

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 6월 28일 (28.06.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/117732 A1

- (51) 국제특허분류: C23C 2/06 (2006.01) C23C 2/02 (2006.01)
C23C 2/40 (2006.01) C22C 18/00 (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01) C22C 18/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/015331
- (22) 국제출원일: 2017년 12월 22일 (22.12.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0177196 2016년 12월 22일 (22.12.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 손일령 (SOHN, Il-Ryoung); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 김중상 (KIM, Jong-Sang); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 김태철 (KIM, Tae-Chul); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 김정국 (KIM, Jung-Kuk); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 씨앤에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13, 대림아크로텔 7층, 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

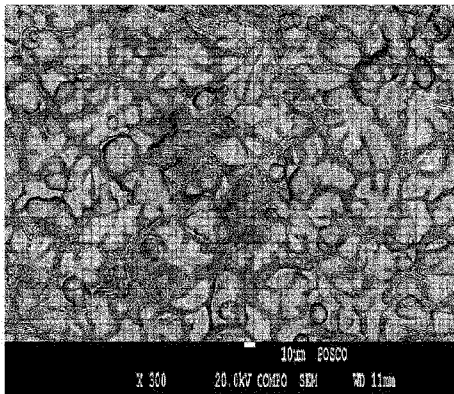
공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: ALLOY-PLATED STEEL MATERIAL HAVING EXCELLENT CORROSION RESISTANCE AND HIGH SURFACE QUALITY, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재 및 그 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to an alloy-plated steel material that can be used in home appliances, automobiles, and construction materials and the like and, more particularly, to an alloy-plated steel material having excellent corrosion resistance and high surface quality.

(57) 요약서: 본 발명은 가전, 자동차, 건축자재 등에 사용될 수 있는 합금도금강재에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재에 관한 것이다.



AA ... Zn phase



WO 2018/117732 A1

명세서

발명의 명칭: 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재 및 그 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 가전, 자동차, 건축자재 등에 사용될 수 있는 합금도금강재에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 음극방식을 통해 철의 부식을 억제하는 아연도금법은 방식 성능 및 경제성이 우수하여 고내식 특성을 갖는 강재를 제조하는데 널리 사용되고 있다. 특히, 용융된 아연에 강재를 침지하여 도금층을 형성하는 용융아연도금강재는 전기아연도금강재에 비해 제조공정이 단순하고, 제품가격이 저렴하여 자동차, 가전제품 및 건축자재용 등의 산업전반에 걸쳐 그 수요가 증가하고 있다.

[4] 아연이 도금된 용융아연도금강재는 부식환경에 노출되었을 때 철보다 산화환원전위가 낮은 아연이 먼저 부식되어 강재의 부식이 억제되는 희생방식(Sacrificial Corrosion Protection)의 특성을 가지며, 이와 더불어 도금층의 아연이 산화되면서 강재 표면에 치밀한 부식생성물을 형성시켜 산화분위기로부터 강재를 차단함으로써 강재의 내부식성을 향상시킨다.

[5] 그러나, 산업 고도화에 따른 대기오염의 증가 및 부식환경의 악화가 증가하고 있고, 자원 및 에너지 절약에 대한 엄격한 규제에 의해 종래의 아연도금강재보다 더 우수한 내부식성을 갖는 강재 개발의 필요성이 높아지고 있다.

[6] 그 일환으로, 아연 도금욕에 알루미늄(Al) 및 마그네슘(Mg) 등의 원소를 첨가하여 강재의 내부식성을 향상시키는 아연 합금계 도금강재 제조기술의 연구가 다양하게 진행되어 왔다. 일례로 특허문헌 1에서는 Zn-Al 도금 조성계에 Mg를 추가로 첨가한 Zn-Al-Mg계 아연합금도금강재 제조기술을 제안하고 있다.

[7] 일반적인 아연 도금은 Zn 단일상으로 응고하는데 비해, Al과 Mg를 포함하는 아연합금계 도금강재의 경우에는 Zn상, Mg와 Zn의 합금상, Al상 등이 공존하게 되는데, 이들 상(phase)들은 상호간의 경도 차이가 크고, 부식 환경에서의 이온화 경향도 다르게 때문에, 이들 상간의 비율과 배합이 도금층의 기계적, 화학적 특성에 크게 영향을 미치게 된다.

[8] (특허문헌 1) 한국 공개특허공보 제10-2014-0061669호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명의 여러 과제 중 하나는 도금층의 내부식성이 우수하고, 표면 품질이 우수한 Zn-Al-Mg계 합금도금강재와 이를 제조하는 방법을 제공하고자 하는

것이다.

- [10] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않는 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자가 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[11]

과제 해결 수단

- [12] 본 발명의 일태양은 소지철 및 상기 소지철의 적어도 일면에 형성된 아연합금도금층을 포함하는 아연합금도금강재이며,
- [13] 상기 아연합금도금층은 중량%로, Mg: 0.5~2.0%, Al: 0.5~2.5%, 나머지는 Zn 및 불가피한 불순물을 포함하고,
- [14] 상기 아연합금도금층의 표면은 면적분율로, Zn상의 비율이 15%이상이고, 상기 Zn상의 평균 직경은 30 μ m 이상인 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재를 제공한다.
- [15] 본 발명의 또다른 일태양은 중량%로, Mg: 0.5~2.0%, Al: 0.5~2.5%, 나머지는 Zn 및 불가피한 불순물을 포함하는 아연합금도금육을 준비하는 단계;
- [16] 상기 아연합금도금육에 소지철을 침지하여, 도금된 아연합금도금강재를 얻는 단계;
- [17] 상기 아연합금도금강재에 대해, 10 부피% 이하의 산소(O₂) 및 나머지는 불활성 가스를 포함하는 냉각가스를 400~8000m³/Hr의 유량으로 분사하여, 430°C 이하의 온도까지 냉각하는 단계; 및
- [18] 상기 냉각된 아연합금도금강재에 대해 마무리 압연을 행하는 단계를 포함하는 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재의 제조방법을 제공한다.

[19]

발명의 효과

- [20] 본 발명에 의해 얻어진 용융 아연합금계 도금강재는 우수한 내부식성을 갖는 동시에 우수한 표면 품질을 확보할 수 있다.

[21]

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 본 발명의 합금도금강재의 제조공정 일예를 도시한 모식도임
- [23] 도 2는 본 발명의 실시예에서 부식 후 도장 박리의 최대 폭과 도금층 내 Mg 함량의 관계를 나타낸 그래프임
- [24] 도 3은 본 발명의 실시예에서, 비교예 3의 표면 사진을 나타낸 것임
- [25] 도 4는 본 발명의 실시예에서, 발명에 7의 표면 사진을 나타낸 것임
- [26]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [27] 이하, 본 발명에 대해서, 상세히 설명한다.
- [28] 본 발명의 합금도금강재는 소지철과 상기 소지철 표면 상에 형성된

- Zn-Al-Mg계 아연합금도금층을 포함하는 아연합금도금강재에 관한 것이다.
- [29] 상기 소지철은 강판 또는 강선재일 수 있고, 상기 강판은 열연강판, 냉연강판 등 본 발명이 속하는 기술분야에서 사용될 수 있는 것이면, 특별히 제한하지 않는다.
- [30] 상기 아연합금도금층은 소지철의 표면 상에 형성되어, 부식 환경 하에서 소지철의 부식을 방지하는 역할을 하며, 그 조성은 중량%로, 마그네슘(Mg): 0.5~2.0%, 알루미늄(Al): 0.5~2.5%, 나머지는 아연(Zn)과 불가피한 불순물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [31] 상기 Mg는 합금도금강재의 내부식성 향상을 위해 매우 중요한 역할을 하며, 부식 환경 하에서 도금층의 표면에 치밀한 아연수산화물계 부식 생성물을 형성함으로써, 합금도금강재의 부식을 효과적으로 방지한다. 본 발명에서는 충분한 내부식성 효과를 확보하기 위해서 0.5중량% 이상 포함하고, 0.8중량% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하다. 다만, 그 함량이 과다할 경우에는 도금욕 표면에 Mg 산화성 드로스가 급증하여 미량 원소 첨가에 의한 산화 방지 효과가 상쇄된다. 이를 방지하기 위한 측면에서 2.0중량% 이하로 포함하며, 1.7중량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [32] 상기 Al은 도금욕 내 Mg 산화물 드로스 형성을 억제하며, 도금욕 내 Zn 및 Mg와 반응하여 Zn-Al-Mg계 금속간 화합물을 형성함으로써, 도금 강재의 내부식성을 향상시킨다. 이를 위해서, 상기 Al은 0.5중량% 이상 포함하고, 0.8중량% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하다. 다만, 상기 Al은 그 함량이 과다할 경우 도금 강재의 용접성 및 인산염 처리성이 열화될 수 있다. 이를 방지하기 위해서 2.5중량% 이하로 포함하며, 2.0중량% 이하로 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [33] 본 발명에서 상기 아연합금도금층 표면의 Zn상(phase) 비율은 면적 비율로 15% 이상이고, 상기 Zn상의 평균 직경은 $30\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. 상기 아연합금도금층의 표면은 주사전자현미경(SEM) 관찰을 하는 경우 상(phase)에 따른 형상 및 색상의 구분이 가능하다. 상기 Zn상에 해당되는 부위는 SME 관찰 및 EDS 등의 분석을 통해, Zn상이 95% 이상으로 분석되는 경우로 할 수 있다. EDS 분석시 인접한 상의 영향 및 Zn상 내 고용되어 있는 소량의 Al 영향으로 95% 이상인 것을 기준으로 판단한다. 이때, Zn상은 완전한 구형은 아니지만 일정한 영역을 가지고 있으며, 그 영역의 장축과 단축의 평균을 Zn 상의 평균 직경으로 한다.
- [34] 상기 아연합금도금층은 Zn 단상, MgZn_2 상을 포함하는 Mg-Zn 합금상과 Al상으로 이루어진 복합상을 포함한다. 이때, Zn 단상의 경도는 150Hv 이하이지만, Mg-Zn 합금상의 경우는 300Hv 정도로서 높은 경도를 갖는다. 또한, Mg는 Zn보다 이온화 경향이 큰 원소로서 부식환경에서 Mg-Zn 합금상에서 부식 생성물 반응이 진행된다. 이러한 이유로 도금 표면에 과도한 Mg-Zn 합금상이 존재하는 경우에는 부식 생성의 불균일 및 도금층의 취성 파괴를 유도하기

- 때문에, Mg에 의한 내부식성 향상 효과를 훼손하게 된다.
- [35] 즉, 표면에서의 초기 부식물 생성이 안정적으로 진행하기 위해서는 상기 아연합금도금층 표면의 Zn상이 15% 이상인 것이 바람직하다. 상기 Zn 상의 면적비율은 높을수록 유리하여 바람직하게는 40% 이상, 가장 바람직하게는 50% 이상이다. 한편, 100% 이어도 무방하지만, 도금층 Zn상의 계면을 따라 형성되는 MgZn₂ 상의 형성을 완전히 억제하는 것이 용이하지 않다.
- [36] 또한, 상기 아연합금도금층 표면 Zn상의 평균 직경은 30 μ m 이상인 것이 바람직하다. 상기 Zn상의 표면적이 클수록 초기 부식 생성물을 안정적으로 생성하는데 유리하기 때문이다.
- [37] 본 발명의 아연합금도금강재의 표면 조도(Ra)는 0.4~2.3인 것이 바람직하다. 상기 표면 조도가 0.4 미만에서는 강판의 표면에 함유하는 윤활류가 충분하지 않아서 가공에 불리할 수 있다. 반면에, 표면 조도가 2.3을 초과하는 경우에는 표면 거칠음이 커지는 이외에, 국부적으로 도금층의 파손이나 부분적으로 놀리는 부분이 있어서 도금층이 얇아지고, 도금층에 크랙이 발생하여 상대적으로 내부식성의 저하 우려가 있다.
- [38] 한편, 본 발명의 아연합금도금강재의 면 광택도는 ISO 2813 기준으로, 표면 측정각도 20°에서 40~120인 것이 바람직하다. 상기 측정각도가 20°인 것은 조도와 같이, 표면 외관에 영향을 미치는 효과에 가장 민감하기 때문이다.
- [39] 이하, 본 발명의 아연합금도금강재를 제조하는 방법에 대해서, 상세히 설명한다. 본 발명에서는 아연합금도금욕을 준비하고, 소지철을 침지하여 도금한 후, 냉각하는 과정을 포함한다.
- [40] 먼저, 중량%로, Mg: 0.5~2.0%, Al: 0.5~2.5%, 나머지는 Zn 및 불가피한 불순물을 포함하는 아연합금도금욕을 준비한다. 상기 아연합금도금욕의 조성은 전술한 아연합금도금층의 조성 이유와 차이가 없다.
- [41] 상기 준비된 아연합금도금욕에 소지철을 침지하여, 아연합금도금층이 부착된 강재를 얻는다.
- [42] 상기 아연합금도금욕의 온도는 440~470°C인 것이 바람직하다. 상기 아연합금도금욕의 온도가 440°C 미만인 경우에는 도금욕의 유동성이 저하되고, 균일한 도금 부착량이 방해될 수 있다. 그러나, 470°C를 초과하는 경우에는 도금욕내 Mg 산화로 인한 도금욕 표면의 산화물 증가와 도금욕 내화물의 Al 및 Mg에 의한 침화 우려되므로, 470°C 이하로 하고, 465°C 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [43] 또한, 도금욕에 침지되는 소지철의 표면 온도는 상기 아연합금도금욕의 온도보다 5~30°C 높은 것이 바람직하다. 표면 산화물의 분해와 Al 농화 측면에서 소지철의 온도가 높은 것이 유리하다. 특히, 본 발명의 효과를 보다 극대화하기 위해서는 도금욕에 인입되는 소지철의 표면 온도를 도금욕 대비 5°C 이상 높게 하는 것이 바람직하고, 10°C 이상인 것이 보다 바람직하다. 다만, 도금욕에 인입되는 소지철의 표면 온도가 지나치게 과다할 경우 도금 포트의 온도 관리가

어려울 수 있으며, 소지철 성분이 도금욕으로 과다하게 용출될 수 있으므로, 소지철의 온도는 도금욕 온도 대비 30°C를 넘지 않은 것이 바람직하며, 20°C를 넘지 않는 것이 보다 바람직하다.

- [44] 한편, 상기 도금욕에는 균일한 액상 이외에, 고체상으로 섞여 있는 드로스(dross) 결함이 존재할 수 있다. 특히, 도금욕 표면에는 Al 및 Mg의 산화물과 냉각 효과에 의하여, $MgZn_2$ 성분을 주성분으로 하는 드로스가 도금욕 표면에 떠 있는 부유 드로스 형태로 존재하며, 이러한 드로스가 도금 강제 표면에 혼입되는 경우 도금층 결함 뿐만 아니라, 도금층과 소지철 계면에 형성되는 Al 농화층 형성에도 지장을 줄 수 있다. 따라서, 도금욕 표면에 생성되는 산화물과 부유 드로스를 저감하기 위해서 도금욕 표면 위 분위기를 3부피% 이하(0% 포함) 산소 및 잔부 불활성 가스 분위기로 관리하는 것이 바람직하다.
- [45] 또한, 외부의 차가운 대기가 도금욕 표면에 직접 닿게 되면, $MgZn_2$ 와 같은 금속간 화합물의 분해가 잘 일어나지 않을 수 있으므로, 도금욕 표면이 외부의 차가운 대기에 직접 닿지 않도록 할 필요가 있다.
- [46] 위와 같이, 도금욕 표면 분위기를 제어하고, 차가운 대기와의 접촉을 차단하기 위한 한가지 구현예로써, 도금욕에 인입된 소지철이 도금욕 외부로 인출되는 위치에 대기 안정화를 위한 덮개 상자(cover box)를 설치할 수 있다. 상기 덮개 상자는 소지철이 도금욕 외부로 인출되는 위치의 도금욕 표면 상에 형성되어 있을 수 있으며, 덮개 상자의 일측에는 불활성 가스 공급을 위한 공급관이 연결되어 있을 수 있다. 도금욕 표면 근방에 형성되는 대기 산소 농도는 5~10 부피%인 것이 바람직하다. 산소 농도가 5 부피% 미만인 경우에는 도금욕 표면의 산화물 형성이 어려워 Zn 및 Mg의 휘발이 우려되며, 10% 초과하는 경우에는 산화물이 조대해질 우려가 있다.
- [47]
- [48] 한편, 상기 소지철과 덮개 상자 간 이격 거리(d)는 5~200cm인 것이 바람직하다. 이격 거리가 5cm 미만인 경우에는 소지철의 진동 및 좁은 공간에서의 소지철의 움직임이 야기하는 대기의 불안정으로 인해 도금액이 튀어 오라 오히려 도금 결함을 유발할 위험이 있으며, 200cm를 초과하는 경우에는 덮개 상자 내부의 산소 농도 관리에 어려움이 있을 수 있기 때문이다.
- [49] 상기 도금욕에 침지하여 도금한 후, 도금 부착량을 조절한 후 냉각을 행한다. 본 발명의 아연합금도금층 표면의 Zn상을 확보하기 위해서는 냉각 공정이 중요하다. 도 1은 본 발명의 아연합금도금강재를 제조하는 방법의 일예를 도시한 것으로서, 도 1을 참고하여, 본 발명의 제조방법에 대해 상세히 설명한다. 도금욕(2)에 침지된 소지철(1)를 꺼내어, 도금 부착량 제어기(3)를 이용하여 도금 부착량을 조절한다. 일예로서, 상기 도금 부착량은 고압의 가스가 표면에 부딪쳐서 부착량을 조절할 수 있고, 이때 고압의 가스는 공기일 수도 있지만, 표면 결함을 최소화하기 위해서, 질소(N_2)를 90부피% 이상 포함하는 가스를

이용하는 것이 바람직하다.

- [50] 상기 도금 부착량을 조절한 후 1개 이상의 냉각수단(4, 5)을 이용하여 냉각을 행한다. 냉각 수단에 의해서 1개 이상의 냉각 구간이 구성되는데, 이 중에서 첫번째 냉각이 아연합금도금층 표면 특성에 중요한 영향을 미친다. 이는 표면에서 Zn상의 생성 시드(seed)형성과 관련이 있는 것으로 판단된다. 연구 결과, 첫번째 냉각 수단(4)에 의한 첫번째 냉각 구간 통과 후의 표면 온도가 430°C 이하인 것이 바람직하다. 첫번째 냉각 구간 통과 후의 표면 온도가 430°C 이하일 때, 소정의 Zn상이 도금 표면에 형성되고 내부식성 향상에 기여하게 된다.
- [51] 상기 첫번째 냉각 수단(4)은 도금 부착량 제어기(3)로부터 100cm 이내에 위치하여 냉각이 행해지는 것이 바람직하다. 상기 냉각은 10 부피% 이하의 산소(O₂)와 나머지는 불활성 가스로 이루어진 냉각가스를 분사하여 행하는 것이 바람직하며, 이때 유량은 400~8000m³/Hr으로 행하는 것이 바람직하다. 또한, 이때의 분사 각도는 강제에 대한 수직방향으로 기준으로 상부 30°이내, 하부 80°이내의 각도인 것이 바람직하다.
- [52] 상기 첫번째 냉각 후에는 필요에 따라, 후속 냉각을 위해서, 통상의 구간 냉각 수단(5, 보조 냉각 수단)으로 냉각을 행한다. 보조 냉각 수단은 1개 또는 2개 이상으로 구성될 수 있다. 보조 냉각 수단의 목적은 도금층이 상부 롤과 접촉하기 전에 완전한 고상으로 변태시키기 위함이다. 보조 냉각은 표면 결함을 억제하기 위하여 공급되는 냉각 가스에 먼지나 분진이 혼합되지 않도록 필터를 사용하는 것이 필수적이다. 또한 외부 대기에서 냉각 대기를 끌어오는 경우에는 먼지나 분진 이외에 우천시 수분이 혼입되지 않도록 외부 인입부에 커버를 설치하는 것이 바람직하다.
- [53] 보조 냉각 수단에 사용되는 기체는 비용과 작업 공간내 산소 부족이 되지 않도록 작업자 내부 또는 작업장 외부의 대기를 사용할 수 있다. 그러나, 도금 표면 품질을 향상시키기 위해서는 보조 냉각 수단 또한 산소 농도를 저감시켜 주는 것이 바람직하다. 이상적으로 질소를 90% 이상 포함하는 냉각 가스를 이용하는 것이 바람직하다.
- [54] 강판의 움직임이 방해받지 않은 범위 내에서 보조 냉각 수단을 중심으로 4개 측면 또는 상편에 격벽을 설치함으로써, 냉각 가스가 강제 표면에 모아지도록 냉각 효과를 높일 수 있다.
- [55] 냉각에 의하여 도금층 응고가 완료된 후에, 표면에 조도를 구현할 수 있다. 상기 조도의 구현은 압연에 의한 물리적 압착이 가장 일반적이며, 압연하는 롤 표면에 조도를 부여하여 압연시 롤의 조도가 도금층 표면에 전사되도록 한다.
- [56]
- [57] 부호의 설명
- [58] 1.....소지철
- [59] 2.....도금욕
- [60] 3.....도금 부착량 제어기

[61] 4, 5.....냉각 수단

[62]

발명의 실시를 위한 형태

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

[64] (실시예)

[65] 아래 표 1에 나타낸 바와 같이, 0.5~2.3mm의 두께를 갖는 냉연 소지철 시편에 대해서, Mg: 0.5~2.0%, Al: 0.5~2.5%를 함유한 Zn 도금욕에 침지하여 도금을 행하고, 편면 도금량 35~100g/m²로 도금 부착량을 조절하였다. 상기 도금 부착량은 가스 노즐을 이용하여, 가스를 분사하여 표면에 압력을 가하여 조절하였다.

[66] 한편, 상기 도금량을 제어하는 노즐 상부 30cm 지점에서, 냉각 노즐을 사용하여 소지철 수직선 기준으로 상부 30°이내, 하부 80°방향으로 시간당 420~7800m³의 유량으로 분사하여, 냉각을 진행하였다. 하기 표 1에서 냉각 가스의 각도상 상부 방향일 때 양(+)의 부호으로, 하부 방향일 때 음(-)의 부호로 나타내었다.

[67] 도금층이 응고된 후, 표면 조도를 부여하기 위해서 조도가 부여된 압연 롤을 이용하여 압연하였다.

[68] 이렇게 제조된 아연합금도금강재 시편에 대해서, 표면 조도, 표면 Zn상의 비율, 광택도, 내부식성 등을 평가하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[69] 상기 표면 조도는 압연 방향 및 직각 방향에 대하여 3회 실시하여 그 평균값을 나타내었다. 도금층 표면 특성은 x300배로 3곳의 현미경 사진을 찍어서 Zn상 및 합금상의 면적을 이미지 분석(image analyzer)을 통해 측정하여, Zn상의 비율을 측정하였다. 도금 표면의 금속 광택도를 측정하여 20°각도에서의 광택도를 나타내었다.

[70] 한편, 상기 측정 기기에 의한 도금층 특성 이외에, 표면상에 국부적으로 산화물의 생성이나 거칠기의 차이로 빛의 반사도가 달라져 육안상 감별할 수 있는 국부적 균집 형태의 표면 결함(이하, 미세 균집 결함)을 측정하였다. 상기 미세 균집 결함은 도금의 기능이나 내식성에 미치는 영향은 미미하지만 육안상 외관을 훼손하는 형태의 결함이다. 결함은 면적을 가지며 육안상 관찰될 수 있는 크기 이상이나, 경험적으로 결함의 길이가 100 μ m 이상인 경우가 많다.

[71]

[72] 한편, 시편에 대해서 도장 후 내식성을 알아보기 위하여, 동일한 조건에서 인산염 처리를 한 후 전착 도장을 실시하였다. 도장의 두께는 20 μ m로 일정하게 하였다. 도장된 표면을 칼날을 이용하여 절단한 후 부식실험을 실시하였다. 이때 칼날의 깊이는 소지철 표면까지 닿도록 하였고, 부식 실험은 정해진 방법에 따라 부식 환경, 부식 사이클이 다양하게 존재하는데, 본 발명의 결과 어떠한 부식 평가법을 실시하더라도 유사한 경향을 얻을 수 있어서, 본 실시예에서는

VDA102-233에 준하는 주기부식시험(cycle corrosion test)를 6 cycle 실시한 후 도장 표면의 칼날 위치에서 도장층의 박리 폭을 10회 이상 측정하여 가장 큰 박리폭을 나타내었다.

[73] [표1]

구분	성분(중량 %)		시편 두께 (mm)	편면도금량(g/m ²)	냉각유량(m ³ /Hr)	냉각가스 O ₂ 농도(%)	냉각가스 분사 각도(°)	표면 조도(Ra)	표면 Zn상 비율(%)	표면 Zn상 직경(μm)	미세 균집결함(개/m ²)	광택도(20°)	도장 박리 폭(mm)
	Mg	Al											
발명예 1	0.5	0.5	0.7	50	7800	1.1	-45	0.4	95	81	미발생	115	2.2
발명예 2	0.8	0.8	0.7	37	5000	2.5	0	0.7	91	167	미발생	78	1.6
발명예 3	1	1	0.7	35	3200	5.4	-35	0.8	87	51	미발생	78	1.4
발명예 4	1.2	1.2	0.7	37	2800	3.4	-45	1	85	64	미발생	105	1.1
발명예 5	1.4	1.4	0.7	45	2200	4.6	-45	2.3	82	54	미발생	69	1.1
발명예 6	1.4	1.4	0.7	46	1800	9.1	-45	0.9	75	65	미발생	75	1.2
발명예 7	1.4	1.4	0.7	38	2000	9.8	-45	0.9	54	45	미발생	54	1.3
발명예 8	1.4	1.4	0.5	50	1200	2.3	+15	0.8	45	57	미발생	70	1.2
발명예 9	1.4	1.4	2.3	35	600	1.5	-60	1	23	39	미발생	50	1.3
발명예 10	1.6	1.6	0.7	41	800	0.6	-80	0.9	42	45	미발생	68	0.8
발명예 11	2	2.5	1	38	420	4.5	+20	1	17	33	미발생	45	0.9
비교예 1	1	1	0.7	35	-	11.1	-85	0.9	13	27	34	39	2.7

비교 예 2	1.4	1.4	0.7	46	260	15.9	+45	2.5	56	15	15	36	1.4
비교 예 3	1.4	1.4	1.5	100	380	21.0	+35	1.2	14	17	5	37	2.2

[74]

[75] 상기 표 1의 결과를 바탕으로, 도장 내식성을 나타내는 부식 후 도장 박리의 최대 폭과 도금층 내 Mg 함량의 관계를 도 2에 나타내었다. 도장 박리 폭과 도금층 내 Mg 함량(중량%) 관계는 아래 관계식 1을 만족하는 것이 바람직하다.

[76] [관계식 1]

[77] $\text{도장박리폭(mm)} < -0.8 \times \text{도금층 Mg 함량(wt\%)} + 3$

[78] 본 발명의 조건을 만족하는 발명에 1 내지 11은 모두 우수한 표면 품질과 도장 후 내부식성을 얻는 것을 알 수 있었으나, 본 발명의 조건을 벗어난 비교예 1 내지 3의 경우에는 도금 표면의 Zn상 비율이 15 면적% 미만이거나, Zn상 직경이 $30\mu\text{m}$ 미만이며, 광택도(20°)가 40이하임을 알 수 있다.

[79] 한편, 도 3은 상기 비교예 3의 표면을 관찰한 사진이고, 도 4는 발명에 7의 의 표면을 관찰한 사진이다. 도 3 및 도 4를 비교하면, 표면의 Zn 도금상의 비율과 직경의 차이를 명확히 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 소지철 및 상기 소지철의 적어도 일면에 형성된 아연합금도금층을 포함하는 아연합금도금강재이며, 상기 아연합금도금층은 중량%로, Mg: 0.5~2.0%, Al: 0.5~2.5%, 나머지는 Zn 및 불가피한 불순물을 포함하고, 상기 아연합금도금층의 표면은 면적분율로, Zn상의 비율이 15%이상이고, 상기 Zn상의 평균 직경은 30 μ m 이상인 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 아연합금도금강재의 표면 조도(Ra)는 0.4~2.3인 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 아연합금도금강재의 면광택도는 ISO 2813 기준, 표면 측정각도 20°에서 40~120인 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 아연합금도금강재는 도장 후 도장 박리폭이 아래 관계식 1을 만족하는 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재.
[관계식 1]
도장박리폭(mm) < $-0.8 \times \text{도금층 Mg 함량(wt\%)} + 3$
- [청구항 5] 중량%로, Mg: 0.5~2.0%, Al: 0.5~2.5%, 나머지는 Zn 및 불가피한 불순물을 포함하는 아연합금도금욕을 준비하는 단계; 상기 아연합금도금욕에 소지철을 침지하여, 도금된 아연합금도금강재를 얻는 단계; 상기 아연합금도금강재에 대해, 10 부피% 이하의 산소(O₂) 및 나머지는 불활성 가스를 포함하는 냉각가스를 400~8000m³/Hr의 유량으로 분사하여, 430°C 이하의 온도까지 냉각하는 단계; 및 상기 냉각된 아연합금도금강재에 대해 마무리 압연을 행하는 단계를 포함하는 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서, 상기 냉각 가스는 강판에 대한 수직방향으로 상부 30°이내, 하부 80°이내의 각도로 분사하는 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 5에 있어서, 상기 냉각은 행해지는 구간은 상기 침지 후 도금량 조절 후 100cm 이내에서 행하는 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 5에 있어서,

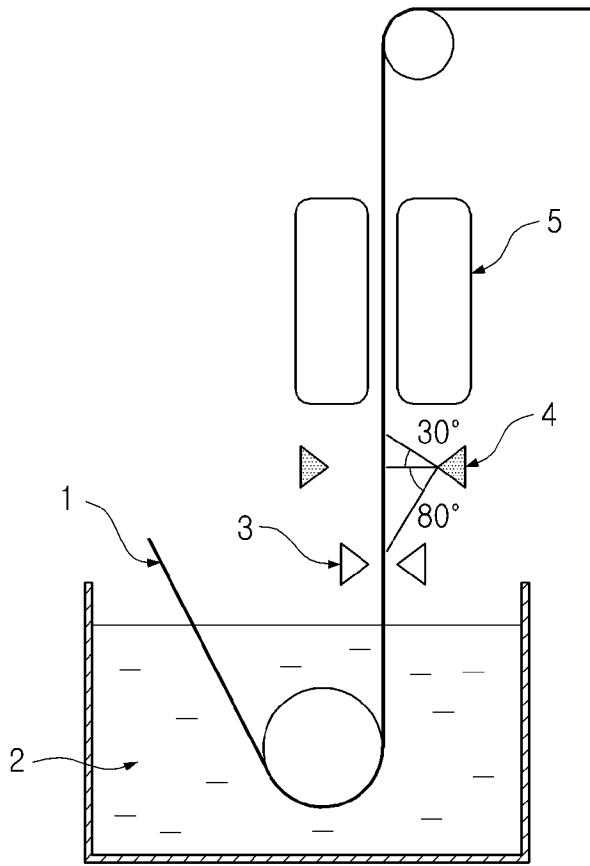
상기 아연합금도금욕의 온도는 440~470°C이고, 인입되는 소지철은 상기 아연합금도금욕의 온도보다 5~30°C 높은 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재의 제조방법.

[청구항 9] 청구항 5에 있어서,
상기 소지철은 침지 전에 600~850°C의 온도에서 열처리를 행하는 단계를 더 포함하는 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재의 제조방법.

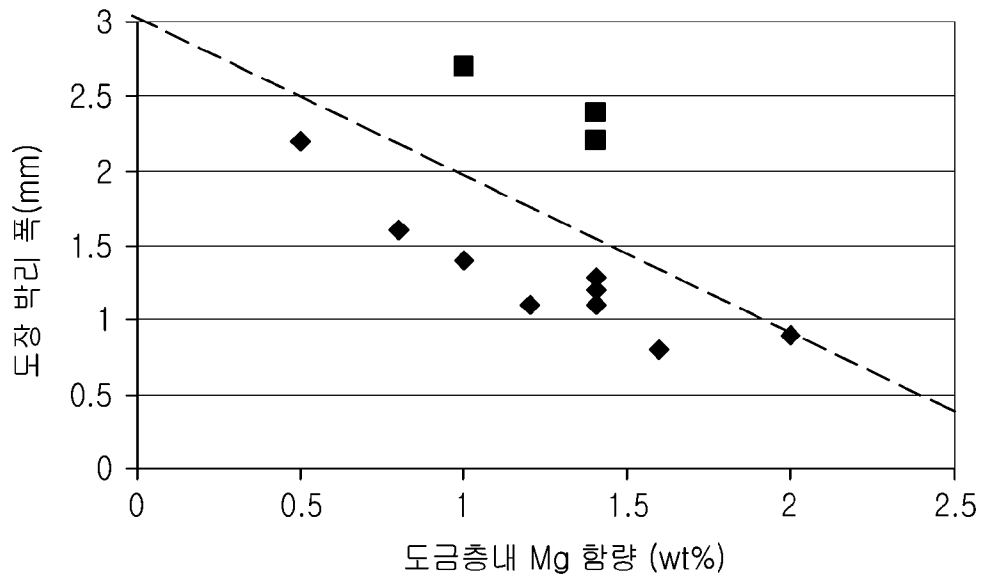
[청구항 10] 청구항 5에 있어서,
상기 냉각 후에 추가적으로 보조 냉각하는 단계를 더 포함하는 내부식성 및 표면 품질이 우수한 합금도금강재의 제조방법.

[청구항 11] 청구항 10에 있어서,
상기 보조 냉각은 90 부피% 이상의 질소를 포함하는 냉각 가스를 이용하여 행하는 합금도금강재의 제조방법.

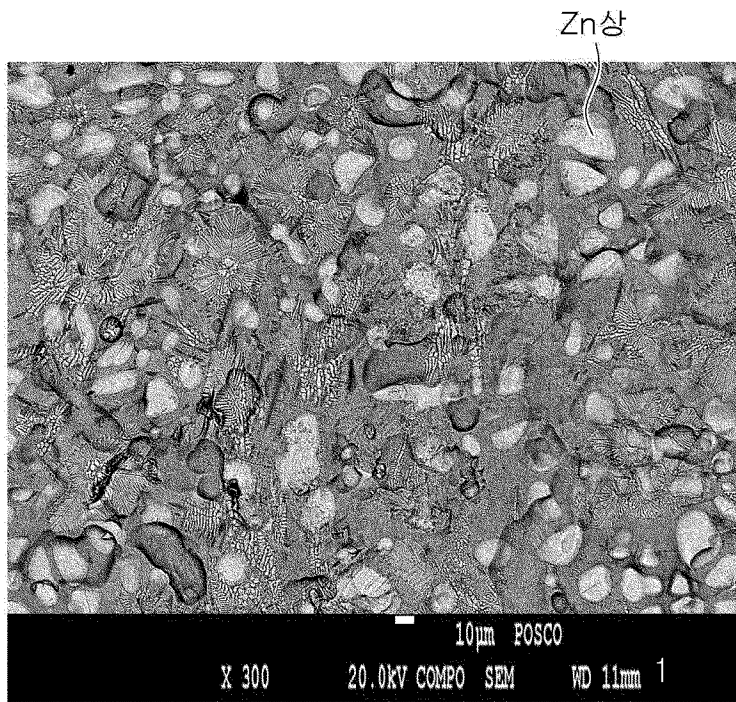
[도1]



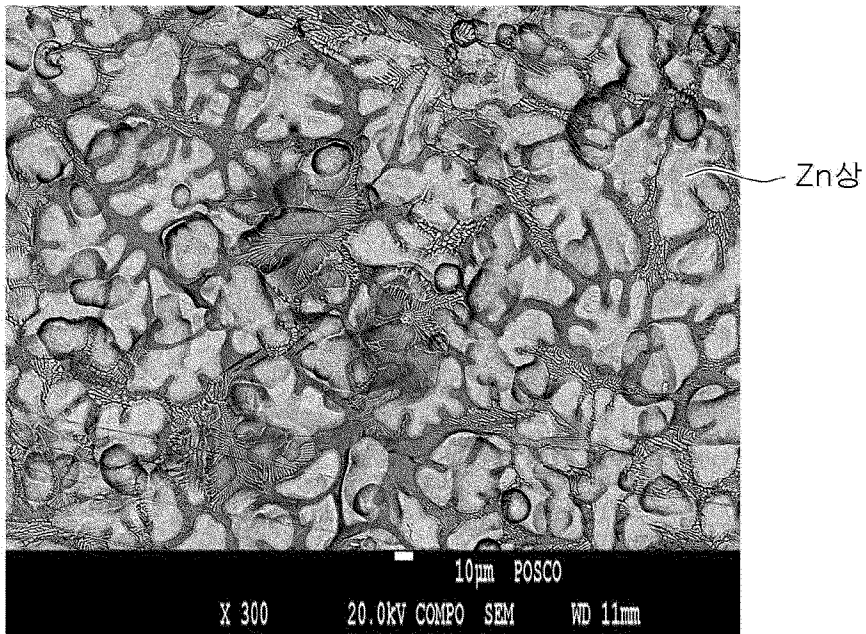
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/015331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 2/06(2006.01)i, C23C 2/40(2006.01)i, C23C 2/26(2006.01)i, C23C 2/02(2006.01)i, C22C 18/00(2006.01)i, C22C 18/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C 2/06; B29C 45/14; C22C 38/00; C23C 2/40; C23C 2/26; C23C 2/02; C22C 18/00; C22C 18/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: zinc alloy plating layer, Zn phase, surface illumination, surface brilliance, cooling gas, finishing rolling

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-157579 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 18 August 2011 See paragraphs [0001]-[0037]; and figure 2.	1-11
Y	KR 10-2003-0028174 A (POSCO) 08 April 2003 See page 2, line 15-page 3, line 11; claims 1-4; and figures 1-2.	1-11
Y	KR 10-1568548 B1 (POSCO) 11 November 2015 See paragraphs [0013]-[0031]; claims 1-7; and figure 2.	1-11
A	KR 10-2015-0074976 A (POSCO) 02 July 2015 See paragraphs [0020]-[0037]; claims 1-7; and figure 1.	1-11
A	KR 10-2015-0073035 A (POSCO) 30 June 2015 See paragraphs [0023]-[0041]; claims 1-8; and figure 1.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

30 MARCH 2018 (30.03.2018)

Date of mailing of the international search report

30 MARCH 2018 (30.03.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/015331

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2011-157579 A	18/08/2011	NONE	
KR 10-2003-0028174 A	08/04/2003	KR 10-0792746 B1	11/01/2008
KR 10-1568548 B1	11/11/2015	KR 10-2015-0075328 A	03/07/2015
KR 10-2015-0074976 A	02/07/2015	NONE	
KR 10-2015-0073035 A	30/06/2015	KR 10-1560933 B1	15/10/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C23C 2/06(2006.01)i, C23C 2/40(2006.01)i, C23C 2/26(2006.01)i, C23C 2/02(2006.01)i, C22C 18/00(2006.01)i, C22C 18/04(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C23C 2/06; B29C 45/14; C22C 38/00; C23C 2/40; C23C 2/26; C23C 2/02; C22C 18/00; C22C 18/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:
아연합금도금층, Zn상, 포면 조도, 면광택도, 냉각가스, 마무리 압연

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2011-157579 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 2011.08.18 단락 [0001]-[0037]; 및 도면 2 참조.	1-11
Y	KR 10-2003-0028174 A (주식회사 포스코) 2003.04.08 페이지 2, 라인 15 - 페이지 3, 라인 11; 청구항 1-4; 및 도면 1-2 참조.	1-11
Y	KR 10-1568548 B1 (주식회사 포스코) 2015.11.11 단락 [0013]-[0031]; 청구항 1-7; 및 도면 2 참조.	1-11
A	KR 10-2015-0074976 A (주식회사 포스코) 2015.07.02 단락 [0020]-[0037]; 청구항 1-7; 및 도면 1 참조.	1-11
A	KR 10-2015-0073035 A (주식회사 포스코) 2015.06.30 단락 [0023]-[0041]; 청구항 1-8; 및 도면 1 참조.	1-11

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2018년 03월 30일 (30.03.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 03월 30일 (30.03.2018)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 김진호 전화번호 +82-42-481-8699
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2011-157579 A	2011/08/18	없음	
KR 10-2003-0028174 A	2003/04/08	KR 10-0792746 B1	2008/01/11
KR 10-1568548 B1	2015/11/11	KR 10-2015-0075328 A	2015/07/03
KR 10-2015-0074976 A	2015/07/02	없음	
KR 10-2015-0073035 A	2015/06/30	KR 10-1560933 B1	2015/10/15