



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월02일
 (11) 등록번호 10-1692093
 (24) 등록일자 2016년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C23C 22/34 (2006.01) C23C 22/48 (2006.01)
 C23C 22/53 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7007303
 (22) 출원일자(국제) 2010년09월08일
 심사청구일자 2015년08월24일
 (85) 번역문제출일자 2012년03월21일
 (65) 공개번호 10-2012-0073239
 (43) 공개일자 2012년07월04일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/063178
 (87) 국제공개번호 WO 2011/036058
 국제공개일자 2011년03월31일
 (30) 우선권주장
 09171140.8 2009년09월23일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2006328483 A

(73) 특허권자
 아토테크더치랜드게엠베하
 독일연방공화국데-10553
 베를린에라스무스스트라세20
 (72) 발명자
 사자노프 즈데넥
 체코 46841 탄발드 오크루즈니 524
 베드르니 루카스
 체코 46841 탄발드 나 발칸 561
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 **크롬 및 코발트 미함유 흑색 변환 코팅 제조용 처리 용액**

(57) 요약

본 발명은 부식 방지를 부여하는 흑색 코팅을 생성시키기 위한 크롬- 및 코발트-미함유 처리 용액에 관한 것이다. 본 발명의 처리 용액은 옥소 양이온 또는 착물 할로겐 이온 또는 옥소 양이온과 착물 할로겐 이온의 혼합물, 산화제 및 유기 황 화합물을 함유한다.

(72) 발명자
슈마르츠 콘스탄틴
독일 13593 베를린 오브슈탈레 3

딩베르트 비외른
독일 14129 베를린 폰-루크-슈트라쎬 2아

명세서

청구범위

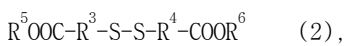
청구항 1

하기를 함유하는, 흑색 크롬- 및 코발트-미함유 변환층을 생성하기 위한 처리 용액으로서,

a) 화학식 $M'O_c^{d+}$ (식 중, c 는 1 내지 3 의 정수이고, d 는 1 내지 3 의 정수임) 의 옥소 양이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 착물 수용성 금속 양이온, 및/또는 화학식 $M''X_a^{b-}$ (식 중, X 는 F, Cl, Br 및 I 로 이루어지는 군에서 선택되고, a 는 3 내지 6 의 정수이고, b 는 1 내지 4 의 정수이고, M' 및 M'' 은 Mn, V, Ti, W, Mo, Zr, B, Si 및 Al 로 이루어지는 군에서 선택됨) 의 착물 할로겐 이온;

b) 하나 이상의 산화제;

c) 하기 화학식 (1) 및 (2) 의 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 유기 황 화합물:



[식 중,

R^1 은 선형 및 분지형 C1-C8-알킬 및 아릴 중에서 선택되고;

R^2 는 H, NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ 및 선형 및 분지형 C1-C4-알킬로 이루어지는 군에서 선택되고;

R^3 및 R^4 는 선형 및 분지형 C1-C8-알킬 및 아릴로 이루어지는 군에서 독립적으로 선택되고;

R^5 및 R^6 은 H, NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ 및 선형 및 분지형 C1-C4-알킬로 이루어지는 군에서 독립적으로 선택됨],

상기 산화제가 과산화물인, 처리 용액.

청구항 2

제 1 항에 있어서, M' 가 Mn, V, Ti, W, Mo 및 Zr 으로 이루어지는 군에서 선택되는 처리 용액.

청구항 3

제 1 항에 있어서, M'' 가 B, Al, Si, Ti 및 Zr 으로 이루어지는 군에서 선택되는 처리 용액.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 $M'O_c^{d+}$ 의 하나 이상의 옥소 양이온 및 화학식 $M''X_a^{b-}$ 의 하나 이상의 착물 할로겐 이온을 함유하는 처리 용액.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 산화제가 과산화수소, 유기 과산화물, 알칼리 금속 과산화물, 퍼보레이트 및 퍼슬페이트, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 처리 용액.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (1) 및 (2) 의 화합물의 라디칼이 하기 중에서 선택되는 처리 용액:

R^1 이 C1-C2-알킬이고,

R³ 및 R⁴ 가 C1-C2-알킬 중에서 독립적으로 선택됨.

청구항 7

제 6 항에 있어서, R³ 및 R⁴ 가 동일한 처리 용액.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 황 화합물이 티오글리콜산, 디티오디글리콜산, 티오락트산 및 3-티오프로피온산으로 이루어지는 군에서 선택되는 처리 용액.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 과산화물이 과산화수소인 처리 용액.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 M'O_c^{dt} 의 하나 이상의 옥소 양이온이 MnO⁺, VO³⁺, VO²⁺, WO₂²⁺, MoO₂²⁺, TiO²⁺, ZrO²⁺ 및 이의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 처리 용액.

청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 M'X_a^{b-} 의 하나 이상의 착물 할로겐 이온이 SiF₆²⁻, TiF₆²⁻ 및 ZrF₆²⁻ 로 이루어지는 군에서 선택되는 처리 용액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 부식성 환경적 영향에 대해 금속 물질 표면을 보호하기 위한 다양한 방법이 종래 기술에서 이용가능하다. 또다른 금속, 예를 들어 아연 및 이의 합금의 코팅으로 보호될 금속 제작품의 코팅은 산업계에 널리 보급되며 확립된 방법이다. 코팅 금속의 부식을 감소시키거나 이를 가능한 한 오래 방지하기 위해서, 특히 아연 또는 이의 합금과 같은 캐소드 보호 베이스 코팅 금속에 대해 변환층이 종종 사용된다. 이들 변환층은 베이스 코팅 금속 또는 이의 합금과, 광범위한 pH 범위에 걸쳐 수성 매질에서 불용성인 반응 용액과의 반응 생성물이다. 이러한 변환층의 예는 인산염 처리층 및 크로메이트 처리층이다.

배경 기술

[0002] 크로메이트 처리층의 경우, 처리되는 표면은 크롬(VI) 이온 함유 산성 용액에 디핑된다. 의문의 상기 표면 이 예를 들어 아연 표면인 경우, 일부의 아연이 용해된다. 여기에서 우세한 환원 조건 하에, 크롬(VI) 은 그 중에서도 수소 전개의 결과로서 보다 알칼리성인 표면 필름에서, 그 중에서도 크롬(III) 히드록시드 또는 약간 수용성인 μ-옥소 또는 μ-히드록소-가교 크롬(III) 착물로서 침전되는 크롬(III) 으로 환원된다. 약간 수용성인 아연 크로메이트(VI) 가 동시에 형성된다. 전체적으로, 전해질에 의한 부식성 공격에 대해 매우 효과적으로 보호하는 폐쇄된, 불투과성 변환층이 아연 표면에 형성된다.

[0003] 크롬(VI) 화합물은 급성 독성 뿐 아니라 높은 발암 가능성을 가져, 이러한 화합물과 관련된 방법에 대한 대체물이 필요하다.

[0004] 3 가 크롬 화합물의 다양한 착물을 사용하는 다수의 방법은 이제 6 가 크롬 화합물을 사용하는 크로메이트화 방법에 대한 대체물로서 확립되고 있다.

- [0005] 3 가 크롬 화합물을 기재로 하는 방법에 대한 대안물로서, 선행 기술은 또한 변환층을 구축하기 위한 다른 금속을 사용하게 하는 방법을 기재하고 있다. 특허 출원 WO 2008/119675 는 무색이며 약간 무지개빛인 층을 유도하는 착물 할로겐 이온 및 옥소 양이온을 함유하는 크롬- 및 코발트-미함유 변환층을 제조하기 위한 처리 용액을 기재하고 있다.
- [0006] 그러나, 선행 기술에서 기재된 이러한 크롬- 및 코발트-미함유 변환층의 불이익은, 이들이 이제까지 간섭 현상을 기반으로 하는 색채에서만 존재해 왔다는 것이다. 이는 사실상 투명하고, 푸르스름하거나, 유색의 무지개빛 및 누르스름한 층을 포함한다.
- [0007] Cr(III)-기재 패시베이션에서 또한 사용되는 바와 같은 염료가 크롬-미함유 변환층의 경우에도 사용될 수 있다.
- [0008] 그러나 Cr(III)-기재 변환층의 경우에서와 같이, 층의 낮은 두께 (≤ 500 nm) 로 인해, 흑색으로 감지되는 색채에 대한 모든 가시 광선의 파장에 걸쳐 충분한 흡수 광이 표면에 의해 반사되지 않는다.
- [0009] Cr(III)-함유 변환층을 기반으로 하는 흑색-착색 방법의 경우, 코발트 또는 철과 같은 전이 금속이 일반적으로 변환층에서 미세, 흑색 안료를 제자리 (in situ) 제조하기 위하여 Co(II) 또는 Fe(II) 또는 Fe(III) 로서 패시베이션에 첨가된다.
- [0010] 이러한 흑색 패시베이션을 생성시키기 위한 처리 용액은 예를 들어 EP 1 970 470 A1 에 기재되어 있다. 상기 처리 용액은 Cr^{3+} 및 Co^{2+} 이온에 추가로 니트레이트 이온 및 둘 이상의 상이한 카르복실산을 포함한다.
- [0011] 철은 철-함유 안료의 혼입에 의해 시스템의 부식 방지가 크게 약화된다는 불이익을 갖는다.
- [0012] 코발트가 시스템이 보다 양호하게 부식 방지되도록 하지만, 이는 특정 조건 하의 건강상 관점에서 문제가 있다는 불이익을 갖는다.
- [0013] 특허 문헌 JP 2005-206872 는 흑색 패시베이션을 생성시키기 위한 Cr^{6+} 이온-미함유 처리 용액을 기재하는데, 상기 용액은 술페이트, 클로라이드, 염소의 옥소산의 이온 및 니트레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 추가 이온과 함께 Cr^{3+} 이온, 및 또한 황 화합물을 함유한다. 이러한 방법으로 생성된 흑색 변환층은 크롬 이온을 함유한다.
- [0014] 문헌 JP 2005-187925 는 Cr^{3+} 이온, 추가의 금속 이온 및 유기 황 화합물을 함유하는 착색 패시베이션 층을 생성시키기 위한 처리 용액을 기재하고 있다. 이러한 방법으로 생성된 흑색 변환층은 크롬 이온을 함유한다.
- [0015] 문헌 JP 2005-187838 은 마찬가지로 흑색 패시베이션 층을 생성시키기 위한 처리 수용액을 기재하고 있는데, 상기 용액은 적어도 Ni 및 Co 에서 선택되는 이온 및 또한 황 화합물을 함유한다. 이러한 방법으로 생성된 흑색 변환층은 니켈 및/또는 코발트 이온을 함유한다.

발명의 내용

- [0016] **발명의 목적**
- [0017] 부식 방지를 증가시키고 아연-함유 표면을 흑색으로 착색시키기 위한 반응 용액 및 방법을 제공하는 것이 본 발명의 목적이며, 상기 용액은 크롬 및 코발트와 같은 독성 금속을 함유하지 않는다.
- [0018] 따라서, 크롬- 및 코발트-미함유 패시베이션의 생태학적 및 직업 위생적 이점을 장식적으로 고품질인 흑색 효과와 조합시키는 방법이 바람직하다.

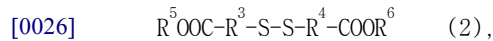
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] **발명의 상세한 설명**
- [0020] 본 발명은 크롬 이온 및 코발트 이온을 함유하지 않는 수성, 산성 매트릭스에서 황-함유 화합물을 사용하는 것을 기반으로 한다. 이러한 처리 용액은 흑색 변환층이 아연 및 이의 합금에서 생성될 수 있게 한다.
- [0021] 본 발명의 처리 용액은 하기를 함유한다:
- [0022] a) 화학식 $M'O_c^{d+}$ (식 중, c 는 1 내지 3 의 정수이고, d 는 1 내지 3 의 정수임) 의 옥소 양이온으로 이루어지

는 군에서 선택되는 하나 이상의 착물 수용성 금속 양이온, 및/또는 화학식 $M''X_a^{b-}$ (식 중, X 는 F, Cl, Br 및 I 로 이루어지는 군에서 선택되고, a 는 3 내지 6 의 정수이고, b 는 1 내지 4 의 정수이고, M' 및 M'' 은 Mn, V, Ti, W, Mo, Zr, B, Si 및 Al 로 이루어지는 군에서 선택됨) 의 착물 할로젠 이온;

[0023] b) 과산화수소, 유기 과산화물, 알칼리 금속 과산화물, 퍼보레이트, 퍼술페이트, 니트레이트, 유기 니트로 화합물, 유기 N-산화물 및 이의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 산화제;

[0024] c) 하기 화학식 (1) 및 (2) 의 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 유기 황 화합물:



[0027] [식 중,

[0028] R^1 은 C1-C8-알킬 (선형 및 분지형), 아릴 중에서 선택되며, C1-C2-알킬이 바람직하고;

[0029] R^2 는 H, 적합한 양이온 (NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) 및 C1-C4-알킬 (선형 및 분지형) 중에서 선택되고;

[0030] R^3 및 R^4 는 C1-C8-알킬 (선형 및 분지형), 아릴 중에서 독립적으로 선택되며, 라디칼 R^3 및 R^4 는 특히 바람직하게는 동일하며 각각 C1-C2-알킬이고;

[0031] R^5 및 R^6 은 H, 적합한 양이온 (NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) 및 C1-C4-알킬 (선형 및 분지형) 중에서 독립적으로 선택되며, 라디칼 R^5 및 R^6 은 바람직하게는 동일함].

[0032] 화학식 (1) 및 (2) 의 적합한 황 화합물을 첨가하는 것은, 심지어 크롬, 철, 코발트 및 니켈의 부재 하에서도 획득하는 변환층의 흑색 착색을 가능하게 한다. 이러한 유형의 화합물 목록은 완전한 것이 아니며 특히, 반응 용액 제조에 사용되는 용액의 조건 하 또는 금속 표면과의 반응 또는 반응 용액의 조건 하에 가수분해 등에 의해 상기 화학식에 상응하는 적합한 화합물을 유리시킬 수 있는 화합물, 예를 들어 이들 화합물의 염 및 에스테르를 포함한다. 가장 바람직한 황 화합물은 티오글리콜산, 3-티오프로피온산, 디티오디글리콜산 및 티오락트산이다.

[0033] 화학식 (1) 및 (2) 의 황 화합물은 본 발명의 처리 용액에 0.2 g/l 내지 500 g/l, 바람직하게는 1 g/l 내지 100 g/l, 가장 바람직하게는 3 g/l 내지 20 g/l 의 양으로 첨가된다.

[0034] 화학식 $M'O_c^{d+}$ 의 옥소 양이온은 바람직하게는, 옥소 양이온이 처리 용액에서 가수분해에 의해 형성되는 이의 니트레이트, 술페이트 및 할라이드 형태로, 본 발명의 처리 용액에 첨가된다. 예를 들어, 지르코닐 술페이트 ($ZrO(SO_4)$) 가 ZrO^{2+} 의 공급원으로서 사용된다.

[0035] 적합한 금속 M' 의 예는 Mn, V, W, Mo, Ti 및 Zr 이다. 적합한 옥소 양이온의 예는 MnO^+ , VO^{3+} , VO^{2+} , WO_2^{2+} , MoO_2^{2+} , TiO^{2+} , ZrO^{2+} 및 이의 혼합물이다. 특히 바람직한 옥소 양이온은 티타늄 및 지르코늄의 옥소 양이온이다. 상기 옥소 양이온은 처리 용액에 0.02 g/l 내지 50 g/l, 바람직하게는 0.05 g/l 내지 10 g/l, 가장 바람직하게는 0.1 g/l 내지 5 g/l 의 양으로 첨가된다.

[0036] 화학식 $M''X_a^{b-}$ 의 착물 할로젠 이온은 이의 금속 염, 바람직하게는 이의 알칼리 금속 염, 특히 바람직하게는 이의 나트륨 및 칼륨 염의 형태로 첨가된다. BF_4^- , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , SiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} 및 이의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 화학식 $M''X_a^{b-}$ 의 착물 할로젠 음이온이 바람직하다. 착물 할로젠 이온 SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} 및 ZrF_6^{2-} 가 특히 바람직하다. 화학식 $M''X_a^{b-}$ 의 착물 할로젠 음이온은 본 발명의 처리 용액에 0.02 g/l 내지 100 g/l, 바람직하게는 0.05 g/l 내지 50 g/l, 가장 바람직하게는 0.1 g/l 내지 10 g/l 의 양으로 첨가된다.

- [0037] 본 발명의 처리 용액은 화학식 $M'O_c^{dt}$ (식 중, M' 은 Mn, V, Ti, W, Mo, Zr 임) 의 하나 이상의 옥소 양이온 또는 화학식 $M''X_a^{bt}$ 의 하나 이상의 착물 할로젠 이온을 함유할 수 있다. 본 발명의 추가의 구현예에서, 처리 용액은 하나 이상의 옥소 양이온 및 하나 이상의 착물 할로젠 이온의 혼합물을 함유한다. 이러한 구현예는, 금속층의 내식성 증가를 야기하기 때문에 바람직하다 (실시예 3 내지 7 참조).
- [0038] 본 발명의 처리 용액에서의 하나 이상의 산화제는 과산화수소, 유기 과산화물, 알칼리 금속 과산화물, 퍼슬페이트, 퍼보레이트, 니트레이트 및 이의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다. 가장 바람직한 산화제는 과산화수소이다. 하나 이상의 산화제가 상기 처리 용액에 0.2 g/l 내지 100 g/l, 바람직하게는 1 g/l 내지 50 g/l, 가장 바람직하게는 5 g/l 내지 30 g/l 의 양으로 첨가된다.
- [0039] 본 발명의 처리 용액의 추가로 바람직한 구현예에서, pH 는 산 또는 염기에 의해 0.5 내지 5.0 범위, 바람직하게는 1.0 내지 3.0 범위, 특히 바람직하게는 1.3 내지 2.0 범위 내의 값으로 조정된다. HNO_3 또는 H_2SO_4 는 바람직하게는 산으로서 사용되며, 수산화나트륨은 바람직하게는 염기로서 사용된다.
- [0040] 본 발명의 처리 용액은, 상기 처리 용액으로 금속 표면을 직접 처리함으로써, 코팅될 기판을 처리 용액에 디핑하거나 기판을 처리 용액으로 플러싱함으로써 부식 방지층을 생성시키는데 사용된다. 디핑 또는 플러싱에 의한 사용은 바람직하게는, 20 내지 100°C 범위, 바람직하게는 30 내지 70°C 범위, 보다 바람직하게는 40 내지 60°C 범위, 특히 바람직하게는 약 50°C 에서의 처리 용액 온도에서 실행된다. 코팅될 기판을 처리 용액에 디핑하거나 상기 처리 용액으로 플러싱함으로써 부식 방지층을 생성시키기 위한 가장 적합한 처리 시간은 다양한 매개변수 (예를 들어 처리 용액의 조성, 처리 온도, 금속 표면 유형 및 원하는 부식 방지 정도) 의 함수로서 가변적이며, 일상적인 실험에 의해 결정될 수 있다. 일반적으로, 처리 시간은 5 내지 180 초의 범위, 바람직하게는 30 내지 120 초의 범위이다.
- [0041] 이러한 방법으로 침착된 흑색 변환층은 아연-함유 표면 상의 아연 부식 산물 형성을 기반으로 양호하게 부식을 방지시킨다.
- [0042] 생성된 흑색 변환층에 의해 부여된 부식 방지에 있어서 추가적인 증가를 얻기 위해서, 기술된 변환층을 통상적인 후-처리 (after-treatment) 공정을 거치게 할 수 있다. 이는 예를 들어 실리케이트, 유기관능 실란 및 나노크기 SiO_2 , 및 또한 중합체 분산액에 의한 밀봉을 포함한다.
- [0043] 후속 처리에 의해 생성된 밀봉층은 기저 변환층의 방벽 작용을 향상시켜, 전체 코팅 시스템에 의해 부여된 부식 방지를 추가적으로 향상시킨다.
- [0044] **실시예**
- [0045] **비교예**
- [0046] 0.25 중량% 의 지르코닐 술페이트 용액 800 ml 를 교반하면서 13.6 g/l 의 칼륨 헥사-플루오로티타네이트와 혼합하고, 상기 혼합물을 30 분 동안 격렬하게 교반하였다. 용액을 이후 1000 ml 로 만들었다. 상기 용액을 물과 1:4 의 비로 희석 (1 l 의 용액 + 3 l 의 물) 한 후, 1 l 의 과산화수소 용액 (10 중량%) 에 추가하였다.
- [0047] pH 를 NaOH 로 50°C 에서 pH 1.6 으로 조정하였다.
- [0048] 적합한 전처리 후, 저합금강 시트를 알칼리 아연-도금 전해질 중 10 μm 의 아연으로 코팅하였다 (Protolux® 3000, Atotech Deutschland GmbH 사 제품, 12 g/l 의 아연 및 120 g/l 의 NaOH 함유).
- [0049] 아연-도금 후, 금속 시트를 행구고 상기 제조된 처리 용액에 직접 디핑하였다. 부드럽게 휘저으면서 60 초의 처리 시간을 준 후, 금속 시트를 꺼내고, 행구고 건조시켰다. 이는 다색 무지개빛 표면을 가졌다.
- [0050] **실시예 1**
- [0051] 변환층 생성을 위한 비교예 1 에서 기재한 바와 같은 처리 용액을 10 g/l 의 티오글리콜산과 혼합하고, NaOH 로 pH 를 pH 1.6 (50°C) 으로 조정하였다.
- [0052] 적합한 전처리 후, 저합금강 시트를 알칼리 아연-도금 전해질 중 8-15 μm 의 아연으로 코팅하였다 (Protolux® 3000, Atotech Deutschland GmbH 사 제품, 12 g/l 의 아연 및 120 g/l 의 NaOH 함유).

- [0053] 아연-도금 후, 금속 시트를 행구고 상기 제조된 처리 용액에 직접 디핑하였다. 부드럽게 휘저으면서 60 초의 처리 시간을 준 후, 금속 시트를 꺼내고, 행구고 건조시켰다. 이는 짙은 흑색 표면을 가졌다.
- [0054] 실시예 2
- [0055] 변환층 생성을 위한 비교예 1 에서 기재한 바와 같은 처리 용액을 11 g/l 의 3-티오프로피온산과 혼합하고, NaOH 로 pH 를 pH 1.6 (50℃) 으로 조정하였다.
- [0056] 적합한 전처리 후, 저합금강 시트를 알칼리 아연-도금 전해질 중 10 μm 의 아연으로 코팅하였다 (Protolux® 3000).
- [0057] 아연-도금 후, 금속 시트를 행구고 상기 제조된 처리 용액에 직접 디핑하였다. 부드럽게 휘저으면서 60 초의 처리 시간을 준 후, 금속 시트를 꺼내고, 행구고 건조시켰다. 이는 짙은 흑색 표면을 가졌다.
- [0058] 실시예 3
- [0059] 변환층 생성을 위한 비교예 1 에서 기재한 바와 같은 처리 용액을 11 g/l 의 디티오디글리콜산과 혼합하고, NaOH 로 pH 를 pH 1.6 (50℃) 으로 조정하였다.
- [0060] 적합한 전처리 후, 저합금강 시트를 알칼리 아연-도금 전해질 중 10 μm 의 아연으로 코팅하였다 (Protolux® 3000).
- [0061] 아연-도금 후, 금속 시트를 행구고 상기 제조된 처리 용액에 직접 디핑하였다. 부드럽게 휘저으면서 60 초의 처리 시간을 준 후, 금속 시트를 꺼내고, 행구고 건조시켰다. 이는 짙은 흑색 표면을 가졌다.
- [0062] 이러한 방법으로 생성된 표면을 갖는 금속 시트를 15 분 동안 컨백션 오븐에서 80℃ 에서 건조시키고, ISO 9227 NSS 에 따라 염수 분무 시험 (neutral salt spray mist test) 에서 부식 방지를 시험하였다. 금속 시트는 아연 부식 산물이 5% 초과와 부위에서 발생할 때까지 48 시간 동안 시험을 견뎌내었다.
- [0063] 실시예 4
- [0064] 실시예 3 에 따라 생성된 표면을 갖는 금속 시트를 행구고, 실리케이트-함유 폴리우레탄 분산액 (Corrosil® Plus 501, Atotech Deutschland GmbH 사 제품) 을 포함하는 밀봉 용액에 디핑하고, 15 분 동안 컨백션 오븐에서 80℃ 에서 건조시켰다. ISO 9227 NSS 에 따라 염수 분무 시험에서 부식 방지를 시험하였다. 금속 시트는 아연 부식 산물이 5% 초과와 부위에서 발생할 때까지 120 시간 동안 시험을 견뎌내었다. 따라서, 부식 방지 증가를 위해 통상적으로 사용한 밀봉 용액이 또한 본 발명에 따른 크롬- 및 코발트-미함유 흑색 변환층에 사용될 수 있다.
- [0065] 실시예 5
- [0066] 변환층 생성을 위한 비교예 1 에서 기재한 바와 같은 처리 용액을 13 g/l 의 티오락트산과 혼합하고, NaOH 로 pH 를 pH 1.6 (50℃) 으로 조정하였다.
- [0067] 적합한 전처리 후, 저합금강 시트를 알칼리 아연-도금 전해질 중 10 μm 의 아연으로 코팅하였다 (Protolux® 3000).
- [0068] 아연-도금 후, 금속 시트를 행구고 상기 제조된 처리 용액에 직접 디핑하였다. 부드럽게 휘저으면서 60 초의 처리 시간을 준 후, 금속 시트를 꺼내고, 행구고 건조시켰다. 이는 짙은 흑색 표면을 가졌다.
- [0069] 이러한 방법으로 생성된 표면을 갖는 금속 시트를 15 분 동안 컨백션 오븐에서 80℃ 에서 건조시키고, ISO 9227 NSS 에 따라 염수 분무 시험에서 부식 방지를 시험하였다. 금속 시트는 아연 부식 산물이 5% 초과와 부위에서 발생할 때까지 48 시간 동안 시험을 견뎌내었다.
- [0070] 실시예 6
- [0071] 3.5 g/l 의 칼륨 헥사-플루오로티타네이트의 용액 1000 ml 를 교반하면서 250 ml 의 과산화수소 용액 (10 중량%) 과 혼합하고, 10 g/l 의 티오글리콜산을 추가하였다.
- [0072] pH 를 HNO₃ 으로 50℃ 에서 pH 1.6 으로 조정하였다.

- [0073] 적합한 전처리 후, 저합금강 시트를 알칼리 아연-도금 전해질 중 10 μm 의 아연으로 코팅하였다 (Protolux[®] 3000).
- [0074] 아연-도금 후, 금속 시트를 행구고 상기 제조된 처리 용액에 직접 디핑하였다. 부드럽게 휘저으면서 60 초의 처리 시간을 준 후, 금속 시트를 꺼내고, 행구고 건조시켰다. 이는 짙은 흑색 표면을 가졌다.
- [0075] 이러한 방법으로 생성된 표면을 갖는 금속 시트를 15 분 동안 컨백션 오븐에서 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시키고, ISO 9227 NSS 에 따라 염수 분무 시험에서 부식 방지를 시험하였다. 금속 시트는 아연 부식 산물이 5% 초과 부위에 서 발생할 때까지 24 시간 동안 시험을 견뎌내었다.
- [0076] 실시예 7
- [0077] 2.5 g/l 의 지르코닐 술페이트 용액 1000 ml 를 교반하면서 250 ml 의 과산화수소 용액 (10 중량%) 과 혼합 하고, 10 g/l 의 티오글리콜산을 추가하였다.
- [0078] pH 를 NaOH 로 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 pH 1.6 으로 조정하였다.
- [0079] 적합한 전처리 후, 저합금강 시트를 알칼리 아연-도금 전해질 중 10 μm 의 아연으로 코팅하였다 (Protolux[®] 3000).
- [0080] 아연-도금 후, 금속 시트를 행구고 상기 제조된 처리 용액에 직접 디핑하였다. 부드럽게 휘저으면서 60 초의 처리 시간을 준 후, 금속 시트를 꺼내고, 행구고 건조시켰다. 이는 짙은 흑색 표면을 가졌다.
- [0081] 이러한 방법으로 생성된 표면을 갖는 금속 시트를 15 분 동안 컨백션 오븐에서 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시키고, ISO 9227 NSS 에 따라 염수 분무 시험에서 부식 방지를 시험하였다. 금속 시트는 아연 부식 산물이 5% 초과 부위에 서 발생할 때까지 24 시간 동안 시험을 견뎌내었다.