

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C23C 22/24

(45) 공고일자 1996년06월 12일

(11) 공고번호 특1996-0007775

(24) 등록일자 1996년06월 12일

(21) 출원번호 특1993-0029945

(65) 공개번호 특1999-1000001

(22) 출원일자 1993년 12월 27일

(43) 공개일자 1999년 01월 01일

(73) 특허권자 포항종합제철주식회사 김종진
경상북도 포항시 괴동동 1번지재단법인산업과학기술연구소 신창식
경상북도 포항시 효자동 산 32번지

(72) 발명자 정용균
경상북도 포항시 효자동 산 32번지 재단법인 산업과학기술연구소 내 박찬섭
경상북도 포항시 효자동 산 32번지 재단법인 산업과학기술연구소 내 노상결
경상북도 포항시 효자동 산 32번지 재단법인 산업과학기술연구소 내 이승원
경상북도 포항시 효자동 산 32번지 재단법인 산업과학기술연구소 내 전준항, 손 원, 김종윤

(74) 대리인

심사관 : 서병령 (책자공보 제4504호)

(54) 크롬용출이 억제되는 크로메이트용액 및 이 용액을 이용한 크로메이트강판 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도 1

명세서

[발명의 명칭]

크롬용출이 억제되는 크로메이트용액 및 이 용액을 이용한 크로메이트강판 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명 용액이 사용된 크로메이트강판의 강판온도와 내식성과의 관계를 나타내는 그래프.

제2도는 본 발명 용액이 사용된 크로메이트강판의 강판온도와 크롬용출과의 관계를 나타내는 그래프.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 크롬용출이 억제되는 크로메이트용액 및 이 용액을 이용한 크로메이트강판의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 내식성이 우수하고 표면외관이 미려하고 크로메이트피막의 크롬용출이 억제되는 크로메이트용액 및 이 용액을 이용한 크로메이트강판을 제조하는 방법에 관한 것이다.

최근 강판의 내식성 향상을 위해 아연 및 아연계 합금 도금강판의 사용이 증가하고 있으며, 아연도금층의 백청발생 방지를 위해 전처리로서 인산염처리 및 크로메이트처리가 실시되고 있는데, 인산염처리는 주로 도장을 목적으로 하고, 크로메이트는 내식성을 목적으로 다양한 방법으로 행해지고 있다.

내식성을 나타내는 크로메이트 피막은 주로 물에 가용인 6가 크롬과 불용인 3가 크롬으로 구성된 것으로, 6가 크롬은 자기수복기능과 피막의 치밀성을, 3가 크롬은 부식장벽 효과에 의해 내식성이 발취되며, 크로메이트 피막 생성반응은 용액구성에 따른 처리방법에 의해 전형, 반응형, 도포형 등으로 구분되고 이에 따라 특성 차이를 나타낸다.

전형형 크로메이트의 경우 크롬부착량을 전기량의 제어에 의해 정확하게 제어할 수 있는 반면에 피막에 미세균열이 발생하여 내식성이 떨어지는 단점이 있고, 반응형 크로메이트는 피처리재 표면의 금속이온 용출 및 이로인한 용액내의 유리산도가 감소하는 등의 용액노화에 따른 용액의 수명을 감소하고, 이로인해 크롬부착량의 제어가 어려워지며, 크로메이트처리후 수세에 의한 크롬 폐수공해를 유발시키고, 크로메이트 피막 구성성분에 따른 부식장벽효과가 약하여 내식성이 충분치 않은 단점이 있다.

반면에, 도포형 크로메이트는 피막형성이 용액과 피처리재와 반응보다는 단순히 강판위에 용액을 도포하여 피막을 형성시킴으로서, 용액의 농도변화가 없고 수세과정이 필요치 않으므로, 작업이 간편하고 수세

시 발생하는 크롬폐수에 의한 공해문제점이 없다.

그러나, 도포형 크로메이트는 6가 크롬과 3가 크롬이 동시에 용액내에 공존함으로 타처리방식에 비해 부식장벽효과는 우수하나 상대적으로 자기수복효과가 낮으므로 이를 보완하기 위한 각종 첨가제의 선택 및 제어와 그에따른 표면외관 균일성이 요구된다.

최근 고기능성 표면처리강판 개발이 활발하여 이와같은 도포형 피막위에 각종 유기복합수지를 처리하는 등의 후처리 공정의 발달이 가속화되고 있고, 유기복합수지 처리방법도 종래의 용제형 형식에서 수용성 형식으로 발전해 감에 따라 우수한 내식성 확보를 위해서는 후처리공정에 따른 크롬피막내의 크롬용출이 억제되어야 하는 필요성이 크게 대두되었다. 따라서, 본 발명은 크로메이트용액의 적정성분 및 함량을 제어함으로써, 내식성, 표면외관 및 도막밀착성이 우수하며, 특히 크롬용출이 최대한 억제되는 크로메이트 용액 및 이 용액을 이용하여 크로메이트강판을 제조하는 방법을 제공하고자 하는데, 그 목적이 있다.

이하, 본 발명에 대하여 설명한다.

본 발명은 크로메이트용액에 있어서, 크롬성분이, 10-40g/l이고, 크롬환원비가 0.3-0.7인 크롬용액에 인산 : 3.0-25.0g/l, 불소 : 1.0-5.0g/l, 실리카 : 3.0-15.0g/l 및 실란커플링제 : 0.05-3.0중량%가 첨가되어 조성되는 것을 특징으로 하는 크롬용출이 억제되는 크로메이트용액에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 크로메이트강판의 제조방법에 있어서, 상기한 본 발명에 따른 크로메이트용액을 아연도금강판에 도포한 후, 120-200°C의 강판온도에서 건조하여 크로메이트피막 처리하는 것을 특징으로 하는 크롬용출이 억제되는 크로메이트강판의 제조방법에 관한 것이다.

이하, 본 발명에 따른 크로메이트용액에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명에 의한 크로메이트용액은 무수크롬산을 주재료 하여, 환원제로서 적당량의 3가 크롬이온을 용액내 존재시키고, 여기에 인산 및 실리카, 불소화합물이 첨가되며, 크롬용출억제, 내식성 및 도막밀착성 향상을 목적으로 실란커플링제를 함유시킨 용액이다.

이를 보다 상세히 설명하면, 본 발명 용액은 무수크롬산, 크롬산나트륨, 크롬산칼륨, 크롬산암모늄등의 6가 크롬화합물중에서 선택된 1종 혹은 2종 이상을 첨가하여 크롬성분이 10-40g/l되게 하고, 환원제를 사용하여 6가 크롬을 일부 환원시켜 총 크롬에 대한 3가 크롬비(이하, 크롬환원비라함)가 0.3-0.7인 크롬용액을 제조하고, 이 크롬용액에 올소인산($O-H_3PO_4$), 인산제일나트륨(NaH_2PO_4), 인산제이나트륨(Na_2HPO_4)등의 인산화합물중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여, 총 인산함량(PO_4^{3-} 함량)이 3.0-25.0g/l, 소듐 헥사플루오로실리케이트(Na_2SiF_6), 알루미늄 헥사플루오로실리케이트($Al_2(SiF_6)_3$), 플루오실리식산(H_2SiF_6), 불산(HF)등의 불소화합물중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 첨가하여 불소성분이 1.0-5.0g/l, 입자경이 0.01-0.1 μ m인 실리카를 졸 또는 분말상태로 첨가하여 실리콘 옥사이드 함량이 3.0-5.0g/l, γ -글리시독시 프로필 트리메톡시실란, γ -메타크릴록시 프로필 트리메톡시실란, γ -글리시독시 프로필 메틸 디메톡시실란 등의 실란커플링제를 첨가하여 0.05-3.0% 함유하는 크로메이트용액이다.

이하, 본 발명에 따른 크로메이트용액의 각 성분 조성에 대한 수치한정 이유에 대하여 보다 상세히 설명한다.

상기 크롬농도가 10g/l 이하인 경우는 크로메이트 피막내 크롬부착량이 적어 내식성이 저조하고, 40g/l 이상일 경우에는 실란커플링제에 의한 환원반응 증가로 용액안정성이 감소되며 표면외관이 불량해지기 때문에 크롬농도는 10-40g/l이 되도록 하는 것이 바람직하다.

상기 환원제 첨가에 의한 용액내 크롬 환원비가 0.3 이하이면, 6가 크롬의 자기수복효과에 의한 내식성은 양호하나 6가 크롬의 과다로 크롬용출억제가 되지 않고, 0.7 이상의 경우는 6가 크롬용출은 감소하나 자기수복작용 감소로 내식성이 저하되고 용액이 겔화되는 문제점이 발생되므로 크롬환원비는 0.3-0.7로 유지하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 용액중 인산의 함량이 3.0g/l 이하에서는 표면외관 및 용액안정성 향상효과가 없고, 25.0g/l 이상에서는 도막 밀착성이 급격히 저하되며 크롬용출이 크게 증가하므로 인산의 함량은 3.0-25.0g/l로 함유하도록 하는 것이 바람직하다.

상기 불소의 경우 1.0-5.0g/l로 함유하도록 하는 것이 바람직한데, 그 이유는 불소성분이 1.0g/l 이상에서는 부식인자차단 효과에 의한 내식성이 양호하나 5.0g/l 이상에서는 크롬용출이 증가되어 바람직하지 않기 때문이다.

실리카 첨가에 따른 상기 실리카 함량은 3.0-15.0g/l이 바람직한데, 그 이유는 실리카 함량이 3.0g/l이하에서는 내식성 효과가 저조하고, 15.0 g/l이상에서는 내식성은 우수한 반면 표면에 얼룩이 발생하고 크롬용출이 증가되어 바람직하지 않기 때문이다.

실란 커플링제의 함량은 용액의 크롬증가에 따라 첨가량을 다소 증가시켜가며 사용할 수 있으나, 총 용액중량의 0.05% 이하에서는 내식성 및 크롬용출억제효과가 제대로 발휘되지 않고, 3.0% 이상에서는 용액의 겔화가 촉진되고, 용액의 pH상승, 크롬환원비 상승등의 전반적인 용액 안정성이 저하되므로, 실란커플링제의 함량은 0.05-3.0%로 첨가되는 것이 바람직하다.

이하, 본 발명의 크로메이트용액을 사용하여 크로메이트강판을 제조하는 방법에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명의 크로메이트용액을 강판에 도포하여 크로메이트강판을 제조시, 통상적으로 아연 및 아연계 합금 도금강판을 사용하며, 또한, 본 발명 크로메이트 도포액의 사용법은 탈지-수세-크로메이트 도포-건조의 공정으로 이루어져 작업능률이 우수하고 연속 아연도금라인에 용이하게 적용할 수 있다. 상기 용액의 처리방법은 침지법, 스프레이법, 롤 코팅등의 어느 방법을 사용하여도 좋으며 수세를 행하지 않고 곧 바로 건조를 행한다.

이에, 본 발명의 건조방법에 있어서, 강판의 건조온도가 120°C 이하일때는 열에 의한 실리카 상호간의 결합반응의 부족으로 내식성이 저하되고 크롬용출이 증가하며, 200°C 이상에서는 실리카피막은 더욱 견고해지고, 특히 크롬과 실란커플링제의 결합이 증대되어 크롬용출억제는 가중되나, 피막에 미세균열이 발생되고 열에 의한 6가 크롬의 감소가 가속되어 자기수복효과의 부족으로 내식성이 오히려 저하되므로 강판의 건조온도를 $120\text{--}200^{\circ}\text{C}$ 로 건조하는 것이 바람직하다.

이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세히 설명한다.

실시예

도금부착량이 $30/30\text{mg}/\text{m}^2$ 인 아연-니켈 합금 전기도금강판을 소지금속으로 하고, 상기 소지강판에, 하기 표 1과 같은 조성을 갖는 크로메이트용액을 롤 코터를 이용하여 크롬부착량이 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 가 되도록 도포하고, 수세없이 건조로에서 도포된 강판온도를 하기 표 1의 강판온도에서 건조하여 크로메이트 처리한 시편에 대하여 표면색상, 내식성, 도막밀착성 및 크롬용출율을 평가하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

이때, 크로메이트용액의 제조방법은 하기 표 1의 발명예(A)의 조성을 갖는 용액을 예를들어 다음과 같이 제조한다.

즉, $250\text{g}/\text{l}$ 의 무수크롬산을 800ml 탈이온수에 용해시킨 후, 에틸렌글리콜을 환원제로 사용하여 3가 크롬과 6가 크롬이 용액내 동량으로 존재토록 냉각조에서 6가 크롬을 환원시킨 다음 불소 $18\text{g}/\text{l}$, 인산 $45\text{g}/\text{l}$, 실리카 $150\text{g}/\text{l}$ 를 크롬용액에 교반중에 순차적으로 투입하고 탈이온수를 가하여 전체용액을 1000ml 로 한다. 교반을 마친 용액의 총 크롬농도가 $20\text{g}/\text{l}$ 되게 나서 탈이온수로 희석하면서 실란커플링제를 함유시키면 발명예(A)와 같은 조성을 갖는 크로메이트용액을 제조할 수 있다.

상기 표면색상은 CIE Lab형 색차계(TOKYO SENSHOKU CO.)를 이용하여 백색도 및 황색도를 측정한 후 다음과 같이 평가하였다.

백색도 평가(L^* 값) ◎ : 56 이상 ○ : 54.5-56

△ : 56-54.5 × : 53 이하

황색도 평가(b^* 값) ◎ : 2 이하 ○ : 2-5

△ : 5-8 × : 8 이상

상기 도막밀착성은 크로메이트 처리강판에 열경화성 멜리민 알키드계 도료를 사용하여 소부후 도막두께가 $25\text{--}30\ \mu\text{m}$ 로 도장한 후 크로스 컷 테스트(1mm , 100스케일)를 실시하

여 도막박리정도로 다음과 같이 평가하였다.

◎ : 도막박리 ○ : 1평방미리스케일 1-2개 박리

△ : 1평방미리스케일 3-5개 박리 × : 1평방미리스케일 7개 이상 박리

상기 내식성은 JIS Z2371에 의거 염수분무시험을 실시하여 백청발생시점으로 명기하였다.

상기 크롬용출율은 끓는물(탈이온수 80°C 이상)에 크로메이트처리강판을 일정시간 침지시킨 후 유도결합 플라즈마(ICP), 원자흡광(A.A)분석으로 하기 식에 의해 크롬용출율을 측정하였다. 즉,

$$\frac{A-B}{A}$$

$$\text{크롬용출율} = \frac{A-B}{A} \times 100(\%)$$

여기서, A : 수세전 크롬부착량

B : 수세후 용출된 크롬량

크롬용출율 평가

◎ : 1.0 이하 ○ : 1.0-3.0

△ : 3.0-5.0 × : 5.0 이상

[표 1]

구분	총 Cr (g/l)	크롬환원 비 Cr ³⁺ /T-Cr	PO ₄ ³⁻ (g/l)	F ⁻ (g/l)	SiO ₂ (g/l)	실린커 분말계 (g/l)	강판온도 (°C)	표면색상		내식성 (hrs)	도막 밀착성	크롬용출율(%)			비 고
								L*	b*			5(sec)	120(sec)	240(sec)	
발명예															
A	20	0.5	8.0	2.0	5.5	4.5	170	◎	◎	550	◎	◎	◎	○	
B	20	0.55	8.0	1.5	4.5	4.0	160	◎	○	500	◎	◎	◎	◎	
C	20	0.5	9.0	4.0	7.5	4.5	170	◎	◎	570	◎	◎	◎	○	
D	20	0.5	10.5	1.0	7.5	4.5	170	◎	◎	550	◎	◎	◎	○	
E	25	0.5	8.0	2.0	5.5	7.0	170	◎	◎	580	◎	◎	◎	◎	
F	15	0.6	6.5	4.0	7.5	3.0	150	◎	◎	460	◎	◎	◎	◎	
G	30	0.6	14.0	1.0	3.5	8.0	150	◎	○	590	○	◎	◎	△	
비교예															
H	25	0.2	8.0	2.0	5.5	7.8	170	○	△	550	×	×	×	×	
I	45	0.55	10.5	1.0	3.5	13.0	170	△	○	630	○	◎	◎	△	결화
J	8	0.5	10.5	1.0	3.5	1.0	170	○	○	90	◎	◎	◎	◎	
K	35	0.6	26.0	2.0	7.5	9.5	160	◎	◎	570	×	△	×	×	
L	35	0.6	2.0	2.0	7.5	9.5	160	△	△	550	◎	◎	◎	○	슬러지발생
M	20	0.5	8.0	4.0	17.0	4.5	180	◎	◎	560	◎	◎	△	×	표면열폭발생
N	20	0.5	8.0	4.0	1.5	4.5	180	△	○	360	○	◎	◎	◎	
O	20	0.75	12.5	1.5	5.5	3.0	170	◎	○	380	◎	◎	◎	○	결화
P	20	0.5	8.0	2.0	6.5	4.5	100	◎	○	450	◎	△	×	×	
Q	25	0.5	8.0	2.0	7.0	7.0	220	○	○	350	○	◎	◎	◎	
R	25	0.55	10.5	0.5	7.5	7.0	160	◎	◎	470	◎	◎	◎	◎	
S	25	0.55	10.5	6.5	7.5	7.0	160	◎	◎	560	○	○	△	×	
T	20	0.5	8.0	2.0	5.5	0.4	170	○	○	360	○	×	×	×	
U	20	0.5	8.0	2.0	5.5	32.0	170	-	-	-	-	-	-	-	

상기 표 1에 나타난 바와같이, 발명예(A-G)는 크롬농도범위 및 첨가제와 실란커플링제를 본 발명의 조건범위로 혼합되어 조성한 것으로서, 우수한 물성을 나타낸 반면, 비교예(I)와 (O)의 경우에는 크롬농도 및 환원비가 높아서 용액의 겔화가 발생하고, 비교예(J)는 본 발명의 조건범위보다 크롬농도가 낮을 경우로서, 크롬부착량의 부족으로 내식성이 매우 낮게 나타났으며, 환원비가 본 발명의 조건범위보다 낮은 경우인 비교예(H)는 크로메이트 피막내에 6가 크롬함량의 과다로 자기수복효과에 의한 내식성은 우수하나 피막표면의 친수도가 상승되어 도막밀착성이 급격히 저하되는 것으로 나타났다.

또한, 인산의 함량이 본 발명의 조건범위보다도 과다하게 첨가된 비교예(K)의 경우에는 6가 크롬인산염의 생성이 활발하여 표면이 높은 친수성을 나타냄으로서 도막밀착성이 크게 저하되었으며, 비교예(L)과 같이 본 발명의 조건범위보다도 소량 첨가된 경우 표면색상이 불량하고 용액내에 침전물이 발생하는 등의 용액안정성이 감소되었다.

한편, 비교예(R)항과 같이 불소함량이 소량일때에는 내식성 향상이 거의 없지만, 함량증가에 따라 내식성은 증가하고, 5.0g/l 이상 과량첨가된 비교예(S)의 경우처럼 더 이상의 내식성 증가는 없고, 그의 크롬용출등의 다른 물성이 저하되는 것으로 나타났다.

비교예(M)는 실리카가 과다 첨가된 경우로, 실리카의 국부적 과다응집에 기인된 현상에 의해 표면에 얼룩이 나타나는 등의 표면외관이 불량하였고 비교예(N)은 소량 첨가된 경우로 표면색상이 불량하고 내식성이 크게 감소되었다.

그리고, 비교예(P)에서와 같이 건조시 강판온도가 120C 이하인 경우에는 실리카가 완전한 피막을 형성할 수 없게 되어 내식성이 떨어지고, 비교예(Q)와 같이 200C 이상으로 높은 경우에는 피막내 6가 크롬감소 및 표면의 미세균열발생으로 내식성이 급격히 감소한다.

또한, 실란커플링제의 함량이 적은 비교예(T)의 경우는 실란커플링제와 크롬 및 기타 무기물과의 반응이 충분치 못하여 내식성이 급격히 감소하며, 실란커플링제의 함량이 과다한 비교예(U)의 경우에는 반대로 반응이 활발하여 단시간내에 용액이 안정성을 잃고 용액의 겔화가 촉진되어 도포가 불가하였다.

한편, 제1도는 발명 용액(A)를 사용하여 크로메이트 피막처리했을때 강판온도 변화에 따른 내식성 차이를 비교한 것으로서, 강판온도의 증가에 따라 내식성이 증가하지만, 120C 이하, 200C 이상에서는 내식성이 급격히 감소함을 나타내고 있다.

상기한 내식성 평가이외에 건조된 크로메이트 피막이 수분과 접촉시 6가 크롬의 용출용의 평가에 있어서 발명예(A-G)의 경우는 크롬용출억제가 양호한 것으로 나타났으나, 비교예(H)에서와 같이 크롬환원비가 낮은 경우 크로메이트피막 6가 크롬의 잔존량이 증가되어 크롬용출율이 크게 증가하며, 이와같은 상황에서 피막내 크롬의 결합력을 증대시킬 목적으로 실란커플링제를 증가시킬 경우, 크롬과의 반응이 증대되어 용액의 겔화가 촉진되는 등의 용액안정성의 문제점이 대두되어 바람직하지 않다.

또한, 인산의 함량이 많은 비교예(K)와 실리카의 함량이 많은 비교예(M)의 경우는 과량의 인산 및 실리카의 영향으로 견고한 피막의 형성이 저해되어 크롬용출율이 증가되는 것으로 나타났고, 건조시 강판온도가 낮은 비교예(P)의 경우 실리카 상호간에 충분한 망상결합을 이루지 못하여 크롬용출이 높은 것으로 나타났다. 한편, 불소함량이 많은 비교예(S)의 경우에 크롬용출율이 높은 것으로 나타났으며, 실란커플링제가 비교예(T)와 같이 소량 첨가될시에는 크롬용출억제가 거의 나타나지 않는 것으로 평가되었다. 그의 비교예의 용액들로서는 발명예와 버금가는 크롬용출억제효과를 얻을 수는 있으나, 내식성 등의 기타 물성이 저하되는 것으로 나타났음을 알 수 있었다.

그리고, 제2도는 발명예(A)의 용액으로 처리된 크로메이트강판을 건조하는 경우 강판온도증가에 따른 크롬용출을 나타낸 것으로서, 끓는 물에 2분간 지시후 측정된 결과로 강판온도의 증가에 의해 크롬용출억제효과가 증가하는 것을 알 수 있었다.

상술한 바와같이, 본 발명의 크로메이트 피막처리시 크로메이트피막중의 크롬용출을 억제함으로써, 내식성이 우수하고 표면외관이 미려한 크로메이트 강판을 제공함과 동시에 작업이 간편하고 크로메이트 부착량 조절이 용이하고, 특히 환경측면에서 폐수처리 문제점을 대폭 감소시키는 효과가 있는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

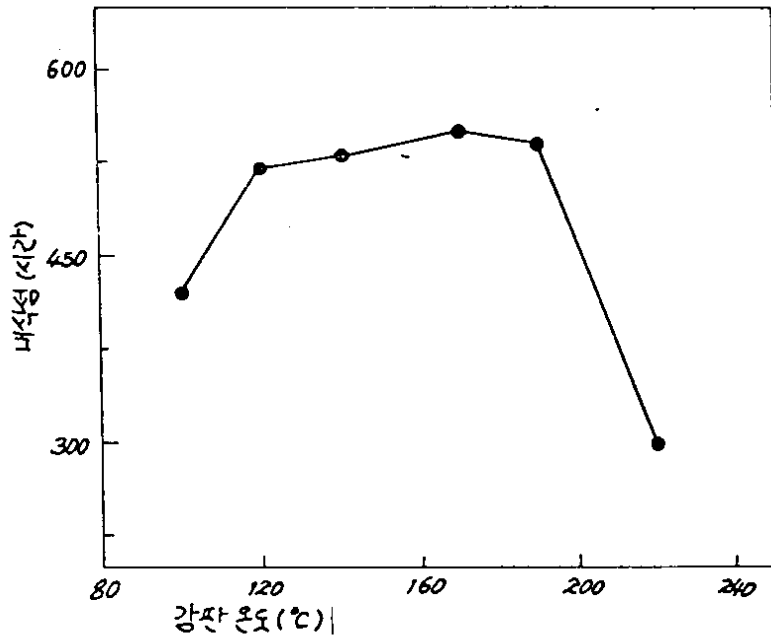
크로메이트용액에 있어서, 크롬성분이 10-40g/l이고, 크롬환원비가 0.3-0.7인 크롬용액에 인산 : 3.0-25.0g/l, 불소 : 1.0-5.0g/l, 실리카 : 3.0-15.0g/l 및 실란커플링제 : 0.05-3.0중량%가 첨가되어 조성되는 것을 특징으로 하는 크롬용출이 억제되는 크로메이트용액.

청구항 2

크로메이트강판의 제조방법에 있어서, 크롬성분이 10-40g/l이고, 크롬환원비가 0.3-0.7인 크롬용액에 인산 : 3.0-25.0g/l, 불소 : 1.0-5.0g/l, 실리카 : 3.0-15.0g/l 및 실란커플링제 : 0.05-3.0중량%가 첨가되어 조성된 크로메이트 용액을 강판에 도포한 후 120-200^oC의 강판온도에서 건조하여 크로메이트피막 처리하는 것을 특징으로 하는 크롬용출이 억제되는 크로메이트 강판의 제조방법.

도면

도면1



도면2

