(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0076589
(43) 공개일자 2013년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 2/02 (2006.01) *C21D 9/46* (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) *C23C 28/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0145233
(22) 출원일자 2011년12월28일
심사청구일자 2011년12월28일

(71) 출원인
주식회사 포스코
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)
(72) 발명자
김명수
전남 광양시 금호동 700번지 광양제철소내
김종상
전남 광양시 금호동 700번지 광양제철소내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

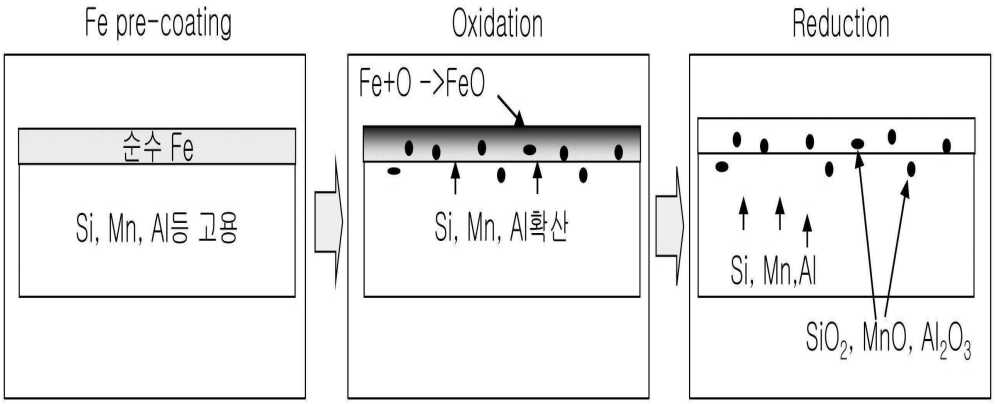
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **도금표면 품질 및 도금밀착성이 우수한 고강도 용융아연도금강판 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명의 일측면인 용융아연도금강판의 제조방법은 소지강판을 준비하는 단계, 상기 준비된 소지강판 상에, Fe 도금층을 형성하는 단계, 상기 Fe도금층이 형성된 강판을 600~800℃에서 산화가열하는 단계; 상기 가열된 강판을 이슬점(Dew Point) 5 ~ -30℃ 및 산소 20ppm 이하, H_2: 1~20 vol%, 잔부 N_2 및 불가피한 가스를 포함하는 분위기에서, 750~900℃에서 5초 이상 유지하는 단계; 상기 유지된 강판을 냉각하는 단계, 및 상기 냉각된 강판을 용융아연도금욕에 침지하여 도금하는 단계를 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

김영하

전남 광양시 금호동 700번지 광양제철소내

박중철

전남 광양시 금호동 700번지 광양제철소내

특허청구의 범위

청구항 1

소지강판을 준비하는 단계; 상기 준비된 소지강판 상에, Fe 도금층을 형성하는 단계; 상기 Fe도금층이 형성된 강판을 600~800℃에서 산화가열하는 단계; 상기 가열된 강판을 산소 20ppm 이하, H_2: 1~20 vol%, 잔부 N_2 및 기타 불가피한 가스를 포함하고, 이슬점(Dew Poiint)이 5 ~ 30℃ 분위기에서, 750~900℃에서 5초 이상 유지하는 단계; 상기 유지된 강판을 냉각하는 단계; 및 상기 냉각된 강판을 용융아연도금욕에 침지하여 도금하는 단계를 포함하는 용융아연도금강판의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 소지강판은 중량%로, C: 0.3% 이하와 Si, Mn 및 Al 중 1종 또는 2종 이상이 1.0~6.0%로 포함하는 용융아연도금강판의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 소지강판은 중량%로, Cr, Ni, Cu, Mo, P, S, Sb, Ti, Nb, N 중 1종 또는 2종 이상이, 각각 0.5% 이하로 포함하는 용융아연도금강판의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 Fe도금층의 부착량은 0.2~2g/㎡인 용융아연도금강판의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 Fe 도금단계는 전기도금법에 의하여 실시되는 용융아연도금강판의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 가열하는 단계는 직화가열로(Direct Flame Furnace)에서 공연비를 조절하여 실시되며,

상기 공연비는 $(1100/(C^{0.09}*T))+(100/T) \leq$ 공연비 $\leq (1450/(C^{0.09}*T))+(100/T)$ (단, C는 Fe 도금층 부착량(mg/㎡), T는 직화가열로 가열온도(℃))로 제어하는 용융아연도금강판의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 가열하는 단계는 복사가열로(Radiant Tube Flame Furnace)에서 H_2: 5vol% 이하, 잔부 O_2 및 N_2 분위기에서 실시되며,

상기 복사가열로내 산화구간의 산소함량은 $(4000/(C^{0.2} * T^{0.08}))+(3500/T) \leq$ 산소함량(ppm) $\leq (5800/(C^{0.2} * T^{0.08}))+(3850/T)$ (단, C는 Fe 도금층 부착량(mg/㎡), T는 직화가열로 가열온도(℃))로 제어하는 용융아연도금강판의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 용융아연도금욕의 온도는 440~480℃인 용융아연도금강판의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 제조방법은 상기 용융아연도금 후, 상기 용융아연도금강판을 480~650℃로 가열하는 단계를 추가로 포함하는 용융아연도금강판의 제조방법.

청구항 10

소지강판; 상기 소지강판 상에 형성된 환원Fe층 및 상기 환원Fe층에 형성된 용융아연도금층을 포함하며,

상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면에서 SiO_2 및 Al_2O_3 중 1종 또는 2종의 총량은 0.01g/㎡ 이하이며,

상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면으로부터 상기 소지강판 방향으로 1㎛ 이내에 Si산화물, Mn산화물, Al산화물 및 이들의 복합산화물 중 1종 또는 2종 이상이 단면상에서 장방향 최대 길이 1㎛ 이하로 포함되는 용융아연도금강판.

청구항 11

소지강판; 상기 소지강판 상에 형성된 환원Fe층 및 상기 환원Fe층에 형성된 용융아연도금층을 포함하며,

상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면에서 SiO_2 및 Al_2O_3 중 1종 또는 2종의 총량은 0.01g/㎡ 이하이며,

상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면으로부터 상기 소지강판 방향으로 1㎛ 이내에 Si산화물, Mn산화물, Al산화물 및 이들의 복합산화물 중 1종 또는 2종 이상이 단면상에서 장방향 길이의 평균이 0.05㎛ 초과 0.7㎛ 이하로 포함되는 용융아연도금강판.

청구항 12

소지강판; 상기 소지강판 상에 형성된 환원Fe층 및 상기 환원Fe층에 형성된 용융아연도금층을 포함하며,

상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면에서 SiO_2 및 Al_2O_3 중 1종 또는 2종의 총량은 0.01g/㎡ 이하이며,

상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면으로부터 상기 소지강판 방향으로 1㎛ 이내에 Si산화물, Mn산화물, Al산화물 및 이들의 복합산화물 중 1종 또는 2종 이상이 단면상에서 1㎛를 초과하는 산화물의 개수는 전체 산화물 개수의 10% 이하인 용융아연도금강판.

청구항 13

청구항 10 내지 12 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화물은 두께방향 및 폭방향으로 분산되어 존재하는 용융아연도금강판.

청구항 14

청구항 10 내지 12 중 어느 한 항에 있어서, 상기 소지강판은 중량%로, C: 0.3% 이하와 Si, Mn 및 Al 중 1종 또는 2종 이상이 1.0~6.0%로 포함하는 용융아연도금강판.

청구항 15

청구항 10 내지 12 중 어느 한 항에 있어서, 상기 소지강판은 중량%로, Cr, Ni, Cu, Mo, P, S, Sb, Ti, Nb, N 중 1종 또는 2종 이상이 각각 0.5% 이하로 포함하는 용융아연도금강판.

청구항 16

청구항 10 내지 12 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화물은 Fe 및 산화반응시 산소 1몰당 깁스자유에너지 변화량(delta G)이 Fe의 산화반응시 산소 1몰당 깁스자유에너지 변화량 이하인 금속을 30 중량% 이하로 포함하는 용융아연도금강판.

청구항 17

청구항 10 내지 12 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용융아연도금강판은 합금화 용융아연도금강판이며, 상기 용융아연도금층은 Fe: 7~13 중량%를 포함하는 용융아연도금강판.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자동차, 가전제품 및 건축자재 등에 사용되는 용융아연도금강판 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 용융도금강판은 내식성이 우수하여 건축자재, 구조물, 가전제품 및 자동차 차체 등에 널리 사용되고 있다. 최근에 가장 많이 사용되고 있는 용융도금강판은 용융아연도금강판(이하 GI강판)과 합금화 용융아연도금강판(이하 GA강판)으로 나눌 수 있다. 또한, 최근 자동차용 강판으로 사용되는 강판은 충돌안정성 및 연비향상을 위해 고강도화가 꾸준히 진행되고 있다. 그러나 강도를 높일 경우 상대적으로 연성이 떨어지기 때문에, 이러한 연성을 향상시킬 수 있는 방법에 관한 연구가 진행되고 있다.

[0003] 이러한 기술로서, 최근들어 개발된 강종으로는 강중에 Mn, Si 및/또는 Al을 첨가한 Dual Phase(Ferrite and Martensite Phase, 이하, DP)강, Complex Phase(Ferrite, Martensite and Precipitate Phase, 이하 CP)강, TRIP(Transformation Induced Plasticity)강 등이 있다. 이와 같이 강중에 Mn, Si 및/또는 Al첨가할 경우 강도 향상과 더불어 연성을 높인 강판을 제조할 수가 있다.

[0004] 통상 용융아연도금강판을 제조하는 공정은 냉간압연강판(일명 Full hard강판)을 전처리 공정에서 표면의 유분 및 이물질을 제거하기 위한 탈지를 실시한 후 소둔공정에서 강판을 소정의 온도로 가열하여 소둔을 실시하고 적절한 온도로 냉각한 후 용융아연 도금욕에 침지하여 강판에 아연을 부착시킨 후 에어 나이프(Air-Knife)로 도금 부착량을 제어하고 최종적으로 상온까지 냉각하여 제조된다.

[0005] 통상 용융도금공정에서는, 강판의 소둔과정에서 소둔로 분위기는 환원성 분위기 상태에서 이슬점(Dew Point)을 -30℃ 이하로 낮게 하기 때문에 철은 산화되지 않는다. 그러나 강중에 산화하기 쉬운 Si, Mn, Al이 포함된 강판은 소둔로 중에 존재하는 미량의 산소 혹은 수증기와 반응하여 강판 표면에 Si, Mn 또는 Al 단독 혹은 복합산화물을 형성하므로서 아연의 젖음성을 방해하여 도금강판 표면에 국부적 혹은 전체적으로 아연이 부착되지 않은 일명 미도금이 발생하여 도금강판 표면품질을 크게 떨어뜨리게 된다.

[0006] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 여러가지 기술이 제안되었다. 그 중 특허문헌 1은 소둔과정에서 공기와 연료를 공연비 0.80~0.95로 제어하여, 산화성 분위기의 직접 화염로(direct flame furnace)내에서 강판을 산화시켜,

강판 내부 일정한 깊이까지 Si, Mn 또는 Al 단독 혹은 복합산화물을 포함한 철 산화물을 형성시킨 다음, 환원성 분위기에서 환원소둔시켜 철 산화물을 환원시킨 다음 용융아연도금을 실시하여 도금품질이 우수한 용융아연도금 또는 합금화 용융아연도금 강판을 제공하였다. 이와 같이 소둔공정에서 산화후 환원 방법을 사용하면, 강판 표층에서부터 일정 깊이까지 형성된 산화물에 의해 Si, Mn, Al 등 산화하기 쉬운 원소들이 표층으로 확산이 억제되어 상대적으로 표층에는 Fe, Si, Mn 또는 Al 단독 혹은 복합산화물이 줄어들게 되어 도금욕 중에서 아연과의 젖음성이 개선되어 미도금을 감소시킬 수 있다. 즉 철이 산화될 수 있는 높은 산소 분압하에서 가열하면 표층부 일정 깊이까지 철이 산화되어 산화물 층을 형성한다. 이 산화물 층에 존재하는 철보다 산화가 쉬운 원소들도 산화되어 산화물로 존재하기 때문에 더 이상 표면으로 확산하지 못한다. 그러나 산화층 아래의 소지철에 존재하는 산화하기 쉬운 성분 즉 Si, Mn 및/또는 Al은 가열온도와 시간이 증가함에 따라 소지철 표층부로 확산하게 되고 소지철과 산화물층 계면에서는 산화물로 인해 확산이 차단되며, 대신 철 산화물과 이들 Si, Mn 및/또는 Al이 반응하여 철 산화물은 철로 환원되고 Si, Mn 및/또는 Al은, Si산화물, Mn산화물 또는 Al산화물 단독 혹은 복합산화물을 형성하게 된다. 따라서, 소둔이 완료된 후에는 최 표층부에는 Si산화물, Mn산화물 또는 Al산화물 단독 혹은 복합산화물을 일부 포함하는 환원된 철 층이 존재하고, 그 아래에는 Si산화물, Mn산화물 또는 Al산화물 단독 혹은 복합산화물로 구성된 산화물층이 형성된다. 이와 같이 산화 후 환원 후에 표층부에는 주로 환원된 철 성분으로 구성되어 있기 때문에 용융도금시 도금 부착성이 우수하여 미도금을 획기적으로 개선할수 있는 장점이 있지만, 환원된 철층 아래에 존재하는 산화물층으로 인해 강판을 프레스 가공시 환원층과 소지철 사이에 존재하는 산화물층이 취약하여 그 부위에서 밀착력이 크게 떨어지는 문제가 발생한다.

[0007] 그리고, 특허문헌 2는 Mn, Si 및/또는 Al이 첨가된 고강도강판의 용융아연 젖음성을 개선시키는 기술에 관한 것으로서, 냉연강판 소둔후 마르텐사이트 변태점온도까지 냉각시킨 후, 강판에 Ni, Fe, Co, Sn, Cu중 1종 혹은 2종 이상을 선도금시킨 후, 용융도금을 실시하는 기술에 관한 것이다. 상기 특허에서와 같이, 강판을 소둔시켜 냉각시킨 후 선도금을 실시하면 소둔과정에서 표면에 Si, Mn, Al등의 산화물이 농화되더라도 이후 냉각한 후 선도금을 실시하게 되면 선도금층이 산화물을 덮어버리기 때문에 산화물에 의한 도금성이 떨어지는 문제를 해결할 수 있다. 그러나 연속 용융도금공정에서는 소둔공정에서부터 용융도금까지 환원성 분위를 유지하기 위해 일체형으로 구성되어 있기 때문에, 상기 특허문헌 2와 같은 기술은 소둔 후 냉각 이후에 선도금을 하기 위해서는 소둔과정과 도금과정을 분리해야 하며, 이 경우, 설비가 복잡해지며, 비용도 크게 증가한 단점이 있다.

[0008] 더불어, 상기 특허문헌 2의 설비가 복잡해지는 문제를 해결하기 위해서 제안된 특허문헌 3은 소둔전 전처리 공정에서 금속을 선도금하고 소둔 및 도금을 실시하는 기술에 관한 것이나, 통상적으로 DP강, CP강 및 TRIP강과 같은 고강도 냉연강판을 연속 용융도금설비(CGL, Continuous Galvanizing Line)에서 소둔하기 위한 소둔온도는 최소 770℃ 이상이고, Ni, Fe, Co, Sn, Cu등이 선도금된 강판을 750℃ 이상으로 가열할 경우 이들 선도금 물질이 소지철 내로 확산하게 된다. 이때 이들 선도금 물질의 확산 깊이는 소둔온도가 높을수록, 소둔시간이 길수록 증가하게 된다. 이들 소지철 표층부에 선도금한 선도금 물질이 소지철 내로 확산하게 되면, 표층부에 선도금층이 얇거나 존재하지 않아 Si, Mn, Al 등이 표층으로 확산하는 것을 충분이 억제하지 못해 도금성 개선효과가 떨어지는 문제가 있다.

[0009] 이와 같이 소둔전에 선도금된 물질이 소둔과정에서 강 내부로 확산하는 것을 억제하기 위해 특허문헌 4가 제안되었으며, 상기 특허문헌 4는 Ni, Co, Mo가 선도금된 스텐리스강을 100℃/sec이상으로 급속가열하고 가열온도에 도달한 이후 10초이내의 짧은 시간내에 용융도금을 실시하면 선도금된 Ni, Co, Mo가 강판으로 확산되는 것을 억제하여 강판내부의 Cr, Al, Mn등 산화성 원소가 표면으로 확산되어 농화되는 방지하므로서 도금성을 개선한 기술에 관한 것이다. 따라서 선도금된 DP강, CP강 및 TRIP강도 소둔로에서 급속 가열하고 짧은 시간만 유지하면 선도금층이 강판으로 확산되는 것을 방지하여 Si, Mn, Al등 산화되기 쉬운 원소들의 표면농화를 방지할 수 있지만, 목표로 한 강도와 연성을 확보하기 위해서는 750℃ 이상 온도와 최소 30초 이상의 시간이 필요하게 되며, 그 시간 동안에 선도금층의 물질은 쉽게 강판으로 확산되어 선도금층에 의한 Si, Mn, Al등의 표면 농화억제 효과는 떨어지게 된다.

[0010] 더불어, 특허문헌 5는 소둔과정 중에 Si, Mn이 표면까지 확산하는 것을 억제하기 위해 소둔전 강판에 철을 10g/

㎡ 부착량으로 선도금한 후 환원소둔을 실시하면 소지철중의 Si와 Mn이 Fe선도금층으로 확산해 오지만 두꺼운 선도금층 내에서 산화물을 형성하여 표면까지는 확산하지 못해 표면은 산화물이 없어서 도금이 우수하고 또한 선도금층 내에서 Si, Mn산화물이 불연속 적으로 분산 존재하므로서 도금밀착성을 개선한 바 있다. 이와 같이, 두꺼운 Fe선도금층을 형성한 후 환원소둔을 실시하면 선도금층 아래에 소지철에 존재하는 Si, Mn이 표면까지 확산해오지 못해 표면 산화물이 형성되지 않아 도금 젖음성이 우수하고, 산화물이 선도금층 내에 분산 존재하므로서 도금밀착성도 우수한 장점이 있으나, 환원둔 동안에 Si, Mn등 산화성 성분이 표면까지 확산하는 것을 억제하기 위해서는 선도금 부착량을 10g/㎡만큼 두껍게 하여야 한다. 이 경우 두꺼운 선 도금층을 형성하기 위한 전기도금설비가 커지고 이로 인한 비용 증가가 수반되는 문제가 있다.

[0011]

[0012] 한편, 특허문헌 6은 Si가 다량 첨가된 고강도강의 용융도금성을 향상시키기 위해 산화소둔후 환원소둔을 행함에 있어서, 산화 소둔시 Si가 표면에 산화물을 형성하여 Fe의 산화를 방해하기 때문에 충분한 두께의 산화층을 얻을 수가 없기 때문에 산화 소둔전에 강판에 Fe, Ni, C, S, Cu, Co 중 1종을 선도금하고 이어서 산화소둔 및 환원소둔을 실시함으로서, 산화 소둔과정에서 충분한 산화층 두께를 확보하고 이어서 환원 소둔과정에서 철산화물을 환원한 후 용융도금을 실시함으로서 미도금이 없고 도금밀착성이 우수한 강판을 제조할 수 있는 방법을 제공하고 있다.

[0013]

[0014] 이와 같이 Si가 다량 첨가된 강판의 경우 산화과정에서 치밀한 Si산화물이 표면에 우선 형성되어 소지강판의 산화를 방해하기 때문에 이를 해결하기 위한 방법으로 선도금을 실시하면 선도금층으로 인해 이어지는 산화과정에서 표면에 Si산화물 형성이 억제되기 때문에 충분한 산화층을 확보할 수 있어서 이어지는 환원소둔과정에서 철산화층이 환원되어 환원된 Fe층 표면에는 산화물이 없거나 극히 적기 때문에 용융도금을 실시하면 도금성이 우수하고 또한 환원철층과 도금층과의 밀착성이 우수한 장점이 있다.

[0015] 그러나, 특허문헌 6에서와 같이 산화과정에서 철을 일정한 두께의 철 산화층을 형성하고 이어서 통상적인 환원소둔후에는 환원된 Fe층과 소지철 계면에 Si, Mn, Al등의 산화물층이 형성되는 것을 피할 수는 없다. 즉 환원된 Fe층 표면에는 Si산화물 형성이 억제되어 도금 부착성이 우수하고 아연도금층과 환원철간의 밀착력은 우수하더라도 환원철과 소지철과의 사이에 형성된 Si, Mn, Al등의 산화물층이 가공에 취약하여 박리가 발생하는 것을 피할 수 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 한국 특허공개 2010-0030627호

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2005-200690호

(특허문헌 0003) 일본 특허등록공보 2769350호

(특허문헌 0004) 일본 특허공개 2005-200690호

(특허문헌 0005) 일본 특허공개 2002-322551호

(특허문헌 0006) 일본 특허공개 2007-262464호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 용융아연도금강판에 관하여, 소둔시, 강중에 포함되어 있는 난도금성 원소인 Si, Mn 또는 Al이 표면확산되어 산화물을 형성하는 것을 억제함으로써 미도금 현상을 방지하여, 도금표면 품질 및 도금밀착성을 우수하게 확보하고, 더불어, 높은 강도를 확보할 수 있는 기술이 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명의 일측면인 용융아연도금강판의 제조방법은 소지강판을 준비하는 단계; 상기 준비된 소지강판 상에, Fe 도금층을 형성하는 단계; 상기 Fe도금층이 형성된 강판을 600~800℃에서 산화가열하는 단계; 상기 가열된 강판을 이슬점(Dew Point) 5 ~ -30℃ 및 산소 20ppm 이하, H_2: 1~20 vol%, 잔부 N_2 및 불가피한 가스를 포함하는 분위기에서, 750~900℃에서 5초 이상 유지하는 단계; 상기 유지된 강판을 냉각하는 단계; 및 상기 냉각된 강판을 용융아연도금욕에 침지하여 도금하는 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 일측면인 용융아연도금강판은 소지강판; 상기 소지강판 상에 형성된 환원Fe층 및 상기 환원Fe층에 형성된 용융아연도금층을 포함하며, 상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면에서 SiO_2 및 Al_2O_3 중 1종 또는 2종의 총량은 0.01g/㎡ 이하이며, 상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면으로부터 상기 소지강판 방향으로 1㎛ 이내에 Si산화물, Mn산화물, Al산화물 및 이들의 복합산화물 중 1종 또는 2종 이상이 단면상에서 장방향 최대 길이 1㎛ 이하로 포함될 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 일측면인 용융아연도금강판은 소지강판; 상기 소지강판 상에 형성된 환원Fe층 및 상기 환원Fe층에 형성된 용융아연도금층을 포함하며, 상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면에서 SiO_2 및 Al_2O_3 중 1종 또는 2종의 총량은 0.01g/㎡ 이하이며, 상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면으로부터 상기 소지강판 방향으로 1㎛ 이내에 Si산화물, Mn산화물, Al산화물 및 이들의 복합산화물 중 1종 또는 2종 이상이 단면상에서 장방향 길이의 평균이 0.05㎛ 초과 0.7㎛ 이하로 포함될 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 일측면인 용융아연도금강판은 소지강판; 상기 소지강판 상에 형성된 환원Fe층 및 상기 환원Fe층에 형성된 용융아연도금층을 포함하며, 상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면에서 SiO_2 및 Al_2O_3 중 1종 또는 2종의 총량은 0.01g/㎡ 이하이며, 상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면으로부터 상기 소지강판 방향으로 1㎛ 이내에 Si산화물, Mn산화물, Al산화물 및 이들의 복합산화물 중 1종 또는 2종 이상이 단면상에서 1㎛를 초과하는 산화물의 개수는 전체 산화물 개수의 10% 이하일 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 일측면에 따르면, Si, Mn 또는 Al의 표면농화 및 산화를 억제하여, 도금강판의 표면품질 및 도금밀착성이 우수한 고강도 용융아연도금강판을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 종래의 용융아연도금강판의 제조방법의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일측면인 용융아연도금강판의 제조방법의 모식도이다.

도 3은 본 발명의 일측면인 용융아연도금강판의 단면 모식도이다.

도 4(a) 및 (b)는 발명예 1의 표면사진과 단면사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명자들은 도금성 및 도금밀착성이 우수한 고강도 용융아연도금강판을 제공할 수 있는 방안에 대하여 깊이 연구하였다. 통상적으로, 소지강판에 Mn, Si 또는 Al을 첨가함으로써 강도 및 연성을 동시에 향상시킬 수는 있으나, 도 1에 도시한 바와 같이, 소지강판과 도금층 계면에 산화물을 형성시켜 용융아연도금시 도금성 및 도금밀착성을 열위시키는 문제점이 있다. 따라서, 도 2에 도시한 바와 같이, 소둔전 먼저 도금공정을 실시하고, 산

화 및 환원분위기에서 순차적으로 소둔을 실시하여, 강 중에 포함된 난도금성 원소인 Si, Mn 또는 Al이 강판 표면으로 확산되는 것을 억제할 수 있음을 인지하여, 본 발명에 이르게 되었다.

[0025] 본 발명의 일실시예에 따르면, 도 3에 도시한 바와 같이, 난도금성 원소를 포함한 소지강판을 Fe도금을 실시한 후 산화시켜, Fe도금층이 산화되도록 제어함으로서, Si, Mn 또는 Al이 강표면으로 확산되는 것을 억제하고, 이후 이슬점이 제어된 분위기 기스중에서 환원시켜, 상기 Fe 산화물층 환원되도록 제어함과 동시에, 환원Fe층과 용융아연도금층의 계면으로부터 소지강판 방향으로 1㎛이내에, Si산화물, Mn산화물, Al산화물 또는 그들의 복합산화물 1종 이상로 구성된 산화물이 분산되어 존재하도록 제어하여, 아연과의 젖음성을 향상시켜 도금성 및 도금밀착성을 확보할 수 있는 것이다.

[0026] 이하, 본 발명의 일측면인 용융아연도금강판의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다. 여기서, 상기 용융아연도금강판은 합금화 용융아연도금강판도 포함한다.

[0027] 먼저, 소지강판을 준비한다. 상기 소지강판은 Si, Mn 및 Al로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있다. Si, Mn 또는 Al이 1.0 중량% 미만으로 첨가된 강판은 강판 표면에 형성되는 산화물의 양이 미미하고, 6.0 중량%를 초과한 강판은 실용성이 떨어지므로, Si, Mn 또는 Al이 0.5~6.0%로 첨가된 강판이 상기 산화물 형성 억제 효과를 극대화시키기에 적합할 수 있다. 단, 상기 함량보다 낮은 경우에도, 본 발명이 적용될 수 있으며, 상기 원소들이 다량 포함된 강종은 미도금현상이나 도금박리현상이 주로 문제가 될 수 있기 때문에 이러한 하한을 한정한 것 뿐이다. 또한, C의 함량은 0.3 중량% 이하인 것을 적용하는 것이 바람직하다.

[0028] 더불어, 상기 소지강판은 강판의 강도, 연성, 굽힘 가공성, 구멍 확장성 향상을 목적으로 첨가되는 Cr, Ni, Cu, Mo, P, S, Sb, Ti, Nb, N 및 기타 불가피한 불순물 중 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있으며, 상기 원소의 각각의 함량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 각각 0.5 중량% 이하로 포함될 수 있다.

[0029] 그리고, 상기 소지강판은 냉연강판일 수 있으며, 통상적인 탈지방법에 의하여 탈지공정이 실시된 냉연강판일 수 있다.

[0030] 상기 준비된 소지강판 상에 Fe도금층을 형성할 수 있다. Fe도금층이 없는 경우에는 후공정인 직화 가열로에서 강판이 산화될 때 강판 표층부에 우선적으로 Si, Mn 또는 Al로 구성된 단독 혹은 복합산화물이 형성되고, 이후 온도가 상승하더라도 이들 산화물로 인해 Fe가 표면으로 확산하는 것을 억제하여 충분한 산화층을 얻기가 곤란하여 환원후에 강판 표면에 Si, Mn 또는 Al로 구성된 단독 혹은 복합산화물이 상당량 존재하여 도금성을 떨어뜨리게 된다.

[0031]

[0032] 여기서, 상기 Fe도금층의 부착량은 0.2~2g/㎡으로 제어하는 것이 바람직하다. 상기 부착량이 0.2g/㎡ 미만일 경우에는 Fe도금층이 너무 얇기 때문에 부분적으로 Fe도금층이 존재하지 않은 부위가 존재할 수가 있으며, 그 부위에서는 산화소둔가열 초기 강판표면에 존재하는 Si, Mn 또는 Al 이 산화되고 또한 산화소둔초기 아직 내부산화가 일어나지 않은 상태에서는 표면직하에 존재하는 Si, Mn 또는 Al도 표면으로 확산하여 산화물을 형성할 수 있다. 반면에, 상기 부착량이 2g/㎡를 초과하더라도 본 발명의 효과인 내부산화물 분산효과는 우수하지만 경제성을 이유로 그 상한을 제어하는 것이 바람직하다.

[0033] 이 때, 상기 Fe도금은 전기도금방식이 부착량조절에 유리하므로, 바람직하다. 또한, 도금용액은 수용성 황산욕, 염화욕 또는 불화욕 등 어느 방식이나 가능하기 때문에 특별히 제한할 필요가 없다.

[0034] 이 후, 상기 Fe도금층이 형성된 강판을 산화시킬 수 있다. Fe도금층 표층부에서부터 Fe이 산화되어 Fe 산화물층을 형성하고 Fe 산화물층의 두께는 온도가 상승함에 따라 두꺼워진다. 이와 동시에 온도가 올라가면서 Fe도금층 직하의 소지철에 존재하는 Si, Mn 또는 Al은 Fe도금층으로 확산한다. 표층으로 확산하는 Si, Mn 또는 Al은 Fe 산화물층과 만날 경우 더 이상 표층으로 확산되지 못하고 산화되어 내부에 산화물을 형성한다. 이와 같이 Fe 도금후 산화에 의해 형성된 내부산화물은 부분적으로 확산속도가 다르기 때문에 선도금층 내부에 불규칙적으로 형성된다.

[0035] 여기서, 상기 산화공정은 600~800℃에서 가열하는 것이 바람직하다. 또한, 가열로의 가열온도는 상온에서부터 가열하여 최대온도는 600~800℃로 제한함이 바람직하다. 가열온도가 600℃ 미만에서는 Fe의 산화반응속도가 느려서 제한된 시간 동안에 충분한 산화가 일어나지 못하고, 800℃ 초과하면 산화층이 너무 두꺼워 본 발명에서 제한한 도금강판 단면 소지철 표층부로부터 내부산화물의 깊이가 1㎛를 초과하기 때문에 600~800℃로 제어하는 것이 바람직하다. 여기서, 직화가열로(Direct Flame Furnace) 또는 복사가열로(Radiant Tube Flame Furnace)를 이용할 수 있다.

[0036] 직화가열로를 적용하는 경우에는 $(1100/C^{0.09}*T)) + (100/T) \leq$ 공연비 $\leq (1450/(C^{0.09}*T)) + (100/T)$ (단, C는 Fe 도금층 부착량(mg/㎡), T는 직화가열로 가열온도(℃))로 제어하는 것이 바람직하다. 상기 공연비는 공기와 연료의 비를 의미한다.

[0037] 공연비는 Fe 도금층 부착량과 가열로 온도에 따라 다르게 제어되어야 한다. 즉 Fe도금 부착량이 적을 경우, 가열로내 산소가 적으면 Fe도금층의 산화속도가 느려 Fe도금층이 충분히 산화되기 전에 소지철내 Si, Mn, Al등 산화성 성분이 Fe도금층 표면으로 확산하기 쉽기 때문에 공연비를 높게 하여야 하며, 반대로 Fe도금부착량이 많을 경우에는 Fe도금층의 산화속도가 느리더라도 소지철내 Si, Mn, Al등 산화성 성분이 두꺼운 Fe도금층 표면까지 확산하는데 시간이 걸리기 때문에 공연비가 상대적으로 낮아도 된다.

[0038]

[0039] 마찬가지로 가열로 온도가 낮을 경우에는 Fe 도금층의 산화속도가 느려서 공연비를 높게 해야 하며, 반대로 가열로 온도가 높을 경우에는 산화속도가 빠르기 때문에 공연비를 높게 할 경우 산화층의 두께가 너무 두꺼워지기 때문에 공연비를 상대적으로 낮게 해야 한다.

[0040] 공연비가 본 발명의 하한치인 $(1100/(C^{0.09}*T))+(100/T)$보다 낮을 경우 Fe도금층의 산화가 불충분하여 본 발명에서 기대하는 소지철내 Si, Mn, Al등 산화성 성분이 표면으로 확산하는 것을 억제하는 효과가 적고, 상한치인 $(1450/(C^{0.09}*T))+(100/T)$를 초과할 경우에는 산화층이 너무 두꺼워 이후 환원과정에서 충분한 환원이 어렵거나, 충분하게 환원을 시킨다 하더라도 환원층내에 기공이 존재하여 소둔로내 롤을 통과하면서 탈락할 가능성이 있다.

[0041] 복사가열로를 적용하는 경우 H_2: 5vol% 이하, 잔부 O_2 및 N_2 분위기에서 실시되는 것이 바람직하며, 상기 복사가열로내 산화구간의 산소함량은 $(4000/(C^{0.2} * T^{0.08}))+(3500/T) \leq$산소함량(ppm)$\leq (5800/(C^{0.2} * T^{0.08}))+(3850/T)$ (단, C는 Fe 도금층 부착량(mg/㎡), T는 직화가열로 가열온도(℃))로 제어하는 것이 바람직하다.

[0042] Fe 도금된 강판을 복사가열로에서 강판을 산화시킬 때 산화되는 속도 및 산화완료 후 산화층 두께는 산화되는 가열로내 산소함량과 온도에 따라 달라지게 된다.

[0043] Fe도금 부착량이 적을 경우, 가열로내 산소가 적으면 Fe도금층의 산화속도가 느려 Fe도금층이 충분히 산화되기

전에 소지철내 Si, Mn, Al등 산화성 성분이 Fe도금층 표면으로 확산하기 쉽기 때문에 산소를 높게 하여야 하며, 반대로 Fe도금부착량이 많을 경우에는 Fe도금층의 산화속도가 느리더라도 소지철내 Si, Mn, Al등 산화성 성분이 두꺼운 Fe도금층 표면까지 확산하는데 시간이 걸리기 때문에 산소농도가 상대적으로 낮아도 된다.

[0044] 마찬가지로 가열로 온도가 낮을 경우에는 Fe 도금층의 산화속도가 느려서 산소함량을 높게 해야 하며, 반대로 가열로 온도가 높을 경우에는 산화속도가 빠르기 때문에 산소함량을 높게 할 경우 산화층의 두께가 너무 두꺼워지게 된다.

[0045] 산소농도가 본 발명의 하한치인 $(4000/((C^{0.2} * T^{0.08}))+(3500/T)$보다 낮을 경우 Fe도금층의 산화가 불충분하여 본 발명에서 기대하는 소지철내 Si, Mn, Al등 산화성 성분이 표면으로 확산하는 것을 억제하는 효과가 적고, 상한치인 $(5800/((C^{0.2} * T^{0.08}))+(3850/T)$ 를 초과할 경우에는 산화층이 너무 두꺼워 이후 환원과정에서 충분한 환원이 어렵거나, 충분하게 환원을 시킨다 하더라도 환원층내에 기공이 존재하여 소둔로내 롤을 통과하면서 탈락할 가능성이 있다.

[0046] 이 후, 상기 산화가 완료된 강판을 환원성 분위기에서 유지시킬 수 있다. 상기 분위기 가스는 산소 20ppm 이하, H_2: 1~20 vol%, 이슬점(Dew Point)이 5~-30℃인 수증기와 잔부 N_2 및 불가피한 가스를 포함하는 분위기 가스로 제어하는 것이 바람직하다. 환원성 가스중 산소가 없는 경우 환원이 더욱 용이하지만, 인입되는 질소 및 수소중에 미량의 산소가 존재할수 있으며, 설비의 틈을 통해 공기가 유입되기도 하여 산소를 전혀 없도록 제어하기는 어렵다. 산소의 함량이 20ppm 이하에서는 본 발명의 효과가 나타나지만, 20ppm을 초과할 경우에는 직화가열로에서 산화된 산화층이 충분히 환원되지 않기 때문에, 상기 산소의 함량을 20ppm이하로 제어하는 것이 바람직하다. 또한 환원성 가스 중 수소함량이 1% 미만인 경우에는 Fe산화층이 충분히 환원되지 않아 일부 미환원상태로 남아, 아연과의 젖음성 불량이나 도금박리를 유발할 수 있다. 상기 수소의 함량이 20%를 초과하더라도 본 발명의 효과에는 문제가 없으나, 수소함량이 증가할수록 비용이 증가하고, 폭발위험성이 증가한다. 다만, 본 발명에 상기 수소의 함량은 3~10 vol%로 제어하는 것이 보다 바람직하다.

[0047] 또한 환원가열로내 수증기 함량은 Fe도금층 내부 산화물의 크기 및 분포를 결정한다. 즉 환원가열시 산화과정에서 표면에 형성된 Fe산화물은 환원시키면서, 환원Fe층 아래에 존재하는 Si, Mn, Al등은 내부산화시킬 수 있는 정도의 수증기를 포함한다.

[0048] 수증기 함량이 이슬점으로 5℃를 초과하면 산화과정에서 산화된 Fe산화층을 충분히 환원시키기가 어렵고, 이슬점이 -30℃보다 낮으면 Si, Mn, Al등의 내부산화가 어려워 계속해서 소지철과 Fe환원층 계면으로 확산하여 소지철 Fe환원층 계면에서 Si, Mn, Al등으로 구성된 산화물 층이 형성되고 환원이 종료된 강판을 단면으로 관찰시 환원된 Fe층 아래에 강판표면과 평행한 방향으로 산화물층이 장방향 길이 1㎛를 초과하는 산화물을 포함하여 띠(Layer) 형태로 형성된다. 이러한 띠형태의 산화물층은 가공에 취약하기 때문에 강판 성형시 박리가 발생하게 된다.

[0049] 더불어, 상기 환원성 분위기에서 Fe산화물이 환원되는 온도는 600℃ 이상이나, 강종의 재질 확보를 위하여, 상기 유지온도는 750~900℃로 제어하는 것이 바람직하다. 또한, 유지시간이 5초 미만인 경우에는 충분한 환원이 일어나지 않으므로, 유지시간은 4초 이상으로 제어하는 것이 바람직하다. 그리고, 80초 이상인 경우 그 효과가 포화되므로, 그 상한은 80초로 제어하는 것이 바람직하다.

[0050] 환원이 종료된 강판의 표층부에는 환원된 Fe가 존재하게 되고, 상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면으로부터 상기 소지강판 방향으로 1㎛ 이내에는 Si산화물, Mn산화물, Al산화물 또는 그들의 복합 산화물 1종 이상으로 구성된 산화물이 두께방향 및 폭방향으로 분산되어 존재하게 되며, 이 강판을 440~480℃의 아연도금욕에 침지하

여 용융도금을 실시할 경우 소둔 표면에 Si, Mn, Al이 단독 혹은 복합으로 구성된 산화물이 형성되어 있지 않거나 극히 미량으로 형성되어 아연과의 젖음성이 우수하여 미도금이 발생하지 않으며, 또한 내부산화물이 장방향 최대 1㎛ 이하의 크기로 분산되어 존재하기 때문에, 용융아연도금강판을 굽힘가공시에도 밀착성이 우수한 강판을 제공할 수 있다.

[0051] 상기 환원이 종료된 강판을 냉각할 수 있다. 상기 냉각하는 공정은 특별히 한정되는 것은 아니며, 본 발명에서 의도하는 냉각효과를 제공할 수 있는 방법은 어떠한 방법이라도 해당된다.

[0052] 상기 냉각된 소지강판을 도금욕에 침지하여 용융아연도금공정을 실시할 수 있다. 상기 도금층을 형성하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니다. 다만, 상기 도금욕의 온도는 440~480℃로 제어하는 것이 바람직한데, 도금욕 온도가 440℃ 미만일 경우에는 아연과 강판의 젖음성이 감소하며, 도금욕 온도가 480℃를 초과할 경우 도금욕 내에서 소지철이 용해되는 속도가 증가하여 도금욕중에 Fe-Zn 화합물 형태의 드로스(Dross)발생을 가속화시켜 도금욕의 청정성을 떨어뜨린다.

[0053] 상기 도금단계 후 상기 용융아연도금강판을 추가적으로 합금화 열처리할 수 있다. 상기 합금화 열처리 온도를 480℃ 이상으로 제어함으로써 아연도금층 내에 충분히 Fe 함유량을 확보할 수 있고 650℃ 이하로 제어함으로써 도금층 내에 Fe 함유량이 과도하여 가공하는 과정에서 도금층이 탈락하는 파우더링 현상을 방지할 수 있다.

[0054] 이하, 본 발명의 다른 일측면인 용융아연도금강판에 대하여 상세히 설명한다. 여기서, 상기 용융아연도금강판은 합금화 용융아연도금강판도 포함한다.

[0055] 상기 용융아연도금강판은 소지강판을 포함할 수 있다. 상기 소지강판은 C: 0.3 중량% 이하로 포함할 수 있다. 상기 소지강판은 Si, Mn 및 Al로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있다. Si, Mn 및 Al 중 1종 또는 2종 이상이 1.0 중량% 미만으로 첨가된 강판은 강판 표면에 형성되는 산화물의 양이 미미하고, 6.0 중량%를 초과한 강판은 실용성이 떨어지므로, Si, Mn 및 Al 중 1종 또는 2종 이상의 총합은 1.0~6.0 중량%로 제어하는 것이 바람직하다. 단, 상기 함량보다 낮은 경우에도, 본 발명이 적용될 수 있으며, 상기 원소들이 다량 포함된 강종은 미도금현상이나 도금박리현상이 주로 문제가 될 수 있기 때문에 이러한 하한을 한정한 것 뿐이다.

[0056] 더불어, 상기 소지강판은 강판의 강도, 연성, 굽힘 가공성, 구멍 확장성 향상을 목적으로 첨가되는 Cr, Ni, Cu, Mo, P, S, Sb, Ti, Nb, N 및 기타 불가피한 불순물 중 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있으며, 상기 원소는 각각 0.5 중량% 이하로 포함될 수 있다.

[0057] 그리고, 상기 용융아연도금강판은, 상기 소지강판 상에 형성된 환원 Fe층을 포함한다. 상기 환원 Fe층은 소둔공정시 환원된 Fe층이다. 상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면에서 SiO_2 및 Al_2O_3 중 1종 또는 2종의 총량은 0.01g/㎡ 이하이다.

[0058] 상기 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면으로부터 상기 소지강판 방향으로 1㎛ 이내에 Si산화물, Mn산화물, Al산화물 및 이들의 복합산화물 중 1종 또는 2종 이상이 단면상에서 장방향 최대 길이 1㎛ 이하로 포함할 수 있다. 상기 1㎛ 이내의 범위는 환원 Fe층 뿐만 아니라, 소지강판의 상부를 포함할 수 확산된 층일 수 있다. 장방향 길이 1㎛를 초과하는 산화물을 포함하는 경우, 강판을 굽힘 가공시 장방향 길이 1㎛를 초과하는 산화물을 포함한 띠(Layer) 형태로 형성된 산화물층에서 박리가 발생하여 도금밀착성이 불량하게 된다. 상기 산화물들은 두께방향 및 폭방향으로 분산되어 존재하는 것이 바람직하다.

[0059] 또한, 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면으로부터 상기 소지강판 방향으로 1㎛ 이내에 Si산화물, Mn산화물, Al산화물 및 이들의 복합산화물 중 1종 또는 2종 이상이 단면상에서 장방향 길이의 평균이 0.05㎛ 초과 0.7㎛ 이하로 포함할 수 있다. 내부에 존재하는 산화물이 장방향 길이의 평균이 0.05㎛ 미만에서는 상대적으로 표면 산화물로 존재하는 비율이 많아 아연과의 젖음성이 저하하며, 내부산화물 평균이 0.7㎛를 초과할 경우에는 최대 길이가 1㎛ 이하라 하더라도 산화물층에서 박리가 발생할 가능성이 높다. 상기 산화물들은 두께방향 및 폭방향으로 분산되어 존재하는 것이 바람직하다.

[0060] 더불어, 환원 Fe층과 용융아연도금층의 계면으로부터 상기 소지강판 방향으로 1㎛ 이내에 1㎛ 초과하여 존재하는 Si산화물, Mn산화물, Al산화물 및 이들의 복합산화물 중 1종 또는 2종 이상의 산화물의 개수는 전체 산화물 개수의 10% 이하일 수 있다. 소지강판 방향으로 1㎛를 초과하여 존재하는 산화물의 개수가 전체산화물 개수의 10%를 초과할 경우 두께방향으로 두껍게 존재하는 산화물 층으로 인해 강도와 연성을 떨어뜨리게 된다.

[0061] 더불어, 상기 산화물은 Fe 및 미량의 산화용이성 성분들를 포함할 수 있으며, 상기 Fe 및 산화반응시 산소 1몰당 깁스자유에너지 변화량(delta G)이 Fe의 산화반응시 산소 1몰당 깁스자유에너지 변화량 이하인 금속을 30 중량% 이하로 포함할 수 있다. 즉, Fe와 Fe보다 산화가 잘되는 모든 성분이 산화물의 일부로서 포함될 수 있는 것이다.

[0062] 그리고, 상기 도금층은 상술한 바와 같이, 용융아연도금공정에 의하여 형성될 수 있으며, 상술한 도금욕 조건에서 실시되는 것이 바람직하다. 그리고, 합금화 열처리를 실시할 경우 상기 도금층내에는 Fe함량이 7~13%로 제어될 수 있다.

[0063] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하여 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 한정하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이기 때문이다.

[0064] (실시예)

[0065] 두께가 1.2㎜이고, Si: 1.5 중량%, Mn: 1.6 중량% 및 Al 0.03 중량%를 포함하는 TRIP강을 소지강판으로 이용하였으며, 상기 소지강판의 표면 이물질과 압연유를 제거한 다음, 하기 표 1에 나타낸 조건에 의하여 Fe도금층을 형성하였으며, 도금층의 부착량을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다. 이때 부착량은 통전시간을 변경하여 조정하였다.

[0066] 소지강판과 도금층의 부착량을 구분하여 분석하기 위하여, 매 도금조건 마다 별도로 Cu판을 소재로 하여 Fe도금을 실시한 후 Cu판 위에 도금된 Fe를 용해후 ICP(Inductively coupled Plasma)를 통해 분석하여 부착량으로 측정하였다. 선 도금용액중 Fe^{2+} 이온의 공급은 황산철을 주로 사용하였으며, 전도 보조제로서 SO_4^{2-}이온의추가 공급은 황산암모늄을 사용하였다.

[0067] Fe도금이 완료된 시편은 하기 표 2에 나타낸 조건으로 직화 가열하여 산화시켰으며, 이후 곧바로 환원로에서 하기 표2에 나타낸 환원조건으로 환원을 실시한 후 400℃로 냉각한 후 그 온도에서 120초 동안 과시효 (Over Aging)시키고, 그 후 480℃로 가열한 다음, 유효 Al농도 0.2%인 아연 도금욕에 5초 동안 침지 후 꺼내에 Air Wiping을 통해 부착량을 편면기준 60g/㎡으로 조정하였다.

[0068] 도금이 완료된 융융아연도금강판은 육안으로 강판표면을 검사하여 미도금 존재 유무 및 정도에 따라 표면품질을 판정하였고, 강판을 180도 굽힘가공(0-T Bending)을 실시하여 굽힘가공부에 투명 Tape를 접착후 떼어내어 Tape에 도금층이 떨어져 나오는지 유무를 판단하여 도금밀착성을 평가하였다. Tape에 조금이라도 도금층이 묻어나오는 경우 도금밀착성 불량으로 평가하여 하기 표 3에 나타내었다.

[0069] 또한, 내부산화물 깊이와 내부산화물 크기를 측정하기 위해서는 도금강판의 단면을 FIB(Focused Ion Beam)를 시용하여 가공한후 TEM을 사용하여 도금층/소지철 계면을 관찰 하였다. 10만배의 TEM사진에서 도금층과 소지철 계면 산화물 종류 및 형태를 관찰 하였으며, 또한 소지철 표층부 직하의 내부산화물 존재여부 및 깊이를 측정하였다. TEM사진에서 산화물 여부 및 종류는 EDX를 사용하여 분석하여 Si산화물, Mn산화물, Al산화물 및/또는 Si, Mn, Al 복합산화물인 것을 확인하였다. 내부산화물의 최대 길이는 10만배의 TEM사진을 강판 폭 방향으로 연속하여 3컷을 촬영하여 내부산화물의 장방향 길이를 측정하고 그중 가장 큰 것을 내부산화물 최대길이로 하여 하기 표 3에 나타내었다.

[0070] 더불어, 내부산화물에 의한 인장강도 감소 정도를 측정하기 위해 공연비를 0.8로 제어하여 무산화 분위기로 하고 나머지 조건들은 각각 발명예와 비교예와 동일한 조건으로 처리하여 인장강도(A)를 측정하고, 각각 발명예와 비교예 시편의 인장강도(B)를 측정하여 하기 식에 의해 인장강도 감소 분율을 측정하였다.

[0071] 인장강도 감소분율(%) = (B-A)/A*100%

[0072] 그리고, 상기 표면품질은 하기와 같은 조건으로 판단하였다.

[0073] ◎: 극히 우수(도금강판 전체에 걸쳐 미도금이 전혀 없는 강판)

[0074] ○: 우수(0.5mm 미만의 점상 미도금이 100㎠당 2개 이하 관찰되는 강판)

[0075] △: 불량(0.5mm~3mm크기의 점상 미도금이 다량 관찰되는 강판)

[0076] X : 극히 불량(3mm를 초과 하는 크기의 미도금이 관찰되는 강판)

[0077] 추가적으로, 발명예 1에 대하여, TEM을 사용하여 단면을 관찰하였으며, 이를 도 4에 나타내었다.

표 1

[0078]

Fe^{2+} (g/l)	SO_4^{2-} (g/l)	pH	전류밀도 (A/dm^2)	도금욕 온도 (℃)
40	80	2.5	40	60

표 2

[0079]

구분	Fe도금 부착량 (g/m2)	직화로		환원로				도금욕 온도 (℃)
		공연비	가열온도(℃)	수소함량 (Vol%)	소둔온도 (℃)	이슬점 (℃)	유지 시간 (초)	
발명예 1	0.25	1.35	700	5	800	-10	40	455
발명예 2	0.5	1.2	700	20	800	-10	40	455
발명예 3	0.5	1.2	750	5	850	-10	30	455
발명예 4	0.5	1.22	750	5	850	-10	20	455
발명예 5	1.0	1.08	800	2	800	0	40	455
발명예 6	1.0	1.3	640	10	780	0	60	445
발명예 7	1.0	1.3	640	10	780	0	20	470

발명예 8	2.0	1.15	700	5	850	0	10	460
발명예 9	2.0	1.1	750	10	850	0	30	460
발명예 10	0.5	1.15	650	5	800	5	40	460
비교예 1	-	1.2	700	5	800	-20	40	460
비교예 2	0.05	1.2	700	5	800	-20	40	460
비교예 3	-	0.85	700	5	800	-10	40	460
비교예 4	0.5	1.6	750	5	800	0	40	460
비교예 5	1.0	1.3	500	5	800	-25	40	460
비교예 6	0.5	1.3	900	5	850	-10	40	460
비교예 7	0.5	1.3	700	0.2	800	-20	40	460
비교예 8	0.5	1.3	700	0.5	800	-20	1	460
비교예 9	0.5	1.3	700	5	800	-20	40	440
비교예 10	0.5	1.21	700	5	800	-60	40	460

표 3

[0080]

구분	소지철 표층으로부터 내부산화물 깊이 (㎛)	표층 직하 내부산화물 장방향 최대길이 (㎛)	용융아연 도금강판 표면품질	밀착성	인장강도 감소분율 (%)
발명예 1	0.21	0.5	○	우수	2
발명예 2	0.24	0.2	◎	우수	2.2
발명예 3	0.28	0.2	◎	우수	3
발명예 4	0.33	0.25	◎	우수	3.2
발명예 5	0.59	0.18	◎	우수	3.5
발명예 6	0.48	0.21	◎	우수	3.3
발명예 7	0.47	0.22	◎	우수	3.3
발명예 8	0.53	0.13	◎	우수	3.5
발명예 9	0.76	0.17	◎	우수	4.2
발명예 10	0.05	0.45	○	우수	1.4
비교예 1	0.16	>2	○	불량	1.8
비교예 2	0.19	1.8	○	불량	1.9
비교예 3	-	-	X	불량	0
비교예 4	1.6	0.26	◎	양호	13
비교예 5	0.02	1.2	○	불량	0
비교예 6	2.5	0.5	◎	양호	25
비교예 7	1.2	0.3	◎	불량	10
비교예 8	1.2	0.27	◎	불량	12
비교예 9	0.32	0.34	X	불량	3.1
비교예 10	0.21	1.7	◎	불량	2.8

[0081] 상기 표 2 및 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 부합되는 발명예 1 내지 10의 경우에는 선도금 공정에서 Fe를 0.2~2g/㎡ 부착량으로 선도금 한 후 수세 및 건조하고, 직화로에서 공연비는 $1100/(C^{0.09}*T))+(100/T) \leq$ 공연비 $\leq (1450/(C^{0.09}*T))+(100/T)$ 되도록 조절하고 상온에서부터 600~800℃까지 가열시켜 선도금층 표면을 산화시키고 이후 계속된 복사가열로에서 산소 20ppm 이하, H_2: 1~20 vol%, 이슬점(Dew Point)이 5~-30℃인 수증기와 잔부 N_2 및 불가피한 Gas를 포함하는 분위기중에서 환원공정에서 가열시키므로서 선도금층 직하의 소지철중의 Si, Mn, Al은 선도금층으로 확산하지만 표층의 철 산화물 층 때문에 표면까지는 확산하지 못하고 선도금층 내부에 산화물을 형성한다. 이와 같이 Fe도금층 표층부에는 Si, Mn, Al로 구성된 단독 혹은 복합산화물이 형성되지 않아, 도금 표면품질이 우수하고 또한 산화물이 도금/소지(Fe선도금) 계면에서부터 1㎛이내에 장방향 최대 길이가 1㎛이하인 산화물이 분산 분포하여 도금밀착성이 우수하였다. 또한 도금강판의 인장강도 감소분율도 4.2% 이하로 양호하였다. 추가적으로, 도 4에 도시한 바와 같이, 표면품질이 우수함을 확인할 수 있었으며, 내부산화물이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[0082] 이와 반하여, 비교예 1의 경우에는 직화로 가열조건, 환원로 조건 및 도금욕 온도는 본 발명에서 한정한 범위이내 이지만 선도금을 실시하지 않은 경우로서, 직화로에서 산화가열할 때 표면에 형성된 Si, Mn, Al로 구성된 산화물이 띠형태로 형성되고, 그 산화물 띠 상부에 철 산화물이 형성되어 환원소둔 후에는 철산화물이 환원되어 환원철 상부에는 산화물이 거의 존재하지 않아 도금 표면품질은 우수하고 내부산화 깊이도 0.16㎛로 적어 인장강도 감소율도 1.8%로 비교적 작았으나, 환원층 아래에 산화물이 띠 형태로 존재하여 굽힘가공시 그 부위에서 박리가 일어났다.

[0083] 그리고, 비교예 2의 경우에는 직화로 가열조건, 환원로 조건 및 도금욕 온도는 본 발명에서 제어하는 범위 이내이지만, Fe도금 부착량이 본 발명에서 제어하는 범위보다 적은 경우로서, 직화로에서 산화 가열할 때 Si, Mn, Al이 얇은 선도금층을 쉽게 확산하여 표면에 Si, Mn, Al로 구성된 산화물이 띠형태로 형성되고 그 산화물 띠 상부에 철 산화물이 형성되어 환원소둔 후에는 철산화물이 환원되어 환원철 상부에는 산화물이 거의 존재하지 않아 도금 표면품질은 우수하고 내부산화 깊이도 0.19㎛로 적어 인장강도 감소율도 1.9%로 비교적 작았으나, 환원층 아래에 산화물이 장방향 최대 크기가 본 발명에서 한정한 1㎛을 초과하여 띠 형태로 존재하여 굽힘가공시 그 부위에서 박리가 일어났다.

[0084] 또한, 비교예 3의 경우에는 환원로 조건 및 도금욕 온도는 본 발명에서 제어하는 범위 이내이지만, Fe도금을 실시하지 않고 또한 직화로에서 공연비가 본 발명에서 제어하는 범위보다 적어 무산화성 분위기에서 가열한 경우로서, Si, Mn, Al이 소지철 표면에 Si, Mn, Al로 구성된 단독 혹은 복합 산화물을 형성하여 이후 환원소둔에서도 표면산화물은 계속 성장하여 비교적 두꺼운 표면산화물을 형성하게 되어 용융아연과의 젖음성이 불량하여 표면품질이 극히 불량하였으며, 도금층과 소지철 표층부 산화물과의 밀착력이 거의 없기 때문에 도금밀착성도 불량하였다. 한편 내부산화물을 없기 때문에 인장강도는 감소하지 않았다.

[0085] 더불어, 비교예 4의 경우 Fe도금 부착량, 환원소둔조건 및 도금욕 온도는 본 발명에서 제어하는 범위를 만족하여 도금강판의 표면품질은 극히 우수하고 내부산화물의 장방향 최대길이가 본 발명에서 제어하는 범위보다 작아 도금밀착성도 우수하였으나, 직화로내 공연비가 본 발명에서 한정한 범위를 초과하여 산화가 과다하여 환원 및 도금후 내부산화층의 두께가 본 발명에서 제어한 범위보다 커서 인장강도 감소율이 13%로 컸다.

[0086] 그리고, 비교예 5의 경우 Fe도금 부착량, 환원소둔조건 및 도금욕 온도는 본 발명에서 제어하는 범위를 만족하였으나, 직화로내 가열온도가 본 발명의 범위보다 낮은 경우로서, 산화가 불충분하여 소지철 표층부로부터 내부산화물층의 두께가 너무 얇아 산화물이 띠 형태로 집중되어 장방향 최대길이가 본 발명에서 제어한 범위보다 커서 도금밀착성이 불량하였다.

[0087] 또한, 비교예 6의 경우 Fe도금 부착량, 환원소둔조건 및 도금욕 온도는 본 발명에서 제어하는 범위를 만족하였으나, 직화로내 가열온도가 본 발명의 범위보다 높고, 공연비도 본발명에서 한정한 범위보다 높은 경우로서, 산화가 과다하여 환원 및 도금후 내부산화층의 두께가 본 발명에서 제어한 범위보다 커서 인장강도 감소율이 18%로 컸다.

[0088] 더불어, 비교예 7의 경우 Fe도금 부착량, 직화로 산화조건 및 도금욕 온도는 본 발명에서 제어하는 범위를 만족하였으나, 환원로내 수소함량이 본 발명의 범위보다 낮은 경우로서, 산화층의 환원이 불충분하여 도금후 도금소지층 사이에 철산화물이 존재하여 가공시 철 산화물층에서 박리가 발생하였으며, 내부 산화층 두께가 두꺼워 인장강도 감소율도 10%로 비교적 크다.

[0089] 그리고, 비교예 8의 경우 Fe도금 부착량, 직화로 산화조건 및 도금욕 온도는 본 발명에서 제어하는 범위를 만족

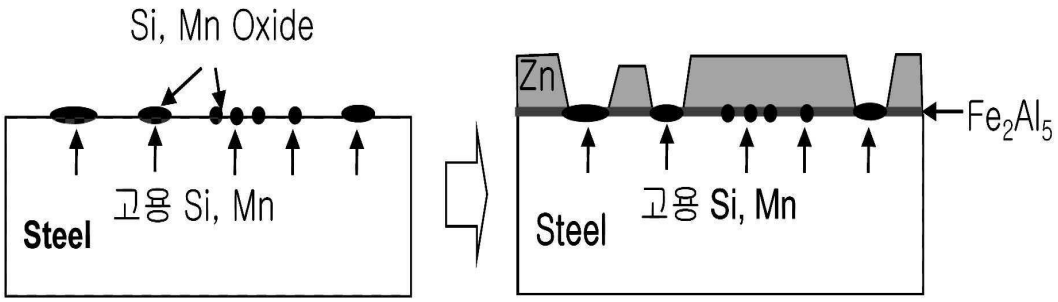
하였으나, 환원로내에서 수소함량이 본 발명의 범위보다 낮고, 유지시간이 1초로 짧은 경우로서, 산화층의 환원이 불충분하여 도금 후 도금 소지층 사이에 철산화물이 존재하여 가공시 철 산화물층에서 박리가 발생하였으며, 내부 산화층 두께가 두꺼워 인장강도 감소율도 12%로 비교적 컸다.

[0090] 또한, 비교예 9의 경우에는 Fe도금 부착량, 직화로 산화조건 및 환원소둔 조건은 본 발명에서 제어하는 범위를 만족하였으나, 도금욕 온도가 본 발명에서 제어하는 범위보다 낮은 경우로서, 도금욕중에서 아연의 젖음성이 떨어져 표면품질 및 밀착성이 불량하였다.

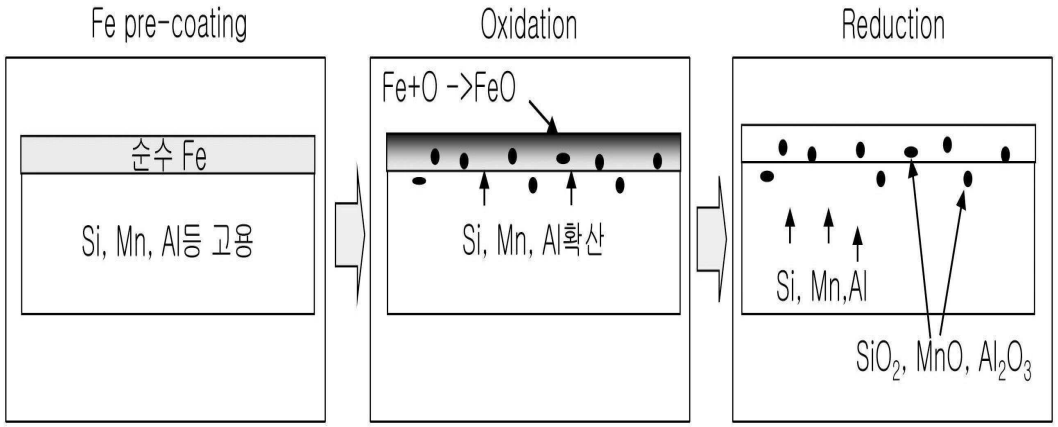
[0091] 비교예 10의 경우에는 Fe도금 부착량, 직화로 산화조건, 환원로 수소함량, 환원로 소둔온도 및 도금욕 온도 본 발명에서 제어하는 범위를 만족하였으나, 환원로내 이슬점을 본 발명에서 한정한 범위보다 낮게 유지한 경우로서, 내부산화물의 장방향 최대길이가 본 발명에서 제어한 범위보다 커서 밀착성이 불량하였다.

도면

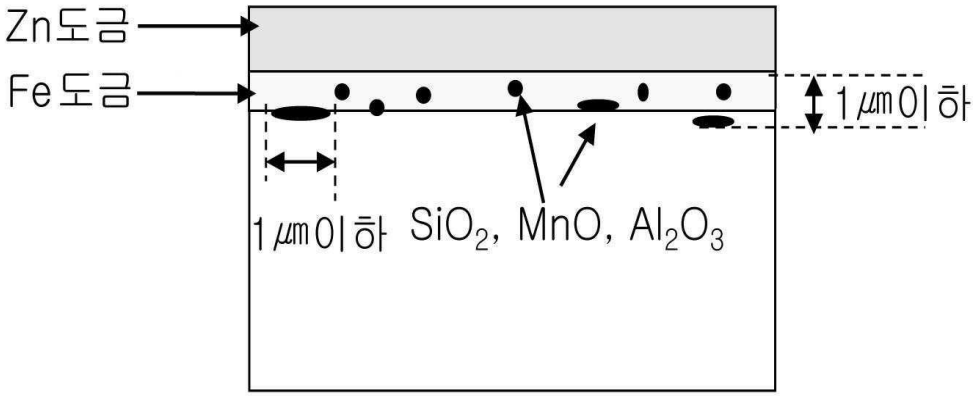
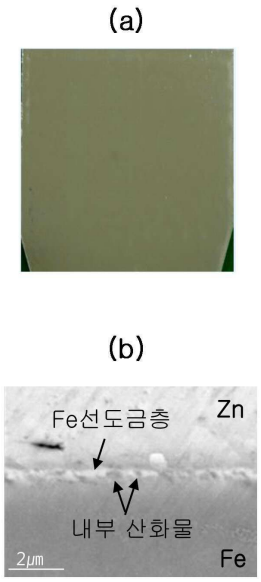
도면1



도면2



도면3



도면4