



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월21일
 (11) 등록번호 10-1940882
 (24) 등록일자 2019년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/08 (2006.01) *C09D 7/40* (2018.01)
C23C 14/16 (2006.01) *C23C 14/58* (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) *C23C 2/06* (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01) *C23C 4/11* (2016.01)
C25D 3/22 (2006.01) *C25D 5/48* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C23C 14/08 (2013.01)
C09D 7/61 (2018.01)

(21) 출원번호 10-2016-0177331
 (22) 출원일자 2016년12월23일
 심사청구일자 2016년12월23일
 (65) 공개번호 10-2018-0073855
 (43) 공개일자 2018년07월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP5638191 B2*
 JP09156031 A
 JP2014208874 A
 JP2014015676 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 포스코
 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)

(72) 발명자
김연호
 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소
김용운
 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 손동연

(54) 발명의 명칭 **실러 접착성이 우수한 아연계 도금 강재 및 후처리 피막 형성용 조성물**

(57) 요약

소지철과 상기 소지철 상에 순차로 형성된 아연계 도금층 및 후처리 피막을 포함하고, 상기 후처리 피막은 B, Al, V 및 Fe로부터 선택된 1종 이상의 A군 원소의 산화물 또는 산화물염과 유기 화합물을 포함하고, 상기 후처리 피막 내 산소 원자의 함량은 50원자% 이상이며, 상기 후처리 피막 내 수소와 공유 결합을 이루는 산소 원자의 몰수를 a라 하고, 수소와 공유 결합을 이루지 않는 산소 원자의 몰수를 b라 할 때, a/b가 0.3 이상인 아연계 도금 강재와 상기 후처리 피막 형성용 조성물이 개시된다.

(52) CPC특허분류

C23C 14/16 (2013.01)

C23C 14/58 (2013.01)

C23C 16/40 (2013.01)

C23C 2/06 (2013.01)

C23C 2/26 (2013.01)

C23C 4/11 (2016.01)

C25D 3/22 (2013.01)

C25D 5/48 (2013.01)

(72) 발명자

김영근

전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소

송연균

전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26 광양제철소

명세서

청구범위

청구항 1

소지철과 상기 소지철 상에 순차로 형성된 아연계 도금층 및 후처리 피막을 포함하고, 상기 후처리 피막은 B, Al 및 Fe로부터 선택된 1종 이상의 A군 원소의 산화물 또는 산화물염과 유기 화합물을 포함하고, 상기 후처리 피막 내 산소 원자의 함량은 50원자% 이상이며, 상기 후처리 피막 내 수소와 공유 결합을 이루는 산소 원자의 몰수를 a라 하고, 수소와 공유 결합을 이루지 않는 산소 원자의 몰수를 b라 할 때, a/b가 0.3 이상인 아연계 도금 강재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 후처리 피막은 Mn, Mo 및 W로부터 선택된 1종 이상의 B군 원소의 산화물 또는 산화물염을 더 포함하는 아연계 도금 강재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 후처리 피막 내 산소 원자의 함량은 55원자% 이상인 아연계 도금 강재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 후처리 피막 내 산소 원자의 함량은 60원자% 이상인 아연계 도금 강재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 a/b가 10.0 이하인 아연계 도금 강재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 a/b가 1.0 이상 9.0 이하인 아연계 도금 강재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 a/b가 2.0 이상 8.0 이하인 아연계 도금 강재.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 A군 원소의 산화물 또는 산화물염은 pH 4~7 범위의 수용액에서 적어도 1개 이상의 수산기를 가지는 아연계 도금 강재.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 A군 원소의 산화물 또는 산화물염은 pH 4~7 범위의 수용액에서 적어도 1개 이상의 수산기를 가지며, 상기 A군 원소의 몰수를 c라 하고, 상기 B군 원소의 몰수를 d라 할 때, c/d가 0.5 이상인 아연계 도금 강재.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 c/d가 100 이하인 아연계 도금 강재.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 c/d가 2.0 이상 50 이하인 아연계 도금 강재.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 c/d가 5.0 이상 30 이하인 아연계 도금 강재.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 후처리 피막 100중량부에 대하여 상기 유기 화합물은 5중량부 내지 30중량부로 포함되는 아연계 도금 강재.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 유기 화합물은 적어도 1개 이상의 수산기 혹은 카르복시기를 가지는 아연계 도금 강재.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 유기 화합물은 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐부티랄(PVB) 및 폴리에틸렌글리콜(PEG)로부터 선택된 1종 이상인 아연계 도금 강재.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 후처리 피막의 피막 부착량은 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 내지 $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 인 아연계 도금 강재.

청구항 17

B, Al 및 Fe로부터 선택된 1종 이상의 A군 원소의 산화물 또는 산화물염과 유기 화합물을 포함하고, 산소 원자의 함량은 50원자% 이상이며, 수소와 공유 결합을 이루는 산소 원자의 몰수를 a라 하고, 수소와 공유 결합을 이루지 않는 산소 원자의 몰수를 b라 할 때, a/b가 0.3 이상인 후처리 피막 형성용 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 피막 형성용 조성물의 pH는 3.0 내지 7.0인 후처리 피막 형성용 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실러 접착성이 우수한 아연계 도금 강재 및 후처리 피막 형성용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자동차 판재로 사용되는 아연계 도금강판은 가격이 저렴하고, 내식성이 우수하며, 표면외관이 미려하여 자동차 내·외판용으로 그 사용량이 점차 증가하고 있는 추세이다. 상기 도금강판은 자동차 제조공정에서 프레스 성형 공정, 용접 및 접착과 같은 조립 공정, 탈지 공정, 인산염 처리 공정 및 도장 공정을 순서대로 거치게 되는데, 이때 아연도금강판은 윤활성, 용접성, 접착성, 도장성 등과 같은 물성들이 요구된다.

[0003] 아연계 도금강판은 강판 상에 형성된 도금층의 조성 및 제조방법에 따라 나타나는 물성이 상이하며 열위한 물성에 대해서는 보완이 필요하다. 예를 들어, 용융아연도금강판(GI) 및 전기아연도금강판(EG)의 경우, 연질의 도금층으로 인하여 고압 및 고속의 마찰을 동반하는 프레스 성형 시 도금층이 탈리되어 다이의 비드부 등에 용착되는 문제가 있다. 이로 인하여 강판의 표면에 스크래치나 텐트와 같은 결함을 유발하게 된다. 합금화 용융아연도금강판(GA)의 경우, 높은 표면 마찰계수로 인하여 프레스 성형 시 윤활특성이 불충분하여 소재 자체가 파단되거나 경한 도금층이 떨어져 나가는 파우더링 현상이 발생하는 문제가 있다. 이러한 이유로 상기 도금강판들은 후처리를 통한 윤활성 개선을 필요로 하게 되며, 윤활성 외에 용접성, 접착성, 도장성 등을 만족하여야 한다.

[0004] 또한, 알루미늄(Al)이나 마그네슘(Mg) 등의 원소를 도금층에 포함하는 아연합금도금강판의 경우, 프레스 성형성은 우수하나, 극표층에 존재하는 안정한 금속산화물로 인하여 자동차 차체 조립공정에서 실러와의 접착성이 떨어지는 문제가 있다.

[0005] 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 자동차 판재로 사용되는 아연계 도금강판의 표면에는 후처리가 필요하며, 이를 통해 열위한 물성을 향상시킬 수 있다.

[0006] 후처리에 관한 기술로서, 특허문헌 1에는 아연도금층 표면에 인산염층을 형성하는 기술이 제시되어 있으며, 특허문헌 2에는 아연도금층 표면에 금속산화물층을 형성하는 기술이 제시되어 있다. 그러나, 인산염층을 형성하는

기술은 표면조정, 인산염 처리, 수세, 건조 등의 과정이 필요하고, 실 조업 시 상당한 설비공간과 용액관리를 필요로 하며, 도금층과의 반응성에 의존하는 처리방법이므로 아연계 도금강판 종류에 따라 용액조성을 변경해야 하는 번거로움이 있다. 또한, 금속산화물층을 형성하는 기술은 도금층 금속 성분에 제한을 받기 때문에 모든 아연계 도금강판에 적용할 수 없는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2001-0074527호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 제2014-185381호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 여러 목적 중 하나는, 실러 접착성이 우수한 아연계 도금 강재 및 후처리 피막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 측면은, 소지철과 상기 소지철 상에 순차로 형성된 아연계 도금층 및 후처리 피막을 포함하고, 상기 후처리 피막은 B, Al 및 Fe로부터 선택된 1종 이상의 A군 원소의 산화물 또는 산화물염과 유기 화합물을 포함하고, 상기 후처리 피막 내 산소 원자의 함량은 50원자% 이상이며, 상기 후처리 피막 내 수소와 공유 결합을 이루는 산소 원자의 몰수를 a라 하고, 수소와 공유 결합을 이루지 않는 산소 원자의 몰수를 b라 할 때, a/b가 0.3 이상인 아연계 도금 강재를 제공한다.
- [0010] 본 발명의 다른 측면은, B, Al 및 Fe로부터 선택된 1종 이상의 A군 원소의 산화물 또는 산화물염과 유기 화합물을 포함하고, 산소 원자의 함량은 50원자% 이상이며, 수소와 공유 결합을 이루는 산소 원자의 몰수를 a라 하고, 수소와 공유 결합을 이루지 않는 산소 원자의 몰수를 b라 할 때, a/b가 0.3 이상인 후처리 피막 형성용 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명의 여러 효과 중 하나로서, 본 발명에 의해 후처리 피막이 형성된 아연계 도금 강재는 실러 접착성이 우수한 장점이 있다.
- [0012] 또한, 본 발명에 따른 후처리 피막 형성용 조성물은 도금층의 종류에 관계 없이 적용이 가능한 장점이 있다.
- [0013] 본 발명의 다양하면서도 유익한 장점과 효과는 상술한 내용에 한정되지 않으며, 본 발명의 구체적인 실시 형태를 설명하는 과정에서 보다 쉽게 이해될 수 있을 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 일반적으로 자동차용 강재로는 아연계 도금 강재가 이용되는데, 이러한 아연계 도금 강재는 자동차 제조 과정에서 프레스 성형 공정, 용접 및 접착과 같은 조립 공정, 탈지 공정, 인산염 처리 공정 및 도장 공정을 순차로 거치게 된다. 따라서, 자동차용 강재로 이용되는 아연계 도금 강재에는 프레스 가공성, 용접성, 실러(sealer) 접착성 등과 같은 물성이 우수할 것이 요구된다. 만약, 프레스 가공성이 불충분할 경우 프레스 성형 공정에서 도금층이 금형에 달라 붙거나 소재 자체가 파단되는 문제가 발생할 수 있으며, 용접성이 불충분할 경우 조립 공정에서 용접 전극에 오염이 발생해 전극 수명 및 연속 타점수가 저감될 수 있으며, 실러 접착성이 불충분할 경우 접착부 강도에 문제가 발생할 수 있기 때문이다.

- [0015] 이러한 이유로 일반적으로 아연계 도금 강재의 부족한 물성을 보완하기 위해, 아연계 도금 강재 상에 후처리 피막을 형성하게 되는데, 이러한 후처리 피막은 상기와 같은 물성뿐 아니라, 탈막성이 우수할 것이 추가적으로 요구된다. 이는 탈막성이 부족할 경우 탈지 공정에서 후처리 피막이 충분히 제거되지 못하고, 이로 인해 후속 공정한 인산염 처리 및 도장 공정에서 불량을 일으킬 수 있으며, 결과적으로 도장성이 저하될 수 있기 때문이다.
- [0016] 이러한 배경 하, 본 발명의 발명자들은 프레스 가공성, 용접성, 실러(sealer) 접착성 및 탈막성이 우수한 후처리 피막 형성용 조성물과 그 후처리 피막이 형성된 아연계 도금 강재를 제공하고자 깊이 있게 연구하였으며, 그 결과 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0017] 이하, 본 발명의 일 측면인 실러 접착성이 우수한 아연계 도금 강재에 대하여 상세히 설명한다.
- [0018] 본 발명의 일 측면인 실러 접착성이 우수한 아연계 도금 강재는 소지철과 상기 소지철 상에 순차로 형성된 아연계 도금층 및 후처리 피막을 포함한다. 본 발명에서는 소지철의 구체적인 종류 및 형상에 대해서는 특별히 한정하지 않으며, 예를 들어, 열연강판, 냉연강판, 또는 강선재일 수 있다. 또한, 본 발명에서는 아연계 도금층의 구체적인 종류에 대해 특별히 한정하지 않으며, 용융아연 도금층, 합금화 용융아연 도금층, 전기아연 도금층, PVD에 의한 아연 증착층 중 어느 하나일 수 있다. 한편, 본 발명에서는 아연계 도금층 내 포함된 합금 원소의 종류 및 성분 범위에 대해서는 특별히 한정하지 않으며, 예를 들어, 아연계 도금층은 Zn 외에도 Al, Mg, Si 등의 원소를 적정량 포함하고 있을 수 있다.
- [0019] 후처리 피막은 B, Al 및 Fe로부터 선택된 1종 이상의 A군 원소의 산화물 또는 산화물염과 유기 화합물을 포함하며, 필요에 따라, Mn, Mo 및 W로부터 선택된 1종 이상의 B군 원소의 산화물 또는 산화물염을 포함할 수 있다. 이하에서는, 후처리 피막을 이루는 각 성분에 대하여 상세히 설명한다.
- [0020] A군 원소의 산화물 또는 산화물염
- [0021] A군 원소의 산화물 또는 산화물염은 후처리 피막 상에 도포되는 실러와의 접착성을 향상시키는 역할을 한다. 여기서, A군 원소는 B, Al 및 Fe로부터 선택된 1종 이상의 원소를 의미한다.
- [0022] 본 발명에서는 A군 원소의 산화물 또는 산화물염의 함량에 대해서는 특별히 한정하지 않는다. 다만, 제한되지 않는 일 예에 따르면, 후처리 피막 내 A군 원소는 1mol/kg 이상 포함될 수 있다. 만약, A군 원소가 1mol/kg 미만일 경우 후처리 피막과 실러와의 접착 강도가 충분치 못할 우려가 있다.
- [0023] 본 발명에서는 A군 원소의 산화물 또는 산화물염의 구체적인 종류에 대해서도 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, A군 원소가 보론(B)인 경우 A군 원소의 산화물 또는 산화물염은 붕산, 붕사 등일 수 있다.
- [0024] 일 예에 따르면, A군 원소의 산화물 또는 산화물염은 pH 4~7 범위의 수용액에서 적어도 1개 이상의 수산기를 가질 수 있으며, 이 경우, 후처리 피막의 실러 접착성 개선에 유리할 수 있다.
- [0025] B군 원소의 산화물 또는 산화물염
- [0026] B군 원소의 산화물 또는 산화물염은 후처리 피막과 소제와의 밀착성을 증진시키는 역할을 할 수 있으나, 본 발명에서는 이를 첨가하지 않더라도 목적하는 실러 접착성 확보에 큰 문제는 없다. 여기서, B군 원소는 Mn, Mo 및 W로부터 선택된 1종 이상의 원소를 의미한다.
- [0027] 본 발명에서는 B군 원소의 산화물 또는 산화물염의 함량에 대해서는 특별히 한정하지 않는다. 다만, 제한되지

않는 일 예에 따르면, 후처리 피막 내 B군 원소는 3.5mol/kg 이하로 포함될 수 있다. 만약, B군 원소의 함량이 3.5mol/kg을 초과할 경우 상대적으로 A군 원소의 함량이 감소하여 실러 접착성이 저하될 뿐만 아니라, 소재와의 밀착성이 증가하여 후처리 피막의 탈락성이 열화될 우려가 있다.

[0028] 본 발명에서는 B군 원소의 산화물 또는 산화물염의 구체적인 종류에 대해서도 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, B군 원소가 몰리브덴(Mo)인 경우 B군 원소의 산화물 또는 산화물염은 몰리브덴산암모늄, 인몰리브덴산나트륨, 몰리브덴산나트륨 등 일 수 있다.

[0029] 유기 화합물

[0030] 유기 화합물은 후처리 피막 내 산화물 또는 산화물염이 안정하게 존재하도록 하는 바인더 역할을 하며, 실러 접착성 개선에도 일부 기여한다.

[0031] 본 발명에서는 유기 화합물의 함량에 대해서는 특별히 한정하지 않으나, 제한되지 않는 일 예에 따르면, 후처리 피막 100중량부에 대하여 유기화합물은 5중량부 내지 30중량부로 포함될 수 있다. 만약, 5중량부 미만일 경우 피막 안정성 내지 실러 접착성이 열위할 수 있으며, 반면, 30중량부를 초과할 경우 실러 접착성 측면에서는 유리할 수 있으나, 그 자체가 접착제 역할을 할 수 있기 때문에 코일 상태의 아연계 도금 강재가 서로 달라 붙는 문제가 발생할 수 있으며, 심할 경우 자동차 조립 공정 중 탈지 공정에서 후처리 피막의 제거가 불충분하여 후속 공정인 인산염 처리 공정 및 도장 공정시 불량을 일으킬 수 있다.

[0032] 일 예에 따르면, 유기 화합물은 적어도 1개 이상의 수산기 혹은 카르복시기를 가질 수 있으며, 보다 구체적으로, 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐부티랄(PVB) 및 폴리에틸렌글리콜(PEG)로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 이 경우, 피막 안정성 및 실러 접착성 개선에 유리할 수 있다.

[0033] 이하에서는, 후처리 피막이 가지는 기타 특징에 대하여 상세히 설명한다.

[0034] 본 발명의 일 측면인 실러 접착성이 우수한 아연계 도금 강재는 후처리 피막 내 산소 원자의 함량이 50원자% 이상인 것을 특징으로 한다. 만약, 산소 원자의 함량이 50원자% 미만인 경우 실러와의 접착성 개선에 기여하여 결합 사이트로 작용하는 하이드록시기의 양이 부족하여, 아연계 도금 강재와 실러와의 접착강도가 열화될 수 있다. 여기서, 후처리 피막 내 산소 원자의 함량이란 도금층 성분 및 수소를 제외하고, 후처리 피막 내 성분과 산소만을 고려하여 측정 또는 산출된 값으로써, 후처리 피막이 형성된 아연계 도금 강재를 아세톤 탈지하여 오염이나 방청유를 제거한 후, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석법을 이용하여 측정할 수 있다. 여기서, 산소 함량 산출시 도금층 성분을 제외하는 이유는 본 발명의 후처리 피막 형성용 조성물은 도금층과의 반응성이 거의 없기 때문이며, 만일 후처리 피막 형성용 조성물이 도금층 성분과 반응하여 도금층 성분이 후처리 피막 성분에 관여하는 경우에는 도금층 성분의 함량도 고려하여 계산하여야 함은 물론이다. 한편, 피막 형성용 조성물 내 산소 원자의 함량의 보다 바람직한 범위는 55원자% 이상이고, 보다 더 바람직한 범위는 60원자% 이상이다.

[0035] 또한, 본 발명의 일 측면인 실러 접착성이 우수한 아연계 도금강재는 후처리 피막 내 산소 원자 중 수소와 공유 결합을 이루는 산소 원자의 몰수를 a라 하고, 수소와 공유 결합을 이루지 않는 산소 원자의 몰수를 b라 할 때, a/b가 0.3 이상인 것을 특징으로 한다. 만약, a/b가 0.3 미만일 경우 실러와의 접착성 개선에 기여하여 결합 사이트로 작용하는 하이드록시기의 양이 부족하여, 아연계 도금 강재와 실러와의 접착강도가 열화될 수 있다. a/b의 값이 클수록 실러 접착성 향상에 유리하기 때문에 본 발명에서는 그 상한에 대해서는 특별히 한정하지 않으나, 그 값이 지나치게 클 경우 소재와의 밀착성 및 피막 안정성 측면에서 불리할 수 있는 바, 이를 고려하여 그

상한을 10으로 한정할 수는 있다. 이때, a/b는 후처리 피막이 형성된 아연계 도금 강재를 아세톤 탈지하여 오염이나 방청유를 제거한 후, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석법을 이용하여 측정된 산소의 결합 에너지 피크 (binding energy peak)의 곡선 맞춤 (curve fitting)을 통해 구할 수 있다. 한편, a/b의 보다 바람직한 범위는 1.0 이상 9.0 이하이며, 보다 더 바람직한 범위는 2.0 이상 8.0 이하이다.

[0036] 일 예에 따르면, 본 발명의 실러 접착성이 우수한 아연계 도금 강재의 후처리 피막이 B군 원소의 산화물 또는 산화물염을 포함하는 경우에, pH 4~7 범위의 수용액에서 적어도 1개 이상의 수산기를 가지는 A군 원소의 몰수를 c라 하고, B군 원소의 몰수를 d라 할 때, c/d는 0.5 이상일 수 있다. 이 경우, 후처리 피막의 실러 접착성 개선에 유리할 수 있다. 한편, c/d 값이 클수록 실러 접착성 개선에 유리한 바, 본 발명에서는 그 상한에 대해서는 특별히 한정하지 않으나, 그 값이 지나치게 클 경우 소재와의 밀착성 및 피막 안정성 측면에서 불리할 수 있는 바, 이를 고려하여 그 상한을 100으로 한정할 수는 있다. 한편, c/d의 보다 바람직한 범위는 2.0 이상 50 이하이고, 보다 더 바람직한 범위는 5.0 이상 30 이하이다.

[0037] 본 발명에서는 후처리 피막을 형성하는 구체적인 방법에 대해서는 특별히 한정하지 않으나, 제한되지 않는 일 예에 따르면, 후처리 피막은 PVD (Physical Vapor Deposition), CVD (Chemical Vapor Deposition)와 같은 건식 코팅법, 용사코팅과 같은 분말 분사 코팅법, 롤코팅과 같은 용액도포법 등에 의해 형성될 수 있으나, 이중 용액도포법에 의해 형성할 경우 공정이 간단하고 공정 운영 비용이 저렴한 장점이 있다.

[0038] 다만, 용액도포법에 의해 후처리 피막을 형성할 경우, 도포 후 건조시 건조 온도를 150℃ 미만으로 제어할 필요가 있다. 만약, 건조 온도가 150℃ 이상일 경우, 후처리 피막 형성용 조성물의 a/b 대비 후처리 피막의 a/b가 낮아져 실러 접착성 개선의 목적을 달성하기 어려울 수 있다.

[0039] 본 발명에서는 후처리 피막의 피막 부착량에 대해 특별히 한정하지 않으나, 제한되지 않는 일 예에 따르면, 후처리 피막의 피막 부착량은 100mg/m² 내지 1000mg/m²일 수 있다. 만약, 피막 부착량이 100mg/m² 미만일 경우 소재 자체의 조도로 인해 후처리 피막이 불균일하게 형성될 우려가 있으며, 반면, 1000mg/m²을 초과할 경우 제조 비용이 상승하고, 건조가 불충분하게 이뤄질 우려가 있다.

[0040] 이하, 본 발명의 다른 측면인 실러 접착성이 우수한 후처리 피막 형성용 조성물에 대하여 상세히 설명한다.

[0041] 본 발명의 다른 측면인 후처리 피막 형성용 조성물은 B, Al 및 Fe로부터 선택된 1종 이상의 A군 원소의 산화물 또는 산화물염과 유기 화합물을 포함하며, 전술한 바와 같이, 필요에 따라, Mn, Mo 및 W로부터 선택된 1종 이상의 B군 원소의 산화물 또는 산화물염을 포함할 수 있다. 후처리 피막이 상기와 같은 성분들을 포함하도록 하는 이유는 상술한 바와 같다. 한편, 본 발명에서는 상기 성분들 외 다른 유효한 성분의 첨가를 배제하는 것은 아니며, 예를 들어, 평활제 등을 추가로 포함할 수 있다.

[0042] 한편, 본 발명의 피막 형성용 조성물은 하기의 성분들이 물과 같은 용매에 용해된 용액 형태로도 제공될 수 있으며, 단순히 하기의 성분들이 혼합된 분말 형태로도 제공될 수 있다. 만약, 본 발명의 피막 형성용 조성물이 용액 형태로 제공될 경우, 아래에서 설명하는 각 성분의 함량, 산소 원자의 함량, 산소 원자의 몰수비 등은 물과 같은 용매를 제외한 비휘발성 고형분만을 기준으로 하여 측정된 값에 해당한다.

[0043] 본 발명의 피막 형성용 조성물은 산소 원자의 함량은 50원자% 이상인 것을 특징으로 한다. 피막 형성용 조성물 내 산소 원자의 함량을 상기와 같은 범위로 제어하는 이유는 상술한 바와 같다. 여기서, 피막 형성용 조성물 내 산소 원자의 함량은 피막 형성용 조성물을 이루는 구체적인 성분들의 분자 구조로부터 산출될 수 있다.

[0044] 또한, 본 발명의 피막 형성용 조성물은 수소와 공유 결합을 이루는 산소 원자의 몰수를 a라 하고, 수소와 공유 결합을 이루지 않는 산소 원자의 몰수를 b라 할 때, a/b가 0.3 이상인 것을 특징으로 한다. a/b를 상기와 같은 범위로 제어하는 이유는 상술한 바와 같다. 여기서, a/b는 피막 형성용 조성물을 이루는 구체적인 성분들의 분자 구조로부터 산출될 수 있다.

[0045] 본 발명에서는 피막 형성용 조성물의 pH에 대해서는 특별히 한정하지 않으나, 도금층 용해를 방지하면서도, 안정된 피막을 형성하기 위해서는 pH가 3.0 내지 7.0인 것이 바람직하다.

[0046] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이러한 실시예의 기재는 본 발명의 실시를 예시하기 위한 것일 뿐 이러한 실시예의 기재에 의하여 본 발명이 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의하여 결정되는 것이기 때문이다.

[0047] (실시예)

[0048] 두께 0.8mm, 연신율 36~37%, 도금량 35g/m², 도금층이 Al 1.4%, Mg 1.4%, Zn 97.2%로 구성되는 아연계 도금강판을 준비하고, 아연계 도금강판 상에 후처리 코팅용액을 바코팅법으로 도포후 PMT 100℃ 조건에서 부착량이 300mg/m²이 되도록 후처리 피막을 형성하였다. 각 시편에 있어서, 피막 형성용 조성물을 이루는 성분들의 함량만을 달리하여 후처리 피막을 제작하였으며, 제작된 후처리 피막에 함유된 각 성분들의 함량을 하기 표 1에 나타내었다. 한편, 하기 표 1에서 종래에는 후처리 피막을 형성하지 아니한 예에 해당한다.

[0049] 이후, 후처리 피막 내 산소 함량 및 a/b를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다. 이때, 후처리 피막 내 산소 함량은 후처리 피막이 형성된 아연계 도금 강재를 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석법으로 측정된 나노미터 스케일의 단위 깊이 별 평균값이며, a/b는 XPS 분석법을 이용하여 측정된 산소(O) Binding Energy Peak의 Curve Fitting을 통하여 구해진 단위 깊이 별 평균값이다.

[0050] 이후, 각 시편의 가공성, 실러 접착성 및 탈막성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[0051] <가공성 평가>

[0052] 가공성을 평가하기 위해서 컵드로잉 시험을 실시하였으며, 상기 컵드로잉 시험은 금형과 펀치로 구성된 시험기를 사용하였으며, BHF(Blank Holding Force)를 높여가면서 시험을 진행하여 소재 파단이 일어나기 직전의 BHF값을 최대 BHF값으로 하여 표 1에 기재하였다. 최대 BHF값이 클수록 가공성이 우수함을 의미하며, 본 실시예에서 시행한 컵드로잉 시험의 상세 조건은 아래와 같다.

[0053] ※ 컵드로잉 시험 상세조건

[0054] - 펀치 직경(Punch diameter): 50mm

[0055] - 펀치 끝단 반경(Punch edge radius): 6mm

[0056] - 금형 직경(Die diameter): 52.25mm

[0057] - 펀치 이동속도: 230mm/min

[0058] - 후처리 피막은 금형과 접촉하며, 표면에 세정유 도포 후 시험을 실시함

[0059] <실러 접착성 평가>

[0060] 접착성 시험은 25mmX100mm 크기로 시편 2장을 제작하여, 세정유 도포 후 수직으로 세워 1일 방치한 다음, 시편

끝단으로부터 10mm 안쪽에 25mm(폭)X25mm(길이)X3mm(높이) 크기로 유향수 실러(mastic sealer) 접착제를 도포하고, 나머지 시편을 포개어 170℃에서 20분 동안 경화시킨 후, 상/하 시편의 접착 전단강도를 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 전단강도는 50mm/min의 속도로 측정하였으며, 측정된 최대 전단력을 접착면적 6.25cm²로 나누어 표기하였다. 이 때 실러 접착성 양호 여부는 접착강도 1.0 kgf/cm²를 기준으로, 이 값 이상이 면 양호한 것으로 판단하였다.

[0061] <탈막성 평가>

[0062] 탈막성 시험은 자동차 제조공정에서 사용되는 탈지용액을 사용하여 50~55℃에서 2분간 소재를 교반 침지하고 수세한 후, 소재 표면에 잔류하는 코팅피막의 양을 측정하여 탈지 전의 피막 부착량에 대한 탈막율을 백분율로 계산하여 표 1에 나타내었다. 코팅피막 잔류량은 일정 면적의 코팅층을 산 용액으로 용해 후 용해 용액의 몰리브덴 함량을 ICP(Inductively Coupled Plasma)로 정량 분석하여 면적당 잔류량을 계산하였다.

표 1

[0063]

구분	후처리 피막 조성							물성평가 결과		
	Mo산염 화합물 (wt%)	붕소 화합물 (wt%)	PEG (wt%)	기타 첨가제 (wt%)	피막내 산소함량 (Atom%)	a/b	c/d	최대BHF (ton)	접착 강도 (kgf/ cm ²)	탈막율 (%)
종래예	-	-	-	-	-	-	-	6	0.4	-
비교예1	76.90	0.00	18.08	5.02	48.23	0.01	0.00	12	0.8	93
비교예2	70.41	6.12	18.37	5.10	51.84	0.17	0.28	11	0.9	96
발명예1	66.67	10.78	17.65	4.90	53.51	0.31	0.51	10	1.3	95
발명예2	49.77	20.93	22.93	6.37	54.54	0.68	1.33	11	2.1	93
발명예3	41.32	32.00	20.88	5.80	57.91	1.21	2.45	9	4.2	93
발명예4	39.77	34.09	20.45	5.68	58.52	1.33	2.72	13	4.5	94
발명예5	28.09	46.48	19.90	5.53	61.26	2.25	5.24	14	5.0	93
발명예6	20.10	57.01	17.91	4.98	63.79	3.46	8.99	10	5.0	95
발명예7	16.13	63.04	16.30	4.53	65.29	4.47	12.38	13	5.1	95
발명예8	13.45	65.36	16.58	4.61	65.57	4.98	15.40	10	5.2	96
발명예9	7.90	72.90	15.03	4.18	67.16	7.21	29.24	12	5.1	97
발명예10	2.63	77.19	15.79	4.39	67.54	9.37	92.94	11	4.8	97
발명예11	0.89	78.57	16.07	4.46	67.65	10.28	278.83	13	4.8	99
발명예12	0.00	80.23	15.48	4.30	68.05	11.46	-	11	4.3	98

[0064] 표 1를 참조할 때, 산소(O) 함량이 50원자% 미만이거나 a/b가 0.3 미만인 비교예 1 및 2와 종래예의 경우 접착강도 1.0 kgf/cm² 미만으로 실러 접착성 기준을 만족하지 못한다는 것을 알 수 있다.

[0065] 이와 달리, 후처리 피막내 산소(O) 함량이 50원자% 이상이고 a/b가 0.3 이상인 발명예 1 내지 12는 접착강도 기준 1.0 kgf/cm² 이상을 충분히 만족하며, 특히, 피막내 산소(O) 함량 및 a/b가 증가할수록 접착강도가 증가하는 경향을 보여준다. 다만, 발명예 11 및 12의 경우 코팅후 건조시 피막 조성이 균일하지 않아, 얼룩이 다소 발생하였다.

[0066] 한편, 접착강도 기준이 1.0kgf/cm²이기는 하나, 전단강도 평가후 접착부 과단면의 응집과피울 등을 고려하고, 보다 견고한 접착강도 확보를 위해서는, 상기 후처리 피막내 포함된 산소(O) 함량이 55원자% 이상이고, a/b가 1.0 이상인 것이 더욱 바람직하다고 할 것이다.

- [0067] 최대 BHF값 및 탈막성은 피막내 산소함량이나 a/b에 상관없이 모든 후처리 피막 조건에서 우수한 특성을 보이고 있다. 특히, 최대 BHF값은 후처리 피막이 형성된 비교예 1, 2 및 발명예 1 내지 12에서 모두 무처리제인 종래예 대비 높은 값을 나타내고 있으며, 이는 후처리 피막 형성시 가공성이 현저히 향상된다는 것을 의미한다.
- [0068] 한편, 본 실시예에서는 피막내 a/b를 다량의 산화물 또는 산화물염과 소량의 유기화합물로 제어하였으나, 여기에 국한되는 것은 아니며, 추가로 피막 내 30중량% 이하로 구성되는 유기 화합물의 분자 구조 내 존재하는 산소와 하이드록시기의 비율을 가지고도 제어할 수 있음은 물론이다.
- [0069] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.