



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년07월08일  
 (11) 등록번호 10-1417304  
 (24) 등록일자 2014년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C23C 2/06 (2006.01) C23C 2/16 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0080021  
 (22) 출원일자 2012년07월23일  
 심사청구일자 2012년07월23일  
 (65) 공개번호 10-2014-0013334  
 (43) 공개일자 2014년02월05일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP10226865 A  
 JP2002285311 A  
 KR1020050068257 A

(73) 특허권자  
 주식회사 포스코  
 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)  
 (72) 발명자  
 오민석  
 전남 광양시 폭포사랑길 20-26, 내 (금호동, 광양  
 제철소)  
 진영술  
 전남 광양시 폭포사랑길 20-26, 내 (금호동, 광양  
 제철소)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이예리

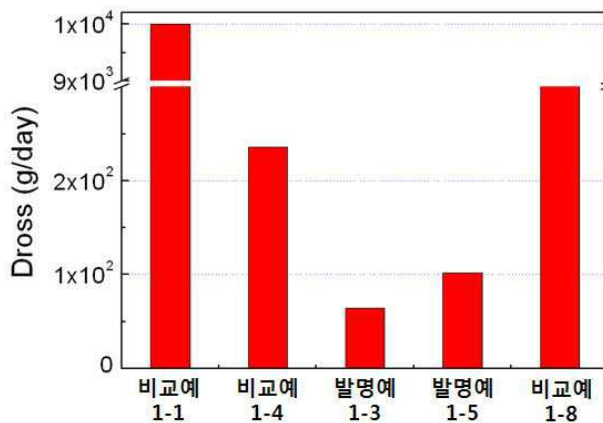
(54) 발명의 명칭 내식성 및 표면외관이 우수한 용융아연합금 도금강판 및 그 제조방법

**(57) 요약**

본 발명은 자동차, 가전제품 및 건축자재 등에 널리 사용되는 용융아연합금 도금강판 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에서는 용융아연합금 도금강판의 제조를 위해 Zn-Al-Mg계 용융아연합금 도금욕을 이용하였으며, 이때 제조되는 도금강판의 내식성 및 표면외관을 우수하게 확보하기 위해 도금욕 내에 Ga 또는 In을 미량첨가하여 도금욕 내 Mg의 산화반응을 억제하도록 하였다.

**대표도** - 도3



(72) 발명자

**김상현**

전남 광양시 폭포사랑길 20-26, 내 (금호동, 광양  
제철소)

**김수영**

전남 광양시 폭포사랑길 20-26, 내 (금호동, 광양  
제철소)

**유봉환**

전남 광양시 폭포사랑길 20-26, 내 (금호동, 광양  
제철소)

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

소지강판 및 용융아연합금 도금층을 포함하고,

상기 용융아연합금 도금층의 조성은 중량%로, 알루미늄(Al): 0.5~5.0%, 마그네슘(Mg): 1~5%로 포함하며, 갈륨(Ga): 0.01~0.1% 및 인듐(In): 0.005~0.1% 중 1종 또는 2종을 포함하고, 잔부 아연(Zn) 및 불가피한 불순물을 포함하고,

상기 Mg 및 Al의 성분비는  $[Al+Mg \leq 7]$  및  $[Mg > Al]$ 의 관계를 만족하고,

상기 용융아연합금 도금층의 도금조직은 Zn-Al-MgZn<sub>2</sub> 3원 공정조직을 기지조직으로 하여, Zn-MgZn<sub>2</sub> 2원 공정조직이 분산된 도금조직을 포함하고, Al 단상조직 및 Zn 단상조직은 20% 이하, 나머지는 MgZn<sub>2</sub> 조직을 포함하는 것을 특징으로 하는 내식성 및 표면외관이 우수한 용융아연합금 도금강판.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 용융아연합금 도금층은 편면을 기준으로 10~500g/m<sup>2</sup>의 도금량이 부착된 내식성 및 표면외관이 우수한 용융아연합금 도금강판.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제 1항에 있어서,

상기 용융아연합금 도금강판의 표면조도(Ra)는 1μm 이하인 내식성 및 표면외관이 우수한 용융아연합금 도금강판.

**청구항 5**

중량%로, 알루미늄(Al): 0.5~5.0%, 마그네슘(Mg): 1~5%로 포함하며, 갈륨(Ga): 0.01~0.1% 및 인듐(In): 0.005~0.1% 중 1종 또는 2종을 포함하고, 잔부 아연(Zn) 및 불가피한 불순물을 포함하고, 상기 Mg 및 Al의 성분비는  $[Al+Mg \leq 7]$  및  $[Mg > Al]$ 인 용융아연합금 도금욕을 준비하는 단계;

상기 용융아연합금 도금욕에 소지강판을 침지하고, 도금을 행하여 도금강판을 제조하는 단계; 및

상기 도금강판을 가스 와이핑 및 냉각하는 단계를 포함하고,

상기 도금강판은 Zn-Al-MgZn<sub>2</sub> 3원 공정조직을 기지조직으로 하여, Zn-MgZn<sub>2</sub> 2원 공정조직이 분산된 도금조직을 포함하고, Al 단상조직 및 Zn 단상조직은 20% 이하, 나머지는 MgZn<sub>2</sub> 조직을 포함하는 도금조직을 갖는 도금층을 포함하는 것인 내식성 및 표면외관이 우수한 용융아연합금 도금강판의 제조방법.

**청구항 6**

제 5항에 있어서,

상기 용융아연합금 도금욕은 용점이상~440℃이하의 온도에서 도금을 행하는 내식성 및 표면외관이 우수한 용융아연합금 도금강판의 제조방법.

**청구항 7**

제 5항에 있어서,

상기 가스웨이핑시 사용하는 가스는 질소(N<sub>2</sub>)인 내식성 및 표면외관이 우수한 용융아연합금 도금강판의 제조방법.

**청구항 8**

제 5항에 있어서,

상기 냉각은 10℃/s 이상의 냉각속도로 수행하는 내식성 및 표면외관이 우수한 용융아연합금 도금강판의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 자동차, 가전제품 및 건축자재 등에 널리 사용되는 용융아연합금 도금강판 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 음극방식을 통해 철의 부식을 억제하는 아연도금법은 방식성능 및 경제성이 우수하여 고내식 특성을 갖는 강재를 제조하는데 널리 사용되고 있다. 특히, 용융된 아연에 강재를 침지하여 도금층을 형성하는 용융아연 도금강판은 전기아연 도금강판에 비해 제조공정이 단순하고, 제품가격이 저렴하여 자동차, 가전제품 및 건축자재용 등의 산업전반에 걸쳐 그 수요가 증가하고 있다.

[0003] 아연이 도금된 용융아연 도금강판은 부식환경에 노출되었을 때 철보다 산화환원전위가 낮은 아연이 먼저 부식되어 강판의 부식이 억제되는 희생방식(Sacrificial Corrosion Protection)의 특성을 가지며, 이와 더불어 도금층의 아연이 산화되면서 강판 표면에 치밀한 부식생성물을 형성시켜 산화분위기로부터 강재를 차단함으로써 강판의 내부식성을 향상시킨다.

[0004] 그러나, 산업 고도화에 따른 대기오염의 증가 및 부식환경의 악화가 증가하고 있고, 자원 및 에너지 절약에 대한 엄격한 규제에 의해 종래의 아연 도금강판 보다 더 우수한 내식성을 갖는 강재 개발의 필요성이 높아지고 있다.

[0005] 그 일환으로, 아연도금욕에 알루미늄(Al) 및 마그네슘(Mg) 등의 원소를 첨가하여 강재의 내식성을 향상시키는 아연합금계 도금강판 제조기술의 연구가 다양하게 진행되어왔다.

[0006] 대표적인 아연합금계 도금재로서 [Zn-55wt%Al-1.6wt%Si] 도금강판이 있으나, 이 경우에는 높은 함량의 Al로 인해 도금층의 희생방식 능력이 저하되어, 절단면 및 절곡부와 같은 모재가 부식환경에 직접 노출된 부위에서 우선적으로 부식이 발생하는 문제가 있다.

[0007] 또한, 도금욕 내의 Al 함량을 50wt% 이상으로 높게 함유하도록 하는 경우, 도금욕의 온도를 600℃ 이상으로 유지해야 하므로, 모재강판의 침식에 의한 도금욕 내 Fe 합금계 드로스 발생이 심해져, 도금 작업성이 저하되고

싱크롤(sink roll) 등의 도금욕 내부 설비 침식이 가속화되어 설비의 수명이 짧아지는 단점이 있다.

- [0008] 이러한 문제를 해결하기 위해서, 도금욕 내의 Al 함량을 줄이면서 절단면 부위 및 가공부의 내식성 향상을 위한 목적으로, Zn-Al계 도금욕 중에 Mg을 함유시킨 Zn-Al-Mg 합금 도금에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0009] 예컨대, 특허문헌 1에서는 3~17wt%의 Al 및 1~5wt%의 Mg을 함유하는 도금욕을 이용하여 제조한 용융아연합금계 도금강판을 제조하는 방법을 제시하고 있으며, 특허문헌 2 내지 4에서는 상기와 동일한 조성을 갖는 도금욕 내에 각종의 첨가원소를 배합하거나 제조조건을 규제하는 것에 의해 내식성 및 제조특성을 개선시킨 도금기술이 제안되었다.
- [0010] 그러나, Mg의 경우 도금조성의 주 원소인 Zn에 비해 가볍고, 산화도가 높아, 용융과정 중에 다량의 Mg이 도금욕 상부로 부상하게 되고, 부상한 Mg은 도금욕면에서 대기 중에 도출된 후 산화반응을 일으켜 다량의 드로스를 발생시킨다. 이러한 현상은 도금과정 중 도금욕 내에 침지된 강재에 부착되어 드로스 결함을 일으키며, 이로 인해 강재에 형성된 도금층의 표면을 불량하게 하거나 또는 도금작업을 불가능하게 만든다.
- [0011] 따라서, Mg 산화에 의한 드로스 발생을 억제함이 필요하며, 현재 이에 대한 기술이 제시되고 있다.
- [0012] 예컨대, 특허문헌 5에서는 0.06~0.25wt%의 Al 및 0.2~3.0wt%의 Mg을 포함하는 Zn-Al-Mg 합금계 도금강판을 제조함에 있어서, Ca, Be 및 Li 중 1종 이상을 0.001~0.01wt%로 첨가하여 도금욕 성분의 산화를 방지하고 작업성을 개선하는 방법이 제안되었다. 그러나, 이 기술의 경우 첨가원소의 첨가량이 극미량으로써 첨가원소의 효능 검정이 쉽지 않으며, Al 함량이 0.25wt% 이하로 매우 낮아, Mg 산화성 드로스의 양이 도금욕 내부에 다량 형성되는 합금 조성만을 대상으로 하고 있다.
- [0013] 또 다른 기술로서, 특허문헌 6에서는 1~4wt%의 Al 및 2~20wt%의 Mg을 포함하는 Zn-Al-Mg 합금계 도금강판을 제조함에 있어서, 0.01~1.0wt%의 Ti 및 0.01~2.0wt%의 Na을 첨가하여 드로스 발생을 억제하는 방법이 제안되었다. 그러나, Ti의 용융온도는 1668℃로 도금욕 온도에 비해 너무 높으며, Na의 비중은 0.96g/cm<sup>3</sup>으로 Zn 비중인 7.13g/cm<sup>3</sup>에 비해 너무 낮으므로, 실제로 도금욕에 이들 원소들을 첨가하는 것이 쉽지 않은 문제가 있다.
- [0014] 한편, 도금욕 내의 Mg 산화방지 목적 이외에도 도금재의 내식성 향상을 위한 목적으로 미량원소를 첨가하는 경우가 있다.
- [0015] 예컨대, 특허문헌 7에서는 2~19wt%의 Al, 1~10wt%의 Mg 및 0.01~2.0wt%의 Si를 포함하는 도금욕에 추가로 0.01~1.0wt%의 In, 0.01~1.0wt%의 Bi 및 1~10wt%의 Sn 중 하나 이상을 첨가하여, 형성되는 도금층의 내식성을 향상시키는 방법을 제안하고 있다. 그러나, 본 발명자들이 이에 대해 연구해본 결과, Al 및 Mg이 함유된 도금욕 내에 Si을 첨가하게 되면 Si을 첨가하지 않는 도금욕에 비해 훨씬 많은 도금욕 상부 드로스가 발생하고, 이로 인해 도금층의 표면결함을 유발하는 것을 확인하였다. 또한, Si 첨가로 인해 도금층 내부에 필연적으로 형성되는 Mg<sub>2</sub>Si 상 및 Zn-Al-Mg-Si 4원 계면 합금상이 도금층의 경도를 증가시키고, 가공시 형성되는 가공부의 크랙 넓이를 증가시켜 가공부의 내식성 악화를 초래함을 확인하였다.
- [0016] 따라서, 도금강재의 내식성 향상을 위해 Al 및 Mg을 도금욕 내에 첨가함에 있어서, 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있는 방안을 모색함이 필요하다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0017] (특허문헌 0001) 미국등록특허 제3,505,043호
- (특허문헌 0002) 일본공개특허 제2000-104154호

- (특허문헌 0003) 일본공개특허 제1999-140615호
- (특허문헌 0004) 국제공개공보 W006/002843호
- (특허문헌 0005) 일본공개특허 제1996-060324호
- (특허문헌 0006) 한국공개특허 제2002-0041029호
- (특허문헌 0007) 한국공개특허 제2002-0019446호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0018] 본 발명의 일 측면은, Zn-Al-Mg계 용융아연합금 도금욕을 이용하여 제조된 내식성 및 표면외관이 우수한 용융아연합금 도금강판 및 이를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0019] 본 발명의 일 측면은, 소지강판 및 용융아연합금 도금층을 포함하고, 상기 용융아연합금 도금층의 조성은 중량%로, 알루미늄(Al): 0.5~5.0%, 마그네슘(Mg): 1~5%로 포함하며, 갈륨(Ga): 0.01~0.1% 및 인듐(In): 0.005~0.1% 중 1종 또는 2종을 포함하고, 잔부 아연(Zn) 및 불가피한 불순물을 포함하고, 상기 Mg 및 Al의 성분비는  $[Al+Mg \leq 7]$ 의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 내식성 및 표면외관이 우수한 용융아연합금 도금강판을 제공한다.

[0020] 본 발명의 다른 일 측면은, 중량%로, 알루미늄(Al): 0.5~5.0%, 마그네슘(Mg): 1~5%로 포함하며, 갈륨(Ga): 0.01~0.1% 및 인듐(In): 0.005~0.1% 중 1종 또는 2종을 포함하고, 잔부 아연(Zn) 및 불가피한 불순물을 포함하고, 상기 Mg 및 Al의 성분비는  $[Al+Mg \leq 7]$ 인 용융아연합금 도금욕을 준비하는 단계; 상기 용융아연합금 도금욕에 소지강판을 침지하고, 도금을 행하여 도금강판을 제조하는 단계; 및 상기 도금강판을 가스 와이핑 및 냉각하는 단계를 포함하는 내식성 및 표면외관이 우수한 용융아연합금 도금강판의 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0021] 본 발명에 의하면, 아연도금층의 내식성 향상을 위해 첨가되는 Mg의 산화반응에 의해 도금욕 상부에 형성되는 드로스의 발생을 효과적으로 억제하기 위해 Mg 산화 방지 원소를 미량 첨가함으로써, 도금작업성을 향상시키고, 동시에 도금층의 표면불량을 감소시켜 표면외관이 미려한 용융아연합금 도금강판을 제공할 수 있다. 이는 전자재용, 가전제품 등의 분야에 적용하기에 적합하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0022] 도 1은 본 발명에 따른 용융아연합금 도금강판의 도금층 내 도금 조직을 관찰하여 나타낸 것이다.
- 도 2는 냉각속도에 따른 도금층의 도금 조직을 관찰하여 나타낸 것이다.
- 도 3은 용융아연합금 도금욕의 조성 성분별 따른 도금욕 욱면에 발생된 드로스의 무게를 측정하고 그 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 조성 성분이 다른 각각의 용융아연합금 도금욕을 이용하여 도금공정을 거친 도금강판의 염수분무시험을 측정하고 그 결과를 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0023] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0024] 먼저, 본 발명에 이용되는 용융아연합금 도금욕에 대하여 상세히 설명한다.
- [0025] 본 발명에 이용되는 용융아연합금 도금욕은 중량%로, 알루미늄(Al): 0.5~5.0%, 마그네슘(Mg): 1~5%로 포함하며, 갈륨(Ga): 0.01~0.1% 및 인듐(In): 0.005~0.1% 중 1종 또는 2종을 포함하고, 잔부 아연(Zn) 및 불가피한 불순물을 포함하고, 상기 Mg 및 Al의 성분비는  $[Al+Mg \leq 7]$ 의 관계를 만족함이 바람직하다.
- [0026] 상기 용융아연합금 도금욕 내의 성분 중 Mg은 도금층의 내식성 향상에 매우 주요한 역할을 하는 원소로서, 도금층 내부에 함유된 Mg은 가혹한 부식 환경에서 내식특성의 향상효과가 적은 아연산화물계 부식생성물의 성장을 억제하고, 치밀하며 내식성 향상효과가 큰 아연수산화물계 부식생성물을 도금층 표면에서 안정화시킨다.
- [0027] 다만, 이러한 Mg 성분함량이 1 중량% 미만일 경우에는 Zn-Mg계 화합물 생성에 의한 내식성 향상효과가 충분치 않고, 반면 5 중량%를 초과하여 첨가될 경우에는 내식성 향상효과가 포화되고, Mg 산화성 드로스가 도금욕 옥면에 급증하는 문제가 있다. 따라서, 본 발명에서는 도금욕 내의 Mg 함량을 1~5 중량%로 제어함이 바람직하다.
- [0028] 상기 Al은 Mg을 첨가한 용융아연합금 도금욕 내에서 Mg 산화반응에 의해 발생하는 드로스를 감소시키기 위한 목적으로 첨가하며, Al은 Zn 및 Mg와 조합하여 도금강관의 내부식성을 향상시키는 역할도 한다.
- [0029] 이러한 Al의 함량이 0.5 중량% 미만일 경우에는 Mg 첨가에 의한 도금욕 표층부 산화를 방지하는 효과가 미흡하고, 내식성 향상 효과가 적다. 반면, Al의 함량이 5.0 중량%를 초과할 경우에는 도금욕에 침지된 강관의 Fe 용출량이 급증하여 Fe 합금계 드로스가 형성되고, 더욱이 도금층의 용접성이 저하되는 문제가 발생한다. 따라서, 본 발명에서는 도금욕 내의 Al 함량을 0.5~5.0 중량%로 제어함이 바람직하다.
- [0030] 본 발명에서 이용되는 용융아연합금 도금욕에는 상기 Mg 및 Al 이외에 Ga 또는 In이 1종 또는 2종으로 첨가되는데, 이는 도금욕 옥면의 Mg 산화를 방지하여 옥면 상부 드로스의 생성을 저감시키기 위함이다. 상기 Ga 또는 In은 도금욕에 침지된 강관의 Fe 용출량을 저감시켜 Fe 합금계 드로스의 생성을 저감시킴으로써 도금강관의 내식특성을 향상시키는 역할도 한다.
- [0031] 상술한 효과를 얻기 위해서는 Ga의 경우 0.01~0.1 중량%로, In의 경우에는 0.005~0.1 중량%로 함유됨이 바람직하다. 이들 원소를 첨가할 시, 각각의 함량이 0.1 중량%를 초과하게 되면 입계편석이 유발되어 도금층의 내식성이 저하될 수 있으므로, 각각의 함량을 0.1 중량% 이하로 제한한다.
- [0032] 종래에는 도금욕 내에 내식성 향상을 위해 Mg을 첨가할 시, 상기 Mg에 의한 산화를 억제하기 위해 높은 함량의 Al을 첨가하였으나, 본 발명에서는 Mg 산화 방지에 더욱 효과적인 Ga 또는 In을 미량으로 첨가함으로써 도금층의 Al 함량을 높게 유지하지 않으면서, Mg 산화로부터 기인된 도금욕 드로스를 저감시킬 수 있으며, 동시에 강관의 Fe 용출을 억제할 수 있다. 또한, 이들 원소들은 도금층의 내식성을 향상시키는 것 이외의 다른 물성은 변화시키지 않으며, 도금욕의 통상적인 용도를 크게 변경하지 않는다.
- [0033] 이와 더불어, 도금욕 내의 성분함량에 있어서 추가로 첨가될 수 있는 Si 첨가를 제한함으로써 도금욕 상부 드로스 형성을 억제하고, 도금 작업성의 향상을 도모하였다.
- [0034] 상기 Al과 Mg은 모두 도금층의 내식성을 향상시키는 원소로서 이들 원소의 합이 증가할수록 내식성은 향상될 수 있다. 그러나, 도금욕 중 Al과 Mg의 중량%의 합이 7.0%를 초과하게 되면 내식성 향상 효과가 포화되는 반면, 도금층의 경도가 상승하여 가공 크랙(crack) 발생이 촉진되고, 용접성 및 도장성이 열화되거나 처리방법의 개선을 필요로 하는 등의 문제점이 있다.

- [0035] 이하, 본 발명에 따른 용융아연합금 도금강판에 대하여 상세히 설명한다.
- [0036] 본 발명의 용융아연합금 도금강판은 소지강판 및 용융아연합금 도금층을 포함하고, 상기 용융아연합금 도금층의 조성은 중량%로, Al: 0.5~5.0%, Mg: 1~5%로 포함하며, Ga: 0.01~0.1% 및 In: 0.005~0.1% 중 1종 또는 2종을 포함하고, 잔부 Zn 및 불가피한 불순물을 포함하고, 상기 Mg 및 Al의 성분비는  $[Al+Mg \leq 7]$ 의 관계를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명에 따른 용융아연합금 도금강판에 있어서, 상술한 조성에 의해 형성되는 용융아연합금 도금층은 편면을 기준으로  $10 \sim 500 \text{g/m}^2$ 의 도금량으로 부착됨이 바람직하다. 편면을 기준으로 도금량이  $10 \text{g/m}^2$  미만일 경우에는 방식특성을 기대하기 어려우며, 반면 편면 도금량이  $500 \text{g/m}^2$ 을 초과하는 경우에는 경제적인 측면에서 불리하다.
- [0038] 따라서, 고내식 특성을 갖도록 합금도금이 이루어지기 위해서는  $10 \sim 500 \text{g/m}^2$  범위의 도금량으로 도금을 수행함이 바람직하다.
- [0039] 또한, 상기 용융아연합금 도금층의 도금 조직은 도 1에 나타난 바와 같이, Zn-Al-MgZn<sub>2</sub> 3원 공정조직을 기지조직으로 하여, Zn-MgZn<sub>2</sub> 2원 공정조직이 분산된 도금조직을 포함하고, Al 및 Zn 단상조직이 균일하게 분포한 결정조직을 포함하고, 나머지는 MgZn<sub>2</sub> 조직을 포함한다.
- [0040] 본 발명에서 목적으로 하는 우수한 내식성을 얻기 위해서는, 도금층의 도금 조직 중 Al 및 Zn 단상조직의 면적을 줄이면서, 2원 및 3원 공정조직의 면적을 높게 확보함이 바람직하며, 도금층 내에서 상기 단상조직의 형성 여부는 향후 냉각단계에서 냉각속도의 영향을 받는다 (도 2 참조).
- [0041] 부식 환경하에서 아연은 정사이트(Zincite, ZnO), 하이드로정사이트(Hydrozincite, Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>), 시몬콜라이트(Simonkolleite, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>C<sub>12</sub>) 등의 부식 생성물을 형성하며, 이 중에서 시몬콜라이트는 치밀한 부식 생성물로서 부식 억제 효과가 우수하다. Zn-Al-Mg계 용융아연합금 도금강판에서 도금층 내의 Mg은 시몬콜라이트의 생성을 촉진하여 도금층의 내식성을 향상시키기 때문에 본 발명에서는 Al 및 Zn 단상 조직이 20% 이하가 되도록 제어한다. Al 및 Zn 단상조직이 20%를 초과하여 형성되면, 부식환경하에서 시몬콜라이트의 생성이 저하되어, 내식성이 저하되는 문제가 있다.
- [0042] 통상, 용융도금공정에서는 도금 후에 조질압연(skin pass)을 행하므로, 강판 표면에 적절한 조도(Ra)를 부여하는 것이 일반적이다. 강판의 표면 조도는 프레스 성형시의 가공성 향상 및 도장 후 선영성에 영향을 미치는 중요한 인자로서 관리가 필요하다. 이를 위해, 적정 표면 조도를 갖는 롤을 사용하여 조질압연함으로써 롤의 조도를 강판에 전사하여 강판 표면에 조도를 부여할 수 있다.
- [0043] 도금 후 형성된 도금층 표면이 거칠게 되면 조질압연시 롤의 조도가 일정하게 강판에 전사되기 힘들게 되어 조질압연을 행한 후의 표면 조도가 불균일하게 형성되는 문제점이 있다. 즉, 도금층 표면이 거칠지 않을수록 조질압연시 롤의 조도가 강판에 균일하게 전사되기 쉬우므로, 조질압연 전 도금층의 조도를 가능한 한 낮추는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명에서는 용융아연합금 도금강판의 표면 조도(Ra)를  $1 \mu\text{m}$  이하로 관리함이 바람직하다.
- [0044] 이하, 본 발명에 따른 용융아연합금 도금강판의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0045] 본 발명의 용융아연합금 도금강판의 제조방법은 상술한 용융아연합금 도금욕을 준비하는 단계; 상기 용융아연합금 도금욕 내에 소지강판을 침지하고, 도금을 행하여 도금강판을 제조하는 단계; 및 상기 도금강판을 가스 와이핑하는 단계를 포함한다.
- [0046] 용융아연합금 도금욕 내에서 소지강판을 침지하여 도금을 행할 시, 통상의 용융아연합금 도금시의 도금욕 온도

를 적용할 수 있으며, 바람직하게는 380~450℃ 범위의 도금욕 내에서 도금을 수행할 수 있다.

[0047] 일반적으로, 도금욕 내의 성분 중 Al의 함량이 높아지면 용점이 높아지므로 도금욕의 온도를 증가시켜야 한다. 그러나, 도금욕의 온도가 높아지면 모재 강판 및 도금욕 내부 설비가 침식되어 장비의 수명단축을 초래할 뿐만 아니라, 도금욕내 Fe 합금 드로스가 증가하여 도금재의 표면이 불량해지는 문제가 있다.

[0048] 본 발명에서는 Al의 함량을 0.5~5.0중량%로 비교적 낮게 제어하므로, 도금욕의 온도를 높게 설정할 필요가 없으며, 통상의 도금욕 온도를 적용함이 바람직하다.

[0049] 상기 도금을 완료한 후, 도금층이 형성된 강판을 가스 와이핑 처리하여 도금 부착량을 조절할 수 있다. 상기 가스 와이핑은 도금 부착량을 조정하기 위한 것으로, 그 방법에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0050] 이때, 사용되는 가스로는 공기 또는 질소를 이용할 수 있으며, 이 중 질소를 이용함이 보다 바람직하다. 이는, 공기를 사용할 경우 도금층 표면에서 Mg 산화가 우선적으로 발생함으로써 도금층의 표면결함을 유발할 수 있기 때문이다.

[0051] 상기 가스 와이핑의 처리로 도금층의 도금 부착량을 조정한 후, 냉각을 수행할 수 있다.

[0052] 냉각시, 10℃/s 이상의 냉각속도로 빠르게 냉각함이 바람직하며, 가스 와이핑 직후 응고 종료지점까지 실시함이 바람직하다.

[0053] 도금층의 도금 조직은 냉각속도에 따라 변화되는데, 냉각속도가 10℃/s 보다 느릴 경우 Zn 단상이 증가하며, 증가된 Zn 단상은 강판의 내식성에 악영향을 미치게 된다. 도 2를 참조하여 보면, 냉각속도가 10℃/s 미만인 경우 냉각속도가 10℃/s 이상인 경우에 비해, 도금 조직 중 Zn 단상의 형성이 증가함을 알 수 있다.

[0054] 상기의 냉각속도로 냉각시 냉각방법으로는 도금층을 냉각시킬 수 있는 통상의 냉각방법을 이용할 수 있으며, 예컨대 Air jet cooler를 이용하거나 N<sub>2</sub> 와이핑 또는 water fog 등을 분무함으로써 냉각을 수행할 수 있다.

[0055] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하여 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 한정하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이기 때문이다.

[0056] (실시예 1)

[0057] 도금욕 성분 조성이 드로스 형성에 미치는 영향을 평가하기 위해, 하기 표 1에 나타난 바와 같은 조성을 갖는 용융아연합금 도금욕을 도금욕 모사 실험기를 이용하여 각각 10kg씩 제조하였다.

[0058] 상기 도금욕의 건욕 중 잉곳(ingot) 자체에 함유되어 있던 기타 불순물에 의한 드로스를 완전히 제거한 후, 도금욕의 온도를 440℃로 유지하면서 도금욕이 산화될 수 있는 대기분위기에 노출시켰다. 상기 조건으로 도금욕을 24 시간 동안 유지한 후 도금욕 욕면에 형성된 드로스를 채취한 후 그 무게를 측정하였다.

[0059] 측정 결과는 하기 표 1 및 도 3에 나타내었으며, 이때 채취된 드로스의 무게가 200g 이하인 경우에 대해서 발명 예로 설정하였다.

표 1

[0060]

구분	도금욕 조성 (중량%)						드로스 무게 (g)
	Al	Mg	Al+Mg	In	Ga	Si	

발명예	1-1	2.5	3	5.5	0.005	-	-	185.3
	1-2	2.5	3	5.5	0.01	-	-	115
	1-3	2.5	3	5.5	0.1	-	-	64.02
	1-4	2.5	3	5.5	-	0.01	-	174
	1-5	2.5	3	5.5	-	0.1	-	102.1
	1-6	2.5	3	5.5	0.05	0.05	-	89.3
	1-7	2.5	3.5	6	0.1	-	-	101.5
비교예	1-1	-	3	3	-	-	-	전량 드로스화
	1-2	0.5	3	3.5	-	-	-	458.2
	1-3	1	3	4	-	-	-	330.3
	1-4	2	3	5	-	-	-	236.2
	1-5	2.5	3	5.5	-	0.005	-	201.3
	1-6	2.5	3	5.5	-	-	0.02	291.5
	1-7	2	4	6	-	-	-	324.8
	1-8	2.5	3	5.5	-	-	0.1	448.5
	1-9	2	5	7	-	-	-	389
	1-10	2.5	5	7.5	0.1	-	-	352.2
	1-11	2.5	5	7.5	0.2	-	-	346.6
	1-12	2.5	5	7.5	-	0.1	-	365
	1-13	4	5	9	-	-	-	323.6

[0061] 상기 표 1 및 도 3에 나타난 바와 같이, 아연도금욕에 3중량%의 Mg만을 첨가하는 경우(비교예 1-1) Mg의 강한 산화반응에 의해 도금욕 전체가 고체 드로스화 되어 무게 측정이 불가능한 상태였으며, 여기에 2중량%의 Al을 첨가한 비교예 1-4의 경우에는 발생된 드로스의 무게가 236.2g으로 비교예 1에 비해 드로스 형성이 저감되었음을 확인할 수 있다. 그러나, 여전히 200g 이상의 드로스가 발생하는 문제가 있다. 또한, Mg 및 Al이 함유된 도금욕 내에 Si를 첨가하는 경우(비교예 1-6 및 1-8)에는 드로스 발생이 더욱 증가하였으며, Si 첨가량이 높을수록 400g 이상의 다량의 드로스 발생을 보였다.

[0062] 뿐만 아니라, 상기 표 1에 나타난 바와 같이 적은량(0.5중량%)의 Al이 첨가된 비교예 1-2의 경우에는 Mg의 산화반응을 억제하지 못하여 458.2g의 많은 양의 드로스가 발생되었으며, In 또는 Ga의 추가첨가 없이 Al 및 Mg만을 첨가한 비교예 1-3, 1-7, 1-9 및 1-13의 경우에도 300g 이상의 드로스가 발생되었다. 비교예 1-10 내지 1-12의 경우에는 Al 및 Mg 성분비를 만족하지 못하여 In 또는 Ga의 첨가에도 300g 이상의 드로스가 발생되었으며, 비교예 1-5의 경우에는 Al 및 Mg의 성분비를 만족하고, Ga의 첨가로 드로스 발생량이 많이 저감되었지만, 첨가된 Ga의 양이 충분하지 못하여 여전히 200g 이상의 드로스가 발생되었다.

[0063] 이에 반면, 상기 표 1 및 도 3에 나타난 바와 같이 In(발명예 1-3) 또는 Ga(발명예 1-5)을 0.1중량%씩 첨가하는 경우에는 드로스 발생량이 각각 64.02g, 102.1g으로 현저하게 드로스 발생이 감소하였음을 확인할 수 있다.

[0064] 뿐만 아니라, Al 및 Mg 성분비를 만족하면서 In 및 Ga를 1중 또는 2중으로 함유한 발명예 1-1, 1-2, 1-4, 1-6 및 1-7의 경우에도 비교예들에 비해 드로스 발생량이 현저히 저감된 결과를 보였다.

[0065] 상기와 같이 Mg 및 Al을 함유하는 용융아연합금 도금욕 내에 추가적으로 Mg 산화 방지용 원소를 미량으로 첨가하는 경우, Mg 산화반응으로 도금욕 욱면에 생성되는 드로스의 발생을 저감시킬 수 있으며, 이로 인해 도금공정 시 도금작업성을 향상시킬 수 있으며, 드로스소로 인한 표면결함이 없는 고품위 용융아연합금 도금강판의 제조가 가능하게 된다.

[0066] (실시예 2)

[0067] 도금욕 성분에 따른 강판의 물성평가를 위해, 도금용 시험편으로 두께 0.8mm, 폭 100mm 및 길이 200mm인 저탄소 냉연강판을 소지강판으로 준비한 후, 상기 소지강판을 아세톤에 침지한 후 초음파 세척하여 표면에 존재하는 압연유 등의 이물질을 제거하였다.

[0068] 상기 이물질 제거가 완료된 도금용 시험편을 750℃ 환원분위기에서 열처리한 후 도금욕에 인입하기 전 470℃로 냉각하였다. 이때, 도금욕의 조성은 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 제조하였으며, 도금욕의 온도는 450℃로 유지시켰다. 상기 냉각시킨 시험편을 표 2의 각각의 도금욕에 3초간 침지시킨 후, N<sub>2</sub> 가스 와이핑으로 도금 부착량을 조절하여 도금강판을 제조하였다.

[0069] 이후, 편면 도금 부착량이 60g/m<sup>2</sup>인 도금강판을 선별하여 이들 도금강판의 표면외관, 드로스 저감효과 및 내식성 등의 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 2 및 도 4에 나타내었다.

[0070] 이때, 물성평가는 다음의 기준으로 평가하였다.

[0071] 1. 표면외관: 3차원 표면조도 측정 및 드로스 또는 도금 결함을 육안으로 관찰함.

[0072] ○: 표면조도 1μm 미만, 드로스 또는 도금결함의 발생 없는 경우.

[0073] △: 표면조도 1~3μm, 미량의 드로스 또는 도금 결함 발생한 경우.

[0074] ×: 표면조도 3μm 초과, 도금층이 불균일하고, 도금 결함이 다량 발생한 경우.

[0075] 2. 드로스 저감효과: 도금공정 중 도금욕 표면을 1시간 동안 대기중에 방치한 후 도금욕 욱면에 발생하는 드로스를 육안으로 관찰함.

[0076] ○: 드로스 발생이 거의 없는 경우.

[0077] △: 드로스 발생이 관찰되지만, 도금층에는 부착되지 않은 경우.

[0078] ×: 드로스 또는 도금 결함의 발생으로 도금작업이 불가능한 경우.

[0079] 3. 내식성: 염수분무시험(KS-C-0223에 준하는 염수분무 규격시험)으로 부식촉진시험을 수행한 후 도금층 표면에 적청 발생면적이 5%가 될 때까지 경과된 시간을 측정.

[0080] ○: 500 시간 초과한 경우.

[0081] △: 200~500 시간인 경우.

[0082] ×: 200 시간 미만인 경우.

표 2

[0083]

구분	도금욕 조성 (중량%)					미량원소 편석	표면 외관	드로스 저감효과	염수분무 시험
	Al	Mg	In	Ga	Al+Mg				
발 명 예	2-1	2.5	3	0.1	-	5.5	x	○	○
	2-2	2.5	3.2	0.05	-	5.7	x	○	○
	2-3	2.5	3.2	0.1	-	5.7	x	○	○
	2-4	2	3.5	0.1	-	5.5	x	○	○
	2-5	3	4	0.1	-	7	x	○	○
	2-6	2.5	3	-	0.1	5.5	x	○	○
	2-7	2.5	3.2	-	0.05	5.7	x	○	○
	2-8	2.5	3.2	-	0.1	5.7	x	○	○
	2-9	2	3	0.05	0.05	5	x	○	○

비 교 예	2-1	0.02	0	-	-	0.02	x	○	○	x
	2-2	0.8	1.2	-	-	2	x	△	x	x
	2-3	1.5	1.5	-	-	3	x	△	○	x
	2-4	2.5	3	-	-	5.5	x	○	△	△
	2-5	2.5	3.2	0.2	-	5.7	x	○	○	△
	2-6	2.5	3.2	-	0.15	5.7	x	○	○	△
	2-7	2	4	-	-	6	x	△	x	○
	2-8	2	4	0.001	-	6	x	△	x	○
	2-9	3	5	-	-	8	x	x	x	○
	2-10	3	5	0.1	-	8	x	x	△	○
	2-11	6	3	0.1	-	9	x	△	△	○
	2-12	15	3	-	-	18	x	△	△	△
	2-13	23	3	-	-	26	x	△	△	△

[0084] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 도금층의 조성 중 Mg 및 Al의 함량이 본 발명을 만족하지 않는 경우(비교예 2-1, 2-2 및 2-9 내지 2-13) 또는 Mg 및 Al의 함량은 본 발명을 만족하더라도 추가적으로 In 또는 Ga 원소가 첨가되지 않은 경우(비교예 2-3, 2-4 및 2-7)에는 1가지 이상의 물성이 열위된 결과를 보였다.

[0085] 이에 반면, Mg 산화를 방지하는 원소들을 미량으로 함유하면서, Mg 및 Al의 함량이 본 발명을 만족하는 발명예들의 경우에는 모든 경우에서 물성을 모두 만족하였다.

[0086] 특히, 도 4에 나타난 바와 같이 편면 도금 부착량이 60g/m<sup>2</sup>인 도금강판을 기준으로 도금층 표면에 5%의 적층면적이 발생하는 시간을 측정해본 결과, 비교예 2-1의 경우에는 약 300시간 정도로 측정된 반면, 발명예 2-1 및 2-6의 경우 각각 700시간, 680시간으로 약 2배 증가된 결과를 보였다.

[0087] 상기의 결과를 통해, Mg 산화 방지용 원소인 In 또는 Ga를 추가적으로 첨가한 용융아연합금 도금욕을 이용하여 도금강판을 제조하는 경우, 도금층의 내식특성이 향상되었을 뿐만 아니라, 강판 표면결함을 억제하여 미려한 용융아연합금 도금강판의 제조가 가능하게 된다.

[0088] (실시예 3)

[0089] 강대를 연속도금하는 용융도금설비에서 산세 방법으로 두께 0.7mm의 저탄소 냉연강판의 표면 스케일을 제거한 후, 다음과 같은 조건으로 용융아연합금 도금을 실시한 후, N<sub>2</sub> 가스 와이핑을 이용하여 편면 도금 부착량이 60g/m<sup>2</sup>인 도금강판을 제조하였다.

[0090] 이때, 상기 냉연강판을 도금강판으로 제조하기 전 750℃ 환원분위기에서 열처리하였으며, 도금과정 중 스나우트(Snout) 내부의 이슬점은 -40℃로 유지하였다. 또한, 도금욕의 조성은 하기 표 3에 나타난 바와 같이 제조하였으며, 도금욕의 온도는 440℃로 유지시켰다. 상기 냉연강판을 표 3의 각각의 도금욕에 3초간 침지시켰으며, 도금완료 후 상기 강판을 10℃/s의 속도로 냉각하였다.

[0091] 이와 같이 용융아연합금 도금강판을 제조할 시, 제조과정 중 도금욕 욱면에 생성된 드로스의 발생량 및 드로스 성분(Fe 함량)을 분석하여 하기 표 3에 나타내었으며, 더불어 용융아연합금 도금강판의 표면외관 및 내식성 물성을 평가하여 그 결과도 하기 표 3에 함께 나타내었다.

[0092] 이때, 드로스 분석 및 물성평가는 다음의 기준으로 평가하였다.

[0093] 1. 드로스 무게: 표면 스케일을 제거한 냉연강판을 100m 연속도금한 후 도금욕 욱면에 발생된 드로스의 무게를 측정함.

[0094] 2. 드로스 내부 Fe 함량: 도금완료 후 각 도금욕으로부터 일정량의 드로스를 채취하여 칩(chip) 가공한 후, 희석 염산용액으로 용해하여, 그 용액을 ICP(Inductively Coupled Plasma)로 분석함.

[0095] 3. 표면외관: 드로스 또는 도금 결함을 육안으로 관찰함.

[0096] ○: 드로스 또는 도금결함의 발생 없는 경우.

[0097] △: 미량의 드로스 또는 도금 결함 발생한 경우.

[0098] ×: 도금층이 불균일하고, 도금 결함이 다량 발생한 경우.

[0099] 4. 내식성: 염수분무시험(KS-C-0223에 준하는 염수분무 규격시험)으로 부식촉진시험을 수행한 후 도금층 표면에 적철 발생면적이 5%가 될때까지 경과된 시간을 측정.

[0100] ○: 500 시간 초과한 경우.

[0101] △: 200~500 시간인 경우.

[0102] ×: 200 시간 미만인 경우.

표 3

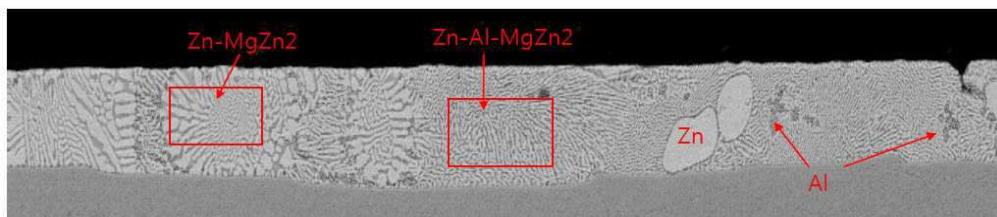
구분	도금욕 조성(중량%)					드로스 무게(g)	드로스내 Fe 함량(중량%)	표면외관	염수분무 시험
	Al	Mg	In	Ga	Al+Mg				
비교예3-1	2.55	3.2	0	0	5.75	4.8	0.07	△	○
발명예3-1	2.56	3.22	0.005	0	5.78	4.7	0.03	○	○
발명예3-2	2.51	3.23	0.03	0	5.74	3.1	0.009	○	○
발명예3-3	2.54	3.21	0	0.01	5.75	4.2	0.02	○	○
발명예3-4	2.56	3.2	0	0.03	5.76	3.3	0.01	○	○

[0104] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 용융아연합금 도금욕에 첨가되는 In 또는 Ga의 양이 증가할수록 도금욕 욱면에 생성되는 드로스의 양이 저감됨을 확인할 수 있으며, 동시에 내식성이 우수하고, 표면이 미려한 용융아연합금 도금강판을 얻을 수 있음을 확인하였다.

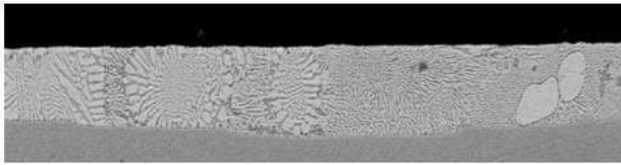
[0105] 상기 도금욕 욱면의 드로스 생성 억제에 앞서 언급한 Mg의 산화방지에 의한 것과, Ga 또는 In의 미량 첨가에 의해 드로스의 Fe 함량이 감소하는 것으로 미루어볼때, 도금층의 Ga 또는 In 성분이 강판의 Fe 용출을 억제하기 때문인 것으로 사료된다.

도면

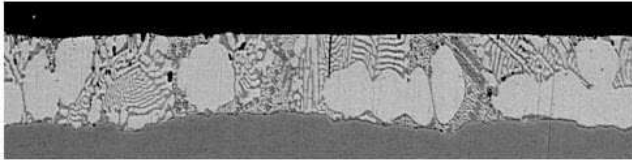
도면1



도면2

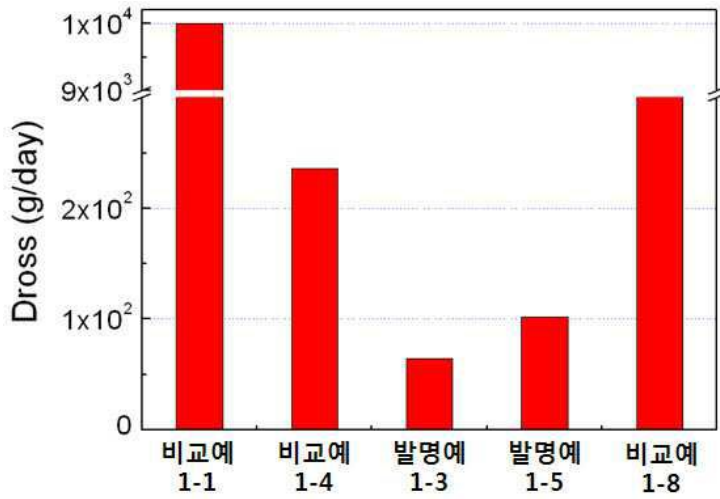


[냉각속도 10°C/s 이상]



[냉각속도 10°C/s 미만]

도면3



도면4

