



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0092900
(43) 공개일자 2014년07월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 21/06 (2006.01) C23C 2/12 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7015801
- (22) 출원일자(국제) 2012년12월10일
심사청구일자 2014년06월11일
- (85) 번역문제출일자 2014년06월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/082591
- (87) 국제공개번호 WO 2013/089262
국제공개일자 2013년06월20일
- (30) 우선권주장
JP-P-2011-271533 2011년12월12일 일본(JP)

- (71) 출원인
제이에프이 스틸 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방 3고
고쿠리츠다이가쿠호진 토쿄고교 다이가꾸
일본국 도쿄 메구로꾸 오오카야마 2-12-1
- (72) 발명자
츠틀루 도오루
일본국 도쿄 메구로꾸 오오카야마 2-12-1 고쿠리츠다이가쿠호진 토쿄고교 다이가꾸 나이
마루야마 도시오
일본국 도쿄 메구로꾸 오오카야마 2-12-1 고쿠리츠다이가쿠호진 토쿄고교 다이가꾸 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

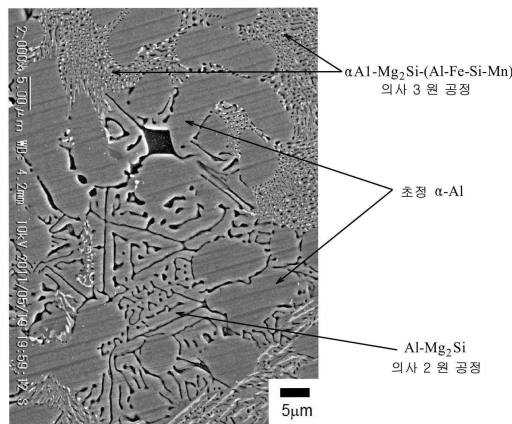
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **Al 계 도금 강재 및 그 제조 방법**

(57) 요약

종래의 제품에 비하여 보다 내식성이 우수한 Al 계 도금 강재 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다. 해결 수단으로서 본 발명은, 강재의 표면에, Mg : 6 ~ 10 질량%, Si : 3 ~ 7 질량%, Fe : 0.2 ~ 2 질량% 및 Mn : 0.02 ~ 2 질량% 를 함유하고, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지는 도금층을 형성하고, 그 도금층 중에, αAl-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의사 3 원 공정 조직을 면적으로 30 % 이상이 되도록 형성한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

사토 다츠오

일본국 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1 고쿠리츠
다이가쿠호진 토쿄고교 다이가쿠 나이

다케야마 마사오

일본국 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1 고쿠리츠
다이가쿠호진 토쿄고교 다이가쿠 나이

요시다 마사히로

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤 지테크자이산
부 나이

후지타 사카에

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤 지테크자이산
부 나이

스즈키 사치코

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤 지테크자이산
부 나이

안도 사토루

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤 지테크자이산
부 나이

나카마루 히로키

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤 지테크자이산
부 나이

특허청구의 범위

청구항 1

강재의 표면에, Mg : 6 ~ 10 질량%, Si : 3 ~ 7 질량%, Fe : 0.2 ~ 2 질량% 및 Mn : 0.02 ~ 2 질량% 를 함유하고, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지는 도금층을 구비하고,

그 도금층이, αAl-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의사 3 원 공정 조직을 갖고, 그 도금층 중의 의사 3 원 공정 조직의 면적률이 30 % 이상인 것을 특징으로 하는 Al 계 도금 강재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 도금층에 있어서, 몰비로, Mg/Si 가 1.7 ~ 2.3, Mn/Fe 가 0.1 ~ 1.0, Mg₂Si/Al 이 1 이하를 만족하는 것을 특징으로 하는 Al 계 도금 강재.

청구항 3

피도금 처리 강재를, Mg : 6 ~ 10 질량%, Si : 3 ~ 7 질량%, Fe : 2 질량% 이하 (단, 0 % 를 포함한다) 및 Mn : 0.02 ~ 2 질량% 를 함유하고, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지는 조성이고, 욕온이 (용점 + 20 °C) ~ 750 °C 인 도금욕 중에 0.5 초 이상 침지시킨 후, 20 °C/s 이상의 냉각 속도로 냉각시키는 것을 특징으로 하는 Al 계 도금 강재의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 Al 계 도금 강재 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히, 종래에 비하여 내식성에 한층 더 향상을 도모하고자 하는 것이다.

배경기술

[0002] 내식성 및 내고온 산화성이 우수한 도금 강재로서, Al 계 도금 강재는 자동차용 머플러재나 건재 분야 등에서 널리 사용되고 있다. 단, Al 계 도금 강재는, 건조하에서의 부식 환경에서는 부식 생성물이 안정화되어 우수한 내식성을 나타내는 것에 반하여, 습윤 상태에 노출되는 환경에서는, 도금 용출 속도가 매우 빨라, 용이하게 강판 부식에 이르기 때문에, 충분한 내식성을 발휘할 수 없다는 문제가 있었다.

[0003] 그 때문에, 내식성의 향상을 목적으로 하여, 예를 들어 특허문헌 1 에는, 강판의 표면에, Al, Fe, Si 를 함유하고, 또한 두께가 5 μm 이하인 금속간 화합물 피복층을 갖고, 상기 금속간 화합물 피복층의 표면에, 중량% 로 Si : 2 ~ 13 %, Mg : 3 % 초과 ~ 15 %, 또한 잔부가 실질적으로 Al 로 이루어지는 피복층을 갖는 용융 알루미늄 도금 강판이 개시되어 있다.

[0004] 또, 특허문헌 2 에는, 중량% 로, Mg : 3 ~ 10 %, Si : 1 ~ 15 % 를 함유하고, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지는 용융 Al-Mg-Si 계 도금층을 강판 표면에 형성한 용융 Al 기 도금 강판으로서, 그 도금층이 적어도 「Al 상」, 「Mg₂Si 상」 으로 이루어지고, 「Mg₂Si 상」 의 장경이 10 μm 이하인 금속 조직을 갖는 고내식성 도금 강판이 개시되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 3 에는, 강재 표면의 Al 계 도금층 중에, 1 종 이상의 IIa 족 (알칼리 토금속) 원소와 1 종 이상의 IVb 족 원소에 의해 구성된 피상 (massive) 의 금속간 화합물을 함유하고, 상기 금속간 화합물의 장경이 1 μm 이상, 단경의 장경에 대한 비율이 0.4 이상인 내식성이 우수한 알루미늄 도금계 표면 처리 강재가 개시되어 있다.

[0006] 그러나, 특허문헌 1 ~ 3 의 도금 강재에 대해서는, 각각, 이하에 서술하는 바와 같은 문제가 있었다.

- [0007] 즉, 특허문헌 1 에는, 피상의 Mg_2Si 또는 Al_3Mg_2 상이 석출되고, 그것들을 기점으로 하는 도금층의 국부적인 용해가 진행된다는 문제가 있었다.
- [0008] 또, 특허문헌 2 에는, Mg_2Si 상의 우선 용해와 그 주변을 기점으로 하는 도금층의 국부 용해가 일어난다는 문제가 있었다.
- [0009] 또한, 특허문헌 3 에는, 금속간 화합물상의 우선 용해와 도금층의 국부적인 용해 진행이라는 문제가 있었다.
- [0010] 상기 문제를 해결하는 것으로서 본 발명자들은, 특허문헌 4 에 개시되어 있는 바와 같이, Al, Mg, Si 를 함유하는 희생 방식 피막을 갖는 강재로서, Mg 를 6 ~ 10 질량% 의 범위로, Si 를 3 ~ 7 질량% 의 범위로, Mg/Si 를 1.1 ~ 3.0 의 범위로 규정한 강재를 제안하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2000-239820호
- (특허문헌 0002) 일본 특허공보 4199404호
- (특허문헌 0003) 일본 재공표공보 W000/56945호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2010-168645호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 상기 특허문헌 4 의 강재의 개발에 의해, 내식성에 대해서는 더욱 향상되었다. 그러나, 때로는 국소적으로 내식성의 열화가 발생하는 경우가 보였다.
- [0013] 그 때문에, 본 발명은 상기 서술한 특허문헌 4 의 강재를 더욱 개량한 것으로, 국소적인 내식성의 열화 방지를 포함한 내식성을 한층 더 향상시키는 것을 도모하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위하여, Al 계 도금층을 형성한 강판의 국소적인 내식성 열화의 원인에 대해 검토를 거듭한 결과, 도금층 중에 가늘고 긴 침상 또는 판상의 Al-Fe 화합물의 석출물이 존재하면, 이 석출물이 부식의 기점이 됨으로써, 도금층의 부식을 일으킨다는 지견을 얻었다.
- [0015] 그래서, 이와 같은 부식을 저지하기 위하여 더욱 연구를 실시한 결과, 도금층 중에 적당량의 Mn 을 첨가함으로써, $\alpha-Al-Mg_2Si-(Al-Fe-Si-Mn)$ 의사 3 원 공정 (共晶) 조직이 형성되고, 이 의사 3 원 공정 조직 중에 Fe 계의 화합물이 미세하게 도입되는 결과, 내식성이 향상되는 것을 알아냈다.
- [0016] 본 발명은, 상기 지견에 기초하여 이루어진 것으로, 그 요지는 이하와 같다.
- [0017] (1) 강재의 표면에, Mg : 6 ~ 10 질량%, Si : 3 ~ 7 질량%, Fe : 0.2 ~ 2 질량% 및 Mn : 0.02 ~ 2 질량% 를 함유하고, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지는 도금층을 구비하고, 그 도금층이, $\alpha-Al-Mg_2Si-(Al-Fe-Si-Mn)$ 의사 3 원 공정 조직을 갖고, 그 도금층 중의 의사 3 원 공정 조직의 면적률이 30 % 이상인 것을 특징으로 하는 Al 계 도금 강재.
- [0018] (2) 상기 도금층에 있어서, 몰비로, Mg/Si 가 1.7 ~ 2.3, Mn/Fe 가 0.1 ~ 1.0, Mg_2Si/Al 이 1 이하를 만족하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 에 기재된 Al 계 도금 강재.
- [0019] (3) 피도금 처리 강재를, Mg : 6 ~ 10 질량%, Si : 3 ~ 7 질량%, Fe : 2 질량% 이하 (단, 0 % 를 포함한다) 및 Mn : 0.02 ~ 2 질량% 를 함유하고, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지는 조성이고, 욱온이 (용점 + 20 ℃) ~ 750 ℃ 인 도금욕 중에 0.5 초 이상 침지시킨 후, 20 ℃/s 이상의 냉각 속도로 냉각시키는 것

을 특징으로 하는 Al 계 도금 강재의 제조 방법.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 종래의 제품에 비하여 보다 내식성이 우수한 Al 계 도금 강재 및 그 제조 방법을 제공하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1 은 도금층 중의 α Al-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의사 3 원 공정 조직을 설명하기 위한 사진이다.
 도 2 는 도금층 중에 석출된 Al-Fe 화합물을 나타낸 사진으로서, (a) 는 Al-Fe 화합물을 갖는 도금층 상태, (b) 는 0.5 몰의 NaCl 용액 중에 3 일간 침지시킨 후의 도금층 상태를 나타낸 것이다.
 도 3 은 도금욕으로의 침지 후의 냉각 속도와 α Al-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의사 3 원 공정 조직의 면적률 및 Al-Fe 화합물의 면적률과의 관계를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0023] 본 발명에 의한 Al 계 도금 강재는, 강재의 표면에, Mg : 6 ~ 10 질량%, Si : 3 ~ 7 질량%, Fe : 0.2 ~ 2 질량% 및 Mn : 0.02 ~ 2 질량% 를 함유하고, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지는 도금층을 구비하고, 그 도금층이, α Al-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의사 3 원 공정 조직을 갖고, 그 도금층 중의 의사 3 원 공정 조직의 면적률이 30 % 이상인 것을 특징으로 한다.

[0024] 도 2 는, Al 계 도금층 중에 석출된 Al-Fe 화합물을 나타낸 사진이다.

[0025] 종래의 Al 계 도금 강관에 대해서는, 도 2(a) 에 나타내는 바와 같이, 도금층 중에 Al-Fe 화합물로 이루어지는 가늘고 긴 형상의 침상 또는 판상 석출물 (이하, 「침상 Al-Fe 화합물」이라고 한다) 을 갖고, 그 Al-Fe 화합물이 부식의 기점이 됨으로써, 도 2(b) 에 나타내는 바와 같이, 도금층의 부식을 일으킨다는 문제가 있었다.

[0026] 이에 반하여, 도 1 에 나타내는 바와 같이, Al 계 도금층 중에 α Al 과 Mg₂Si 와 (Al-Fe-Si-Mn) 으로 구성되는 α Al-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의사 3 원 공정 조직을 형성시킨 경우에는, 이 의사 3 원 공정 조직 중에 Fe 성분이 미세하게 도입되어, 부식의 기점이 되는 침상 Al-Fe 화합물의 석출을 저지할 수 있기 때문에, 종래의 Al 계 도금 강재에 비하여 우수한 내식성을 실현할 수 있는 것이다.

[0027] 상기 서술한 바와 같이, α Al-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의사 3 원 공정 조직이란, α Al 과 Mg₂Si 와 Al, Fe, Si 및 Mn 으로 이루어지는 화합물과의 3 종의 성분으로 이루어지는 공정 조직을 의미한다. 상기 의사 3 원 공정 조직의 형상은, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 상기 침상 Al-Fe 화합물에 비하여, 미세한 형상으로 되어 있고, 평균 입경 (길이 방향) 은 0.5 ~ 5 μ m 정도이다. 상기 의사 3 원 공정 조직의 구체적 예로는, 잔부 Al-7 질량% Mg-4 질량% Si-0.8 질량% Fe-0.1 질량% Mn 이나, 잔부 Al-7.5 질량% Mg-4.3 질량% Si-1.2 질량% Fe-0.5 질량% Mn, 잔부 Al-8 질량% Mg-4.6 질량% Si-1.2 질량% Fe-0.5 질량% Mn 등을 들 수 있다.

[0028] 또, 상기 침상 Al-Fe 화합물이란, Al 및 Fe 를 함유하는 화합물로서, 예를 들어, α -AlFeSi, β -AlFeSi, η -AlFe, θ -AlFe, θ -AlFeSi 등을 들 수 있다. 또한, 상기 침상 Al-Fe 화합물의 침상 형상이란, 그 화합물의 조직을 관찰했을 때의 장경과 단경의 비 (에스펙트비) 가 5 이상인 형상을 말한다.

[0029] 또, 상기 도금층 중에 있어서의 α Al-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의사 3 원 공정 조직의 면적률은, 30 % 이상으로 할 필요가 있다. 그 이유로는, 상기 의사 3 원 공정 조직의 면적률이 30 % 미만인 경우, 상기 침상 Al-Fe 화합물의 석출을 충분히 저감시킬 수 없어, 원하는 내식성을 얻을 수 없기 때문이다. 추가적인 내식성의 향상을 도모하는 관점에서는, 상기 α Al-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의사 3 원 공정 조직의 면적률은, 35 % 이상인 것이 바람직하고, 40 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 45 % 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0030] 여기서, 상기 α Al-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의사 3 원 공정 조직의 면적률이란, 상기 도금층의 단면 중에서 차지하는 상기 의사 3 원 공정 조직의 비율로서, 예를 들어, 상기 도금층의 단면 관찰을 실시한 임의의 1 시야에 있어

서, 상기 의사 3 원 공정 조직의 면적을 측정하여, 관찰 시야에 대한 비율 (%) 을 산출함으로써 얻을 수 있다.

- [0031] 상기 의사 3 원 공정 조직이 상기 도금층 중에 형성되는 결과, 상기 침상 Al-Fe 화합물의 석출은 저감되지만, 상기 침상 Al-Fe 화합물이 면적률로 2 % 이하이면 허용된다. 상기 침상 Al-Fe 화합물의 면적률이 2 % 이하이면, 부식의 기점이 많아지지 않아, 충분한 내식성을 얻을 수 있다. 또, 상기 침상 Al-Fe 화합물의 면적률은 1 % 이하인 것이 바람직하고, 0.5 % 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0032] 또, 상기 도금층은, 도 1 에 나타내는 바와 같이, Al-Mg₂Si 의사 2 원계의 공정 조직을 함유할 수도 있다. Al-Mg₂Si 의사 2 원계 공정 조직을 가짐으로써, 부식에 대해 활성인 Mg₂Si 가 미세하고 균일하게 분산된 금속 조직을 얻을 수 있다. 또, 의사 2 원 및 의사 3 원 공정 조직의 애노드 분극에 의한 용해는, 거의 균일한 용해로서, 도금층의 불균일한 용해 또는 국부 부식을 방지할 수 있다.
- [0033] 상기 도금층 중에 있어서의 Al-Mg₂Si 의사 2 원계 공정 조직의 면적률에 대해서는, 특별히 한정되지는 않지만, Al-Fe 화합물의 석출량을 저감시켜, 우수한 내식성을 얻는 점에서, 0 ~ 40 % 의 범위인 것이 바람직하고, 10 ~ 25 % 의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0034] 또, 상기 도금층 중에 피상의 Mg₂Si 의사 2 원계 공정 조직을 갖는 경우, 피상 Mg₂Si 의 장경이 5 μm 미만인 것이 바람직하다. 피상 Mg₂Si 의 장경이 5 μm 미만이면, 부식에 대해 활성인 Mg₂Si 가 미세하고 균일하게 분산된 금속 조직을 얻을 수 있기 때문이다.
- [0035] 또한, 상기 도금층 중의 나머지 조직으로는, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 주로 초정 αAl 이다.
- [0036] 본 발명에 의한 Al 계 도금 강재의 도금층은, Mg : 6 ~ 10 질량%, Si : 3 ~ 7 질량%, Fe : 0.2 ~ 2 질량% 및 Mn : 0.02 ~ 2 질량% 를 함유하고, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어진다.
- [0037] ·Mg : 6 ~ 10 질량%
- [0038] Mg 는, 도금층의 균일한 용해 특성을 유지하고, 희생 방식 특성을 확보하기 위하여 상기 도금층 중에 함유되는 원소이다. 그 함유량에 대해서는, 6 ~ 10 질량% 로 할 필요가 있다. 6 질량% 미만인 경우, 도금층의 균일한 용해 특성이 얻어지지 않고, 충분한 희생 방식 성능이 얻어지지 않는다. 한편, 10 질량% 를 초과하면, 사이즈가 큰 피상의 Mg₂Si 또는 Al₃Mg₂ 를 석출시켜, 내식성의 악화를 초래할 우려가 있기 때문이다.
- [0039] ·Si : 3 ~ 7 질량%
- [0040] Si 는, 도금층의 균일한 용해 특성을 얻기 위하여 Mg 를 Mg₂Si 의 미세한 공정 조직으로서 도금층 내에 균일하게 분산시키기 위하여 상기 도금층 중에 함유되는 원소이다. 그 함유량에 대해서는, 3 ~ 7 질량% 로 할 필요가 있다. 3 질량% 미만인 경우, 과잉의 Mg 가 Al₃Mg₂ 로서 도금층 내에 석출되어 도금층의 국부적인 용해를 가속시키고, 한편, 7 질량% 를 초과하면, 사이즈가 큰 피상의 Mg₂Si 를 석출시킬 우려가 있기 때문이다.
- [0041] ·Fe : 0.2 ~ 2 질량%
- [0042] Fe 는, 상기 강재에 도금층을 형성할 때, 강재로부터 용출된 Fe 가 도금욕 중에 혼입하는 결과, 도금층 중에 함유되게 되는 원소이다. 그 함유량의 상한에 대해서는, 도금욕 중의 Fe 의 포화 용해량의 관계로부터 2 질량% 이다. 만일 2 질량% 를 초과하는 경우에는, Fe 의 함유량이 많아지기 때문에, 상기 침상 Al-Fe 화합물의 석출량이 많아져, 충분한 내식성을 얻을 수 없을 우려도 있다. 한편, Fe 의 하한치에 대해서는 0.2 질량% 이지만, 0.2 질량% 미만인 경우, 상기 Al-Fe 화합물의 석출에서 기인한 부식이 거의 발생하지 않아, 본 발명에 의한 효과가 잘 발휘되지 않기 때문이다.
- [0043] ·Mn : 0.02 ~ 2 질량%
- [0044] Mn 은, 상기 도금층 중에, αAl-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의 의사 3 원 공정 조직을 형성하기 위하여 필요한 원소이다. 상기 도금층 중에 Mn 을 함유함으로써, Fe 가 침상 Al-Fe 화합물에 비하여 보다 안정적인 (Al-Fe-Si-Mn) 화합물이 되고, 큰 냉각 속도에서는 미세한 석출물이 되는 결과, 상기 의사 3 원 공정 조직이 형성된다.
- [0045] 상기 Mn 의 함유량에 대해서는, 0.02 ~ 2 질량% 이고, 0.1 ~ 2 질량% 인 것이 바람직하다. 상기 Mn 의

함유량이 0.02 질량% 미만인 경우, 상기 α -Al-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의 의사 3 원 공정 조직을 충분히 형성할 수 없으며, 한편, 상기 Mn 의 함유량이 2 질량% 를 초과하면, 다른 Mn 함유 화합물을 형성하기 때문에, 상기 의사 3 원 공정 조직이 잘 형성되지 않게 되기 때문이다.

- [0046] · 불가피적 불순물
- [0047] 상기 도금층 중에는, 상기 강재로부터의 확산이나, 상기 Al 합금 원료 중에 함유한 불가피적 불순물이 함유된다. 불가피적 불순물의 종류에 대해서는, 예를 들어, Cr, Cu, Mo, Ni, Ti, Zr 등을 들 수 있다. 상기 불가피적 불순물의 총 함유량에 대해서는 특별히 한정되지는 않지만, 도금층의 내식성과 균일한 용해 특성을 유지한다는 관점에서, 1 질량% 이하인 것이 바람직하다. 또, 상기 예시 한 불가피적 불순물의 함유량에 대해서는, 각각, Cr : 100 질량ppm 이하, Cu : 100 질량ppm 이하, Mo : 100 질량ppm 이하, Ni : 100 질량ppm 이하, Ti : 100 질량ppm 이하, Zr : 10 질량ppm 이하인 것이 바람직하다.
- [0048] 또, 상기 도금층에 있어서는, 몰비로, Mg/Si 가 1.7 ~ 2.3, Mn/Fe 가 0.1 ~ 1.0, Mg₂Si/Al 이 1 이하의 범위를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0049] · Mg/Si : 1.7 ~ 2.3
- [0050] Mg 와 Si 는, 상기 서술한 바와 같이, 서로 Al-Mg₂Si 의사 2 원계 공정 조직의 형성에 필요한 원소로서, Mg 와 Si 의 비 (Mg/Si) 가 1.7 ~ 2.3 의 범위인 것이 바람직하다. Mg/Si 가 1.7 이상이면 Mg 의 양이 적어지는 경우가 없고, 한편, Mg/Si 가 2.3 이하이면 Si 의 양이 적은 경우가 없어지기 때문에, 이 범위에서는 Al-Mg₂Si 의사 2 원계 공정 조직이 형성되기 때문이다.
- [0051] · Mn/Fe : 0.1 ~ 1.0
- [0052] Fe 와 Mn 은, 상기 서술한 바와 같이, 서로 α -Al-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의 의사 3 원 공정 조직의 형성에 필요한 원소로서, Mn 과 Fe 의 비 (Mn/Fe) 가 0.1 ~ 1.0 의 범위인 것이 바람직하다. Mn/Fe 가 0.1 이상이면 Mn 의 양이 적어지는 경우가 없고, 한편, Mn/Fe 가 1.0 이하이면 Mn 의 양이 지나치게 많아지지 않아, Mn 함유 화합물을 형성하지 않기 때문에, 이 범위에서는 상기 의사 3 원 공정 조직이 형성되기 때문이다.
- [0053] · Mg₂Si/Al : 1 이하
- [0054] Mg₂Si 와 Al 의 비 (Mg₂Si/Al) 가 1 이하이면, Al 에 비한 Mg₂Si 량이 지나치게 많아지지 않아, Al-Mg₂Si 의사 2 원계 공정 조직이 충분히 형성되고, 침상 Al-Fe 화합물의 석출량이 많아지지 않아, 도금층의 균일한 용해가 발생하기 때문이다.
- [0055] 또, 상기 도금층의 부착량에 대해서는, 특별히 한정되지는 않고, 용도 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 원하는 내식성을 확실하게 얻는 점에서는, 상기 도금층의 부착량은, 25 g/m² 이상인 것이 바람직하고, 양호한 가공성을 확보하는 점에서, 상기 부착량의 상한은 125 g/m² 이하인 것이 바람직하다.
- [0056] 또한, 필요에 따라 상기 도금층 상에 소정의 화성 피막을 형성할 수도 있다. 화성 피막을 형성함으로써, 내식성, 밀착성, 내흠집성 등의 추가적인 향상을 기대할 수 있기 때문이다. 상기 화성 피막의 종류에 대해서는 특별히 한정되지는 않지만, 환경에 대한 부하 면에서, 크롬을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 또, 밀착성과 내식성 면에서 실리카 미립자를 함유하고, 내식성 면에서 인산 및/또는 인산 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 실리카 미립자는, 습식 실리카, 건식 실리카 중 어느 것을 사용해도 상관없지만, 밀착성 향상 효과가 큰 실리카 미립자, 특히 건식 실리카가 함유되는 것이 바람직하다. 상기 인산 및 인산 화합물에 대해서는, 예를 들어, 오르토인산, 피로인산, 폴리인산 및 이들의 금속염이나 화합물 등 중에서 선택되는 1 종 이상을 함유하면 된다.
- [0057] 또한, 상기 도금층 또는 상기 화성 피막 상에 소정의 도막을 형성할 수도 있다.
- [0058] 또한, 상기 도금층을 형성하는 강재의 종류에 대해서는, 표면에 도금층을 형성할 수 있는 강재이면 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어, 강판, 강관, 조강 (條鋼) 등을 들 수 있다.
- [0059] (제조 방법)
- [0060] 본 발명에 의한 Al 계 도금 강재의 제조 방법은, 피도금 처리 강재를, Mg : 6 ~ 10 질량%, Si : 3 ~ 7 질량%, Fe : 2 질량% 이하 (단, 0 % 를 포함한다) 및 Mn : 0.02 ~ 2 질량% 를 함유하고, 잔부가 Al 및 불가피

적 불순물로 이루어지는 조성이고, 욕온이 (용점 + 20 °C) ~ 750 °C 인 도금욕 중에 0.5 초 이상 침지시킨 후, 20 °C/s 이상의 냉각 속도로 냉각시키는 것을 특징으로 한다.

- [0061] 상기 서술한 제조 방법에 의해 제조된 Al 계 도금 강재는, 형성된 도금층에 있어서, 부식의 기점이 되는 침상 Al-Fe 화합물의 석출을 저감시킬 수 있는 결과, 종래의 Al 계 도금 강재에 비하여 우수한 내식성을 갖는다.
- [0062] · 피도금 처리 강재
- [0063] 본 발명의 제조 방법에 사용되는 피도금 처리 강재에 대해서는, 특별히 한정하지는 않는다. 예를 들어, 강판이나, 강관, 조강 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 피도금 처리 강재를 얻는 방법에 대해서는 특별히 한정되지 않는다.
- [0065] 예를 들어, 상기 강관의 경우, 열간 압연 공정, 산세 공정, 냉간 압연 공정 및 재결정 어닐링 공정에 의해 제조한다.
- [0066] 상기 열간 압연 공정에 대해서는, 슬래브 가열, 조 (粗) 압연, 밧, 마무리 압연을 거쳐 권취하는 통상적인 방법으로 실시하면 된다. 또한 가열 온도, 마무리 압연 온도 등에 대해서도 특별히 지정되는 것이 아니며, 통상적인 온도에서 실시할 수 있다.
- [0067] 상기 열간 압연 후에 실시되는 산세 공정에 대해서도, 통상적으로 사용되는 방법에 의해 실시하면 되고, 염산이나 황산 등을 사용한 세정을 들 수 있다.
- [0068] 상기 산세 후에 실시되는 냉간 압연 공정에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 30 ~ 90 %의 압하율로 실시할 수 있다. 상기 압하율이 30 % 이상이면 기계 특성이 열화되는 경우가 없고, 한편 90 % 이하이면 압연 비용이 증가되지 않는다.
- [0069] 상기 재결정 어닐링 공정에 대해서는, 예를 들어, 연속식 용융 도금 설비의 어닐링로를 사용하여, 탈지 등으로 청정화 처리한 후, 전단의 가열대에서 강관의 소정 온도까지 가열하는 가열 처리를 실시하고, 후단의 균열대에서 소정의 열처리를 실시할 수 있다. 요구된 기계 특성을 갖는 온도 조건에서 처리하는 것이 바람직하다. 또, 어닐링로 내의 분위기는, 도금 처리 전의 강관의 표층을 활성화하기 위하여, Fe에 대해 환원 분위기에서 어닐링을 실시한다. 또한, 환원 가스의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 이미 일반적으로 사용되고 있는 환원성 가스 분위기를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0070] · 도금욕
- [0071] 본 발명의 제조 방법에 사용되는 도금욕은, Mg : 6 ~ 10 질량%, Si : 3 ~ 7 질량%, Fe : 2 질량% 이하 (단, 0 %를 포함한다) 및 Mn : 0.02 ~ 2 질량%를 함유하고, 잔부가 Al 및 불가피적 불순물로 이루어지는 조성을 갖는다.
- [0072] 또한, 상기 도금욕 중의 각 조성 성분의 한정 이유에 대해서는, 상기 도금층의 Fe 함유량에 대해서는, 0 %도 포함되지만, 이것은 강재가 침지되지 않은 새로운 도금욕의 경우에 상당한다.
- [0073] 상기 도금욕의 욕온은, (용점 + 20 °C) ~ 750 °C의 범위로 한다. 상기 욕온의 하한을, 용점 + 20 °C로 한 것은, 용융 도금 처리를 실시하기 위해서는, 상기 욕온을 응고점 이상으로 하는 것이 필요하고, 용점 + 20 °C로 함으로써, 상기 도금욕의 국소적인 욕온 저하에 의해 조성 성분의 국소적인 응고를 방지하기 위해서이다. 한편, 상기 욕온의 상한을 750 °C로 한 것은, 750 °C를 초과하면, 도금층의 급속 냉각이 어려워져, 도금층과 강관 사이에 형성되는 Al-Fe합금층의 두께가 두꺼워지기 때문이다.
- [0074] · 침입 판온
- [0075] 또, 상기 도금욕에 침입하는 상기 도금 처리 강재의 온도 (침입 판온)는, 특별히 한정되지 않지만, 연속식 용융 도금 조업에 있어서의 도금 특성의 확보나 욕 온도의 변화를 방지하는 점에서, 상기 도금욕의 온도에 대해 ± 20 °C 이내로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0076] · 침지 시간
- [0077] 상기 피도금 처리 강재의 도금욕 중의 침지 시간에 대해서는, 0.5 초 이상인 것을 필요로 한다. 0.5 초 미만인 경우, 상기 피도금 처리 강재의 표면에 충분한 도금층을 형성할 수 없을 우려가 있다. 상기 침지 시간의 상한에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 침지 시간을 길게 하면 도금층과 강관 사이에 형성되는 Al-Fe

합금층의 두께가 두꺼워질 우려가 있고, 5 초 정도이면 상기 도금층의 형성에는 충분한 것으로 생각된다.

- [0078] 상기 도금욕 중에 대한 침지 조건에 대해서는, 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들어, 연강에 대해 도금 처리를 실시하는 경우에는, 150 ~ 230 mpm 정도의 라인 스피드, 두꺼운 것에 대해 도금 처리를 실시하는 경우에는, 40 mpm 정도의 라인 스피드로 실시할 수 있고, 침지 길이에 대해서는, 5 ~ 7 m 정도로 할 수 있다.
- [0079] · 냉각 속도
- [0080] 본 발명의 제조 방법에서는, 이 냉각 속도가 특히 중요하다. 즉, 피처리 강재를 도금욕 중에 침지시킨 후, 20 °C/s 이상의 냉각 속도로 냉각시킨다. 20 °C/s 이상의 고속 냉각에 의해, 형성된 도금층 중에 원하는 α Al-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의사 3 원 공정 조직을 형성할 수 있고, 도금층과 강판 사이에 형성되는 Al-Fe합금층의 두께를 얇게 할 수 있기 때문이다.
- [0081] 도 3 에, 상기 피처리 강재를 도금욕에 침지시킨 후의 냉각 속도 (°C/s) 와 α Al-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의사 3 원 공정 조직의 면적률 (%) 및 침상 Al-Fe 화합물의 면적률 (%) 의 관계에 대해 조사한 결과를 나타낸다. 도 3 으로부터도 알 수 있는 바와 같이, 상기 냉각 속도가 높을수록, 상기 의사 3 원 공정의 면적률이 커지고, 침상 Al-Fe 화합물의 면적률이 작아지는 것을 알 수 있다. 본 발명에 의한 제조 방법에서는, 도금층 중의 의사 3 원 공정의 면적률이 확실하게 30 % 이상이 되도록, 상기 냉각 속도를 20 °C/s 이상으로 설정하고 있으며, 25 °C/s 이상이 바람직하고, 30 °C/s 이상이 보다 바람직하고, 35 °C/s 이상이 특히 바람직하다.
- [0082] · 기타
- [0083] 상기 Al 도금 처리의 상기 서술한 것 이외의 조건에 대해서는, 특별히 한정되지는 않고, 통상적으로 사용되는 방법에 따라 실시할 수 있다.
- [0084] 실시예
- [0085] 다음으로, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명의 효과를 설명하는데, 본 실시예는 어디까지나 본 발명을 설명하는 일례에 지나지 않고, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- [0086] (샘플 1 ~ 7)
- [0087] 냉연 강판을, 환원 가스 중에 있어서 800 °C 에서 30 초간 어닐링한 후, 판온 700 °C 에서, 680 °C 로 유지된 도금욕에 5 초간 침지시킴으로써, 용융 도금을 실시하였다. 용융 도금 후, 냉각 속도를 조정함으로써 (표 1) 도금층 조직의 제어를 실시하여, Al 계 도금 강판을 제조하였다. 얻어진 Al 계 도금 강판의 편면당 도금 부착량, 도금층 조성, 도금층 조직에 대해서는 표 1 에 나타낸다.
- [0088] 또한, 얻어진 도금 강판은, 중량법으로 도금 부착량을 측정하고, 그리고 화학 분석으로 조성을 분석함과 함께, 500 배 및 2000 배의 주사형 전자현미경 관찰 에 의해, α Al-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의사 3 원 공정 조직, Al-Mg₂Si 의사 2 원계 공정 조직, α Al 및 침상 Al-Fe 화합물의 관찰을 실시하고, 그들의 면적률을 산출하였다. 얻어진 α Al-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의사 3 원 공정 조직, Al-Mg₂Si 의사 2 원계 공정 조직, α Al 및 침상 Al-Fe 화합물의 면적률에 대해서는 표 1 에 나타낸다.

표 1

샘플 No.	조성 (질량%)						도금층						도금 저면		비고	
	Mg		Fe		Mn		Mg/Si		Mn/Fe		Mg ₂ Si/Al		CrAl의 미제물 (%)	침상 Al-Fe 화합물의 면적률 (%)		부착량 (g/m ²)
	7	4	0.8	0.1	2.0	0.13	0.088	32.1	47.0	32.5	32.2	32.2				
1	7	4	0.8	0.1	2.0	0.13	0.088	32.1	47.0	32.5	32.2	32.2	40	25	발광예	
2	7	4	1.2	0.3	2.0	0.25	0.089	47.0	32.5	20.5	20.5	32.5	30	30	발광예	
3	7	4	1.2	0.4	2.0	0.34	0.089	46.3	14.9	14.9	38.8	38.8	43	25	발광예	
4	7	4	1.5	0.9	2.0	0.81	0.090	46.4	13.8	13.8	38.8	38.8	32	30	발광예	
5	7	4	0.8	0	2.0	0	0.088	1.0	48.3	48.3	43.4	43.4	58	15	비교예	
6	7	4	0.3	0	2.0	0	0.088	2.5	48.3	48.3	45.0	45.0	40	17	비교예	
7	8.2	5	0.3	0	1.9	0	0.105	1.0	92.4	92.4	2.0	2.0	55	20	비교예	

- [0089]
- [0090] (평가)
- [0091] 얻어진 각 샘플에 대해, 이하의 평가를 실시하였다.
- [0092] (1) 내식성
- [0093] 각 샘플의 도금 강판을, 0.5 kmol/m³ 의 NaCl 수용액에 침지시키고, 3 일 및 7 일 경과 후의 도금 표면에 대해, 육안 및 광학 현미경에 의해 관찰을 실시하였다.
- [0094] 관찰한 7 일 경과 후의 도금 표면에 대해, 이하의 기준에 따라 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0095] ○ : 도금층의 용해, 부식 생성물의 부착이 없다.
- [0096] △ : 도금층의 일부가 용해되고, 부식 생성물에 덮여 있다.
- [0097] × : 도금층의 전체가 용해되고, 전체면에 붉은 녹이 부착되어 있다.
- [0098] (2) 희생 방식성
- [0099] 각 샘플의 도금층에, 하지 강판이 노출되는 폭 1 mm 의 X 자상의 흠집을 낸 후, 샘플을 0.5 kmol/m³ 의 NaCl 수용액에 3 일간 침지시켰다. 그 후, 흠집부의 강판의 부식 상황을 육안 및 광학 현미경에 의해 관찰하였다.

[0100] 또, 각 샘플의 도금 강판에 대해, 도금 강판과 소지(素地)와 동일 재질의 강판을 전기적으로 단락 또는 무저항 전류계에 의해 접속한 상태에서, 0.5 kmol/m³의 NaCl 수용액에 3 일간 및 7 일간 침지시킨 후, 강판 표면의 부식 상황을 육안 및 광학 현미경에 의해 관찰하였다. 또한, 도금 강판과 소지와 동일 재질의 강판의 표면 적비는 10 : 1 로 하였다.

[0101] 관찰의 결과에 대해, 이하의 기준에 따라 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0102] ○ : 흡집부의 하지 강 표면 및 7 일간 침지 후의 접속한 강판 표면에 부식이 없고, 금속 광택을 유지하고 있다.

[0103] △ : 흡집부의 하지 강 표면 및 7 일간 침지 후의 접속한 강판 표면에 붉은 녹의 발생은 보이지 않지만, 흡집부의 하지 강 표면 또는 7 일간 침지 후의 접속한 강판 표면이 변색되어 있다.

[0104] × : 흡집부의 하지 강 표면 또는 7 일간 침지 후의 접속한 강판 표면이 붉은 녹으로 덮여 있다.

[0105] (3) 국부 부식성

[0106] 각 샘플의 도금 강판을, 0.5 몰/ℓ 의 NaCl 수용액에 침지시키고, 3 일 및 7 일 경과 후의 도금 표면에 대해, 육안 및 광학 현미경에 의해 도금층의 국부적인 용해의 유무를 확인하였다. 이하의 기준에 대해 7 일 경과 후의 도금 표면의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0107] ○ : 도금층 표면에 국소적인 용해가 일어나지 않았다.

[0108] × : 도금층 표면에 국소적인 용해가 보인다.

표 2

샘플 No.	평가			비고
	내식성	희생 방식성	국부 부식성	
1	○	○	○	발명예
2	○	○	○	발명예
3	○	○	○	발명예
4	○	○	○	발명예
5	○	○	×	비교예
6	○	○	×	비교예
7	○	○	×	비교예

[0109]

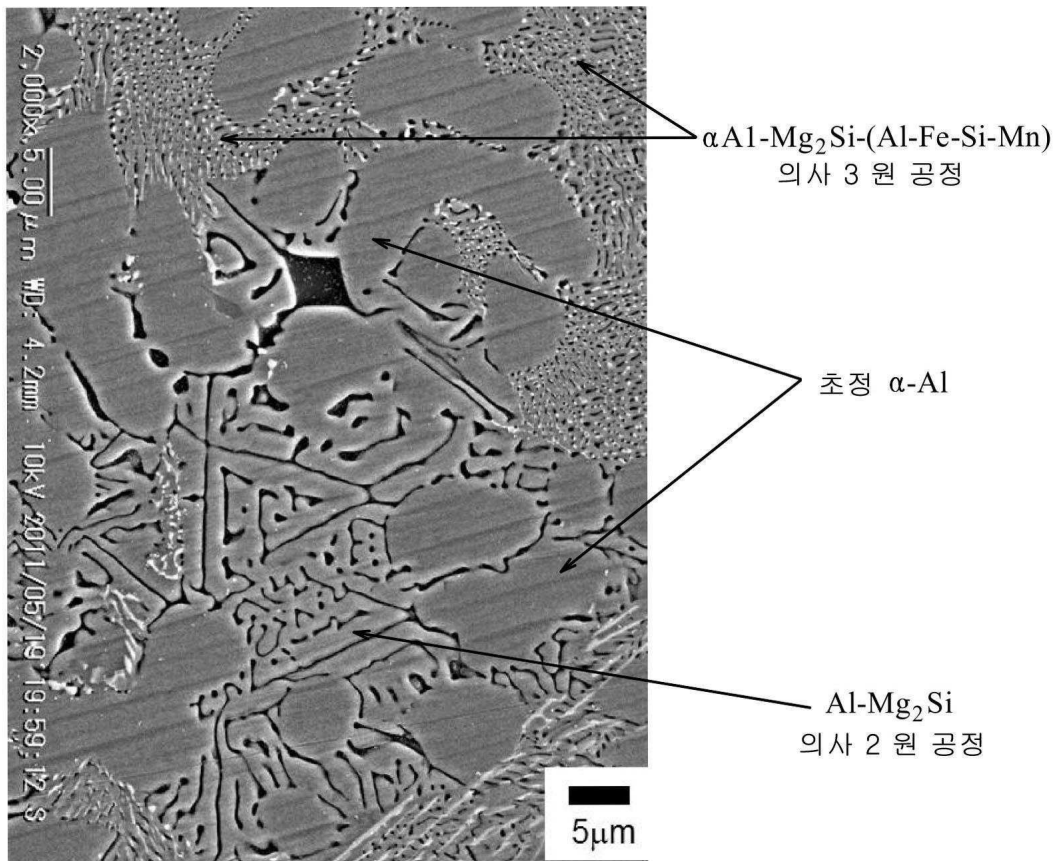
[0110] 표 2 로부터, 발명예의 샘플 1 ~ 4 에 대해서는, 비교예의 샘플 5 ~ 6 에 비하여, 국부 부식성 면에서 특히 우수한 것을 알 수 있었다. 이것은, 발명예의 샘플에 대해서는, 도금층 중에 αAl-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의 사 3 원 공정 조직을 많이 형성하고 있기 때문에, 침상 Al-Fe 화합물을 기점으로 하는 부식의 진행이 억제되었기 때문인 것으로 생각된다. 한편, 비교예의 샘플은, 침상 Al-Fe 화합물이 부식의 기점이 되기 때문에, 국부 부식이 발생하기 쉬워진 것으로 생각된다.

[0111] 산업상 이용가능성

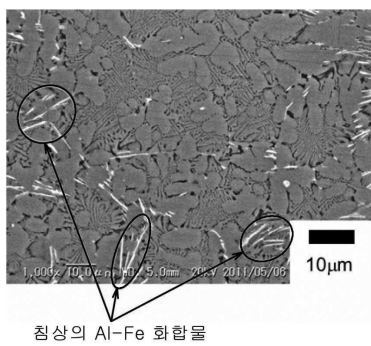
[0112] 본 발명에 의하면, αAl-Mg₂Si-(Al-Fe-Si-Mn) 의 사 3 원 공정 조직을 갖는 도금층을 형성함으로써, 종래의 제품에 비하여 특히 국소적인 내식성이 우수한 Al 계 도금 강재 및 그 제조 방법을 제공하는 것이 가능해진다.

도면

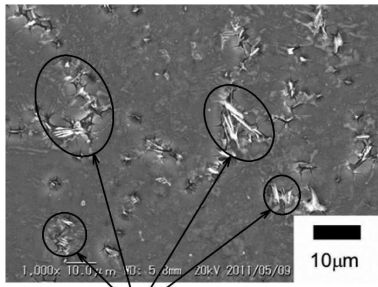
도면1



도면2a



도면2b



부식이 보인다

도면3

○ : 의사 3 원 공정 면적률
 △ : Al-Fe 화합물 면적률

