X線照射による励起場形成を利用した純マグネシウムの表面改質現象

Surface Modification Phenomenon of X-ray Irradiated Pure Mg

船津 恵介*・梅田 純子**・高橋 誠**・近藤 勝義**

Keisuke FUNATSU, Junko UMEDA, Makoto TAKAHASHI and Katsuyoshi KONDOH

(Received September 3, 2012)

Magnesium (Mg) and its alloys are highly corrosive due to their low standard electrode potential (SEP). The conventional methods to improve corrosion resistance of Mg alloys are anodic oxide film formation and chemical conversion treatment. However, these methods are expensive and also make it hard to recycle the Mg products with these treatments. In this study, unique oxide layer formed by radical reaction between pure Mg surface and radical species generated under X-ray irradiation was investigated. Pure Mg surface was modified by X-ray irradiation under atmospheric condition. XPS analysis indicated MgO layer was formed at the surface of X-ray irradiated pure Mg specimen. Cross-sectional observation by TEM showed the MgO layer was dense compared to the natural oxidation coating films. The thickness of surface modification layer by X-ray irradiation was increased with the increase of irradiation time. After salt water immersion test, X-ray irradiated pure Mg for 24 hours showed about four times corrosion resistance of the as-polished original pure Mg. These results suggest that dense MgO layer formed by X-ray irradiation on pure Mg surface were functioning as a protective film.

Key Words: Magnesium, Corrosion, Surface Improvement, SKPFM

1. 緒言

マグネシウム (Mg) 合金は実用金属の中で最も低比重であることから、自動車や二輪車などの移動体用部材に適用することでその軽量化が可能となり、燃費改善や CO₂ 排出量削減といった省エネ・低炭素化効果が期待できる。一方、Mg の標準電極電位は -2.37 V^1 と構造材料として使われる金属中で最も低いことから、異種金属と接触した際、その卑な性質から異材界面において局部電池を形成し易く、ガルバニック腐食²⁾が問題となる。他方、アルミニウム (Al) やチタン (Ti) はそれぞれ -1.66 V 、 -1.63 V と標準電極電位の低い材料であるが、酸素 (O) との親和力が強く、表層に緻密な酸化皮膜が形成し保護膜として機能することで、高い耐腐食性を示す。しかしながら、Mg の自然酸化皮膜は酸化マグネシウム (MgO) の他に水和酸化物 (Mg(OH)₂) や水素化物 (MgH₂) を含む多孔質構造を有するため、腐食環境下では水分が酸化皮膜内部まで侵入し腐食が進行する³⁾。そのため、Mg 合金の耐腐食性を向上させる手法として、一般に化成処理法や陽極酸化皮膜法などの表面皮膜処理を施し、継手材との直接接触を抑制している⁴⁻⁶⁾。しかしながら、その処理過程において 6 価クロムなどの有害物質を使用することや、使用後のこれら皮膜の剥離・除去が難しく、

Mg 部材のリサイクル性が低下するなどの課題を有している。本研究グループでは、有害物質を含まず、リサイクル性を低下させない新たな防食技術として電子線照射法を提案した⁷⁾。本手法では、試料表面に対する電子線照射により、最表面に存在する絶縁層内の欠陥に励起電子が捕獲されることで表面電位が低下し、Mg の耐腐食性が向上することを明らかにした。

そこで、本研究では、真空中での電子線照射と比較して、より簡便な電子励起場の形成方法として X 線を励起源として使用した。溶液中や大気中といった水分が存在する環境下に X 線などの放射線を照射した場合、水分子 (H₂O) の電離が生じ、ヒドロキシルラジカル (OH $\cdot$) や水素ラジカル (H $\cdot$) といったラジカルが発生する⁸⁾。一般に、ラジカルは反応性が高く不安定であるために、引きぬきや付加といった特異な反応が生じる。そのため、薄膜形成や機能性高分子の製造工程などで広く利用されている⁹⁾。ゆえに、大気雰囲気中における試料表面への X 線照射によっても、水の電離により生じるラジカルと金属試料間での反応を通じて、特異な物性・構造を有する酸化物層の形成が予想される。本研究では、上記の反応により Mg 試料表面に形成される特異な酸化物層を解析し、塩水浸漬状態での Mg 試料の腐食挙動に及ぼす酸化物生成膜の影響について調査・考察した。

* 大阪大学大学院工学研究科 (〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka, 565-0871 Japan)

** 大阪大学接合科学研究所 (〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1)

Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567-0047 Japan)

2. 実験方法

本研究では、X線異物検出装置に組み込まれているX線源（X線強度最大値 10 keV）を用いて純 Mg 試料表面（純度 99.95 %）に電子励起場を形成し、ラジカル反応による特異な酸化物層を形成させた。試料の平滑度を確保するため、SiC 耐水研磨紙にて #4000 まで研磨し、粒子径 0.25 μm のダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨により鏡面仕上げを施した。その後、エタノール中において超音波洗浄を施し、試料最表面に対して 12 時間および 24 時間 X 線照射を行った。なお、本研究では、比較材として同様の手法にて鏡面仕上げを施した未照射の純 Mg 試験片を 0 時間照射材として評価した。

X 線照射による Mg 試料最表面における化学結合状態の変化について、X 線光電子分光法 (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy) を用いて解析した。計測試料には大気暴露材と 24 時間照射材を使用した。ここで、大気暴露材としては、1 ヶ月以上の大気暴露処理を行った純 Mg 試験片を使用した。XPS 測定の際には、X 線照射装置よりも十分に小さいエネルギーを持つ MgK α (1253.6 eV) 線源を用いることで、XPS 時の照射エネルギーの影響は無いと考える。また、帯電による結合エネルギー変化の補正には 284.6 eV の C1s ピークを用いた¹⁰⁾。

次に、走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡 (SKPFM : Scanning Kelvin Probe Force Microscope) により計測される表面電位から、電子励起場の形成による表面電位の変化量を定量的に評価した。SKPFM は試料表面を走査する探針と試料の間に交流電圧を印加して静電気力による探針の振動から試料の表面電位を計測する装置であり、探針と試料表面間での接触電位差 (V_{CPD} : Contact potential difference) を測定する¹¹⁻¹³⁾。本研究では、各試料の計測前に、化学的に安定で酸化皮膜を形成しない白金試料を用いて、その表面電位が 0 V となるようにキャリブレーションを実施することで、0 時間、12 時間、24 時間照射材における表面電位の絶対値を精密に計測した。

X 線照射が Mg 試料の腐食現象に及ぼす影響を調査するために、既往研究¹⁴⁻¹⁵⁾にて多く用いられている塩水濃浸漬試験を行った。本実験では、温調式ホットスターラーを用いて溶液温度を 303 K に保持した 5 mass% 塩化ナトリウム水溶液 1000 ml 中で 60 秒間の塩水浸漬試験を実施した。試験過程において、次式に示す酸化・還元反応により水素が発生する¹⁶⁾。

マグネチックスターラーを用いて、塩水中で攪拌子を 420 rpm で回転することで、上記の腐食により試料表面に発生する微小な水素ガスの気泡を除去した。さらに、溶在

酸素が腐食現象に与える影響を排除すべく、塩水溶液にアルゴンガスを 1.5 L/min で注入した。腐食試験後、水溶液中の OH⁻ 増加による pH 変化から算出した Mg 試験片の腐食速度を比較することで X 線の照射により形成した緻密な酸化物層が腐食現象に及ぼす影響を定量的に評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 X 線照射による表面状態変化の調査結果

一般に、大気中の水分／水蒸気へ X 線が照射された場合、水の電離により OH $\cdot$ や H $\cdot$ といった反応活性なラジカルが発生する⁸⁾。なかでも、OH $\cdot$ は標準電極電位が 2.80 V と活性酸素中で最も強力な酸化力を有するために、次式に示す反応により、周囲から電子と水素イオンを奪い安定な H₂O に変化する¹⁷⁾。

したがって Mg の自然酸化皮膜上に OH $\cdot$ が生成した場合、自然酸化皮膜中に存在する分子から水素を奪うことで安定な H₂O に変換し、Mg 表面を改質すると考えられる。

そこで本研究では、X 線照射によるラジカル反応が試料表面に及ぼす影響を調査するために、24 時間材における Mg 表面酸化皮膜の組織構造と形成形態を 1 ヶ月以上の大気暴露処理を施した大気暴露材の自然酸化皮膜と比較した。まず、各試料の SEM-EDS による組織観察結果を Fig. 1 に示す。一般に、Mg 表面の自然酸化皮膜は Fig. 1(a) に示すような多孔質構造を有する¹⁸⁾。他方、24 時間照射材において多孔質皮膜層は確認されず、Fig. 1(b) に示す平滑な組織が確認された。また、EDS の元素分析結果より、大気

Fig. 1 SEM image and EDS analysis results of naturally formed MgO layer (a) and X-ray irradiated pure Mg surface (b).

暴露材では、Mg と O の原子量比がおよそ 1 : 2 の割合で検出されたのに対して、24 時間照射材ではほぼ 1 : 1 の割合で検出された。これらの結果は、24 時間照射材の表面層が自然酸化皮膜とは異なる構造を有する酸化物層であることを意味しており、X 線照射により生じたラジカルが反応することで試料表面が変質したことを示唆している。この表面改質が (3) 式に示した $\text{OH}\cdot$ による反応である場合、次式に示すような反応が Mg 表面にて生じ、MgO 単相になると考えられる。

そこで、XPS を用いて試料表面の Mg および O の結合状態を調査し、上記仮説を検証した。大気暴露材、24 時間照射材それぞれの Mg2p と O1s の XPS スペクトルを Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) より、大気暴露材においては、金属状態 Mg[M] の結合エネルギーのピークに加えて水酸化物・酸化物状態に対応する結合エネルギー¹⁹⁾ (51.6 eV) のピークを確認した。後者のスペクトルは Mg 試料表面に自然形成され

Fig. 2 Mg 2p (a) and O 1s (a) core level XPS spectra of each Mg specimens surface.

た酸化皮膜に由来するものと考えられる。

他方、24 時間照射材においては、Mg[M] のスペクトルは検出されず、酸化物単体 Mg[O] の結合エネルギー²⁰⁾ (50.6 eV) に対応するスペクトルのみ確認した。さらに、Fig. 2(b) に示す O1s のスペクトルにおいても大気暴露材にて検出された $\text{OH}\cdot$ のピークが消滅し、酸化物状態に対応した O^{2-} のピークの顕著な増加が確認された。これは、X 線の照射によって、試料表面に存在する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水素反応が生じ、MgO が生成したことを意味している。以上の結果より、X 線照射によって大気中の水分や水蒸気から生成した $\text{OH}\cdot$ が自然酸化皮膜と反応し、水素を奪うことで Mg の最表層は MgO 単相へと構造変化したと考えられる。

続いて、X 線照射により形成される MgO 層の組織構造および形成形態に関して、TEM による試料表面の組織観察を行い、自然形成される MgO 層と比較した。1 ヶ月以上の大気暴露処理後の Mg 試料 (大気暴露材) の表面に自然形成された MgO 層の TEM 観察結果を Fig. 3 に、24 時間照射材の TEM 観察結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 3(a) に見るように、自然形成される MgO 層は数マイクロから数百ナノメートル程度の空孔が存在する多孔質な構造を呈した。他方、Fig. 4(a) に示す 24 時間照射材では、試料表面に 50 nm 程度の厚みを持つ緻密な MgO の表面改質層を形成した。以上の結果より、X 線照射によって生じるラジカル反応による酸化物層は、構成要素として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を含まない緻密な MgO 単一の表面改質層であると言える。また、活性な $\text{OH}\cdot$ 分子が上記の脱水素反応における MgO 形成過程における核となることで緻密化が進行したものと推察される。

3.2 X 線照射による表面改質が腐食現象へ及ぼす影響

X 線照射により生成した緻密な MgO 層を有する純 Mg 試料表面に対して、SKPFM を用いてその電位分布を計測した。Fig. 5 に示すように、通常、MgO などの絶縁物によって金属試料表面が覆われた場合、膜厚の増加に従って試料の電気的特性は低下する²¹⁾。Fig. 5 に見るように、X 線照射時

Fig. 3 TEM image of naturally formed MgO layer (a), electron diffraction pattern of (a) area (b) and the corresponding A area dark field image (c).

Fig. 4 TEM image of X-ray irradiated Mg surface (a), electron diffraction pattern of (a) area (b) and the corresponding A area dark field image (c).

Fig. 5 Changes in surface potential of pure Mg specimen on X-ray irradiation time.

間の増大に伴い表面電位は低下した。この結果は照射時間の増大によって試料表面の MgO 層の厚みが増加したことを意味しており、前項の結果を踏まえると、X線照射により発生したラジカルと Mg 試料表面との反応が進行したことを示唆している。

15 分間の塩水浸漬試験前後における純 Mg 試験片の外観図を **Fig. 6** に、試験終了後の水溶液の pH 変化より算出した Mg の腐食速度を **Fig. 7** にそれぞれ示す。**Fig. 6(b)** より、X線を照射した純 Mg 試料では、Mg の腐食による黒色領域が減少した。画像解析ソフトを用いて 0 時間、12 時間、24 時間照射材における黒色領域の面積率を算出した結果、それぞれ 49 %、27 %、11 % となり、X線照射時間の増加とともに腐食領域は減少した。さらに、**Fig. 7** に示す Mg の腐食速度においても、X線照射時間の増加に従って、腐食速度が低下し、24 時間照射材では約 1/4 に低下した。上記の結果は、先ほどの皮膜厚さの傾向とも一致しており、X線照射時間の増加による Mg の耐腐食性向上は試料表面に形成された緻密な MgO 層の成長により発現したものと推察される。したがって、X線を照射した純 Mg では試料最

Fig. 6 Appearance of as-polished pure Mg (a), X-ray irradiated pure Mg for 12 h (b) and X-ray irradiated pure Mg for 24 h (c) before and after salt water immersion corrosion test.

Fig. 7 Dependence of corrosion rate on X-ray irradiation time.

表面に MgO 皮膜が緻密に形成し、照射時間の増加に伴い膜厚が増大する結果、腐食環境下において安定な保護膜として機能することで Mg の耐腐食性が向上したと結論づけられる。

4. 結論

本研究では、X線照射下において生成される水分由来のラジカルとMg試料表面間での反応により形成される特異な酸化皮膜について構造解析を行い、塩水浸漬状態での腐食挙動について調査した。以下に得られた知見を示す。

- 1) X線照射により純Mg試料表面に、構成要素としてMg(OH)₂を含まない緻密なMgO単一の表面改質層が形成されることを明らかにした。これは、X線照射によって生じるOH[・]が試料表面と反応し、Mg(OH)₂を含む自然酸化皮膜中から水素を奪うことで安定なMgOに変化したことに起因すると考えられる。
- 2) X線照射による表面改質層の膜厚は照射時間の増加に伴って増大した。また、塩水浸漬試験の結果、X線を照射した試料では、表面に形成された緻密なMgO層が保護膜として機能することで腐食速度が約1/4に低減し、Mgの耐腐食性向上が確認された。

謝辞

本研究は公益財団法人軽金属奨学会および科学研究費助成事業（課題番号24656446）による研究助成により実施した。ここに深く感謝申し上げる。

参考文献

- 1) 日本マグネシウム協会(編)、“マグネシウム技術便覧”、(2000)、カルロス出版。
- 2) Avedesian, M. M., Baker, H., “Magnesium and Magnesium Alloys”, ASM International, OH, (1999).
- 3) 小野幸子、“マグネシウムの表面現象と酸化皮膜の成長”、表面技術、Vol. 62, (2011) pp.198-203.
- 4) 根本茂、“初歩から学ぶマグネシウム”、(2002) (株)工業調査会。
- 5) 高谷松文、“Mgの表面処理技術の最近動向”、軽金属学会、Vol. 50, (2000) pp. 567-576.
- 6) 日野実、平松実、村上浩二、西條充司、金谷輝人、“電子機器用Mg製品への導電性陽極酸化技術の開発”、まてりあ、Vol. 44, (2005) pp. 47-49.
- 7) Funatsu, K., Takei, R., Umeda, J., and Kondoh, K., “Electron Excitation Effect of Pure Mg Surface on initial Corrosion Phenomenon”, Transaction of JWRI, Vol. 40, (2011) pp. 9-14.
- 8) 山下真一、“高エネルギー重粒子線による水の放射性分解”、基礎科学ノート、Vol. 16, (2009) pp. 10-13.
- 9) 手老省三、真嶋哲朗、“フリーラジカル”、(2008)、米田出版。
- 10) 日本表面科学会(編)、“X線光電子分光法”、(1998)、丸善(株)。
- 11) Sommerhalter, Ch., Glatzel, Th., Matthes, Th.W., Jager-Waldau, A., Lux-Steiner, M.Ch., “Kelvin probe force microscopy in ultra-high vacuum using amplitude modulation detection of the electrostatic forces”, Applied Surface Science, Vol. 157, (2000) pp. 263-268.
- 12) Kitamura, S., Suzuki, K., Iwatsuki, M. “High resolution imaging of contact potential difference using a novel ultrahigh vacuum non-contact atomic force microscope technique”, Applied Surface Science, Vol. 140, (1999) pp. 265-270.
- 13) Takei, R., Imai, H., Umeda, J., and Kondoh, K., “Relationship between Surface Potential Difference and Galvanic Corrosion of Magnesium Alloy Using SKPFM” Transactions of JWRI, Vol. 39, (2010) pp.75-80.
- 14) Pardo, A., Merino, M., C., Coy, A., E., Viejo, F., Arrabal, R., and Feliú, S., Jr., “Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media”, Electrochimica Acta, Vol. 53, (2008) pp. 7890-7902.
- 15) Yoo, B., Shin, K., R., Hwang, D., Y., Lee, D., H., and Shin, D., H., “Effect of surface roughness on leakage current and corrosion resistance of oxide layer on AZ91 Mg alloy prepared by plasma electrolytic oxidation”, Applied Surface Science, Vol. 256, (2010) pp. 6667-6672.
- 16) Van, M. J., and Pourbaix, Magnesium, M., in: M. Pourbaix (Ed.), Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Pergamon Press, Oxford, (1966).
- 17) 日本化学会(編)、“化学便覧”、(2004)、丸善(株)。
- 18) 岡本剛、井上勝也、“腐食と防食”、(1977)、大日図書。
- 19) Friedrichs, O., Sanchez-Lopez, J. C., Lopez-Cartes, C., Dornheim, M., Klassen, T., Bormann, R., and Fernandez, A., “Chemical and microstructural study of the oxygen passivation behavior of nanocrystalline Mg and MgH₂”, Applied Surface Science, Vol. 252, (2006) pp. 2334-2345.
- 20) 渡辺健彦、山下司平、平石信、“AZ31Bマグネシウム合金板材の超音波接合性に及ぼす表面処理の影響”、軽金属、Vol. 51, (2001) pp. 521-527.
- 21) 井本立也、兼松太、齊藤譲一、村川享男、“アルミニウム酸化皮膜の表面電位に関する研究”、軽金属、Vol. 23, (1973) pp. 528-534.