

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630295

研究課題名(和文)レーザーアシスト陽極酸化による軽金属表面への耐食被膜成膜技術の開発

研究課題名(英文)Development of laser-assisted anodizing technique for lightweight alloys

研究代表者

山崎 倫昭 (Yamasaki, Michiaki)

熊本大学・先進マグネシウム国際研究センター・准教授

研究者番号：50343885

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究計画では、(1) Na<sub>2</sub>XO<sub>3</sub>アルカリ溶液陽極酸化技術開発と、(2) レーザー照射プロセス開発、(3) Mg-Zn-希土類元素系Mg/LPSO二相合金の腐食特性評価を実施して主に以下の結果を得た。(1) Na<sub>2</sub>XO<sub>3</sub>アルカリ溶液陽極酸化技術開発では、3M KOH+1M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>溶液を用いて陽極酸化することで、Mg/LPSO二相合金表面にSiを内包する陽極酸化皮膜を成膜させることが可能であることを明らかにした。(2) レーザー照射プロセス開発では、Mg/LPSO二相合金表面へのレーザー照射による水酸化皮膜の酸化皮膜への改質が耐食性向上に有効であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to establish a laser-assisted anodizing technique for Mg-Zn-rare earth Mg/LPSO two-phase alloys, fundamental studies for development of an anodizing process and a laser-irradiation process were performed. (1) Development of novel anodizing technique using Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-alkali-solution: Si-containing oxide films were fabricated on the surface of Mg-Zn-rare earth Mg/LPSO two-phase alloys by anodizing technique using Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-alkali-solution. (2) Development of laser-irradiation technique: Anti-corrosive MgO surface films were fabricated on the surface of Mg-Zn-rare earth Mg/LPSO two-phase alloys by conversion technique from hydroxide to oxide using laser irradiation.

研究分野：金属工学

キーワード：マグネシウム アノード酸化 レーザー加工

### 1. 研究開始当初の背景

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。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。国内外において Mg 合金へ耐食性を付与する表面処理技術としては、陽極酸化処理、プラズマ酸化処理等が実用材に用いられている。しかし、Mg 合金は酸化物が多孔質であることから緻密な酸化物被膜を成膜させるための工夫が必要である。適した表面処理技術として、前述のプラズマ酸化やマイクロアーク酸化と呼ばれる電極表面近傍のみ高温にして MgO 被膜を成膜する手法が注目され、現在、中国を中心に盛んに研究されているが、放電現象の制御が困難なことから一様な被膜形成技術の確立には至っていない。

申請者らは、NaOH 水溶液などのアルカリ溶液に純 Mg を浸漬して表面に緻密な Mg(OH)<sub>2</sub> 膜を生成した後に、マイクロ秒 YAG レーザーを照射して、Mg(OH)<sub>2</sub> 膜を MgO 膜に改質する技術を開発してきた[S. Izumi, M. Yamasaki, M. Otsu et al. Mater. Trans. 48(7) (2007) 1965.]. また、新しい電気化学的な手法として、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> もしくは Na<sub>2</sub>AlO<sub>3</sub> を浴成分として含むアルカリ溶液中で陽極酸化処理を施すことで、陽極酸化皮膜中に Si および Al を含む耐食被膜を Mg 合金表面上に成膜できることを確認してきた。しかしながら、この皮膜は陽極酸化処理中の電極表面の放電の不均一性に由来する膜厚のばらつき、下地合金との密着性の悪さが問題点として挙げられている。そこで本研究では、Na<sub>2</sub>XO<sub>3</sub> (X = Al, Si) アルカリ溶液陽極酸化処理と、合金表面近傍を高温にすることが可能なレーザー照射を組み合わせることで Mg 合金に適した『レーザーアシスト陽極酸化処理技術』を開発することを着想した。

### 2. 研究の目的

Mg 合金の表面処理被膜に耐食性を付与する Al と Si を被膜中に内包させることが可能な Na<sub>2</sub>XO<sub>3</sub> (X = Al, Si) アルカリ溶液陽極酸化処理と、合金表面近傍のみを高温にできるレーザー照射を組み合わせることで Mg 合金に適した『レーザーアシスト陽極酸化処理技術』を開発する。そのために必要な要素技術である「Na<sub>2</sub>XO<sub>3</sub> アルカリ溶液陽極酸化処理」と「アルカリ溶液中レーザー照射技術」

を開発し、最終的には陽極酸化処理中のレーザー照射技術の確立を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究の目的は、Na<sub>2</sub>XO<sub>3</sub> (X = Al, Si) アルカリ溶液陽極酸化処理による Al および Si 含有酸化被膜形成技術と、金属電極表面近傍のみを局部的に高温環境とすることが可能なレーザー照射技術を組み合わせることで、Mg 合金に適した緻密かつ均質な耐食酸化被膜形成技術を確立することであるため、本申請では、この目的を達成するための要素技術である、(1) Na<sub>2</sub>XO<sub>3</sub> アルカリ溶液陽極酸化技術開発と、(2) レーザー照射プロセス開発の研究を実施するとともに、(3) 表面処理対象合金である Mg-Zn-希土類系 Mg/LPSO 二相合金の腐食挙動調査を行なった。

### 4. 研究成果

#### (1) Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> アルカリ溶液陽極酸化技術開発

Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>(at%)合金と Mg<sub>96.25</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>1.9</sub>Al<sub>0.25</sub>La<sub>0.1</sub>合金に Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>+KOH アルカリ溶液中陽極酸化処理を施し、Si が内包された陽極酸化皮膜の形成条件を明らかにした。

図 1 には、陽極酸化処理を施した Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金押出材の 0.17M (1 wt%) NaCl 中性水溶液浸漬時の腐食速度を示す。

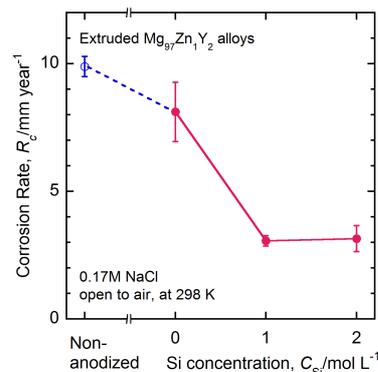


Fig. 1. Corrosion rate of anodized Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> alloys. Anodizing Conditions: 3.1 V for 60 min in 3M KOH with x M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

表面処理を施していない合金の腐食速度は 10 mm/year 程度と高い値を示しているが、x mol/l Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>+ 3 mol/l KOH アルカリ溶液の Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>の濃度を 0 mol/l, 1 mol/l, 2 mol/l と変化させて陽極酸化処理を約 3V の印可電圧で施したところ、1 mol/l 添加することで約 3 mm/year と高い耐食性を示すことがわかった。

図 2 には陽極酸化処理を施した Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金押出材の 0.1M NaCl 中性水溶液浸漬した

際の動電位分極曲線を示す。

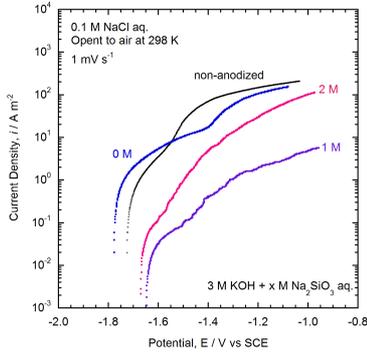


Fig. 2. Anodic polarization curves in 0.1M NaCl solution for anodized  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  alloys.

1M  $Na_2SiO_3$  溶液で陽極酸化した合金が最も電流密度が低いことがわかった。

図 3 には、陽極酸化処理を施した  $Mg_{96.25}Zn_1Y_{1.9}Al_{0.25}La_{0.1}$  合金押出材の 0.17M NaCl 中性水溶液浸漬時の腐食速度を示す。

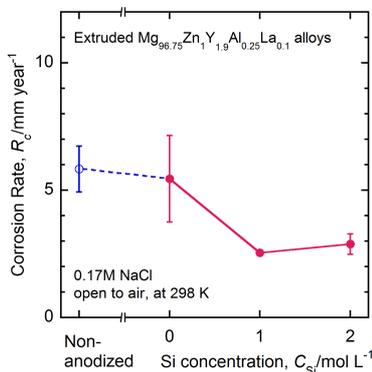


Fig. 3. Corrosion rate of anodized  $Mg_{96.25}Zn_1Y_{1.9}Al_{0.25}La_{0.1}$  alloys. Anodizing Conditions: 3.5 V for 60 min in 3M KOH with x M  $Na_2SiO_3$ .

表面処理を施していない合金の腐食速度は 6 mm/year 程度と高い値を示しているが、x mol/l  $Na_2SiO_3$ + 3 mol/l KOH アルカリ溶液の  $Na_2SiO_3$  の濃度を 1M としたところ、約 3 mm/year と高い耐食性を示すことがわかった。

図 4 には陽極酸化処理を施した  $Mg_{96.25}Zn_1Y_{1.9}Al_{0.25}La_{0.1}$  合金押出材の 0.1M NaCl 中性水溶液浸漬した際の動電位分極曲線を示す。  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金の時と同様に 1M  $Na_2SiO_3$  溶液で陽極酸化した合金が最も電流密度が低いことがわかった。

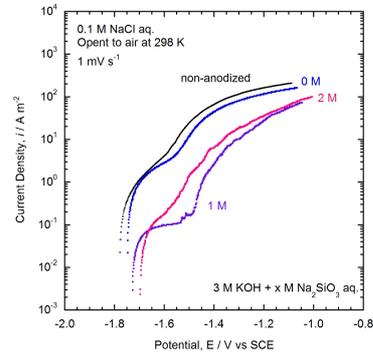


Fig. 4. Anodic polarization curves in 0.1M NaCl solution for anodized  $Mg_{96.25}Zn_1Y_{1.9}Al_{0.25}La_{0.1}$  alloys.

最も高い耐食性を示した陽極酸化条件下で陽極酸化した  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金押出材と  $Mg_{96.25}Zn_1Y_{1.9}Al_{0.25}La_{0.1}$  合金押出材の皮膜中の Si 濃度をグロー放電発光分光分析 (GDOES) により調査したところ、Al を添加した合金の方が Mg-Zn-Y 三元系合金よりも Si の皮膜中の内包量が多いことがわかり、皮膜への Si 添加は陽極酸化皮膜の耐食性向上に有効であることが示唆された。

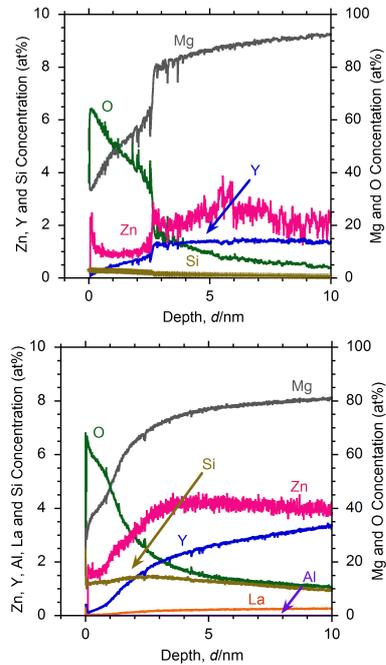


Fig. 5. GDOES depth profiles for anodized (upper figure)  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  and (lower figure)  $Mg_{96.25}Zn_1Y_{1.9}Al_{0.25}La_{0.1}$  alloys.

## (2)レーザー照射プロセス開発

$Mg_{97}Zn_1Y_2$ (at%)合金を飽和  $Mg(OH)_2$  水溶液に浸漬させ、表面に一樣な水酸化皮膜を形成させた後にレーザー照射を施すことで緻密な MgO 耐食皮膜を形成させる技術の開発を行なった。本研究では、飽和  $Mg(OH)_2$  水溶液に浸漬時間を 5, 10, 15min、レーザー出力 3.5 W、

Q スイッチ周波数 200kHz、レーザー走査速度は 25, 50, 100 min/s の条件で行い、Mg/LPSO 二相合金に対する最適条件の調査を行なった。図 6 にレーザー照射処理 Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> 合金の 0.17M NaCl 水溶液浸漬時の腐食速度の Mg(OH)<sub>2</sub> 溶液浸漬時間依存性とレーザー走査速度依存性を示す。

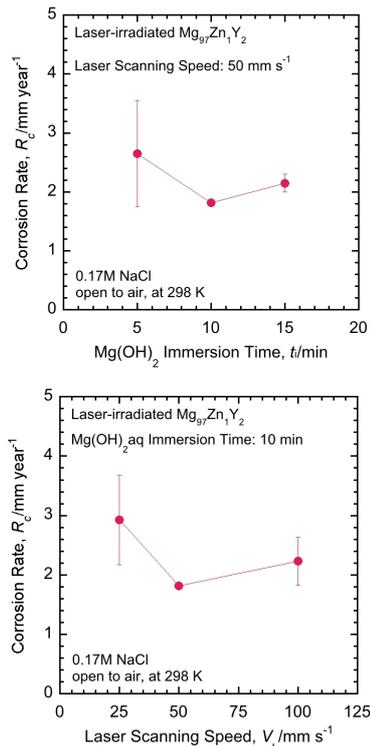


Fig. 6. Corrosion rate of laser-irradiated Mg-Zn-Y alloys. (upper figure) Corrosion rate vs Mg(OH)<sub>2</sub> immersion time, (lower figure) Corrosion rate vs Laser scanning speed.

図 6 より、Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> Mg/LPSO 二相合金に対するアルカリ処理後レーザー照射の最適条件は、Mg(OH)<sub>2</sub> 溶液浸漬時間が 10 min、レーザー走査速度は 50 mm/s (3.5W) であることがわかった。

### (3) 表面処理対象合金である Mg-Zn-希土類系 Mg/LPSO 二相合金の腐食挙動調査

Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> と Mg<sub>96.25</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>1.9</sub>Al<sub>0.25</sub>La<sub>0.1</sub> 合金押出材の腐食挙動調査および SCC 挙動の予備調査を行ない、Al を添加した Mg<sub>96.25</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>1.9</sub>Al<sub>0.25</sub>La<sub>0.1</sub> 材が Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> 材よりも高い耐食性を示し、SCC 感受性も低いことがわかった。

以上のように、本研究では Mg/LPSO 二相合金に適した『レーザーアシスト陽極酸化処理技術』を開発するために必要な要素技術である「Na<sub>2</sub>XO<sub>3</sub> アルカリ溶液陽極酸化処理技

術」と「アルカリ溶液中レーザー照射技術」に関する基礎的知見を得ることができた。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. 山崎倫昭, 大津雅亮, 小塚敏之, 横井裕之, 熊本大学マテリアル工学科におけるモノづくり実験実習の取り組み - マテリアル工学実験・創造編での学外共同研究の実施、平成 25 年度工学教育研究講演会講演論文集、査読無、(2013) pp.592-593.

〔学会発表〕(計 27 件)

1. M. Yamasaki, M. Ohtani, Y. Kawamura, Microgalvanic Activity and Volta Potential of LPSO Phases in Mg-Zn-Gd-Al Alloys, International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials(LPSO2014), October 5-8, 2014, Kumamoto, Japan, Invited
2. M. Yamasaki, K. Hagihara, Y. Kawamura, Ongoing Research for the LPSO-typed Mg-Zn-Rare Earth Alloys in Japan The 6th Asian Symposium on Magnesium Alloys, ASMA6, December 20-22, 2014, Chengdu, China, Keynote
3. 清松新始, 山崎倫昭, 河村能人, Multimodal 組織を有する Mg-Zn-Gd 合金押出材への Al 添加による高延性・高耐食化, 日本金属学会 2014 年(第 154 回) 春期講演大会, 2014 年 3 月 21 日~23 日, 東京工業大学大岡山キャンパス, Poster 賞受賞
4. 清松新始, 山崎倫昭, 河村能人, Multimodal 組織を有する Mg-Zn-Gd 合金押出材への Al 添加による高延性・高耐食化, 平成 26 年度金属学会九州支部・鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部合同学術講演大会, 2014 年 6 月 7 日, 九州大学伊都キャンパス
5. 三嶋亮洋, 山崎倫昭, 河村能人, Mg 合金の腐食および電気化学的挙動に及ぼす Al と Ca 添加の影響, 平成 26 年度金属学会九州支部・鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部合同学術講演大会, 2014 年 6 月 7 日, 九州大学伊都キャンパス, Poster 賞受賞
6. 三嶋亮洋, 山崎倫昭, 河村能人, Mg 合金の腐食および電気化学的挙動に及ぼす Al と Ca 添加の影響, 第 91 回軽金属学会九州支部例会, 2014 年 8 月 1 日,

- 福岡市博多区博多駅東リファレンス駅東ビル, 特別研究発表
7. 清松新始, 山崎倫昭, 河村能人, LPSO 型 Mg-Zn-Gd 合金の耐食性および機械的特性への Al 添加の影響, 第 58 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2014 年 10 月 27-29 日, 京都テルサ
  8. 比佐遼太, 國井健生, 伊藤吾朗, 山崎倫昭, 河村能人, LPSO 相の割合が高いマグネシウム合金の耐水素脆化特性, 軽金属学会第 126 回 2014 年春期大会, 2014 年 5 月 17~18 日, 広島大学東広島キャンパス
  9. 國井健生, 比佐遼太, 伊藤吾朗, 山崎倫昭, 河村能人, シンクロ LPSO 型マグネシウム合金の水素脆化に及ぼす  $\alpha$ -Mg 相の影響, 軽金属学会第 126 回 2014 年春期大会, 2014 年 5 月 17~18 日, 広島大学東広島キャンパス
  10. 國井健生, 比佐遼太, 伊藤吾朗, 山崎倫昭, 河村能人, 湿潤大気環境中における Mg97Zn1Y2 合金のき裂挙動, 軽金属学会第 127 回 2014 年秋期大会, 2014 年 11 月 15~16 日, 東京工業大学大岡山キャンパス
  11. 三嶋亮洋, 山崎倫昭, 河村能人, 高強度・不燃 Mg-Al-Ca 合金の腐食および電気化学的挙動に及ぼす第四元素添加の影響, 軽金属学会第 127 回 2014 年秋期大会, 2014 年 11 月 15~16 日, 東京工業大学大岡山キャンパス
  12. 白武隆弘, 山崎倫昭, 河村能人, Mg-Y-X 三元系合金アモルファス相からの LPSO 相の析出挙動, 軽金属学会第 127 回 2014 年秋期大会, 2014 年 11 月 15~16 日, 東京工業大学大岡山キャンパス
  13. 比佐遼太, 國井健生, 伊藤吾朗, 山崎倫昭, 河村能人, Mg89Zn4Y7 合金の耐水素脆化特性, 軽金属学会第 127 回 2014 年秋期大会, 2014 年 11 月 15~16 日, 東京工業大学大岡山キャンパス
  14. M. Yamasaki, Y. Kawamura, Influence of SKPFM Volta Potential Distribution on the Corrosion Behavior of Mg-Zn-Gd Alloys with LPSO Phase, MagNET Workshop, November 1, 2013, McGill University, Montreal, Canada, Invited
  15. M. Matsumoto, M. Yamasaki, M. Ohtani, Y. Kawamura, Mechanical and Corrosion Properties of High-strength Mg-Zn-Gd-Al Alloys with LPSO Phase, TMS Materials Science & Technology 2013 (MS&T'13), October 27-31, 2013, Motreal Convention Center, Motreal, Canada
  16. M. Yamasaki, Y. Kawamura, Influence of SKPFM Volta potential distribution on the corrosion behavior of Mg-Gd-Zn-Al alloys with LPSO phase, Mg Workshop by MRC of KU and UQ, October 21, 2013, The University of Queensland, Brisbane, Australia, Invited
  17. A. Mishima, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Influence of Al and/or Ca Addition on Corrosion and Electrochemical Behavior of Mg Alloys, 5th Asian Symposium on Mg Alloys (ASMA5), October 6-8, 2013, Toki Messe, Niigata, Japan
  18. M. Yamasaki, M. Ohtani, Y. Kawamura, H. Habazaki, Influence of Volta Potential Distribution on the Corrosion Behavior of Mg-Zn-Gd Alloy with LPSO Phase, 5th Asian Symposium on Mg Alloys (ASMA5), October 6-8, 2013, Toki Messe, Niigata, Japan, Invited
  19. M. Yamasaki, M. Ohtani, M. Matsumoto, Y. Kawamura, H. Habazaki, Influence of SKPFM Volta Potential Distribution on the Corrosion Behavior of Mg-Gd-Zn-Al Alloys with LPSO Phase, The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM8), August 4-9, 2013, Hawaii, USA
  20. 三嶋亮洋, 山崎倫昭, 河村能人, 不燃・高強度マグネシウム合金の耐食性, 軽金属学会第 124 回 2013 年春期大会, 2013 年 5 月 18 日~19 日, 富山大学五福キャンパス, Poster 賞受賞
  21. 國井健生, 伊藤吾朗, 山崎倫昭, 河村能人, 湿潤大気環境中におけるマグネシウム合金の耐水素脆化特性, 軽金属学会第 124 回 2013 年春期大会, 2013 年 5 月 18 日~19 日, 富山大学五福キャンパス
  22. 三嶋亮洋, 山崎倫昭, 河村能人, 不燃・高強度 Mg 合金の腐食および電気化学的挙動, 平成 25 年度金属学会九州支部・鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部合同学術講演大会, 2013 年 6 月 8 日, 熊本県民交流館パレア
  23. 谷口雅紀, 山崎倫昭, 河村能人, 低歪速度法による LPSO 型 Mg-Zn-Y 系合金押出材の SCC 挙動調査, 平成 25 年度金属学会九州支部・鉄鋼協会九州支

- 部・軽金属学会九州支部合同学術講演大会, 2013年6月8日, 熊本県民交流館パレア
24. 山崎倫昭, 大津雅亮, 小塚敏之, 横井裕之, 熊本大学マテリアル工学科におけるモノづくり実験実習の取り組み - マテリアル工学実験・創造編での学外共同研究の実施 - ,平成 25 年度工学教育研究講演会, 2013 年 8 月 29 日～30 日, 新潟大学五十嵐キャンパス
  25. 松本正俊, 大谷学, 山崎倫昭, 河村能人, LPSO 型 Mg-(Zn/Al)-Gd 合金の耐食性と機械的特性, 日本金属学会 2013 年(第 153 回)秋期講演大会, 2013 年 9 月 17 日～19 日, 金沢大学角間キャンパス
  26. 國井健生, 伊藤吾朗, 山崎倫昭, 河村能人, 比佐遼太, シンクロ LPSO 相を含むマグネシウム合金の引張変形時の水素挙動, 軽金属学会第 125 回 2013 年秋期大会, 2013 年 11 月 9 日～10 日, 横浜国立大学常盤台キャンパス, Poster 賞受賞
  27. 三嶋亮洋, 山崎倫昭, 河村能人, 不燃高強度 Mg 合金の腐食および電気化学的挙動に及ぼす添加元素の影響, 軽金属学会第 125 回 2013 年秋期大会, 2013 年 11 月 9 日～10 日, 横浜国立大学常盤台キャンパス

〔その他〕

<http://www.mrc.kumamoto-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山崎 倫昭 (YAMASAKI MICHIAKI)  
熊本大学・先進マグネシウム国際研究センター・准教授  
研究者番号：50343885

### (2) 研究分担者

大津 雅亮 (OTSU MASAOKI)  
福井大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：20304032

### (3) 連携研究者

幅崎 浩樹 (HABAZAKI HIROKI)  
北海道大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：50208568