

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2019년 6월 27일 (27.06.2019) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호  
WO 2019/125020 A1

- (51) 국제특허분류: C23C 2/06 (2006.01) C22C 18/00 (2006.01)  
C23C 2/26 (2006.01) C22C 18/04 (2006.01)  
C23C 2/40 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/016378
- (22) 국제출원일: 2018년 12월 20일 (20.12.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0178952 2017년 12월 24일 (24.12.2017)KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 황현석 (HWANG, Hyeon-Seok); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 김상현 (KIM, Sang-Heon); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울시 강남구 언주로30길 13, 대림아크로텔 7층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: HOT-DIP GALVANIZED STEEL SHEET HAVING EXCELLENT LOW-TEMPERATURE ADHESION AND WORKABILITY, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판 및 그 제조방법



AA [비교예 2]

BB [발명에 2]

AA [비교예 7]

AA ... Comparative example  
BB ... Inventive example

(57) Abstract: A preferred aspect of the present invention provides a hot-dip galvanized steel sheet having excellent low-temperature adhesion and workability, and a manufacturing method therefor, the hot-dip galvanized steel sheet comprising: an inhibition layer formed on a base steel sheet and comprising an Fe-Al-based intermetallic alloy phase; a hot-dip galvanized layer formed on the inhibition layer; and an Al-Mn-based alloy phase discontinuously formed between the inhibition layer and the hot-dip galvanized layer.

(57) 요약서: 본 발명의 바람직한 측면은 소지 강판 위에 형성된 Fe-Al계 금속간 합금상을 포함하는 억제층(inhibition layer); 상기 억제층 위에 형성된 용융아연도금층; 및 상기 억제층과 용융아연도금층 사이에 불연속적으로 형성된 Al-Mn계 합금상을 포함하는 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판 및 그 제조방법을 제공한다.

[다음 쪽 계속]



WO 2019/125020 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판 및 그 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 가전제품 및 자동차용 강판 등에 사용되는 용융아연도금강판 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판 및 그 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 용융아연 도금강판은 강판에 금속 아연을 코팅한 제품으로 아연의 희생방식에 의해 내식성이 향상된 강판이다. 이러한 아연도금강판은 가전제품 및 자동차용 강판에 두루 사용되고 있다.
- [3] 자동차용 강판에 있어, 충돌성능을 강화하거나 용접을 대체하기 위해 자동차 부재의 연결시, 구조용 접착제의 사용이 증가하고 있다.
- [4] 아연도금 강판을 접착제(실러)를 사용하여 두 개의 부재를 연결하는 경우, 일반적인 도금층은 저온에서 충격이 가해졌을 경우 도금층이 박리되는 저온 접합 취성이 발생한다. 이러한 현상은 부재가 겨울이 상대적으로 긴 북반구에서 사용될 경우 충돌 시 심각한 안정상의 문제를 야기할 수 있다.
- [5] 또한, 아연도금강판은 프레스 성형 시 도금층이 소지철에서 탈락하여 금형에 부착되는 현상인 골링성이 열위하다. 이러한 강판으로 금형 가공 작업을 지속적으로 하면 제품의 표면에 흠집 등의 결함을 유발하여 제품 불량률 증가시켜 작업의 생산성 및 품질을 저해할 수 있다.
- [6] 상기 저온 밀착성 문제를 해결하기 위해 도금층의 결정립 평균크기를 크게 하는 기술이 개발되었으나 결정립의 크기가 커짐에 따라 선영성 및 표면 외관이 열위해지는 문제점이 있다.
- [7] 한편, 골링성을 개선하기 위한 방법으로 도금층의 표면조도를 조절하는 기술, 도금층의 표면에 윤활코팅하는 기술(특허문헌 1), 도금층 결정립의 미세화하는 기술(특허문헌 2) 등이 있다. 도금층 결정립 미세화는 도금층에 액적(liquid particle)을 분사하여 강제로 냉각하는 방법으로 도금층 결정립(스팽글)을 미세화하여 표면을 미려하게 하고 골링성을 개선할 수 있으나, 도금 포트 위에 액체를 분사하는 설비의 운용이 복잡하며 액적으로 인한 도금강판의 표면 결함이 발생하는 단점이 있다. 또한, 급냉으로 인한 도금층의 (0001)면 배향성이 증가해 저온 접합 취성을 더욱 더 열위하게 만들 수 있다.
- [8]
- [9] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허공보 제2013-0026122호
- [10] (특허문헌 2) 대한민국 등록특허공보 제0742832호

#### 발명의 상세한 설명

## 기술적 과제

- [11] 본 발명의 바람직한 일 측면은 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판을 제공하고자 하는 것이다.
- [12] 본 발명의 바람직한 다른 일 측면은 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

## 과제 해결 수단

- [13] 본 발명의 일 측면에 따른 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판은, 소지 강판 위에 형성된 Fe-Al계 금속간 합금상을 포함하는 억제층(inhibition layer); 상기 억제층 위에 형성된 용융아연도금층; 및 상기 억제층과 용융아연도금층 사이에 불연속적으로 형성된 Al-Mn계 합금상을 포함할 수 있다.
- [14] 상기 Al-Mn계 합금상의 면적율이 억제층 표면의 50%이하(0% 제외)일 수 있다.
- [15] 상기 Al-Mn계 합금상의 면적율이 억제층 표면의 20~40%일 수 있다.
- [16] 상기 용융아연도금층의 경도는 85Hv 이상일 수 있다.
- [17] 상기 억제층의 두께는 1 $\mu$ m 이하일 수 있다.
- [18] 상기 용융아연도금층의 두께는 2~60 $\mu$ m일 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 측면에 따른 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판의 제조방법은, 소지강판을 준비하는 단계; 상기 소지강판을 도금욕의 온도가 440~470°C이고 0.1~0.3wt%의 Al 및 0.01~0.55wt%의 Mn을 포함하는 용융아연도금욕에 침지하여 용융아연도금하는 단계; 및 상기와 같이 용융아연도금된 강판을 -20°C/s 이상 -45°C/s 미만의 냉각속도로 냉각하는 단계를 포함할 수 있다.

## 발명의 효과

- [20] 본 발명의 바람직한 일 측면에 의하면, 도금층의 아연 성장방향(배향성)이 불규칙하게 배열하여 저온 접합 취성이 감소하며, 도금층 경도가 향상되어 골링성이 우수한 아연도금 강판을 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 실시예의 발명에 2 및 비교예 2 및 7에 대한 도금강판의 두께 방향의 단면을 나타내는 사진이다.
- [22] 도 2는 실시예의 발명에 2 및 비교예 2 및 7에 대한 EBSD를 사용한 (0001)면의 pole figure를 나타낸다.
- [23] 도 3은 실시예의 발명에 1 내지 발명에 3 및 비교예 1 내지 비교예 7에 대한 임팩트 필 강도를 나타내는 그래프이다.

## 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [24] 본 발명은 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판 및 그 제조방법에 관한 것으로, 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예들을 설명하고자 한다. 본 발명의 실시예들은 여러 가지 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가

아래에서 설명되는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 실시예들은 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자에게 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

[25]

[26] 이하, 본 발명에 대하여 설명한다.

[27]

[28] 본 발명은 스펙글의 배향성을 조절하기 위해 억제층과 도금층 사이에 Al-Mn 합금상을 형성하여 아연이 응고과정 중 (0001)면으로 동일하게 배향하는 것을 억제하여 저온접합 취성을 개선하고 도금층의 경도를 향상시켜 가공성이 향상된 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판 및 그 제조방법을 제공한다.

[29]

[30] 특히, 본 발명은 도금욕의 조성과 도금층(도금강판)의 냉각속도 조절을 통하여 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판 및 그 제조방법을 제공한다.

[31]

[32] 먼저, 본 발명의 바람직한 일 측면에 따르는 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판에 대하여 설명한다.

[33]

[34] 본 발명의 바람직한 일 측면에 따르는 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판은 소지 강판 위에 형성된 Fe-Al계 금속간 합금상을 포함하는 억제층(inhibition layer); 상기 억제층 위에 형성된 용융아연도금층; 및 상기 억제층과 용융아연도금층 사이에 불연속적으로 형성된 Al-Mn계 합금상을 포함한다.

[35]

[36] 소지강판

[37] 본 발명에서 소지강판은 용융아연도금강판으로 사용될 수 있는 것이면 그 종류를 한정하지 않는다.

[38]

[39] 억제층(inhibition layer)

[40] 본 발명의 용융아연도금강판은 소지 강판상에 형성된 Fe-Al계 금속간 합금상을 포함하는 억제층(inhibition layer)을 포함한다. 상기 억제층(알루미늄철합금층)은 아연의 철-아연 합금화를 억제하는 동시에 상온에서 아연과 소지철의 밀착성을 향상시켜주는 역할로 작용한다. 따라서, 억제층 표면이 알루미늄-망간 합금상에 일정 비율 이상 가려질 경우 상온에서 밀착성이 열위해 질 수 있다.

[41]

[42] 억제층의 두께(부착량)는 강판의 인입온도, 도금욕의 알루미늄농도, 침지시간 등에 따라 다양하게 변할 수 있으나 도금층 단면을 기준으로

1 $\mu$ m(마이크로미터)이하가 바람직하며, 200nm~600nm가 보다 바람직하다. 200nm이하일 경우 충분히 Fe의 합금화 억제 역할을 못할 수 있어 도금층의 계면에서 일부 Zn-Fe합금화 반응이 발생하며, 1 $\mu$ m를 초과할 경우 부서지기 쉬운(Brittle) 억제층이 가공중에 파괴되어 도금층박리 등의 문제가 발생할 수 있다.

[43]

[44] 용융아연도금층

[45] 본 발명의 용융아연도금강판은 상기 억제층 위에 형성된 용융아연도금층을 포함한다. 상기 용융아연도금층의 경도는 85Hv이상일 수 있다.

[46]

[47] 용융아연도금층의 두께(부착량)은 2~60 $\mu$ m(마이크로미터)일 수 있으며, 4~50 $\mu$ m가 보다 바람직하다. 용융아연도금층의 두께가 2 $\mu$ m 미만일 경우 아연이 충분한 내식성을 발휘하기에 적은 양이며, 용융아연도금층의 두께가 60 $\mu$ m를 초과할 경우 도금층 부착량을 위한 에어ナイ프의 한계로 표면 품질이 열위해지며 본 발명에 의한 알루미늄-망간 정출물에 의한 도금배향성의 효과가 충분히 발휘되기 어려울 수 있다.

[48]

[49] Al-Mn계 합금상

[50] 본 발명의 용융아연도금강판은 상기 억제층과 용융아연도금층 사이에 불연속적으로 형성된 Al-Mn계 합금상을 포함한다. 상기 Al-Mn계 합금상은 일부가 도금층의 결정립계에 위치될 수 있다.

[51]

[52] 상기 Al-Mn계 합금상은 아연 도금층의 결정방향이 무작위 배향하게 하는 목적으로 억제층 위에 형성시킨다. 무작위 배향된 아연 도금층은 저온(-40°C)에서 취성 파괴기구가 주로 작용할 때 취성 파괴에 대한 저항성을 높여 도금 밀착성을 향상시킬 수 있다.

[53]

[54] 상기 Al-Mn계 합금상은 억제층 직상위에 불연속적으로 형성되는 것이 바람직하며, Al-Mn계 합금상의 면적율은 억제층 표면의 50%이하(0% 제외)로 형성되는 것이 바람직하다. 상기 Al-Mn계 합금상의 면적율이 억제층 표면의 50%를 초과하는 도금층과 소지철의 밀착성을 향상시켜주는 억제층을 합금상이 차단하여 상온에서의 도금밀착성을 열위하게 할 수 있다. 또한, Al-Mn계 합금상 면적율이 너무 작을 경우 합금상에 의한 아연도금층의 배향성의 영향이 작아져 저온접합취성 개선 정도가 미약할 수 있다. 바람직한 Al-Mn계 합금상의 면적율은 억제층 표면의 20~40%이다.

[55]

[56] 상기 Al-Mn계 합금상은 아연 도금층의 성장방향을 랜덤하게 배향시켜 저온에서의 취성 파괴를 억제하고, 억제층 전부를 덮고 있지 않아 억제층과 아연

도금층의 밀착력도 확보되어 상온과 저온 모두에서 우수한 도금 밀착성을 부여하게 된다.

[57]

[58] 이하, 본 발명의 바람직한 다른 일 측면에 따르는 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판의 제조방법에 대하여 설명한다.

[59]

[60] 본 발명의 바람직한 다른 일 측면에 따르는 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판의 제조방법은 소지강판을 준비하는 단계; 상기 소지강판을 도금욕의 온도가 440~470°C이고 0.1~0.3wt%의 Al 및 0.01~0.55wt%의 Mn을 포함하는 용융아연도금욕에 침지하여 용융아연도금하는 단계; 및 상기와 같이 용융아연도금된 강판을 -20°C/s(초) 이상 -45°C/s 미만의 냉각속도로 냉각하는 단계를 포함한다.

[61]

[62] 소지강판을 준비하는 단계

[63] 본 발명에서 소지강판은 용융아연도금강판으로 사용될 수 있는 것이면 그 종류를 한정하지 않는다. 본 발명에서 소지강판을 준비하는 단계는 특별히 한정되는 것은 아니며, 통상적으로 실시되는 공정에 따라 실시될 수 있다.

[64]

[65] 상기 소지강판을 준비하는 단계의 일례에서는 표면의 이물질이나 산화막을 제거하기 위해 소지강판을 탈지 및 산세처리할 수 있다. 표면의 이물질이 제거된 강판은 환원성 분위기에서 4~7°C/s의 승온 속도로 750°C~850°C까지 가열하고 20초 이상 유지할 수 있다. 상기 환원 분위기는 수소가 5% 이상 함유된 질소 분위기일 수 있다. 상기 유지시간은 20초 이상이 바람직한데 이보다 짧은 경우 소지강판의 회복 및 재결정이 충분히 이루어지지 못하여 재질 불량 및 편차가 발생하게 되고 표면의 산화층이 충분히 환원되지 못해 도금성이 열위하게 될 수 있다.

[66]

[67] 용융아연도금하는 단계

[68] 상기와 준비된 소지강판을 도금욕의 온도가 440~470°C이고 0.1~0.3wt%의 Al 및 0.01~0.55wt%의 Mn을 포함하는 용융아연도금욕에 침지하여 용융아연도금한다.

[69]

[70] 용융아연도금강판은 연속도금공정(CGL)을 통하여 제조되는데, 예를 들면, 750~850°C의 소둔로에서 재결정과정을 거치면서 수소가 포함된 환원분위기에서 환원이 된 소지강판을 440~470°C의 아연도금욕조에 침지하는 공정을 거쳐 제조될 수 있다.

[71]

[72] 상기 소지강판은 도금욕에 인입하기 전에 450~500°C(인입온도)까지 냉각한

다음, 도금욕에 침지될 수 있다. 인입온도가 낮을 경우 도금층 내 억제층 형성이 저하되어 밀착성이 나쁘게 되며 너무 높은 경우 도금욕에 드로스 생성을 촉진하여 표면결함이 발생하게 된다.

[73]

[74] 상기 도금욕의 온도가 440°C미만인 경우에는 아연도금욕속의 망간고용도가 낮아져 드로스 발생의 우려가 있고, 470°C를 초과하는 경우에는 아연의 Ash발생량이 증가하여 도금 표면 품질 결함의 우려가 있다.

[75]

[76] 상기 용융아연도금욕 중의 Al 함량이 너무 낮을 경우 억제층 형성이 어렵게 될수 있고 너무 높을 경우 드로스 발생이 많아질 수 있다. 따라서, 상기 용융아연도금욕 중의 Al함량은 0.1~0.3wt%로 한정하는 것이 바람직하다.

[77]

[78] 상기 용융아연도금욕 중의 Mn은 억제층상의 Al(알루미늄)-Mn(망간) 합금상의 형성을 조절하기 위해 첨가되는 것으로, 도금욕의 망간 함량이 너무 낮을 경우 억제층위의 Al-Mn합금상이 충분히 생성되지 않아 기대한 효과가 발휘되지 않으며, 함량이 너무 높을 경우 합금상이 억제층 위에 과도하게 형성되어 억제층과 아연도금층의 밀착력을 떨어뜨리며, 고용한계를 넘어서게 되어 도금욕중에 드로스를 발생시켜 표면 품질을 저해시킬 수 있다.

[79]

[80] 따라서, 상기 용융아연도금욕 중의 Mn 함량은 0.01 ~ 0.55wt%로 한정하는 것이 바람직하다.

[81]

[82] 상기 용융아연도금욕에 소지강판이 침지되면 소지강판 상에 Fe-Al계 금속간 합금상을 포함하는 억제층(inhibition layer)이 형성된다.

[83]

[84] 냉각단계

[85] 상기와 같이 용융아연도금된 강판을 -20°C/s 이상 -45°C/s 미만의 냉각속도로 냉각한다.

[86]

[87] 용융아연도금욕조에서 나온 강판은 에어ナイ프를 통하여 강판에 부착된 아연의 두께(부착량)를 조절하고 냉각대에서 부착량이 조절된 도금 강판의 액체상태의 아연을 응고시켜 용융아연도금 강판을 제조한다. 상기 냉각속도가 -20°C/s미만인 경우에는 Al-Mn층이 억제층위에 형성되지 않고 도금층 표면과 내부에 형성되며 저온 밀착성 향상에 효과가 없게 된다. 한편, 상기 냉각속도가 45°C/s를 이상인 경우에는 급냉에 의해 스펅글이 미세해지고 (0002)면 성장의 구동력이 강해져 스펅글의 방향이 수직배향으로 우선 성장하여 저온 밀착력이 열위해될 수 있다.

[88]



[89] 따라서, 상기 냉각속도로는  $-20^{\circ}\text{C/s}$  이상  $-45^{\circ}\text{C/s}$  미만으로 한정하는 것이 바람직하다.

[90]

[91] 상기 냉각속도는 냉각대에서 공기의 유량을 조절하여 조절될 수 있다. 상기 냉각대에서 아연이 응고하면서 아연 특유의 꽃무늬형태가 나타나는데 이것을 스펅글이라고 한다. 스펅글은 한 결정(grain)이 크게 성장하면서 덴드라이트 조직이 강하게 발달하면서 나타나는 형상으로 스펅글이 발달할수록 입계와 입계간 도금층 두께의 편차가 커져 골링성이 열위해지는 경향이 발생한다.

[92]

[93] 또한, 응고과정에서 아연의 우선 성장방향은 (0001)면이 강판에 평행한 방향으로 대부분의 결정이 한 방향으로 정렬된다. 상온 및 고온에서는 아연의 파괴기구가 취성, 입계, 연성파괴 등이 복합적으로 작용하지만 저온에서는 충격이 가해졌을 경우 (0001)면을 따라 파단이 발생하는 취성파괴가 주요 기구로 작용하고 그 결과 도금층이 소지철에서 쉽게 박리되는 저온접합 취성이 일어난다.

[94]

[95] 본 발명에서는 소지강판을 용융아연도금욕조에 침지하면 소지강판 상에 Fe-Al계 금속간 합금상을 포함하는 억제층(inhibition layer)이 형성되고, 소지강판이 용융아연도금욕조에 나와 냉각되면서 아연이 응고되어 용융아연도금층과 Al-Mn계 합금상이 형성되게 된다. 상기 용융아연도금층에는 0.01~0.55wt%의 Mn을 함유하고 있으며, 응고과정에서 용융아연도금층에 함유되어 있는 Mn이 Al과 반응하여 억제층과 용융아연도금층 사이에 Al-Mn계 합금상을 형성하게 된다.

[96]

[97] 본 발명의 바람직한 용융아연도금강판의 제조방법에 의하면, 소지 강판 위에 형성된 Fe-Al계 금속간 합금상을 포함하는 억제층(inhibition layer), 상기 억제층 위에 형성된 용융아연도금층 및 상기 억제층과 용융아연도금층 사이에 불연속적으로 형성된 Al-Mn계 합금상을 포함하는 용융아연도금강판을 제조할 수 있다. 상기 용융아연도금층의 경도는 85Hv이상일 수 있다.

[98]

### 발명의 실시를 위한 형태

[99] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[100]

[101] (실시예)

[102] 연속도금공정(CGL)을 통하여 하기와 같은 용융아연도금강판을 제조하였다. 소지강판을 탈지 및 산세처리하여 표면의 이물질이 제거한 다음, 5%의 수소 및 95%의 질소를 함유하는 환원성 분위기에서  $4^{\circ}\text{C/s}$ 의 승온 속도로  $810^{\circ}\text{C}$ 까지

가열하고 30초 동안 유지한 다음, 480°C(인입온도)까지 냉각한 다음, 도금욕 온도가 460°C이고, Al의 함량이 0.2wt%이고, Mn의 함량이 하기 표 1과 같은 아연도금욕에 침지하여 용융아연도금한 후, 하기 표 1과 같은 냉각속도로 400°C까지 냉각하고 그 이후 공냉하여 용융아연도금강판을 제조하였다.

[103]

[104] 상기와 같이 제조된 용융아연도금강판에 대하여 Al-Mn 합금상 형성 여부 및 함량, 임팩트 필 강도, 도금층박리 여부, 도금층 경도 및 마찰계수를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[105]

[106] 상기 Al-Mn 합금상의 면적율(%)은 억제층 표면대비 합금상의 면적 비율로 나타낸 것이다. 상기 임팩트 필 강도는 저온 밀착성을 평가하기 위한 것으로, -40°C에서 임팩트 필 테스트(impact peel test)를 통해 측정된 것이다. 상기 도금층의 경도는 나노 인덴터를 사용하여 측정한 것이다. 상기 마찰계수는 가공성을 평가하기 위한 것으로, 용융아연도금강판 위에 P-340N 세정유를 도포하고, 가압력 5MPa을 가한 상태에서 200mm/초의 속도로 시편을 회전시켰으며 이때 걸리는 드로잉 로드(drawing load)를 가압력으로 나눈 값으로 나타낸 것이며, 측정에 사용한 시험기기는 고속, 고압 회전형 연속 마찰계수 측정장치로서 툴(tool)의 크기는 18x28mm이며, SKD11종의 재질에 크롬이 코팅된 것을 사용하였다.

[107]

[108] 한편, 발명에 2 및 비교예 2 및 7에 대한 도금강판의 두께 방향의 단면을 관찰하고, 그 결과를 도 1에 나타내고, 발명에 2 및 비교예 2 및 7에 대하여 EBSD를 사용하여 (0001)면의 pole figure를 측정하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 또한, 발명에 1 내지 발명에 3 및 비교예 1 내지 비교예 7에 대한 임팩트 필 강도를 도 3에 나타내었다

[109]

[110] [표1]

실시예No.	Mn(wt %)	도금층냉각속도(°C/s)	Al-Mn 합금상	Al-Mn 합금상의 면적율(%)	저온 임팩트 필 강도(N/mm)	도금층 박리	도금층경도(Hv)	마찰계수
비교예1	0	-15	X	0	9.7	발생	77	0.142
비교예2	0	-30	X	0	7.2	발생	76	0.135
비교예3	0	-45	X	0	2.1	발생	78	0.143
비교예4	0.2	-15	O	18	13.7	발생	93	0.125
발명예1	0.2	-20	O	30	16.5	미발생	89	0.125
발명예2	0.2	-35	O	31	17.5	미발생	88	0.127
발명예3	0.2	-40	O	38	16.3	미발생	90	0.116
비교예5	0.2	-45	O	51	10.4	발생	91	0.127
비교예6	0.6	-15	O	100	7.4	발생	96	0.118
비교예7	0.6	-30	O	100	7.9	발생	98	0.116

[111]

[112] 비교예 1 내지 비교예 3은 통상적인 아연욕에 알루미늄이 0.2wt% 함유되어 있는 460°C 도금욕에 침지한 후 에어나이프 직후에 도금층 냉각속도를 -15, -30 및 -45°C/s로 조절하여 400°C까지 냉각하였고 그 이후 공냉을 한 것이다. 상기 표 1 및 도 3에 나타난 바와 같이, 비교예 1 내지 비교예 3은 모두 마찰계수가 높아 콜링성이 열위하고 임팩트 필 강도(impact peel strength)가 10N/mm 이하로 낮으며 실제로 박리 시편에서 파단면은 모두 도금층에서 발생하였다. 도 1에 나타난 바와 같이, 비교예 2에는 Al-Mn 합금상이 형성되지 않음을 알 수 있다. 또한, 비교예 2는 도 2의 EBSD 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 도금층의 성장방향이 (0001)면으로 집중되어 있음을 알 수 있다.

[113]

[114] 발명예 1 내지 발명예 3과 비교예 4 및 비교예 5는 알루미늄-망간 합금상을 만들기 위해 아연 도금욕에 알루미늄 0.2wt%와 0.2wt% 망간을 첨가한 후 도금층 냉각속도를 조절하여 도금강판을 제조한 것으로, 아연 도금층의 망간은 액상에서는 고용되어 있지만 냉각 과정 중 고용도가 하락함에 따라 일부는 아연도금층에 고용되고 일부는 알루미늄 망간 합금상으로 변화였다. 고용된 망간은 고용강화 효과로 도금층의 경도를 15% 이상 향상시켰고 연속마찰계수 측정기로 측정한 표면 마찰계수도 0.116~0.127로 낮아져서 콜링성이 개선되었다.

[115]

[116] 망간 함량이 0.2wt%인 발명에 1 내지 발명에 3과 비교예 4 및 비교예 5는 임팩트 필(Impact peel) 실험결과, 임팩트 필 강도(밀착강도)가 모두 10N/mm 이상으로 우수함을 알 수 있다. 그러나, 도금층 냉각 속도에 따라 파괴 영역은 다른 현상을 보였다.

[117]

[118] 비교예 4는 -15°C/s의 냉각속도로 냉각한 것으로 도금층에서 생성된 알루미늄 망간 합금상이 계면뿐만 아니라 도금층 내부 및 표면에도 생성되어 억제층위에 생성되어 있는 비율이 작았으며 이로 인해 아연 도금층의 성장방향을 랜덤하게 배향시키지 못하였다. 그 결과 밀착강도는 10N/mm 이상이었으나 극저온에서 여전히 (0001)면에서 취성 파괴기구가 주된 파괴기구로 작용하여 파단면은 도금층과 소지철 사이에서 일어났다.

[119]

[120] 발명에 1 내지 3은 망간농도 0.2wt%인 도금욕에 도금층 냉각속도 -20°C/s~-40°C/s로 냉각한 것으로, 생성된 알루미늄-망간 합금상은 억제층 직상에 주로 생성되었으며 억제층상에 차지한 합금상의 비율(면적율)은 30~40%임을 알 수 있다. 이는 도 1에서도 알 수 있다

[121]

[122] 발명에 1 내지 3과 같이 도금층과 억제층 사이에 있는 알루미늄 망간 합금상은 도금층의 성장방향을 랜덤하게 배향시켜 저온에서의 취성 파괴를 억제하는 효과를 가진다. 이는 도 2에서도 알 수 있다. 또한, 억제층 전부를 덮고 있지 않아 억제층과 아연층의 밀착력도 확보되어 상온과 저온 모두에서 우수한 도금 밀착성을 나타내었다. 표 1 및 도 3에 나타난 임팩트 필 실험 결과에서 알 수 있는 바와 같이 발명에 1 내지 발명에 3의 강도가 가장 우수하며 도금층 박리가 나타나지 않을 것을 알 수 있다. 발명에 1 내지 발명에 3의 박리된 시편의 파괴 부위를 관찰한 결과, 두 개의 시편을 고정하는 접착제 부분이 파괴되었고 도금층과 소지철의 계면 혹은 도금층 내부에서는 박리가 되지 않았음을 확인할 수 있었다.

[123]

[124] 비교예 5는 도금층 냉각속도 -45°C/s로 급냉한 것으로, 이러한 급냉에서는 스펅글 사이즈가 30~50마이크로미터 이하로 미세하게 형성된다. 미세한 아연 스펅글 입자는 억제층위의 망간합금상에 대한 접촉 확률이 줄어들게 되어 랜덤배향된 (0001)면이 줄어들고 수직 배향되는 (0001)면이 증가하게 된다. 또한, 급냉에 의한 (0001)면 수직 성장 구동력이 강하게 작용하여 망간을 함유한 도금욕이라도 취성 파괴에 열위하게 된다. 임팩트 필 실험 (밀착력 실험) 결과, 밀착강도는 10N/mm 이상이나 박리는 취성파괴에 의해 소지철과 도금층 사이에서 발생하였다.

[125]

[126] 비교예 6 및 비교예 7은 망간의 함량을 0.6wt%로 증가시키고 냉각속도를 각각 -15 및 -30°C/s로 실시하여 실험한 결과로서, 도금층의 높은 망간비율로 인하여 억제층과 도금층 사이에 망간 합금상이, 비교예 7의 도금강판의 두께 방향의 단면사진을 나타내는 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 억제층위에 연속적으로 생성되어 도 2의 EBSD결과에서 알 수 있는 바와 같이, 도금층의 성장방향을 램덤하게 배열시켰으나 억제층과 아연 도금층의 접촉 면적이 작아 전체적인 밀착력이 열위해진다. 이는 임팩트 필 실험에서도 파괴부분이 도금층과 소지철 경계에서 일어나는 결과로 나타난다.

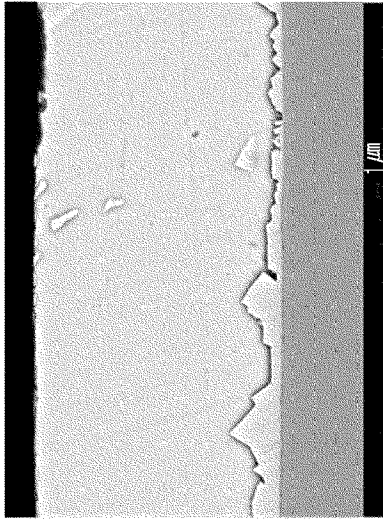
[127]

[128] 이와 같이, 본 발명에 부합되는 발명예 1 내지 발명예 3은 도 3에 나타난 바와 같이, 임팩트 필강도가 가장 우수하여 저온 밀착성이 뛰어나고, 상기 표1에 나타난 바와 같이 도금층 박리가 일어나지 않으며, 마찰계수가 낮아 가공성이 우수한 도금 강판의 특성을 지니고 있다.

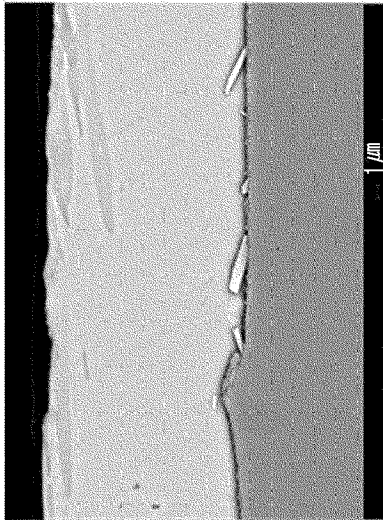
## 청구범위

- [청구항 1] 소지 강판 위에 형성된 Fe-Al계 금속간 합금상을 포함하는 억제층(inhibition layer); 상기 억제층 위에 형성된 용융아연도금층; 및 상기 억제층과 용융아연도금층 사이에 불연속적으로 형성된 Al-Mn계 합금상을 포함하는 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 Al-Mn계 합금상의 면적율이 억제층 표면의 50%이하(0% 제외)인, 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 Al-Mn계 합금상의 면적율이 억제층 표면의 20~40%인, 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 용융아연도금층의 경도는 85Hv 이상인, 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 억제층의 두께는 1 $\mu$ m 이하인, 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 용융아연도금층의 두께는 2~60 $\mu$ m인, 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판.
- [청구항 7] 소지강판을 준비하는 단계; 상기 소지강판을 도금욕의 온도가 440~470°C이고 0.1~0.3wt%의 Al 및 0.01~0.55wt%의 Mn을 포함하는 용융아연도금욕에 침지하여 용융아연도금하는 단계; 및 상기와 같이 용융아연도금된 강판을 -20°C/s 이상 -45°C/s 미만의 냉각속도로 냉각하는 단계를 포함하는 저온 밀착성과 가공성이 우수한 용융아연도금강판의 제조방법.

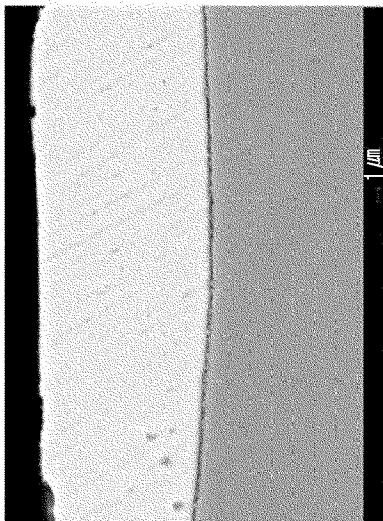
[도 1]



[비교예 7]

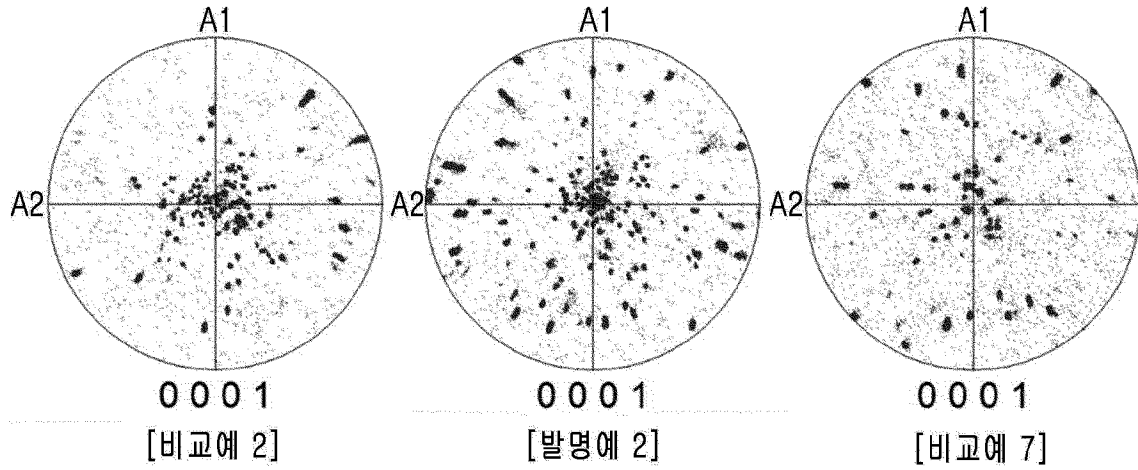


[발명예 2]

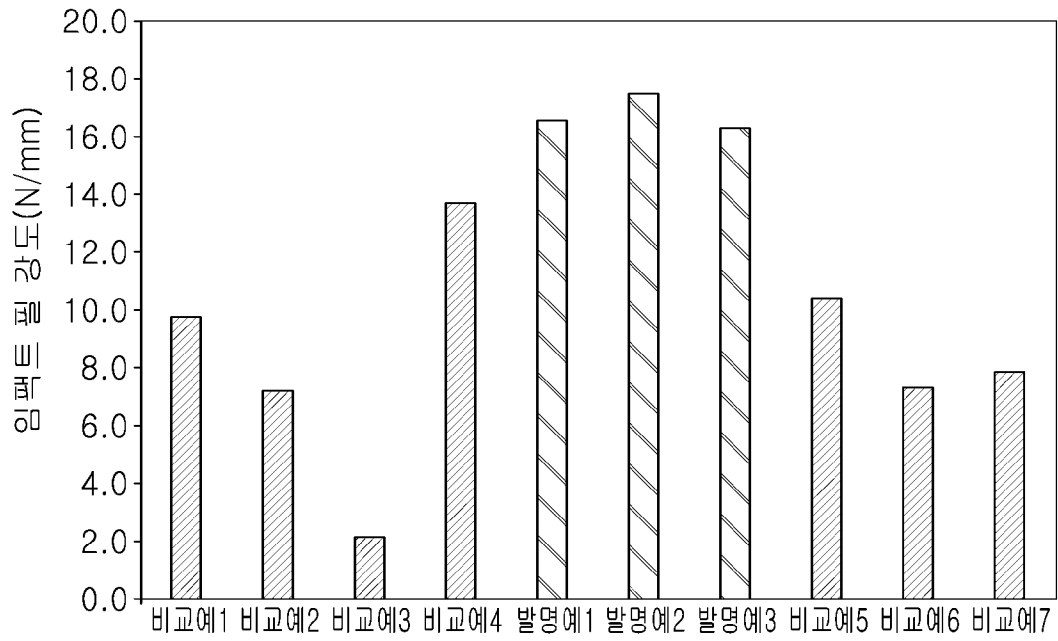


[비교예 2]

[도2]



[도3]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/016378

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C 2/06; C21D 8/02; C22C 18/00; C22C 38/00; C22C 38/04; C22C 38/06; C23C 2/04; C23C 28/02; C23C 2/26; C23C 2/40; C22C 18/04

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: plating, aluminum, zinc, manganese, suppression, interface, cooling, plating bath, Al-Mn

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1786377 B1 (POSCO) 18 October 2017 See paragraphs [0018], [0022], [0027], [0109] and claims 1, 4, 13.	1-7
Y	KR 10-1630991 B1 (POSCO) 16 June 2016 See paragraphs [0063], [0072] and claims 6, 12.	1-7
A	KR 10-1280719 B1 (HYUNDAI HYSCO CO., LTD.) 01 July 2013 See paragraphs [0010], [0021], [0022], [0087]-[0090] and claims 1, 6.	1-7
A	KR 10-2014-0068122 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 05 June 2014 See paragraphs [0034], [0038], [0040], [0052], claims 1, 6 and figure 1.	1-7
A	CN 105908089 A (BAOSHAN IRON AND STEEL CO., LTD.) 31 August 2016 See paragraphs [0080], [0081] and figures 1, 2.	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 APRIL 2019 (01.04.2019)

Date of mailing of the international search report

01 APRIL 2019 (01.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2018/016378**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1786377 B1	18/10/2017	WO 2018-038499 A1	01/03/2018
KR 10-1630991 B1	16/06/2016	NONE	
KR 10-1280719 B1	01/07/2013	NONE	
KR 10-2014-0068122 A	05/06/2014	BR 112014007500 A2	04/04/2017
		CA 2850044 A1	04/04/2013
		CA 2850044 C	23/08/2016
		CN 103827341 A	28/05/2014
		CN 103827341 B	31/08/2016
		EP 2762600 A1	06/08/2014
		JP 5569647 B2	13/08/2014
		JP W02013-047820 A1	30/03/2015
		KR 10-1935112 B1	03/01/2019
		KR 10-1951081 B1	21/02/2019
		KR 10-2016-0075849 A	29/06/2016
		KR 10-2016-0075850 A	29/06/2016
		MX 2014003716 A	23/06/2014
		RU 2566131 C1	20/10/2015
		TW 201319268 A	16/05/2013
		TW 1500780 B	21/09/2015
		US 2014-0234657 A1	21/08/2014
		WO 2013-047820 A1	04/04/2013
		ZA 201402259 B	29/04/2015
		CN 105908089 A	31/08/2016
WO 2018-001098 A1	04/01/2018		

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

**B. 조사된 분야**  
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
C23C 2/06; C21D 8/02; C22C 18/00; C22C 38/00; C22C 38/04; C22C 38/06; C23C 2/04; C23C 28/02; C23C 2/26; C23C 2/40; C22C 18/04

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

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 도금, 알루미늄, 아연, 망간, 억제, 계면, 냉각, 도금욕, Al-Mn

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1786377 B1 (주식회사 포스코) 2017.10.18 단락 [0018], [0022], [0027], [0109] 및 청구항 1, 4, 13 참조.	1-7
Y	KR 10-1630991 B1 (주식회사 포스코) 2016.06.16 단락 [0063], [0072] 및 청구항 6, 12 참조.	1-7
A	KR 10-1280719 B1 (현대하이스코 주식회사) 2013.07.01 단락 [0010], [0021], [0022], [0087]-[0090] 및 청구항 1, 6 참조.	1-7
A	KR 10-2014-0068122 A (신닛테츠스미킨 카부시키카이샤) 2014.06.05 단락 [0034], [0038], [0040], [0052], 청구항 1, 6 및 도면 1 참조.	1-7
A	CN 105908089 A (BAOSHAN IRON AND STEEL CO., LTD.) 2016.08.31 단락 [0080], [0081] 및 도면 1, 2 참조.	1-7

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

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

국제조사의 실제 완료일 2019년 04월 01일 (01.04.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 04월 01일 (01.04.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이현길 전화번호 +82-42-481-8525
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1786377 B1	2017/10/18	WO 2018-038499 A1	2018/03/01
KR 10-1630991 B1	2016/06/16	없음	
KR 10-1280719 B1	2013/07/01	없음	
KR 10-2014-0068122 A	2014/06/05	BR 112014007500 A2 CA 2850044 A1 CA 2850044 C CN 103827341 A CN 103827341 B EP 2762600 A1 JP 5569647 B2 JP WO2013-047820 A1 KR 10-1935112 B1 KR 10-1951081 B1 KR 10-2016-0075849 A KR 10-2016-0075850 A MX 2014003716 A RU 2566131 C1 TW 201319268 A TW I500780 B US 2014-0234657 A1 WO 2013-047820 A1 ZA 201402259 B	2017/04/04 2013/04/04 2016/08/23 2014/05/28 2016/08/31 2014/08/06 2014/08/13 2015/03/30 2019/01/03 2019/02/21 2016/06/29 2016/06/29 2014/06/23 2015/10/20 2013/05/16 2015/09/21 2014/08/21 2013/04/04 2015/04/29
CN 105908089 A	2016/08/31	KR 10-2018-0126580 A WO 2018-001098 A1	2018/11/27 2018/01/04