



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월20일

(11) 등록번호 10-1504863

(24) 등록일자 2015년03월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C23C 2/02 (2006.01) C22C 18/04 (2006.01)  
 C23C 2/06 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7033480
- (22) 출원일자(국제) 2012년06월29일  
 심사청구일자 2013년12월17일
- (85) 번역문제출일자 2013년12월17일
- (65) 공개번호 10-2014-0007964
- (43) 공개일자 2014년01월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/066655
- (87) 국제공개번호 WO 2013/002358  
 국제공개일자 2013년01월03일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2011-146572 2011년06월30일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP08170160 A  
 JP2007169752 A  
 KR100509626 B1  
 KR100728893 B1

- (73) 특허권자  
 신닛테츠스미킨 카부시카이샤  
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 2쵸메 6방 1고
- (72) 발명자  
 야스이 다케시  
 일본 1008071 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 2쵸메 6방 1고 신닛테츠스미킨 카부시카이샤 내  
 오오하시 도오루  
 일본 1008071 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 2쵸메 6방 1고 신닛테츠스미킨 카부시카이샤 내  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 장수길, 성재동

전체 청구항 수 : 총 4 항

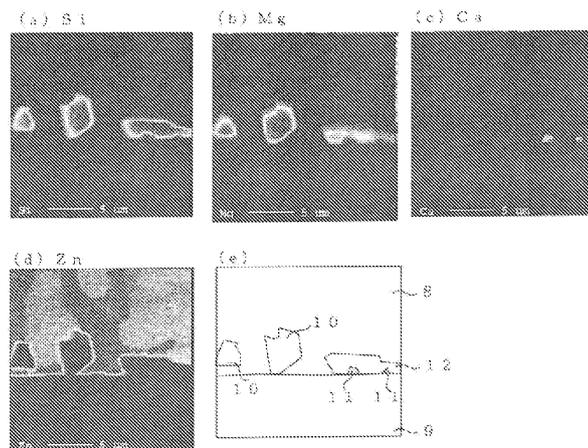
심사관 : 이에리

(54) 발명의 명칭 **외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판 및 그 제조 방법**

(57) 요약

Al:4~22질량%, Mg:1~6질량%, Si:0.001~1질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 도금층이 표면에 형성된, 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판이며, 상기 도금층과 모재 강판의 계면에, Mg<sub>2</sub>Si상과, Ca 혹은 Ca 화합물을 주성분으로 하는 Ca상이 존재하고, 상기 Mg<sub>2</sub>Si상의 적어도 일부는, 상기 Ca상을 핵으로 하여 석출되어 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

**가와즈 나유타**

일본 1008071 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메  
6방 1고 신닛테즈스미킨 카부시카이샤 내

**다나카 사토루**

일본 1008071 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메  
6방 1고 신닛테즈스미킨 카부시카이샤 내

**사이토 아키오**

일본 1008071 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메  
6방 1고 신닛테즈스미킨 카부시카이샤 내

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

Al:4~22질량%, Mg:1~6질량%, Si:0.001~1질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 도금층이 표면에 형성된, 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판이며,

상기 도금층과 모재 강판의 계면에, Mg<sub>2</sub>Si상과, Ca 혹은 Ca 화합물을 주성분으로 하는 Ca상이 존재하고, 상기 Mg<sub>2</sub>Si상의 적어도 일부는, 상기 Ca상을 핵으로 하여 석출되고,

상기 도금층 중에 존재하는, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 평균 직경이 5~200 $\mu$ m이고,

상기 도금층과 상기 모재 강판의 계면에 있어서의 계면 Ca 강도가 0.1 내지 1.0의 범위인, 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판.

상기 계면 Ca 강도는, 용융 아연 도금 강판을 표면으로부터 깊이 방향 GDS 분석하여 얻어지는 Ca 프로파일을 사용하여, 다음 식으로 정의된다.

계면 Ca 강도=(도금층과 모재 강판의 계면에 있어서의 Ca 피크 강도-백그라운드의 Ca 강도)/(백그라운드의 Ca 강도)

여기서, "백그라운드의 Ca 강도"라 함은, Ca을 실질적으로 함유하지 않는 물질을 GDS 분석하였을 때에 얻어지는 Ca 강도라고 정의하고, 일본철강연맹이 제조한, 고순도철(JSS No.003-6)을 GDS 분석하였을 때에 얻어지는 Ca 강도를 채용한다.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 도금층과 상기 모재 강판의 계면에 존재하는 상기 Mg<sub>2</sub>Si상 중 원상당 직경이 2 $\mu$ m 이상인 Mg<sub>2</sub>Si상의 밀도가, 0.01mm<sup>3</sup>당 10~1000개인, 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 도금층이, 또한 Ti, Ni, Zr, Sr, Hf, Sc, B로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 단독 혹은 복합으로 0.000001~0.5질량% 함유하는, 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판.

**청구항 4**

도금층 중에 존재하는, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 평균 직경이 5~200 $\mu$ m인, 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판의 제조 방법이며,

Ca 혹은 Ca 화합물을 주성분으로 하는 Ca상을 모재 강판의 표면에 부착시키는 공정과,

상기 Ca상을 표면에 부착시킨 모재 강판을 어닐링하는 공정과,

Al:4~22질량%, Mg:1~6질량%, Si:0.001~1질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 용융 아연 도금욕에 모재 강판을 침지하여 용융 아연 도금을 행하는 공정을 갖고,

Ca 혹은 Ca 화합물을 모재 강판의 표면에 부착시키는 공정에서, Ca을 10~40질량ppm 함유하고, 온도 50~90℃의 온도 중에, 모재 강판을 1~100s 침지시키는, 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판의 제조 방법.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 용융 아연 도금 강판에 관한 것이다. 상세하게는, 본 발명은, 모재 강판의 청정도의 균일성에 상관 없이 우수한 외관 균일성을 갖고, 다양한 용도, 예를 들어 가전용이나 자동차용, 건재용 강판으로서 적용할 수 있는, 고내식성 용융 아연 도금 강판에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 내식성이 양호한 강판으로서 사용되는 것에 용융 아연 도금 강판이 있다. 이 용융 아연 도금 강판은, 자동차, 가전, 건재 분야 등 다양한 제조업에 있어서 널리 사용되고 있다.

[0003] 용융 아연 도금 강판의 제조 방법으로서, 냉간 압연 강판이나 열간 압연 강판을 모재 강판으로 하고, 연속 용융 아연 도금 라인(이하, CGL이라 칭함)에 통관하여 제조하는 방법이 일반적이다. CGL의 프로세스로서는, 입구 측의 세정 섹션에 있어서, 모재 강판을 알칼리 스프레이 탈지한 후에 브러시 세정하고, 어닐링 섹션에 있어서, 환원 분위기에서 어닐링한 후에, 용융 아연 도금욕에 침지한다고 하는, 전체 환원로법을 이용하는 것이 일반적이다. 또한, 어닐링 섹션의 전단에 무산화로를 갖고, 표면 세정된 모재 강판을, 무산화로에 있어서 예비 가열한 후에 환원로에 있어서 환원 어닐링하고, 그 후 용융 아연 도금욕에 침지하는, 젠지미어법을 이용하는 경우도 있다.

[0004] 상기한 바와 같은 프로세스에서 제조되는, 용융 아연 도금 강판의 내식성을 더욱 향상시키는 것을 목적으로 하여, 용융 아연 도금층에 Al이나 Mg를 첨가한 고내식성 용융 아연 도금 강판이 제안되어 있다. 예를 들어, 특허 문헌 1에 있어서는 용융 Zn-Al-Mg-Si 도금 강판이 제안되어 있다. 또한, 특허문헌 1에서는, 이 용융 Zn-Al-Mg-Si 도금 강판에 Ca, Be, Ti, Cu, Ni, Co, Cr, Mn 중 1종 또는 2종 이상을 첨가함으로써, 더욱 내식성이 우수한 도장 강판을 얻을 수 있는 것이 제안되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 2에서는, 용융 Zn-Al-Mg 도금 강판에 Ti, B, Si를 첨가함으로써 표면 외관이 양호해지는 것이 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 국제 공개 WO 2000/071773호 공보  
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2001-295015호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 그러나 상기 및 그 외에 지금까지 개시된 도금 강판에서는, 외관 균일성이 만족할 수 있을 정도로 충분히 확보되어 있지 않았다.

[0008] Zn-Al-Mg의 3원계 합금은, 3질량% Mg-4질량% Al-93질량% Zn의 조성의 3원 공정점을 가지므로, 그것보다도 Al 농도가 높은 조성의 도금욕을 이용하여 용융 도금한 경우, 도금층은, Al상, MgZn<sub>2</sub>상, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의, 주로 3종류의 상으로 구성된다. 또한, 도금층이 Zn, Al, Mg에 추가하여 Si를 함유하는 경우에는, 상기한 3종류의 상에 더하여 Mg<sub>2</sub>Si 상을 포함한, 주로 4종류의 상으로 구성된다.

[0009] 상기한 바와 같은 구성상으로 이루어지는, 용융 Zn-Al-Mg-Si 도금층의 단면 조직의 예를 도 1에 나타낸다. 부호 1이 도금 원판, 부호 2가 Al상, 부호 3이 MgZn<sub>2</sub>상, 부호 4가 Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상, 부호 5가 Mg<sub>2</sub>Si상이

다.

- [0010] 도 1과 같은 단면 구조를 갖는 용융 Zn-Al-Mg-Si 도금층의 표면 외관의 예를 도 2에 나타낸다. 부호 6은 표면에 Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상이 많은 개소이며, 금속 광택을 갖고 있다. 부호 7은 Al상이 표면에 노출되어 있는 개소이며, 백색 외관을 갖고 있다.
- [0011] 용융 Zn-Al-Mg-Si 도금에 있어서, 우선, 도금욕 중에서 모재 강판 상에 Mg<sub>2</sub>Si상이 형성된다. 그리고 상술한 바와 같이 3원 공정점 조성보다도 Al 농도가 높은 경우, 모재 강판을 도금욕으로부터 인상한 후의 냉각 과정에 있어서, 액상으로부터 Al상이 텐드라이트 형상으로 정출된다. 계속해서 MgZn<sub>2</sub>상이 정출되고, 마지막으로 Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상이 응고되어 액상의 응고가 완료된다. 초정인 Al상의 텐드라이트의 가지 부분이, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 응고시에, 용액의 표면을 뚫고 도금 표면에 노출된 개소가, 도 2의 부호 7로 나타내어진 백색 부분에 상당한다. 또한, 도금층의 표층을, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상이 덜도록 응고된 개소가, 도 2의 부호 6으로 나타내어진 금속 광택 부분에 상당한다. 도금층의 표면에 노출된 Al상의 텐드라이트의 가지 부분이 많을수록, 도금층 전체의 육안으로 볼 때의 외관에 있어서의 광택도는 저하되고, 백색도는 높아진다.
- [0012] 전술한 바와 같은 용융 아연 도금 강판의 제조 프로세스에 있어서, 도금 원판 표면의 방청 오일이나 압연 오일이, CGL 입구측의 세정 섹션에서 완전히 제거된 후에, 어닐링, 도금을 실시한 경우에는, 도금 원판 전체면에 있어서 전술한 바와 같은, Mg<sub>2</sub>Si상, Al상, MgZn<sub>2</sub>상, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 순서로 액상으로부터의 응고 반응이 균일하게 발생한다. 그 결과, 도금층 표면의 전체면에 있어서, 도 2와 같은, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상에, Al상의 텐드라이트의 가지 부분이 균일하게 분산된 표면 외관을 얻을 수 있다.
- [0013] 그런데, CGL 입구측의 세정 섹션에 있어서, 알칼리 탈지액 중에 방청 오일이나 압연 오일이 축적되어 탈지액의 탈지 능력이 저하되거나, 세정 브러시가 편마모되어 세정이 불충분해지는 경우가 있다. 세정이 불충분해지면, 세정 섹션을 통과한 후이어도, 모재 강판 상에 국소적으로 오일 오염이 잔존해 버리는 경우가 있었다.
- [0014] 이와 같은, CGL에 있어서, 국소적으로 오일 오염이 잔존한 모재 강판을 사용하여, 어닐링, 도금한 바, 오일 오염부 바로 위의 도금 표층에서는, 도금층의 광택도가 다른 부분에 비해 극히 높아지는 것이 관명되었다. 이와 같은 도금 원판의 오일 오염 잔존부는 국소적 또한 불규칙적으로 발생하므로, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상에, Al상의 텐드라이트의 가지 부분이 균일하게 분산된 외관 중에, 불규칙적으로 광택도가 높은 개소가 혼재된 도금 외관으로 되어, 외관 균일성이 열악해진다고 하는 문제가 있었다.
- [0015] 그러나 상기 특허문헌 1에 개시되는 기술에서는, 모재 강판에 국소적으로 오일 오염이 잔존하고 있는 경우의 외관 균일성에 관해서는 고려되어 있지 않다. 또한, 도장 후 내식성 향상을 목적으로서 Ca, Be, Ti, Cu, Ni, Co, Cr, Mn 중 1종 또는 2종 이상을 첨가하고 있지만, 모재 강판의 국소적인 오일 오염 잔존에 의해 외관 균일성이 악화된다는 문제는 고려되어 있지 않다. 또한, 상기 특허문헌 2에 개시되는 기술에서는, 표면 외관을 열화시키는 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>상의 생성·성장을 억제하는 목적으로서 Ti과 B를 첨가하고 있지만, 모재 강판의 국소적인 오일 오염 잔존에 기인하는 외관 균일성이 악화된다고 하는 문제는 고려되어 있지 않다.
- [0016] 본 발명은, 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 모재 강판의 청정도의 균일성에 상관없이, 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0017] 본 발명자들은, 우선, 모재 강판의 오일 오염 잔존부에 있어서, 도금층의 광택도가 높아지는 원인을 조사하였다. 그 결과, 모재 강판의 오일 오염 잔존부의 바로 위에서는, 도금욕으로부터의 인상 후, 액상으로부터의 응고시에, 초정인 Al상의 사이즈는 정상부와 같았다. 그러나 오일 오염 잔존부의 바로 위에서는, 최종 응고상인 Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상이 미세화하므로 광택도가 증가하는 것을 규명하였다. 다음으로, 국소적으로 오일 오염이 잔존하는 모재 강판이더라도, 외관 균일성을 확보할 수 있는 방법에 대해 예의 검토하였다. 그 결과, 도금층과 모재 강판의 계면에 Ca 혹은 Ca 화합물을 주성분으로 하는 Ca상을 존재시킴으로써, 모재 강판의 오일 오염 유무에 상관없이, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상이 미세화하는 것이 관명되었다. 본 발명자들은, Ca상을 기인으로 하여 Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상을 미세화시킴으로써, 전체적으로 도금층의 광택도가 증가하고, 외관 균일성이 향상된다고 하는 새로운 지식을 발견하여, 본 발명을 완성하는 것에 이르렀다.

- [0018] 즉, 본 발명이 요지로 하는 점은, 이하와 같다.
- [0019] [1]
- [0020] Al:4~22질량%, Mg:1~6질량%, Si:0.001~1질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 도금층이 표면에 형성된, 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판이며,
- [0021] 상기 도금층과 모재 강판의 계면에, Mg<sub>2</sub>Si상과, Ca 혹은 Ca 화합물을 주성분으로 하는 Ca상이 존재하고, 상기 Mg<sub>2</sub>Si상의 적어도 일부는, 상기 Ca상을 핵으로 하여 석출되어 있다.
- [0022] [2]
- [0023] [1]에 기재된 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판에 있어서,
- [0024] 상기 도금층과 상기 모재 강판의 계면에 존재하는 상기 Mg<sub>2</sub>Si상 중 원상당 직경이 2 $\mu$ m 이상인 Mg<sub>2</sub>Si상의 밀도가, 0.01mm<sup>2</sup>당 10~1000개이다.
- [0025] [3]
- [0026] [1]에 기재된 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판에 있어서,
- [0027] 상기 도금층 중에 존재하는, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 평균 직경이 5~200 $\mu$ m이다.
- [0028] [4]
- [0029] [1]에 기재된 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판에 있어서,
- [0030] 상기 도금층이, 또한 Ti, Ni, Zr, Sr, Hf, Sc, B로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 단독 혹은 복합으로 0.000001~0.5질량% 함유한다.
- [0031] [5]
- [0032] 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판의 제조 방법이며,
- [0033] Ca 혹은 Ca 화합물을 주성분으로 하는 Ca상을 모재 강판의 표면에 부착시키는 공정과,
- [0034] 상기 Ca상을 표면에 부착시킨 모재 강판을 어닐링하는 공정과,
- [0035] Al:4~22질량%, Mg:1~6질량%, Si:0.001~1질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 용융 아연 도금욕에 모재 강판을 침지하여 용융 아연 도금을 행하는 공정을 갖는다.
- [0036] [6]
- [0037] [5]에 기재된 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판의 제조 방법에 있어서,
- [0038] Ca 혹은 Ca 화합물을 모재 강판의 표면에 부착시키는 공정에서, Ca을 10~40질량ppm 함유하고, 온도 50~90℃의 온수 중에, 모재 강판을 1~100s 침지시킨다.

**발명의 효과**

- [0039] 본 발명에 따르면, 모재 강판의 청정도의 균일성에 상관없이 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판이 제공된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0040] 도 1은 용융 Zn-Al-Mg-Si 도금 강판의 단면 조직의 일례를 나타내는 도면으로, (a)는 도금층의 현미경 사진(배율 2000배)이며, (b)는 상기 사진 중의 각 조직의 분포 상태를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 용융 Zn-Al-Mg-Si 도금 강판의 표면 외관의 일례를 나타내는 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 용융 아연 도금 강판에 있어서, 단면 EPMA 분석을 실시하여 얻어진 데이터의 일례를 나타내는 도면이다. (a)는 Si의 원소 분포의 결과를 나타낸다. (b)는 Mg의 원소 분포의 결과를 나타낸다. (c)는 Ca의 원소 분포의 결과를 나타낸다. (d)는 Zn의 원소 분포의 결과를 나타낸다. (e)는 EPMA 분석의 결과로부터 추정되는, 각 구성상의 단면 구조를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 용융 아연 도금 강판에 있어서, GDS 깊이 방향 분석을 실시하여 얻어진, Zn, Fe, Ca의 깊이 방향 프로파일의 일례를 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명의 용융 아연 도금 강판에 있어서, 도금층을 인히비터가 포함된 0.5% 염산으로 용해한 후, 표면을 SEM으로 배율 2000배로 촬영한 사진의 모식도이다.

도 6은 본 발명의 용융 아연 도금 강판에 있어서, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 평균 직경을 구하기 위해 EBSD 측정을 행하고, 입계를 실선으로 나타낸 데이터의 일례를 나타내는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0041] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명은, 모재 강판의 표면에 도금층이 형성된, 외관 균일성이 우수한 고내식성 용융 아연 도금 강판에 관한 것이다.

[0042] (모재 강판)

[0043] 도금의 바탕에 이용되는 모재 강판(도금 원판)으로서, 열연 강판, 냉연 강판을 모두 사용할 수 있고, 강종도 Al 킬드강, Ti, Nb 등을 첨가한 극저탄소 강판 및 이들에 P, Si, Mn 등의 강화 원소를 첨가한 고강도강, 스테인리스강 등 다양한 것을 적용할 수 있다. 또한, 열간 압연 조건, 냉간 압연 조건 등은 강판의 치수, 필요로 하는 강도에 따라 소정의 조건을 선택하면 되고, 열간 압연 조건, 냉간 압연 조건 등에 의해 본 발명 강판의 효과가 저하되는 것은 아니다. 또한, 강판의 판 두께는 특별히 한정되는 것은 아니고, 통상 이용되어 있는 판 두께이면 본 발명을 적용하는 것이 가능하다.

[0044] (도금층)

[0045] 본 발명에 있어서, 도금층은, Al:4~22질량%, Mg:1~6질량%, Si:0.001~1질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어진다.

[0046] 본 발명에 있어서, 도금층 중의 Al은, 평면부 내식성을 확보하기 위해 필요한 원소이다. 도금층 중의 Al의 함유량을 4~22질량%로 한정하는 것은, 4질량% 미만이면 내식성을 향상시키는 효과가 불충분하기 때문이고, 22질량%를 초과하면 내식성을 향상시키는 효과가 포화되기 때문이다. 내식성의 관점으로부터, 바람직하게는 5~18질량%로 한다. 보다 바람직하게는 6~16질량%로 한다.

[0047] 본 발명에 있어서, 도금층 중의 Mg은, 평면부 내식성 및 가공부 내식성을 향상시키기 위해 필수적인 원소이다. 도금층 중의 Mg의 함유량을 1~6질량%로 한정하는 이유는, 1질량% 미만이면 가공부 내식성을 향상시키는 효과가 불충분하기 때문이고, 6질량%를 초과하면 도금욕에서의 드로스 발생이 현저해져, 안정적으로 용융 아연 도금 강판을 제조하는 것이 곤란해지기 때문이다. 내식성과 드로스 발생의 균형의 관점으로부터, 바람직하게는 1.5~5질량%로 한다. 보다 바람직하게는 2~4.5질량%의 범위로 한다.

[0048] 본 발명에 있어서, 도금층 중의 Si는, 도금 밀착성을 향상시키는 데에 유효한 원소이다. 0.001질량% 이상 함유시킴으로써 도금 밀착성을 향상시키는 효과가 발현하므로, 0.001질량%를 하한으로 한다. 또한, 1질량%를 초과하여 함유시켜도 도금 밀착성을 향상시키는 효과가 포화되므로, 상한을 1질량%로 한다. 도금 밀착성의 관점으로부터는, 0.01~0.8질량%의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0049] 또한, 도금층 중에는, Ti, Ni, Zr, Sr, Hf, Sc, B로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 단독 혹은 복합으로 0.000001~0.5질량% 첨가해도 된다. 이들 원소를 포함하는 금속간 화합물은, 조정 Al상의 정출핵으로서 작용하고, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상을 보다 미세, 균일하게 하여, 도금 강판의 외관이나 평활성을 향상시킨다. Ti, Ni, Zr, Sr, Hf, Sc, B로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 첨가량을 0.000001~0.5질량%로 한 이유는, 0.000001질량% 미만이면, 첨가에 의해 옹고 조직을 미세 균일하게 하는 효과가 불충분하기 때문이고, 0.5질량%를 초과하면, 3원 공정상을 미세화시키는 효과가 포화될 뿐만 아니라, 반대로 도금층의 표면 조도를 크게 하여 외관이 나빠지므로, 상한을 0.5질량%로 하였다. 특히 외관 향상을 목적으로서 첨가하는 경우, 0.0001~0.1질량% 첨가하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.001~0.05질량%의 범위로 하는 것이며, 더욱 바람직하게는 0.002~0.01질량%의 범위로 하는 것이다.

[0050] 도금층 중에는, 이 이외에 Fe, Sb, Pb, Sn 중 1종 또는 2종 이상을 0.5질량% 이내 함유해도 된다. 또한, Ca, Be, Cu, Co, Cr, Mn, Mo, P, Nb, V, Bi나 La, Ce, Y 등의 3족 원소 중 1종 또는 2종 이상을 합계로 0.5질량% 이하 함유해도 본 발명의 효과를 저하시키지 않고, 그 양에 따라서는 더욱 내식성이 개선되는 등 바람직한 경우

도 있다.

- [0051] (Ca상 및 Mg<sub>2</sub>Si상)
- [0052] 본 발명에 있어서, 도금층과 모재 강판의 계면에, Ca 혹은 Ca 화합물을 주성분으로 하는 Ca상이 존재하는 것은, 외관 균일성을 확보하기 위해 필수적이다. 도 3의 단면 EPMA 분석 데이터에 나타내어지는 바와 같이, 본 발명의 고내식성 용융 아연 도금 강판에 있어서는, 도금층(8)과 모재 강판(9)의 계면에, Mg<sub>2</sub>Si상(10, 12)과, Ca 혹은 Ca 화합물을 주성분으로 하는 Ca상(11)이 존재하고 있다. 후술하는 바와 같이, 본 발명에서는, 미리 Ca상(11)을 모재 강판(9)의 표면에 부착시킨 후, 용융 아연 도금을 행함으로써, Mg<sub>2</sub>Si상(10, 12)의 적어도 일부는, Ca상(11)을 핵으로 하여 석출된다. 이 도 3에 나타내는 예에서는, Mg<sub>2</sub>Si상(10, 12) 중, Mg<sub>2</sub>Si상(10)은, 용융 아연 도금을 행하는 공정에 있어서 모재 강판(9)의 표면에 직접 석출되었다고 생각된다. 또한, Mg<sub>2</sub>Si상(12)은, 모재 강판(9)의 표면에 부착된 Ca상(11)을 핵으로 하여 석출되었다고 생각된다. 본 발명에서는, 도금층(8)에 Mg과 Si를 함유하고 있음으로써, 도금층(8)과 모재 강판(9)의 계면에 존재하는 Ca상(11)을 핵으로 하여 Mg<sub>2</sub>Si상(12)이 석출되므로, 도금층(8)과 모재 강판(9)의 계면에 있어서의 Mg<sub>2</sub>Si상(10, 12)의 개수 밀도가 높아진다고 생각된다. 이와 같이, 도금층(8)과 모재 강판(9)의 계면에 있어서의 Mg<sub>2</sub>Si상(10, 12)의 석출이 촉진되어 고밀도로 석출된 것에 의해, 모재 강판(9)의 오일 오염 유무에 상관없이, 도금층(8) 중의 Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상이 미세화하고, 전체적으로 도금층(8)의 광택도가 증가하여, 외관 균일성이 향상된다.
- [0053] Ca상은, Ca 혹은 Ca 화합물을 주성분으로 한다. Ca 화합물로서는, 탄산칼슘, 산화칼슘, 수산화칼슘 등이 생각되지만, Ca을 함유하는 것이면 그 종류는 특별히 한정되지 않는다.
- [0054] 도금층과 모재 강판의 계면에 Ca상이 존재하고 있으면, 필연적으로, 도금층과 모재 강판의 계면에 있어서의 Ca 농도는, 도금층 중의 Ca 농도 및 모재 강판 중의 Ca 농도에 비해 높아진다. 따라서 도금층과 모재 강판의 계면에 Ca상이 존재하고 있는지의 여부를 나타내는 지표의 일례로서, 도금층과 모재 강판의 계면에 있어서의 "계면 Ca 강도"를 사용할 수 있다. 이 "계면 Ca 강도"는, 용융 아연 도금 강판을 표면으로부터 깊이 방향 GDS 분석하여 얻어지는 Ca 프로파일을 사용하여, 다음 식으로 정의된다.
- [0055] 계면 Ca 강도=(도금층과 모재 강판의 계면에 있어서의 Ca 피크 강도-백그라운드의 Ca 강도)/(백그라운드의 Ca 강도)
- [0056] 여기서, "백그라운드의 Ca 강도"라 함은, Ca을 실질적으로 함유하지 않는 물질을 GDS 분석하였을 때에 얻어지는 Ca 강도라고 정의하고, 일본철강연맹이 제조한, 고순도철(JSS No.003-6)을 GDS 분석하였을 때에 얻어지는 Ca 강도를 채용한다.
- [0057] 예를 들어, 용융 아연 도금 강판에 있어서, GDS에 의해, 표면으로부터 깊이 방향으로, Zn 강도, Fe 강도, Ca 강도를 각각 분석함으로써, 도 4에 나타내는 바와 같은 GDS 프로파일을 얻을 수 있다. 도 4에 있어서, 부호 13이 도금층과 모재 강판의 계면에 있어서의 Ca 피크 강도에 상당한다. 도 4에 나타내는 예에서는, 도금층과 모재 강판의 계면에 있어서의 Ca 피크 강도(13)는 0.024, 또한, 전술한 고순도철(JSS No.003-6)을 별도로 측정하여 얻은 백그라운드의 Ca 강도는 0.016이었기 때문에, 계면 Ca 강도는, 0.5로 된다.
- [0058] 본 발명에 있어서, 전체적으로 도금층의 광택도가 증가하여, 우수한 외관 균일성을 얻기 위해서는, 도금층과 모재 강판의 계면에 있어서의 계면 Ca 강도가, 0.1~1.0의 범위인 것이 필요하다. 계면 Ca 강도가 0.1 미만인 경우에는, 도금층과 모재 강판의 계면에 Ca상이 충분히 존재하지 않아, 외관 균일성을 확보할 수 없다. 한편, 계면 Ca 강도가 1.0을 초과하면, 도금층 중에 있어서, 모재 강판과 용융 아연의 반응이 발생하기 어려워져, 비도금이 발생한다. 바람직하게는, 계면 Ca 강도를 0.15~1.0의 범위로 한다. 보다 바람직하게는, 0.2~1.0의 범위로 한다.
- [0059] 도금층과 모재 강판의 계면에 있어서의 계면 Ca 강도가, 0.1~1.0의 범위이면, 도금층과 모재 강판의 계면에 Ca상이 충분히 존재하고, 그 Ca상을 핵으로 하여, 도금층과 모재 강판의 계면에 Mg<sub>2</sub>Si상이 석출된다. 결과적으로, 도금층과 모재 강판의 계면에 Mg<sub>2</sub>Si상이 고밀도로 석출됨으로써, 모재 강판의 오일 오염 유무에 상관없이, 도금층 중의 Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상이 미세화하고, 전체적으로 도금층의 광택도가 증가하여, 외관 균일성이 향상된다. Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 미세화에 의해, 도금층의 광택도가 증가하고, 모재 강판의 오

일 오염부 바로 위의 도금층과 유사한 광택 외관으로 되는 결과, 모재 강관의 청정도에 상관없이 외관 균일성이 향상된다. Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상이 미세화하면, 초정인 Al상의 덴드라이트의 가지 부분을, 미세한 Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상이 다 메워지도록 응고되므로, Al상의 덴드라이트 노출부가 감소하고, 금속 광택을 가진 Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상이 도금 표면을 덮는다고 생각된다.

[0060] 본 발명에서는, 도금층에 Mg과 Si를 함유하고 있음으로써, 도금층과 모재 강관의 계면에 존재하는 Ca상을 핵으로 하여, 도금층과 모재 강관의 계면에 Mg<sub>2</sub>Si상이 충분히 석출된다. 그 결과, 도금층 중의 Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상이 미세화하고, 외관 균일성이 향상된다. 또한, Mg<sub>2</sub>Si상은, 가공부 내식성 향상에 효과가 있으므로, Si, Mg의 첨가량을 많게 하고, 도금층과 모재 강관의 계면에 Mg<sub>2</sub>Si상이 형성된 금속 조직으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 가공부 내식성의 향상 효과는, Mg<sub>2</sub>Si상의 밀도에 의하지 않고 향상된다.

[0061] 한편, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상을 미세화시키기 위해서는, 도금층과 모재 강관의 계면에 존재하는 Mg<sub>2</sub>Si상 중, 원상당 직경이 2 $\mu$ m 이상인 Mg<sub>2</sub>Si상의 밀도가, 0.01mm<sup>2</sup>당 10~1000개인 것이 필요하다. 원상당 직경이 2 $\mu$ m 이상인 Mg<sub>2</sub>Si상의 밀도가, 0.01mm<sup>2</sup>당 10개 미만이라도, 미세화시키는 효과는 약간 갖지만, 10개 이상으로 함으로써 특별히 높은 효과를 얻을 수 있으므로, 이것을 하한으로 하였다. 또한, 0.01mm<sup>2</sup>당 1000개 초과로 해도, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상을 미세화시키는 효과가 포화되므로, 0.01mm<sup>2</sup>당 1000개를 상한으로 하였다. 3원 공정상을 보다 미세화시키기 위해, Mg<sub>2</sub>Si상의 밀도를 0.01mm<sup>2</sup>당 20개~1000개의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 원상당 직경이 2 $\mu$ m 미만인 Mg<sub>2</sub>Si상은 Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상을 미세화시키는 효과가 작기 때문에, 상기 밀도는, 원상당 직경이 2 $\mu$ m 이상인 Mg<sub>2</sub>Si상으로 한정해도 된다. 또한, 원상당 직경이 2 $\mu$ m 이상인 Mg<sub>2</sub>Si상이라 함은, 도금층과 모재 강관의 계면에 있어서 형성되는 Mg<sub>2</sub>Si상 중, 강관의 표면 방향으로부터 측정된 경우에, 직경이 2 $\mu$ m인 원의 면적 이상으로 되는 면적을 갖는 Mg<sub>2</sub>Si상을 의미한다.

[0062] 도금층과 모재 강관의 계면에 존재하는 Mg<sub>2</sub>Si상의 밀도를 높임으로써, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상을 미세화하는 효과가 높아지는 것은, Mg<sub>2</sub>Si상이, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상이 응고되는 기점으로 되는 효과를 갖기 때문이라고 생각된다. 즉, Mg<sub>2</sub>Si상의 밀도를 높임으로써, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 생성수가 증가하고, 결과적으로 3원 공정상이 미세화된다고 생각된다.

[0063] 인히비터가 포함된 0.5% 염산으로 도금층을 용해시킴으로써, 도금층 구성상 중 Mg<sub>2</sub>Si상 이외를 용해 제거시킬 수 있다. 이로 인해, 본 발명에 있어서, 도금층과 모재 강관의 계면에 존재하는 Mg<sub>2</sub>Si상의 밀도를 측정하기 위해서는, 인히비터가 포함된 0.5% 염산으로 도금층을 용해시켜, 도금층 구성상 중 Mg<sub>2</sub>Si상 이외를 용해 제거시킨다. 그 후, 표면으로부터 SEM 관찰하여, 잔존하는 Mg<sub>2</sub>Si상의 개수 밀도를 측정하면 된다. 또한, Mg<sub>2</sub>Si상의 원상당 직경을 측정하기 위해서는, 상술한 바와 같이 촬영한 SEM 사진에 대해, 대상으로 하는 Mg<sub>2</sub>Si상을 확장 처리하여 투영 면적을 구하고, 원상당 직경을 계산한다. 이와 같은 방법을 이용함으로써, 원상당 직경이 2 $\mu$ m 이상인 Mg<sub>2</sub>Si상의 밀도를 구할 수 있다. 도 5에, 인히비터가 포함된 0.5% 염산으로 도금층을 용해한 후, 표면으로부터 SEM 관찰하여 2000배로 촬영하였을 때의 모식도를 나타낸다. 도 5 중, 부호 14는 원상당 직경이 2 $\mu$ m 이상인 Mg<sub>2</sub>Si상이며, 부호 15는 원상당 직경이 2 $\mu$ m 미만인 Mg<sub>2</sub>Si상이다. 도 5의 예에서는, 2000배의 SEM 사진 중에, 원상당 직경이 2 $\mu$ m 이상인 Mg<sub>2</sub>Si상(14)이, 17개 존재한다. 이 사진은 63 $\mu$ m×48 $\mu$ m의 영역을 촬영한 것이므로, 도 5의 예에서는, 원상당 직경이 2 $\mu$ m 이상인 Mg<sub>2</sub>Si상(14)의 밀도는, 0.01mm<sup>2</sup>당 56개로 된다. 본 발명에서는, 도금층과 모재 강관의 계면에 있어서, 원상당 직경이 2 $\mu$ m 이상인 Mg<sub>2</sub>Si상(14)의 밀도가, 0.01mm<sup>2</sup>당 10~1000개인 것이 필요하다.

[0064] (Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 평균 직경)

[0065] 본 발명에서는, 도금층 구성상 중, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 평균 직경을 5~200 $\mu$ m의 범위로 한다. 도금층과 모재 강관의 계면에 Ca상이 존재해도, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 평균 직경을 5 $\mu$ m 미만으로 하는 것은 어

려워, 고비용으로 될 우려가 있다. 한편, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 평균 직경이 200 $\mu$ m를 초과하면, Al상의 덴드라이트의 가지 부분을, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상이 덮는 효과가 작아져, 외관 균일성을 확보할 수 없다. 외관 균일성의 관점으로부터, 3원 공정상의 평균 직경을 10~100 $\mu$ m의 범위로 하는 것이 바람직하고, 또한 20~50 $\mu$ m의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0066] Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 평균 직경을 측정하는 방법으로서, 도금층을 표면 방향으로부터 EBSD 측정하여 데이터 처리에 의해 구하는 방법이 생각된다. EBSD 측정은 측정 속도를 향상시키기 위해, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상을 Zn상으로 가정하여 측정한다. Zn상으로서 측정된 Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 데이터에 대해, 데이터 처리하여 평균 직경을 계산하면, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 평균 직경을 구할 수 있다. 이 경우, 도금층의 표면 방향으로부터 EBSD 측정하고, 인접하는 결정립의 방위차가 15° 이상인 경계를 3원 공정상의 입계라고 정의하고, 입계로 둘러싸인 입단위의 결정립이 1개의 3원 공정상에 상당한다.

[0067] 도 6에, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상을 Zn상으로 가정하여, 도금층의 표면 방향으로부터 EBSD 측정하여 얻어진 데이터의 일례를 나타낸다. 상술한 바와 같이, 인접하는 결정립의 방위차가 15° 이상인 경계를 3원 공정상의 입계라고 정의하고, 입계로 둘러싸인 입단위의 결정립을 1개의 3원 공정상으로 판단하였다. 이와 같은 데이터로부터 데이터 처리에 의해 Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 평균 직경을 구한 바, 도 6에 나타내는 예에서는, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 평균 직경은 46 $\mu$ m이었다.

[0068] (제조 방법)

[0069] 다음으로, 용융 아연 도금 강판의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0070] CGL 인라인의 세정 섹션에 있어서 알칼리 탈지, 브러시 세정을 실시하여, 모재 강판(도금 원판)의 오일 오염이 세정 제거된다. 그 후, 용융 아연 도금을 실시하기 전에, Ca 혹은 Ca 화합물을 주성분으로 하는 Ca상을 모재 강판의 표면에 부착시킨다.

[0071] 모재 강판의 표면에 Ca상을 부착시키는 방법으로서, 예를 들어, CGL 입구측의 세정 섹션에서 도금 원판 표면의 오일 오염을 제거한 후, Ca을 함유하는 온수에 모재 강판을 침지하고, 모재 강판의 표면에 Ca을 화합물의 상태에서 석출시키는 방법이 생각된다. 또한, 알칼리 세정이나 탈지시에, Ca을 함유하는 세정액 등을 사용하여 모재 강판의 표면에 Ca상을 형성시키고, 온수 침지를 생략해도 된다.

[0072] 이 경우, Ca을 질량%로 10~40ppm 함유하는 온수 중에 침지시키는 것이 바람직하다. Ca 농도가 10ppm 미만이면, 모재 강판의 표면에 Ca상을 충분히 부착시킬 수 없어, 용융 아연 도금 후의 외관 균일성을 확보할 수 없다. 따라서 하한을 10ppm로 한다. 또한, 온수 중에 Ca을 40ppm 이상 함유시키면, 외관 균일성을 향상시키는 효과가 포화될 뿐만 아니라, 비도금이 발생하므로 상한을 40ppm으로 하였다. 또한, Ca을 함유하는 온수의 수온을 50℃ 이상으로 함으로써, 모재 강판의 표면에 Ca상이 형성되지만, 90℃ 초과로 하면, 침지 중에 모재 강판에 점착이 발생하므로, 수온을 50~90℃의 범위로 한다. 또한, Ca을 함유하는 온수에 모재 강판을 침지하는 시간은, 1~100s의 범위로 한다. 1s 이상의 침지에 의해 모재 강판의 표면에 Ca상이 형성되고, 100s를 초과하여 침지시켜도, 부착되는 Ca상이 포화되므로, 상한을 100s로 하였다.

[0073] 상기한 처리를 실시한 후, CGL의 어닐링 섹션에 있어서 어닐링을 행한다. 어닐링의 조건, 어닐링 분위기 등은 특별히 한정되는 것은 아니고, CGL의 라인 구성이나, 제품의 판 두께, 목적으로 하는 기계 특성값 등으로부터 적절한 조건을 선택하면 된다.

[0074] 어닐링이 완료된 후, Al:4~22질량%, Mg:1~6질량%, Si:0.001~1질량%를 함유하고, 잔량부가 Zn 및 불가피적 불순물로 이루어지는 용융 아연 도금욕에, 모재 강판을 침지하여, 용융 아연 도금을 실시한다. 도금욕 온도는, 외관 균일성의 관점으로부터, 420~470℃의 범위로 한다. 도금욕에의 침지 시간은 특별히 한정되지 않지만, 모재 강판의 라인 스피드에 따라 소정의 침지 시간을 확보하면 된다. 도금욕으로부터의 인상 후, 질소 가스 와이핑에 의해 소정의 도금 부착량으로 조정한다.

[0075] 도금 부착량에 관해서는, 특별히 제약은 설정하지 않지만, 내식성의 관점으로부터 편면 부착량이 10g/m<sup>2</sup> 이상인 것이 바람직하다. 또한, 가공성의 관점으로부터는, 편면 부착량이 350g/m<sup>2</sup>을 초과하지 않는 것이 바람직하다. 본 발명의 용융 아연 도금 강판 상에 도장성, 용접성을 개선하는 목적으로, 상층 도금을 실시하는 것이나, 각종 처리, 예를 들어, 크로메이트 처리, 비크로메이트 처리, 인산염 처리, 윤활성 향상 처리, 용접성 향상 처리 등

을 실시해도, 본 발명을 일탈하는 것은 아니다.

[0076] 실시예

[0077] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 본 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0078] 우선, 표면에 냉간 압연 오일이 부착된 상태의 두께 1.6mm의 냉연 강판을 준비하고, 모재 강판(도금 원판)으로 하였다. 이것을 알칼리 스프레이 탈지, 브러시 세정하여 표면을 완전히 청정화하였다. 또한, 알칼리 스프레이 탈지 후, 브러시 세정을 행하지 않고, 표면에 오일 오염이 잔존한 모재 강판(도금 원판)도 제조하였다. 그 후, 이들 모재 강판을 Ca을 함유(질량%)한 온수에 침지하였다. 침지 조건의 상세를 표 1에 나타낸다. 그 후, CGL의 어닐링로에서 어닐링하고, 육 중의 Al량, Mg량, Si량, Ti량을 변화시킨 450℃의 용융 아연 도금욕에서 3초 용융 도금을 행한 후, N<sub>2</sub> 가스 와이핑에 의해 부착량을 조정하였다.

표 1

| 조건 기호 | 수중 Ca 농도 (ppm) | 수온 (°C) | 침지 시간 (s) | 비고    |
|-------|----------------|---------|-----------|-------|
| A     | 3              | 30      | 1         | 비교예   |
| B     | 10             | 50      | 5         | 본 발명에 |
| C     | 20             | 60      | 10        | 본 발명에 |
| D     | 25             | 65      | 20        | 본 발명에 |
| E     | 30             | 70      | 80        | 본 발명에 |
| F     | 40             | 90      | 90        | 본 발명에 |

[0079]

[0080] 완전히 청정화한 도금 원판을 이용하여 제조한 도금 강판에 대해, 도금층 조성, 도금층과 모재 강판의 계면의, 계면 Ca 강도, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 평균 직경, 도금층과 모재 강판의 계면에 존재하는 원상당 직경이 2 μm 이상인 Mg<sub>2</sub>Si상의 밀도를 각각 평가하였다.

[0081] 도금층과 모재 강판의 계면의, 계면 Ca 강도는, 전술한 바와 같이 도금층의 표층으로부터 GDS를 이용하여 깊이 방향 분석을 행하고, 계면 Ca 강도=(도금층과 모재 강판의 계면에 있어서의 Ca 피크 강도-백그라운드의 Ca 강도)/(백그라운드의 Ca 강도)를 계산함으로써 구하였다. 백그라운드의 Ca 강도에는, 고순도철(JSS No.003-6)을 GDS 분석하여 얻어진 Ca 강도를 사용하였다.

[0082] Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상의 평균 직경은, 전술한 바와 같이, 도금층의 표면으로부터, Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상을 Zn으로 가정하여 EBSD 측정을 행하고, 얻어진 측정 데이터를 데이터 처리함으로써 평균 직경을 구하였다.

[0083] 도금층과 모재 강판의 계면에 존재하는 원상당 직경이 2 μm 이상인 Mg<sub>2</sub>Si상의 밀도는, 전술한 바와 같이, 인히비터가 포함된 희염산으로 도금층 구성상 중 Mg<sub>2</sub>Si상 이외의 상을 용해 제거한 후, 잔존한 Mg<sub>2</sub>Si상 중 원상당 직경이 2 μm 이상인 Mg<sub>2</sub>Si상의 개수를, 표면으로부터 촬영한 SEM 사진을 이용하여 계측하고, 0.01mm<sup>2</sup>당의 밀도로 환산하여 구하였다.

[0084] 도금 강판의 외관 균일성은, 완전히 청정화한 모재 강판과 오일 오염이 잔존한 모재 강판에 대해 도금층의 외관을 각각 육안으로 확인하고, 외관의 차이를 6단계로 평점을 부여함으로써 행하였다. 평가의 상세 내용은, EX: 외관의 차이를 전혀 확인할 수 없는 것, VG: 외관의 차이를 거의 확인할 수 없는 것, G: 외관의 차이를 약간 확인할 수 있지만 실사용상 전혀 문제없는 것, F: 외관의 차이를 확인할 수 있지만 실사용상 전혀 문제없는 것, P: 명확한 외관의 차이를 확인할 수 있어 실사용상 문제로 되는 것, VP: 명확한 외관의 차이를 확인할 수 있어 실사용상의 가치를 현저하게 저하시키는 것으로 하고, F 이상을 합격으로 하였다.

[0085] 도금 강판의 내식성은, CCT 시험 후의 부식 감량으로 평가하였다. 도금 강판을 150×70mm로 절단하고, JASO-M609에 준거한 CCT를 사용하여, CCT 30사이클 후의 부식 감량을 조사하였다. 평가는, 부식 감량 30g/m<sup>2</sup> 미만을 F, 부식 감량 30g/m<sup>2</sup> 이상 50g/m<sup>2</sup> 미만을 O, 부식 감량 50g/m<sup>2</sup> 이상~70g/m<sup>2</sup> 미만을 P, 부식 감량 70g/m<sup>2</sup> 이상을 VP로 하고, F 이상을 합격으로 하였다.

[0086]

이상의 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 표 2로부터, 본 발명예는 전부, 외관 균일성 및 내식성이 모두 우수하다. 이에 대해, 본 발명 범위를 일탈하는 비교예는, 본 발명예에 비교하여 외관 균일성, 내식성이 뒤떨어진다. 또한, 표 2 중의 도금 조성(질량%)의 잔량부는, 아연 및 불가피적 불순물이다.

표 2

| 번호 | Al   | Mg  | Si   | Ti    | Zr    | 도금 조성(질량%) |       |       |       |       |       | 평균 조성 Ca 함량 (%) | 3원 공정외 평균 직경(m) 외관 균일성 | 평가 결과 | 비고   |       |       |   |     |    |   |     |
|----|------|-----|------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|------------------------|-------|------|-------|-------|---|-----|----|---|-----|
|    |      |     |      |       |       | Fe         | Ni    | B     | Sc    | Hf    | Sr    |                 |                        |       |      |       |       |   |     |    |   |     |
| 1  | 4.1  | 1.1 | 0.60 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      |       |       |   |     |    |   |     |
| 2  | 4.0  | 5.9 | 0.01 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 3  | 8.1  | 2.0 | 0.02 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 4  | 3.3  | 2.8 | 0.05 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 5  | 14.8 | 4.7 | 0.14 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 6  | 19.6 | 5.1 | 0.18 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 7  | 21.5 | 1.9 | 0.25 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 8  | 21.8 | 3.9 | 0.33 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 9  | 6.9  | 2.0 | 0.03 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 비교예   |       |   |     |    |   |     |
| 10 | 9.9  | 2.8 | 0.19 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 11 | 9.9  | 2.8 | 0.19 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 12 | 11.3 | 3.1 | 0.17 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 13 | 12.0 | 3.6 | 0.17 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 14 | 12.9 | 3.8 | 0.2  |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 15 | 9.8  | 2.5 | 0.9  |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 16 | 9.7  | 2.4 | 0.15 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 17 | 11.0 | 3.1 | 0.21 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 18 | 11.9 | 3.4 | 0.25 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 19 | 13.9 | 3.9 | 0.31 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 20 | 12.6 | 3.9 | 0.31 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 21 | 9.9  | 2.4 | 0.32 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 22 | 10.2 | 2.5 | 0.14 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 23 | 10.6 | 3.0 | 0.22 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 24 | 11.8 | 3.4 | 0.25 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 25 | 13.2 | 4.1 | 0.32 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 26 | 12.9 | 3.7 | 0.21 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 27 | 10.3 | 2.8 | 0.22 | 0.011 |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 28 | 11.1 | 3.1 | 0.26 | 0.045 |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 29 | 11.3 | 3.4 | 0.28 | 0.061 |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 30 | 13.1 | 3.4 | 0.16 |       | 0.038 |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 31 | 9.1  | 3.4 | 0.16 |       |       | 0.012      |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 32 | 10.9 | 2.9 | 0.24 |       |       |            | 0.014 |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 33 | 9.3  | 2.4 | 0.33 |       |       |            |       | 0.011 |       |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 34 | 11.8 | 2.1 | 0.29 |       |       |            |       |       | 0.005 |       |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 35 | 12.7 | 3.1 | 0.11 |       |       |            |       |       |       | 0.021 |       |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 36 | 11.1 | 3.2 | 0.22 |       |       |            |       |       |       |       | 0.006 |                 |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 37 | 12.6 | 3.7 | 0.18 |       |       |            |       |       |       |       |       | 0.004           |                        |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 38 | 11.9 | 4.1 | 0.31 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 | 0.021                  |       |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 39 | 13.2 | 3.4 | 0.27 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        | 0.045 |      | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 40 | 13.7 | 3.8 | 0.21 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       | 0.53 | 본 발명예 |       |   |     |    |   |     |
| 41 | 11.2 | 2.4 | 0.14 |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      | 0.31  | 본 발명예 |   |     |    |   |     |
| 42 | 4.6  | 1.5 | -    |       |       |            |       |       |       |       |       |                 |                        |       |      |       | 0.38  | 0 | 501 | VP | F | 비교예 |

[0087]

부호의 설명

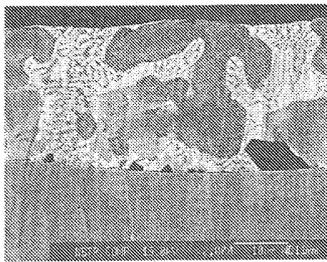
[0088]

- 1 : 도금 원판
- 2 : Al상
- 3 : MgZn<sub>2</sub>상
- 4 : Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상
- 5 : Mg<sub>2</sub>Si상

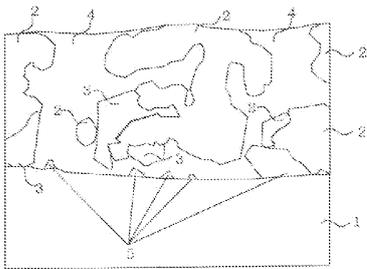
- 6 : 표면에 Al/MgZn<sub>2</sub>/Zn의 3원 공정상이 많은 개소
- 7 : Al상이 표면에 노출되어 있는 개소
- 8 : Zn 도금층
- 9 : 도금 원판
- 10 : Mg<sub>2</sub>Si 상
- 11 : Ca상
- 12 : Ca상을 핵으로 하여 석출된 Mg<sub>2</sub>Si 상
- 13 : 도금층과 강판의 계면의 Ca 피크 강도
- 14 : 원상당 직경이 2 $\mu$ m 이상인 Mg<sub>2</sub>Si 상
- 15 : 원상당 직경이 2 $\mu$ m 미만인 Mg<sub>2</sub>Si 상
- 16 : 도금 원판

**도면**

**도면1**

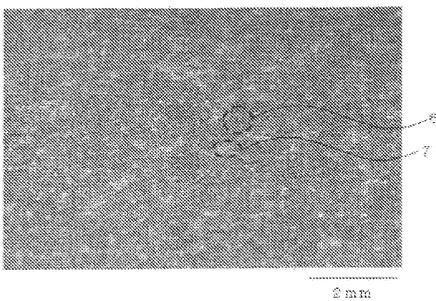


(a)

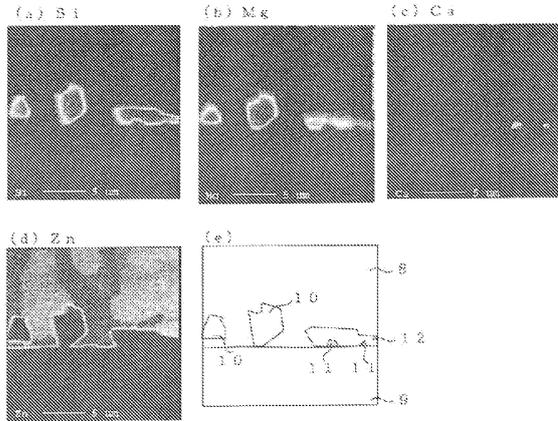


(b)

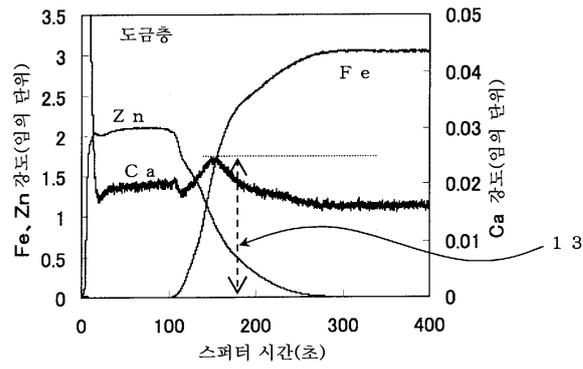
**도면2**



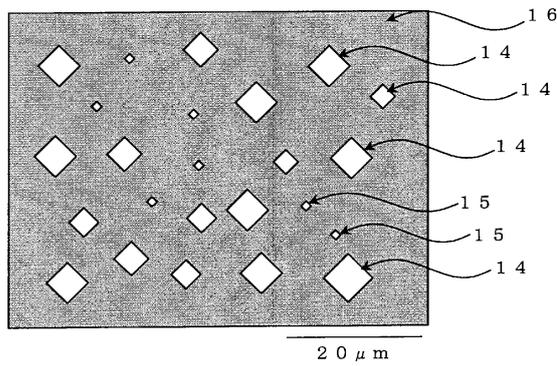
도면3



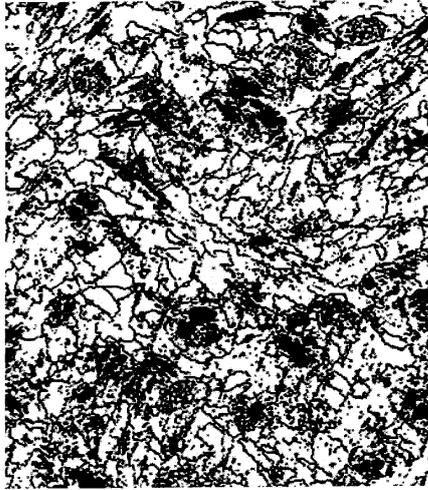
도면4



도면5



도면6



200  $\mu$ m