(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012 년 12 월 6 일 (06.12.2012)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/165838 A2

(51) 국제특허분류:
C23C 2/12 (2006.01) *C23C 2/26* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2012/004225

(22) 국제출원일: 2012 년 5 월 29 일 (29.05.2012)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2011-0050851 2011 년 5 월 27 일 (27.05.2011) KR
10-2012-0056868 2012 년 5 월 29 일 (29.05.2012) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **동부제철 주식회사 (DONGBU STEEL CO., LTD.)** [KR/KR]; 서울특별시 강남구 대치동 891-10, 135-280 Seoul (KR).

(72) 발명자; 겸
(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김종민 (KIM, Jong-Min)** [KR/KR]; 인천광역시 동구 송림 6 동 풍림아이원 102 동 1402 호, 401-076 Incheon (KR). **이재민 (LEE, Jae-Min)** [KR/KR]; 경기도 김포시 장기동 고창마을 자연앤어울림 302 동 1501 호, 415-060 Gyeonggi-do (KR). **박인수 (PARK, In-Soo)** [KR/KR]; 경기도 고양시 일산서구 대화동 2228 장성동부아파트 101 동 902 호, 411-707 Gyeonggi-do (KR). **주재현 (JU, Jae-Hyun)** [KR/KR]; 인천광역시 남동구 논현동 732-1 인천논현힐스테이트 104 동 904 호, 405-300 Incheon (KR). **이덕재 (LEE, Deog-Jae)** [KR/KR]; 충청북도 청주시 흥덕구 개신동 송학아파트 101 동 303 호, 361-747 Chungcheongbuk-do (KR). **이종근 (LEE, Chong-Keun)** [KR/KR]; 서울특별시 강남구 남부순환로 363 길 30, 101 동 605 호 (도곡동, 도곡쌍용예가아파트), 135-859 Seoul (KR).

(74) 대리인: **한양특허법인 (HANYANG PATENT FIRM)**; 서울특별시 강남구 논현로 38 길 12 한양빌딩 (도곡동), 135-854 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: PLATING COMPOSITION, PREPARATION METHOD FOR PLATING STEEL USING SAME, AND PLATED STEEL COATED WITH PLATING COMPOSITION

(54) 발명의 명칭 : 도금 조성물, 이를 이용한 도금 강재의 제조방법 및 도금 조성물이 코팅된 도금 강재

[Fig. 1]

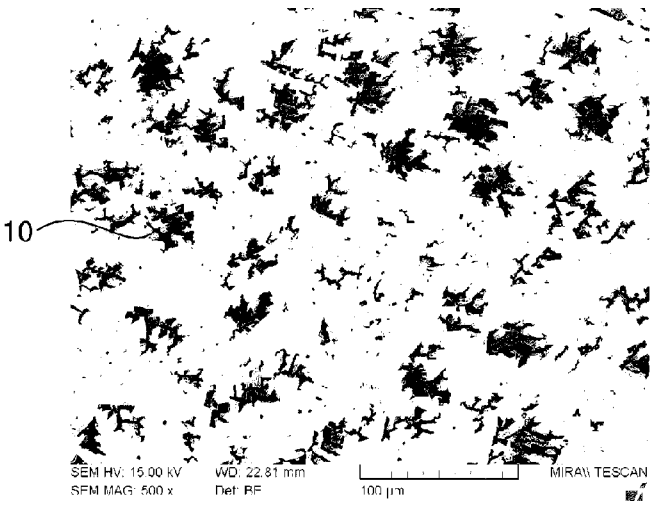

FIG. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a plating composition, a preparation method for plating steel using the same, and a plated steel coated with the plating composition. The plating composition comprises 30-50 wt% Zn, 2-10 wt% Mg, 0.5-8 wt% Si, and Al which comprises the remainder of a total weight of the plating composition, and satisfies the following formulas: $Mg_2Si[wt\%] < 0.125 \times Al[wt\%] + Mg_2Si[wt\%]$, $1 \leq Al[wt\%] / Zn[wt\%] \leq 1.5$, and $Si[wt\%] < Al[wt\%] \times 0.03 + Mg[wt\%] \times 0.7$. The present invention controls an internal structure of a plating layer and the size and shape of an intermetallic compound, thereby enabling preparation of the plated steel (Al-Zn-based alloy-plated steel) having excellent corrosion resistance and processability.

(57) 요약서: 본 발명은 도금 조성물, 이를 이용한 도금 강재의 제조방법 및 도금 조성물이 코팅된 도금 강재에 관한 것으로, 도금 조성물 총 중량에 대하여 Zn: 30~50wt%, Mg: 2~10wt%, Si: 0.5~8wt% 및 잔부 Al 을 포함하며, 상기 도금 조성물은 식 $Mg_2Si[wt\%] < 0.125 \times \{Al[wt\%] + Mg_2Si[wt\%]\}$ 와, 식 $Al[wt\%]/Zn[wt\%]=1\sim1.5$ 와, 식 $Si[wt\%] < Al[wt\%]\times0.03 + Mg[wt\%]\times0.7$ 를 만족한다. 본 발명은 도금층 내 조직과 금속간 화합물의 크기 및 형상을 제어함으로써 내식성과 가공성 및 도금 표면성이 우수한 도금 강재(Al-Zn 계 합금 도금 강재)를 제조할 수 있는 이점이 있다.

WO 2012/165838 A2

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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17 에 의한 선언서:

— 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 (규칙 4.17(ii))

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 도금 조성물, 이를 이용한 도금 강재의 제조방법 및 도금 조성물이 코팅된 도금 강재

기술분야

[1] 본 발명은 도금 조성물, 이를 이용한 도금 강재의 제조방법 및 도금 조성물이 코팅된 도금 강재에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 우수한 내식성 및 가공성, 도금 표면을 가지도록 하는 Al-Zn계 합금 도금 조성물, 이를 이용한 도금 강재의 제조방법 및 도금 조성물이 코팅된 도금 강재에 관한 것이다.

배경기술

[2] 철보다 이온화 경향이 큰 아연을 이용한 아연도금 강판은 철의 부식을 막는 내식성이 우수하여 오래 전부터 사용되어 왔다. 현재 아연도금 강판은 자동차, 가전용 기구와 전축 재료 분야에서 널리 이용되고 있다.

[3] 그러나 건축 재료 분야에서 사용되는 아연도금 강판은 소비자의 욕구 수준이 높아짐에 따라 내식성 향상에 대한 요구가 더욱 증대되고 있다.

[4] 이에 1960년 후반에 갈바륨(Galvalume)이라 불리는 Al-Zn도금 강판이 개발되어 건축 재료 분야의 내식성 도금 강판으로 사용되었다. 그러나 Al-Zn도금 강판은 평판부의 내식성은 기존 아연도금 강판에 비해 우수하나 소지철이 노출된 절단부에서 내식성이 열위한 문제점이 발견되었다.

[5] 이와 관련된 선행기술로는 국내등록특허 제10-1091341호(2011.12.07) "가공성, 접착성, 용접성 및 알카리 탈막성이 우수한 강판 코팅용 조성물 및 아연 또는 아연계 합금도금 강판"이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명의 목적은 내식성 향상에 효과적이면서도 가공성, 우수한 도금 표면성도 확보할 수 있도록 한 도금 조성물, 이를 이용한 도금 강재의 제조방법 및 도금 조성물이 코팅된 도금 강재를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[7] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 특징에 따르면, 본 발명은 도금 조성물 총 중량에 대하여 Zn: 30~50wt%, Mg: 2~10wt%, Si: 0.5~8wt%, 및 잔부 Al을 포함하며, 상기 도금 조성물은 식 $Mg_2Si[wt\%] < 0.125 \times \{Al[wt\%] + Mg_2Si[wt\%]\}$와, 식 $Al[wt\%]/Zn[wt\%]=1\sim1.5$와, 식 $Si[wt\%] < Al[wt\%]\times0.03 + Mg[wt\%]\times0.7$를 만족한다.

[8] (여기서, $Mg_2Si[wt\%]$는 상기 도금 조성물을 강재에 도금시 Mg 분배계수에 따라 형성되는 Mg_2Si상의 함량이다.)

[9] 상기 도금 조성물은 식 $Si[wt\%] < Al[wt\%]\times0.03 + Mg[wt\%]\times0.45$를 만족한다.

[10] 상기 도금 조성물은 V: 0.01~0.5wt%, Cr: 0.01~0.5wt%, Mn: 0.01~0.5wt%, Zr:

0.01~0.5wt% 중 선택된 1종 이상을 더 포함한다.

[11] 상기 도금 조성물은 Sr: 0.01~0.5wt%, Na: 0.01~0.5wt%, Sb: 0.01~0.5wt%, Ca: 0.01~0.5wt% 중 선택된 1종 이상을 더 포함한다.

[12] 도금 조성물 총 중량에 대하여 Zn: 30~50wt%, Mg: 2~10wt%, Si: 0.5~8wt%, 잔부 Al을 포함하며, 상기 도금 조성물은 식 Al[wt%]/Zn[wt%]=1~1.5와, 식 Si[wt%] < Al[wt%]×0.03 + Mg[wt%]×0.7를 만족하고, Sr: 0.01~0.5wt%, Na: 0.01~0.5wt%, Sb: 0.01~0.5wt%, Ca: 0.01~0.5wt% 중 선택된 1종 이상을 더 포함한다.

[13] 상기 도금 조성물은 V: 0.01~0.5wt%, Cr: 0.01~0.5wt%, Mn: 0.01~0.5wt%, Zr: 0.01~0.5wt% 중 선택된 1종 이상을 더 포함한다.

[14] 상기 도금 조성물을 가열하여 550~650℃의 용융 도금욕을 제조하는 단계; 및 상기 도금욕에 강재를 1~3초 동안 침지하여 표면에 도금 부착량이 60~200g/m^2이 되게 상기 도금 조성물을 피복한 후 5~30℃/sec의 냉각속도로 상온까지 냉각하는 단계를 포함한다.

[15] 상기 도금 조성물이 강재에 코팅되어 표면에 도금층을 형성하고, 상기 도금층 중에 Mg_2Si상 및 $MgZn_2$상이 포함되며, 상기 도금층 표면에 크기가 균일하고 독립된 다수의 스팽글이 형성된다.

[16] 상기 Mg_2Si상은 크기가 10㎛ 미만인 다각형상 또는 중국문자형(Chinese Script)상을 형성하고, 상기 도금층 전체에 균일하게 분포된다.

[17] 상기 $MgZn_2$상은 Al상들 사이에 Zn상과 함께 형성되며, Zn/Al 2원 공정상으로 둘러싸이거나 Zn/Al/$MgZn_2$ 3원 공정상에 둘러싸인다.

[18] 상기 도금층 표면에 길이가 5㎛ 미만이고, Zn/Al/$MgZn_2$ 3원 공정상에 둘러싸여 형성되는 침상형태의 Mg_2Si상을 포함한다.

[19] $MgZn_2$상은 Al상들 사이사이에 Zn상과 함께 형성되며 Zn/Al/$MgZn_2$ 3원 공정상으로 둘러싸인다.

[20] 상기 독립된 다수의 스팽글은 상기 도금층의 표면 1mm^2 안에 크기가 100㎛이하인 꽃무늬 모양 Si상을 10개 이하로 포함하여 형성한다.

[21] 상기 독립된 다수의 스팽글은 상기 도금층의 표면 1mm^2 안에 크기가 100㎛이하인 꽃무늬 모양 Si상을 1개 이하로 포함하여 형성한다.

발명의 효과

[22] 본 발명은 Zn, Mg, Si 및 잔부 Al을 포함하는 Al-Zn계 합금 도금 조성물로 도금층 중에 Mg_2Si상(크기가 10㎛ 미만인 다각형상 또는 중국문자형상)과 $MgZn_2$상이 형성되게 도금을 수행하며, 성분 간의 비율 조절을 통해 도금층 내 조직과 금속간 화합물의 크기 및 형상을 제어하여 내식성과 가공성 및 도금 표면성이 우수한 도금 강재(Al-Zn계 합금 도금 강재)를 제조한다.

[23] 따라서, 자동차, 가전용 기구와 전축 재료 분야 등 우수한 내식성을 요하는 분야에 널리 상용화될 수 있는 유용한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[24] 도 1은 중국문자형(Chinese Script) Mg_2Si상을 보인 전자 현미경 사진.

[25] 도 2, 3은 냉각속도에 따른 도금 표면의 조직을 보인 전자 현미경 사진.

[26] *도면의 주요 부호에 대한 설명*

[27] 10:중국문자형 Mg_2Si상 20:$MgZn_2$상

[28] 30:Al상 40:Zn상

[29] 50:Zn/Al 2원 공정상 60:Zn/Al/$MgZn_2$ 3원 공정상

[30] 70:침상 Mg_2Si상

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[31] 이하, 본 발명에 의한 도금 조성물, 이를 이용한 도금 강재의 제조방법 및 도금 조성물이 코팅된 도금 강재에 대하여 상세히 설명한다.

[32] 본 발명의 도금 조성물은 Al-Zn계 합금 도금 조성물로, Zn, Mg, Si 및 잔부 Al을 포함하여 이루어진다.

[33] 구체적으로, 도금 조성물은 조성물 총 중량에 대하여 Zn: 30~50wt%, Mg: 2~10wt%, Si: 0.5~8wt% 및 잔부 Al을 포함하여 이루어진다. 상기 조성은 실질적으로는 도금욕의 조성이다.

[34] 도금 조성물은 V: 0.01~0.5wt%, Cr: 0.01~0.5wt%, Mn: 0.01~0.5wt%, Zr: 0.01~0.5wt% 중 선택된 1종 이상을 더 포함한다. 또한, 도금 조성물은 상기 조성에 Sr: 0.01~0.5wt%, Na: 0.01~0.5wt%, Sb: 0.01~0.5wt%, Ca: 0.01~0.5wt% 중 선택된 1종을 더 포함할 수 있다.

[35] 잔부 Al의 경우 32~67.5wt% 범위로 포함된다.

[36] 도금 조성물은 강재에 도금층 형성시 도금층 내 조직과 금속간 화합물의 크기 및 형상을 제어하여 내식성과 가공성 및 도금 표면성을 향상시킨다.

[37] 도금 조성물이 코팅된 도금 강재(Al-Zn계 합금 도금 강재)는 내식성 향상을 위해 도금층 중에 Mg_2Si상과 $MgZn_2$상이 포함된다.

[38] Mg_2Si상은 크기가 10㎛ 미만인 다각형상 또는 중국문자형(Chinese Script)상이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 중국문자형상(10)은 모난 형태(Angular morphology)를 나타내는 금속 조직의 하나이다.

[39] 용융 엔트로피가 2.0 이상의 경우 결정성장 계면이 각면이 형성되지 않은(non-faceted)형태에서 각면이 형성된(faceted)형태로 우선 성장 방향이 생기게 되며, 이러한 성장 형태의 경우 특정조건(냉각속도, 기지의 화학조성)이 주어지면 결정성장 기구인 원자의 부착 작용 요인이 추가됨으로써 특정방향으로 성장방향이 지그재그로 바뀌게 되는데 이때 나타나는 형상이 중국문자형상이다.

[40] 여기서, 원자 부착 작용 요인은 쌍정(twinning), 비틀림 전위(screw dislocation), 회전 경계면 (roation boundaries) 등이다.

[41] 도 2와 도 3에 도시된 바와 같이, $MgZn_2$상(20)은 초정 Al상(30) 사이사이에 형성되며 Zn상(40)과 함께 Zn/Al 2원 공정상(50)으로 둘러싸이거나 Zn/Al/$MgZn_2$

3원 공정상(60)에 둘러싸여 형성된다. 여기서 초정 Al상(30)은 도금층 응고 과정에서 초기에 수지상으로 형성되는 상으로 적은 양의 Mg을 함유한 고용체내에 Zn을 가진 Al 고용체이다. Zn상은 적은 양의 Al과 Mg을 함유하는 Zn 고용체이다.

[42] 본 발명자는 상기 도금 조성물에 대한 연구 결과를 토대로 다음과 같은 사실을 알게 되었고 이 사실로 도금층 내 조직과 금속간 화합물의 크기 및 형상을 제어하여 본 발명에 이르게 되었다.

[43] 상기 도금 조성물과 같은 Al-Zn 합금 도금은 520~580℃에서 응고가 시작되어 336℃ 근처에서 종료하게 된다. 이 과정에서 형성되는 상의 종류와 모양 그리고 순서는 Mg 함량, Si 함량, Zn 함량에 따라 영향을 받는다.

[44] Si은 합금층을 이루는 AlFeSi상을 형성하는 것과 Mg_2Si상을 형성하는데 기여한다. 통상적으로 합금층을 이루는데 쓰이는 Si양은 Al양의 0.03 정도로 알려져 있다. 그리고, Mg_2Si상의 형성은 고용체로부터 Mg을 제거하여 $MgZn_2$ 상을 형성하는데 필요한 Mg양을 감소시킨다.

[45] Mg_2Si상과 $MgZn_2$상이 형성되는 각각의 양은 Mg 함량, Si 함량, Zn 함량에 따라 달라진다. Mg_2Si상과 $MgZn_2$상을 형성하는데 쓰이는 Mg 양은 Mg 함량, Si 함량, Zn 함량에 따라 0에서 1 사이의 분배계수를 갖는다.

[46] 분배계수는 Mg_2Si상과 $MgZn_2$ 상 형성에 사용되는 Mg 함량 중 Mg_2Si상을 형성하는데 사용되는 Mg 함량 비율로 정의한다.

[47] 상기 도금 조성물에서 Mg는 0.4에서 0.9 사이의 분배계수를 갖는다. 상기 분배계수는 발명자가 상기 도금 조성물에서 Mg가 0.4에서 0.9 사이의 분배계수를 갖는다는 것을 실험적으로 도출한 것이다.

[48] 분배계수에 따라 형성되는 Mg_2Si상의 함량은 식 [Mg 함량(wt%)] × [분배 계수] + [Mg 함량(wt%)] × [분배 계수] × 0.58로 산출된다. 여기서, 초정 Al상이나 Zn상에 고용되는 Mg 함량은 극 미량이기 때문에 그 양은 무시하였다.

[49] 분배계수에 따라 형성되는 Mg_2Si상의 함량은 식 $Mg_2Si[wt\%] < 0.125 \times \{Al[wt\%] + Mg_2Si[wt\%]\}$의 조건을 만족한다.

[50] 분배계수에 따라 형성되는 Mg_2Si상의 함량이 식 $Mg_2Si[wt\%] < 0.125 \times \{Al[wt\%] + Mg_2Si[wt\%]\}$의 조건을 만족하면, 초정 Al상이 먼저 형성되고 크기가 10㎛ 미만인 다각형상의 Mg_2Si상이나 중국문자형상의 공정 Mg_2Si 상이 형성된다.

[51] 만약, 분배계수에 따라 형성되는 Mg_2Si상의 함량이 식 $Mg_2Si[wt\%] \geq 0.125 \times \{Al[wt\%] + Mg_2Si[wt\%]\}$의 조건을 만족하면, 크기가 10㎛ 이상인 다각형상의 초정 Mg_2Si상이 가장 먼저 형성되고 그 다음에 초정 Al상이 형성된다.

[52] 도금 조성물은 식 $Si[wt\%] < Al[wt\%] \times 0.03 + Mg[wt\%] \times 0.7$를 더 만족한다.

[53] 도금 조성물이 식 $Mg_2Si[wt\%] < 0.125 \times \{Al[wt\%] + Mg_2Si[wt\%]\}$를 만족하는 경우에도, 도금 조성물이 식 $Si[wt\%] \geq Al[wt\%] \times 0.03 + Mg[wt\%] \times 0.7$를 만족하면 크기가 10㎛ 이상인 다각형상의 초정 Mg_2Si상이 형성된다.

[54] Mg_2Si상을 형성하고 남은 잉여 Si은 도금 표면에 꽃무늬 모양의 Si상을 형성한다. 이때, 형성되는 꽃무늬 모양의 Si상의 양이 많으면 Al-Zn계 합금 도금의 특유한 표면 특성인 스팽글의 형성에 악영향을 주게 된다.

[55] 독립된 다수의 스팽글 즉, 스팽글 모양이 뚜렷한(스팽글과 스팽글의 경계가 명확히 구분된) 스팽글을 형성하기 위해서는 도금 표면 1mm² 안에 크기가 100㎛이하인 꽃무늬 모양 Si상을 10개 이하로 포함해야 하며 1개 이하로 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[56] 식 Si[wt%]<Al[wt%]×0.03 + Mg[wt%]×0.7를 만족할 때 도금 표면 1mm² 안에 크기가 100㎛이하인 꽃무늬 모양 Si상이 10개 이하로 포함되며, 1개 이하로 포함시키기 위해서는 식 Si[wt%]<Al[wt%]×0.03+ Mg[wt%]×0.45를 만족해야 한다.

[57] 요약하면, 상술한 식들은 Mg_2Si상의 형상을 제어하여 도금 가공성을 향상시키고 여분의 Si으로 인한 도금층 표면 및 내부의 Si상의 석출을 최소화하여 표면성 및 가공성을 향상시키기 위한 관계식이다.

[58] Mg_2Si상은 내식성을 향상시키지만 도금 가공성을 저해하는 요인으로 작용할 수 있다. 따라서 도금 조성물 성분 간 비율 조절을 통해 Mg_2Si상을 중국문자형(Chinese Script)상으로 제어하여 도금 가공성을 개선한다.

[59] 다각형의 Mg_2Si상은 중국문자형 Mg_2Si상에 비해 결함(defect)의 수가 적어 상 자체의 강도는 높으나 도금층 기지와의 계면에서 취성이 더 크다. 반면, 중국문자형 Mg_2Si상은 시스템의 에너지를 최소화하는 방향으로 물리적 결함들의 도움을 받아 성장하고, 쌍정의 크기가 다각형에 비해 미세하므로 다각형의 Mg_2Si상에 비해 가공성이 우수하다.

[60] Mg_2Si상 형성을 위해 Si의 함량이 중요하다. 이는 Si가 소지철과 도금층 사이에 형성되는 합금층의 성장을 억제하고 Mg_2Si상의 형성에 작용하기 때문이다.

[61] Mg_2Si상 형성시 Si양이 과도하면 크기가 10㎛ 이상인 다각형상의 Mg_2Si상이 형성되어 도금 가공성이 저하된다. 또한, Si함량의 초과량은 도금층 사이에 바늘 형상의 Si 침상으로 형성되어 가공성을 더욱 악화시키게 된다. 또한, 도금층의 응고과정에서 초과분의 Si가 표면에 농축되어 형성되면 Al-Zn합금 도금 강판의 외향적인 특징인 스팽글의 형성을 막아 도금 표면성을 악화시키게 된다.

[62]

[63] 이하, 본 발명의 도금 조성물을 이루는 구성 요소들의 기능 및 함량의 한정 이유에 대해 설명한다.

[64] Zn: 30~50wt%

[65] Zn은 소지철인 Fe보다 우선 용해되어 Fe의 부식을 지체시킨다. 이를 희생방식성이라 하며, 희생방식성은 조성물 총 중량에 대하여 Zn의 함량이 30wt% 이상에서 확보된다.

[66] 그리고 Zn의 함량이 30wt% 미만에서는 Al-Zn합금 도금 강판의 외향적인 특징인 스팽글이 형성되지 않거나 뚜렷하지 않다. 반면, 조성물 총 중량에

대하여 Zn의 함량이 50wt%를 초과해도 희생 방식성은 점점 증가하나 그 정도가 크지 않고 Al 성분에 의해 도금 표면에 형성되는 Al_2O_3 피막이 치밀하게 형성되지 못해 Al-Zn 합금 도금이 갖는 기본적인 내식성이 감소하게 된다. 또한 Zn의 함량은 50wt%를 초과하면 조성물 전체 비중의 상승으로 원가에 대한 이익이 크지 않다.

[67] 미려한 표면 외관과 내식성을 확보하기 위해 Al[wt%]/Zn[wt%]의 비는 1~1.5가 되는 것이 바람직하다. Al[wt%]/Zn[wt%]의 비가 1 미만이거나 1.5를 초과하면 스팽글이 뚜렷하지 않거나 내식성이 열위하다.

[68]

[69] Mg: 2~10wt%

[70] Mg는 내식성을 향상시키는 중요한 원소이다.

[71] Mg는 Al-Zn계 합금 도금 조성물이 코팅된 도금 강재가 부식환경에 노출될 때 도금층 표면 및 소지철 노출부를 Mg를 포함한 부식생성물로 덮게 하여 Al-Zn계 합금 도금 강재 본래의 내식성을 한층 더 향상시킨다.

[72] 도금층 중 Mg는 Si와 결합되어 금속간 화합물[Mg_2Si상]을 형성한다. Mg_2Si상은 부식환경에 있어 안정한 부식생성물 형성을 촉진하고, Mg 성분의 공급원이 된다. 이로 인해, 도금층 표면은 신속하게 균일한 부식생성물로 덮인다. 그리고 이 부식생성물은 안정한 보호피막으로 작용하여 도금층의 내식성을 향상시킨다.

[73] 또한, Mg는 Zn과 함께 도금 강재의 희생방식성에 관여한다. Mg는 희생방식 작용이 오래 유지되도록 하는 것에서 희생방식성에 관여한다.

[74] 또한, Mg는 Al과 반응하여 산소의 확산을 차단함으로써 가공 후 전단면 내식성을 현저히 개선시킨다.

[75] 또한, Mg는 Zn과 결합되어 금속간 화합물[$MgZn_2$상]을 형성한다. $MgZn_2$상은 내식성을 보다 향상시키는 원소로 작용한다.

[76] 또한, Mg는 도금층의 극표층에서 산화물로 존재하여 내식성 향상에 기여하며 그 함량이 미량인 경우에도 내식성 향상 효과가 크다.

[77] 뚜렷이 차별화되는 내식성을 확보하기 위해 Mg는 조성물 총 중량에 대하여 2wt% 이상 첨가가 필수적이다. 하지만 Mg는 강산화성을 가지므로 10wt%를 초과하면 도금욕이 포화됨과 동시에 용융점이 높아져 도금욕을 다루기가 어렵게 된다. 그리고, 도금욕 표면에 Mg 산화막이 생성되어 도금 표면성이 저하된다.

[78]

[79] Si: 0.5~8wt%

[80] Si는 소지철과 계면에 형성되는 Fe-Al 합금층 성장을 억제하고 도금욕의 유동성을 향상시켜 광택을 부여하기 위해 첨가된다. Fe-Al 합금층 생성이 억제되면 가공성이 향상된다.

[81] Si 첨가에 대해 Mg가 함유된 Mg_2Si상이 형성된다. 이 상은 도금층 전단면 및

가공부의 내식성 향상에 효과가 있다. 따라서 Si 첨가량을 높여 도금층의 응고 조직 중에 Mg_2Si상이 혼재된 금속 조직을 제작해야 한다.

[82] Mg_2Si상에 의한 내식성 향상 효과를 얻기 위해서는 Mg_2Si상의 형상이 중국문자형상이거나 크기가 10㎛ 미만인 다각형상으로 도금층 전체에 고르게 분산되어 있어야 한다. Mg_2Si상이 크기가 10㎛ 이상의 다각형상인 경우 내식성 향상 효과가 크지 않다.

[83] Si는 조성물 총 중량에 대하여 0.5wt% 이상 첨가되어야 상술한 효과를 기대할 수 있다. 하지만 8wt%를 초과하여 첨가되면 도금층 내 바늘형상의 Si 침상이 석출되어 도금층의 내식성 및 가공성을 현저하게 저하시킨다.

[84]

[85] Al-Zn계 합금 도금 조성물은 0.01~0.5wt%의 V, Cr, Mn, Zr 중 선택된 1종 이상, 또는 0.01~0.5wt%의 V, Cr, Mn, Zr 중 선택된 1종 이상 및 0.01~0.5wt%의 Sr, Na, Sb, Ca 중 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[86] V, Cr, Mn, Zr 원소는 스팽글(Spangle) 크기를 작게 하고 Mg_2Si상과 같은 금속간 화합물의 크기 및 분포를 균일하게 하기 위해 첨가될 수 있다. 금속간 화합물의 크기 및 분포가 균일해지면 도금층의 가공성이 향상되고 도금층의 균열이 방지되어 도금 표면성이 좋아진다. 스팽글(Spangle)은 도금층에 나타나는 꽃무늬 형상으로 미세하고 균일하게 분포하면 도금 표면을 미려하게 한다.

[87] Al-Zn계 합금 도금 조성물은 Mg, Si 첨가 외에 0.01~0.5wt%의 V, Cr, Mn, Zr 중 선택된 1종 이상 및 Sr, Na, Sb, Ca 중 선택된 1종이 더 첨가될 수 있다.

[88] Sr, Na, Sb, Ca 원소는 도금층 내에 형성된 바늘형상의 Si 침상을 구상화하고, 다각형으로 형성된 Mg_2Si상을 10㎛ 미만으로 미세화시키고 균일하게 하기 위해 첨가될 수 있다. Mg_2Si상을 미세하고 균일하게 하는 것은 가공시 크랙의 발생을 막고 발생한 크랙의 전파가 지연되게 하여 전체적으로 도금층의 균열 발생을 억제한다.

[89] Sr, Na, Sb, Ca 원소 중 선택된 1종 이상과 Cr, V, Mn, Zr 중 선택된 1종 이상을 함께 첨가하면 Mg_2Si상의 성장을 더욱 지연시켜 성장 기구인 쌍정(twinning)을 미세화시키고 기지조직의 핵생성 사이트로 작용하는 쌍정 경계의 미세화로 인한 결정립 미세화(10㎛이내) 효과로 가공성이 향상된다.

[90] V, Cr, Mn, Zr, Sr, Na, Sb, Ca 중 선택된 1종 이상은 0.01wt% 이상 첨가되어야 상술한 효과를 기대할 수 있다. 반면, 0.5wt%를 초과하면 도금욕 중에 드로스(Dross)를 다량으로 발생시켜 드로스 흡착으로 인한 도금 표면의 외관을 해치는 문제가 발생한다.

[91] 그리고 Sr, Na, Sb, Ca 원소 중 선택된 1종 이상과 Cr, V, Mn, Zr 중 선택된 1종 이상의 원소를 동시 첨가할 경우 가공성 및 도금 표면성 개선 효과는 더욱 증대된다.

[92]

[93] 본 발명의 도금 조성물은 상기 성분을 함유하고, 잔부는 Al이다. 이러한 도금

조성물은 원료, 자재, 제조설비 등의 상황에 따라 함유되는 원소로서 0.001wt% 이하의 불가피한 불순물의 미세한 혼입도 허용된다.

[94] 특히 Fe의 경우는 제조설비 또는 도금되는 강제로부터 0.5wt%까지 혼입될 수 있다.

[95]

[96] 본 발명은 또한, 본 발명의 도금 조성물을 강재에 코팅하여 Al-Zn계 합금 도금층을 형성하는 방법을 제공한다.

[97] 도금 조성물을 강재에 코팅하는 방법은, 상술한 조성을 갖는 도금 조성물을 가열하여 550~650℃의 용융 도금욕을 제조하는 단계, 및 도금욕에 강재를 침지하여 표면에 상기 도금 조성물을 피복한 후 5~30℃/sec의 냉각속도로 상온까지 냉각하는 단계를 포함한다.

[98] 강재는 냉연강판 또는 열연강판 또는 냉간압연 후 소둔 처리된 강판일 수 있다. 그리고, 강재는 도금욕에 침지하기 전 도금욕 온도로 조정된 후 도금욕에 침지된다.

[99] 강재를 도금욕에 침지시킨 후에는 끌어올려 에어 와이프(Air Wiper)로 도금 부착량을 조절한다. 필요에 따라 미니스팽글 챔버나 갈바어닐링 노를 통과할 수 있다. 이때, 도금 부착량은 60~200g/m^{2}이 되게 조정한다.

[100] 도금욕 용탕의 온도는 550℃ 미만이면 도금욕의 유동성이 떨어져 도금 피막의 외관이 불량해지고 도금 밀착성이 저하된다. 반면, 650℃를 초과하면 도금욕 용탕 내부 설비로부터의 Fe 용출량이 증가하여 드로스 발생량을 증가시키고, 도금 후 응고 과정에서 불충분한 냉각을 유발하여 도금층에 흐름 자국과 같은 결함을 발생시킨다.

[101] 냉각속도는 5℃/sec 미만이면 크기가 큰 다각형의 Mg_2Si상이 형성된다. 크기가 큰 다각형상의 Mg_2Si상은 도금 가공성을 저하시킨다. 반면, 냉각속도는 30℃/sec를 초과하면 과냉으로 도금층의 표면이 거칠어지고 Mg_2Si상이 형성되지 않는 문제가 발생한다.

[102] 냉각속도는 Mg_2Si상의 크기 및 형상을 조절하는 것은 물론 $MgZn_2$의 주변 조직에도 영향을 미친다. 냉각 속도가 15~25℃/sec 범위인 경우, 도 3에 나타난 바와 같이 도금 표면에 길이가 5㎛ 미만이고, Zn/Al/$MgZn_2$ 3원 공정상에 둘러싸여 형성되는 침상형태의 Mg_2Si상(70)을 포함한다. $MgZn_2$상은 초정 Al상 사이사이에 Zn상과 함께 Zn/Al/$MgZn_2$ 3원 공정상으로 둘러 형성됨으로써 내식성과 가공성이 더욱 향상된다. 따라서 냉각속도는 15~25℃/sec 범위인 경우가 더 바람직하다.

[103] 도금 부착량은 60g/m^{2}미만이면 내식성이 불충분하고, 200g/m^{2}를 초과하면 과도한 부착량에 의해 도금층이 지나치게 두꺼워져 도금층 자체의 밀착성이 저하되는 동시에 표면 광택이 저하되어 외관이 나빠진다.

[104] 침지는 1~3초 동안 실시한다. 침지는 1초 미만이면 도금 부착성이 낮아지고, 3초를 초과하면 도금층이 두꺼워져 외관이 나빠질 수 있다.

[105] 이와 같이 도금 조성물이 코팅되어 강재 표면에 Al-Zn계 합금 도금층이 형성되고, 도금층 중에 Mg_2Si상과 $MgZn_2$상이 포함된다.

[106] 도금층은 상기 Mg_2Si상과 $MgZn_2$상 외에 Al상, Zn상, Al/Zn 2원 공정상 및 Al/Zn/$MgZn_2$의 3원 공정상이 혼재된 조직이다.

[107] 구체적으로, 도금층 중에 Mg_2Si상 및 $MgZn_2$상이 포함되며, 도금층 표면에 크기가 균일하고 독립된 다수의 스팽글이 형성된다. 독립된 다수의 스팽글은 크기가 균일하고 스팽글과 스팽글의 경계가 명확히 구분된다.

[108] Mg_2Si상은 크기가 10㎛ 이내인 다각형상 또는 중국문자형(Chinese Script)상을 형성하고 도금층 전체에 균일하게 분포한다.

[109] $MgZn_2$상은 Al상들 사이에 Zn상과 함께 형성되며, Zn/Al 2원 공정상으로 둘러싸이거나 Zn/Al/$MgZn_2$ 3원 공정상에 둘러싸인다.

[110] 도금층 표면에 길이가 5㎛ 미만이고 Zn/Al/$MgZn_2$ 3원 공정상에 둘러싸여 형성되는 침상형태의 Mg_2Si상을 포함한다. $MgZn_2$상은 Al상들 사이사이에 Zn상과 함께 형성되며 Zn/Al/$MgZn_2$ 3원 공정상으로 둘러싸인다.

[111] 또한, 도금층의 표면 1mm² 안에 크기가 100㎛이하인 꽃무늬 모양 Si상을 10개 이하로 포함하여 독립된 다수의 스팽글을 형성하거나, 도금층의 표면 1mm² 안에 크기가 100㎛이하인 꽃무늬 모양 Si상을 1개 이하로 포함하여 독립된 다수의 스팽글을 형성한다.

[112]

[113] 이하, 본 발명을 실시예와 다른 비교예를 대비하여 상세히 설명하고자 한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[114] (실시예 1)

[115] 강판의 두께, 폭, 길이가 각각 1.2mm, 180mm, 220mm인 냉연 강판을 50℃ 알카리 용액에 30분 동안 침지시킨 후 물로 세척하여 표면의 이물질과 기름을 제거하여 시편을 준비한다.

[116] 이 시편을 소둔처리 한 후 도금한다. 소둔은 수소 10~30%, 질소 70~90%로 구성된 환원분위기에서 실시하며, 소둔 열처리 온도는 750~850℃이다. 여기서, 소둔을 환원분위기에서 실시하는 것은 Al이 Fe과 친화력이 강하고 산소와의 반응성이 커 점상의 무도금을 형성하기 쉽기 때문에 이를 방지하기 위한 것이다.

[117] 도금은 소둔 열처리한 시편을 도금욕 온도로 냉각한 후 도금욕에 3초간 침적시킨 후 끌어올려 에어 와이프(Air Wiper)로 도금 부착량이 60~200g/m²이 되게 조정하고, 20℃/sec의 냉각속도로 상온까지 냉각하여 응고시킨다. 도금욕 온도는 550~650℃로 한다.

[118] 표 1은 본 발명의 발명예와 다른 실시예의 도금욕 성분비를 나타낸 것이고, 표 2는 표 1의 도금욕으로 시편을 도금한 후 평가한 물성을 나타낸 것이다.

[119] [표 1]

[120] (단위:wt%)

[121]

구분	Al	Zn	Mg	Si	V	Cr	Mn	Zr	Sr	Na	Sb	Ca	Mg2Si [wt%]	Mg2Si[wt%] //{Al[wt%]+ Mg2Si[wt%]}	Al[wt%] /Zn[wt%]	{Si[wt%]- 0.03*Al[wt%]} /Mg[wt%]	분배 계수
비교예1	55.0	43.4		1.6											1.3		
비교예2	49.0	47.0	1.8	2.2									1.0	0.019	1.0	0.389	0.341
비교예3	49.0	40.9	5.0	5.1									6.4	0.116	1.2	0.720	0.814
비교예4	41.0	50.6	5.0	3.4									5.8	0.124	0.8	0.440	0.735
비교예5	60.0	31.0	5.0	4.0									6.3	0.095	1.9	0.440	0.797
비교예6	70.0	20.7	5.0	4.3									6.7	0.088	3.4	0.440	0.85
비교예7	49.0	39.4	7.0	4.6									8.7	0.150	1.2	0.443	0.783
발명예1	49.0	43.7	4.0	3.3									4.6	0.086	1.1	0.450	0.729
발명예2	49.0	42.9	5.0	3.1									4.5	0.084	1.1	0.320	0.568
발명예3	49.0	42.6	5.0	3.4									5.3	0.097	1.1	0.380	0.666
발명예4	53.0	38.2	5.0	3.8									6.1	0.103	1.4	0.440	0.771
발명예5	52.7	38.2	5.0	3.8	0.3								6.1	0.104	1.4	0.442	0.771
발명예6	52.7	38.2	5.0	3.8		0.3							6.1	0.104	1.4	0.442	0.771
발명예7	52.4	38.2	5.0	3.8	0.3		0.3						6.1	0.104	1.4	0.444	0.771
발명예8	52.4	38.2	5.0	3.8	0.3			0.3					6.1	0.104	1.4	0.444	0.771
발명예9	48.4	39.4	7.0	4.6			0.3		0.3				8.7	0.152	1.2	0.445	0.783
발명예10	48.1	39.4	7.0	4.6			0.3	0.3			0.3		8.7	0.153	1.2	0.447	0.783
발명예11	48.1	39.4	7.0	4.6				0.3		0.3		0.3	8.7	0.153	1.2	0.447	0.783
발명예12	47.8	39.4	7.0	4.6	0.3	0.3			0.3		0.3		8.7	0.153	1.2	0.448	0.783

[122] [표 2]

[123]

구분	Mg2Si 형상	도금 표면성	가공성	전단면 내식성	평면 내식성
비교예1		○	△	X	○
비교예2	중국문자형상	○	○	△	○
비교예3	10μm 이상의 다각형상	△	X	△	○
비교예4	10μm 미만의 다각형상 또는 중국문자형상	△	△	◎	△
비교예5	중국문자형상	△	○	○	△
비교예6	중국문자형상	X	○	X	△
비교예7	10μm 이상의 다각형상	○	X	△	○
발명예1	중국문자형상	○	○	○	◎
발명예2	중국문자형상	○	○	◎	◎
발명예3	10μm 미만의 다각형상 또는 중국문자형상	○	△	◎	◎
발명예4	10μm 미만의 다각형상 또는 중국문자형상	○	△	○	◎
발명예5	중국문자형상	◎	○	○	◎
발명예6	중국문자형상	◎	○	○	◎
발명예7	중국문자형상	◎	◎	○	◎
발명예8	중국문자형상	◎	◎	○	◎
발명예9	10μm 미만의 다각형상	◎	○	◎	◎
발명예10	10μm 미만의 다각형상	◎	○	◎	◎
발명예11	10μm 미만의 다각형상	◎	○	◎	◎
발명예12	10μm 미만의 다각형상	◎	◎	◎	◎

[124] (표 1의 분배계수는 실험에 의해 도출된 값이다.)

[125] <도금 표면성>

[126] 도금 조성물에 따른 도금 표면의 스팽글 선명도와 형성 여부를 육안으로 관찰하였다.

[127] ◎: 뚜렷하고 균일한 크기의 스팽글 형성

[128] ○: 뚜렷한 스팽글 형성

[129] △: 스팽글은 형성되나 뚜렷하지 않음

[130] ×: 스팽글이 형성되지 않음

[131] 비교예 3, 비교예 5는 스팽글이 형성되나 뚜렷하지 않고, 비교예 6은 스팽글이 형성되지 않았다.

[132] 비교예 3은 관계식 $Si[wt\%] < Al[wt\%]\times 0.03 + Mg[wt\%]\times 0.7$ 를 만족하지 않았고, 비교예 5, 비교예 6은 Al[wt%]/Zn[wt%]의 비가 1~1.5가 되는 조건을 만족하지 않았기 때문이며, 그 정도에 따라 차이가 나타나는 것으로 보인다.

[133] 반면, 위 조건을 만족하는 비교예 2, 비교예 7과 발명예 1 내지 발명예 4는 모양이 뚜렷하고 스팽글을 형성하였다.

[134] 그리고 V, Cr, Mn, Zr 중 선택된 1종 이상, 또는 V, Cr, Mn, Zr 중 선택된 1종 이상 및 Sr, Na, Sb, Ca 중 선택된 1종 이상이 포함된 발명예 5 내지 12는 뚜렷하고

균일한 크기의 스팽글이 형성 되어 가장 미려한 도금 표면성을 나타내었다.

[135]

[136] <가공성>

[137] 시편을 1T 두께로 180°구부린 후(벤딩시험) 현미경으로 단면을 관찰하여 단위길이당 발생한 크랙 비율을 측정하였다. 이때, 크랙은 도금층 전체를 가로지르는 것으로만 한정한다.

[138] ◎: 크랙 발생율 10% 이하

[139] ○: 크랙 발생율 10% 초과 20% 이하

[140] △: 크랙 발생율 20% 초과 30% 이하

[141] ×: 크랙 발생율 30% 초과

[142] 비교예 3, 비교예 7은 크랙 발생율이 30%를 초과하였다.

[143] 비교예 3은 조건 $Mg_2Si[wt\%] < 0.125 \times \{Al[wt\%] + Mg_2Si[wt\%]\}$을 만족하나 조건 $Si[wt\%] \geq Al[wt\%] \times 0.03 + Mg[wt\%] \times 0.7$을 만족하지 않고, 비교예 7은 조건 $Mg_2Si[wt\%] \geq 0.125 \times \{Al[wt\%] + Mg_2Si[wt\%]\}$를 만족하지 않아, 두 경우 모두 10㎛ 이상인 다각형상의 초정 Mg_2Si상이 형성되고 가공성이 가장 열위 하였다.

[144] 조건 $Mg_2Si[wt\%] < 0.125 \times \{Al[wt\%] + Mg_2Si[wt\%]\}$와 조건 $Si[wt\%] < Al[wt\%] \times 0.03 + Mg[wt\%] \times 0.7$을 모두 만족하는 비교예 2, 4, 5, 6과 발명예 1 내지 4는 10㎛ 미만의 다각형상 또는 중국문자형상의 Mg_2Si상을 형성하여 비교예 1과 동등 이상의 가공성을 나타냈으며 그 정도에 따라 차이가 나타나는 것으로 보인다.

[145] V, Cr, Mn, Zr 중 선택된 1종 이상, 또는 V, Cr, Mn, Zr 중 선택된 1종 이상 및 Sr, Na, Sb, Ca 중 선택된 1종 이상이 포함된 발명예 5 내지 12는 위 원소가 첨가 되기 전보다 가공성이 향상되었고, 2개 이상의 원소를 동시에 첨가한 경우가 가장 우수한 가공성을 나타내었다.

[146]

[147] <전단면 내식성>

[148] KS D 9502(ASTM B-117)규정에 따라 NaCl 5%, 35℃ 에서 1500시간 염수분무 시험으로 전단면(잘린 가장자리) 부분의 녹 발생을 평가하였다.

[149] 이때, 시편 전단면은 위 아래쪽만 피복하고 양 가장자리는 피복하지 않았으며 1500시간 경과 후 외관을 육안으로 관찰 적청 발생을 관찰하였다.

[150] ◎: 적청 발생율 5% 이하

[151] ○: 적청 발생율 5% 초과 10% 이하

[152] △: 적청 발생율 10% 초과 30% 이하

[153] ×: 적청 발생율 30% 초과

[154] 비교예 1, 2, 3, 6, 7에서 전단면 내식성이 열위하였다. 그 중에서도 Mg가 첨가되지 않은 비교예 1과 Zn의 함량이 30wt% 미만인 비교예 6에서 전단면 내식성이 가장 열위하였다. Mg 함량이 2wt%보다 적은 비교예 2는 Mg_2Si과 $MgZn_2$상의 형성이 충분치 않아 전단면 내식성 향상 효과가 크지 않은 것으로

보인다. 그리고 비교예 3과 비교예 6에서는 Mg_2Si상이 크기가 10㎛ 이상의 다각형상으로 형성되어 전단면 내식성이 크게 향상 되지 않은 것으로 보인다.

[155] 비교예 4,5와 발명예 1 내지 12는 적청 발생율이 10% 이하로 전단면 내식성이 우수하였고 특히, Mg_2Si상과 $MgZn_2$상의 함량이 좀더 많이 포함된 비교예 4와 발명예 2, 3은 적청 발생률이 5% 이하로 가장 우수한 전단면 내식성을 나타내었다. 그리고 V, Cr, Mn, Zr 중 선택된 1종 이상 및 Sr, Na, Sb, Ca 중 선택된 1종 이상이 포함된 발명예 9 내지 12는 위 원소 첨가로 Mg_2Si상의 형상이 10㎛ 이상의 다각형상에서 10㎛ 미만의 다각형상으로 바뀌면서 위 원소 첨가 전 보다 전단면 내식성이 크게 향상 되었다.

[156]

[157] <평면 내식성>

[158] KS D 9502(ASTM B-117)규정에 따라 NaCl 5%, 35℃ 에서 6000시간 염수분무 시험으로 녹 발생을 평가하였다.

[159] 이때, 시편의 전단면은 4면 모두 피복하고 6000시간 경과 후 시편의 표면 부분을 육안으로 관찰 적청 발생을 관찰하였다.

[160] ◎: 적청 발생율 5% 이하

[161] ○: 적청 발생율 5% 초과 10% 이하

[162] △: 적청 발생율 10% 초과 30% 이하

[163] ×: 적청 발생율 30% 초과

[164] 발명예 1 내지 12는 모두 평면 내식성이 향상되었다. 이는 성분 간의 비율 조절과 미세 원소 첨가를 통해 도금층 내 조직과 금속간 화합물의 크기 및 형상을 제어했기 때문으로 보인다. 비교예 중 4와 5는 Al[wt%]/Zn[wt%]의 비가 1~1.5가 되는 조건을 만족하지 않아 Mg가 첨가 되지 않은 비교예 1 보다 열위한 평면 내식성을 나타내었다.

[165]

[166] (실시예 2)

[167] 도금욕 온도(도금욕 용탕의 온도) 및 도금 조성물 피복 후의 냉각속도에 따른 도금층의 물성을 알아보았다. 이때, 도금욕을 형성하는 도금 조성물의 조성은 Zn: 43.7wt%, Mg: 4.0wt%, Si: 3.3wt% 및 잔부 Al과 불순물을 포함하도록 하였다. 그리고, 강재는 도금욕에 침지하기 전 도금욕 온도로 조정된 후 도금욕에 침지된다.

[168] 표 3은 도금욕 온도 및 냉각속도에 따른 물성평가를 나타낸 것이다.

[169] [표 3]

[170]

구분	도금욕 온도(℃)	냉각속도 (℃/sec)	물성평가			비고
			도금 표면성	가공성	전단면 내식성	
1	530	25	X	O	O	비교예
2	550	10	O	O	O	발명예
3	600	15	O	◎	◎	발명예
4	650	25	O	◎	◎	발명예
5	700	25	△	◎	◎	비교예
6	600	2	O	△	O	비교예
7	600	5	O	O	O	발명예
8	600	30	O	O	O	발명예
9	600	35	X	O	△	비교예

[171] <도금 표면성>

[172] 도금욕 온도에 따른 도금 표면에 얼룩이 나타난 정도를 육안으로 관찰하였다.

[173] ○: 미려

[174] △: 표면 흐름 작국 등의 얼룩 생성

[175] ×: 심한 얼룩으로 외관 불량, 표면광택 저하

[176]

[177] <가공성>

[178] 시편을 1T 두께로 180°구부린 후(벤딩시험) 현미경으로 단면을 관찰하여 단위길이당 발생한 크랙 비율을 측정하였다. 이때, 크랙은 도금층 전체를 가로지르는 것으로만 한정한다.

[179] ◎: 크랙 발생율 10% 이하

[180] ○: 크랙 발생율 10% 초과 20% 이하

[181] △: 크랙 발생율 20% 초과 30% 이하

[182] ×: 크랙 발생율 30% 초과

[183]

[184] 1.도금욕 온도

[185] 도금욕 온도가 550℃ 미만인 경우 도금 표면 외관이 불량했다. 이는 도금욕 유동성이 저하된 때문으로 보인다. 도금욕 온도가 650℃를 초과하는 경우 도금층에 흐름 자국과 같은 얼룩이 발생하였다.

[186] 2. 냉각속도

[187] 도금 후 냉각속도가 5℃/sec 미만에서는 10㎛ 이상의 크기를 가진 다각형 Mg_2Si상이 형성되었다. 그에 따라 가공성시 20%를 초과하는 크랙이 발생하였다. 그리고, 냉각속도가 30℃/sec를 초과하는 경우에는 표면 광택이 저하되었다. 특히, 냉각속도가 15~25℃/sec인 경우에는 내식성과 가공성이 향상 되었다.

[188]

[189] 상술한 실험결과에서 뒷받침되는 바와 같이, Zn, Mg, Si 및 잔부 Al을 포함하는 Al-Zn계 합금 도금 조성물로 도금층 중에 Mg_2Si상이 형성되게 도금을 수행하되, 성분간의 비율 조절을 통해 도금층 내 조직과 금속간 화합물의 크기 및 형상을 제어하는 것에서 내식성과 가공성 및 도금 표면성이 우수한 도금 강재(Al-Zn계 합금 도금 강재)를 제조할 수 있음이 확인된다.

[190] 본 발명은 상기한 실시 예에 한정되는 것이 아니라, 본 발명의 요지에 벗어나지 않는 범위에서 다양하게 변경하여 실시할 수 있으며 이는 본 발명의 구성에 포함됨을 밝혀둔다.

청구범위

[청구항 1] 도금 조성물 총 중량에 대하여
Zn: 30~50wt%, Mg: 2~10wt%, Si: 0.5~8wt% 및 잔부 Al을 포함하며,
상기 도금 조성물은 식 $Mg_2Si[wt\%] < 0.125 \times \{Al[wt\%] + Mg_2Si[wt\%]\}$와,
식 Al[wt%]/Zn[wt%]=1~1.5와,
식 Si[wt%] < Al[wt%]×0.03 + Mg[wt%]×0.7를 만족하는 것을
특징으로 하는 도금 조성물.
(여기서, $Mg_2Si[wt\%]$는 상기 도금 조성물을 강재에 도금시 Mg
분배계수에 따라 형성되는 Mg_2Si상의 함량이다.)

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 도금 조성물은
식 Si[wt%] < Al[wt%]×0.03 + Mg[wt%]×0.45를 만족하는 것을
특징으로 하는 도금 조성물.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 도금 조성물은 V: 0.01~0.5wt%, Cr: 0.01~0.5wt%, Mn:
0.01~0.5wt%, Zr: 0.01~0.5wt% 중 선택된 1종 이상을 더 포함하는
것을 특징으로 하는 도금 조성물.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 도금 조성물은 Sr: 0.01~0.5wt%, Na: 0.01~0.5wt%, Sb:
0.01~0.5wt%, Ca: 0.01~0.5wt% 중 선택된 1종 이상을 더 포함하는
것을 특징으로 하는 도금 조성물.

[청구항 5] 도금 조성물 총 중량에 대하여
Zn: 30~50wt%, Mg: 2~10wt%, Si: 0.5~8wt% 및 잔부 Al을 포함하며,
상기 도금 조성물은 식 Al[wt%]/Zn[wt%]=1~1.5와,
식 Si[wt%] < Al[wt%]×0.03 + Mg[wt%]×0.7를 만족하고,
Sr: 0.01~0.5wt%, Na: 0.01~0.5wt%, Sb: 0.01~0.5wt%, Ca:
0.01~0.5wt% 중 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로
하는 도금 조성물.

[청구항 6] 청구항 5에 있어서,
상기 도금 조성물은 V: 0.01~0.5wt%, Cr: 0.01~0.5wt%, Mn:
0.01~0.5wt%, Zr: 0.01~0.5wt% 중 선택된 1종 이상을 더 포함하는
것을 특징으로 하는 도금 조성물.

[청구항 7] 청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항의 도금 조성물을 가열하여
550~650℃의 용융 도금욕을 제조하는 단계; 및
상기 도금욕에 강재를 1~3초 동안 침지하여 표면에 도금 부착량이
60~200g/m^2이 되게 상기 도금 조성물을 피복한 후 5~30℃/sec의

냉각속도로 상온까지 냉각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 도금 조성물을 이용한 도금 강재의 제조방법.

[청구항 8] 청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항의 도금 조성물이 강재에 코팅되어 표면에 도금층을 형성하고,
상기 도금층 중에 Mg_2Si상 및 $MgZn_2$상이 포함되며,
상기 도금층 표면에 크기가 균일하고 독립된 다수의 스팽글이 형성된 것을 특징으로 하는 도금 조성물이 코팅된 도금 강재.

[청구항 9] 청구항 8에 있어서,
상기 $MgZn_2$상은 Al상들 사이에 Zn상과 함께 형성되며, Zn/Al 2원 공정상으로 둘러싸이거나 Zn/Al/$MgZn_2$ 3원 공정상에 둘러싸인 것을 특징으로 하는 도금 조성물이 코팅된 도금 강재.

[청구항 10] 청구항 8에 있어서,
상기 도금층 표면에 길이가 5㎛ 미만이고, Zn/Al/$MgZn_2$ 3원 공정상에 둘러싸여 형성되는 침상형태의 Mg_2Si상을 포함하는 것을 특징으로 하는 도금 조성물이 코팅된 도금 강재.

[청구항 11] 청구항 8에 있어서,
상기 $MgZn_2$상은 Al상들 사이사이에 Zn상과 함께 형성되며 Zn/Al/$MgZn_2$ 3원 공정상으로 둘러싸인 것을 특징으로 하는 도금 조성물이 코팅된 도금 강재.

[청구항 12] 청구항 8에 있어서,
상기 독립된 다수의 스팽글은 상기 도금층의 표면 1mm^2 안에 크기가 100㎛이하인 꽃무늬 모양 Si상을 10개 이하로 포함하여 형성하는 것을 특징으로 하는 도금 조성물이 코팅된 도금 강재.

[청구항 13] 청구항 8에 있어서,
상기 독립된 다수의 스팽글은 상기 도금층의 표면 1mm^2 안에 크기가 100㎛이하인 꽃무늬 모양 Si상을 1개 이하로 포함하여 형성하는 것을 특징으로 하는 도금 조성물이 코팅된 도금 강재.

[청구항 14] 청구항 8에 있어서,
상기 Mg_2Si상은 크기가 10㎛ 미만인 다각형상 또는 중국문자형(Chinese Script)상을 형성하고, 상기 도금층 전체에 균일하게 분포되는 것을 특징으로 하는 도금 조성물이 코팅된 도금 강재.

[Fig. 1]

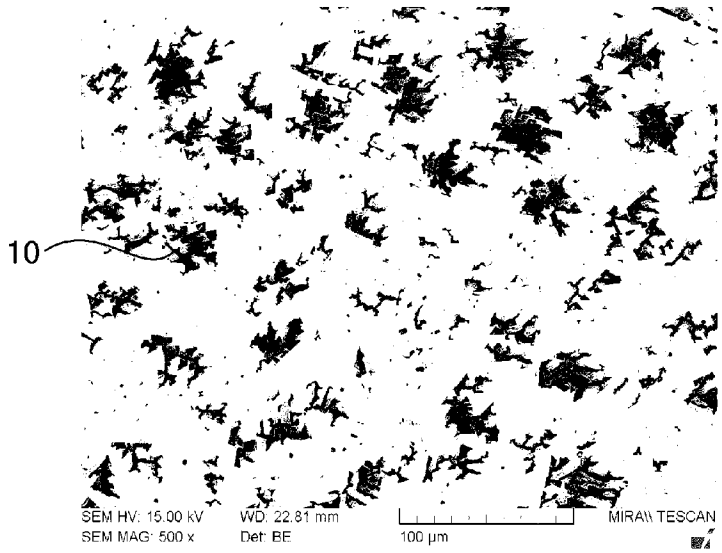

FIG. 1

[Fig. 2]

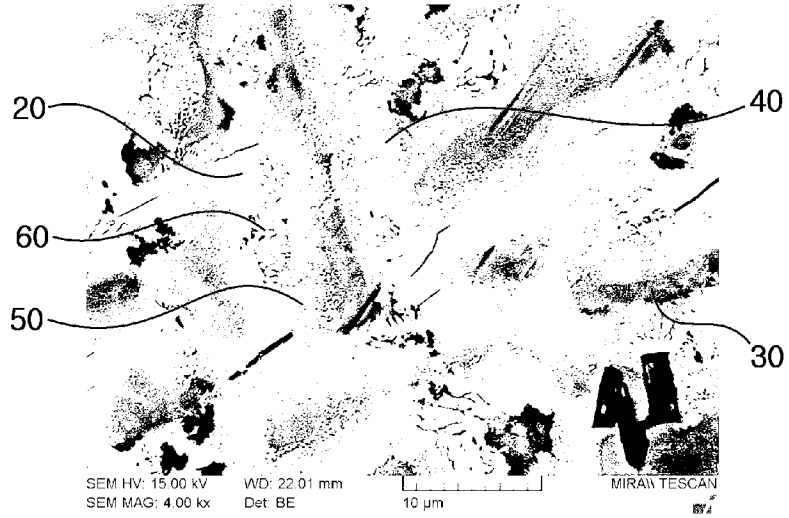

FIG. 2

[Fig. 3]

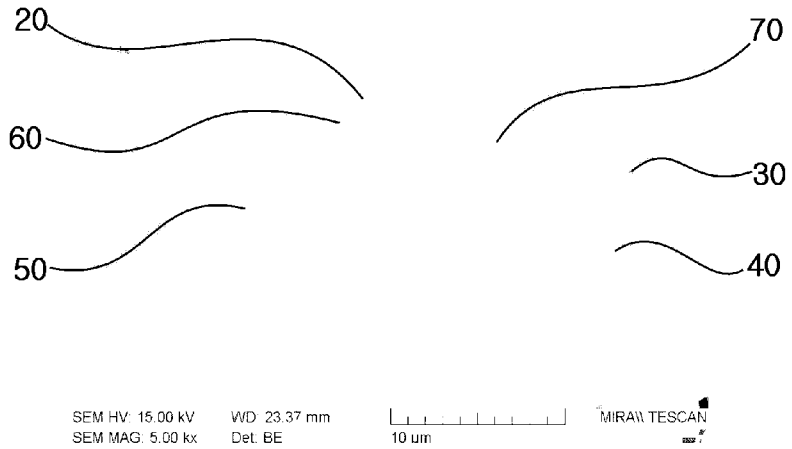
20
70
60
30
50
40
SEM HV: 15.00 kV
WD: 23.37 mm
MIRA\\ TESCAN
SEM MAG: 5.00 kx
Det: BE
10 um

FIG. 3