

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3963944号

(P3963944)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年6月1日(2007.6.1)

(51) Int. Cl.

C 2 3 C 22/56 (2006.01)

F I

C 2 3 C 22/56

請求項の数 12 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平8-501390	(73) 特許権者	598152079
(86) (22) 出願日	平成7年6月9日(1995.6.9)		コモンウェルス サイエнтиフィック
(65) 公表番号	特表平10-501303		アンド インダストリアル リサーチ オ
(43) 公表日	平成10年2月3日(1998.2.3)		ーガナイゼーション
(86) 国際出願番号	PCT/AU1995/000340		オーストラリア国、オーストラリアン キ
(87) 国際公開番号	W01995/034693		ャピタル テリトリー 2 6 1 2 キャン
(87) 国際公開日	平成7年12月21日(1995.12.21)		ベル ライムストーン アベニュー
審査請求日	平成14年6月10日(2002.6.10)	(74) 代理人	100089705
(31) 優先権主張番号	PM6211		弁理士 社本 一夫
(32) 優先日	平成6年6月10日(1994.6.10)	(74) 代理人	100071124
(33) 優先権主張国	オーストラリア(AU)		弁理士 今井 庄亮
		(74) 代理人	100076691
			弁理士 増井 忠武
		(74) 代理人	100075236
			弁理士 栗田 忠彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化成被層、その形成方法及び溶液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属表面に、クロム酸残基及びリン酸残基を含有しない、化成被層を形成する方法であって、

(a) 金属表面からスマットを除去するために、金属表面に脱酸素溶液を接触させ；

(b) 該金属と、ハロゲン化金属塩、過硫酸金属塩、硝酸塩、 H_2O_2 又は $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ から選択される酸化剤を含有し、1未満のpHを有する酸性溶液と接触させて、当該金属表面に金属酸化物のセル構造の成長を開始させ、ただし、前記の酸化剤含有酸性溶液は、前記の脱酸素溶液と異なる組成を有するものであり；

(c) 該酸化物構造の厚みを増加させ、所望の厚さの金属酸化物含有層を形成するのに十分な時間、該金属表面を70℃～沸点の温度の水と接触させ；さらに

(d) 希土類元素を含有する水溶液と金属表面とを接触させて、希土類元素を金属酸化物含有層に含浸させて実質上シールする；

各工程から成り、

ここで、属酸化物層の厚みを増加させるのに必要な水を供給しかつ希土類イオンが金属酸化物に含浸されるような希土類イオンを含有する水溶液により前記金属を処理することによって、前記の工程(c)及び工程(d)を実質上同時に行うことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記ハロゲン酸金属塩が $NaBrO_3$ 又は $KBrO_3$ である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記酸性溶液が HNO_3 を1.6 モル/L以下の濃度で含有する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記酸性溶液中の酸化剤の濃度が、10重量%以下である、請求項1、2又は3に記載の方法。

【請求項5】

前記工程(c)及び(d)の希土類元素含有溶液は、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ からなる群から選択される希土類の塩を水に溶解したものであり、希土類塩の濃度が50 g/L以下である、請求項1～4のいずれかの項に記載の方法。

10

【請求項6】

前記希土類イオン含有水溶液のpHが、3～5.5である、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記希土類イオン含有水溶液の温度が、85～100℃である、請求項5又は6に記載の方法。

【請求項8】

前記希土類イオン含有水溶液の温度が、85～90℃である、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記希土類イオン含有水溶液は、硝酸カリウム、硫酸セリウム(III)オクタハイドレート、 NH_4OAc 、 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 及び NH_4OH の溶液、及び炭酸ナトリウムからなる群から選択される1又は2以上の添加物を更に含有する、請求項5～8のいずれかの項に記載の方法。

20

【請求項10】

前記希土類イオン含有水溶液が、硝酸イオン、フッ素イオン及び界面活性剤からなる群から選択される1又は2以上の成分を更に含む、請求項5～9のいずれかの項に記載の方法。

【請求項11】

前記硝酸イオンは、 KNO_3 、 LiNO_3 、 NH_4NO_3 又はこれらの組合せとして添加され、また硝酸イオンの濃度は2.0 モル/L又はそれ以下である、請求項10に記載の方法。

30

【請求項12】

更に、前記金属をシーリング溶液と接触させて希土類含浸酸化物層上に表面層を形成する工程を含み、この接触は周囲温度～100℃の温度で行い、かつ該シーリング溶液はアルカリ金属をベースとする溶液を含むことからなる、請求項1～11のいずれかの項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

〔発明の技術分野〕

本発明は、金属表面に用いる化成被層と、その金属表面に化成被層を形成するための方法及び溶液とに関するものである。特に本発明は、アルミニウム、及びアルミニウム合金への化成被層と、その形成のための方法及び溶液とに関するものである。

40

〔発明の背景技術〕

“化成被層”という言葉はよく知られた技術用語であるが、これは制御された化学的形成によるフィルムを、金属表面に最初から存在していた酸化物と置換することを意味している。酸化物及びリン酸塩は慣用的な化成被層である。化成被層は、アルミニウム、スチール、亜鉛、カドミニウム、マグネシウム及びそれらの合金のような金属に用いられ、基材金属について、塗料接着性の及び／又は腐蝕防止のための解決手段を与える。したがって、化成被層は、航空宇宙産業、自動車、建築、缶素材、計器及び建築工業の様な分野においてその用途が見いだされている。

金属表面への化成被層の被覆法としては、クロム酸塩或いはリン酸塩の溶液、或いはそれらの混合液で処理する方法が知られている。しかしながら、近年、その六価クロミウムイ

50

オン、 Cr^{6+} 、が環境及び健康に極めて有害であることが判明した。同様にリン酸イオンも、特にそれが天然の水路に流れ込んだ場合には、藻類の繁殖を引き起こすという危険性を孕んでいる。その結果、非常に多くの工業方法において、これらの化成品の用量には厳しい規制が設けられているし、それらの環境への放出も制限されている。そしてこのことが排水処理を高価にしている。

より害の少ない別の化成被層を追求するのに、稀土類化合物を基材とする化成被層の研究が行われた。しかしながら、その稀土類化合物を基材とする化成被層は、その接着性と腐蝕防止特性に関して、及びそれらの被膜を接着させるのに必要な時間に関して、かなりの改善の余地が残されていた。

従って本発明の目的は、既存の技術が有する短所、或いは欠陥を克服した、或いはその少なくとも一つ以上を緩和した、金属表面用化成被層、及びその化成被層の形成方法を提供することにある。本発明の目的には、金属表面用化成被層を提供する際に用いる、稀土類元素含有水溶液を提供することも含まれる。

[発明の開示]

本発明によれば、下記の工程（ステップ）を含む金属表面用化成被層の形成方法が与えられる。

金属表面に、金属酸化物のセル構造の生長を誘導させるために、酸化剤含有の酸性溶液と前記金属とを接触させること、

その酸化物を厚くして、所望の厚さを持つ酸化物含有層を形成するのに十分な時間、その金属を水と接触させること、及び、

その酸化物含有層を含浸させ、実質的にその層をシールさせる為、その金属を稀土類元素で処理すること。

また本発明は、化成被層された金属を提供するもので、ここでの化成被層は、一種以上の稀土類元素を含浸させた金属酸化物含有層からなる。

さらに本発明は、金属の化成被層を提供する際に用いられる、稀土類元素含有水溶液も提供する。この溶液には、前記の金属表面に形成された金属酸化物含有層を含浸させ、実質的にその層をシールするのに十分な量の稀土類元素が含まれているものとする。

以下、本発明については、特にアルミニウム、或いはアルミニウム含有合金への使用を具体的に引用しつつ記載する。しかしながら当業者には、本発明がこの使用に限らず、亜鉛のような他の金属に関しても応用できることが理解していただけると思う。

本発明の方法は、金属表面の脱脂、及び／或いは清浄、さらに脱酸素化／脱スマットの除去等のステップの後に行われるのが適切であろう。

脱脂を行う場合、そのステップには、金属表面を適当な脱脂溶液で処理して、全てのオイル、グリース（ラノリンの様な）、或いは既にその金属表面に被覆されているプラスチック被膜を除去することが含まれる。

脱脂を行う場合、そのステップには、トリクロロエタンの様な蒸気脱脂剤、或いは商品名ブルリン（BRULIN）として入手可能な脱脂水溶液で、金属表面を処理することが含まれているのが望ましい。例えばその金属が、既にラノリン、他のオイル、或いはグリースで被覆されている場合、或いはプラスチック被膜で被覆されている場合には、この脱脂ステップが必要となる。

酸化物の様な汚染物、及び不純物を金属表面から溶かすために、この脱脂ステップに続いて清浄ステップを経るのが望ましい。この清浄ステップは、アルカリ性溶液による処理を含むのが望ましい。

アルカリ性溶液には、それによって金属表面からの物質のエッチング速度が低い、“非エッチング性”溶液が望ましい。そのアルカリ性の清浄溶液には、市販の商品名リドリン53（RIDOLINE 53）が適当である。

アルカリ性清浄溶液との処理は、80℃以下の高温で、特に70℃以下の高温で行われるのが望ましい。

アルカリ性溶液と処理すると、主に金属表面の“スマット”が除去される。ここで用いる“スマット”には、不純物、酸化物、及び緩く結合された金属間粒子が含まれ、これらは

10

20

30

40

50

アルカリ処理をすることにより、もはやアルミニウム合金の基材に取り込まれることはない。その為、金属表面からのスマットの除去には、その金属を“脱スマット”、或いは“脱酸素化”溶液で処理するのが望ましい。（この明細書中では、“脱スマット”及び“脱酸素化”は、同じ意味に用いている。）通常、スマットの除去には、適当な添加剤を有効量加えた酸性溶液を含む、脱スマット（脱酸素化）溶液で金属を処理するのが効果的である。金属表面に酸化物が薄く均一に残るよう、脱スマット溶液は、その金属表面に最初から付いていた酸化物を溶かす溶液であることが望ましい。この脱スマット溶液は、クロム酸をベースとしたものでも良いが、その場合、 Cr^{6+} イオンが存在する為、環境及び健康に対する危険性がある。

この脱スマット溶液は、同時出願中のPCT特許、出願番号WO 95/08008に報告されている脱スマット溶液のように、稀土類元素を含んだものでもよい。この報告内容は全て、引用する形でこの文中に編入してある。稀土類元素含有の脱スマット溶液で処理すると、環境及び健康への危険性は軽減され、その結果として、被覆時間に、及び続いて被覆される化成被層の腐蝕特性に改善が見られた。この脱スマット溶液中の稀土類元素は、1価以上のより高い原子価状態を持つことが望ましい。“より高い原子価状態”と言うのは、0価よりも高い原子価状態を意味している。脱スマットのメカニズムをただ一つに限定することを望むものではないが、そのメカニズムは以下のように考えられる。すなわち、稀土類元素は、多価な状態になると酸化還元作用を有するようになり、表面の不純物を酸化し、それらをイオンとして溶液中へ除去することが可能になるというものである。この様な稀土類元素には、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、及びイッテルビウムがある。稀土類元素で好ましいのは、セリウム及び／或いはプラセオジミウム、及び／或いは稀土類元素の混合物である。稀土類化合物には、水酸化セリウム（IV）、硫酸セリウム（IV）、硝酸アンモニウムセリウム（IV）が好ましい。鉍酸は、硫酸及び硝酸と F^- イオンとの混合物が好ましい。

稀土類元素含有の脱スマット溶液のpHは1未満が望ましい。

本発明の或る具体例として、本発明の方法に用いる酸化剤含有の酸性溶液を、脱スマット溶液と混ぜて一つの溶液にしたところ、これはスマットを除去すると同時に、金属表面での酸化アルミニウムの生長を誘導させる役割も果たした。

本発明のもう一つの具体例として、金属表面への化成被層の形成法は、

(a) 金属表面に金属酸化物のセル構造の生長を誘導させるために、酸化剤含有の酸性溶液と、金属とを接触させること、

(b) その酸化物を厚くして、所望の厚さを持つ酸化物含有層を形成するのに十分な時間、前記金属と水とを接触させること、及び、

(c) その酸化物含有層に含浸させて、実質的にその層をシールするために、前記金属を稀土類元素含有溶液で処理すること、
の各工程が含まれる。

本発明の方法により形成された稀土類元素含浸酸化アルミニウム層は、優れた耐腐蝕性を有する一方、続いてペイントのような塗料を塗布する際の優れた基材ともなる。本発明の方法には、さらにシール溶液による処理工程を含むことが望ましい。この稀土類元素含浸被膜は、水性、或いは非水性の、無機、有機、或いは無機／有機物等の種々のシール溶液のいずれか一つで処理することにより、シールできる。そのシール溶液は、最初その半多孔性構造に浸透していった、次第に稀土類元素含有被膜の上に表層を形成し、さらにその稀土類元素含有被膜の耐腐蝕特性を高めることができる。この被膜は、珪酸カリウム水溶液のような珪酸アルカリ金属水溶液でシールするのが望ましい。使用可能な珪酸カリウム水溶液の例としては、商品名“PQカジル#2236 (PQ Kasil#2236) ”、及び“PQカジル#1”が市販されている。アルカリ金属のシール水溶液には、他にも珪酸ナトリウム、オルトリン酸ナトリウム、或いはそれらの混合物のように、ナトリウムをベースとしたもので良い。

本発明の各ステップの後には、水でスマットぐステップをいれるのが望ましい。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

本発明は、添付の図面、及び実施例と関連する以下の例示的な記載から、より容易に明確なものとなるであろう。

図1は、実施例3、ステップ（工程）6終了時の、稀土類含浸酸化アルミニウム被膜の顕微鏡写真である。

図2は、実施例3、ステップ6終了時の、稀土類含浸酸化アルミニウム被膜のもう一枚の顕微鏡写真である。

図3は、実施例3のステップ7終了時における、珪酸でシールされた被膜の、X線光電子分光分析法による縦断面図（深さ方向の状態：depth profile）である。

図4及び5は、実施例3、ステップ7終了時における、珪酸でシールされた被膜の顕微鏡写真である。

10

〔発明の詳細な説明〕

本発明の方法には、アルミニウム、或いはアルミニウム合金の表面上に、酸化アルミニウム、或いは水和酸化アルミニウムの生長を誘導するステップ（工程）が含まれる。ここで用いる“酸化アルミニウム”とは、酸化アルミニウム、水和酸化アルミニウム、或いは水酸化アルミニウムを、単独で、或いはそれらの混合物として含む化合物のことを指している。

金属表面に、酸化アルミニウムの生長を誘導させてその酸化物の薄層を形成させるために、金属表面を適当な溶液と処理する。この薄層の厚みは、10nm以下にできる。

酸化物の生長は、酸化剤を有効量含む酸性溶液中に、金属を浸漬することにより誘導される。その酸性溶液は、硝酸、リン酸、及び硫酸のうち的一种以上から選ぶものとする。特に硝酸が好ましい。硝酸を用いる場合、その濃度は1.6M以下が望ましい。

20

適当な酸化剤には、（金属）過塩素酸塩、（金属）臭素化塩、（金属）過硫酸塩、硝酸塩、過酸化水素、硝酸アルミニウムセリウムがある。特に、 NaBrO_3 が好しい。

従ってその溶液は、硝酸及び他の酸を含むことができる。硝酸は、酸として及び酸化剤としての機能を併せ持っている。

酸化剤含有酸性溶液は、硝酸と NaBrO_3 を含んでいるのが望ましい。

本発明の酸化メカニズムを唯一つに限定するつもりはないが、次のように考えている。すなわち、酸化剤含有酸性溶液は、金属表面の金属間粒子（intermetallic particles）と反応して、これを取り除く役割を担っているというものである。

酸化剤中にハロゲンが存在すると（ NaBrO_3 のような）、これは金属表面上の酸化物を除去する手助けをすると考えられる。

30

酸化剤は、溶解度の限度以下で溶液中に存在しても良い。しかしながら、ほとんどの場合、酸化剤は低濃度で存在している。最大濃度は10wt%が適当である。酸化剤の最低濃度は0.01wt%である。

酸化剤含有酸性溶液のpHは、酸化剤の性質、及びその溶液に添加するその他の物質によって変化する。酸性溶液のpHは、5.5より低く、例えば5.0未満である。ある実施例では、pHが4.5以下で、4.0未満のこともある。本発明の他の実施例においては、そのpHは3.5未満である。 HNO_3 が存在する場合、その酸性溶液のpHは1.0未満が望ましい。

その溶液が酸化剤、 NaBrO_3 及び NH_4NO_3 を含む場合、pHは0.5未満が望ましい。この低いpHは、 NaBrO_3 溶液中で HNO_3 を使用したことによるものである。しかしながら、その他の硝酸塩によって、 HNO_3 を部分的に或いは完全に置換することができ、それによって、溶液のpHは様々な値になってしまう。

40

酸化剤によって形成された酸化物を溶解し、それによって、平衡を成立させるために、低いpHが必要となる。それによって、薄い酸化物層だけが形成される。しかし、薄い酸化物層の形成にそれが必要とされる厳密な理由は判っていない。

酸化剤含有酸性溶液の温度は、その溶液の沸点まで様々に変えることができる。溶液温度は最低10℃から30℃のような周囲温度で良い。本発明の中のいくつかの態様では、酸性溶液の温度が20℃である。本発明方法の別の態様では、50℃以下であり、20℃よりも高温で行われる。また、別法では、溶液温度は25℃以上でも良く、他の態様では、40℃という高温で行うこともできる。

50

酸化剤含有酸性溶液による金属表面の処理は、その表面に所望程度の酸化アルミニウムの生長を誘導させるのに十分な時間で行われる。処理時間は1時間以下で良い。しかしながら、その時間は20分以下というように、30分以下が望ましい。幾つかの態様では、酸性溶液による処理は、15分以下であり、10分以下であっても良い。好ましい態様では、その処理時間は7分以下である。

或る好ましい態様では、その酸化剤含有酸性溶液は7% (1.1モル) の硝酸を含む、3% (0.2モル) の金属臭素化塩で、そのpHは0.5未満である。酸性溶液との処理は25℃から40℃で7分間行い、その後水でスマットぐ。

さらに本発明の方法には、酸化アルミニウムを水で処理して、その厚さを増すことが含まれる。典型的な柱状構造である、多孔性セル構造を含む連続層が形成される。処理水は、蒸留水及び／或いは脱イオン水が好ましい。しかし、特定の添加剤を含む水も有効である。その水には、珪素含有物が0.05ppmの低い割合で含まれているか、全く含まないのが望ましい。何故なら、珪素含有物の割合が高いと、酸化物の増厚に対して悪影響を示すことが分かっているからである。処理水のpHは中性付近の4から7が望ましい。酸化物層が溶解する割合が、この範囲で最小に抑えられるからである。その水には、ハロゲン化物が低濃度で含まれているか、全く含まれないのが望ましい。同様に、硫酸塩の濃度も低いか含まれないのが望ましい。水には溶液の表面張力を弱めるため、界面活性剤が有効量含まれていても良い。アルミニウム酸化物層が形成される時、その層の気孔に含まれている溶液の表面張力が弱まると、層の亀裂が最小限に抑えられる。界面活性剤は、陽イオンでも陰イオンでも非イオンでも構わない。さらに、界面活性剤を含んでいると、被膜用溶液の表面張力が低下する為、溶液からの“ドラックアウト (Drag-out)” が最小限に抑えられるという利点がある。“ドラックアウト”とは、一旦金属に付着し、さらにその金属と共に次第に除去され、最後にはなくなってしまう被膜用溶液の過剰分の事である。従って、被膜用溶液に界面活性剤を加えると、無駄と費用を最小限に抑えられる。

溶液中の界面活性剤の濃度は、0.015wt%以下のような0.02wt%以下であることができる。その濃度は0.01wt%以下が望ましい。界面活性剤の最低濃度は0.001wt%付近である。しかし、いくつかの態様ではその最低濃度が0.005wt%であり、一方、他の態様では少し高く、0.0075wt%である。

適当な界面活性剤の例には、市販の商品名フルオラド (FLUORAD) “FC-135”があり、これは陽イオン性のフルオロケミカル界面活性剤である。FC-135含有処理水のpHは5.5付近である。

酸化物の厚さを増加する為に水に添加することが有用な他の物質としては、硝酸カリウム (KNO_3) のような硝酸化合物、硫酸セリウム八水和物 ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、アンモニア溶液、及び NH_4OAc 、 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4OH のようなアンモニウム塩、及び炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) がある。

酸化物を厚さを増加するために用いる処理水の温度は、例えば95℃以下のように、その処理溶液の沸点 (純粋な水では100℃) 以下である。処理温度は90℃以下が望ましい。最低水温は70℃で良い。本発明の幾つかの態様では、水処理ステップの温度が85℃から90℃である。水処理溶液の温度は85℃でも良いが、酸化アルミニウムの成長は遅く、70℃未満ではもっと遅くなる。

金属表面は、例えば35分以下のような60分以下の時間で水処理できる。幾つかの態様では、最長処理時間は20分である。また、最短処理時間は2分半で良い。しかしながら、いくつかの態様では、その処理時間は3分より長い。別法では5分以上でも良い。

本発明は、層中の酸化物含有層に含浸させて実質的にシールするために、金属を稀土類元素と接触させるステップを含んでいる。通常この稀土類元素は、水溶液中のイオンの形で用いられる。この稀土類元素イオンは、1より高い原子価状態を持っても良い。“より高い原子価状態”とは、0よりも高い原子価状態を意味している。この稀土類元素イオンが1より高い原子価状態にあるならば、この稀土類元素イオンは、より低い原子価状態の溶液中に添加される。このような稀土類元素には、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ツリウム、ルテチウム、及びイッテルビウ

10

20

30

40

50

ムがある。稀土類元素で好ましいのは、セリウム、及び／或いはプラセオジミウム、及び／或いは稀土類元素の混合物である。

稀土類元素による処理によって酸化物層がシールされるメカニズムは、厳密には判っていない。しかしながら、シールのメカニズムを1つの具体的なものに限定することを意図するものではないが、次のように考えている。すなわち、稀土類元素イオンが、酸化アルミニウム層中の Al^{3+} の代替陽イオンとして働いているというものである。従って、稀土類元素がセリウムの場合（ここでは、 Ce^{3+} が好ましい）、このイオンは酸化層中の Al^{3+} と置換されると考えられている。

稀土類元素の溶液は、稀土類元素塩を水に溶かすことによって作られる。稀土類元素塩として適当なのは、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 、及び、 $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ である。稀土類元素塩としては、六水和硝酸セリウム(III) ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) が好ましい。

稀土類元素含有溶液は、その溶液1リットルに対して50g (0.12モル) のような、100g (0.23モル) 以下の溶解した稀土類元素の塩を含むことができる（溶液1リットル中の $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の当量グラムとして表した場合）。幾つかの態様では、稀土類元素塩の最大濃度は40g/l (0.092モル) である。また、その他の態様では、最大濃度が20g/l (約0.05モル) である。別法では、稀土類元素塩の最大濃度は10g/l (0.023モル) でも良い。その溶液1リットルに対する稀土類元素塩の最低量は0.1g (2.3×10^{-4} モル) で良い。しかしながら、幾つかの態様では、その濃度が1.0g/lを越えるような、0.5g/l以上である。そして、別の態様では、最低濃度が5.0g/lである。溶解している稀土類元素塩のモル濃度の値は、その稀土類元素陽イオンのモル濃度に相当する。

稀土類元素含有溶液には、さらにその他の添加剤が含まれていても良い。このような添加剤の一つに、過剰の硝酸イオンがある。このイオンは、金属と酸化アルミニウム相との界面で、そのアルミニウムの酸化を促進できる。過剰の硝酸イオンは、 KNO_3 、 $LiNO_3$ 、 NH_4NO_3 、或いはそれらを組み合わせの様な、種々の形で加えることができる。過剰の硝酸イオンの濃度は、相当する硝酸塩の飽和限界まで高くすることが可能である。しかし、硝酸塩の濃度は2.0Mのように低くても有効である。濃度は1.0Mが適当である。

その稀土類元素含有溶液には、フッ素イオンを加えても良い。これは MgF_2 或いは NaF として加えることができる。 F^- イオンが存在する場合、その濃度は0.005M以下のような、0.01M以下とすることができる。フッ素イオンは0.001M以下が望ましい。 F^- イオンの正確な役割は判っていないが、 F^- が酸化アルミニウム層のアルミニウムを攻撃し、溶解可能な Al^{3+} 錯体を形成すると考えられている。さらに酸化物層の Al は、溶液から解け出した稀土類元素で置換できる。この稀土類元素は、その後酸化物層に、酸化物、或いはフッ素化物として存在していても良いし、それらの混合物として存在していても良い。

本発明方法における稀土類元素含有溶液による処理の温度は、例えば95℃以下のように、その溶液の沸点まで上げることができる。最高温度は90℃が望ましい。最低温度は60℃で良い。しかしいくつかの態様では、溶液による処理温度は70℃以上である。処理温度は85℃及びそれ以上であることが望ましい。

稀土類元素含有溶液は、酸性から中性であることが望ましい。そのpHは5.5未満のように、7以下であることができる。この方法の幾つかの態様では、溶液のpHは5未満である。pHは、4.1及びそれ以上のような、4以上であることが好ましい。本発明の態様では、そのpHの範囲は4から5であることが望ましい。更に別の態様では、pHは2以上、例えば3以上である。

稀土類元素含有溶液に用いる稀土類元素の塩が、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の場合、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の濃度を高めると、その溶液のpHは僅かに減少することが観察された。酸化物を被覆した金属表面は稀土類元素含有溶液で処理されるが、そのときの所要時間は、柱状構造の酸化アルミニウム層を、溶液中の稀土類元素イオンを有効な含浸ができるのに十分な時間とする。処理時間は60分以下で良い。しかし通常の処理は40分以下である。処理は30分以下の時間で行われるのが望ましい。幾つかの態様では、10分以上、少なくとも20分処理すれば有効な含浸が可能となる例も数例ある。

10

20

30

40

50

水による処理、及び稀土類元素による処理工程が続いて行われる場合、柱状構造の酸化アルミニウム層の厚みの大半は、水処理の段階で形成される。しかしこの層は、稀土類元素による処理のステップでさらに厚さが増加する。

本発明の一つの態様では、稀土類元素イオンを含む水溶液で金属を処理することによって、水による処理と、稀土類元素による処理とを一時に行っている。稀土類元素溶液の水性成分は、金属表面の酸化物の厚さを増加させるに必要な水を供給して、所望の厚さに形成し、さらに稀土類元素をその酸化物層に含浸させている。この態様では、酸化物層の厚さの増加と、稀土類元素による含浸が、実質的には一時に起きている。

本発明の方法が終了した時点で、金属表面に被覆された含浸酸化物被膜は、多孔性のひび割れた酸化物構造を持つのが望ましい。この様な構造の一例を、実施例3と関連して図1に示す。図2からは、この被膜が約 $1.5\mu\text{m}$ の厚みを持つ柱状構造であることが判る。

シール化の工程（ステップ）を入れるのであれば、そのステップには、稀土類元素含浸被膜を、水性、或いは非水性の無機、有機、或いは無機／有機混合のシール溶液で処理することを含んでも良い。シール溶液には無機のシール溶液が望ましい。シール溶液は、一種以上の酸化剤を含むのが望ましい。好ましい例として、珪酸アルカリ金属塩の溶液のように、珪酸溶液を含むシール溶液がある。

シール溶液は、稀土類元素含浸酸化物層上に表層を形成するだけでなく、そのひび割れた酸化物構造の気孔に浸透、充填している。

実施例3の、シールされた稀土類元素含浸酸化物被膜の縦断面図を、図3に示す。これはX線光電子分光分析法によるものである。この実施例では、珪酸溶液でシール後、被膜の厚みはより薄くなり、その被膜の構造は、ひび割れた酸化物構造から、厚さ $1\mu\text{m}$ 未満の滑らかな表面を持つ被膜へと変化している。図4、及び図5は、それらの特徴を図示したものである。さらにこのシールされた被膜は、含浸酸化アルミニウムの柱状構造上に、均一で滑らかな外層を配した積層構造になっている。図3に示された本例の縦断面図は、その外層が珪酸相を主として含み、柱状の内層は珪酸アルミニウム相を主として含むことを示唆している。

珪酸アルカリ金属塩の濃度は、15%以下のように、20%以下で良い。珪酸アルカリ金属塩の最高濃度は、3.6% [10%] (約 0.012M の K_2O と 0.04M の SiO_2) が望ましい。珪酸アルカリ金属塩の最低濃度は 0.01% でもよいし、 0.001% でもよい。最低濃度は、 0.018% (約 $2.1\times 10^{-5}\text{M}$ の K_2O と $7.4\times 10^{-5}\text{M}$ の SiO_2) が望ましい。

シール溶液の温度は、 95°C 以下のように、 100°C 以下の温度まで上げることができる。その温度は 90°C 以下が望ましく、 85°C 以下がより望ましい。適温は 70°C 以下である。最低温度は 10°C から 30°C の周囲温度が好ましい。

酸化アルミニウムの被膜は、望む程度のシール化を行うのに十分な時間でシール溶液と処理される。その時間は15分以下というように、30分以下が適切である。処理は10分以下続けられるのが望ましい。その最短時間は2分でも良い。

[実施例]

以下の実施例は、本発明を詳細に説明するものである。全ての実施例において用いられている金属支持体は、寸法が $3\text{in}\times 1\text{in}$ ($7.6\text{cm}\times 2.5\text{cm}$) の2024アルミニウム合金パネルである。ただし、実施例1、2及び58～61では、寸法が $3\text{in}\times 4\text{in}$ ($7.6\text{cm}\times 10.2\text{cm}$) のパネルが用いられている。この2024アルミニウム合金パネルは、合金2000シリーズの一種で、腐蝕の防止が、特に塩素イオンを含む環境中での腐蝕防止が最も難しいとされるものの一つである。この様な環境は、海中、海水のしぶきにさらされた所、空港の滑走路付近、及び塩が撒かれた道路に存在する。

実施例中での耐蝕性は、American Society for Testing of Materials (ASTM) Standard B-117に記載されている、アメリカの標準的塩水噴霧試験に従って、金属に中性塩水 (NSS) を噴霧し、穴をあけるのに要するその時間によって測定した。穴があくまでの時間が20時間ということは、2024合金の耐蝕性にかなりの改善が見られたことを示しており、この結果は、いくつかの用途に関して応用が可能であることを示唆するものと考えられる。他の用途では、中性塩水噴霧下、通常48時間が必要とされ、さらに宇宙空間での応用には、

10

20

30

40

50

通常168時間が必要とされる。

また耐蝕性は、“タッフェル (TAFEL)” 値によって測定することもできる。タッフェル試験とは、被覆された金属、或いはされていない金属の腐蝕速度を測定する電気化学的手法である。飽和 KCl のカロメル参照電極と白金カウンター電極を備え、これに 0.5M の NaCl を入れたセル中に、被覆金属を置く。被覆表面の電位は、電流も測定できる電位差計 (potentiostat) を用い、参照電極に合わせて調節する。腐蝕速度は、腐蝕電位に於けるその電位を $\log_{10}$ (電流) に対してプロット (“タッフェル” プロット) し、それらのプロットを直線で結ぶことによって計算する。暴露時間を長くしてタッフェルプロットを測定すると、時間と共に様々に変化する腐蝕速度が示される。各実施例のタッフェルデータには、被膜を用意してから i_{corr} が測定されるまでにかかった時間が、1 時間単位 (“h”) で載せられている。 10

前述のように、従来の化成被層の方法には、その被膜を施すのに必要な被覆時間が長いという欠点があった。場合によっては、数時間から数日を要することもある。本発明の方法の利点一つには、ほとんどの具体例において 1 時間以下という、その比較的短い被覆時間がある。

実施例に記載されている全ての化成被層は、続く ASTM D-2794 の試験により、優れたペイント接着性を有することが判っている。その接着性は、クロム酸の化成被層で被覆された合金のそれと同様か、それ以上である。さらに、少なくとも好結果を得た化成被層については、ASTM D-3330、及び Boeing Specification Support Standard (BSS) 7225 に記載されているけがき試験のような接着試験を通過している。その上、発明の化成被層は、Boeing Material Specification (BMS) 10-11R に記載の “衝撃試験” に於いて、従来技術のクロム酸被膜より優れた性能を示した。 20

次に示す実施例では、珪酸カリウムシール溶液、PQ カジル #1、及び PQ カジル #2236 について説明する。PQ カジル #2236 ($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}=3.92$) は、PQ カジル #1 ($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}=3.92$) よりも若干アルカリ性が高く、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ の比が低い。

[実施例 1 ~ 5]

サンプルの 2024 アルミニウム合金は、アセトンで拭き取った後、次の方法に従って化成被層される：

ステップ 1：ブルリン (BRULIN) 中、60°C から 70°C で 10 分間、予め脱脂する。

ステップ 2：(実施例 1 及び 2 のみ) リドリン 53 中、60°C から 70°C で 5 分間、アルカリ洗浄する。 30

ステップ 3：表 I に示した条件下、脱酸素化溶液を用いて、金属表面の酸素及びスマットを取り除く。

ステップ 4：洗浄した金属を、20°C からその金属表面に酸化アルミニウムの生長が誘導される温度で、7 分間、1.1M の HNO_3 を含み、その pH が 0.5 未満の 0.2M NaBrO_3 溶液中に浸漬する。

ステップ 5：85°C から 90°C で 5 分間、脱イオン水に漬け、ひび割れ構造の厚くされた多孔性酸化物層を形成させる (実施例 3、4 及び 5 ではその水に 0.01wt% の界面活性剤 FC-135 が含まれている)。

ステップ 6：その多孔性酸化物層に Ce イオンを含浸させるために、プレートを、85°C から 90°C で 30 分間、pH が 4 から 5 で、10g/l (0.023M) の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含むセリウム溶液に浸漬する。 40

ステップ 7：実施例 1、2 及び 4 に関しては、被覆したサンプルを、20°C で 2 分間、pH が 10.5 から 11 で、濃度が 2.91wt% (0.19M) の PQ カジル #1 含有の珪酸カリウムシール溶液に浸漬する。実施例 3 に関しては、被覆したプレートを、20°C で 4 分間、濃度が 1.8% (0.006M の $\text{K}_2\text{O}/0.02\text{M}$ の SiO_2) の PQ カジル #2236 溶液に浸漬し、さらに最後のスマットぎをする前に乾燥させる。

このステップにより、被膜全体の厚みは減少し、被膜の表面は滑らかになる。

上記ステップの各合い間には、5 分間の水によるスマットぎをいれる。

最終的に被覆された金属合金には、比較的滑らかで均一な外層と、柱状構造の内層との二 50

層が被覆されている。

実施例1から4の、ステップ3に用いた脱酸素化溶液、及び“NSS”で表される中性塩水噴霧の実施結果を表Iに示す。“NSS”とは、中性塩水噴霧をして、被覆された合金に穴をあける為の時間のことである。実施例3、4及び5のステップ5は、用いる水に0.01wt%の界面活性剤、FC-135が含まれている点で、他の実施例と異なっていることに注目していただきたい。

表I：脱酸素化溶液

実施例	ステップ3で用いる 脱酸素化溶液	ステップ3の 温度(°C)(時間)	NSS (hrs)	タッフェル $i_{corr}(\mu A \cdot cm^{-2})$	
1	Amchem#4(クロム酸塩を ベースとする脱酸素化溶液)	RT* (10min)	50		10
2	Turco W0#1(リン酸塩を ベースとする脱酸素化溶液)	RT* (5min)	25		
3	0.03M $Ce(SO_4)_2$ と 0.8M H_2SO_4 (水酸化セリウ ム(IV)から調製)	RT* (5min)	168	20h 0.09 140h 0.05	20
4	0.02M $Pr_2(SO_4)_3$ と 0.7M H_2SO_4 (酸化プラセオ ジミウムから調製)	RT* (5min)	70	1h 0.06 50h 0.02	
5	35g/l(0.06M)硫酸アンモニ ウムセリウム(IV)の5.5wt% (0.5M) H_2SO_4 溶液	RT* (5min)	70	20h 0.01 90h 0.03	30

RT*=室温(20-25°C)

この様に、実施例3の耐蝕性は他の実施例のそれを卓越している。従って、ステップ3にセリウムをベースとする脱酸素化溶液を用いると、続いて被覆される化成被層の耐蝕性が高められると考えられる。

図1及び2には、珪酸塩シール溶液で処理する以前の、実施例3の含浸酸化物被膜が図示されている。図3から5には、珪酸塩でシールするステップ後の、実施例3のそれが図示されている。

さらに実施例3で被覆された合金は、前述の通り、ASTM D-3330及び、Boeing Specification Support Standard 7225に記載の接着試験に、さらに、Boeing Material Specification 10-11Rの裏面衝撃試験に合格した。

[実施例6, 7]

脱酸素化溶液による処理温度を変化させた結果が、表IIに示されている。ステップ3で、その稀土類脱酸素化溶液の処理温度を変化させること以外、全てのステップは実施例3と同様に行う。

表Ⅱ：脱酸素化溶液の温度

実施例	T(°C)	NSS (hrs)	タッフェル $i_{corr}(\mu A, cm^{-2})$
6	20	168	20h 0.005 100h 0.05
7	50	60	0h 0.02 50h 0.007

10

実施例6及び7の特定条件に関しては、ステップ3の $Ce(SO_4)_2$ 脱酸素化溶液の温度を上げると、耐蝕性が低下することは明白である。

実施例6は、ASTM D-3330、及びBoeing Specification Support Standard (BSS) 7225に記載の接着試験を、さらにBoeing Material Specification (BMS) 10-11Rの裏面衝撃試験を通過した。

[実施例8, 9]

実施例5のステップ3で、脱酸素化溶液との処理温度を表IIIに従って変化させた。

20

表Ⅲ：脱酸素化溶液の温度

実施例	T(°C)	NSS (hrs)	タッフェル $i_{corr}(\mu A, cm^{-2})$
8	20	70	20h 0.01 90h 0.03
9	40	100	

30

実施例8及び9は、この特定条件に関して、実施例6及び7で観察された傾向とは反対に、硫酸アンモニウムセリウム(VI)脱酸素化溶液の温度を上げると耐蝕性が向上することを示している。

[実施例10, 11]

金属表面を脱酸素化するステップと、酸化物の生長を誘導する為、 $NaBrO_3$ を含有する酸性溶液で処理するステップとは、一つのステップに合わせることができる。従って、実施例10及び11には、次のステップが含まれる：

ステップ1：ブルリン中、60°Cから70°Cで10分間、脱脂する。

ステップ2：表IVに示された温度で5分間、1.5wt% (0.1モル) $NaBrO_3$ 、3.4wt% (0.5モル) HNO_3 、0.5wt% (0.015モル) $Ce(SO_4)_2$ 、及び3.5wt% (0.4モル) H_2SO_4 を含む溶液で処理する。

40

ステップ3：ひび割れ構造の、増厚多孔性酸化物層を形成する為、85°Cから90°Cで5分間、0.01wt%の界面活性剤FC-135が含まれている脱イオン水/蒸留水中に、合金を浸漬する。

ステップ4：多孔性酸化物層をCeイオンで含浸させる為、プレートを85°Cから90°Cで30分間、10g/l (0.023M) の $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を含むセリウム溶液に浸漬する。

ステップ5：被覆したプレートを、室温下で2分間、濃度が1.8wt%のPQカジル#2236含有の珪酸カリウムシール溶液に浸漬する。この結果、被膜の全層は減少し、被膜の表面は滑らかになる。

50

表IV：Ce(SO₄)₂/NaBrO₃溶液の温度

実施例	T(°C)	NSS (hrs)	タッフェル $i_{corr}(\mu A, cm^{-2})$
10	20	168	0h 0.04 120h 0.07
11	40	168	0h 0.03 120h 0.10

10

実施例10及び11は、記載された特定の条件に関して、混合の脱酸素化/酸化物生長誘導溶液の温度を上げても、腐蝕特性に影響はないことを示している。

[実施例12～15]

2024 アルミニウム合金プレートは、洗浄の後、以下の方法に従って加工被覆される：

ステップ1：2024 合金を、トリクロロエタンの蒸気中で15分間、蒸気脱脂する。

ステップ2：35wt% (5.5モル) HNO₃/0.96wt% (0.48モル) HF酸溶液に、室温で1分間、浸漬する。

20

ステップ3：2.5wt% (0.6モル) NaOH溶液中、35°Cから40°Cで、アルカリ洗浄する。

ステップ4：5wt% (5.5モル) HNO₃/0.96wt% (0.48モル) HF酸溶液に、室温で1分間、浸漬する。

ステップ5：表Vに示された条件下で7分間、HNO₃を加えたNaBrO₃、で処理する。

ステップ6：85°Cから90°Cで5分間、水に浸漬する。

ステップ7：濃度10g/l (0.023モル) Ce(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液に、85°Cから90°Cで30分間、浸漬する。

ステップ8：珪酸カリウム溶液、すなわち濃度が2.91% (0.19M) のPQカジル#1中で、室温下2分間、シールする。

上記全ステップの後には、5分間の水によるすすぎをいれる。

30

表V：ステップ 5 におけるNaBrO₃溶液との処理条件

実施例	T(°C)	HNO ₃ の濃度	NSS (hrs)	タッフェル $i_{corr}(\mu A, cm^{-2})$
12	20	7%(1.1M)	40	70h 0.02 140h 0.03
13	50	7%(1.1M)	20	0h 0.20 50h 0.05
14	20	21%(3.3M)	100	0h 0.02 50h 0.06
15	20	42%(6.7M)	20	0h 1.75 50h 0.50

40

50

実施例12から15は、酸化物の生長誘導ステップにおいて、 HNO_3 の濃度を21%まで高めると、耐蝕性にいくらかの改良が見られることを示している。しかし、その濃度が21%から42%になると、耐蝕性は低下する。さらに実施例12及び13は、低濃度の HNO_3 の存在において、 NaBrO_3 含有溶液の温度を上昇させると、耐蝕性が低下をすることを示唆している。

[実施例16, 17]

実施例12から15のステップの内、ステップ4を省き、さらにステップ5の替わりに、表VIに示した時間、1.1% (0.17モル) HNO_3 を加えた0.1Mの硝酸アンモニウムセリウム ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) 溶液にプレートを浸漬するステップを入れる。

表VI: $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6/\text{HNO}_3$ 溶液による処理時間

10

実施例	時間 (min)	NSS (hrs)	タッフェル $i_{\text{corr}}(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
16	1	30	0h 0.20
			100h 0.20
			120h 0.04
17	7	40	90h 0.04
			120h 0.05

20

これらの実施例は、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 溶液による処理時間を長くすると耐蝕性に改善が見られることを示している。

[実施例18, 19]

実施例18及び19では、実施例12から15のステップ6で、プレートを85℃から90℃で H_2O に浸漬する際、それを表VIIに示したように、時間を変えた。ステップ5の NaBO_3 が50℃で、7% (1.1M) HNO_3 を含むことを除き、他の全てのステップは実施例12から15と同様に行った。

30

表VII: H_2O による処理時間

実施例	時間 (min)	NSS (hrs)	タッフェル $i_{\text{corr}}(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
18	2.5	40	0h 0.08
			20h 0.02
			50h 0.02
19	5	40	

40

これら特定の条件に関して、実施例18、19を比較すると、水及びステップ5の界面活性剤溶液との処理時間を長くしても、耐蝕性にほとんど影響は見られなかった。

[実施例20~22]

実施例13のステップ6では、85℃から90℃で5分間、合金を H_2O に漬けるが、その H_2O に、表VIIIに示す濃度の硝酸カリウムを加えて行った。その他の全てのステップは、実施例13と同様に行う。

50

表Ⅶ：KNO₃の濃度

実施例	KNO ₃ の濃度 (M)	NSS (hrs)	タッフェル <i>i</i> _{corr} (μA. cm ⁻²)
20	0.05	20	20h 0.01 230h 1.80
21	0.5	20	20h 0.50 230h 0.30
22	1.0	10	0h 0.40 40h 0.07

10

実施例20から22は、これらの実施例の具体的条件下で、ステップ6の水処理にKNO₃を加えても、腐蝕特性に悪影響は及ぼさないことを証明している。しかし、実施例22は、KNO₃の濃度が0.5モルを越えると、耐蝕性が低下することを示している。ただしこの値は、方法の他のパラメーターを変化させると、例えばステップ7で、Ce(NO₃)₃・6H₂Oの濃度を変化させた場合、異なった値が得られてくる。この結果は、実施例42から44を参照のこと。

20

[実施例23, 24]

実施例23及び24は、実施例20から22とほぼ同様な方法を含むが、ステップ6に於いて、KNO₃の代わりに界面活性剤を用いる。その界面活性剤は、商品名フルオラドFC-135として市販されているフルオロケミカル界面活性剤とする。FC-135の濃度、及び腐蝕特性のデータを表Ⅸに示した。

表Ⅸ：FC-135の濃度

実施例	FC-135の濃度	NSS (hrs)	タッフェル <i>i</i> _{corr} (μA. cm ⁻²)
23	0.001%	25	1h 0.10 20h 0.08
24	0.02%	30	20h 0.09 70h 0.10 160h 0.20

30

40

実施例23及び24は、各実施例の具体的な条件下で、ステップ6で水中の界面活性剤濃度を高めても、腐蝕特性に著しい改良は見られないことを示している。

[実施例25]

実施例25では、ステップ6でKNO₃の代わりに、濃度20g/l (0.028モル) の硫酸セリウム(III) 八水和物 (Ce₂(SO₄)₃・8H₂O) を加える。それ以外の全てのステップは、実施例20から22と同様に行う。

表X : $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の添加

実施例	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の濃度	NSS (hrs)	タフネル $i_{\text{corr}}(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
25	20g/l(0.028M)	20	0h 0.30 20h 0.05 70h 0.60

10

この特定の条件下では、実施例20及び21と比較した場合、ステップ6で KNO_3 を $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ に代えても目立った変化は見られなかった。

[実施例26～31]

実施例3のステップ5で、水の代わりに表XIに詳細を示した溶液を用いた。ステップ5で、界面活性剤は加えないということ以外、表XIに記載されていない限りその他のステップは全て実施例3と同様に行う。

表XI : ステップ 5 の溶液混合物

20

実施例	溶液	NSS (hrs)	タフネル $i_{\text{corr}}(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
26	0.1%(0.01M) NH_4OAc	10	0h 0.30 80h 0.03
27	0.1%(0.01M) NH_4OAc +0.01% FC-135	20	0h 0.40 70h 0.02
28	0.001M NH_4OH	168	0h 0.05 30h 0.05
29	0.001M NH_4NO_3	45	20h 0.02 140h 0.04
30	0.001M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	85	20h 0.10 140h 0.02
31	0.001M Na_2CO_3	40	20h 0.04 100h 0.04

30

40

この結果は、実施例3のステップ5で、水／界面活性剤溶液の代わりに、実施例26、27、29、30及び31で定義されている溶液を用いると、実施例3の被膜程に優れた耐蝕性を持つ被膜は供給できないことを示している。それでもなお、これら実施例の特定の条件下で作られる被膜は、裸の金属よりもはるかに高い耐性を示している。しかし、これら以外の溶液を、これと異なる濃度で用いることにより、耐蝕性を変えることができる。実施例28では、水／界面活性剤溶液の代わりに0.001Mの NH_4OH 溶液を用いると、実施例3と同様の耐

50

蝕性が得られることが示された。

[実施例32～38]

ステップ7で、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の濃度を表XIIの値にしたがって変化させた。ステップ6で、水に KNO_3 を加えない事以外、その他全てのステップは、実施例20から22と同様に行う。

表XII： $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の濃度

実施例	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		pH	NSS (hrs)	タッフェル $i_{\text{corr}}(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	
	(g/l)	(M)				
32	0.1	2.3×10^{-4}	5.05	40	20h 0.008 90h 0.10	10
33	0.5	1.15×10^{-3}	4.90	60	0h 0.03 90h 0.08	20
34	1.0	2.3×10^{-3}	4.75	20	0h 0.03 90h 0.20	30
35	5.0	0.012	4.55	50	0h 0.07 20h 0.03 120h 0.10	40
36	10.0	0.023	4.45	80	0h 0.06 20h 0.04 100h 0.04	50
37	20.0	0.046	4.00	50	0h 0.50 20h 0.10 120h 0.40	
38	40.0	0.092	3.75	50	0h 0.40 120h 0.03	

実施例32から38は、これら実施例の特定の条件下、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の濃度を高めると、一般的に耐蝕性は高まることを示している。pHは5.05から3.75まで変化することに注目されたい。しかし、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の濃度を10g/lから20g/lまでとした場合、費用の点で最も有利であることは明らかである。けれども、方法の他のパラメーターを変えれば、より高濃度でも経費節減が可能となるかもしれない。

[実施例39～41]

次の方法に従って、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液に過剰の硝酸塩を加えた。

ステップ1：2024アルミニウム合金を、トリクロロエタンの蒸気中で15分間、蒸気脱脂する。

ステップ2: NaBrO_3 中、 50°C で7分間処理する。

ステップ3: 85°C から 90°C で5分間、 H_2O 中に浸漬する。

ステップ4 : 85°C から 90°C で30分間、表XIIIの詳細に従って1.0Mの過剰硝酸を含む、濃度10g/l (0.023モル) の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液に浸漬する。

ステップ5: 室温下で2分間、0.001%の陰イオン性フルオロケミカル界面活性剤FC-99を含む、濃度が2.91% (0.19M) のPQカジル#1珪酸カリウム溶液中でシールする。

プレートは、各ステップの後、5分間水ですすぐ。

表XIII: 過剰硝酸塩の添加

実施例	硝酸塩の種類 (1.0M)	pH	NSS (hrs)	タッフェル $i_{\text{corr}} (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
39	KNO_3	4.5-5.0	50	0h 0.04 50h 0.01 70h 0.01
40	LiNO_3	4.40	40	20h 0.05 50h 0.03 70h 0.02 90h 0.03
41	NH_4NO_3	3.75	30	20h 0.02 40h 0.02 70h 0.01 140h 0.02

実施例39から41は、これら実施例の特定条件下では、稀土類シール溶液に NH_4NO_3 、 LiNO_3 、 KNO_3 を加えると、この順で総体的に耐蝕性が高まる事を示している。これに伴い、稀土類溶液のpHも増加していることに注目すべきであろう。

[実施例42~44]

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 槽のセリウム濃度を実施例20から22のそれよりも低くして、そこに過剰の硝酸塩を加えることもできる。実施例42から44の全てのステップは、実施例20から22とほぼ同様に行うが、但し、ステップ6の溶液は KNO_3 を含まず、ステップ7の溶液は1M KNO_3 を含み、さらにセリウムは表XIVに示す濃度とする。

表XIV : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の濃度

実施例	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		pH	NSS (hrs)	タッフエル $i_{\text{corr}} (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	
	(g/l)	(M)				
42	0.1	2.3×10^{-4}	5.30	60	0h 0.02	10
					70h 0.04	
					120h 0.02	
43	0.5	1.15×10^{-3}	5.15	60	20h 0.03	
					90h 0.02	
44	1.0	2.3×10^{-3}	5.05	40	20h 0.20	20
					90h 0.05	

実施例42から44は、これら実施例の特定条件下で、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の濃度が0.5から1.0g/lになると腐蝕特性が低下し始めることを示している。

[実施例45]

実施例45のステップは、実施例39のステップの内、ステップ4で1Mの KNO_3 存在下、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液に0.005wt%の陽イオン性フルオロケミカル界面活性剤、FC-135（フルオラド）を加えること、及びステップ5では、2分間の浸漬をさせる際、その珪酸塩溶液を50℃まで加熱すること、以上二点を除き、実施例39と同様に行う。 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液の濃度は約4.75である。従って、実施例39と実施例45との間の条件の変化は、腐蝕特性に悪影響を及ぼすことはない。

実施例	NSS (hrs)	タッフエル $i_{\text{corr}} (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	
45	50	0h 0.70	30
		20h 0.04	
		50h 0.03	
		70h 0.04	

[実施例46]

実施例13のステップ7は、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を、濃度20g/l（0.028モル）の $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に代えることにより改善が見られた。この時の稀土類シール溶液のpHは3.15であった。その他全てのステップは、実施例13と同様に行った。従って、実施例13と実施例46との間の条件変化は、腐蝕特性に悪影響を及ぼすことはない。

40

実施例	NSS (hrs)	タッフェル $i_{corr}(\mu A, cm^{-2})$
46	20	20h 0.07 70h 0.04 170h 0.07

[実施例47, 48]

実施例13のステップ7は、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の槽に表XVに示した濃度のフッ素イオンを加え、さらにその槽に、プレートを15分だけ浸漬する事により再び改善された。その他全てのステップは、実施例13と同様に行った。

表XV： $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶液へのフッ化物の添加

実施例	フッ素化物の種類	pH	濃度 (M)	NSS (hrs)	タッフェル $i_{corr}(\mu A, cm^{-2})$
47	MgF_2	4.10	0.001	5	0h 0.10. 100h 0.02 120h 0.06
48	NaF	4.25	0.002	15	

これら特定の具体的条件下では、稀土類シール溶液に各種のフッ素物を加えると、耐蝕性に悪影響を及ぼすことが判明した。

[実施例49, 50]

実施例3のステップ6で、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を濃度10g/l (0.02モル)の $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ に代えた。その他全てのステップは実施例3と同様に行ったが、実施例50のステップ3には、実施例4のステップ3と同様、プラセオジウム含有溶液による予備処理が含まれた。

表XVI：ステップ6で $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ と置換した $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

実施例	予備処理溶液	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の濃度 (g/l)	(M)	NSS (hrs)	タッフェル $i_{corr}(\mu A, cm^{-2})$
49	セリウム	10	0.02	60	0h 0.05 120h 0.06
50	プラセオジウム	10	0.02	30	2h 0.07 90h 0.04

これらの実施例は、その特定の条件下、セリウム含有脱酸素化溶液で予備処理する方が、

プラセオジウム含有脱酸素化溶液で予備処理するよりも、優れた腐蝕特性が得られることを示している。さらに実施例49を実施例3と比較すると、ステップ6も、プラセオジウム含有溶液を用いた場合よりも、セリウム溶液を用いた場合の方が、より高い腐蝕特性を得ることが判る。しかしながら、この方法の他のパラメーターを変えることにより、異なる結果を得ることができる。

【図 1】

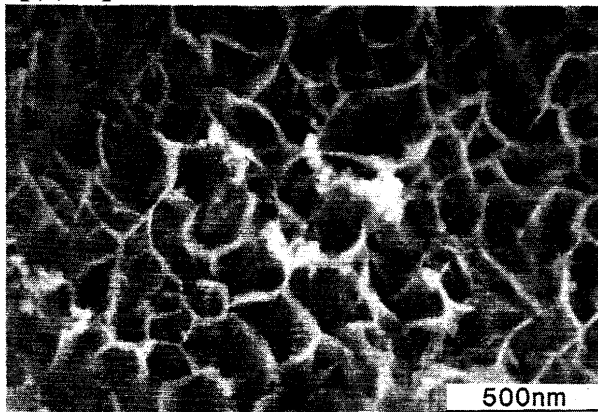


FIG 1

【図 4】

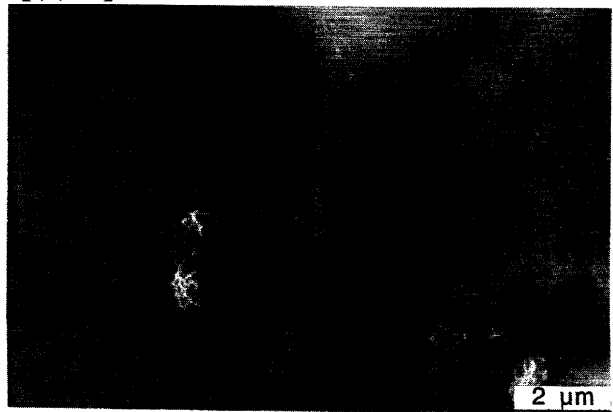


FIG 4

【図 2】



FIG 2

【図 5】



FIG 5

【図 3】

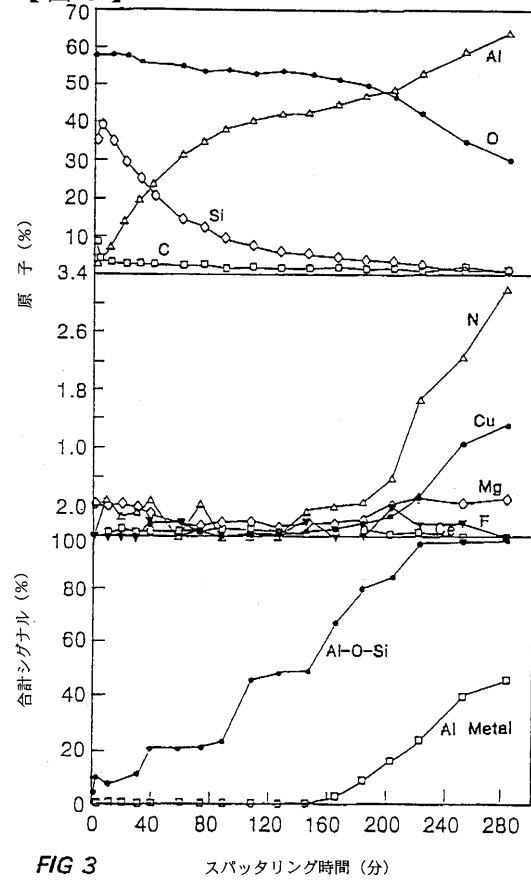


FIG 3

スパッタリング時間 (分)

フロントページの続き

- (74)代理人 100075270
弁理士 小林 泰
- (72)発明者 ネルソン, カレン・ジョイ・ハンモン
オーストラリア連邦ヴィクトリア州3168, クレイトン, レンヴァー・ロード 2/12
- (72)発明者 テイラー, ラッセル・ジェームズ
オーストラリア連邦ヴィクトリア州3103, ボルウィン, コンネル・コート 2
- (72)発明者 ヒューズ, アンソニー・エワート
オーストラリア連邦ヴィクトリア州3788, オリンダ, オリンダーモンブルク・ロード 78
“フェイアー・ロッジ”
- (72)発明者 ヒントン, ブルース・ロイ・ウィリアム
オーストラリア連邦ヴィクトリア州3199, フランクストン, デヴァラックス・コート 7
- (72)発明者 ヘンダーソン, マーク・ジュリアン
オーストラリア連邦ヴィクトリア州3163, グレンハントリー, プーラン・ロード 194
- (72)発明者 ウィルソン, ランス
オーストラリア連邦ヴィクトリア州3165, イースト・ベントリー, ガーデナーズ・ロード 60
- (72)発明者 ヌージェント, サリー・アン
オーストラリア連邦ヴィクトリア州3127, サリー・ヒルズ, エセックス・ロード 2/11

審査官 加藤 幹

- (56)参考文献 特開平5-195247 (JP, A)
特表平4-502785 (JP, A)
特開昭58-197281 (JP, A)
特開昭58-106397 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 22/56