(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[4]
C23C 22/37

(45) 공고일자 1989년11월27일
(11) 공고번호 89-004790

(21) 출원번호	특1985-0006596	(65) 공개번호	특1986-0002588
(22) 출원일자	1985년09월10일	(43) 공개일자	1986년04월26일

(30) 우선권주장 59-188784 1984년09월11일 일본(JP)

(71) 출원인 가부시끼 가이샤 닛뽄 다크로 샤로크 오가와 데루지
일본국 가나가와껭 요꼬하마시 도쯔까꾸 시모구라다쬬 시모고찌 49반 5
도와 뎃뿐 고교 가부시끼 가이샤 마에시로 이사무
일본국 오까야마껭 오까야마시 찟꼬 사까에마찌 7반지

(72) 발명자 니시까와 도시오
일본국 가나가와껭 요꼬하마시 도쯔까꾸 이이지마쬬 589-27
오모리 시게루
일본국 오까야마껭 오까야마시 찟꼬 신마찌 2죠메 23반 23고

(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 서병령 (책자공보 제1697호)

(54) 철의 방식법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

철의 방식법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 철 및 철 합금 등의 철 재료의 부식을 방지하기 위한 처리 방법에 관한 것으로서, 특히 철 재료의 표면에 아연 코팅을 형성한 다음, 코팅된 표면을 비수성계 크로매트 처리액으로 처리하는 철 재료 방식 처리법에 관한 것이다.

강재료의 표면을 용융도금 또는 전기도금에 의해 아연으로 코팅하는 방법은 잘 알려져 있다. 비교적 최근에 철 재료를 아연으로 코팅하는 방법이 개발되었는데, 상기 방법은 철 코어와 이 철 코어를 철-아연 합금의 중간층과 함께 둘러싸는 아연 크러스트로 각기 구성된 입자들의 집합체인 블라스트 재료를 철 재료의 표면에 투사시키는 것이다.(일본 공개 특허공보 제 81-45372호). 이것은 영국 특허 제 1,041,620호에 기재된 1965년경부터 알려져 왔던 소위 기계 도금법을 개량한 것이다.

일본 공개 특허공보 제 81-45372호의 방법은 실질적으로 철인 코어와, 실질적으로 아연인 크러스트와, 이들 코어와 크러스트 사이의 철-아연 합금층으로 구성된 개개의 입자들의 집합체인 블라스트 재료를 철재료의 표면에 투사하는 것으로 이루어져 있다. "실질적으로 철"이란 의미는 소량의 규소, 망간, 크롬, 니켈 등을 함유하는 철 합금 또는 순수철을 말하고, "실적으로 아연"이란 의미는 소량의 구리, 알루미늄, 마그네슘, 규소, 주석등을 함유하는 아연 합금 또는 순수 아연을 말한다. 철-아연 합금 중간층은 각각 다른 철-아연 금속간 화합물의 복수층으로 되어 있다.

아연 블라스트 재료는 용해 코팅 또는 확산 코팅으로 제조된다. 블라스트 재료에서 철과 아연의 비율은 철 10 내지 95중량%에 대해 아연 90 내지 5중량%, 적합하게는 철 10 내지 70중량%에 대해 아연 90 내지 30중량%, 가장 적합하게는 철 15 내지 65중량%에 대해 아연 85 내지 35중량%이다. 이와같은 범위에서 사용 용도에 따라 최적 배합비가 선택되어진다. 입자의 크기는 일반적으로 16메쉬 이하이다. 블라스팅은 텀블러형, 배럴형등의 각종 블라스트 기계를 사용하는 것이 효과적이다.

기계 도금법은 설비가 저렴하고 에너지 소비량이 적으며 환경 오염 인자가 크게 제한된다는 점에서 유익하다. 상기 일본 공개 특허공보의 재료 및 방법이 종래의 기계 도금법의 결점을 급진적으로 극복했지만, 상기 방법에 의해 형성된 아연 코팅은 내식성이 여전히 불충분하여 아연이 100㎎/㎡ 로 코팅된 철재료는 염수 분무 시험에서 24시간내에 붉은 녹이 발생했다. 이러한 이유는 형성된 코팅막이 철-아연 합금이고 또 다공성이기 때문인 것으로 생각된다.

따라서, 상기 개선된 기계 도금법(이후, "블라스트 아연 도금법"이라 함)에서도 다른 적합한 방법을 병행하지 않는한 충분한 내식성을 기대할 수 없다.

비교적 간편한 방식법은 크로매트 처리인데, 크로매트 처리에는 소성 크로매트 처리, 수성계 크로매

트 처리 및 비수성계 크로매트 처리의 3가지 종류가 있다.

소성 크로매트 처리는 처리할 표면을 수용성 크롬산 화합물, 환원제 및 물로 구성된 조성물로 코팅한후 코팅된 재료를 소성하여 크롬산 화합물을 환원시켜 비수용성 크롬산염 코팅막을 형성하는 것이다. 이러한 형태의 처리액으로서는 펜월트사의 "하이나크"와 다이아몬드 샴로크사의 "디크로메트 100"이 잘 알려져 있다. 소성 크로매트 처리에서 코팅막의 형성은 환원제의 존재하에서 가열하여 크롬산이 환원되는 것이기 때문에, 크롬산의 환원은 기판이 블라스트 아연 도금에 의해 형성된 철-아연 합금 코팅인 경우에도 실패하지 않고 이루어지게 된다. 그러나 이러한 처리는 처리할 기판에 부착되는 잉여 처리액을 제거하는 단계와 미가공 기판을 건조 및 소성하는 단계가 필요하므로 설비비가 더 들어가고 공장 설비 공간이 더 넓어져야 하며 공정 단계수가 증가되며 에너지 소비량이 증가되어 결국 제조 단가가 높아지는 불이익한 점이 있다.

수성계 크로매트 처리는 아연도금 강재료의 표면을 수용성 크롬산 화합물, 강산 및 물의 혼합물로 처리하는 것이다. 이것은 일간 공업 신문사에서 발행된 "도금 기술편람"과 같은 다수의 도서에 기재된 오랫동안 잘 알려진 방법이다. 수성계 크로매트 처리는 순수한 아연에 효과적이지만, 철-아연 합금재료에 있어서는 형성된 피막이 상당히 불규칙하기 때문에 순수한 아연의 경우보다 덜 효과적이다. 수성계 크로매트제는 물, 수용성 크롬산 화합물 및 황산과 같은 강산의 혼합물인데, 아연은 처리할 표면에서 강산과 반응하여 발생기 수소를 발생시키고, 발생기 수소는 크롬산을 환원시켜 표면상에 크롬산염 피막을 형성시킨다. 환원은 아연도금 표면에서 발생하기 때문에 두꺼운 피막은 좀처럼 얻기 어렵다. 또한 수성계 크로매트 용액은 다량의 크롬산을 함유하는 폐기액을 발생시켜서 폐기액 처리에 필요한 장비가 필요하게 되며 조업이 거대해진다.

따라서 이것을 폐기액 처리의 문제가 없는 블라스트 아연도금과 병행하는 것은 적합하지 않다.

비수성계 크로매트 처리에 사용된 처리액은 본질적으로 크롬산 화합물, 유기용제(보통 할로겐화 탄화수소) 및 가용화제로서 알코올로 구성되어 있으며, 안정제 및 크롬산염 피막 형성을 위한 반응 촉진제를 포함할 수도 있는데, 이것은 일본 특허공보 제 65-5288호(듀퐁) 및 제 67-3363호(듀퐁), 일본 공개 특허공보 제 81-62970호(도꾸야마 소다), 제 80-97476호(니뽕 페인트) 및 제 81-139679호(니뽄 페인트)에 기재되어 있다. 비교적 최근에 용제로서 클로로플루오로 카본을 함유하는 매우 안정한 비수성계 크로매트 처리액이 발명되었다.

본 발명의 방법에서 어떠한 비수성계 크로매트 처리액을 사용할 수 있으나, 클로로플루오로 카본 용제를 사용하는 처리액을 사용하는 것이 유익하다.

본 발명자은 블라스트 아연 도금법에 조합할 각종 크로매트 처리법을 연구한 바, 비 수성계 크로매트 처리법과 조합하는 것이 최상의 방식 효과를 나타낸다는 것을 발견했으며, 이것으로 본 발명을 완성했다.

본 발명은 실질적으로 철인 코어, 철-아연 합금의 중간층 및 실질적으로 아연인 외부 크러스트로 구성되는 입자들의 집합체인 블라스트 재료를 철 재료의 표면에 투사하고, 이 아연 코팅된 표면을 크롬산화합물, 할로겐화 탄화수소용제, 알코올 가용화제를 포함하는 비수성계 크로매트 처리액으로 처리하는 철 재료를 표면 처리하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 방법은 블라스트 아연 도금의 부식 방지 효과의 불충분함을 자체의 장점을 해치지 않고 보상하는 것이다.

본 발명에서 채용하는 블라스트 아연 도금은 전술한 일본 공개 특허공보 제 81-45372호에 상세히 기재되어 있지만, 적당한 부분의 개요는 상세히 후술한다.

본 발명의 블라스트 재료의 코어용 철 입자는 탄소 환원법, 가스 환원법, 분무법, 기계 분쇄법 등의 통상의 방법으로 제조할 수 있다. 형성과 특성은 냉간 가공 및/또는 입자가 받은 처리에 따른 열처리로 수정하는 것이 좋다. 즉, 입자는 가능한한 둥글게 만들어야 하며, 표면층은 냉간 가공에 의해 경화시켜 우수한 마모 저항과 충격 저항을 갖는 철 입자를 얻는다. 또한, 철 입자의 인성은 전술한 원소들의 일부를 합금함으로써 적절히 증가시킬 수 있다. 코어 철 입자의 그러한 인성의 증가는 블라스트 재료가 균열되는 것이 실제로 관측되지 않지만 아연 크러스트를 갖는 블라스트 재료의 균열을 방지하는데 기여한다.

순수한 아연은 다소 취약하다. 따라서 블라스트 재료의 아연 크로스트를 형성하기 위한 아연은 3 내지 5중량%의 알루미늄 및/또는 0.2 내지 1중량%의 구리를 함유하는 것이 좋다. 블라스트 재료의 충격 저항은 이러한 원소들을 합금시킴으로써 향상된다. 합금 크러스트를 갖는 블라스트 재료는 융해 코팅법으로 제조한다.

적절한 아연 크러스트를 갖는 블라스트 재료는 확산 코팅법으로도 제조할 수 있다. 확산 코팅법은 철 입자와 아연 분말의 혼합체를 가열하는 단계를 포함한다. 특히 적절한 철 또 철 합금 입자를 철 또는 탄화규소의 용기에서 아연 분말과 할로겐화 암모늄의 금속을 기초로 0.5 내지 3% 혼합하고, 적합하게는 염화물을 첨가하여 400 내지 700℃의 온도에서 3내지 20분동안 유지하여 철 코어 둘레에 아연-철 합금층과 아연 크러스트를 형성한다. 상기 방법은 1회씩 또는 연속으로 실시한다. 연속제법은 철분말을 송곳형 또는 푸셔형의 외부가 가열된 로에 공급하여 실시한다. 최종의 재료는 간단한 분쇄처리에 의해 아연과 크러스트된 철입자로 만들어진다. 이와같이 제조한 블라스트 재료는 융해 코팅법에 의해 제조된 블라스트 재료와 실질적으로 동일하다.

비수성계 크로매트 처리에 사용된 유기용제는 1 내지 2개의 탄소원자와 염소 및/또는 불소를 포함하는 할로겐화 탄화수소(클로로플루오로 카본을 포함)이다. 즉, 메틸렌 클로라이드, 클로로폼, 카본 테트라클로라이드, 트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 트리클로로트리플루오로에탄, 트리클로로모노플루오로메탄, 디클로로테트라플로우로에탄, 테트라클로로디플루오로에탄 등과 그 혼합물들이 적절히 사용될수 있다. 용제를 선택함에 있어서 고려해야할 사항은 조성물의 다른 서분과 균일하게 용액을 형성하는 것과 크로매트 반응이 유효한 속도에서 진행하는 온도에서 액상일

것이어야 하는 점이다. 본 발명에 사용된 크롬산은 무수크롬산 또는 3산화크롬으로 호칭되는 것으로서, 화학식 CrO_3에 상당하는 것이다. 상기 무스크롬산은 할로겐화 탄화수소 용제 100중량부(이하 간단히 부로 표기)에 대하여 0.01 내지 10부, 적합하게는 0.1 내지 8부, 더욱 적합하게는 0.2 내지 5부의 농도로 사용된다. 0.01부 이하에서는 크로매트 반응이 지연되고, 10부를 초과하면 사용된 할로겐화 탄화수소 용제 및 안정제의 분해가 촉진되어 불완전한 코팅이 형성되고 또 내식성이 저하되는 경향을 보인다.

본 발명에 사용된 가용화제는 전술한 할로겐화 탄화수소 용제에 녹는 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 2차 또는 3차 알코올이다. 일반적으로 2차 프로판올, 3차 부탄올, 3차 아밀 알코올, 트리페닐카비놀 등이 적합하게 사용된다. 3차 부탄올 (이하 t-부탄올로 표기)은 본 발명의 대부분의 조성물에 균일하게 용해되고 장시간 안정하여 저렴하기 때문에 가장 적합하다. 가용화제는 할로겐화 탄화수소 용제 100부에 대하여 적어도 1부 이상이 필요하고, 20부 또는 그 이상의 양도 사용할 수 있다. 가용화제의 사용량이 많을수록 무수크롬산의 용해량이 증가된다. 가용화제가 1부 이하로 되면 용해가 불충분하게 된다. 20부 이상도 사용할 수 있지만, 20부를 초과하면 사용 조건에 따라 인화성을 발생시키므로, 상한선을 20부로 제한하는 것이 좋으며, 더욱 적합한 범위는 2내지 10부이다.

본 발명에 사용된 안정제는 아민류, 키닌류, 니트로-, 아조- 또는 아조기- 방향족 화합물, 티오요소, 디엔류, 유기 아질산염, 불화아연, 산화아연등과 같은 광범위한 공지의 화합물로부터 선택할 수 있다. 클로로플루오로 카본을 용제로 사용하는 경우에는 안정제가 불필요하여 이점에서는 클로로플루오로 카본이 유리하다. 안정제는 N-니트로디페닐아민, 아조기벤젠, 하이드로키닌, 디이소부틸아민, 펜타딘, 아밀아질산염등을 예로 들 수 있다. 이러한 화합물은 단독 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있고, 그 양은 할로겐화 탄화수소 용제 100부에 대하여 0.001내지 5부가 적당하다. 상기 범위를 벗어나면 효과를 거의 기대할수 없거나 또는 유효성의 한도를 초월하여 쓸모없게 된다. 적합한 범위는 0.05내지 3부이고 더욱 적합한 범위는 0.1 내지 2부이다.

본 발명에 이용된 반응 촉진제는 불화수소, 유기산, 물 등이다. 이러한 성분은 필수적인 것은 아니며 조건에 따라 조성물에서 제와할 수도 있다. 유기산은 탄소원자수 1 내지 20개의 유기산으로서, 일반식 $R-(COOH)_n$에 있어서 R은 직쇄, 분지, 환상중 어느 하나의 구조를 갖는 하이드로카르빌족이고, 치환기를 가져도 좋으며 n은 1 내지 3의 정수이다. 이러한 유기산의 예로서는 개미산, 초산, 유산, 스테아린산, 수산, 푸말산, 말레산, 능금산 등과 이들의 혼합물이 있다. 이와같은 반응 촉진제는 할로겐화 탄화수소 용제 100부에 대하여 0.001내지 10부, 적합하게는 0.003내지 1부, 더욱 적합하게는 0.005 내지 0.5부의 농도로 사용하는 것이 적합하며, 불화수소와 유기산은 0.12부를 초과하지 않는 것이 적합하다. 물은 계내에 균질하게 용해될수 있는 한계내로 사용해야 한다. 그 한계 아래에서는 반응 촉진제로서의 효과를 기대할 수 없고, 그 한계 위에서는 처리할 재료나 부품 및 장치의 부식이 현저해지거나 또는 계의 균질성이 손산된다. 반응 촉진제의 적합한 함량은 0.005 내지 0.12부이다.

본 발명에 사용된 크로매트 처리액은 실질적으로 비수성계로서, 할로겐화 탄화수소용제는 처리액을 불연소성으로 만들뿐 아니라 탈지 세정제로서 작용하고, 가용화제는 모든 성분을 균일하게 용해시킨다. 모든 성분이 계에 균일하게 용해되는 것은 중요한데, 그렇지않은 경우 최종 코팅이 불균일하게 되고 만족할만한 방식 효과를 가져오지 못하게 된다.

크로매트 처리의 과정은 다음과 같다. 크로매트 처리액을 5℃ 내지 비등점 사이의 온도로 유지하고 처리할 금속 제품을 1초 내지 60분, 적합하게는 30초 내지 5분동안 접촉시킨 후, 금속 표면을 건조시킨다. 처리액의 온도가 5℃이하로 되면 크로매트 반응이 실질적으로 진행하지 않고, 접촉 시간이 1초 이내로 되면 실질적으로 유효한 코팅을 얻을 수 없으며, 접촉 시간이 60분을 초과하면 종종 비균일한 코팅이 형성되어 외관 불량으로 인해 바람직하지 않게 된다. 처리할 철 재료는 사전에 탈지 청정해야 한다. 그러나 표면의 과대하지 않은 양의 오일은 크로매트 처리중에 제거된다.

물론 처리후에 가열하거나 또는 자외선을 조사함으로써 방식 처리를 개선하는 것도 가능하다.

상술한 바와 같이 본 발명의 방법은 전공정이 실질적으로 비수성계 처리이기 때문에, 폐기액 처분에 대한 대책이 필요없어 우수한 방식 코팅을 아주 경제적으로 형성할 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 얻은 제품(1), 용융 아연 도금법에 의해 얻은 제품(2), 용융 아연 도금 재료를 비수성계 크로매트 처리액으로 처리하여 얻은 제품(3)를 서로 비교하면, 내식성에는 (3)이 가장 우수하고 (1)이 두번째이며 (2)가 가장 열등하다. 그러나 제조 단가는 (3)이 (1)의 3배이다. 보통의 용도는 (2)가 충분하며, (3)은 과잉 품질이다.

이하 본 발명을 실시예 및 비교예로써 상세히 설명하는데, 본 발명은 이에 제한되지 않는다.

[실시예 1]

(철입자의 용해 코팅)

16메쉬 이하의 철 입자를 탄화규소로 된 원통형 용기에 충전하고 터널킬른로를 이용하여 920℃에서 6시간 동안 소둔했다. 얻은 덩어리는 분쇄하여 16 내지 32메쉬, 32 내지 48 메쉬, 48 내지 60 메쉬 및 60 내지 80메쉬 조각으로 포집했다.

입자 조각은 용융 아연 합금(4% 알루미늄, 0.5% 구리 및 잔부는 아연)을 혼합하여 표 1에 기재한 조건하에서 620±5℃의 온도로 유지했다. 혼합물을 공냉시켜, 헤어밀로 분쇄한 다음, 충격형 고속 분쇄기로 최종 미분하고, 체질했다. 얻은 블라스트 재료의 특성은 표 2에 기재했다.

[표 1]

입자크기	철(%)	아연(%)	반응온도(℃)	반응시간(분)
16-32	62±1	38±1	485±5	4-7
32-48	61±1	39±1	485±5	4-7
48-60	57±1	43±1	485±5	4-5
60-80	55±1	45±1	485±5	4-5

[표 2]

입자크기	블라스트재료중의 철함량(%)	블라스트재료중의 아연함량(%)	겉보기밀도 (g/cm^3)	경도(Hv)
16-31	75-80	20-25	3.8-4.2	400-450
32-48	74-78	22-26	3.6-4.0	350-400
48-60	72-75	25-28	3.5-3.9	300-350
60-80	70-73	27-30	3.2-3.6	300-350

[실시예 2]

(철 입자의 확산 코팅)

실시예 1에서 사용한 것과 동일한 철 입자를 표 3에 기재한 비율로 아연 분말과 혼합하고 아연 분말의 산화막을 제거하기 위하여 염화암모늄 금속을 중량을 기초로 0.6% 첨가하여 혼합했다. 혼합물을 철제 원통형 용기에 충전하여, 650℃로 가열된 가열로에 위치시켜, 용기의 온도를 550℃의 반응 온도로 급속히 올린 다음, 용기를 로내에서 5분간 유지했다. 그후 용기를 공냉하고 최종의 크러스트된 입자를 회수했다. 이번 경우에 아연을 용융점 이상으로 가열했지만, 철 입자와 아연은 아연 분말의 표면에 존재하는 산화막 때문에 응결되지 않았다. 따라서 분쇄할 필요는 없었다.

[표 3]

입자크기	철(%)	아연(%)	반응온도(℃)	반응시간(분)
16-32	70±2	30±2	550	5-10
32-48	70±2	30±2	550	5-10
48-60	65±2	35±2	550	5-10
60-80	60±2	40±2	550	5-10

크로매트 처리 및 시험 방법

두부가 육각형이고 치수가 10mm×40mm인 연강제 볼트를 트로클로로에탄 증기로 탈지청정한 다음, 실시예 1에서 얻은 32 내지 48메쉬의 철-아연 블라스트 재료를 그 볼트에 30분동안 투사하여 그표면을 100mg/㎠의 코팅 비율로 철-아연 합금으로 코팅했다. 이와 같이 얻은 철-아연 코팅된 볼트를 상술한 비수성계 크로매트 처리액으로 처리했다. 처리한 시료의 각각 5개를 다음과 같은 부식 시험을 행했다.

(1) 염수 분무 시험

시험은 ASTM-B 117-73(JIS-Z-2371)의 방법에 따라 행하고, 시험 결과는 다음과 같은 기준으로 평가하였다.

5 점 붉은 녹이 발생안함.

4점 10개 이내의 핀홀 형태의 붉은 녹이 발생함.

3점 녹의 반점이 퍼지고, 녹이 약간 흐르기 시작함.

2점 녹의 흐름이 현저해짐.

1점 녹이 전표면에 퍼짐.

(2) 카스 시험(CASS TEST)

시험은 ASTM-B 368-68(JIS-Z-0201-1971)에 규정된 방법에 따라 행했으며 분무 용액의 PH는 3.5로 했다. 시험 결과의 평가는 상기와 동일하다.

(3) 옥외 물 분무 시험

스프링클러를 아스팔트 포장 지역위에 준비하고, 시료를 1.4m이내의 원심 반경내에 스프링클러 주위에 배열한후, 0.3 내지 0.4㎥/hr 비율로 물을 연속 분무했다.

(4) 사이클 시험

ASTM-B 117-73(JIS-Z-2371)에 규정된 연속 염수 분무 시험을 4시간동안 행한후, 시료를 60℃에서 2시간동안 건조시킨 다음, 50℃ 및 50 RH 분위기에서 2시간동안 적치했다. 이 사이클을 반복했다.

[실시예 3]

크로매트 처리액을 트로클로로에틸렌 100부에 대하여 무스크롬산 0.5부, 불화아연 0.01부, t-부탄올 10부를 용해하여 균질한 용액으로 제조하고, 상기한 철-아연 코팅된 볼트의 시료를 환류 온도에서 1분동안 상기 용액에 침지하고, 용제증기로 세정한 후 실온으로 냉각했다. 그 사료에 대해 상술한 각종 시험을 행하고 그 결과는 표 4에 기재했다.

[실시예 4]

메틸렌 클로라이드 100부를 용제로 사용한 것외에는 실시예 3과 동일한 방법으로 크로매트 처리액을 제조하고, 동일한 시료를 동일한 방법으로 처리했으며, 동일한 시험을 행한후 결과를 표 4에 기재했다.

[실시예 5]

퍼클로로 에틸렌 100부를 용제로 사용한 것외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 크로매트 처리액을 제조하고, 동일한 시료를 동일한 방법으로 처리했으며, 동일한 시험을 행한후 결과를 표 4에 기재했다.

[실시예 6]

트리클로로트리플루오로에탄 100부에 대하여 t-부탄올 15부, 무수크롬산 2부를 용해하여 크로매트 처리액을 균질한 용액으로 제조하고, 실시예 3과 동일한 처리 및 시험을 행한후 결과를 표 4에 기재했다.

[실시예 7]

트리클로로트리플루오로에탄 100부에 대하여, t-부탄올 15부, 무수크롬산 2부, 수산 0.01부를 용해하여 크로매트 처리액을 균질한 용액으로 제조하고, 실시예 3과 동일한 처리 및 시험을 행한후 결과를 표 4에 기재했다.

[실시예 8]

실시예 7에서 수산 대신에 푸말산 0.01부를 사용한 것외에는 동일했다. 반응시키기 위한 침지는 40℃(비등점 이하)에서 행했다. 결과를 표 4에 기재했다.

[표 4]

실 시 예		염수 분무 시험 (240시간)	카스 시험 (86시간)	옥외 물 분무 시험 (700시간)	사이클 시험 (90사이클)
실시예	3	5	4	4.5	5
	4	5	5	5	5
	5	5	4	4.5	4.5
	6	5	4	5	5
	7	5	5	5	5
	8	5	5	5	5
비교예	1*	1	1	2	1
	2*	3	2	4	2

비교예 1* 크로매트 처리없이 단지 철-아연 블라스트만으로 도금한 시료.

2* 철-아연 블라스트로 도금하고 수성계 크로매트 처리한 시료.

(57) 청구의 범위

청구항 1

실질적으로 철인 코어, 철-아연 합금의 중간층 및 실질적으로 아연인 외부 크러스트로 각기 구성된 입자들의 집합체인 블라스트 재료를 철재료의 표면에 투사하여 아연 코팅층을 형성한 다음, 이 아연 코팅된 표면을 크롬산 화합물, 할로겐화 탄화수소용제, 알코올 가용화제로 이루어진 비수성계 크로매트 처리액으로 처리하는 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 2

제1항에 있어서, 아연 크러스트는 구리, 알루미늄, 마그네슘, 규소 및 주석으로 구성된 그룹에서 선택한 원소의 크러스트 재료를 5중량% 이하로 포함하는 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 3

제2항에 있어서, 아연 크러스트는 3내지 5%의 알루미늄과 0.2%내지 1%의 구리를 포함하는 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 4

제1항에 있어서, 철 코어에 대한 아연 크러스트의 중량비는 철 코어 10 내지 95%에 대해 아연 크러스트 90 내지 5%인 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 철 코어에 대한 아연 크러스트의 중량비는 철 코어 10 내지 70%에 대해 아연 크러스트 90 내지 30%인 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 철 코어에 대한 아연 크러스트의 중량비는 철 코어 15 내지 65%에 대해 아연 크러스트 85 내지 35%인 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 할로겐화 탄화수소용제는 클로로플루오로 카본 용제인 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 가용화제는 할로겐화 탄화수소용제 100부에 대하여 1 내지 20부의 2차 또는 3차 알코올인 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 가요화제는 3차 부탄올 또는 3차 아밀 알코올인 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 크로매트 처리액은 할로겐화 탄화수소용제 100부에 대하여 유기산으로 구성되는 그룹에서 선택한 반응 촉진제를 0.001내지 10부 더 포함하는 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 유기산은 구조식 $R(COOH)_n$ 인 카르복실산으로서, R는 탄소원자수가 1 내지 19개인 하이드로카르빌족이고, n은 1 내지 3의 정수인 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 12

제11항에 있어서, 유기산은 개미산, 초산, 유산, 스테아린산, 수산, 푸말산, 말레산, 능금산 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택한 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 13

제12항에 있어서, 유기산은 할로겐화 탄화수소용제 100부에 대하여 0.003 내지 1부의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 14

제 13항에 있어서, 유기산은 할로겐화 탄화수소용제 100부에 대하여 0.005내지 0.5부의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 15

제1항에 있어서, 크로매트 처리액은 반응 촉진제로서 불화수소를 할로겐화 탄화수소용제 100부에 대하여 0.001 내지 0.12부의 농도로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 16

제1항에 있어서, 크로매트 처리액은 반응 촉진제로서 물을 할로겐화 탄산수소용제 100부에 대하여 처리액의 가용한계인 0.001부 더 포함하는 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 17

제1항에 있어서, 크로매트 처리액은 아민류, 키논류, 니트로아조-, 아조기 방향족 화합물, 티오요소, 디엔류, 유기아질산염, 불화아연 및 산화아연으로 구성되는 그룹에서 선택한 안정제를 할로겐화 탄화수소용제 100부에 대하여 0.001 내지 5부의 농도로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 18

제 1항에 있어서, 안정제는 할로겐화 탄화수소용제 100부에 대하여 0.05 내지 3부의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 19

제 18항에 있어서, 안정제는 할로겐화 탄화수소용제 100부에 대하여 0.1 내지 2부의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 20

제1항에 있어서, 블라스트 재료의 코어는 철이고, 크러스트는 3 내지 5중량%의 알루미늄과 0.2 내지 1중량%의 구리를 함유하는 아연합금이며, 크로매트 처리액은 할로겐화 탄화수소용제 100부에 대하여 0.1 내지 8부의 CrO_3, 5 내지 20부의 3차 부탄올 또는 3차 아밀 알코올 및 0.005 내지 0.12부의 카르복실산 또는 불화수소를 포함하는 것을 특징으로 하는 철의 방식법.

청구항 21

제1항에 있어서, 블라스트 재료의 코어는 철이고, 크러스트는 3 내지 5중량%의 알루미늄과 0.2 내지 1중량%의 구리를 함유하는 아연합금이며, 크로매트 처리액은 할로겐화 탄화수소용제 100부에 대하여 0.1 내지 8부의 CrO_3, 5 내지 20부의 3차 부탄올 또는 3차 아밀 알코올 및 0.005 내지 0.12부의 카르복실산 또는 불화수소, 0.05 내지 3부의 안정제를 포함하는 것을 특징으로 하는 철의 방식법.