

Mg 合金表面への高耐食 MgO 成膜のためのレーザー照射表面改質

熊本大学大学院自然科学研究科

准教授 山崎倫昭

(平成 19 年度一般研究開発助成 AF-2007209)

キーワード： マグネシウム、表面処理、レーザー照射、耐食皮膜

1. 研究の目的と背景

環境低負荷、省エネルギー社会構築が急務である今日、輸送機器用の軽量高強度金属材料の開発が急務となっている。マグネシウム（以下 Mg）合金はその軽量性から有力な候補材料であるが、耐食性が極めて低いといった解決すべき課題を有している。特に電気化学的に卑であることから電食（接触腐食）が起り易く表面処理による絶縁皮膜形成が不可欠な材料である。

Mg 金属およびその合金はこれまで水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) 皮膜形成により不動態化すると考えられてきたが、皮膜内層に酸化マグネシウム (MgO) 層が存在し、この MgO 内層が耐食性発現に寄与していることが最近明らかになりつつある[1]。しかしながら、Mg 合金上に形成される MgO は一般的に多孔質となることが多く、今後のマグネシウム合金の表面処理の開発方針としては、いかに緻密かつ均質な MgO 皮膜を成膜させられるかといった点が重要となる。

本研究申請においては、上述の背景のもと、Mg 合金の耐食性向上を目的として合金表面上に緻密かつ均質な耐食 MgO 皮膜を成膜するレーザー表面改質技術を開発することとした。具体的には、レーザーを照射する前にアルカリ溶液に浸漬し緻密な $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜前駆体を形成させた後にレーザー照射により合金内部組織に影響を与えることなく表面のみを $\text{Mg}(\text{OH})_2$ から MgO へ改質するプロセス確立のための基礎的知見を得ることとする。

2. 実験方法

試料として商用純 Mg 金属 (99.9 wt%) を用い、その表面には、4000 番の研磨紙で機械研磨を施した。アルカリ溶液処理として飽和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 水溶液に室温で 5 分、10 分、15 分間浸漬した後、大気中でレーザー照射処理を施した。レーザーは、Q-switch 型 Nd:YVO₄ レーザー (YVO Inc., LT-020 i-marker、平均出力 11W、波長 1064 nm、Q-switch 周波数 200 kHz) を用いた。レーザービーム径は約 50 μm 、レーザー走査間隔は 10 μm とした。レーザー走査速度は、25、50、100、200 mm/s と変化させてその影響を調査することとした。

レーザー照射試料の表面皮膜の構造は、薄膜 X 線回折（入射角度 1° ）により調査し、酸化物および水酸化物の同定を行った。また X 線光電子分光分析を行った。レーザー照射表面処理を施した試料の皮膜厚さの評価は、白色光共焦点顕微鏡 (Lasertec model C-130 real color light scanning confocal microscope) を用いて行った。

腐食速度 R (mm/year) は、1.0–3.0 wt% NaCl 水溶液中に浸漬させた際の水素発生量から次式を用いて算出した [2]。

$$R = \frac{21202 \cdot \Delta V_h \cdot M}{\rho \cdot A \cdot t}, \quad (1)$$

ここで、 V_h (ml) は水素発生量、 M (g/mol) は試料の見掛けの原子量、 ρ (g/cm³) は試料の密度、 A (mm²) 試料表面積、 t は浸漬時間を示す。腐食表面観察は、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡を用いて行った。

3. 研究成果

純度 99.9wt% の Mg 金属板表面の光学顕微鏡観察像を図 1 に示す。図 1(a) は研磨紙で研磨した表面、(b) は飽和 $Mg(OH)_2$ 水溶液に 10 分間浸漬した表面、(c) および (d) はレーザー照射後の表面で、レーザー走査速度はそれぞれ 50 mm/s と 200 mm/s である。(b) から、 $Mg(OH)_2$ で覆われた表面は、黄色がかって見えることがわかる。200 mm/s レーザー走査試料表面には黄色がかった表面が残存（図中 B 領域）しているのに対して、50 mm/s レーザー走査試料表面には、黄色領域が残っていないことがわかった。本研究では、熔融痕が出来ない最大出力であった 11W でレーザー照射を行ったが、総入熱量はレーザー走査速度によって制御できる。高総入熱量（低レーザー走査速度）は表面の色を黄色から黄土色へ変化させることがわかった。

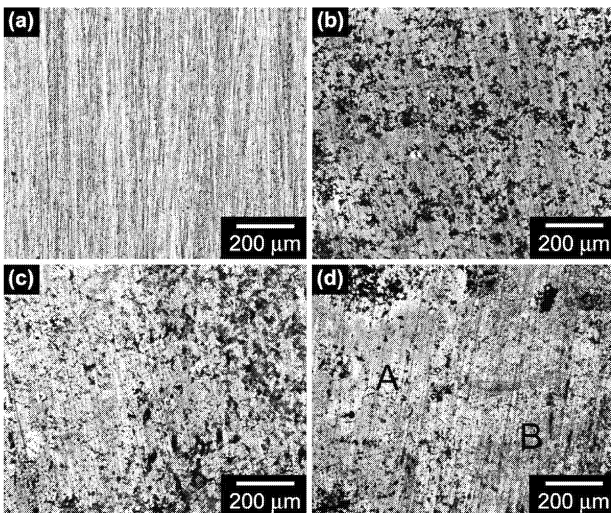


図 1（原図カラー）純度 99.9wt% の Mg 金属板表面の光学顕微鏡写真。(a) 研磨紙で研磨した表面、(b) 飽和 $Mg(OH)_2$ 水溶液に 10 分間浸漬した表面、(c) レーザー走査速度 50 mm/s での照射後の表面、(d) レーザー走査速度 200 mm/s での照射後の表面。

共焦点光学顕微鏡の深さ方向プロファイル測定により表面皮膜の厚さの評価を行った。図 2 の模式図にある通り、反射の法則に従い、ray 1 は大気と表面の界面で反射するが、ray 2 は表面皮膜と金属基板の界面で反射する。光の入射が試料表面に垂直であり、光の吸収が皮膜中でないと仮定すれば、ray 1 と ray 2 の反射強度は、Fresnel の式により次のように表される。

$$I_1 = I_0 \left(\frac{n_l - n_0}{n_l + n_0} \right)^2 \quad (2)$$

$$I_2 = I_0 \left(\frac{4n_l \cdot n_0}{(n_l + n_0)^2} \right)^2 \left(\frac{n_l - n_m}{n_l + n_m} \right)^2 \quad (3)$$

ここで I_0 は入射光の強度、 n_0 、 n_l 、 n_m はそれぞれ、大気、皮膜、金属基板の屈折率を示している。図 2 (b, c) は典型的な x-z 走査像と深さ方向の反射光強度のプロファイルを示している。図中の d_0 は、皮膜の屈折率が 1 であると過程した際の、大気/皮膜界面と皮膜/金属基板界面の両界面間距離を示している。

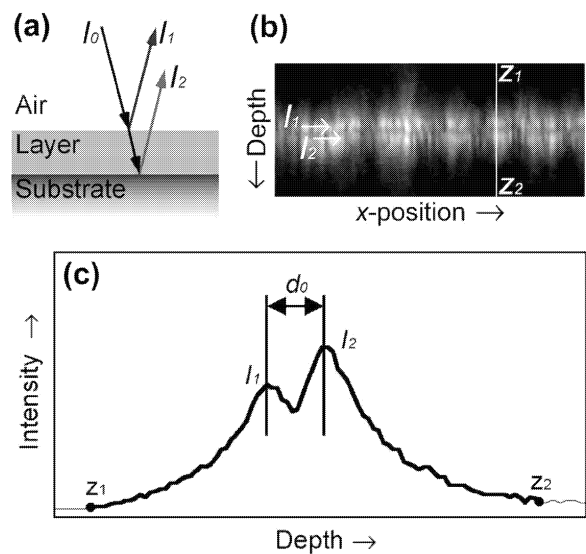


図 2 (a) 大気/皮膜/金属基板の三層モデルの模式図。(b) 典型的 x-z 走査像、(c) 深さ方向プロファイル。

実際の皮膜厚さ d_1 は、皮膜の屈折率 n_l を用いて次式で示されるが、本報告書では d_0 を規格化された皮膜厚さとして用いることとする。

$$d_1 = n_l \cdot d_0 \quad (4)$$

図 3 に、皮膜厚さに及ぼすレーザー照射走査速度の影響を示す。本研究においては、レーザー走査速度が 50mm/s の時に膜厚が最大となり、走査速度の増加に従い、膜厚は減少していった。特にレーザー走査速度 200mm/s で表面処理を施した試料表面は不均一な皮膜形成であった。

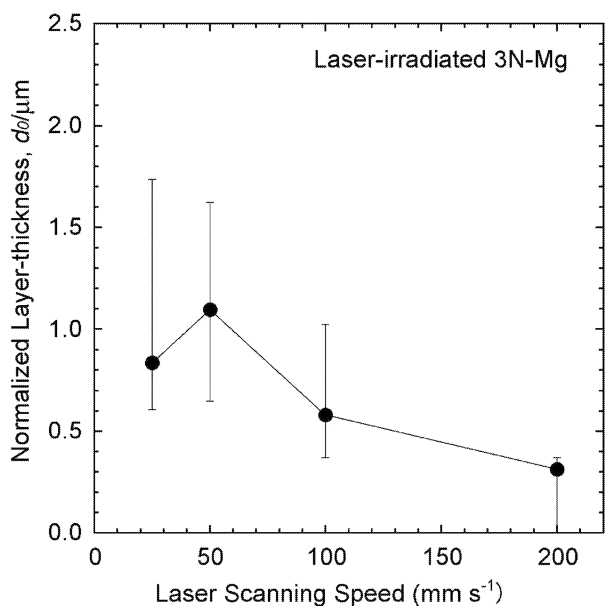


図 3 皮膜厚さに及ぼすレーザー照射走査速度の影響.

図 4 はレーザー照射表面処理材の X 線回折図形を示す。レーザー走査速度 25 mm/s、50 mm/s、100 mm/s で表面処理を施した試料には、MgO 由来の回折線がみられるが、200 mm/s で表面処理を施した試料には Mg(OH)₂ 由来の回折線が観察されるのみで、MgO は確認されなかった。

図 5 には、研磨まま表面、飽和 Mg(OH)₂ 水溶液浸漬処理表面、レーザー照射表面の X 線光電子分光分析の結果を示す。レーザー照射後の表面の 01s コアレベルスペクトルにおいて水酸化物から酸化物へのケミカルシフトが観察され、表面に MgO が形成されていることが確認された。

レーザー照射表面処理材の腐食速度を、塩水浸漬試験により測定した。結果を図 6 に示す。レーザー走査速度は 50-100 mm/s が適当であることがわかった。また、レーザー照射前の飽和 Mg(OH)₂ 水溶液浸漬処理の時間も 5 分、10 分、15 分と変化させて調べたところ、浸漬時間は 10 分以上行うことで、レーザー走査速度範囲を拡げることができるともまた明らかとなった。

図 7(a, b) にレーザー走査速度 50 mm/s と 200 mm/s で表面処理した試料の腐食試験後の表面観察光学顕微鏡像を示す。

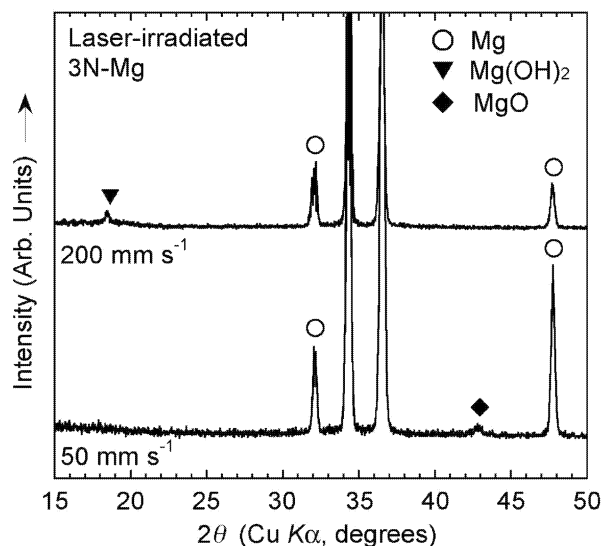


図 4 レーザー走査速度 50 mm/s および 200 mm/s での照射後の表面の薄膜 X 線回折図形. 入射角度は 1° .

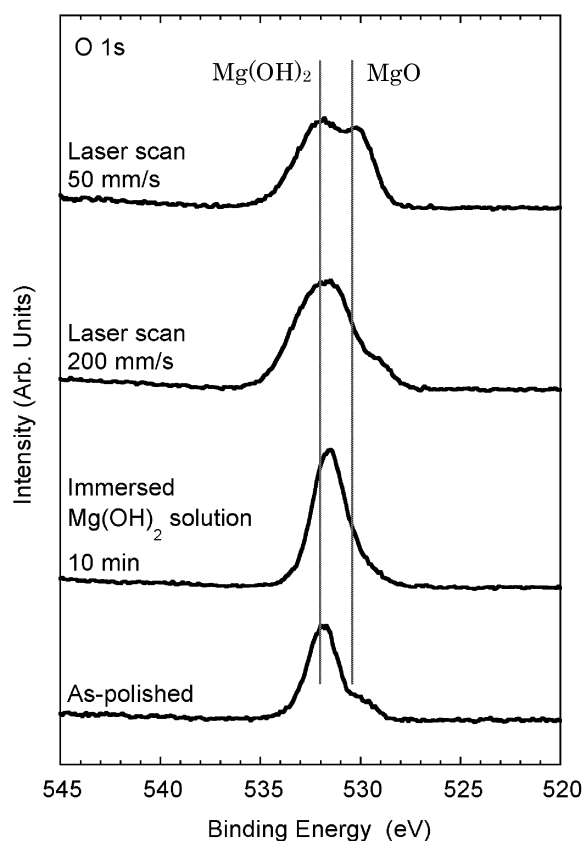


図 5 研磨まま表面、飽和 Mg(OH)₂ 水溶液浸漬処理表面、レーザー照射表面 (レーザー走査速度 50 mm/s と 200 mm/s) の X 線光電子分光分析結果. 01s スペクトルを示す.

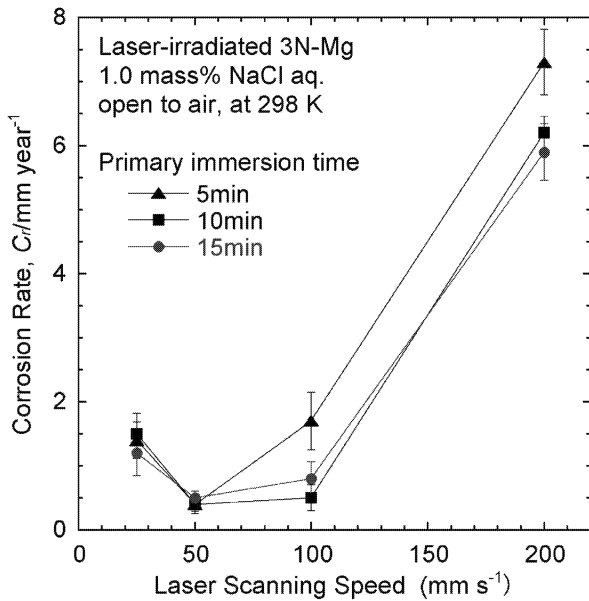


図6 レーザー照射走査速度が初期腐食速度に与える影響.

レーザー走査速度 50 mm/s で処理した試料の表面には孔食がみられる程度であるが、200 mm/s 処理材の表面には、多数の糸状腐食が観察された。レーザー照射による MgO 皮膜形成は、糸状腐食の発生およびその進展を抑制する効果があることが明らかとなった。

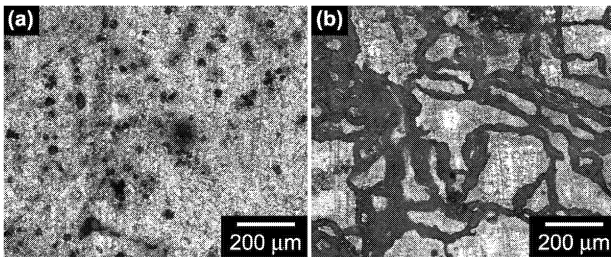


図7 レーザー走査速度(a) 50 mm/s と(b) 200 mm/s で表面処理した試料の腐食試験後の表面観察光学顕微鏡像.

4. 結論

アルカリ溶液処理したマグネシウム金属表面へレーザーを照射することで、表面皮膜を形成する $Mg(OH)_2$ を MgO へ改質できることを実験により確かめた。また、飽和 $Mg(OH)_2$ 溶液の浸漬条件およびレーザー照射条件の最適化を行った。レーザー照射表面処理によって得られた高耐食 MgO 成膜は、マグネシウム金属特有の糸状腐食の発生およびその進展を抑制する効果を見せたことから、本プロセスは、マグネシウムおよびその合金の表面処理として有望であることがわかった。

謝辞

本研究は、財団法人天田金属加工機械技術振興財団・平成 19 年度研究開発助成・レーザープロセッシング（課題番号 AF-2007209）の支援を得て行われました。記して関係者皆様に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- [1] G. Baril, G. Galicia, C. Deslouis, N. Pebere, B. Tribollet, V. Vivier: J. Electrochem. Soc., 154 (2007) C108-113.
- [2] S. Izumi, M. Yamasaki, Y. Kawamura: Corros. Sci., 51 (2009) 395-402.