



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월19일
(11) 등록번호 10-0768565
(24) 등록일자 2007년10월12일

(51) Int. Cl.

C25D 9/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7012569

(22) 출원일자 2002년09월23일

심사청구일자 2006년01월20일

번역문제출일자 2002년09월23일

(65) 공개번호 10-2002-0091152

공개일자 2002년12월05일

(86) 국제출원번호 PCT/US2001/009293

국제출원일자 2001년03월22일

(87) 국제공개번호 WO 2001/71067

국제공개일자 2001년09월27일

(30) 우선권주장

09/532,982 2000년03월22일 미국(US)

09/775,072 2001년02월01일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

W098/33856 A

US04166777 B

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 정상익

(54) 전도성 표면을 처리하는 에너지 개선방법

(57) 요약

금속 또는 도전성 표면에 부착층(피막)을 형성하는 방법이 개시된다.

이 방법은 실리콘이트 함유 피막이나 필름을 금속 또는 도전성면에 부착시키기 위한 에너지 증진방법을 이용한다.

(72) 발명자

한준

미국, 미주리주 65203,
콜럼비아, 래드클리페 드라이브 1639에이

프라이스데이비드엠.

미국, 오하이오주 45069, 웨스트체스터, 브룩스톤 7634

소시에웨인엘.

미국, 미주리주 65203, 콜럼비아, 홀랜드 드라이브 1004

라비찬드란

미국, 뉴저지주 08901, 뉴브런스윅, 박스디-2, 저지애브
뉴 100, 빌딩디

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 가나, 감비아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아, 몬테네그로, 짐바브웨, 크로아티아

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨, 시에라리온

특허청구의 범위

청구항 1

전기 전도성 표면을 갖는 기재를 처리하는 방법에 있어서,

상기 전기전도성 표면의 최소 일부를 최소하나의 실리케이트를 포함하고 염기성 pH를 갖고 실질적으로 크로메이트가 존재하지 않는 매질(medium)과 접촉시키는 단계;

상기 표면이 음극으로 사용되게 하면서 상기 매질에 전류를 도입하여 상기 표면 위에 미네랄 함유 층을 형성하는 단계; 및

상기 기재를 회수하는 단계;

를 포함함을 특징으로 하는 기재 처리방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

금속 또는 전기전도성 표면을 처리하는 방법에 있어서,

상기 표면의 최소일부를 최소하나의 극성 캐리어와 그 캐리어내에 용해가능한 최소하나의 실리케이트를 포함하는 조합물로 이루어지고 염기성 pH를 갖는 매질에 노출시키는 단계;

상기 매질내에 에너지소스를 도입하여 상기 표면을 처리하는 단계;

상기 매질로부터 상기 표면을 회수하는 단계; 및

상기 처리된 표면을 그 처리된 표면에 부착하는 최소 하나의 조성물과 접촉시키는 단계;

를 포함하는 표면 처리방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 실리케이트 함유 매질은 소듐 실리케이트를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 기재 처리방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 표면은 구리, 니켈, 주석, 철, 아연, 알루미늄, 마그네슘, 스테인레스강과 강 및 이들의 합금으로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 하나를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 기재 처리방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 표면을 물과 클로라이드, 플루오라이드, 나이트레이트, 지르코네이트, 티타네이트, 술페이트 및 수용성 리튬화합물로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 하나의 수용성 화합물을 포함하여 이루어지는 조합물로 이루어지는 제 2 매질과 접촉시킴을 포함하는 후처리단계를 더 포함함을 특징으로 하는 기재 처리방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

리튬 카보네이트, 리튬 바이카보네이트, 소듐카보네이트, 소듐 바이카보네이트, 포타슘 카보네이트, 포타슘 바이카보네이트, 루비듐 카보네이트, 루비듐바이카보네이트, 루비듐산카보네이트, 세슘 카보네이트, 암모늄 카보네이트, 암모늄 바이카보네이트, 암모늄 카바메이트 및 암모늄 지르코닐 카보네이트로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 한가지를 포함하여 이루어지는 최소 하나의 카보네이트와 접촉시키는 후처리 단계를 더 포함함을 특징으로 하는 기재 처리방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

질산, 시트르산 및 암모늄 염기성 시트레이트로 구성되는 그룹에서 선택된 최소하나와 접촉시키는 후처리 단계를 더 포함함을 특징으로 하는 기재 처리방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 후처리된 표면에 최소 하나의 피막을 입히는 단계를 포함함을 특징으로 하는 기재 처리 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 미네랄 함유 층 위에 실리카를 포함하여 이루어지는 층을 형성하는 단계를 더 포함함을 특징으로 하는 기재 처리방법.

청구항 12

제 3항에 있어서,

상기 매질은 티타늄 클로라이드, 염화주석, 지르코늄 아세테이트, 지르코늄 옥시클로라이드, 칼슘 플루오라이드, 불화 주석, 티타늄 플루오라이드, 지르코늄 플루오라이드, 암모늄 플루오로실리케이트, 알루미늄 나이트레이트, 마그네슘 술페이트, 소듐 술페이트, 아연 술페이트, 구리 술페이트, 리튬 아세테이트, 리튬 바이카보네이트, 리튬 시트레이트, 리튬 메타보레이트, 리튬 바나데이트 및 리튬 텅스테이트로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 하나의 수용성 화합물을 포함함을 특징으로 하는 표면 처리방법.

청구항 13

제 8항에 있어서,

양극은 백금 또는 니켈로 구성됨을 특징으로 하는 기재 처리방법.

청구항 14

제 3항에 있어서,

상기 실리케이트 함유 매질은 최소 하나의 도펀트(dopant)를 더 포함함을 특징으로 하는 표면 처리방법.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 도펀트는 몰리브덴, 크롬, 티타늄, 지르콘, 바나듐, 인, 알루미늄, 철, 붕소, 비스무스, 갈륨, 텔루륨, 게르마늄, 안티몬, 니오븀, 마그네슘, 망간 및 이들의 산화물과 염으로 이루어지는 그룹에서 선택된 최소 한가지를 포함함을 특징으로 하는 표면 처리방법.

청구항 16

제 3항에 있어서,

상기 노출 전에 상기 표면을 질산, 시트르산 및 암모늄 염기성 시트레이트로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 하나의 멤버와 접촉시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 표면 처리방법.

청구항 17

제 14항에 있어서,

상기 도펀트는 전해 환경의 양극에 의해 제공됨을 특징으로 하는 표면 처리방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

명세서

기술분야

<1> 여기서 제시하는 본 발명은 2001. 2. 1일에 출원된 미국특허출원 번호 09/775,072호의 이익을 청구하는 출원이며, 상기 미국특허출원 번호 09/775,072호는 2000. 3. 22일에 출원한 출원번호 09/532,982호의 일부계속출원이며, 상기 09/532,982호는 1999. 8. 6일에 출원된 09/369,780호(현재 미국특허 번호 6,153,080의 일부계속출원)이며, 상기 09/369,780호는 1998. 7. 24에 출원된 출원번호 09/122,002호의 일부계속출원이며, 상기 09/122,002호는 1998년 1월 30일에 출원되고, 그 출원인이 Robert L.Heimann등이고 그 발명의 명칭이 "An Electrolytic process for forming a mineral"인 출원번호 09/016,250(현재 미국특허번호 6,149,794)의 일부계속출원으로서; 그 전체개시내용이 참고자료로서 여기서 삽입되었다. 본 발명의 요지는 미국 특허법 35 U.S.C 111(a), 35 U.S.C 119(e) 및 35 U.S.C 120 하에서, 1997. 1. 31일에 출원되고 그 발명의 명칭이 "Non-Equilibrium Enhanced Mineral Deposition"인 미국 가특허출원 번호 60/036,024와 1997. 5. 2일에 출원된 60/045,446호의 이익을 청구하는 것이다. 상기 앞서 출원된 가특허출원의 개시내용도 참고자료로서 여기에 채택되었다.

<2> 본 발명은 금속 표면 또는 표면상의 부착층을 형성하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은, 예를들면 금속성의, 금속을 함유하거나 전기적으로 도전성인 표면에 미네랄을 함유하는 피막 또는 필름을 부착시키는 전해방법에 관한 것이다.

배경기술

<3> 실리케이트는 다른 표면중에서 철, 주석을 세정하는 전기세정작업에 사용되어지고 있다. 전기세정은 전형적으로 전기도금작업에 앞서 세정단계로 채용된다. "주석도금제품 생산에서 세정제로서 실리케이트의 사용"이 1966년 2월 Plating에서 L.J.Brown에 의해 기술되었는데; 여기서 참고자료로 채택되었다.

<4> 양극법을 사용하여 보호층 내지 필름을 전해적으로 형성하는 공정이 미국특허 번호 3,658,662(Casson, Jr. et al), 그리고 영국특허 번호 498,485에 의해 제시되었으며, 이들 모두 참고자료로서 여기에 채택되었다.

<5> 미국특허 번호 5,352,342(Riffe)는 1994. 10. 4일에 특허되고 그 발명의 명칭이 "Method and Apparatus for preventing Corrosion of Metal structures"로서 아연 용매를 함유하고 있는 페인트에 기전력을 사용함을 기술하고 있는데, 여기에서 참고자료로서 채택하였다.

<6> [도면의 간단한 설명]

<7> 도 1은 본 발명의 방법을 실시하는데 사용될 수 있는 회로와 장치의 개략도

<8> 도 2는 본 발명의 전해법을 사용하는 한가지 공정개략도이다.

발명의 상세한 설명

- <9> 본 발명은 금속성 또는 금속함유 기재상에 보호층을 형성하는 음극법(Cathodic method)을 제공함으로써 종래의 방법과 관련된 문제들을 해결한다(예를 들면, 상기 보호층은 그 두께가 약 100~2,500Å범위일 수 있다). 상기 음극법은 전기적으로 도전성의 표면을 갖는 기재를 실리케이트를 함유하고 있는 도금조 내지 매체에 접촉(예를 들면, 침지)시킴으로써 일반적으로 수행되며, 여기에서 전류가 상기 도금조로 도입되고(예를들면, 통과하여 지나가고) 상기 기재는 음극이 된다.
- <10> 본 발명의 방법은 상기 기재상에 금속실리케이트 결정을 둘러싸거나 포함하는 비정질 매트릭스를 포함하여 이루어지는 미네랄층을 형성할 수 있다. 상기 미네랄층의 특징은 이하의 계속중인 본 특허출원인의 특허출원서에 아주 상세히 기술되어 있다.
- <11> 본 발명의 방법으로 처리될(예를들면, 상기 무기물층 형성)전기전도성 표면은 여러 특성들중에서도 개선된 내식성, 증가된 전기저항, 내열성, 유연성, 내용력부식균열성, 상부코팅층에 대한 밀착성을 가질 수 있다. 상기 처리된 표면은 종래 3가 또는 6가의 크로메이트 시스템에 비하여 특히 우수한 내식성(예를들면, ASTM-117)을 부여한다. 본 발명의 방법은 적어도 약 72시간(대개는 약 96시간 이상의) 백청(white rust)과, 적어도 약 168시간(대개는 약 400시간이상)의 적청(red rust)에 대한 ASTM B-117 저항성을 갖는 아연도금제품을 제공할 수 있다. 상기 내식성은 린스를 사용하고 그리고/또는 적어도 하나의 탑코팅을 부과함으로써 개선될 수 있다.
- <12> 본 발명의 방법은 내식층, 예를들면 미네랄과 같은 내식층을 형성하기 위해 용매나 용매함유시스템에 대한 필요를 제거함으로써 종래방법들에 비해 현저히 개선된 것이다.
- <13> 종래 방법들과 대조적으로, 본 발명의 방법은 실질적으로 용매가 없다. "실질적으로 용매가 없다"란, 5중량%미만, 대개는 1중량%미만의 휘발성 유기화합물(V.O.C.s)이 상기 전해환경내에 존재한다는 것을 의미한다.
- <14> 본 발명의 방법은 또한, 크로메이트 및/또는 인산함유 화합물 (및 다른 바람직하지 않은 환경적인 영향들 중에서 폐기물처리, 작업자 노출과 같이 상기 화합물들을 사용함으로써 발생하는 문제들)을 제거하거나 감소시킴으로써, 종래의 방법들보다 현저히 개선된 것이다. 본 발명의 방법은 크로메이트 처리되거나 인산염 처리된 표면을 개선하기 위해 사용될 수 있는 한편, 본 발명의 방법은 이러한 표면들을 환경적으로 보다 바람직한 표면으로 바꿀 수 있다. 따라서 본 발명의 방법은 "실질적으로 크로메이트가 없는" 그리고 "실질적으로 인산염이 없는" 방법이며, 또한 실질적으로 크로메이트(6가 및 3가)가 없으며 실질적으로 인산염이 없는 제품을 생산할 수 있다. 본 발명의 방법은 또한, 다른 것들 중에서 크롬, 납, 카드뮴, 코발트, 바륨과 같은 중금속이 실질적으로 없을 수 있다. "실질적으로 크로메이트가 없다", "실질적으로 인산염이 없다", 그리고 "실질적으로 중금속이 없다"란, 5중량%미만 그리고 통상적으로 약 0중량%의 크로메이트, 인산염 및/또는 중금속들이 제품을 생산하는 공정에서나 그로부터 제조된 제품에 존재한다는 것을 의미한다. 크로메이트 함유 공정을 회피하는 외에, 본 발명의 방법은 종래의 크로메이트 코팅에 비하여, 다른 특성들중에서도 보다 큰 내열성, 유연성을 갖는 층을 형성한다. 상기 개선된 내열성은 상기 본 발명층을 형성하는 공정에 후속하는 공정, 예를 들면 다른 공정들 중에서도 열경화 탑코팅, 스탬핑/셰이, 리벳팅이 수행될 수 있는 공정의 범위를 확대시킨다.
- <15> 종래의 전해세정공정과 대조적으로, 본 발명은 기재상에 미네랄층을 형성하는 음극공정에 있어서 실리케이트를 사용한다. 종래의 전기세정공정은 그린얼라이트(greenalite)와 같은 산화물함유 산물의 형성을 회피하고자 한 것인데 반하여, 본 발명의 방법은 무기물과 같은 실리케이트 함유산물을 형성하는 방법에 관한 것이다.
- <16> 본 발명의 주제는 각각 1997. 5. 2과 1998. 1. 30에 출원된 WIPO 특허출원 공개번호 WO 98/33960, 미국 특허출원 시리얼 넘버 80/850.323(미국특허 6,165,257); 08/850,586(미국특허 6,143,420); 및 09/016,853과 1997. 1. 31출원된 08/791,337(미국특허 5,938,976)에 관한 것이며, 이들은 Robert L. Heimann et al에 의해 출원되었으며, 이들은 1996. 4. 18 출원된 시리얼 넘버 08/634,215 "Corrosion Pesitant Buffer System for Metal Products"의 일부계속출원이며, 이는 다시 1995. 6. 7 Heimann등이 출원한 미국 특허출원 08/476,271(WIPO 특허공개 WO 96/12770)의 일부계속출원이며, 이는 다시 1994. 10. 21 출원된 미국 특허출원 08/327,438(미국 특허 5,714,093)의 일부계속출원이다.
- <17> 본 발명의 주제는 1998. 1. 30 출원된 특허출원 09/016,849 "Corrosion Protective Coatings"에 관한 것이다. 본 발명의 주제는 또한 1998. 1. 30 출원된 특허출원 09/016,462 "Oguous Gel Compositions and Use Thereof"(대리인 DN No. EL 005- NM-1)(미국특허번호 6,033,495)에 관한 것이다.
- <18> 앞서 언급된 특허, 특허출원, 공개특허들의 기술내용은 참고자료로서 채택된다.

- <19> 본 발명은 금속 또는 전기전도성 표면상에 이익적인 표면(예를들어 미네랄 함유 피막이나 필름)을 부착하거나 형성시키는 방법에 관한 것이다.
- <20> 이 방법은 실리케이트 매체(예를 들어 가용성 미네랄 성분이나 그 전구체를 함유하는)을 사용하고 전기 전도성 표면을 처리하기 위하여(예를 들어 금속이나 전도성 표면에 미네랄 피막이나 필름을 얻기 위하여) 전기적으로 증진된 방법을 이용한다.
- <21> 여기서 "미네랄 함유피막", "미네랄화 피막" 또는 "미네랄(mineral)"이란 금속이나 도전성 표면에 형성된 비교적 얇은 피막이다.
- <22> 필름으로서 그 피막이나 필름의 최소 일부가 최소 하나의 금속함유 미네랄(예를들어 아연 디실리케이트를 포함하여 이루어지는 결정을 둘러싸거나 편입한 비정질 상 또는 매트릭스)로 이루어진것을 가르킨다.
- <23> 미네랄 및 미네랄 함유란 앞서 열거된 특허 및 특허출원에서 정의된 바 있다.
- <24> "전해(electrolytic)" 또는 전착(electrodeposition)" 또는 "전기적으로 증진된(electrically enhanced)"란 전기전도성 기재(혹은 전기전도성 표면을 갖는)와 접촉하면서 실리콘 함유 매질을 통해 전류를 도입하거나 통과시켜 생기고 기체가 음극(cathode)으로 작용하는 환경을 의미한다.
- <25> "금속함유", "금속", 또는 "금속성"이란 최소하나의 금속 및 자연발생 또는 화학적으로, 기계적으로 또는 열변형된 표면을 갖는 금속을 포함하는 합금에 기초한 시이트, 형상제품, 섬유, 로드(rods), 입자, 코일이나 와이어와 같은 연속장 형태, 금속화 표면을 의미한다.
- <26> 전형적으로 금속상의 자연 발생표면은 예를들어 최소하나의 옥사이드, 하이드로옥사이드, 카보네이트, 술페이트, 클로라이드로 이루어진 박막이나 층을 포함한다. 상기 자연발생표면은 본 발명의 방법에 의해 제거되거나 변형된다.
- <27> 상기 전해 환경은 기재를 침지하고, 그 기재상에 실리케이트 함유 피막을 입힌 후 전류를 인가하는 것을 포함하는 어떠한 적절한 방법으로 성립될 수 있다.
- <28> 상기 환경을 성립하기 위한 바람직한 방법은 기재의 크기, 전착시간, 인가전압 등 전착분야에서 알려진 여러 파라미터에 따라 결정된다. 초음파, 레이저, 자외선광, RF, IR(적외선)등 형태로 된 에너지를 공급함으로써 전해 환경의 효율을 증진시킬 수 있다.
- <29> 상기 실리케이트 함유 매질은 기재와 실리케이트 매질을 접촉시키는 방법으로서 유체조, 겔, 스프레이 등일 수 있다.
- <30> 실리케이트 매질의 예로서는 최소하나의 실리케이트를 함유한 베드(bath), 최소하나의 실리케이트와 농조화제(thickener)를 포함하여 구성되는 겔(gel)을 포함한다.
- <31> 상기 매질은 포타슘 실리케이트, 칼슘 실리케이트, 리튬 실리케이트, 소듐 실리케이트, 화합물 킬리싱 실리케이트 분획이나 종(species)중 최소 하나를 포함하는 베드(bath)를 포함하여 구성된다.
- <32> 상기 베드는 물, 알콜, 에테르와 같은 적절한 극성 캐리어를 포함할 수 있다. 정상적으로, 상기 베드는 소듐 실리케이트와 탈이온화된 물 및 임의로 최소하나의 도펀트를 포함한다.
- <33> 전형적으로, 상기 최소하나의 도펀트는 수성매질내에서 수용성 또는 물분산성이다.
- <34> 상기 실리케이트 함유 매질은 전형적으로 염기성 pH를 갖는다. 정상적으로, 상기 pH는 9~13이며, 전형적으로는 10~11이다. 상기 매질은 정상적으로는 수성(aqueous)이며, 최소 하나의 수용성 또는 물분산성 실리케이트를 0~40 중량%, 통상은 3~15중량%, 그리고 전형적으로는 10중량%량으로 포함한다.
- <35> 상기 실리케이트 매질은 나아가 최소 하나의 물분산성 또는 수용성 도펀트를 포함할 수 있다. 상기 실리케이트 함유 매질은 또한 정상적으로 중금속, 크로메이트 및/또는 포스페이트가 본질적으로 존재하지 않는다.

- <36> 상기 전해환경은 세정이나 행굼(예를들어, 침지/스프레이, 음파세정, 2중 카운터-전류 카스케이딩 플로우; 알칼리 또는 산처리)과 같이 이 분야에서 알려진 통상의 후처리 및/또는 전-처리 단계의 전, 후에 이루어질 수 있다.
- <37> 적절한 후-처리를 함으로써, 본 발명의 방법으로 형성된 기재 표면의 성질중 용해성, 내식성(예를들어 아연함유 표면 처리시 백색 녹형성이 감소된), 밀폐 및/또는 탑코트 접착력이 개선될 수 있다. 필요하다면, 상기 후-처리된 표면은 밀폐, 행굼 및/또는 예를들어 실란, 에폭시, 라텍스, 플루오로중합체, 아크릴, 티타네이트, 지르코네이트, 카보네이트 등과 같은 것으로 탑코팅 될 수 있다.
- <38> 본 발명의 일측면에서도, 상기 전처리는 처리될 기재를 산, 산화제중 최소 하나에 노출시킴을 포함한다. 상기 전처리는 과량의 산화물이나 스케일을 제거하기 위해 사용될수 있으며, 후속되는 미네랄화 처리를 위해 표면을 등전위화하고, 표면을 미네랄 전구체로 변환시킨다.
- <39> 금속표면을 산세척하고 종래의 방법은 ASM, Vol.5, Surface Engineering(1994) 및 미국특허번호 6,096,650에 기술되어 있다.
- <40> 본 발명의 일견지에서, 상기 후처리는 기재를 최소하나의 카보네이트나 그 전구체소스에 노출시킴을 포함한다. 카보네이트의 예로서는, 기체상 카본 다이옥사이드, 리튬 카보네이트, 포타슘 바이카보네이트, 루비듐 카보네이트, 루비듐 바이카보네이트, 루비듐 산카보네이트, 세슘 카보네이트, 암모늄 카보네이트, 암모늄 바이카보네이트, 암모늄 카바메이트 및 암모늄 지르코닐 카보네이트로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 하나의 멤버를 포함한다. 보통 상기 카보네이트소스는 수용성이다.
- <41> 카본 다이옥사이드와 같은 카보네이트 전구체의 경우, 상기 전구체는 액체(실리카이트 함유 매질을 포함)와 그 액체에 침지된 기재를 통과시킬 수 있다.
- <42> 적절한 후처리의 특정예중 하나가 미국특허 2,462,763에 개시되어 있다. 후처리의 다른 특정예는 처리면을 암모늄 지르코닐 카보네이트를 증류수에서 희석시켜(1:4)은 용액에 노출시키는 것이다.(예를들어, Bacote®20, Magnesium Elektron Corp.) 필요하다면, 이 후처리면은 탑코팅될 수 있다.(예를들어 수성 또는 수인성 탑코트).
- <43> 본 발명의 다른 측면에서는, 상기 후처리는 표면을 가열함을 포함한다. 전형적으로 가열량은 하부의 금속기재의 물성에 악영향을 끼치지 않고 표면을 조밀화시키기에 충분한 것이다.
- <44> 가열은 예를 들어 질소분위기하에서 대기조건하에 이루어질 수 있다.
- <45> 필요하다면, 가열전에 상기 표면은 상승된 온도에서 표면과 반응하는 물질을 함유한 용액과 접촉될 수 있다.
- <46> 본 발명의 다른 측면에서는, 상기 후처리는 기재를 최소하나의 산 소스 또는 그 전구체를 포함하여 이루어지는 소스에 노출시킴을 포함한다.
- <47> 적절한 산 소스의 예로서는 산 소스중 처리된 금속표면의 최소한가지 성질을 개선시키는데 효과적인 것으로 인산, 염산, 몰리브덴산, 규산, 아세트산, 시트르산, 질산, 히드록실치환 카복실산, 글리콜산, 락트산, 말레산, 타르타르산을 포함한다.
- <48> 산후처리는 pH는 암모늄 시트레이트 2염기(상업적으로 Citrosol®#503 및 Multiprep®로 구입가능), 암모늄 바이플루오라이드 같은 불소염, 불화붕산(fluoboric acid), 불화규산(sluorosilicic acid)같은 불화물로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 한가지 멤버를 사용함으로써 조절될 수 있다.
- <49> 상기 산후처리는 표면을 활성화시켜 린스, 밀폐재 및/또는 탑코팅제의 효과를 개선 시키는 역할을 한다(예를들어 밀폐재와 접촉시키기 전에 표면활성화시키면 표면과 그 밀폐재와의 응집력을 증대시켜 처리된 표면의 내식성을 증대시킨다). 통상 상기 산 소스는 수용성이며 5중량%이하량, 전형적으로 1~2중량%량으로 사용된다.
- <50> 본 발명의 다른 측면에서는, 상기 후처리는 본 발명의 방법으로 처리된 표면을 린스와 접촉시킴을 포함한다.
- <51> "린스(rinse)"란 처리된 표면의 성질에 영향을 주기위해 물이나 처리면을 린스로 스프레이, 담지, 침지하거나 린스에 노출시킴을 의미한다.

- <52> 예를들어, 본 발명의 방법에 의해 처리된 표면을 최소하나의 린스로 구성되는 베드 내에 침지시키는 것이다. 몇몇의 경우, 상기 린스는 처리표면의 최소 일부와 반응할수 있다. 나아가 린스처리된 표면은 여러번 린스, 가열, 탑코팅, 염료첨가, 윤활제 및 왁스처리로 개질될 수 있다.
- <53> 린스에 사용하기에 적합한 화합물의 예는, 티타네이트, 티타늄 클로라이드, 틴 클로라이드(tin chlorides), 지르코네이트, 지르코늄 아세테이트, 지르코늄 옥시클로라이드, 칼슘 플루오라이드, 틴 플루오라이드, 티타늄 플루오라이드, 지르코늄 플루오라이드 같은 플루오르화물, 구리화합물, 암모늄 플루오로실리케이트, 금속처리된 실리카(예를들어 Ludox[?]), 암모늄 나이트레이트 같은 질산염; 마그네슘 술페이트, 소듐 술페이트, 아연 술페이트 및 구리 술페이트 같은 황산염; 리튬 아세테이트, 리튬 바이카보네이트, 리튬 시트레이트, 리튬 메타보레이트, 리튬 바나테이트, 리튬 텅스테이트 같은 리튬 화합물을 포함한다. 상기 린스는 나아가 비닐아크릴, 플루오로표면 활성제, 폴리에틸렌왁스 같은 최소하나의 유기화합물을 포함할 수 있다.
- <54> 상업적으로 구입가능한 린스제(rinse)로는 Aqualac[?](우레탄 함유 수용액), W86[?], W87[?], B37[?], T01[?], E10[?] 등(Magni[?] 그룹에 의해 공급되는 열경화 코팅제), JS2030S(MacDermid Incorporated에 의해 공급되는 소듐 실리케이트 함유 린스제), JS20401(MacDermid Incorporated에 의해 공급되는 몰리브덴 함유 린스제), EnSeal[?] C-23(Enthone에 의해 공급되는 아크릴계 코팅제), EnSeal[?] C-26, Enthone[?] C-40(Enthone 제공 착색 코팅제), Microseal[?], Praclene[?] 99(크로메이트 함유 린스제), EcoTri[?](실리케이트/폴리머 린스제), MCI Plus OS(Metal Coating International에 의해 공급)등의 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함한다. 한가지 특정 린스제는 물, 물분산성 우레탄 및 적어도 하나의 실리케이트(예를들어 미국특허 5,871,668호에 언급된 것을 참조)를 포함한다. 한편, 상기 린스제는 그대로 사용될 수 있으며, 통상적으로 린스제는 다른 매질 예를들어 물, 유기용매 내에 용해 희석되거나 또는 분산(disperse)될 수 있다. 사용되는 린스제의 양은 필요한 결과에 따라 달라지나 통상적으로는 린스제 매질의 약 0.1중량%에서 약50중량%를 포함한다. 상기 린스제는 여러가지 응용물로 사용되어 질 수 있으며 필요하다면 열처리될 수 있다.
- <55> 금속 표면은 접착 금속 또는 전도층을 갖는 비금속 또는 전지적으로 전도성인 부재 뿐 아니라 금속 제품 또는 금속체를 의미한다. 적절한 표면은 본 발명의 공정에 의해 처리될 수 있으며, 예를들어 적절한 금속 표면은 아연도금표면(galvanized surface), 세라다이즈드 표면(Sheradized surface), 아연철, 스틸, 황동(brass), 구리, 니켈, 주석(tin), 알루미늄, 납, 카드뮴, 마그네슘, 이들의 합금 예를 들어 아연-니켈 합금, 주석-아연 합금, 아연-코발트 합금, 아연-철합금 등으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함한다. 필요하다면, 미네랄 층(mineral layer)이 전기적으로 전도성인 재료가 코팅된 적어도 하나의 표면을 갖는 비전도성 기재위에 형성될 수 있으며, 예를 들어 금속화된 중합체물품이나 또는 시트, 금속으로 코팅되거나 캡슐화된 세라믹 재료 등이 있다. 금속화된 중합체의 예로는 폴리카보네이트(polycarbonate), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(acrylonitrile butadiene styrene, ABS), 고무, 실리콘, 페놀(phenolic), , 나일론, PVC, 폴리이미드, 멜라민, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 아크릴, 플루오로카본, 폴리술폰(polysulfone), 폴리페닐렌, 폴리아세테이트, 폴리스티렌, 에폭시 등의 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함한다. 전도성 표면은 또한 전도성 중합체(예를들어 폴리아닐린) 뿐만 아니라 카본 또는 흑연을 포함할 수 있다.
- <56> 상기 금속 표면은 다양한 크기와 형태를 갖을 수 있는데, 예를들어 다공 음향패널, 절단 와이어(chopped wires), 연신 와이어(drawn wires), 또는 와이어 스트랜드/로프, 로드, 커플러(예를들어 수압호스 커플링), 섬유, 입자, 패스너(fasteners, 산업과 가정의 하드웨어), 브라켓, 너트, 볼트, 리벳, 와셔, 냉각핀, 스탬프 제품, 파우더 금속 제품 등을 포함하는 섬유상, 코일상, 시트상을 가진다. 금속 표면의 처리에 대한 본 발명의 한계특성은 금속표면과 접촉하는 전기전류/에너지의 능력에 달려 있다. 즉, 종래의 전기도금기술과 마찬가지로, 미네랄 표면은 중공부위나 공극을 이루는 금속표면에 적용하는게 어려울 수 있다. 이러한 어려움은 공형양극(conformal anode)을 사용하여 어드레스 할 수 있다.

- <57> 본 발명의 방법은 예를들어 리벳팅, 스웨징, 크립핑 공정을 위한 금속변형과 같이 2차 공정에서 존속될 수 있으며 나아가 내식성을 제공하는 유인성 표면을 제공한다. 이같은 것은 하부 표면이 성형될때 균열이가는 경향이 있는 크로메이트 같은 전형적인 부식방지제와는 대조적이다. 필요하다면 본 발명의 방법에 의해 형성된 표면은 2차 공정에 앞서 탑코팅(예를들어 열경화 에폭시로)될 수 있다. 탑코팅되고, 2차공정을 거친 본 발명의 방법에 따라 처리된 제품은 필요한 내식성, 피막부착성, 성분기능성등을 갖는다.
- <58> 본 발명의 방법은 내식성, 산화로부터 탄소(예를들어 섬유)보호, 응력 균열 부식(예를들어 스테인레스강), 경도, 내열성과 같은 금속 또는 도전성 표면의 표면특성을 증진시키고, 복합물에서 결합강도를 개선시키고, 유전층을 제공하고, 인쇄회로/배전판과 장식금속 마무리재의 내식성을 개선시키고, 샌드위치형 재료에의 응용을 포함하는 도전성 중합체 표면의 도전성을 감소시키는 표면(예를들어 미네랄 피막)을 제공한다.
- <59> 상기 미네랄 코팅은 또한 표면의 전기적 및 자기적 특성에 영향을 줄 수 있다.
- <60> 즉, 미네랄 코팅은 처리된 표면에 대한 전기저항 또는 절연특성을 부여할 수 있다. 전기적으로 비전도성인 표면을 가짐으로서, 본 발명의 층을 갖는 제품은 예를들어 교각이나 파이프 라인 등과 같이 전류흐름이 부식에 관련되는 전기-아연 부식을 감소시킬수 있다.
- <61> 본 발명의 일견지에서, 본 발명의 방법은 알루미늄, 구리 또는 납을 포함하는 기재의 크랙발생과 내산화성을 증진시킬 수 있다. 예를들어, 배터리 제품에서 광범위하게 사용되는 납은 부식되기 쉬우며, 이로인해 예를 들어 입자간 부식을 야기하기 쉽다. 본 발명의 방법은 알루미늄, 구리 및 납기재의 입자성장을 촉진시킬 뿐만아니라 표면층의 충격을 감소시키기 위해 사용될 수 있다.
- <62> 어떠한 이론에 근거하지는 않으나, 이들 3가지 기재상에 본 발명의 방법에 따라 형성된 미네랄층의 격자구조는 부분적으로 중합화된 실리케이트일 수 있다.
- <63> 이들 격자들은 디실리케이트 또는 피록센과 같은 사슬 실리케이트를 편입할 수 있다.
- <64> 부분적으로 중합화된 실리케이트 격자는 부스러짐없이 구조적인 견고함을 제공한다. 안정된 부분중합된 격자를 얻기 위하여, 금속양이온이 바람직하게는 전과 안정성을 제공하기 위해 격자를 채우는 것이 좋다.
- <65> 알루미늄은 실리콘 대신 8면체 사이트 또는 6면체 사이트를 채우는 독특한 능력을 갖는다. +3가 알루미늄은 +4가 실리콘을 대체하기 위해 여분의 금속 양이온을 필요로 한다. 납의 경우 부가적인 양이온은 +2 납이온을 포함할 수 있다.
- <66> 본 발명의 일측면에 있어서, 소디움 실리케이트 수용액 내에 둥으로써 전기아연 패닐, 예를들어 아연면을 전해적으로 도금할 수 있다.
- <67> 실리케이트 용액내에 놓은 후, 실리케이트를 함유한 미네랄 피막 또는 필름을 비교적 저전위(예를들어 필요한 전류 밀도에 따라 약 1~24V) 및 저전류를 이용하여 부착시킨다.
- <68> 상기 전류 밀도는 12볼트에서 $0.7A/in^2 \sim 0.1A/in^2$ 범위이다.
- <69> 보통 워크피스(작업물)/음극에 수소가 방출되며, 양극에는 산소가 방출된다.
- <70> 본 발명의 일측면에 있어서, 양극으로서 워크피스(작업물)가 먼저 사용된 후 음극으로 전기적으로 전환(필스화)된다.
- <71> 전압을 필스화함으로써, 상기 워크피스(전해매질과의 상호작용에 앞서) 원위치(in-situ) 전처리 될 수 있다.
- <72> 필스화는 또한 작업물상에 형성된 필름 또는 층의 두께를 증대시킨다.
- <73> 필요하다면, 미네랄화 전이나 후에 필스화 함으로써 도펀트(예를들어, 양이온)가 전해질내에 존재하고 표면상에

부착될 수 있다.

- <74> 본 발명의 다른 측면에서는, 상기 금속표면(예를들어 아연, 알루미늄, 마그네슘, 강, 납 및 이들의 합금)은 임의적인 전처리를 갖는다.
- <75> 여기서 "전처리"란 금속표면을 세정하고 미네랄 또는 실리케이트 함유 코팅제의 수용을 용이하게 하기 위하여 그 표면을 컨디셔닝하기 위해 금속표면을 컨디셔닝하는 배치 또는 연속공정을 의미하며, 예를들어 본 발명의 방법은 내식성 코일강을 제조하기 위한 연속공정에서 일단계로서 채용될 수 있다.
- <76> 특정 전처리는 금속표면의 조성의 기능이며, 표면에 형성되는 미네랄 함유 코팅/필름의 원하는 기능성일 것이다.
- <77> 적절한 전처리의 예로서는 최소 하나의 세정법, 예를들어 음파세정, 활성화, 가열, 탈지, 피클링, 탈산소화, 샷 유리비드 브라스팅, 샌드브라스팅 및 린싱을 들 수 있다.
- <78> 한가지 적절한 강 전처리 공정은 다음을 포함한다.
- <79> 1) Metal Prep 79(Parker Amchem)의 3:1 희석액내에 2분간 침지
- <80> 2) 2번의 탈이온수 행균
- <81> 3)pH 14인 수산화나트륨용액내에 10초간 침지
- <82> 4)과량의 용액을 제거하고 공기 건조시킴
- <83> 5)50% 과산화수소 용액에 5분간 침지
- <84> 6)과량의 용액을 제거하고 공기 건조시킴
- <85> 본 발명의 다른 측면에서는 상기 금속측면을 양극 세척하여 전처리시킨다. 이같은 세정과정은 작업물 또는 기재를 실리케이트, 하이드록사이드, 포스페이트, 카보네이트등의 세정제를 포함하고 매질내에 침지시킴으로서 이루어질 수 있다.
- <86> DC셀내에서 작업물을 양극으로 사용하고 전류를 $10A/ft^2 \sim 150A/ft^2$ 으로 유지 함으로써, 이 공정은 산소가스를 발생시킨다.
- <87> 상기 산소가스는 기재표면을 산화시키면서 작업물의 표면을 교반한다. 이 표면은 또한 통상의 진공 장치를 사용하여 기계적으로 교반될 수도 있다. 필요하다면, 미네랄층의 형성동안 존재하는 산소 또는 다른 가스의량을 예를들어 버블링, 펌핑등 가스 첨가수단을 사용하여 가스를 물리적으로 도입하여 증대시킬수 있다.
- <88> 본 발명의 다른 전처리 측면에서는, 상기 작업물을 양극으로서 본 발명의 실리케이트 매질에 노출시켜 그 작업물을 세정시킬수 있다(예를들어 자연발생 화합물을 제거)그후 작업물은 음극으로 변환되고 본발명의 방법에 따라 처리될 수 있다.
- <89> 본 발명의 다른 측면에서는, 실리케이트 매질이 최소 하나의 도펀트 물질을 포함하도록 변형된다. 도펀트의량은 도펀트의 성질과 요구되는 결과에 따라 달라질 수 있다. 전형적으로, 도펀트의 양은 0.001~5중량% 범위(혹은 전해질이 역 효과를 받지 않는다면 그 이상)이다.
- <90> 적절한 도펀트의 예는 텅스텐, 몰리브덴, 크롬, 티타늄(티타네이트), 지르콘, 바나듐, 인, 알루미늄(알루미늄에이트), 철(예를들어 염화철), 붕소(보레이트),비스무스, 갈륨, 텔루륨, 게르마늄, 안티몬, 니오븀(또한 컬럼늄으로도 알려져 있음), 마그네슘 및 망간, 황, 지르코늄(지그로네이트)이들의 혼합물의 수용성염, 산화물 및 전구체로 구성되는 그룹에서 선택된 최소하나이며, 통상적으로는 알루미늄과 철의 염 및 산화물을 들 수 있다.

- <91> 상기 도펀트는 몰리브덴산, 플루오로티탄산과 티타늄 하이드로 플루오라이드, 암모늄 플루오로티타네이트, 암모늄 플루오로실리케이트와 소듐 플루오로티타네이트 같은 이들의 염; 플루오로지르콘산과 H_2ZrF_6 , $(NH_4)_2ZrF_6$ 및 Na_2ZrF_6 같은 그 염 중 최소하나이다.
- <92> 선택적으로, 도펀트는 전기이동 가능 중합체(electrophoretic transportable polymers), PTFE, 보론 나이트라이드, 실리콘 카바이드, 실리콘 나이트라이드, 알루미늄 나이트라이드, 티타늄 카바이드, 다이아몬드, 티타늄 디보라이드, 텅스텐 카바이드, 세륨 옥사이드 같은 금속산화물, 아연같은 파우더상 금속 및 금속성 전구체 같은 최소하나의 실질적으로 불용성인 물질을 포함할 수 있다.
- <93> 앞서 언급된 도펀트는 전해질 또는 실리케이트 함유 매질용 희석제로서, 결과물인 층의 화학적 및/또는 물리적 성질을 변형시키고 미네랄층 형성속도를 증진시키기 위해 사용될 수 있다.
- <94> 이같은 도펀트의 예는 철염(염화제 1철, 술페이트, 나이트레이트), 알루미늄 플루오라이드, 플루오로 실리케이트(예를들어 K_2SiF_6), 플루오로 알루미늄에이트(예를들어 $K_2AlF_6 \cdot H_2O$ 같은 포타슘 플루오로알루미늄에이트) 그 혼합물들이다.
- <95> 상기 도펀트 물질은 전착전 전처리단계에, 전착후 후처리단계에(예를들어 린스), 그리고/혹은 만일 실리케이트가 도펀트들과(예를들어 하나이상의 수용성 도펀트)안정된 용액을 형성하지 않으면 도펀트 용액과 실리케이트 용액내에서 전해접촉을 교호시킴으로써, 금속 또는 전도성 표면에 도입될 수 있다.
- <96> 전해질 용액내의 도펀트의 존재는 금속 또는 전도성 표면에 테일러드 표면을 형성하기 위해 채용될 수 있는데, 예를들어 알루미늄에이트를 함유하는 수성 소듐 실리케이트 용액을 사용하여 실리콘과 알루미늄의 산화물로 이루어지는 층을 형성할 수 있다. 즉, 최소하나의 도펀트(예를들어 아연)을 최소 하나의 실리콘 중(예를들어 미네랄)과 함께 기재상에 동시-부착시킬 수 있다.
- <97> 더욱이, 앞서 언급된 린스를 최소 하나의 도펀트와 결합시켜 변형시킬 수 있다. 상기 도펀트는 처리된 표면과 작용하도록 사용될 수 있다. 필요하다면, 상기 도펀트는 물과 같은 적절한 매질에 분산시켜 린스로서 사용될 수 있다.
- <98> 상기 실리케이트 매질은 물/극성 캐리어 분산성 또는 용해성 중합체를 첨가하여 변형 될 수 있으며, 몇몇 경우에는 전착용액 그 자체가 일정 점도를 갖는 유동성 겔 컨시스턴시 형태 일 수 있다.
- <99> 사용시, 상기 중합체 또는 물분산성 물질의량은 통상 0~10중량%범위이다.
- <100> 실리케이트 매질에 사용될 수 있는 중합체 또는 물분산성 물질의 예는 아크릴공중합체(상업적으로 Carbopol²로 공급됨), 히드록시에틸 셀룰로오즈, 벤토나이트 같은 진흙, 발연실리카(fumed silica), 소듐 실리케이트를 포함하는 용액(JS2030S로서 MacDermid에서 상업적으로 공급함)으로 이루어지는 그룹에서 선택된 최소 한가지를 들 수 있다.
- <101> 적절한 조성은 약 3wt% N-등급 소듐 실리케이트 용액(PQ Corp), 임의로 약 0.5wt% Carbopol EZ-2(BF Goodrich), 약 5~10wt% 발연실리카, 그 혼합물을 포함하는 수성조성물에서 얻어질 수 있다.
- <102> 나아가, 상기 수성실리카 용액은 미네랄-중합체 복합체 피막을 전착시키기 위하여 폴리우레탄 같은 물분산성 중합체로 충전될 수 있다.
- <103> 상기 전착용액의 특성은 또한 미네랄 음이온 및/또는 하나이상의 도펀트와 동시부착하는데 사용될 수 있는 이온의 공급원으로서 양극물질을 이용하여 변형되거나 테일러드 될 수 있다.
- <104> 상기 도펀트는 전착된 미네랄 층의 두께를 키우는데 유익할 수 있다.

- <105> 상기 실리케이트 매질은 또한 최소 하나의 희석제 또는 전해질을 첨가하여 변형 될 수 있다.
- <106> 적절한 희석제의 예로서는 소듐 술페이트, 계면활성제, 소포제, 착색제/염료로 구성된 그룹에서 선택된 최소 하나를 들 수 있다. 도금조의 전기전도성을 개선하고 실리케이트 매질내에 유입되는 불순물의 영향을 감소시키며 도금조 거품을 감소시키기 위해 희석제(예를들어 소듐 술페이트)를 사용할 수 있다.
- <107> 희석제가 소포제로서 사용될 때, 그 사용량은 전해액의 5wt% 이하, 예를들어 1~2wt%이다.
- <108> 도금조 또는 전해액의 전기전도성에 영향을 주는 희석제는 보통 0~20wt%량으로 사용된다.
- <109> 다음은 요구되는 미네랄을 함유한 피막을 얻기 위한 본 발명의 공정을 설계하기 위해 채택될 수 있는 변수들을 열거한 것이다.
- <110> 1. 전압
- <111> 2. 전류밀도
- <112> 3. 기구 또는 셀 디자인
- <113> 4. 부착 시간
- <114> 5. 프로세스 중 프로그램된 전류 및 전압 변화
- <115> 6. 실리케이트 용액의 농도
- <116> 7. 용액내 음이온의 유형 및 농도
- <117> 8. 용액내 양이온의 유형 및 농도
- <118> 9. 양극의 조성/표면적
- <119> 10. 음극의 조성/표면적
- <120> 11. 온도
- <121> 11. 압력
- <122> 12. 표면 활성화제의 유형 및 농도
- <123> 상기 변수들의 특정한 범위는 처리될 기재 및 도금되는 의도된 조성에 달려있다. 보통, 전해조의 온도는 약 25~95℃이며(예를들면, 약 75℃), 전압은 약 6~24V이고, 전해용액의 실리케이트 농도는 약 5~15중량%이며, 전류 밀도는 0.025A/in²부터 0.60A/in²보다 큰 범위까지 분포하고(예를들면, 180~200mA/cm², 보통 192mA/cm²), 전해 질과의 접촉시간은 약 10초~50분, 보통 약 1~15분이며, 양극과 음극의 면적비는 약 0.5:1~2:1이다. 상기 1, 2, 7 및 8 변수는 피막의 화학적, 물리학적 특성을 설계하는데 매우 효율적이다. 즉, 상기 1, 2 변수는 부착시간과 코팅두께에 영향을 미치고, 반면에 상기 7, 8 변수는 피막에 바람직한 화학적 특성을 주는 도펀트(dopant)를 도입하기 위하여 채택될 수 있다. 음이온과 양이온의 다른 유형은 1족 금속, 2족 금속, 전이금속과 REM(희토류 금속) 산화물 및 몰리브데이트(molybdate), 포스페이트, 티타네이트, 보론 나이트라이드(boron nitride), 실리콘 카바이드(silicon carbide), 알루미늄 나이트라이드(aluminum nitride), 실리콘 나이트라이드(silicon nitride) 등의 산소음이온(oxy anion), 이들의 혼합물등으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 1개로 구성될 수 있다.
- <124> 전형적인 공정조건은 수소가 음극에서 발생되고 산소가 양극에서 발생하는 환경을 제공할 것이다. 어떠한 이론이나 설명에 의하지 않더라도 수소발생이 처리되는 표면에 비교적 높은 pH를 제공하는 것으로 믿어진다. 또한, 높은 pH와 함께 산소 감소되었거나 산소탈취환경은 처리되는 기재의 표면에 상호작용 또는 반응을 야기할 수 있는 것으로 믿어진다. 나아가 아연은, 수소에 대한 장벽으로 작용할 수 있어 제지하지 않으면 본 발명의 방법을 수행하여 수소취성이 야기될 수 있다..
- <125> 본 발명 공정은 전기도금 공정과 통상적으로 연관이 있는 장치 및 방법을 채택함으로써 변경되어질 수

있다. 그러한 방법의 예로는 펄스도금, 수평도금시스템, 배럴(barrel), 랙(rack), 실리카이트 함유 매질에 전해질 개질제의 첨가, 용기 내 멤브레인의 채택 및 다른 기구와 방법등이 있다.

<126> 본 발명의 방법은 양극의 조성을 변화시킴으로써 변경되어질 수 있다. 적당한 양극의 예로는 흑연, 백금, 아연, 철, 강, 이리듐 옥사이드, 베릴륨 옥사이드, 탄탈륨, 니오븀, 티타늄, 니켈, 모넬²합금, 팔라듐 및 이들의 합금 등을 들 수 있다. 상기 양극은 예를 들어 플라티늄 도금된 티타늄이나 플라티늄 크래드 니오븀 메쉬 같이 제 2재료에 제 1재료를 피복한 것으로 구성될 수 있다.

<127> 예를들면, 배럴 도금 시스템에 근접한 매쉬와 같이, 어떤 적당한 형상을 가질 수 있다. 어떠한 경우에, 상기 양극(예를들면, 철 또는 니켈)은 미네랄층내에 포함되어질 수 있는 전해조내로 이온을 방출할 수 있다. 보통, 양극이온의 ppm농도는 상기 미네랄층 조성에 영향을 미치기에 충분하다. 만약 첫수상으로 안정한 양극이 요구된다면, 그때는 플라티늄 크래드 또는 도금된 니오븀이 채택될 수 있다. 첫수상으로 안정한 양극이 세정을 필요로 하는 경우, 대부분의 경우에 상기 양극은 소듐 하이드록사이드 용액으로 세정될 수 있다. 양극세정은 열 및/또는 전류를 사용함에 의하여 향상될 수 있다.

<128> 본 발명 공정은 어떤 적당한 기구에서 실행될 수 있다. 적당한 기구의 예는 랙(rack)과 배럴 도금, 브러싱 도금, 수평 도금, 연속적인 길이 등 전해도금 금속에서 통상적으로 사용되어질 수 있는 기구 등으로 이루어질 수 있다. 본 발명 방법의 어떠한 면은 도면을 참고하므로써 더 잘 이해될 수 있다. 도 2를 참고하면, 도 2는 본 발명 전기분해 방법의 일 측면을 채택한 한가지 공정의 개략도를 예시하고 있다. 도 2에 예시된 공정은 배치 또는 연속 공정으로 작동되어질 수 있다. 처리되는 금속 표면을 갖는 물품(또는 작업물)은, 필요하다면, 염산 또는 시트르산과 같은 산에 의해 세정되고, 물로 린스되며, 소듐 하이드록사이드와 같은 알칼리로 린스되고, 물로 다시 린스된다. 상기 세정과 린스는 필요하다면 반복되어질 수 있다. 필요하다면 상기 산/알칼리 세정은 통상적인 음과세정기구로 대체될 수 있다. 그 후 상기 작업물은 작업물 표면의 적어도 한 부분에 미네랄 코팅을 형성하므로써 본 발명의 전기분해 방법에 적용되어진다. 상기 작업물은 전해질 환경으로 부터 꺼내지고, 건조 및 린스될 수 있다. 예를들어, 실리카 및/또는 소듐 카보네이트를 포함하는 층은 린스에 의해 제거될 수 있다.

<129> 상기 작업물이 린스되든 되지않든지 간에, 본 발명의 방법은 크로메이트(6가 또는 3가)의 사용없이 향상된 내부식성을 부여할 수 있다. 아연표면이 본 발명 의 방법으로 처리될때, 향상되지 않았을때와 동등한 내부식성을 유지하면서 아연의 두께(또는 총량)는 감소될 수 있다. 예를들면, 강 제품이 아연도금환경에 약 2.5~30분간 노출되고 본 발명의 공정에 2.5~30분간 노출되었을때, 먼저 백청이 약 24~120시간 사이에 발생하고(ASTM B-117에 따라 시험되었을때), 적청과단이 약 100~800시간 사이에 발생한다. 결과적으로, 본 발명 방법은 바라는 수준의 부식저항을 갖는 아연 양을 설계할 수 있게 한다. 필요하다면, 상기 부식저항은 적어도 하나의 탑코팅을 적용함으로써 향상되어질 수 있다.

<130> 본 발명 공정은 또한 종래의 크로메이트 공정(6가 또는 3가)에 비하여 향상된 토크 인장특성을 부여한다. Wilson-Garner M10볼트를 통상의 아연과 황색 6가 크로메이트로 코팅시키고, 본 발명 방법에 따라 처리되었다. 이러한 볼트의 토크 인장을 약 20000~42300 Newton의 힘으로 시험방법 USCAR-11에 따라 시험하였다. 통상의 아연/황색 크로메이트 처리된 볼트에 대한 피크볼트에 대한 표준편차는 약 5.57Nm였으며, 약 33.4의 3-시그마 범위를 가졌으며, 본 발명의 방법으로 처리된 것은 약 2.56Nm였고 15.4의 3-시그마 범위를 가졌다.

<131> 본 발명의 방법에 의해 처리된 작업물의 용도에 따라, 그 작업물은 제 2의 피막이나 층으로 코팅될 수 있다. 선택적으로, 처리된 작업물은 상술된 바와 같이 린스될 수 있고, 그 후 제 2 피막이나 층으로 코팅된다.

<132> 이같은 2차 피막 또는 층의 예로서는 아크릴코팅(예를들어 IRILAC²), 아민 아크릴 및 지방계 에폭시 관능기를 갖는 것들을 포함하는 실란, 라텍스, 우레탄, 옥폭시, 실리콘, 알키드, 페녹시수지(파우더 및 액체 형태), 방사

선 경화 코팅제(예를들어 UV 경화성 코팅제), 락카, 셀락, 아마씨유 중 하나 혹은 그 이상을 포함한다.

- <133> 2차 코팅제는 용제 또는 수인성 시스템일 수 있다.
- <134> 상기 2차 코팅제는 침지, 딥-스핀, 스프레이와 같은 적절한 방법을 이용하여 적용될 수 있다.
- <135> 상기 2차 코팅제는 UV노출, 가열같은 적절한 방법에 의해 경화될 수 있으며, 그후 주위 조건하에 건조된다.
- <136> UV 결화성 코팅제의 예가 미국특허 6,174,932 및 6,057,382에 기술되어 있다.
- <137> 보통, 본 발명의 방법에 의해 형성된 면은 탑코팅을 하기전에 예를들어 탈이온수, 실란 또는 카보네이트중 최소 하나로 린스된다.
- <138> 하부 미네랄층에 개선된 내식성과 같은 다양한 특성을 부여하고 토크인장을 감소시키고, 처리된 작업물을 선적하고 장식마감, 정전기 비산, 전자차단, 수도 및/또는 원자 산소방벽등을 위한 일시적인 코팅을 위해 2차 코팅이 사용될 수 있다.
- <139> 2차 코팅의 유무에 불구하고 상기 미네랄 코팅된 작업물은 가공제품으로 혹은 다른 제품을 제조하기 위한 성분으로 사용될 수 있다.
- <140> 린스 실러(sealer) 및/또는 탑코트의 두께는 0.00001인치~0.025인치 범위이다.
- <141> 선택된 두께는 코팅된 제품의 최종용도에 따라 변한다. 나선이 형성된 파스너의 경우와 같이 근접한 칫수공차를 갖는 제품의 경우 두께는 통상 약0.00005인치 미만이다.
- <142> 별도의 이론에 의하지 않더라도, 실리카 함유 층이 미네랄 상에 형성된다. 이 실리카 함유층은 화학적 또는 물리적으로 개질될 수 있으며 중간 또는 타이-층(tie-layer)으로 사용될 수 있다.
- <143> 상기 타이-층은 그 타이-층과 접촉하는 도료, 피막제, 금속 유리에 대한 결합을 증진시키는데 사용될 수 있다.
- <144> 이는 상부의 실리카 함유층에 알킬, 불소, 비닐, 2-파트 에폭시와 파우더 도료시스템을 포함하는 에폭시, 실란, 히드록시, 아미노, 이들의 혼합물등 실리카나 실리콘 하이드록사이드에 반응적인 기능기를 함유하는 하나 이상의 물질을 결합시킴으로서 이루어질 수 있다.
- <145> 선택적으로, 상기 실리카 함유층은 탈이온수로 린싱하는 것과 같은 통상의 세정방법으로 제거될 수 있다.
- <146> 상기 실리카 함유 타이-층은 1500~2500 Å 두께인 미네랄의 전체두께에 비해 비교적 얇을 수 있다(미네랄층 100~500 Å).
- <147> 필요하면, 실리카 함유층은 앞서기술된 예를들어 최소하나의 카보네이트 또는 산소스에 노출시키는 것과 같은 후처리 법을 사용하여 화학적으로 그리고/또는 물리적으로 변형 될 수 있다. 후처리된 표면은 그후 앞서 언급된 2차 코팅중 최소 하나, 예를들어 열경화된 에폭시와 접촉될 수 있다.
- <148> 다른 견지에서, 앞서 언급된 실리카 층의 유무에 관계없이 미네랄은 예를들어 실란함유 2차 피막과 같이 하나 이상의 2차 피막에 대한 중간층 또는 타이-층으로서 작용한다. 이 같은 2차 코팅의 예 및 본 발명에 관련된 미국 특허번호 5,759,629; 5,750,197; 5,539,031; 5,498,481; 5,478,655; 5,455,080; 및 5,433,976에 기술되어 있다.
- <149> 예를들어, 최소하나의 적절한 실란은 미네랄화 표면과 함께 포함하는 2차 코팅제를 사용함으로써 금속 기재의 개선된 내식성을 얻을 수 있다.
- <150> 적절한 실란의 예는 테트라-오르소-에틸-실리케이트(TEOS), 비스-1,2-(트리에톡시실릴)에탄(BSTE), 비닐실란 또는 아미노프로필 실란, 에폭시 실란, 알콕시 실란등 유기기능성 실란으로 구성되는 그룹에서 선택된 최소하나를 포함한다.
- <151> 상기 실란은 미네랄화 표면과 결합될수 있으며 그후 실란은 경화되어 보호 탑코트를 제공하거나 외부피막이나

층을 받는 포면으로 제공될 수 있다.

<152> 몇몇 경우, 실란을 순차적으로 적용하는 것이 필요하다.

<153> 예를들어 화스너 같은 강기재를 처리하여 미네랄 층을 형성한 다음, 건조, 탈이온수로 린스, 5% BSTE 용액으로 코팅, 다시 5% 비닐 실란용액으로 코팅한 후 열경화성 에폭시수지 도료(Corvel 10~1002, Morton사)로 파우더 코팅 할 수 있다.

<154> 상기 강기재는 카바이드팁을 이용하여 선을 새긴다음 ASTM B117에 따라 500시간동안 염분무시켰다.

<155> 그후, 기재를 제거하고 행군다음 1시간 건조시켰다.

<156> 주격을 이용하여 상기 새긴것을 문지르고, 하부절삭에 기인한 도료를 제거하고, 나머지 간격을 측정하였다.

<157> 시험된 기재는 그 새긴것이외에 측정된 간격이 없었다.

<158> 본 발명의 방법은 외부 피막이나 층(예를들어 2차피막)에 대한 개선된 접착력을 갖는 표면을 형성한다. 적절한 외부피막의 예는 아크릴, e-피막제, 라텍스, 우레탄, 실란(예를들어 TEOS, NEOS); 플루오로중합체, 알키드, 실리콘, 폴리에스테르, 오일, 젤, 그리이스 등과 같은 것에서 선택된 최소하나를 포함한다.

<159> 적절한 에폭시의 일례는 B17 또는 B18 탑 코팅제로서 Magni[?]Group 에 의해서 제공되는 코팅제, 예를 들면, 본 발명에 따라 처리되고 적어도 하나의 실란 및/또는 암모늄 지르코늄 카보네이트와 접촉되고 그리고 열경화에폭시(Magni[?]B18)로 상부코팅되어 크로메이트 없는 내부식성 물품을 제공하는 아연도금제품(galvanized article)을 포함한다.

<160> 적절한 린스제, 제2 및 무기물에 적용을 위한 외부 코팅제를 선택하므로써, 크로메이팅 또는 포스페이팅 없이 내부식성 물품이 얻어질 수 있다.

<161> 또한, 이러한 선택은 아연이 철함유표면을, 갈바나이징하는 사용을 감소시킬수 있는데 예를들어 강판표면을 미네랄화하고, 실란함유 피막제로 코팅하고, 에폭시를 함유하는 외부코팅제로 코팅된다.

<162> 어떠한 이론 또는 설명에 의하여 한정되는 것은 아니나 본 발명 방법은 물 또는 관련된 성분들을 방출 또는 제공할 수 있는 표면을 형성하는 것으로 믿어진다.

<163> 이들 성분들은 상부린스제, 시일 또는 탑코팅제가 경화될 때 일어날 수 있는 가수분해 또는 응축 반응에 참여할 수 있다.

<164> 이러한 참여는 표면과 상부 경화된 피막사이의 점착결합강도(cohesive bond strength)를 향상시킨다.

<165> 또한, 본 발명 방법에 의하여 형성된 표면은 글라스 코팅제에 대한 중간 또는 타이-층(tie-layer), 금속시일에 대한 글라스, 헤르메틱 시일링, 금속기재와 글라스 층 또는 물품과의 접합 또는 결합부를 갖는 것이 요망되는 기타 다른 응용물로서 사용될 수 있다.

<166> 본 발명 표면은 용융 글라스(예를 들면, 보로실리케이트, 알루미늄 시리케이트, 포스페이트, 기타 글라스)를 수용하는 역할을 하면서, 하부 금속 기재를 보호하고 시일을 형성한다.

<167> 본 발명 공정은 처리표면과 접착제사이의 접착력을 향상시키는 표면을 제공할 수 있다.

<168> 접착제의 예들은 폴리아미드, 폴리이미드, 부틸, 아크릴 개질화합물, 말레익안하이드라이드개질에틸 비닐 아세테이트, 말레익 인하이드리이드 개질 폴리에틸렌, 하이드록실 종결에틸비닐아세테이트, 카복실종결 에틸비닐 아세테이트, 산삼중합체에칠비닐아세테이트, 에틸렌아클릴레이트의 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 성분과 같은 고온 용융물, 디사안이미드 경화 에폭시, 폴리아미드 경화시스템, 루이스산경화시스템, 폴리설파이드, 수분 경화우레탄과 같은 단상시스템(single phase system), 에폭시, 활성아클릴레이트폴리설파이드, 폴리우레탄과 같은 이상시스템(two phase system)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 포함한다.

<169> 본 발명 공정에 따라 처리된 표면을 갖는 두개의 금속기재는 접착제를 사용하므로써 함께 접합될 수 있다.

- <170> 플라스틱, 세라믹, 글라스, 가타 표면에 접합되도록 처리된 금속에 접착될 수 있다.
- <171> 하나의 특정 측면에 있어서, 상기 기재는 자동차 헴 조인트(automotive hem joint)를 포함하는데, 이때 접착제는 헴내에 위치된다.
- <172> 본 발명방법에 의하여 형성된 표면과 중합체 재료사이의 향상된 접착 및 접합특성은 음향 및 기계적인 댐퍼너 예를 들면, USP5,678,826에서 기술된 것과 같은 억제충댐퍼, 모터 마운트, 다리/빌딩 베어링, HVAC사이렌서, 고속도로/공항 방음벽, 기타 물품의 형성을 허용할 수 있다.
- <173> 댐퍼에서 금속패널사이에 끼어진 비스토 탄성물질 사이의 결합을 개선시키는 능력은 음향전달을 감소시키고, 이 같은 패널 형성능을 개선시키고, 공정 변수를 감소시킨다.
- <174> 상기 금속 패널은 304강, 스테인레스강, 알루미늄, 냉연강, 아연합금, 고온디퓨아연 또는 전기 갈바나이즈드 같은 적합한 금속을 포함하여 구성될 수 있다.
- <175> 본 발명의 표면에 그리고 나아가 하부의 금속기재에 부착될수 있는 중합체의 예로서는 네오프렌, EPDM, SBR, EPDM 같은 적절한 물질을 포함할 수 있다.
- <176> 본 발명의 방법은 또한 미국특허 5,942,233에 기술된 금속결합에 탄성체를 제공할 수 있다.
- <177> 본 발명의 방법은 표면의 열 및 마모저항성을 증진시키기 위해 도펀트, 린스 및/또는 실러를 사용할 수 있다.
- <178> 이같은 표면은 금속표면의 저항성을 개선시키는 것이 요구되는 기어(예를들어 트랜스미션), 파우더 금속제품, 매니폴드를 포함한 배기시스템, 금속플로어링 그레이트(metal flooring grates), 가열요소등에 사용될 수 있다.
- <179> 본 발명의 다른 측면에 있어서, 본 발명의 방법은 용융금속 접착을 감소시키거나 제어하는(예를들어 중간층형성을 감소시킴으로써) 표면을 만드는데 사용될 수 있다.
- <180> 어떤 이론에 근거하는 것은 아니나, 본 발명의 방법은 제품이나 부재상에 용융금속과 반응할 수 있는 용식(ablative) 및/또는 반응성 피막이나 코팅을 제공함으로써 벌크물품에 대한 접착을 감소시키는 것으로 믿어진다.
- <181> 예를들어, 본 발명의 방법은 기재상에 철이나 아연실리케이트 피막 또는 층을 제공하여 기재를 용융금속 접촉(예를들어 용융알루미늄이나 마그네슘)으로 부터 분리시킨다.
- <182> 상기 피막이나 층의 효과는 실리카를 포함하는 부가적인 피막제(예를들어 용융금속에 노출시 용식제로서의 기능을 하는)를 적용함으로써 개선 될 수 있다.
- <183> 용융금속 접착을 방지하는 능력을 아연코어상에 알루미늄이나 마그네슘 다이케스팅할때, 전자 성분을 위해 알루미늄 다이케스팅할때 바람직하다.
- <184> 상기 용융금속 접착은 나아가 앞서 언급된 Magni[?] B18, 아크릴, 플로에스테르 등과 같은 탑코팅제중 하나를 적용함으로써 더 감소될 수 있다.
- <185> 상기 탑코팅제는 콜로이드성 실리카(예를들어 Ludox[?])같은 내열성 물질을 첨가 함으로써(예를들어 내열성으로) 개질될 수 있다.
- <186> 상기한 바는 금속표면에 미네랄 함유 층을 형성할때를 강조하였으나, 본 발명은 통상의 금속 전처리 혹은 후처리 및/또는 마무리 작업과 함께 결합되거나 이를 대체할 수 있다.
- <187> 미네랄층의 물리적 특성을 변화시키고, 물 및/또는 수소를 제거하기 위하여 통상의 후코팅소결법(post coating baking methods)이 사용될 수 있다.

- <188> 본 발명의 미네랄층은 금속가공품을 부식으로 부터 보호하고 이에 따라 통상의 포스페이팅 공정을 대체할수 있도록 사용되며, 예컨데 자동차 금속가공품의 경우 본발명은 예를들어 E-코트와 같은 코팅작업전에 포스페이트 및 크로메이트 대신 사용될 수 있다. 나아가, 앞서 언급된 수성 미네랄 용액을 가요성 실리콘에이트를 함유한 수용성 폴리우레탄계 용액으로 대체될 수 있으며 소위 자동차 E-코팅 및/또는 파우더 페인팅 공정의 대체 방안으로 채용될 수 있다.
- <189> 상기 미네랄 형성 공정은 예를들어 실시예 10~11에 의해 예를든 전자모터 축과 같은 전자성분의 내식성을 증진시키기 위해 채용될 수 있다.
- <190> 본 발명의 방법은 또한 통상의 도금 작업에서와 같은 최종 용도의 실제 무한 어레이 뿐만 아니라 필드서비스에도 채택가능하다.
- <191> 예를들어, 본 발명의 미네랄 함유 코팅은 통상 자동차 차체 및 성분, 곡물사이로, 교량등 아연을 보호 피막으로 사용하는 내식성 금속제품을 제조하는데 사용될 수 있다.
- <192> 더욱이, 미네랄 부착용액에 존재하는 도펀트 및 그 농도에 따라 본 발명이 방법은 예를들어 전자기적 성질(예를들어 EMI 차단, 전기접촉자 침식감소, 비유사 금속접촉에 의한 부식감소) 및 내식성을 부여하고 자외선 및 단원자산소 함유 환경에 견디기 위해 예를들어 금속이나 도전성 표면에 미세 피막을 형성할 수 있다.
- <193> 이러한 실시예는 본 발명을 예시하는 것으로서 결코 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다. 이하 실시예에서 X-선 광전자 스펙트로스코피(ESCA)데이터는 미네랄화된 층내에 독특한 금속 디실리케이트가 존재함을 나타낸다. 예를들어 ESCA는 결합특성을 결정하기 위해 존재하는 원자의 광전자 결합에너지를 측정한다.

실시예

- <194> 실시예 1
- <195> 다음의 장치 및 화학물질이 실시예에 사용되었다:
- <196> 표준 전기아연도금 시험 패널(Standard Electrogalvanized Test Panels),
- <197> ACT Laboratories
- <198> 10 중량% N-급 소듐 실리케이트 용액
- <199> 12 Volt EverReady 배터리
- <200> 1.5 Volt Ray-O-Vac Heavy Duty Dry Cell Battery
- <201> 트리플렛(Triplett) RMS 디지털 멀티미터(Digital Multimeter)
- <202> 30 μ F 캐패시터
- <203> 29.8k Ω 레지스터
- <204> 본 실시예의 실시예에 사용된 계략적인 회로 및 장치는 도 1에 나타내었다. 도 1을 참조하여, 상기한 시험패널은 10% 소듐 무기물 및 탈이온수를 포함하는 용액과 접촉되었다. 전류를 도 1에 도시한 방법으로 회로와 용액에 통과시켰다. 시험패널은 주위 환경조건에서 74시간동안 노출되었다. 패널의 육안관찰은 열은-회색 코팅 혹은 필름이 시험 패널에 증착(deposit)됨을 나타내었다.
- <205> 무기물 함유 코팅에 의한 부식방지를 확인하고자, 상기 코팅된 패널을 ASTM 시험절차 No. B117에 따라 시험하였다. 패널 부분은 테이프로 피복하여 코팅된 부분만이 노출되며, 그 후, 테이프를 붙인 패널은 염 분사되도록 위치되었다. 비교를 위해, 다음 패널을 또한, ASTM 시험절차 No. B117로 시험하였다. 1) 전기 아연도금 패널 및 2) 10% 소듐 무기물 용액에 70시간동안 침지된 전기아연도금 패널. 더욱이, 참고로 인산아연 코팅 강(steel) 패널(ACT B952, 파콜렌(Parcolene) 없음) 및 인산철 코팅 스틸 패널(ACT B1000, 파콜렌 없음)에 염

분무(spray) 하였다.

ASTM 시험절차 결과를 하기 표에 나타내었다:

패널 상세	B117 염 분사 시간
인산아연 코팅 패널	1
인산철 코팅 패널	1
표준 전기아연도금 패널	약 120
소듐 무기물에 침지된 표준 패널	약 120
본 발명의 코팅된 음극(cathod)	240+

상기 표는 본 발명에 의해 현저하게 증대된 내부식성을 제공하는 코팅 혹은 필름이 형성됨을 나타낸다. 또한, 본 발명에 의한 방법으로 전기아연도금 금속 기판 및 표면의 사용기간이 연장되는 부식 방지(보호) 필름이 형성된다.

ESCA분석을 통상의 방법으로 다음 조건하에서 아연 표면에 대하여 행하였다:

ESCA 분석조건:

기기 Physical Electronics Model 5701 LSci

X-레이 공급원 단색과장의 알루미늄(monochromatic aluminum)

공급 전력 350 watts

분석 영역 2mm x 0.8mm

엑시트 각(Exit angle)* 50°

전자 수용각 ±7°

전하(charge)중화 전자 플러드 건(electron flood gun)

전하 보정 284.6eV의 C 1s 스펙트럼 C-(C,H)

*엑시트 각(Exit angle)은 시료 평면과 전자 분석기 렌즈사이의 각으로 정의된다.

실리콘 광전자 결합 에너지가 양극에 형성된 미네랄(mineralized layer)내에 형성된 종류(species)의 특성 관찰에 사용되었다. 이러한 종류는 Si(2p) 광전자에 대한 102.1eV의 결합에너지로 소듐 이온 존재하에 개질된 디실리케이트 아연으로서 확인된다.

실시예 2

본 실시예는 실시예 1에 대한 비교로서 상승된 전압과 전류에서의 본 발명에 의한 전착(electrodeposition) 공정에 관한 것이다.

전착하기 전에, 음극 패널(cathode panel)은 예비조건화 공정처리되었다:

1) Metal Prep 79(Parker Amchem)의 3:1 희석액에 2분간 침지.

2) 2회 탈이온 세정,

3) pH 14 수산화나트륨 용액중에 10초간 침지,

4) 과량의 용액을 제거하고 공기건조,

5) 50% 과산화수소 용액에 5분간 침지,

- <229> 6) 과량이 용액을 제거하기 위한 블롯(blot) 및 공기건조.
- <230> 전력 공급은 2개의 표준 ACT 냉간 압연 강(steel)(깨끗한, 오염되지 않은) 시험 패널을 포함하는 플라스틱 컵으로 구성되는 전착 셀에 연결되었다. 시험 패널 말단을 탈이온수에 용해된 10% N 등급 소듐 무기물(PQ Corp.)로 구성되는 용액에 침지하였다. 각 패널의 침지된 면적(1면)은 1:1 양극 대 음극비에 대하여 약 3 인치 x 4 인치(12 in²)였다. 패널은 DC 전력 공급에 직접 연결되고 6 V의 전압을 1시간동안 적용하였다. 결과 전류는 약 0.7~1.9 암페어 범위였다. 결과 전류 밀도는 0.05~0.16 amps/in²범위였다.
- <231> 전해공정후, 코팅된 패널을 주위조건에서 건조시킨 후, 패널 표면적의 5%에 대하여 적색 부식이 전개될 때까지의 부식 활성을 육안 관찰하는 ASTM Test No. D2247에 따라 내습성에 대하여 평가하였다. 코팅된 시험 패널은 적색 부식이 처음 나타날 때까지 25시간 그리고 5% 적색 부식될 때까지는 120시간이 경과하였다. 비교하면, 통상의 인산철 및 인산아연 강제 패널은 ASTM D2247 습도 노출에서 7시간 경과시 최초의 부식 및 5% 적색 부식이 전개되었다. 따라서, 상기 실시예는, 본 발명에 의한 방법은 인산철 및 인산아연 강제 패널에 대하여 내식성(corrosion resistance)이 증대되도록 함을 실증하는 것이다.
- <232> 실시예 3
- <233> 통상의 납 피복되고 6 M HCl에서 25분간 세척된 2개의 납 패널을 준비하였다. 상기 세척된 납 패널을 1중량% N-등급 소듐 실리케이트(PQ Corporation에서 공급)를 포함하는 용액에 후속적으로 놓았다.
- <234> 납 패널 하나는 양극으로서 DO 전력 공급에 연결되었으며 다른 패널은 음극이었다. 처음에 20V의 전압을 적용하여 0.9~1.3 암페어 범위의 전류를 발생시켰다. 약 75분후에, 패널을 소듐 실리케이트 용액에서 제거하고 탈이온수로 세정하였다.
- <235> 납 표면에 대하여 ESCA분석을 행하였다. 무기물 층에 형성된 종류(species)의 물성을 특정화하기 위해 실리콘 광전자 결합에너지가 사용되었다. 이 종류는 Si(2p) 광전자에 대한 102.0 eV 결합에너지에 의해 소듐 이온 존재하에 개질된 디실리케이트 납(lead disilicate)으로 확인되었다.
- <236> 실시예 4
- <237> 본 실시예는 알루미늄 기관 표면에 무기물 표면을 형성하는 것에 관한 것이다. 실시예 1과 동일한 장치를 사용하여, 알루미늄 시편(3"x6")을 금속 실리케이트 표면을 형성하도록 반응시켰다. 두개의 다른 알루미늄 합금, Al 2024 및 Al 7075 를 사용하였다. 패널에 전해공정을 가하기 전에, 각 패널을 하기 표 A에 기술한 방법으로 준비하였다. 각 패널을 시약 알코올로 세척하여 어떠한 과잉의 불순물 및 오일을 제거하였다. 패널을 Alumiprep 33 으로 세척하거나, 양극 세척(anodic cleaning)하거나 혹은 양자 모두로 세척하였다. 두가지 세척 방법 모두 과량의 알루미늄 산화물을 제거하도록 행하여진다. 양극 세척은 작업 패널을 양극으로 5% NaOH, 2.4% Na₂CO₃, 2% Na₂SiO₃, 0.6% Na₃PO₄를 함유하는 수용액내에 위치시키고 1분간 패널이 침지된 면적을 가로질로 100 mA/cm²의 전류 밀도를 유지하도록 전압을 가하여 행하였다.
- <238> 패널이 세척된 후, 패널을 800ml 용액으로 채워진 1ℓ 비이커에 놓았다. 탈이온수를 이용한 배스(bath)를 준비하였으며 내용물은 하기 표에 나타내었다. 패널이 와이어로 DC 전력 공급원의 음극 선에 부착되고 다른 패널은 양극선에 부착되었다. 두 패널은 서로 2인치 간격으로 떨어져서 위치되었다. 전압은 하기 표에 나타낸 볼트로 설정하고 셀을 1시간동안 가동하였다.

[표 A]

예	A	B	C	D	E	F	G	H
합금 타입	2024	2024	2024	2024	7075	7075	7075	7075
양극 세척	유	유	무	무	유	유	무	무
산세척	유	유	유	유	유	유	유	유
배스 용액								
Na ₂ SiO ₃	1%	10%	1%	10%	1%	10%	1%	10%
H ₂ O ₂	1%	0%	0%	1%	1%	0%	0%	1%
전압	12V	18V	12V	18V	12V	18V	12V	18V

ESCA를 사용하여 각 기관의 표면을 분석하였다. 모든 측정된 샘플은 실리카와 금속 실리케이트의 혼합물을 나타내었다. 어떠한 이론이나 이유에 근거한 것은 아니나, 금속 실리케이트는 표면의 금속 양이온과 코팅의 알칼리 실리케이트와의 반응 결과에 기인한 것으로 여겨진다. 또한, 실리카는 반응으로 부터의 과잉 실리케이트 혹은 코팅 제거 공정에서 침전된 실리카에 의한 것으로 여겨진다. 금속 실리케이트는 낮은 102 eV 범위, 전형적으로 102.1~102.3eV 범위에서의 Si(2p) 결합 에너지로 검출된다. 실리카는 103.3~103.6eV 사이에서의 Si(2p) BE로 알 수 있다. 결과 스펙트럼은 금속 실리케이트와 실리카의 대표적인 범위중 디컨볼루션(deconvolution)을 나타내는 결합에너지에서 중첩 피크를 나타낸다.

실시예 5

본 실시예는 다른 침지방법으로 실리케이트 함유 매체(medium)를 형성하는 것을 예시하는 것이다.

5% 소듐 실리케이트와 10% 흙 실리카를 혼합하여 제조한 수성 겔을 사용하여 냉간 압연 강판 패널을 코팅하였다. 하나의 패널은 시약 알코올로 세척하고, 다른 패널은 인산 기포 금속 제조물(pre.)로 세척한 후, 수산화나트륨 및 과산화수소 배스를 사용하여 세척하였다. 장치는 양극선은 제강(steel) 패널에 그리고 음극선을 유리섬유로 싸인 백금 와이어에 연결되도록 DC 전력 공급원을 사용하여 배치하였다. 이러한 배치(setup)는 브러시 도금 공정을 모사하도록 디자인되었다. "브러쉬(brush)"는 겔 용액에 침지하여 완전히 포화되도록 하였다. 전압은 12 V로 설정하고 브러쉬를 사용하여 겔을 패널에 칠하였다. 브러쉬가 패널의 표면을 통과함에 따른, 수소가스가 발생됨을 볼 수 있다. 겔은 5분간 브러쉬로 칠하였으며 그 후 패널을 탈이온수로 세척하여 어떠한 과잉 겔과 미반응 실리케이트를 제거하였다.

ESCA를 사용하여 각각의 강재 패널의 표면을 분석하였다. ESCA는 금속 기관과 전해 공정에 의해 야기되는 환경과의 반응 생성물을 검출한다. 모든 측정된 샘플은 실리카와 금속 실리케이트의 혼합물을 나타내었다. 금속 실리케이트는 표면의 금속 양이온과 코팅의 알칼리 실리케이트와의 반응 결과에 기인한 것으로 여겨진다. 실리카는 반응으로 부터의 과잉 실리케이트 혹은 코팅 제거 공정에서 침전된 실리카에 의한 것으로 여겨진다. 금속 실리케이트는 낮은 102 eV 범위, 전형적으로 102.1~102.3eV 범위에서의 Si(2p) 결합 에너지로 검출된다. 실리카는 103.3~103.6eV 사이에서의 Si(2p) BE로 알 수 있다. 결과 스펙트럼은 금속 실리케이트와 실리카의 대표적인 범위중 디컨볼루션(deconvolution)을 나타내는 결합에너지에서 중첩 피크를 나타낸다.

실시예 6

실시예 1에 기술한 것과 동일한 장치를 사용하여, 냉간 압연 강 시편(ACT laboratories)을 반응시켜 금속 실리케이트 표면을 형성하였다. 패널에 전해공정을 가하기 전에, 각 패널을 하기 표 B에 나타난 방법으로 준비하였다. 각 패널을 시약 알코올로 세척하여 어떠한 과잉의 불순물 및 오일을 제거하였다. 패널을 Metalprep 79(Parker Amchem)으로 세척하거나, 양극 세척(anodic cleaning)하거나 혹은 양자 모두로 세척하였다. 두 가지 세척 방법 모두 과잉의 금속 산화물을 제거하도록 행하여진다. 양극 세척은 작업 패널을 양극으로 5% NaOH, 2.4% Na₂CO₃, 2% Na₂SiO₃, 0.6% Na₃PO₄를 함유하는 수용액내에 위치시키고 1분간 패널이 침지된 면적을 가로질러 100 mA/cm²의 전류 밀도를 유지하도록 전압을 가하여 행하였다.

<248> 패널이 세척된 후, 패널을 800ml 용액으로 채워진 1ℓ 비이커에 놓았다. 탈이온수를 이용한 배스(bath)를 준비하였으며 내용물은 하기 표에 나타내었다. 패널이 와이어로 DC 전력 공급원의 음극 선에 부착되고 다른 패널은 양극선에 부착되었다. 두 패널은 서로 2인치 간격으로 떨어져서 위치되었다. 전압은 하기 표에 나타낸 볼트로 설정하고 셀을 1시간동안 가동하였다.

<249> [표 B]

<250>

예	AA	BB	CC	DD	EE
기관 종류	CRS	CRS	CRS	CRS ¹	CRS ²
양극 세척	무	유	무	무	무
산세척	유	유	유	무	무
배스 용액					
Na ₂ SiO ₃	1%	10%	1%	-	-
전압(V)	14-24	6(CV)	12V (CV)	-	-
전류밀도 (mA/cm ²)	23(CC)	23-10	85-48	-	-
B117	2시간	1시간	1시간	0.25시간	0.25시간

<251> 1. 냉간 압연강(steel) 규준-처리되지 않은 패널

<252> 2. 인산철 처리된 냉간 압연강(ACT Laboratories) - 추가적인 처리 없음.

<253> 전해 공정은 표에서 CV 혹은 CC 로 나타낸 일정 전류 혹은 일정 전압 시험으로 행하였다. 일정 전압(Constant Voltage) 시험에서 전류는 가변적이거나 셀(cell)에 일정한 전압이 가하여지며, 일정 전류(Constant Current) 시험에서 전압은 조절되나 전류가 유지된다. 패널은 ASTM B117 을 이용하여 내식성에 대하여 시험하였다. 실패는 적색녹의 표면 피복율이 5%되는 지점으로 특정하였다.

<254> ESCA를 사용하여 각 기관의 표면을 분석하였다. ESCA는 금속 기관과 전해 공정에 의해 야기되는 환경과의 반응 생성물을 검출한다. 모든 측정된 샘플은 실리카와 금속 실리케이트의 혼합물을 나타내었다. 금속 실리케이트는 표면의 금속 양이온과 코팅의 알칼리 실리케이트와의 반응 결과에 기인한 것으로 여겨진다. 실리카는 반응으로부터의 과잉 실리케이트 혹은 코팅 제거 공정에서 침전된 실리카에 의한 것으로 여겨진다. 금속 실리케이트는 낮은 102 eV 범위, 전형적으로 102.1~102.3eV 범위에서의 Si(2p) 결합 에너지로 검출된다. 실리카는 103.3~103.6eV 사이에서의 Si(2p) BE로 알 수 있다. 결과 스펙트럼은 금속 실리케이트와 실리카의 대표적인 범위중 디컨볼루션(deconvolution)을 나타내는 결합에너지에서 중첩 피크를 나타낸다.

<255> 실시예 7

<256> 실시예 1에 기술한 것과 동일한 장치를 사용하여, 아연 도금강 시편(EZG 60G ACT Laboratories)을 반응시켜 금속 실리케이트 표면을 형성하였다. 패널에 전해공정(electrolytic process)을 가하기 전에, 각 패널을 하기 표 C에 나타낸 방법으로 준비하였다. 각 패널을 시약 알코올로 세척하여 어떠한 과잉의 불순물 및 오일을 제거하였다.

<257> 패널이 세척된 후, 패널을 800ml 용액으로 채워진 1ℓ 비이커에 놓았다. 탈이온수를 이용한 배스(bath)를 준비하였으며 내용물은 하기 표에 나타내었다. 패널이 와이어로 DC 전력 공급원의 음극 선에 부착되고 다른 패널은 양극선에 부착되었다. 두 패널은 서로 2인치 간격으로 떨어져서 위치되었다. 전압은 하기 표에 나타낸 볼트로 설정하고 셀을 1시간동안 가동하였다.

[표 C]

예	A1	B2	C3	D5
기관 종류	GS	GS	GS	GS ¹
배스 용액				
Na ₂ SiO ₃	10%	1%	10%	-
전압(V)	6(CV)	10(CV)	18(CV)	-
전류밀도 (mA/cm ²)	22-3	7-3	142-3	-
B117	336시간	224시간	216시간	96시간

1. 아연도금강 규준 - 이 패널은 처리되지 않았다.

패널은 ASTM B117 을 이용하여 내식성에 대하여 시험하였다. 실패는 적색녹이 5% 표면 피복되는 지점으로 측정하였다.

ESCA를 사용하여 각 기관의 표면을 분석하였다. ESCA는 금속 기관과 전해 공정에 의해 야기되는 환경과의 반응 생성물을 검출한다. 모든 측정된 샘플은 실리카와 금속 실리케이트의 혼합물을 나타내었다. 금속 실리케이트는 표면의 금속 양이온과 코팅의 알칼리 실리케이트와의 반응 결과에 기인한 것이다. 실리카는 반응으로 부터의 과잉 실리케이트 혹은 코팅 제거 공정에서 침전된 실리카에 의한 것이다. 금속 실리케이트는 낮은 102 eV 범위, 전형적으로 102.1~102.3eV 범위에서의 Si(2p) 결합 에너지로 나타내어진다. 실리카는 103.3~103.6eV 사이에서의 Si(2p) BE로 알 수 있다. 결과 스펙트럼은 금속 실리케이트와 실리카의 대표적인 범위중 디컨볼루션(deconvolution)을 나타내는 결합에너지에서 중첩 피크를 나타낸다.

실시예 8

실시예 1에 기술한 것과 동일한 장치를 사용하여, 무기물화된 표면을 형성하도록 구리 시편(C110 Hard, Fullerton Metals)을 반응시켰다. 패널에 전해공정(electrolytic process)을 가하기 전에, 각 패널을 하기 표 D에 나타난 방법으로 준비하였다. 각 패널을 시약 알코올로 세척하여 어떠한 과잉의 불순물 및 오일을 제거하였다.

패널이 세척된 후, 패널을 800ml 용액으로 채워진 1ℓ 비이커에 놓았다. 탈이온수를 이용한 배스(bath)를 준비하였으며 내용물은 하기 표에 나타내었다. 패널이 와이어로 DC 전력 공급원의 음극 선에 부착되고 다른 패널은 양극선에 부착되었다. 두 패널은 서로 2인치 간격으로 떨어져서 위치되었다. 전압은 하기 표에 나타난 볼트로 설정하고 셀을 1시간동안 가동하였다.

[표 D]

예	AA1	BB2	CC3	DD4	EE5
기관 종류	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu ¹
배스 용액					
Na ₂ SiO ₃	10%	10%	1%	1%	-
전압(V)	12(CV)	6(CV)	6(CV)	36(CV)	-
전류밀도 (mA/cm ²)	40-17	19-9	4-1	36-10	-
B117	11시간	11시간	5시간	5시간	2시간

<268>

1. 구리 규준 - 이 패널은 처리되지 않았다.

<269>

패널은 ASTM B117 을 이용하여 내식성에 대하여 시험하였다. 실패는 표면이 흐릿해지는 것으로 나타내어지는 구리 산화물의 존재로 측정되었다.

<270>

ESCA를 사용하여 각 기관의 표면을 분석하였다. ESCA는 금속 기관과 전해 공정에 의해 야기되는 환경과의 반응 생성물을 조사할 수 있다. 모든 측정된 샘플은 실리카와 금속 실리케이트의 혼합물을 나타내었다. 금속 실리케이트는 표면의 금속 양이온과 코팅의 알칼리 실리케이트와의 반응 결과에 기인한 것이다. 실리카는 반응으로 부터의 파인 실리케이트 혹은 코팅 제거 공정에서 침전된 실리카에 의한 것이다. 금속 실리케이트는 낮은 102 eV 범위, 전형적으로 102.1~102.3eV 범위에서의 Si(2p) 결합 에너지(BE)로 나타내어진다. 실리카는 103.3~103.6eV 사이에서의 Si(2p) BE로 알 수 있다. 결과 스펙트럼은 금속 실리케이트와 실리카의 대표적인 범위중 디컨볼루션(deconvolution)을 나타내는 결합에너지에서 중첩 피크를 나타낸다.

<271>

실시예 9

<272>

1ℓ 비이커를 사용하여 전기화학 셀을 배치하였다. 비이커는 10중량% N 소디움 실리케이트 용액(PQ Corp.)를 포함하는 소디움 실리케이트 용액으로 채워졌다. 용액은 온도를 조절하기 위해 수조에 비이커를 넣어서 조절하였다. 냉간 압연강 시편을 서로 1인치 떨어지도록 비이커내에 위치시켰다. 작업시편을 양극으로 하였다. 양극과 음극이 DC 전력 공급원에 연결되었다. 하기 표에 전압, 사용된 용액, 전해시간, 전류 밀도, 온도 및 부식성을 나타내었다.

<273>

[표 E]

<274>

샘플 #	실리케이트 농축물 중량%	배스 온도 ℃	전압 Volts	전류밀도 mA/cm ²	배스 시간 분	부식 시간 (B117)
I-A	10%	24	12	44-48	5	1
I-B	10%	24	12	49-55	5	2
I-C	10%	37	12	48-60	30	71
I-D	10%	39	12	53-68	30	5
I-F	10%	67	12	68-56	60	2
I-G	10%	64	12	70-51	60	75
I-H	NA	NA	NA	NA	NA	0.5

<275>

배스 용액으로 부터 기인될 수 있는 어떠한 파인 실리케이트를 제거하기 위해 상기 패널을 탈이온수로 세정(rinse)하였다. ASTM B117에 따라 상기 패널에 대한 부식 시험을 행하였다. 부식 챔버에서 적색녹 피복율이 5%에 도달(육안관찰)할 때까지 소요되는 시간을 상기 표에 나타낸 바와 같이 기록하였다. 예 I-H는 처리되지 않은 동일한 강 패널에 대한 부식결과를 나타낸다.

<276>

실시예 10

<277>

실시예 10, 11 및 14는 본 발명의 특정한 일 견지, 즉, 전기 모터내에 편입되는 강

<278>

샤프트에 대한 내식성부여를 실증하는 것이다. 모터 샤프트는 St. Louis, Missouri의 Emerson Electric Co.로부터 구입하였으며, 로터(rotor) 어셈블리의 지지에 사용되었다. 상기 샤프트는 길이 25cm, 직경 1.5cm이며, 통상적으로 이용가능한 강으로 제조되었다.

<279>

전기 화학 셀은 상기한 강 모터 샤프트를 지지하도록 배열된 것을 제외하고는 실시예 9와 같이 배치되었다. 상기 샤프트는 음극으로 배치되었으며, 두개의 냉간 압연 강 패널은 각각의 패널을 샤프트의 대향되는 면에 위치되도록 하여 양극으로 사용되었다. 전압 및 온도를 하기 표에 나타낸 바와 같이 조절하였다. 또한, 양극의 전류

밀도를 하기 표에 나타내었다.

[표 F]

샘플 #	실리케이트 농축물 중량%	배스 온도 ℃	전압 Volts	전류밀도 mA/cm ²	배스 시간 분	부식 시간
II-A	10%	27	6	17-9	60	3
II-B	10%	60	12	47-35	60	7
II-C	10%	75	12	59-45	60	19
II-D	10%	93	12	99-63	60	24
II-F	10%	96	18	90-59	60	24
II-G	NA	NA	NA	NA	NA	2
II-H	NA	NA	NA	NA	NA	3

배스 용액으로 부터 기인될 수 있는 어떠한 과잉 실리케이트를 제거하기 위해 상기 샤프트를 탈이온수로 세정하였다. 예 II-A는 예 II-B ~ II-F에 비하여 온도에 기인한 현저한 색 변화를 나타내지 않았다. 예 II-B는 연황 색/금빛 색조를 나타내었다. 예 II-C는 흐린 청색 및 약간의 진주빛 색상을 나타내었다. 예 II-D 및 II-F는 온도로 인하여 보다 진한 청색을 나타내었다. ASTM B117에 따라 상기 패넬에 대한 부식 시험을 행하였다. 부식 챔버에서 샤프트에 대한 적색녹 피복율이 5%에 도달할 때까지 소요되는 시간을 상기 표에 나타낸 바와 같이 기록하였다. 예 II-G는 처리되지 않은 동일한 강 샤프트에 대한 부식결과를 그리고 예 II-H는 상업적으로 이용되는 인산 아연 코팅된 동일한 강 샤프트에 대한 부식결과를 나타낸다.

실시예 11

강 샤프트를 처리하기 위해 실시예 10과 같이 전기화학 셀을 배치하였다. 모터 샤프트는 St. Louis, Missouri의 Emerson Electric Co.로 부터 구입하였으며, 로터 어셈블리의 지지에 사용되었다. 상기 샤프트는 길이 25cm, 직경 1.5cm이며, 상업적으로 이용가능한 강으로 제조되었다.

상기 샤프트는 음극으로 배치되었으며, 두개의 냉간 압연 강 패넬은 각각의 패넬을 샤프트의 대향되는 면에 위치되도록 하여 양극으로 사용되었다. 전압 및 온도를 하기 표에 나타낸 바와 같이 조절하였다. 또한, 양극의 전류밀도를 하기 표에 나타내었다.

[표 G]

샘플 #	실리케이트 농축물 중량%	배스 온도 ℃	전압 Volts	전류밀도 mA/cm ²	배스 시간 분	부식 시간
III-A	10%	92	12	90-56	60	504
III-B	10%	73	12	50-44	60	552
III-C	NA	NA	NA	NA	NA	3
III-D	NA	NA	NA	NA	NA	3

<288> 배스 용액으로 부터 기인될 수 있는 어떠한 과잉 실리케이트를 제거하기 위해 상기 샤프트를 탈이온수로 세정하였다. ASTM D2247에 따라 상기 패넬에 대한 부식 시험을 행하였다. 부식 챔버에서 샤프트에 대하여 적색녹이 5% 피복될 때까지 소요되는 시간을 상기 표에 나타낸 바와 같이 기록하였다. 예 III-C는 처리되지 않은 동일한 강 샤프트에 대한 부식결과를 그리고 예 III-D는 상업적으로 이용가능한 인산 아연 코팅된 동일한 강 샤프트에 대한 부식결과를 나타낸다.

<289> 실시예 12

<290> 1ℓ 비이커를 사용하여 전기화학 셀을 배치하였다. 용액은 5, 10 혹은 15중량% N 소디움 실리케이트 용액(PQ Corporation)을 포함하는 소디움 실리케이트 용액으로 채웠다. 온도를 조절하기 위해 수조에 비이커를 넣어서 용액의 온도를 조절하였다. 냉간 압연 강 시편(ACT labs, 3x6 인치)을 양극 및 음극 물질로 사용하였다. 패넬을 서로 1인치 떨어져서 위치하도록 하여 비이커에 놓았다. 작업 피스는 양극으로 배치하였다. 양극과 음극을 DC 전력 공급원에 연결하였다. 하기 표에 전압, 사용된 용액, 전해시간, 음극에 통과되는 전류밀도, 온도, 양극 대 음극의 크기비 및 부식성능을 나타내었다.

<291> [표 H]

샘플 #	실리케이트 농축물 중량%	배스 온도 ℃	전압 Volts	전류밀도 mA/cm ²	A/C 비율	배스 시간 분	부식 시간
IV-1	5	55	12	49-51	0.5	15	2
IV-2	5	55	18	107-90	2	45	1
IV-3	5	55	24	111-122	1	30	4
IV-4	5	75	12	86-52	2	45	2
IV-5	5	75	18	111-112	1	30	3
IV-6	5	75	24	140-134	0.5	15	2
IV-7	5	95	12	83-49	1	30	1
IV-8	5	95	18	129-69	0.5	15	1
IV-9	5	95	24	196-120	2	45	4
IV-10	10	55	12	101-53	2	30	3
IV-11	10	55	18	146-27	1	15	4
IV-12	10	55	24	252-186	0.5	45	7
IV-13	10	75	12	108-36	1	15	4
IV-14	10	75	18	212-163	0.5	45	4
IV-15	10	75	24	248-90	2	30	16
IV-16	10	95	12	168-161	0.5	45	4
IV-17	10	95	18	257-95	2	30	6
IV-18	10	95	24	273-75	1	15	4
IV-19	15	55	12	140-103	1	45	4
IV-20	15	55	18	202-87	0.5	30	4
IV-21	15	55	24	215-31	2	15	17
IV-22	15	75	12	174-86	0.5	30	17
IV-23	15	75	18	192-47	2	15	15
IV-24	15	75	24	273-251	1	45	4
IV-25	15	95	12	183-75	2	15	8
IV-26	15	95	18	273-212	1	45	4
IV-27	15	95	24	273-199	0.5	30	15
IV-28	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0.5

<293> 배스 용액으로 부터 기인될 수 있는 어떠한 과잉 실리케이트를 제거하기 위해 상기 패널을 탈이온수로 세정하였다. ASTM B117에 따라 상기 패널에 대한 부식 시험을 행하였다. 부식 챔버에서 샤프트에 대한 적색녹 피복율이 5%에 도달할 때까지 소요되는 시간을 상기 표에 나타낸 바와 같이 기록하였다. 예 IV-28은 처리되지 않은 동일한 강 패널에 대한 부식결과를 나타낸다. 상기 표의 결과는 배스중의 실리케이트 온도와 승온된 온도에 따라 부식성능이 증대됨을 나타낸다. 부식으로 부터의 보호는 15분내에 또한 달성될 수 있다. 전류 밀도가 높을수록, 부식 성능이 더욱 개선된다.

<294> 실시예 13

<295> 1ℓ 비이커를 사용하여 전기화학 셀을 배치하였다. 용액은 10 중량% N 소듐 실리케이트 용액(PQ Corporation)을 포함하는 소듐 실리케이트 용액으로 채웠다. 온도를 조절하기 위해 수조에 비이커를 넣어서 용액의 온도를 조절하였다. 아연 도금 강 시편(ACT labs, 3x6 인치)을 음극 물질로 사용하였다. 아연 플레이트를 양극으로 사용하였다. 패널을 서로 1인치 떨어져서 위치하도록 하여 비이커에 놓았다. 작업 피스는 양극으로 배치하였다. 양극과 음극을 DC 전력 공급원에 연결하였다. 하기 표에 전압, 사용된 용액, 전해시간, 전류밀도 및 부식성능을 나타내었다.

<296> [표 I]

<297>

샘플 #	실리케이트 농축물 중량%	전압 Volts	전류밀도 mA/cm ²	배스 시간 (분)	부식 (W)시간	부식 (R)시간
V-A	10	6	33-1	60	16	168
V-B	10	3	6.5-1	60	17	168
V-C	10	18	107-8	60	22	276
V-D	10	24	260-7	60	24	276
V-E	NA	NA	NA	NA	10	72

<298> 배스 용액으로 부터 기인될 수 있는 어떠한 과잉 실리케이트를 제거하기 위해 상기 패널을 탈이온수로 세정하였다. ASTM B117에 따라 상기 패널에 대한 부식 시험을 행하였다. 패널에 피팅(pitting)이 나타나고 아연 산화물이 형성되는 시간을 부식(W)로 나타내었다. 부식 챔버에서 패널에 대한 적색녹 피복율이 5%에 도달할 때까지 소요되는 시간을 상기 표에 부식(R)로 나타낸 바와 같이 기록하였다. 예 V-E는 처리되지 않은 동일한 강 패널에 대한 부식결과를 나타낸다.

<299> 실시예 14

<300> 강 샤프트를 처리하기 위해 예 10-12와 마찬가지로 전기화학 셀을 배치하였다. 모터 샤프트는 St. Louis, Missouri의 Emerson Electric Co.로 부터 구입하였으며, 로터 어셈블리의 지지에 사용되었다. 상기 샤프트는 길이 25cm, 직경 1.5cm이며, 합금은 하기 표에 나타낸 바와 같다. 상기 샤프트는 음극으로 배치되었으며, 두개의 냉간 압연 강 패널은 각각의 패널을 샤프트의 대향되는 면에 위치되도록 하여 양극으로 사용되었다. 전압 및 온도를 하기 표에 나타낸 바와 같이 조절하였다. 또한, 양극의 전류밀도를 하기 표에 나타내었다.

[표 J]

샘플 #	합금	실리케이트 농축물 중량%	배스 온도 (°C)	전압 Volts	전류밀도 mA/cm ²	배스 시간 (분)	부식 시간
VI-A	1018	10%	75	12	94-66	30	16
VI-B	1018	10%	95	18	136-94	30	35
VI-C	1144	10%	75	12	109-75	30	9
VI-D	1144	10%	95	18	136-102	30	35
VI-E	1215	10%	75	12	92-52	30	16
VI-G	1215	10%	95	18	136-107	30	40

배스 용액으로 부터 기인될 수 있는 어떠한 과잉 실리케이트를 제거하기 위해 상기 샤프트를 탈이온수로 세정하였다. ASTM B117에 따라 상기 패넬에 대한 부식 시험을 행하였다. 부식 챔버에서 패넬에 대한 적색 녹 피복율이 5%에 도달할 때까지 소요되는 시간을 상기 표에 나타낸 바와 같이 기록하였다.

실시예 15

본 실시예는 전해법으로 최종 물품으로 압축성형(press)할 수 있거나 혹은 다른 물질이 침투될 수 있는 예비형태로 성형될 수 있는 강 섬유에 미네랄 표면을 형성하는 것에 관한 것이다.

직경 0.026in이며, 260,000-280,000 PSI로 냉간압연된 1070 탄소강 와이어를 섬유 (0.20-0.26 in.)로 잘랐다. 백금 와이어를 강 섬유와 접촉되도록 비이커에 놓았다. 1 in. x 1 in.인 정사각형의 강을 강 섬유상에서 1 in. 떨어져서 위치시키고 백금 와이어와 접촉되지 않도록 지지하였다. 탈이온수에 용해된 소듐 실리케이트 10% 용액(N-Grade PQ corp) 75ml를 비이커에 도입하여 정사각형 강과 강 섬유가 잠기고 전해 셀을 형성하도록 하였다. 12 V DC 전력 공급원을 강 섬유가 음극을 정사각형의 강이 양극이 되는 상기 셀에 부착되었으며 음극 전류 밀도가 최대 약 3 Amps/in.²이 되도록 하였다. 상기 셀을 Vortex 교반기에 놓아 강 섬유의 움직임이 일정하게 되도록 하였다. 전력 공급원을 켜고 12V 의 전압이 5분간 셀을 통과하도록 하였다. 이 시간 경과후, 셀을 해체하고 과잉의 용액을 따라 버렸으며, 강 섬유만 남았다. 교반되는 동안, 강 입자상에 따뜻한 공기를 취입하여 건조되도록 하였다.

이들 섬유에 대하여 ASTM B-117에 따라 염 분사 시험을 행하였다. 하기 표에 ASTM B-117 시험의 육안 측정 결과를 나타내었다.

[표 K]

처리	첫번째 부식 개시	5% 적색 피복
비코팅	1시간	5시간
전해	24시간	60

실시예 16-24

실시예 16 내지 24은 실시예 2에 기술한 바와 같이 1ℓ 비이커와 DC 전력 공급원을 사용하여 본 발명에 의한 방법을 실증하는 것이다. 배스중 실리케이트 농도, 적용된 전압 및 배스 온도는 조절되었으며 하기 표 L-A에 나타내었다.

[표 L-A]

방법	실리케이트 농도	전압	온도	시간
A	1중량%	6V	25℃	30분
B	10중량%	12V	75℃	30분
C	15중량%	12V	25℃	30분
D	15중량%	18V	75℃	30분

실시예 16

전해용액중 금속 이온에 의한 효과를 시험하기 위해, 염화철을 하기 표에 나타낸 특정한 농도로 배스 용액에 첨가하였다. 철은 실리케이트와 착물을 형성하거나 혹은 수산화철로 침전하는 경향이 있음으로 용액에 도입하기 어렵다. 철의 첨가는 알칼리 용액에서 실리카의 용해를 방해하는 철 양이온의 산성 특성으로 인하여 또한 제한된다. 그러나, 저농도의 염화철(<0.5%)은 10중량% 실리케이트 용액중에 0.025중량% FeCl_3 미만의 농도가 되도록 하는 제한된 양으로 20% N 실리케이트 용액에 첨가될 수 있다. 표 L에 다른 조건을 동일하게 유지하면서 전해 용액과 매질(matrix)를 비교하였다. 불활성 양극을 사용하여, 어떠한 음이온 용해 작용 없이 용액의 효과를 비교하였다.

[표 L-B]

방법	실리케이트 농도(%)	철 농도(%)	양극	최초의 적색	실패(5% 적색)
B	10%	0	Pt	2시간	3시간
B	10	0.0025	Pt	2시간	3시간
B	10	0.025	Pt	3시간	7시간
B	10	0	Fe	3시간	7시간
B	10	0.0025	Fe	2시간	4시간
B	10	0.025	Fe	3시간	8시간
기준	N/A	N/A	N/A	1시간	1시간
기준	N/A	N/A	N/A	1시간	1시간

표 L-B 결과는 10% 실리케이트 용액에서 75℃에서 30분간 12V로 본 발명에 의한 방법을 행한 결과이다. 사용된 양극은 백금 망 혹은 철 패널이다. 용액은 0-0.0025% 염화철 용액을 함유하는 10% 실리케이트 용액이다. 부식 성능은 ASTM B117 노출시간으로 측정하였다.

불활성 백금전극을 사용하여 배스 용액내에 도프트된(doped) 철의 양이 증가할수록 철 양극을 사용한 도프트된 철이 없는 배스와 유사한 성능을 나타내는 경향을 나타낸다. 본 실시예는 개선된 내식성을 제공하는 강 양극으로 도입되는 철은 철 염 용액을 도입함으로써 반복될 수 있음을 실증하는 것이다.

실시예 17

어떠한 이론으로 한정하는 것은 아니나, 미네랄화 반응 메카니즘은 축합(condensation) 반응을 포함한다. 축합 반응의 존재는 표 M-A에 나타낸 전해 처리후에 시험 패널을 세정하는 경우 이를 관찰함으로써 설명될 수 있다. 표 M-A는 부식시간이 길어짐에 따라, 세정 시간이 또한 길어짐을 나타낸다. 미네랄 층이 미네랄 층내에서 불완전하게 교차-결합되거나 혹은 중합되면, 미네랄 층은 물로 세정(rinse)함으로써 쉽게 제거될 수 있다. 반대로, 시험패널을 비교적 장기간동안 건조시키면 부식 실패 시간이 연장되며 따라서, 완전히 교차결합 혹은 중합된 미네랄 층이 형성됨을 나타낸다. 이는 나아가, 교차-결합 반응과 같은 후속적인 반응 단계가 가능함을 제시하는 것이다.

<322> 미네랄 층의 내식성은 가열함으로써 증대된다. 표 M-B는 부식성능에 대한 가열 효과를 나타내는 것이다. 성능은 약 600F 후에 감소된다. 이론으로 한정하는 것은 아니나, 가열은 초기에 교차결합을 향상시키며, 상승된 온도로 연속적인 가열하는 것은 교차 결합된 층을 감성(degrade)시키는 원인이 된다.

<323> [표 M-A]

세정 시간	실패 시간
공정 직후 - 젖어있음	1시간
패널 건조 직후	2시간
패널 건조 후 1시간 경과시	5시간
패널 건조 후 24시간 경과시	7시간

<325> 표 M-A는 처리 후 다른 시점에서 세정한 후, CEM 실리케이트 처리된 강 시험패널에 대한 부식 실패 시간(ASTM B117)을 나타내는 것이다.

<326> [표 M-B]

공정	가열	실패
B	72°F	2시간
B	200°F	4시간
B	300°F	4시간
B	400°F	4시간
B	500°F	4시간
B	600°F	4시간
B	700°F	2시간
B	800°F	1시간
D	72°F	3시간
D	200°F	5시간
D	300°F	6시간
D	400°F	7시간
D	500°F	7시간
D	600°F	7시간
D	700°F	4시간
D	800°F	2시간

<328> 표 M-B - 강 기판에 CEM 처리. 공정 B는 10% 실리케이트 용액에서 12V, 30분 음극 미네랄화 처리한 것이다. 공정 D는 15% 실리케이트 용액에서 18V, 30분 양극 미네랄화 처리한 것이다. 실패는 ASTM B117 염 분사 환경에서 적색 녹으로 5% 피복될 때까지 소요되는 시간이다.

<329> 실시예 18

<330> 본 실시예에서는 스테인레스 스틸에 형성된 미네랄 층의 결합에너지를 분석하였다. 스테인레스 스틸은 ANSI 304 합금이었다. 샘플은 용매세척되고 공정 B로 처리되었다(염화철로 도포된 10% 실리케이트 용액, 75°C에서 12V로 30분간 처리). ESCA는 통상의 방법으로 이들 처리된 샘플상에서 행하여졌다. ESCA결과를 103.4eV에서의

Si(2p) 결합에너지로 나타내었다.

<331> 미네랄 표면은 또한, AFM(Atomic Force Microscope)를 사용하여 분석하였다. 표면에 나타난 결정은 폭이 약 0.1 ~ 0.5 μ m이었다.

<332> 실시예 19

<333> 실시예 18-방법 B에 따라 형성된 미네랄 층을 통상의 시험방법에 따라 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 사용하여 분석하였다. 실리케이트 층의 대략적인 두께는 실리콘, 금속 및 산소 수준을 기초로 하여 약 5000옹스트룡(50nm)으로 측정되었다. 상기 실리카 층은 실리콘과 산소의 양에 대한 금속 수준을 기준으로 한 경우에 비하여 약 500옹스트룡(50nm) 얇았다.

<334> 실시예 16, 방법 B에 따라 형성된 미네랄 층을 ANSI 304 스테인레스 스틸 기판에 적용하였다. 미네랄 층은 통상의 시험 방법으로 AFM(Atomic Force Microscopy)를 사용하여 분석하였다. AFM은 그레인 경계 주위 부분에서 금속 실리케이트 결정(약 0.5미크론)이 성장함을 나타내었다. 강 혹은 아연 기질의 미네랄 층의 AFM 분석은 이와 같은 성장 특성을 나타내지 않았다.

<335> 실시예 20

<336> 본 실시예는 본 발명에 의한 방법에 대한 실리케이트 농도의 효과를 나타내는 것이다. 전해용액의 농도는 본 발명의 방법을 행한 후에 실리케이트가 고갈될 수 있다. 10% 소듐 실리케이트 1ℓ를 사용하여 배스의 효과가 감소하기 전에 배스가 행할수 있는 공정의 수를 시험하였다. 시험 패널 15 in.² 이 노출되도록 배스를 30회 사용한 후, 처리된 패널의 부식성능이 현저하게 감소되었다.

<337> 소듐 실리케이트를 산 혹은 금속에 노출시킴으로써 실리케이트가 겔화될 수 있으며, 이는 실리케이트가 불용성이 되도록한다. 만약 특정한 최소 농도의 실리케이트가 이용가능하면, 산 또는 금속 염의 첨가는 겔로 침전될 수 있다. 용액에서 실리케이트가 고갈되거나, 충분한 양의 실리케이트를 함유하지 않는 경우, 침전이 형성되지 않는다. 여러가지 산 및 금속 염이 전해조 분취량에 첨가되었다. 동일한 배스에서 본 발명의 방법을 40회 행한 후, 미네랄 차단물은 동일한 수준의 보호를 부여하지 못하였다. 본 실시예는 염화철 및 염화아연이 실리케이트 배스의 효과를 시험하기 위해 사용될 수 있음을 나타내는 것이다.

<338> [표 N]

<339>

용액		0회 사용	10회 사용	20회사용	30회 사용	40회 사용
0.1% FeCl ₃	2방울	-	-	-	-	-
	10방울	+	미량(trace)	미량	미량	미량
	1ml	+	+	+	+	미량
10% FeCl ₃	2방울	+	+	+	+	+
	10방울	진함	진함	진함	진하지 않음	진하지 않음
0.05% ZnSO ₄	2방울	-	-	-	-	-
	10방울	-	-	-	-	-
5% ZnSO ₄	2방울	+	+	+	+	+
	10방울	+	+	+	+	관찰가능
0.1% ZnCl ₂	2방울	+	+	+	+	-
	10방울	+	+	+	+	진하지 않음
10% ZnCl ₂	2방울	+	+	+	+	관찰가능
	10방울	+	+	+	+	+
0.1% HCl	2방울	-	-	-	-	-
	10방울	-	-	-	-	-
10% HCl	2방울	-	-	-	-	-
	10방울	-	-	-	-	-

0.1% $K_3Fe(CN)_6$	2방울	-	-	-	-	-
	10방울	-	-	-	-	-
10% $K_3Fe(CN)_6$	2방울	-	-	-	-	-
	10방울	-	-	-	-	-

표 N-A. 배스 용액 50ml를 5회 사용시마다 취하여 ppt 시험 A를 사용하여 시험하였다. "-"는 침전되지 않음을 나타낸다. "+"는 침전물 형성을 나타낸다.

실시예 21

본 실시예는 철(스틸) 함유 표면에 비하여, 아연 함유 표면상에서 실시예 16에 따라 형성된 미네랄층의 내식성을 비교한다. 표 0는 냉간 압연 강판 기질 및 전기아연도금된 기질상에 래티스 건축 재료로서 철(냉간 압연 강-CRS) 및 아연(전기아연도금된 아연-EZG)을 비교하는 매트릭스를 나타낸다. 세정 비교 결과를 또한 표 0에 나타낸다. 세정된 시료들만 비교하는 경우, 보다 우수한 내식성은 다른 양극 물질을 사용함으로써 획득된다. 철 음이온을 이용한 강 패널상의 방법 B는 아연 물질에 비하여 염 분무에 증진된 내성을 제공한다.

[표 0]

기질	양극	처리	세정	제1 화이트	제1 레드	실패
CRS	Fe	B	무		1	2
CRS	Fe	B	DI		3	24
CRS	Zn	B	무		1	1
CRS	Zn	B	DI		2	5
EZG	Zn	B	무	1	240	582
EZG	Zn	B	DI	1	312	1080
EZG	Fe	B	무	1	312	576
EZG	Fe	B	DI	24	312	864
CRS	대조군	대조군	무		2	2
EZG	대조군	대조군	무	3	168	192

표 0 - 미네랄 래티스를 형성하기위해 다른 양극을 이용하여 음극 미네랄화 처리된 냉간 압연 강 및 전기아연도금된 강판에 대한 ASTM B117 부식 결과를 보여주는 결과.

실시예 22

본 실시예는 부식으로부터 더 추가된 보호성을 제공하기위해 미네랄층상에 제2층을 이용하는 것을 나타낸다(제2층은 전형적으로 상기 미네랄층에 결합할 수 있는 친화성 성분을 갖는 화합물을 포함한다.).

실시예 10에 따라 미네랄화된 전기 모터 샤프트를 제2 코팅제와 접촉시켰다. 상기 샤프트 코팅에 사용된 두 코팅제는 테트라-에틸-오르소-실리케이트(TEOS) 또는 유기작용성 실란(VS)이었다. 또한 상기 제2 코팅제의 가열 영향을 표 P-A 및 P-B에 나타낸다. 표 P-A 및 P-B는 TEOS 및 비닐 실란의 본 발명의 B 방법에 대한 영향을 보여준다.

[표 P-A]

처리	ED 시간	건조	세정	TEOS 딥	150℃ 가열	제1 레드	실패
B	10분	무	무	무	무	3시간	5시간
B	10분	무	무	무	유	7시간	10시간
B	30분	무	무	무	무	3시간	5시간

B	30분	무	무	무	유	6시간	11시간
B	10분	유	무	유	무	3시간	3시간
B	30분	유	무	유	유	3시간	4시간
B	10분	1시간	무	유	무	1시간	3시간
B	10분	1시간	무	유	유	7시간	15시간
B	10분	1시간	유	유	무	5시간	6시간
B	10분	1시간	유	유	유	3시간	4시간
B	10분	1일	무	유	무	3시간	10시간
B	10분	1일	무	유	유	3시간	17시간
B	10분	1일	유	유	무	4시간	6시간
B	10분	1일	유	유	유	3시간	7시간
B	30분	1시간	무	유	무	6시간	13시간
B	30분	1시간	무	유	유	6시간	15시간
B	30분	1시간	유	유	무	3시간	7시간
B	30분	1시간	유	유	유	2시간	6시간
B	30분	1일	무	유	무	6시간	10시간
B	30분	1일	무	유	유	6시간	18시간
B	30분	1일	유	유	무	6시간	6시간
B	30분	1일	유	유	유	4시간	7시간
대조군	0	0	무	무	무	5시간	5시간
대조군	0	0	무	무	무	5시간	5시간

<351> 표 P-A - B 방법에 대한 TEOS 및 가열의 성능 영향을 보여주는 표.

<352> [표 P-B]

<353>

처리	세정	베이킹	시험	제1 레드	실패
B	DI	무	염	3	10
B	DI	150℃	염	3	6
B	A151	무	염	4	10
B	A151	150℃	염	2	10
B	A186	무	염	4	12
B	A186	150℃	염	1	7
B	A187	무	염	2	16
B	A187	150℃	염	2	16
대조군	무	무	염	1	1

<354> DI = 탈이온수

<355> A151 = 비닐트리에톡시실란(Witco)

<356> A186 = 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)-에틸트리메톡시실란(Witco)

<357> A187 = 감마글리시드옥시프로필-트리메톡시실란(Witco)

<358> 표 P-B - Elisha B 처리에 대한 비닐 실란의 영향을 보여주는 표.

<359> 표 P-A는 열처리가 내식성을 향상시킴을 나타낸다. 상기 결과는 또한, 만일 TEOS와 함께 사용되는 경우 증착시간이 단축될 수 있음을 보여준다. TEOS 및 열 적용은 표준 방법 B보다 100% 향상성을 나타낸다. 또한 비닐 실란의 사용은 방법 B의 성능을 향상시킴을 보여준다. 이 유기 코팅제의 부가적인 잇점은 이것이 표면 에너지를 현

저히 감소시키며 물을 통과시키지못하게 한다는 것이다.

<360> 실시예 23

<361> 본 실시예는 노출되고 전기도금된 강에서 코팅을 형성하는 본 발명의 방법이 E-코트 시스템에 대한 가능한 포스페이트 대체로서 평가된 평가를 나타낸다. 상기 평가는 4 카테고리로 구성되었다: 미네랄 표면에 걸친 E-코트의 적용성; E-코트의 접착성; 미네랄/E-코트 시스템의 부식 시험; 및 미네랄 코팅제의 원소 분석. 4개의 미네랄 코팅제(방법 A, B, C, D)가 포스페이트 대조군에 대하여 평가되었다. e-코트는 음극 적용 차단된 이소시아네이트 에폭시 코팅으로 이루어졌다.

<362> [표 Q]

<363>

프로세스	SiO ₃ 농도	포텐셜	온도	시간
A	1%	6V	25℃	30분
B	10%	12V	75℃	30분
C	15%	12V	25℃	30분
D	15%	18V	75℃	30분

<364> E-코트는 방법 A 및 B로 형성된 미네랄에 일어나는 최적의 적용으로 방법 A-D에 의해 형성된 미네랄 표면에 일정하게 적용될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 또한 표면 A 및 B는 E-코트 배쓰 혹은 E-코트 경화공정에 해로운 영향을 주지않는 것으로 밝혀졌다. 접착성 시험은 표면 A, B, 및 D가 포스페이트의 경우와 비교할만한 수준으로 E-코트의 접착성이 향상되었음을 보여준다. 유사한 결과가 전기도금된 강에 걸쳐 표면 C 및 D에서 나타났다. 표면 B 및 D는 평가된 다른 이형체들에 비해 일반적으로 보다 높은 내식성을 나타내었다.

<365> 상기 코팅제와 성능사이의 어떤 관계를 이해하기위해, 원소 분석을 수행하였다. 이것은 코팅제 B 및 D의 깊이 프로파일은 중요하였으며, >5000 옴스트롱이었음을 보여주었다.

<366> 실시예 24

<367> 본 실시예는 스트레스 부식 크래킹에 대하여 본 발명의 방법이 미치는 영향을 입증한다. 이러한 시험은 스트레스 크래킹에 대하여 AISI 304 스테인리스강 쿠폰의 민감도에 본 발명의 전해질 처리가 미치는 영향을 조사하기 위해 수행되었다. 상기 시험은 본 발명의 방법에 따른 시료가 내피팅성(pitting resistance)이 향상됨을 보여주었다. 4개의 AISI 304 스테인리스강 부식 쿠폰이 상기 시험 프로그램에 사용되었다. 1개의 시편은 표면 처리없이 시험되었다. 또 다른 시편은 실시예 16, 방법 B의 전해질 처리에 따라 시험되었다.

<368> 시험 시편은 ASTM G48 방법 A(염화 제이철 피팅 시험)에 따라 노출되었다. 이러한 시험은 염화 제이철 용액에 실온에서 72시간동안 노출되는 것으로 이루어졌다.

<369> 부식 시험의 결과를 표 R에 나타낸다. 전해질 처리를 한 쿠폰은 처리되지않은 쿠폰과 같이 주로 말단 그레인에 손상을 받았다.

<370> [표 R] - ASTM G48 피팅 시험의 결과

<371>

최대 피트 깊이(밀)	피트 관통 속도(mpy)	평가
3.94	479	가장자리에 가장 큰 피트. 표면에 보다 작은 피트.

<372> ASTM G-48, 304 염화 제이철에, 72시간, 주위온도에서 스테인리스강 노출

<373>

초기 중량(g)	시험후 중량(g)	시험 세척후 중량(g)	스케일 중 량(g)	중량 손실(g)*	표면적 (sq. in)	시간 (hrs)	밀도 (g/cc)	CORR. 속도(mpy)
28.7378	28.2803	28.2702	-0.4575	0.4676	4.75	72.0	7.80	93.663

<374>

실시예 25

<375>

본 실시예는 페인트 탑 코트를 위한 전처리로서 본 발명적 방법의 향상된 접착성 및 부식 보호성을 나타낸다. 미네랄층은 실시예 16, 방법 B에 따라 강 패널에 형성되었다. 처리된 패널은 5% 비스-1,2-(트리메톡시실일) 에탄(BSTE-Witco)의 용액에 침지되고 건조한 다음 비닐트리메톡시실란의 2% 용액(Witco) 또는 2% 감마글리시독시프로필-트리메톡시실란(Witco)에 침지되었다. 비교용으로, 단지 BSTE로 처리된 다음 비닐 실란으로 처리된 강 패널 및 아연 포스페이트 처리된 강 패널을 제조하였다. 모든 패널은 열경화 에폭시 페인트(Corvel 10-1002(Morton))로 2밀의 두께로 분말 코팅되었다. 상기 패널들은 카바이드 팁을 사용하여 스크라이빙되고 ASTM B117 염 분무에 500시간동안 노출되었다. 노출후, 상기 패널들은 제거되고 세정된 다음 1시간동안 건조되었다. 스패툴라를 이용하여 스크라이빙된 것을 스크랩하고, 언더컷에 기인한 어떠한 페인트를 제거하였으며 그리고 남아있는 겹을 측정하였다. 아연 포스페이트 및 BSTE 처리된 패널은 모두 23mm의 평균 겹을 나타내 비교할만한 정도로 수행되었다. 실란후처리를 갖는 미네랄화된 패널은 스크라이브열에 측정할만한 겹이 나타나지 않았다. 실란 처리와 결합하여 수행된 미네랄화 공정은 실란 처리 단독에 비하여 상당한 향상을 보였다. 이 실시예는 BSTE 층이 보다 우수하게 접착할 수 있는 표면 혹은 층을 미네랄층이 제공함을 입증한다.

<376>

실시예 26

<377>

본 실시예는 금속 함유 표면에 형성된 본 발명의 미네랄층이 전기 절연체로 작용할 수 있음을 나타낸다. 밀러 포터블 스폿 웰더 모델 #AASW 1510M/110V 인풋/4450 제2 앰프 아우풋이 미네랄 코팅된 강 패널의 절연특성을 평가하기 위해 사용되었다. 또한 냉간압연강(CRS)의 대조 패널 및 전기도금강 60g이 평가되었다. 모든 패널들은 .032" 두께이었다. 웰드 팁(Weld tips)이 사용되었으며 약 5.0초 기간동안 유지되었다. 완료된 스폿 웰드는 웰드의 결합, 변색 및 크기에 대하여 조사되었다. CRS 및 전기도금 패널은 우수한 결합성을 나타내었으며 약 .25" 직경의 검은 스폿 웰드를 가졌다. 미네랄 코팅된 강 패널은 웰드를 생성하기에 충분한 전기량을 전도하지 못하였으며, 미세하게 변색된 .06" 직경 원형을 가졌다.

<378>

실시예 27

<379>

본 실시예는 본 발명의 층을 상업적으로 이용가능한 셰라다이제이션(heradization) 공정에 의해 획득된 아연 표면에 형성함을 나타낸다.

<380>

2리터 유리 비이커에 10중량% N 소듐 실리케이트 용액(PQ Corp.) 및 0.001중량% 염화 제이철을 포함하는 미네랄화 용액 1900mL를 채웠다. 용액을 교반 핫 플레이트에 75℃로 가열하였다. 용액이 가열되는 동안 증발 손실을 최소화하기 위해 비이커의 상층부에 워치 글래스(watch glass)를 설치하였다. 두개의 표준 ACT 냉간압연강(100008) 시험 패널(3in. x 6in. x 0.032in.)을 양극으로 사용하였으며, 3/16in. 직경 구리 로드와 걸리는 구리 스트립 접촉물을 걸었다. 음극은 0.5인치 중심홀을 가진 1.1875 인치 직경 및 0.125인치 두께의 셰라다이징된 와셔이었다. 상기 와셔 및 강 양극은 스테인리스강 케이블 클립을 갖는 와이어를 통해 전원공급장치에 연결되었다. 상기 전원공급장치는 Hull Cell rectifier(Tri-Electronics)이었다. 상기 와셔는 일정한 2.5볼트(~1 A/sq. 인치 전류 밀도)로 15분동안 전해질 처리되었다. 상기 와셔는 CM 배쓰로부터 제거된후 주위 조건으로 건조되었다. 후속적인 염 분무 시험(ASM-B117 방법)이 수행되고 미처리된 대조 와셔와 비교하였으며 결과는 다음과 같다:

<381>

시료	제1 레드 부식에 이르는 시간(hrs)	5% 레드 부식에 이르는 시간(hrs)
대조 와셔	144	192
미네랄화된 와셔	360	1416

<382>

실시예 28

<383> 본 실시예는 본 발명 층의 특성을 향상시키는 후-처리 공정 사용을 나타낸다.

<384> 10중량% N 소디움 실리케이트 용액(PQ Corp.) 및 0.001중량% 염화 제이철을 함유하는 미네랄화 용액 25갤런을 함유하는 탱크를 이머전 가열기를 이용하여 75℃로 가열하였다. 6개의 표준 ACT 냉간압연강(100008) 시험 패널(3in. x 6 in. x 0.032in.)을 양극으로 사용하였으며, 3/16in. 직경 구리 로드에는 구리 스트립 접촉물을 걸었다. 3/16인치 구리 로드는 정류기에 연결된 0.5인치 구리 양극 버스바에 접촉되었다. 3개의 표준 ACT 전기 도금강 시험 패널(ACT E60 EZG 2 사이드 03x06.030 인치)은 전기도금강 시험 패널에서 약 3인치의 양극을 갖는 3개의 강 양극 2세트 사이에 걸렸다. 전기도금강 패널은 음극 버스바에 접촉되었다. 전기도금 시험 패널은 15분 동안 일정 12 볼트로 처리되었다. 전류는 초기에 약 40amps이었으며 그리고 노출 15분후에 약 25amps로 감소시켰다. 상기 패널들은 다음과 같이 수용액에 후처리되었다:

<385>

시료 #	즉시 세정	건조	처리용액
1	무	유	암모늄 지르코닐 카보네이트(Bacote 20 희석 1:4)
2	유	무	암모늄 지르코닐 카보네이트(Bacote 20 희석 1:4)
3	무	유	암모늄 지르코닐 카보네이트(Bacote 20 희석 1:4)
4	무	유	인산 20부피%
5	유	무	인산 20부피%
6	무	유	무
7	무	유	인산 2.5부피%
8	유	무	인산 2.5부피%
9	무	유	무
10	무	유	염화 제이철 1.0중량%
11	유	무	염화 제이철 1.0중량%
12	무	유	염화 제이철 1.0중량%

<386> 상기한 바와 같이, 시료의 일부는 세정된 다음 즉시 처리되고 시료의 일부는 일차 건조된 다음 상기 나타낸 수용액으로 처리되었다. 건조후, 시료 3, 6, 7 및 10은 플랫 블랙(7776) Premium Rustoleum Protective Enamel의 2회 코팅으로 분무 페인트되었다. 최종 건조 필름 코팅 두께는 0.00145인치로 평균화되었다. 페인트칠된 시험 패널은 주위 조건에서 24시간동안 건조된 다음 24시간동안 습도 노출(ASTM-D2247)된 다음 접착성 시험을 하기전에 24시간동안 주위 조건에서 건조되었다. 처리된 패널들은 하기와 같이 염 분무 시험(ASTM-B117)되거나 페인트 접착성 시험(ASTM D-3359)되었다:

<387>

시료 #	%페인트 접착 손실	제1 B117 레드 부식에 이르는 시간	5% B117 레드 부식에 이르는 시간
1	-	288	456
2	-	168	216
3	0	-	-
4	-	144	216
5	-	96	120
6	100	-	-
7	15-35	-	-
8	-	72	96
9	-	192	288
10	15-35	-	-
11	-	168	168
12	-	72	96

<388> 상기 결과는 암모늄 지르코닐 카보네이트가 미코팅된 표면의 내식성 향상 뿐만아니라 후속 코팅의 접착성에 모두 유용한 영향을 줌을 보여준다. 염 분무 결과, 내식성은 즉각적인 세정 및 강한 인산에 대한 노출에 의해 감소되었다.

<389> 실시예 29

<390> 본 실시예는 본 발명의 방법이 스트레스 부식 크래킹에 미치는 영향을 입증한다. 이 시험은 본 발명의 전해질 처리가 스트레스 크래킹이 가해지는 AISI 304 및 316 스테인리스강 쿠폰의 민감도에 주는 영향을 조사하기 위해 수행되었다. 이 시험은 본 발명의 방법에 따른 시료들이 내피팅성에 있어 향상됨을 보여주었다. 3개의 부식 쿠폰강이 각 시험 그룹에 포함되었다. 미네랄화된 시편은 실시예 16, 방법 B의 전해질 처리(15분)에 따라 시험되었다.

<391> 시험 시편은 ASTM G48 방법 A(염화 제이철 피팅 시험)에 따라 노출되었다. 이 시험은 실온에서 72시간동안 염화 제이철 용액(약 6중량%)에 노출하는 것으로 이루어졌다.

<392> 부식 시험의 결과를 표 R에 나타낸다. 전해질 처리를 한 쿠폰은 처리되지않은 쿠폰과 같이 주로 말단 그레인에 손상을 받았다. 그 결과는 다음과 같다:

<393>

재료	미네랄 처리	평균 최대 피트 깊이(μM)	10개의 가장 깊은 피트의 평균(μM)	피트 밀도(pits/sq.cm)	평균 질량 손실(g/sq.cm)
AISI304	무	2847	1310	4.1	0.034
AISI304	유	2950	1503	0.2	0.020
AISI316L	무	2083	1049	2.5	0.013
AISI316L	유	2720	760	0.3	0.005

<394> 본 발명의 미네랄화 처리는 발생하는 피트의 수를 효과적으로 감소시켰다.

<395> 실시예 30

<396> 본 실시예는 하부 기질의 내크랙성 향상에 본 발명의 방법이 미치는 영향을 입증한다. AISI 304 스테인리스강으로 제조된 9개의 U-벤드 스트레스(U-Bend Stress) 부식 시편을 실시예 16, 방법 B(5분 및 10분)에 기술된 바와 같이 미네랄 처리 적용전 8시간동안 1200F로 열 증감(sensitization)되었다. 각 시험 그룹은 8인치 길이, 2인치 넓이 및 1/16인치 두께의 3개 시료를 포함하였다. 미네랄 처리 적용후, 시료들은 스테인레스강 파이프 단면에 놓여지고 스트레스가 가해졌다. 노출 시퀀스는 ASTM C692에 기술된 바와 같았으며 그리고 이들의 형태와 동일한 U-벤드 시편주위에 포움 가스 열 절연화를 적용하는 것으로 이루어졌다. 모여지면, NaCl 용액 2.473g/L을 연속적으로 절연체내의 구멍을 통해 시편의 인장 표면에 도입하였다. 흐름 속도를 조절하여 시편에 부분 습/건조 조건을 이루었다. 파이프 단면은 카트리지 히터 및 열 전달 유체를 이용하여 내부적으로 가열되었으며 시험 온도는 160F로 조절되었다. 시험은 100시간의 기간동안 실행되었으며 그 루, 시험 시편을 시각적 검사를 하였으며 그 결과는 다음과 같다:

<397>

재료	미네랄 처리	미네랄 처리시간(분)	크랙의 평균 수	평균 총 크랙 길이(In)
AISI 304	무	0	8.7	1.373
AISI 304	유	5	2.7	0.516
AISI 304	유	15	4.3	1.330

<398> 본 발명의 미네랄화 처리는 발생하는 크랙의 수와 길이를 효과적으로 감소시켰다.

<399> 실시예 31

<400> 본 실시예는 통상적인 크로메이트 처리와 비교하여 본 발명에 따라 처리된 아연 도금된 파킹 브레이크 도관 말단 핏팅 슬리브의 향상된 내열 및 내식성을 나타낸다.

<401> 열 노출 시간 및 내식성(ASTM B-117 염 분무 노출)

		주위 (70F)			200F/15분			400F/15분			600F/15분			700F/15분		
		제1 화 이 트	제1 레 드	페 일 드 레드	제1 화 이 트	제1 레 드	페 일 드 레드	제1 화 이 트	제1 레 드	페 일 드 레드	제1 화 이 트	제1 레 드	페 일 드 레드	제1 화 이 트	제1 레 드	페 일 드 레드
아연 도금된 대조군	평균	24	136	212	24	204	276	24	123	187	24	119	204	24	60	162
CM* 아연 세정 안함	평 균	72	520	1128	72	620	1148	72	340	464	72	220	448	48	99	264
CM* 아연 공정 A (실란)	평 균	72	736	1216	72	716	1320	72	295	1084	72	271	448	48	83	247
아연 클리어 크로메이트	평 균	48	128	239	48	127	262	24	84	181	24	84	153	24	52	278
아연 옐로우 크로메이트	평 균	420	1652	2200	424	1360	1712	48	202	364	24	93	168	24	24	170
아연 올리브 드랩 크로메이트	평 균	312	1804	2336	294	1868	2644	48	331	576	36	97	168	24	76	236

* 본 발명의 방법에 따라 음극처리됨

+ 상기 각 값은 각 시료 6개의 평균을 나타냄

약 1.5인치 길이 x 약 0.50인치 직경으로 측정되는 원형 아연 도금된 도관 말단-핏팅 슬리브는 6개의 그룹으로 나뉘어졌다. 한 그룹은 후속 표면처리가 주어지지 않았다. 한 그룹은 상업적으로 이용가능한 클리어 크로메이트 전환 코팅제로 처리되었으며, 한 그룹은 옐로우 크로메이트 전환 코팅제로 처리되었으며 그리고 한 그룹은 올리브-드랩 크로메이트 전환 코팅제로 처리되었다. 두 그룹은 탈이온수 및 10중량% N 소듐 실리케이트 용액을 포함하는 배스에서 12.0볼트(70-80℃)로 15분동안 음극으로 하전되었다. 음극 하전된 그룹중 하나는 더 이상의 처리없이 건조되었다. 다른 그룹은 탈이온수, 1,2 비스 트리에톡시실일에탄(Aldrich에 의해 상업적으로 공급됨) 2부피%를 함유한 탈이온수내에 용해된 변성 에탄올 10중량%를 함유하는 용액, 및 에폭시 실란(OSF Specialties에 의해 Silquest A-186으로 상업적으로 공급됨) 2부피%를 함유한 탈이온수내에 용해된 변성 에탄올 10중량%를 포함하는 용액으로 성공적으로 세정되었다.

6개 그룹의 비품들은 각각 세분되어 (A)증강되지않은 온도, (B)200°F, 15분, (C)400°F, 15분, (D)600°F, 15분, 혹은 (E)700°F, 15분동안 노출되고 결함이 생길때까지 ASTM-B117의 염 분무로 시험되었다. 결과를 상기에 나타내었다.

실시예 32

본 실시예는 후-처리가 따르는 본 발명의 방법을 포함하는 공정을 나타낸다. 후-처리는 수용해성 혹은 분산가능한 화합물을 포함하는 수성 매체로 전 처리된 물품에 접촉시키는 것을 포함한다.

본 발명의 방법은 탈이온수 2.8L를 함유하는 공정탱크에 N. 소듐 실리케이트 용액 349.98g을 첨가하여 제조된 전해질에서 수행되었다. 상기 용액을 5-10분동안 혼합하였다. 염화 제이철 0.1021g을 탈이온수 352.33g에 혼합하였다. 그 다음 두 용액, 소듐 실리케이트 및 염화 제이철을 교반하면서 공정탱크에서 혼합하였다. 탈이온수를 상기 탱크에 첨가하여 최종 부피 용액 3.5L로 제조하였다. ACT 아연(전기도금된) 패널을 약 15분의 기간동안 음극으로서 전해질내에 침지하였다. 양극은 백금 클래드 니오븀 메쉬를 포함하였다.

<410> 표기된 양의 화합물을 탈이온수에 첨가하여 하기 후-처리 매체를 제조하였다:

<411> A) 지르코늄 아세테이트(200g/L)

<412> B) 지르코늄 옥시 클로라이드(100g/L)

<413> C) 칼슘 플루오라이드(8.75g/L)

<414> D) 알루미늄 니트레이트(200g/L)

<415> E) 망그네슘 술페이트(100g/L)

<416> F) 주석(11) 플루오라이드(12g/L)

<417> G) 아연 술페이트(100g/L)

<418> H) 티타늄 플루오라이드(5g/L)

<419> I) 지르코늄 플루오라이드(5g/L)

<420> J) 티타늄 클로라이드(150g/L)

<421> K) 염화제일주석(20g/L)

<422> 후-처리된 아연 패널의 내식성은 ASTM B-177에 따라 시험되었다. 시험 결과를 하기에 나타내었다.

<423>

	시간, 제1 화이트	시간, 제1 레드	실패
지르코늄 아세테이트 Zn	5	96	96
지르코늄 옥시클로라이드 Zn	5	120	120
칼슘 플루오라이드 Zn	24	96	96
알루미늄 니트레이트 Zn	24	144	240
마그네슘 술페이트 Zn	24	264	456
주석 플루오라이드 Zn	24	288	312
아연 술페이트 Zn	5	96	96
티타늄 플루오라이드 Zn	24	72	72
지르코늄 플루오라이드 Zn	24	144	264

<424>

실시예 33

<425> 본 실시예는 본 발명의 방법을 수행하는데 사용된 전해질(혹은 배쓰)에 도펀트의 첨가를 나타낸다. 각 하기에 서, 공작물은 음극을 포함하며 양극은 백금 클래드 니오븀 메쉬를 포함한다. 전해질은 실시예 32 방법에 따라 제조되었으며, 표기된 양의 도펀트가 첨가되었다. 아연, 철 혹은 304 스테인리스강을 포함하는 ACT 시험 패널이 상기 전해질에 침지되고 표기된 전류가 도입되었다.

도펀트 (지르코늄 아세테이트 배쓰, 200/L)						
패널	Zn	Zn	Fe	Fe	30455	30455
분	전류 (A)	전류 (A)	전류 (A)	전류 (A)	전류 (A)	전류 (A)
0	13.1	13.3	12.9	12.4	12.0	11.8
15	13.2	13.0	12.1	11.6	11.1	11.1
배쓰 온도	74-76 C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
도펀트 (지르코늄 옥시 클로라이드 배쓰, 100g/L)						
0	11.2	11.2	11.3	11.1	10.5	11.2
15	10.9	10.5	10.3	10.1	10.0	10.6
배쓰 온도	74-76 C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
도펀트 (칼슘 플루오라이드 배쓰, 8.75g/L)						
0	11.2	11.0	11.0	10.7	9.2	12.1
15	11.0	10.8	10.4	9.7	9.0	11.5
배쓰 온도	74-76 C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
도펀트 (알루미늄 니트레이트 배쓰, 200g/L)						
0	12	12.9	12.5	12.2	11.8	11.4
15	13.3	12.7	12	11.7	11.1	11
배쓰 온도	74-76 C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
도펀트 (마그네슘 술페이트 배쓰, 100g/L)						
0	11.1	10.6	10.2	10.8	11.3	11.8
15	10.5	9.9	9.9	10.5	10.6	10.9
배쓰 온도	74-76 C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
도펀트 (주석 플루오라이드 배쓰, 12g/L)						
0	11	12.1	11.6	11.3	10.5	10.7
15	11.1	11.4	10.8	10	9.4	9.4
배쓰 온도	74-76 C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
도펀트 (아연 술페이트 배쓰, 100g/L)						
0	11.3	10.9	9.9	9.3	8.5	9.3
15	10.1	9.7	8.9	8.3	7.9	8
배쓰 온도	74-76 C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
도펀트 (티타늄 플루오라이드 배쓰, 5g/L)						
0	12	12.8	12.1	13.3	12.9	12.7
15	12.4	12.4	11.6	12.9	12.1	11.8
배쓰 온도	74-76 C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
도펀트 (지르코늄 플루오라이드 배쓰, 5g/L)						
0	11.3	11.9	12.1	12.1	11.7	11.4
15	11.8	11.7	11.5	11.3	10.8	10.7
배쓰 온도	74-76 C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
도펀트 (티타늄 (III) 클로라이드 배쓰, 150g/L)						
0	11.0	8.8	9.3	10.0	10.2	10.2
15	9.4	8.0	8.6	9.3	8.9	8.4
배쓰 온도	74-76 C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
도펀트 (염화제일주석 배쓰, 20g/L)						
0	10.7	10.2	9.5	9.7	9.6	9.3
15	9.3	9.1	8.8	8.6	8.3	7.9
배쓰 온도	74-76 C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76

<426>

<427>

실시예 34

<428>

본 실시예는 실러(sealer)(예를들어, Ethone(R) Sealer)의 적용에 앞서 산 세정(rinse)으로 미네랄화된 표면의 활성화를 설명하고 있다. 약 1.23인치 길이 및 직경 약 5/8인치로 측정된 아연 도금된 저탄소 강 원형 스크류 머신드 도관 말단 피팅(end fitting) 슬리브는 아연 도금을 제거하기 위해 스트립된 다음, 실험실용 크기의 도금 베럴에서 다시 도금되고 미네랄화되었다. 미네랄화 슬리브는 시트르산(그룹 A) 혹은 질산(그룹 B) 중 하나로 침지 후-처리되었으며 상업적으로 이용 가능한 실러(Ethone(R) C-23)가 적용되었다. 24시간 후에, 밀봉된 슬리브를 ASTM B-117 염 분무 노출 시험에 적용하였다. 그룹 A는 백색 녹이 관찰될 때까지 약 144시간동안 ASTM B-117에 노출되는 한편, 그룹 B은 백색 녹이 나타나기 전에 약 120시간동안 노출되었다.

<429>

미네랄화는 하기의 매개변수를 사용하여 실험실 크기 공정 라인으로 수행되었다.

<430>

탱크 용량: 25 갤론

<431>

배향(orientation): 6 X 12 인치 미니-배럴 스틸링(sterling)

<432>

양극: 백금 도금된 니오븀 메쉬

- <433> 작업 구역(work area): 736 평방인치
- <434> 작업 종류:아연 도금된 도관 말단-피팅(fitting) 슬리브
- <435> 작업량: 184 피스(piece)
- <436> 실행 시간: 15분
- <437> 실행 전압: 12.0 볼트
- <438> 결과 전류: AVG 28암페어
- <439> 실행 온도: 78-79.5℃
- <440> 전해질 용액: 탈이온수, 철 도판트(dopant) 함유 실리콘이트 용액 10중량%
- <441> 전력 공급: Aldonex 모델 T-224-7.5 CR-CCV
- <442> 미네랄화 후-처리 방법은 Bacote® 20 암모늄 지르코닐 카보네이트 용액 20중량%에 5초동안 담근후, 주위 온도에서 15초 동안 전향 순환되고 15초 동안 역향 순환되는 New Holland Medel K-11 스펀 건조기에서 30초동안 스펀 건조되어 수행되었다. 다음 표는 실시예에서 수행된 방법의 각 단계에 대한 시간 및 온도를 열거하고 있다.

<443>

그룹 A		
공정 단계	시간(분)	온도(℃)
HCl 15부피%에 용해된 아연 스트립	5분	20℃
탈이온수 세정	5초	20℃
탈이온수 세정	5초	20℃
알칼리 아연 도금(~90A)	20분	20℃
정제 H ₂ O 세정	30초	20℃
탈이온수 세정	30초	20℃
미네랄화 ~28A(12V)	15분	78-79.5℃
스핀 건조(2)	60초	주위온도
B 후-처리	5초	20℃
Bacote® 20 스펀 건조	30초	주위온도
25중량% 질산으로 활성화	5초	20℃
스핀 건조	30초	주위온도
Enthone(R) C-23 밀봉	90초	55℃
스핀 건조	30초	주위온도
오븐 경화	10분	80℃

<444>

그룹 B		
공정단계	시간(분)	온도(℃)
HCl 15부피%에 용해된 아연 스트립	5분	20℃
탈이온수 세정	5초	20℃
탈이온수 세정	5초	20℃
알칼리 아연 도금(~90A)	20분	20℃
정제 H ₂ O 세정	30초	20℃
탈이온수 세정	30초	20℃
미네랄화 ~28A(12V)	15분	78-79.5℃
스핀 건조(2)	60초	주위온도

Bacote® 20 후-처리	5초	20℃
스핀 건조	30초	주위온도
시트르산 5wt%로 활성화	30초	20℃
스핀 건조	30초	주위온도
Ethone(R) C-23 밀봉	90초	55℃
스핀 건조	30초	주위온도
오븐 경화	10분	80℃

<445> 실시예 35

<446> 본 실시예는 양극이 니켈 메쉬를 포함하는 본 발명의 방법을 수행하는 것에 대해 설명하고 있다. 음극은 ACT 전기 아연도금된 패널을 포함하였다.

<447> 전해질은 N.소듐 실리케이트 용액 349.98g, FeCl₃ 0.1021g 및 용액의 총 부피가 3.5L되기에 충분한 탈이온수를 배합하여 제조되었다. 아연 패널은 각각 15분 동안 실행되고 세정하지 않고 건조하기 위해 장치되었다. 각각이 실행되기 전에, 그리고 패널이 완전히 건조된 후에, 아연 패널을 칭량하여 전기화학 처리도중에 음극에 의해 얻어진 중량 증가를 측정하였다. 또한, 니켈 메쉬 양극은 실험의 개시에 10번 실행 후에, 20번 실행 후에 그리고 23번 실행 후에 칭량되었다. 이는 양극의 중량 증가를 계산할 수 있도록 한다. 전압은 실시되는 모든 경우에 12.0V로 설정하였다.

<448> 23번 실행이 완결된 각각의 데이터를 다음 표에 나타내었다. 하기의 데이터는 전극 사이를 통과하는 전류 및 전압이 실행 전반에 걸쳐 안정하게 유지됨을 나타낸다.

<449> 표: 소듐 실리케이트 전해질에서 니켈 메쉬 양극 및 아연 음극을 사용한 다중 실행

<450>

실행 #	전류 (A)		볼트미터(V)		음극 중량 변화 (g)
	개시	종말	개시	종말	
1	12.7	13.9	8.40	6.88	0.014
2	13.5	13.3	10.32	10.15	0.037
3	13.1	13.2	10.58	10.14	0.032
4	12.6	12.8	10.30	9.91	0.016
5	12.7	13.2	10.04	10.04	0.016
6	13.5	14.0	9.68	9.63	0.037
7	13.3	13.8	9.03	9.72	0.038
8	13.4	13.7	9.38	9.44	0.035
9	13.3	13.6	9.76	8.96	0.038
10	9.0	9.2	10.45	10.34	0.035
11	11.0	11.7	10.06	9.96	0.027
12	10.8	11.8	9.97	9.60	0.033
13	11.2	11.9	10.13	9.87	0.014
14	11.7	12.0	9.96	10.09	0.029
15	11.4	12.0	9.60	9.44	0.030
16	11.7	12.1	10.15	9.94	0.030
17	12.1	12.4	9.82	10.10	0.028
18	12.1	12.4	10.33	10.26	0.031
19	11.7	12.2	10.77	10.28	0.030
20	11.9	12.3	10.37	10.16	0.029
21	8.4	9.4	8.85	9.10	0.002
22	9.7	9.9	10.53	10.57	0.022
23	9.4	10.0	10.39	10.52	0.022

- <451> 실시예 36A-36C는 전동기 제조에 사용되는 성분 및 조립 부품을 처리하는데 본 발명의 방법을 사용하는 것에 대해 설명하고 있다.
- <452> 실시예 36A
- <453> 본 실시예는 전동기 라미네이트 스택(laminate stack)을 포함하는 조립물을 처리하는데 본 발명의 방법의 사용하는 것을 설명하고 있다.
- <454> 기계적으로 함께 제조된 13개의 개별적인 라미네이트 및 고 실리콘 강철 합금을 포함하는 직경 2.75 인치 X 두께 0.40 인치의 전동기 라미네이트 스택은 15분 동안 80℃에서 12볼트의 직류(9-10암페어; 평균 9.75암페어)로 처리되었다. 처리는 N 소듐 실리케이트(PQ Corp) 10중량% 및 염화제이철 0.001중량%를 함유하는 미네랄 용액 25갤론을 함유하는 탱크에서 수행되었다. 치수 안정화(dimensionally stable)된 백금으로 코팅된 니오븀 메쉬 양극이 사용되며 라미네이트 스택은 라미네이트 스택의 중심 구멍을 통해 삽입된 구리 고리로 이를 매달아 음극적으로 연결되었다. 처리 완료후에, 과량 용액은 라미네이트 스택을 주위온도에서 실험실용 크기 6인치 베스킷 New Holland 스핀 건조기로 30초 전향 및 30초 역향 스피닝 순환시켜 제거하였다. 라미네이트 스택은 후속적으로 비스(트리에톡시실릴)에탄(Gelest, Inc로부터 이용가능한 CAS#16068-37-4) 2부피% 및 에틸 알콜(10중량%) 98부피% 및 탈이온수(90중량%)를 포함하는 용액에 5초동안 담근 다음, 과량 용액을 제거하기 위해 미리 상기 지시된 바와 같이 스피닝되었다. 라미네이트 스택은 그 후, 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(Gelest, Inc로부터 이용가능한 CAS# 3388-04-3)을 함유하는 것을 제외하고 제 1용액과 비슷하게 제조된 제 2실란 용액에 담구었다. 과량 용액의 스피닝하여 제거하고, 실온에서 1시간동안 건조한 후에, 라미네이트 스택은 완전한 피복도를 얻기 위해 담그고 과량 용액을 떨어뜨린 후 상기에 개시된 New Holland 스핀 건조기로 스피닝시켜 에폭시 탑코우트(B18-Magni Industries)를 채운 금속 입자성 물질을 피복하였다. 코팅물질은 90℃의 실험실용 대류 오븐에서 10분동안 경화한 다음 205℃에서 20분동안 경화하였다. 라미네이트 스택은 그 후, ASTM-B117 방법을 통해 총 500시간동안 염 분무 노출(salt fog exposure)시켜 내부식성을 평가하였다. 168시간의 노출시, 5%미만의 표면에서 어떠한 적색의 생성물이 존재하였다. 500시간의 노출시, 25%의 표면에서 가장자리의 부식 및 라미네이트 스택의 내부에 주로 적색의 부식이 존재하며, 코팅 접착제의 손실은 없었다.
- <455> 실시예 36B
- <456> 본 실시예는 용융 금속 접착성을 감소시키기 위한 본 발명의 방법으로 제조된 표면의 사용을 설명하고 있다.
- <457> 고 실리콘 강을 포함하는 직경 2.75인치의 단일 모터 코어 라미네이트를 15분 동안 75-77℃에서 12볼트의 직류(4.8-10.7암페어; 평균 6.4암페어)로 처리하였다. 처리는 N 소듐 실리케이트(PQ Corp) 및 염화제이철 0.001중량%를 함유하는 미네랄 용액을 포함하는 1.8리터 비이커에서 수행되었다. 2개의 강철 양극(표준 3 X 6 냉각 압연강 시편, ACT Laboratories)이 사용되며 깨끗한 라미네이트는 구리선에 고정되고 라미네이트의 가장자리에 연결된 스테인리스 강 게이터(gator) 클립에 라미네이트를 매달아 음극적으로 연결하였다. 처리 완료후에, 과량 용액은 라미네이트를 실온에서 New Holland 스핀 건조기 실험실용 6인치 베스킷에서 30초 전향 및 30초 역향 스피닝 순환시켜 제거하였다. 라미네이트는 후속적으로 비스(트리에톡시실릴)에탄(Gelest, Inc로부터 이용가능한 CAS#16068-37-4) 2부피%, 에틸알콜(10중량%)용액 98중량% 및 탈이온수(90중량%)를 포함하는 용액에 5초동안 담근 후에, 상기된 바와 같이 스피닝시켜 과량의 용액을 제거하였다. 그 후, 라미네이트를 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(Gelest, Inc로부터 이용가능한 CAS# 3388-04-3)을 포함하는 것을 제외하고 제 1용액과 동일하게 제조된 제 2실란 용액에 담구었다. 실온에서 1시간동안 과량 용액을 스피닝시켜 건조한 후에, 라미네이트를 완전한 피복도를 얻기 위해 담그고 과량의 용액을 떨어뜨린 후, 사기에 개시된 New Holland 스핀 건조기로 스피닝하여 고온 탑코우트 시스템(B68/B70-Magni Industries)을 채운 금속 입자성 물질을 피복하였다. 코팅은 90℃의 실험실용 대류 오븐에서 10분동안 경화된 다음 288℃에서 30분동안 경화되었다. 그 후, 라미네이트는 용융 알루미늄과의 접촉을 위하여 내성이 평가되었다. 알루미늄 합금(Alcanal 801737)을 약 1500℃의 용융도가니에서 용융하였다. 탑코우트된 라미네이트를 용융 알루미늄 속에 모멘터리리 하프-방식(momentarily half-way)으로 담근 다음, 라미네이트에 점착된 알루미늄이 관찰되지 않을 때까지 제거하였다. 담금은 알루미늄이 라미네이트의 가장자리를 피복하며 담근 가장자리를 따라 라미네이트 슬롯(slot)을 채우는 것이 관찰된 후에 5초의 간격으로 반복되었다. 라미네이트를 냉각시킨후에, 알루미늄 코팅을 라미네이트의 가장자리로부터 수동적으로 벗겨낼 수 있으며 라미네이트 탑 코우트가 절충되지 않는 것이 관찰되었다. 이 적용은 본 발명이 강 라미네이트와 용융 알루미늄 사이의 차단벽을 형성하기 위해 사용될 수 있음을 설명하고 있다.

- <458> 실시예 36C
- <459> 본 실시예는 조립물을 부분적으로 처리하기 위한 본 발명의 방법을 설명하고 있다. 기계적으로 제조되고 모의 축에 조립된 독립 라미네이트(고 실리콘 강 합금)를 포함하는 직경 2.75인치 X 길이 6인치의 모터 라미네이트 코어 조립 부품의 가장자리를 15분 동안 75-80℃에서 12볼트의 전류(6-7암페어: 6.75평균 암페어)로 처리하였다. 처리는 10% N 소듐 실리케이트(PQ corp) 10중량% 및 염화제이철 0.001중량%를 포함하는 미네랄 용액 25갤론을 함유하는 탱크에서 수행되었다. 치수 안정화된 백금으로 코팅된 니오븀 메쉬 양극이 사용되었다. 조립품은 음극적으로 연결된 버스 바(bus bar)에서 수동적으로 회전되며 위치되어 코어의 외부 0.5인치의 한쪽 벽만이 용액에 있으며 조립 부품이 회전되면서 미네랄화되었다. 처리완료 후에, 과량 용액은 라미네이트 스택을 실온에서 New Holland 스핀 건조기 실험실용 6인치 베스킷에서 30초 전향 및 30초 역향 스핀 순환시켜 제거되었다. 코어의 외부 표면(미네랄화 부분)은 조립품의 끝에서 보여지는 것과 같이 코어의 중심과 가시적으로 구별된다.
- <460> 실시예 37
- <461> 본 실시예는 리벳(rivet) 표면의 유연성, 점착성 및 내부식성 형성하기 위한 본 발명의 방법의 사용을 설명하고 있다.
- <462> 직경 18인치 X 길이 36인치의 도금 베럴에 0.2-0.3 밀(mi) 아연 도금으로 미리 도금된 리벳 150 파운드를 장입하였다. 각 리벳은 직경 헤드 0.75인치, 직경 축 0.25인치 및 총 길이 1.05인치를 가졌다. 상기 리벳은 75℃에서 30분동안 직사각형 탱크에서 180갤론의 용액으로 미네랄화 처리되도록 하였다. 온도는 Chromalox Heater(NWHIS-18-075P-E4XX)를 통한 외부 흐름으로 유지되었다. 직류는 Aldonex Ultimatic DC Power Supply(Model T_412-20CFR_COV)에 의해 12볼트로 공급되며 102-126암페어(평균 113 암페어)의 범위이다. 베럴(barrel)은 음극적으로 연결되고 양극은 포물선 모양의 탱크에서 배열된 치수 안정화된 백금으로 코팅된 니오븀 메쉬로 구성되며 베럴은 부분적으로 벽면과 하부의 양극에 의해 둘러싸였다. 미네랄화 처리 완료후에, 베럴은 30초동안 용액의 밖에서 회전하여 과량 용액을 배출시킨 다음 30초동안 탈이온수 린스(rinse)에서 회전시키고 다시 용액 밖에서 회전시키면서 배출시켰다. 그 후, 리벳은 표준 상업용 크기의 딥-스핀(dip-spin) 베스킷 속으로 베럴로부터 비워내고 과량 용액을 New Holland K-90 스핀 건조기로 30초 전향 순환 및 30초 역향 순환하여 스피닝 제거하였다. 리벳은 후속적으로 비스(트리에톡시실릴)에탄(Gelest, Inc로부터 이용가능한 CAS# 16068-37-4) 2부피%, 에틸알콜(10중량%) 98부피% 및 탈이온수(90중량%)를 포함하는 용액에 5초동안 담근 후에 과량 용액을 제거하기 위해 상기한 바와 같이 스피닝하였다. 리벳은 그 후, 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(Gelest, Inc로부터 이용가능한 CAS# 3388-04-3)을 함유하는 것을 제외하고 제 1용액과 비슷하게 제조된 제 2실란 용액에 담겼다. 과량 용액을 스피닝 제거하고 리벳을 스피닝하면서 49-54℃의 온도에서 5분동안 건조되었다. 그 후에 리벳은 에폭시 탑코우트(B17-Magni Industries)를 채운 금속 입자성 물질을 Ronci 딥-스핀 기계를 이용하여 딥-스핀 방법으로 코팅하였다. 코팅은 90℃에서 10분동안, 205℃에서 20분동안 노출 지역을 상업용 벨트 오븐에서 경화하였다. 그 후, 리벳(B17 탑코우트로, B17탑코우트 없이)은 ASTM-B117 방법을 통한 염 분무에 노출로 내부식성을 평가하였다. 결과는 다음과 같다:
- <463> 단지 아연 도금 리벳만: 제 1적색에 소요되는 평균 시간=124 5% 적색에 소요되는 평균 시간=288
- <464> 미네랄 및 실란 층을 가진 리벳: 제 1적색에 소요되는 평균 시간=416 5% 적색에 소요되는 평균 시간=728
- <465> 미네랄, 실란, B17 코우트를 가진 리벳: 제 1적색에 소요되는 평균시간=1184 5% 적색에 소요되는 평균시간=1336
- <466> 실시예 38
- <467> 본 실시예는 본 발명의 미네랄화된 표면을 가진 아연 도금 패널상의 Derriform(R) E(A31) 및 Dorritech(R) Silver(B17)의 점착성을 설명하고 있다. 미네랄화 방법은 실시예 28에 개시된 용액 25갤론내의 두 직사각형의 치수 안정화된 백금으로 코팅된 니오븀 양극 사이에서 각각 4" X 12" 패널을 매달아 수행하였다.____ 미네랄화는 15분동안 70-80℃에서 12볼트의 직류로 달성하였다. 전류는 22-35암페어(평균 27암페어)범위로 하였다. Dorriiform 및 Dorritech는 상업적으로 이용가능한 열 경화된 에폭시 탑코팅제(topcoating)이다. 본 발명의 미네랄화된 표면은 New Holland 스핀 건조기를 사용하는 대신에 고정되도록 매달아 실온 건조하는 것을 제외하고, 실시예 36에 따라 실란으로 행구어 후처리되었다.
- <468> 점착성 시험은 Timius Olsen 기계로 3개의 돔 높이(0.150, 0.200, 0.300인치)에서 수행되며 General Motors GM

6190M에 따라 등급으로 나누었다. 또한 General Motors GM 907P에 따른 교차 접착성이 평가되었다. 시험 절차 GM6190 및 GM907P가 참고문헌으로 본 발명에 편입되었다. 접착성은 표준 3M 610 테이프를 적용하고 제거함으로써 시험되었다.

- <469> 각 코팅제 중 하나의 4 X 12-인치 패넬을 에폭시 코팅제로 코팅한 다음 열경화되었다. 상기 샘플은 그 후, 0.150, 0.200 및 0.300 인치에서 반구형으로 되며 GM6190M에 따라 접착성을 평가 시험하였다. 상기 샘플은 모두 교차되었고 기록된 GM9071P에 따라 나누었다.
- <470> 도료 마무리에 있어 GM9071P 테이프 접착성에 따라 시험된 접착성 평가는 코팅 시스템 전처리로 인해 어떠한 도료가 제거되지 않았음을 보여준다. 이 시험은 어떠한 포밍(foamong) 혹은 벤딩(bending)되지 않는 필름의 결과를 나타내고 있다.
- <471> 타원형의 형태로 그려지는 패넬은 GM6190M에 따라 평가되었으며, Olsen 컵핑(cupping) 기계의 경우 광학 표준의 도료 손실을 나타낸다. 이 접착성 시험은 도료 마무리의 경우 GM9071P 테이프 접착성보다 훨씬 엄격하다. 평가를 기준으로 실란 린스를 이용한 본 발명의 미네랄화 방법은 접착성을 증가시키며 상기 개시된 사항을 만족한다.
- <472> 실시예 39
- <473> 본 실시예에는 본 발명의 방법에 따라 형성된 표면의 유동성, 내부식성 및 2차 처리 허용오차를 설명하고 있다.
- <474> 실험용 크기 스틸링 직경 6인치 X 길이 12 인치의 도금 베럴에 0.2-0.3mil) 아연 도금으로 미리 도금된 200 파킹 브레이크 케이블 도관 말단-피팅 슬리브를 장입하였다. 각 원통형 슬리브는 길이 약 1.5인치 및 직경 약 0.5인치로 측정되었으며 약 4.0 평방인치의 표면적을 가졌다. 슬리브는 75℃의 온도에서 15분동안 직사각형 탱크에서 25갤론의 용액으로 미네랄 처리되도록 하였다. 직류는 Aldonex DC Power Supply로 12볼트로 공급되었으며 20-32암페어(평균 24암페어) 범위로 하였다. 베럴은 음극적으로 연결되었으며 치수 안정화된 백금으로 코팅된 니오븀 메시 양극이 사용되었다. 미네랄 처리후에, 베럴은 30초동안 용액의 밖에서 회전하여 과량 용액을 배출시킨 다음 6인치의 실험실용 New Holland 스핀 건조기 속으로 베럴로 부터 비워내고 과량 용액을 30초 전향 순환 및 30초 역향 순환하여 스피닝 제거하였다. 슬리브의 절반이 후속적으로 비스(트리에톡시실릴)에탄(Gelest Inc로부터 이용가능한 CAS#16068-37-4) 2부피%, 에틸알콜(10중량%)용액 98부피% 및 탈이온수(90중량%)로 구성되는 용액에 5초동안 담근 후에 과량 용액을 제거하기 위해 상기된 바와 같이 스피닝하였다. 그 후, 슬리브는 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(Gelest Inc로부터 이용가능한 CAS#3388-04-3)을 함유하는 것을 제외하고 제 1용액과 비슷하게 제조된 제 2실란 용액에 담구었다. 과량 용액을 스피닝 제거하고 슬리브를 실온에서 스피닝하면서 5분동안 실온에서 건조하였다. 슬리브의 다른 절반은 Bacote 20(Magnesium Elektrin) 20중량%의 용액, 암모늄 지르코닐 카보네이트를 함유하는 용액에서 5초동안 담근후에; 상기한 바와 같이 스피닝되었다. 그 후에, 상기된 2개의 그룹 중 각 슬리브는 2개의 하위그룹으로 나누고 각 하위 그룹은 다음의 탐코우트(A) 후속적으로 수성 에폭시 탐코우트(W86-Magni Industries) 클리어; 및 (B)후속적으로 Neorez R9637(Zeneca Resin) 80.5중량%, N 소디움 실리케이트(PQ Corp) 6.5중량% 및 탈이온수 13.0중량%를 함유하는 수성 폴리우레탄 탐코우트 클리어 중 하나로 피복되었다. 코팅은 상기된 New Holland 스핀 건조기를 사용하여 덩-스핀을 통해 적용되었다. W86 코팅은 실험실용 대류 오븐으로 90℃에서 10분동안, 177℃에서 30분동안 경화되었다. 폴리우레탄 코팅은 실험실용 대류 오븐으로 60℃에서 10분동안, 125℃에서 30분동안 경화되었다. 게다가, 상기 개시된 실란 린스를 갖는 슬리브의 비교 그룹이 상기 개시된 바와 같이 제조되었으나 또한, 제조 처리에 내성을 갖는 코팅 시스템의 성능을 평가하기 위해 도선에 크립프(crimp)되었다. 또한 2개의 부가적인 코팅이 크립프된 조건: (C)에폭시 탐코우트(B18-Magni Industries)를 채운 금속 입자성 물질; (D)에폭시 탐코우트(B17-Magni Industries)를 채운 금속 입자성 물질로 시험되었다. B18 및 B17 코팅은 실험실용 대류 오븐으로 90℃에서 10분동안 그후, 205℃에서 20분동안 경화되었다. 슬리브(크립프된 및 크립프되지 않은)는 ASTM-B117 방법을 통해 염 분무 노출에 의한 내부식성을 평가하였다.
- <475> 염 분무 ASTM-B117 시험 결과는 다음과 같다.
- <476> 1)미네랄 + 크립프되지 않은 W86(실란): 제 1백색화에 소요되는 시간=312 제 1적색화에 소요되는 시간=1584 5% 적색화에 소요되는 시간=2112
- <477> 2)미네랄 + 크립프되지 않은 W86(실란): 제 1백색화에 소요되는 시간=312 제 1적색화에 소요되는 시간=1244 5% 적색화에 소요되는 시간=1744
- <478> 3)미네랄 + 크립프된 W86(실란): 제 1백색화에 소요되는 시간=280 제 1적색화에 소요되는 시간>408 5% 적색화

에 소요되는 시간>408

- <479> 4)미네랄 + 크립프되지 않은 PU(실란): 제 1백색화에 소요되는 시간=312 제 1적색화에 소요되는 시간=1456 5% 적색화에 소요되는 시간=1596
- <480> 5)미네랄 + 크립프되지 않은 PU(Bacote 20): 제 1백색화에 소요되는 시간=320 제 1적색화에 소요되는 시간=1460 5% 적색화에 소요되는 시간=1652
- <481> 6)미네랄 + 크립프된 PU: 제 1백색화에 소요되는 시간=320 제 1적색화에 소요되는 시간>408 5% 적색화에 소요되는 시간>408
- <482> 7)미네랄 + 크립프된 B17: 제 1백색화에 소요되는 시간>408 제 1적색화에 소요되는 시간>408 5% 적색화에 소요되는 시간>408
- <483> 8)미네랄 + 크립프된 B18: 제 1백색화에 소요되는 시간>408 제 1적색화에 소요되는 시간>408 5% 적색화에 소요되는 시간>408
- <484> 실시예 40
- <485> 본 실시예는 열경화 에폭시로 탑코우트되는 경우, 본 발명의 방법에 따라 형성된 표면의 유동성, 내부식성 및 2차 처리 허용오차를 설명하고 있다.
- <486> 실험용 크기 스틸링 직경 6인치 X 길이 12인치의 도금 베럴에 0.2~0.3밀 아연 도금으로 미리 도금된 리벳 15파운드가 장입되었다. 각 리벳은 헤드 직경이 0.75인치, 축의 직경이 0.25인치 및 총길이 1.05인치를 가졌다. 리벳은 70-75℃에서 15분동안 직사각형 탱크에서 25갤론의 용액으로 미네랄 처리되도록 하였다. 직류는 Aldonex DC Power Supply를 이용하여 12볼트로 공급되었으며 22-28암페어(평균 24암페어)의 범위로 하였다. 베럴은 음극적으로 연결되었으며 2개의 표준 4인치 X 12인치 냉각 압연강 시편(ACT Laboratories)이 양극으로 사용되며 탱크의 양쪽 벽에 위치되었다. 미네랄 처리후에, 베럴은 용액 밖에서 30초동안 회전 되어 과량 용액을 배출한 다음, 30초동안 탈이온수 린스에서 회전 시키고 다시 용액 밖에서 회전시켜 배출시켰다. 그 후, 리벳은 베럴로부터 표준 상업용 크기 딥-스핀 베스킷속으로 비워지고 과량 용액은 30초 전향 순환 및 30초 역향 순환하여 6인치의 실험실용 New Holland 스팀 건조기에서 스피닝 제거하였다. 리벳은 후속적으로 비스(트리메톡시실릴)에탄(Aldrich Chemical Co.) 2 부피%, 에틸알콜(10중량%)용액 98부피% 및 탈이온수(90중량%)를 포함하는 용액에 5초동안 담금 후에 과량 용액을 제거하기 위해 상기한 바와 같이 스피닝하였다. 리벳은 그 후, 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(Silquest A-186, OSI Specialty)를 함유하는 것을 제외하고 제 1용액과 비슷하게 제조된 제 2실란 용액에 담구었다. 과량 용액을 스피닝 제거하고 리벳을 스피닝하면서 5분동안 실온에서 건조하였다. 그후에 리벳은 Ronci 딥-스핀 기계로 딥-스핀 방법을 이용하여 에폭시 탑코우트(B17-Magni Industries)를 채운 금속 입자성물질을 코팅하였다. 코팅은 90℃에서 10분동안, 205℃에서 20분동안 노출지역을 상업용 벨트 오븐에서 경화하였다. 또한 리벳의 비교 그룹은 동일한 그룹의 아연 도금 리벳으로부터 제조되거나 미네랄 코팅 대신에 황색의 6가 크로메이트 전환 코팅이 나타나며 그후, 마찬가지로 Magni B17로 코팅되었다. 그후, 리벳은 고정된 샘플 및 고정되지 않은 샘플 모두로 프레스보드 블록에서 마운트되었다. 리벳은 ASTM-B117 방법을 통해 염 분무에 노출시켜 내부식성을 평가하였다. 결과는 다음과 같다:(노출 시간)
- <487> 미네랄 + 고정되지 않은 B17: 제 1백색화에 소요되는 평균 시간>3240 제 1적색화에 소요되는 평균 시간>4736 5% 적색화에 소요되는 평균 시간>5400
- <488> 미네랄 + 고정된 B17: 제 1백색화에 소요되는 평균 시간=1680 제 1적색화에 소요되는 평균 시간>5400 5% 적색화에 소요되는 평균 시간>5400
- <489> 크로메이트 + 고정되지 않은 B17: 제 1백색화에 소요되는 평균 시간=928 제 1적색화에 소요되는 평균 시간=2360 5% 적색화에 소요되는 평균 시간=2856
- <490> 크로메이트 + 고정된 B17: 제 1백색화에 소요되는 평균 시간=72제 1적색화에 소요되는 평균 시간=888 5% 적색화에 소요되는 평균 시간=1651
- <491> 상기의 결과는 미네랄 처리가 B17 탑코우트와 관련하여 6가 크로메이트에 비하여 우수한 성능을 제공하며 또한

고정된(staked) 성능으로 나타내어지는 바와 같이 보다 우수한 손실 허용오차를 나타낸다.

<492> 실시예 41

<493> 본 실시예는 미네랄화된 표면에 탑코우트를 포함하는 플루오로중합체의 적용을 설명하고 있다. 다음 5개 종류의 성분을 스틸링 직경 6인치 X 길이 12인치의, 회전하는 미니 베럴을 통해, 70-75℃에서 15분동안 직사각형 탱크에서 25갤론의 용액으로 미네랄 처리되도록 하였다.

<494> A. 길이 4.25인치 직경 5/8인치, 아연 도금 B7 합금 스테드(19조각)

<495> B. 5/8인치 직경, 아연 도금 2H 너트(40조각)

<496> C. 60mm길이 M10 부분적으로 스레드된(threaded) 아연 도금된 10.9 등급 캡 스크류(cap screw)

<497> D. 길이 2.25인치 직경 3/8인치, 완전히 스레드된 아연 도금 등급 8 헥스(hex) 플랜지(flange) 헤드 캡 스크류

<498> E. 길이 2.25인치 직경 3/8인치, 부분적으로 스레드된 아연 도금된 등급 8헥스(hex) 플랜지 헤드 캡 스크류

<499> 그룹 C, D 및 E는 한번 실행하여 처리되었고 그룹 A 및 B는 독립적으로 실행하여 처리되었다. 직류는 Aldonex DC Power Supply를 이용하여 12볼트로 공급되었으며 그룹 C, D 및 E의 실행에 있어 24-30암페어(평균 27암페어) 범위이다. 그룹 A 및 B의 실행 범위는 23-32암페어(평균 27암페어)이다. 베럴은 음극적으로 연결되며 치수 안정화된 백금으로 코팅된 니오븀 메쉬 양극이 그룹 A 및 B의 실행에 사용되었다. 6개의 표준 냉각 압연 강 시편 4인치 X 12인치(ACT Laboratories)을 그룹 C, D 및 E를 포함하여 실행하는 양극에 사용되었다. 미네랄 처리완료 후에, 베럴은 용액 밖에서 30초동안 회전되어 과량 용액을 배출시킨 다음 베럴로부터 실험실용 6인치 New Holland 스핀 건조기속으로 비워내고 과량 용액을 30초 전향 순환 및 30초 역향 순환하여 스피닝 제거하였다. 성분은 후속적으로 비스(트리에톡시실릴)에탄(Gelest Inc로 부터 이용가능한 CAS#16068-37-4) 2부피%, 에틸알콜(10중량%)용액 98부피% 및 탈이온수(90중량%)를 포함하는 용액에 5초동안 담근 다음 과량 용액을 제거하기 위해 상기한 바와 같이 스피닝하였다. 성분은 그 후, 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(Gelest Inc로 부터 이용가능한 CAS# 3388-04-3)을 함유하는 것을 제외하고 제 1용액과 비슷하게 제조된 제 2실란 용액에 담구었다. 과량 용액을 스피닝 제거하고 성분을 스피닝하면서 실온에서 5분동안 건조하였다.

<500> 직경 5/8인치 아연 도금 스테드는 미네랄화되고 상기된 실란 용액으로 행구어지고 플루오로중합체 탑코우트(Whitford에서 공급된 Xylan(R))로 코팅되었다. 모든 캡 스크류는 두개의 크실란 1424/524 탑코우트(점도:49초 #2 Zahn, 72°F)로 코팅되었고 캡 스크류중 하나의 그룹은 크실란 탑코우트 아래에 에폭시(Magni B06J: 점도 49초, #2 Zahn, 72°F)를 채운 금속 프리머(primer) 층을 부가적으로 갖는다. 크실렌의 두개 코팅은 단일한 색상을 얻기 위하여 요구되었다. 표준 너트는 코팅된 캡 스크류에 결합되지 않도록 한다. 염 분무 결과는 다음과 같다.

<501> 아연 도금 상의 크실란 1424/524 + 미네랄 및 실란

샘플 종류	제 1백색 부식에 소요되는 시간	제 1 적색 부식에 소요되는 시간	5% 적색 부식에 소요되는 시간
C	240	624	1272
E	144	936	1752
D	528	1440	2064
D	168	1272	2520
E	144	1104	2064
E	336	1272	2064
평균	260	1108	1956

<503> 아연 도금 상의 크실란 1424/524 + 미네랄, 실란 및 Magni B06J 프리머

샘플 종류	제 1백색 부식에 소요되는 시간	제 1적색 부식에 소요되는 시간	5% 적색 부식에 소요되는 시간
E	624	3456	5376

E	480	3048	4728
E	480	3936	>5616
D	144	3456	>5616
D	144	1368	4008
D	480	2520	4536
평균	392	2964	>4980

<505> * 시험은 염 분무 노출 5616시간에서 중지되었다.

<506> 아연 도금 상의 크실란(스터드와 너트) + 미네랄 및 실란

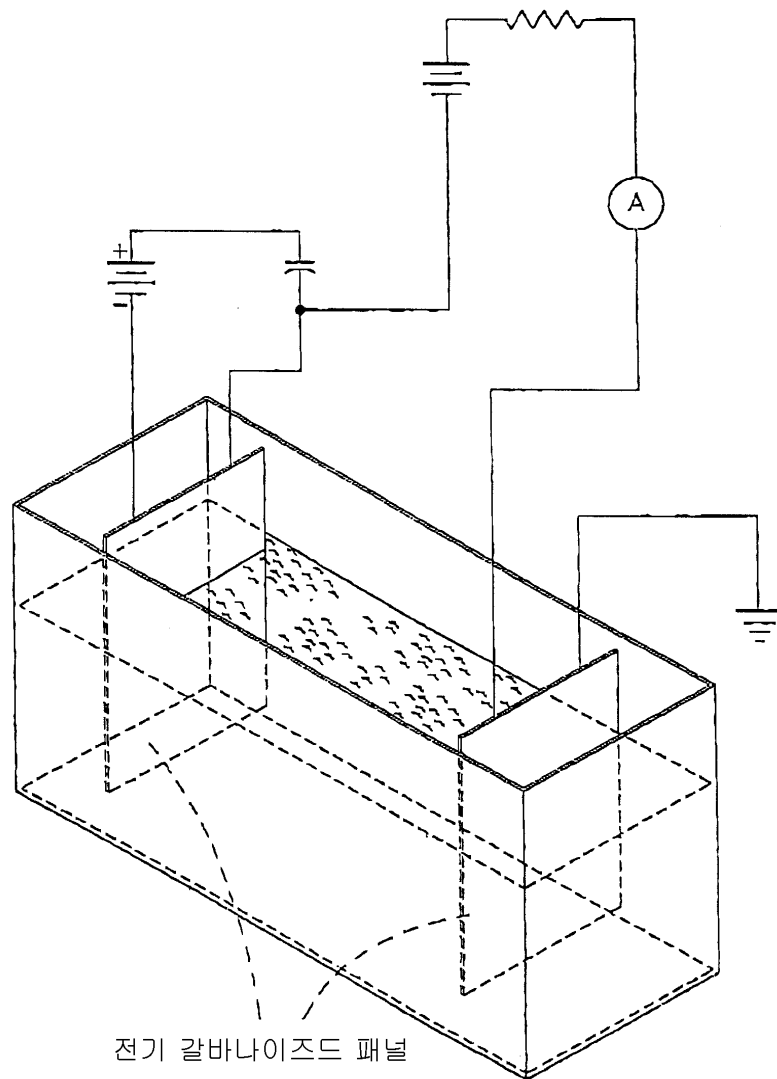
샘플 종류	재 1백색 부식에 소요되는 시간	제 1적색 부식에 소요되는 시간	5% 적색 부식에 소요되는 시간
AB	144**	1056	3072
AB	144**	1056	>4008
AB	48**	1176	3072
AB	288**	1824	>4008
AB	288**	2712	>4008
AB	360**	2928	>4008
평균	212**	1792	>3696

<508> * 시험은 염 분무 노출 4008시간에서 중지되었다.

<509> ** 표면 사이의 모서리 너트의 백색화

도면

도면1



도면2

