

(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2007-308802
(P2007-308802A)

(43) 公開日 平成19年11月29日(2007.11.29)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 22/57 (2006.01)	C 2 3 C 22/57	4 K O 2 2
C 2 3 C 22/78 (2006.01)	C 2 3 C 22/78	4 K O 2 4
C 2 3 C 22/82 (2006.01)	C 2 3 C 22/82	4 K O 2 6
C 2 3 C 22/73 (2006.01)	C 2 3 C 22/73	
C 2 3 C 22/36 (2006.01)	C 2 3 C 22/36	

審査請求 未請求 請求項の数 81 O L 外国語出願 (全 91 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-133025 (P2007-133025)	(71) 出願人	507163976 何 靖 台湾台北市木新路3段232巷5號3樓
(22) 出願日	平成19年5月18日(2007.5.18)	(74) 代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(31) 優先権主張番号	095117849	(74) 代理人	100091214 弁理士 大貫 進介
(32) 優先日	平成18年5月19日(2006.5.19)	(74) 代理人	100107766 弁理士 伊東 忠重
(33) 優先権主張国	台湾 (TW)	(72) 発明者	何 靖 台湾台北市木新路3段232巷5號3樓
		(72) 発明者	李 威 德 台湾台北市松山區光復北路165巷17號

最終頁に続く

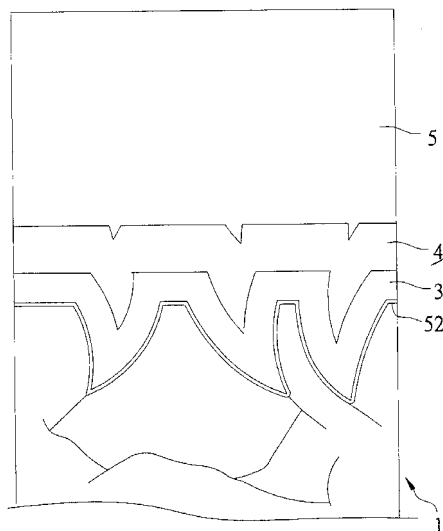
(54) 【発明の名称】 マグネシウム合金基板におけるニッケル系積層構造の作成方法、該方法による表面処理マグネシウム合金物及び該方法に用いる清浄溶液と表面処理溶液

(57) 【要約】

【課題】 マグネシウム合金基板上にニッケル系の積層構造を形成する方法、該方法による表面処理マグネシウム合金物及び該方法に用いる清浄溶液と表面処理溶液を提供する。

【解決手段】 本発明は、マグネシウム合金基板(1)上にマグネシウムと所定の金属(32)との固溶体を含む境界層と、ニッケル系の積層構造とを形成する方法に関する。前記方法により表面処理されたマグネシウム合金物、及び、前記方法に用いる清浄溶液と表面処理溶液も開示されている。

【選択図】 図9



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

マグネシウム (M g) 合金基板 (1) 上にニッケル (N i) 系積層構造を形成するための形成方法であって、

(a) ニッケルの結晶と、亜鉛 (Z n) 、コバルト (C o) 、カドミウム (C d) 及びその合金からなるグループから選択された所定の金属 (3 2) の結晶とを有する遷移層 (3) を前記マグネシウム合金基板 (1) 上に形成する工程と、

(b) 前記遷移層 (3) 上に第一のニッケル系層 (4) を形成する工程と、

(c) 前記マグネシウム合金基板 (1) と前記遷移層 (3) との界面に、前記所定の金属 (3 2) とマグネシウムの固溶体を含む境界層を生成するように前記マグネシウム合金基板 (1) と前記遷移層 (3) と前記第一のニッケル系層 (4) との集合体に対して熱処理を行う工程と、

を有する、

ニッケル系積層構造の形成方法。

【請求項 2】

前記所定の金属 (3 2) は、亜鉛である、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記マグネシウム合金基板 (1) 上に遷移層 (3) を形成する前に、前記マグネシウム合金基板 (1) を清浄し、前記マグネシウム合金基板 (1) の外表面 (1 3) に六方稠密構造 (H C P) 結晶構造を露出させる工程を更に含む、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記マグネシウム合金基板 (1) の清浄は、前記マグネシウム合金基板 (1) の前記 H C P 結晶構造の粒界において前記マグネシウム合金基板 (1) に凹部 (1 4) を形成することにより行われ、

前記遷移層 (3) は、前記マグネシウム合金基板 (1) の前記凹部 (1 4) に延伸するように形成され、

前記第一のニッケル系層 (4) は、前記マグネシウム合金基板 (1) の前記凹部 (1 4) にも延伸するように形成される、

請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記マグネシウム合金基板 (1) の清浄は、有機酸と、陰イオン界面活性剤と、極性有機溶媒とを含む清浄溶液を前記マグネシウム合金基板 (1) に与えることにより行われる、

請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記有機酸は、乳酸、酢酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、クエン酸、リンゴ酸及びその組み合わせからなるグループから選択される、

請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記有機酸は、乳酸である、

請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記陰イオン界面活性剤は、ラウリル硫酸ナトリウム、イソアルキル硫酸ナトリウム、ラウリル P V E 硫酸ナトリウム、グリセロールモノラウレート硫酸ナトリウム、ポリグリセリン縮合リシノール酸エステルナトリウム塩、ラウリルスルホン酸塩ナトリウム、1 , 2 - アルキルリン酸及びその組み合わせからなるグループから選択される、

請求項 5 に記載の方法。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

前記陰イオン界面活性剤は、ラウリル硫酸ナトリウム、1, 2 - アルキルリン酸及びその組み合わせからなるグループから選択される、

請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記極性有機溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール及びその組み合わせからなるグループから選択される、

請求項 5 に記載の方法。

【請求項 11】

前記清浄溶液に含まれる有機酸と陰イオン界面活性剤の濃度範囲が、それぞれ、0.1 - 2 M と 0.001 - 0.01 M である、

10

請求項 5 に記載の方法。

【請求項 12】

前記清浄溶液に含まれる有機酸と陰イオン界面活性剤の濃度範囲が、それぞれ、0.4 - 0.7 M と 0.002 - 0.04 M である、

請求項 5 に記載の方法。

【請求項 13】

前記マグネシウム合金基板(1)の清浄は、更に、前記清浄溶液と前記マグネシウム合金基板(1)との反応により生成された残留物(2)を除去するための洗剤を使用することにより行われる、

請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 14】

前記洗剤は、水と、4より小さい炭素数を有するアルコールとからなるグループから選択される、

請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記洗剤は、水である、

請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記残留物(2)の除去は、300 - 360 KHz の範囲内の超音波周波数を前記洗剤に印加することにより補助される、

30

請求項 13 に記載の方法。

【請求項 17】

前記超音波周波数の印加は、300 - 360 KHz、150 - 180 KHz 及び 20 - 45 KHz を含む周波数の範囲内に調和振動技術により行われる、

請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記マグネシウム基板(1)の清浄は、300 - 360 KHz の範囲内の超音波周波数を前記洗剤に印加することにより補助される、

請求項 5 に記載の方法。

【請求項 19】

前記超音波周波数の印加は、300 - 360 KHz、150 - 180 KHz 及び 20 - 45 KHz を含む周波数の範囲内に調和振動技術により行われる、

40

請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記遷移層(3)の形成は、水と、フッ化物イオンと、アンモニウムイオンと、前記所定の金属のイオンと、ニッケルイオンとを含む遷移層の組成物を、前記マグネシウム合金基板(1)に与えることにより行われる、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】

前記遷移層(3)の形成は、300 - 360 KHz の範囲内の超音波周波数を前記遷移

50

層の組成物に印加することにより補助される、

請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記超音波周波数の印加は、300 - 360 KHz、150 - 180 KHz 及び 20 - 45 KHz を含む周波数の範囲内に調和振動技術により行われる、

請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記所定の金属のイオンは、亜鉛イオンである、

請求項 20 に記載の方法。

【請求項 24】

前記遷移層の組成物は、0 - 85 の温度範囲と 0.1 - 2 の pH 値範囲内に保持され

10

、
前記遷移層の組成物のフッ化物イオン、アンモニウムイオン、亜鉛イオン及びニッケルイオンの濃度範囲が、それぞれ、0.1 - 5 M、0.1 - 5 M、0.02 - 2 M 及び 0.05 - 2 M である、

請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記遷移層の組成物は、0 - 30 の温度範囲と 0.2 - 1.5 の pH 値範囲内に保持され、

前記遷移層の組成物のフッ化物イオン、アンモニウムイオン、亜鉛イオン及びニッケルイオンの濃度範囲は、それぞれ、0.7 - 1.4 M、0.5 - 0.9 M、0.12 - 0.25 M 及び 0.2 - 0.25 M である、

20

請求項 23 に記載の方法。

【請求項 26】

前記遷移層 (3) は、フッ化マグネシウム (MgF_2) を更に含む、

請求項 20 に記載の方法。

【請求項 27】

前記第一のニッケル系層 (4) は、主要な成分としてのニッケル及び前記所定の金属 (32) と、ドーパントとしてのリン (P) とを含む、

請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 28】

前記第一のニッケル系層 (4) の形成は、水と、フッ化物イオンと、アンモニウムイオンと、前記所定の金属のイオンと、ニッケルイオンと、次亜リン酸イオンと、C2 - C8 有機酸イオンを含む緩衝剤とを有する第一のニッケル系層の組成物を前記遷移層 (3) に与えることにより行われる、

請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

前記所定の金属のイオンは、亜鉛イオンである、

請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

前記第一のニッケル系層の組成物は、70 - 100 の温度範囲と 2 - 6.5 の pH 値範囲内に保持され、

40

前記第一のニッケル系層の組成物のフッ化物イオン、アンモニウムイオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、及び、C2 - C8 有機酸イオンを含む緩衝剤の濃度範囲は、それぞれ、0.1 - 5 M、0.1 - 5 M、0.02 - 2 M、0.02 - 2 M、0.05 - 1 M、及び、0.02 - 2 M である、

請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

前記第一のニッケル系層の組成物は、80 - 97 の温度範囲と 3 - 4.5 の pH 値範囲内に保持され、

50

前記第一のニッケル系層の組成物のフッ化物イオン、アンモニウムイオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、及び、C2 - C8有機酸イオンを含む緩衝剤の濃度範囲は、それぞれ、0.35 - 0.53 M、0.35 - 0.53 M、0.06 - 0.09 M、0.127 - 0.155 M、0.1 - 0.2 M、及び、0.07 - 0.1 Mである、

請求項29に記載の方法。

【請求項32】

前記第一のニッケル系層(4)の形成は、前記マグネシウム合金基板(1)の前記凹部(4)を部分的に充填するよう制御される、

請求項4に記載の方法。

10

【請求項33】

前記第一のニッケル系層(4)の形成は、無電解メッキ技術により形成される、

請求項1に記載の方法。

【請求項34】

前記マグネシウム合金基板(1)と前記遷移層(3)と前記第一のニッケル系層(4)との集合体に対しての熱処理は、140 - 250 の温度範囲内に行われる、

請求項1に記載の方法。

【請求項35】

前記熱処理の温度範囲は、170 - 190 である、

請求項34に記載の方法。

20

【請求項36】

前記マグネシウム合金基板(1)と前記遷移層(3)と前記第一のニッケル系層(4)との集合体に対しての熱処理を行う前に、無電解メッキ技術により、前記第一のニッケル系層(4)上に第二のニッケル系層(5)を形成する工程を更に含む、

請求項1に記載の方法。

【請求項37】

前記第二のニッケル系層(5)の形成は、水と、フッ化物イオンと、アンモニウムイオンと、ニッケルイオンと、次亜リン酸イオンと、ジエチレンアミン、エチレンジアミンまたはトリエチレントetraアミンを含むキレート剤と、C2 - C8有機酸イオンを含む緩衝剤とを有する第二のニッケル系層の組成物を前記第一のニッケル系層(4)に与えることにより行われる、

請求項36に記載の方法。

30

【請求項38】

前記C2 - C8有機酸イオンは、クエン酸イオンである、

請求項37に記載の方法。

【請求項39】

前記第二のニッケル系層の組成物は、70 - 100 の温度範囲と2 - 6.5のpH値範囲内に保持され、

前記第二のニッケル系層の組成物のフッ化物イオン、アンモニウムイオン、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、キレート剤、及び、緩衝剤の濃度範囲は、それぞれ、0.1 - 5 M、0.1 - 5 M、0.02 - 2 M、0.05 - 1 M、0.001 - 0.1 M、及び、0.02 - 2 Mである、

40

請求項37に記載の方法。

【請求項40】

前記第二のニッケル系層の組成物は、80 - 97 の温度範囲と3 - 5のpH値範囲内に保持され、

前記第二のニッケル系層の組成物のフッ化物イオン、アンモニウムイオン、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、キレート剤、及び、緩衝剤の濃度範囲は、それぞれ、0.35 - 0.53 M、0.35 - 0.53 M、0.13 - 0.15 M、0.1 - 0.2 M、0.005 - 0.01 M、及び、0.07 - 0.1 Mである、

50

請求項 37 に記載の方法。

【請求項 41】

前記マグネシウム合金基板(1)と前記遷移層(3)と前記第一のニッケル系層(4)との集合体に対して熱処理を行う前に、無電解メッキ技術により、前記第一のニッケル系層(4)上に第二のニッケル系層(5)を形成する工程を更に含む、

請求項 4 に記載の方法。

【請求項 42】

前記第一と第二のニッケル系層(4, 5)は、共に前記マグネシウム合金基板(1)の前記凹部に延伸するように制御される、

請求項 41 に記載の方法。

10

【請求項 43】

前記マグネシウム合金基板(1)と前記遷移層(3)と前記第一のニッケル系層(4)との集合体に対して熱処理を行う前に、電気メッキ法、無電解メッキ法、はけ塗り法及び粉体塗り法のうちの一つにより、前記第二のニッケル系層(5)上に第三のニッケル系層を形成する工程を更に含む、

請求項 36 に記載の方法。

【請求項 44】

前記第三のニッケル系層の形成は、フッ化物イオンと、アンモニウムイオンと、ニッケルイオンと、C2 - C8 有機酸イオンを含む緩衝剤とを有する第三のニッケル系層の組成物を前記第二のニッケル系層(5)に与えることにより行われる、

請求項 43 に記載の方法。

20

【請求項 45】

前記緩衝剤は、クエン酸である、

請求項 44 に記載の方法。

【請求項 46】

前記第三のニッケル系層の組成物は、25 - 70 の温度範囲と 0.5 - 5.0 の pH 値範囲内に保持され、

前記第三のニッケル系層の組成物のフッ化物イオン、アンモニウムイオン、ニッケルイオン、及び、C2 - C8 有機酸の濃度範囲は、それぞれ、0.1 - 5 M、0.1 - 5 M、0.1 - 2 M、及び、0.02 - 2 M である、

請求項 44 に記載の方法。

30

【請求項 47】

前記第三のニッケル系層の組成物は、40 - 60 の温度範囲と 1.5 - 3.0 の pH 値範囲内に保持され、

前記第三のニッケル系層の組成物のフッ化物イオン、アンモニウムイオン、ニッケルイオン、及び、C2 - C8 有機酸の濃度範囲は、それぞれ、1.75 - 2.1 M、1.75 - 2.1 M、1 - 1.3 M、及び、0.48 - 0.72 M である、

請求項 44 に記載の方法。

【請求項 48】

前記遷移層(3)を形成する前に、前記マグネシウム合金基板(1)を化学的に研磨する工程を更に含む、

請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 49】

前記マグネシウム合金基板(1)の化学研磨は、フッ化物イオンと、アンモニウムイオンと、硝酸イオンとを含む酸性溶液を前記マグネシウム合金基板(1)に与えることにより行われる、

請求項 48 に記載の方法。

【請求項 50】

表面処理が行われたマグネシウム(Mg)合金物であって、
マグネシウム合金基板(1)と、

50

前記マグネシウム合金基板(1)上に形成され、マグネシウムと、亜鉛(Zn)、コバルト(Co)、カドミウム(Cd)及びその合金からなるグループから選択される所定の金属とを有する固溶体の境界層と、

前記境界層上に形成される第一のニッケル系層(4)と、
を含む、
表面処理マグネシウム合金物。

【請求項51】

前記マグネシウムと前記所定の金属を含む固溶体の境界層は、前記所定の金属(32)、
、ニッケル及びリン(P)のうち少なくとも二つを含む金属間化合物を更に有し、

前記第一のニッケル系層(4)は、主要な成分としてのニッケル及び前記所定の金属(32)と、
ドーパントとしてのリンとを含む、

請求項50に記載の表面処理マグネシウム合金物。

10

【請求項52】

前記境界層の層厚に沿って前記境界層に含まれるニッケル対前記所定の金属(32)の濃度比が、前記マグネシウム合金基板(1)と前記境界層の界面から、前記第一のニッケル系層(4)と前記境界層の界面へ次第に増加する、

請求項50に記載の表面処理マグネシウム合金物。

【請求項53】

前記所定の金属(32)は、亜鉛である、

請求項50に記載の表面処理マグネシウム合金物。

20

【請求項54】

前記第一のニッケル系層(4)に隣接に形成される Ni_5Zn_{21} の固溶体を更に含む、

請求項53に記載の表面処理マグネシウム合金物。

【請求項55】

前記マグネシウム合金基板(1)は、六方稠密構造(HCP)結晶構造を有し、当該HCP結晶構造の粒界には、複数の凹部(14)が形成され、

前記境界層と前記第一のニッケル系層(4)は、前記マグネシウム合金基板(1)の前記凹部(14)に延伸する、

請求項50に記載の表面処理マグネシウム合金物。

30

【請求項56】

前記第一のニッケル系層(4)は、非晶質であり、ニッケルと、前記所定の金属(32)と、リンとを含む、

請求項50に記載の表面処理マグネシウム合金物。

【請求項57】

前記境界層は、20nm以上の厚みを有する、

請求項50に記載の表面処理マグネシウム合金物。

【請求項58】

前記第一のニッケル系層(4)上には、第二のニッケル系層(5)が形成される、

請求項50に記載の表面処理マグネシウム合金物。

40

【請求項59】

前記第二のニッケル系層(5)は、面心立方(FCC)構造を有するニッケルの結晶と、体心正方(BCT)構造を有するNiP合金と、非晶質のニッケルと、当該FCC及びBCT構造と当該非晶質のニッケルとの粒界にドーピングされるリン(P)とを含む、

請求項58に記載の表面処理マグネシウム合金物。

【請求項60】

前記第一のニッケル系層(4)は、表面と、当該表面からインデントされる凹部(16)とを有し、

前記第二のニッケル系層(5)は、前記第一のニッケル系層の前記凹部(16)に延伸する、

50

請求項 5 8 に記載の表面処理マグネシウム合金物。

【請求項 6 1】

前記第二のニッケル系層 (5) 上には、F C C 構造を有するニッケルの結晶を含む第三のニッケル系層が形成される、

請求項 5 8 に記載の表面処理マグネシウム合金物。

【請求項 6 2】

前記境界層は、H C P 構造を有する前記所定の金属 (3 2) の超微細結晶を含む、

請求項 5 0 に記載の表面処理マグネシウム合金物。

【請求項 6 3】

マグネシウム合金物の表面を処理するために用いる清浄溶液であって、

乳酸、酢酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、クエン酸又はリンゴ酸を有する有機酸と、陰イオン界面活性剤と、極性有機溶媒と、を含む、
清浄溶液。

10

【請求項 6 4】

前記有機酸は、乳酸である、

請求項 6 3 に記載の清浄溶液。

【請求項 6 5】

前記陰イオン界面活性剤は、ラウリル硫酸ナトリウム、イソアルキル硫酸ナトリウム、ラウリル P V E 硫酸ナトリウム、グリセロールモノラウレート硫酸ナトリウム、ポリグリセリン縮合リシノール酸エステルナトリウム塩、ラウリルスルホン酸塩ナトリウム、1 , 2 - アルキルリン酸及びその組み合わせからなるグループから選択される、

請求項 6 3 に記載の清浄溶液。

20

【請求項 6 6】

前記陰イオン界面活性剤は、ラウリル硫酸ナトリウム、1 , 2 - アルキルリン酸及びその組み合わせからなるグループから選択される、

請求項 6 5 に記載の清浄溶液。

【請求項 6 7】

前記極性有機溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール及びその組み合わせからなるグループからなるグループから選択される、

請求項 6 3 に記載の清浄溶液。

30

【請求項 6 8】

前記清浄溶液に含まれる前記有機酸と前記陰イオン界面活性剤の濃度範囲が、それぞれ、0 . 1 - 2 M と 0 . 0 0 1 - 0 . 0 1 M である、

請求項 6 3 に記載の清浄溶液。

【請求項 6 9】

前記清浄溶液に含まれる前記有機酸と前記陰イオン界面活性剤の濃度範囲が、それぞれ、0 . 4 - 0 . 7 M と 0 . 0 0 2 - 0 . 0 4 M である、

請求項 6 3 に記載の清浄溶液。

【請求項 7 0】

水と、フッ化物イオンと、アンモニウムイオンと、ニッケルイオンと、を含む、
表面処理溶液。

40

【請求項 7 1】

亜鉛イオンと、コバルトイオンと、カドミウムとを含む所定の金属のイオンを更に含む、
請求項 7 0 に記載の表面処理溶液。

【請求項 7 2】

前記所定の金属のイオンは、亜鉛イオンである、

請求項 7 1 に記載の表面処理溶液。

【請求項 7 3】

前記表面処理溶液の組成物が、0 . 1 - 2 の範囲の p H 値を有し、

50

前記表面処理溶液のフッ化物イオン、アンモニウムイオン、亜鉛イオン、及び、ニッケルイオンの濃度範囲が、それぞれ、0.1 - 5 M、0.1 - 5 M、0.02 - 2 M、及び、0.05 - 2 Mである、

請求項72に記載の表面処理溶液。

【請求項74】

前記表面処理溶液の組成物が、0.2 - 1.5の範囲のpH値を有し、

前記表面処理溶液のフッ化物イオン、アンモニウムイオン、亜鉛イオン、及び、ニッケルイオンの濃度範囲が、それぞれ、0.7 - 1.4 M、0.5 - 0.9 M、0.12 - 0.25 M、及び、0.2 - 0.25 Mである、

請求項72に記載の表面処理溶液。

10

【請求項75】

次亜リン酸イオンと、C2 - C8有機酸イオンを含む緩衝剤とを更に含む、

請求項71に記載の表面処理溶液。

【請求項76】

前記緩衝剤は、クエン酸である、

請求項75に記載の表面処理溶液。

【請求項77】

次亜リン酸イオンと、C2 - C8有機酸イオンを含む緩衝剤とを更に含む、

請求項72に記載の表面処理溶液。

【請求項78】

20

前記表面処理溶液の組成物が、2 - 6.5の範囲のpH値を有し、

前記表面処理溶液のフッ化物イオン、アンモニウムイオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、及び、C2 - C8有機酸の濃度範囲が、それぞれ、0.1 - 5 M、0.1 - 5 M、0.02 - 2 M、0.02 - 2 M、0.05 - 1、及び、0.02 - 2 Mである、

請求項77に記載の表面処理溶液。

【請求項79】

前記表面処理溶液の組成物が、3 - 4.5の範囲のpH値を有し、

前記表面処理溶液のフッ化物イオン、アンモニウムイオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、及び、C2 - C8有機酸の濃度範囲が、それぞれ、0.35 - 0.53 M、0.35 - 0.53 M、0.06 - 0.09 M、0.127 - 0.155 M、0.1 - 0.2、及び、0.07 - 0.1 Mである、

請求項77に記載の表面処理溶液。

30

【請求項80】

次亜リン酸イオンと、C2 - C8有機酸イオンと、ジエチレンアミン、エチレンジアミン、トリエチレントトラアミンおよびその組み合わせからなるグループから選択されるキレート剤と、を更に有する、

請求項70に記載の表面処理溶液。

【請求項81】

前記表面処理溶液の組成物が、2 - 6.5の範囲のpH値を有し、

前記表面処理溶液のフッ化物イオン、アンモニウムイオン、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、キレート剤、及び、有機酸の濃度範囲が、それぞれ、0.1 - 5 M、0.1 - 5 M、0.02 - 2 M、0.05 - 1 M、0.001 - 0.1、及び、0.02 - 2 Mである、

請求項80に記載の表面処理溶液。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マグネシウム合金基板の表面処理方法に関し、具体的に、マグネシウム合金基板上にニッケル系積層構造を形成する方法、この方法により形成される表面処理マグネ

50

シウム合金物、及び、この方法に用いる清浄溶液と表面処理溶液に関する。

【背景技術】

【0002】

マグネシウム合金は、軽量と高構造強度などの優れた特性を有するため、素材産業で重要な役割を果たしている。しかし、マグネシウム合金は、表面処理が必要であり、また、その表面処理が容易ではないため、効率的に大量生産されることが依然できない。具体的に言えば、第一は、マグネシウムとマグネシウム合金が化学的に活性的ものであり、また、通常大気下又はpH値が10より小さい場合でアニオンにより腐食されやすい。酸化マグネシウム層が腐食過程においてマグネシウム合金に形成される時に、形成された酸化マグネシウム層が緩んだ構造を有し、また、下部にある腐食されていないマグネシウム合金を有効的に覆うことができない。第二は、マグネシウム合金が16~40HREのような低値の硬度を有する。マグネシウム合金が腐食しやすい環境に使用される時に、マグネシウム合金の表面が破壊されやすく、また、マグネシウム合金が一層酷く腐食される。そのため、マグネシウム合金の耐食性が良くない。第三は、マグネシウムが六方稠密構造(HCP)の結晶構造を有し、また、リチウム(Li)、アルミニウム(Al)、亜鉛(Zn)、ジルコニウム(Zr)及びトリウム(Th)以外の金属と共に固溶体を形成することが困難である。そのため、マグネシウム合金の耐食性を改善し、又は、マグネシウム合金物を他のものに付着するために、十分な厚みを持つ保護被膜をマグネシウム合金物の表面に形成することが難しい。

10

【0003】

マグネシウム合金の耐食性を改善するために、特許文献1には、アルカリ溶液中において水酸化アルミニウムでマグネシウム又はマグネシウム合金物の表面に対して陽極酸化処理を行うことによりマグネシウム又はマグネシウム合金物に耐食性を与える方法が開示されている。しかし、その表面に形成された陽極酸化膜が該表面に密接に付着することができないので、陽極酸化膜の厚みは、この陽極酸化膜が前記表面から剥離することを避けるよう制限される。これにより、陽極酸化膜の靱性と強度が不十分になってしまう。

20

【0004】

特許文献2には、マグネシウム又はマグネシウム合金の表面に形成される陽極酸化膜と、この陽極酸化膜に形成される熱硬化性樹脂膜と、この熱硬化樹脂膜に真空蒸着法、イオンプレーティング法又はスパッタリング法により形成される導電性膜とを含む表面処理マグネシウム又はマグネシウム合金が開示されている。前述した特許文献1に開示されている方法と同様に、マグネシウム又はマグネシウム合金に形成される陽極酸化膜がこのマグネシウム又はマグネシウム合金に密接に付着することができない。また、熱硬化樹脂膜がマグネシウム又はマグネシウム合金の膨張係数より高い膨張係数を有するので、熱硬化樹脂膜が一定の期間後に破壊しやすい。よって、このようなものは、マグネシウム又はマグネシウム合金の長期間の耐食性を確保することができない。

30

【0005】

特許文献3には、マグネシウム合金製品に被膜を付着し、マグネシウム合金製品を脱脂し、高濃度アルカリ溶液でマグネシウム合金製品を清浄し、マグネシウム合金製品を酸洗いし、リン酸、フッ化物イオン及び酸性フッ化物ナトリウムを含む溶液にマグネシウム合金製品を浸すなどのステップを有する非電解プロセスが開示されている。前述した特許文献1に開示されている方法と同様に、マグネシウム合金製品に形成される被膜がこのマグネシウム合金製品に密接に付着することができない。よって、マグネシウム又はマグネシウム合金の長期間の耐食性を得ることができない。

40

【0006】

特許文献4には、マグネシウム又はマグネシウム合金部品の耐食性を改善するためのプロセスが開示されている。このプロセスは、表面処理剤によりマグネシウム又はマグネシウム合金部品の逐次的に処理するステップを有し、そのうち、表面処理剤は、合金部品上に第一層を形成するために用いるリン酸、第一層上に第二層を形成するために用いるアルカノールアミン又は脂肪族アミンなどを含むプリ処理剤と、防蝕剤とを有する。しかし、

50

表面処理剤により形成された第一層が結合水を有するので、イオンの移動が生じやすく、第一層がマグネシウム又はマグネシウム合金部品に密接に結合することができない。また、第二層が不安定な有機材料を含有する化学剤により形成されるので、マグネシウム又はマグネシウム合金部品が防蝕剤で逐次的に処理されても長期間の耐食性を得ることができない。

【0007】

特許文献5には、マグネシウム合金の耐食性と塗膜密着性を改善するために酸化バナジウム又は酸化セリウムを有する化成被覆剤でマグネシウム合金を処理する方法が開示されている。しかし、前述した特許文献1に開示されている方法と同様に、マグネシウム合金に形成される被膜が該マグネシウム合金に密接に付着することができない。よって、マグネシウム合金の長期間の耐食性を得ることができない。

10

【0008】

特許文献6には、超音波処理の補助によりマグネシウム又はマグネシウム合金からなる物体に下部被膜を形成し、そして、この下部被膜上に上部被膜を形成するプロセスが開示されている。下部被膜は、上部被膜と比べるともっとノーブルな金属(Nobel Metal)からなっても良い。しかし、下部被膜と上部被膜を含む被膜が一時的に耐食的である。下部被膜が銅などの貴金属からなるので、同様にその物体に密接に付着することが難しく、また、マグネシウム合金と反応し内部マイクロセル効果(Internal Microcell Effect)を誘発しやすい。よって、被膜により提供される耐食性が著しく低下し、また、マグネシウム合金の長期間の耐食性を得ることもできない。

20

【0009】

特許文献7には、少なくとも一つの重合可能なシリコン成分と、少なくとも一つのアミン含有シラン接着促進剤と、少なくとも一つの充填剤とを含むシリコン組成物が開示されている。このシリコン組成物は、マグネシウム合金部品を他のマグネシウム合金部品又は基板に付着するための接着剤としての機能を有する。しかし、硬化された後のシリコン組成物の硬度が低く、また、この組成物より形成される被膜が破裂に敏感であるので、形成された被膜がマグネシウム合金に密接に結合することができない。従って、そのような被膜を有するマグネシウム合金が他のマグネシウム部品又は基板に十分に付着することができず、また、マグネシウム合金部品の長期間の耐食性を得ることもできない。

30

【0010】

ゆえに、マグネシウム又はマグネシウム合金に耐食性のある被膜を形成し、且つ、このマグネシウム又はマグネシウム合金にしっかりと付着することができ、これにより、マグネシウム又はマグネシウム合金の耐食性を十分に改善できる方法が当業界で依然要求されている。

【特許文献1】米国特許第4,551,211号

【特許文献2】米国特許第4,770,946号

【特許文献3】米国特許第5,683,522号

【特許文献4】米国特許第6,787,192号

【特許文献5】米国特許第6,755,918号

【特許文献6】米国特許第6,669,997号

【特許文献7】米国特許第6,645,339号

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、マグネシウム合金基板にニッケル系積層構造を形成する方法、この方法により形成される表面処理マグネシウム合金物、及び、この方法に用いられる清浄溶液と表面処理溶液を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の一側面によれば、マグネシウム(Mg)合金基板にニッケル系の積層構造を形

50

成する方法が提供される。この方法は、(a) Zn、Co、Cd 及びそれらの合金を含む所定の金属の結晶とニッケルの結晶を有する遷移層をマグネシウム合金基板に形成するステップと、(b) 第一のニッケル系層を遷移層に形成するステップと、(c) 遷移層とマグネシウム合金基板の界面にマグネシウム固溶体と所定の金属を有する境界層を形成するよう、マグネシウム合金基板と遷移層と第一のニッケル系層からなる集合体に対して熱処理を行うステップとを有する。

【0013】

本発明の他の側面によれば、表面処理マグネシウム合金物が提供される。このマグネシウム合金物は、マグネシウム合金基板と、マグネシウム合金基板に形成され、Zn、Co、Cd 又はそれらの合金を含む所定の金属及びマグネシウム固溶体を有する境界層と、境界層に形成される第一のニッケル系層とを含む。

10

【0014】

本発明の他の側面によれば、マグネシウム合金物の表面を処理するために用いられる清浄溶液が提供される。この清浄溶液は、乳酸、酢酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、クエン酸又はリンゴ酸を有する有機酸と、陰イオン界面活性剤と、極性有機溶媒とを含む。

【0015】

また、本発明の他の側面によれば、水と、フッ化物イオンと、アンモニウムイオンと、ニッケルイオンとを含む表面処理溶液が提供される。

【発明の効果】

20

【0016】

本発明は、マグネシウム合金基板上にニッケル系積層構造を形成する方法、この方法により形成される表面処理マグネシウム合金物、及び、この方法に用いられる清浄溶液と表面処理溶液を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

次に、添付した図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態を詳細に説明する。

【0018】

本発明の好適な一実施例により、マグネシウム合金基板にニッケル系の積層構造を形成する方法は、(a) Zn、Co、Cd 又はそれらの合金を含む所定の金属の結晶とニッケルの結晶を有する遷移層をマグネシウム合金基板に形成するステップと、(b) 第一のニッケル系層を遷移層に形成するステップと、(c) 遷移層とマグネシウム合金基板の界面にマグネシウム固溶体と所定の金属を有する境界層を形成するよう、この界面における所定の金属とマグネシウムの液相(例えば、溶融体)を形成可能な温度で、マグネシウム合金基板と遷移層と第一のニッケル系層からなる集合体に対して熱処理を行うステップとを含む。

30

【0019】

図1を参照する。好適な一実施例において、マグネシウム合金基板1は、HCP結晶構造を有するマグネシウム合金固溶体11と、固溶体11の粒界12に存在する複数の金属間化合物とを有する。

40

【0020】

図2乃至図5を参照する。粒界12が緩んだ構造を有し、また、金属間化合物が結合欠陥と酷い腐食を起こしやすい相対的に高い表面エネルギーを有するので、好ましくは、マグネシウム合金基板に遷移層3と第一のニッケル系層4を形成する前に、マグネシウム合金基板に複数の凹部14を形成するよう金属間化合物を少なくとも複数の的に除去する。他の好適な実施例において、遷移層3と第一のニッケル系層がリベットのように凹部14に延伸し、これにより、マグネシウム合金基板1と遷移層3との間の接触領域が大きくなり、また、遷移層3とマグネシウム合金基板1との間の結合強度が強くなる。

【0021】

好ましくは、マグネシウム合金基板1に遷移層13を形成する前に、マグネシウム合金

50

基板 1 を清浄し、HCP 結晶構造をマグネシウム合金基板 1 の固溶体 1 1 の外表面 1 3 に露出させる。

【0022】

より好ましくは、マグネシウム合金基板 1 の清浄がマグネシウム合金基板 1 に清浄溶液を与えることにより行われ、この清浄溶液が有機酸 (Organic Acid)、陰イオン界面活性剤 (Anionic Surfactant) 及び極性有機溶媒 (Polar Organic Solvent) を含む。清浄溶液は、残留物 2 を生成するよう粒界 1 2 に存在する金属間化合物と反応する。最も好ましくは、マグネシウム合金基板 1 の清浄がマグネシウム合金基板 1 に凹部 1 4 を生成するよう洗剤で残留物 2 をマグネシウム合金基板 1 から除去する洗いステップを更に含み、これにより、残留物の実質的にないマグネシウム合金基板 1 の表面を生成することができる。

10

【0023】

本発明に係わる方法による処理に適用するマグネシウム合金基板 1 の実施例が制限されない。例えば、Al、Zn、Zr、Li、Th、Mn 又はこれらの合金を含む所定の金属と安定なマグネシウム固溶体 1 1 からなるマグネシウム合金基板 1 であっても良い。また、マグネシウム合金基板 1 の可能な実施例は、AZ31B、AZ61A、ZK60A、LA141A、HM21A、HK31A 及び EZ33A を含んでも良いが、これらに限られない。好適な一実施例において、マグネシウム合金基板 1 におけるマグネシウム含有量が 83wt% 以上である。

【0024】

清浄溶液の有機酸が粒界 1 2 に存在する金属間化合物を除去するために用いられる。しかし、このような有機酸は、乳酸 (Lactic Acid)、酢酸 (Acetic Acid)、シュウ酸 (Oxalic Acid)、コハク酸 (Succinic Acid)、アジピン酸 (Adipic Acid)、クエン酸 (Citric Acid) 又はリンゴ酸 (Malic Acid) を含むものに限られない。好ましくは、有機酸が乳酸であり、また、形成された残留物 2 が乳酸マグネシウムと、マグネシウムと共に固溶体 1 1 を生成する金属の乳酸物を含む。

20

【0025】

陰イオン界面活性剤が疎水性分子をより疎水的にさせるために用いられる。このような陰イオン界面活性剤は、ラウリル硫酸ナトリウム (Sodium Lauryl Sulfate)、イソアルキル硫酸ナトリウム (Sodium Iso-alkyl Sulfate)、ラウリル PVE 硫酸ナトリウム (Sodium Lauryl Polyvinylether Sulfate)、グリセロールモノラウレート硫酸ナトリウム (Sodium Glycerol Monolaurate Sulfate)、ポリグリセリン縮合リシノール酸エステルナトリウム塩 (Polyglycerol Esters Of Interesterified Acid Sodium Salt)、ラウリルスルホン酸塩ナトリウム (Sodium Lauryl Sulfonate) 又は 1, 2 - アルキルリン酸 (1, 2 - alkyl Phosphate) を含むが、これらに限られない。好ましくは、陰イオン界面活性剤が、ラウリルスルホン酸塩ナトリウムと 1, 2 - アルキルリン酸とを含む。

30

40

【0026】

他の好適な実施例において、清浄溶液に含まれる極性有機溶媒は、有機酸により溶解される残留物 2 の溶出速度を減少するために使用される。従って、残留物 1 2 が除去される前における所定の期間内で粒界 1 2 に残留することができ、これにより、粒界 1 2 までのエッチング深度と金属間化合物の溶出速度の制御を可能にする。好適な一実施例において、エッチング深度の好ましい範囲が 5 - 10 μm である。極性有機溶媒は、メタノール (Methanol)、エタノール (Ethanol)、プロパノール (Propanol) 又はイソプロパノール (Isopropanol) を含むが、これらに限られない。

【0027】

他の好適な実施例において、マグネシウム合金基板 1 は、Mg と Al の固溶体より作ら

50

れ、このMgとAlの固溶体の粒界にMg₁₇Al₁₂超微細結晶が存在する。清浄溶液は、乳酸、イソプロパノール(Isopropanol)及び陰イオン界面活性剤を含む。また、形成された残留物2は、乳酸マグネシウムと乳酸アルミニウムを含む。

【0028】

好適の一実施例において、清浄溶液内に含まれる有機酸と陰イオン界面活性剤の濃度範囲が、それぞれ、0.1 - 2 Mと0.001 - 0.01 Mである。より好ましくは、清浄溶液内に含まれる有機酸と陰イオン界面活性剤の濃度範囲が、それぞれ、0.4 - 0.7 Mと0.002 - 0.004 Mである。最も好ましくは、清浄溶液内に含まれる有機酸と陰イオン界面活性剤の濃度範囲が、それぞれ、0.5 - 0.6 Mと0.0025 - 0.0035 Mである。

10

【0029】

他の好適な実施例において、マグネシウム合金基板1の清浄は、300 - 360 KHzの超音波周波数を清浄溶液に与えることにより行われる。超音波周波数は、300 - 360 KHz、150 - 180 KHz又は20 - 45 KHzを含む周波数範囲内で調和振動技術により発生される。

【0030】

又は、マグネシウム合金基板1の清浄は、まず、外表面13の疎水性分子を除去するよう、陰イオン界面活性剤と極性有機溶媒を含む第一の清浄溶液をマグネシウム合金基板1に与え、次に、金属間化合物を溶解するよう、有機酸と極性有機溶媒を含む第二の清浄溶液を使うことにより行われる。

20

【0031】

好適な一実施例において、洗剤は、水と、炭素数が4より小さいアルコールとを含む。より好ましくは、洗剤は水である。他の好適な実施例において、残留物2の除去は、300 - 360 KHzの超音波周波数を洗剤に与えることにより行われる。超音波周波数は、300 - 360 KHz、150 - 180 KHz又は20 - 45 KHzを含む周波数範囲で調和振動技術により発生される。

【0032】

熱処理中に遷移層3の構造強度を更に向上するために、遷移層3に含まれる所定の金属32は、ニッケルの原子半径と同じ原子半径を有する。より好ましくは、所定の金属がZnである。

30

【0033】

遷移層3は、第一のニッケル系層4を形成するための触媒層として機能する。よって、厚い遷移層3は不要である。好適な一実施例において、遷移層3の厚み範囲が20 - 200 nmであり、より好ましくは、30 - 100 nmであり、最も好ましくは、40 - 60 nmである。

【0034】

好適な一実施例において、遷移層3の形成は、遷移層の組成物をマグネシウム合金基板1に印加することにより行われる。遷移層の組成物は、水、フッ化物イオン、アンモニウムイオン、所定の金属イオン又はニッケルイオンを含む。

【0035】

他の好適な実施例において、所定の金属イオンが亜鉛イオンであるときに、遷移層の組成物は、0 - 85 °Cの温度範囲と0.1 - 2のpH値範囲内に保持される。フッ化物イオン、アンモニウムイオン、亜鉛イオン及びニッケルイオンの濃度範囲が、それぞれ、0.1 - 5 M、0.1 - 5 M、0.02 - 2 M及び0.05 - 2 Mである。より好ましくは、遷移層の組成物が0 - 30 °Cの温度範囲と0.2 - 1.5のpH値範囲内に保持され、また、フッ化物イオン、アンモニウムイオン、亜鉛イオン及びニッケルイオンの濃度範囲が、それぞれ、0.7 - 1.4 M、0.5 - 0.9 M、0.12 - 0.25 M及び0.2 - 0.25 Mである。最も好ましくは、遷移層の組成物が20 - 25 °Cの温度範囲と0.5 - 1のpH値範囲内に保持され、また、フッ化物イオン、アンモニウムイオン、亜鉛イオン及びニッケルイオンの濃度範囲が、それぞれ、0.9 - 1.2 M、0.65 - 0.75

40

50

M、0.16 - 0.2 M 及び 0.22 - 0.24 M である。

【0036】

図4と図5を参照する。所定の金属32がZnであるときに、マグネシウム合金基板1に形成された遷移層2は、好ましくは、Ni結晶31、Zn結晶32とフッ化物マグネシウム(MgF₂)33を含む。遷移層3に含まれるMgF₂33が遷移層3に第一のニッケル系層4を形成する時に取り替えられる。よって、第一のニッケル系層4の一部がマグネシウム合金基板1の残留物のない表面15に直接形成される。

【0037】

好ましくは、マグネシウム合金基板1の凹部14を部分的に充填するよう第一のニッケル系層4の形成を制御する。他の好適な実施例において、第一のニッケル系層4の厚み範囲が2 - 10 μmであり、より好ましくは3 - 8 μmであり、最も好ましくは4 - 6 μmである。

10

【0038】

また、他の好適な実施例において、第一のニッケル系層4の形成は無電解メッキ法により行われる。好適の一実施例において、第一のニッケル系層4には、ニッケルと所定の金属32が主要な成分とされ、リン(P)がドーパントとしてドーピングされる。

【0039】

好適な一実施例において、第一のニッケル系層4の形成は、第一のニッケル系層の組成物を遷移層3に与えることにより行われる。第一のニッケル系層の組成物は、水、フッ化物イオン、アンモニウムイオン、所定の金属イオン、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、及び、C2 - C8有機酸イオンを含むバッファを有する。即ち、第一のニッケル系層の組成物は、次亜リン酸イオンと緩衝剤を遷移層の組成物に添加することにより形成される。

20

【0040】

他の好適な実施例において、所定の金属イオンが亜鉛イオンであるときに、第一のニッケル系層の組成物は、70 - 100 の温度範囲と2 - 6.5のpH値範囲内に保持される。フッ化物イオン、アンモニウムイオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、C - C8有機酸イオンの濃度は、それぞれ、0.1 - 5 M、0.1 - 5 M、0.02 - 2 M、0.02 - 2 M、0.05 - 1 M、及び、0.02 - 2 Mである。より好ましくは、第一のニッケル系層の組成物が80 - 97 の温度範囲と3 - 4.5のpH値範囲内に保持され、また、フッ化物イオン、アンモニウムイオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、C - C8有機酸イオンの濃度は、それぞれ、0.35 - 0.53 M、0.35 - 0.53 M、0.06 - 0.09 M、0.127 - 0.155 M、0.1 - 0.2 M、及び、0.07 - 0.1 Mである。最も好ましくは、第一のニッケル系層の組成物が90 - 95 の温度範囲と3.5 - 4のpH値範囲内に保持され、また、フッ化物イオン、アンモニウムイオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、C - C8有機酸イオンの濃度は、それぞれ、0.4 - 0.5 M、0.4 - 0.5 M、0.07 - 0.08 M、0.135 - 0.145 M、0.14 - 0.16 M、及び、0.08 - 0.09 Mである。

30

【0041】

他の好適な実施例において、マグネシウム合金基板1と遷移層3と第一のニッケル系層4からなる集合体の熱処理は、140 - 250 の温度範囲内に行われる。より好ましくは、その温度範囲が170 - 190 である。最も好ましくは、マグネシウム合金基板1と遷移層3と第一のニッケル系層4からなる集合体の熱処理が、まず、約150 / hrの加熱速度で約180 に加熱し、この温度に60分間保持し、次に、約170 - 190 の温度範囲に60分間保持し、それから、約 - 150 / hrの冷却速度で室温まで冷却することにより行われる。

40

【0042】

図6と図7を参照する。マグネシウム合金基板1と遷移層3と第一のニッケル系層4からなる集合体が境界層52を形成するために熱処理されるときに、遷移層3にあるニッケ

50

ル結晶 3 1 と所定の金属結晶 3 2 がマグネシウム合金基板 1 に浸透し、遷移層 3 とマグネシウム合金基板の界面に所定の金属 3 2 とマグネシウム固溶体を形成する。また、遷移層 3 にあるニッケル結晶 3 1 と所定の金属結晶 3 2 が第一のニッケル系層 4 にも浸透し、遷移層 3 と第一のニッケル系層の界面に Ni と Mg の固溶体を形成する。その後、境界層 5 2 が形成される。境界層 5 2 は、そのように形成された所定の金属とマグネシウム固溶体を含み、この固溶体は、HCP 結晶構造を有する。さらに、所定の金属 3 2、Ni 及び P のうち、少なくとも二つを含む金属間化合物が境界層 5 2 に形成される。

【0043】

他の好適な実施例において、境界層 5 2 にあるニッケル対所定の金属 3 2 の濃度比が、境界層 5 2 の層厚に沿って、マグネシウム合金基板 1 と境界層 5 2 の界面から境界層 5 2 と第一のニッケル系層 4 の界面へ次第に増加する。より好ましくは、境界層 5 2 は、マグネシウム合金基板 1 に密接に結合するために 20 nm 以上の厚みを有する。

【0044】

他の好適な実施例において、境界層 5 2 に含まれる所定の金属 3 2 は亜鉛であり、また、境界層 5 2 は、第一のニッケル系層 4 に隣接するように配置される Ni₅₁Zn₂₁ の固溶体を有する。

【0045】

より好ましくは、遷移層の組成物にあるイオンと第一のニッケル系層の組成物にあるイオンの濃度及び熱処理温度が、境界層 5 2 に HCP 結晶構造を有する所定の金属 3 2 の超微細結晶を更に含ませるように適当に制御され、これにより、転位欠陥の発生を避けることができる。

【0046】

好適な一実施例において、第一のニッケル系層 4 に含まれる所定の金属 3 2 が亜鉛であるときに、形成された第一のニッケル系層 4 が P をドーピングする非晶質 Ni-Zn 合金であり、はんだ付け技術により他の物体に直接溶接されることができる。他の実施例において、第一のニッケル系層 4 に含まれる所定の金属 3 2 がコバルトであるときに、第一のニッケル系層が P をドーピングした非晶質の Ni-Co 合金である。形成された第一のニッケル系層 4 は、高硬度と低内部応力を有するのみならず、良い耐食性も有する。同様に、第一のニッケル系層 4 に含まれる所定の金属 3 2 が Cd であるときに、第一のニッケル系層 4 が P をドーピングした非晶質 Ni-Cd 合金である。形成された第一のニッケル系層 4 は、はんだ付け技術により他の物体に直接溶接されることもできる。

【0047】

図 8 と図 9 を参照する。他の好適な実施例において、第二のニッケル系層 5 が、マグネシウム合金基板 1 と遷移層 2 と第一のニッケル系層 4 からなる集合体に対しての熱処理を行う前に、無電解メッキ技術により第一のニッケル系層 4 上に形成される。

【0048】

より好ましくは、第二のニッケル系層 5 は、面心立方 (FCC) 構造を有する Ni 結晶と、体心正方 (BCT) 構造を有する NiP 合金と、非晶質 Ni と、非晶質 Ni と FCC または BCC 構造との粒界にドーピングされた P とを含む。更に好ましくは、第一と第二のニッケル系層 4、5 の形成が、第一と第二のニッケル系層 4、5 をマグネシウム合金基板 1 の凹部 1 4 に延長させる方式により制御される。最も好ましくは、第一のニッケル系層 4 は、凹部 1 6 を含む表面を有し、第二のニッケル系層 5 は、第一のニッケル系層 4 のその表面にある凹部 1 6 に延伸する。

【0049】

他の好適な実施例において、第二のニッケル系層 5 の形成は、第二のニッケル系層の組成物を第一のニッケル系層 4 に与えることにより行われる。

【0050】

他の好適な実施例において、第一のニッケル系層 4 に第二のニッケル系層 5 を形成するのは、無電解メッキ技術により行われる。

【0051】

より好ましくは、第二のニッケル系層の組成物が、水と、フッ化物イオンと、アンモニウムイオンと、ニッケルイオンと、次亜リン酸イオンと、キレート剤と、緩衝剤とを含み、このキレート剤がジエチレンアミン、エチレンジアミン及びトリエチレンテトラアミンを含み、この緩衝剤がC2 - C8有機酸イオンを含む。更に好ましくは、C2 - C8有機酸イオンがクエン酸塩イオンである。

【0052】

好適な一実施例において、第二のニッケル系層の組成物は、70 - 100 の温度範囲と2 - 6.5のpH値範囲内に保持される。フッ化物イオン、アンモニウムイオン、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、キレート剤及び緩衝剤の濃度範囲は、それぞれ、0.1 - 5 M、0.1 - 5 M、0.02 - 2 M、0.05 - 1 M、0.001 - 0.1 M及び0.02 - 2 Mである。より好ましくは、第二のニッケル系層の組成物が、80 - 97 の温度範囲と3 - 5のpH値範囲内に保持され、フッ化物イオン、アンモニウムイオン、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、キレート剤及び緩衝剤の濃度範囲が、それぞれ、0.35 - 0.53 M、0.35 - 0.53 M、0.13 - 0.15 M、0.1 - 0.2 M、0.005 - 0.1 M及び0.07 - 0.1 Mである。最も好ましくは、第二のニッケル系層の組成物が、90 - 95 の温度範囲と3.2 - 4のpH値範囲内に保持され、フッ化物イオン、アンモニウムイオン、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、キレート剤及び緩衝剤の濃度範囲が、それぞれ、0.4 - 0.5 M、0.4 - 0.5 M、0.135 - 0.145 M、0.14 - 0.16 M、0.006 - 0.008 M及び0.08 - 0.09 Mである。

【0053】

第二のニッケル系層の組成物の前記最も好ましい実施例が応用されるときに、第二のニッケル系層5は、相対的に低いpH値の原因で相対的に高いリン含有量を有する。第二のニッケル系層5にドーピングされたリンの存在は、第二のニッケル系層5にドーピングされた水素の量を減少させる。よって、熱処理中に第二のニッケル系層5からの水素フリーラジカルの放出による好ましくない圧縮応力を抑えることができる。また、無電解メッキ技術により第一のニッケル系層4を形成した後に、大量の結晶が第一のニッケル系層4の表面に形成され、これは、第一のニッケル系層4の表面活性を向上し、また、第二のニッケル系層5の密度と強度も向上する。第二のニッケル系層5を形成するための無電解メッキプロセスに、電子が次亜リン酸イオンの反応により放出され、第一のニッケル系層4の表面に付着し、第一のニッケル系層4の表面に負電荷を与える。小分子アミンのような陽イオンキレート剤が第二のニッケル系層の組成物にあるニッケルイオンとキレートし、それは、キレートNi化合物の、第一のニッケル系層4の負電荷のある表面への移動速度を増加させる。また、高い移動速度は、第二のニッケル系層5の内部引張応力も向上する。

【0054】

マグネシウム合金基板1が25 - 30 $\mu\text{m} / (\text{m} \times \quad)$ の熱膨張係数を有し、また、第二のニッケル系層5が15 - 15 $\mu\text{m} / (\text{m} \times \quad)$ の熱膨張係数を有するので、マグネシウム合金基板1からの第二のニッケル系層5の剥離が生じる可能性がある。しかし、第二のニッケル系層5にある相対的に高い内部引張応力は、前記剥離の発生を避けることができる。

【0055】

他の好適な実施例において、表面処理マグネシウム合金基板1の硬度、耐食性、輝度を強化するために、第三のニッケル系層が電気メッキ、無電解メッキ、はけ塗りまたは粉体塗りにより第二のニッケル系層5上に形成される。より好ましくは、第三のニッケル系層は、FCC構造を有するニッケル結晶を含む。

【0056】

他の好適な実施例において、第二のニッケル系層5に第三のニッケル系層を形成するのが、第三のニッケル系層の組成物を第二のニッケル系層5に与えることにより行われる。第三のニッケル系層の組成物は、フッ化物イオン、アンモニウムイオン、ニッケルイオン、及び、C2 - C8有機酸イオンを含む緩衝剤を有する。より好ましくは、緩衝剤がクエ

10

20

30

40

50

ン酸塩イオンである。

【0057】

他の好適な実施例において、第三のニッケル系層の組成物は、25 - 70 の温度範囲と0.5 - 5.0のpH値範囲内に保持される。フッ化物イオン、アンモニウムイオン、ニッケルイオン、C2 - C8有機酸イオンの濃度が、それぞれ、0.1 - 5 M、0.1 - 5 M、0.1 - 2 M、0.02 - 2 Mである。より好ましくは、第三のニッケル系層の組成物が、40 - 60 の温度範囲と1.5 - 3.0のpH値範囲内に保持され、フッ化物イオン、アンモニウムイオン、ニッケルイオン、C2 - C8有機酸イオンの濃度が、それぞれ、1.75 - 2.1 M、1.75 - 2.1 M、1 - 1.3 M、0.48 - 0.72 Mである。最も好ましくは、第三のニッケル系層の組成物が、45 - 55 の温度範囲と2 - 3のpH値範囲内に保持され、フッ化物イオン、アンモニウムイオン、ニッケルイオン、C2 - C8有機酸イオンの濃度が、それぞれ、1.8 - 2 M、1.8 - 2 M、1.1 - 1.2 M、0.56 - 0.64 Mである。

10

【0058】

他の好適な実施例において、第三のニッケル系層は、1 - 10 A / dm² の電流密度で電気メッキにより形成される。より好ましくは、その電流密度の範囲が2 - 3 A / dm² である。

【0059】

好適な一実施例において、本発明の表面処理溶液が水、フッ化物イオン、アンモニウムイオン、ニッケルイオンを含む。導電アニオンとしてフッ化物イオンの使用は、マグネシウム金基板1の腐食を防止することができる。また、フッ化物イオンが相対的に小さいイオン半径及び相対的に高い負電気と伝導率を有する。表面処理溶液は、遷移層の組成物、第一、第二と第三のニッケル系層の組成物を形成するために使用される。好適な一実施例において、表面処理溶液が亜鉛イオン、コバルトイオン、カドミウムイオンを有する所定の金属イオンを更に含むときに、形成された表面処理溶液が遷移層の組成物を形成するための溶液とされても良い。他の好適な実施例において、表面処理溶液が次亜リン酸イオン、C2 - C8有機酸イオンを含む緩衝剤、前記のような所定の金属イオンを更に含むときに、形成された溶液が第一のニッケル系層の組成物を形成するための溶液とされても良い。また、他の好適な実施例において、表面処理溶液が次亜リン酸イオン、C2 - C8有機酸イオンを含む緩衝剤、前述したような所定の金属イオン、前記のようなキレート剤を更に含むときに、形成された溶液が第二のニッケル系層の組成物を形成するための溶液とされても良い。

20

30

【0060】

より好ましくは、表面処理溶液が1,4 - ブチンジオールとクマリンのような無硫黄光沢剤を含み、硫黄による腐食を防止する。また、表面処理溶液がニッケルイオンのキレート剤としてのアンモニウムイオンを含み、これにより、表面処理溶液のフッ化物ニッケルの溶解度を向上することができる。

【0061】

マグネシウム合金基板1の孔隙が、マグネシウム合金基板1を清浄するときに露出されることができる。好適な一実施例においてマグネシウム合金基板1は、遷移層3を形成する前に化学的に研磨されても良い。より好ましくは、マグネシウム合金基板に対して化学研磨を行った後に、マグネシウム合金基板1に対して清浄工程を再び行う。他の実施例において、マグネシウム合金基板1の化学研磨は、酸性溶液をマグネシウム合金基板に与えることにより行われた。酸性溶液は、フッ化物イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオンを含む。より好ましくは、酸性溶液にあるフッ化物イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオンの濃度範囲が、それぞれ、50 - 70 cc / l、30 - 50 g / l、30 - 50 g / lである。フッ化物イオンは、フッ化酸、フッ化アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウムを含むフッ化物源から提供されてもよい。硝酸イオンは、硝酸、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウムを含む硝酸源から提供されてもよい。アンモニウムイオンは、フッ化アンモニウム、硝酸アンモニウムを含むアンモニウム源から提供され

40

50

ても良い。更に好ましくは、マグネシウム合金基板1の化学研磨処理は、300 360 KHzである超音波周波数を清浄溶液に与えることにより行われる。超音波周波数は、300 - 360 KHz、150 - 180 KHz又は20 - 45 KHzを含む周波数範囲内で調和振動技術により発生される。

【0062】

また、本発明の好適な実施例によれば、清浄用組成物、化学研磨用組成物、遷移層の組成物、第一のニッケル系層の組成物、第二のニッケル系層の組成物及び第三のニッケル系層の組成物を含む本発明のすべての組成物は、フッ化物イオンを含み、また、同様な基本配合も有する。本発明の方法において、ただ一つの洗いステップが残留物2の除去に求められるが、従来技術において、数多くの洗いステップが無電解メッキまたは電気メッキに要求される。従って、マグネシウム合金基板1を他の物体に付着するときの洗いステップによる悪影響を避けることができる。

10

【0063】

本発明の前記組成物にあるフッ化物イオンを提供するためのフッ化物源は、フッ化物酸、フッ化アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化亜鉛、フッ化ニッケルを含むが、これらに限られない。前記組成物にあるアンモニウムイオンを提供するためのアンモニウム源は、フッ化アンモニウム、次亜リン酸アンモニウムを含むが、これらに限られない。前記組成物にある亜鉛イオンを提供するための亜鉛源は、炭酸亜鉛、水酸化亜鉛、次亜リン酸亜鉛を含むが、これらに限られない。前記組成物にあるニッケルイオンを提供するためのニッケル源は、水酸化ニッケル、フッ化ニッケル、クエン酸ニッケル、次亜リン酸ニッケルを含むが、これらに限られない。前記組成物にある次亜リン酸イオンを提供するための次亜リン酸源は、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウムカリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸アンモニウムを含むが、これらに限られない。また、C2 - C8有機酸イオンを提供するためのC2 - C8有機酸源は、乳酸、コハク酸、リング酸、シユウ酸を含む。

20

【0064】

なお、それぞれのイオンの提供源は、それぞれの組成物による所望の効果に基づいて決定される。例えば、次亜リン酸イオンの存在が電気メッキセル(Electroplating Cell)に対してのクラックダウン(Crack Down)を引き起こしやすいため、その存在が遷移層の組成物には避けられるべきである。よって、遷移層の組成物において、次亜リン酸亜鉛または次亜リン酸ニッケルの存在は避けられるべきである。また、亜鉛イオンなどの金属イオンの存在が第二と第三のニッケル系層の組成物には避けられるので、フッ化亜鉛の存在がこれらの組成物に避けられるべきである。

30

【0065】

また、前記組成物に与える振動周波数については、例えば、前記組成物を有する容器に超音波を与えること、当該容器に超音波プローブ(Sonicator Probe)を置くこと、または、当該容器に超音波発生器(Ultrasonicator)を置くことにより実現されるが、これらの方法に限られない。

【0066】

実施例

40

実施例に用いる化学物質

- 1、ジエチレントライアミン：100%の液体、製品番号111-40-1、Aldrich社の市販品。
- 2、炭酸ニッケル：27wt%のニッケル含有量、製品番号123987A1、奥野製薬工業株式会社の市販品。
- 3、ラウリルスルホン酸ナトリウム：製品番号151-21-3、Fluka社の市販品。
- 4、クマリン：製品番号2543、Merck社の市販品。
- 5、実施例に用いるマグネシウム合金基板の組成物と性質は、以下通りである。

【0067】

50

【表 1】

マグネシウム合金 基板	マグネシウム含有 量 (wt%)	(主)ドーブ金属と その含有量	(副)ドーブ金属と その含有量	性質
AZ31B	94.7%	Al (3wt%)	Zn (1wt%)	T7、溶液 熱処理済み 安定化
AZ61A	91.0%	Al (6wt%)	Zn (1wt%)	T7、溶液 熱処理済み 安定化
ZK60A	93.6%	Zn (6wt%)	Zr (0.4wt%)	T7、溶液 熱処理済み 安定化
LA141A	83.3%	Li (14wt%)	Al (1wt%)	T7、溶液 熱処理済み 安定化
HM21A	96.4%	Th (2wt%)	Mn (1wt%)	T7、溶液 熱処理済み 安定化
HK31A	95%	Th (3wt%)	Zr (1wt%)	T7、溶液 熱処理済み 安定化
EZ33A	92.1%	Th (3wt%)	Zn (3wt%)	T7、溶液 熱処理済み 安定化

10

20

実施例 1

七個の LA141A - T7 合金基板 (米国産) から試料 1 - 7 がそれぞれ作られ、そして、本発明のマグネシウム合金基板におけるニッケル系の積層構造の形成方法で以下のように表面処理される。

30

【0068】

(1) 50 g/L の乳酸塩を含有するイソプロパノール (1 L) 溶液と 0.5 g/L のラウリルスルホン酸ナトリウムを含有するイソプロパノール (1 L) 溶液を室温で形成し、そして、第一の超音波発生器 (Ultrasonicator) に入れて清浄浴を形成する。七個の試料 1 - 7 を第一の超音波発生器にある清浄浴に入れて約 330 KHz の周波数で 5 分清浄する。その後、第一の超音波発生器から七個の試料 1 - 7 を取り出して水で洗う。

【0069】

(2) 60 cc/L のフッ化物酸 (Fluoric Acid)、40 g/L のフッ化アンモニウム、40 g/L の硝酸を含有する化学研磨溶液を形成し、そして、第二の超音波発生器 (Ultrasonicator) に入れて化学研磨浴を形成する。清浄された七個の試料 1 - 7 を第二の超音波発生器にある化学研磨浴に入れて約 330 KHz の周波数で 0.5 分化学研磨する。第二の超音波発生器から試料 1 - 7 を取り出して、再び第一の超音波発生器にある清浄浴に入れて 5 分清浄する。その後、第一の超音波発生器から試料 1 - 7 を取り出す。これにより、HCP 結晶構造が各々の試料の表面に露出され、また、5 - 10 μm の深度範囲を有する凹部も各々の試料の HCP 結晶構造の粒界に形成される。

40

【0070】

(3) 水、15 cc/L のフッ化物酸 (Fluoric Acid)、40 g/L のフ

50

ッ化アンモニウム、15 g/Lの酸化亜鉛、45 g/Lの炭酸ニッケルを含有する第一の表面処理溶液(pH値が約0.5)を形成し、そして、第三の超音波発生器に入れて遷移層の組成物浴を形成する。前記ステップ(2)により得られた試料1-7を第三の超音波発生器にある遷移層の組成物浴に入れて約330 KHzの周波数で5分処理する。これにより、亜鉛結晶、ニッケル結晶、フッ化マグネシウムを含み、5-10 nmの厚み範囲を有する遷移層が各々の試料上に形成される。

【0071】

(4)水、25 g/Lのフッ化アンモニウム、6 g/Lの酸化亜鉛、30 g/Lの炭酸ニッケル、20 g/Lのクエン酸、20 g/Lの次亜リン酸ナトリウムを含有する第二の表面処理溶液(pH値が約3.5)を形成し第一のニッケル系層の組成物浴を形成する。前記ステップ(3)の遷移層の組成物浴から取り出された試料1-7を、95 の第一のニッケル系層の組成物浴に入れて、空気かくはんしながら5分置く。これにより、2-3 μmの厚み範囲を有する第一のニッケル系層が各々の試料の遷移層上に形成される。前記ステップ(3)により形成されたフッ化マグネシウムが第一のニッケル系層に取り替えられ、各々の試料から剥離される。

10

【0072】

(5)水、25 g/Lのフッ化アンモニウム、1.0 g/Lのジエチレントライアミン、30 g/Lの炭酸ニッケル、20 g/Lのクエン酸、20 g/Lの次亜リン酸ナトリウムを含有する第三の表面処理溶液(pH値が約3.2)を形成し第二のニッケル系層の組成物浴を形成する。前記ステップ(4)の第一のニッケル系層の組成物浴から取り出された試料1-7を、95 の第二のニッケル系層の組成物浴に入れて、空気かくはんしながら15分置く。これにより、5-7 μmの厚み範囲を有する第二のニッケル系層が各々の試料の第一のニッケル系層上に形成される。

20

【0073】

(6)水、120 g/Lのフッ化アンモニウム、250 g/Lの炭酸ニッケル、150 g/Lのクエン酸、10 g/Lの1,4-ブチンジオール、2 g/Lのクマリンを含有する第四の表面処理溶液(pH値が約2.5)を形成し第三のニッケル系層の組成物浴を形成する。前記ステップ(5)の第二のニッケル系層の組成物浴から取り出された試料1-7を、50 の第三のニッケル系層の組成物浴に入れて、約2.5 A/dm²の電流密度の下で空気かくはんしながら30分置く。これにより、第三のニッケル系層が各々の試料の第二のニッケル系層上に形成される。

30

【0074】

(7)前記ステップ(6)の第三のニッケル系層の組成物浴から試料1-7を取り出して、そして、約150 /hr-180 /hrの加熱速度で60分加熱する。次に、試料1-7を、170-190 の温度範囲内に60分保持し、そして、約150 /hrの冷却速度で室温まで冷却させる。各々の試料に形成された、境界層と、第一、第二、第三のニッケル系層を含む被覆物が約36.6 μmの平均厚みを有する。試料1-7の各々は、図9に示されるような断面構造を有する。そのうち、各々の試料のHCP結晶構造の粒界にある凹部14が第二のニッケル系層5に隣接し且つ第二のニッケル系層5により充填される。

40

【0075】

試料1-7の被覆物の構造と組成物

X線回折の分析によれば、前記ステップ(7)の熱処理を行う前に、試料1-7の各々が、境界層と第一のニッケル系層の界面において10:1の亜鉛対ニッケルの比を有し、第一と第二のニッケル系層の界面において1:9の亜鉛対ニッケルの比を有し、同時に、境界層に存在する結晶が超微細なものであるため、特定の結晶構造の吸収ピークがこれらのレイヤーに観察されなかった。第一と第二のニッケル系層の両方は、FCCニッケル、非晶質ニッケル、及び、FCCニッケルと非晶質ニッケルの粒界に存在するドープリンを含み、同時に、第三のニッケル系層は、FCCニッケルを含む。

【0076】

50

前記ステップ(7)の熱処理を行った後に、マグネシウムと亜鉛の液相が遷移層と各々の試料との界面に形成され、また、遷移層に存在する亜鉛が試料に浸透する。従って、熱処理後に形成された境界層は、HCP結晶構造を有するマグネシウム及び亜鉛の固溶体と、HCP亜鉛超微細結晶と、亜鉛、ニッケル及びリンの内の少なくとも二つを含む少なくとも一つの金属間化合物とを有する。特に、HCP Zn_9Ni_1 が各々の試料に隣接する境界層の下部に観察され、また、相のHCP $Zn_5Ni_{2.1}$ が第一のニッケル系層に隣接する境界層の上部に観察された。このような現象が、被膜と各々の試料との結合に役立つことができる“マルテンサイト変態(Martensitic Transformation)”と呼ばれる。

【0077】

また、前記ステップ(7)の熱処理を行った後に、第一のニッケル系層は、リンがドーピングされる非晶質構造を有し、この非晶質構造がニッケルと亜鉛を含む。また、第二のニッケル系層は、FCCニッケルと、ニッケルとリンのBCT合金と、非晶質ニッケルと、リンとを有し、このリンは、該非晶質ニッケルにドーピングされ、また、該FCCニッケルとびニッケル及びリンのBCT合金との粒界にもドーピングされる。

【0078】

被膜が形成される試料1-7の物理特性

本発明の方法に基づいて表面処理を行った後に得られた試料1-7は、ASTM D3359、CNS 7094 Z8017、内部応力テスト、及び、ASTM B368-61Tを含む実験を受けた。

【0079】

(1) 曲げと接着実験

試料1-7の各々が90度の角度で強制的に曲げられる。各々の試料の被膜の接着強度がASTM D3359に基づいてテストされる。テストの結果が表(1)に示されている。実験中、被膜の剥離が発見されなかった。よって、各々の試料に形成された被膜は、各々の試料に対しての優れた接着強度を有する。

【0080】

(2) ヴィッカーズ硬度実験

ダイヤモンドプローブ(Diamond Probe)が硬度を測定するために100gの力で各々の試料の被膜に圧入される。その結果は、単位“Hv”で表示され、また、表(1)に示されている。

【0081】

(3) 内部応力実験

各々の試料の被膜の内部応力の測定が、内部応力のみで被膜を変形させ、そして、最初の形状を十分に回復できる力(単位が kgf/mm^2)を加えることにより行われる。加えられた力の値が正であれば、引張応力を示すが、負であれば、圧縮応力を示す。試料1-7の各々の内部応力実験の結果が表(1)に示されている。この結果によれば、各々の試料の被膜が引張応力を示し、これにより、試料1-7の熱膨張と収縮プロセスにおける被膜の剥離問題を抑えることができる。

【0082】

(4) ASTM B368-61Tによる腐食実験

(Copper-Accelerated Acetic Acid Salt Spray (Fog) Test、即ち、酢酸と塩水を混ぜたスプレーにさらす実験)

本発明の方法により表面処理された試料1-7は、ASTM B368-61Tによる耐食性実験を受けた。得られた結果がダービン標準(Durbin's Standard)に基づいて10個のレベルに分けられる。レベルが高ければ高いほど、耐食性が良い。低いレベルは、試料の被膜が間隙を有することを示す。耐食性実験の結果が表(1)に示されている。この結果によれば、表面処理された試料1-7のほとんどはレベル10の耐食性を有し、言い換えると、試料1-7のほとんどは、160時間の耐食性実験を耐えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

【 表 2 】

表 (1)

試料番号	耐食性実験時間 (H r s)	耐食性レベル	曲げと接着実 験	ヴィッカース 硬度実験	内部応力実験
1	5	10	剥離無し	281	-16.2
2	10	10	剥離無し	305	-13.5
3	20	10	剥離無し	293	-14.5
4	40	10	剥離無し	317	-11.8
5	80	10	剥離無し	302	-17.2
6	160	10	剥離無し	308	-15.6
7	240	8	剥離無し	296	-14.7

10

実施例 2

10個のLA141A-T7合金基板(米国製)から試料8-17が作られ、また、実施例1の方法とほぼ同様な方法で表面処理されるが、その相違点は、第三のニッケル系層がハルセルに形成されることにある。そのうち、高電流領域は 5 A/dm^2 の電流密度を有し、低電流領域は 1 A/dm^2 の電流密度を有する。

20

【 0 0 8 4 】

試料 8 - 1 7 に形成される被膜の厚みと様子

高と低電流密度領域に形成された各々の試料の被膜の厚みと様子が測定された。各々の試料に形成された被膜の厚みは、厚みクランプ(ドイツのINOX社の市販品)を使うことにより評価され、また、各々の試料に形成された被膜の様子は、裸眼で評価された。各々の試料の被膜の厚みと様子の結果が表(2)に示されている。

【 0 0 8 5 】

表(2)に示されている結果は、試料8-17の各々の被膜が良い金属光沢を有し、また、 $20 - 40\ \mu\text{m}$ の厚み範囲内に所望の装飾性を実現することを示す。また、高電流領域に形成された被膜の膜厚が低電流領域に形成された被膜の膜厚に対する比が相対的に小さく、その比の範囲が $1.4 - 2.2$ である。これは、第三のニッケル系層の組成物にあるフッ化物イオンが優れた伝導性を持ち、これにより、高電流領域に形成された被膜の膜厚と低電流領域に形成された被膜の膜厚との差を抑えることができることを示す。

30

【 0 0 8 6 】

【表 3】

表 (2)

試料の番号	高電流領域に形成された被膜の平均厚み (Th、 μm)	高電流領域に形成された被膜の様子	低電流領域に形成された被膜の平均厚み (Tl、 μm)	低電流領域に形成された被膜の様子	Th/Tl
8	40.0	良好な金属光沢	17.8	良好な金属光沢	2.2
9	42.3	良好な金属光沢	30.2	良好な金属光沢	1.4
10	37.0	良好な金属光沢	24.7	良好な金属光沢	1.5
11	37.6	良好な金属光沢	20.9	良好な金属光沢	1.8
12	38.4	良好な金属光沢	20.2	良好な金属光沢	1.9
13	43.5	良好な金属光沢	25.6	良好な金属光沢	1.7
14	35.1	良好な金属光沢	20.6	良好な金属光沢	1.7
15	38.3	良好な金属光沢	24.0	良好な金属光沢	1.6
16	43.8	良好な金属光沢	27.4	良好な金属光沢	1.6
17	41.2	良好な金属光沢	27.4	良好な金属光沢	1.5

10

20

実施例 3 - 8

実施例 3 - 8 の試料が作成された。試料の仕様が次の表 (3) に示されている。試料が実施例 1 とほぼ同様な方法で表面処理された。表面処理された試料は、実施例 1 と同様な方法で、曲げと付着強度実験及び腐食実験を受け、また、実施例 3 - 8 の各々の試料に形成された被膜の厚みが測定された。実験と厚み測定の結果が表 (3) に示されている。

【0087】

30

【表 4】

表 (3)

実施例の番号	試料の仕様とその マグネシウム含有 量 (w t %)	被膜の厚み (μ m)	耐食性レベル	曲げ一付着実験
3	AZ31B/94. 7%	37.5	10	剥離無し
4	AZ61A/91. 0%	39.0	10	剥離無し
5	ZK60A/93. 6%	39.5	10	剥離無し
6	HM21A/96. 4%	37.0	10	剥離無し
7	HK31A/9 5%	36.5	10	剥離無し
8	EZ33A/92. 1%	38.0	10	剥離無し

10

表 (3) に示されている結果によれば、マグネシウム合金基板が異なる仕様を有しても、本発明の方法に基づいてマグネシウム合金基板に形成された被膜 (境界層と、第一、第二及び第三のニッケル系層を含む) が、 40μ m までの相対的に大きい厚みを有し、また、各々のマグネシウム合金基板に対しての良い接着強度 (例えば、剥離無し) も有する。これにより、各々のマグネシウム合金基板に形成された被膜は、良好な耐食性を有し、耐食性実験のレベル 10 に達することができる。

20

【0088】

ゆえに、マグネシウム合金基板に、該マグネシウム合金基板と同様な結晶構造を有する境界層を形成することによって第一、第二及び第三のニッケル系層を含む機能層を、該境界層を介して前記マグネシウム合金基板に密接的に形成し、前記マグネシウム合金基板の耐食性を向上することができる。

30

【0089】

以上、本発明の好ましい実施形態を説明したが、本発明はこの実施形態に限定されず、本発明の趣旨を離脱しない限り、本発明に対するあらゆる変更は本発明の範囲に属する。

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図 1】本発明の好適な実施例により、マグネシウム合金基板におけるニッケル系の積層構造の形成方法により処理されたマグネシウム合金基板の一部を示す概略図である。

【図 2】本発明の好適な実施例により、清浄工程が行われる前に残留物が形成された状態のマグネシウム合金基板の一部を示す概略図である。

【図 3】本発明の好適な実施例により、清浄工程が行われた後に残留物が除去された状態のマグネシウム合金基板の一部を示す概略図である。

40

【図 4】本発明の好適な実施例により、清浄されたマグネシウム合金基板上に形成された遷移層の一部を示す概略図である。

【図 5】本発明の好適な実施例により、遷移層上に形成された第一のニッケル系層の一部を示す概略図である。

【図 6】本発明の好適な実施例により、熱処理中において遷移層とマグネシウム合金基板及び第一のニッケル系層との反応を示す概略図である。

【図 7】本発明の好適な実施例により、マグネシウム合金基板と第一のニッケル系層の界面に形成された境界層の一部を示す概略図である。

【図 8】本発明の好適な実施例により、第一のニッケル系層上に形成された第二のニッケ

50

ル系層の一部を示す概略図である。

【図9】本発明の好適な実施例により、第二のニッケル系層上に形成された第三のニッケル系層の一部を示す概略図である。

【符号の説明】

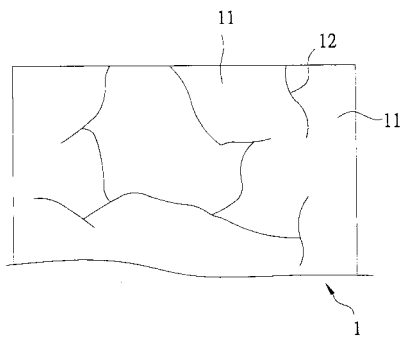
【0091】

- 1 マグネシウム合金基板
- 2 残留物
- 3 遷移層
- 4 第一のニッケル系層
- 5 第二のニッケル系層
- 1 1 固溶体
- 1 2 粒界
- 1 3 外表面
- 1 4 凹部
- 1 5 残留物のない表面
- 1 6 凹部
- 3 1 ニッケル結晶
- 3 2 所定の金属
- 3 3 フッ化物マグネシウム
- 5 2 境界層

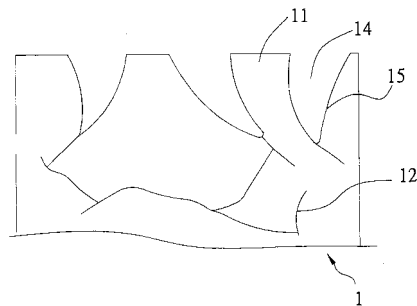
10

20

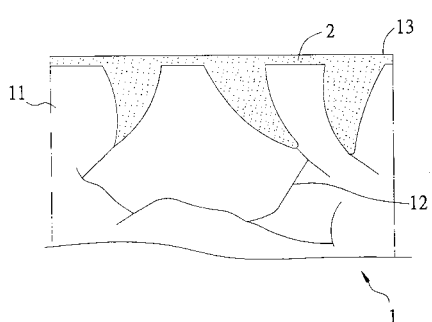
【図1】



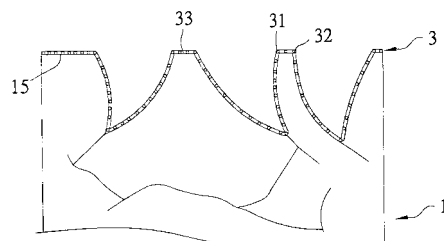
【図3】



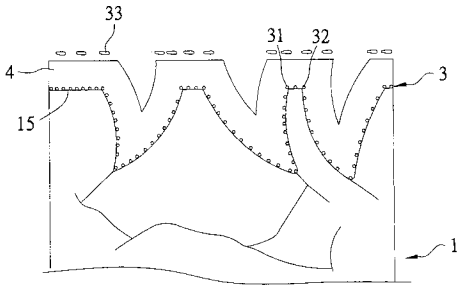
【図2】



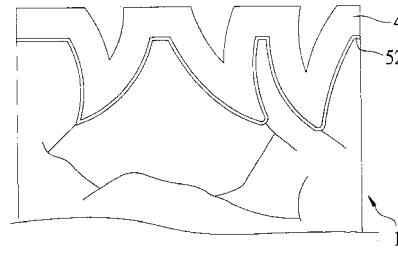
【図4】



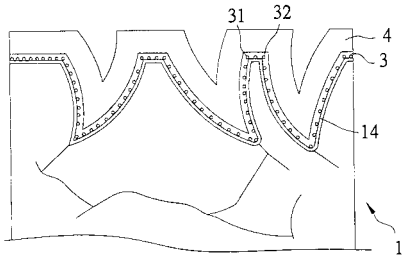
【 図 5 】



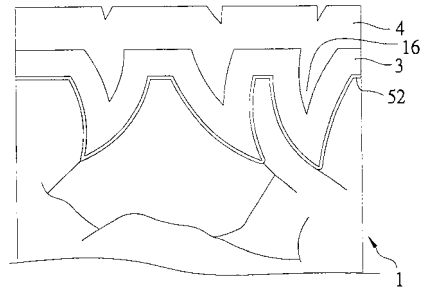
【 図 7 】



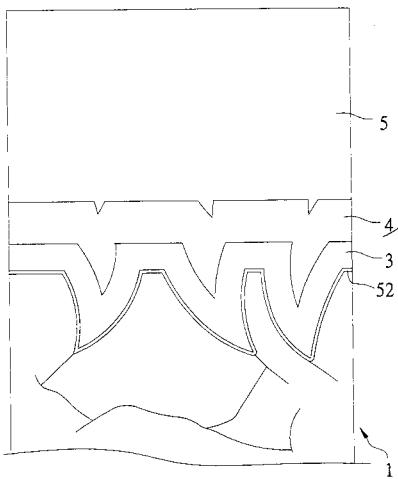
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 2 3 C 22/34 (2006.01)		C 2 3 C 22/34	
C 2 3 C 18/36 (2006.01)		C 2 3 C 18/36	
C 2 3 C 18/18 (2006.01)		C 2 3 C 18/18	
C 2 5 D 5/30 (2006.01)		C 2 5 D 5/30	

F ターム(参考) 4K022 AA02 BA14 BA16 BA36 CA03 CA12 CA15 CA17 CA19 CA22
CA23 CA28 DA01 EA01
4K024 AA03 AA05 BA05 BB15 CA06 DB03 GA04
4K026 AA01 BB08 CA13 CA18 CA26 CA28 CA38 DA02 DA03 EA07
EA08 EB11

【外国語明細書】

1. Title of Invention

METHOD FOR FORMING A NICKEL-BASED LAYERED STRUCTURE ON A MAGNESIUM ALLOY SUBSTRATE, A SURFACE-TREATED MAGNESIUM ALLOY ARTICLE MADE THEREFROM, AND A CLEANING SOLUTION AND A SURFACE TREATMENT SOLUTION USED THEREFOR

2. Detailed Description of Invention

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

This invention relates to a method for surface treatment of a magnesium alloy substrate, more particularly to a method for forming a nickel-based layered structure on a magnesium alloy substrate. This invention also relates to a surface-treated magnesium alloy article made from the above method, and a cleaning solution and a surface treatment solution used in the above method.

2. Description of the Related Art

Magnesium alloys play an important role in the material industry due to their lightweight and high structural strength properties. However, the magnesium alloys are still unable to be efficiently mass-produced on a large scale due to the necessity and difficulty of surface treatment thereof. First, magnesium and magnesium alloys are chemically active and tend to be corroded by anions in normal atmosphere or under a pH value lower than 10. In the case that

a magnesium oxide layer is formed on the magnesium alloys during the corrosion process, the magnesium oxide layer thus formed has a loose structure and is unable to effectively cover the underlying uncorroded magnesium alloys. Second, the hardness of the magnesium alloys is as low as 16 to 40 HRE. When the magnesium alloys are utilized to easily corrodible applications, surface of the magnesium alloys tends to be destroyed and the magnesium alloys are corroded much more severely. Thus, corrosion resistance of the magnesium alloys is relatively poor. Third, magnesium has a hexagonal close-packed (HCP) crystal structure and is difficult to form a solid solution with other metals except for lithium (Li), aluminum (Al), zinc (Zn), zirconium (Zr), and thorium (Th). Thus, it is difficult to form a protective coating having a sufficient thickness on a surface of a magnesium alloy-based article so as to improve the poor corrosion resistance of the magnesium alloys, or to bond the magnesium alloy-based article to other articles.

In order to improve the poor corrosion resistance of the magnesium alloy-based article, U.S. Patent No. 4,551,211 (hereinafter referred to as the '211 patent) discloses a method for imparting corrosion resistance to an article of magnesium or magnesium-based alloy by anodizing a surface of the article of magnesium or magnesium-based alloy with aluminum hydroxide and the like in an alkali medium. However, since the anodized film formed on the surface of the article is unable

to be intimately bonded thereto, the thickness of the anodized film is limited so as to avoid peeling of the anodized film from the article, which results in insufficient toughness and strength for the anodized film.

U.S. Patent No. 4,770,946 discloses a surface-treated magnesium or magnesium alloy including an anodized film formed on a surface of magnesium or magnesium alloy, a thermosetting resin film formed on the anodized film, and a conductive film formed on the thermosetting resin film through vacuum deposition, ion-plating or sputtering techniques. Similar to the method of the '211 patent, the anodized film formed on the magnesium or magnesium alloy is unable to be intimately bonded thereto. In addition, since the thermosetting resin has an expansion coefficient much higher than that of magnesium or magnesium alloy, the thermosetting resin tends to break after a period of time. As such, long term corrosion resistance of magnesium or magnesium alloy cannot be ensured.

U.S. Patent No. 5,683,522 discloses a non-electrolytic process for applying a coating to a magnesium alloy product, involving degreasing the magnesium alloy product, cleaning the magnesium alloy product with a high alkaline solution, deoxidizing the magnesium alloy product, and immersing the magnesium alloy product in a solution containing phosphate,

fluoride ions and sodium bifluoride. Similar to the method of the '211 patent, the coating formed on the magnesium alloy product is unable to be intimately bonded thereto. Hence, longterm corrosion resistance of magnesium or magnesium alloy is unavailable.

U.S. Patent No. 6,787,192 discloses a process for improving corrosion resistance of a magnesium and/or magnesium alloy component. The process includes sequentially treating a magnesium and/or magnesium alloy component with a surface treating agent containing: a phosphate so as to form a first layer on the alloy component; a pre-treating agent containing alkanolamines, or aliphatic amines and the like, so as to form a second layer on the first layer; and a corrosion inhibitor. However, since the first layer formed by application of the surface treating agent contains bonding water, ion migration tends to occur therein, and the first layer is difficult to be intimately bonded to the magnesium and/or magnesium alloy component. In addition, since the second layer is formed by application of a chemical agent containing unstable organic material, longterm corrosion resistance of magnesium and/or magnesium alloy component is unavailable, even though the magnesium and/or magnesium alloy component is treated subsequently with the corrosion inhibitor.

U.S. Patent No. 6,755,918 discloses a method of

treating magnesium alloys with a chemical conversion coating agent containing vanadium oxide or cerium oxide so as to improve corrosion resistance and paint adhesion of the magnesium alloys. However, similar to the method of the '211 patent, the coating formed on the magnesium alloys is unable to be intimately bonded thereto. Hence, longterm corrosion resistance of the magnesium alloys is unavailable.

U.S. Patent No. 6,669,997 discloses a process for forming an undercoat on an object formed of magnesium or a magnesium alloy assisted by sonication, and then forming a topcoat on the undercoat. The undercoat may be more noble than the topcoat. However, the coating composed of the undercoat and the topcoat is temporarily corrosion-resistant. Since the undercoat is made from a more noble metal, such as copper, the same is difficult to be intimately bonded to the object and tends to react with the magnesium alloy to induce internal micro cell effect. Hence, the corrosion resistance provided by the coating is dramatically reduced, and longterm corrosion resistance of the magnesium alloys is unavailable.

U.S. Patent No. 6,645,339 discloses silicone compositions including at least one polymerizable silicone component, at least one amine-containing silane adhesion promoter, and at least one filler. The silicone compositions function as an adhesive for

bonding a magnesium alloy component to other magnesium alloy components or substrates. However, hardness of the hardened silicone compositions is poor, and the coating formed from the compositions is susceptible to rupture. The coating thus formed is unable to be intimately bonded to the magnesium alloy component. Hence, the magnesium alloy component formed with the coating cannot be efficiently bonded to another magnesium alloy component or substrate, and longterm corrosion resistance of the magnesium alloy component is unavailable.

SUMMARY OF THE INVENTION

Therefore, there is still a need in the art to provide a method for forming a corrosion-resistant coating on a magnesium or magnesium alloy component in such a manner that the corrosion-resistant coating is firmly bonded to the magnesium or magnesium alloy component, thereby efficiently improving corrosion resistance of the magnesium or magnesium alloy component.

According to one aspect of the present invention, there is provided a method for forming a nickel (Ni)-based layered structure on a magnesium (Mg) alloy substrate, including:

(a) forming a transition layer on the Mg alloy substrate, the transition layer containing Ni crystals and crystals of an M-metal selected from the group consisting of Zn, Co, Cd, and alloys thereof;

(b) forming a first Ni-based layer on the transition layer; and

(c) thermal treating the assembly of the Mg alloy substrate, the transition layer and the first Ni-based layer so as to form a boundary layer containing a solid solution of Mg and the M-metal at an interface between the transition layer and the Mg alloy substrate.

According to another aspect of the present invention, there is provided a surface-treated magnesium alloy article including: a magnesium (Mg) alloy substrate; a boundary layer containing a solid solution of Mg and an M-metal selected from Zn, Co, Cd, and alloys thereof formed on the Mg alloy substrate; and a first nickel-based layer formed on the boundary layer.

According to yet another aspect of the present invention, there is provided a cleaning solution useful for treating a surface of a magnesium alloy article, including: an organic acid selected from the group consisting of lactic acid, acetic acid, oxalic acid, succinic acid, adipic acid, citric acid, malic acid and combinations thereof; an anionic surfactant; and a polar organic solvent.

According to still another aspect of the present invention, there is provided a surface treatment solution including water, fluoride ions, ammonium ions, and nickel ions.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

In one preferred embodiment of a method for forming a Ni-based layered structure on a Mg alloy substrate according to this invention, the method includes the steps of:

(a) forming a transition layer on the Mg alloy substrate, the transition layer containing nickel crystals and crystals of an M-metal selected from the group consisting of Zn, Co, Cd, and alloys thereof;

(b) forming a first Ni-based layer on the transition layer; and

(c) thermal treating the assembly of the Mg alloy substrate, the transition layer and the first Ni-based layer at a temperature sufficient to permit formation of a liquid phase (i.e., a melt) of Mg and the M-metal at an interface between the transition layer and the Mg alloy substrate, followed by cooling the melt so as to form a boundary layer of a solid solution of Mg and the M-metal at the interface.

Referring to Fig. 1, in one preferred embodiment, the Mg alloy substrate 1 contains a solid solution 11 of Mg alloy having a texture of a hexagonal closed-packed (HCP) crystal structure, and a plurality of inter-metallic compounds present in grain boundaries 12 of the solid solution 11.

Referring to Figs. 2 to 5, since the grain boundaries 12 have a loose structure, and since the inter-metallic compounds have relatively high surface energy and tend

to result in bonding defects and serious corrosion, preferably, the inter-metallic compounds are at least partially removed so as to form a plurality of recesses 14 in the Mg alloy substrate 1, prior to formation of the transition layer 3 and the first Ni-based layer 4 on the magnesium alloy substrate 1. In another preferred embodiment, the transition layer 3 and the first Ni-based layer 4 extend into the recesses 14 in a manner that the same act like rivets, thereby increasing contact area between the Mg alloy substrate 1 and the transition layer 3 and strengthening bonding strength between the transition layer 3 and the Mg alloy substrate 1.

Preferably, the Mg alloy substrate 1 is cleaned prior to the formation of the transition layer 3 on the Mg alloy substrate 1 in such a manner to expose a texture of a hexagonal closed-packed (HCP) crystal structure on an outer surface 13 of the solid solution 11 of the magnesium alloy substrate 1.

More preferably, the cleaning of the magnesium alloy substrate 1 is conducted by applying a cleaning solution to the Mg alloy substrate 1, and the cleaning solution contains an organic acid, an anionic surfactant, and a polar organic solvent. The cleaning solution reacts with the inter-metallic compounds present in the grain boundaries 12 so as to form into residues 2. Most preferably, the cleaning of the Mg alloy substrate 1 further includes a washing step using a washing solvent to remove the residues 2 from the Mg alloy substrate

1 so as to form the recesses 14 in the Mg alloy substrate 1 and so as to form a substantially residue-free surface 15 of the Mg alloy substrate 1.

Non-limiting examples of the Mg alloy substrate 1 suitable to be treated with the method according to this invention include those made from the stabilized solid solutions 11 of Mg and a metal selected from the group consisting of Al, Zn, Zr, Li, Th, manganese (Mn), and alloys thereof. Commercially available examples of the Mg alloy substrate 1 include but are not limited to AZ31B, AZ61A, ZK60A, LA141A, HM21A, HK31A, and EZ33A. In one preferred embodiment, Mg content in the Mg alloy substrate 1 reaches 83 wt% or more.

The organic acid of the cleaning solution is used for dissolving the inter-metallic compounds present in the grain boundaries 12. Non-limiting examples of the organic acid of the cleaning solution are those selected from the group consisting of lactic acid, acetic acid, oxalic acid, succinic acid, adipic acid, citric acid, malic acid, and combinations thereof. Preferably, the organic acid is lactic acid, and the residues 2 thus formed contain magnesium lactate and lactate of the metal that forms the solid solution 11 with Mg.

The anionic surfactant is used for making hydrophobic molecules more hydrophilic. Non-limiting examples of the anionic surfactant are those selected from the group consisting of sodium lauryl sulfate, sodium iso-alkyl sulfate, sodium lauryl polyvinylether sulfate, sodium glycerol monolaurate

sulfate, polyglycerol esters of interesterified ricinoleic acid sodium salt, sodium lauryl sulfonate, 1,2-alkyl phosphate, and combinations thereof. Preferably, the anionic surfactant is selected from the group consisting of sodium lauryl sulfonate, 1,2-alkyl phosphate, and combinations thereof.

In another preferred embodiment, the polar organic solvent contained in the cleaning solution serves to reduce the dissolution rate of the residues 2 dissolved by the organic acid. Consequently, the residues 2 can be retained in the grain boundaries 12 for a certain period of time prior to being washed out, thereby permitting controlling of the dissolution rate of the inter-metallic compounds and of the etching depth into the grain boundaries 12. In one preferred embodiment, the etching depth preferably ranges from 5 to 10 μ m. Non-limiting examples of the polar organic solvent are those selected from the group consisting of methanol, ethanol, propanol, isopropanol, and combinations thereof.

In yet another preferred embodiment, the magnesium alloy substrate 1 is made from a solid solution of Mg and Al, and Mg₁₇Al₁₂ ultrafine crystals present in the grain boundaries of the solid solution of Mg and Al; the cleaning solution contains lactic acid, isopropanol, and anionic surfactant; and the residues 2 thus formed contain magnesium lactate and aluminum lactate.

In one preferred embodiment, the concentrations of

the organic acid and the anionic surfactant in the cleaning solution range from 0.1 to 2 M and 0.001 to 0.01 M, respectively. More preferably, the concentrations of the organic acid and the anionic surfactant in the cleaning solution range from 0.4 to 0.7 M and 0.002 to 0.004 M, respectively. Most preferably, the concentrations of the organic acid and the anionic surfactant in the cleaning solution range from 0.5 to 0.6 M and 0.0025 to 0.0035 M, respectively.

In another preferred embodiment, the cleaning of the magnesium alloy substrate 1 is assisted by applying an ultrasonic frequency ranging from 300 to 360 KHz to the cleaning solution. The application of the ultrasonic frequency may be conducted by harmonic oscillation techniques at a frequency range selected from one of 300 to 360 kHz, 150-180 kHz and 20-45 kHz.

Alternatively, the cleaning of the magnesium alloy substrate 1 is conducted by applying a first cleaning solution containing the anionic surfactant and the polar organic solvent to the Mg alloy substrate 1 so as to remove hydrophobic molecules on the outer surface 13, and then applying a second cleaning solution containing the organic acid and the polar organic solvent so as to dissolve the inter-metallic compounds.

In one preferred embodiment, the washing solvent is selected from the group consisting of water and an alcohol having a carbon number less than 4. More preferably, the washing solvent is water. In another preferred embodiment, removal of the residues 2 is

assisted by applying an ultrasonic frequency ranging from 300 to 360 KHz to the washing solvent. The application of the ultrasonic frequency may be conducted by harmonic oscillation techniques at a frequency range selected from one of 300 to 360 kHz, 150-180 kHz and 20-45 kHz.

In order to further strengthen the structural strength of the transition layer 3 during the thermal treating process, the M-metal 32 contained in the transition layer 3 has an atom radius similar to that of nickel atom. More preferably, the M-metal 32 is Zn.

The transition layer 3 functions as a catalyst layer for formation of the first Ni-based layer 4. Hence, a relatively thick transition layer 3 is not required. In one preferred embodiment, the transition layer 3 has a thickness ranging from 20-200nm, more preferably, 30-100 nm, and most preferably, 40-60 nm.

In one preferred embodiment, the formation of the transition layer 3 is conducted by applying a transition layer composition to the Mg alloy substrate 1. The transition layer composition includes water, fluoride ions, ammonium ions, M-metal ions, and nickel ions.

In another preferred embodiment, when the M-metal ions are zinc ions, the transition layer composition is maintained at a temperature ranging from 0 to 85 °C and a pH value ranging from 0.1 to 2. The concentrations of the fluoride ions, ammonium ions,

zinc ions, and nickel ions respectively range from 0.1-5 M, 0.1-5 M, 0.02-2 M, and 0.05-2 M. More preferably, the transition layer composition is maintained at a temperature ranging from 0 to 30°C and a pH value ranging from 0.2 to 1.5, and the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, zinc ions, and nickel ions respectively range from 0.7-1.4 M, 0.5-0.9 M, 0.12-0.25 M, and 0.2-0.25 M. Most preferably, the transition layer composition is maintained at a temperature ranging from 20 to 25°C and a pH value ranging from 0.5 to 1, and the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, zinc ions, and nickel ions respectively range from 0.9-1.2 M, 0.65-0.75 M, 0.16-0.2 M, and 0.22-0.24 M.

Referring to Figs. 4 and 5, when the M-metal 32 is Zn, the transition layer 3 formed on the Mg alloy substrate 1 preferably contains Ni crystals 31, Zn crystals 32, and magnesium fluoride (MgF_2) 33. MgF_2 33 contained in the transition layer 3 is replaced during formation of the first Ni-based layer 4 on the transition layer 3. Hence, a portion of the first Ni-based layer 4 is formed directly on the residue-free surface 15 of the Mg alloy substrate 1.

Preferably, the formation of the first Ni-based layer 4 is controlled so as to partially fill the recesses 14 in the Mg alloy substrate 1. In another preferred embodiment, the first Ni-based layer 4 has

a thickness ranging from 2-10 μm , more preferably, 3-8 μm , and most preferably, 4-6 μm .

In yet another preferred embodiment, the formation of the first Ni-based layer 4 is conducted through electroless plating techniques. In still another preferred embodiment, the first Ni-based layer 4 contains nickel and the M-metal 32 as major components and phosphorus (P) as a dopant.

In one preferred embodiment, the formation of the first Ni-based layer 4 is conducted by applying a first Ni-based layer composition to the transition layer 3. The first Ni-based layer composition includes water, fluoride ions, ammonium ions, M-metal ions, nickel ions, hypophosphite ions, and a buffer selected from C2-C8 organic acid ions. That is, the first Ni-based composition is prepared by adding hypophosphite ions and the buffer into the transition layer composition.

In another preferred embodiment, when the M-metal ions are zinc ions, the first Ni-based layer composition is maintained at a temperature ranging from 70 to 100 $^{\circ}\text{C}$ and a pH value ranging from 2 to 6.5. The concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, zinc ions, nickel ions, hypophosphite ions, and C2-C8 organic acid ions respectively range from 0.1-5 M, 0.1-5 M, 0.02-2 M, 0.02-2 M, 0.05-1 M, and 0.02-2 M. More preferably, the first Ni-based layer composition is

maintained at a temperature ranging from 80 to 97°C and a pH value ranging from 3 to 4.5, and the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, zinc ions, nickel ions, hypophosphite ions, and C2-C8 organic acid ions respectively range from 0.35-0.53 M, 0.35-0.53 M, 0.06-0.09 M, 0.127-0.155 M, 0.1-0.2 M, and 0.07-0.1 M. Most preferably, the first Ni-based layer composition is maintained at a temperature ranging from 90 to 95°C and a pH value ranging from 3.5 to 4.0, and the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, zinc ions, nickel ions, hypophosphite ions, and C2-C8 organic acid ions respectively range from 0.4-0.5 M, 0.4-0.5 M, 0.07-0.08 M, 0.135-0.145 M, 0.14-0.16 M, and 0.08-0.09 M.

In yet another preferred embodiment, the thermal treating of the assembly of the Mg alloy substrate 1, the transition layer 3 and the first Ni-based layer 4 is conducted at a temperature ranging from 140°C to 250°C. More preferably, the temperature ranges from 170°C to 190°C. Most preferably, the thermal treating of the assembly of the Mg alloy substrate 1, the transition layer 3 and the first Ni-based layer 4 is conducted by heating the same to about 180°C at a heating rate of about 150°/hr, maintaining this temperature for 60 minutes, and then maintaining at a temperature

of about 170°C to 190°C for 60 minutes, followed by cooling at a cooling rate of about -150□/hr to room temperature.

Referring to Figs. 6 and 7, when the assembly of the Mg alloy substrate 1, the transition layer 3 and the first Ni-based layer 4 is thermal treated so as to form the boundary layer 52, the nickel crystals 31 and the M-metal 32 in the transition layer 3 permeate into the magnesium alloy substrate 1 so as to form a solid solution of Mg and the M-metal 32 at the interface between the transition layer 3 and the Mg alloy substrate 1. In addition, the Ni crystals 31 and the M-metal 32 in the transition layer 3 also permeate into the first Ni-based layer 4 so as to form a solid solution of Mg and Ni at the interface between the transition layer 3 and the first Ni-based layer 3. Thereafter, the boundary layer 52 is formed. The boundary layer 52 includes the solid solution of Mg and the M-metal 32 thus formed that has a HCP crystal structure. Moreover, an inter-metallic compound of at least two of M-metal 32, Ni, and P is also formed in the boundary layer 52.

In another preferred embodiment, the concentration ratio of Ni to the M-metal 32 in the boundary layer 52 along the layer thickness of the boundary layer 52 is gradually increased from the interface between the boundary layer 52 and the Mg alloy substrate 1 to the

interface between the boundary layer 52 and the first Ni-based layer 4. More preferably, for the purpose of intimate bonding of the boundary layer 52 to the Mg alloy substrate 1, the boundary layer 52 has a thickness not less than 20 nm.

In yet another preferred embodiment, the M-metal 32 contained in the boundary layer 52 is Zn, and the boundary layer 52 contains a solid solution of $\text{Ni}_{51}\text{Zn}_{21}$ which is disposed adjacent to the first Ni-based layer 4.

More preferably, the concentrations of the ions in the first Ni-based layer composition and the ions in the transition layer composition and the thermal treating temperature are suitably controlled in such a manner that the boundary layer 52 thus formed further includes ultrafine crystals of the M-metal 32 having a hcp crystal structure so as to avoid occurrence of dislocation defects.

In one preferred embodiment, when the M-metal 32 contained in the first Ni-based layer 4 is zinc, the first Ni-based layer 4 thus formed is an amorphous Ni-Zn alloy doped with P, and can be directly welded to other articles through soldering techniques. In another preferred embodiment, when the M-metal 32 contained in the first Ni-based layer 4 is cobalt, the first Ni-based layer is an amorphous Ni-cobalt (Co) alloy doped with P. The first Ni-based layer 4 thus formed

has good hardness and low internal stress, in addition to corrosion resistance. Similarly, when the M-metal 32 contained in the first Ni-based layer 4 is Cd, the first Ni-based layer 4 is an amorphous Ni-Cd alloy doped with P. The first Ni-based layer 4 thus formed can also be directly welded to an object through soldering techniques.

Referring to Figs. 8 and 9, in another preferred embodiment, a second Ni-based layer 5 is formed on the first Ni-based layer 4 through electroless plating techniques prior to the thermal treating of the assembly of the Mg alloy substrate 1, the transition layer 2 and the first Ni-based layer 4.

More preferably, the second Ni-based layer 5 contains Ni crystals having a face-centered cubic (FCC) structure, NiP alloy having a texture of a body-centered tetragonal (BCT) structure, amorphous Ni, and P doped in grain boundaries of the FCC and BCT structures and the amorphous Ni. More preferably, the formation of the first and second Ni-based layers 4, 5 is controlled in such a manner that the first and second Ni-based layers 4, 5 both extend into the recesses 14 in the Mg alloy substrate 1. Most preferably, the first Ni-based layer 4 has a surface formed with recesses 16, and the second Ni-based layer 5 extends into the recesses 16 in the surface of the first Ni-based layer 4.

In yet another preferred embodiment, the formation of the second Ni-based layer 5 is conducted by applying a second Ni-based layer composition to the first Ni-based layer 4.

In another preferred embodiment, the formation of the second Ni-based layer 5 on the first Ni-based layer 4 is conducted through electroless plating techniques.

More preferably, the second Ni-based layer composition includes water, fluoride ions, ammonium ions, nickel ions, hypophosphite ions, a chelating agent selected from the group consisting of diethylene amine, ethylene diamine, triethylene tetraamine and combinations thereof, and a buffer selected from C2-C8 organic acid ions. More preferably, the C2-C8 organic acid ions are citrate ions.

In one preferred embodiment, the second Ni-based layer composition is maintained at a temperature ranging from 70 to 100°C and a pH value ranging from 2 to 6.5. The concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, nickel ions, hypophosphite ions, the chelating agent and the buffer respectively range from 0.1-5 M, 0.1-5 M, 0.02-2 M, 0.05-1 M, 0.001-0.1 M, and 0.02-2 M. More preferably, the second Ni-based layer composition is maintained at a temperature ranging from 80 to 97°C and a pH value ranging from 3 to 5, and the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions,

nickel ions, hypophosphite ions, the chelating agent and the buffer respectively range from 0.35-0.53 M, 0.35-0.53 M, 0.13-0.15 M, 0.1-0.2 M, 0.005-0.01 M, and 0.07-0.1 M. Most preferably, the second Ni-based layer composition is maintained at a temperature ranging from 90 to 95°C and a pH value ranging from 3.2 to 4.0, and the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, nickel ions, hypophosphite ions, the chelating agent and the buffer respectively range from 0.4-0.5 M, 0.4-0.5 M, 0.135-0.145 M, 0.14-0.16 M, 0.006-0.008 M, and 0.08-0.09 M.

When the most preferred embodiment of the second Ni-based layer composition is applied, the second Ni-based layer 5 has a relatively high phosphorus content due to the relatively low pH value. The presence of phosphorus doped in the second Ni-based layer 5 will reduce the amount of hydrogen doped in the second Ni-based layer 5. Hence, undesired compressive stress resulting from release of hydrogen free radicals from the second Ni-based layer 5 during thermal treatment can be reduced. In addition, after the formation of the first Ni-based layer 4 through electroless plating techniques, numerous crystalline seeds are formed on the surface of the first Ni-based layer 4, which enhances activity of the surface of the first Ni-based layer 4, and density and strength of the second Ni-based layer 5. During the electroless plating process for

forming the second Ni-based layer 5, electrons are released due to reaction of the hypophosphite ions and are attached to the surface of the first Ni-based layer 4, which imparts a negative charge on the surface of the first Ni-based layer 4. The cationic chelating agent, such as small molecular amines, chelate with nickel ions in the second Ni-based layer composition, which enhances the migration rate of the chelated Ni compound toward the negative charged surface of the first Ni-based layer 4. In addition, the high migration rate enhances the strength of an internal tensile stress in the second Ni-based layer 5.

Since the Mg alloy substrate 1 has a thermal expansion coefficient ranging from 25 to 30 $\mu\text{m}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$, and since the second Ni-based layer 5 has a thermal expansion coefficient ranging from 15 to 15 $\mu\text{m}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$, peeling of the second Ni-based layer 5 from the Mg alloy substrate 1 can occur. However, the relatively high internal tensile stress in the second Ni-based layer 5 is advantageous in preventing the peeling from occurring.

In another preferred embodiment, for the purpose of enhancing the brightness, corrosion resistance and hardness of the surface-treated Mg alloy substrate 1, a third Ni-based layer is formed on the second Ni-based layer 5 through one of electroplating, electroless

plating, brush coating, and powder coating techniques. More preferably, the third Ni-based layer contains Ni crystals having a texture of a FCC structure.

In yet another preferred embodiment, the formation of the third Ni-based layer on the second Ni-based layer 5 is conducted by applying a third Ni-based layer composition to the second Ni-based layer 5. The third Ni-based layer composition includes fluoride ions, ammonium ions, nickel ions, and a buffer selected from C2-C8 organic acid ions. More preferably, the buffer is citrate ions.

In another preferred embodiment, the third Ni-based layer composition is maintained at a temperature ranging from 25 to 70°C and a pH value ranging from 0.5 to 5.0. The concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, nickel ions, and the C2-C8 organic acid ions respectively range from 0.1-5 M, 0.1-5 M, 0.1-2 M, and 0.02-2 M. More preferably, the third Ni-based layer composition is maintained at a temperature ranging from 40 to 60°C and a pH value ranging from 1.5 to 3, and the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, nickel ions, and the C2-C8 organic acid ions respectively range from 1.75-2.1 M, 1.75-2.1 M, 1-1.3 M, and 0.48-0.72 M. Most preferably, the third Ni-based layer composition is maintained at a temperature ranging from 45 to 55°C and a pH value

ranging from 2 to 3, and the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, nickel ions, and the C2-C8 organic acid ions respectively range from 1.8-2 M, 1.8-2 M, 1.1-1.2 M, and 0.56-0.64 M.

In another preferred embodiment, the third nickel-based layer is formed through electroplating techniques under a current density ranging from 1 to 10 A/dm². More preferably, the current density ranges from 2 to 3 A/dm².

In one preferred embodiment, a surface treatment solution according to this invention includes water, fluoride ions, ammonium ions, and nickel ions. Use of the fluoride ions as conductive anions is advantageous in preventing corrosion of the Mg alloy substrate 1. In addition, the fluoride ions have a relatively small ion radius, and relatively high negative electricity and conductivity. The surface treatment solution is suitable for preparing a solution of the transition layer composition, and the first, second and third Ni-based layer compositions. In one preferred embodiment, when the surface treatment solution further contains the M-metal ions selected from the group consisting of zinc ions, cobalt ions, and cadmium ions, the solution thus made is suitable for the solution of the transition layer composition. In another preferred embodiment, when the surface treatment solution further contains hypophosphite

ions, and a buffer selected from C2-C8 organic acid ions and the M-metal ions as defined above, the solution thus made is suitable for the solution of the first Ni-based layer composition. In yet another preferred embodiment, when the surface treatment solution further contains hypophosphite ions, a buffer selected from C2-C8 organic acid ions as defined above, the M-metal ions as defined above, and the chelating agent as defined above, the solution thus made is suitable for the solution of the second Ni-based layer composition.

More preferably, the surface treatment solution includes a sulfur-free brightening agent, such as 1,4-butanediol and coumarin, for inhibiting corrosion attributed to sulfur. In addition, the surface treatment solution contains ammonium ions as the chelating agent of the nickel ions so as to enhance the solubility of the nickel fluoride in the surface treatment solution.

The pores in the Mg alloy substrate 1 can be exposed during the cleaning operation of the Mg alloy substrate 1. In one preferred embodiment, the Mg alloy substrate 1 may be chemically polished prior to the formation of the transition layer 3. More preferably, after the chemical polishing operation of the Mg alloy substrate 1, the cleaning operation of the Mg alloy substrate 1 is conducted once again. In another preferred

embodiment, the chemical polishing of the Mg alloy substrate 1 is conducted by applying an acidic solution to the magnesium alloy substrate 1. The acidic solution contains fluoride ions, ammonium ions, and nitrate ions. More preferably, the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, and nitrate ions in the acidic solution range from 50-70 cc/L, 30-50 g/L, and 30-50 g/L, respectively. The fluoride ions may be provided by a fluoride source selected from the group consisting of fluoric acid, ammonium fluoride, sodium fluoride, potassium fluoride, and mixtures thereof. Nitrate ions may be provided by a nitrate source selected from the group consisting of nitric acid, ammonium nitrate, sodium nitrate, potassium nitrate, and mixtures thereof. Ammonium ions may be provided by an ammonium source selected from the group consisting of ammonium fluoride, ammonium nitrate, and mixtures thereof. More preferably, the chemical polishing operation of the magnesium alloy substrate 1 is assisted by applying an ultrasonic frequency ranging from 300 to 360 KHz to the cleaning solution. Preferably, the application of the ultrasonic frequency is conducted by harmonic oscillation techniques at a frequency range selected from one of 300 to 360 kHz, 150-180 KHz and 20-45 kHz.

In addition, according to the preferred embodiment of this invention, all the compositions, including the cleaning composition, the chemical polishing

composition, the transition layer composition, the first Ni-based layer composition, the second Ni-based layer composition, and the third nickel-based layer composition, used in the preferred embodiment of the method according to this invention include fluoride ions and have similar basic formulations. In the method of this invention, only one washing step is required for the removal of the residues 2. However, numerous washing steps are required by the conventional electroless plating or electroplating process. Hence, the adverse effect on bonding of the magnesium alloy substrate 1 to other articles attributed to the washing steps can be avoided.

Non-limiting examples of the fluoride source for providing fluoride ions in the above compositions according to this invention include fluoric acid, ammonium fluoride, sodium fluoride, potassium fluoride, zinc fluoride, and nickel fluoride. Non-limiting examples of the ammonium source for providing ammonium ions in the above compositions include ammonium fluoride and ammonium hypophosphite. Non-limiting examples of the zinc source for providing the zinc ions in the above compositions include zinc carbonate, zinc hydroxide, zinc fluoride, and zinc hypophosphite. Non-limiting examples of the nickel source for providing the nickel ions in the above compositions include nickel hydroxide, nickel

fluoride, nickel citrate and nickel hypophosphite. Non-limiting examples of the hypophosphite source for providing the hypophosphite ions in the above compositions include hypophosphorous acid, sodium potassium hypophosphite, potassium hypophosphite, and ammonium hypophosphite. Non-limiting examples of the C2-C8 organic acid source for providing C2-C8 organic acid ions include oxalic acid, succinic acid, malic acid, adipic acid and lactic acid.

It is noted that the source of respective ions is determined according to the effect to which the respective composition is desired to provide. For example, presence of hypophosphite ions, which tend to result in crack down of the electroplating cell, is to be avoided in the transition layer composition. Hence, presence of zinc hypophosphite or nickel hypophosphite should be avoided in the transition layer composition. In addition, presence of the M-metal ions such as zinc ions, is to be avoided in the second and third nickel-based layer compositions, and thus, presence of zinc fluoride should be avoided in these compositions.

With respect to the application of the oscillation frequency to the above compositions, it can be conducted through any method known in the art, e.g., applying ultrasounds to a container receiving the above compositions, placing a sonicating probe into the

container, or placing the container in an ultrasonicator.

Examples

Chemicals used for the Examples

1. Diethylene triamine: 100% liquid, product no. 111-40-0, commercially available from Aldrich
2. Nickel carbonate: 27% by weight of nickel, product no. 123987 A1, commercially available from Japan Okuno Chemical Industries Co., Ltd.
3. Sodium lauryl sulfonate: product no. 151-21-3, commercially available from Fluka
4. Coumarin: product no. 2543, commercially available from Merck
5. Composition and properties of Magnesium alloy substrates used in the Examples

Magnesium alloy substrate	Content of magnesium (wt %)	Major doped metal and its content (wt%)	Minor doped metal and its content (wt%)	Temper Properties
AZ31B	94.7%	Al (3wt%)	Zn (1wt%)	T7, solution heat treated and stabilized
AZ61A	91.0%	Al (6wt%)	Zn (1wt%)	T7, solution heat treated and stabilized
ZK60A	93.6%	Zn (6wt%)	Zr (0.4wt%)	T7?, solution? heat treated and stabilized
LA141A	83.3%	Li (14wt%)	Al (1wt%)	T7, solution heat treated and stabilized
HM21A	96.4%	Th (2wt%)	Mn (1wt%)	T7, solution heat treated and stabilized
HK31A	95%	Th (3wt%)	Zr (1wt%)	T7, solution heat treated and stabilized
EZ33A	92.1%	Th (3wt%)	Zn (3wt%)	T7, solution heat treated and stabilized

Example 1

Seven LA141A-T7 alloy substrates (made in USA) were respectively designated as Specimens 1 to 7 and surface treated by the method for forming a nickel-based layered structure on a magnesium alloy substrate according to this invention as follows:

- (1) A solution of 50 g/L of lactate in isopropanol (1 L) and a solution of 0.5 g/L of sodium lauryl sulfonate in isopropanol (1 L) were prepared at room temperature, and then charged together into a first ultrasonicator so as to form a cleaning bath. The seven specimens 1 to 7 were placed in the cleaning bath in the first ultrasonicator and cleaned at a frequency of about 330 kHz for 5 minutes. The cleaned specimens 1 to 7 were removed from the first ultrasonicator and washed with water.
- (2) A chemical polishing solution containing 60 cc/L of fluoric acid, 40 g/L of ammonium fluoride, and 40 g/L of nitric acid was prepared and then charged into a second ultrasonicator so as to form a chemical polishing bath. The cleaned specimens 1 to 7 were placed in the chemical polishing bath in the second ultrasonicator and chemically polished at a frequency of about 330 kHz for 0.5 minute. The specimens 1 to 7 were removed from the second ultrasonicator and then placed in the cleaning bath in the first ultrasonicator for another 5 minutes. The specimens

1 to 7 were removed from the first ultrasonicator again. A texture of a hexagonal closed-packed (HCP) crystal structure was formed on an outer surface of each specimen, and recesses having a depth ranging from 5 to 10 μm were formed in each specimen at grain boundaries of the HCP crystal structure.

(3) A first surface treatment solution (about pH 0.5) containing water, 15 cc/L of fluoric acid, 40 g/L of ammonium fluoride, 15 g/L of zinc oxide, and 45 g/L of nickel carbonate was prepared and then charged into a third ultrasonicator so as to form a transition layer composition bath. The specimens 1 to 7 obtained from the above step (2) were placed in the transition layer composition bath in the third ultrasonicator and treated at a frequency of about 330 kHz for 5 minutes. A transition layer containing zinc crystals, nickel crystals, and magnesium fluoride and having a thickness ranging from 5 to 10 nm was formed on each of the specimens 1 to 7.

(4) A second surface treatment solution (about pH 3.5) containing water, 25 g/L of ammonium fluoride, 6 g/L of zinc oxide, 30 g/L of nickel carbonate, 20 g/L of citric acid, and 20 g/L of sodium hypophosphite was prepared so as to form a first nickel-based layer composition bath. The specimens 1 to 7 removed from the transition layer composition

bath of the above step (3) were placed in the first nickel-based layer composition bath at about 95°C for 5 minutes with air agitation. A first nickel-based layer having a thickness ranging from 2 to 3 μm was formed on the transition layer on each of the specimens 1 to 7. The magnesium fluoride formed in step (3) was replaced by the first nickel-based layer and was peeled off from the respective specimen.

(5) A third surface treatment solution (about pH 3.2) containing water, 25 g/L of ammonium fluoride, 1.0 g/L of diethylene triamine, 30 g/L of nickel carbonate, 20 g/L of citric acid, and 20 g/L of sodium hypophosphite was prepared so as to form a second nickel-based layer composition bath. The specimens 1 to 7 removed from the first nickel-based layer composition bath of the above step (4) were placed in the second nickel-based layer composition bath at about 95°C for 15 minutes with air agitation. A second nickel-based layer having a thickness ranging from 5 to 7 μm was formed on the first nickel-based layer on each of the specimens 1 to 7.

(6) A fourth surface treatment solution (about pH 2.5) containing water, 120 g/L of ammonium fluoride, 250 g/L of nickel carbonate, 150 g/L of citric acid, 10 g/L of 1,4-butanediol, and 2 g/L of coumarin was

prepared so as to form a third nickel-based layer composition bath. The specimens 1 to 7 removed from the second nickel-based layer composition bath of the above step (5) were placed in the third nickel-based layer composition bath at about 50□ under an applied current density of about 2.5 A/dm², for 30 minutes with air agitation. A third nickel-based layer was formed on the second nickel-based layer on each of the specimens 1 to 7.

- (7) The specimens 1 to 7 were removed from the third nickel-based layer composition bath of the above step (6), and subsequently heated at a heating rate of about 150°C/hr to about 180°C in 60 minutes. The specimens 1 to 7 were then maintained at a temperature ranging from 170°C to 190°C for 60 minutes, followed by being cooled at a cooling rate of about -150°C/hr to room temperature in 60 minutes. The coating including the boundary layer and the first, second and third nickel-based layers formed on each of the specimens 1 to 7 has an average thickness of about 36.5 μm. Each of the specimens 1 to 7 has a cross-sectional structure as shown in Fig. 9, wherein the recesses 14 at the grain boundaries of the HCP crystal structure of each specimen were filled with and closed by the second

nickel-based layer 5.

STRUCTURE AND COMPOSITION OF THE COATINGS ON THE SPECIMENS 1 TO 7

According to analysis of X-ray diffraction, before thermal treatment of the above step (7), each of the specimens 1 to 7 has a zinc to nickel ratio of 10:1 at the interface between the boundary layer and the first nickel-based layer and of 1:9 at the interface between the first and second nickel-based layers, while no absorption peak of specific crystal structure was observed at these two layers since the crystals present in the boundary layer are ultrafine crystals. Both the first and second nickel-based layers contain face-centered cubic nickel, amorphous nickel, and the doped phosphorus present at grain boundaries of face-centered cubic nickel and in the amorphous nickel; while the third nickel-based layer contains face-centered cubic nickel.

After thermal treatment according to the above step (7), a liquid phase of magnesium and zinc was formed at the interface between the transition layer and the respective specimen, and zinc present in the transition layer permeated into the specimen. Consequently, the boundary layer formed after thermal treatment contains a solid solution of magnesium and zinc having a texture of HCP crystal structure, HCP zinc ultrafine crystals, and at least one inter-metallic compound composed of

at least two of zinc, nickel and phosphorus. In particular, HCP Zn_9Ni_1 was observed at a bottom portion of the boundary layer adjacent to the respective specimen, and δ phase HCP Zn_5Ni_{21} was observed at a top portion of the boundary layer adjacent to the first nickel-based layer. Such a phenomenon is so called "Martensitic transformation" behavior, which is favorable to bonding of the coating to the respective specimen.

In addition, after thermal treatment according to the above step (7), the first nickel-based layer has a phosphorus doped amorphous structure containing nickel and zinc; and the second nickel-based layer contains fcc nickel, a bct alloy of nickel and phosphorus, amorphous nickel, and phosphorus doped in the amorphous nickel and in grain boundaries of fcc nickel and the bct alloy of nickel and phosphorus.

PHYSICAL PROPERTIES OF THE SPECIMENS 1 TO 7 FORMED WITH THE COATINGS

The specimens 1 to 7 obtained after surface treatment according to the method of this invention were subjected to the following tests: ASTM D3359, CNS 7094 Z8017, internal stress test, and ASTM B368-61T.

(1) Bending and Adhesion Test

Each of the specimens 1 to 7 was forced to bend at an angle of 90 degrees. The adhesion strength of the coating on the respective specimen was tested according

to ASTM D3359. The results of the test are shown in Table 1. No peeling or detachment of the coating was found for each specimen during the test. Hence, the coating thus formed on each specimen has an excellent bonding strength on the respective specimen.

(2) Vickers Hardness tests (CNS 7094 Z8017)

A diamond probe was pressed into the coating on each specimen under a load of 100 g for hardness measurement. The results are expressed in the unit "Hv" and are shown in Table 1.

(3) Internal stress test

Measurement of the internal stress of the coating on each of the specimen was conducted by allowing the coatings to deform solely by the internal stress, followed by applying a force (in a unit of kgf/mm^2) that is sufficient to recover the initial shape thereof. A positive value for the applied force is an indication of having a tensile stress, whereas a negative value for the applied force is an indication of having a compressive stress. Results of the internal stress test of each of the specimens 1 to 7 are shown in Table 1, and show that the coating on each specimen exhibits a tensile stress, which can diminish the peeling problem of the coating during thermal expansion and contraction process of the specimens 1 to 7.

(4) Corrosion test according to ASTM B368-61T (Copper-Accelerated Acetic Acid Salt Spray (Fog) Test)

The specimens 1 to 7 surface-treated according to the method of this invention were subjected to the corrosion resistance test according to ASTM B368-61T. Results obtained are classified into 10 levels according to Durbin's standard. The higher the level is, the higher will be the corrosion resistance, and the lower will be the porosity of the coating on each specimen. Results of the corrosion resistance test are shown in Table 1. Most of the surface-treated specimens 1 to 7 have corrosion resistance of level 10, indicating that most of the specimens 1 to 7 are endurable to at least 160 hours during the corrosion resistance test.

Table 1

No. of Specimen	Corrosion resistance test (hrs)	Corrosion resistance level	Bending-Adhesion test	Vickers Hardness tests	Internal stress test
1	5	10	No peeling	281	-16.2
2	10	10	No peeling	305	-13.5
3	20	10	No peeling	293	-14.5
4	40	10	No peeling	317	-11.8
5	80	10	No peeling	302	-17.2
6	160	10	No peeling	308	-15.6
7	240	8	No peeling	296	-14.7

Example 2

Ten LA141A-T7 alloy substrates (made in USA) were respectively designated as Specimens 8 to 17 and were surface treated by the method similar to that of Example

1, except that the third nickel-based layer was formed in Hull cell, wherein the high current area has a current density of 5 A/dm²; while the low current area has a current density of 1 A/dm².

Thickness and appearance of the coatings formed on the corresponding specimens 8 to 17

Thickness and appearance of the coating formed on each specimen at the high and low current density areas were determined. The thickness of the coating formed on each specimen was evaluated by using a thickness clamp (available from INOX company, Germany), and appearance of the coating formed on each specimen was evaluated by naked eye. Results of the thickness and appearance of the coating on each specimen are shown in Table 2.

The results shown in Table 2 indicate that the coating on each of the specimens 8 to 17 exhibits bright metal gloss and achieves the required decorating property within a thickness ranging from 20 to 40 μm. In addition, ratio of the coating formed in the high current area to the coating formed in the low current area in layer thickness is relatively small and ranges from 1.4 to 2.2. It indicates that the fluoride ions in the third nickel-based layer composition have excellent conductivity and thus diminish the difference in thickness between the coating formed in the high current area and the coating formed in the

low current area.

Table 2

No. of specimen	Average thickness of the coating formed in high current area (T_h , μm)	Appearance of the coating formed in the high current area	Average thickness of the coating formed in low current area (T_l , μm)	Appearance of the coating formed in the low current area	T_h/T_l
8	40.0	bright metal gloss	17.8	bright metal gloss	2.2
9	42.3	bright metal gloss	30.2	bright metal gloss	1.4
10	37.0	bright metal gloss	24.7	bright metal gloss	1.5
11	37.6	bright metal gloss	20.9	bright metal gloss	1.8
12	38.4	bright metal gloss	20.2	bright metal gloss	1.9
13	43.5	bright metal gloss	25.6	bright metal gloss	1.7
14	35.1	bright metal gloss	20.6	bright metal gloss	1.7
15	38.3	bright metal gloss	24.0	bright metal gloss	1.6
16	43.8	bright metal gloss	27.4	bright metal gloss	1.6
17	41.2	bright metal gloss	27.4	bright metal gloss	1.5

Examples 3 to 8

Specimens of Examples 3 to 8 were prepared. The specification of the specimens is shown in the following Table 3. The specimens were surface treated in a manner

similar to that of Example 1. The surface-treated specimens were subjected to the bending-adhesion test and the corrosion test in a manner similar to that of Example 1, and the thickness of the coating formed on the specimen of the respective Examples 3 to 8 was determined. Results of the tests and the thickness measurement are shown in Table 3.

Table 3

No. of Example	Specification of the Specimens and its magnesium content (wt%)	Thickness of the coating (μm)	Corrosion resistance level	Bending-Adhesion test
3	AZ31B/94.7%	37.5	10	No peeling
4	AZ61A/91.0%	39.0	10	No peeling
5	ZK60A/93.6%	39.5	10	No peeling
6	HM21A/96.4%	37.0	10	No peeling
7	HK31A/95%	36.5	10	No peeling
8	EZ33A/92.1%	38.0	10	No peeling

According to the results shown in Table 3, even if the magnesium alloy substrates have different specifications, the coating including the boundary layer, the first nickel-based layer, the second nickel-based layer and the third nickel-based layer formed on the magnesium alloy substrates according to the method of this invention has a relatively large thickness, as high as $40\mu\text{m}$, and a good adhesion strength to the respective magnesium alloy substrate (i.e., no

peeling was found). Therefore, the coating formed on the respective magnesium alloy substrate exhibits excellent corrosion resistance and is able to reach level 10 in the corrosion resistance test.

In view of the foregoing, by forming a boundary layer having a crystal structure similar to a magnesium alloy substrate on the magnesium alloy substrate, other functional layers, such as the first, second and third Ni-based layers, can be firmly formed on the magnesium alloy substrate through the boundary layer so as to improve corrosion resistance of the magnesium alloy substrate.

While the present invention has been described in connection with what is considered the most practical and preferred embodiments, it is understood that this invention is not limited to the disclosed embodiments but is intended to cover various arrangements included within the spirit and scope of the broadest interpretation and equivalent arrangements.

3. Brief Description of the Drawings

Other features and advantages of the present invention will become apparent in the following detailed description of the preferred embodiment with reference to the accompanying drawings, of which:

Figure 1 is a fragmentary schematic view to illustrate a magnesium alloy substrate to be treated by the preferred embodiment of a method for forming

a nickel-based layered structure on a magnesium alloy substrate according to this invention;

Figure 2 is a fragmentary schematic view to illustrate a state where residues are formed on the magnesium alloy substrate before a cleaning operation is conducted according to the preferred embodiment of this invention;

Figure 3 is a fragmentary schematic view to illustrate another state where the residues are removed from the magnesium alloy substrate after the cleaning operation is conducted;

Figure 4 is a fragmentary schematic view to illustrate formation of a transition layer on the cleaned magnesium alloy substrate according to the preferred embodiment of this invention;

Figure 5 is a fragmentary schematic view to illustrate formation of a first nickel-based layer on the transition layer according to the preferred embodiment of this invention;

Figure 6 is a fragmentary schematic view to illustrate reactions of the transition layer with the magnesium alloy substrate and the first Ni-based layer during a thermal treating operation according to the preferred embodiment of this invention;

Figure 7 is a fragmentary schematic view to illustrate formation of a boundary layer at the

interface between the magnesium alloy substrate and the first nickel-based layer according to the preferred embodiment of this invention;

Figure 8 is a fragmentary schematic view to illustrate formation of a second nickel-based layer on the first nickel-based layer according to the preferred embodiment of this invention; and

Figure 9 is a fragmentary schematic view to illustrate formation of a third nickel-based layer on the second nickel-based layer according to the preferred embodiment of this invention.

1. Claims

1. A method for forming a nickel (Ni)-based layered structure on a magnesium (Mg) alloy substrate (1), characterized by
 - (a) forming a transition layer (3) on the Mg alloy substrate (1), the transition layer (3) containing Ni crystals and crystals of an M-metal (32) selected from the group consisting of Zn, Co, Cd, and alloys thereof;
 - (b) forming a first Ni-based layer (4) on the transition layer (3); and
 - (c) thermal treating the assembly of the Mg alloy substrate (1), the transition layer (3) and the first Ni-based layer (4) so as to form a boundary layer containing a solid solution of Mg and the M-metal (32) at an interface between the transition layer (3) and the Mg alloy substrate (1).
2. The method of claim 1, characterized in that the M-metal (32) is Zn.
3. The method of claim 1, further characterized by cleaning the Mg alloy substrate (1) prior to the formation of the transition layer (3) on the Mg alloy substrate (1) in such a manner to expose a texture of a hexagonal closed-packed (HCP) crystal structure on an outer surface (13) of the Mg alloy substrate (1).
4. The method of claim 3, characterized in that the

cleaning of the Mg alloy substrate (1) is conducted further in such a manner to form recesses (14) in the Mg alloy substrate (1) at grain boundaries (12) of the HCP crystal structure of the Mg alloy substrate (1), characterized in that the formation of the transition layer (3) is conducted in such a manner that the transition layer (3) extends into the recesses (14) in the Mg alloy substrate (1), and characterized in that the formation of the first Ni-based layer (4) is conducted in such a manner that the first Ni-based layer (4) extends into the recesses (14) in the Mg alloy substrate (1).

5. The method of claim 4, characterized in that the cleaning of the Mg alloy substrate (1) is conducted by applying a cleaning solution to the Mg alloy substrate (1), the cleaning solution containing an organic acid, an anionic surfactant, and a polar organic solvent.
6. The method of claim 5, characterized in that the organic acid is selected from the group consisting of lactic acid, acetic acid, oxalic acid, succinic acid, adipic acid, citric acid, malic acid and combinations thereof.
7. The method of claim 6, characterized in that the organic acid is lactic acid.
8. The method of claim 5, characterized in that the anionic surfactant is selected from the group

- consisting of sodium lauryl sulfate, sodium iso-alkyl sulfate, sodium lauryl polyvinylether sulfate, sodium glycerol monolaurate sulfate, polyglycerol esters of interesterified ricinoleic acid sodium salt, sodium lauryl sulfonate, 1,2-alkyl phosphate, and combinations thereof.
9. The method of claim 8, characterized in that the anionic surfactant is selected from the group consisting of sodium lauryl sulfonate, 1,2-alkyl phosphate, and combinations thereof.
 10. The method of claim 5, characterized in that the polar solvent is selected from the group consisting of methanol, ethanol, propanol, isopropanol, and combinations thereof.
 11. The method of claim 5, characterized in that concentrations of the organic acid and the anionic surfactant in the cleaning solution range from 0.1 to 2 M and 0.001 to 0.01 M, respectively.
 12. The method of claim 5, characterized in that the concentrations of the organic acid and the anionic surfactant in the cleaning solution range from 0.4 to 0.7 M and 0.002 to 0.04 M, respectively.
 13. The method of claim 5, characterized in that the cleaning of the Mg alloy substrate (1) is conducted by further using a washing solvent to remove residues (2) resulting from reaction between the cleaning solution and the Mg alloy substrate (1).

14. The method of claim 13, characterized in that the washing solvent is selected from the group consisting of water and an alcohol having a carbon number less than 4.
15. The method of claim 14, characterized in that the washing solvent is water.
16. The method of claim 13, characterized in that the removal of the residues (2) is assisted by applying an ultrasonic frequency ranging from 300 to 360 kHz to the washing solvent.
17. The method of claim 16, characterized in that the application of the ultrasonic frequency is conducted by harmonic oscillation techniques at a frequency range selected from one of 300 to 360 kHz, 150-180 kHz and 20-45 kHz.
18. The method of claim 5, characterized in that the cleaning of the Mg alloy substrate (1) is assisted by applying an ultrasonic frequency ranging from 300 to 360 kHz to the cleaning solution.
19. The method of claim 18, characterized in that the application of the ultrasonic frequency is conducted by harmonic oscillation techniques at a frequency range selected from one of 300 to 360 kHz, 150-180 kHz and 20-45 kHz.
20. The method of claim 1, characterized in that the formation of the transition layer (3) is conducted by applying a transition layer composition to the

Mg alloy substrate (1), the transition layer composition including water, fluoride ions, ammonium ions, the M-metal ions, and nickel ions.

21. The method of claim 20, characterized in that the formation of the transition layer (3) is assisted by applying an oscillation frequency ranging from 300 to 360 KHz to the transition layer solution.
22. The method of claim 21, characterized in that the application of the ultrasonic frequency is conducted by harmonic oscillation techniques at a frequency range selected from one of 300 to 360 kHz, 150-180 KHz and 20-45 kHz.
23. The method of claim 20, characterized in that the M-metal ions are zinc ions.
24. The method of claim 23, characterized in that the transition layer composition is maintained at a temperature ranging from 0 to 85°C and a pH value ranging from 0.1 to 2, the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, zinc ions, and nickel ions of the transition layer composition respectively ranging from 0.1-5 M, 0.1-5 M, 0.02-2 M, and 0.05-2 M.
25. The method of claim 23, characterized in that the transition layer composition is maintained at a temperature ranging from 0 to 30°C and a pH value ranging from 0.2 to 1.5, the concentrations of the

- fluoride ions, ammonium ions, zinc ions, and nickel ions of the transition layer composition respectively ranging from 0.7-1.4 M, 0.5-0.9 M, 0.12-0.25 M, and 0.2-0.25 M.
26. The method of claim 20, characterized in that the transition layer (3) further includes magnesium fluoride (MgF_2) (33).
27. The method of claim 1, characterized in that the first Ni-based layer (4) contains Ni and the M-metal (32) as major components and phosphorus (P) as a dopant.
28. The method of claim 27, characterized in that the formation of the first Ni-based layer (4) is conducted by applying a first Ni-based layer composition to the transition layer (3), the first Ni-based layer composition including water, fluoride ions, ammonium ions, the M-metal ions, nickel ions, hypophosphite ions, and a buffer selected from C2-C8 organic acid ions.
29. The method of claim 28, characterized in that the M-metal ions are zinc ions.
30. The method of claim 29, characterized in that the first Ni-based layer composition is maintained at a temperature ranging from 70 to 100°C and has a pH value ranging from 2 to 6.5, the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, zinc ions, nickel ions, hypophosphite ions, and C2-C8 organic acid ions of the Ni-based layer composition respectively

ranging from 0.1-5 M, 0.1-5 M, 0.02-2 M, 0.02-2 M, 0.05-1 M, and 0.02-2 M.

31. The method of claim 29, characterized in that the first Ni-based layer composition is maintained at a temperature ranging from 80 to 97°C and has a pH value ranging from 3 to 4.5, the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, zinc ions, nickel ions, hypophosphite ions, and C2-C8 organic acid ions of the Ni-based layer composition respectively ranging from 0.35-0.53 M, 0.35-0.53 M, 0.06-0.09 M, 0.127-0.155 M, 0.1-0.2 M, and 0.07-0.1 M.
32. The method of claim 4, characterized in that the formation of the first Ni-based layer (4) is controlled so as to partially fill up the recesses (14) in the Mg alloy substrate (1).
33. The method of claim 1, characterized in that the formation of the first Ni-based layer (4) is conducted through electroless plating techniques.
34. The method of claim 1, characterized in that the thermal treating of the assembly of the Mg alloy substrate (1), the transition layer (3), and the first Ni-based layer (4) is conducted at a temperature ranging from 140°C to 250°C.
35. The method of claim 34, characterized in that the temperature conducted during the thermal treating ranges from 170°C to 190°C.

36. The method of claim 1, further characterized by forming a second Ni-based layer (5) on the first Ni-based layer (4) through electroless plating techniques prior to the thermal treating of the assembly of the Mg alloy substrate (1), the transition layer (3) and the first Ni-based layer (4).
37. The method of claim 36, characterized in that the formation of the second Ni-based layer (5) is conducted by applying a second Ni-based layer composition to the first Ni-based layer (4), the second Ni-based layer composition including water, fluoride ions, ammonium ions, nickel ions, hypophosphite ions, a chelating agent selected from the group consisting of diethylene amine, ethylene diamine, triethylene tetraamine and combinations thereof, and a buffer selected from C2-C8 organic acid ions.
38. The method of claim 37, characterized in that the C2-C8 organic acid ions are citrate ions.
39. The method of claim 37, characterized in that the second Ni-based layer composition is maintained at a temperature ranging from 70 to 100°C and has a pH value ranging from 2 to 6.5, the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, nickel ions, hypophosphite ions, the chelating agent and the buffer of the second Ni-based layer composition respectively ranging from 0.1-5 M, 0.1-5 M, 0.02-2

M, 0.05-1 M, 0.001-0.1 M, and 0.02-2 M.

40. The method of claim 37, characterized in that the second Ni-based layer composition is maintained at a temperature ranging from 80 to 97°C and has a pH value ranging from 3 to 5, the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, nickel ions, hypophosphite ions, the chelating agent and the buffer of the second Ni-based layer composition respectively ranging from 0.35-0.53 M, 0.35-0.53 M, 0.13-0.15 M, 0.1-0.2 M, 0.005-0.01 M, and 0.07-0.1 M.
41. The method of claim 4, further characterized by forming a second Ni-based layer (5) on the first Ni-based layer (4) through electroless plating techniques prior to the thermal treating of the assembly of the Mg alloy substrate (1), the transition layer (3) and the first Ni-based layer (4).
42. The method of claim 41, characterized in that the formation of the first and second Ni-based layers (4, 5) is controlled in such a manner that the first and second Ni-based layers (4, 5) both extend into the recesses in the Mg alloy substrate (1).
43. The method of claim 36, further characterized by forming a third Ni-based layer on the second Ni-based layer (5) through one of electroplating, electroless plating, brush coating, and powder coating techniques prior to the thermal treating of the

assembly of the Mg alloy substrate (1), the transition layer (3), and the first Ni-based layer (4).

44. The method of claim 43, characterized in that the formation of the third Ni-based layer on the second Ni-based layer (5) is conducted by applying a third Ni-based layer composition to the second Ni-based layer (5), the third Ni-based layer composition including fluoride ions, ammonium ions, nickel ions, and a buffer selected from C2-C8 organic acid ions.
45. The method of claim 44, characterized in that the buffer is citrate ions.
46. The method of claim 44, characterized in that the third Ni-based layer composition is maintained at a temperature ranging from 25 to 70°C and has a pH value ranging from 0.5 to 5.0, the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, nickel ions, and the C2-C8 organic acid ions of the third Ni-based layer composition respectively ranging from 0.1-5 M, 0.1-5 M, 0.1-2 M, and 0.02-2 M.
47. The method of claim 44, characterized in that the third Ni-based layer composition is maintained at a temperature ranging from 40 to 60°C and has a pH value ranging from 1.5 to 3, the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, nickel ions, and the C2-C8 organic acid ions of the third Ni-based layer composition respectively ranging from 1.75-2.1

M, 1.75-2.1 M, 1-1.3 M, and 0.48-0.72 M.

48. The method of claim 1, further characterized by chemically polishing the Mg alloy substrate (1) prior to the formation of the transition layer (3).
49. The method of claim 48, characterized in that the chemical polishing of the Mg alloy substrate (1) is conducted by applying an acidic solution to the Mg alloy substrate (1), the acidic solution including fluoride ions, ammonium ions, and nitrate ions.
50. A surface-treated magnesium (Mg) alloy article characterized by:
- a Mg alloy substrate (1);
 - a boundary layer of a solid solution of Mg and an M-metal (32) selected from the group consisting of Zn, Co, Cd and alloys thereof formed on said Mg alloy substrate (1); and
 - a first Ni-based layer (4) formed on said boundary layer.
51. The surface-treated magnesium alloy article of claim 50, characterized in that said boundary layer of the solid solution of Mg and the M-metal (32) further includes an inter-metallic compound of at least two of the M-metal (32), Ni, and phosphorus (P); and characterized in that the first Ni-based layer (4) contains Ni and the M-metal (32) as major components and P as a dopant.
52. The surface-treated magnesium alloy article of claim

- 50, characterized in that the concentration ratio of Ni to said M-metal (32) in said boundary layer along the layer thickness of said boundary layer is gradually increased from an interface between said boundary layer and said Mg alloy substrate (1) to an interface between said boundary layer and said first Ni-based layer (4).
53. The surface-treated magnesium alloy article of claim 50, characterized in that said M-metal (32) is Zn.
54. The surface-treated magnesium alloy article of claim 53, characterized in that said boundary layer further contains a solid solution of $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ disposed adjacent to said first Ni-based layer (4).
55. The surface-treated magnesium alloy article of claim 50, characterized in that said Mg alloy substrate (1) has a texture of a hexagonal closed-packed structure and formed with a plurality of recesses (14) at grain boundaries (12) of the hexagonal closed-packed structure, said boundary layer and said first Ni-based layer (4) extending into said recesses (14) in said Mg alloy substrate (1).
56. The surface-treated magnesium alloy article of claim 50, characterized in that said first Ni-based layer (4) is amorphous, and contains Ni, said M-metal (32), and P.
57. The surface-treated magnesium alloy article of claim 50, characterized in that said boundary layer has

a thickness not less than 20 nm.

58. The surface-treated magnesium alloy article of claim 50, further characterized by a second Ni-based layer (5) formed on said first Ni-based layer (4).
59. The surface-treated magnesium alloy article of claim 58, characterized in that said second Ni-based layer (5) contains Ni crystals having a texture of a face-centered cubic (FCC) structure, NiP alloy having a texture of a body-centered tetragonal (BCT) structure, amorphous Ni, and P doped in grain boundaries of the FCC and BCT structures and the amorphous Ni.
60. The surface-treated magnesium alloy article of claim 58, characterized in that said first Ni-based layer (4) has a surface and recesses indented from the surface and characterized in that said second Ni-based layer (5) extends into said recesses (16) in said first Ni-based layer (4).
61. The surface-treated magnesium alloy article of claim 58, further characterized by a third Ni-based layer formed on said second Ni-based layer (5), said third Ni-based layer containing Ni crystals having a texture of a FCC structure.
62. The surface-treated magnesium alloy article of claim 50, characterized in that said boundary layer contains ultrafine crystals of the M-metal (32) having a texture of HCP structure.

63. A cleaning solution useful for treating a surface of a magnesium alloy article, characterized by an organic acid selected from the group consisting of lactic acid, acetic acid, oxalic acid, succinic acid, adipic acid, citric acid, malic acid and combinations thereof; an anionic surfactant; and a polar organic solvent.
64. The cleaning solution of claim 63, characterized in that the organic acid is lactic acid.
65. The cleaning solution of claim 63, characterized in that the anionic surfactant is selected from the group consisting of sodium lauryl sulfate, sodium iso-alkyl sulfate, sodium lauryl polyvinylether sulfate, sodium glycerol monolaurate sulfate, polyglycerol esters of interesterified ricinoleic acid sodium salt, sodium lauryl sulfonate, 1,2-alkyl phosphate, and combinations thereof.
66. The cleaning solution of claim 65, characterized in that the anionic surfactant is selected from the group consisting of sodium lauryl sulfonate, 1,2-alkyl phosphate, and combinations thereof.
67. The cleaning solution of claim 63, characterized in that the polar solvent is selected from the group consisting of methanol, ethanol, propanol, isopropanol, and combinations thereof.
68. The cleaning solution of claim 63, characterized in that concentrations of the organic acid and the

- anionic surfactant in the cleaning solution range from 0.1 to 2 M and 0.001 to 0.01 M, respectively.
69. The cleaning solution of claim 63, characterized in that the concentrations of the organic acid and the anionic surfactant in the cleaning solution range from 0.4 to 0.7 M and 0.002 to 0.04 M, respectively.
70. A surface treatment solution characterized by water, fluoride ions, ammonium ions, and nickel ions.
71. The surface treatment solution of claim 70, further characterized by M-metal ions selected from the group consisting of zinc ions, cobalt ions, and cadmium ions.
72. The surface treatment solution of claim 71, characterized in that the M-metal ions are zinc ions.
73. The surface treatment solution of claim 72, characterized in that the composition of the surface treatment solution has a pH value ranging from 0.1 to 2 and characterized in that the concentrations of fluoride ions, ammonium ions, zinc ions, and nickel ions of the surface treatment solution are respectively 0.1-5 M, 0.1-5 M, 0.02-2 M, and 0.05-2 M.
74. The surface treatment solution of claim 72, characterized in that the composition of the surface treatment solution has a pH value ranging from 0.2 to 1.5 and characterized in that the concentrations of fluoride ions, ammonium ions, zinc ions, and nickel

ions of the surface treatment solution are respectively 0.7-1.4 M, 0.5-0.9 M, 0.12-0.25 M, and 0.2-0.25 M.

75. The surface treatment solution of claim 71, further characterized by hypophosphite ions and a buffer selected from C2-C8 organic acid ions.
76. The surface treatment solution of claim 75, characterized in that the buffer is citrate ions.
77. The surface treatment solution of claim 72, further characterized by hypophosphite ions and a buffer selected from C2-C8 organic acid ions.
78. The surface treatment solution of claim 77, characterized in that the composition of the surface treatment solution has a pH value ranging from 2 to 6.5, and the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, zinc ions, nickel ions, hypophosphite ions, and C2-C8 organic acid ions of the surface treatment solution respectively ranging from 0.1-5 M, 0.1-5 M, 0.02-2 M, 0.02-2 M, 0.05-1 M, and 0.02-2 M.
79. The surface treatment solution of claim 77, characterized in that the composition of the surface treatment solution has a pH value ranging from 3 to 4.5, the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, zinc ions, nickel ions, hypophosphite ions, and C2-C8 organic acid ions of the surface treatment solution respectively ranging from

0.35-0.53 M, 0.35-0.53 M, 0.06-0.09 M, 0.127-0.155 M, 0.1-0.2 M, and 0.07-0.1 M.

80. The surface treatment solution of claim 70, further characterized by hypophosphite ions, a buffer selected from C2-C8 organic acid ions, and a chelating agent selected from the group consisting of diethylene triamine, ethylene diamine, triethylene tetraamine, and combinations thereof.
81. The surface treatment solution of claim 80, characterized in that the composition of the surface treatment solution has a pH value ranging from 2 to 6.5, the concentrations of the fluoride ions, ammonium ions, nickel ions, hypophosphite ions, the chelating agent, and the organic acid ions of the surface treatment solution respectively ranging from 0.1-5 M, 0.1-5 M, 0.02-2 M, 0.05-1 M, 0.001-0.1 M, and 0.02-2 M.

1. Abstract

This invention relates to a method for forming a nickel-based layered structure and a boundary layer containing a solid solution of magnesium and an M-metal (32) on a magnesium alloy substrate (1). A surface-treated magnesium alloy article made from the above method, and a cleaning solution and a surface treatment solution used in the above method are also disclosed.

2. Representative Drawing

Fig.9

【 図 1 】

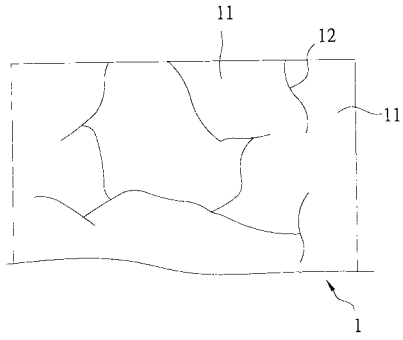


FIG. 1

【 図 2 】

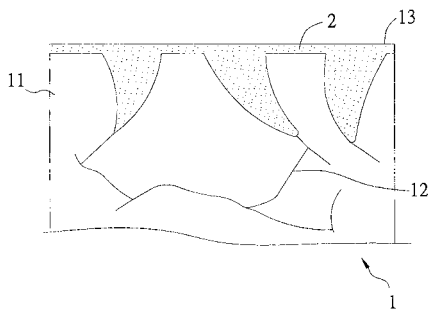


FIG. 2

【 図 5 】

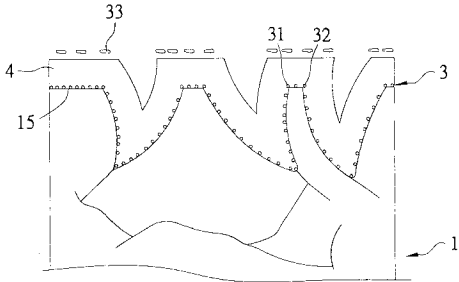


FIG. 5

【 図 6 】

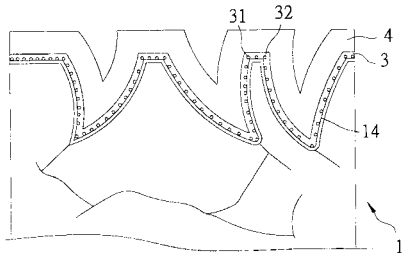


FIG. 6

【 図 3 】

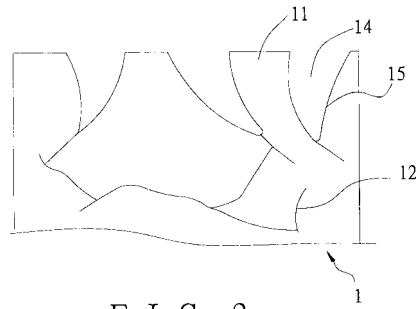


FIG. 3

【 図 4 】

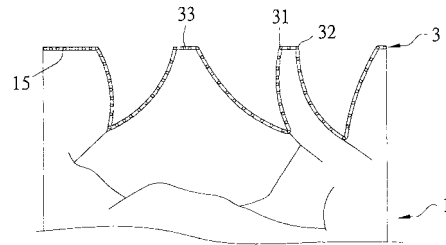


FIG. 4

【 図 7 】

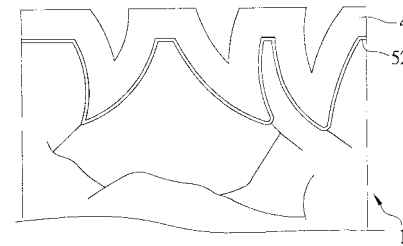


FIG. 7

【 図 8 】

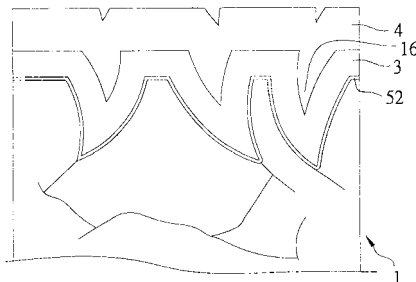
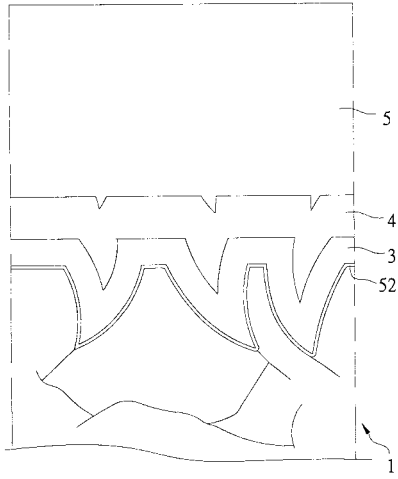


FIG. 8

【 図 9 】



F I G . 9