



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0103492
 (43) 공개일자 2007년10월23일

(51) Int. Cl.

C23C 22/34 (2006.01) *B32B 15/01* (2006.01)
C23C 22/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7020921

(22) 출원일자 2007년09월13일

심사청구일자 2007년09월13일

번역문제출일자 2007년09월13일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/305116

국제출원일자 2006년03월15일

(87) 국제공개번호 WO 2006/098359

국제공개일자 2006년09월21일

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00076057 2005년03월16일 일본(JP)

(71) 출원인

니혼 파커라이징 가부시키키가이샤

일본 도쿄도 주오꾸 니혼바시 1쵸메 15방 1고

(72) 발명자

사토 히로유키

일본 도쿄도 주오꾸 니혼바시 1쵸메 15방 1고 니

혼 파커라이징가부시키키가이샤 내

나카야마 다카오미

일본 도쿄도 주오꾸 니혼바시 1쵸메 15방 1고 니

혼 파커라이징가부시키키가이샤 내

아이시마 도시유키

일본 도쿄도 주오꾸 니혼바시 1쵸메 15방 1고 니

혼 파커라이징가부시키키가이샤 내

(74) 대리인

서종완, 정우성

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 표면처리 금속재료

(57) 요약

금속재료 표면에 종래 기술인 인산아연 처리나 크로메이트 처리피막과 동등 이상의 도장 후 내식성 및 미도장 내식성을 갖고, 또한, 슬러지를 발생시키지 않으며, 환경에 유해한 성분을 포함하지 않고, 또한 간단한 방법으로 석출시키는 것이 가능한 성분을 사용한 표면처리 피막을 갖는 금속재료의 제공을 과제로 한다.

해결수단은 다음의 성분(A) 및 (B):

(A) Ti, Zr, 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소의 산화물 및/또는 수산화물,

(B) Al 원소

를 함유하는 표면처리 피막층을 금속재료의 표면에 갖는 표면처리 금속재료로서, 상기 표면처리 피막층에 있어서, 상기 성분(A)의 상기 금속 원소의 합계 부착량 A에 대한 상기 성분(B)의 Al 원소의 부착량 B의 질량비인 $K_1=B/A$ 가, $0.001 \leq K_1 \leq 2$ 인 표면처리 금속재료.

특허청구의 범위

청구항 1

다음의 성분(A) 및 (B):

(A) Ti, Zr, 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소의 산화물 및/또는 수산화물

(B) Al 원소

를 함유하는 표면처리 피막층을 금속재료의 표면에 갖는 표면처리 금속재료로서,

상기 표면처리 피막층에 있어서, 상기 성분(A)의 상기 금속 원소의 합계 부착량 A에 대한 상기 성분(B)의 Al 원소의 부착량 B의 질량비인 $K_1=B/A$ 가, $0.001 \leq K_1 \leq 2$ 인 표면처리 금속재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 성분(B)인 Al 원소가 무기물 유래인 표면처리 금속재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 합계 부착량 A와 상기 부착량 B의 합계 부착량이 20~1000 mg/m²인 표면처리 금속재료.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 다음의 성분(C):

(C) Zn, Ca, 및 Mg로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소

를 함유하는 표면처리 피막층을 금속재료의 표면에 갖는 표면처리 금속재료로서,

상기 표면처리 피막층에 있어서, 상기 합계 부착량 A에 대한 상기 성분(C)의 상기 금속 원소의 합계 부착량 C의 질량비인 $K_2=C/A$ 가 $0 < K_2 \leq 1$ 인 표면처리 금속재료.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 다음의 성분(D):

(D) 1종 이상의 고분자화합물

을 함유하는 표면처리 피막층을 금속재료의 표면에 갖는 표면처리 금속재료로서,

상기 표면처리 피막층에 있어서, 상기 합계 부착량 A에 대한 상기 성분(D)의 상기 고분자화합물의 합계 부착량 D의 질량비인 $K_3=D/A$ 가 $0 < K_3 \leq 1$ 인 표면처리 금속재료.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, Ti, Zr, 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소(a), Al 원소(b) 및 불소 원소(e)를 함유하고,

상기 금속 원소(a)의 농도가 5~5000 ppm이며,

상기 금속 원소(a)에 대한 상기 불소 원소(e)의 몰농도의 비가 6 이상이고,

또한, 상기 불소 원소(e)에 대한 상기 Al 원소(b)의 몰농도의 비가 0.05~1.0인 수용액을, 상기 금속재료의 상기 표면에 접촉시켜서 얻어지는 상기 표면처리 피막층을 갖는 표면처리 금속재료.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 자동차 차체, 자동차 부품, 가전제품, 건재(建材) 등에 적용할 수 있는 표면처리 피막을 갖는 금속재

료에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 금속재료의 도장 후의 내식성이나 미도장에서의 내식성을 높이기 위해, 인산아연 피막이나 크로메이트 피막을 갖는 표면처리 금속재료가 일반적으로 사용되어 왔다. 인산아연 피막은 열연강판(熱延鋼板)이나 냉연강판(冷延鋼板) 등의 강(鋼), 아연 도금 강판, 및 일부의 알루미늄 합금의 내식성을 향상시킬 수 있다.
- <3> 그러나, 인산아연 피막은 표면처리를 행할 때에 반응의 부생성물인 슬러지의 발생을 피할 수 없고, 또한 고장력 강판 등의 일부의 강재나, 알루미늄 합금의 종류에 따라서는 도장 후의 내식성을 충분히 확보할 수 없는 경우가 있었다.
- <4> 또한, 아연 도금 강판이나 알루미늄 합금에 대해서는, 크로메이트 피막을 형성시킴으로써 충분한 도장 후의 성능을 확보하는 것이 가능하기는 하다.
- <5> 그러나, 작금의 환경 규제로부터 처리액 및 표면처리 피막층 중에 유해한 6가 크롬을 포함하는 크로메이트 처리는 꺼려지는 경향이 있다. 이에, 유해한 성분을 포함하지 않는 표면처리 피막층을 제공하는 방법으로서, 이하에 나타내는 수법이 제안되어 있다.
- <6> 예를 들면, 특허문헌 1에 고립전자쌍을 갖는 질소원자를 함유하는 화합물, 및 상기 화합물과 지르코늄화합물을 함유하는 금속표면용 비크롬 코팅제에 관하여 기재되어 있다. 그리고, 이 방법은 상기 조성물을 도포함으로써, 유해 성분인 6가 크롬을 포함하지 않고, 도장 후의 내식성 및 밀착성이 우수한 표면처리 피막을 얻는 것을 가능하게 한다고 기재되어 있다.
- <7> 마찬가지로, 화성반응에 의해 도장 후의 밀착성 및 내식성이 우수한 표면처리 피막을 석출시키는 방법으로서, 특허문헌 2~5의 다수의 방법이 제안되었다.
- <8> 또한, 특허문헌 6에서는 금속 아세틸아세토네이트와, 수용성 무기 티탄화합물 및 수용성 지르코늄화합물로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 1:5000~5000:1의 중량비로 함유하는 것을 특징으로 하는 금속 표면처리용 조성물에 대해서 기재되어 있다.
- <9> 또한, 특허문헌 7에는 금속재의 표면에 Ti, Cr, Nb, Ta, Al, Si, Zr으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물과, Ti, V, Al, Cr, Si, W, Ta, Fe, Zr으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 원소의 탄화물을, 합계로 10 중량% 이상 함유하는 내식성 피막이 형성된 것임을 특징으로 하는 고내식성 표면 피복 금속재에 대해서 기재되어 있다. 그리고, 이것에 의해 내식성이 우수한 금속재를 제공할 수 있다고 하는 기재가 있다.
- <10> 특허문헌 1 : 일본국 특허공개 제2000-204485호 공보
- <11> 특허문헌 2 : 일본국 특허공개 제(소)56-136978호 공보
- <12> 특허문헌 3 : 일본국 특허공개 제(평)8-176841호 공보
- <13> 특허문헌 4 : 일본국 특허공개 제(평)9-25436호 공보
- <14> 특허문헌 5 : 일본국 특허공개 제(평)9-31404호 공보
- <15> 특허문헌 6 : 일본국 특허공개 제2000-199077호 공보
- <16> 특허문헌 7 : 일본국 특허공개 제(평)7-228961호 공보

발명의 상세한 설명

- <17> 발명의 개시
- <18> 발명이 해결하고자 하는 과제
- <19> 그러나, 특허문헌 1에서는 대상이 되는 금속소재는 알루미늄 합금이고, 특허문헌 2~5에서는 모두 대상이 되는 금속재료가 소재 그 자체의 내식성이 우수한 알루미늄 합금으로, 실질적으로는 철계 금속재료나 아연계 금속재료의 내식성을 향상시키는 것은 불가능하였다.
- <20> 또한, 특허문헌 6에 있어서 적용되는 금속재료는 알루미늄 합금, 마그네슘, 마그네슘 합금, 아연, 및 아연 도금

합금으로, 실질적으로는 철계 금속재료의 내식성을 향상시키는 것은 불가능하였다.

- <21> 또한, 특허문헌 7에 있어서의 수법에 있어서는, 실질적으로는 금속재의 표면에 Ti, Cr, Nb, Ta, Al, Si, Zr으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물의 층과, Ti, V, Al, Cr, Si, W, Ta, Fe, Zr으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물의 층의 2층이 필요하고, 추가로 이들 층을 열처리나 스퍼터링과 같은 특수한 방법으로 제조할 필요가 있었다.
- <22> 본 발명은 열연강판이나 냉연강판 등의 철계 금속재료, 및 아연 도금 강판 등의 아연계 금속재료 등의 금속재료 표면에, 종래 기술인 인산아연 처리나 크로메이트 처리피막과 동등 이상의 도장 후 내식성 및 미도장 내식성을 갖고, 또한 슬러지를 발생시키지 않으며, 환경에 유해한 성분을 포함하지 않고, 또한 간단한 방법으로 석출시키는 것이 가능한 성분을 사용한 표면처리 피막을 갖는 금속재료를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.
- <23> 과제를 해결하기 위한 수단
- <24> 본 발명자 등은 상기 과제를 해결하기 위한 수단에 대해서 예의 검토한 결과, 종래 기술에는 없는 표면처리 금속재료를 완성하기에 이르렀다.
- <25> 즉 본 발명은 하기 (1)~(6)이다.
- <26> (1) 다음의 성분(A) 및 (B):
- <27> (A) Ti, Zr, 및 Hf로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소의 산화물 및/또는 수산화물
- <28> (B) Al 원소
- <29> 를 함유하는 표면처리 피막층을 금속재료의 표면에 갖는 표면처리 금속재료로서,
- <30> 상기 표면처리 피막층에 있어서, 상기 성분(A)의 상기 금속 원소의 합계 부착량 A에 대한 상기 성분(B)의 Al 원소의 부착량 B의 질량비인 $K_1=B/A$ 가, $0.001 \leq K_1 \leq 2$ 인 표면처리 금속재료.
- <31> (2) (1)에 있어서, 상기 성분(B)인 Al 원소가 무기물 유래인 표면처리 금속재료.
- <32> (3) (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 합계 부착량 A와 상기 부착량 B의 합계 부착량이 20~1000 mg/m²인 표면처리 금속재료.
- <33> (4) (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 추가로 다음의 성분(C):
- <34> (C) Zn, Ca, 및 Mg로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소
- <35> 를 함유하는 표면처리 피막층을 금속재료의 표면에 갖는 표면처리 금속재료로서, 상기 표면처리 피막층에 있어서, 상기 합계 부착량 A에 대한 상기 성분(C)의 상기 금속 원소의 합계 부착량 C의 질량비인 $K_2=C/A$ 가 $0 < K_2 \leq 1$ 인 표면처리 금속재료.
- <36> (5) (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 추가로 다음의 성분(D):
- <37> (D) 1종 이상의 고분자화합물
- <38> 을 함유하는 표면처리 피막층을 금속재료의 표면에 갖는 표면처리 금속재료로서, 상기 표면처리 피막층에 있어서, 상기 합계 부착량 A에 대한 상기 성분(D)의 상기 고분자화합물의 합계 부착량 D의 질량비인 $K_3=D/A$ 가 $0 < K_3 \leq 1$ 인 표면처리 금속재료.
- <39> (6) (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, Ti, Zr, 및 Hf로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소(a), Al 원소(b) 및 불소 원소(e)를 함유하고, 상기 금속 원소(a)의 농도가 5~5000 ppm이며, 상기 금속 원소(a)에 대한 상기 불소 원소(e)의 몰농도의 비가 6 이상이고, 또한, 상기 불소 원소(e)에 대한 상기 Al 원소(b)의 몰농도의 비가 0.05~1.0인 수용액을, 상기 금속재료의 상기 표면에 접촉시켜서 얻어지는 상기 표면처리 피막층을 갖는 표면처리 금속재료.
- <40> 발명의 효과
- <41> 본 발명은 열연강판이나 냉연강판 등의 철계 금속재료, 및 아연 도금 강판 등의 아연계 금속재료 등의 금속재료 표면에, 도장 후의 내식성 및 미도장에서의 내식성이 우수하고, 환경에 유해한 성분을 포함하지 않으며, 또한 간단한 방법으로 석출시키는 것이 가능한 성분을 사용한 표면처리 피막을 갖는 금속재료를 제공하는 것을 가능

하게 하는 획기적인 것이다.

<42> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<43> 본 발명은 다음의 성분(A) 및 (B):

<44> (A) Ti, Zr, 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소의 산화물 및/또는 수산화물

<45> (B) Al 원소

<46> 를 함유하는 표면처리 피막층을 금속재료의 표면에 갖는 표면처리 금속재료로서, 상기 표면처리 피막층에 있어서, 상기 성분(A)의 상기 금속 원소의 합계 부착량 A에 대한 상기 성분(B)의 Al 원소의 부착량 B의 질량비인 $K_1=B/A$ 가, $0.001 \leq K_1 \leq 2$ 인 표면처리 금속재료이다.

<47> 이하에서는, 이러한 표면처리 금속재료를 「본 발명의 표면처리 금속재료」라고도 한다.

<48> <금속재료>

<49> 본 발명의 표면처리 금속재료는 후술하는 바와 같은 성분을 함유하는 표면처리 피막층을 금속재료의 표면에 갖는다.

<50> 여기에서, 금속재료란 철계 금속재료, 아연계 금속재료, 알루미늄계 재료, 및 마그네슘계 재료 등이다.

<51> 여기에서, 철계 금속재료란 냉연강판 및 열간압연강판의 강판이나, 봉강, 형강, 강대, 강관, 선재, 주단조품(鑄鍛造品), 및 베어링강과 같은 특수용도강 등을 나타낸다.

<52> 또한, 아연계 금속재료란 아연 다이캐스트나 아연 함유 도금 금속재료 등을 나타낸다.

<53> 또한, 아연 함유 도금 금속재료란 아연, 또는 아연과 다른 금속, 예를 들면 니켈, 철, 알루미늄, 망간, 크롬, 마그네슘, 코발트, 납, 및 안티몬 등(불가피한 불순물을 포함한다)의 1종 이상을 임의의 금속재료의 표면에 도금한 것이다. 여기에서, 그 도금방법은 한정되지 않고, 예를 들면 용융 도금, 전기 도금, 증착 도금 등을 적용할 수 있다.

<54> 또한, 알루미늄계 재료란 5000계 알루미늄 합금이나, 6000계 알루미늄 합금과 같은 알루미늄 합금 판재나, ADC-12로 대표되는 알루미늄 합금 다이캐스트 등을 나타낸다.

<55> 또한, 마그네슘계 재료란 마그네슘 합금을 사용한 판재나 다이캐스트 등을 나타낸다.

<56> 본 발명에서 사용하는 금속재료는 이러한 철계 금속재료, 아연계 금속재료, 알루미늄계 금속재료, 및 마그네슘계 금속재료 등을 단독으로, 또는 2 이상을 조합시킨 것이어도 된다. 2 이상의 금속재료를 사용하는 경우, 이종(異種) 금속끼리가 접촉하지 않는 상태여도 상관 없고, 용접, 접착, 리벳 고정 등의 접합방법에 의해 이종 금속끼리 접합 접촉된 상태여도 상관 없다.

<57> 본 발명에 있어서는, 상기 철계 금속재료, 또는 상기 아연계 금속재료 중 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

<58> 또한, 본 발명에서 사용하는 금속재료의 용도는 자동차 차체, 자동차 부품, 가전제품, 건재 등이기 때문에, 각각의 용도에 따른 도장, 예를 들면, 양이온 전착도장, 음이온 전착도장, 분체도장, 용제도장, 세라믹도장 등과, 본 발명에서 사용하는 금속재료를 조합시켜도 된다.

<59> 본 발명의 표면처리 금속재료는 이러한 금속재료의 표면에, 다음의 성분(A) 및 (B):

<60> (A) Ti, Zr, 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소의 산화물 및/또는 수산화물

<61> (B) Al 원소

<62> 를 함유하는 표면처리 피막층을 갖는다.

<63> <성분>

<64> 본 발명의 표면처리 금속재료의 표면처리 피막층에 함유되는 성분(A)은, Ti, Zr, 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소의 산화물 및/또는 수산화물이다.

<65> 또한, 본 발명의 표면처리 금속재료의 표면처리 피막층에 함유되는 성분(B)는 Al 원소이다.

- <66> 여기에서, 상기 성분(A)의 금속 원소의 산화물 및/또는 수산화물은, 산이나 알칼리에 침범되기 어려워 화학적으로 안정한 성질을 가지고 있어, 내식성을 향상시키기 위한 표면처리 피막층의 성분으로서, 화학적으로는 적합한 것이다.
- <67> 그러나, 상기 성분(A)의 금속 원소의 산화물 및/또는 수산화물은 단단하고 무르기 때문에, 단독으로 사용한 경우에는 표면처리 피막층에 크랙이나 박리 등의 결함이 발생하기 쉽다.
- <68> 또한, 동일한 이유에서, 표면의 산화막층이 두껍게 성장한 금속재료를 사용하여 표면처리 피막층을 형성한 경우도, 표면처리 금속재료의 표면에 크랙이나 박리 등의 결함이 발생하기 쉽다.
- <69> 여기에서, 일반적인 금속재료의 부식 메커니즘으로서, 물과 산소가 존재하는 상황하에서의 산소 요구형 부식인 케이스가 많고, 그 부식 속도는 염화물 등의 성분의 존재에 의해 촉진된다.
- <70> 따라서, 표면처리 피막층에 크랙이나 박리가 발생하면, 물이나 산소 및 부식 촉진성분인 염화물 등이 금속재료에 도달하기 쉬워지기 때문에, 현저히 부식하기 쉬운 상태가 된다.
- <71> 본 발명자는 이러한 성분(A)의 금속 원소의 산화물 및/또는 수산화물로 되는 표면처리 피막층에, 성분(B)인 Al 원소를 어느 일정 비율로 함유시킴으로써, 표면처리 피막층의 크랙이나 박리가 개선되는 것을 발견한 것이다.
- <72> 본 발명자는 본 발명의 표면처리 금속재료의 표면처리 피막층을, X선 광전자분광 분석장치(XPS)로 분석하였다. 그 결과, 성분(B)인 Al 원소는 피처리 금속재료가 철계 금속재료, 아연계 금속재료, 알루미늄계 재료, 및 마그네슘계 재료 중 어느 것에 있어서도 3가의 상태로 표면처리 피막층 중에 존재하고 있는 것을 알 수 있었다.
- <73> 현시점에서는 3가의 Al 원소와 결합하고 있는 원소를 특정할 수는 없지만, 상기 성분(A)의 금속 원소의 산화물 및/또는 수산화물로 된 표면처리 피막층 중에, 3가의 Al 원소의 불화물, 산화물, 또는 수산화물의 형태로 존재하는 것에 의해, 표면처리 피막층의 응력을 완화시켜 크랙이나 박리가 개선되는 것으로 생각된다.
- <74> 성분(A)의 금속 원소의 산화물 및/또는 수산화물과, 성분(B)인 Al 원소를 함유하는 표면처리 피막층은 크랙이나 균열이 없다. 그 결과, 이 표면처리 피막층이 배리어가 되어, 물, 산소, 및 부식 촉진성분인 염화물 등과 금속재료의 접촉을 차단하기 때문에, 우수한 내식성이 얻어지는 것으로 생각된다.
- <75> 또한, 전술한 바와 같이, 성분(A)의 금속 원소의 산화물 및/또는 수산화물은 산이나 알칼리에 침범되기 어려워 화학적으로 안정한 성질을 가지고 있다. 여기에서, 금속이 부식될 때는, 금속의 용출(溶出)(산화반응)이 일어나는 애노드부에서는 pH의 저하가, 또한 상기 산화반응의 대반응(對反應)인 환원반응이 일어나는 캐소드부에서는 pH의 상승이 일어난다. 따라서, 내산성 및 내알칼리성이 떨어지는 표면처리 피막층은 부식 환경하에서 용해되어, 그 효과가 상실되어 간다. 본 발명의 표면처리 피막층은 화학적으로 안정한 성질을 가지고 있기 때문에, 부식 환경하에 있어서도 우수한 효과가 지속되는 것으로 생각된다.
- <76> 여기에서, 크랙이나 박리 등의 결함이 없는 균일한 표면처리 피막층을 얻기 위해서는, 표면처리 피막층에 있어서 상기 성분(A)의 상기 금속 원소의 합계 부착량 A에 대한 상기 성분(B)의 Al 원소의 부착량 B의 질량비인 $K_1=B/A$ 가, $0.001 \leq K_1 \leq 2$ 일 필요가 있다.
- <77> K_1 이 지나치게 작으면 성분(B)의 표면처리 피막층 중의 양이 지나치게 적어, 표면처리 피막층의 결함을 억제하는 작용이 작아진다. 또한, K_1 이 지나치게 크면 내식성이 저하될 우려가 있다.
- <78> 또한, 본 발명의 표면처리 금속재료는 상기 합계 부착량 A와 상기 부착량 B의 합계 부착량이 20~1000 mg/m²인 것이 바람직하고, 30~500 mg/m²인 것이 더욱 바람직하며, 40~200 mg/m²인 것이 가장 바람직하다.
- <79> 이러한 범위로부터, 이 합계 부착량이 지나치게 작으면 표면처리 피막층에 의한 배리어 효과가 작아지고, 내식성이 저하된다. 반대로, 지나치게 큰 경우는 내식성은 향상되지만, 그 효과가 현저히 높아지지는 않아, 경제적으로 불리해질 뿐이다.
- <80> 또한, 본 발명의 표면처리 금속재료는 추가로 다음의 성분(C):
- <81> (C) Zn, Ca, 및 Mg로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소
- <82> 를 함유하는 표면처리 피막층을 금속재료의 표면에 갖는 표면처리 금속재료로서, 상기 표면처리 피막층에 있어서, 상기 합계 부착량 A에 대한 상기 성분(C)의 상기 금속 원소의 합계 부착량 C의 질량비인 $K_2=C/A$ 가 $0 < K_2 \leq 1$ 인 것이 바람직하다.

- <83> 본 발명의 표면처리 금속재료는 이러한 성분(C)를 상기와 같은 K_2 의 범위에서 함유하면, 내식성이 추가로 향상되기 때문에 바람직하다.
- <84> 또한, 본 발명의 표면처리 금속재료는 추가로 다음의 성분(D):
- <85> (D) 1종 이상의 고분자화합물
- <86> 을 함유하는 표면처리 피막층을 금속재료의 표면에 갖는 표면처리 금속재료로서, 상기 표면처리 피막층에 있어서, 상기 합계 부착량 A에 대한 상기 성분(D)의 상기 고분자화합물의 합계 부착량 D의 질량비인 $K_3=D/A$ 가 $0 < K_3 \leq 1$ 인 것이 바람직하다.
- <87> 본 발명의 표면처리 금속재료는 이러한 성분(D)를 상기와 같은 K_3 의 범위에서 함유하면, 내식성이 추가로 향상되고, 또한 윤활성이나 내마모성을 부여할 수 있기 때문에 바람직하다.
- <88> 여기에서, 고분자화합물이란 본 발명의 표면처리 금속재료의 표면처리 피막층에 함유시키는 것이 가능한 고분자화합물이라면 특별히 제한되지 않는다.
- <89> 특히 피막의 내식성 및 밀착성 향상의 관점에서 바람직한 예로서는, 폴리비닐알코올, 폴리(메타)아크릴산, 아크릴산과 메타크릴산과의 공중합체, 에틸렌과 (메타)아크릴산이나 (메타)아크릴레이트 등의 아크릴계 단량체와의 공중합체, 에틸렌과 초산비닐과의 공중합체, 폴리우레탄, 아미노 변성 페놀 수지, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 키토산 및 그의 화합물, 타닌 및 타닌산과 그의 염, 및 피틴산, 나프탈렌설폰산 중합체 등을 들 수 있다.
- <90> 성분(D)로서는, 이러한 고분자화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 고분자화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- <91> 다음으로, 본 발명의 표면처리 금속재료의 제조방법에 대해서 설명한다.
- <92> 본 발명의 표면처리 금속재료의 제조방법은 특별히 한정되지 않고, 상기 금속재료의 표면에 상기 성분을 함유하는 표면처리 피막층을 부여할 수 있는 처리방법이면 된다.
- <93> 예를 들면, 화학반응에 의해 표면처리 피막층을 석출시키는 화학처리법이나, 표면처리 피막층의 성분을 포함하는 용액을 상기 금속재료 표면에 도포건조하는 방법, 증착법, 및 금속 알콕시드를 가수분해한 수용액 중에, 상기 금속재료를 침지 후 인상하여 피막성분을 부착시키는 졸·겔법 등을 사용할 수 있다.
- <94> 본 발명에서 사용하는 금속재료가 복잡한 구조를 갖는 형상물인 경우는, 표면처리 피막층의 균일전착성 관점에서 화성처리법을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 화성처리법을 채용한 경우는, 표면처리 피막층의 부여에 상기 금속재료 표면에서의 화학반응을 수반하기 때문에, 표면처리 피막층과 상기 금속재료 표면 사이에 우수한 밀착성을 얻기 쉽다는 이점도 갖는다.
- <95> 여기에서, 화성처리법의 공법으로서의 표면처리액을 상기 금속재료 표면에 분무하는 스프레이처리, 상기 금속재료를 표면처리액에 침지하는 침지처리, 및 표면처리액을 상기 금속재료 표면에 흘려보내는 흘려보내기처리 등의 공법을 사용할 수 있다.
- <96> 여기에서, 상기 화학반응에 의해 표면처리 피막층을 석출시키는 화성처리법이나, 표면처리 피막층의 성분을 포함하는 용액을 상기 금속재료 표면에 도포건조하는 방법에 의해, 본 발명에 있어서의 표면처리 피막을 형성하는 경우에 사용하는 표면처리액으로서, Ti, Zr, 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소(a), Al 원소(b) 및 불소 원소(e)를 함유하고, 상기 금속 원소(a)의 농도가 5~5000 ppm이며, 상기 금속 원소(a)에 대한 상기 불소 원소(e)의 몰농도의 비가 6 이상이고, 또한, 상기 불소 원소(e)에 대한 상기 Al 원소(b)의 몰농도의 비가 0.05~1.0인 수용액인 것이 바람직하다.
- <97> 이러한 수용액을 표면처리액으로서 사용한 화학반응에 의해 본 발명의 표면처리 피막층을 얻는 경우에는, Ti, Zr, 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소(a) 및 Al 원소(b) 이외의 성분, 예를 들면 불소 원소(e)가 표면처리 피막층 중에 삽입될 가능성이 있다. 그러나, 상기에 나타낸 바와 같이, 얻어지는 표면처리 피막층에 있어서의 $K_1=B/A$ 가 상기의 범위인 경우, 다른 성분의 영향을 받지 않아, 크랙이나 박리가 없는 균일한 표면처리 피막층을 얻는 것이 가능하다.
- <98> 상기 K_1 이 상기 범위인 표면처리 피막층을 얻기 위해서는, 상기 불소 원소(e)에 대한 상기 Al 원소(b)의 몰농도

의 비가 0.05~1.0, 바람직하게는 0.1~0.7, 더욱 바람직하게는 0.2~0.6인 수용액을 사용하는 것이 바람직하다.

<99> 이러한 수용액을 사용함으로써, K이 0.001~2의 범위인 표면처리 피막층을 얻기 쉽다.

<100> 또한, 이러한 표면처리액에 성분(A) Ti, Zr 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 공급하는 방법에 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, $TiCl_4$, $Ti(SO_4)_2$, $TiOSO_4$, $Ti(NO_3)_4$, $TiO(NO_3)_2$, $Ti(OH)_4$, $TiO_2OC_2O_4$, H_2TiF_6 , H_2TiF_6 의 염, TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , TiF_4 , $ZrCl_4$, $ZrOCl_2$, $Zr(OH)_2Cl_2$, $Zr(OH)_3Cl$, $Zr(SO_4)_2$, $ZrOSO_4$, $Zr(NO_3)_4$, $ZrO(NO_3)_2$, $Zr(OH)_4$, H_2ZrF_6 , H_2ZrF_6 의 염, $H_2(Zr(CO_3)_2(OH)_2)$, $H_2(Zr(CO_3)_2(OH)_2)$ 의 염, $H_2Zr(OH)_2(SO_4)_2$, $H_2Zr(OH)_2(SO_4)_2$ 의 염, ZrO_2 , $ZrOBr_2$, ZrF_4 , $HfCl_4$, $Hf(SO_4)_2$, H_2HfF_6 , H_2HfF_6 의 염, HfO_2 , HfF_4 등을 첨가하는 방법을 들 수 있다.

<101> 또한, 성분(B)인 Al 원소를 표면처리액에 공급하는 방법도 특별히 한정되지 않지만, 무기물 유래의 Al 원소인 것이 바람직하다. 구체적으로는, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$, $Al(OH)_3$, Al_2O_3 , AlF_3 , $AlPO_4$, $Al(H_2PO_4)_3$, Na_3AlO_3 , $NaAlO_2$, $Na[Al(OH)_4]$, Na_3AlF_6 , $AlBr_3$, AlI_3 , $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 및 AlN 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 무기물 유래인 것이 바람직하다.

<102> 추가로, 성분(C) Zn, Ca, 및 Mg로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소의 표면처리액으로의 공급원도 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 Zn, Ca, 및 Mg의 염화물, 황산염, 질산염, 수산화물, 산화물, 탄산염, 불화물, 및 유기산염 등의 1종 이상을 사용할 수 있다.

<103> 본 발명은 자동차 차체, 자동차 부품, 가전제품, 건재 등에 적용할 수 있는, 도장 후의 내식성 및 미도장에서의 내식성이 우수한 표면처리 피막층을 갖는 금속재료에 관한 것이다.

실시예

<104> 이하에 실시예를 비교예와 함께 들어, 본 발명의 표면처리 금속재료의 효과를 구체적으로 설명한다. 또한, 실시예에서 사용한 금속재료, 탈지제, 화성처리제 및 도료는 시판되고 있는 재료나 시약 중에서 임의로 선정한 것으로, 본 발명의 표면처리 금속재료의 실제 용도를 한정하는 것은 아니다.

<105> <공시판(供試板)>

<106> 실시예와 비교예에 사용한 공시판의 약호(略號)와 내역(內譯)을 이하에 나타낸다.

<107> · SPC(냉연강판: JIS-G-3141)

<108> · GA(양면 합금화 용융 아연 도금 강판: 도금 목부량(目付量) 45 g/m²)

<109> <처리공정>

<110> 실시예 1~3, 실시예 5~13, 및 비교예 1~3은 이하의 처리공정으로 표면처리를 행하였다.

<111> 알칼리 탈지(脫脂)→수세(水洗)→화성처리→수세→순수세(純水洗)→열풍건조(90℃, 5분).

<112> 실시예 4는 다음의 처리공정으로 표면처리를 행하였다.

<113> 알칼리 탈지→수세→피막 화성처리→수세→순수세→냉풍건조(실온에서 건조될 때까지(5분 정도)).

<114> 알칼리 탈지는 실시예, 비교예 모두 파인 크리너 E2001(등록상표: 니혼 파커라이징 가부시키가이샤제)을 2%로 수돗물로 희석한 수용액을 40℃로 가온한 후, 피처리판에 120초간 스프레이하였다.

<115> 피막처리 후의 수세, 및 순수세는 실시예, 비교예 모두 실온에서 30초간, 공시판에 스프레이하였다.

<116> 실시예 5, 10 및 비교예 2는 알칼리 탈지를 행하기 전에, 공시재를 90℃로 가온한 건조기에서 10분간 가열하고, 피처리 금속재료의 표면상태를 변화시켰다.

<117> <피막화성>

<118> (실시예 1)

<119> 헥사플루오로티타늄 수용액에 질산알루미늄 시약을 첨가하고, 티타늄으로서 200 ppm, 알루미늄으로서 50 ppm, 불소 원소의 몰농도에 대한 알루미늄 원소의 몰농도의 비를 0.074로 하고, 추가로, 암모니아 시약을 첨가하여

pH를 3.5로 한 후, 50℃로 가온한 것을 실시예 1에 있어서의 표면처리액으로 하였다.

<120> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 K₁ 및 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시판의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.

<121> (실시예 2)

<122> 질산지르코늄 수용액에 질산알루미늄 시약 및 불화수소산을 첨가하고, 지르코늄으로서 50 ppm, 알루미늄으로서 50 ppm, 불소 원소의 몰농도에 대한 알루미늄 원소의 몰농도의 비를 0.47로 하고, 추가로, 암모니아 시약을 첨가하여 pH를 4.5로 한 후, 50℃로 가온한 것을 실시예 2에 있어서의 표면처리액으로 하였다.

<123> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 K₁ 및 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시판의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.

<124> (실시예 3)

<125> 질산지르코늄 수용액에 헥사플루오로티타늄 수용액, 질산알루미늄 시약 및 불화수소산을 첨가하고, 지르코늄으로서 100 ppm, 티타늄으로서 100 ppm, 알루미늄으로서 400 ppm, 불소 원소의 몰농도에 대한 알루미늄 원소의 몰농도의 비를 0.34로 하고, 추가로, 암모니아 시약을 첨가하여 pH를 3.0으로 한 후, 45℃로 가온한 것을 실시예 3에 있어서의 표면처리액으로 하였다.

<126> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 K₁ 및 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시판의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.

<127> (실시예 4)

<128> 질산지르코늄 수용액에 산화하프늄 시약, 질산알루미늄 시약 및 불화수소산을 첨가하고, 지르코늄으로서 200 ppm, 하프늄으로서 20 ppm, 알루미늄으로서 500 ppm, 불소 원소의 몰농도에 대한 알루미늄 원소의 몰농도의 비를 0.50으로 하고, 추가로, 암모니아 시약을 첨가하여 pH를 4.5로 한 후, 50℃로 가온한 것을 실시예 4에 있어서의 표면처리액으로 하였다.

<129> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 K₁ 및 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시판의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.

<130> (실시예 5)

<131> 헥사플루오로티타늄 수용액에 질산알루미늄 시약 및 불화수소산을 첨가하고, 티타늄으로서 500 ppm, 알루미늄으로서 1500 ppm, 불소 원소의 몰농도에 대한 알루미늄 원소의 몰농도의 비를 0.59로 하고, 추가로, 암모니아 시약을 첨가하여 pH를 3.0으로 한 후, 50℃로 가온한 것을 실시예 5에 있어서의 표면처리액으로 하였다.

<132> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 K₁ 및 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시판의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.

<133> (실시예 6)

<134> 질산지르코늄 수용액에 질산알루미늄 시약 및 불화수소산을 첨가하고, 지르코늄으로서 2000 ppm, 알루미늄으로서 3000 ppm, 불소 원소의 몰농도에 대한 알루미늄 원소의 몰농도의 비를 0.53으로 하고, 추가로, 암모니아 시약을 첨가하여 pH를 4.5로 한 후, 40℃로 가온한 것을 실시예 6에 있어서의 표면처리액으로 하였다.

<135> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 K₁ 및 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시판의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.

<136> (실시예 7)

<137> 질산지르코늄 수용액에 질산갈륨 시약, 질산알루미늄 시약 및 불화수소산을 첨가하고, 지르코늄으로서 100 ppm, 갈륨으로서 10 ppm, 알루미늄으로서 20 ppm, 불소 원소의 몰농도에 대한 알루미늄 원소의 몰농도의 비를 0.07로 하고, 추가로, 암모니아 시약을 첨가하여 pH를 5.0으로 한 후, 35℃로 가온한 것을 실시예 7에 있어서의 표면처리액으로 하였다.

<138> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 K₁, K₂ 및 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시

관의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.

<139> (실시예 8)

<140> 질산지르코늄 수용액에 헥사플루오로티타늄 수용액, 질산칼슘 시약, 황산아연 시약, 질산알루미늄 시약 및 불화수소산을 첨가하고, 지르코늄으로서 20 ppm, 티타늄으로서 20 ppm, 칼슘으로서 5 ppm, 아연으로서 500 ppm, 알루미늄으로서 50 ppm, 불소 원소의 몰농도에 대한 알루미늄 원소의 몰농도의 비를 0.24로 하고, 추가로, 암모니아 시약을 첨가하여 pH를 4.0으로 한 후, 45℃로 가온한 것을 실시예 8에 있어서의 표면처리액으로 하였다.

<141> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 K₁, K₂ 및 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시판의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.

<142> (실시예 9)

<143> 헥사플루오로티타늄 수용액에 산화하프늄 시약, 질산칼슘 시약, 질산마그네슘 시약, 질산알루미늄 시약 및 불화수소산을 첨가하고, 티타늄으로서 3000 ppm, 하프늄으로서 2000 ppm, 칼슘으로서 20 ppm, 마그네슘으로서 500 ppm, 알루미늄으로서 1500 ppm, 불소 원소의 몰농도에 대한 알루미늄 원소의 몰농도의 비를 0.12로 하고, 추가로, 암모니아 시약을 첨가하여 pH를 4.0으로 한 후, 45℃로 가온한 것을 실시예 9에 있어서의 표면처리액으로 하였다.

<144> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 K₁, K₂ 및 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시판의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.

<145> (실시예 10)

<146> 질산지르코늄 수용액에 질산마그네슘 시약, 황산아연 시약, 질산알루미늄 시약 및 불화수소산을 첨가하고, 지르코늄으로서 100 ppm, 마그네슘으로서 1000 ppm, 아연으로서 2000 ppm, 알루미늄으로서 200 ppm, 불소 원소의 몰농도에 대한 알루미늄 원소의 몰농도의 비를 0.35로 하고, 추가로, 암모니아 시약을 첨가하여 pH를 4.2로 한 후, 50℃로 가온한 것을 실시예 10에 있어서의 표면처리액으로 하였다.

<147> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 K₁, K₂ 및 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시판의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.

<148> (실시예 11)

<149> 질산지르코늄 수용액에 산화하프늄 시약, 질산칼슘, 시판의 나프탈렌설폰산, 질산알루미늄 시약 및 불화수소산을 첨가하고, 지르코늄으로서 100 ppm, 하프늄으로서 50 ppm, 칼슘으로서 15 ppm, 나프탈렌설폰산은 고형분 환산으로 50 ppm, 알루미늄으로서 25 ppm, 불소 원소의 몰농도에 대한 알루미늄 원소의 몰농도의 비를 0.09로 하고, 추가로, 암모니아 시약을 첨가하여 pH를 3.0으로 한 후, 50℃로 가온한 것을 실시예 11에 있어서의 표면처리액으로 하였다.

<150> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 K₁, K₂, K₃ 및 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시판의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.

<151> (실시예 12)

<152> 질산지르코늄 수용액에 질산마그네슘 시약, 시판의 폴리알릴아민 수용액, 시판의 키토산 수용액, 질산알루미늄 시약 및 불화수소산을 첨가하고, 지르코늄으로서 100 ppm, 마그네슘으로서 1500 ppm, 시판의 폴리알릴아민은 고형분 환산으로 50 ppm, 시판의 키토산 수용액을 고형분 환산으로 50 ppm, 알루미늄으로서 150 ppm, 불소 원소의 몰농도에 대한 알루미늄 원소의 몰농도의 비를 0.30으로 하고, 추가로, 암모니아 시약을 첨가하여 pH를 4.0으로 한 후, 45℃로 가온한 것을 실시예 12에 있어서의 표면처리액으로 하였다.

<153> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 K₁, K₂, K₃ 및 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시판의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.

<154> (실시예 13)

<155> 헥사플루오로지르코늄 수용액에 황산알루미늄 및 불화수소산을 첨가하고, 지르코늄으로서 5 ppm, 알루미늄으로서 5 ppm, 불소 원소의 몰농도에 대한 알루미늄 원소의 몰농도의 비를 0.05로 하고, 추가로, 암모니아 시약을

첨가하여 pH를 4.5로 한 후, 35℃로 가온한 것을 실시예 13에 있어서의 표면처리액으로 하였다.

- <156> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 K₁ 및 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시판의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.
- <157> (비교예 1)
- <158> 시판의 크로믹 크로메이트 처리약제인 아르크롬 713(등록상표: 니혼 파커라이징 가부시키가이샤제)을 3.6%로 수돗물로 희석한 수용액을 50℃로 가온한 것을 비교예 1에 있어서의 표면처리액으로 하였다. 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 1분간 침지함으로써, 크롬 부착량이 30 mg/m²가 되는 표면처리 금속재료를 제작하였다.
- <159> (비교예 2)
- <160> 황산티탄(IV) 시약과 불화수소산을 혼합하여 수용액으로 하고, 티타늄으로서 100 ppm, 불소 원소의 몰농도를 티타늄의 몰농도의 3.8배로 하며, 추가로, 암모니아 시약을 첨가하여 pH를 4.5로 한 후, 40℃로 가온한 것을 비교예 2에 있어서의 표면처리액으로 하였다.
- <161> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시판의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.
- <162> (비교예 3)
- <163> 질산지르코늄 수용액에 산화하프늄 시약, 질산알루미늄 시약 및 불화수소산을 첨가하고, 지르코늄으로서 50 ppm, 하프늄으로서 200 ppm, 알루미늄으로서 500 ppm, 불소 원소의 몰농도에 대한 알루미늄 원소의 몰농도의 비를 1.76으로 하고, 추가로, 암모니아 시약을 첨가하여 pH를 4.5로 한 후, 50℃로 가온한 것을 비교예 3에 있어서의 표면처리액으로 하였다.
- <164> 그리고, 이 표면처리액에 공시판을 침지하고, 표 1에 나타내는 K₁ 및 부착량이 되는 표면처리 피막층을 공시판의 표면에 갖는 표면처리 금속재료를 제작하였다.
- <165> <표면처리 피막의 평가, 및 부착량 측정>
- <166> 실시예 및 비교예의 표면처리 후의 공시판의 외관을 육안으로 확인하고, 표면처리 피막층의 부착량을 형광X선 분석장치(XRF-1800:(주) 시마즈 제작소제)를 사용하여 측정하였다.
- <167> <도장성능 평가판의 제작>
- <168> 실시예 및 비교예의 표면처리판의 도장성능을 평가하기 위해, 이하에 나타내는 공정으로 도장을 행하였다.
- <169> 양이온 전착도장→순수세→소부(焼付)→중간칠→소부→덧칠→소부.
- <170> 양이온 전착도장: 에폭시계 양이온 전착도료(에레크론 9400: 간사이 페인트 가부시키가이샤제), 전압 200 V, 막 두께 20 μm, 175℃에서 20분 소부
- <171> 중간칠 도장: 아미노알키드계 도료(아미락 TP-37 그레이: 간사이 페인트 가부시키가이샤제), 스프레이 도장, 막 두께 35 μm, 140℃에서 20분 소부
- <172> 덧칠 도장: 아미노알키드계 도료(아미락 TM-13 화이트: 간사이 페인트 가부시키가이샤제), 스프레이 도장, 막 두께 35 μm, 140℃에서 20분 소부
- <173> <도장성능 평가>
- <174> 실시예 및 비교예의 도장성능의 평가를 행하였다. 평가항목과 약호를 이하에 나타낸다. 또한, 양이온 전착도장 완료시점에서의 도막을 전착도막, 덧칠 도장 완료시점에서의 도막을 3coats 도막이라 칭하기로 한다.
- <175> (i) SST: 염수 분무시험(전착도막)
- <176> (ii) 1st ADH: 1차 밀착성(3coats 도막)
- <177> (iii) 2nd ADH: 내수 2차 밀착성(3coats 도막)
- <178> <SST>

- <179> 예리한 컷터로 크로스 컷을 넣은 전착도장관에 5% 염수를 840시간 분무(JIS-Z-2371에 준한다)하였다. 분무 종료 후에 크로스 컷부로부터의 양측 최대 팽창폭을 측정하였다.
- <180> <양측 최대 팽창폭>
- <181> 4 mm 미만 : ◎
- <182> 4 mm 이상 6 mm 미만 : ○
- <183> 6 mm 이상 10 mm 미만 : △
- <184> 10 mm 이상 : ×
- <185> <1st ADH>
- <186> 3coats 도막에 예리한 컷터로 2 mm 간격의 바둑판눈을 100개 그었다. 바둑판눈부의 셀로테이프 박리를 행하여 바둑판눈의 박리개수를 세었다.
- <187> <2nd ADH>
- <188> 3coats 도장관을 40℃의 탈이온수에 240시간 침지하였다. 침지 후에 예리한 컷터로 2 mm 간격의 바둑판눈을 100개 그었다. 바둑판눈부의 셀로테이프 박리를 행하여 바둑판눈의 박리개수를 세었다.
- <189> 표 1에 실시예 및 비교예에서 얻어진 표면처리 피막의 외관평가 결과, 및 표면처리 피막의 부착량을 나타낸다. 실시예에서 얻어진 표면처리 피막층의 외관은 모두 균일하였다.
- <190> 전착도장관의 SST 시험결과, 및 3coats판의 밀착성 시험결과를 표 2에 나타낸다. SST 시험에서는 실시예는 모든 수준 및 공시판에 대해 양호한 내식성을 나타내었다. 공시판의 표면상태를 변화시키기 위해 알칼리 탈지를 행하기 전에, 공시재를 90℃로 가온한 건조기에서 10분간 가열한 수준(실시예 5 및 10)에 대해서도, 성분(A)와 성분(B)의 비인 K₁, 및 성분(A)와 성분(B)의 부착량의 합이 청구범위에 들어가 있었기 때문에, 양호한 내식성을 얻을 수 있었다. 이에 대해, 비교예 1은 크로메이트 처리제인데, 내식성은 실시예에 비해 명확히 떨어져 있었다. 비교예 2는 알칼리 탈지를 행하기 전에 시험편을 건조기로 가열하고, 또한, 성분(B)를 포함하지 않는 피막이었기 때문에, 표면처리 피막층에 미세한 결손이 발생하여, 우수한 내식성을 나타낼 수 없었던 것으로 생각된다. 비교예 3은 성분(A)와 성분(B)의 합은 청구범위에 들어가 있지만, 성분(A)와 성분(B)의 비인 K₁이 청구범위 보다 컸기 때문에, 우수한 내식성을 나타낼 수 없었다.
- <191> 또한, 3coats판의 밀착성 평가결과에서는 실시예는 모두 양호한 밀착성을 나타내었다. 이에 대해 비교예는 1st ADH에 관해서는 양호한 결과였지만, 2nd ADH에서는 전착도장관의 내식성과 마찬가지로 모든 비교예에서 양호한 밀착성을 나타내는 수준은 아니었다.
- <192> 이상의 결과로부터, 본 발명품인 표면처리 금속재료는 종래 기술과 비교하여 내식성과 밀착성이 우수한 것이 명확하다.

표 1

표 1 표면처리 피막의 성상

실시예	공시제	외관	성분 (A)	성분 (C)	성분 (D)	K ₁	(A)+(B) 부착량 mg/m ²	K ₂	K ₃	비고
실시예 1	GA	균일 회색	Ti	-	-	0.002	28	-	-	
실시예 2	SPC	균일 간섭색	Zr	-	-	0.03	63	-	-	
실시예 3	GA	균일 회색	Ti+Zr	-	-	0.15	65	-	-	
실시예 4	SPC	균일 간섭색	Zr+Hf	-	-	0.72	122	-	-	피막 중의 불소 함유율: 11.7 질량%
실시예 5	GA	균일 회색	Ti	-	-	1.24	92	-	-	
실시예 6	SPC	균일 간섭색	Zr	-	-	1.38	632	-	-	
실시예 7	GA	균일 회색	Zr	Ca	-	0.003	31	0.002	-	
실시예 8	SPC	균일 간섭색	Ti+Zr	Zn+Ca	-	0.05	87	0.04	-	
실시예 9	GA	균일 회색	Ti+Hf	Mg+Ca	-	0.18	114	0.11	-	
실시예 10	SPC	균일 간섭색	Zr	Zn+Mg	-	0.37	154	0.15	-	
실시예 11	GA	균일 회색	Zr+Hf	Ca	나프탈렌설폰산	0.006	55	0.007	0.01	
실시예 12	SPC	균일 간섭색	Zr	Mg	키토산+폴리알릴아민	0.08	95	0.02	0.08	
실시예 13	GA	균일 회색	Zr	-	-	0.01	9	-	-	
비교예 1	GA	균일 간섭색	Cr	-	-	-	Cr:30	-	-	
비교예 2	SPC	균일 간섭색	Ti	-	-	0	22	-	-	
비교예 3	SPC	균일 간섭색	Zr+Hf	-	-	3.2	45	-	-	

표 2

표2 내식성 시험 및 밀착성 시험결과

	공시재	전착판	3coats 판	
		SST 시험 (평점)	1stADH (박리개수)	2ndADH (박리개수)
실시예 1	GA	◎	0	0
실시예 2	SPC	◎	0	0
실시예 3	GA	◎	0	0
실시예 4	SPC	◎	0	0
실시예 5	GA	◎	0	0
실시예 6	SPC	◎	0	0
실시예 7	GA	◎	0	0
실시예 8	SPC	◎	0	0
실시예 9	GA	◎	0	0
실시예 10	SPC	◎	0	0
실시예 11	GA	◎	0	0
실시예 12	SPC	◎	0	0
실시예 13	GA	△	0	3
비교예 1	GA	×	0	15
비교예 2	SPC	○	0	27
비교예 3	SPC	×	0	7

<194>