

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0138324 (43) 공개일자 2016년12월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C25D 11/06 (2006.01) C25D 11/08 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01) (52) CPC특허분류 C25D 11/06 (2013.01) C25D 11/08 (2013.01) (21) 출원번호 10-2016-7033011(분할) (22) 출원일자(국제) 2005년10월25일 심사청구일자 없음 (62) 원출원 특허 10-2015-7005141 원출원일자(국제) 2005년10월25일 심사청구일자 2015년03월30일 (85) 번역문제출일자 2016년11월24일 (86) 국제출원번호 PCT/US2005/038338 (87) 국제공개번호 WO 2006/047501 국제공개일자 2006년05월04일 (30) 우선권주장 10/972,591 2004년10월25일 미국(US)	(71) 출원인 헨켈 아게 운트 코. 카게아아 독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67 (72) 발명자 도란, 샤운, 이. 미국 48312 미시간 스테어링 헤이즈 유틸카 로드 37934 (74) 대리인 특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 40 항

(54) 발명의 명칭 **알루미늄 및 알루미늄 합금 코팅된 기판에 걸친 양극처리된 코팅 및 코팅된 물품**

(57) 요약

플루오르지르콘산염 및 플루오르티탄산염과 같은 착물 플루오라이드 또는 옥시플루오라이드를 포함하는 수용성 전해질을 이용하여, 알루미늄을 포함하는 제 1 코팅을 가지는 비-금속 물품 및 철계 금속 물품을 신속하게 양극 처리 하여 제 2 보호성 표면 코팅을 형성한다. 직류 또는 교류를 이용하여 백색 코팅이 물품상에 형성될 수 있다.

(52) CPC특허분류
C25D 7/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

알루미늄 또는 알루미늄 합금 코팅을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 가지는 물품의 표면에 제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법으로서:

A) 물, 그리고 이하의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 부가적인 성분을 포함하는 양극처리 용액을 제공하는 단계로서,

상기 그룹은 Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge, B 및 그 혼합물로 이루어진 군(群)으로부터 선택된 원소의:

- a) 수용성 착물 플루오라이드,
- b) 수용성 착물 옥시플루오라이드,
- c) 수분산성 착물 플루오라이드, 및
- d) 수분산성 착물 옥시플루오라이드로 이루어지는,

양극처리 용액 제공 단계;

B) 음극을 상기 양극처리 용액과 접촉된 상태로 제공하는 단계;

C) 알루미늄, 알루미늄 합금을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 상기 물품의 하나 이상의 표면에 가지는 물품을 상기 양극처리 용액내에 양극으로 위치시키는 단계; 그리고

D) 상기 제 1 보호성 코팅을 가지는 상기 하나 이상의 표면에 제 2 보호성 코팅을 형성할 수 있는 유효 시간 동안 상기 양극처리 용액을 통해 음극과 양극 사이로 전류를 통과시키는 단계를 포함하는,

제 2 보호성 코팅 형성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 보호성 코팅이 알루미늄 및 아연으로 이루어지는,

제 2 보호성 코팅 형성 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 보호성 코팅이 알루미늄 합금으로 이루어지는,

제 2 보호성 코팅 형성 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 양극처리 용액이 상기 단계 D) 중에 0℃ 내지 90℃의 온도에서 유지되는,

제 2 보호성 코팅 형성 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 물품이 철계 금속으로 이루어지며, 상기 제 1 보호성 코팅이 알루미늄-아연 합금으로 이루어지며, 그리고 상기 전류는 직류인,

제 2 보호성 코팅 형성 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 전류가 250 볼트 이하의 평균 전압을 가지는 펄스화된 직류인,

제 2 보호성 코팅 형성 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 단계 D) 중에, 상기 보호성 코팅이 분당 약 1 마이크론 두께 이상의 속도로 형성되는,

제 2 보호성 코팅 형성 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 보호성 코팅이 알루미늄으로 이루어지며, 상기 전류가 직류 또는 교류인,

제 2 보호성 코팅 형성 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 보호성 코팅이 알루미늄으로 이루어지며, 상기 제 2 보호성 코팅이 백색인,

제 2 보호성 코팅 형성 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 전류는 펄스화된 직류인,

제 2 보호성 코팅 형성 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 양극처리 용액이 H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 , H_2GeF_6 , H_3AlF_6 , HBF_4 , 그리고 그 염 및 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 착물 플루오라이드를 이용하여 준비되는,

제 2 보호성 코팅 형성 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
상기 양극처리 용액이 HF 또는 그 염을 부가적으로 포함하는,
제 2 보호성 코팅 형성 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,
상기 양극처리 용액이 킬레이트 시약을 부가적으로 포함하는,
제 2 보호성 코팅 형성 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,
아민, 암모니아, 또는 그 혼합물을 이용하여 상기 양극처리 용액의 pH를 조절하는,
제 2 보호성 코팅 형성 방법.

청구항 15

철계 금속으로 주로 이루어지며, 알루미늄을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 가지는 물품 상에 제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법으로서:

- A) Ti, Zr 및 그 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 원소의 수용성 착물 플루오라이드 및/또는 옥시플루오라이드 및 물을 포함하는 양극처리 용액을 제공하는 단계;
- B) 음극을 상기 양극처리 용액과 접촉된 상태로 제공하는 단계;
- C) 알루미늄을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 상기 물품의 하나 이상의 표면에 가지며 철계 재료로 주로 이루어지는 물품을 양극처리 용액내에 양극으로 위치시키는 단계; 그리고
- D) 상기 제 1 보호성 코팅을 가지는 하나 이상의 표면에 제 2 보호성 코팅을 형성할 수 있는 유효 시간 동안 음극과 양극 사이로 직류 또는 교류를 통과시키는 단계를 포함하는,
제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,
4 개 이상의 불소 원자, 그리고 Ti, Zr, 및 그 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원자를 포함하는 음이온을 포함하는 착물 플루오라이드를 이용하여 양극처리 용액을 준비하는,
제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , 그리고 그 염 및 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 착물 플루오라이드를 이용하여 양극처리 용액을 준비하는,

제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 착물 플루오라이드가 0.1M 이상의 농도로 양극처리 용액내로 도입되는,

제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 19

제 15 항에 있어서,

상기 제 1 보호성 코팅이 아연을 부가적으로 포함하는,

제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 20

제 15 항에 있어서,

상기 양극처리 용액이 킬레이트 시약을 부가적으로 포함하는,

제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 21

제 15 항에 있어서,

상기 양극처리 용액은 Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al 및 Ge로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 산화물, 수산화물, 탄산염화물 또는 알콕시화물인 하나 이상의 화합물 그리고 Ti 및 Zr 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 하나 이상의 착물 플루오라이드를 조합함으로써 준비되는 하나 이상의 착물 옥시플루오라이드로 구성되는,

제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 22

제 15 항에 있어서,

상기 양극처리 용액의 pH가 약 2 내지 약 6인,

제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 23

알루미늄 또는 알루미늄 합금 코팅을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 가지는 물품의 표면에 제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법으로서:

- A) Ti, Zr, Hf, Sn, Ge, B 및 그 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 원소의 수용성 착물 플루오라이드 또는 옥시플루오라이드, 그리고 불소는 포함하지만 Ti, Zr, Hf, Sn, Ge 또는 B 중 어떠한 원소도 포함하지 않는 유기산 또는 그 염을 물에 용해시킴으로써 준비되며, pH가 약 2 내지 약 6인 양극처리 용액을 제공하는 단계;
- B) 음극을 양극처리 용액과 접촉된 상태로 제공하는 단계;
- C) 알루미늄 또는 알루미늄 합금 코팅을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 상기 물품의 하나 이상의 표면에 가지는 물품을 양극처리 용액내에 양극으로 위치시키는 단계; 그리고
- D) 제 1 보호성 코팅을 가지는 하나 이상의 표면상에 제 2 보호성 코팅을 형성할 수 있는 유효 시간 동안 음극과 양극 사이로 직류 또는 교류를 통과시키는 단계를 포함하는,
- 제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,
상기 양극처리 용액의 pH가 암모니아, 아민, 알칼리 금속 수산화물 또는 그 혼합물을 이용하여 조정되는,
제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 25

제 23 항에 있어서,
상기 양극처리 용액은 킬레이트 시약을 부가적으로 포함하는,
제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 26

제 23 항에 있어서,
Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al 및 Ge로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 산화물, 수산화물, 탄산염화물 또는 알콕시화물인 하나 이상의 화합물이 상기 양극처리 용액의 준비에 부가적으로 이용되는,
제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 27

제 26 항에 있어서,
상기 제 1 보호성 코팅은 아연을 부가적으로 포함하는,
제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 28

알루미늄을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 가지는 물품의 표면상에 백색 보호성 코팅을 형성하는 방법으로서;

A) 지르코늄 또는 그 염의 수용성 착물 플루오라이드 및 지르코늄의 산화물, 수산화물, 탄산염화물을 물에서 조합함으로써 준비되며, pH가 약 3 내지 5인 양극처리 용액을 제공하는 단계;

B) 음극을 상기 양극처리 용액과 접촉한 상태로 제공하는 단계;

C) 알루미늄을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 상기 물품의 하나 이상의 표면에 가지는 물품을 양극처리 용액내에

양극으로 위치시키는 단계; 그리고

D) 제 1 보호성 코팅을 가지는 하나 이상의 표면에 백색 보호성 코팅을 형성할 수 있는 유효 시간 동안 음극과 양극 사이로 직류 또는 교류를 통과시키는 단계를 포함하는,

백색 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

H_2ZrF_6 또는 그 염을 이용하여 양극처리 용액을 준비하는,

백색 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 30

제 28 항에 있어서,

지르코늄 염기 탄산염화물을 이용하여 양극처리 용액을 준비하는,

백색 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 31

제 28 항에 있어서,

상기 제 1 보호성 코팅은 아연을 부가적으로 포함하는,

백색 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 32

제 28 항에 있어서,

상기 양극처리 용액의 pH를 약 3 내지 약 5로 조정할 필요가 있는 경우에, 약 0.1 내지 약 1 중량%의 지르코늄 염기 탄산염화물 및 약 10 내지 16 중량%의 H_2ZrF_6 또는 그 염을 물에서 조합하고 염기를 첨가함으로써 상기 양극처리 용액이 준비되는,

백색 보호성 코팅을 형성하는 방법.

청구항 33

제 1 항의 방법에 따라 제조된 생성물.

청구항 34

제조 물품으로서,

a) 알루미늄 비 함유, 마그네슘 비 함유 금속과 비-금속 재료 및 그의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 재료로 주로 이루어진 하나 이상의 표면을 가지는 기관;

b) 상기 하나 이상의 표면 상에 용융 상태로 도포되어 고체 부착 상태로 냉각되는 제 1 보호성 층;

c) 상기 제 1 보호성 층상에 부착되며 Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge 및 B의 산화물 및 그 혼합물을 포함하며 내식성을 가지고, 균일한, 부착성 제 2 보호 층을 포함하는,

제조 물품.

청구항 35

제 34 항에 있어서,

상기 제 2 보호성 층상에 페인트 층을 더 포함하는,

제조 물품.

청구항 36

제 34 항에 있어서,

상기 제 1 보호성 층은 아연을 더 포함하는,

제조 물품.

청구항 37

제 34 항에 있어서,

상기 기관은 철계 금속으로 주로 이루어지는,

제조 물품.

청구항 38

제 37 항에 있어서,

상기 기관은 강으로 주로 이루어지는,

제조 물품.

청구항 39

제 34 항에 있어서,

상기 기관은 중합 및 내화 재료로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 비-금속 재료로 이루어지는,

제조 물품.

청구항 40

제 34 항에 있어서,

상기 내식성을 가지는, 부착성 제 2 보호성 층은 지르코늄 산화물을 포함하는,

제조 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 철계(ferrous) 금속 기관의 양극처리에 관한 것이며, 주로 알루미늄 합금(예를 들어, 등록상표 갈바륨(Galvalume[®]) 또는 알루미늄으로 이루어진 코팅을 제공하여 내식성, 내열성 및 내마모성 코팅된 물품을 제공한다.

배경 기술

[0002] 기관의 철과 이질적인(dissimilar) 금속 코팅을 기관 표면 상에 구비한 철계 금속 물품은 다양한 산업 응용분야를 가진다. 이질적인 금속 코팅은 통상적으로, 알루미늄 단독으로 구성되거나, 아연과 같은 다른 금속과 조합되는 알루미늄으로 구성된다. 이러한 이질적인 금속 코팅은 철계 금속 기관에 부식 보호를 제공하지만, 시간이 지남에 따라서 자체 부식처리된다. 이질적인 금속 코팅의 부식 및 환경적 열화(劣化) 경향으로 인해, 이러한 금속 물품의 노출된 표면에 제 2 내식성 및 보호성 코팅을 제공하는 것이 유리하다. 금속 물품이 다른 표면, 미립자 물질 등과 반복 접촉될 수 있는 사용 중에 제 2 코팅 및 이질적인 금속 코팅이 손상되지 않도록, 이러한 제 2 코팅은 내마모성을 가져야 할 것이다. 내열성은 제 2 보호성 코팅의 매우 바람직한 특징이기도 하다. 코팅된 철계 금속 물품의 외관이 중요하게 여겨지는 경우에, 상기 물품에 도포되는 제 2 보호성 코팅은 부가적으로 균일하며 미려하여야 한다.

[0003] 알루미늄 및 그 합금상에 효과적이고 영구적인 보호 코팅을 제공하기 위해, 황산, 옥살산 및 크롬산 등과 같은 다양한 전해질내에서 그 금속들은 양극처리되며, 그러한 양극처리는 기관상에 알루미늄 코팅을 형성한다. 알루미늄 및 그 합금의 양극처리(anodization)는 도색(painting)이나 에나멜링(enameling) 보다 더 효과적인 코팅을 형성할 수 있으나, 아직도 최종 코팅 금속은 의도하는 용도에 대해 완전히 만족스럽지 못하다. 대부분의 코팅은 가요성(flexibility), 경도, 평활도(smoothness), 내구성, 점착성, 내열성, 산 및 알칼리의 침식에 대한 내성, 내식성, 및/또는 산업계에서 대부분 요구되는 요건의 충족을 위한 불침투성(imperviousness) 중 하나 이상이 부족하다.

[0004] 종래 기술의 공정에 따른 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 코팅된 철계 금속 기관의 양극처리는 취성 알루미늄 산화물 코팅을 야기하며, 상당한 범위로 부식 보호를 제공하기 위해서 후속적인 실링을 필요로 한다. 알루미늄, 마그네슘, 티타늄 및 아연과 같은 특정 금속만이 성공적으로 양극처리될 수 있음을 종래 기술에서 알 수 있다. 플라스틱, 내화 재료 등과 같은 전기적 비-전도성 물질은 양극처리될 수 없는 것으로 알려져 있다.

[0005] 따라서, 전술한 단점들을 가지지 않으며 내식성, 내열성, 및 내마모성을 가지는 고품질의 만족스러운 외관(pleasing appearance)의 보호성 코팅을 제공하는 알루미늄 및 알루미늄 합금을 가지는 철계 금속 물품의 대안적인 코팅 공정의 개발이 여전히 요구되고 있다.

[0006] 백색 페인트 등의 추가적인 코팅을 도포할 필요가 없도록, 금속 표면을 부식으로부터 보호할 뿐만 아니라 미려한 백색 마감(finish)을 제공하는 양극처리된 코팅을 제공하는 것이 종종 바람직할 수 있다. 예를 들어, 높은 은폐력(hiding power)을 갖는 백색의 미려한 마감을 알루미늄-코팅된 철계 금속 기관 상에 형성할 수 있는 양극처리 방법은 거의 공지되어 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 착물(complex) 플루오라이드 및/또는 착물 옥시플루오라이드를 포함하는 양극처리 용액을 이용하여 알루미늄 또는 알루미늄 합금, 예를 들어, 알루미늄-아연 합금의 코팅을 구비한 철계 금속 물품을 신속하게 양극처리하여 내식성 및 내마모성을 가지는 보호성 코팅을 형성한다. 양극처리 용액은 수용성이며, Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge 및 B로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 원소의 수용성 및 수분산성 착물 플루오라이드 및 옥시플루오라이드로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함한다. 본 명세서에서 "용액"이라는 용어의 사용이 모든 존재 성분이 필수적으로 완전히 용해 및/또는 분산된다는 것을 의미하지는 않는다. 본 발명의 일부 양극처리 용액은 이용 중,

소량의 슬러지를 욕 내에 침전시키거나 조성하며, 이는 성능에 부정적 영향을 미치지 않는다. 특히, 본 발명의 바람직한 실시예에서, 양극처리 용액은 하기의 성분: 즉

- [0008] (a) 수용성 및/또는 수분산성 인 산소산염, 이때, 양극 처리 용액의 인의 농도가 0.3M 이상이다;
- [0009] (b) Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge 및 B로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 원소들의 수용성 및/또는 수분산성 착물 플루오라이드;
- [0010] (c) 수용성 및/또는 수분산성 지르코늄 산소산염;
- [0011] (d) 수용성 및/또는 수분산성 바나듐 산소산염;
- [0012] (e) 수용성 및/또는 수분산성 티타늄 산소산염;
- [0013] (f) 수용성 및/또는 수분산성 알칼리 금속 플루오라이드;
- [0014] (g) 수용성 및/또는 수분산성 니오븀 염;
- [0015] (h) 수용성 및/또는 수분산성 몰리브덴 염;
- [0016] (i) 수용성 및/또는 수분산성 망간 염;
- [0017] (j) 수용성 및/또는 수분산성 텅스텐 염; 및
- [0018] (k) 수용성 및/또는 수분산성 알칼리 금속 수산화물;로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함한다.
- [0019] 본 발명의 다른 실시예에서, 니오븀, 몰리브덴, 망간, 및/또는 텅스텐 염이 지르코늄 및/또는 티타늄의 세라믹 필름에 함께-부착(co-deposited)된다.
- [0020] 본 발명의 방법은 음극을 양극처리 용액과 접촉한 상태로 제공하는 단계, 양극처리 용액 내에서 물품을 양극으로 위치시키는 단계, 및 물품의 표면에 보호성 코팅을 형성하는 유효 전압 및 시간동안 양극처리 용액을 통해 전류를 통과시키는 단계를 포함한다. 맥동 직류 또는 교류가 바람직하다. 맥동 전류를 이용할 때, 선택된 양극처리 용액의 조성에 따라, 평균 전압은 바람직하게 250 볼트 이하, 보다 바람직하게, 200 볼트 이하, 또는 보다 더 바람직하게, 175 볼트 이하이다. 맥동 전류가 이용될 때, 피크 전압은 600 볼트 이하, 바람직하게 500 볼트 이하, 보다 바람직하게 400 볼트 이하인 것이 바람직하다. 일 실시예에서, 맥동 전류를 위한 피크 전압은 600, 575, 550, 525, 500 볼트 이하(뒤로 갈수록 보다 바람직하다)이고, 이와 별개로 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400 볼트 이상이다. 교류가 이용될 때, 전압은 약 200 내지 약 600 볼트의 범위를 가질 수 있다. 다른 교류 실시예에서, 전압은 600, 575, 550, 525, 500 볼트(뒤로 갈수록 더 바람직하다)이며, 이와 별개로 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400 볼트 이상이다.
- [0021] 본 발명의 목적은 알루미늄 또는 알루미늄 합금 코팅을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 가지는 물품의 표면에 제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법을 제공하는 것으로서 그 방법은: 물, 그리고 이하의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 부가적인 성분을 포함하는 양극처리 용액을 제공하는 단계로서, 상기 그룹은 Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge, B 및 그 혼합물로 이루어진 군(群)으로부터 선택된 원소의:
- [0022] (a) 수용성 착물 플루오라이드,
- [0023] (b) 수용성 착물 옥시플루오라이드,
- [0024] (c) 수분산성 착물 플루오라이드, 및
- [0025] (d) 수분산성 착물 옥시플루오라이드로 이루어진 양극처리 용액을 제공하는 단계; 음극을 양극처리 용액과 접촉된 상태로 제공하는 단계; 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 물품의 하나 이상의 표면에 가지는 물품을 양극처리 용액 내에 양극으로 위치시키는 단계; 그리고 제 1 보호성 코팅을 가지는 하나 이상의 표면에 제 2 보호성 코팅을 형성할 수 있는 유효 시간 동안 양극처리 용액을 통해 음극과 양극 사이로 전류를 통과시키는 단계를 포함한다. 제 1 보호성 코팅은 알루미늄 및/또는 알루미늄-아연 합금을 포함하는 알루미늄 합금을 포함할 수 있다. 양극처리 용액의 pH는 암모니아, 아민, 알칼리 금속 수산화물 또는 그 혼합물을 이용하여 조정될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 목적은 제 1 보호성 코팅이 알루미늄 또는 알루미늄 및 아연으로 구성되며, 바람직하게, 전류는 맥동 직류 또는 교류인 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 물품이 철계 금속, 바람직하게, 강

으로 구성되며, 제 1 보호성 코팅이 알루미늄-아연 합금으로 구성되며, 전류가 직류인 방법을 제공하는 것이다. 전류는 맥동 직류일 수 있다. 맥동 직류의 평균 전압은 일반적으로 200 볼트 이하이다.

[0027] 본 발명의 다른 목적은 제 2 보호성 코팅이 분당 1 마이크론 이상의 두께의 속도로 형성되는 방법을 제공하는 것이다.

[0028] 본 발명의 다른 목적은 양극처리 용액이 H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 , H_2GeF_6 , H_3AlF_6 , HBf_4 , 그리고 그 및 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 착물 플루오라이드를 이용하여 준비된다. 본 발명의 방법은 HF 또는 그 염 및/또는 킬레이트 시약을 부가적으로 포함하는 양극처리 용액을 포함할 수도 있다.

[0029] 본 발명의 목적은 알루미늄을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 가지며 주로 철계 재료로 구성되는 물품 상에 제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법을 제공하는 것이기도 하며, 상기 방법은: Ti, Zr 및 그 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 원소의 수용성 착물 플루오라이드 및/또는 옥시플루오라이드 및 물로 구성되는 양극처리 용액을 제공하는 단계; 음극을 양극처리 용액과 접촉된 상태로 제공하는 단계; 알루미늄을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 물품의 하나 이상의 표면에 가지며 철계 금속으로 주로 구성되는 물품을 양극처리 용액 내에 위치시키는 단계; 및 제 1 보호성 코팅을 가지는 표면 상에 제 2 보호성 코팅을 형성할 수 있는 유효 시간 동안 음극과 양극 사이로 교류 또는 170 볼트 이하의 평균 전압을 가지는 맥동 직류를 통과시키는 단계를 포함한다. 본 실시예의 다른 목적은 4 개 이상의 불소 원자 그리고 Ti, Zr, 및 그 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원자를 포함하는 음이온을 포함하는 착물 플루오라이드, 바람직하게, H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , 그리고 그 염과 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 착물 플루오라이드를 이용하여 제조되는 양극처리 용액을 준비하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 양극처리 용액이 Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al, 및 Ge로 구성되는 그룹으로 선택되는 하나 이상의 원소의 산화물, 수산화물, 탄산염화물 또는 알콕시화물(alkoxide)인 하나 이상의 화합물, 그리고 Ti 및 Zr로 구성되는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 하나 이상의 착물 플루오라이드를 조합시킴으로써 준비되는 하나 이상의 착물 옥시플루오라이드로 구성되는 방법을 제공하는 것이다. 본 실시예의 다른 목적은 양극처리 용액의 pH가 약 2 내지 약 6인 것이다.

[0030] 본 발명의 다른 목적은 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 가지는 물품의 표면에 제 2 보호성 코팅을 형성하는 방법을 제공하는 것이며, 상기 방법은: Ti, Zr, Hf, Sn, Ge, B, 및 그 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 원소의 수용성 착물 플루오라이드, 옥시플루오라이드, 비-플루오라이드, 수용성 염 또는 착물을 용해시킴으로써 제조되며, pH가 약 2 내지 약 6인 양극처리 용액을 제공하는 단계; 음극을 양극처리 용액과 접촉한 상태로 제공하는 단계; 알루미늄 또는 알루미늄 합금 코팅을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 물품의 하나 이상의 표면에 가지는 물품을 양극처리 용액 내에 양극으로 위치시키는 단계; 및 제 1 보호성 코팅을 가지는 표면 상에 제 2 보호성 코팅을 형성할 수 있는 유효 시간 동안 양극과 음극 사이에 교류 또는 175 볼트 이하의 평균 전압을 가지는 맥동 직류를 통과시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 다른 목적은 Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al 및 Ge로 구성되는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 산화물, 수산화물, 탄산염화물, 알콕시화물인 하나 이상의 화합물이 양극처리 용액을 준비하는데 부가적으로 이용되는 것이다.

[0031] 본 발명의 다른 목적은 알루미늄을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 가지는 물품의 표면에 백색 보호성 코팅 형성 방법을 제공하는 것이며, 상기 방법은 지르코늄 또는 그 염의 수용성 착물 플루오라이드, 바람직하게, H_2ZrF_6 또는 그 염, 및 지르코늄의 산화물, 수산화물, 탄산염화물 또는 알콕시화물을 물에서 조합함으로써 준비되는 양극처리 용액을 제공하는 단계; 음극을 양극처리 용액과 접촉하는 상태로 제공하는 단계; 알루미늄을 포함하는 제 1 보호성 코팅을 가지는 물품을 양극처리 용액 내에 양극으로 위치시키는 단계; 및 표면 상에 백색 보호성 코팅을 표면 상에 형성할 수 있는 유효 시간 동안 음극과 양극 사이로 교류 또는 175 볼트 이하의 평균 전압을 가지는 맥동 직류를 통과시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 또 다른 목적은 양극처리 용액의 pH를 약 3 내지 약 5로 조정할 필요가 있는 경우에, 약 0.1 내지 약 1 중량%의 지르코늄 염기 탄산염화물 및 약 10 내지 16 중량%의 H_2ZrF_6 또는 그 염을 물에 조합하고 염기를 첨가함으로써 상기 양극처리 용액이 준비되는 방법을 제공하는 것이다. 제 1 보호성 코팅은 부가적으로 아연을 포함하는 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명의 다른 목적은 전술된 공정에 따라 제조된 생성물을 제공하는 것이다.

[0033] 본 발명의 다른 목적은 알루미늄 비 함유(non-aluminiferous), 마그네슘 비 함유 금속과 비-금속 재료 및 그 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 재료로 주로 이루어지는 하나 이상의 표면을 가지는 기판; 하나 이상의 표면에 용융 상태로 도포되어, 고체 부착 상태까지 냉각되는, 알루미늄을 포함하는 제 1 보호성 층; Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge, 및 B의 산화물 및 그 혼합물, 바람직하게는 지르코늄 및/또는 티타늄 산화물을 포함하며 상기

제 1 보호성 층 상에 부착되는 내식성의 균일한 점착성의 제 2 보호성 층;을 포함하는 제조 물품을 제공하는 것이다. 기관은 강과 같은 철계 금속으로 주로 이루어질 수 있으며, 또는, 중합 및 내화 재료로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 비-금속 재료로 이루어질 수 있다. 본 발명의 다른 목적은 본 원에 기재되는 바와 같이 제 1 보호성 층 및 제 2 보호성 층을 가지며, 제 2 보호성 층 상에 페인트 층 또는 자기(porcelain)층을 더 포함하는 물품을 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 청구범위 및 실험예를 제외하고, 또는 명백히 표시된 경우를 제외하고, 재료의 양 또는 반응 조건들 및/또는 이 용을 나타내는 본 명세서의 모든 수치적인 양은 본 발명의 범위를 규정하는데 있어서 "약"이라는 단어를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 그러나, 언급되는 수치 범위내의 실시가 일반적으로 바람직하다. 또한, 상세한 설명에서, 명백하게 반대로 기재되어 있지 않다면: 백분율, "부(part of)" 및 비율 값들은 중량 또는 질량을 기준으로 하는 것이고; 본 발명과 관련한 해당 목적에 적합한 또는 바람직한 물질의 그룹이나 분류에 대한 설명은 그 그룹 또는 분류의 둘 이상의 개체수의 혼합물들도 마찬가지로 적합하거나 바람직하다는 것을 의미하며; 화학적 용어에서 성분에 관한 설명은, 다른 성분이 첨가될 때 조성물내에 이미 존재하는 하나 이상의 성분과 새롭게 첨가되는 하나 이상의 성분 사이의 화학적 반응에 의해 조성물내에서 인시츄(in situ) 생성된 성분들 또는 상세한 설명내에서 특정된 임의 조합에 대한 첨가 시점에서의 성분들을 나타내는 것이며; 이온 형태의 성분에 관한 설명은 조성물에 첨가된 임의 물질에 대해 또는 전체적으로 조성물에 대해 전기적 중성을 제공할 수 있는 충분한 대응 이온의 존재를 추가적으로 의미하며; 그에 따라 바람직하게 함축적으로 특정된 임의 대응 이온은, 가능한 범위까지, 이온 형태로 명백하게 특정된 기타 성분들 중에서 선택되며; 그렇지 않은 경우, 본 발명의 목적에 부정적으로 작용하는 대응 이온을 피하는 것을 제외하고, 그러한 대응 이온은 자유롭게 선택될 수 있을 것이며; "페인트"라는 용어 및 그 용어의 문법적으로 변형된 표현은 예를 들어 락카, 전해도장(electropaint), 셸락(shellac), 탑 코트(top coat), 베이스 코트, 컬러 코트 등으로 알려져 있는 보호성 외부 코팅의 기타 특정된 타입을 포함할 수 있으며; "몰(mole)"은 "그램 몰"을 의미하고, 그 단어 자체 및 그 단어의 모든 문법적 변형은 그 내부에 존재하는 모든 타입 및 개체수의 원자들에 의해 규정되는 임의 화학적 종(species)에 대해 사용될 수 있을 것이며, 이때 그 화학 종은 이온 물질, 중성 물질, 불안정 물질, 잘 규정된 분자를 가지는 가설적으로(hypothetical) 또는 사실적으로 안정한 중성 물질이든 지의 여부에 관계없으며; "용액", "용해가능한", "균질한" 등의 용어는 진정한 평형 용액 또는 균질성(homogeneity) 뿐만 아니라 분산(dispersion)도 포함하는 것으로 이해하여야 한다.

[0035] 본 발명에 따라 양극처리되는 공작물은 알루미늄 또는 마그네슘이 아닌 다른 재료로 주로 이루어진다. 제 1 보호성 코팅으로 코팅한 후에, 재료가 양극 반응을 위해 요구되는 물품의 전기적 전도성을 간섭하지 않는다면, 이러한 재료는 철계 금속, 비-철 금속 또는 비-금속성 금속일 수 있다. 비 제한 예로서, 적합한 기관은 상부에 알루미늄의 제 1 보호성 코팅을 가지는 강 기관을 포함하는, 알루미늄 처리된 강 및 알루미늄-아연 합금 코팅된 강을 포함하며, 예를 들어, 55% Al-Zn 합금 코팅된 시이트 강인 등록상표 갈바륨(GALVALUME[®])이 있으며, 이는 인터내셔널 스틸 그룹(International Steel Group), 도파스코 아이엔씨(Dofasco Inc.), 미국 스틸 코퍼레이션(United State Steel Corp.), 휠링-니썬, 아이엔씨(Wheeling-Nisshin, INC.)에 의해 시판된다. 다른 예의 기관은 등록상표 징크칼륨(Zincalume[®])의 명칭으로 스틸스케이프 아이엔씨(Steelscape Inc.)에 의해 제조되어 시판되며, 등록상표 진트로-알룸(Zintro-Alum[™])의 명칭으로 인더스트리아스 몬테리 에스.에이.(Industrias Monterrey S.A.)에 의해 제조되어 시판되며, 등록상표 갈발(Galval[™])의 명칭으로 갈바크 에스.에이.데(Galvak S.A.de)에 의해 제조되어 시판된다.

[0036] 제 1 실시예에서, 제 1 보호성 코팅은 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 이상, 및 100 중량%(뒤로 갈수록 보다 더 바람직하다)의 알루미늄을 포함하는 금속이다. 제 2 실시예에서, 제 1 보호성 코팅은 합금을 포함하며, 상기 합금의 알루미늄의 양은 바람직하게는 30 중량% 이상 70 중량% 이하이며, 가장 바람직하게는 40 내지 60 중량%이다. 제 3 실시예에서, 제 1 보호성 코팅은 주로 아연으로 이루어지며, 알루미늄은 10 중량%, 7 중량% 또는 5 중량% 이하를 포함한다.

[0037] 공작물의 양극처리를 실시하는 중에, 양극처리 용액이 이용되며, 상기 양극처리 용액은 약 0℃ 내지 약 90 ℃ 사이의 온도에서 유지되는 것이 바람직하다. 약 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50℃ 이상(뒤로 갈수록 더 바람직하다), 그리고 약 88, 86, 84, 82, 80, 75, 70, 65℃ 이하(뒤로 갈수록 보다 더 바람직하다)의 온도가 바람직하다.

다.

- [0038] 양극처리 공정은 공작물의 적어도 일부를 양극처리 용액 내에 침지(immerse)시키는 단계를 포함하며, 상기 용액은 바람직하게 욕조(bath), 탱크 또는 기타 컨테이너 내에 수용된다. 제 1 보호성 코팅을 가지는 물품(공작물)이 양극으로 작용한다. 또한, 상기 공작물에 대한 음극인 제 2 금속 물품이 양극처리 용액 내에 위치된다. 그 대신에, 양극처리 용액이 공작물(양극)에 대한 음극인 컨테이너 내에 위치된다. 맥동 전류를 이용하는 경우, 양극처리 용액과 접촉하는 물품의 표면에 원하는 두께의 코팅이 형성될 때까지, 250 볼트, 200 볼트, 175 볼트, 150 볼트, 125 볼트(뒤로 갈수록 더 바람직하다) 이하의 평균 전위(voltage potential)가 전극들에 걸쳐 인가된다. 통상적으로 양극처리되지 않는 기관, 예를 들어, 철계 금속 또는 비-금속성 기관을 가지는 물품이 결과적으로 얻어지며, 현재는 양극처리 용액으로부터의 금속 산화물을 포함하는 양극처리된 층을 포함하며, 철계 금속 또는 보호성 코팅을 포함하는 하나 이상의 표면을 갖는다. 특정 양극처리 용액 조성이 이용될 때, 100 볼트 이하의 평균 전압에서도 양호한 결과가 얻어질 수 있다. 내식성 및 내마모성 보호성 코팅의 형성이 물품의 표면에 가시광선 발광 방전(visible light-emitting discharge)(본 명세서에서 "플라즈마"라고도 한다. 단, 그러한 용어의 사용이 진정한 플라즈마가 존재한다는 것을 의미하지는 않는다.)을 (연속적으로 또는 간헐적으로 또는 주기적으로) 일으키는데 효과적인 양극처리 조건과 종종 연관된다는 것이 관찰되었다.
- [0039] 맥동 전류 또는 펄싱 전류가 바람직할 수 있다. 직류가 이용되는 것이 바람직하지만, 교류도 이용될 수 있다 (그러나, 일부 조건 하에서는, 코팅 형성의 속도가 AC를 이용하는 것보다 낮을 수 있다). 전류의 주파수는 약 10 내지 10,000 헤르츠의 범위일 수 있다.
- [0040] 바람직한 실시예에서, 전류는 표준 사각파형(normal square wave form)이다. 각각의 연속적인 전압 펄스들 사이의 "오프(off)" 시간은 바람직하게는, 전압 펄스의 약 10% 내지 전압 펄스의 약 1000% 동안 지속된다. "오프" 기간 동안에, 전압이 영(zero)으로 강하될 필요는 없다(즉, 전압은 상대적으로 낮은 하한치(baseline) 전압과 상대적으로 높은 상한치(ceiling) 전압 사이에서 반복될 수 있다). 그에 따라, 하한치 전압은 피크 인가 상한치 전압의 0% 내지 99.9%의 전압으로 조정될 수 있을 것이다. 낮은 하한치 전압(예를 들어, 피크 상한치 전압의 30% 미만)은 주기적인 또는 간헐적인 가시광선 발광 방전을 생성하는데 유리한 경향이 있으며, 그 보다 높은 하한치 전압(예를 들어, 피크 상한치 전압의 60% 초과)은 연속적인 플라즈마 양극처리(0.1-0.2 초의 인가의 시력 잔상 재생율(frame refresh rate)에 상대적인)를 초래하는 경향이 있다. 전류는 주파수 발생기에 의해 활성화되는 전자적 또는 기계적 스위치들로 펄스화될 수 있다. 평방 피트당 평균 암페어는 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 105, 110, 115 이상(뒤로 갈수록 더 바람직하다), 그리고 적어도 경제성을 고려하여 300, 275, 250, 225, 200, 180, 170, 160, 150, 140, 130, 125 이하(뒤로 갈수록 더 바람직하다)이다. 보다 복잡한 파형, 예를 들어 AC 성분을 가지는 DC 신호를 이용할 수도 있다. 또한, 200 내지 600 볼트가 바람직한 전압을 가지는 교류를 이용할 수도 있다. 양극처리 용액내의 전해질의 농도가 높을수록, 보다 낮은 전압으로도 여전히 만족스러운 코팅을 부착할 수 있다.
- [0041] 이하에서 보다 상세히 설명하는 바와 같이, 본 발명의 공정에서 수많은 타입의 양극처리 용액을 성공적으로 이용할 수 있을 것이다. 그러나, 금속, 반금속, 및/또는 비-금속 원소를 포함하는 다양한 종류의 수용성 및/또는 수분산성 음이온 종(anionic species)이 양극처리 용액의 성분으로 이용하기에 적합한 것으로 믿어진다. 대표적인 원소는, 예를 들어, 인, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 주석, 게르마늄, 보론, 바나듐, 플루오라이드, 아연, 니오븀, 몰리브덴, 망간, 텅스텐 등(상기 원소들의 조합을 포함한다)을 포함한다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, 양극처리 용액의 성분은 티타늄 및/또는 지르코늄이다.
- [0042] 이론에 한정됨이 없이, 이하에서 보다 상세하게 설명하는 착물 플루오라이드 또는 옥시플루오라이드 종의 존재 하에서 서로 상이한 금속 코팅을 가지는 철계 금속 물품을 양극처리함으로써, 금속/반금속 산화물 세라믹(O, OH 및/또는 F 리간드를 포함하는 부분적으로 가수분해된 유리(glass)를 포함함) 또는 금속/비금속 화합물로 이루어진 표면 필름이 형성되는 것으로 생각되며, 이때 표면 필름을 포함하는 상기 금속은 제 1 보호성 코팅을 포함하는 서로 상이한 금속으로부터의 금속 및 착물 플루오라이드 또는 옥시플루오라이드 종으로부터의 금속을 포함한다. 본 발명에 따른 양극처리 중에 종종 발생하는 플라즈마 또는 스파킹(sparking)은 음이온 종을 불안정하게 하는 것으로 믿어지며, 그에 따라 그러한 종의 특정 치환기 또는 리간드가 O 및/또는 OH에 의해 대체(replace) 또는 수화되게 하거나 또는 금속-유기 결합이 금속-O 또는 금속-OH 결합에 의해 대체되게 한다. 그러한 수화 및 대체 반응에 의해 종들이 덜 수용성 또는 수분산성을 가지게 되고, 그에 따라 제 2 보호성 코팅을 형성하는 산화물 표면 코팅의 형성이 추진된다. 양극 영역 내 산소 과산화물 및 산소기의 인 시츄 생성은 착물의 가수분해에 기여하는 것으로도 생각된다.

[0043] 이용되는 양극처리 용액은 물, 그리고 Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge 및 B (바람직하게, Ti 및/또는 Zr)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 원소의 하나 이상의 착물 플루오라이드 또는 옥시플루오라이드를 포함한다. 착물 플루오라이드 또는 옥시플루오라이드는 수용성 또는 수분산성이고, 바람직하게 Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge 또는 B로 이루어진 그룹으로부터 선택된 원소의 하나 이상의 원자 및 하나 이상의 불소 원자를 포함하는 음이온을 포함한다. 바람직하게, 착물 플루오라이드 및 옥시플루오라이드(소위 당업자가 "플루오로메탈레이트(fluorometallates)"라고도 한다)는 이하의 일반 실험 화학식 1에 따른 분자들을 가지는 물질이다.

화학식 1



[0044]

[0045] 이때 각각의 p, q, r, 및 s 는 음이 아닌 정수를 나타내고; T는 Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge, 및 B로 이루어진 그룹에서 선택된 화학적 원자 기호(symbol)를 나타내고; r 은 1 이상이고; q 는 1 이상이며; 그리고 T가 B를 나타내지 않는 경우에, (r+s)는 6 이상이다. 하나 이상의 H 원자는 암모늄, 금속, 알칼라인 회토류 금속 또는 알칼리 금속 양이온과 같은 적합한 양이온에 의해 대체될 수 있다(예를 들어, 염이 수용성 또는 수분산성인 경우에, 착물 플루오라이드는 염의 형태일 것이다).

[0046] 적합한 착물 플루오라이드의 예시적인 예를 들면, H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 , H_3AlF_6 , 및 HBF_4 그리고 그 들의 염(전체적으로 그리고 부분적으로 중성화된) 및 혼합물을 포함한다. 적절한 착물 플루오라이드 염의 예를 들면, SrZrF_6 , MgZrF_6 , Na_2ZrF_6 및 Li_2ZrF_6 , SrTiF_6 , MgTiF_6 , Na_2TiF_6 및 Li_2TiF_6 를 포함한다.

[0047] 바람직하게, 양극처리 용액내의 착물 플루오라이드 및 착물 옥시플루오라이드의 전체 농도는 약 0.005M 이상이다. 일반적으로, 임의의 용해도 제한을 제외하고, 바람직한 상한 농도 제한은 없다. 양극처리 용액내의 착물 플루오라이드 및 착물 옥시플루오라이드의 총 농도가 0.005, 0.010, 0.020, 0.030, 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60 M 이상인 것이 바람직하고, 경제성만을 고려할 때, 2.0, 1.5, 1.0, 0.80 M(뒤로 갈수록 더 바람직하다) 이하인 것이 바람직하다.

[0048] 특히 pH 가 높을 때, 착물 플루오라이드 또는 옥시플루오라이드의 용해도 개선을 위해, 전해질 조성물내에 불소는 포함하나 Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge 또는 B 의 원소는 포함하지 않는 무기산(또는 무기염)을 포함하는 것이 바람직하다. 바람직하게, 암모늄 바이플루오라이드와 같은 플루오르화 수소산 또는 플루오르화 수소산의 염이 무기산으로 사용된다. 무기산이 착물 플루오라이드 또는 옥시플루오라이드의 조기(premature) 폴리머화 또는 응축을 방지하거나 예방하는 것으로 믿어지며, 그렇지 않은 경우에는(특히 불소대 T의 원자비가 6인 착물 플루오라이드의 경우에는), 착물 플루오라이드 또는 옥시플루오라이드가 느리게 자발적으로 분해되어 비-수용성 산화물을 형성하기 쉽다. 헥사플루오르티타닉 산 및 헥사플루오르지크로닉 산의 특정 상업적 공급원이 무기산 또는 무기염과 함께 공급되나, 본 발명의 특정 실시예에서 무기산 또는 무기염을 첨가하는 것이 보다 더 바람직하다.

[0049] 킬레이트 시약, 특히 니트릴로트리아세틱 산, 에틸렌 디아민 테트라아세틱 산, N-히드록시에틸-에틸렌디아민 트리아세틱 산, 또는 디에틸렌-트리아민 펜타아세틱 산 또는 그 염과 같이 분자당 둘 이상의 카르복실릭 산을 포함하는 킬레이트 시약도 양극처리 용액에 포함될 수 있다. 다른 IV 족 화합물, 예를 들어, Ti 및/또는 Zr 옥살레이트 및/또는 아세테이트가 이용될 수 있고, 양극처리 용액의 양극 부착을 방해하지 않고 일반적인 욕의 수명(bath lifespan)을 단축시키지 않는 것으로 소위 당업계에 공지된 아세틸아세토네이트와 같은 기타 안정화 리간드가 이용될 수 있다. 특히, 에너지화된 양극처리 용액내에서 원하는 효과 없이 폴리머화되거나 분해되는 유기 물질을 피할 필요가 있다.

[0050] 적합한 착물 옥시플루오라이드는 하나 이상의 착물 플루오라이드를 Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al, 또는 Ge로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 원소의 산화물, 수산화물, 탄산염화물, 카르복시산염 또는 알콕시화물인 하나 이상의 화합물과 조합함으로써 준비될 수 있다. 본 발명의 양극처리 용액의 준비에 이용될 수 있는 이러한 타입의 적합한 화합물의 예를 들면, 지르코늄 염기성 탄산염화물, 지르코늄 아세테이트 및 지르코늄 수산화물이 포함되며, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 이용하기에 적합한 착물 옥시플루오라이드의 준비와 관련한 내용이 본 명세서에서 참조하는 미국 특허 제 5,281,282 호에 개시되어 있다. 양극처리 용액을 구성하기 위해 이용되는 이러한 화합물의 농도는 0.0001, 0.001 또는 0.005 몰/kg(뒤로 갈수록 보다 더 바람직하다)(사용되는

화합물내에 존재하는 Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al, 및/또는 Ge 원소의 물을 기초로 계산됨) 이상인 것이 바람직하다. 이와 독립적으로, 착물 플루오라이드의 몰/kg의 농도 대 산화물, 수산화물, 탄산염화물, 또는 알콕시화물 화합물의 몰/kg의 비율이 0.05:1, 0.1:1, 또는 1:1 이상(뒤로 갈수록 보다 더 바람직하다)인 것이 바람직하다.

[0051] pH 조정제는 양극처리 용액내에 존재할 수 있으며, 적합한 pH 조정제는 비제한 예로서, 암모니아, 아민, 알칼리 금속 수산화물 또는 다른 염기를 포함한다. pH 조정제의 양은 원하는 pH를 달성하기 위해 요구되는 양으로 제한되며 양극처리 욕 내에 이용되는 전해질의 형태에 따라서 달라진다. 바람직한 실시예에서, pH 조정제의 양은 1% w/v 미만이다. 일반적으로, 본 발명의 실시예에서 양극처리 용액의 pH를 중 산성(midly acidic)(예를 들어, pH가 약 2.5 내지 약 5.5, 바람직하게는 약 3 내지 약 5)으로 유지하는 것이 바람직하다.

[0052] 본 발명의 특정 실시예에서, 양극처리 용액은 크롬, 과망간산염, 붕산염, 황산염, 유리(free) 플루오라이드 및/또는 유리 옥시플루오라이드가 실질적으로(보다 바람직하게, 완전히) 없다.

[0053] 일반적으로, 맥동 DC를 이용할 때, 175 볼트 또는 그 미만(바람직하게 100 볼트 이하)의 평균 전압에서 신속한 코팅 형성이 관찰된다. 분당 약 1 미크론 이상의 두께, 바람직하게 3분에 3-8 미크론 이상의 두께의 속도로 본 발명의 코팅을 형성하기에 충분한 크기의 평균 전압이 바람직하다. 경제성만을 고려하는 경우에, 평균 전압이 275, 250, 225, 200, 175, 150, 140, 130, 125, 120, 115, 110, 100, 90 볼트(뒤로 갈수록 보다 더 바람직하다) 미만인 것이 바람직하다. 통상적으로 미세-입자형(fine-grained)이고 바람직하게 1 미크론 이상의 두께를 가지며, 바람직한 실시예에서 코팅 두께는 1-20 미크론이다. 비록 그 보다 얇은 코팅이 물품에 대한 원하는 보호(coverage)를 제공하지 못할 수도 있지만, 그 보다 두껍거나 얇은 코팅도 도포될 수 있을 것이다. 어떠한 하나의 이론으로 제한됨이 없이, 특히 절연 산화물 필름에서, 코팅 두께가 커질수록 필름 부착 속도는 결국 점근성적으로(asymptotically) 영(zero)에 접근하는 속도까지 감소될 것으로 믿어진다. 본 발명의 코팅의 부가(add-on) 질량은 약 $5\text{--}200\text{ g/m}^2$ 이상이며 코팅의 조성 및 코팅 두께를 함수로 한다. 코팅의 부가 질량이 5, 10, 11, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 g/m^2 (뒤로 갈수록 보다 더 바람직하다) 이상인 것이 바람직하다.

[0054] 알루미늄 또는 알루미늄 합금 기판상에 백색 보호성 코팅을 형성하는데 이용되는 양극처리 용액은 이하의 성분을 이용하여 준비될 수 있다:

[0055] 지르코늄 염기 탄산염화물 0.01 내지 1 중량%

[0056] H_2ZrF_6 0.1 내지 5 중량%

[0057] 물 100% 중의 나머지이며,

[0058] 암모니아, 아민 또는 기타 염기를 이용하여 pH를 2 내지 5로 조정한다.

[0059] 지르코늄 염기 탄산염화물 및 H_2ZrF_6 를 이용하는 바람직한 실시예에서, 양극처리 용액이 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60 중량%(뒤로 갈수록 보다 더 바람직하다) 이상 그리고 1.0, 0.97, 0.95, 0.92, 0.90, 0.87, 0.85, 0.82, 0.80, 0.77 중량%(뒤로 갈수록 보다 더 바람직하다) 이하의 지르코늄 염기 탄산염화물을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 실시예에서, 양극처리 용액이 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 중량%(뒤로 갈수록 보다 더 바람직하다) 이상 그리고 10, 9.75, 9.5, 9.25, 9.0, 8.75, 8.5, 8.25, 8.0, 7.75, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 중량%(뒤로 갈수록 보다 더 바람직하다) 이하의 H_2ZrF_6 를 포함하는 것이 바람직하다.

[0060] 특정의 바람직한 실시예에서, 지르코늄 염기 탄산염화물의 양이 0.75 내지 0.25 중량%이고, H_2ZrF_6 는 6.0 내지 9.5 중량%이며; 암모니아와 같은 염기를 이용하여 pH를 3 내지 5로 조정한다.

[0061] 지르코늄 염기 탄산염화물 및 헥사플루오르지르코닉 산이 결합되어 적어도 어느 정도까지 하나 이상의 착물 옥시플루오라이드 종을 형성한다고 믿어진다. 결과적인 양극처리 용액은 평균 전압이 250 볼트 이하인 맥동 직류를 이용하여 물품을 신속히 양극처리 할 수 있게 허용한다. 이러한 본 발명의 특정 실시예에서, 양극처리 용액이 양극처리중에 비교적 높은 온도(예를 들어, 40°C 내지 80°C)에서 유지될 때 보다 양호한 코팅들이 일반적으로 얻어진다. 그 대신에, 바람직하게 300 내지 600 볼트의 전압을 가지는 교류를 이용할 수 있다. 용액은 백색의 보호 코팅을 형성한다는 추가적인 이점을 가지며, 그에 따라 백색의 미려한 마감에 필요한 경우에 양극처리된 표면을 도색할 필요성을 제거한다. 본 발명의 이러한 실시예에 따라 생성된 양극처리 코팅은 80 이상의 L

값, 4 내지 8 미크론의 코팅 두께에서의 높은 은폐력(hiding power), 및 우수한 내성을 통상적으로 가진다. 본 발명자의 지식으로는, 오늘날 상업적으로 이용되는 양극처리 기술 중에서 이러한 원하는 특성이 알루미늄, 또는 알루미늄 합금 코팅되는 철계 금속 및 비 금속으로 조합된 코팅을 생성할 수 있는 것은 없다.

[0062] 본 발명에 따라서 양극 처리되기 전에, 서로 상이한 금속 코팅을 가지는 철계 금속 물품이 세정 및/또는 탈지처리(degreasing) 단계로 처리되는 것이 바람직하다. 예를 들어, PARCO Cleaner 305(미시건(Michigan), 메디슨 헤이츠(Madison Heights)에 소재하는 헨켈 코퍼레이션(Henkel Corporation)의 자회사인 헨켈 설페이스 테크놀로지(Henkel Surface Technologies)의 제품)의 희석 용액과 같은, 알칼라인 클리너에 물품을 노출시킴으로써 화학적으로 탈지될 수 있다. 세정 후에, 물품을 물로 행구는 것이 바람직하다. 필요한 경우에, 제조업자의 명세서에 따라서, 당업계에 공지된 다수의 상업적으로 제공하는 탈산화 용액 중 하나를 이용하여 탈산화시킴으로써 세정될 수 있다. 탈산화 용액의 적합한 비-제한 예는 Henkel Corporation이 상업적으로 제공하는 SC592 및 디옥살룸(Deoxalume) 2310을 포함한다. 이러한 예비 양극처리는 당업계에 잘 공지되어 있으며; 통상적으로, 등록상표 갈바륨은 탈산화를 필요로 하지 않는다.

[0063] 양극 처리 후에, 공작물의 표면 상에 생성되는 보호성 코팅은 페이팅, 밀봉 등과 같은 추가적인 처리를 한다. 예를 들어, 실리콘과 같은 건식-인-플레이스(dry-in-place) 코팅 또는 폴리우레탄 수인성 분산은 양극처리된 표면에, 통상적으로, 약 3 내지 300 미크론의 필름 구조(두께)로 도포될 수 있다.

[0064] 이하에서는, 다수의 특정 실험예를 참조하여 본 발명을 추가로 설명하며, 상기 실험예들은 단지 설명을 위한 것이지만 본 발명의 범위를 제한하는 것이 아니다.

[0065] 실험예

[0066] 예 1

[0067] 이하의 성분을 이용하여 양극처리 용액을 준비한다.

[0068] 1000 그램당 부(parts)

[0069] 지르코늄 염기 탄산염화물 5.5

[0070] 플루오르지르코닉 산(20% 용액) 84.25

[0071] 탈이온수 910.25

[0072] 암모니아를 이용하여 pH를 3.5로 조절한다. 피크 상한치(peak ceiling) 전압이 500 볼트(대략적인 평균 전압이 130 볼트이다)인 맥동 직류를 이용하여 양극처리 용액내에서 3분 동안 등록상표 갈바륨의 테스트 패널을 양극처리하였다. "온(on)" 시간은 10 밀리초이고, "오프"시간은 30 밀리초였다(이때, "오프" 또는 하한치 전압은 피크 상한치 전압의 0%이다). 두께가 3 내지 7 미크론인 코팅이 등록상표 갈바륨 테스트 패널의 표면상에 형성되었다. 점착성의 평탄한 코팅은 균일한 외관을 갖는다.

[0073] 예 2

[0074] 예 1의 테스트 패널을 정량적 에너지 분산 분광계를 이용하여 분석하여, 주로 지르코늄 및 산소로 이루어진 코팅을 포함하는 것을 알 수 있다.

[0075] 테스트 패널은 1000 시간 동안 염 안개 테스트(salt fog testing)(ASTM B-117-03) 처리된다. 염 안개 환경에 노출되기 전에 스크라이브, 즉, 선형 스크래치가 양극처리된 코팅을 관통하여 형성되어, 알루미늄-아연 합금 코팅까지 스크래치가 형성된다. 테스트 패널은 염 안개 테스트에서 1000시간 노출되었으며, 어떠한 스크라이브(scribe)나 필드 부식(field corrosion)도 발생하지 않았다. 이는, 염 안개에 1000 시간 처리되는 경우에 스크라이브 부식을 보이는 공지된 25 미크론 이상의 페인트 필름보다 개선될 것이다.

[0076] 비록, 특정의 실험예들을 참조하여 본 발명을 설명하였지만, 개량 실시예도 가능하다는 것을 이해할 것이다. 이하의 특허청구범위에 기재된 바와 같은 본원 발명의 범위내에서, 본 발명의 변형 실시예 및 추가적인 실시예가 소위 당업자에게 분명히 이해될 수 있을 것이다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 의해 결정된다.