



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0077455
(43) 공개일자 2016년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 28/00 (2006.01) C23C 14/14 (2006.01)
C23C 16/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0187035
(22) 출원일자 2014년12월23일
심사청구일자 2014년12월23일

(71) 출원인
주식회사 포스코
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)

(72) 발명자
홍석준
전남 광양시 폭포사랑길 20-26 (금호동, 광양제철소)

남경훈
전남 광양시 폭포사랑길 20-26 (금호동, 광양제철소)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인씨엔에스

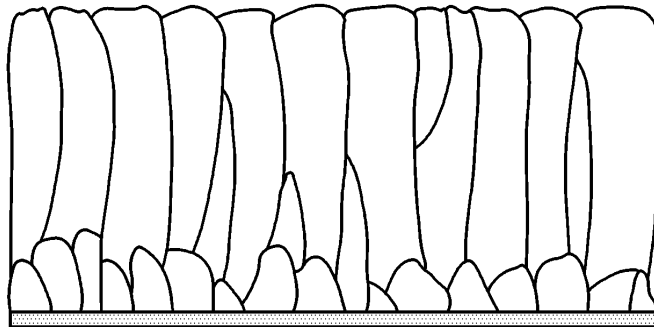
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 밀착성이 우수한 도금 강판 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 자동차, 가전제품, 전자재 등에 사용될 수 있는 도금 강판과 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(72) 발명자
엄문중
전남 광양시 폭포사랑길 20-26 (금호동, 광양제철
소)

박상훈
전남 광양시 폭포사랑길 20-26 (금호동, 광양제철
소)

명세서

청구범위

청구항 1

모재, 상기 모재상에 형성된 도금층 및 상기 모재와 도금층 사이에 형성된 점착층을 포함하며, 상기 점착층은 주상 구조(columnar structure)인 것을 포함하는 밀착성이 우수한 도금 강판.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 점착층은 다공성(porosity)인 밀착성이 우수한 도금 강판.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 점착층은 두께는 0.5 μ m 초과인 밀착성이 우수한 도금 강판.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 점착층은 Zn, Al, Si, Cr, Ni, Ti, Nb 및 Mo로 구성되는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 밀착성이 우수한 도금 강판.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 도금층은 Zn 도금, Al 도금, Ni 도금, Mg 도금, Zn-Mg 합금 도금, Al-Mg 합금 도금, Zn-Ni 합금 도금, Zn-Fe 합금 도금, Zn-Mg-Al 합금 도금으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상의 도금층인 밀착성이 우수한 도금 강판.

청구항 6

모재를 준비하는 단계;

상기 모재 상에 건식 도금 방식을 이용하여 주상 구조(columnar structure)를 포함하는 점착층을 형성하는 단계; 및

상기 점착층 상에 도금층을 형성하는 단계

를 포함하는 밀착성이 우수한 도금 강판의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 건식 도금 방식은 화학적 기상 증착 방법 또는 물리적 기상 증착 방법인 밀착성이 우수한 도금 강판의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자동차, 가전제품, 전자재 등에 사용될 수 있는 도금 강판과 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 철강의 부식을 방지할 수 있는 방법으로는 도금을 행하여, 도금 강판으로 제조하여 사용하는 것이 일반적이다. 대표적인 도금강판으로 아연도금 강판이 있다. 상기 아연도금강판은 아연의 희생방식을 작용을 이용한 것으로서, 그 종류는 전기아연도금 강판, 용융아연도금 강판, 합금화 용융아연도금 강판 등이 있다. 전기 아연도금강판은 표면외관이 우수하여 자동차용 외판으로 사용되고 있으나, 후도금 작업 시의 작업성, 제조원가 및 환경측면에서 유리하지 못하여 전반적으로 그 사용량이 줄고 있다. 그리고, 용융아연도금 강판은 제조원가 측면에서 전기아연도금 강판과 대비할 때 더 저렴하지만, 후도금으로 인해 기계적 성질 및 도금 밀착성의 성형성, 연속타점시의 전극수명의 용접성 등이 전기아연도금 강판과 비교하여 유리하지 못하다. 또한 합금화 용융아연도금 강판은 소지철과 아연의 합금화 반응으로 Fe-Zn계 금속간 화합물의 형성으로 도막 밀착성의 도장성 및 전극수명의 용접성이 우수하지만, 강판 가공시 도금층이 떨어지는 파우더링(POWDERING) 특성 때문에 가공성이 떨어진다.

[0003] 상기 아연도금 강판은 희생방식을 이용하여 내식성을 유지하지만, 반드시 충분하다고 할 수 없으므로, 아연도금 강판의 내식성 향상을 위해 합금성분을 첨가한 아연합금도금 강판, 다층 도금강판 등이 제안되거나 개발되고 있는 실정이다. 최근에는 아연도금층의 두께를 줄이는 경우 내식성이 저하되므로, 내식성 향상을 위하여 Mg를 첨가함으로써 아연-마그네슘 합금도금 강판을 얻는 방법이 개발되었다.

[0004] 그러나, 상기 아연-마그네슘 합금도금 강판의 경우 밀착성이 열악하기 때문에, 가공을 하여 사용하는 제품에서 박리가 일어나는 등의 문제가 발생하였고, 이는 결국 도금 강판의 가공성을 저하시키는 결과를 초래하였다. 이러한 밀착성 문제를 해결하기 위해 도금층의 조성을 바꾸는 등의 여러가지 방안이 제안되었으나, 아직도 완벽히 극복하지는 못하고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 일측면은 우수한 밀착성과 가공성이 우수한 도금 강판과 이를 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일태양은 모재, 상기 모재상에 형성된 도금층 및 상기 모재와 도금층 사이에 형성된 점착층을 포함하며, 상기 점착층은 주상 구조(columnar structure)인 것을 포함하는 밀착성이 우수한 도금 강판을 제공한다.

[0007] 본 발명의 또다른 일태양은 모재를 준비하는 단계;

[0008] 상기 모재 상에 건식 도금 방식을 이용하여 점착층을 형성하는 단계; 및

[0009] 상기 점착층 상에 도금층을 형성하는 단계를 포함하는 밀착성이 우수한 도금 강판의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명은 모재와 내식성을 발휘하는 도금층 사이의 밀착성을 향상시킨 도금 강판을 제공할 수 있고, 이를 통해, 도금 강판의 밀착성 및 가공성을 증가시켜, 현재 가능한 사용 장소 및 환경보다 훨씬 다양한 장소와 환경에서의 응용을 가능하게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 본 발명의 도금 강판의 일예를 도식화 한 것이다.
- 도 2는 본 발명 도금 강판의 점착층 주상 구조를 도식화 한 것이다.
- 도 3은 본 발명 실시예에서 EML-PVD 방법의 개념을 나타낸 개략도이다.
- 도 4는 본 발명 실시예에서, 비교예 1의 도금 강판 단면의 디자인, 미세조직 및 파우더링 테스트 후 벤딩면의 표면을 관찰한 사진이다.
- 도 5는 본 발명 실시예에서, 비교예 2의 도금 강판 단면의 디자인, 미세조직 및 파우더링 테스트 후 벤딩면의 표면을 관찰한 사진이다.
- 도 6은 본 발명 실시예에서, 비교예 3의 도금 강판 단면의 디자인, 미세조직 및 파우더링 테스트 후 벤딩면의 표면을 관찰한 사진이다.
- 도 7은 본 발명 실시예에서, 비교예 4의 도금 강판 단면의 디자인, 미세조직 및 파우더링 테스트 후 벤딩면의 표면을 관찰한 사진이다.
- 도 8은 본 발명 실시예에서, 발명예 1의 도금 강판 단면의 디자인, 미세조직 및 파우더링 테스트 후 벤딩면의 표면을 관찰한 사진이다.
- 도 9는 본 발명 실시예에서, 발명예 2의 도금 강판 단면의 디자인, 미세조직 및 파우더링 테스트 후 벤딩면의 표면을 관찰한 사진이다.
- 도 10은 본 발명 실시예에서, 발명예 3의 도금 강판 단면의 디자인, 미세조직 및 파우더링 테스트 후 벤딩면의 표면을 관찰한 사진이다.
- 도 11은 본 발명 실시예에서, 발명예 4의 도금 강판 단면의 디자인, 미세조직 및 파우더링 테스트 후 벤딩면의 표면을 관찰한 사진이다.
- 도 12는 본 발명 실시예에서, 발명예 5의 도금 강판 단면의 디자인, 미세조직 및 파우더링 테스트 후 벤딩면의 표면을 관찰한 사진이다.
- 도 13은 본 발명 실시예에서, 발명예 6의 도금 강판 단면의 디자인, 미세조직 및 파우더링 테스트 후 벤딩면의 표면을 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명의 발명자들은 모재와 도금층 특히, 취성이 강한 도금층 사이에 독특한 구조의 연성을 부여할 수 있는 층(본 발명에서는 이하, 점착층이라 한다)을 포함시킴으로서, 모재와 도금층의 밀착성을 향상시키고, 도금 강판의 가공성을 개선할 수 있다는 점을 인지하고, 본 발명을 도출하게 되었다.

[0013] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

- [0014] 본 발명의 도금 강판에 대한 일예를 모식화한 그림을 도 1에 나타내었고, 도 2에서는 점착층을 보다 상세히 모식화한 것이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명은 모재, 상기 모재상에 형성된 도금층 및 상기 모재와 도금층 사이에 형성된 점착층을 포함한다.
- [0015] 본 발명의 도금 강판에서 상기 점착층은 도 2에 나타난 바와 같이, 주상 구조(columnar structure)를 갖는다. 상기 주상 구조(columnar structure)는 단결정 또는 다결정 구조로서, 횡방향이 아닌 종방향으로 결정립이 성장하여 형성된 구조를 의미한다. 본 발명에서는 상기 점착층이 종방향의 결정립 성장에 의한 주상 구조를 가짐으로서, 도금 강판의 우수한 밀착성을 확보할 수 있다.
- [0016] 한편, 상기 점착층은 주상 구조를 가지고 있으면서, 기공을 많이 포함하고 있는 다공성(porosity)의 구조를 갖는다. 이는 상기 결정립이 종방향으로 성장하면서 결정립 사이에 형성된 기공에 의한 것이다. 본 발명에서는 상기 점착층이 다공성의 구조를 가짐으로서, 가공과 같은 변형(strain)이 발생하였을 때, 버퍼(buffer)의 역할을 해주기 우수한 밀착성과 가공성을 확보할 수 있다.
- [0017] 상기 점착층은 Zn, Al, Si, Cr, Ni, Ti, Nb, Mo 등의 물질을 포함하여 형성될 수 있다.
- [0018] 상기 점착층의 두께는 0.5 μ m 초과인 것이 바람직하다. 상기 점착층은 앞서 언급한 주상 구조를 갖고, 밀착력을 확보하기 위해서 0.5 μ m를 넘는 두께를 갖는 것이 바람직하다. 상기 주상 구조는 결정의 핵생성 후 성장에 의해서 형성되기 때문에, 상기 두께 미만에서는 주상 구조를 확보하는 것이 곤란하다. 한편, 상기 점착층의 두께가 두꺼울수록 밀착력을 확보하는 것이 유리하므로, 본 발명에서 상기 점착층 두께의 상한은 특별히 한정하지 않으며, 도금강판의 종류, 용도 등의 특성에 따라 달라질 수 있다.
- [0019] 상기 도금층은 내식성을 확보할 수 있는 도금층이면 본 발명에서 특별히 한정하는 것은 아니며, 상기 도금층의 예로는 Zn 도금, Al 도금, Ni 도금, Mg 도금 등의 단일 금속층이 있을 수 있으며, Zn-Mg 합금, Al-Mg 합금, Zn-Ni 합금, Zn-Fe 합금, Zn-Mg-Al 합금 등의 합금 금속층도 적용될 수 있다.
- [0020] 상기 도금층은 단일층으로 형성될 수도 있을 뿐만 아니라, 2 이상의 복합층으로 형성할 수도 있다.
- [0021] 상기 모재는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 도금소재에 사용될 수 있는 금속 시트(sheet)이면 어느 것이나 적용이 가능하다. 통상적으로 강판이 사용될 수 있으며, 상기 강판으로는 열연강판, 냉연강판, 고장력강판, 스테인리스 강판, 도금강판 등이 사용되고, Al 등과 같은 통상의 금속 시트도 모재로서 사용될 수 있다.
- [0022] 이하, 본 발명의 도금 강판을 제조하는 방법에 대해 상세히 설명한다.
- [0023] 본 발명의 도금 강판을 제조하는 방법은 모재를 준비한 후, 모재 상에 점착층을 형성하고, 형성된 점착층 상에 도금층을 형성하는 과정을 포함한다.
- [0024] 상기 모재 상에 점착층을 형성하기 위해서는 건식 도금 방식을 이용하는 것이 바람직하며, 대표적으로 화학적 기상 증착(Cheical Vapor Deposition, CVD), 물리적 기상 증착(Physical Vapor Deposition, PVD) 등이 있다. 본 발명에서는 상기 점착층이 다공질(porosity)을 가지면서, 주상 구조(columnar structure)를 구현하기 위해서 상기 건식 도금 방식으로 제조하는 것이 바람직하다. 상기 점착층은 결정립의 핵생성과 성장을 통해 형성되므로, 건식 도금 방식으로 제조하는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 화학적 기상 증착 방식의 예로는 플라즈마 CVD 등이 있으며, 물리적 기상 증착 방법의 예로는 스퍼터링, EML(Electron-Magnetic Levitation)-PVD 등 있다. 상기 화학적 기상 증착 및 물리적 기상 증착 방식의 종류는 특별히 한정하지 않으며, 상기 점착층의 구조를 형성할 수 있는 방식이면, 어느 것이나 가능하다.
- [0026] 한편, EML-PVD의 코팅방법은 전자기 부양(Electron-Magnetic Levitation) 소스를 이용한 증착 기술로, 이에 대

한 개략도를 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이, EML-PVD 코팅방법은 Droplet에 위치한 코팅 물질에 고주파 전원(High Frequency Power)를 인가하여, 전자기력에 의해 코팅 물질을 기화시키고, 이를 증기배분장치(Vaper Distribution Box, VDB)에 모이게 하고, VDB의 노즐을 통해 스트립(strip)에 분사하여 점착층을 형성하는 것이다.

[0027] 상기 점착층을 형성한 후, 도금층을 형성한다. 상기 도금층은 전기 도금, 용융 도금 등으로 대표되는 습식 도금 방법뿐만 아니라, 화학적 기상증착 및 물리적 기상 증착과 같은 건식 도금 방법이 적용될 수 있으므로, 본 발명에서 그 도금 방법은 특별히 한정하지 않고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 방법이면 충분하다.

[0028] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 위한 것일 뿐, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0029] (실시예)

[0030] 본 발명은 냉연강을 준비한 후, 하기 표 1 및 도 4 내지 13에 나타난 바와 같이, 점착층 및 도금층을 형성하였다.

[0031] 이들 각 시편에 대하여, TEM 현미경을 이용하여 단면을 관찰한 결과와 파우더링 테스트(powdering test) 후 벤딩(bending)면의 표면을 관찰한 결과를 도 4 내지 도 13에 나타내었다.

표 1

구분	점착층(물질, 두께)	점착층의 구조	도금층
비교예 1	Zn, 1 μ m	주상 구조 형성되지 않음	Mg(1 μ m) / Zn(1 μ m)
비교예 2	Zn, 0.5 μ m	주상 구조 형성되지 않음	Mg(1 μ m) / Zn(1.5 μ m)
비교예 3	Zn, 0.5 μ m	주상 구조 형성되지 않음	Zn-Mg(2 μ m) / Zn(0.5 μ m)
비교예 4	-	-	Zn-Mg(2.5 μ m) / Zn(0.5 μ m)
발명예 1	Zn, 1.5 μ m	주상 구조 형성	Mg(1 μ m) / Zn(0.5 μ m)
발명예 2	Zn, 1 μ m	주상 구조 형성	Mg(1 μ m) / Zn(1 μ m)
발명예 3	Zn, 1.125 μ m	주상 구조 형성	Mg(0.75 μ m) / Zn(1.125 μ m)
발명예 4	Zn, 1.25 μ m	주상 구조 형성	Mg(0.5 μ m) / Zn(1.25 μ m)
발명예 5	Zn, 1.5 μ m	주상 구조 형성	Zn-Mg(1 μ m) / Zn(0.5 μ m)
발명예 6	Zn, 1 μ m	주상 구조 형성	Zn-Mg(1.5 μ m) / Zn(0.5 μ m)

[0033] 도 4 내지 7은 각각 비교예 1 내지 4를 나타낸 것이며, 도 8 내지 13은 각각 발명예 1 내지 6을 관찰한 결과이다.

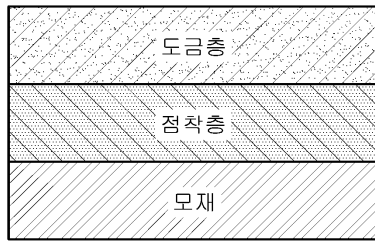
[0034] 상기 도 4 내지 7의 결과에서 보듯이, 점착층을 형성하지 않은 비교예 4와 점착층을 형성하더라도 점착층이 주상 구조(columnar structure)를 이루지 않는 비교예 1 내지 3에서는 파우더링 테스트 후에 벤딩면에서 다수의 크랙이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 비교예 2 및 3에서는 본 발명에서 요구하는 점착층 두께를 달성하지 못함으로써, 주상 구조를 형성하지 못한 것으로 판단되어, 벤딩면에서 다수의 크랙이 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

[0035] 반면, 도 8 내지 13에 나타난 발명예 1 내지 6의 경우에는 점착층이 형성되어 있으며, 상기 점착층이 주상 구조를 이루고 있는 것을 알 수 있다. 그 결과 파우더링 테스트 후 벤딩면에 발생한 크랙의 수가 현저히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

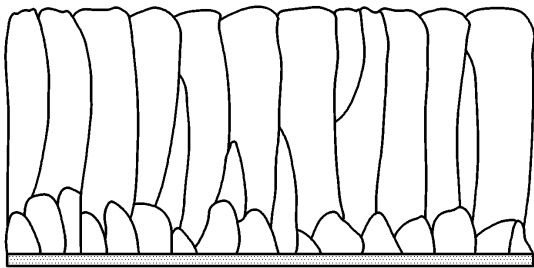
[0036] 따라서, 본 발명에 따른 도금 강판은 도금층의 밀착성이 우수하며, 이로 인해 우수한 가공성을 확보할 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면

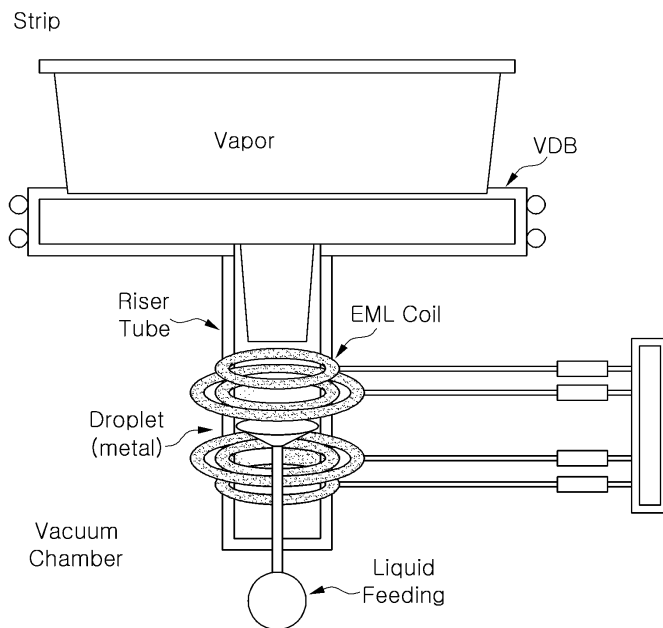
도면1



도면2



도면3

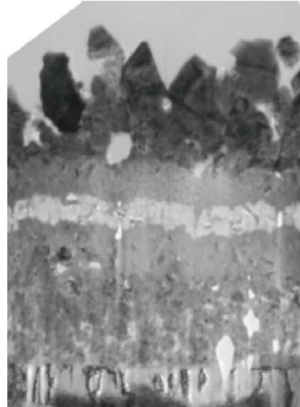


도면4

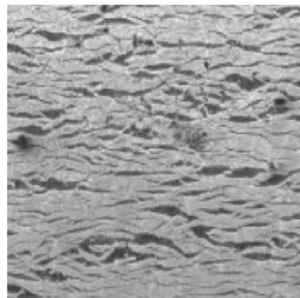
코팅
Design

Zn (1um)
Mg (1um)
Zn (1um)
CR

미세조직
(TEM)

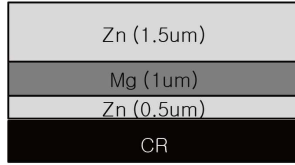


파우더링 테스트
후 밴딩 면

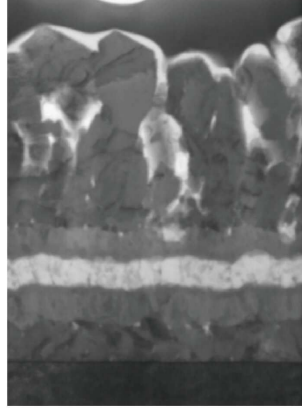


도면5

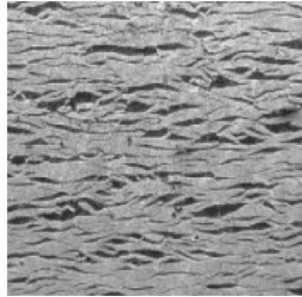
코팅
Design



미세조직
(TEM)

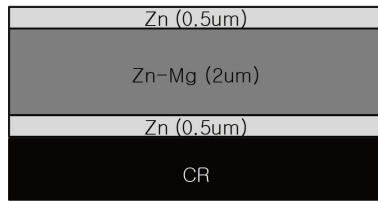


파우더링 테스트
후 밴딩 면

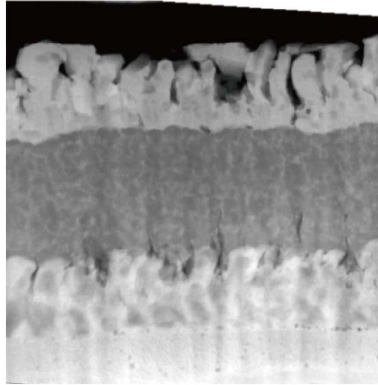


도면6

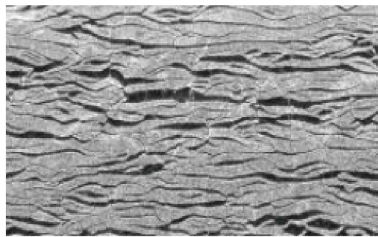
코팅
Design



미세조직
(TEM)

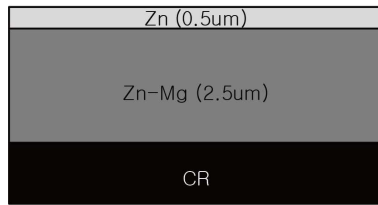


파우더링 테스트
후 밴딩 면

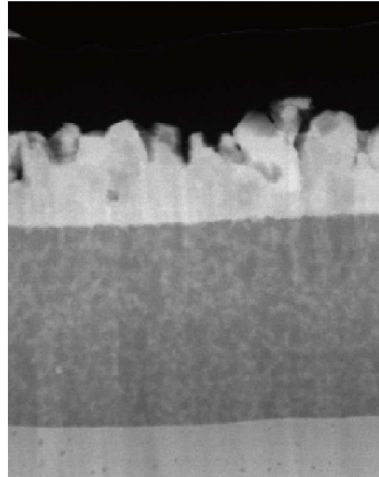


도면7

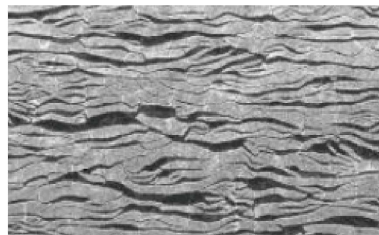
코팅
Design



미세조직
(TEM)



파우더링 테스트
후 밴딩 면

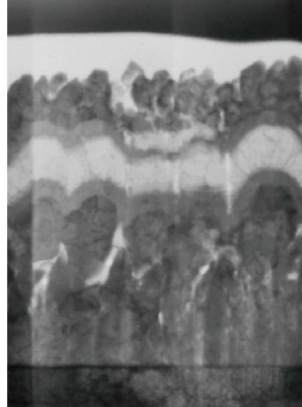


도면8

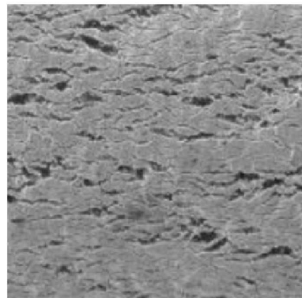
코팅
Design

Zn (0.5um)
Mg (1um)
Zn (1.5um)
CR

미세조직
(TEM)



파우더링 테스트
후 밴딩 면

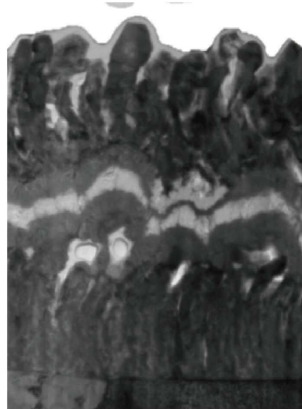


도면9

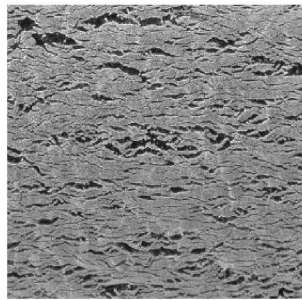
코팅
Design

Zn (1um)
Mg (1um)
Zn (1um)
CR

미세조직
(TEM)



파우더링 테스트
후 밴딩 면

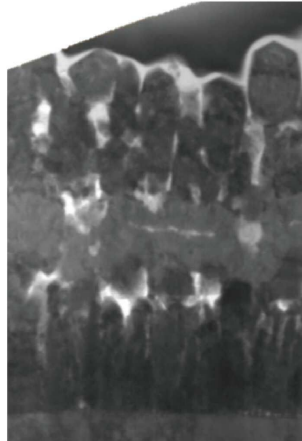


도면10

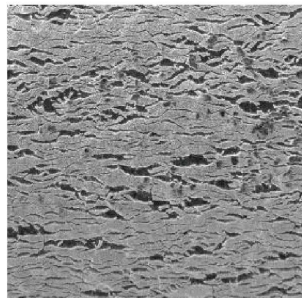
코팅
Design

Zn (1.125um)
Mg (0.75um)
Zn (1.125um)
CR

미세조직
(TEM)



파우더링 테스트
후 밴딩 면

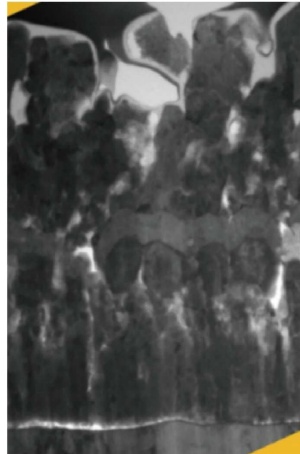


도면11

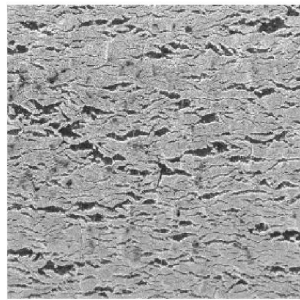
코팅
Design

Zn (1.25um)
Mg (0.5um)
Zn (1.25um)
CR

미세조직
(TEM)

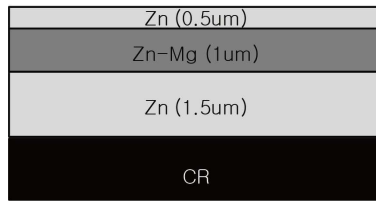


파우더링 테스트
후 밴딩 면

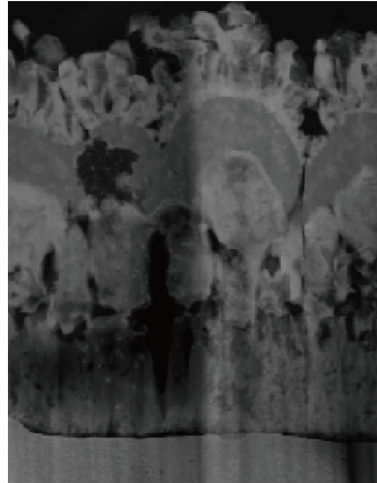


도면12

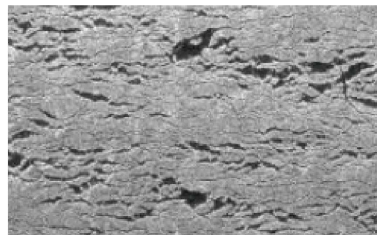
코팅
Design



미세조직
(TEM)



파우더링 테스트
후 밴딩 면



도면13

