

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5529916号
(P5529916)

(45) 発行日 平成26年6月25日(2014.6.25)

(24) 登録日 平成26年4月25日(2014.4.25)

(51) Int.Cl. F 1
C 2 3 C 26/00 (2006.01) C 2 3 C 26/00 D

請求項の数 7 外国語出願 (全 9 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2012-91541 (P2012-91541) | (73) 特許権者 | 599036761 |
| (22) 出願日 | 平成24年4月13日 (2012.4.13) | | ヘルムホルツ-ツェントルム ゲーストハ |
| (65) 公開番号 | 特開2012-237059 (P2012-237059A) | | ハト ツェントルム フェアー マテリア |
| (43) 公開日 | 平成24年12月6日 (2012.12.6) | | ル ウント キュステンフォルシュンク |
| 審査請求日 | 平成25年11月26日 (2013.11.26) | | ゲーエムベーハー |
| (31) 優先権主張番号 | 10 2011 007 424.4 | | ドイツ連邦共和国 D-21502 ゲー |
| (32) 優先日 | 平成23年4月14日 (2011.4.14) | | エストハフト マックス-プランク-シユ |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ (DE) | | トラーセ 1 |
| 早期審査対象出願 | | (74) 代理人 | 100078499 |
| | | | 弁理士 光石 俊郎 |
| | | (74) 代理人 | 230111796 |
| | | | 弁護士 光石 忠敬 |
| | | (74) 代理人 | 230112449 |
| | | | 弁護士 光石 春平 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ電解酸化処理による軽金属系基材の表面への皮膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラズマ電解酸化処理によって軽金属系基材の表面に皮膜を形成する方法であって、
対電極と共に前記基材を電極として電解質液に浸漬し、
そして、火花放電を発生させるのに十分な電位を該基材の表面に印加する方法であり、
前記電解質は分散した粘土粒子を含有する、
方法。

【請求項 2】

前記軽金属が、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ベリリウム及びそれらの合金からなる群より選択される、
請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記軽金属が、マグネシウム又はその合金である、
請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記粘土粒子が、1 nm ~ 100 μm の大きさを有する、
請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記粘土粒子が、10 nm ~ 20 μm の大きさを有する、
請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記粘土粒子が、50 nm ~ 15 μmの大きさを有する、
請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記電解質が、更に、リン酸塩及び/又はケイ酸塩を含有する、
請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラズマ電解酸化処理によって基材の表面に皮膜を形成する方法に関する。 10

【背景技術】

【0002】

軽金属の表面に対するプラズマ電解酸化処理は、公知の方法である。これにより、耐蝕性及び耐摩耗性に供する非常に硬いセラミック層が形成される。プラズマ電解酸化処理の前提条件として、電解質中に酸化物層（誘電体）を形成する。電流の維持管理により電圧及び放電を増加できる。このように軽金属部分の表面がセラミックマトリックスに変換される。これには、通常、少なくとも250 Vの電位が必要とされ、この部分の表面で火花放電が生じ、局所的にプラズマが形成される。上記の層は、微小放電によって形成される。この微小放電によって、基材材料及び軽金属と電解質との反応生成物が溶解・焼結して結晶性セラミックが形成される。電解質としては、アルカリケイ酸又はリン酸溶液が主に使用される。 20

【0003】

プラズマ電解酸化処理による軽金属成分上の皮膜の形成法が、参照により本明細書に組み込まれる、例えば、下記非特許文献 1 に記載されている。

【0004】

粒子も暫時上記層に取り込まれている。例えば、下記非特許文献 2 に、TiO₂ゾルを添加したアルカリ性リン酸溶液中における、AM50型のマグネシウム合金の被膜法が記載されている。粒子は取り込まれて、(部分的に)結晶層が形成されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】 30

【0005】

【非特許文献 1】C. Blawert et al., Advanced Engineering materials, 2006, 8, No.6, pp.511-533

【非特許文献 2】Srinivasan et al., Surface Engineering, 2010, Vol.26, No.5, pp.367-370

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、軽金属又は軽金属合金、特に、マグネシウム又はマグネシウム合金、からなる基材の耐蝕性向上の実現である。 40

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的は、プラズマ電解酸化処理によって軽金属系基材の表面に皮膜を形成する方法によって達成される。この方法では、対電極と共に基材を電極として電解質液に浸漬し、そして、火花放電を発生させるのに十分な電位を該基材の表面に印加する。前記電解質は、分散した粘土粒子を含有する。粘土粒子を使用すると、非晶質の硝子性酸化物層を軽金属又は軽金属合金上に形成し得ることが見出された。

【発明の効果】

【0008】

本発明の方法によって、軽金属系基材上に、向上した耐蝕性又は向上した生体適合性を 50

有し、基材の劣化をより良く制御する可能性も有する表面被膜が実現される。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】粘土粒子を含まないリン酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片を異なる浸漬時間で0.1MのNaCl溶液に浸漬した後、電気化学インピーダンス分光法を行った検査の結果を示す。

【図2】粘土粒子を含むリン酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片を異なる浸漬時間で0.1MのNaCl溶液に浸漬した後、電気化学インピーダンス分光法による検査の結果を示す。

【図3】粘土粒子を含まないケイ酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片を異なる浸漬時間で0.1MのNaCl溶液に浸漬した後、電気化学インピーダンス分光法による検査の結果を示す。

【図4】粘土粒子を含むケイ酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片を異なる浸漬時間で0.1MのNaCl溶液に浸漬した後、電気化学インピーダンス分光法による検査の結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

粘土材料は、当該産業において周知である。「粘土」という用語は、シート様結晶構造を有するシート状ケイ酸塩を指す。好適に使用されるシート状ケイ酸塩は、パーミキュライト、タルク及びスメクタイトからなる群より選択される。ここで、スメクタイトは、特に、ナトリウムモンモリロナイト、マグネシウムモンモリロナイト、カルシウムモンモリロナイト、アルミニウムモンモリロナイト、ノントロナイト、バイデライト、ボルコンスコアイト、ヘクトライト、サポナイト、ソーコナイト、ソボカイト、スチープンサイト、スピンフォーダイト及び/又はカオリナイトである。

【0011】

本発明の目的のため、シート状ケイ酸塩は、好ましくは、1:1及び2:1型シート状ケイ酸塩である。これらの系では、 SiO_4 四面体のシートが $M(O, OH)_6$ 八面体のシートと規則正しく結合する。Mは、Al、Mg、Feのような金属イオンである。1:1型シート状ケイ酸塩では、四面体の層及び八面体の層がそれぞれ互いに結合する。例としては、カオリン及びサーペンティン鉱物が挙げられる。

【0012】

2:1型の三枚のシート状ケイ酸塩の場合、四面体の二枚のシートが八面体の一枚のシートとそれぞれ組み合わせられる。もし、 SiO_4 四面体の及び水酸化物イオンの陰電荷と釣り合わせるために必要な電荷を有するカチオンによって全ての八面体部分が占有されていないならば、電荷を持ったシートが生じる。この陰電荷のバランスを保つため、カリウム、ナトリウム又はリチウムのような一価カチオン、あるいは、カルシウムのような二価カチオンをシートの間隙に取り込まれる。2:1型シート状ケイ酸塩の例としては、タルク、パーミキュライト、並びに、特に、モンモリロナイト及びヘクトライトを始めとするスメクタイトが挙げられる。

【0013】

上記粘土は、好ましくは、1nm~100 μ m、より好ましくは、10nm~20 μ m、最も好ましくは、50nm~15 μ mの平均粒度(容量で)を有する。粒度を測定するための多くの方法が公知である。粒度を測定する通例の方法の一つでは、レーザ光の散乱を利用する。ここで、測定に供される粒子をレーザ光で照射し、粒子からの放射によって形成された散乱リングが検出される。このレーザ光の散乱においては、散乱角の大きさが粒子の大きさに反比例するという事象が利用される。

【0014】

好ましい粘土として、Southern Clay Products, Inc(テキサス、米国)製の商品名"Clouisite(登録商標)Na+"が入手できる。典型的には、この粒子の90%超が15 μ m未満の粒度を有し、50%超が7.5 μ m未満の粒度を有する。他の好ましい粘土として、約

10

20

30

40

50

12 μmの平均粒度を有するSouthern Clay Products, Inc (テキサス、米国)製の商品名Nanofil (登録商標)116を入手できる。

【0015】

水溶性電解質、より好ましくは、水溶性のアルカリ性電解質の使用が好ましい。これには、NaOH、KOH、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂及び/又はアンモニアが好ましくは含有される。NaOH又はNH₄OHの使用が好ましい。

【0016】

この電解質は、好ましくは、追加的に粘土材料ではない、リン酸塩及び/又は更にケイ酸塩を含有する。Na₃PO₄、K₃PO₄、Mg₃(PO₄)₂及び/又はCa₃(PO₄)₂のようなリン酸塩、あるいは、Na₄SiO₄、K₄SiO₄、Mg₂SiO₄及び/又はCa₂SiO₄のようなケイ酸塩の使用が好ましい。組成の点でバイオガラスに類似する硝子性層がリン酸塩を含有する電解質中で形成される。従って、その基材は、高い生体適合性を有し、例えば、生体インプラント基材の使用に適している。ケイ酸塩を含有する電解質中では、その層は、同様に非晶質であり、産業上利用される層として適している。この非晶質層は、腐食下において長期安定性を向上し、特性(例えば、濡れ性)を変更させることができる。

【0017】

「硝子性」、「硝子性合金」又は「金属製ガラス」という用語は、当該産業において周知であり、溶解物中の原子と同様に、結晶構造を形成せず、その材料は、周期性のない、すなわち、広範囲な規則性のない、配列状態のままという特徴を有する非晶質合金を指す。

【0018】

プラズマ電解酸化処理を基材に実施するために、火花放電を発生させるのに十分な電位又は電流を基材の表面に印加する(破壊電圧)。好ましくは、定電流密度が採用され、被膜の際、電圧を継続して増加し、これによって増加する抵抗(増加する層厚)と釣り合わせるためである。初期破壊電圧を少なくとも200V、好ましくは、少なくとも230V、より好ましくは、少なくとも250Vで印加が好ましい。最終電圧は、好ましくは、少なくとも500V、より好ましくは、少なくとも520Vである。

【0019】

パルス電圧の印加が好ましい。パルス時間は、好ましくは、1ms~10ms、より好ましくは、2ms~5msであり、パルス間隔は、好ましくは、1ms~100ms、より好ましくは、10ms~30msである。電流密度は、好ましくは、10mA cm⁻²~50mA cm⁻²、より好ましくは、20mA cm⁻²~40mA cm⁻²、最も好ましくは、25mA cm⁻²~35mA cm⁻²とすべきである。

【0020】

電解質の温度は、好ましくは、20~30である。電解時間は、好ましくは、1分~60分、より好ましくは、5分~20分である。

【0021】

電圧、電流密度及び処理又は処置時間の選択によって、皮膜の特性、例えば、皮膜の厚さを変更し、所望の目的に適合できる。当業者は、一般的技術知識の基づき必要なパラメータを設定できるであろう。

【0022】

更に、粒子濃度を変更することによって、皮膜の特性を設定できる。電解質中の粘土粒子の濃度は、電解質の全重量を基準に、好ましくは、1重量%~10重量%、より好ましくは、2重量%~5重量%である。

【0023】

基材の材料としては、マグネシウム、アルミニウム、チタン又はそれらの合金の使用が好ましい。基材の材料は、最も好ましくは、マグネシウム又はその合金である。マグネシウム基材としてのマグネシウム合金は、任意の量、例えば、1~100原子%(at.%)、のマグネシウムを含有できる。マグネシウム成分としてのマグネシウム合金は、好ま

10

20

30

40

50

しくは、少なくとも50at.%、特に好ましくは、少なくとも70at.%のマグネシウムを含有する。必ずしも必要ではないが、マグネシウム合金も、周期表の典型元素族3、遷移元素族3、及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素を含有することが好ましい。例えば、マグネシウム基材を、AZ31、AZ91、AE42、ZM21、ZK31、ZE41合金、又は、他の慣用のマグネシウム合金から構成できる。

【0024】

本発明の方法によって、軽金属系基材上に、向上した耐蝕性又は向上した生体適合性を有し、基材の劣化をより良く制御する可能性も有する表面被膜が実現される。

【0025】

従って、基材は、いかなる機械部品、自動車部品、鉄道部品、飛行機部品、船舶部品等、骨代用材のような生体インプラント、あるいは、マグネシウム又はマグネシウム合金のような軽金属からなる医療用の骨ねじでも良い。

【実施例】

【0026】

15mm×15mm×4mmの大きさ、かつ、質量比で4.4%~5.5%のAl、0.26%~0.6%のMn、0.22%以下のZn、0.1%以下のSi、及び、残部Mgを有するAM50試験片を基材として以下の実施例で使用した。粒度500、800、1200及び2500の研磨紙で基材を順次研磨し、続いて、エタノールで洗浄した。

【0027】

蒸留水中で Na_2SiO_3 (10.0g/リットル)及びKOH (1.0g/リットル)を使用してケイ酸塩系電解質を作製し、蒸留水中で Na_3PO_4 (10.0g/リットル)及びKOH (1.0g/リットル)を使用してリン酸塩系電解質を作製した。12 μm の平均粒度を有する10g/リットルまでの粘土粒子(Rockwood Nanofil (登録商標)116)をこれらの電解質に分散し、ナノ粒子を含有する電解質を作製した。

【0028】

パルスDC電圧源を使用し、パルス比をton:toffで2ms:20msにして、プラズマ電解酸化処理を行った。いずれの場合においても、プラズマ電解を30分間、15mA/cm²の定電流密度で、ケイ酸塩系電解質中及びリン酸塩系電解質中の両方において実施し、各々粘土粒子が添加される状況及びされない状況において行った。電解質の温度は、水冷システムを用いて100 \pm 2に維持された。

【0029】

プラズマ電解の直後に全ての被覆片を蒸留水でリンスし、そして、空気雰囲気乾燥させた。

【0030】

プラズマ電解処理によって被覆された試験片をCambridge Stereoscan 200 電子顕微鏡で検査した。Cu-K α 線を使用してX線回折(XRD)を実施し、相組成を同定した。

【0031】

皮膜の構造をTEMによって評価した。基材の境界面まで伸びた皮膜から切片をFIE (集束イオンビーム)によって除去し、TEM試験片を作製した。

【0032】

電気化学的検討を行い、被覆及びPEO被覆試験片の腐食形態をGill AC ポテンショスタットによって同定した。飽和Ag/AgCl電極(KClで飽和)を基準電極として、白金網対電極(0.5cm²)、及び上記片を作用電極として有する典型的な三電極セルを使用した。電気化学的検討は、0.1MのNaCl溶液中で行った。

【0033】

光学実体顕微鏡を使用し、Cambridge Stereoscan 250 電子顕微鏡で、試験片の腐食した表面形態の巨視的検討を行った。

【0034】

実施例1:リン酸塩系電解質を使用して形成したPEO皮膜

走査電子顕微鏡写真は、(粘土粒子を含まない)リン酸塩系電解質を使用してPEOに

10

20

30

40

50

よって形成した試験片の表面が直径10～30 μmの微孔を有することを示している。他方、孔のない領域は、平滑である。10g/リットルの粘土粒子を含むリン酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片の表面に微粒子が多数観察された。この表面は粗かった。微粒子の大きさは、数百nm～数mmと不均一であった。断面の写真により、粘土粒子を使用して形成した皮膜の厚さ(20 μm ± 2 μm)は、粘土粒子を使用せずに形成した皮膜の厚さ(25 μm ± 2 μm)よりも小さいことが示された。また、より多くの孔が粘土粒子を使用して形成した皮膜に観察された。

【0035】

更に興味深い結果は、この二つのPEO被覆試験片の親水性が異なるということである。水接触角が90°未満であるとき、粘土粒子を含まないリン酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片は、親水性である。粘土粒子を含むリン酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片の場合、水滴が素早く広がり、直ちに表面を覆う。このことは、粘土粒子を含むリン酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片は、超親水性であることを意味する。

10

【0036】

表1から、粘土粒子を含むリン酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片の i_{corr} は、粘土粒子を含まないリン酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片のものよりもわずかに低いことが分かる。

【0037】

【表1】

20

| 試験片 | E_{corr} (mV) | i_{corr} (mA/cm ²) | E_{bd} (mV) |
|----------------------------|-----------------|-----------------------------------|---------------|
| 非被覆 Mg合金 | -1460 ±10 | (2.0 ± 0.5) × 10 ⁻² | - |
| P-PEO被覆 Mg合金 | -1555 ±25 | (6.8 ± 2.5) × 10 ⁻⁵ | -1390 ±10 |
| 粘土粒子を含む P-PEO被覆 Mg合金 | -1520 ±30 | (4.1 ± 1.7) × 10 ⁻⁵ | -1415 ±20 |

30

【0038】

電気化学インピーダンス分光法による検査により、粘土粒子を含まないリン酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片は、0.1MのNaCl溶液中でたった50時間後に働かなくなった(図1)ことに対し、粘土粒子を含むリン酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片は、0.1MのNaCl溶液中で175時間を越えて持続した(図2)ことが示された。

【0039】

実施例2：ケイ酸塩系電解質を使用して形成したPEO皮膜

走査電子顕微鏡写真は、(粘土粒子を含まない)ケイ酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片の表面が直径5～15 μmの微孔を多数有することを示している。他方、孔のない領域は、不均一な粒子もなく平滑である。10g/リットルの粘土粒子を含むケイ酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片の表面に微粒子が多数観察された。断面の顕微鏡写真により、粘土粒子を使用して形成した皮膜の厚さは、粘土粒子を使用せずに形成した皮膜と殆ど同じ(17 μm ± 3 μm)であることが示された。また、より多くの孔が粘土粒子を使用して形成した皮膜に観察された。

40

【0040】

実施例1のように、二つのPEO被覆試験片の親水性が異なることが見出された。水接触角が90°未満であるとき、粘土粒子を含まないケイ酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片は、親水性である。粘土粒子を含むケイ酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片の場合、水滴が素早く広がり、直ちに表面を覆い、接触角が

50

遥かに低いことが明らかである。

【0041】

表2から、粘土粒子を含むケイ酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片の i_{corr} は、粘土粒子を含まないケイ酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片のものよりも一桁高いことが分かる。

【0042】

【表2】

| 試験片 | E_{corr} (mV) | i_{corr} (mA/cm ²) | E_{bd} (mV) |
|-----------------------------|-----------------|----------------------------------|---------------|
| 非被覆 Mg合金 | -1460 ±10 | (2.0±0.5) ×10 ⁻² | - |
| Si-PEO被覆 Mg合金 | -1430 ±25 | (4.5±2.5) ×10 ⁻⁶ | -1150 ±40 |
| 粘土粒子を含む Si-PEO被覆 Mg合金 | -1465 ±50 | (4.8±0.6) ×10 ⁻⁵ | -1230 ±25 |

10

【0043】

電気化学インピーダンス分光法による検査により、粘土粒子を含まないケイ酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片は、0.1MのNaCl溶液中でたった100時間後に働かなくなった(図3)ことに対して、粘土粒子を含むケイ酸塩系電解質を使用してPEOによって形成した試験片は、0.1MのNaCl溶液中で175時間を越えて持続した(図4)ことが示された。

20

【0044】

X線回折(XRD)による検討は、粘土粒子が電解質に添加されると、皮膜構造が結晶質から非晶質へ変化することを明らかにしている。粘土粒子を3g/リットル、6g/リットル、更に、10g/リットルと添加していくと、結晶層のシャープなXRDピークが次第に消失し、硝子性材料の典型的な広い回折スペクトルが得られる。ピークは、層の下のMg基材によるものである。この所見は、TEM検討によって確認された。

【0045】

これらの皮膜の組成をEDX分析によって同定し、以下の表3に示す。

30

【0046】

【表3】

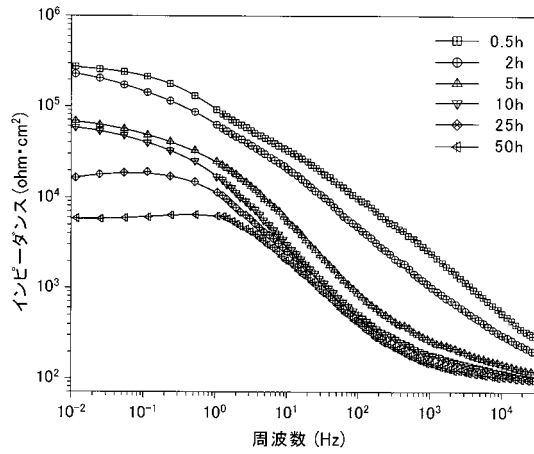
| At. % | O | Na | Mg | Al | Si | P | C | Fe |
|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| P-PEO | 50 | 7 | 27 | 0 | 0 | 12 | 4 | 0 |
| +3g/Lの粘土 | 50 | 6 | 18 | 2 | 7 | 8 | 7 | 1 |
| +10g/Lの粘土 | 50 | 6 | 11 | 5 | 15 | 6 | 6 | 2 |
| Si-PEO | 47 | 4 | 21 | 1 | 18 | 0 | 10 | 0 |
| +10g/Lの粘土 | 50 | 4 | 11 | 4 | 23 | 0 | 6 | 2 |

40

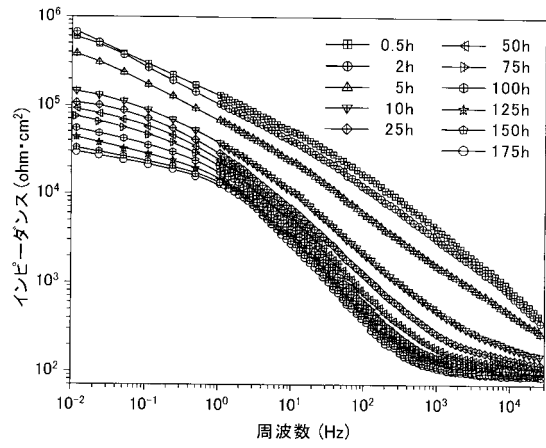
【0047】

表3は、皮膜の組成が(Na₂O、MgO、CaO、SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅から混合形成された)バイオガラスと類似することを明らかにしている。Caだけが、典型的な構成要素として外れている。それゆえ、同様な生物医学的応用が期待し得る。しかしながら、CaもCa(OH)₂の形態で電解質に添加することができ、従ってCaも皮膜に導入し得る。

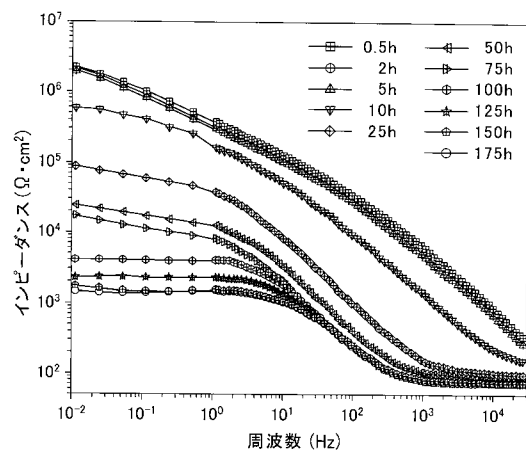
【 図 1 】



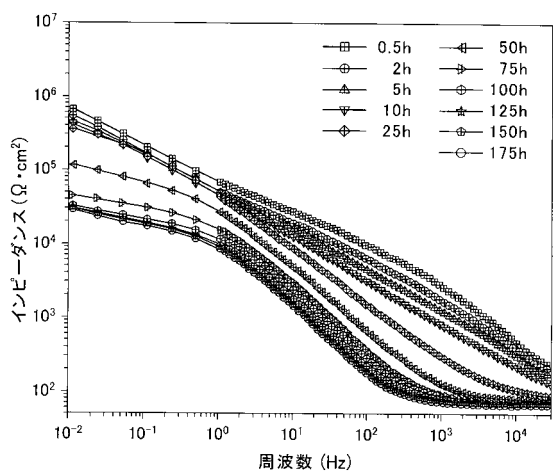
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100102945
弁理士 田中 康幸
- (74)代理人 100120673
弁理士 松元 洋
- (72)発明者 カルステン ブラヴェルト
ドイツ連邦共和国 21481 ラウエンブルク アルテ ゲルトネライ
- (72)発明者 ダニール ヘーヒェ
ドイツ連邦共和国 21035 ハンブルク オット - グロット - シュトラーセ 63
- (72)発明者 ユエンディン ファン
ドイツ連邦共和国 21052 ゲーストハハト マットヒアス - クラウジウス - シュトラーセ
8 G
- (72)発明者 ユン リャン
中華人民共和国 730000 甘肅省蘭州市南昌路620番201号室

審査官 長谷部 智寿

- (56)参考文献 国際公開第2010/013705(WO, A1)
特開2003-220361(JP, A)
特表2011-500970(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C25D 11/04 - 11/26
C23C 26/00
JSTPlus(JDreamIII)
Science Direct