



K. Kondoh

# 強塑性加工を利用した 超高耐腐食性Mg<sub>2</sub>Si成膜プロセスの開発

近藤 勝義\*

## 1. 研究の目的と背景

地球規模での取り組みが不可欠な環境・省エネ問題を解決する有効な手段の一つに軽量化技術がある。例えば、移動体の代表例ともいえる自動車の軽量化はCO<sub>2</sub>やNO<sub>x</sub>などの大気汚染物質の排出削減や燃費改善などの効果をもたらす。なかでも軽金属の適用は即効性ある有効な手段であり、特に鉄鋼の約1/4の比重を有するマグネシウム(Mg)合金は近年、実用化に向けた基礎研究・応用開発が精力的に行われている。しかしながら、マグネシウム合金をはじめ、既に幅広く市場で使用されているアルミニウム合金も含めてこれらの軽合金はその耐腐食性が十分でないために適用できる部位や使用環境が制約されているのが現状である。これらの課題を解決すべく、樹脂系表面処理や金属系メッキ処理、溶射皮膜処理などの表面改質技術に関する検討が従来から行われてきた。しかしながら、既存の耐食性合金、例えばステンレス鋼に比べて同等以上の特性を有する表面皮膜の実用化には至っていない。また部材・製品の表面に被覆するといった観点から皮膜については耐摩耗性も要求される<sup>1)</sup>。以上のようにマグネシウムなどの軽金属材料による軽量化効果を発現させるためには、優れた耐摩耗性と同時にステンレス鋼以上の「超」高耐腐食性を有する表面改質技術が望まれている。これまでの研究において、Mg粉末とシリコン(Si)粉末との混合物に対して強制塑性加工を施し、微細組織構造化を行った後、低温加熱過程での固相反応によってマグネシウムシリサイド(Mg<sub>2</sub>Si)を合成するプロセスを構築した。その結果、Mg<sub>2</sub>Si焼結固化体がステンレス鋼を凌駕する超高耐腐食性を有することと、硬さが350~450Hv程度と通常の鋼材以上であることを検証した<sup>2)</sup>。

そこで、本報ではスパッタ法を用いてMg<sub>2</sub>Si焼結固化体をターゲット材としてMg合金表面に厚さ1μm程度のMg<sub>2</sub>Si薄膜を形成し、その結晶構造、力学特性、耐摩耗性および耐腐食性を評価した。特に薄膜の結晶構造(非晶質/結晶化)が上記の特性に及ぼす影響について詳細に報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1 Mg<sub>2</sub>Siバルク・ターゲットの作製

純Mg粉末(平均粒子径;111.5μm, 純度;99.9%)

とSi粉末(同;21.2μm, 純度;99.9%)を用いてMg-33.33mol%Siの配合組成とした。本混合粉末を直径70mmφのカーボン型に充填し、放電プラズマ焼結(SPS; Spark Plasma Sintering)装置によって真空雰囲気(4Pa以下)で温度;893K, 加圧力;15MPaの条件下で600sの1次焼結を行った。得られた焼結体をボールミルによって一旦、粉砕して溶射用原料および2次SPS固化用原料とした(平均粒子径;27.8μm)。2次SPS条件として温度;1123K, 固化圧力;15MPa, 焼結時間;600sとし、3-inchターゲット用Mg<sub>2</sub>Si円板を作製した。なお、1次・2次SPS工程において常温から焼結温度までの昇温速度はいずれも20K/min.一定とした。

### 2-2 グロー放電スパッタ法

上記のMg<sub>2</sub>Siターゲット材を用いてグロー放電スパッタ法(DC直流・RF高周波放電)により基材であるAZ31合金表面に厚さ1~2μmのMg<sub>2</sub>Si薄膜を形成した。スパッタガスにはAr単体ガスおよび30%H<sub>2</sub>-70%Ar混合ガスを用い、いずれもガス圧を10mTorrとした。基材温度はほぼ常温となるように水冷銅板上にAZ31ディスク基材を配置した。

### 2-3 薄膜特性評価

Mg<sub>2</sub>Si薄膜の組織構造について透過型電子顕微鏡による断面観察およびX線回折による相同定を行った。ヤング率および硬さに関してナノインデントレーション(MTS社Nano-Indenter Test Works-4)により皮膜表面から500nmまでの深さ方向分布を測定した。Mg<sub>2</sub>Si薄膜の塩水噴霧試験はJIS Z 2731に準じて行い、各皮膜処理サンプルの腐食損傷状況を観察した。耐摩耗性に関してはピンオンディスク式摩耗試験機(ピン;S35C鋼材/硬さHRC40, ディスク;Mg<sub>2</sub>Si皮膜処理AZ31合金)を用いてエンジン油(10W30)内での浸漬状態で荷重100N, 滑り速度1m/sで連続10,000sの試験を行い、摩擦係数の変化を測定した。なお、ピン試験片の先端は直径3mmの半球状とした。

## 3. 結果および考察

2次SPS後のターゲット材のXRD結果を図1に示す。焼結体はMg<sub>2</sub>Si単相であり、原料であるMgおよびSiのピークは検出されないことからSPS法によりMg<sub>2</sub>Siの完全固相合成が可能である。ま

たグロー放電スパッタにより作製した  $Mg_2Si$  皮膜の XRD 結果および断面 TEM 観察結果を図 2 および図 3 に示す。(a)は Ar ガス単体を用いた場合に得られた結晶化皮膜であり、表面は  $Mg_2Si$  の代表的な群青色を呈している。他方、(b)は Ar ガスに  $H_2$  ガスを混合することで非晶質  $Mg_2Si$  皮膜を形成した例であり、濃い灰色を呈する。なお、いずれも基材とは良好な密着性を有した。

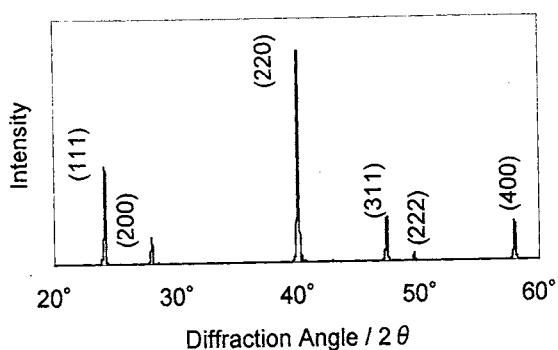


図 1 2 次 SPS 固化体の X 線回折パターン

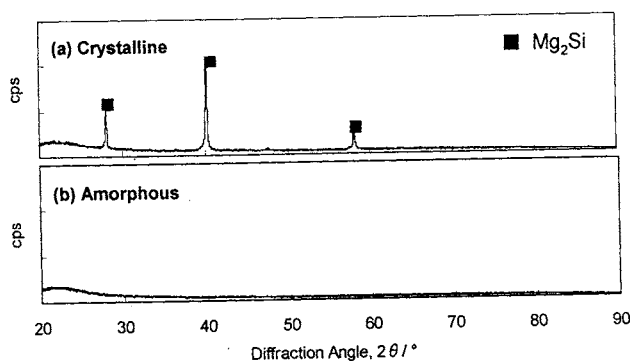


図 2  $Mg_2Si$  薄膜の X 線回折パターン、(a)結晶化構造皮膜、(b)アモルファス構造皮膜

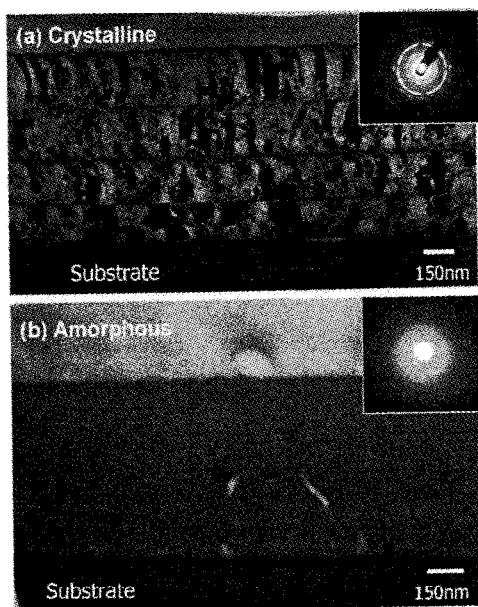


図 3  $Mg_2Si$  薄膜断面の透過型電子顕微鏡観察結果、(a)結晶化構造皮膜、(b)非晶質構造皮膜

$Mg_2Si$  皮膜の膜厚方向における硬度分布を図 4 に示す。結晶化皮膜に比べて非晶質皮膜が硬質であることがわかる。これは図 3 に示した組織構造の違いに起因するものであり、結晶化した場合は柱状組織を呈することで粒界部分での硬度低下と非晶質膜内部の圧縮残留応力による影響が主たる要因と考えられる。

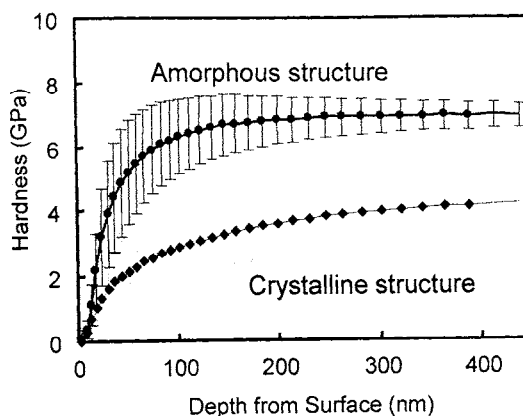


図 4  $Mg_2Si$  薄膜の最表面硬さ分布測定結果

次に、 $Mg-Si$  系非晶質薄膜（膜厚；約  $1\mu m$ ）の熱安定性を調査した。高温 X 線回折装置を用いて常温からの加熱過程における薄膜の構造変化（結晶化）を分析した。その結果を図 5 に示す。

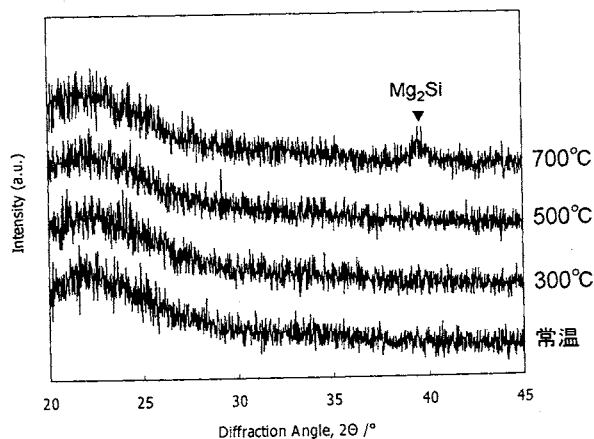


図 5  $Mg-Si$  系非晶質皮膜の熱安定性（高温 XRD による結晶化温度に関する評価結果）

500°C までの加熱においては、いずれも非晶質構造を示すブロードな回折パターンであるが、700°C を越えた付近から  $Mg_2Si$  の結晶化ピークが検出されている。つまり、500°C 付近まで非晶質構造における熱安定性（耐熱性）を有しており、後述する優れた耐腐食性、耐摩耗性および機械的特性が高温域まで維持可能と考えられる。なお、この温度は通常のマグネシウム合金の構造材料として使用する温度域よりも十分に高いことから  $Mg-Si$  系非晶質薄膜十分な信頼性を有する。

本皮膜の耐腐食性に関して、塩水噴霧試験により連続 500 時間の評価を行った結果、非晶質皮膜において全く腐食損傷は見られず、 $Mg_2Si$  バルク体と同様に良好な耐腐食性を示した。他方、結晶化  $Mg_2Si$  皮膜では 10 時間後において局部的な腐食と微小亀裂が発生し、96 時間後においては大部分の皮膜が腐食・剥離した。EDX により皮膜断面の元素分布を調査した結果、図 3 (a) に示す柱状晶粒界部に Mg の濃化領域が確認され、その部分が優先的に腐食することで粒界に沿って AZ31 合金基材にまで腐食現象が進行したと考えられる。また走査型電子顕微鏡観察の結果、結晶化構造皮膜の表面に直径 500nm~1  $\mu$ m 程度のスポット状突起物が多数見られた。EXD による元素分析の結果、それら突起物は純 Mg であることが判明し、この部分からも優先的に腐食が進行したものと考えられる。なお、本突起物の生成過程の解明は今後の課題とする。 $Mg_2Si$  薄膜の耐摩耗性評価結果について述べる。上記の 2 種類の  $Mg_2Si$  薄膜 (基材; AZ31 マグネシウム合金) 付与ディスクに対して直径 5mm $\phi$  の S35C(HRC;40)鋼材製ピン状試験片を一定荷重 (100N および 500N) で押し付けた状態で

周速度 1m/s で摩擦摺動試験を行い、摩擦係数 $\mu$ 値の変化およびディスク表面の損傷状況を調査した。なお、いずれの試験片も潤滑油中に浸漬した状態で行った。摩擦係数の変化を図 6 に示す。(a)に示す低荷重 (F=100N) の場合、 $Mg_2Si$  薄膜を付与することで摩擦係数は安定しており、試験後の  $Mg_2Si$  薄膜も損傷ないことが確認された。一方、表面処理を施さない AZ31 合金の場合には、試験開始直後から摩擦係数の増加および変動が見られる。これは硬質な S35C 相手材によるアブレッシブ摩耗が初期に進行し、ディスク表面に活性な Mg 新生面が形成されたために相手材との凝着 (焼付き) 現象の繰り返しによって摩擦係数の不安定化が生じたと考えられる。(b) の高荷重 (F=500N) においては、非晶質  $Mg_2Si$  薄膜に限って安定した摩擦係数を発現しており、高荷重条件下でも優れた耐摩耗性を有することがわかる。ナノインデンターによる被膜表面域の硬さを測定した結果、非晶質膜では 2GPa、結晶化膜では 1.2GPa といった値が得られており、このような機械的特性の差が上記の耐摩耗性試験結果に反映されたものと考えられる。

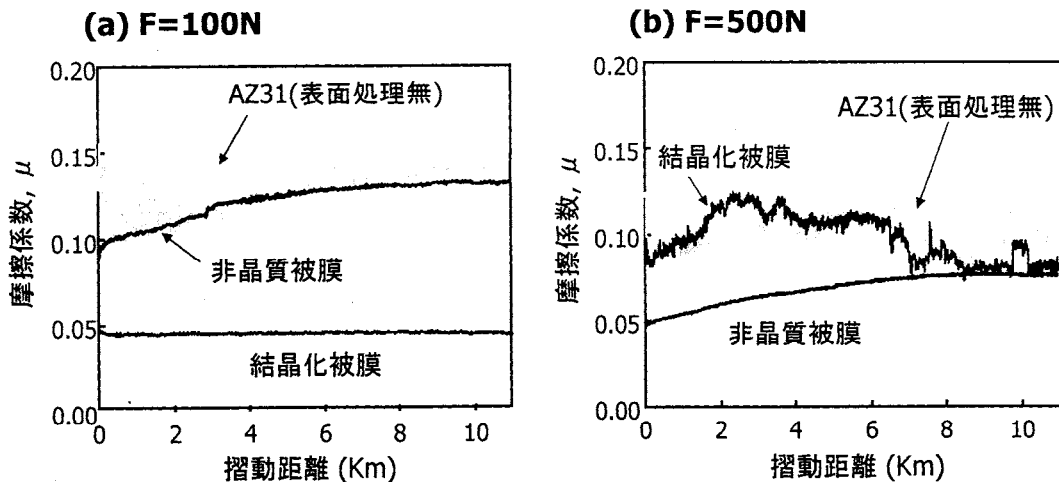


図 6. スパッタ法により作製した  $Mg_2Si$  被膜の耐摩耗性評価試験

#### 4. 結論

$Mg-Si$  混合粉末に塑性加工を施し、低温反応合成法によって微細組織構造を有する  $Mg_2Si$  焼結固化体を作製した。この高耐腐食性・高硬度特性を有する  $Mg_2Si$  固化をターゲット材としてグロー放電スパッタ法によって AZ31 合金表面に  $Mg_2Si$  薄膜を形成し、組織構造および各特性を調査した。その結果、上記の特性を AZ31 合金表面に転写することで表面改質皮膜として有効に機能すること、また薄膜の結晶構造の違いが各特性・機能に及ぼす影響を明らかにした。

#### 謝辞

本研究の一部は、天田金属加工機械技術振興財団 (平成 15 年度研究開発助成) を受けて行われたものであり、同財団、また関係各位に厚く謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 山本ら; 軽金属, 59 (2000), 619-620.
- 2) 近藤ら; まてりあ, 43 (2004), 275-280.