

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 6월 24일 (24.06.2021)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2021/125522 A1

(51) 국제특허분류:

C23C 22/07 (2006.01)

C22C 38/04 (2006.01)

C23C 22/78 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

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).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2020/013936

공개:

(22) 국제출원일:

2020년 10월 13일 (13.10.2020)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0168561 2019년 12월 17일 (17.12.2019) KR

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

(72) 발명자: 박노범 (PARK, Rho-Bum); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR). 김종호 (KIM, Jong-Ho); 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: STEEL SHEET WITH IMPROVED YELLOWING RESISTANCE AND PHOSPHATABILITY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a steel sheet with improved yellowing resistance and phosphatability, wherein the steel sheet contains 0.5% by weight or more of Mn, and contains 0.01 to 10 mg/m² of Ca + Mg, 0.01 to 10 mg/m² of P, 0.01 to 20 mg/m² of C, and 0.05 to 30 mg/m² of O as components excluding a steel component on the surface of the steel sheet after pickling, washing, and drying. According to the present invention, in a manufacturing process of the steel sheet, the surface of the steel sheet is subjected to a chemical conversion treatment for improving phosphatability and yellowing resistance in a water-cooling section or a water-washing section, thereby having an effect of improving the surface quality of products using same and various subsequently treated products.

(57) 요약서: 본 발명은 Mn을 0.5 중량% 이상 함유하는 강판으로서, 산세, 수세 및 건조 후에 강판 표면에 강 성분을 제외한 성분으로서 0.01 내지 10mg/m²의 Ca + Mg, 0.01 내지 10mg/m²의 P, 0.01 내지 20mg/m²의 C 및 0.05 내지 30mg/m²의 O를 함유하는, 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 강판의 제조공정에 있어서, 수냉섹션 또는 수세섹션에서 강판의 표면에 인산염 처리성 내황변성을 향상시키는 화성처리를 실시함으로써, 이를 이용한 제품 및 각종 후속 처리된 제품의 표면 품질이 향상되는 효과가 있다.

WO 2021/125522 A1

명세서

발명의 명칭: 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게, 강판의 산세-수세 또는 열처리-수냉 후 강판 표면에 산화피막의 생성을 억제시킴으로써, 내황변성 및 인산염 처리성을 향상시킨 강판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 냉연강판은 도장 공정 시, 도막 밀착성을 확보하기 위해, 주로 인산염 처리를 한 후 그 위에 도장을 해서 사용하게 되는데, 도장품질은 형성되는 인산염 피막의 균일성, 커버리지(coverage) 및 부착량 등의 영향을 받게 된다. 특히, 빈번하게 도장품질 불량을 일으키는 요인은 인산염 피막의 균일성 부족과 커버리지 부족이다. 인산염 피막의 균일성이 부족할 경우는 도장 후 표면에 얼룩이 발생하는 문제가 있고, 인산염 피막의 커버리지가 부족할 경우는 내식성이 감소하는 문제가 있다. 따라서, 인산염 피막의 균일성을 확보하기 위해서는 소지철과 인산염 용액 간의 균일한 반응성이 필요하다.
- [3] 이를 위해, 강판 제조사는 제품 전체의 표면이 균일한 특성을 갖는 냉연강판을 제조해야 하며, 제품 가공사는 화성 처리시 균일한 인산염 반응이 일어날 수 있도록, 인산염 처리 조건을 최적화 시켜야 한다. 또한 인산염 피막이 미형성되어 커버리지가 부족한 문제를 해결하기 위해서는 인산염 용액과의 반응성이 우수한 강판을 제조할 필요가 있다.
- [4] 그런데, 냉연강판은 제조과정에서 강판이 산화되어 표면에 산화피막이 형성된다. 이 산화피막은 강 성분, 강판의 위치, 조업 조건의 차이에 따라서 두껍거나 얇게 형성되는 특징이 있으며, 제품 가공사에서 인산염 처리를 할 때 인산염 피막의 균일성과 커버리지에 영향을 미친다. 이는 산화피막이 강판과 인산염 용액의 반응을 방해하기 때문이다. 산화피막의 두께가 불균일하면 인산염 피막도 불균일하게 형성되며, 또한 산화피막의 두께가 두꺼운 경우, 인산염 피막이 미형성되거나 커버리지가 부족하여 도장품질이 저하되는 문제가 발생한다. 이 외에도, 산화피막의 두께가 두꺼운 경우, 냉연강판 자체에 황변 현상이 관찰되고 밝기가 어두워서 미관을 해치는 문제가 있다. 특히 Si나 Mn을 상대적으로 많이 함유하고 있는 고강도강은 내산화성이 취약하여 황변 현상이 쉽게 발생하는 문제가 발생한다.
- [5] 특허문헌 1 내지 3에는 상기에서 언급된 문제들 가운데 인산염 처리성을 해결하기 위한 기술이 제안되어 있다.
- [6] 특허문헌 1은 강 성분 중, Mn이 2.3 내지 2.5중량% 범위로 함유된 경우는 P의

함량을 0.01 내지 0.07중량% 범위로 조절하고, Mn이 1.8 내지 2.3중량% 범위로 함유된 경우는 P의 함량을 0.07 내지 0.09중량% 범위로 조절하는 방법이다. 그러나, 강 성분을 조절하거나 변화시키는 방법은 강판의 기본적인 제조 사양을 확보하는데 걸림돌이 될 뿐 아니라, 특허문헌 1에 개시된 기술은 인산염 처리성뿐만 아니라, 내황변성을 개선하는 효과도 미미하여, 바람직하지 못하다.

[7] 특허문헌 2는 강 성분 중, Cu 및 Cr 원소의 총합을 1000ppm이하로 낮게 관리하고, 연속소둔라인(CAL, Continuous Annealing Line)의 종냉섹션(FCS, Final Cooling Section)의 온도를 110°C 이하로 관리하며, 조절압연의 표면조도를 0.9 내지 1.4 μ m 범위로 관리하여, 인산염 처리성이 우수한 냉연강판을 제조하는 기술이다. 그러나 특허문헌 2에 개시된 기술은 조도 관리가 쉽지 않고, 종냉섹션의 온도 확보를 위한 저속운전이 불가피하여 생산성이 40 내지 50% 하락하는 문제가 있다.

[8] 특허문헌 3은 강판의 표면에 0.2 내지 20 mg/m²의 구리를 추가로 피복시켜, 인산염 처리성을 향상시키고자 하였다. 그러나 구리 성분을 피복함으로써, 외관이 어둡고 황변이 발생하는 문제가 나타났으며, 인산염 처리성 개선 효과도 부족하다는 단점이 있다.

[9] 특허문헌 4 내지 7에는 상기에서 언급된 문제들 가운데 내황변성 문제를 해결하기 위한 기술이 제안되어 있다.

[10] 특허문헌 4에는 수산화나트륨을 사용하여 수세액의 pH를 중성화함으로써 수세공정 중의 열연강판 부식을 방지하는 기술이 개시되어 있고, 특허문헌 5에는 알킬아민, 알킬디아민 및 알킬테트라아민 중 하나 또는 둘 이상이 40 내지 80부피%, 고온 안정화제로서 테트라하이드로-1,4-옥사진이 10 내지 50부피% 및 수용액 안정화제로서 무수 시트릭에시드 10부피% 이상이 포함된 산세강판의 얼룩 및 녹방지제가 개시되어 있다. 특허문헌 6에는 글루콘산염 및 폴리쿼터늄 화합물의 수용액으로 처리하여 표면을 부동태화하는 기술이 개시되어 있으며, 특허문헌 7에는 산세 후 후속하는 변색방지 처리조에서 카르복실산과 알칼리제의 반응에 의해 생성된 변색방지제를 처리하고, 후속하는 세정조에서 상기 변색방지제를 제거하는 기술이 개시되어 있다.

[11] 그러나, 상기 선행문헌에 기재된 기술들은 내황변 특성이 만족스럽지 않으며, 특히, 최근 수요가 크게 증가하고 있는 고강도강에 대한 내황변 특성은 더욱 부족한 문제점이 있다.

[12] [선행기술문헌]

[13] [특허문헌]

[14] KR 2009-0103172호

[15] KR 1996-0063070호

[16] KR 1993-0031046호

[17] KR 2000-0082171호

[18] KR 2006-0079405호

[19] US 2002-201705호

[20] JP 2001-319765호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[21] 본 발명은 상기와 같은 실정을 감안하여 안출된 것으로, 강판의 인산염 처리성 및 내황변성을 향상시키기 위해, 수냉섹션(Water Cooling Section) 또는 수세섹션(Water Rinsing Section)에서 인산염 처리성 및 내황변성 향상 처리를 실시하는 기술을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[22] 본 발명의 일 측면에 따르면, Mn을 0.5중량% 이상 함유하는 강판으로서, 산세, 수세 및 건조 후에 강판 표면에 강 성분을 제외한 성분으로서 0.01 내지 10mg/m²의 Ca + Mg, 0.01 내지 10mg/m²의 P, 0.01 내지 20mg/m²의 C 및 0.05 내지 30mg/m²의 O를 함유하는, 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판이 제공된다.

[23] 상기 강판은 황색도가 3.0 이하일 수 있다.

[24] 상기 강판 표면에 강 성분을 제외하고 N, Cl, F, Na, Al, Si, S, K, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Zr 및 Mo로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 성분을 10mg/m² 이하(0은 제외)의 함량으로 더 함유할 수 있다.

[25] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 다음의 (1) 내지 (6)의 처리 단계 중 적어도 하나 이상의 단계를 포함하는 표면처리 강판 제조방법이 제공된다.

[26] (1) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 Ni, Fe, Cu 또는 Zn 중 적어도 하나 이상의 성분을 포함하는 플래쉬 도금층을 형성하는 단계;

[27] (2) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 인산염 처리층을 형성하는 단계;

[28] (3) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 Zn, Al, Mg 및 Si 중 적어도 하나 이상의 성분을 용융도금 또는 전기도금에 의해 도금하는 단계;

[29] (4) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 방청유를 도포하는 단계;

[30] (5) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 수지 조성물을 도포하여 수지층을 형성하는 단계;

[31] (6) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 도료를 도포하여 도장층을 형성하는 단계.

[32] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, Mn을 0.5중량% 이상 함유하는 강판으로서, 소둔 열처리, 수냉 및 건조 후에 강판 표면에 강 성분을 제외한 성분으로서 0.01 내지 10mg/m²의 Ca + Mg, 0.01 내지 10mg/m²의 P, 0.01 내지 20mg/m²의 C 및 0.05 내지 30mg/m²의 O를 함유하는 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판이 제공된다.

- [33] 상기 강판은 황색도가 3.0 이하일 수 있다.
- [34] 상기 강판 표면에 강 성분을 제외하고 N, Cl, F, Na, Al, Si, S, K, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Zr 및 Mo로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 성분을 10mg/m² 이하(0은 제외)의 함량으로 더 함유할 수 있다.
- [35] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 다음의 (1) 내지 (6)의 처리 단계 중 적어도 하나 이상의 단계를 포함하는 표면처리 강판 제조방법이 제공된다.
- [36] (1) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 Ni, Fe, Cu 또는 Zn 중 적어도 하나 이상의 성분을 포함하는 플래쉬 도금층을 형성하는 단계;
- [37] (2) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 인산염 처리층을 형성하는 단계;
- [38] (3) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 Zn, Al, Mg 및 Si 중 적어도 하나 이상의 성분을 용융도금 또는 전기도금에 의해 도금하는 단계;
- [39] (4) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 방청유를 도포하는 단계;
- [40] (5) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 수지 조성물을 도포하여 수지층을 형성하는 단계;
- [41] (6) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 도료를 도포하여 도장층을 형성하는 단계.

발명의 효과

- [42] 본 발명에 따르면, 강판의 제조공정에 있어서, 수냉섹션 또는 수세섹션에서 강판의 표면에 인산염 처리성 내황변성을 향상시키는 화성처리를 실시함으로써, 이를 이용한 제품 및 각종 후속 처리된 제품의 표면 품질이 향상되는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [43] 이하, 다양한 실시예를 참조하여 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.
- [44] 냉연강판을 제조하기 위한 연속소둔 공정라인은 일반적으로, 두 가지 종류의 공정으로 세분화할 수 있다. 하나는 강판이 연속적으로 소둔로로 들어가서 환원성 분위기에서 열처리를 마친 후, 수냉 섹션에서 냉각되어 소둔로를 빠져 나오면, 후속하여, 조질압연(SPM, Skin Pass Mill)과 도유를 실시함으로써, 냉연강판을 제조하는 공정이다. 다른 하나는 마찬가지로 강판이 연속적으로 소둔로로 들어가서 환원성 분위기에서 열처리를 마친 후, 수냉 섹션에서 냉각되어 소둔로를 빠져 나오면, 후처리(Post-treatment)를 추가로 행한 후 조질압연과 도유를 실시해서 냉연강판을 만드는 공정이다. 상기 후처리는 통상적으로, 산세섹션-수세섹션과 금속코팅섹션-수세섹션을 통과하면서 강판

표면에 존재하는 산화물을 산세하고, 필요에 따라, Ni, Zn, Cu 및 Fe와 같은 금속계 코팅을 실시하는 처리를 의미한다.

- [45] 상기와 같은 공정을 거쳐 제조된 냉연강판의 표면에는 산화물 피막이 형성되어 있는데, 이와 같은 산화물 피막은 주로 강판이 물과 접촉하게 되는 수냉섹션 및 수세섹션에서 강 성분들이 산화되어 형성된 것이다. 상기 산화물 피막은 인산염 처리성 등, 후 공정의 품질을 저하시키고 또한, 황변 현상을 야기시켜 외관을 해치는 문제가 있다. 특히, 고강도강은 망간, 실리콘 및 알루미늄 등과 같은 강산화성 성분이 다량 함유되어 있기 때문에, 쉽게 산화되며, 이에 따라, 상기 산화물 피막의 두께가 두껍고, 황변이 더욱 잘 발생하는 문제가 있다.
- [46] 이에, 본 발명은 상기 수냉 섹션 및 상기 수세 섹션 가운데 적어도 하나 이상에서 강판의 표면에 인산염 핵 생성을 촉진하는 효과와 황변을 억제하는 효과를 가진 화성처리를 실시하여 인산염 처리성 및 내황변성이 향상된 냉연강판을 제공하고자 한다.
- [47] 본 발명의 일 측면에 따르면 Mn을 0.5중량% 이상 함유하는 강판으로서, 산세, 수세 및 건조 후에 강판 표면에 강 성분을 제외한 성분으로서 0.01 내지 10mg/m²의 Ca + Mg, 0.01 내지 10mg/m²의 P, 0.01 내지 20mg/m²의 C 및 0.05 내지 30mg/m²의 O를 함유하는, 인산염 처리성 및 내황변성이 향상된 강판이 제공된다.
- [48] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, Mn을 0.5중량% 이상 함유하는 강판으로서, 소둔 열처리, 수냉 및 건조 후에 강판 표면에 강 성분을 제외한 성분으로서 0.01 내지 10mg/m²의 Ca + Mg, 0.01 내지 10mg/m²의 P, 0.01 내지 20mg/m²의 C 및 0.05 내지 30mg/m²의 O를 함유하는 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판이 제공된다.
- [49] Mn의 함량이 0.5중량% 미만인 강판은 수냉 및 수세 단계에서 산화물 피막이 심하게 형성되지 않으므로, 이에 대한 별도의 처리가 요구되지 않는다. 그러나, Mn이 0.5중량% 이상으로 함유된 강판은 수냉 및 수세 단계에서 강 성분들이 수분 및 산소와 반응하여 다량의 산화물 피막을 형성하게 되고, 이에 따라, 후속 공정에서 인산염 처리성, Ni 플래쉬(flash) 처리성, 도장성 등의 품질이 저하될 뿐 아니라 황변이 발생하기때문에 이를 위한 처리가 요구된다. 따라서, 본 발명에서 인산염 처리성 및 내황변성을 향상시키기 위한 기재로서는 강판의 강 성분 중 Mn을 0.5중량% 이상 포함하는 강판에 적용하는 것이 보다 바람직하다.
- [50] 본 발명의 일 실시예에 따른 인산염 처리성 및 내황변성이 향상된 강판은 강판 표면에 강 성분을 제외한 성분으로서, Ca, Mg, P, C 및 O를 포함할 수 있다. 상기 Ca, Mg, P 및 C는 강판의 소둔 열처리 후 수냉 섹션의 냉각수 및 수세 섹션의 수세수 내에 포함된 화성처리액의 조성물이 건조 후에 강판 표면에 잔류되는 것이며, O는 상기 냉각수 및 수세수 내에 포함된 화성처리액의 조성물과 강판 표면에 불가피하게 형성된 산화물 성분으로부터 검출되는 것일 수 있다. 상기 Ca, Mg, P, C 및 O가 수냉 및 수세 후 강판 표면에 소정량 부착됨으로써, 강판의 인산염 처리성 및 내황변성을 향상시킬 수 있다.

- [51] 수냉, 수세 및 건조 후 냉연강판 표면에 부착된 성분들은, Ca 및 Mg의 총 함량, 즉, Ca + Mg가 0.01 내지 10mg/m²의 함량으로 부착되어 있는 것이 바람직하다. Ca + Mg의 부착량이 0.01mg/m² 미만일 경우는 충분한 인산염 처리성을 발휘할 수 없으며, Ca + Mg의 부착량이 10mg/m²을 초과하는 경우는 더 이상의 개선 효과가 없을 뿐만 아니라, 얼룩이 발생되고, 화성처리액의 안정성이 저하되는 문제가 있다.
- [52] P는 강판의 표면에 0.01 내지 10mg/m²의 함량으로 부착되어 있는 것이 바람직하다. P의 부착량이 0.01mg/m² 미만일 경우는 충분한 인산염 처리성과 내황변성을 발휘할 수 없으며, P 부착량이 10mg/m²을 초과하는 경우는 강판에 얼룩이 발생하고, 오히려 표면이 어두워지는 문제가 있다.
- [53] C는 강판의 표면에 0.01 내지 20mg/m²의 함량으로 부착되어 있는 것이 바람직하다. 상기 C의 부착량이 0.01mg/m² 미만일 경우는 충분한 내황변성을 발휘할 수 없으며, 20mg/m²을 초과하는 경우는 표면외관 저하와 후속 공정의 인산염 처리성이 저하되는 문제가 있다.
- [54] 본 발명의 일 실시예에 따른 강판은 상기 Ca, Mg, P 및 C와 함께 O를 포함하며, 상기 O는 0.05 내지 30mg/m²의 함량으로 부착되어 있는 것이 바람직하다. 상기 O의 부착량이 0.05mg/m² 미만일 경우는 충분한 내황변성을 발휘할 수 없는 문제가 있으며, 30mg/m²을 초과하는 경우는 황변이 심해서 표면외관이 나쁘고, 또한, 후속 공정에서 인산염 처리성을 저하시키는 문제가 있다.
- [55] 또한, 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예에 따르면, 강판 표면에 강 성분을 제외하고, Ca, Mg, P, C 및 O 이외에, N, Cl, F, Na, Al, Si, S, K, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Zr 및 Mo를 추가적으로 더 포함할 수 있다. 이들 성분은 1종 포함될 수 있음은 물론, 2종 이상 포함될 수도 있다.
- [56] 이때, 상기 N, Cl, F, Na, Al, Si, S, K, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Zr 및 Mo 성분들은 합계 부착량이 10mg/m² 이하(단, 0은 제외한다.)의 함량으로 존재하는 것이 바람직하다. 상기 추가적 성분의 합계 부착량이 10mg/m²을 초과하는 경우는 오히려 강판 표면에 얼룩이 발생하여 표면 외관을 떨어뜨리는 문제가 있다.
- [57] 인산염 처리로 형성된 인산염 피막의 커버리지가 대략 90% 미만에서 더 낮아질수록 도장성이 저하되는 문제가 있으나, 본 발명의 일 구현예에 따른 강판은 상기와 같이 수냉 및 수세 후 건조된 강판 표면에 Ca, Mg, P, C 및 O가 소정량 부착됨으로써, 인산염 처리를 행할 경우 90% 이상의 양호한 인산염 피막 커버리지를 구현할 수 있다.
- [58] 또한 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 냉연강판은 상기와 같이 수냉 및 수세 후 건조된 강판 표면에 Ca, Mg, P, C 및 O가 소정량 부착됨으로써, 수냉 및 수세 시 강판의 황변을 억제할 수 있다. 내황변 처리 강판의 품질은 색차계(Minolta Spectrophotometer, CM3700d)에 의해 측정되는 값으로서, 강판 표면의 황색도가 3 이하인 것이 바람직하다. 강판 표면의 황색도가 3 이하의 낮은 값을 보일수록 표면외관이 우수하나, 황색도가 3을 초과할 경우는 황변이 심해서 표면외관이

나쁘고, 후 공정인 인산염 처리성을 저하시키는 문제가 있다.

- [59] 상기와 같은 본 발명의 일 구현예에 따른 인산염 처리성 및 내황변성이 우수한 냉연강판은 수냉이나, 수세 과정에서 강판의 산화피막 생성을 효과적으로 억제하는 한편 인산염 핵생성을 촉진하는 피막을 형성할 수 있기 때문에, 열연 산세 공정, 열연 산세 도유 공정, 열연 산세 도금 공정, 연속 소둔 공정, 스테인리스 공정, 용융 도금 공정 및 전기 아연 도금 공정 등과 같이 수냉과 수세를 실시하는 강판의 제조공정에는 모두 적용이 가능하다.
- [60] 상기와 같은 인산염 처리성 및 내황변성이 우수한 냉연강판은 강판 표면에 Ca, Mg, P, C 및 O를 상기와 같은 부착량으로 제공할 수 있는 화성처리액 조성물을 적용하여 강판을 수냉하거나 수세함으로써 생산할 수 있다.
- [61] 이와 같이, 소둔 후 강판을 수냉하거나 수세하기 위한 냉각수 및 수세수 중에 상기와 같은 인산염 처리 촉진제 및 산화억제제 조성물을 첨가하여 처리함으로써 인산염 처리성 및 내황변성이 우수한 냉연강판을 제조할 수 있다. 이때, 상기한 바와 같은 Ca, Mg, P, C 및 O를 강판 표면에 소정 함량으로 잔존하도록 함으로써 본 발명에서 제공되는 냉연강판을 얻을 수 있다. 강판 표면에 부착되는 상기 Ca, Mg, P, C 및 O의 함량은, 냉각수나 수세수 내의 조성을 적절히 조절하여 얻을 수 있다. 또한, 냉각 및 수세 공정의 처리조건 즉, 시간, 온도, 농도 등을 조절하여 얻을 수 있다. 이와 같이, 상기와 같은 함량으로 Ca, Mg, P, C, 및 O를 부착할 수 있는 것이라면 그 방법은 특별히 한정되지 않는다.
- [62] 예를 들면, 염화칼슘 1 내지 5중량%, 염화마그네슘 1 내지 5중량%, 인산에스테르 5 내지 15중량%, 에틸아민 5 내지 15중량%, 소듐카보네이트 2 내지 10중량%, 암모늄아세테이트 1 내지 10중량%, 산화억제제 0.1 내지 2중량% 및 잔부 용매를 포함하는 수성 조성물을 강판의 수세 또는 수냉 중 적어도 하나 이상의 공정에 적용하여, 인산염 처리성 및 내황변성이 우수한 냉연강판을 제조할 수 있다. 상기 수세 조성물의 용매는 증류수나 물 또는 계면활성제 소량을 포함한 증류수나 물을 사용할 수 있다.
- [63] 한편, 상기 산화억제제로는 특별하게 한정하는 것은 아니나, 인산에스테르 화합물, 아민계 화합물, 카보네이트계 화합물, 글리콜계 화합물 및 아세테이트계 화합물 중에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [64] 한편, 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, 상기 상술한 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 다음의 (1) 내지 (6)의 처리 단계 및 이와 유사한 처리 단계를 포함해서 적어도 하나 이상의 단계를 포함하는 표면처리 강판 제조방법이 제공된다.
- [65] (1) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 Ni, Fe, Cu 또는 Zn 중 적어도 하나 이상의 성분을 포함하는 플래쉬 도금층을 형성하는 단계;
- [66] (2) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 인산염 처리층을 형성하는 단계;
- [67] (2) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 인산염 처리층을

형성하는 단계;

[68] (3) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 Zn, Al, Mg 및 Si 중 적어도 하나 이상의 성분을 용융도금 또는 전기도금에 의해 도금하는 단계;

[69] (4) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 방청유를 도포하는 단계;

[70] (5) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 수지 조성물을 도포하여 수지층을 형성하는 단계;

[71] (6) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 도료를 도포하여 도장층을 형성하는 단계.

[72] 이에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 냉연강판은 강판 상에 Ni, Fe, Cu 또는 Zn 중 적어도 하나 이상의 성분을 포함하는 플래쉬 도금층; 인산염 처리층; Zn, Al, Mg 및 Si 중 적어도 하나 이상의 성분을 포함하는 도금층; 방청유층; 수지층; 및 도장층 중 적어도 하나 이상의 층이 형성되어 있을 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[73] 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.

[74] 실시예

[75] 실험예 1 내지 4

[76] 강판의 조성으로 Si 1.1중량% 및 Mn을 아래 표 1에 나타낸 바와 같은 함량으로 함유하고 있는 두께가 1.0mm인 980MPa급 냉연강판을 가로X세로 100mmX100mm 크기로 가공된 시편을 사용하였다.

[77] 상기 시편들을 5중량% 농도의 염산 500ml(80°C) 산세액에 5초간 침적하여 산세를 수행한 다음, 증류수로 수세를 행하였다. 산세 및 수세를 마친 각 시편에 대해 색차계(Minolta Spectrophotometer, CM3700d)를 이용하여 황색도를 측정하고, 황변 발생여부에 따라 내황변성을 평가하였다. 평가 기준은 다음과 같다.

[78] ○ - 내황변성 있음: 황색도 3 이하인 경우

[79] × - 내황변성 없음: 황색도 3 초과한 경우

[80] 한편, 상기 산세 및 수세를 마친 각 시편을 하기의 조건으로 표면조정을 수행하고, 인산염처리를 수행하였다.

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

[82] - 인산염처리: 약품명 PB-37(대한파카라이징㈜), 자유산도 0.6~1 point, 처리시간 80초, 인산염처리용액 온도 40~45°C

[83] 상기 조건으로 인산염 처리를 행한 각 시편에 대하여, 인산염 입자의 부착상태를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하고, 이를 이용하여 인산염 입자의

커버리지를 이미지 분석기로 측정하여 인산염 처리성을 평가하였다. 이때, 인산염 처리성의 평가는 다음의 기준에 따라 수행하였다.

[84] ○ - 인산염 처리성 양호: 커버리지 90% 이상

[85] × - 인산염 처리성 불량: 커버리지 90% 미만

[86] 내황변성 및 인산염 처리성 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[87] [표1]

구분	시편 강 조성(중량%)		품질 특성	
	시편 No.	망간	인산염성	내황변성
실험예 1	시편 1	0.3	○	○
실험예 2	시편 2	0.5	×	×
실험예 3	시편 3	2.8	×	×
실험예 4	시편 4	3.5	×	×

[88] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 강 성분 조성 중에 망간이 0.5중량% 미만으로 포함된 시편 1의 경우에는 황변이 발생하지 않았는바, 내황변성을 가지며, 또한 인산염성도 우수한 결과를 나타내었다. 반면, 망간 함량이 0.5중량% 이상 포함하는 시편 2 내지 4에 대하여 적용한 실험예 2 내지 4의 경우에는 황변이 발생하고, 인산염성도 저하되는 결과를 나타내었다. 이러한 결과로부터, 망간을 0.5중량% 이상 포함하는 강은 내황변 처리에 의해 황변 방지능을 제공할 필요가 있음을 확인할 수 있다.

[89] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 8

[90] Mn 2.8중량%를 포함하는 실험예 3에서 사용된 시편과 동일한 시편 3을 사용하여, 상기 실험예 3과 동일한 조건으로 산세 및 수세를 실시하였으며, 이때 수세는 실험예 3의 증류수 대신, 하기와 같이 조성된 수세액 500ml에 10초간 침적하여 수세하였다.

[91] 상기 수세액은 염화칼슘 3중량%, 염화마그네슘 3중량%, 인산에스테르 10중량%, 에틸아민 8중량%, 소듐카보네이트 6중량%, 암모늄아세테이트 5중량% 및 잔부 계면활성제 소량을 함유한 증류수로 구성된 내황변 및 인산염 향상 화성처리액을 증류수에 0.5중량% 첨가하여 조성된 수세액을 기본 수세액으로 사용하였다.

[92] 상기 수세액의 구성 성분 중 1종 혹은 2종 이상의 함량을 적절히 변화시켜 수세를 수행함으로써, 강성분을 제외하고 강판 표면에 부착되는 성분들의 부착량을 표 2와 같이 다양하게 조절하였다. 이때, 각 강판의 표면에 부착된 강 성분을 제외한 Ca, Mg, P, C, O의 함량은 습식법, 형광X선분석기(XRF), 글로우방전분광기(GDS), 에너지분산형분광분석법(EDS) 등을 사용하여 분석하였는바, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이들 각 성분의 부착량에 따라 각 시편을 순서대로 기재하고, 각 시편에서의 내황변성을 함께 표 2에

기재하였다.

- [93] 한편, 상기 인산염 처리성 향상제 및 산화억제제를 사용하여 화성처리를 실시한 경우, 강판 표면에 Ca, Mg, P, C 및 O 성분들 외에도 Cl, N, Na, S 성분 등과 같이 추가로 부착되어 존재하는 성분들이 있었으나, 추가로 존재하는 성분들은 소정의 함량까지는 인산염 처리성과 내산화성에 미치는 영향이 크지 않거나 일정한 경향성을 보이지 않아서 본 실시예에서는 기타 성분으로 표시하였다.
- [94] 이어서, 수세된 각 시료의 표면에 실험예 1과 동일한 방법으로 표면조정 및 인산염처리를 수행한 후, 실험예 1과 동일한 방법으로 인산염 처리성을 평가하고, 아래와 같은 방법으로 표면 외관 특성을 평가하였다. 평가결과는 표 2에 나타내었다.
- [95] 표면외관 특성 평가는 각 실시예 및 비교예에서 상기 수세를 마친 시편과 인산염처리를 마친 시편의 표면을 육안으로 관찰하고 얼룩 발생 여부를 통하여, 이하의 기준으로 표면 외관 특성을 평가하였다.
- [96] ○-표면 외관이 양호함: 얼룩이 전혀 발생하지 않음
- [97] △-표면 외관이 중간임: 미세한 얼룩이 발생하지만, 정품 판매 가능 수준
- [98] x-표면 외관이 불량함: 얼룩이 심하게 발생함
- [99]

[표2]

구분	강판 표면 부착량(mg/m ²)					품질 특성		
	Ca + Mg	P	C	O	기타	황변 방지능	인산염 처리성	표면 외관
비교예 1	0	0.5	1.1	2	0	△	×	△
실시예 1	0.01	0.5	1.1	2	0	○	△	○
실시예 2	0.5	0.5	1.1	2	0	○	○	○
실시예 3	10	0.5	1.1	2	0	○	○	○
비교예 2	15	0.5	1.1	2	0	○	○	×
비교예 3	0.5	0.005	1.1	2	0	△	×	△
실시예 4	0.5	0.01	1.1	2	0	○	○	△
실시예 5	0.5	0.5	1.1	2	0	○	○	△
실시예 6	0.5	10	1.1	2	0	○	○	△
비교예 4	0.5	15	1.1	2	0	×	○	×
비교예 5	0.5	0.5	0.005	2	0	×	×	△
실시예 7	0.5	0.5	0.01	2	0	○	○	△
실시예 8	0.5	0.5	1.1	2	0	○	○	△
실시예 9	0.5	0.5	20	2	0	○	○	△
비교예 6	0.5	0.5	30	2	0	○	×	×
실시예 10	0.5	0.5	1.1	0.05	0	○	○	△
실시예 11	0.5	0.5	1.1	2	0	○	○	△
실시예 12	0.5	0.5	1.1	30	0	○	○	△
비교예 7	0.5	0.5	1.1	40	0	×	×	×
실시예 13	0.5	0.5	1.1	2	0.01	○	○	○
실시예 14	0.5	0.5	1.1	2	0.5	○	○	○
실시예 15	0.5	0.5	1.1	2	10	○	○	△
비교예 8	0.5	0.5	1.1	2	15	○	△	×

[100] 상기 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 수세 후에 인산염 처리성과 내황변성을 갖는 시편들의 표면에는 Ca + Mg가 0.01 내지 10mg/m² 범위로 부착되어 있고, P가 0.01 내지 10mg/m²의 범위로 부착되어 있으며, C는 0.01 내지 20mg/m² 범위로 부착되어 있고, O는 30 mg/m² 이하의 범위로 부착되어 있으며, 기타

성분들은 10mg/m^2 이하의 범위로 부착되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 이러한 범위의 성분들을 갖는 시편들은 표면외관 또한 양호한 것으로 평가되었다. 그러나, Ca + Mg가 0.01 mg/m^2 미만인 비교예 1, P의 부착량이 0.01 mg/m^2 미만인 비교예 3, C의 부착량이 0.01m 미만인 비교예 5는 황색도가 3을 초과하거나 인산염 커버리지가 90% 미만으로 측정되어, 내황변성 및 인산염 처리성이 열위한 결과를 나타내었다.

[101] 한편, Ca + Mg, P, C, O, 또는 기타 성분의 부착량이 본 발명에서 한정하는 범위를 넘어 과량 부착된 비교예 2, 4, 6, 7 및 8은 인산염 처리성, 내황변성 및 표면외관 가운데 적어도 하나 이상의 품질이 오히려 더 저하되는 결과를 나타내었다.

[102] 상기와 같은 결과로부터, 수세 후의 강판 표면에 Ca + Mg, P, C 및 O의 함량이 본 발명에서 제안하는 범위 내에서 부착되어 있는 경우에는 인산염 처리성이 우수함은 물론, 내황변성 또한 우수함을 알 수 있다.

[103] 또한, 실시예 13 내지 15 및 비교예 8은 수세 후의 시편 표면에 Ca + Mg, P, C 및 O의 함량이 본 발명의 범위 내의 함량으로 부착되면서, Cl, N, Na, S 성분 등과 같은 기타 성분들이 추가로 부착된 경우의 시편의 품질 특성을 평가한 것이다. 여기서 실시예 13 내지 15의 경우에는 인산염 처리성, 내황변성 및 표면 외관이 모두 우수한 결과를 나타내었다.

[104] 반면 비교예 8과 같이, 기타 성분들의 합계 부착량이 10mg/m^2 을 초과하여 부착된 경우에는 강판 표면에 얼룩이 심하게 나타나는 결과를 보였다. 따라서, 상기 기타 성분들은 수세 강판의 표면에 부착되는 것이 보다 바람직할 수도 있으나, 그 함량은 10mg/m^2 을 초과하지 않아야 바람직한 효과가 얻어짐을 확인할 수 있다.

[105] 한편, 표면 외관과 표면 색도의 관계를 확인하기 위해, 용액안정성과 별개로 표면외관이 열악한 결과를 나타낸 비교예 4, 6 및 7와 표면외관이 양호한 결과를 나타낸 실시예 2, 5, 14의 시편에 대한 황색도를 측정하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[106] [표3]

구분	표면 색도	품질 특성		
	황색도	황변 방지능	인산염성	표면외관
비교예 4	3.8	×	○	×
비교예 6	3.5	○	×	×
비교예 7	4.1	×	×	×
실시예 2	1.0	○	○	○
실시예 4	3.0	○	○	△
실시예 14	2.0	○	○	○

[107] 상기 표 3을 참조하면, 수세 후의 강판 표면 색도가 본 발명의 범위인 3.0 이하를 만족하는 경우, 인산염성, 내황변성 및 표면외관이 우수한 수준임을 확인할 수 있다.

[108] 실시예 16 내지 18 및 비교예 9 내지 10

[109] 실시예 16 내지 18 및 비교예 9 내지 10은 후처리 공정이 포함되지 않은 냉연강판 제조 조건, 즉, 소둔을 마친 강판이 수냉섹션에서 냉각되어 소둔로를 빠져 나온 후 조질압연과 도유를 거쳐서 냉연강판이 되는 공정에 적용한 것으로, 수냉섹션의 냉각수에 화성처리액을 실시예 1과 같은 방법으로 조성하여 냉각하는 방법으로 인산염 처리성과 내황변성에 미치는 효과를 상술한 기준에 따라, 평가하여, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[110] [표4]

구분	강판 표면 부착량(mg/m ²)					품질 특성		
	Ca + Mg	P	C	O	기타	황변 방지능	인산염 처리성	표면 외관
비교예 9	0.5	0.005	1.1	2	0	○	×	△
실시예 16	0.5	0.01	1.1	2	0	○	○	△
실시예 17	0.5	0.5	1.1	2	0	○	○	△
실시예 18	0.5	10	1.1	2	0	○	○	△
비교예 10	0.5	15	1.1	2	0	△	○	×

[111] 상기 표 4를 참조하면, 후처리 공정 없이 수냉섹션만 있는 일반 냉연공정에 적용할 경우도, 수세 후의 강판 표면에 Ca + Mg, P, C 및 O의 함량이 본 발명에서 제안하는 범위 내에서 부착되어 있는 경우에는 인산염 처리성, 내황변성 및 표면외관이 만족한 수준임을 알 수 있다. 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] Mn을 0.5중량% 이상 함유하는 강판으로서, 산세, 수세 및 건조 후에 강판 표면에 강 성분을 제외한 성분으로서 0.01 내지 10mg/m²의 Ca + Mg, 0.01 내지 10mg/m²의 P, 0.01 내지 20mg/m²의 C 및 0.05 내지 30mg/m²의 O를 함유하는, 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 강판은 황색도가 3.0 이하인 것을 특징으로 하는 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 강판 표면에 강 성분을 제외하고 N, Cl, F, Na, Al, Si, S, K, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Zr 및 Mo로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 성분을 10mg/m² 이하(0은 제외)의 함량으로 더 함유하는 것을 특징으로 하는 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 다음의 (1) 내지 (6)의 처리 단계 중 적어도 하나 이상의 단계를 포함하는 표면처리 강판 제조방법.
(1) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 Ni, Fe, Cu 또는 Zn 중 적어도 하나 이상의 성분을 포함하는 플래쉬 도금층을 형성하는 단계;
(2) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 인산염 처리층을 형성하는 단계;
(3) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 Zn, Al, Mg 및 Si 중 적어도 하나 이상의 성분을 용융도금 또는 전기도금에 의해 도금하는 단계;
(4) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 방청유를 도포하는 단계;
(5) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 수지 조성물을 도포하여 수지층을 형성하는 단계;
(6) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 도료를 도포하여 도장층을 형성하는 단계.
- [청구항 5] Mn을 0.5중량% 이상 함유하는 강판으로서, 소둔 열처리, 수냉 및 건조 후에 강판 표면에 강 성분을 제외한 성분으로서 0.01 내지 10mg/m²의 Ca + Mg, 0.01 내지 10mg/m²의 P, 0.01 내지 20mg/m²의 C 및 0.05 내지 30mg/m²의 O를 함유하는 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 강판은 황색도가 3.0 이하인 것을 특징으로 하는 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판.

- [청구항 7] 제5항에 있어서,
 상기 강판 표면에 강 성분을 제외하고 N, Cl, F, Na, Al, Si, S, K, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Zr 및 Mo로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 성분을 10mg/m^2 이하(0은 제외)의 함량으로 더 함유하는 것을 특징으로 하는 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판.
- [청구항 8] 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항의 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 다음의 (1) 내지 (6)의 처리 단계 중 적어도 하나 이상의 단계를 포함하는 표면처리 강판 제조방법.
- (1) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 Ni, Fe, Cu 또는 Zn 중 적어도 하나 이상의 성분을 포함하는 플래쉬 도금층을 형성하는 단계;
 - (2) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 인산염 처리층을 형성하는 단계;
 - (3) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 Zn, Al, Mg 및 Si 중 적어도 하나 이상의 성분을 용융도금 또는 전기도금에 의해 도금하는 단계;
 - (4) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 방청유를 도포하는 단계;
 - (5) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 수지 조성물을 도포하여 수지층을 형성하는 단계;
 - (6) 상기 내황변성 및 인산염 처리성이 향상된 강판 상에 도료를 도포하여 도장층을 형성하는 단계.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/013936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 22/07(2006.01)i; C23C 22/78(2006.01)i; C23C 28/00(2006.01)i; C22C 38/04(2006.01)i; B05D 7/14(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 22/07(2006.01); B05D 7/14(2006.01); C23C 22/82(2006.01); C23C 26/00(2006.01); C23C 28/00(2006.01); C25D 11/00(2006.01); C25D 9/10(2006.01)

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) & keywords: 강판(steel plate), 내황변성(yellowing resistance), 인산염 처리(phosphating), 칼슘(calcium), 마그네슘(magnesium), 인(phosphorus), 탄소(carbon), 산소(oxygen)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1786348 B1 (POSCO) 18 October 2017 (2017-10-18) See paragraph [0022]; and claims 1-4.	1-8
Y	KR 10-2017-0121281 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 01 November 2017 (2017-11-01) See claim 1.	1-8
Y	KR 10-2009-0055463 A (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBELCO STEEL, LTD.)) 02 June 2009 (2009-06-02) See paragraph [0010]; and claim 1.	1-8
A	KR 10-2011-0060352 A (HYUNDAI HYSCO CO., LTD.) 08 June 2011 (2011-06-08) See claims 1-11; and figures 1-2.	1-8
A	US 2013-0260141 A1 (HOSHINO et al.) 03 October 2013 (2013-10-03) See claims 1-3; and figure 1.	1-8

☐ 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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 21 January 2021	Date of mailing of the international search report 22 January 2021
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/013936

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-1786348	B1	18 October 2017	CN	108431300	A	21 August 2018
				CN	108431300	B	24 April 2020
				EP	3392377	A2	24 October 2018
				EP	3392377	A4	14 November 2018
				EP	3392377	B1	05 February 2020
				JP	2018-537592	A	20 December 2018
				JP	6667638	B2	18 March 2020
				KR	10-1696109	B1	13 January 2017
				KR	10-1696119	B1	13 January 2017
				US	2020-0270521	A1	27 August 2020
				WO	2017-105160	A2	22 June 2017
				WO	2017-105160	A3	10 August 2017
				KR	10-2017-0121281	A	01 November 2017
CN	107429419	B	07 June 2019				
EP	3260580	A1	27 December 2017				
EP	3260580	A4	22 August 2018				
EP	3260580	B1	05 June 2019				
EP	3260580	B8	21 August 2019				
ES	2735429	T3	18 December 2019				
JP	6119931	B2	26 April 2017				
KR	10-1986034	B1	04 June 2019				
TW	201700284	A	01 January 2017				
TW	I597159	B	01 September 2017				
US	10563311	B2	18 February 2020				
US	2018-0282877	A1	04 October 2018				
WO	2016-167343	A1	27 April 2017				
WO	2016-167343	A1	20 October 2016				
KR	10-2009-0055463	A	02 June 2009				
				CN	101445929	B	28 September 2011
				JP	2010-031350	A	12 February 2010
				JP	5192986	B2	08 May 2013
				KR	10-1016915	B1	22 February 2011
				KR	10-2011-0060352	A	08 June 2011
US	2013-0260141	A1	03 October 2013	CA	2813070	A1	05 April 2012
				CA	2813070	C	15 November 2016
				CN	103168116	A	19 June 2013
				CN	103168116	B	13 June 2017
				EP	2623645	A1	07 August 2013
				EP	2623645	A4	06 September 2017
				EP	2623645	B1	18 November 2020
				JP	2012-072438	A	12 April 2012
				JP	5838542	B2	06 January 2016
				KR	10-1548833	B1	31 August 2015
				KR	10-2013-0058048	A	03 June 2013
				MX	2013003199	A	05 June 2013
				MX	344747	B	05 January 2017
				TW	201221693	A	01 June 2012
				US	9175414	B2	03 November 2015
				WO	2012-043610	A1	05 April 2012

A.발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C23C 22/07(2006.01)i; C23C 22/78(2006.01)i; C23C 28/00(2006.01)i; C22C 38/04(2006.01)i; B05D 7/14(2006.01)i

B.조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C23C 22/07(2006.01); B05D 7/14(2006.01); C23C 22/82(2006.01); C23C 26/00(2006.01); C23C 28/00(2006.01); C25D 11/00(2006.01); C25D 9/10(2006.01)

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: 강판(steel plate), 내황변성(yellowing resistance), 인산염 처리(phosphating), 칼슘(calcium), 마그네슘(magnesium), 인(phosphorus), 탄소(carbon), 산소(oxygen)

C.관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1786348 B1 (주식회사 포스코) 2017.10.18 단락 [0022]; 및 청구항 1-4	1-8
Y	KR 10-2017-0121281 A (신닛테츠스미킨 카부시키카이사) 2017.11.01 청구항 1	1-8
Y	KR 10-2009-0055463 A (가부시키가이샤 고베 세이코쇼) 2009.06.02 단락 [0010]; 및 청구항 1	1-8
A	KR 10-2011-0060352 A (현대하이스코 주식회사) 2011.06.08 청구항 1-11; 및 도면 1-2	1-8
A	US 2013-0260141 A1 (HOSHINO 등) 2013.10.03 청구항 1-3; 및 도면 1	1-8

☐ 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
“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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
2021년01월21일(21.01.2021)

국제조사보고서 발송일
2021년01월22일(22.01.2021)

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

심사관

이연수

전화번호 +82-42-481-8539

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1786348 B1	2017/10/18	CN 108431300 A	2018/08/21
		CN 108431300 B	2020/04/24
		EP 3392377 A2	2018/10/24
		EP 3392377 A4	2018/11/14
		EP 3392377 B1	2020/02/05
		JP 2018-537592 A	2018/12/20
		JP 6667638 B2	2020/03/18
		KR 10-1696109 B1	2017/01/13
		KR 10-1696119 B1	2017/01/13
		US 2020-0270521 A1	2020/08/27
		WO 2017-105160 A2	2017/06/22
		WO 2017-105160 A3	2017/08/10
KR 10-2017-0121281 A	2017/11/01	CN 107429419 A	2017/12/01
		CN 107429419 B	2019/06/07
		EP 3260580 A1	2017/12/27
		EP 3260580 A4	2018/08/22
		EP 3260580 B1	2019/06/05
		EP 3260580 B8	2019/08/21
		ES 2735429 T3	2019/12/18
		JP 6119931 B2	2017/04/26
		KR 10-1986034 B1	2019/06/04
		TW 201700284 A	2017/01/01
		TW I597159 B	2017/09/01
		US 10563311 B2	2020/02/18
		US 2018-0282877 A1	2018/10/04
		WO 2016-167343 A1	2017/04/27
		WO 2016-167343 A1	2016/10/20
KR 10-2009-0055463 A	2009/06/02	CN 101445929 A	2009/06/03
		CN 101445929 B	2011/09/28
		JP 2010-031350 A	2010/02/12
		JP 5192986 B2	2013/05/08
		KR 10-1016915 B1	2011/02/22
KR 10-2011-0060352 A	2011/06/08	KR 10-1144536 B1	2012/05/11
US 2013-0260141 A1	2013/10/03	CA 2813070 A1	2012/04/05
		CA 2813070 C	2016/11/15
		CN 103168116 A	2013/06/19
		CN 103168116 B	2017/06/13
		EP 2623645 A1	2013/08/07
		EP 2623645 A4	2017/09/06
		EP 2623645 B1	2020/11/18
		JP 2012-072438 A	2012/04/12
		JP 5838542 B2	2016/01/06
		KR 10-1548833 B1	2015/08/31
		KR 10-2013-0058048 A	2013/06/03
		MX 2013003199 A	2013/06/05
		MX 344747 B	2017/01/05
		TW 201221693 A	2012/06/01
		US 9175414 B2	2015/11/03
		WO 2012-043610 A1	2012/04/05