(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6407453号
(P6407453)
(45)発行日　平成30年10月17日(2018.10.17)　(24)登録日　平成30年9月28日(2018.9.28)

(51)Int.Cl.　　F I
C23C 22/78 (2006.01)　　C23C 22/78
C23C 22/22 (2006.01)　　C23C 22/22

請求項の数 3　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2017-558250 (P2017-558250)
(86)(22)出願日　平成28年12月22日 (2016.12.22)
(86)国際出願番号　PCT/JP2016/088312
(87)国際公開番号　WO2017/110986
(87)国際公開日　平成29年6月29日 (2017.6.29)
審査請求日　平成30年5月25日 (2018.5.25)
(31)優先権主張番号　特願2015-254045 (P2015-254045)
(32)優先日　平成27年12月25日 (2015.12.25)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000229597
日本パーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋１丁目１５番１号
(74)代理人　100126505
弁理士　佐貫　伸一
(74)代理人　100131392
弁理士　丹羽　武司
(74)代理人　100151596
弁理士　下田　俊明
(74)代理人　100160945
弁理士　菅家　博英
(72)発明者　上田　幸宏
日本国東京都中央区日本橋一丁目１５番１号　日本パーカライジング株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】表面調整剤、並びに、皮膜付きマグネシウム材又はマグネシウム合金材、及びそれらの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
第二リン酸カルシウム粒子を含有し、
前記第二リン酸カルシウム粒子のD_{50}が０．１μｍ以上０．８μｍ以下であり、
前記第二リン酸カルシウムがモネタイト及び／又はブルシャイトである、表面調整剤。
【請求項２】
マグネシウム材又はマグネシウム合金材に、請求項１に記載の表面調整剤を接触させる工程と、
前記表面調整剤を接触させたマグネシウム材又はマグネシウム合金材に、リン酸イオン及びカルシウムイオンを含む表面処理剤を接触させる工程と、
を含む、皮膜付きマグネシウム材又はマグネシウム合金材の製造方法。
【請求項３】
マグネシウム材又はマグネシウム合金材の表面上に、第二リン酸カルシウムの結晶性粒子を含有する皮膜を有し、
前記第二リン酸カルシウムの結晶性粒子の平均粒子径が０．７μｍ以上２５μｍ以下であり、かつ、粒度分布の標準偏差が５以下であり、
前記第二リン酸カルシウムがモネタイト及び／又はブルシャイトである、皮膜付きマグネシウム材又はマグネシウム合金材。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、化成処理前に施されるマグネシウム材又はマグネシウム合金材の表面処理に用いられる表面調整剤に関し、また、該表面調整剤を用いた表面処理工程及び化成処理工程を含む皮膜付きマグネシウム材又はマグネシウム合金材の製造方法に関する。更には、第二リン酸カルシウムの結晶性粒子を含有する皮膜を有する、マグネシウム材又はマグネシウム合金材に関する。
【背景技術】
【０００２】
マグネシウム材及びマグネシウム合金材（これらは主成分としてマグネシウムを含有する金属材を意味する；以下、マグネシウム材、マグネシウム合金材等を「マグネシウム含有金属材」と称する。）は低比重であり、強靭かつリサイクル性に優れるため、自動車、自転車、釣り具、家電製品（ノートパソコン、携帯電話等）等の各種工業用部品材料として広く利用されている。一方でマグネシウム含有金属材は、実用されている金属の中で腐食しやすい金属である。それゆえ、マグネシウム含有金属材に耐食性を付与するため、化成処理が施されている。
【０００３】
化成処理に関する技術としては、既にいくつかの提案がなされている。例えば、特許文献１には、所定の処理を施したマグネシウム合金鋳造品を、（１）オルソリン酸と、所定の金属イオンとを含有するｐＨ２～６の酸性水溶液、あるいは、（２）所定のフッ素化合物と、所定の金属酸素酸化合物とを含有するｐＨ２～６の酸性水溶液に、接触させる工程を含む、マグネシウム合金の表面処理方法が開示されている。
また、特許文献２には、所定のエッチング処理を施した、アルミニウム含有量が７．５質量％以下であるマグネシウム合金の表面を、カルシウムイオン、マンガンイオン及びリン酸イオンを含有する溶液を用いて化成処理する工程を含む、マグネシウム合金の化成処理皮膜の形成方法が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特許第３７８３９９５号明細書
【特許文献２】特許第３８４５３２８号明細書
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、従来の化成処理に関する技術では、マグネシウム含有金属材に対して、密着性及び耐食性に優れた化成皮膜を形成することができない場合があった。
本発明は上記課題を解決するものであり、マグネシウム含有金属材に対して、優れた密着性及び耐食性を有する化成皮膜を形成することを可能とする技術及びその技術の利用を提供するものである。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明者らは、上記課題を解決するための手段について鋭意検討した結果、特定の粒子径を有する第二リン酸カルシウム粒子を含有する表面調整剤を用いて化成処理前に表面調整処理を行うことで、マグネシウム含有金属材に対し、優れた密着性及び耐食性を有する化成皮膜を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００７】
すなわち、本発明は、
（１）第二リン酸カルシウム粒子を含有し、
前記第二リン酸カルシウム粒子のD_{50}が０．１μｍ以上０．８μｍ以下であり、
前記第二リン酸カルシウムがモネタイト及び／又はブルシャイトである、表面調整剤；
（２）マグネシウム材又はマグネシウム合金材に、上記（１）に記載の表面調整剤を接触

させる工程と、
前記表面調整剤を接触させたマグネシウム材又はマグネシウム合金材に、リン酸イオン及びカルシウムイオンを含む表面処理剤を接触させる工程と、
を含む、皮膜付きマグネシウム材又はマグネシウム合金材の製造方法；
（３）マグネシウム材又はマグネシウム合金材の表面上に、第二リン酸カルシウムの結晶性粒子を含有する皮膜を有し、
前記第二リン酸カルシウムの結晶性粒子の平均粒子径が０．７μｍ以上２５μｍ以下であり、かつ、粒度分布の標準偏差が５以下であり、
前記第二リン酸カルシウムがモネタイト及び／又はブルシャイトである、皮膜付きマグネシウム材又はマグネシウム合金材；
などである。
【発明の効果】
【０００８】
本発明により、マグネシウム含有金属材に対して、優れた密着性及び耐食性を有する化成皮膜を形成することを可能とする技術及びその技術の利用を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
以下、本発明の実施形態である表面調整剤、並びに、皮膜付きマグネシウム含有金属材、及びその製造方法について詳細に説明する。
【００１０】
＜表面調整剤＞
本発明の実施形態に係る表面調整剤は、マグネシウム含有金属材に対してリン酸カルシウムを含む化成皮膜を効率よく形成させるための前処理剤である。表面調整剤は、特定の粒子径を有する第二リン酸カルシウム粒子を含有する。このような表面調整剤を用いて、リン酸イオンとカルシウムイオンを含む表面処理剤による化成処理前に、表面調整処理を行うことで、優れた密着性及び耐食性を有する上記化成皮膜を形成することができる。
本実施形態に係る表面調整剤は、本発明の効果を奏する限り、第二リン酸カルシウム粒子以外の成分を含んでいてもよいが、溶媒及び第二リン酸カルシウム粒子のみからなるものであってもよい。
【００１１】
（第二リン酸カルシウム粒子）
第二リン酸カルシウムは、リン酸一水素カルシウムとも呼ばれる。第二リン酸カルシウムには、無水和物（$CaHPO_4$）と二水和物（$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$）が存在し、無水和物はモネタイト、二水和物はブルシャイトとそれぞれ呼ばれている。
本実施形態に係る表面調整剤は、モネタイト又はブルシャイトの少なくとも一方を含んでいればよく、双方を含んでいてもよい。また、双方を含む場合において、その含有比率は特に限定されるものではない。
【００１２】
第二リン酸カルシウムは、結晶性第二リン酸カルシウムであってもよく、アモルファス状の第二リン酸カルシウムであってもよいが、通常結晶性第二リン酸カルシウムが用いられる。
また、第二リン酸カルシウムは市販のものを用いてもよく、リン酸原料とカルシウム原料から製造してもよい。第二リン酸カルシウムの製造方法は、例えば、リン酸水溶液に炭酸カルシウムや水酸化カルシウムなどのカルシウム原料を反応させ、ｐＨを４～５に調整することで得ることができる。この際、反応温度を少なくとも８０℃以上とすることでモネタイトが得られ、反応温度を少なくとも６０℃以下とすることでブルシャイトが得られる。なお、８０℃未満であってもモネタイトが得られることがあり、６０℃より高くてもブルシャイトが得られることがある。
【００１３】
第二リン酸カルシウム粒子は、そのD_{50}が通常０．１μｍ以上であり、０．２μｍ以

上であってもよく、０．３μｍ以上であってもよい。また上限は通常０．８μｍ以下であり、０．６μｍ以下であってもよく、０．５μｍ以下であってもよい。D_{50}がこの範囲内である第二リン酸カルシウム粒子を含有する表面調整剤を用いて表面調整処理を行うことにより、その後の上記化成処理を行うことによって優れた密着性及び耐食性を有する化成皮膜を形成することができる。

また、第二リン酸カルシウム粒子は、そのD_{90}が通常０．１５μｍ以上であり、０．２μｍ以上であってもよく、０．３μｍ以上であってもよい。また上限は通常１．５μｍ以下であり、１．２μｍ以下であってもよく、１．０μｍ以下であってもよい。D_{90}がこの範囲内である第二リン酸カルシウム粒子を含有する表面調整剤を用いて表面調整処理を行うことにより、その後の上記化成処理を行うことにより均一性が高い皮膜を形成することができる。

【００１４】

D_{50}及びD_{90}は、表面調整剤における第二リン酸カルシウム粒子の全体積を１００％として粒子の累積カーブを求めた際の、５０体積％及び９０体積％に位置する粒子径をそれぞれ表す。表面調整剤における第二リン酸カルシウム粒子の粒度分布は、例えば、レーザー光が照射された粒子から散乱した光の強度や、その光をレンズで集めることによって焦点面上に生じた回折像を、解析することで求めることが可能である。また、得られた粒度分布から、５０体積％及び９０体積％に位置する粒子径を求めることができる。

【００１５】

第二リン酸カルシウム粒子の径は、例えば、湿式粉砕法等の常法により調整することができる。より具体的には、水と分散剤と第二リン酸カルシウム粒子との混合物をビーズミルで粉砕することにより調整することができる。なお、混合物における第二リン酸カルシウム粒子の質量濃度は、特に制限されるものではないが、５～５０ｗｔ％であることが好ましい。

【００１６】

（分散剤）

分散剤としては、例えば、単糖類若しくは多糖類又はそれらの誘導体；正りん酸、ポリりん酸若しくはその塩、又は有機ホスホン酸化合物若しくはその塩；酢酸ビニルの重合体若しくはその誘導体又は酢酸ビニルと共重合可能な単量体と酢酸ビニルとの共重合体からなる水溶性高分子化合物；式：$H_2C=C(R^1)-COOR^2$（式中R^1はＨまたはCH_3、R^2はＨ、Ｃが１～５のアルキル基またはＣが１～５のヒドロキシアルキル基）に示される単量体もしくはα，β不飽和カルボン酸単量体の中から選ばれる少なくとも１種以上と、該単量体と共重合可能な単量体５０重量％以下とを重合して得られる重合体又は共重合体；等を挙げることができる。

【００１７】

上記単糖類若しくは多糖類又はそれらの誘導体の基本構成糖類としては、例えば、フルクトース、タガトース、プシコース、スルボース、エリトロース、トレオース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース等を挙げることができる。

【００１８】

単糖類を用いる場合は、前記基本構成糖類そのものを、多糖類を用いる場合は、前記基本構成糖類のホモ多糖もしくはヘテロ多糖を、また、それらの誘導体としては、基本構成糖類の水酸基をNO_2，CH_3，C_2H_4OH，$CH_2CH(OH)CH_3$，CH_2COOH等の置換基でエーテル化して得られる単糖類や、前記置換基で置換された単糖類を構造に含むホモ多糖やヘテロ多糖を使用することもできる。また、数種類の単糖類、多糖類、及びその誘導体を組み合わせて使用してもよい。

【００１９】

糖類の分類を行う際に、加水分解の度合いによって単糖類、小糖類、及び多糖類と分類される場合があるが、本発明では加水分解により２個以上の単糖類を生ずるものを多糖類、それ自身が、それ以上加水分解されない糖類を単糖類とした。

【００２０】
本発明の用途は、生体化学反応とは無関係であるため基本構成糖類の立体配置および施光性によって効果が左右されることはなく、Ｄ－単糖、Ｌ－単糖と施光性（＋，－）のいかなる組み合わせでも使用することができる。また、単糖類、多糖類、及びその誘導体の水溶性を高めるために前記単糖類、多糖類、及びその誘導体のナトリウム塩またはアンモニウム塩を使用してもよい。更に前記構造で水溶化が困難な場合は予め水と相溶性を有する有機溶剤に溶解した後に使用してもよい。
【００２１】
正りん酸はオルソりん酸である。ポリりん酸としては、例えば、ピロりん酸、トリりん酸、トリメタりん酸、テトラメタりん酸、ヘキサメタりん酸もしくはそのナトリウム塩、アンモニウム塩等を使用することができる。また、有機ホスホン酸化合物としては、例えば、アミノトリメチレンホスホン酸、１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸もしくはそのナトリウム塩等を使用することができる。なお、正りん酸、ポリりん酸及び有機ホスホン酸化合物の中から１種類を使用してもよいが、２種以上を組み合わせて使用してもよい。
【００２２】
酢酸ビニルの重合体またはその誘導体としては、例えば、酢酸ビニル重合体のケン化物であるポリビニルアルコール、更にポリビニルアルコールをアクリロニトリルでシアノエチル化したシアノエチル化ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールをホルマリンでアセタール化したホルマール化ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールを尿素でウレタン化したウレタン化ポリビニルアルコール、及びポリビニルアルコールにカルボキシル基、スルホン基、アミド基等を導入した水溶性高分子化合物を使用することができる。ここで水溶性とは、２５℃の水１００ｇに対して０．１ｇ以上の物質が溶解する性質、あるいは、該物質と水の混合物が透明である性質を意味する（本明細書において、以下同じ）。また、本発明における酢酸ビニルと共重合可能な単量体としては、例えば、アクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸等を使用することができる。
【００２３】
前記酢酸ビニルの重合体若しくはその誘導体又は酢酸ビニルと共重合可能な単量体と酢酸ビニルとの共重合体は、水溶性でさえあれば本発明における効果を十分に発揮することができる。従って、その重合度及び官能基の導入率に効果が左右されることはない。なお、酢酸ビニルの重合体又はその誘導体及び共重合体の中から１種類を使用してもよいが、２種以上を組み合わせて使用してもよい。
【００２４】
上式に示される単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、アクリル酸ヒドロキシメチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ヒドロキシペンチル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシペンチル等を使用することができる。
【００２５】
またα，β不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸等を使用することができる。前記単量体と共重合可能な単量体としては、例えば、酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニル、ビニルスルホン酸等を使用することができる。また、前記単量体のうち１種類の単量体を重合して得られた重合体を使用してもよい。また、前記単量体の何種類かを組み合わせて重合して得られた共重合体を使用してもよい。
【００２６】
（溶媒）
溶媒としては、第二リン酸カルシウムを好適に分散できる限り特に限定されないが、通

常水が用いられる。水に対し有機溶媒を加えてもよいが、その場合、溶媒全量に対する有機溶媒の含有量は通常１０重量％以下であり、５重量％以下であってもよく、３重量％以下であってもよい。

有機溶媒の種類は特に限定されず、アルコール系の有機溶媒、炭化水素系の有機溶媒、ケトン系の有機溶媒、アミド系の有機溶媒などがあげられる。

【００２７】

表面調整剤における第二リン酸カルシウム粒子の含有量は、固形分濃度として通常０．０５ｇ／Ｌ以上であり、０．１ｇ／Ｌ以上であってもよい。また上限は通常２０ｇ／Ｌ以下であり、１０ｇ／Ｌ以下であってもよく、５ｇ／Ｌ以下であってもよい。当該範囲内であれば、表面調整剤における第二リン酸カルシウム粒子の分散性が良好である。

【００２８】

（その他の成分）

表面調整剤は、必要に応じて増粘剤、分散安定性向上剤、ｐＨ調整剤などを含んでいてもよい。

増粘剤は、表面調整剤における第二リン酸カルシウム粒子の分散性を確保し、第二リン酸カルシウム粒子の沈降によるケーキングを防止することができる。増粘剤の種類は特に制限されるものではなく、例えば、タンパク質類、天然ゴム類、糖類（糖誘導体を含む）、アルギン酸類、セルロース類などの天然高分子；アミン系樹脂、カルボン酸系樹脂、オレフィン系樹脂、エステル系樹脂、ウレタン系樹脂、ＰＶＡ、アクリル（メタクリル）系樹脂等、又はこれらの樹脂のうち２種以上を組み合わせて共重合させた共重合体等の合成高分子；ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤などの各種界面活性剤；シランカップリング剤、チタンカップリング剤などの各種カップリング剤；などが例示される。

【００２９】

表面調整剤における増粘剤の含有量は、良好な分散性を維持する観点から、通常０．１重量％以上であり、０．５重量％以上であってもよい。また上限は、通常２０重量％以下であり、１０重量％以下であってもよい。

【００３０】

分散安定性向上剤は、表面調整剤における第二リン酸カルシウム粒子の分散安定性を向上する薬剤である。分散安定性向上剤としては、例えば、ポリリン酸ナトリウム、ポリリン酸カリウム、メタリン酸ナトリウム、メタリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等の縮合リン酸アルカリ塩等を挙げることができる。

【００３１】

ｐＨ調整剤は、表面調整剤のｐＨを所定の範囲内に調整するための薬剤である。ｐＨ調整剤の種類は特に制限されるものではなく、例えば、リン酸水素二ナトリウム水和物、リン酸水素二カリウム、リン酸水素マグネシウム水和物、リン酸水素二アンモニウム等のリン酸系のアルカリ添加剤；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、塩基性炭酸マグネシウム水和物、炭酸水素アンモニウム、炭酸カルシウム等の炭酸系のアルカリ添加剤；等が例示される。

表面調整剤のｐＨは通常６以上、１１以下に調整される。下限は７以上であってもよく、上限は１０以下であってもよく、９以下であってもよい。ここで、本明細書におけるｐＨは、２５℃の表面調整剤を市販のｐＨメーターにて測定した値を示す。

【００３２】

＜表面調整剤の製造方法＞

本実施形態に係る表面調整剤は、例えば、溶媒に第二リン酸カルシウム粒子と、必要に応じて分散剤とを混合した混合物のｐＨをｐＨ調整剤で所定のｐＨに調整し、続いて、ｐＨ調整した混合物を湿式粉砕した後、撹拌して第二リン酸カルシウム粒子を分散させることで製造することができる。その他、溶媒に、所定粒径に予め調整された第二リン酸カルシウム粒子と、必要に応じて分散剤とを混合した混合物のｐＨを、ｐＨ調整剤で所定のｐＨに調整することで製造することができる。なお、上述においては、湿式粉砕する前に分

散剤とｐＨ調整剤を予め第二リン酸カルシウム粒子と混合しているが、いずれか一方を湿式粉砕する前に第二リン酸カルシウム粒子と混合し、湿式粉砕した後に他方を第二リン酸カルシウム粒子と混合してもよい。また、湿式粉砕した後に分散剤とｐＨ調整剤を第二リン酸カルシウム粒子と混合してもよい。

溶媒への原料の添加の順序は特段限定されるものではなく、第二リン酸カルシウム、分散剤及びｐＨ調整剤を一度に添加してもよく、分散剤のみ添加した溶媒に第二リン酸カルシウムを添加し、必要に応じてｐＨ調整剤を添加してもよい。

【００３３】

粒子径を調整するための湿式粉砕は、例えばビーズミルを用いて行うことができるがこれらに限定されるものではない。粉砕時間は特段限定されるものではなく、所望の粒子径になるまで行えばよい。

【００３４】

＜皮膜の製造方法＞

本発明の別の実施形態は、皮膜付きマグネシウム含有金属材であり、該皮膜は化成皮膜である。この化成皮膜は、第二リン酸カルシウムの結晶性粒子を有する。化成皮膜を有するマグネシウム含有金属材の製造方法は、マグネシウム含有金属材の表面に上記表面調整剤を接触させる第１の接触工程と、表面処理剤を接触させたマグネシウム含有金属材に、リン酸イオン及びカルシウムイオンを含む表面処理剤を接触させる第２の接触工程とを含む。なお、第１の接触工程は、以下、表面調整処理工程という。また、第２の接触工程は、以下、化成処理工程という。

上記化成処理工程の前に表面調整処理工程を行うことで、優れた密着性及び耐食性を有する化成皮膜を、マグネシウム含有金属材の表面に形成することが可能となる。なお、表面調整処理工程前に、マグネシウム含有金属材の表面に対して、脱脂、酸洗、エッチング、スマット除去、ペーパー研磨等の前処理工程を行ってもよい。これらの前処理工程により、マグネシウム含有金属材が有する酸化膜、マグネシウム含有金属材に付着している油分や汚れ等を除去し、表面を清浄化することができる。これらの前処理工程後に、溶剤洗浄、水蒸気処理（「水熱処理」、「水酸化マグネシウム皮膜形成処理」等とも称する。）等の処理も行ってよい。これらの処理により、マグネシウム含有金属材と化成皮膜との密着性を向上し、優れた耐食性を有する皮膜付きマグネシウム含有金属材を得ることができる。なお、上記水蒸気処理方法としては、公知の方法を用いることができる。また、各種前処理工程、表面調整処理工程、化成処理工程等の後に、水洗等の洗浄、乾燥、塗装等の後処理工程を適宜行ってもよい。これらの前処理工程及び後処理工程は、公知の方法により行うことができる。

【００３５】

（表面調整処理工程）

表面調整処理工程は、上記表面調整剤をマグネシウム含有金属材に接触させてその表面を処理する方法である。表面調整剤の接触方法としては、例えば、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、カーテンコート法、スピンコート法、又はこれらを適宜組み合せた方法などがあげられる。

表面調整処理工程における表面処理剤、あるいはマグネシウム含有金属材の温度は、通常０℃以上であり、１０℃以上であってよく、また通常４０℃以下であり、３０℃以下であってよい。

表面調整剤とマグネシウム含有金属材との接触時間は、通常１秒以上であり、５秒以上であってよく、１０秒以上であってもよい。また、通常１０分以下であり、５分以下であってよく、３分以下であってよく、１分以下であってよい。

【００３６】

（化成処理工程）

化成処理工程は、表面調整剤を接触させたマグネシウム含有金属材に、表面処理剤（化成処理剤）を接触させて、その表面を化成処理する方法である。

化成処理剤は、リン酸イオンとカルシウムイオンを含むものであれば特に制限されるも

のではない。
リン酸イオンの供給源は、例えば、リン酸又は水溶性リン酸塩等があげられる。また、カルシウムイオンの供給源は、例えば、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硝酸カルシウムなどがあげられる。
【００３７】
化成処理剤のカルシウムイオン濃度及びリン酸イオン濃度は、マグネシウム含有金属材に、第二リン酸カルシウムの結晶性粒子を有する化成皮膜を形成できれば特段限定されない。リン酸イオン濃度は、通常５００ｐｐｍ以上であり、１０００ｐｐｍ以上であってよく、また通常２００００ｐｐｍ以下であり、１００００ｐｐｍ以下であってよい。カルシウムイオン濃度は、通常１００ｐｐｍ以上であり、５００ｐｐｍ以上であってよく、また通常１００００ｐｐｍ以下であり、５０００ｐｐｍ以下であってよい。
化成処理剤のｐＨは、通常２．０以上であり、３．０以上であってよく、４．０以上であってよく、また通常５．０以下であり、４．５以下であってよい。化成処理剤のｐＨを調整するためのｐＨ調整剤は特に限定されず、硝酸、リン酸、硫酸などの酸成分、又は水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水、炭酸水素アンモニウムなどのアルカリ成分を用いることができる。
【００３８】
化成処理の方法は特段限定されず、例えば、スプレー処理法、浸漬処理法、電解処理法、流しかけ処理法などがあげられる。化成処理の温度は、通常１０℃以上であり、４０℃以上であってよく、７０℃以上であってよく、また通常１００℃以下であり、９０℃以下であってよい。
化成処理における、マグネシウム含有金属材と表面処理剤との接触時間は、通常１分以上であり、３分以上であってよく、５分以上であってよく、また通常６０分以下であり、３０分以下であってよく、１５分以下であってよい。
【００３９】
なお、表面調整剤とマグネシウム含有金属材とを接触させた後は、化成処理工程を速やかに行うことが好ましい。
【００４０】
＜マグネシウム含有金属材＞
上記表面調整処理及び化成処理の対象であるマグネシウム含有金属材は、マグネシウム材、マグネシウム合金材等のマグネシウムを主成分とする金属材である。マグネシウム合金材が２つの金属成分からなる場合には、マグネシウムを５０重量％以上含有するものであればよく、８０重量％以上含有するものが好ましい。また、マグネシウム合金材が３つ以上の金属成分からなる場合には、マグネシウムが１番多く含有するものであればよい。マグネシウム合金材の種類としては、例えば、ＡＺ９１、ＡＭ６０、ＺＫ５１、ＺＫ６１、ＡＺ３１、ＡＺ６１、ＺＫ６０などがあげられる。
【００４１】
＜皮膜付きマグネシウム含有合金材＞
本発明の別の実施形態は、マグネシウム含有金属材の表面上に、第二リン酸カルシウム粒子を含有する皮膜を有する、皮膜付きマグネシウム含有金属材である。なお、皮膜付きマグネシウム含有金属材は、第二リン酸カルシウム粒子を含有する皮膜に防錆油やシーリング剤が付着したものであってもよいし、第二リン酸カルシウム粒子を含有する皮膜上に塗膜をさらに有するものであってもよい。
皮膜に含まれる第二リン酸カルシウム粒子は、結晶性の粒子である。第二リン酸カルシウム粒子は、モネタイト又はブルシャイトであってもよいし、双方を含んでいてもよい。また、双方を含む場合は、それらの含有比率は特に限定されるものではない。
また、結晶性の第二リン酸カルシウム粒子を含有する皮膜は、均一かつ緻密な構造を有する。そのため、該皮膜は、優れた密着性及び耐食性を有する。なお、第二リン酸カルシウム粒子が結晶性粒子であることは、Ｘ線回折（ＸＲＤ）により確認することができる。
【００４２】

皮膜中の第二リン酸カルシウムの結晶性粒子は、平均一次粒子径が０．７μｍ以上であり、１μｍ以上であってよく、２μｍ以上であってよく、３μｍ以上であってよく、また２５μｍ以下であり、２０μｍ以下であってよく、１５μｍ以下であってよく、１０μｍ以下であってよい。平均一次粒子径が上記範囲内である結晶性第二リン酸カルシウム粒子を含む皮膜は、優れた密着性及び耐食性を有する。

また、皮膜中の第二リン酸カルシウム粒子は、粒度分布の標準偏差が５以下であり、３以下であってよく、１．５以下であってよく、１以下であってよい。標準偏差がこの範囲内である結晶性第二リン酸カルシウム粒子を含む皮膜は、より均一で緻密な構造を有する。

【００４３】

平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡による観察によって求めることができる。具体的には、無作為に選択した１００個の結晶性第二リン酸カルシウム粒子の最大径と最小径をそれぞれ測定し、全ての径の平均値を算出し、平均一次粒子径とする。また、粒度分布の標準偏差は、無作為に選択した１００個の結晶性第二リン酸カルシウム粒子の径を測定して粒度分布を作成することにより、求めることができる。

皮膜中の第二リン酸カルシウム粒子を上記径及び標準偏差に調整する手段としては、上記表面調整処理工程及び化成処理工程を行うことがあげられる。

【００４４】

マグネシウム含有金属材上に形成した皮膜の被覆率は、耐食性の観点から高いことが好ましく、通常９０％以上であり、９５％以上であってよい。被覆率は走査型電子顕微鏡による観察によって算出することができ、マグネシウム含有金属材の素地と皮膜で被覆された部分との面積割合を、目視又は画像解析により測定することで算出することができる。

【００４５】

マグネシウム含有金属材上に形成した皮膜の量は、通常０．５ｇ／ｍ^{2}以上であり、１．０ｇ／ｍ^{2}以上であってよく、また通常１０ｇ／ｍ^{2}以下であり、５ｇ／ｍ^{2}以下であってよい。皮膜量が上記範囲内である結晶性第二リン酸カルシウムを含有する皮膜を有するマグネシウム含有金属材は、良好な密着性及び耐食性を有する。

結晶性第二リン酸カルシウム粒子を含有する皮膜の量は、蛍光Ｘ線分光分析によりカルシウムの量及びリンの量を定量し、$CaHPO_4$に換算することで算出できる。

被覆率を高める方法、及び皮膜量を増加させる方法としては、化成処理工程前に表面調整剤による表面調整処理工程を行う方法の他、化成処理工程における処理時間を調整する方法があげられる。

【００４６】

また、皮膜の膜厚については特段限定されないが、耐食性の観点から通常１μｍ以上であり、２μｍ以上であってよく、また通常１５μｍ以下であり、１０μｍ以下であってよい。皮膜の膜厚は、レーザ顕微鏡を用いて、皮膜の断面形状を観察することによって求めることができる。

【００４７】

マグネシウム含有金属材上に形成した皮膜の表面は、均一であることが好ましいが、所定の粗さを有してもよい。例えば、皮膜表面の算術平均表面粗さ（Ｒａ）が７μｍ以下であってよく、４μｍ以下であってよい。

【００４８】

第二リン酸カルシウム粒子を含有する皮膜が多孔質皮膜である場合には、上述のように、第二リン酸カルシウム粒子を含有する皮膜に防錆油やシーリング剤を付着させることによって、皮膜の細孔を埋めることができ、より優れた耐食性を発揮することができる。

【００４９】

上記塗膜は、マグネシウム含有金属材の表面上に形成された、第二リン酸カルシウム粒子を含有する皮膜上に、塗装を行うことにより形成することができる。塗装方法は、特に制限されず、公知の方法、例えば、電着塗装（例えば、カチオン電着塗装）、溶剤塗装、粉体塗装等の方法を挙げることができる。このように、第二リン酸カルシウム粒子を含有

する皮膜上に塗膜を形成させることにより、優れた密着性（マグネシウム含有金属材と塗膜との、優れた密着性）を発揮することができる。

塗膜の厚さは、特に制限されるものではないが、平均で５～３０μｍであり、８～２５μｍであってよい。

【実施例】

【００５０】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

＜マグネシウム合金材＞

マグネシウム合金材として、ＡＳＴＭ（American Society for Testing and Materiarls）－ＡＺ３１の板材を用いた。なお、板材に対して、後述の表面調整処理を行う前に、以下の前処理を施した。具体的には、板材の表面に、６５℃に加温したアルカリ脱脂剤（日本パーカライジング株式会社製；ファインクリーナーＭＧ１１０Ｅ）を１２０秒間スプレーした後、水洗した。続いて、研磨面に脱イオン水をかけながらサンドペーパーにて板材表面を物理研磨した後、脱イオン水で水洗し、熱風乾燥した。

【００５１】

＜表面調整剤および表面処理剤の調製＞

脱イオン水５５重量部にカルボキシメチルセルロース１重量部を溶解させた。その溶解物に、モネタイトまたはブルシャイト２４重量部を添加した混合物を撹拌した後、ダイノーミル粉砕機（φ１ｍｍアルカリガラスビーズ）を用いて湿式粉砕した。粉砕した混合物（固形分濃度３０％の懸濁液）における固形分の粒度分布を、日機装株式会社製マイクロトラック計ＵＰＡ－ＥＸ１５０で測定し、D_{50}及びD_{90}を求めた。その結果、D_{50}が０．４５μｍ、D_{90}が０．９μｍであった。

更に上記懸濁液に、最終濃度で２５０ｐｐｍ及び２００ｐｐｍとなるように、ピロリン酸ナトリウム及びリン酸三ナトリウムをそれぞれ添加し、実施例１～８の表面調整剤を調製した。なお、表１に、各表面調整剤の調製に用いた第二リン酸カルシウム粒子の種類とその濃度を示す。

【００５２】

【表１】

表１

実施例	種類	濃度(g/L)
1	モネタイト	10
2	ブルシャイト	6
3	モネタイト	1
4	ブルシャイト	2
5	ブルシャイト	3
6	モネタイト	3
7	モネタイト	20
8	ブルシャイト	0.7

【００５３】

また、最終濃度で７ｇ／Ｌ及び１２ｇ／Ｌとなるように、７５％リン酸及び硝酸カルシウム４水和物をそれぞれ脱イオン水に溶解させた後、水酸化ナトリウムでｐＨを３．５に調整し、表面処理剤（化成処理剤）を調製した。

【００５４】

＜表面調整処理および化成処理＞

研磨した板材を２５℃の表面調整剤に３０秒間浸漬し、表面調整処理を行った。その後、板材を化成処理剤に１５分間浸漬し、化成処理を行った。続いて、板材を脱イオン水で水洗して熱風乾燥することにより、皮膜付きマグネシウム合金材を作製した。なお、化成処理に用いた各化成処理剤の温度を表２に示す。

【００５５】

＜皮膜付きマグネシウム合金材の被覆率測定＞

マグネシウム合金材上に形成した皮膜の表面を走査型電子顕微鏡により観察し、マグネシウム合金材に対して皮膜が占める面積割合を被覆率として求めた。結果を表２に示す。

【００５６】

＜皮膜結晶系の同定＞

マグネシウム合金材上に形成した皮膜をＸ線回折法により測定し、その結晶系を同定した。結果を表２に示す。

【００５７】

＜皮膜量測定＞

蛍光Ｘ線分光分析装置により、マグネシウム合金材上に形成した皮膜におけるリンの含有量（リン付着量）を測定し、皮膜量に換算した。皮膜量への換算は、Ｘ線回折法による結晶系の同定結果に基づいて行った。例えば、皮膜が１００％ブルシャイトと同定された場合、リン付着量Ｐから皮膜量Ｗへの換算は、リンの原子量３１．０とブルシャイトの分子量１７２．１を用いて、式：Ｗ＝Ｐ×１７２．１／３１．０により算出した。結果を表２に示す。

【００５８】

＜皮膜中のモネタイト結晶またはブルシャイト結晶の平均粒子径測定、及び粒子径分布の標準偏差測定＞

マグネシウム合金材上に形成した皮膜の表面を走査型電子顕微鏡により観察し、無作為に選択した１００個の結晶粒子サンプルの粒子径を測定し、平均粒子径とその分布の標準偏差を算出した。結果を表２に示す。なお、個々のサンプルの粒子径は、測定したサンプルの最大径と最小径の平均値とした。また、粒子径分布の標準偏差はいずれも５以下であった。

【００５９】

＜耐食性評価＞

皮膜付きマグネシウム合金材を４０℃の５％塩化ナトリウム水溶液に２４時間浸漬した後、水洗及び風乾を行い、以下の判定基準に従って外観を評価した。結果を表２に示す。

（判定基準）

５点：錆発生無し

４点：数点の点錆有り

３点：点錆多数または面積率２０％未満で錆が発生

２点：面積率２０％以上で錆が発生しているが、全面が錆に覆われていない

１点：全面が錆に覆われている

【００６０】

＜密着性評価＞

皮膜付きマグネシウム合金材を電着塗装し、マグネシウム合金材に対する塗膜の密着性を評価した。関西ペイント社製カチオン電着塗料「ＧＴ－１０ＬＦ」を用い、塗料温度２８℃、電圧２００Ｖの条件下で塗膜を形成させた。その後、水洗し、１５０℃で２０分間焼き付けて、乾燥膜厚２０μｍの塗膜を有するマグネシウム合金材を得た。

塗膜を有するマグネシウム合金材を、４０℃の脱イオン水に浸漬し、２４０時間後にペーパーカッターで碁盤目状にクロスカットを施し、セロハンテープをクロスカット部に貼り付け、テープ剥離試験を行った。なお、碁盤目状のクロスカットは、１ｍｍ間隔の平行線１１本を直角に交差することにより１００個のマス目とした。テープ剥離後に剥離したマス目の数を計測し、以下の判定基準に従って密着性を評価した。結果を表２に示す。

（判定基準）

５点：剥離無し

４点：マス目のエッジ部のみ剥離し、マス目全体の剥離は無かった

３点：１～２０個の剥離が生じた

２点：２１～５０個の剥離が生じた

１点：５１個以上の剥離が生じた

【００６１】

【表２】

表２

皮膜付きマグネシウム合金材	表面調整剤	化成処理剤の温度(℃)	皮膜特性				皮膜性能	
			皮膜の結晶系	被覆率(%)	付着量(g/m^2)	平均粒子径(μm)	耐食性	塗膜密着性
No.1	実施例1	70	ブルシャイト／モネタイト混晶	100	1.1	1.2	4	5
No.2	実施例2	60	ブルシャイト	100	1.6	2.1	5	5
No.3	実施例3	75	モネタイト	91	4.8	18	4	4
No.4	実施例4	60	ブルシャイト	95	3.9	10	5	5
No.5	実施例5	60	ブルシャイト	100	2.5	4.5	5	5
No.6	実施例6	75	モネタイト	100	2.8	6.3	5	5
No.7	実施例7	70	ブルシャイト／モネタイト混晶	100	0.9	0.9	3	5
No.8	実施例8	55	ブルシャイト	93	4.2	22	3	3

【００６２】

表２に示すように、いずれの実施例も優れた耐食性及び密着性を有することが示された。

【００６３】

＜比較例１＞

研磨した板材を用い、上記表面調整処理及び化成処理を行わないで、上記耐食性評価及び上記密着性評価を実施したところ、それぞれ１点の評価結果が得られた。

【００６４】

なお、本発明については、具体的な実施例を参照して詳細に説明されるが、本発明の趣旨及び範囲から離れることなく、種々の変更、改変を施すことができることは当業者には明らかである。

フロントページの続き

(72)発明者　桂谷　涼子
日本国東京都中央区日本橋一丁目１５番１号　日本パーカライジング株式会社内

審査官　國方　康伸

(56)参考文献　特開２００２－１２１６８１（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－００６０７６（ＪＰ，Ａ）

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