

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18901

(P2004-18901A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl.⁷

C25D 11/30

F I

C25D 11/30

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2002-172772 (P2002-172772)	(71) 出願人	592102940
(22) 出願日	平成14年6月13日 (2002. 6. 13)		新潟県
			新潟県新潟市新光町 4 番地 1
		(74) 代理人	100084102
			弁理士 近藤 彰
		(72) 発明者	高野 格
			新潟市鑑西 1 丁目 1 1 番 1 号 新潟県工業
			技術総合研究所内
		(72) 発明者	田辺 寛
			新潟市鑑西 1 丁目 1 1 番 1 号 新潟県工業
			技術総合研究所内
		(72) 発明者	須貝 裕之
			新潟市鑑西 1 丁目 1 1 番 1 号 新潟県工業
			技術総合研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 マグネシウム材料製品の表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】マグネシウム材料製品の耐食性、耐摩耗性、塗膜の密着性を高める手段として知られている陽極酸化処理を効率的に実施すると共に、金属光沢の研磨面そのものの状態を得られる透明被膜を形成する。

【解決手段】電流安定剤を加えたアルカリ電解液に、皮膜形成平滑剤を付加した陽極酸化液を使用し、低電圧で、数秒毎のオンオフを繰り返す通電（オンタイム 1 ～ 2 秒程度でオフタイム 1 秒以上において、10 秒前後の処理時間）で酸化処理を行った後、酸化被膜の（透明塗料による）封孔処理を行ってなる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

必要に応じて電流安定化剤を加えたアルカリ電解液に、皮膜形成平滑剤を付加した陽極酸化液を使用し、低電圧で、数秒毎のオンオフを繰り返す通電を行ってマグネシウム材料製品の表面に陽極酸化処理を施し、然る後酸化被膜の封孔処理を行ってなることを特徴とするマグネシウム材料製品の表面処理方法。

【請求項 2】

通電オンタイムが 1 ~ 2 秒程度でオフタイム 1 秒以上とし、全体で 10 秒前後の処理時間で酸化処理を行って、透明酸化被膜を形成した後、透明塗料で封孔処理を行ってなる請求項 1 記載のマグネシウム材料製品の表面処理方法。

10

【請求項 3】

陽極酸化処理後に染色液に浸漬した後、所定の封孔処理を施してなる請求項 1 記載のマグネシウム材料製品の表面処理方法。

【請求項 4】

アルカリ電解液を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムのいずれかと、水酸化アルミニウム、リン酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウムのいずれかとの組み合わせとした請求項 1 乃至 3 記載のいずれかのマグネシウム材料製品の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【産業上の利用分野】**

20

本発明は、マグネシウム材料製品の表面に陽極酸化処理を施すことを主とする表面処理方法に関するものである。

【0002】**【従来技術】**

従前よりマグネシウム材料製品の耐食性、耐摩耗性、塗膜の密着性を高める手段として製品表面の陽極酸化処理が知られている。具体的には、JIS 5 種法、JIS 6 種法、HAE 法、リン酸法などが公知である。然し前記公知手段では、電解液として重クロム酸等の重金属類を使用するために、廃液処理に問題が生ずる。そこで従前よりアルカリ水溶液を電解液とする陽極酸化処理が提案されている。

【0003】

30

具体的には、特開平 9 - 176894 号公報に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物と、炭酸塩水溶液と皮膜形成安定剤を添加してなる電解液を使用し、1 ~ 10 A / dm²、20 分の通電で酸化皮膜を形成することが開示されている。

【0004】

また特開平 11 - 209893 号、同 23698 号公報には、前記手段では金属光沢を呈する透明皮膜の形成は困難であるとし、リン酸塩及びアルミン酸塩と安定剤としてヒドロキシル基を有する有機化合物を含有する電解液を使用し、電解電圧 80 V で 30 秒の直流電解を実施して、透明皮膜を得られたことが開示されている。しかしながら、前記手段で形成すると皮膜が厚く、必ずしも透明皮膜といえるほどではない。

【0005】

40

更にアンモニアを含む電解液で DC 220 ~ 250 V の高電圧処理（特表平 11 - 502567 号）、反転電源による電解研磨を採用して反転付加の繰り返しによる皮膜成長処理（特開 2001 - 49493 号）等の手段が知られている。

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

第一に前記の従来手段では、金属光沢を呈するとしても、金属素地の色調が僅かに変化してしまい、堅牢な透明皮膜の形成は困難である。

【0007】

第二にその詳細な原因は不明であるが、酸化皮膜の厚みや堅牢性は、通電時間に比例せずに、通電初期に効率的な被膜形成が実験的に確認できた。従って従前のような所定時間通

50

電を継続する酸化処理手段は必ずしも効率的なものとは言えない。

【 0 0 0 8 】

そこで本発明は、確実に透明皮膜を得ることができ、また効率的に酸化皮膜を得ることができる新規な陽極酸化処理を採用したマグネシウム材料製品の表面処理方法を提案したものである。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決する手段】

本発明に係るマグネシウム材料製品の表面処理方法は、必要に応じて電流安定化剤を加えたアルカリ電解液に、皮膜形成平滑剤を付加した陽極酸化液を使用し、低電圧で、数秒毎のオンオフを繰り返す通電を行ってマグネシウム材料製品の表面に陽極酸化処理を施し、

10

然る後酸化被膜の封孔処理を行ってなることを特徴とするものである。

【 0 0 1 0 】

従って通電初期は、処理対象物（陽極）表面の電解液の酸素イオンが直ぐに作用して酸化皮膜を形成し、その後の通電による被膜形成に際しては、酸素イオンの液中移動により膜形成の効率が悪い。そこでオフ時間を設けるとことで処理対象物（陽極）表面の電解液の酸素イオン濃度が初期時に戻るので、オンオフのインターバル通電を行うことで、効率的な通電初期の膜形成を繰り返して、所望の膜厚とすることができる。

【 0 0 1 1 】

また本発明は、特に前記処理方法において、オンタイム 1 ～ 2 秒程度でオフタイム 1 秒以上とし、全体で 1 0 秒前後の処理時間で酸化処理を行って、透明酸化被膜を形成した後、

20

透明塗料で封孔処理を行ってなることを特徴とするものである。

【 0 0 1 2 】

従って前記陽極酸化処理では、膜厚が薄く透明であり、金属光沢が明確にそのまま視認できる。更に透明塗料で封孔処理を施すと、研磨状態の金属光沢面を備え且つ耐食性、耐摩耗性を有するマグネシウム材料製品を得ることができる。

【 0 0 1 3 】

また本発明は、陽極酸化処理後に染色液に浸漬した後、所定の封孔処理を施してなることを特徴とするもので、所望の色調を備えたマグネシウム材料製品を、効率的に製出できる。

【 0 0 1 4 】

30

【実施の形態】

次に本発明の実施形態について説明する。第一実施形態は、透明皮膜を備えたマグネシウム材料製品の表面処理方法の最適実施と認められる例である。

【 0 0 1 5 】

試料片として、A Z 3 1 合金の薄肉圧延板を使用し、陽極酸化用電解液として、表 1 の通りの構成液を使用した。

【 0 0 1 6 】

【表 1】

電解液組成 (液温 5 0℃)

アルカリ液	N a O H	1 5 0 g / ℓ
電流安定化剤	A l (O H) 3	3 0 g / ℓ
膜平滑化剤	グリセリン	2 0 m ℓ / ℓ

40

【 0 0 1 7 】

そして定法通り試料片の表面を清浄にして、所定の電極接続を行い、電圧 4 0 V で、最大電流を 1 0 A (1 6 . 6 A / 平方 d m) で、オンタイム 1 秒、オフタイム 3 秒のインターバル通電を 2 ～ 3 サイクル行う。

【 0 0 1 8 】

50

前記の通電によって試料片の表面には、陽極酸化処理による透明な被膜が形成される。この透明酸化被膜越しの試料片表面は、研磨された金属光沢がそのまま現れている。

【 0 0 1 9 】

次に定法とおり洗浄し、クリア塗料を混入した電着槽に浸漬し、透明酸化被膜の表面に更にクリア塗料による電着塗装を施す。これによって透明酸化皮膜の多孔質の表面が封孔されると共に、塗膜による保護膜が形成されることになる。

【 0 0 2 0 】

而して試料片の表面には、研磨された金属光沢が全く損なわれることなく現出する透明保護膜が形成されることになる。

【 0 0 2 1 】

更に前記透明酸化被膜形成のためのインターバル通電の通電条件（デューティ比の変更、継続オンタイム）を種々変化させて実験させた結果、通電処理時間（オンオフ通算時間）を 10 秒として実施した結果が表 2 である。

【 0 0 2 2 】

【表 2】

継続オンタイム変更とデューティ比の変更

オンタイム	オフタイム	結 果
1	1	○
1	3	○
1	5	○
1	9	○
2	2	○
5	5	△

△：被膜は形成されるが、白濁している。

【 0 0 2 3 】

従って 1 秒の通電でも透明酸化皮膜が形成されることが確認でき、5 秒以上継続するオンタイムを採用すると、酸化被膜によって僅かな色変調（白色半透明）を呈し、金属光沢が明確に現出する透明被膜とはならないことが確認された。なお約 20 分の通電処理（デューティ比 25 %）を行うと、透明度が無くなり白色を呈することが確認できた。

【 0 0 2 4 】

次に本発明の第二実施形態について説明する。第二実施形態は、所望の色調を備えたマグネシウム材料製品の製出に関するものである。

【 0 0 2 5 】

第二実施形態は、陽極酸化処理、染色処理、封孔処理を順次行う表面を処理する方法で、陽極酸化処理は、所定の電解液（第一実施形態と同様に、アルカリ溶液、電流安定化剤、膜平滑化剤で構成される。）を使用し、適宜にオンオフを繰り返すインターバル電源をもって実施する。この陽極酸化処理における通電処理時間は、オンオフのデューティ比並びにオンタイム、並びに形成しようとする膜厚に対応して適宜定められるものである。

【 0 0 2 6 】

陽極酸化処理を施したマグネシウム材料製品は、洗浄の後に染色処理を行うもので、所望の色彩の染料の水溶液に、マグネシウム材料製品をどぶ漬けして行う。これによって染料水溶液は、酸化被膜のポーラス層の孔部分に進入し、マグネシウム材料製品の酸化被膜表面を所望の色に着色する。

【 0 0 2 7 】

染色処理を終了すると、所定の洗浄後に封孔処理を行う。封孔処理は、前記第一実施形態と同様に、クリア塗料を混入した電着槽に浸漬し、透明酸化被膜の表面に更にクリア塗料

10

20

30

40

50

による電着塗装を施してなるものである。

【 0 0 2 8 】

従って、所望の染料をもって所望の色彩に着色した保護被膜を備えたマグネシウム材料製品を得ることができたもので、特に陽極酸化処理においてインターバル電源を採用することによって、被膜形成効率を高めると共に、堅牢な被膜を得ることができたものである。

【 0 0 2 9 】

本発明は、前記の第一実施形態及び第二実施形態に示した例に限定されるものではなく、陽極酸化処理における電解液の組成並びにその濃度、さらには電圧を変更しても可能である。

【 0 0 3 0 】

具体的には、電圧を 2 0 V、6 0 V、1 0 0 V に変更して、同時に電解液の組成濃度を変更して実験を繰り返したところ、下記の表 3 , 4 の通り確認できた。

【 0 0 3 1 】

【 表 3 】

液温の変更データ

温度 (℃)	電圧 (V)	結果
2 5	1	△
	2 0	○
	4 0	○
	6 0	△
	1 0 0	×
7 5	1	△
	2 0	△
	4 0	△
	6 0	△
	1 0 0	△

10

20

30

【 0 0 3 2 】

【 表 4 】

電解液の濃度変更データ

NaOH	電圧(V)	結果
300g/l	1	○
	20	○
	40	△
	60	△
	100	△
50g/l	1	×
	20	○
	40	△
	60	△
	100	×
0g/l	1	×
	20	×
	40	×
	60	×
	100	×

グリセリン	電圧(V)	結果
100ml/l	1	△
	20	○
	40	○
	60	△
	100	△
50ml/l	1	○
	20	○
	40	○
	60	△
	100	×
0ml/l	1	○
	20	△
	40	△
	60	△
	100	△

10

20

Al(OH)3	電圧(V)	結果
100g/l	1	△
	20	○
	40	○
	60	△
	100	×
10g/l	1	○
	20	△
	40	○
	60	△
	100	△
0g/l	1	△
	20	○
	40	○
	60	△
	100	×

30

40

【0033】

実験は、オンタイム1秒、オフタイム3秒のインターバルで、2～3サイクルの例を示したもので、所定の透明被膜の形成が確認されたのが「丸印」、完全透明被膜は形成されないが酸化被膜が形成された場合は「三角印」で、被膜形成が認められない場合には「×印」とした。

【0034】

そして実験の結果、表3に示すとおり、液温が第一実施形態の50 から、実験した25 50

で、且つ電圧が 20 ~ 40 V の場合に透明被膜の形成が確認できた。

【0035】

また表 4 に示すとおり、電解液組成物の濃度変更をした結果から、アルカリ溶液の濃度を高めても透明被膜形成に問題は無く、濃度を低くすると、最適電圧が低電圧に移行することが確認できた。また電流安定化剤及び膜平滑化剤の濃度は、膜形成への影響は少ないことが確認された。

【0036】

更に電解液の使用材料を変更した例を表 5 に示した。

【0037】

【表 5】

10

電解液組成の代替物質のデータ

アルカリ溶液	電圧(V)	結果
KOH	20	○
	40	○
	60	○
Na ₂ CO ₃	20	△
	40	△
	60	△
	100	△

20

電流安定化剤	電圧(V)	結果
リン酸 3Na	20	○
	40	△
	60	△
アルミン酸	20	○
	40	△
	60	△

30

膜平滑化剤	電圧(V)	結果
ゼラチン	20	△
	40	△
	60	△
スホルン酸	20	△
	40	△
	60	△

40

【0038】

表 5 に示すとおり、本発明の実施形態に示した電解液構成の代替物質を採用しても、インターバル電源を採用しての陽極処理による酸化被膜形成が実現するものである。また、他の合金である AZ61 についても同様の試験を実施したところ、同様の酸化被膜を得ることができる。

【0039】

【発明の効果】

50

以上のとおり本発明は、必要に応じて電流安定化剤を加えたアルカリ電解液に、皮膜形成平滑剤を付加した陽極酸化液を使用し、低電圧で、数秒毎のオンオフを繰り返す通電を行ってマグネシウム材料製品の表面に陽極酸化処理を施し、然る後酸化被膜の封孔処理を行ってなるマグネシウム材料製品の表面処理方法で、通電初期の効率的な膜形成を繰り返して所望の厚みの酸化皮膜を得るようにしたもので、堅牢な皮膜を効率よく形成することで、マグネシウム材料製品の高品質化に貢献できたものである。

【 0 0 4 0 】

また特に前記処理方法において、オンタイム 1 ～ 2 秒程度でオフタイム 1 秒以上とし、全体で 1 0 秒前後の処理時間で酸化処理を行って、透明酸化被膜を形成した後、透明塗料で封孔処理を行ってなる表面処理方法で、研磨状態の金属光沢面を備え且つ耐食性、耐摩耗性を有するマグネシウム材料製品を提供できたものである。

フロントページの続き

- (72)発明者 平石 誠
新潟市鎧西 1 丁目 1 1 番 1 号 新潟県工業技術総合研究所内
- (72)発明者 折笠 仁志
新潟市鎧西 1 丁目 1 1 番 1 号 新潟県工業技術総合研究所内