

プラズマ電解酸化処理による マグネシウム合金製品の耐摩耗性向上

Improvement of Wear Resistance of Magnesium Alloy Products Using Plasma Electrolytic Oxidation

森 陽一* 山本尚嗣* 金津安秀** 平松政幸***

Yoichi Mori Naotsugu Yamamoto Yasuhide Kanatsu Masayuki Hiramatsu

難燃耐熱マグネシウム合金（AXS620）に対してリン酸塩とケイ酸塩を含むアルカリ性水溶液を用いて PEO 処理を行い、生成した皮膜の耐摩耗性をボールオンプレート法により評価した。リン酸塩とケイ酸塩の混合比が 50 : 50 の水溶液から成膜した皮膜の耐摩耗性は、耐食性を高める混合比（同 20 : 80）の水溶液から成膜した皮膜の耐摩耗性を上回った。さらには、前者の皮膜は市販のアルミニウム合金製ピストンの耐摩耗性を上回った。

Flame-retardant and heat-resistant magnesium alloy (AXS620) was treated by plasma electrolytic oxidation (PEO) in an alkaline aqueous solution of a phosphate-silicate mixture, and the wear resistance of PEO layers was investigated with a ball-on-plate test. The wear resistance of layers produced using an aqueous solution containing phosphate and silicate with the ratio of 50:50 was superior to the layers produced using an aqueous solution with the ratio of 20:80. Furthermore, PEO layers with the 50:50 ratio had more superior wear resistance than commercially available pistons made of aluminum alloy.

1 はじめに

マグネシウム（以下、Mg）合金は、比重がアルミニウム（以下、Al）合金の 2/3 程度であることから、移動体機器や携帯機器など軽量化ニーズの高い用途への応用が期待されている。しかし Mg 合金は一般に耐食性や耐摩耗性に乏しいため、何らかの表面処理が行われて使用されることが多い。

エンジン部品などのしゅう動部品への応用を考える場合、Al 合金系であれば AC8 や AC9 などの耐摩耗合金が存在するが、Mg 合金では同等の耐摩耗性を持つ合金が存在しないため、そのような用途に展開するためには耐摩耗性を付与するための表面処理が必須となる。

プラズマ電解酸化（Plasma Electro Oxidation：以後 PEO）処理は、Mg 合金の耐食性や耐摩耗性を大幅に改善できる表面処理技術として知られている。

本稿では、難燃耐熱 Mg 合金である AXS620 合金において、耐摩耗性を著しく向上できる PEO 処理条件を見出したので報告する。

2 PEO処理について

PEO 処理とは、Al 合金や Mg 合金などをアルカリ性の水溶液中に浸して高電圧を印加すると、その表面上にアーク放電が生じ、セラミックスの皮膜が形成されることを利用した表面処理技術である。皮膜の分析からは、溶液由来の成分と、基材由来の成分の両方から構成されていることが分かる¹⁾。溶液の成分としては、アルミン酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩などがよく用いられる。耐食性に関しては、リン酸塩とケイ酸塩を混合した水溶液を

用いると、それぞれ単独で用いるよりも良好な結果を得られることが見出されている。我々の先行調査では、リン酸塩：ケイ酸塩のモル混合比が 20 : 80 のときに耐食性が最も優れることを報告した¹⁾。

PEO 処理で生成するセラミックスは基材である金属よりも硬いため、耐摩耗性を大幅に向上させることができる。膜厚は成膜時の条件によって数ミクロン～数百ミクロンの範囲で制御できるが、薄過ぎると十分な耐食性や耐摩耗性を発揮できなくなり、厚過ぎると膜内の応力により割れや剥離が発生しやすくなるため、用途や使用環境によって適切な膜厚が選ばれる。事前の調査において、リン酸塩：ケイ酸塩のモル混合比が 50 : 50 のときに耐摩耗性が最も優れる皮膜が作製できることを見出した。本報告では、この耐摩耗性に優れた PEO 皮膜の摩耗特性を、耐食性に最も優れる混合比で作製した PEO 皮膜の摩耗特性、および市販のエンジンに搭載されている Al 合金製ピストンの摩耗特性を比較することで評価した。

3 実験方法

3.1 基材

基材となる Mg 合金には、AXS620 (JIS H5303:2020) のダイカスト板を用いた。ダイカストには鑄肌が存在するが、しゅう動面として使用される箇所は機械加工が施されることが一般的であるため、本試験では PEO 処理の前に表面を #800 の SiC 研磨紙で研磨した。

*技術開発室 基盤技術グループ **同 マグネシウム合金プロジェクト ***同 試験評価グループ

3.2 PEO 処理

表1に示す水溶液に試験片を浸し、正パルス幅1ms、周期6msの矩形波（デューティー比1/6）を印加してPEO処理を行った。溶液1と溶液2はリン酸塩とケイ酸塩のモル混合比がそれぞれ50:50と20:80で、PEO処理時に印加した最大電圧がそれぞれ300Vと340Vであった。また、電解槽兼対極としてステンレス(SUS304)製の容器を用いた。

3.3 PEO 皮膜の膜厚について

事前の予備実験から、今回の条件で皮膜の耐摩耗性を評価するためには、少なくとも約10μmの膜厚が必要であることが分かったため、耐摩耗性評価の試験に用いるPEO皮膜は、膜厚が10μmとなる処理条件で成膜した。具体的には、電解液の組成毎に、PEO処理時に印加する最大電圧と成膜時間を変化させて膜厚が10μmとなる条件を確立し、摩耗試験用の試験体を作製した。

3.4 摩耗試験

皮膜の耐摩耗性評価では、図1に示すボールオンプレート法を用いた。この方法は、相手材の形状が球形であるため片当たりの問題が発生せず、皮膜を評価するのに適している。使用した摩擦摩耗試験機を図2に、試験条件を表2に示す。1種類の溶液につき各3枚の試験片を作製して評価した。

3.5 摩耗痕の形状観察

上記摩耗試験を行った後の皮膜の摩耗痕を、形状観察レーザー顕微鏡（キーエンス製VK-X250）で観察および形状測定することにより、摩耗深さと摩耗体積を求め、耐摩耗性を評価した。

表1 成膜に用いた電解液組成と最大電圧

		溶液1 (P:Si=50:50, at%)	溶液2 (P:Si=20:80, at%)
成分	Na ₂ SiO ₃ ・9H ₂ O	45 mM (12.8 g/L)	72 mM (20.47 g/L)
	Na ₃ PO ₄	45 mM (7.38 g/L)	18 mM (2.95 g/L)
	NaOH	100 mM (4 g/L)	100 mM (4 g/L)
	Na ₃ Citrate	1.5 mM (0.4 g/L)	1.5 mM (0.4 g/L)
最大電圧		300 [V]	340 [V]

表2 ボールオンプレート法の試験条件

相手材	タングステンカーバイド球 (φ 9.525 mm)
ストローク	1 mm
周期	1.5 Hz
荷重	10 N
試験時間	600 s (900 往復)
潤滑油	なし

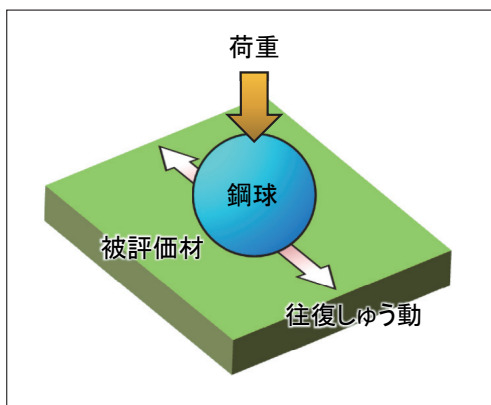


図1 ボールオンプレート法

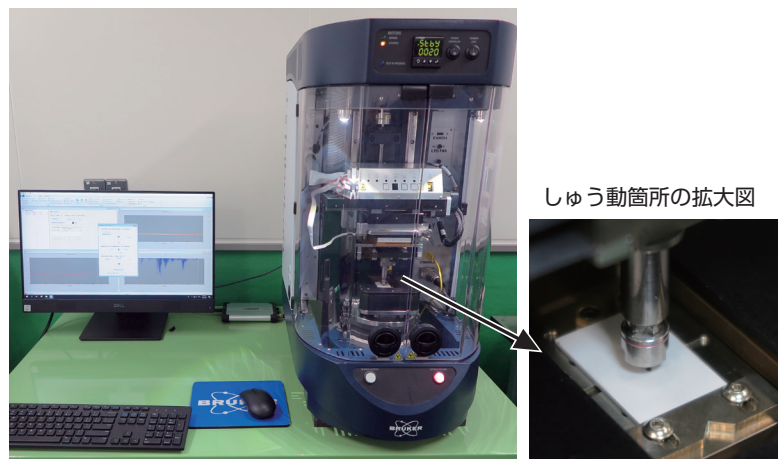


図2 摩擦摩耗試験機
(メーカー：ブルカー、製品名：UMT TriboLab)

4 実験結果と考察

4.1 摩耗特性

図3に、摩耗試験における往復回数と摩擦係数の関係を示す。荷重一定の下での往復運動では、摩擦係数はボールの折り返しに連動して変動するが、図3に示されている摩擦係数は、ストロークの中央を通過するときの値を抽出してプロットしたものである。溶液2 (P:Si=20:80) から成膜した皮膜では、往復回数が200～400回に達すると摩擦係数が突然低下する現象が見られた。低下したときの値は、皮膜のないMg合金基材の摩擦係数の値にほぼ等しいことから、この現象は、相手材が皮膜を貫通し、基材であるMg合金をしゅう動していることを反映していると考えられる。一方で、溶液1 (P:Si=50:50) から成膜した皮膜では900往復に至るまでそのような現象が見られなかったことから、損耗・貫通に至っていないと考えられる。過去の調査では¹⁾、溶液2 (P:Si=20:80) から成膜した皮膜のほうが、溶液1 (P:Si=50:50) から成膜した皮膜よりも耐食性は良好であったことから、耐食性と耐摩耗性では適する混合比が異なることが示された。なお、市販のAl合金ピストンの摩擦係数はMg合金のものよりも大きな値を示した。

皮膜自身のしゅう動特性を比較するため、両皮膜ともまだ貫通する前の段階である90往復の時点での摩擦係数を、同じく図3に示した。溶液1 (P:Si=50:50) から成膜した皮膜は、溶液2 (P:Si=20:80) から成膜した皮膜よりも摩擦係数が小さいことが分かった。

4.2 摩耗痕の観察

図4に、各試験体の900往復後の摩耗痕のレーザー顕微鏡による観察像を示す。この像は、レーザーによる共焦点像に、計測で得られた高さ情報を色に変換した像を重ねたもので、摩耗していない部分の高さを基準面(0μm)として緑色で表示した。基準面よりも低い部分は青、濃紺、黒で表示されている。溶液1 (P:Si=50:50) および溶液2 (P:Si=20:80) から成膜作した皮膜の摩耗痕は、皮膜のないMg合金基材のみの場合と比較して摩耗痕が小さく、耐摩耗性向上効果がはっきりと示された。特に溶液1 (P:Si=50:50) から成膜した皮膜の摩耗は、Al合金製ピストンの摩耗よりも少なかった。しかし溶液2 (P:Si=20:80) から成膜した皮膜は、しゅう動痕が明瞭で、特に青～濃紺色で表示されている部分は基準面からの深さが膜厚の10μmを大きく超えていることから皮膜を貫通していると考えられる。これらは図2に示された摩擦係数の結果を裏付ける結果となっている。なお、全ての摩耗試験はストローク1mmで行ったにもかかわらず、摩耗痕の長さはそれよりも長くなっている。例えば溶液2 (P:Si=20:80) から成膜した皮膜の摩耗痕は長さが約1.7mmある。これは、相手材が球形をしているため、実際のストローク長さ(1mm)に摩耗痕の幅(約0.7mm)が加えられているためである。

レーザー顕微鏡による形状計測結果から求められた摩耗深さを、同じく図4に示した。摩耗痕における摩耗の深さは、中央部は深く周辺部は浅いが、ここで示した摩耗深さは平均値である。溶液1 (P:Si=50:50) から成膜

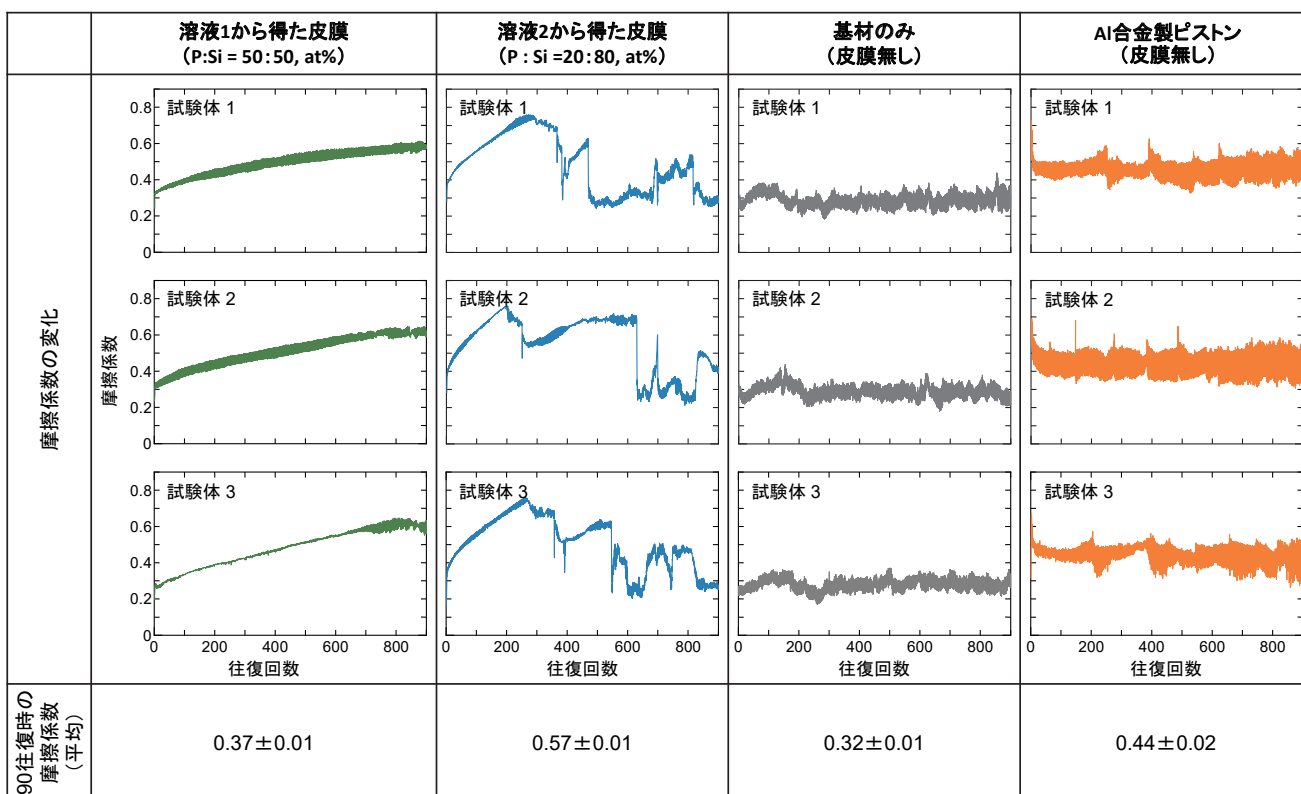


図3 往復回数と摩擦係数の関係

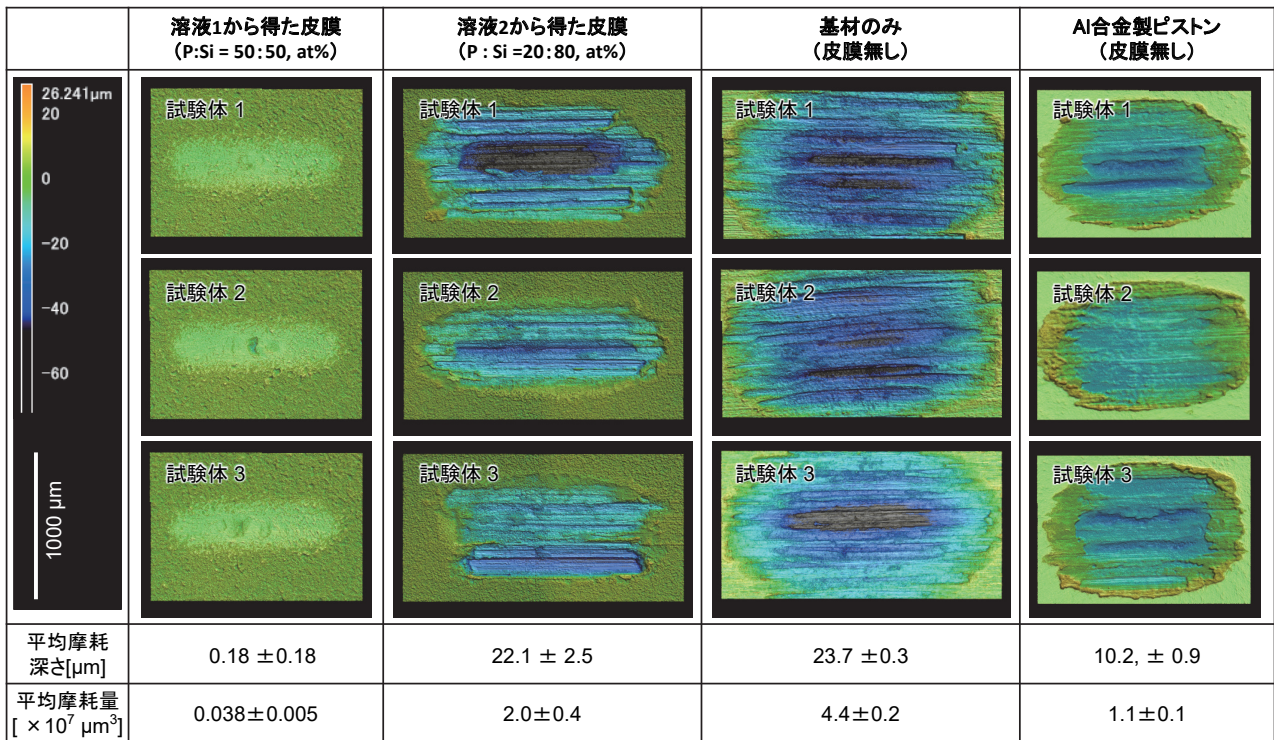


図4 摩耗試験900往復後の摩耗痕

した皮膜はほとんど摩耗しておらず、Al合金製ピストンの摩耗深さよりも浅かった。溶液2 (P:Si=20:80) から成膜した皮膜の平均摩耗深さは皮膜厚さの10 μm を超えており、皮膜を貫通していることが明らかである。また、摩耗量においても摩耗深さと同様の傾向が見られた。

5 まとめ

難燃耐熱 Mg 合金 (AXS620) に対して、リン酸塩とケイ酸塩を含むアルカリ性水溶液を用いて PEO 処理を行い、生成した皮膜の耐摩耗性をボールオンプレート法により評価した。試験後の摩耗痕を形状観察レーザー顕微鏡により観察し、摩耗深さおよび摩耗体積を比較した。その結果、耐摩耗性において、リン酸塩とケイ酸塩の混合比が 50 : 50 の水溶液を用いて成膜した皮膜は、耐食性を高める混合比 (P:Si=20 : 80) の水溶液を用いて成膜した皮膜を上回っていた。また、前者の皮膜は Al 合金製ピストンの耐摩耗性も上回っていた。

今後は、PEO 処理の量産化を進め、難燃耐熱 Mg 合金の耐摩耗用途についても適用範囲を拡大することで、移動体機器や携帯機器の軽量化ニーズに応えたい。

参考文献：

- 森、閻師、廖：マグネシウム合金のプラズマ電解酸化処理、クリモト技報 No.64 (2015)、pp.38-43

執筆者：

森 陽一

2007 年入社

博士 (工学)

金属の表面処理の研究開発に従事



山本尚嗣

2006 年入社

博士 (工学)

鋳鉄管の溶接やマグネシウム合金の接合技術開発に従事



金津安秀

2015 年入社

マグネシウム合金の研究開発に従事



平松政幸

1993 年入社

試験評価業務に従事

