

## 강판의 내식성 향상을 위한 환경 친화형 표면처리: 다중코팅에 의한 시너지 효과

전 상 익 · 박 찬 영 · 류 진 호 · 이 원 기  
부경대학교 응용화학공학부, \*POSCO 기술연구소  
(2004년 6월 8일 접수; 2004년 10월 19일 채택)

## Environmentally Friendly Surface Treatments for Improvement of Corrosion of Steel Sheets: Synergy Effect by Multicoating

Sangik Jeon, Chan-Young Park, Jin-Ho Ryou\* and Won-Ki Lee  
Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea  
\*Technical Research Laboratories, POSCO, Pohang 790-785, Korea  
(Manuscript received 8 June, 2004; accepted 19 October, 2004)

Because of the toxicity of hexavalent chromium ion, treatments of metallic surface with chromate compounds to retard corrosion are undesirable for safety control in industrial uses and protection of environment. In this study, we investigated several compounds such as inorganic, organic, and polymer materials in order to substitute the chromate conversion treatment on steel sheet. The corrosion property was investigated in a salt spray tester with 3.5 wt.% NaCl at 35°C. The results showed that the zirconium/silane/polymer triple coatings on the galvanized steel exhibited a significant retardation of corrosion. Although the multicoating system needs a complexed processing, we can confirm a possibility of development of a chromate-free chemical conversion treatment for galvanized steel sheet.

Key Words : Corrosion, Retardation, Multicoating, Chromate-free

### 1. 서 론

가전용 제품의 내구성이 크게 증대되고 고급화되어 집에 따라, 외관용으로 사용되는 강판의 장시간 사용수명이 요구되어오고 있다. 초기에 강판의 내식성을 향상시키기 위하여, 아연의 희생부식을 통한 내식성 향상을 위하여, 냉연강판에서 전기아연도금강판으로 전환되었다. 그러나, 전기아연도금강판의 경우 내식성은 크게 향상되었으나, 작업자의 손에 의한 접촉 등으로 인해 표면외관 손상 등의 문제점을 보완하기 위한 다양한 특성을 요구함에 따라 이러한 문제점을 해결코자 강판의 표면에 박막의 수지를 코팅하여 특성을 향상시키게 되었다. 이러한 목

적으로 개발된 제품들은 내지문 처리 강판, 윤활 강판, 자동차용 유기피복 강판 등이 있다. 내지문 처리 강판의 경우 내지문성을 확보하기 위해 강판 위에 박막의 수지피복처리를 행하므로써 강판과의 직접적인 접촉을 피하여 강판의 표면외관을 보호하고 인체성의 부여 등의 기능을 갖고 있다<sup>1-4)</sup>. 윤활강판은 강판의 가공성능을 대폭 향상시킨 것으로 이전에는 강판 성형시, 가공성의 확보를 위해 가공이전에 강판에 가공유를 도포한 후, 원하는 형태의 제품으로 가공을 실시하고 강판표면에 잔존하는 가공유를 제거하기 위해 용제 등을 이용하여 탈지처리를 하게 된다. 따라서 가공유 도포시, 가공유의 비산 등에 의한 작업장의 환경문제, 강판표면에 균일하게 오일이 도포되지 않은 경우, 작업대와의 직접적인 접촉 등의 문제점이 발생하며 탈지에 사용되는 용제 휘발로 작업자의 건강에 악영향을 미칠 뿐 아니라 오존층을 파괴하는 주범으로 작용하게 된다. 따

Corresponding Author : Won-Ki Lee, Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea  
Phone: +82-51-620-1689  
E-mail: wonki@pknu.ac.kr

라서, 이러한 문제점을 해결하기 위해 강판에 가공유를 대체할 수 있는 수지를 사전에 피복함으로써 가공성의 향상은 물론 작업환경의 개선과 함께 수지피복에 의한 내식성 및 내지문성의 향상을 가져오게 된다<sup>4)</sup>. 또한 내식성이 우수한 크로메이트 처리 및 박막의 수지피복처리에 의해 고내식성의 강판 제조가 가능하게 되었다. 그러나, 크로메이트 처리 제품의 크롬피막 중에 함유된 6가 크롬은 강한 산화성 및 맹독성을 보유하기 때문에 세계 여러 나라에서는 이에 대한 규제를 강화하고 있다<sup>5~10)</sup>. 이전의 연구<sup>5)</sup>에서 플라즈마 처리를 통한 무크롬 처리강판의 내식성 향상을 연구하였으나 대량생산을 위한 플라즈마 처리 설비의 어려움으로 인하여 현재까지는 상업화에 한계가 있다. 본 연구에서는 무크롬 피막처리 강판의 내식성을 향상시키기 위하여 다양한 유/무기 화합물을 일반적인 롤코팅에 의해 제조하고 얻어진 제품의 내식성과 표면외관에 대하여 연구하였다. 또한, Fig. 1에 보여진 모식도와 같이 강판의 내식성이 다층 코팅에 의한 시너지 효과를 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조

연구에 사용된 강판은 인산염(1 g/m<sup>2</sup>)처리가 된 전기아연도금재 강판 (아연층 두께: 5 μm)으로 75×150 mm<sup>2</sup> 크기로 절단하여 사용하였다. 실험에서 사용된 지르코늄 용액(ZrO)은 MEL Chemicals사의 Zirconate (2), bis(carbonato(2)-O) dihydroxy-diammonium(C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Zr) 용액 (상품명: Ammonia Zirconium Carbonate)으로 음이온성의 수산화 지르코늄 고분자로서 지르코늄의 함량은 지르코늄 옥사이드(ZrO<sub>2</sub>) 함량을 기준하여 20%였다. ZrO 수용액은 순수를 첨가하여 다양한 농도로 제조하였다. Silane coupling agent는 1,2-bis-triethoxy silyl ethane

(BTSE)로 Aldrich사에서 구입하여 정제 없이 사용하였고 경화제를 포함하는 수분산 변성폴리에틸렌 수지(modified polyethylene, MPE)는 국내의 명광화학 제품을 사용하였다. 실란용 용액을 만들기 위하여 순수수와 에탄올의 혼합용매에 초산을 가하여 pH가 4-5가 유지되도록 하였다. 만들어진 용액에 실란 화합물의 농도가 무피비로 2, 5, 10, 15%가 되도록 실란 화합물들을 첨가한 후 상온에서 2시간 이상을 교반하여 실란을 수용액을 제조하였다. 다양한 수용액을 단일 또는 다층코팅하여 제조된 강판의 특성을 고찰하였다. 75×150 mm<sup>2</sup>의 인산염처리가 된 전기아연도금재 강판을 위에서 제조한 수용액에 침지(dipping) 처리법으로 코팅하고 metal temperature (MT) 170°C에서 열처리한 뒤 수 냉각을 실시하였다.

### 2.2. 물성평가

다양한 화학처리(chemical reaction)를 실시한 시편의 외관을 관찰하기 위하여 scanning electron microscopy(SEM, JEOL JSM-6100)으로 표면외관을 관찰하였고 표면에 처리된 물질들의 조성 또는 부착을 고찰하기 위하여 electron probe microanalyzer(EPMA)를 이용한 성분분석을 병행하였다.

### 2.3. 내식성

주로 75×150 mm<sup>2</sup>의 크기의 시편에 ZrO, BTSE, MPE 등의 물질을 코팅한 시편의 하단부에 프레스를 이용하여 가공한 후 평판부위와 가공부위의 내식성을 동시에 측정하였다. 각 변을 5 mm폭으로 3M 필라멘트테이프를 봉한 후, 시편의 단면 노출을 억제한 상태에서 염수분무시험(3.5% NaCl, SUGA (Japan))을 실시하여 도금된 아연의 부식에 기인하는 초기 백청(white rust) 발생시간과 철의 부식에 기인하는 초기 적청(red rust) 발생시간을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

ZrO는 우수한 열적안정성, 전기전도성 및 낮은 독성으로 인해 다양한 응용분야를 가지고 있다<sup>3)</sup>. 본 연구에서는 강판의 내식성 향상을 위해 하지 층으로 사용되는 유해성 크롬을 대체하기 위하여 ZrO 용액에 순수를 첨가하여 농도(1-5 wt%: ZrO1 - ZrO5) 별로 수용액을 제조하여 그 특성을 고찰하였다. Fig. 2는 SEM으로 측정한 인산염처리 강판을 다양한 농도의 ZrO 수용액에 침지한 시편의 표면형상을 보여준다. 1 wt%의 용액에서 처리된 시편의 형상은 인산결정들이 명확히 관찰되나 인산염처리 강판에 생성된 침상의 인산 결정들에 비해 형상이 무디어졌음을 알 수 있다. 이러한 현상은 ZrO가 인산결정 위에 피막을 형성한 것으로 판단되며 인산과 좋은 것

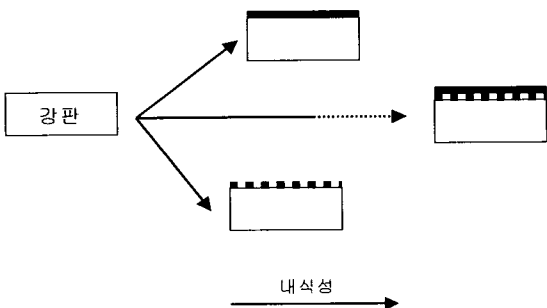


Fig. 1. Schematic representation of synergy effect by multicoating process.

The dotted line indicates the synergy effect by multicoating process on corrosion resistance.

음성을 가지는 것으로 이해 할 수 있다. 2% 용액에서는 인산염 결정사이로 형성된 ZrO 피막의 일부에 미세한 크랙이 생성된 것을 관찰 할 수 있었고 용액의 농도가 증가함에 따라 ZrO의 후막이 형성되어 하지 층의 인산결정을 관찰할 수 없으며 ZrO 피막의 크랙도 보다 크게 진행되었음을 보여준다. 이러한 마이크로 크랙형성은 크랙사이로 인산결정을 표면층으로 노출시키므로 ZrO 피막형성에 따른 내식성 향상을 크게 기대할 수 없을 것이다. ZrO 수용액의 농도에 따라 형성된 피막의 형태는 저 농도에서, 인산염 결정사이로 ZrO가 침투하여 피막을 형성하였고 고농도에서는 후막이 인산 결정위에서 형성함을 알 수 있다. 즉, 농도가 증가함에 따라 용액의 점도증가로 인하여 ZrO 수용액이 인산 결정사이로 충분히 침투하지 못하는 것으로 판단된다. 농도에 따라 형성된 피막의 형태는 차후 연구 할 내식성연구

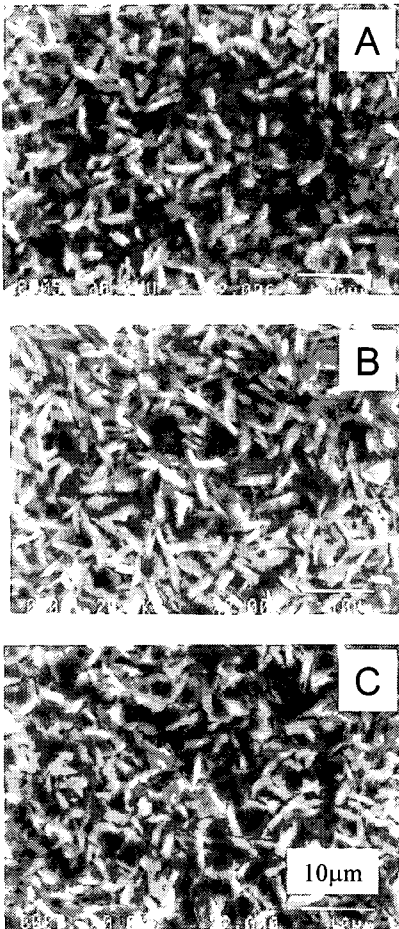


Fig. 2. SEM images of steel sheets coated by different concentrations of ZrO aqueous solutions. (A: ZrO1, B: ZrO2, C: ZrO3).

와도 밀접하게 관련될 것이다.

Table 1에서는 인산염처리 강판에 다양한 농도의 ZrO 수용액으로 침지 처리한 강판의 원소함량을 보여준다. 수용액의 농도가 증가함에 따라 Zr 함량은 증가하고 하지 층을 구성하고 있는 P와 Zn 함량은 감소한다. 이러한 결과는 낮은 농도의 수용액에서 형성된 피막은 하지 층을 충분히 덮지 못하는 것으로 판단된다. Fig. 3은 ZrO2 수용액으로 침지 처리한 강판의 Zr 분포이미지를 나타낸 것으로 균일한 코팅에 의해 지르코늄이 전체적으로 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 그러나, Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 ZrO 단독 코팅피막은 마이크로한 균열 등을 수반하기 때문에 수분 등, 부식인자들의 침투를 용이하게 하여 ZrO 코팅피막의 내식특성을 저해하게 할 가능성이 있는 것으로 판단된다. 또한, 저농도의 ZrO 수용액으로부터 형성된 피막도 관찰된 형상이미지의 배율에서는 관찰이 힘들지만 Table 1의 Zr 함량의 결과로부터 미세균열을 가질 것으로 판단되며 내식성은 피막의 균열상태와 두께에 따라 상이한 거동을 보일 것으로 예상된다. Fig. 4에서는 염수분무시험 24시간 경과시점의 ZrO 코팅시편의 평판과 가공부위에 대한 발청 양상으로 거의 대부분의 시편 전면에 걸쳐 백청이 상당부분 발생하였다. 이러한 현상은 앞서 설명하였듯이 ZrO 피막의

Table 1. Atomic % of steel sheets coated by different ZrO concentrations

Specimen	Atom %			
	P	Fe	Zn	Zr
ZrO1	11.6	4.6	80.5	3.2
ZrO2	8.4	4.5	80	6.6
ZrO3	4.8	4.8	80.7	9.6
ZrO4	6.3	4.5	78.7	10.4
ZrO5	6.3	4.5	73.6	15.4

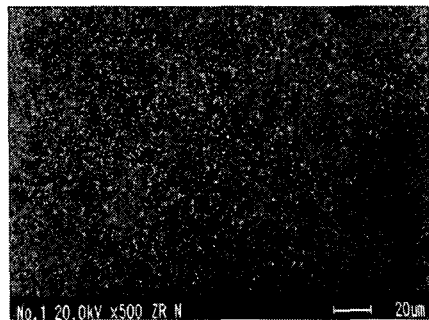


Fig. 3. Atomic mapping image of Zr for ZrO2-coated steel sheets.

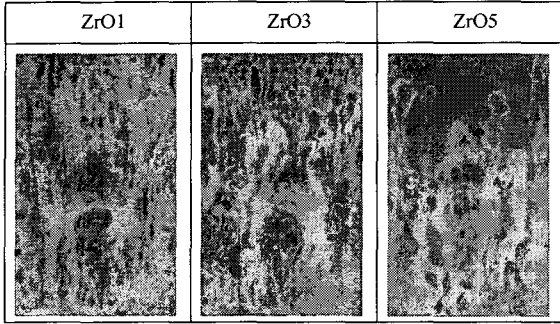


Fig. 4. Visual tests of various ZrO-coated steel sheets after 24 h in a salt fog chamber.

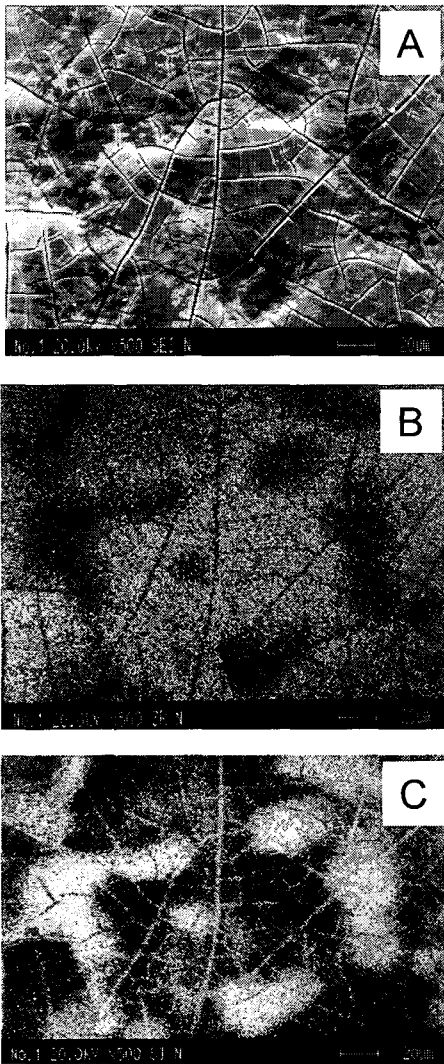


Fig. 5. SEM images of ZrO4/BTSE10 double-coated steel sheets. (A) topological, (B) Zr-mapping, and (C) Si-mapping images.

균열 틈사이로 노출된 아연도금 층의 부식에 기인하는 것으로 판단된다. 전체적으로 ZrO 수용액의 농도증가에 따라 다소 백청 발생률이 감소하나 그 차이는 미미한 정도였다.

ZrO 수용액으로 처리된 강판의 경우 표면 크랙으로 인하여 강판의 내식성 향상에 큰 영향을 주지 않았으므로 이러한 크랙을 효과적으로 봉쇄한다면 훨씬 우수한 내식성을 보일 것으로 판단된다. 따라서 이전의 연구에서 우수한 특성을 보이는 실란계 화합물을 이용하여 내식성에 대한 시너지효과를 검토하였다<sup>10~12)</sup>. ZrO의 경우, 피막의 균열로 인하여 내식성이 상대적으로 감소함으로 균열 틈새를 실란계 화합물로 처리하여, 실란계 화합물이 균열된 틈사이로 침투하면 내식성이 월등히 향상할 것으로 생각이 되어 먼저, 다양한 농도의 ZrO 수용액을 코팅한 다음, 다시 실란계 화합물인 BTSE 수용액에 재 침적하여 여러 가지 특성을 관찰하였다. ZrO 수용액의 농도는 1, 2, 3, 4, 5, 10 wt% (ZrO1 - ZrO10)로 변화시키고 BTSE 용액의 농도도 2, 5, 10 wt%로 변화하여 시편을 제조하였다. 침지 및 소부처리 조건은 앞서 처리한 조건과 동일하게 하였다. Fig. 5에서는 ZrO4-10 (ZrO4에 10%의 BTSE용액에 재 침지함을 의미) 시편의 표면형상(A), Zr(B)과 Si(C)의 분포 이미지 결과를 나타낸 것으로 Zr이 시편 전면에 걸쳐 거의 균일하게 분포되어 있으나, Si성분은 균일하게 코팅되지 않고 부분적으로 뭉쳐져 있으나 ZrO 피막의 균열된 틈사이로 BTSE 성분이 침투하였음을 보여준다. 이러한 결과는BTSE 화합물이 ZrO 피막의 균열된 틈 사이에서 침투하여 내식성을 향상시킬 수 있음을 의미한다. Fig 6은 다양한 ZrO/BTSE의 2중 코팅시편의 평판과 가공부위의 염수분무시험 24시간경과 후의 시편이다. ZrO1-2시편에서는 평판과 가공부위 모두에서 백청이 상당히 진행되었고 그 외의 시편에서는 가공부위에서만 백청이 일부 나타났다. 가공부위에서의 상대적으로 빠른 백청 발생은 가공시, 주어진 응력에 의해 ZrO 피막의 균열이 촉진되어 균열 틈 사이로 노출된 아연 층의 부식에 의한 것으로 판단된다. ZrO1의 경우, 낮은 농도로 인해 코팅된 ZrO 피막이 상당히 박막으로 인산결정사이에 형성되나 ZrO 피막내의 크랙이 미미하여 BTSE의 2차 코팅에 의해 어느 정도의 내식성을 가지고 있는 것으로 관찰되었다. 그러나, ZrO와 BTSE의 2중 코팅된 강판의 내식성은 ZrO3와 ZrO5에서 상대적으로 우수하였으며 BTSE5가 BTSE2에 비해 약간 우수한 결과를 나타내었다. 즉, 내식성 향상을 위해서는 ZrO 피막이 크랙을 줄이면서 어느 정도의 코팅두께를 가지는 것이 좋을 것으로 판단된다.

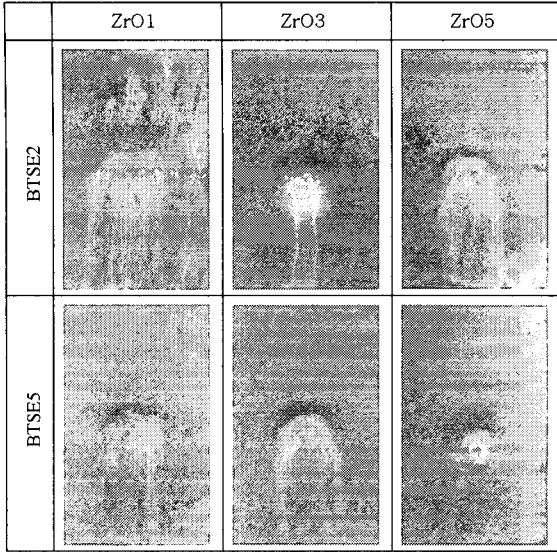


Fig. 6. Visual tests of various ZrO/BTSE double-coated steel sheets after 24 h in a salt fog chamber.

앞서 진행한 ZrO와 BTSE를 코팅한 시편들의 염수분무시험에 의한 백청과 적청의 초기 발생시간으로 내식성을 평가한 결과를 토대로 정리해 보면, ZrO 단독으로 처리하는 경우에는 처리하지 않은 인산염처리 소재강판의 내식성보다 약간 증대하는 경향을 보였고, 인산염강판에 ZrO/BTSE를 2중 코팅 처리한 시편에서 내식성이 크게 향상되는 것으로 나타났다(시너지 효과). 이전의 연구<sup>10)</sup>에서 수지를 코팅하는 경우, 시너지효과로서 내식성이 보다 월등히 향상되는 것으로 나타났으므로 앞서 기술한 조건과 동일하게 ZrO, BTSE 및 MPE를 순차적으로 코팅하여 시편을 제조하였다. 최종적으로 부착된 수지의 두께는 제조된 강판이 아크용접성을 가질 수 있도록 1 μm정도로 하였다. Fig. 7은 다양한 용액농도로 제조된 ZrO/BTSE/MPE 코팅강판의 내식성 중간평가 결과로서 96시간 경과시점의 녹 발생 양상을 나타낸 것이다. 전체적으로 평판부위보다 가공부위에서 백청이 발생하였으며 Z개수용액의 농도는 3%진후에서 초기 내식성이 약간 우수함을 보였다. 가공부위의 선호적인 백청발생은 가공시, 가해진 응력에 강판의 변형으로 인한 ZrO 피막의 부분적인 파괴로 생성된 균열부위에서 일어나는 것으로 판단된다. BTSE의 농도는 높은 농도인 5%에서 상대적으로 월등히 우수한 초기 내식성을 발휘하는 것으로 나타났다. 염수분무시험 240시간 경과시점의 녹 발생 양상은 BTSE 2%의 경우, 가공부위 전역의 백청발생과 평판부위에서도 일부 백청이 진행되었음을 보

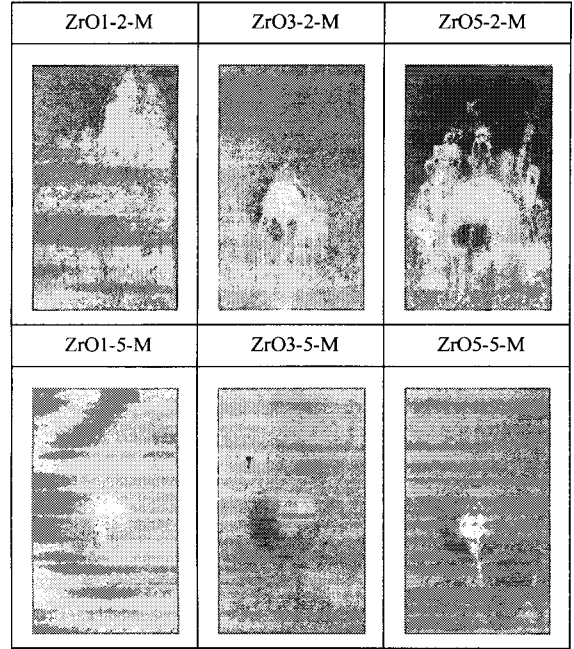


Fig. 7. Visual tests of various ZrO/BTSE/MPE triple-coated steel sheets after 96 h in a salt fog chamber.

여주었고, 앞에서 보여준 염수분무시험 96시간 경과시점의 가공부위에서 백청발생을 고려하면, 이후 150시간 (내지문 강판의 초기 적청 발생시간) 경과시점에서도 백청이 계속 진행되었다. 이러한 거동은 일반 내지문이나 윤활수지강판에 비해 적청 발생이 상당히 느리게 진행되는 것으로 나타났다. BTSE 5% 용액이 적용된 시편에서는 2%에 비해 월등히 우수한 내식성을 보이며 ZrO3-5-M를 제외하고는 가공부위 주변으로 백청이 진행되고 있음을 보여주었다.

최근 Cr-free형 자동차용 강판에 대한 특허 출원한 내용을 살펴보면 아연 또는 아연 합금 도금된 강판위에 형성된 마그네슘을 5%이상 함유하고 산성에서는 가용성이고 중성 또는 알칼리 용액에서는 난용성이 비정질 무기막을 포함하는 표면처리 강판을 소개하고 있다<sup>5,8,13,14)</sup>. 이들 강판은 가공 후 적청 5% 발생시점이 300시간 이상이면 내식성이 우수하다고 판단하였다. 따라서 본 연구에서 적용된 ZrO3-5-M 코팅 시편의 내식성 결과는 충분한 가능성을 가지고 있는 것으로 판단된다. 이상의 결과들에 대하여 Fig. 8에 요약하여 나타내었다. 강판에 ZrO 또는 BTSE만을 코팅하였을 때는 적청(5%)이 60시간 이내에 발생하였으나 ZrO/BTSE의 2중코팅은 시너지 효과에 의해 170시간 전후에서 적청이 발생하였다. BTSE/MPE의 경우, 170시간 경과 후 적청이 발

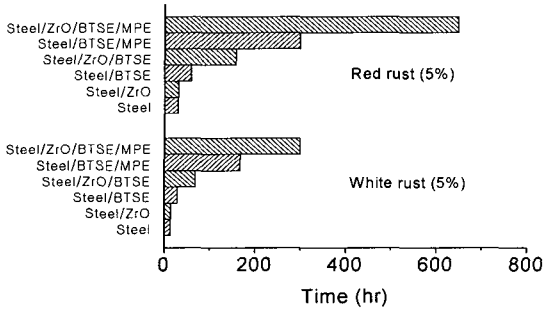


Fig. 8. Results of salt spray test of various material-coated steel sheets (flat region).

생하였으나 ZrO/BTSE/MPE 다중코팅 강판은 시너지 효과에 의해 600시간이상에서 적청이 발생하였다. 유사한 결과가 백청발생의 결과에서도 관찰되었다. 이상과 같이 ZrO를 코팅한 강판에 대한 내식성을 평가한 결과 본 실험범위에서는 전 처리로서 ZrO는 3% 수용액, BTSE 5% 수용액, 수지는 MPE 등의 조건에서 다중 코팅한 강판의 내식성이 가장 우수한 것으로 평가되었다. 지금까지의 결과가 자동차용 유기피복강판에 필적할만한 내식성을 보였고 또한 용액제조가 용이하고, ZrO와 BTSE처리에는 반응시간이 크게 요구되지 않아 침지처리 뿐 아니라 스프레이, 롤 코팅도 가능할 것으로 판단되기 때문에 비교적 손쉽게 코팅할 수 있다는 장점과 크로메이트와 동등수준 이상으로 상도도막과의 접착성이 확보될 수 있는 구조를 가지면서 나름대로 상당한 수준으로 내식성향상을 가져 왔다.

#### 4. 결 론

ZrO용액으로 코팅한 시편들의 염수분무시험에 의한 백청과 적청의 초기 발생시간으로 내식성을 평가한 결과를 토대로 정리해 보면 인산염강판에 ZrO를 단독으로 처리하는 경우에는 ZrO 피막에서의 균열로 인하여 인산염처리 소재강판의 내식성보다 약간 증대하는 경향을 보였고, ZrO/BTSE를 2중 코팅 처리한 시편에서는 ZrO의 균열 틈새를 BTSE로 채워짐으로서 내식성에 대한 시너지 효과를 나타내었고, 수지를 부가적으로 처리함으로 내식성이 월등히 향상되는 것으로 나타났다. 다중코팅에 따른 공정의 복잡함을 제외하고는 용이한 용액제조, 짧은 반응시간, 침지 및 롤 코팅도 가능하기 때문에 크로메이트 대체 일환으로 가능성은 있는 충분히 있는 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2002-

000-00034-0(2004)) 지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Foley, R. T., 1977, Corrosion and metal artefacts: A dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists, special publication 479, NBS, Washington DC, 67-76pp.
- 2) Hinton, B. W., 1991, Corrosion prevention and chromates, the end of an era?, Metal Finishing, Sept., 55-61pp.
- 3) Davis, J. R., 2000, Corrosion, ASM International, Ohio, 363-381pp.
- 4) 박찬섭, 정용균, 장삼규, 2001, 수지피복 강판의 제조와 응용, 고분자 과학과 기술, 12(5), 660-675.
- 5) Hara, T., M. Ogawa and M. Yamashita, 1982, Chromium-free type chemical conversion treatment for galvanized steel sheet, Nippon Kokan Tech. Report, 34, 49-54.
- 6) van Ooij, W. J., 1985, Industrial Adhesion Problems, Orbital Press, Oxford, UK, 75-99pp.
- 7) Honstro, S. E., J. Karlsson, W. J. van Ooij, N. Tang and H. Klang, 1996, Paint adhesion and corrosion performance of chromium-free pre-treatments of 55%Al/Zn coated steel, J. Adhesion Sci. Technol., 10, 883-870.
- 8) Dolan, S. E., 1999, Process for treating with aqueous acidic composition that is substantially free from chromium (VI), US Patent No. 5,449,414.
- 9) Aramaki, K., 2000, The healing effect of polymer films containing a non-chromate inhibitor on iron corrosion at scratched surfaces, Corros. Sci., 42, 1975-1991.
- 10) 이원기, 박찬영, 2003, 금속의 내식성향상을 위한 환경친화형 무크롬 유기화합물의 표면처리, 한국환경과학회지, 12(7), 801-807.
- 11) Sabata, A., W. J. van Ooij and R. J. Koch, 1993, The interphase in painted metals pre-treated by functional silanes, J. Adhesion Sci. Technol., 7(11), 1153-1159.
- 12) Yuan, W. and W. J. van Ooij, 1997, Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates, J. Coll. & Int. Sci., 185, 197-205.
- 13) Hager, H. E., 2000, Chromate-free protective

- coatings, US Patent No. 6,077,885.
- 14) Odashima, H. and T. Takahashi, 2000, Chromium-free, metal surface-treating composition and surface-treated metal sheet, US patent No. 6,040,054.