

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4261264号  
(P4261264)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl.

F 1

C23C 22/36 (2006.01)  
C23C 22/56 (2006.01)C23C 22/36  
C23C 22/56

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-184593 (P2003-184593)  
 (22) 出願日 平成15年6月27日 (2003.6.27)  
 (65) 公開番号 特開2004-27367 (P2004-27367A)  
 (43) 公開日 平成16年1月29日 (2004.1.29)  
 審査請求日 平成15年6月27日 (2003.6.27)  
 審判番号 不服2006-25148 (P2006-25148/J1)  
 審判請求日 平成18年11月6日 (2006.11.6)  
 (31) 優先権主張番号 10/187,179  
 (32) 優先日 平成14年6月27日 (2002.6.27)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 590005449  
 ユナイテッド テクノロジーズ コーポレーション  
 UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION  
 アメリカ合衆国, コネチカット 06101, ハートフォード, ユナイテッド テクノロジーズ ビルディング  
 (74) 代理人 100099324  
 弁理士 鈴木 正剛  
 (72) 発明者 プロミラ バティア  
 アメリカ合衆国, コネチカット 06010, ブリストル, ユニット 4-212, ファーミントン アベニュー 1175

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酸性水溶液

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属基材上に耐腐食性の3価クロムコーティングを調製する方法であって、  
 6価クロムを含まず、水溶性3価クロム化合物、水溶性フッ化化合物、および添加剤を含む酸性水溶液で基材を処理することを有してなり、

前記添加剤が、耐腐食性を改善するための少なくとも1つの有機アミノホスホン酸化合物を有してなり、

改善された耐食性が、前記金属基材の表面に前記有機アミノホスホン酸化合物のホスホン酸を吸着させて金属-O-P共有結合を形成し、これにより前記金属基材の腐食の起これり得る場所に疎水性層のネットワークを形成することによって得られ、

前記添加剤が、前記酸性水溶液の全量に対して、5 ppmから100 ppmの量だけ存在し、

前記酸性水溶液中に、前記水溶性3価クロム化合物が0.2 g / リットルから10.0 g / リットルの量だけ存在し、また前記水溶性フッ化化合物が0.2 g / リットルから2.0 g / リットルの量だけ存在し、前記酸性水溶液のpHが2.5から4.0であり、および

前記金属基材が陽極酸化されたアルミニウムである、ことを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

前記添加剤がキレート剤または多座配位子である、ことを特徴とする請求項1記載の方法。

10

20

**【請求項 3】**

前記添加剤がニトリロトリス(メチレン)トリホスホン酸である、ことを特徴とする請求項1記載の方法。

**【請求項 4】**

前記添加剤が、前記酸性水溶液の全量に対して、5 ppmから30 ppmの量だけ存在する、ことを特徴とする請求項1記載の方法。

**【請求項 5】**

前記酸性水溶液中に、前記水溶性3価クロム化合物が0.5g/リットルから8.0g/リットルの量だけ存在し、また前記水溶性フッ化化合物が0.5g/リットルから18.0g/リットルの量だけ存在し、前記酸性水溶液のpHが3.5から4.0である、ことを特徴とする請求項3記載の方法。 10

**【請求項 6】**

金属基材と、金属基材上の3価クロム含有の化成コーティングとを有する部品であって、3価クロム含有の化成コーティングが請求項1の方法によって調製される、ことを特徴とする部品。

**【請求項 7】**

アルミニウム基材、アルミニウム基材上の陽極酸化コーティング、および陽極酸化コーティング上の密封コーティングを有してなる、耐腐食性が改善された部品であって、

前記密封コーティングが3価クロムとリンを有してなり、アルミニウム基材の表面に有機アミノホスホン酸化合物のホスホン酸を吸着させてA1-O-P共有結合を形成し、これによりアルミニウム基材の腐食の起こり得る場所に疎水性層のネットワークを形成することによって改善された耐食性が得られる、ことを特徴とする部品。 20

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、構造用合金の腐食保護のための耐腐食性3価クロムリン酸塩化成コーティングを調製する方法に関するものである。構造用合金は好ましくはアルミニウムおよび航空機用アルミニウム合金であるが、鉄/鋼、亜鉛または亜鉛メッキ鋼などのその他の金属を含む。このコーティングのその他の異なる用途としては、陽極酸化アルミニウムの密封コーティング、および接着剤で接合されたアルミニウム構造物の耐久性を改善するためのコーティングがある。 30

**【0002】****【従来の技術】**

化成コーティングは腐食防止性の改善、および後から塗装される塗料の接着性改善のための金属表面処理として、広く用いられて来た。化成コーティングは金属と浴槽溶液(浴溶液)との間の化学反応を利用して施され、これによって金属表面は変換、あるいは変化して所要の機能的特性を有する薄膜を生じる。化成コーティングは鋼、亜鉛、アルミニウムおよびマグネシウムなどの金属の表面処理に特に有用である。従来、アルミニウムおよびマグネシウムについてはクロメート化成コーティングが最も成功した化成コーティングであるとされている。しかしながら従来用いられたクロメート化成コーティングは、一般的に、毒性の高い6価クロムを含んでいた。6価クロムの使用によって、結果的に、処理作業員の労働環境の危険性が高まり、また廃液処理が非常にコスト高となる。 40

**【0003】**

6価クロムを含む化成コーティングに関連する問題点を克服するために、環境の観点からはるかに好ましい3価クロム化成コーティングを用いる試みがなされて来た。米国特許第4,171,231号、第5,304,257号および第5,374,347号には金属に化成コーティングを形成するために3価クロムの溶液を使用することが開示されている。これらの特許において開発されまたは開示された3価クロムコーティングによって得られる腐食保護は、基本的に、コーティング用浴槽溶液に酸化剤を加えるか、または生成した化成コーティングを酸化剤で後処理することで、3価クロムを6価クロムに変換するも 50

のであるか、あるいは、腐食防止性の物質をコーティング用浴槽溶液に加えることによるものである。換言すれば、これらの3価クロム法の1つの欠点は、腐食保護が6価クロム法ほど効果的でなく、また得られる腐食保護は基本的に、コーティング中またはコーティング用浴槽溶液中の3価クロムを6価クロムに酸化することによって得られる、ということである。

#### 【0004】

これに対して本発明に記載される本方法においては、改良された腐食保護は、長鎖の官能性有機アミノホスホン酸化合物 (long chain functionalized organic amino-phosphonic acid compound) のホスホン基を酸化アルミニウム表面に吸着させて Al - O - P 共有結合を形成し、かくして腐食の起こり得る場所全てに疎水性層のネットワークを形成することによって得られる。上述の3価クロム法および酸性水溶液のもう1つの欠点は、時間の経過とともに処理浴槽溶液中にクロムを含む沈殿物が生じることである。この沈殿によって溶液の物質損失が生じ、重要成分の濃度が所望の必要レベル以下になるとコーティングの品質に影響が出る。10

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】  
従って、本発明の主要な目的は、6価クロム化成コーティングと同様な耐腐食性を有する3価クロム化成コーティングと、有効で安定なコーティング用浴槽溶液とを提供することにある。このため、Cr<sup>+3</sup>、Al<sup>+3</sup>などの3価金属イオンとキレート結合して錯体を生じる能力を有することが知られる上述の有機アミノホスホン酸が用いられる。20

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明によれば上述の目的は容易に達成される。

本発明によれば、水溶性の3価クロム化合物を含有し、また腐食保護の増進および時間経過に伴う3価クロムの沈殿を低減するのに有効な添加剤を有する、酸性水溶液が提供される。添加剤は、キレート剤、または例えばホスホン酸基単独またはこれと酢酸基との組み合わせを配位子とする多座配位子からなる。腐食防止のための好ましい添加剤は、例えばニトリロトリス(メチレン)トリホスホン酸(NTMP)、ヒドロキシ-、アミノ-アルキルホスホン酸、エチルイミド(メチレン)ホスホン酸、ジエチルアミノメチルホスホン酸などの塩およびエステルなどのアミノホスホン酸誘導体を包含し、この誘導体が実質的に水溶性であれば、これらのうちの1つ、または組み合わせでよい。30

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は好ましくはアルミニウムおよび航空機用アルミニウム合金である金属に耐腐食性の3価クロムコーティングを調製する方法、およびこの方法に用いられる改良された酸性水溶液に関する。

#### 【0008】

アルミニウムおよびアルミニウム合金基材上に耐腐食性の3価クロムコーティングを調製する方法は、基材を酸性水溶液で処理することからなり、この酸性水溶液は6価クロムを含まず、水溶性3価クロム化合物、水溶性フッ化化合物、および腐食性を改善する添加剤を含み、この添加剤はまた3価クロムの沈殿を減少させることができる。本発明によれば、添加剤はキレート剤または2座または多座の配位子である。一般に添加剤はコーティング溶液の全量に対して5 ppm(parts per million)から100 ppmの量で存在し、好ましくはコーティング溶液の全量に対して15 ppmから30 ppmの量で存在する。腐食防止のための好ましい添加剤は、例えばニトリロトリス(メチレン)トリホスホン酸(NTMP)、ヒドロキシ-、アミノ-アルキルホスホン酸、エチルイミド(メチレン)ホスホン酸、ジエチルアミノメチルホスホン酸などの塩およびエステルなどのアミノホスホン酸誘導体を包含し、この誘導体が実質的に水溶性であればこれらのうちの一つ、または組み合わせでよい。腐食防止剤および溶液安定剤として用いるのに特に適した添加剤はニトリロトリス(メチレン)トリホスホン酸(NTMP)である。4050

**【0009】**

希釈された（希薄な）酸性水溶液は、水溶性3価クロム化合物、水溶性フッ化化合物、およびアミノホスホン酸化合物を含む。3価クロム化合物は溶液中に0.2g/リットルから10.0g/リットル（好ましくは0.5g/リットルから8.0g/リットル）の量で存在し、フッ化化合物は0.2g/リットルから20.0g/リットル（好ましくは0.5g/リットルから18.0g/リットル）の量で存在する。このようにして調製された希釈された3価クロムコーティング溶液は2.5から4.0のpHを有する。

**【0010】**

100から300ppmの3価クロム、200から400ppmのフッ化物、および10から30ppmの腐食防止性アミノホスホン酸化合物を含むコーティング溶液を用いることで、優れた腐食保護が得られ、時間経過に伴う3価クロムの沈殿が、アミノホスホン酸を含まないコーティング溶液と比較して、低減されることが知得された。このことは以下の実施例から証明される。

10

**【0011】****【実施例】**

以下の3種類の主要な原液を調製した。

A溶液：8.0g/Lの3価クロム塩を脱イオン（DI）水に溶解。

B溶液：18.0g/Lのフッ化物含有塩をDI水に溶解。

NTMP溶液：1000ppmのニトリロトリス（メチレン）トリホスホン酸すなわちN  
TMPをDI水に溶解。

20

**【0012】**

これらの溶液を以下の手順にしたがって調製した。

A溶液すなわち3価クロム硫酸塩原液はFukuda社（ウィスコンシン州ミルウォーキー）から購入した3価クロム硫酸塩化合物の8.0gを1リットルのDI水に溶解して調製した。溶液は使用前に平衡に達するまで放置した。B溶液すなわちフルオロジルコン酸カリウム原液はAldrich社（ウィスコンシン州ミルウォーキー）から購入したこの化合物の18.0gを1リットルのDI水に溶解して調製した。溶液は完全に溶解および安定化するまで放置した。NTMP原液はSigma-Aldrich社（ミズーリ州セントルイス）から購入した50重量%のNTMP水溶液の0.1mlを100mlのDI水に溶解して調製した。異なる希薄コーティング用浴槽溶液を表1に示される組成に従って調製した。一つのコーティング用浴槽溶液はNTMPの腐食性に対する効果を評価するための対照コーティングとして用いるためにNTMPなしで調製した。全ての浴槽溶液のpHは3.5-4.0の範囲にあった。

30

**【0013】****【表1】**

表 I コーティング用浴槽溶液の組成

溶液の識別	A溶液 (ml)	B溶液 (ml)	D I 水 (ml)	N T M P (ml)
対照 N T M Pなし	1 0 0	1 0 0	1 8 0 0	-
N T M P - 5	1 0 0	1 0 0	1 8 0 0	1 0
N T M P - 10	1 0 0	1 0 0	1 8 0 0	2 0
N T M P - 15	1 0 0	1 0 0	1 8 0 0	3 0
N T M P - 20	1 0 0	1 0 0	1 8 0 0	4 0
N T M P - 25	1 0 0	1 0 0	1 8 0 0	5 0
N T M P - 30	1 0 0	1 0 0	1 8 0 0	6 0

## 【0014】

全ての溶液はパネルを処理する際に調製した。A 1 2 0 2 4 - T 3 および A 1 6 0 6 1 - T 6 合金の両方の 3 インチ × 3 インチ試片を同様にコーティングした。コーティングは以下に述べる方法にしたがって生成させた。

1) すべての試片の両面をスコッチブライトを用いて機械的に研磨し、水道水を流しながらキムワイプRで軽くこすって清浄にした。最後に試片を D I 水でゆすぎ、紙タオルで拭いてからコーティングのための浴槽溶液に浸漬した。

2) 試片をコーティング用浴槽溶液に室温で 10 分間浸漬した。

3) その後コーティングされた試片を D I 水でゆすぎ、少なくとも 24 時間風乾した。

## 【0015】

A 1 2 0 2 4 および A 1 6 0 6 1 合金の表面に青 - ピンク - 紫色の、クロムとリンの混合酸化物を有する、化成コーティングが生成した。これらのコーティングを、コーティング重量と耐腐食性について評価した。N T M P - 15 コーティングはまた形態的特徴を見るために S E M (走査型電子顕微鏡) / E D A X (エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置) で観察した。

## 【0016】

全ての生成したコーティングのコーティング重量は、0 . 0 2 3 m g / c m <sup>2</sup> (0 . 1 5 m g / 平方インチ) から 0 . 0 7 8 m g / c m <sup>2</sup> (0 . 5 m g / 平方インチ) の範囲にあった。

## 【0017】

耐腐食性はパネルを A S T M B 1 1 7 による塩水スプレー試験に曝露することによって評価した。結果を以下の表IIにまとめた。

## 【0018】

## 【表 2】

表II 塩水スプレー試験の結果

コーティングの識別	時間	観察	
		A12024	A16061
対照 NTMPなし	240	点状腐食、全面積の15 - 20 %	点状腐食、全面積 の10 - 15 %
NTMP-5	400	点状腐食なし、2、3 ヶ所に汚れあり	腐食なし
NTMP-10	400	点状腐食なし、2、3 ヶ所に汚れあり	腐食なし
NTMP-15	400	腐食なし、2、3ヶ所 に汚れあり	腐食なし
NTMP-20	400	腐食なし	腐食なし
NTMP-25	336	不規則な腐食 2、3ヶ所ないし数ヶ 所に孔、縁部周辺に集 中、 黒い汚れ型の腐食	エッジ周辺の2ヶ 所の孔を除いて腐 食なし
NTMP-30	336	不規則な腐食 2、3ヶ所に孔、縁部 周辺に集中、 黒い汚れ型の腐食	腐食なし

## 【0019】

コーティングの形態：A12024およびA16061上に生成したNTMP-15の3価クロムコーティングをSEM/EDAXを用いて観察した。A12024上のコーティングの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図1に、A12024上の同じコーティングのEDSスペクトルを図2-4に示した。同様にA16061上に生成したNTMP-15コーティングのSEM顕微鏡写真を図5に、EDSスペクトルを図6-8に示した。顕微鏡写真とEDAXスペクトルはいずれもクロムとともにリンが化成コーティング中に存在することを明らかにしている。アミノホスホン酸のホスホン酸基が酸化アルミニウムの表面に吸着されてA1-O-P化学結合を形成したものと考えられる。

## 【0020】

本発明はその技術思想および趣旨から逸脱することなく他の形式で実現し、また他の方法で実施することが可能である。従って、本実施形態は全ての点において例示的なものであつて、制限的なものではなく、発明の範囲は添付の特許請求の範囲によって示され、均等性の趣旨と範囲内の全ての変更はその範囲に包含される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】A12024上の3価クロムリン酸塩コーティングの倍率5000倍の走査型電子顕微鏡写真(SEM)である。

【図2】A12024上のNTMP-15コーティングのSEMのEDS1スペクトルを示した説明図である。

【図3】A12024上のNTMP-15コーティングのSEMのEDS2スペクトルを示した説明図である。

【図4】A12024上のNTMP-15コーティングのSEMのEDS3スペクトル

10

20

30

40

50

を示した説明図である。

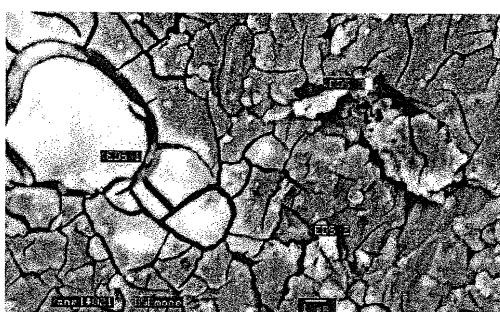
【図5】A1 6061上の3価クロムリン酸塩コーティングの倍率5000倍の走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】A1 6061上のNTMP-15コーティングのSEMのEDS1スペクトルを示した説明図である。

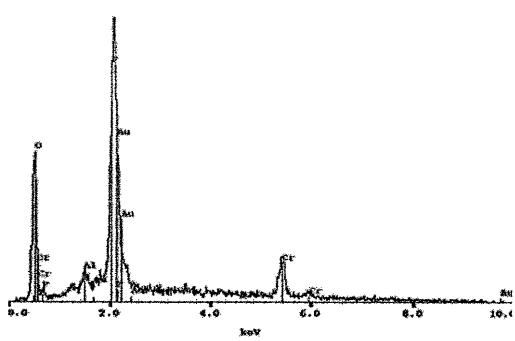
【図7】A1 6061上のNTMP-15コーティングのSEMのEDS2スペクトルを示した説明図である。

【図8】A1 6061上のNTMP-15コーティングのSEMのEDS3スペクトルを示した説明図である。

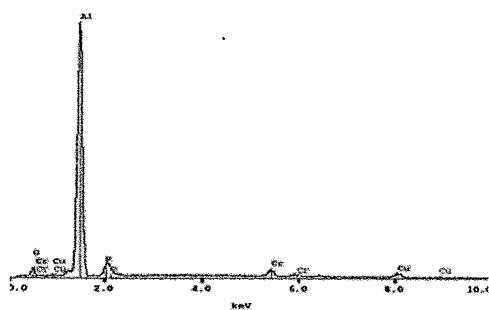
【図1】



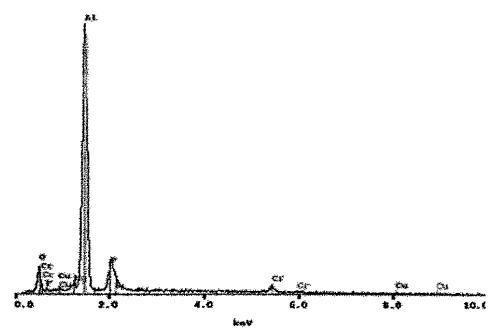
【図2】



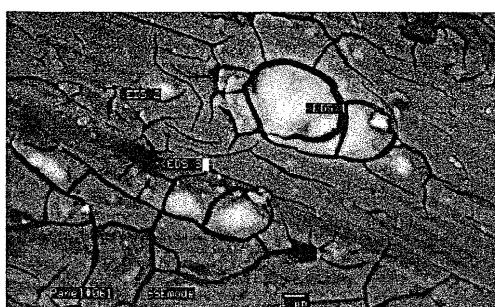
【図3】



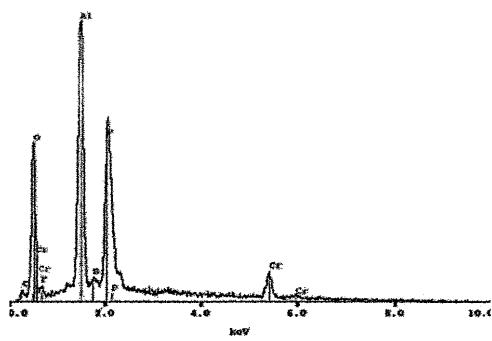
【図4】



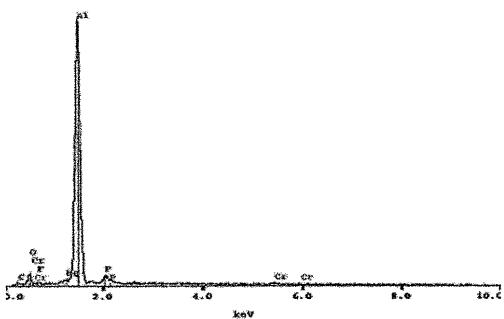
【図5】



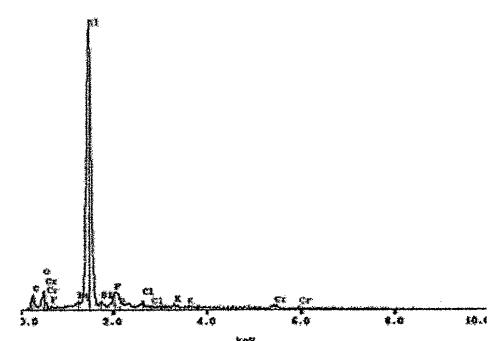
【図6】



【図7】



【図8】



---

フロントページの続き

合議体

審判長 徳永 英男

審判官 鈴木 正紀

審判官 諸岡 健一

(56)参考文献 特開平7-126859(JP,A)  
国際公開第2002/020874(WO,A2)