



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년04월13일

(11) 등록번호 10-2099636

(24) 등록일자 2020년04월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 2/12 (2006.01) **C23C 2/14** (2018.01)
C23C 2/28 (2006.01) **C23C 2/40** (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 2/12 (2013.01)
C23C 2/14 (2018.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7035658(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2009년03월13일
 심사청구일자 2018년01월09일
- (85) 번역문제출일자 2017년12월11일
 (65) 공개번호 10-2017-0139703
 (43) 공개일자 2017년12월19일
 (62) 원출원 특허 10-2015-7016323
 원출원일자(국제) 2009년03월13일
 심사청구일자 2015년06월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/AU2009/000306
 (87) 국제공개번호 WO 2009/111843
 국제공개일자 2009년09월17일
- (30) 우선권주장
 2008901223 2008년03월13일 오스트레일리아(AU)
 2008901224 2008년03월13일 오스트레일리아(AU)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2000328214 A*
 JP2001115247 A*
 JP2002322527 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
블루스코프 스틸 리미티드
 오스트레일리아, 빅토리아 3000, 멜버른, 콜린스 스트리트 120, 레벨 11
- (72) 발명자
리우, 치양
 오스트레일리아, 뉴 사우스 웨일즈 2500, 마운트 케이라, 웰몬트 플레이스 12
렌쇼, 웨인
 오스트레일리아, 뉴 사우스 웨일즈 2526, 우난텔라, 코우치우드 드라이브 29
윌리엄스, 조
 오스트레일리아, 뉴 사우스 웨일즈 2517, 운너나, 하이스트리트 10/14
- (74) 대리인
이건주

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이예리

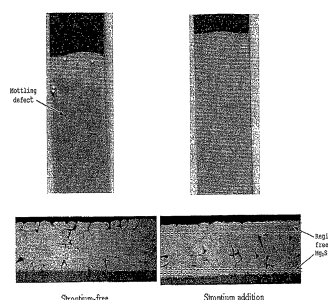
(54) 발명의 명칭 금속 코팅된 강철 스트립

(57) 요약

본 발명은 코팅 미세구조 내에 마그네슘 실리사이드(Mg_2Si) 입자를 포함하고 있는 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금(Al-Zn-Si-Mg alloy)이 코팅된 스트립에 관한 것이다. 마그네슘 실리사이드 입자의 분포는 코팅 표면에서 단지 소량의 마그네슘 실리사이드 입자만 가지거나, 적어도 실질적으로 마그네슘 실리사이드 입자가 없는 그러한

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



것이다.

(52) CPC특허분류

C23C 2/28 (2013.01)

C23C 2/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

강철 스트립 상에 형성된 알루미늄(Al)-아연(Zn)-실리콘(Si)-마그네슘(Mg) 합금의 코팅을 포함하고, 상기 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금은 40 내지 60 중량%의 아연, 0.3 내지 3 중량%의 실리콘, 0.3 내지 10 중량%의 마그네슘 및 합금 성분들의 총합이 100 중량%이 되도록 하는 잔부의 알루미늄, 선택적으로 의도된 합금 첨가물 및 불가피한 불순물을 포함하며, 또한 상기 코팅은 중량 기준으로 250ppm 내지 3000ppm의 스트론튬(Sr)을 추가로 함유하는, 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금이 코팅된 강철 스트립을 형성하기 위하여 강철 스트립 상에 내식성 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금의 코팅을 형성하는 용융 도금 코팅 방법에 있어서,

상기 강철 스트립을 알루미늄, 아연, 실리콘, 마그네슘 및 중량 기준으로 250ppm 내지 3000ppm의 스트론튬과, 선택적으로 의도된 합금 첨가물 및 불가피한 불순물을 함유하는 용융 도금 코팅 처리조를 통해 통과시키는 과정; 및

코팅 표면 영역의 두께가 코팅 전체 두께의 30% 이하인 상기 코팅 표면 영역에 마그네슘 실리사이드 입자가 10 중량% 이하로 존재하는 마그네슘 실리사이드 입자 분포를 갖도록 코팅의 미세구조에 마그네슘 실리사이드 입자를 가지는 합금 코팅을 상기 스트립에 형성하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 코팅은 중량 기준으로 500ppm 내지 3000ppm의 스트론튬을 함유하는 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 상기 코팅은 중량 기준으로 1000ppm 내지 3000ppm의 스트론튬을 함유하는 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

청구항 10

강철 스트립 상에 형성된 알루미늄(Al)-아연(Zn)-실리콘(Si)-마그네슘(Mg) 합금의 코팅을 포함하고, 상기 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금은 40 내지 60 중량%의 아연, 0.3 내지 3 중량%의 실리콘, 0.3 내지 10 중량%의 마그네슘 및 합금 성분들의 총합이 100 중량%이 되도록 하는 잔부의 알루미늄, 선택적으로 의도된 합금 첨가물 및 불가피한 불순물을 포함하는, 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금이 코팅된 강철 스트립을 형성하기 위하여, 강철 스트립에 내식성 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금의 코팅을 형성하기 위한 용융 도금 코팅 방법에 있어서, 상기 방법은

상기 강철 스트립을 알루미늄, 아연, 실리콘, 마그네슘과, 선택적으로 의도된 합금 첨가물 및 불가피한 불순물을 함유하는 용융 도금 코팅 처리조를 통해 통과시키는 과정과;

상기 스트립에 합금 코팅을 형성하는 과정; 및

상기 코팅 처리조를 빠져나오는 상기 코팅된 스트립을 상기 코팅이 경화하는 동안 조절된 속도로 냉각시킴으로써, 코팅 전체 두께의 30% 이하의 두께를 갖는 코팅 표면 영역에 10 중량% 이하의 마그네슘 실리사이드 입자가 존재하도록 코팅의 미세구조 내 상기 마그네슘 실리사이드 입자가 분포하도록 하는 과정을 포함하고,

상기 냉각 속도는 각각의 면에서 제곱미터당 75그램까지의 코팅량에 대해 11℃/sec 내지 80℃/sec 이하가 되도록, 또한 상기 냉각 속도는 각각의 면에서 제곱미터당 75 내지 100그램의 코팅량에 대해 11℃/sec 내지 50℃/sec 이하인 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

청구항 11

강철 스트립 상에 형성된 알루미늄(Al)-아연(Zn)-실리콘(Si)-마그네슘(Mg) 합금의 코팅을 포함하고, 상기 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금은 40 내지 60 중량%의 아연, 0.3 내지 3 중량%의 실리콘, 0.3 내지 10 중량%의 마그네슘 및 합금 성분들의 총합이 100 중량%이 되도록 하는 잔부의 알루미늄, 선택적으로 의도된 합금 첨가물 및 불가피한 불순물을 포함하는, 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금이 코팅된 강철 스트립을 형성하기 위하여, 강철 스트립에 내식성 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금의 코팅을 형성하기 위한 용융 도금 코팅 방법에 있어서, 상기 방법은

상기 강철 스트립을 알루미늄, 아연, 실리콘, 마그네슘과, 선택적으로 의도된 합금 첨가물 및 불가피한 불순물을 함유하는 용융 도금 코팅 처리조를 통해 통과시키는 과정과;

상기 스트립에 코팅 두께 변화가 직경 5mm의 임의의 주어진 코팅 부분에서 40% 이하인 합금 코팅을 형성함으로써, 코팅 전체 두께의 30% 이하의 두께를 갖는 코팅 표면 영역에 10 중량% 이하의 마그네슘 실리사이드 입자가 존재하도록 코팅의 미세구조 내 상기 마그네슘 실리사이드 입자가 분포하도록 하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 코팅 두께 변화는 직경 5mm의 임의의 주어진 코팅 부분에서 30% 이하인 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 상기 코팅 처리조를 빠져나오는 코팅된 스트립을 상기 코팅이 경화하는 동안 냉각시키는 속도가 스트립의 각각의 면에서 제곱미터당 75그램까지의 코팅량에 대해 80℃/sec 이하가 되도록 냉각 속도를 선택하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서, 상기 코팅 처리조를 빠져나오는 코팅된 스트립을 냉각시키는 속도를 각각의 면에서 제곱미터당 75 내지 100그램의 코팅량에 대해 50℃/sec 이하로 선택하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

청구항 15

제 11 항에 있어서, 상기 코팅 처리조를 빠져나오는 코팅된 스트립을 냉각시키는 속도를 11℃/sec 이상으로 선택하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

청구항 16

강철 스트립 상에 형성된 알루미늄(Al)-아연(Zn)-실리콘(Si)-마그네슘(Mg) 합금의 코팅을 포함하고, 상기 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금은 40 내지 60 중량%의 아연, 0.3 내지 3 중량%의 실리콘, 0.3 내지 10 중량%의 마그네슘 및 합금 성분들의 총합이 100 중량%이 되도록 하는 잔부의 알루미늄, 선택적으로 의도된 합금 첨가물 및 불가피한 불순물을 포함하는, 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금이 코팅된 강철 스트립의 용융 도금 코팅 방법에 있어서,

상기 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금을 포함하는 용융 도금 코팅 처리조에 중량 기준으로 250ppm 내지 3000ppm의 스트론튬과 선택적으로 의도된 합금 첨가물 및 불가피한 불순물을 추가하고 상기 스트립을 통과시키는 과정;

상기 스트립에 코팅 두께 변화가 직경 5mm의 임의의 주어진 코팅 부분에서 40% 이하인 합금 코팅을 형성하는 과정; 및

상기 코팅 처리조를 빠져나오는 상기 코팅된 스트립을 상기 코팅이 경화하는 동안 냉각시키는 과정으로서, 냉각 속도가 스트립의 각각의 면에서 제곱미터당 75그램까지의 코팅량에 대해 11-80℃/sec 이하가 되도록, 그리고 스트립의 각각의 면에서 제곱미터당 75그램 내지 100그램의 코팅량에 대해 11-50℃/sec 이하가 되도록 조절되는 것인 과정을 포함함으로써,

코팅 표면 영역의 두께가 코팅 전체 두께의 30% 이하인 상기 코팅 표면 영역에 마그네슘 실리사이드 입자가 10 중량% 이하로 존재하는 마그네슘 실리사이드 입자 분포를 갖도록 합금 코팅을 상기 스트립에 형성하여 내식성을 향상시키는 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 코팅은 중량 기준으로 500ppm 내지 3000ppm의 스트론튬을 함유하는 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서, 상기 코팅은 중량 기준으로 1000ppm 내지 3000ppm의 스트론튬을 함유하는 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

청구항 19

제 16 항에 있어서, 상기 코팅 두께 변화는 직경 5mm의 임의의 주어진 코팅 부분에서 30% 이하인 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

청구항 20

제 16 항에 있어서, 상기 코팅 표면 영역의 두께는 상기 코팅 전체 두께의 적어도 5%인 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

청구항 21

제 16 항에 있어서, 상기 마그네슘 실리사이드 입자의 적어도 80 중량%가 상기 코팅의 중앙 영역에 있는 것을 특징으로 하는 용융 도금 코팅 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 스트립에 관한 것으로, 더 상세하게는 내식성(corrosion-resistant) 금속 합금 코팅을 구비하는 강철 스트립에 관한 것이다.
- [0002] 더 상세하게는, 본 발명은 합금의 주요 성분으로 알루미늄(aluminium)-아연(zinc)-실리콘(silicon)-마그네슘(magnesium)을 함유하는 내식성 금속 합금 코팅에 관한 것으로, 이하 "Al-Zn-Si-Mg 합금"이라 칭한다. 상기 합금 코팅은 의도적인 합금 첨가제(deliberate alloying additions) 또는 불가피한 불순물(unavoidable impurities)로서 존재하는 다른 성분을 함유할 수 있다. 따라서, "Al-Zn-Si-Mg 합금"이라는 표현은 그러한 다른 성분들을 포함하는 합금을 망라(cover)하는 것으로 이해되며, 상기 다른 성분들은 의도적인 합금 첨가제 또는 불가피한 불순물이 될 수 있다.
- [0003] 더 상세하게는, 본 발명은 전술한 Al-Zn-Si-Mg 합금으로 코팅되고, 지붕용 자재와 같은 최종 소비자 제품으로 냉각 형성(cold formed)(예를 들면, 압연 형성에 의해) 될 수 있는 강철 스트립에 관한 것이지만, 그것에만 한정되지는 않는다.

배경 기술

- [0004] 일반적으로, Al-Zn-Si-Mg의 합금은 알루미늄, 아연, 실리콘, 마그네슘 성분을 다음과 같은 중량 % 범위로 포함한다.
- [0005] 알루미늄: 40 내지 60 %
- [0006] 아연: 40 내지 60 %
- [0007] 실리콘: 0.3 내지 3 %
- [0008] 마그네슘: 0.3 내지 10 %
- [0009] 일반적으로, 내식성 금속 합금 코팅은 용융도금(hot dip) 코팅 방법에 의해 강철 스트립 위에 형성된다.
- [0010] 종래의 용융도금 금속 코팅 방법에서, 강철 스트립은 일반적으로 하나 이상의 열처리로(heat treatment furnace)를 통과한 다음 코팅 용기(coating pot)에 유지되는 용융 금속 합금 처리조(bath) 안으로 통과하게 된다. 코팅 용기에 인접한 열처리로는 처리조의 상부 표면 아래쪽으로 하향 신장된 주둥이 형태의 배출구(out snout)를 구비한다.
- [0011] 금속 합금은 통상 가열 인덕터(heating inductor)를 사용해 코팅 용기에 용융된 상태로 유지된다. 상기 스트립은 일반적으로 처리조에 침지되는 연장된 용광로 배출구(furnace exit chute) 또는 주둥이(snout) 형태로 된 배출구의 단부(end section)를 통해 열처리로를 빠져나간다. 처리조 내에서 스트립은 하나 이상의 싱크 롤(sink rolls) 주위를 통과하고 처리조 바깥으로 상향 이동되며, 처리조를 통해 통과하면서 금속 합금으로 코팅된다.
- [0012] 금속 합금이 코팅된 스트립은 코팅 처리조를 벗어난 후에 가스 나이프(gas knife) 또는 가스 와이핑 스테이션(gas wiping station)과 같은 코팅 두께 조절 장치를 통과하게 되는데, 여기서 코팅된 표면은 코팅 두께를 조절하기 위한 와이핑 가스 분사를 거치게 된다.
- [0013] 다음으로, 금속 합금이 코팅된 스트립은 냉각장치를 통과하여 강제 냉각(forced cooling) 상태에 놓이게 된다.
- [0014] 다음으로, 냉각된 금속 합금이 코팅된 스트립은 조질 압연부(skin pass rolling section)(temper rolling section(조질 압연부)으로도 지칭됨)와 장력 교정부(tension levelling section)를 연속적으로 통과함으로써 선

택적으로 상태가 조절될 수도 있다. 상기 상태가 조절된 스트립은 코일화 장치(coiling station)에서 코일로 감기게 된다.

[0015] 55%의 Al-Zn 합금 코팅은 강철 스트립에 대한 금속 합금 코팅으로 공지되어 있다. 경화(solidification) 후에, 55%의 Al-Zn 합금 코팅은 대개 알파-알루미늄(α -Al) 수지상조직(dendrites)과 베타-아연(β -Zn) 상(phase)을 코팅의 수지상정간(inter-dendritic) 영역에 포함한다.

[0016] 용융 도금 코팅 방법에서 강철 기판과 용융 코팅 사이의 과도한 합금을 방지하기 위해 코팅 합금 성분에서 실리콘을 첨가하는 것이 공지되어 있다. 실리콘의 일부가 4원계 합금층(quaternary alloy layer) 형성에 참가하지만, 대부분의 실리콘은 경화과정 중 바늘 모양의(needle-like) 순수 실리콘 입자(pure silicon particles)를 촉발시킨다. 이러한 바늘 모양의 실리콘 입자는 코팅의 수지상정간 영역에도 또한 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 상기의 종래 문제점을 개선하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명자는 55% 알루미늄-아연-실리콘 합금 코팅 성분에서 마그네슘이 첨가되면, 마그네슘은 형성된 부식 생성물의 특성을 변화시킴으로써 개선된 컷-에지 보호(cut-edge protection)와 같은 제품 성능에 어떤 유용한 효과를 가져온다는 것을 발견했다.

[0019] 그러나, 또한 본 발명자는 마그네슘이 실리콘과 반응하여 마그네슘 실리사이드(Mg_2Si) 상을 형성하며, 마그네슘 실리사이드 상의 형성은 여러 가지로 전술한 마그네슘의 유용한 효과를 상쇄시킨다는 것을 발견했다.

[0020] 일 예로, 마그네슘 실리사이드는 일반적인 코팅 두께에 대해 큰 입자로 형성되며, 상기 입자들이 코팅 표면에서 강철 스트립에 인접한 합금층(alloy layer)까지 신장하는 빠른 부식 경로를 제공할 수 있다.

[0021] 다른 예로, 상기 마그네슘 실리사이드 입자는 잘 부러지는(brittle) 경향이 있으며, 예리한 형상이고, 균열(cracks)의 시작 및 전파경로를 제공하여 코팅된 스트립으로부터 형성된 코팅된 제품을 휘어지게 한다. 마그네슘이 없는 코팅에 비해 균열이 증가함으로 인해 코팅이 더 빠르게 부식하는 결과를 초래할 수 있다.

[0022] 전술한 점은 호주 또는 그 밖의 다른 지역에서 일반적인 지식으로 인정되어서는 안 된다.

[0023] 본 발명은 코팅 표면에 마그네슘 실리사이드 입자의 단지 소량만 존재하거나 마그네슘 실리사이드 입자가 적어도 실질적으로 없는 마그네슘 실리사이드 입자 분포로 분포된 마그네슘 실리사이드 입자를 코팅 미세구조에 포함하고 있는 Al-Zn-Si-Mg 합금이 코팅된 스트립에 관한 것이다.

[0024] 상기 "표면 영역(surface region)"이라는 용어는 본 명세서에서 노출된 코팅 표면으로부터 안쪽으로 신장되(extends)는 영역을 의미하는 것으로 이해된다.

[0025] 본 발명자는 코팅 미세구조 내의 전술한 바와 같은 마그네슘 실리사이드 입자 분포는 상당한 이점을 제공하며 아래 방법 중 어느 하나에 의해 달성할 수 있다는 것을 발견했다.

[0026] (a) 코팅 합금에 스트론튬 첨가;

[0028] *(b) 코팅 처리조를 빠져나오는 코팅된 스트립의 경화 기간 동안, 주어진 코팅량(즉, 코팅 두께)에 대한 냉각 속도 선택; 및

[0029] (c) 코팅 두께 변화 최소화.

[0030] 본 발명에 따르면, 마그네슘 실리사이드(Mg_2Si) 입자를 포함하는 코팅 미세구조를 가지고, 코팅 표면에 마그네슘 실리사이드 입자의 단지 소량만 존재하거나 마그네슘 실리사이드 입자가 적어도 실질적으로 없는 마그네슘 실리사이드 입자 분포를 가지는 강철 스트립 상에 Al-Zn-Si-Mg 합금의 코팅을 포함하는 Al-Zn-Si-Mg 합금이 코팅된 강철 스트립이 제공된다.

[0031] 상기 코팅 표면 영역에서의 상기 마그네슘 실리사이드 입자의 단지 일부는 상기 마그네슘 실리사이드 입자의 10 중량% 이하이다.

- [0032] 통상, 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금은 알루미늄, 아연, 실리콘 및 마그네슘 성분을 다음과 같은 중량 % 범위로 포함한다:
- [0033] 알루미늄: 40 내지 60%
- [0034] 아연: 40 내지 60%
- [0035] 실리콘: 0.3 내지 3%
- [0036] 마그네슘: 0.3 내지 10%
- [0037] 상기 Al-Zn-Si-Mg 합금은 예를 들면, 철(iron), 바나듐(vanadium), 크롬(chromium), 스트론튬(strontium) 중 어느 하나 이상과 같은 다른 성분을 또한 함유할 수 있다.
- [0038] 바람직하게는, 상기 표면 영역은 전체 코팅 두께의 적어도 5%의 두께를 갖는다.
- [0039] 바람직하게는, 상기 표면 영역은 전체 코팅 두께의 30% 이하의 두께를 갖는다.
- [0040] 더 바람직하게는, 상기 표면 영역은 전체 코팅 두께의 20% 이하의 두께를 갖는다.
- [0041] 더 바람직하게는, 상기 표면 영역은 전체 코팅 두께의 5 내지 30%의 두께를 갖는다.
- [0042] 바람직하게는, 상기 마그네슘 실리사이드 입자의 적어도 상당부분은 상기 코팅의 중앙 영역(central region)에 존재한다.
- [0043] 상기 코팅의 중앙 영역에 있는 상기 마그네슘 실리사이드 입자의 상당부분은 상기 마그네슘 실리사이드 입자의 적어도 80 중량%이다.
- [0044] 바람직하게는, 상기 코팅 두께는 30 μ m 이하이다.
- [0045] 바람직하게는, 상기 코팅 두께는 7 μ m 이상이다.
- [0046] 상기 코팅 미세구조는 또한 상기 강철 스트립에 인접하며, 마그네슘 실리사이드 입자의 단지 소량만 가지거나 또는 마그네슘 실리사이드 입자가 적어도 실질적으로 없는 영역을 구비하며, 이에 의해 코팅 미세구조 내의 마그네슘 실리사이드 입자는 적어도 실질적으로 상기 코팅의 중간(central) 또는 중심(core) 영역에 한정된다.
- [0047] 바람직하게는, 상기 코팅은 250ppm 이상의 스트론튬을 함유하며, 상기 스트론튬의 첨가는 상기 코팅에서 전술한 마그네슘 실리사이드의 분포 형성을 촉진한다.
- [0048] 바람직하게는, 상기 코팅은 500ppm 이상의 스트론튬을 함유한다.
- [0049] 바람직하게는, 상기 코팅은 1000ppm 이상의 스트론튬을 함유한다.
- [0050] 바람직하게는, 상기 코팅은 3000ppm 이하의 스트론튬을 함유한다.
- [0051] 상기 Al-Zn-Si-Mg-Sr 합금 코팅은 의도적인 첨가물 또는 불가피한 불순물로서 다른 성분들을 함유할 수 있다.
- [0052] 바람직하게는, 최소한의 코팅 두께 변화가 있다.
- [0053] 본 발명에 따르면, 강철 스트립을 알루미늄, 아연, 실리콘, 마그네슘 및 250ppm 이상의 스트론튬과, 선택적으로 다른 성분을 함유하는 용융 도금 코팅 처리조를 통해 통과시키는 과정; 및 상기 코팅 표면에 마그네슘 실리사이드 입자의 단지 소량만 존재하거나 마그네슘 실리사이드 입자가 없는 마그네슘 실리사이드 입자 분포를 갖는 코팅 미세구조로 마그네슘 실리사이드 입자를 갖는 합금 코팅을 상기 스트립에 형성하는 과정을 포함하는 강철 스트립에 내식성(corrosion-resistant) 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금의 코팅을 형성하기 위한 용융 도금 코팅 방법이 제공된다.
- [0054] 바람직하게는, 상기 코팅은 500ppm 이상의 스트론튬을 함유한다.
- [0055] 바람직하게는, 상기 코팅은 1000ppm 이상의 스트론튬을 함유한다.
- [0056] 바람직하게는, 상기 용융 처리조(molten bath)는 3000ppm 이하의 스트론튬을 함유한다.
- [0057] 상기 Al-Zn-Si-Mg-Sr 합금 코팅은 의도적인 첨가물 또는 불가피한 불순물로서 다른 성분들을 함유할 수 있다.
- [0058] 본 발명에 따르면, 강철 스트립을 알루미늄, 아연, 실리콘, 마그네슘과, 선택적으로 다른 성분을 함유하는 용융 도금 코팅 처리조를 통해 통과시키는 과정과; 상기 스트립에 합금 코팅을 형성하는 과정; 및 상기 코팅 처리조

(coating bath)를 빠져나오는(exiting) 상기 코팅된 스트립을 상기 코팅이 경화하는 동안 조절된 속도로 냉각하는 과정을 포함하여, 상기 코팅 표면에 마그네슘 실리사이드 입자의 단지 소량만 존재하거나 마그네슘 실리사이드 입자가 없는 마그네슘 실리사이드 입자 분포를 갖는 코팅 미세구조로 상기 마그네슘 실리사이드 입자가 분포하도록 하는 것을 특징으로 하는 강철 스트립에 내식성 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금의 코팅을 형성하기 위한 용융 도금 코팅 방법이 제공된다.

- [0059] 상기 코팅 표면 영역의 상기 마그네슘 실리사이드 입자의 단지 소량은 상기 마그네슘 실리사이드 입자의 10 중량% 이하이다.
- [0060] 바람직하게는, 상기 방법은 상기 코팅 처리조를 빠져나오는 코팅된 스트립에 대한 냉각 속도가 임계 냉각 속도(threshold cooling rate) 이하가 되도록 상기 냉각 속도를 선택하는 과정을 포함한다.
- [0061] 임의의 주어진 환경에서, 필요한 냉각 속도의 선택은 코팅 두께(또는 코팅량)와 관련이 있다.
- [0062] 바람직하게는, 상기 방법은 상기 코팅 처리조를 빠져나오는 코팅된 스트립에 대한 냉각 속도가 스트립의 각각의 면(strip surface per side)에서 제곱미터당 75그램까지의 코팅량에 대해 80℃/sec 이하가 되도록 상기 냉각 속도를 선택하는 과정을 포함한다.
- [0063] 바람직하게는, 상기 방법은 상기 코팅 처리조를 빠져나오는 코팅된 스트립에 대한 냉각 속도가 스트립의 각각의 면에서 제곱미터당 75그램 내지 100그램의 코팅량에 대해 50℃/sec 이하가 되도록 상기 냉각 속도를 선택하는 과정을 포함한다.
- [0064] 통상, 상기 방법은 상기 냉각 속도가 적어도 11℃/sec가 되도록 선택하는 과정을 포함한다.
- [0065] 상기 코팅 처리조 및 상기 처리조에서 코팅된 강철 스트립 상의 코팅은 스트론튬을 함유할 수 있다.
- [0066] 본 발명에 따르면, 상기 강철 스트립을 알루미늄, 아연, 실리콘, 마그네슘과, 선택적으로 다른 성분을 함유하는 용융 도금 코팅 처리조를 통해 통과시키는 과정과; 상기 스트립에 코팅 두께 변화가 최소인 합금 코팅을 형성하는 과정을 포함하여, 상기 코팅 표면에서 마그네슘 실리사이드 입자의 단지 소량만 존재하거나 마그네슘 실리사이드 입자가 없는 마그네슘 실리사이드 입자 분포를 갖는 코팅 미세구조로 상기 마그네슘 실리사이드 입자가 분포하도록 하는 것을 특징으로 하는 강철 스트립에 내식성 알루미늄-아연-실리콘-마그네슘 합금의 코팅을 형성하기 위한 용융 도금 코팅 방법이 또한 제공된다.
- [0067] 바람직하게는, 상기 코팅 두께 변화는 직경 5mm의 임의의 주어진 코팅 부분에서 40% 이하이어야 한다.
- [0068] 더욱 바람직하게는, 상기 코팅 두께 변화는 직경 5mm의 임의의 주어진 코팅 부분에서 30% 이하이어야 한다.
- [0069] 임의의 주어진 환경에서, 적절한 두께 변화의 선택은 코팅 두께(또는 코팅량)와 관련이 있다.
- [0070] 일 예로, 22 μ m의 코팅 두께에 대해, 직경 5mm의 임의의 주어진 코팅 부분에서 바람직한 최대 두께는 27 μ m 이다.
- [0071] 바람직하게는, 상기 방법은 상기 코팅 처리조를 빠져나오는 코팅된 스트립의 경화 기간 동안 냉각 속도는 임계 냉각 속도 이하가 되도록 상기 냉각 속도를 선택하는 과정을 포함한다.
- [0072] 상기 코팅 처리조 및 상기 처리조에서 코팅된 강철 스트립 상의 코팅은 스트론튬을 함유할 수 있다.
- [0073] 상기 용융 도금 코팅 방법은 전술한 종래의 방법 또는 다른 적절한 방법이 될 수 있다.

발명의 효과

- [0074] 본 발명은 다음과 같은 이점들을 포함한다.
- [0075] 내부식성을 향상시킨다. 본 발명의 마그네슘 실리사이드 분포는 종래의 마그네슘 실리사이드 분포에서 발생하는 코팅 표면에서 강철 스트립까지의 직접 부식 경로를 제거한다. 이에 따라, 코팅의 내부식성이 크게 향상된다.
- [0076] 코팅의 연성이 개선된다. 코팅 표면과 강철 스트립 근처의 마그네슘 실리사이드 입자는 코팅이 높은 압박 공정을 거칠 때 균열의 시발점(initiation sites)가 되기도 한다. 본 발명에 따른 마그네슘 실리사이드 분포는 이러한 균열 시발점을 완전히 제거하거나 균열 시발점의 충수를 상당히 감소시킴으로써 코팅 연성을 크게 개선한다.
- [0077] 스트론튬을 첨가함으로써 높은 냉각 속도를 이용할 수 있고, 포트(pot) 이후에 필요한 냉각 장비의 길이를 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0078] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 수행된 실험 결과를 요약한 도면으로, 55%Al-Zn-1.5%Si-2.0%Mg 코팅에 스트론튬을 첨가함으로써 표면 모틀링 결함을 제거하고, 코팅 두께 방향으로 마그네슘 실리사이드 상의 분포 패턴을 변화시키는 것을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0079] 실시예
- [0080] 본 발명자는 강철 기판 위에 코팅된 3000ppm까지의 스트론튬(Sr)이 첨가된 일련의 55%Al-Zn-1.5%Si-2.0%Mg 합금 성분대에 대해 실험실 실험(laboratory experiments)을 수행하였다.
- [0081] 상기 실험의 목적은 스트론튬이 코팅 표면에서의 모틀링에 끼치는 영향을 조사하기 위함이다.
- [0082] 도 1은 본 발명의 실시예를 나타낸 것으로, 본 발명자에 의해 수행된 일련의 실험 결과를 요약하여 나타낸 것이다.
- [0083] 도면의 왼쪽(왼쪽 도면)은 스트론튬을 첨가하지 않은 55%Al-Zn-1.5%Si-2.0%Mg 합금을 포함하는 코팅에 의해 코팅된 강철 기판의 상부 평면도(top plan view)와 코팅을 통과하는 횡단면(cross-section)도로 구성되어 있다. 상기 코팅은 전술한 경화 기간 동안의 냉각 속도 선택에 유념하여 형성된 것이 아니다.
- [0084] 마그네슘 실리사이드 입자가 코팅 전체 두께에 걸쳐 분포함을 횡단면도로부터 확인할 수 있다. 이는 전술한 바와 같은 이유로 인해 야기되는 문제이다.
- [0085] 도면의 오른쪽(오른쪽 도면)은 55%Al-Zn-1.5%Si-2.0%Mg 합금 및 500ppm의 스트론튬을 포함하는 코팅으로 코팅된 강철 기판의 상부 평면도와 코팅을 통과하는 횡단면도로 구성된다. 횡단면도는 마그네슘 실리사이드 입자는 코팅 중간 밴드에 한정되며, 코팅 표면의 상부 및 하부와 강철 기판과의 계면 영역에서는 마그네슘 실리사이드 입자가 전혀 발생하지 않음을 나타낸다. 이는 전술한 바와 같은 이유로 인한 이점이다.
- [0086] 상기 현미경사진(photomicrographs)은 Al-Zn-Si-Mg 코팅 합금에 스트론튬(Sr)을 첨가하는 이점을 명확하게 나타낸다.
- [0087] 실험실 실험을 통해 도면의 우측에 도시된 미세구조는 스트론튬(Sr)을 250 내지 3000ppm 범위로 첨가한 경우에 형성됨을 발견했다.
- [0088] 본 발명자는 또한 55%Al-Zn-1.5%Si-2.0%Mg 합금 조성(스트론튬을 함유하지 않음)이 코팅된 강철 기판에서 라인 시험(line trials)을 수행했다.
- [0089] 상기 시험의 목적은 냉각 속도(cooling rates) 및 코팅량(coating masses)이 코팅 표면의 모틀링에 끼치는 영향을 조사하기 위함이다.
- [0090] 상기 시험은 스트립의 각각의 면에서(각 면당) 제곱미터당 60 내지 100그램의 코팅량, 냉각 속도 90℃/sec까지 범위를 포함한다.
- [0091] 본 발명자는 코팅 미세구조(microstructure), 더욱 상세하게는 코팅 내에서 마그네슘 실리사이드 입자 분포에 영향을 끼치는 두 가지 요인(factors)을 발견했다.
- [0092] 첫 번째 요인은 코팅 경화 공정이 완료되기 전에 코팅 처리조를 빠져나가는 스트립의 냉각 속도의 영향이다. 본 발명자는 냉각 속도를 조절이 중요하다는 것을 발견했다.
- [0093] 일례로, 본 발명자는 AZ150 클래스 코팅에 대해(또는 스트립의 각각의 면에 대해(각 면당) 제곱미터당 75그램의 코팅-호주 표준 AS1397-2001 참조), 냉각 속도가 80℃/sec 보다 높으면, 코팅 표면에 마그네슘 실리사이드 입자가 형성된다는 것을 발견했다.
- [0094] 본 발명자는 또한 상기와 동일한 코팅에 대해 냉각 속도가 너무 낮으면, 특히 11℃/sec 보다 낮으면 바람직하지 않다는 것을 발견했다. 이 경우, 코팅은 "대나무(bamboo)" 구조의 결함을 발생시키고, 이로 인해 아연이 풍부한 상(zinc-rich phases)은 코팅 표면에서 강철 계면까지 수직선 형태의 부식경로를 형성하며, 이는 코팅에 부식을 초래하게 된다.
- [0095] 따라서, AZ150 클래스 코팅에 대해, 시험에 사용된 조건 하에서, 냉각 속도는 80℃/sec 이하, 통상 11 내지 80

℃/sec 범위로 조절되어야 한다.

- [0096] 다른 한편으로, 본 발명자는 AZ200 클래스 코팅에 대해, 냉각 속도가 50℃/sec 보다 높으면 코팅 표면에 마그네슘 실리사이드 입자가 형성된다는 것을 또한 발견했다.
- [0097] 따라서, AZ200 클래스 코팅에 대해, 시험에 사용된 조건 하에서, 냉각 속도는 50℃/sec 이하, 통상 11 내지 50℃/sec 범위가 바람직하다.
- [0098] 본 발명자에 의해 수행된 Al-Zn-Si-Mg 코팅의 경화에 대한 연구(research work)는 코팅에서 마그네슘 실리사이드 상(Mg₂Si phase) 형성과 코팅에서 마그네슘 실리사이드 상의 분포에 영향을 끼치는 요인에 대한 이해를 증진시키는 데 도움이 되었다. 본 발명은 다음에 기술되는 예에 한정되지 않으며, 더 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0099] Al-Zn-Si-Mg 합금 코팅이 560℃ 부근의 온도로 냉각되면, 알파-알루미늄(α -Al) 상은 1차로 핵생성한다. 이어서, 알파-알루미늄은 수지상 조직 형상(dendritic form)으로 성장한다. 알파-알루미늄 상이 성장하면, 다른 용질 성분과 함께, 마그네슘과 실리콘이 용융 액상(molten liquid phase)으로 주입되고, 수지상정간(inter-dendritic) 영역에 잔류하는 용융 액체는 마그네슘과 실리콘이 풍부하게(enriched) 된다.
- [0100] 수지상정간 영역에서 마그네슘과 실리콘의 농축이 일정 레벨에 도달하면, 마그네슘 실리사이드 상이 형성되기 시작하고, 이때 온도는 465℃ 정도가 된다. 단순화를 위해, 코팅 바깥쪽 표면 근처의 수지상정간 영역은 A영역으로, 강철 스트립 표면에서 4원계 금속간 합금층(quaternary intermetallic alloy layer) 근처의 다른 수지상정간 영역은 B영역이라 가정한다. 또한, 마그네슘과 실리콘의 농축 레벨은 A 영역과 B 영역에서 동일한 것으로 가정한다.
- [0101] 465℃ 또는 그 이하의 온도에서, 마그네슘 실리사이드 상은 A영역과 B영역에서 동일한 경향으로 새롭게 핵생성된다. 그러나, 물리 야금학 원리(principles of physical metallurgy)에 의하면, 자유 에너지(free energy)가 최소인 지점에서 새로운 상이 핵생성 할 것이다. 마그네슘 실리사이드 상은 통상 스트론튬(Sr)을 함유하지 않은 코팅 처리조(스트론튬을 함유하는 코팅에서 스트론튬의 역할을 아래에 기술한다)가 제공된 B영역의 사원계 금속간 합금층에서 핵생성 할 것이다. 이것은 전술한 원리에 따른 것으로, 사원계 금속간 합금 상과 마그네슘 실리사이드 상 사이의 결정격자구조(crystal lattice structure)에 있어서 어떤 유사점이 있으며, 이는 시스템 내에서 자유 에너지의 증가를 최소화함으로써 마그네슘 실리사이드 상의 핵생성을 유리하게 한다. 이에 비해, A 영역에 있는 코팅의 표면 산화물 상에서 마그네슘 실리사이드 상이 핵생성 하는 경우, 시스템에서 자유 에너지의 증가가 더 크다.
- [0102] B영역에서 핵이 생성되면, 마그네슘 실리사이드 상은 수지상정간 영역에서 A영역 쪽으로 용융 액상 채널을 따라 위쪽으로 성장한다. 마그네슘 실리사이드 상 앞의 성장에서(C 영역), 용융 액상은 A영역에 비해 마그네슘과 실리콘이 격감한다(액상과 마그네슘 실리사이드 상 사이에서 마그네슘과 실리콘의 분배 계수(partition coefficients)에 따라). 따라서, A영역과 C영역 사이에 확산결합이 형성된다. 다시 말해서, 용융 액상 내의 마그네슘과 실리콘은 A영역에서 C영역으로 확산할 것이다. A영역에서 알파-알루미늄 상의 성장은, A 영역은 마그네슘과 실리콘이 항상 풍부하며, 액상은 마그네슘 실리사이드 상에 대해 "불충분 냉각(undercooled)" 상태이므로 A 영역에서 마그네슘 실리사이드 상의 핵생성 경향은 항상 있다는 것을 의미한다는 점에 주의해야 한다.
- [0103] 마그네슘 실리사이드 상이 A영역에서 핵생성 하는 것인지, 또는 마그네슘과 실리콘이 A영역에서 C영역으로 확산을 유지하는 것인지는 여부는, 영역별 온도와 관련된, A영역에서의 마그네슘과 실리콘의 농축레벨에 의존할 것이며, 결국 알파-알루미늄의 성장에 의해 해당영역으로 거부되는 마그네슘 량과 실리콘 량 사이의 균형 및 확산에 의해 해당영역으로부터 이동하는 마그네슘 량과 실리콘 량 사이의 균형에 달려있다. 마그네슘 실리사이드 핵생성/성장 공정은 380℃ 정도의 온도에서 완료되어야 하므로, 확산에 필요한 시간 또한 L→Al-Zn 공융 반응(eutectic reaction)이 일어나기 전으로 제한되며, 여기서, L은 용융 액상을 나타낸다.
- [0104] 본 발명자는 이러한 균형(balance)을 조절함으로써 후속 마그네슘 실리사이드 상의 핵생성 또는 성장, 또는 코팅 두께 방향으로의 마그네슘 실리사이드 상의 최종 분포를 조절할 수 있다는 것을 발견했다.
- [0105] 특히, 본 발명자는 일정 코팅 두께에 대해, A 영역에서 마그네슘 실리사이드 상의 핵생성 위험을 방지하기 위해서는 냉각 속도가 특정 범위, 더욱 상세하게는 임계 온도(threshold temperature)를 초과하지 않도록 조절되어야 한다는 것을 발견했다. 이것은 일정 코팅 두께(또는 A 영역과 C 영역 사이의 비교적 일정한 확산 거리)에 대해, 높은 냉각 속도가 알파-알루미늄 상이 더 빠르게 성장하도록 유도할 것이며, 결과적으로 더 많은 마그네슘과 실리콘이 A 영역에서 액상으로 거부되도록 하거나, A 영역에서 마그네슘 실리사이드 상의 핵생성 위험을 더

증가시킨다(이것은 바람직하지 않음)는 것을 발견했다.

- [0106] 다른 한편으로, 일정 냉각 속도에 대해, 코팅이 더 두꺼울수록(또는 더 두꺼운 국부 코팅 영역) A 영역과 C 영역 사이 확산거리가 증가할 것이며, 이에 따라 더 적은 양의 마그네슘과 실리콘이 일정 시간 내에 확산에 의해 A 영역에서 C 영역으로 이동하게 되고 결국 A 영역에서 마그네슘과 실리콘의 농축이 증가하거나 마그네슘 실리콘 사이드 상이 핵생성 할 위험이 증가하게 된다(이는 바람직하지 않음).
- [0107] 특히, 본 발명자는 본 발명의 마그네슘 실리콘사이드 입자 분포를 이루기 위해, 즉, 코팅된 스트립 표면에서의 모틀링 결함을 방지하기 위해, 코팅 처리조를 빠져나가는 코팅된 스트립에 대한 냉각 속도는 스트립의 각 면에서 제곱미터당 75그램의 코팅량에 대해 11 내지 80℃/sec 범위로 조절되어야 하고, 스트립의 각 면에서(각 면당) 제곱미터당 75 내지 100그램의 코팅량에 대해 11 내지 50℃/sec 범위로 조절되어야 한다는 것을 발견했다. 본 발명의 마그네슘 실리콘사이드 입자 분포를 달성하기 위해서는 단거리 코팅 두께 변화 또한 스트립 표면을 가로질러 5mm 거리 내에서 통상의 코팅 두께보다 40% 이하가 되도록 조절되어야 한다.
- [0108] 본 발명자는 또한 코팅 처리조에 스트론튬이 존재하면, 전술한 마그네슘 실리콘사이드 핵생성 반응속도론(kinetics)이 상당히 영향을 받을 수 있다는 것을 발견했다. 임의의 스트론튬 농도 레벨에서, 스트론튬은 사원계 합금층을 강하게 분리시킨다(즉, 사원계 합금 상의 화학적 성질을 변화시킨). 스트론튬은 또한 용융 코팅의 표면 산화물의 특성을 변화시켜 코팅 표면에 더 얇은 표면 산화물이 형성되도록 한다. 이러한 변화는 마그네슘 실리콘사이드 상에 대해 우선 핵생성 사이트(preferential nucleation sites)를 크게 변경하고, 이에 따라 마그네슘 실리콘사이드 상의 분포 패턴이 코팅 두께방향으로 나타나게 된다. 특히, 본 발명자는 코팅 처리조에 스트론튬이 250 내지 3000ppm으로 농축되어 있을 경우, 시스템 내에 생성될 수도 있는 매우 높은 수준의 자유 에너지의 증가로 인해, 마그네슘 실리콘사이드 상이 사원계 합금층 또는 산화물 표면에서 핵생성 하는 것이 사실상 불가능하다는 것을 발견했다. 대신, 마그네슘 실리콘사이드 상은 두께 방향으로 코팅 중간 지점에서만 핵생성 할 수 있고, 이에 따라 코팅의 외측 표면 영역 및 강철 표면에 인접한 영역에서 마그네슘 실리콘사이드가 거의 없는 코팅 구조를 형성할 수 있다. 따라서, 250 내지 3000ppm 범위의 스트론튬을 첨가하는 것은 코팅에서 마그네슘 입자의 원하는 분포를 달성하는 효과적인 수단 중 하나로 제안된다.
- [0109] 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 전술한 본 발명에 대해 많은 변경이 이루어질 수 있다.
- [0110] 이런 맥락에서 볼 때, 본 발명의 전술한 기재에서는 코팅에서 마그네슘 실리콘사이드 입자의 원하는 분포, 즉, 적어도 실질적으로 코팅 영역의 표면에는 마그네슘 실리콘사이드 입자가 없는 분포를 달성하기 위한 수단으로, (a) Al-Zn-Si-Mg 코팅 합금에 스트론튬 첨가, (b) 냉각 속도(주어진 코팅량에 대해) 및 (c) 단거리 코팅 두께 변화의 제어에 초점을 두고 있지만, 본 발명은 여기에 한정되지 않으며, 코팅에서 마그네슘 입자의 원하는 분포를 달성하기 위해 임의의 적절한 수단을 이용하는 것으로 확장 가능하다.

도면

도면1

