



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월01일

(11) 등록번호 10-2724924

(24) 등록일자 2024년10월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 2/06 (2006.01) **B24C 1/08** (2006.01)
B24C 11/00 (2006.01) **C22C 18/04** (2006.01)
C23C 2/02 (2006.01) **C23C 2/20** (2006.01)
C23C 2/28 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 2/06 (2013.01)
B24C 1/086 (2013.01)
- (21) 출원번호 **10-2022-7041334**
- (22) 출원일자(국제) **2021년06월18일**
 심사청구일자 **2022년11월24일**
- (85) 번역문제출일자 **2022년11월24일**
- (65) 공개번호 **10-2023-0008757**
- (43) 공개일자 **2023년01월16일**
- (86) 국제출원번호 **PCT/KR2021/007705**
- (87) 국제공개번호 **WO 2021/256906**
 국제공개일자 **2021년12월23일**
- (30) 우선권주장
 1020200075335 2020년06월19일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2006009100 A*
 KR1020150070841 A*
 WO2007108496 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
주식회사 포스코
 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261(괴동동)
- (72) 발명자
김성주
 경상북도 포항시 남구 동해안로 6262 포항제철소
손일령
 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 25 항

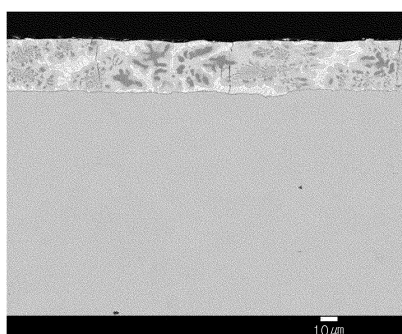
심사관 : 이철환

(54) 발명의 명칭 **내식성, 가공성 및 표면 품질이 우수한 도금 강판 및 이의 제조방법**

(57) 요약

소지강판; 상기 소지강판의 적어도 일면에 구비된 Zn-Mg-Al계 도금층; 및 상기 소지강판과 상기 Zn-Mg-Al계 도금층 사이에 구비된 Fe-Al계 억제층;을 포함하고, 상기 도금층은 중량%로, Mg: 4% 이상, Al: Mg 함량의 2.1배 이상 14.2% 이하, Si: 0.2% 이하(0%를 포함), Sn: 0.1% 이하(0%를 포함), 잔부 Zn 및 불가피한 불순물을 포함하는, 도금 강판 및 이의 제조방법을 제공한다.

대표도



(52) CPC특허분류

B24C 11/00 (2013.01)

C22C 18/04 (2013.01)

C23C 2/02 (2024.05)

C23C 2/20 (2013.01)

C23C 2/29 (2024.05)

(72) 발명자

김태철

전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소

유봉환

전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소

김광원

경상북도 포항시 남구 동해안로 6262 포항제철소

한상태

경상북도 포항시 남구 동해안로 6262 포항제철소

김명수

경상북도 포항시 남구 동해안로 6262 포항제철소

김종상

전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소

명세서

청구범위

청구항 1

소지강판;

상기 소지강판의 적어도 일면에 구비된 Zn-Mg-Al계 도금층; 및

상기 소지강판과 상기 Zn-Mg-Al계 도금층 사이에 구비된 Fe-Al계 금속간화합물을 포함하는 억제층;을 포함하고,

상기 도금층은 중량%로, Mg: 4% 이상, Al: Mg 함량의 2.1배 이상 14.2% 이하, Si: 0.2% 이하(0%를 포함), Sn: 0.1% 이하(0%를 포함), 잔부 Zn 및 불가피한 불순물을 포함하고,

강판의 두께 방향 절단면에서, 소지강판의 계면선을 도금층 표면 쪽으로 5 μ m 이격시켰을 때, 상기 이격된 선과 교차하는 아웃버스트 상이 점유하는 길이가 상기 이격된 선의 길이 대비 10% 이하이며, 그리고

상기 아웃버스트상의 합금상은 Fe₂Al₅, FeAl 및 Fe-Zn계 중 1종 이상을 포함하고, Zn을 중량%로 20% 이상 포함하는, 도금 강판.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 아웃버스트상의 Fe 함량은 중량%로 10~45%인, 도금 강판.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 도금층의 단면 경도는 200~450Hv인, 도금 강판.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 도금층과 상기 억제층의 계면에 접촉하는 장경이 500nm 이상인 Mg₂Si상의 개수가 100 μ m당 10개 이하인, 도금 강판.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 도금층의 Si 함량은 0.01% 이하인, 도금 강판.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 도금층의 Sn 함량은 0.09% 이하인, 도금 강판.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 도금층의 Sn 함량은 0.05% 이하인, 도금 강판.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 도금층의 Fe 함량은 1% 이하인, 도금 강판.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 억제층은 그 두께가 0.02 μ m 이상 2.5 μ m 이하인, 도금 강판.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

MgZn₂상 내부에 포함된 Al 단상의 면적의 합이 전체 도금층 단면적 대비 0.5~10%의 면적 비율로 존재하는, 도금 강판.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 Al 단상은 MgZn₂상 내부에 전부 또는 일부가 위치하는, 도금 강판.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 MgZn₂상 내부에 포함된 상기 Al 단상은 다음 중 적어도 하나의 경우에 해당하는 Al 단상인, 도금 강판.

- MgZn₂상 내부에 포함되고, MgZn₂상에 의해 전부 포함된 Al 단상
- 일부는 MgZn₂상 내부에 포함되고, 일부는 MgZn₂상 외부로 돌출된 Al 단상
- MgZn₂상 내부에 Al과 Zn의 혼합상이 전부 포함되고, 상기 Al과 Zn의 혼합상의 내부에 전부 포함된 Al 단상
- 일부는 MgZn₂상 내부에 포함되고 일부는 MgZn₂상 외부로 돌출된 Al과 Zn의 혼합상에 전부가 포함된 Al 단상
- 일부는 MgZn₂상 내부에 포함되고 일부는 MgZn₂상 외부로 돌출된 Al과 Zn의 혼합상에 일부가 포함된 Al 단상으로서, MgZn₂ 영역 내부에 전부가 포함된 Al 단상
- 일부는 MgZn₂상 내부에 포함되고 일부는 MgZn₂상 외부로 돌출된 Al과 Zn의 혼합상에 일부가 포함된 Al 단상으로서, 일부는 MgZn₂ 영역 내부에 포함되고 일부는 MgZn₂ 영역 외부로 돌출된 Al 단상

청구항 14

청구항 12에 있어서,

상기 Al 단상은 중량%로, Al: 40~70%, 잔부 Zn 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는, 도금 강판.

청구항 15

청구항 12에 있어서,

상기 도금층에 있어서, 도금층 전체 단면에 대한 Al 단상의 비율은 면적분율로 1~15%인, 도금 강판.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

상기 도금층의 표면조도 Ra는 0.5~3.0 μ m인, 도금 강판.

청구항 17

청구항 1에 있어서,

상기 도금층의 표면조도 Rz는 1~20 μ m인, 도금 강판.

청구항 18

청구항 1에 있어서,

상기 도금층의 두께는 5~100 μ m인, 도금 강판.

청구항 19

청구항 1에 있어서,

Al의 (200)면 X선 회절 강도 I(200)와 Al의 (111)면 X선 회절 강도 I(111)의 비인 회절 강도비 I(200)/I(111)가 0.8 이하인, 도금 강판.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

대기 환경 및 ISO14993의 염화물 환경에서 염화물 환경 하에서, 상기 Zn-Mg-Al계 도금층의 표면에 LDH((Zn,Mg)₆Al₂(OH)₁₆(CO₃) · 4H₂O)가 시몬콜라이트(Zn₅(OH)₈Cl₂) 및 하이드로진사이트(Zn₅(OH)₆(CO₃)₂)보다 먼저 형성되는, 도금 강판.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

대기 환경 및 ISO14993의 염화물 환경 하에서, 상기 Zn-Mg-Al계 도금층의 표면에 LDH((Zn,Mg)₆Al₂(OH)₁₆(CO₃) · 4H₂O)가 대기환경에서 6시간, ISO14993의 염화물 환경에서 염화물 환경에서 5분 이내에 형성되는, 도금 강판.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

염수분무 및 침지 환경을 포함한 염화물 환경에서 적층 발생에 걸리는 시간이 동일 두께의 Zn도금 대비, 평판부에서 30배 초과; 및 90도 굽힘 가공부에서 20~30배인, 도금 강판.

청구항 23

소지강판을 중량%로, Mg: 4% 이상, Al: Mg 함량의 2.1배 이상 14.2% 이하, Si: 0.2% 이하(0%를 포함), Sn: 0.1%이하(0% 포함), 잔부 Zn 및 불가피한 불순물을 포함하고, 평형상태도상 응고 개시 온도 대비 20~80℃ 높은 온도로 유지되는 도금욕에 침지하여 용융 아연 도금하는 단계; 및

도금욕 탕면에서부터 냉각을 개시하여 탑 롤 구간까지 3~30℃/s의 평균 냉각 속도로 불활성 가스를 이용하여 냉각하는 단계;

를 포함하고,

상기 냉각하는 단계는 하기 관계식 1-1 및 1-2를 충족하도록 냉각 속도를 제어하는, 도금 강판의 제조방법.

[관계식 1-1]

$$A > 2.5 / \{ \ln(t \times 20) \}^{1/2} \times B$$

[관계식 1-2]

$$0.7 \times C \leq B \leq 1.2 \times C$$

[상기 관계식 1-1 및 1-2에 있어서, 상기 t는 강판의 두께(mm)이고, 상기 A는 도금욕 온도에서 응고 개시 온도

까지 평균 냉각 속도(℃/s)이고, 상기 B는 상기 응고 개시 온도에서 응고 개시 온도-30℃까지의 평균 냉각 속도(℃/s)이고, 상기 C는 응고 개시 온도-30℃에서 300℃까지의 평균 냉각 속도(℃/s)이다.]

청구항 24

청구항 23에 있어서,

용융 아연 도금하는 단계 이후에, 하기 관계식 2를 충족하도록 에어나이프 처리를 수행하는, 도금 강판의 제조 방법.

[관계식 2]

$$0.1 \leq (AK \text{ 간격} \times \text{강판 두께}) / AK \text{ 압력} \leq 25$$

[상기 관계식 2에 있어서, 상기 AK간격은 나이프간 간격(mm)을 나타내고, 상기 강판 두께는 소지강판, 도금층 및 억제층을 모두 포함하는 강판의 두께(mm)를 나타내고, 상기 AK압력은 노즐의 에어나이프 압력(KPa)을 나타낸다.]

청구항 25

청구항 23에 있어서,

용융 아연 도금하는 단계 이전에, 슛블라스트 처리를 행하여 소지강판의 표면 산화물을 제거하는 단계를 더 포함하고,

상기 슛블라스트 처리는 금속재 볼의 직경을 0.3~10 μ m인 것을 이용하여, 50~150mpm의 운행속도로 진행되는 강판에 300~3,000kg/min의 금속재 볼을 강판 표면에 충돌하도록 수행되는, 도금 강판의 제조방법.

청구항 26

청구항 23에 있어서,

상기 냉각하는 단계는 센터부의 댐퍼 개도율(Dc)에 대한 에지부의 댐퍼 개도율(De)의 비율(De/Dc)이 60~99%를 충족하도록 냉각을 실시하는, 도금 강판의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내식성, 가공성 및 표면 품질이 우수한 도금 강판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아연계 도금 강판은 부식환경에 노출되었을 때, 철보다 산화환원 전위가 낮은 아연이 먼저 부식되어 강재의 부식이 억제되는 희생방식의 특성을 가진다. 또한, 도금층의 아연이 산화하면서 강재 표면에 치밀한 부식 생성물을 형성시켜서 산화 분위기로부터 강재를 차단함으로써 강재의 내부식성을 향상시킨다. 이와 같은 유리한 특성 덕분에 아연계 도금 강판은 최근 전자재, 가전제품 및 자동차용 강판으로 그 적용 범위가 확대되고 있다.

[0003] 그러나, 산업 고도화에 따른 대기오염의 증가로 인해 부식 환경이 점차 악화되고 있고, 자원 및 에너지 절약에 대한 엄격한 규제에 의해 종래의 아연 도금강재보다 더 우수한 내식성을 갖는 강재의 개발에 대한 필요성이 높아지고 있다.

[0004] 이러한 문제를 개선하기 위해, 아연 도금욕에 알루미늄(Al) 및 마그네슘(Mg) 등의 원소를 첨가하여 강재의 내식성을 향상시키는 아연합금계 도금강판의 제조기술에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다. 대표적인 예로는, Zn-Al도금 조성계에 Mg를 추가로 첨가한 Zn-Mg-Al계 아연합금 도금강판이 있다.

[0005] 한편, Zn-Mg-Al계 아연합금 도금강판의 경우 가공되어 사용되는 경우가 많은데, 도금층 내 경도가 높은 금속간 화합물을 다량 포함하여 굽힘가공 시 도금층 내 크랙을 야기하는 등의 굽힘 가공성이 나빠진다는 단점이 있다. 가공된 후에도 점용접 등으로 용접 시 용융상태인 아연이 소지철의 결정립계를 따라 침투하여 취성크랙을 유발하는 일명 액상 금속 취화(LME; Liquid Metal Embrittlement)가 발생하는 문제도 있다.

[0006] 또한, 가공된 후의 아연계 도금강판은 제품의 외관에 구비되는 경우가 많으나, 가공에 의한 표면 손상 등으로

인해 표면품질이 미달되어 외관 품질의 개선에 대한 필요성이 있었다.

[0007] 따라서, 지금까지 전술한 내식성, 가공성, LME 발생 저감 및 표면 품질의 특성이 모두 우수한 고급의 수요를 충족할 수 있는 수준의 기술은 개발되지 않았다.

[0008] (특허문헌 1) 한국 공개공보 제2013-0133358호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 일 측면에 따르면, 내식성, 가공성 및 표면 품질이 우수함과 동시에, 액상금속취화(LME)의 발생을 저감시킬 수 있는 도금 강판 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0010] 본 발명의 과제는 전술한 내용에 한정하지 아니한다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 누구라도 본 발명 명세서 전반에 걸친 내용으로부터 본 발명의 추가적인 과제를 이해하는 데 어려움이 없을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면은,

[0012] 소지강판;

[0013] 상기 소지강판의 적어도 일면에 구비된 Zn-Mg-Al계 도금층; 및

[0014] 상기 소지강판과 상기 Zn-Mg-Al계 도금층 사이에 구비된 Fe-Al계 억제층;을 포함하고,

[0015] 상기 도금층은 중량%로, Mg: 4% 이상, Al: Mg 함량의 2.1배 이상 14.2% 이하, Si: 0.2% 이하(0%를 포함), Sn: 0.1% 이하(0%를 포함), 잔부 Zn 및 불가피한 불순물을 포함하는, 도금 강판을 제공한다.

[0016] 본 발명의 또 다른 일 측면은,

[0017] 소지강판을 중량%로, Mg: 4% 이상, Al: Mg 함량의 2.1배 이상 14.2% 이하, Si: 0.2% 이하 (0%를 포함), Sn: 0.1%이하 (0% 포함), 잔부 Zn 및 불가피한 불순물을 포함하고, 평형상태도상 응고 개시 온도 대비 20~80℃ 높은 온도로 유지되는 도금욕에 침지하여 용융 아연 도금하는 단계; 및

[0018] 도금욕 탕면에서부터 냉각을 개시하여 탑 롤 구간까지 3~30℃/s의 평균 냉각 속도로 불활성 가스를 이용하여 냉각하는 단계;

[0019] 를 포함하고,

[0020] 상기 냉각하는 단계는 하기 관계식 1-1 및 1-2를 충족하도록 냉각 속도를 제어하는, 도금 강판의 제조방법을 제공한다.

[0021] [관계식 1-1]

$$[0022] A > 2.5 / \{ \ln(t \times 20) \}^{1/2} \times B$$

[0023] [관계식 1-2]

$$[0024] 0.7 \times C \leq B \leq 1.2 \times C$$

[0025] [상기 관계식 1-1 및 1-2에 있어서, 상기 t는 강판의 두께이고, 상기 A는 도금욕 온도에서 응고 개시 온도까지 평균 냉각 속도(℃/s)이고, 상기 B는 상기 응고 개시 온도에서 응고 개시 온도-30℃까지의 평균 냉각 속도(℃/s)이고, 상기 C는 응고 개시 온도-30℃에서 300℃까지의 평균 냉각 속도(℃/s)이다.]

발명의 효과

[0026] 본 발명의 일 측면에 따르면, 내식성, 가공성 및 표면 품질이 우수함과 동시에, 액상금속취화(LME)의 발생을 저감시킬 수 있는 도금 강판 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0027] 본 발명의 다양하면서도 유익한 장점과 효과는 상술한 내용에 한정되지 않고, 본 발명의 구체적인 실시 형태를

설명하는 과정에서 보다 쉽게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 예 1에 대한 도금 강판에 대하여, 도금층 전체와 소지철이 함께 관찰되도록 두께 방향으로의 단면 시편을 만들고, 상기 단면 시편을 500배율로 확대하여 전계방사 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, 이하 'FE-SEM'이라함)으로 관찰한 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 예 4에 대한 도금 강판의 두께 방향으로의 단면을 2,000배율로 확대하여 FE-SEM으로 관찰한 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 예 2에 대한 도금 강판의 표면을 1,000배율 FE-SEM으로 관찰한 사진이다.
- 도 4는 아웃버스트가 발생한 본 발명의 예 10에 대한 도금 강판의 두께 방향으로의 단면 시편을 1,000 배율로 확대하여 FE-SEM으로 관찰한 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 예 16에 대한 도금층의 X-ray diffraction(이하, 'XRD'라 함) 그래프이다.
- 도 6은 Mg-Al-Zn 3원계 상태도를 나타낸다.
- 도 7은 본 발명의 예 4에 대한 도금 강판에 대한 단면을 2,500배율로 확대하여 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰한 사진을 나타낸다.
- 도 8은 아웃버스트상이 점유하는 길이의 측정 방법을 모식적으로 나타낸 그림이다.
- 도 9는 본 발명의 도금 강판에서 관찰될 수 있는 미세조직의 모식도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] **발명의 실시를 위한 최선의 형태**
- [0030] 본 명세서에서 사용되는 용어는 특정 실시예를 설명하기 위한 것이고, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 단수 형태들은 관련 정의가 이와 명백히 반대되는 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [0031] 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 구성을 구체화하고, 다른 구성의 존재나 부가를 제외하는 것은 아니다.
- [0032] 달리 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 사전에 정의된 용어들은 관련 기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지도록 해석된다.
- [0033] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 도금강판에 대하여 자세히 설명한다. 본 발명에서 각 원소의 함량을 나타낼 때에는 특별히 달리 정의하지 않는 한, 중량%를 의미한다.
- [0034] 종래의 Zn-Mg-Al계 아연합금 도금강판 관련 기술에서는 내식성의 향상을 위해 Mg을 첨가하였으나, Mg을 과다하게 첨가할 경우 도금욕 부유 드로스의 발생이 많아져서 드로스를 자주 제거해야 하는 문제가 있어 Mg 첨가량의 상한을 3%로 제한하고 있었다.
- [0035] 뿐만 아니라, 전술한 바와 같이, 종래에는 내식성, 가공성 및 표면 품질이 우수함과 동시에, 액상금속취화(LME)의 발생을 저감시킬 수 있는 도금 강판을 제공할 수 없었다.
- [0036] 이에, 본 발명자들은 전술한 문제들을 해결하기 위해 예의 검토한 결과, Mg의 첨가량을 증가시켜 종래기술보다 내식성을 보다 향상시킬 수 있음은 물론, 내식성뿐만 아니라 가공성, 표면 품질 및 액상금속취화의 저감이라는 효과가 공존 가능한 도금강판 및 이의 제조방법을 발명하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 이하에서 본 발명의 구성을 구체적으로 설명한다.
- [0037] 본 발명의 일 측면에 따르면, 도금강판은, 소지강판; 상기 소지강판의 적어도 일면에 구비된 Zn-Mg-Al계 도금층; 및 상기 소지강판과 상기 Zn-Mg-Al계 도금층 사이에 구비된 Fe-Al계 억제층을 포함한다.
- [0038] 본 발명에서는 소지강판의 종류에 대해서는 특별히 한정하지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 소지강판은 통상의 아연계 도금강판의 소지강판으로 사용되는 Fe계 소지강판, 즉 열연강판 또는 냉연강판일 수 있으나, 이에 한정

되지 않는다. 혹은, 상기 소지강판은 예를 들어 건축용, 가전용, 자동차용 소재로 사용되는 탄소강, 극저탄소강 또는 고망간강일 수도 있다.

[0039] 다만, 비제한적인 일례로서, 상기 소지강판은 중량%로, C: 0.17%이하 (0은 미포함), Si: 1.5 %이하 (0은 미포함), Mn: 0.01~2.7%, P: 0.07% 이하 (0은 미포함), S: 0.015% 이하 (0은 미포함), Al: 0.5% 이하(0은 미포함), Nb: 0.06% 이하 (0은 미포함), Cr: 1.1% 이하 (0 포함), Ti: 0.06%이하 (0은 미포함), B: 0.03% 이하 (0은 미포함) 및 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 조성을 가질 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 소지강판의 적어도 일면에는 Zn-Mg-Al계 합금층으로 이루어지는 Zn-Mg-Al계 도금층이 구비될 수 있다. 상기 도금층은 소지강판의 일면에만 형성되어 있을 수도 있고, 혹은 소지강판의 양면에 형성되어 있을 수도 있다. 이 때, 상기 Zn-Mg-Al계 도금층은 Mg 및 Al을 포함하고, Zn을 50% 이상 포함하는 도금층을 말한다.

[0041] 또한, 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 소지강판과 상기 Zn-Mg-Al계 도금층 사이에는 Fe-Al계 억제층이 구비될 수 있다. 상기 Fe-Al계 억제층은 Fe와 Al의 금속간 화합물을 포함하는 층으로서, Fe와 Al의 금속간 화합물로는 FeAl, FeAl₃, Fe₂Al₅ 등을 들 수 있다. 그 밖에도 Zn, Mg 등과 같이 도금층에서 유래되는 성분들이 일부, 예를 들면 40% 이하 더 포함될 수도 있다. 상기 억제층은 도금 초기 소지강판으로부터 확산된 Fe 및 도금욕 성분에 의한 합금화로 인해 형성된 층이다. 상기 억제층은 소지강판과 도금층의 밀착성을 향상시켜주는 역할을 하고, 동시에 소지강판으로부터 도금층으로의 Fe 확산을 막아주는 역할을 할 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 도금층은 중량%로, Mg: 4% 이상, Al: Mg 함량의 2.1배 이상 14.2% 이하, Si: 0.2% 이하(0%를 포함), Sn: 0.1% 이하(0%를 포함), 잔부 Zn 및 불가피한 불순물을 포함할 수 있다. 이하에서는 각 성분에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0043] Mg: 4% 이상

[0044] Mg은 도금강재의 내식성을 향상시키는 역할을 하는 원소로서, 본 발명에서는 목적하는 우수한 내식성의 확보를 위해 도금층 내 Mg 함량을 4% 이상으로 제어하고, 보다 바람직하게는 4.1% 이상으로 제어할 수 있다. 한편, 내식성 확보의 관점에서 Mg을 첨가할수록 효과가 향상되므로, Mg 함량의 상한에 대해서는 특별히 한정하지 않을 수 있다. 다만, 일례로서 Mg 이 과다하게 첨가될 경우에는 드로스가 발생될 수 있으므로 Mg 함량을 6.7% 이하로 제어할 수 있고, 보다 바람직하게는 6.5% 이하로 제어할 수 있다.

[0045] Al: Mg 함량의 2.1배 이상 14.2% 이하

[0046] 일반적으로 Mg이 1% 이상으로 첨가되는 경우 내식성 향상의 효과는 발휘되지만, Mg이 2% 이상으로 첨가되면 도금욕 내 Mg의 산화에 의한 도금욕 부유 드로스 발생이 증가하여, 드로스를 자주 제거해야 하는 문제가 있다. 이러한 문제로 인해 종래 기술에서는 Zn-Mg-Al계 아연합금 도금에서 Mg을 1.0% 이상으로 첨가하여 내식성을 확보하되, Mg 함량의 상한선을 3.0% 로 설정하여 상용화하고 있었다.

[0047] 그러나, 전술한 바와 같이, 내식성을 한층 더 향상시키기 위해서는 Mg 함량을 4% 이상으로 높일 필요가 있지만, 도금층 내 Mg을 4% 이상 포함하면 도금욕 내 Mg의 산화에 의한 드로스가 발생하는 문제가 있다. 이러한 드로스 억제를 위해, 도금층 내 Al 함량을 Mg 함량의 2.1배 이상 포함할 필요가 있다. 전술한 드로스 억제 효과의 효과를 보다 향상시키기 위해 도금층 내 Al 함량의 하한은 바람직하게는 8.7%일 수 있고, 보다 바람직하게는 8.8%일 수 있다. 다만, 드로스 억제를 위해 Al을 과다하게 첨가하면, 도금욕의 융점이 높아지고 그에 따른 조업 온도가 너무 높아짐에 따라 도금욕 구조물의 침식 및 강재의 변성이 초래되는 등의 고온 작업으로 인한 문제가 초래될 수 있다. 뿐만 아니라, 도금욕 내 Al 함량이 과다하면 Al이 소지철의 Fe와 반응하여 Fe-Al 억제층의 형성에 기여하지 않고, Al과 Zn의 반응이 급격히 일어나서 덩어리 형상의 아웃버스트상(Outburst)상이 과다하게 형성되어 내식성이 악화될 수 있다. 따라서, 도금층 내 Al 함량의 상한은 14.2%로 제어하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 14%로 제어할 수 있고, 가장 바람직하게는 13.8%로 제어할 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 Al 및 Mg 함량은 도 6의 Mg-Al-Zn 3원계 상태도에서, MgZn₂와 Al의 2 공정 라인 부근에 위치하도록 결정될 수 있다. 여기서, 2공정 라인에 위치되도록 결정된다는 것은 정확하게 2공정 라인 상에 위치하도록 결정되는 경우는 물론, 상기 2공정 라인에서 약간 벗어나서 2공정 라인을 기준으로 Mg=±0.5wt%, Al=±1wt% 이내에 위치하도록 결정되는 경우도 포함한다. 도 6에는 X축을 Al 함량으로 하고 Y축을 Mg 함량으로 했을 때의 Mg-Al-Zn 3원계 상태도가 도시되어 있다. 도 6에서 A는 본 발명의 일례에 해당하는 조건을 나타내고, 도 6에서 나타낸 바와 같이 Al 및 Mg 함량은 Mg-Al-Zn 3원계 상태도에서 MgZn₂와 Al의 2원 공정

라인 부근에 위치하도록 결정될 수 있다.

[0049] Si: 0.2% 이하 (0%를 포함)

[0050] 아연계 도금강판과 관련하여, 통상 합금화 방지를 위해 Si를 첨가할 수 있다. 그러나, Si가 과도하게 첨가되면 Si가 도금욕 내 Mg과 반응하여 Mg_2Si 를 형성하는데, 이렇게 형성된 Mg_2Si 는 브리틀(brittle)한 조직이므로 굽힘 가공 등의 가공시에 가공성을 악화시키는 요인으로 작용할 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 가공성의 확보를 위해 Si의 함량을 0.2% 이하로 제어하고, 바람직하게는 0.02% 이하로, 보다 바람직하게는 0.01% 이하로, 가장 바람직하게는 0.009% 이하로 제어할 수 있다. 혹은, Mg_2Si 이 형성되지 않는 것이 바람직하므로, 상기 Si는 0%일 수도 있다.

[0051] Sn: 0.1% 이하 (0%를 포함)

[0052] 도금층의 내식성 향상을 위해 Sn이 첨가할 수 있다. 그러나, 본 발명에서는 Sn이 과도하게 Zn-Mg-Al계 도금욕에 첨가되면, 용점을 떨어뜨려 도금층의 응고 완료점이 10℃ 또는 그 이상 하향되고, 이러한 응고점의 하락은 응고 불균일에 의한 표면 결함을 유발시킬 수 있다. 또한, 점용접(spot welding) 시, 용융된 도금층이 소지철의 계면에 침투하여 생성되는 LME(Liquid Metal Embrittlement) 균열을 초래하기 쉽다. 뿐만 아니라, Sn은 도금욕의 Mg과 반응하여 Mg_2Sn 금속간 화합물을 형성하는데, 상기 화합물은 도금층 내 다른 상들에 비하여 상대적으로 가볍고 용점이 770℃로 높다. 따라서, Mg_2Sn 금속간 화합물이 생성되면 도금욕 표면으로 부상하게 되어 재용해가 어렵고, 도금탕면에 잔류하는 Mg_2Sn 금속간 화합물이 용융 도금시 도금층 표면에 흡착되면 표면 결함을 유발할 수 있다.

[0053] 따라서, 본 발명에서는 도금층 내 Sn 함량은 0.1% 이하로 제어할 필요가 있다. 한편, 목적하는 효과의 발현을 위해, 보다 바람직하게는 Sn 함량이 0.09% 이하일 수 있고, 가장 바람직하게는 0.05% 이하일 수 있다.

[0054] 잔부 Zn 및 기타 불가피한 불순물

[0055] 진술한 도금층의 조성 외에 잔부는 Zn 및 기타 불가피한 불순물일 수 있다. 불가피한 불순물은 통상의 용융아연 도금 강판의 제조공정에서 의도하지 않게 혼입될 수 있는 것이라면 모두 포함될 수 있고, 당해 기술분야의 기술자라면 그 의미를 쉽게 이해할 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 측면에 따르면, 특별히 한정하는 것은 아니나, 상기 도금층은 선택적으로 후술하는 구성을 더 충족할 수 있다.

[0057] Fe: 1% 이하

[0058] 본 발명의 일 측면에 따르면, 소지강판에 포함되는 Fe 성분은 도금 과정에서 확산되어 도금층에 포함될 수 있고, 특별히 한정하는 것은 아니나 도금층 내 Fe 함량은 1% 이하(0% 포함)일 수 있다. 한편, 보다 바람직하게, 상기 도금층 내 Fe 함량의 상한은 0.3%일 수 있고, 상기 도금층 내 Fe 함량의 하한은 0% 일 수 있다.

[0059] 한편, 소지강판의 Fe가 도금층까지 확산하면 합금화 또는 금속간 화합물을 생성함으로써 아웃버스트상을 형성하여 상기 억제층이 불연속적으로 형성된다. 그런데, 아웃버스트상은 내식성 저하의 요인이 되므로, 본 발명에서는 도금강판의 절단면(강판의 압연방향과 수직인 방향)을 기준으로, 상기 억제층은 연속적으로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 상기 억제층이 연속적으로 형성되어 있다는 것은 아웃버스트상이 형성되지 않은 경우를 의미한다.

[0060] 다만, 어느 정도의 Fe는 소지강판으로부터 도금층으로 확산되어 소지강판과 도금층간의 합금상인 아웃버스트상을 형성할 수 있다.

[0061] 따라서, 본 발명에서는 아웃버스트상이 형성되더라도 내식성 확보의 관점에서, 강판의 두께 방향 절단면에서, 소지강판의 계면선을 도금층 표면 쪽으로 5mm 이격시켰을 때, 상기 이격된 선과 교차하는 아웃버스트 상이 점유하는 길이가 상기 이격된 선의 길이 대비 10% 이하가 될 필요가 있고, 보다 바람직하게는 5% 이하로 제어할 수 있으며, 이상적으로는 0%일 수 있다. 상기 이격된 선과 교차하는 아웃버스트 상이 점유하는 길이의 비율에 대한 하한은 0%를 포함하므로 별도로 이를 한정하지 않는다. 여기서, 상기 소지강판과 인접한 층에 의하여 형성된 계면을 따라 그은 선을 계면선이라 한다.

[0062] 이러한 아웃버스트상의 점유하는 길이의 측정방법을 도 8에 모식적으로 나타내었다. 도 8에 나타낸 바와 같이, L1이 상기 이격된 선의 길이를 나타내고, L2가 상기 이격된 선과 교차하는 아웃버스트 상이 점유하는 길이를 나

타낸다.

- [0063] 따라서, 본 발명의 후술하는 예 10에 대한 도금 강판의 두께방향으로의 단면 시편을 1,000배율로 확대하여 FE-SEM으로 촬영한 사진인 도 4를 일례로, 전술한 도 8의 측정방법을 그대로 적용하여 아웃버스트상의 점유 길이를 측정할 수 있다.
- [0064] 그 결과, 본 발명에서는 상기 억제층이 연속적으로 형성되는 것이 바람직하고, 상기 억제층이 불연속적으로 형성되더라도 소지강판과 억제층의 전체 계면 길이의 90% 이상을 점유하도록 형성되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 계면 길이와 그에 따른 길이 비율은 주사전자현미경의 배율을 1000배로 하여 측정할 수 있고, 임의의 3곳에서 측정하여 적어도 한 곳에서 관찰되는 경우를 포함한다.
- [0065] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 아웃버스트상의 Fe 함량은 중량%로 10~45%이고, 상기 아웃버스트상의 합금상은 Fe_2Al_5 , FeAl 및 Fe-Zn계 중 1종 이상을 포함하며, Zn을 중량%로 20% 이상 포함할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 억제층은 그 두께가 $0.02\mu m$ 이상 $2.5\mu m$ 이하일 수 있다. 상기 억제층은 합금화를 막아내서 내식성을 확보하는 역할을 하나, 브리틀하기 때문에 가공성에 악영향을 미칠 수 있으므로, 그 두께를 $2.5\mu m$ 이하로 제어할 수 있다. 다만, 억제층으로의 역할을 수행하기 위해서는 그 두께를 $0.02\mu m$ 이상으로 제어하는 것이 바람직하다. 전술한 효과를 보다 향상시키는 측면에서 바람직하게 상기 억제층 두께의 상한은 $1.8\mu m$ (보다 바람직하게 $0.9\mu m$)일 수 있다. 또한, 상기 억제층 두께의 하한은 $0.05\mu m$ 일 수 있다. 이 때, 상기 억제층의 두께는 소지강판의 계면에 대해 수직인 방향으로의 최소 두께를 의미할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 측면에 따르면, 억제층이 불연속적으로 형성되는 경우로서, 소지강판의 계면에서 억제층과 아웃버스트상이 공존할 수 있다. 즉, 아웃버스트상은 전술한 바와 같이, 계면으로부터 $5\mu m$ 평행 이동한 선과 교차하는 영역을 포함하는 것으로서, 그 영역이 소지강판의 계면에 접하는 부분까지를 아웃버스트상으로 볼 수 있다. 다만, 상기 아웃버스트상 이외의 Fe-Al계 금속간 화합물을 포함하는 합금층을 억제층으로 본다.
- [0068] 한편, 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 도금강판의 절단면을 기준으로, 상기 억제층과 도금층의 계면에 접촉하는 장경 $500nm$ 이상인 Mg_2Si 상의 개수는 계면길이 $100\mu m$ 당 10개 이하(0% 포함)일 수 있다. 이 때, 상기 도금층의 단면 경도는 $200\sim 450Hv$ 일 수 있다. 여기서, 상기 도금층과 상기 억제층의 계면에 접촉하는 Mg_2Si 는 상기 계면을 통과하거나 계면에 접하는 형태의 Mg_2Si 를 모두 포함한다. 또한, 상기 계면길이는 상기 도금층과 상기 억제층의 계면을 따라 측정한 길이를 나타낸다. 상기 억제층과 도금층의 계면에는 응력이 집중되는데, 브리틀(brittle)한 금속간 화합물인 Mg_2Si 가 계면에 다수 형성되어 있으면 굽힘 가공 시에 크랙 발생의 기점으로 작용하게 된다. 특히, 본 발명의 일 측면에 따른 Zn-Mg-Al계 도금층은 경도가 $200\sim 450Hv$ 로 높아, 브리틀하기 때문에 Mg_2Si 상의 존재는 가공성을 더욱 악화시킬 수 있다. 전술한 가공성 악화의 요인을 방지하고 가공성을 보다 개선하는 측면에서, 계면길이 $100\mu m$ 당 상기 억제층과 도금층의 계면에 접촉하는 장경 $500nm$ 이상인 Mg_2Si 상의 개수(Na)는 4개 이하일 수 있고, 보다 바람직하게는 2개 이하일 수 있다.
- [0069] 따라서, 본 발명에서는 Mg의 함량을 높게 제어하여 도금층의 경도를 $200\sim 450Hv$ 범위로 높게 제어하면서도, 상기 억제층과 도금층의 계면에 접촉하는 장경 $500nm$ 이상인 Mg_2Si 상의 개수를 계면길이 $100\mu m$ 당 10개 이하로 제어함으로써, 내식성의 향상과 동시에, 가공성이 우수한 도금 강판을 제공할 수 있다. 예를 들어, 계면 길이와 Mg_2Si 상의 개수는 주사전자현미경의 배율을 1000배로 하여 측정할 수 있고, 상기 계면길이 $100\mu m$ 가 관찰될 때까지 반복하여 복수개의 사진을 촬영할 수 있다.
- [0070] 또한, 본 발명의 일 측면에 따르면, 내식성의 확보를 위해, $MgZn_2$ 상 내부에 포함된 Al 단상의 면적의 합이 전체 도금층 단면적 대비 $0.5\sim 10\%$ 의 면적비율로 존재할 수 있고, 보다 바람직하게는 $0.5\sim 5\%$ 의 면적비율로 존재할 수 있다. 전체 도금층 단면적 대비 $MgZn_2$ 상 내부에 포함된 Al 단상의 비율이 전술한 범위를 충족함으로써, $MgZn_2$ 상 내부에 포함되는 Al단상이 골격 유지 역할을 수행하여 우수한 내식성을 확보함과 동시에, 우수한 희생방식성을 확보할 수 있다.
- [0071] 여기서, 상기 $MgZn_2$ 상 내부에 포함된 Al 단상이라 함은 $MgZn_2$ 상 내부에 완전히 포함된 Al 단상은 물론이고, $MgZn_2$ 상 내부에 Al 단상의 일부가 포함된 상도 의미한다.
- [0072] 한편, $MgZn_2$ 상 내부에 일부가 포함된 Al 단상의 측정방법을 도 7에 도시하였다. 구체적으로, $MgZn_2$ 상 내부에 침

범하는 Al 상(또는 Al 상을 둘러싸는 다른 상)의 경계선과 MgZn₂ 상의 경계선이 만나는 2개의 접점을 직선으로 연결함으로써, MgZn₂상 내부에 Al 단상이 차지하는 영역을 계산할 수 있다.

[0073] 즉, 도 7과 같은 도금 강판에 대한 단면을 2,500배율로 확대하여 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰한 사진으로부터 MgZn₂와 Al단상을 구분할 수 있다. 이때, ① 영역은 MgZn₂만 있는 형태를 나타내고, ②는 MgZn₂ 안에 Al단상이 포함되어 있는 형태를 나타내며, ③은 Al 단상의 일부가 MgZn₂ 상 내부에 포함되고, 일부는 MgZn₂ 상 외부로 돌출된 형태를 나타낸다. ④는 MgZn₂상 안에 Al이 포함되어 있는 형태와 Al 단상의 일부가 MgZn₂ 상 내부에 포함되고, 일부는 MgZn₂ 상 외부로 돌출된 형태가 모두 있는 경우를 나타낸다.

[0074] 혹은, 당해 기술분야에서 일반적으로 알려진 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)를 이용하여 Mg, Al 성분 분포를 볼 수 있도록 성분 맵핑(mapping)하여 이러한 실험결과를 활용할 수 있다. 이를 통해, 도금조직에서 MgZn₂ 상의 전체 분율을 구할 수 있고, MgZn₂ 내부에 속해 있거나 MgZn₂에 걸치는 Al만의 분율을 별도로 구할 수 있다.

[0075] 즉, 본 발명의 일 측면에 따르면, Al 단상은 MgZn₂상 내부에 전부 또는 일부가 위치할 수 있다.

[0076] 또한, 본 발명의 일 측면에 따르면, Al단상의(200) 면 X선 회절 강도 I(200)와 Al상의 (111)면 X선 회절 강도 I(111)의 비인 회절 강도비 I(200)/I(111)가 0.8 이하(0은 미포함)일 수 있고, 보다 바람직하게는 0.79 이하, 가장 바람직하게는 0.7 이하일 수 있다. 이 때, Al의 (111)면의 적분강도 대비 (200)면의 적분강도의 비를 측정하였다. 이를 충족함으로써, MgZn₂상 내에 Al 단상의 비율을 제어하여 내식성을 발휘할 수 있다. 본 발명에 의하면 내식성의 발휘를 위하여 MgZn₂상 내에 일정량의 Al을 포함해야 하고, 이러한 조직 특성은 XRD로 측정하였을 때에 Al 결정의 방위비로 확인할 수 있다. XRD 측정은 Cu-K α 소스를 이용하여 X-선 회절 패턴을 34~46° (2 θ) 범위내에서 Al의 바위별 강도비를 확인할 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 MgZn₂ 상 내부에 포함된 상기 Al 단상은 다음 중 하나의 경우에 해당할 수 있고, 이를 도 9에 모식적으로 나타내었다.

[0078] - MgZn₂상 내부에 포함되고, MgZn₂상에 의해 전부 포함된 Al 단상 [도 9의 미세조직 1]

[0079] - 일부는 MgZn₂상 내부에 포함되고, 일부는 MgZn₂상 외부로 돌출된 Al 단상 [도 9의 미세조직 2]

[0080] - MgZn₂상 내부에 Al과 Zn의 혼합상이 전부 포함되고, 상기 Al과 Zn의 혼합상의 내부에 전부 포함된 Al 단상 [도 9의 미세조직 3]

[0081] - 일부는 MgZn₂상 내부에 포함되고 일부는 MgZn₂상 외부로 돌출된 Al과 Zn의 혼합상에 전부가 포함된 Al 단상 [도 9의 미세조직 4]

[0082] - 일부는 MgZn₂상 내부에 포함되고 일부는 MgZn₂상 외부로 돌출된 Al과 Zn의 혼합상에 일부가 포함된 Al 단상으로, MgZn₂ 영역 내부에 전부가 포함된 Al 단상 [도 9의 미세조직 5]

[0083] - 일부는 MgZn₂상 내부에 포함되고 일부는 MgZn₂상 외부로 돌출된 Al과 Zn의 혼합상에 일부가 포함된 Al 단상으로, 일부는 MgZn₂ 영역 내부에 포함되고 일부는 MgZn₂ 영역 외부로 돌출된 Al 단상 [도 9의 미세조직 6]

[0084] 한편, 본 발명에서 말하는 Al 단상이라 함은 Al이 주체인 단독 상을 의미하며, 그 상 내에 Zn 및 기타 다른 성분들이 고용되어 포함될 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 Al 단상은 중량%로, Al: 40~70%과 잔부 Zn 및 기타 불가피한 불순물을 포함할 수 있다. 한가지 예로서, 상기 Al 단상은 중량%로, Al: 40~70%, Zn: 30~55% 및 기타 불가피한 불순물을 포함할 수 있으며, 한 가지 구현례에서는 Al과 Zn의 합계 함량은 95~100%일 수 있다. 여기서, 잔부는 Mg또는 기타의 불가피한 불순물일 수 있다.

[0085] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 도금층에 있어서, 도금층 전체 단면에 대한 Al단상의 비율은 면적분율로 1~15%일 수 있다. 상기 Al 단상의 비율이 1% 이상이면, 골격 유지의 기능을 하는 Al에 의해 도금층이 물리적인 보호 차단막으로서의 역할에 기여할 수 있다. 반면, 상기 Al 단상의 비율이 15% 이하이면, Al의 부식에 의한 안정성이 열위해지는 것을 방지할 수 있다. 전술한 효과의 개선 측면에서, 바람직하게는 상기 Al 단상의 비율의 하한은 1.7%일 수 있다. 혹은, 전술한 효과의 개선 측면에서, 상기 Al 단상의 비율의 상한은 11%(보다 바람직하

게는 9.8%)일 수 있다.

- [0086] 또한, 본 발명의 일 측면에 따르면, $MgZn_2$ 상 내부에 포함된 Al-Zn 혼합상이 전체 도금층 단면적 대비 10% 이하로 존재할 수 있다.
- [0087] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 도금층의 산술평균 표면조도 Ra는 $0.5\sim 3.0\mu m$ 일 수 있고, 보다 바람직하게는 Ra는 $0.6\sim 3.0\mu m$ 일 수 있다. 표면조도 Ra가 $0.5\mu m$ 미만이면, 표면 마찰력이 감소하여 판재를 겹쳐 놓았을 때에 판재의 미끄러짐이 발생하여 작업에 지장을 줄 수 있다. 또한, 강판 표면에 방청유를 도유하는 경우 방청유가 표면에 잔류하는 특성이 나빠질 수 있다. 반면, 표면조도 Ra가 $3.0\mu m$ 초과이면, 물리적인 가압으로 $3.0\mu m$ 초과로 형성시키는 과정에서 과도한 압력으로 인하여 도금층에 균열을 유발할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 도금층의 십점평균 표면조도 Rz는 $1\sim 20\mu m$ 일 수 있고, 보다 바람직하게는 $5\sim 18\mu m$ 일 수 있다. Rz가 $1\mu m$ 미만이거나, $20\mu m$ 초과인 경우, 강판 표면의 미적 효과를 나타내는 금속 광택도 측면에서 지나치게 밝거나 어둡게 관찰될 수 있다. 따라서, 적당한 범위로서 $1\sim 20\mu m$ 범위로 관리하는 것이 적절하다. 이상의 조도는 KS B 0161에 준하는 측정방법에 의하며, 조도 측정시 컷오프값은 $2.5\mu m$ 를 기준으로 하였다.
- [0089] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 도금층의 단면 경도는 $200\sim 450Hv$ 일 수 있다. 도금층의 경도는 도금층을 구성하고 있는 결정상의 종류와 크기에 관계되고, 단면 경도가 $200Hv$ 미만인 경우 도금층이 외부 마찰력에 대한 저항이 약해진다. 그 결과 외부로부터 면마찰이 있는 경우 마찰계수가 높아져서 가공성이 열위해질 수 있고, 또한 변형이 유발될 수 있다. 그러나 도금층의 경도가 $450Hv$ 초과인 경우는 지나치게 브리틀해서 가공시 도금층에 균열이 발생하는 부작용이 있을 수 있다.
- [0090] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 도금층의 두께는 $5\sim 100\mu m$ 일 수 있고, 보다 바람직하게는 $5\sim 90\mu m$ 일 수 있다. 도금층의 두께가 $5\mu m$ 미만이면, 도금층의 두께 편차에서 오는 오차로 인하여 국부적으로 도금층이 지나치게 얇아지게 되는 경우가 있어서 내식성이 열위해질 수 있다. 도금층의 두께가 $100\mu m$ 초과이면, 용융 도금층의 냉각이 지연될 수 있고, 일례로 흐름 무늬 등 도금층 표면에 응고 결함이 발생할 여지가 있으며, 도금층을 응고시키기 위하여 강판의 생산성이 저하될 수 있다.
- [0091] 추가적으로, 특별히 한정하는 것은 아니나, 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 도금층은 대기 환경 및 염화물 환경(예를 들어, ISO14993 시험 기준) 하에서 표면에 LDH가 시몬콜라이트 및 하이드로진사이트 보다 먼저 형성될 수 있다. 즉, 부식환경 하에서(혹은, 대기 환경 하에서 장시간 동안) 유지 시 도금층 표면에 치밀한 초기 부식생성물인 LDH(Layered Double Hydroxide; $(Zn,Mg)_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$)의 빠른 핵 형성-결정화가 진행될 수 있다. 이후, 시간이 경과함에 따라 표면 전반적으로 균일분포하여 부식 활성지역을 차폐하고, 2차적으로 형성되는 시몬콜라이트(Simonkolleite; $Zn_5(OH)_8Cl_2$) 및 하이드로진사이트(Hydrozincite; $(Zn_5(OH)_6(CO_3)_2)$)의 균일한 형성을 유도할 수 있다.
- [0092] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 도금층 표층부에 형성되는 LDH 부식 생성물은 대기 환경에서 6시간, ISO14993의 염화물 환경에서 5분 이내에 형성될 수 있다.
- [0093] 다음으로, 본 발명의 또 다른 일 측면에 따른 도금 강판의 제조방법에 대하여 자세히 설명한다. 다만, 본 발명의 도금 강판이 반드시 이하의 제조방법에 의해 제조되어야 함을 의미하는 것은 아니다.
- [0094] 본 발명의 일 측면에 따르면, 소지강판을 준비하는 단계를 더 포함할 수 있고, 소지강판의 종류는 특별히 한정하지 않는다. 통상의 용융아연 도금강판의 소지강판으로 사용되는 Fe계 소지강판, 즉 열연강판 또는 냉연강판일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 소지강판은 예를 들어, 건축용, 가전용, 자동차용 소재로 사용되는 탄소강, 극저탄소강 또는 고망간강일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0095] 다음으로, 본 발명의 일 측면에 따르면, 소지강판을 중량%로, Mg: 4% 이상, Al: Mg 함량의 2.1배 이상 14.2% 이하, Si: 0.2% 이하(0%를 포함), Sn: 0.1%이하(0% 포함), 잔부 Zn 및 불가피한 불순물을 포함하는 도금욕에 침지하여 용융 아연 도금하는 단계를 포함할 수 있다. 상술한 조성의 도금욕을 제조하기 위해 소정의 Zn, Al, Mg을 함유하는 복합 잉곳 혹은 개별성분이 함유된 Zn-Mg, Zn-Al 잉곳을 사용할 수 있다. 한편, 도금욕의 성분에는 소지강판으로부터 유입되는 Fe의 함량을 제외하고 전술한 도금층의 성분에 대한 설명을 동일하게 적용할 수 있다.
- [0096] 용융 도금으로 소모되는 도금욕을 보충하기 위하여는 상기 잉곳을 추가적으로 용해하여 공급하게 된다. 이 경우 잉곳을 직접 도금욕에 침적하여 용해하는 방법을 택하기도 할 수도 있고, 잉곳을 별도의 포트에 용해시킨후 용

용된 금속을 도금욕에 보충하는 방법을 택할 수 도 있다.

- [0097] 또한, 본 발명의 일 측면에 따르면, 도금욕의 온도는 평형상태도상 응고 개시 온도(T_s) 대비 20~80℃ 높은 온도로 유지될 수 있고, 이 때, 특별히 한정하는 것은 아니나 상기 평형상태도상 응고 개시 온도는 390~460℃ 범위(보다 바람직하게는, 390~452℃)일 수 있다. 혹은, 상기 도금욕의 온도는 440~520℃ 범위(보다 바람직하게는, 450~500℃)로 유지될 수 있다.
- [0098] 상기 도금욕의 온도가 높을수록 도금욕 내 유동성 확보 및 균일한 조성 형성이 가능하고, 부유 드로스의 발생량을 감소시킬 수 있다. 도금욕의 온도가 평형상태도상 응고 개시 온도 대비 20℃ 미만(혹은, 440℃ 미만)이면, 잉곳의 용해가 매우 느리고, 도금욕의 점성이 커서 우수한 도금층 표면품질을 확보하기 어려울 수 있다. 반면, 도금욕의 온도가 평형상태도상 응고 개시 온도 대비 80℃를 초과(혹은, 520℃ 초과)하면, Zn 증발에 의한 Ash성 결함이 도금 표면에 유발되는 문제가 발생할 수 있다. 뿐만 아니라, 너무 높은 도금욕 온도로 인해, Fe의 확산이 과다하게 진행되어 아웃버스트상이 과다하게 형성될 수 있다. 이에 따라, 전술한 이격된 선과 교차하는 아웃버스트상이 점유하는 길이가 상기 이격된 선의 길이 대비 10%를 초과하여, 내식성 저하의 요인이 될 수 있다.
- [0099] 본 발명의 일 측면에 따르면, 도금욕에 소지강판을 침지한 후 입욕시간은 1~10초 범위일 수 있다.
- [0100] 또한, 본 발명의 일 측면에 따르면, 도금욕 탕면에서부터 냉각을 개시하여 탑 롤 구간까지 3~30℃/s의 평균 냉각 속도로 불활성 가스를 이용하여 냉각하는 단계를 포함할 수 있다. 이 때, 도금욕 탕면에서부터 탑 롤 구간까지의 냉각속도가 3℃/s 미만이면, MgZn₂ 조직이 너무 조대하게 발달하여 도금층 표면의 굴곡이 심해질 수 있다. 또한, 2원계 공정조직과 3원계 공정조직도 각각 조대하게 형성되어 균일한 내식성 및 가공성 확보에 불리해질 수 있다. 반면, 도금욕 탕면에서부터 탑 롤 구간까지의 냉각속도가 30℃/s를 초과하면, 용융도금 과정 중 액상에서 고상으로 응고되기 시작하여 액상이 모두 고상으로 변하는 동안의 온도 구간에서 급격한 응고가 일어나게 되고, 이로 인해 MgZn₂ 조직의 크기가 너무 작게 형성되어 국부적으로 균일하지 못한 내식성 결과를 나타낼 수 있다. 또한, Fe-Zn-Al상의 균일한 성장이 미흡하여 도금층과 소지강판 계면에 집중되어 가공성이 열위해질 수 있고, 과도한 냉각속도를 위해 질소 사용량이 증가하여 제조비용이 증가할 수 있다. 전술한 효과를 보다 향상시키는 측면에서, 상기 평균 냉각 속도는 보다 바람직하게 3~27℃/s일 수 있다.
- [0101] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 불활성 가스는 N₂, Ar 및 He 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 제조비용의 절감 측면에서 N₂ 또는 N₂ + Ar를 보다 사용하는 것이 바람직하다.
- [0102] 또한, 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 냉각하는 단계는 하기 관계식 1-1 및 1-2를 충족하도록 냉각 속도를 제어할 수 있다.
- [0103] [관계식 1-1]
- [0104]
$$A > 2.5/\{\ln(t \times 20)\}^{1/2} \times B$$
- [0105] [관계식 1-2]
- [0106]
$$0.7 \times C \leq B \leq 1.2 \times C$$
- [0107] 상기 관계식 1-1 및 1-2에 있어서, 상기 t는 강판의 두께이고, 상기 A는 도금욕 온도에서 응고 개시 온도까지 평균 냉각 속도(℃/s)이고, 상기 B는 상기 응고 개시 온도에서 응고 개시 온도-30℃까지의 평균 냉각 속도(℃/s)이고, 상기 C는 응고 개시 온도-30℃에서 300℃까지의 평균 냉각 속도(℃/s)이다. 이 때, 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 A는 특별히 한정하는 것은 아니나, 4~40℃/s 범위일 수 있다.
- [0108] 관계식 1-1 및 1-2를 충족하지 못하는 경우로서, 초기 냉각속도가 너무 빠르면, MgZn₂상의 크기가 너무 작게 형성되어, MgZn₂상 내부에 Al단상이 포함된 형태가 형성되지 않을 수 있고, MgZn₂상 내부의 Al단상을 적정범위로 제어할 수 없다. 한편, 초기 냉각속도가 너무 느리면, Al성분이 Zn-Al 혼합상 형성에 기여하므로 Al단상이 형성되지 않을 수 있고, 도금층 내 Al단상의 범위를 적정범위로 제어하기 어려울 수 있다.
- [0109] 한편, 도금층의 표면 결함을 저감하기 위해서는 도금층 응고조직의 균일성 확보가 중요하다. 이렇듯, 균일성의 확보를 위해서는 응고 초기 응고핵 생성이 균일하게 이루어져야 하고, 도금 성분별 용융온도 및 냉각속도의 제어가 중요하다. 그 뿐만 아니라, 이와 같이 냉각속도를 제어함으로써 가공성에 불리한 Mg₂Si 상 등이 억제층과 도금층의 계면에 형성되는 것을 억제할 수 있다.

- [0110] 이를 위해, 본 발명에서는, 냉각 단계에 있어서 전술한 바와 같이 3단계의 냉각 구간을 설정하여 각 구간에서의 냉각 속도가 상기 관계식 1-1 및 1-2를 충족하도록 제어함으로써, 응고 초기의 응고핵 생성이 균일하게 형성됨으로써 최종 제품에서의 표면 결함을 저감할 수 있다.
- [0111] 특히, 도금욕에서 강판이 인출되기 시작하면서, 초기 냉각 구간에서 응고 시작 기점이 정해지는 데 이 때 냉각 속도가 상기 관계식을 충족하지 못하여 너무 느리게 응고 시작 기점이 정해지면 국소 부위에 조직이 조대하게 형성되기 시작하면서 불균일한 응고가 될 수 있다. 따라서, 냉각 단계에서 응고핵의 균일한 분포를 확보하여 조직적 차이를 저감하기 위해 전술한 관계식을 충족하도록 냉각 속도를 제어하는 것이 바람직하고, 이를 통해 표면 품질이 우수한 도금 강판을 얻을 수 있다.
- [0112] 한편, 특별히 한정하는 것은 아니나, 본 발명의 일 측면에 따르면, 소지강판을 도금욕에 침지하여 용융도금을 완료한 후, 하기 관계식 2를 충족하도록 에어나이프 처리를 수행할 수 있다.
- [0113] [관계식 2]
- [0114] $0.1 \leq (AK \text{ 간격} \times \text{강판 두께}) / AK \text{ 압력} \leq 25$
- [0115] [상기 관계식 2에 있어서, 상기 AK간격은 나이프간 간격(mm)을 나타내고, 상기 강판 두께는 에어나이프 처리한 후의 강판의 두께(mm)를 나타내고, 상기 AK압력은 노즐의 에어나이프 압력(kPa)을 나타낸다.]
- [0116] 특별히 한정하는 것은 아니나, 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 에어나이프 간격은 5~150mm 범위일 수 있다. 또한, 상기 에어나이프 처리한 후의 강판의 두께는 0.2~6 mm 범위일 수 있다. 또한, 상기 노즐의 에어나이프 압력은 8~70kPa 범위일 수 있다.
- [0117] 전술한 에어나이프 조건 및/또는 관계식 2를 충족하도록 제어함으로써, 가혹한 조건에서 에어나이프 처리가 되어 도금 강판의 표면에 미도금이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 응고시 복수의 조직이 균등하게 성장될 수 있도록 기여함으로써 균일한 도금층이 형성될 수 있고, 동시에 전체 도금층 단면적 대비 MgZn₂상 내부에 포함된 Al 단상의 면적 비율 및 전체 도금층 단면적 대비 Al 단상의 면적 비율을 적정 범위로 제어할 수 있다. 따라서, 내식성이 우수함과 동시에 표면 품질이 우수한 도금 강판을 효과적으로 제공할 수 있다.
- [0118] 또한, 본 발명의 일 측면에 따르면, 특별히 한정하는 것은 아니나, 상기 냉각 시, 선택적으로 용융 아연 도금된 강판의 폭 방향으로 센터(Center)부의 댄퍼 개도율(Dc)에 대한 에지(Edge)부의 댄퍼 개도율(De)의 비율(De/Dc)이 60~99%를 충족하도록 냉각을 실시할 수 있다. 이 때, 상기 강판의 '폭 방향'이라 함은, 용융 아연 도금된 강판의 두께 측 표면(즉, 강판의 두께가 보이는 표면)을 제외한 표면을 기준으로, 강판의 이송 방향에 수직인 방향을 의미한다. 또한, 상기 댄퍼 개도율이란 냉각 장치에서 소지강판으로 보내고자 하는 냉각가스의 유량을 제어하는 조절판의 개도 정도를 말하는 수치이다. 이는 후술할 강판의 폭에 따른 균일한 냉각능을 확보하기 위해서, 냉각 장치에 입력 혹은 제어한 총 냉각 가스를 소지강판의 폭 방향에 따라 센터부 및 에지부로 나뉘어 주사할 수 있도록 댄퍼를 설치한다. 상기 댄퍼 간의 경계는 소지강판의 폭에 따라 3구간으로 나누어, 가운데를 센터부, 외곽 측으로 존재하는 2개를 에지부로 차지하도록 가변적으로 위치를 제어할 수 있다.
- [0119] 종래의 용융 아연 도금된 강판의 냉각 시에는, 종래의 용융 아연 도금된 강판의 냉각 시에는, 상기 비율(De/Dc)의 비율을 조절하는 방법 또는 장치를 사용하지 않고, 에지부와 센터부의 냉각 가스의 유량을 일정하게 하여, 도금층의 표면에서 균일한 미세조직적 특성을 확보하기 어렵다는 문제가 있었다. 이에 비하여, 본원 발명은, 통상적인 냉각 조건과는 반대로, 상기 비율(De/Dc)를 60~99% 범위로 에지부의 댄퍼 개도율을 센터부 대비 낮게 제어함으로써, 강판의 폭 방향으로 균일한 냉각능을 구현할 수 있다. 즉, 본 발명자들은, 강판의 폭 방향으로 에지부가 센터부에 비하여 외부 분위기에 노출되는 면적이 더 많아, 필연적으로 에지부에 대응되는 영역에 강판의 온도가 떨어지는 속도가 센터부보다 빠르다는 점을 인식하고, 에지부에서의 냉각 속도를 인위적으로 감소시켜 도금층 표면의 균일한 특성을 확보할 수 있음을 발견한 것이다. 즉, 전술한 냉각 과정에서 센터부에 입사된 냉각 가스는 자연적으로 센터부에서 에지부를 거쳐 외각으로 빠져나가게 된다. 그런데, 상기 에지부에서는, 에지부에 입사된 냉각 가스와 더불어, 센터부 입사 이후의 냉각 가스를 중복하여 수용하게 되므로, 센터부 대비 과냉각되어 악영향을 줄 수 있다. 따라서, 상기 에지부의 냉각 속도는 인위적인 냉각 가스를 가하지 않더라도 더 빠르기 때문에, 폭 방향의 균일한 냉각성능을 구현함과 동시에, 초기 부식 생성물로서 LDH(Layered Double Hydroxide; $(Zn,Mg)_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$)를 형성시켜서 내식성을 증대하기 위해서는, 에지부의 댄퍼 개도율이 센터부 대비 낮은 방향으로 제어될 필요가 있다.
- [0120] 이 때, 상기 센터부의 댄퍼 개도율(Dc)에 대한 에지부의 댄퍼 개도율(De)의 비율(De/Dc)이 60% 미만이면 에

지부가 오히려 센터부보다 더 서냉이 실시되고, 99%를 초과하면 센터부 대비 에지부가 과냉각되어, 강판의 폭 방향으로 균일한 냉각능 구현에 불리할 수 있다. 이로 인해, 상기 엿지부와 센터부에서의 도금층 표면의 조직이 불균일해져서, 부식 환경 하에서(혹은, 대기 환경 하에서 장시간 동안) 유지 시 초기 부식 생성물로서 LDH(Layered Double Hydroxide; $(\text{Zn,Mg})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)가 균일하게 형성되기 어려울 수 있다.

[0121] 또한, 특별히 한정하는 것은 아니나, 본 발명의 일 측면에 따르면, 도금 전 소지강판의 표면 산화물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이 때, 도금 전 슷블라스트 처리를 행하여 소지강판의 표면 산화물을 제거할 수 있다. 또한, 강판 표면에 미세한 소성 변형을 부여하여 소지철 조직에 전위(dislocation) 밀도를 증가시켜 도금 반응을 활성화 시키는 효과가 있다.

[0122] 또한, 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 슷블라스트의 처리 시 사용되는 금속재 볼의 직경을 0.3~10 μm 인 것을 이용할 수 있다.

[0123] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 슷블라스트 처리 시에 강판의 운행 속도를 50~150mpm(meter per minute)로 제어할 수 있다.

[0124] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 슷블라스트 처리 시 300~3,000kg/min의 투사량으로 금속재 볼을 강판 표면에 충돌하도록 제어할 수 있다.

[0125] 본 발명의 일 측면에 따르면, 금속재 볼의 직경을 0.3~10 μm 인 것을 이용하여, 50~150mpm의 운행속도로 진행되는 강판에 300~3,000kg/min의 금속재 볼을 강판 표면에 충돌하여 슷블라스트 처리를 수행할 수 있다.

[0126] 본 발명의 일 측면에 따르면, 도금 전 소지강판에 대하여 전술한 조건을 충족하도록 소지강판을 도금하기 전 슷블라스트 처리를 수행함으로써, 표면 도금 전 기계적 전위를 도입하여 억제층이 빠르고 균일하게 형성되거나, 도금층의 응고 시 응고핵 생성이 보다 균일하게 형성될 수 있도록 소지강판의 표면을 활성화할 수 있다.

[0127] 즉, 슷블라스트 처리 시 전술한 조건을 충족함으로써, 가혹하게 슷블라스트 처리됨으로써 조직이 거칠게 형성되어 가공성이 악화되거나, 충분하지 못하게 슷블라스트 처리됨으로써 도금 전 소지강판 표면의 활성화 정도가 낮아 표면의 균일성이 저하되는 문제를 방지할 수 있다.

[0128] 따라서, 도금 전 소지강판에 대하여 슷블라스트 처리하고, 슷블라스트의 처리 조건을 최적화함으로써 전술한 특정 범위의 도금층의 Ra, Rz, 단면 경도 및 두께 중 하나 이상의 조건을 충족하는 도금강판을 용이하게 제조할 수 있고, 이를 통해 내식성 및 가공성이 우수할 뿐만 아니라, 균일성 내지 미도금 영역의 발생을 억제한 표면 품질이 우수한 도금강판을 얻을 수 있다.

[0129] **발명의 실시를 위한 형태**

[0130] (실시예)

[0131] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기의 실시예는 예시를 통하여 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 제한하기 위한 것이 아니라는 점에서 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이기 때문이다.

[0132] (실험예 1)

[0133] C 0.025%, Si 0.03%, Mn 0.15%, P 0.01%, S 0.003%, Al 0.03% 및 잔부 Fe와 기타 불가피한 불순물의 조성을 갖는 소지강판에 대하여, 하기 표 1의 조건을 충족하는 도금욕에 침지하여 용융도금된 강판을 얻었다. 용융 도금된 강판을 도금욕 탕면에서부터 탑몰 구간까지 하기 표 1에 기재된 냉각속도를 충족하도록 냉각 구간 중 일부에 불활성 가스를 이용하여 냉각하였다.

[0134] [표 1]

No.	도금욕 조성 (wt%)					Ts*	도금 욕 온도 [℃]	t*	A*	B*	C*	Top roll 까 지 평 균 냉 각 속 도 [℃/s]	가스 종류
	Mg	Al	Si	Sn	Zn								
A1	4.1	8.9	0.005	0.003	87.0	390	450	4.5	4	3	3	3	N ₂
A2	4.3	11.3	0.001	0.005	84.4	415	470	2.5	13	10	9	13	N ₂
A3	5.1	11.3	0.004	0.02	83.6	419	490	0.4	40	23	21	27	N ₂
B1	5.4	12.9	0.007	0.001	81.7	430	490	3.5	10	8	10	9	N ₂
B2	5.9	13.5	0.1	0.09	80.4	441	480	0.6	35	22	19	27	N ₂ +Ar
B3	6.4	13.8	0.15	0.07	79.6	452	500	1.6	29	18	15	20	Ar
C	4.0	8.0	0.25	0.05	87.7	391	450	5.5	2	3	3	2.5	-
D	6.6	15.0	0.3	0.09	78.0	441	500	1.5	11	15	21	15	N ₂
E	5.2	11.5	0.1	0.3	82.9	430	490	0.7	25	27	21	25	N ₂
F	6.0	13.5	0.25	0.05	80.2	464	545	0.4	31	30	25	35	N ₂
G	4.0	8.0	0.2	0.03	87.8	391	475	1.6	24	17	15	18	N ₂
H	5.0	15.0	0.15	0.06	79.8	436	470	1.5	21	15	13	17	N ₂
I	5.5	12.6	0.18	0.09	81.6	431	515	2.5	11	8	8	9	N ₂
J	6.2	13.8	0.15	0.05	79.8	446	500	6.5	3	3.5	3.5	3.3	N ₂

[0135]

[0136] Ts*: 평행상태도 상의 응고 개시 온도

[0137] t*: 강판의 두께 [mm]

[0138] A*: 도금욕 온도에서 도금 응고 개시 온도까지 평균 냉각 속도 [℃/s]

[0139] B*: 도금 응고 개시 온도에서 도금응고개시온도-30℃까지의 평균 냉각 속도 [℃/s]

[0140] C*: 도금 응고 개시 온도-30℃에서 300℃까지의 평균 냉각 속도 [℃/s]

[0141] 한편, 전술한 도금 강판에 대해 상기 도금층을 염산 용액에 용한 후 용해된 액체를 습식 분석(ICP) 방법으로 분석하여 도금층의 조성을 측정하였다. 또한, 상기 도금층과 소지철 계면이 관찰되도록 강판의 압연방향에 수직인 방향으로 자른 단면 시편을 제조하였다. 단면 시편을 제조한 후 SEM으로 촬영하여, 소지강판; Zn-Mg-Al계 도금층; 상기 소지강판과 Zn-Mg-Al계 도금층 사이에 Fe-Al계 억제층;이 형성됨을 확인하였다. 이러한 도금 강판의 두께방향으로의 단면 시편을 1,000배율로 확대하여 FE-SEM으로 촬영한 사진인 도 4를 일례로, 전술한 도 8의 측정방법을 그대로 적용하여 아웃버스트상의 점유 길이를 측정하였다. 또한, 계면길이 100 μ m당 억제층과 도금층 사이의 계면에 형성된 장경이 500nm 이상인 Mg₂Si 합금상의 개수를 측정하였다. 또한, 각 예에 대하여 하기의 기준으로 특성을 평가하였다.

[0142] <내식성>

[0143] 내식성을 평가하기 위하여, 염수분무시험장치(Salt Spray Tester)를 이용하여 ISO14993에 준하는 시험방법으로 하기 기준에 따라 평가하였다.

[0144] ◎: 적청 발생에 걸리는 시간이 동일 두께의 Zn도금 대비 30배 초과

[0145] ○: 적청 발생에 걸리는 시간이 동일 두께의 Zn도금 대비 20배 이상 30배 미만

[0146] △: 적청 발생에 걸리는 시간이 동일 두께의 Zn도금 대비 10배 이상 20배 미만

[0147] X: 적청 발생에 걸리는 시간이 동일 두께의 Zn도금 대비 10배 미만

[0148] <균일성>

[0149] 균일성을 평가하기 위해, 도금층 단면을 SEM 장치를 이용하여 BSI(Back Scattering Mode로 사진 촬영하여, 도금층 내의 상을 식별하였다. 길이 600 μ m로 임의의 5곳을 촬영 한 후, 원상당 직경 5 μ m 이상인 MgZn₂결정이 형성되지 않은 구간의 길이를 측정하여 하기 기준에 따라 평가하였다.

[0150] ◎: 원상당 직경 5 μ m이상인 MgZn₂결정이 형성되지 않은 구간의 길이가 100 μ m미만

[0151] ○: 원상당 직경 5 μ m 이상인 MgZn₂ 결정이 형성되지 않은 구간의 길이가 100 μ m 이상 200 μ m 미만

[0152] △: 원상당 직경 5 μ m 이상인 MgZn₂ 결정이 형성되지 않은 구간의 길이가 200 μ m 이상 300 μ m 미만

[0153] X: 원상당 직경 5 μ m 이상인 MgZn₂ 결정이 형성되지 않은 구간의 길이가 300 μ m 이상

[0154] <굽힘성>

[0155] 굽힘성을 평가하기 위해, 굽힘시험 장치를 이용하여 3T 밴딩한 후, 밴딩한 부위의 도금층 크랙 폭의 평균을 구하는 방법으로 하기 기준에 따라 평가하였다.

[0156] ◎: 3T밴딩 후 도금층 크랙의 평균폭이 30 μ m 미만

[0157] ○: 3T밴딩 후 도금층 크랙의 평균폭이 30 μ m 이상 50 μ m 미만

[0158] △: 3T밴딩 후 도금층 크랙의 평균폭이 50 μ m 이상 100 μ m 미만

[0159] X: 3T밴딩 후 도금층 크랙의 평균폭이 100 μ m 이상

[0160] 전술한 측정값 및 특성에 대한 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0161] [표 2]

	No.	도금층의 조성 (wt%)						Na*	Lo*	특성 평가		
		Mg	Al	Si	Sn	Fe	Zn			내식성	균일성	굽힘성
예 1	A1	4.0	8.9	0.005	0.004	0.2	87.6	0	0	◎	○	○
예 2	A2	4.5	11.4	0.004	0.005	0.3	84.0	0	0	◎	○	○
예 3	A3	5.0	11.5	0.005	0.05	0.2	83.4	0	0	◎	○	○
예 4	B1	5.5	13.0	0.007	0.001	0.3	81.5	1	0	◎	○	○
예 5	B2	6.0	13.9	0.1	0.09	0.1	79.9	3	0	◎	○	○
예 6	B3	6.5	14.0	0.15	0.07	0.1	79.3	4	0	◎	○	○
예 7	C	4.2	7.9	0.27	0.05	3.5	84.3	11	0	△	△	△
예 8	D	6.7	15.1	0.05	0.01	0.3	78.8	12	14	○	△	○
예 9	E	5.3	11.6	0.1	0.25	0.2	83.3	15	5	○	×	△
예 10	F	6.2	13.8	0.3	0.04	5.5	70.7	20	25	△	△	×
예 11	G	4.1	7.9	0.2	0.03	4.5	83.2	11	12	△	○	×
예 12	H	5.2	15.1	0.15	0.06	5.1	74.4	13	16	△	△	×
예 13	I	5.6	12.7	0.19	0.08	3.2	78.2	15	13	△	○	×
예 14	J	6.2	13.8	0.15	0.05	0.2	79.6	15	0	△	△	△

[0162]

[0163] Lo*: 소지강판의 계면선을 도금층 표면 쪽으로 5 μ m 이격시켰을 때, 상기 이격된 선의 길이 대비 상기 이격된 선과 교차하는 아웃버스트 상이 점유하는 길이의 비율(%)

[0164] Na*: 계면길이 100 μ m당 억제층과 도금층 사이의 계면에 형성된 장경이 500nm 이상인 Mg₂Si 합금상의 개수

[0165] 상기 표 1, 2에서 볼 수 있듯이, 본 발명에 따른 도금층의 조성 및 제조조건을 모두 충족하는 예 1~6의 경우, 도금층의 조성 및 제조조건 중 하나 이상을 충족하지 못하는 예 7~14에 비해, 내식성, 균일성 및 굽힘성의 특성이 모두 우수함을 확인하였다.

[0166] 한편, 상기 예 1로부터 제조된 도금 강판에 대하여 도금층 전체와 소지철이 함께 관찰되도록 강판의 압연방향에 수직인 방향으로 자른 단면 시편을 만들었다. 상기 단면 시편을 FE-SEM으로 500배율로 촬영한 사진을 도 1에 나타내었다. 이를 통해, 소지강판 상에 Fe-Al계 억제층 및 Zn-Al-Mg계 도금층이 형성됨을 확인하였다.

[0167] 또한, 상기 예 4로부터 제조된 도금 강판에 대해 전술한 방법과 동일하게 자른 단면 시편을 2,000배율로 확대하여 FE-SEM으로 관찰한 사진을 도 2에 나타내었다.

[0168] 또한, 상기 예 2로부터 제조된 도금 강판의 표면을 1,000배율 FE-SEM으로 관찰한 사진을 도 3에 나타내었다.

[0169] (실험예 2)

[0170] 하기 표 3의 에어나이프(AK; air knife) 간격, 강판 두께 및 에어나이프 압력을 충족하도록 조건을 추가한 것 외에는, 전술한 실험예 1과 동일한 방법으로 도금 강판을 제조하였다. 이 때, 실험예 1과 동일한 분석 방법을

이용하여 소지강판 상에 Zn-Al-Mg계 도금층 및 Fe-Al계 억제층이 형성됨을 확인하였다.

[표 3]

	No.	강판 두께 [mm]	AK 간격 [mm]	AK 압력 [KPa]	관계 식 2	도금층의 조성 (wt%)					
						Mg	Al	Si	Sn	Fe	Zn
예 15	A1	0.4	10	50	0.08	4	8.5	0.005	0.004	0.2	87.3
예 16	A1	0.4	15	10	0.60	4.1	8.7	0.003	0.005	0.2	87.0
예 17	A2	1	50	14.8	3.39	4.6	11.7	0.001	0.004	0.1	83.6
예 18	A3	1.5	150	8	28.13	5	11.5	0.005	0.05	0.2	83.2
예 19	A3	1.5	20	8	3.75	4.8	11.7	0.004	0.05	0.2	83.2
예 20	B1	2.5	25	50	1.25	5.5	12.9	0.007	0.001	0.3	81.3
예 21	B3	6	100	25	24.00	6.3	13.8	0.15	0.07	0.1	79.6
예 22	E	6	50	11	27.27	5.2	9	0.1	0.2	0.2	85.3

상기 표 3의 예로부터 제조된 도금 강재에 대하여, 전체 도금층 단면적 대비 $MgZn_2$ 상 내부에 포함된 Al 단상의 면적비율을 측정하였다. 이 때, $MgZn_2$ 상 내부에 포함된 Al 단상은 본원 명세서에서 전술한 방법으로 측정하였고, 도 7과 같이 도금 강판에 대한 단면을 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM)으로 촬영한 사진과, EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)를 이용하여 Mg, Al 성분 분포를 볼 수 있도록 성분 맵핑(mapping)한 결과를 분석하여, $MgZn_2$ 와 Al단상을 구분하여 측정하였다. 또한, 억제층의 두께는 SEM, TEM 장치를 이용하여 계면에 대해 수직인 방향으로의 최소 두께를 측정하였다.

[표 4]

	Lo *	Na *	도금층				억제층	
			Ne*	Al단상			두께 [μm]	아웃버스트상의 Fe함량 (wt%)
				면적 분율	함량(wt%)			
					Al	Zn		
예 15	0	0	0.6	1	40	50.4	1	-
예 16	0	0	1.0	1.7	54.5	38.5	1.2	-
예 17	0	0	3.0	9.8	67.5	31.5	0.9	-
예 18	0	0	4.8	15.0	71.5	28.5	0.05	-
예 19	0	0	3.2	8.8	59.4	38.5	0.05	-
예 20	0	0	0.5	0.8	51.5	47.9	0.1	-
예 21	0	2	2.1	3.9	55.8	42.9	0.1	-
예 22	5	11	0	0	-	-	0.1	21

Ne*: 전체 도금층 단면적 대비 $MgZn_2$ 상 내부에 포함된 Al 단상이 면적 비율

한편, 전술한 표 4의 실험예들에 대하여, 도금층의 단면적 $5,000\mu m^2$ 당 상기 $MgZn_2$ 상 내부에 포함된 상기 Al 단상으로서 하기의 예가 있는 지 여부를 관찰하여 하기 표 5에 O, X를 나타내었다. 이 때, 도금층에 포함되는 각 상은 전술한 FE-SEM 촬영 사진 및 EPMA에 의한 성분 맵핑 결과를 활용하여 그 여부를 평가하였다.

(1) $MgZn_2$ 상 내부에 포함되고, $MgZn_2$ 상에 의해 전부 포함된 Al 단상

(2) 일부는 $MgZn_2$ 상 내부에 포함되고, 일부는 $MgZn_2$ 상 외부로 돌출된 Al 단상

(3) $MgZn_2$ 상 내부에 Al과 Zn의 혼합상이 전부 포함되고, 상기 Al과 Zn의 혼합상의 내부에 전부 포함된 Al 단상

(4) 일부는 $MgZn_2$ 상 내부에 포함되고 일부는 $MgZn_2$ 상 외부로 돌출된 Al과 Zn의 혼합상에 전부가 포함된 Al 단상

(5) 일부는 $MgZn_2$ 상 내부에 포함되고 일부는 $MgZn_2$ 상 외부로 돌출된 Al과 Zn의 혼합상에 일부가 포함된 Al 단상으로서, $MgZn_2$ 영역 내부에 전부가 포함된 Al 단상

(6) 일부는 $MgZn_2$ 상 내부에 포함되고 일부는 $MgZn_2$ 상 외부로 돌출된 Al과 Zn의 혼합상에 일부가 포함된 Al 단상으로서, 일부는 $MgZn_2$ 영역 내부에 포함되고 일부는 $MgZn_2$ 영역 외부로 돌출된 Al 단상

[0184] [표 5]

	도금층의 MgZn ₂ 상					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
예 15	×	○	×	○	○	×
예 16	○	○	○	○	○	×
예 17	○	○	○	○	○	○
예 18	×	○	○	○	○	○
예 19	○	○	○	○	○	○
예 20	×	○	×	○	○	○
예 21	○	○	○	○	○	○
예 22	×	×	×	×	×	×

[0185]

[0186] 특히, 상기 실시예 8에 대하여, 도금층의 X-ray diffraction(XRD) 측정 결과를 도 5에 나타내었고, 이 때 Al단 상의(200) 면 X선 회절 강도 I(200)와 Al상의(111) 면 X선 회절 강도 I(111)의 비인 회절 강도비 I(200)/I(111)가 0.8 미만임을 확인하였다.

[0187] 한편, 전술한 예 5~22에 대하여 특성을 평가하여 하기 표 6에 나타내었다. 이 때, 내식성, 균일성 및 굽힘성은 전술한 실험예 1과 동일한 방법으로 평가하였고, 미도금 영역의 발생 여부를 하기 기준으로 평가하였다.

[0188] <미도금 영역의 발생 여부>

[0189] ◎: 미도금 발생 없음

[0190] ○: 미도금1개~3개

[0191] △: 미도금4개 이상

[0192] [표 6]

	특성 평가			
	내식성	균일성	굽힘성	미도금영역 발생 여부
예 15	◎	○	◎	○
예 16	◎	○	◎	◎
예 17	◎	○	◎	◎
예 18	◎	○	○	◎
예 19	◎	○	◎	◎
예 20	◎	○	○	◎
예 21	◎	○	◎	◎
예 22	○	×	△	△

[0193]

[0194] 상기 표 3~6에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 도금층의 조성, 제조조건을 모두 충족하는 본원 예 5~21의 경우, 도금층의 조건을 충족하지 않는 예 22에 비해 균일성, 미도금의 발생 여부 및 굽힘성 등의 특성이 보다 우수하였다.

[0195] 특히, 관계식 2의 조건을 충족하는 본원 예 16, 17, 19, 21의 경우, 관계식 2를 충족하지 않는 예 15, 18, 20에 비하여, 균일성, 미도금 영역의 발생 여부, 굽힘성 중 하나 이상의 특성이 보다 우수함을 확인하였다.

[0196] (실험예 3)

[0197] 실험예 1과 동일한 소지강판에 하기 표 7의 조건을 충족하는 숏 블라스트 처리를 행하여 표면 산화물을 제거한 후 도금을 수행한 것 외에는, 전술한 실험예 2와 동일한 방법으로 도금 강판을 제조하였다. 이 때, 실험예 1과 동일한 방법으로 소지강판 상에 Fe-Al계 억제층 및 Zn-Al-Mg계 도금층이 형성됨을 확인하였다.

[0198] [표 7]

	No.	에어나이프 조건			숫블라스트 조건		
		AK 간격 [mm]	강판 두께[mm]	AK 압력 [KPa]	금속재분 직경[μ m]	운행 속도[mpm*]	분당 금속재분의 중량[kg/min]
예 23	A1	0.4	20	15.5	0.5	160	3500
예 24	A1	0.4	20	15.5	0.5	140	2000
예 25	A2	1	26	18.555	0.5	100	100
예 26	A2	1	26	18.555	0.5	100	1000
예 27	A3	1.2	32	17.555	0.5	90	200
예 28	A3	1.2	32	16.115	0.5	90	1000
예 29	B1	1.6	28	16.115	5	85	3500
예 30	B1	1.6	28	14.83	5	85	3000
예 31	B2	4	40	14.83	5	60	250
예 32	B2	4	40	14.82	5	60	350
예 33	B3	6	60	14.82	9	50	100
예 34	B3	6	60	15.125	9	50	500
예 35	E	0.5	25	15.125	5	180	100
예 36	F	4.5	25	13.975	5	40	3500

mpm*: meter per minute

[0199]

[0200]

mpm*: meter per minute

[0201]

전술한 실험예 1, 2와 동일한 측정 방법을 이용하여 그 결과를 하기 표 8, 9에 나타내었다. 한편, 표 9의 Ra는 2차원 표면조도 측정 장치를 사용하였고, Rz는 KS B 0161 측정방법을 사용하여, 조도 측정시 컷오프값은 2.5 μ m를 기준으로 측정하였다. 또한, 도금층 단면을 기준으로, 도금층 단면 경도를 도금층 두께 안에서 측정이 가능한 미소 경도 측정 장치를 이용하여 측정하였다.

[0202]

[표 8]

	도금층의 조성 (wt%)						Lo*	Na*
	Mg	Al	Si	Sn	Fe	Zn		
예 23	4.1	8.7	0.07	0.002	0.2	86.9	5	1
예 24	4.1	8.8	0.1	0.005	0.1	86.9	0	0
예 25	4.5	11.5	0.003	0.003	0.2	83.8	0	0
예 26	4.3	11.4	0.005	0.002	0.2	84.1	0	0
예 27	5.1	11.4	0.005	0.03	0.1	83.4	0	0
예 28	5.2	11.3	0.006	0.02	0.2	83.3	0	0
예 29	5.5	13.1	0.007	0.001	0.1	81.3	8	0
예 30	5.4	12.9	0.006	0.001	0.2	81.5	0	0
예 31	5.9	13.4	0.12	0.08	0.1	80.4	0	5
예 32	6	13.6	0.1	0.09	0.1	80.1	0	0
예 33	6.2	13.9	0.13	0.07	0.2	79.5	0	8
예 34	6.4	13.7	0.15	0.08	0.2	79.5	0	0
예 35	5.3	11.6	0.12	0.25	0.2	82.5	23	15
예 36	6.1	13.6	0.3	0.05	0.3	79.7	32	20

[0203]

[0204]

전술한 예 23~36로부터 제조된 도금 강판에 대하여, 전술한 실험예 2와 동일한 방법으로 특성을 평가하여 하기 표 10에 나타내었다.

[0205] [표 9]

	도금층									억제층	
	Al 단상			MgZn ₂ 상 내 Al 단상의 면적분율	Ra [μ m]	Rz [μ m]	단면 경도 [Hv]	두께 [μ m]	두께 [μ m]	아웃버 스트상 Fe 함량 (wt%)	
	면적 분율	함량(wt%)									
		Al	Zn								
예 23	1	38.5	50.8	0	0.5	1	220	4	2.5	22	
예 24	5	51.5	47.8	1	0.6	5	210	5	1.8	-	
예 25	11	55.5	44	2.5	0.7	6	190	6	0.8	-	
예 26	8	59.3	40.1	3	1.3	12	250	7	0.9	-	
예 27	9	61	38.4	2	2.9	25	400	30	0.05	-	
예 28	8	61.5	38.1	2.6	1.7	15	310	20	0.1	-	
예 29	12	59.4	40.3	0	1.5	15	460	60	0.05	21	
예 30	9	67.3	32.5	1.5	3.0	18	440	45	0.05	-	
예 31	1	43.5	45.6	0	0.5	4	470	105	0.05	-	
예 32	6	48.7	40.6	2	0.8	5	400	70	0.05	-	
예 33	5	38.5	50.9	0	0.5	0.5	460	110	0.1	-	
예 34	4	44.5	45.1	1.5	0.9	8	390	90	0.1	-	
예 35	0	-	-	-	0.4	0.5	190	4	0.1	23	
예 36	0	-	-	-	3.5	25	460	110	0.1	25	

[0206]

[0207] [표 10]

	내식성	특성 평가		
		균일성	미도금의 발생 여부	굽힘성
예 23	◎	◎	○	○
예 24	◎	◎	◎	◎
예 25	◎	◎	○	◎
예 26	◎	◎	◎	◎
예 27	◎	○	◎	◎
예 28	◎	◎	◎	◎
예 29	◎	○	◎	○
예 30	◎	◎	◎	◎
예 31	◎	○	◎	◎
예 32	◎	◎	◎	◎
예 33	◎	○	◎	◎
예 34	◎	◎	◎	◎
예 35	○	△	×	×
예 36	○	×	○	×

[0208]

[0209] 상기 표 8~10에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 도금층의 조성, 제조조건을 모두 충족하는 본원 예 23~34의 경우, 도금층의 조건 또는 도금욕의 온도 조건을 충족하지 않는 예 35, 36에 비해 균일성, 미도금의 발생 여부 및 굽힘성 등의 특성이 보다 우수하였다.

[0210] 특히, 금속재 볼의 직경을 0.3~10 μ m인 것을 이용하여, 50~150mpm의 운행속도로 진행하는 강판에 300~3,000kg/min의 금속재 볼을 강판 표면에 충돌하는 슛블라스트 처리 조건을 모두 충족하는 예 24, 26, 28, 30, 32 및 34의 경우, 전술한 슛블라스트 처리 조건 중 하나 이상을 충족하지 않는 예 23, 25, 27, 29, 31 및 33에 비하여, 균일성, 미도금 영역의 발생 여부, 굽힘성 중 하나 이상의 특성이 보다 우수함을 확인하였다.

[0211] (실험예 4)

[0212] 하기 표 11를 충족하도록 제조조건을 변경하고, 냉각 시 용융 도금된 강판의 표면을 기준으로 강판의 폭 방향으로 엣지부 및 센터부의 평균 댄퍼 개도율을 하기 표 12와 같이 설정한 것 외에는, 상기 실험예 1과 동일한 조건으로 실험을 행하였다.

[0213] [표 11]

비고	No.	도금층 조성 (잔부 Zn) [wt%]				Ts*	도금 층 온도 [℃]	t*	A*	B*	C*	Vc*
		Mg	Al	Si	Sn							
예 37	K	5.0	11.9	0.004	0.001	417	470	1.2	21	14	20	17
예 38	L	5.3	12.3	0.005	0.004	425	480	2.5	16	9	13	13
예 39	M	5.4	12.6	0.01	0.02	428	460	3.0	10	7	10	9
예 40	N	3.5	10	0.02	0.03	408	450	6.0	29	17	10	9

[0214]

[0215] [표 12]

비고	No.	De*	Dc*	De/Dc
예 37	K	62	99	63
예 38	L	66	100	66
예 39	M	60	98	61
예 40	N	98	99	101

De*: 엣지부의 평균 뎀퍼 개도율 [%]

Dc*: 센터부의 평균 뎀퍼 개도율 [%]

[0216]

[0217] De*: 엣지부의 평균 뎀퍼 개도율 [%]

[0218] Dc*: 센터부의 평균 뎀퍼 개도율 [%]

[0219] 전술한 도금 강판의 시편을 제작하여, 도금층을 염산 용액에 용해한 후 용해된 액체를 습식 분석(ICP) 방법으로 분석하여 도금층의 조성을 측정하여 본 발명의 도금층 조성을 충족함을 확인하였다. 또한, 상기 도금층과 소지 철 계면이 관찰되도록 강판의 압연방향에 수직인 방향으로 자른 단면 시편을 제조한 후 SEM으로 촬영하여, 소지 강판; Zn-Mg-Al계 도금층; 상기 소지강판과 Zn-Mg-Al계 도금층 사이에 Fe-Al계 억제층;이 형성됨을 확인하였다.

[0220] 각 실시예 및 비교예로부터 얻어지는 도금층 표면 시편에 대하여, 하기의 기준으로 특성을 평가하였고, 특성의 평가 결과를 하기 표13에 나타내었다.

[0221] <평판 내식성>

[0222] 평판의 내식성을 평가하기 위하여, 염수분무시험장치(Salt Spray Tester, SST)를 이용하여 ISO14993에 준하는 시험방법으로 하기 기준에 따라 평가하였다.

[0223] ◎: 적청 발생에 걸리는 시간이 동일 두께의 Zn도금 대비 40배 초과

[0224] ○: 적청 발생에 걸리는 시간이 동일 두께의 Zn도금 대비 30배 이상 40배 미만

[0225] △: 적청 발생에 걸리는 시간이 동일 두께의 Zn도금 대비 20배 이상 30배 미만

[0226] X: 적청 발생에 걸리는 시간이 동일 두께의 Zn도금 대비 20배 미만

[0227] <굽힘부 내식성>

[0228] 굽힘부의 내식성을 평가하기 위하여, 염수분무시험장치(SST)를 이용하여 ISO14993에 준하는 시험방법으로 평가하였다. 상기 내식성 평가 시편은 동일 소재 두께 및 동일 도금량으로 90° 굽힘 가공하였다.

[0229] ◎: 적청 발생에 걸리는 시간이 동일 두께의 Zn도금 대비 30배 이상

[0230] ○: 적청 발생에 걸리는 시간이 동일 두께의 Zn도금 대비 20배 이상 30배 미만

[0231] △: 적청 발생에 걸리는 시간이 동일 두께의 Zn도금 대비 10배 이상 20배 미만

[0232] X: 적청 발생에 걸리는 시간이 동일 두께의 Zn도금 대비 10배 미만

[0233] <산란반사도>

[0234] 용융 도금된 강판의 폭방향으로 1/4지점, 중앙, 3/4지점, edge로 위치를 구분하여 각 시편을 채취하고, 각 시편에 대한 총반사 대비 산란 반사되는 빛의 양을 평가하기 위해, 적분구에 가시광선 파장대(400~800nm)의 빛을 입사하여 반사되는 빛의 종류에 따라 ISO9001에 준하는 시험방법으로 평가하였다.

[0235] ◎: 폭방향 편균 총반사도 대비 산란반사도의 비율 80% 초과 및 폭방향 산란반사도 편차 10% 미만

[0236] ○: 폭방향 편균 총반사도 대비 산란반사도의 비율 70% 이상 80% 미만 및 폭방향 산란반사도 편차 10% 이상

[0237] △: 폭방향 편균 총반사도 대비 산란반사도의 비율 60% 이상 70% 미만 및 폭방향 산란반사도 편차 10% 이상

[0238] X: 폭방향 편균 총반사도 대비 산란반사도의 비율 60% 미만 및 폭방향 산란반사도 편차 10% 이상

[0239] 상기 예 37~40로부터 얻어지는 도금 강판에 대하여, EDS 또는 XRD 장치를 사용하여 표면에 최초로 형성되는 부식 생성물의 종류 및 LDH 부식 생성물이 형성되는 시간을 측정하여 하기 표 13에 나타내었다.

[0240] [표 13]

비고	표면에 최초로 형성되는 부식 생성물의 종류	LDH 부식 생성물이 형성되는 시간	특성 평가		
			평판부 내식성	굽힘 가공부 내식성	산란 반사도
예 37	Layered Double Hydroxide	5분	◎	◎	◎
예 38	Layered Double Hydroxide	5분	◎	◎	◎
예 39	Layered Double Hydroxide	5분	◎	◎	◎
예 40	Simonkolleite	-	△	×	×

De*: 엣지부의 평균 댄퍼 개도율 [%]

Dc*: 센터부의 평균 댄퍼 개도율 [%]

[0241]

[0242] De*: 엣지부의 평균 댄퍼 개도율 [%]

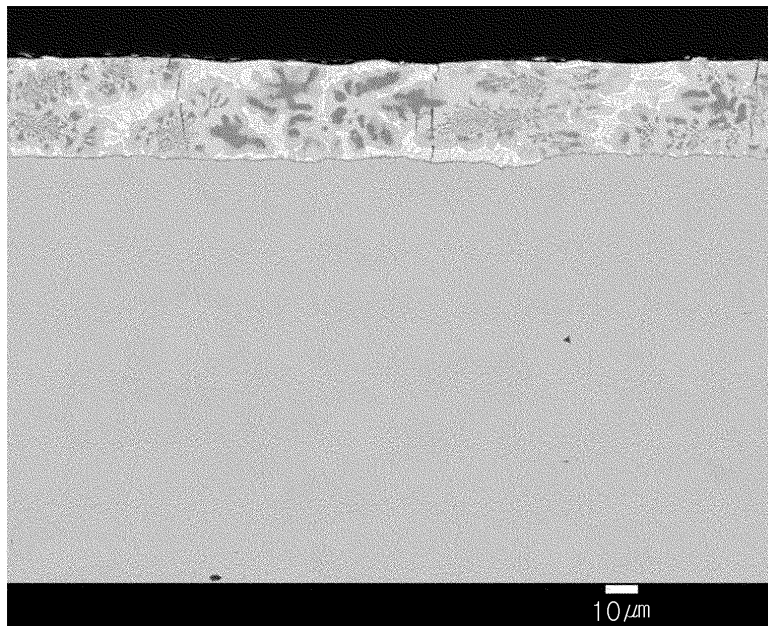
[0243] Dc*: 센터부의 평균 댄퍼 개도율 [%]

[0244] 상기 표 13에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 도금 조성 및 제조 조건을 모두 충족하는 예 37~39의 경우, 내식성 평가 실험 시 도금 강판의 표면에 최초로 LDH가 형성됨을 확인하였다. 이로 인해, 평판부 및 굽힘 가공부에서도 내식성이 보다 향상되었고, 강판 표면의 산란 반사도가 다소 높아 표면 품질이 우수함을 확인하였다.

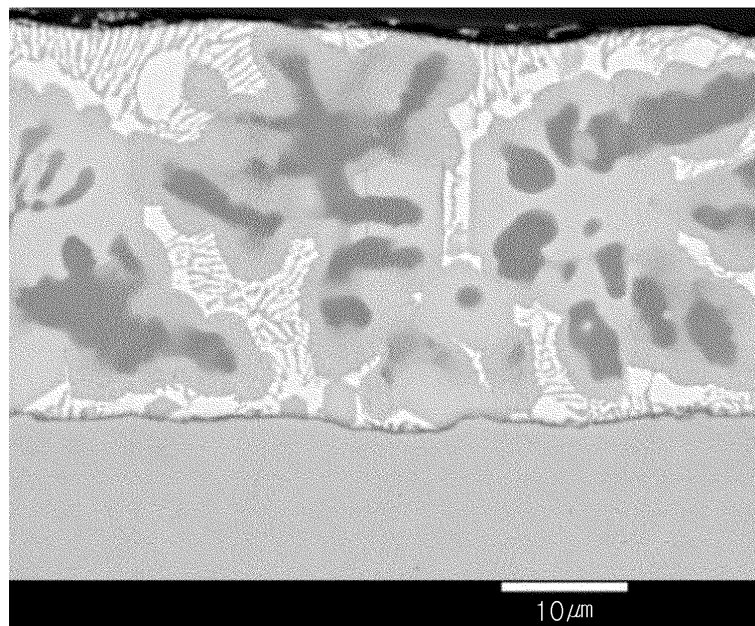
[0245] 반면, 본 발명의 냉각 조건을 충족하지 못하는 예 40의 경우, 내식성 평가 실험 시 도금 강판의 표면에 최초로 시몬콜라이트가 형성됨을 확인하였다. 이로 인해, 도금 강판의 평판 내식성뿐만 아니라, 굽힘 가공부 내식성까지도 다소 열위하였다. 뿐만 아니라, 산란 반사도도 다소 낮아 표면 품질이 열위함을 확인하였다.

도면

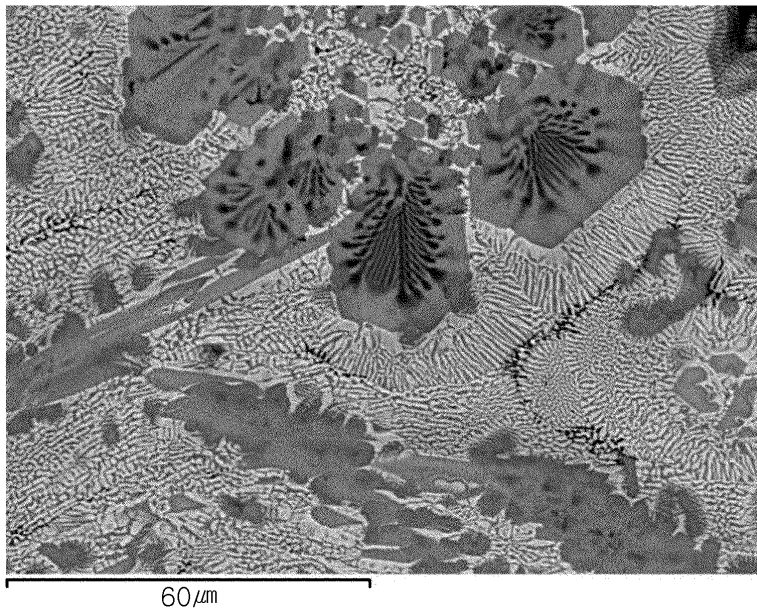
도면1



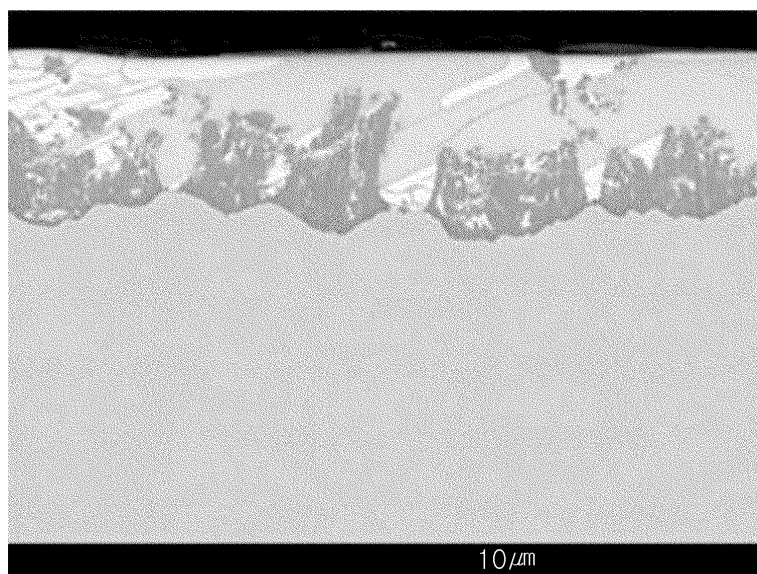
도면2



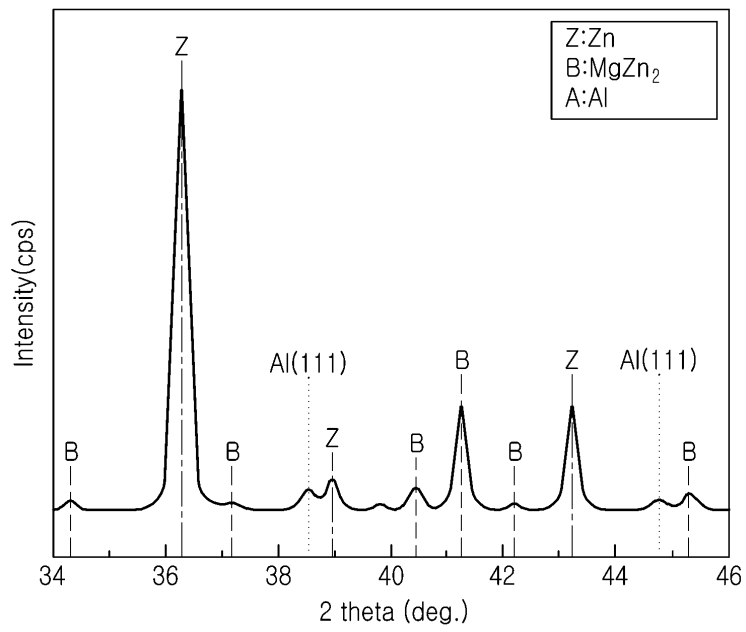
도면3



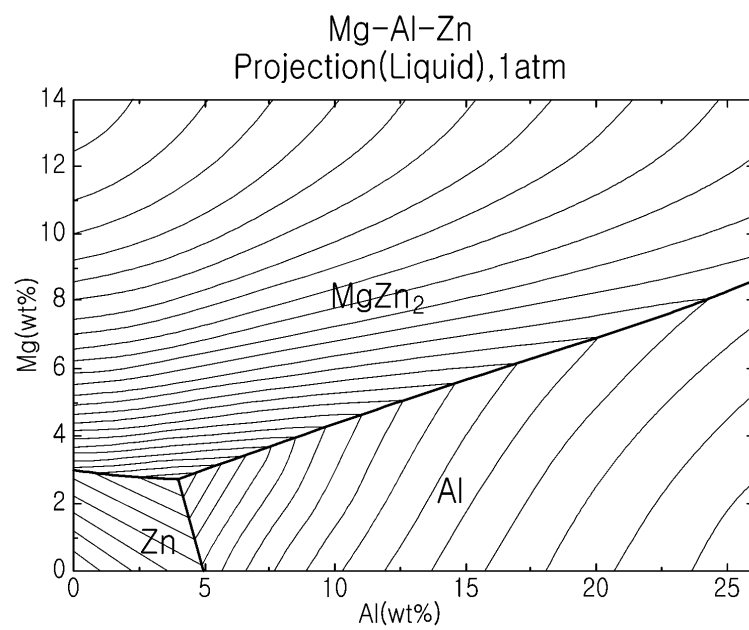
도면4



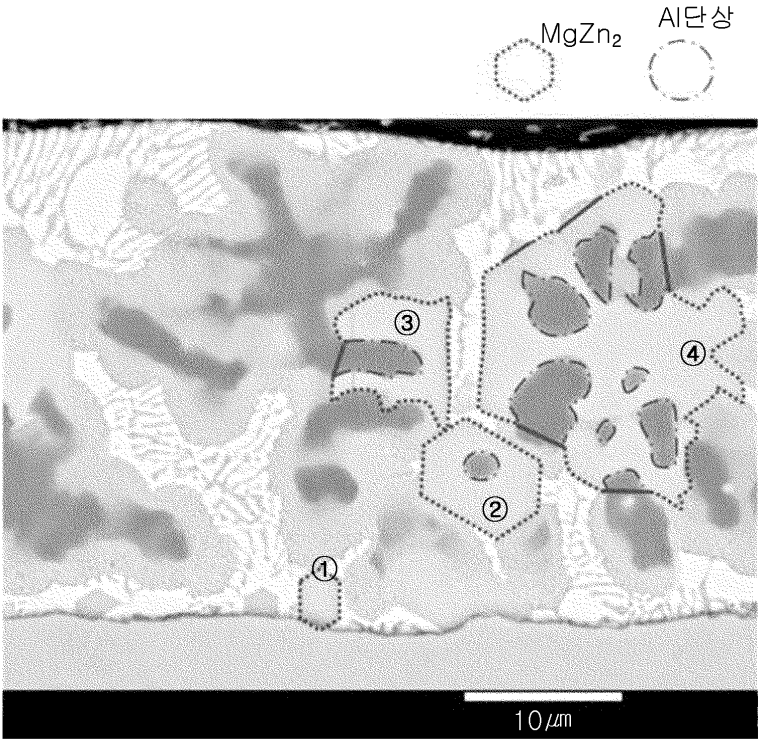
도면5



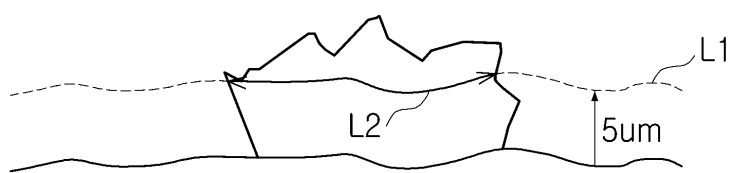
도면6



도면7



도면8



도면9

