



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월14일  
(11) 등록번호 10-2780403  
(24) 등록일자 2025년03월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C23C 22/07 (2006.01) C21D 8/12 (2006.01)  
C23C 22/73 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C23C 22/07 (2013.01)  
C21D 8/1283 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7020299
- (22) 출원일자(국제) 2020년11월20일  
심사청구일자 2022년06월15일
- (85) 번역문제출일자 2022년06월15일
- (65) 공개번호 10-2022-0101684
- (43) 공개일자 2022년07월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/043479
- (87) 국제공개번호 WO 2021/100867  
국제공개일자 2021년05월27일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2019-210860 2019년11월21일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020170075592 A\*  
KR1020180003586 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
닛폰세이테츠 가부시카가이사  
일본 도쿄도 치요다꾸 마루노우찌 2쵸메 6방 1고
- (72) 발명자  
후지이 히로야스  
일본 1008071 도쿄도 치요다꾸 마루노우치 2쵸메 6방 1고 닛폰세이테츠 가부시카가이사 내  
마키 준  
일본 1008071 도쿄도 치요다꾸 마루노우치 2쵸메 6방 1고 닛폰세이테츠 가부시카가이사 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 최인호, 성재동

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 한석환

(54) 발명의 명칭 무방향성 전자 강판 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시 형태에 관한 무방향성 전자 강판은, 모재 강판과, 상기 모재 강판의 표면에 형성된, Zn 함유 인산염과 유기 수지의 복합 피막을 구비하고, 상기 복합 피막 중의 Zn 함유량이, 편면당 10mg/m<sup>2</sup> 이상이고, 상기 모재 강판 중의 산소량과, 상기 모재 강판의 판 두께의 곱이 50ppm·mm 이하이다.

(52) CPC특허분류

**C23C 22/73** (2013.01)

(72) 발명자

**다케다 가즈토시**

일본 1008071 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메  
6방 1고 닛폰세이테츠 가부시카가이샤 내

**아카기 아키라**

일본 1008071 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메  
6방 1고 닛폰세이테츠 가부시카가이샤 내

**미무라 히로유키**

일본 1008071 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메  
6방 1고 닛폰세이테츠 가부시카가이샤 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

모재 강판과,  
 상기 모재 강판의 표면에 형성된, Zn 함유 인산염과 유기 수지의 복합 피막을 구비하는 무방향성 전자 강판이며,  
 상기 복합 피막은 무기물로서 인산염만을 함유하고, 킬레이트 화합물을 함유하지 않고,  
 상기 복합 피막 중의 Zn 함유량이, 편면당  $10\text{mg}/\text{m}^2$  이상이고,  
 상기 모재 강판 중의 산소량과, 상기 모재 강판의 판 두께의 곱이  $50\text{ppm} \cdot \text{mm}$  이하인,  
 무방향성 전자 강판.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
 상기 복합 피막이, 추가로 Al, Mg, 및 Ca로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는,  
 무방향성 전자 강판.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,  
 상기 유기 수지가, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 아크릴-스티렌 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 및 우레탄 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는,  
 무방향성 전자 강판.

#### 청구항 4

Zn 함유 인산염과 유기 수지를 포함하는 도포액을, 모재 강판의 표면에 도포하는 공정과,  
 상기 도포액을 산소 농도 30% 이하의 분위기 중에서, 최대 도달 온도가 250 내지  $450^\circ\text{C}$ 의 범위 내이고, 상기 모재 강판에 부여되는 인장 강도가 15 내지  $60\text{N}/\text{mm}^2$ 이 되는 조건에서 베이킹하여, Zn 함유량이 편면당  $10\text{mg}/\text{m}^2$  이상인 복합 피막을 형성하는 공정을 구비하고,  
 상기 도포액은 무기물로서 인산염만을 함유하고, 킬레이트 화합물을 함유하지 않는,  
 무방향성 전자 강판의 제조 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,  
 상기 도포액이, 추가로 Al, Mg, 및 Ca로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는,  
 무방향성 전자 강판의 제조 방법.

#### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서,  
 상기 유기 수지가, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 아크릴-스티렌 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 및 우레탄 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는,  
 무방향성 전자 강판의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 무방향성 전자 강판 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 무방향성 전자 강판은 회전기용 철심 재료로서, 강판을 다수매 적층하여 구성된, 소위 적층체의 형태로 사용된다. 회전기용 철심으로서 무방향성 전자 강판이 사용될 때, 적층한 강판 판면에 대하여 법선 방향으로 와전류라고 불리는 전류가 유기되면, 회전기로서의 효율이 저하되어 버린다. 그래서, 와전류의 발생을 방지하기 위해, 무방향성 전자 강판 표면에는, 절연성의 피막이 형성되는 것이 일반적이다.

[0003] 이 절연성 피막은, 와전류 발생 방지 외에, 철 주체의 원소로 구성된 무방향성 전자 강판 자체를 녹 발생, 즉, 부식으로부터 보호하는 기능도 가지고 있다. 그 때문에, 부식 방지 작용이 강한 크롬산염계의 피막을 무방향성 전자 강판의 표면에 형성하는 것이 지금까지 일반적이었다.

[0004] 그러나 근년, 환경 의식의 고조와 함께, 크롬산염계 화합물을 사용하지 않는 절연 피막이 다수 제안되어 왔다. 그 중에서, 절연 피막의 재료가 되는 도포액 중의 금속 성분 중 하나를 「Zn」으로 하는 기술이 제안되어 있다.

[0005] 예를 들어, 특허문헌 1에서는, 무기 물질로서 인산 Al, 인산 Ca, 인산 Zn 중 1종 또는 2종 이상을 포함하는 피막제를 사용하는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 2에서는, 피막 중의 무기 화합물로서 사용하는 인산 Al, 인산 Ca, 인산 Zn에 대하여, 각각, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 몰 비율, CaO/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 몰 비율, ZnO/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 몰 비율을 규정하는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 3에서는, 제1 인산 Al과 Al, Mg, Ca, Zn의 유기산염을 사용하는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 4 내지 6에서는, Zn 성분을 포함하는 인산 금속염을 사용하는 것이 개시되어 있다.

[0006] 상술한 기술은, 피막 구성 성분 중 무기 성분에 관한 것이었다. 이에 반해 피막 구성 성분의 유기 성분에 착안한 기술로서, 포스폰산계 등의 킬레이트 형성 화합물을 피막 구성 성분에 사용한 제안도 이루어져 있다.

[0007] 예를 들어, 특허문헌 7에서는, 도포액 중에 포스폰산계 또는 카르복실산계의 킬레이트 형성 화합물을 첨가하는 기술이 개시되어 있다. 특허문헌 8에서는, 황변 방지제로서, 포스폰산계 또는 카르복실산계의 킬레이트 형성 화합물을 사용하는 기술이 개시되어 있다. 특허문헌 9에서는, 포스폰산계 또는 카르복실산계의 킬레이트 형성 화합물에 더하여, 티타늄 불화수소산 또는 지르콘 불화수소산을 사용하는 기술이 개시되어 있다.

[0008] 특허문헌 10에서는, 도포액 중에 포스폰산계 또는 카르복실산계의 킬레이트 형성 화합물을 첨가하는 기술이 개시되어 있다. 특허문헌 11에서는, 티타늄 킬레이트 등을 사용하는 기술이 개시되어 있다. 특허문헌 12에서는, 도포에 앞서, Ni 도금을 실시한 후에 포스폰산계 또는 카르복실산계의 킬레이트 화합물을 사용하는 기술이 개시되어 있다. 특허문헌 13에서는, 도포액 중에 포스폰산계 또는 카르복실산계의 킬레이트 형성 화합물에 더하여, 폴리아민을 첨가하는 기술이 개시되어 있다.

[0009] 게다가, 최근, 피막 구성용 도포액의 구성 성분으로서, 포스폰산계 화합물을 사용하는 것을 전제로 하여, 또한 피막 구조를 규정한 다음과 같은 제안이 이루어져 있다.

[0010] 예를 들어, 특허문헌 14에서는, 투과형 전자 현미경 등을 사용하여 구한 피막 단면에서의 Fe 면적 분율을 규정하는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 15에서는, X선 광전자 분광법에 의해 구한 피막 중의 P의 비율과 O와 결합한 Fe의 비율의 관계를 규정하는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 16에서는, 피막 중의 Fe/P의 비율을 규정하는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 17에서는, 핵자기 공명 분광법에서의 P의 적분 강도 비율을 규정하는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 18에서는, 피막 중에 카르복실산을 포함하는 것을 규정하는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 19에서는, 피막 중의 인산량을 종류별로 규정하는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 20에서는, 피막 중의 전체 Fe에 차지하는 Fe<sup>3+</sup>의 비율을 규정하는 것이 개시되어 있다. 특허문헌 21에서는, 피막 중의 2가 금속의 농화량을 규정하는 것이 개시되어 있다.

[0011] 상술한 「Zn」을 사용하는 기술을 적용하여 무방향성 전자 강판 상에 절연 피막을 형성해 두면, 피막 형성면에서는, 상당 정도의 내식성을 확보할 수 있다. 그러나, 근년, 무방향성 전자 강판이, 동남 아시아 국가들로 대표되는, 고온 다습 환경 및 해양에서 날아온 염 부착 환경에서 가공되는 케이스가 증가하고 있다. 이러한, 고온 다습 및 염 부착이라는 가혹한 강판 가공 환경에서는, 절연 피막 형성면뿐만 아니라, 절연 피막이 형성되어

있지 않은 「강판 절단면」에 대해서도, 높은 내식성이 요구되게 되었다.

- [0012] 전자 강판으로부터 각종 회전기가 제조되는 공정에서는, 먼저, 전자 강판을 소정의 형상으로 성형한다. 가장 일반적인 성형 방법은, 금형을 사용하여 전자 강판을 편칭하는 방법이다. 전자 강판의 절단면에서는, 모재 강판이 노출되기 때문에, 절연 피막에 의한 방청 효과가 얻어지지 않는다.
- [0013] 이 편칭 공정에서는, 금형의 마모 저감을 목적으로 하여 「편칭 오일」이 사용된다. 편칭 오일은, 편칭된 강판의 절단면에도 부착되어, 어느 정도의 방청성을 발휘한다. 그러나, 최근에는 편칭 후의 공정에서의 영향을 고려하여, 소위 「속건성 오일」이 많이 사용되게 되었다. 속건성 오일은 편칭 후, 매우 짧은 시간 내에, 증발하여 강판 절단면에서 휘산하여, 소실된다. 이러한 속건성 오일은, 방청성을 발휘하기 어렵다.
- [0014] 또한, 회전기의 종류 등에 따라서는, 편칭 후, 다음 공정으로 전자 강판이 이송될 때까지, 상당히 장기간에 걸쳐, 전자 강판의 절단면이 그대로의 상태로 보관되는 경우도 있다. 이 보관 시에, 절단면의 부식이 발생하는 경우가 있다.
- [0015] 이와 같이, 피막 형성면에서의 내식성 확보뿐만 아니라, 강판 절단면에서의 내식성의 향상도 요망되어 왔다.
- [0016] 강판 절단면에서의 내식성의 향상에 관하여, 특허문헌 22에서는, 절연 피막 형성용 도포액에 탄소수 2 내지 50의 카르복실산계 화합물을 첨가하는 방법이 제안되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0017] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평07-041913호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평07-166365호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평11-131250호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 평11-080971호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2001-129455호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2002-069657호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2002-47576호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 제2005-314725호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허 공개 제2008-303411호 공보
- (특허문헌 0010) 일본 특허 공개 제2009-155707호 공보
- (특허문헌 0011) 일본 특허 공표 제2009-545674호 공보
- (특허문헌 0012) 일본 특허 공개 제2010-7140호 공보
- (특허문헌 0013) 일본 특허 공개 제2010-261063호 공보
- (특허문헌 0014) 국제 공개 제2016/104404호
- (특허문헌 0015) 국제 공개 제2016/104405호
- (특허문헌 0016) 국제 공개 제2016/104407호
- (특허문헌 0017) 국제 공개 제2016/104512호
- (특허문헌 0018) 일본 특허 공개 제2016-125141호 공보
- (특허문헌 0019) 일본 특허 공개 제2016-125142호 공보
- (특허문헌 0020) 일본 특허 공개 제2016-138333호 공보
- (특허문헌 0021) 국제 공개 제2016/194520호

(특허문헌 0022) 국제 공개 제2016/136515호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0018] 상술한 탄소수 2 내지 50의 카르복실산계 화합물을 사용하는 기술을 적용하여, 무방향성 전자 강판 상에 절연 피막을 형성하면, 강판 절단면에서도, 어느 정도의 내식성을 확보할 수 있다. 그러나, 본 발명자들이 검토를 거듭한 결과, 카르복실산계 화합물 등의 킬레이트 화합물을 사용한 경우에도, 강판 절단면에서의 내식성이 향상되기 어려운 경우가 있는 것을 알았다.
- [0019] 게다가, 킬레이트 화합물을 피막 형성용 도포액의 성분으로서 사용하는 경우, 비용의 증가를 초래한다는 문제도 있다. 무방향성 전자 강판의 가격 경쟁은 치열하며, 절연 피막 형성용의 도포액에 소비할 수 있는 비용은 매우 한정되어 있다. 따라서, 피막 형성을 위해 채용하는 원료에는, 비용이 저렴한 것이 필연적으로 요망되고 있었다.
- [0020] 이러한 과제를 배경으로, 본 발명자들은, 비용이 높은 카르복실산계 화합물 등을 사용하지 않고 또한 Zn이 갖는 우수한 내식성을 「강판 절단면」에 대해서도 안정적으로 발휘할 수 있는, 무방향성 전자 강판 및 그 제조 방법의 개발에 몰두하였다.
- [0021] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하고, 크롬산염계 화합물이라는 환경 부하 물질을 사용하지 않고, 또한 카르복실산계 화합물 등의 고가의 유기 화합물을 사용하지 않고도, 고온 다습 환경 및 염 부착 환경에서, 강판 절단면의 내식성이 우수한 무방향성 전자 강판 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0022] 본 발명은 상기한 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 이하의 무방향성 전자 강판 및 그 제조 방법을 요지로 한다.
- [0023] (1) 본 발명의 일 실시 형태에 관한 무방향성 전자 강판은, 모재 강판과, 상기 모재 강판의 표면에 형성된, Zn 함유 인산염과 유기 수지의 복합 피막을 구비하고, 상기 복합 피막 중의 Zn 함유량이, 편면당 10mg/m<sup>2</sup> 이상이고, 상기 모재 강판 중의 산소량과, 상기 모재 강판의 판 두께의 곱이 50ppm·mm 이하이다.
- [0024] (2) 상기 (1)에 기재된 무방향성 전자 강판에서는, 상기 복합 피막이, 추가로 Al, Mg, 및 Ca로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함해도 된다.
- [0025] (3) 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 무방향성 전자 강판에서는, 상기 유기 수지가, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 아크릴-스티렌 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 및 우레탄 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함해도 된다.
- [0026] (4) 본 발명의 다른 실시 형태에 관한 무방향성 전자 강판의 제조 방법은, Zn 함유 인산염과 유기 수지를 포함하는 도포액을, 모재 강판의 표면에 도포하는 공정과, 상기 도포액을 산소 농도 30% 이하의 분위기 중에서, 최고 도달 온도가 250 내지 450℃의 범위 내이고, 상기 모재 강판에 부여되는 인장 강도가 15 내지 60N/mm<sup>2</sup>이 되는 조건에서 베이킹하여, Zn 함유량이 편면당 10mg/m<sup>2</sup> 이상인 복합 피막을 형성하는 공정을 구비한다.
- [0027] (5) 상기 (4)에 기재된 무방향성 전자 강판의 제조 방법에서는, 상기 도포액이, 추가로 Al, Mg, 및 Ca로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함해도 된다.
- [0028] (6) 상기 (4) 또는 (5)에 기재된 무방향성 전자 강판의 제조 방법에서는, 상기 유기 수지가, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 아크릴-스티렌 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 및 우레탄 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함해도 된다.

**발명의 효과**

- [0029] 본 발명에 따르면, 크롬산염계 화합물과 같은 환경 부하 물질 및 카르복실산계 화합물로 대표되는 고가의 유기 화합물을 피막 재료로서 사용하지 않고도, Zn이 갖는 우수한 내식성을, 강판 절단면에서도 발휘할 수 있는 무방

향성 전자 강판을 제조할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0030] 본 발명자들이, 강판 절단면에서의 내식성을 개선하는 방법에 대하여, 예의 검토를 행한 결과, 이하의 지견을 얻기에 이르렀다.
- [0031] 먼저, 표면에 피막을 갖는 무방향성 전자 강판을 진단기로 절단하거나, 금형을 사용하여 펀칭하거나 했을 때의 「강판 절단면」의 상황에 대하여 검토를 행하였다.
- [0032] 진단기에 의한 절단, 또는 금형에 의한 펀칭 시에, 강판 표면에 형성되어 있는 피막 등이, 강판 절단면에 부착되는 경우가 있다. 이를 「재부착 효과」라고 한다. 본 발명자들은, 「재부착 효과」와 강판 절단면의 내식성의 관계에 착안하여, 더욱 더 연구를 행하였다.
- [0033] 강판 절단면이 염수 부식 환경에 노출되면, 수분 및 염분이 절단면에 접촉한다. 절단면에 접촉하는 수분에 의해, 절단면에 부착된 피막 등에 포함되는 성분이 용해되고, 용출된 성분은 어떠한 부식 생성물을 형성하는 것으로 추측된다.
- [0034] 강판의 내식성은, 이 부식 생성물의 유무 및 양부에 의해 결정된다고 생각된다. 즉, 수분 및 염분의 투과를 억제하는 부식 생성물이 강판 절단면에 형성되는 경우, 강판 자체에 수분 및 염분의 접촉/침입이 차폐된다. 그 때문에, 강판 자체의 부식이 억제되고, 그 결과, 염수 분무 시험에서는, 녹의 발생이 억제되게 된다.
- [0035] 이러한 관점에서 검토를 진행한 결과, 피막 중에 소정량 이상의 Zn을 함유하는 경우, 수분 또는 염분과 접촉했을 때, 절단면에 부착된 피막으로부터 Zn이 용출되어, 내식성이 우수한 부식 생성물이 형성되어, 절단면에서 적 녹 등의 발생을 억제할 수 있는 것을 알아냈다.
- [0036] 한편, 상기한 「재부착 효과」가 충분히 얻어지지 않는 경우, 부식 생성물의 생성은 불충분해진다. 상술한 바와 같이, 피막과 모재 강판의 밀착성의 개선을 목적으로 하여, 피막 중에 킬레이트 화합물을 함유시키는 경우가 있다. 그러나, 밀착성이 너무 높으면, 피막의 박리가 발생하기 어려워져, 「재부착 효과」가 얻어지기 어려워지는 것을 알았다.
- [0037] 또한, 「재부착 효과」가 얻어졌다고 해도, 수분 및 염분의 투과를 억제하는 작용이 낮은 부식 생성물이 강판 절단면에 생성되는 경우, 강판 자체에 수분 및 염분이 차례차례로 접촉/침입해 버린다. 그 때문에, 강판 자체의 부식이 진전되고, 그 결과, 염수 분무 시험에 있어서, 지철이 용해되어, 녹의 발생이 현저해진다.
- [0038] 본 발명자들의 검토의 결과, 모재 강판의 표면에 산화층이 형성되어 있는 경우, 절단면의 내식성이 열화되는 것을 알았다. 이로부터, 모재 강판의 표면에 산화층이 존재하면, 진단기에 의한 절단, 또는 금형에 의한 펀칭 시에, 산화층이 박리되어 절단면에 부착되어, 염수 분무 시험에 있어서, 물 및 염을 포함하는 습윤 환경 하에 놓였을 때, 물 및 염분이 투과하기 쉬운, 내식성이 떨어지는 부식 생성물을 형성하고 있는 것으로 추측된다.
- [0039] 또한, 모재 강판의 표면에 산화층이 형성되는 것을 억제하는 방법에 대하여 검토를 행한 결과, 피막 형성용의 도포액을 모재 강판에 도포하여 베이킹을 행할 때의 조건의 제어가 중요하다는 것을 알아냈다. 구체적으로는, 베이킹 로 내에서 강판에 부여되는 장력을 소정의 범위로 함과 함께, 로 내의 산소 농도를 저하시키는 것이 중요하다.
- [0040] 본 발명은 상기 지견에 기초하여 이루어진 것이다. 이하에 본 발명의 각 요건에 대하여 설명한다.
- [0041] 1. 무방향성 전자 강판
- [0042] 본 실시 형태에 관한 무방향성 전자 강판은, 모재 강판과, 모재 강판의 표면에 형성된 절연 피막을 구비한다. 일반적으로, 무방향성 전자 강판의 절연 피막을 크게 나누면, 전체 유기 피막(피막 전체가 유기물로 구성된 것), 무기 피막(피막 전체가 무기물로 구성된 것), 및 복합 피막(피막이 유기물 및 무기물의 조합으로 구성된 것으로, 반유기 피막이라고도 칭해짐)의 3종류가 있다. 본 실시 형태에 관한 무방향성 전자 강판의 절연 피막은, 복합 피막이다.
- [0043] 또한, 복합 피막 중의 무기물로서는, 인산염, 콜로이드 실리카, 알루미늄 졸, 지르코니아 졸 등이 제안되어 있다. 본 발명에서는, 무기물로서 인산염만을 함유하고, 인산염 이외의 콜로이드 실리카, 알루미늄 졸, 지르코니아 졸 등의 무기물은 함유하지 않는다. 본 발명에서는, 상술한 바와 같이, 절단면에 부착된 Zn 성분을 용출시킴으로써 내식성을 개선시킨다는 기술 사상에 기초하고 있기 때문에, Zn 함유 인산염을 필수로 한다. 즉, 본

발명에 있어서, 복합 피막은, Zn 함유 인산염과 유기 수지를 포함한다.

- [0044] 2. 복합 피막
- [0045] 본 실시 형태에 관한 무방향성 전자 강판에 있어서, 복합 피막 중의 Zn 함유량은, 편면당  $10\text{mg/m}^2$  이상이다. 여기서, 편면당의 Zn 함유량이란, 모재 강판이 갖는 표면 및 이면 양쪽에서의 복합 피막의 단위 면적당의 Zn 함유량( $\text{mg/m}^2$ )의 평균값을 의미한다.
- [0046] 복합 피막 중의 Zn 함유량이  $10\text{mg/m}^2$  미만이면, 강판 절단면에 재부착된 피막으로부터는, 내식성이 양호한 Zn 함유의 부식 생성물이 생성되기 어렵다. 그 결과, 강판 절단면의 내식성이 떨어져서, 적녹 발생이 많아진다. 한편, 복합 피막 중의 Zn 함유량을  $10\text{mg/m}^2$  이상으로 함으로써, 강판 절단면에 재부착된 피막으로부터 충분한 양의 Zn이 용출된다. 그에 의해, 내식성이 양호한 Zn을 포함하는 부식 생성물이 형성되어, 강판 절단면의 내식성이 우수하기 때문에, 적녹 발생이 적어진다.
- [0047] 복합 피막 중의 Zn 함유량은, 편면당  $20\text{mg/m}^2$  이상인 것이 바람직하고,  $30\text{mg/m}^2$  이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0048] 본 발명에 있어서, 복합 피막 중의 Zn 함유량은, 다음의 방법으로 측정한다. 먼저, 복합 피막을 갖는 무방향성 전자 강판을, 브롬을 5질량% 포함하는 메탄올 용액 중에 침지시킨다. 다음으로, 용액에 침지된 무방향성 전자 강판에 초음파를 조사함으로써, 모재 강판을 용해하고, 복합 피막 성분을 잔사로서 여과한다.
- [0049] 얻어진 잔사를 산 용해-알칼리 용해법에 의해 완전 용해시켜, 수용액으로 한다. 다음으로, 이 수용액에 대하여, ICP(고주파 유도 결합 플라즈마) 발광 분광 분석법에 의한 분석을 행하고, 이에 의해 Zn양을 정량한다. 마지막으로, 정량된 Zn양을 무방향성 전자 강판의 시료 면적(모재 강판의 표리의 합계 면적)으로 나눔으로써, 단위 면적당의 양으로 환산한다. 여과 채취한 복합 피막 성분의 ICP 분석은, JIS K 0116:2014 「발광 분광 분석 통칙」을 원용할 수 있다.
- [0050] 또한, 본 실시 형태에 관한 무방향성 전자 강판에 있어서, 모재 강판의 산소량과, 모재 강판의 판 두께의 곱은  $50\text{ppm} \cdot \text{mm}$  이하이다. 여기서, 모재 강판의 산소량이란, 무방향성 전자 강판의 복합 피막을 소정의 수단에 의해 제거한 후의 강판을 분석 대상으로 하여 산소량을 분석함으로써 얻어지는 값이고, 그 단위는 ppm이다. 또한, 모재 강판의 판 두께란, 무방향성 전자 강판으로부터 복합 피막을 제거한 후의 강판의 판 두께이고, 그 단위는 mm이다.
- [0051] 상술한 바와 같이, 본 발명자들은, 모재 강판의 표면에 산화층이 형성되어 있는 경우, 절단면의 내식성이 열화되는 것을 알아냈다. 특히, 염수 분무 내식성과, 모재 강판 산소량 및 판 두께의 곱 사이에, 양호한 상관 관계가 인지되는 것을 알았다.
- [0052] 복합 피막 형성용 도포액을 도포하고, 베이킹하기 전의 모재 강판에서는, 그 표면은 산화되어 있지 않다. 왜냐하면, 처리액을 도포하기 전의 모재 강판은, 산화성이 낮은 분위기에서 어닐링되어 있기 때문이다. 따라서, 모재 강판의 산소량으로서 측정되는 산소는, 도포액을 베이킹할 때, 모재 강판이 산화됨으로써 발생하는 것이다.
- [0053] 여기서 유의해야 할 것은, 모재 강판의 산소량은, 모재 강판의 전량에 대한 시료 중의 산소의 질량 비율(즉, 시료 중의 평균 산소 함유량)이 된다는 점에 있다. 무방향성 전자 강판의 모재 강판의 표면에는, 베이킹 시의 표면 산화에 기인하여 산소가 포함되지만, 모재 강판의 내부에는, 거의 산소가 포함되지 않는다. 따라서, 동일 조건의 베이킹에 제공된(즉, 표면의 산화 정도가 거의 동등한) 얇은 모재 강판 및 두꺼운 모재 강판의 산소량을, 상술한 방법으로 측정한 경우, 판 두께가 얇은 모재 강판의 산소량 쪽이, 판 두께가 얇은 모재 강판의 산소량보다도 많이 산출되는 것이다.
- [0054] 그래서, 본 발명자들은, 모재 강판의 산소량에, 모재 강판의 판 두께(mm)를 곱하여 얻어지는 값을, 모재 강판의 표면의 산화 정도를 평가하는 지표로서 사용하기로 하였다. 측정된 산소량에 판 두께를 곱함으로써, 모재 강판의 판 두께가 모재 강판의 산소량 측정값에 미치는 영향을 보정할 수 있다.
- [0055] 모재 강판의 산소량과, 모재 강판의 판 두께의 곱을  $50\text{ppm} \cdot \text{mm}$  이하로 함으로써, 산화층의 절단면에서의 재부착을 억제하여, 내식성이 양호한 Zn을 포함하는 부식 생성물의 형성을 촉진하는 것이 가능하게 된다. 모재 강판의 산소량과, 모재 강판의 판 두께의 곱은  $40\text{ppm} \cdot \text{mm}$  이하인 것이 바람직하고,  $30\text{ppm} \cdot \text{mm}$  이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0056] 본 발명에 있어서, 모재 강판의 산소량은, 다음의 방법으로 측정한다. 먼저, 무방향성 전자 강판을, 농도 50%

의 수산화나트륨 수용액 중에서 30분 동안 펄펄 끓임으로써, 복합 피막을 모재 강판으로부터 제거한다. 다음으로, 남은 강판의 산소량을, JIS G 1239:2014 「철 및 강-산소 정량 방법-불활성 가스 용해-적외선 흡수법」에 의해 측정한다.

[0057] 또한, 본 발명에 있어서, 모재 강판의 산소량과, 모재 강판의 판 두께의 곱을 산출했을 때는, 산소량의 측정 정밀도를 고려하여, 이차삼입하여, 5의 배수로서 결과를 표시하는 것으로 한다.

[0058] 복합 피막 중에는, Zn 이외에도, 예를 들어, Al, Mg, 및 Ca로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함해도 된다. 이들 원소는, Zn과 마찬가지로, 인산염으로서 함유되는 것이 바람직하다. 또한, 환경 부하를 고려하면, 복합 피막은 크롬산계 화합물 및 이로부터 유래되는 물질을 포함하는 것은 바람직하지 않다. 크롬산계 화합물 및 이로부터 유래되는 물질의 함유량은, 환경 기준에 적합하도록 가능한 한 저감시켜야 하고, 바람직하게는 0질량%이다.

[0059] 또한, 유기 수지로서는 특별히 제한은 없지만, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 아크릴-스티렌 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 및 우레탄 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 예시된다.

[0060] 기타의 성분에도 대해서도 특별히 제한은 없다. 그러나, 상술한 바와 같이, 포스폰산계 화합물, 카르복실산계 화합물 등의 킬레이트 화합물을 포함하면, 피막과 모재 강판의 밀착성이 향상되어, 피막의 박리가 발생하기 어려워져, 「재부착 효과」가 얻어지기 어려워지는 경우가 있다. 그 때문에, 본 발명의 복합 피막 중에는, 킬레이트 화합물은 포함하지 않는 것으로 한다.

[0061] 3. 모재 강판

[0062] 본 실시 형태에 관한 무방향성 전자 강판의 모재 강판은 특별히 한정되지는 않는다. 본 실시 형태에 관한 무방향성 전자 강판의 과제인 내식성 향상은, 절연 피막의 상기 특징에 의해 달성되기 때문이다. 모재 강판은, 무방향성 전자 강판의 모재 강판으로서 사용되는 통상의 강판으로부터 적절히 선택할 수 있다.

[0063] 4. 제조 방법

[0064] 본 실시 형태에 관한 무방향성 전자 강판은, 도포액을 모재 강판의 표면에 도포하는 공정과, 그 후, 도포액을 베이킹함으로써 모재 강판 상에 복합 피막을 형성하는 공정을 구비하는 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0065] 4-1. 도포액

[0066] 모재 강판의 표면에 도포하는 도포액은, 인산염 수용액과 유기 수지 수분산액을 포함한다. 또한, 인산염 수용액에서의 금속 성분에는 Zn 성분을 함유시킨다. 베이킹 후에, Zn 함유량이 편면당  $10\text{mg}/\text{m}^2$  이상이 되도록, 도포액의 성분을 조절할 필요가 있다. Zn 이외에, 예를 들어, Al, Mg, 및 Ca로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함해도 되지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0067] 유기 수지의 종류는 특별히 한정되지는 않는다. 인산염 수용액과 혼합했을 때 조대한 응집물을 형성하지 않는 것이라면, 종류를 불문하고, 사용할 수 있다. 바람직한 유기 수지로서는, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 아크릴-스티렌 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 및 우레탄 수지 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.

[0068] 인산염 수용액과 유기 수지 수분산액의 비율은 임의로 선택할 수 있다. 유기 수지 수분산액을 함유하지 않는 도포액을 사용하여 절연 피막을 형성한 무방향성 전자 강판은, 그 편침성이 떨어지는 경향이 있다. 그 때문에, 유기 수지 수분산액을 도포액에 함유시키는 편이 좋다. 인산염 수용액과 유기 수지 수분산액의 배합 비율은, 각각의 고형분 농도를 고려하여, 결정하면 된다. 상술한 Zn 함유량이 소정 범위 내가 되도록 배합 비율이 제어되어 있는 한, 배합 비율에 관계없이, 절연 피막에는 절단면의 내식성 확보를 위해 충분한 양의 Zn이 포함되게 된다.

[0069] 또한, 환경 부하 경감의 관점에서는, 도포액에 크롬산염계 화합물을 포함시키는 것은 바람직하지 않다.

[0070] 4-2. 베이킹 조건

[0071] 상술한 바와 같이, 도포액을 베이킹할 때, 모재 강판의 표면에 산화층이 형성되는 것을 억제할 필요가 있다. 그 때문에, 본 발명에서는, 베이킹 조건의 제어가 중요해진다.

[0072] 통상, 도포액의 베이킹은, 연속 라인에 의해 행해진다. 이때, 산화층의 형성을 억제하기 위해서는, 강판에 부여되는 장력을 적정 범위로 조정할 필요가 있고, 구체적으로는, 모재 강판에 부여되는 인장 강도를 15 내지

60N/mm<sup>2</sup>로 한다. 상기 인장 강도는 20N/mm<sup>2</sup> 이상인 것이 바람직하고, 50N/mm<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하다.

[0073] 그 메커니즘에 대해서는 밝혀져 있지 않지만, 강관에 부여되는 인장 강도가 너무 낮으면 강관이 사행하여, 베이킹 로 내에서 설비 등과의 접촉을 일으킬 우려가 있을 뿐만 아니라, 도포액이 균일하게 도포되지 않게 되기 때문에, 산화층의 형성이 쉬운 부분이 발생할 것으로 추측된다. 한편, 인장 강도가 과잉이어도, 입계가 넓어짐으로써 산화되기 쉬워질 것으로 생각된다.

[0074] 또한, 모재 강관에 부여되는 장력이 상기 범위 내였다고 해도, 로 내 분위기 중의 산소 농도가 너무 높은 경우에는, 산화층의 형성을 억제하는 것이 곤란하다. 그 때문에, 베이킹 로 내의 분위기 중의 산소 농도는 30% 이하로 한다. 산소 농도는 20% 이하인 것이 바람직하다.

[0075] 또한, 베이킹 시의 최고 도달 온도가 너무 낮으면 베이킹이 불충분해져, 끈적거림이 발생한다. 한편, 최고 도달 온도가 너무 높은 경우, 산화층의 형성을 억제하는 것이 곤란해져, 절단면의 내식성이 열화된다. 그 때문에, 베이킹 시의 최고 도달 온도는 250 내지 450℃의 범위 내로 한다.

[0076] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0077] **실시예**

[0078] (실시예 1) 베이킹 시의 장력

[0079] 복합 피막을 형성하기 전이며, 어닐링 완료된 판 두께 0.5mm의 무방향성 전자 강관(즉 모재 강관)을 준비하였다. 어닐링은 산화성이 낮은 분위기에서 행했기 때문에, 이들 모재 강관의 표면은 산화되어 있지 않았다. 이 모재 강관에 대하여, 인산 Al 및 인산 Zn의 혼합물에서 Zn 몰 비율을 20%로 조정한, 고형분 농도가 50%인 인산염 수용액 100g과, 농도가 40%인 아크릴/스티렌 수지 수분산액 20g의 혼합액을 도포하였다. 그리고, 분위기 산소 농도를 20%, 최고 도달 온도를 340℃로 하여, 다양한 장력을 부여하면서 복합 피막을 형성하였다.

[0080] 복합 피막량은 편면당 1.5g/m<sup>2</sup>이 되도록 하였다. 또한, 복합 피막은 모재 강관의 양면에 마련하고, 복합 피막량 및 성분은 양면에서 실질적으로 동일하게 하였다. 그리고, 복합 피막의 편면당의 Zn 함유량을 상술한 「브롬/메탄올액 중 용해-산/알칼리 용해 조제-ICP 분석법」에 의해 구하였다. 그 결과, 복합 피막의 Zn 함유량은 모두 편면당 10mg/m<sup>2</sup>이었다.

[0081] 또한, 복합 피막이 형성된 무방향성 전자 강관을 농도 50%의 수산화나트륨 수용액 중에서 30분 동안 펄펄 끓임으로써, 복합 피막을 제거한 무방향성 전자 강관에 대하여, JIS G 1239:2014 「철 및 강-산소 정량 방법-불활성 가스 용해-적외선 흡수법」에 의해, 함유 산소량을 측정하였다. 그리고, 측정값에 판 두께를 곱함으로써, 모재 강관의 산소량과, 모재 강관의 판 두께의 곱(ppm·mm)을 구하였다.

[0082] 이어서, 복합 피막을 갖는 무방향성 전자 강관을, 전단기로, 20mm×50mm 치수로 절단하였다. 절단 완료된 무방향성 전자 강관을 20매 적층하여, 절단면의 합계 높이가 약 10mm가 되도록 하였다. 이 적층체의 10mm×50mm의 절단 적층면 1면에 대하여, 염수 분무법에 의한 내식성 평가를 행하였다. 염수 분무법 내식성 시험은 「JIS Z 2371」에 준하여 행하였다. 시험용의 염수 용액의 NaCl 농도는 5질량%로 하였다. 분무실 내의 시험편 유지기 부근의 온도는 35℃로 하였다. 내식성의 양부는, 분무 시간이 8시간이 된 시점에서의 각 무방향성 전자 강관의 절단 적층면의 적녹 면적 비율로써 판정하고, 다음과 같이, 수준을 나누었다. 판정이 A 또는 B인 경우를 합격으로 하였다.

[0083] (염수 분무법에 의한 내식성 평가의 판정 기준)

- [0084] · 적녹 면적률이 10% 미만인 경우 : A
- [0085] · 적녹 면적률이 10% 이상, 20% 미만인 경우 : B
- [0086] · 적녹 면적률이 20% 이상, 30% 미만인 경우 : C
- [0087] · 적녹 면적률이 30% 이상, 40% 미만인 경우 : D
- [0088] · 적녹 면적률이 40% 이상인 경우 : E

[0089] 이상의 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

시험 No.	장력 (N/mm <sup>2</sup> )	산소량과 판 두께의 곱 (ppm·mm)	염수 분무 내식성		
			녹 면적률 (%)	판정	
1-1	10	70	26	C	비교예
1-2	20	40	14	B	본 발명 예
1-3	40	45	18	B	본 발명 예
1-4	80	80	28	C	비교예

[0090]

[0091] 표 1로부터, 베이킹 시에 강관에 부여되는 인장 강도를 15 내지 60N/mm<sup>2</sup>의 범위 내로 함으로써, 산화층의 생성이 억제되어, 강관 절단면에서의 염수 분무 내식성이 양호하다는 것을 알 수 있다.

[0092] (실시예 2) Zn 함유량 및 산소 농도

[0093] 복합 피막을 형성하기 전이며, 어닐링 완료된 판 두께 0.5mm의 무방향성 전자 강관(즉 모재 강관)을 준비하였다. 어닐링은 산화성이 낮은 분위기에서 행했기 때문에, 이들 모재 강관의 표면은 산화되어 있지 않았다. 이들 모재 강관에 대하여, 인산 Al 혹은 인산 Zn 또는 이들의 혼합물에서 Zn 몰 비율을 0 내지 100%의 범위로 조정한, 고형분 농도가 50%인 인산염 수용액 100g과, 농도가 40%인 아크릴-스티렌계 유기 수지 수분산액 15g의 혼합액을 도포하였다. 그리고, 다양한 분위기 산소 농도에서, 최고 도달 온도를 340℃로 하여, 복합 피막을 형성하였다.

[0094] 베이킹 시에 강관에 부여되는 인장 강도는 22N/mm<sup>2</sup>로 하였다. 복합 피막량은 편면당 1g/m<sup>2</sup>이 되도록 하였다. 또한, 복합 피막은 모재 강관의 양면에 마련하고, 복합 피막량 및 성분은 양면에서 실질적으로 동일하게 하였다. 각종 분석 및 평가는 실시예 1과 동일한 기준으로 행하였다. 결과를 표 2 및 3에 나타낸다.

표 2

시험 No.	Zn 함유량 (mg/m <sup>2</sup> )	산소 농도 (%)	산소량과 판 두께의 곱 (ppm·mm)	염수 분무 내식성		
				녹 면적률 (%)	판정	
2-1	0	50	180	80	E	비교예
2-2	0	40	100	50	E	비교예
2-3	0	30	50	38	D	비교예
2-4	0	20	45	35	D	비교예
2-5	0	10	30	34	D	비교예
2-6	0	5	20	32	D	비교예
2-7	0	1	10	30	D	비교예
2-8	10	50	170	29	C	비교예
2-9	10	40	100	28	C	비교예
2-10	10	30	50	15	B	본 발명 예
2-11	10	20	40	14	B	본 발명 예
2-12	10	10	35	14	B	본 발명 예
2-13	10	5	20	13	B	본 발명 예
2-14	10	1	10	12	B	본 발명 예
2-15	20	50	165	27	C	비교예
2-16	20	40	105	26	C	비교예
2-17	20	30	50	14	B	본 발명 예
2-18	20	20	45	13	B	본 발명 예
2-19	20	10	30	13	B	본 발명 예
2-20	20	5	25	12	B	본 발명 예
2-21	20	1	10	11	B	본 발명 예
2-22	30	50	160	28	C	비교예
2-23	30	40	105	29	C	비교예
2-24	30	30	50	8	A	본 발명 예
2-25	30	20	45	9	A	본 발명 예
2-26	30	10	35	9	A	본 발명 예
2-27	30	5	20	7	A	본 발명 예
2-28	30	1	10	8	A	본 발명 예

[0095]

표 3

시험 No.	Zn 함유량 (mg/m <sup>2</sup> )	산소 농도 (%)	산소량과 판 두께의 곱 (ppm·mm)	염수 분무 내식성		
				녹 면적률 (%)	판정	
2-29	40	50	150	25	C	비교예
2-30	40	40	100	24	C	비교예
2-31	40	30	45	9	A	본 발명 예
2-32	40	20	45	7	A	본 발명 예
2-33	40	10	35	7	A	본 발명 예
2-34	40	5	20	8	A	본 발명 예
2-35	40	1	10	8	A	본 발명 예
2-36	60	50	160	26	C	비교예
2-37	60	40	100	25	C	비교예
2-38	60	30	50	8	A	본 발명 예
2-39	60	20	40	8	A	본 발명 예
2-40	60	10	30	7	A	본 발명 예
2-41	60	5	25	7	A	본 발명 예
2-42	60	1	10	8	A	본 발명 예
2-43	80	50	160	24	C	비교예
2-44	80	40	100	23	C	비교예
2-45	80	30	50	7	A	본 발명 예
2-46	80	20	40	6	A	본 발명 예
2-47	80	10	35	7	A	본 발명 예
2-48	80	5	20	4	A	본 발명 예
2-49	80	1	10	5	A	본 발명 예
2-50	100	50	150	23	C	비교예
2-51	100	40	105	20	C	비교예
2-52	100	30	45	6	A	본 발명 예
2-53	100	20	40	5	A	본 발명 예
2-54	100	10	30	6	A	본 발명 예
2-55	100	5	25	5	A	본 발명 예
2-56	100	1	10	4	A	본 발명 예

[0096]

[0097]

표 2 및 3으로부터, 복합 피막의 Zn 함유량이 편면당 10mg/m<sup>2</sup> 이상이고 또한 모재 강관의 산소량과 판 두께의 곱을 50ppm·mm로 함으로써, 강관 절단면에서의 염수 분무 내식성이 양호하다는 것을 알 수 있다.

[0098]

(실시예 3) 인산 Zn/Mg

[0099]

복합 피막을 형성하기 전이며, 어닐링 완료된 판 두께 0.5mm의 무방향성 전자 강관(즉 모재 강관)을 준비하였다. 어닐링은 산화성이 낮은 분위기에서 행했기 때문에, 이들 모재 강관의 표면은 산화되어 있지 않았다. 이 모재 강관에 대하여, 인산 Mg 혹은 인산 Zn 또는 이들의 혼합물에서 Zn 몰 비율을 0 내지 100%의 범위로 조정하고, 고형분 농도가 50%인 인산염 수용액 100g과, 농도가 40%인 아크릴-스티렌계 유기 수지 수분산액 10g의 혼합액을 도포하였다. 그리고, 분위기 산소 농도를 20%, 최고 도달 온도를 340℃로 하여, 복합 피막을 형성하였다.

[0100]

베이킹 시에 강관에 부여되는 인장 강도는 22N/mm<sup>2</sup>로 하였다. 복합 피막량은 편면당 1g/m<sup>2</sup>이 되도록 하였다. 또한, 복합 피막은 모재 강관의 양면에 마련하고, 복합 피막량 및 성분은 양면에서 실질적으로 동일하게 하였다. 각종 분석 및 평가는 실시예 1과 동일한 기준으로 행하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

시험 No.	Zn 함유량 (mg/m <sup>2</sup> )	산소량과 판 두께의 곱 (ppm·mm)	염수 분무 내식성		
			녹 면적률 (%)	판정	
3-1	0	40	30	D	비교예
3-2	10	45	10	B	본 발명 예
3-3	20	40	10	B	본 발명 예
3-4	30	45	5	A	본 발명 예
3-5	40	30	5	A	본 발명 예
3-6	60	40	5	A	본 발명 예
3-7	80	35	5	A	본 발명 예
3-8	100	40	5	A	본 발명 예

[0101]

[0102] 표 4로부터, 복합 피막의 Zn 함유량이 편면당 10mg/m<sup>2</sup> 이상이고 또한 모재 강관의 산소량과 판 두께의 곱이 50ppm·mm이면, 인산염의 금속 성분이 Zn/Mg계이더라도, 강관 절단면에서의 염수 분무 내식성이 양호하다는 것을 알 수 있다.

[0103] (실시예 4) 인산 Zn/Ca

[0104] 복합 피막을 형성하기 전이며, 어닐링 완료된 판 두께 0.35mm의 무방향성 전자 강관(즉 모재 강관)을 준비하였다. 어닐링은 산화성이 낮은 분위기에서 행했기 때문에, 이들 모재 강관의 표면은 산화되어 있지 않았다. 이들 모재 강관에 대하여, 인산 Ca 혹은 인산 Zn 또는 이들의 혼합물에서 Zn 몰 비율을 0 내지 100%의 범위로 조정하고, 고형분 농도가 50%인 인산염 수용액 100g과, 농도가 40%인 아크릴-스티렌계 유기 수지 수분산액 20g의 혼합액을 도포하였다. 그리고, 분위기 산소 농도를 30%, 최고 도달 온도를 340℃로 하여, 복합 피막을 형성하였다.

[0105] 베이킹 시에 강관에 부여되는 인장 강도는 22N/mm<sup>2</sup>로 하였다. 복합 피막량은 편면당 1g/m<sup>2</sup>이 되도록 하였다. 또한, 복합 피막은 모재 강관의 양면에 마련하고, 복합 피막량 및 성분은 양면에서 실질적으로 동일하게 하였다. 각종 분석 및 평가는 실시예 1과 동일한 기준으로 행하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

시험 No.	Zn 함유량 (mg/m <sup>2</sup> )	산소량과 판 두께의 곱 (ppm·mm)	염수 분무 내식성		
			녹 면적률 (%)	판정	
4-1	0	50	35	D	비교예
4-2	10	45	15	B	본 발명 예
4-3	20	50	15	B	본 발명 예
4-4	30	45	5	A	본 발명 예
4-5	40	50	5	A	본 발명 예
4-6	60	40	5	A	본 발명 예
4-7	80	45	5	A	본 발명 예
4-8	100	50	5	A	본 발명 예

[0106]

[0107] 표 5로부터, 복합 피막의 Zn 함유량이 편면당 10mg/m<sup>2</sup> 이상이고 또한 모재 강관의 산소량과 판 두께의 곱이 50ppm·mm 이하이면, 인산염의 금속 성분이 Zn/Ca계이더라도, 강관 절단면에서의 염수 분무 내식성이 양호하다는 것을 알 수 있다.

[0108] (실시예 5) 유기 수지

[0109] 복합 피막을 형성하기 전이며, 어닐링 완료된 판 두께 0.5mm의 무방향성 전자 강판(즉 모재 강판)을 준비하였다. 어닐링은 산화성이 낮은 분위기에서 행했기 때문에, 이들 모재 강판의 표면은 산화되어 있지 않았다. 이들 모재 강판에 대하여, 인산 Al 및 인산 Zn의 혼합물에서 Zn 몰 비율을 70%로 조정한, 고형분 농도가 50%인 인산염 수용액 100g과, 농도가 40%이고 종류가 다른 유기 수지 수분산액 15g의 혼합액을 도포하였다. 그리고, 분위기 산소 농도를 5%, 최고 도달 온도를 340℃로 하여, 복합 피막을 형성하였다.

[0110] 베이킹 시에 강판에 부여되는 인장 강도는 22N/mm<sup>2</sup>로 하였다. 복합 피막량은 편면당 0.8g/m<sup>2</sup>이 되도록 하였다. 또한, 복합 피막은 모재 강판의 양면에 마련하고, 복합 피막량 및 성분은 양면에서 실질적으로 동일하게 하였다. 각종 분석 및 평가는 실시예 1과 동일한 기준으로 행하였다. 결과를 표 6에 나타낸다. 또한, 복합 피막의 편면당 Zn 함유량은 모두 15mg/m<sup>2</sup>이었다.

표 6

시험 No.	수지	산소량과 판 두께의 곱 (ppm·mm)	염수 분무 내식성		
			녹 면적률 (%)	판정	
5-1	아크릴 수지	20	5	A	본 발명 예
5-2	스티렌 수지	25	5	A	본 발명 예
5-3	에폭시 수지	20	5	A	본 발명 예
5-4	폴리에스테르 수지	25	5	A	본 발명 예
5-5	페놀 수지	20	5	A	본 발명 예
5-6	우레탄 수지	20	5	A	본 발명 예

[0111]

[0112] 표 6으로부터, 복합 피막의 Zn 함유량이 편면당 10mg/m<sup>2</sup> 이상이고 또한 판 두께 1mm 환산의 모재 강판 산소량이 50ppm·mm 이하이면, 어느 유기 수지를 사용하고 있더라도, 강판 절단면에서의 염수 분무 내식성이 양호하다는 것을 알 수 있다.

[0113] (실시예 6) 베이킹 온도

[0114] 복합 피막을 형성하기 전이며, 어닐링 완료된 판 두께 0.5mm의 무방향성 전자 강판(즉 모재 강판)을 준비하였다. 어닐링은 산화성이 낮은 분위기에서 행했기 때문에, 이들 모재 강판의 표면은 산화되어 있지 않았다. 이 모재 강판에 대하여, 인산 Al 및 인산 Zn의 혼합물에서 Zn 몰 비율을 20%로 조정한, 고형분 농도가 50%인 인산염 수용액 100g과, 농도가 40%인 아크릴/스티렌 수지 수분산액 20g의 혼합액을 도포하였다. 그리고, 분위기 산소 농도를 1%로 하여, 다양한 최고 도달 온도에 있어서, 복합 피막을 형성하였다.

[0115] 베이킹 시에 강판에 부여되는 인장 강도는 22N/mm<sup>2</sup>로 하였다. 복합 피막량은 편면당 1.5g/m<sup>2</sup>이 되도록 하였다. 또한, 복합 피막은 모재 강판의 양면에 마련하고, 복합 피막량 및 성분은 양면에서 실질적으로 동일하게 하였다. 각종 분석 및 평가는 실시예 1과 동일한 기준으로 행하였다. 결과를 표 7에 나타낸다. 또한, 복합 피막의 Zn 함유량은 모두 편면당 10mg/m<sup>2</sup>이었다.

표 7

시험 No.	최고 도달 온도 (°C)	산소량과 판 두께의 곱 (ppm·mm)	염수 분무 내식성		
			녹 면적률 (%)	판정	
6-1	200	20	-	불능	비교예
6-2	250	25	10	B	본 발명 예
6-3	300	20	5	A	본 발명 예
6-4	350	25	5	A	본 발명 예
6-5	400	35	5	A	본 발명 예
6-6	450	40	10	B	본 발명 예
6-7	510	100	35	D	비교예

[0116]

[0117] 표 7로부터, 최고 도달 온도가 250°C 내지 450°C이면, 강판 절단면에서의 염수 분무 내식성이 양호하다는 것을 알 수 있다.

[0118] 최고 도달 온도가 200°C 조건에서 제작한 복합 피막은 모재 강판에 대한 베이킹이 불충분하여 끈적거림이 발생하여, 절단면의 내식성을 평가할 수 없었다. 최고 도달 온도가 510°C 조건에서는, 산화층의 생성에 기인하여, 녹 면적률이 35%로 내식성은 불량하였다.

**산업상 이용가능성**

[0119] 본 발명에 따르면, 크롬산염계 화합물과 같은 환경 부하 물질 및 카르복실산계 화합물로 대표되는 고가의 유기 화합물을 피막 재료로서 사용하지 않고도, Zn이 갖는 우수한 내식성을, 강판 절단면에서도 발휘할 수 있는 무방향성 전자 강판을 제조할 수 있다. 그 때문에, 본 발명에 관한 무방향성 전자 강판은, 해양성 염이 날아오는 가혹한 환경에 노출되었을 때에도, 강판 절단면에서의 적녹 발생을 억제할 수 있다.