



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월05일
(11) 등록번호 10-1304850
(24) 등록일자 2013년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 2/06 (2006.01) C23C 2/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0103043
(22) 출원일자 2010년10월21일
심사청구일자 2010년10월21일
(65) 공개번호 10-2012-0041546
(43) 공개일자 2012년05월02일
(56) 선행기술조사문헌
JP2004209787 A*
JP08188861 A
JP10259468 A
JP2010126758 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 포스코
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)
(72) 발명자
김명수
전남 광양시 금호동 700번지 광양제철소내
이주연
전라남도 광양시 금호동 700번지 광양제철소내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 13 항

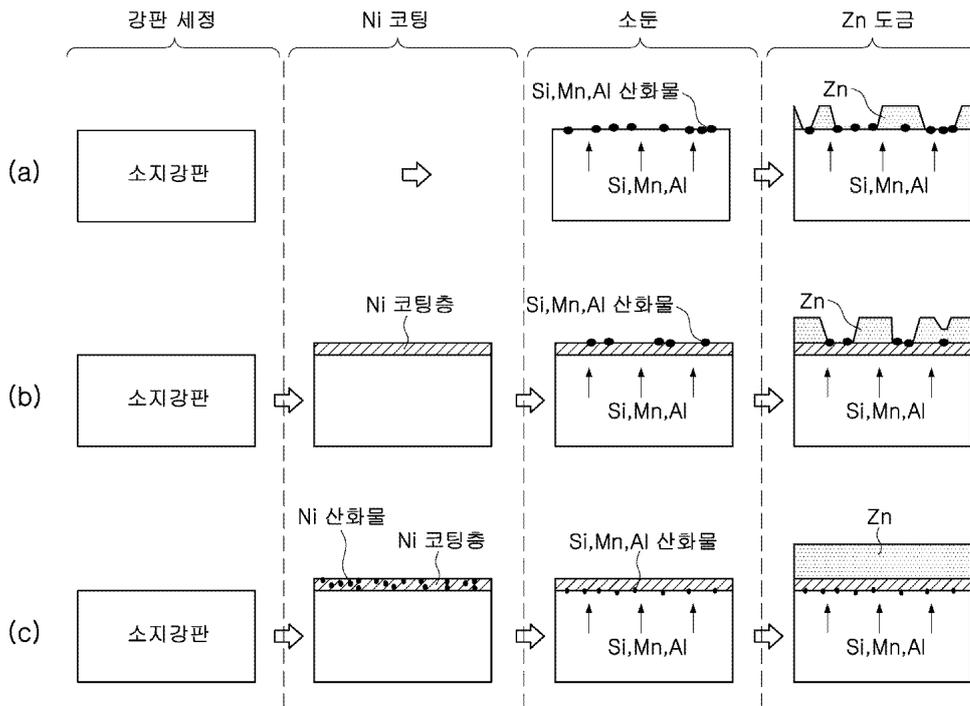
심사관 : 배근태

(54) 발명의 명칭 금속코팅강판, 용융아연도금강판 및 이들의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일측면에 따르면, 깃스자유에너지가 Fe 이상인 금속 및 상기 금속의 산화물을 포함하는 코팅층을 갖는 것을 특징으로 하는 금속코팅강판 등을 제공함으로써, Mn, Si 또는 Al 산화물의 강판 표면 형성을 억제함으로써 미도금을 방지하여 도금강판의 품질을 향상시킬 수 있고, 이러한 효과를 달성하면서도 설비의 복잡화 또는 제조비용의 증가를 최소화할 수 있어 경제성 측면에서도 매우 유리할 수 있다.

대표도



(72) 발명자

김영하

전남 광양시 금호동 700번지 광양제철소내

김종상

전남 광양시 금호동 700번지 광양제철소내

특허청구의 범위

청구항 1

깁스자유에너지가 Fe 이상인 금속 및 상기 금속의 산화물을 포함하는 코팅층을 갖고, 상기 금속의 산화물은 산소 양이 0.5~5중량%인 것을 특징으로 하는 금속코팅강판.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 금속 및 상기 금속의 산화물은 상기 금속의 부착량으로 0.1~3g/m²인 것을 특징으로 하는 금속코팅강판.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1 및 2 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속은 Ni, Fe, Co, Cu, Sn 및 Sb로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금속코팅강판.

청구항 6

소지강판, 깁스자유에너지가 Fe 이상인 금속 및 상기 금속의 산화물을 포함하는 금속의 코팅층 및 용융아연도금층을 순차적으로 가지고, 상기 금속의 산화물은 산소 양이 0.5~5중량%이고, 상기 코팅층 하부 또는 상기 소지강판 상부에 MnO, SiO₂ 또는 Al₂O₃ 산화물을 포함하는 용융아연도금강판의 GDS 그래프상에서, 상기 금속의 피크가 산소의 피크보다 용융아연도금층에 더 가깝게 위치하는 것을 특징으로 하는 용융아연도금강판.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 산소의 피크에서 산소함량이 0.05~1중량% 인 것을 특징으로 하는 용융아연도금강판.

청구항 8

삭제

청구항 9

청구항 6 및 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속은 Ni, Fe, Co, Cu, Sn 및 Sb로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 용융아연도금강판.

청구항 10

소지강판의 표면에 SO₄²⁻ 몰농도가 Ni²⁺ 몰농도의 0.7~1.2배이고, Ni²⁺ 농도가 20~90g/L이며, Ni(OH)₂ 내의 Ni 양이 1g/L 이하인 용액으로 코팅하는 것을 특징으로 하는 금속코팅강판의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 용액의 PH가 4~6인 것을 특징으로 하는 금속코팅강판의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

소지강판의 표면에 SO_4^{2-} 몰농도가 Ni^{2+} 몰농도의 0.7~1.2배이고, Ni^{2+} 농도가 20~90g/L이며, $Ni(OH)_2$ 내의 Ni 양이 1g/L 이하인 용액으로 코팅하는 단계; 상기 코팅된 강판을 가열하는 단계; 상기 가열된 강판을 냉각하는 단계; 및 상기 냉각된 강판을 용융아연도금하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 용융아연도금강판의 제조방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 용액의 PH가 4~6인 것을 특징으로 하는 용융아연도금강판의 제조방법.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 가열하는 단계는 750~900℃에서 행하는 것을 특징으로 하는 용융아연도금강판의 제조방법.

청구항 16

청구항 13에 있어서,

상기 용융아연도금하는 단계는 440~480℃의 도금액에서 행하는 것을 특징으로 하는 용융아연도금강판의 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

청구항 13 내지 16 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용융아연도금하는 단계 후에 상기 용융아연도금된 강판을 480~600℃에서 합금화 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 용융아연도금강판의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 금속코팅강판, 용융아연도금강판 및 이들의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 소지강판에 겹스자유에너지가 Fe 이상인 금속 및 상기 금속의 산화물을 포함하는 금속코팅층을 포함하는 표면품질이 우수한 금속코팅강판, 용융아연도금강판 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 용융아연도금강판은 내식성이 우수하여 자동차, 건축자재, 구조물 및 가전제품 등에 널리 사용되는데, 특히 최근 자동차의 경량화에 대한 요구에 따라 강판의 고강도화가 꾸준히 진행되고 있다. 다만, 강도를 높일 경우 상대적으로 연성이 떨어지는 문제가 있어, 최근에는 소지강판에 Mn, Si 또는 Al을 첨가한 DP(Dual Phase)강, CP(Complex Phase)강, TRIP(Transformation Induced Plasticity)강 등 연성을 향상시킨 고강도강을 제조하고 있다.

[0003] 그러나, 상기 Mn, Si 또는 Al이 첨가된 강관은 소둔로에 존재하는 미량의 산소와 반응하여 강관의 표면에 Mn, Si 또는 Al 단독, 복합 산화물을 형성함으로써 미도금을 발생시켜 도금강관의 표면품질을 저하시키는 문제가 있었다.

[0004] 이러한 문제점을 해결하기 위한 종래의 방법으로서, 일본 공개특허공보 2005-200690호에는 소지강관을 소둔 및 냉각한 후 Ni 등의 금속을 코팅함으로써 소둔시에 생성된 표면의 Mn, Si 또는 Al 산화물을 상기 금속코팅층으로 덮어버리는 기술이 개시되어 있다. 그러나, 통상 연속 용융아연도금 공정에서는 소둔과정에서부터 아연도금시까지 환원성 분위기를 유지하기 위해 일체형으로 구성하게 되는데, 상기 기술은 금속코팅 전에 소둔을 하기 위해서는 소둔과 도금공정을 분리할 수밖에 없어 설비가 복잡해지고 제조비용도 증가하는 문제점이 있었다.

[0005] 따라서, 이를 해결하기 위한 또다른 종래의 방법으로서, 금속코팅을 먼저 행한 후에 소둔 및 도금을 행하는 기술이 있었으나, 소둔시 750℃ 이상의 높은 온도로 가열할 경우 코팅되어 있던 금속 물질들이 소지강관 내로 확산되어 금속코팅층이 거의 존재하지 않거나 얇아져 실질적으로 Mn, Si 또는 Al의 표층 확산을 억제하는 데에는 한계가 있었다.

[0006] 따라서, 경제적으로 Mn, Si 또는 Al 산화물의 강관 표면 형성을 억제함으로써 미도금 발생을 방지하여 도금강관의 표면품질을 향상시킬 수 있는 기술에 대한 요구가 매우 급증하고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 Mn, Si 또는 Al 산화물의 강관 표면 형성을 억제하여 도금강관의 품질을 향상시키면서 설비의 복잡화 또는 제조비용의 증가를 최소화할 수 있는 금속코팅강관, 용융아연도금강관 및 이들의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 깃스자유에너지가 Fe 이상인 금속 및 상기 금속의 산화물을 포함하는 코팅층을 갖는 것을 특징으로 하는 금속코팅강관을 제공한다.

[0009] 이때, 상기 금속 및 상기 금속의 산화물은 상기 금속의 환산량으로 0.1~3g/m²인 것이 바람직하다.

[0010] 또한, 상기 금속의 산화물은 산소 환산량으로 0.5~5중량%인 것이 보다 바람직하다.

[0011] 또한, 상기 강관은 Si, Mn 및 Al로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.2중량% 이상으로 포함하고, Ti, B 및 Cr으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.01중량% 이상으로 더 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0012] 이때, 상기 금속은 Ni, Fe, Co, Cu, Sn 및 Sb로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0013] 한편, 본 발명은 소지강관, 깃스자유에너지가 Fe 이상인 금속의 코팅층 및 용융아연도금층을 순차적으로 가지는 용융아연도금강관의 GDS 그래프상에서, 상기 금속의 피크가 산소의 피크보다 용융아연도금층에 더 가깝게 위치하는 것을 특징으로 하는 용융아연도금강관을 제공한다.

- [0014] 이때, 상기 산소의 피크에서 산소함량이 0.05~1중량% 인 것이 바람직하다.
- [0015] 또한, 상기 강관은 Si, Mn 및 Al로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.2중량% 이상으로 포함하고, Ti, B 및 Cr으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.01중량% 이상으로 더 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0016] 이때, 상기 금속은 Ni, Fe, Co, Cu, Sn 및 Sb로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0017] 한편, 본 발명은 소지강관의 표면에 SO_4^{2-} 몰농도가 Ni^{2+} 몰농도의 0.7~1.2배이고, Ni^{2+} 농도가 20~90g/L이며, $Ni(OH)_2$ 농도가 Ni 환산량으로 1g/L 이하인 용액으로 코팅하는 것을 특징으로 하는 금속코팅강관의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 이때, 상기 용액의 PH는 4~6인 것이 바람직하다.
- [0019] 또한, 상기 강관은 Si, Mn 및 Al로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.2중량% 이상으로 포함하고, Ti, B 및 Cr으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.01중량% 이상으로 더 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0020] 한편, 본 발명은 소지강관의 표면에 SO_4^{2-} 몰농도가 Ni^{2+} 몰농도의 0.7~1.2배이고, Ni^{2+} 농도가 20~90g/L이며, $Ni(OH)_2$ 농도가 Ni 환산량으로 1g/L 이하인 용액으로 코팅하는 단계; 상기 코팅된 강관을 가열하는 단계; 상기 가열된 강관을 냉각하는 단계; 및 상기 소둔된 강관을 용융아연도금하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 용융아연도금강관의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 이때, 상기 용액의 PH는 4~6인 것이 바람직하다.
- [0022] 또한, 상기 가열하는 단계는 750~900℃에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0023] 또한, 상기 용융아연도금하는 단계는 440~480℃의 도금액에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0024] 또한, 상기 강관은 Si, Mn 및 Al로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.2중량% 이상으로 포함하고, Ti, B 및 Cr으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.01중량% 이상으로 더 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0025] 이때, 상기 용융아연도금하는 단계 후에 상기 용융아연도금된 강관을 480~600℃에서 합금화 열처리하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 일측면에 따르면, Mn, Si 또는 Al 산화물의 강관 표면 형성을 억제함으로써 미도금을 방지하여 도금강관의 품질을 향상시킬 수 있고, 이러한 효과를 달성하면서도 설비의 복잡화 또는 제조비용의 증가를 최소화할

수 있어 경제성 측면에서도 매우 유리할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1의 (a)는 Ni 코팅을 행하지 않은 비교예의 제조공정에 따른 강관의 구조를 나타낸 개략도이고, (b)는 Ni 코팅을 행하였으나, Ni 산화물을 포함시키지 않은 비교예의 제조공정에 따른 강관의 구조를 나타낸 개략도이며, (c)는 본 발명의 제조공정에 따른 강관의 구조를 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일례에 따른 용융아연도금강관의 GDS 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일례에 따른 금속코팅강관의 GDS 분석결과를 나타낸 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명의 금속코팅강관에 대해 상세히 설명한다.

[0029] 본 발명자들은 종래에 Ni과 같이 깃스자유에너지가 Fe 이상인 금속을 코팅하고, 소둔한 후 아연도금을 함으로써 Mn, Si 또는 Al 산화물이 강관 표면 형성을 억제하려는 기술의 한계점을 인식하고, 금속코팅층에 깃스자유에너지가 Fe 이상인 금속과 함께 상기 금속의 산화물(수산화물 포함)을 포함시킬 경우 상기 금속 산화물에 의해 Mn, Si 또는 Al의 표면 확산이 억제됨을 인지하여, 깃스자유에너지가 Fe 이상인 금속 및 상기 금속의 산화물을 포함하는 코팅층을 갖는 것을 특징으로 하는 금속코팅강관을 발명하기에 이른 것이다.

[0030] 이를 도 1을 통해 상기 깃스자유에너지가 Fe 이상인 금속 중 Ni을 예로 들어 상기 Mn, Si 또는 Al 산화물의 표면 형성 억제 원리를 설명하면, (a)의 경우 아연도금 전에 Ni 코팅이 이루어지지 않은 것으로서 Mn, Si 또는 Al 산화물이 소둔시에 강관의 표면에 다량 형성되어 미도금 문제를 크게 발생시켰음을 알 수 있고, (b)의 경우 아연도금 전에 Ni 코팅이 이루어졌으나 여전히 Mn, Si 또는 Al 산화물의 표면 형성을 억제하는 데에 한계가 있을 수밖에 없었고, (c)의 경우 아연도금 전에 Ni 코팅을 하고 그 코팅층에 Ni 산화물까지 포함시킨 본 발명의 예에 따른 것으로서 Mn, Si 또는 Al이 NiO와 만나 MnO, SiO₂ 또는 Al₂O₃의 산화물이 되고, NiO는 환원되어 Ni로 석출되는 반응을 일으킴으로써, 0.1~3g/m²이 강관의 표면에까지 확산되어 산화물을 형성하지 않고, 금속코팅층의 하부 또는 소지강관의 상부에 Mn, Si 또는 Al 산화물이 위치하게 되는 것이다.

[0031] 상기 깃스자유에너지가 Fe 이상인 금속은 Ni, Fe, Co, Cu, Sn 및 Sb로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상인 것이 바람직하는데, 이러한 금속을 사용하는 이유는 Mn, Si 또는 Al이 산화하는 데 필요한 깃스자유에너지가 상기 금속들에 비해 훨씬 낮아 상기 치환반응이 쉽게 일어날 수 있기 때문이다.

[0032] 이때, 상기 금속 및 상기 금속의 산화물은 상기 금속의 환산량으로 0.1~3g/m²인 것이 바람직하다. 만약, 상기 환산량이 0.1g/m²에 미달하면 금속의 코팅량이 너무 적어 코팅되지 않는 부분이 존재하게 될 수 있고, 경제성을 고려하여 상한은 3g/m²로 한다.

[0033] 또한, 금속의 산화물은 Mn, Si 또는 Al이 강관의 표면으로 확산되기 전에 MnO, SiO₂ 또는 Al₂O₃의 산화물이 형성되도록 하는 역할을 하는데, 상기 금속의 산화물은 산소 환산량으로 0.5~5중량%인 것이 보다 바람직하다. 만약, 상기 산소 환산량이 0.5중량%에 미달하면 Mn, Si 또는 Al이 표면으로 확산되기 전에 산화시키기에 충분하지 않고, 상기 환산량이 5중량%를 초과하면 금속 외의 금속 산화물의 양이 너무 많아져 금속코팅층과 소지강관의 밀착력이 감소하는 문제가 생길 수 있다.

[0034] 또한, 상기 강관은 Si, Mn 및 Al로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.2중량% 이상으로 포함하고, Ti, B 및 Cr으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.01중량% 이상으로 더 포함하는 것이 보다 바람직하다. 이는 본 발명이 소지강관에 포함되어 있는 Si, Mn 또는 Al의 표면 확산 및 산화물 형성을 방지하려는 것이므로, Si, Mn 또는 Al이 소지강관에 0.2중량% 이상으로 포함되어 있는 경우에 그 효과를 극대화시키기 위해 적

합하다. 또한, Ti, B 및 Cr 성분들도 강판 표면에 농화물을 형성하기 때문에, Ti, B 또는 Cr이 0.01중량% 이상으로 포함되어 있는 경우 상기 효과를 극대화시키기에 적합할 수 있다.

- [0035] 이하, 본 발명의 용융아연도금강판에 대해 상세히 설명한다.
- [0036] 본 발명의 또다른 일측면은 소지강판, 깃스자유에너지가 Fe 이상인 금속의 코팅층 및 용융아연도금층을 순차적으로 가지는 용융아연도금강판의 GDS 그래프상에서, 상기 금속의 피크가 산소의 피크보다 용융아연도금층에 더 가깝게 위치하는 것을 특징으로 하는 용융아연도금강판을 제공하고, 이때, 상기 금속은 Ni, Fe, Co, Cu, Sn 및 Sb로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0037] 이를 도 2를 통해 설명하면, 용융아연도금강판은 상기 금속코팅 및 소둔후에 형성되는 것이므로, Mn, Si 또는 Al이 표면으로 확산되기 전에 NiO과 같이 깃스자유에너지가 Fe 이상인 금속의 산화물과 치환반응을 일으켜 MnO, SiO₂ 또는 Al₂O₃의 산화물을 형성하기 때문에, 이러한 산화물이 금속코팅층의 하부 또는 소지강판의 상부에 위치하게 된다. 따라서, GDS 그래프 상으로 보면 상기 산화물에 포함되어 있는 산소의 양은 Ni와 비교하여 상대적으로 소지강판으로부터는 가깝게, 용융아연도금층으로부터는 멀게 위치하게 되는 것이다. 따라서, GDS 그래프상에서, 상기 금속의 피크가 산소의 피크보다 용융아연도금층에 더 가깝게 위치한다는 것은 Mn, Si 또는 Al이 상기 금속 산화물에 의해 표면 확산 및 표면의 산화물 형성을 잘 차단하여 도금성을 향상시킨 것으로 해석할 수 있다.
- [0038] 이때, 상기 산소의 피크에서 산소함량이 0.05~1중량% 인 것이 바람직하다. 이는 상기 반응 후 MnO, SiO₂ 또는 Al₂O₃의 산화물에 포함되어 있는 산소의 피크에서의 함량을 의미하는 것으로, 상기 반응 전에 금속코팅층에 잔존하던 니켈 산화물에 포함되어 있는 산소에 의해 도출되는 것이라 할 수 있다. 즉, 초기 금속코팅층에 존재하는 금속 산화물이 환원소둔에 의해 금속으로 환원되면서 산소의 양이 감소하게 되는데, 이 양이 피크 지점에서 약 0.05중량% 이상이 되어야 Mn, Si 또는 Al 산화물의 표면 형성을 억제하기에 유리하고, 약 1중량%를 초과할 만큼 양이 많아지면 코팅층과 소지강판의 밀착력이 저하될 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 강판은 Si, Mn 및 Al로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.2중량% 이상으로 포함하는 것이 바람직하고, 상기 강판은 Ti, B 및 Cr으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.01중량% 이상으로 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0040] 이하, 본 발명의 금속코팅강판의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.
- [0041] 본 발명은 소지강판의 표면에 SO₄²⁻ 몰농도가 Ni²⁺ 몰농도의 0.7~1.2배이고, Ni²⁺ 농도가 20~90g/L이며, Ni(OH)₂ 농도가 Ni 환산량으로 1g/L 이하인 용액으로 코팅하는 것을 특징으로 하는 금속코팅강판의 제조방법을 제공한다.
- [0042] 먼저, SO₄²⁻ 이온과 Ni²⁺ 이온의 몰농도비는 코팅반응시 계면에서 수산화물 형성 반응에 중요한 역할을 하는데, 상기 SO₄²⁻의 몰농도는 Ni²⁺의 몰농도의 0.7~1.2배인 것이 바람직하다. SO₄²⁻ 이온과 Ni²⁺ 이온은 용액 중에서 약한 착화합물을 형성하기 때문에, Ni²⁺ 이온에 비해 SO₄²⁻ 이온이 지나치게 많을 경우 둘 사이의 결합력이 상대적으로 강해 용액과 강판 사이의 계면반응 과정에서 Ni²⁺ 이온이 OH⁻ 이온과 반응하여 니켈 수산화물을 만드는 반응이 억제되므로, SO₄²⁻ 몰농도가 Ni²⁺ 몰농도의 1.2배 이하로 제어하여야 한다. 또한, Ni²⁺ 이온에 비해 SO₄²⁻ 이온이 지나치게 적을 경우 코팅 계면반응에서 수산화물 형성반응이 너무 촉진되어 상대적으로 Ni²⁺ 이온이 Ni로 환원되

는 반응이 억제되어 금속코팅층 내 니켈 산화물이 너무 많아지는 문제가 생기므로, SO_4^{2-} 몰농도를 Ni^{2+} 몰농도의 0.7배 이상으로 제어하는 것이 바람직하다.

[0043] 또한, 상기 금속코팅용액에 포함되는 Ni^{2+} 이온 농도는 20~90g/L인 것이 바람직한데, 상기 용액 중 Ni^{2+} 이온 농도가 20g/L 미만이면 코팅 효율이 낮아 금속코팅층 내에 적절한 Ni 양을 확보하기 어렵고, 상기 용액 중 Ni^{2+} 이온 농도가 90g/L를 초과하면 코팅용액의 미세한 온도변화에 따라 니켈염이 석출될 수 있다.

[0044] 또한, $Ni(OH)_2$ 농도가 Ni 환산량으로 1g/L 이하로 포함되는 것이 바람직한데, 이는 코팅용액 중에 포함되지 않아도 무방하나, 이것이 포함될 경우 금속코팅층 내의 금속산화물을 확보하는 데에 보다 유리할 수 있다. 다만, $Ni(OH)_2$ 농도가 Ni 환산량으로 1g/L를 초과할 경우 코팅용액이 혼탁해져 슬러지 발생량이 증가하므로, 상한은 Ni 환산량으로 1g/L로 제한하는 것이 바람직하다.

[0045] 게다가, 상기 코팅용액의 PH는 코팅층에 금속 산화물을 공석시키는 데에 매우 중요한 역할을 한다. 즉, 금속코팅 과정에서 음극인 강판과 용액 계면에서는 Ni^{2+} 이온의 환원반응과 함께 H^+ 이온의 환원반응(수소가스 발생반응)도 발생하는데, 상기 계면에서 H^+ 이온의 환원반응에 의해 순간적으로 PH 상승이 일어나 Ni^{2+} 이온중 일부가 니켈 수산화물로 변화되어 금속코팅층 내부로 공석되게 된다. 따라서, 선도금 용액중 PH가 너무 낮으면 상기 니켈 수산화물 발생이 억제되고, 너무 높으면 지나치게 많은 니켈 산화물이 공석되게 되므로, 상기 PH는 4~6의 범위로 한정하는 것이 적절한 양의 니켈 산화물 공석을 위해 보다 바람직하다.

[0046] 또한, 상기 강판은 Si, Mn 및 Al로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.2중량% 이상으로 포함하고, Ti, B 및 Cr으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.01중량% 이상으로 더 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0047] 한편, 본 발명은 소지강판의 표면에 SO_4^{2-} 몰농도가 Ni^{2+} 몰농도의 0.7~1.2배이고, Ni^{2+} 농도가 20~90g/L이며, $Ni(OH)_2$ 농도가 Ni 환산량으로 1g/L 이하인 용액으로 코팅하는 단계; 상기 코팅된 강판을 가열하는 단계; 상기 가열된 강판을 냉각하는 단계; 및 상기 소둔된 강판을 용융아연도금하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 용융아연도금강판의 제조방법을 제공한다. 이때, 상기 용액의 PH는 4~6인 것이 바람직하다.

[0048] 상기 용액으로 코팅할 경우 니켈 및 니켈산화물이 적절히 금속코팅층에 포함되어 있으므로, 그 후 가열(소둔)을 하더라도 Mn, Si 또는 Al이 표면으로 확산되기 전에 산화물을 형성시켜 상기 산화물이 표면에 형성되어 미도금을 발생시키는 것을 억제하게 된다. 따라서, 그 후 냉각 및 아연도금을 하게 되면 매우 우수한 도금성 확보가 가능하게 도금강판의 표면품질을 향상시킬 수 있게 된다.

[0049] 또한, 상기 가열하는 단계는 750~900℃에서 행하는 것이 바람직하다. 만약, 소둔시에 가열온도가 900℃를 초과할 경우 Mn, Si 또는 Al의 확산속도가 더 빨라지고, Ni 산화물이 Ni로 다수 환원되므로 남아있는 Ni 산화물이 적어 Mn, Si 또는 Al의 표면 확산을 효과적으로 억제하기 어렵고, 상기 가열온도가 750℃에 미달할 경우 소둔이 충분하지 이루어지지 못해 재질 특성을 우수하게 확보하지 못할 수 있다.

[0050] 또한, 상기 용융아연도금하는 단계는 440~480℃의 도금욕에서 행하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 도금욕의 온도가 440℃에 미달할 경우 도금욕의 점도가 하락하여 도금욕 중에 있는 롤의 구동이 어려워져 슬립(Slip)이 일어나 강판에 스크래치를 유발할 수 있고, 상기 온도가 480℃를 초과할 경우 아연 증발량이 많아져 설비를 오염

시키거나 강관에 묻어 결함을 일으킬 우려가 있다.

[0051] 또한, 상기 강관은 Si, Mn 및 Al로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.2중량% 이상으로 포함하고, Ti, B 및 Cr으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 0.01중량% 이상으로 더 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0052] 이때, 상기 용융아연도금하는 단계 후에 상기 용융아연도금된 강관을 480~600℃에서 합금화 열처리하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다. 상기 합금화 열처리 온도를 480℃ 이상으로 제어하여 도금층 내에 Fe 함유량을 충분히 확보할 수 있고, 또한 상기 온도를 600℃ 이하로 제어함으로써 도금층 내에 Fe 함유량이 너무 커져 가공 중에 도금층이 탈락하는 파우더링 현상을 적절히 방지할 수 있다.

[0053] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 상세히 설명하지만, 이는 본 발명의 보다 완전한 설명을 위한 것이고, 하기 개별 실시예에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되는 것은 아니다.

[0054] (실시예)

[0055] 본 발명의 효과를 발생시키는 강종에는 제한이 없으나, Mn, Si 또는 Al의 표면 산화물 형성을 억제하는 것을 주목적으로 하므로, Mn, Si 또는 Al이 0.2중량% 이상으로 포함된 강에 적용하는 것이 효과의 극대화를 위해 바람직하고, 본 실험에서는 Si: 1.0중량%, Mn: 1.6중량%, Al: 0.03중량%로 포함된 두께 1.2mm의 TRIP 냉연재를 대상으로 하였다.

[0056] 상기 강에 Ni 코팅을 실시하였고, Ni 코팅용액의 조성은 표 1에 나타내었다. Ni 코팅층의 부착량은 코팅층을 용해한 후 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 통해 Ni함량을 분석하는 것으로 측정하였고, 상기 코팅층 내 Ni 산화물 함량은 GDS (Glow Discharge Spectrometer)로 강관 두께방향으로 계면 아래 소지강관까지 각 성분들의 분포를 측정하여 Ni 코팅층 내에 존재하는 산소 성분을 정량 분석하는 것으로 측정하였다. Ni 코팅층과 소지강관의 경계는 GDS 그래프에서 코팅물질의 양과 소지철의 양이 서로 교차하는 지점으로 잡았다.

[0057] 상기 Ni 코팅이 완료된 시편은 표 1에 나타난 소둔온도로 60초 동안 환원 소둔 후 400℃로 냉각 후 그 온도에서 120초 동안 과시효(Over Aging)시킨 후 480℃로 가열한 다음, 유효 Al농도 0.2%인 아연 도금욕에 5초 동안 침지 후 꺼내에 Air Wiping을 통해 부착량을 편면기준 60g/m²으로 조정하였다. 이때 아연도금욕의 온도는 460℃로 하였다.

표 1

구분	Ni ²⁺ (g/L)	Ni(OH) ₂ (Ni 환산량, g/l)	물 농도비 (Ni ²⁺ 몰수/ SO ₄ ²⁻ 몰수)	PH	소둔온도(℃)
발명예 1	30	0	0.8	5.9	800
발명예 2	40	0.2	0.7	5	800
발명예 3	40	0.5	1	5	800
발명예 4	50	0.9	1.2	4.2	800
발명예 5	50	0	0.8	4.8	780
발명예 6	50	0.6	1	4.4	800
발명예 7	50	0.1	0.8	5.5	840
발명예 8	90	0	0.7	5.8	860
발명예 9	90	0.5	1.2	5.8	820
발명예 10	90	1	1.2	5.9	820

[0058]

비교예 1	-	-	-	-	820
비교예 2	30	0	0.5	5.5	800
비교예 3	50	0.2	1.5	5.3	780
비교예 4	50	0.5	0.8	6.6	800
비교예 5	70	0.5	0.9	3.3	800
비교예 6	50	0.5	0.5	3.1	800
비교예 7	50	0.9	1.7	6.6	800

[0059] 상기 도금이 완료된 용융아연도금강판은 육안으로 강판표면을 검사하여 미도금 존재 유무 및 정도에 따라 표면 품질을 판정하였고, TEM을 사용하여 선도금층과 소지 강판의 계면에 있는 산화물을 분석하여 Si산화물, Mn산화물, Al산화물 및/또는 Si, Mn, Al 복합산화물인 것을 확인하고, 또한 GDS로 도금층 표면으로부터 소지강판까지 깊이 방향으로 성분을 분석하여 Ni 코팅층과 소지강판 계면에서의 최대 산소 함량을 표2에 나타내었다.

표 2

구분	Ni 코팅층		아연도금강판	
	코팅 부착량 (Ni 환산량, g/m ²)	Ni 산화물 함량 (O 환산량, 중량%)	산화물량의 최대치 (O로 환산, wt%)	표면 품질
발명예 1	0.1	0.6	0.07	○
발명예 2	0.5	0.8	0.11	○
발명예 3	0.8	1.9	0.25	◎
발명예 4	1.0	3.8	0.47	◎
발명예 5	1.0	1.9	0.25	◎
발명예 6	1.0	2.7	0.36	◎
발명예 7	1.0	1.5	0.22	◎
발명예 8	2.5	0.7	0.14	◎
발명예 9	0.5	4.1	0.59	◎
발명예 10	0.5	4.6	0.68	◎
비교예 1	-	-	-	X
비교예 2	0.3	0.1	0	X
비교예 3	0.5	7.6	0.1	△
비교예 4	0.5	6.5	0.1	△
비교예 5	0.5	0.2	0	X
비교예 6	0.5	0.1	0	X
비교예 7	1	8.5	0.3	△

[0061] 표면품질: ◎(극히 우수, 도금강판 전체에 걸쳐 미도금이 전혀 없는 강판)

[0062] ○(우수, 0.5mm 미만의 점상 미도금이 소량 관찰되는 강판)

[0063] △(불량, 0.5mm~2mm의 점상 미도금이 다량 관찰되는 강판)

[0064] X(극히 불량, 2mm를 초과하는 크기의 미도금이 관찰되는 강판)

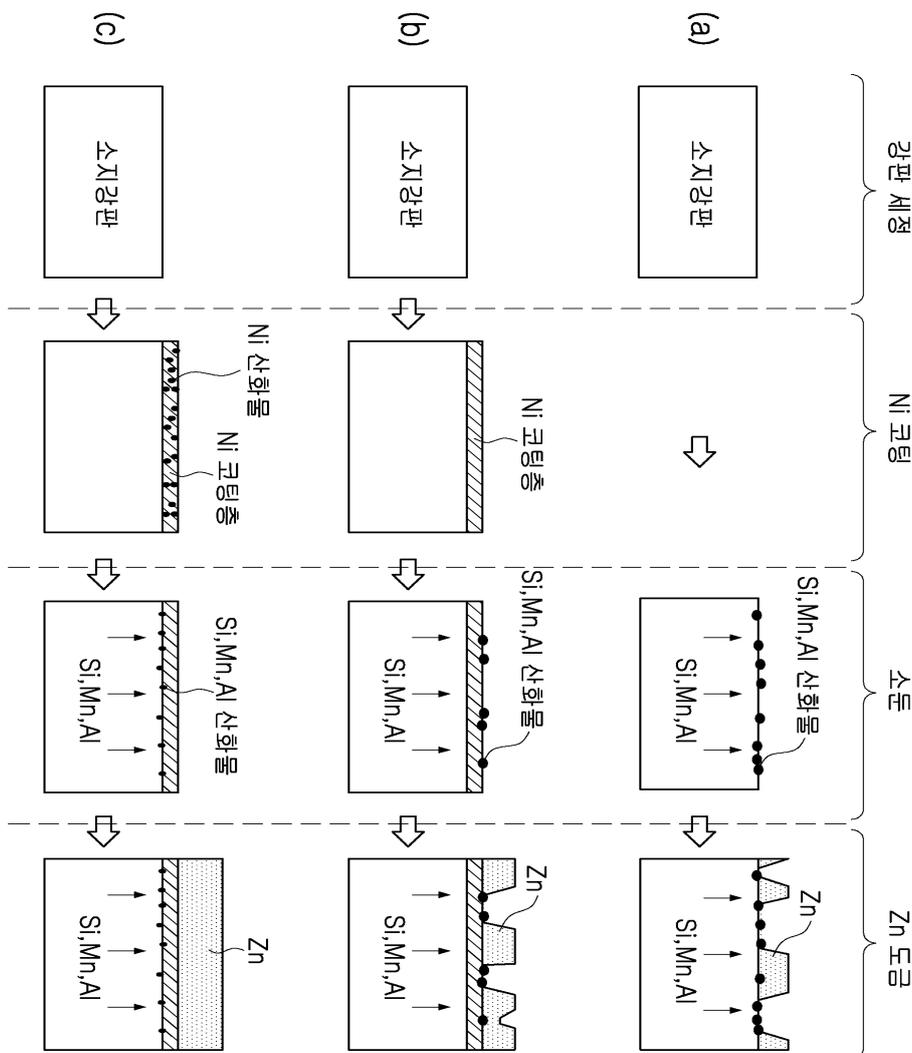
[0065] 상기 표 1 및 2에 나타낸 바와 같이 본 발명에 부합되는 발명예 1 내지 10의 경우, 코팅용액 중에 Ni²⁺ 이온 농도가 20~90g/l, Ni(OH)₂가 Ni 환산량으로 0~1g/L 함유하고, PH 4~6, SO₄²⁻의 몰농도가 Ni²⁺의 몰농도의 0.7~1.2 배인 용액을 이용하여 Ni 코팅을 하였다. 이에 따라, Ni 코팅 부착량이 0.1~3g/m²에 해당하고, Ni 산화물량(수산화물 포함)이 0.5~5중량%에 해당하며, 산소의 피크에서의 산소함량도 0.01~1%를 만족하였다. 따라서, 표면품질이 우수 내지 극히 우수로 나타나, Mn, Si 또는 Al의 표면 산화물 형성을 잘 억제한 것으로 확인할 수 있다.

[0066] 그러나, 비교예 1은 Ni 코팅 자체를 행하지 않았기 때문에, Ni 및 Ni 산화물이 없으므로 Mn, Si 또는 Al의 표면 확산을 막아주지 못해 표면품질이 극히 불량한 것으로 나타났다.

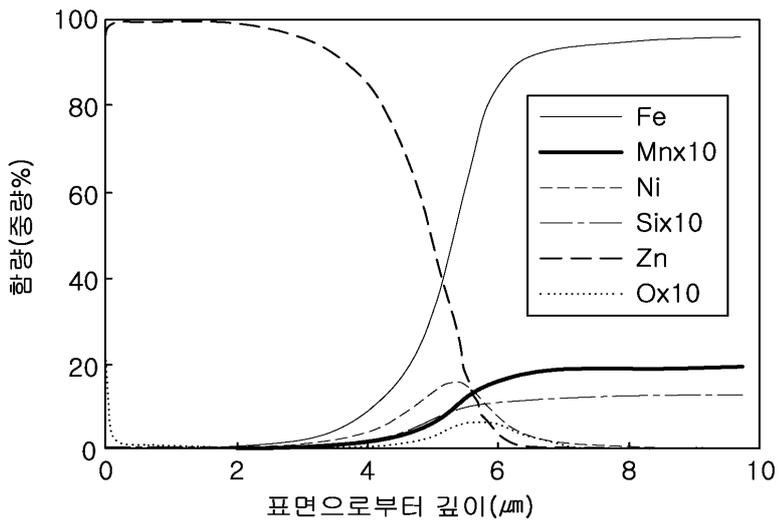
- [0067] 비교예 2는 몰농도비가 0.5배로서 0.7배에 미달하여, Ni 산화물 형성이 억제됨으로써 Mn, Si 또는 Al의 표면 산화물 형성을 효과적으로 방지하지 못하여 미도금 부분이 많이 나타나 표면품질이 극히 불량하였다.
- [0068] 또한, 비교예 3은 몰농도비가 너무 높아 Ni 산화물이 과다하게 형성되어 코팅층과 소지강판의 밀착력이 좋지 못하였고, 금속코팅층이 롤(Ro11)에 의해 부분적으로 탈락됨으로써 표면품질이 불량한 것으로 확인되었다.
- [0069] 또한, 비교예 4는 PH가 너무 높아 Ni 산화물이 과다하게 형성되어 비교예 3과 같이 표면품질이 불량한 것으로 나타났다.
- [0070] 비교예 5는 PH가 너무 낮아 Ni 산화물 형성이 억제되어 비교예 2와 같이 표면품질이 극히 불량한 것으로 확인되었다.
- [0071] 또한, 비교예 6은 몰농도비 및 PH 모두 낮아 Ni 산화물 형성이 과하게 억제되어 표면품질이 극히 불량한 것으로 나타났다.
- [0072] 마지막으로, 비교예 7은 몰농도비 및 PH 모두 높아 Ni 산화물이 과하게 형성되어 표면품질이 불량하였다.

도면

도면1



도면2



도면3

