(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111926316 B
(45)授权公告日 2022.03.01

(21)申请号 202010662034.2

(22)申请日 2016.12.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111926316 A

(43)申请公布日 2020.11.13

(30)优先权数据
2015-254045 2015.12.25 JP

(62)分案原申请数据
201680074828.9 2016.12.22

(73)专利权人 日本帕卡濑精株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 上田幸宏 桂谷涼子

(74)专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限责任公司 11290
代理人 王玉玲 李雪春

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

(56)对比文件
CN 101243206 A,2008.08.13
CN 1470672 A,2004.01.28
CN 101243207 A,2008.08.13
CN 101191207 A,2008.06.04
CN 104947097 A,2015.09.30
JP S6274970 A,1987.04.06
US 2011046239 A1,2011.02.24
刘仁新.磷化表调剂的实践与理论探讨.《现代涂料与涂装》.2010,第13卷(第5期),第44-49页.

审查员 魏岳山

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

表面调整剂、带被膜的镁材料或镁合金材料及其制造方法

(57)摘要

本发明的课题在于提供能够形成对镁材料或镁合金材料具有优异的密合性及耐腐蚀性的化成被膜的技术及该技术的利用。通过在进行用于形成化成被膜的化成处理之前使用含有特定磷酸氢钙粒子的表面调整剂进行表面调整处理，从而解决上述课题。

CN 111926316 B

1.一种带被膜的镁材料或镁合金材料的制造方法,其中,包含:

使镁材料或镁合金材料与含有磷酸氢钙粒子的表面调整剂接触的工序;以及

使接触了所述表面调整剂的镁材料或镁合金材料与包含磷酸根离子及钙离子的表面处理剂接触的工序;

所述磷酸氢钙为三斜磷钙石和/或透钙磷石,

所述磷酸氢钙粒子的D_{50}为0.1μm以上且0.8μm以下。

表面调整剂、带被膜的镁材料或镁合金材料及其制造方法

[0001] 本申请是2018年06月20日进入中国国家阶段的、发明名称为“表面调整剂、带被膜的镁材料或镁合金材料及其制造方法”、申请人为日本帕卡濑精株式会社的国家申请号为201680074828.9的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及在化成处理前所实施的镁材料或镁合金材料的表面处理中所使用的表面调整剂，另外，还涉及包含使用了该表面调整剂的表面处理工序及化成处理工序的带被膜的镁材料或镁合金材料的制造方法。进而，还涉及具有含有磷酸氢钙的结晶性粒子的被膜的镁材料或镁合金材料。

背景技术

[0003] 镁材料及镁合金材料(它们是指含有镁作为主成分的金属材料；以下，将镁材料、镁合金材料等称作“含镁的金属材料”。)为低比重，强韧且再循环性优异，因此作为汽车、自行车、钓具、家电制品(笔记本电脑、移动电话等)等各种工业用部件材料被广泛地利用。另一方面，含镁的金属材料是在被实用的金属中容易腐蚀的金属。因此，为了对含镁的金属材料赋予耐腐蚀性，而实施了化成处理。

[0004] 作为与化成处理有关的技术，已经作出若干的提案。例如在专利文献1中公开了一种镁合金的表面处理方法，其包含使实施了规定处理的镁合金铸造品与(1)含有正磷酸和规定的金属离子的pH2～6的酸性水溶液、或(2)含有规定的氟化合物和规定的金属含氧酸化合物的pH2～6的酸性水溶液接触的工序。

[0005] 另外，在专利文献2中公开了一种镁合金的化成处理被膜的形成方法，其包含使用含有钙离子、锰离子及磷酸根离子的溶液对实施了规定的蚀刻处理的、铝含量为7.5质量％以下的镁合金的表面进行化成处理的工序。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本专利第3783995号说明书

[0009] 专利文献2：日本专利第3845328号说明书

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 然而，在与以往的化成处理有关的技术中，有时无法对含镁的金属材料形成密合性及耐腐蚀性优异的化成被膜。

[0012] 本发明是解决上述课题的发明，其提供能够形成对含镁的金属材料具有优异的密合性及耐腐蚀性的化成被膜的技术及该技术的利用。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明人等对用于解决上述课题的手段进行了深入研究，结果发现：通过使用含

有具有特定粒径的磷酸氢钙粒子的表面调整剂在化成处理前进行表面调整处理，从而能够形成对含镁的金属材料具有优异的密合性及耐腐蚀性的化成被膜。以至完成本发明。

[0015] 即，本发明为以下发明等。即

[0016] (1)一种表面调整剂，其含有磷酸氢钙粒子，

[0017] 上述磷酸氢钙粒子的D_{50}为0.1μm以上且0.8μm以下，

[0018] 上述磷酸氢钙为三斜磷钙石和/或透钙磷石；

[0019] (2)一种带被膜的镁材料或镁合金材料的制造方法，其包含：使镁材料或镁合金材料与上述(1)所述的表面调整剂接触的工序，以及

[0020] 使接触了上述表面调整剂的镁材料或镁合金材料与包含磷酸根离子及钙离子的表面处理剂接触的工序；

[0021] (3)一种带被膜的镁材料或镁合金材料，其在镁材料或镁合金材料的表面上具有含有磷酸氢钙的结晶性粒子的被膜，

[0022] 上述磷酸氢钙的结晶性粒子的平均粒径为0.7μm以上且25μm以下，且粒度分布的标准偏差为5以下，

[0023] 上述磷酸氢钙为三斜磷钙石和/或透钙磷石。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明，可以提供能够形成对含镁的金属材料具有优异的密合性及耐腐蚀性的化成被膜的技术及该技术的利用。

具体实施方式

[0026] 以下，对本发明的实施方式的表面调整剂、以及带被膜的含镁的金属材料及其制造方法进行详细的说明。

[0027] ＜表面调整剂＞

[0028] 本发明的实施方式的表面调整剂为用于对含镁的金属材料有效地形成包含磷酸钙的化成被膜的前处理剂。表面调整剂含有具有特定粒径的磷酸氢钙粒子。使用这样的表面调整剂，在采用包含磷酸根离子和钙离子的表面处理剂的化成处理前进行表面调整处理，由此可以形成具有优异的密合性及耐腐蚀性的上述化成被膜。

[0029] 本实施方式的表面调整剂只要发挥本发明效果，则可以包含除磷酸氢钙粒子以外的成分，也可以为仅由溶剂及磷酸氢钙粒子构成的表面调整剂。

[0030] (磷酸氢钙粒子)

[0031] 磷酸氢钙也称作磷酸一氢钙。在磷酸氢钙中存在无水合物($CaHPO_4$)和二水合物($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)，无水合物称作三斜磷钙石，二水合物称作透钙磷石。

[0032] 本实施方式的表面调整剂只要包含三斜磷钙石或透钙磷石中的至少一者即可，也可以包含两者。另外，在包含两者的情况下，其含有比率并无特别限定。

[0033] 磷酸氢钙可以为结晶性磷酸氢钙，也可以为无定形状的磷酸氢钙，但是通常使用结晶性磷酸氢钙。

[0034] 另外，磷酸氢钙可以使用市售的产品，也可以由磷酸原料和钙原料来制造。磷酸氢钙的制造方法，例如可以通过使碳酸钙或氢氧化钙等钙原料与磷酸水溶液反应并将pH调整为4～5来得到。此时，通过使反应温度为至少80℃以上，从而得到三斜磷钙石，并且通过使

反应温度为至少60℃以下，从而得到透钙磷石。予以说明，即使不足80℃，有时也得到三斜磷钙石，即使高于60℃，有时也得到透钙磷石。

[0035] 磷酸氢钙粒子的D_{50}通常为0.1μm以上，也可以为0.2μm以上，还可以为0.3μm以上。另外，上限通常为0.8μm以下，也可以为0.6μm以下，还可以为0.5μm以下。通过使用含有D_{50}为该范围内的磷酸氢钙粒子的表面调整剂进行表面调整处理，从而能够通过进行之后的上述化成处理而形成具有优异的密合性及耐腐蚀性的化成被膜。

[0036] 另外，磷酸氢钙粒子的D_{90}通常为0.15μm以上，也可以为0.2μm以上，还可以为0.3μm以上。另外，上限通常为1.5μm以下，也可以为1.2μm以下，还可以为1.0μm以下。通过使用含有D_{90}为该范围内的磷酸氢钙粒子的表面调整剂进行表面调整处理，从而能够通过进行之后的上述化成处理而形成均匀性高的被膜。

[0037] D_{50}及D_{90}分别表示将表面调整剂中的磷酸氢钙粒子的总体积设为100％而求得粒子的累积曲线时的、位于50体积％及90体积％的粒径。表面调整剂中的磷酸氢钙粒子的粒度分布，例如可以通过对被照射了激光的粒子散射出的光的强度、通过利用透镜将该光聚集而在焦平面上产生的衍射图像进行解析而求得。另外，可以从所得的粒度分布求出位于50体积％及90体积％的粒径。

[0038] 磷酸氢钙粒子的直径例如可以利用湿式粉碎法等常规方法来进行调整。更具体而言，可以通过将水、分散剂和磷酸氢钙粒子的混合物用珠磨机进行粉碎来调整。予以说明，混合物中的磷酸氢钙粒子的质量浓度并无特别限制，但优选为5～50wt％。

[0039] (分散剂)

[0040] 作为分散剂，可列举例如：单糖类或多糖类或者它们的衍生物；磷酸、聚磷酸或其盐、或者有机膦酸化合物或其盐；包含乙酸乙烯酯的聚合物或其衍生物、或者能够与乙酸乙烯酯共聚的单体与乙酸乙烯酯的共聚物的水溶性高分子化合物；将选自式：$H_2C=C(R^1)-COOR^2$(式中，R^1为H或CH_3，R^2为H，C为1～5的烷基或C为1～5的羟基烷基)所示的单体或α,β不饱和羧酸单体中的至少1种以上和能够与该单体共聚的单体50重量％以下经聚合得到的聚合物或共聚物；等。

[0041] 作为上述单糖类或多糖类或者它们的衍生物的基本构成糖类，例如可列举果糖、塔格糖、阿洛酮糖、山梨糖、赤藓糖、苏糖、核糖、阿拉伯糖、木糖、来苏糖、阿洛糖、阿卓糖、葡萄糖、甘露糖、古洛糖、艾杜糖、半乳糖、塔罗糖等。

[0042] 在使用单糖类的情况下，可以使用上述基本构成糖类本身，在使用多糖类的情况下，可以使用上述基本构成糖类的均多糖或杂多糖，另外，作为它们的衍生物，也可以使用将基本构成糖类的羟基用NO_2、CH_3、C_2H_4OH、$CH_2CH(OH)CH_3$、CH_2COOH等取代基加以醚化而得的单糖类、在结构中包含被上述取代基取代后的单糖类的均多糖或杂多糖。另外，也可以将几种单糖类、多糖类及其衍生物组合使用。

[0043] 在进行糖类的分类时，有时根据水解的程度而分类为单糖类、低聚糖类及多糖类，在本发明中，以通过水解而产生2个以上单糖类的糖类作为多糖类，以其本身不再被水解的糖类作为单糖类。

[0044] 本发明的用途与活体化学反应无关，因此效果不会受到基本构成糖类的立体构型及旋光性的影响，D－单糖、L－单糖与旋光性(+、－)的任意组合均可使用。另外，为了提高单糖类、多糖类及其衍生物的水溶性，可以使用上述单糖类、多糖类及其衍生物的钠盐或铵

盐。进而，在因上述结构而难以水溶化的情况下，可以预先溶解于与水具有相容性的有机溶剂后再使用。

[0045] 正磷酸为原磷酸。作为聚磷酸，可以使用例如焦磷酸、三磷酸、三偏磷酸、四偏磷酸、六偏磷酸或其钠盐、铵盐等。另外，作为有机膦酸化合物，可以使用例如氨基三亚甲基膦酸、1－羟基亚乙基－1,1－二膦酸、乙二胺四亚甲基膦酸、二乙三胺五亚甲基膦酸或其钠盐等。予以说明，可以使用选自正磷酸、聚磷酸及有机膦酸化合物中的1种，也可以组合使用2种以上。

[0046] 作为乙酸乙烯酯的聚合物或其衍生物，可以使用例如作为乙酸乙烯酯聚合物的皂化物的聚乙烯醇、进一步将聚乙烯醇用丙烯腈加以氰乙基化后的氰乙基化聚乙烯醇、将聚乙烯醇用福尔马林加以缩醛化后的甲缩醛化聚乙烯醇、将聚乙烯醇用尿素加以氨基甲酸酯化后的氨基甲酸酯化聚乙烯醇、以及在聚乙烯醇中引入了羧基、磺基、酰胺基等的水溶性高分子化合物。在此，水溶性是指：对于25℃的水100g溶解0.1g以上的物质的性质、或者该物质与水的混合物为透明的性质(在本说明书中，以下同义)。另外，作为本发明中的能够与乙酸乙烯酯共聚的单体，可以使用例如丙烯酸、巴豆酸、马来酸酐等。

[0047] 上述乙酸乙烯酯的聚合物或其衍生物、或者能够与乙酸乙烯酯共聚的单体和乙酸乙烯酯的共聚物只要为水溶性，则可以充分发挥本发明的效果。因此，效果不会受到其聚合度及官能团的引入率的影响。予以说明，可以使用选自乙酸乙烯酯的聚合物或其衍生物及共聚物中的1种，也可以组合使用2种以上。

[0048] 作为上式所示的单体，可以使用例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、丙烯酸羟基甲酯、丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羟基丙酯、丙烯酸羟基丁酯、丙烯酸羟基戊酯、甲基丙烯酸羟基甲酯、甲基丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸羟基丁酯、甲基丙烯酸羟基戊酯等。

[0049] 另外，作为α,β不饱和羧酸单体，可以使用例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸等。作为能够与上述单体共聚的单体，可以使用例如乙酸乙烯酯、苯乙烯、氯乙烯、乙烯基磺酸等。另外，也可以使用将上述单体中的1种单体聚合而得的聚合物。另外，还可以使用将任意种类的上述单体组合而聚合得到的共聚物。

[0050] (溶剂)

[0051] 作为溶剂，只要能够适合分散磷酸氢钙，则并无特别限定，但通常使用水。可以对水添加有机溶剂，此时，有机溶剂相对于溶剂总量的含量通常为10重量％以下，也可以为5重量％以下，还可以为3重量％以下。

[0052] 有机溶剂的种类并无特别限定，可列举醇系的有机溶剂、烃系的有机溶剂、酮系的有机溶剂、酰胺系的有机溶剂等。

[0053] 表面调整剂中的磷酸氢钙粒子的含量以固体成分浓度计通常为0.05g/L以上，也可以为0.1g/L以上。另外，上限通常为20g/L以下，也可以为10g/L以下，还可以为5g/L以下。若为该范围内，则使表面调整剂中的磷酸氢钙粒子的分散性良好。

[0054] (其他成分)

[0055] 表面调整剂可以根据需要包含增稠剂、分散稳定性提高剂、pH调整剂等。

[0056] 增稠剂可以确保表面调整剂中的磷酸氢钙粒子的分散性，防止由磷酸氢钙粒子的

沉降所致的结块。增稠剂的种类并无特别限制，但可例示例如：蛋白类、天然橡胶类、糖类(包含糖衍生物)、海藻酸类、纤维素类等天然高分子；胺系树脂、羧酸系树脂、烯烃系树脂、酯系树脂、聚氨酯系树脂、PVA、丙烯酸(甲基丙烯酸)系树脂等或者将这些树脂中的2种以上组合而共聚得到的共聚物等合成高分子；非离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂、两性表面活性剂等各种表面活性剂；硅烷偶联剂、钛偶联剂等各种偶联剂；等。

[0057] 从维持良好的分散性的观点出发，表面调整剂中的增稠剂的含量通常为0.1重量％以上，也可以为0.5重量％以上。另外，上限通常为20重量％以下，也可以为10重量％以下。

[0058] 分散稳定性提高剂是提高表面调整剂中的磷酸氢钙粒子的分散稳定性的药剂。作为分散稳定性提高剂，可列举例如聚磷酸钠、聚磷酸钾、偏磷酸钠、偏磷酸钾、焦磷酸钠、焦磷酸钾等缩合磷酸碱金属盐等。

[0059] pH调整剂是用于将表面调整剂的pH调整为规定范围内的药剂。pH调整剂的种类并无特别限制，可例示例如：磷酸氢二钠水合物、磷酸氢二钾、磷酸氢镁水合物、磷酸氢二铵等磷酸系的碱添加剂；碳酸钠、碳酸钾、碱性碳酸镁水合物、碳酸氢铵、碳酸钙等碳酸系的碱添加剂；等。

[0060] 表面调整剂的pH通常被调整为6以上且11以下。下限可以为7以上，上限可以为10以下，也可以为9以下。在此，本说明书中的pH表示将25℃的表面调整剂利用市售的pH计进行测定得到的值。

[0061] ＜表面调整剂的制造方法＞

[0062] 本实施方式涉及的表面调整剂，例如可以通过以下方式来制造：将在溶剂中混合有磷酸氢钙粒子和根据需要的分散剂的混合物的pH利用pH调整剂调整为规定的pH，接着，将调整pH后的混合物进行湿式粉碎后，进行搅拌，使磷酸氢钙粒子分散。此外，也可以通过将在溶剂中混合有预先调整为规定粒径的磷酸氢钙粒子和根据需要的分散剂的混合物的pH利用pH调整剂调整为规定的pH来制造。予以说明，在上述中，在进行湿式粉碎之前将分散剂和pH调整剂预先与磷酸氢钙粒子混合，但是也可以将任意一方在湿式粉碎之前与磷酸氢钙粒子混合、并且在进行湿式粉碎之后将另一方与磷酸氢钙粒子混合。另外，还可以在进行湿式粉碎之后将分散剂和pH调整剂与磷酸氢钙粒子混合。

[0063] 原料在溶剂中的添加顺序并无特别限定，可以一次性地添加磷酸氢钙、分散剂及pH调整剂，也可以在仅添加了分散剂的溶剂中添加磷酸氢钙，再根据需要添加pH调整剂。

[0064] 用于调整粒径的湿式粉碎例如可以使用珠磨机来进行，但是并不限定于此。粉碎时间并无特别限定，只要进行至达到所期望的粒径即可。

[0065] ＜被膜的制造方法＞

[0066] 本发明的另一实施方式为带被膜的含镁的金属材料，该被膜为化成被膜。该化成被膜具有磷酸氢钙的结晶性粒子。具有化成被膜的含镁的金属材料的制造方法包含：使含镁的金属材料的表面与上述表面调整剂接触的第1接触工序；以及使接触有表面处理剂的含镁的金属材料与包含磷酸根离子及钙离子的表面处理剂接触的第2接触工序。予以说明，以下，将第1接触工序称作表面调整处理工序。另外，以下，将第2接触工序称作化成处理工序。

[0067] 通过在上述化成处理工序之前进行表面调整处理工序，从而能够在含镁的金属材料的表面形成具有优异的密合性及耐腐蚀性的化成被膜。予以说明，也可以在表面调整处理工序前对含镁的金属材料的表面进行脱脂、酸洗、蚀刻、污迹除去、纸研磨等前处理工序。可以利用这些前处理工序，除去含镁的金属材料所具有的氧化膜、附着于含镁的金属材料的油分或污物等，使表面净化。在这些前处理工序后也可以进行溶剂清洗、水蒸气处理(也称作“水热处理”、“氢氧化镁被膜形成处理”等。)等处理。利用这些处理，提高含镁的金属材料与化成被膜的密合性，可以得到具有优异的耐腐蚀性的带被膜的含镁的金属材料。予以说明，作为上述水蒸气处理方法，可以使用公知的方法。另外，在各种前处理工序、表面调整处理工序、化成处理工序等之后也适宜进行水洗等清洗、干燥、涂装等后处理工序。这些前处理工序及后处理工序可以利用公知的方法来进行。

[0068] (表面调整处理工序)

[0069] 表面调整处理工序为使含镁的金属材料与上述表面调整剂接触而对其表面进行处理的方法。作为表面调整剂的接触方法，可列举例如喷涂法、浸涂法、辊涂法、淋涂法、旋涂法或将它们适当组合的方法等。

[0070] 表面调整处理工序中的表面处理剂、或含镁的金属材料的温度，通常为0℃以上，适宜为10℃以上，并且通常为40℃以下，适宜为30℃以下。

[0071] 表面调整剂与含镁的金属材料的接触时间通常为1秒以上，适宜为5秒以上，也适宜为10秒以上。并且通常为10分钟以下，适宜为5分钟以下，也适宜为3分钟以下，还适宜为1分钟以下。

[0072] (化成处理工序)

[0073] 化成处理工序是使接触有表面调整剂的含镁的金属材料与表面处理剂(化成处理剂)接触而对其表面进行化成处理的方法。

[0074] 化成处理剂只要是包含磷酸根离子和钙离子的化成处理剂，则并无特别限制。

[0075] 磷酸根离子的供给源可列举例如磷酸或水溶性磷酸盐等。另外，钙离子的供给源可列举例如氢氧化钙、碳酸钙、硝酸钙等。

[0076] 化成处理剂的钙离子浓度及磷酸根离子浓度，只要能够在含镁的金属材料上形成具有磷酸氢钙的结晶性粒子的化成被膜，则并无特别限定。磷酸根离子浓度通常为500ppm以上，适宜为1000ppm以上，并且通常为20000ppm以下，适宜为10000ppm以下。钙离子浓度通常为100ppm以上，适宜为500ppm以上，并且通常为10000ppm以下，适宜为5000ppm以下。

[0077] 化成处理剂的pH通常为2.0以上，适宜为3.0以上，也适宜为4.0以上，并且通常为5.0以下，适宜为4.5以下。用于调整化成处理剂的pH的pH调整剂并无特别限定，可以使用硝酸、磷酸、硫酸等酸成分或者氢氧化钠、碳酸钠、氨水、碳酸氢铵等碱成分。

[0078] 化成处理的方法并无特别限定，可列举例如喷雾处理法、浸渍处理法、电解处理法、浇淋处理法等。化成处理的温度通常为10℃以上，适宜为40℃以上，也适宜为70℃以上，并且通常为100℃以下，适宜为90℃以下。

[0079] 化成处理中含镁的金属材料与表面处理剂的接触时间通常为1分钟以上，适宜为3分钟以上，也适宜为5分钟以上，并且通常为60分钟以下，适宜为30分钟以下，也适宜为15分钟以下。

[0080] 予以说明，优选在使表面调整剂与含镁的金属材料接触后快速地进行化成处理工

序。

[0081] ＜含镁的金属材料＞

[0082] 作为上述表面调整处理及化成处理的对象的、含镁的金属材料，为镁材料、镁合金材料等以镁为主成分的金属材料。在镁合金材料包含2种金属成分的情况下，只要是含有50重量％以上的镁的镁合金材料即可，优选为含有80重量％以上的镁的镁合金材料。另外，在镁合金材料包含3种以上的金属成分的情况下，只要是最多地含有镁的镁合金材料即可。作为镁合金材料的种类，可列举例如AZ91、AM60、ZK51、ZK61、AZ31、AZ61、ZK60等。

[0083] ＜带被膜的含镁的合金材料＞

[0084] 本发明的另一实施方式为在含镁的金属材料的表面上具有含有磷酸氢钙粒子的被膜的、带被膜的含镁的金属材料。予以说明，带被膜的含镁的金属材料可以为在含有磷酸氢钙粒子的被膜上附着有防锈油或密封剂的材料，也可以为在含有磷酸氢钙粒子的被膜上还具有涂膜的材料。

[0085] 被膜中所含的磷酸氢钙粒子为结晶性的粒子。磷酸氢钙粒子可以为三斜磷钙石或透钙磷石，也可以包含两者。另外，在包含两者的情况下，它们的含有比率并无特别限定。

[0086] 另外，含有结晶性的磷酸氢钙粒子的被膜具有均匀且致密的结构。因此，该被膜具有优异的密合性及耐腐蚀性。予以说明，磷酸氢钙粒子为结晶性粒子是可以利用X射线衍射(XRD)来进行确认的。

[0087] 被膜中的磷酸氢钙的结晶性粒子的平均一次粒径为0.7μm以上，适宜为1μm以上，也适宜为2μm以上，还适宜为3μm以上，并且为25μm以下，适宜为20μm以下，也适宜为15μm以下，还适宜为10μm以下。包含平均一次粒径为上述范围内的结晶性磷酸氢钙粒子的被膜，具有优异的密合性及耐腐蚀性。

[0088] 另外，被膜中的磷酸氢钙粒子，其粒度分布的标准偏差为5以下，适宜为3以下，也适宜为1.5以下，还适宜为1以下。包含标准偏差为该范围内的结晶性磷酸氢钙粒子的被膜，具有更均匀且致密的结构。

[0089] 平均一次粒径可以利用采用扫描型电子显微镜进行的观察来求得。具体而言，分别测定任意选择的100个结晶性磷酸氢钙粒子的最大粒径和最小粒径，计算全部直径的平均值，作为平均一次粒径。另外，粒度分布的标准偏差可以通过测定任意选择的100个结晶性磷酸氢钙粒子的直径而制作粒度分布来求得。

[0090] 作为将被膜中的磷酸氢钙粒子调整为上述直径及标准偏差的手段，可列举进行上述表面调整处理工序及化成处理工序的手段。

[0091] 从耐腐蚀性的观点出发，在含镁的金属材料上形成的被膜的覆盖率优选较高，通常为90％以上，适宜为95％以上。覆盖率可以利用采用扫描型电子显微镜进行的观察来计算，并且可以通过利用目视或图像解析测定含镁的金属材料的基体与被被膜覆盖的部分的面积比例来计算。

[0092] 在含镁的金属材料上形成的被膜的量通常为0.5g/m^2以上，适宜为1.0g/m^2以上，并且通常为10g/m^2以下，适宜为5g/m^2以下。具有被膜量为上述范围内的含有结晶性磷酸氢钙的被膜的含镁的金属材料，具有良好的密合性及耐腐蚀性。

[0093] 含有结晶性磷酸氢钙粒子的被膜的量可以通过利用荧光X射线分光分析对钙的量及磷的量进行定量并换算为$CaHPO_4$来计算。

[0094] 作为提高覆盖率的方法及增加被膜量的方法,除在化成处理工序前进行采用表面调整剂的表面调整处理工序的方法以外,还可列举调整在化成处理工序中的处理时间的方法。

[0095] 另外,对被膜的膜厚并无特别限定,但从耐腐蚀性的观点出发,通常为1μm以上,适宜为2μm以上,并且通常为15μm以下,适宜为10μm以下。被膜的膜厚可以通过使用激光显微镜观察被膜的断面形状来求得。

[0096] 优选使在含镁的金属材料上形成的被膜的表面均匀,但是也可以具有规定的粗糙度。例如被膜表面的算术平均表面粗糙度(Ra)适宜为7μm以下,也适宜为4μm以下。

[0097] 在含有磷酸氢钙粒子的被膜为多孔被膜的情况下,如上述那样,可以通过在含有磷酸氢钙粒子的被膜上附着防锈油或密封剂而填埋被膜的细孔,并且可以发挥更优异的耐腐蚀性。

[0098] 上述涂膜可以通过对在含镁的金属材料的表面上所形成的、含有磷酸氢钙粒子的被膜上进行涂装来形成。涂装方法并无特别限制,可列举公知的方法例如电沉积涂装(例如阳离子电沉积涂装)、溶剂涂装、粉体涂装等方法。这样,通过在含有磷酸氢钙粒子的被膜上形成涂膜,从而可以发挥优异的密合性(含镁的金属材料与涂膜的、优异的密合性)。

[0099] 涂膜的厚度并无特别限制,平均为5～30μm,适宜为8～25μm。

[0100] 实施例

[0101] 以下,利用实施例对本发明进行更详细的说明。

[0102] ＜镁合金材料＞

[0103] 作为镁合金材料,使用了ASTM(美国测试和材料协会:American Society for Testing and Materiarls)－AZ31的板材。予以说明,对于板材,在进行后述的表面调整处理之前,实施了以下的前处理。具体而言,对板材的表面喷雾120秒加温至65℃的碱脱脂剂(日本帕卡濑精株式会社制;FINE CLEANER MG110E)后,进行了水洗。接着,边对研磨面施加脱离子水,边用砂纸对板材表面进行物理研磨,之后,用脱离子水进行水洗,并进行了热风干燥。

[0104] ＜表面调整剂及表面处理剂的制备＞

[0105] 使羧甲基纤维素1重量份溶解于脱离子水55重量份中。将在该溶解物中添加了三斜磷钙石或透钙磷石24重量份的混合物进行搅拌后,使用戴诺磨(DYNO-MILL)粉碎机(Φ1mm碱玻璃珠)进行了湿式粉碎。利用日机装株式会社制MICROTRAC计UPA-EX150对粉碎后的混合物(固体成分浓度为30％的悬浮液)中的固体成分的粒度分布进行测定,求得D_{50}及D_{90}。其结果:D_{50}为0.45μm,D_{90}为0.9μm。

[0106] 进而,在上述悬浮液中以使最终浓度达到250ppm及200ppm的方式分别添加焦磷酸钠及磷酸三钠,制备成实施例1～8的表面调整剂。予以说明,在表1示出在各表面调整剂的制备中使用的磷酸氢钙粒子的种类和其浓度。

[0107] 表1

[0108]

实施例	种类	浓度(g/L)
1	三斜磷钙石	10
2	透钙磷石	6
3	三斜磷钙石	1

4	透钙磷石	2
5	透钙磷石	3
6	三斜磷钙石	3
7	三斜磷钙石	20
8	透钙磷石	0.7

[0109] 另外，以使最终浓度达到7g/L及12g/L的方式使75％磷酸及硝酸钙四水合物分别溶解于脱离子水后，用氢氧化钠将pH调整为3.5，制备成表面处理剂(化成处理剂)。

[0110] 〈表面调整处理及化成处理〉

[0111] 将研磨后的板材在25℃的表面调整剂中浸渍30秒钟，进行了表面调整处理。之后，将板材在化成处理剂中浸渍15分钟，进行了化成处理。接着，将板材用脱离子水进行水洗，并进行热风干燥，由此制作带被膜的镁合金材料。予以说明，化成处理中使用的各化成处理剂的温度如表2所示。

[0112] 〈带被膜的镁合金材料的覆盖率测定〉

[0113] 利用扫描型电子显微镜对在镁合金材料上形成的被膜的表面进行观察，求出被膜在镁合金材料中所占的面积比例作为覆盖率。结果如表2所示。

[0114] 〈被膜晶系的鉴定〉

[0115] 利用X射线衍射法对在镁合金材料上形成的被膜进行测定，并对其晶系进行了鉴定。结果如表2所示。

[0116] ＜被膜量测定＞

[0117] 利用荧光X射线分光分析装置，对在镁合金材料上形成的被膜中的磷的含量(磷附着量)进行测定，并换算为被膜量。向被膜量的换算基于采用X射线衍射法的晶系的鉴定结果来进行。例如在被膜被鉴定为100％透钙磷石的情况下，从磷附着量P向被膜量W的换算，使用磷的原子量31.0和透钙磷石的分子量172.1并根据式：W＝P×172.1/31.0进行计算。结果如表2所示。

[0118] ＜被膜中的三斜磷钙石结晶或透钙磷石结晶的平均粒径测定及粒径分布的标准偏差测定＞

[0119] 利用扫描型电子显微镜对在镁合金材料上形成的被膜的表面进行观察，测定任意选择的100个晶粒样品的粒径，计算平均粒径和其分布的标准偏差。结果如表2所示。予以说明，各个样品的粒径为测定的样品的最大粒径与最小粒径的平均值。另外，粒径分布的标准偏差均为5以下。

[0120] ＜耐腐蚀性评价＞

[0121] 将带被膜的镁合金材料在40℃的5％氯化钠水溶液中浸渍24小时后，进行水洗及风干，按照以下的判定基准评价了外观。结果如表2所示。(判定基准)

[0122] 5分：没生锈

[0123] 4分：有几点的点锈

[0124] 3分：有大量点锈或产生面积率不足20％的锈

[0125] 2分：产生面积率为20％以上的锈，但是并非整面被锈覆盖

[0126] 1分：整面被锈覆盖

[0127] ＜密合性评价＞

[0128] 将带被膜的镁合金材料进行电沉积涂装，评价了涂膜对镁合金材料的密合性。使用关西涂料公司制阳离子电沉积涂料“GT－10LF”，在涂料温度28℃、电压200V的条件下形成涂膜。之后，进行水洗，在150℃下烧结20分钟，得到具有干燥膜厚20μm的涂膜的镁合金材料。

[0129] 将具有涂膜的镁合金材料浸渍在40℃的脱离子水中，在240小时后利用裁纸器以棋盘格状实施交叉切割，将透明胶带贴附在交叉切割部，进行胶带剥离试验。予以说明，关于棋盘格状的交叉切割，通过将1mm间隔的平行线11根成直角地交叉，从而制成100个网格。在胶带剥离后测量剥离后的网格的数量，按照以下的判定基准评价了密合性。结果如表2所示。

[0130] (判定基准)

[0131] 5分：无剥离

[0132] 4分：仅网格的边缘部剥离，无网格整体的剥离

[0133] 3分：产生1～20个的剥离

[0134] 2分：产生21～50个的剥离

[0135] 1分：产生51个以上的剥离

[0136] 表2

[0137]

带被膜的镁合金材料	表面调节剂	化成处理剂的温度(℃)	被膜特性				被膜性能	
			被膜的结晶系	覆盖率(%)	附着量(g/m^2)	平均粒径(μm)	耐腐蚀性	涂膜密合性
No.1	实施例1	70	透钙磷石/三斜磷钙石混晶	100	1.1	1.2	4	5
No.2	实施例2	60	透钙磷石	100	1.6	2.1	5	5
No.3	实施例3	75	三斜磷钙	91	4.8	18	4	4
No.4	实施例4	60	透钙磷石	95	3.9	10	5	5
No.5	实施例5	60	透钙磷石	100	2.5	4.5	5	5
No.6	实施例6	75	三斜磷钙	100	2.8	6.3	5	5
No.7	实施例7	70	透钙磷石/三斜磷钙石混晶	100	0.9	0.9	3	5
No.8	实施例8	55	透钙磷石	93	4.2	22	3	3

[0138] 如表2所示，显示为所有实施例均具有优异的耐腐蚀性及密合性。

[0139] ＜比较例1＞

[0140] 使用研磨后的板材，不进行上述表面调整处理及化成处理，由此实施了上述耐腐蚀性评价及上述密合性评价，结果分别得到1分的评价结果。

[0141] 予以说明，参照具体的实施例对本发明进行详细的说明，能够在不脱离本发明的主旨及范围的情况下进行各种变更、改变，这对于本领域技术人员而言是显而易见的。