

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2023/239209 A1

2023 년 12 월 14 일 (14.12.2023) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

C23C 28/00 (2006.01) C25D 3/20 (2006.01)
C23C 28/02 (2006.01) C25D 7/06 (2006.01)
C25D 5/50 (2006.01) C23C 2/06 (2006.01)
C25D 9/04 (2006.01) C23C 2/40 (2006.01)
C25D 9/06 (2006.01)

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

(72) 발명자: 김상현 (KIM, Sang-Heon); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26, Jeollanam-do (KR). 정진호 (JUNG, Jin-Ho); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26, Jeollanam-do (KR). 이원휘 (LEE, Won-Hwi); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26, Jeollanam-do (KR). 권성춘 (KWON, Seong-Choon); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26, Jeollanam-do (KR). 강기철 (KANG, Ki-Cheol); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26, Jeollanam-do (KR).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/007972

(22) 국제출원일: 2023 년 6 월 9 일 (09.06.2023)

(25) 출원언어: 한국어

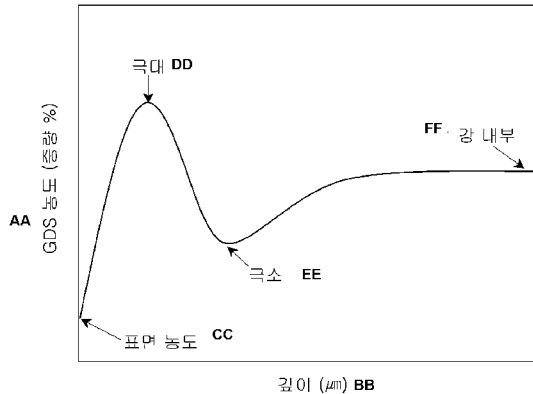
(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0071020 2022 년 6 월 10 일 (10.06.2022) KR

(74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울특별시 강남구 언주로30길 13, 대림아크로텔 7층, Seoul (KR).

(54) Title: PLATED STEEL SHEET FOR HOT PRESS FORMING HAVING EXCELLENT PLATING QUALITY, STEEL SHEET, AND RESPECTIVE METHODS FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 도금품질이 우수한 열간 프레스 성형용 도금강판, 강판 및 이들의 제조방법



AA ... GDS concentration (wt%)
BB ... Depth (μm)
CC ... Surface concentration
DD ... Maximum
EE ... Minimum
FF ... Inside of steel

(57) Abstract: The present invention relates to: a hot-dip plated steel sheet having excellent plating quality; a steel sheet for plating, for manufacturing same; and respective methods for manufacturing same. A steel sheet for hot press forming, according to one aspect of the present invention, has a composition comprising, in wt%: 0.1-4% of Mn; 0.001-2% of Si; 0.02-0.6% of C; 0.001-1% of Al; 0.05% or less of P; 0.02% or less of S; 1% or less of Cr; 0.01% or less of B; and a balance of Fe and inevitable impurities, wherein each of a GDS profile of the Mn component and a GDS profile of the Si component, which are observed in the depth direction from the surface, sequentially includes a maximum point and a minimum point, and the difference (reduced concentration difference of Mn) between a



- (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

value obtained by dividing the concentration of Mn at the maximum point of the GDS profile of the Mn component by the concentration of Mn of a base material, and a value obtained by dividing the concentration of Mn at the minimum point of the GDS profile of the Mn component by the concentration of Mn of the base material may be 80% or greater, and the difference (reduced concentration difference of Si) between a value obtained by dividing the concentration of Si at the maximum point of the GDS profile of the Si component by the concentration of Si of the base material, and a value obtained by dividing the concentration of Si at the minimum point of the GDS profile of the Si component by the concentration of Si of the base material may be 50% or greater. Here, if the minimum point does not appear within a depth of 5 μm , the 5 μm -depth point is considered to be the point at which the minimum point appears.

(57) 요약서: 본 발명은 도금품질이 우수한 용융도금강판, 이를 제조하기 위한 도금용 강판 및 이들의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일측면에 따른 열간 프레스 성형용 강판은 중량% 로, Mn: 0.1~4%, Si: 0.001~2%, C: 0.02~0.6%, Al: 0.001~1%, P: 0.05% 이하, S: 0.02% 이하, Cr: 1% 이하, B: 0.01% 이하, 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하는 조성을 가지고, 표면으로부터 깊이방향으로 관찰한 Mn 성분의 GDS 프로파일과 Si 성분의 GDS 프로파일이 각각 순차적으로 극대점과 극소점을 포함하며, 상기 Mn 성분의 GDS 프로파일의 극대점에서의 Mn 농도를 모재의 Mn 농도로 나눈 값과 상기 Mn 성분의 GDS 프로파일의 극소점에서의 Mn 농도를 모재의 Mn 농도로 나눈 값의 차이(Mn의 환산 농도 차)가 80% 이상이고, 상기 Si 성분의 GDS 프로파일의 극대점에서의 Si 농도를 모재의 Si 농도로 나눈 값과 상기 Si 성분의 GDS 프로파일의 극소점에서의 Si 농도를 모재의 Si 농도로 나눈 값의 차이(Si의 환산 농도 차)가 50% 이상인 것일 수 있다. 단, 깊이 5 μm 이내에 극소점이 나타나지 않을 경우에는 깊이 5 μm 지점을 극소점이 나타난 지점으로 한다.

명세서

발명의 명칭: 도금품질이 우수한 열간 프레스 성형용 도금강판, 강판 및 이들의 제조방법

기술분야

- [1] 도금품질이 우수한 열간 프레스 성형용 도금강판, 도금용 강판 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 열간 프레스 성형은 고온에서 강판을 성형과 실질적으로 동시에 냉각함으로써 고강도의 부품을 얻는 가공방법이다. 열간 프레스 성형을 위하여 사용되는 강판은 고온에서 냉각시에 마르텐사이트를 용이하게 생성할 수 있도록 경화능이 우수하여야 한다. 이와 같이 강판의 경화능을 향상시키기 위하여 열간 프레스 성형용 강은 일반강 대비 다양한 합금원소를 첨가하게 되는데 특히 Mn, Si, Al, Cr, B 등 Fe 대비 산화경향이 높은 원소를 많이 첨가하게 된다. 또한, 열간 프레스 성형시 강판의 탈탄이나 산화를 방지하기 위하여 강판의 표면에 다양한 종류의 도금을 실시하는 경우가 있다. 그 중에서도 용융도금이나 용융알루미늄 도금과 같이 용융도금에 의하여 강판 표면을 도금하는 방법이 많이 사용되고 있다.
- [3] 용융도금은 도금이 실시되기 직전의 소둔 강판 표면상태에 따라 도금품질이 결정되는데, 강판의 물성을 확보하기 위해 첨가된 Mn, Si, Al, Cr, B 등의 원소들로부터 기인하는 소둔 중 표면산화물 형성으로 인해 도금성이 악화된다. 즉, 소둔 과정에서 상기 원소들이 표면 측으로 확산하고 소둔로 중에 존재하는 미량의 산소 혹은 수증기와 반응하여 강판 표면에 상기 원소들의 단독 혹은 복합산화물을 형성함으로써 표면의 반응성을 떨어뜨리게 되는 것이다. 반응성이 떨어진 소둔 강판 표면은 용융도금욕의 젖음성을 방해하여 도금강판 표면에 국부적 혹은 전체적으로 도금금속이 부착되지 않는 미도금을 야기시키며, 또한 이러한 산화물들로 인해 용융도금 과정에서 도금층 밀착성 확보에 필요한 합금화 억제층(Fe_2Al_5) 형성이 미흡하여 도금층 박리가 발생하는 등 도금강판의 도금품질이 크게 저하된다.
- [4] 용융도금강판의 도금품질 향상을 위해 여러 가지 기술이 제안되었다. 그 중 특허문헌 1은 소둔과정에서 공기와 연료의 공연비를 0.80~0.95로 제어하여, 산화성 분위기의 직접 화염로(Direct Flame Furnace)내에서 강판을 산화시켜, 강판 내부 일정한 깊이까지 Si, Mn 또는 Al 단독 혹은 복합산화물을 포함한 철 산화물을 형성시킨 다음, 환원성 분위기에서 철 산화물을 환원소둔시킨 후 용융아연도금을 실시하여 도금품질이 우수한 용융아연도금 또는 합금화 용융아연도금 강판을 제공하는 기술을 제시하고 있다.
- [5] 특허문헌 1 과 같이 소둔공정에서 산화 후 환원하는 방법을 사용하면, 강판 표층에서부터 일정 깊이에 Si, Mn, Al 등 산소와 친화력이 큰 성분들이 내부산화되

어 표층으로 확산이 억제되므로, 상대적으로 표층에는 Si, Mn 또는 Al 단독 혹은 복합산화물이 줄어들게 되어 아연과의 젖음성이 개선되어 미도금을 감소시킬 수 있다. 하지만 Si 이 첨가된 강종의 경우, 환원공정 중에 Si 이 산화철 직하에 농화되어 띠 형태의 Si 산화물을 형성하게 되고, 이로 인해 도금층을 포함한 표층부에서 박리, 즉 환원된 철과 그 아래의 소지철 사이의 계면에서 박리가 발생하여 도금층의 밀착성 확보가 어려운 문제가 있다.

- [6] 한편 용융도금강판의 도금성 향상을 위한 또 다른 방법으로 특허문헌 2에는 소둔로내의 이슬점(Dew Point)을 높게 유지하여 산화가 용이한 Mn, Si, Al 등의 합금성분을 강 내부에 내부산화시킴으로써 소둔 후 강판 표면에 외부산화되는 산화물을 감소시켜 도금성을 향상시키는 방법이 제시되어 있다. 하지만 특허문헌 2에 의한 방법으로는 내부산화가 용이한 Si의 외부산화에 의한 도금성 문제는 해결이 가능하지만, 내부산화가 상대적으로 어려운 Mn이 다량 첨가되어 있는 경우는 그 효과가 미미한 문제가 있다.
- [7] 또한, 내부산화에 의해 도금성을 향상시킨다고 하더라도, 표면에 불균일하게 형성된 표면산화물로 인해 선형의 미도금이 발생하거나, 도금 이후에 합금화 열처리를 통하여 합금화용융아연도금강판(GA 강판)을 제조하는 경우에는 합금화용융아연도금강판의 표면에 불균일 합금화에 따른 선형 결함이 발생하는 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [8] 또 다른 종래 기술로서 소둔 전 Ni 선도금을 실시하여 소둔 중 합금원소가 표면으로 확산하는 것을 억제하는 방법이 있다. 하지만 이 방법 또한 Mn의 확산억제에는 효과가 있으나 Si의 확산을 충분히 억제하지 못하는 문제가 있다.

[9]

[10] [선행기술문헌]

[11] [특허문헌]

[12] (특허문헌 1) 한국 특허공개공보 제2010-0030627호

[13] (특허문헌 2) 한국 특허공개공보 제2009-0006881호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명의 한가지 측면에 따르면 미도금이 발생하지 않으며 도금층이 박리되는 도금품질이 우수한 용융도금강판 및 그 제조방법이 제공된다.
- [15] 본 발명의 다른 한가지 측면에 따르면 도금이후에 합금화 열처리를 실시하더라도 선형 결함이 발생하지 아니하여 우수한 표면품질의 합금화 용융아연도금강판으로 제조될 수 있는 용융아연도금강판 및 그 제조방법이 제공된다.
- [16] 본 발명의 또다른 한가지 측면에 따르면 이와 같이 우수한 도금품질을 가지는 용융도금강판을 제조할 수 있는 도금용 강판 및 그 제조방법이 제공된다.

- [17] 본 발명의 과제는 상술한 내용에 한정되지 아니한다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명 명세서의 전반적인 사항으로부터 본 발명의 추가적인 과제를 이해하는데 아무런 어려움이 없을 것이다.

과제 해결 수단

- [18] 본 발명의 일측면에 따른 열간 프레스 성형용 강판은 중량%로, Mn: 0.1~4%, Si: 0.001~2%, C: 0.02~0.6%, Al: 0.001~1%, P: 0.05% 이하, S: 0.02% 이하, Cr: 1% 이하, B: 0.01% 이하, 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하는 조성을 가지고, 표면으로부터 깊이방향으로 관찰한 Mn 성분의 GDS 프로파일과 Si 성분의 GDS 프로파일이 각각 순차적으로 극대점과 극소점을 포함하며, 상기 Mn 성분의 GDS 프로파일의 극대점에서의 Mn 농도를 모재의 Mn 농도로 나눈 값과 상기 Mn 성분의 GDS 프로파일의 극소점에서의 Mn 농도를 모재의 Mn 농도로 나눈 값의 차이(Mn의 환산 농도 차)가 80% 이상이고, 상기 Si 성분의 GDS 프로파일의 극대점에서의 Si 농도를 모재의 Si 농도로 나눈 값과 상기 Si 성분의 GDS 프로파일의 극소점에서의 Si 농도를 모재의 Si 농도로 나눈 값의 차이(Si의 환산 농도 차)가 50% 이상인 것일 수 있다.
- [19] 단, 깊이 $5\mu\text{m}$ 이내에서 극소점이 나타나지 않을 경우에는 깊이 $5\mu\text{m}$ 지점을 극소점이 나타난 지점으로 한다.
- [20]
- [21] 본 발명의 다른 한가지 측면인 열간 프레스 성형용 용융도금강판은 상술한 도금용 강판과 상기 도금용 강판 위에 형성된 용융도금층을 포함할 수 있다.
- [22]
- [23] 본 발명의 다른 한가지 측면인 열간 프레스 성형용 강판의 제조방법은, 중량%로, Mn: 0.1~4%, Si: 0.001~2%, C: 0.02~0.6%, Al: 0.001~1%, P: 0.05% 이하, S: 0.02% 이하, Cr: 1% 이하, B: 0.01% 이하, 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하는 조성을 가지는 소지철을 준비하는 단계; 상기 소지철에 대하여 전기도금을 실시하여 산소가 5~50중량%로 포함된 Fe 도금층을 형성하는 단계; 및 상기 Fe 도금층이 형성된 소지철을 이슬점 온도 $-15\sim+30^{\circ}\text{C}$ 로 제어된 $1\sim 70\%\text{H}_2$ -나머지 N_2 가스 분위기의 소둔로에서 $600\sim 950^{\circ}\text{C}$ 로 5~120초 동안 유지하여 소둔하는 단계를 포함할 수 있다.
- [24]
- [25] 본 발명의 또다른 한가지 측면인 열간 프레스 성형용 용융도금강판의 제조방법은, 중량%로, Mn: 0.1~4%, Si: 0.001~2%, C: 0.02~0.6%, Al: 0.001~1%, P: 0.05% 이하, S: 0.02% 이하, Cr: 1% 이하, B: 0.01% 이하, 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하는 조성을 가지는 소지철을 준비하는 단계; 상기 소지철에 대하여 전기도금을 실시하여 산소가 5~50중량%로 포함된 Fe 도금층을 형성하는 단계; 상기 Fe 도금층이 형성된 소지철을 이슬점 온도 $-15\sim+30^{\circ}\text{C}$ 로 제어된 $1\sim 70\%\text{H}_2$ -나머지 N_2 가스 분위기의 소둔로에서 $600\sim 950^{\circ}\text{C}$ 로 5~120초 동안 유지하여 소둔하여 도금용

강판을 얻는 단계; 및 Al: 0.1~0.3%, 나머지 Zn 과 불가피한 불순물로 이루어지고, 440~500°C의 온도범위로 유지된 용융도금욕에 상기 도금용 강판을 침지하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [26] 상술한 바와 같이, 본 발명은 선도금층을 형성하고 내부의 Mn 및 Si 성분의 농도 프로파일을 제어함으로써 용융도금시 미도금이 발생하는 현상을 현저하게 개선하고 도금 밀착성을 향상시킨 용융도금강판을 제공할 수 있다.
- [27] 또한, 본 발명의 한가지 측면에 따르면 본 발명의 용융아연도금강판에 대하여 합금화 열처리를 하더라도 얻어지는 합금화용융아연도금강판의 표면에 선형 결함 등을 방지할 수 있어, 표면품질이 우수한 합금화용융아연도금강판을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [28] 도 1은 Fe 전기도금된 냉연강판으로 제조한 용융도금강판의 도금층을 제거한 후 측정된 GDS 프로파일의 개략도이다.
- [29] 도 2는 산소를 함유한 Fe 도금층을 형성한 소지철을 이슬점이 높은 분위기에서 소둔되는 과정의 모식도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [30] 이하 본 발명자의 연구를 통해 완성된 본 발명의 일 측면에 따른 도금 품질이 우수한 용융도금강판에 대하여 자세히 설명한다. 본 발명에서 각 원소의 농도를 나타낼 때 특별히 달리 정하지 아니하는 한, 중량%를 의미한다는 것에 유의할 필요가 있다. 또한, Fe 전기도금량은 단위면적당 도금층에 포함된 Fe의 총량으로 측정된 도금량이며, 도금층 내 산소 및 불가피 불순물은 도금량에 포함시키지 않았다.
- [31] 또한, 따로 정의하지 않으면, 본 발명에서 언급하는 농도 및 농도 프로파일은 GDS, 즉, 글로우 방전 분광기(Glow discharge optical emission spectrometer)를 이용하여 측정된 농도 및 농도 프로파일을 의미한다.
- [32]
- [33] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [34]
- [35] Mn과 Si를 다량 함유하는 강판에서 미도금 및 도금밀착성의 저하가 발생하는 원인은 냉연강판을 고온에서 소둔하는 과정에서 특히 Mn, Si 등의 합금원소가 표면에서 산화되어 생성되는 표면산화물에 기인한다고 알려져 있다.
- [36] Mn, Si 등의 합금원소가 표면으로 확산되는 것을 억제하기 위해 산소를 다량 함유한 산화물층을 형성하는 방법으로 승온 중 산화 후 다시 환원 분위기에 유지하여 환원시키는 산화 환원법 또는 소지금속 표면에 철 산화물을 코팅하여 열처리하는 방법 등을 사용할 수 있다. 그러나, 소지금속 표면에 견고하게 형성된 철 산화물은 FeO 뿐만 아니라 환원이 어려운 Fe₃O₄ 및 Fe₂O₃가 혼재되어 있고, 환원 분

위기의 소둔 과정에서 표면은 금속철로 환원되는 반면, 철 산화물층과 소지철 계면은 환원 속도가 느리므로 완전하게 환원되기 어렵고, Mn, Si 산화물이 계면에 축적되어 연속적인 산화물층을 형성하게 되므로, 비록 용융아연과의 젖음성은 개선되나, 산화물층이 쉽게 부스러져 도금층이 박리되는 문제가 발생할 수 있다.

- [37] 한편, 열처리 과정에서 소둔로 내 산소 분압 또는 이슬점을 상승시켜 Mn, Si 등의 합금 원소를 강 내부에서 산화시키는 소둔 내부산화법을 적용하는 경우, 열처리 과정에서 강 표면에 우선적으로 Mn, Si 산화물을 형성하고, 이후 강 내부로 확산된 산소에 의해 Mn, Si가 산화되어 표면 확산을 억제하게 된다. 따라서, 소지철 표면에 얇은 산화물 막이 형성되는데, 소둔 전 냉연 강판 표면이 완전하게 균질하지 않거나, 산소 분압, 온도 등의 국부적인 편차가 발생하게 되면 용융아연도금 중 젖음성이 불균일하여 미도금이 발생되거나, 아연도금의 경우 도금 후 합금화 열처리 과정에서 산화막의 두께가 불균일하여 합금화도 차이가 발생하면 육안으로 쉽게 식별이 가능한 선형 결함이 유발되는 경향이 있다.

[38]

- [39] 상기의 기술의 문제점을 해결하기 위해 본 발명자들은 도금용 강판의 표면쪽에 산화성 원소인 Mn 및 Si의 존재 형태를 아래와 같이 제어함으로써 표면이 미려하고, 도금 박리 문제가 없는 용융도금강판을 제조하고자 하였다.

- [40] 즉, 본 발명의 한가지 구현례에 따른 강판은 Mn 및 Si의 GDS 농도 프로파일이 다음과 같은 특징을 가질 수 있다. 도 1의 GDS 프로파일을 참조하여 본 발명의 도금용 강판에 대하여 상세히 설명한다.

- [41] 도 1은 본 발명의 강판을 포함하는 용융도금강판에서 아연도금층을 제거한 이후에 표면부로부터 나타날 수 있는 Mn 성분의 전형적인 GDS 프로파일을 개략적으로 나타낸 그래프이다. 그래프에서 세로축은 Mn, Si 등 합금원소의 농도를 가로축은 깊이를 나타낸다. 도 1의 그래프로 예시한 바와 같이, 본 발명의 도금용 강판은 Mn 또는 Si 성분의 농도 프로파일이 표면(용융도금되었을 경우에는 도금층과의 계면)으로부터 내부로 향할 때 극대점과 극소점이 순차적으로 나타나는 형태를 가질 수 있다. 여기서 순차적으로 가진다는 것은 표면(계면)으로부터 깊이 방향으로 반드시 극대점이 먼저 나타난다는 것은 아니며, 경우에 따라서는 극소점이 먼저 나타날 수 있으나, 이후에 극대점과 극소점이 순차적으로 나타나야 한다는 것을 의미한다. 다만, 일부 구현례에서는 극소점이 나타나지 않을 수도 있으며, 이 경우에는 5 μ m 깊이 영역의 내부 농도를 극소점 농도로 할 수 있다. 또한, 표면의 합금원소 농도는 극대점의 농도보다 낮은 값을 가지나, 경우에 따라서는 표면과 극대점 사이에 합금원소 농도가 낮은 극소점이 나타날 수도 있다.

[42]

- [43] 상기 도 1로 예시한 GDS 농도 프로파일에서, 반드시 이로 제한하는 것은 아니나 표층부는 소지철로부터 합금원소가 많이 확산되지 않아 합금원소의 농도가 낮은 Fe 도금층에 해당하고, 극대점은 Fe 도금층과 소지철 사이의 계면 부근에 형성된 합금원소의 내부 산화물이 집중된 영역에 해당하며, Fe 도금층에서 소지

철 측에 나타나는 극소점은 합금원소를 포함하지 않는 Fe 도금층으로 합금원소가 확산하여 희석되거나, 내부산화가 발생된 극대점으로 합금원소가 확산되어 고갈된 영역에 해당한다.

[44]

[45] 본 발명의 한가지 구현례에서는 상기 극대점은 강판의 표면으로부터 0.05~1.0 μm 깊이에 형성될 수 있다. 만약, 이보다 깊은 영역에서 극대점이 나타난다면, 본 발명의 효과에 의한 극대점이라고 판단되지 않을 수 있다. 또한, 극소점은 강판의 표면으로부터 깊이 5 μm 이내의 위치에 형성될 수 있다. 상술하였듯이, 만일 극소점이 깊이 5 μm 이내의 지점에서 형성되지 않는다면 5 μm 깊이를 극소점이 형성되는 지점으로 할 수 있다. 5 μm 깊이의 농도는 모재의 농도와 실질적으로 동일하므로, 더 이상 농도가 감소하지 않는 지점으로 볼 수 있다.

[46]

이때, Mn 농도 프로파일과 Si 농도 프로파일에서 해당 원소의 극대점의 환산 농도(해당 지점의 농도를 모재의 농도로 나눈 값, % 단위로 표시)와 극소점의 환산 농도의 차이가 클수록 표면으로 확산되는 Mn 및 Si를 감소시킬 수 있기 때문에 중요하다. 본 발명의 한가지 구현례에서는 Mn의 경우, 극대점 환산 농도 - 극소점 환산 농도 값이 80% 이상일 수 있으며, Si의 경우의 상기 값의 차이는 50% 이상일 수 있다. Si는 Mn보다 산화성이 강한 원소로서, 산소 농도가 낮은 소지철 내부에서도 쉽게 내부산화를 일으키기 때문에 Mn보다 넓은 영역에서 산화가 발생할 수 있다. 따라서, Si의 극대점과 극소점 환산 농도의 차이가 Mn의 그것보다 작더라도 내부산화 정도가 작다고 할 수는 없다. 본 발명자들이 다양한 조건으로 실험한 결과, 상기의 조건을 만족하는 경우, 용융도금시 미도금이 발생하지 않고 도금 밀착성이 양호한 용융도금강판을 얻을 수 있었다. 그러나, Mn의 극대점과 극소점 환산 농도의 차이가 80% 미만이거나, Si의 극대점과 극소점 환산 농도의 차이가 50% 미만이면 점 또는 선형의 미도금이 발생하거나, 도금 박리가 발생하는 문제가 있을 수 있다. 즉, 이와 같이 함으로써 표면에 Mn 및 Si의 산화물이 생성되는 것을 방지할 수 있어서, 표면이 미려하고 도금밀착성이 양호한 용융도금강판을 제조할 수 있으며, 추후 합금화 열처리 과정을 거치더라도 표면에 선형 결함과 같은 결함이 발생하는 것을 억제할 수 있다. 상기 환산 농도 값의 차이가 클수록 유리하므로, 그 값의 상한을 굳이 정할 필요는 없다. 다만, 포함되는 원소들의 함량을 고려할 때, 상기 환산 농도 값의 차이는 Mn의 경우에는 400% 이하로 정할 수 있으며, Si의 경우에는 250% 이하로 정할 수 있다. 본 발명의 다른 한가지 구현례에서는 상기 Mn의 환산 농도 차를 90% 이상 또는 100% 이상으로 할 수 있으며, 상기 Si의 환산 농도 차를 60% 이상 또는 70% 이상으로 할 수도 있다.

[47]

[48] 이하, 본 발명에서 실시한 GDS 분석 방법에 대해 상세하게 설명한다.

[49]

GDS 농도 분석을 위해 용융도금된 강판을 길이 30~50mm의 크기로 전단하고, 상온에서 NaOH 용액에서 1차 세척 후 20~40vol%의 염산 수용액에 침지하여 도금층을 제거한다.

[50]

[51] *도금층 용해 과정에서 소지철 표면 손상을 방지하기 위해, 도금층과 산 용액 반응에 의한 기포 발생이 중단되면 10초 이내에 산 용액을 제거하고, 순수를 이용하여 소지철을 세척하고 건조하였다. 아직 용융도금되지 않은 도금용 강판이라면 이와 같은 도금층 제거 작업 없이도 분석할 수 있음은 물론이다.

[52]

GDS 농도 프로파일은 강판 두께 방향으로 1 내지 5nm 마다 강판에 함유된 모든 성분들의 농도를 측정한다. 측정된 GDS 프로파일에는 불규칙한 노이즈가 포함될 수 있으며, Mn 및 Si 농도의 극대점, 극소점을 산출하기 위해 측정된 농도 프로파일에 컷오프값이 100nm인 가우시안 필터를 적용하여 평균 농도 프로파일을 얻었고, 노이즈가 제거된 프로파일로부터 농도의 극대점과 극소점의 농도값과 깊이를 각각 구하였다. 또한, 본 발명에서의 언급하는 극대점과 극소점은 깊이 방향으로 서로 10nm 이상의 차이가 있을 때에만 극대점과 극소점으로 산출하였음을 유의할 필요가 있다.

[53]

[54] 본 발명에서 대상으로 하는 도금용 강판은 소지철과 상기 소지철 위에 형성된 Fe 도금층을 포함할 수 있다. 상기 소지철은 그 조성을 특별히 제한하지 아니한다.

[55]

단, Mn 0.1 내지 4중량%, Si 0.001 내지 2중량%를 함유하여 표면에 산화물이 생성되기 용이한 조성을 가지는 강판이라면, 본 발명에 의하여 도금성이 유리하게 개선될 수 있다. 소지철의 Mn 농도의 상한은 특별히 제한하지 않으나, 통상적으로 사용되는 조성을 고려할 때 그 상한을 4중량%로 제한할 수 있다. 또한 Mn의 농도의 하한을 특별히 제한하지 않지만, Mn이 0.1중량% 미만으로 함유된 조성은 Fe 도금층을 형성하지 않더라도 용융도금강판의 표면 품질이 미려하여 Fe 전기도금을 실시할 필요가 없다. Si 농도의 상한은 특별히 제한하지 않으나, 통상적으로 사용되는 조성을 고려할 때 그 상한을 2중량% 이하로 제한할 수 있고, Si 농도가 0.001중량% 미만에서는 Fe 전기도금과 소둔 내부산화를 동시에 실시하지 않더라도 용융도금 품질이 미려하므로 본 발명의 방법을 실시할 필요가 없다.

[56]

상기 Mn과 Si는 도금성에 영향을 미치는 원소이므로 그 농도를 상술한 바와 같이 제한할 수 있으나, 본 발명은 소지철의 나머지 성분에 대해서는 특별히 제한하지 아니한다.

[57]

다만, 합금성분을 다량 함유하는 강판의 경우에서 미도금 및 도금밀착성 저하가 심하게 일어날 수 있다는 측면을 고려하여, 본 발명의 한가지 구현례에서는 상기 소지철의 조성을 중량%로, Mn: 0.1~4%, Si: 0.001~2% C: 0.02~0.6%, Al: 0.001~1%, P: 0.05% 이하, S: 0.02% 이하, Cr: 1% 이하, B: 0.01% 이하, 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하는 것으로 할 수 있다. P 및 S는 불순물로서 첨가되지 않을수록 유리하며, Cr, B는 임의원소로서 첨가되지 않더라도 무방하므로 하한을 따로 정하지 아니한다. 상기 소지철은 상술한 성분 외에도 Ti, Mo, Nb 등의 원소를 합계로 1.2% 이하로 더 포함할 수 있다. 상기 소지철에 대해서는 특별히 제

한하지 않으나, 본 발명의 한가지 구현례에서는 상기 소지철로 냉연강판 또는 열연강판을 사용할 수 있다.

[58]

[59] 본 발명의 한가지 측면에서는 상기 도금용 강판을 포함하는 용융도금강판이 제공될 수 있으며, 상기 용융도금강판은 도금용 강판 및 상기 도금용 강판의 표면에 형성된 용융도금층을 포함할 수 있다. 이때, 용융도금강판으로서는 상용되는 것이라면 어떤 것이라도 적용할 수 있으며, 특별히 그 종류를 제한하지 아니한다.

[60]

[61] 다음으로 상술한 유리한 효과를 가지는 도금용 강판 및 용융도금강판을 제조하는 방법의 한가지 예시적인 구현례를 설명한다. 본 발명의 한가지 구현례에 따르면, 도금용 강판은 소지철을 준비하는 단계; 상기 소지철에 대하여 전기도금을 실시하여 산소가 5~50중량%로 포함된 Fe 도금층을 형성하는 단계; 상기 Fe 도금층이 형성된 소지철을 소둔하여 도금용 강판을 얻는 단계를 포함하는 과정에 의하여 제조될 수 있다.

[62]

[63] Mn 1.3%, Si 0.3% 및 기타 합금원소를 포함하는 열간 프레스 성형용 냉연강판을 N_2 -5% H_2 , 이슬점 +5°C 분위기, 온도 800°C에서 53초간 소둔하고 냉각한 후 투과전자현미경으로 관찰하였다. 상기 가열하는 전체 시간 동안 분위기는 동일하게 유지되었으며, 냉각시에는 Fe가 산화되지 않도록 이슬점 온도를 -40°C로 유지하였다. 소둔 전에 철 부착량으로 1.93g/m²이 되도록 산소를 6.8중량% 함유하는 Fe 전기도금을 실시한 경우와 실시하지 않은 경우로 나누어서 나타나는 현상을 관찰하였다.

[64]

[65] 관찰결과, Fe 도금을 실시하지 않고 이슬점 +5°C에서 소둔된 강판은 표층부터 미세한 Mn, Si 산화물이 관찰되고, 소지철 내부에는 두꺼운 입계 산화물이 형성되는 것을 알 수 있었다. 이는 냉간압연 조직이 승온 과정에서 회복 및 미세 결정립으로 재결정되는 단계부터 입계 산화물이 형성되기 시작하고, 소둔 온도가 상승하고 소둔 시간이 증가할수록 결정립이 조대화된 소지철 내부로 산소가 유입되면서 입계 위주의 산화물이 생성되기 때문이다. 이러한 형태는 결국 GDS 프로파일에서 Mn 및 Si 성분의 농도가 완만하게 변화하여 극대점과 극소점이 제대로 나타나지 않거나 나타난다고 하더라도 환산 농도의 차이가 본 발명에서 제한하는 범위를 충족하지 못하게 된다.

[66]

그러나, 5 내지 50중량%의 산소를 함유한 Fe 도금층을 철 부착량으로 1.99g/m²이 되도록 도금한 후 소둔하게 되면, Fe 도금층 영역에는 산화물이 거의 생성되지 않으며, Fe 도금층과 소지철 계면 및 소지철 내부에 입자 형태의 산화물이 생성되고, 이 산화물이 내부산화물의 핵으로 작용하여 강판 표면과 수직한 방향으

로 선형의 산화물이 성장해간다. 그러나, 내부 산화물 생성 깊이는 Fe 도금층을 실시하는 경우보다 Fe 도금층을 형성하지 않은 경우에 더 깊게 산화물이 생성된다. 이와 같은 경우에는 Fe 도금층(표층부)에는 Mn과 Si 성분이 적게 존재하며, 계면에서 극대값을 나타낼 뿐만 아니라 극대값보다 깊은 영역의 Mn, Si 함량이 크게 감소하는 고갈층을 가질 수 있다.

[67] 한편, Fe 도금을 실시하지 않고 높은 이슬점 분위기에서 소둔하게 되면, 소지철 표면부터 미세 재결정 조직의 입계에 산화물이 생성되어 결정 성장을 억제하므로 미세 산화물로 둘러싸인 불규칙한 미세 결정립이 생성되는 반면, 산소 함량이 높은 도금층을 형성한 후 $-15^{\circ}\text{C}\sim+30^{\circ}\text{C}$ 의 높은 이슬점에서 소둔하게 되면, Fe 도금층은 Mn, Si 등의 산화성 합금원소가 포함되지 않아 도금층의 결정립계에 산화물이 생성되지 않고, Fe 도금층과 소지철 계면에 산화물이 생성되므로, 균일한 두께의 Fe 도금층 조직과 소지철 내부의 결정립이 구분되는 특징이 있다. 그러나, 소둔로 내 이슬점, 소지철의 연신율, 강 성분 등에 따라 Fe 도금층과 소지철의 경계가 뚜렷하게 나타나지 않는 경우도 있으므로, Fe 전기도금을 실시한 후 소둔로 내 이슬점을 $-15^{\circ}\text{C}\sim+30^{\circ}\text{C}$ 로 제어하더라도 반드시 이와 같은 특징을 갖는 것은 아니다.

[68]

[69]

[70] *소둔 내부산화법은 산화 환원법과 달리 층상의 산화물층을 형성하지 않으므로, Mn, Si 등의 합금원소가 다량 함유되는 열간 프레스 성형용 강판의 용융도금 시 도금밀착성을 개선하는데 우수한 특성을 나타내지만, 소둔로 내 수증기가 필연적으로 강판의 표면을 우선 산화시킨 후 산소가 내부로 침투하게 되므로, 표면 산화물을 근본적으로 제거할 수는 없다.

[71]

[72] 상기의 문제를 해결하기 위해, 본 발명자들은 많은 실험을 통해 산소가 다량 함유된 Fe 도금층을 형성한 후 높은 이슬점 분위기에서 소둔하게 되면, 소둔로 내 수증기로부터 산소가 Fe 도금층 표면에 Mn, Si 등 합금원소의 표면산화물이 형성되지 않으면서도, Fe 도금층에 함유된 산소가 소지철 내 Mn, Si 등의 합금원소를 내부 산화시켜 표면으로 확산되는 것을 효과적으로 억제할 수 있다는 것을 발견하였다. 소둔로 내 높은 이슬점으로 인해 강 중으로 유입된 산소는 합금원소를 추가로 내부산화시키므로, 강 표면에는 합금원소의 표면 산화물이 거의 생성되지 않아 용융도금강판의 표면 품질 및 도금밀착성이 획기적으로 개선되며, 합금화 용융아연도금강판을 제조할 시에도 합금화 반응을 촉진시켜 표면 결함이 없고 균일한 합금화 용융도금강판을 얻을 수 있다.

[73]

[74] 보다 상세하게는 냉연강판(소지철)에 5 내지 50중량%의 산소를 함유하는 Fe 도금층을 형성하고, 이슬점 -15°C 내지 $+30^{\circ}\text{C}$ 로 제어된 소둔로에서 강판의 기계적 물성이 확보될 수 있도록 600 내지 950°C 의 온도로 승온한 후 다시 냉각하여 용융

도금을 실시하면, 미도금이 억제되고, 도금밀착성이 우수한 용융도금강판을 얻을 수 있다.

[75]

[76] 본 발명의 한가지 구현례에서는 상기 Fe 도금층은 연속도금공정을 통하여 형성될 수 있으며, 이때의 Fe 도금량은 Fe 부착량 기준으로 0.5 내지 3.0g/m^2 이 되도록 할 수 있다. Fe 도금량이 0.5g/m^2 미만이면, 통상의 연속소둔 공정에서 Fe 도금층에 의한 합금원소의 환산 억제 효과가 부족해질 수 있다. 또한, 3.0g/m^2 을 초과하더라도 합금원소의 억제 효과는 더욱 증가할 수 있으나, 높은 도금량을 확보하기 위하여 복수의 도금셀을 운용해야 하며, 불용성 양극을 사용하는 경우 전기도금 용액이 급격하게 산성화되어 도금효율이 저하되며, 슬러지가 발생하는 문제가 있어 경제적이지 못하다. 본 발명의 다른 한가지 구현례에서 상기 Fe 도금량은 1.0 내지 2.0g/m^2 이 될 수 있다. Fe 도금층을 형성한 후 내부산화물을 시키게 되면, Fe 도금층과 소지철의 계면 또는 계면 직하에 내부 산화물을 형성하게 되므로 Mn과 Si 농도의 극대점은 0.05 내지 $1.0\mu\text{m}$ 영역에 존재하게 된다. 본 발명의 0.5 내지 3.0g/m^2 의 Fe 도금량은 소둔 후의 0.05 내지 $0.4\mu\text{m}$ 의 두께에 해당할 수 있다.

[77]

[78] 또한, 상술한 높은 산소농도를 가지는 Fe 도금층은 후속되는 소둔 공정의 온도, 이슬점 온도 및 분위기를 제어함으로써 도금용 강판 내부에 Mn 및 Si 원소의 GDS 농도 프로파일에서 극대점과 극소점이 형성되고 상기 극대점에서의 환산 농도와 극소점에서의 환산 농도가 본 발명의 한가지 구현례에서 제한하는 수치 범위를 충족할 수 있도록 한다. 이러한 점을 고려하여, 본 발명의 한가지 구현례에서 상기 Fe 도금층 내 산소 농도는 5 내지 $50\text{중량}\%$ 일 수 있으며, 다른 한가지 구현례에서는 10 내지 $40\text{중량}\%$ 일 수 있다. 표면산화물 억제효과를 얻기 위해서는 Fe 도금층 내의 산소량이 충분히 많아야 한다. Fe 도금층 내 산소 농도가 $5\text{중량}\%$ 미만이라도 Fe 도금량을 증가시켜 표면산화물 억제 효과를 얻을 수 있으나, 이와 같은 효과를 얻기 위해서는 3.0g/m^2 을 초과해서 도금을 실시해야 하므로 상술한 여러가지 문제가 발생할 수 있다. 또한, 산소의 함량이 $5\text{중량}\%$ 에 미달할 경우 Mn과 Si의 GDS 프로파일에 극대점과 극소점을 순차로 형성시키기 어려우므로, 본 발명의 한가지 구현례에서는 상기 Fe 도금층 중 산소의 함량을 $5\text{중량}\%$ 이상으로 제어한다. 한편, Fe 도금층 내 산소 농도가 증가할수록 소둔 중 표면산화물 억제효과는 더 증가할 수 있으나, 통상의 전기도금 방법으로는 $50\text{중량}\%$ 를 초과하는 도금층을 얻기 어렵기 때문에 상한을 $50\text{중량}\%$ 로 제한할 수 있다. 본 발명의 다른 한가지 구현례에서는 상기 Fe 도금층 중의 산소농도를 $10\sim 40\%$ 로 제한할 수도 있다.

[79]

- [80] 본 발명의 한가지 구현례에서 소둔 온도는 균열대의 강판 온도를 기준으로 600°C 내지 950°C일 수 있다. 소둔 온도가 지나치게 낮으면 냉연강판 조직이 적절하게 회복, 재결정이 되지 않아 강판의 강도, 연신율 등의 기계적 물성을 확보하기 어렵고, 950°C를 초과하게 되면 강 중 합금원소들이 빠르게 표면으로 확산되어 용융도금 품질이 불량해지며, 불필요하게 고온으로 조업하게 되므로 경제적이지 못하다.
- [81]
- [82] 한편, 본 발명의 한가지 구현례에서 소둔로 내부의 이슬점은 -15°C 내지 +30°C일 수 있다. 이슬점이 -15°C 미만이면, 강 내부로 유입되는 산소량이 감소하여 표면 산화만 가중시키고 내부산화가 발생되지 않으므로, 표면에 산화물이 다량 존재하게 되어 용융도금품질이 나빠지게 된다. 또한, 이슬점이 +30°C를 초과하더라도 내부산화가 증가하여 합금원소의 확산을 억제하여 표면산화를 억제하는 효과는 더욱 증가하지만, 수증기 공급량이 급격하게 증가하므로 가습 설비 용량이 불필요하게 커져야 하며, 냉각된 수증기가 응축되어 연속 소둔에서 장기간 적용하게 되면 설비 문제가 발생할 수 있다. 상기 이슬점은 600~950°C에서 상술한 범위로 관리될 수 있으며, 그보다 낮은 온도 범위에서는 보다 완화된 조건으로 관리될 수 있다. 본 발명의 다른 한가지 구현례에서는 상기 이슬점은 -10~+20°C로 제한될 수도 있다.
- [83]
- [84] 또한, 소둔 중 소지철과 Fe 도금층의 산화를 방지하기 위해서는 소둔 시 분위기가스 중 수소농도를 부피%로 1% 이상으로 정할 수 있다. 수소 농도가 1% 미만이면, H₂ 및 N₂ 가스에 불가피하게 포함되는 미량의 산소를 효과적으로 산화시켜 제거하지 못하여 산소 분압이 증가하여 소지철의 표면산화를 유발할 수 있다. 한편 수소 농도가 70%를 초과하면, 가스 유출 시 폭발 위험, 고수소 작업에 따른 비용이 증가하므로, 상기 수소 농도를 70% 이하로 정할 수 있다. 상기 수소(H₂) 외에는 불가피하게 포함되는 불순 가스를 제외하고는 실질적으로 질소(N₂)일 수 있다.
- [85]
- [86] 그리고, 본 발명의 한가지 구현례에 따르면 소둔 시 목표 온도에 도달한 이후의 유지 시간을 5~120초로 제한할 수 있다. 소둔 시 소지철 내부까지 충분히 열전달되어 두께 방향으로 균일한 기계적 물성을 얻기 위해서는 소둔 목표 온도에서 5초 이상으로 유지할 필요가 있다. 한편 고온의 소둔 유지시간이 지나치게 길어지면, Fe 도금층을 통한 합금방해원소의 확산이 증가하여 표면 산화물 생성량이 증가하고, 결과적으로 용융도금 품질이 불량해지므로 120초 이하로 제한할 수 있다.
- [87]

- [88] 이하, 상술한 내용에 기초하여 다량의 산소를 포함하는 Fe 도금층을 형성한 냉연강판이 높은 이슬점 분위기에서 소둔 중 Mn, Si의 표면 확산이 억제되는 효과를 도 2를 참조하여 보다 상세하게 설명한다.
- [89] 도 2는 본 발명의 조건에 따라 강판의 온도를 올리는 것에 따라 강판 내부에서 일어나는 현상을 개략적으로 나타낸 것이다. 도 2의 (a)는 산소가 다량 함유된 Fe 도금층이 형성된 소지철의 단면 개략도를 나타내었다. 소지철에는 Mn, Si 등의 합금 원소가 포함되며, Fe 도금층은 5 내지 50중량%의 산소와 전기도금 중 불가피하게 혼입되는 불순물이 포함되며, 잔부가 Fe로 구성된다.
- [90] 도 2의 (b)에는 Fe 도금된 냉연강판을 1 내지 70% H₂가 함유된 질소 분위기에서 약 300~500°C로 가열한 상태를 나타내었다. 다량의 산소를 함유한 Fe 도금층 표면은 서서히 환원되어 산소가 제거되지만, Fe 도금층과 소지철의 계면에는 소지철로부터 확산된 Mn, Si 등이 Fe 도금층의 산소와 결합하여 내부산화물이 생성되기 때문에 표면으로 확산이 억제된다. 또한, 온도가 증가할수록 소지철 내부에서 확산된 Mn과 Si가 축적되면서 계면의 내부산화물은 서서히 성장하게 된다. 승온 단계의 저온 영역에서 소둔로 내 이슬점이 -90°C 내지 +30°C까지 넓게 변화하더라도, 온도가 낮아 수증기가 해리된 산소가 강 내부로 확산되는 속도보다 Fe 도금층 내에 다량의 산소가 존재하며, Fe 도금층이 환원되어 산소가 방출되는 속도가 더 빠르기 때문에 저온 구간에서는 소둔로 내 이슬점이 변하더라도 큰 영향을 받지 않는다. 따라서, 본 단계에서는 이슬점 제어는 크게 중요한 요소가 아니다.
- [91] 그러나, Fe 도금층 내부의 산소량은 중요한 역할을 하는 것으로서, 저온 단계에서 Fe 도금층과 소지철 계면 및 소지철 내부에 미세한 내부산화물이 많이 발생하게 되면, 소지철 내부의 합금원소들이 지속적으로 내부산화가 될 수 있는 산화물 핵으로 작용하게 된다. 이러한 산화물 핵이 생성되기 위해서는 산소와 합금 성분의 농도가 동시에 높아야 하는데, 만약 Fe 도금층에 충분히 많은 산소가 포함되어 있다면 산소 농도가 높은 Fe 도금층과 합금원소 농도가 높은 소지철의 계면 부근에서 산화물 핵이 다량 생성된다. 그러나, Fe 도금층에 산소가 거의 포함되지 않는다면, 소지철에 포함된 합금원소는 Fe 도금층을 통과하여 표면에 산화물을 형성하게 된다. 이후 온도를 올리게 되면 Fe 도금층의 산소는 더욱 고갈되고, 소지철 내 합금원소의 확산은 더욱 가속되므로 표면 산화물 생성이 증가한다.
- [92] 도 2의 (c)에는 동일한 환원 분위기에서 500~700°C로 승온했을 때 소지철의 단면 개략도를 나타내었다. 승온 과정에서 소둔로 내부는 이슬점을 -15°C 내지 +30°C로 제어하는 것이 좋다. 온도가 상승하게 되면, Fe 도금층이 충분히 환원되어 산소 농도가 낮아지므로 산소의 방출 속도가 느려지는 반면, 소둔로 내의 수증기가 해리되어 강 내부로 확산되는 속도가 크게 증가한다. 따라서, Fe 도금층이 완전히 환원되는 온도보다 낮은 500~700°C 영역에서부터 이슬점을 상승시켜 주게 되면, 강 내부의 Mn과 Si가 Fe 도금층을 통과하여 표면으로 확산하는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

- [93] 도 2의 (d)에는 이슬점을 -15°C 내지 $+30^{\circ}\text{C}$ 로 조절하면서 $600\sim 950^{\circ}\text{C}$ 영역의 고온에서 유지한 후 강판의 단면 개략도를 나타내었다. 소지철 내부에서는 Mn, Si가 지속적으로 확산되고, 강판 표면에서는 수증기로부터 공급되는 산소가 빠르게 침투하여 공급되기 때문에 Mn과 Si는 내부에서 산화되는데, 저온 구간에서 Fe 도금층과 소지철 계면에 Fe 도금층의 산소와 반응하여 생성된 입자 형태의 Mn, Si 산화물은 산화물이 성장할 수 있는 핵으로 작용하게 되므로, 내부 산화물은 Fe 도금층과 소지철의 경계면에 집중하여 성장하게 된다. 뿐만 아니라, 산소의 확산 속도는 원자 크기가 큰 Mn, Si보다 빠르기 때문에 소지철 내부의 입계 뿐만 아니라 입내를 통해서도 내부산화물이 깊게 생성된다.
- [94] 이상, 온도별로 제어 조건을 설명하였으나, 소둔 공정에서 가장 핵심적인 단계는 강판 온도를 $600\sim 950^{\circ}\text{C}$ 에서 유지하는 단계로서, 이 온도 영역에서 분위기의 이슬점을 제어하는 것 만으로도 도금용 강판 내부의 산화물 분포를 효과적으로 제어할 수 있다. 물론, 이와 같은 이슬점 제어는 상기 유지단계 전의 모든 과정에서 이루어지더라도 특별히 문제되지는 아니한다. 그 뿐만 아니라, 상술한 과정은 본 발명의 한가지 구현례를 설명에 예시하는 것에 불과한 것으로서, 언제나 본 발명의 반응 기구가 상술한 설명에 구속되어 해석된다는 것은 아니라는 점에 유의할 필요가 있다.
- [95]
- [96] 상기 소둔 단계 이후 소둔한 강판을 냉각할 수 있다. 소둔 단계 이후 냉각 단계에서의 냉각 조건은 최종 제품의 표면 품질, 즉 도금 품질에 큰 영향을 주지 않기 때문에 본 발명에서 냉각 조건을 특별히 제한할 필요는 없다. 다만, 냉각 과정에서 철 성분의 산화를 방지하기 위하여 최소한 철에 대해서는 환원성인 분위기가 적용될 수 있다.
- [97]
- [98] 본 발명의 한가지 구현례에 따르면, 상술한 과정에 의하여 얻어진 도금용 강판에 대해 용융도금하여 용융도금층을 형성할 수 있다. 본 발명에서 용융도금방법은 특별히 제한하지 않는다. 본 발명의 도금은 열간 프레스 성형용 강판에 사용되는 도금 방법이라면 그 종류를 특별히 제한하지 아니하며, 몇 가지 제한되지 않는 예를 든다면 용융아연도금이나 용융알루미늄도금 등을 들 수 있다. 용융아연도금이나 용융알루미늄 도금에서 반드시 순수한 아연이나 알루미늄을 사용할 필요는 없으며 마그네슘, 알루미늄, 아연이나 기타 도금층에 포함되는 합금원소를 포함하는 합금도금도 충분히 사용될 수 있음에 유의할 필요가 있다.
- [99]
- [100] 또한, 본 발명에서는 상술한 합금조성을 가지는 소지철이라면 본 발명에 따른 도금용 강판 또는 용융도금강판의 소지철로서 제한 없이 적용 가능하므로 소지철을 제조하는 방법에 대해서는 구체적으로 한정하지 않을 수 있다.
- [101]

- [102] 본 발명의 한가지 구현례에서 Fe 도금층은 전기도금방식을 통하여 소지철의 표면에 형성될 수 있으며, 전기도금용액의 조건과 도금조건을 적절하게 제어함으로써 형성되는 Fe 도금층 산소농도를 제어할 수 있다.
- [103] 즉, 본 발명에서 Fe 도금층을 형성하기 위해서는 제1철 이온 및 제2철 이온을 포함하는 철 이온; 착화제; 및 불가피한 불순물을 포함하며, 상기 철 이온 중 제2철 이온의 농도는 5 내지 60 중량%인 전기도금용액을 사용할 수 있다.
- [104] 본 발명의 한가지 구현례에 따르면, 전기도금용액은 제1철 이온 및 제2철 이온을 포함한다. 높은 도금 효율을 얻기 위해서는 제1철 이온만 포함되는 것이 유리할 수 있으나, 제1철 이온만 포함하는 경우, 용액이 변질되어 도금 효율이 급격하게 하락하므로, 연속 전기도금 공정에서 품질 편차를 유발할 수 있으므로, 상기 제2철 이온을 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 제2철 이온의 농도는 제1철과 제2철 이온 총합의 5 내지 60 중량%인 것이 바람직하며, 5 내지 40 중량%인 것이 보다 바람직하다. 5% 미만인 경우, 음극에서 제2철이 제1철로 환원되는 속도가 양극에서 제1철이 제2철로 산화되는 속도보다 작아, 제2철 농도가 급격하게 상승하고, pH가 급격하게 하락하면서 도금 효율이 지속적으로 저하된다. 반면, 제2철의 이온의 농도가 60%를 초과하게 되면, 음극에서 제2철이 제1철로 환원되는 반응량이 제1철이 환원되어 금속 철로 석출되는 반응량보다 크게 증가하게 되므로 도금 효율이 크게 하락하며 도금 품질이 저하된다. 따라서, 도금량, 작업 전류밀도, 용액 보급량, 스트립에 묻어 유실되는 용액량, 증발에 의한 농도 변화 속도 등 설비 및 공정 특성을 고려하여, 상기 철 이온 중 제2철 이온의 농도를 5 내지 60 중량%가 되도록 하는 것이 바람직하다.
- [105] 상기 철 이온의 농도는 상기 전기도금용액 1L당 1 내지 80g인 것이 바람직하며, 1L당 10 내지 50g인 것이 보다 바람직하다. 1g/L 미만인 경우, 도금 효율과 도금 품질이 급격하게 저하되는 문제가 있고 반면, 80g/L를 초과하면 용해도를 초과하게 되어 침전이 발생할 수 있으며, 연속 도금 공정에서 용액 유실에 의한 원료 손실이 증가하므로 경제적이지 못하다.
- [106] 본 발명의 전기도금용액은 착화제를 포함하는데, 제2철을 다량 함유하면서도 슬러지가 발생하지 않고, 높은 도금 효율을 유지하기 위해 아미노산 또는 아미노산 중합체를 착화제로 사용하는 것이 바람직하다.
- [107] 아미노산은 카르복실기(-COOH)와 아민기(-NH₂)가 결합되어 있는 유기 분자를 지칭하고, 아미노산 중합체는 2개 이상의 아미노산이 중합되어 형성된 유기 분자를 의미하며, 아미노산 중합체는 아미노산과 유사한 착화제 특성을 나타낸다. 따라서, 이하 설명에서 아미노산과 아미노산 중합체를 통칭하여 아미노산이라고 표기한다.
- [108] 아미노산은 중성의 물에 용해하게 되면, 아민은 수소 이온과 결합하여 양전하를 갖게 되고, 카르복실기는 수소 이온이 해리되어 음전하를 가지므로, 아미노산 분자는 전하 중성을 유지하게 된다. 한편, 용액이 산성화되면, 카르복실기는 수소 이온과 재결합하여 전하 중성이 되고, 아민은 양전하를 가지므로, 아미노산

분자는 양이온을 형성하게 된다. 즉, 아미노산은 약산성의 수용액 내에서 전하 중성 또는 양이온을 형성하게 된다.

- [109] 철 이온이 함유된 산성의 전해액에 아미노산을 투입하면, 제1철 이온 및 제2철 이온과 착화되는데, 아미노산과 착화된 철 이온은 착화된 상태에서 양이온 상태를 유지하게 된다. 따라서, 복수의 카르복실기를 갖는 통상의 착화제가 약산성의 수용액에서 음전하를 띄는 것과 전기적으로 반대의 특성을 나타낸다.
- [110] 또한, 아미노산은 구연산, EDTA 등의 복수의 카르복실기를 포함하는 착화제에 비해 철 이온과 형성하는 결합수가 적고 결합력은 약하지만, 슬러지를 발생시키는 제2철 이온과의 결합력은 충분히 강하기 때문에 제2철 이온에 의한 침전을 방지할 수 있다. 뿐만 아니라, 제2철 이온이 착화되더라도 양이온을 유지할 수 있기 때문에 제2철 이온이 음극에 쉽게 전달되어 제1철 이온으로 환원되어 도금 반응에 참여할 수 있는 반면, 양극으로 이동이 억제되어 제2철 이온의 생성 속도가 둔화되므로, 장기간 연속 도금을 실시하더라도 제2철 이온 농도가 일정 수준을 유지하게 되고 도금 효율이 일정하게 유지되며, 전해액을 교체할 필요가 없어진다.
- [111] 한편, 연속 전기도금 공정에서 도금에 의해 용액 내 철 이온이 소진되면 용액은 산성화되는데, 동일한 양의 철 이온이 석출되더라도 제1철 이온만 함유된 용액보다 제2철 이온이 함께 포함된 용액은 pH 변화가 감소하게 된다. pH가 높아지면 일부 제2철 이온이 수산 이온과 결합하고, pH가 감소하면 수산 이온이 분리되어 중화되기 때문에 제2철 이온을 포함한 용액은 별도의 pH 완충제가 없어도 pH 변화가 둔화되어 pH 완충제 역할을 하게 되므로, 연속 전기도금 공정에서 전기 도금 효율을 일정하게 유지할 수 있다.
- [112] 따라서, 아미노산을 착화제로 사용하여, 슬러지를 방지할 수 있고, 제1철 이온 뿐만 아니라 제2철 이온도 도금 원료로 사용할 수 있으며, 제1철 이온과 제2철 이온을 혼합하여 사용하게 되면 용액의 pH 변화를 둔화시키고, 제2철 이온의 축적을 용이하게 방지할 수 있기 때문에 연속 전기도금 공정에서 전기 도금 효율과 도금 품질을 일정하게 유지할 수 있다.
- [113] 한편, 상기 착화제는 상기 철 이온과 착화제의 몰 농도비가 1: 0.05 내지 2.0이 되는 양으로 투입되는 것이 바람직하며, 1: 0.5 내지 1.0이 되는 양으로 투입되는 것이 보다 바람직하다. 0.05 미만인 경우, 과량으로 함유된 제2철 이온이 수산 이온 또는 산소와 결합하여 슬러지를 형성하는 것을 억제하지 못하고, 제2철이 포함되지 않더라도 도금 효율이 매우 저하되며, 나아가 버닝을 유발하게 되어 도금 품질이 나빠진다. 반면, 2.0을 초과하더라도 슬러지 억제 효과와 도금 품질은 유지되나, 과전압이 상승하여 도금 효율이 저하되며, 황산철 등 철 이온을 함유한 원료 대비 상대적으로 고가인 아미노산을 불필요하게 과잉으로 포함하게 되므로 원료 비용이 상승하게 되어 경제적이지 못하다.
- [114] 상기 착화제는 아미노산 또는 아미노산 중합체 중에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하며, 예를 들어, 알라닌, 글리신, 세린, 트레오닌, 아르기닌, 글루타민, 글루탐산 및 글리실글리신 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [115] 상기 아미노산을 착화제로 사용하고, 용액 온도 80°C이하, pH 2.0 내지 5.0으로 유지하면서, 전류 밀도 3 내지 120A/dm²로 전기 도금을 실시하면, 도금 효율이 높고, 산소 농도가 높은 Fe 도금층을 얻을 수 있다.
- [116] Fe 전기도금 용액의 온도는 Fe 도금층의 품질에는 크게 영향을 미치지 않으나, 80°C를 초과하게 되면, 용액의 증발이 극심해져서 용액의 농도가 지속적으로 변하게 되어 균일한 전기도금이 어려워진다.
- [117] Fe 전기도금 용액의 pH가 2.0 미만이면, 전기도금 효율이 저하되어 연속도금 공정에 적합하지 못하며, pH가 5.0을 초과하게 되면 도금 효율은 증가하나 연속 전기도금 중 철 수산화물이 침전되는 슬러지가 발생되어 배관 막힘, 롤 및 설비 오염의 문제가 발생하게 된다.
- [118] 전류 밀도는 3A/dm² 미만이면, 음극의 도금 과전압이 하락하여 Fe 전기도금 효율이 하락하므로 연속도금공정에 적합하지 않고, 120A/dm²를 초과하게 되면, 도금 표면에 버닝이 발생하여 전기도금층이 불균일하고, Fe 도금층이 쉽게 탈락하는 문제가 발생한다.
- [119] 본 발명은 상술한 바와 같이, Fe 도금층에 5 내지 50중량%의 산소를 함유하는 것이 좋다. Fe 도금층에 산소가 혼입되는 원인은 다음과 같다. 음극을 인가한 강판 표면에 철이 석출되는 과정에서 동시에 수소 이온이 수소 기체로 환원되면서 pH가 상승하게 된다. 따라서, 제1철 및 제2철 이온은 모두 일시적으로 OH⁻ 이온과 결합하게 되고, Fe 도금층이 형성될 때 함께 혼입될 수 있다. 만약, 아세트산, 유산, 구연산, EDTA 등 음이온성 착화제를 사용하게 되면, 착화제가 OH⁻ 이온과 결합된 철 이온이 평균적으로 음전하를 띄게 되며, 전기도금을 위해 음극을 인가하면, 전기적으로 반발력이 발생하여 Fe 도금층으로 혼입이 억제된다. 반면, 아미노산은 pH 2.0 내지 5.0에서 전기적으로 중성이며, pH 2.0미만의 강산에서는 양이온을 띄게 되는데, 아미노산과 결합한 철 이온에 1~2개의 OH⁻가 결합하더라도 양이온을 띄게 되므로 전기 도금을 실시하는 음극과 전기적 인력이 발생하여 산소를 다량 혼입하게 된다. 따라서, 철 이온과 아미노산의 몰 농도비를 1:0.05 내지 1:2.0이 되도록 아미노산을 착화제로 사용하고, pH 2.0 내지 5.0을 유지하여 Fe 전기도금을 실시하게 되면, 도금 효율이 높고, 슬러지 발생이 억제되면서도 산소를 5 내지 50중량%로 함유하는 Fe 도금층을 얻을 수 있다.
- [120] Mn, Si를 함유한 강판의 용융도금 품질을 확보하기 위해서는 Fe 도금층의 도금량을 철 농도를 기준으로 0.5 내지 3.0 g/m²으로 처리하는 것이 좋다. Fe 도금량의 상한은 특별히 한정하지 않지만, 연속 도금공정에서 3.0g/m²을 초과하게 되면, 복수개의 도금셀이 소요되거나, 생산속도가 저하되므로 경제적이지 못하다. 뿐만 아니라, Fe 전기도금량이 많으면 연속 공정에서 Fe 전기도금 용액이 급격하게 변성되어 pH가 하락하고 도금 효율이 크게 저하되어 용액 관리가 어려워지는 문제가 있다. 반면, Fe 전기도금량이 0.5g/m² 미만이면, Fe 도금층 내에 포함된 산소가 빠르게 환원되어 제거되므로, 소지철로부터 Mn, Si이 확산되어 표면 산화물

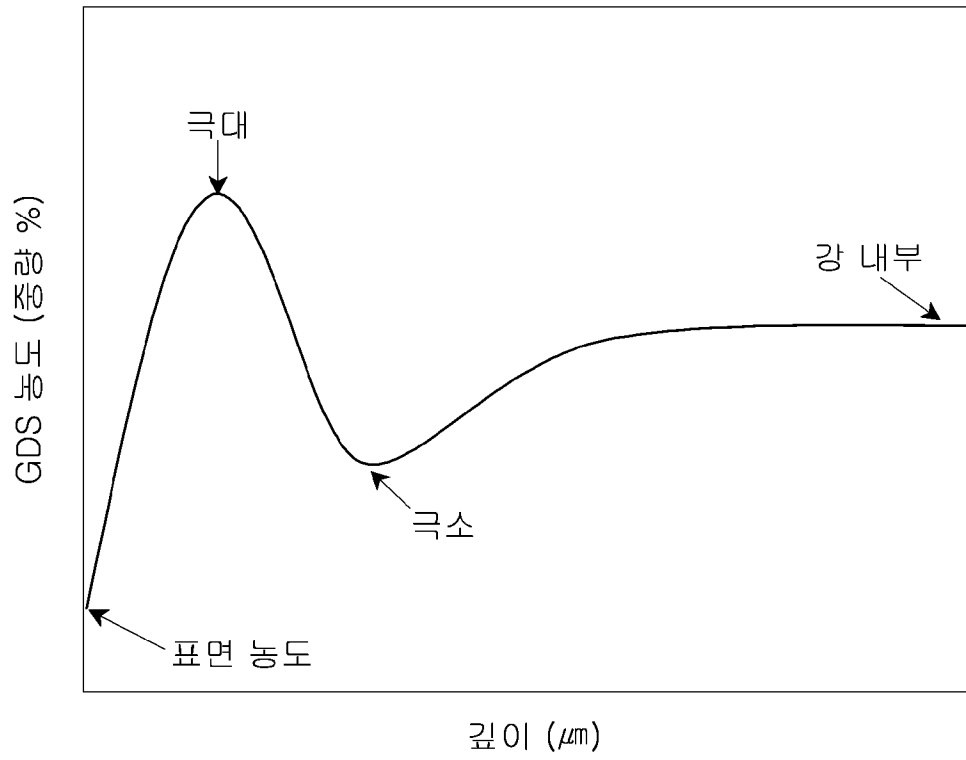
이 형성되는 것을 효과적으로 억제하지 못하게 되어 용융도금 품질이 저하되는 문제가 있다. 상기 Fe 도금량은 도금층 내 함유된 철 농도로 Fe 도금층이 소둔 중 완전하게 환원되면 약 0.05 내지 $0.4\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다.

청구범위

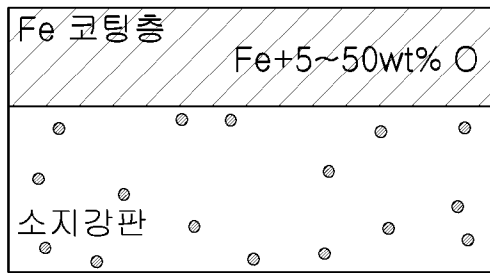
- [청구항 1] 중량%로, Mn: 0.1~4%, Si: 0.001~2%, C: 0.02~0.6%, Al: 0.001~1%, P: 0.05% 이하, S: 0.02% 이하, Cr: 1% 이하, B: 0.01% 이하, 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하는 조성을 가지고,
표면으로부터 깊이방향으로 관찰한 Mn 성분의 GDS 프로파일과 Si 성분의 GDS 프로파일이 각각 순차적으로 극대점과 극소점을 포함하며,
상기 Mn 성분의 GDS 프로파일의 극대점에서의 Mn 농도를 모재의 Mn 농도로 나눈 값과 상기 Mn 성분의 GDS 프로파일의 극소점에서의 Mn 농도를 모재의 Mn 농도로 나눈 값의 차이(Mn의 환산 농도 차)가 80% 이상이고,
상기 Si 성분의 GDS 프로파일의 극대점에서의 Si 농도를 모재의 Si 농도로 나눈 값과 상기 Si 성분의 GDS 프로파일의 극소점에서의 Si 농도를 모재의 Si 농도로 나눈 값의 차이(Si의 환산 농도 차)가 50% 이상인 강판.
단, 깊이 5 μ m 이내에서 극소점이 나타나지 않을 경우에는 깊이 5 μ m 지점을 극소점이 나타난 지점으로 한다.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 강판은 소지철 및 상기 소지철의 표면에 형성된 Fe 도금층을 포함하며, 상기 표면은 Fe 도금층의 표면인 강판.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 Mn의 환산 농도 차이가 90% 이상이고, Si의 환산 농도 차이가 60% 이상인 강판.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 극대점이 형성되는 깊이는 0.05~1.0 μ m 인 강판.
- [청구항 5] 제 1 항 내지 제 4 항의 도금용 강판 및 상기 도금용 강판 위에 형성된 용융 도금층을 포함하는 용융도금강판.
- [청구항 6] 중량%로, Mn: 0.1~4%, Si: 0.001~2%, C: 0.02~0.6%, Al: 0.001~1%, P: 0.05% 이하, S: 0.02% 이하, Cr: 1% 이하, B: 0.01% 이하, 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하는 조성을 가지는 소지철을 준비하는 단계;
상기 소지철에 대하여 전기도금을 실시하여 산소가 5~50중량%로 포함된 Fe 도금층을 형성하는 단계; 및
상기 Fe 도금층이 형성된 소지철을 이슬점 온도 -15~+30°C로 제어된 1~70%H₂-나머지 N₂ 가스 분위기의 소둔로에서 600~950°C로 5~120초 동안 유지하여 소둔하는 단계
를 포함하는 도금용 강판의 제조방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서, 상기 Fe 도금층의 부착량은 0.5~3g/m²인 도금용 강판의 제조방법.
- [청구항 8] 제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 상기 상기 착화제는 알라닌, 글리신, 세린, 트레오닌, 아르기닌, 글루타민, 글루탐산 및 글리실글리신 중에서 선택된 1종 이상인 도금용 강판의 제조방법.

- [청구항 9] 제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 상기 전기도금용액은 제1철 이온 및 제2철 이온을 포함하고, 상기 제2철 이온은 전체 철 이온 대비 5 내지 60 중량%의 비율을 가지며, 상기 철 이온의 전체 농도는 상기 전기도금용액 1L당 1 내지 80g인 도금용 강판의 제조방법.
- [청구항 10] 제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 상기 전기도금용액 온도 80°C이하, 전류 밀도 3 내지 120A/dm²의 조건에서 이루어지는 도금용 강판의 제조방법.
- [청구항 11] 중량%로, Mn: 0.1~4%, Si: 0.001~2%, C: 0.02~0.6%, Al: 0.001~1%, P: 0.05% 이하, S: 0.02% 이하, Cr: 1% 이하, B: 0.01% 이하, 잔부 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하는 조성을 가지는 소지철을 준비하는 단계;
상기 소지철에 대하여 전기도금을 실시하여 산소가 5~50중량%로 포함된 Fe 도금층을 형성하는 단계;
상기 Fe 도금층이 형성된 소지철을 이슬점 온도 -15~+30°C으로 제어된 1~70%H₂-나머지 N₂ 가스 분위기의 소둔로에서 600~950°C로 5~120초 동안 유지하여 소둔하여 도금용 강판을 얻는 단계; 및
용융도금욕에 상기 도금용 강판을 침지하는 단계를 포함하는 용융도금강판의 제조방법.

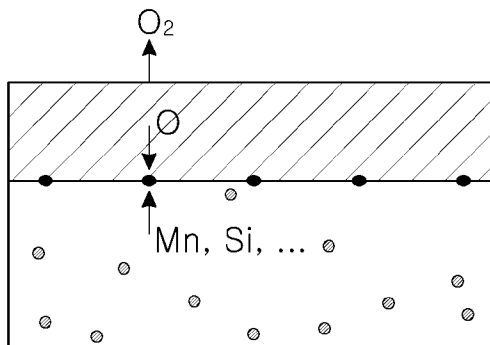
[도1]



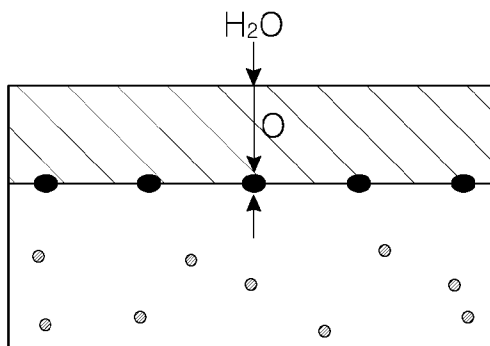
[도2]



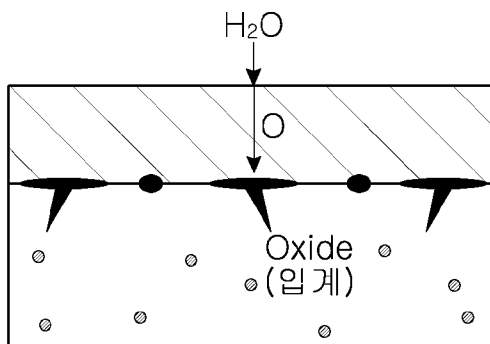
(a)



(b)



(c)



(d)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/007972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 28/00(2006.01)i; **C23C 28/02**(2006.01)i; **C25D 5/50**(2006.01)i; **C25D 9/04**(2006.01)i; **C25D 9/06**(2006.01)i;
C25D 3/20(2006.01)i; **C25D 7/06**(2006.01)i; **C23C 2/06**(2006.01)i; **C23C 2/40**(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 28/00(2006.01); C21D 9/46(2006.01); C21D 9/56(2006.01); C22C 38/00(2006.01); C23C 2/02(2006.01);
 C23C 2/06(2006.01); C25D 5/10(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: 도금(plating), 망간(Mn), 규소(Si), 농도(density), 강판(steel sheet), 아연 도금
 (galvanized), 소둔(annealing), 철(Fe)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0077907 A (POSCO) 09 July 2013 (2013-07-09) See paragraphs [0018]-[0019] and [0036], claims 1-3 and 5-6 and table 1.	1-7,9-11
Y		8
Y	KR 10-2015-0061407 A (POSCO) 04 June 2015 (2015-06-04) See paragraph [0035].	8
A	WO 2021-166350 A1 (JFE STEEL CORPORATION) 26 August 2021 (2021-08-26) See claim 1 and figures 3-4.	1-11
A	JP 2000-309824 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 07 November 2000 (2000-11-07) See paragraph [0023] and claims 1 and 5.	1-11
A	KR 10-2007-0050497 A (JFE STEEL CORPORATION) 15 May 2007 (2007-05-15) See claim 1.	1-11



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

18 September 2023

Date of mailing of the international search report

18 September 2023

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/KR2023/007972

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2013-0077907	A	09 July 2013	KR	10-1382910	B1	09 April 2014
KR	10-2015-0061407	A	04 June 2015	None			
WO	2021-166350	A1	26 August 2021	CN	115003847	A	02 September 2022
				EP	4108793	A1	28 December 2022
				EP	4108793	A4	09 August 2023
				JP	7095804	B2	05 July 2022
				JP	WO2021166350	A1	26 August 2021
				KR	10-2022-0123120	A	05 September 2022
				US	2023-0082367	A1	16 March 2023
JP	2000-309824	A	07 November 2000	BR	0005133	A	09 January 2001
				BR	0005133	B1	04 November 2014
				CA	2330010	A1	31 August 2000
				CA	2330010	C	18 November 2008
				CN	1170954	C	13 October 2004
				CN	1294637	A	09 May 2001
				EP	1076105	A1	14 February 2001
				JP	2000-248334	A	12 September 2000
				JP	2000-309847	A	07 November 2000
				JP	3555483	B2	18 August 2004
				JP	3606102	B2	05 January 2005
				JP	3835083	B2	18 October 2006
				KR	10-0679796	B1	07 February 2007
				KR	10-2001-0042985	A	25 May 2001
				TW	460583	B	21 October 2001
				US	6398884	B1	04 June 2002
				WO	00-50659	A1	31 August 2000
KR	10-2007-0050497	A	15 May 2007	CA	2582762	A1	13 April 2006
				CN	101048527	A	03 October 2007
				EP	1806422	A1	11 July 2007
				JP	2007-039780	A	15 February 2007
				JP	5040093	B2	03 October 2012
				KR	10-0883245	B1	10 February 2009
				TW	200617207	A	01 June 2006
				TW	I311163	B	21 June 2009
				US	2008-0070060	A1	20 March 2008
				WO	2006-038736	A1	13 April 2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C23C 28/00(2006.01)i; C23C 28/02(2006.01)i; C25D 5/50(2006.01)i; C25D 9/04(2006.01)i; C25D 9/06(2006.01)i; C25D 3/20(2006.01)i; C25D 7/06(2006.01)i; C23C 2/06(2006.01)i; C23C 2/40(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C23C 28/00(2006.01); C21D 9/46(2006.01); C21D 9/56(2006.01); C22C 38/00(2006.01); C23C 2/02(2006.01); C23C 2/06(2006.01); C25D 5/10(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: 도금(plating), 망간(Mn), 규소(Si), 농도(density), 강판(steel sheet), 아연도금(galvanized), 소둔(annealing), 철(Fe)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0077907 A (주식회사 포스코) 2013.07.09 단락 [0018]-[0019], [0036], 청구항 1-3, 5-6 및 표 1	1-7,9-11
Y		8
Y	KR 10-2015-0061407 A (주식회사 포스코) 2015.06.04 단락 [0035]	8
A	WO 2021-166350 A1 (JFE STEEL CORPORATION) 2021.08.26 청구항 1 및 도면 3-4	1-11
A	JP 2000-309824 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 2000.11.07 단락 [0023] 및 청구항 1, 5	1-11
A	KR 10-2007-0050497 A (제이에프이 스틸 가부시키가이샤) 2007.05.15 청구항 1	1-11
☐ 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 2023년09월18일(18.09.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년09월18일(18.09.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 박태욱 전화번호 +82-42-481-3405

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0077907 A	2013/07/09	KR 10-1382910 B1	2014/04/09
KR 10-2015-0061407 A	2015/06/04	없음	
WO 2021-166350 A1	2021/08/26	CN 115003847 A	2022/09/02
		EP 4108793 A1	2022/12/28
		EP 4108793 A4	2023/08/09
		JP 7095804 B2	2022/07/05
		JP WO2021166350 A1	2021/08/26
		KR 10-2022-0123120 A	2022/09/05
		US 2023-0082367 A1	2023/03/16
JP 2000-309824 A	2000/11/07	BR 0005133 A	2001/01/09
		BR 0005133 B1	2014/11/04
		CA 2330010 A1	2000/08/31
		CA 2330010 C	2008/11/18
		CN 1170954 C	2004/10/13
		CN 1294637 A	2001/05/09
		EP 1076105 A1	2001/02/14
		JP 2000-248334 A	2000/09/12
		JP 2000-309847 A	2000/11/07
		JP 3555483 B2	2004/08/18
		JP 3606102 B2	2005/01/05
		JP 3835083 B2	2006/10/18
		KR 10-0679796 B1	2007/02/07
		KR 10-2001-0042985 A	2001/05/25
		TW 460583 B	2001/10/21
		US 6398884 B1	2002/06/04
		WO 00-50659 A1	2000/08/31
KR 10-2007-0050497 A	2007/05/15	CA 2582762 A1	2006/04/13
		CN 101048527 A	2007/10/03
		EP 1806422 A1	2007/07/11
		JP 2007-039780 A	2007/02/15
		JP 5040093 B2	2012/10/03
		KR 10-0883245 B1	2009/02/10
		TW 200617207 A	2006/06/01
		TW I311163 B	2009/06/21
		US 2008-0070060 A1	2008/03/20
		WO 2006-038736 A1	2006/04/13