

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656446

研究課題名(和文) X線照射による励起・電離現象を利用したMg-O緻密構造膜の創製とMgの表面改質

研究課題名(英文) Dense-structured Mg-O films formation by X-ray radiation and its application to surface modification

研究代表者

近藤 勝義 (KONDOH, Katsuyoshi)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：50345138

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円、(間接経費) 630,000円

研究成果の概要(和文)：溶液中や大気中など水分が存在する環境へのX線照射時に生じる水分子(H<sub>2</sub>O)の電離現象に起因した反応活性なヒドロキシルラジカルや水素ラジカルなどのラジカル種を利用し、Mg試料表面に非晶質Mg-O皮膜を形成した。その物性および構造解析を通じてX線照射によって生じる試料表面での励起反応機構を解明すると共に、塩水浸漬状態でのMg試料の腐食挙動に及ぼす酸化皮膜の影響について検討し、X線照射に伴う励起反応を利用した新たな表面改質技術を確立した。また従来の化成処理や陽極酸化皮膜などの表面改質に使用される6価Crやフッ素等有害物質を含まず、人体・環境への負荷はなく、リサイクル性にも優れることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Mg is easy to corrode because of its low standard electrode potential. In this study, a new method of corrosion protection using the surface potential change of pure Mg was investigated. The surface potential of pure Mg was changed by electron excitation. The correlation between surface potential variation and galvanic corrosion behavior was investigated by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. The electron excited area by X-ray irradiation analyzed by SEM-EDS showed lower surface potential than that of the as-polished area. The value of VSPC increased with the increase amounts of the electron irradiation. VSPC can be controlled by amounts of the electron irradiation. Salt water immersion test was conducted in order to investigate the effect of VSPC on corrosion phenomena. It reveals that electron excited area showed excellent corrosion resistance. It is concluded that X-ray irradiation excitation possibly improves corrosion resistance of pure Mg.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：表面・界面制御

### 1. 研究開始当初の背景

マグネシウム (Mg) やアルミニウム (Al) などの軽金属が他の素材と接触した際、それらの低い標準電極電位に起因した接触界面での電池腐食が重要な課題である。Al 合金では、陽極酸化処理に基づく緻密な  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  保護膜の形成により優れた耐腐食性が得られる。他方、同処理を Mg 合金に適用した場合、多孔質 MgO 皮膜が形成されるため、高い耐腐食性の付与は困難である。研究代表者らは、これまでに X 線を純 Mg 表面に照射することで、塩水浸漬試験にて耐腐食性の顕著な向上を確認した。高エネルギーを有する放射線の一種である X 線照射に起因する物理現象として標的分子の励起と電離が生じる。Mg 試料への X 線照射における励起と電離を考えた場合、次の現象が考えられる。まず、試料最表面のエネルギー準位を考えると、金属では電離作用よりも励起現象が生じる。具体的には、最表面に存在する絶縁層内の欠陥に励起電子が捕獲 (帯電) されることで表面電位が低下する (= 標準電極電位の増加) と考える。他方、大気中には、窒素・酸素・水分が存在するが、エネルギー吸収率が最も高い水分子  $\text{H}_2\text{O}$  の電離が優先的に進行し、反応活性なラジカル種 (ヒドロキシルラジカル  $\text{HO}\cdot$  と水素ラジカル  $\text{H}\cdot$ ) が発生する (電離が比較的疎な X 線では  $\text{H}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}_2$  は生じ難い)。このうち  $\text{HO}\cdot$  が金属 Mg と直接反応し、安定で緻密な Mg-O が試料最表面に形成されると考える。そこで、X 線照射による「帯電現象に伴う最表面電位制御」と「水の電離に伴うラジカル反応による Mg-O 緻密構造膜成形」に着目した、Mg の耐腐食性向上に関する新奇な表面改質技術の基礎を確立する。

### 2. 研究の目的

最軽量工業用金属であるマグネシウム Mg の耐腐食性向上を目的に、X 線照射による標的分子の励起現象と電離作用に着目した革新的な表面改質技術の基盤確立を目指す。まず、Mg の低い標準電極電位を増加させるべく、X 線照射による励起電子を試料最表面の絶縁層内に高密度に充填することで電子励起場を形成する。その際、エネルギー照射量制御により Fe の仕事関数 ( $\propto$  標準電極電位) に相当する表面電位を実現する。他方、大気中の水蒸気  $\text{H}_2\text{O}$  の電離に伴う反応活性なラジカル種を利用し、水素ラジカル  $\text{H}\cdot$  による Mg 表面を覆う多孔質な自然酸化膜の還元分解を促し、そこで形成される Mg 新生面でのヒドロキシルラジカル  $\text{HO}\cdot$  との反応による非晶質な Mg-O 緻密構造膜の生成機構を解明する。X 線・電子線の光電効果による励起・電離を利用した表面電位制御と緻密構造酸化膜形成といった Mg 素材における新奇な表面処理技術を構築する。

### 3. 研究の方法

X 線照射による Mg の表面改質 (耐腐食性

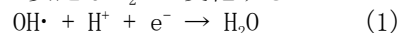
付与) プロセスの構築を目指し、放射線の光電効果に基づく①電子励起場形成による試料表面での標準電極電位の空間制御 [H24 年度] と②水分子の電離現象に伴うラジカル種を利用した Mg-O 緻密薄膜の形成 [H25 年度] に関する検討を行う。前者では、超高真空下での電子線照射において、純 Mg 試料の最表面近傍での絶縁層への励起電子の完全充填 (帯電) に関する実験検証および理論解析を通じて、表面電位の空間制御の可能性を実証する。その上で Fe と同等の仕事関数・標準電極電位を有する Mg の創製を試みる。後者②においては、X 線照射時間と水蒸気圧の調整により、水素ラジカル  $\text{H}\cdot$  による自然酸化膜 MgO の還元反応と、そこに生成する Mg 新生領域での  $\text{HO}\cdot$  との反応による Mg-O 直接合成に関する実験的検証を行う。併せて  $\text{H}_2$  ガスの抑制による多孔化現象の抑制効果に関して実証する。

### 4. 研究成果

(1) 電子励起場形成による試料表面での標準電極電位の空間制御

#### ① X 線照射時の Mg 表面のラジカル生成と同定

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  $\text{OH}\cdot$  や  $\text{H}\cdot$  といった反応活性なラジカルが発生する。なかでも  $\text{OH}\cdot$  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  $\text{H}_2\text{O}$  に変化する。



ゆえに、Mg の自然酸化皮膜上に水の電離性生物が生成した場合、反応活性化な  $\text{OH}\cdot$  が Mg 試料表面と反応し、Mg 表面を変質すると考えられる。そこで、分光器を用いて湿潤大気雰囲気下に X 線を照射した際のラジカル種を調査した。分光器によるスペクトルの計測結果を図 1 に示す。X 線の照射時においてのみ既往研究にて報告されている  $\text{OH}\cdot$  の発光スペクトルの波長 (309 nm) 付近にピークを確認した。よって、水分を含む湿潤大気雰囲気下における X 線照射により大気中の水分の電離に伴う  $\text{OH}\cdot$  が生成すると結論づけられる。

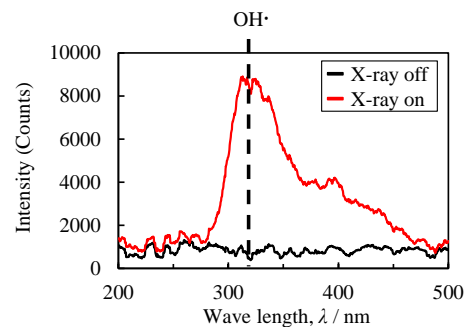


図 1. 湿潤雰囲気下にて X 線照射した際の Mg 試料表面のスペクトル計測結果 (ON/OFF)

#### ② X 線照射による Mg 試料表面の電位変化

バフ鏡面仕上げを施した純 Mg 試料表面に

対して 1h, 2h, 5h, 24h, 48h の X 線照射によって異なる電子励起場を形成させた。各試料の表面状態による電位変化の違いを確認するため、24h の試料に関してはファインカットによる切り出しまま材の試料も用意し、24h の X 線照射を行った。上記の試料の他、X 線非照射材を加えた 7 試料に対して Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) による表面電位計測を行い、X 線照射による電子励起場形成と表面電位の低下量の関係を調査した。その結果を図 2 に示す。試料表面の状態に依らず、X 線の照射によって表面電位が低下することが確認された。またその際の電位低下の傾向は電子線照射による表面電位低下の傾向と一致した。以上より X 線照射による電子励起場の形成によっても電子線照射と同様のメカニズムで表面電位の变化が生じていると考えられる。

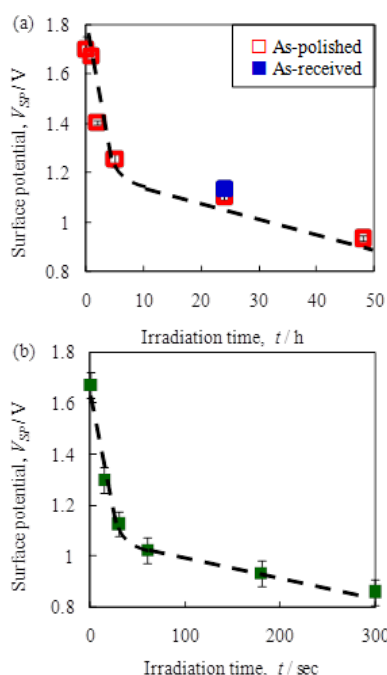


図 2. 純 Mg 試料を対象とした表面電位変化に及ぼす X 線照射時間 (a) と電子線照射時間 (b) の影響

(2) 水素ラジカルを利用した Mg 表面への非晶質 Mg-O 皮膜形成と耐腐食性評価

#### ① X 線照射による特異酸化皮膜の構造解析

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 時間の X 線照射によって Mg 試料表面に形成した反応皮膜の組織構造と形成形態を 1 ヶ月間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。各試料の SEM-EDS による組織観察結果を図 3 に示す。一般に知られているように Mg 表面の自然酸化皮膜は同図 (a) に示すような多孔質構造を有する。他方、X 線照射材では多孔質皮膜は確認されず、(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暴露材では、Mg と O の原子量比がおおよそ 1:2 の割合で検出されたのに対して、X 線照射材ではほぼ 1:1 の割合で

検出された。これらの結果は、X 線照射材の反応皮膜が自然酸化皮膜とは異なる構造を有する酸化物皮膜であることを意味しており、X 線照射により生じた OH $\cdot$  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。この表面変質が (1) 式に示した OH $\cdot$  による反応である場合、Mg の半反応式より、水の電離により生じた OH $\cdot$  は Mg と (2) 式に示す酸化反応が Mg 表面にて生じ、MgO 単相になると考えられる。

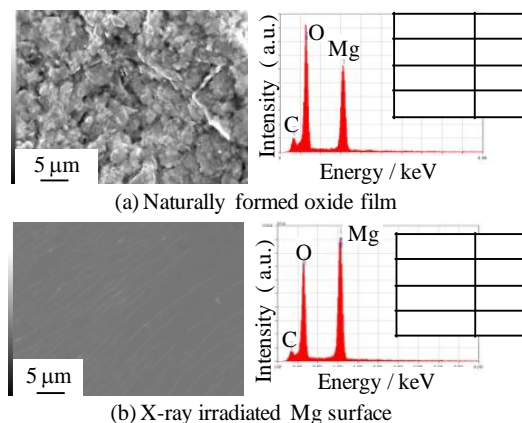


図 3. 1 か月自然大気暴露した純 Mg 試料 (a) と 24 時間 X 線照射した同試料 (b) の SEM-EDS による表面分析結果

そこで、X 線照射により試料表面に形成した皮膜の組織構造および形成形態に関して、TEM による試料表面近傍での断面組織観察を行い、自然形成酸化膜の構造と比較した。1 か月間の大気暴露処理後の Mg 試料および 24 時間の X 線照射処理を施した純 Mg 試料表面の TEM 観察結果を図 4 に示す。

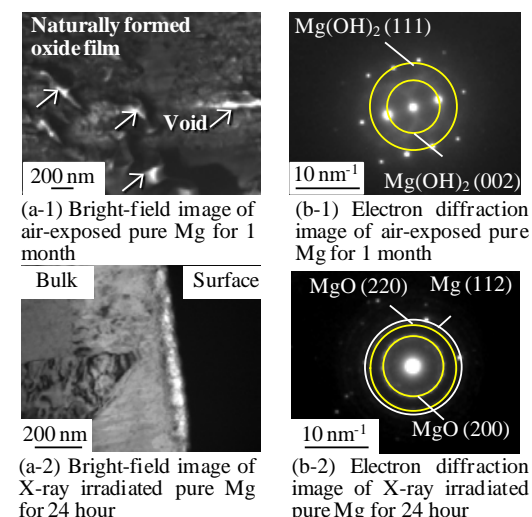


図 4. 1 か月自然大気暴露した純 Mg 試料 (a) と 24 時間 X 線照射した同試料 (b) の TEM 観察結果ならびに電子線回折像

同図 (a-1) に見るように、自然酸化皮膜は数十～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、(a-2) に



示す X 線照射材では、試料表面に 90 nm 程度の厚みを持つ緻密な皮膜を形成した。また、電子回折像に関して (b-1) に示す大気暴露材の電子回折像では、 $Mg(OH)_2$  の電子回折像を確認した。他方、X 線照射材では  $Mg(OH)_2$  の電子回折像は確認されずバルクの Mg に対応する電子回折像と  $MgO$  の電子回折像のみ確認した。この結果は、X 線の照射によって試料表面に  $MgO$  の単一皮膜が形成したことを意味しており、先の考察の通り  $OH\cdot$  による Mg の酸化反応によって、 $MgO$  が生じたといえる。以上の結果より、X 線照射によって Mg 試料表面は、構成要素として  $Mg(OH)_2$  を含まない緻密な  $MgO$  単一皮膜を形成するといえる。

## ② $MgO$ 皮膜を形成した純 Mg の腐食特性評価

上記の手法を用いて X 線照射により生成した緻密  $MgO$  膜を有する純 Mg 試料表面に対して SKPFM を用いて試料表面の電気化学的な活性度を調査した。図 5 に示すように X 線照射時間の増大に伴い試料の表面電位は低下した。この結果は X 線照射により形成した  $MgO$  の成長によって試料の電気化学的な活性度の低下したことを意味している。そのため、X 線照射を行った試料では、X 線照射により形成した  $MgO$  皮膜が保護膜として機能することで、耐腐食性の向上が期待される。

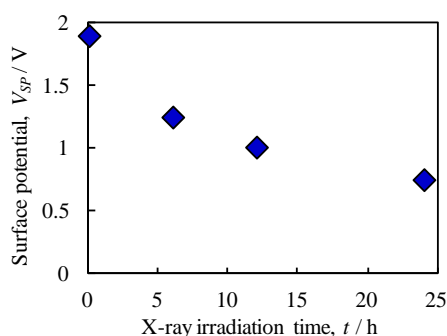


図 5. X 線照射時間と純 Mg 試料表面の電位の相関

そこで 30 分間の塩水浸漬試験終了後の水溶液の pH 変化より算出した Mg の腐食速度および XPS により計測した  $MgO$  皮膜厚さを X 線照射時間で整理した結果を図 6 に示す。

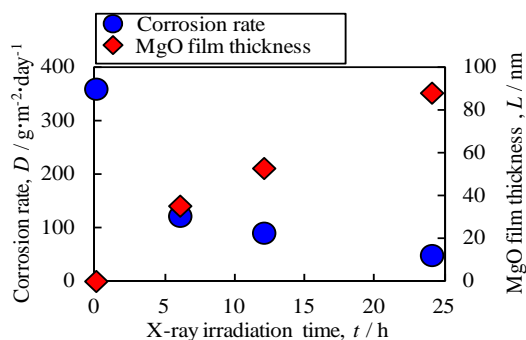


図 6. X 線照射時間と純 Mg 試料表面に形成する  $MgO$  皮膜厚さおよび腐食速度の関係

Mg 試料の腐食速度は X 線照射時間の増加と

ともに減少し、24 時間の X 線照射材では 86.5%と大幅に低減した。また腐食速度は  $MgO$  皮膜の膜厚の増大に伴い減少した。これらの結果は、表面電位の傾向とも一致することから、 $MgO$  皮膜の成長に伴う試料表面の電気化学的な活性度の低下により Mg の溶出が減少したと考えられる。よって、X 線を照射した純 Mg では試料最表面に緻密な  $MgO$  皮膜が形成し、照射時間の増加に伴いその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塩水浸漬試験における Mg の耐腐食性が向上したといえる。

以上の結果を総括すると、湿潤大気雰囲気下で X 線照射した純 Mg 試料表面では、水分子の電離により生じる  $OH\cdot$  と Mg の反応によって一般の自然酸化反応では生じ得ない  $MgO$  の単一皮膜が形成した。また SEM および TEM を用いた組織構造解析の結果、X 線照射により形成した  $MgO$  皮膜は、多孔質構造を持つ自然形成酸化膜と比較して微細な結晶構造であり、かつ均一な緻密構造を有することを明らかにした。さらに、塩水浸漬試験の結果、X 線を照射した純 Mg 試料では表面に形成した緻密な  $MgO$  皮膜が保護膜として機能することで腐食速度が約 87%低減し、Mg の耐腐食性が著しく向上した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Keisuke Funatsu, Hiroyuki Fukuda, Rei Takei, Junko Umeda, Katsuyoshi Kondoh, Quantitative evaluation of initial galvanic corrosion behavior of CNTs reinforced Mg-Al alloy, *Advanced Powder Technology*, 査読有, 24, 2013, 833-837
- ② 船津恵介, 梅田純子, 高橋誠, 近藤勝義, 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, *スマートプロセス学会誌*, 査読有, 1 巻, 2012, 293-297
- ③ 船津恵介, 竹井怜, 梅田純子, 近藤勝義, Mg 合金中の微視的異材界面における表面電位差が初期ガルバニック腐食現象へ及ぼす影響, *日本機械学会論文集 (A 編)*, 査読有, 78 巻, 2012, 616-622

[学会発表] (計 3 件)

- ① Katsuyoshi Kondoh, Keisuke Funatsu, Junko Umeda, Hisashi Imai, Potential difference at interface between second phases and metal matrix measured by SKPFM, *The 5th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials*, 2012 年 11 月 06 日
- ② 船津恵介, 梅田純子, 近藤勝義, X 線照射による表面改質を施した純マグネシ

ウムの腐食現象, 日本機械学会 2012 年  
度年次大会, 2012 年 09 月 10 日

- ③ Keisuke Funatsu, Hiroyuki Fukuda, Rei  
Takei, Junko Umeda, Katsuyoshi Kondoh,  
Surface Potential Controlled by Al  
Additive at Interface between Mg  
Matrix and CNTs, The Fourth  
International Conference on the  
Characterization and Control of  
Interfaces for High Quality Advanced  
Materials, 2012 年 09 月 03 日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

近藤 勝義 (KONDOH, Katsuyoshi)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号 : 50345138