

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3623015号
(P3623015)

(45) 発行日 平成17年2月23日(2005.2.23)

(24) 登録日 平成16年12月3日(2004.12.3)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 3 C 22/36

F I

C 2 3 C 22/36

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平7-166243	(73) 特許権者	000229597
(22) 出願日	平成7年6月30日(1995.6.30)		日本パーカライジング株式会社
(65) 公開番号	特開平9-20984		東京都中央区日本橋1丁目15番1号
(43) 公開日	平成9年1月21日(1997.1.21)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成14年4月25日(2002.4.25)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100072109
			弁理士 西舘 和之
		(74) 代理人	100088269
			弁理士 戸田 利雄
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(72) 発明者	和田 泰幸
			東京都中央区日本橋1-15-1 日本パ ーカライジング株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム含有金属材料用表面処理液および表面処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

0.01～5重量部のりん酸イオンと、チタン原子に換算して0.01～2重量部のチタン化合物と、フッ素原子に換算して0.01～12重量部のフッ化物と、0.01～2重量部の、硝酸、過マンガン酸、および、これらの水溶性塩、並びに水溶性有機過酸化化物から選ばれた少なくとも1種からなる促進剤とを含む、アルミニウム含有金属材料用表面処理組成物。

【請求項2】

請求項1に記載のアルミニウム含有金属材料用表面処理組成物から調製され、0.01～5g/リットルのりん酸イオンと、チタン原子に換算して0.01～2g/リットルのチタン化合物と、フッ素原子に換算して0.01～12g/リットルのフッ化物と、0.01～2g/リットルの、硝酸、過マンガン酸、および、これらの水溶性塩、並びに水溶性有機過酸化化物から選ばれた少なくとも1種からなる促進剤を含み、且つ1.0～4.5のpHを有することを特徴とするアルミニウム含有金属材料用表面処理液。

【請求項3】

請求項1に記載の処理組成物から調製されかつ1.0～4.5のpHを有する表面処理液を、室温～80℃の温度において、アルミニウム含有金属材料の表面に接触させ、前記金属材料の表面処理液付着表面を水洗し、加熱乾燥して化成皮膜を形成することを特徴とするアルミニウム含有金属材料の表面処理方法。

【請求項4】

前記表面処理液による前記アルミニウム金属材料の接触処理時間が4～12秒間である、請求項3に記載の表面処理方法。

【請求項5】

前記化成皮膜の重量が、チタン原子に換算して3～50mg/m²である請求項3に記載の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はアルミニウム含有金属材料、即ちアルミニウム材料およびアルミニウム合金材料表面に優れた耐食性と塗膜密着性を付与するための新規なアルミニウム含有金属材料用表面処理組成物、表面処理液および表面処理方法に関するものである。本発明は、アルミニウム合金製のコイル、シート材の表面処理に特に効果的に適用される。

10

【0002】

【従来の技術】

アルミニウム含有金属材料用表面処理液はクロメートタイプとノンクロメートタイプとに大別できる。クロメートタイプ処理液の代表的なものとしては、クロム酸クロメート化成処理液とりん酸クロメート化成処理液とを挙げることができる。

クロム酸クロメート化成処理液は、1950年頃に実用化され、現在も熱交換器用フィン材、および航空機材料などに広く使用されている。このクロム酸クロメート化成処理液は、クロム酸と、反応促進剤として作用するフッ化物とを主成分として含有するものであって、金属材料表面上に若干量の6価クロムを含有する化成皮膜を形成する。

20

【0003】

りん酸クロメート化成処理液は、米国特許第2438877号公報に開示された発明によるものであり、この化成処理液はクロム酸、りん酸およびフッ化水素酸を主成分として含有するもので、金属材料表面上に水和したりん酸クロムを主成分とする化成皮膜を形成する。この化成皮膜には6価クロムが含有されていないので、この処理液は飲料缶のボディ材および蓋材の塗装下地処理などの用途に現在も広く使用されている。しかし、前記クロメートタイプ表面処理液中には、有害な6価クロムが含有されているので、環境上の問題より6価クロムを含有しない処理液の使用が望まれている。

【0004】

クロムを含有しないノンクロメートタイプ表面処理液の代表的な発明としては、特開昭52-131937号公報に開示の方法が挙げられる。この処理液はジルコニウムまたはチタン、あるいはこれらの混合物と、ホスフェートおよびフッ化物とを含有し、且つ約1.5～4.0のpHを有する、酸性の水性コーティング溶液である。この表面処理液を用いて金属材料表面上に処理を施すと、金属表面上にジルコニウムあるいはチタンの酸化物を主成分とする化成皮膜が形成される。このノンクロメートタイプ表面処理液は、6価クロムを含有しないという利点を有しており、現在アルミニウムDI缶の表面処理等に広く用いられているが、クロメートタイプ表面処理液に比べると、反応性が低いために皮膜を形成させるまでの処理時間が長く、また、形成された皮膜の耐食性および塗膜密着性が、クロメート皮膜よりも劣るという欠点がある。また近年、生産性の向上に伴うラインスピードの高速化が進んでおり、表面処理時間の短縮化が大きな課題となっているのである。

30

40

【0005】

前記表面処理時間の短縮化を目的とした発明としては、特開平1-246370号公報に開示の処理方法が知られている。この方法は、アルミニウム含有金属材料にアルカリ脱脂剤による表面洗浄を施し、次にこの洗浄表面にジルコニウムイオン0.01～0.5g/リットル、りん酸イオン0.01～0.5g/リットルおよび有効フッ素イオン0.001～0.05g/リットル、あるいは更にバナジウムイオン0.01～1g/リットルを含有し、且つ1.5～4.0のpHを有する酸性水溶液を用いて表面処理するものであるが、この方法をアルミニウムDI缶に用いた際には、得られる皮膜が十分な耐黒変性を有していない場合がある。

50

【0006】

また、他のノンクロメート処理方法として、特公昭57-39314号公報に、チタン塩またはジルコニウム塩の1種または2種以上と、過酸化水素と、りん酸または縮合りん酸の1種または2種以上とを含む酸性溶液により、アルミニウム含有金属表面を処理する処理方法が開示されている。しかし、この処理液は不安定であり、且つ表面皮膜形成のための反応性も不満足であり、かつ上記公報には、処理時間、処理温度、処理操作についての具体的な記載も開示されていない。

【0007】

このような理由により、短時間処理が要求されるアルミニウム含有金属材料のコイルおよびシート材の表面処理ラインにおいて、現状ではノンクロメートタイプの表面処理液はほとんど使用されていないのである。

10

従って現在までのところ、処理液中に6価クロムを含有せず、短時間処理が可能で、且つ耐食性および塗膜密着性に優れる皮膜を形成することができるアルミニウム含有金属材料用表面処理組成物、表面処理液、および表面処理方法は確立されていないのである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術の抱える上記問題点を解決するためのものであり、具体的にはアルミニウム含有金属材料表面に優れた耐食性と塗膜密着性を有する皮膜を短時間で形成することが可能なアルミニウム含有金属材料用表面処理組成物、表面処理液および表面処理方法を提供しようとするものである。

20

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、従来技術の抱える前記問題点を解決するための手段について鋭意検討を行った。その結果、特定量のりん酸イオンと、チタン化合物と、フッ化物と、特定組成の促進剤とを含有する表面処理組成物を用いることにより優れた耐食性および塗膜密着性を有する皮膜を、短時間内に、アルミニウム含有金属材料表面に形成し得ることを新たに見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

本発明に係るアルミニウム含有金属材料用表面処理組成物は、0.01～5重量部のりん酸イオンと、チタン原子に換算して0.01～2重量部のチタン化合物と、フッ素原子に換算して0.01～12重量部のフッ化物と、0.01～2重量部の、硝酸、過マンガン酸、及びこれらの水溶性塩、並びに水溶性有機過酸化物から選ばれた少なくとも1種からなる促進剤とを含むことを特徴とするものである。

30

【0012】

また、本発明のアルミニウム含有金属材料用表面処理液は、前記本発明のアルミニウム含有金属材料用表面処理組成物から調製されたものであって、0.01～5g/リットルのりん酸イオンと、チタン原子に換算して0.01～2g/リットルのチタン化合物と、フッ素原子に換算して0.01～12g/リットルのフッ化物と、0.01～2g/リットルの、硝酸、過マンガン酸、及びこれらの水溶性塩並びに水溶性有機過酸化物から選ばれた少なくとも1種からなる促進剤とを含み、かつ1.0～4.5のpHを有することを特徴とするものである。

40

【0013】

また、本発明のアルミニウム含有金属材料の表面処理方法は、前記の処理組成物から調製され、かつ1.0～4.5のpHを有する表面処理液を、室温～80℃の温度において、アルミニウム含有金属材料の表面に、接触させ、その後、前記金属材料の表面処理液付着表面を水洗し、加熱乾燥して化成皮膜を形成することを特徴とするものである。前記表面処理液による前記アルミニウム含有金属材料表面の接触処理時間は4～12秒間であることが好ましい。また、この化成皮膜は、チタン原子に換算して3～50mg/m²の重量であることが好ましい。

【0014】

50

【作用】

次に、本発明の構成について詳細に説明する。

本発明の処理組成物は、りん酸イオンとチタン化合物とフッ化物と特定促進剤を必須成分として含有する水性溶液であって、通常酸性を示すものである。特に、本発明の処理組成物において、特定促進剤が使用されていることが好ましい。このような特定促進剤を用いた場合、処理液の反応性、形成された皮膜の耐食性および塗膜密着性を著しく向上させることができる。

【0015】

本発明のアルミニウム含有金属材料表面処理用処理組成物において、りん酸イオン、チタン化合物、フッ化物および促進剤は、下記重量比で配合されている。りん酸イオン0.01～5重量部；チタン化合物（チタン原子に換算して）0.01～2重量部；フッ化物（フッ素原子に換算して）0.01～12重量部；促進剤0.01～2重量部。

10

各成分の配合重量比が上記のように特定される理由は、後述の表面処理液の組成に関する説明において順次明確にする。

【0016】

本発明の組成物および表面処理液にりん酸イオンを含有させるために、オルトリン酸（ H_3PO_4 ）またはその塩、あるいはピロりん酸（ $H_4P_2O_7$ ）、トリポリりん酸（ $H_5P_3O_{10}$ ）などの縮合りん酸またはその塩の一種或いは二種以上を配合することができる。このようなりん酸化合物の種類に限定はない。本発明の処理組成物から得られる表面処理液においてりん酸イオンの含有量は0.01～5 g／リットルの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは0.05～5 g／リットル、さらに好ましくは0.3～2 g／リットルの範囲内である。りん酸イオンの含有濃度が0.01 g／リットル未満でも皮膜は形成されるが、優れた耐食性、塗膜密着性は得られない。また、5 g／リットルを超えて多量に配合すると、良好な皮膜は形成されるが、その効果は飽和し処理液のコストが高くなり経済的に無駄になる。

20

【0017】

本発明の組成物および表面処理液にチタン化合物を含有させるには、チタンの硫酸塩、オキシ硫酸塩、フッ化物等を使用することができ、その種類に限定はない。表面処理液におけるチタン化合物の含有量は、チタン原子に換算して0.01～2 g／リットルの範囲内にあり、好ましくは0.01～2 g／リットル、さらに好ましくは0.1～1 g／リットルの範囲である。チタンの含有量が0.01 g／リットル未満では、短時間で皮膜を十分に形成することが困難になる。また、それを2 g／リットルを超えて多量に配合しても、良好な皮膜は形成されるが、その効果は飽和し、処理液のコストが高くなり経済的に無駄になる。

30

【0018】

本発明の組成物および表面処理液にフッ化物を含有させるには、フッ化水素酸（ HF ）、チタンフッ化水素酸（ H_2TiF_6 ）、ケイフッ化水素酸（ H_2SiF_6 ）およびジルコニウムフッ化水素酸（ H_2ZrF_6 ）などのフッ素含有酸、並びにこれらの酸の塩を使用することができるが、その種類に限定はない。表面処理液中のフッ化物の含有量は、フッ素原子に換算して0.01～12 g／リットルの範囲内にあり、0.05～5 g／リットルであることが好ましく、0.1～2 g／リットルの範囲内にあることがより好ましい。

40

【0019】

但し、この含有量は、素材から溶出したアルミニウムイオンをフッ化アルミニウムとして液中で安定化させる為に必要なフッ素の量を包含するものであり、このフッ化アルミニウムは皮膜形成反応に対し、殆ど影響を及ぼさない。例えば、表面処理液中のアルミニウム濃度が0.1 g／リットルの場合、安定に存在させるのに必要なフッ素濃度は約0.2 g／リットルである。そして、このフッ化アルミニウムを生成させる為に必要なフッ素量を除いた場合、皮膜形成に好適なフッ化物の含有量としてはフッ素原子に換算し0.01～5 g／リットルの範囲内にあり、好ましくは0.1～3 g／リットルの範囲内である。フ

50

ッ素の含有量が0.01g/リットル未満では、反応性が不十分になり皮膜が十分に形成されない。また、それが12g/リットルを超えると、エッチング量が増加し外観にムラを生じるため好ましくなく、且つ廃水処理も困難となる。

【0020】

本発明の組成物および表面処理液に含まれる促進剤は、皮膜形成を促進するものであって、硝酸(HNO_3)、過マンガン酸(HMnO_4)及びこれらの水溶性塩、並びに水溶性有機過酸化物から選ばれた少なくとも1種からなるものであり、必要により、上記促進剤に、例えば、タングステン酸(H_2WO_4)及びモリブデン酸(HMoO_3)とそれらの塩、亜硝酸(HNO_2)、次亜塩素酸(HClO)、亜塩素酸(HClO_2)、塩素酸(HClO_3)、臭素酸(HBrO_3)、ヨウ素酸(HIO_3)、過塩素酸(HClO_4)、
10 過臭素酸(HBrO_4)、過ヨウ素酸(HIO_4)、オルト過ヨウ素酸(H_5IO_6)およびそれらの塩、ペルオキソ酸(例えばペルオキソー硫酸(H_2SO_5)、ペルオキソ二硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、ペルオキソーリン酸(H_3PO_5)、ペルオキソニリン酸($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$)、ペルオキソー炭酸(H_2CO_4)、ペルオキソ二炭酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$)、およびペルオキソホウ酸($\text{HBO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HBO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HBO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$)など)およびそれらの塩、高原子価金属イオン(例えば4価セリウム(Ce^{4+})、3価鉄(Fe^{3+})、および4価錫(Sn^{4+})など)、過酸化水素(H_2O_2)、並びに水溶性有機過酸化物などを併用することができる。

【0021】

本発明に併用し得る亜硝酸塩としては、水溶性の化合物であれば特に限定されるものではないが、亜硝酸のナトリウム塩(NaNO_2)、およびカリウム塩(KNO_2)などを使用することが好ましい。硝酸塩としては、水溶性の化合物であれば特に限定されるものではないが、硝酸のナトリウム塩(NaNO_3)、およびカリウム塩(KNO_3)などを使用することが好ましい。
20

【0022】

本発明に併用し得るタングステン酸塩としては、水溶性の化合物であれば特に限定されるものではないが、タングステン酸のナトリウム塩(Na_2WO_4)、およびカリウム塩(K_2WO_4)などを使用することが好ましい。

【0023】

本発明に併用し得るモリブデン酸塩としては、水溶性の化合物であれば特に限定されるものではないが、モリブデン酸のナトリウム塩(Na_2MoO_4)、およびアンモニウム塩($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$)などを使用することが好ましい。
30

【0024】

過マンガン酸塩としては、水溶性の化合物であれば特に限定されるものではないが、過マンガン酸のナトリウム塩(NaMnO_4)、およびカリウム塩(KMnO_4)などを使用することが好ましい。

【0025】

水溶性有機過酸化物としては、例えばtert-ブチルヒドロパーオキシド($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{OH}$)、tert-ヘキシルヒドロパーオキシド($(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{OH}$)又はジ-tert-ブチルパーオキシド($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)などが好ましく用いられる。
40

【0026】

本発明の組成物、表面処理液および表面処理方法において、促進剤は金属材料表面上におけるチタン皮膜の生成速度を促進し、且つ優れた耐食性および塗膜密着性を有する皮膜を形成させる働きがある。表面処理液中の促進剤の濃度としては0.01~2g/リットルの範囲内にあることが必要であり、好ましくは0.1~1g/リットルである。促進剤の濃度が0.01g/リットル未満では皮膜形成反応の促進効果が認められない。一方、それが2g/リットルを超える量を含むさせてもその効果は飽和してしまうので、それ以上の添加は、コストの上昇と経済的無駄を助長するだけである。

【0027】

10

20

30

40

50

本発明の表面処理液は、処理組成物から調製されるが、そのpHは、1.0～4.5の範囲内に調整されなければならない。pHが1.0未満では、処理液による金属材料表面に対するエッチングが過多となり皮膜が形成されにくい。また、pHが4.5を超えると、耐食性および塗膜密着性に優れた皮膜の形成が困難となる。より好ましいpHの範囲は1.3～3.0である。本発明の表面処理液のpHは、硝酸、硫酸およびフッ化水素酸などの酸、並びに水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび水酸化アンモニウムなどのアルカリを使用し調整することができる。

【0028】

なお、本発明において金属材料がアルミニウムと、銅およびマンガンなどとの合金からなる場合、表面処理液中に溶出した合金成分の銅やマンガンなどの金属イオンにより処理液の安定性が著しく低下することがある。このような場合には、これらの合金成分金属をキレートするために、金属封鎖剤としてグルコン酸、ヘプトグルコン酸、蔞酸、酒石酸およびエチレンジアミンテトラ酢酸などの有機酸またはこれらのアルカリ金属塩を添加してもよい。

【0029】

次に、本発明の表面処理方法について説明する。

本発明の表面処理液は、好ましい例として次に示す工程でアルミニウム含有金属材料の表面に適用される。

① 表面清浄：脱脂（酸系、アルカリ系、溶剤系のいずれでもよい）

② 水洗

③ 本発明処理液による表面処理

処理温度：室温～80℃

処理時間：0.5～60秒

処理方式：スプレー、浸漬

④ 水洗

⑤ 脱イオン水洗

⑥ 乾燥

【0030】

本発明の処理方法においては、前記表面処理液を温度室温～80℃、好ましくは35～70℃において接触時間0.5～120秒、好ましくは1～60秒の条件下でアルミニウム含有金属材料の表面に接触させる。処理時間が0.5秒未満では十分に反応せず、耐食性、塗膜密着性に優れた皮膜は形成されないことがある。一方、処理時間が120秒を超えても、得られる皮膜の性能は飽和し、その向上は認められなくなることがある。本発明の処理方法において、表面処理液によるアルミニウム含有金属材料表面の接触処理時間は4～12秒間で十分である。

【0031】

本発明では金属材料表面と、表面処理液との接触方式は特に限定はしていないが、スプレー法を用いた方が良好な皮膜が形成されやすい。なお、処理方式が浸漬法ではスプレー法と異なり、金属材料表面への反応性が低下したり、エッチングが不均一になったりすることがあるが、その場合は処理時間を延長すればよい。

【0032】

本発明方法により、アルミニウム含有金属材料表面上に形成させる皮膜の付着量は、チタンに換算して3～50mg/m²であることが好ましく、より好ましくは5～30mg/m²である。表面皮膜量（チタンに換算）が3mg/m²未満では、得られる皮膜の耐食性が不十分になることがあり、また、それが50mg/m²を超えると得られる

10

20

30

40

50

皮膜の塗膜密着性が不十分になることがある。

【0033】

本発明方法により表面処理されるアルミニウム含有金属材料は、アルミニウムからなる材料およびアルミニウム合金よりなる金属を包含し、アルミニウム合金は、例えばAl-Cu, Al-Mn, Al-Mg, Al-SiおよびAl-Znなどの合金を包含する。また、本発明方法に用いられるアルミニウム含有金属材料には、その形状、寸法などに制限はなく、例えば板材および各種成形品などを包含する。

【0034】

【実施例】

以下に、実施例を比較例とともに挙げ、本発明の処理組成物、表面処理液および表面処理方法をより具体的に説明する。 10

【0035】

実施例1～5、比較例1～5

実施例1～5および比較例1～5の各々において下記の処理操作を行った。

〔供試材〕

アルミニウム-マグネシウム合金板（JIS 5182）を使用した。

寸法：300mm×200mm、板厚0.25mm

〔処理条件〕

下記工程<1>→<2>→<3>→<4>→<5>→<6>の順序で行い、化成処理板を作製した。

<1> 脱脂（60℃、10秒、スプレー処理） 20

市販のアルカリ性脱脂剤（登録商標ファインクリーナー4377K、日本パーカライジング株式会社製）の2%水溶液を用いた。

<2> 水洗（常温、10秒、スプレー処理）

【0036】

<3> 化成処理（スプレー処理）

実施例1～5および比較例1～5の表面処理液（化成処理液）に用いられた成分物質を表1に示す。また表2および表3に示される組成および処理条件において、脱脂<1>水洗<2>された金属材料に表面処理（化成処理）を施した。比較例6および比較例7の表面処理条件（化成処理条件）については別に示す。なお、実施例1、実施例4、および比較例2においてチタン化合物およびフッ化物を添加するために、両成分を包含する40%チタンフッ化水素酸を用いた。また、実施例1、実施例2において、促進剤およびpH調整剤の両方を兼用する67.5%硝酸を用いた。 30

【0037】

<4> 水洗（常温、10秒、スプレー処理）

<5> 脱イオン水洗（常温、5秒、スプレー処理）

<6> 加熱乾燥（80℃、3分、熱風オープン）

上記脱脂、水洗、脱イオン水洗および化成処理には、小型のスプレー装置を用いた。この小型スプレー装置は、アルミニウム合金のコイルの実用連続表面処理ラインにおいて用いられているスプレー処理と同様のスプレー条件になるように設計されているものである。

【0038】

得られた処理材料の反応性（皮膜付着量）、耐食性、塗膜密着性について下記方法によりテストを行った。 40

（1）反応性

蛍光X線分析装置（理学電機工業株式会社製、RIX1000）を用いて、化成処理板のTiまたはZr付着量（mg/m²）を測定した。

【0039】

（2）耐食性

耐食性の評価には、JIS-Z-2371に準拠した塩水噴霧試験を用いた。塩水噴霧150時間後の化成処理板の腐食発生状態を目視で評価した。

評価基準は、以下の通りである。 50

- ◎：腐食面積率10%未満
 ○：腐食面積率10%以上、50%未満
 △：腐食面積率50%以上、90%未満
 ×：腐食面積率90%以上

【0040】

(3) 塗膜密着性

表面処理されたアルミニウム－マグネシウム合金板の表面にエポキシフェノール系の缶蓋用塗料を塗膜厚8μmの厚さで塗装し、220℃で3分間焼付け、2つの塗装面にポリアミド系のフィルムを挟んで200℃で2分間熱圧着した。次に、この熱圧着板を幅10mm×長さ120mmの短冊状に切断し、試験片とした。そして、Tピール試験法により試験片をポリアミド系フィルムから剥離し、その際の剥離強度により1次密着性を評価した。また、耐水後の密着性を評価するため、上記試験片を脱イオン沸騰水中に60分間浸漬し、上記Tピール試験法による剥離強度を測定し、その結果から2次密着性を評価した。この剥離強度の値が大きいほど塗膜密着性が優れていることを意味し、1次密着性では剥離強度が7.0 kgf/10mm幅以上、また、2次密着性の場合には5.0 kgf/10mm幅以上であれば、実用上十分な性能である。

上記テスト結果を表2、表3に示す。

【0041】

【表1】

【表1】実施例1～6および比較例1～5の化成処理液に用いられた成分

成 分	供 給 源	
	記号	化合物 化学式
りん酸イオン	a : 85%オルトリン酸	H ₃ PO ₄
チタン化合物	A : 40%チタンフッ化水素酸	H ₂ TiF ₆
	B : 24%硫酸チタン水溶液	Ti(SO ₄) ₂
	C : 硫酸チタニール (Ti ; 10%含有)	TiOSO ₄
フッ化物	A : 40%チタンフッ化水素酸	H ₂ TiF ₆
	ア : 20%フッ化水素酸	HF
	イ : 40%ケイフッ化水素酸	H ₂ SiF ₆
	ウ : 96%酸性フッ化アンモニウム	NH ₄ F・HF
促進剤	T : 67.5%硝酸	HNO ₃
	U : 過マンガン酸カリウム	KMnO ₄
	V : 97%亜硝酸ナトリウム	NaNO ₂
	W : タングステン酸ナトリウム	Na ₂ WO ₄ ・2H ₂ O
	X : モリブデン酸アンモニウム	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ・4H ₂ O
	Y : 69% tert-Butyl hydroperoxide	(CH ₃) ₃ C-O-OH
	Z : 5%塩化錫 (IV) 水溶液	SnCl ₄
pH 調整剤	T : 67.5%硝酸	HNO ₃
	あ : 97%硫酸	H ₂ SO ₄
	い : 25%アンモニア水	NH ₄ OH

【0042】

比較例 6

実施例1と同様の処理を行った。但し、化成処理工程▲3▼において表面処理液として、市販のジルコニウム系化成処理剤（商標アロジン4040、日本パーカライジング株式会

社製)の2%水溶液を用いた。この処理液を用いて、温度40℃、時間30秒の条件で前記アルミニウム－マグネシウム合金板にスプレー処理を施した。テスト結果を表3に示す。

【0043】

比較例7

実施例1と同様の処理操作を行った。但し、化成処理液として、市販のジルコニウム系化成処理剤(商標アロジン4040、日本パーカライジング株式会社製)の2%水溶液を用いた。そして、この液を温度40℃、時間5秒の条件で前記アルミニウム－マグネシウム合金板にスプレー処理した。テスト結果を表3に示す。

【0044】

【表2】

〔表2〕化成処理液の温度、処理条件及び評価試験結果

〔表2〕化成処理液の組成〔g/リットル〕													
	化成処理液の組成〔g/リットル〕				化成処理条件				化成被膜 付着量 (Ti換算) 〔mg/m ² 〕	耐食性 SST 150hrs	塗膜密着性 〔kgf/10mm幅〕		
	チタン化合物 ()はTi濃度	りん酸イオン ()はPO ₄ 濃度	フッ化物 ()はF濃度	促進剤 ()は 促進剤濃度	pH調整剤	pH	温度 〔℃〕	時間 〔秒〕			1次	2次	
実施例 1	A 5.0 (0.58)	a 1.0 (0.82)	A 5.0 (1.39)	T 1.00 (0.68)	T	1.3	40	6	15	◎		10.8	8.3
実施例 2	B 20.0 (0.96)	a 1.5 (1.24)	A 0.5 (0.10) I 0.5 (0.16)	T 0.30 (0.20) X 0.05 (0.05)	T	1.3	35	5	4.5	◎		10.5	9.0
実施例 3	C 5.0 (0.48)	a 1.0 (0.82)	U 2.0 (1.28)	Y 0.30 (0.21) W 0.10 (0.10)	い	4.2	45	8	43	◎		9.3	6.8
実施例 4	A 3.0 (0.35) C 5.0 (0.50)	a 2.5 (2.06)	A 3.0 (0.83) U 2.0 (1.28)	Y 1.00 (0.69)	い	2.5	60	4	25	◎		8.9	7.8
実施例 5	B 1.0 (0.05)	a 0.04 (0.03)	I 0.2 (0.06)	U 0.03 (0.03)	い	4.0	35	50	9.0	◎		7.5	5.3

【0045】

【表3】

10

20

30

40

〔表3〕化成処理液の組成、処理条件及び評価試験結果

	化成処理液の組成 (g/リットル)						化成処理条件			反応性 付着量 (Ti換算) (mg/m ²)	耐食性 SST 150hrs	塗膜密着性 [kgf/10mm幅]	
	チタン化合物 ()はTi濃度	りん酸イオン ()は PO ₄ 濃度	フッ化物 ()はF濃度	促進剤 ()は 促進剤濃度	pH調整剤	pH	温度 (℃)	時間 (秒)	1次			2次	
比較例 1	-	a (0.82)	イ (0.16)	V (0.97)	あ	1.3	50	10	0	×	×	3.8	1.0
比較例 2	A (0.58)	-	A (1.39)	W (0.27)	い	1.6	55	5	20	△	△	6.0	2.9
比較例 3	C (1.00)	a (1.24)	-	Y (0.69)	あ	1.2	35	40	1.0	×	×	4.0	1.3
比較例 4	B (1.44)	a (3.30)	ア (0.95)	V (0.49)	い	5.0	45	8	17	○	○	5.2	3.4
比較例 5	B (0.48)	a (0.82)	ア (0.95)	-	い	1.5	60	30	2.0	×	×	5.0	1.3
比較例 6	(*) ₁	-	-	-	-	2.7	40	30	Zr: 18	○	○	7.2	5.0
比較例 7	(*) ₁	-	-	-	-	2.7	40	5	Zr: 5	△	△	4.6	2.7

〔注〕(*)₁: アロジン4040の2%水溶液

【0046】

【発明の効果】

上記の説明から明らかなように、本発明に係る処理組成物、表面処理液および表面処理方法をアルミニウム含有金属材料に適用することにより、塗装または成形前の金属材料表面に優れた耐食性と塗膜密着性を有する皮膜を短時間で形成させることが可能となった。また、本発明の処理組成物を用いた表面処理液および表面処理方法を、アルミニウム含有金属コイル、又はシート材に適用すれば、その材料表面に優れた耐食性と塗膜密着性とを

10

20

30

40

50

短時間で付与することができ、また製造ラインの高速化および処理設備のコンパクト化（省スペース）も可能となる。

従って、本発明のアルミニウム含有金属材料用表面処理組成物、表面処理液および表面処理方法は、実用上極めて有用なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 中田 和也
東京都中央区日本橋1-15-1 日本パーカライジング株式会社内

審査官 鈴木 正紀

(56)参考文献 特開平07-048677 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C23C 22/36