

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁷
 C23C 22/06

(45) 공고일자 2005년11월28일
 (11) 등록번호 10-0531395
 (24) 등록일자 2005년11월21일

| | | | |
|-----------|-----------------|-----------|-----------------|
| (21) 출원번호 | 10-2003-0039820 | (65) 공개번호 | 10-2004-0002633 |
| (22) 출원일자 | 2003년06월19일 | (43) 공개일자 | 2004년01월07일 |

| | | | |
|------------|------------|-------------|--------|
| (30) 우선권주장 | 10/187,179 | 2002년06월27일 | 미국(US) |
|------------|------------|-------------|--------|

| | |
|-----------|---|
| (73) 특허권자 | 유나이티드 테크놀로지스 코포레이션 미국 코넥티컷주 06101 하트포드 원 피낸셜 플라자 |
|-----------|---|

| | |
|----------|--|
| (72) 발명자 | 바티아프로밀라 미국06010코넥티커트주브리스톨유니트4-212파밍تون애비뉴1175 |
|----------|--|

| | |
|----------|------------|
| (74) 대리인 | 주성민 안국찬 |
|----------|------------|

심사관 : 김성곤

(54) 내식성 3가 크롬 인산염 화성 피막 처리

요약

수용성 3가 크롬 화합물을 함유하는 산성 수용액에 시간 경과에 따른 3가 크롬의 침전을 줄이고 내식성을 개선하는 첨가제가 제공된다. 적절한 첨가제는 니트릴로트리스(메틸렌) 3인산(NTMP)이다.

대표도

도 1

색인어

산성 수용액, 크롬 화합물, 플루오르 화합물, 퀼레이트제, 화성 피막 처리

명세서

도면의 간단한 설명

도1은 5,000x 배율에서의 Al 2024 상의 3가 크롬 인산염 피막의 스캐닝 전자 현미경 사진.

도2는 Al 2024 상의 NTMP-15 피막의 SEM용 EDS 1 스펙트럼.

도3은 Al 2024 상의 NTMP-15 피막의 SEM용 EDS 2 스펙트럼.

도4는 Al 2024 상의 NTMP-15 피막의 SEM용 EDS 3 스펙트럼.

도5는 5,000x 배율에서의 Al 6061 상의 3가 크롬 인산염 피막의 스캐닝 전자 현미경 사진.

도6은 Al 6061 상의 NTMP-15 피막의 SEM용 EDS 1 스펙트럼.

도7은 Al 6061 상의 NTMP-15 피막의 SEM용 EDS 2 스펙트럼.

도8은 Al 6061 상의 NTMP-15 피막의 SEM용 EDS 3 스펙트럼.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 구조용 합금, 양호하게는 알루미늄 및 항공용 알루미늄 합금 및 기타 금속, 즉 철/강, 아연 또는 아연 도금 강 등의 부식 방지를 위한 내식성 3가 크롬 인산염 화성 피막 처리(chemical conversion coating)를 제공하기 위한 방법에 관한 것이다. 또한, 이러한 피막의 다른 상이한 적용에는 접착식으로 접착된 알루미늄 구조체의 내구성을 향상하기 위한 피막과 산화 피막이 형성된 알루미늄에 대한 밀봉 피막을 포함한다.

화성 피막은 후속으로 인가된 도료 층의 접착을 향상시키고 부식 억제를 향상시키기 위해 금속 표면 처리에 널리 사용되어 왔다. 화성 피막은 금속 표면을 요구되는 기능적 특성을 갖는 박막으로 전환시키거나 변형시키는 바스 용액(bath solution)과 금속 사이의 화학 반응을 통해 인가된다. 화성 피막은 강, 아연, 알루미늄, 마그네슘과 같은 금속의 표면 처리에 특히 유용하다. 과거에는, 크롬산염 화성 피막은 알루미늄 및 마그네슘에 있어서 가장 성공적인 화성 피막으로 증명되었다. 그러나, 과거에 사용된 크롬산 화성 피막은 통상적으로 고독성의 6가 크롬을 함유한다. 6가 크롬의 사용은 공정 작업자에게 잠재적으로 위험한 작업 환경을 가져오고 폐기물 처리에 있어서 매우 많은 비용이 들게 한다.

6가 크롬 함유 화성 피막과 관련된 문제들을 극복하기 위해, 환경적인 관점으로부터 더욱 수용될 수 있는 3가 크롬 화성 피막을 적용하려는 노력이 있어 왔다. 미국 특허 제4,171,231호, 제5,304,257호, 제5,374,347호는 금속 상에 화성 피막을 형성하는데 사용하기 위한 3가 크롬 용액을 개시하고 있다. 이들 특허에 설명되거나 전개된 3가 크롬 피막에 의해 제공되는 부식 방지는, 피막 바스 용액 내에 산화제를 부가하거나 산화제에 의해 전개된 화성 피막을 후처리 함으로써, 또는 피막 바스 용액에 부식 억제 종(species)을 부가함으로써 3가 크롬이 6가 크롬으로 전환되는 것에 기본적으로 기인한다. 즉, 이들 3가 크롬 공정의 하나의 결점은 부식 방지가 6가 크롬 공정만큼 효과적이지 않다는 것이며, 부식 방지가 제공되는 것은 모두 피막 또는 피막 바스 용액 내에서 3가 크롬이 6가 크롬으로 산화되는 것에 기본적으로 기인한다. 그러나, 본 발명에 기재된 본 방법에 있어서, 개선된 부식 방지는, 기능화된 유기 아미노-인산 화합물의 긴 사슬의 인산염 군이 알루미늄 산화물 표면에 흡착되어 Al-O-P 공유 결합을 형성하는 것과, 모든 활성 부식 위치에 걸쳐 소수성(hydrophobic) 층의 망상이 후속 형성되는 것에 기인하여 제공된다. 이들 3가 크롬 공정과 산성 수용액의 다른 결점은, 시간이 경과함에 따라 처리 바스 용액 내에 크롬 함유 침전물이 형성된다는 것이다. 주요 구성 성분의 농도가 소정 수준 이하로 떨어지면 침전물은 용액 내에 재료 손실을 가져오며, 피막 품질에 영향을 준다.

따라서, 본 발명의 주요 목적은, 이를 유기 아미노-인산이 3가 금속 이온, 즉 Cr^{+3} , Al^{+3} 등과 침물을 형성하고 칼레이트 화합물을 만드는 그들의 능력이 공지되어 있으므로, 효과적이고 안정한 피막 바스 용액과 6가 크롬 화성 피막과 유사한 내식성을 갖는 3가 크롬 화성 피막 처리를 제공하는 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명에 따르면, 전술한 목적은 용이하게 달성된다.

본 발명에 따르면, 수용성 3가 크롬 화합물을 함유하는 산성 수용액에는 시간이 경과함에 따라 부식 방지를 증가시키고 3가 크롬의 침전을 감소시키는데 효과적인 첨가제가 제공된다. 첨가제는 예를 들어, 리간드로서 아세트산 군과 조합하거나 또는 홀로 인산 군을 구성하는 여러 자리 리간드(multidentate ligands) 또는 칼레이트제를 포함한다. 부식 억제를 위한 양

호한 첨가제는 아미노-인산의 유도체, 예를 들어 염 및 에스테르형 니트릴로트리스 (메틸렌) 3인산(NTMP), 하이드록시-, 아미노-알킬 인산, 에틸 이미도 (메틸렌) 인산, 디에틸 아미노메틸 인산 등을 포함하며, 하나 또는 조합으로 제공될 수 있고 이러한 유도체는 사실상 수용성이다.

본 발명의 특징은 이하의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 금속, 바람직하게는 알루미늄 및 항공용 알루미늄 합금에 내식성 3가 크롬 피막을 제공하는 방법과, 이러한 방법에 사용하기 위한 개선된 산성 수용액에 관한 것이다.

알루미늄 및 알루미늄 합금 기판 상에 내식성 3가 크롬 피막을 제공하는 방법은 6가 크롬이 없고, 수용성 3가 크롬 화합물, 수용성 플루오르 화합물 및 3가 크롬의 침전물을 감소시킬 수 있는 부식 개선 첨가제를 포함하는 산성 수용액으로 기판을 처리하는 단계를 포함한다. 본 발명에 따라, 첨가제는 퀼레이트제나 2 또는 여러 자리 리간드를 포함한다. 일반적으로, 첨가제는 전체 피막 용액에 대해 5 ppm 내지 100 ppm의 양으로 존재하고, 바람직하게는 전체 피막 용액에 대해 15 ppm 내지 30 ppm의 양으로 존재한다. 양호한 부식 방지용 첨가제는 예컨대, 니트로릴로트리스 (메틸렌) 3인산(NTMP), 하이드록시-, 아미노- 알킬 인산, 에틸 이미도 (메틸렌) 인산, 디메틸 아미노메틸 인산 등과 같은 아미노-인산의 유도체를 포함하고, 사실상 수용성 유도체가 제공된 하나 이상의 조합일 수 있다. 부식 방지 및 용액 안정 첨가제로 사용되기에 특히 적절한 첨가제는 니트릴로트리스 (메틸렌) 3인산(NTMP)이다.

희석된 산성 수용액은 수용성 3가 크롬 화합물, 수용성 플루오르 화합물 및 아미노 인산 화합물을 포함한다. 3가 크롬 화합물은 0.2 g/리터 내지 10.0 g/리터(바람직하게는 0.5 g/리터 내지 8.0 g/리터)의 양으로, 플루오르 화합물은 0.2 g/리터 내지 20.0 g/리터(바람직하게는 0.5 g/리터 내지 18.0 g/리터)의 양으로 존재한다. 그러한 방법에 의해 제조된 희석된 3가 크롬 피막 용액은 2.5 내지 4.0의 pH를 갖는다.

100 ppm 내지 300 ppm의 3가 크롬, 200 ppm 내지 400 ppm의 플루오르 및 10 ppm 내지 30 ppm의 부식 방지 아미노 인산 화합물을 포함하는 피막 용액을 사용함으로써, 우수한 부식 방지성이 얻어지고, 3가 크롬 침전물은 이하의 예시에 의해 예증되는 바와 같이 아미노 인산이 없는 피막 용액과 비교할 때 시간이 지남에 따라 감소된다.

예

이하의 3개의 주요 모액(stock solution)이 준비된다.

A성분 용액: 탈이온수(DI water) 내의 크롬(III) 염 8.0 g/L

B성분 용액: 탈이온수 내에 염을 포함하는 플루오르 18.0 g/L

NTMP 용액: 탈이온수 내의 니트릴로트리스 (메틸렌) 3인산, 즉 NTMP 1000 ppm.

이러한 용액들이 이하의 공정에 따라 준비된다.

A성분, 즉 크롬(III) 황산염 모액은 플루카(위스콘신주 밀워키)로부터 상용화된 3가 크롬 황화물 화합물 8.0 gm을 탈이온수 1 리터에 용해시켜서 준비한다. 용액은 사용하기 이전에 평형을 유지시킨다. B성분, 즉 칼륨 플루오로 지르코네이트 모액은 알드리치(위스콘신주 밀워키)로부터 상용화된 이러한 화합물 18.0 gm을 탈이온수 1리터에 용해시켜서 준비한다. 상기 용액은 완전히 용해되어 안정화된다. NTMP 모액은 100 ml의 탈이온수에 시그마-알드리치(미조리주 세인트 루이스)로부터 상용화된, NTMP의 물에 50 중량%의 용액 0.1 ml를 용해시켜서 준비된다. 상이하게 희석된 피막 바스 용액이 표 I에 나열한 조성에 따라 준비된다. 하나의 피막 바스 용액은 부식 성능에서의 NTMP 효과를 평가하는 제어 피막으로서 사용하기 위해 NTMP 없이 준비된다. 모든 바스 용액의 pH는 3.5 내지 4.5의 범위 내에 있다.

표 I

피막 바스 용액의 조성

| 용액 ID | A부분(mL) | B부분(mL) | DI 물(mL) | NTMP(mL) |
|------------|---------|---------|----------|----------|
| 제어, NTMP없음 | 100 | 100 | 1800 | - |
| NTMP-5 | 100 | 100 | 1800 | 10 |
| NTMP-10 | 100 | 100 | 1800 | 20 |
| NTMP-15 | 100 | 100 | 1800 | 30 |
| NTMP-20 | 100 | 100 | 1800 | 40 |
| NTMP-25 | 100 | 100 | 1800 | 50 |
| NTMP-30 | 100 | 100 | 1800 | 60 |

모든 용액은 패널 처리시에 준비된다. 7.62 cm × 7.62 cm (3" × 3")의 Al 2024-T3 및 Al 6061-T6 합금은 중복 피막된다. 피막은 다음과 같은 공정을 따라 전개된다.

- 모든 시험 쿠폰은 스카치 브라이트(scotch brite)를 사용하여 양면에서 기계적으로 연마된 다음, 등록 상표명 킴와이프(Kimwipes)를 사용하여 흐르는 물에 가볍게 문질러서 세척된다. 쿠폰은 피막을 위한 바스 용액에 담그기 전에 탈이온수로 최종 행굼되고 종이 타올로 건조된다.
- 시험 쿠폰은 상온에서 10분 동안 바스 용액에 담궈진다.
- 피막된 시험 쿠폰은 탈이온수로 차후 행굼되고 적어도 24시간 동안 공기 건조된다.

혼합된 산화 크롬과 산화 인을 갖는 블루-핑크-바이올렛 색상의 화성 피막 처리가 Al 2024 및 Al 6061 합금의 표면에 전개된다. 이러한 피막은 피막 무게 및 부식 성능에 대해 평가된다. NTMP-15 피막은 또한 SEM/EDAX에 의해 형태 특성에 대해 실험된다.

모든 전개된 피막의 피막 무게는 0.15 mg/in² 내지 0.5 mg/in² 사이에 있다.

부식 저항 성능은 ASTM B 117에 따라 패널을 염수 분무 시험(salt fog spray test)에 노출시켜서 평가된다. 결과는 후속하는 표 II에서 요약된다.

표 II

염수 분무 시험 결과

| 피막 ID | 시간 번호. | 관측 | |
|------------|--------|--|------------------------------|
| | | Al 2024 | Al 6061 |
| 제어, NTMP없음 | 240 | 부식점, 전체 면적의 15 내지 20 % | 부식 점, 전체 면적의 15 내지 20 % |
| NTMP-5 | 400 | 부식점 없음, 소수의 장소에 얼룩 | 부식 없음 |
| NTMP-10 | 400 | 부식점 없음, 소수의 장소에 얼룩 | 부식 없음 |
| NTMP-15 | 400 | 부식점 없음, 소수의 장소에 얼룩 | 부식 없음 |
| NTMP-20 | 400 | 부식 없음 | 부식 없음 |
| NTMP-25 | 336 | 가장자리에 집중되어 있는 소수 내지 약간의 장소에 무작위의 부식점, 검은 얼룩 형식의 부식 | 가장자리 부근에서 발견된 2곳을 제외하고 부식 없음 |
| NTMP-30 | 336 | 가장자리에 집중되어 있는 소수 장소에서 발견된 무작위의 부식점, 검은 얼룩 형식의 부식 | 부식 없음 |

피막 형태 : Al 2024 및 Al 6061 상에 전개된 NTMP-15 3가 크롬 피막은 SEM/EDAX을 사용하여 실험된다. Al 2024 상의 피막에 대한 전자 마이크로그래프 스캐닝(SEM)은 도1에 도시되어 있고 Al 2024 상의 동일한 피막에 대한 EDS 스펙트럼은 도2 내지 도4에 도시된다. 유사하게 Al 6061 상에 전개된 NTMP-15 피막에 대한 SEM 마이크로그래프는 도5에 나타나 있고 EDS 스펙트럼은 도6 내지 도8에 나타나 있다. 마이크로그래프와 EDAX 스펙트럼은 모두 화성 피막에서 크롬과 함께 인의 존재를 나타낸다. 아미노-인산의 인 그룹이 산화 알루미늄의 표면에 흡수되고 Al-O-P의 화학 결합을 형성한 것으로 생각된다.

본 발명은 그 본질적 특성 및 사상을 벗어나지 않고 다른 형태로 구현되거나 다른 방식으로 실행될 수도 있다. 따라서, 본 실시예는 모든 면에서 설명적인 것이지 제한적인 것은 아니며, 본 발명의 범주는 첨부된 청구항에 의해 나타나며, 동등 범위 및 의미 내에 있는 모든 변형예는 그 안에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 효과적이고 안정한 피막 바스 용액과 6가 크롬 화성 피막과 유사한 내식성을 갖는 3가 크롬 화성 피막 쳐리가 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

6가 크롬이 없는 산성 수용액이며, 수용성 3가 크롬 화합물, 수용성 플루오르 화합물 및 내식성을 개선하기 위한 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 니트릴로트리스 (메틸렌) 3인산 (NTMP)이며, 상기 용액의 pH는 3.5 내지 4.0인 산성 수용액.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 첨가제는 전체 산성 수용액에 대해 5 ppm (100만 분의 1) 내지 100 ppm 사이의 양으로 존재하는 산성 수용액.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 첨가제는 전체 산성 수용액에 대해 5 ppm 내지 30 ppm 사이의 양으로 존재하는 산성 수용액.

청구항 6.

삭제

청구항 7.

제3항에 있어서, 상기 3가 크롬 화합물은 용액 내에 0.2 g/리터 내지 8.0 g/리터 사이의 양으로 존재하고, 상기 플루오르 화합물은 0.2 g/리터 내지 18.0 g/리터 사이의 양으로 존재하는 산성 수용액.

청구항 8.

제3항에 있어서, 상기 3가 크롬 화합물은 용액 내에 0.5 g/리터 내지 8.0 g/리터 사이의 양으로 존재하고, 상기 플루오르 화합물은 0.5 g/리터 내지 18.0 g/리터 사이의 양으로 존재하는 산성 수용액.

청구항 9.

제5항에 있어서, 상기 3가 크롬 화합물은 용액 내에 0.2 g/리터 내지 10.0 g/리터 사이의 양으로 존재하고, 상기 플루오르 화합물은 0.2 g/리터 내지 20.0 g/리터 사이의 양으로 존재하는 산성 수용액.

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

금속 기판 상에 내식성 3가 크롬 피막을 마련하는 방법이며,

6가 크롬이 없고, 수용성 3가 크롬 화합물, 수용성 플루오르 화합물 및 내식성을 개선하기 위한 첨가제를 포함하는 산성 수용액으로 기판을 처리하는 단계를 포함하고, 상기 첨가제는 NTMP이며, 상기 용액의 pH는 3.5 내지 4.0인 방법.

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

제12항에 있어서, 상기 첨가제는 전체 산성 수용액에 대해 5 ppm 내지 100 ppm 사이의 양으로 존재하는 방법.

청구항 17.

제12항에 있어서, 상기 첨가제는 전체 산성 수용액에 대해 5 ppm 내지 30 ppm 사이의 양으로 존재하는 방법.

청구항 18.

제12항에 있어서, 상기 3가 크롬 화합물은 용액 내에 0.2 g/리터 내지 10.0 g/리터 사이의 양으로 존재하고, 상기 플루오르 화합물은 0.2 g/리터 내지 20.0 g/리터 사이의 양으로 존재하는 방법.

청구항 19.

제12항에 있어서, 상기 3가 크롬 화합물은 용액 내에 0.5 g/리터 내지 8.0 g/리터 사이의 양으로 존재하고, 상기 플루오르 화합물은 0.5 g/리터 내지 18.0 g/리터 사이의 양으로 존재하는 방법.

청구항 20.

금속 기판과 상기 금속 기판 상에 3가물 함유 화성 피막을 포함하는 제품이며, 상기 3가물 함유 화성 피막은 제12항의 방법에 따라 제공되는 제품.

청구항 21.

제20항에 있어서, 상기 금속은 알루미늄인 제품.

청구항 22.

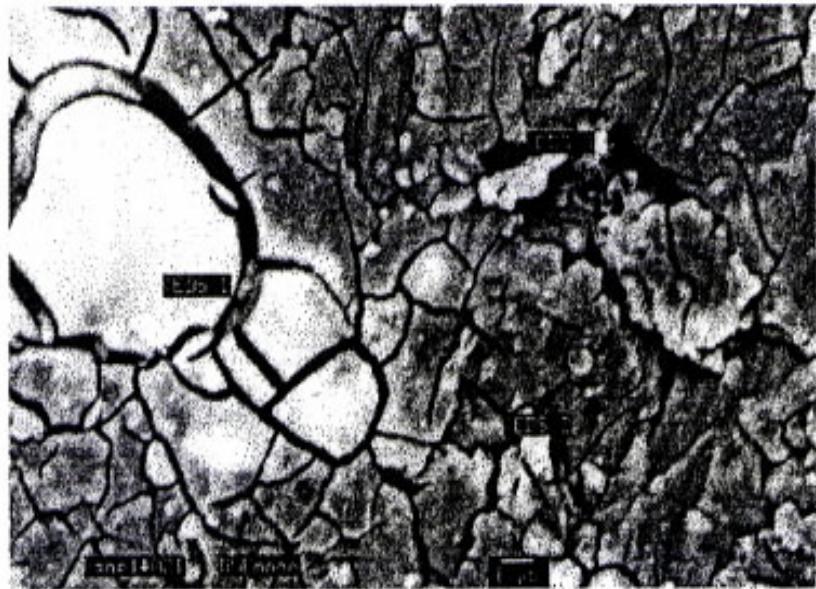
제20항에 있어서, 상기 금속 기판은 산화 피막이 형성된 알루미늄인 제품.

청구항 23.

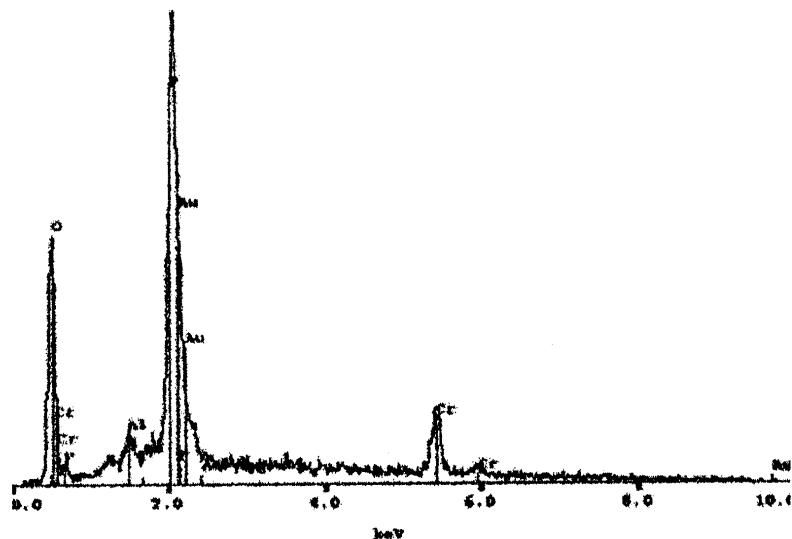
알루미늄 기판, 상기 알루미늄 기판 상의 산화 피막 및 상기 산화 피막 상의 밀봉 피막을 포함하는 제품이며, 상기 밀봉 피막은 3가 크롬 및 인(phosphorous)을 포함하고, 제12항의 방법에 따라 제공되는 제품.

도면

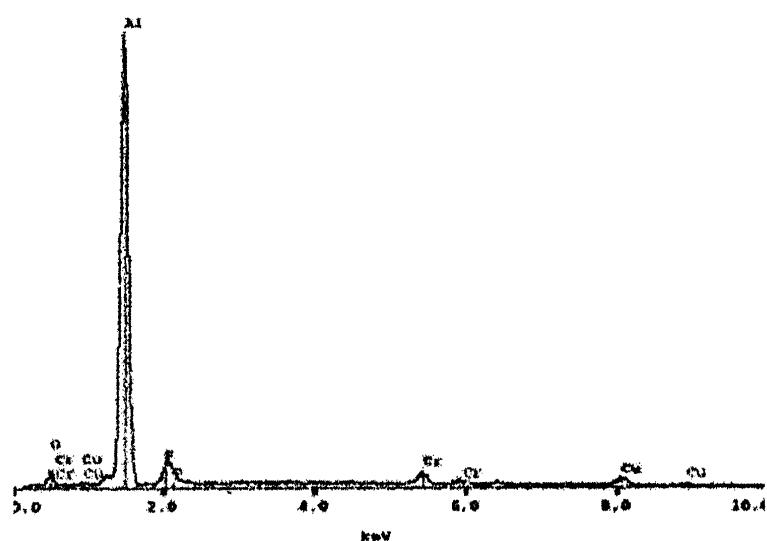
도면1



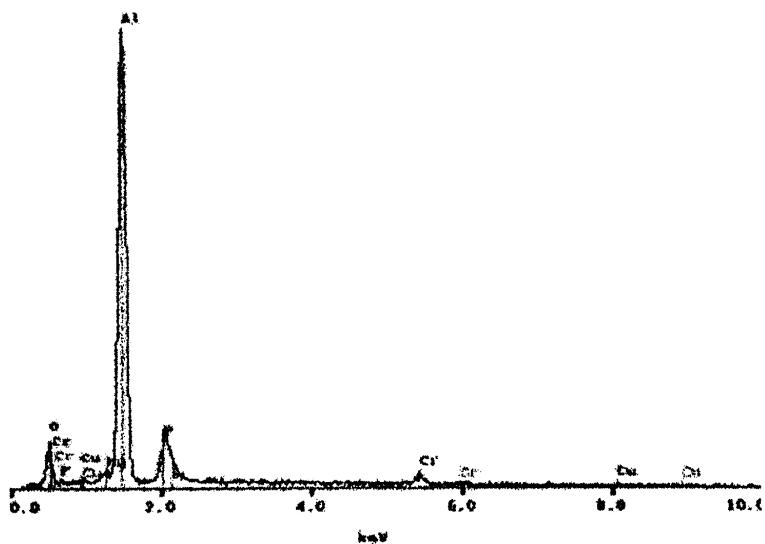
도면2



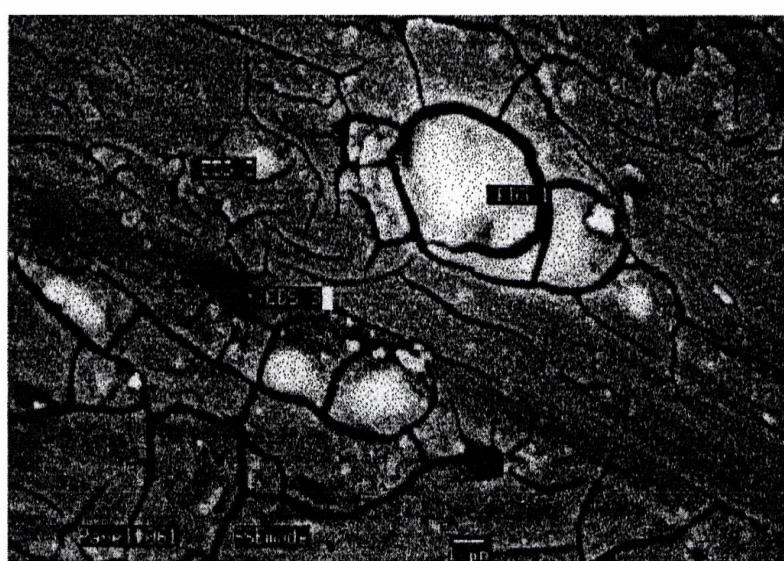
도면3



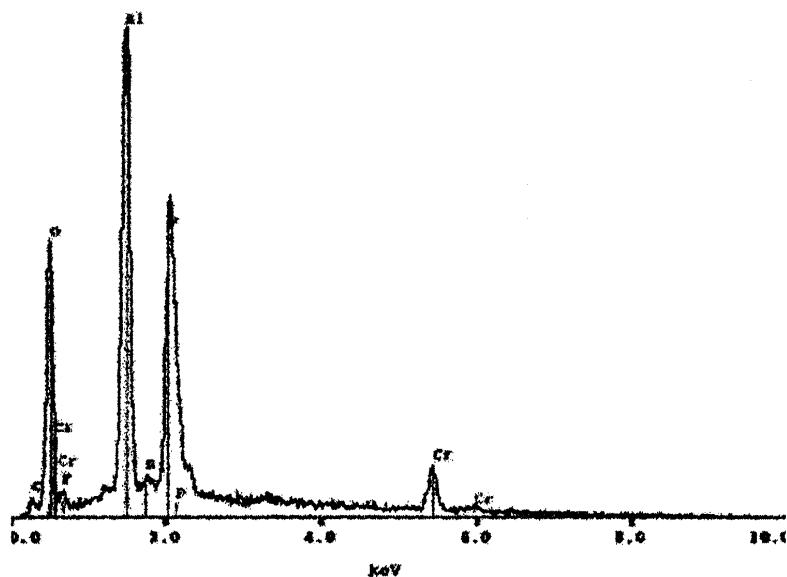
도면4



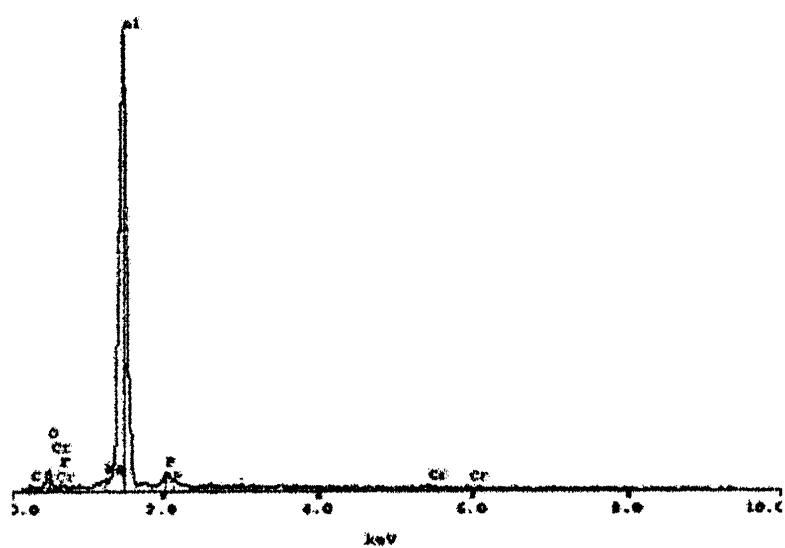
도면5



도면6



도면7



도면8

