



M. Yamasaki

Mg 合金表面へのレーザー照射による 高耐食 MgO 皮膜形成

山崎 倫昭*

1. はじめに

近年の環境意識の高まりから輸送機械の軽量化が重要な課題となっており、軽量かつ高強度な構造材料が求められている¹⁾。Mg 合金はその軽量性から注目される素材であるが、腐食し易いという欠点を有しており、表面処理技術の開発を含めた耐食性の向上が用途拡大のための課題となっている。Mg 金属およびその合金はこれまで水酸化マグネシウム (Mg(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明らかになりつつある^{2,3)}。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 Mg 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。過去の研究報告において、商用 Mg 合金 (AZ31 合金) 表面に Mg(OH)₂ 皮膜を形成させた後に、大気中で 400~500°C の温度域で酸化処理することで高い耐食性を有する MgO 皮膜が形成されることが報告されている⁴⁾。ただし、400~500°C での熱処理は表面のみならず、合金内部組織へ無視できない熱影響を与えてしまうことが問題であった。

上述の背景のもと、本研究では 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⁵⁾。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 Mg(OH)₂ 皮膜前駆体を形成させた後にレーザー照射を行うことで、合金内部組織に熱影響を与えることなく Mg(OH)₂ から緻密な MgO へ表面改質するプロセスの確立を目指した。

2. 実験方法

2.1 レーザー照射による皮膜形成方法

試料として商用純 Mg 金属 (99.9 wt%, 3N-Mg) 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 Mg(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 mm/s, 50 mm/s, 100 mm/s, 200 mm/s と変化させてその影響を調査することとした。

2.2 皮膜の観察および分析方法

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。

2.3 腐食試験方法

レーザー照射によって形成した皮膜の耐食性を評価するために塩水浸漬試験を実施した。腐食速度 P_H (mm/year) は、1.0 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^{6,7)}。

$$P_H = \frac{21202 \cdot V_H \cdot M}{\rho \cdot A \cdot t} \quad (1)$$

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 (min) 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. 実験結果および考察

3.1 形成皮膜の観察

3N-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。図 1(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。本研究では溶融痕が残ら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。

*熊本大学 先進マグネシウム国際研究センター 准教授

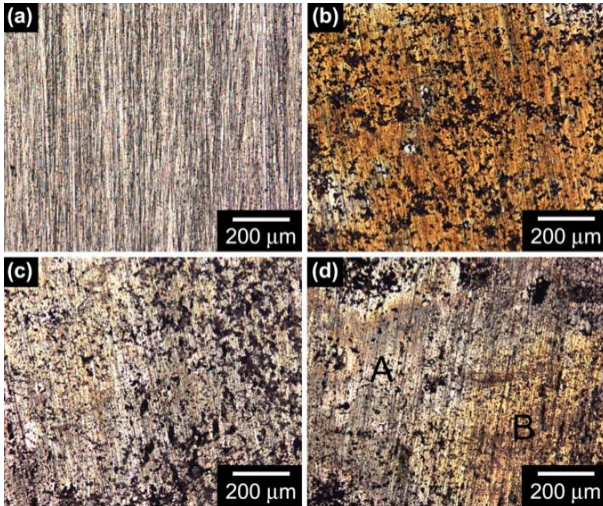


図1 純度 99.9wt% の Mg 金属板表面の光学顕微鏡写真。
 (a) 研磨紙で研磨した表面、
 (b) 飽和 Mg(OH)₂ 水溶液に 10 分間浸漬した表面、
 (c) レーザー走査速度 50 mm/s での照射後の表面、
 (d) レーザー走査速度 200 mm/s での照射後の表面。

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。

$$I_1 = I_0 \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2 \quad (2)$$

$$I_2 = I_0 \left(\frac{4n_1 \cdot n_0}{(n_1 + n_0)^2} \right)^2 \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2 \quad (3)$$

ここで I_0 は入射光の強度、 n_0 、 n_1 、 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气/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。

実際の皮膜厚さ d_1 は、皮膜の屈折率 n_1 を用いて次式で示されるが、本稿では d_0 を規格化された皮膜厚さとして用いることとする。

$$d_1 = n_1 \cdot d_0 \quad (4)$$

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 50 mm/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 200 mm/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。

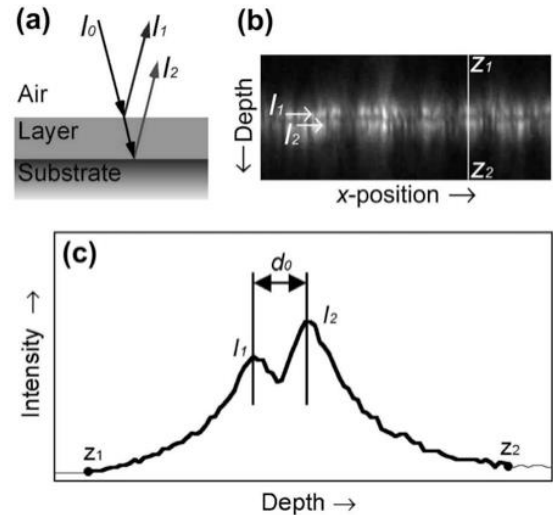


図 2 (a) 大気/皮膜/金属基板の三層モデルの模式図。
 (b) 典型的 x-z 走査像、(c) 深さ方向プロファイル。

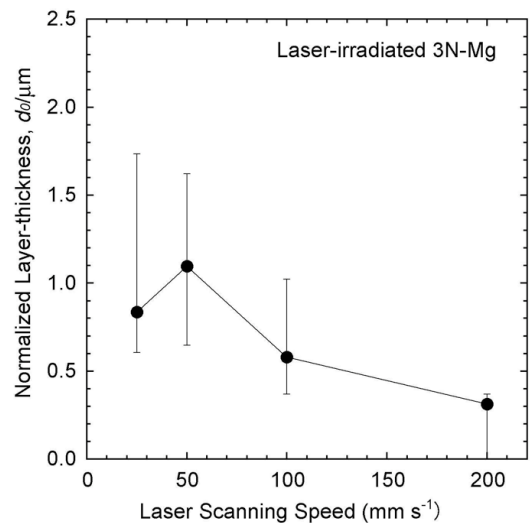


図 3 皮膜厚さに及ぼすレーザー照射走査速度の影響。

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 O1s 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。

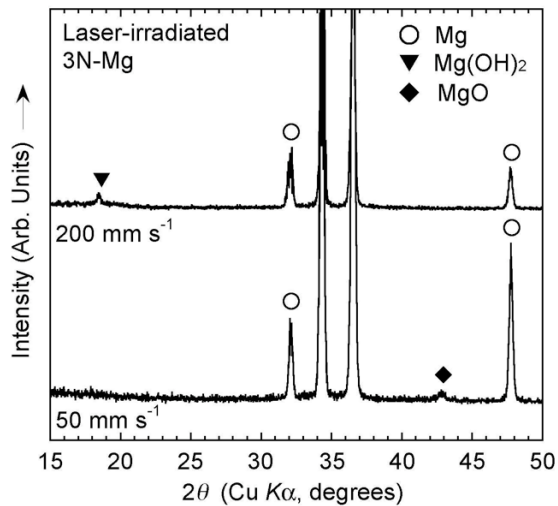


図4 レーザー走査速度 50 mm/s および 200 mm/s での照射後の表面の薄膜 X 線回折図形. 入射角度は 1°.

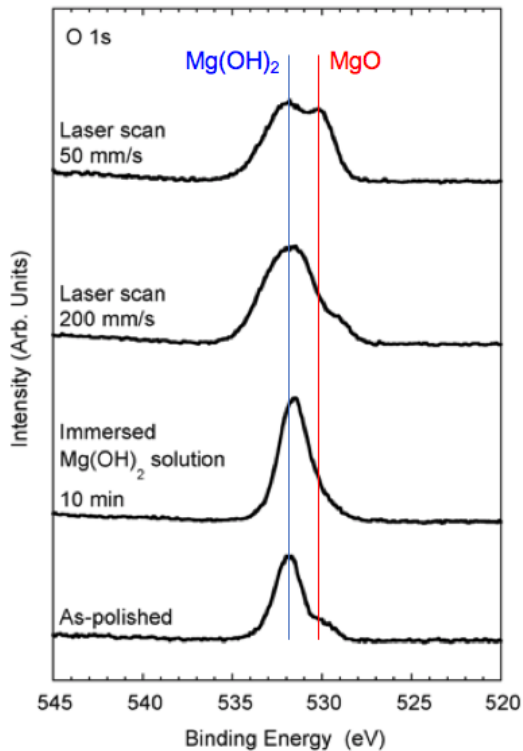


図5 研磨まま表面、飽和 $Mg(OH)_2$ 水溶液浸漬処理表面、レーザー照射表面（レーザー走査速度 50 mm/s と 200 mm/s）の X 線光電子分光分析結果. O1s スペクトルを示す.

3.2 レーザー照射条件が腐食挙動に与える影響

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、アルカリ溶液浸

漬を 10 分以上行うことで、レーザー走査速度範囲を広げることができるこ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。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。

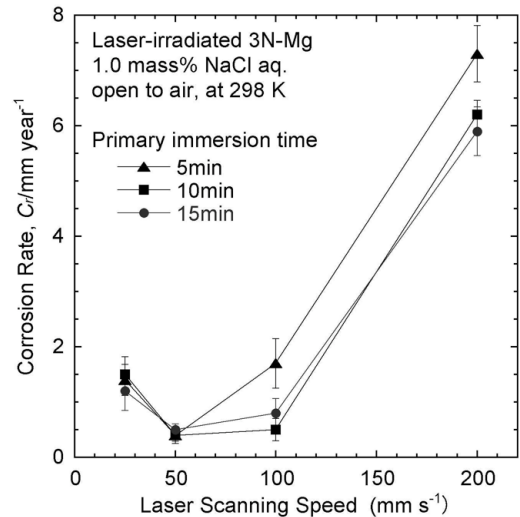


図6 レーザー照射走査速度が初期腐食速度に与える影響.

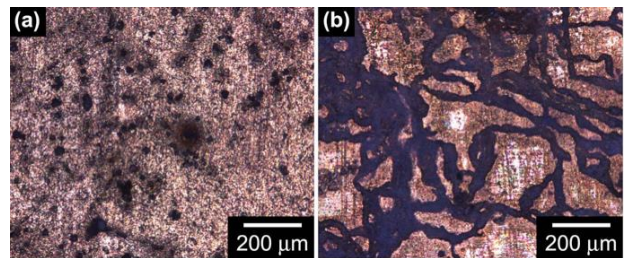


図7 レーザー走査速度(a) 50 mm/s と(b) 200 mm/s で表面処理した試料の腐食試験後の表面観察光学顕微鏡像.

レーザー照射を利用した Mg 合金の耐食性向上の試みはこれまでに幾つか報告されているが⁸⁻¹⁰⁾、そのレーザー出力は 400 W 以上と比較的高いことが特徴として挙げられる。これは短時間・高出力というレーザーの特徴を活かし、表面近傍を部分熔融させた後の急冷効果により、微細な結晶粒を得ることを目的としていた。組織の微細化は Mg 合金組織の電気化学的均質性を高めることから耐食性が結果として向上することを期待したものである。一方、本研究で行ったレーザー照射はその出力を 11 W と低く抑えており、アルカリ溶液処理により予め形成させた

Mg(OH)₂皮膜を緻密な MgO 皮膜に改質することを目的としたものであった。合金内部組織への熱影響を与えずに表面改質する意味で低出力のレーザー照射も有効であると言える。

MgO/Mg の Pilling-Bedworth (PB) 比は 0.80 であることが知られており¹¹⁾、耐食皮膜としての被覆率としては不十分であることがしばしば指摘される。今後より高い耐食性を有する皮膜形成を目指す上で、合金元素種が本レーザー照射表面処理プロセスにおいてどのような振る舞いをするかを系統的に調査し、混合酸化物皮膜もしくは複合酸化物皮膜の形成による見掛けの PB 比制御といったより高次のプロセスの開発が望まれる。

4. おわりに

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 皮膜は、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（現公益財団法人天田財団）からの研究助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに、同財団に感謝いたします。

参考文献

- 1) T. M. Pollock, *Science*, 328 (2010) 986-987.
- 2) G. Baril, G. Galicia, C. Deslouis, N. Pebere, B. Tribollet, V. Vivier, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C108-113.
- 3) G. Baril, C. Blanc, N. Pebere: *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B489.
- 4) A. Yamamoto, H. Tsubakino: *Mater. Trans.* 44 (2003) 511-517.
- 5) S. Izumi, M. Yamasaki, M. Otsu, Y. Kawamura: *Mater. Trans.* 48 (2007) 1965-1968.
- 6) S. Izumi, M. Yamasaki, Y. Kawamura: *Corros. Sci.* 51 (2009) 395-402.
- 7) M. Yamasaki, S. Izumi, H. Habazaki, Y. Kawamura: *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8258-8267.
- 8) D. Dube, M. Fiset, A. Couture, I. Nakatsugawa, *Mater. Sci. Eng. A*, 299 (2001) 38-45.
- 9) C. Padmavathi, J.K. Sarin, S. V. Joshi, K. Prasad Rao, *Mater. Sci. Technol.* 22 (2006) 583-589.
- 10) S.Y. Liu, J.D. Hu, Y. Yang, Z.X. Guo, H.Y. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1723-1731.
- 11) C.A.C. Sequeira, High-temperature oxidation, in: R. Winston Revie (Ed.), *Uhlig's Corrosion Handbook*, third edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2011, pp. 247-280.