

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4628726号  
(P4628726)

(45) 発行日 平成23年2月9日(2011.2.9)

(24) 登録日 平成22年11月19日(2010.11.19)

(51) Int.Cl.

F 1

C23C 22/56

(2006.01)

C 23 C 22/56

C23C 22/30

(2006.01)

C 23 C 22/30

B22D 29/00

(2006.01)

B 22 D 29/00

G

請求項の数 45 (全 18 頁)

(21) 出願番号

特願2004-263837 (P2004-263837)

(22) 出願日

平成16年9月10日 (2004. 9. 10)

(65) 公開番号

特開2005-281852 (P2005-281852A)

(43) 公開日

平成17年10月13日 (2005. 10. 13)

審査請求日

平成19年9月10日 (2007. 9. 10)

(31) 優先権主張番号

特願2004-57335 (P2004-57335)

(32) 優先日

平成16年3月2日 (2004. 3. 2)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(73) 特許権者 000232656

日本表面化学株式会社

東京都新宿区四谷3丁目13番

(74) 代理人 100067817

弁理士 倉内 基弘

(74) 代理人 100085774

弁理士 風間 弘志

(74) 代理人 100126527

弁理士 遠藤 朱砂

(74) 代理人 100130465

弁理士 吉田 匠

(74) 代理人 100129333

弁理士 中島 拓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルミニウム部材及びその製造方法と製造用薬剤

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルミニウム部材を1種又は2種以上の水酸化アルカリと亜鉛を含む核形成液に一回又は複数回接触させた後、更に(1)クロムと(2)アルミニウム、チタン、バナジウム、コバルト、及びニッケルから成る群から選ばれる1種以上を含み、含まれるクロムの95%以上が三価クロムであるpH0.5~6の三価クロム組成液に1回又は複数回接触させることを特徴とする、保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

## 【請求項 2】

アルミニウム部材の核形成液への接触は複数回であり、核形成液の複数回浸漬の合間に、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素又は燐又はホウ素の酸素酸イオン、及び有機酸イオンからなる群の一種以上を含む中間処理液へ接触させることを特徴とする、請求項1の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

10

## 【請求項 3】

アルミニウム部材を1種又は2種以上の水酸化アルカリと亜鉛を含む核形成液に接触させる前に界面活性剤、フッ素化合物及び燐の酸素酸の一種以上を含む事前処理液に一回又は複数回接触させることを特徴とする、請求項1又は2記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

## 【請求項 4】

核形成液に更に鉄、ニッケル、コバルト、及び銅からなる群の1種以上を含むことを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造

20

方法。

**【請求項 5】**

核形成液に更に有機酸、その塩、及びアミン化合物からなる群から選ばれる1種以上を含むことを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 6】**

三価クロム組成液に更に硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、及び塩素又は硼素の酸素酸イオンからなる群から選ばれる1つ以上を含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 7】**

更に三価クロム組成液にアルカリ金属、アルカリ土類金属、バナジウム、マンガン、ニッケル、錫、金、銀、銅、アルミニウム、鉄、及びジルコニアの化合物からなる群から選ばれる1種以上を含有することを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材製造方法。

**【請求項 8】**

三価クロム組成液に更に燐の酸素酸イオンを含有することを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 9】**

三価クロム組成液に更にフッ素化合物を含有することを特徴とする、請求項1～8のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 10】**

アルミニウム部材を界面活性剤を含む洗浄液に一回又は複数回浸漬後、更に(1)クロムと(2)硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、塩素又は硼素の酸素酸イオン、燐の酸素酸イオン、フッ素イオン、及びフッ素化合物イオンから成る群から選ばれる2種以上を含み、含まれるクロムの95%以上が三価クロムであるpH0.5～6の三価クロム組成液に1回又は複数回接触させることを特徴とする、保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 11】**

アルミニウム部材を燐の酸素酸イオン、フッ素イオン、及びフッ素化合物イオンの一種以上を含む活性化液に一回又は複数回浸漬し、更に(1)クロムと(2)硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、塩素又は硼素の酸素酸イオン、燐の酸素酸イオン、フッ素イオン、及びフッ素化合物イオンから成る群から選ばれる2種以上を含み、含まれるクロムの95%以上が三価クロムであるpH0.5～6の三価クロム組成液に1回又は複数回接触させることを特徴とする、保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 12】**

洗浄液は更に有機酸、その塩、アミン化合物、フッ素化合物、及び燐の酸素酸からなる群から選ばれる1種以上を含むことを特徴とする、請求項1～10に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 13】**

活性化液は更に有機酸、その塩、アミン化合物、及び界面活性剤からなる群から選ばれる1種以上を含むことを特徴とする、請求項1～11に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 14】**

三価クロム組成液に硫酸化合物、硝酸化合物、塩素化合物、塩素又は硼素の酸素酸化合物、燐の酸素酸化合物、及びフッ素化合物から成る群から選ばれる2種以上が含まれ、その内の一種又は二種がフッ素化合物及び/又は燐の酸素酸化合物であることを特徴とする、請求項1～13のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 15】**

更に三価クロム組成液にアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、チタン、バ

10

20

30

40

50

ナジウム、コバルト、ニッケル、マンガン、錫、金、銀、銅、鉄、及びジルコニウムの化合物からなる群から選ばれる2種以上を含有することを特徴とする、請求項10～14のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項16】**

三価クロム組成液はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、マンガン、錫、金、銀、銅、鉄、及びジルコニウムの化合物からなる群から選ばれる2種以上の内の一種以上がアルミニウム、チタン、バナジウム、コバルト、及びニッケルから成る群から選ばれることを特徴とする、請求項10～15のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項17】**

更に三価クロム組成液にキレート剤を含有することを特徴とする、請求項10～16のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項18】**

更に三価クロム組成液にケイ素化合物を含有することを特徴とする、請求項10～17のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項19】**

更に三価クロム組成液に硫黄化合物を含有することを特徴とする、請求項10～18のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項20】**

更に三価クロム組成液に染料を含有することを特徴とする、請求項10～19のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項21】**

請求項1～20に記載の方法でアルミニウム部材製造した後、更にコート剤、界面活性剤、塗料、樹脂、染料、及びケイ素化合物よりなる群の1種又は2種以上を含む液に1回又は複数回接觸させることを特徴とする、保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項22】**

前記核形成液が3～600g/Lの水酸化アルカリと0.5～200g/Lの亜鉛を含むことを特徴とする、請求項1～9のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項23】**

核形成液が更に0.01～20g/Lの鉄、ニッケル、コバルト、銅からなる群の1種以上を含むことを特徴とする、請求項22記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項24】**

核形成液が更に0.5～150gの有機酸、有機酸塩、アミン化合物からなる群の1種以上を含むことを特徴とする、請求項22又は23記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項25】**

三価クロム組成液が0.01～45g/Lの三価クロムと0.005～25g/Lのアルミニウム、チタン、バナジウム、コバルト、及びニッケルから成る群から選ばれる1種以上を含みpHが0.5～6であることを特徴とする、請求項1～9又は請求項12のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項26】**

三価クロム組成液が更に0.1～150g/Lの硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、及び塩素又は硼素の酸素酸イオンからなる群から選ばれる1つ以上を含むことを特徴とする、請求項25記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項27】**

三価クロム組成液が更に0.01～150g/Lのアルカリ金属、アルカリ土類金属、バナジウム、マンガン、ニッケル、錫、金、銀、銅、アルミニウム、鉄、及びジルコニウム

10

20

30

40

50

ムの化合物からなる群から選ばれる 1 種以上を含有することを特徴とする、請求項 25 又は 26 記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

【請求項 28】

三価クロム組成液が更に 0.01 ~ 150 g / L のフッ素化合物を含有することを特徴とする、請求項 25 ~ 27 のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

【請求項 29】

三価クロム組成液が更に 0.01 ~ 100 g / L の燐の酸素酸イオンを含有することを特徴とする、請求項 25 ~ 28 のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

10

【請求項 30】

三価クロム組成液が (1) 0.01 ~ 50 g / L のクロムと (2) 0.1 ~ 600 g / L の硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、塩素又は硼素の酸素酸イオン、燐の酸素酸イオン、フッ素イオン、及びフッ素化合物イオンから成る群から選ばれる 2 種以上を含み、含まれるクロムの 95 % 以上が三価クロムであり、pH 0.5 ~ 6 であることを特徴とする、請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

【請求項 31】

三価クロム組成液が硫酸化合物、硝酸化合物、塩素化合物、塩素又は硼素の酸素酸化合物、燐の酸素酸化合物、及びフッ素化合物から成る群から選ばれる 2 種以上を含み、その内の一種又は二種がフッ素化合物及び / 又は燐の酸素酸化合物であることを特徴とする、請求項 30 に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

20

【請求項 32】

三価クロム組成液が更にアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、マンガン、錫、金、銀、銅、鉄、及びジルコニウムの化合物からなる群から選ばれる 2 種以上を含有することを特徴とする、請求項 30 又は 31 記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

【請求項 33】

三価クロム組成液に含まれるアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、マンガン、錫、金、銀、銅、鉄、及びジルコニウムの化合物からなる群から選ばれる 2 種以上の内の一種以上がアルミニウム、チタン、バナジウム、コバルト、及びニッケルから成る群から選ばれることを特徴とする、請求項 30 ~ 32 に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

30

【請求項 34】

三価クロム組成液が更に 0.1 ~ 80 g / L のキレート剤を含有することを特徴とする、請求項 25 ~ 33 のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

【請求項 35】

三価クロム組成液が更にケイ素として 0.01 ~ 200 g / L のケイ素化合物を含有することを特徴とする、請求項 25 ~ 34 のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

40

【請求項 36】

三価クロム組成液が更に 0.01 ~ 350 g / L の硫黄化合物を含有することを特徴とする、請求項 25 ~ 35 のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

【請求項 37】

三価クロム組成液が更に染料を含有することを特徴とする、請求項 25 ~ 36 のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

【請求項 38】

事前処理液が 0.01 ~ 100 g / L の界面活性剤、0.1 ~ 600 g / L のフッ素化

50

合物、及び 10 ~ 850 g / L 燐の酸素酸の一種以上を含むことを特徴とする、請求項 3に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 3 9】**

事前処理液が(1)界面活性剤を 0.01 ~ 100 g / L と(2)0.1 ~ 600 g / L のフッ素化合物及び/又は 10 ~ 850 g / L 燐の酸素酸を含むことを特徴とする、請求項 3に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 4 0】**

洗浄液が 0.001 ~ 300 g / L の界面活性剤を含むことを特徴とする、請求項 1 0、1 2のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 4 1】**

洗浄液が更に有機酸、その塩、アミン化合物、フッ素化合物、及び燐の酸素酸からなる群から選ばれる 1 種以上を含むことを特徴とする、請求項 4 0記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 4 2】**

活性化液が 10 ~ 850 g / L の燐の酸素酸及び/又は 0.1 ~ 600 g / L のフッ素化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 1、1 3のいずれか一項に記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 4 3】**

活性化液が更に 0.01 ~ 100 g / L の界面活性剤を含むことを特徴とする、請求項 4 2記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 4 4】**

活性化液が更に有機酸、その塩、及びアミン化合物からなる群から選ばれる 1 種以上を含むことを特徴とする、請求項 4 2 又は 4 3 記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【請求項 4 5】**

コート剤がオレフィン樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリカーボネート、及びケイ素化合物からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 2 1記載の保護被膜を有するアルミニウム部材の製造方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は三価のクロム等を主成分とする被膜に覆われたアルミニウム部材又はアルミニウム合金部材（特に断らない限りこれらを以下単に「アルミニウム部材」と称する）、特にアルミニウムダイカスト並びにアルミニウム鋳物、並びにその製造方法と製造のための薬剤に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

保護被膜が形成されたアルミニウム部材及びアルミニウム合金部材（アルミニウム部材）として陽極酸化被膜等、種々の被膜に覆われた部材がこれまで知られているが、これまでの見地に本発明に相当する被膜に覆われた部材は無く、本発明により新たな保護被膜に覆われた部材を提供するものである。具体的には、アルミニウム部材の保護被膜として陽極酸化被膜の他に各種化成被膜等が報告されている。例えば、六価クロムを用いた各種クロメートや特公昭 56 - 33468、特開平 4 - 6281 等の燐酸塩処理がある。これらは有害物質である六価クロムを含有したり、耐食性が不十分であると言う問題を抱えていた。近年の六価クロム問題の対応として六価クロムを含まない処理として、特開昭 52 - 131937 号、特開平 11 - 36082、特開 2000 - 199077 等も知られているが、液の安定性や廃水処理性等が悪く実用的でなかったりした。そして、これらの六価クロムを含まない全ての知見において、本来の目的であるアルミニウム部材の保護被膜と

10

20

30

40

50

して十分な性能（耐食性）を有していなかった。言い換えるならば、これまでの知見にアルミニウム部材の保護被膜として六価クロムを含まず、十分な性能を有した化成被膜は存在せず、よってこのような被膜に覆われた部材も無かった。更にはフッ素を含まない化成被膜に覆われた部材も無かった。

#### 【0003】

- 【特許文献1】特公昭56-33468号公報
- 【特許文献2】特開平4-6281号公報
- 【特許文献3】特開昭52-131937号公報
- 【特許文献4】特開平11-36082号公報
- 【特許文献5】特開2000-199077号公報

10

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0004】

本発明の目的は、有害な六価クロム化合物を含まない（或いは更にフッ素化合物も含まない）被膜に覆われたアルミニウム部材を提供する物であり、特に塗装密着性、耐食性に優れたアルミニウムダイカスト、アルミニウム鋳物材を提供するものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0005】

本発明者らは課題を解決するために鋭意検討した結果、（1）クロムと（2）アルミニウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、タンクスチレンから成る群から選ばれる1種以上と（3）硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、塩素又は硼素の酸素酸イオン、燐の酸素酸イオン、フッ素イオンから成る群から選ばれる1種以上を含む被膜で、クロムの95質量%以上が三価クロムである被膜により表面の少なくとも一部が覆われていることを特徴とするアルミニウム部材を提供する。

20

#### 【0006】

特に本発明は、（1）クロムと（2）亜鉛と（3）アルミニウム、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケルから成る群から選ばれる1種以上を含む被膜で、クロムの95質量%以上が三価クロムである被膜により表面の少なくとも一部が覆われていることを特徴とし、更には、特に（1）クロムと（2）亜鉛と（3）コバルト及び／又はチタンを含む被膜で、クロムの95質量%以上が三価クロムである被膜は塗装密着性に優れ且つアルミニウム部材に優れた耐食性と実用的な外観を与えることを見いだした。

30

#### 【0007】

被膜の成分のそれぞれの役割は、（1）クロムは基本的な耐食性を付与するために必要な成分であり、例えば腐食因子に対するバリヤー効果があると考えられる。このことは、クロムを単純に他の金属、例えば先行技術に知られるジルコニウムやマンガンに置き換えるとその耐食性が大きく低下することから容易に想像できる。クロムの効果を発揮するためには、被膜中に重量比で1%以上、好ましくは5%以上、より好ましくは7%以上のクロムを含むことが望ましい。（2）亜鉛は、被膜形成の核（或いは基点）となるものであり、この効果により先行技術の問題の一つであるフッ素化合物が含まれなくとも被膜形成可能なものである。しかし、過剰の亜鉛は耐食性低下を招くため、被膜中の存在量は重量比で1%以上95%以下、好ましくは3%以上90%以下、より好ましくは5%以上85%以下が望ましい。（3）コバルトやチタンは、被膜へ二次的な耐食性（例えば、被膜損傷時の耐食性低下抑制）を付与する効果があると考えられる。しかし、コバルトやチタンも過剰な存在は耐食性の低下等の悪影響があるため、被膜中の存在量は重量比で0.005%以上20%以下、好ましくは0.02%以上10%以下が望ましい。

40

#### 【0008】

被膜は更に、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、塩素又は硼素の酸素酸イオン、燐の酸素酸イオン等のアニオン、キレート剤、ケイ素化合物、アルカリ金属、アルカリ土類金属、バナジウム、マンガン、ニッケル、錫、金、銀、銅、アルミニウム、鉄、ジルコニ

50

ウムの化合物等を含むことにより、より高い耐食性を得ることができ、又、硫酸イオン、硝酸イオン、錯フッ化物イオン、塩素イオン、塩素又は硼素の酸素酸イオン、燐の酸素酸イオン等のアニオンや硫黄化合物、フッ素（フッ素イオン、錯フッ素イオンを含むフッ素化合物を含む）は外観の向上に効果がある。

#### 【0009】

これらの被膜の厚さは、約20nm以上であり、好ましくは40nm以上、より好ましくは70nm以上である。

又、更に被膜表面の少なくとも1部をコート剤の被膜で覆うことにより更なる耐食性が期待できる。

#### 【0010】

本発明のアルミニウム部材を得る方法として、

A．アルミニウム部材を1種又は2種以上の水酸化アルカリと亜鉛を含む核形成液に一回又は複数回接触させた後、更に(1)クロムと(2)コバルト及び／又はチタンを含み、含まれるクロムの95%以上が三価クロムであるpH0.5~6の三価クロム組成液に1回又は複数回接触させることを特徴とするアルミニウム部材の製造方法

B．アルミニウム部材を1種又は2種以上の水酸化アルカリと亜鉛を含む核形成液に複数回接触させた後、更に(1)クロムと(2)コバルト及び／又はチタンを含み、含まれるクロムの95%以上が三価クロムであるpH0.5~6の三価クロム組成液に1回又は複数回接触させるアルミニウム部材の製造方法において、核形成液の複数回浸漬の合間に、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素又は燐又はホウ素の酸素酸イオン、有機酸イオンからなる群の一種以上を含む中間処理液へ接触させることを特徴とするアルミニウム部材の製造方法

C．アルミニウム部材を1種又は2種以上の水酸化アルカリと亜鉛を含む核形成液に接触させる前にフッ素化合物及び／又は燐の酸素酸を含む事前処理液に一回又は複数回接触させることを特徴とする請求項10又は11記載のアルミニウム部材の製造方法があり、更にこれらによって得られたアルミニウム部材にコート剤を1回又は複数回接触させる方法がある。

#### 【0011】

事前処理液により、部材の表面は清浄になり、且つ活性化され後の処理の密着性や外観の向上へ効果をもたらすことが出来る。更に、核形成液は部材表面へ後の処理の反応の核を形成させるものであり、中間処理はこれを均一にする効果がある。

#### 【0012】

より具体的には、事前処理液としては、0.1~600g/L、好ましくは1~300g/Lのフッ素化合物と10~850g/L、好ましくは50~700g/Lの燐の酸素酸の片方又は両方を含む液が好ましく、更にこの事前処理液に0.01~100g/L、好ましくは0.1~10g/Lの界面活性剤を含む液が好ましく、又、更にこの事前処理液には0.05~20g/L、好ましくは0.1~15g/Lの硫酸イオンと10~400g/L、好ましくは30~350g/Lの硝酸イオンの片方又は両方を含むことも可能である。それぞれの供給源に特に制限はなく、フッ素化合物であれば、フッ化水素酸、フッ化アンモン、酸性フッ化アンモン、硼フッ酸等が挙げられ、燐の酸素酸は燐酸、亜燐酸、次亜燐酸及びこれらの塩が挙げられ、界面活性剤ではアニオン、カチオン、非イオン、両性界面活性剤が挙げられる。又、硫酸イオンや硝酸イオンはこれら自身の酸やこれらイオンとアルカリ金属やその他の金属との塩が使用できる。

#### 【0013】

事前処理液との接触方法は、スプレー等も考えられるが、浸漬が好ましく、特に振動や液攪拌等を伴った浸漬が最も好ましい。処理条件としては、室温（例えば5~35℃）で、1秒~3分、好ましくは10秒~2分処理することが望ましい。

#### 【0014】

次に一次処理液は、3~600g/L、好ましくは50~500g/Lの水酸化アルカリと0.5~200g/L、好ましくは1~50g/Lの亜鉛を含むことが望ましい。こ

10

20

30

40

50

れより少ないと効果が得られなくなり、過剰になると処理過剰や経済的な損失等の問題が生ずる。この一次処理液には更に、総量で 0.01 ~ 20 g / L 好ましくは 0.05 ~ 5 g / L の鉄、ニッケル、コバルト、銅からなる群から選ばれる 1 種以上及び / 又は、総量で 0.5 ~ 150 g / L、好ましくは 1 ~ 100 g / L、より好ましくは 5 ~ 60 g / L の有機酸、その塩、アミン化合物からなる群から選ばれる 1 種以上を含むことが可能である。それぞの供給源に特に制限はなく、水酸化アルカリは、各種アルカリ金属の水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、亜鉛や鉄、ニッケル、コバルト、銅は酸化亜鉛や塩化物塩、硫酸塩、硝酸塩、水酸化物、炭酸塩等により供給される。有効な有機酸及びその塩としては、各種カルボン酸やスルホン酸があり、具体的には蟻酸、酢酸、プロピオン酸、グルコン酸、酪酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸、フタル酸、酒石酸、グリコール酸、ジグリコール酸、乳酸、グリシン、クエン酸、リンゴ酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸とその塩が挙げられる。  
 適当なアミン化合物としては少なくとも 1 個のアミノ基を有する脂肪族又は芳香族のアミン、それらのアルカリ金属塩やアンモニウム塩類、(ポリ)アルキレンポリアミン、アルカノールアミンである。具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピレンアミン、イソプロピレンアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ペンチルアミン、イソペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソピロピルアミン、N-メチルエチルアミン、N-エチルイソプロピルアミン、N,N-ジメチルプロピルアミン、トリメチルアミン等の第一、第二及び第三アミン、塩化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等のアンモニウム塩、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレン pentamamin 等の(ポリ)アルキレンポリアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-1-ブタノール、3-プロパンジオール、エチルモノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジブチルエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン等のアルカノールアミン、コリン、アニリン、トルイジン、メチルアニリン、ジフェニルアミン、フェニレンジアミン等の芳香族アミンが挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を混合して使用することが出来る。

#### 【0015】

一次処理液の接触方法は、スプレー等も考えられるが、浸漬が好ましく、特に揺動や液攪拌等を伴った浸漬が最も好ましい。処理条件としては、0 ~ 70°、好ましくは 10 ~ 65° で、1 秒 ~ 3 分、好ましくは 10 秒 ~ 2 分処理することが望ましい。又、複数回浸漬する場合は、それぞの処理剤の濃度や処理条件を変えることも可能であり、一般的には複数回の後の回数になるほど、濃度は高くなり処理条件は高温、長時間になる方が好ましい。

#### 【0016】

一次処理の合間に行う中間処理は、総量で 1 ~ 400 g / L 好ましく 20 ~ 200 g / L の硫酸イオン、硝酸イオン、塩素又は燐又はホウ素の酸素酸イオン、有機酸イオンからなる群の一種以上を含む中間処理液を用いて行う。これより濃度が低いと効果が得られなくなり、高くても効果は頭打ちになりコストがかさむことになる。又、組成を複雑化しても、効果があまり顕著ではなく管理が複雑化するという欠点があるため、一種又は二種を選択して基本的には出来るだけ単純な組成で処理することが好ましい。それぞの供給源は、前述の供給源を使用できる。

#### 【0017】

中間処理液の接触方法は、スプレー等も考えられるが、浸漬が好ましく、特に揺動や液攪拌等を伴った浸漬が最も好ましい。処理条件としては、室温(例えば 5 ~ 35°)で、1 秒 ~ 2 分、好ましくは 10 秒 ~ 1 分処理することが望ましい。これ以外の条件(温度、

時間とも)で処理することは可能であるが、エネルギーコストや生産能力への影響を考えた際、これ以外の条件に際立ったメリットを見出せない。

## 【0018】

本発明は、これらの処理により、二次処理剤による被膜化成の際の核となる亜鉛をアルミニウム部材の表面に付着させるものである。処理条件等から類推すると、この際の亜鉛付着量は非常に少なく、仮に膜厚換算すると最大でも2 μm程度、平均では約1 μm以下、恐らくは0.1~0.01 μm以下の非常に薄いものと思われる。又、二次処理において付着した亜鉛は溶解し、二次処理による被膜に取り込まれながら反応すると考えられるため、二次処理後のアルミニウム部材に一次処理の痕跡を認められるか不明である。

## 【0019】

二次処理液には0.01~45 g/L、好ましくは0.1~10 g/L、特に好ましくは1~5 g/Lの三価クロムと総量で0.005~20 g/L、好ましくは0.01~10 g/L、特に好ましくは0.1~5 g/Lのコバルト及び/又はチタンを含むpH 0.5~6の水溶液を用いることが望ましい。この液には更に、0.1~150 g/L、好ましくは1~100 g/L、特に好ましくは2~50 g/Lの硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、塩素又は硼素の酸素酸イオンからなる群から選ばれる1つ以上、0.1~80 g/L、好ましくは0.5~50 g/L、特に好ましくは1~30 g/Lのキレート剤、ケイ素として0.01~200 g/L、好ましくは0.1~50 g/L、特に好ましくは0.5~4 g/Lのケイ素化合物、0.01~350 g/L、好ましくは0.1~250 g/L、特に好ましくは0.5~150 g/Lの硫黄化合物、0.01~100 g/L、好ましくは0.05~80 g/L、特に好ましくは0.1~50 gの燐の酸素酸イオン、0.01~150 g/Lのアルカリ金属、アルカリ土類金属、バナジウム、マンガン、ニッケル、錫、金、銀、銅、アルミニウム、鉄、ジルコニアの化合物からなる群から選ばれる1種以上の金属イオンを含有することにより、耐食性の向上や外観の向上を図ることが出来る。金属イオンについては、金属がアルカリ金属とアルカリ土類金属の場合は、1~150 g/L、好ましくは3~100 g/L、特に好ましくは5~80 g/Lが適当であり、他の金属においては0.01~50 g/L、好ましくは0.1~30 g/L、特に好ましくは0.5~5 g/Lが適当である。各成分とも、これよりも少ないと効果が得られず、多いと処理過剰による不具合やコスト増加という問題が発生する。

## 【0020】

本発明の処理液において三価クロムの供給源として三価クロムを含む各種化合物が使用できる。具体的には、硝酸クロム、硫酸クロム、塩化クロム、燐酸クロム、酢酸クロム等の塩類やクロム酸や重クロム酸塩等の六価クロム化合物を、還元剤により三価に還元した化合物を使用することも可能である。硝酸イオン、硫酸イオン、塩素イオン、燐の酸素酸イオン、硼酸イオン等のアニオンの供給源も同様に、それら自体の酸及びその塩が使用できる。三価クロム等、他成分の金属塩として供給するか、それ自体の酸又は各種金属塩で供給することも可能である。これらアニオンの中で最も重要なアニオンは硝酸イオンであり、耐食性の安定性等に効果がある。硫黄化合物として硫化ナトリウムや硫化カリウム、硫化アンモニウム、硫化カルシウム、チオ硫酸ナトリウム、水硫化ソーダ等多くの化合物が考えられるが、特に有機硫黄化合物が好ましい。具体的にはチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、ジエチルチオ尿素、ジフェニルチオ尿素、トリルチオ尿素、グアニルチオ尿素、アセチルチオ尿素等のチオ尿素類、メルカプトエタノール、メルカプトヒポキサチン、メルカプトベンズイミダゾール、メルカプトベンズチアゾール等のメルカプト類、チオシアノ酸とその塩、アミノチアゾール等のアミノ化合物、商品としては大内新興化学(株)のノクセラ-TMU、ノクセラ-TBT、ノクセラ-NS-P、ノクラックTBTU、ノクラックNS-10Nや川口化学工業(株)のアクセル22-R、アクセル22-S、アクセルBUR-F、アクセルCZ、アクセルEUR-H、アクセルLUR、アクセルTET、アクセルTP等がある。又、チオ蟻酸、チオ酢酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸、チオジグリコール酸、チオカルバミン酸、チオサリチル酸等のチオカルボン酸及びその塩、ジチオ蟻酸、ジチオ酢酸、ジチオグリコール酸、ジチオジグリコール酸、

10

20

30

40

50

ジチオカルバミン酸等のジチオカルボン酸及びその塩はキレート剤と似た骨格を持つ有用である。金属の添加や硫黄化合物の添加は外観の向上、特に黒色を得る等、意匠性の向上に効果的である。キレート剤としては前述の各種アミノ化合物、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アンモニア、アミノカルボン酸及びそれらの塩が使用可能である。この中でもカルボン酸、特に琥珀酸、リンゴ酸、マロン酸、シュウ酸、アクリル酸、蟻酸、酢酸、酒石酸、クエン酸、グルタミン酸、アスコルビン酸、イノシン酸、乳酸、グリコール酸、ジグリコール酸及びこれらの塩等のカルボン酸は外観の均一性や被膜の厚膜化等に効果がある。ケイ素化合物としては珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、あるいは粒径 200 nm 以下のコロイダルシリカ、より好ましくは 100 nm 以下のコロイダルシリカが好ましい。アニオン、金属イオン、キレート剤の群から 1 種を供給しても良いが、複数供給する場合は塩類を用いると同時に供給することが可能である。又、二次処理液への染料の添加又は二次処理液処理後に染料を含む液に接触させることにより、部材の意匠性を向上させることが出来る。市販の染料は基本的に使用可能であり、極性染料、非極性染料ともに使用可能でありアゾ染料等が一般的である。具体的な染料としてはジャスコカラーシリーズ（日本表面化学（株）製）やトップジングカラープロセス（奥野製薬工業（株）製）等がある。濃度や温度等の使用条件は染料により異なるので限定できないが、0.5 ~ 30 g / L が一般的である。その他基本的前述の事前処理液や一次処理液と同様である。

## 【0021】

二次処理液との接触方法は、スプレー等も考えられるが、浸漬が好ましく、特に揺動や液攪拌等を伴った浸漬が最も好ましい。処理条件としては、5 ~ 60、好ましくは 20 ~ 50、特に好ましくは 25 ~ 45 である。処理時間は 1 秒 ~ 3 分、好ましくは 10 秒 ~ 2 分、特に好ましくは 20 秒 ~ 90 秒であり、処理液の pH は 0.5 ~ 6.5、好ましくは 1.5 ~ 5.5、特に好ましくは 1.8 ~ 5 の範囲で処理することが望ましい。

## 【0022】

界面活性剤については、市販の種々の界面活性剤を適量使用すればよく、界面活性剤種や濃度により摩擦係数の微妙な調整に使用することが出来る。又、これらの被膜に市販のオーバーコート剤を施すことも可能である。界面活性剤は、各種（カチオン、アニオン、ノニオン、両性）の界面活性剤が使用可能であるが、特にカチオン系界面活性剤又はノニオン系界面活性剤が好ましく、更には脂肪族アミン塩、第 4 級アンモニウム塩、EO 付加型第 4 級アンモニウム塩が好ましい。具体的には、ファーミン、コータミン、サニゾール（以上商品名、花王（株））、デュオミン、アーマック、アーカード、エソカード（以上商品名、ライオン（株））、カチオン（商品名、日本油脂（株））、アデカミン（商品名、旭電化（株））、アデカトール（旭電化（株）製）、ニコール（日光ケミカル（株）製）、ノニオン（日本油脂（株）製）等がある。界面活性剤の濃度としては 0.01 ~ 50 g / L、好ましくは 0.1 ~ 30 g / L が望ましい。オーバーコート剤に特に限定はなくアクリル樹脂、オレフィン樹脂アルキド樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリカーボネート等の樹脂類やケイ酸塩、コロイダルシリカ等を成分とするオーバーコート剤がある。これらの樹脂濃度としては 0.01 ~ 800 g / L である。これらの適切な濃度は、目処理の目的により、樹脂の種類により異なるため断定することが難しい。オーバーコート剤の具体的には、コスマーコート（商品名、関西ペイント（株））、トライナー TR - 170（商品名、日本表面化学（株））、フィニガード（商品名、Coventya 社）等が使用できる。アクリル樹脂にはヒロタイト（商品名、日立化成（株））、アロセット（（株）日本触媒）等があり、オレフィン樹脂については、フローセン（商品名、住友精化（株））、PES（商品名、日本ユニカ（株））、ケミパール（商品名、三井化学（株））、サンファイン（商品名、旭化成（株））等がある。

## 【0023】

オーバーコート剤や界面活性剤との接触方法は、スプレー等も考えられるが、浸漬が好

ましく、特に揺動や液攪拌等を伴った浸漬が最も好ましい。処理条件としては、界面活性剤及びケイ素化合物の場合は5～60、好ましくは10～50、特に好ましくは15～45である。樹脂の場合は、樹脂の安定性が樹脂により異なるが一般的に5～35、特に好ましくは15～25である。処理時間は1秒～3分、好ましくは10秒～2分、特に好ましくは20秒～90秒であり、処理液のpHは0.5～6.5、好ましくは1.5～6、特に好ましくは1.8～5.5の範囲で処理することが望ましい。

## 【0024】

上記の薬剤、方法で部材を処理した後、適当な条件（例えば、40～100、1～15分）で乾燥し、目的とする部材を得ることが出来る。又、各工程の間に適時水洗を行うことが望ましい。

10

## 【0025】

又、本発明者は（1）クロムと（2）硫酸化合物、硝酸化合物、塩素化合物、塩素又は硼素の酸素酸化合物、燐の酸素酸化合物、フッ素化合物から成る群から選ばれる2種以上を含む被膜で、クロムの95質量%以上が三価クロムである被膜は塗装密着性に優れ且つアルミニウム部材に優れた耐食性と実用的な外観を与えることも見いたしました。この被膜は前述の被膜と異なり亜鉛を含む必要が無く、特に被膜の硫酸化合物、硝酸化合物、塩素化合物、塩素又は硼素の酸素酸化合物、燐の酸素酸化合物、フッ素化合物から成る群から選ばれる2種以上の内の一種又は二種がフッ素化合物及び／又は燐の酸素酸化合物である場合、優れた性能を發揮する。

## 【0026】

20

更に、この被膜にキレート剤、ケイ素化合物、硫黄化合物、染料並びに、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、マンガン、錫、金、銀、銅、鉄、ジルコニア、亜鉛の化合物からなる群から選ばれる2種以上を含有することにより特性の向上が図れる。特に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、マンガン、錫、金、銀、銅、鉄、ジルコニアの化合物からなる群から選ばれる2種以上の内の一種以上がアルミニウム、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケルから成る群から選ばれた被膜は安定した性能が得られる。

## 【0027】

この被膜に覆われた部材を製造する場合、前述の部材と異なった工程で処理可能である。即ち、前述の部材の製造工程では、工程中にアルカリ性の液（一次処理液）と酸性液（二次処理液）が混在したが、後述の部材では、洗浄剤、活性化剤、三価クロム組成液を通じて中性から酸性でまとめることが出来る。又、現在、工業的に稼働しているラインに、前述のアルカリ性の一次処理に相当する工程がないことが多いため、導入に際し工程増になることが考えられるが、後述の部材では現行の工程で処理可能であるメリットがある。即ち、本発明は前述の部材の製法では一次処理により、二次処理剤による被膜化成の際の核となる亜鉛をアルミニウム部材表面に付着させるものであるが、後述の部材の製法に於いては、三価クロム組成液に特にフッ素化合物を0.01～150g/L、好ましくは0.1～100g/L含むことにより、一次処理を省くこともできる。フッ素化合物としては、フッ水素酸、珪フッ化水素酸、ホウフッ化水素酸及び／又はそれらの塩が好ましい。

30

## 【0028】

40

洗浄剤、活性化剤、組成物に使用される界面活性剤、有機酸、その塩、アミン化合物、フッ素化合物、各種アニオン化合物、金属化合物等の供給源は前述の部材と同様である。

## 【0029】

洗浄剤により、部材の表面は清浄になり、且つ活性化され後の処理の密着性や外観の向上へ効果をもたらすことが出来る。更に、活性化剤は洗浄剤で清浄化しきれなかった汚れの除去や後の処理の反応阻害因子の除去並びに反応の均一化に効果がある。

それぞれの処理方法も前述の部材と同様に浸漬が原則であるが、スプレー等、他の方法も可能である。

## 【0030】

50

洗浄剤には、0.001～300g/L、好ましくは、0.1～100g/Lの界面活性剤、更には0.001～250g/L、好ましくは0.01～150g/Lの有機酸、その塩、アミン化合物、フッ素化合物、燐の酸素酸からなる群の一種以上を含むことが好ましい。処理温度は室温～90、特に40～70が好ましく、処理時間としては10秒～30分、好ましくは1～10分が好ましい。又pHとしては種々のpHがあり得るが、素材の荒れを最小限にするためには3.5～10.5、好ましくは4.5～9.5が好ましい。

#### 【0031】

活性化剤には、10～850g/L、好ましくは25～700g/Lの燐の酸素酸及び/又は0.1～600g/L、好ましくは0.5～400g/Lのフッ素化合物、更には0.01～100g/L、好ましくは0.1～55g/Lの界面活性剤、有機酸、その塩、アミン化合物からなる群の一種以上を含むことが好ましい。処理温度は室温～70、特に15～70が好ましく、処理時間としては10秒～30分、好ましくは30秒～10分が好ましい。

洗浄剤や活性化剤の処理条件としては、何れの工程も条件が短かかったり、低温や希薄な場合は効果が得にくくなり、長かったり、高温や高濃度の場合は、処理過剰になったり経済的損失が大きくなる。

#### 【0032】

三価クロム組成液には0.01～50g/L、好ましくは0.1～15g/L、特に好ましくは0.5～5g/Lの三価クロムと総量で0.1～600g/L、好ましくは0.5～500g/L、特に好ましくは1～400g/Lの硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、塩素又は硼素の酸素酸イオン、燐の酸素酸イオン、フッ素イオン、フッ素化合物イオンから成る群から選ばれる2種以上を含み、その内の一種又は二種がフッ素イオン・フッ素化合物イオン及び/又は燐の酸素酸イオンであり、フッ素イオン・フッ素化合物イオンの場合は0.01～250g、より好ましくは0.5～150g/L、特に好ましくは0.1～100g、燐の酸素酸イオンの場合は1～300g/L、より好ましくは5～150g/L含まれることが好ましい。

#### 【0033】

更に三価クロム組成液にキレート剤、ケイ素化合物、硫黄化合物、染料並びに、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、マンガン、錫、金、銀、銅、鉄、ジルコニア、亜鉛の化合物を含む場合の適切な量は前述の二次処理剤と同様である。

#### 【0034】

三価クロム組成液とアルミニウム部材との接触方法は、スプレー等も考えられるが、浸漬が好ましく、特に搖動や液攪拌等を伴った浸漬が最も好ましい。処理条件としては、5～80、好ましくは15～70、特に好ましくは20～65である。処理時間は1秒～10分、好ましくは10秒～5分、特に好ましくは20秒～90秒であり、処理液のpHは0.5～6.5、好ましくは1～5、特に好ましくは1.5～4の範囲で処理することが望ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0035】

本発明は有害物質である六価クロムを含まないアルミニウム部材を提供するものであり、具体的には(1)クロムと(2)亜鉛と(3)コバルト及び/又はチタンを含む被膜で、クロムの95質量%以上が三価クロムである被膜又は(1)クロムと(2)硫酸化合物、硝酸化合物、塩素化合物、塩素又は硼素の酸素酸化合物、燐の酸素酸化合物、フッ素化合物から成る群から選ばれる2種以上を含む被膜により表面の少なくとも一部が覆われているアルミニウム部材を提供するものである。

#### 【0036】

本発明により、これまでの技術では得られなかつた実用的で且つ外観と六価クロムを用いても得られなかつた優れた耐食性を有するアルミニウム部材を提供するものである。

10

20

30

40

50

更には、これまでの技術では必須成分に近いフッ素や磷酸等の環境負荷物質を含まなくとも目的を達することが出来るという効果もある。

#### 【0037】

又、処理温度が低いこと処理時間が短い等、コスト的にも大きな利点がある。

これまで六価クロムの有害性が話されて久しいが、なかなか切り替えが進まなかった。本発明により、従来あった多くの問題点が解消されたため、今後は幅広い分野で利用され、六価クロムからの切り替えが進むものと考えられる。

#### 【実施例】

#### 【0038】

以下に実施例により本発明を説明する。試験は試験片（A D C 1 2、寸法  $50 \times 100 \times 0.5 \text{ mm}$ ）を脱脂等の適当な前処理を行った後、処理を行った。耐食性の評価はJ I S Z 2731に従う塩水噴霧試験を行った。塗装密着性試験は、試験片表面にエポキシ系塗料を塗布し、焼き付け乾燥した後碁盤目状にクロスカットを入れ、沸騰水に30分浸漬後、セロハンテープを圧着させ、これを垂直方向に剥離し評価した。 10

#### 【0039】

実施例 1 ~ 7

試験片を表1に示す一次処理液に40、50秒間浸漬後、硝酸クロム15g/L、硝酸コバルト2.5g/L、シュウ酸7g/L、硝酸ソーダ4g/L、pH4.3の二次処理液に30で55秒間緩い攪拌を伴いながら浸漬した後、60~80で5分間乾燥させて部材を得た。 20

#### 【0040】

#### 【表1】

表1

単位:g/l

成分	一次処理液						
	1	2	3	4	5	6	7
水酸化ナトリウム	50	80	480	250	118	200	50
水酸化カリウム		10			75		
酸化亜鉛	6.2	8	120	70	45	60	12
硫酸コバルト		0.8		0.5			
硫酸ニッケル					3	7	
酒石酸カリウム・ナトリウム					20	60	
メタンスルホン酸				10			
トリエタノールアミン					50	30	5
トリエチレンテトラミン					10		

#### 【0041】

実施例 8、9

実施例2、4の処理前に試験片を酸性フッ化アンモニウム12g/Lを含む水溶液に30、20秒間浸漬した以外は実施例の1、2と同じに試験片を作製した。 30

#### 【0042】

実施例 1 0

実施例5の処理前に実施例1の一次処理液に20、30秒間浸漬した以外は実施例5と同じに試験片を作製した。 40

#### 【0043】

実施例 1 1

実施例3の一次処理液に浸漬後、硝酸80g/Lの水溶液に室温、30秒間浸漬し、その後は実施例6の手順に従って試験片を作製した。 50

#### 【0044】

実施例 1 2

実施例1の一次処理液に25、30秒間浸漬後、硝酸70g/Lの水溶液に室温、30秒間浸漬し、更に実施例7の一次処理液に35~60秒間浸漬した後、硝酸クロム20g/L、硝酸ナトリウム6g/L、塩化コバルト2.5g/L、pH4.5の二次処理液

に 30 で 55 秒間緩い攪拌を伴いながら浸漬した後、60 ~ 80 で 5 分間乾燥させて部材を得た。

**【0045】**

**実施例 1 3**

実施例 1 の一次処理液に 25 、 30 秒間浸漬後、硝酸 70 g / L の水溶液に室温、30 秒間浸漬し、更に実施例 7 の一次処理液に 35 60 秒間浸漬した後、硝酸クロム 20 g / L 、硝酸ナトリウム 6 g / L 、硝酸コバルト 2 g / L 、シュウ酸 7 g / L 、マロン酸 1 g / L 、 pH 4.4 の二次処理液に 30 で 55 秒間緩い攪拌を伴いながら浸漬した後、60 ~ 80 で 5 分間乾燥させて部材を得た。

**【0046】**

10

**実施例 1 4**

実施例 1 3 の二次処理液に更にケイ酸ソーダを 3 g / L 加えた以外は実施例 1 3 と同じに試験片を作製した。

**【0047】**

**実施例 1 5**

実施例 1 4 の二次処理液に更にバナジン酸アンモンを 3 g / L 加えた以外は実施例 1 4 と同じに試験片を作製した。

**【0048】**

**実施例 1 6**

実施例 1 5 の二次処理液に更にチオ尿素を 1.5 g / L 加えた以外は実施例 1 5 と同じに試験片を作製した。

20

**【0049】**

**実施例 1 7**

実施例 1 6 の二次処理液に更に磷酸を 0.1 g / L 加えた以外は実施例 1 6 と同じに試験片を作製した。

**【0050】**

**実施例 1 8**

実施例 1 3 の二次処理液に更にジルコニウムゾルを 1 g / L 加えた以外は実施例 1 3 と同じに試験片を作製した。

**【0051】**

30

**実施例 1 9**

実施例 1 3 の二次処理液に更にアルミナゾルを 2 g / L 加えた以外は実施例 1 3 と同じに試験片を作製した。

**【0052】**

**実施例 2 0**

実施例 1 3 の二次処理液の硝酸コバルトを 1.5 g / L に減らし、代わりに硫酸チタンを 0.4 g / L 加えた以外は実施例 1 3 と同じに試験片を作製した。

**【0053】**

**実施例 2 1**

実施例 1 3 の二次処理液の硝酸コバルトを 1.5 g / L に減らし、代わりにタンゲステン酸ナトリウムを 1 g / L 加えた以外は実施例 1 3 と同じに試験片を作製した。

40

**【0054】**

**実施例 2 2**

実施例 1 3 の二次処理液の硝酸コバルトを 1.5 g / L に減らし、代わりに硝酸マンガンを 0.8 g / L 加えた以外は実施例 1 3 と同じに試験片を作製した。

**【0055】**

**実施例 2 3**

実施例 1 3 の二次処理液の硝酸コバルトを 1.5 g / L に減らし、代わりに硫酸ニッケルを 0.5 g / L 加えた以外は実施例 1 3 と同じに試験片を作製した。

**【0056】**

50

**実施例 2 4**

試験片を酸性フッ化アンモン 1.5 g / L を含む水溶液に 30 、 20 秒浸漬した後、硝酸クロム 1.5 g / L 、硝酸コバルト 2 g / L 、シュウ酸 7 g / L 、硝酸ソーダ 4 g / L 、酸性フッ化アンモニウム 8 g / L 、 pH 2.0 の処理液に 50 で 60 秒間緩い攪拌を伴いながら浸漬した後、 60 ~ 80 で 5 分間乾燥させた部材を得た。

**【 0057】****実施例 2 5**

試験片をノニオン HS (日本油脂(株)製) 1 g / L 、磷酸 0.02 g / L を含む pH 8 の水溶液に 65 、 5 分浸漬後、硝酸クロム 10 g / L 、硝酸コバルト 3 g / L 、バナジン酸アンモン 2 g / L 、マロン酸 10 g / L 、硫酸ナトリウム 0.2 g / L 、酸性フッ化アンモニウム 10 g / L 、 pH 1.9 の処理液に 55 、 50 秒間、品物を揺動しながら浸漬した。水洗後、 60 ~ 80 で 5 分間乾燥させ部材を得た。  
10

**【 0058】****実施例 2 6**

試験片をノニオン HS (日本油脂(株)製) 10 g / L を含む pH 5.5 の水溶液に 65 、 5 分浸漬後、酸性フッ化アンモン 20 g / L 、磷酸 100 g / L を含む水溶液に 30 、 30 秒浸漬後、硝酸クロム 15 g / L 、硝酸コバルト 3 g / L 、バナジン酸アンモン 2 g / L 、マロン酸 10 g / L 、硫酸ナトリウム 0.2 g / L 、酸性フッ化アンモニウム 10 g / L 、磷酸 0.3 g / L 、 pH 1.9 の処理液に 55 、 50 秒間、品物を揺動しながら浸漬した。水洗後、 60 ~ 80 で 5 分間乾燥させ部材を得た。  
20

**【 0059】****実施例 2 7**

試験片をノニオン P (日本油脂(株)製) 5 g / L 、酸性フッ化アンモン 15 g / L 、磷酸 5 g / L を含む水溶液に 40 、 30 秒浸漬後、硝酸クロム 15 g / L 、硝酸コバルト 3 g / L 、バナジン酸アンモン 2 g / L 、マロン酸 10 g / L 、硫酸ナトリウム 0.2 g / L 、酸性フッ化アンモニウム 10 g / L 、磷酸 0.3 g / L 、コロイダルシリカ 5 g / L 、 pH 1.9 の処理液に 55 、 50 秒間、品物を揺動しながら浸漬した。水洗後、 60 ~ 80 で 5 分間乾燥させ部材を得た。

**【 0060】****実施例 2 8**

実施例 2 6 の処理液の硝酸コバルトを 2 g / L に減らし、代わりに硫酸チタンを 0.3 g / L 加えた以外は実施例 2 6 と同じに試験片を作製した。  
30

**【 0061】****実施例 2 9**

実施例 2 6 の処理液の硝酸コバルトを 1.5 g / L に減らし、代わりにタングステン酸ナトリウムを 0.7 g / L 加えた以外は実施例 2 6 と同じに試験片を作製した。

**【 0062】****実施例 3 0**

実施例 2 6 の処理液の硝酸コバルトを 2 g / L に減らし、代わりに硝酸マンガンを 0.9 g / L 加えた以外は実施例 2 6 と同じに試験片を作製した。  
40

**【 0063】****実施例 3 1**

実施例 2 6 の処理液の硝酸コバルトを 1.5 g / L に減らし、代わりに硫酸ニッケルを 0.8 g / L 加えた以外は実施例 2 6 と同じに試験片を作製した。

**【 0064】****実施例 3 2**

実施例 2 6 の処理液に更にジルコニウムゾルを 0.7 g / L 加えた以外は実施例 2 6 と同じに試験片を作製した。

**【 0065】****実施例 3 3**

実施例 2 6 の処理液に更にアルミナゾルを 1 . 8 g / L 加えた以外は実施例 2 6 と同じに試験片を作製した。

【 0 0 6 6 】

実施例 3 4

実施例 1 3 の二次処理液に更に次亜磷酸 0 . 5 g / L、硝酸鉄 1 g / L、を加えた以外は実施例 1 3 と同じに試験片を作製した。黒色の外観を得ることができた。

【 0 0 6 7 】

実施例 3 5

実施例 1 3 の二次処理液に更に次亜磷酸 0 . 6 g / L、モリブデン酸アンモニウム 1 g / L、を加えた以外は実施例 1 3 と同じに試験片を作製した。黒色の外観を得ることができた。

10

【 0 0 6 8 】

実施例 3 6

実施例 1 3 の二次処理液に更に硝酸銀を 0 . 5 g / L 加えた以外は実施例 1 3 と同じに試験片を作製した。黒色の外観を得ることが出来た。

【 0 0 6 9 】

実施例 3 7

実施例 1 3 の二次処理液に更に硫酸銅を 1 g / L 加えた以外は実施例 1 3 と同じに試験片を作製した。黒色の外観を得ることが出来た。

20

【 0 0 7 0 】

実施例 3 8

実施例 2 6 の処理液に更に次亜磷酸ナトリウム 0 . 9 g / L、硝酸鉄 1 g / L を加えた以外は実施例 2 6 と同じに試験片を作製した。黒色の外観を得ることができた。

【 0 0 7 1 】

実施例 3 9

実施例 2 6 の処理液に更に次亜磷酸ナトリウム 1 . 3 g / L、モリブデン酸アンモニウム 1 . 5 g / L、を加えた以外は実施例 2 6 と同じに試験片を作製した。黒色の外観を得ることができた。

【 0 0 7 2 】

実施例 4 0

30

実施例 2 6 の処理液に更に硝酸銀を 0 . 6 g / L 加えた以外は実施例 2 6 と同じに試験片を作製した。黒色の外観を得ることが出来た。

【 0 0 7 3 】

実施例 4 1

実施例 2 6 の処理液に更に硫酸銅を 1 . 3 g / L 加えた以外は実施例 2 6 と同じに試験片を作製した。黒色の外観を得ることが出来た。

【 0 0 7 4 】

比較例 1

試験片に何の処理もせずに耐食性試験と塗装密着性試験を行った。

【 0 0 7 5 】

40

比較例 2

試験片を無水クロム酸 1 2 g / L (六価クロム、約 6 g / L 含有)、7 5 % 磷酸 3 5 m l / L、酸性フッ化アンモン 3 g / L を含む水溶液に 4 0 、6 0 秒間浸漬し試験片を得た。

【 0 0 7 6 】

比較例 3

フッ化ジルコニアム酸アンモニウム 0 . 2 4 g / L、磷酸 0 . 2 9 g / L、フッ化水素酸 0 . 0 5 g / L、フッ化ホウ素酸 0 . 2 6 g / L を水溶液を硝酸で pH 2 . 7 に調整した水溶液により、試験片をスプレー処理 (2 5 、2 5 秒) して部材を得た。

【 0 0 7 7 】

50

## 比較例 4

試験片を水酸化ナトリウム 50 g / L、酸化亜鉛 6.2 g / L の水溶液に 20 、 30 秒浸漬後、磷酸水素マグネシウム 2 g / L、磷酸二水素カルシウム 10 g / L、硝酸バリウム 0.2 g / L、硫酸ストロンチウム 0.2 g / L、磷酸 10 g / L、ピロ磷酸 5 g / L、亜磷酸 3 g / L、チタン酸カリウム 1 g / L を含む液で、浸漬処理 (45 、 70 秒、 pH 3) して部材を得た。

## 【 0078 】

評価結果を表 2 に示す。

## 【 0079 】

## 【 表 2 】

10

表2

	耐食性	塗装密着性
実施例1～33	○ 96時間以上発錆無し、 144時間白錆5%未満	○ 剥離を認めず
比較例1	× × 1時間で全面発錆	× × 全面剥離
比較例2	× × 24時間で全面発錆	× 10%剥離
比較例3	× × 3時間で全面発錆	× 20%剥離
比較例4	× 48時間未満で発錆	○ 剥離を認めず

---

フロントページの続き

(72)発明者 山室 正明

神奈川県茅ヶ崎市萩園1136日本表面化学株式会社茅ヶ崎工場内

(72)発明者 佐藤 孝彰

神奈川県茅ヶ崎市萩園1136日本表面化学株式会社茅ヶ崎工場内

(72)発明者 金子 厚

神奈川県茅ヶ崎市萩園1136日本表面化学株式会社茅ヶ崎工場内

審査官 植屋 健太郎

(56)参考文献 特開2004-010937(JP,A)

特開平11-335865(JP,A)

特開2003-313675(JP,A)

特開平04-268077(JP,A)

特開平04-268078(JP,A)

特開平04-268092(JP,A)

特開2003-193253(JP,A)

特開平01-165778(JP,A)

特開平09-111465(JP,A)

特開昭60-039171(JP,A)

特表2000-509434(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 22/00 - 22/86

B22D 29/00