



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0025553
(43) 공개일자 2024년02월27일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C23C 22/34</i> (2006.01) <i>C23C 22/76</i> (2006.01)
 <i>C25D 13/20</i> (2006.01) <i>C25D 3/22</i> (2006.01)
 <i>C25D 3/44</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C23C 22/34</i> (2013.01)
 <i>C23C 22/76</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7045040
 (22) 출원일자(국제) 2022년06월30일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2023년12월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2022/068099
 (87) 국제공개번호 WO 2023/275270
 국제공개일자 2023년01월05일
 (30) 우선권주장
 21183374.4 2021년07월02일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 헨켈 아게 운트 코. 카게아아
 독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67</p> <p>(72) 발명자
 브로우버, 얀-빌렘
 독일 47877 빌리히 크레펠더 슈트라쎄 221
 필라텍, 프랑크-올리버
 독일 50127 베르가임 설로스 프렌스 0
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 양영준, 김영</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **강철 표면을 포함하는 구성요소 상에 전환 층을 순차적으로 구성하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 일련의 복수의 구성요소의 부식방지 전처리를 위한 방법으로서, 여기서 일련의 구성요소는 적어도 부분적으로 철 및/또는 강철로 형성된 것이고, 여기서 일련의 구성요소가 각각 처음에 제1 전환 스테이지, 이어서 세정 스테이지 및 후속적으로 제2 전환 스테이지를 거치며, 전환 스테이지에서는 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물을 기반으로 하는 각각의 산성 수성 전환 용액이 구성요소와 접촉되고, 추가로, 구리 이온이 제2 스테이지를 위한 전환 용액 중에 함유되는 것인 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C25D 13/20 (2013.01)

C25D 3/22 (2013.01)

C25D 3/44 (2013.01)

(72) 발명자

레사노 아르탈레호, 페르난도 호세

독일 40597 뒤셀도르프 벤라터 쉴로쓰알레 19

바프너, 크리스토프

독일 40589 뒤셀도르프 암 네트헤슈펠트 46

신벨, 세바슈티안

독일 40239 뒤셀도르프 홈페쉬슈트라쎄 2

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 일련의 구성요소의 부식방지 전처리를 위한 방법으로서, 여기서 일련의 구성요소는 적어도 부분적으로 철 및/또는 강철로 형성된 것이고, 여기서 일련의 구성요소가 각각 하기 연속적인 방법 단계 i)-iii)을 거치며, 적어도 구성요소의 철 및/또는 강철의 표면이 각각 제공된 수용액 (I)-(III)과 연속적으로 접촉되는 것인 방법:

i) 적어도 0.10 mmol/kg의 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물 및 유리 플루오라이드를 포함하는, 2.5 내지 5.0 범위의 pH를 갖는 수성 전환 용액 (I)을 제공하는 제1 전환 스테이지;

ii) 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물의 농도가 수성 전환 용액 (I)과 비교하여 적어도 5배 감소되고 0.25 mmol/kg 미만의 유리 플루오라이드를 함유하는, 5.0 내지 10.0 범위의 pH를 갖는 수성 세정 용액 (II)를 제공하는 세정 스테이지;

iii) 적어도 0.10 mmol/kg의 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물 및 적어도 15 μ mol/kg의 물 중에 용해된 구리 이온을 포함하는, 2.5 내지 5.0 범위의 pH를 갖는 수성 전환 용액 (III)을 제공하는 제2 전환 스테이지.

청구항 2

제1항에 있어서, 방법 단계 (i)에서의 제1 전환 스테이지에서의 전환 용액 (I)과의 접촉이 적어도, 강철 및/또는 철의 표면 상에 적어도 20 mg/m²의 코팅이 생성되는 기간 동안 일어나지만, 바람직하게는 각 경우에 원소 Zr 및/또는 Ti를 기준으로 150 mg/m² 초과, 특히 바람직하게는 100 mg/m² 초과, 매우 특히 바람직하게는 80 mg/m² 초과 코팅이 생성될 정도로 길지는 않은 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 방법 단계 (iii)에서의 제2 전환 스테이지에서의 전환 용액 (III)과의 접촉이 강철 및/또는 철의 표면 상에 15 mg/m² 초과, 특히 바람직하게는 12 mg/m² 초과, 매우 특히 바람직하게는 10 mg/m² 초과 증가가 있을 때까지 계속되는 않지만, 바람직하게는 적어도 이들 표면 상의 코팅이 각 경우에 원소 Zr 및/또는 Ti를 기준으로 적어도 2 mg/m²만큼 증가되는 기간 동안 계속되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 i)에서의 제1 전환 스테이지의 전환 용액 (I) 중, 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물의 비율이 적어도 0.15 mmol/kg, 바람직하게는 0.25 mmol/kg, 보다 바람직하게는 적어도 0.30 mmol/kg인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 i)에서의 제1 전환 스테이지의 전환 용액 (I) 중 유리 플루오라이드의 비율이 적어도 0.5 mmol/kg, 바람직하게는 적어도 1.0 mmol/kg, 매우 특히 바람직하게는 적어도 1.5 mmol/kg, 그러나 바람직하게는 적어도 8.0 mmol/kg 미만, 특히 바람직하게는 적어도 6.0 mmol/kg 미만, 매우 특히 바람직하게는 5.0 mmol/kg 미만의 유리 플루오라이드인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 i)에서의 제1 전환 스테이지의 전환 용액 (I)에서의, 하기 식 (1)에 따른 지수 λ 가 0.80 초과, 바람직하게는 1.20 초과, 특히 바람직하게는 1.60 초과인 것을 특징으로 하는 방법:

$$\lambda = \frac{F/mM}{\sqrt{Me/mM}}, \quad (1)$$

여기서 F/mM 및 Me/mM은 mmol/kg 농도 단위에서 감소된 유리 플루오라이드 (F) 또는 감소된 지르코늄 및/또는 티타늄 농도 (Me)이다.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 iii)에서의 제2 전환 스테이지의 전환 용액 (III) 중, 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물의 비율이 1.00 mmol/kg 미만, 바람직하게는 0.80 mmol/kg 미만, 보다 바람직하게는 0.70 mmol/kg 미만, 특히 바람직하게는 0.60 mmol/kg 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 iii)에서의 제2 전환 스테이지의 전환 용액 (III) 중 유리 플루오라이드의 비율이 3.00 mmol/kg 미만, 바람직하게는 2.50 mmol/kg 미만, 특히 바람직하게는 2.00 mmol/kg 미만, 그러나 바람직하게는 적어도 0.1 mmol/kg, 특히 바람직하게는 적어도 0.2 mmol/kg인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 iii)에서의 제2 전환 스테이지의 전환 용액 (III) 중에, 물 중에 용해된 구리 이온이 40 $\mu\text{mol/kg}$ 초과, 바람직하게는 50 $\mu\text{mol/kg}$ 초과, 그러나 바람직하게는 500 $\mu\text{mol/kg}$ 이하, 특히 바람직하게는 300 $\mu\text{mol/kg}$ 이하, 매우 특히 바람직하게는 200 $\mu\text{mol/kg}$ 이하로 함유된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 i) 및 iii)의 전환 스테이지에서의 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물이 원소 Zr 및/또는 Ti의 플루오로 착물로부터, 바람직하게는 원소 Zr의 플루오로 착물로부터 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 (ii)에서의 세정 스테이지의 수성 세정 용액 (ii)가 추가로, 니트레이트 이온, 니트라이트 이온, 니트로구아니딘, N-메틸모르폴린 N-옥사이드, 유리 또는 결합된 형태의 과산화수소, 유리 또는 결합된 형태의 히드록실아민, 환원당, 바람직하게는 니트라이트 이온, 니트로구아니딘, 유리 또는 결합된 형태의 히드록실아민, 유리 또는 결합된 형태의 과산화수소, 특히 바람직하게는 니트라이트 이온으로부터 선택된 탈분극제를 적어도 0.1 mmol/kg, 바람직하게는 적어도 0.5 mmol/kg, 특히 바람직하게는 적어도 1 mmol/kg, 그러나 바람직하게는 10 mmol/kg 이하, 특히 바람직하게는 6 mmol/kg 이하로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 (i) 및 (iii)에서의 전환 스테이지의 수성 전환 용액이 각각 3.0 초과, 바람직하게는 3.5 초과, 특히 바람직하게는 4.0 초과, 그러나 바람직하게는 4.5 미만의 pH를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 (ii)에서의 세정 스테이지에서, 제공된 세정 용액과의 접촉이 침지 및/또는 분무, 바람직하게는 침지 및 분무에 의해 수행되고, 여기서 침지가 먼저 수행된 다음 분무가 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 중간 세정 단계가 있으나 바람직하게는 중간 건조 단계가 없이 방법 단계 (iii) 후에, 구성요소의 코팅을 페인트 시스템, 바람직하게는 전착 코팅, 특히 바람직하게는 캐소드 전착 코팅을 사용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 일련의 구성요소가 강철 및/또는 철의 표면 이외에도 아연 및/또는 알루미늄의 표면을 또한 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 복수의 일련의 구성요소의 부식방지 전처리를 위한 방법으로서, 여기서 일련의 구성요소는 적어도 부분적으로 철 및/또는 강철로 형성된 것이고, 일련의 구성요소가 각각 처음에 제1 전환 스테이지, 이어서 세정 스테이지 및 후속적으로 제2 전환 스테이지를 거치며, 전환 스테이지에서는 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물을 기반으로 하는 각각의 산성 수성 전환 용액이 구성요소와 접촉하고, 추가로 구리 이온이 제2 스테이지를 위한 전환 용액 중에 함유되는 것인 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 철, 강철, 아연도금 강철 및/또는 알루미늄 물질로 제조된 표면을 갖는 구성요소의 부식방지 전처리에서, 원소 Zr 및/또는 Ti의 산화물 및 수산화물을 기반으로 하는 무정형 전환 층을 기반으로 하는 박막 부동태화(passivation)는 결정질 코팅이 형성되는 과정에서 인산염처리에 대한 대안으로서 널리 확립되었다. 이러한 유형의 전환 코팅을 추가로 개발하기 위한 노력은 본질적으로 후속적으로 적용되는 페인트 시스템을 위한 탁월한 접착 베이스를 제공하는 자원-절약 및 크로姆-무함유 부동태화를 형성하는 것을 목표로 하며, 여기서 목표는 삼양이온성 아연 인산염처리와 대등한 부식 보호를 달성하는 것이다. 특히 원소 Zr 및/또는 Ti의 수용성 화합물을 함유하는 산성 수용액의 전환 처리로부터 생성된 무정형 박막의 경우에, 가능한 한 적은 결함을 갖는 코팅의 제어된 필름 형성 및 성장이 매우 중요하다. 특히, 이 경우에 금속 표면의 얇은 확산 필름에서의 필름 형성의 동역학에 영향을 미치는 것은 어려우며, 여기서 알칼리성 pH는, 주로 원소 Zr 및/또는 Ti의 플루오로 착물을 기반으로 하는 전환 처리의 전환이 가능한 한 완전하도록, 원소 Zr 및/또는 Ti의 수산화물 및 산화물을 기재로 하는 코팅을 생성한다. 이는 부식성 매질과 접촉 시 국제화된 필름 결함을 유발할 수 있는 플루오라이드가 박막에 남아있는 것을 방지하기 위한 것이다. 따라서, EP1 455 002 A1은 전환 코팅 중 플루오라이드의 비율을 감소시키는 것이 후속 전착 코팅에 대한 개선된 부식 특성 및 페인트 접착을 가져올 수 있다고 보고한다. 전환 코팅 중의 플루오라이드 함량을 효과적으로 감소시키기 위해, EP1 455 002 A1은 마그네슘, 칼슘, Si-함유 화합물, 아연, 또는 구리를 전환 용액에 첨가하고, 대안적으로 또는 이와 조합으로 전환 코팅을 건조시키거나, 이를 알칼리성 수성 조성물로 후세정하는 것을 제안한다.

[0003] 또한, 선행 기술에서는 코팅의 순차적 구조를 통해 전환 코팅의 품질을 개선시키려는 노력이 있었다. EP2 318 566 A1은, 예를 들어, 부식으로부터 보호하는, 원소 Zr 및/또는 Ti 기반 무정형 코팅을 특히 강철 표면에 형성하는 데에는, 실제 전환 처리 전에 전환 처리의 세정수를 전세정으로 캐스캐이딩하는 것이 유리함을 제시한다. EP2 318 566 A1에 따르면, 전세정 동안 표면의 첫번째 경미한 전환이 일어나며, 이는 실제 전환 층의 후속 구성에 유리하다. EP2 971 234 A1의 교시에 따르면, 서로 독립적으로 수행되는 연속적인 습식 화학 개별 단계에서의 전환에 의한 순차적 층 구조가 또한 상응하게 전처리된 강철 표면에 대한 페인트 접착을 개선시키는 데 사용된다. 이는 주기율표의 부 그룹 IIIb/IVb족의 원소, 특히 원소 Zr을 기반으로 하고, 산성 플루오라이드-함유 용액으로 이루어진 전환 코팅의 빌드업(build-up)을 위한 2단계 공정을 설명하며, 이는 후속 전착 코팅에 특히 적합하고 다양한 금속 기재 상에서 수행될 수 있다.

발명의 내용

[0004] 이러한 선행 기술에서 비롯되는, 본 발명의 목적은 매우 다양한 금속에 대해 가능한 한 적은 결함을 가지며, 페인트 층 빌드업 후 부식성 중간박리에 대해 개선된 보호를 갖는 전환 코팅을 제공하는 대안적 방법을 제공하는 것이다. 방법은 가능한 한 적은 자원으로 수행될 수 있어야 하고, 일련의 구성요소의 처리에 특히 적합해야 한다. 선행 기술과 비교하여, 적어도 강철 및/또는 철의 표면 상에서의 부식 보호 및 페인트 접착의 유의한 개선이 또한, 공정 품질을 개선시키기 위해 일련의 구성요소의 전처리 동안 안정한 방식으로 달성되어야 한다.

[0005] 상기 목적은 세정 스테이지에 의해 중단되는 2개의 처리 단계에서의 전환 코팅의 순차적 빌드업 방법에 의해 달성되며, 여기서 전환 용액은 각각 원소 Zr 및/또는 Ti의 수용성 화합물을 함유하고, 제2 전환 스테이지에는 구리 이온이 추가로 함유된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0006] 구체적으로, 본 발명은 복수의 일련의 구성요소의 부식방지 전처리를 위한 방법으로서, 여기서 일련의 구성요소는 적어도 부분적으로 철 및/또는 강철로 형성된 것이고, 일련의 구성요소가 각각 연속적인 방법 단계 i)-iii)을 거치며, 적어도 구성요소의 철 및/또는 강철의 표면이 각각 제공된 수용액 (I)-(III)과 연속적으로 접촉되는 것인 방법에 관한 것이다:
- [0007] i) 적어도 0.10 mmol/kg의 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물 및 유리 플루오라이드를 포함하는, 2.5 내지 5.0 범위의 pH를 갖는 수성 전환 용액 (I)을 제공하는 제1 전환 스테이지;
- [0008] ii) 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물의 농도가 수성 전환 용액 (I)과 비교하여 적어도 5배 감소되고 0.25 mmol/kg 미만의 유리 플루오라이드를 함유하는, 5.0 내지 10.0 범위의 pH를 갖는 수성 세정 용액 (II)를 제공하는 세정 스테이지;
- [0009] iii) 적어도 0.10 mmol/kg의 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물 및 적어도 15 μ mol/kg의 물 중에 용해된 구리 이온을 포함하는, 2.5 내지 5.0 범위의 pH를 갖는 수성 전환 용액 (III)을 제공하는 제2 전환 스테이지.
- [0010] 일련의 구성요소의 부식방지 전처리는 복수의 구성요소가, 본 발명에 따른 방법의 각각의 처리 스테이지에 제공되며 통상적으로 시스템 탱크에 저장되는 처리 용액과 접촉되며, 그에 따라 개별 구성요소들이 연속적으로 상이한 시간에 접촉되는 경우이다. 이러한 경우에, 시스템 탱크는 일련의 부식방지 전처리의 목적을 위해 처리 용액이 위치되는 용기이다.
- [0011] 본 발명의 문맥에서, 금속성 물질로 구성된 구성요소의 전처리, 특히 본 발명에 따른 전처리에 적용될 철 및 강철 물질의 표면에 대한 전처리가 언급되는 경우에, 각각의 원소를 50 at.% 초과로 포함하는 모든 물질이 포함된다. 부식방지 전처리는 항상 구성요소의 표면에, 따라서 금속성 물질의 표면에 영향을 미친다. 물질은 균일한 물질 또는 코팅일 수 있다. 본 발명에 따르면, 아연도금 강철 등급은 물질 강철 및 물질 아연 둘 다로 이루어지며, 강철의 표면은 예를 들어 아연도금 강철로 제조된 자동차 차체의 절삭 에지 및 실린더형 분쇄 지점에서 노출되는 것이 가능하고, 이 경우에 본 발명에 따르면 물질 강철은 전처리된다.
- [0012] 활성 성분 또는 화합물의 농도가 본 발명의 문맥에서 킬로그램당 물질의 양으로 지칭되는 한, 이는 각각의 전체 조성물의 중량을 기준으로 한 물질의 양이다.
- [0013] 본 발명에 따라 전처리된 구성요소는 제조 공정으로부터 기원하는 임의의 형상 및 디자인의 3차원 구조물, 특히 스트립, 시트, 로드, 파이프 등과 같은 반환성 제품 및 상기 반환성 제품으로부터 조립된 복합 구조물, 특히 자동차 차체일 수 있으며, 상기 반환성 제품은 바람직하게는 접착, 용접 및/또는 플랜징에 의해 상호연결된다.
- [0014] 방법 단계와 관련하여, 용액 (I)-(III)은 이것이 각각의 처리 스테이지 (i)-(iii)에서 정의된 바와 같이 제조되거나 접촉을 위해 준비된 채로 유지되거나, 또는 정의된 바와 같이 접촉 동안 실행되는 경우에 본 발명에 따른 방법의 의미에서 "제공된" 것으로 간주된다.
- [0015] 본 발명에 따른 다중-스테이지 전처리는, 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물 및 유리 플루오라이드를 함유하는 산성 수용액과의 1회 접촉에 의한 전환 처리 ("통상적인 단일-스테이지 전환 층 형성")와 비교하여, 낮은 플루오라이드 함량을 갖는 무결함 전환 층 및 후속적으로 구성된 페인트 시스템의 부식성 층간박리에 대한 상당히 감소된 경향을 제공한다. 제1 전환 스테이지와, 물 중에 용해된 구리 이온을 함유하는 전환 용액 중에서 세정 스테이지 후에 수행되는 제2 전환 스테이지의 조합은 이를 위해 필수적이며, 유리 플루오라이드 이온을 실질적으로 함유하지 않는 (즉, 0.25 mmol/kg 미만, 바람직하게는 0.10 mmol/kg 미만, 매우 특히 바람직하게는 0.05 mmol/kg 미만의 유리 플루오라이드) 세정 용액으로 수행되는 세정 스테이지에 의한 제1 전환 스테이지 후의 전환 코팅 층의 플루오라이드 함량의 단순한 감소는 충분하지 않으며, 특히 일련의 구성요소의 강철 및/또는 철 표면에 대한 부식 보호의 관점에서 충분한 성능을 위해 충분하지 않다.
- [0016] 본 발명에 따른 전처리의 관련 스테이지에서의 유리 플루오라이드의 양은 pH 완충이 없는 플루오라이드-함유 완충 용액으로의 보정 후에, 관련 제공된 용액 중 20°C에서 플루오라이드-감응성 측정 전극에 의해서 전위차로 결정될 수 있다.
- [0017] 방법 단계 i) 및 iii)에서의 전환 층 형성은 원소 Zr 및/또는 Ti를 기반으로 하고 이에 따라 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물을 함유하는 무정형 산화물/수산화물 코팅을 생성하는 전환 용액에 의해 수행된다.

용어 "물 중에 용해된"은 수용액에서 해리되고 수화된 이온을 형성하는 분자적으로 용해된 종 및 화합물을 포함한다. 이들 화합물의 전형적인 대표물질은 티타닐 술포이트 ($\text{TiO}(\text{SO}_4)$), 티타닐 니트레이트 ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$) 및/또는 헥사플루오로티탄산 (H_2TiF_6) 및 그의 염, 또는 암모늄 지르코늄 카르보네이트 ($(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$) 및/또는 헥사플루오로지르콘산 (H_2ZrF_6) 및 그의 염이다. 물 중에 용해된 화합물은 바람직하게는 전환 스테이지에서 플루오로 산 및/또는 원소 Zr 및/또는 Ti의 플루오로 착물로부터 선택된다. 원소 Zr의 플루오로 산 및/또는 플루오로 착물 기반 전환 층 형성이 특히 바람직한데, 이는 이러한 종류의 전환 층이 개선된 페인트 접착을 제공하기 때문이다.

[0018] 또한, 전환 층의 성장 동안, 특히 제1 전환 스테이지에서 피클링 속도를 가능한 한 낮게 유지하기 위해 전환 용액의 pH가 산성으로 설정되지 않는 경우, 극도로 균질하고 치밀한 무정형 전환 층의 형성에 유리하다. 따라서, 전반적으로 방법 단계 (i) 및 (iii)에서의 전환 스테이지 둘 다에 대해 각 경우에 pH가 3.0 초과, 보다 바람직하게는 3.5 초과, 특히 바람직하게는 4.0 초과, 그러나 바람직하게는 4.5 미만인 것이 바람직한데, 이는 그렇지 않으면 용액의 내부의 원소 Zr 및/또는 Ti의 난용성 수산화물의 침전이 복수의 구성요소의 연속적 처리 동안 좁은 공정 윈도우(process window)에서만 제어 하에 유지될 수 있기 때문이다.

[0019] 본 발명에 따른 방법의 실시양태는, 층 형성의 주요 부분이 이미 제1 전환 스테이지에서 수행되고, 제2 전환 스테이지에서는 전환 층 내 점 결함에서의 구리의 국부적 시멘트화에 의해 지지되는 원소 Zr 및/또는 Ti 상의 비교적 작은 추가의 코팅의 침착에 의해 제1 스테이지에서 형성된 전환 코팅에서의 결함을 개선하는 역할만을 하는 것이 특히 바람직하다. 놀랍게도, 이와 관련하여 제2 전환 스테이지에서 요구되는 정도를 넘어서는 Zr 및/또는 Ti의 침착은 결국 부식 보호 특성을 상당히 악화시키는 것으로 밝혀졌다. 이는 특히 본 발명에 따라 전처리된 구성요소의 철 및/또는 강철의 표면에 적용된다.

[0020] 따라서, 방법 단계 (i)에서의 제1 전환 스테이지에서의 전환 용액 (i)과의 접촉이 강철 및/또는 철의 표면 상에 적어도 20 mg/m^2 의 코팅이 생성되는 기간 동안 일어나지만, 바람직하게는 각 경우에 원소 Zr 및/또는 Ti를 기준으로 150 mg/m^2 초과, 보다 바람직하게는 100 mg/m^2 초과, 매우 특히 바람직하게는 80 mg/m^2 초과인 코팅이 이들 표면에 생성될 정도로 길지는 않은 것인 본 발명에 따른 방법이 바람직하다.

[0021] 이제, 상기에 이미 설명된 바와 같이, 제1 전환 스테이지에서 생성된 이러한 코팅과 관련하여 이는 특히 강철 및/또는 철의 표면 상에서의 부식 보호 및 페인트 접착에 유리하고, 따라서 방법 단계 (iii)에서의 제2 전환 스테이지에서의 전환 용액 (III)과의 접촉이 강철 및/또는 철의 표면 상에서 15 mg/m^2 초과, 특히 바람직하게는 12 mg/m^2 초과, 매우 특히 바람직하게는 10 mg/m^2 초과인 코팅 증가가 있을 때까지 계속되지는 않지만, 접촉이 바람직하게는 이들 표면의 코팅이 각 경우에 원소 Zr 및/또는 Ti를 기준으로 적어도 2 mg/m^2 만큼 증가되는 기간 동안 수행되는 것이 또한 바람직하다.

[0022] 이러한 방식으로, 부식방지 전처리를 위한 본 발명에 따른 방법의 전환 스테이지에서의 층 구조는 최적으로 조정된다.

[0023] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태는 개별 처리 스테이지 및 방법의 실행과 관련하여 하기에 제시되고 설명되며, 이는 본 발명의 기초가 되는 목적과 관련하여 특히 유리하다.

[0024] 제1 전환 스테이지:

[0025] 제1 전환 스테이지에서, 가능한 한 균질하게 원소 Ti 및/또는 Zr의 산화/수산화 화합물 기반 전환 코팅을 생성함과 동시에, 공정 경제성(process economy)을 위한 요건을 충족시킬 필요가 있다. 이러한 목적을 위해 요구되는 처리 시간, 즉, $10\text{--}60^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서 전환 용액과의 접촉 지속기간은 10초 내지 300초의 범위이어야 한다. 이를 보장하기 위해, 방법 단계 i)에서의 제1 전환 스테이지의 전환 용액 (I) 중, 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물의 비율이 바람직하게는 적어도 0.15 mmol/kg , 보다 바람직하게는 적어도 0.25 mmol/kg , 특히 바람직하게는 적어도 0.30 mmol/kg 인 본 발명에 따른 방법이 바람직하다. 공정 경제성의 이유로, 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물의 함량은 10.0 mmol/kg 보다 상당히 낮아야 하고, 특히 바람직하게는 5.0 mmol/kg 보다 낮아야 한다.

[0026] 그러나, 어느 경우에도 금속성 기재, 특히 강철 기재의 유형 및 표면 특성, 및 요구되는 피클링 속도에 따라 일정 비율의 유리 플루오라이드가 필요하다. 원칙적으로, 방법 단계 i)에서의 제1 전환 스테이지의 전환 용액

(I) 중 유리 플루오라이드의 비율이 적어도 0.5 mmol/kg, 특히 바람직하게는 적어도 1.0 mmol/kg, 매우 특히 바람직하게는 적어도 1.5 mmol/kg인 것이 유리하며, 따라서 바람직하다. 그러나, 공정 경제성의 이유로, 및 특히 세정 스테이지 후에 강철 및/또는 철의 표면 상에서의 녹 형성을 방지하기 위해 유리 플루오라이드의 비율은 바람직하게는 8.0 mmol/kg 미만, 특히 바람직하게는 6.0 mmol/kg 미만, 매우 특히 바람직하게는 5.0 mmol/kg 미만이어야 한다.

[0027] 피클링 속도 및 층 형성의 우수한 균형은 방법 단계 i)에서의 제1 전환 스테이지의 전환 용액 (I)에서의, 하기 식 (1)에 따른 지수 λ 가 0.80 초과, 바람직하게는 1.20 초과, 특히 바람직하게는 1.60 초과인 경우에 달성될 수 있고, 이러한 전환 용액이 본 발명에 따라 바람직하다:

$$\lambda = \frac{F/mM}{\sqrt{Me/mM}}, \quad (1)$$

[0028]

[0029] 여기서 F/mM 및 Me/mM은 mmol/kg의 농도 단위에서 감소된 유리 플루오라이드 (F) 또는 감소된 지르코늄 및/또는 티타늄 농도 (Me)이다.

[0030]

본 발명에 따른 방법의 방법 단계 i)에서의 제1 전환 스테이지에서 유리 플루오라이드의 적합한 공급원은 플루오린화수소산 및 그의 수용성 염, 예컨대 중플루오린화암모늄 및 플루오린화나트륨, 뿐만 아니라 원소 Zr, Ti 및/또는 Si의 착물 플루오라이드, 특히 원소 Si의 착물 플루오라이드이다. 따라서, 본 발명의 제2 측면에 따른 인산화 공정에서, 유리 플루오라이드의 공급원은 바람직하게는 플루오린화수소산 및 그의 수용성 염 및/또는 원소 Zr, Ti 및/또는 Si의 착물 플루오라이드로부터 선택된다. 플루오린화수소산의 염은, F로서 계산된 60°C에서의 탈이온수 ($\kappa < 1 \mu S cm^{-1}$) 중에서의 그의 용해도가 적어도 1 g/L이면, 본 발명의 의미 내에서 수용성이다.

[0031]

세정 스테이지:

[0032]

본 발명에 따른 순차적 전환 코팅을 위한 방법의 방법 단계 ii)의 세정 스테이지는 한편으로는 예비 습식 화학 방법 단계 i)로부터 부착 방식으로 구성요소 상에 보유된 가용성 잔류물, 입자 및 활성 성분의 완전 또는 부분 제거 또는 회수를 위해 제공된다. 다른 한편으로는, 가용성 잔류물의 제거는 또한 구체적으로 전환 코팅에 함유된 가용성 플루오라이드 종을 발생시켜, 제2 전환 스테이지의 산화/수산화 Zr 및/또는 Ti 화합물의 후속적인 부동태화 침착 및 구리의 시멘테이션(cementation)을 위해 제1 전환 코팅을 컨디셔닝해야 한다. 세정 용액은, 구성요소의 금속 표면이 침착에 의해 세정 용액과 접촉되는 것만으로 소모되는, 금속 또는 반금속 원소 기반 활성 성분을 실질적으로 함유할 필요가 없다는 것이 밝혀졌다. 따라서, 세정 용액은 단순히 도시 용수 또는 탈이온수일 수 있거나, 또는 필요한 경우, 점 결함에서 이용가능한 금속 표면의 컨디셔닝을 최적화하기 위해 산화환원-활성 화합물 ("탈분극제")을 추가로 함유할 수 있거나, 또는 세정 용액으로의 습윤성을 최적화하기 위해 비-이온성 계면활성제 또는 음이온성 계면활성제와 같은 표면-활성 화합물을 추가로 함유할 수 있는 세정 용액일 수 있다.

[0033]

따라서, 세정 스테이지에서 제공되는 수성 세정 용액 (II)는 수성 전환 용액 (I)과 비교하여 적어도 5배, 바람직하게는 적어도 10배, 특히 바람직하게는 적어도 20배, 매우 특히 바람직하게는 적어도 50배 감소된 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물의 농도를 가지며, 이 경우에 0.25 mmol/kg 미만, 바람직하게는 0.10 mmol/kg 미만, 특히 바람직하게는 0.05 mmol/kg 미만의 유리 플루오라이드, 바람직하게는 0.10 mmol/kg 미만의 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물을 포함하는 것이 세정 스테이지의 목적의 달성을 위해 본질적이다. 이 경우에, 전환 코팅 중의 가용성 플루오라이드 종의 연속적 감소는 또한 이를 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물의 5배, 예를 들어 100배 초과로 감소된 농도를 함유하는 세정 용액과 접촉시킴으로써 달성될 수 있고, 이는 또한 세정 단계가 다수의 즉시 연속적인 세정 스테이지를 포함할 때 달성될 수 있으며, 바람직하게는, 공정 경제성의 이유로, 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물의 5배 감소된 적어도 1 종의 농도를 함유하는 세정 용액 (II)로 3회 이하로 세정하는 단계이다.

[0034]

산화/수산화 Zr 및/또는 Ti 화합물의 후속 부동태화 침착 및 구리의 시멘테이션을 위한 컨디셔닝을 발생시키는 것인 세정 스테이지에서의 추구된 목표를 고려하여, 세정 스테이지의 세정 용액(들) (II)가 총 50 $\mu mol/kg$ 미만, 바람직하게는 총 15 $\mu mol/kg$ 미만의 물 중에 용해된 원소 구리, 니켈 및 코발트의 금속 이온을 함유하는 것이 유리하고, 따라서 본 발명에 따라 바람직하다.

[0035]

본 발명에 따르면, 세정 용액의 pH는 5.0 내지 10.0의 범위이다. 그러나, 알칼리성 세정 용액은, 제2 전환 스테이지에 알칼리성을 도입시키며, 이는 산성 물질에 의한 제조정에 의해 그에 대해 보상되어야 할 뿐만 아니라

활성 성분의 침전 및 따라서 슬러지 형성이 촉진된다는 점에서 불리할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 방법 단계 (ii)의 수성 세정 용액 (II)이, 바람직하게는 적어도 세정 단계의 최종 세정 스테이지의 세정 용액이 6.0 초과, 그러나 9.5 미만, 특히 바람직하게는 8.5 미만의 pH를 갖는 것이 본 발명에 따라 바람직하다.

[0036] 추가의 측면에서, 제2 전환 스테이지에서 산화/수산화 Zr 및/또는 Ti 화합물의 후속 부동태화 침착 및 구리의 시멘테이션을 위한 제1 전환 층을 포함하는 강철 및/또는 철의 표면의 컨디셔닝이, 금속 표면의 수소의 형성을 억제하는 산화환원-활성 화합물 ("탈분극제"로 지칭됨)이 세정 용액에 첨가된다는 사실에 의해 촉진된다는 것을 보여주는 것이 가능하였다. 따라서, 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 방법 단계 (ii)에서의 세정 스테이지의 수성 세정 용액 (II)은 니트레이트 이온, 니트라이트 이온, 니트로구아니딘, N-메틸모르폴린 N-옥시드, 유리 또는 결합된 형태의 과산화수소, 유리 또는 결합된 형태의 히드록실아민, 환원당, 바람직하게는 니트라이트 이온, 니트로구아니딘, 유리 또는 결합된 형태의 히드록실아민, 유리 또는 결합된 형태의 과산화수소, 특히 바람직하게는 니트라이트 이온으로부터 선택된 탈분극제를 적어도 0.1 mmol/kg, 보다 바람직하게는 적어도 0.5 mmol/kg, 특히 바람직하게는 적어도 1 mmol/kg, 그러나 바람직하게는 10 mmol/kg 이하, 특히 바람직하게는 6 mmol/kg 이하로 추가로 함유한다.

[0037] 이미 설명된 바와 같이, 세정 단계는 각각의 세정 용액 (II)이 각각 5.0 내지 10.0 범위의 pH를 갖고, 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물의 농도가 수성 전환 용액 (I)과 비교하여 적어도 5배 감소되고, 0.25 mmol/kg 미만, 바람직하게는 0.10 mmol/kg 미만, 특히 바람직하게는 0.05 mmol/kg 미만의 유리 플루오라이드를 함유하는 것이 보장되는 경우에 다수의 연속적 세정 스테이지로 수행될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 방법 단계 (ii)에서의 세정 스테이지의 각각의 제공된 세정 용액과의 접촉은 침지 및/또는 분무, 바람직하게는 침지 및 분무에 의해 수행되며, 여기서 침지가 바람직하게는 먼저 수행된 다음 분무가 수행된다.

[0038] 제2 전환 스테이지:

[0039] 제2 전환 스테이지에서 이루어지는 구성요소의 금속 표면의 전환은, 이미 설명된 바와 같이 주로 산화/수산화 Zr 및/또는 Ti 화합물의 부동태화후 침착을 위해 사용되며 공정 경제성의 이유로, 뿐만 아니라 공정 윈도우와의 신뢰할만한 순응도를 위해 제2 전환 스테이지의 전환 용액 중 Zr 및/또는 Ti의 비교적 적은 활성 성분이 본 발명에 따른 방법에서 순차적으로 구성된 전환 층의 최적 부식 보호 특성에 유리할 수 있다. 따라서, 방법 단계 iii)의 제2 전환 스테이지의 전환 용액 (III)에서, 물 중에 용해된 원소 Zr 및/또는 Ti의 화합물의 비율이 1.00 mmol/kg 미만, 바람직하게는 0.80 mmol/kg 미만, 보다 바람직하게는 0.70 mmol/kg 미만, 특히 바람직하게는 0.60 mmol/kg 미만인 본 발명에 따른 방법이 바람직하다.

[0040] 제2 전환 스테이지에서, 유리 플루오라이드의 양은 임의적이며, 하류 전환 스테이지는 전환 코팅에서의 국부적 결합의 형성을 방지하기 위해 동시에 너무 부식성으로 설정되어서는 안된다는 것에 유의해야 한다. 그럼에도 불구하고, 소량의 유리 플루오라이드는 구리 이온의 시멘테이션 및 짧은 공정 시간 윈도우 동안 산화/수산화 Zr 및/또는 Ti의 가속된 부동태화후 침착에 유용할 수 있다. 따라서, 방법 단계 iii)에서 제2 전환 스테이지의 전환 용액 (III)에서, 유리 플루오라이드의 비율이 3.00 mmol/kg 미만, 바람직하게는 2.50 mmol/kg 미만, 특히 바람직하게는 2.00 mmol/kg 미만이며, 그러나 바람직하게는 Zr 및/또는 Ti 상의 코팅의 증가를 지지하기 위해 적어도 0.1 mmol/kg, 보다 바람직하게는 적어도 0.2 mmol/kg인 경우가 바람직하다. 본 발명에 따른 방법의 방법 단계 i)에서의 제2 전환 스테이지의 유리 플루오라이드의 적합한 공급원은 제1 전환 스테이지와 관련하여 언급된 것들과 동일하다.

[0041] 제2 전환 스테이지까지 충분히 달성되지 않는 부식 보호 및 페인트 접착은 전환 용액 (III)에 함유된 구리 이온의 양에 의해 최적화될 수 있다. 방법 단계 iii)의 제2 전환 스테이지의 전환 용액 (III)에서는 바람직하게는 40 $\mu\text{mol/kg}$ 초과, 특히 바람직하게는 50 $\mu\text{mol/kg}$ 초과로 함유되어야 하는 것으로 밝혀졌다. 그러나, 공정 경제성의 이유로 및 금속성 구리의 대량 시멘테이션을 피하기 위해, 특히 구성요소가 아연의 표면으로 추가로 전처리되는 경우에, 500 $\mu\text{mol/kg}$ 이하, 특히 바람직하게는 300 $\mu\text{mol/kg}$ 이하, 매우 특히 바람직하게는 200 $\mu\text{mol/kg}$ 이하의 물 중에 용해된 구리 이온이 전환 용액 (II)에 함유되는 것이 바람직하다. 물 중에 용해된 구리 이온의 적합한 공급원은 수용성 염, 예컨대 질산구리 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 황산구리 (CuSO_4) 및 아세트산구리 ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)이다.

[0042] 방법의 실행 및 기재:

[0043] 본 발명에 따른 방법의 실행과 관련하여, "웨트-인-웨트(wet-in-wet)" 스테이지로부터 세정 스테이지 및 제2 전환 스테이지 둘 다로의 구성요소의 전달은 먼저 제1 전환 층으로부터의 가용성 잔류물의 제거, 및 최종적으로는

원소 Zr 및/또는 Ti의 산화/수산화 화합물의 부동태화 침착 및 구리의 시멘테이션에 대해 유리한 것으로 밝혀졌다. 본 발명에 따르면, 공정 경제성의 이유로, 방법 단계 (i) 및 (iii) 사이에 건조 단계가 이루어지지 않는 방법이 또한 바람직하다.

[0044] 본 발명에 따른 방법의 부식방지 전처리는 원소 Zr 및/또는 Ti의 산화/수산화 화합물 기반 무정형 전환 코팅을 제공하기 위한 방법의 실행에 관한 것이며, 이는 후속적으로 적용되는 페인트 시스템을 위한 탁월한 페인트 접착 프라이머를 제공한다. 따라서, 본 발명에 따르면 중간 세정 단계가 있으나 바람직하게는 중간 건조 단계가 없이 방법 단계 (iii) 후에 페인트 시스템, 바람직하게는 전착 코팅, 특히 바람직하게는 캐소드 전착 코팅을 사용하여 구성요소의 코팅을 수행하는 것이 바람직하다.

[0045] 이와 관련하여, 세정 단계는 전적으로, 이전의 습식 화학 방법 단계 (iii)으로부터 구성요소와의 부착에 의해 보유된 가용성 잔류물, 입자 및 활성 성분의 페인트하려는 구성요소로부터의 완전한 또는 부분적인 제거를 위해 사용되며, 단지 구성요소의 금속 표면을 세정 용액과 접촉시키는 것만으로 이미 소모되는 금속 원소-기반 또는 반금속 원소-기반 활성 성분은 세정 용액 자체에 함유될 필요가 없다. 따라서, 세정 용액은 단순히 도시 용수 또는 탈이온수, 또는 필요한 경우, 세정 용액에 의한 습윤성을 개선시키기 위한 표면-활성 화합물을 함유하는 세정 용액일 수 있고, 표면-활성 화합물은 바람직하게는 비이온성 계면활성제이고, 이는, 커버리지를 개선시키기 위한 후속 전착 코팅의 경우, 특히 에톡실화 및/또는 프로폭실화된 알콕실화 알킬 알콜 및/또는 알콕실화 지방 아민으로부터 선택되고, 여기서 알킬렌 옥시드 단위의 수는 바람직하게는 총 20개 이하, 보다 바람직하게는 16개 이하, 보다 바람직하게는 적어도 4개, 특히 바람직하게는 적어도 8개이고, 여기서 알킬 기는 바람직하게는 적어도 10개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 적어도 12개의 탄소 원자를 포함하고, 여기서 HLB 값은 12 내지 16의 범위에서 실현되고, 다음과 같이 계산된다:

[0046] $HLB = 20 \cdot (1 - M_1/M)$

[0047] 여기서

[0048] M_1 : 비-이온성 계면활성제의 친지성 기의 몰 질량

[0049] M: 비-이온성 계면활성제의 몰 질량.

[0050] 이와 관련하여 건조 단계는 제어가능한 기술적 예방조치, 예를 들어 열 공급 또는 방향성 공기 공급에 의해 유발되는 구성요소의 건조이다.

[0051] 방법 단계 (i)-(iii)에서 수용액 (I)-(III)을 강철 및/또는 철의 구성요소 또는 표면과 접촉시키는 것은 본 발명에 따른 방법의 성공에 대해 선택적이지 않으므로, 침지, 분무 및 스프레이와 같은 통상적인 방법이 바람직하다. 이는 각 경우에 바람직하게는 10-300초의 범위인 각각의 처리 스테이지에서의 접촉의 지속기간에 대해서도 동일하게 적용되며, 접촉 동안 전환 용액 (I)-(II)의 온도는 바람직하게는 10-60°C의 범위, 특히 바람직하게는 25-55°C의 범위, 매우 특히 바람직하게는 30-50°C의 범위이다.

[0052] 구성요소와 관련하여, 본 발명에 따른 방법은 상이한 금속성 물질로 구성된 일련의 물질의 부식방지 전처리에 매우 적합하다는 것이 밝혀졌으며, 또한 상기 일련의 구성요소는 바람직하게는 강철 및/또는 철의 표면 이외에도 아연 및/또는 알루미늄의 표면을 갖는다. 강철 및 철 이외에도, 표면이 본 발명에 따른 방법에서의 부식 보호에 적용될 수 있는 적합한 금속성 물질은 아연, 전해 (ZE), 용융 아연도금 (Z) 및 합금-아연도금 (ZA), (ZF) 및 (ZM), 및 알루미늄-코팅 (AZ), (AS) 스트립 강철, 뿐만 아니라 경금속 알루미늄 및 마그네슘 및 그의 합금이다.

[0053] 실시예:

[0054] 본 발명에 따른 방법 순서의 이점은 개별 강철 시트의 부식방지 전처리 및 캐소드 전착 코팅 (CRS)에 기초하여 하기에 예시된다.

[0055] I. 헨켈 아게 운트 카게아아(Henkel AG & KGaA)로부터의 하기 공정 화학물질로 이루어진 조성물 (pH 10.5)을 사용한 분무 적용에 의한 55°C에서의 90초 동안의 알칼리성 그리스제거:

[0056] - 20 g/L 본데라이트(Bonderite)® C-AK 2011

[0057] - 1 g/L 본데라이트® C-AD 1270

[0058] II. 헨켈 아게 운트 카게아아로부터의 하기 공정 화학물질로 이루어진 조성물 (pH 11.0)을 사용한 침지 적용에

의한 55℃에서의 120초 동안의 알칼리성 정제:

[0059] - 20 g/L 본데라이트® C-AK 2011

[0060] - 1 g/L 본데라이트® C-AD 1270

[0061] III. 침지 적용에 의한 탈이온수 ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)로의 세정

[0062] IV. 헨켈 아게 운트 카게아아로부터의 하기 공정 화학물질로 이루어진 조성물 (pH 4.0)을 사용한 침지 적용에 의한 35℃에서의 120초 동안의 제1 전환 스테이지:

[0063] 6 g/L의 본데라이트® M-NT 1800을 함유한 변형예 (A)는 하기를 제공한다:

[0064] - Zr 30 mg/kg

[0065] - 구리 4 mg/kg

[0066] - 유리 플루오라이드 34 mg/kg

[0067] 16.6 g/L의 본데라이트® M-AD 110, 15 g/L의 본데라이트® M-NT 12001 MU를 함유한 변형예 (B)는 하기를 제공한다:

[0068] - Zr 150 mg/kg

[0069] - 구리 4 mg/kg

[0070] - 유리 플루오라이드 33 mg/kg

[0071] V. 침지 적용에 의한 탈이온수 ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)로의 세정

[0072] VI. 헨켈 아게 운트 카게아아로부터의 하기 공정 화학물질로 이루어진 질산 조성물 (pH 4.0)을 사용한 침지 적용에 의한 35℃에서의 30초 동안의 제2 전환 스테이지:

[0073] 6 g/L의 본데라이트® M-NT 1800을 함유한 변형예 (A)는 하기를 제공한다:

[0074] - Zr 30 mg/kg

[0075] - 구리 4 mg/kg

[0076] - 유리 플루오라이드 27 mg/kg

[0077] 30.0 g/L의 본데라이트® M-NT 1800을 함유한 변형예 (B)는 하기를 제공한다:

[0078] - Zr 150 mg/kg

[0079] - 구리 4 mg/kg

[0080] - 유리 플루오라이드 29 mg/kg

[0081] 2.5 g/L의 본데라이트® M-PT 54 NC를 함유한 변형예 (C)는 하기를 제공한다:

[0082] - Zr 150 mg/kg

[0083] - 유리 플루오라이드 17 mg/kg

[0084] VII. 침지 적용에 의한 탈이온수 ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)로의 세정

[0085] VIII. 압축 공기를 사용한 건조

[0086] IX. ?? g/m²의 건조 필름 두께의 캐소가드(CathoGuard)® 800 (바스프 코팅스(BASF Coatings) AG)을 사용한 캐소드 딥 코팅

[0087] 유리 플루오라이드의 비율을 중플루오린화암모늄의 수용액 및 중탄산암모늄을 사용한 pH의 조정에 의해 조정하였다.

[0088] 이어서 전처리된 및 전기-딥 코팅된 시트를 VW PV 1210 교대 기후 시험에 따라 6주 동안 30 사이클에 걸쳐 노화시키고, 노화 후 스크라이브(scribe) 중간박리를 확인하였다.

[0089]

그 결과, 본 발명에 따른 방법이, 중간 세정 단계가 수행되지 않는 2-스테이지 전환 처리에 비해 부식 보호의 상당한 개선을 가져온다는 것이 명백하다 (표 1: V3 대 E1). 제2 전환 스테이지에서의 구리 이온의 존재도 또한 충분한 부식 보호를 위해 중요하다 (표 1: V4 대 E2). 또한, 제2 전환 스테이지에서의 Zr의 10 mg/m^2 미만의 층 중량의 증가 또는 제2 전환 스테이지에서의 물 중에 용해된 원소 Zr의 화합물의 함량이 전착 후 부식성 중간박리를 방지하는 데 유리한 것으로 입증되었다 (표 1: E3 대 E4 및 E1 대 E2).

표. 1

Ex.	공정 순서 (I-II-III-...-VII-VIII-IX)	교대 기후 시험		층 중량* (mg/m^2), 단계... 이후			
		U/2 ¹ (mm)	돌 충격 ² (K)	(IV)		(VI)	
				Zr	Cu	Zr	Cu
V1	IV(A)	1.20	3	28	8	-	-
V2	IV(B)	1.25	3	35	30	-	-
V3	IV(A)-VI(A)	1.25	3	28	8	2	1
V4	IV(A)-V-VI(C)	1.40	3.5	28	8	16	-
V5	IV(B)-V-VI(C)	1.45	3.5	35	30	18	-
E1	IV(A)-V-VI(A)	0.80	2.5-3	28	8	4	1
E2	IV(A)-V-VI(B)	1.10	3	28	8	10	4
E3	IV(B)-V-VI(A)	0.90	2.5	35	30	2	0
E4	IV(B)-V-VI(B)	1.20	3	35	30	11	5

¹ DIN EN ISO 4628-8에 따른 부식 및 층간박리

² DIN EN ISO 20567-1에 따른 돌 충격 시험

* 전환 단계에 후속되는 세정 직후 시트 금속 섹션의 압축 공기 건조 후에 X선 형광 분석기 (써모 피셔 사이언티픽(Thermo Fisher Scientific), 니톤(Niton)® XL3t 900)에 의해 측정됨

[0090]