研 究

メカニカルアロイング粉末を用いたマグネシウム合金の表面改質
—耐摩耗性と耐食性—湯浅 栄二^{☆1}, 斉藤 直樹^{☆2}, 沖 善成^{☆3}^{☆1} 武蔵工業大学工学部機械工学科, 〒158-8557 世田谷区玉堤 1-28-1.^{☆2} 武蔵工業大学大学院, 〒158-8557 世田谷区玉堤 1-28-1.^{☆3} 三協アルミニウム工業(株), 〒933-8910 高岡市早川 70.Surface Improvement of Magnesium Alloy Using Mechanically Alloyed Powder
—Wear and Corrosion Resistances—Eiji Yuasa^{☆1}, Naoki Saitoh^{☆2} and Yoshinari Oki^{☆3}^{☆1} Dept. Mech., Fac. Eng., Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557.^{☆2} Graduate Student, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557.^{☆3} SANKYO Aluminum Ind. Co. Ltd., 70 Hayakawa, Takaoka, Toyama 933-8910.

Received September 2, 2005

SYNOPSIS

Mechanically alloyed (MA) powder with Mg-30, 40 and 61.5 mol% Al compositions (30AlMA, 40AlMA and 61.5AlMA) were compressively bonded to a surface of magnesium alloy (AZ31B) rod, and then wear and corrosion properties of the bonded MA alloy layer were investigated. The wear resistance was examined by sliding of hardened steel on the surface of the bonded MA alloy layer using disk-on-ring type wear tester and the corrosion resistance of that was estimated by salt-water spray test. Wear loss of the bonded MA alloy layer surface by the sliding of hardened steel is remarkably smaller than that of AZ31 alloy. This shows the wear resistance of magnesium alloy can be improved by the compressive bonding of MA powder with high aluminum content because of high hardness of the MA alloy layer. Corrosion has not practically progressed on surfaces of the 40AlMA and 61.5AlMA alloy layers when they were salt-water sprayed for over 28.8 ks, whereas the surfaces of AZ31 alloy and 30AlMA alloy layer were remarkably corroded.

KEY WORDS

mechanically alloyed powder, magnesium alloy, friction, wear resistance, corrosion

1 緒 言

マグネシウム合金は比強度, 比剛性が高く, 振動吸収性や電磁波遮蔽性などの特性があるため, 携帯電子機器等広く用いられている。反面, マグネシウムは反応性の高い金属とされているため, 耐摩耗性や耐食性¹⁾などの表面特性が課題となり, これまでに陽極酸化法^{2,3)}やスパッタリング法^{4,5)}, レーザー照射法⁶⁾などの表面処理法が試みられ, 硬質表面としたマグネシウム合金の摩擦・摩耗特性⁷⁾が検討されている。著者らは, マグネシウム合金切削チップを粉末として扱えば, メカニカルアロイング (MA) 法により新機能をもつ合金粉末にリサイクルできると考え, マグネシウム合金 (AZ31) 切削チップに種々の量のアルミニウムおよび亜鉛粉末を配合し, MAすることによってナノ結晶の α -Mg相やMg-Al系, Mg-Zn系金属間化合物が生成する粉末となることを明らかにした⁷⁾。さらに, Mg-Al-Zn三元系のMAでは準結晶構造を有するMg₃₂(Al,Zn)₄₉相の生成領域を明らかにした⁸⁾。これらのMA粉

末は高硬度であり, 高温まで構造安定性を有しているため, 得られたMA合金粉末を圧延⁹⁾や鍛造のような圧縮変形^{10,11)}による塑性加工工程でマグネシウム合金表面に接合し, 成形と同時にMA合金層の表面を有するマグネシウム合金に改質することができた。そこで, 本研究は, 種々のアルミニウム量のMg-Al系MA合金粉末を作製し, マグネシウム合金に圧縮接合して, その接合表面層の耐摩耗性と耐食性を検討した。

2 実験方法

出発材料としての切削チップはAZ31B合金(Mg-3.13mass% Al-1.11mass% Zn)を旋削して得た。これに市販の噴霧アルミニウム粉(平均粒径80 μ m, 99.7%Al)をMg-30, 40, 61.5mol% Alとなるように配合し, 遊星ボールミルを用いて, 54ksまでミリングを行った。得られたMA粉末をそれぞれ30AlMA, 40AlMA, 61.5AlMAと記す。マグネシウム合金とMA粉末との接合は前報¹¹⁾と同様に, ホットプレスを用い, 直径 ϕ 20,

高さ 30 mm の円柱状の AZ31B 合金試験片上部に MA 粉末を高さ約 2 mm 盛り、内径 $\phi 32$ の金型に入れ、703 K で 200 MPa の圧力により、試験片が型内に充填するまで (圧縮率 $\Delta A = 60\%$) 圧縮成形して接合し、厚さが約 0.5 ~ 0.8 mm の MA 合金層を得た。Table 1 は各 MA 粉末の接合後の生成組織と硬さ¹⁾を MA 粉末と比較して示す。摩耗試験は自作の Disk-on-Ring 式摩耗試験機で行った。接合した $\phi 32$ の MA 合金層面上に焼入れ鋼 (SKD11, HV = 500) のリング (外径 $\phi 20$, 幅 5 mm, 平均粗さ $1.6 \mu\text{m}$) を種々の接触力 (P) で押し付け、リングの中心円での摺動速度 (v) が 100 ~ 200 mm/s となるような回転数で摩擦した。その際の試験片に負荷される摩擦力 (F) をロードセルで検出しデジタルレコーダーに記録した。摩耗損失量は、一定の摩擦距離ごとに、試験片の表面形状を触針式表面あらさ計で測定し、摩耗深さと摩擦面積の積で求めるとともに、摩耗面と摩耗粉の形態を光学顕微鏡 (OM) および走査電子顕微鏡 (SEM) 観察した。接合金表面の耐食性については、塩濃度 5 mass% の塩水溶液を用い、JIS Z2371 に基づき、8 時間 (28.8 ks) の塩水噴霧試験を行った。そして噴霧試験面を OM および SEM 観察するとともに試験片の垂直断面も観察して腐食状態を評価した。

3 実験結果および考察

3.1 摩擦力と摩擦係数

MA 合金層面に相手材リングを接触して摺動すると、いずれの摩擦条件下でも、摺動距離 (L) が 0.5 m 以内で摩擦力が急増し、その後一定となる定常摩擦となった。Fig.1 は、各 MA 合金層について、定常摩擦域での接触力と摩擦力の関係を示す。いずれの合金層も摩擦力は接触力に比例して増加し、高アルミニウム量の MA 合金層ほど摩擦力は高くなる。これは高アルミニウム MA 合金層ほど高硬度であり、摩擦力による変形抵抗が高いためと考えられる。しかし、本実験範囲内では摩擦力により合金層が剥離することではなく、圧縮変形¹⁾によって強固に接合していることが確認できた。接触力と摩擦

Table 1 Structure and Vickers hardness of as-MA powder and bonded MA alloy layer.

MA powder	Structure		HV
30AlMA	as-MA	$\alpha\text{-Mg+Mg}_{17}\text{Al}_{12}$	170
	after bonding	$\alpha\text{-Mg+Mg}_{17}\text{Al}_{12}$	210
40AlMA	as-MA	$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$	310
	after bonding	$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$	350
61.5Al MA	as-MA	amorphous	350
	after bonding	Mg_2Al_3	390

力の直線関係から、各 MA 合金層における摩擦係数を求めた。Fig.2 は摺動速度と摩擦係数の関係を示す。摺動速度が高くなるほど摩擦係数は上昇するが、高アルミニウム量の MA 合金層では、摩擦係数の速度感受性が低下し、高摺動速度のとき、40AlMA 合金層では摩擦係数 $\mu = 0.20$, 61.5AlMA では $\mu = 0.22$ 程度となった。

3.2 摩擦条件と摩耗量

種々の条件下で摩擦し、摩擦部の表面形状を測定して平均摩耗深さを求め、摩擦面積との積を摩耗損失量として、各 MA 合金層における摩擦条件と摩耗損失量の関係を調べた。Fig.3 は $v = 150 \text{ mm/s}$ で $P = 120 \text{ N}$ とした場合の摩擦距離にともなう摩耗損失量の変化を示す。いずれの MA 合金層の場合も摩擦開始時より、摩擦距離にともなって摩耗損失量が直線的に増加した。したがって、 $L = 60 \text{ m}$ までの摩擦では摩耗機構が変化することなく、定常摩耗することを示唆している。Fig.4 と Fig.5 は各 MA 合金層について、それぞれ摩耗損失量と摺動速度および接触力の関係を示す。いずれの合金層の場合も、本実験で行った摺動速度の範囲内 ($v = 100 \sim 200 \text{ mm/s}$) では、摺動速度による摩耗損失量の変化は少ない。これに対し、硬さ

Fig.1 Relation between friction force and contacting force in the sliding of hardened steel on various MA alloy layers (Sliding condition: $v = 150 \text{ mm/s}$).

Fig.2 Relation between coefficient of friction and sliding speed in the sliding of hardened steel on various MA alloy layers (Sliding condition: $P = 120 \text{ N}$).

Fig.3 Change of worn volume with sliding distance in the sliding of hardened steel on various MA alloy layers (Sliding condition: $P = 120 \text{ N}$, $v = 150 \text{ mm/s}$).

Fig.4 Change of worn volume with sliding speed in various MA alloy layers slid up to $L = 60 \text{ m}$ by the hardened steel (Sliding condition: $P = 120 \text{ N}$).

値の低いAZ31合金や30AlMA合金層は接触力によって摩耗損失量は急増する。通常、軟質金属を硬質金属で摩擦すると、接触点で軟質金属が変形し、“へさき”(prow)が形成して脱落する¹²⁾。高摺動速度になると、相手材に対して移着—逆移着を繰り返しながら脱落する凝着摩耗となって、摩耗損失量が急増するが¹³⁾、被摩擦材料が高硬度であれば凝着摩耗は抑制される。本実験での摺動速度範囲では、いずれの合金層でも摩耗損失量が急変することなく定常摩耗となっているため、Fig.6に示すような状態でprow形成—脱落が生じて摩耗することが考えられる。一方、このようなprow形成は接触力に依存し、高接触力ほどprowの形成—脱落が誘発され摩耗損失量が増加する。したがって、軟質なAZ31合金では高接触力ほど摩耗損失量が増加し、高アルミニウム量のMA合金層ほど

Fig.5 Change of worn volume with contacting force in various MA alloy layers after sliding up to $L = 60 \text{ m}$ by the hardened steel (Sliding condition: $v = 15 \text{ mm/s}$).

Fig.6 Formation of prow in MA alloy layer by sliding of hardened steel.

高硬度となるため、高摺動速度、高接触力であっても摩耗損失量は小さい。そして61.5AlMA合金層の摩耗損失量はAZ31合金の1/3程度となった。それ故、高硬度のMA合金粉末をマグネシウム合金に圧縮接合すれば、耐摩耗性を著しく改善でき、摩擦係数が高く、摩耗損失量が小さいので、ブレーキディスクのような制動材料に適することが判明した。

3.3 摩耗面性状と摩耗粉

摩耗機構を確認するために、種々の条件下で摩擦したときの表面性状を観察した。Fig.7とFig.8は各MA合金層を $P = 120 \text{ N}$ 、 $v = 150 \text{ mm/s}$ とし、摺動距離 $L = 60 \text{ m}$ まで摩擦した表面の外観写真と粗さ形状を無接合のAZ31合金の試料と比較して示す。AZ31合金では摩擦面全域にわたって深い溝の擦傷痕が生じ、最大 $80 \mu\text{m}$ に達する深さの線状傷となった。30AlMA合金層の場合も深い溝の線状傷を含む擦傷痕となるが、40AlMAおよび61.5AlMA合金層における摩擦面は、いずれも線状傷の深さは $10 \mu\text{m}$ 以下で平滑な摩擦面であった。

各MA合金層を $v = 150 \text{ m/s}$ 、 $P = 120 \text{ N}$ で $L = 60 \text{ m}$ まで摩擦した後の摩耗面と、その間で採集した摩耗粉をSEM観察した。その結果をFig.9に示す。硬さ値の低いAZ31合金および30AlMA合金層では、凹凸をもつ相手材リングの突起部に

Fig.7 Outside view of worn surface in various MA alloy layers after sliding up to L=60 m (Sliding condition: P=120 N, v=150 mm/s).

Fig.8 Cross-sectional profiles of worn surface in various MA alloy layers after sliding up to L=60 m (Sliding condition: P=120 N, v=150 mm/s).

よって形成したと思われる幅広い擦傷痕が観察された。このような擦傷痕は高アルミニウム量のMA合金層ほど高硬度であるため、幅の狭い痕跡となっている。また、図中に示すように、線状傷に沿ったprowが形成している。採集された摩耗粉には、いずれもprowが破壊、脱落したと思われる小片状のものと、摩擦熱によって酸化摩耗した微細な粒状の粉末が混在した。小片状の摩耗粉と酸化摩耗粉は高アルミニウム量のMA合金層のものほど微細となり、特に、61.5AIMA合金層の場合は、ほとんどが小片状の摩耗粉であった。これは、摩耗が主にprow形成－破壊－脱落によって成されるため、40AIMAおよび61.5AIMA合金層のような $Mg_{17}Al_{12}$ や Mg_2Al_3 の金属間化合物であれば、prow形成が小さく、微細な摩耗粉となって脱落し、摩耗損失量が低下したと思われる。

3.4 腐食特性

種々のMA粉末をAZ31合金の1面に圧縮変形して接合し、接合面に塩水噴霧試験して耐食性を調べた。Fig.10に無接合のAZ31合金面と40AIMA合金面に28.8ks噴霧試験した後の外観写真、SEM像および腐食面に垂直断面のSEM像を比較して示す。AZ31合金では全面にわたり腐食して変色している。また、本実験で用いた円柱状の試験片が上部1端面のみ

Fig.9 SEM images of worn surface(left) and wear debris(right) obtained from MA alloy layers slid up to L=60 m by the hardened steel (Sliding condition: v=150 mm/s, P=120 N).

MA合金層であるため、40AIMA合金面では、AZ31合金の円柱表面から腐食が進行したと思われる、接合層の周辺部では腐食している。しかし、中央部では濃い黒褐色の皮膜で覆われている。SEM像と比較すると、AZ31合金では腐食によって酸化物となり脱落して形成した著しい凹凸面となっている。さらに、腐食層は0.1 mm以上に達し、図中に拡大図で示すように、内部に腐食孔が存在した。これに対し、40AIMA合金面は酸化－脱落の痕跡は見られず、接合時のままの表面状態であった。

Fig.11に30AIMA合金面の8時間噴霧試験後の外観写真およびSEM像と61.5AIMA合金面を86.4ks塩水噴霧試験した結果を示す。30AIMA合金面では酸化－脱落による凹凸面とともに、粒界での腐食割れも観察された。61.5AIMA合金面は28.8ksの噴霧試験においても、ほとんど腐食は進行せず、試験時間を86.4ksに延長した結果、周辺部で腐食したが、中央部では接合時の表面性状を維持している。

一般に、マグネシウムは電気化学的に非常に卑な金属で腐食性に高い金属であり、雰囲気中の酸素や塩素との電位差によって腐食が進行するとされている¹⁾。特に、本AZ31合金のように不純物としてMn(0.006mass%)やCu(0.0014mass%)が微量に含まれると腐食速度が急増する¹⁾。さらに、噴霧試験ではエロージョン効果も作用し、腐食損失が大きい。30AIMA

Fig.10 Outside view (left) and SEM image (center) of surface salt-water-splayed for 28.8 ks, and SEM image (right) of its cross-sectioned surface in AZ31 alloy (a) and 40AlMA alloy (b) layers.

Fig.11 Outside view (left) and SEM image (right) of surface in 30AlMA alloy (a) salt-water-splayed for 28.8 ks and 61.5AlMA alloy layer (b) for 86.4 ks.

合金では α -Mgと $Mg_{17}Al_{12}$ 相の共晶組織であり、AZ91合金で明らかにされているように¹⁴⁾、 α -Mg相から腐食が進行するため、耐食性は期待できない。これに対し、40AlMA合金および61.5AlMA合金では $Mg_{17}Al_{12}$ や Mg_2Al_3 相の金属間化合物であり、腐食が抑止されたものと考えられる。そして、非晶質合金は耐食性が高いことが広く知られており、61.5AlMA粉末が非晶質であるので、圧縮接合処理中に Mg_2Al_3 相へ結晶化することなく接合すれば、一層の耐食性向上が期待できる。

4 結 言

マグネシウム合金切削チップにアルミニウム粉末をMg-30, 40, 61.5 mol% Alとなるように配合して54 ksミリングしてMA

粉末を作製した。これらのMA粉末を母材のマグネシウム合金(AZ31B)棒上に703 Kで200 MPaの圧力により圧縮接合した。そして、MA合金層に焼入れ鋼を相手材とする摩耗試験と塩水噴霧試験を行って、接合したMA合金表面の耐摩耗性と耐食性を調べ、次のことが明らかとなった。

- (1) 摩擦力が $F=4$ N、摩擦係数 $\mu=0.2$ となる摩擦条件下でも、MA合金層は剥離しない。
- (2) MA合金層の摩耗は、prow形成—破壊—脱落によって成され、 $v=200$ mm/s以下では摺動速度の影響は少なく、高接触力になると摩耗損失量が増す。
- (3) 40AlMAおよび61.5AlMA合金層は高硬度であり、同摩擦条件下で、無接合のAZ31合金より、摩耗損失量が約1/3程度まで減少する。
- (4) 高アルミニウム量の40AlMAおよび61.5AlMA合金表面は、8時間以上の塩水噴霧の環境下でもほとんど腐食しない。

謝 辞

本研究における組織観察の実験は武蔵工業大学工学部機器分析センターで行った。同センターの吉田明助教授と新藤恵美技士に感謝いたします。また、本研究の一部は文部科学省の科学研究補助金で行なわれたことを記す。

文 献

- 1) G.L.Makar and J.Kruger: "Corrosion of magnesium", Inter. Mater. Rev., **38**(1993)138-153.
- 2) N.Yamauchi, K.Demizu, N.K.Cuong and T.Sone: "Friction and wear of DLC films on magnesium alloy", Surf. Coat. Technol., **193**(2005)277-282.
- 3) H.Hoche, H.Scheerer, D.Probst, E.Broszeit and C.Berger: "Plasma anodisation as an environmental harmless method for

- the corrosion protection of magnesium alloy", *Surf. Coat. Technol.*, **174/175**(2003)1002-1007.
- 4) T.Yamabuchi, K.Kondoh, T.Serizawa, M.Itsumi and H.Oginuma: "Mg-Si film deposition on magnesium alloy and its characteristics by employing Mg₂Si sintered material", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **52**(2005)276-281.
 - 5) H.Hoche, H.Scheerer, D.Probst, E.Broszeit and C.Berger: "Development of a plasma surface treatment for magnesium alloys to ensure sufficient wear and corrosion resistance", *Surf. Coat Technol.*, **174/175**(2003)1018-1023.
 - 6) J.D.Majumdar and I.Mana: "Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy", *Mater. Sci. Eng., A*, **361**(2003)119-129.
 - 7) A.Ohguchi, E.Yuasa and K.Kondoh: "Preparation of ultra fine-grained magnesium alloy by mechanical alloying of AZ31 chip-aluminum powder mixture", *JSME Int. J., A*, **46**(2003)242-246.
 - 8) H.Oginuma, A.Ohguchi, S.Ohno, E.Yuasa and Y.Oki: "Crystal phase formed in mechanical alloying of Mg-Al-Zn powder mixtures using magnesium alloy machined chips", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **52**(2005)416-421.
 - 9) H.Oginuma and E.Yuasa: "Stack-bonding of mechanically alloyed Mg-Al powder and magnesium alloy sheet by rolling", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **52**(2005)35-40.
 - 10) H.Sagawa, R.Shimpo, E.Yuasa and Y.Oki: "Bonding of mechanically alloyed powder and magnesium alloy by compressive deformation", *Proc. 2nd. JSME/ASME Inter. Conf. Mater. Process. 2005*, (2005)APP07-1-APP07-6.
 - 11) E.Yuasa, H.Sagawa and Y.Oki: "Surface improvement of magnesium alloy using mechanically alloyed powder -Bonding by compressive deformation-", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **52**(2005)800-804.
 - 12) Y.Tsukamoto, H.Sasaguchi and F.Hayama: "An experimental study of prow formation processes between various brasses and mild steel", *J. Japan Inst. Metals*, **44**(1980)68-75.
 - 13) E.Yuasa, T.Morooka and F.Hayama: "Wear characteristics of graphite-dispersed aluminum composite prepared by powder-extrusion", *J. Japan Inst. Metals*, **49**(1985)981-987.
 - 14) R.K.S.Raman, N.Biribilis and J.Efthimiadis: "Corrosion of Mg alloy AZ91 -the role of microstructure", *Corros. Eng. Sci. Tech.*, **39**(2004)346-350.