



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월20일
 (11) 등록번호 10-1376381
 (24) 등록일자 2014년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C23C 2/06 (2006.01) C22C 18/00 (2006.01)
 C22C 18/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0093540
 (22) 출원일자 2013년08월07일
 심사청구일자 2013년08월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100687825 B1
 KR1020090063216 A
 KR1020120041619 A

(73) 특허권자
 동부제철 주식회사
 서울특별시 강남구 테헤란로 432 (대치동)
 (72) 발명자
 이재민
 경기 김포시 김포한강2로 192, 302동 1501호 (장기동, 고창마을자연엔어울림)
 최병욱
 인천 부평구 열우물로 18, 1116호 (십정동, 동암역대우마이빌)
 (74) 대리인
 특허법인 정안

전체 청구항 수 : 총 6 항

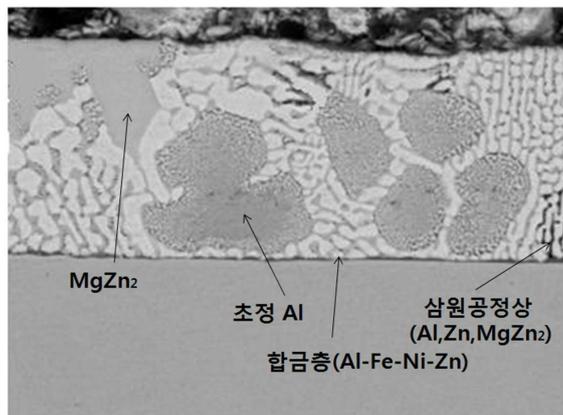
심사관 : 오준철

(54) 발명의 명칭 **우수한 가공성과 내식성 및 외관을 제공하는 도금강판 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 가공성과 내식성 및 외관이 우수한 도금강판 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 소지철 및 도금층을 포함하는 도금강판에 있어서, 상기 도금층은 Al: 0.5 ~ 20wt%, Mg: 2 ~ 5wt%, Ni: 0.01 ~ 0.5wt% 및 잔부 Zn과 불가피 불순물을 포함하고, 상기 소지철과 상기 도금층 사이에 Al-Fe-Ni-Zn계 합금층이 형성되는 도금강판 및 그 제조방법이 제공된다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

소지철 및 도금층을 포함하는 도금강판에 있어서,

상기 도금층은 Al: 0.5 ~ 20wt%, Mg: 2 ~ 5wt%, Ni: 0.01 ~ 0.5wt% 및 잔부 Zn과 불가피 불순물을 포함하고, 상기 소지철과 상기 도금층 사이에 Al: 20 ~ 40wt%, Fe: 20 ~ 40wt%, Ni: 1 ~ 10wt% 이하, 및 잔부 Zn을 포함하는 Al-Fe-Ni-Zn계 합금층이 형성되며, 상기 Ni의 첨가에 의해 상기 Fe와 Zn의 확산에 의한 합금층 성장이 억제된 것을 특징으로 하는 도금강판.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 합금층은 0 초과 5wt% 이하의 Mg를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 도금강판.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 합금층은 상기 도금층이 냉각속도 15°C/sec ~ 30°C/sec로 도금층 응고온도까지 냉각되어 형성되는 것을 특징으로 하는 도금강판.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 도금층은 Sr: 0.01 ~ 0.5wt%, Be: 0.001 ~ 0.05wt%, Ca: 0.001 ~ 0.5wt%, La: 0.01 ~ 0.5wt%, Ti: 0.01 ~ 0.5wt%, RE: 0.01 ~ 0.5wt% 중 적어도 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 도금강판.

청구항 5

(a) Al: 0.5 ~ 20wt%, Mg: 2 ~ 5wt%, Ni: 0.01 ~ 0.5wt% 및 잔부 Zn과 불가피 불순물을 포함하는 도금 조성물을 400 ~ 520°C로 가열하여, 용융 아연 도금욕을 제조하는 단계;

(b) 상기 (a)단계에서 제조된 용융 아연 도금욕에 강판을 침지하여, 상기 강판의 표면에 도금부착량 60g/m² ~ 300g/m²으로 도금층을 형성하는 단계;

(c) 상기 (b)단계에서 도금층이 형성된 강판을 냉각속도 15°C/sec ~ 30°C/sec로 도금층 응고온도까지 냉각하여, 소지철과 도금층 사이에 Al: 20 ~ 40wt%, Fe: 20 ~ 40wt%, Ni: 1 ~ 10wt%, 및 잔부 Zn을 포함하는 Al-Fe-Ni-Zn계 합금층을 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 Ni의 첨가에 의해 상기 Fe와 Zn의 확산에 의한 합금층 성장이 억제되는 것을 특징으로 하는 도금강판의 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 합금층은 0 초과 5wt% 이하의 Mg를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 도금강판의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 가공성과 내식성 및 외관이 우수한 도금강판 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 용융 아연 도금강판은 자기 희생성이 우수하여 건자재, 가전재 등에 많이 적용되고 있다.

[0003] 아연계 용융 아연 도금강판은 부식환경에 노출되었을 때, 노출된 철 부분에 대하여 아연(Zn)이 희생양극으로 작용하여, 도금층에서 아연의 소실을 발생시킨다. 이러한 아연의 희생양극 작용은 부식환경에서 소지철의 녹 발생 억제에 탁월한 역할을 하지만, 양극효율이 다소 떨어지는 단점이 있다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위해, 근래에 일본과 유럽에서는 아연에 마그네슘(Mg)을 첨가하여 양극효율을 향상시킨 제품이 소개되고 있다. 그러나, 아연도금에 마그네슘이 첨가된 제품은 마그네슘과 아연 간에 형성되는 화합물(삼원공정상, MgZn₂)로 인하여 가공시 표면에 크랙(crack) 발생이 불가피하다. 또한, 알루미늄(Al) 함량이 증가하면 도금층과 소지철의 접합강도를 결정하는 합금층이 과도하게 성장하거나 취성을 가지게 되며, 이로 인해 도금층의 박리가 발생하여 도금강판의 가공성 및 내식성을 저하시키는 단점이 있다.

[0005] 아울러, 고내식 도금강판 생산에 있어서, 내식성 향상을 위해 첨가되는 Mg은 산화가 잘되기 때문에, 부착량을 제어하기 위해서는 질소 와이핑(N₂ wiping)을 해야만 양질의 제품을 생산할 수 있으며, 이로 인해 추가적인 가공비가 소요된다. Mg이 첨가된 고내식 도금강판의 생산에 있어서 부착량 제어를 위해 에어 와이핑(Air wiping)을 하게 되면, Mg이 산화되면서 표면에 산화주름이 생성될 뿐만 아니라, 산화 톱 드로스(top dross)가 다량 생성되어, 부원료 효율이 감소되는 기술적 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) KR 10-2004-0038503 A (2004.05.08 공개)
 (특허문헌 0002) KR 10-2009-0068993 A (2009.06.29 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 바와 같은 문제를 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 일 실시예는, 도금욕 조성 및 냉각 속도를 조정하여 도금층과 소지철 사이에 생성되는 합금층을 제어하고, Mg의 산화를 최소화함으로써, 가공성과 내식성 및 외관이 우수한 도금강판 및 그 제조방법의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 의하면, 소지철 및 도금층을 포함하는 도금강판에 있어서, 상기 도금층은 Al: 0.5 ~ 20wt%, Mg: 2 ~ 5wt%, Ni: 0.01 ~ 0.5wt% 및 잔부 Zn과 불가피 불순물을 포함하고, 상기 소지철과 상기 도금층 사이에 Al: 20 ~ 40wt%, Fe: 20 ~ 40wt%, Ni: 1 ~ 10wt% 이하, 및 잔부 Zn을 포함하는 Al-Fe-Ni-Zn계 합금층이 형성되며, 상기 Ni의 첨가에 의해 상기 Fe와 Zn의 확산에 의한 합금층 성장이 억제된 것을 특징으로

하는 도금강판이 제공된다.

[0009] 여기서, 상기 합금층은 0 초과 5wt% 이하의 Mg를 더 포함할 수 있다.

[0010] 이때, 상기 합금층은 상기 도금층이 냉각속도 15°C/sec ~ 30°C/sec로 도금층 응고온도까지 냉각되어 형성된다.

[0011] 또한, 상기 도금층은 Sr: 0.01 ~ 0.5wt%, Be: 0.001 ~ 0.05wt%, Ca: 0.001 ~ 0.5wt%, La: 0.01 ~ 0.5wt%, Ti: 0.01 ~ 0.5wt%, RE: 0.01 ~ 0.5wt% 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0012] 한편, (a) Al: 0.5 ~ 20wt%, Mg: 2 ~ 5wt%, Ni: 0.01 ~ 0.5wt% 및 잔부 Zn과 불가피 불순물을 포함하는 도금 조성물을 400 ~ 520°C로 가열하여, 용융 아연 도금욕을 제조하는 단계; (b) 상기 (a)단계에서 제조된 용융 아연 도금욕에 강판을 침지하여, 상기 강판의 표면에 도금부착량 60g/m²~300g/m²으로 도금층을 형성하는 단계; (c) 상기 (b)단계에서 도금층이 형성된 강판을 냉각속도 15°C/sec ~ 30°C/sec로 도금층 응고온도까지 냉각하여, 소지철과 도금층 사이에 Al: 20 ~ 40wt%, Fe: 20 ~ 40wt%, Ni: 1 ~ 10wt%, 및 잔부 Zn을 포함하는 Al-Fe-Ni-Zn계 합금층을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 Ni의 첨가에 의해 상기 Fe와 Zn의 확산에 의한 합금층 성장이 억제되는 것을 특징으로 하는 도금강판의 제조방법이 제공된다.

[0013] 이때, 상기 합금층은 0 초과 5wt% 이하의 Mg를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 도금층과 소지철 사이에 형성되는 합금층의 두께 및 조성을 Ni 첨가에 의해 제어함으로써, 내식성과 가공성이 우수한 도금강판을 제공할 수 있다.

[0015] 또한, 표면 산화를 억제하는 미세원소를 첨가함으로써, 에어 와이핑(air wiping)에 의해 표면 외관을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 Mg: 3.5wt%, Al: 12wt%, 잔부 Zn인 도금층을 가진 도금강판의 단면조직 사진.

도 2는 Mg: 3.5wt%, Al: 12wt%, Ni: 0.1wt%, 잔부 Zn인 도금층을 가진 도금강판의 단면조직 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명인 우수한 가공성과 내식성 및 외관을 제공하는 도금강판 및 그 제조방법의 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 설명하기로 한다.

[0018] 이 과정에서 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례에 따라 달라질 수 있다. 그러므로, 이러한 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 하여 내려져야 할 것이다.

[0019] 아울러, 아래의 실시예는 본 발명의 권리범위를 한정하는 것이 아니라 본 발명의 청구범위에 제시된 구성요소의 예시적인 사항에 불과하며, 본 발명의 명세서 전반에 걸친 기술사상에 포함되고 청구범위의 구성요소에서 균등물로서 치환 가능한 구성요소를 포함하는 실시예는 본 발명의 권리범위에 포함될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 도금욕에 포함되는 금속의 총 중량을 기준으로, Al: 0.5 ~ 20wt%, Mg: 2 ~ 5wt%, Ni: 0.01 ~ 0.5wt%, 및 불가피 불순물을 제외한 잔부의 Zn을 포함하는 용융 아연 도금욕이 제공된다.

[0021] 일반적으로 Al을 포함하는 용융 아연 도금욕에 소지철을 침지하여 그 표면에 도금층을 형성하는 경우, 소지철과 도금층 사이에는 Al-Fe-Zn계 합금층이 형성된다.

[0022] 그런데, 본 발명의 일 실시예와 같이, Ni이 더 첨가된 용융 아연 도금욕을 이용하여 도금층을 형성하면, Ni이 합금층 생성에 관여하게 되어, Al-Fe-Ni-Zn계의 합금층이 생성된다.

[0023] 이때, Ni의 함량을 조절함으로써 도금층에 형성되는 합금층의 두께를 제어할 수 있고, 도금강판의 가공성을 향

상시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 소지철로부터 용출되는 Fe량을 감소시킴으로써 Fe 드로스(Fe Dross) 발생량을 현저하게 감소시켜, 표면외관이 우수한 도금강판의 제공이 가능하게 된다.

- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 용융 아연 도금욕에서, Al은 초정 또는 단상의 형태로 나타나게 되며, 수지상을 형성함으로써 조직을 치밀하게 만드는 역할을 한다. 도금층의 부동태로 작용하는 Al상과 삼원공정상을 생성하기 위해서는, Al이 도금욕의 총 중량을 기준으로 0.5 ~ 20wt%로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0025] Al이 0.5wt% 미만으로 포함되면 공정상의 형성에 의한 조직 미세화 효과를 기대하기 어려우며, 20wt%를 초과하면 조업온도가 상승하여 작업성이 저하될 뿐더러, 표면에 스팅글이 생성되면서 표면 미려성이 감소하게 된다. 더욱 바람직하게는 도금욕의 총 중량을 기준으로 Al이 5 ~ 15wt%로 포함된다. 왜냐하면, Al 5 ~ 15wt% 범위에서는 삼원공정조직(Al/Zn/MgZn₂)이 미세하면서 표면 외관성을 저하시키지 않기 때문이다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 용융 아연 도금욕에서, Mg은 내식성을 향상시키는 역할을 하는 중요한 원소이다. Mg 성분은 용융 Zn-Al-Mg계 도금강판이 부식환경에 노출되었을 때, 시몬콜라이트(Simonkolleite, Zn₅(OH)₈Cl₂)라는 매우 안정한 산화물을 생성함으로써, 외부 환경으로부터 부식을 억제하여 도금강판의 내식성을 한층 더 향상시키는 역할을 할 뿐만 아니라, Zn의 양극효율도 높여준다.
- [0027] 도금층 내의 Mg 성분은 응고과정에서 MgZn₂를 생성하며, 이러한 금속간 화합물은 부식환경에서 안정한 부식생성물의 형성을 촉진한다. 이 때문에, 도금층 표면은 신속하게 균일한 부식생성물로 덮이게 되고, 도금층의 내식성이 향상된다. 즉, Mg 성분은 도금층의 내식성을 향상시킴과 더불어, 희생방식 작용이 오랫동안 유지되는 효과를 제공한다.
- [0028] 그러나, 일정한 Al과 Mg 함량에 따라 형성된 MgZn₂상은, 염수 분위기에서는 강한 부식생성물을 만들지만, 일반 담수 분위기에서는 쉽게 소실되어 도금층의 내식성을 저하시키게 된다.
- [0029] 약염수 분위기에서 충분한 부식생성물을 생성시키기 위해서는, 표면에 Mg을 포함한 상의 크기와 분율이 중요하다. 특히, 초정 형태로 생성되는 MgZn₂상은 약염수 분위기에서도 강한 부식생성물을 생성시키기 용이한 반면에, 공정상 내에 존재하는 미세한 MgZn₂상은 약염수 분위기에서 충분한 부식생성물을 생성시키지 못한다.
- [0030] 따라서, 약염수 분위기에서 강한 부식생성물을 생성시키기 위해서는 등축 다각형의 MgZn₂상을 생성시켜야 하는데, 이를 위해서는 Mg의 함량이 2wt% 이상 첨가되어야 한다. Mg 함량이 2wt% 미만일 경우에는 강한 부식생성물을 생성시키지 못하는 Zn 단상이 증가하게 되어 내식성이 저하되는 경향을 보일 뿐만 아니라, 도금 후 응고 시 도금층 표면에 검은 반점(Mg₂Zn₁₁)이 생성되어 표면 외관성과 내식성을 저하시키는 원인이 된다. 따라서, 도금욕 내의 Mg은 도금욕의 총 중량을 기준으로 2wt% 이상의 함량으로 포함되는 것이 바람직하다. 아울러, 도금욕 내 Mg의 함량이 5wt%를 초과하면, 내식성은 향상되나 거대 MgZn₂상이 다량 생성되어, 가공성이 저하될 뿐만 아니라 도금욕 표면에서의 Mg 산화로 인해 조업이 어렵게 된다. 즉, Mg의 함량은 2 ~ 5wt%, 바람직하게는 표면 외관성과 내식성 및 작업성을 함께 고려하여 2 ~ 4wt%인 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 용융 아연 도금욕에 Ni이 첨가됨에 따라, 도금욕에 포함되어 있는 Al이 소지철의 Fe와 반응하여 최초 Al₃Fe₂층이 생성되고, 도금욕에 존재하는 Ni이 합금층을 이루고 있는 Al-Fe의 Fe와 결합하여 화학적으로 안정한 Al-Fe-Ni 합금층이 생성된다.
- [0032] Al-Fe-Ni 합금층은 Al-Fe로 이루어진 합금층보다 화학적으로 안정하여, Fe와 Zn의 확산에 의한 합금층의 성장을 억제할 수 있다. 결과적으로는, 도금층의 Zn이 합금층으로 확산되어, 최종 합금층은 Al-Fe-Ni-Zn으로 구성된다.
- [0033] 도금욕 내의 Ni 함량은 도금욕의 총 중량을 기준으로 0.01 ~ 0.5wt%인 것이 바람직하다. Ni이 0.01wt% 미만으로 포함되면, 합금층의 성장 억제가 제대로 수행되지 않으므로, 합금층 성장에 따른 가공성 저하를 초래하게 된다. 반면에, Ni 함량이 0.5wt%를 초과하면, Ni이 Al과 화합물을 형성하면서 도금에 사용되지 않은 고형의 상태로 석출되어, 도금층의 외관성을 저해하게 된다. 따라서, Ni의 함량은 0.01 ~ 0.5wt%, 바람직하게는 가공성과 외관성을 함께 고려하여 0.03 ~ 0.3wt%인 것이 바람직하다.
- [0034] 도 1은 Mg: 3.5wt%, Al: 12wt%, 잔부 Zn인 도금층을 가진 도금강판의 단면조직 사진이며, 합금층의 두께가 두껍고 불균일하게 생성되어 있는 것을 볼 수 있다.

- [0035] 도 2는 Mg: 3.5wt%, Al: 12wt%, Ni: 0.1wt%, 잔부 Zn인 도금층을 가진 도금강판의 단면조직 사진이며, Ni이 첨가되지 않은 도 1의 경우에 비해 합금층의 형상이 균일하고 얇은 것을 볼 수 있다.
- [0036] 종래 합금층 제어를 위해 Si를 첨가하는 경우, Si가 일정량 이상 첨가되면 합금층 주위로 괴상 형태의 Mg₂Si상이 생성되어, 가공성이 제한적으로 향상되었다. 반면에, 본 발명의 일 실시예에 따라 Ni이 첨가된 도금층에는 추가적인 상이 생성되지 않으며, Ni은 합금층 제어에만 관여할 뿐, 도금층의 추가적인 크랙 발생 인자로 작용하지 않는다.
- [0037] Ni이 첨가됨에 따라 생성되는 합금층은 Al-Fe-Ni-Zn, 또는 Al-Fe-Ni-Mg-Zn으로 구성되는데, 합금층의 총 중량에 대하여 Al: 20 ~ 40wt%, Fe: 20 ~ 40wt%, Ni: 1 ~ 10wt%, Mg: 5wt% 이하, 잔부 Zn의 조성범위로 형성된다.
- [0038] 특히, 합금층의 Ni 조성범위는 Ni의 도금층 함량에 따라 변하며, 합금층 제어를 위해서는 합금층에 Ni 성분이 최소 1wt% 이상 포함되는 것이 바람직하다. 합금층에 Ni이 1wt% 미만으로 함유되면, 합금층이 파열상 형태로 불균일하게 성장하는 현상을 보여 합금층 제어 효과가 미미하기 때문이다.
- [0039] 또한, 파열상으로 형성된 합금층은, 얇고 균일하게 형성된 합금층에 비해 Fe-Zn 간에 상호 확산이 용이하여 추가적인 합금층 성장이 용이해지고, 그로 인해 용탕의 Fe가 용해도 이상으로 유입이 가능해져 Fe 관련 드로스(dross) 생성량이 많아지게 된다.
- [0040] 따라서, 도금욕에 Ni이 첨가되는 경우, 도금작업시 소지철로부터 Fe가 용출되는 현상을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라, Fe의 용해도 감소에 따라 도금욕에 함유되는 Fe양이 감소하게 되는 효과도 있다. 이는 도금작업시 도금욕의 온도 변화에 따른 Fe 드로스 발생이 효과적으로 감소되는 결과를 낳게 된다.
- [0041] 내식성 관점에서는, Ni이 첨가됨에 따라 생성된 Al-Fe-Ni-Zn계 합금층의 경우, 기존의 Al-Fe-Zn 합금층이나 Al-Fe-Si-Zn 합금층에 비해 치밀하고 균일할 뿐만 아니라, 화학적으로도 안정한 부식장벽으로 작용하며 이로 인해, 적청 발생시 진행속도를 느리게 하여 내식성이 향상되는 효과가 있다.
- [0042] 상술한 바와 같은 조성범위에서 합금층 성분을 생성시키기 위해서는 냉각속도가 매우 중요하다. 적어도 냉각속도 15°C/sec 이상을 유지하여 도금층이 완전히 굳는 온도까지 냉각해야 합금층이 불규칙적인 파형의 형태로 성장하지 않으면서 치밀한 합금층을 형성하여 본 발명의 물성을 발휘할 수 있다. 냉각속도가 15°C/sec 미만으로 관리될 시에는 불균일한 합금층의 두께가 1 μ m 가까이 성장하여, 본 발명의 물성을 발휘하기 어렵게 된다. 반면에, 냉각속도가 30°C/sec를 초과하면 냉각 공기의 압력으로 인해, 도금층 표면에 주름이 발생하게 되어 외관성이 저하된다.
- [0043] 도금층의 외관성을 향상시키기 위해, Sr: 0.01 ~ 0.5wt%, Be: 0.001 ~ 0.05wt%, Ca: 0.001 ~ 0.5wt%, La: 0.01 ~ 0.5wt%, Ti: 0.01 ~ 0.5wt%, RE: 0.01 ~ 0.5wt% 중 적어도 하나 이상을 도금욕에 첨가하는 것이 바람직하다. 이들 원소들은 표면 산화를 감소시키는 역할을 하는 것으로, 용탕 중에 포함되어 있는 Mg 보다 먼저 산화됨으로써, 기공을 다량 포함하고 있는 Mg 산화막 대신 치밀한 산화막이 생성되게끔 한다. 치밀한 산화막은 추가적인 산화 진행을 저지하여 표면의 광택도를 향상시킬 뿐만 아니라, 산화에 의한 산화 드로스(dross)량을 감소시켜 주게 된다.
- [0044] 한편, 본 발명의 일 실시예는, 상술한 용융 아연 도금욕에 강판을 침적하여 표면에 도금층을 형성한 도금강판의 제조방법을 제공한다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 도금강판의 제조방법은, 상술한 조성의 용융 아연 도금욕을 제조하는 단계와, 용융 아연 도금욕에 강판을 침지하여 표면에 도금부착량 60g/m²~300g/m²으로 도금층을 형성하는 단계와, 도금층이 형성된 강판을 냉각속도 15°C/sec ~ 30°C/sec로 도금층 응고온도까지 냉각하는 단계를 포함한다.
- [0046] 여기서, 강판은 냉연강판 또는 열연강판 또는 냉간압연 후 소둔 처리된 강판일 수 있으며, 도금욕에 침지되기 전에 먼저 도금욕의 온도로 조정된 후 도금욕에 침지된다.
- [0047] 도금욕 용탕의 온도는 400°C ~ 520°C인 것이 바람직한데, 도금욕 용탕의 온도가 400°C 미만이면 도금욕의 유통성이 떨어져 도금 피막의 외관이 불량해지고 도금 밀착성이 저하된다. 뿐만 아니라, 작업온도는 도금욕의 용해 온도보다 40°C 이상의 온도인 것이 바람직한데, 그 미만인 경우 도금표면에 내식성과 표면 외관성을 저해하는 검은 반점(Mg₂Zn₁₁)의 결함 발생량이 증가하게 된다. 도금욕 용해온도보다 40°C 이상 높은 온도에서 도금 작업을 진행하면 도금표면의 검은 반점(Mg₂Zn₁₁)이 감소하는 경향을 보인다. 반면에, 작업온도가 520°C를 초과하면 과도한 산화 피막으로 도금강판의 외관이 불량해지고 도금 밀착성이 저하되며, 도금 후 응고 과정에서 불충분한 냉

각을 유발하여 도금층에 흐름 자국과 같은 결함을 발생시킨다.

- [0048] 침지는 1초~3초 동안 실시한다. 이때, 1초 미만으로 침지하면 도금 부착성이 낮아지고, 3초를 초과하면 합금층이 두꺼워져 외관이 나빠질 수 있다.
- [0049] 강관을 도금욕에 침지시킨 후에는 끌어올려 질소 와이핑(N₂ wiping) 또는 에어 와이프(air wiping)에 의해 도금 부착량을 조절한다. 필요에 따라 미니스팽글 챔버나 갈바어닐링 노를 통과할 수도 있다.
- [0050] 이때, 도금 부착량은 60g/m²~300g/m²로 조정한다. 이는 도금 부착량이 60g/m² 미만이면 내식성이 불충분하고, 300g/m²를 초과하면 과도한 부착량에 의해 도금층이 지나치게 두꺼워져, 도금층 자체의 밀착성이 저하되는 동시에, 표면 광택이 저하되어 외관이 나빠지기 때문이다.
- [0051] 냉각속도는 전술한 바와 같이, 치밀하고 균일한 합금층의 생성을 위해 적어도 도금층 응고온도까지 15℃/sec 이상으로 유지되어야 할 필요가 있다. 반면에, 냉각속도가 30℃/sec를 초과하면 냉각 공기의 압력으로 인해, 도금층 표면에 주름이 발생하게 되어 외관성이 저하된다.
- [0052] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하도록 한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0053] **실시예 1**
- [0054] 두께 0.7mm의 냉연강관을 50℃ 알칼리 용액에 30분 동안 침지시킨 후 물로 세척하여, 표면의 이물질과 기름을 제거한 시편을 준비한다.
- [0055] 이 시편을 소둔처리한 후 도금한다. 소둔은 수소 10 ~ 30%, 질소 70 ~ 90%로 구성된 환원 분위기에서 실시하며, 소둔 열처리 온도는 700 ~ 750℃이다. 도금은 소둔 열처리한 시편을 도금욕 온도로 냉각한 후, 도금욕에 2초간 침적시킨 후 끌어올려 질소 와이핑(N₂ wiping)으로 도금두께를 10μm 내외로 조절하고, 5 ~ 20℃/sec의 냉각속도로 도금층 응고온도까지 냉각하여 응고시킨다. 이때, 도금욕 온도는 400 ~ 520℃로 한다.
- [0056] 이상의 조건으로 도금강관을 제조하고, 제조된 도금강관의 조성별 내식성과 가공성을 평가하여 [표 1]에 나타내었다. [표 1]에서 Pot 온도(도금욕 용탕)의 단위는 ℃이고, 냉각속도의 단위는 ℃/sec이며, 합금층 두께의 단위는 μm이다.
- [0057] 한편, 내식성과 가공성 및 외관성 평가는 아래와 같이 실시하였다.
- [0058] <평면 내식성>
- [0059] KS D 9502(ASTM B-117) 규정에 따라 NaCl 5%, 35℃에서 3000시간 염수 분무시험으로 적청 발생율을 평가하였다.
- [0060] 이때, 시편의 전단면은 4면 모두 피복하고, 3000시간 경과 후 시편의 표면 부분을 육안으로 관찰하여 적청 발생을 관찰하였다.
- [0061] ☆: 적청 발생율 10% 이하
- [0062] ◎: 적청 발생율 10% 초과 20% 이하
- [0063] ○: 적청 발생율 20% 초과 30% 이하
- [0064] △: 적청 발생율 30% 초과 50% 이하
- [0065] ×: 적청 발생율 50% 초과
- [0066] <가공성>
- [0067] 시편을 1T 두께로 180° 구부린 후(벤딩시험), 현미경으로 단면을 관찰하여 단위길이당 발생한 크랙 비율을 측정하였다. 이때, 크랙은 도금층 전체를 가로지르는 것만으로 한정하였다.
- [0068] ☆: 크랙 발생율 5% 이하
- [0069] ◎: 크랙 발생율 5% 초과 20% 이하

- [0070] ○: 크랙 발생을 20% 초과 30% 이하
- [0071] △: 크랙 발생을 30% 초과 50% 이하
- [0072] ×: 크랙 발생을 50% 초과
- [0073] <외관성>
- [0074] 도금 표면을 육안으로 관찰하여 평가하였다.
- [0075] ◎: 전체 면적의 10% 이하 면적에서 드로스(dross) 생성 흡착
- [0076] ○: 전체 면적의 10% 초과 20% 이하 면적에서 드로스 생성 흡착
- [0077] △: 전체 면적의 20% 초과 50% 이하 면적에서 드로스 생성 흡착
- [0078] ×: 전체 면적의 50% 초과 면적에서 드로스 생성 흡착

표 1

구분	조성(wt%)				Pot 온도	냉각 속도	합금층 조성	합금층 두께	외관성	내식성	가공성
	Zn	Al	Mg	Ni							
비교예1	Bal.	0.5	2		460	15	Al-Fe-Zn	0.1	◎	△	☆
비교예2	Bal.	2	3.5		430	15	Al-Fe-Zn	0.15	◎	△	○
비교예3	Bal.	5	3.5		430	15	Al-Fe-Zn	0.2	○	○	△
비교예4	Bal.	9	3.5		450	15	Al-Fe-Zn	0.7	△	○	○
비교예5	Bal.	9	3.5	0.009	450	15	Al-Fe-Zn	0.73	△	○	○
비교예6	Bal.	9	5.5		460	15	Al-Fe-Zn	0.68	△	◎	△
비교예7	Bal.	12	3.5		470	15	Al-Fe-Zn	1.2	△	◎	○
비교예8	Bal.	12	3.5	0.6	480	15	Al-Fe-Zn	0.1	×	◎	○
비교예9	Bal.	15	3.5		490	15	Al-Fe-Zn	1.5	△	◎	○
비교예10	Bal.	22	3.5		500	15	Al-Fe-Zn	2	△	◎	○
비교예11	Bal.	9	3.5	0.05	450	5	Al-Fe-Ni-Zn	0.9	○	◎	○
비교예12	Bal.	12	3.5	0.05	470	5	Al-Fe-Ni-Zn	0.7	○	◎	○
발명예1	Bal.	0.5	2	0.05	460	15	Al-Fe-Ni-Zn	0.05	◎	△	☆
발명예2	Bal.	2	3.5	0.07	430	15	Al-Fe-Ni-Zn	0.06	◎	○	◎
발명예3	Bal.	5	3.5	0.05	430	15	Al-Fe-Ni-Zn	0.13	◎	◎	○
발명예4	Bal.	9	3.5	0.05	450	15	Al-Fe-Ni-Zn	0.23	○	☆	◎
발명예5	Bal.	9	5	0.1	460	15	Al-Fe-Ni-Zn	0.21	○	☆	◎
발명예6	Bal.	12	3.5	0.05	470	15	Al-Fe-Ni-Zn	0.2	○	☆	◎
발명예7	Bal.	12	3.5	0.3	480	15	Al-Fe-Ni-Zn	0.15	○	☆	◎
발명예8	Bal.	15	3.5	0.3	490	15	Al-Fe-Ni-Zn	0.1	○	☆	◎
발명예9	Bal.	20	3.5	0.3	500	15	Al-Fe-Ni-Zn	0.25	○	☆	◎
발명예10	Bal.	20	3.5	0.4	500	15	Al-Fe-Ni-Zn	0.21	○	☆	◎

- [0080] [표 1]에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 실시예 1에 따른 발명예 1 내지 10은, Ni이 첨가됨에 따라 비교예에 비해 합금층이 현저하게 감소하고, 이로 인해 가공성이 향상되는 결과를 얻었다.
- [0081] 예를 들어, Al 및 Mg 조성과 냉각속도가 동일한 비교예 3과 발명예 3을 비교하면, Ni가 첨가되지 않은 비교예 3의 합금층 두께는 0.2 μ m임에 비해, Ni가 0.05wt% 첨가된 발명예 3의 합금층 두께는 0.13 μ m이며, 가공성 역시 발명예 3의 경우가 비교예 3의 경우보다 더 우수함을 볼 수 있다.
- [0082] 또한, 발명예 1 내지 10에서는 치밀하고 균일한 Al-Fe-Ni-Zn 합금층의 형성으로 인해 내식성이 향상되었다.
- [0083] 그러나, Ni의 첨가량이 0.5wt%를 초과하여 첨가된 비교예 8의 경우에는, 가공성과 내식성은 우수하나 표면에 다량의 드로스 흡착으로 인해 외관성이 감소하는 결과를 얻었다.
- [0084] 또한, Ni 첨가량이 0.01wt% 미만으로 첨가된 비교예 5에서는 합금층 두께 제어 효과가 거의 없으며, 합금층이 Al-Fe-Zn으로 구성되어 가공성과 내식성 향상에 대한 기여가 없었다.
- [0085] 아울러, 본 발명의 합금층 형성에 있어서 중요한 공정 변수인 냉각속도를 달리하여 비교한 비교예 11,12와 발명

예 4,6의 경우, 냉각속도 15°C/sec 미만인 비교예 11,12에서는 발명에 4,6과 같이 치밀한 합금층으로 제어되지 않는 결과를 얻었다. 이러한 현상은, 낮은 냉각속도에서 합금층에 반응하는 시간이 증가함에 따라서 합금층이 성장하게 되고, 합금층에 포함되어 있는 Ni 함량이 확산에 의해서 1wt% 미만으로 생성되기 때문이다. 결과적으로, 내식성 및 가공성이 감소하는 결과를 얻었다.

[0086] **실시예 2**

[0087] 두께 0.7mm의 냉연강판을 50°C 알칼리 용액에 30분 동안 침지시킨 후 물로 세척하여, 표면의 이물질과 기름을 제거한 시편을 준비한다.

[0088] 이 시편을 소둔처리한 후 도금한다. 소둔은 수소 10 ~ 30%, 질소 70 ~ 90%로 구성된 환원 분위기에서 실시하며, 소둔 열처리 온도는 700 ~ 750°C이다. 도금은 소둔 열처리한 시편을 도금욕 온도로 냉각한 후, 도금욕에 2초간 침적시킨 후 끌어올려 에어 와이핑(air wiping)으로 도금 부착량을 10µm 내외로 조절하고, 15°C/sec의 냉각속도로 도금층 응고온도까지 냉각하여 응고시킨다. 이때, 도금욕 온도는 400 ~ 520°C로 한다. 이상의 조건으로 제조한 도금강판의 조성별 표면 광택도를 [표 2]에 나타내었다.

[0089] 한편, 광택도는 고풍택계를 이용하여 60° 경면 반사율로 표시하여 아래와 같이 평가하였다.

[0090] ◎: 250 초과

[0091] ○: 200 초과 250 이하

[0092] △: 150 초과 200 이하

[0093] ×: 150 이하

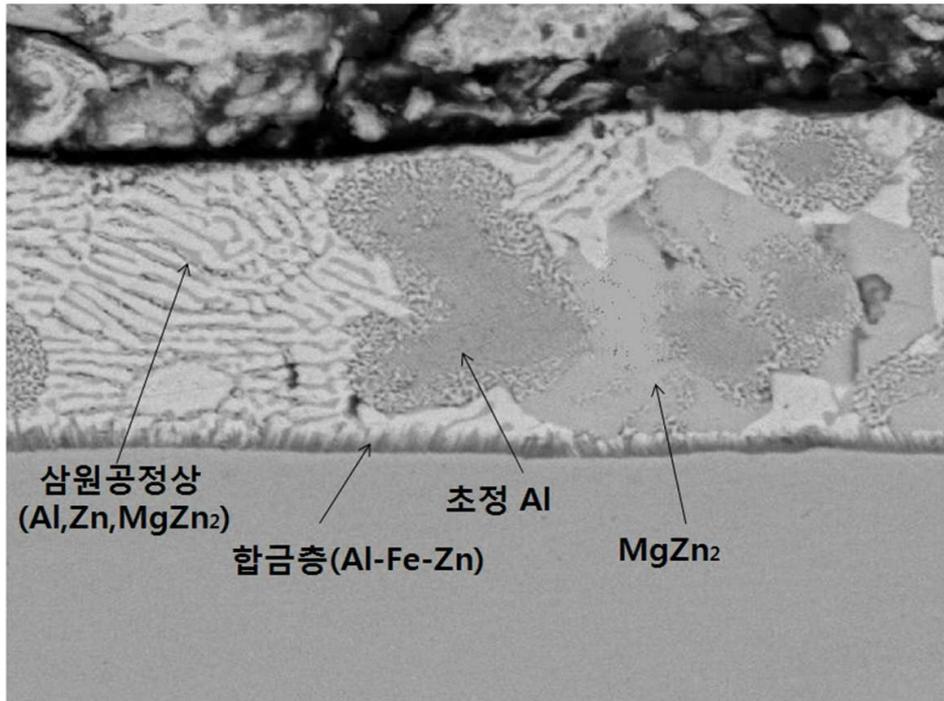
표 2

구분	조성(wt%)				광택도
	Zn	Al	Mg	첨가원소	
비교예1	Bal.	2	3.5		×
비교예2	Bal.	5	3.5		△
비교예3	Bal.	9	3.5		△
비교예4	Bal.	12	3.5		△
비교예5	Bal.	15	3.5		△
발명예1	Bal.	2	3.5	Ti(0.05)	○
발명예2	Bal.	5	3.5	Be(0.02)	○
발명예3	Bal.	9	3.5	RE(0.05)	○
발명예4	Bal.	12	3.5	Sr(0.05)	○
발명예5	Bal.	15	3.5	Ti(0.05)	○

[0095] [표 2]에서 볼 수 있듯이 미세원소가 첨가된 발명예 1 ~ 5의 경우, 미세원소가 첨가되지 않은 비교예 1 ~ 5에 비해 표면주름과 산화막에 의한 광택도 저하 현상이 현저하게 감소하였다.

도면

도면1



도면2

