



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | | |
|-----------------------------|-----------|-------------|
| (51) 。 Int. Cl. | (45) 공고일자 | 2007년05월02일 |
| <i>C23C 28/00</i> (2006.01) | (11) 등록번호 | 10-0712670 |
| <i>C23C 22/00</i> (2006.01) | (24) 등록일자 | 2007년04월23일 |

| | | | |
|-----------|-----------------|-----------|-----------------|
| (21) 출원번호 | 10-2005-0035477 | (65) 공개번호 | 10-2006-0047577 |
| (22) 출원일자 | 2005년04월28일 | (43) 공개일자 | 2006년05월18일 |
| 심사청구일자 | 2005년04월28일 | | |

| | | | |
|------------|--------------------|-------------|--------|
| (30) 우선권주장 | JP-P-2004-00133790 | 2004년04월28일 | 일본(JP) |
| | JP-P-2005-00108708 | 2005년04월05일 | 일본(JP) |

(73) 특허권자 수미도모 메탈 인더스트리즈, 리미티드
일본 오사카 541 오사카시 추오-구 기따하마 4-쫄메 5-33

(72) 발명자 호소노 요시유키
일본 오사카 541 오사카시 추오-구 기따하마 4-쫄메 5-33수미도모 메탈 인더스트리즈, 리미티드 내

가와니시 가츠지
일본 오사카 541 오사카시 추오-구 기따하마 4-쫄메 5-33수미도모 메탈 인더스트리즈, 리미티드 내

(74) 대리인 한양특허법인

(56) 선행기술조사문헌
KR 1020000016627 A *
* 심사관에 의하여 인용된 문헌
KR 1020020040756 A *

심사관 : 이성준

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 연료 용기용 표면 처리 강판

(57) 요약

내열화 가솔린성 및 용접성과 프레스 성형성이 우수한, 자동차 가솔린 탱크 등의 연료 용기에 적합한, 납과 6가 크롬을 함유하지 않는 표면 처리 강판을 제공한다. 아연계 도금 강판의 양쪽면에, 제1층으로서, Si 부착량 10~300mg/m²의 규소질 피막을 형성한다. 용기 내면측에는, 그 위에, 평균 입경 0.1~6.0 μ m의 Ni 분말 및 페로실리콘 분말에서 선택된 금속 분말을 수지 100질량부에 대해 5~60질량부 함유하는 막 두께 0.6~2.0 μ m의 에폭시계 수지층을 형성한다. 이 제2층은, 실리카와 왁스중 한쪽 또는 양쪽을 더 함유할 수 있다. 용기 외면측에는, 제1층 상에, 수산기, 이소시아네이트기, 카르복실기, 글리시딜(glycidyl)기 및 아미노기에서 선택된 관능기를 갖는 에폭시계 수지 100질량부 중에 왁스 1~40질량부와 실리카 5~80질량부를 함유하는 막 두께 0.3~2.0 μ m의 층을 형성한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

아연계 도금 강판의 적어도 한쪽면의 도금 표면에, 6가 크롬을 포함하지 않는 규소질 피막으로 이루어지는 제1층과, 그 위의 제2층을 구비하고, 상기 제1층은 규소질 피막이 실리카로 이루어지거나 또는 일부 유기분이 남은 폴리실록산 구조를 가지는 것으로서, 부착량이 Si량으로서 10~300mg/m²이고, 상기 제2층은, 열 경화형 유기 수지로 이루어지는 바인더 100질량부 중에, 평균 입자 직경 0.1~6.0 μ m인 Ni 분말 및 페로실리콘 분말에서 선택된 금속 분말을 1~60질량부의 양으로 함유하는, 막 두께 0.8 μ m~1.8 μ m의 금속 분말 함유 수지층인 것을 특징으로 하는 연료 용기용 표면 처리 강판.

청구항 2.

아연계 도금 강판의 양면의 도금 표면에, 제1층으로서 6가 크롬을 포함하지 않는 규소질 피막과, 그 위의 제2층을 구비하고, 상기 제1층은 규소질 피막이 실리카로 이루어지거나 또는 일부 유기분이 남은 폴리실록산 구조를 가지는 것으로서, 부착량이 Si량으로서 10~300mg/m²이고, 상기 제2층은, 강판의 한쪽 면은, 열 경화형 수지로 이루어지는 바인더 100질량부 중에, 평균 입자 직경 0.1~6.0 μ m의 Ni 분말 및 페로실리콘 분말에서 선택된 금속 분말을 1~60질량부의 양으로 함유하는, 막 두께 0.8 μ m~1.8 μ m의 금속 분말 함유 수지층이고, 강판의 반대측의 면은, 수산기, 이소시아네이트기, 카르복실기, 글리시딜기 및 아미노기에서 선택된 적어도 1종의 관능기를 가지는 적어도 1종의 유기 수지로 이루어지는 바인더 100질량부 중에 왁스 1~40질량부와 실리카, 티타니아 및 지르코니아에서 선택된 적어도 1종 5~80질량부를 함유하는, 막 두께 0.3~2.0 μ m의 층인 것을 특징으로 하는 연료 용기용 표면 처리 강판.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1층의 규소질 피막이, 수성 실리카, 기상 실리카, 알칼리 금속 규산염, 알콕시실란, 및 규산알킬에스테르에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 실리카원을 주성분으로 하는 처리액의 도포·건조에 의해 형성된 것인 연료 용기용 표면 처리 강판.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 분말 함유 수지층이, 실리카, 티타니아 및 지르코니아에서 선택된 적어도 1종을 바인더 100질량부에 대해 5~40질량부의 양으로 더 함유하는 연료 용기용 표면 처리 강판.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 분말 함유 수지층이, 바인더 100질량부에 대해 5~20질량부의 왁스를 더 함유하는 연료 용기용 표면 처리 강판.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 분말 함유 수지층이, 바인더 100질량부에 대해 1~30질량부의 금속 Al 분말을 더 함유하는, 연료 용기용 표면 처리 강판.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 열경화형 수지가 에폭시계 수지인 연료 용기용 표면 처리 강판.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 특히 가솔린을 연료로 하는 자동차의 연료 탱크라 할 수 있는 연료 용기에 적합한, 아연계 도금 강판을 소재로 하는 표면 처리 강판에 관한 것이다. 본 발명의 표면 처리 강판은, 납과 6가 크롬을 함유하지 않고, 연료 탱크의 내면측에서 문제가 되는, 유기산을 함유하는 열화된 가솔린이나 알콜 함유 가솔린 연료(가소홀, gasohol)에 대한 높은 내식성(이하, 알콜 함유 가솔린 연료에 대한 내식성도 포함해 「내열화 가솔린성」이라고 총칭한다)을 가지고, 또한 저항 용접성, 프레스 성형성도 우수하다.

보통의 가솔린을 연료로 하는 자동차나 이륜차(이하, 자동차로 총칭)용의 연료 탱크의 소재에는, 내외면의 내식성, 특히 용기 내면측의 연료 환경에서의 내식성, 프레스 성형성, 및 용접성이 요구된다.

가솔린 연료 용기용 재료로서, 종래는 텅 시트라고 불리는, Pb-10~25% Sn 합금 도금 강판이 널리 사용되어 왔다. 그러나, 최근의 환경 규제에 의해, Pb를 함유하는 텅 시트의 이용이 어렵게 되어, 이에 대신하는 연료 용기용 표면 처리 강판의 개발이 요구되고 있다. 또한, 연료에 대한 내식성에 대해서는, 가솔린 성분이 산화하여 발생한 유기산을 포함하는 열화 가솔린 환경에서의 성능이 요구되는 등, 보다 고도의 레벨이 요구되게 되었다.

이 요구에 대해, Al 도금 강판, Sn-Zn 도금 강판 등이 대체품으로서 개발되어 있다. 이 중, Al 도금 강판은, 용접이나 납땀 등의 접합성에 문제가 있다. 이 점에서, Sn-약 8% Zn 합금 도금 강판은, 성능적인 밸런스가 좋다고 되어 있지만, 도금 그 자체의 용도가 거의 연료 용기에 한정되기 때문에, 시장 규모가 작아, 안정적 공급이나 가격면에 문제가 있다. 따라서, 일반적으로 폭넓게 이용되는, 비교적 낮은 비용인 아연계 도금(「아연계 도금」이란, 아연 도금과 아연 합금 도금을 포함하는 의미) 강판을 연료 용기용에 적용할 수 있으면, 경제적으로 유리하다.

Zn계 도금 강판을 자동차용 연료 용기 용도에 적용하는 기술로서, 일본국 특개평 10-137681호 공보(특허문헌 1)가 있다. 이 공보에는, 크로메이트(chromate) 처리한 아연계 도금 강판에 대해, 내면측에는 Ni 및 Al 금속 분말을 함유하는 아민 변성 에폭시 수지층을 피복하고, 외면측에는 왁스를 함유하는 실리카 함유 수지층을 피복한 표면 처리 강판이 제안되어 있다.

특허문헌 1에 기재된 표면 처리 강판은, 아연계 도금 강판을 크로메이트 처리한 후에, 내면과 외면에 다른 수지층을 형성하는 것이다. 그러나, 최근에 와서, 역시 환경문제 때문에, 진술한 Pb뿐만 아니라, 유해한 6가 크롬을 함유하는 크로메이트 처리를 이용하지 않은 재료, 나아가 크롬을 전혀 함유하지 않는 논-크롬재료의 요망이 강해지고 있다.

일본국 특허 제3328578호(특허문헌 2)에는, 아연계 도금 강판에 대해, 연료 용기의 내면에 닿는 한쪽면에, 크로메이트, 인산 아연 또는 인산철이라는 화성 처리를 실시하고, 또한 Ni 분말과 Al 분말을 함유하는 아민 변성 에폭시 수지층으로 피복한 표면 처리 강판이 제안되어 있다. 일본국 특개 2000-129461호 공보(특허문헌 3)에는, 아연계 도금 강판의 한쪽면에, 수지와 실리카원을 주 피막 형성 성분으로 하는 제1층을 형성하고, 그 위에 제2층으로서 Ni와 Al을 포함하는 금속 분말을 함유하는 수지층을 가지는 표면 처리 강판이 제안되어 있다.

(특허문헌1) 일본국 특개평 10-137681호 공보

(특허문헌2) 일본국 특허 제3328578호 명세서

(특허문헌3) 일본국 특개 2000-129461호 공보

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러나, 상술한 종래 기술에서는, 금속 분말을 함유하는 수지층의 두께가 2~10 μm 로 크기 때문에, 실용상 안정된 용접성을 얻는 것이 어려워, 연료 용기의 제조에 사용하기에는 불충분했다.

또한, 연료 탱크의 외면측은, 프레스 성형후에 보통은 도장이 실시되므로, 프레스 성형중에 표면 처리 강판의 수지층이 손상되어도, 내식성이 문제가 되는 경우는 적다. 한편, 내면측은, 프레스 성형후에 도장이 실시되지 않는 것이 보통이기 때문에, 수지층이 프레스 성형에 의해 손상되어도, 열화 가솔린 환경에서의 내식성이 확보되는 것이 요구된다. 종래의 논-크롬 재료의 경우, 특히 화성 처리가 인산아연 또는 인산철이면, 유기산에 대한 내식성이 불충분하며, 프레스 성형후의 내열화 가솔린성이 현저히 저하한다. 또한, 내외 양면 모두, 프레스 성형중의 수지층의 손상이 최소한이 되도록, 프레스 성형성, 따라서, 윤활성이 양호한 것이 바람직하다.

본 발명의 과제는, 아연계 도금 강판을 모재로 하여, 환경면에서 문제가 있는 납 및 6가 크롬을 이용하지 않고, 가솔린 환경에서의 내식성, 특히 내열화 가솔린성이 우수하고, 또한 용접성도 뛰어나며, 더욱 바람직하게는, 프레스 성형성에도 우수한, 자동차 가솔린 용기 등의 연료 용기용 표면 처리 강판을 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명에 의하면, 아연계 도금 강판의 도금 표면에 6가 크롬을 포함하지 않는 기초 처리를 실시하고, 한쪽면측에서는, 그 상층에 특정한 입자 직경의 Ni 금속 분말 및/또는 페로실리콘 분말을 함유한 적정 범위의 막 두께의 수지층을 형성하고, 바람직하게는 다른쪽면측에서는, 윤활성이 우수한 수지층을 형성함으로써, 내열화 가솔린성 및 용접성이 양립되고, 프레스 성형성에도 뛰어난 표면 처리 강판이 얻어진다.

본 발명은, 1 양태에 있어서, 아연계 도금 강판의 적어도 한면의 도금 표면에, 6가 크롬을 포함하지 않는 규소질 피막으로 이루어지는 제1층과, 그 위의 제2층을 구비하고, 상기 제1층의 부착량이 Si량으로서 10~300mg/m²이고, 상기 제2층은 열경화형 유기 수지로 이루어지는 바인더 100질량부 중에, 평균 입자 직경 0.1~6.0 μm 의 Ni 분말 및 페로실리콘 분말에서 선택된 금속 분말을 1~60질량부의 량으로 함유하는, 막 두께 0.8 μm ~1.8 μm 의 금속 분말 함유 수지층인 것을 특징으로 하는 연료 용기용 표면 처리 강판이다.

별도의 양태에 있어서, 본 발명은, 아연계 도금 강판의 양면의 도금 표면에, 제1층으로서 6가 크롬을 포함하지 않는 규소질 피막과, 그 위의 제2층을 구비하고, 상기 제1층은, 부착량이 Si량으로서 10~300mg/m²이고, 상기 제2층은, 강판의 한쪽 면은, 열경화형 수지로 이루어지는 바인더 100질량부 중에, 평균 입자 직경 0.1~6.0 μm 의 Ni 분말 및 페로실리콘 분말에서 선택된 금속 분말을 1~60질량부의 량으로 함유하는, 막 두께 0.8 μm ~1.8 μm 의 금속 분말 함유 수지층이고, 강판의 반대 측의 면은, 수산기, 이소시아네이트기, 카복실기, 글리시딜기 및 아미노기에서 선택된 적어도 1종의 관능기를 갖는 적어도 1종의 유기 수지로 이루어지는 바인더 100질량부 중에 왁스 1~40 질량부와 실리카, 티타니아 및 지르코니아에서 선택된 적어도 1종을 5~80질량부를 함유하는, 막 두께 0.3~2.0 μm 의 층인 것을 특징으로 하는, 연료 용기용 표면 처리 강판이다.

상기 제1층의 규소질 피막은, 수성 실리카, 기상 실리카, 알칼리 금속 규산염, 알콕시실란 및 규산알킬에스테르에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 실리카원(실리카 또는 그 전구체)을 주성분으로 하는 처리액의 도포·건조에 의해 형성된 것이 바람직하다.

상기 금속 분말 함유 수지층은, 바인더 100질량부에 대해, (1) 실리카, 티타니아 및 지르코니아에서 선택된 적어도 1종을 5~40질량부, (2) 왁스 5~20질량부 및 (3) 금속 Al 분말 1~30질량부에서 선택된 1 또는 2이상의 성분을 더 함유하고 있어도 된다. 또한, 이 금속 분말 함유 수지층의 바인더인 열경화성형 수지는, 바람직하게는 에폭시계 수지이다.

본 발명에 있어서, 바인더의 질량은, 바인더로서 이용한 수지 성분의 고휘분으로서의 질량이고, 바인더로서 이용하는 수지 성분이 가교제로 열경화시키는 타입인 경우에는, 수지와 가교제의 합계량이다.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[모재 도금 강판]

본 발명의 표면 처리 강판의 모재는, 아연계 도금 강판, 즉, 아연 도금 강판 또는 아연 합금 도금 강판이고, 양면 도금 강판인 것이 바람직하다.

도금 소재의 강관은, 통상 이용되는 일반적인 냉연(冷延) 강관으로 좋다. 단, 연료 용기 용도로는 일반적으로 심한 성형 가공을 받기 때문에, 예를 들면 극저 탄소강이고, 또한 Ti, Nb, B의 1종 또는 2종 이상이 첨가된 성분계인, 프레스 성형성이 뛰어난 강관인 것이 바람직하다.

강관에 실시하는 도금은, 내식성 확보의 목적으로 널리 이용되는 아연 또는 아연 합금 도금이다. 도금종으로는, 이들에 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, Zn, Zn-Al, Zn-Al-Si, Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Cr, Zn-Mg, Zn-Sn, Zn-Co 등을 들 수 있다. 바람직한 것은 Zn-Ni 합금 도금으로, 성능과 경제성의 밸런스가 가장 뛰어나다. Zn-Ni 합금 도금의 Ni 함유량은 11~14질량%의 범위 내가 바람직하다.

도금 방법은, 용융 도금법, 전기 도금법, 증착 도금법 등의 어떠한 것이라도 좋다. 도금층은, 소량의 유기 억제제(inhibitor), 텍스트린, 텍스트란 등의 유기 화합물을 함유하고 있어도 된다. 도금 부착량은, 내식성의 관점에서, 한쪽면 당 10g/m² 이상이 바람직하다. 그러나, 부착량이 너무 많으면, 비용, 가공성, 용접성의 면에서 문제가 된다. 보다 바람직한 부착량은, 한쪽면 당 15~50g/m²이다.

본 발명의 표면 처리 강관은, 모재의 아연계 도금 강관중 적어도 한쪽면의 표면(즉, 도금층 위)에, 다음에 설명하는 제1층과 제2층의 피막을 순차로 형성한 것이다. 이 2층의 피막은, 통상은, 연료 용기의 내면이 되는 한면만에 형성되고, 반대측의 면에는 별도의 표면 처리가 실시된다.

[제1층]

아연계 도금층 상에 형성되는 제1층은, 6가 크롬을 포함하지 않는 규소질의 피막이다. 규소질의 피막은, 실리카원(콜로이드 상태 실리카 또는 그 전구체)을 함유하는 처리액을 이용하고, 통상법에 따라서, 모재 도금 강관의 표면에 처리액을 도포하고, 계속해서 건조(또는 열처리(燒付け))시킴으로써 형성할 수 있다.

실리카원으로는, 수성 실리카(실리카졸, 콜로이드 실리카 등으로도 불린다), 기상 실리카(흡드 실리카, 건식 실리카 등으로도 불린다), 알칼리 금속 규산염, 알콕시실란 및 규산알킬에스테르에서 선택한 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

알콕시실란이란, 규소 1원자에 n개(n= 2~3)의 가수분해성의 기(대표적으로는 알콕시기, 특히 메톡시기 또는 에톡시기이다)와 (n-1)개의 비-가수분해성의 유기기(예를 들면, 에틸, 프로필 등의 저급 알킬기, 아미노, 에폭시 등의 관능성 치환기를 함유하는 저급 알킬기, 비닐기 등)가 결합한 화합물이다. 본 발명에서 제1층에 이용하는 알콕시실란으로서 바람직한 것은, 비-가수분해성의 유기기가 알킬기인 것, 예를 들면, 에틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란 등인데, 비-가수분해성 유기기가 관능기를 가지고 있는 알킬이거나, 비닐기인, 일반적으로 실란커플링제라고 불리는 알콕시실란도 사용가능하다.

규산알킬에스테르는, 테트라알콕시실란(=알킬실리케이트)를 말하는 것으로, 구체적으로는 에틸실리케이트를 들 수 있다.

알콕시실란은, 처리액 중 또는 도포·건조(열처리) 중에서 가수분해와 중축합을 받아, 최종적으로 폴리실록산형의 중합체가 된다. 규산알킬에스테르도 마찬가지로 가수 분해와 중축합을 받아, 최종적으로는 실리카질의 성분이 된다. 따라서, 상기의 어떤 실리카원을 사용해도, 이를 도포 건조시킴으로써, 실리카로 이루어지거나, 또는 일부 유기분이 남은 폴리실록산 구조를 가지는, 규소질의 피막이 제1층으로서 형성된다.

제1층의 부착량은, 너무 적으면 내열화 가솔린성이 떨어지고, 너무 많으면 용접성이 떨어진다. 적정한 부착량으로는, 제1층 중에 포함되는 Si의 부착량으로서, 10mg/m²이상, 300mg/m²이하 정도이고, 보다 바람직한 범위는 20~100mg/m²이다.

제1층은, 규소 화합물 외에, 수지, 인산 화합물 등을 약간량 포함해도 된다. 수지로는, 제2층과의 밀착성의 점에서, 수산기, 카복실기, 아미노기, 글리시딜기, 이소시아네이트기 등의 1종 또는 2종 이상을 갖는 열가소성 수지가 바람직하고, 수지계로는, 예를 들면 우레탄, 아크릴, 폴리에스테르, 에폭시, 멜라민 수지, 알키드 수지를 들 수 있다. 이러한 수지를 첨가함으로써, 내식성이 향상된다. 또한, 인산 화합물로는, 인산, 아인산, 차아인산, 및 이들의 알칼리 금속염을 들 수 있고, 그 첨가에 의해 내식성이 향상된다. 이들의 규소 화합물 이외의 성분을 제1층에 함유시키는 경우, 그 양은, 피막 형성에 이용하는 수지액 중의 실리카원(실리카로서의 양) 100질량부에 대해 합계로 20질량부 이하로 하는 것이 바람직하다.

[제2층]

본 발명의 표면 처리 강판은, 상기 제1층 상에, 최상층이 되는 제2층으로서, 금속 분말을 함유하는 수지층을 구비한다. 이 제2층(금속 분말 함유 수지층)은, 열경화형 수지를 바인더 수지 성분으로 하고, 그에 소정 입경의 Ni 분말과 페로실리콘 분말 중 한쪽 또는 양쪽을 함유시킨 것이다. 이 금속 분말 함유 수지층은, 특히 내열화 가솔린성이 우수하기 때문에, 연료 용기의 내면층에 형성하는 것이 바람직하다. 이하에서는, 이 금속 분말 함유 수지층을 편의상, 내면층의 제2층이라고 하는 경우가 있다.

바인더 수지 성분은, 바인더로서의 역할에 추가하여, 부식 환경에 대해 배리어(barrier)로서의 효과도 발휘하는 것이 바람직하다. 이를 위해, 바인더 성분으로서의 수지 자체가 가솔린 환경에서 용해, 팽윤되기 어려운 쪽이 좋다. 이 목적에는, 열경화성 수지쪽이 열가소성 수지보다 적합하다. 열경화성 수지로는, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지, 우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지, 페놀계 수지 등을 들 수 있는데, 본 발명에서는 에폭시계 수지가 바람직하다. 에폭시계 수지는, 아미노기 등의 관능기로 변성되어 있는 변성 에폭시계 수지여도 된다. 바인더 수지 성분은, 베이스가 되면 열경화성 수지뿐만 아니라, 가교제를 더 포함하고 있어도 된다. 가교제로는, 예를 들면 페놀 수지, 멜라민 수지, 벤조아나민 수지 등을 들 수 있다. 열경화성 수지는 피막의 열처리 중에 가교하여 경화되어, 치밀한 수지 피막을 형성한다.

내면층의 제2층에, Ni 분말 및 페로실리콘 분말에서 선택된 1종 또는 2종의 금속 분말을 함유시킴으로써, 표면 처리 강판의 내열화 가솔린성 및 용접성이 개선된다. 이는, 열화 가솔린 중에 포함되는 유기산을 중화하는 효과가 있기 때문이고, 용접을 위해 적당한 통전 사이트가 가능하기 때문으로 생각된다. 특히, Ni 분말은, 메타놀 등의 알콜이나, 그 산화물인 유기산에 대한 내식성이 뛰어나고, 또한 고유 저항이 높기 때문에 용접성 향상에도 유효하여 첨가 금속 분말로서 가장 적합하다. Ni 분말의 형상은, 비늘 조각 형상이어도 되지만, 구형상 입자쪽이 바람직하다. Ni 분말 및 페로실리콘 분말은, 그 평균 입자 직경이 0.1~6.0 μm 인 것을 사용하는 것이 좋다. 입경이 지나치게 작으면, 용접성이 떨어진다. 한편, 지나치게 크면, 수지층이 다공질이 되기 쉬워, 내열화 가솔린성이 떨어지게 될뿐만 아니라, 도공 시에 금속 분말 자체가 침강하기 쉬워져, 균일한 제품을 제조하는 것이 어려워진다. 보다 바람직한 평균 입자 직경은 0.6~3.0 μm 이다. 또한, 이 구형상 입자는, 복수개가 산상상태로 연속해 있는 집합체의 형태를 취할 수 있다. 그 경우에는, 그 집합체의 평균 단직경이 상기 범위내로 된다.

Ni 분말 및 페로실리콘 분말에서 선택한 금속 분말의 배합량은, 바인더(이는 전술한 바와같이, 수지+가교제) 100질량부에 대해, 합계 1~60질량부의 범위 내로 한다. 금속 분말의 양이 5질량부보다 적으면, 용접성, 내식성이 떨어지고, 60질량부를 넘으면, 피막이 다공질로 되어, 내열화 가솔린성이 되는데다, 피막 형성후의 프레스 성형성 시에 금속 분말의 이탈이 발생하기 쉬워진다. 또한, 처리액의 유동성도 저하하기 때문에, 균일하게 도포하는 것도 매우 곤란하게 된다. 보다 바람직한 범위는 10~40질량부이다.

내면층의 제2층은, 상기 Ni 분말 및/또는 페로실리콘 분말에 추가하여, 금속 Al 분말을 더 함유하고 있어도 된다. Al 분말은, 주로 열화 가솔린 내식성의 개선을 목적으로 하여 첨가한다. Al 분말의 형상은, 특허문헌1에 기재되어 있는 바와같이, 긴 직경이 10~20 μm 정도인 비늘 조각 형상이면, 가솔린 투과에 대한 물리적인 차폐 효과를 기대할 수 있으므로 보다 바람직하다고 생각된다. 금속 Al 분말을 첨가하는 경우, 그 양은 바인더 100질량부에 대해 1~30질량부의 범위로 한다. 금속 Al 분말의 함유량이 지나치게 많으면, 피막이 다공질로 되어, 내열화 가솔린성이 열화된다.

내면층의 제2층은, 필요에 따라, 실리카, 티타니아 및 지르코니아에서 선택한 1종 또는 2종 이상, 윤활제인 왁스, 착색 안료, 녹 방지 안료, 도전 안료 등의 1종 또는 2종 이상을 더 함유하고 있어도 된다.

이 중, 실리카, 티타니아 및 지르코니아 성분은, 내식성의 향상에 유효하기 때문에, 바인더 100질량부에 대해, 합계로 1~40 질량부를 제1층 중에 함유시키는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 바인더 100질량부에 대해 5~20질량부이다. 이들 성분은, 제2층의 피막 형성에 이용하는 수지액에, 전술한 실리카원(수성 실리카, 기상 실리카, 알콕시실란, 규산 알킬에스테르 등), 혹은 티타니아원인 티타네이트 커플링제, 및/또는 지르코니아원인 지르코네이트 커플링제 등을 첨가함으로써, 제2층 중에 도입할 수 있다.

제2층이 왁스를 함유하면, 프레스 성형성이 높아진다. 이 목적으로 왁스를 제2층에 함유시키는 경우, 그 양은, 바인더 100질량부에 대해 5~20질량부로 하는 것이 바람직하다. 왁스로는, 폴리에틸렌계, 폴리프로필렌계, 폴리부텐계 등의 폴리올레핀왁스 나 폴리테트라플루오로에틸렌 등이 바람직하다. 왁스는 1종류이거나, 몇 종류를 혼합하여 이용해도 된다. 왁스의 평균 입경은 1~5 μm 이 바람직하다.

제2층은, 바인더 수지 성분의 용액 또는 분산액에 상기 Ni 분말 및/또는 페로실리콘 분말을 충분히 현탁시킨 것을 처리액으로 하고, 이를 도포, 건조(열처리)시킴으로써 형성할 수 있다. 처리액 중에는, 필요에 따라, 전술한 것과 같은 Al 분말, 실

리카, 티타니아, 지르코니아 성분의 공급원, 왁스, 나아가 다른 첨가 성분을 함유시켜도 된다. 단, 6가 크롬 화합물은 함유시키지 않는다. 처리액은, 용매가 물 또는 물과 물 혼화(混和)성 유기 용매와의 혼합용매인 수성 처리액이나, 용제가 유기 용제인 용제계 처리액이어도 된다.

제2층의 막 두께는, 너무 두꺼우면, 용접성이 저하하고, 너무 얇으면 내열화 가솔린성이 저하하기 때문에, 평균 막 두께로서, 0.6 μm 이상, 2.0 μm 미만으로 하고, 바람직하게는 0.8~1.8 μm 으로 한다. 금속 분말이나 왁스의 입경에 따라서는, 금속 분말이나 왁스가 제2층의 표면에서 돌출하는 경우도 있다. 본 발명에 있어서의 막 두께는, 이러한 금속 분말이나 왁스가 돌출된 부분은 원칙적으로 무시한 값으로 표시한다.

[반대측의 면]

본 발명의 표면 처리 강판은, 진술한 규소질의 제1층 및 금속 분말 함유 수지층으로 이루어지는 제2층을, 아연계 도금 강판의 한쪽면 또는 양면의 도금 표면에 구비할 수 있다. 양면에 상기 제1층 및 제2층을 형성하는 경우, 적어도 연료 용기의 외면층이 되는 면의 제2층에는, 왁스 및 실리카, 티타니아 및 지르코니아에서 선택된 적어도 1종을 함유시키고, 외면층의 내식성과 윤활성을 향상시키는 것이 바람직하다.

상기 제1층 및 제2층을 한쪽면만에 형성하는 경우, 내열화 가솔린성이 우수한 금속 분말 함유 수지층으로 이루어지는 제2층은, 연료 용기의 내면층에 형성하는 것이 바람직하다. 연료 용기의 외면층이 되는 아연계 도금 강판의 반대측의 면은, 일반적으로 도장이 실시되므로, 도장 하지(下地)로서의 화성처리(예를 들면, 상기 제1층과 동일한 규소질 피막의 형성)만을 실시해도 된다. 그러나, 그 위에 다시 어떠한 피복을 형성하고, 내면층과는 다른 부식 환경(대기, 염해 환경)에서의 내식성을 높이는 것이 바람직하다.

예를 들면, 아연계 도금 강판의 반대측의 면에는, 우선 하지 화성 처리(상기 제1층과 동일해도 된다)를 실시하고, 그 위에 1층 이상의 내식성이 우수한 도장(수지층의 형성)을 실시할 수 있다. 이 때의 도장 막 두께는, 일반적으로 너무 두꺼우면 용접성을 열화시킬 가능성이 있으므로, 내식성, 용접성, 및 프레스 성형성의 밸런스가 취해지도록 결정한다. 또한, 용접성 개선을 위해, 도장 막 중에 도전 안료를 함유시키는 경우도 있다.

본 발명의 적합한 양태에 있어서는, 아연계 도금 강판의 반대측의 면은, 도금 표면에, 상술한 것과 같은 제1층, 즉, 6가 크롬을 함유하지 않는 규소질 피막을 형성한 다음에, 왁스와 실리카를 함유시킨 특정한 수지로 이루어지는 윤활성이 뛰어난 제2층(이하, 편의상, 외면층의 제2층이라고 한다)을 형성한다.

외면층의 제2층은, 도장 밀착성의 향상과 동시에, 프레스 성형 시에 슬라이드성을 부여하는 윤활 피막으로서의 기능을 다하는 것이 바람직하다. 이를 위해, 바인더가 되는 유기 수지로는, 수산기, 이소시아네이트기, 카르복실기, 글리시딜기 및 아미노기에서 선택된 적어도 1종의 관능기를 갖는 적어도 1종의 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 도장 밀착성을 높일 수 있다. 구체적으로는, 에폭시 수지, 알키드 수지, 아크릴 수지, 우레탄 수지, 폴리비닐부티랄 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지 등을 들 수 있다. 이들 중, 밀착성이나 후 도장 공정과의 덧칠 적성 등의 점에서, 에폭시 수지가 바인더로서 가장 바람직하다. 에폭시 수지는, 수산기나 글리시딜기를 가지는데, 아미노기를 더 도입하기 위해서, 아미노 변성된 에폭시 수지를 이용해도 된다.

왁스로는, 폴리에틸렌계, 폴리프로필렌계, 폴리부텐계 등의 폴리올레핀 왁스나 폴리테트라플루오로에틸렌 등이 바람직하다. 이들의 1종 또는 2종 이상의 왁스를 사용할 수 있다. 왁스의 평균 입경은 1~5 μm 이 바람직하고, 첨가량으로는, 바인더(수지 고형분) 100질량부에 대해 5~40질량부가 바람직하다. 1 질량부보다 적은 경우, 윤활성이 부족하고, 프레스 성형이 곤란해진다. 한편, 40질량부를 넘으면, 수지층의 밀착성이나 그 후에 실시하는 도장과의 밀착성이 저하한다.

실리카, 티타니아 및 지르코니아에서 선택된 적어도 1종은, 내식성을 향상시키기 위해서 첨가한다. 실리카를 첨가하는 경우, 실리카 졸(수성 실리카)과 흙드 실리카(기상 실리카) 중 어느 것이어도 된다. 또한, 제1층에 관해서 기술한, 알콕시실란이나 규산알킬에스테르의 다른 실리카원도 사용할 수 있다. 실리카의 첨가량은, 바인더 100질량부에 대해, 실리카로서 5~40질량부가 되는 양이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~30질량부이다. 티타니아, 지르코니아를 첨가하는 경우는 티타니아원인 티타네이트 커플링제 및/또는 지르코니아원인 지르코네이트 커플링제 등을 첨가함으로써, 제2층 중에 도입할 수 있다.

외면층의 제2층을 형성하기 위한 유기 수지 도료에는, 수지와 상기 성분에 추가하여, 필요에 따라, 도장성을 향상시키기 위한 소포제(消泡劑), 레벨링제 등의 첨가제나, 착색을 하기 위한 산화티탄, 철단(burnt ocher), 카본 블랙 등의 각종 안료, 안료의 분산 안정성을 향상시키기 위한 습윤 분산제, 실란 커플링제 등의 커플링제, 경화 반응을 촉진하기 위한 촉매나 가교제 등을 공지의 기술에 의해 첨가하는 것도 가능하다.

또한, 외면층의 제2층에, 전술한 내면층의 제2층과 동일하게 금속 분말, 특히 Ni 분말 및/또는 페로실리콘 분말, 나아가 Al 분말을 함유시키는 것도 가능한데, 이 경우에, 형성된 수지층은 상기 내면층의 제2층에 상당하는 것으로 된다.

외면층의 제2층 피막의 막 두께는, 0.3~2.0 μm 의 범위로 한다. 막 두께가 0.3 μm 미만에서는, 제2층의 윤활성 수지 피막으로서의 작용 효과를 충분히 얻을 수 없다. 막 두께가 2.0 μm 을 넘으면, 이 제2층의 절연성이 커져, 용접성이 저하한다.

본 발명에 관한 표면 처리 강판의 표면에 녹 방지유를 도포하거나, 성형 가공시에 윤활유를 도포하기도 하는 것은, 반드시 필요한 것은 아니지만, 보관 시의 녹 방지나 성형 시의 윤활성의 점에서는 바람직하다. 자동차의 가솔린 용기인 연료 용기는, 딥 드로잉(deep drawing) 성형을 포함하는 1단 또는 다단의 프레스 성형과 스팟 용접에 의해 일반적으로 제조된다. 이때, 제2층이 전술한 금속 분말 함유 수지층인 면이 용기의 내면층에 오도록 한다.

<실시예 1>

본 실시예에서는, 제1층의 실리카원의 종류와 그 막 두께를 변동시킨 경우의, 표면 처리 강판의 성능에의 영향을 검토했다.

[평가 샘플의 작성 방법]

제1층의 형성:

극저 탄소강이고, 또한 Ti, Nb, B를 포함한, 두께 0.8mm의 냉연 강판을 소재로 하는 상기 Zn-13% Ni 합금 도금 강판(양면 도금, 도금 부착량: 한면당 20g/m²)를, 200mm×300mm로 절단한 후, 그 한쪽면에, 표 1에 표시하는 각종 실리카원을 용해 또는 분산시킨 처리액을 도포하고, 60℃에서 건조시킴으로써, 제1층을 형성하였다. 도포 방법은 바 코드법으로 하고, 소정의 부착량이 되도록 바 코드의 순번 및 처리액 농도를 조정하였다. 부착량은 형광 X선 장치를 이용해 제1층 중의 Si의 강도를 측정함으로써 구했다.

제2층의 형성:

열 경화성 에폭시계 수지(분자량 20000)를 함유하는 용제계 수지액에, Ni 금속 분말(평균 입경 0.6 μm)을 충분히 현탁시켜 조제한 처리액을, 상기 제1층의 위에, 열처리후의 막 두께가 1.0 μm 이 되도록 바 코드법에 의해 도포하고, 그 후 220℃에서 열처리를 행했다. 수지와 Ni 금속 분말의 질량비는 100:10으로 하였다.

[평가 방법]

내열화 가솔린성:

하기의 드로잉 조건으로, 제2층 표면이 내면이 되도록 컵 드로잉 성형을 행했다. 얻어진 컵에, 열화 가솔린을 모방하여, 개미산 농도 300ppm의 수용액 3cc와 가솔린 27cc를 넣어 밀폐하고, 45℃로 유지했다. 평가는, 30일 후의 부식 생성물(액의 탁함) 상황으로 이하와 같이 판단했다(○까지가 합격).

드로잉 조건: 블랭크 직경 = 100mm, 펀치 직경 = 50mm, 펀치 스퀘어 = 5R, 다이스 직경 = 52mm, 다이스 스퀘어 = 5R, BH압 = 10kN, 팽출 높이 = 25mm

평가 기준

◎+ : 변화 무

◎ : 거의 변화 무

- : 위에서 봐서 10~40% 정도의 탁함 발생
- △ : 위에서 봐서 40~70% 정도의 탁함 발생(저면의 관찰이 매우 곤란),
- × : 거의 액 전체에 적색 녹이 부유하고 있다(저면, 측면의 관찰이 매우 곤란).

용접성(전극간 저항) :

2매의 공급 시료재를, 제2층 표면을 내측으로 하여 포갠 후, 가압 300kgf, 통전 15사이클, 전류 8kA의 조건으로 스폿 용접을 행하고, 1사이클째의 전극간 저항을 측정하여, 다음과 같이 평가했다(○까지가 합격).

- ◎+ : 전극간 저항이 150 μΩ이하,
- ◎ : 전극간 저항이 200 μΩ이하,
- : 전극간 저항이 200 μΩ이상, 또는 경도의 떨어짐 발생,
- △ : 매우 큰 떨어짐 발생,
- × : 통전하지 않는다(용접 불능).

<표 1>

| No. | 제1층 | | 제2층 | | | | 상능 | | 구분 |
|-----|-----------|-------------------------------|------|---------|-----|-------------|-----------|-----|-----|
| | 규산 화합물 | Si부착량 (mg/m ²) | 수지종 | Ni분말 | | 막두께 (μm) | 내면 내식성 | 용접성 | |
| | | | | 입경 (μm) | 첨가량 | | | | |
| 1 | 실리카 졸 | 5 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.0 | △ | ◎+ | 발명예 |
| 2 | 실리카 졸 | 10 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ○ | ◎+ | 발명예 |
| 3 | 실리카 졸 | 20 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ◎ | ◎ | 발명예 |
| 4 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ◎ | ◎ | 발명예 |
| 5 | 실리카 졸 | 100 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ◎ | ◎ | 발명예 |
| 6 | 실리카 졸 | 300 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ◎+ | ○ | 발명예 |
| 7 | 실리카 졸 | 500 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ◎+ | △ | 비교예 |
| 8 | 에틸트리메톡시실란 | 20 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ◎ | ◎ | 발명예 |
| 9 | 에틸트리메톡시실란 | 100 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ◎ | ◎ | 발명예 |
| 10 | 에틸트리메톡시실란 | 300 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ◎+ | ○ | 발명예 |
| 11 | 규산리튬 | 20 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ◎ | ◎ | 발명예 |
| 12 | 규산리튬 | 100 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ◎ | ◎ | 발명예 |
| 13 | 규산리튬 | 300 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ◎+ | ○ | 발명예 |

제2층 중의 [첨가량]은 수지 100질량부에 대한 질량부로 표시했다

표 1에 시험 결과를 표시하는 바와같이, 제1층의 Si 부착량으로서 10mg/m² 이상의 규소질 피막을 형성한 것은, 내열화 가솔린성이 양호했다. 그러나, 제1층의 두께가 Si 부착량으로서 300mg/m² 초과하는 것은, 용접성이 떨어졌다.

<실시예 2>

본 실시예에서는 제2층 베이스 수지종의 영향을 조사하였다.

[제1층의 형성]

실시에 1과 동일한 냉연 강판을 소재로 하는 전기 Zn 도금 강판(양면도금, 도금 부착량: 한면당 30g/m²)을 모재로서 사용하고, 실시에 1과 동일하게 절단한 후, 그 한면에 동일하게 바 코드법에 의해 도포하여, 60℃에서 건조시킴으로써 제1층을 형성했다. 사용한 실리카원은, 수성 실리카(평균 입경 7nm)이고, 부착량은, Si로서 30mg/m²로 했다.

[제2층의 형성]

몇종의 열 경화성 수지를 함유하는 용제계 수지액에, Ni 금속 분말(평균 입경 0.6 μ m)을 충분히 현탁시켜 조제한 처리액을, 상기 제1층의 위에, 열처리후의 막 두께가 1.0 μ m이 되도록 바 코드법에 의해 도포하고, 그 후 220℃에서 열처리를 행했다. 수지와 Ni 금속 분말의 질량비는 100:10으로 하였다.

[평가 방법]

내열화 기술린성과 용접성을 평가하였다. 평가 방법은, 실시에 1과 동일하다. 결과를 표 2에 표시한다.

<표 2>

| No. | 제1층 | | 제2층 | | | 성능 | | 구분 | |
|-----|-------|----------------------------|---------|---------------|----------------|--------|-----|----|-----------------|
| | 규산화합물 | Si부착량 (mg/m ²) | 수지종 류 | Ni 분말 | | 내면 내식성 | 용접성 | | |
| | | | | 입경 (μ m) | 첨가량 (μ m) | | | | 막 두께 (μ m) |
| 1 | 실리카졸 | 30 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ◎ | ◎ | 발명예 |
| 2 | 실리카졸 | 30 | 아크릴계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ○ | ◎ | 발명예 |
| 3 | 실리카졸 | 30 | 우레탄계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ○ | ◎ | 발명예 |
| 4 | 실리카졸 | 30 | 페놀계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ○ | ◎ | 발명예 |
| 5 | 실리카졸 | 30 | 폴리에스테르계 | 0.6 | 10 | 1.0 | ○ | ◎ | 발명예 |

제2층 중의 [첨가량]은 수지 100질량부에 대한 질량부로 표시했다

표 2로부터 알 수 있듯이, 에폭시계 열 경화성 수지(분자량 20000), 아크릴계 열 경화성 수지(분자량 15000), 우레탄계 열 경화성 수지(분자량 20000), 폴리에스테르계 열 경화성 수지(분자량 20000), 페놀계 열 경화성 수지(분자량 20000) 등, 어떠한 열 경화성 수지를 이용해도 내열화 기술린성을 만족시킬 수 있었는데, 그 중에서도, 특히 에폭시계 수지가 우수했다.

<실시에 3>

본 실시예에서는, 제2층 중에 첨가하는 금속 분말이나 그 밖의 성분의 영향에 관해서 검토했다.

[제1층의 형성]

제1층은 실시에 2와 동일하게 형성했다. 모재도 동일한 전기 Zn 도금 강판이었다.

[제2층의 형성]

열 경화성 에폭시계 수지(분자량 20000)를 함유하는 용제계 수지액에, Ni 분말 및/또는 페로실리콘 분말을 첨가하고, 그 중의 일부에 대해서는, 비늘 조각 형상 Al 분말(긴 직경 9 μ m)과 경우에 따라 수성 실리카를 더 첨가하여, 충분히 현탁시킨 것을 처리액으로 했다. 이렇게하여 조제한 처리액을, 상기 제1층의 위에, 열처리후의 막 두께가 1.0 μ m이 되도록 바 코드법에 의해 도포하고, 그 후 220℃에서 열처리를 행했다. 처리액의 조성은, 표 3에 표시하는 대로이다.

[평가 방법]

내열화 기술린성과 용접성을 평가했다. 내열화 기술린성의 평가 방법은 실시에 1과 동일하다. 결과도 표 3에 함께 표시한다.

<표 3>

| 시험 No | 제1층 | | 제2층 | | | | | | | | | | 성능 | | 비고 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|--------|-----------------------------|-------|---------|-----|----------|-----|---------|-----|---------|-----|-----------|--------|-----|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 규산 화합물 | Si 부착량 (mg/m ²) | 수지 종류 | Ni 분말 | | 페로실리콘 분말 | | Al 분말 | | 실리카 졸 | | 막 두께 (μm) | 내면 내식성 | 용접성 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | 입경 (μm) | 첨가량 | 입경 (μm) | 첨가량 | 입경 (μm) | 첨가량 | 입경 (μm) | 첨가량 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | | | | | | | 1 | × | △ | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.1 | 1 | | | | | | | 1 | ○ | ○ | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.1 | 10 | | | | | | | 1 | ◎ | ○ | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.1 | 20 | | | | | | | 1 | ◎ | ○ | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.6 | 1 | | | | | | | 1 | ○ | ○ | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.6 | 10 | | | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.6 | 20 | | | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.6 | 30 | | | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 3 | 1 | | | | | | | 1 | ○ | ◎ | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 3 | 10 | | | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 3 | 20 | | | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 12 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 3 | 30 | | | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 13 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 5 | 1 | | | | | | | 1 | ○ | ○ | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 5 | 10 | | | | | | | 1 | ○ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 5 | 20 | | | | | | | 1 | ○ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 16 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | 0.1 | 1 | | | | | 1 | ○ | ○ | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 17 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | 0.1 | 10 | | | | | 1 | ◎ | ○ | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 18 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | 0.1 | 20 | | | | | 1 | ◎ | ○ | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | 0.6 | 1 | | | | | 1 | ○ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | 0.6 | 10 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 21 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | 0.6 | 20 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 22 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | 0.6 | 30 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 23 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | 3 | 1 | | | | | 1 | ○ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 24 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | 3 | 10 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 25 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | 3 | 20 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 26 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | 3 | 30 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 27 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | 5 | 1 | | | | | 1 | ○ | ○ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 28 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | 5 | 10 | | | | | 1 | ○ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 29 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | | | 5 | 20 | | | | | 1 | ○ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 30 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.6 | 5 | 0.6 | 5 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 31 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.6 | 10 | 0.6 | 10 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 32 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.6 | 20 | 0.6 | 20 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | | |
| 33 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.6 | 30 | 0.6 | 30 | | | | | 1 | ○ | ◎+ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | | |
| 34 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.6 | 5 | 3 | 5 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | | |
| 35 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.6 | 10 | 3 | 10 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | | |
| 36 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 3 | 5 | 0.6 | 5 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | | |
| 37 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 3 | 10 | 0.6 | 10 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | | |
| 38 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 3 | 5 | 3 | 5 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | | |
| 39 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 3 | 10 | 3 | 10 | | | | | 1 | ◎ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | | |
| 40 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.6 | 5 | 0.6 | 5 | 9 | 5 | | | 1 | ◎+ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | | |
| 41 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.6 | 10 | 0.6 | 10 | 9 | 5 | | | 1 | ◎+ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | | |
| 42 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 3 | 5 | 3 | 5 | 9 | 5 | | | 1 | ◎+ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | | |
| 43 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 3 | 10 | 3 | 10 | 9 | 5 | | | 1 | ◎+ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | | |
| 44 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.6 | 5 | 0.6 | 5 | 9 | 5 | 0.007 | 20 | 1 | ◎+ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | | |
| 45 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 0.6 | 10 | 0.6 | 10 | 9 | 5 | 0.007 | 20 | 1 | ◎+ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 | |
| 46 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 3 | 5 | 3 | 5 | 9 | 5 | 0.007 | 20 | 1 | ◎+ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 비 |
| 47 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시 | 3 | 10 | 3 | 10 | 9 | 5 | 0.007 | 20 | 1 | ◎+ | ◎ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

제2층 중의 [첨가량]은 수지 100질량부에 대한 질량부로 표시했다; 비=비교예

표 3에서 알 수 있듯이, Ni 분말과 페로실리콘 분말중 어느 한쪽 또는 양쪽을 첨가함으로써, 내열화 가솔린성 및 용접성이 향상되었다. 또한, 나아가 Al 분말이나 수성 실리카를 첨가한 것도, 성능이 양호했다.

<실시에 4>

본 실시예에서는, 제2층의 막 두께의 영향을 검토했다.

[제1층의 형성]

제1층은 실시예 2와 동일하게 형성하였다. 기재도 동일한 전기 Zn 도금 강판이었다.

[제2층의 형성]

막 두께를 다양하게 변경한 이외는, 실시예 2와 동일하게 하여 제2층을 형성했다. 사용한 열 경화성 수지는 에폭시 수지였다. 도포 후는 220℃에서 열처리를 행했다. 처리액의 조성과 내면 제2층의 막 두께는 표에 표시한 대로이다.

[평가 방법]

내열화 가솔린성과 용접성을 평가했다. 평가 방법은 실시예 1과 동일한데, 용접성은, 실시예 1과 동일한 전극간 저항의 측정 외, 이하에 표시하는 심(seam) 용접성 시험으로도 평가했다. 시험 결과는 표 4에 정리하여 표시한다.

용접성(심 용접성) :

2매의 공급 시험 재료를, 맞춤 면에 수지층이 오도록 포개어, 하기 조건으로 연속 심(seam) 용접 시험을 400m 행한 후, 400m 용접부의 단면 마이크로 관찰을 행하여, 하기 기준으로 평가했다.

가압력 : 400kgf,

통전 시간 : 2사이클,

휴지 시간 : 2사이클,

전류 : 11000A,

속도 : 2.7m/min.

평가 기준 :

○ : 용착 양호

△ : 블로우 홀(blow hole) 존재

× : 미용착부 유

<표 4>

| No. | 제1층 | | 제2층 | | | 성능 | | | 구분 | |
|-----|-----------|-----------------------------------|------|---------------|-------------------|-------------------|-----------|----------------|----|----------|
| | 규산 화합물 | Si 부착량 (mg/m ²) | 수지층 | Ni 분말 | | 막두께 (μ m) | 내면 내식성 | 용접성 (전극간저항) | | 심 용접성 |
| | | | | 입경 (μ m) | 첨가량 (μ m) | | | | | |
| 1 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 0.4 | △ | ⊙+ | - | 비교예 |
| 2 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 0.6 | ○ | ⊙+ | - | 발명예 |
| 3 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 0.8 | ⊙ | ⊙ | - | 발명예 |
| 4 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.4 | ⊙ | ⊙ | ○ | 발명예 |
| 5 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 1.8 | ⊙ | ⊙ | ○ | 발명예 |
| 6 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 2.0 | ⊙ | ○ | △ | 비교예 |
| 7 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 2.2 | ⊙ | △ | × | 비교예 |
| 8 | 실리카 졸 | 30 | 에폭시계 | 0.6 | 10 | 3.0 | ⊙ | × | - | 비교예 |

제2층 중의 [첨가량]은 수지 100질량부에 대한 질량부로 표시했다

표 4에 표시하는 바와같이, 제2층의 막 두께가 0.6 μ m 이하인 경우, 내열화 가솔린성이 떨어졌다. 한편, 막 두께가 2.0 μ m 이상인 경우, 용접성이 저하했다.

<실시예 5>

본 실시예에서는 강판의 양면에, 동일한 제1층의 규소질 피막과, 그 위에 서로 다른 제2층을 형성한 표면 처리 강판을 예시한다.

[제1층]

b 실시예 1에 기재한 것과 동일한 전기 Zn-13% Ni 합금 도금 강판을 이용해, 200mm×300mm로 절단한 후, 그 양 면에, 수성 실리카(평균 입경 7nm)를 함유하는 처리액을 도포하고, 100℃에서 건조시킴으로써, 제1층의 규소질 피막을 형성하였다. 도포 방법은 바 코드법으로, 소정의 부착량이 되도록 바 코드의 순번 및 처리액 농도를 조정하였다. 부착량은, 형광 X선 장치에 의해 Si 강도를 측정함으로써 구했다. 이 제1층의 위에, 다음에 기술하는 바와같이, 내측면과 외측면에서 서로 다른 제2층의 수지층을 형성했다.

[내면층의 제2층]

에폭시 수지(분자량 10000)를 함유하는 수지액에, 왁스(평균 입경 1 μ m) 실리카(평균 입경 7nm), Ni 분말(평균 입경 0.6 μ m), 페로실리콘 분말(평균 입경 3 μ m)에서 선택된 성분과, 막 두께 측정용의 성분으로서 TiO₂(평균 입경 0.3 μ m)와, 가교제로서 블록 이소시아네이트를, 다양한 양으로 첨가하여 충분히 현탁시켜 제2층 형성용의 처리액을 조제하였다. 이 처리액을, 강판의 한쪽면의 상기 1층의 위에, 열처리후의 막 두께가 1.4 μ m이 되도록 바 코드법에 의해 도포하고, 그 후 220℃에서 열처리를 행했다. 막 두께는 형광 X선으로 Ti의 강도를 측정함으로써 구했다.

[외면층의 제2층]

우레탄 변성 에폭시 수지를 주성분으로 하고, 가교제로서 블록 이소시아네이트를 함유하는 도포액을 바 코드법으로 막 두께를 0.6 μ m이 되도록 도포하고, 판 온도가 220℃가 되도록 60초간 가열하여 도포막의 건조와 수지의 가교를 행하여, 제2층의 수지층을 형성했다.

사용한 도포액에는, 상기 수지와 가교제 이외에, 폴리에틸렌왁스와 코로이달 실리카를 다양한 양으로 첨가하여, 사용전에 충분히 교반하여 분산시켰다. 막 두께는, 형광 X선으로 Si의 강도를 측정함으로써 구했다.

이렇게 해서 작성된, 내면층과 외면층에서 다른 피막 구성을 갖는 표면 처리 강판을, 내열화 가솔린성 및 용접성에 대해서, 실시예 1과 동일한 방법 및 평가 기준으로 조사했다. 또한, 성형후의 수지층(제2층)의 밀착성, 성형성, 외면층의 도장후 내식성에 대해서도, 하기의 요령으로 조사했다.

[성형후의 수지층의 밀착성]

내열화 가솔린성 시험과 동일한 조건으로 평가면이 외면이 되도록 컵 성형을 행하고, 가공 부분의 내면층과 외면층에 점착 테이프를 붙이고, 그 후 테이프를 박리하여, 테이프에 안료가 부착되어 있는지 여부를 눈으로 관찰하고, 다음과 같이 평가했다(○까지가 합격).

◎ : 박리가 인정되지 않는다,

○ : 조금 박리가 인정된다,

× : 명백하게 박리가 인정된다.

[성형성]

도포유 무(無), 하중 1kgf의 조건으로 바우덴 시험을 행하고, 초기 운동 마찰 계수에 의해 다음과 같이 평가했다(○까지가 합격):

○ : 초기 운동 마찰 계수가 0.20이하

× : 초기 운동 마찰 계수가 0.20이상

[외면층의 도장후 내식성]

외면층의 수지층(제2층)상에, 알키드멜라민계 수지계 도료(일본 페인트제, 용제형)을 건조 막 두께가 15 μ m이 되도록 바 코드하고, 120℃에서 열처리했다. 그 후, 시판의 컷터로 크로스 컷을 넣어, 염수 분무(SST)시험을 행하여, 녹이 퍼지는 폭을 측정하여, 다음과 같이 평가했다(○까지가 합격)

◎ : 녹의 폭 2.5mm 이하,

○ : 녹의 폭 3.0mm 이하,

× : 녹의 폭 3.0mm 이상.

(시험 A)

본 시험에서는, 제1층의 규소질 피막의 부착량과 다양한 성능의 관계를 표시한다. 시험 결과를 표 5에 표시한다.

내면측의 제2층 수지층은, 막 두께가 1.4 μ m이고, 바인더 100질량부에 대하여, 왁스 10질량부, 실리카 15질량부, Ni 분말 10질량부를 함유하고 있다.

외면측의 제2층 수지층은, 막 두께가 0.6 μ m이고, 바인더 100질량부에 대해, 왁스 10질량부와 실리카 15질량부를 함유하고 있다.

<표 5>

| 구분 | 제1층 Si 부착량 (mg/m ²) | 내열화 가솔린성 | 용접성 | 제2층 밀착성 (내면) | 제2층 밀착성 (외면) |
|-----|---------------------------------|----------|-----|--------------|--------------|
| 비교예 | 5 | △ | ◎ | × | × |
| 발명예 | 10 | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 발명예 | 20 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 발명예 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 발명예 | 100 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 발명예 | 200 | ◎+ | ○ | ◎ | ◎ |
| 발명예 | 300 | ◎+ | ○ | ◎ | ◎ |
| 비교예 | 500 | ◎+ | △ | ◎ | ◎ |

표 5에서 제1층의 Si의 부착량은 10~300mg/m²의 범위가 바람직하고, 보다 바람직한 범위는 20~100mg/m²였다.

(시험 B)

본 시험은 내면측의 제2층 수지층의 실리카, 왁스, 금속 분말의 함유량과 모든 성능의 관계를 표시한다. 외면측의 제2층 수지층의 막 두께 및 조성은 시험 A와 동일했다. 시험 결과를 표 6에 표시한다.

<표 6>

| 구분 | 제1층 Si 부착량 | 실리카 첨가량 | 왁스 첨가량 | 니켈가루 첨가량 | 페로실리콘 가루 첨가량 | 내열화 가솔린성 | 용접성 | 제2층 밀착성 (내면) | 성형성 (내면) |
|----|------------|---------|--------|----------|--------------|----------|-----|--------------|----------|
| 비교 | 30 | 15 | 0 | 0 | 0 | △ | △ | ◎ | × |
| 비교 | 30 | 15 | 5 | 0 | 0 | △ | △ | ◎ | ○ |
| 발명 | 30 | 15 | 10 | 1 | 0 | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 발명 | 30 | 15 | 10 | 5 | 0 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 발명 | 30 | 15 | 10 | 10 | 0 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 발명 | 30 | 15 | 10 | 20 | 0 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 발명 | 30 | 15 | 10 | 40 | 0 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 발명 | 30 | 15 | 10 | 60 | 0 | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 발명 | 30 | 15 | 10 | 5 | 5 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 발명 | 30 | 15 | 10 | 10 | 10 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 발명 | 30 | 15 | 10 | 10 | 20 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 발명 | 30 | 15 | 10 | 10 | 40 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |

첨가량은 바인더 성분 100질량부당 질량부

표 6에 표시하는 바와같이, 내면측의 제2층 수지층에 왁스를 첨가함으로써 성형성이 향상되고, Ni 분말을 첨가함으로써, 내면 부식성과 용접성이 향상되고, 페로실리콘 분말을 첨가함으로써 용접성이 향상되었다.

(시험 C)

본 시험은 외면층의 각 성분의 첨가량과 모든 성능의 관계를 표시한다. 내면층의 제2층 수지층의 막 두께 및 조성은 시험 A와 동일했다. 실험 결과를 표 7에 표시한다.

<표 7>

| 구분 | 제1층 Si 부착량 | 실리카 첨가량 | 왁스 첨가량 | 외면층 도장 후 내식성 | 제2층 밀착성 (외면) | 성형성 (외면) |
|-----|------------|---------|--------|--------------|--------------|----------|
| 비교예 | 30 | 0 | 10 | × | ◎ | ○ |
| 발명예 | 30 | 5 | 10 | ○ | ◎ | ○ |
| 발명예 | 30 | 10 | 10 | ◎ | ◎ | ○ |
| 발명예 | 30 | 20 | 10 | ◎ | ◎ | ○ |
| 발명예 | 30 | 30 | 10 | ◎ | ◎ | ○ |
| 발명예 | 30 | 40 | 10 | ○ | ◎ | ○ |

첨가량은 바인더 성분 100질량부당 질량부

표 7에 표시하는 바와같이, 외면층의 제2층 수지층에 실리카를 첨가함으로써 내식성이 향상되는데, 첨가량으로는 바인더 100질량부당 10~30질량부가 가장 바람직했다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 아연계 도금 강판을 모재로 하고, 또한 환경에 유해한 납이나 6가 크롬을 전혀 함유시키지 않고, 자동차 가솔린용 연료 용기에 요구되는 다양한 성능, 특히, 내열화 가솔린성, 프레스 성형성 및 용접성이 우수한, 낮은 비용의 표면 처리 강판을 제공할 수 있다.