

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-504237

(P2020-504237A)

(43) 公表日 令和2年2月6日(2020.2.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 2/06 (2006.01)	C23C 2/06	4K027
C23C 2/26 (2006.01)	C23C 2/26	
C23C 2/02 (2006.01)	C23C 2/02	
C23C 2/40 (2006.01)	C23C 2/40	
C22C 18/00 (2006.01)	C22C 18/00	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-533504 (P2019-533504)  
 (86) (22) 出願日 平成29年12月22日 (2017.12.22)  
 (85) 翻訳文提出日 令和1年7月25日 (2019.7.25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2017/015331  
 (87) 国際公開番号 W02018/117732  
 (87) 国際公開日 平成30年6月28日 (2018.6.28)  
 (31) 優先権主張番号 10-2016-0177196  
 (32) 優先日 平成28年12月22日 (2016.12.22)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 韓国 (KR)

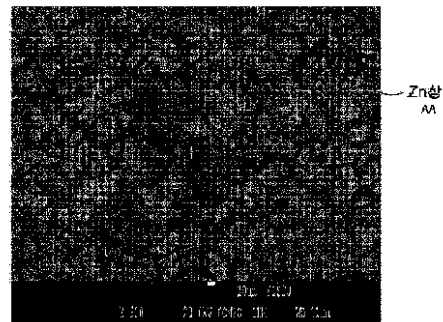
(71) 出願人 592000691  
 ポスコ  
 POSCO  
 大韓民国 キョンサンブクード ポハン  
 シナム-グドンヘアン-ロ 6261  
 (コエドンドン)  
 (74) 代理人 100083806  
 弁理士 三好 秀和  
 (74) 代理人 100095500  
 弁理士 伊藤 正和  
 (74) 代理人 100111235  
 弁理士 原 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、家電、自動車、建材などに用いられることができる合金めっき鋼材に関し、より詳細には、耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材に関する。



AA... Zn phase

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

素地鉄、及び前記素地鉄の少なくとも一面に形成された亜鉛合金めっき層を含む亜鉛合金めっき鋼材であって、

前記亜鉛合金めっき層は、重量%で、Mg : 0.5 ~ 2.0%、Al : 0.5 ~ 2.5%、残部Zn及び不可避不純物を含み、

前記亜鉛合金めっき層の表面は、面積分率で、Zn相の割合が15%以上であり、前記Zn相の平均直径が30µm以上である、耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材。

## 【請求項 2】

前記亜鉛合金めっき鋼材の表面粗さ(Ra)は0.4 ~ 2.3である、請求項1に記載の耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材。

## 【請求項 3】

前記亜鉛合金めっき鋼材の面光沢度は、ISO 2813を基準に、表面測定角度20°で40 ~ 120である、請求項1に記載の耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材。

## 【請求項 4】

前記亜鉛合金めっき鋼材は、塗装後の塗装剥離幅が下記関係式1を満たす、請求項1に記載の耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材。

## [ 関係式 1 ]

$$\text{塗装剥離幅 (mm)} < -0.8 \times \text{めっき層のMg含有量 (wt\%)} + 3$$

## 【請求項 5】

重量%で、Mg : 0.5 ~ 2.0%、Al : 0.5 ~ 2.5%、残部Zn及び不可避不純物を含む亜鉛合金めっき浴を設ける段階と、

前記亜鉛合金めっき浴に素地鉄を浸漬することで、めっきされた亜鉛合金めっき鋼材を得る段階と、

前記亜鉛合金めっき鋼材に対して、10体積%以下の酸素(O<sub>2</sub>)及び残りは不活性ガスを含む冷却ガスを400 ~ 8000 m<sup>3</sup> / Hrの流量で噴射することで430 以下の温度まで冷却する段階と、

前記冷却された亜鉛合金めっき鋼材に対して仕上げ圧延を行う段階と、を含む、耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材の製造方法。

## 【請求項 6】

前記冷却ガスは、鋼板に対して垂直方向に上部30°以内、下部80°以内の角度で噴射する、請求項5に記載の耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材の製造方法。

## 【請求項 7】

前記冷却が行われる区間は、前記浸漬後のめっき量調節後の100cm以内である、請求項5に記載の耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材の製造方法。

## 【請求項 8】

前記亜鉛合金めっき浴の温度は440 ~ 470 であり、引込まれる素地鉄は、前記亜鉛合金めっき浴の温度よりも5 ~ 30 高い、請求項5に記載の耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材の製造方法。

## 【請求項 9】

前記素地鉄に対して前記浸漬前に600 ~ 850 の温度で熱処理を行う段階をさらに含む、請求項5に記載の耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材の製造方法。

## 【請求項 10】

前記冷却後に追加的に補助冷却する段階をさらに含む、請求項5に記載の耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材の製造方法。

## 【請求項 11】

前記補助冷却は、90体積%以上の窒素を含む冷却ガスを用いて行う、請求項10に記載の合金めっき鋼材の製造方法。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、家電、自動車、建材などに用いられることができる合金めっき鋼材に関し、より詳細には、耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

陰極防食により鉄の腐食を抑制する亜鉛めっき法は、防食性能及び経済性に優れているため、高耐食特性を有する鋼材を製造するのに広く用いられている。特に、溶融された亜鉛に鋼材を浸漬してめっき層を形成する溶融亜鉛めっき鋼材は、電気亜鉛めっき鋼材に比べて製造工程が単純であり、製品価格が安価であるため、自動車、家電製品及び建材などの産業全般にわたってその需要が増加しつつある。

10

## 【0003】

亜鉛がめっきされた溶融亜鉛めっき鋼材は、腐食環境に露出するとき、鉄よりも酸化還元電位が低い亜鉛が先に腐食して鋼材の腐食が抑制される犠牲防食 (Sacrificial Corrosion Protection) の特性を有する。これに加えて、めっき層の亜鉛が酸化しながら鋼材表面に緻密な腐食生成物を形成させることにより、酸化雰囲気から鋼材を遮断することで鋼材の耐腐食性を向上させる。

## 【0004】

ところが、産業高度化に伴う大気汚染及び腐食環境の悪化が増加しており、資源及びエネルギー節約に対する規制が厳格に行われている。そこで、従来の亜鉛めっき鋼材よりもさらに優れた耐腐食性を有する鋼材開発に対する必要性が高まっている。

20

## 【0005】

その一環として、亜鉛めっき浴にアルミニウム (Al) 及びマグネシウム (Mg) などの元素を添加して鋼材の耐腐食性を向上させる、亜鉛合金系めっき鋼材の製造技術に対する研究が多様に行われてきた。一例として、特許文献1では、Zn-Alめっき組成系にMgを追加で添加したZn-Al-Mg系合金めっき鋼材の製造技術を提案している。

## 【0006】

一般に、亜鉛めっきは、Znの単一相に凝固するのに対し、AlとMgを含む亜鉛合金系めっき鋼材の場合には、Zn相、MgとZnの合金相、Al相などが共存するようになる。これらの相 (phase) は、相互間の硬度差が大きく、腐食環境におけるイオン化傾向も異なっているため、これらの相間の割合及び配合がめっき層の機械的、化学的特性に大きく影響を与えている。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献1】韓国公開特許第10-2014-0061669号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明のいくつかの課題の一つは、めっき層の耐腐食性に優れ、表面品質に優れたZn-Al-Mg系合金めっき鋼材及びその製造方法を提供することである。

40

## 【0009】

本発明が解決しようとする課題は上述の内容に制限されず、記載されていない他の課題は、当業者であれば以下の記載から明確に理解することができる。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明の一態様は、素地鉄、及び上記素地鉄の少なくとも一面に形成された亜鉛合金めっき層を含む亜鉛合金めっき鋼材であって、上記亜鉛合金めっき層は、重量%で、Mg: 0.5~2.0%、Al: 0.5~2.5%、残部Zn及び不可避不純物を含み、上記亜

50

鉛合金めっき層の表面は、面積分率で、Zn相の割合が15%以上であり、上記Zn相の平均直径は30μm以上である耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材を提供する。

#### 【0011】

本発明の他の一態様は、重量%で、Mg：0.5～2.0%、Al：0.5～2.5%、残部Zn及び不可避不純物を含む亜鉛合金めっき浴を設ける段階と、上記亜鉛合金めっき浴に素地鉄を浸漬することで、めっきされた亜鉛合金めっき鋼材を得る段階と、上記亜鉛合金めっき鋼材に対して、10体積%以下の酸素(O<sub>2</sub>)及び残りは不活性ガスを含む冷却ガスを400～8000m<sup>3</sup>/Hrの流量で噴射することで430以下の温度まで冷却する段階と、上記冷却された亜鉛合金めっき鋼材に対して仕上げ圧延を行う段階と、を含む耐腐食性及び表面品質に優れた合金めっき鋼材の製造方法を提供する。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明により得られた溶融亜鉛合金系めっき鋼材は、優れた耐腐食性を有するとともに、優れた表面品質を確保することができるようになる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1】図1は、本発明の合金めっき鋼材の製造工程の一例を示す模式図である。

【図2】図2は、本発明の実施例において、腐食後の塗装剥離の最大幅とめっき層内のMg含有量の関係を示すグラフである。

20

【図3】図3は、本発明の実施例において、比較例3の表面写真を示す図である。

【図4】図4は、本発明の実施例において、発明例7の表面写真を示す図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

#### 【0015】

本発明の合金めっき鋼材は、素地鉄、及び上記素地鉄の表面上に形成されたZn-Al-Mg系亜鉛合金めっき層を含む亜鉛合金めっき鋼材に関する。

#### 【0016】

上記素地鉄は鋼板または鋼線材であってもよい。上記鋼板は、熱延鋼板や冷延鋼板など、本発明が属する技術分野で用いることができるものであれば特に制限しない。

30

#### 【0017】

上記亜鉛合金めっき層は、素地鉄の表面上に形成され、腐食環境下で素地鉄の腐食を防止する役割を果たし、その組成は、重量%で、マグネシウム(Mg)：0.5～2.0%、アルミニウム(Al)：0.5～2.5%、残部亜鉛(Zn)及び不可避不純物を含むことが好ましい。

#### 【0018】

上記Mgは、亜鉛系合金めっき鋼材の耐腐食性を向上させるために非常に重要な役割を果たし、腐食環境下でめっき層の表面に緻密な亜鉛水酸化物系腐食生成物を形成することにより、合金めっき鋼材の腐食を効果的に防止する。本発明では、十分な耐腐食性効果を確保するために0.5重量%以上含み、0.8重量%以上含むことがより好ましい。但し、その含有量が多すぎる場合には、めっき浴の表面にMg酸化性ドロスが急増して微量元素添加による酸化防止効果が相殺される。これを防止するための観点で2.0重量%以下含み、1.7重量%以下とすることがより好ましい。

40

#### 【0019】

上記Alは、めっき浴内のMg酸化物ドロスの形成を抑制し、めっき浴内のZn及びMgと反応してZn-Al-Mg系金属間化合物を形成することで、めっき鋼材の耐腐食性を向上させる。このために、上記Alは、0.5重量%以上含み、0.8重量%以上含むことがより好ましい。但し、上記Alは、その含有量が多すぎる場合には、めっき鋼材の溶接性及びリン酸塩処理性が劣化することがある。これを防止するために、2.5重量%

50

以下含み、2.0重量%以下含むことがより好ましい。

【0020】

本発明において、上記亜鉛合金めっき層の表面のZn相(phase)の割合は、面積分率で15%以上であり、上記Zn相の平均直径は30 $\mu$ m以上であることが好ましい。上記亜鉛合金めっき層の表面は、走査電子顕微鏡(SEM)で観察する場合、相(phase)による形状及び色の区別が可能である。上記Zn相に該当する部位は、SEMの観察やEDSなどの分析により、Zn相が95%以上と分析される場合とすることができる。EDS分析の際に、隣接した相の影響及びZn相内に固溶されている少量のAlの影響で95%以上であることを基準に判断する。このとき、Zn相は完全な球形ではないが、一定の領域を有しており、その領域の長軸と短縮の平均をZn相の平均直径とする。

10

【0021】

上記亜鉛合金めっき層は、Zn単相、MgZn<sub>2</sub>相を含むMg-Zn合金相とAl相からなる複合相を含む。このとき、Zn単相の硬度は150Hv以下であるが、Mg-Zn合金相の場合は300Hv程度と高い硬度を有する。また、Mgは、Znよりもイオン化傾向が大きい元素であって、腐食環境下でMg-Zn合金相で腐食生成物の反応が行われる。かかる理由から、めっき表面に過度のMg-Zn合金相が存在する場合には、腐食生成の不均一及びめっき層の脆性破壊を誘導するため、Mgによる耐腐食性の向上効果を損うことになる。

【0022】

すなわち、表面における初期腐食物の生成が安定的に行われるようにするためには、上記亜鉛合金めっき層の表面のZn相が15%以上であることが好ましい。上記Zn相の面積比率は、高ければ高いほど有利であり、好ましくは40%以上、最も好ましくは50%以上である。一方、100%であっても構わないが、めっき層のZn相の界面に沿って形成されるMgZn<sub>2</sub>相の形成を完全に抑制することは簡単ではない。

20

【0023】

また、上記亜鉛合金めっき層の表面のZn相の平均直径は30 $\mu$ m以上であることが好ましい。これは、上記Zn相の表面積が大きいほど、初期の腐食生成物を安定的に生成するのに有利であるためである。

【0024】

本発明の亜鉛合金めっき鋼材の表面粗さ(Ra)は、0.4~2.3であることが好ましい。上記表面粗さが0.4未満の場合には、鋼板の表面に含有する潤滑油が十分ではないため、加工に不利となり得る。これに対し、表面粗さが2.3を超えると、表面粗さが大きくなるに加えて、局部的にめっき層の破損や部分的に押される部分があつてめっき層が薄くなり、めっき層にクラックが発生して比較的耐腐食性が低下するおそれがある。

30

【0025】

一方、本発明の亜鉛合金めっき鋼材の面光沢度は、ISO 2813を基準に、表面測定角度20°で40~120であることが好ましい。上記測定角度20°を基準にした理由は、粗さのような表面の外観に影響を与える効果に最も敏感であるためである。

【0026】

以下、本発明の亜鉛合金めっき鋼材を製造する方法について詳細に説明する。本発明では、亜鉛合金めっき浴を設けた後、素地鉄を浸漬し、めっきしてから冷却する過程を含む。

40

【0027】

まず、重量%で、Mg:0.5~2.0%、Al:0.5~2.5%、残部Zn及び不可避不純物を含む亜鉛合金めっき浴を設ける。上記亜鉛合金めっき浴の組成は、上述した亜鉛合金めっき層の組成理由と差異がない。

【0028】

上記設けられた亜鉛合金めっき浴に素地鉄を浸漬し、亜鉛合金めっき層が付着した鋼材を得る。

【0029】

50

上記亜鉛合金めっき浴の温度は440～470 であることが好ましい。上記亜鉛合金めっき浴の温度が440 未満の場合には、めっき浴の流動性が低下し、均一なめっき付着量の妨げとなる可能性がある。しかし、470 を超えると、めっき浴内のMg酸化によるめっき浴の表面の酸化物の増加、及びめっき浴の耐火物のAl及びMgによる浸食のおそれがあるため、470 以下にし、465 以下にすることがより好ましい。

#### 【0030】

また、めっき浴に浸漬される素地鉄の表面温度は、上記亜鉛合金めっき浴の温度よりも5～30 高いことが好ましい。表面酸化物の分解及びAl濃化の観点から素地鉄の温度が高いことは有利である。特に、本発明の効果をより最大限にするために、めっき浴に引込まれる素地鉄の表面温度を、めっき浴の温度に対して5 以上高くすることが好ましく、10 以上高くすることがより好ましい。但し、めっき浴に引込まれる素地鉄の表面温度が過度に高い場合には、めっきポットの温度管理が難しくなる可能性があり、素地鉄の成分がめっき浴に大量に溶出されるおそれがあるため、素地鉄の温度はめっき浴の温度に対して30 を超えないことが好ましく、20 を超えないことがより好ましい。

10

#### 【0031】

一方、上記めっき浴には、均一な液相に加えて、固体相が混ざっているドロス(dross)欠陥が存在することがある。特に、めっき浴の表面には、Al及びMgの酸化物と冷却効果により、MgZn<sub>2</sub>成分を主成分とするドロスがめっき浴の表面に浮かぶ浮遊ドロスの形で存在し、かかるドロスがめっき鋼材の表面に混入される場合には、めっき層の欠陥だけでなく、めっき層と素地鉄の界面に形成されるAl濃化層の形成にも支障をきたすことがある。したがって、めっき浴の表面に生成される酸化物及び浮遊ドロスを低減させるためには、めっき浴の表面上の雰囲気を10体積%以下(0%を含む)の酸素及び残部不活性ガス雰囲気に管理することが好ましい。

20

#### 【0032】

また、外部の冷たい大気がめっき浴の表面に直接接触すると、MgZn<sub>2</sub>のような金属間化合物の分解が円滑に行われないう可能性があるため、めっき浴の表面が外部の冷たい大気に直接接触しないようにする必要がある。

#### 【0033】

上記のように、めっき浴表面の雰囲気を制御し、冷たい大気との接触を遮断するための一つの実施例として、めっき浴に引込まれた素地鉄がめっき浴の外部に引出される位置に大気安定化のためのカバーボックス(cover box)を設置する方法が挙げられる。上記カバーボックスは、素地鉄がめっき浴の外部に引出される位置のめっき浴の表面上に形成されることができ、カバーボックスの一侧には不活性ガスを供給するための供給管が連結されることができる。めっき浴の表面付近に形成される大気の酸素濃度は、5～10体積%であることが好ましい。酸素濃度が5体積%未満の場合には、めっき浴の表面の酸化物の形成が難しく、Zn及びMgの揮発が懸念され、10%を超えると、酸化物が粗大になるおそれがある。

30

#### 【0034】

一方、素地鉄とカバーボックスの間の離隔距離(d)は5～200cmであることが好ましい。これは、離隔距離が5cm未満の場合には、素地鉄の振動と狭い空間での素地鉄の動きがもたらす大気不安定によってめっき液が跳ね返って、逆にめっき欠陥の原因となる可能性があり、200cmを超えると、カバーボックス内の酸素濃度の管理が難しくなるおそれがあるためである。

40

#### 【0035】

上記めっき浴に浸漬してめっきを行った後、めっき付着量を調節してから冷却を行う。本発明の亜鉛合金めっき層の表面のZn相を確保するためには、冷却工程が重要である。図1は本発明の亜鉛合金めっき鋼材を製造する方法の一例を示す図である。図1を参照して、本発明の製造方法について詳細に説明する。めっき浴2に浸漬された素地鉄1を取り出し、めっき付着量制御機3を用いてめっき付着量を調節する。一例として、上記めっき付着量は、高圧のガスが表面にぶつかるようにして付着量を調節することができる。この

50

とき、高圧のガスは空気であってもよいが、表面欠陥を最小限に抑えるために、窒素 ( $N_2$ ) を 90 体積% 以上含むガスを用いることが好ましい。

【0036】

上記めっき付着量を調節した後、1つ以上の冷却手段4、5を用いて冷却を行う。冷却手段によって1つ以上の冷却区間が構成されるが、このうち最初の冷却が亜鉛合金めっき層の表面特性に重要な影響を与える。これは、表面におけるZn相の生成シード (seed) の形成と関連すると判断される。研究結果では、最初の冷却手段4による最初の冷却区間を通過した後の表面温度が430 以下であることが好ましい。最初の冷却区間を通過した後の表面温度が430 以下の場合、所定のZn相がめっき表面に形成され、耐腐食性の向上に寄与するようになる。

10

【0037】

上記最初の冷却手段4は、めっき付着量制御機3から100cm以内の位置に位置して冷却が行われることが好ましい。上記冷却は、10体積%以下の酸素 ( $O_2$ ) と、残りは不活性ガスからなる冷却ガスを噴射して行うことが好ましい。このとき、流量は400 ~ 8000  $m^3 / Hr$  で行うことが好ましい。また、この際の噴射角度は鋼材に対する垂直方向を基準に、上部30°以内、下部80°以内の角度であることが好ましい。

【0038】

上記最初の冷却後には、必要に応じて、後続の冷却のために、通常の間隔を冷却手段5 (補助冷却手段) により冷却を行う。補助冷却手段は、1つまたは2つ以上で構成されることができる。補助冷却手段の目的は、めっき層が上部ロールと接触する前に、完全な固相に変態させるためである。補助冷却は、表面欠陥を抑制するために供給される冷却ガスに埃や粉塵が混合しないように、フィルタを用いることが不可欠である。また、外部大気から冷却大気を引く場合には、埃や粉塵以外に雨天時の水分が混入しないように、外部引込部にカバーを設置することが好ましい。

20

【0039】

補助冷却手段に用いられる気体は、コストを考慮し、且つ作業空間内の酸素が不足しないように、作業者の内部または作業場外部の大気を用いることができる。しかし、めっき表面品質を向上させるためには、補助冷却手段に対しても酸素濃度を低減させることが好ましい。理想的には、窒素を90%以上含む冷却ガスを用いることが好ましい。

【0040】

鋼板の動きが妨害されない範囲内で、補助冷却手段を中心に4つの側面または上面に隔壁を設置することにより、冷却ガスが鋼材表面に集まるようにすることで冷却効果を高めることができる。

30

【0041】

冷却によりめっき層の凝固が完了した後、表面に粗さを実現することができる。上記粗さの実現は、圧延による物理的圧着が最も一般的であり、圧延するロールの表面に粗さを付与して圧延時のロールの粗さがめっき層の表面に転写されるようにする。

【実施例】

【0042】

以下、本発明の実施例について詳細に説明する。下記実施例は、本発明の理解のためのものであり、本発明を限定するものではない。

40

【0043】

(実施例)

下記表1に示すように、0.5 ~ 2.3mmの厚さを有する冷延素地鉄の試験片に対して、Mg : 0.5 ~ 2.0%、Al : 0.5 ~ 2.5%を含有したZnめっき浴に浸漬してめっきを行い、片面めっき量35 ~ 100  $g / m^2$  でめっき付着量を調節した。上記めっき付着量は、ガスノズルを用いてガスを噴射し、表面に圧力を加えて調節した。

【0044】

一方、上記めっき量を制御するノズル上部30cmの地点から、冷却ノズルを用いて、素地鉄の垂直線を基準に上部30°以内、下部80°の方向に1時間当たり420 ~ 7

50

800 m<sup>3</sup>の流量で噴射し、冷却を行った。下記表1に、冷却ガスの角度が上部方向であるときを正(+)符号、下部方向であるときを負(-)符号で示した。

【0045】

めっき層が凝固した後、表面粗さを付与するために、粗さが付与された圧延ロールを用いて圧延した。

【0046】

このように製造された亜鉛合金めっき鋼材の試験片に対して、表面粗さ、表面Zn相の割合、光沢度、耐腐食性などを評価し、その結果を表1に示した。

【0047】

上記表面粗さは、圧延方向及び直角方向に対して3回実施し、その平均値を示した。めっき層の表面特性は、x300倍で3ヶ所の顕微鏡写真を撮ってZn相と合金相の面積を画像解析器(image analyzer)を介して測定し、Zn相の割合を測定した。めっき表面の金属光沢度を測定し、20°の角度における光沢度を示した。

10

【0048】

一方、上記測定機器によるめっき層の特性に加えて、表面上の局部的酸化物の生成や粗さの差によって光の反射度が変わり、肉眼上識別することができる局部的群集(Group)の形の表面欠陥(以下、微細群集欠陥とする)を測定した。上記微細群集欠陥は、めっきの機能や耐食性に及ぼす影響がわずかであるが、肉眼上外観を損う形の欠陥である。欠陥は、面積を有し、肉眼上観察することができる大きさ以上であるが、経験的に欠陥の長さは100 μm以上である場合が多い。

20

【0049】

一方、試験片に対する塗装後の耐食性を調べるために、同一の条件でリン酸塩処理した後、電着塗装を行った。塗装の厚さは20 μmと一定にした。塗装された表面を刃を用いて切断した後、腐食実験を行った。このとき、刃の深さは、素地鉄の表面まで届くようにした。腐食実験は、定められた方法に基づいて腐食環境、腐食サイクルが多様に存在するが、本発明の結果、いかなる腐食評価法を行っても同様の傾向を得ることができた。本実施例では、VDA 102-233に準ずるサイクル腐食試験(cycle corrosion test)を6サイクル行った後の塗装表面の刃の位置における塗装層の剥離幅を10回以上測定して、最大の剥離幅を示した。

【0050】

30

【表 1】

区分	成分 (重量%)		試験片 の厚さ (mm)	片面め つき量 (g/m <sup>2</sup> )	冷却 流量 (m <sup>3</sup> /Hr)	冷却 ガス O <sub>2</sub> 濃 度(%)	冷却 ガス噴 射角度 (°)	表面 粗さ (Ra)	表面 Zn相 の割 合(%)	表面 Zn相 の直径 (μm)	微細群 集欠陥 (個/m <sup>2</sup> )	光沢度 (20°)	塗装剥 離幅 (mm)
	Mg	Al											
発明 例 1	0.5	0.5	0.7	50	7800	1.1	-45	0.4	95	81	未発生	115	2.2
発明 例 2	0.8	0.8	0.7	37	5000	2.5	0	0.7	91	167	未発生	78	1.6
発明 例 3	1	1	0.7	35	3200	5.4	-35	0.8	87	51	未発生	78	1.4
発明 例 4	1.2	1.2	0.7	37	2800	3.4	-45	1	85	64	未発生	105	1.1
発明 例 5	1.4	1.4	0.7	45	2200	4.6	-45	2.3	82	54	未発生	69	1.1
発明 例 6	1.4	1.4	0.7	46	1800	9.1	-45	0.9	75	65	未発生	75	1.2
発明 例 7	1.4	1.4	0.7	38	2000	9.8	-45	0.9	54	45	未発生	54	1.3
発明 例 8	1.4	1.4	0.5	50	1200	2.3	+15	0.8	45	57	未発生	70	1.2
発明 例 9	1.4	1.4	2.3	35	600	1.5	-60	1	23	39	未発生	50	1.3
発明 例 10	1.6	1.6	0.7	41	800	0.6	-80	0.9	42	45	未発生	68	0.8
発明 例 11	2	2.5	1	38	420	4.5	+20	1	17	33	未発生	45	0.9
比較 例 1	1	1	0.7	35	-	11.1	-85	0.9	13	27	34	39	2.7
比較 例 2	1.4	1.4	0.7	46	260	15.9	+45	2.5	56	15	15	36	1.4
比較 例 3	1.4	1.4	1.5	100	380	21.0	+35	1.2	14	17	5	37	2.2

## 【 0 0 5 1 】

上記表 1 の結果を基に、塗装耐食性を示す腐食後の塗装剥離の最大幅とめつき層内の Mg 含有量の関係を図 2 に示した。塗装剥離幅とめつき層内の Mg 含有量 (重量%) の関係は、下記関係式 1 を満たすことが好ましい。

[ 関係式 1 ]

$$\text{塗装剥離幅 (mm)} < -0.8 \times \text{めつき層の Mg 含有量 (wt\%)} + 3$$

10

20

30

40

50

【0052】

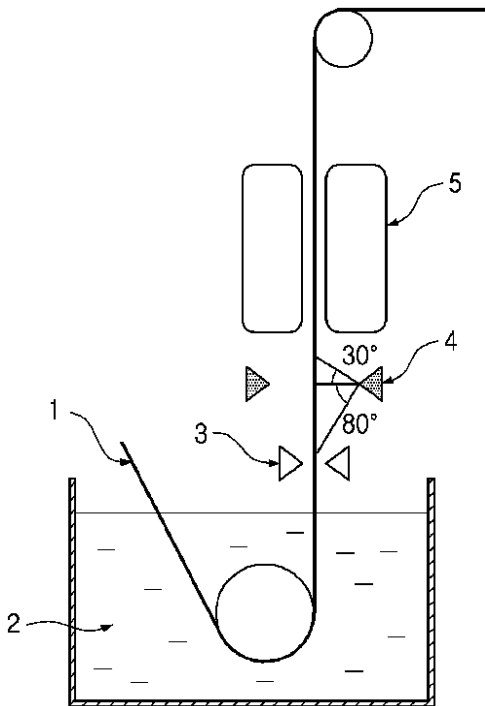
本発明の条件を満たす発明例1～11は、すべて優れた表面品質及び塗装後の耐腐食性を得ることが分かる。これに対し、本発明の条件を外れる比較例1～3の場合には、めっき表面のZn相の割合が15面積%未満であるか、Zn相の直径が30μm未満であるか、光沢度(20°)が40以下であることが分かる。

【0053】

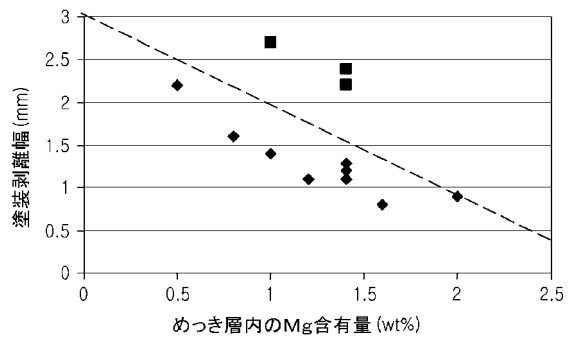
一方、図3は上記比較例3の表面を観察した写真であり、図4は発明例7の表面を観察した写真である。図3及び図4を比較すると、表面のZnめっき相の割合と直径の差異を明確に確認できる。

【図1】

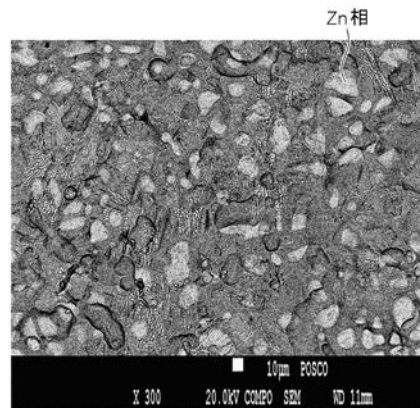
[図1]



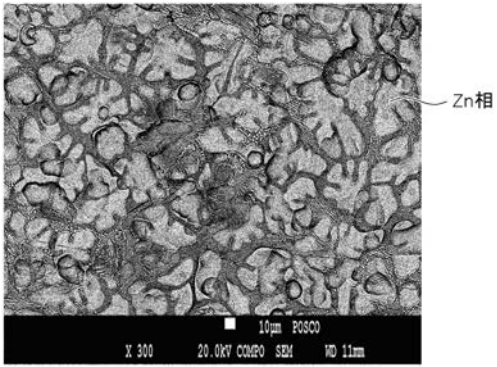
【図2】



【図3】



【 図 4 】




## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/015331

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C23C 2/06(2006.01)i, C23C 2/40(2006.01)i, C23C 2/26(2006.01)i, C23C 2/02(2006.01)i, C22C 18/00(2006.01)i, C22C 18/04(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C 2/06; B29C 45/14; C22C 38/00; C23C 2/40; C23C 2/26; C23C 2/02; C22C 18/00; C22C 18/04  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: zinc alloy plating layer, Zn phase, surface illumination, surface brilliance, cooling gas, finishing rolling		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-157579 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 18 August 2011 See paragraphs [0001]-[0037]; and figure 2.	1-11
Y	KR 10-2003-0028174 A (POSCO) 08 April 2003 See page 2, line 15-page 3, line 11; claims 1-4; and figures 1-2.	1-11
Y	KR 10-1568548 B1 (POSCO) 11 November 2015 See paragraphs [0013]-[0031]; claims 1-7; and figure 2.	1-11
A	KR 10-2015-0074976 A (POSCO) 02 July 2015 See paragraphs [0020]-[0037]; claims 1-7; and figure 1.	1-11
A	KR 10-2015-0073035 A (POSCO) 30 June 2015 See paragraphs [0023]-[0041]; claims 1-8; and figure 1.	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
30 MARCH 2018 (30.03.2018)		30 MARCH 2018 (30.03.2018)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2017/015331**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2011-157579 A	18/08/2011	NONE	
KR 10-2003-0028174 A	08/04/2003	KR 10-0792746 B1	11/01/2008
KR 10-1568548 B1	11/11/2015	KR 10-2015-0075328 A	03/07/2015
KR 10-2015-0074976 A	02/07/2015	NONE	
KR 10-2015-0073035 A	30/06/2015	KR 10-1560933 B1	15/10/2015

국제조사보고서

국제출원번호  
**PCT/KR2017/015331**

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
**C23C 2/06(2006.01)i, C23C 2/40(2006.01)i, C23C 2/26(2006.01)i, C23C 2/02(2006.01)i, C22C 18/00(2006.01)i, C22C 18/04(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**  
 조사된 최소문헌(국제특허분류틀 기재)  
 C23C 2/06; B29C 45/14; C22C 38/00; C23C 2/40; C23C 2/26; C23C 2/02; C22C 18/00; C22C 18/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌  
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:  
 아연함금도금층, Zn상, 포면 조도, 면광택도, 냉각가스, 마무리 압연


**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2011-157579 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 2011.08.18 단락 [0001]-[0037]; 및 도면 2 참조.	1-11
Y	KR 10-2003-0028174 A (주식회사 포스코) 2003.04.08 페이지 2, 라인 15 - 페이지 3, 라인 11; 청구항 1-4; 및 도면 1-2 참조.	1-11
Y	KR 10-1568548 B1 (주식회사 포스코) 2015.11.11 단락 [0013]-[0031]; 청구항 1-7; 및 도면 2 참조.	1-11
A	KR 10-2015-0074976 A (주식회사 포스코) 2015.07.02 단락 [0020]-[0037]; 청구항 1-7; 및 도면 1 참조.	1-11
A	KR 10-2015-0073035 A (주식회사 포스코) 2015.06.30 단락 [0023]-[0041]; 청구항 1-8; 및 도면 1 참조.	1-11


추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.  대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌  
 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌  
 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌  
 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌  
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌  
 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일: 2018년 03월 30일 (30.03.2018)  
 국제조사보고서 발송일: 2018년 03월 30일 (30.03.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  
  
 대한민국 특허청  
 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
 4동 (둔산동, 정부대전청사)  
 팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관  
 김진호  
 전화번호 +82-42-481-8699



국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호  
**PCT/KR2017/015331**

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2011-157579 A	2011/08/18	없음	
KR 10-2003-0028174 A	2003/04/08	KR 10-0792746 B1	2008/01/11
KR 10-1568548 B1	2015/11/11	KR 10-2015-0075328 A	2015/07/03
KR 10-2015-0074976 A	2015/07/02	없음	
KR 10-2015-0073035 A	2015/06/30	KR 10-1560933 B1	2015/10/15

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード ( 参考 )  
 C 2 2 C 18/04 (2006.01) C 2 2 C 18/04

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72) 発明者 ソン、 イル - リョン  
 大韓民国 5 7 8 0 7 チョルラナム - ド クァンヤン - シ ポッポサラン - ギル 2 0 - 2 6  
 クァンヤン アイアン アンド スティール ワークス 気付

(72) 発明者 キム、 ジョン - サン  
 大韓民国 5 7 8 0 7 チョルラナム - ド クァンヤン - シ ポッポサラン - ギル 2 0 - 2 6  
 クァンヤン アイアン アンド スティール ワークス 気付

(72) 発明者 キム、 テ - チョル  
 大韓民国 5 7 8 0 7 チョルラナム - ド クァンヤン - シ ポッポサラン - ギル 2 0 - 2 6  
 クァンヤン アイアン アンド スティール ワークス 気付

(72) 発明者 キム、 ジョン - グク  
 大韓民国 5 7 8 0 7 チョルラナム - ド クァンヤン - シ ポッポサラン - ギル 2 0 - 2 6  
 クァンヤン アイアン アンド スティール ワークス 気付

F ターム ( 参考 ) 4K027 AA05 AB05 AB09 AB44 AC12 AC52 AC72 AC87