

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 6월 22일 (22.06.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/105160 A2

(51) 국제특허분류:

C23C 26/00 (2006.01) C23C 2/40 (2006.01)
C09K 15/32 (2006.01) C25D 7/06 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01) C25D 3/12 (2006.01)
C23G 1/08 (2006.01) C25D 3/22 (2006.01)
C23C 22/07 (2006.01) C09D 5/08 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/014897

(22) 국제출원일: 2016년 12월 19일 (19.12.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2015-0181791 2015년 12월 18일 (18.12.2015) KR
10-2015-0184674 2015년 12월 23일 (23.12.2015) KR
10-2016-0063035 2016년 5월 23일 (23.05.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeong-sangbuk-do (KR).

(72) 발명자: 박노범 (PARK, Rho-Bum); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 송연균 (SONG, Yon-Kyun); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 박지훈 (PARK, Ji-Hoon); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 윤훈 (YUN, Hoon); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 최석찬 (CHOE, Seok-Chan); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 고경필 (KO, Kyoung-Pil); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 씨앤에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 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, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: COMPOSITION FOR WASHING PICKLED STEEL PLATE, METHOD FOR WASHING PICKLED STEEL PLATE BY USING SAME, AND STEEL PLATE OBTAINED THEREBY

(54) 발명의 명칭 : 산세 강판의 수세 조성물 및 이를 이용한 산세 강판의 수세 방법, 이에 의해 얻어진 강판

(57) Abstract: The present invention relates to a composition for washing a pickled steel plate, a method for washing a pickled steel plate by using the same, and a steel plate obtained thereby and, more specifically, to a composition for washing a pickled steel plate comprising a phosphoric acid ester compound, an amine-based compound, sodium carbonate, ammonium acetate, ethylene diamine tetraacetic acid(EDTA) and the remainder being water; and a method for washing a pickled steel plate by using the same.

(57) 요약서: 본 발명은 산세 강판의 수세 조성물 및 이를 이용한 산세 강판의 수세 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 인산에스테르 화합물, 아민계 화합물, 소디움카보네이트, 암모니움아세테이트, EDTA(ethylene diamine tetraacetic acid) 및 잔부의 물을 포함하는 산세 강판의 수세 조성물; 및 이를 이용한 산세 강판의 수세 방법에 관한 것이다.



WO 2017/105160 A2

명세서

발명의 명칭: 산세 강판의 수세 조성물 및 이를 이용한 산세 강판의 수세 방법, 이에 의해 얻어진 강판

기술분야

- [1] 본 발명은 산세 강판의 수세 조성물 및 이를 이용한 산세 강판의 수세 방법에 관한 것으로, 산세 후 강판 표면이 재산화되어 생기는 황변을 방지하여 표면 품질이 우수한 강판을 얻을 수 있도록 하는 산세 공정에서 사용되는 수세 조성물 및 이를 이용한 수세 방법에 관한 것이다.
- [2] 나아가, 본 발명은 상기 수세 공정을 거친 강판에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 일반적으로 고온으로 열처리 후 열간압연을 실시하는 열연강판, 냉간압연 후 연속 소둔 공정에서 수냉을 실시한 일부의 냉연강판, 또는 일정 시간 이상 대기 중에 노출된 강판의 표면에는 여러 형태의 산화물 피막이 형성되어 있다. 이러한 산화물 피막은 후공정의 품질을 저하시키기 때문에 산세 공정에서 제거하게 된다.
- [4]
- [5] 상기 산세 공정은 강판 표면의 산화물 피막을 산 용액으로 제거하는 산세 단계, 산세 시 강판에 묻어있는 산 용액을 제거하기 위한 수세 단계 및 수세 시 묻어있는 수분을 제거하기 위한 건조 단계를 함께 포함하고 있다. 그러나, 상기 수세 단계 및 건조 단계에서 강판 표면이 다시 산화되어 강판의 표면이 어둡게 변하고, 황변이 발생하는 문제가 있다.
- [6]
- [7] 특히 고강도강은 일반적으로 망간, 실리콘, 알루미늄, 마그네슘과 같은 강산화성 성분이 많이 함유되어 있기 때문에 재산화에 의한 황변이 발생하기 쉽다. 그 중에서도 망간이 1.0중량% 이상 함유된 강판에서는 황변 현상이 더욱 심하게 나타난다.
- [8]
- [9] 이와 같은 산세 후 강판 표면에 형성된 산화물 피막은 후 공정인 인산염, 도금 또는 도장 품질을 저하시키는 요인으로 작용하기 때문에 산세 후 강판 표면의 황변을 방지하기 위한 기술이 요구된다.
- [10]
- [11] 종래 상기 산세공정의 황변 방지를 위한 대표적인 방법으로는 KR2000-0082171, KR2006-0079405, US2002-201705, JP2001-319765에 기재된 기술 등을 들 수 있다.
- [12]
- [13] 상기 KR2000-0082171호에는 수산화나트륨을 사용하여 수세액의 pH를

중성화함으로써 수세공정 중의 하여 열연강판 부식을 방지하는 기술이 기재되어 있다. 한편, KR2006-0079405는 알킬아민, 알킬디아민, 알킬테트라아민 중 하나 또는 둘 이상이 40~80부피%, 고온 안정화제로서 테트라하이드로-1,4-옥사진이 10~50부피% 및 수용액 안정화제로서 무수 시트릭에시드 10부피% 이상이 포함된 산세강판의 얼룩 및 녹방지제를 제공하고 있다.

[14]

[15] 또, US2002-201705는 글루콘산염과 폴리쿼터늄 화합물의 수용액으로 처리하여 표면을 부동태화하는 기술을 개시하고 있으며, JP2001-319765는 산세 후 연이은 변색방지 처리조에서 카르복실산과 알칼리제의 반응에 의해 생성된 변색방지제를 처리하고, 연이은 세정조에서 상기 변색방지제를 제거하는 기술을 개시하고 있다.

[16]

[17] 그러나, 상기 선행문헌에 기재된 기술들은 황변 방지능이 만족스럽지 않으며, 특히, 상기한 바와 같은 고강도강에 대한 황변 방지능은 더욱 충분하지 않다.

[18]

[19] 따라서, 황변을 방지하여 강판의 표면 품질이 개선될 수 있는 수세 조성물 및 이를 이용한 수세 방법이 제공되는 경우 관련 분야에서 널리 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

[20]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[21] 이에, 본 발명의 한 측면은 산세 후 강판 표면이 재산화되는 것을 방지하여 황변 발생을 억제함으로써 표면 품질이 우수한 강판을 얻을 수 있는 산세 강판의 수세 조성물을 제공하는 것이다.

[22]

[23] 본 발명의 다른 측면은 이와 같은 본 발명의 수세 조성물을 이용한 산세 강판의 수세 방법을 제공하는 것이다.

[24]

[25] 또한, 본 발명은 산세 후 강판 표면이 재산화되어 생기는 황변을 방지하기 위하여 산세공정의 수세 단계에서 내황변 처리된 강판을 제공하고자 하는 것이다.

[26]

과제 해결 수단

[27] 본 발명은 일 견지로서 산세 강판의 수세 조성물을 제공하며, 본 발명에 의해 제공되는 수세 조성물은 인산에스테르 화합물 6 내지 14중량%, 아민계 화합물 6 내지 19중량%, 소듐카보네이트 1 내지 9중량%, 암모늄아세테이트 1 내지

9중량%, EDTA(에틸렌 디아민 테트라아세트산) 1 내지 14중량% 및 잔부의 물을 포함한다.

[28]

[29] 본 발명은 다른 일 견지로서, 산세 강판의 수세 조성물을 제공하며, 상기 수세 조성물은 인산에스테르 화합물 15 내지 24중량%, 시트르산 5 내지 15중량%, 소듐카보네이트 2 내지 10중량%, 소듐아세테이트 2 내지 7중량%, DTPA(디에틸렌테트라민 펜타아세트산) 1 내지 7중량% 및 잔부의 물을 포함한다.

[30]

[31] 상기 각 수세 조성물에 있어서 인산에스테르 화합물은 비스페놀 A-비스(디페닐 포스페이트), 트리아릴 포스페이트 이소프로필레이트, 디메틸메틸 포스페이트, 테트라페닐 m-페닐렌 비스(포스페이트), 트리에틸 포스페이트 및 트리페닐 포스페이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물이다.

[32]

상기 아민계 화합물은 에틸아민, 메틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 폴리에틸아민, 폴리프로필아민, 폴리부틸아민 및 폴리아릴아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이다.

[33]

상기 각 수세 조성물에 있어서 상기 수세 조성물은 pH가 8.0 이상인 것이 바람직하며, pH가 8.5 내지 11.5인 것이 보다 바람직하다.

[34]

상기 각 수세 조성물은 0.05 내지 1.5중량%의 양으로 물에 희석될 수 있다.

[35]

[36] 본 발명은 또 다른 견지로서 산세 강판의 수세 방법을 제공하며, 상기 수세 방법은 인산에스테르 화합물 6 내지 14중량%, 아민계 화합물 6 내지 19중량%, 소듐카보네이트 1 내지 9중량%, 암모늄아세테이트 1 내지 9중량%, EDTA 1 내지 14중량% 및 잔부의 물을 혼합하여 산세 강판의 수세 조성물을 제조하는 단계, 상기 수세 조성물을 물에 희석하는 단계 및 산세 강판을 상기 수세 조성물에 침지하는 단계를 포함한다.

[37]

[38] 본 발명의 또 다른 견지에 따른 수세 방법은 인산에스테르 화합물 15 내지 24중량%, 시트르산 5 내지 15중량%, 소듐카보네이트 2 내지 10중량%, 소듐아세테이트 2 내지 7중량%, DTPA(디에틸렌테트라민 펜타아세트산) 1 내지 7중량% 및 잔부의 물을 혼합하여 산세 강판의 수세 조성물을 제조하는 단계, 상기 수세 조성물을 물에 희석하는 단계 및 산세 강판을 상기 수세 조성물에 침지하는 단계를 포함한다.

[39]

상기 각 수세 방법에 있어서 상기 수세 조성물을 물에 희석하는 단계는 상기 수세 조성물을 0.05 내지 1.5중량%의 양으로 물에 희석하여 수행된다.

[40]

상기 각 수세 방법에 있어서 상기 인산에스테르 화합물은 비스페놀 A-비스(디페닐 포스페이트), 트리아릴 포스페이트 이소프로필레이트,

디메틸메틸 포스페이트, 테트라페닐 m-페닐렌 비스(포스페이트), 트리에틸 포스페이트 및 트리페닐 포스페이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이다.

[41] 상기 아민계 화합물은 에틸아민, 메틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 폴리에틸아민, 폴리프로필아민, 폴리부틸아민 및 폴리아릴아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이다.

[42] 상기 각 수세 방법에 있어서 상기 수세 조성물은 pH가 8.0 이상인 것이 바람직하다.

[43]

[44] 본 발명은 또 다른 견지로서 내황변 처리 강판을 제공하며, 상기 강판은 Mn을 1.0중량% 이상 함유하는 강판으로서, 산세 및 수세 후에 강판 표면에 강 성분을 제외한 성분으로서 0.01~5mg/m²의 P, 0.01~500mg/m²의 C 및 0.1~500mg/m² O를 함유한다.

[45] 상기 강판은 황색도가 4.0 이하 및 백색도가 55 이상이다.

[46] 상기 강판 표면에 강 성분을 제외하고 N, F, Na, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Cl, Zn, Zr 및 Mo로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분을 0.01~5mg/m² 더 함유할 수 있다.

[47] 상기 강판은 Ni 플래쉬 도금 또는 Zn 플래쉬 도금에 의한 Ni 또는 Zn 도금층을 포함할 수 있다.

[48] 상기 강판은 인산염 처리 용액에 의한 인산염 처리층을 포함할 수 있다.

[49] 상기 강판은 Zn, Al, Mg 및 Si 중 적어도 하나의 성분을 포함하는 용융도금 혹은 전기도금에 의한 도금층을 포함할 수 있다.

[50] 상기 강판은 수지 조성물을 도포하여 수지층을 포함할 수 있다.

[51] 상기 강판은 방청유가 도포된 것일 수 있다.

[52]

발명의 효과

[53] 본 발명에 의하면, 강판의 산세 공정에서 황변 방지능을 현저하게 향상시킴으로써, 고 산화성 강 성분을 많이 함유하고 있는 기가급 고강도 강판의 생산 시에도 황변이 없는 우수한 표면 품질을 얻을 수 있다.

[54]

[55] 또한, 본 발명에 의하면, 고 산화성 강 성분을 많이 함유하고 있는 고강도 강판에 있어서, 강판의 산세공정에서 발생하는 황변이 방지되며, 이로 인해 이를 이용한 제품과 각종 후속 처리된 제품의 표면 품질이 향상되는 효과를 얻을 수 있다.

[56]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[57] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시

형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.

[58]

[59] 일반적으로 강판의 고온 열처리 후에 일반적으로 고온으로 열처리 후 열간압연을 실시하는 열연강판, 냉간압연 후 연속 소둔 공정에서 수냉을 실시한 일부의 냉연강판, 또는 일정 시간 이상 대기 중에 노출된 강판의 표면에는 여러 형태의 산화물 피막이 형성되어 있다. 이러한 산화물 피막은 후공정의 품질을 저하시키기 때문에 산세 공정에서 제거하게 된다.

[60]

[61] 이러한 산세 공정은 강판 표면의 산화물 피막을 산 용액으로 제거하는 산세 단계, 산세 시 강판에 묻어있는 산 용액을 제거하기 위한 수세 단계 및 수세 시 묻어있는 수분을 제거하기 위한 건조 단계를 함께 포함하나, 상기 수세 단계 및 건조 단계에서 강판 표면이 다시 산화되어 강판의 표면이 어둡게 변하는 문제가 있었다. 특히 고강도 강은 망간, 실리콘, 알루미늄, 마그네슘과 같은 강산화성 강 성분이 많이 함유되어 있기 때문에 재산화에 의한 백색도 저하가 더욱 심하게 나타난다.

[62]

[63] 이에, 본 발명은 산세 후 강판 표면이 재산화되고 황변하는 현상을 방지하여 표면 품질이 우수한 강판을 얻을 수 있는 산세 공정에서의 수세 조성물 및 이를 이용한 수세 방법을 제공한다.

[64]

[65] 본 발명의 일 견지에 따르면 인산에스테르 화합물, 아민계 화합물, 소듐카보네이트, 암모늄아세테이트, EDTA(ethylene diamine tetraacetic acid) 및 잔부의 물을 포함하는 산세 강판의 수세 조성물이 제공된다. 상기 수세 조성물은 인산에스테르 화합물 6 내지 14중량%, 아민계 화합물 6 내지 19중량%, 소듐카보네이트 1 내지 9중량%, 암모늄아세테이트 1 내지 9중량%, EDTA 1 내지 14중량% 및 잔부의 물을 포함한다.

[66]

[67] 본 발명에 있어서, 상기 인산에스테르 화합물은 비스페놀 A-비스(디페닐 포스페이트), 트리아릴 포스페이트 이소프로필레이트, 디메틸메틸 포스페이트, 테트라페닐 m-페닐렌 비스(포스페이트), 트리에틸 포스페이트 및 트리페닐 포스페이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물인 것이 바람직하다.

[68]

[69] 상기 인산에스테르 화합물이 6중량% 미만의 함량으로 첨가되는 경우에는 충분한 황변 방지능을 발휘할 수 없는 문제가 있으며, 14중량%를 초과하는 경우에는 수세 시 강판에 얼룩이 발생하는 문제가 있다. 보다 바람직하게, 상기 인산에스테르 화합물은 8 내지 12중량%의 함량으로 포함되는 것이다.

[70]

[71] 본 발명에 있어서, 상기 아민계 화합물은 에틸아민, 메틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 폴리에틸아민, 폴리프로필아민, 폴리부틸아민 및 폴리아릴아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인 것이 바람직하다.

[72]

[73] 상기 아민계 화합물이 6중량% 미만의 함량으로 첨가되는 경우에는 충분한 황변 방지능을 발휘할 수 없는 문제가 있으며, 19중량%를 초과하는 경우에는 수세 시 강판에 얼룩이 발생하는 문제가 있다. 보다 바람직하게, 상기 인산에스테르 화합물은 10 내지 14중량%의 함량으로 포함되는 것이다.

[74]

[75] 상기 소듐카보네이트는 본 발명의 수세액 조성물의 pH를 조절하기 위해 사용된 성분으로, 1중량% 미만인 경우에는 황변 방지에 유리한 pH로 조절이 어려운 문제가 있으며, 9중량%를 초과하는 경우 수세 시 침전물이 발생하는 문제가 있다. 보다 바람직하게 상기 소듐카보네이트는 4 내지 8중량%의 함량으로 포함되는 것이다.

[76]

[77] 상기 암모늄아세테이트는 본 발명의 수세액 조성물의 pH를 조절하고 용액 안정성을 향상시키기 위해 사용된 성분으로, 1중량% 미만인 경우에는 수세 시 침전물이 발생하는 문제가 있으며, 9중량%를 초과하는 경우 효과가 포화되고 악취가 발생하는 문제가 있다. 보다 바람직하게 상기 암모늄아세테이트는 3 내지 7중량%의 함량으로 포함되는 것이다.

[78]

[79] 상기 EDTA(ethylene diamine tetraacetic acid, 에틸렌디아민테트라아세트산)는 본 발명의 수세액 조성물의 황변 억제를 위해 사용된 성분으로, 1중량% 미만인 경우에는 충분한 황변 방지능을 발휘할 수 없는 문제가 있으며, 14중량%를 초과하는 경우 용액 안정성이 저하되는 문제가 있다. 보다 바람직하게 상기 EDTA는 6 내지 10중량%의 함량으로 포함되는 것이다.

[80]

[81] 나아가, 본 발명의 산세 강판의 수세 조성물은 잔부의 물을 포함한다. 즉, 상기 물은 본 발명의 산세 강판의 수세 조성물의 다른 성분과 함께 전체 조성물이 100중량%가 되는 양으로 포함되는 것이다. 본 발명에 있어서 상기 물을 정제수를 이용하는 것이 바람직하다.

[82]

[83] 한편, 본 발명의 다른 견지에 따르면, 인산에스테르 화합물, 시트르산, 소듐카보네이트, 소듐아세테이트, DTPA(디에틸렌테트라민펜타아세트산) 및 잔부의 물을 포함하는 산세 강판의 수세 조성물이 제공되며, 상기 수세 조성물은 인산에스테르 화합물 15 내지 24중량%, 시트르산 5 내지 15중량%, 소듐카보네이트 2 내지 10중량%, 소듐아세테이트 2 내지 7중량%, DTPA 1

내지 7중량% 및 잔부의 물을 포함한다.

[84]

[85] 본 발명에 있어서, 상기 인산에스테르 화합물은 비스페놀 A-비스(디페닐 포스페이트), 트리아릴 포스페이트 이소프로필레이트, 디메틸메틸 포스페이트, 테트라페닐 m-페닐렌 비스(포스페이트), 트리에틸 포스페이트 및 트리페닐 포스페이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물인 것이 바람직하다.

[86]

[87] 상기 인산에스테르 화합물이 15중량% 미만의 함량으로 첨가되는 경우에는 충분한 백색도 향상능을 발휘할 수 없는 문제가 있으며, 25중량%를 초과하는 경우에는 수세 시 강판에 얼룩이 발생하는 문제가 있다. 보다 바람직하게, 상기 인산에스테르 화합물은 18 내지 21중량%의 함량으로 포함되는 것이다.

[88]

[89] 상기 시트르산은 고강도 강의 백색도 향상을 구현할 수 있도록 하는 성분으로, 5중량% 미만의 함량으로 첨가되는 경우에는 충분한 백색도 향상능을 발휘할 수 없는 문제가 있으며, 15중량%를 초과하는 경우 수세 시 침전물이 발생하는 문제가 있다. 보다 바람직하게 상기 시트르산은 9 내지 13중량%의 함량으로 포함되는 것이다.

[90]

[91] 상기 소듐카보네이트는 본 발명의 수세액 조성물의 pH를 조절하기 위해 사용된 성분으로, 2중량% 미만인 경우에는 배색도 향상에 유리한 pH로 조절이 어려운 문제가 있으며, 10중량%를 초과하는 경우 수세 시 침전물이 발생하는 문제가 있다. 보다 바람직하게 상기 소듐카보네이트는 4 내지 8중량%의 함량으로 포함되는 것이다.

[92]

[93] 상기 소듐아세테이트는 본 발명의 수세액 조성물의 pH를 조절하고 용액 안정성을 향상시키기 위해 사용된 성분으로, 2중량% 미만인 경우에는 수세 시 침전물이 발생하는 문제가 있으며, 12중량%를 초과하는 경우 효과가 포화되고 강판에 얼룩이 발생하는 문제가 있다. 보다 바람직하게 상기 소듐아세테이트는 5 내지 9중량%의 함량으로 포함되는 것이다.

[94]

[95] 상기 DTPA(diethylene tetramine penta acetic acid, 디에틸렌테트라민펜타아세트산)는 본 발명의 수세액 조성물의 백색도 향상을 위해 사용된 성분으로, 1중량% 미만인 경우에는 충분한 백색도 향상능을 발휘할 수 없는 문제가 있으며, 7중량%를 초과하는 경우 용액 안정성이 저하되는 문제가 있다. 보다 바람직하게 상기 DTPA는 2 내지 4중량%의 함량으로 포함되는 것이다.

[96]

- [97] 나아가, 본 발명의 산세 강판의 수세 조성물은 잔부의 물을 포함한다. 즉, 상기 물은 본 발명의 산세 강판의 수세 조성물의 다른 성분과 함께 전체 조성물이 100중량%가 되는 양으로 포함되는 것이다. 본 발명에 있어서 상기 물을 정제수를 이용하는 것이 바람직하다.
- [98]
- [99] 상기 본 발명의 각 견지에 의해 제공되는 산세 강판의 수세 조성물 각각은 강판의 부식 속도를 감소시키기 위해 pH가 조절되는 것이 바람직하며, 상기 수세 조성물은 pH가 8.0 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게 상기 수세 조성물은 pH가 8.5 내지 11.5인 것이다.
- [100]
- [101] 상기 본 발명의 산세 강판의 수세 조성물의 pH가 8.0 미만인 경우에는 부식 속도 감소 효과가 적어 충분한 황변 방지능을 발휘할 수 없는 문제가 있다. 반면, 본 발명과 같이 pH가 8.0 이상인 산세 강판의 수세 조성물을 이용하는 경우에는 강판이 약 부식 영역 혹은 안정 영역에서 수세 될 수 있기 때문에 황변 방지능이 향상될 수 있다.
- [102]
- [103] 본 발명의 상기 수세 조성물은 산세 강판의 수세에 적용되는 경우, 추가의 물에 희석하여 사용하는 것이 바람직하며, 예를 들어 0.05 내지 1.5중량%의 양으로 물에 희석될 수 있다. 상기 희석된 수세 조성물의 농도가 0.05중량% 미만인 경우에는 충분한 황변 방지능을 발휘할 수 없는 문제가 있으며, 1.5중량%를 초과하는 경우에는 그 효과가 포화되어 경제성 측면에서 더 이상의 첨가는 의미가 크지 않으므로, 비경제적인 문제가 있다.
- [104]
- [105] 상기 본 발명의 수세 조성물이 적용될 수 있는 산세 강판은 특히 제한되는 것은 아니나, 열연산세 공정, 열연산세도유 공정, 열연산세도금 공정, 연속소둔 공정, 스테인레스 공정, 용융도금 공정, 전기아연도금 공정 등과 같이 철강을 산세하는 어떠한 공정에서 산세된 강판일 수 있으며, 특히 제한되는 것은 아니다.
- [106]
- [107] 상기와 같은 본 발명의 수세 조성물을 이용하여 산세 공정에서 수세를 행할 경우 고강도 강판의 황변을 억제함으로써 백색도가 우수한 강판을 얻을 수 있다.
- [108]
- [109] 본 발명의 산세 강판의 수세 방법은 인산에스테르 화합물, 아민계 화합물, 소듐카보네이트, 암모늄아세테이트, EDTA(ethylene diamine tetraacetic acid) 및 잔부의 물; 또는 인산에스테르 화합물, 시트르산, 소듐카보네이트, 소듐아세테이트, DTPA(디에틸렌테트라민펜타아세트산) 및 잔부의 물을 혼합하여 산세 강판의 수세 조성물을 각각 제조하는 단계; 상기 각각의 수세 조성물을 물에 희석하는 단계; 및 산세 강판을 상기 각 수세 조성물에 침지하는 단계를 포함한다.

[110]

[111] 상기 본 발명의 산세 강판의 수세 방법에 있어서 수세 조성물의 각 성분 및 함량에 관한 내용은 상술한 바와 같다.

[112]

[113] 또한, 상술한 바와 같이 상기 각 수세 조성물을 물에 희석함에 있어서는 상기 각 수세 조성물을 0.05 내지 1.5중량%의 양으로 물에 희석하는 것이 바람직하다. 상기 희석된 수세 조성물의 농도가 0.05중량% 미만인 경우에는 충분한 황변 방지능을 발휘할 수 없으며, 1.5중량%를 초과하는 경우에는 그 효과가 포화되어 경제성 측면에서 더 이상의 첨가는 의미가 크지 않으므로, 비경제적이다.

[114]

[115] 한편, 상기 침지하는 단계는 상온에서 1 내지 60초간, 바람직하게는 5 내지 20초간, 예를 들어 약 10초간 수행되는 것으로, 이와 같이 본 발명의 수세 조성물을 이용하는 경우 상온에서 짧은 시간 동안 충분한 수세가 가능하고, 강판의 황변이 방지될 수 있다.

[116]

[117] 나아가, 본 발명의 수세 방법은 건조하는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 이때 건조 방식은 특히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 열풍 건조, 오븐 건조 등의 방식에 의해 수행될 수 있다.

[118]

[119] 상기와 같은 수세 조성물로 수세된 강판은 표면의 황변을 억제할 수 있다. 보다 바람직하게는 Mn을 다량 포함하는 고강도 강에 대하여 상기 각 수세 조성물을 사용하여 수세함으로써 내황변 효과를 보다 향상시킬 수 있다. 특히 Mn을 포함하는 상기 고강도 강판에 대하여 적용하는 것이 보다 효과적이다. 상기 강판의 강 성분 중 Mn은 1.0중량% 이상 포함하는 강판에 적용하는 것이 보다 바람직하다.

[120]

[121] Mn의 함량이 1.0중량% 미만으로 포함하는 강판은 산세 후에 내황변능을 포함하고 있어, 황변이 심하지 않다. 따라서, 이러한 강판은 황변으로 인한 문제점이 크지 않으므로, 별도의 내황변 처리를 실시할 필요가 없다. 그러나, Mn이 1.0중량% 이상으로 함유하는 강판은 산세 후에 황변이 발생하며, 이러한 황변이 발생된 강판은 산세 후의 후속 공정에서 인산염 처리성, Ni 플래쉬(flash) 처리성, 도장성 등의 품질이 저하되기 때문에 내황변 처리가 필요하다.

[122]

[123] 본 발명에서 제공하는 상기 수세 조성물을 사용하여 내황변 처리된 강판은 강판 표면에 강 성분을 제외한 성분으로서, P, C 및 O를 포함한다.

[124]

[125] 상기 P 및 C는 강판의 산세 후에 수세하는 과정에서 수세 조성물 중에 포함된 산화억제 성분이 건조 후에 강판 표면에 잔류하는 것이다. 한편, O는 산세 후의

수세 과정에서 상기 수세액 중에 포함된 산화억제 성분과 강판 표면에 불가피하게 형성된 산화물 성분으로부터 검출된 원소이다.

[126]

[127] 이러한 P, C 및 O가 수세 후의 강판 표면에 소정량 부착되는 경우에 강판의 수세 및 수세 후 건조 과정에서 재산화하는 것을 억제할 수 있다. 본 발명의 산세 및 수세된 내황변 처리 강판 표면에 부착된 P는 0.01 내지 5mg/m²의 함량으로 부착되어 있는 것이 바람직하다. P의 부착량이 0.01mg/m² 미만일 경우는 충분한 내황변성을 발휘할 수 없으며, P 부착량이 5mg/m²을 초과하는 경우는 강판에 얼룩이 발생하고, 오히려 표면이 어두워지는 문제가 있다.

[128]

[129] 본 발명의 내황변 처리 강판은 상기 P와 함께 C가 강판의 표면에 0.01 내지 500mg/m²의 함량으로 부착되어 있는 것이 바람직하다. 상기 C의 부착량이 0.01mg/m² 미만일 경우는 충분한 내황변성을 발휘할 수 없으며, 500mg/m²을 초과하는 경우는 표면외관 저하와 후공정의 인산염 처리성이 저하되는 문제가 있다.

[130]

[131] 나아가, 본 발명의 내황변 처리 강판은 상기 P 및 C와 함께 O를 포함하며, 상기 O는 0.1 내지 500mg/m²의 함량으로 부착되어 있는 것이 바람직하다. 상기 O의 부착량이 0.1mg/m² 미만일 경우는 충분한 내황변성을 발휘할 수 없는 문제가 있으며, 500mg/m²을 초과하는 경우는 황변이 심해서 표면외관이 나쁘고, 또한, 후 공정인 인산염 처리성을 저하시키는 문제가 있다.

[132]

[133] 또한, 본 발명의 내황변 처리 강판은, 강판 표면에 강 성분을 제외하고, P, C 및 O 이외에, N, F, Na, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Cl, Zn, Zr, Mo를 추가적으로 더 포함할 수 있다. 이들 성분은 1종 포함될 수 있음은 물론, 2종 이상 포함될 수도 있다.

[134]

[135] 이때, 상기 성분들은 합계 부착량이 0.01~5mg/m²의 함량으로 존재하는 것이 바람직하다. 상기 추가적 성분의 합계 부착량이 0.01mg/m² 미만일 경우는 이로 인한 표면에 미세한 얼룩 발생을 억제하는 효과가 적어 무의미하며, 부착량이 5mg/m²을 초과하는 경우는 오히려 얼룩발생이 증가하여 표면 외관을 떨어뜨리는 문제가 있다.

[136]

[137] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 내황변 처리 강판은 상기와 같이 산세 및 수세된 강판 표면에 P, C 및 O가 소정량 부착됨으로써 산세 및 수세 강판의 황변을 억제할 수 있으나, 내황변 처리 강판의 품질은 색차계(Minolta Spectrophotometer, CM3700d)에 의해 측정되는 값으로서, 강판 표면의 황색도가 4.0 미만이고, 백색도가 55 이상인 것이 바람직하다. 강판 표면의 황색도가 4.0

이하의 낮은 값을 보일수록 표면외관이 우수하나, 황색도가 4.0을 초과할 경우는 표면외관이 나쁘고, 후 공정인 인산염 처리성을 저하시키는 문제가 있다.

[138]

[139] 한편, 상기 내황변 처리 강판의 표면 백색도는 55 이상인 것이 바람직하다. 상기 백색도가 55 이상의 높은 값을 보일수록 내황변성이 향상되어 표면 외관이 우수하나, 백색도가 55 미만인 경우에는 표면외관이 나쁘고 후 공정인 인산염 처리성이 저하되는 문제가 있다.

[140]

[141] 상기와 같은 본 발명의 일 구현예에 따른 내황변 처리 강판은 산세, 수세 및 건조 후에 강판의 재산화로 인한 황변 발생을 효과적으로 억제할 수 있으며, 강판의 후속되는 열연 산세 공정, 열연 산세 도유 공정, 열연 산세 도금 공정, 연속 소둔 공정, 스테인리스 공정, 용융 도금 공정, 전기 아연 도금 공정 등과 같은 강판에 산세를 실시하는 어느 공정이든지 생산이 가능하다.

[142]

[143] 상기와 같은 내황변 처리 강판은 강판 표면에 P, C 및 O를 상기와 같은 부착량으로 제공할 수 있는 산화억제제 조성물을 적용하여 산세 강판을 수세하고, 건조함으로써 생산할 수 있다.

[144]

[145] 이때, 상기 산화억제제 조성물은, 예를 들어, P, C 및 O를 강판 표면에 부착할 수 있는 성분을 포함하는 것이라면 특별히 한정하지 않는다. 예를 들어, 인산에스테르 화합물, 아민계 화합물, 카보네이트계 화합물, 글리콜계 화합물, 아세테이트계 화합물 등을 포함하는 산화억제제 조성물을 들 수 있다.

[146]

[147] 산세 강판을 수세하기 위한 수세액 중에 상기와 같은 산화억제제 조성물을 첨가하여 산세강판의 수세공정을 수행하고, 건조함으로써 내황변 처리 강판을 제조할 수 있다. 이때, 상기한 바와 같은 P, C 및 O를 강판 표면에 소정 함량으로 잔존하도록 함으로써 본 발명에서 제공되는 내황변 처리 강판을 얻을 수 있다.

[148]

[149] 이때, 강판 표면에 부착되는 상기 P, C 및 O의 함량은, 산세액이나 수세액 내의 조성을 적절히 조절하여 얻을 수 있다. 또한, 산세 후 수세 공정을 수행하는 간격을 조절하거나, 또는 수세하는 시간을 조절하여 얻을 수 있다. 이와 같이, 상기와 같은 함량으로 P, C, 및 O를 부착할 수 있는 것이라면 그 방법은 특별히 한정하지 않는다.

[150]

발명의 실시를 위한 형태

[151]

이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에

한정되는 것은 아니다.

[152]

[153] 실시예

[154] 실험예 1: 수세 조성물의 조성에 따른 황변 방지 효과 평가

[155] 산세 소재는 망간 2.8중량%와 실리콘 1.1중량%인 1.2mm 두께의 980MPa급의 열연강판을 가로×세로 100×100mm²의 크기로 가공하여 사용하였고, 15중량%와 80°C의 염산 500ml에 30초간 침적하여 산세를 행하였다.

[156]

[157] 한편, 그 결과 획득되는 산세 강판의 수세는 상온의 증류수 500ml에 본 발명의 수세 조성물 0.5중량%를 첨가하여 10초간 침적하여 수행하였다.

[158]

[159] 이때 사용된 수세 조성물은 하기 표 1에 기재된 성분 및 함량으로 제조하여 최종 수세 조성물을 획득하였다. 하기 표 1에서 100중량%를 기준으로 나머지 함량으로는 물이 포함되는 것이다.

[160]

[161] 한편, 이와 같은 각각의 수세 조성물에 있어서 강판의 황변 방지능과 용액 안정성을 측정하여 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[162]

[163] 이때, 상기 황변 방지능은 색차계(Minolta Spectrophotometer, CM3700d)를 사용하여 산세를 마친 시료의 황색도를 측정하여 다음의 기준으로 평가하였다.

[164]

[165] <황변 방지능 평가 기준>

[166] ○: 황색도 2 이하

[167] x: 황색도 2 초과

[168]

[169] 또한, 용액 안정성은 수세 조성물 원액을 50°C 항온조에서 3일 동안 보관하여 보관 전후의 점도 변화를 측정하고 슬러지 발생여부를 관찰하는 방법과, 증류수에 수세 조성물 0.5중량%를 첨가하여 산세 시료를 수세한 후 침전물이나 부유물 발생 여부를 관찰하는 방법을 사용하여 다음의 기준으로 평가하였다.

[170]

[171] <용액 안정성 평가 기준>

[172] ○: 점도변화 20% 이내이고, 슬러지 및 침전물/부유물 발생 없음

[173] x: 점도변화 20% 초과이거나, 슬러지 또는 침전물/부유물 발생 있음

[174]

[175] 기타 문제점의 항목에 있어서는, 기타 문제점이 없는 경우를 ○로 표시하고, 기타 문제점이 있는 경우는 해당 문제점을 간략히 기재하였다.

[176]

[177] [표1]

구분	수세액 조성물 (중량%)					품질 특성		
	인산에스테르	아민화합물	소듐카보네이트	암모늄아세테이트	EDTA	황변방지능	용액안정성	기타문제점
비교예 1	4	12	6	5	8	×	○	○
실시예 1	6	12	6	5	8	○	○	○
실시예 2	10	12	6	5	8	○	○	○
실시예 3	10	12	6	5	8	○	○	○
비교예 2	10	12	6	5	8	○	○	얼룩
비교예 3	10	4	6	5	8	×	○	○
실시예 4	10	6	6	5	8	○	○	○
실시예 5	10	12	6	5	8	○	○	○
실시예 6	10	19	6	5	8	○	○	○
비교예 4	10	22	6	5	8	○	×	○
비교예 5	10	12	0	5	8	×	○	○
실시예 7	10	12	1	5	8	○	○	○
실시예 8	10	12	6	5	8	○	○	○
실시예 9	10	12	9	5	8	○	○	○
비교예 6	10	12	10	5	8	○	×	○
비교예 7	10	12	6	0	8	○	×	○
실시예 10	10	12	6	1	8	○	○	○
실시예 11	10	12	6	5	8	○	○	○
실시예 12	10	12	6	9	8	○	○	○
비교예 8	10	12	6	10	8	○	○	냄새
비교예 9	10	12	6	5	0	×	○	○
실시예 13	10	12	6	5	1	○	○	○
실시예 14	10	12	6	5	8	○	○	○
실시예 15	10	12	6	5	14	○	○	○
비교예 10	10	12	6	5	16	○	×	○

[178]

[179] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 의한 산세 조성물의 경우 황변 방지능과 용액안정성이 우수하고 기타 문제점 없이 우수한 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[180]

[181] 실험예 2: 수세 조성물의 pH 및 첨가량에 따른 황변 방지 효과 평가

[182] 수세 조성물을 물에 희석하여 사용 시, pH와 수세 조성물의 첨가량을 변화시키면서 상기 실험예 1과 동일한 산세 및 수세를 수행하고, 이에 의해 얻어진 시료의 황변 방지능을 실험예 1과 동일한 방법으로 평가하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[183] 한편, 상기 수세에 사용된 수세 조성물의 용액 안정성을 실험예 1과 동일한 방법으로 평가하고, 그 결과를 표 2에 함께 나타내었다.

[184]

[185] [표2]

구분	수세 조성물 조건		품질 특성		
	pH	첨가량 (%)	황변 방지능	용액 안정성	기타 문제점
비교예 11	7.5	0.5	×	○	○
실시예 16	8.5	0.5	○	○	○
실시예 17	9.5	0.5	○	○	○
실시예 18	11.5	0.5	○	○	○
비교예 12	8.5	0.03	×	○	○
실시예 19	8.5	0.05	○	○	○
실시예 20	8.5	0.5	○	○	○
실시예 21	8.5	1.0	○	○	○
실시예 22	8.5	1.5	○	○	경제성

[186]

[187] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 범위에 속하는 조건의 수세 조성을 사용하여 산세를 수행한 시료의 경우에는 황변 방지능이 우수하며, 수세 조성물의 용액안정성이 우수함은 물론, 기타 문제점을 나타내지 않았는바, 우수한 특성을 보이는 것을 알 수 있었다.

[188]

[189] 실험예 3: 수세 조성물의 조성에 따른 백색도 향상 효과 평가

[190] 산세 소재는 망간 2.8 중량%와 실리콘 1.1중량%인 1.2mm 두께의 980DP 열연강판을 가로×세로 100×100mm² 크기로 가공하여 사용하였고, 15중량%와 80°C의 염산 500ml에 30초간 침적하여 산세를 행하였다.

[191]

[192] 한편, 그 결과 획득되는 산세 강판의 수세는 상온의 증류수 500ml에 본 발명의 수세 조성물 0.5%를 첨가하여 10초간 침적하여 수행하였다.

[193]

[194] 이때 사용된 수세 조성물은 하기 표 3에 기재된 성분 및 함량으로 제조하여 최종 수세 조성물을 획득하였다. 하기 표 3에서 100중량%를 기준으로 나머지 함량으로는 물이 포함되는 것이다.

[195]

[196] 한편, 이와 같은 각각의 수세 조성물에 있어서 강판의 백색도 향상능과 용액 안정성을 측정하여 하기 표 3에 함께 나타내었다.

[197]

[198] 이때, 상기 백색도 향상능은 색차계(Minolta Spectrophotometer, CM3700d)를 사용하여 산세를 마친 시료의 백색도를 측정하여 다음의 기준으로 평가하였다.

[199]

[200] <백색도 향상능 평가 기준>

[201] ○: 백색도 61 이상

[202] x: 백색도 61 미만

[203]

[204] 또한, 용액 안정성은 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

[205]

[206] 기타 문제점의 항목에 있어서는, 기타 문제점이 없는 경우를 ○로 표시하고, 기타 문제점이 있는 경우는 해당 문제점을 간략히 기재하였다.

[207]

[208] [표3]

구분	수세 조성물 (중량%)					품질 특성		
	인산에스테르	시트르산	소디움카보네이트	소디움아세테이트	DTPA	백색도 향상능	용액안정성	기타문제점
비교예 1	12	11	6	7	3	×	○	○
실시예 1	15	11	6	7	3	○	○	○
실시예 2	19	11	6	7	3	○	○	○
실시예 3	24	11	6	7	3	○	○	○
비교예 2	26	11	6	7	3	○	○	얼룩
비교예 3	19	3	6	7	3	×	○	○
실시예 4	19	5	6	7	3	○	○	○
실시예 5	19	11	6	7	3	○	○	○
실시예 6	19	15	6	7	3	○	○	○
비교예 4	19	17	6	7	3	○	×	○
비교예 5	19	11	1	7	3	×	○	○
실시예 7	19	11	2	7	3	○	○	○
실시예 8	19	11	6	7	3	○	○	○
실시예 9	19	11	10	7	3	○	○	○
비교예 6	19	11	10	7	3	○	×	○
비교예 7	19	11	6	1	3	○	×	○
실시예 10	19	11	6	2	3	○	○	○
실시예 11	19	11	6	7	3	○	○	○
실시예 12	19	11	6	12	3	○	○	○
비교예 8	19	11	6	15	3	○	○	얼룩
비교예 9	19	11	6	7	0	×	○	○
실시예 13	19	11	6	7	1	○	○	○
실시예 14	19	11	6	7	3	○	○	○
실시예 15	19	11	6	7	7	○	○	○
비교예 10	19	11	6	7	10	○	×	○

[209]

[210] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본원발명에 의한 산세 조성물의 경우 백색도 향상능과 용액안정성이 우수하고 기타 문제점 없이 우수한 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[211]

[212] 실험예 4: 수세 조성물의 pH 및 첨가량에 따른 백색도 향상 효과 평가

[213] 수세 조성물을 물에 희석하여 사용 시, pH와 수세 조성물의 첨가량을 변화시키면서, 상기 실험예 3과 동일한 산세와 수세방법으로 실험한 시료의 백색도 향상능과 용액 안정성을 실험예 3과 동일한 방법으로 평가하여 하기 표 4에 나타내었다.

[214]

[215] [표4]

구분	수세 조성물 조건		품질 특성		
	pH	첨가량 (%)	백색도 향상능	용액 안정성	기타 문제점
비교예 11	7.5	0.5	×	○	○
실시예 16	8.0	0.5	○	○	○
실시예 17	9.5	0.5	○	○	○
실시예 18	11.5	0.5	○	○	○
비교예 12	8.5	0.03	×	○	○
실시예 19	8.5	0.05	○	○	○
실시예 20	8.5	0.5	○	○	○
실시예 21	8.5	1.0	○	○	○
실시예 22	8.5	1.5	○	○	경제성

[216]

[217] 상기 표 4에 나타난 바와 같이 본원발명에 따른 수세 조성물의 범위에 속하는 조건으로 산세를 행할 경우는 백색도 향상능과 용액안정성이 우수하고 기타 문제점 없이 우수한 특성을 보이는 것을 알 수 있었다.

[218]

[219] 참고예 5 내지 8

[220] 본 발명은 강판의 조성으로 Si 1.1중량%와 Mn을 아래 표 5에 나타낸 바와 같은 함량으로 함유하고 있는 두께가 1.2mm인 980MPa급 열연강판을 가로×세로 100mm×100mm 크기로 가공된 시편을 사용하였다.

[221]

[222] 15중량% 농도의 염산 500ml(80°C) 산세액에 30초간 침적하여 산세를 한 다음 증류수로 수세를 수행하였다.

[223]

[224] 상기 각 시편을 15중량% 농도의 염산 500ml(80°C) 산세액에 30초간 침적하여 산세를 한 다음 증류수로 수세를 수행하였다.

[225]

[226] 산세 및 수세를 마친 각 시편에 대해 색차계(Minolta Spectrophotometer, CM3700d)를 이용하여 황색도와 백색도를 측정하고, 황변 발생여부에 따라 황변 방지능을 평가하였다. 상기 평가는 다음의 기준으로 수행하였다.

[227] - 황변 방지능 있음: 황색도 4 이하이면서 백색도 55 이상인 경우

[228] - 황변 방지능 없음: 황색도 4 초과하거나 백색도 55 미만인 경우

[229]

[230] 나아가, 상기 산세 및 수세를 마친 각 시편을 하기의 조건으로 표면조정을 수행하고, 인산염 처리를 수행하였다.

[231] - 표면조정: 약품명 PL-Z(대한파카라이징㈜), 농도 pH 7.5~11, 처리시간 21초, 표면조정액 온도 25~35°C

[232] - 인산염 처리: 약품명 PB-37(대한파카라이징㈜), 자유산도 0.6~1 point, 처리시간 80초, 인산염 처리용액 온도 40~45°C

[233]

[234] 상기 인산염 처리를 행한 각 시편에 대하여 습식법에 따라 인산염 부착량을 측정하고, 그 부착량을 통해 인산염 처리성을 평가하였다. 이때, 인산염 처리성의 평가는 다음의 기준에 따라 수행하였다.

[235] ○ - 인산염 처리성 양호: 부착량 1.0g/m² 이상

[236] × - 인산염 처리성 열악: 부착량 1.0g/m² 미만

[237]

[238] 황변 방지능 및 인산염 처리성 평가 결과를 아래 표 5에 나타내었다.

[239]

[240] [표5]

구분	시편 강 조성(중량%)		품질 특성	
	시편 No.	망간	황변 방지능	인산염 처리성
참고예 1	시편 1	0.8	○	○
참고예 2	시편 2	1.0	×	×
참고예 3	시편 3	2.8	×	×
참고예 4	시편 4	3.5	×	×

[241]

[242] 상기 표 5에 나타난 바와 같이, 강 성분 조성 중에 망간이 1.0중량% 미만으로 포함된 시편 1의 경우에는 황변이 발생하지 않았는바, 황변 방지능을 가지며, 또한 인산염 처리성도 우수한 결과를 나타내었다.

- [243] 반면, 망간 함량이 1.0중량% 이상 포함하는 시편 2 내지 4에 대하여 적용한 실험예 2 내지 4의 경우에는 황변이 발생하고, 인산염 처리성도 저하되는 결과를 나타내었다.
- [244] 이러한 결과로부터, 망간을 1.0중량% 이상 포함하는 강은 내황변 처리에 의해 황변 방지능을 제공할 필요가 있음을 확인할 수 있다.
- [245]
- [246] 실험예 5
- [247] 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 6
- [248] Mn 2.8중량%를 포함하는 참고예 3에서 사용된 시편과 동일한 시편 3을 사용하여 상기 참고예 3과 동일한 조건으로 산세 공정을 수행하였다.
- [249] 상기 산세된 시편을 수세액 500ml에 10초간 침적하여 수세하였다. 이때, 상기 수세액은 인산에스테르 15중량%, 에틸아민 12중량%, 소듐카보네이트 6중량%, 암모늄아세테이트 5중량%, EDTA 6중량% 및 잔부 물로 구성된 산화억제제를 증류수에 0.5중량% 첨가하여 조성된 수세액을 기본 수세액으로 사용하였다.
- [250] 이때, 상기 산화억제제는 상기 실험예 1의 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 6과 동일한 수세액을 사용하여 수세를 수행하였다.
- [251] 각 수세액을 사용하여 수세된 시편에 대하여 황색도를 측정하여 황변 방지능 유무를 확인하였다.
- [252] 나아가, 각 시편의 표면에 부착된 강 성분을 제외한 P, C 및 O의 함량을 습식법 또는 형광 X선 분석기를 사용하여 분석하고, 그 결과를 아래 표 6에 나타내었다. 이들 각 성분의 부착량에 따라 각 시편을 순서대로 기재하고, 각 시편에서의 황변 방지능 유무를 함께 기재하였다.
- [253]
- [254] 이어서, 수세된 각 시료의 표면에 참고예 1과 동일한 방법으로 표면 조정 및 인산염 처리를 수행한 후 참고예 1과 동일한 방법으로 인산염 처리성을 평가하고, 아래와 같은 방법으로 표면 외관 특성을 평가하였다. 그 평가 결과는 아래 표 6에 나타내었다.
- [255]
- [256] 표면외관 특성 평가는 각 실시예 및 비교예에서 상기 수세를 마친 시편과 인산염 처리를 마친 시편의 표면을 육안으로 관찰하여 얼룩 발생 여부를 통하여 다음의 기준으로 표면 외관 특성을 평가하였다.
- [257] ○ - 표면 외관이 양호함: 얼룩이 전혀 발생하지 않음
- [258] △ - 표면 외관이 중간임: 미세한 얼룩이 발생하지만, 정품 판매 가능 수준
- [259] × - 표면 외관이 열악함: 얼룩이 심하게 발생함
- [260]

[261] [표6]

구분	강판 표면 부착량(mg/m ²)				품질 특성		
	P	C	O	N+S+N _a	황변 방지능	인산염 처리성	표면외관
비교예 1	0.005	1.1	2	0	×	×	△
실시예 1	0.01	1.1	2	0	○	○	△
실시예 2	0.5	1.1	2	0	○	○	△
실시예 3	5	1.1	2	0	○	○	△
비교예 2	7	1.1	2	0	×	○	×
비교예 3	0.5	0.005	2	0	×	×	△
실시예 4	0.5	0.01	2	0	○	○	△
실시예 5	0.5	200	2	0	○	○	△
실시예 6	0.5	500	2	0	○	○	△
비교예 4	0.5	550	2	0	○	×	×
비교예 5	0.5	1.1	0.05	0	×	×	△
실시예 7	0.5	1.1	0.1	0	○	○	△
실시예 8	0.5	1.1	250	0	○	○	△
실시예 9	0.5	1.1	500	0	○	○	△
비교예 6	0.5	1.1	550	0	×	×	×
실시예 10	0.5	1.1	2	0.005	○	○	△
실시예 11	0.5	1.1	2	0.01	○	○	○
실시예 12	0.5	1.1	2	0.5	○	○	○
실시예 13	0.5	1.1	2	5	○	○	○
실시예 14	0.5	1.1	2	7	○	○	△

[262]

[263] 상기 표 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 산세 및 수세 후에 황변 방지능을 갖는 시편들의 표면에는 P가 0.01 내지 5mg/m²의 함량 범위 내이고, C는 0.01 내지

500mg/m²이며, O는 0.1 내지 500mg/m² 범위 내이었다.

[264] 또한, 이러한 황변 방지능을 갖는 시편들은 인산염 처리성 또한 우수한 결과를 나타내었으며, 표면 외관 특성 또한 양호한 것으로 평가되었다.

[265]

[266] 그러나, P의 부착량이 0.01mg/m² 미만이거나(비교예 1), C의 부착량이 0.01mg/m² 미만이거나(비교예 3), O의 부착량이 0.1mg/m² 미만인 경우(비교예 5)에는 황색도가 4 초과이면서 백색도 또한 55 미만의 값으로 측정되어, 황변 방지능이 열악한 결과를 나타내었다.

[267] 또한, 인산염 부착량이 1.0g/m² 미만으로 인산염 처리성 또한 열악함을 보여주었다.

[268]

[269] 한편, P, C 또는 O의 부착량이 본 발명에서 한정하는 범위를 넘어 과량 부착된 경우(비교예 2, 4 및 6)에는 황변 방지능이 오히려 더 저하되는 결과를 나타내었으며, 표면에 얼룩이 심하여 불량으로 평가될 정도로 표면 외관이 좋지 않았다. 나아가, 비교예 6의 경우에는 인산염 처리성 또한 악화되는 결과를 나타내었다.

[270]

[271] 상기와 같은 결과로부터, 산세 및 수세 후의 강판 표면에 P, C 및 O의 함량이 본 발명에서 제안하는 범위 내에서 부착되어 있는 경우에는 황변 억제 효과가 우수함은 물론, 인산염 처리성이 또한 우수함을 알 수 있다.

[272]

[273] 또한, 실시예 10 내지 14는 산세 및 수세 후의 시편 표면에 P, C 및 O의 함량이 본 발명의 범위 내의 함량으로 부착되면서, N, S 및 Na가 더 부착된 경우의 시편의 품질 특성을 평가한 것이다.

[274] 이러한 실시예 10에 나타낸 바에 따르면 N+Na+S의 합계 부착량이 0.1mg/m² 미만인 0.005mg/m²로서, 이 경우에는 표면 외관 특성의 추가적인 개선 효과가 얻어지지 않으나, 0.1mg/m² 및 그 이상 포함된 실시예 11 내지 13의 경우에는 인산염 처리성 및 표면 외관이 모두 우수한 결과를 나타내었다.

[275] 그러나, 오히려 이들의 합계 부착량이 5mg/m²를 초과하여 7mg/m² 포함되어 있는 경우에는 표면 외관의 얼룩이 심하게 나타나는 등, 표면 외관 특성이 더 이상 개선되지 않는 결과를 나타내었다.

[276] 따라서, 상기 N, S 및 Na가 산세 및 수세 강판의 표면에 부착되는 것이 보다 바람직하겠으나, 그 함량은 0.2 내지 5mg/m²의 범위로 포함되는 것이 이로 인한 효과가 얻어짐을 알 수 있다.

[277]

[278] 나아가, 표면 품질 특성과 표면 색도와와의 관계를 확인하고자 품질 특성이 열악한 결과를 나타낸 비교예 1, 3 및 5와 품질 특성이 양호한 결과를 나타낸 실시예 2, 5, 7 및 12의 시편에 대한 황색도와 백색도를 측정하고, 그 결과를 아래

표 7에 나타내었다.

[279]

[280] [표7]

구분	강판 표면 부착량(mg/m ²)			표면 색도		품질 특성		
	P	C	O	황색도	백색도	황변방 지능	인산염 처리성	표면외 관
비교예 1	0.005	1.1	2	4.5	52	×	×	△
실시예 2	0.5	1.1	2	4.0	58	○	○	△
비교예 3	0.5	0.005	2	4.2	54	×	×	△
실시예 5	0.5	200	2	1.0	71	○	○	△
비교예 4	0.5	550	2	4.1	54	○	×	×
비교예 5	0.5	1.1	0.05	4.6	50	×	×	△
실시예 7	0.5	1.1	0.1	3.7	55	○	○	△
실시예 12	0.5	1.1	2	1.0	75	○	○	○

[281]

[282] 상기 표 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 산세 및 수세 후의 강판 표면 색도가 본 발명의 범위를 만족하는 경우에 표면 외관 및 인산염 처리성이 우수함을 알 수 있다.

[283]

[284] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 인산에스테르 화합물 6 내지 14중량%, 아민계 화합물 6 내지 19중량%, 소듐카보네이트 1 내지 9중량%, 암모늄아세테이트 1 내지 9중량%, EDTA(에틸렌 디아민 테트라아세트산) 1 내지 14중량% 및 잔부의 물을 포함하는 산세 강판의 수세 조성물.
- [청구항 2] 인산에스테르 화합물 15 내지 24중량%, 시트르산 5 내지 15중량%, 소듐카보네이트 2 내지 10중량%, 소듐아세테이트 2 내지 7중량%, DTPA(디에틸렌테트라민펜타아세트산) 1 내지 7중량% 및 잔부의 물을 포함하는 산세 강판의 수세 조성물.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 인산에스테르 화합물은 비스페놀 A-비스(디페닐 포스페이트), 트리아릴 포스페이트 이소프로필레이트, 디메틸메틸 포스페이트, 테트라페닐 m-페닐렌 비스(포스페이트), 트리에틸 포스페이트 및 트리페닐 포스페이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물인, 산세 강판의 수세 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 아민계 화합물은 에틸아민, 메틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 폴리에틸아민, 폴리프로필아민, 폴리부틸아민 및 폴리아릴아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인, 산세 강판의 수세 조성물.
- [청구항 5] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수세 조성물은 pH가 8.0 이상인, 산세 강판의 수세 조성물.
- [청구항 6] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수세 조성물은 pH가 8.5 내지 11.5인, 산세 강판의 수세 조성물.
- [청구항 7] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수세 조성물은 0.05 내지 1.5중량%의 양으로 물에 희석되는, 산세 강판의 수세 조성물.
- [청구항 8] 인산에스테르 화합물 6 내지 14중량%, 아민계 화합물 6 내지 19중량%, 소듐카보네이트 1 내지 9중량%, 암모늄아세테이트 1 내지 9중량%, EDTA 1 내지 14중량% 및 잔부의 물을 혼합하여 산세 강판의 수세 조성물을 제조하는 단계;
상기 수세 조성물을 물에 희석하는 단계; 및
산세 강판을 상기 수세 조성물에 침지하는 단계
를 포함하는, 산세 강판의 수세 방법.
- [청구항 9] 인산에스테르 화합물 15 내지 24중량%, 시트르산 5 내지 15중량%, 소듐카보네이트 2 내지 10중량%, 소듐아세테이트 2 내지 7중량%, DTPA(디에틸렌테트라민펜타아세트산) 1 내지 7중량% 및 잔부의 물을 혼합하여 산세 강판의 수세 조성물을 제조하는 단계;
상기 수세 조성물을 물에 희석하는 단계; 및
산세 강판을 상기 수세 조성물에 침지하는 단계

- 를 포함하는, 산세 강판의 수세 방법.
- [청구항 10] 제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 수세 조성물을 물에 희석하는 단계는 상기 수세 조성물을 0.05 내지 1.5중량%의 양으로 물에 희석하여 수행되는, 산세 강판의 수세 방법.
- [청구항 11] 제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 인산에스테르 화합물은 비스페놀 A-비스(디페닐 포스페이트), 트리아릴 포스페이트 이소프로필레이트, 디메틸메틸 포스페이트, 테트라페닐 m-페닐렌 비스(포스페이트), 트리에틸 포스페이트 및 트리페닐 포스페이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물인, 산세 강판의 수세 방법.
- [청구항 12] 제8항에 있어서, 상기 아민계 화합물은 에틸아민, 메틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 폴리에틸아민, 폴리프로필아민, 폴리부틸아민 및 폴리아릴아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인, 산세 강판의 수세 방법.
- [청구항 13] 제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 수세 조성물은 pH가 8.0 이상인, 산세 강판의 수세 방법.
- [청구항 14] Mn을 1.0중량% 이상 함유하는 강판으로서, 산세 및 수세 후에 강판 표면에 강 성분을 제외한 성분으로서 0.01~5mg/m²의 P, 0.01~500mg/m²의 C 및 0.1~500mg/m² O를 함유하는 내황변 처리 강판.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 강판은 황색도가 4.0 이하 및 백색도가 55 이상인 내황변 처리 강판.
- [청구항 16] 제14항에 있어서, 상기 강판 표면에 강 성분을 제외하고 N, F, Na, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Cl, Zn, Zr 및 Mo로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분을 0.01~5mg/m² 더 함유하는 것인 내황변 처리 강판.
- [청구항 17] 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 강판은 Ni 플래쉬 도금 또는 Zn 플래쉬 도금에 의한 Ni 또는 Zn 도금층을 포함하는 것인 내황변 처리 강판.
- [청구항 18] 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 강판은 인산염 처리 용액에 의한 인산염 처리층을 포함하는 것인 내황변 처리 강판.
- [청구항 19] 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 강판은 Zn, Al, Mg 및 Si 중 적어도 하나의 성분을 포함하는 용융도금 혹은 전기도금에 의한 도금층을 포함하는 것인 내황변 처리 강판.
- [청구항 20] 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 강판은 수지 조성물을 도포하여 수지층을 포함하는 것인 내황변 처리 강판.
- [청구항 21] 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 강판은 방청유가 도포된 것인 내황변 처리 강판.