

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-165047

(P2015-165047A)

(43) 公開日 平成27年9月17日(2015.9.17)

(51) Int.Cl.
C23C 22/44 (2006.01)

F I
C 2 3 C 22/44

テーマコード (参考)
4 K O 2 6

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2015-33992 (P2015-33992)
(22) 出願日 平成27年2月24日 (2015. 2. 24)
(31) 優先権主張番号 10-2014-0023794
(32) 優先日 平成26年2月28日 (2014. 2. 28)
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 513243815
ノル コイル コーティングズ カンパニ
ー リミテッド
大韓民国 790-240 キョンサンブ
クード ポハン-シ ナム-グ ジャンフ
ン-ロ 39-ギル 54
(74) 代理人 100104662
弁理士 村上 智司
(72) 発明者 崔 明▲姫▼
大韓民国京畿道果川市別陽路85、405
棟605号 (別陽洞、住公アパートメント
)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウムおよびマグネシウム合金用化成処理組成物およびそれを用いたマグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 マグネシウムおよびマグネシウム合金用化成処理組成物およびそれを用いたマグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面処理方法を提供する。

【解決手段】 マグネシウムおよびマグネシウム合金素材に表面に化成皮膜を形成するクロム-プリ化成処理組成物は、リン酸化合物2～10重量%、マンガンイオン化合物0.2～1重量%、無機金属ゾル1～5重量%、バナジウム界化合物0.03～0.3重量%、セレン界化合物0.005～0.05重量%、フルオロ系化合物0.05～0.2重量%および余分の水溶性溶媒を含む組成物を有してもよい。上述した組成物はマグネシウムまたは、マグネシウム合金素材の表面に均一かつ緻密な化成処理皮膜を形成するとともに耐食性、上塗密着性、耐水密着性を付与して上塗塗装の表面欠陥がもたらされない。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面に耐食性を有する化成皮膜を形成するのに適用される化成処理組成物において、

リン酸化合物 2 ~ 10 重量%、マンガンイオン化合物 0.2 ~ 1 重量%、無機金属ゾル 1 ~ 5 重量%、バナジウム界化合物 0.03 ~ 0.3 重量%、セレン界化合物 0.005 ~ 0.05 重量%、フルオロ系化合物 0.05 ~ 0.2 重量%および余分の水溶性溶媒を含むマグネシウムおよびマグネシウム合金用化成処理組成物。

【請求項 2】

前記リン酸化合物はリン酸イオンを発生する化合物として、第一リン酸ソーダ、第二リン酸ソーダ、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸アンモニウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウムなどのリン酸塩化合物およびオルトリン酸からなった群から選択された少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のマグネシウムおよびマグネシウム合金用化成処理組成物。

10

【請求項 3】

前記マンガンイオン化合物はマンガンイオンを発生する化合物であって、

Manganese (II) sulfate、Manganese (II) acetate、Manganese (III) acetylacetonate、Manganese (II) nitrate、Manganese (II) chloride、Manganese sulfate からなった群から選択された少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のマグネシウムおよびマグネシウム合金用化成処理組成物。

20

【請求項 4】

前記無機金属ゾルは、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル及びジルコニアゾルからなった群から選択された少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のマグネシウムおよびマグネシウム合金用化成処理組成物。

【請求項 5】

前記バナジウム界化合物は五酸化バナジウム (V_2O_5)、メタバナジン酸 (HVO_3)、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、オキシ三塩化バナジウム ($VOCl_3$)、三酸化バナジウム (V_2O_3)、二酸化バナジウム (VO_2)、オキシ硫酸バナジウム ($VOSO_4$)、バナジウムオキシアセチルアセテート $V(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_2$ 、バナジウムアセチルアセテート $V(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_3$ 、三塩化バナジウム (VCl_3) およびリンバナドモリブデン酸 $H_{15-X}PV_{12-X}Mo_xO_{40} \cdot nH_2O$ ($6 < x < 12$ 、 $n < 30$) からなった群から選択された少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のマグネシウムおよびマグネシウム合金用化成処理組成物。

30

【請求項 6】

前記セレン界化合物は二酸化セレン (SeO_2)、硫化セレン (SeS)、セレン化水素 (H_2Se)、セレン鉛 ($PbSe$)、セレン酸 (H_2SeO_4)、亜セレン酸 (H_2SeO_3)、セレン化ナトリウム (Na_2Se)、セレン化亜鉛 ($ZnSe$)、塩化ベンゼンセレネニル (C_6H_5SeCl)、ベンゼンセレニン酸 ($C_6H_6O_2Se$)、ジフェニル・ジセレナイド ($(C_6H_5)_2Se_2$)、メチルセレン酸 (CH_4O_2Se) からなった群から選択された少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のマグネシウムおよびマグネシウム合金用化成処理組成物。

40

【請求項 7】

前記フルオロ系化合物はフッ化アンモニウム (NH_4F)、フッ化水素酸 (HF)、フッ化カリウム (KF)、フッ化ナトリウム (NaF)、フッ化水素ナトリウム ($NaHF_2$)、フッ化水素カリウム (KHF_2)、フッ化水素アンモニウム (NH_4HF_2) からなった群から選択された少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のマグネシウムおよびマグネシウム合金用化成処理組成物。

【請求項 8】

50

マグネシウムおよびマグネシウム合金素材に清浄化工程を行う段階と、
化成処理組成物を用いて前記マグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面に化成皮
膜を形成する段階を行うものの、

前記化成皮膜は、リン酸化合物 2 ~ 10 重量%、マンガンイオン化合物 0.2 ~ 1 重量
%、無機金属ゾル 1 ~ 5 重量%、バナジウム界化合物 0.03 ~ 0.3 重量%、セレン界化
合物 0.005 ~ 0.05 重量%、フルオロ系化合物 0.05 ~ 0.2 重量%および余分の水
溶性溶媒を含むマグネシウムおよびマグネシウム合金用化成処理組成物を用いて形成する
ことを特徴とするマグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面処理方法。

【請求項 9】

前記清浄化工程は、

10

マグネシウムおよびマグネシウム合金素材を脱脂処理する段階と、

脱脂処理されたマグネシウムおよびマグネシウム合金素材を 1 次水洗処理する段階と、
酸性水溶液を用いてマグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面をエッチングする
段階と、

エッチング処理されたマグネシウムおよびマグネシウム合金素材を 2 次水洗処理する段
階と、

脱スマット工程を行ってマグネシウムおよびマグネシウム合金素材に存在するスマット
を除去するという段階と、

脱スマット工程が実行されたマグネシウムおよびマグネシウム合金素材を 3 次水洗処理
する段階を含むことを特徴とする請求項 8 に記載のマグネシウムおよびマグネシウム合金
素材の表面処理方法。

20

【請求項 10】

前記清浄化工程は、

マグネシウムおよびマグネシウム合金素材を脱脂処理する段階と、

脱脂処理されたマグネシウムおよびマグネシウム合金素材を 1 次水洗処理する段階を含
むことを特徴とする請求項 8 に記載のマグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面処
理方法。

【請求項 11】

前記化成皮膜は、0.1 ~ 2.5 μm 厚さを有するように形成することを特徴とする請求
項 8 に記載のマグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面処理方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マグネシウムおよびマグネシウム合金用化成処理組成物およびそれを用いた
マグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面処理方法に関して、より詳しくはマグネ
シウムまたは、マグネシウム合金の表面に高耐食性を付与するために適用されるマグネシ
ウムおよびマグネシウム合金用化成処理組成物およびそれを用いたマグネシウムおよびマ
グネシウム合金素材の表面処理方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

マグネシウムは、地球上において 8 番目に豊富な金属であり、実用金属のうち最も軽く
て比強度、機械加工性、寸法安定性が優れる。また、マグネシウム合金は電磁波遮蔽性、
放熱性および振動吸水性が優れて軽量化を目標にする電子機器や輸送機器に適用できる有
利な長所を有している。最近ではコンピュータ、カメラ、MP3、携帯電話と同じ電子機
器やハンドル、シリンダーヘッド、換気ファン、シートフレームなどの自動車用具造材と

50

して適用されていて以外の適用分野もまた、急激に増加すると予想されている。

【0003】

上述したように、自動車や二輪車、家電などに用いられる金属材料部材（アルミニウム合金、鉄鋼、マグネシウム合金など）の多くは耐食性や美観が要求されるため、多様な表面処理がされた後、塗装されて用いられている。表面処理の目的は素材表面に残存する切削油、加工油などの汚染物を除去して緻密な化成皮膜を形成させて耐蝕性と塗装密着性を付与する。

【0004】

マグネシウム合金部材は、鉄鋼やアルミニウム合金の場合と同様に表面処理された後に塗装される。マグネシウム合金は、実用金属の中でも最も活性が高く腐食しやすい性質を有している。また、マグネシウム合金の表面が化学的に不均一してマグネシウム合金は緻密で均一な化成皮膜を形成させることがきわめて難しい材料でもある。

10

【0005】

このような問題点を解決するために、従来には耐食性が優れた六価クロムを含有する化成処理液を用いて耐食性および塗装付着性を確保してきたが（特許登録番号10-0869402）、このような六価クロムは、人体に致命的であり、環境汚染問題を誘発するので、その使用が規制されている。したがって、最近ではクロムが含まれない非クロム化成処理液を用いて緻密な化成皮膜を形成して耐食性および塗装付着性を付与する方法が適用されている。

【0006】

非クロム化成処理法としては、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、カルボキシレートから選択される少なくとも1種の有機金属化合物と、酸、アルカリおよびその塩類、または、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミン基のいずれか一つを有する有機化合物から選択される少なくとも1種の皮膜形成調製からなった「金属の表面処理方法（特開平9-228062号）」、リン酸マグネシウム処理をベースにした処理法、そこにクロムの他にジルコニウム、チタンや亜鉛などの金属を添加する「リン酸塩処理（特開平7-126858号）」等が挙げられる。しかしながら、これら化成処理組成物は、処理工程が長いために、非実用的であり、処理する際に長時間を要する反面、十分な耐食性、サビ防止性および塗膜密着性を付与できないという問題があり、また、これら化成処理組成物は素材の不均一性の影響を受けやすく、性能が安定しないなどの問題を有している。

20

30

【0007】

素材の不均一性の影響を減らすために脱脂剤および化学エッチング剤に関する発明も報告されている。マグネシウム合金用酸洗浄剤（特開昭53-102231号公報）"マグネシウム合金表面からのスマット除去（特開平6-220663号公報）等が挙げられる。これら発明は、マグネシウム合金の表面をエッチングして、離型剤および加工潤滑剤、合金偏析層を除去することに目的がある。しかしながら、これら方法を適用してもマグネシウム表面に緻密で均一な化成処理皮膜を形成させることは難しいので、優れた耐食性および塗装密着性を得るのが難しい。

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、このような問題点を克服するために着眼されて、マグネシウムまたは、マグネシウム合金素材の表面に均一かつ緻密な化成処理皮膜を形成するとともに耐上塗塗装の表面欠陥を招かないとともに、耐食性、上塗密着性、耐水密着性を付与できる化成処理組成物を提供することにある。

【0009】

本発明の他の目的は、このような問題点を克服するために着眼されて、化成処理組成物を用いてマグネシウムまたは、マグネシウム合金素材表面に存在する汚染物（加工オイル、油分など）と酸化膜層を除去した後、均一かつ緻密な化成処理皮膜を形成するマグネシ

50

ウムおよびマグネシウム合金素材の表面処理方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記目的を達成するための本発明のマグネシウムおよびマグネシウム合金素材に表面に化成皮膜を形成するクロム - フリー化成処理組成物は、リン酸化合物 2 ~ 10 重量%、マンガニオン化合物 0.2 ~ 1 重量%、無機金属ゾル 1 ~ 5 重量%、バナジウム界化合物 0.03 ~ 0.3 重量%、セレン界化合物 0.005 ~ 0.05 重量%、フルオロ系化合物 0.05 ~ 0.2 重量%および余分の水溶性溶媒を含む造成を有してもよい。

【0011】

一実施例において、前記リン酸化合物は離散イオンを発生する化合物として、第一リン酸ソーダ、第二リン酸ソーダ、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウムなどのリン酸塩化合物およびオルトリン酸からなった群から選択された少なくとも一つを含んでもよい。

10

【0012】

一実施例において、前記マンガニオン化合物は、マンガニオンを発生する化合物であり、Manganese (II) sulfate、Manganese (II) acetate、Manganese (III) acetylacetonate、Manganese (II) nitrate、Manganese (II) chloride、Manganesesulfate からなった群から選択された少なくとも一つを含んでもよい。

20

【0013】

一実施例において、前記無機金属ゾルは、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル及びジルコニアゾルからなった群から選択された少なくとも一つを含んでもよい。

【0014】

一実施例において、前記バナジウム界化合物は、五酸化バナジウム (V_2O_5)、メタバナジン酸 (HVO_3)、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、オキシ三塩化バナジウム ($VOCl_3$)、三酸化バナジウム (V_2O_3)、二酸化バナジウム (VO_2)、オキシ硫酸バナジウム (VO_2SO_4)、バナジウムオキシアセチルアセテート $VO(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_2$ 、バナジウムアセチルアセテート $V(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_3$ 、三塩化バナジウム (VCl_3) およびリンバドモリブデン酸 $H_{15} - X \text{「} PV_{12} - x Mo_x O_{40} \text{」} \cdot nH_2O$ ($6 < x < 12$ 、 $n < 30$) からなった群から選択された少なくとも一つを含んでもよい。

30

【0015】

一実施例において、前記セレン界化合物は、二酸化セレン (SeO_2)、硫化セレン (SeS)、セレン化水素 (H_2Se)、セレン鉛 ($PbSe$)、セレン酸 (H_2SeO_4)、亜セレン酸 (H_2SeO_3)、セレン化ナトリウム (Na_2Se)、セレン化亜鉛 ($ZnSe$)、塩化ベンゼンセレネニル (C_6H_5SeCl)、ベンゼンセレニン酸 ($C_6H_6O_2Se$)、ジフェニル・ジセレナイド ($(C_6H_5)_2Se_2$)、メチルセレン酸 (CH_4O_2Se) からなった群から選択された少なくとも一つを含んでもよい。

【0016】

一実施例において、前記フルオロ系化合物は、フッ化アンモニウム (NH_4F)、フッ化水素酸 (HF)、フッ化カリウム (KF)、フッ化ナトリウム (NaF)、フッ化水素ナトリウム ($NaHF_2$)、フッ化水素カリウム (KHF_2)、フッ化水素アンモニウム (NH_4HF_2) からなった群から選択された少なくとも一つを含んでもよい。

40

【0017】

このとき、前記化成処理組成物は、PHが3 ~ 5を有するようにリン酸または、水酸化カリウム等をさらに添加してもよい。

【0018】

前記本発明の他の目的を達成するためのマグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面処理方法において、マグネシウムおよびマグネシウム合金素材に脱脂工程を行う段階と

50

、脱脂処理されたマグネシウムおよびマグネシウム合金素材に酸性水溶液を用いてその表面をエッチングする段階と、エッチング処理されたマグネシウムおよびマグネシウム合金素材に存在するスマットを除去する脱スマット工程を行う段階および化成処理組成物を用いて前記マグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面に化成皮膜を形成する段階を行うことからなってもよい。このとき、前記化成皮膜は、リン酸化合物 2 ~ 10 重量%、マンガニオン化合物 0.2 ~ 1 重量%、無機金属ゾル 1 ~ 5 重量%、バナジウム界化合物 0.03 ~ 0.3 重量%、セレン界化合物 0.005 ~ 0.05 重量%、フルオロ系化合物 0.05 ~ 0.2 重量%および余分の水溶性溶媒を含む化成処理組成物を用いて形成することが望ましい。

【発明の効果】

【0019】

このような造成を有する本発明の実施例に係るマグネシウムおよびその合金素材の化成処理組成物は、マグネシウムまたは、マグネシウム合金素材表面に緻密な化成皮膜を形成して高耐食性、上塗密着性、耐水密着性を付与して上塗塗装の表面欠陥を招かず、そしてクロムを含有しない。本実施例に係る表面処理方法はマグネシウム合金素材から脱脂工程、エッチング工程、脱スマット工程、化成処理工程を行うことで良好な美観と高耐食性、優れた塗装密着性、耐水密着性を有するようにするマグネシウム合金を提供する効果がある。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の実施例に係るマグネシウムおよびマグネシウム合金用の化成処理組成物およびそれを用いた表面処理方法に対して詳細に説明する。本発明は、多様な変更を加えることができ、多様な形態を有することができるが、特定の実施例を本文に詳細に説明する。しかし、これは本発明を特定の開示形態に対して限定するものではなく、本発明の思想、および技術範囲に含まれるすべての変更、均等物乃至代替物を含むと理解すべきである。第1、第2等の用語は、多様な構成要素を説明するのに使用されているが、前記構成要素は、前記用語によって限定されてはいけない。前記用語は一つの構成要素を他の構成要素から区別する目的にのみ使用される。例えば、本発明の権利範囲を逸脱しなくて第1構成要素は第2構成要素と命名されることができて、同様に第2構成要素も第1構成要素と命名されることができ。

【0021】

本出願において用いた用語は、単に特定の実施例を説明するために使用されたものであり、本発明を限定するものではない。単数の表現は文脈上明白に異なるように意味しない限り、複数の表現を含む。本出願において、「含む」または「有する」等の用語は明細書上に記載された特徴、数字、段階、動作、構成要素、部分品または、これを組み合わせたものが存在することを示すものであって、一つまたは、それ以上の他の特徴や数字、段階、動作、構成要素、部分品または、これを組み合わせたものなどの存在または、付加の可能性を予め排除するものではない。

【0022】

一方、別に定義しない限り、技術的あるいは科学的用語を含み、本明細書中において使用される全ての用語は、本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者が、一般的に理解されるのと同様の意味を有する。一般的に使用された辞書に定義されるような用語は関連技術の文脈上有する意味と一致する意味を有すると理解するべきで、本出願において明白に定義しない限り、理想的や形式的な意味と解釈してはならない。

【0023】

以下、本発明の一実施例に係るクロム - フリー化成処理組成物およびそれを用いた表面処理方法に対して詳細に説明する。

【0024】

マグネシウムおよびマグネシウム合金用化成処理組成物

本発明の化成処理組成物は、マグネシウムおよびマグネシウム合金素材表面に均一かつ

10

20

30

40

50

緻密な化成皮膜を形成して高耐食性、上塗密着性、耐水密着性を付与して上塗塗装の表面欠陥を招かずにクロムを含有しなかった化成処理組成物として、リン酸イオンを生成するリン酸化合物、マンガンイオンを生成するマンガン化合物、無機金属ゾル、バナジウム界化合物セレン界化合物およびフルオロ系化合物を含有する造成を有する。

【0025】

一例として、前記クロム - フリー化成処理組成物は、リン酸化合物 2 ~ 10 重量%、マンガンイオン化合物 0.2 ~ 1 重量%、無機金属ゾル 1 ~ 5 重量%、バナジウム界化合物 0.03 ~ 0.3 重量%、セレン界化合物 0.005 ~ 0.05 重量%、フルオロ系化合物 0.05 ~ 0.2 重量%および余分の水溶性溶媒を含む造成を有してもよい。

【0026】

前記クロム - フリー化成処理組成物に含まれたリン酸化合物は形成される化成皮膜に耐食性の付与と塗膜密着性の向上させるために用いられる。

【0027】

前記リン酸化合物の例としては、第一リン酸ソーダ、第二リン酸ソーダ、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸アンモニウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウムなどのリン酸塩化合物、オルトリン酸等が挙げられる。前記リン酸化合物は、単独または、二つ以上を混合して用いてもよい。

【0028】

本発明に係る化成処理組成物に適用されるリン酸化合物の含有量が 2 重量%未満の場合には十分な化成皮膜の形成が成り立たなくて耐食性および塗装密着性を確保しにくい問題がある。反面、その含有量が 10 重量%を超過する場合、皮膜に過度な化成皮膜が形成されて耐食性は向上されるが、塗装密着性を確保しにくい問題がある。したがって、リン酸化合物は、2 ~ 10 重量%が用いられることが望ましくて、より望ましくは 3 ~ 9 重量%が用いられてもよい。

【0029】

前記クロム - フリー化成処理組成物に含まれたマンガン化合物は組成物内にマンガンイオンが生成されるようにして前記マンガンイオンがマグネシウム素材の表面において化成皮膜形成の促進および耐食性向上させるために適用される。

【0030】

前記マンガン化合物の例としては、M a n g a n e s e (I I) s u l f a t e、M a n g a n e s e (I I) a c e t a t e、M a n g a n e s e (I I I) a c e t y l a c e t o n a t e、M a n g a n e s e (I I) n i t r a t e、M a n g a n e s e (I I) c h l o r i d e、M a n g a n e s e s u l f a t e 等が挙げられる。前記マンガン化合物は単独または、二つ以上を混合して用いてもよい。

【0031】

本発明に係る化成処理組成物に適用されるマンガン化合物の含有量が 0.2 重量%未満の場合には化成皮膜の耐食性を向上させる効果が不足する。反面、1 重量%を超過する場合、耐食性および塗装密着性は満足するが耐水密着性が大きく落ちる問題が発生する。したがって、マンガン化合物は 0.2 ~ 1 重量%が用いられることが望ましくてより望ましくて、0.3 ~ 0.9 重量%が用いられてもよい。

【0032】

本発明に係る化成処理組成物に適用される前記無機金属ゾルは耐食性確保および均一な化成皮膜を形成するために適用される。前記無機金属ゾルの例としてはシリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル含んでもよい。これらは単独または、二つ以上を混合して用いてもよい。

【0033】

一例として、前記無機金属ゾルのうち、シリカゾルとしてGRACE社のLudox HS-30、Ludox HS-40、Ludox TM、Ludox SM、Ludox AM、Ludox AS、Ludox LS、Ludox CL-X、Ludox SK、Ludox TMA、Ludox PG、Ludox CL、Ludox CL-

10

20

30

40

50

P、Ludox DF、Ludox FM、Ludox HSA、NISSAN CHEMICAL社のSNOWTEX ST-20L、SNOWTEX ST-40、SNOWTEX ST-50、SNOWTEX ST-C、SNOWTEX ST-N、SNOWTEX ST-O、SNOWTEX ST-OL、SNOWTEX ST-ZL、SNOWTEX ST-PS-M、SNOWTEX ST-PS-S、SNOWTEX ST-PSSO、SNOWTEX ST-OUP、SNOWTEX ST-UP、S-CHEMTECH社のSS-SOL 30SG、SS-SOL 30E、SS-SOL 30、SS-SOL 30F、SS-SOL 100、SS-SOL 30A、SS-SOL 20AM、SS-SOL 30OEAC、SS-SOL 30OMAC、SS-SOL 30OPAC、SS-SOL 20EG、SS-SOL 30EK、SS-SOL 30BK)などが用いられてもよい。前記アルミナゾルとして(NISSAN CHEMICAL社のALUMINASOLTMAS-100、ALUMINASOLTMAS-200、Gerard Kluysskens Co., Inc社のUltra-Sol 200A、Ultra-Sol 201A/60、Ultra-Sol 201A/280、WESBOND社のWesol A、Wesol C12、Wesol D30)等が挙げられる。これらは単独または、二つ以上を混合して用いてもよい。尚、「Ludox」及び「SNOWTEX」は登録商標である。

【0034】

このとき、本発明に係る組成物に含まれる無機金属ゾルの使用量が1重量%未満であると化成皮膜の不均一性および耐食性低下される問題があって、反面、その含有量が5重量%を超過する場合、耐水密着性低下、化成処理組成物の安定性低下に係る問題が発生する。したがって、無機金属ゾルは、1~5重量%で用いられることが望ましくて、1.5~4重量%で用いられることがより望ましい。

【0035】

また、本発明に係る化成処理組成物に適用される前記バナジウム化合物は耐食性をより向上させて、マグネシウム合金素材に自分治癒(self-healing)効果を付与するために適用される。

【0036】

前記バナジウム化合物では、バナジウムの酸化数が五価、四価または、三価であるバナジウム化合物を用いてもよく、例えば、五酸化バナジウム(V_2O_5)、メタバナジン酸(HVO_3)、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、オキシ三塩化バナジウム($VOCl_3$)等の酸化数五価であるバナジウム化合物；三酸化バナジウム(V_2O_3)、二酸化バナジウム(VO_2)、オキシ硫酸バナジウム($VOSO_4$)、バナジウムオキシアセチルアセテート $VO(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_2$ 、バナジウムアセチルアセテート $V(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_3$ 、三塩化バナジウム(VC_1_3)、リンバナドモリブデン酸 $H_{15-x}PV_{12-x}Mo_xO_{40} \cdot nH_2O$ ($6 < x < 12$ 、 $n < 30$)などの酸化数三価または、四価のバナジウム化合物を挙げられる。

これらは単独でまたは、二つ以上を混合して用いてもよい。

【0037】

このとき、本発明に係る組成物に含まれるバナジウム化合物が0.03重量%未満であると耐食性および自分治癒効果を得ることができず、反面、その含有量が0.3重量%を超過する場合、性能向上が確認されず、費用の上昇が発生する問題点がある。したがって、バナジウム化合物は0.03~0.3重量%で用いられることが望ましくてより望ましく0.05~0.2重量%で用いられてもよい。

【0038】

前記クロム-フリー化成処理組成物に含まれたセレン界化合物は化成処理皮膜の高耐食性を付与するために適用される。

【0039】

前記セレン界化合物では二酸化セレン(SeO_2)、硫化セレン(SeS)、セレン化

水素 (H_2Se)、セレン鉛 ($PbSe$)、セレン酸 (H_2SeO_4)、亜セレン酸 (H_2SeO_3)、セレン化ナトリウム (Na_2Se)、セレン化亜鉛 ($ZnSe$)、塩化ベンゼンセレネニル (C_6H_5SeCl)、ベンゼンセレニン酸 ($C_6H_6O_2Se$)、ジフェニル・ジセレナイド ($(C_6H_5)_2Se_2$)、メチルセレン酸 (CH_4O_2Se) 等を例にあげることができる。これらは単独でまたは、二つ以上を混合して用いてもよい。

【0040】

このとき、本発明に係る組成物に含まれるセレン界化合物の含有量が0.005重量%未満であると耐食性向上の効果を得るのが難しく、0.05重量%を超過する場合、特定水準以上の耐食性向上効果を確認し難い。したがって、セレン界化合物は0.005~

10

【0041】

また、前記クロム - フリー化成処理組成物に含まれたフルオロ系化合物は、化成皮膜形成速度と緻密な化成皮膜を形成して耐水密着性を向上させるために適用される。

【0042】

前記フルオロ系化合物では、フッ化アンモニウム (NH_4F)、フッ化水素酸 (HF)、フッ化カリウム (KF)、フッ化ナトリウム (NaF)、フッ化水素ナトリウム ($NaHF_2$)、フッ化水素カリウム (KHF_2)、フッ化水素アンモニウム (NH_4HF_2) 等を例で挙げられる。これらは単独でまたは、二つ以上を混合して用いてもよい。

【0043】

このとき、本発明に係る組成物に含まれるフルオロ系化合物含有量が0.05重量%未満であると化成皮膜形成速度が遅くて耐水密着性が低下される問題があって、0.2重量%を超過すると化成皮膜速度が非常にはやくて不均一ある化成皮膜が形成されると同時に溶液内に沈澱物が発生することになる。したがってフルオロ系化合物は0.05~0.2重量%が用いられることが望ましい。

20

【0044】

上述した造成を有するクロム - フリー化成処理組成物はpH 3 ~ pH 5を有することが望ましい。常時化成処理組成物が上述したpHを満足しない場合リン酸または水酸化カリウムを追加的に投入して前記pHを調整することが望ましい。前記組成物のpH 3未満の場合、マグネシウム合金と前記化成処理組成物が接触することになれば反応が非常に急激に進行されて不均一ある化成皮膜と3 μm 以上の化成皮膜が形成されて耐食性は優秀だが塗装

30

【0045】

以下、本発明の一実施例に係るマグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面処理する方法を説明する。

【0046】

本発明に係るマグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面処理方法は、表面清浄化工程と化成処理工程を行うことからもよい。

40

【0047】

前記表面清浄化工程は、化成処理以前の段階において、マグネシウム合金表面に存在する汚染物 (加工オイル、油分など) と酸化膜層を除去して均一かつ緻密な化成皮膜が形成されることを助けるようにする工程として、下のような脱脂 (アルカリ脱脂) 工程と、1次水洗工程、エッチング工程、2次水洗工程、脱マスト工程、3次水洗工程を行うことからもよい。

【0048】

本発明の表面清浄化工程で脱脂工程はエッチング工程に先立ちマグネシウム合金の表面

50

の油分、加工オイル成分を一次的に除去する段階である。

【0049】

脱脂工程に用いられる脱脂液としては有機汚染物を除去できれば特に造成は限定されるときはないが、界面活性剤を含有したアルカリ性水溶液を用いることが望ましい。このような脱脂液のアルカリビルダーではアルカリ金属の水化物、リン酸塩、ケイ酸塩、炭酸塩等を適用してもよい。そして、界面活性剤としては非イオン界、両イオン界、陰イオン界のうち、いずれでも適用してもよい。さらに脱脂効率性を高めるためにキレート剤を配合しても関係ない。

【0050】

前記脱脂液をマグネシウム合金に接触させる温度と時間は特に限定されないが、マグネシウム表面の汚染度によって30～70、2～10分範囲内で実施されることが望ましい。脱脂液の濃度もまた、マグネシウム合金表面の汚染度、脱脂液成分などにより適切に設定されてもよい。

10

【0051】

前記第1水洗工程は、脱脂工程で適用される洗浄液を除去するために水を用いた洗浄工程である。前記第1水洗は沈積、スプレー、流下などの方法で行われてもよく、脱イオン水、蒸留水、純水等を含むすべての種類の水を用いて行われてもよく、温度範囲に特別な制限はない。しかしながら、望ましくは25～80温度範囲で行われてもよい。これは温水を用いるとより効率的に水洗になり、脱水乾燥性が向上して次の工程処理槽に水の流入が少なくてもかまわなくて処理液管理も容易なためである。また、水洗段階の遂行時に洗浄効果を高めるために超音波振動を加えてもよい。

20

【0052】

本発明の表面清浄化工程において、エッチング工程は被処理物であるマグネシウム合金の表面が加工油によって過度に汚染されていたり酸化膜層が成長している場合、これを除去するために行われる。エッチング工程でのエッチング処理は酸性水溶液に被処理物であるマグネシウム合金素材を接触させることによって実施される。

【0053】

一例として、酸性水溶液ではマグネシウム合金表面の汚染物を溶解除去することができれば、特に限定されなく、硫酸、リン酸、塩酸、フッ化水素酸、硝酸、炭酸1種または、2種以上を混合して用いることが望ましい。エッチングの効率を上げるために有機酸を混合しても関係ない。前記酸性水溶液の濃度、温度、前記マグネシウム合金表面との接触時間などの条件は限定されず、前記マグネシウム合金の汚染度、用いる酸性水溶液の成分などにより適切に調整される。

30

【0054】

前記第2水洗工程はエッチング工程で適用される酸性水溶液を除去するために水を用いた洗浄工程である。前記第2水洗は沈積、スプレー、流下などの方法で行われてもよく、脱イオン水、蒸留水、純水等を含むすべての種類の水を用いて行われてもよく、温度範囲に特別な制限はない。

【0055】

本発明の表面清浄化工程で脱マスト工程は、エッチング工程以後前記マグネシウム合金表面にスマットが残存する場合、それを除去するために行われる。脱スマット工程での脱スマットは脱スマット液に被処理物であるマグネシウム合金を接触させることによって行われてもよい。

40

【0056】

一例として、脱スマット液は、エッチング工程後前記マグネシウム表面に残存するスマットを除去できれば特に限定されず、酒石酸、アスコルビン酸、グルコン酸、クエン酸、シュウ酸1種または、2種以上を混合してカンアルカリ水溶液(PH12以上)に混合して用いることが望ましい。

【0057】

前記脱スマット液の濃度、温度、前記マグネシウム合金表面との接触時間などの条件は

50

特に限定されず、エッチング工程後生成されたスマットの程度、用いる脱スマット液成分などにより適切が調整されてもよい。

【0058】

前記第三水洗工程は、脱スマット工程で適用される残留脱スマット液を除去するために水を用いた洗浄工程である。前記第三水洗は、沈積、スプレー、流下などの方法で行われてもよく、脱イオン水、蒸留水、純水等を含むすべての種類の水を用いて行われてもよく、温度範囲に特別な制限はない。

【0059】

本発明の他の実施例として、加工油に汚染がなかったり加工されなかったマグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面清浄化工程において、エッチングおよび脱スマット工程を行わない場合がある。

10

【0060】

本発明に係る化成処理工程を清浄化された表面を有するマグネシウムおよびマグネシウム合金素材の表面に化成処理組成物を用いて化成皮膜を形成する工程である。前記本発明の化成処理組成物は、リン酸化合物2～10重量%、マンガンイオン化合物0.2～1重量%、無機金属ゾル1～5重量%、バナジウム界化合物0.03～0.3重量%、セレン界化合物0.005～0.05重量%、フルオロ系化合物0.05～0.2重量%および余分の水溶性溶媒を含む組成物を有してもよい。前記化成処理組成物に対する具体的な説明は本発明の詳細な説明に開示されていて重複を避けるために省略する。

【0061】

20

このとき、化成皮膜は0.1～2.5 μm厚さを有するように形成することが望ましい。

0.1 μm以下の化成皮膜は塗装付着性は良好であるが耐食性および耐水密着性が大きく低下される問題点が発生して、2.5 μm以上の化成皮膜が形成される場合、耐食性は優れるが塗装付着性および耐水密着性が低下される問題が発生する。前記のような化成皮膜の厚さは化成処理溶液の温度と時間を調整して調節可能である。

【0062】

上述した表面処理工程を行って形成されたマグネシウムおよびマグネシウム合金素材は、上塗塗装後の自動車部品または、その他の鉄鋼を代替する用途で用いられてもよい。上塗塗装は分体塗装でマグネシウム合金素材表面の水分が塗料に混入されて影響を与えることがあるので上塗塗装前に乾燥工程を置くことが望ましい。

30

【0063】

前記乾燥は特に制限はなく、熱風ヒータや赤外線ヒータなどによるオープン乾燥であることが望ましく、乾燥温度は80～160°C、5～30分範囲内で実施されることが望ましい。また、分体塗装以後の乾燥条件は分体塗料の種類および特性に変化されても良く、

【0064】

また、塗装時に用いられる塗料の種類は大きく制限されず、水界、溶剤界のいずれを用いてもよい。塗料の塗装方法に対しても制限されず、スプレー、浸漬、電着塗装など、従来告知されたいかなる塗装方法でも適用してもよい。

【0065】

40

以下、本発明に従う実施例、実験例および評価例を通じて、本発明をより詳細に説明するが、本発明の範囲が下記提示された実施例によって制限されるのではない。

【0066】

実施例1～19および比較例1～14

蒸留水1Lに下記の表1-1及び表1-2に開示された成分が含まれたクロム-フリー化成処理組成物を製造した。

【0067】

【表 1 - 1】

	第一リン酸 ソーダ	マンガン アセテート	アルミナゾル	オキシ硫酸 バナジウム	黄化セレンウム	フッ化 アンモニウム	pH
比較例 1	0.5	0.3	3	0.05	0.01	0.1	-
実施例 1	2	0.3	3	0.05	0.01	0.1	-
実施例 2	3.5	0.3	3	0.05	0.01	0.1	-
実施例 3	10	0.3	3	0.05	0.01	0.1	-
比較例 2	20	0.3	3	0.05	0.01	0.1	-
比較例 3	3.5	0.05	3	0.05	0.01	0.1	-
実施例 4	3.5	0.2	3	0.05	0.01	0.1	-
実施例 5	3.5	0.3	3	0.05	0.01	0.1	-
実施例 6	3.5	1	3	0.05	0.01	0.1	-
比較例 4	3.5	2	3	0.05	0.01	0.1	-
比較例 5	3.5	0.3	0.1	0.05	0.01	0.1	-
実施例 7	3.5	0.3	1	0.05	0.01	0.1	-
実施例 8	3.5	0.3	3	0.05	0.01	0.1	-
実施例 9	3.5	0.3	5	0.05	0.01	0.1	-
比較例 6	3.5	0.3	10	0.05	0.01	0.1	-
比較例 7	3.5	0.3	3	0.001	0.01	0.1	-
実施例 10	3.5	0.3	3	0.03	0.01	0.1	-
実施例 11	3.5	0.3	3	0.05	0.01	0.1	-
実施例 12	3.5	0.3	3	0.3	0.01	0.1	-

10

20

30

40

【 0 0 6 8 】

【表 1 - 2】

比較例 8	3.5	0.3	3	1	0.01	0.1	-
比較例 9	3.5	0.3	3	0.05	0.001	0.1	-
実施例 13	3.5	0.3	3	0.05	0.005	0.1	-
実施例 14	3.5	0.3	3	0.05	0.01	0.1	-
実施例 15	3.5	0.3	3	0.05	0.05	0.1	-
比較例 10	3.5	0.3	3	0.05	0.1	0.1	-
比較例 11	3.5	0.3	3	0.05	0.01	0.001	-
実施例 16	3.5	0.3	3	0.05	0.01	0.05	-
実施例 17	3.5	0.3	3	0.05	0.01	0.1	-
実施例 18	3.5	0.3	3	0.05	0.01	0.2	-
比較例 12	3.5	0.3	3	0.05	0.01	0.5	-
比較例 13	3.5	0.3	3	0.05	0.01	0.1	1
実施例 19	3.5	0.3	3	0.05	0.01	0.1	3
比較例 14	3.5	0.3	3	0.05	0.01	0.1	6

10

20

【0069】

30

< 実験例 1 >

マグネシウム合計級素材（AZ31B 板材；ASTM 規格品、圧延板、70mm X 140mm X 0.8mm AZ31B 加工品（高温プレス加工品））それぞれを設けた。以後、設けられた合金素材に下記の表 2 の条件の表面清浄化工程を行う。引き続き、実施例および比較例でそれぞれ製造された化成処理組成物をそれぞれ用いて化成皮膜を形成する工程、水洗、分体塗装をして試験用試片を製作した。分体塗装の条件は下記のようなものである。

【0070】

【表 2】

表面清浄化工程	
脱脂	Gardoclean4292L A液、B液[SAMYANG Chemical Co. Ltd]、A液30g/L、B液 3g/L、60℃、3分超音波
第1水洗	常温脱イオン水を用いる
エッチング工程	リン酸85%2.30g/L、黄酸1.96g/L二つの酸を混合して用いる50℃、3分浸漬処理
第2水洗	常温脱イオン水を用いる
脱スマット工程	水酸化ナトリウム50g/L、グルコン酸4.5g/Lを混合して70℃、5分浸漬処理
第3水洗	常温脱イオン水を用いる

40

【0071】

[分体塗装条件]

50

- Curing Condition : 180 x 14 min
- Coating thickness : 80 40 um
- 塗料 : INTERPON (AKZONOVEL)

【0072】

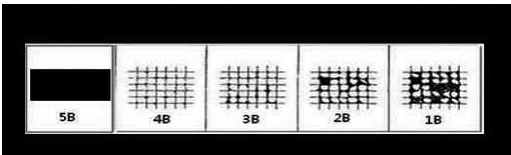
[塗装密着性の評価]

実施例および比較例のクロム - フリー化成処理組成物をそれぞれ用いて実験例1の表面処理工程、化成皮膜形成工程および分体塗装をしてサンプルを設けた後、前記試片の塗装密着性を評価した。ここで、塗膜密着性はCross Cut Test (CCT)方法で塗膜附着試験 (ASTM D 3359、1mm X 1mm、100個)をして塗膜残存によって評価した。評価基準は下の表3のようである。

10

【0073】

【表3】



【0074】

[耐水密着性の評価]

耐水試験後 (40、240時間、浸漬処理) Cross Cut Test (CCT)方法で塗膜附着試験 (ASTM D 3359、1mm X 1mm、100個)をして塗膜残存の有無によって評価した。評価基準は表3のようである。

20

【0075】

[耐食性の評価]

ASTM B 117に規定した方法に準じた塩水噴霧法を適用でそれぞれの試片を耐食性を評価した。このとき、試片は、塩水噴霧試験前X-カットを入れておいた。塩水噴霧時間は800時間にして、塩水噴霧の終了後、各試片のX-カットから片方膨張幅を測定することによって塗装後の耐食性を評価した。評価基準は下の表4のようである。

【0076】

【表4】

耐食性の評価	
◎	X-カットからの片方膨張幅が1mm未満
○	X-カットからの片方膨張幅が1mm以上～3mm未満
△	X-カットからの片方膨張幅が3mm以上～5mm未満
X	X-カットからの片方膨張幅が5mm以上

30

【0077】

[実施例および比較例の評価結果]

実施例1～22および比較例1～12の化成処理組成物が適用されて製造されたそれぞれの試片の上のような方法を通じて塗膜密着性、耐食性、耐水密着性を評価した。その結果が表5-1～表5-3に開示されている。

40

【0078】

【表 5 - 1】

区分	素材 (AZ 31 B)	塗装密着性	耐食性	耐水密着性
比較例 1	板材	2 B	△	2 B
	加工品	2 B	△	2 B
実施例 1	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B

【 0 0 7 9 】

【表 5 - 2】

実施例 2	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
実施例 3	板材	4 B	◎	5 B
	加工品	4 B	◎	5 B
比較例 2	板材	2 B	◎	3 B
	加工品	2 B	◎	3 B
比較例 3	板材	3 B	△	2 B
	加工品	3 B	△	2 B
実施例 4	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
実施例 5	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
実施例 6	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
比較例 4	板材	2 B	○	2 B
	加工品	2 B	○	2 B
比較例 5	板材	2 B	△	2 B
	加工品	2 B	△	2 B
実施例 7	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
実施例 8	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
実施例 9	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
比較例 6	板材	2 B	△	2 B
	加工品	2 B	△	2 B
比較例 7	板材	4 B	X	3 B
	加工品	4 B	X	3 B
実施例 10	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
実施例 11	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
実施例 12	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
比較例 8	板材	4 B	○	2 B
	加工品	4 B	○	2 B
比較例 9	板材	4 B	△	3 B
	加工品	4 B	△	3 B
実施例 13	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
実施例 14	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
実施例 15	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
比較例 10	板材	4 B	△	3 B
	加工品	4 B	△	3 B
比較例 11	板材	3 B	△	2 B
	加工品	3 B	△	2 B
実施例	板材	5 B	◎	5 B

10

20

30

40

【 0 0 8 0 】

【表 5 - 3】

16	加工品	5 B	◎	5 B
実施例 17	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
実施例 18	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
比較例 12	板材	2 B	△	2 B
	加工品	2 B	△	2 B
比較例 13	板材	2 B	△	1 B
	加工品	2 B	△	1 B
実施例 19	板材	5 B	◎	5 B
	加工品	5 B	◎	5 B
比較例 14	板材	3 B	△	3 B
	加工品	3 B	△	3 B

10

【0081】

[1 . リン酸化合物含有量に係る物性変化評価]

20

前記表 5 - 1 ~ 表 5 - 3 に示したように、本発明において提案するところによってリン酸化合物を添加する場合（実施例 1 ~ 3）にはすべての物性において良好以上の結果を示した。その反面、リン酸化合物をあまり少なく添加する場合（比較例 1）には耐食性を除いたすべての物性で不良な結果を示し、添加しすぎる場合（比較例 2）にも耐食性を除いたすべての物性で不良な結果を示した。前記結果でリン酸塩化合物は耐食性に卓越した効果を有して、適切な含有量で用いられる時、塗装密着性および耐水密着性向上に効果があることを確認された。

【0082】

[2 . マンガン化合物含有量に係る物性変化評価]

30

前記表 5 - 1 ~ 表 5 - 3 に示したように、本発明において提案するところによって、マンガン界化合物を添加する場合、実施例 4 ~ 6 にはすべての物性で良好以上の結果を示した。その反面、マンガン界化合物をあまり少なく添加する場合である比較例 3 には耐食性以外にすべての物性で良好な結果を示し、添加しすぎる場合である比較例 4 には耐食性を除いたすべての物性で不良な結果を示した。

【0083】

マンガン界化合物は、少量の添加で耐食性を向上させてとても多い量が添加される場合には過度な化成皮膜の形成で塗膜密着性および耐水密着性が不良な結果を示す。これは、マンガン界化合物は化成皮膜の促進剤役割をするので少量の添加で耐食性を向上させるが、多い量の添加は過度な化成皮膜を惹起させるためである。

【0084】

[3 . 無機金属ゾル含有量に係る物性変化評価]

40

前記表 5 - 1 ~ 表 5 - 3 に示したように、本発明において提案するところによって無機金属ゾル（アルミナゾル）を添加する場合、実施例 7 ~ 9 でわかるようにすべての物性で良好以上の結果を示した。

【0085】

その反面、無機金属ゾルであるアルミナゾルをあまり少なく添加する場合である比較例 5 にはすべての物性で不良な結果を示し、添加しすぎる場合である比較例 6 でもすべての物性で不良な結果を示した。前記無機金属ゾルは多孔性無機物から構成されるが、このような多孔性無機物は、吸湿しようとする傾向があって、その含有量がとても高ければ耐食性および耐水密着性がすべて不良になるものと把握される。

50

【 0 0 8 6 】

[4 . パナジウム界化合物含有量に係る物性変化評価]

前記表 5 - 1 ~ 表 5 - 3 に示したように、本発明において提案するところによってバナジウム界化合物（オキシ硫酸バナジウム）を添加する場合、実施例 10 ~ 12 でわかるようにすべての物性で良好以上の結果を示した。すなわち、前記クロム - フリー化成処理組成物に含有されるバナジウム界化合物は耐食性に影響を及ぼすことであると確認された。前記バナジウム界化合物の使用量があまり少なければ、耐食性が非常に不良なのは問題点が発生して、比較例 8 と一緒にその含有量がとても高ければ過度なバナジウム皮膜の形成で耐水密着性および耐食性が不良なのは問題点が発生する。

【 0 0 8 7 】

[5 . セレン界化合物含有量に係る物性変化評価]

前記表 5 - 1 ~ 表 5 - 3 に示したように、本発明において提案するところによってセレン界化合物（硫化セレン）を添加する場合、実施例 13 ~ 15 でわかるようにすべての物性で良好以上の結果を示した。前記クロム - フリー化成処理組成物に含まれるセレン界化合物は耐食性に影響を及ぼすことで確認された。その反面、前記セレン界化合物をあまり少なく添加する場合である比較例 9 では耐食性および耐水密着性が低くなる問題点がもたらされて、添加しすぎる場合である比較例 10 では耐水密着性が低下する不良な結果を示した。

【 0 0 8 8 】

[6 . フッ化系化合物含有量に係る物性変化評価]

前記表 5 - 1 ~ 表 5 - 3 に示したように、本発明において提案するところによってフルオロ系化合物（フッ化アンモニウム）を添加する場合、実施例 16 ~ 18 からわかるようにすべての物性で良好以上の結果を示した。前記クロム - フリー化成処理組成物に含まれるフッ化系化合物は、マグネシウム合金表面により緻密な化成皮膜を形成させて耐水密着性を向上させることで確認された。その反面、前記フッ化系化合物をあまり少なく添加する場合である比較例 11 では耐食性および耐水密着性が低くなる問題点がもたらされて、添加しすぎる場合である比較例 12 ではすべての物性が低下する不良な結果を示した。

【 0 0 8 9 】

[7 . 組成物の pH 変化に係る物性変化評価]

表 5 - 1 ~ 表 5 - 3 に示したように、クロム - フリー化成処理組成物の PH によって物性異変化されることを確認することができた。PH は低ければ低いほどマグネシウム合金と反応が早く進行されて過度な化成皮膜が形成されて耐食性は向上するが塗装密着性および耐水密着性が不良な結果を示した。すなわち、PH が 6 以上に高まるほどマグネシウム合金と反応がゆっくり進行されるので化成皮膜形成が薄くなって耐食性および塗装密着性、耐水密着性が低下する結果を示した。このような結果で見ると、耐食性が良好な水準で塗装密着性および耐水密着性が確保される pH 範囲は 2 ~ 5 の方が望ましくて、2.5 ~ 4 の方がより望ましい。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 金 甲龍
大韓民国仁川廣域市南区土金南路79、101棟410号(龍現洞、宇成アパートメント)
- (72)発明者 朴 永森
大韓民国京畿道安養市東安区冠岳大路106番ビル29、104棟401号(飛山洞、飛山ロッテ
キャッスルアパートメント)
- (72)発明者 朴 昌賢
大韓民国京畿道安山市常 緑 区サムテギ2ビル4-11、104号(二洞)
- (72)発明者 金 恩慶
大韓民国京畿道安養市萬安区萬安路272、805号(安養洞、安養ミレエムピアアパートメント
)

Fターム(参考) 4K026 AA01 BA01 BB06 BB08 CA13 CA18 CA23 CA28 CA30 CA38
CA41 DA01 DA12 EA07 EA08 EB08