

りん酸塩電解液による陽極酸化処理を施した

高純度マグネシウムに対するレーザ照射

水戸岡 豊*, 村上 浩二*, 日野 実*, 西本 克治**, 金谷 輝人***

Laser Irradiation on High-Purity Magnesium Anodized by Phosphate Electrolyte

MITOOKA Yutaka, MURAKAMI Koji, HINO Makoto, NISHIMOTO Katsuji and KANADANI Teruto

*岡山県工業技術センター (〒701-1296 岡山県岡山市北区芳賀 5301)

**アーク岡山株式会社 (〒719-3143 岡山県真庭市下市瀬 1100)

***岡山理科大学 (〒700-0005 岡山県岡山市北区理大町 1-1)

yutaka_mitooka@pref.okayama.lg.jp

(原稿受付 2010 年 8 月 16 日)

In order to establish the surface treatment technology with corrosion resistance and conductivity, laser irradiation on high-purity magnesium anodized by phosphate electrolyte has been studied. The area where anodized coating was removed under the appropriate laser irradiation conditions showed the excellent corrosion resistance as well as good conductivity. This improvement of conductivity is attributed to the removal of anodized coatings whose conductivity is not good. The excellent corrosion resistance is considered to be based on the formation of a dense protective film on the exposed area, as well as sacrificial function of the amorphous anodized layer.

Key words: magnesium, conductivity, corrosion resistance, laser irradiation, anodized coating

1. 緒 言

軽量で剛性が高く、放熱性、防振性、電磁波シールド性およびリサイクル性に優れるマグネシウム合金は、携帯電話、デジタルカメラ、ノート型パソコン 컴퓨터をはじめとする電子機器筐体に適用されている。しかしながら、マグネシウムは他の実用金属よりも腐食しやすいという欠点があり、長期間の使用に際しては、防食性を付与する表面処理が必要不可欠である。

電子機器筐体への表面処理には、内蔵される電子回路の帶電を防止するため、筐体への導電性が要求され、現在のところ化成処理が広く適用されている^{1,2)}。しかし、化成処理により得られる皮膜の防食性は決して十分ではない。そのため、長時間にわたって導電性と防食性の両方を付与できる表面処理の確立が急務となっている。

他方、リン酸塩からなる電解液を用いた陽極酸化処理^{3~7)}は、有害物質を含有しないことに加え、得られる皮膜が優れた防食性を有することから、輸送機器を中心に適用されている。しかしながら、この処理で得られる皮膜が絶縁性のため、電子機器筐体への適用に大きな障害となっている。

本研究では、リン酸塩からなる電解液を用いた陽極酸化処理を施した高純度マグネシウム鋳造材に対するレーザ照射について検討した。陽極酸化処理により得られた絶縁性の皮膜を除去し、皮膜の有する犠牲防食⁸⁾および皮膜再生の機能を利用することで、導電性と防食性の両方を付与でき

る表面処理の確立を目的とする。ここでは、レーザ照射条件による皮膜の除去状態、レーザ照射部の導電性および防食性について調査した。

2. 実験方法

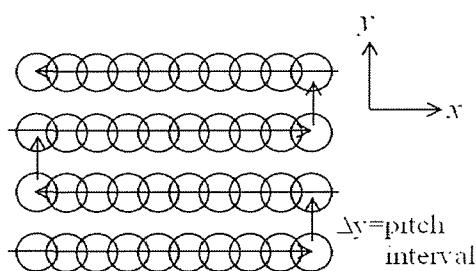
基板には、高純度マグネシウム鋳造材(99.95 mas%)を使用した。基板をアルカリ洗浄ならびに酸洗浄を行った後、りん酸塩からなる電解液を用いて、皮膜厚さが 8 μm となる処理を施した。この処理で得られた皮膜および試料を「陽極酸化皮膜」および「陽極酸化材」と表記する。

得られた皮膜を除去するために、Table 1 に示す条件でレーザ照射を行った。熱源としては、微細レーザ加工機(ミヤチテクノス㈱製 ML-7112A)を用い、出力電流を 25 A 一定とし、Q スイッチ発振により、繰返し周波数を変化させた。レーザ光はガルバノミラーにより x 方向に走査した。所定の領域を処理する場合は、Fig. 1 に示すように、y 方向に一定量移動しながら走査を繰り返した。y 方向への移動量を「ピッチ間隔」と表記し、特記しない場合、ピッチ間隔は 50 μm とする。レーザ照射した領域および試料をそれぞれ「レーザ照射部」および「レーザ照射材」と表記する。

レーザ照射部の皮膜除去状態について、表面および断面方向から、電界放射型電子プローブマイクロアナライザ(日本電子㈱製 JXA-8500FS、以下 FE-EPMA)により観察した。断面試料作製には、クロスセクションポリッシャ(日本電子㈱製 SM-09010)を用いた。

Table 1 Laser irradiation conditions

Wavelength	1064 nm
Focusing distance	130 mm
Defocusing distance	0 mm
Spot diameter	50 μm
Exposure angle	0°
Current	24 A
Frequency	1, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 200 kHz
Scanning speed	100 ms/s
Atmosphere	in air

**Fig. 1** Scanning direction in laser irradiation.

低抵抗率計(三菱化学㈱製 ロレスターEP)を使用し、二探針式プローブを用いて、レーザ照射部($3 \times 3 \text{ mm}^2$)の電気抵抗を測定した。プローブ表面は金めっきで覆われておらず、直径 1.4 mm の円柱状である。プローブを測定表面に押しつける圧力は 40 g/mm^2 に調節した。表面抵抗値 $1 \Omega \cdot \text{mm}^2$ 以下のとき、導通性ありと判定した。

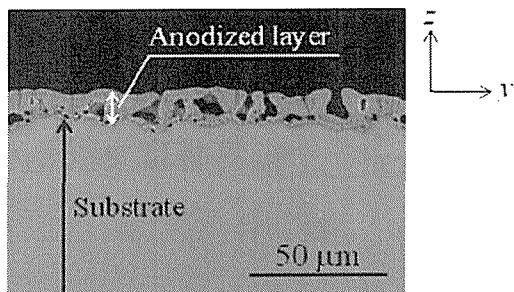
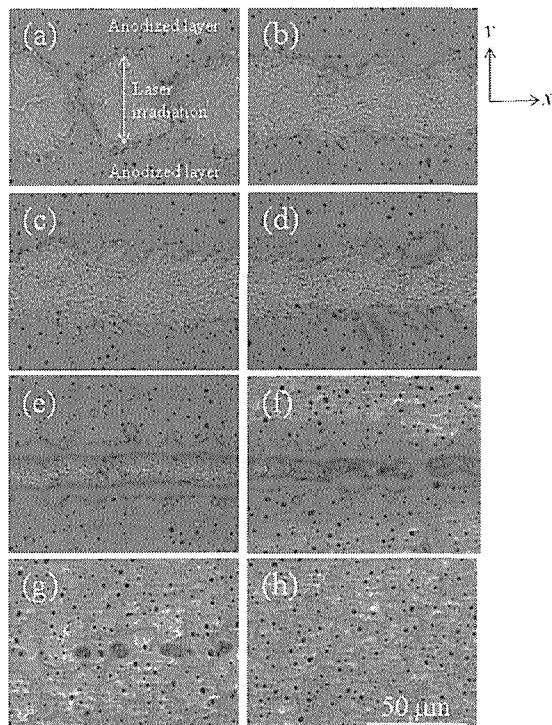
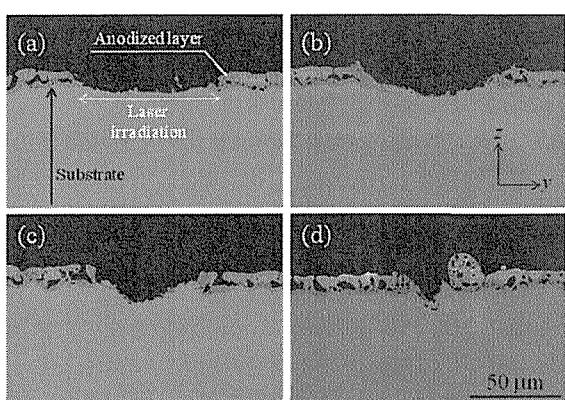
レーザ照射部の防食性は、塩水噴霧試験(SST, JIS Z2371)および等速電位走査(1 mV/s)による分極測定で評価した。塩水噴霧試験では、繰返し周波数を変化させたレーザ照射材を用いた。比較のために、高純度マグネシウム鋳造材(未処理材)および化成処理を施した試料も同様に評価した。化成処理により得られた皮膜および試料を「化成皮膜」とおよび「化成処理材」と表記する。

分極測定では、電解液に pH6.5 の 5 mass% 塩化ナトリウム水溶液、対極に白金被覆チタン板、参照電極に飽和塩化カリウム水溶液の甘汞電極(SCE)を用いた。作用極の測定領域は、 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ とした。繰返し周波数およびピッチ間隔を変化させたレーザ照射材を用いた。比較のために、未処理材および陽極酸化材も同様に評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 レーザ照射部の皮膜除去状態および導電性

Fig. 2 は、陽極酸化処理を施した高純度マグネシウム鋳造材の断面反射電子像である。陽極酸化皮膜中には多くの微細孔が観察され、一部は基板から表面に貫通している。また、FE-EPMA による成分分析では、マグネシウム、酸素およびりんの濃度は、それぞれ 25, 60 および 15 at% 程度であった。

**Fig. 2** Cross-sectional backscattered electron images of anodized layer.**Fig. 3** Backscattered electron images of laser irradiated area on anodized high-purity magnesium surfaces. (a) 1 kHz, (b) 5 kHz, (c) 10 kHz, (d) 25 kHz, (e) 50 kHz, (f) 75 kHz, (g) 100 kHz, (h) 200 kHz**Fig. 4** Cross-sectional backscattered electron images of laser irradiated area on anodized high-purity magnesium. (a) 5 kHz, (b) 10 kHz, (c) 25 kHz, (d) 50 kHz

次に、繰返し周波数を変化させてレーザ照射を行った後の陽極酸化皮膜の表面および断面反射電子像を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。周波数の増加に伴い、皮膜の除去量(幅)は減少した。1~50 kHz 間の周波数では、大部分の皮膜は除去されるが、75 および 100 kHz になると皮膜は部分的にしか除去されなかった。200 kHz ではレーザ照射による皮膜表面の変化は確認できず、皮膜は除去できなかった。

25~75 kHz のとき、皮膜除去部に沿って皮膜の盛り上がり (Fig. 3(d)~(f), Fig. 4(d)) が確認された。50 kHz では、皮膜の盛り上がりは、20 μm 以上にも達し、元の膜厚(8 μm)を大きく上回った。盛り上がり部分の FE-EPMA による元素分析では、元の皮膜と同様の成分(酸素・マグネシウム・りん)が検出されるが、酸素濃度が 80 at%程度と増加した。これより、盛り上がり部分は、加工により皮膜が溶融し、再凝固することで形成されたと考えられる。

以上、陽極酸化処理を施した高純度マグネシウム鋳造材に対してレーザ照射を行うことで、絶縁性の皮膜を除去し、導通性を確保することが可能となる。その際、レーザの繰返し周波数は、導通性に起因する皮膜の除去形態に強く依存する。

本実験では、レーザ出力電流を一定にし、Q スイッチ発振により、繰返し周波数を変化させた。レーザのピークパワーは、低周波数ほど高く、高周波数になるほど低下する⁹。他方、レーザ出力は、ピークパワーとパルス回数の積で表されるため、低周波数ほど低く、高周波数になるほど増加する⁹。そのため、低周波数ではアブレーション加工、高周波数になると熱加工となり、これらの加工モード違いが皮膜の除去形態に大きく影響していると考えられる。

次に、レーザ照射部の電気抵抗を測定した結果、1~50 kHz 間の周波数では導電性を示したが、それ以上の周波数は導電性を示さなかった。注目すべきは、50 kHz の照射部が導通性を示したことである。ここで、所定の領域(3×3 mm²)を処理した陽極酸化皮膜の表面反射電子像を Fig. 5 に示す。1~25 kHz の間では、皮膜の大部分が除去されており、露出した基板が測定プローブと接し、導通を示すと推測される。

それに対し、50 kHz では、断面観察(Fig. 4(d))から、皮膜の盛り上がりが確認され、測定プローブと基板は直接接触しないにもかかわらず、導通性を示した。また、ここでは示さないが、ピッチ間隔を増加させ、皮膜が部分的に残存した場合も導通性を示した。そのため、これらの照射部が導通性を示す原因としては、溶融-凝固に伴う皮膜組成の変化あるいは基板の盛り上がりによると推測しているが、詳細については不明であり、今後更なる検討を行う予定である。前者については、酸化マグネシウムを含むスピネル構造を有する酸化物では、導電性を示すことが報告されている¹⁰。後者に関して、Fig. 4(b)に対応する陽極酸化皮膜の断面分析結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6(b)~(c)の元素マップは、Fig. 6(a)の囲み部に対応する。基板であるマグネシウムが皮膜上部まで達している様子が確認され(Fig. 6(b)囲み部)，これによって導通性を示すようになったと考えられる。

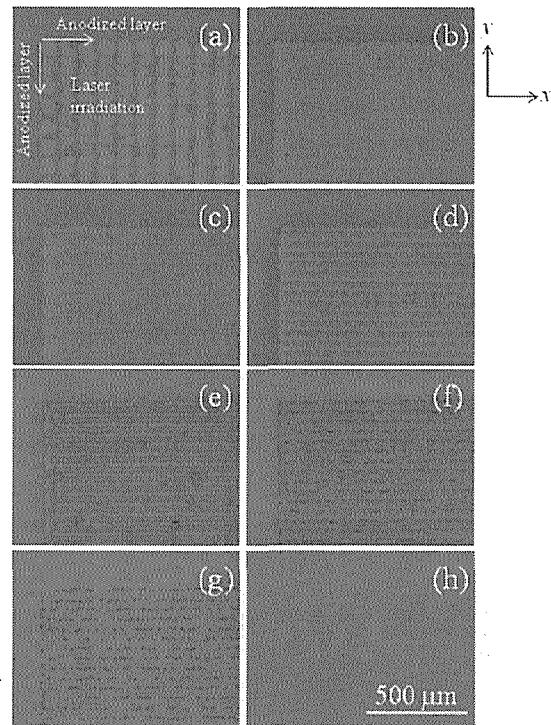


Fig. 5 Backscattered electron images of laser irradiated area on anodized high-purity magnesium surfaces. (a) 1 kHz, (b) 5 kHz, (c) 10 kHz, (d) 25 kHz, (e) 50 kHz, (f) 75 kHz, (g) 100 kHz, (h) 200 kHz

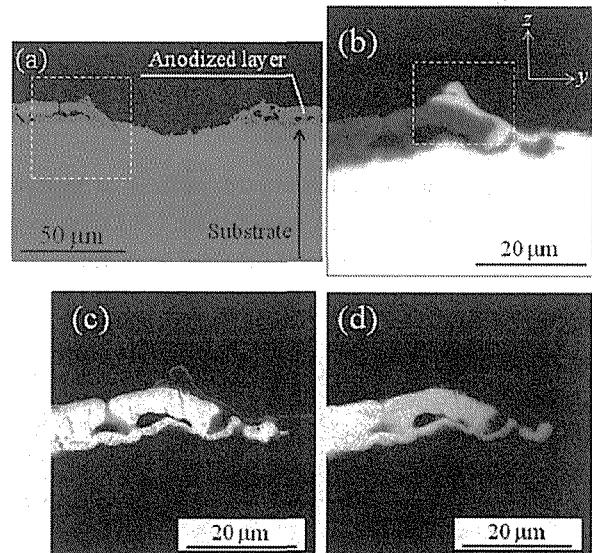


Fig. 6 Cross-sectional analyses of laser irradiated area on anodized high-purity magnesium. (a) Backscattered electron image, (b) Mg-K α , (c) O-K α , (d) P-K α

3.2 レーザ照射部の防食性

Fig. 7 は、各種処理を施した高純度マグネシウム鋳造材に対し、塩水噴霧試験(173 ks)を行った後の外観写真である。未処理材および化成処理材では、表面全体で激しい腐食が確認された。一方、レーザ照射材では、皮膜表面に部分的

な変色は見られるものの、皮膜部およびレーザ照射部とも顕著な腐食は確認されなかった。

塩水噴霧試験(173 ks)後のレーザ照射部の表面反射電子像を Fig. 8 に示す。照射条件によらず、レーザ照射により皮膜が除去された部分では、多くの割れを有する皮膜の形成が確認され、試験前(Fig. 3)とはその形態が大きく変化した。

次に、Fig. 8(b)に対応する加工部の断面分析結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9(b)～(c)の元素マップは、Fig. 9(a)の波線囲み部に対応する。再生された割れを有する皮膜は、酸素・マグネシウム・りんから成る。この再生皮膜は、陽極酸化皮膜と基板との間でも観察された。皮膜再生の機能は、陽極酸化皮膜の特長の一つであり^{6,7)}、レーザ照射部において

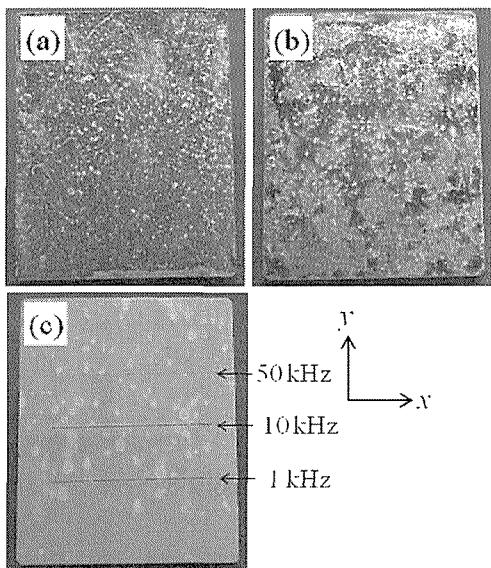


Fig. 7 Appearances of treated surfaces of high-purity magnesium after salt spray test for 173 ks. (a) As cast, (b) Conversion treatment, (c) Laser irradiated

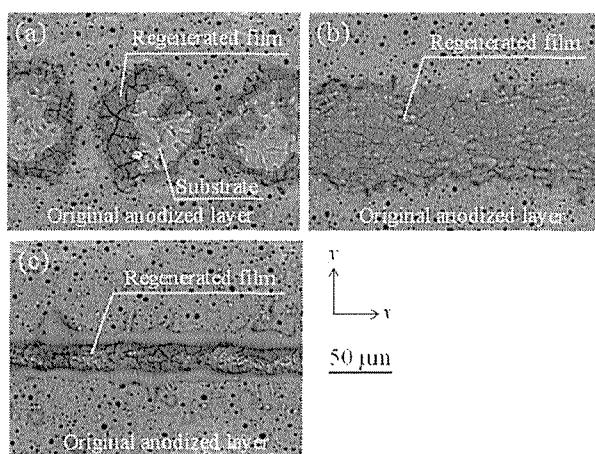


Fig. 8 Backscattered electron images of laser irradiated area on anodized high-purity magnesium surfaces after salt spray test for 173 ks. (a) 1 kHz, (b) 10 kHz, (c) 50 kHz

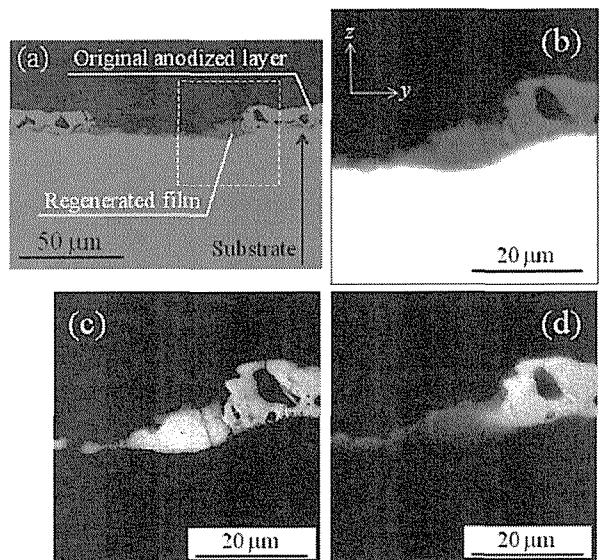


Fig. 9 Cross-sectional analyses of laser irradiated area on anodized high-purity magnesium after salt spray test for 173 ks. (a) Backscattered electron image, (b) Mg-K α , (c) O-K α , (d) P-K α

も確認され、腐食の抑制に寄与していると考えられる。

Fig. 10 は、各種処理を施した高純度マグネシウム鋳造材の分極測定結果である。図中のマークは、同じ試料を示す。Fig. 10(a)は、未処理材と陽極酸化材の分極測定結果である。陽極酸化処理(図中×)を施すことによって、基板のアノード電流、すなわち腐食電流が抑制されるとともに、腐食電位が未処理材(図中+)の場合に比べておよそ 100 mV 卑側へ変位し、犠牲防食の機能が確認された。分極測定中、電位がアノード側へ進行するにつれて、陽極酸化表面の局所的な腐食が観察された。

Fig. 10(b)は、レーザ照射材の分極測定結果を示す。Fig. 3 ～Fig. 5 から、10 kHz では皮膜の大部分は除去されるが、50 kHz のとき、皮膜は部分的に残存する。レーザ照射材(図中○および□)では、加工周波数(加工部の表面状態)によらず、腐食電流が-1.65 V 付近までは緩やかに、その後、急速に上昇するのが特長である。また、50 kHz(図中□)では、10 kHz(図中○)よりも腐食電流が抑制されるが、皮膜の残存によるものと推測される。さらに、レーザ照射部では、基板表面の全面あるいは一部が露出しているにもかかわらず、腐食電位が陽極酸化皮膜よりもさらに卑側へ変位し、未処理材と比較すると 150～200 mV も卑側へ移動した。

Fig. 10(c)は、繰返し周波数 10 kHz 一定でピッチ間隔を変化させた場合の分極測定結果である。ピッチ間隔の調整により、レーザ照射部と未照射部の比が変化する。Fig. 3(c)より、10 kHz では、およそ最大 50 μm 幅で皮膜が除去される。そのため、ピッチ間隔が 50 μm の場合、皮膜は全面的に除去され、200 μm では、基板露出部と皮膜残存部の比が 1:3 となる。腐食電流は、ピッチ間隔によらず、同様に推移した。200 μm (図中●)の腐食電流は、ピッチ間隔が 50 μm (図中○)よりも若干抑制されるが、これは皮膜の残存に

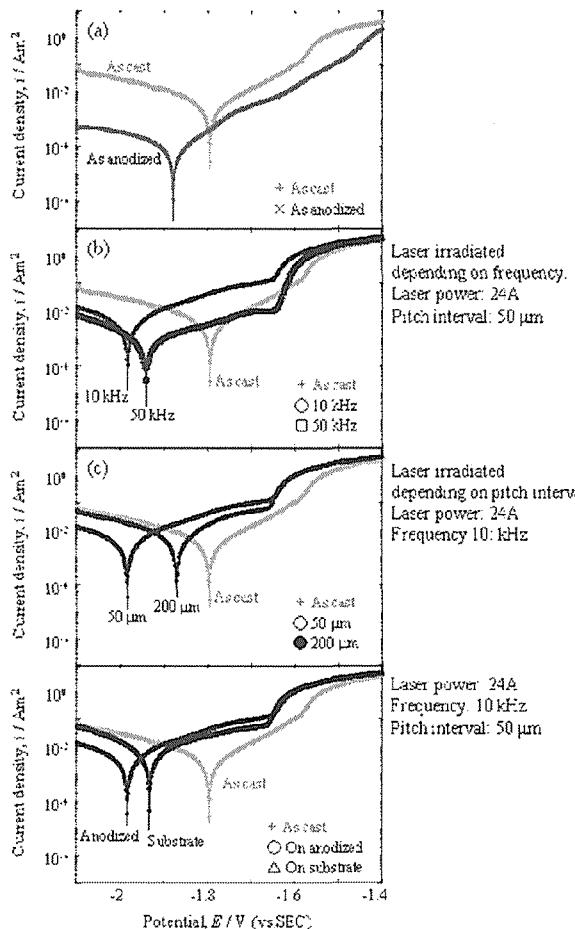


Fig. 10 Anodic polarization curves of the treated surfaces of high-purity magnesium obtained in 5 mass% sodium chloride solution.

よるものと推測される。また、ピッチ間隔が増加するにつれて、腐食電位は貴側へ変位し、ピッチ間隔が 200 μm になると陽極酸化材と同等になった。

Fig. 10(d)は、未処理材および陽極酸化材に対するレーザ照射後の分極測定結果を示す。腐食電流は電位に対して、対未処理材にレーザ照射した試料(図中△)も、レーザ照射材と同様に推移した。対未処理材および対陽極酸化材(図中○および△)とも、未処理材(図中+)と比較して、腐食電位が大きく卑側へ変位した。

これらのことから、レーザ照射部では、基板が露出するものの、基板(未処理材)とは本質的に異なる表面状態が形成されていることが確認できるが、その詳細については不明であり、今後更なる検討を行う予定である。また、レーザ照射部において、皮膜が残存した場合は、腐食電流の抑制、すなわち陽極酸化皮膜の犠牲防食の機能が確認された。

ただし、陽極酸化皮膜の犠牲防食および皮膜再生には許容範囲があると推測される。また、今回の実験では、レーザ照射部において、基板とは本質的に反応性の異なる表面状態が形成されていることを確認した。今後は、これらを考慮しながら、導通性と防食性を向上させる皮膜の除去形

態の最適化を進める予定である。

4. 結 言

本研究では、長期間に渡って導電性と防食性が付与できるマグネシウム表面処理技術の確立を目的として、陽極酸化皮膜を施した高純度マグネシウム鋳造材に対するレーザ照射について検討した。照射条件による皮膜の除去状態、照射部の導電性および防食性について調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) レーザ照射により、絶縁性の陽極酸化皮膜を除去し、導通性を確保することが可能となった。その際、レーザの繰返し周波数は、導通性に起因する皮膜の除去形態に強く依存する。
- (2) 塩水噴霧試験により、未処理材および化成処理材では、表面全体で激しい腐食が観察された。それに対し、レーザ照射材では、皮膜部およびレーザ照射部とも顕著な腐食は見られず、高い防食性が得られた。
- (3) レーザ照射部では、塩水噴霧試験により皮膜再生、分極測定により犠牲防食が確認され、これにより高い防食性を長期間に渡って維持すると考えられる。
- (4) 分極測定により、レーザ照射部では、基板が露出するものの、基板とは本質的に異なる表面状態が形成されていることが判明した。

参 考 文 献

- 1) Morita, R. and Osita, K.: Surface treatment on magnesium alloy, J. Sur. Fin. Soc. Jpn., **53-3**, (2002), 182-184.
- 2) Hino, M. and Hiramatsu, M.: Surface treatment for magnesium alloy, MATELIAL STAGE, **4-8**, (2004), 33-40.
- 3) Saijo, A., Hino, M., Hiramatsu, M., Murakami, K. and Kanadani, T.: Environmental protection of anodizing on AZ91D magnesium alloy, J. Sur. Fin. Soc. Jpn., **56-9**, (2005), 547-551.
- 4) Hino, M., Hiramatsu, M., Murakami, K., Saijo, A. and Kanadani, T.: Environmental-friendly anodizing on magnesium alloy, J. Jpn. Inst. Light Met., **56-7**, (2006), 386-392.
- 5) Hino, M., Murakami, K., Saijo, A. and Kanadani, T.: Effect of alloying element on characteristics of anodic oxidized coating in various Mg-Al-Zn series alloys, Mat. Trans., **49-5**, (2008), 924-930.
- 6) Murakami, K., Hino, M., Hiramatsu, M., Nakai, K., Kobayashi, S., Saijo, A. and Kanadani, T.: Corrosion protection of AZ91D magnesium alloy by anodization using phosphate electrolyte, J. Jpn Inst. Light Met., **58-8**, (2008), 381-387.
- 7) Murakami, K., Hino, M., Nakai, K., Kobayashi, S., Saijo, A. and Kanadani, T.: Mechanism of corrosion protection of magnesium alloys anodized by phosphate electrolyte, J. Jpn Inst. Met., **73-5**, (2009), 354-361.
- 8) 丸山清, 毛利秀明: めつき用語辞典, 日刊工業新聞社, (1994), 352.
- 9) 安井武司: レーザ加工, 大河出版, (1990), 79.
- 10) Kamioka, N., Ichitsubo, T., Uda, T., Imashuku, S. and Taninouchi, Y.: Synthesis of spinel-type magnesium cobalt oxide and its electrical conductivity, Mat. Trans., **49-4**, (2008), 824-828.