

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6869373号

(P6869373)

(45) 発行日 令和3年5月12日(2021.5.12)

(24) 登録日 令和3年4月15日(2021.4.15)

(51) Int. Cl. F I
C 2 3 C 26/00 (2006.01) C 2 3 C 26/00 A
 C 2 3 G 1/12 (2006.01) C 2 3 G 1/12
 C 2 3 G 1/22 (2006.01) C 2 3 G 1/22

請求項の数 15 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2019-559266 (P2019-559266)	(73) 特許権者	520119242
(86) (22) 出願日	平成29年12月29日(2017.12.29)		アーコニック テクノロジーズ エルエル シー
(65) 公表番号	特表2020-505516 (P2020-505516A)		ARCONIC TECHNOLOGIE S L L C
(43) 公表日	令和2年2月20日(2020.2.20)		アメリカ合衆国 1 5 2 1 2 ペンシルバ ニア, ピッツバーグ, イザベラ ストリー ト 2 0 1
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/068949		
(87) 国際公開番号	W02018/136220	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開日	平成30年7月26日(2018.7.26)		弁理士 村山 靖彦
審査請求日	令和1年7月17日(2019.7.17)	(74) 代理人	100110364
(31) 優先権主張番号	62/447,720		弁理士 実広 信哉
(32) 優先日	平成29年1月18日(2017.1.18)	(74) 代理人	100133400
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 阿部 達彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着接合用の7 X X Xアルミニウム合金の調製方法、およびそれに関連する製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

方法であって、

(a) 7 x x x アルミニウム合金シートを受け入れる工程であって、前記 7 x x x アルミニウム合金シートは、表面酸化物層を含み、

(i) 前記表面酸化物層は未処理の厚さを含み、

(i i) 前記表面酸化物層は酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウムを含み、

(i i i) 前記 7 x x x アルミニウム合金シートは、少なくとも前記表面酸化物層近傍に銅含有金属間化合物粒子を含む、受け入れる工程と、

(b) 前記表面酸化物層の前記未処理の厚さを調製厚さに減少させる工程であって、

(i) 前記表面酸化物層の前記酸化マグネシウムの体積分率を減少させること、

(i i) 前記表面酸化物層の前記酸化アルミニウムの体積分率を増加させること、

(i i i) 前記表面酸化物層近傍の前記銅含有金属間化合物粒子の体積分率を維持すること、のうちの (i) および (i i i) の両方を含むか、(i i) および (i i i) の両方を含むか、または (i)、(i i) および (i i i) の全てを含む、減少させる工程と、

(c) 前記減少させる工程の後に、前記 7 x x x アルミニウム合金シートに接合する官能化層を形成する工程と、を含む、方法。

【請求項 2】

前記銅含有金属間化合物粒子は A l ₇ C u ₂ F e 粒子を含む、請求項 1 に記載の方法。

10

20

【請求項 3】

前記減少させる工程は、

前記表面酸化物層近傍の前記銅含有金属間化合物粒子の体積分率を維持しながら、前記表面酸化物層を調製溶液と、前記未処理の厚さを前記調製厚さに減少させるのに十分な時間、接触させる工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記調製溶液はアルカリである、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記調製溶液は 10 以下の pH を有する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記接触させる工程は少なくとも 20 秒間、または少なくとも 60 秒間、または少なくとも 90 秒間行われる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記調製溶液は前記接触させる工程の間、調製温度を有し、前記調製温度は $100 \sim 150^{\circ}\text{F}$ ($37.8 \sim 65.6$) である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

前記調製溶液は酸である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 9】

前記調製溶液は 3 以下の pH を有する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記調製溶液は硝酸である、請求項 8 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記調製溶液は前記接触させる工程の間、調製温度を有し、前記調製温度は $70 \sim 90^{\circ}\text{F}$ ($21.1 \sim 32.2$) である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

前記減少させる工程は、前記表面酸化物層近傍の前記銅含有金属間化合物粒子の脱合金化なしに前記表面酸化物層を調製溶液と、前記未処理の厚さを前記調製厚さに減少させるのに十分な時間、接触させることを含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 13】

前記減少させる工程の後、前記表面酸化物層の前記調製厚さは 20 nm 以下、または 7.5 nm 以下、または 15 nm 以下、または 12.5 nm 以下、または 10 nm 以下、または 7.5 nm 以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記減少させる工程 (b) によって、前記表面酸化物層は 10 at % 以下の酸化マグネシウムを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

7xxx アルミニウム合金製品は 2 ~ 12 wt % の Zn、1 ~ 3 wt % の Mg、および 1 ~ 3 wt % の Cu を含む、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

7xxx アルミニウム合金は、アルミニウム以外に亜鉛およびマグネシウムをその主要合金成分として有するアルミニウム合金である。(例えば自動車用途では、)それ自体へおよび他の材料への 7xxx アルミニウム合金の接着接合を促進させることは有用であろう。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

概ね、本開示は、上に官能化層を製造するための(例えば、接着接合のための)7xxx アルミニウム合金を調製する方法に関する。特に、ここで図 1 ~ 図 3 を参照すると、方

10

20

30

40

50

法は、表面酸化物層（５）を上には有する７×××アルミニウム合金基材（１０）を有する７×××アルミニウム合金製品（１）を受け入れること（１００）を含むことができる。表面酸化物層（５）は、一般に酸化マグネシウムを含む第一の部分／層（２０）（「酸化マグネシウム層」）、一般的に酸化アルミニウムを含む第二の部分／層（３０）（「酸化アルミニウム層」）、および一般的に酸化マグネシウムと酸化アルミニウムとの混合物を含む第三の部分／層（４０）（「混合酸化マグネシウム - 酸化アルミニウム層」）を含むことができる。これらの部分／層（２０、３０、４０）は、例えば、７×××アルミニウム合金製品に適用される通常の処理（機械的および／または熱的処理）によって形成されてもよい。部分／層は一般的に不均一であり／不規則なトポグラフィーを有するので、様々な部分／層（２０、３０、４０）は一様に示されているが、これは例示目的のためだけ

10

【課題を解決するための手段】

【０００３】

図１に例示するように、（例えば、 MgO を含む）酸化マグネシウム層（２０）は、概して７×××アルミニウム合金基材（１０）の表面上に配置される（例えば、 Al_2O_3 を含む）酸化アルミニウム層（３０）を覆う。未処理の表面酸化物層（５）は、一般的に、（矢印で示す）未処理の厚さを有し、これはこれらの酸化マグネシウムおよびアルミニウム表面層（２０、３０）によって少なくとも部分的に画定される。表面酸化物層（５）の未処理の厚さは、概ね２０～６０nmの厚さである。これらの層に含まれ得る酸化物としては、例えば MgO 、 $MgAl_2O_4$ 、 Al_2O_3 、 $AlOOH$ 、および $Al(OH)_3$ が挙げられる。以下に示すように、酸化アルミニウム層（３０）の体積分率を維持または増加させながら、酸化マグネシウム層（２０）の体積分率を減少させることは、それに適切に接合する官能化層を有する７×××アルミニウム合金製品を容易に製造することができる。

20

【０００４】

７×××アルミニウム合金基材（１０）は、様々な析出物および金属間化合物粒子を含むことができる。これらの中には、銅含有金属間化合物粒子（例えば、主要な銅含有金属間化合物粒子、例えば Al_7Cu_2Fe 粒子）があることができる。図１に例示する実施形態では、銅含有金属間化合物粒子（５０）は７×××アルミニウム合金基材（１０）の中に含まれ、表面酸化物層（５）近傍に位置する。これらの表面または表面近傍の銅含有金属間化合物粒子（５０）は、酸化アルミニウム（３０）および酸化マグネシウム（２０）の層を遮って、薄い混合酸化マグネシウム - 酸化アルミニウム層（４０）（例えば、混合 $MgO - Al_2O_3$ 層）を形成させることができる。以下に示すように、これらの銅含有金属間化合物粒子（５０）の脱合金化は、腐食問題および／または接着接合問題を引き起こす可能性がある。

30

【０００５】

一つの方法では、方法は、７×××アルミニウム合金製品（１）の表面酸化物層（５）の未処理の厚さを調製厚さに減少させること（２００）を含み、ここで、減少させる工程（２００）は、（i）表面酸化物層の酸化マグネシウムの体積分率を減少させること、（ii）表面酸化物層の酸化アルミニウムの体積分率を増加させること、（iii）表面酸化物層近傍の銅含有金属間化合物粒子の体積分率を維持し、それによって調製された７×××アルミニウム合金製品を製造すること、のうちの少なくとも一つを含む。以下に更に詳細に記載されるように、この減少させる工程（２００）は化学的調製および／または機械的調製を含むことができる。

40

【０００６】

本明細書で、用語「層」は例示目的で使用されるが、特定のトポグラフィーが単語「層」の意味に付与されるべきではないことを理解されたい。酸化物のトポグラフィーは、未処理のものでも調製されたものでも、任意の通常の酸化物のトポグラフィーでよい。更に、用語「層」は、酸化物中に存在する特定の層構造を全く必要としないことを理解されたい。アルミニウム層（３０）に対する酸化マグネシウム層（２０）を構成する化学成分は

50

変化してもよく、マグネシウム層(20)にはいくつかの酸化アルミニウムが含まれ、酸化アルミニウム層(30)についてもその逆が成り立つ。

【0007】

減少させる工程(200)および任意の適切に介在する工程(例えば、リンス)の後、方法は、官能化層を形成するために、調製された7×××アルミニウム合金製品を適切な化学物質(例えば、リン含有有機酸)と接触させる工程(300)を含む。一実施形態において、接触させる工程(300)は、調製された7×××アルミニウム合金製品を、Marinelliらの米国特許第6,167,609号に開示されているリン含有有機酸のいずれかと接触させることを含むことができ、その全内容は参照により本明細書に組み込まれる。次に、(例えば、金属支持構造体に接合して車両アセンブリを形成するために)ポリマー接着剤の層を官能化層に塗布してもよい。接触させる工程(300)は、官能化層の製造を容易にするために、他の化学的方法、例えば、チタン、またはチタンをジルコニウムと共に用いる方法を含んでもよい。

10

I. 表面酸化物の厚さを減少させること

【0008】

上述のように、方法は一般的に、表面酸化物層の未処理の厚さを減少させること(200)を含み、この方法は一般的に、(i)表面酸化物層の酸化マグネシウムの体積分率を減少させること、(ii)表面酸化物層の酸化アルミニウムの体積分率を増加させること、(iii)(例えば、銅含有金属間化合物粒子の脱合金化を制限または回避することによって)表面酸化物層近傍の銅含有金属間化合物粒子の体積分率を維持し、それによって調製された7×××アルミニウム合金製品を製造すること、のうちの少なくとも一つを含む。酸化マグネシウムを減少させることおよび/または酸化アルミニウム含有量を増加させることは、接触させる工程(300)中に官能化層を容易に接合させることができる。更に、表面酸化物層近傍の銅含有金属間化合物粒子の体積分率を維持することは、(例えば、銅含有金属間化合物粒子からの)銅元素の生成を制限することができ、その銅元素は官能化層および/またはそれに塗布されたポリマー層の適切な接合を妨げる可能性がある。一実施形態では、方法は、(i)表面酸化物層の酸化マグネシウムの体積分率を減少させること、および(ii)表面酸化物層の酸化アルミニウムの体積分率を増加させること、の両方を含む。一実施形態では、方法は、(i)表面酸化物層の酸化マグネシウムの体積分率を減少させること、および(iii)表面酸化物層近傍の銅含有金属間化合物粒子の体積分率を維持すること、の両方を含む。一実施形態では、方法は、(ii)表面酸化物層の酸化アルミニウムの体積分率を増加させること、および(iii)表面酸化物層近傍の銅含有金属間化合物粒子の体積分率を維持すること、の両方を含む。一実施形態では、方法は、(i)表面酸化物層の酸化マグネシウムの体積分率を減少させること、(ii)表面酸化物層の酸化アルミニウムの体積分率を増加させること、および(iii)表面酸化物層近傍の銅含有金属間化合物粒子の体積分率を維持すること、の全てを含む。

20

30

【0009】

減少させる工程(200)の後、調製された7×××アルミニウム合金製品の表面酸化物層は調製された厚さを有する。この調製された厚さは、官能化層を後でうまく容易に製造する任意の適切な厚さであってもよい。一実施形態では、表面酸化物の調製された厚さは20nm以下である。別の実施形態では、調製された厚さは17.5nm以下である。更に別の実施形態では、調製された厚さは15nm以下である。別の実施形態では、調製された厚さは12.5nm以下である。更に別の実施形態では、調製された厚さは10nm以下である。別の実施形態では、調製された厚さは7.5nm以下である。

40

A. 化学的調製

【0010】

上記に開示したように、減少させる工程(200)は、化学的調製によって未処理の表面酸化物の厚さを減少させることを含んでもよい。これに関して、減少させる工程(200)は、表面酸化物近傍の銅含有金属間化合物粒子の体積分率を維持しながら、未処理の表面酸化物を調製溶液と、表面酸化物の未処理の厚さを調製物の厚さに減少させるのに十

50

分な時間、接触させることを含むことができる。これに関連して、「表面酸化物層近傍の銅含有金属間化合物粒子の体積分率を維持すること」等は、表面酸化物層近傍の銅含有金属間化合物粒子の実質的な脱合金化を制限する（例えば回避する、阻止する）化学的調製を指し、官能化層を上にも有する 7 x x x アルミニウム合金製品によって好適な耐食性および接着接合が実現される。銅含有金属間化合物粒子の脱合金化は、後に適用される官能化層と比較して、劣った耐食性および / または劣った接着接合をもたらす可能性がある。一実施形態では、減少させる工程は、表面酸化物層近傍の銅含有金属間化合物粒子の実質的な脱合金化なしに未処理の表面酸化物層を調製溶液と、未処理の厚さを調製厚さに減少させるのに十分な時間、接触させることを含むことができる。一実施形態では、表面酸化物層近傍の銅含有金属間化合物粒子の体積分率を維持しながら、酸化マグネシウムの体積分率を減少させ、酸化アルミニウムの体積分率を増加させる。

10

【 0 0 1 1 】

一実施形態では、化学的調製により、表面酸化物層は 1 0 a t % 以下の酸化マグネシウムを含む。一実施形態では、化学的調製により、表面酸化物層は 8 a t % 以下の酸化マグネシウムを含む。一実施形態では、化学的調製により、表面酸化物層は 6 a t % 以下の酸化マグネシウムを含む。一実施形態では、化学的調製により、表面酸化物層は 4 a t % 以下の酸化マグネシウムを含む。一実施形態では、化学的調製により、表面酸化物層は 2 a t % 以下の酸化マグネシウムを含む。一実施形態では、化学的調製により、表面酸化物層は 1 a t % 以下の酸化マグネシウムを含む。一実施形態では、化学的調製により、表面酸化物層は本質的に酸化マグネシウムを含まない。一実施形態では、化学的調製により、表面酸化物層は酸化アルミニウムから本質的になる。

20

【 0 0 1 2 】

調製溶液は、銅含有金属間化合物粒子の体積分率を維持しながら、未処理の表面酸化物層の減少を実現する任意の好適な溶液とすることができる。好適なアルカリおよび酸溶液を下記に記載する。化学的調製は、噴霧、浸漬、ロールコーティング、またはこれらの化学的接触方法の任意の組み合わせを含むことができる。化学的調製後、7 x x x アルミニウム合金製品を（例えば、水道水または脱イオン水により）リンスした後、その上に官能化層を形成することができる。

i . アルカリ調製溶液

【 0 0 1 3 】

一つの方法では、調製溶液はアルカリである。一実施形態では、アルカリ溶液は、1 0 以下の p H を含む（例えば、7 . 1 ~ 1 0 の p H を有する）弱アルカリ溶液である。一実施形態では、アルカリ溶液は、H E N K E L C o r p . , 1 H e n k e l W a y , R o c k y H i l l , C T , 0 6 0 6 7 U n i t e d S t a t e s によって製造された B O N D E R I T E 4 2 1 5 N C、またはその同等物である。

30

【 0 0 1 4 】

アルカリ調製溶液を高温（例えば 1 0 0 ~ 1 5 0 ° F ）で使用することができる。温度に応じて、アルカリ調製溶液を、少なくとも 2 0 秒間、未処理の 7 x x x アルミニウム合金製品に接触させる / 塗布することができる。一実施形態では、調製溶液は、少なくとも 6 0 秒間、未処理の 7 x x x アルミニウム合金製品に接触する。一実施形態では、調製溶液は、少なくとも 9 0 秒間、未処理の 7 x x x アルミニウム合金製品に接触する。表面酸化物層近傍の銅含有金属間化合物粒子の体積分率が維持されるならば、任意の好適なアルカリ調製時間および温度を用いて、表面酸化物層の未処理の厚さを減少させることができる。

40

i i . 酸調製溶液

【 0 0 1 5 】

別の方法では、調製溶液は酸である。一実施形態では、酸溶液は、3 以下の p H を含む（例えば、1 ~ 3 の p H を有する）。一実施形態では、アルカリ溶液は硝酸（例えば、8 w t % の硝酸溶液）、またはその同等物を含む。

【 0 0 1 6 】

50

酸調製溶液を周囲温度（例えば70～90°F）で 사용할 수 있습니다. 温度に応じて、酸調製溶液を、少なくとも8秒間、未処理의 7×××알루미늄 합금製品에 접촉させる / 塗布할 수 있습니다. 一実施形態では、調製溶液は、少なくとも15秒間、未処理의 7×××알루미늄 합금製品에 접촉한다. 一実施形態では、調製溶液は、少なくとも20秒間、未処理의 7×××알루미늄 합금製品에 접촉한다. 別の実施形態では、調製溶液は、少なくとも25秒間、未処理의 7×××알루미늄 합금製品에 접촉한다. 更に別の実施形態では、調製溶液は、少なくとも30秒間、未処理의 7×××알루미늄 합금製品에 접촉한다. 別の実施形態では、調製溶液は、少なくとも40秒間、未処理의 7×××알루미늄 합금製品에 접촉한다. 更に別の実施形態では、調製溶液は、少なくとも50秒間、未処理의 7×××알루미늄 합금製品에 접촉한다. 別の実施形態では、調製溶液は、少なくとも60秒間、未処理의 7×××알루미늄 합금製品에 접촉한다. 表面酸化物近傍의 銅含有金屬間化合物粒子의 体積分率가 維持されるならば、任意의 好適な酸調製時間および温度を用いて、表面酸化物層의 未処理의 厚さを減少させることができる.

10

B. 機械的調製

【0017】

上記に開示したように、減少させる工程(200)は、機械的調製によって未処理의 表面酸化物의 厚さを減少させる 것을含んでもよい. 化学的調製に加えてまたはその代わりに、この機械的調製を用いることができる. 一実施形態では、機械的調製は、表面酸化物層(5)의 少なくとも一部를 除去する機械的인ピンジメントである. 機械的인ピンジメントにより、7×××알루미늄 합금基材의 一部も除去される可能性がある. 表面酸化物를 調製するために化学物質를 特に用いないので、機械的調製は一般的に、銅含有金屬間化合物粒子의 脱合金化를 回避する. 一実施形態では、機械的調製はメディアブラスト、例えばグリットブラストを含む. 機械加工、サンディング等もまた / 代わりに使用されることができる.

20

【0018】

一実施形態では、機械的調製により、表面酸化物層は10at%以下の酸化マグネシウムを含む. 一実施形態では、機械的調製により、表面酸化物層は8at%以下の酸化マグネシウムを含む. 一実施形態では、機械的調製により、表面酸化物層は6at%以下の酸化マグネシウムを含む. 一実施形態では、機械的調製により、表面酸化物層は4at%以下の酸化マグネシウムを含む. 一実施形態では、機械的調製により、表面酸化物層は2at%以下の酸化マグネシウムを含む. 一実施形態では、機械的調製により、表面酸化物層は1at%以下の酸化マグネシウムを含む. 一実施形態では、機械的調製により、表面酸化物層は酸化マグネシウム를 本質的に含まない. 一実施形態では、機械的調製により、表面酸化物層は酸化アルミニウムから本質的になる.

30

II. 7×××알루미늄 합금

【0019】

本明細書に開示される方法は、7×××알루미늄 합금製品、例えば銅含有金屬間化合物粒子의 形成을 もたらす銅を含むもの generally 適用可能である. 一つの方法では、7×××알루미늄 합금製品は2～12wt%의 Zn、1～3wt%의 Mg、および1～3wt%의 Cuを含む. 一実施形態では、7×××알루미늄 합금製品は、ザ・アルミニウム・アソシエーション・ティール・シート(the Aluminum Association Teal Sheets)(2015)によって規定される7009、7010、7012、7014、7016、7116、7032、7033、7034、7036、7136、7037、7040、7140、7042、7049、7149、7249、7349、7449、7050、7150、7055、7155、7255、7056、7060、7064、7065、7068、7168、7075、7175、7475、7178、7278、7081、7181、7085、7185、7090、7093、7095、7099、または7199알루미늄 합금のうちの一つである. 一実施形態では、7×××알루미늄 합금은7075、7175、または7475である. 一実施形態では、7×××알루미늄 합금은7055、7155、または7225で

40

50

ある。一実施形態では、 $7 \times \times \times$ アルミニウム合金は 7065 である。一実施形態では、 $7 \times \times \times$ アルミニウム合金は 7085 または 7185 である。一実施形態では、 $7 \times \times \times$ アルミニウム合金は 7050 または 7150 である。一実施形態では、 $7 \times \times \times$ アルミニウム合金は 7040 または 7140 である。一実施形態では、 $7 \times \times \times$ アルミニウム合金は 7081 または 7181 である。一実施形態では、 $7 \times \times \times$ アルミニウム合金は 7178 である。

【0020】

$7 \times \times \times$ アルミニウム合金は、任意の形態、例えば展伸製品（例えば、圧延シート製品またはプレート製品、押出し成形品、鍛造品）の形態であってもよい。 $7 \times \times \times$ アルミニウム合金製品は、代替的に形状鋳造製品（例えば、ダイカスト）の形態であってもよい。 $7 \times \times \times$ アルミニウム合金製品は、代替的に付加製造製品であってもよい。本明細書で使用する場合、「付加製造」は、「付加製造技術のための標準用語（Standard Terminology for Additively Manufacturing Technologies）」と題する ASTM F2792-12a で定義されているように、「減法製造方法とは対照的に、通常は積層して 3D モデルデータからオブジェクトを作るために材料を接合するプロセス」を意味する。

III. 官能化層の形成

【0021】

減少させる工程（200）の後、調製された $7 \times \times \times$ アルミニウム合金製品上に官能化層を形成することができる。官能化層を形成する前に、調製された $7 \times \times \times$ アルミニウム合金製品を、例えば調製された $7 \times \times \times$ アルミニウム合金製品をリンスすることによって更に調製することができる。このリンスは、破片および/または残留化学物質を除去するために水（例えば、脱イオン水）でリンスすることを含むことができる。一実施形態では、リンス工程は、 $7 \times \times \times$ アルミニウム合金製品の表面上に更なる酸化アルミニウムを成長させ、それは、調製された表面酸化物層の厚さを名目上増加させることができる。

【0022】

官能化層を形成するために、調製された $7 \times \times \times$ アルミニウム合金製品は一般的に適切な化学物質、例えば酸または塩基に曝される。一実施形態では、化学物質はリン含有有機酸である。有機酸は一般的に、調製された酸化物層中の酸化アルミニウムと相互作用して官能化層を形成する。有機酸を水、メタノール、または他の好適な有機溶媒に溶解して、スプレー、浸漬、ロールコーティング、またはそれらの任意の組み合わせによって $7 \times \times \times$ アルミニウム合金製品に塗布される溶液を形成する。リン含有有機酸は、有機ホスホン酸または有機ホスフィン酸であってもよい。そして、酸処理工程の後、前処理された本体を水でリンスする。

【0023】

用語「有機ホスホン酸」は、式 $R_m [PO(OH)_2]_n$ 、（式中、R は 1 ~ 30 個の炭素原子を含む有機基であり、m は有機基の数であって約 1 ~ 10 であり、および n はホスホン酸基の数であって約 1 ~ 10 である）を有する酸を含む。いくつかの好適な有機ホスホン酸は、ビニルホスホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、およびスチレンホスホン酸を含む。

【0024】

用語「有機ホスフィン酸」は、式 $R_m R' [PO(OH)]_n$ 、（式中、R は 1 ~ 30 個の炭素原子を含む有機基であり、R' は水素または 1 ~ 30 個の炭素原子を含む有機基であり、m は R 基の数であって約 1 ~ 10 であり、n はホスフィン酸基の数であって約 1 ~ 10 であり、および o は R' 基の数であって約 1 ~ 10 である）を有する酸を含む。いくつかの好適な有機ホスフィン酸は、フェニルホスフィン酸およびビス-（ペルフルオロヘプチル）ホスフィン酸を含む。

【0025】

一実施形態では、表面層の酸化アルミニウムと本質的に単層を形成するビニルホスホン酸表面処理が用いられる。コーティング面積重量は、約 15 mg/m^2 未満とすることが

10

20

30

40

50

できる。一実施形態では、コーティング面積重量は僅か約 3 mg / m^2 である。

【0026】

これらのリン含有有機酸の利点は、前処理溶液が約 1 wt % 未満のクロムを含み、および好ましくは本質的にクロムを含まないことである。したがって、クロメート化成処理に関連する環境上の懸念は排除される。

【0027】

そして、官能化 7 x x x アルミニウム合金製品を所望のサイズおよび形状に切断し、ならびに / または所定の構造に加工することができる。鋳造品、押出し成形品およびプレート加工品もまた、例えば機械加工、研削または他のミリングプロセスによりサイジングを必要とする場合がある。本発明に従って製造された成形アセンブリは、自動車の車体、ホワイトボディの部品、ドア、トランクデッキ、およびフードリッドを含む車両の多くの部品に好適である。官能化 7 x x x アルミニウム合金製品を、ポリマー接着剤を用いて金属支持構造体に接着することができる。

10

【0028】

自動車部品の製造において、官能化 7 x x x アルミニウム合金材料を隣接する構造部材に接合することがしばしば必要である。官能化 7 x x x アルミニウム合金材料の接合を、二段階で達成することができる。最初に、ポリマー接着剤層を官能化 7 x x x アルミニウム合金製品に塗布した後、それを別の部品（例えば、別の官能化 7 x x x アルミニウム合金製品、鋼製品； 6 x x x アルミニウム合金製品、 5 x x x アルミニウム合金製品、炭素強化複合材料）に押し付けるかまたは押し込む。ポリマー接着剤はエポキシ、ポリウレタン、またはアクリルであってもよい。

20

【0029】

接着剤を塗布した後、部品を例えば塗布された接着剤の接合領域においてスポット溶接してもよい。スポット溶接は、アセンブリの剥離強度を高め、接着剤が完全に硬化する前のその間、容易にハンドリングできる。必要に応じて、アセンブリを高温に加熱することによって接着剤の硬化を促進することができる。そして、このアセンブリをリン酸亜鉛浴に通過させ、乾燥し、電着塗装し、続いて適切な仕上げ剤で塗装することができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図 1】図 1 は、表面酸化物を上にも有する未処理の 7 x x x アルミニウム合金製品の（縮尺通りではなく、例示目的のための）断面概略図である。

30

【図 2】図 2 は、本開示に係わる 7 x x x アルミニウム合金製品を製造する方法の一実施形態を例示するフローチャートである。

【図 3】図 3 は、図 2 の減少させる工程（200）の様々な態様を例示する。

【図 4 a】図 4 a は、様々な 7 x x x アルミニウム合金製品の様々な濃度と厚さを例示する実施例 1 の X P S のグラフである。図は未処理の合金製品の X P S のグラフである。

【図 4 b】図 4 b は、様々な 7 x x x アルミニウム合金製品の様々な濃度と厚さを例示する実施例 1 の X P S のグラフである。図は未処理の合金製品の X P S のグラフである。

【図 5 a】図 5 a は、様々な 7 x x x アルミニウム合金製品の様々な濃度と厚さを例示する実施例 1 の X P S のグラフである。図は調製された合金製品の X P S のグラフである。

40

【図 5 b】図 5 b は、様々な 7 x x x アルミニウム合金製品の様々な濃度と厚さを例示する実施例 1 の X P S のグラフである。図は調製された合金製品の X P S のグラフである。

【図 6 a】図 6 a は、様々な 7 x x x アルミニウム合金製品の様々な濃度と厚さを例示する実施例 1 の X P S のグラフである。図は官能化された合金製品の X P S のグラフである。

【図 6 b】図 6 b は、様々な 7 x x x アルミニウム合金製品の様々な濃度と厚さを例示する実施例 1 の X P S のグラフである。図は官能化された合金製品の X P S のグラフである。

【図 7 a】図 7 a は、機械研磨後の様々な 7 x x x アルミニウム合金製品の様々な濃度と厚さを例示する実施例 4 の X P S のグラフである。

50

【図 7 b】図 7 b は、機械研磨後の様々な 7 x x x アルミニウム合金製品の様々な濃度と厚さを例示する実施例 4 の X P S のグラフである。

【図 8】図 8 は、7 0 7 5 - T 6 の未処理の酸化物の典型的な微細構造形体を示す S E M 顕微鏡写真である。

【図 9】図 9 は、銅含有金属間化合物粒子の脱合金化による 7 0 7 5 - T 6 製品中の純銅元素の粒子を示す S E M 顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 1 】

実施例 1 - アルカリ溶液を用いる調製

7 x x x アルミニウム合金シート (7 0 7 5 - T 6) を未処理状態で、様々な試料に切断した。図 8 は、典型的な未処理の酸化物を示す。未処理の酸化物の厚さおよび組成を、X P S (X 線光電子分光法) により測定し、その結果を以下の図 4 a ~ 4 b に示す。これらの 7 0 7 5 - T 6 試料の表面を溶剤 (例えば、ヘキサンまたはアセトン) で拭くことにより調製し、有機汚染物質および汚れを除去した。続いて、希釈した B O N D E R I T E 4 2 1 5 N C 溶液と 1 4 0 ° F で 2 分間接触させた。この調製により、試料の酸化物厚さは減少した。図 5 a ~ 5 b に示すように、一試料では、酸化マグネシウムの含有量の実質的な減少 (1 0 a t % M g 未満に) と共に、酸化物の厚さは 1 1 n m 未満に減少した。次に、試料を 2 分間水道水でリンスすることにより、水切れがないことが分かり、有機汚染物や汚れが十分に除去されていることを示す。次に試料を有機リン含有酸で 1 5 0 ° F で 8 秒間処理してその上に官能化層を生成した。図 6 a ~ 6 b は、官能化層を上の有する一つの試料の X P S 測定を例示する。例示のように、酸化物の組成および厚さは変化しないままであり、正味の効果は酸の酸化物層内への意図された浸透であり、これはリン (P) の存在によって 8 n m の深さまでであることを示した。酸化マグネシウムを除去することにより、この浸透が促進する。

【 0 0 3 2 】

次に試料を順次接着し、そして A S T M D 1 0 0 2 と同様の業界標準の周期的腐食曝露試験を行い、これにより試料を連続的に 1 0 8 0 p s i の重ね剪断応力に曝して接着耐久性を試験した。驚くべきことに、全ての試料 (この場合は四つ) が必要な 4 5 サイクルを完了した。試料は、試験後に 6 1 0 2、6 2 7 4、6 4 3 8、および 6 1 0 1 p s i の保持剪断強度を有し、5 x x x 合金で一般的に得られる公称値 5 0 0 0 p s i をはるかに超え、6 x x x 合金で観察されるものと同等であることが分かった。これらの結果は、B O N D E R I T E 調製中に銅含有金属間化合物粒子の実質的な脱合金化が起こらず、その上に官能化層が適切に生成されたことを示している。

実施例 2 - アルカリ溶液に続き、酸溶液を用いる調製

【 0 0 3 3 】

実施例 2 は、B O N D E R I T E 調製およびリンスの後を除いて実施例 1 のように同じ 7 0 7 5 - T 6 シートおよび手順を使用し、従来の酸調製剤を使用し (C L A R I A N T , B U M a s t e r b a t c h e s , R o t h a u s s t r a s s e 6 1 , C H - 4 1 3 2 M u t t e n z , S w i t z e r l a n d による 6 . 5 体積 % の脱酸素剤 L F N)、続いてもう一回リンスし、そして有機リン含有酸を塗布した。次に、実施例 2 の試料を実施例 1 と同様に同じ重ね剪断応力試験にかけた。全てのサンプルは 7 サイクル以下で不合格となり、調製中に銅含有金属間化合物粒子の実質的な脱合金化が起こり、結果として銅元素が存在し、官能化層の形成を妨げることを示した。図 9 はそのような銅元素の粒子を示す。

実施例 3 - 酸溶液を用いる調製

【 0 0 3 4 】

実施例 3 では、B O N D E R I T E 調製の代わりに 8 w t % の硝酸溶液を用いたことを除いて、実施例 1 のように同じ 7 0 7 5 - T 6 シートおよび手順を用いた。硝酸温度は 8 0 ° F および処理時間は 6 0 秒であった。次に、実施例 3 の試料を実施例 1 と同様に同じ重ね剪断応力試験にかけた。驚くべきことに、全てのサンプルが必要な 4 5 サイクルを完

了した。試験後に試料は5600 p s iの平均保持剪断強度を有することが分かり、これは十分な接合の形成を示している。

実施例4 - メディアブラスト

【0035】

実施例4では、同じ7075-T6シートを使用した。化学物質による調製の代わりに、メディアブラストにより、未処理の酸化物厚さを減少させた。図7a～図7bに示すように、ブラストにより酸化マグネシウム層を(XPSの精度内で)全く化学物質による侵食なしに除去した。またブラストにより、その次の官能化層の形成のために粗面を有利に形成した。

【0036】

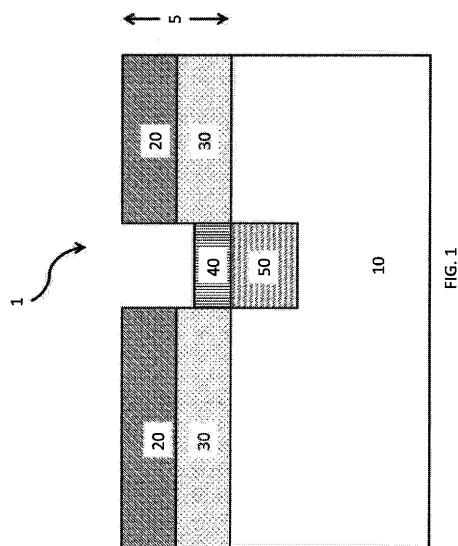
本発明の特定の実施形態は例示の目的のために上記に記載されているが、添付の特許請求の範囲に規定される本発明から逸脱することなく、本発明の詳細の多数の変形がなされ得ることは当業者に明らかであろう。

【符号の説明】

【0037】

- 1 7xxxアルミニウム合金製品
- 5 表面酸化物層
- 10 7xxxアルミニウム合金基材
- 20 第一の部分/層
- 30 第二の部分/層
- 40 第三の部分/層
- 50 銅含有金属間化合物粒子

【図1】



【図2】

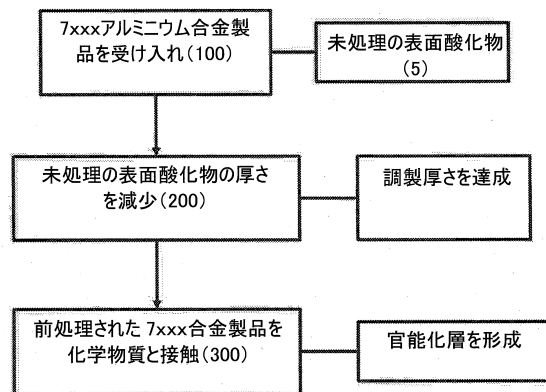


図2

【図 3】

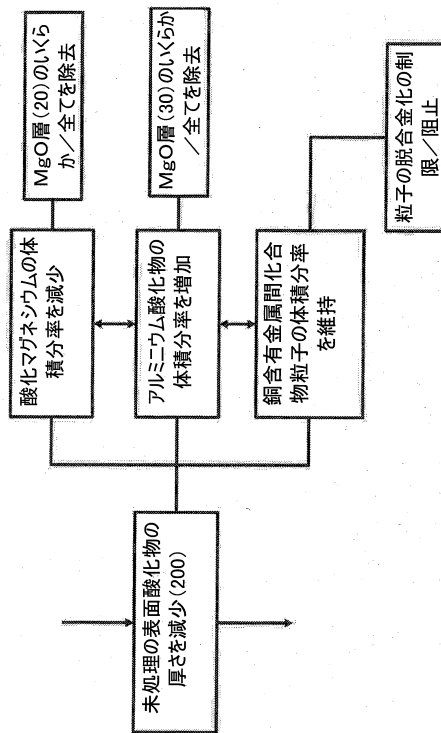


図 3

【図 4 a】

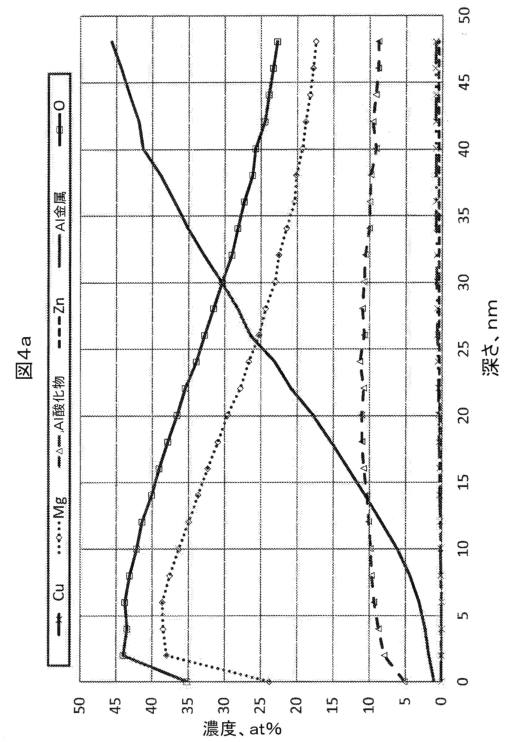


図 4a

【図 4 b】

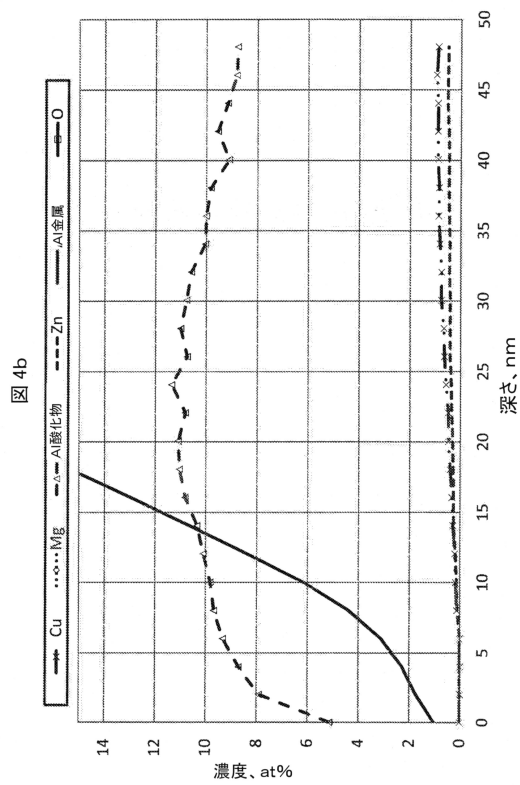


図 4b

【図 5 a】

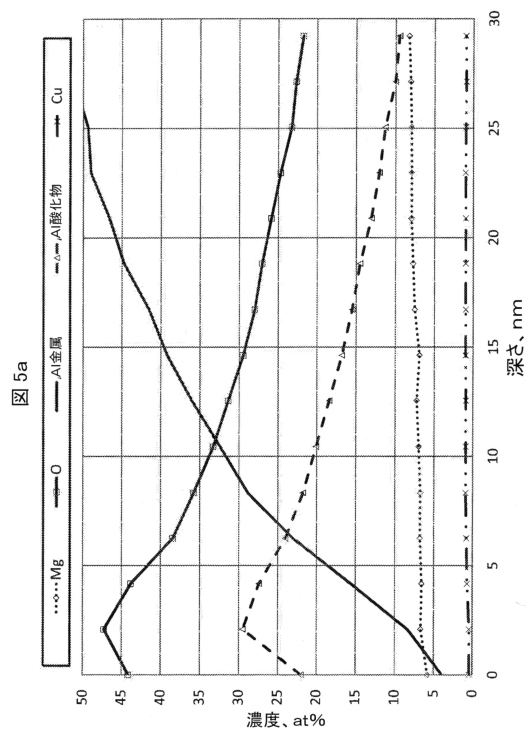
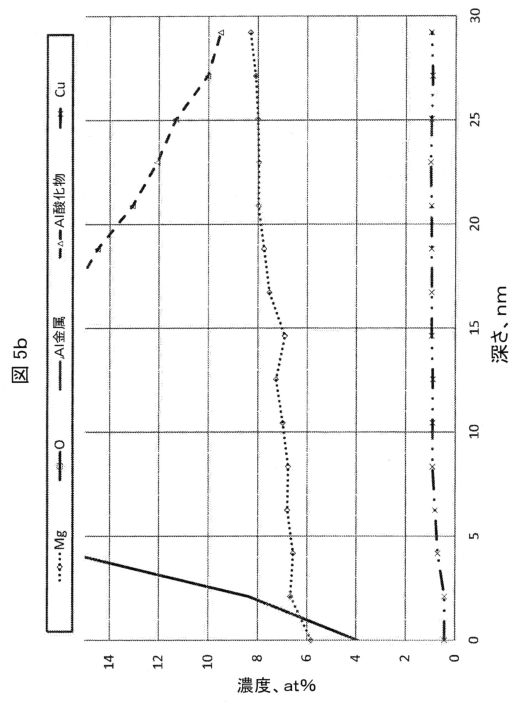
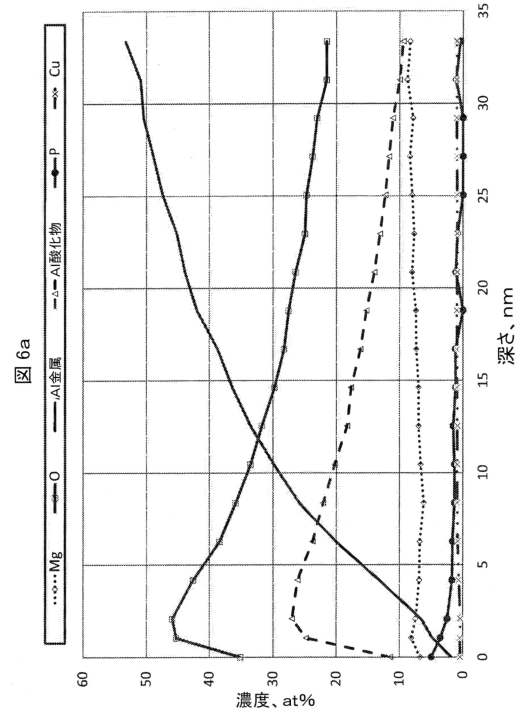


図 5a

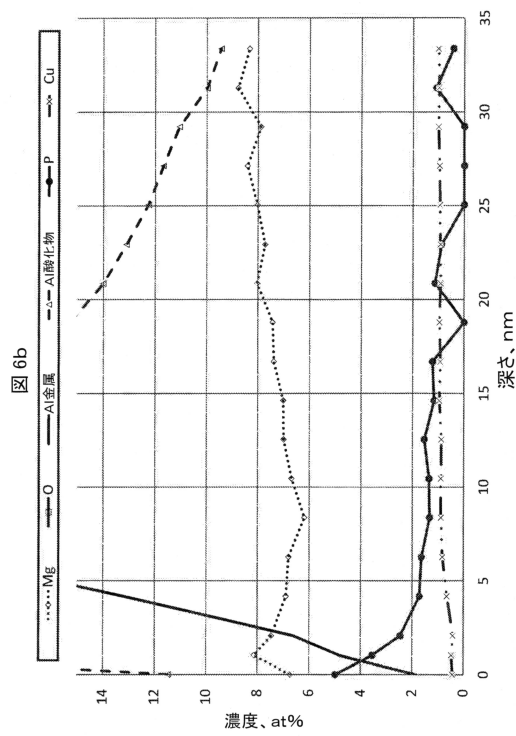
【図 5 b】



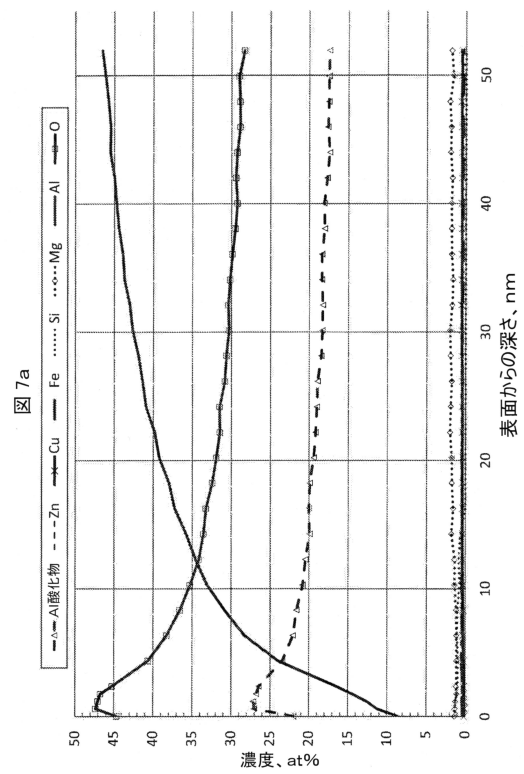
【図 6 a】



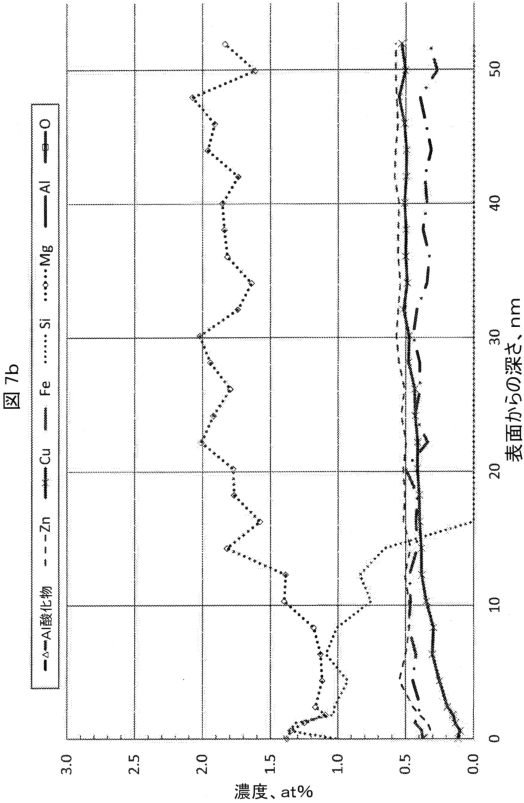
【図 6 b】



【図 7 a】



【 図 7 b 】



【 図 8 】

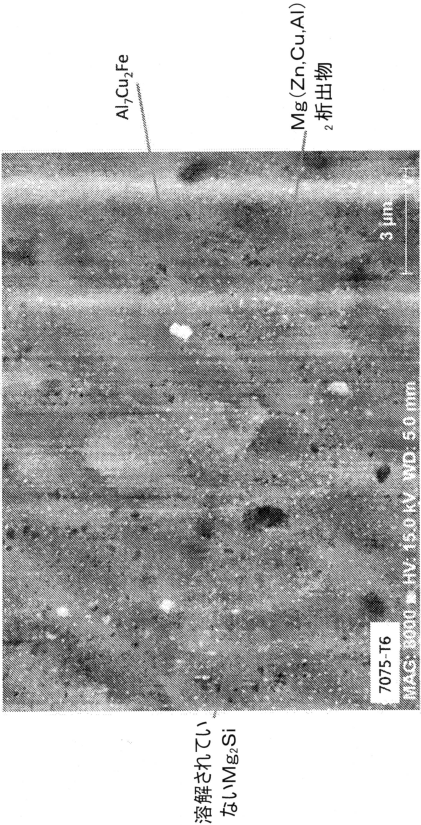


図 8

【 図 9 】

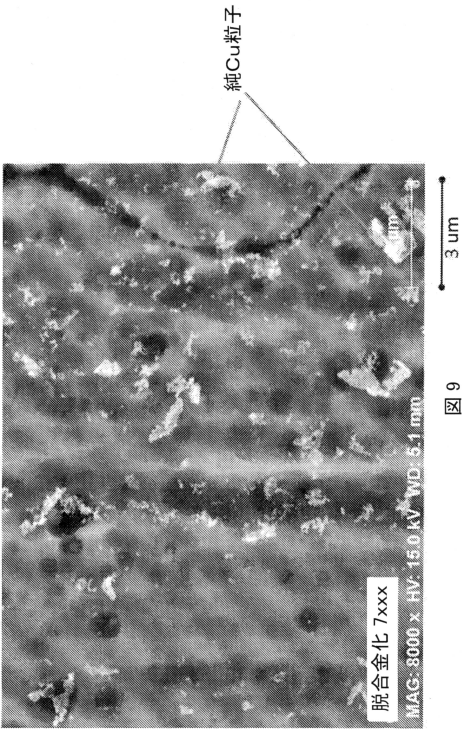


図 9

フロントページの続き

- (72)発明者 アリ・ウナル
アメリカ合衆国・ペンシルベニア・15632・エクスポート・マナーデール・ドライブ・2208
- (72)発明者 ジューン・エム・エブ
アメリカ合衆国・ペンシルベニア・15239・ピッツバーグ・フォーン・コート・201
- (72)発明者 ジェームズ・エム・マリネッリ
アメリカ合衆国・ペンシルベニア・15668・マリーズビル・エディンバーグ・ドライブ・3819
- (72)発明者 マリッサ・メナンノ
アメリカ合衆国・ペンシルベニア・15650・ラットローブ・ガートウルード・ストリート・206

審査官 菅原 愛

- (56)参考文献 特表2004-511653(JP,A)
特開2008-291336(JP,A)
特開2014-109748(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C24/00-30/00
C23G 1/00-5/06
C25D11/00-11/38