times \exp(0.1 \times D)$ 을 만족할 수 있도록 제어되는 분위기에서 항목 (1) 또는 (2)에 명시된 성분 범위를 만족하는 강관을 처리하는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강관 제조 방법.

(10) 강관을 용융 아연 도금 처리하기 전에, 분위기에서의 수소 농도 및 이슬점과 강관에서의 Ni 농도를 각각 H(%), D(°C) 및 Ni(%라고 할 때, H, D 및 Ni가 750 °C 이상의 온도 범위에서 30초 이상 동안 식,  $3 \times \exp\{0.1 \times (D + 20 \times (1 - \text{Ni}(\%)))\} \leq H \leq 2,000 \times \exp\{0.1 \times (D + 20 \times (1 - \text{Ni}(\%)))\}$ 을 만족할 수 있도록 제어되는 분위기에서 항목 (2)에 명시된 성분 범위를 만족하는 강관을 처리하는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강관 제조 방법.

(11) 항목 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 강관의 각각의 표면 상에는 용융 아연 도금층이 형성되며, 상기 강관의 소정 섹션을 SEM으로 관찰했을 때 상기 용융 아연 도금층 바로 아래의 강관 표면이 산화된 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강관.

(12) 항목 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 강관은 추가로 가열되고 합금되는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강관.

(13) 항목 (1)에 있어서, 상기 강관의 각각의 표면 상에는 용융 아연 도금층이 형성되며, 상기 강관의 소정 섹션을 SEM으로 관찰했을 때 상기 용융 아연 도금층 바로 아래의 모재의 표면층에서 관찰되는 산화물의 최대 길이는 3 μm 이하이고 상기 산화물은 그들 사이에 간극을 갖는 것을 특징으로 하는 고강도 용융 아연 도금 강관.

## 실시예

본 발명의 성분들을 규제하는 목적은 프레스 성형성이 뛰어난 고강도 용융 아연 도금 강관을 제공하는 것이며, 이하 그 이유에 대해 상세히 설명하기로 한다.

C는 이상 공존 온도 범위 및 베이나이트 변태 온도 범위에서 오스테나이트를 안정화시키고 페라이트의 내부로부터 이동해서 오스테나이트에서 농축되는 원소이다. 그 결과, 실온으로 냉각된 후에도 2 내지 20 %의 화학적으로 안정화된 오스테나이트가 잔류해서 변태 유기 소성으로 인해 성형성을 개선한다. C 농도가 0.03 %보다 작은 경우, 2 % 이상의 잔류 오스테나이트가 거의 확보되지 않으며 본 발명의 목적은 달성되지 않는다. 한편, 0.25 %를 넘는 C 농도는 용접성을 악화시키기 때문에 방지되어야만 한다.

Si는 세멘타이트에서 용해되지 않으며 350 내지 600 °C의 온도 범위에서 세멘타이트의 석출을 억제함으로써 오스테나이트로부터의 변태를 지연시킨다. 공정 동안 오스테나이트 내로의 C의 비후화가 증가되기 때문에, 오스테나이트의 화학적 안정성이 증가하고 변태 유기 소성이 야기되며, 결과적으로 성형성의 개선에 도움을 주는 잔류 오스테나이트가 확보될 수 있다. Si 함량이 0.05 %보다 작은 경우, 이런 효과는 나타나지 않는다. 한편, Si 농도가 증가되는 경우, 도금 성능이 악화된다. 따라서, Si 농도는 2.0 % 이하가 되어야 한다.

Mn은 오스테나이트를 형성하는 원소이며 이상 공존 온도 범위에서의 소둔 후 350 내지 600 °C로 냉각하는 동안 오스테나이트가 펄라이트로 분해되는 것을 방지하기 때문에 실온으로 냉각된 후에도 금속 조직에 잔류 오스테나이트가 남아 있도록 한다. Mn의 첨가량이 0.5 %보다 작은 경우, 냉각 속도는 펄라이트로의 분해를 억제하기 위해서 산업상 제어가 불가능할 정도로 증가되어야만 하며 따라서 부적절하다. 한편, Mn의 양이 2.5 %를 넘는 경우, 밴드 조직이 나타나고 성질은 악화되고 스폿 용접이 너겟 용접부(nugget)에서 파괴되는 경향이 있기 때문에 바람직하지 않다.

Al은 탈산제로서 사용되며, 동시에 Si와 같이 세멘타이트에서 용해되지 않으며 350 내지 600 °C의 온도 범위에서 체류하는 동안 세멘타이트의 석출을 억제함으로써 변태의 진행을 지연시킨다. 그러나, 페라이트 형태에서 Al의 능력은 Si보다 강하기 때문에, Al을 첨가함으로써 변태가 초기에 시작되며, C는 짧은 시간의 체류 동안에도 이상 공존 온도 범위에서의 소둔 시간으로부터 오스테나이트에서 비후화되며, 화학적 안정성은 증가되며, 따라서 성형성을 악화시키는 마르텐사이트는 실온으로 냉각된 후에는 금속 조직에 거의 존재하지 않는다. 이런 이유로 해서, Al이 Si와 공존하는 경우, 350 내지 600 °C의 온도 범위에서의 체류 조건으로 인한 강도 및 신율의 변화가 감소하고 높은 강도와 양호한 프레스 성형성을 얻는 것이



용이하게 된다. 위와 같은 효과를 얻기 위해, Al을 0.01 % 이상으로 첨가하는 것이 필수적이다. 또한, Si와 함께 Al은 Si+ Al이 0.4 % 이상일 수 있도록 제어되어야 한다. 한편, Al 농도가 2.0 %를 넘는 경우, Si와 마찬가지로 Al은 도금 성능을 악화시키기 때문에 이런 경우는 방지되어야 한다. 또한, 도금 성능을 보장하기 위해 Si 및 Mn과 함께 Al은 Si+ Al+ Mn이 1.0 % 이상일 수 있도록 제어되어야 한다.

본 발명에서 양호한 도금 성능은 강판 표면 상에 산화물을 의도적으로 형성해서 산화물이 형성되지 않은 부분의 표면층에서 Si, Mn 및 Al이 농축되는 것을 결과적으로 억제함으로써 보장된다. 이런 점에 비추어, 강판 표면층에 형성되는 산화물의 면적비는 본 발명에서 중요하다. 강판 표면 상에서 산화물의 면적비가 본 발명의 5 % 이상으로 규제되어야 하는 이유는, 면적비가 5 % 이하인 경우 강판 표면 상의 Si, Al 및 Mn의 농도는 산화물이 형성되지 않은 영역에서도 높으며 따라서 Si, Al 및 Mn의 비후화로 인해 양호한 도금 성능이 보장되지 않기 때문이다. 즉, 농축된 Si, Al 및 Mn은 용융 아연 도금을 방해한다. 보다 양호한 도금 성능을 보장하기 위해, 면적비가 15 % 이상인 것이 바람직하다. 또한, 상한은 80 %로 설정된다. 그 이유는 산화물이 80 %를 초과하여 형성된 상태에서, 산화물이 형성되지 않은 부분의 면적비는 20 %보다 작고, 따라서 양호한 도금 성능은 이들 부분만으로 거의 확보되지 않기 때문이다. 보다 양호한 도금 성능을 확보하기 위해 면적비는 70 % 이하인 것이 바람직하다. 여기에서, 본 발명에서 산화물의 면적비는 질산을 증발시켜서 용융 아연 도금층을 용해시킨 후 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 1 mm×1 mm의 시야의 강판 표면을 관찰함으로써 결정된다.

Ni는 본 발명에 중요한 원소이며 Mn과 마찬가지로 오스테나이트를 생성하고 동시에 강도와 도금 성능을 개선한다. 또한, Si 및 Al과 같이 Ni는 세멘타이트에서 용해되지 않고 350 내지 600 °C의 온도 범위에서의 체류 동안 세멘타이트의 석출을 억제하고 변태의 진행을 억제한다. 도금된 강판이 연속 용융 아연 도금 라인에서 Si와 Al을 함유한 강판을 이용하여 제조되는 경우, Si와 Al은 Fe보다 용이하게 산화되기 때문에 강판 표면에서 농축되어 Si 및 Al 산화물을 형성함으로써 도금 성능을 악화시킨다. 이에 비추어, 본 발명자들은 표면 상에 Fe보다 거의 산화되지 않았던 Ni를 농축시키고 결국 Si 및 Al 산화물의 형상을 변화시킴으로써 도금 성능의 악화를 방지하고자 하였다. 본 발명자들의 실험 연구의 결과로서, 양호한 도금 성능은 관계식  $Ni(\%) \geq 1/5 \times Si(\%) + 1/10 \times Al(\%)$ 을 만족하도록 Ni, Si 및 Al의 관계를 제어함으로써 얻어질 수 있음이 발견되었다. Ni의 첨가량이 0.01 %보다 작은 경우, 본 발명에 따르는 강재의 경우 충분한 도금 성능이 얻어질 수 없었다. 대조적으로, Ni 농도가 2.0 %보다 증가하는 경우, 잔류 오스테나이트의 양은 20 %를 넘게 되고 신율은 악화되고 동시에 비용이 증가하기 때문에, 결과는 본 발명에서 명시한 범위를 벗어나게 된다. 또한, 바람직하게는, Ni 농도를 0.03 % 이상으로  $Ni(\%) \geq 1/5 \times Si(\%) + 1/10 \times Al(\%) + 0.03(\%)$ 을 만족하도록 제어함으로써 보다 양호한 도금 성능이 얻어질 수 있다.

다음으로, 표면에 존재하는 산화물과 함께 0.08 % C-0.6 % Si-2.0 % Mn 강의 용융 아연 도금 성능과 관련한 양호한 외양부와 불량한 외양부 사이의 차이인 단면에 존재하는 산화물을 규명하기 위한 목적의 연구가 수행되었다.

연구 방법으로서, 비도금부가 없는 양호한 외양부(○), 크기가 1 mm 이하인 미세한 비도금부가 형성된 부분(△), 크기가 1 mm보다 큰 비도금부가 형성된 부분(×) 및 전혀 도금되지 않은 부분(××)과 관련하여 도금된 강판의 구역들이 SEM을 이용하여 관찰되었고 외양과 표면 산화물 층의 평균 길이 사이의 관계가 연구되었다. 그 결과는 표1에 나타나 있다. 표면 산화물의 길이가 2 μm 이하인 경우 비도금부는 관찰되지 않았고 3 μm의 경우에도 비교적 양호한 도금이 형성되었던 반면, 표면 산화물의 길이가 3 μm를 넘는 부분에서는 비도금부가 관찰되었으며 이외에도 이 부분에서는 합금이 진행되지 않았다.

이런 결과를 놓고 볼 때 표면 산화물의 최대 길이는 3 μm 이하로 제어되어야만 한다. 또한, 보다 양호한 도금 성능을 얻기 위해 표면 산화물의 최소 길이를 2 μm 이하로 제어하는 것이 바람직하다. 또한, 양호한 도금 외양과 함께 양호한 도금 밀착성을 얻기 위해 표면 산화물의 최대 길이를 1 μm 이하로 제어하는 것이 바람직하다. 여기에서, 산화물의 길이는 SEM을 이용하여 40,000의 배율로 도금 강판의 일 구간을 예칭하지 않고 관찰함으로써 결정되며 산화물 사이에 간극이 존재하는 부분의 길이가 산화물의 길이로서 고려된다. 후술하는 도금 강판에서 양호한 도금 성능이 보장되는 부분의 일 구간에 대한 사진이 일 예로서 도2에 도시되어 있다. 도면에서는 길이가 1 μm 이하인 산화물이 단속적인 방식으로 형성된 것으로 보인다. EDX를 이용하여 산화물의 성분을 분석한 결과, Si, Mn 및 O가 관찰되었으며 따라서 Si 및 Mn형 산화물이 표면 상에 형성되었음이 확인되었다.

상술한 효과는 강에 Ni나 Cr을 함유함으로써 가속화된다.

본 발명자들은 도금을 개선하기 위해 강판의 표면 조직에 관련한 연구를 주의깊게 수행한 결과 용융 아연 도금 능력이 용융 아연 도금층 바로 아래의 강판 표면에 내부 산화 상태를 얻도록 현저히 개선되었음을 발견하였다. 이는 도금 능력을 방지하는 Si, Mn 및 Al의 농도를 저감시키기 위해 산화물을 형성하지 않는 부분에서 충분한 도금을 보장하기 위해 내부 산화물이 강판 표면에 고의적으로 형성됨을 의미한다.

Mo는 Ni와 같이 본 발명에서 중요한 원소이다. 본 발명에 따르는 합금 용융 아연 도금 강판은 후술하는 용융 아연 도금 후 450 내지 600 °C의 온도 범위에서 강판을 체류시킴으로써 제조된다. 강판이 이런 온도 범위에서 체류되는 경우, 그때까지 잔류하는 오스테나이트는 분해되고 탄화물이 석출된다. Mo를 첨가함으로써, 오스테나이트로부터의 변태를 억제하고 최종적인 오스테나이트 양을 확보하는 것이 가능하게 된다. Mo의 이와 같은 효과를 증가시키기 위한 수단을 연구한 결과, 본 발명자들은 Mo만이 함유되었을 때 이런 효과가 현저하게 나타나며 Si, Al 및 Ni 간의 관계가  $0.4(\%) \leq \text{Si}(\%) + \text{Al}(\%) \leq 2.0(\%)$ ,  $\text{Ni}(\%) \geq 1/5 \times \text{Si}(\%) + 1/10 \times \text{Al}(\%)$ , 및  $1/20 \times \text{Ni}(\%) \leq \text{Mo}(\%) \leq 10 \times \text{Ni}(\%)$ 를 만족할 때 잔류 오스테나이트를 확보하는 것이 가능하게 됨을 발견하였다.

Mo의 첨가량은 충분한 도금 성능을 나타내기 위해 바람직하게는 0.01 %보다 많다. 한편, Mo 농도가 0.5 %를 넘어 증가하면, Mo는 C와의 석출물을 생성하고 결국 잔류 오스테나이트를 확보하는 것이 불가능하게 된다. 바람직한 Mo 농도 범위는 0.05 내지 0.35 %이다.

P는 강에 불순물로서 불가피하게 포함되는 원소이다. Si, Al 및 Ni와 마찬가지로, P는 세멘타이트에서 용해되지 않으며 350 내지 600 °C의 온도 범위에서 체류되는 동안 세멘타이트의 석출을 억제하고 변태의 진행을 억제한다. 그러나, P 농도가 0.03 %를 초과하여 증가하는 경우, 바람직하지 않게도, 강판의 연성 악화가 현저하게 되고 동시에 스폿 용접은 너겟 용접부에서 파괴되는 경향이 있다. 이런 이유로 해서, P 농도는 본 발명에서 0.03 % 이하로 설정된다.

S는 P와 마찬가지로 강에 불순물로서 불가피하게 포함되는 원소이다. S 농도가 증가하는 경우, MnS의 석출이 발생하며, 그 결과 바람직하지 않게도 연성이 악화되고 동시에 스폿 용접은 너겟 용접부에서 파괴되는 경향이 있다. 이런 이유로 해서, S 농도는 본 발명에서 0.02 % 이하로 설정된다.

또한, Ni와 마찬가지로 Fe보다 거의 산화되지 않은 Cu와 Sn을 적절한 양으로 첨가하면 Ni와 같이 도금 성능을 개선한다. Ni, Cu 및 Sn 간의 관계가 식,  $2 \times \text{Ni}(\%) > \text{Cu}(\%) + 3 \times \text{Sn}(\%)$ 를 만족하도록 제어함으로써 Cu와 Sn의 도금 성능 개선 효과가 나타난다. 이 경우, Si, Al, Ni, Cu 및 Sn 간의 관계가 식,  $\text{Ni}(\%) + \text{Cu}(\%) + 3 \times \text{Sn}(\%) \geq 1/5 \times \text{Si}(\%) + 1/10 \times \text{Al}(\%)$ 를 만족하도록 제어함으로써, 양호한 도금 성능이 얻어질 수 있다. 이 효과는 Cu가 1.0 % 이하이고 Sn이 0.10 % 이하일 때 두드러지게 나타난다. Cu와 Sn의 첨가량이 이들 값을 넘는 경우 그 효과는 포화된다. 도금 성능을 개선하는 Cu와 Sn의 효과를 보다 효과적으로 도출하기 위해, 0.01 내지 1.0 % Cu 및 0.01 내지 0.10 % Sn 중 어느 하나 또는 이들 모두를 첨가하고 식  $\text{Ni}(\%) + \text{Cu}(\%) + 3 \times \text{Sn}(\%) \geq 1/5 \times \text{Si}(\%) + 1/10 \times \text{Al}(\%) + 0.03(\%)$ 를 만족하도록 성분을 제어하는 것이 바람직하다.

Cr, V, Ti, Nb 및 B는 강도를 개선하는 원소들이고 REM, Ca, Zr 및 Mg는 강에서 S와 결합해서 매개물을 감소시킴으로써 양호한 신율을 확보하는 원소들이다. 경우에 따라, 0.01 내지 0.5 %의 Cr, 0.3 % 미만의 V, 0.06 % 미만의 Ti, 0.06 % 미만의 Nb, 0.01 % 미만의 B, 0.05 % 미만의 REM, 0.05 % 미만의 Ca, 0.05 % 미만의 Zr 및 0.05 % 미만의 Mg 중 하나 이상을 추가로 함유하는 것은 본 발명의 취지를 손상시키지 않는다. 이들 원소의 효과는 그 각각의 상한에서 포화되며 상한을 넘어 이들을 첨가하면 비용만을 증가시킬 뿐이다.

본 발명에 따르는 강판은 기본 원소로서 상술한 원소들을 함유한다. 그러나, 본 강판은 상술한 원소와 Fe 외에도 보통의 강판에 불가피하게 포함되는 원소들도 포함하며, 본 발명의 취지는 이들 불가피하게 포함된 원소들이 전체적으로 0.2 % 이하로 함유되는 경우에도 전혀 손상되지 않는다.

최종 제품으로서 본 발명에 따르는 강판의 연성은 제품에 함유되는 잔류 오스테나이트의 체적비에 의해 영향을 받는다. 비록 금속 조직에 함유되는 잔류 오스테나이트가 변형을 겪지 않을 때 안정적으로 존재하더라도, 변형이 가해질 경우 잔류 오스테나이트는 마르텐사이트로 변태되어 변태 유기 소성이 나타나기 때문에, 높은 강도 뿐만 아니라 양호한 성형성도 얻어진다. 잔류 오스테나이트의 체적비가 2 %보다 작을 때, 현저한 효과가 얻어지지 않는다. 한편, 잔류 오스테나이트의 체적비가 20 %를 넘을 경우, 과도하게 심한 성형이 가해지는 경우, 프레스 성형 후 대량의 마르텐사이트가 존재할 가능성이 있으며 2차 가공성 및 내충격성은 때로 부정적인 영향을 받을 수 있다. 이런 이유로 해서, 본 발명에서 잔류 오스테나이트의 체적비는 20 % 이하로 설정된다. 조직은 또한 페라이트와 베이나이트와 마르텐사이트 등을 함유한다.

비록 본 발명에 대한 설명에서는 용융 아연 도금이 채택되지만, 본 발명은 용융 아연 도금으로 제한되지 않으며, 용융 알루미늄 도금, 용융 알루미늄-아연 도금인 5 % 알루미늄 아연 도금 또는 소위 갈바륨 도금과 같은 용융 도금이 채택될 수도 있다. 그 이유는 Si, Al 등의 산화물에 의해 발생하는 도금 성능의 악화가 본 발명에 따른 방법을 적용함으로써 억제되고 결과적으로 아연 뿐만 아니라 알루미늄과 같은 다른 용융 금속으로 인해 습윤성이 개선되며, 따라서 비도금부의 형성도 마찬가지로 억제되기 때문이다. 한편, 합금 용융 아연 도금층은 8 내지 15 %의 Fe와, 아연 및 불가피한 불순물로 구성된 잔량

성분을 함유한다. 도금층에서 Fe의 함량이 8% 이상으로 규제되는 이유는 Fe의 함량이 8%보다 작을 경우 화학적 처리(인산염 처리) 성능과 막 밀착성이 악화되기 때문이다. 한편, Fe의 함량이 15% 이하로 규제되는 이유는 Fe의 함량이 15%보다 많은 경우 과도-합금화가 발생하고 처리된 부분에서의 도금 성능이 악화되기 때문이다.

한편, 합금된 아연 도금층의 두께는 본 발명에서 특별히 규제되지 않는다. 그러나, 바람직한 두께는 내식성의 관점에서 0.1  $\mu\text{m}$  이상이고 가공성의 관점에서 15  $\mu\text{m}$  이하이다.

이하, 본 발명에 따르는 용융 아연 도금 강판 및 합금 용융 아연 도금 강판의 제조 방법에 대해 설명하기로 한다.

고강도 용융 아연 도금 강판의 생산 과정에 따라 냉간 압연 후 냉연 강판을 연속 소둔하는 경우, 우선 강판은 페라이트와 오스테나이트로 이루어진 이상 조직을 형성하기 위해 Ac1 변태점에서 Ac3 변태점까지의 온도 범위에서 가열된다. 이때 가열 온도가 650  $^{\circ}\text{C}$ 보다 낮게 떨어지는 경우, 세멘타이트를 재용해하는 것은 시간이 너무 많이 걸리고 존재하는 오스테나이트의 양도 감소하기 때문에 가열 온도의 하한은 750  $^{\circ}\text{C}$ 로 설정된다. 한편, 가열 온도가 너무 높은 경우, 오스테나이트의 체적비는 너무 크게 성장하고 오스테나이트에서의 C 농도는 감소하기 때문에, 가열 온도의 하한은 900  $^{\circ}\text{C}$ 로 설정된다. 수세 시간이 너무 짧은 경우, 용해되지 않은 탄화물이 존재하기 쉬우며 존재하는 오스테나이트의 양은 감소한다. 한편, 수세 시간이 너무 길 경우, 결정립은 조해화되기 쉬우며 강도와 연성 사이의 균형은 악화된다. 이런 이유로 해서, 체류 시간은 10초 내지 6분 범위에 있도록 결정된다.

수세 후, 강판은 2 내지 200  $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 의 냉각 속도에서 350 내지 500  $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각된다. 그 목적은 이상 영역까지 가열함으로써 형성되는 오스테나이트를 펄라이트로 변태시키지 않고 베이나이트 변태 영역으로 가져가서 후속 처리에 의해 실온에서의 잔류 오스테나이트와 베이나이트와 같은 소정의 특성을 얻기 위함이다. 이때 냉각 속도가 2  $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 보다 작은 경우, 냉각 동안 대부분의 오스테나이트는 펄라이트로 변태되기 때문에 잔류 오스테나이트가 확보되지 않는다. 한편, 냉각 속도가 200  $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 를 넘는 경우, 폭 방향 및 길이 방향 사이의 냉각 최종 온도의 편차가 증가하고 균일한 강판이 생산될 수 없다.

그 후, 일부 경우 강판은 350 내지 500  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 10분 이하의 시간 동안 체류될 수 있다. 아연 도금에 앞서 이와 같은 온도 체류 처리를 함으로써, 베이나이트 변태를 진행시키고 C가 집중되는 잔류 오스테나이트를 안정화시키고 강도와 신율의 균형이 양호한 강판을 보다 안정적으로 생산하는 것이 가능하다. 이상 영역으로부터의 냉각 최종 온도가 500  $^{\circ}\text{C}$ 를 넘을 때, 후속 온도 체류 처리를 하는 경우, 오스테나이트는 탄화물로 분해되어서 오스테나이트는 잔류할 수 없다. 한편, 냉각 최종 온도가 350  $^{\circ}\text{C}$ 보다 낮은 경우, 대부분의 오스테나이트는 마르텐사이트로 변태되기 때문에 비록 강도가 증가하더라도 프레스 성형성이 악화될 뿐만 아니라, 강판 온도는 아연 도금 시 증가되어야만 하고 열 에너지가 첨가되어야만 하기 때문에 열 효율은 떨어진다. 체류 시간이 10분을 넘는 경우, 아연 도금 후 가열 시 탄화물이 석출되고 비변태 오스테나이트가 사라지기 때문에 강도와 프레스 성형성 모두가 악화된다. 따라서, 체류 시간은 10분 이하로 설정된다.

본 발명에서 용융 아연 도금 처리 전 소둔에서, 분위기가 400 내지 750  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 50 ppm 이하의 산소 농도를 가질 수 있고, 상기 분위기에서의 수소 농도와 이슬점과 산소 농도를 각각 H(%), D( $^{\circ}\text{C}$ ) 및 O(ppm)라고 할 때, H, D 및 O가 750  $^{\circ}\text{C}$  이상의 온도 범위에서 30초 이상 동안 식,  $O \leq 30 \text{ ppm}$ 과  $20 \times \exp(0.1 \times D) \leq H \leq 2,000 \times \exp(0.1 \times D)$ 을 만족할 수 있도록 분위기를 제어하는 것이 바람직하다.

그 이유는 온도, 시간 및 분위기가 도금 전 강판 상의 산화물 형성에 영향을 미치기 때문이다. 특히, 본 발명에서 의도하는 그런 산화물을 형성하기 위해, 400 내지 750  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 가열하는 동안의 산소 농도가 중요하다. 산화물은 가열 동안 형성되는 산화물의 핵이 원인으로 작용하여 성장한다. 이 경우, 산소 농도가 증가할 때, 핵 형성이 가속화되어 결국 일부 구간에서 관찰되는 산화물의 길이는 증가하고, 본 발명에서 의도한 3  $\mu\text{m}$  이하의 길이는 거의 얻어지지 않는다.

이 경우, 산소 농도는 400  $^{\circ}\text{C}$ 보다 낮은 온도 범위에서 특별히 규제되지 않으며, 이는 산화물이 이 온도 범위에서 거의 형성되지 않기 때문이다. 그러나, 바람직한 산소 농도는 100 ppm 이하이다. 또한, 가열 동안 산소 농도 이외의 분위기 조건은 특별히 규제되지 않는다. 그러나, 바람직한 수소 농도는 1% 이상이고 바람직한 이슬점은 0  $^{\circ}\text{C}$  이하이다. 또한, 산소 농도를 30 ppm 이하로 낮춤으로써 도금 성능은 더욱 개선된다. 또한, 750  $^{\circ}\text{C}$  이상의 온도 범위에서 30초 이상 동안으로 소둔을 규제하는 것은 도금 성능이 아니라 모재의 특성에 관련된 재결정화의 관점에서 결정된다. 이 온도 범위에서의 분위기에서, 산소 및 수소 농도가 감소하고 이슬점이 증가하는 경우, 산화물이 강판 표면 상에 형성된다.

본 발명자들의 상세한 연구 결과에 의하면, 상술한 식들을 만족하는 분위기에서 강판을 소둔함으로써 산화물의 최대 길이가 3  $\mu\text{m}$  이하로 감소될 수 있는 것으로 발견되었다. 여기에서, 바람직하게는, 750  $^{\circ}\text{C}$  이상의 온도 범위에서 30초 이상의 시

간 동안 수소 농도를 이슬점과 관련하여  $1,500 \times \exp\{0.1 \times [D + 20 \times (1 - \text{Ni}(\%))]\}$ 보다 많지 않도록 제어하고 산소 농도를 20 ppm보다 많지 않도록 제어함으로써, 도금 성능은 더욱 개선되기 쉽다. 수소 농도와 이슬점 간의 상술한 관계가 도3에 도시되어 있다.

본 발명에서 용융 아연 도금 처리 전 소둔에서, 분위기에서의 수소 농도 및 이슬점과 강판에서의 Ni 농도를 각각  $H(\%)$ ,  $D(^{\circ}\text{C})$  및  $\text{Ni}(\%)$ 라고 할 때,  $H$ ,  $D$  및  $\text{Ni}$ 가  $750^{\circ}\text{C}$  이상의 온도 범위에서 30초 이상 동안 식,  $3 \times \exp\{0.1 \times (D + 20 \times (1 - \text{Ni}(\%)))\} \leq H \leq 2,000 \times \exp\{0.1 \times (D + 20 \times (1 - \text{Ni}(\%)))\}$ 을 만족할 수 있도록 분위기를 제어하는 것이 바람직하다.

그 이유는 강에서의 Ni 함량과, 온도와, 시간과, 분위기가 도금 전 강판 표면 상의 산화물 형성에 영향을 미치기 때문이다. 온도를 증가시키고 고온에서의 시간을 증가시킴으로써 산화물의 형성이 가속화되고 산화물은 강판 표면 상에 형성된다. 또한, 분위기에서 수소 농도가 감소하고 이슬점이 증가하는 경우, 내부 산화가 가속된다. 또한, 상술한 바와 같이, 강에 Ni를 함유함으로써 내부 산화가 용이하게 진행될 수 있다. 본 발명자들의 상세한 연구 결과에 따르면, 내부 산화는 상술한 관계를 만족하는 분위기에서 소둔 처리를 함으로써 진행될 수 있다. 여기에서, 바람직하게는 수소 농도를  $800 \times \exp\{0.1 \times (D + 20 \times (1 - \text{Ni}(\%)))\}$ 보다 많지 않도록 제어함으로써, 내부 산화가 보다 쉽게 얻어진다.

Ni가 강판에 첨가되는 경우, 산화는 분위기에 함유된 산소에 의해 억제된다. 산소 농도는 바람직하게는 100 ppm보다 적게 제한된다.

용융 아연 도금 강판이 생산되는 경우, 강판은 도금 후  $5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이상의 냉각 속도로  $250^{\circ}\text{C}$  이하로 냉각된다. 이렇게 함으로써, 아연 도금 동안 베이나이트 변태의 진행으로 인해 탄화물을 거의 함유하지 않는 베이나이트와, 베이나이트로부터 배출된 C가 비후화되고 Mn점이 실온 이하로 낮아진 잔류 오스테나이트와, 이상 영역에서의 가열 동안 정련이 진행되는 페라이트의 혼합물을 함유한 조직이 형성되고, 고강도와 성형성 간의 양호한 균형이 얻어진다. 이에 비추어, 체류 이후의 냉각 속도가  $5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 보다 크지 않도록 저하되거나 냉각 최종 온도가  $250^{\circ}\text{C}$ 보다 낮지 않도록 증가되는 경우, 냉각 동안 C가 농축되는 오스테나이트도 또한 탄화물을 석출해서 베이나이트로 분해되기 때문에, 변태 유기 소성의 효과에 의해 가공성을 개선하는 잔류 오스테나이트의 양은 감소하고 결과적으로 본 발명의 목적은 달성될 수 없다.

또한, 합금 용융 아연 도금 강판을 제조하는 경우, 강판은 용융 아연 도금 후 450 내지  $600^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 5초 내지 2분 동안 체류되고, 뒤이어  $5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이상의 냉각 속도에서  $250^{\circ}\text{C}$  이하로 냉각된다. 이들 조건은 합금 반응 및 구조적 특징이라는 관점에서 결정된다. 본 발명에 따르는 강에서, 강은 Si와 Al을 함유하기 때문에, 오스테나이트로부터 베이나이트로의 변태가 두 단계로 분리된다는 사실을 이용함으로써 탄화물을 거의 함유하지 않는 베이나이트와, 베이나이트로부터 배출된 C가 비후화되고 Mn점이 실온 이하로 낮아진 잔류 오스테나이트와, 이상 영역에서의 가열 동안 정련이 진행되는 페라이트의 혼합물을 함유한 조직이 형성되고, 고강도와 성형성 간의 양호한 균형이 얻어진다. 체류 시간이  $600^{\circ}\text{C}$ 를 넘는 경우, 펄라이트가 형성됨으로써, 잔류 오스테나이트는 함유되지 않게 되고 추가적인 합금 반응은 너무 많이 진행되며, 따라서 도금층에서의 Fe 농도는 12%를 초과한다. 한편, 체류 온도가  $450^{\circ}\text{C}$  이하인 경우, 도금의 합금 반응 속도는 감소하고 도금층에서의 Fe 농도는 감소한다. 또한, 체류 시간이 5초 이하인 경우, 베이나이트는 불충분하게 형성되고 C는 비변태 오스테나이트 내에 불충분하게 농축되기 때문에, 마르텐사이트가 냉각 동안 형성되고 성형성은 악화되고 동시에 도금의 합금 반응은 불충분하게 된다. 한편, 보유 시간이 2분 이상인 경우, 도금의 과도한 합금화가 발생하고 성형 시 도금 박피 등이 발생하기 쉽다. 또한, 체류 후의 냉각 속도가  $5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이하로 낮아지는 경우 또는 냉각 최종 온도가  $250^{\circ}\text{C}$  이상으로 상승되는 경우, 베이나이트 변태는 더욱 진행되고 선행 반응에 의해 C가 농축된 오스테나이트는 탄화물을 석출시키고 베이나이트로 분해되기 때문에, 변태 유기 소성의 효과에 의해 가공성을 개선하는 잔류 오스테나이트의 양은 감소하고 결과적으로 본 발명의 목적은 달성될 수 없다.

바람직한 용융 아연 도금 온도는 도금 금속의 용융점으로부터  $500^{\circ}\text{C}$ 까지 범위이다. 그 이유는 온도가  $500^{\circ}\text{C}$  이상인 경우 도금조로부터의 증기가 많아지게 되고 작업성은 악화된다. 또한, 도금 후 체류 시간까지의 가열 속도를 규제하는 것이 특히 필요하다. 그러나, 바람직한 가열 속도는 도금 조직 및 금속 조직이라는 관점에서  $3^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  이상이다.

상술한 공정에서 온도와 냉각 속도는 규제된 범위에 있는 한 반드시 일정할 필요가 없으며, 온도와 냉각 속도가 각 범위에서 변하더라도 최종 제품의 특성은 전혀 악화되지 않거나 일부 경우 오히려 개선된다.

또한, 도금 성능을 더욱 개선하기 위해, 냉간 압연 후의 강판은 도금 전에 Ni, Cu, Co 및 Fe와 개별적으로 또는 복합적으로 도금될 수 있다. 또한, 도금 성능을 개선하기 위해, 강판을 소둔할 때 분위기를 조절하고 강판 표면을 미리 산화시키고 그 후 강판을 환원시킴으로써 강판 표면에 대한 정련이 도금 전에 적용될 수 있다. 또한, 도금 성능을 개선하기 위해, 강판 표면 상의 산화물은 소둔 전에 강판을 산세 또는 연마 처리함으로써 제거될 수 있으며, 이런 경우에도 아무 문제가 없다. 도금 성능은 이러한 처리들을 채택함으로써 더욱 개선된다.

예

예 1

용융 도금 모의 장치를 이용해서, 표1에 도시된 다양한 강관에 대해 8 % 수소 및  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  이슬점 분위기에서  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 의 가열 속도로  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 100초 동안 소둔하고, 뒤이어 용융 아연 도금조에 침지시키고, 실온에서 공기 냉각함으로써 다양한 종류의 용융 아연 도금 강관이 제조되었다. 여기에서, 0.14 % Al을 함유하는 아연으로 구성되는 금속이 용융 아연 도금조에서 사용되었다. 또한, 침지 시간은 4초로 설정되었으며, 침지 온도는  $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 설정되었다.

이렇게 제조된 용융 아연 도금 강관의 도금 성능이 시각적으로 평가되었다. 평가 결과는 다음 표시들, 즉 ○:비도금부 없음과 ×:비도금부 있음으로 분류되었다. 또한, 용융 아연 도금의 밀착성은 OT 절곡 후 테이프를 이용한 시판의 박피에 의해 평가되었으며, 평가 결과는 다음의 표시들, 즉 ○:비박피와 ×:박피로 분류되었다. 또한, 강관 표면 상에서의 면적비는 질산을 증발시켜서 도금 강관의 도금층을 용해시킨 후 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여  $1\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 의 시야 내의 강관 표면을 관찰함으로써 결정되었다. 이런 측정에서, 주사 전자 현미경의 2차 전자 영상으로 산화물 층을 관찰했을 때 산화물 층이 흑색으로 보인다는 사실을 고려해서, 흑색부의 면적비가 산화물의 면적비로 정의되었다. 표3에는 강관의 성분과 함께 그 결과가 나타나 있다.

본 발명에서 명시된 조건들을 만족시키는 여러 예에서 뛰어난 도금 성능이 얻어진다. 대조적으로, 본 발명에서 명시된 조건들을 만족시키지 않는 예에서는, 산화물의 면적비가 20 % 이하이고, 따라서 뛰어난 도금 성능이 얻어질 수 없었다.

도4는 양호한 도금 성능을 보이는 조건 No.4의 도금이 수행된 후 질산을 증발시켜서 강관 표면 상의 용융 아연 도금층을 용해시킨 후 강관의 표면을 관찰함으로써 얻어진 주사 전자 현미경의 영상을 개략적으로 도시한 도면이다. 대조적으로, 도5는 조건 No.10의 도금을 수행한 후 질산을 증발시켜서 강관 표면 상의 용융 아연 도금층을 용해시킨 후 강관의 표면을 관찰함으로써 얻어진 주사 전자 현미경의 영상을 개략적으로 도시한 도면이다. 이들 도면에서, 흑색부는 산화물을 나타내고 백색부는 산화물이 관찰되지 않는 곳들을 나타낸다. 도5에서는 흑색 산화물이 거의 관찰되지 않는 반면, 도4에서는 강관의 표면에서 흑색 산화물이 관찰되었다. 또한, 조건 No. 4의 산화물은 EDX에 의한 성분 분석으로부터 Si와 Mn을 함유하는 것들이 확인되었다. 전자 현미경 영상으로부터 얻어진 면적비를 분석한 결과, 조건 No. 4에서 산화물의 면적비는 40 %였고 양호한 도금 성능이 얻어졌던 반면에, 조건 No. 10에서는 산화물의 면적비가 2 %였고 비도금부가 나타났으며 도금 성능은 열악했다.

[표 1]

조건	강판 성분(중량 %)						기타	산화물 면적비	도금 응용	도금 밀착성	비고
	C	Si	Al	Mn	Ni						
1	0.05	0.30	0.03	1.2	0.01			10	○	○	발명예
2	0.09	1.70	0.25	1.6	0.800			70	○	○	발명예
3	0.21	0.08	1.60	1.3	0.200			50	○	○	발명예
4	0.11	0.90	0.60	1.2	0.600	Cu: 0.3		40	○	○	발명예
5	0.15	0.25	1.62	1.2	0.800	Mo: 0.1		50	○	○	발명예
6	0.06	0.24	1.20	2.4	0.150			25	○	○	발명예
7	0.03	0.40	0.50	0.7	0.240	Sn: 0.05		30	○	○	발명예
8	0.16	2.21	0.03	1.5	0.950	Mo: 0.3		1	X	X	비교예
9	0.24	0.15	2.15	0.7	0.900	Cu: 0.7, Sn: 0.05		2	X	X	비교예
10	0.06	0.10	0.06	2.6	0.950			2	X	X	비교예

예 2

표2 및 표3에 도시된 성분을 갖는 강재에 대해 표4 및 표5의 조건으로 열간 압연, 냉간 압연, 소둔, 도금 및 0.6 %의 압하율의 표면 통과 처리를 함으로써 강판이 제조되었다. 제조된 강판에 대해, 인장 시험, 잔류 오스테나이트 측정 시험, 용접 시험, 도금 외양 시험 및 도금 성능 시험을 했으며, 이하 이들에 대해 설명하기로 한다. 또한, 합금 용융 아연 도금 강판이 제조된 경우, 이들 강판에 대하여는 도금층에서의 Fe 농도를 측정하기 위한 시험이 수행되었다. 여기에서, 표면에서의 피복 중량은 40 g/㎡로 제어되었다.

인장 시험 관련하여, JIS #5 인장 시험 시편이 샘플로 제조되었고 50 mm의 게이지 두께, 10 mm/min의 인장 속도 및 실온 조건으로 인장 시험이 수행되었다.

잔류 오스테나이트 측정 시험과 관련하여, 표면으로부터 강판 두께의 1/4의 깊이의 평면이 화학적으로 연마된 후 Mo 전극을 이용한 X-레이 회절로 α-Fe 및 γ-Fe의 강도를 측정하는 소위 오봉법(five-peak method)으로 지칭된 방법에 의해 측정되었다.

용접 시험과 관련하여, 시험 시편은 10 kA의 용접 전류, 220 kg의 하중 압력, 12 주기의 용접 시간, 6 mm의 전극 직경, 돔 형상의 전극 및 6φ-40R의 팁 크기의 조건으로 스폿 용접되었고 너겟 용접부 직경이 4√t(t: 강판 두께)에 도달할 때의 연속



용접 스폿의 수에 의해 평가되었다. 평가 결과는 표시들, 즉 ○: 1,000보다 많은 연속 용접 스폿의 수, △: 500 내지 1,000 개의 연속 용접 스폿 및 ×: 500개 보다 작은 연속 용접 스폿의 수로 분류되었으며, 표시 ○는 허용 가능한 것으로 그리고 표시 △와 ×는 허용할 수 없는 것으로 판단되었다.

도금 외양 시험과 관련하여, 도금된 강관의 외양으로부터 비도금부의 발생 상태가 평가되었다. 평가 결과는 다음의 표시들, 즉 ◎: dm<sup>2</sup>당 3개보다 작은 비도금부, ○: dm<sup>2</sup>당 4 내지 10개의 비도금부, △: dm<sup>2</sup>당 11 내지 15개의 비도금부 및 ×: dm<sup>2</sup>당 16개 이상의 비도금부로 분류되었으며, 표시 ◎와 ○는 허용 가능한 것으로 그리고 표시 △와 ×는 허용할 수 없는 것으로 판단되었다.

도금 밀착성과 관련하여, 도금된 강관에 대해 60도 V-절곡 시험에 뒤이어 테이프 박피 시험을 하였으며, 테이프의 흑색화 정도에 의해 평가되었다. 평가 결과는 다음의 표시들, 즉 ◎: 0 내지 10%의 흑색화 정도, ○: 10 내지 20% 미만의 흑색화 정도, △: 20 내지 30% 미만의 흑색화 정도 및 ×: 30% 이상의 흑색화 정도로 구분되었으며, 표시 ◎와 ○는 허용 가능한 것으로 그리고 표시 △와 ×는 허용할 수 없는 것으로 판단되었다.

도금층에서의 Fe 농도 측정 시험과 관련하여, 시험 시편은 그 도금층이 아민계 억제제를 함유하는 5% 염산에 의해 용해된 후 IPC 방출 분광법으로 측정되었다.

상기 특성 평가 시험의 결과가 표2 내지 표10에 도시되어 있다. 본 발명에 따르는 시편 번호 1번 내지 14번은 용융 아연 도금 강관과 합금 용융 아연 도금 강관이며 이들의 잔류 오스테나이트 비율은 2 내지 20%이고 인장 강도는 590 내지 1,080 MPa이고, 양호한 신율과, 높은 강도 및 프레스 성형성 사이의 양호한 균형을 가지며 이와 동시에 만족스러운 도금 성능과 용접성을 갖는다. 대조적으로, 시편 번호 15번은 C 농도가 낮고 시편 번호 16번은 C 농도가 높고 시편 번호 17번은 Si 농도가 높고 시편 번호 18번은 Mn 농도가 낮고 시편 번호 19번은 Mn 농도가 높고 시편 번호 20번은 Al 농도가 높고 시편 번호 21번은 강에서 Si 및 Al 간의 관계가 만족되지 않고 시편 번호 22번은 P 농도가 높고 시편 번호 23번은 S 농도가 높고 시편 번호 24번은 Ni 농도가 낮고 시편 번호 25번은 Ni 농도가 높고 시편 번호 26번은 Mo 농도가 낮고 시편 번호 27번은 Mo 농도가 높고 시편 번호 28번은 Ni 및 Mo 간의 관계가 만족되지 않고 시편 번호 29번은 Si 및 Al의 그룹과 Ni, Cu 및 Sn의 그룹 간의 관계가 만족되지 않기 때문에, 시편 번호 15번 내지 29번은 잔류 오스테나이트양과, 높은 강도 및 양호한 프레스 성형성 사이의 양립성과, 도금 성능과, 용접성 중 어느 것도 만족시키지 않으며, 본 발명의 목적을 달성하지 않았다.

또한, 시편 번호 30번 내지 63번에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따르는 강관이라 하더라도 처리 조건에 문제가 있는 경우 잔류 오스테나이트양과, 높은 강도 및 양호한 프레스 성형성 사이의 양립성과, 도금 성능과, 용접성 중 어느 것도 만족시키지 않으며, 본 발명의 목적을 달성하지 않았다.

[표 2]

	성분 (중량 %)									
	C	Si	Mn	Al	P	S	Ni	Cu	Sn	Mo
a	0.13	0.61	1.13	0.58	0.009	0.002	0.51	0	0	0.12
b	0.10	1.15	1.20	0.10	0.010	0.002	0.63	0.15	0	0.05
c	0.13	1.53	1.43	0.08	0.008	0.003	0.81	0.25	0	0.06
d	0.16	0.63	1.51	0.62	0.009	0.004	0.35	0.52	0	0.15
e	0.16	1.45	1.65	0.12	0.011	0.003	0.82	0.25	0	0.30
f	0.18	0.65	1.93	0.63	0.008	0.003	0.82	0.53	0	0.25
g	0.12	0.91	1.15	0.31	0.012	0.003	0.56	0.13	0.03	0.06
h	0.17	0.38	1.21	1.02	0.013	0.005	0.55	0.05	0.05	0.10
i	0.15	0.82	1.35	0.45	0.011	0.006	0.63	0.34	0	0.05
j	0.21	0.15	1.56	1.21	0.013	0.005	1.31	0.13	0	0.15
k	<u>0.03</u>	0.45	1.82	0.22	0.015	0.004	0.35	0.42	0.03	0.05
l	<u>0.27</u>	0.22	1.52	1.13	0.021	0.015	0.62	0	0.06	0.15
m	0.12	<u>1.92</u>	1.42	0.03	0.016	0.008	0.95	0.53	0.03	0.21
n	0.16	1.02	<u>0.40</u>	0.35	0.013	0.006	0.65	0.32	0	0.15
o	0.09	0.51	<u>2.61</u>	0.32	0.015	0.003	0.51	0.16	0	0.06
p	0.15	0.15	1.51	<u>1.62</u>	0.007	0.006	0.81	0.63	0	0.12
q	0.12	1.62	1.52	0.62	0.015	0.007	0.92	0.16	0	0.15
r	0.15	0.58	1.62	0.62	<u>0.035</u>	0.004	0.68	0.34	0	0.15
s	0.17	0.63	1.45	0.72	0.009	<u>0.041</u>	0.76	0.15	0	0.16
t	0.12	0.62	1.45	0.62	0.009	0.002	<u>0.06</u>	0	0	0.12
u	0.14	0.58	1.23	0.73	0.009	0.002	<u>2.12</u>	0.23	0	0.12
v	0.16	0.72	1.32	0.45	0.015	0.005	0.53	0.22	0	<u>0.02</u>
w	0.15	0.36	1.25	0.82	0.012	0.006	0.62	0	0.05	<u>0.62</u>
x	0.10	1.05	1.13	0.32	0.015	0.003	<u>0.92</u>	0.12	0	<u>0.04</u>
y	0.16	0.83	1.52	0.87	0.008	0.002	<u>0.15</u>	0.05	0	0.12

[표 3]

(계속됨)

	성분 (중량 %)				비고
	Si+Al	Ni+Cu+3Sn	1/5Si+1/10Al	기타 첨가 원소	
a	1.19	0.51	0.18	-	발명에
b	1.25	0.78	0.24	-	발명에
c	1.61	1.06	0.31	-	발명에
d	1.25	0.87	0.19	-	발명에
e	1.57	1.07	0.30	-	발명에
f	1.28	1.35	0.19	-	발명에
g	1.22	0.78	0.21	Cr: 0.2	발명에
h	1.40	0.75	0.18	REM: 0.005, Ca: 0.006	발명에
i	1.27	0.97	0.21	Ti: 0.05, Nb: 0.02	발명에
j	1.36	1.44	0.15	V: 0.1, Mg: 0.02	발명에
k	0.67	0.86	0.11	-	비교예
l	1.35	0.80	0.16	Ti: 0.02, V: 0.05	비교예
m	1.95	1.57	0.39	B: 0.003, Ca: 0.005	비교예
n	1.37	0.97	0.24	-	비교예
o	0.83	0.67	0.13	-	비교예
p	1.77	1.44	0.19	-	비교예
q	2.24	1.08	0.39	-	비교예
r	1.20	1.02	0.18	Zr: 0.02	비교예
s	1.35	0.91	0.20	-	비교예
t	1.24	0.06	0.19	-	비교예
u	1.31	2.35	0.19	-	비교예
v	1.17	0.75	0.19	Cr: 0.1, Ti: 0.01, Mg: 0.01	비교예
w	1.18	0.77	0.15	-	비교예
x	1.37	1.04	0.24	B: 0.005	비교예
y	1.70	0.20	0.25		비교예

주의: 밑줄은 그 수치가 본 발명에서 명시한 범위에서 벗어남을 의미한다. \*표시는 Mo와 Ni의 관계가 본 발명에서 명시한 규제를 충족시키지 않음을 보이고 \*\*표시는 Si 및 Al 그룹과 Ni, Cu 및 Sn 그룹 사이의 관계가 그렇지 않음을 보인다.

[표 4]

	강	가열 온도 (°C)	가열 시간 (min.)	냉각 온도 (°C)	냉각 압하율 (%)	소둔 온도 (°C)	소둔 시간 (sec.)	냉각 속도 (°C/sec.)
1	a	1250	50	700	70	810	100	10
2	a	1200	60	680	65	800	80	30
3	a	1180	80	720	70	820	120	8
4	a	1230	70	550	70	800	230	15
5	a	1200	60	680	75	820	150	20
6	b	1270	50	650	60	780	90	25
7	c	1210	80	660	75	850	50	60
8	d	1160	100	600	50	810	80	150
9	e	1190	80	700	60	770	130	3
10	f	1260	55	450	50	820	330	15
11	g	1200	70	700	60	790	130	30
12	h	1170	70	600	65	820	60	15
13	i	1190	60	770	70	830	250	8
14	j	1160	80	650	75	790	80	50
15	k	1200	70	700	70	830	30	100
16	l	1250	60	600	70	820	60	30
17	m	1220	80	630	68	790	100	10
18	n	1190	90	750	40	800	90	60
19	o	1200	60	450	50	770	100	15
20	p	1160	70	620	70	850	30	5
21	q	1260	50	570	60	820	70	100
22	r	1190	80	660	75	820	160	30
23	s	1240	70	700	70	830	90	20
24	t	1210	80	660	75	850	50	60
25	u	1250	50	700	70	810	100	10
26	v	1230	50	480	66	810	280	45
27	w	1190	60	620	50	790	160	80
28	x	1260	50	550	75	820	30	30
29	y	1200	60	600	60	800		
30	a	1140	80	760	60	810	130	70

[표 5]

(계속됨)

	강	도금전	체류 시간	도금 온도	합금 온도	소둔 시간	냉각 속도	냉각 온도
		체류 온도		(°C)	(°C)		(sec.)	(°C/sec.)
		(°C)	(sec.)	(°C)	(°C)	(sec.)	(°C/sec.)	(°C)
1	a	-	-	440	-	-	10	180
2	a	400-450	60	450	-	-	20	180
3	a	400-450	30	430	-	-	10	150
4	a	-	-	450	530	20	8	200
5	a	400-450	10	460	500	25	16	150
6	b	-	-	440	480	60	10	130
7	c	-	-	430	-	-	8	200
8	d	-	-	470	500	30	12	180
9	e	360-440	30	460	510	25	10	210
10	f	-	-	450	-	-	20	180
11	g	-	-	430	-	-	10	220
12	h	-	-	450	500	30	15	180
13	i	-	-	440	-	-	10	150
14	j	-	-	450	480	50	7	200
15	k	350-400	290	430	500	25	10	160
16	l	-	-	450	-	-	20	130
17	m	-	-	460	520	20	10	200
18	n	400-450	40	440	-	-	15	180
19	o	-	-	430	550	10	7	210
20	p	-	-	470	-	-	10	180
21	q	400-490	15	460	480	40	12	150
22	r	-	-	450	580	10	10	200
23	s	-	-	430	500	30	20	15
24	t	-	-	430	-	-	8	200
25	u	-	-	440	-	-	10	180
26	v	-	-	440	530	20	10	130
27	w	360-440	60	450	520	22	8	200
28	x	-	-	430	510	25	20	180
29	y	-	-	-	-	-	-	-
30	a	-	-	430	480	30	7	180

주의: 밑줄은 그 수치가 본 발명에서 명시한 범위에서 벗어남을 의미한다. 도금 후의 가열 속도는 10 °C/sec로 일정하게 유지된다. 합금 처리되지 않은 제품은 용융 아연 도금 강판이다.

[표 6]

	강	가열 온도 (°C)	가열 시간 (min.)	냉각 온도 (°C)	냉각 압하율 (%)	소둔 온도 (°C)	소둔 시간 (sec.)	냉각 속도 (°C/sec.)
31	a	1240	40	630	65	780	50	30
32	a	1160	90	380	75	830	90	15
33	a	1200	60	790	70	790	220	40
34	a	1280	60	620	30	830	80	60
35	a	1260	80	580	55	720	150	10
36	a	1250	60	720	60	920	90	100
37	a	1160	60	550	75	760	5	6
38	a	1170	70	640	60	820	380	130
39	a	1160	100	600	50	810	80	1
40	a	1190	80	700	60	770	130	10
41	a	1260	55	450	50	820	330	60
42	a	1200	70	700	60	780	130	15
43	a	1170	70	600	65	760	60	5
44	a	1190	60	770	70	830	250	100
45	a	1160	80	650	75	800	80	30
46	a	1200	70	700	70	830	30	20
47	a	1250	60	600	70	790	60	45
48	a	1120	80	630	68	810	100	80
49	a	1140	80	760	60	810	130	160
50	a	1240	40	630	65	790	50	30
51	a	1160	90	380	75	810	90	15
52	a	1200	60	790	70	770	220	40
53	a	1280	60	620	30	750	80	60
54	a	1260	80	580	55	720	150	10
55	a	1250	60	720	60	920	90	100
56	a	1160	60	550	75	760	5	6
57	a	1170	70	640	60	780	380	130
58	a	1190	60	600	65	820	160	1
59	a	1160	60	550	70	850	300	20
60	a	1200	70	600	80	820	90	60
61	a	1160	80	720	60	790	160	5
62	a	1190	60	580	65	840	130	3
63	a	1240	80	600	45	810	220	90



[표 7]

(계속됨)

	강	도금전 제류 온도 (°C)	제류 시간 (sec.)	도금 온도 (°C)	합금 온도 (°C)	소둔 시간 (sec.)	소둔 속도 (°C/sec.)	냉각 온도 (°C)
31	a	-	-	440	550	20	10	210
32	a	400-450	20	450	500	30	20	180
33	a	-	-	430	460	60	10	220
34	a	-	-	450	520	40	8	180
35	a	-	-	460	500	30	16	250
36	a	-	-	450	480	40	10	180
37	a	-	-	430	500	20	10	250
38	a	-	-	450	550	15	12	180
39	a	-	-	460	480	30	10	170
40	a	300-350	15	440	550	10	15	180
41	a	480-530	5	430	510	15	7	220
42	a	360-440	350	470	520	20	10	180
43	a	-	-	460	430	60	12	250
44	a	400-450	30	450	620	50	10	180
45	a	-	-	430	550	5	10	250
46	a	-	-	440	520	70	12	180
47	a	-	-	450	500	20	3	180
48	a	-	-	450	510	20	15	300
49	a	-	-	430	-	-	7	150
50	a	-	-	440	-	-	10	200
51	a	400-450	20	450	-	-	12	180
52	a	-	-	430	-	-	10	180
53	a	-	-	450	-	-	18	150
54	a	-	-	460	-	-	10	180
55	a	-	-	450	-	-	10	180
56	a	-	-	430	-	-	10	150
57	a	-	-	450	-	-	20	200
58	a	-	-	460	-	-	10	170
59	a	300-350	15	440	-	-	12	130
60	a	480-530	5	430	-	-	10	200
61	a	360-440	400	470	-	-	15	180
62	a	-	-	440	-	-	3	210
63	a	-	-	450	-	-	10	300

주의: 밑줄은 그 수치가 본 발명에서 명시한 범위에서 벗어남을 의미한다. 도금 후의 가열 속도는 10 °C/sec로 일정하게 유지된다. 합금 처리되지 않은 제품은 용융 아연 도금 강판이다.

[표 8]

	TS (MPa)	E1 (%)	잔류 $\gamma$ (%)	도금 외양	도금 밀착성	용접성	도금시 Fe (%)	비고
1	650	36	8.2	⊙	⊙	○	-	발명에
2	640	37	9.1	⊙	⊙	○	-	발명에
3	630	37	8.6	⊙	⊙	○	-	발명에
4	610	34	6.2	⊙	⊙	○	11.5	발명에
5	620	35	7.1	⊙	⊙	○	10.3	발명에
6	630	35	5.6	⊙	⊙	○	9.4	비교예
7	830	31	7.2	⊙	⊙	○	-	발명에
8	810	28	8.2	⊙	⊙	○	10.2	발명에
9	1060	18	8.1	○	○	○	10.2	발명에
10	1040	20	10.2	⊙	⊙	○	-	발명에
11	640	38	6.2	⊙	⊙	○	-	발명에
12	630	34	8.1	○	○	○	11.1	발명에
13	810	32	7.6	⊙	⊙	○	-	발명에
14	1060	19	15	○	○	○	9.8	발명에
15	600	26	1.6	⊙	⊙	○	10.1	비교예
16	1030	20	18	⊙	⊙	⊗	-	비교예
17	860	30	11	⊗	⊗	○	12.1	비교예
18	810	18	1.3	⊙	⊙	○	-	비교예
19	710	29	4.6	⊙	⊙	⊗	13.5	비교예
20	650	35	8.6	⊗	⊗	○	-	비교예
21	920	25	5.2	⊗	⊗	○	8.5	비교예
22	850	28	5.6	⊙	⊙	⊗	14.2	비교예
23	840	29	7.1	⊙	⊙	⊗	10.5	비교예
24	610	35	7.2	⊗	⊗	○	-	비교예
25	810	16	22	⊙	⊙	○	-	비교예
26	810	22	1.3	⊙	⊙	○	10.6	비교예
27	1060	26	5.6	○	○	○	11.2	비교예
28	620	28	1.7	○	○	○	9.8	비교예
29	850	26	13	⊗	⊗	○	1.5	비교예
30	640	35	5.5	⊗	⊗	○	9.2	비교예

[표 9]

	TS (MPa)	EI (%)	잔류 $\gamma$ (%)	도금 외양	도금 밀착성	용접성	도금시 Fe (%)	비교
31	620	35	6.3	×	×	○	13.5	비교예
32	630	34	5.3	×	×	○	10.5	비교예
33	625	34	3.5	△	△	○	9.6	비교예
34	610	29	0.6	◎	◎	○	12.2	비교예
35	650	26	1.8	◎	◎	○	10.5	비교예
36	580	30	1.5	○	○	○	9.1	비교예
37	630	29	1.2	○	○	○	10.1	비교예
38	635	28	1	◎	◎	○	13.2	비교예
39	640	26	0	○	○	○	8.3	비교예
40	645	27	1.2	◎	◎	○	12.5	비교예
41	630	25	0	◎	◎	○	10.3	비교예
42	635	26	0.5	◎	◎	○	12.1	비교예
43	630	36	5.3	○	○	○	5.3	비교예
44	625	25	0.3	◎	◎	○	16.5	비교예
45	630	30	1.6	○	○	○	5.1	비교예
46	620	26	0.8	◎	◎	○	15.6	비교예
47	620	26	0.5	◎	◎	○	9.8	비교예
48	630	28	1.1	◎	◎	○	10.5	비교예
49	645	34	5.3	×	×	○	-	비교예
50	622	35	6.5	×	×	○	-	비교예
51	635	33	5.5	×	×	○	-	비교예
52	620	33	3.3	△	△	○	-	비교예
53	615	28	0.7	◎	◎	○	-	비교예
54	645	26	1.3	◎	◎	○	-	비교예
55	575	28	1.6	◎	◎	○	-	비교예
56	625	27	1.1	○	○	○	-	비교예
57	640	26	0.8	◎	◎	○	-	비교예
58	635	25	0	◎	◎	○	-	비교예
59	640	26	1.1	○	○	○	-	비교예
60	635	26	0	◎	◎	○	-	비교예
61	630	25	0.6	○	○	○	-	비교예
62	625	24	0.7	◎	◎	○	-	비교예
63	635	27	0.9	◎	◎	○	-	비교예

예 3

용융 도금 모의 장치를 이용해서, 표1의 발명에 No. 2의 성분을 갖는 냉연 강관에 대해 표8에 도시된 분위기에서 5 °C/sec의 가열 속도로 800 °C에서 100초 동안 소둔하고, 뒤이어 용융 아연 도금조에 침지시키고, 실온에서 공기 냉각함으로써 다양한 종류의 용융 아연 도금 강관이 제조되었다. 여기에서, 가열 시의 분위기는 4 % 수소 및 -40 °C 이슬점으로 제어되었으며, 0.14 % Al을 함유하는 아연으로 구성되는 금속이 용융 아연 도금조에 사용되었다. 또한, 침지 시간은 4초로 설정되었으며, 침지 온도는 460 °C로 설정되었다.

이렇게 제조된 용융 아연 도금 강관의 도금 성능이 시각적으로 평가되었다. 평가 결과는 다음 표시들, 즉 ○:양호한 외양을 갖고 비도금부가 없는 부분, △: 부분적으로 크기가 1 mm 이하인 작은 비도금부를 갖는 부분, ×: 부분적으로 크기가 1 mm보다 큰 비도금부를 갖는 부분 및 ××:도금이 전혀되지 않은 부분으로 분류되었으며, ○과 △은 허용 가능한 것으로 평가되었다. 또한, 용융 아연 도금의 밀착성은 OT 절곡 후 테이프를 이용한 시판의 박피에 의해 평가되었으며, 평가 결과는 다음의 표시들, 즉 ○:비박피, △:어느 정도의 박피 및 ×:상당한 박피로 분류되었으며, ○과 △은 허용 가능한 것으로 평가되었다. 또한, 강관 표면(10) 상에서 산화물의 면적비는 질산을 증발시켜서 도금 강관의 도금층을 용해시킨 후 SEM을 이용하여 1 mm×1 mm의 시야에서 결정되었다. 이런 측정에서, SEM의 2차 전자 영상으로 산화물 층을 관찰했을 때 산화물 층이 흑색으로 보인다는 사실을 고려해서, 산화물의 면적비로 정의되었다. 그 결과가 표10에 나타나 있다. 표10은 청구항 제9항에 따르는 이슬점에 의해 얻어지는 수소 농도의 하한과 상한을 포함한다.

본 발명에서 명시된 조건들을 만족시키는 예 6 내지 10에서 뛰어난 도금 성능이 얻어진다. 대조적으로, 본 발명에서 명시된 조건들을 만족시키지 않는 예 7 내지 10에서 산화물의 면적비는 낮으며, 따라서 뛰어난 도금 성능이 얻어질 수 없다.

[표 10]

No.	가열 동안 산소 농도 (ppm)	800 °C에서 소둔 분위기			산화물 면적비 (%)	도금 성능	도금 밀착성	비고
		산소 (ppm)	수소 (%)	이슬점 (°C)				
1	10	5	4	-40	0.4	36.6	○	발명에
2	20	3	6	-50	0.1	13.5	○	
3	30	10	4	-15	4.5	100.0	○	
4	10	6	8	-20	2.7	100.0	○	
5	20	3	3	-50	0.1	13.5	○	
6	10	2	6	0	20.0	100.0	○	
7	60	15	5	-40	0.4	36.6	×	
8	30	40	4	-40	0.4	36.6	×	
9	10	5	6	-60	0.0	5.0	×	
10	20	10	5	10	54.4	100.0	×	
11	10	7	40	-40	0.4	36.6	×	비교예

주의: 밑줄은 그 수치가 본 발명에서 명시한 범위에서 벗어남을 의미한다.

예 4

용융 도금 모의 장치를 이용해서, 표1의 발명에 No. 2의 성분을 갖는 냉연 강관에 대해 표11에 도시된 분위기에서 5 °C/sec의 가열 속도로 800 °C에서 100초 동안 소둔하고, 뒤이어 용융 아연 도금조에 침지시키고, 실온에서 공기 냉각함으로써 다양한 종류의 용융 아연 도금 강관이 제조되었다. 여기에서, 0.14 % Al을 함유하는 아연으로 구성되는 금속이 용융 아연 도금조에서 사용되었다. 또한, 침지 시간은 4초로 설정되었으며 침지 온도는 460 °C로 설정되었다.

이렇게 제조된 용융 아연 도금 강관의 도금 성능이 시각적으로 평가되었다. 평가 결과는 다음 표시들, 즉 ○:비도금부 없음과 ×:비도금부 있음으로 분류되었다. 또한, 용융 아연 도금의 밀착성은 OT 절곡 후 테이프를 이용한 시판의 박피에 의해 평가되었으며, 평가 결과는 다음의 표시들, 즉 ○:비박피와 ×:박피로 분류되었다. 또한, 강관 표면 상에서의 면적비는 질산을 증발시켜서 도금 강관의 도금층을 용해시킨 후 SEM을 이용하여 1 mm×1 mm의 시야의 강관 표면을 관찰함으로써 결정

되었다. 이런 측정에서, SEM의 2차 전자 영상으로 산화물 층을 관찰했을 때 산화물 층이 흑색으로 보인다는 사실을 고려해서, 산화물의 면적비로 정의되었다. 그 결과가 표11에 나타나 있다. 표11은 청구항 제10항에 따르는 이슬점과 Ni 함량에 얻어지는 수소 농도의 하한 및 상한을 포함한다.

본 발명에서 명시된 조건들을 만족시키는 예 1 내지 5에서 뛰어난 도금 성능이 얻어진다. 대조적으로, 본 발명에서 명시된 조건들을 만족시키지 않는 예 6 내지 8은 에서 산화물의 면적비는 낮으며, 따라서 뛰어난 도금 성능이 얻어질 수 없다.

[표 11]

조건	소둔 분위기		청구항에서의 수소 농도		산화물 면적비 (%)	도금 성능	도금 밀착성	비고
	수소 (%)	이슬점 (°C)	하한 (%)	상한 (%)				
1	4	-40	0.05	34.50	45	○	○	발명예
2	4	-15	0.63	100.00	25	○	○	발명예
3	8	-20	0.38	100.00	35	○	○	발명예
4	3	-50	0.02	12.69	55	○	○	발명예
5	6	0	2.83	100.00	15	○	○	발명예
6	5	-60	0.01	4.67	3	×	×	비교예
7	5	10	7.68	100.00	95	×	×	비교예
8	40	-40	0.05	34.50	2	×	×	비교예

예 5

용융 도금 모의 장치를 이용해서, 표3에 도시된 다양한 강관에 대해 5 ppm의 산소와 4 %의 수소와 -40 °C의 이슬점의 분위기에서 5 °C/sec의 가열 속도로 800 °C에서 100초 동안 소둔하고, 뒤이어 용융 아연 도금조에 침지시키고, 실온에서 공기 냉각함으로써 다양한 종류의 용융 아연 도금 강관이 제조되었다. 여기에서, 가열 시의 분위기는 800 °C의 체류 시와 동일한 방식으로 5 ppm의 산소와 4 %의 수소와 -40 °C의 이슬점으로 제어되었으며, 0.14 % Al을 함유하는 아연으로 구성되는 금속이 용융 아연 도금조에 사용되었다. 또한, 침지 시간은 4초로 설정되었으며, 침지 온도는 460 °C로 설정되었다.

이렇게 제조된 용융 아연 도금 강관의 도금 성능이 시각적으로 평가되었다. 평가 결과는 다음 표시들, 즉 ○:양호한 외양을 갖고 비도금부가 없는 부분, △: 부분적으로 크기가 1 mm 이하인 작은 비도금부를 갖는 부분, ×: 부분적으로 크기가 1 mm보다 큰 비도금부를 갖는 부분 및 ××:도금이 전혀되지 않은 부분으로 분류되었으며, ○과 △은 허용 가능한 것으로 평가되

었다. 또한, 용융 아연 도금의 밀착성은 OT 절곡 후 테이프를 이용한 시판의 박피에 의해 평가되었으며, 평가 결과는 다음의 표시들, 즉 ○:비박피, △:어느 정도의 박피 및 ×:상당한 박피로 분류되었으며, ○과 △은 허용 가능한 것으로 평가되었다. 또한, 강판 표면층 내의 산화물의 최대 길이에 대한 연구에서, 최대 길이는 SEM을 이용하여 40,000의 배율로 도금 강판의 1 mm 이상의 영역에서 일 구간을 에칭하지 않고 관찰해서 산화물 사이의 간극이 연속으로 존재하는 부분의 길이를 최대 길이로 간주함으로써 결정되었다. 각 시편의 세 부분을 관찰함으로써 평가가 이루어졌다. 표12에는 강판의 성분과 함께 그 결과가 도시되어 있다.

[표 12]

No.	강판 성분(질량 %)						기타	최대 산화물 길이 (μm)	도금 성능	도금 밀착성	비고
	C	Si	Al	Mn	Cr						
1	0.13	0.05	0.92	1.5	-		Mo: 0.12	0.5	○	○	발명예
2	0.08	0.45	0.03	2.1	0.02			0.4	○	○	
3	0.13	1.40	0.03	1.6	-		Ni: 0.8, Cu: 0.2	1.2	○	△	
4	0.07	0.06	0.06	1.2	0.42			1.0	○	○	
5	0.13	0.61	0.58	1.3	-		Ni: 0.7, Mo: 0.15	2.1	△	△	
6	0.22	0.11	0.92	1.4	-		Mo: 0.15	0.6	○	○	
7	0.21	0.08	1.60	1.3	0.20			1.1	○	△	
8	0.18	0.82	0.46	1.7	-		Mo: 0.18, Cu: 0.3	0.7	○	○	
9	0.11	0.90	0.60	1.2	-		Cu: 0.3	0.3	○	○	
10	0.09	1.21	0.05	1.2	-		Ni: 0.6, Cu: 0.2, Sn: 0.03	0.8	○	○	
11	0.15	0.25	1.62	1.2	-		Ni: 0.2, Mo: 0.1	0.6	○	○	
12	0.06	0.62	0.03	2.1	0.15			0.4	○	○	
13	0.03	0.40	0.50	0.7	0.24		Sn: 0.05	0.4	○	○	
14	0.16	2.21	0.03	1.5	-		Mo: 0.3	3.6	×	×	
15	0.24	0.15	2.15	0.7	0.12		Cu: 0.7, Sn: 0.05	3.2	×	×	
16	0.06	0.10	0.06	2.6	-			3.8	×	×	

본 발명에서 명시된 조건들을 만족시키는 발명예 No. 1 내지 13에서, 강판 표면층 내의 산화물의 최대 길이는 3 μm 이하이고 뛰어난 도금 성능이 얻어진다. 대조적으로, 비교예 No. 14에서는 Si 함량이 높고 비교예 No. 15에서는 Al 농도가 높고 비교예 No. 16에서는 Mn 농도가 높기 때문에, 산화물의 최대 길이는 3 μm를 넘고 최종적으로 양호한 도금 성능이 얻어지지 않는다.



용융 도금 모의 장치를 이용해서, 표9에 도시된 다양한 강관에 대해 4 %의 수소와  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 이슬점의 분위기에서  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 의 가열 속도로  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 100초 동안 소둔하고, 뒤이어 용융 아연 도금조에 침지시키고, 실온에서 공기 냉각함으로써 다양한 종류의 용융 아연 도금 강관이 제조되었다. 여기에서, 0.14 % Al을 함유하는 아연으로 구성되는 금속이 용융 아연 도금조에서 사용되었다. 또한, 침지 시간은 4초로 설정되었으며 침지 온도는  $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 설정되었다.

이렇게 제조된 용융 아연 도금 강관의 도금 성능이 시각적으로 평가되었다. 평가 결과는 다음 표시들, ○:비도금부 없음과 ×:비도금부 있음으로 분류되었다. 또한, 용융 아연 도금의 밀착성은 OT 절곡 후 테이프를 이용한 시판의 박피에 의해 평가되었으며, 평가 결과는 다음의 표시들, 즉 ○:비박피 및 ×:박피로 분류되었다. 또한, 용융 도금층 바로 아래에 내부 산화물 층이 존재하는지 여부는 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 10,000의 배율로 도금 강관의 일 구간을 연마한 후 관찰함으로써 결정되었다. 내부 산화물 층에 대한 평가 결과는 다음 표시들, 즉 ○:내부 산화물 층 관찰됨 및 ×:내부 산화물 층 관찰되지 않음으로 분류되었다. 표13에는 강관의 성분과 함께 그 결과가 도시되어 있다.

본 발명에서 명시된 조건들을 만족시키는 발명에 No. 1 내지 11에서, 내부 산화가 강관 표면층에서 관찰되며 뛰어난 도금 성능이 얻어진다. 대조적으로, 비교예 No. 12에서는 Si 농도가 높고 비교예 No. 13에서는 Al 농도가 높고 비교예 No. 14에서는 Mn 농도가 높기 때문에, 비록 내부 산화물 층이 형성되더라도 양호한 도금 성능이 얻어지지 않는다. 또한, 비교예 No. 15에서는 Ni 농도가 낮기 때문에 내부 산화물 층이 형성되지 않으며 양호한 도금 성능이 얻어지지 않는다.

[표 13]

No.	강관 성분(%)						기타	내부 산화물의 존재	도금 성능	도금 밀착성	비고
	C	Si	Al	Mn	Ni						
1	0.05	0.30	0.03	1.2	0.15			○	○	○	발명에
2	0.08	0.45	0.03	2.1	0.06			○	○	○	발명에
3	0.09	1.70	0.25	1.6	0.80	Cu: 0.2		○	○	○	발명에
4	0.10	1.21	0.06	1.23	0.42			○	○	○	발명에
5	0.13	0.61	0.58	1.05	0.60	Mo: 0.15		○	○	○	발명에
6	0.21	0.08	1.60	1.3	0.20			○	○	○	발명에
7	0.18	0.82	0.46	1.67	0.72	Mo: 0.18, Cu: 0.3		○	○	○	발명에
8	0.11	0.90	0.60	1.2	0.60	Cu: 0.3		○	○	○	발명에
9	0.15	0.25	1.62	1.2	0.80	Mo: 0.1		○	○	○	발명에
10	0.06	0.24	1.20	2.4	0.15			○	○	○	발명에
11	0.03	0.40	0.50	0.7	0.24	Sn: 0.05		○	○	○	발명에
12	0.16	2.21	0.03	1.5	0.95	Mo: 0.3		○	×	×	비교예
13	0.24	0.15	2.15	0.7	0.90	Cu: 0.7, Sn: 0.05		○	×	×	비교예
14	0.06	0.10	0.06	2.6	0.95			○	×	×	비교예

**산업상 이용 가능성**

상술한 바와 같이, 본 발명은 약 590 내지 1,080 MPa의 인장 강도와 양호한 프레스 성형성을 갖는 고강도 용융 아연 도금 강관을 아주 효율적으로 제공할 수 있다.

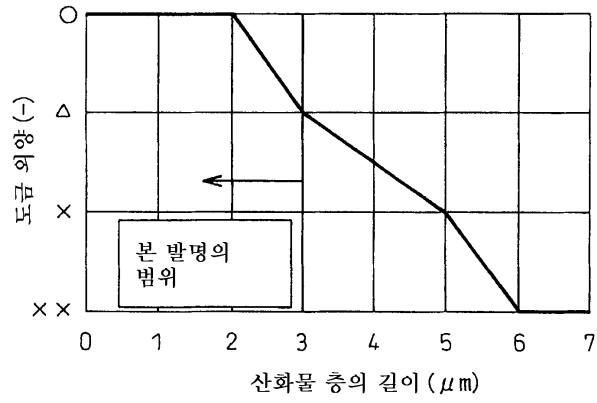
**도면의 간단한 설명**

- 도1은 본 발명에 따르는 용융 아연 도금 강관의 표면층에서 도금 외양 및 산화물 크기 간의 관계를 도시한 그래프이다.
- 도2는 양호한 도금 외양을 갖는 합금 용융 아연 도금 강관의 일부 구간의 일 예를 도시한 현미경 사진이다.
- 도3은 본 발명에서 용융 아연 도금 전 소둔을 위해 바람직한 분위기에서 수소와 이슬점 사이의 관계를 도시한 그래프이다.
- 도4는 질산을 증발시켜 용융 아연 도금층을 용해한 후 예 4의 조건 4에서 제조된 강관의 표면에 대한 개략적 주사 전자 현미경 사진이다.

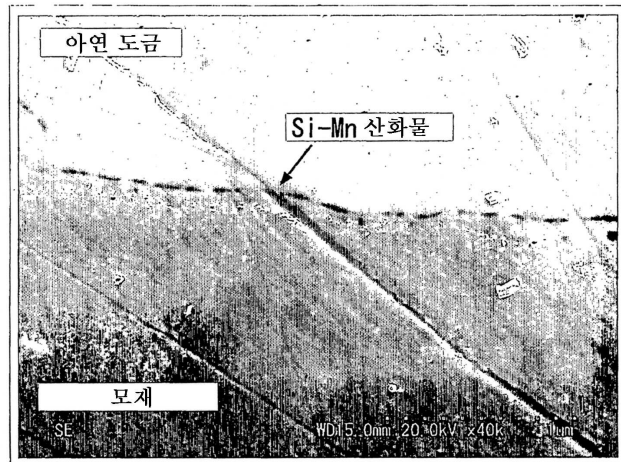
도5는 질산을 증발시켜 용융 아연 도금층을 용해한 후 예 4의 조건 11(비교예)에서 제조된 강판의 표면에 대한 개략적 주사 전자 현미경 사진이다.

도면

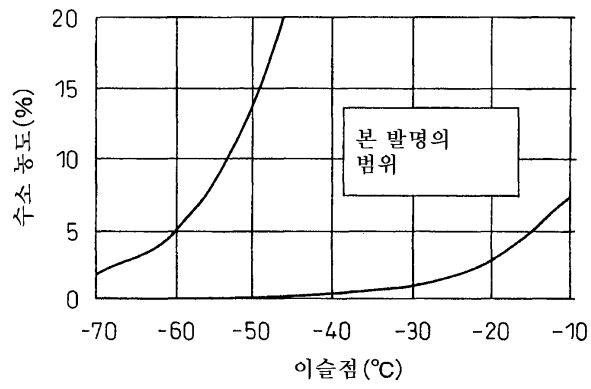
도면1



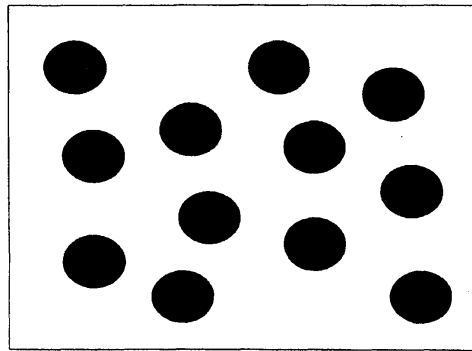
도면2



도면3



도면4



도면5

