

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4679018号  
(P4679018)

(45) 発行日 平成23年4月27日 (2011. 4. 27)

(24) 登録日 平成23年2月10日 (2011. 2. 10)

(51) Int. Cl. F I  
**C 2 3 C 22/66 (2006. 01)** C 2 3 C 22/66  
**C 2 3 C 22/83 (2006. 01)** C 2 3 C 22/83

請求項の数 13 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2001-535631 (P2001-535631)	(73) 特許権者	500520743
(86) (22) 出願日	平成12年10月31日 (2000. 10. 31)		ザ・ボーイング・カンパニー
(65) 公表番号	特表2003-514116 (P2003-514116A)		The Boeing Company
(43) 公表日	平成15年4月15日 (2003. 4. 15)		アメリカ合衆国、60606-1596
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/030056		イリノイ州、シカゴ、ノース・リバーサイド・プラザ、100
(87) 国際公開番号	W02001/032954	(74) 代理人	100109726
(87) 国際公開日	平成13年5月10日 (2001. 5. 10)		弁理士 園田 吉隆
審査請求日	平成18年12月28日 (2006. 12. 28)	(74) 代理人	100101199
(31) 優先権主張番号	60/163, 103		弁理士 小林 義教
(32) 優先日	平成11年11月2日 (1999. 11. 2)	(72) 発明者	シュリーバー, マティアス
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、98031 ワシントン州、ケント、ワンハンドレッドアンドトゥエンティエイス・プレイス・エス・イー、27636
(31) 優先権主張番号	09/687, 807		
(32) 優先日	平成12年10月13日 (2000. 10. 13)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム基板の化学転化被覆処理方法及び化学転化被覆溶液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

腐食抵抗と基板上の塗料接着特性とを發揮する酸化コバルト被覆を形成する、商業的実用性のある改良された処理方法であって、前記基板はアルミニウムまたはアルミニウム合金であって、前記処理方法は、

(a) 反応水溶液を含み、トリエタノールアミン (TEA) を含有せず、以下の出発物 (1) 水溶性コバルト (II) 塩  $CoX_2$ 、ただし  $X = Cl, Br, NO_3, CN, SCN, 1/3 PO_4, 1/2 SO_4, 1/2 CO_3$ 、蟻酸塩または酢酸塩、

(2)  $MeNO_2, MeAc, MeFm, NH_4Ac$  および  $NH_4Fm$  からなる群から選択された水溶性錯化剤、ただし、 $Me$  は  $Na, K$  または  $Li$ 、 $Ac$  は酢酸塩、 $Fm$  は蟻酸塩、

(3)  $NaClO_3, NaBrO_3$  および  $NaIO_3$  からなる群から選択された促進剤、

(4) 水

を反応させることにより調整される、酸化コバルト被覆を形成するコバルト転化溶液を提供するステップと、

(b) 前記基板の表面を酸化するために十分な時間の間、前記基板を前記反応水溶液と接触させて、前記酸化コバルト被覆を形成し、腐食抵抗と塗料接着特性とを前記基板に与えるステップとを含む、処理方法。

【請求項2】

前記水溶性コバルト (II) 塩が硝酸コバルトである、請求項1に記載の処理方法。

## 【請求項 3】

前記促進剤が  $\text{NaClO}_3$  である、請求項 1 に記載の処理方法。

## 【請求項 4】

前記被覆された基板を、五酸化バナジウムとタンゲステン酸ナトリウムとの溶液を含む転化後処理水溶液と接触させる追加のステップを含む、請求項 1 に記載の処理方法。

## 【請求項 5】

アルミニウムまたはアルミニウム合金基板上の酸化物膜コバルト転化被覆を製造する、商業的実用性のある化学転化被覆溶液であって、前記溶液は反応水溶液を含み、トリエタノールアミン (TEA) を含有せず、以下の出発物

(1) 水溶性コバルト (II) 塩  $\text{CoX}_2$ 、ただし  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}$ 、 $1/3 \text{PO}_4$ 、 $1/2 \text{SO}_4$ 、 $1/2 \text{CO}_3$ 、蟻酸塩または酢酸塩、

(2)  $\text{MeNO}_2$ 、 $\text{MeAc}$ 、 $\text{MeFm}$ 、 $\text{NH}_4\text{Ac}$  および  $\text{NH}_4\text{Fm}$  からなる群から選択された水溶性錯化剤、ただし、 $\text{Me}$  は  $\text{Na}$ 、 $\text{K}$  または  $\text{Li}$ 、 $\text{Ac}$  は酢酸塩、 $\text{Fm}$  は蟻酸塩、

(3)  $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{NaBrO}_3$  および  $\text{NaIO}_3$  からなる群から選択された促進剤、

(4) 水

を反応させることにより調整される、溶液。

## 【請求項 6】

前記水溶性コバルト (II) 塩が硝酸コバルトである、請求項 5 に記載の化学転化被覆溶液。

## 【請求項 7】

前記促進剤が  $\text{NaClO}_3$  である、請求項 5 に記載の化学転化被覆溶液。

## 【請求項 8】

腐食抵抗と基板上の塗料接着特性とを發揮する酸化物膜コバルト転化被覆を形成する、商業的実用性のある改良された処理方法であって、前記基板はアルミニウムまたはアルミニウム合金であって、前記処理方法は、

(a) 反応水溶液を含み、トリエタノールアミン (TEA) を含有せず、以下の出発物

(1) 水溶性コバルト (II) 塩  $\text{CoX}_2$ 、ただし  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}$ 、 $1/3 \text{PO}_4$ 、 $1/2 \text{SO}_4$ 、 $1/2 \text{CO}_3$ 、蟻酸塩または酢酸塩、

(2) アンモニウム塩  $\text{NH}_4\text{X}$ 、ただし  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}$ 、 $1/3 \text{PO}_4$ 、 $1/2 \text{SO}_4$ 、 $1/2 \text{CO}_3$ 、蟻酸塩または酢酸塩、

(3) 水酸化アンモニウム (アンモニア)、

(4)  $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{NaBrO}_3$  および  $\text{NaIO}_3$  からなる群から選択された促進剤、

(5) 水

を反応させることにより調整される、酸化物膜を形成するコバルト転化溶液を提供するステップと、

(b) 前記基板の表面を酸化するために十分な時間の間、前記基板を前記反応水溶液と接触させて、前記酸化物膜コバルト転化被覆を形成し、腐食抵抗と塗料接着特性とを前記基板に与えるステップとを含む、処理方法。

## 【請求項 9】

前記水溶性コバルト (II) 塩が硝酸コバルトである、請求項 8 に記載の処理方法。

## 【請求項 10】

前記促進剤が  $\text{NaClO}_3$  である、請求項 8 に記載の処理方法。

## 【請求項 11】

アルミニウムまたはアルミニウム合金基板上の酸化物膜コバルト転化被覆を製造する、商業的実用性のある化学転化被覆溶液であって、前記溶液は反応水溶液を含み、トリエタノールアミン (TEA) を含有せず、以下の出発物

(1) 水溶性コバルト (II) 塩  $\text{CoX}_2$ 、ただし  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}$ 、 $1/3 \text{PO}_4$ 、 $1/2 \text{SO}_4$ 、 $1/2 \text{CO}_3$ 、蟻酸塩または酢酸塩、

(2) アンモニウム塩  $\text{NH}_4\text{X}$ 、ただし  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}$ 、 $1/3$

10

20

30

40

50

$\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、蟻酸塩または酢酸塩、

(3) 水酸化アンモニウム(アンモニア)、

(4)  $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{NaBrO}_3$ および $\text{NaIO}_3$ からなる群から選択された促進剤、

(5) 水

を反応させることにより調整される、溶液。

【請求項12】

前記水溶性コバルト(II)塩が硝酸コバルトである、請求項11に記載の化学転化被覆溶液。

【請求項13】

前記促進剤が $\text{NaClO}_3$ である、請求項11に記載の化学転化被覆溶液。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願の相互参照)

この出願は、「アルミニウム基板のための非クロム酸酸化物被覆」("Non-Chromated Oxide Coating for Aluminum Substrates")と題された1999年11月2日出願の仮出願第60/163,103号の利益を主張する。

【0002】

(発明の分野)

環境的特質に関するこの発明は、アルミニウム基板およびアルミニウム合金基板上に形成された化学転化被覆(chemical conversion coatings)の分野に属する。この発明の1つの局面は、「コバルト転化被覆」と称する酸化物被覆を形成する改良された処理方法であって、これはアルミニウムまたはアルミニウム合金基板の表面を酸化することにより化学的に形成される。この発明は、空気の質と水質との保全に貢献することにより、人類の環境の質を高める。ここで用いられる「アルミニウム」という術語は、アルミニウムおよびアルミニウム合金を含む。

20

【0003】

(背景技術)

引用により援用される以下の特許を参照する。1994年3月29日発行の米国特許第5,298,092号、1995年5月16日発行の米国特許第5,415,687号、1995年12月5日発行の米国特許第5,472,524号、1996年1月30日発行の米国特許第5,487,949号、1995年1月3日発行の米国特許第5,378,293号、1995年5月2日発行の米国特許第5,411,606号、1996年9月3日発行の米国特許第5,551,994号、および1999年2月23日発行の米国特許第5,873,953号。

30

【0004】

最近、発明者はこの技術に著しい改良を加え、浴の寿命および安定性ならびに被覆性能特徴をさらに改良した。詳細を下に述べる。

【0005】

米国における環境上の規制は、金属仕上げ処理から発生する廃水と空気中への排出物との中の許容クロム化合物の大幅な減少を勧告している。発明者は、米国軍用規格(MIL) C-5514およびボーイング処理仕様書BAC5719に詳述された現行のクロム酸による処理方法の代替物としての非クロム酸表面被覆の開発に、かなりの努力を注いできた。

40

【0006】

クロム含有転化被覆は、ザ・ボーイング・カンパニーとその下請け業者とにより、およびこの業界一般で用いられている。これらの転化被覆の製造に用いられる溶液は、発癌性六価クロム、フッ化物およびシアン化物を含有し、これらのすべては顕著な環境、健康および安全上の問題を引起す。典型的なクロム酸転化被覆浴の成分は以下のとおり。 $\text{CrO}_3$ 「クロム酸」(六価)、 $\text{NaF}$ フッ化ナトリウム、 $\text{KF}_4\text{B}$ 四フッ化ホウ酸カリウム、 $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ 六フッ化ジルコニウム酸カリウム、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 鉄シアン化カリウム、 $\text{HN}$

50

O<sub>3</sub>硝酸。

【0007】

現行のクロム転化膜は浸漬によって堆積され、米国試験材料協会(ASTM) B117に照らして検査すると168時間の腐食抵抗という要件を満たし、塗料接着を促進するための表面基板となる。これらのクロム膜の典型的な被覆重量は40~120mg/ft<sup>2</sup>の範囲であり、アルミ基板の疲れ寿命の減少を引起さない。

【0008】

(発明の概要)

1つの局面においてこの発明は、腐食抵抗と基板上の塗料接着特性とを發揮する酸化物膜コバルト転化被覆を形成する、商業的実用性のある改良された処理方法であって、基板はアルミニウムまたはアルミニウム合金であり、この処理方法は、ステップ(a)および(b)を含む。

10

【0009】

(a) 反応水溶液を含み、トリエタノールアミン(TEA)を含有せず、以下の出発物(1)から(4)を反応させることにより調整される、酸化物膜を形成するコバルト転化溶液を提供するステップ。

【0010】

(1) 水溶性コバルト(II)塩CoX<sub>2</sub>、ただしX=Cl、Br、NO<sub>3</sub>、CN、SCN、1/3PO<sub>4</sub>、1/2SO<sub>4</sub>、1/2CO<sub>3</sub>、蟻酸塩または酢酸塩、

(2) MeNO<sub>2</sub>、MeAc、MeFm、NH<sub>4</sub>AcおよびNH<sub>4</sub>Fmからなる群から選択された水溶性錯化剤、ただし、MeはNa、KまたはLiであり、Acは酢酸塩であり、Fmは蟻酸塩、

20

(3) NaClO<sub>3</sub>、NaBrO<sub>3</sub>およびNaIO<sub>3</sub>からなる群から選択された促進剤、

(4) 水。

【0011】

(b) 基板の表面を酸化するために十分な時間の間、基板を反応水溶液と接触させて、酸化物膜コバルト転化被覆を形成し、腐食抵抗と塗料接着特性とを基板に与えるステップ。別の局面においてこの発明は、アルミニウムまたはアルミニウム合金基板上の酸化物膜コバルト転化被覆を製造する、商業的実用性のある化学転化被覆溶液であって、前記溶液は反応水溶液を含み、トリエタノールアミン(TEA)を含有せず、以下の出発物を反応させることにより調整される。

30

【0012】

(1) 水溶性コバルト(II)塩CoX<sub>2</sub>、ただしX=Cl、Br、NO<sub>3</sub>、CN、SCN、1/3PO<sub>4</sub>、1/2SO<sub>4</sub>、1/2CO<sub>3</sub>、蟻酸塩または酢酸塩、

(2) MeNO<sub>2</sub>、MeAc、MeFm、NH<sub>4</sub>AcおよびNH<sub>4</sub>Fmからなる群から選択された水溶性錯化剤、ただし、MeはNa、KまたはLiであり、Acは酢酸塩であり、Fmは蟻酸塩、

(3) NaClO<sub>3</sub>、NaBrO<sub>3</sub>およびNaIO<sub>3</sub>からなる群から選択された促進剤、

(4) 水。

【0013】

さらに別の局面においてこの発明は、腐食抵抗と基板上の塗料接着特性とを發揮する酸化物膜コバルト転化被覆を形成する、商業的実用性のある改良された処理方法であって、基板はアルミニウムまたはアルミニウム合金であり、この処理方法は、ステップ(a)および(b)を含む。

40

【0014】

(a) 反応水溶液を含み、トリエタノールアミン(TEA)を含有せず、以下の出発物(1)から(4)を反応させることにより調整される、酸化物膜を形成するコバルト転化溶液を提供するステップ。

【0015】

(1) 水溶性コバルト(II)塩CoX<sub>2</sub>、ただしX=Cl、Br、NO<sub>3</sub>、CN、SCN

50

- 、 $1/3 \text{PO}_4$ 、 $1/2 \text{SO}_4$ 、 $1/2 \text{CO}_3$ 、蟻酸塩または酢酸塩、  
 (2) アンモニウム塩  $\text{NH}_4\text{X}$ 、ただし  $\text{X} = \text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{SCN}$ 、 $1/3 \text{PO}_4$ 、 $1/2 \text{SO}_4$ 、 $1/2 \text{CO}_3$ 、蟻酸塩または酢酸塩、  
 (3) 水酸化アンモニウム (アンモニア)、  
 (4)  $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{NaBrO}_3$  および  $\text{NaIO}_3$  からなる群から選択された促進剤、  
 (5) 水。

## 【0016】

(b) 基板の表面を酸化するために十分な時間の間、基板を反応水溶液と接触させて、酸化物膜コバルト転化被覆を形成し、腐食抵抗と塗料接着特性とを基板に与えるステップ。さらに別の局面においてこの発明は、アルミニウムまたはアルミニウム合金基板上の酸化物膜コバルト転化被覆を製造する、商業的実用性のある化学転化被覆溶液であって、溶液は反応水溶液を含み、トリエタノールアミン (TEA) を含有せず、以下の出発物を反応させることにより調整される。

10

## 【0017】

- (1) 水溶性コバルト (II) 塩  $\text{CoX}_2$ 、ただし  $\text{X} = \text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{SCN}$ 、 $1/3 \text{PO}_4$ 、 $1/2 \text{SO}_4$ 、 $1/2 \text{CO}_3$ 、蟻酸塩または酢酸塩、  
 (2) アンモニウム塩  $\text{NH}_4\text{X}$ 、ただし  $\text{X} = \text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{SCN}$ 、 $1/3 \text{PO}_4$ 、 $1/2 \text{SO}_4$ 、 $1/2 \text{CO}_3$ 、蟻酸塩または酢酸塩、  
 (3) 水酸化アンモニウム (アンモニア)、  
 (4)  $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{NaBrO}_3$  および  $\text{NaIO}_3$  からなる群から選択された促進剤、  
 (5) 水。

20

## 【0018】

添付の図は、この発明によってアルミニウム合金試験パネル上に作られた、改良されたコバルト転化被覆の、走査電子顕微鏡による顕微鏡写真である。たとえば図1は、封止されることなく (下に例4で述べる) 五酸化バナジウムとタングステン酸ナトリウムとを含有する溶液中で転化後処理を行なうことなく) この発明によって作られたコバルト転化被覆を有するアルミニウム合金 2024-T3 試験パネルの顕微鏡写真 (走査電子顕微鏡は 15 kV で動作した) である。この改良された処理方法によって形成されたコバルト転化被覆は、酸化コバルトと、アルミニウム合金基板の表面を酸化することによって形成される酸化アルミニウムの混合構造とである。

30

## 【0019】

(好ましい実施例の説明)

上で列挙した特許で述べた以前の加工物は、コバルト錯体を形成することと、アルミニウム基板上のこれらのコバルト錯体の反応を促進することを意図した他の化学薬品を加えることにより所望の転化被覆を形成すること (これらの促進剤なしではいかなる被覆も形成されない) について扱った。これらの配合物はすべて使用可能な被覆をもたらした一方、日々の製造に必要な腐食抵抗の所望の一貫性 (consistency) を生み出さなかった。さらに、浴の実用寿命はいまだに下限に近いものとわかった。アンモニア処理したコバルト錯体では、浴促進剤として機能したのは常に過剰の水酸化アンモニウム (アンモニア) であった。亜硝酸錯体の場合、 $\text{NaI}$  などのヨウ化物またはトリエタノールアミンが促進剤として用いられ、酢酸/蟻酸錯体では、フッ化物またはアンモニウムイオンのいずれかが促進剤であった。しかし今や、ある汎用的かつ遥かに効果的な浴促進剤が発見され、すべての先行コバルト錯化溶液との使用に成功した。この最も好ましい浴促進剤は、塩素酸ナトリウム  $\text{NaClO}_3$  である。塩素酸ナトリウムは、陽性コバルト配位子錯体とともに用いられると効果的であり、陰性コバルト配位子錯体、すなわち

40

$\text{Me}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  ただし  $\text{NO}_2 =$  亜硝酸塩および  $\text{Me} = \text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Li}$

または  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{Ac})_6]$  ただし  $\text{Ac} =$  酢酸塩

または  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{Fm})_6]$  ただし  $\text{Fm} =$  蟻酸塩

とともに用いられると特に効果的であるとわかった。

## 【0020】

50

塩素酸ナトリウム  $\text{NaClO}_3$  を浴促進剤として用いた結果、以下の著しい処理方法の改善が得られた。

【 0 0 2 1 】

- 1 . 6 ヶ月を上回る実用浴寿命（現在商業生産に使用可能）
- 2 . 浴の安定性と性能の一貫性の付加
- 3 . 一貫した塩噴射腐食抵抗性能
- 4 . 浴制御の単純化、すなわち毎日の pH 分析が不要
- 5 .  $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液を用いる転化後処理は室温で効果があり、促進剤を加える際に加熱を必要としない。

【 0 0 2 2 】

塩素酸ナトリウム促進剤は、転化被覆形成に利用されるすべての先に開示されたコバルト錯体との使用に成功した。しかしながら、引用により援用される米国特許第 5, 472, 524 号で述べたコバルト亜硝酸錯体の化学的性質は、浴の単純さとコバルト転化被覆の腐食抵抗の有効性とのために、製造に好適である。

【 0 0 2 3 】

（浴の組成と対照）

【 0 0 2 4 】

【表 1】

例 1

利用されたコバルト転化溶液は以下のとおりの組成とし維持する。

成分（下の注を参照）	組成 リットル当り	対照 リットル当り
硝酸（六水化）コバルト $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26 g	24~29 g
亜硝酸ナトリウム $\text{NaNO}_2$	26 g	24~29 g
塩素酸ナトリウム $\text{NaClO}_3$	13 g	12~16 g
（脱イオン）水	残余	残余
温度	室温	華氏 120~140 度（好ましくは華氏 120 度）

上の組成は、最適処理結果をもたらす化学量を示すものであるが、被覆形成はこれらのパラメータには限定されない。

【 0 0 2 5 】

【表 2】

## 例 2

成分（下の注を参照）	組成 リットル当り	対照 リットル当り
硝酸（六水化）コバルト $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26 g	24~29 g
酢酸ナトリウム $\text{CH}_3\text{COONa}$ または 酢酸アンモニウム $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	26 g  35 g	24~29 g  32~36 g
塩素酸ナトリウム $\text{NaClO}_3$	13 g	12~14 g
（脱イオン）水	残余	残余
温度	室温	華氏 120~140 度（好ましくは華氏 120 度）

上の組成は、最適処理結果をもたらす化学量を示すものであるが、被覆形成はこれらのパラメータには限定されない。

【 0 0 2 6 】

【表 3】

## 例 3

成分（下の注を参照）	組成 リットル当り	対照 リットル当り
硝酸（六水化）コバルト $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26 g	24~29 g
蟻酸ナトリウム $\text{HCOONa}$ または 蟻酸アンモニウム $\text{HCOONH}_4$	26 g  35 g	24~29 g  32~36 g
塩素酸ナトリウム $\text{NaClO}_3$	13 g	12~14 g
（脱イオン）水	残余	残余
温度	室温	華氏 120~140 度（好ましくは華氏 120 度）

上の組成は、最適処理結果をもたらす化学量を示すものであるが、被覆形成はこれらのパラメータには限定されない。

【 0 0 2 7 】

これに続き被覆は、引用により援用される米国特許第 5, 873, 953 号で述べた後処理溶液によって、 $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液を用いて処理または封止 (seal) される。 $\text{NaClO}_3$  がこの後処理に追加されると、溶液は室温で効果があるようになる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

【表 4】

## 例 4

後処理または封止処理の、組成および対照は以下の通り。

成分	組成 リットル当り	対照 リットル当り
五酸化バナジウム $V_2O_5$	1.6 g	1.5~2.0 g
タングステン酸ナトリウム $Na_2WO_4$	6.4 g	6.0~6.5 g
塩素酸ナトリウム $NaClO_3$	4.8 g	4.5~5.0 g
(脱イオン) 水	残余	残余
温度	室温	室温

10

20

【 0 0 2 9 】

(浴・工程パラメータ)

コバルト転化溶液

以下の浴組成手順が確立され、一貫した、再現可能な反応生成物の達成に重要であるとわかった。

【 0 0 3 0 】

1. 槽(ネオプレンなどの不活性の内張りを有するか、または好ましくはステンレス鋼の槽)を脱イオン水で2/3まで満たす。空気を注入(sparge)し、緩やかにうねらせる。

【 0 0 3 1 】

2. 必要な化学薬品を以下の順序で加えて溶解する。

硝酸コバルト

亜硝酸ナトリウム

塩素酸ナトリウム

3. 槽を水で必要な水位まで満たし、溶液に最低8時間の間反応させる。

【 0 0 3 2 】

4. 槽を華氏120~140度(浴のより長い寿命と浴の安定性とのために華氏120度が好ましい)まで熱して維持する。これで溶液は作業準備状態となる。

後処理溶液

後処理のために、以下の浴の組成手順が確立された。必要な化学薬品を下の手順で加えることもまた重要である。

【 0 0 3 3 】

1. 槽(ネオプレンなどの不活性の内張りを有する)を脱イオン水または蒸留水で3/4まで満たす。空気を注入し、緩やかにうねらせる。

【 0 0 3 4 】

2. ここで、必要量の五酸化バナジウムおよびタングステン酸ナトリウムを加えて溶解する。五酸化バナジウムは溶解が遅いため、溶解を助けるために槽を熱する。

【 0 0 3 5 】

3. 必要量の塩素酸ナトリウムを加え、槽を華氏140度まで熱する。

4. 槽を残余の水で必要な水位まで満たす。すべての化学薬品が溶解した後、溶液を室

30

40

50

温まで冷やす。これで槽は作業準備状態となる。

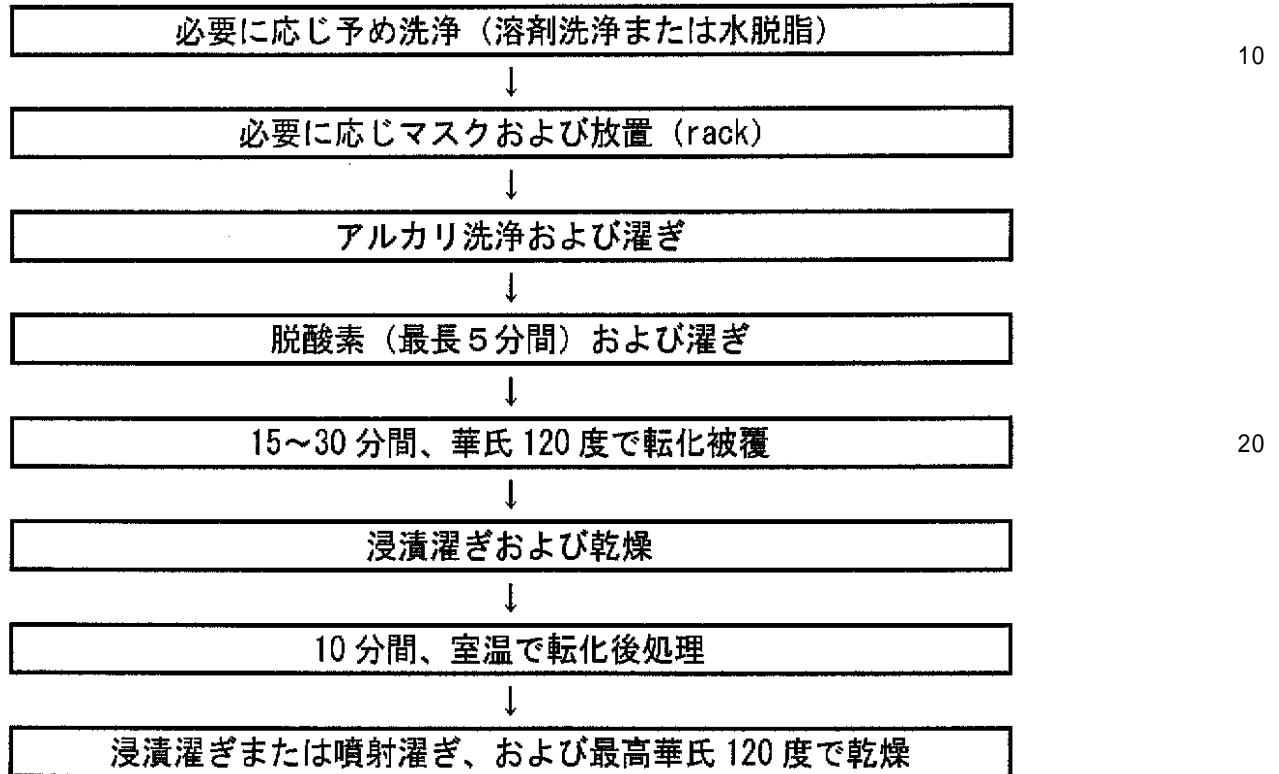
【0036】

(工程手順)

腐食抵抗と塗料接着性能との要件を満たす転化被覆を形成するために、以下の工程手順を利用するのがよい。

【0037】

【表5】



【0038】

(有効性)

NaClO<sub>3</sub>促進剤の有効性は、陽性配位子錯体、すなわち Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>X<sub>3</sub>、ただしX = Cl、NO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、またはCNを用いて、例1、2および3以外の被覆配合物によって評価された。

【0039】

陰性配位子化学薬品はより単純であるとわかり、pH制御に関してより少ない化学制御が必要とせず、またアンモニアの使用および補給を考慮しなくてもよい。原理的には、塩素酸ナトリウムとともに錯化するためにいかなる水溶性コバルト塩を用いてもよい。塩素酸コバルト、酢酸コバルト、硫酸コバルト、蟻酸コバルトおよび硝酸コバルトは、効率の程度は変動するがすべて使用可能であり、NaClO<sub>3</sub>促進剤の量は、これらの配合物との使用時に変動する。アンモニウムイオンがコバルト錯化のために用いられる陽性配位子については、コバルト塩、水酸化アンモニウム（アンモニア）錯化剤、および促進剤とともに会合したアンモニウム塩を用いることが重要である。引用により援用される米国特許第5,487,949号で述べたように、このことは水酸基イオンの濃縮を抑制することにより、新たに生成されたコバルト錯体の沈殿を防ぐために重要である。

【0040】

塩素酸ナトリウムの使用については、同一の化学分属に属する他の促進剤の化合物が特定された。これらはNaClO<sub>2</sub>、NaClO<sub>4</sub>、NaBrO<sub>3</sub>およびNaIO<sub>3</sub>である。

【0041】

NaClO<sub>2</sub>はあまりに攻撃的で、その結果被覆形成の間にアルミニウム基板に窪みをつ

30

40

50

けてしまうことがわかった。 $\text{NaClO}_4$ は、極端な反応性と爆発の危険とのために用い  
なかつた。 $\text{NaBrO}_3$ および $\text{NaIO}_3$ は使用可能とわかったが、効率が低かつた。これ  
らの化合物のカリウム塩は、カリウム化合物がコバルトを溶液から落とす傾向を有するた  
め、用いなかつた。

【0042】

(適用の他の方法)

上の配合物は、浸漬の適用によるコバルト転化被覆の製造を例示している。同じ原理がマ  
ニユアル塗布と噴射塗布とによる転化被覆の製造に当てはまる。

【0043】

上で引用された特許、仕様書および他の刊行物は、引用により援用される。  
特に示さなければ、化合物、温度、時間、または他の処理事項もしくは特性について、数  
値範囲に言及する場合、そのような範囲は、この範囲の最小値および最大値と、この範囲  
の既述の最小値と最大値との間の、各々の分数および/または小数を含む各々の数字とを  
、特に明示かつ開示することを意図している。たとえば、1から10までの範囲は1.0  
、1.1、1.2...2.0、2.1、2.2...など、10.0までを開示する。同様に、  
500から1000までの範囲は500、501、502...など、1000まで、その中  
の各々の数と分数または小数とを含み開示する。「xまで」は、「x」と「x」より少な  
い各々の数とを意味し、たとえば「5まで」は0.1、0.2、0.3...など、5.0ま  
までを開示する。

【0044】

この発明が対象としている当業者には明らかであろうように、この発明は、この発明の精  
神または本質的な特徴から離れることなく、上に特に開示されたものと異なる形で実施さ  
れ得る。したがって、上述のこの発明の特定の実施例と、既述の処理方法の特定の詳細は  
、あらゆる点で例示的であり、限定的ではない。この発明の範囲は、先の記述で明らかに  
された例によって制限されず、むしろ添付の特許請求の範囲において明らかにされる。い  
かなる、かつあらゆる均等物も、特許請求の範囲に包含されることを意図している。

【図面の簡単な説明】

【図1】 試験パネルの1,000倍の倍率での顕微鏡写真で、この発明の封止されてい  
ないコバルト転化被覆を示す図である。顕微鏡写真は酸化物被覆の上面の平面図である。  
この試験パネルは、華氏140度の温度で30分間、この発明のコバルト転化被覆溶液内  
で浸漬された。(より長い浴の寿命および安定性のために好ましい浴温度は華氏120度  
である。)白線は10 $\mu\text{m}$ (10マイクロメートル)の長さである。

【図2】 試験パネルの1,000倍の倍率での顕微鏡写真で、この発明の封止されたコ  
バルト転化被覆を示す図である。コバルト転化被覆は(上に例4で述べた)五酸化バナジ  
ウムとタングステン酸ナトリウムとを含有する溶液中で転化後処理を行なうことにより封  
止された。顕微鏡写真は、封止された酸化物被覆の上面の平面図である。白線は10 $\mu\text{m}$   
(10マイクロメートル)の長さである。

【図3】 試験パネルの10,000倍の倍率での顕微鏡写真で、この発明の封止されて  
いないコバルト転化被覆を示す図である。顕微鏡写真は、封止されていない酸化物被覆の  
上面の平面図である。白線は1 $\mu\text{m}$ (1マイクロメートル)の長さである。

【図4】 試験パネルの10,000倍の倍率での顕微鏡写真で、この発明の封止された  
コバルト転化被覆を示す図である。コバルト転化被覆は、(上に例4で述べた)五酸化バ  
ナジウムとタングステン酸ナトリウムとを含有する溶液中で後処理を行なうことにより封  
止された。顕微鏡写真は封止された酸化物被覆の上面の平面図である。白線は1 $\mu\text{m}$ (1  
マイクロメートル)の長さである。

【図5】 試験パネルの25,000倍の倍率での顕微鏡写真で、この発明の封止されて  
いないコバルト転化被覆を示す図である。顕微鏡写真は封止されていない酸化物被覆の上  
面の平面図である。白線は1 $\mu\text{m}$ (1マイクロメートル)の長さである。

【図6】 試験パネルの25,000倍での倍率での顕微鏡写真で、この発明の封止され  
たコバルト転化被覆を示す図である。コバルト転化被覆は、(上に例4で述べた)五酸化

10

20

30

40

50

バナジウムとタングステン酸ナトリウムとを含有する溶液中で後処理を行なうことにより封止された。顕微鏡写真は封止された酸化物被覆の上面の平面図である。白線は $1\ \mu\text{m}$  ( $1\ \mu\text{m}$  (1マイクロメートル))の長さである。

【図7】 試験パネルの50,000倍の倍率での顕微鏡写真で、この発明の封止されていないコバルト転化被覆を示す図である。顕微鏡写真は封止されていない酸化物被覆の上面の平面図である。白線は $100\ \text{nm}$  ( $100\ \text{nm}$  (100ナノメートル))の長さである。

【図8】 試験パネルの50,000倍の倍率での顕微鏡写真で、この発明の封止されたコバルト転化被覆を示す図である。コバルト転化被覆は、(上に例4で述べた)五酸化バナジウムとタングステン酸ナトリウムとを含有する溶液中で後処理を行なうことにより封止された。顕微鏡写真は封止された酸化物被覆の上面の平面図である。白線は $100\ \text{nm}$  ( $100\ \text{nm}$  (100ナノメートル))の長さである。

10

【図9】 試験パネルの10,000倍の倍率での顕微鏡写真で、この発明の封止されていないコバルト転化被覆の破断面の側面図である。図9-14の顕微鏡写真を作成するために、試験パネルを曲げて割ることにより酸化物被覆の断面を露出させた。白線は $1\ \mu\text{m}$  ( $1\ \mu\text{m}$  (1マイクロメートル))の長さである。

【図10】 試験パネルの10,000倍の倍率での顕微鏡写真で、この発明の封止されたコバルト転化被覆の破断面の側面図である。白線は $1\ \mu\text{m}$  ( $1\ \mu\text{m}$  (1マイクロメートル))の長さである。

【図11】 試験パネルの25,000倍の倍率での顕微鏡写真で、この発明の封止されていないコバルト転化被覆の破断面の側面図である。白線は $1\ \mu\text{m}$  ( $1\ \mu\text{m}$  (1マイクロメートル))の長さである。

20

【図12】 試験パネルの25,000倍の倍率での顕微鏡写真で、この発明の封止されたコバルト転化被覆の破断面の側面図である。白線は $1\ \mu\text{m}$  ( $1\ \mu\text{m}$  (1マイクロメートル))の長さである。

【図13】 試験パネルの50,000倍の倍率での顕微鏡写真で、この発明の封止されていないコバルト転化被覆の破断面の側面図である。白線は $1\ \text{nm}$  ( $1\ \text{nm}$  (1ナノメートル))の長さである。

【図14】 試験パネルの50,000倍の倍率での顕微鏡写真で、この発明の封止されたコバルト転化被覆の破断面の側面図である。白線は $100\ \text{nm}$  ( $100\ \text{nm}$  (100ナノメートル))の長さである。

30

【 図 1 】

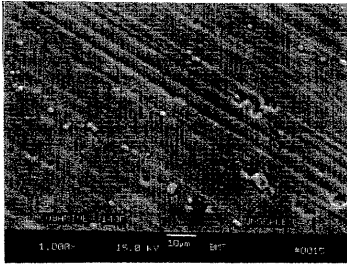


FIG.1

【 図 2 】

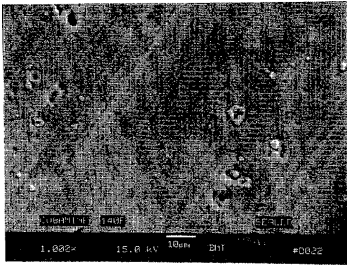


FIG.2

【 図 3 】

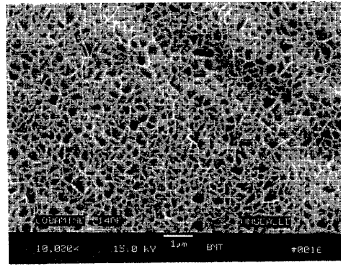


FIG.3

【 図 4 】

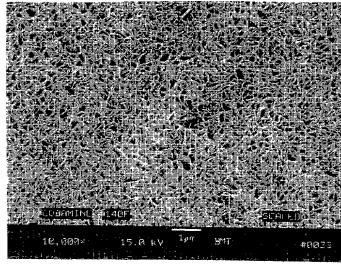


FIG.4

【 図 5 】

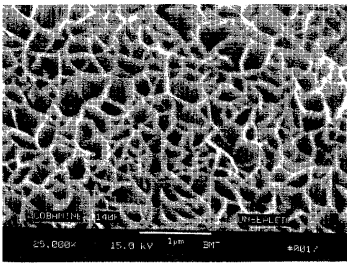


FIG.5

【 図 7 】

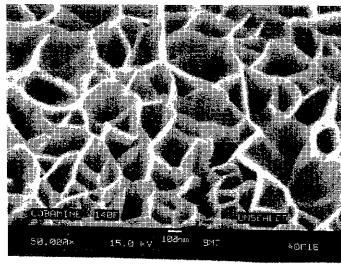


FIG.7

【 図 6 】

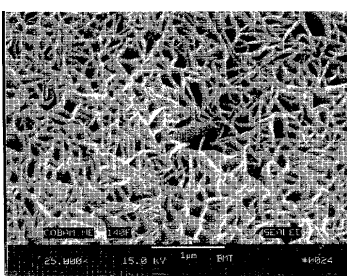


FIG.6

【 図 8 】

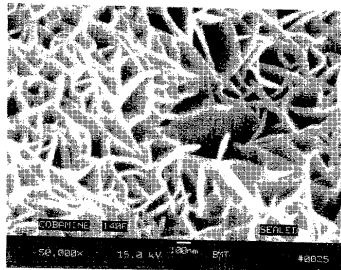


FIG.8

【 9 】

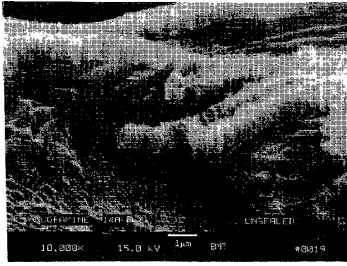


FIG.9

【 1 1 】

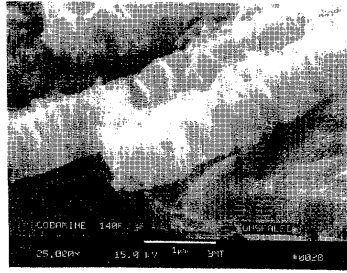


FIG.11

【 1 0 】

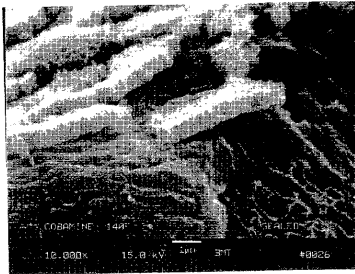


FIG.10

【 1 2 】

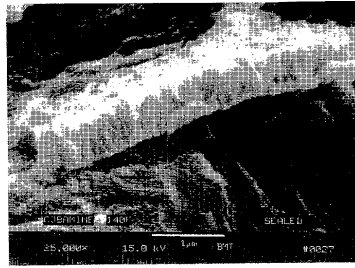


FIG.12

【 1 3 】

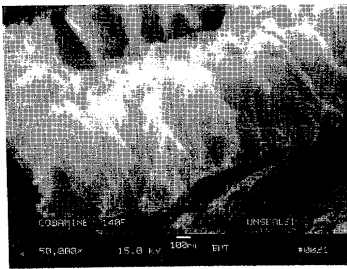


FIG.13

【 1 4 】

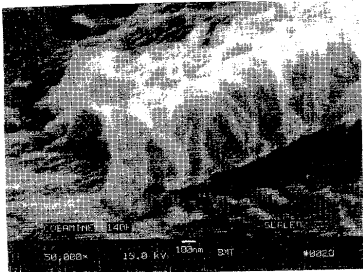


FIG.14

---

フロントページの続き

審査官 伊藤 寿美

(56)参考文献 特開平05-009745(JP,A)  
特開平11-263624(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 22/00-22/86  
C23F 11/00-11/18