



등록특허 10-2692449



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월05일
(11) 등록번호 10-2692449
(24) 등록일자 2024년08월01일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)
C23C 2/06 (2006.01) *B32B 15/01* (2006.01)
C23C 2/00 (2006.01) *C23C 2/12* (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01) *C23C 2/28* (2006.01)
C23C 2/40 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 2/06 (2013.01)
B32B 15/013 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7008024 (분할)
- (22) 출원일자(국제) 2013년10월17일
심사청구일자 2023년04월06일
- (85) 번역문제출일자 2023년03월07일
- (65) 공개번호 10-2023-0039759
- (43) 공개일자 2023년03월21일
- (62) 원출원 특허 10-2021-7004393
원출원일자(국제) 2013년10월17일
심사청구일자 2021년03월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/AU2013/001196
- (87) 국제공개번호 WO 2014/059474
국제공개일자 2014년04월24일

(30) 우선권주장
2012904547 2012년10월18일 오스트레일리아(AU)

- (56) 선행기술조사문헌
KR1020050028288 A*
US20090098295 A1*
US20100316805 A1*
JP2008534786 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 17 항

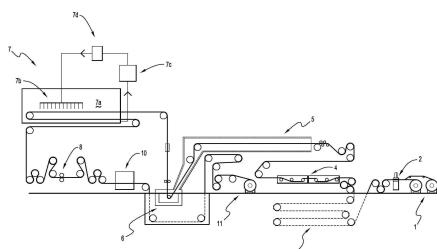
심사관 : 이철환

(54) 발명의 명칭 금속 코팅된 강철 스트립의 제조방법

(57) 요약

금속 합금 코팅된 강철 스트립을 형성하기 위하여 강철 스트립 상에 금속 합금의 코팅을 형성하는 방법이 개시된다. 상기 방법은 용융된 금속 합금의 욕내로 강철 스트립을 담그고 상기 강철 스트립의 노출된 표면에 금속 합금 코팅을 형성하는 용융코팅 단계를 포함한다. 상기 금속 합금의 욕으로부터 나온 금속 합금 코팅된 스트립의 (뒷면에 계속)

대 표 도



금속 합금 코팅 상에 본 발명에서 정의된 바와 같은 자연발생 산화층이 형성된다. 상기 방법은 후속 단계들을 거치는 동안 상기 자연발생 산화층이 상기 금속 합금 코팅 상에서 손상되지 않고 그대로 유지되도록, 상기 용융 코팅 단계의 후속하는 방법 및/또는 상기 금속 코팅 조성의 선택을 조절하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C23C 2/12 (2013.01)

랩셀, 죄프

C23C 2/26 (2024.05)

오스트레일리아, 뉴사우스웨일즈 2517, 우노나, 8
럭소 스트리트

C23C 2/28 (2024.05)

C23C 2/40 (2013.01)

C23C 2/50 (2024.05)

(72) 발명자

리우, 쿠양

오스트레일리아, 뉴사우스웨일즈 2500, 마운트 키
라, 12 웰몬트 플레이스

명세서

청구범위

청구항 1

금속 합금 코팅된 스트립 상에 표면 결함의 형성을 최소화하는 방법으로서,

상기 방법은,

(a) 용융된 Al-Zn-Si-Mg 합금의 욕내로 금속 스트립을 담그고 상기 금속 스트립의 노출된 표면에 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅을 형성하는 용융코팅 단계, 여기서 상기 금속 코팅 욕으로부터 상기 금속 합금 코팅된 스트립이 빠져나온 후 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅의 노출된 표면이 산화되고, 자연발생 산화층이 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅 상에 형성됨;

(b) 상기 금속 합금 코팅된 스트립을 냉각수로 냉각하는 것을 포함하는 냉각 단계, 여기서 상기 금속 합금 코팅된 스트립은 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅 상에서 유지되는 자연발생 산화층을 포함함, 및

(c) 후속 부동태화 단계, 여기서 상기 금속 합금 코팅이 부동태화 용액으로 부동태화 됨;
을 포함하고,

상기 (b) 단계는 후속 부동태화 단계를 거치는 동안 상기 자연발생 산화층이 상기 금속 합금 코팅 상에서 손상되지 않고 그대로 유지되도록 상기 냉각 단계에서 냉각수의 pH가 pH 5-9 범위 내에 있고, 냉각수의 온도가 30-50°C 범위 내에 있도록 조절하는 단계를 포함하며,

상기 (b) 단계에서 상기 자연발생 산화층이 상기 금속 합금 코팅 상에서 손상되지 않고 그대로 유지되는 것은 상기 금속 합금 코팅의 상기 냉각수에 의한 부식을 최소화하여 상기 금속 합금 코팅 스트립 상의 표면 결함의 형성을 최소화하고,

Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅은 성분 Al, Zn, Si, 및 Mg을 하기 중량% 범위로 포함하는 방법:

Zn: 30 내지 60%;

Si: 0.3 내지 3%;

Mg: 0.3 내지 10%; 및

나머지 Al 및 불가피한 불순물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 스트립이 강철 스트립인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 표면 결함은 틈, 퍼트, 검은 반점, 공동, 채널, 및 스페클을 포함하는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 Si 농도는 1.2 내지 2.5%인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 Mg 농도는 1.0 내지 3.0%인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항, 제8항, 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (b) 단계는 상기 냉각수의 pH를 연속적으로 감시하고 조절하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항, 제8항, 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (b) 단계는 냉각수의 pH를 5 초과 8 미만이 되도록 조절하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항, 제8항, 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (b) 단계는 냉각수의 pH를 5 초과 7 미만이 되도록 조절하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항, 제8항, 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (b) 단계는 냉각수의 pH를 6 초과 9 미만이 되도록 조절하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제3항, 제8항, 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (b) 단계는 냉각수에 산(acid)을 첨가하여 pH를 조절하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항, 제8항, 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (b) 단계는 상기 냉각수의 온도를 연속적으로 감시하고 조절하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제3항, 제8항, 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (b) 단계는 냉각수의 온도를 40°C 초과 50°C 미만이 되도록 조절하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 17

제1항 내지 제3항, 제8항, 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 자연발생 산화층은 Mg 산화물, Al 산화물, 및 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅의 다른 성분들의 소량의 산화물을 포함하는 방법.

청구항 18

제1항 내지 제3항, 제8항, 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 냉각 단계는 수증 급랭(water quench) 단계인 방법.

청구항 19

제1항 내지 제3항, 제8항, 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 냉각 단계는, 물을 코팅된 스트립으로 공급하고 물을 수거하여 냉각시키며 냉각된 물을 되돌려 보내는 코팅된 스트립을 냉각시키기 위한 회로를 통해서 물을 순환하는 폐쇄 루프 냉각 단계인 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 회로는 물저장 탱크와, 상기 탱크로부터 코팅된 스트립으로 물을 공급하기 위한 스프레이 시스템, 및 물이 스트립으로 분사된 후 물을 냉각시키기 위한 열교환기를 포함하는 방법.

청구항 21

제1항 내지 제3항, 제8항, 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 냉각 단계는 냉각수가 냉각 단계에서 재순환되지 않는 개방 루프인 방법.

청구항 22

삭제

발명의 설명**기술 분야**

- [0001] 본 발명은 내부식성 금속 합금 코팅을 갖는 금속 스트립, 전형적으로는 강철 스트립의 생산에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명은 구체적으로, 결코 이에 한정되지 않으나, 합금 내 주요 성분 중 하나로서 마그네슘을 포함하는 내부식성 금속 합금의 코팅을 가지는 스트립, 전형적으로 강철 스트립의 생산에 관한 것이다.
- [0003] 본 발명은 구체적으로, 결코 이에 한정되지 않으나, Zn-Mg계 합금, Al-Mg계 합금 및 Al-Zn-Mg계 합금과 같은 내부식성 금속 합금의 코팅을 가지는 스트립, 전형적으로 강철 스트립의 생산에 관한 것이다.
- [0004] 구체적으로, 본 발명은 용융된 합금의 욕(bath) 내로 코팅되지 않은 스트립을 담그는 단계 및 상기 스트립에 합금 코팅을 형성하는 단계를 포함하는, 합금 내 주요 성분 중 하나로서 마그네슘을 포함하는 금속 합금의 코팅을 스트립 상에 형성하는 용융금속코팅법(hot-dip metal coating method)에 관한 것이다.
- [0005] 최종용도 적용예에 따라 금속 코팅된 스트립은 상기 스트립의 일면 또는 양면 상에 예를 들면 고분자 도료 (polymeric paint)로 도포될 수 있다. 이러한 견지에서, 금속 코팅된 스트립은 그 자체가 최종용도 제품으로서 판매되거나 또는 표면의 일면 또는 양면 상에 도료 코팅을 하여 도포된 최종 제품으로서 판매될 수도 있다.

배경기술

- [0006] 호주 및 기타 지역에서 건축 자재, 특히 프로파일링된 벽 및 지붕 시트용으로 광범위하게 사용되는 하나의 내부식성 금속 합금 코팅은 Al-Zn 합금 코팅 조성물이며, 보다 구체적으로는 합금 내 Si를 또한 포함하는 55%Al-Zn 합금으로부터 형성된 코팅이다. 상기 프로파일링된 시트는 일반적으로 페인팅되고 금속 합금 코팅된 스트립을 냉각 성형함으로써 제조된다. 전형적으로는, 상기 프로파일링된 시트는 페인팅된 스트립을 롤 성형함으로써 제조된다.
- [0007] 이러한 55%Al-Zn 합금의 공지된 조성물에 Mg를 추가하는 것이 수년 동안 특허문현, 예를 들면 니폰 철강 회사의 미국특허 제6,635,359호 등에서 제시되어 왔다.
- [0008] 호주에서 상업적으로 입수가능하지 않지만 특허 문현에 기술된 다른 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅은 Al: 2-19 중량%, Si: 0.01-2 중량%, Mg: 1-10 중량%, 및 잔부의 Zn과 불가피한 불순물을 포함하는 Al-Zn-Si-Mg 합금으로부터 형성된다. 상기 합금 코팅은 발명의 명칭을 "우수한 내부식성을 갖는 도금된 강철 제품, 도금된 강철 시트 및 전코팅된 강철 시트"로 한 니폰 철강 회사의 호주특허 758643 호에 개시되고 청구되어 있다.
- [0009] Mg가 Al-Zn 합금 코팅 조성물에 포함되면 Mg가 절단된 가장자리 보호의 개선과 같은 제품 성능에 유리한 효과를 가져온다는 것이 밝혀졌다.
- [0010] 본 출원인은 강철 스트립과 같은 스트립 상에 코팅되는 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅물에 관한 광범위한 연구 및 개발 작업을 수행하였다. 본 발명은 이러한 연구 및 개발 작업의 일부 결과물이다.
- [0011] 상기 개시내용이 호주 또는 기타 지역에서 공통적이고 일반적인 지식임을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명에 관련된 연구 및 개발 작업은 금속 코팅 라인들 상에서 강철 스트립에 특정한 금속 합금 코팅, 즉 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅을 형성할 수 있는지의 실행가능성을 조사하기 위해 본 출원인의 금속 코팅 라인들에서 수행된 일련의 플랜트 시험을 포함하였다. 상기 플랜트 시험을 통해, Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅은 통상적인 Al-Zn 코팅에 비해 금속 코팅 라인에서 코팅된 스트립이 용융 합금욕을 떠난 후 스트립 상의 금속 합금 코팅을 냉각시키기 위해 사용된 급랭수(quench water)와 훨씬 더 반응적임을 발견하였다. 보다 구체적으로, 본 출원인은 하기와 같은 점들을 발견하였다:
- (a) 통상적인 Al-Zn 코팅의 경우에 비해 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅의 급랭수로의 용해가 더 많이 일어남;
- (b) 여기서 상술되는 바와 같이, 상기 금속 합금 코팅의 더 많은 용해로 인해 코팅의 노출된 표면에서 내부식성 자연발생 산화층(native oxide layers)이 제거되는 결과가 나타남:
- (c) Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅 표면에서 자연발생 산화층의 제거가 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅을 부식에 노출시킴으로써 코팅된 스트립의 표면 상에 틈, 퍼트(pit), 검은 반점(black spots), 공동(void), 채널, 스페클(speckle)과 같은 결함을 야기함; 그리고
- (d) 상기 표면 결함들은 후속과정인 부동태화 용액으로 코팅된 스트립을 부동태화(passivation)시키는 것의 효율성을 떨어뜨리는 부정적인 영향을 미침.
- [0017] 본 발명에서 사용하는 용어 "자연발생 산화물"은 금속 합금 코팅의 표면에 형성되는 첫번째 산화물을 의미하는 것으로서 이의 화학적 구성은 본질적으로 상기 금속 합금 코팅의 조성에 의존한다.
- [0018] 보다 구체적으로, 본 출원인은 코팅된 스트립이 금속 코팅욕을 통과한 후 후속 처리에 놓여질 때 상기 자연발생 산화층이 그 아래에 있는 금속 합금 코팅층의 부식을 방지한다는 측면에서 중요함을 발견하였다. 특히, 본 출원인은 금속 합금 코팅층이 부동태화 용액으로 부동태화 과정을 거치기에 적합한 표면 웰러티를 갖도록 하기 위해서는 상기 자연발생 산화층이 적어도 실질적으로 처음상태 그대로 유지되는 것이 중요함을 발견하였다. 보다 구체적으로, 본 출원인은 상기 자연발생 산화층이 완전히 제거되면 후속의 부동태화 단계 이전에 금속 합금 코팅의 부식이 일어날 수 있고 이때 부식은 틈, 퍼트, 검은 반점, 공동, 채널, 및 스페클과 같은 표면 결함 중의 하나를 포함함을 발견하였다.
- [0019] 본 출원인은 상술한 문제점이 Al-Zn-Si-Mg 합금의 코팅에만 한정되는 것이 아니라, 합금이 마그네슘을 포함하여 그 결과로서 코팅된 스트립의 수중 급랭과 같은 후속 처리 과정에서 보다 반응적이 되는 합금들의 금속 합금 코팅들에도 일반적으로 확장 적용될 수 있음을 발견하였다.
- [0020] 본 발명에 따르면, 금속 합금 코팅된 강철 스트립을 형성하기 위하여 강철 스트립 상에 금속 합금의 코팅을 형성하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 용융된 금속 합금의 욕 내로 강철 스트립을 담그고 상기 강철 스트립의 노출된 표면에 금속 합금 코팅을 형성하는 용융코팅 단계(hot dip coating step)를 포함하며, 금속 코팅욕으로부터 코팅된 스트립이 빠져나올 때 본 명세서에서 정의된 바와 같은 자연발생 산화층이 금속 합금 코팅된 스트립의 금속 합금 코팅 상에 형성되며, 또한 상기 방법은 상기 자연발생 산화층이 상기 금속 합금 코팅에서 적어도 실질적으로 처음상태 그대로 유지되도록 하기 위해 상기 용융코팅 단계의 후속하는 방법 및/또는 상기 금속 코팅 조성의 선택을 조절하는 단계를 포함한다.
- [0021] 상기 조절 단계는 임의의 적절한 단계일 수 있다.
- [0022] 상기 조절 단계는 적어도 하나의 후속하는 방법 단계에서 특정의 작동 조건들을 조절하는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 조절 단계는 금속 코팅욕 이후에 거치는 방법 단계들에서 상기 자연발생 산화층의 제거를 최소화하기 위하여 금속 합금 코팅 조성을 선택하는 것일 수 있다.
- [0024] 상기 조절 단계는 금속 코팅욕 이후에 거치는 방법 단계들의 하나 또는 그 이상에서 특정한 작동 조건들과 금속 합금 코팅 조성의 선택과의 조합일 수 있다.
- [0025] 상기 방법은 상기 금속 합금 코팅된 스트립을 부동태화 용액으로 처리하는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 방법

은 자연발생 산화층이 상기 금속 합금 코팅에서 적어도 실질적으로 처음상태 그대로 유지되도록 하기 위해 용융 코팅 단계와 상기 부동태화 단계 사이에, 상기 방법을 조절하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0026] 상기 방법은 냉각수로 상기 금속 합금 코팅된 스트립을 냉각하는 단계를 포함할 수 있으며, 또한 상기 용융코팅 단계의 후속 조건들을 조절하는 단계는 자연발생 산화층이 상기 금속 합금 코팅에서 적어도 실질적으로 손상되지 않고 그대로 유지되도록 하기 위해 물 냉각 단계를 조절하는 단계를 포함할 수 있다. 본 출원인은 pH 조절, 온도 조절 및 냉각수의 특정한 화학적 조성 중 적어도 하나가 상기 금속 합금 코팅된 스트립에서 자연발생 산화층의 제거를 최소화할 수 있음을 발견하였다.
- [0027] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수의 pH를 pH 5-9의 범위 내에 있도록 조절하는 단계를 포함한다.
- [0028] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수의 pH를 8 미만이 되도록 조절하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수의 pH를 7 미만이 되도록 조절하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수의 pH를 6보다 크도록 조절하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수의 온도를 25-80°C 범위 내에 있도록 조절하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수의 온도를 70°C 미만이 되도록 조절하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수의 온도를 60°C 미만이 되도록 조절하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수의 온도를 55°C 미만이 되도록 조절하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수의 온도를 50°C 미만이 되도록 조절하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수의 온도를 45°C 미만이 되도록 조절하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수의 온도를 30°C를 초과하도록 조절하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수의 온도를 35°C를 초과하도록 조절하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수의 온도를 40°C를 초과하도록 조절하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수에 산(acid)을 첨가하여 pH를 조절하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 스트립 냉각 단계는 냉각수에 산 그리고 다른 염, 베퍼, 슬윤제, 계면활성제, 커플링제 등을 첨가하여 pH를 조절하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 산은 예컨대 인산 및 질산과 같은 적절한 산일 수 있다.
- [0043] 상기 스트립 냉각 단계는 수중 급랭 단계일 수 있다.
- [0044] 상기 스트립 냉각 단계는 회로를 통해서 물을 순환시키는 폐쇄 루프일 수 있으며, 상기 회로는 물을 코팅된 스트립으로 공급하고, 물을 수거하여 냉각시켜서 다시 코팅된 스트립을 냉각시키기 위해 냉각된 물을 회수하는 회로일 수 있다.
- [0045] 상기 폐쇄 루프는 물저장 탱크, 이 탱크로부터 코팅된 스트립으로 물을 공급하기 위한 스프레이 시스템, 및 물이 스트립으로 분사된 후 물을 냉각시키기 위한 열교환기를 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 냉각 단계는 냉각수가 냉각 단계에서 재순환되지 않는 개방 루프일 수 있다.
- [0047] 상기 냉각 단계는 28-55°C의 온도 범위로 코팅된 스트립을 냉각시키도록 작업 조건들을 제어하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 냉각 단계는 30-50°C의 온도 범위로 코팅된 스트립을 냉각시키도록 작업 조건들을 제어하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 방법은 상기 설명한 용융코팅 단계 이외에, (a) 용융코팅 단계 전에 상기 스트립을 세정하기 위해 스트립을 전처리하는 단계, (b) 상기 코팅 단계 직후 상기 코팅된 스트립의 두께를 제어하는 단계, (c) 상기 코팅된 스트립을 압연하는 단계, 및 (d) 상기 코팅된 스트립을 권취하는 단계 중 어느 하나 이상의 단계를 포함하는 추가의 단계들을 더 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 금속 합금 코팅은 Zn-Mg계 합금, Al-Mg계 합금 및 Al-Zn-Mg계 합금으로부터 형성될 수 있으며 이들 합금들

각각은 Si와 같은 기타 성분을 포함할 수 있고 또한 의도된(deliberate) 합금 첨가물 또는 불가피한 불순물로서 합금 내에 존재하는 추가의 다른 성분들을 포함할 수 있다.

[0051] 본 출원인이 코팅으로서 특별히 관심을 갖는 금속 합금의 하나의 유형은 Al-Zn-Si-Mg 합금이다.

[0052] 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금은 하기 기재된 범위로 포함할 수 있다:

[0053] Al: 2 내지 19 중량%

[0054] Si: 0.01 내지 2 중량%

[0055] Mg: 1 내지 10 중량%

[0056] 나머지: Zn 및 불가피한 불순물.

[0057] 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금은 Al, Zn, Si, 및 Mg 성분들의 상기에서 기술한 조성 범위에만 한정되지 않고 일반적인 Al-Zn-Si-Mg 합금 조성까지 확장된다.

[0058] 예컨대, 본 발명의 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금은 성분 Al, Zn, Si, 및 Mg을 하기 기재된 범위 내로 포함한다:

[0059] Zn: 30 내지 60 중량%

[0060] Si: 0.3 내지 3 중량%

[0061] Mg: 0.3 내지 10 중량%

[0062] 나머지: Al 및 불가피한 불순물.

[0063] 본 발명의 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금은 성분 Al, Zn, Si, 및 Mg을 하기 기재된 범위 내로 포함할 수 있다:

[0064] Zn: 35 내지 50 중량%

[0065] Si: 1.2 내지 2.5 중량%

[0066] Mg: 1.0 내지 3.0 중량%.

[0067] 나머지: Al 및 불가피한 불순물.

[0068] 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금은 의도된 합금 첨가물 또는 불가피한 불순물로서 합금 내에 존재하는 기타 다른 성분들을 포함할 수 있다. 상기 기타 다른 성분들은 예를 들면, Fe, Sr, Cr, 및 V 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0069] 특정한 구체예로서, 상기 다른 성분은 용융 코팅용 내의 드로스 제어를 위해 Ca를 포함할 수 있다.

[0070] Al-Zn-Si-Mg 합금의 경화된 상태의 코팅 조성은 코팅을 형성하는데 사용되는 Al-Zn-Si-Mg 합금 조성과 약간의 차이가 있을 수 있는데, 이는 도금 과정에서 코팅 내로 금속 스트립이 용해되어 들어가는 것과 같은 요인들 때문에 일어난다.

[0071] 상기 강철은 저탄소강일 수 있다.

[0072] 본 발명은 상술된 방법에 의해 제조된 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅된 강철 스트립을 또한 제공한다.

[0073] 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅된 강철 스트립의 코팅을 형성하기 위해 사용되는 Al-Zn-Si-Mg 합금은 하기 기재된 범위로 포함할 수 있다:

[0074] Al: 2 내지 19 중량%

[0075] Si: 0.01 내지 2 중량%

[0076] Mg: 1 내지 10 중량%

[0077] 나머지: Zn 및 불가피한 불순물.

[0078] 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅된 강철 스트립의 코팅을 형성하기 위해 사용되는 Al-Zn-Si-Mg 합금은 성분 Al, Zn, Si, 및 Mg을 하기 기재된 범위 내로 포함한다:

[0079] Zn: 30 내지 60 중량%

[0080] Si: 0.3 내지 3 중량%

[0081] Mg: 0.3 내지 10 중량%

[0082] 나머지: Al 및 불가피한 불순물.

도면의 간단한 설명

[0083] 이하, 첨부된 도면들을 참고하여 예로서 본 발명을 상세하게 기술한다.

도 1은 본 발명의 방법에 따라 강철 스트립 상에 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅을 형성하는 연속적인 금속 코팅 라인의 개략도이다.

도 2(a) 내지 도 2(d)는 금속 합금 코팅된 강철 스트립 샘플들의 금속 합금 코팅 표면들에 대한 x-선 광전자 분광법 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0084] 도 1을 참고하면, 사용 시 냉간 압연된 저탄소강 스트립의 코일은 언코일링 스테이션(1)에서 언코일링되고, 연속적인 언코일링된 길이의 스트립은 용접기(2)에 의해 단부와 단부가 용접되어서, 연속 길이의 스트립을 형성한다.

[0085] 이어, 상기 스트립은 축열기(accumulator, 3), 스트립 세정부(4) 및 노 조립체(5)를 연속적으로 통과한다. 노 조립체(5)는 예열기, 예열 환원로(preheat reducing furnace) 및 환원로(reducing furnace)를 포함한다.

[0086] 상기 스트립은 공정 변수들을 세심하게 제어함으로써 노 조립체(5)에서 열처리되며, 이때 상기 공정 변수들로는 (i) 노 내에서의 온도 프로파일, (ii) 노 내의 환원 가스 농도, (iii) 노를 통한 가스 유속, 및 (iv) 노 내의 스트립 체류 시간(즉, 선속)을 들 수 있다.

[0087] 노 조립체(5)에서의 공정 변수들은 상기 스트립의 표면으로부터 산화철 잔류물을 제거하고, 상기 스트립의 표면으로부터 잔류 오일 및 철 미립자를 제거하도록 제어된다.

[0088] 이어, 열처리된 스트립은 출구 돌출부를 경유하여 코팅 도가니에 수용된 Al-Zn-Si-Mg 합금을 함유하는 용융 욕내로 하방으로 유입되어 이를 통과하고, Al-Zn-Si-Mg 합금으로 코팅된다. 전형적으로, 상기 코팅 도가니(6) 내의 Al-Zn-Si-Mg 합금은 30 내지 60 중량%의 Zn, 0.3 내지 3 중량%의 Si, 0.3 내지 10 중량%의 Mg, 그리고 나머지 성분으로서 Al 및 불가피한 불순물을 포함한다. 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금은 이들 성분들을 다른 범위내로 포함할 수 있다. 또한, 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금은 의도적인 첨가물 또는 불순물로서 기타 다른 성분들을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅 도가니(6)는 또한 용융 욕 내의 드로스 컨트롤을 위해 Ca를 포함할 수 있다.

상기 Al-Zn-Si-Mg 합금은 가열 유도체(미도시)를 사용하여 선택된 온도에서 코팅 도가니 내에 용융된 상태로 유지된다. 욕 내부에서는 상기 스트립이 싱크를 둘레를 통과하여, 욕 외부로 상방으로 인출된다. 코팅 욕에서 스트립의 선택된 침지 시간을 제공하기 위해 선속(line speed)이 선택된다. 상기 스트립의 양 표면은 스트립이 욕을 통과함에 따라 Al-Zn-Si-Mg 합금으로 코팅된다.

[0089] 코팅 욕(coating bath, 6)를 지나간 후, 상기 스트립은 가스 와이핑 스테이션(미도시)을 수직으로 통과하며, 여기에서 상기 스트립의 코팅된 표면은 코팅의 두께를 제어하기 위해 와이핑 가스의 제트 흐름에 놓여지게 된다.

[0090] 코팅된 스트립이 상기 가스 와이핑 스테이션을 통과할 때 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅의 노출된 표면들이 산화되어서, 자연발생 산화층이 상기 코팅의 노출된 표면들 상에 형성된다. 상기에서 기술한 바와 같이, 자연발생 산화물은 금속 합금 코팅의 표면에 형성되는 첫번째 산화물로서 이의 화학적 구성은 본질적으로 금속 합금 코팅의 조성에 의존적이고, 마그네슘 산화물, 알루미늄 산화물, 그리고 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅의 기타 다른 성분들의 소량의 산화물을 포함한다.

[0091] 이어, 코팅된 스트립이 냉각부(7)를 통과하고, 수중 급랭 단계(water quench step)에 의해 강제 냉각에 놓여진다. 상기 강제 냉각은 상기 수중 급랭 단계 전에 강제 공기 냉각 단계(미도시)를 포함할 수 있다. 예컨대, 수중 급랭 단계는 코팅된 스트립에 분사된 물이 수거되어 재사용을 위해 다시 냉각된 후 코팅된 스트립을 냉각시키는 폐쇄 루프이다. 상기 냉각부(7)는 코팅된 스트립 냉각 챔버(7a), 스프레이 시스템(7b), 급랭수 탱크(7c) 및 열교환기(7d)를 포함할 수 있으며, 상기 스프레이 시스템(7b)은 코팅된 스트립이 냉각 챔버(7a)를 통과하여 이동할 때 그의 표면 상에 물을 분사하고, 상기 급랭수 탱크(7c)는 상기 냉각 챔버(7b)로부터 수거된 물을 저장하고, 상기 열교환기(7d)는 급랭수 탱크(7c)로부터 온 물을 냉각시킨 후 그 물을 스프레이 시스템(7b)로 전달한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, (a) 상기 스프레이 시스템(7b)에 공급되는 냉각수의 pH는 pH 5-9의 범위,

전형적으로 pH 6-8의 범위 내가 되도록 조절되고, (b) 상기 스프레이 시스템에 공급되는 냉각수의 온도는 30-50 °C의 범위에 있도록 조절된다. 본 출원인은 상기 (a) 및 (b)의 조절 단계들은 모두 코팅된 스트립 상의 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅에 있는 자연발생 산화층의 제거를 최소화함을 발견하였다.

[0092] 상기 pH와 온도 조절은 예컨대, 급랭수 탱크(7c)의 오버플로우 탱크 내의 pH 프로브와 온도 센서를 사용하여 상기 프로브/센서로부터 PLC로 데이터를 제공하고, pH와 물 온도에 대한 미리 설정된 설정값에서 pH를 유지하기 위해 필요한 산 첨가량을 측정하여 수행될 수 있으며, 임의의 산을 첨가하고 온도를 조정함으로써 급랭수 탱크(7c) 내의 물이 pH와 온도에 대한 설정값으로 조절되도록 한다. 그러나 이는 pH와 온도 조절을 행하는 유일하게 가능한 옵션은 아니다.

[0093] 상기 pH 조절, 온도 조절, 및 화학적 제거는 또한 예컨대, 급랭수가 재순환되지 않고 입력되는 물이 상기 기술된 바와 같은 pH 및 온도 특성을 갖는 관류식(일회통과) 수냉각 시스템을 사용하여 수행해질 수도 있다.

[0094] 이어, 상기 냉각되고 코팅된 스트립은 코팅된 스트립의 표면을 컨디셔닝하는 압연부(rolling section, 8)를 통과한다. 이 섹션은 스킨패스(조절압연) 및 텐션 레벨링 작업 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0095] 그런 다음, 상기 컨디셔닝된 스트립은 부동태화 섹션(10)을 통과하여 부동태화 용액으로 코팅되어서 상기 스트립에 습식 저장 및 조기 달링(early dulling)에 대한 내성을 제공한다.

[0096] 그런 다음, 상기 코팅된 스트립은 코일링 스테이션(11)에서 권취된다.

[0097] 상기에서 언급하였듯이, 본 출원인은 강철 스트립 상에 코팅되는 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅에 관한 광범위한 연구 및 개발 작업을 수행해왔다.

[0098] 상기 기술한 바와 같이, 본 출원인은 연구 및 개발 작업을 통해서 상기 코팅된 스트립이 금속 코팅을 통과한 후 후속 처리에 놓여질 때, 금속 합금 코팅된 스트립이 상기 가스 와이핑 스테이션을 통과하면서 형성된 자연발생 산화층이 그 아래에 있는 금속 합금 코팅층의 부식을 최소화한다는 측면에서 중요함을 발견하였다.

[0099] 특히, 본 출원인은 금속 합금 코팅층이 부동태화 용액으로 부동태화 과정을 거치기에 적합한 표면 퀄리티를 갖도록 하기 위해서는 상기 자연발생 산화층이 적어도 실질적으로 처음상태 그대로 유지되는 것이 중요함을 발견하였다.

[0100] 보다 구체적으로, 본 출원인은 상기 자연발생 산화층이 완전히 제거되면 후속의 부동태화 단계 이전에 금속 합금 코팅의 부식이 일어날 수 있고 이때 부식은 틈, 퍼트, 겹은 반점, 공동, 채널, 및 스페클과 같은 표면 결함 중의 하나를 포함함을 발견하였다.

[0101] 자연발생 산화층 이슈와 관련하여 상기 연구 및 개발 작업은 일련의 금속 합금 코팅들의 표면 상태를 조사하기 위해 x-선 광전자 분광법(XPS)을 이용한 수직분포분석(depth profiling analysis)을 포함하였다.

[0102] 도 2(a) 내지 도 2(d)는 가능한 금속 합금 코팅 표면 상태 조합을 나타내는, XPS 분석 결과이다.

[0103] 도 2(a)의 그래프는 본 출원인의 연구소에서 용융도금 프로세스 시뮬레이터(Hot Dip Process Simulator, 이하 HDPS)에 의해 제조된 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅된 강철 패널 표면의 XPS 수직분포이다. 상기 HDPS는 이와타니 인터내셔널 코포레이션(유럽)에 의해 출원인의 사양에 맞추어 주문제작된 최신 장비이다. 상기 HDPS 장비는 용융 금속 용광로, 적외선 가열로, 가스 와이핑 노즐, 탈-드로스 장치, 가스 혼합 및 노즐 관리 기능, 및 컴퓨터 자동 제어 시스템을 포함한다. 상기 HDPS 장비는 통상의 금속 코팅 라인 상의 전형적인 용융도금 사이클을 모의실험 할 수 있다. "에칭 시간(Etching time)"으로 표시된 도 2(a)의 가로축은 분석에서의 에칭 시간을 말하며 코팅 표면으로부터의 코팅의 깊이를 나타낸다. 도면에서 각각의 선은 코팅에 있는 서로 다른 원자 성분을 나타낸다. 도 2(a)는 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅된 강철 패널에서 약 9nm 두께의 박막 산화층이 검출되었음을 나타낸다. 상기 산화층은 알루미늄과 마그네슘 산화물로 주로 이루어져 있었다. 상기 HDPS는 가스 냉각은 있으나 수중 급랭은 구비되어 있지 않으므로 상기 산화층은 상승 온도에서 용융된 코팅의 표면 상에 형성된 산화물을 나타낸 것이다. 상기 산화층의 하나의 특징은 드로스 제어를 위해 용융 코팅 옥에 미량의 칼슘을 첨가한 결과 칼슘 산화물이 적은 양(~ 2 at% Ca)으로 존재한다는 점이다. 본 출원인은 이 산화물이 금속 코팅 표면에 형성된 첫번째 산화물이고 이의 화학적 구성은 본질적으로 상기 금속 코팅의 조성에 의존하기 때문에, 상기 산화물을 "자연발생 산화물(native oxide)"로 지칭하였다.

[0104] 도 2(b)의 그래프는, 생산 루프 내에 수중 급랭 단계가 있고 급랭수의 pH 및 온도가 조절되는 본 출원인의 금속 코팅 라인들 중 하나에서 제조된 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅된 강철 패널 표면의 XPS 수직분포(depth profile)를 도

시한 것이다. pH는 질산을 첨가하여 pH 5-8로 조절되었고 온도는 35-55°C로 조절되었다. 도 2(b)는 수중 급랭으로 인하여 자연발생 산화물 중 소량만이 제거되었음을 나타낸다. 그러나, 칼슘의 존재는 상기 자연발생 산화물이 완전히 제거되지 않았음을 나타낸다. 나아가, 그 아래에 있는 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅의 부식도 없었다. 중요하게, 도 2(b)는 또한 특정한 수중 급랭 조건들 하에서는 부분적인 자연발생 산화층을 유지시키는 것이 가능함을 보여주었다.

[0105] 도 2(c)의 그래프는 생산 루프 내에 수중 급랭 단계가 있는 본 출원인의 다른 금속 코팅 라인에서 제조된 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅된 강철 패널 표면의 XPS 수직분포를 도시한 것이다. pH는 pH 5-8로 조절되었고 온도는 35-55°C로 조절되었다. 도 2(c)는 수중 급랭의 조건들이 자연발생 산화층의 부분적 제거가 있도록 한 것이었고 칼슘이 도 2(a) 또는 도 2(b)에서보다 더 낮은 수준으로 검출되었음을 보여준다. 급랭 과정 동안 또는 그 이후 과정 동안 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅의 표면 상에 약간의 새로운 산화물이 형성되었다. 그럼에도 불구하고, Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅의 하부 구조 상에는 부식 공격이 전혀 없었다.

[0106] 도 2(d)의 그래프는 생산 루프 내에 수중 급랭 단계가 있는 본 출원인의 다른 금속 코팅 라인에서 제조된 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅된 강철 패널 표면의 XPS 수직분포를 도시한 것이다. pH는 pH 9보다 크도록 조절되었고 온도는 50°C보다 크도록 조절되었다. 도 2(d)는 산화층이 완전히 제거되고 Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅의 하부 구조에 분명하게 부식 공격이 나타난 수중 급랭의 조건들을 보여주었다. 금속 코팅의 표면 상에 새로운 산화층이 형성되었고 이 층에 실질적으로 아연 산화물(부식 산물)이 존재하여 층의 두께가 훨씬 더 두꺼워진 특징이 있었다. 이는 만족스럽지 못한 부동태화 결과로 귀결되었다.

[0107] 도 2(a) 내지 도 2(d)와 관련하여 기술된 상기 연구 및 개발 작업은, 금속 합금 코팅의 하부 구조를 온전하게 유지시키는 수중 급랭 조건들이 상기 금속 합금 코팅이 만족스럽게 부동태화되도록 하는 결과를 가져왔으나, 금속 합금 코팅의 하부 구조에 대한 부식 공격을 야기한 수중 급랭 조건들은 상기 금속 합금 코팅이 적절하게 부동태화되지 못하도록 손상시킴을 보여주었다.

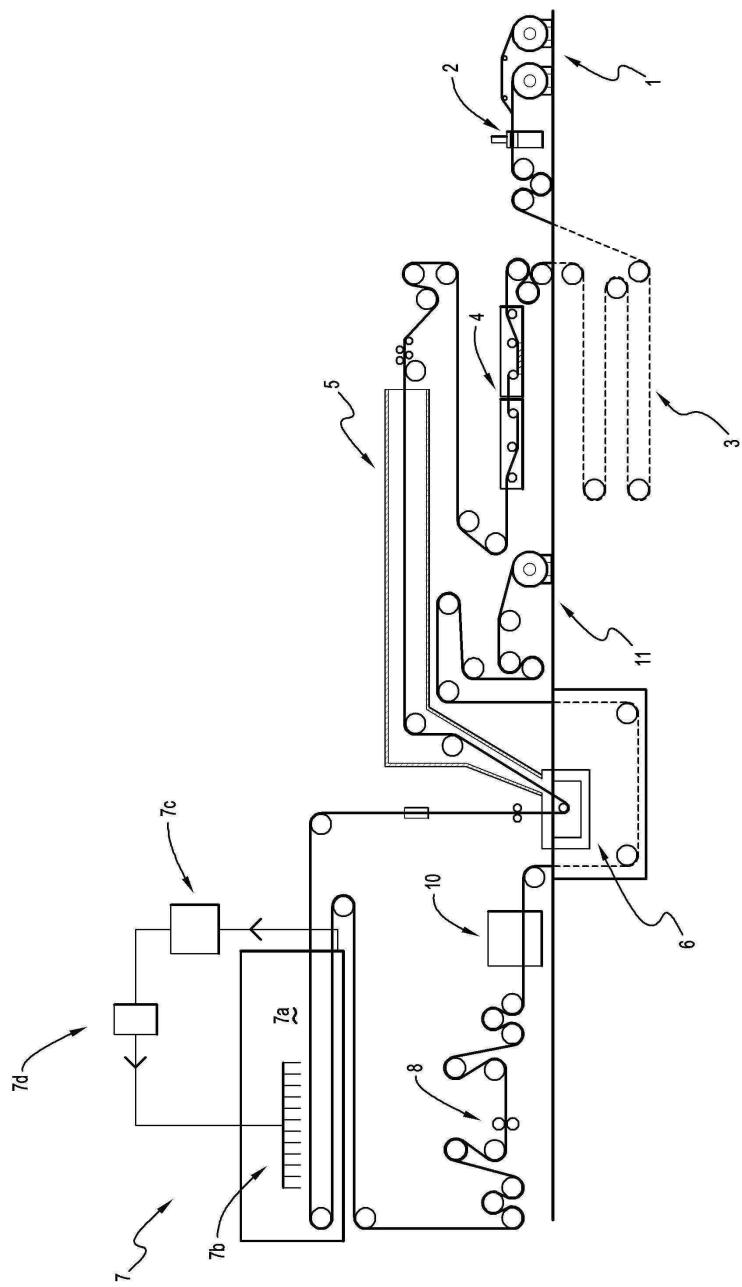
[0108] 본 발명의 사상 및 범주를 벗어나지 않는 한, 상술한 바와 같이 본 발명에 대해 다양한 변형이 이루어질 수 있다.

[0109] 예시로서, 도 1에 도시된 금속 코팅 라인의 구체예는 물 스프레이를 포함하는 코팅된 스트립 냉각부(7)를 포함하지만, 본 발명은 이에 한정되지 않고 덩크(dunk) 탱크와 같은 임의의 적절한 물 냉각 시스템까지 확장된다.

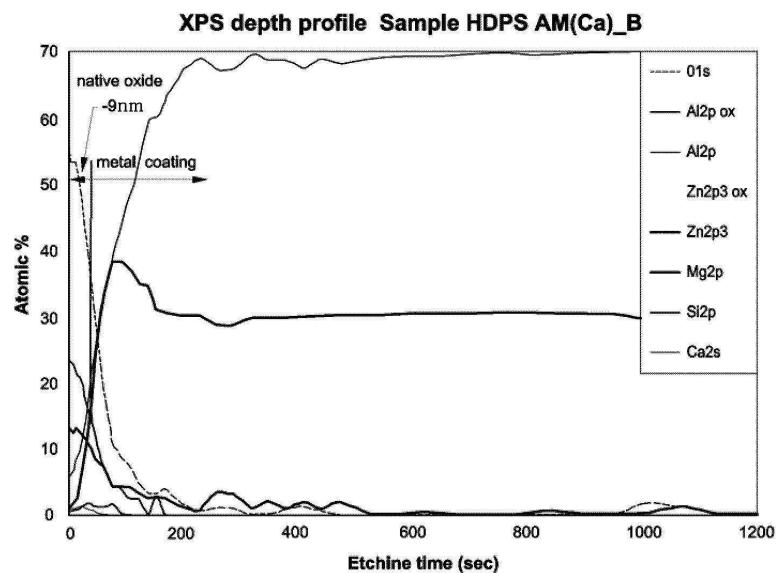
[0110] 추가적인 예시로서, 도면과 관련하여 본 발명의 상세한 설명은 금속 코팅 라인에서의 물 냉각 단계의 조절에 초점을 맞추지만, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 상기 조절은 다른 방법에 의해 달성될 수 있으며, 예컨대, 내성이 더 큰 자연발생 산화층을 형성하는 금속 합금 코팅 조성을 선택함으로써 달성될 수 있다.

도면

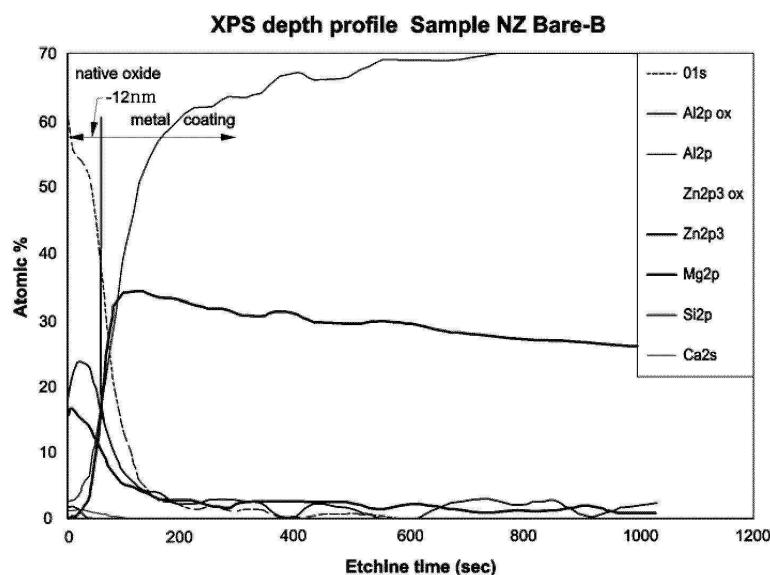
도면1



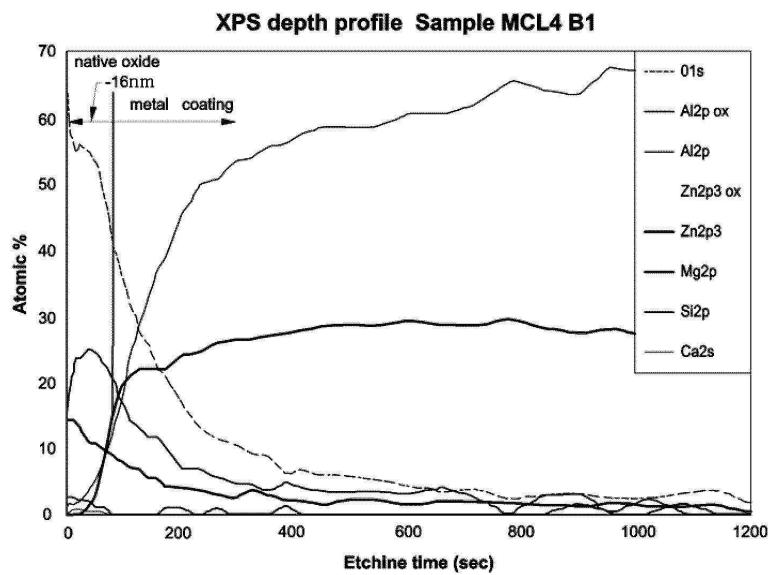
도면2a



도면2b



도면2c



도면2d

