

(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2015-74825

(P2015-74825A)

(43) 公開日 平成27年4月20日(2015.4.20)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 2 5 D 11/30 (2006.01)	C 2 5 D 11/30	
C 2 5 D 11/36 (2006.01)	C 2 5 D 11/36	A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日  特許法第30条第2項適用申請有り 平成25年4月18日に、軽金属学会第124回春期大会講演概要集にて発表	特願2013-213921 (P2013-213921) 平成25年10月11日 (2013.10.11)	(71) 出願人 000142595 株式会社栗本鐵工所 大阪府大阪市西区北堀江1丁目12番19号 (71) 出願人 501241645 学校法人 工学院大学 東京都新宿区西新宿1丁目24番2号 (74) 代理人 110001427 特許業務法人前田特許事務所 (72) 発明者 小野 幸子 東京都八王子市中野町2665-1 学校法人工学院大学内 (72) 発明者 阿相 英孝 東京都八王子市中野町2665-1 学校法人工学院大学内
---	--	---

最終頁に続く

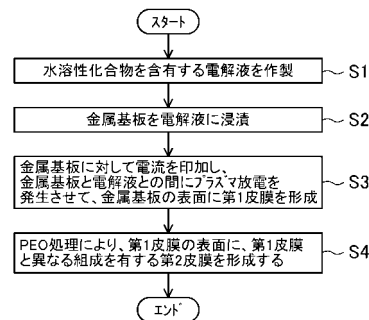
(54) 【発明の名称】 プラズマ電解酸化による皮膜形成方法及び金属材料

(57) 【要約】

【課題】金属の表面に対して、プラズマ電解酸化処理により耐食性の高い皮膜を形成することができるプラズマ電解酸化による皮膜形成方法及び金属材料を提供することを目的とする。

【解決手段】水溶性化合物を含有する電解液に金属を陽極として浸漬させた状態で、金属に対して電流を印加することにより、金属と電解液との間にプラズマ放電を発生させて、金属の表面に、組成の異なる複数の皮膜を積層させて形成する。

【選択図】図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

水溶性化合物を含有する電解液に金属を陽極として浸漬させた状態で、前記金属に対して電流を印加することにより、前記金属と前記電解液との間にプラズマ放電を発生させて、前記金属の表面に、組成の異なる複数の皮膜を積層させて形成する皮膜形成工程を備えることを特徴とするプラズマ電解酸化による皮膜形成方法。

**【請求項 2】**

前記皮膜形成工程は、

第 1 皮膜用の前記電解液を使用して、前記金属の表面に第 1 皮膜を形成する第 1 皮膜形成工程と、

前記第 1 皮膜用の電解液とは異なる組成を有する第 2 皮膜用の前記電解液を使用して、前記第 1 皮膜の表面に該第 1 皮膜とは異なる組成を有する第 2 皮膜を形成する第 2 皮膜形成工程と

を備えることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ電解酸化による皮膜形成方法。

**【請求項 3】**

前記第 2 皮膜形成工程の後、前記第 2 皮膜用の電解液とは異なる組成を有する第 3 皮膜用の前記電解液を使用して、前記第 2 皮膜の表面に該第 2 皮膜とは異なる組成を有する第 3 皮膜を形成する第 3 皮膜形成工程を更に備えることを特徴とする請求項 2 に記載のプラズマ電解酸化による皮膜形成方法。

**【請求項 4】**

前記水溶性化合物が、リン酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩、アルミン酸塩、タングステン酸塩、ホウ酸塩、ジルコニウム酸塩、モリブデン酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、及び水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載のプラズマ電解酸化による皮膜形成方法。

**【請求項 5】**

前記電解液中の前記水溶性化合物の濃度が、0.001 M ~ 5 Mであることを特徴とする請求項 4 に記載のプラズマ電解酸化による皮膜形成方法。

**【請求項 6】**

前記金属が、マグネシウムまたはマグネシウム合金であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載のプラズマ電解酸化による皮膜形成方法。

**【請求項 7】**

金属の表面に、組成の異なる複数の酸化皮膜が積層されて設けられていることを特徴とする金属材料。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、金属の表面に対して、プラズマ電解酸化処理により皮膜を形成する方法及び金属材料に関する。

**【背景技術】****【0002】**

従来、金属の表面に皮膜を形成する方法として、プラズマ電解酸化 (Plasma Electrolytic Oxidation、以下「PEO」とも称する) 処理が使用されている。

**【0003】**

この PEO 処理は、金属を電解液に浸漬させた状態で、金属に対して高電圧を印加することにより、金属と電解液との間にプラズマ放電を発生させて、金属の表面に酸化皮膜を形成する処理方法である。

**【0004】**

そして、この PEO 処理を使用した皮膜形成方法としては、例えば、窒素原子含有カチオンとアルミニウムに対する安定度定数が 9 以上のアミノカルボン酸アニオンとを含有する水性電解浴中で、PEO 処理によりアルミニウム又はアルミニウム合金の表面に、酸化

10

20

30

40

50

アルミニウムを含有するセラミックス皮膜を形成する方法が開示されている。そして、このような方法により、アルミニウム及びその合金の表面にアルカリ金属を含有しない酸化アルミニウムの平滑性に優れた皮膜が形成された金属材料を提供することができる」と記載されている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

また、ジルコニウム化合物を含有する電解液中で金属を陽極としてPEO処理を行うことにより、金属の表面にセラミック皮膜を形成する方法が開示されている。そして、このような方法により、耐摩耗性及び摺動特性に優れた金属材料を提供することができる」と記載されている（例えば、特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2003-171794号公報

【特許文献2】国際公開第2005/118919号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ここで、上記特許文献1, 2に記載の方法では、金属の平滑性や耐摩耗性等を向上することはできるものの、金属の耐食性について検討が不十分であり、例えば、マグネシウムやマグネシウム合金等の耐食性に乏しい金属において、耐食性を十分に向上することができないという問題があった。

【0008】

そこで、本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、金属の表面に対して、PEO処理により耐食性の高い皮膜を形成して、耐食性に優れた金属材料を得ることができるプラズマ電解酸化による皮膜形成方法及び金属材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために、本発明のプラズマ電解酸化による皮膜形成方法は、水溶性化合物を含有する電解液に金属を陽極として浸漬させた状態で、金属に対して電流を印加することにより、金属と電解液との間にプラズマ放電を発生させて、金属の表面に、組成の異なる複数の皮膜を積層させて形成する皮膜形成工程を備えることを特徴とする。

【0010】

同構成によれば、金属の表面に、組成の異なる複数の皮膜を積層させて形成するため、耐食性の高い皮膜を形成することが可能になる。従って、耐食性に優れた金属材料を得ることができる。

【0011】

本発明のプラズマ電解酸化による皮膜形成方法においては、皮膜形成工程が、第1皮膜用の電解液を使用して、金属の表面に第1皮膜を形成する第1皮膜形成工程と、第1皮膜用の電解液とは異なる組成を有する第2皮膜用の電解液を使用して、第1皮膜の表面に第1皮膜とは異なる組成を有する第2皮膜を形成する第2皮膜形成工程とを備えていてもよい。

【0012】

本発明のプラズマ電解酸化による皮膜形成方法においては、第2皮膜形成工程の後、第2皮膜用の電解液とは異なる組成を有する第3皮膜用の電解液を使用して、第2皮膜の表面に第2皮膜とは異なる組成を有する第3皮膜を形成する第3皮膜形成工程を更に備えていてもよい。

【0013】

本発明のプラズマ電解酸化による皮膜形成方法においては、水溶性化合物が、リン酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩、アルミン酸塩、タンゲステン酸塩、ホウ酸塩、ジルコニウム酸塩、モリブデン酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、及び水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1

10

20

30

40

50

種であってもよい。

【0014】

本発明のプラズマ電解酸化による皮膜形成方法においては、電解液中の水溶性化合物の濃度が、0.001M～5Mであってもよい。

【0015】

同構成によれば、皮膜の密着性、及び成膜性を向上させることができる。

【0016】

本発明のプラズマ電解酸化による皮膜形成方法においては、金属として、マグネシウムまたはマグネシウム合金を使用してもよい。

【0017】

同構成によれば、特に、耐食性の乏しいマグネシウムまたはマグネシウム合金の表面に耐食性の高い皮膜を形成することが可能になるため、耐食性に優れたマグネシウム材料またはマグネシウム合金材料を得ることができる。

【0018】

本発明の金属材料は、金属の表面に、組成の異なる複数の皮膜が積層されて設けられていることを特徴とする。

【0019】

同構成によれば、金属の表面に、組成の異なる複数の酸化皮膜が積層されて設けられているため、金属の表面に、耐食性の高い皮膜を設けることが可能になる。従って、耐食性に優れた金属材料を提供することができる。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、金属の表面に、耐食性の高い皮膜を形成することが可能になり、耐食性に優れた金属材料を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の実施形態に係る皮膜が形成された金属材料を示す断面図である。

【図2】本発明の実施形態に係るプラズマ電解酸化による皮膜形成方法を説明するための図である。

【図3】本発明の変形例に係る皮膜が形成された金属材料を示す断面図である。

【図4】実施例2における金属材料のエネルギー分散型X線分析の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

【0023】

図1は、本発明の実施形態に係る皮膜が形成された金属材料を示す断面図である。

【0024】

図1に示すように、本実施形態の金属材料1は、金属基板2と、金属基板2の表面に形成された皮膜(複合皮膜)3とを備えている。

【0025】

金属基板2を形成する金属としては、PEO処理において電流を印加することができるものであれば特に限定されず、例えば、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、マンガン、カルシウム、イットリウム、シリコン、チタン、鉄及びこれらの合金を使用することができる。

【0026】

皮膜3は、電解液に金属基板2を浸漬させた状態で、金属基板2に対して電流を印加することにより、金属基板2と電解液との間にプラズマ放電を発生させて、金属基板2の表面に形成される。

【0027】

10

20

30

40

50

ここで、本実施形態においては、図 1 に示すように、金属基板 2 の表面に、組成の異なる複数の皮膜 4 , 5 を積層させて形成している点に特徴がある。

【 0 0 2 8 】

より具体的には、図 1 に示すように、皮膜 3 は、金属基板 2 の表面において、該金属基板 2 を覆うように形成された第 1 皮膜 4 と、第 1 皮膜 4 の表面において、第 1 皮膜 4 を覆うように形成され、第 1 皮膜 4 とは異なる組成を有する第 2 皮膜 5 とにより構成されている。

【 0 0 2 9 】

本実施形態においては、このように、電解液を使用して P E O 処理を行い、金属基板 2 の表面に、組成の異なる複数の皮膜 4 , 5 を積層させて形成することにより、単一皮膜の欠陥を減少し、補完することができるため、耐食性の高い皮膜 3 を形成することが可能になる。

【 0 0 3 0 】

P E O 処理において使用する電解液は、水を主成分とし、皮膜 3 の原料となる水溶性化合物（水溶性塩）とを含有するものが使用される。

【 0 0 3 1 】

水溶性化合物としては、特に限定はされず、例えば、リン酸三ナトリウム等のリン酸塩、メタケイ酸ナトリウム等のケイ酸塩、硝酸ナトリウム等の硝酸塩、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸塩、タングステン酸ナトリウム等のタングステン酸塩、ホウ砂等のホウ酸塩、六フッ化ジルコニウム等のジルコニウム酸塩、モリブデン酸ナトリウム等のモリブデン酸塩、炭酸ナトリウム等の炭酸塩、炭酸水素ナトリウム等の重炭酸塩、及び水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の水酸化物を使用することができる。

【 0 0 3 2 】

なお、皮膜 3 の密着性、及び成膜性を向上させるとの観点から、電解液中の水溶性化合物の濃度は、0 . 0 0 1 M ~ 5 M が好ましい。

【 0 0 3 3 】

また、電解液には、水酸化カリウムや水酸化ナトリウム等を p H 調整剤として含有させてもよい。また、プラズマ放電の安定化のため、電解液に、エチレングリコール等のアルコール性水酸基を有する溶剤を加えてもよい。

【 0 0 3 4 】

また、金属材料の表面を安定化させるとの観点から、電解液の p H は、7 ~ 1 4 の範囲が好ましく、本実施形態においては、電解液の p H が上記範囲内となるように、電解液に上記 p H 調整剤が添加される。

【 0 0 3 5 】

次に、本発明の実施形態に係るプラズマ電解酸化による皮膜形成方法について説明する。図 2 は、本発明の実施形態に係るプラズマ電解酸化による皮膜形成方法を説明するための図である。

【 0 0 3 6 】

まず、溶媒である水に、例えば、第 1 皮膜 4 の原料となるリン酸三ナトリウムと、水酸化カリウム等の p H 調整剤とを加え、均一となるように攪拌して混合する。なお、必要に応じて、E D T A 等のキレート剤を加えてもよい（ステップ S 1）。

【 0 0 3 7 】

次に、例えば、マグネシウムからなる金属基板 2 を電解液に浸漬させ（ステップ S 2）、金属基板 2 を電解液に浸漬させた状態で、金属基板 2 に対して定電流を印加することにより、金属基板 2 と電解液との間にプラズマ放電を発生させて、金属基板 2 の表面に第 1 皮膜 4 を形成する（ステップ S 3）。

【 0 0 3 8 】

ここで、P E O 処理法として、金属基板 2 を陽極として用いた、パルス電解法、直流電解法、定電圧電解法、定電流電解法等が使用できるが、均一に皮膜を形成するとの観点から、本実施形態においては、直流の定電流電解法を使用する。

10

20

30

40

50

## 【0039】

また、電解電流としては、最大電流が放電（アーク放電）電流以上であればよいが、PEO処理の安定性を向上させるとの観点から、 $20 \sim 1000 \text{ A/m}^2$ が好ましく、 $50 \sim 800 \text{ A/m}^2$ がより好ましい。

## 【0040】

また、PEO処理の時間は、皮膜3の耐食性の確保とエネルギー効率の観点から適宜変更することができ、例えば、 $2 \sim 60$ 分に設定することができる。

## 【0041】

また、PEO処理を行う際の陰極を形成する材料としては、例えば、ステンレス、黒鉛、銅、チタン、白金等を使用することができる。

10

## 【0042】

そして、PEO処理を開始すると、陽極である金属基板2において電解反応が発生し、まず、金属基板2を形成する金属と水中の酸素を含む化学種とが反応して、金属基板2の表面に薄い酸化皮膜（バリア層）が形成される。そして、電子雪崩現象により、酸化皮膜内で発光が生じる。

## 【0043】

次いで、アーク放電が開始され、アーク放電の熱により金属表面に溶融が発生して、酸化皮膜上に金属成分や電解液成分の酸化物が成長し、金属基板2の表面上に数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の厚みを有する多孔質のセラミック膜（即ち、例えば、リン酸マグネシウムを含有する第1皮膜4）が形成される。

20

## 【0044】

次いで、第1皮膜4の形成に使用した電解液（例えば、リン酸三ナトリウムを含有する電解液）とは異なる組成を有する電解液（例えば、ケイ酸ナトリウムを含有する電解液）を使用して、第1皮膜4の形成の場合と同様のPEO処理を行うことにより、第1皮膜4の表面に、第1皮膜4と異なる組成を有する第2皮膜5（例えば、ケイ素の酸化物を含有する皮膜）を形成する（ステップS4）。

## 【0045】

このように、本実施形態においては、電解液を使用してPEO処理を行い、金属基板2の表面に、組成の異なる複数の皮膜（即ち、第1皮膜4と第2皮膜5）を積層させて形成するため、皮膜3の耐食性を向上させることが可能になる。

30

## 【0046】

以上のようにして、図1に示す金属基板2の表面上に皮膜3が形成された、耐食性に優れた金属材料1を作製することができる。

## 【0047】

なお、本実施形態においては、金属基板2の表面上に、第1皮膜4と第2皮膜5により構成された皮膜3を形成する構成としたが、図3に示すように、第2皮膜5の表面において、第2皮膜5を覆うように形成され、第2皮膜5とは異なる組成を有する第3皮膜6を形成する構成としても良い。

## 【0048】

この場合、上述の第2皮膜5を形成した後、第2皮膜5の形成に使用した電解液（例えば、ケイ酸ナトリウムを含有する電解液）とは異なる組成を有する電解液（例えば、リン酸三ナトリウムを含有する電解液）を使用して、第1及び第2皮膜4、5の形成の場合と同様のPEO処理を行うことにより、第2皮膜5の表面に、第2皮膜5と異なる組成を有する第3皮膜6を形成する。

40

## 【0049】

このように、本発明においては、直前の皮膜形成工程において使用した電解液とは異なる電解液を使用して、上述のPEO処理により、金属基板2の表面に、組成の異なる複数の皮膜を交互に積層させて形成する。

## 【0050】

この際、金属基板の表面に形成される組成の異なる複数の皮膜は、2層以上であれば、

50

何層であってもよい。

【実施例】

【0051】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではなく、これらの実施例を本発明の趣旨に基づいて変形、変更することが可能であり、それらを本発明の範囲から除外するものではない。

【0052】

(実施例1)

(第1皮膜用の電解液の作製)

溶媒である水に、リン酸三ナトリウム(和光純薬工業(株)製)を加え、均一となるように攪拌して、電解液を作製した。

10

【0053】

なお、電解液中のリン酸三ナトリウムの濃度が0.5Mとなるように調整した。また、電解液のpHは13.1であった。

【0054】

(第1皮膜用のPEO処理)

次に、アルミニウムを3%、亜鉛を1%添加したマグネシウム合金(AZ31)からなり、表面積が $5\text{ cm}^2$ であるマグネシウム合金板を陽極として使用するとともに、炭素棒を陰極として使用し、マグネシウム合金板を第1皮膜用の電解液に浸漬させた状態で、150Vに到達するまで約1分間、直流の定電流電解法(電解電流: $200\text{ A/m}^2$ )により、マグネシウム合金板と電解液との間にプラズマ放電を発生させて、マグネシウム合金板の表面に、約2ミクロンの厚みを有する第1皮膜を形成した。

20

【0055】

(第2皮膜用の電解液の作製)

次いで、溶媒である水に、ケイ酸ソーダ(林ケミカル製)を加え、均一となるように攪拌して、電解液を作製した。

【0056】

なお、電解液中のケイ酸ナトリウムの濃度が0.14Mとなるように調整した。また、電解液のpHは12.4であった。

【0057】

(第2皮膜用のPEO処理)

次に、上述の第1皮膜が形成されたマグネシウム合金板を陽極として使用するとともに、炭素棒を陰極として使用し、第1皮膜が形成されたマグネシウム合金板を第2皮膜用の電解液に浸漬させた状態で、15分間、直流の定電流電解法(電解電流: $100\text{ A/m}^2$ )により、第1皮膜が形成されたマグネシウム合金板と第2皮膜用の電解液との間にプラズマ放電を発生させて、第1皮膜の表面に、約3ミクロンの厚みを有する第2皮膜を形成し、本実施例の金属材料を作製した。

30

【0058】

(実施例2)

(第1皮膜用の電解液の作製)

溶媒である水に、リン酸三ナトリウム(和光純薬工業(株)製)を加え、均一となるように攪拌して、電解液を作製した。

40

【0059】

なお、電解液中のリン酸三ナトリウムの濃度が0.5Mとなるように調整した。また、電解液のpHは13.1であった。

【0060】

(第1皮膜用のPEO処理)

次に、アルミニウムを3%、亜鉛を1%添加したマグネシウム合金(AZ31)からなり、表面積が $5\text{ cm}^2$ であるマグネシウム合金板を陽極として使用するとともに、炭素棒を陰極として使用し、マグネシウム合金板を第1皮膜用の電解液に浸漬させた状態で、15

50

0 Vに到達するまで約1分間、直流の定電流電解法（電解電流： $200\text{ A/m}^2$ ）により、マグネシウム合金板と電解液との間にプラズマ放電を発生させて、マグネシウム合金板の表面に、約2ミクロンの厚みを有する第1皮膜を形成した。

【0061】

（第2皮膜用の電解液の作成）

次いで、溶媒である水に、ケイ酸ソーダ（林ケミカル製）を加え、均一となるように攪拌して、電解液を作製した。

【0062】

なお、電解液中のケイ酸ナトリウムの濃度が $0.14\text{ M}$ となるように調整した。また、電解液のpHは $12.4$ であった。

10

【0063】

（第2皮膜用のPEO処理）

次に、第1皮膜が形成されたマグネシウム合金板を陽極として使用するとともに、炭素棒を陰極として使用し、第1皮膜が形成されたマグネシウム合金板を第2皮膜用の電解液に浸漬させた状態で、15分間、直流の定電流電解法（電解電流： $100\text{ A/m}^2$ ）により、第1皮膜が形成されたマグネシウム合金板と第2皮膜用の電解液との間にプラズマ放電を発生させて、第1皮膜の表面に、約3ミクロンの厚みを有する第2皮膜を形成した。

【0064】

（第3皮膜用の電解液の作製）

第3皮膜用の電解液として、上述の第1皮膜用の電解液と同様の電解液を作製した。即ち、溶媒である水に、リン酸三ナトリウム（和光純薬工業（株）製）を加え、均一となるように攪拌して、電解液を作製した。

20

【0065】

なお、上述の第1皮膜用の電解液と同様に、電解液中のリン酸三ナトリウムの濃度が $0.5\text{ M}$ となるように調整した。また、電解液のpHは $13.1$ であった。

【0066】

（第3皮膜用のPEO処理）

次に、上述の第1及び第2皮膜が形成されたマグネシウム合金板を陽極として使用するとともに、炭素棒を陰極として使用し、第1及び第2皮膜が形成されたマグネシウム合金板を第3皮膜用の電解液に浸漬させた状態で、60分間、直流の定電流電解法（電解電流： $50\text{ A/m}^2$ ）により、第1及び第2皮膜が形成されたマグネシウム合金板と第3皮膜用の電解液との間にプラズマ放電を発生させて、第2皮膜の表面に、約25ミクロンの厚みを有する第3皮膜を形成し、本実施例の金属材料を作製した。

30

【0067】

（比較例1）

（皮膜用の電解液の作製）

溶媒である水に、リン酸三ナトリウム（和光純薬工業（株）製）を加え、均一となるように攪拌して、電解液を作製した。

【0068】

なお、電解液中のリン酸三ナトリウムの濃度が $0.5\text{ M}$ となるように調整した。また、電解液のpHは $13.1$ であった。

40

【0069】

（皮膜用のPEO処理）

次に、アルミニウムを3%、亜鉛を1%添加したマグネシウム合金（AZ31）からなり、表面積が $5\text{ cm}^2$ であるマグネシウム合金板を陽極として使用するとともに、炭素棒を陰極として使用し、マグネシウム合金板を皮膜用の電解液に浸漬させた状態で、150Vに到達するまで約1分間、直流の定電流電解法（電解電流： $200\text{ A/m}^2$ ）により、マグネシウム合金板と電解液との間にプラズマ放電を発生させて、マグネシウム合金板の表面に、2ミクロンの厚みを有する皮膜を形成し、本比較例の金属材料を作製した。

【0070】

50



## (耐食性評価)

次に、実施例 1 ~ 2、及び比較例 1 で作製した各金属材料を 0.1 M の塩化ナトリウム水溶液（マナック（株））に、100 時間、浸漬させた後、金属材料を観察し、錆、及び孔食の発生（即ち、腐食の発生）の有無を観察した。

## 【0071】

なお、目視により、腐食面積の割合が、各金属材料の表面積の 60% 未満の場合を耐食性が良好とした。以上の結果を、表 1 に示す。

## 【0072】

## 【表 1】

	腐食面積の割合	耐食性
実施例1	50%	○
実施例2	10%	○
比較例1	80%	×

10

## 【0073】

表 1 に示すように、マグネシウム合金板の表面に、組成の異なる複数の皮膜が積層されて設けられた実施例 1 ~ 2 においては、金属材料に錆、及び孔食が発生している割合が小さく、耐食性が良好であることが確認できた。

20

## 【0074】

一方、マグネシウム合金板の表面に、リン酸三ナトリウムを含有する電解液を用いて、1 層のみの皮膜を形成した比較例 1 においては、金属材料に錆、及び孔食が発生している割合が大きく、耐食性に乏しいことが確認できる。

## 【0075】

以上より、実施例 1 ~ 2 の方法により、耐食性に優れた金属材料を得ることができることが判った。

## 【0076】

## (エネルギー分散型 X 線分析)

次いで、上述の実施例 2 において作製した金属材料に対して、エネルギー分散型 X 線分析（EDX 分析）を行い、第 1 ~ 第 3 皮膜の組成を確認した。

30

## 【0077】

より具体的には、エネルギー分散型 X 線分析装置（日本電子（株）製、商品名：EDX, EX-54175JMU）を使用して、実施例 2 において作製した金属材料の第 1 ~ 第 3 皮膜の各々について、SEM-EDX 分析（加速電圧：15 kV）を行い、酸素、マグネシウム、リン、及びケイ素の含有率を確認した。以上の結果を、図 4 に示す。

## 【0078】

図 4 に示すように、リン酸三ナトリウムを含有する電解液を用いて、PEO 処理を行うことにより形成した第 1 及び第 3 皮膜は、リン及びマグネシウムを多く含むことが判り、第 1 及び第 3 皮膜が、リン酸マグネシウムを含有することが確認された。

40

## 【0079】

また、ケイ酸ナトリウムを含有する電解液を用いて、PEO 処理を行うことにより形成した第 2 皮膜は、ケイ素及びマグネシウムを多く含むことが判り、第 2 皮膜が、ケイ酸マグネシウムを含有することが確認された。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0080】

以上説明したように、本発明は、金属の表面に対して、プラズマ電解酸化処理により皮膜を形成する方法に適している。

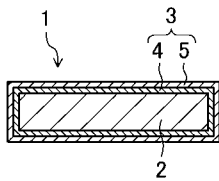
## 【符号の説明】

50

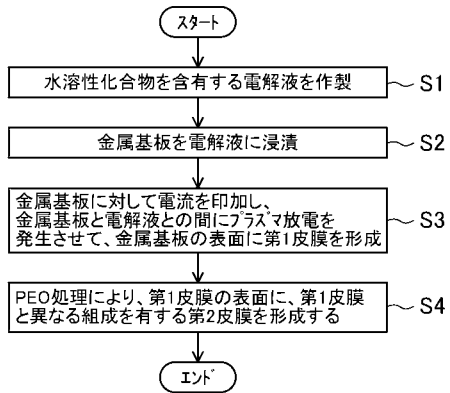
【 0 0 8 1 】

- 1 金属材料
- 2 金属基板
- 3 皮膜
- 4 第1皮膜
- 5 第2皮膜
- 6 第3皮膜

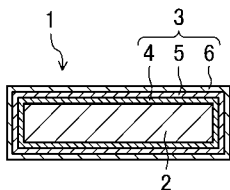
【 図 1 】



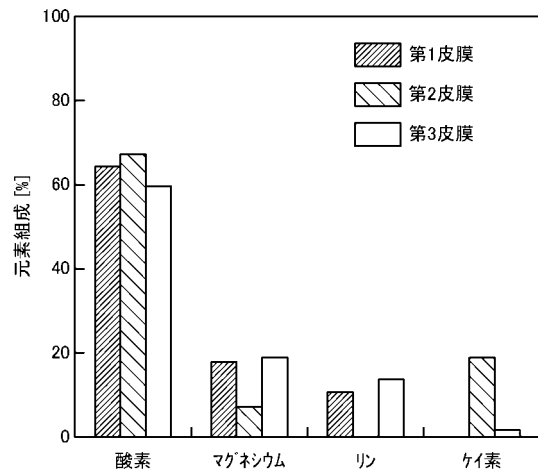
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 森 陽一  
大阪府大阪市西区北堀江1丁目12番19号 株式会社栗本鐵工所内
- (72)発明者 閻師 昭彦  
大阪府大阪市西区北堀江1丁目12番19号 株式会社栗本鐵工所内
- (72)発明者 廖 金孫  
大阪府大阪市西区北堀江1丁目12番19号 株式会社栗本鐵工所内