

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年8月27日(27.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/125660 A1

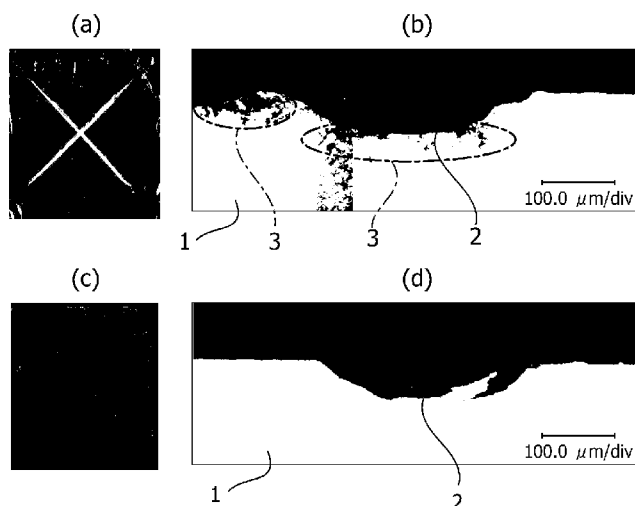
- (51) 国際特許分類:

<i>C23F 11/00</i> (2006.01) <i>B05D 7/14</i> (2006.01) <i>B05D 7/24</i> (2006.01) <i>B32B 15/20</i> (2006.01)	<i>C23C 26/00</i> (2006.01) <i>C23C 28/00</i> (2006.01) <i>C25D 11/18</i> (2006.01)
--	---
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/053596
- (22) 国際出願日: 2015年2月10日(10.02.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-028557 2014年2月18日(18.02.2014) JP
- (71) 出願人: スズキ株式会社(SUZUKI MOTOR CORPORATION) [JP/JP]; 〒4328611 静岡県浜松市南区高塚町300番地 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 藤田 昌弘(FUJITA, Masahiro); 〒4328611 静岡県浜松市南区高塚町300番地 スズキ株式会社内 Shizuoka (JP). 小野 晋太郎(ONO, Shintaro); 〒4328611 静岡県浜松市南区高塚町300番地 スズキ株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外(OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町2丁目13番5号赤坂エイトワンビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METAL MEMBER WITH EXCELLENT CORROSION RESISTANCE, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND METAL MEMBER REPAIR MATERIAL AND REPAIR METHOD

(54) 発明の名称: 耐食性に優れた金属部材およびその製造方法、ならびに金属部材の補修材および補修方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a metal member which, without the need for external factors such as UV rays, exhibits a long-term anticorrosion effect even in flowing water environments such as the ocean, and which has excellent corrosion resistance and is environmentally friendly. This metal member with excellent corrosion resistance comprises an aluminum-base metal at least on the surface, and has on said surface an anticorrosion film containing a poorly water-soluble lithium compound or a solid substance containing a poorly water-soluble lithium compound.

(57) 要約: 紫外線などの外的要因を必要とせずに、海などの水流が生じている環境下でも長期にわたる耐食効果を発揮し、かつ環境に配慮した優れた耐食性を有する金属部材を提供することを目的とする。少なくとも表面がアルミニウム系金属からなる金属部材であって、前記表面上に水難溶性リチウム化合物を含む防食皮膜または水難溶性リチウム化合物を含む固形物を備える耐食性に優れた金属部材を提供する。

WO 2015/125660 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

— 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：

耐食性に優れた金属部材およびその製造方法、ならびに金属部材の補修材
および補修方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐食性に優れた金属部材およびその製造方法、ならびに金属部材の補修材および補修方法に関する。

背景技術

[0002] 金属アルミニウムやアルミニウム合金（以下、「アルミニウム系金属」とも称する。）の耐食性を向上させる方法として、陽極酸化処理が行われている。陽極酸化処理はアルミを酸化させることで酸化皮膜を表面に作製する方法であり、日用品から工業用部品まで幅広く使用されている。

[0003] しかし、陽極酸化皮膜には傷部を保護する効果がないため、製品の使用においてアルミ基材に達する傷がついた場合、傷部の腐食が進行し、周囲へと腐食が広がっていくという問題があった。例えば、過酷な腐食環境下で使用されるアルミニウム製の船外機外装部品には陽極酸化皮膜と塗装を施し、耐食性を向上させているが、砂や岩場に当たることなどにより傷がつきやすく、傷部が海水に触れることで腐食が加速的に進行する。この腐食は外観不良に留まらず、部品を貫通する孔が生じ、動作不良を引き起こす原因となるため、傷がついても腐食の進行を抑制できる方法が必要とされていた。

[0004] 陽極酸化処理の他に、耐食性を向上させる方法として、犠牲防食性能を有する亜鉛を用いる方法が知られている。このような方法としては、基材となるアルミニウム系金属の表面に、ジンクリッチペイントなどの亜鉛粉末を含有する塗料を用いて塗装する方法や、亜鉛めっきを施す方法がある。これらの方法では、基材に傷がついた場合でも、亜鉛が犠牲陽極となり、自己犠牲的に溶解することで犠牲防食機能を果たすことにより、傷部の防食を抑制している。

[0005] また、耐食性の向上のために、自己修復機能を有する六価クロムを含む塗料を基材の表面に塗布したり、自己修復機能を有する皮膜を基材の表面に形成することで、傷部の腐食を抑制する方法が知られている。一般的な自己修復機能を有する塗料や皮膜では、紫外線などの外的要因により塗料成分が溶解して傷部へと流れ、傷部を覆うことで、傷部の腐食を抑制している。

[0006] 亜鉛や六価クロムを用いる方法の他に、リチウムやナトリウムなどのアルカリ金属を用いる方法も知られている。例えば、アルミニウム系金属表面に防錆処理を施すために、アルカリ金属のケイ酸塩と、酸化性無機化合物または還元性無機化合物、および無機リン酸塩を溶解させた水性溶媒等を金属表面に塗布して防錆皮膜を形成する方法が知られている（特許文献1）。この方法では、防錆皮膜中の不溶性ケイ酸塩が、酸素や塩化物イオンなどの腐食因子を含む水溶液と金属との間を遮断することで腐食を抑制する。また、アルミニウム系金属に達する傷がついた場合は、防錆皮膜中で溶解した水溶性ケイ酸塩や無機化合物が傷部に移動して、アルミの不動態皮膜を形成させて損傷部位を保護している。

[0007] また、リチウム化合物を含有するアルカリ性水溶液に接触させて、アルミニウム系金属の表面に処理皮膜を形成させる方法も知られている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2007-297705号公報

特許文献2：特開2005-8949号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、亜鉛を使用する方法では、亜鉛自体の腐食により傷部の基材と塗装の境界に腐食生成物が生じて塗装剥離の原因となるという問題があった。さらに、亜鉛の犠牲防食効果を得るためには、亜鉛と基材との電気的な導通

性が確保されていなければならない。亜鉛を含有する絶縁性の皮膜では、皮膜中を水分が移動することにより、亜鉛と基材とが導通して、亜鉛が犠牲防食の機能を果たすが、水分が通過できないような微細な空隙しか有さない皮膜では、亜鉛と基材とが導通できず、犠牲防食機能を果たせない。また、亜鉛は資源枯渇のリスクを抱えているため、亜鉛を使用しない方法が望まれている。

[0010] さらに、一般的な自己修復機能を有する塗料や皮膜は、紫外線などの外的要因を必要としているが、船外機外装部品などでは構造上紫外線が当たりにくい部分もある。また、部品が海水など常に流れが生じている水に浸かっていると自己修復成分が傷部へ的確に移動することができないため、防食効果が低い。また、自己修復成分として使用される六価クロムは有毒であるため、環境配慮および作業性の観点から六価クロムを使用しないことが望ましい。

[0011] 特許文献1の方法は、水溶性ケイ酸塩が水に溶解し、傷部に移動することで傷部の腐食を抑制する方法であるため、溶解した水溶性ケイ酸塩が傷部へと流れにくい環境での使用では防食効果を発揮しにくいという制限があった。また、船外機の外装部品などの常に水に触れる環境下で使用される部品では、時間の経過に伴って水溶性ケイ酸塩が溶出し、長期の防食効果は得られない。さらに、特許文献2の方法は、アルミニウム合金を処理液に接触させて化成皮膜を作製する方法であるため、約1 μ mのごく薄い皮膜しか形成できず、特に腐食しやすいADC12などのアルミニウム合金では長期間の耐食性は見込めなかった。また、部品が周辺備品と組みつけられている場合は、アルミニウム合金に傷がついても、同一の処理液で傷部のみを処理して補修することは困難であった。

[0012] 本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであり、紫外線などの外的要因を必要とせずに、海などの水流が生じている環境下でも長期にわたる耐食効果を発揮し、かつ環境に配慮した優れた耐食性を有する金属部材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0013] 上記目的を達成するため、本発明は、一側面によれば、少なくとも表面がアルミニウム系金属からなる金属部材であって、前記表面上に水難溶性リチウム化合物を含む防食皮膜または水難溶性リチウム化合物を含む固形物を備える耐食性に優れた金属部材を提供する。
- [0014] 本発明に係る金属部材は、その一形態において、前記水難溶性リチウム化合物が、 $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 LiAlO_2 、 Li_3PO_4 、および Li_2CO_3 からなる群から選択される1種以上であることが好適である。
- [0015] 本発明に係る金属部材は、その一形態において、前記防食皮膜が、水難溶性リチウム化合物を単位面積当たり $1 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 含有する塗布皮膜であることが好適である。
- [0016] 本発明に係る金属部材は、その一形態において、前記防食皮膜の上層に塗装膜をさらに備えることが好適である。
- [0017] 本発明に係る金属部材は、その一形態において、前記表面上に多孔質皮膜をさらに備え、前記多孔質皮膜の孔内に前記固形物が充填されていることが好適である。
- [0018] 本発明に係る金属部材は、その一形態において、粒子状または板状の前記固形物が、前記表面上に固定されていることが好適である。
- [0019] 本発明は、他の側面において、金属部材の製造方法であって、少なくとも表面がアルミニウム系金属からなる金属部材の前記表面に、水難溶性リチウム化合物を含む防食皮膜を形成する皮膜形成工程、または前記表面に水難溶性リチウム化合物を含む固形物を配置する固形物配置工程を少なくとも含む金属部材の製造方法を提供する。
- [0020] 本発明に係る金属部材の製造方法は、その一形態において、前記水難溶性リチウム化合物が、 $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 LiAlO_2 、 Li_3PO_4 、および Li_2CO_3 からなる群から選択される1種以上であることが好適である。

- [0021] 本発明に係る金属部材の製造方法は、その一形態において、前記皮膜形成工程または前記固形物配置工程の前に、リチウムイオンを含むアルカリ性水溶液に金属アルミニウムまたはアルミニウム化合物を浸漬すること、または前記アルカリ性水溶液にアルミン酸イオンを含む水溶液を混合することにより前記水難溶性リチウム化合物を調製する工程をさらに含むことが好適である。
- [0022] 本発明に係る金属部材の製造方法は、その一形態において、前記皮膜形成工程が、水難溶性リチウム化合物を含有する塗料を前記表面に塗装し、水難溶性リチウム化合物を単位面積当たり $1 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 含有する塗布皮膜を形成する工程を含むことが好適である。
- [0023] 本発明に係る金属部材の製造方法は、その一形態において、前記金属部材の表面が多孔質皮膜を備え、前記固形物配置工程が、前記多孔質皮膜の孔内に前記固形物を充填する工程であることが好適である。
- [0024] 本発明は、他の側面によれば、水難溶性リチウム化合物とバインダーとを含有する金属部材の補修材を提供する。
- [0025] 本発明は、他の側面によれば、金属部材の補修方法であって、アルミニウム系金属からなる表面を備える金属部材の補修方法であって、水難溶性リチウム化合物とバインダーとを少なくとも含有する補修材を、前記表面の傷部に塗布する工程を含む補修方法を提供する。

発明の効果

- [0026] 本発明は、紫外線などの外的要因を必要とせずに、海などの水流が生じている環境下でも長期にわたる耐食効果を発揮し、かつ環境に配慮した優れた耐食性を有する金属部材を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0027] [図1]図1は、金属アルミニウムおよび酸化アルミニウムをそれぞれ用いて生成された水難溶性リチウム化合物をXRDで測定した結果を示す図である。
[図2]図2は、耐食性試験後の試験片の傷部全体および傷部断面を示す写真である。

発明を実施するための形態

- [0028] 以下、本発明に係る金属部材およびその製造方法、ならびに金属部材の補修材および補修方法について詳細に説明する。本発明に係る金属部材は、少なくとも表面がアルミニウム系金属からなる金属部材であって、該表面上に水難溶性リチウム化合物を含む防食皮膜または水難溶性リチウム化合物を含む固形物を備えている。
- [0029] 本発明に係る金属部材は、少なくとも表面がアルミニウム系金属で構成されている。アルミニウム系金属で構成される表面は、金属部材の表面の全体であってよく、金属部材の表面の一部であってよい。アルミニウム系金属で構成される表面は、少なくとも10 μ mの厚さであることが好ましい。金属部材は、例えば鉄合金とアルミニウム合金とを張り合わせたクラッド材であってよく、あるいはアルミニウム合金めっきが施された鉄合金などであってもよい。金属部材の内部は任意の材料で構成されていてよく、例えば、鉄、鉄合金、亜鉛合金、チタン合金、マグネシウム合金等が挙げられる。金属部材は、その全体がアルミニウム系金属で構成されていてもよい。アルミニウム系金属としては、アルミニウムのほか、シリコンや銅等の合金成分を含むアルミニウム合金等、アルミニウムやアルミニウム合金のアルミ展伸材、アルミ鋳造材、アルミダイカスト材等が挙げられる。
- [0030] 金属部材の表面には、水難溶性リチウム化合物を含む防食皮膜または水難溶性リチウム化合物を含む固形物が配置されている。水難溶性リチウム化合物は、犠牲防食機能を有している。すなわち、基材である金属部材の表面の代わりに水難溶性リチウム化合物が自己犠牲的に溶解する作用がある。よって、基材である金属部材の表面にまで達する傷がつくと、表面のアルミニウム系金属に優先して水難溶性リチウム化合物が溶解し、傷部の腐食を抑制することができる。
- [0031] 水難溶性リチウム化合物は、室温で水1L当たり10g以下の溶解度であることが好ましい。水難溶性であることにより、船外機の外装部品などの常に水に触れている環境下でもリチウム化合物が溶出せずに、長期間にわたっ

て防食効果を発揮することができる。一方、リチウム化合物の溶解度が高いと、金属部材を水中に浸漬させている間にリチウム化合物が溶解し、早期に防食効果が失われるおそれがある。また、リチウム化合物の溶解度が高いと、水中でリチウム化合物が溶解し、防食皮膜が剥がれたり、または表面が凹凸になるなどの不具合が生じる場合がある。

[0032] 水難溶性リチウム化合物は、 $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 LiAlO_2 、 Li_3PO_4 、および Li_2CO_3 からなる群から選択される1種以上であることが好ましい。水難溶性リチウム化合物は、より好ましくは、 $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 LiAlO_2 等のリチウムとアルミニウムで構成される化合物である。リチウムとアルミニウムで構成される化合物は、水と触れても水のpHは中性のまま変化がなく、塗料や周辺備品への悪影響が生じにくい。

[0033] (防食皮膜)

防食皮膜は、水難溶性リチウム化合物を含有させた塗料を金属部材の表面に塗布することにより形成される塗布皮膜であることが好ましい。塗布皮膜は、水難溶性リチウム化合物および塗料の固形成分を主要成分として含有する。

[0034] 水難溶性リチウム化合物は、塗布皮膜中に均一に分散していることが好ましい。塗布皮膜中の水難溶性リチウム化合物の平均粒径は、特に限定されないが、例えば0.1~100 μm である。粒径は、レーザー回折散乱法を用いて測定された値である(以下、同様である。)。塗布皮膜の単位面積当たりの水難溶性リチウム化合物の含有量、すなわち金属部材の表面1 m^2 当たりの水難溶性リチウム化合物の量は、好ましくは1~200 g である。塗布皮膜の単位面積当たりの含有量を1 g/m^2 以上とすることにより耐食効果を発揮することができ、200 g/m^2 以下とすることにより塗布皮膜の剥離を抑制することができる。200 g/m^2 を超えると、水難溶性リチウム化合物の量が多過ぎて塗布皮膜が脆くなり、凹凸状の見栄えの悪いものとなる場合がある。

- [0035] 塗料は、アルミニウム系金属表面上に成膜可能であれば特に限定されない。塗料としては、例えばアクリル系樹脂系塗料、ポリウレタン樹脂系塗料、アクリルシリコン系塗料、フッ素樹脂系塗料、アルコール系塗料などが挙げられる。塗料は、油性マジックなどの塗料であってもよい。塗料は、導電性または絶縁性のいずれであってもよい。
- [0036] 塗布皮膜は、その他の成分として、顔料、有機溶剤、さび止め剤等を含ってもよい。これらの成分の含有量は、塗布皮膜の防食効果や色合い、塗装密着性に悪影響を与えない限り、当業者が適宜調整することができる。
- [0037] 塗布皮膜の膜厚は、1～300 μm であることが好適である。1 μm 未満であると水難溶性リチウム化合物の量が少ないため長期間の耐食性向上効果が得られない場合があり、300 μm 超であると、塗料などでは皮膜のひび割れ等の不具合が生じやすくなる場合がある。
- [0038] 塗布皮膜は、多数の微細孔を有する多孔質皮膜であることが好ましい。塗布皮膜が多孔質である場合、アルミニウム系金属の代わりに溶解して生じたリチウムイオンが微細孔中を移動することができ、イオン電流が流れる。このため、塗布皮膜が絶縁性であっても、基材であるアルミニウム金属表面と塗布皮膜中の水難溶性リチウム化合物との電氣的導通性を確保することができ、水難溶性リチウム化合物の犠牲防食機能を発揮させることができる。微細孔の孔径は、直径約0.06nmのリチウムイオンが通過できる大きさであることが好ましく、例えば、0.1～100nmである。従来の亜鉛を犠牲防食成分として用いる技術では、絶縁性皮膜中で亜鉛の犠牲防食機能を発揮させるためには、皮膜中を水分が移動することにより亜鉛と基材とが導通している必要がある。よって、皮膜には水分（直径約0.3nm）が通過できるような比較的大きな細孔が空いている必要があり、水分が通過できないような微細な孔しか有さない皮膜では、亜鉛の犠牲防食効果を得ることはできない。一方、本発明では、水分が通過できないような微細な孔しか有さない絶縁性皮膜であっても、該微細孔がリチウムイオンが移動できる程度の大きさの微細孔であれば、犠牲防食機能を得ることができる。

[0039] アルミニウム系金属表面と防食皮膜との間には、陽極酸化皮膜が形成されていてもよい。陽極酸化皮膜は、陽極酸化処理液中にアルミニウム系金属表面を有する金属部材を入れ、これを陽極として弱い電流を流し、処理液を電気分解することによって形成される。陽極酸化皮膜の膜厚は特に限定されないが、通常3～40 μm であることが好ましい。陽極酸化皮膜は、絶縁性の多孔質皮膜であり、リチウムイオンなどのイオンが通過できる隙間を有する。陽極酸化皮膜は、硬い皮膜であるため金属部材の表面を傷つきにくくさせ、かつ耐食性を高めることができる。

[0040] 本発明に係る金属部材は、防食皮膜の上層に塗装膜をさらに備えていてもよい。塗装膜は、防食皮膜上に、電解処理、スプレー、浸漬等により塗料を塗布することにより形成される膜である。塗装膜としては、例えば、フタル酸樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、塩化ゴム、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、非水ディスパーション等が挙げられる。金属部材は、防食皮膜の上層に塗装膜を備えることにより、耐食性効果をさらに高めることができる。

[0041] (水難溶性リチウム化合物の固形物)

本発明に係る金属部材は、前記のように防食皮膜を備える形態の他、水難溶性リチウム化合物を含む固形物を、任意態様でその表面に配置した形態としても実施することができる。すなわち、具体的態様として、例えば、(1) 水難溶性リチウム化合物の固形物が、金属部材の表面に形成された多孔質皮膜の孔内に充填される、(2) 水難溶性リチウム化合物の粒子状固形物が、テープやフィルムなどの接着手段により、金属部材の表面上に付着される、または(3) 水難溶性化合物の板状もしくは箔状固形物が、金属部材の表面上に、接着剤などの任意の手段により固定されるなどの態様がある。このように、水難溶性リチウム化合物を含む固形物は、箔状、粉末状、粒子状、板状等の任意の形態であってよい。

[0042] 水難溶性リチウム化合物の単位面積当たりの配置量、すなわち金属部材の表面1 m^2 あたりに配置される水難溶性リチウム化合物の量は、好ましくは1

～500gである。上記方法の中で配置量が一番少ないと考える(1)の態様では、1g以上あれば水難溶性リチウム化合物を金属部材に万遍なく分散させることができる。逆に(3)の態様が一番配置量は多くなりやすく、配置量が多いほど長期的に防食効果は得られるが、重量増加の要因となるため500g以下が好ましい。

[0043] (1)の態様では、金属部材がその表面上に多孔質皮膜を備えている。多孔質皮膜には、例えば0.1nm～10 μ mの平均孔径を有する細孔が均一に分散分布しており、その空隙率は10～70%であることが好ましい。多孔質皮膜は、例えば、陽極酸化皮膜、有機高分子膜、フッ素系皮膜、セラミックス膜、ジルコニア膜、めっき皮膜等であってよい。例えば、陽極酸化皮膜は、バリア層と多孔質層の2層からなり、多孔質層には耐食性を低下させる一因となる微細な孔が多数存在する。本態様では、このような多孔質皮膜の孔に、水難溶性リチウム化合物が充填されている。多孔質膜が陽極酸化皮膜である場合、陽極酸化皮膜は硬質であるため、金属部材は容易には傷つきにくくなり、たとえ傷がついても、水難溶性リチウム化合物が腐食抑制効果を発揮することにより、傷部を保護することができる。よって、陽極酸化皮膜と水難溶性リチウム化合物との組み合わせにより、金属部材の耐食性をより高めることができる。

[0044] (2)の態様では、金属部材の表面上に、多数の水難溶性リチウム化合物粒子が接着手段によって付着している。水難溶性リチウム化合物粒子は、粒子層を形成していることが好ましい。粒子層の厚さは、例えば0.01～1mmであるが、特に限定されない。接着手段としては、例えばテープ、フィルム、および導電性の接着剤などが挙げられる。水難溶性リチウム化合物粒子の平均粒径は、好ましくは0.1～100 μ mである。

[0045] (3)の態様では、金属部材の表面に、水難溶性リチウム化合物の板状もしくは箔状の固形物が固定されている。金属部材表面への固定は、金属部材表面と水難溶性リチウム化合物との導通性が確保される限り、任意の手段により行うことができ、例えば、導電性接着剤、ボルト等の締結部品等を用い

た固定が挙げられる。水難溶性リチウム化合物の板状または箔状の固形物のサイズは、耐食性の向上を必要とするアルミニウム系金属表面の面積に応じて適宜決定することができる。該固形物の厚さは、水難溶性リチウム化合物の防食効果を発揮させるという観点から、少なくとも $1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、例えば、 $5\ \mu\text{m}\sim 10\ \text{mm}$ である。

[0046] 水難溶性リチウム化合物を含む固形物は、金属部材の表面に直接接するように配置されていてもよく、または固形物と表面との間の導通性を確保できる層、例えば導電性粘着剤や、リチウムイオンが移動可能な空隙を有する多孔質性塗膜などを介在させて配置されていてもよい。

[0047] 本発明に係る金属部材は、水難溶性リチウム化合物が犠牲防食成分として機能するため、アルミニウム金属系表面に達する傷がついても、傷部の腐食を抑制することができる。さらに、本発明に係る金属部材によれば、化成皮膜等の表面処理とは異なり、金属部材の表面上に水難溶性リチウム化合物を多量に配置することができるため、長期にわたる腐食抑制効果を期待することができる。また、本発明に係る金属部材は、腐食抑制効果を得るために、紫外線などの外的要因は不要であり、海洋などの水の流れが発生している環境下でも的確に傷部を保護することができる。

[0048] 本発明に係る金属部材では、金属部材のアルミニウム系金属表面まで達する傷がついても、水難溶性リチウム化合物が自己犠牲的に溶解して、リチウムはリチウムイオンとなり、腐食生成物が生成されない。さらに、リチウム以外の残部は酸素イオンなどと結合して安定な化合物に変化し、体積変化もほとんどない。このため、本発明に係る金属部材では、亜鉛を犠牲防食成分として用いた場合とは異なり、腐食生成物の生成に起因して塗膜が剥離するおそれがなく、意匠面の外観が損なわれることもない。さらに、本発明に係る金属部材は資源枯渇のリスクを抱える亜鉛を使用する必要がないという利点も有する。

[0049] 本発明に係る金属部材では、水難溶性リチウム化合物を犠牲防食成分として用いるため、海水中など、常に水に触れている環境下でも、時間の経過に

伴って、水難溶性リチウム化合物が溶出して耐食効果が失われるおそれがない。水難溶性リチウム化合物が水中に溶出しないため、周囲の水のpHを変化させず、金属部材の周囲に存在する他の部品に悪影響を与えるおそれもない。

[0050] 本発明に係る金属部材は、腐食環境下で使用される製品や部品に適用することができる。本発明に係る金属部材は、好適には、船外機用オイルパンやギヤケース、プロペラなどの、耐食性の要求される船外機用部品の用途に用いることができる。船外機は、装着式の船舶の推進システムであり、海水や潮風と接触することから、船外機を構成する部品には、高い耐食性が要求される。オイルパンは、エンジンオイルを貯めておくとともに、走行風でエンジンオイルを冷却する機器であり、海水や潮風と直接接触するため、高い耐食性が要求される。

[0051] 次に、本発明に係る金属部材を製造する方法について説明する。本発明に係る金属部材の製造方法は、少なくとも表面がアルミニウム系金属からなる金属部材の前記表面に、水難溶性リチウム化合物を含む防食皮膜を形成する皮膜形成工程、または前記表面に水難溶性リチウム化合物を含む固形物を配置する固形物配置工程を少なくとも含む。金属部材を製造する方法は、皮膜形成工程または固形物配置工程の前に、水難溶性リチウム化合物を調製する工程をさらに含んでもよい。

[0052] 水難溶性リチウム化合物は、 $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 LiAlO_2 、 Li_3PO_4 、および Li_2CO_3 からなる群から選択される1種以上であることが好ましい。 $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等のリチウムとアルミニウムで構成される化合物は、市販されていない場合があるため、予め調製する必要がある。

[0053] リチウムおよびアルミニウムにより構成される水難溶性リチウム化合物を調製する工程では、前記皮膜形成工程または前記固形物配置工程の前に、リチウムイオンを含むアルカリ性水溶液に金属アルミニウムまたはアルミニウ

ム化合物を浸漬すること、または前記アルカリ性水溶液にアルミン酸イオンを含む水溶液を混合することによって、水難溶性リチウム化合物を調製する。

- [0054] アルミニウム化合物は、例えば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、または水和アルミナである。金属アルミニウムや水酸化アルミニウムを使用する場合、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ で表される化合物が生成しやすい。また、酸化アルミニウムや水和アルミナを使用する場合、 $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が生成しやすい。
- [0055] 金属アルミニウムまたはアルミニウム化合物は、粉末状、ゲル状などの任意の形態のものを用いることができる。アルミニウム粉末の平均粒径は、当業者が適宜決定することができるが、好ましくは $10\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ である。粉末状のアルミニウムまたはアルミニウム化合物を使用すると、リチウムイオン溶液を含むアルカリ水溶液との反応により、粉末表面の金属アルミニウムまたはアルミニウム化合物が反応して水難溶性リチウム化合物に変化するが、粉末内部は変化しない。このため、粉末の粒径が小さいほど純度の高い水難溶性リチウム化合物を得ることができる。ゲル状のアルミニウムまたはアルミニウム化合物を反応に使用すると、直径約 $10 \sim 100\text{nm}$ の微細な孔を多数有する粉末が生成しやすく比表面積が増えるため、犠牲防食効果を得やすくなる。
- [0056] 金属アルミニウムまたはアルミニウム化合物は、アルミニウム部品、または陽極酸化皮膜（酸化アルミ）を有するアルミニウム部品の形態であってもよい。アルミニウム部品をリチウムイオンを含むアルカリ性水溶液に浸漬させることにより、リチウムイオンを含むアルカリ性溶液中にアルミニウム成分が溶出し、反応して、水難溶性リチウム化合物を水溶液中に析出させることができる。この反応により、アルミニウム粉末を用いた場合よりも純度が高い化合物が得られる。陽極酸化皮膜を有するアルミニウム部品を用いる場合、得られた水難溶性リチウム化合物を含む水溶液を、そのまま陽極酸化皮膜の孔内に水難溶性リチウム化合物を充填するのに使用することもできる。

[0057] 金属アルミニウムまたはアルミニウム化合物の代わりに、アルミン酸イオンを含む水溶液を、リチウムイオンを含むアルカリ性水溶液に混合することによっても、水難溶性リチウム化合物を調製することができる。アルミン酸イオンを含む水溶液は、例えば、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アルミン酸カルシウム等を水に溶解することにより調製することができる。アルミン酸イオンを含む水溶液のpHは8~14であることが好ましい。リチウムイオンを含む水溶液がアルカリ性であることから、アルミン酸イオンを含む水溶液もアルカリ性にする事で中和反応によるpHの変化を抑制することができる。アルミン酸イオン水溶液の濃度は、濃度が低いと反応性が悪くなるため、使用する試薬の溶解度上限または溶解度に近い値が好ましい。アルミン酸イオンを含む水溶液と、リチウムイオンを含むアルカリ性水溶液とを混合すると、水溶液中に水難溶性リチウム化合物が析出する。得られた水難溶性リチウム化合物は、アルミニウム粉末を用いて調製した場合よりも純度が高いという特色がある。

[0058] リチウムイオンを含むアルカリ性水溶液のリチウムイオン源は、例えば、硫酸リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、リン酸リチウム、水酸化リチウム、およびそれらの水和物である。水溶液が塩基性を示すため、水酸化リチウムまたは炭酸リチウムがより好適である。リチウムイオンを含むアルカリ性水溶液は、好ましくはpH10.5~14を示し、より好ましくはpH11以上、最も好ましくはpH12以上を示す。pHが10.5~14のアルカリ性とすることにより、アルミン酸がイオンとして存在しやすく、反応性が高くなるという効果がある。pHを12以上とすると、水難溶性リチウム化合物をより速やかに析出させることができる。pHの調整は、硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸等の酸や、水酸化ナトリウム、リン酸ナトリウム、フッ化ナトリウム等の塩基を添加することにより行うことができる。

[0059] リチウムイオンを含むアルカリ水溶液の濃度、温度、および反応時間等の条件は、アルミニウムの形態や量、サイズ等に応じて当業者が適宜調整する

ことができる。例えば、アルミニウム粉末を使用する場合は、次のような条件が好ましい。リチウムイオンを含むアルカリ性水溶液のリチウムイオン濃度は、溶解度上限またはそれに近い濃度であることが好ましく、例として水酸化リチウム水溶液を使用する場合は、溶解度上限である30 g/Lのリチウムイオン濃度であることが好ましい。これは、反応の進行に伴って、リチウムイオン濃度が低下し、反応性が悪くなるのを抑えるためである。リチウムイオンを含むアルカリ水溶液の液温を高くし、処理時間を長くすると、確実に反応させることができるため好ましいが、生産効率と消費エネルギーとのバランスの観点から、液温を10～70℃、反応時間を0.1～30分間とすることが好ましい。得られた水難溶性リチウム化合物は、アルミニウム粉末と水難溶性リチウム化合物の比重の違いを利用して、遠心力や水中での沈殿速度の違いにより分離する等によって精製されていることが好ましい。

[0060] このような方法によって、水難溶性リチウム化合物を、容易に入手可能な少数の試薬を使用して、簡易な工程によって調製することができる。このことは、金属部材の耐食性向上を低コストで実現することに寄与している。さらに、この方法は、有毒物質や特殊な試薬を用いないため、試薬の管理や廃液の処理などが容易であるという利点もある。

[0061] 皮膜形成工程では、水難溶性リチウム化合物を含有する塗料を金属部材の表面に塗布することにより、防食皮膜を形成する。塗料は、上述のとおりのもを用いることができる。水難溶性リチウム化合物は、市販または上述の方法によって調製したものをを用いることができる。水難溶性リチウム化合物は、好ましくは粉末状であり、塗料中に均一に分散させる。粉末の平均粒径は、0.1～100 μmであることが好適である。粉末の平均粒径を0.1～100 μmとすることにより、皮膜全体に分散させやすくなるという効果がある。

[0062] 塗料の塗布は、常法に従って行うことができ、例えば、スプレー塗装、浸漬塗装、電着塗装、静電塗装、粉体塗装、ハケ塗り等により行うことができる。塗布後、自然蒸発や送風などにより乾燥させる。さらに、必要に応じて

、加熱や電子線、紫外線などの手段により硬化処理を行う。塗布量は、乾燥後の塗布皮膜の単位面積当たり、水難溶性リチウム化合物が1～200 g/m²含有される量とすることが好適である。塗布皮膜の乾燥後の膜厚が、1～300 μmとなるように塗布を行うことが好ましい。

[0063] 皮膜形成工程の後、任意に、塗布皮膜上に塗装膜をさらに形成する工程を行ってもよい。塗装膜は、上述したとおりのものを、常法に従って形成することができる。塗装膜をさらに形成することにより、耐食性を高めることができる。

[0064] 固形物配置工程では、金属部材のアルミニウム系金属からなる表面に、水難溶性リチウム化合物の固形物を配置する。水難溶性リチウム化合物の単位面積当たりの配置量、すなわち金属部材の表面1 m²あたりに配置される水難溶性リチウム化合物の量は、好ましくは1～500 gとする。

[0065] 水難溶性リチウム化合物の固形物の配置は、例えば、(1)水難溶性リチウム化合物の固形物を、金属部材の表面に形成された多孔質皮膜の孔内に充填すること、(2)水難溶性リチウム化合物の粒子状固形物を、テープやフィルムなどの接着手段を用いて、金属部材の表面上に付着させること、または(3)水難溶性化合物の板状もしくは箔状固形物を、金属部材の表面上に、接着剤などの任意の手段を用いて固定することなどの方法により行うことができる。

[0066] (1)の方法では、金属部材の表面に形成された多孔質皮膜の孔内に、水難溶性リチウム化合物の固形物を充填する。形成された多孔質皮膜には、例えば0.1 nm～10 μmの平均孔径を有する細孔が均一に分散分布しており、その空隙率は10～70%であることが好ましい。多孔質皮膜の膜厚は、例えば、1～100 μmである。多孔質皮膜は、例えば、陽極酸化皮膜、有機高分子、フッ素系皮膜、セラミックス膜、ジルコニア膜、めっき皮膜等であり、公知の方法によって金属部材の表面上に形成することができる。例えば、陽極酸化皮膜は、陽極酸化処理液中にアルミニウム系金属表面を有する金属部材を入れ、これを陽極として弱い直流、交流、または交直流の電流

を流し、処理液を電気分解することによって形成される。陽極酸化処理液としては、例えば、硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸等の酸性水溶液、水酸化ナトリウム、リン酸ナトリウム、フッ化ナトリウム等の塩基性水溶液を用いることができる。陽極酸化皮膜の膜厚は特に限定されないが、 $3\sim 40\ \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

[0067] 多孔質膜の孔内への水難溶性リチウム化合物の充填は、例えば含浸法などを用いて行うことができる。含浸法に用いる含浸液としては、水難溶性リチウム化合物を調製、析出させた上記水溶液を用いることができる。析出したばかりの水難溶性リチウム化合物は目に見えないほど小さく、水溶液中を漂っている。この水溶液に硝酸や硫酸を添加することでpHを中性に変化させ、この中に多孔質皮膜を浸漬し、例えば $40\sim 90\ ^\circ\text{C}$ の温度で30分～2時間攪拌し続けることで、皮膜の孔内に水難溶性リチウム化合物を析出させることができる。浸漬時間や温度などの諸条件は、使用する水溶液量によって当業者が適宜調整することができる。

[0068] (2)の方法では、金属部材の表面上に、水難溶性リチウム化合物の粒子状固形物を、接着手段を用いて付着させる。好ましくは、金属部材の表面上に、水難溶性リチウム化合物粒子の粒子層を形成させる。粒子層の厚さは、例えば $0.01\sim 1\ \text{mm}$ とすることができるが、特に限定されない。接着手段としては、例えばテープ、フィルム、および導電性の接着剤などが挙げられる。水難溶性リチウム化合物粒子としては、好ましくは $0.1\sim 100\ \mu\text{m}$ の平均粒径のものを用いることができる。

[0069] (3)の方法では、金属部材の表面上に、水難溶性化合物の板状もしくは箔状固形物を、接着剤などの任意の固定手段を用いて固定する。水難溶性リチウム化合物の板状または箔状の固形物のサイズおよび厚さは、上述したとおりとすることができる。金属部材表面への固形物の固定は、金属部材表面と水難溶性リチウム化合物との導通性が確保される態様で、任意の手段により行うことができ、例えば、導電性接着剤、ボルト等の締結部品等の固定手段を用いて行うことができる。

[0070] 水難溶性リチウム化合物を含む固形物の配置は、金属部材の表面に直接接するようになってよく、または固形物と金属部材表面との間の導通性を確保できる層、例えば導電性粘着剤やリチウムイオンが通過可能な孔径の孔を有する多孔質膜などを介在させて配置してもよい。

[0071] 次に、本発明に係る金属部材の補修材について説明する。

金属部材の修復材は、水難溶性リチウム化合物とバインダーとを少なくとも含有する。水難溶性リチウムの含有量は、好ましくは30～80質量%である。バインダーの含有量は、好ましくは20～70質量%である。バインダーとしては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。金属部材の修復材は、好ましくは溶剤をさらに含む。溶剤としては、水、エタノール、酢酸エチル、ヘキサン、アセトン等が挙げられる。金属部材の修復材は、その他の成分として、任意に顔料、充填剤、可塑剤、防汚剤、硬化促進剤等を含有してもよい。修復材は、好ましくは、水難溶性リチウム化合物を含有させた塗料である。水難溶性リチウム化合物を含有させた塗料は、金属部材の製造方法の皮膜形成工程の説明において上述したとおりである。金属部材の修復材は、以下の方法により、アルミニウム系金属からなる表面を備える金属部材の傷部の補修のために使用することができ、傷部の腐食を抑制することができる。

[0072] 次に、本発明に係る金属部材の補修方法について説明する。

金属部材の補修方法は、アルミニウム系金属からなる表面を備える金属部材の補修方法であって、上述の水難溶性リチウム化合物とバインダーとを含有する補修材を、前記表面の傷部に塗布する工程を含む。補修材の塗布は、常法に従って行うことができ、例えば、ヘラ等を用いて塗布することにより行うことができる。塗布工程の後、補修材を乾燥する工程を任意に実施してもよい。乾燥は、常法に従って、自然蒸発や送風などによって行うことができる。

[0073] 塗布量（乾燥後の膜厚）は、1 μm 以上とすることが好ましい。一般的に

は傷部と周囲の高さが同じになるよう塗布を行えば良い。

[0074] 本発明に係る補修方法によれば、補修材を傷部に塗布して傷部を塞ぐことにより、傷部の腐食を抑制することができる。金属部材、特に船外機の外装部品などの、常に水に触れている環境下で使用される部品では、表面に傷がつくと、塩などの腐食を促進する物質が傷部に付着する。このため、一般的な補修材で傷部を塞いだとしても、付着した塩などにより、内部での腐食が進行し、その結果、部品の内部に孔が発生するおそれがある。一方、本発明に係る補修方法は、傷部に塩などの腐食促進物質が残存していたとしても、水難溶性リチウム化合物の犠牲防食機能により、長期にわたり傷部の腐食の進行を抑制することが可能となる。さらに、本発明に係る補修方法は、部品に傷がついた場合に、傷部のみを補修すればよいという利点を有する。一方、化成皮膜の形成などによる修復方法では、他の部品から取り外したり、塗装膜を除去してから、部品全体を処理する必要があり、工程が煩雑であり、作業負担が大きかった。

実施例

[0075] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明に係る金属部材およびその製造方法は下記実施例によって制限されるものではない。

[0076] [水難溶性リチウム化合物の調製例]

(調製例 1)

純アルミニウムの板（市販品）を用意し、リチウムイオンを 3 g/L 含む pH 13 のアルカリ性水溶液（20℃）に 1 時間浸漬を行った。浸漬後、溶解されずに溶液中に残った純アルミニウム板を取り出し、水溶液を一晩放置し、水難溶性リチウム化合物を沈殿させた。沈殿した水難溶性リチウム化合物を回収し、イオン交換水で洗浄後、120℃のオーブンで乾燥させることで粉末を得た。図 1（A）に示されるように、得られた粉末を X 線回折（XRD）により分析を行った結果、 $LiAl_2(OH)_7 \cdot xH_2O$ であることがわかった。

(調製例 2)

酸化アルミニウムの粉末（平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 、市販品）を用意し、上記純アルミニウム板と同じ条件のリチウムイオンを含む水溶液に 20 分浸漬させた。その後、回収した粉末を水に投入し、比重の違いを利用して水難溶性リチウム化合物を分離、回収した。回収した水難溶性リチウム化合物を 120°C のオーブンで乾燥させることで粉末を得た。図 1 (B) に示されるように、得られた粉末を X 線回折 (XRD) により分析を行った結果、 $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であることがわかった。

従って、水難溶性リチウム化合物の調製に、金属アルミニウムを使用すると、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ で表される化合物が生成しやすく、一方、酸化アルミニウムを使用すると、 $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が生成しやすいことが判明した。

[0077] [実験例 1 : リチウム化合物の含有量の影響の評価]

1. 金属部材の作製 アルミニウム合金 ADC12 材を試験片として用いた。前処理として 200 g/L 硫酸浴に試験片を陽極として浸漬し、電流密度 1.5 A/dm^2 で直流電流を 10 分間通電することにより、厚さ $3 \mu\text{m}$ の陽極酸化皮膜（絶縁性、孔径 $0.02 \mu\text{m}$ の多孔質皮膜）を作製した。絶縁性の多孔質皮膜を形成可能な市販のアクリル系塗料に、水難溶性リチウム化合物 ($\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) を混合し、試験片に塗布した。水難溶性リチウム化合物の塗布皮膜中の含有量は、表 1 に示すように単位面積当たり $0.1 \sim 220 \text{ g/m}^2$ の範囲で変化させた。塗料を、陽極酸化皮膜を施した試験片にハケを用いて塗布し、自然乾燥させて、作製例 1～9 の金属部材を得た。

[0078] 2. 傷部の耐食性試験 作製例 1～9 の金属部材に、先のとがった金属棒を用いてアルミ基材に達する傷を X 字状につけた。傷つけ後、塩水噴霧試験 (JIS-Z-2371) を 120 時間行い、傷部に白錆が発生しているか評価を行った。表 1 に結果を示す。表 1 において、傷部の耐食性の評価を、白錆が発生していない場合は「有」、白錆が発生している場合は「白錆発生」と表示した。また、塗膜への影響の評価を、水難溶性リチウム化合物を添加

したことによる塗装への影響がなかった場合は「無」、塗膜が脆くなったなど悪影響が生じた場合は「有」と表示した。

[0079] [表1]

表1. 塩水噴霧試験結果

	水難溶性リチウム化合物 の含有量 [g/m ²]	傷部の 耐食性	塗膜への 悪影響	総合結果
作製例 1	0.1	白錆発生	無	不良
作製例 2	0.5	白錆発生	無	不良
作製例 3	1	有	無	良
作製例 4	10	有	無	良
作製例 5	20	有	無	良
作製例 6	50	有	無	良
作製例 7	100	有	無	良
作製例 8	200	有	無	良
作製例 9	220	有	有	不良

[0080] 表1に示されるように、塗膜中における水難溶性リチウム化合物の含有量が1 g/m²以上である作製例3～8では、傷部に白錆は発生しなかった。しかし、作製例9は、塗膜中における水難溶性リチウム化合物量が多すぎて塗膜表面が凸凹になっており、さらに傷をつけた時に塗膜の一部がくずれるように剥離してしまった。このことから、好ましい水難溶性リチウム化合物の塗膜中の含有量は1～200 g/m²であることが判明した。

[0081] また、塩水噴霧試験後の金属部材の中で、傷部に白錆が発生した作製例1と、白錆が生じなかった作製例5の傷部表面を肉眼にて観察するとともに、傷部を切断し、傷部断面を光学顕微鏡で観察した。その結果を図2に示す。

[0082] 図2(a)は、作製例1の傷部全体の写真であり、図2(b)は、作製例1の傷部断面の光学顕微鏡で撮影した写真である。図2(c)は、作製例5の傷部全体の写真であり、図2(d)は、作製例5の傷部断面の光学顕微鏡で撮影した写真である。図2(a)および図2(c)に示されるように、作製例1の傷部には全体的に白錆が発生しているのが観察され、作製例5の傷部には白錆が観察されなかった。図2(b)に示されるように、塩水噴霧試験後の作製例1では、アルミニウム基材1につけられた傷部2およびその周

辺に腐食部3が観察された。一方、図2(d)に示されるように、塩水噴霧試験後の作製例5では、傷部2およびその周辺において腐食が発生していないことが確認された。よって、水難溶性リチウム化合物の犠牲防食機能による耐食性の向上効果が確認された。

[0083] [実験例2：リチウム化合物の種類の評価]

1. 金属部材の作製

アルミニウム合金ADC12材を試験片として用いた。前処理として200g/L硫酸浴に試験片を陽極として浸漬し、電流密度1.5A/dm²で直流電流を10分間通電することにより、厚さ3μmの陽極酸化皮膜（絶縁性、孔径0.02μmの多孔質皮膜）を作製した。水難溶性のリチウム化合物や、水に溶けやすいリチウム化合物を塗料に混合してその効果を検証した。用いた塗料は実験例1と同じ市販のアクリル系塗料に、水難溶性のリチウム化合物（LiH(AlO₂)₂·5H₂O、LiAlO₂、Li₃PO₄、Li₂CO₃）、水に溶けやすいリチウム化合物（LiOH·H₂O、Li₂SiO₃）をそれぞれ混合し、陽極酸化皮膜を施した試験片に塗布した。各リチウム化合物の塗布液中の含有量は、表2に示されるように10~100g/m²とした。塗布後、自然乾燥させて、作製例10~13および参考例1、2の金属部材を得た。

[0084] 2. 傷部の耐食性試験

作製例10~13および参考例1、2の金属部材に、先のとがった金属棒を用いて、アルミ基材に達する傷をつけた。傷つけ後、塩水噴霧試験を120時間行い、傷部に白錆が発生しているか評価を行った。表2にその結果を示す。表2における判定結果は実験例1と同じである。

[0085]

[表2]

表2. 塩水噴霧試験結果

	リチウム化合物	水への溶解のしやすさ	リチウム化合物の含有量[g/m ²]	傷部の耐食性	塗膜への悪影響	総合結果
作製例10	LiH(AlO ₂) ₂ ·5H ₂ O	難溶性	10	有	無	良
作製例11	LiAlO ₂	難溶性	80	有	無	良
作製例12	Li ₃ PO ₄	難溶性	80	有	無	良
作製例13	Li ₂ CO ₃	難溶性	80	有	無	良
参考例1	LiOH·H ₂ O	溶けやすい	100	有	有	不良
参考例2	Li ₂ SiO ₃	溶けやすい	50	有	有	不良

[0086] 表2に示されるように、塩水噴霧試験の結果、作製例10～13および参考例1、2の全てにおいて傷部の腐食抑制が見られた。しかし、水に溶けやすいリチウム化合物を用いた参考例1、2では塩水に触れることでリチウム化合物が溶解し、塗料が剥がれるなどの外観不良が発生した。この結果から、リチウム化合物の中でも難溶性の化合物が重要であることが判明した。

[0087] [実験例3：塗膜以外の方法の評価]

アルミニウム合金ADC12材を試験片として用いた。前処理として200g/L硫酸浴に試験片を陽極として浸漬し、電流密度1.5A/dm²で直流電流を10分間通電することにより、3μmの陽極酸化皮膜（絶縁性、孔径0.02μmの多孔質皮膜）を作製した。今回、塗料へ混合する以外の方法として、水難溶性リチウム化合物（LiAl₂(OH)₇·xH₂O）を直接表面に設置する方法を試みた。簡易的な方法として、水を通す紙製の粘着テープの粘着面に粉末状の水難溶性リチウム化合物を50g/m²の割合になるように付着させ、そのテープを試験片表面に貼り付け、作製例14の金属部材を作製した。

[0088] 作製例14に、テープ越しにアルミ基材に達する傷をつけ、塩水噴霧試験（JIS-Z-2371）を120時間行った。その結果、傷部に腐食は見られず、耐食性を有することが確認された。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明によれば、海などの水流が生じている環境下でも長期にわたる耐食効果を発揮し、かつ環境に配慮した優れた耐食性を有する金属部材を提供す

ることできるため、産業上有用である。

符号の説明

- [0090] 1 アルミニウム基材
2 傷部
3 腐食部

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも表面がアルミニウム系金属からなる金属部材であって、前記表面上に水難溶性リチウム化合物を含む防食皮膜または水難溶性リチウム化合物を含む固形物を備える耐食性に優れた金属部材。
- [請求項2] 前記水難溶性リチウム化合物が、 $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 LiAlO_2 、 Li_3PO_4 、および Li_2CO_3 からなる群から選択される1種以上である請求項1に記載の金属部材。
- [請求項3] 前記防食皮膜が、水難溶性リチウム化合物を単位面積当たり1～200g/m²含有する塗布皮膜である請求項1または2に記載の金属部材。
- [請求項4] 前記防食皮膜の上層に塗装膜をさらに備える請求項1～3のいずれかに記載の金属部材。
- [請求項5] 前記表面上に多孔質皮膜をさらに備え、前記多孔質皮膜の孔内に前記固形物が充填されている請求項1または2に記載の金属部材。
- [請求項6] 粒子状または板状の前記固形物が、前記表面上に固定されている請求項1または2に記載の金属部材。
- [請求項7] 少なくとも表面がアルミニウム系金属からなる金属部材の前記表面に、水難溶性リチウム化合物を含む防食皮膜を形成する皮膜形成工程、または前記表面に水難溶性リチウム化合物を含む固形物を配置する固形物配置工程を少なくとも含む金属部材の製造方法。
- [請求項8] 前記水難溶性リチウム化合物が、 $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 LiAlO_2 、 Li_3PO_4 、および Li_2CO_3 からなる群から選択される1種以上である請求項7に記載の金属部材の製造方法。
- [請求項9] 前記皮膜形成工程または前記固形物配置工程の前に、リチウムイオンを含むアルカリ性水溶液に金属アルミニウムまたはアルミニウム化合物を浸漬すること、または前記アルカリ性水溶液にアルミン酸イオ

ンを含む水溶液を混合することにより前記水難溶性リチウム化合物を調製する工程をさらに含む請求項7または8に記載の金属部材の製造方法。

[請求項10] 前記皮膜形成工程が、水難溶性リチウム化合物を含有する塗料を前記表面に塗装し、水難溶性リチウム化合物を単位面積当たり1～200 g/m²含有する塗布皮膜を形成する工程を含む請求項7～9のいずれかに記載の金属部材の製造方法。

[請求項11] 前記金属部材の表面が多孔質皮膜を備え、前記固形物配置工程が、前記多孔質皮膜の孔内に前記固形物を充填する工程である請求項7～9のいずれかに記載の金属部材の製造方法。

[請求項12] 水難溶性リチウム化合物とバインダーとを少なくとも含有する金属部材の補修材。

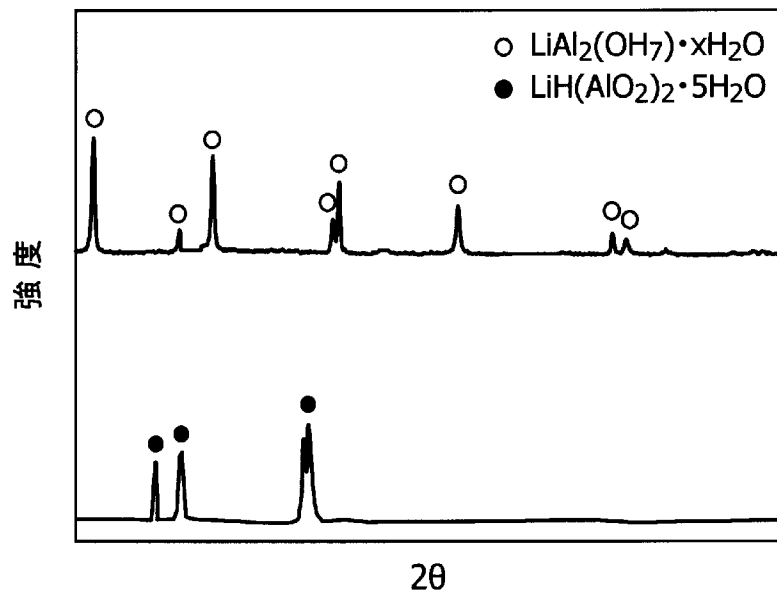
[請求項13] アルミニウム系金属からなる表面を備える金属部材の補修方法であって、水難溶性リチウム化合物とバインダーとを少なくとも含有する補修材を、前記表面の傷部に塗布する工程を含む補修方法。

補正された請求の範囲
[2015年5月28日(28.05.2015)国際事務局受理]

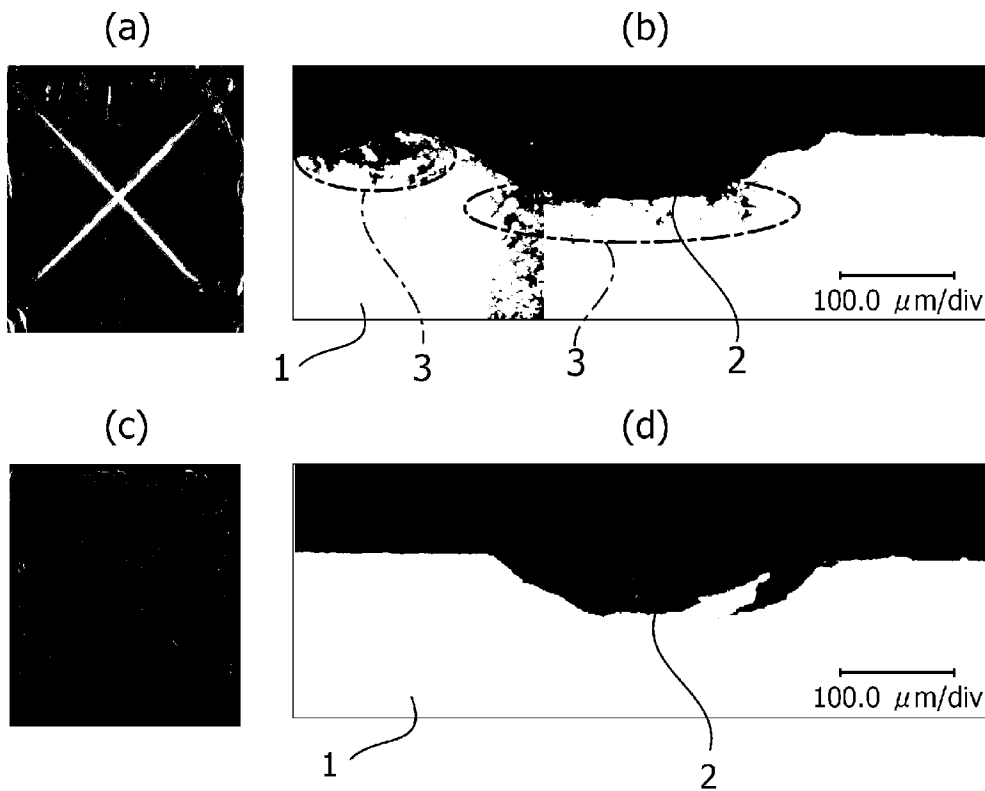
- [請求項 1] (補正後) 少なくとも表面がアルミニウム系金属からなる金属部材であって、
前記表面上に水難溶性リチウム化合物を含む防食皮膜、または前記表面に接着手段を用いて付着または固定された水難溶性リチウム化合物を含む固形物を備える耐食性に優れた金属部材。
- [請求項 2] 前記水難溶性リチウム化合物が、 $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 LiAlO_2 、 Li_3PO_4 、および Li_2CO_3 からなる群から選択される1種以上である請求項1に記載の金属部材。
- [請求項 3] 前記防食皮膜が、水難溶性リチウム化合物を単位面積当たり1～200g/m²含有する塗布皮膜である請求項1または2に記載の金属部材。
- [請求項 4] 前記防食皮膜の上層に塗装膜をさらに備える請求項1～3のいずれかに記載の金属部材。
- [請求項 5] (削除)
- [請求項 6] (補正後) 前記固形物が、粒子状または板状である請求項1または2に記載の金属部材。
- [請求項 7] (補正後) 少なくとも表面がアルミニウム系金属からなる金属部材の前記表面に、水難溶性リチウム化合物を含む防食皮膜を形成する皮膜形成工程、または前記表面に水難溶性リチウム化合物を含む固形物を接着手段を用いて付着または固定する固形物配置工程を少なくとも含む金属部材の製造方法。
- [請求項 8] 前記水難溶性リチウム化合物が、 $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 LiAlO_2 、 Li_3PO_4 、および Li_2CO_3 からなる群から選択される1種以上である請求項7に記載の金属部材の製造方法。

- [請求項 9] 前記皮膜形成工程または前記固形物配置工程の前に、リチウムイオンを含むアルカリ性水溶液に金属アルミニウムまたはアルミニウム化合物を浸漬すること、または前記アルカリ性水溶液にアルミン酸イオンを含む水溶液を混合することにより前記水難溶性リチウム化合物を調製する工程をさらに含む請求項 7 または 8 に記載の金属部材の製造方法。
- [請求項 10] 前記皮膜形成工程が、水難溶性リチウム化合物を含有する塗料を前記表面に塗装し、水難溶性リチウム化合物を単位面積当たり $1 \sim 2000 \text{ g/m}^2$ 含有する塗布皮膜を形成する工程を含む請求項 7～9 のいずれかに記載の金属部材の製造方法。
- [請求項 11] (削除)
- [請求項 12] 水難溶性リチウム化合物とバインダーとを少なくとも含有する金属部材の補修材。
- [請求項 13] アルミニウム系金属からなる表面を備える金属部材の補修方法であって、水難溶性リチウム化合物とバインダーとを少なくとも含有する補修材を、前記表面の傷部に塗布する工程を含む補修方法。
- [請求項 14] (追加) 前記塗布皮膜が、水難溶性リチウム化合物を含有する絶縁性塗料を前記表面に塗布することにより形成され、前記塗布皮膜が、リチウムイオンが通過でき、水分が通過できない微細孔を有する多孔質皮膜である請求項 3 または 4 に記載の金属部材。
- [請求項 15] (追加) 前記塗料が絶縁性であり、前記塗布皮膜が、リチウムイオンが通過でき、水分が通過できない微細孔を有する多孔質皮膜である請求項 10 に記載の金属部材の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23F11/00(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, C25D11/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23F11/00, B05D7/14, B05D7/24, B32B15/20, C23C26/00, C23C28/00, C25D11/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 57-42156 B2 (Showa Keikinzoku Kabushiki Kaisha), 07 September 1982 (07.09.1982), entire text (Family: none)	1-2, 4, 7-9 <u>3</u>
Y	JP 48-18131 A (Masakatsu MUSHIRO), 07 March 1973 (07.03.1973), entire text (Family: none)	3
X	JP 2010-77532 A (Suzuki Motor Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims 1 to 5; paragraphs [0001], [0012] to [0037] (Family: none)	1-2, 5, 7-8, 11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 March 2015 (30.03.15)

Date of mailing of the international search report
07 April 2015 (07.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053596

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-307339 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), claims 1, 4 to 6, 8 to 9, 15, 24; paragraphs [0016] to [0104] (Family: none)	1, 6-7, 12
X	JP 2011-214106 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), claim 2; paragraphs [0001], [0015] to [0052] (Family: none)	1-3, 7-8, 10, 12 <u>12-13</u>
<u>Y</u>		
Y	JP 2003-327914 A (Kumegawa Industry Co., Ltd.), 19 November 2003 (19.11.2003), paragraphs [0011] to [0024] (Family: none)	12-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C23F11/00(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, C25D11/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C23F11/00, B05D7/14, B05D7/24, B32B15/20, C23C26/00, C23C28/00, C25D11/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y —	JP 57-42156 B2 (昭和軽金属株式会社) 1982.09.07, 全文 (ファミリーなし)	1-2, 4, 7-9 <u>3</u>
Y	JP 48-18131 A (荃正勝) 1973.03.07, 全文 (ファミリーなし)	3
X	JP 2010-77532 A (スズキ株式会社) 2010.04.08, 請求項1-5, 【0001】, 【0012】 - 【0037】 (ファミリーなし)	1-2, 5, 7-8, 11

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 30.03.2015	国際調査報告の発送日 07.04.2015
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 寿美 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E	4143
---	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-307339 A (日本パーカラライジング株式会社) 2006. 11. 09, 請求項 1, 4-6, 8-9, 15, 24, 【0016】 - 【0104】 (ファミリーなし)	1, 6-7, 12
X	JP 2011-214106 A (日本ペイント株式会社) 2011. 10. 27, 請求項 2, 【0001】, 【0015】 - 【0052】 (ファミリーなし)	1-3, 7-8, 10, 12
<u>Y</u>		<u>12-13</u>
Y	JP 2003-327914 A (株式会社糸川工業) 2003. 11. 19, 【0011】 - 【0024】 (ファミリーなし)	12-13