



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년02월25일  
(11) 등록번호 10-1016526  
(24) 등록일자 2011년02월14일

- (51) Int. Cl.  
C23C 2/06 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2008-7018619
- (22) 출원일자(국제출원일자) 2008년07월31일  
심사청구일자 2008년07월29일
- (85) 번역문제출일자 2008년07월29일
- (65) 공개번호 10-2008-0080416
- (43) 공개일자 2008년09월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/315552
- (87) 국제공개번호 WO 2007/086158  
국제공개일자 2007년08월02일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2006-00021426 2006년01월30일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP13295018 A\*  
JP17060742 A\*  
KR1020050118306 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
신닛뽀세이테쯔 카부시카이사  
일본 1008071 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 6방 1고
- (72) 발명자  
혼다 가즈히코  
일본 2991141 지바켄 기미쯔시 기미쯔 1반쵸 신닛뽀세이테쯔가부시카이사 기미쯔 세이테쯔쵸 내  
니시아마 테쯔오  
일본 2991141 지바켄 기미쯔시 기미쯔 1반쵸 신닛뽀세이테쯔가부시카이사 기미쯔 세이테쯔쵸 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
성재동, 장수길

전체 청구항 수 : 총 19 항

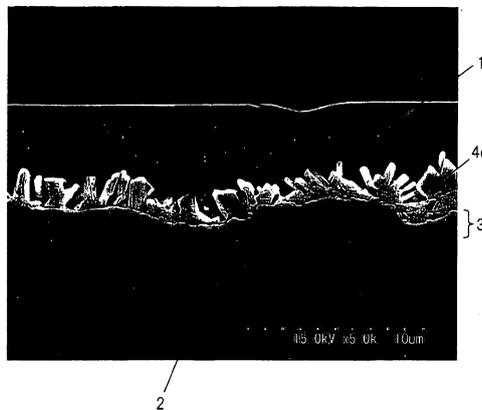
심사관 : 송호근

**(54) 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판 및 그들의 제조 방법 및 제조 장치**

**(57) 요약**

질량%로, C : 0.05 내지 0.25 %, Si : 0.3 내지 2.5 %, Mn : 1.5 내지 2.8 %, P : 0.03 % 이하, S : 0.02 % 이하, Al : 0.005 내지 0.5 %, N : 0.0060 % 이하를 함유하고, 잔량부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 고강도 강판 상에, Al : 0.05 내지 10 질량%, Fe : 0.05 내지 3 질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 아연 도금층을 갖는 용융 아연 도금 강판에 있어서, 고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5 μm 이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재하고, 도금층에 평균 입경 0.5 내지 3 μm인 Fe-Zn 합금이 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**스에무네 요시히로**

일본 2991141 지바켄 기미쓰시 기미쓰 1반찌 신닛  
뽀세이테쯔가부시키가이샤 기미쯔 세이떼쯔쵸 내

**이또오 다께오**

일본 2991141 지바켄 기미쓰시 기미쯔 1반찌 신닛  
뽀세이테쯔가부시키가이샤 기미쯔 세이떼쯔쵸 내

**다나카 고히끼**

일본 2938511 지바켄 홋쯔시 신토미 20-1 신티뽀세  
이테쯔가부시키가이샤 기쥬쯔 가이하쯔 혼부 내

**이께마쯔 요오이찌**

일본 2938511 지바켄 홋쯔시 신토미 20-1 신티뽀세  
이테쯔가부시키가이샤 기쥬쯔 가이하쯔 혼부 내

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00181747 2006년06월30일 일본(JP)

JP-P-2006-00190555 2006년07월11일 일본(JP)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

질량%로,

C : 0.05 내지 0.25 %,

Si : 0.3 내지 2.5 %,

Mn : 1.5 내지 2.8 %,

P : 0 % 초과 0.03 % 이하,

S : 0 % 초과 0.02 % 이하,

Al : 0.005 내지 0.5 %,

N : 0 % 초과 0.0060 % 이하를 함유하고, 잔량부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 고강도 강판 상에 Al : 0.05 내지 10 질량%, Fe : 0.05 내지 3 질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 아연 도금층을 갖는 용융 아연 도금 강판에 있어서,

고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5  $\mu\text{m}$  이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물은 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재하는데, 강판 표면 또는 표면측에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물로 존재하고, 강판 내면측에  $\text{SiO}_2$ 로 존재하고, 도금측에는 평균 입경 0.5 내지 3  $\mu\text{m}$ 인 Fe-Zn 합금이 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판.

**청구항 2**

질량%로,

C : 0.05 내지 0.25 %,

Si : 0.3 내지 2.5 %,

Mn : 1.5 내지 2.8 %,

P : 0 % 초과 0.03 % 이하,

S : 0 % 초과 0.02 % 이하,

Al : 0.005 내지 0.5 %,

N : 0 % 초과 0.0060 % 이하를 함유하고, 잔량부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 고강도 강판 상에 Al : 0.05 내지 10 질량%, Fe : 0.05 내지 3 질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 아연 도금층을 갖는 용융 아연 도금 강판에 있어서,

고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5  $\mu\text{m}$  이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재하는데, 강판 표면 또는 표면측에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물로 존재하고, 강판 내면측에  $\text{SiO}_2$ 로 존재하고, 도금측에는 평균 입경 0.5 내지 3  $\mu\text{m}$ 인 Fe-Zn 합금이, 도금 강판의 압연 수직 방향 단면에서 도금층을 폭 2cm 관찰했을 때, 4개 이상 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판.

**청구항 3**

질량%로,

C : 0.05 내지 0.25 %,

Si : 0.3 내지 2.5 %,

Mn : 1.5 내지 2.8 %,

P : 0 % 초과 0.03 % 이하,

S : 0 % 초과 0.02 % 이하,

Al : 0.005 내지 0.5 %,

N : 0 % 초과 0.0060 % 이하를 함유하고, 잔량부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 고강도 강판 상에 Al : 0.05 내지 10 질량%, Mg : 0.01 내지 5 질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 아연 도금층을 갖는 용융 아연 도금 강판에 있어서,

고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5  $\mu\text{m}$  이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재하는데, 강판 표면 또는 표면측에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물로 존재하고, 강판 내면측에  $\text{SiO}_2$ 로 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판.

#### 청구항 4

질량%로,

C : 0.05 내지 0.25 %,

Si : 0.3 내지 2.5 %,

Mn : 1.5 내지 2.8 %,

P : 0 % 초과 0.03 % 이하,

S : 0 % 초과 0.02 % 이하,

Al : 0.005 내지 0.5 %,

N : 0 % 초과 0.0060 % 이하를 함유하고, 잔량부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 고강도 강판 상에 Al : 4 내지 20 질량%, Mg : 2 내지 5 질량%, Si : 0 내지 0.5 질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 아연 도금층을 갖는 용융 아연 도금 강판에 있어서,

고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5  $\mu\text{m}$  이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재하는데, 강판 표면 또는 표면측에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물로 존재하고, 강판 내면측에  $\text{SiO}_2$ 로 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판.

#### 청구항 5

질량%로,

C : 0.05 내지 0.25 %,

Si : 0.3 내지 2.5 %,

Mn : 1.5 내지 2.8 %,

P : 0 % 초과 0.03 % 이하,

S : 0 % 초과 0.02 % 이하,

Al : 0.005 내지 0.5 %,

N : 0 % 초과 0.0060 % 이하를 함유하고, 잔량부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 고강도 강판 상에, Fe를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 합금화 용융 아연 도금층을 갖는 강판에 있어서,

고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5  $\mu\text{m}$  이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재하고, 도금층 중에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.05 내지 1.5 질량%로 존재하고, 도금층 중 및 강판 표면에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산

화물이 존재하고, 강판 내면측에 SiO<sub>2</sub>가 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판.

**청구항 6**

질량%로,

C : 0.05 내지 0.25 % ,

Si : 0.3 내지 2.5 % ,

Mn : 1.5 내지 2.8 % ,

P : 0 % 초과 0.03 % 이하,

S : 0 % 초과 0.02 % 이하,

Al : 0.005 내지 0.5 % ,

N : 0 % 초과 0.0060 % 이하를 함유하고, 잔량부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 고강도 강판 상에, Fe 를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 합금화 용융 아연 도금층을 갖는 강판에 있어서,

고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5 μm 이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재하고, 도금층 중에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.05 내지 1.5 질량%로 존재하고, 도금층 중에 FeSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물이 존재하고, 도금층의 강판측 및 강판 중에 SiO<sub>2</sub>가 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 인장 강도 F(MPa)와 신장률 L(%)의 관계가

$$L \geq 51 - 0.035 \times F$$

를 만족하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판.

**청구항 11**

제5항 또는 제6항에 있어서, 인장 강도 F(MPa)와 신장률 L(%)의 관계가

$$L \geq 51 - 0.035 \times F$$

를 만족하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

질량%로, C : 0.05 내지 0.25 %, Si : 0.3 내지 2.5 %, Mn : 1.5 내지 2.8 %, P : 0 % 초과 0.03 % 이하, S : 0 % 초과 0.02 % 이하, Al : 0.005 내지 0.5 %, N : 0 % 초과 0.0060 % 이하를 함유하고, 잔량부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 고강도 강관에 연속적으로 용융 아연 도금을 실시함에 있어서, 환원대의 분위기로서 H<sub>2</sub>를 1 내지 60 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO 중 1종 또는 2종 이상 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 그 분위기 중의 산소 분압의 로그 logPO<sub>2</sub>를

$$-0.000034T^2 + 0.105T - 0.2[Si\%]^2 + 2.1[Si\%] - 98.8 \leq \log PO_2 \leq -0.000038T^2 + 0.107T - 90.4 \dots\dots (1식)$$

$$923 \leq T \leq 1173 \dots\dots (2식)$$

T : 강관의 최고 도달 온도(K)

[Si %] : 강관 중의 Si 함유량(질량%)

으로 제어한 분위기에서 환원을 행함으로써, 강 표면 또는 강관과 도금 계면에 FeSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물을 존재시키고, 또한 강관 내면측에 SiO<sub>2</sub>의 산화물을 존재시킨 고강도 강관 상에 아연 도금을 실시하고, 계속해서 합금화 처리를 행하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강관 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법.

**청구항 16**

질량%로, C : 0.05 내지 0.25 %, Si : 0.3 내지 2.5 %, Mn : 1.5 내지 2.8 %, P : 0 % 초과 0.03 % 이하, S : 0 % 초과 0.02 % 이하, Al : 0.005 내지 0.5 %, N : 0 % 초과 0.0060 % 이하를 함유하고, 잔량부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 고강도 강관에 연속적으로 용융 아연 도금을 실시함에 있어서, 환원대의 분위기로서 H<sub>2</sub>를 1 내지 60 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO 중 1종 또는 2종 이상 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 그 분위기 중의 산소 분압의 로그 logPO<sub>2</sub>를

$$-0.000034T^2 + 0.105T - 0.2[Si\%]^2 + 2.1[Si\%] - 98.8 \leq \log PO_2 \leq -0.000038T^2 + 0.107T - 90.4 \dots\dots (1식)$$

$$923 \leq T \leq 1173 \dots\dots (2식)$$

T : 강관의 최고 도달 온도(K)

[Si %] : 강관 중의 Si 함유량(질량%)

으로 제어한 분위기에서 환원을 행함으로써, 강 표면 또는 강관과 도금 계면에 FeSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물을 존재시키고, 또한 강관 내면측에 SiO<sub>2</sub>의 산화물을 존재시킨 고강도 강관 상에 아연 도금, 또는 아연 합금 도금을 실시하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강관 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 환원대 앞의 산화대에 있어서 연소 공기비 0.9 내지 1.2인 분위기 중에서 산화시키고, 그 후의 환원대에 있어서 환원을 행하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강관 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법.

**청구항 18**

제16항에 있어서, 환원대 앞의 산화대에 있어서 이슬점 273 K 이상의 분위기 중에서 산화시키고, 그 후의 환원대에 있어서 환원을 행하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강관 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법.

**청구항 19**

질량%로,

C, Si, Mn을 함유하는 강 슬래브를 Ar<sub>3</sub>점 이상의 온도에서 마무리 압연을 행하고, 50 내지 85 %의 냉간 압연을 실시하고, 계속해서 용융 아연 도금을 실시할 때, 환원대의 분위기로서 H<sub>2</sub>를 1 내지 60 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO 중 1종 또는 2종 이상 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 그 분위기 중의 산소 분압의 로그 logPO<sub>2</sub>를

$$-0.000034T^2 + 0.105T - 0.2[Si\%]^2 + 2.1[Si\%] - 98.8 \leq \log PO_2 \leq -0.000038T^2 + 0.107T - 90.4 \dots\dots (1식)$$

$$923 \leq T \leq 1173 \dots\dots (2식)$$

T : 강관의 최고 도달 온도(K)

[Si %] : 강관 중의 Si 함유량(wt %)

으로 제어한 분위기의 연속 용융 아연 도금 설비를 사용하여, 1023 K 이상 1153 K 이하의 페라이트, 오스테나이트의 2상 공존 온도 영역에서 어닐링하고, 그 최고 도달 온도로부터 923 K까지를 평균 냉각 속도 0.5 내지 10도/초로 냉각하고, 계속해서 923 K로부터 773 K까지를 평균 냉각 속도 3도/초 이상으로 냉각하고, 또한 773 K로부터 평균 냉각 속도 0.5도/초 이상으로 냉각하고, 용융 아연 도금 처리를 행함으로써 상기 냉간 압연 강관의 표면 상에 용융 아연 도금층을 형성하는 제조 방법에 있어서,

773 K로부터 도금 후 623 K에 도달할 때까지의 시간을 25초 이상 240초 이하로 하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강관의 제조 방법.

**청구항 20**

질량%로,

C, Si, Mn을 함유하는 강 슬래브를 Ar<sub>3</sub>점 이상의 온도에서 마무리 압연을 행하고, 50 내지 85 %의 냉간 압연을 실시하고, 계속해서 용융 아연 도금을 실시할 때, 환원대의 분위기로서 H<sub>2</sub>를 1 내지 60 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO 중 1종 또는 2종 이상 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 그 분위기 중의 산소 분압의 로그 logPO<sub>2</sub>를

$$-0.000034T^2 + 0.105T - 0.2[Si\%]^2 + 2.1[Si\%] - 98.8 \leq \log PO_2 \leq -0.000038T^2 + 0.107T - 90.4 \dots\dots (1식)$$

$$923 \leq T \leq 1173 \dots\dots (2식)$$

T : 강관의 최고 도달 온도(K)

[Si %] : 강관 중의 Si 함유량(질량%)

으로 제어한 분위기의 연속 용융 아연 도금 설비를 사용하여, 1023 K 이상 1153 K 이하의 페라이트, 오스테나이트의 2상 공존 온도 영역에서 어닐링하고, 그 최고 도달 온도로부터 923 K까지를 평균 냉각 속도 0.5 내지 10도/초로, 계속해서 923 K로부터 773 K까지를 평균 냉각 속도 3도/초 이상으로 냉각하고, 또한 773 K로부터 평균 냉각 속도 0.5도/초 이상으로 693 K 내지 733 K까지 냉각하고, 또한 773 K로부터 도금욕까지를 25초 이상 240초 이하로 유지한 후, 용융 아연 도금 처리를 행함으로써 상기 냉간 압연 강관의 표면 상에 용융 아연 도금층을 형성하고, 계속해서 상기 용융 아연 도금층이 형성된 상기 강관에 대해 합금화 처리를 실시함으로써 상기 강관의 표면 상에 합금화 용융 아연 도금층을 형성하는 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법에 있어서,

상기 용융 아연 도금 처리를, 욕 중 유효 Al 농도 : 0.07 내지 0.105 wt %, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 성분 조성의 용융 아연 도금욕 중에서 행하고, 그리고 상기 합금화 처리를,

$$720 \leq T \leq 690 \times \exp(1.35 \times [Al\%])$$

단, [Al %] : 아연 도금욕 중의 욕 중 유효 Al 농도(wt %)

를 만족하는 온도 T(K)에 있어서 행하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.

**청구항 21**

제19항 또는 제20항에 기재된 고강도 용융 아연 도금 강판 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판이 질량%로, C : 0.05 내지 0.25 %, Si : 0.3 내지 2.5 %, Mn : 1.5 내지 2.8 %, P : 0 % 초과 0.03 % 이하, S : 0 % 초과 0.02 % 이하, Al : 0.005 내지 0.5 %, N : 0 % 초과 0.0060 % 이하, 잔량부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.

**청구항 22**

제20항에 있어서, 어닐링 후 673 K 이상 723 K 이하까지 냉각한 후, 703 K 이상 743 K 이하까지 재가열을 행하여 용융 아연 도금 처리를 행하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.

**청구항 23**

제20항 또는 제22항에 있어서, 용융 도금 후 673 K 이하의 온도로 냉각될 때까지의 시간을 30초 이상 120초 이하로 하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.

**청구항 24**

무산화로 또는 직화로를 갖고, 강판에 연속적으로 용융 아연 도금을 실시하는 용융 아연 도금 강판의 제조 설비에 있어서, CO<sub>2</sub>를 1 내지 100 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO 및 불가피적 불순물로 이루어지는 기체를 도입하는 장치를 환원로에 배치하는 것을 특징으로 하는 용융 도금 강판의 제조 설비.

**청구항 25**

무산화로 또는 직화로를 갖고, 강판에 연속적으로 용융 아연 도금을 실시하는 용융 아연 도금 강판의 제조 설비에 있어서, 환원로 중에서 CO 또는 탄화수소를 연소시키고, CO<sub>2</sub>를 1 내지 100 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO 및 불가피적 불순물로 이루어지는 기체를 발생시키는 장치를 배치하는 것을 특징으로 하는 용융 도금 강판의 제조 설비.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 고강도 용융 아연 도금 강판 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판 및 그들의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 부도금(不鍍金)이 없는 양호한 외관과 우수한 도금 밀착성 및 성형성, 내식성을 갖고, 다양한 용도, 예를 들어 건재용이나 자동차용 강판으로서 적용할 수 있는 도금 강판에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 내식성이 양호한 도금 강판으로서 가장 많이 사용되는 것에 용융 아연 도금 강판이 있다. 이 용융 아연 도금 강판은 통상 강판을 탈지 후, 무산화로(無酸化爐)에서 예열하고, 표면의 청정화 및 재질 확보를 위해 환원로에서 환원 어닐링을 행하고, 용융 아연욕에 침지하여 부착량 제어를 행함으로써 제조된다. 그 특징으로서 성형성, 내식성 및 도금 밀착성 등이 우수한 것으로부터, 자동차, 건재 용도 등을 중심으로 하여 널리 사용되고 있다.

[0003] 특히 최근, 자동차 분야에 있어서는 충돌시에 승객을 보호하는 것과 같은 기능의 확보와 함께 연비 향상을 목적으로 한 경량화를 양립시키기 위해 도금 강판의 고강도화가 필요해지고 있다.

[0004] 가공성을 악화시키지 않고 강판을 고강도화하기 위해서는, Si나 Mn, P와 같은 원소를 첨가하는 것이 유효하지만, 이 중 Si는 Fe보다도 특히 산화되기 쉬우므로 Si를 함유한 강판을 통상의 용융 아연 도금 조건으로 도금하면, 어닐링 과정에서 강 중의 Si가 표면에 농화되어 부도금 결함이나 도금 밀착성 저하의 원인으로 되는

것이 알려져 있다. 또한, 이들 원소의 첨가는 합금화를 지연시키므로 연강에 비해 고온 장시간의 합금화를 필요로 한다. 이 고온 장시간의 합금화는 강판 중에 잔존하고 있었던 오스테나이트를 펄라이트로 변태시켜 가공성을 저하시키므로, 결과적으로 첨가 원소의 효과를 상쇄하는 것으로 된다.

[0005] Si를 함유한 강판의 부도금 결함을 억제하는 기술로서는, 일본 특허 출원 공개 소55-122865호 공보에 있어서, 강 표면에 산화막의 두께가 400 내지 10000 Å로 되도록 산화한 후, 수소를 포함하는 분위기 중에서 어닐링하여 도금하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 본 기술에 있어서는, 철 산화막의 환원 시간의 조절은 실제상 곤란하며, 환원 시간이 지나치게 길면 Si의 표면 농화를 일으키고, 지나치게 짧으면 강 표면에 철의 산화막이 잔존하기 때문에 결국 완전히 도금성 불량의 해소로는 되지 않는다고 하는 문제점과, 표면의 철 산화막이 지나치게 두꺼워지면 박리된 산화물이 룰에 부착되어 외관 흠집을 발생시킨다고 하는 문제점을 갖고 있다.

[0006] 상기 문제점을 개선하는 목적으로, 본 발명자들은 일본 특허 출원 공개 제2001-323355호 공보 및 일본 특허 출원 공개 제2003-105516호 공보에 있어서 강판 표면을 산화시킨 후에 분위기를 제어한 환원로 중에서 환원함으로써 Si의 표면 농화를 방지하는 제조 방법을 제안하였다.

[0007] 또한, 일본 특허 출원 공개 제2001-295018호 공보에 있어서, Si 함유량이 0.2 내지 2.0 질량%인 강판에 Al : 2 내지 19 질량%, Mg : 1 내지 10 질량%, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 용융 Zn-Al-Mg 도금층을 강판 표면에 형성한 내식성이 양호한 Si 함유 고강도 용융 아연 도금 강판을,

[0008] 또한, 일본 특허 출원 공개 제2004-323970호 공보에 있어서 Si 함유량이 0.2 내지 3.0 질량%인 강판 표면의 내부에, Si 산화물, Mn 산화물, 또는 Si와 Mn의 복합 산화물로부터 선택되는 1종 이상의 산화물 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 도금성이 양호한 고강도 용융 아연 도금 강판을 제안하였다.

[0009] 또한, 일본 특허 출원 공개 소56-33463호 공보 및 일본 특허 출원 공개 소57-79160호 공보에는 강판 표면에 Cr, Ni, Fe 등의 예비 도금을 행함으로써 부도금 결함을 억제하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 일본 특허 출원 공개 제2002-161315호 공보에는 연속 어닐링 라인에서 강판의 표면 바로 아래에 내부 산화층을 생성시키고, 동시에 생성된 표면 산화물을 산세(酸洗)로 제거한 후에 연속 용융 아연 도금 라인에서 도금을 행하는 방법이 개시되어 있다.

**발명의 상세한 설명**

[0010] 그러나 상기 및 그 밖에 지금까지 개시된 제조 기술에서는, 부도금 결함이나 밀착성 불량을 완전히 방지할 수 없다. 일본 특허 출원 공개 소55-122865호 공보에서는 철 산화막의 환원 시간의 조절은 실제상 곤란하며, 환원 시간이 지나치게 길면 Si의 표면 농화를 일으키고, 지나치게 짧으면 강 표면에 철의 산화막이 잔존하기 때문에 부도금 결함을 완전히 방지할 수 없다.

[0011] 이로 인해, 일본 특허 출원 공개 제2001-323355호 공보 및 일본 특허 출원 공개 제2003-105516호 공보에서는, Si의 표면 농화에 의해 발생하는 부도금 결함을 억제하는 목적으로 환원 분위기를 제어하여 SiO<sub>2</sub>를 내부 산화 상태로 하고 있다. 이 방법에 의해, Si가 표면 농화하여 발생하는 부도금 결함을 상당히 줄이는 것이 가능해지지만, 그래도 부도금 결함이나 밀착성 불량을 완전히 방지할 수는 없다.

[0012] 이것은, 상기 특허에 기재된 방법에서는 Si의 외부 산화에 의한 표면의 농화를 방지할 수는 있어도, SiO<sub>2</sub>의 강판 표면의 노출을 완전하게는 방지할 수 없기 때문이다. 따라서, 부도금 결함이나 밀착성 불량을 방지하기 위해서는 보다 엄밀한 SiO<sub>2</sub>의 제어가 필요해진다.

[0013] 또한, 일본 특허 출원 공개 제2004-323970호 공보에서는 환원 분위기를 제어하고, 강판 표면의 내부에 Si 산화물, Mn 산화물, 또는 Si와 Mn의 복합 산화물로부터 선택되는 1종 이상의 산화물 입자를 함유시켜 도금성을 향상시키고 있지만, 이 방법으로도 Si가 표면 농화하여 발생하는 부도금 결함을 상당히 줄이는 것이 가능해지지만, SiO<sub>2</sub>의 강판 표면의 노출을 완전하게는 방지할 수 없으므로 부도금 결함이나 밀착성 불량을 완전하게 방지할 수는 없다.

[0014] 용융 아연 도금 강판은 합금화 용융 아연 도금 강판과 같이 합금화에 의한 밀착성의 향상을 기대할 수 없기 때문에, Si를 첨가한 강판과 같이 도금/강판 계면의 밀착성이 낮아지기 쉬운 강판의 도금 밀착성을 향상시키는 것은 어렵다. 그로 인해 일본 특허 출원 공개 제2001-323355호 공보, 일본 특허 출원 공개 제2003-105516호 공보 및 일본 특허 출원 공개 제2004-323970호 공보에 있어서도 굽힘 시험에서 박리되지 않을 정도의 도금 밀착성은

확보되어 있지만, 듀폰 충격 시험과 같은 엄격한 평가에 의한 도금 밀착성은 충분히 확보되어 있지 않았다.

[0015] 또한, 일본 특허 출원 공개 소56-33463호 공보 및 일본 특허 출원 공개 소57-79160호 공보와 같은 예비 도금법에서는 도금 설비가 필요해지므로, 그 공간이 없는 경우는 채용할 수 없다. 또한, 예비 도금 설비 설치에 의해 생산 비용이 상승하는 문제도 발생한다. 또한, 일본 특허 출원 공개 제2002-161315호 공보와 같은 2회 어닐링도 생산 비용이 상승하는 문제가 발생한다.

[0016] 또한, 지금까지 개시된 Si를 함유한 강판의 제조 기술은 도금성을 확보하는 것에 중점을 두어, 성형성 등 도금 강판으로서 사용하게 할 때의 다양한 성능을 향상시키는 것까지는 이루어져 있지 않았다.

[0017] 그래서 본 발명은 상기 문제점을 해결하고, 외관이 양호하고 도금 밀착성, 성형성 및 내식성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판 및 그들의 제조 방법을 제안하는 것이다.

[0018] 본 발명자들은 고강도 강판의 도금 처리에 대해 예의 연구를 거듭한 결과, Si, Mn이 일정량 이상 첨가된 강을, 열처리 조건 및 도금 조건을 최적화한 연속 용융 아연 도금 설비로 도금 처리함으로써 Si 산화물의 종류와 위치를 제어하고, 외관이 양호하고 도금 밀착성, 성형성 및 내식성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판을 제조할 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 이루었다. 즉, 본 발명의 요지로 하는 것은 이하에 나타내는 바와 같다.

[0019] (1) 질량%로,

[0020] C : 0.05 내지 0.25 %,

[0021] Si : 0.3 내지 2.5 %,

[0022] Mn : 1.5 내지 2.8 %,

[0023] P : 0.03 % 이하,

[0024] S : 0.02 % 이하,

[0025] Al : 0.005 내지 0.5 %,

[0026] N : 0.0060 % 이하를 함유하고, 잔량부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 고강도 강판 상에 Al : 0.05 내지 10 질량%, Fe : 0.05 내지 3 질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 아연 도금층을 갖는 용융 아연 도금 강판에 있어서, 고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5  $\mu\text{m}$  이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재하고, 도금층에 평균 입경 0.5 내지 3  $\mu\text{m}$ 인 Fe-Zn 합금이 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판.

[0027] (2) 질량%로,

[0028] C : 0.05 내지 0.25 %,

[0029] Si : 0.3 내지 2.5 %,

[0030] Mn : 1.5 내지 2.8 %,

[0031] P : 0.03 % 이하,

[0032] S : 0.02 % 이하,

[0033] Al : 0.005 내지 0.5 %,

[0034] N : 0.0060 % 이하를 함유하고, 잔량부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 고강도 강판 상에 Al : 0.05 내지 10 질량%, Fe : 0.05 내지 3 질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 아연 도금층을 갖는 용융 아연 도금 강판에 있어서, 고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5  $\mu\text{m}$  이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재하고, 도금층에는 평균 입경 0.5 내지 3  $\mu\text{m}$ 인 Fe-Zn 합금이, 도금 강판의 압연 수직 방향 단면을 폭 2cm 관찰했을 때, 4개 이상 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판.

[0035] (3) 질량%로,

[0036] C : 0.05 내지 0.25 %,

- [0037] Si : 0.3 내지 2.5 %,
- [0038] Mn : 1.5 내지 2.8 %,
- [0039] P : 0.03 % 이하,
- [0040] S : 0.02 % 이하,
- [0041] Al : 0.005 내지 0.5 %,
- [0042] N : 0.0060 % 이하를 함유하고, 잔량부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 고강도 강판 상에 Al : 0.05 내지 10 질량%, Mg : 0.01 내지 5 질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 아연 도금층을 갖는 용융 아연 도금 강판에 있어서, 고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5  $\mu\text{m}$  이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판.
- [0043] (4) 질량%로,
- [0044] C : 0.05 내지 0.25 %,
- [0045] Si : 0.3 내지 2.5 %,
- [0046] Mn : 1.5 내지 2.8 %,
- [0047] P : 0.03 % 이하,
- [0048] S : 0.02 % 이하,
- [0049] Al : 0.005 내지 0.5 %,
- [0050] N : 0.0060 % 이하를 함유하고, 잔량부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 고강도 강판 상에 Al : 4 내지 20 질량%, Mg : 2 내지 5 질량%, Si : 0 내지 0.5 질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 아연 도금층을 갖는 용융 아연 도금 강판에 있어서, 고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5  $\mu\text{m}$  이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판.
- [0051] (5) 질량%로,
- [0052] C : 0.05 내지 0.25 %,
- [0053] Si : 0.3 내지 2.5 %,
- [0054] Mn : 1.5 내지 2.8 %,
- [0055] P : 0.03 % 이하,
- [0056] S : 0.02 % 이하,
- [0057] Al : 0.005 내지 0.5 %,
- [0058] N : 0.0060 % 이하를 함유하고, 잔량부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 고강도 강판 상에, Fe를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 합금화 용융 아연 도금층을 갖는 강판에 있어서, 고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5  $\mu\text{m}$  이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재하고, 도금층 중에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.05 내지 1.5 질량%로 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판.
- [0059] (6) (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 기재된 Si를 포함하는 상기 산화물이  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판.
- [0060] (7) (5)에 기재된 합금화 용융 아연 도금 강판에 있어서, 도금층 중 및 강판 표면에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물이 존재하고, 강판 내면측에  $\text{SiO}_2$ 가 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판.

- [0061] (8) (5)에 기재된 합금화 용융 아연 도금 강관에 있어서, 도금층 중에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물이 존재하고, 도금층의 강관측 및 강관 중에  $\text{SiO}_2$ 가 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관.
- [0062] (9) (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 고강도 용융 아연 도금 강관에 있어서, 강관 표면 또는 표면층에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물이 존재하고, 강관 내면층에  $\text{SiO}_2$ 가 존재하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강관.
- [0063] (10) 인장 강도  $F(\text{MPa})$ 와 신장률  $L(\%)$ 의 관계가
- [0064]  $L \geq 51 - 0.035 \times F$
- [0065] 를 만족하는 것을 특징으로 하는 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 기재된 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관.
- [0066] (11) Si, Mn을 함유하는 고강도 강관에 연속적으로 용융 아연 도금을 실시함에 있어서, 강 표면 또는 강관과 도금 계면에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물을 존재시키고, 또한 강관 내면층에  $\text{SiO}_2$ 의 산화물을 존재시킨 고강도 강관 상에 아연 도금, 또는 아연 합금 도금을 실시하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강관의 제조 방법.
- [0067] (12) Si, Mn을 함유하는 고강도 강관에 연속적으로 용융 아연 도금을 실시함에 있어서, 강 표면 또는 강관과 도금 계면에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물을 존재시키고, 또한 강관 내면층에  $\text{SiO}_2$ 의 산화물을 존재시킨 고강도 강관 상에 아연 도금을 실시하고, 계속해서 합금화 처리를 행하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법.
- [0068] (13) C, Si, Mn을 함유하는 고강도 강관에 연속적으로 용융 아연 도금을 실시함에 있어서, 강 표면 또는 강관과 도금 계면에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물을 존재시키고, 또한 강관 내면층에  $\text{SiO}_2$ 의 산화물을 존재시킨 고강도 강관 상에 아연 도금, 또는 아연 합금 도금을 실시하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강관의 제조 방법.
- [0069] (14) C, Si, Mn을 함유하는 고강도 강관에 연속적으로 용융 아연 도금을 실시함에 있어서, 강 표면 또는 강관과 도금 계면에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물을 존재시키고, 또한 강관 내면층에  $\text{SiO}_2$ 의 산화물을 존재시킨 고강도 강관 상에 아연 도금을 실시하고, 계속해서 합금화 처리를 행하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법.
- [0070] (15) (11) 내지 (14) 중 어느 하나에 기재된 고강도 용융 아연 도금 강관 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관이, 질량%로, C : 0.05 내지 0.25 %, Si : 0.3 내지 2.5 %, Mn : 1.5 내지 2.8 %, P : 0.03 % 이하, S : 0.02 % 이하, Al : 0.005 내지 0.5 %, N : 0.0060 % 이하, 잔량부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강관 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법.
- [0071] (16) 질량%로,
- [0072] C, Si, Mn을 함유하는 고강도 강관에 연속적으로 용융 아연 도금을 실시함에 있어서, 환원대의 분위기로서  $\text{H}_2$ 를 1 내지 60 체적% 함유하고, 잔량부  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , CO 중 1종 또는 2종 이상 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 그 분위기 중의 산소 분압의 로그  $\log\text{PO}_2$ 를
- [0073]  $-0.000034T^2 + 0.105T - 0.2[\text{Si}\%]^2 + 2.1[\text{Si}\%] - 98.8 \leq \log\text{PO}_2 \leq -0.000038T^2 + 0.107T - 90.4 \dots\dots (1\text{식})$
- [0074]  $923 \leq T \leq 1173 \dots\dots (2\text{식})$
- [0075] T : 강관의 최고 도달 온도(K)
- [0076] [Si %] : 강관 중의 Si 함유량(질량%)

- [0077] 으로 제어한 분위기에서 환원을 행하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.
- [0078] (17) (16)에 기재된 고강도 용융 아연 도금 강판 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법에 있어서, 환원대 앞의 산화대에 있어서 연소 공기비 0.9 내지 1.2인 분위기 중에서 산화시키고, 그 후의 환원대에 있어서 환원을 행하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.
- [0079] (18) (16)에 기재된 고강도 용융 아연 도금 강판 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법에 있어서, 환원대 앞의 산화대에 있어서 이슬점 273 K 이상의 분위기 중에서 산화시키고, 그 후의 환원대에 있어서 환원을 행하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.
- [0080] (19) 질량%로,
- [0081] C, Si, Mn을 함유하는 강 슬래브를 Ar<sub>3</sub>점 이상의 온도에서 마무리 압연을 행하고, 50 내지 85 %의 냉간 압연을 실시하고, 계속해서 용융 아연 도금을 실시할 때, 환원대의 분위기로써 H<sub>2</sub>를 1 내지 60 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO 중 1종 또는 2종 이상 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 그 분위기 중의 산소 분압의 로그 logP<sub>O<sub>2</sub></sub>를
- [0082]  $-0.000034T^2 + 0.105T - 0.2[Si\%]^2 + 2.1[Si\%] - 98.8 \leq \log P_{O_2} \leq -0.000038T^2 + 0.107T - 90.4 \dots\dots (1식)$
- [0083]  $923 \leq T \leq 1173 \dots\dots (2식)$
- [0084] T : 강판의 최고 도달 온도(K)
- [0085] [Si %] : 강판 중의 Si 함유량(wt %)
- [0086] 으로 제어한 분위기의 연속 용융 아연 도금 설비를 사용하여, 1023 K 이상 1153 K 이하의 페라이트, 오스테나이트의 2상 공존 온도 영역에서 어닐링하고, 그 최고 도달 온도로부터 923 K까지를 평균 냉각 속도 0.5 내지 10도/초로 냉각하고, 계속해서 923 K로부터 773 K까지를 평균 냉각 속도 3도/초 이상으로 냉각하고, 또한 773 K로부터 평균 냉각 속도 0.5도/초 이상으로 냉각하고, 용융 아연 도금 처리를 행함으로써 상기 냉간 압연 강판의 표면 상에 용융 아연 도금층을 형성하는 제조 방법에 있어서, 773 K로부터 도금 후 623 K에 도달할 때까지의 시간을 25초 이상 240초 이하로 하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.
- [0087] (20) 질량%로,
- [0088] C, Si, Mn을 함유하는 강 슬래브를 Ar<sub>3</sub>점 이상의 온도에서 마무리 압연을 행하고, 50 내지 85 %의 냉간 압연을 실시하고, 계속해서 용융 아연 도금을 실시할 때, 환원대의 분위기로써 H<sub>2</sub>를 1 내지 60 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO 중 1종 또는 2종 이상 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 그 분위기 중의 산소 분압의 로그 logP<sub>O<sub>2</sub></sub>를
- [0089]  $-0.000034T^2 + 0.105T - 0.2[Si\%]^2 + 2.1[Si\%] - 98.8 \leq \log P_{O_2} \leq -0.000038T^2 + 0.107T - 90.4 \dots\dots (1식)$
- [0090]  $923 \leq T \leq 1173 \dots\dots (2식)$
- [0091] T : 강판의 최고 도달 온도(K)
- [0092] [Si %] : 강판 중의 Si 함유량(질량%)
- [0093] 으로 제어한 분위기의 연속 용융 아연 도금 설비를 사용하여, 1023 K 이상 1153 K 이하의 페라이트, 오스테나이트의 2상 공존 온도 영역에서 어닐링하고, 그 최고 도달 온도로부터 923 K까지를 평균 냉각 속도 0.5 내지 10도/초로, 계속해서 923 K로부터 773 K까지를 평균 냉각 속도 3도/초 이상으로 냉각하고, 또한 773 K로부터 평균 냉각 속도 0.5도/초 이상으로 693 K 내지 733 K까지 냉각하고, 또한 773 K로부터 도금욕까지를 25초 이상 240초 이하로 유지한 후, 용융 아연 도금 처리를 행함으로써 상기 냉간 압연 강판의 표면 상에 용융 아연 도금층을 형

성하고, 계속해서 상기 용융 아연 도금층이 형성된 상기 강관에 대해 합금화 처리를 실시함으로써 상기 강관의 표면 상에 합금화 용융 아연 도금층을 형성하는 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법에 있어서, 상기 용융 아연 도금 처리를, 욕 중 유효 Al 농도 : 0.07 내지 0.105 wt %, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 성분 조성의 용융 아연 도금욕 중에서 행하고, 그리고 상기 합금화 처리를,

- [0094]  $720 \leq T \leq 690 \times \exp(1.35 \times [Al\%])$
- [0095] 단, [Al %] : 아연 도금욕 중의 욕 중 유효 Al 농도(wt %)
- [0096] 를 만족하는 온도 T(K)에 있어서 행하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법.
- [0097] (21) (16), (19) 또는 (20) 중 어느 한 항에 기재된 고강도 용융 아연 도금 강관 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관이 질량%로, C : 0.05 내지 0.25 %, Si : 0.3 내지 2.5 %, Mn : 1.5 내지 2.8 %, P : 0.03 % 이하, S : 0.02 % 이하, Al : 0.005 내지 0.5 %, N : 0.0060 % 이하, 잔량부 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강관 및 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법.
- [0098] (22) (20)에 기재된 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법에 있어서, 어닐링 후 673 K 이상 723 K 이하까지 냉각한 후, 703 K 이상 743 K 이하까지 재가열을 행하여 용융 아연 도금 처리를 행하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법.
- [0099] (23) (20) 또는 (22)에 기재된 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법에 있어서, 용융 도금 후 673 K 이하의 온도로 냉각될 때까지의 시간을 30초 이상 120초 이하로 하는 것을 특징으로 하는 성형성 및 도금성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관의 제조 방법.
- [0100] (24) 무산화로 또는 직화로를 갖고, 강관에 연속적으로 용융 아연 도금을 실시하는 용융 아연 도금 강관의 제조 설비에 있어서, CO<sub>2</sub>를 1 내지 100 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO 및 불가피적 불순물로 이루어지는 기체를 도입하는 장치를 환원로에 배치하는 것을 특징으로 하는 용융 도금 강관의 제조 설비.
- [0101] (25) 무산화로 또는 직화로를 갖고, 강관에 연속적으로 용융 아연 도금을 실시하는 용융 아연 도금 강관의 제조 설비에 있어서, 환원로 중에서 CO 또는 탄화수소를 연소시키고, CO<sub>2</sub>를 1 내지 100 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO 및 불가피적 불순물로 이루어지는 기체를 발생시키는 장치를 배치하는 것을 특징으로 하는 용융 도금 강관의 제조 설비.

**실시예**

- [0110] 이하에 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0111] 우선, C, Si, Mn, P, S, Al, N의 수치 한정 이유에 대해 서술한다. C는 마르텐사이트나 잔류 오스테나이트에 의한 조직 강화로 강관을 고강도화하고자 하는 경우에 필수적인 원소이다. C의 함유량을 0.05 % 이상으로 하는 이유는, C가 0.05 % 미만에서는 미스트나 분류수(噴流水)를 냉각 매체로서 어닐링 온도로부터 급속 냉각하는 것이 곤란한 용융 아연 도금 라인에 있어서 시멘타이트나 펄라이트가 생성되기 쉬워, 필요로 하는 인장 강도의 확보가 곤란하기 때문이다. 한편, C의 함유량을 0.25 % 이하로 하는 이유는, C가 0.25 %를 초과하면 스폿 용접으로 건전한 용접부를 형성하는 것이 곤란해지는 동시에 C의 편석이 현저해져 가공성이 열화되기 때문이다.
- [0112] Si는 강관의 가공성, 특히 신장률을 크게 손상시키지 않고 강도를 증가시키는 원소로서 0.3 내지 2.5 % 첨가한다. Si의 함유량을 0.3 % 이상으로 하는 이유는 Si가 0.3 % 미만에서는 필요로 하는 인장 강도의 확보가 곤란하기 때문이고, Si의 함유량을 2.5 % 이하로 하는 이유는 Si가 2.5 %를 초과하면 강도를 증가시키는 효과가 포화되는 동시에 연성의 저하가 일어나기 때문이다. 바람직하게는, C 함유량의 4배 이상의 질량%로 함으로써, 도금 직후에 행하는 합금화 처리를 위한 재가열에 의해 펄라이트 및 베이나이트 변태의 진행을 현저하게 지체시켜, 실온까지 냉각 후에도 체적률로 3 내지 20 %의 마르텐사이트 및 잔류 오스테나이트가 페라이트 중에 혼재하는 금속 조직으로 할 수 있다.
- [0113] Mn은 C와 함께 오스테나이트의 자유 에너지를 낮추기 위해, 도금욕에 강대(鋼帶)를 침지할 때까지의 동안에 오스테나이트를 안정화하는 목적으로 1.5 % 이상 첨가한다. 또한, C 함유량의 12배 이상의 질량%를 첨가함으로써 도금 직후에 행하는 합금화 처리를 위한 재가열에 의해 펄라이트 및 베이나이트 변태의 진행을 현저하게 지

체시켜, 실온까지 냉각 후에도 체적률로 3 내지 20 %의 마르텐사이트 및 잔류 오스테나이트가 페라이트 중에 혼재하는 금속 조직으로 할 수 있다. 그러나 첨가량이 과대해지면 슬래브에 깨짐이 발생되기 쉽고, 또한 스폿 용접성도 열화되기 때문에 2.8 %를 상한으로 한다.

- [0114] P는 일반적으로 불가피적 불순물로서 강에 포함되지만, 그 양이 0.03 %를 초과하면 스폿 용접성의 열화가 현저한 것에 더하여, 본 발명에 있어서의 인장 강도가 490 MPa를 초과하는 고강도 강판에서는 인성(靱性)과 함께 냉간 압연성도 현저하게 열화되므로, 그 함유량은 0.03 % 이하로 한다. S도 일반적으로 불가피적 불순물로서 강에 포함되지만, 그 양이 0.02 %를 초과하면 압연 방향으로 신장된 MnS의 존재가 현저해져 강판의 굽힘성에 악영향을 미치므로, 그 함유량은 0.02 % 이하로 한다.
- [0115] Al은 강의 탈산 원소로서, 또한 AlN에 의한 열연 소재의 미립화 및 일련의 열처리 공정에 있어서의 결정립의 조대화를 억제하여 재질을 개선하기 위해 0.005 % 이상 첨가할 필요가 있다. 단, 0.5 %를 초과하면 비용 상승으로 될 뿐만 아니라, 표면 성상을 열화시키므로 그 함유량은 0.5 % 이하로 한다. N도 또한 일반적으로 불가피적 불순물로서 강에 포함되지만, 그 양이 0.006 %를 초과하면 신장률과 함께 취성도 열화되므로 그 함유량은 0.006 % 이하로 한다.
- [0116] 또한, 이들을 주성분으로 하는 강에 Nb, Ti, B, Mo, Cu, Ni, Sn, Zn, Zr, W, Co, Ca, 희토류 원소(Y를 포함함), V, Ta, Hf, Pb, Mg, As, Sb, Bi를 합계 1 % 이하 함유해도 본 발명의 효과를 손상시키지 않고, 그 양에 따라서는 내식성이나 가공성이 개선되는 등 바람직한 경우도 있다.
- [0117] 다음에, 도금층에 대해 서술한다.
- [0118] 용융 아연 도금층에 있어서 Al의 함유량을 0.05 내지 10 질량%로 한정하는 이유는, Al의 함유량이 10 질량%를 초과하면 Fe-Al 합금화 반응이 지나치게 진행되어 도금 밀착성의 저하가 보이기 때문이다. 또한, Al의 함유량을 0.05 질량% 이상으로 한정하는 이유는, 0.05 질량% 미만의 Al량으로 통상의 용융 도금 처리를 행하면 도금 처리시에 있어서 Zn-Fe 합금화 반응이 지나치게 진행되어, 지철 계면에 취약한 합금층이 발달하여 도금 밀착성이 열화되기 때문이다.
- [0119] Fe의 함유량을 0.01 내지 3 질량%로 한정하는 이유는, 0.01 질량% 미만에서는 도금 밀착성을 향상시키는 효과가 불충분하기 때문이고, 3 질량%를 초과하면 지철 계면에 취약한 합금층이 발달하여 도금 밀착성이 저하되기 때문이다.
- [0120] 도금층 중에는, 이 이외에 Sb, Pb, Bi, Ca, Be, Ti, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, P, B, Sn, Zr, Hf, Sr, V, Se, REM을 단독 혹은 복합으로 0.5 질량% 이내 함유해도 본 발명의 효과를 손상시키지 않고, 그 양에 따라서는 또한 외관이 개선되는 등 바람직한 경우도 있다.
- [0121] 용융 아연 도금의 부착량에 대해서는 특별히 제약은 두지 않지만, 내식성의 관점에서 10 g/m<sup>2</sup> 이상, 가공성의 관점에서 350 g/m<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하다.
- [0122] 또한, 본 발명의 고강도 용융 아연 도금 강판은 고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5 μm 이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재하고, 도금층에 평균 입경 0.5 내지 3 μm의 Fe-Zn 합금이 존재함으로써 도금 밀착성을 향상시키는 것이 가능해진다. 고강도 강판의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 존재하면 도금 밀착성이 향상되는 이유는, 어닐링 과정에서 강판 내에 Si를 포함하는 산화물이 생성됨으로써 강판 표면에 도금 밀착성을 저하시키는 원인으로 되는 SiO<sub>2</sub>가 노출되지 않게 되기 때문이라고 사료된다.
- [0123] 또한, 고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 도금층에 평균 입경 0.5 내지 3 μm의 Fe-Zn 합금이 생성됨으로써 도금 밀착성이 향상되는 이유는, 강판과 도금욕이 반응함으로써 밀착성이 향상되기 때문이라고 사료된다.
- [0124] 일반적으로 Si 함유량이 0.3 % 미만인 강판에 있어서는, 강판과 도금욕이 반응하여 Fe-Al-Zn계의 금속간 화합물이 생성되어 밀착성을 향상시키는 것이 알려져 있지만, 발명자들이 다양하게 실험한 결과 Si 함유량이 0.3 % 이상인 강판에 있어서는 Fe-Zn계의 금속간 화합물이 생성됨으로써 도금 밀착성을 향상시키는 것이 명백해졌다. 따라서 강판 표면에 SiO<sub>2</sub>가 노출되어 있는 경우는, 이것이 강판과 도금욕의 반응을 저해하기 때문에, Fe-Zn 합금이 생성되지 않고 동시에 도금 밀착성이 저하되는 것이라 사료된다.
- [0125] 도1은 도금 밀착성이 양호한 고강도 용융 아연 도금 강판을 매립 연마하고, 에칭 후 단면을 SEM 이미지로 관찰한 결과이다. 이 도면으로부터도 알 수 있는 바와 같이, 도금층에 존재하는 Fe-Zn계의 금속간 화합물은 현미경

관찰에 의해 명료하게 구별할 수 있다. 본 금속간 화합물의 Fe%를 분석한 바 약 7 %이므로, 이 Fe-Zn계 금속간 화합물은 ζ상(相)이라고 사료된다.

- [0126] ζ상은 단사정(單斜晶)의 결정 구조를 취하므로, 단면으로부터 관찰하면 도1에 도시하는 바와 같이 직사각형 또는 평행사변형으로 된다. 따라서, Fe-Zn계의 금속간 화합물의 평균 입경은 이 직사각형 또는 평행사변형의 긴 직경과 짧은 직경을 측정하여 그 평균값을 사용하였다.
- [0127] Fe-Zn계 금속간 화합물의 평균 입경을 0.5 내지 3 μm로 한정된 이유는, 0.5 μm 미만에서는 도금 밀착성을 향상시키는 효과가 충분하지 않기 때문이고, 3 μm를 초과하면 Zn-Fe 합금화 반응이 지나치게 진행되어 지철 계면에 취약한 합금층이 발달하여 도금 밀착성이 열화되기 때문이다.
- [0128] 본 발명자들이 다수의 도금 중의 Fe-Zn계 금속간 화합물을 조사한 결과, 도금 밀착성이 양호한 고강도 용융 아연 도금 강판의 도금층에는 평균 입경 0.5 내지 3 μm인 Fe-Zn 합금이, 도금 강판의 압연 수직 방향 단면을 폭 2cm 관찰했을 때, 4개 이상 존재하는 것을 확인하였다.
- [0129] 또한, 상기 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물도 현미경 관찰에 있어서 명료하게 구별할 수 있다. 고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5 μm 이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물의 일례로서 단면 관찰 결과를 도2에 나타낸다. 도2는 도금 밀착성이 양호한 고강도 용융 아연 도금 강판의 단면을 10도로 경사시켜 매립 연마를 행하고, SEM 이미지로 관찰한 결과이다. 이 도면으로부터도 알 수 있는 바와 같이, 고강도 강판의 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 현미경 관찰에 의해 명료하게 구별할 수 있다.
- [0130] 또한, 이들 결정입계와 결정립 내의 산화물을 EDX에 의해 분석하면 Si, Mn, Fe, O의 피크가 관찰되므로, 관찰되는 산화물은 SiO<sub>2</sub>, FeSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>라고 사료된다.
- [0131] 다음에, Zn-Al-Mg계 도금층에 있어서 Al의 함유량을 0.05 내지 10 질량%로 한정된 이유는, Al의 함유량이 10 질량%를 초과하면 도금 밀착성의 저하가 보이므로 Si를 첨가하고 있지 않은 도금층 중의 Al의 함유량은 10 질량% 이하로 할 필요가 있기 때문이다. 또한, Al의 함유량을 0.05 질량% 이상으로 한정된 이유는, 0.05 질량% 미만의 Al량으로 통상의 용융 도금 처리를 행하면, 도금 처리시에 있어서 Zn-Fe 합금화 반응이 일어나 지철 계면에 취약한 합금층이 발달하여 도금 밀착성이 열화되기 때문이다.
- [0132] 따라서, 본 발명에 있어서의 용융 도금 강재에 있어서는, 특히 Al 농도가 10 질량%를 초과하는 고농도인 경우에는, 도금 밀착성을 확보하기 위해 도금층 중에 Si를 첨가하는 것이 필수이다.
- [0133] 한편, Zn-Al-Mg-Si계 도금층에 있어서 Al의 함유량을 4 내지 22 질량%로 한정된 이유는, 도금층의 내식성을 현저하게 향상시키기 위해서는 4 질량% 이상의 Al의 첨가가 필요하기 때문이고, 22 질량%를 초과하면 내식성을 향상시키는 효과가 포화되기 때문이다.
- [0134] Si의 함유량을 0.5 질량% 이하(단, 0 질량%를 제외함)로 한정된 이유는, Si는 밀착성을 향상시키는 효과가 있지만 0.5 질량%를 초과하면 밀착성을 향상시키는 효과가 포화되기 때문이다. 바람직하게는 0.00001 내지 0.5 질량%이고, 더욱 바람직하게는 0.0001 내지 0.5 질량%이다.
- [0135] Si의 첨가는 Al의 함유량이 10 질량%를 초과하는 도금층에는 필수적이지만, Al의 함유량이 10 % 이하인 도금층에 있어서도 도금 밀착성 향상에 효과가 크기 때문에 가공이 엄격한 부재에 사용하는 등, 높은 도금 밀착성을 필요로 하는 경우에는 Si를 첨가하는 것이 유효하다. 또한, Si 첨가에 의해 도금층의 응고 조직 중에 [Mg<sub>2</sub>Si상(相)]이 정출(晶出)된다. 이 [Mg<sub>2</sub>Si상]은 내식성 향상에 효과가 있으므로, Si의 첨가량을 많게 하여 도금층의 응고 조직 중에 [Mg<sub>2</sub>Si상]이 혼재한 금속 조직을 제작하는 것이 보다 바람직하다.
- [0136] Mg의 함유량을 0.01 내지 5 질량%로 한정된 이유는, 0.01 질량% 미만에서는 내식성을 향상시키는 효과가 불충분하기 때문이고, 5 질량%를 초과하면 도금층이 취약해져 밀착성이 저하되기 때문이다. 내식성은 Mg의 첨가량이 많을수록 향상되므로, 도금층의 내식성을 현저하게 향상시키기 위해서는 Mg의 함유량을 2 내지 5 질량%로 하는 것이 바람직하다. 또한, 전술한 [Mg<sub>2</sub>Si상]은 Mg의 첨가량이 많을수록 정출되기 쉬우므로, Mg의 첨가량을 많게 하여 도금층의 응고 조직 중에 [Mg<sub>2</sub>Si상]이 혼재한 금속 조직을 제작하는 것이 보다 바람직하다.
- [0137] 도금층 중에는, 이 이외에 Fe, Sb, Pb, Bi, Ca, Be, Ti, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, P, B, Sn, Zr, Hf, Sr, V, Sc, REM을 단독 혹은 복합으로 0.5 질량% 이내로 함유해도 본 발명의 효과를 손상시키지 않고, 그 양에 따라서는

또한 외관이 개선되는 등 바람직한 경우도 있다. 용융 아연 도금의 부착량에 대해서는 특별히 제약은 두지 않지만, 내식성의 관점에서 10 g/m<sup>2</sup> 이상, 가공성의 관점에서 350 g/m<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하다.

[0138] 또한, 본 발명의 고강도 용융 아연 도금 강판은 고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5 μm 이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재함으로써 부도금 결함을 없애는 것이 가능해진다. 고강도 강판의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 존재하면 부도금 결함을 없애는 것이 가능해지는 이유는, 어닐링 과정에서 강판 내에 Si를 포함하는 산화물이 생성됨으로써 강판 표면에 부도금 결함의 원인으로 되는 SiO<sub>2</sub>가 노출되지 않게 되기 때문이라고 사료된다.

[0139] 상기 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 현미경 관찰에 있어서 명료하게 구별할 수 있다. 고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5 μm 이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물의 일례로서 단면 관찰 결과를 도3에 나타낸다. 도3은 부도금이 발생하지 않은 고강도 용융 아연 도금 강판의 단면을 10도로 경사시켜 매립 연마를 행하고, SEM 이미지로 관찰한 결과이다. 도3으로부터도 알 수 있는 바와 같이, 고강도 강판의 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 현미경 관찰에 의해 명료하게 구별할 수 있다.

[0140] 또한, 이들 결정입계와 결정립 내의 산화물을 EDX에 의해 분석하면 Si, Mn, Fe, O의 피크가 관찰되므로, 관찰되는 산화물은 SiO<sub>2</sub>, FeSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>라고 사료된다.

[0141] 또한, 본 발명에 있어서 합금화 용융 아연 도금층이라 함은 합금화 반응에 의해 Zn 도금 중에 강 중의 Fe가 확산되어 생긴 Fe-Zn 합금을 주체로 한 도금층이다. Fe의 함유율은 특별히 한정되지 않지만, 도금 중의 Fe 함유율 7 질량% 미만에서는 도금 표면에 부드러운 n상(相)이 잔존하여 프레스 성형성을 열화시키고, Fe 함유율 15 질량%를 초과하면 지철 계면에 취약한 합금층이 지나치게 발달하여 도금 밀착성이 열화되기 때문에 7 내지 15 질량%가 적절하다.

[0142] 또한, 일반적으로 연속적으로 용융 아연 도금을 실시할 때, 도금욕 중에서의 합금화 반응을 제어하는 목적으로 도금욕에 Al을 첨가하기 때문에, 도금 중에는 0.05 내지 0.5 질량%의 Al이 포함된다. 또한, 합금화의 과정에서는 Fe의 확산과 동시에 강 중에 첨가한 원소도 확산되므로 도금 중에는 이들 원소도 포함된다.

[0143] 본 발명의 강판은, 용융 아연 도금욕 중 혹은 아연 도금 중에 Pb, Sb, Si, Sn, Mg, Mn, Ni, Cr, Co, Ca, Cu, Li, Ti, Be, Bi, 희토류 원소 중 1종 또는 2종 이상을 함유, 혹은 혼입하고 있어도 본 발명의 효과를 손상시키지 않고, 그 양에 따라서는 내식성이나 가공성이 개선되는 등 바람직한 경우도 있다. 합금화 용융 아연 도금의 부착량에 대해서는 특별히 제약은 두지 않지만, 내식성의 관점에서 20 g/m<sup>2</sup> 이상, 경제성의 관점에서 150 g/m<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하다.

[0144] 본 발명의 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판은 고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5 μm 이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.6 내지 10 질량%로 존재하고, 도금층 중에 Si를 포함하는 산화물이 평균 함유율 0.05 내지 1.5 질량%로 존재함으로써 부도금 결함을 없애는 것이 가능해진다. 고강도 강판의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물이 존재하면 부도금 결함을 없애는 것이 가능해지는 이유는, 어닐링 과정에서 강판 내에 Si를 포함하는 산화물이 생성됨으로써 강판 표면에 부도금 결함의 원인으로 되는 Si를 포함하는 산화막이 생성되지 않게 되기 때문이라고 사료된다.

[0145] 또한, 도금층 중의 산화물은 어닐링 과정에서 강판 내에 생성된 Si를 포함하는 산화물이 합금화 과정에서 도금 중에 확산된 것이라고 사료된다.

[0146] 상기 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 현미경 관찰에 있어서 명료하게 구별할 수 있다. 고강도 강판과 도금층의 계면으로부터 5 μm 이하의 강판측의 결정입계와 결정립 내에 Si를 포함하는 산화물의 일례로서, 단면 관찰 결과를 도4에 나타낸다. 도4는 부도금이 발생하지 않은 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판의 단면을 10도로 경사시켜 매립 연마를 행하고, SEM 이미지로 관찰한 결과이다. 도4로부터도 알 수 있는 바와 같이, 고강도 강판의 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 현미경 관찰에 의해 명료하게 구별할 수 있다.

[0147] 또한, 도금층 중에 존재하는 Si를 포함하는 산화물도 현미경 관찰에 있어서 명료하게 구별할 수 있다.

[0148] 또한, 이들 결정입계와 결정립 내의 산화물 및 도금층 중의 산화물을 EDX에 의해 분석하면 Si, Mn, Fe, O의 피크가 관찰되므로, 관찰되는 산화물은 SiO<sub>2</sub>, FeSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>라고 사료된다.

- [0149] 본 발명에 있어서, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 강층이라 함은 현미경 관찰에 있어서 Si를 포함하는 산화물이 관찰되는 층이다. 또한, Si를 포함하는 산화물의 평균 함유율이라 함은 이 강층 중에 포함되는 산화물의 함유율을 나타내고, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 강층의 두께라 함은 강판 표면으로부터 이들 산화물이 관찰되는 부분까지의 폭을 나타낸다.
- [0150] Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정은 산화물의 질량%를 측정할 수 있으면 어떠한 방법이라도 상관없지만, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 층을 산으로 용해하여, Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후 중량을 측정하는 방법이 확실하다. 또한, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 강층의 두께의 측정 방법도 특별히 규정하지 않지만, 단면으로부터 현미경 관찰로 측정하는 방법이 확실하다.
- [0151] 본 발명에 있어서, Si를 포함하는 산화물의 평균 함유율을 0.6 내지 10 질량%로 한정 한 이유는, 0.6 질량% 미만에서는 외부 산화막의 역제가 불충분해 부도금 결함을 방지하는 효과가 보이지 않기 때문이고, 10 질량%를 초과하면 부도금 결함을 방지하는 효과가 포화되기 때문이다.
- [0152] 또한, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 강층의 두께를 5  $\mu\text{m}$  이하로 한정 한 이유는, 5  $\mu\text{m}$ 를 초과하면 도금 밀착성을 향상시키는 효과가 포화되기 때문이다.
- [0153] 또한, 합금화 용융 아연 도금층 중에 Si를 포함하는 산화물을 평균 함유율 0.05 내지 1.5 질량%로 한정 한 이유는, 0.05 질량% 미만에서는 외부 산화막의 역제가 불충분해 부도금 결함을 방지하는 효과가 보이지 않기 때문이고, 1.5 질량%를 초과하면 부도금 결함을 방지하는 효과가 포화되기 때문이다.
- [0154] 도금층 중의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정도 산화물의 질량%를 측정할 수 있으면 어떠한 방법이라도 상관없지만, 도금층만을 산으로 용해하여 Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후 중량을 측정하는 방법이 확실하다.
- [0155] 본 발명에 있어서 가공성이 우수한 고강도 도금 강판이라 함은, 인장 강도가 490 MPa 이상이고, 인장 강도 F (MPa)와 신장률 L(%)의 관계가,
- [0156] 
$$L \geq 51 - 0.035 \times F$$
- [0157] 를 만족하는 성능을 갖는 강판이다.
- [0158] 신장률 L을  $[51 - 0.035 \times F]\%$  이상으로 한정 한 이유는, L이  $[51 - 0.035 \times F]$ 보다 낮은 경우, 딥 드로잉 등의 엄격한 가공시에 파단되는 등 가공성이 불충분하기 때문이다.
- [0159] 다음에, 제조 조건의 한정 이유에 대해 서술한다. 본 발명에 있어서, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 강층을 적극적으로 생성시키기 위해서는, 연속식 용융 도금 라인의 어닐링 과정에서 Si를 포함하는 산화물의 내부 산화시키는 방법이 유효하다.
- [0160] 여기서, Si를 포함하는 산화물의 내부 산화라 함은 강판 내에 확산된 산소가 합금의 표층 부근에서 Si와 반응하여 산화물을 석출하는 현상이다. 내부 산화 현상은 산소의 내측으로의 확산 속도가 Si의 외측으로의 확산 속도보다 훨씬 빠른 경우, 즉 분위기 중의 산소 포텐셜이 비교적 높거나 혹은 Si의 농도가 낮은 경우에 일어난다. 이때 Si는 거의 움직이지 않고 그 자리에서 산화되므로, 도금 밀착성 저하의 원인인 강판 표면의 Si의 산화물의 농화를 방지할 수 있다.
- [0161] 단, 내부 산화법으로 조정된 강판이라도 Si 산화물의 종류와 그 위치 관계에 따라 그 후의 도금성에 차이가 발생하므로, Si의 산화물은 강판 표면 또는 표면층에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물이 존재하고, 강판 내면층에  $\text{SiO}_2$ 가 존재하는 상태로 한다. 이것은  $\text{SiO}_2$ 가 내부 산화 상태라도 강판 표면에 존재하면 도금성을 저하시키기 때문이다.
- [0162]  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 는  $\text{SiO}_2$ 보다도 산소 포텐셜이 큰 영역에서 안정적이므로, 강판 표면 또는 표면층에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물이 존재하고, 강판 내면층에  $\text{SiO}_2$ 가 존재하는 상태로 하기 위해서는, 산소 포텐셜을  $\text{SiO}_2$ 가 단독으로 내부 산화하는 경우보다 크게 할 필요가 있다.
- [0163] 강 중의 산소 포텐셜은 강판 표면으로부터 내부를 향해 감소하므로, 강판 표면 또는 표면층에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물이 생성되는 산소 포텐셜로 강판 표면을 제어하면, 강판 표면 또는 표면층에  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물이 생성되고, 산소 포텐

철이 감소한 강판 내면측에 SiO<sub>2</sub>가 생성된다.

- [0164] 상기한 바와 같은 Si 산화물의 종류와 그 위치 관계로 함으로써, 다음 용융 아연 도금욕에의 침지 과정에 있어서 SiO<sub>2</sub>에 의한 부도금 결함을 방지하는 것이 가능해진다.
- [0165] 또한, 이와 같이 하여 제작한 강판 표면 또는 표면측에 FeSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물이 생성된 강판에 아연 도금을 행하고, 합금화함으로써 도금층 중에 FeSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물의 확산이 일어난다.
- [0166] Si의 산화 상태는 분위기 중의 산소 포텐셜로 정해지므로, 본 발명에서 규정한 산화물을 원하는 조건에서 생성시키기 위해서는 분위기 중의 PO<sub>2</sub>를 직접 관리할 필요가 있다.
- [0167] 분위기 중의 가스가 H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, 잔량부 N<sub>2</sub>인 경우, 하기 평형 반응이 일어날 것이라 사료되고, PH<sub>2</sub>O/PH<sub>2</sub>는 PO<sub>2</sub>의 1/2승과 평형 정수 1/K<sub>1</sub>에 비례한다.
- [0168] 
$$H_2O = H_2 + 1/2O_2 : K_1 = P(H_2) \cdot P(O_2)^{1/2} / P(H_2O)$$
- [0169] 단, 평형 정수 K<sub>1</sub>은 온도에 의존하는 변수이므로, 온도가 변화한 경우 PH<sub>2</sub>O/PH<sub>2</sub>와 PO<sub>2</sub>는 따로따로 변화한다. 즉, 임의의 온도 영역에서 Si의 내부 산화 영역의 산소 포텐셜에 맞는 수분압(水分壓)과 수소 분압의 비의 영역이라도, 다른 온도 영역에서는 철이 산화되는 영역의 산소 포텐셜에 대응하거나 Si의 외부 산화 영역의 산소 포텐셜에 대응하기 때문이다.
- [0170] 따라서, PH<sub>2</sub>O/PH<sub>2</sub>를 관리해도 본 발명에서 규정한 산화물을 생성시킬 수 없다.
- [0171] 또한, 분위기 중의 가스가 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, 잔량부 N<sub>2</sub>인 경우 하기 평형 반응이 일어날 것이라 사료되고, PCO<sub>2</sub>/PCO가 PO<sub>2</sub>의 1/2승과 평형 정수 1/K<sub>2</sub>에 비례한다.
- [0172] 
$$CO_2 = CO + 1/2O_2 : K_2 = P(CO) \cdot P(O_2)^{1/2} / P(CO_2)$$
- [0173] 또한, 동시에 하기 평형 반응이 일어나므로 분위기 중에 H<sub>2</sub>O가 발생될 것이라 사료된다.
- [0174] 
$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O : K_3 = P(CO) \cdot P(H_2O) / P(CO_2) \cdot P(H_2)$$
- [0175] 따라서, PO<sub>2</sub>는 PH<sub>2</sub>O, PH<sub>2</sub>, PCO<sub>2</sub>, PCO와 온도가 정해지지 않으면 결정되지 않으므로, 본 발명에서 규정한 산화물을 생성시키기 위해서는 PO<sub>2</sub>를 규정하거나, 상기 값을 모두 규정하거나 어느 하나를 행할 필요가 있다.
- [0176] 구체적으로는, 환원대에 있어서 철을 환원하면서 Si의 외부 산화를 억제하고, 강판 표면 또는 표면측에 FeSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물을 생성시킬 목적으로, 환원대의 분위기로서 H<sub>2</sub>를 1 내지 60 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO의 1종 또는 2종 이상 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 그 분위기 중의 산소 분압의 로그 logPO<sub>2</sub>를
- [0177] 
$$-0.000034T^2 + 0.105T - 0.2[Si\%]^2 + 2.1[Si\%] - 98.8 \leq \log PO_2 \leq -0.000038T^2 + 0.107T - 90.4 \dots\dots (1식)$$
- [0178] 
$$923 \leq T \leq 1173 \dots\dots (2식)$$
- [0179] T : 강판의 최고 도달 판 온도(K)
- [0180] [Si %] : 강판 중의 Si 함유량(wt %)
- [0181] 으로 제어한 분위기에서 환원을 행한다.
- [0182] 여기서, 본 발명에 있어서는 로그는 전부 상용로그로 나타낸다.
- [0183] H<sub>2</sub>를 1 내지 60 체적%로 한정하는 이유는, 1 % 미만에서는 강판 표면에 생성된 산화막을 충분히 환원할 수 없어 도금 젖음성을 확보할 수 없기 때문이고, 60 %를 초과하면 환원 작용의 향상이 보이지 않아 비용이 증가하

기 때문이다.

- [0184]  $\log PO_2$ 를  $-0.000038T^2 + 0.107T - 90.4$  이하로 한정하는 이유는, 환원대에 있어서 철의 산화물을 환원하기 위함이다.  $\log PO_2$ 가  $-0.000038T^2 + 0.107T - 90.4$ 를 초과하면 철의 산화 영역으로 들어가므로, 강판 표면에 철의 산화막이 생성되어 부도금 결함이 발생한다.
- [0185]  $\log PO_2$ 를  $-0.000034T^2 + 0.105T - 0.2[Si\%]^2 + 2.1[Si\%] - 98.8$  이상으로 한정하는 이유는,  $\log PO_2$ 가  $-0.000034T^2 + 0.105T - 0.2[Si\%]^2 + 2.1[Si\%] - 98.8$  미만에서는 Si의 산화물  $SiO_2$ 가 표면에 노출되어, 부도금 결함이나 도금 밀착성 저하의 원인으로 되기 때문이다.
- [0186]  $\log PO_2$ 를  $-0.000034T^2 + 0.105T - 0.2[Si\%]^2 + 2.1[Si\%] - 98.8$  이상으로 함으로써 강판 표면 또는 표면층에  $FeSiO_3$ ,  $Fe_2SiO_4$ ,  $MnSiO_3$ ,  $Mn_2SiO_4$ 로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물이 존재하고, 강판 내면층에  $SiO_2$ 가 존재하는 산화 상태가 얻어지게 된다.
- [0187] 또한,  $\log PO_2$ 가 더욱 작은 분위기에서는 Si의 외부 산화 영역에 들어가 있으므로, 도금 밀착성은 현저하게 저하된다.
- [0188] 본 발명에 있어서, 분위기 중의 산소 분압의 로그  $\log PO_2$ 를 규정하는 강판의 최고 도달 판 온도(T)는 923 K 이상, 1173 K 이하로 한다.
- [0189] T를 923 K 이상으로 한정하는 이유는, T가 923 K 미만에서는 Si가 외부 산화하는 산소 포텐셜이 작고, 공업적으로 조업할 수 있는 범위의 산소 포텐셜에서는 철의 산화 영역으로 되어 강판 표면에 FeO를 생성하기 때문에 도금 밀착성이 저하되기 때문이다. 한편, T를 1173 K 이하로 한정하는 이유는, 1173 K를 초과하는 온도에서 어닐링하는 것은 막대한 에너지를 필요로 하여 경제적이지 않기 때문이다. 강판의 기계 특성을 얻는 목적이면, 이후에 서술하는 바와 같이 최고 도달 판 온도는 1153 K 이하로 충분하다.
- [0190] 또한, 노 내의 분위기 온도는 높을수록 강판의 판 온도를 높이기 쉬워지기 때문에 유리하지만, 분위기 온도가 지나치게 높으면 노 내의 내화물의 수명이 짧아져 비용이 들기 때문에 1273 K 이하가 바람직하다.
- [0191] 본 발명에 있어서,  $PO_2$ 는  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  중 1종 또는 2종 이상을 도입함으로써 조작한다. 전술한 평형 반응식에 있어서, 온도가 정해지면 평형 정수가 결정되고, 그 평형 정수를 기초로 하여 산소 분압, 즉 산소 포텐셜이 결정된다. 분위기 온도 773 K로부터 1273 K에 있어서는 기체의 반응은 단시간에 평형 상태에 도달하기 때문에,  $PO_2$ 는 노 내의  $PH_2$ ,  $PH_2O$ ,  $PCO_2$ ,  $PCO$ 와 분위기 온도가 정해지면 결정된다.
- [0192]  $O_2$ 와  $CO$ 는 의식적으로 도입할 필요는 없지만, 본 어닐링 온도에서  $H_2$ 를 1 체적% 이상 함유하는 노 내에  $H_2O$ ,  $CO_2$ 를 도입한 경우 그 일부와  $H_2$ 와의 평형 반응에 의해  $O_2$ ,  $CO$ 가 생성된다.  $H_2O$ ,  $CO_2$ 는 필요한 양 도입할 수 있으면 좋고, 그 도입 방법은 특별히 한정되지 않지만 예를 들어  $CO$ 와  $H_2$ 를 혼합한 기체를 연소시켜 발생한  $H_2O$ ,  $CO_2$ 를 도입하는 방법이나,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  등의 탄화수소의 기체나, LNG 등의 탄화수소의 혼합물을 연소시켜 발생한  $H_2O$ ,  $CO_2$ 를 도입하는 방법, 가솔린이나 경유, 중유 등 액체의 탄화수소의 혼합물을 연소시켜 발생한  $H_2O$ ,  $CO_2$ 를 도입하는 방법,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$  등의 알코올류나 그 혼합물, 각종 유기 용제를 연소시켜 발생한  $H_2O$ ,  $CO_2$ 를 도입하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0193]  $CO$ 만 연소시켜 발생한  $CO_2$ 를 도입하는 방법도 고려되지만, 본 어닐링 온도, 분위기의 노 내에  $CO_2$ 를 도입한 경우, 그 일부가  $H_2$ 에 의해 환원되어  $CO$ 와  $H_2O$ 가 생성되므로  $H_2O$ ,  $CO_2$ 를 도입한 경우와 본질적으로 차이는 없다.
- [0194] 또한, 연소시켜 발생한  $H_2O$ ,  $CO_2$ 를 도입하는 방법 이외에도,  $CO$ 와  $H_2$ 를 혼합한 기체,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  등의 탄화수소의 기체나, LNG 등의 탄화수소의 혼합물, 가솔린이나 경유, 중유 등 액체의 탄화수소의 혼합물,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$  등의 알코올류나 그 혼합물, 각종 유기 용제 등을 산소와 동시에 어닐링로 내에 도입하고, 노 내에서 연소시켜  $H_2O$ ,  $CO_2$ 를 발생시키는 방법도 사용할 수 있다.

- [0195] 이러한 방법은, 수증기를 포화시킨 N<sub>2</sub>나 이슬점을 높인 N<sub>2</sub>를 이용하여 수증기를 공급하는 방법에 비해 간편하고 제어성이 우수하다. 또한, 배관 내에서 결로될 우려도 없으므로 배관의 단열을 행하는 수고 등도 줄일 수 있다.
- [0196] 본 발명에 있어서, 청구항에 규정한 PO<sub>2</sub>와 온도에 있어서의 환원 시간은 특별히 규정하지 않지만, 바람직하게는 10초 이상 3분 이하이다. 환원로 내에 있어서 PO<sub>2</sub>를 크게 하면, 승온 과정에 있어서  $\log PO_2$ 가  $-0.000038T^2 + 0.107T - 90.4$ 를 초과하는 영역을 통과한 후,  $-0.000038T^2 + 0.107T - 90.4$  이하의 영역에서 환원되므로, 처음에 생성된 철의 산화막을 환원하여 목적으로 한 강판 표면 또는 표면층에 FeSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물이 존재하고, 강판 내면층에 SiO<sub>2</sub>가 존재하는 강판을 얻기 위해서는 10초 이상 유지하는 것이 바람직하다. 단, 3분을 초과하여 유지해도 에너지의 낭비로 될 뿐만 아니라 연속 라인에서의 생산성 저하를 일으키므로 바람직하지 않다.
- [0197] 또한, 환원 분위기의 PO<sub>2</sub>와 온도가 본 발명 범위 내이면 통상의 무산화로 방식의 용융 도금법이나 올 레이디언트 튜브 방식의 어닐링로를 사용한 용융 도금법을 사용할 수 있다. 어느 쪽의 방식을 사용해도 승온 과정에 있어서 판 온도가 923 K를 초과할 때까지  $\log PO_2$ 가  $-0.000038T^2 + 0.107T - 90.4$ 를 초과하는 영역을 통과하고, 강판 표면에 철의 산화막이 생성되므로 이것을 환원하면서 Si의 외부 산화를 억제하고, 강판 표면 또는 표면층에 FeSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>로부터 선택된 1종 이상의 Si 산화물을 생성시키는 목적으로, 환원대의 분위기의 PO<sub>2</sub>와 온도를 본 발명 범위 내로 적절하게 제어하면 좋다.
- [0198] 예를 들어, 일본 특허 출원 공개 소55-122865호 공보, 일본 특허 출원 공개 평5-271891호 공보에 기재된 바와 같이 미리 강판 표면에 산화막을 생성시킨 후, 어닐링 및 상기 철 산화막의 환원을 행하는 방법도 사용 가능하다.
- [0199] 철 산화막을 형성시키는 방법으로서, 예를 들어 산화대에 있어서 연소 공기비를 0.9 내지 1.2로 제어하여 철 산화막을 형성시키는 방법이나 산화대의 이슬점을 273 K 이상으로 제어하여 철 산화막을 형성시키는 방법을 사용할 수 있다.
- [0200] 연소 공기비를 0.9 내지 1.2의 범위로 조절하는 이유는, Si의 외부 산화를 억제하는 데 충분한 철 산화막을 생성시키기 위해 0.9 이상의 연소 공기비가 필요하고, 0.9 미만인 경우는 충분한 철 산화막을 형성시킬 수 없기 때문이다. 또한, 연소 공기비가 1.2를 초과하면 산화대 내에서 형성되는 철 산화막 두께가 지나치게 두꺼워, 박리된 산화물이 롤에 부착되어 외관 흠집을 발생시키기 때문이다.
- [0201] 또한, 산화대의 이슬점을 273 K 이상으로 제어하는 이유는, Si의 외부 산화를 억제하는 데 충분한 철 산화막을 생성시키기 위해 273 K 이상의 이슬점이 필요하고, 273 K 미만인 경우는 충분한 철 산화막을 형성시킬 수 없기 때문이다. 이슬점의 상한은 특별히 규정하지 않지만, 설비의 열화 등에의 영향을 고려하여 373 K 이하가 바람직하다.
- [0202] 산화막의 두께는 연소 공기비, 이슬점뿐만 아니라, 라인 속도, 도달 판 온도 등도 영향을 미치므로, 이들을 적절하게 제어하여 산화막의 두께가 200 내지 2000 Å로 되는 조건에서 강판 통과시키는 것이 바람직하다.
- [0203] 단, 생성된 철의 산화막의 환원을 종료시키기 위해, 청구항에 규정한 PO<sub>2</sub>와 온도에 있어서의 환원 시간은 20초 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0204] 상기 제조 방법은 연속 용융 도금 설비에 CO<sub>2</sub>를 1 내지 100 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO 및 불가피적 불순물로 이루어지는 기체를 도입하는 장치를 환원로에 배치하는 것이나, 환원로 중에서 CO 또는 탄화수소를 연소시켜 CO<sub>2</sub>를 1 내지 100 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO 및 불가피적 불순물로 이루어지는 기체를 발생시키는 장치를 배치함으로써 가능해진다. 구체적인 제조 설비의 예를 도5 및 도6에 도시한다. 이와 같이, CO<sub>2</sub>를 1 내지 100 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO 및 불가피적 불순물로 이루어지는 기체를 도입하는 장치를 환원로에 배치하는 것이나, 환원로 중에서 CO 또는 탄화수소를 연소시켜 CO<sub>2</sub>를 1 내지 100 체적% 함유하고, 잔량부 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO 및 불가피적 불순물로 이루어지는 기체를 발생시키는 장치를 배치함으로써 목적으

로 한 산화층을 얻을 수 있는 분위기로 환원로를 제어하는 것이 가능해진다.

- [0205] 다음에, 그 밖의 제조 조건의 한정 이유에 대해 서술한다. 그 목적은 마르텐사이트 및 잔류 오스테나이트를 3 내지 20 % 포함하는 금속 조직으로 하여, 고강도와 프레스 가공성이 좋은 것을 양립시키는 것에 있다. 마르텐사이트 및 잔류 오스테나이트의 체적률이 3 % 미만인 경우에는 고강도로 되지 않는다. 한편, 마르텐사이트 및 잔류 오스테나이트의 체적률이 20 %를 초과하면, 고강도이기는 하지만 강판의 가공성이 열화되어 본 발명의 목적이 달성되지 않는다.
- [0206] 열간 압연에 이용하는 슬래브는 특별히 한정되는 것은 아니며, 연속 주조 슬래브나 박(薄) 슬래브 캐스터 등으로 제조한 것이면 좋다. 또한, 주조 후 즉시 열간 압연을 행하는 연속 주조-직송 압연(CC-DR)과 같은 프로세스에도 적합하다.
- [0207] 열간 압연의 마무리 온도는 강판의 프레스 성형성을 확보한다고 하는 관점에서 Ar<sub>3</sub>점 이상으로 할 필요가 있다. 열연 후의 냉각 조건이나 권취 온도는 특별히 한정되지 않지만, 권취 온도는 코일 양단부에서의 재질 변동이 커지는 것을 피하고, 또한 스케일 두께의 증가에 따른 산세성의 열화를 피하기 위해서는 1023 K 이하로 하고, 또한 부분적으로 베이나이트나 마르텐사이트가 생성되면 냉간 압연시에 귀 깨짐을 발생시키기 쉽고, 극단적인 경우에는 판 파단되는 경우도 있으므로 823 K 이상으로 하는 것이 바람직하다. 냉간 압연은 통상의 조건이면 좋고, 페라이트가 가공 경화되기 쉽도록 마르텐사이트 및 잔류 오스테나이트를 미세하게 분산시키고, 가공성의 향상을 최대한으로 얻는 목적으로부터 그 압연율은 50 % 이상으로 한다. 한편, 85 %를 초과하는 압연율로 냉간 압연을 행하는 것은 막대한 냉간 압연 부하가 필요해지기 때문에 현실적이지 않다.
- [0208] 라인 내 어닐링 방식의 연속 용융 아연 도금 설비에서 어닐링할 때, 그 어닐링 온도는 1023 K 이상 1153 K 이하의 페라이트, 오스테나이트 2상 공존 영역으로 한다. 어닐링 온도가 1023 K 미만에서는 재결정이 불충분하여, 강판에 필요한 프레스 가공성을 구비할 수 없다. 1153 K를 초과하는 온도에서 어닐링하는 것은 생산 비용이 상승하는 동시에 설비의 열화가 빨라지기 때문에 바람직하지 않다. 또한 계속해서 도금욕에 침지하고 냉각하는 과정에서, 923 K까지를 완(緩) 냉각해도 충분한 체적률의 페라이트가 성장하지 않으므로 고강도와 프레스 가공성이 좋은 것의 양립이 곤란해진다.
- [0209] 강대는 어닐링 후, 계속해서 도금욕에 침지하는 과정에서 냉각되지만, 이 경우의 냉각 속도는 그 최고 도달 온도로부터 923 K까지를 평균 0.5 내지 10도/초로, 계속해서 923 K로부터 773 K까지를 평균 냉각 속도 3도/초 이상으로 냉각하고, 또한 773 K로부터 평균 냉각 속도 0.5도/초 이상으로 용융 아연 도금 처리를 거쳐서 627 K까지 냉각하고, 또한 773 K로부터 도금 후 623 K에 도달할 때까지의 시간을 25초 이상 240초 이하 유지한다.
- [0210] 923 K까지를 평균 0.5 내지 10도/초로 하는 것은, 가공성을 개선하기 위해 페라이트의 체적률을 증가시키는 동시에, 오스테나이트의 C 농도를 증가시킴으로써 그 생성 자유 에너지를 낮추어 마르텐사이트 변태가 개시되는 온도를 도금욕 온도 이하로 하는 것을 목적으로 한다. 923 K까지의 평균 냉각 속도를 0.5도/초 미만으로 하기 위해서는 연속 용융 아연 도금 설비의 라인 길이를 길게 할 필요가 있어 비용 상승으로 되기 때문에, 923 K까지의 평균 냉각 속도는 0.5도/초 이상으로 한다.
- [0211] 923 K까지의 평균 냉각 속도를 0.5도/초 미만으로 하기 위해서는, 최고 도달 온도를 낮추고 오스테나이트의 체적률이 작은 온도에서 어닐링하는 것도 고려되지만, 그 경우에는 실제의 조업에서 허용해야 하는 온도 범위에 비해 적절한 온도 범위가 좁아, 약간이라도 어닐링 온도가 낮으면 오스테나이트가 형성되지 않아 목적을 달성하지 못한다.
- [0212] 한편, 923 K까지의 평균 냉각 속도를 10도/초를 초과하도록 하면, 페라이트의 체적률의 증가가 충분하지 않을 뿐만 아니라 오스테나이트 중 C 농도의 증가도 적으므로 고강도와 가공성이 좋은 것의 양립이 곤란해진다.
- [0213] 923 K로부터 773 K까지의 평균 냉각 속도를 3도/초 이상으로 하는 것은, 그 냉각 도중에 오스테나이트가 펄라이트로 변태하는 것을 피하기 위함이며, 그 냉각 속도가 3도/초 미만에서는 본 발명에서 규정하는 온도에서 어닐링하고, 또한 923 K까지 냉각하였다고 해도 펄라이트의 생성을 피할 수 없다. 평균 냉각 속도의 상한은 특별히 규정하지 않지만, 평균 냉각 속도 20도/초를 초과하도록 강대를 냉각하는 것은 건조한 분위기에서는 곤란하다.
- [0214] 773 K로부터의 평균 냉각 속도를 0.5도/초 이상으로 하는 것은, 그 냉각 도중에 오스테나이트가 펄라이트로 변태하는 것을 피하기 위함이며, 그 냉각 속도가 0.5도/초 미만에서는 본 발명에서 규정하는 온도에서 열화되고, 또한 773 K까지 냉각하였다고 해도 펄라이트의 생성을 피할 수 없다. 평균 냉각 속도의 상한은 특별히 규정하지 않지만, 평균 냉각 속도 20도/초를 초과하도록 강대를 냉각하는 것은 건조한 분위기에서는 곤란하다.

- [0215] 773 K로부터 도금 후 623 K에 도달할 때까지의 시간을 25초 이상 240초 이하로 유지하는 이유는, 오스테나이트 중의 C의 농화가 촉진되어 가공성이 우수한 고강도 용융 아연 도금이 얻어지기 때문이다. 773 K로부터 도금 후 623 K에 도달할 때까지의 시간이 25초 미만에서는 오스테나이트 중의 C의 농화가 불충분해져, 오스테나이트 중의 C 농도가 실온에서의 오스테나이트의 잔류를 가능하게 하는 수준까지 도달하지 않기 때문이고, 240초를 초과하면 베이나이트 변태가 지나치게 진행되어 오스테나이트량이 적어져, 충분한 양의 잔류 오스테나이트를 생성할 수 없기 때문이다.
- [0216] 합금화를 행하지 않는 용융 아연 도금에서는 773 K로부터 623 K까지 냉각하는 동안에 용융 아연 도금욕을 통과하지만, 상기 평균 냉각 속도, 773 K로부터 623 K까지의 시간이 본 발명 범위 내이면 문제없다. 용융 아연 도금욕의 욱 온도는 욱 조성에 따라 다르지만 본 발명의 욱 조성 범위에서는 673 내지 753 K가 적절하다.
- [0217] 도금욕의 욱 조성은, 목적으로 한 도금 강판을 얻을 수 있으면 어떠한 조성이라도 상관없지만, 일반적으로는 목적으로 한 도금 조성에 근사한 조성의 도금욕을 사용한다.
- [0218] 한편, 합금화 용융 아연 도금에 있어서는 오스테나이트 중의 C의 농화가 충분하지 않은 동안에 합금화를 목적으로 한 가열을 행하면 오스테나이트량이 적어져, 고강도와 프레스 가공성이 좋은 것의 양립이 곤란해지므로, 도금 전의 냉각 종료 온도를 693 K 내지 733 K로 하고, 773 K로부터 도금욕까지를 25초 이상 240초 이하 유지한다.
- [0219] 냉각 종료 온도를 693 K 내지 733 K로 하는 것은, 오스테나이트 중의 C의 농화가 촉진되어 가공성이 우수한 고강도 합금화 아연 도금이 얻어지기 때문이다.
- [0220] 773 K로부터 도금욕까지를 25초 이상 240초 이하 유지하는 이유는, 25초 미만에서는 오스테나이트 중의 C의 농화가 불충분해져, 오스테나이트 중의 C 농도가 실온에서의 오스테나이트의 잔류를 가능하게 하는 수준까지 도달하지 않기 때문이고, 240초를 초과하면 베이나이트 변태가 지나치게 진행되어 오스테나이트량이 적어져 충분한 양의 잔류 오스테나이트를 생성할 수 없기 때문이다.
- [0221] 또한 이 773 K로부터 도금욕까지 유지하는 동안, 한번 673 K 내지 723 K의 온도까지 냉각하고 유지하면 오스테나이트 중의 C의 농화가 촉진되어 가공성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금이 얻어진다. 단, 703 K 이하에서 도금욕 중에 판을 계속 침지시키면 도금욕이 냉각되어 응고하므로, 703 내지 743 K의 온도까지 재가열을 행한 후 용융 아연 도금 처리를 행할 필요가 있다.
- [0222] 본 발명의 합금화 용융 아연 도금 강판의 제조에 있어서, 이용하는 용융 아연 도금욕은 Al 농도가 욱 중 유효 Al 농도 C로 0.07 내지 0.105 wt%로 조정한다. 여기서 도금욕 중의 유효 Al 농도라 함은, 욱 중 Al 농도로부터 욱 중 Fe 농도를 뺀 값이다.
- [0223] 유효 Al 농도를 0.07 내지 0.105 wt%로 한정하는 이유는, 유효 Al 농도가 0.07 %보다도 낮은 경우에는 도금 초기의 합금화 배리어로 되는 Fe-Al-Zn상의 형성이 불충분하며 도금 처리시에 도금 강판 계면에 취약한  $\Gamma$ 상(相)이 두껍게 생기므로, 가공시의 도금 피막 밀착력이 열화되는 합금화 용융 아연 도금 강판밖에 얻어지지 않기 때문이다. 한편, 유효 Al 농도가 0.105 %보다도 높은 경우에는, 고온 장시간의 합금화가 필요해져 강 중에 잔존하고 있었던 오스테나이트가 펄라이트로 변태하기 때문에, 고강도와 가공성이 좋은 것의 양립이 곤란해진다. 바람직하게는 0.099 wt% 이하이다.
- [0224] 또한, 본 발명에 있어서 합금화 처리시의 합금화 온도를
- [0225]  $720 \leq T \leq 690 \times \exp(1.35 \times [Al\%])$
- [0226] 단, [Al%] : 아연 도금욕 중의 욱 중 유효 Al 농도(wt%)
- [0227] 를 만족하는 온도 T(K)에 있어서 행하는 것이 바람직하다.
- [0228] 합금화 온도 T를 720 K 이상,  $690 \times \exp(1.35 \times [Al\%])$  °C 이하로 한정하는 이유는, 합금화 온도 T가 720 K보다도 낮으면 합금화가 진행되지 않거나, 혹은 합금화의 진행이 불충분하여 합금화 미처리로 되어 도금 표층이 성형성이 열화되는  $\eta$ 상으로 덮이기 때문이다. 또한, T가  $690 \times \exp(1.35 \times [Al\%])$  °C보다도 높으면, 합금화가 지나치게 진행되어 도금 강판 계면에 취약한  $\Gamma$ 상이 두껍게 생기므로 가공시의 도금 밀착력이 저하되기 때문이다.
- [0229] 용융 도금 후 673 K 이하의 온도로 냉각될 때까지의 시간을 30초 이상 120초 이하로 한정하는 이유는, 30초 미만에서는 합금화가 불충분해 합금화 미처리로 되어 도금 표층이 성형성이 열화되는  $\eta$ 상으로 덮이기 때문이고,

120초를 초과하면 베이나이트 변태가 지나치게 진행되어 오스테나이트량이 적어져 충분한 양의 잔류 오스테나이트를 생성할 수 없기 때문이다.

- [0230] 본 발명에 있어서 합금화로 가열 방식에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 온도를 확보할 수 있으면 통상의 가스로에 의한 복사 가열이라도, 고주파 유도 가열이라도 상관없다. 또한, 합금화 가열 후의 최고 도달 판 온도로부터 냉각하는 방법도 상관없고 합금화 후, 공기 밀폐 등에 의해 열을 차단하면 개방 방치라도 충분하고 보다 급속하게 냉각하는 가스 쿨링 등이라도 문제없다.
- [0231] (제1 실시예)
- [0232] 표1의 조성으로 이루어지는 슬래브를 1423 K로 가열하고, 마무리 온도 1183 내지 1203 K에서 4.5 mm의 열간 압연 강대로 하여, 853 내지 953 K에서 권취하였다. 산세 후, 냉간 압연을 실시하여 1.6 mm의 냉간 압연 강대로 한 후, 라인 내 어닐링 방식의 연속 용융 아연 도금 설비를 이용하여 표2에 나타내는 조건의 도금을 행하고, 합금화 용융 아연 도금 강관을 제조하였다. 연속 용융 아연 도금 설비는 무산화로에 의한 가열 후, 환원대에서 환원·어닐링을 행하는 방식을 사용하였다. 무산화로의 연소 공기비는 1.0으로 조절하여, 산화대로서 사용하였다. 환원대는 CO와 H<sub>2</sub>를 혼합한 기체를 연소시켜 발생한 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>를 도입하는 장치를 장착하고, H<sub>2</sub>를 10 체적% 포함하는 N<sub>2</sub> 가스에 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 도입하였다.
- [0233] 어닐링은 최고 도달 온도를 표2에 나타내는 값으로 되도록 조절하고, 균열(均熱) 온도(최고 도달 온도 - 20도로부터 최고 도달 온도까지의 범위)에 들어가 있는 균열 시간을 60초로 한 후, 그 최고 도달 온도로부터 923 K까지를 평균 냉각 속도 1도/초로, 계속해서 923 K로부터 773 K까지를 평균 냉각 속도 4도/초로 냉각하고, 또한 773 K로부터 평균 냉각 속도 1.7도/초 이상으로 723 K까지 냉각하고, 또한 도금액까지 723 K로 유지하고, 773 K로부터 도금액까지를 30초 확보한 후, 용융 아연 도금을 행하여 773 K에서 합금화 처리를 행하였다.
- [0234] 환원로 내의 PO<sub>2</sub>는 노 내의 수소 농도, 수증기 농도, CO<sub>2</sub> 농도, CO 농도, 분위기 온도의 측정치와 평형 반응
- [0235]  $H_2O = H_2 + 1/2O_2$
- [0236]  $CO_2 = CO + 1/2O_2$
- [0237] 의 평형 정수 K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>를 사용하여 구하였다.
- [0238] 인장 강도(TS) 및 신장률(E1)은 각 강관으로부터 JIS 5호 시험편을 잘라내고, 상온에서의 인장 시험을 행함으로써 구하였다.
- [0239] 도금의 부착량은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해하고 중량법에 의해 측정하였다. 도금 중의 Fe%는 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해하고 ICP에 의해 측정하여 구하였다.
- [0240] 강관의 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 내부 산화층의 상태는 SEM 이미지로 관찰하여, Si를 포함하는 산화물이 결정입계와 결정립 내에 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다. 내부 산화층의 두께는 마찬가지로 SEM 이미지로 관찰하여, 강관과 도금층의 계면으로부터 결정입계와 결정립 내에 산화물이 관찰되는 부분의 두께를 측정하였다. 내부 산화층의 조성은 SEM에 장착한 EDX를 사용하여 해석하고, Si, O의 피크가 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다.
- [0241] 강관 내의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해한 후의 강관을 사용하고, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 층을 산으로 용해하여 Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후 그 질량을 측정하여 구하였다.
- [0242] FeO의 유무는 강관 표면으로부터 XRD 측정을 행하여, FeO의 회절 피크가 관찰되지 않은 것을 ○, 회절 피크가 관찰된 것을 ×로 하였다.
- [0243] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>의 위치는 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 Si를 포함하는 산화물을 CMA 이미지로 관찰하여 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0244] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 위치
- [0245] ○ : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관 표면에 관찰되는 것

- [0246] × : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 관찰되지 않는 것
- [0247] SiO<sub>2</sub>의 위치
- [0248] ○ : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관의 내측에 관찰되는 것
- [0249] × : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관의 내측에 관찰되지 않는 것
- [0250] 도금층에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 산화물의 상태는 SEM 이미지로 관찰하여, Si를 포함하는 산화물이 도금층 내에 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다.
- [0251] 도금층 내의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해시킨 후, Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후 그 중량을 측정하여 구하였다.
- [0252] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>의 위치는 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 Si를 포함하는 산화물을 CMA 이미지로 관찰하여, Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관 표면에 관찰되는 것을 ○, Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 관찰되지 않는 것을 ×로 하였다.
- [0253] 도금 외관은 강관 통과한 코일 전체 길이를 육안으로 관찰하여, 부도금 면적률을 이하에 나타내는 평점을 부여하여 판정하였다. 평점은 3 이상을 합격으로 하였다.
- [0254] 4 : 부도금 면적률 1 % 미만,
- [0255] 3 : 부도금 면적률 1 % 이상 5 % 미만,
- [0256] 2 : 부도금 면적률 5 % 이상 10 % 미만,
- [0257] 1 : 부도금 면적률 10 % 이상
- [0258] 평가 결과는 표2에 나타내는 바와 같다. 번호 5, 9, 12, 15, 17, 20, 23, 26, 30, 32, 35, 38, 42, 45는 노 내의 logPO<sub>2</sub>가 본 발명의 범위 밖이므로 강관 표면에 Si 산화물이 농화되어 부도금이 발생하였기 때문에 외관이 불합격으로 되었다. 번호 6, 8, 11, 14, 18, 21, 24, 27, 29, 33, 36, 39, 41, 44는 노 내의 logPO<sub>2</sub>가 본 발명의 범위 밖이므로 강관 표면의 Fe의 산화물을 환원할 수 없어 부도금이 발생하였기 때문에 외관이 불합격으로 되었다. 이들 이외의 본 발명 방법으로 제작한 강관은 외관이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관이었다.

[0259]

[표1]

기 호	화학 성분(질량%)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni	Cu
A	0.02	0.73	1.87	0.006	0.004	0.045	0.0023		
B	0.07	0.43	2.18	0.011	0.002	0.035	0.0028		
C	0.07	0.66	1.55	0.006	0.003	0.283	0.0026		
D	0.07	0.71	2.08	0.004	0.002	0.031	0.0030		
E	0.07	1.14	1.95	0.007	0.003	0.037	0.0027		
F	0.08	1.65	1.80	0.008	0.003	0.027	0.0035		
G	0.10	0.69	2.32	0.009	0.004	0.044	0.0033		
H	0.14	0.50	1.61	0.013	0.005	0.038	0.0042		
I	0.13	0.36	2.11	0.011	0.003	0.026	0.0036		
J	0.14	0.82	2.27	0.008	0.002	0.054	0.0034		
K	0.18	0.94	2.77	0.018	0.004	0.037	0.0039		
L	0.08	1.83	2.35	0.004	0.005	0.063	0.0030		
M	0.09	1.78	1.13	0.008	0.001	0.290	0.0027		
N	0.07	1.14	1.95	0.007	0.003	0.037	0.0027	0.5	0.1
O	0.08	1.83	2.35	0.004	0.005	0.063	0.0030	1.5	

[0260]

[0261] [표2]

시료 번호	강판 재료 도달 온도 (K)	0.0000341* $\ln$ (0.100/0.2) (S%) *2.1 (S%) *98.8	환원대 0.0000303* $\ln$ (0.107/ 90.4	인장 강도 (MPa)	산장 률 (%)	도금 두께 ( $\mu$ m)	도금 두께 상 대 비	강판의 S 및 P		산화물		도금층의 산화물 평균 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>2</sub> ) 의 부유액상 비치	도금층의 산화물 평균 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>2</sub> ) 의 부유 비	의 비고	
								조 성 비율 (%)	조 성 비율 (%)	조 성 비율 (%)	조 성 비율 (%)				
1	E	1093	-22.5	-22	-18.8	921	36	48	10.5	0	2.4	0	0.2	4	비고
2	E	1109	-22.2	-21	-18.6	818	36	48	10.2	0	2.4	0	0.2	4	비고
3	E	1119	-21.9	-20	-18.7	824	32	48	10.1	0	2.1	0	0.4	4	비고
4	E	1123	-22.5	-21	-18.8	827	38	48	9.1	0	2.9	0	0.4	4	비고
5	E	1093	-21.6	-18	-18.2	610	36	48	6.1	x	0.9	x	<0.01	1	비고
6	E	1231	-20.3	-20	-20.4	602	35	48	11.1	x	0.9	x	<0.01	2	비고
7	B	1033	-25.8	-19	-20.1	598	35	48	5.8	x	0.1	x	<0.01	4	비고
8	B	1043	-25.4	-19	-19.6	609	35	48	4.9	x	0.2	x	<0.01	1	비고
9	B	1063	-24.7	-20	-19.9	548	38	48	10.9	0	2.1	0	0.2	4	비고
10	C	1053	-24.6	-20	-19.6	609	35	48	4.9	x	0.2	x	<0.01	1	비고
11	C	1063	-24.3	-19	-19.6	543	38	48	4.8	x	0.2	x	<0.01	2	비고
12	C	1093	-24.0	-20	-18.6	725	28	48	9.3	0	2.9	0	0.1	4	비고
13	D	1103	-23.0	-18	-18.6	728	28	48	6.1	x	0.1	x	<0.01	2	비고
14	D	1083	-23.6	-24	-19.1	739	28	48	4.5	x	0.1	x	<0.01	2	비고
15	D	1083	-22.6	-24	-19.3	624	35	48	10.8	0	4	0	0.4	4	비고
16	F	1073	-22.4	-21	-19.1	617	35	48	4.1	x	0.1	x	<0.01	1	비고
17	F	1083	-22.0	-23	-19.1	617	35	48	4.1	x	0.1	x	<0.01	1	비고
18	F	1103	-21.4	-18	-18.6	620	35	48	6.2	x	0.1	x	<0.01	2	비고
19	G	1043	-24.9	-21	-20.1	781	28	48	4.4	x	0.2	x	<0.01	4	비고
20	G	1053	-24.6	-19	-19.9	789	28	48	5.4	x	0.1	x	<0.01	2	비고
21	G	1063	-24.6	-20	-19.6	833	28	48	10.9	0	1.3	0	0.1	4	비고
22	H	1063	-24.0	-18	-19.1	831	28	48	5	x	0.1	x	<0.01	1	비고
23	H	1083	-24.9	-25	-19.9	639	28	48	5.9	x	0.1	x	<0.01	2	비고
24	H	1083	-25.5	-21	-20.1	659	22	48	10.3	0	0.8	0	0.1	4	비고
25	I	1043	-24.9	-19	-19.6	672	22	48	5.2	x	0.1	x	<0.01	2	비고
26	I	1063	-25.9	-26	-20.4	659	22	48	6	x	0.1	x	<0.01	2	비고
27	J	1043	-24.7	-21	-20.1	652	22	48	10.7	0	1.7	0	0.2	4	비고
28	J	1053	-24.1	-18	-18.9	832	21	48	4.3	x	0.1	x	<0.01	2	비고
29	J	1063	-24.5	-21	-19.7	1125	8	48	1.1	0	4.6	0	0.4	4	비고
30	Y	1093	-24.5	-21	-18.8	832	21	48	4.3	x	0.1	x	<0.01	2	비고
31	Y	1093	-24.5	-21	-18.8	832	21	48	4.3	x	0.1	x	<0.01	2	비고
32	K	1063	-24.1	-25	-19.9	1117	8	48	4.2	x	3.5	0	0.4	4	비고
33	K	1073	-23.5	-20	-19.3	1117	8	48	6.1	x	0.1	x	<0.01	1	비고
34	L	1103	-21.2	-19	-18.6	879	27	48	10.5	0	5	0	0.8	4	비고
35	L	1113	-20.9	-21	-18.4	884	27	48	3.6	x	8.3	0	0.1	4	비고
36	L	1093	-21.5	-18	-18.8	892	27	48	3.6	x	0.1	x	<0.01	2	비고
37	M	1103	-21.2	-20	-18.6	784	27	48	1.0	0	5.9	0	0.6	4	비고
38	M	1113	-20.9	-20	-18.9	784	27	48	1.0	0	5.9	0	0.6	4	비고
39	M	1113	-20.9	-20	-18.9	784	27	48	1.0	0	5.9	0	0.6	4	비고
40	N	1073	-22.5	-18	-18.8	782	27	48	10.6	0	4.2	0	0.4	4	비고
41	N	1093	-22.5	-18	-18.8	827	37	48	4.6	x	0.1	x	<0.01	1	비고
42	N	1123	-21.6	-22	-18.2	618	37	48	4.6	x	0.1	x	<0.01	1	비고
43	O	1103	-20.9	-18	-18.6	881	27	48	5.9	x	0.7	0	0.1	4	비고
44	O	1113	-21.5	-21	-18.8	880	27	48	3.5	x	0.1	x	<0.01	2	비고

[0262]

[0263]

[0264]

(제2 실시예)

표1의 조성으로 이루어지는 슬래브를 1423 K로 가열하고, 마무리 온도 1183 내지 1203 K에서 4.5 mm의 열간 압연 강대로 하여 853 내지 953 K에서 권취하였다. 산세 후, 냉간 압연을 실시하여 1.6 mm의 냉간 압연 강대로 한 후, 라인 내 어닐링 방식의 연속 용융 아연 도금 설비를 이용하여 표3에 나타내는 바와 같은 조건의 도금을 행하고, 합금화 용융 아연 도금 강판을 제조하였다. 연속 용융 아연 도금 설비는 무산화로에 의한 가열 후, 환원대에서 환원·어닐링을 행하는 방식을 사용하였다. 무산화로 및 그 폐열을 이용하여 승온시키는 존(zone)의 이슬점은 283 K로 조절하여 산화대로서 사용하였다. 환원대는 CO와 H<sub>2</sub>를 혼합한 기체를 연소시켜 발생한 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>를 도입하는 장치를 장착하여 H<sub>2</sub>를 10 체적% 포함하는 N<sub>2</sub> 가스에 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 도입하였다.

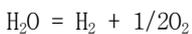
[0265]

어닐링은 최고 도달 온도를 표3에 나타내는 값으로 되도록 조절하고, 균열 온도(최고 도달 온도 - 20도로부터 최고 도달 온도까지의 범위)에 들어가 있는 균열 시간을 60초로 한 후, 그 최고 도달 온도로부터 923 K까지를 평균 냉각 속도 1도/초로, 계속해서 923 K로부터 773 K까지를 평균 냉각 속도 4도/초로 냉각하고, 또한 773 K로부터 평균 냉각 속도 1.7도/초 이상으로 723 K까지 냉각하고, 또한 도금욕까지 723 K로 유지하고, 773 K로부터 도금욕까지를 30초 확보한 후 용융 아연 도금을 행하여 773 K에서 합금화 처리를 행하였다.

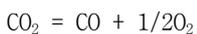
[0266]

환원로 내의 PO<sub>2</sub>는 노 내의 수소 농도, 수증기 농도, CO<sub>2</sub> 농도, CO 농도, 분위기 온도의 측정치와 평형 반응

[0267]



[0268]



- [0269] 의 평형 정수  $K_1$ ,  $K_2$ 를 사용하여 구하였다.
- [0270] 인장 강도(TS) 및 신장률(E1)은 각 강관으로부터 JIS 5호 시험편을 잘라내고, 상온에서의 인장 시험을 행함으로써 구하였다.
- [0271] 도금의 부착량은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해하고 중량법에 의해 측정하였다. 도금 중의 Fe%는 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해하고 ICP에 의해 측정하여 구하였다.
- [0272] 강관의 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 내부 산화층의 상태는 SEM 이미지로 관찰하여, Si를 포함하는 산화물이 결정입계와 결정립 내에 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다. 내부 산화층의 두께는 마찬가지로 SEM 이미지로 관찰하여, 강관과 도금층의 계면으로부터 결정입계와 결정립 내에 산화물이 관찰되는 부분의 두께를 측정하였다. 내부 산화층의 조성은 SEM에 장착한 EDX를 사용하여 해석하고, Si, O의 피크가 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다.
- [0273] 강관 내의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해한 후의 강관을 사용하고, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 층을 산으로 용해하여 Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후, 그 중량을 측정하여 구하였다.
- [0274] FeO의 유무는 강관 표면으로부터 XRD 측정을 행하여, FeO의 회절 피크가 관찰되지 않은 것을 ○, 회절 피크가 관찰된 것을 ×로 하였다.
- [0275] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>의 위치는 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 Si를 포함하는 산화물을 CMA 이미지로 관찰하여 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0276] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 위치
- [0277] ○ : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관 표면에 관찰되는 것
- [0278] × : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 관찰되지 않는 것
- [0279] SiO<sub>2</sub>의 위치
- [0280] ○ : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관의 내측에 관찰되는 것
- [0281] × : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관의 내측에 관찰되지 않는 것
- [0282] 도금층에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 산화물의 상태는 SEM 이미지로 관찰하여, Si를 포함하는 산화물이 도금층 내에 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다.
- [0283] 도금층 내의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해시킨 후, Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후 그 질량을 측정하여 구하였다.
- [0284] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>의 위치는 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 Si를 포함하는 산화물을 CMA 이미지로 관찰하여, Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관 표면에 관찰되는 것을 ○, Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 관찰되지 않는 것을 ×로 하였다.
- [0285] 도금 외관은 강관 통과한 코일 전체 길이를 육안으로 관찰하여, 부도금 면적률을 이하에 나타내는 평점을 부여하여 판정하였다. 평점은 3 이상을 합격으로 하였다.
- [0286] 4 : 부도금 면적률 1 % 미만,
- [0287] 3 : 부도금 면적률 1 % 이상 5 % 미만,
- [0288] 2 : 부도금 면적률 5 % 이상 10 % 미만,
- [0289] 1 : 부도금 면적률 10 % 이상
- [0290] 평가 결과는 표3에 나타내는 바와 같다. 번호 5, 9, 12, 15, 17, 20, 23, 26, 30, 32, 35, 38, 42, 45는 노내의 logPO<sub>2</sub>가 본 발명의 범위 밖이므로 강관 표면에 Si 산화물이 농화되어 부도금이 발생하였기 때문에 외관이



- [0297]  $H_2O = H_2 + 1/2O_2$
- [0298]  $CO_2 = CO + 1/2O_2$
- [0299] 의 평형 정수  $K_1$ ,  $K_2$ 를 사용하여 구하였다.
- [0300] 인장 강도(TS) 및 신장률(E1)은 각 강관으로부터 JIS 5호 시험편을 잘라내고, 상온에서의 인장 시험을 행함으로써 구하였다.
- [0301] 도금의 부착량은 피막을 인히비터가 포함된 염산으로 용해하고 중량법에 의해 측정하였다. 도금 중의 Fe%는 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해하고 ICP에 의해 측정하여 구하였다.
- [0302] 강관의 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 내부 산화층의 상태는 SEM 이미지로 관찰하여, Si를 포함하는 산화물이 결정입계와 결정립 내에 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다. 내부 산화층의 두께는 마찬가지로 SEM 이미지로 관찰하여, 강관 도금층의 계면으로부터 결정입계와 결정립 내에 산화물이 관찰되는 부분의 두께를 측정하였다. 내부 산화층의 조성은 SEM에 장착한 EDX를 사용하여 해석하고, Si, O의 피크가 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다.
- [0303] 강관 내의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해한 후의 강관을 사용하고, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 층을 산으로 용해하여 Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후, 그 중량을 측정하여 구하였다.
- [0304] 도금층에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 산화물의 상태는 SEM 이미지로 관찰하고, Si를 포함하는 산화물이 도금층 내에 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다.
- [0305] 도금층 내의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해시킨 후, Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후 그 질량을 측정하여 구하였다.
- [0306] 도금 외관은 강관 통과한 코일의 부도금 면적률을 이하에 나타내는 평점을 부여하여 판정하였다. 평점은 3 이상을 합격으로 하였다.
- [0307] 4 : 부도금 면적률 1 % 미만,
- [0308] 3 : 부도금 면적률 1 % 이상 5 % 미만,
- [0309] 2 : 부도금 면적률 5 % 이상 10 % 미만,
- [0310] 1 : 부도금 면적률 10 % 이상
- [0311] 평가 결과는 표4에 나타내는 바와 같다. 본 발명 방법에 의해 도금 젖음성이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관이 제조 가능해졌다.
- [0312] 특히, 번호 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 24, 25, 26, 28, 29, 30에 나타내는 제조 방법은, 어닐링로 내에서의 냉각 속도, 용융 아연 도금욕 중의 유효 Al 농도, 합금화 처리 온도가 적절하기 때문에 가공성이 양호한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관을 제조하는 것이 가능해졌다.

[표 4]

시료 번호	어닐링시 최고온도 (K)	어닐링시 최고온도 10 <sup>4</sup> ppm <sub>O<sub>2</sub></sub> (도/초)	650°C 냉각속도 (도/초)	500°C 냉각속도 (도/초)	냉각 속도 (도/초)	500°C로 냉각속도 (도/초)	500°C로 냉각속도 (도/초)	유도 온도 (K)	합금화 온도 (K)	400°C 가열 시간 (초)	인장 강도 (MPa)	신장 률 (%)	도금 두께 (μm)	도금 층 두께 (μm)	경면의 거칠기 R <sub>a</sub> (μm)	소용돌이 구조 비율	도금층의 경도 (HV)	경도 비율	비 고
1	A	1043	-22	5	15	723	19	30	723	60	543	32	35	10.3	0.8	1.8	0.2	4	
2	B	1033	-23	2	8	723	12	30	723	60	810	34	35	10.7	0.8	1.1	0.1	4	
3	C	1033	-23	2	8	723	12	30	723	60	595	35	38	10.5	0.6	1.1	0.1	4	
4	D	1033	-23	2	8	723	12	30	723	60	595	35	38	10.8	0.6	1.1	0.1	4	
5	E	1053	-22	2	10	723	13	40	723	50	527	35	37	11.4	1.1	1.7	0.2	4	
6	F	1053	-22	2	10	723	13	40	723	50	527	35	37	11.4	1.1	1.7	0.2	4	
7	G	1053	-22	3	10	723	13	40	723	50	516	35	38	12.5	1.1	1.7	0.2	4	
8	H	1073	-22	3	6	723	14	35	723	70	794	28	36	9.5	1.1	1.8	0.2	4	
9	I	1043	-19	1	6	723	14	35	723	70	794	28	36	9.5	1.1	1.8	0.2	4	
10	J	1053	-20	2	7	723	17	30	723	60	600	37	35	10.8	1.5	2.8	0.3	4	
11	K	1053	-20	2	7	723	17	30	723	60	511	36	35	10.8	1.5	2.8	0.3	4	
12	L	1053	-20	13	18	723	29	48	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
13	M	1053	-20	1	4	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
14	N	1053	-20	1	4	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
15	O	1053	-20	1	4	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
16	P	1073	-20	2	4	723	14	35	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
17	Q	1053	-21	0.8	4	723	14	35	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
18	R	1053	-21	2	4	723	14	35	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
19	S	1033	-20	2	10	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
20	T	1043	-22	3	12	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
21	U	1043	-22	3	12	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
22	V	1043	-22	0.3	15	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
23	W	1043	-22	5	1	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
24	X	1043	-21	2	4	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
25	Y	1033	-20	2	4	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
26	Z	1033	-20	2	4	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
27	AA	1033	-20	2	4	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
28	AB	1033	-20	2	4	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
29	AC	1073	-21	2	7	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	
30	AD	1073	-20	2	4	723	17	30	723	60	627	38	36	10.7	1.5	2.8	0.3	4	

[0314]

[0315]

[0316]

[0317]

[0318]

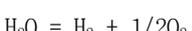
[0319]

(제4 실시예)

표1의 E에 나타내는 조성으로 이루어지는 슬래브를 1423 K로 가열하고, 마무리 온도 1183 내지 1203 K에서 4.5 mm의 열간 압연 강대로 하여 853 내지 953 K에서 권취하였다. 산세 후, 냉간 압연을 실시하여 1.6 mm의 냉간 압연 강대로 한 후, 올 레이디언트 튜브 방식의 어닐링로를 사용한 연속 용융 아연 도금 설비를 이용하여 표5에 나타내는 조건의 도금을 행하고, 합금화 용융 아연 도금 강판을 제조하였다. 환원로는 CO와 H<sub>2</sub>를 혼합한 기체를 연소시켜 발생한 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>를 도입하는 장치를 장착하여 H<sub>2</sub>를 10 체적% 포함하는 N<sub>2</sub> 가스에 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 도입하였다.

어닐링은 최고 도달 온도를 표5에 나타내는 값으로 되도록 조절하고, 균열 온도(최고 도달 온도 - 20도로부터 최고 도달 온도까지의 범위)에 들어가 있는 균열 시간을 60초로 한 후, 그 최고 도달 온도로부터 923 K까지를 평균 냉각 속도 1도/초로, 계속해서 923 K로부터 773 K까지를 평균 냉각 속도 4도/초로 냉각하고, 또한 773 K로부터 평균 냉각 속도 1.7도/초 이상으로 723 K까지를 냉각하고 또한 도금욕까지 723 K로 유지하고, 773 K로부터 도금욕까지를 30초 확보한 후 용융 아연 도금을 행하여 773 K에서 합금화 처리를 행하였다.

환원로 내의 PO<sub>2</sub>는 노 내의 수소 농도, 수증기 농도, CO<sub>2</sub> 농도, CO 농도, 분위기 온도의 측정치와 평형 반응



- [0320]  $CO_2 = CO + 1/2O_2$
- [0321] 의 평형 정수  $K_1$ ,  $K_2$ 를 사용하여 구하였다.
- [0322] 인장 강도(TS) 및 신장률(E1)은 각 강관으로부터 JIS 5호 시험편을 잘라내고, 상온에서의 인장 시험을 행함으로써 구하였다.
- [0323] 도금의 부착량은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해하고 중량법에 의해 측정하였다. 도금 중의 Fe%는 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해하고 ICP에 의해 측정하여 구하였다.
- [0324] 강관의 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 내부 산화층의 상태는 SEM 이미지로 관찰하여, Si를 포함하는 산화물이 결정입계와 결정립 내에 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다. 내부 산화층의 두께는 마찬가지로 SEM 이미지로 관찰하여, 강관과 도금층의 계면으로부터 결정입계와 결정립 내에 산화물이 관찰되는 부분의 두께를 측정하였다. 내부 산화층의 조성은 SEM에 장착한 EDX를 사용하여 해석하고, Si, O의 피크가 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다.
- [0325] 강관 내의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해한 후의 강관을 사용하고, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 층을 산으로 용해하여 Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후 그 중량을 측정하여 구하였다.
- [0326] FeO의 유무는 강관 표면으로부터 XRD 측정을 행하여, FeO의 회절 피크가 관찰되지 않은 것을 ○, 회절 피크가 관찰된 것을×로 하였다.
- [0327] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>의 위치는 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 Si를 포함하는 산화물을 CMA 이미지로 관찰하여, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0328] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 위치
- [0329] ○ : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관 표면에 관찰되는 것
- [0330] × : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 관찰되지 않는 것
- [0331] SiO<sub>2</sub>의 위치
- [0332] ○ : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관의 내측에 관찰되는 것
- [0333] × : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관의 내측에 관찰되지 않는 것
- [0334] 도금층에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 산화물의 상태는 SEM 이미지로 관찰하여, Si를 포함하는 산화물이 도금층 내에 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다.
- [0335] 도금층 내의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정은, 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해시킨 후, Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후 그 질량을 측정하여 구하였다.
- [0336] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>의 위치는 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 Si를 포함하는 산화물을 CMA 이미지로 관찰하고, Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관 표면에 관찰되는 것을 ○, Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 관찰되지 않는 것을 ×로 하였다.
- [0337] 도금 외관은 강관 통과한 코일 전체 길이를 육안으로 관찰하여, 부도금 면적률을 이하에 나타내는 평점을 부여하여 판정하였다. 평점은 3 이상을 합격으로 하였다.
- [0338] 4 : 부도금 면적률 1 % 미만,
- [0339] 3 : 부도금 면적률 1 % 이상 5 % 미만,
- [0340] 2 : 부도금 면적률 5 % 이상 10 % 미만,
- [0341] 1 : 부도금 면적률 10 % 이상

[0342] 평가 결과는 표5에 나타내는 바와 같다. 번호 5는 노 내의 logP<sub>O<sub>2</sub></sub>가 본 발명의 범위 밖이므로 강판 표면에 Si 산화물이 농화되어 부도금이 발생하였기 때문에 외관이 불합격으로 되었다. 번호 6은 노 내의 logP<sub>O<sub>2</sub></sub>가 본 발명의 범위 밖이므로 강판 표면에 Fe의 산화물이 생성되어 부도금이 발생하였기 때문에 외관이 불합격으로 되었다. 이들 이외의 본 발명 방법으로 제작한 강판은 외관이 우수한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강판이었다.

[0343] [표5]

시험 번호	강판 연질	최고 도달 온도 (K)	0.0000004 <sup>1</sup> * <sup>1</sup> -0.105 <sup>1</sup> * <sup>0.2</sup> logP <sub>O<sub>2</sub></sub> (S/W) * <sup>2.1</sup> (S/W) * <sup>3.8</sup> (S/W)	환원력 logP <sub>O<sub>2</sub></sub>	0.0000005 <sup>1</sup> * <sup>1</sup> -0.107 <sup>1</sup> * <sup>0.2</sup> logP <sub>O<sub>2</sub></sub> (S/W)	인장 강도 (MPa)	신장률 (%)	도금 두께 (μm)	도금 Fe 함량 (%)	상 배	두께 (μm)	주 성	표면 평균 함유량 (μg/cm <sup>2</sup> )	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 의 함유량 (%)	SiO <sub>2</sub> 의 함유량 (%)	강 표면 평균 함유량 (Fe, Mn, SiO <sub>2</sub> ) (μg/cm <sup>2</sup> )	외관	비고	
1	E	1103	-22.5	-22	-18.8	61.8	36	4.5	10.8	○	2.4	○	3.7	○	○	0.3	○	4	표면외관
2	E	1103	-22.2	-21	-18.8	61.8	36	4.5	10.8	○	2.4	○	3.7	○	○	0.3	○	4	"
3	E	1113	-21.9	-20	-18.4	61.4	37	4.5	11.1	○	3.3	○	3.8	○	○	0.4	○	4	"
4	E	1123	-21.6	-19	-18.2	62.3	36	4.5	10.8	○	4.4	○	4.6	○	○	0.5	○	4	"
5	E	1093	-22.5	-23	-18.8	62.7	36	4.5	9.8	×	-	-	-	×	×	<0.01	×	4	비격예
6	E	1123	-21.6	-18	-18.2	51.0	36	4.5	6.2	×	-	-	-	×	×	<0.01	×	4	비격예

[0344]

[0345] (제5 실시예)

[0346] 표6의 조성으로 이루어지는 슬래브를 1423 K로 가열하고, 마무리 온도 1183 내지 1203 K에서 4.5 mm의 열간 압연 강대로 하여 853 내지 953 K에서 권취하였다. 산세 후, 냉간 압연을 실시하여 1.6 mm의 냉간 압연 강대로 한 후, 라인 내 어닐링 방식의 연속 용융 아연 도금 설비를 이용하여 표7에 나타내는 조건으로 강판 통과시켜 용융 아연 도금 강판을 제조하였다. 연속 용융 아연 도금 설비는 무산화로에 의한 가열 후, 환원대에서 환원·어닐링을 행하는 방식을 사용하였다. 환원대는 CO와 H<sub>2</sub>를 혼합한 기체를 연소시켜 발생한 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>를 도입하는 장치를 장착하여, H<sub>2</sub>를 10 체적% 포함하는 N<sub>2</sub> 가스에 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 도입하였다.

[0347] 어닐링은 최고 도달 온도를 표7에 나타내는 값으로 되도록 조절하고, 균열 온도(최고 도달 온도 - 20도로부터 최고 도달 온도까지의 범위)에 들어가 있는 균열 시간을 60초로 한 후, 그 최고 도달 온도로부터 923 K까지를 평균 냉각 속도 1도/초로, 계속해서 923 K로부터 773 K까지를 평균 냉각 속도 4도/초로 냉각하고, 또한 773 K로

부터 평균 냉각 속도 1.7도/초 이상으로 723 K까지 냉각하고, 또한 도금욕까지 723 K로 유지하고, 773 K로부터 도금욕까지를 30초 확보한 후, 욕 온도 723 K의 Zn-Mg-Al-Si 도금욕에서 3초 용융 도금을 행하고, N<sub>2</sub> 와이핑으로 도금 부착량을 조정하여 623 K까지 20초 동안 냉각하였다. 얻어진 도금 강판의 도금층 중 조성은 Mg 3 %, Al 11 %, Si 0.15 %였다.

- [0348] 환원로 내의 PO<sub>2</sub>는 노 내의 수소 농도, 수증기 농도, CO<sub>2</sub> 농도, CO 농도, 분위기 온도의 측정치와 평형 반응
- [0349]  $H_2O = H_2 + 1/2O_2$
- [0350]  $CO_2 = CO + 1/2O_2$
- [0351] 의 평형 정수 K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>를 사용하여 구하였다.
- [0352] 인장 강도(TS) 및 신장률(E1)은 각 강판으로부터 JIS 5호 시험편을 잘라내고, 상온에서의 인장 시험을 행함으로써 구하였다.
- [0353] 도금의 부착량은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해하고, 중량법에 의한 질량을 측정하였다.
- [0354] 강판의 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 매립 연마한 도금 강판을 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 내부 산화층의 상태는 SEM 이미지로 관찰하여, Si를 포함하는 산화물이 결정입계와 결정립 내에 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다. 내부 산화층의 두께는 마찬가지로 SEM 이미지로 관찰하여, 강판 도금층의 계면으로부터 결정입계와 결정립 내에 산화물이 관찰되는 부분의 두께를 측정하였다. 내부 산화층의 조성은 SEM에 장착한 EDX를 사용하여 해석하고, Si, 0의 피크가 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다.
- [0355] 강판 내의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해한 후의 강판을 사용하여, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 층을 산으로 용해하여 Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후, 그 질량을 측정하여 구하였다.
- [0356] FeO의 유무는 강판 표면으로부터 XRD 측정을 행하여, FeO의 회절 피크가 관찰되지 않은 것을 ○, 회절 피크가 관찰된 것을 ×로 하였다.
- [0357] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>의 위치는 매립 연마한 도금 강판을 단면으로부터 Si를 포함하는 산화물을 CMA 이미지로 관찰하여 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0358] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 위치
- [0359] ○ : Fe 또는 Mn과 Si, 0가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강판 표면에 관찰되는 것
- [0360] × : Fe 또는 Mn과 Si, 0가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 관찰되지 않는 것
- [0361] SiO<sub>2</sub>의 위치
- [0362] ○ : Si, 0가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이, Fe 또는 Mn과 Si, 0가 동일한 위치에 관찰되는 산화물보다 강판의 내측에 관찰되는 것
- [0363] △ : Si, 0가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강판의 내측에 관찰되는 것
- [0364] × : Si, 0가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강판의 내측에 관찰되지 않는 것
- [0365] 도금 외관은 강판 통과한 코일 전체 길이를 육안으로 관찰하여, 부도금 면적률을 이하에 나타내는 평점을 부여하여 판정하였다. 평점은 3 이상을 합격으로 하였다.
- [0366] 4 : 부도금 면적률 1 % 미만
- [0367] 3 : 부도금 면적률 1 % 이상 5 % 미만
- [0368] 2 : 부도금 면적률 5 % 이상 10 % 미만
- [0369] 1 : 부도금 면적률 10 % 이상
- [0370] 밀착성은 듀폰 충격 시험 후의 용융 도금 강판에 점착 테이프를 붙이고, 그 후 떼어내어 도금이 박리되지 않은

경우를 ○, 도금이 박리된 경우를 ×로 하였다. 듀퐁 시험은 선단부에 1/2인치(12.7 mm)의 둥근 모양을 갖는 타격형을 사용하고, 1 kg의 추를 1 m의 높이로부터 낙하시켜 행하였다.

[0371] 평가 결과는 표7 및 표8(표7의 계속)에 나타내는 바와 같다. 번호 3, 6, 9, 12, 17, 20, 23, 26, 29, 33, 35, 38, 41, 45, 48은 노 내의 logPO<sub>2</sub>가 본 발명의 범위 밖이므로 강관 표면에 Si 산화물이 농화되어 부도금, 밀착성 저하가 발생하여 불합격으로 되었다. 번호 2, 5, 8, 11, 18, 21, 24, 27, 30, 32, 36, 39, 42, 44, 47은 노 내의 logPO<sub>2</sub>가 본 발명의 범위 밖이므로 강관 표면의 Fe의 산화물을 환원할 수 없어 부도금, 밀착성 저하가 발생되어 불합격으로 되었다. 이들 이외의 본 발명 방법으로 제작한 강관은 도금성, 밀착성, 성형성 및 내식성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강관이였다.

[0372] [표6]

기 호	화학 성분(질량%)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni	Cu
A	0.02	0.73	1.87	0.006	0.004	0.045	0.0023		
B	0.07	0.43	2.18	0.011	0.002	0.035	0.0028		
C	0.07	0.66	1.55	0.006	0.003	0.283	0.0026		
D	0.07	0.71	2.08	0.004	0.002	0.031	0.0030		
E	0.07	1.14	1.95	0.007	0.003	0.037	0.0027		
F	0.08	1.65	1.80	0.008	0.003	0.027	0.0035		
G	0.10	0.69	2.32	0.009	0.004	0.044	0.0033		
H	0.14	0.50	1.61	0.013	0.005	0.038	0.0042		
I	0.13	0.36	2.11	0.011	0.003	0.026	0.0036		
J	0.14	0.82	2.27	0.008	0.002	0.054	0.0034		
K	0.18	0.94	2.77	0.018	0.004	0.037	0.0039		
L	0.08	1.83	2.35	0.004	0.005	0.063	0.0030		
M	0.09	1.78	1.13	0.008	0.001	0.29	0.0027		
N	0.07	1.14	1.95	0.007	0.003	0.037	0.0027	0.5	0.1
O	0.08	1.83	2.35	0.004	0.005	0.063	0.0030	1.5	

[0373]

[0374] [표7]

시료 번호	강관 기호	최고 도금 온도 T(K)	$-0.000034T^4+0.105T-0.2$ (S%) <sup>2</sup> +2.1(S%) <sup>-98.8</sup>	환원대 logPO <sub>2</sub>	$-0.000039T^4+0.107T-$ 90.4	인장 강도 (MPa)	신장율 (%)	도금 부락량 (g/m <sup>2</sup> )
1	A	1073	-23.9	-21	-19.3	422	40	100
2	A	1053	-24.5	-19	-19.9	418	40	100
3	A	1063	-24.2	-25	-19.6	420	40	100
4	B	1033	-25.8	-20	-20.4	602	37	100
5	B	1043	-25.4	-19	-20.1	598	37	100
6	B	1063	-24.7	-25	-19.6	609	37	100
7	C	1053	-24.6	-20	-19.9	548	40	100
8	C	1063	-24.3	-19	-19.6	543	40	100
9	C	1083	-23.7	-24	-19.1	552	40	100
10	D	1103	-23.0	-21	-18.6	729	30	100
11	D	1103	-23.0	-18	-18.6	738	30	100
12	D	1083	-23.6	-24	-19.1	733	30	100
13	E	1093	-22.5	-22	-18.8	621	38	100
14	E	1103	-22.2	-21	-18.8	618	38	100
15	E	1113	-21.9	-20	-18.4	614	38	100
16	E	1123	-21.6	-19	-18.2	623	38	100
17	E	1093	-22.5	-23	-18.8	627	38	100
18	E	1123	-21.6	-18	-18.2	610	38	100
19	F	1073	-22.4	-21	-19.3	624	37	100
20	F	1083	-22.0	-23	-19.1	617	37	100
21	F	1103	-21.4	-18	-18.6	620	37	100
22	G	1043	-24.9	-21	-20.1	781	31	100
23	G	1053	-24.6	-19	-19.9	785	31	100
24	G	1073	-23.9	-24	-19.3	787	31	100
25	H	1063	-24.8	-20	-19.6	633	28	100
26	H	1083	-24.0	-18	-19.1	631	28	100
27	H	1053	-24.9	-25	-19.9	639	28	100
28	I	1043	-25.5	-21	-20.1	685	24	100
29	I	1063	-24.9	-19	-19.6	672	24	100
30	I	1033	-25.9	-26	-20.4	669	24	100
31	J	1043	-24.7	-21	-20.1	832	29	100
32	J	1093	-23.1	-18	-18.8	819	29	100
33	J	1053	-24.3	-25	-19.9	825	29	100
34	K	1043	-24.5	-21	-20.1	1125	10	100
35	K	1053	-24.1	-25	-19.9	1121	10	100
36	K	1073	-23.5	-20	-19.3	1117	10	100
37	L	1103	-21.2	-19	-18.6	879	29	100
38	L	1113	-20.9	-21	-18.4	884	29	100
39	L	1093	-21.5	-18	-18.8	892	29	100
40	M	1103	-21.2	-20	-18.6	784	29	100
41	M	1113	-20.9	-22	-18.4	780	29	100
42	M	1093	-21.5	-18	-18.8	786	29	100
43	N	1073	-23.1	-20	-19.3	612	39	100
44	N	1093	-22.5	-18	-18.8	627	39	100
45	N	1123	-21.6	-22	-18.2	618	39	100
46	O	1103	-21.2	-20	-18.6	881	29	100
47	O	1113	-20.9	-18	-18.4	876	29	100
48	O	1093	-21.5	-22	-18.8	880	29	100

[0375]

[0376] [표8]

(표 7의 계속)

시료 번호	강판 기호	상태	강판의 Si 내부 산화층				FeO의 유무	(Fe,Mn)SiO <sub>3</sub> , (Fe,Mn) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 의 유무·위치	SiO <sub>2</sub> 의 존재 위치	부도금 평점	도금 밀착성	비고
			두께 (μm)	조성	평균 함유율 (%)							
1	A	○	2.9	○	2.7	○	○	○	4	○	본발명에	
2	A	x	-	-	-	x	x	x	2	x	비교예	
3	A	x	-	-	-	○	x	x	1	x	//	
4	B	○	2.7	○	0.9	○	○	○	4	○	본발명에	
5	B	x	-	-	-	x	x	x	2	x	비교예	
6	B	x	-	-	-	○	x	x	1	x	//	
7	C	○	3.2	○	2.1	○	○	○	4	○	본발명에	
8	C	x	-	-	-	x	x	x	2	x	비교예	
9	C	x	-	-	-	○	x	x	1	x	//	
10	D	○	2.5	○	2.9	○	○	○	4	○	본발명에	
11	D	x	-	-	-	x	x	x	2	x	비교예	
12	D	x	-	-	-	○	x	x	1	x	//	
13	E	○	0.9	○	2.4	○	○	○	4	○	본발명에	
14	E	○	2.4	○	3.2	○	○	○	4	○	//	
15	E	○	3.1	○	3.8	○	○	○	4	○	//	
16	E	○	4.2	○	4.6	○	○	○	4	○	//	
17	E	x	-	-	-	○	x	x	1	x	비교예	
18	E	x	-	-	-	x	x	x	2	x	//	
19	F	○	3.8	○	4	○	○	○	4	○	본발명에	
20	F	x	-	-	-	○	x	x	1	x	비교예	
21	F	x	-	-	-	x	x	x	2	x	//	
22	G	○	3	○	1.7	○	○	○	4	○	본발명에	
23	G	x	-	-	-	○	x	x	1	x	비교예	
24	G	x	-	-	-	x	x	x	2	x	//	
25	H	○	2.3	○	1.3	○	○	○	4	○	본발명에	
26	H	x	-	-	-	○	x	x	1	x	비교예	
27	H	x	-	-	-	x	x	x	2	x	//	
28	I	○	1.9	○	0.8	○	○	○	4	○	본발명에	
29	I	x	-	-	-	○	x	x	1	x	비교예	
30	I	x	-	-	-	x	x	x	2	x	//	
31	J	○	4.1	○	1.7	○	○	○	4	○	본발명에	
32	J	x	-	-	-	x	x	x	2	x	비교예	
33	J	x	-	-	-	○	x	x	1	x	//	
34	K	○	4.6	○	3.5	○	○	○	4	○	본발명에	
35	K	x	-	-	-	○	x	x	1	x	비교예	
36	K	x	-	-	-	x	x	x	2	x	//	
37	L	○	5	○	8.3	○	○	○	4	○	본발명에	
38	L	x	-	-	-	○	x	x	1	x	비교예	
39	L	x	-	-	-	x	x	x	2	x	//	
40	M	○	4.4	○	5.9	○	○	○	4	○	본발명에	
41	M	x	-	-	-	○	x	x	1	x	비교예	
42	M	x	-	-	-	x	x	x	2	x	//	
43	N	○	3.9	○	4.2	○	○	○	4	○	본발명에	
44	N	x	-	-	-	x	x	x	2	x	비교예	
45	N	x	-	-	-	○	x	x	1	x	//	
46	O	○	4.8	○	7.1	○	○	○	4	○	본발명에	
47	O	x	-	-	-	x	x	x	2	x	비교예	
48	O	x	-	-	-	○	x	x	1	x	//	

[0377]

[0378] (제6 실시예)

[0379] 표6의 조성으로 이루어지는 슬래브를 1423 K로 가열하고, 마무리 온도 1183 내지 1203 K에서 4.5 mm의 열간 압연 강대로 하여 853 내지 953 K에서 권취하였다. 산세 후, 냉간 압연을 실시하여 1.6 mm의 냉간 압연 강대로 한 후, 라인 내 어닐링 방식의 연속 용융 아연 도금 설비를 이용하여 표9에 나타내는 조건의 도금을 행하고, 용융 아연 도금 강판을 제조하였다. 연속 용융 아연 도금 설비는 무산화로에 의한 가열 후, 환원대에서 환원·어닐링을 행하는 방식을 사용하였다. 환원대는 CO와 H<sub>2</sub>를 혼합한 기체를 연소시켜 발생한 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>를 도입하는 장치를 장착하여, H<sub>2</sub>를 10 체적% 포함하는 N<sub>2</sub> 가스에 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 도입하고, 노 내의 산소 포텐셜의 로그 logPO<sub>2</sub>가 표9에 나타내는 값으로 되도록 조절하였다.

[0380] 어닐링은 최고 도달 온도를 표9에 나타내는 값으로 되도록 조절하고, 균열 온도(최고 도달 온도 - 20도로부터 최고 도달 온도까지의 범위)에 들어가 있는 균열 시간을 60초로 한 후, 그 최고 도달 온도로부터 923 K까지를 평균 냉각 속도 1도/초로, 계속해서 923 K로부터 773 K까지를 평균 냉각 속도 4도/초로 냉각하고, 또한 773 K로부터 평균 냉각 속도 1.7도/초 이상으로 723 K까지 냉각하고, 또한 도금욕까지 723 K로 유지하고, 773 K로부터 도금욕까지를 30초 확보한 후, Zn-Mg-Al 도금욕, 또는 Zn-Mg-Al-Si 도금욕에서 3초 용융 도금을 행하고, N<sub>2</sub>와 이평으로 도금 부착량을 조정하여 623 K까지 20초 동안 냉각하였다. 얻어진 도금 강판의 도금층 중 조성은, 표 10(표9의 계속)에 나타내는 값이었다.

[0381] 환원로 내의 PO<sub>2</sub>는 노 내의 수소 농도, 수증기 농도, CO<sub>2</sub> 농도, CO 농도, 분위기 온도의 측정치와 평형 반응

- [0382]  $H_2O = H_2 + 1/2O_2$
- [0383]  $CO_2 = CO + 1/2O_2$
- [0384] 의 평형 정수  $K_1$ ,  $K_2$ 를 사용하여 구하였다.
- [0385] 인장 강도(TS) 및 신장률(E1)은 각 강관으로부터 JIS 5호 시험편을 잘라내고, 상온에서의 인장 시험을 행함으로써 구하였다.
- [0386] 도금의 부착량은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해하고 계량법에 의한 질량을 측정하였다. 도금층의 조성은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해하고 화학 분석에 의해 측정하였다.
- [0387] 강관의 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 내부 산화층의 상태는 SEM 이미지로 관찰하여, Si를 포함하는 산화물이 결정입계와 결정립 내에 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다. 내부 산화층의 두께는 마찬가지로 SEM 이미지로 관찰하여, 강관과 도금층의 계면으로부터 결정입계와 결정립 내에 산화물이 관찰되는 부분의 두께를 측정하였다. 내부 산화층의 조성은 SEM에 장착한 EDX를 사용하여 해석하고, Si, O의 피크가 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다.
- [0388] 강관 내의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정에는 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해한 후의 강관을 사용하고, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 층을 산으로 용해하여 Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후, 그 질량을 측정하여 구하였다.
- [0389] FeO의 유무는 강관 표면으로부터 XRD 측정을 행하여, FeO의 회절 피크가 관찰되지 않은 것을 ○, 회절 피크가 관찰된 것을 ×로 하였다.
- [0390] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>의 위치는, 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 Si를 포함하는 산화물을 CMA 이미지로 관찰하여 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0391] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 위치
- [0392] ○ : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관 표면에 관찰되는 것
- [0393] × : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 관찰되는 산화물이 관찰되는 것
- [0394] SiO<sub>2</sub>의 위치
- [0395] ○ : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이, Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물보다 강관의 내측에 관찰되는 것
- [0396] △ : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관의 내측에 관찰되는 것
- [0397] × : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관의 내측에 관찰되지 않는 것
- [0398] 도금 외관은 강관 통과한 코일 전체 길이를 육안으로 관찰하여, 부도금 면적률을 이하에 나타내는 평점을 부여하여 판정하였다. 평점은 3 이상을 합격으로 하였다.
- [0399] 4 : 부도금 면적률 1 % 미만
- [0400] 3 : 부도금 면적률 1 % 이상 5 % 미만
- [0401] 2 : 부도금 면적률 5 % 이상 10 % 미만
- [0402] 1 : 부도금 면적률 10 % 이상
- [0403] 밀착성은 듀폰 충격 시험 후의 용융 도금 강관에 점착 테이프를 부착하고 그 후 박리하여, 도금이 박리되지 않은 경우를 ○, 도금이 박리된 경우를 ×로 하였다. 듀폰 시험은 선단부에 1/2인치(12.7 mm)의 둥근 모양을 갖는 타격형을 사용하고, 1 kg의 추를 1 m의 높이로부터 낙하시켜 행하였다.
- [0404] 평가 결과는 표10(표9의 계속)에 나타내는 바와 같다. 번호 1은 도금층 중의 Al 농도가 본 발명의 범위 밖이므로, Zn-Fe 합금화 반응이 일어나 도금 밀착성 저하가 발생하였기 때문에 불합격으로 되었다. 번호 16은 도금층 중의 Al 농도와 Si 농도가 본 발명의 범위 밖이므로, 도금 밀착성 저하가 발생되어 불합격으로 되었다. 이들

이외의 본 발명 방법으로 제작한 강판은 도금성, 밀착성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판이었다.

[표9]

시료 번호	강판 기호	최고 도금 온도 T(K)	$-0.000034T^2+0.105T-0.2$ (Si%) <sup>2</sup> +2.1 (Si%) -98.8	환원대 $\log PO_2$	$-0.000038T^2+0.107T-90.4$	인장강도 (MPa)	신장률 (%)
1	E	1113	-21.9	-20	-18.4	622	38
2	E	1113	-21.9	-20	-18.4	608	38
3	E	1113	-21.9	-20	-18.4	619	38
4	E	1113	-21.9	-20	-18.4	610	38
5	E	1113	-21.9	-20	-18.4	621	38
6	E	1113	-21.9	-20	-18.4	614	38
7	E	1113	-21.9	-20	-18.4	624	38
8	E	1113	-21.9	-20	-18.4	618	38
9	E	1113	-21.9	-20	-18.4	606	38
10	E	1113	-21.9	-20	-18.4	620	38
11	E	1113	-21.9	-20	-18.4	612	38
12	E	1113	-21.9	-20	-18.4	607	38
13	E	1113	-21.9	-20	-18.4	617	38
14	E	1113	-21.9	-20	-18.4	613	38
15	E	1113	-21.9	-20	-18.4	623	38
16	E	1113	-21.9	-20	-18.4	609	38
17	E	1113	-21.9	-20	-18.4	616	38
18	E	1113	-21.9	-20	-18.4	605	38
19	E	1113	-21.9	-20	-18.4	613	38
20	E	1113	-21.9	-20	-18.4	625	37
21	E	1113	-21.9	-20	-18.4	615	39
22	E	1113	-21.9	-20	-18.4	611	38
23	E	1113	-21.9	-20	-18.4	608	38
24	D	1103	-23.0	-21	-18.6	728	30
25	D	1103	-23.0	-21	-18.6	725	30
26	D	1103	-23.0	-21	-18.6	731	30
27	D	1103	-23.0	-21	-18.6	729	30
28	D	1103	-23.0	-21	-18.6	732	30
29	J	1043	-24.7	-21	-20.1	832	29
30	J	1043	-24.7	-21	-20.1	835	29
31	J	1043	-24.7	-21	-20.1	829	29
32	J	1043	-24.7	-21	-20.1	827	29
33	J	1043	-24.7	-21	-20.1	830	29
34	L	1103	-21.2	-19	-18.6	879	29
35	L	1103	-21.2	-19	-18.6	881	29
36	L	1103	-21.2	-19	-18.6	878	29
37	L	1103	-21.2	-19	-18.6	883	29
38	L	1103	-21.2	-19	-18.6	877	29

[0406]

[표10]

(표 9의 계속)

시료 번호	강판 기호	Zn-Al-Mg-Si계의 도금 강판				강판의 Si 내부 산화층									
		도금 중의 Al%	도금 중의 Mg%	도금 중의 Si%	도금 부착량 (g/m <sup>2</sup> )	상태	두께 (μm)	조성	평균 함유율 (%)	FeO (Fe,Mn)SiO <sub>3</sub> 의 유무·위치	SiO <sub>2</sub> (Fe,Mn)SiO <sub>3</sub> 의 유무·위치	부도금 평점	도금 밀착성	비고	
1	E	0.02	0.5	0	140	○	3.1	○	3.8	○	○	○	4	×	비교예
2	E	0.05	0.5	0	140	○	3.5	○	4.0	○	○	○	4	○	본발명예
3	E	0.1	0.5	0	140	○	3.0	○	3.6	○	○	○	4	○	"
4	E	0.5	0.5	0	140	○	3.4	○	3.9	○	○	○	4	○	"
5	E	1	0.5	0	140	○	2.9	○	3.7	○	○	○	4	○	"
6	E	5	0.5	0	140	○	3.3	○	3.8	○	○	○	4	○	"
7	E	10	0.5	0	140	○	2.8	○	3.9	○	○	○	4	○	"
8	E	12	0.5	0	140	○	3.2	○	3.7	○	○	○	4	○	"
9	E	0.4	0.01	0	140	○	2.7	○	4.0	○	○	○	4	○	"
10	E	0.4	0.1	0	140	○	3.3	○	3.6	○	○	○	4	○	"
11	E	5	0.1	0	140	○	2.8	○	3.9	○	○	○	4	○	"
12	E	0.4	1	0	140	○	3.4	○	4.0	○	○	○	4	○	"
13	E	0.4	2.6	0	140	○	2.9	○	3.6	○	○	○	4	○	"
14	E	6	3.2	0	140	○	3.2	○	3.7	○	○	○	4	○	"
15	E	10	5	0	140	○	2.7	○	3.8	○	○	○	4	○	"
16	E	12	3.4	0	140	○	3.1	○	3.9	○	○	○	4	×	비교예
17	E	20	3.5	0.3	140	○	3.5	○	3.7	○	○	○	4	○	본발명예
18	E	10	2.1	0.2	140	○	3.0	○	3.6	○	○	○	4	○	"
19	E	10	5	0.5	140	○	3.3	○	3.8	○	○	○	4	○	"
20	E	11	3.3	0.01	140	○	2.8	○	4.0	○	○	○	4	○	"
21	E	20	3.6	2	140	○	3.2	○	3.7	○	○	○	4	○	"
22	E	7	2.8	0.005	140	○	2.7	○	3.9	○	○	○	4	○	"
23	E	11	3.1	0.2	140	○	3.1	○	3.6	○	○	○	4	○	"
24	D	0.4	0.5	0	140	○	2.5	○	2.9	○	○	○	4	○	"
25	D	5	0.1	0	140	○	2.4	○	3.1	○	○	○	4	○	"
26	D	6	2.7	0	140	○	2.7	○	3.0	○	○	○	4	○	"
27	D	7	3	0.006	140	○	2.5	○	2.8	○	○	○	4	○	"
28	D	11	2.9	0.23	140	○	2.6	○	2.9	○	○	○	4	○	"
29	J	0.4	0.5	0	140	○	4.1	○	1.7	○	○	○	4	○	"
30	J	4.5	0.1	0	140	○	4.2	○	1.6	○	○	○	4	○	"
31	J	5.8	2.6	0	140	○	4.0	○	1.7	○	○	○	4	○	"
32	J	7.1	2.9	0.007	140	○	3.9	○	1.7	○	○	○	4	○	"
33	J	11.5	3.2	0.22	140	○	3.8	○	1.6	○	○	○	4	○	"
34	L	0.3	0.4	0	140	○	5.0	○	8.3	○	○	○	4	○	"
35	L	4.2	0.1	0	140	○	4.9	○	8.0	○	○	○	4	○	"
36	L	5.6	2.5	0	140	○	5.2	○	8.4	○	○	○	4	○	"
37	L	6.5	2.8	0.008	140	○	5.1	○	8.2	○	○	○	4	○	"
38	L	10.5	2.8	0.018	140	○	4.8	○	8.1	○	○	○	4	○	"

[0408]

- [0409] (제7 실시예)
- [0410] 표6의 조성으로 이루어지는 슬래브를 1423 K로 가열하고, 마무리 온도 1183 내지 1203 K에서 4.5 mm의 열간 압연 강대로 하여 853 내지 953 K에서 권취하였다. 산세 후, 냉간 압연을 실시하여 1.6 mm의 냉간 압연 강대로 한 후, 라인 내 어닐링 방식의 연속 용융 아연 도금 설비를 이용하여 표11에 나타내는 조건의 도금을 행하고, 용융 아연 도금 강판을 제조하였다. 연속 용융 아연 도금 설비는 무산화로에 의한 가열 후, 환원대에서 환원·어닐링을 행하는 방식을 사용하였다. 환원대는 CO와 H<sub>2</sub>를 혼합한 기체를 연소시켜 발생한 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>를 도입하는 장치를 장착하여, H<sub>2</sub>를 10 체적% 포함하는 N<sub>2</sub> 가스에 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 도입하고, 노 내의 산소 포텐셜의 로그 logPO<sub>2</sub>가 표11에 나타내는 값으로 되도록 조절하였다.
- [0411] 어닐링은 최고 도달 온도를 표11에 나타내는 값으로 되도록 조절하고, 균열 온도(최고 도달 온도 - 20도로부터 최고 도달 온도까지의 범위)에 들어가 있는 균열 시간을 60초로 하였다.
- [0412] 환원로 내의 PO<sub>2</sub>는 노 내의 수소 농도, 수증기 농도, CO<sub>2</sub> 농도, CO 농도, 분위기 온도의 측정치와 평형 반응
- [0413]  $H_2O = H_2 + 1/2O_2$
- [0414]  $CO_2 = CO + 1/2O_2$
- [0415] 의 평형 정수 K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>를 사용하여 구하였다.
- [0416] 인장 강도(TS) 및 신장률(E1)은 각 강판으로부터 JIS 5호 시험편을 잘라내고, 상온에서의 인장 시험을 행함으로써 구하였다.
- [0417] 용융 도금은 Zn-Mg-Al-Si 도금욕에서 3초 용융 도금을 행하고, N<sub>2</sub> 와이핑으로 도금 부착량을 한쪽 면 100 g/m<sup>2</sup>로 조정하였다. 얻어진 도금 강판의 도금층 중 조성은 Mg 3 %, Al 11 %, Si 0.15 %였다.
- [0418] 강판의 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 매립 연마한 도금 강판을 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 내부 산화층의 상태는 SEM 이미지로 관찰하여, Si를 포함하는 산화물이 결정입계와 결정립 내에 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다. 내부 산화층의 두께는 마찬가지로 SEM 이미지로 관찰하고, 강판과 도금층의 계면으로부터 결정입계와 결정립 내에 산화물이 관찰되는 부분의 두께를 측정하였다. 내부 산화층의 조성은 SEM에 장착한 EDX를 사용하여 해석하고, Si, O의 피크가 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다.
- [0419] 강판 내의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해한 후의 강판을 사용하고, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 층을 산으로 용해하여 Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후, 그 질량을 측정하여 구하였다.
- [0420] FeO의 유무는 강판 표면으로부터 XRD 측정을 행하여, FeO의 회절 피크가 관찰되지 않은 것을 ○, 회절 피크가 관찰된 것을 ×로 하였다.
- [0421] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>의 위치는 매립 연마한 도금 강판을 단면으로부터 Si를 포함하는 산화물을 CMA 이미지로 관찰하여, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0422] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 위치
- [0423] ○ : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강판 표면에 관찰되는 것
- [0424] × : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 관찰되지 않는 것
- [0425] SiO<sub>2</sub>의 위치
- [0426] ○ : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이, Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물보다 강판의 내측에 관찰되는 것
- [0427] △ : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강판의 내측에 관찰되는 것
- [0428] × : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강판의 내측에 관찰되지 않는 것
- [0429] 도금 외관은 강판 통과한 코일 전체 길이를 육안으로 관찰하여, 부도금 면적률을 이하에 나타내는 평점을 부여

하여 판정하였다. 평점은 3 이상을 합격으로 하였다.

[0430]

4 : 부도금 면적률 1 % 미만

[0431]

3 : 부도금 면적률 1 % 이상 5 % 미만

[0432]

2 : 부도금 면적률 5 % 이상 10 % 미만

[0433]

1 : 부도금 면적률 10 % 이상

[0434]

밀착성은 듀퐁 충격 시험 후의 용융 도금 강관에 점착 테이프를 부착하고 그 후 박리하여, 도금이 박리되지 않은 경우를 ○, 도금이 박리된 경우를 ×로 하였다. 듀퐁 시험은 선단부에 1/2인치(12.7 mm)의 둥근 모양을 갖는 타격형을 사용하고, 1 kg의 추를 1 m의 높이로부터 낙하시켜 행하였다.

[0435]

평가 결과는 표11에 나타내는 바와 같다. 본 발명 방법에 의해 도금성, 밀착성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강관이 제조 가능해진다.

[0436]

[표11]

시료 번호	강관 규격	어닐링 온도 (K)	원판의 logP <sub>02</sub> (도/초)	923K에서의 평균 냉속률 (도/초)	773K에서의 평균 냉속률 (도/초)	냉각 온도 (K)	냉각 속도의 평균 냉속률 (도/초)	773K로부터 623K까지의 유지시간 (초)	인장 강도 (MPa)	신장률 (%)	상태	두께 (μm)	조성	평균 함유량 (%)	FeO의 유무	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 의 유무	(Fe,Mn)SiO <sub>3</sub> 의 유무-위치	SiO <sub>2</sub> 의 존재 위치	외관	도금 밀착성	비고
1	A	1043	-22	5	15	723	10	30	423	40	○	0.6	○	1.8	○	○	○	○	4	○	본발명에
2	B	1033	-23	2	8	723	1.7	45	597	37	○	0.5	○	1.1	○	○	○	○	4	○	"
3	B	1033	-23	2	8	723	1.2	45	610	36	○	0.6	○	1.1	○	○	○	○	4	○	"
4	B	1033	-23	2	8	723	1.2	45	595	37	○	0.6	○	1.1	○	○	○	○	4	○	"
5	B	993	-23	2	8	723	1.7	45	967	7	○	0.8	○	1.1	○	○	○	○	4	○	"
6	C	1053	-22	3	10	723	1.3	55	945	4.0	○	1	○	1.7	○	○	○	○	4	○	"
7	C	1053	-22	3	10	723	1.3	55	922	3.7	○	1	○	1.7	○	○	○	○	4	○	"
8	C	1073	-22	3	6	723	1.7	45	916	2.8	○	1	○	1.7	○	○	○	○	4	○	"
9	D	1043	-22	1	6	723	1.4	50	995	3.8	○	1	○	1.8	○	○	○	○	4	○	"
10	D	1103	-19	1	6	723	1.4	50	794	3.0	○	1.5	○	2.8	○	○	○	○	4	○	"
11	E	1053	-21	2	7	723	1.7	45	600	3.9	○	1.5	○	2.8	○	○	○	○	4	○	"
12	E	1093	-20	1	4	723	1.7	45	611	3.8	○	1.5	○	2.8	○	○	○	○	4	○	"
13	E	1093	-20	1	18	723	1.0	30	718	1.6	○	1.5	○	2.8	○	○	○	○	4	○	"
14	E	1093	-20	1	4	723	2.5	40	604	3.1	○	1.5	○	2.8	○	○	○	○	4	○	"
15	E	1093	-20	1	4	723	1.7	165	627	4.1	○	1.5	○	2.8	○	○	○	○	4	○	"
16	F	1073	-20	2	4	723	1.4	50	620	3.7	○	2.2	○	4	○	○	○	○	4	○	"
17	G	1043	-21	0.8	3	723	1	65	777	3.1	○	1	○	1.7	○	○	○	○	4	○	"
18	H	1063	-21	2	4	723	1.7	45	627	2.8	○	1	○	1.3	○	○	○	○	4	○	"
19	I	1033	-20	2	10	723	1.7	45	663	2.4	○	0.6	○	0.9	○	○	○	○	4	○	"
20	J	1043	-22	3	12	723	1.7	45	828	2.9	○	1.2	○	2.1	○	○	○	○	4	○	"
21	J	1043	-22	3	12	723	1.7	45	670	2.0	○	1.2	○	2.1	○	○	○	○	4	○	"
22	J	1043	-22	0.3	15	723	1.7	49	895	3.0	○	1.2	○	2.1	○	○	○	○	4	○	"
23	J	1043	-22	3	15	723	0.6	105	945	2.1	○	1.2	○	2.1	○	○	○	○	4	○	"
24	K	1043	-21	2	4	723	1.7	45	1200	1.0	○	1.5	○	2.3	○	○	○	○	4	○	"
25	L	1103	-20	2	4	723	1.7	45	875	2.9	○	2.7	○	4.5	○	○	○	○	4	○	"
26	L	1103	-20	2	4	723	1.7	45	875	2.9	○	2.7	○	4.5	○	○	○	○	4	○	"
27	L	1103	-20	2	4	723	1.7	45	798	2.3	○	2.7	○	4.5	○	○	○	○	4	○	"
28	M	1103	-20	2	4	723	1.7	45	783	2.9	○	2.5	○	4.4	○	○	○	○	4	○	"
29	N	1073	-21	2	7	723	1.7	45	600	2.8	○	1.5	○	2.8	○	○	○	○	4	○	"
30	O	1103	-20	2	4	723	1.7	45	875	2.9	○	2.7	○	4.5	○	○	○	○	4	○	"

[0437]

[0438]

(제8 실시예)

[0439]

표12의 조성으로 이루어지는 슬래브를 1423 K로 가열하고, 마무리 온도 1183 내지 1203 K에서 4.5 mm의 열간 압연 강대로 하여 853 내지 953 K에서 권취하였다. 산세 후, 냉간 압연을 실시하여 1.6 mm의 냉간 압연 강대로 한 후, 라인 내 어닐링 방식의 연속 용융 아연 도금 설비를 이용하여 표13에 나타내는 조건으로 강관 통과시켜

용융 아연 도금 강판을 제조하였다. 연속 용융 아연 도금 설비는 무산화로에 의한 가열 후, 환원대에서 환원·어닐링을 행하는 방식을 사용하였다. 환원대는 CO와 H<sub>2</sub>를 혼합한 기체를 연소시켜 발생한 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>를 도입하는 장치를 장착하여, H<sub>2</sub>를 10 체적% 포함하는 N<sub>2</sub> 가스에 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 도입하였다.

- [0440] 어닐링은 최고 도달 온도를 표13에 나타내는 값으로 되도록 조절하고, 균열 온도(최고 도달 온도 - 20도로부터 최고 도달 온도까지의 범위)에 들어가 있는 균열 시간을 60초로 한 후, 그 최고 도달 온도로부터 923 K까지를 평균 냉각 속도 1도/초로, 계속해서 923 K로부터 773 K까지를 평균 냉각 속도 4도/초로 냉각하고, 또한 773 K로부터 평균 냉각 속도 1.7도/초 이상으로 723 K까지 냉각하고, 또한 도금욕까지 723 K로 유지하고, 773 K로부터 도금욕까지를 30초 확보한 후, 욕 온도 723 K의 Zn-Al 도금욕에서 3초 용융 도금을 행하고, N<sub>2</sub> 와이핑으로 도금 부착량을 조정하여 623 K까지 20초 동안 냉각하였다. 얻어진 도금 강판의 도금층 중 조성은, 표13, 표14(표13의 계속)에 나타내는 값이었다.
- [0441] 환원로 내의 PO<sub>2</sub>는 노 내의 수소 농도, 수증기 농도, CO<sub>2</sub> 농도, CO 농도, 분위기 온도의 측정치와 평형 반응
- [0442]  $H_2O = H_2 + 1/2O_2$
- [0443]  $CO_2 = CO + 1/2O_2$
- [0444] 의 평형 정수 K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>를 사용하여 구하였다.
- [0445] 인장 강도(TS) 및 신장률(E1)은 각 강판으로부터 JIS 5호 시험편을 잘라내고, 상온에서의 인장 시험을 행함으로써 구하였다.
- [0446] 도금의 부착량은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해하고, 중량법에 의해 측정하였다.
- [0447] 강판의 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은, 매립 연마한 도금 강판을 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 내부 산화층의 상태는 SEM 이미지로 관찰하여, Si를 포함하는 산화물이 결정입계와 결정립 내에 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다. 내부 산화층의 두께는 마찬가지로 SEM 이미지로 관찰하여, 강판과 도금층의 계면으로부터 결정입계와 결정립 내에 산화물이 관찰되는 부분의 두께를 측정하였다. 내부 산화층의 조성은 SEM에 장착한 EDX를 사용하여 해석하고, Si, O의 피크가 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다.
- [0448] 강판 내의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해한 후의 강판을 사용하고, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 층을 산으로 용해하여 Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후, 그 중량을 측정하여 구하였다.
- [0449] FeO의 유무는 강판 표면으로부터 XRD 측정을 행하여, FeO의 회절 피크가 관찰되지 않은 것을 ○, 회절 피크가 관찰된 것을 ×로 하였다.
- [0450] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>의 위치는 매립 연마한 도금 강판의 단면으로부터 CMA 이미지로 Si를 포함하는 산화물을 관찰하고, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0451] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 위치
- [0452] ○ : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강판 표면에 관찰되는 것
- [0453] × : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 관찰되지 않는 것
- [0454] SiO<sub>2</sub>의 위치
- [0455] ○ : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이, Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물보다 강판의 내측에 관찰되는 것
- [0456] △ : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강판의 내측에 관찰되는 것
- [0457] × : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강판의 내측에 관찰되지 않는 것
- [0458] 도금층에 존재하는 Fe-Zn계의 금속간 화합물, 도금 강판의 압연 수직 방향 단면을 2 cm 매립하고 연마 후, 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. Fe-Zn계의 금속간 화합물의 입경은 관찰된 결정의 긴 직경과 짧은

은 직경을 측정하여 그 평균값으로 하였다. 평균 입경은 관찰된 결정으로부터, 입경이 큰 것을 4 내지 10개 선택하여 그 평균값을 계산하였다. 금회 관찰한 발명품에서는 모두 4개 이상의 결정이 관찰되었다.

[0459] 도금 외관은 강판 통과한 코일 전체 길이를 육안으로 관찰하여, 부도금 면적률을 이하에 나타내는 평점을 부여하여 판정하였다. 평점은 3 이상을 합격으로 하였다.

[0460] 4 : 부도금 면적률 1 % 미만

[0461] 3 : 부도금 면적률 1 % 이상 5 % 미만

[0462] 2 : 부도금 면적률 5 % 이상 10 % 미만

[0463] 1 : 부도금 면적률 10 % 이상

[0464] 파우더링성은 도금 강판에 테이프를 부착한 후, 180도 꺾고, 되꺾어 테이프를 박리하여 테이프에 부착된 도금의 폭을 박리폭으로 하여 검사하고, 그 박리 폭이 3 mm 이하로 된 경우를 ○, 박리 폭이 3 mm 초과로 된 경우를 ×로 하였다.

[0465] 도금 밀착성은 듀폰 충격 시험 후의 용융 도금 강판에 점착 테이프를 붙이고 그 후 박리하여, 도금이 박리되지 않은 경우를 ○, 도금이 박리된 경우를 ×로 하였다. 듀폰 시험은 선단부에 1/2인치(12.7 mm)의 둥근 모양을 갖는 타격형을 사용하고, 3 kg의 추를 1 m의 높이로부터 낙하시켜 행하였다.

[0466] 평가 결과는 표13, 표14(표13의 계속)에 나타내는 바와 같다. 번호 3, 6, 9, 12, 17, 20, 23, 26, 29, 33, 35, 38, 41, 45, 48은 노 내의 logPO<sub>2</sub>가 본 발명의 범위 밖이므로 강판 표면에 Si 산화물이 농화되어 부도금, 도금 밀착성 저하가 발생되어 불합격으로 되었다. 번호 2, 5, 8, 11, 18, 21, 24, 27, 30, 32, 36, 39, 42, 44, 47은 노 내의 logPO<sub>2</sub>가 본 발명의 범위 밖이므로 강판 표면의 Fe의 산화물을 환원할 수 없어 부도금, 도금 밀착성 저하가 발생하여 불합격으로 되었다. 이들 이외의 본 발명 방법으로 제작한 강판은 도금성, 밀착성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판이었다.

[0467] [표12]

기호	화학 성분(질량%)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni	Cu
A	0.02	0.73	1.87	0.006	0.004	0.045	0.0023		
B	0.07	0.43	2.18	0.011	0.002	0.035	0.0028		
C	0.07	0.66	1.55	0.006	0.003	0.283	0.0026		
D	0.07	0.71	2.08	0.004	0.002	0.031	0.0030		
E	0.07	1.14	1.95	0.007	0.003	0.037	0.0027		
F	0.08	1.65	1.80	0.008	0.003	0.027	0.0035		
G	0.10	0.69	2.32	0.009	0.004	0.044	0.0033		
H	0.14	0.50	1.61	0.013	0.005	0.038	0.0042		
I	0.13	0.36	2.11	0.011	0.003	0.026	0.0036		
J	0.14	0.82	2.27	0.008	0.002	0.054	0.0034		
K	0.18	0.94	2.77	0.018	0.004	0.037	0.0039		
L	0.08	1.83	2.35	0.004	0.005	0.063	0.0030		
M	0.09	1.78	1.13	0.008	0.001	0.29	0.0027		
N	0.07	1.14	1.95	0.007	0.003	0.037	0.0027	0.5	0.1
O	0.08	1.83	2.35	0.004	0.005	0.063	0.0030	1.5	

[0468]

[0469] [표13]

시료 번호	강판 기호	평균 도말 온도T (K)	-0.0000347 <sup>T</sup> +0.1051-0.2 [Si%]+2.1 [Si%]-98.8		환원대 logPO2	-0.0000387 <sup>T</sup> +0.1071 -90.4		인장 강도 (MPa)	신장률 (%)	용융 아연 도금 강판		
			도금 중의 Al%	도금 중의 Fe%		도금 부과량 (g/m <sup>2</sup> )						
1	A	1073	-23.9	-21	-19.3	422	40	0.4	0.5	100		
2	A	1053	-24.5	-19	-19.9	418	40	0.27	0.07	100		
3	A	1063	-24.2	-25	-19.6	420	40	0.27	0.07	100		
4	B	1033	-25.8	-20	-20.4	602	37	0.4	0.5	100		
5	B	1043	-25.4	-19	-20.1	598	37	0.27	0.07	100		
6	B	1063	-24.7	-25	-19.6	609	37	0.27	0.07	100		
7	C	1053	-24.6	-20	-19.9	548	40	0.4	0.5	100		
8	C	1063	-24.3	-19	-19.6	543	40	0.27	0.07	100		
9	C	1083	-23.7	-24	-19.1	552	40	0.27	0.07	100		
10	D	1103	-23.0	-21	-18.6	729	30	0.4	0.5	100		
11	D	1103	-23.0	-18	-18.6	738	30	0.27	0.07	100		
12	D	1083	-23.6	-24	-19.1	733	30	0.27	0.07	100		
13	E	1093	-22.5	-22	-18.8	621	38	0.4	0.5	100		
14	E	1103	-22.2	-21	-18.6	618	38	0.4	0.5	100		
15	E	1113	-21.9	-20	-18.4	614	38	0.4	0.5	100		
16	E	1123	-21.6	-19	-18.2	623	38	0.4	0.5	100		
17	E	1093	-22.5	-23	-18.8	627	38	0.27	0.07	100		
18	E	1123	-21.6	-18	-18.2	610	38	0.27	0.07	100		
19	F	1073	-22.4	-21	-19.3	624	37	0.4	0.5	100		
20	F	1083	-22.0	-23	-19.1	617	37	0.27	0.07	100		
21	F	1103	-21.4	-18	-18.6	620	37	0.27	0.07	100		
22	G	1043	-24.9	-21	-20.1	781	31	0.4	0.5	100		
23	G	1053	-24.6	-19	-19.9	785	31	0.27	0.07	100		
24	G	1073	-23.9	-24	-19.3	787	31	0.27	0.07	100		
25	H	1063	-24.6	-20	-19.6	633	28	0.4	0.5	100		
26	H	1083	-24.0	-18	-19.1	631	28	0.27	0.07	100		
27	H	1053	-24.9	-25	-19.9	639	28	0.27	0.07	100		
28	I	1043	-25.5	-21	-20.1	685	24	0.4	0.5	100		
29	I	1063	-24.9	-19	-19.6	672	24	0.27	0.07	100		
30	I	1033	-25.9	-26	-20.4	669	24	0.27	0.07	100		
31	J	1043	-24.7	-21	-20.1	832	29	0.4	0.5	100		
32	J	1093	-23.1	-18	-18.8	819	29	0.27	0.07	100		
33	J	1053	-24.3	-25	-19.9	825	29	0.27	0.07	100		
34	K	1043	-24.5	-21	-20.1	1125	10	0.4	0.5	100		
35	K	1053	-24.1	-25	-19.9	1121	10	0.27	0.07	100		
36	K	1073	-23.5	-20	-19.3	1117	10	0.27	0.07	100		
37	L	1103	-21.2	-19	-18.6	879	29	0.4	0.5	100		
38	L	1113	-20.9	-21	-18.4	884	29	0.27	0.07	100		
39	L	1093	-21.5	-18	-18.8	892	29	0.27	0.07	100		
40	M	1103	-21.2	-20	-18.6	784	29	0.4	0.5	100		
41	M	1113	-20.9	-22	-18.4	780	29	0.27	0.07	100		
42	M	1093	-21.5	-18	-18.8	786	29	0.27	0.07	100		
43	N	1073	-23.1	-20	-19.3	612	39	0.4	0.5	100		
44	N	1093	-22.5	-18	-18.8	627	39	0.27	0.07	100		
45	N	1123	-21.6	-22	-18.2	618	39	0.27	0.07	100		
46	O	1103	-21.2	-20	-18.6	881	29	0.4	0.5	100		
47	O	1113	-20.9	-18	-18.4	876	29	0.27	0.07	100		
48	O	1093	-21.5	-22	-18.8	880	29	0.27	0.07	100		

[0470]

[0471] [표14]

(표 13의 계속)

시료 번호	강판의 Si 내부 산화층							금속간 화학물의 평균 입경 (μm)	부도금 평점	파우더 링성	도금 밀착성	비고
	상태	두께 (μm)	조성	평균 함유율 (%)	FeO의 유무	(Fe, Mn) SiO <sub>3</sub> (Fe, Mn) 2SiO <sub>4</sub> 의 유무·위치	SiO <sub>2</sub> 의 존재 위치					
1	○	2.9	○	2.7	○	○	○	1.1	4	○	○	본발명예
2	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	비교예
3	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	"
4	○	2.7	○	0.9	○	○	○	0.6	4	○	○	본발명예
5	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	비교예
6	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	"
7	○	3.2	○	2.1	○	○	○	0.8	4	○	○	본발명예
8	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	비교예
9	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	"
10	○	2.5	○	2.9	○	○	○	1	4	○	○	본발명예
11	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	비교예
12	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	"
13	○	0.9	○	2.4	○	○	○	1.8	4	○	○	본발명예
14	○	2.4	○	3.2	○	○	○	2	4	○	○	"
15	○	3.1	○	3.8	○	○	○	1.9	4	○	○	"
16	○	4.2	○	4.6	○	○	○	1.7	4	○	○	"
17	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	비교예
18	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	"
19	○	3.8	○	4	○	○	○	2.5	4	○	○	본발명예
20	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	비교예
21	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	"
22	○	3	○	1.7	○	○	○	0.9	4	○	○	본발명예
23	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	비교예
24	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	"
25	○	2.3	○	1.3	○	○	○	0.7	4	○	○	본발명예
26	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	비교예
27	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	"
28	○	1.9	○	0.8	○	○	○	0.5	4	○	○	본발명예
29	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	비교예
30	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	"
31	○	4.1	○	1.7	○	○	○	1.2	4	○	○	본발명예
32	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	비교예
33	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	"
34	○	4.6	○	3.5	○	○	○	1.5	4	○	○	본발명예
35	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	비교예
36	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	"
37	○	5	○	8.3	○	○	○	2.8	4	○	○	본발명예
38	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	비교예
39	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	"
40	○	4.4	○	5.9	○	○	○	2.7	4	○	○	본발명예
41	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	비교예
42	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	"
43	○	3.9	○	4.2	○	○	○	2	4	○	○	본발명예
44	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	비교예
45	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	"
46	○	4.8	○	7.1	○	○	○	2.9	4	○	○	본발명예
47	×	-	-	-	×	×	×	0	2	×	×	비교예
48	×	-	-	-	○	×	×	0	1	○	×	"

[0472]

[0473] (제9 실시예)

[0474]

표12의 조성으로 이루어지는 슬래브를 1423 K로 가열하고, 마무리 온도 1183 내지 1203 K에서 4.5 mm의 열간 압연 강대로 하여 853 내지 953 K에서 권취하였다. 산세 후, 냉간 압연을 실시하여 1.6 mm의 냉간 압연 강대로 한 후, 라인 내 어닐링 방식의 연속 용융 아연 도금 설비를 이용하여 표15에 나타내는 조건의 도금을 행하고, 용융 아연 도금 강판을 제조하였다. 연속 용융 아연 도금 설비는 무산화로에 의한 가열 후, 환원대에서 환원·어닐링을 행하는 방식을 사용하였다. 환원대는 CO와 H<sub>2</sub>를 혼합한 기체를 연소시켜 발생한 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>를 도입하는 장치를 장착하여, H<sub>2</sub>를 10 체적% 포함하는 N<sub>2</sub> 가스에 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 도입하고, 노 내의 산소 포텐셜의 로그 logP<sub>O<sub>2</sub></sub>가 표15에 나타내는 값으로 되도록 조절하였다.

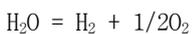
[0475]

어닐링은 최고 도달 온도를 표3에 나타내는 값으로 되도록 조절하고, 균열 온도(최고 도달 온도 - 20도로부터 최고 도달 온도까지의 범위)에 들어가 있는 균열 시간을 60초로 한 후, 그 최고 도달 온도로부터 923 K까지를 평균 냉각 속도 1도/초로, 계속해서 923 K로부터 773 K까지를 평균 냉각 속도 4도/초로 냉각하고, 또한 773 K로부터 평균 냉각 속도 1.7도/초 이상으로 723 K까지 냉각하고, 또한 도금욕까지 723 K로 유지하고, 773 K로부터 도금욕까지를 30초 확보한 후 Zn-Al 도금욕에서 3초 용융 도금을 행하고, N<sub>2</sub> 와이핑으로 도금 부착량을 조정하여 623 K까지 20초 동안 냉각하였다. 얻어진 강판의 도금층 중 조성은 표15, 표16(표15의 계속)에 나타내는 값이었다.

[0476]

환원로 내의 PO<sub>2</sub>는 노 내의 수소 농도, 수증기 농도, CO<sub>2</sub> 농도, CO 농도, 분위기 온도의 측정치와 평형 반응

[0477]



- [0478]  $CO_2 = CO + 1/2O_2$
- [0479] 의 평형 정수  $K_1$ ,  $K_2$ 를 사용하여 구하였다.
- [0480] 인장 강도(TS) 및 신장률(E1)은 각 강관으로부터 JIS 5호 시험편을 잘라내고, 상온에서의 인장 시험을 행함으로써 구하였다.
- [0481] 도금의 부착량은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해하고, 중량법에 의해 측정하였다. 도금층의 조성은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해하고, 화학 분석에 의해 측정하였다.
- [0482] 강관의 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 내부 산화층의 상태는 SEM 이미지로 관찰하여, Si를 포함하는 산화물이 결정입계와 결정립 내에 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다. 내부 산화층의 두께는 마찬가지로 SEM 이미지로 관찰하여, 강관과 도금층의 계면으로부터 결정입계와 결정립 내에 산화물이 관찰되는 부분의 두께를 측정하였다. 내부 산화층의 조성은 SEM에 장착한 EDX를 사용하여 해석하고, Si, O의 피크가 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다.
- [0483] 강관 내의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해한 후의 강관을 사용하고, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 층을 산으로 용해하여 Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후 그 중량을 측정하여 구하였다.
- [0484] FeO의 유무는 강관 표면으로부터 XRD 측정을 행하여, FeO의 회절 피크가 관찰되지 않은 것을 ○, 회절 피크가 관찰된 것을×로 하였다.
- [0485] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>의 위치는 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 Si를 포함하는 산화물을 CMA 이미지로 관찰하여, 이하의 기준으로 평가했다.
- [0486] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 위치
- [0487] ○ : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관 표면에 관찰되는 것
- [0488] × : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 관찰되지 않는 것
- [0489] SiO<sub>2</sub>의 위치
- [0490] ○ : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이, Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물보다 강관의 내측에 관찰되는 것
- [0491] △ : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관의 내측에 관찰되는 것
- [0492] × : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관의 내측에 관찰되지 않는 것
- [0493] 도금층에 존재하는 Fe-Zn계의 금속간 화합물은 도금 강관의 압연 수직 방향 단면을 2 cm 매립하고 연마 후, 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. Fe-Zn계의 금속간 화합물의 입경은 관찰된 결정의 긴 직경과 짧은 직경을 측정하여 그 평균값으로 하였다. 평균 입경은 관찰된 결정으로부터, 입경이 큰 것을 4 내지 10개 선택하고 그 평균치를 계산하였다. 금회 관찰한 발명품에서는 모두 4개 이상의 결정이 관찰되었다. 또한, 번호 11의 비교예는 Fe-Zn계 금속간 화합물은 관찰되지 않았지만, 두꺼운 Fe-Al계 금속간 화합물이 관찰되었다.
- [0494] 도금 외관은 강관 통과한 코일 전체 길이를 육안으로 관찰하여, 부도금 면적률을 이하에 나타내는 평점을 부여하여 판정하였다. 평점은 3 이상을 합격으로 하였다.
- [0495] 4 : 부도금 면적률 1 % 미만
- [0496] 3 : 부도금 면적률 1 % 이상 5 % 미만
- [0497] 2 : 부도금 면적률 5 % 이상 10 % 미만
- [0498] 1 : 부도금 면적률 10 % 이상
- [0499] 도금 밀착성은 듀폰 충격 시험 후의 용융 도금 강관에 점착 테이프를 붙이고 그 후 박리하여, 도금이 박리되지 않은 경우를 ○, 도금이 박리된 경우를 ×로 하였다. 듀폰 시험은 선단부에 1/2인치(12.7 mm)의 둥근 모양을

갖는 타격형을 사용하고, 3 kg의 추를 1 m의 높이로부터 낙하시켜 행하였다.

[0500] 평가 결과는 표15, 표16(표15의 계속)에 나타내는 바와 같다. 번호 1은 도금층 중의 Al 농도가 본 발명의 범위 밖이므로, Zn-Fe 합금화 반응이 지나치게 진행되어 지철 계면에 취약한 합금층이 발달하여 도금 밀착성 저하가 발생하였기 때문에 불합격으로 되었다. 번호 11은 도금층 중의 Al 농도가 본 발명의 범위 밖이므로, Fe-Al 합금화 반응이 지나치게 진행되어 도금 밀착성 저하가 발생하였기 때문에 불합격으로 되었다. 이들 이외의 본 발명 방법으로 제작한 강판은 도금성, 밀착성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판이었다.

[0501] [표15]

시료 번호	강판 기호	최고 도발 온도 T (K)	[Si %] <sup>1</sup> 2.1 [Si %] <sup>2</sup> -98.8	환원대 logP02	-0.000038T <sup>2</sup> +0.107T -90.4	인장 강도 (MPa)	신장률 (%)	용융 아연 도금 강판		
								도금 중의 Al%	도금 중의 Fe%	도금 부착량 (g/m <sup>2</sup> )
1	E	1113	-21.9	-20	-18.4	622	38	0.02	2.8	140
2	E	1113	-21.9	-20	-18.4	608	38	0.05	2.4	140
3	E	1113	-21.9	-20	-18.4	619	38	0.1	1.7	140
4	E	1113	-21.9	-20	-18.4	610	38	0.2	1	140
5	E	1113	-21.9	-20	-18.4	621	38	0.4	0.5	140
6	E	1113	-21.9	-20	-18.4	614	38	0.7	0.1	140
7	E	1113	-21.9	-20	-18.4	624	38	1	0.05	140
8	E	1113	-21.9	-20	-18.4	618	38	4	0.07	140
9	E	1113	-21.9	-20	-18.4	606	38	5	0.1	140
10	E	1113	-21.9	-20	-18.4	620	38	10	0.4	140
11	E	1113	-21.9	-20	-18.4	609	38	11	0.6	140
12	D	1103	-23.0	-21	-18.6	728	30	0.1	1.7	140
13	D	1103	-23.0	-21	-18.6	725	30	0.2	1	140
14	D	1103	-23.0	-21	-18.6	731	30	0.4	0.5	140
15	D	1103	-23.0	-21	-18.6	729	30	1	0.05	140
16	D	1103	-23.0	-21	-18.6	732	30	5	0.1	140
17	J	1043	-24.7	-21	-20.1	832	29	0.1	1.7	140
18	J	1043	-24.7	-21	-20.1	835	29	0.2	1	140
19	J	1043	-24.7	-21	-20.1	829	29	0.4	0.5	140
20	J	1043	-24.7	-21	-20.1	827	29	1	0.05	140
21	J	1043	-24.7	-21	-20.1	830	29	5	0.1	140
22	L	1103	-21.2	-19	-18.6	879	29	0.1	1.7	140
23	L	1103	-21.2	-19	-18.6	881	29	0.2	1	140
24	L	1103	-21.2	-19	-18.6	878	29	0.4	0.5	140
25	L	1103	-21.2	-19	-18.6	883	29	1	0.05	140
26	L	1103	-21.2	-19	-18.6	877	29	5	0.1	140

[0502]

[0503] [표16]

(표 15의 계속)

시료 번호	상태	강판의 Si 내부 산화층									
		두께 (μm)	조성	평균 함유율 (%)	FeO의 유무	(Fe, Mn) SiO <sub>3</sub> , (Fe, Mn) 2SiO <sub>4</sub> 의 유무·위치	SiO <sub>2</sub> 의 존재 위치	금속간 화합물의 평균 입경 (μm)	부도금 평점	도금 밀착성	비고
1	○	3.1	○	3.8	○	○	○	5	4	×	비교예
2	○	3.5	○	4.0	○	○	○	3	4	○	본발명에
3	○	3.0	○	3.6	○	○	○	2	4	○	"
4	○	3.4	○	3.9	○	○	○	1.5	4	○	"
5	○	2.9	○	3.7	○	○	○	1	4	○	"
6	○	3.3	○	3.8	○	○	○	0.8	4	○	"
7	○	2.8	○	3.9	○	○	○	0.5	4	○	"
8	○	3.2	○	3.7	○	○	○	0.6	4	○	"
9	○	2.7	○	4.0	○	○	○	0.7	4	○	"
10	○	3.3	○	3.6	○	○	○	0.5	4	○	"
11	○	3.1	○	3.9	○	○	○	0	4	×	비교예
12	○	2.5	○	2.9	○	○	○	1.8	4	○	본발명에
13	○	2.4	○	3.1	○	○	○	1.3	4	○	"
14	○	2.7	○	3.0	○	○	○	0.7	4	○	"
15	○	2.5	○	2.8	○	○	○	0.5	4	○	"
16	○	2.6	○	2.9	○	○	○	0.5	4	○	"
17	○	4.1	○	1.7	○	○	○	1.8	4	○	"
18	○	4.2	○	1.6	○	○	○	1.3	4	○	"
19	○	4.0	○	1.7	○	○	○	0.7	4	○	"
20	○	3.9	○	1.7	○	○	○	0.5	4	○	"
21	○	3.8	○	1.6	○	○	○	0.5	4	○	"
22	○	5.0	○	8.3	○	○	○	2.2	4	○	"
23	○	4.9	○	8.0	○	○	○	1.6	4	○	"
24	○	5.2	○	8.4	○	○	○	0.9	4	○	"
25	○	5.1	○	8.2	○	○	○	0.6	4	○	"
26	○	4.8	○	8.1	○	○	○	0.7	4	○	"

[0504]

[0505] (제10 실시예)

[0506] 표12의 조성으로 이루어지는 슬래브를 1423 K로 가열하고, 마무리 온도 1183 내지 1203 K에서 4.5 mm의 열간 압연 강대로 하여 853 내지 953 K에서 권취하였다. 산세 후, 냉간 압연을 실시하여 1.6 mm의 냉간 압연 강대로 한 후, 라인 내 어닐링 방식의 연속 용융 아연 도금 설비를 이용하여 표17에 나타내는 조건의 도금을 행하고, 용융 아연 도금 강판을 제조하였다. 연속 용융 아연 도금 설비는 무산화로에 의한 가열 후, 환원대에서 환원·

어닐링을 행하는 방식을 사용하였다. 환원대는 CO와 H<sub>2</sub>를 혼합한 기체를 연소시켜 발생한 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>를 도입하는 장치를 장착하여, H<sub>2</sub>를 10 체적 % 포함하는 N<sub>2</sub> 가스에 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 도입하고, 노 내의 산소 포텐셜의 로그 logPO<sub>2</sub>가 표17에 나타내는 값으로 되도록 조절하였다.

- [0507] 어닐링은 최고 도달 온도를 표17에 나타내는 값으로 되도록 조절하고, 균열 온도(최고 도달 온도 - 20도로부터 최고 도달 온도까지의 범위)에 들어가 있는 균열 시간을 60초로 하였다.
- [0508] 환원로 내의 PO<sub>2</sub>는 노 내의 수소 농도, 수증기 농도, CO<sub>2</sub> 농도, CO 농도, 분위기 온도의 측정치와 평형 반응
- [0509]  $H_2O = H_2 + 1/2O_2$
- [0510]  $CO_2 = CO + 1/2O_2$
- [0511] 의 평형 정수 K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>를 사용하여 구하였다.
- [0512] 인장 강도(TS) 및 신장률(E1)은 각 강관으로부터 JIS 5호 시험편을 잘라내고, 상온에서의 인장 시험을 행함으로써 구하였다.
- [0513] 용융 도금은 Zn-Al 도금욕에서 3초 용융 도금을 행하고, N<sub>2</sub> 와이핑 도금 부착량을 한쪽 면 100 g/m<sup>2</sup>로 조정하였다. 얻어진 도금 강관의 도금층 중 조성은, Al 0.4 내지 0.5 %, Fe 0.4 내지 0.6 %였다.
- [0514] 강관의 결정입계와 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물은 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 내부 산화층의 상태는 SEM 이미지로 관찰하여, Si를 포함하는 산화물이 결정입계와 결정립 내에 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다. 내부 산화층의 두께는 마찬가지로 SEM 이미지로 관찰하여, 강관과 도금층의 계면으로부터 결정입계와 결정립 내에 산화물이 관찰되는 부분의 두께를 측정하였다. 내부 산화층의 조성은 SEM에 설치한 EDX를 사용하여 해석하고, Si, O의 피크가 관찰된 것을 ○, 관찰되지 않은 것을 ×로 하였다.
- [0515] 강관 내의 Si를 포함하는 산화물의 함유율의 측정은 도금을 인히비터가 포함된 염산으로 용해한 후의 강관을 사용하고, Si를 포함하는 산화물을 함유하는 층을 산으로 용해하여 Si를 포함하는 산화물을 분리시킨 후, 그 중량을 측정하여 구하였다.
- [0516] FeO의 유무는 강관 표면으로부터 XRD 측정을 행하여, FeO의 회절 피크가 관찰되지 않은 것을 ○, 회절 피크가 관찰된 것을 ×로 하였다.
- [0517] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>의 위치는 매립 연마한 도금 강관을 단면으로부터 Si를 포함하는 산화물을 CMA 이미지로 관찰하여, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0518] (Fe, Mn)SiO<sub>3</sub>, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 위치
- [0519] ○ : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관 표면에 관찰되는 것
- [0520] × : Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 관찰되지 않는 것
- [0521] SiO<sub>2</sub>의 위치
- [0522] ○ : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이, Fe 또는 Mn과 Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물보다 강관의 내측에 관찰되는 것
- [0523] △ : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관의 내측에 관찰되는 것
- [0524] × : Si, O가 동일한 위치에 관찰되는 산화물이 강관의 내측에 관찰되지 않는 것
- [0525] 도금층에 존재하는 Fe-Zn계의 금속간 화합물은 도금 강관의 압연 수직 방향 단면을 2 cm 매립하고 연마 후, 단면으로부터 SEM 이미지로 관찰하여 평가하였다. 얻어진 도금 강관의 Fe-Zn계의 금속간 화합물의 평균 입경은 0.5 내지 3 μm였다. 또한, 금회 관찰한 발명품에서는 모두 4개 이상의 결정이 관찰되었다.
- [0526] 도금 외관은 강관 통과한 코일 전체 길이를 육안으로 관찰하여, 부도금 면적률을 이하에 나타내는 평점을 부여하여 판정하였다. 평점은 3 이상을 합격으로 하였다.

- [0527] 4 : 부도금 면적률 1 % 미만
- [0528] 3 : 부도금 면적률 1 % 이상 5 % 미만
- [0529] 2 : 부도금 면적률 5 % 이상 10 % 미만
- [0530] 1 : 부도금 면적률 10 % 이상

[0531] 도금 밀착성은 듀퐁 충격 시험후의 용융 도금 강판에 점착 테이프를 붙이고 그 후 박리하여, 도금이 박리되지 않은 경우를 ○, 도금이 박리된 경우를 ×로 하였다. 듀퐁 시험은 선단부에 1/2인치(12.7 mm)의 둥근 모양을 갖는 타격형을 사용하고, 3 kg의 추를 1 m의 높이로부터 낙하시켜 행하였다.

[0532] 평가 결과는 표17, 표18(표17의 계속)에 나타내는 바와 같다. 본 발명 방법에 의해 도금성, 밀착성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강판이 제조 가능해졌다.

[0533] [표17]

시료 번호	강판 기호	어닐링 후 최고 도판 온도 (K)	관원대 108P02	923K까지의 평균 냉속 (도/초)	773K까지의 평균 냉속 (도/초)	냉각 종료 온도 (K)	냉각 종료 까지의 평균 냉속 (도/초)	733K로부터 623K까지의 유지시간 (초)	인장 강도 (MPa)	신장률 (%)
1	A	1043	-22	5	15	723	10	30	423	40
2	B	1033	-23	2	8	723	1.7	45	597	37
3	B	1033	-23	2	8	738	1.2	45	610	36
4	B	1033	-23	2	8	713	2	45	595	37
5	B	993	-23	2	8	723	1.7	45	967	7
6	C	1053	-22	3	10	723	1.3	55	543	40
7	C	1053	-22	3	10	723	1.3	55	522	37
8	C	1073	-22	3	6	723	1.7	45	516	28
9	D	1043	-22	1	6	723	1.4	50	595	38
10	D	1103	-19	1	6	723	1.4	50	734	30
11	E	1053	-21	2	7	723	1.7	45	600	39
12	E	1093	-20	1	4	723	1.7	45	611	38
13	E	1093	-20	15	18	723	10	30	718	16
14	E	1093	-20	1	4	723	2.5	40	604	31
15	E	1093	-20	1	4	723	1.7	165	627	41
16	F	1073	-20	2	4	723	1.4	50	620	37
17	G	1043	-21	0.8	3	723	1	65	777	31
18	H	1063	-21	2	4	723	1.7	45	627	28
19	I	1033	-20	2	10	723	1.7	45	683	24
20	J	1043	-22	3	12	723	1.7	45	828	29
21	J	1043	-22	3	12	723	1.7	45	670	20
22	J	1043	-22	0.3	15	723	1.7	45	695	20
23	J	1043	-22	5	1	723	0.6	105	645	21
24	K	1043	-21	2	4	723	1.7	45	1120	10
25	L	1103	-20	2	4	723	1.7	45	875	29
26	L	1103	-20	2	4	743	1.7	45	875	29
27	L	1103	-20	2	4	738	1.7	45	798	23
28	M	1103	-20	2	4	723	1.7	45	783	29
29	N	1073	-21	2	7	723	1.7	45	600	39
30	O	1103	-20	2	4	723	1.7	45	875	29

[0534]

[0535] [표18]

(표 17의 계속)

시료 번호	강관의 Si 내부 산화층							외관	도금 밀착성	비고
	상태	두께 (μm)	조성	평균 함유율 (%)	FeO의 유부	(Fe, Mn)SiO3 (Fe, Mn):SiO4의 유부-위치	SiO2의 존재 위치			
1	○	1	○	1.8	○	○	○	4	○	본발명에
2	○	0.6	○	1.1	○	○	○	4	○	"
3	○	0.6	○	1.1	○	○	○	4	○	"
4	○	0.6	○	1.1	○	○	○	4	○	"
5	○	0.6	○	1.1	○	○	○	4	○	"
6	○	1	○	1.7	○	○	○	4	○	"
7	○	1	○	1.7	○	○	○	4	○	"
8	○	1	○	1.7	○	○	○	4	○	"
9	○	1	○	1.8	○	○	○	4	○	"
10	○	1	○	1.8	○	○	○	4	○	"
11	○	1.5	○	2.8	○	○	○	4	○	"
12	○	1.5	○	2.8	○	○	○	4	○	"
13	○	1.5	○	2.8	○	○	○	4	○	"
14	○	1.5	○	2.8	○	○	○	4	○	"
15	○	1.5	○	2.8	○	○	○	4	○	"
16	○	2.2	○	4	○	○	○	4	○	"
17	○	1	○	1.7	○	○	○	4	○	"
18	○	1	○	1.3	○	○	○	4	○	"
19	○	0.6	○	0.9	○	○	○	4	○	"
20	○	1.2	○	2.1	○	○	○	4	○	"
21	○	1.2	○	2.1	○	○	○	4	○	"
22	○	1.2	○	2.1	○	○	○	4	○	"
23	○	1.2	○	2.1	○	○	○	4	○	"
24	○	1.5	○	2.3	○	○	○	4	○	"
25	○	2.7	○	4.5	○	○	○	4	○	"
26	○	2.7	○	4.5	○	○	○	4	○	"
27	○	2.7	○	4.5	○	○	○	4	○	"
28	○	2.5	○	4.4	○	○	○	4	○	"
29	○	1.5	○	2.8	○	○	○	4	○	"
30	○	2.7	○	4.5	○	○	○	4	○	"

[0536]

**산업상 이용 가능성**

[0537] 본 발명은 도금성, 성형성 및 밀착성이 양호하며 내식성이 우수한 고강도 용융 아연 도금 강관, 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관 및 그들의 제조 방법을 제공하는 것을 가능하게 한 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0102] 도1은 도금성이 양호한 고강도 용융 아연 도금 강관을 매립 연마하고, 예칭 후 단면을 SEM 이미지로 관찰한 결과를 나타내는 도면이다.

[0103] 도2는 도금성이 양호한 고강도 용융 아연 도금 강관의 단면을 10도로 경사시켜 매립 연마를 행하고, 그 단면을 SEM 이미지로 관찰한 결과를 나타내는 도면이다.

[0104] 도3은 도금성이 양호한 고강도 용융 아연 도금(Zn-Al-Mg-Si 도금) 강관의 단면을 10도로 경사시켜 매립 연마를 행하고, 그 단면을 SEM 이미지로 관찰한 결과를 나타내는 도면이다.

[0105] 도4는 도금성이 양호한 고강도 합금화 용융 아연 도금 강관의 단면을 10도로 경사시켜 매립 연마를 행하고, 그 단면을 SEM 이미지로 관찰한 결과를 나타내는 도면이다.

[0106] 도5는 본 발명에 관한 용융 아연 도금 강관의 제조 설비의 일례를 도시하는 측면도이다.

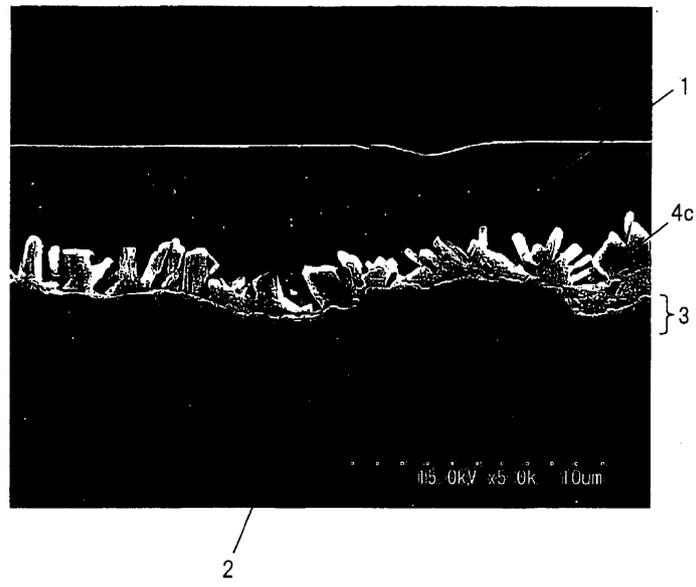
[0107] 도6은 본 발명에 관한 용융 아연 도금 강관의 제조 설비의 일례를 도시하는 측면도이다.

[0108] [부호의 설명]

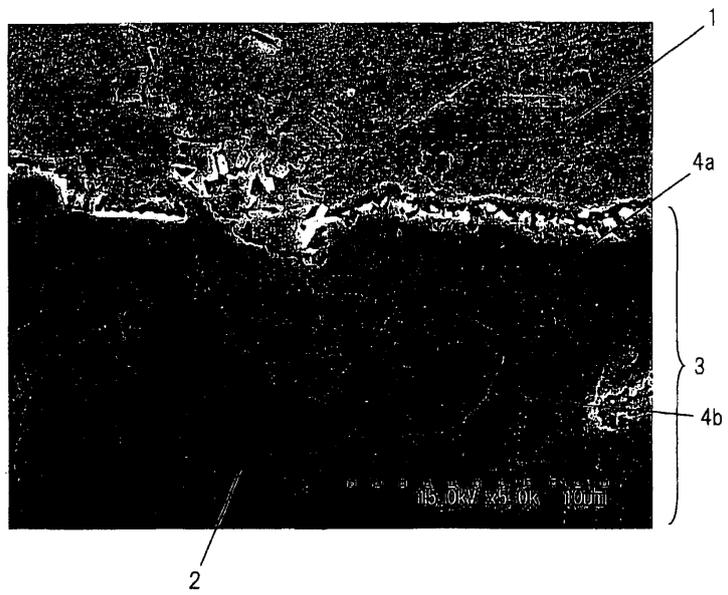
[0109] 1 : 도금층, 2, 6 : 고강도 강관, 3 : 내부 산화층, 4a : 결정립 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물, 4b : 결정입계에 존재하는 Si를 포함하는 산화물, 4c : Fe-Zn계 금속간 화합물, 5 : 도금층 내에 존재하는 Si를 포함하는 산화물, 7 : 어닐링로의 가열대, 8 : 어닐링로의 균열대, 9 : 어닐링로의 냉각대, 10 : 노 내부 물, 11 : 강관 진행 방향, 12 : 용융 아연 도금조, 13 : 용융 아연, 14 : 스나우트, 15 : 싱크롤, 16 : 가스 와이핑 노즐, 17 : 합금화로, 18 : 가스 유량 조정 밸브, 19 : 환원성 가스 배관, 20 : 환원성 가스 흐름 방향, 21 : 연소 장치, 22 : 연소 가스 배관, 23 : 연소 가스 흐름 방향, 24 : 연료 가스 배관, 25 : 연료 가스 흐름 방향, 26 : 공기 배관, 27 : 공기 흐름 방향, 28 : 노 내에 설치된 연소 장치

도면

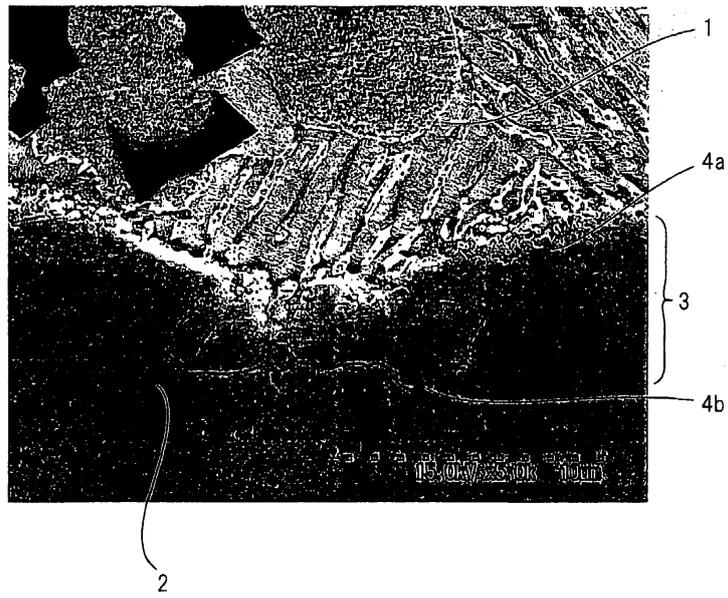
도면1



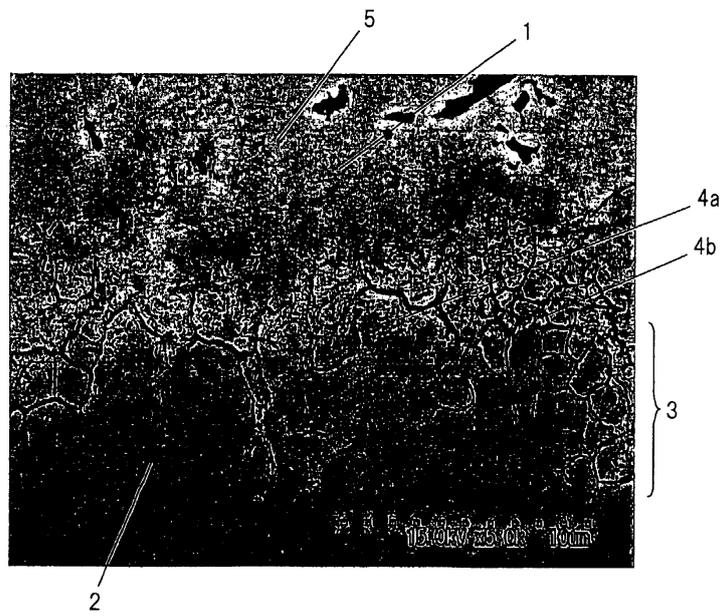
도면2



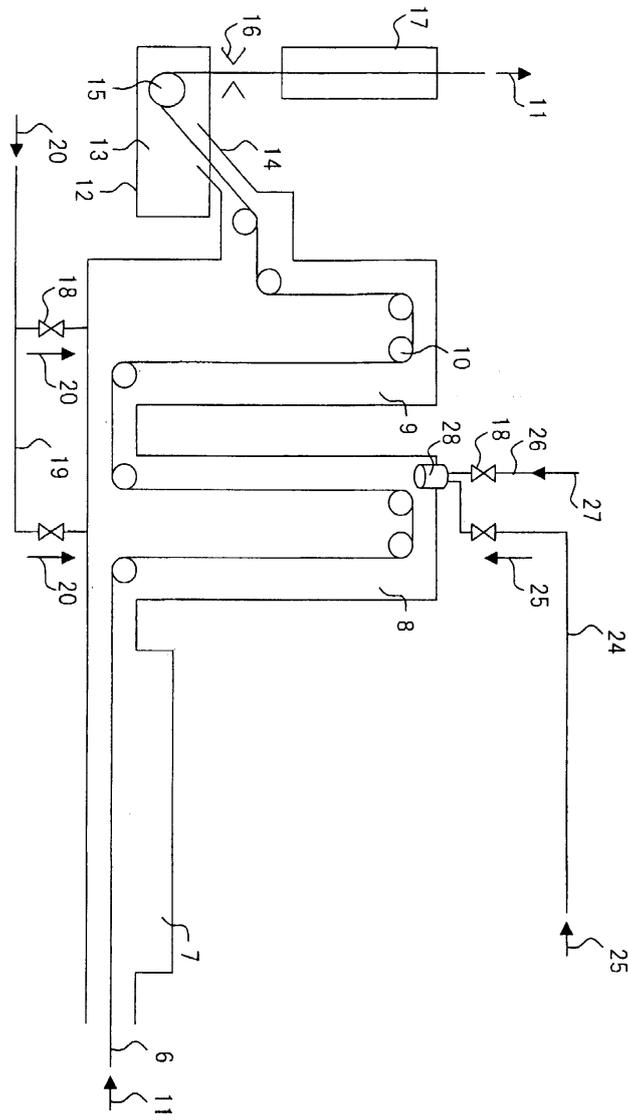
도면3



도면4



도면5



도면6

