

強塑性加工を利用した超高耐腐食性 Mg₂Si 成膜プロセスの開発

東京大学 先端科学技術研究センター
特任助教授 近藤勝義
(平成 15 年度研究開発助成 AF-2003021)

キーワード: 塑性加工, Mg₂Si, 成膜, 耐腐食性

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 CO₂ や NO_x 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¹⁾。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 (Mg₂Si) を合成するプロセスを構築した。その結果、Mg₂Si 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²⁾。

そこで、本報ではスパッタ法を用いて Mg₂Si 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 Mg₂Si 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 Mg₂Si 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、粉碎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 Mg₂Si 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 Mg₂Si 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 Mg₂Si 薄膜を形成した。スパッタガスには Ar 単体ガスおよび 30%H₂-70%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

Mg₂Si 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テーション (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。Mg₂Si 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;Mg₂Si 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 Mg₂Si 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 Mg₂Si 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 Mg₂Si 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 Mg₂Si の代表的な群青色を呈している。他方、(b) は Ar ガスに H₂ ガスを混合することで非晶質 Mg₂Si 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。

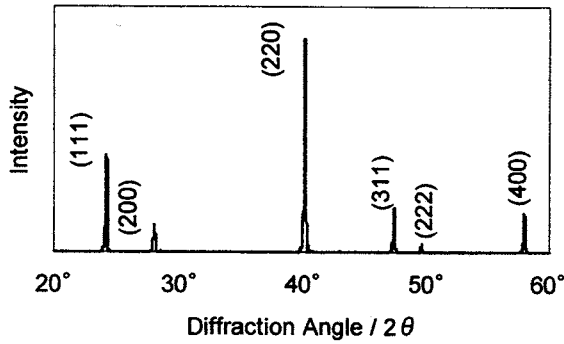


図1 2次SPS固化体のX線回折パターン

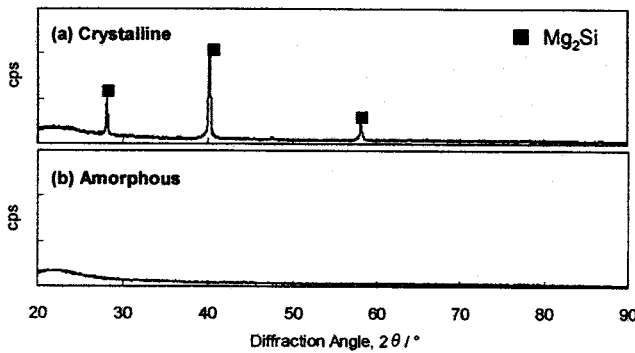


図2 Mg₂Si 薄膜の X 線回折パターン, (a)結晶化構造皮膜, (b)アモルファス構造皮膜

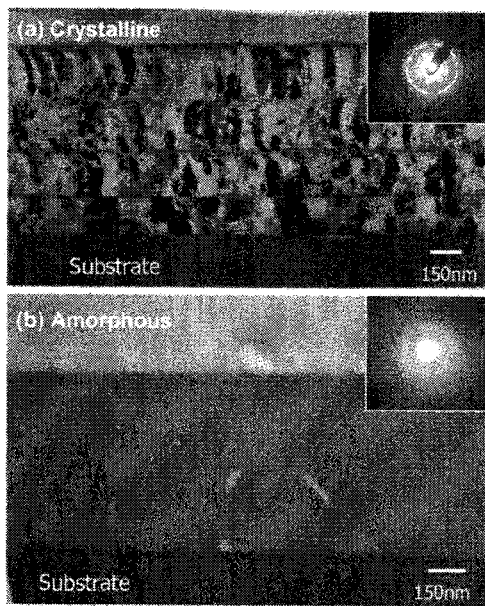


図3 Mg₂Si 薄膜断面の透過型電子顕微鏡観察結果, (a)結晶化構造皮膜, (b)非晶質構造皮膜

Mg₂Si 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。

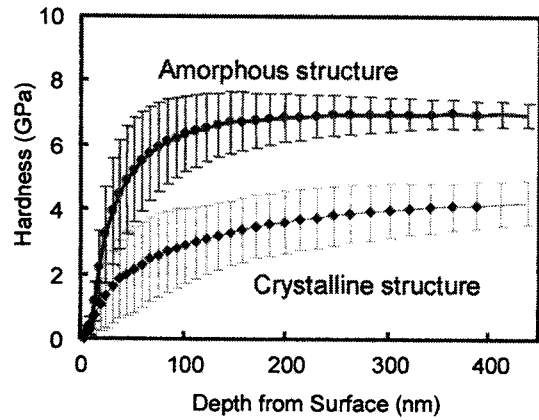


図4 Mg₂Si 薄膜の最表面硬さ分布測定結果

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、Mg₂Si パルク体と同様に良好な耐腐食性を示した。他方、結晶化 Mg₂Si 皮膜では 10 時間後において局所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 μm 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。次に、オイル環境下で湿式摩擦試験を行った結果、Mg₂Si コーティングを施すことで μ 値は 0.05~0.1 で安定しており、急激な増減が観察されず、相手材との凝着摩擦および顕著なアブレッシブ摩擦は生じなかった。他方、成膜処理を施さない場合、試験開始直後から摩擦係数は変動しており、また試験後の AZ31 ディスク摺動面においても深い摺動傷に加えて S35C 鋼材の付着が確認された。

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 Mg₂Si 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 Mg₂Si 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 Mg₂Si 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.

カーリング現象と塑性座屈を制御した衝突吸収部材の開発

東京理科大学 工学部機械工学科

嘱託助手 牛島 邦晴

(平成 16 年度研究開発助成 AF-2003026)

キーワード：カーリング変形，薄肉円筒，有限要素法，軸圧潰

1. 研究の目的と背景

近年、衝突事故時の強烈な衝撃から乗員を保護するため、自動車等の輸送機器に対する安全強化が世界的に取り組まれ、その安全基準を満足する衝突安全部材の開発に、各メーカーではしのぎを削っている。衝突安全部材のほとんどは薄肉の円管や四角管で構成され、部材を座屈変形させることで衝突エネルギーを吸収している。

図 1 は外径の異なる (52[mm]と 54[mm]) アルミ合金製 (A5052) 薄肉円管を軸方向へ準静的に圧潰させたときの、圧縮変位と荷重との関係を示したものであり、図 2 (a)と (b)はそれぞれの円筒での変形形状を比較したものである。これらの図から分かるように、圧潰の進行と共に、円管には局所的なしわが次々と生成され、このしわの生成に対応して荷重の周期的な振動が見られる。衝突事故時の乗員の安全性を考えると、こうした荷重の変動を出来るだけ抑え、安定かつ出来るだけ多くのエネルギーを吸収できる衝突吸収部材の工夫が望まれる。

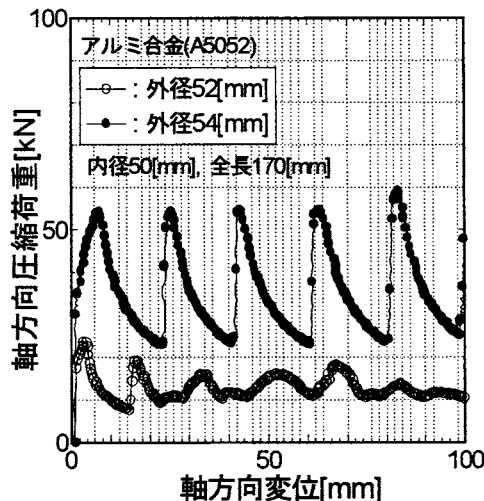
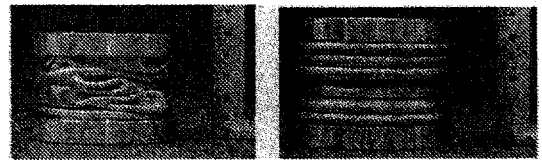


図 1 外径の異なるアルミ合金製薄肉円管での準静的圧縮変位と荷重との関係



(a) 外径 52[mm] (b) 外径 54[mm]
図 2 外径の異なるアルミ合金製薄肉円管での準静的圧潰変形形状の比較

一方、円筒端部に円錐上のダイを設け、円筒端部よりカーリング変形(円管の一端を円錐状に口広げ加工した変形)を誘発させる研究が、これまで幾つか報告されている^{(1)・(8)}。このカーリング現象では、塑性座屈後に局所的なしわが生成される場合と異なり、変形の進行と共に圧縮荷重を徐々に増加させることが出来るため、安定した衝突エネルギー吸収特性が期待できる。また、Huang ら⁽⁸⁾により、カーリング変形と同時に端部から割れを伴いながらエネルギーを吸収させる筒体に関する研究が行われているが、一部の材料、形状による実験的検討であり、より系統的な検討が必要である。

そこで本研究では、円筒端面を円錐状に口広げて加工する際に生じるカーリング変形に

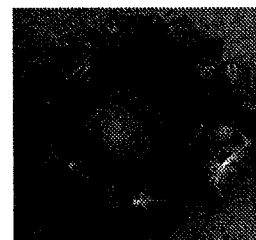


図 3 端部に微小なスリットを持つ円筒の圧潰変形形状

ついて、円筒の加工硬化特性やダイ形状の違いによる圧縮力の変化、ならびにカーリング変形形状について、弾塑性有限要素法 (FEM) に

よる数値解析と同時に、カーリング変形部の理論モデルを構築し、系統的な検討を行う。

2. 解析方法

2.1 有限要素法による数値解析

図 3 は、下部に微小なスリットを円周に等間隔にいた円筒（全長 90mm）を半分まで押しつぶしたときの、最終変形形状を示す。カール変形に加え、微小なき裂を導入することで、円筒は図 3 のようにき裂を進展させながら少しずつめくれる挙動を示し、より高いエネルギー吸収量が期待できる。

そこで本研究では、図 4 に示すような解析モデル（3次元シェル要素）に対し、有限要素法汎用ソフト MSC.Marc による弾塑性大変形解析を行う。ここで、解析での境界条件として、スリットのない円筒端部の変位を完全固定し、スリットを持つ端部より水平面に対して角度 α を持つ円錐形のダイ（剛体）を変位制御で押し付ける。本研究ではスリットを 45° 間隔で 6 個導入し、カーリング変形挙動に対する幾何形状の影響として、ダイの角度 α を幾つか変えて検討を行った。

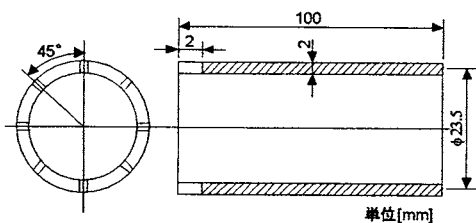


図 4 端部にスリットを有する円筒モデル形状

また、円筒は均質、等方な弾塑性材料とし、その材料特性は以下の式で表される二直線硬化則に従うものとする。

$$\sigma = \sigma_y + E_h \left(\varepsilon - \frac{\sigma_y}{E} \right) \quad (1)$$

ここで、 σ_y は降伏応力、 E は縦弾性係数、 E_h は加工硬化係数である。本研究では材料特性の影響として、 σ_y 、 E 、 E_h をパラメータとする。さらに、本解析で用いたき裂進展条件として、き裂先端に生じる円周方向ひずみ ε_θ が 0.2 より大きい場合、長手方向に 1 要素ずつ進展するものとした。

図 5(a)~(d) は本数値解析で得た、ダイの角度 $\alpha = 45^\circ$ の時の変形挙動を示す。この図から分かるように、本数値解析でも図 3 の実験結果

と同様、端部よりき裂進展を伴いながらカーリング変形を生じる独特な変形挙動が見られる。

図 6 は圧縮変位と円筒に生じる圧縮応力との関係を示したものである。ここで、図中の 'A' 'B' 'C' 'D' は、それぞれ図 5 の(a)

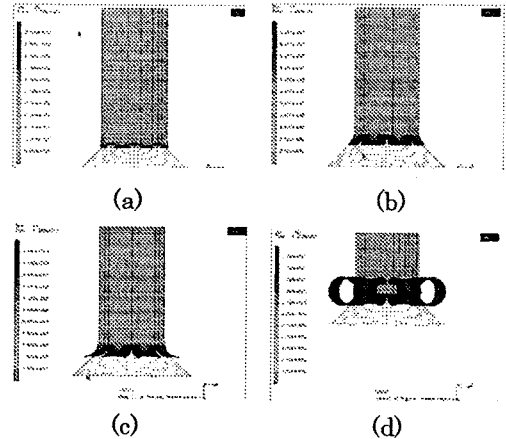


図 5 スリット入り円筒の圧潰変形挙動

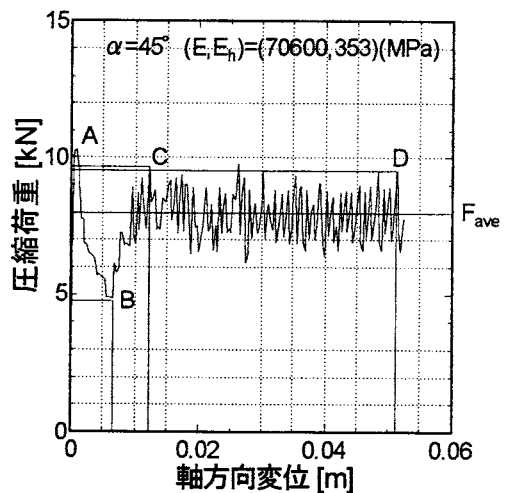


図 6 軸方向荷重と変位との関係

(b)(c)(d) と対応する。図 5(a)~(d) と図 6 の結果から分かるように、圧縮荷重の最大値 F_{max} を示す 'A' 点においてき裂が進展し、その後、 F_{max} より少し低い応力 F_{ave} 付近で圧縮応力は変動する間、き裂進展を伴いながら徐々にカーリング変形が端部より進行し、安定したエネルギー吸収が行われている。カーリング変形過程での平均荷重 F_{ave} 値に対する加工硬化係数 E_h ならびに円錐角度 α の影響を図 7 に示す。この図から分かるように、円筒の加工硬化が大きいほど、また、 α が小さく円錐面が水平面に近づくほど、平均荷重 F_{ave} は上昇する。

2.2 平均応力に対する理論解析

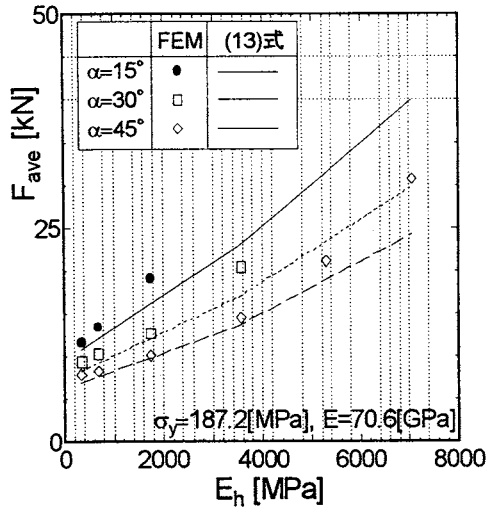


図7 種々の角度 α における平均荷重 F_{ave} と加工硬化係数 E_h との関係

本研究では有限要素法による弾塑性解析結果を基に、カーリング変形部の理論モデルを立て、以下ではカーリング変形挙動における平均応力の理論解を算出する方法を述べる。

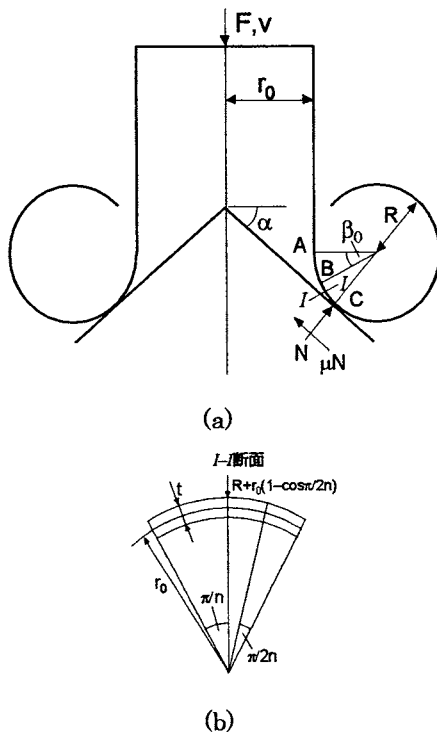


図8 カーリング変形した円筒の理論モデル

図8(a)は、スリットを持つ薄肉の円筒が進展を伴いながら半径 R 状にカーリング変形したときの理論モデルであり、図8(b)はI-I面で切

断したスリット間の形状を示している。ここで、図中の n はスリット数を、A点は円筒が膨張し始める点、B点はき裂の先端であり、C点はカールが円錐面との接点である。ここで、A、B、C点とも同一の半径 R を持つ円弧上に位置していると仮定する。

円筒上部の荷重を F とし、接点Cにおける垂直抗力を N 、円錐面と円筒との摩擦係数を μ とすると、図8(a)中の弧ABCにおける力の釣り合いは以下の式であらわされる。

$$\frac{F}{2\pi r_0} = N \sin \alpha + \mu N \cos \alpha \quad (2)$$

垂直抗力 N による、き裂先端の点Bに生じる曲げモーメントは、以下の式で表される。

$$NR \left[\sin(\alpha - \beta_0) - \mu \{1 - \cos(\alpha - \beta_0)\} \right] = M_p \quad (3)$$

ここで、 M_p は

$$M_p = M_{p0} + M_{ph} \quad (4)$$

$$M_{p0} = \frac{2n\sigma_y r_0^2}{\pi} \left\{ 2 \sin\left(\frac{\pi}{2n}\right) - \sin\left(\frac{\pi}{n}\right) \right\} \quad (5)$$

$$M_{ph} = \frac{2n}{2\pi r_0} \left[\int_0^{\pi/2n} \frac{r_0^2 \{ \cos \theta - \cos(\pi/2n) \}^2}{R_e} E_h t r_0 d\theta + \int_0^{\pi/2n} \frac{r_0^2 \{ \cos(\pi/2n) - \cos \theta \}^2}{R_e} E_h t r_0 d\theta \right] = \frac{n r_0^2 t E_h}{\pi R_e} \left[\frac{1}{4} \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) - 2 \cos\left(\frac{\pi}{2n}\right) \sin\left(\frac{\pi}{n}\right) + \frac{\pi}{n} \left\{ \frac{1}{2} + \cos^2\left(\frac{\pi}{2n}\right) \right\} \right] \quad (6)$$

であり、式中の半径 R_e は図8(b)に示すように

$$R_e = R + r_0 \left\{ 1 - \cos\left(\frac{\pi}{2n}\right) \right\} \quad (7)$$

である。

円筒上部より荷重 F を受け一定速度 v で移動するときの、エネルギーの釣り合いは以下の式で表される。

$$Fv = W_p + W_T + W_f \quad (8)$$

ここで、 W_p, W_T, W_f はそれぞれ曲げ、割れ、摩擦により消費する仕事率を示し、以下の式で表される。

$$W_p = \frac{2\pi r_0 M_p v}{R_e} \quad (9)$$

$$W_T = \left(\sigma_y + E_h \cdot \frac{n\delta}{2\pi r_0} \right) \cdot \left(\frac{n\delta}{2\pi r_0} \right) \cdot 2\pi r_0 t \cdot v \quad (10)$$

$$W_f = \mu N \cdot 2\pi r_0 \cdot v \quad (11)$$

式(10)中の δ はき裂開口変位を表す。
(9),(10),(11)式を(8)式に代入することで、荷重 F および平均応力 σ_{ave} に対する以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} F &= 2\pi r_0 N (\sin \alpha + \mu \cos \alpha) \\ &= \frac{nM_p}{R_e} + \left(\sigma_y + E_h \cdot \frac{n\delta}{2\pi r_0} \right) \cdot n\delta + 2\pi r_0 \cdot \mu N \end{aligned} \quad (12)$$

$$\sigma_{ave} = \frac{F}{2\pi r_0 t} \quad (13)$$

式(2)(3)(12)より、未知定数である F, R, N が求まる。

表1 種々の加工硬化係数 E_h でのカーリング半径 R の比較

加工硬化係数 Eh[MPa]	FEM 結果 [mm]	理論解析結果 [mm]
358	8.93	11.65
706	9.19	11.6
3580	10.42	11.42
70600	11.06	11.35

3. 解析結果および検討

図7中には、式(2)(3)(12)および(13)式を用いて求めた理論解析結果も実線で示している。この図から分かるように、有限要素法による本数値解析結果と理論解析結果はよく一致しており、図8のようにカーリング変形を仮定した理論解析の有効性が確認できたといえる。

表1は、円筒端部に生じたカーリング半径 R について、種々の加工硬化係数 E_h による結果を、本解析結果と理論解析結果とを比較したも

のである。この結果から分かるように、加工硬化係数が小さくなるほど、両者の結果には大きな誤差が生じている。この原因として、加工硬化が小さくなるほど、円筒端部は容易に変形しやすくなり、結果として理論モデルで仮定したような、A,B,C点が同一円弧上にのっていない変形挙動を示すからだと考えられる。

4. 結 言

本研究では自動車の衝突安全性を考慮した衝撃吸収部材として、端部に微小なスリットを入れた薄肉円筒体に注目し、円筒端面を円錐状に口広げて加工する際に生じるカーリング変形について、円筒の加工硬化特性やダイ形状の違いによる圧縮力の変化、ならびにカーリング変形形状について、弾塑性有限要素法(FEM)による数値解析による検討を行った。さらに得られた数値解析結果を基に、カーリング変形を同心円状に仮定した理論モデルを構築し、それにより求めた結果と、数値解析結果とがよく一致する傾向が得られた。

謝 辞

本研究は、平成15年度天田金属加工機械技術振興財団奨励研究助成において実施したものであり、助成いただいた天田金属加工機械技術振興財団に対し、ここに謝意を表します。

参考文献

- (1) 北澤君義：塑性と加工，34-390(1993)，pp.812-816.
- (2) S.R.Reid：Int. J. Mech. Sci.，35-12(1993)，pp.1035-1052.
- (3) J.J. Harrigan・S.R. Reid・C. Peng：Int. J. Impact Engng.，22(1999)，pp.955-979.
- (4) S.R. Reid・J.J. Harrigan：Int. J. Mech. Sci.，40-2(1998)，pp.263-280.
- (5) H. Yang・S. Zhichao・J. Yingjun：Journal of Material Processing Technology，115(2001)，pp.367-372.
- (6) D-K. Leu：International Journal of Machine Tools & Manufacture，40(2000)，pp.65-80.
- (7) Z. Sun・H. Yang：International Journal of Machine Tools & Manufacture，47(2002)，pp.15-20.
- (8) X. Huang・G. Lu・T.X. Yu：Int. J. Mech. Sci.，44(2002)，pp.2369-2391.