



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년07월16일
(11) 등록번호 10-0908162
(24) 등록일자 2009년07월09일

(51) Int. Cl.
 C23C 28/00 (2006.01) C23C 2/06 (2006.01)
 C23C 22/03 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7025884
 (22) 출원일자 2005년08월17일
 심사청구일자 2006년12월08일
 (85) 번역문제출일자 2006년12월08일
 (65) 공개번호 10-2007-0020286
 (43) 공개일자 2007년02월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2005/015300
 (87) 국제공개번호 WO 2006/019173
 국제공개일자 2006년02월23일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2004-00240782 2004년08월20일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP01312081 A
 JP13179874 A
 JP03903900 B9
 JP12313967 A
 전체 청구항 수 : 총 2 항

(73) 특허권자
 제이에프이 스틸 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
 3고 히비야 고크사이 비루
 (72) 발명자
 나카마루 히로키
 일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
 3고 제이에프이 스틸 가부시킴가이샤 치테키자이산
 부 나이
 타다 치요코
 일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
 3고 제이에프이 스틸 가부시킴가이샤 치테키자이산
 부 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 원전

심사관 : 김인천

(54) 인산염 처리 아연도금강판

(57) 요약

인산염 처리 아연도금강판은 강판, 그 강판의 적어도 편면에, 10질량ppm 이상, 또한 고용한계 이하의 Ni를 함유하는 n 단상의 아연도금층, 및 그 아연도금층 상에, 0.1질량% 이상 2.0질량% 미만의 Mg를 함유하는 인산염 처리층을 갖는다. 그 강판은 스케일링을 행함이 없이 스케일링을 수반하는 종래품과 동등 이상의 내식성을 갖고, 또한 우수한 내후변성도 갖는다.

(72) 발명자

야마시타 카즈미

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2반
3고 제이에프이스틸 가부시키가이샤 치테키자이산
부 나이

사사오카 히데오

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2반
3고 제이에프이스틸 가부시키가이샤 치테키자이산
부 나이

카토 치아키

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2반
3고 제이에프이스틸 가부시키가이샤 치테키자이산
부 나이

특허청구의 범위

청구항 1

강판;

상기 강판의 적어도 편면에, 10질량ppm 이상이면서 5질량% 미만의 Ni을 함유하는 n 단상의 아연도금층; 및

상기 아연도금층 위에, 0.1질량% 이상 2.0질량% 미만의 Mg을 함유하는 인산염 처리층;

을 갖는 것을 특징으로 하는 인산염 처리 아연도금강판.

청구항 2

강판의 적어도 한 쪽의 면에 아연도금층과 그 아연도금층의 상층으로서 인산염 처리층을 갖는 인산염 처리 아연도금강판으로서, 상기 아연도금층이 10질량ppm 이상이면서 5질량% 이하의 Ni을 함유하는 n 상 단상이고, 상기 인산염 처리층이 Mg을 0.1질량% 이상 2.0질량% 미만 함유하는 것을 특징으로 하는, 내식성 및 내흑변성이 뛰어난 인산염 처리 아연도금강판.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 도장(塗裝)을 실시하는 하지(下地)강판으로서 적합한 인산염 처리 아연도금강판에 관한 것이다. 그 인산염 처리 아연도금강판은 건재(建材)나 가전제품의 재료로서 적합하다.

배경기술

<2> 건재, 가전제품 등의 용도에서 내식성이 요구되는 부위에는, 아연도금이나 아연합금도금 등이 실시된 강판이 사용되고 있다. 이들의 아연함유 도금강판은 그대로 사용되는 일은 적고, 통상은 도장되어 사용되고 있다. 도장 시에는, 전(前)처리를 실시하는 것이 일반적이다. 잘 알려져 있는 전처리의 예로서, 인산염 처리가 있다.

<3> 인산염 처리는 인산 이온을 함유한 산성용액과 아연함유 도금강판을 접촉시켜, 인산아연을 주성분으로 하는 결정성 피막(結晶性皮膜)을 그 도금 표면에 형성시키는 처리이다. 이 처리에 의해 도막(塗膜)과의 밀착성이 향상하여, 각종 도장에 대하여 안정한 하지(下地)성능이 발현된다. 이 때문에, 인산염 처리를 실시한 아연함유 도금강판은 건재나 가전제품 등, 도장을 수반하는 하지강판으로서 폭넓게 사용되어 왔다.

<4> 그러나, 인산염 처리 단독으로는, 미세 구멍이 남기 때문에 내식성(耐蝕性)이 부족하다. 그래서, 통상, 인산염 처리 후에 씰링(sealing)을 실시하여, 내식성을 유지하여 왔다. 종래, 이 씰링으로서, 6가(價) 크롬 함유 수용액을 스프레이(spray)나 침지(浸漬) 등의 방법에 의해 강판과 접촉시킨 후 건조하는 처리가 일반적으로 행하여져 왔다. 그러나, 6가 크롬이 환경규제물질이므로, 6가 크롬 함유 수용액을 사용하지 않는 씰링, 혹은 그 밖의 내식성 향상 대책이 요망되고 있다.

<5> 이러한 요망에 대하여, 예컨대 일본특개 2000-313967호 공보에는, 아연함유 도금의 표면에, 인산을 함유하는 결정성의 물질로 이루어지는 화성처리(化成處理) 피막과, 또한 그 위에 비정질(非晶質)의 인산 피막을 마련한 인산아연처리 강판이 제안되어 있다. 또한, 일본특개 2004-143475호 공보에는, 아연함유 도금강판의 표면에, 인산아연처리 피막, 그 위에, 구리화합물, 티탄늄 화합물 및 지르콘 화합물 중에서 선택된 적어도 1종의 금속화합물, 혹은 또한 비스페놀 A, 아민류 및 포름알데히드와의 중축합수지화합물을 포함하는 수성액을 도포한 후 건조시켜 얻어진 씰링피막을 갖는 인산아연처리 강판이 제안되어 있다. 이들의 기술은 모두 크롬을 전혀 사용하지 않는 씰링이다.

<6> 그러나, 어느 쪽의 기술도, 최상층의 피막을 형성하는 공정에 있어서, 수성액(水性液)을 도포한 후, 가열하여 베이킹(baking)하는 것이 필요하다. 그 때문에, 기존의 인산염 처리 아연도금강판의 제조 설비에 더하여, 새롭게 도포 설비 및 베이킹 설비가 필요하게 되어 제조비용의 상승을 초래하는 문제를 남겼다.

<7> 한편, 씰링없이, 인산염 처리 피막 그 자체의 내식성을 향상시키는 기술도 시도되어 있다.

<8> 예컨대, 일본특개 평1-312081호 공보에는, 금속재료의 표면에 아연함유 도금층이 형성되고, 또한 그 도금층 위에 0.1중량% 이상, 바람직하게는 5중량% 이하의 Mg를 함유하는 인산염 화합물로 이루어지는 피막이 형성된 인산

염 처리 아연함유 도금 금속재료가 제안되어 있다. 또한, 일본특개 2002-285346호 공보에는, 아연함유 도금층 위의 인산아연피막이 Mg를 2% 이상, 및 Ni, Co, Cu로부터 선택된 1종 이상의 원소를 0.01~1% 함유하고, 부착량이 $0.7g/m^2$ 이상인 인산아연처리된 아연함유 도금강판이 제안되어 있다.

- <9> 그러나, 이들의 기술에서는, 최상층의 인산염 피막층에 Mg를 함유하기 때문에, 고온다습의 환경하에 노출된 경우에 표면이 검게 변색되는(이하, 흑변성(黑變性)이라고도 부른다) 문제가 있었다. 또한, 최후에 예시한 기술에서는 인산아연피막이 Ni, Co, Cu를 고(高)농도로 포함하므로 인산아연피막의 색조(色調)가 어두워지는 문제도 생긴다.
- <10> 본 발명은 이러한 종래기술의 문제를 감안하여, 켈링을 행하는 일 없이, 종래의 켈링이 실시된 인산염 처리 아연도금강판과 동등한 내식성을 갖고, 또한 내흑변성에도 뛰어난 인산염 처리 아연도금강판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

- <11> 발명의 개시
- <12> 본 발명은 강판, 그 강판의 적어도 편면(片面)에, 10질량ppm 이상, 또한 고용(固溶)한계 이하의 Ni를 함유하는 η 단상(單相)의 아연도금층, 및 그 아연도금층 위에, 0.1질량% 이상 2.0질량% 미만의 Mg를 함유하는 인산염 처리층을 갖는 인산염 처리 아연도금강판이다.
- <13> 또한, 본원에서는 강판의 적어도 한 방향의 면에 아연도금층과 그 아연도금층의 상층으로서 인산염 처리층을 갖는 인산염 처리 아연도금강판이며, 상기 아연도금층이 10질량ppm 이상, 또한 고용한계 이하의 Ni를 함유하는 η 상 단상이며, 상기 인산염 처리층이 Mg를 0.1질량% 이상 2.0질량% 미만 함유하는 것을 특징으로 하는, 내식성 및 내흑변성이 뛰어난 인산염 처리 아연도금강판의 발명도 제공한다.

실시예

- <14> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- <15> 본 발명자들은 상기한 과제를 달성하기 위하여, 인산염 처리 아연도금강판의 내식성 및 내흑변성에 영향을 주는 요인에 대하여 예의 검토하였다. 그 결과, 강판표면에 소정량의 Ni를 함유하는 η 단상으로 이루어지는 아연도금층을 형성하고, 이어서, 그 아연도금층 위에 소정범위의 Mg를 함유하는 인산염 처리층을 형성함으로써, 켈링하는 일 없이 내식성 및 내흑변성이 함께 뛰어난 인산염 처리 아연도금강판을 얻을 수 있다는 것을 찾아냈다.
- <16> 본 발명에서는, 강판의 적어도 한 쪽의 면에 형성되는 아연도금층은, 결정구조가 η 상만으로 이루어지는 단상이다. 본 발명에서는, 이 η 상에, Ni를 10질량ppm 이상, 또한 고용한계 이하 고용시킨다. 이에 의해, 인산염 처리 아연도금강판의 내흑변성이 향상한다. η 단상의 아연도금층에 함유시키는 Ni양이 10질량ppm 미만에서는, 그 도금 위에 Mg를 함유하는 인산염 처리 피막을 형성한 경우, 특히 고온다습의 환경하에서 발생하는 흑변(黑變)을 방지할 수 없다. 한편, 그 Ni함유량은 많을수록 흑변 방지의 효과가 확실해진다. 통상, 그 Ni함유량은 50질량ppm 이상이 바람직하고, 더 바람직하게는 100질량ppm 이상이다. 한편, 그 Ni함유량이 η 상에의 Ni 고용한계를 초과하면, δ Ni-Zn상이나 γ Ni-Zn상이 석출하여, 상층의 인산염 처리층에 외관 얼룩이 생긴다. 이 원인은 현재까지 명확히 되지 않고 있지만, 하층의 아연도금의 상 구조의 변화에 의해, 인산아연의 석출 상태가 불균일하기 때문이라고 추정된다. 한편, η 상에의 Ni 고용한계란, X선 회절에 의해 아연도금층에 η 상 이외의 상이 검출되지 않은 Ni함유량의 상한치를 의미한다.
- <17> 이러한 것로부터, 본 발명에서는 그 Ni함유량을 10질량ppm 이상 고용한계 이하로 한정하였다. 한편, 고용한계는 전기아연도금의 경우, 도금욕(浴) 조성, 전해조건 등에 의해 변화되므로, 그 Ni함유량의 상한은 일괄적으로는 정의할 수 없다. 그러나, 통상, 도금욕 조성이나 전해조건 등을 조정하고, 아연도금층 중의 Ni함유량이 5질량% 미만, 바람직하게는 1질량% 미만, 더 바람직하게는 0.1질량% 이하로 되도록 제어하는 것에 의해 달성할 수 있다.
- <18> 또한, 본 발명의 아연도금층의 부착량은 용도에 따라 적당히 선택할 수 있지만, 내식성의 관점에서 $1g/m^2$ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 통상, $1\sim 100g/m^2$ 정도이다. 더 바람직하게는 $5\sim 70g/m^2$ 이다.
- <19> 본 발명의 인산염 처리 아연도금강판은 상기한 아연도금층 위에, Mg를 0.1질량% 이상 2.0질량% 미만 함유하는

인산염 처리층을 갖는다. Mg를 이렇게 함유시킴으로써, 염수(鹽水)분무시험에 있어서 흰 녹이 발생할 때까지의 시간을 지연시키는 것이 가능하게 되어, 썰링을 실시하는 일 없이 인산염 처리 아연도금강관의 내식성이 향상한다. 즉, 그 Mg함유량을 0.1질량% 이상으로 하면, 종래의 썰링이 실시된 인산염 처리 아연도금강관의 내식성과 거의 동등한 내식성을 얻을 수 있다. 한편, 그 Mg함유량을 2.0질량% 이상으로 증가시켜도 내식성의 향상 효과는 포화할 뿐만 아니라, 그 Mg함유량의 증가에 따라 흑변성이 강하게 발현하는 경향으로 된다. 이 때문에, 인산염 처리층의 Mg함유량은 2.0질량% 미만을 상한으로 하였다. 한편, 내흑변성의 관점에서, 그 Mg함유량은 1.4질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.5~1.0질량% 이다. 또한, 본 발명의 인산염 처리층에는, 인산염 처리액에 불순물로서 불가피하게 포함되는 것 이외의 캐티온(cation), 예컨대 Ni, Mn, Co 등은 0.01~0.4질량% 정도이면 함유되어도 문제는 없다.

<20> 또한, 본 발명의 인산염 처리층의 부착량은 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 이상으로 하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 이상, 더욱 바람직하게는 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 이상이다. $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 이상이면, 내식성과 도료밀착성의 양쪽 특성을 충분히 달성할 수 있다. 한편, 부착량의 증가에 의한 상기한 효과는 $3\text{g}/\text{m}^2$ 이상에서는 포화하기 때문에, 경제적으로는 $3\text{g}/\text{m}^2$ 을 상한으로 하는 것이 바람직하다.

<21> 다음에, 본 발명의 인산염 처리 아연도금강관의 바람직한 제조방법에 대하여 설명한다. 본 발명에서는, 기관으로 하는 강관의 적어도 한 쪽의 면에 아연도금을 실시하고, 다음에 그 아연도금 위에, 인산염 처리층을 형성하는 인산염 처리를 순차적으로 실시하는 것이 바람직하다.

<22> 한편, 전처리로서, 필요에 따라, 전해탈지(電解脫脂), 산세(酸洗) 및 수세(水洗) 등을 행하고, 강판표면을 청정화한 이후, 아연도금 처리를 행하는 것이 바람직하다.

<23> 본 발명의 아연도금층의 형성방법으로서, 진공증착법, 용융도금법 및 전기도금법 등을 예시할 수 있고, 모두 적용가능하다. 그러나, 아연도금층의 Ni양의 제어의 용이성으로부터, 전기도금법을 이용하는 것이 바람직하다. 이하, 전기도금법을 적용한 경우에서 설명한다.

<24> 예컨대, 통상의 조성의 전기아연도금욕에 Ni 원(源)을 첨가하고, 강관의 적어도 편면에 전기도금을 실시하여, 10질량ppm 이상 고용한계 이하의 Ni를 함유하는 n 단상의 아연도금층을 형성한다. 전기도금법의 경우, 형성되는 도금 피막의 상 구조는 일반적으로 비(非)평형상태로 되기 때문에, n 상에 함유되는 Ni도 과포화로 고용하는 것이 가능하게 된다. 따라서, 도금욕 조성 및/또는 전해조건 등을 조정하여 고용상태의 Ni양을 제어하기 쉬우므로, 전기도금법이 바람직하다.

<25> 이러한 전기아연도금욕으로서, 순(純)아연도금층을 형성할 수 있으면 통상의 욕(浴)을 이용할 수 있고, 특별히 한정할 필요는 없다. 예컨대, 황산아연용액, 염화아연용액 등을 들 수 있다. 또한, Ni 원으로서, 아연도금욕 중에서 Ni 이온을 생성하는 것이면 좋고, 특별히 한정되지 않는다. 황산니켈, 염화니켈 등을 예시할 수 있다. 아연도금층의 Ni함유량에 따라, Ni 원의 첨가량을 조정하여, 아연도금욕 중의 Ni양을 조정하는 것이 바람직하다. 또한, 아연도금층의 부착량, Ni함유량 등의 조건에 따라, 전류밀도 등의 통전(通電)조건을 조정하는 것은 말할 필요도 없다. 한편, 아연도금층의 부착량은 $1\text{g}/\text{m}^2$ 이상이면 충분한 내식성을 얻을 수 있으므로 바람직하다. 더 바람직하게는 $1\sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 이다.

<26> 또한, 인산염 처리공정에서는, Mg를 0.1질량% 이상 2.0질량% 미만 함유하는 인산염 처리층을 형성한다. 인산염 처리층은 아연도금층과 인산염 처리액을, 스프레이 혹은 침지 등의 통상적인 방법에 의해 접촉시켜 형성하는 것이 바람직하다. 인산염 처리층에 Mg를 함유시키기 위하여, 본 발명에서는 Mg이온 농도와 Zn이온 농도의 질량비($\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$)가 0.05 초과한 인산염 처리액을 사용하는 것이 바람직하다. 그 비($\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$)는 바람직하게는 5 이하이다. 한편, 인산염 처리층에 받아들여지는 Mg양은 처리액중의 $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 의 이외에, 처리액 중의 Zn농도, 액체 온도, pH 등에 의해도 영향을 받는다. 상기한 $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 의 범위는 통상의 화학처리를 행하는 조건 하, 예컨대 Zn농도: 0.5~5g/L, 액체 온도: 30~70℃, pH: 1.0~2.5의 범위의 경우에 특히 바람직하다. $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 가 0.05 이상이면, Mg를 0.1질량% 이상 함유하는 인산염 처리층으로 하기 쉽다. 또한, $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 가 5미만 쪽이 인산염 처리층의 Mg양의 적정범위를 유지하기 쉽다. 인산염 처리액중의 $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 를 적정 레벨로 하기 위하여는, Mg 염을 적정 농도로 용해시킬 필요가 있다. 이를 위하여, Mg와 쌍을 이루는 애니온(anion)의 선택이 중요하게

된다. Mg 이온원으로서, 수산화 마그네슘, 탄산 마그네슘, 황산 마그네슘, 염화 마그네슘 및/또는 초산 마그네슘 등을 예시할 수 있다. 그러나, 수산화 마그네슘, 탄산 마그네슘, 황산 마그네슘 등을 사용한 경우에는 물에 대한 충분한 용해도를 얻을 수 없는 경향이 있다. 염화 마그네슘은 물에 대한 용해도는 충분히 있지만, Mg 이온과 동시에 고농도의 염소 이온이 인산염 처리액 중에 혼입하여 인산염 피막의 형성에 악영향을 끼치는 일이다. 이러한 것으로부터, Mg이온원로서는 초산 마그네슘이 적합하다. 본 발명에서 사용하는 인산염 처리액 으로서는 아연 이온, 인산 이온을 함유하고, 또한 촉진제 등을 함유하는 시판하는 처리액이 적합하게 이용할 수 있다. 이러한 것으로서, 예컨대, 일본과카라이징(주)제의 상품명 「PB3312M」 등이나 상기한 Mg이온원을 소정량 첨가한 것 등을 들 수 있다. 또한, 인산염 처리층의 부착량은 0.2~3.0g/m²의 범위로 조정하는 것이 바람직하다. 이러한 조정은 아연도금층과 인산염 처리액과의 접촉 시간을 제어하는 통상의 방법에 의해 행할 수 있다.

<27> 한편, 인산염 처리에 앞서서, 아연도금층의 표면조정을 행하는 것이 바람직하다. 그 표면조정은 티탄 콜로이드 활성처리제를 스프레이하는 것이 좋다. 그 티탄 콜로이드 활성처리제로서는, 일본과카라이징(주)제 PREPAREN ZN(상품명)을 예시할 수 있다.

<28> 실시예

<29> 다음에, 실시예에 근거하여 본 발명을 더 상세하게 설명한다.

<30> 판두께 1.0mm인 냉간압연 강판으로부터, 크기: 210×100mm의 시험판을 채취하였다. 이들 시험판에, 전처리를 실시하였다. 먼저, 오르소 규산(orthosilicate) 소다(60g/L)를 첨가한 알칼리 탈지액(액체 온도: 70℃) 중에서, 대극(對極, counter electrode)을 스테인레스판으로 하여, 전류밀도: 5A/dm²로 30초간의 전해탈지를 행하였다. 다음에, 수세하고, 또한 30g/L의 황산수용액(액체 온도: 30℃)에 5초간 침지하여 산세한 후, 다시 수세하였다. 이 전처리 후, 시험판에 전기아연도금을 실시하고, 시험판 편면에, 부착량: 5~40g/m²의 아연도금층을 형성하였다.

<31> 전기아연도금은 다음과 같이 하였다.

<32> 440g/L의 황산아연 7수화물을 첨가한 아연도금액에, Ni원으로서, 황산니켈 6수화물을 0~10g/L의 범위에서 변화시켜 첨가하고, Ni함유량이 다른 도금욕을 이용하였다. 각 아연도금액은 황산을 첨가하여 pH: 1.5로 조정하였다. 한편, 각각 도금욕의 욕온(浴溫)은 50℃로 하였다. 전기아연도금은 산화이리듐 피복 Ti 판전극을 대극으로 하고, 시험판과 극(極)간 거리 10mm로 평행하게 배치하고, 극간에 유속 1.5m/s로 도금액을 순환시키면서, 전류밀도 70A/dm²로 통전하였다.

<33> 이렇게 하여 시험판 표면에 아연도금층을 형성한 후, 수세하였다.

<34> 다음에, 인산염 처리의 전처리로서, 그 아연도금층의 표면을, 표면조정제 (일본 과카라이징(주)제: 상품명 「PREPAREN Z」)에 의해 처리하였다.

<35> 표면조정이 끝난 아연도금층에, 인산아연 처리액(일본 과카라이징(주)제: 상품명 「PB3312M」)에 초산 Mg를 첨가한 것; Zn 농도: 3.5g/L, 액체 온도: 60℃, pH: 2.2)을 스프레이 하고, 수세 후, 건조하여 인산염 처리층을 형성하였다. 이때, 첨가하는 Mg원의 첨가량을 변화시켜, Mg양이 다른 인산염 처리액을 사용하였다. 또한, 인산염 처리층의 부착량은 스프레이 시간을 바꾸어서 변화시켰다.

<36> 이렇게 하여 인산염 처리 아연도금강판(시험판)을 얻었다.

<37> 비교예로서, 실시예와 같은 시험판에 통상의 아연도금을 행하여 Ni를 함유하지 않는 순아연도금층을 형성하고, 또한 통상의 인산염 처리를 행하여 그 순아연도금층 위에 Mg를 함유하지 않는 인산염 처리층을 형성하였다. 이것을 시험판 No.24 로 한다. 또한, 시험판 No.24와 동등한 시험판에, 무수크롬(VI)산을 주성분으로 하는 수용액(일본 과카라이징(주)제: 상품명 「LN62」)을 이용하여 썰링을 실시하였다. 이것을 시험판 No.26으로 한다. 한편, 도금의 전처리, 표면조정처리, 전기도금 조건 등의 다른 조건은 실시예에 준하여 행하였다.

<38> 얻어진 시험판에 대하여, 처리 표면의 외관, 아연도금층 및 인산염 처리층의 부착량, 아연도금층의 상(相) 구조, 내식성 및 내후변성에 대하여 조사하였다.

<39> 조사방법은 다음과 같이 하였다.

<40> (1)강판표면의 외관

- <41> 인산염 처리 후의 강판(시험편) 표면의 균일성을 육안으로 확인하여 평가하였다. 평가는 균일한 경우를 ○, 불균일한 경우를 ×라고 하였다.
- <42> (2)아연도금층 및 인산염 처리층의 부착량
- <43> 아연도금층의 부착량 및 Ni함유량은 JIS H 0401-1999에 규정된 부착량 시험 방법에 준거하여 구하였다. 즉, 아연도금층을 헥사메틸렌테트라민(hexamethylenetetramine)액에 용해하고, 얻어진 용액을, JIS K 0121-1993에 규정된 전기가열방식 원자흡광분석장치로 분석하였다. 인산염 처리층의 부착량은 중크롬산 암모늄 수용액으로 용해하여 중량법(重量法)으로 구하였다. 또한 인산염 처리층의 Mg함유량은 인산염 처리층을 중크롬산 암모늄 수용액으로 용해하고, 얻어진 용액을 유기결합 플라즈마 발광 분석(ICP분석)에 의해 분석하여 구하였다.
- <44> (3)아연도금층의 상 구조
- <45> 아연도금층의 상 구조 및 Ni함유량이 고용한계 이하인지의 여부를, X선 회절법에 의해 조사하였다. 판정은 n 상 이외의 피크(peak)의 유무로 행하였다. 즉, 하지의 강판에 유래하는 α -Fe의 피크 및 n -Zn 상에 유래하는 피크만 검출되는 경우를 ○, α -Fe의 피크 및 n -Zn 상에 유래하는 피크 이외에 Zn-Ni합금의 δ 상 또는 γ 상에 유래하는 피크가 출현할 경우를 ×라고 하였다.
- <46> (4)내식성
- <47> 얻어진 시험판으로부터, 시험편(크기: 100×50mm)을 잘라내고, 시험편의 단부(端部) 및 이면(裏面)을 테이프 씰(tape seal)한 후, JIS Z 2371-2000의 규정에 준거하여 염수분무시험을 실시하였다. 시험편의 표면을 정기적으로 관찰하고, 시험편의 전(全) 평가면적에 대하여 흰 녹 발생 면적이 5%로 될 때까지의 시간(흰 녹 발생 시간)을 조사하여, 내식성을 평가하였다.
- <48> 흰 녹 발생시간이 24시간 이상인 경우를 ◎, 24시간 미만 8시간 이상인 경우를 ○, 8시간 미만 4시간 이상인 경우를 △, 4시간 미만인 경우를 ×라고 하였다.
- <49> (5)내후변성
- <50> 얻어진 시험판으로부터, 시험편(크기: 100×50mm)을 잘라내고, 분광식색차계 SQ2000(일본전색(Nippon Densyoku Industries Co., LTD)제)을 이용하여, 먼저, 시험편의 초기의 명도(L_0 값)를 측정하였다. 다음에, 시험편을, 온도 80℃, 상대습도 95%의 항온항습조(恒溫恒濕槽) 안에 24시간 방치하고, 방치 후의 명도(L_t 값)를 마찬가지로 측정하였다. L_t 값과 L_0 값과의 차이 $\Delta L(\Delta L = L_t - L_0)$ 를 구하였다. $\Delta L \geq -1$ 인 경우를 ◎, $-1 > \Delta L \geq -2$ 인 경우를 ○, $-2 > \Delta L \geq -4$ 인 경우를 △, $-4 > \Delta L$ 인 경우를 ×라고 하여 내후변성을 평가하였다. 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다.
- <51> 본 발명 예의 인산염 처리 아연도금강판은 켈링을 행하는 일 없이, 종래의 켈링을 한 인산염 처리 강판과 동등 이상의 내식성을 갖고, 또한 뛰어난 내후변성도 갖는다는 것을 알 수 있다. 한편, 본 발명의 기술범위를 벗어 나는 비교예는 내식성, 내후변성, 표면외관 중 어느 것인가가 뒤떨어지고 있다.

표 1

시험 판 No	아연도금 처리층	인산염 처리	썰링 유무	아연도금층			인산염 처리층		시험결과			비고
	도금액중 Ni 첨가량 (Ni함산) (질량 ppm)	처리액 중 Mg ²⁺ /Zn ²⁺		Ni 함유량 (질량 ppm)	부착량 g/m ²	상 구조	Mg 함유량 (질량%)	부착량 g/m ²	외관	내식성	내후변성	
1	5	0.06	없음	10	5	○	0.1	2.5	○	△	◎	본 발명에
2	5	0.12	없음	10	10	○	0.2	2.0	○	△	○	본 발명에
3	5	0.60	없음	10	20	○	0.5	1.7	○	○	○	본 발명에
4	5	1.80	없음	10	30	○	1.0	2.0	○	◎	○	본 발명에
5	5	3.00	없음	10	40	○	1.4	2.1	○	◎	△	본 발명에
6	5	4.50	없음	10	40	○	1.9	2.3	○	◎	△	본 발명에
7	15	0.06	없음	30	15	○	0.1	2.8	○	△	◎	본 발명에
8	15	0.12	없음	30	20	○	0.2	1.8	○	△	○	본 발명에
9	25	2.75	없음	50	30	○	1.3	2.0	○	◎	○	본 발명에
10	25	4.50	없음	50	30	○	1.9	1.8	○	◎	△	본 발명에
11	50	0.06	없음	100	20	○	0.1	1.8	○	△	◎	본 발명에
12	50	0.12	없음	100	20	○	0.2	1.0	○	△	◎	본 발명에
13	50	0.60	없음	100	20	○	0.5	1.2	○	○	◎	본 발명에
14	50	1.80	없음	100	20	○	1.0	1.6	○	◎	○	본 발명에
15	50	2.90	없음	100	20	○	1.4	1.5	○	◎	○	본 발명에
16	50	4.30	없음	100	20	○	1.8	1.2	○	◎	○	본 발명에
17	200	2.60	없음	400	20	○	1.3	0.5	○	○	◎	본 발명에
18	200	4.30	없음	400	20	○	1.8	0.5	○	△	○	본 발명에
19	200	1.80	없음	400	20	○	1.0	1.0	○	◎	◎	본 발명에
20	200	0.60	없음	400	20	○	0.5	1.5	○	○	◎	본 발명에
21	200	0.12	없음	400	20	○	0.2	2.0	○	△	○	본 발명에
22	200	0.12	없음	400	20	○	0.2	3.0	○	△	○	본 발명에
23	-*	6.00	없음	-*	20	○	<u>2.2</u>	1.2	○	○	×	비교예
24	-*	0	없음	-*	10	○	<u>0*</u>	1.2	○	×	○	비교예
25	25000	0.60	없음	<u>50000</u>	20	×	0.5	1.2	×**	○	○	비교예
26	-*	0	있음	-*	20	○	<u>0*</u>	1.2	○	○	○	비교예

* : 첨가하지 않음

** : 불규칙적으로 군데군데 색조가 다른 영역이 존재

<52>

산업상 이용 가능성

<53>

본 발명에 의하면, 썰링을 행하는 일 없이, 종래의 썰링을 수반하는 인산염 처리 아연도금강판과 동등 이상의 내식성을 갖고, 또한 뛰어난 내후변성을 갖는 인산염 처리 아연도금강판을, 용이하고 또한 염가로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 크로메이트 처리가 불필요하기 때문에 환경에의 악영향도 없이, 뛰어난 인산염 처리 아연도금강판을 제조할 수 있으므로, 산업상 현저한 효과를 발휘한다.