



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월29일
 (11) 등록번호 10-1161101
 (24) 등록일자 2012년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C23C 22/60 (2006.01) C23C 22/66 (2006.01)
 C22C 18/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7028190
 (22) 출원일자(국제) 2007년04월20일
 심사청구일자 2008년11월19일
 (85) 번역문제출일자 2008년11월19일
 (65) 공개번호 10-2009-0008366
 (43) 공개일자 2009년01월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/059141
 (87) 국제공개번호 WO 2007/123276
 국제공개일자 2007년11월01일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-116751 2006년04월20일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2002332574 A
 JP2004183015 A

(73) 특허권자
 신닛뽀세이테쯔 카부시키카이사
 일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쥬메 6방 1고
 (72) 발명자
 기마다 요시오
 일본 1008071 도쿄도 치요다꾸 오오테마치 2쥬메
 6-3 신닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 내
 모리시마 아쯔시
 일본 1008071 도쿄도 치요다꾸 오오테마치 2쥬메
 6-3 신닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 성재동, 김명곤, 이영은, 장수길

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 **내식성, 내흑변성, 도장 밀착성 및 내알칼리성이 우수한 복합 피막 처리 아연 함유 도금 강재**

(57) 요약

본 발명은 종래의 크로메이트 대체 기술로 처리된 도금 강재와 달리, 내식성, 내흑변성, 도장 밀착성 및 내알칼리성 모두 우수한 복합 피막 처리 아연 함유 도금 강재를 제공한다. 본 발명의 복합 피막 처리 아연 함유 도금 강재는 염기성 지르코늄 화합물, 바나딜(VO²⁺) 함유 화합물, 인산 화합물, 코발트 화합물, 유기산 및 물을 함유하는 pH 7 내지 pH 14의 처리액을 도금 강재의 표면에 도포, 건조하여 형성한 복합 피막을 갖고, 이 복합 피막이 Zr 100 질량%에 대해 V를 10 내지 45 질량%, P를 5 내지 100 질량%, Co를 0.1 내지 20 질량%, 유기산을 10 내지 90 질량%의 비율로 함유하는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

다카하시 아끼라

일본 1008071 도쿄도 치요다꾸 오오테마치 2쵸메
6-3 신닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 내

아메미야 도시카즈

일본 1008071 도쿄도 치요다꾸 오오테마치 2쵸메
6-3 신닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 내

구와가끼 다카유키

일본 1008071 도쿄도 치요다꾸 오오테마치 2쵸메
6-3 신닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 내

신도오 히데또시

일본 1008071 도쿄도 치요다꾸 오오테마치 2쵸메
6-3 신닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 내

기꾸찌 이꾸오

일본 1008071 도쿄도 치요다꾸 오오테마치 2쵸메
6-3 신닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 내

특허청구의 범위

청구항 1

염기성 지르코늄 화합물, 바나듐(VO^{2+}) 함유 화합물, 인산 화합물, 코발트 화합물, 유기산 및 물을 함유하는 pH 7 내지 pH 14의 처리액을, 아연을 함유하는 도금층을 갖는 도금 강재의 표면에 도포, 건조하여 형성한 복합 피막을 가지며, 이 복합 피막이 Zr 원소 100 질량%에 대해 V를 10 내지 45 질량%, P를 5 내지 100 질량%, Co를 0.5 내지 20 질량%, 유기산을 10 내지 90 질량%의 비율로 함유하고, 상기 복합 피막의 총 피막 질량이 50 mg/m^2 초과 2000 mg/m^2 이하인 것을 특징으로 하는 내식성, 내후변성, 도장 밀착성 및 내알칼리성이 우수한 복합 피막 처리 도금 강재.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 복합 피막의 총 피막 질량이 100 내지 1500 mg/m^2 인 것을 특징으로 하는 내식성, 내후변성, 도장 밀착성 및 내알칼리성이 우수한 복합 피막 처리 도금 강재.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 도금 강재의 도금층이 Zn 및 불가피적 불순물의 조성으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 내식성, 내후변성, 도장 밀착성 및 내알칼리성이 우수한 복합 피막 처리 도금 강재.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 도금 강재의 도금층이 아연 및 불가피적 불순물 이외에, 60 질량% 이하의 Al, 10 질량% 이하의 Mg, 2 질량% 이하의 Si 중 1종 이상을 함유하는 조성으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 내식성, 내후변성, 도장 밀착성 및 내알칼리성이 우수한 복합 피막 처리 도금 강재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 미도장 혹은 도장하여 사용하는 도금 강재이며, 우수한 내식성, 내후변성, 도장 밀착성 및 내알칼리성을 부여한 복합 피막 처리 도금 강재에 관한 것이다. 또한 상세하게는, 본 발명은 아연 함유 도금 강을 소재로 하는 성형 가공품, 예를 들어 지붕이나 벽 등의 건축 부재, 혹은 자동차, 기계, 가전제품 등의 부재로서 사용되는 성형 가공품이나 시트 코일에, 우수한 내식성, 내후변성, 도장 밀착성 및 내알칼리성을 부여하는, 크롬을 전혀 포함하지 않는 복합 피막 처리를 실시한 아연 함유 도금 강재에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 아연 함유 도금 강재를 포함하여 도금 강재는 도금층 금속 재료가 갖는 높은 방식 기능에 따라 건재, 자동차, 가전제품 등의 부재로서 널리 이용되고 있다. 그런데, 도금 강재에 있어서는, 대기 중에 포함되는 염분 등의 전해질, 고온다습 환경하에 있어서 존재하는 산소, 수분에 의해 산화되어 백색 녹이 되어 부식되는 현상이 일어나는 경우가 있다. 또한, 고온다습으로 특정 환경하에 있어서는 도금 강재가 검게 변색되어 보이는 현상이 일어난다. 어느 쪽의 현상도 도금층 금속 재료의 열화에 기인하는 것이며, 상기한 여러 가지 제품으로서 조립되었을 때의 품질, 의장성이라는 관점에서 문제시되는 경우가 있다.

[0003] 또한, 도장하여 사용한 경우라도, 산소나 수분의 투과에 의해 도막 하의 도금층에 있어서 부식 생성물의 발생이나 퇴적에 기인하는 도막 박리가 발생하는 경우가 있고, 의장성, 실용성에 있어서 문제를 발생시키는 경우가 있다.

[0004] 또한, 도금 강재를 성형 가공한 후에 알칼리성을 나타내는 탈지제에 의해 세정하는 경우가 있다. 이 경우, 알칼리에 대해 내구성이 없으면 변색되거나, 사용하에서 조기에 부식되어 버린다.

[0005] 이와 같은 도금 강재의 부식이나 흑변, 도막 박리를 방지하는 수단으로서, 종래부터 크롬산크로메이트, 인산

크로메이트 등의 크롬을 함유하는 처리액을 도금 강재의 표면에 접촉시키는 다양한 방법에 의해 표면 처리가 실시되어 왔다. 이에 의해, 일반적으로 반응형 크로메이트 피막이라 불리는 것을 도금 강재의 표면에 형성시킴으로써 상기 문제를 회피하고 있다. 이들 처리에 의해 얻을 수 있는 크로메이트 피막은 3가 크롬이 주체이며, 특히 유독한 6가 크롬의 용출은 적지만 방식성은 충분하다고 할 수 없고, 특히 가공이나 바탕 철(地鐵)에 도달하는 흠집 등에 의한 피막 손상이 큰 경우, 도금 강재의 내식성이 저하된다.

[0006] 한편, 6가 크롬을 포함하는 처리액을 롤 코트 등으로 소재에 도포하고, 건조함으로써 얻게 되는 도포형 크로메이트 처리는 형성하는 피막에 다량의 6가 크롬을 함유하고 있다. 그로 인해, 크로메이트 피막은 가공이나 흠집 등에 의한 손상을 받아도 우수한 내식성을 갖는 반면, 크로메이트 피막으로부터 6가 크롬이 용출되는 경우가 있다. 6가 크롬을 함유하는 크로메이트 처리 피막은 그 독성으로부터도 인체에 축적되면 악영향을 미치고, 앞서 서술한 바와 같이 피막 용출되기 쉬운 성질이 있으므로 환경 부하 물질이 계외로 이동하여, 환경 보전이라는 관점에서는 문제가 있다고 할 수 있다.

[0007] 이와 같이, 종래부터 백색 녹 발생 방지를 목적으로 도금 강재에 실시되어 온 크로메이트 처리는 6가 크롬에 의한 안전성, 환경에의 영향이 과제로 되어 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 크로메이트 처리를 대체하는 기술이 검토되고 있다.

[0008] 크로메이트를 포함하지 않는 처리액을 도금 강재의 표면에 피복하는 크로메이트 대체 기술을 기재하는 것으로서, 일본 특허 출원 공개 제2002-332574호 공보를 예로 들 수 있다. 이 간행물에는, 탄산지르코늄 착이온과 바나딜 이온, 디메르캅토숙신산 등을 포함하는 처리액을 도포, 가열 건조함으로써 치밀한 3차원 구조의 피막을 형성하고, 또한 표면 금속에 흡착시키는 능력이 높기 때문에 내식성이 우수하다는 기술이 제안되어 있다. 또한, 일본 특허 출원 공개 제2002-030460호 공보에 있어서는, 바나듐 화합물과, 지르코늄, 티타늄, 몰리브덴, 텅스텐, 망간 및 세륨으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속을 포함하는 화합물을 함유하는 금속 표면 처리제, 금속 표면 처리 금속 재료를 예로 들고 있다. 또한, 일본 특허 출원 공개 제2004-183015호 공보에 있어서는, 바나듐 화합물과, 코발트, 니켈, 아연, 마그네슘, 알루미늄 등으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속을 포함하는 금속 화합물을 함유하는 금속 표면 처리제, 금속 표면 처리 재료를 예로 들 수 있다.

[0009] 그러나, 어떠한 크로메이트 대체 기술에 있어서도, 내식성, 내후변성 및 도장 밀착성에 있어서 불충분하다. 이것이 본 발명이 해결하고자 하는 과제이다.

[0010] 발명자들은, 상기 과제를 해결하는 수단에 대해 예의 검토한 결과, 특정한 조성으로 이루어지는 수용액을 사용하여 아연 함유 도금 강재를 처리함으로써, 우수한 내식성, 내후변성, 도장 밀착성 및 내알칼리성을 갖는 복합 피막 처리 아연 함유 도금 강재를 얻을 수 있는 것을 발견하여 본 발명의 완성에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명은, 염기성 지르코늄 화합물, 바나딜(VO^{2+}) 함유 화합물, 인산 화합물, 코발트 화합물, 유기산 및 물을 함유하는 pH 7 내지 pH 14의 처리액을 도금 강재의 표면에 도포, 건조하여 형성한 복합 피막을 가지며, 이 복합 피막이 Zr 원소 100 질량%에 대해 V를 10 내지 45 질량%, P를 5 내지 100 질량%, Co를 0.1 내지 20 질량%, 유기산을 10 내지 90 질량%의 비율로 함유하는 것을 특징으로 하는 내식성, 내후변성, 도장 밀착성 및 내알칼리성이 우수한 복합 피막 처리 아연 함유 도금 강재에 관한 것이다.

[0012] 본 발명에 있어서, 상기 피막의 총 피막 질량은 50 내지 2000 mg/m^2 인 것이 바람직하고, 100 내지 1500 mg/m^2 인 것이 내식성, 내후변성, 도장 밀착성 및 내알칼리성을 향상시키기 위해 특히 바람직하다.

[0013] 본 발명에 의한 복합 피막 처리 아연 함유 도금 강재는 내식성, 내후변성, 도장 밀착성, 내알칼리성의 어느 것에 있어서도 매우 우수한 성능을 가지므로, 본 발명은 산업상 매우 큰 의의를 갖는 발명이다.

발명의 상세한 설명

[0014] 본 발명에 있어서의 복합 피막은 염기성 지르코늄 화합물, 바나딜(VO^{2+}) 함유 화합물, 인산 화합물, 코발트 화합물, 유기산 및 물을 함유하는 pH 7 내지 pH 14의 처리액으로 형성된다.

[0015] 염기성 지르코늄 화합물은 복합 피막 중의 Zr 원소를 공급하는 화합물이다. 염기성 지르코늄 화합물은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 양이온으로서 $[Zr(CO_3)_2(OH)_2]^{2-}$ 혹은 $[Zr(CO_3)_3(OH)]^{3-}$ 를 갖는 탄산지르코늄 화합물이나, 이들 양이온을 함유하는 암모늄염, 칼륨염, 나트륨염 등일 수 있다.

[0016] 바나딜(VO^{2+}) 함유 화합물은 복합 피막 중의 V 원소를 공급하는 화합물이다. 바나딜(VO^{2+}) 함유 화합물은 특

별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 옥소바나듐 양이온과, 염산, 질산, 인산, 황산 등의 무기산 음이온 혹은 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 수산 등의 유기산 음이온의 염일 수 있다. 혹은 글리콜산바나듐, 데히드로아스코르빈산바나듐과 같은 유기산과 바나듐 화합물의 킬레이트를 사용해도 지장은 없다.

- [0017] 복합 피막 중에, 원소의 V는 Zr 100 질량%에 대해 10 내지 45 질량% 존재한다. V가 10 질량% 미만인 경우, 내식성, 내알칼리성이 저하될 가능성이 있다. V가 45 질량%보다도 많은 경우에는 내후변성이나 도장 밀착성이 저하된다. 복합 피막 중의 V의 양은, Zr 100 질량%에 대해 바람직하게는 15 내지 30 질량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 25 질량%이다.
- [0018] 인산 화합물은 복합 피막 중의 P 원소를 공급하는 화합물이다. 인산 화합물은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 인산 및 그의 암모늄염 등이라도 좋다. 보다 구체적으로는, 예를 들어 오르토인산, 피로인산, 메타인산, 폴리인산, 피틴산, 포스폰산, 인산암모늄, 인산이수소암모늄, 인산수소이암모늄, 인산나트륨, 인산칼륨 등을 들 수 있다.
- [0019] 복합 피막 중에, 원소의 P는 Zr 100 질량%에 대해 5 내지 100 질량% 존재한다. P가 5 질량% 미만인 경우는 내식성이 저하되고, 100 질량%보다도 많은 경우는 내후변성, 도막 밀착성, 내알칼리성이 저하된다. 복합 피막 중 P의 양은, Zr 100 질량%에 대해 바람직하게는 10 내지 70 질량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 40 질량%, 특히 바람직하게는 12 내지 20 질량%이다.
- [0020] 코발트 화합물은 복합 피막 중의 Co 원소를 공급하는 화합물이다. 코발트 화합물은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 탄산코발트, 질산코발트, 황산코발트, 아세트산코발트 등이라도 좋다.
- [0021] 복합 피막 중에, 원소의 Co는 Zr 100 질량%에 대해 0.1 내지 20 질량% 존재한다. Co가 0.1 질량%에 만족하지 않는 경우에는 내후변성이 저하되고, Co가 20 질량%보다도 많은 경우에는 내식성, 내알칼리성, 도막 밀착성이 저하된다. 특히 코발트의 효과로서는, 피막 형성시에 도금 강재의 표면의 불활성화를 촉진하고, 또한, 물, 산소 등의 외적 요인으로부터 보호하는 역할을 담당하고 있다고 생각한다. 복합 피막 중의 Co의 양은, Zr 100 질량%에 대해 바람직하게는 0.5 내지 10 질량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5 질량%, 특히 바람직하게는 0.8 내지 1.5 질량%이다.
- [0022] 본 발명에 있어서의 복합 피막에는 유기산도 포함된다. 유기산으로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 글리콜산, 사과산, 주석산, 수산, 구연산, 아스코르빈산, 락트산, 데히드로벤조산, 데히드로아스코르빈산, 갈릭산, 탄닌산, 피틴산을 들 수 있다. 경우에 따라서는, 이들 유기산의 암모늄염을 사용할 수도 있다.
- [0023] 복합 피막 중에, 유기산은 Zr 100 질량%에 대해 10 내지 90 질량% 존재한다. Zr 100 질량%에 대해 유기산이 10 질량%에 충족하지 않는 경우, 내식성이나 도장 밀착성이 약간 떨어져 버린다. 또한, 처리액에 있어서 유기산이 적은 경우, 처리액의 보존성이 저하되어 버린다. 즉, 유기산에는 바나듐(VO^{2+}) 함유 화합물, 염기성 지르코늄 화합물, 인산 화합물과 착체를 형성함으로써, 복합 피막을 형성하기 위한 처리액(수용액)의 안정성을 유지할 수 있는 효과도 있다. 복합 피막 중의 Zr 100 질량%에 대해 유기산이 90 질량%보다도 많은 경우에는, 도장 밀착성, 내알칼리성이 저하된다. 복합 피막 중의 유기산의 양은, Zr 100 질량%에 대해 바람직하게는 10 내지 70 질량%, 더 바람직하게는 10 내지 50 질량%, 특히 바람직하게는 15 내지 30 질량%이다.
- [0024] 본 발명의 복합 피막 처리 아연 함유 도금 강재는 복합 피막 중에 상술한 비율로 Zr, V, P, Co 원소 및 유기산을 공급하는 양의 염기성 지르코늄 화합물, 바나듐(VO^{2+}) 함유 화합물, 인산 화합물, 코발트 화합물 및 유기산을 포함하는 수용액을 도금 강재의 표면에 도포, 가열 건조하여 피막을 형성함으로써 제조할 수 있다.
- [0025] 처리액은 pH 7 내지 pH 14가 바람직하다. 이 pH 범위 내에 있어서, 염기성 지르코늄 화합물을 안정적으로 수용화할 수 있다. 처리액의 pH는 8 내지 11이 바람직하고, 8 내지 10이 특히 바람직하다. 처리액의 pH의 조정이 필요한 경우, pH 조정제로서 다음에 나타내는 물질을 사용할 수 있다. 예를 들어, 암모니아수, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 인산, 질산, 불산, 탄산, 불화암모늄 등을 들 수 있지만, pH 조정제는 처리액 안정성을 현저하게 저하시키는 것이 아니면 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0026] 형성된 피막은 치밀한 3차원 구조를 갖는 배리어성이 우수하고, 내식성이 향상된 복합 피막이 된다. 이와 같은 복합 피막이 형성되는 하나의 이유는, 유기산과 금속 이온이 착체 형성으로 배위하고, 주로 Zr-O에 의해 치밀한 삼차원 구조가 형성되어, 그 간극(그물코 구조의 사이)에 V, 유기산, P, Co가 혼입되고, 또한 도금 표면의 예칭으로 취입된 아연 등이 취입되기 때문이다. 또한, Zr-O에 의한 치밀한 삼차원 구조에 있어서는, 일

부의 Zr이 다른 원소로 치환되는 경우도 있다. 또한, 복합 피막을 형성할 때의 유기산에 의한 도금 표면의 에칭에 의해, 피막과 도금 표면과의 계면에 있어서의 밀착성이 증가하여, 내식성과 도장 밀착성이 향상된다.

- [0027] 표면에 복합 피막이 형성되는 도금 강재는 도금층이 아연을 함유하는 한, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 아연과 불가피적 불순물로 이루어지는 도금층을 구비한 도금 강재를 사용해도 좋다. 혹은, 아연(및 불가피적 불순물) 이외에, 아연과의 합금 성분으로서, Al, Mg, Si, Ti, Ni, Fe 등을 함유하는 도금층을 구비한 도금 강재를 사용해도 좋다. 특히 바람직한 도금층은 아연(및 불가피적 불순물) 이외에, 60 질량% 이하의 Al, 10 질량% 이하의 Mg, 2 질량% 이하의 Si 중 1종 이상을 함유하는 것이다.
- [0028] 도금 강재의 도금층은 어떠한 도금법으로 형성해도 좋다. 예를 들어, 도금층은 용융 도금, 전기 도금, 증착 도금, 분산 도금, 진공 도금법 등의 어느 것으로 형성한 것이라도 상관없다. 또한, 용융 도금법으로서는, 플럭스법, 젠지미어법이나, Ni 등의 프리 도금을 실시하여 습윤성을 확보하는 방법 등이 있지만, 어느 것을 이용해도 상관없다.
- [0029] 또한, 도금 후의 외관을 변화시키는 목적으로, 도금한 강재에 물 스프레이, 기수(氣水) 스프레이를 분무하거나, 인산소다 수용액을 분무하거나, 아연 분말, 인산아연 분말, 인산수소 마그네슘 분말 혹은 그들의 수용액을 분무해도 좋다.
- [0030] 또한, 도금의 내후변성을 더욱 보강하는 목적으로, 도금 후, 복합 피막 처리를 실시하는 전처리로서, 황산코발트나 황산니켈 용액 등에 의한 표면 조정을 실시해도 좋다.
- [0031] 도금 강재 표면의 처리액의 도포 방법은 스프레이법, 침지법, 물 코트법, 샤워 링거법, 에어 나이프법 등 어떠한 방법도 가능하며, 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 처리액을 도포할 때에는, 도금 강재의 표면의 습윤성을 향상시키기 위해 본래의 성능을 손상시키지 않는 범위에서, 처리액에 계면활성제나 유기 용제 등을 첨가해도 상관없다. 또한, 필요에 따라서 소포제를 첨가해도 상관없다.
- [0033] 또한, 처리액에 윤활제나 충전제, 예를 들어 이황화몰리브덴, 그래파이트, 이황화텅스텐, 질화붕소, 불화흑연, 불화세륨, 펠라민시아누레이드, 불소 수지계 왁스, 폴리올레핀계 왁스, 콜로이드 실리카, 기상 실리카 등을 첨가하여, 본 발명의 복합 피막 처리 아연 함유 도금 강재의 가공시의 손상이나 마모를 방지하는 것이 가능하다.
- [0034] 도금 강재 표면의 복합 피막의 총 피막 질량의 범위는 50 내지 2000 mg/m² 정도가 바람직하다. 이 범위 내에 있어서, 본 발명이 목적으로 하는 양호한 내식성, 내후변성, 도장 밀착성 및 내알칼리성을 갖는 복합 피막 처리 아연 함유 도금 강재를 얻을 수 있다. 복합 피막의 특히 바람직한 총 피막량 범위는 100 내지 1500 mg/m² 이다. 100 mg/m² 미만에서는 내식성, 내후변성, 내알칼리성이 저하될 가능성이 있다. 1500 mg/m²를 초과하면 피막이 취약해지고, 내알칼리성, 도장 밀착성이 저하될 가능성이 있다.
- [0035] 처리액으로 도금 강재를 처리할 때는, 도달 판온(板溫)으로 50 ℃ 내지 200 ℃의 범위로 가열 건조하는 것이 바람직하다. 또한, 가열 방법에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니며, 열풍, 직화, 유도 가열, 적외, 전기로 등 어떠한 방법이라도 가능하다.

실시예

- [0036] 다음에 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 구체예에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 표1에 제작한 복합 피막의 Zr, V, P, Co 및 유기산의 조성비를 나타낸다. 또한, 처리액에 사용한 화합물은 이하에 나타내는 기호와 같다.
- [0038] Zr : A1 : 탄산지르코늄암모늄
- [0039] A2 : 탄산지르코늄나트륨
- [0040] A3 : 탄산지르코늄칼륨
- [0041] V : B1 : 아세트산바나딜
- [0042] B2 : 인산바나딜
- [0043] B3 : 구연산바나딜

- [0044] B4 : 프로피온산바나딜
- [0045] P : C1 : 인산암모늄
- [0046] C2 : 인산나트륨
- [0047] Co : D1 : 탄산코발트
- [0048] D2 : 질산코발트
- [0049] 유기산 : E1 : 구연산
- [0050] E2 : 말레산
- [0051] E3 : 아스코르빈산
- [0052] E4 : 아디프산
- [0053] 또한, 비교 조건으로서 이하의 종래 기술을 사용하였다.
- [0054] 종래 기술 1:
- [0055] Zr, V, P를 포함하고, Co를 포함하지 않고, 디메르캄토숙신산을 포함하는 처리액으로 형성한 복합 피막.
- [0056] 종래 기술 2 :
- [0057] Zr, V를 포함하고, P, Co, 유기산을 포함하지 않는 처리액으로 형성한 복합 피막.
- [0058] 종래 기술 3 :
- [0059] Zr, V, P, Co, 유기산을 포함하고, Zr 100 질량%에 대한 V, 유기산의 비율이 본 발명의 범위 외가 되는 처리액(V, 유기산이 모두 많음)으로 형성한 복합 피막.
- [0060] 종래 기술 4 :
- [0061] 도포형 크로메이트 처리액으로서, 부분 환원 크롬산 수용액(환원율 40 %)과 콜로이드 실리카의 혼합액(CrO_3 : $\text{SiO}_2 = 1 : 3$)을 사용하여 형성한 피막.
- [0062] 복합 피막은 성분을 소정 농도로 탈이온수로 희석 조정한 처리액을, 소정의 건조 피막량을 얻을 수 있도록 롤 코터로 도금 강재의 표면에 도포하고, 즉시 열풍 건조기를 사용하여 도달 판온이 80 ℃가 되도록 가열 건조하여 제작하였다. 처리액의 pH는 9였다.
- [0063] 표2에 제작한 시험편의 처리 조건과 시험 평가 결과를 나타낸다. 사용한 도금 강재는 이하의 기호로 나타내어진다.
- [0064] M1 : 용융 Zn 도금(도금 부착량 90 g/m²)
- [0065] M2 : 용융 11 % Al-3 % Mg- 0.2 % Si-Zn 도금
- [0066] (도금 부착량 90 g/m²)
- [0067] M3 : 전기 Zn 도금(도금 부착량 20 g/m²)
- [0068] M4 : 전기 11 % Ni-Zn 도금(도금 부착량 20 g/m²)
- [0069] M5 : 용융 55 % Al-1.6 % Si-Zn 도금
- [0070] (도금 부착량 90 g/m²)
- [0071] 이하에, 평가 항목 및 시험 방법을 나타낸다.
- [0072] · 내식성
- [0073] 평판 및 크로스 컷트 가공을 실시한 시험편에 대해 JIS Z 2371에 준거하는 염수 분무 시험을 240시간까지 실시하였다. 내식성은 염수 분무 시험 후의 백색 녹 발생 면적률로 판정하였다.
- [0074] 내식성의 평가 기준을 이하에 나타낸다.

- [0075] 평판 시험편 :
- [0076] A : 백색 녹 0 %
- [0077] B : 백색 녹 0 %를 초과하고 5 % 이하
- [0078] C : 백색 녹 5 %를 초과하고 30 % 이하
- [0079] D : 백색 녹 30 %를 초과함
- [0080] 크로스 컷트 가공 시험편(컷트부 및 주변의 백색 녹을 포함함)
- [0081] A : 백색 녹 0 %
- [0082] B : 백색 녹 0 %를 초과하고 5 % 이하
- [0083] C : 백색 녹 5 %를 초과하고 30 % 이하
- [0084] D : 백색 녹 30 %를 초과함
- [0085] · 내알칼리성
- [0086] 20 g/L의 펄클린 N364S(니혼 파카라이징사제)를 사용하여, 평판의 시험편을 60 ℃로 30초간, 50 kPa의 스프레이압으로 스프레이 처리하였다. 그 후, 수돗물로 10초간 세정하고, 냉풍으로 건조하였다. 계속해서, 상기 마찬가지로 염수 분무시험을 240시간까지 실시하여 염수 분무 시험 후의 백색 녹 발생 면적률로 판정하였다.
- [0087] 내알칼리성의 평가 기준을 이하에 나타낸다.
- [0088] A : 백색 녹 0 %
- [0089] B : 백색 녹 0 %를 초과하고 5 % 이하
- [0090] C : 백색 녹 5 %를 초과하고 30 % 이하
- [0091] D : 백색 녹 30 %를 초과함
- [0092] · 내흑변성
- [0093] 항온항습 시험을 사용하여, 70 ℃ × RH 85 %의 분위기하에서 시험편을 144시간 정치한 후의 외관을 눈으로 관찰하였다.
- [0094] 내흑변성의 평가 기준을 이하에 나타낸다.
- [0095] A : 전혀 변화 없음
- [0096] B : 거의 변화가 확인되지 않음
- [0097] C : 약간 변색이 확인됨
- [0098] D : 명확한 변색이 확인됨
- [0099] · 도장 밀착성
- [0100] 시험편에 바 코터를 사용하여 아밀락 1000 백(白)(간사이 페인트사제)을 도포하고, 120 ℃로 20분간 가열 건조하여 20 μm의 건조 막 두께를 얻었다. 계속해서, 비등수 중에 30분간 침지하고, 취출한 후에 24시간 자연 방치하였다. 그 후, 커터 나이프를 사용하여 1 mm, 100 질량의 기반목(碁盤目) 가공을 실시하고, 테이프 박리 시험에 의해 도막 잔존수를 구하였다.
- [0101] 도장 밀착성의 평가 기준을 이하에 나타낸다.
- [0102] A : 잔존수 100개
- [0103] B : 잔존수 98개 이상 100개 미만
- [0104] C : 잔존수 50개 이상 98개 미만
- [0105] D : 잔존수 50개 미만

표 1

복합 피막 중의 각 성분의 질량 %

복합 피막	복합 피막의 조성 (화합물은 처리액에 사용한 화합물)										기타	비고
	Zr		V		P		Co		유기산			
	화합물	질량 %	화합물	질량 %	화합물	질량 %	화합물	질량 %	화합물	질량 %		
복합 피막 1	A1	100	B1	10	C1	15	D1	1	E1	20		본 발명
복합 피막 2	A1	100	B1	45	C1	15	D1	1	E1	20		본 발명
복합 피막 3	A1	100	B1	25	C1	5	D1	1	E1	20		본 발명
복합 피막 4	A1	100	B1	20	C1	100	D1	1	E1	20		본 발명
복합 피막 5	A1	100	B1	20	C1	15	D1	0.1	E1	20		본 발명
복합 피막 6	A1	100	B1	20	C1	15	D1	20	E1	20		본 발명
복합 피막 7	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	10		본 발명
복합 피막 8	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	90		본 발명
복합 피막 9	A2	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	20		본 발명
복합 피막 10	A3	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	20		본 발명
복합 피막 11	A1	100	B2	20	C1	15	D1	1	E1	20		본 발명
복합 피막 12	A1	100	B3	20	C1	15	D1	1	E1	20		본 발명
복합 피막 13	A1	100	B4	20	C1	15	D1	1	E1	20		본 발명
복합 피막 14	A1	100	B1	20	C2	15	D1	1	E1	20		본 발명
복합 피막 15	A1	100	B1	20	C1	15	D2	1	E1	20		본 발명
복합 피막 16	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E2	20		본 발명
복합 피막 17	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E3	20		본 발명
복합 피막 18	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E4	20		본 발명
복합 피막 19	A1	100	B1	5	C1	15	D1	1	E1	20		비교예
복합 피막 20	A1	100	B1	50	C1	15	D1	1	E1	20		비교예
복합 피막 21	A1	100	B1	20	C1	2.5	D1	1	E1	20		비교예
복합 피막 22	A1	100	B1	20	C1	150	D1	1	E1	20		비교예
복합 피막 23	A1	100	B1	20	C1	15	D1	0.05	E1	20		비교예
복합 피막 24	A1	100	B1	20	C1	15	D1	40	E1	20		비교예
복합 피막 25	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	5		비교예
복합 피막 26	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	150		비교예
종래 기술 1	A1	100	B1	50	C1	20	-	-	E1	50	0.5 (디메트랩토독신산)	비교예
종래 기술 2	A1	100	B1	50	-	-	-	-	-	-		비교예
종래 기술 3	A1	100	B1	100	C1	8	D1	3	E1	100		비교예
종래 기술 4												비교예

[0106]

표 2

평가 결과

실시예	도금 개재	복합 피막	총 피막량 (nm)	내식성		내연결성		내후연성	도장 밀착성	비고
				평판	크로스컷트	평판	내후연성			
실시예 1	M1	복합 피막 1	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 2	M1	복합 피막 2	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 3	M1	복합 피막 3	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 4	M1	복합 피막 4	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 5	M1	복합 피막 5	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 6	M1	복합 피막 6	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 7	M1	복합 피막 7	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 8	M1	복합 피막 8	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 9	M1	복합 피막 9	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 10	M1	복합 피막 10	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 11	M1	복합 피막 11	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 12	M1	복합 피막 12	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 13	M1	복합 피막 13	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 14	M1	복합 피막 14	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 15	M1	복합 피막 15	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 16	M1	복합 피막 16	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 17	M1	복합 피막 17	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 18	M1	복합 피막 18	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 19	M2	복합 피막 1	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 20	M3	복합 피막 1	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 21	M4	복합 피막 1	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 22	M5	복합 피막 1	500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 23	M1	복합 피막 1	50	B	B	B	B	B	B	본 발명
실시예 24	M1	복합 피막 1	1500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 25	M1	복합 피막 1	2000	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 26	M1	복합 피막 1	50	B	B	B	B	B	B	본 발명
실시예 27	M2	복합 피막 1	100	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 28	M2	복합 피막 1	1500	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 29	M2	복합 피막 1	2000	A	A	A	A	A	A	본 발명
실시예 30	M2	복합 피막 1	2000	A	A	A	A	A	A	본 발명
비교예 1	M1	복합 피막 19	500	C	B	C	B	C	B	비교예
비교예 2	M1	복합 피막 20	500	C	B	C	B	C	B	비교예
비교예 3	M1	복합 피막 21	500	C	B	C	B	C	B	비교예
비교예 4	M1	복합 피막 22	500	C	B	C	B	C	B	비교예
비교예 5	M1	복합 피막 23	500	C	B	C	B	C	B	비교예
비교예 6	M1	복합 피막 24	500	C	B	C	B	C	B	비교예
비교예 7	M1	복합 피막 25	500	C	B	C	B	C	B	비교예
비교예 8	M1	복합 피막 26	500	C	B	C	B	C	B	비교예
비교예 9	M2	종래 기술 1	500	B	D	D	D	D	D	비교예
비교예 10	M2	종래 기술 2	500	B	D	D	D	D	D	비교예
비교예 11	M2	종래 기술 3	500	B	D	D	D	D	D	비교예
비교예 12	M1	종래 기술 4	500	C	B	C	B	C	B	비교예

[0107]

[0108] 표2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 의한 복합 피막 처리 아연 함유 도금 강재는 내식성(평판 시험편과 크로스 컷트 가공 시험편에서의 평가), 내후변성, 도장 밀착성, 내알칼리성에 있어서 모두 양호한 성능을 갖고 있는 것이 명확하다. 특히, 복합 피막의 총 피막 질량이 100 내지 1500 mg/m²의 시험편에서 내식성, 내후변성, 도장 밀착성, 내알칼리성의 모든 평가에 대해 우수한 결과가 나타났다. 그에 반해, 비교예의 도금 강재에서는 내식성, 내후변성, 도장 밀착성, 내알칼리성의 모든 성능을 만족할 수 있는 것은 없었다.