

106002호의 SS41, 일본국 특개소 53-47055호의 SPCC등)도 있으나, 대부분은 강종류를 특정하고 있지 않다.

아주 이전에는, 용융아연도금은 림드강, 세미킬드강 및 킬드강의 어느 것에도 널리 적용된다고 생각되고 있었다(The Making Shaping and Treating of Steel (United Steel Corporation))의 번역, 「철강제조법」 중, 일본국, 마루젠카부시키키가이샤, 1963년 2월 20일 발행, 제2판, 제7인쇄, 제356~357페이지).

본 발명자들은, 상기한 종래 기술을 채용해서 실용규모의 철강재료에 대해서 Al-Zn합금도금을 행하였던바, 소형의 시험용 철강재료에는 볼 수 없었던 외관불량이 림드강에 발생하는 것을 알았다. 이 외관불량이란, 철강재료표면에 형성된 합금도금피막의 도처에 볼 수 있는 깔꿈거림이나 물결모양의 주름, 도금피막의 탈락(극단적으로 도금피막 두께가 얇아져 있는 부분)을 말하며, 이와 같은 외관불량이 있으며 도금제품의 상품가치를 손상시키게 된다.

상기의 이유에 의해, 림드강에는 내식성이 양호한 Al-Zn 합금계 용융아연도금피막을 피복시킬 수 없고, 내식성이 떨어지는 통상의 용융아연 도금피막을 피복하는 것으로 만족하지 않을 수 없었다.

따라서, 본 발명은 Al-Zn합금계 용융아연도금을 실시하는 강재 속의 Si의 품위가 0.05중량%미만의 림드강에 적합하고, 외관불량을 초래하지 않는 도금방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또, 본 발명은, 현재의 용융아연도금과 비교해서 5배이상의 내식성을 가지면서도 외관불량이 발생하지 않는 용융아연합금도금방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은, 강재 속의 Si 품위가 0.05중량%미만의 림드강재를, 아연의 순도가 99.7중량%이상의 아연옥, 또는 당해 아연옥에 Si를 0.05중량%이하 첨가한 아연옥(浴)을 사용해서

욕온도 460℃를 초과~490℃

침지시간 1분~1.5분

의 조건에서 용융아연도금을 실시하는 제1공정과, 그후, 아연의 순도가 99.7중량%이상의 아연옥에 2~10중량%의 Si를 첨가한 아연옥을 사용해서

욕온도 400~430℃미만

침지시간 0.5분~1.5분

의 조건에서 용융아연도금을 실시하는 제2공정에 의해 구성되는 용융아연합금도금방법에 있다.

상기한 본 발명의 작용에 관하여, 먼저, 제1단 도금조건에 대해서 설명한다.

아연도금옥의 순도를 99.7중량%이상으로 규정한 것은, 이것을 하회하는 품위의 아연을 사용하였을 경우에는 희망하는 내식성을 얻을 수 없기 때문이다. 예를 들면 가장 순도가 높은 아연, 전기아연, 더블콘덴싱법에 의해 얻어진 증류아연 등을 사용할 수 있다. Si를 첨가하지 않아도 되나, 첨가하면 Fe-Zn합금층의 과도한 성장을 억제한다. 첨가하는 Si의 양을 0.05중량%이하로 한 것은, 이 이상의 Si를 첨가하면, 제1단 도금의 단계에서부터 도금안됨이 발생해버리며, 2단욕에 침지해도 이 부분에 도금피막을 형성할 수 없기 때문이다.

또, 1단욕의 욕온도의 하한을 460℃로 한 것은, 이 이하의 온도에서는 림드강재에서는 도금피막구조층의 형성이 불충분하고 얇은 막두께의 것밖에 할 수 없고, 2단도금후의 피막조직에 충분한 내식성을 기대할 수 없게 되기 때문이며, 상한을 490℃로 한 것은, 이것을 초과한 온도에서는 도금피막 속의 Fe-Zn합금층에 조성(組成)의 변화가 발생하여, 2단도금후의 외관불량발생을 조장해버리기 때문이다.

침지시간의 하한의 1분은 2단도금의 밑바탕으로서의 Fe-Zn합금층의 두께를 얻기 위한 최저조건이며, 상한을 1.5분으로 한 것은 이것을 초과하면 Fe-Zn합금층이 필요이상으로 성장해 버리고, 탄자리가 발생하거나 가공성을 저해해버리기 때문이다.

또한, 바람직한 제1단도금의 조건은, 욕온도 460℃를 초과~480℃이다.

다음에, 제2단도금조건에 대해서 설명한다.

용융아연옥에 첨가하는 Si의 하한을 2중량%로 한 것은 이 이하에서는 기대하는 내식성을 얻을 수 없기 때문이며, 상한을 10중량%로 한 것은 이 이상에서는 욕의 응고점이 상승해서 도금욕온도가 올라가 외관불량을 야기해버리기 때문이다.

또, 2단욕의 욕온도의 하한을 400℃로 한 것은, 이 이하의 온도에서는 욕의 점도가 상승해서 도금표면성상(性狀)이 악화해버리기 때문이다, 상한을 430℃미만으로 한 것은 이 이상의 온도에서는 림드강에서는 외관이 악화한다. 즉, Si 품위가 0.05중량%미만의 철강재료표면에 형성되는 1단계의 도금층은, Si 품위가 0.05중량%이상의 소위, 킬드강의 표면에 형성되는 것과 피막구조조직이 어느정도 다르고, 또 2단도금층의 피막구조조직도, 1단계의 도금층과 강재 속의 Si의 영향을 받아서 Si 품위가 0.05중량%이상의 강재의 것과 다르므로, Si 품위가 0.05중량%미만의 철강재료에서는 430℃이상에서는 외관불량을 발생하게 되는 특이적인 도금피막구조조직이 형성되기 때문이다.

침지시간의 하한 0.5분은 높은 내식성을 얻기 위한 도금피막구조 조직의 형성에 필요한 최저의 반응시간이며, 상한을 1.5분으로 한 것은 이 이상에서는 효과가 포화상태에 도달하고, 반대로 조직의 반응이 계속 진행하면 외관불량을 야기해버리기 때문이다.

또한, 바람직한 제2단도금의 조건은, Si량 4~8중량%, 욕온도 420~430℃미만이다.

또한, 앞서서도 설명한 바와 같이, 강재 속의 Si 품위가 0.05중량%이상인 철강재료(킬드강)에 대해서는, 본 출원인의 일본국 특개소 61-201767호에 표시한 조건에 의해 높은 내식성을 가지고, 또한 외관불량이 없는 용융아연합금도금피막을 얻을 수 있다. 이것은, 이러한 킬드강에서는 깔꿈거림, 물결모양의 주름,

도금피막의 탈락 등의 외관불량이 발생하지 않기 때문이다. 또, 본 발명의 킬드강에 적용하면, 앞에서 개시한 공개공보정도는 아니나 양호한 용융아연합금도금피막을 형성할 수 있다.

또 Si농도가 5~30중량%의 용융아연합금도금피막은, 종래의 용융아연도금에 비교해서, JIS-Z-2371에 규정되는 염수분무시험조건에서 5배이상의 내식성을 가진다.

이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

아연 침지도금용 철강재료를 사용해서 도금의 전처리로서 통상 침지의 용융아연도금에서 실시되고 있는 탈지, 산세척, 프리플럭싱(prefluxing)을 행한후, 본 발명법의 조건으로서의 도금처리, 각 임계치를 일정한 조건에서의 도금처리, 및 통상 실시되고 있는 침지용융아연도금처리의 각시료를 작성하고, 외관과 내식성의 비교를 행하였다.

또한, 외관평가용시료는, 치수가 폭 50mm×길이 300mm~폭 1m×길이 1.5m의 강판을 급형가공이나 용접 등을 행한 제품형상 그대로의 철강재료를 사용하고, 통상의 용융아연도금의 외관을 기준으로 해서 육안관찰에 의해 제품가치의 유무를 OX에 의해 판단하는 동시에, X의 경우는 외관불량의 발생형태를 기록하는 것으로 하였다.

내식성평가용시료는, 형상에 의존해서 발생하는 차이의 요인이 평가에 혼입하는 것을 방지하기 위하여, 도금한 철강재료로부터 판폭50mm×판길이100mm의 크기의 시료를 잘라내어서 평가시험을 행하였다. 내식성의 평가는 JIS-Z-2371에 규정하는 염수분무시험방법에 의해서 부식촉진화시험을 실시하고, 일정시간이 경과한 시점에서의 부식감량(g/m²)의 측정과, 시료의 표면에 붉은 녹이 발생할때까지의 시간의 측정을 실시하는 것으로 하였다.

이와 같이 해서 작성한 시료상호의 내식성의 비교에 있어서는, 내식성배율을 ①식에 표시한 방법에 의해 수치화하였다.

붉은녹발생시간기준에서의 내식성배율=(본 발명품의 붉은 녹발생시간/통상의 침지아연도금품의 붉은 녹발생시간)×(통상의 침지아연도금품의 평균막두께/본발명품의 평균막두께).....①

이들 결과에 대해서는 표 1, 표 2에 표시한다.

[표 1]

시료구분	No.	강재조성 (Si wt%)	제 1단도금		제 2단도금		평균 막두께 (μ m)	외관평가	외관불량의 형태
			욕온도 ($^{\circ}$ C)	침지시간 (분)	욕조성 (Al wt%)	욕온도 ($^{\circ}$ C)			
본 발 명 법	1	0.01	470	1.0	6.0	425	1.0	○	-
	2	0.01	470	1.0	7.0	425	1.0	○	-
	3	0.01	470	1.0	8.0	425	1.0	○	-
	4	0.03	463	1.5	5.9	423	1.0	○	-
	5	0.03	481	1.25	4.8	423	0.5	○	-
비 교 법	6	0.01	470	1.0	6.0	450	1.0	×	물결주름
	7	0.01	470	1.0	7.0	450	1.0	×	물결주름
	8	0.01	470	1.0	8.0	450	1.0	×	물결주름
	9	0.03	480	0.5	4.8	440	0.5	×	물결주름·탈락
	10	0.03	440	1.0	4.8	423	0.5	×	결집거름
	11	0.16	462	1.5	5.9	423	1.0	○	-
	12	0.20	445	2.5	4.8	440	1.0	○	-
13	0.20	454	2.5	5.9	423	1.0	○	-	
종 래 법	14	0.01	470	1.0	-	-	-	○	-

표 1은 도금한 제품의 외관을 평가한 결과를 표시한 것이며, NO. 1~5는 본 발명법에 상당하고, 이중 NO. 1~3은 제2단욕의 Si품위를 변화시켰을 경우이고, NO.4~5는 제 1단도금 및 제 2단도금의 조건을 변화시킨 것이다. 한편, NO. 6~14는 비교법 및 종래법에 상당하며, 비교법에서는 도금조건과 강재조성을 변화시켰을 경우이다. 강재 속의 Si품위가 0.05중량%미만의 것에 대해서는 본 발명법의 조건을 일탈하면, 외관불량이 발생하고, 한쪽이 강재 속의 Si품위가 0.05중량%이상의 것에 대해서는 본 발명법의 조건을 일탈해도, 외관불량이 발생하지 않는 것을 알 수 있다. 또한, 종래법이란 침지용융아연도금의 조건이다.

[표 2]

실시에(내식성의 비교)

시료구분	No.	강개조성 (Si wt %)	제 1단도금		제 2단도금			염수분무시험결과(JIS-Z-2371)*			
			욕온도 ℃	침지시간 (분)	욕조성 (Alwt %)	욕온도 ℃	침지시간 (분)	평균막 두께 (μ m)	부식감량 (g/m ²) at 240(hr)	붉은녹 발생시간 (hr)	내식성 배율 (1)식에 의함
본발명법	15	0.01	472	1.25	5.9	422	0.75	78	45.9	>3,000	>10
종래법	16		480	0.83	-	-	-	67	280.9	240	
본발명법	17	0.01	480	1.0	5.9	422	1.0	64	59.0	>3,000	>13
종래법	18		481	0.83	-	-	-	70	279.8	240	
본발명법	19	0.01	467	1.0	5.9	424	0.75	58	42.5	>3,000	>16
종래법	20		468	1.67	-	-	-	77	303.8	240	
비교법	21	0.20	454	2.5	5.9	423	1.0	127	27.7	>3,000	>8
종래법	22		464	1.17	-	-	-	87	129.6	240	

표 2는, 도금한 제품으로부터 판폭 50mm×판길이 100mm로 잘라낸 시료의 평가면이외를 소정의 도료에 의해 마스킹하고나, JIS-Z-2371에 규정하는 염수분무 시험을 실시한 결과이며, 평가가 용이하게 되도록 동일 중재에 대해서 본 발명법과 종래법(침지용융아연도금법)과의 내식성비교를 행한 것이다. 또한, 부식감량의 측정시간을 240시간으로 한 것은, 이단계에서 종래법의 시료에 붉은녹발생을 볼 수 있고, 종점이라고 판단하였기 때문이며, 본 발명법의 붉은 녹발생시간을 3000시간을 초과하는 것으로 한 것은, 마스킹부분의 열화가 시작되고 이 이후는 정확한 평가가 불가능하게 되었기 때문이다.

표 2의 결과로부터도 알 수 있는 바와 같이, 염수분무시험개시후 240시간의 시정에서의 부식감량에는 본 발명법과 종래법에서는 큰 차이가 있으며, 붉은 녹발생시간 기준에서의 내식성배율은, 현재의 침지용융아연도금과 비교해서 5배이상의 내식성을 가진다. 또한, 외관불량의 형태인 물결주름이란, 도금피막의 일부가 용기에서 표면이 선형상으로 부풀어오른 현상을, 깔꿈거림이란 물결주름보다도 용기의 정도가 적고 그 분포가 미세한 현상을, 탈락이란 도금에 의해서 형성된 피막이 결손되어 국부적으로 막두께가 얇게 되어 있는 현상을 말한다.

이상 설명한 바와 같이, 침지도금에 사용되는 철강재료는, 여러 가지의 조성을 가진 강재가 용접되어 있는 일이 많으나, 본 발명법에 의하면 이와같은 경우에도 이들 이종강재에 공통되는 방법으로 내식성과 외관이 양호한 피막을 얻을 수 있다.

또, 본 발명법에 의해 얻어지는 피막의 내식성은 매우 뛰어나 있기 때문에, 가혹한 환경조건에서도 장기간에 걸쳐서 방청효과의 유지가 기대된다. 이것은 도금용아연 금속, 철강재료등 자원의 유효이용이 될뿐만 아니라, 보수비용의 삭감에도 연계되며, 산업분야전반에 극히 의의 있는 기술이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

강재 속의 Si품위가 0.05중량%미만의 림드강재를, 아연의 순도가 99.7중량%이상의 아연욕, 또는 당해 아연욕에 Si를 0.05중량%이하 첨가한 아연욕을 사용해서 욕온도 460℃를 초과~490℃, 침지시간 1분~1.5분의 조건에서 용융아연도금을 실시하는 제1공정과, 그후, 아연의 순도가 99.7중량%이상의 아연욕에 2~10중량%의 Si를 첨가한 아연욕을 사용해서 욕온도 400~430℃미만, 침지시간 0.5분~1.5분의 조건에서 용융아연도금을 실시하는 제2공정에 의해 구성되는 용융아연합금도금방법.