

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：32657

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23495

研究課題名(和文)液中の気泡を利用した新しい表面改質法によるMg合金の耐食性向上

研究課題名(英文)Improvement of corrosion resistance of Mg alloy by new surface modification method using bubbles in liquid

研究代表者

井尻 政孝(Masataka, Ijiri)

東京電機大学・工学部・助教

研究者番号：10840374

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 1,100,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、Mg合金表面の耐食性を改善させるために薬品を利用したキャビテーション加工技術を使用した。しかし、この技術の加工条件は、加工後の皮膜の形成状態に影響を及ぼすため、本研究ではキャビテーションを発生させるためのノズルから試料表面までの距離の条件を検討した。この加工技術はウォータージェットピーニング(WJP)と機能性キャビテーション(MFC)技術を使用した。各加工条件の最適化を行うことでリン酸皮膜がMg合金表面に形成されやすい距離を特定した。その結果、Mg合金表面に耐食性皮膜を形成させるためにはキャビテーション加工が有効であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、2015年9月の国連サミットにより取り決められたSDGsにより、車の排ガス削減のためのガソリン車とディーゼル車の削減が課題とされている。それらの問題を解決するために低環境負荷材料の使用、表面加工技術、様々な技術による廃液レスが行われている。実際に課題となる車体の軽量化には軽量の金属材料の利用が不可欠である。実用金属中で最も軽量のMg合金は耐食性が乏しい。本研究は、廃液が排出されない機能性キャビテーションでMg合金の表面処理を行った結果、耐食性、疲労特性の改善が見られた。本研究の成果は国内外の学会発表や論文投稿によりPRし、国内外のマグネシウム業界関連企業への売り込みを図る予定である。

研究成果の概要(英文):Cavitation processing with chemicals was used to improve the corrosion resistance of an AZ31 magnesium alloy surface. However, the processing conditions affect the state of the film; therefore, the effect of the distance from the nozzle to the specimen surface on the cavitation state was investigated. Cavitation processing employs water jet peening (WJP) and multifunction cavitation (MFC). The distance at which the phosphoric acid-based film was easily formed on the Mg alloy surface was specified for each processing condition. In addition to the formation of a phosphoric acid compound film, the hardness and compressive residual stress at the surface were improved after each process. These results confirmed that cavitation processing is effective for the formation of a phosphoric acid compound film on Mg alloy surfaces.

研究分野：表面改質

キーワード：キャビテーション加工 Mg合金 耐食性 機能性キャビテーション

1. 研究開始当初の背景

近年、燃費の向上や CO₂ 排出量削減の観点から、自動車の動力源がガソリンから燃料電池や蓄電池などの電気に変化している。この影響により、モーターを駆動させるためには大容量のバッテリーが必要であり、車体全体の重量が約 15~20%まで増加している。車体の重量を減少させるためには車体に強度が高い軽量材料の使用もしくは既存の製品に使用される鉄鋼材料表面の疲労強度を高め、通常使用される鉄鋼材料を減少させ、サイズダウン化させることで重量を減少させる必要がある。

Mg 合金は金属の中で Al より軽量な材料であり、高強度であることから、ノートパソコンや携帯電話等の筐体などに使用されている。一方、自動車産業においても二酸化炭素の排出量を低減するために、車体重量の軽量化が必要不可欠であり、Mg 合金の利用が検討されている。しかしながら、Mg 合金は実用金属中で最も卑な金属であることから耐食性に劣るため、その利用もシートフレームやステアリングホイール等のコクピット内の部材への利用に限られている。今後、Mg 合金の利用拡大のためには高耐食性の表面処理が必要不可欠である。

Mg の標準酸化還元電位は約 -2.36 V と著しく低いため、極めて酸化されやすい。また腐食時、表面に生成する厚い不導体皮膜による保護機能は期待できず、通常環境でそのまま実用材料として使用することはできない。同様に酸化還元電位の低い Ti や Al などが保護性の高い不働態皮膜によって耐食性を示すこととは対照的である。このため、工業製品への実用化に関しては Mg 表面の耐食性を向上させるための表面処理技術が必要不可欠であり、Mg 合金への表面処理技術の研究が行われている。一般的な防食表面処理では陽極酸化処理や化成処理、めっきなどがある。陽極酸化処理はコスト面や耐食性を向上させる皮膜を形成するための時間などの問題がある。一方で化成処理やめっき処理は技術面や皮膜の耐久性、皮膜形成後の母材強度などの問題がある。

2. 研究の目的

本研究ではキャビテーション技術をさらに高能率、高精度のものとして確立することを目的として、キャビテーション気泡の形成条件における好適な WJ ノズルから試料表面まで (スタンドオフ) の距離に依存する表面に形成する皮膜の硬さと厚み、残留応力を詳細に評価した。またキャビテーション技術によって Mg 表面に皮膜が形成したメカニズムを明らかにするため、リン酸と水の比率を変えた濃度で浸漬試験を行った。

3. 研究の方法

3. 1 試験片および加工条件

供試材は Mg 合金 (POSCO JAPAN Co., Ltd: AZ31) を用いた。化学組成は表 1 に示す。試験片の大きさは 40 mm×50 mm×5 mm である。表面粗さが粗いと表面加工に影響すると考えられるため、各加工前にすべて鏡面研磨を行った。

表 1 Mg 合金の化学組成 (mass %).

Al	Mn	Si	Zn	Mg
2.94	0.34	0.1	0.74	Bal.

図 1 はキャビテーション加工の概略図を示す。WJP 加工ではタンクに水を貯め、室温下の水中に WJ-ノズルを固定し、試料表面に向けて高圧水を噴射し、キャビテーション気泡を発生して試料表面を加工する技術である。キャビテーション気泡は試料表面に衝突すると、一部分が塑性変形し、それが崩壊すると同時に塑性変形した部分が周囲からの弾性拘束により圧縮残留応力が付与される。MFC 加工では WJP 加工に加え、WJ ノズルの垂直方向から超音波発信子を取り付け、高圧水噴流に超音波を照射し、試料表面を加工する技術である。そのため、キャビテーション気泡内が高温・高圧に成長する WJ ノズルから試料表面までの距離 (スタンドオフ距離) について、WJP 加工と異なる。それらの技術に加え、図 1 に示した WJ ノズルの導管に水とリン酸を混合した液体を流しながら、加工した。一般的に Mg の皮膜を形成するための成分として、Cr が使用されているが近年、電子機器を対象にした有害物質の使用を制限する RoHS 指令の策定や環境負荷物質の利用削減という社会的要請の高まりから、Cr フリーの処理が求められている。本研究ではリン酸を用いるが、環境の負荷を極力少なくさせるために水道水: リン酸の割合を 1: 10で行った。加工時間はすべて 5 min であり、加工後の水槽内の水とリン酸の割合は 1: 1127 であった。加工中の導管の吸引力は -7.17 kPa (絶対圧) であった。この研究では混合水を加えた WJP と MFC をそれぞれ、メカニカル (MC) の表記で MC-WJP と MC-MFC と略称した。スタンドオフ距離は 35-115 mm の位置を検討した。WJ ノズル径は Φ0.8 mm、ポンプの吐出圧力は 35 MPa とした。超音波装置は本田電子株式会社の WD-1200-28T を用いた。超音波の出力は 800 W で、周波数は 25 kHz と 27 kHz を 10 Hz 毎で切り替わる条件を使用した。この超音波条件は既報で Cr-

Mo 鋼を MFC 処理したとき、疲労強度を向上させるために必要な圧縮残留応力が表面に最も付与されたため、選定した。

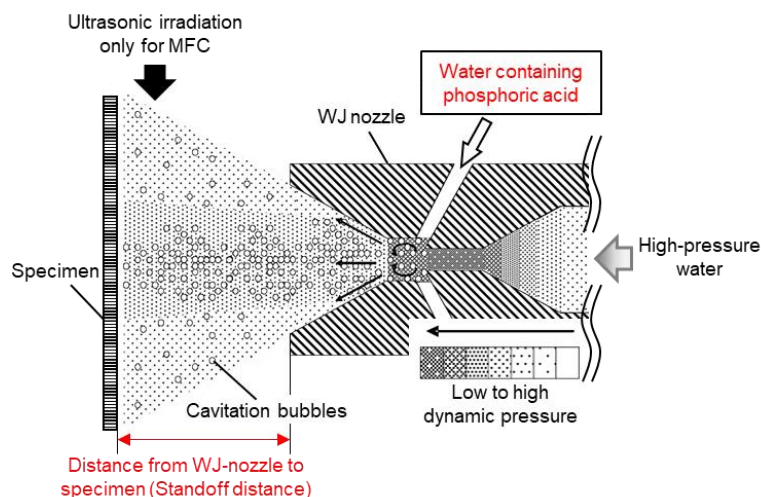


図 1 薬品を利用したキャビテーション加工装置の概略図

4. 研究成果

スタンドオフ距離を変えた各加工した試料では表面が黄金色に変化した。また中心部では A 領域の壊食痕が認められた。この壊食痕はスタンドオフ距離が長くなるに伴い、減少した。

図 2 はスタンドオフ距離を変えた各加工後の表面の硬さを示す。未加工材表面の硬さは 64.3 HV であった。各加工後の表面では硬さの増加が認められた。硬さの最大値が確認されたスタンドオフ距離では、MC-WJP 加工後の表面が 45 mm、MC-MFC 加工後の試料が 65 mm であった。各加工後の表面では硬さが最大値を示したスタンドオフ距離より長くなると徐々に減少した。

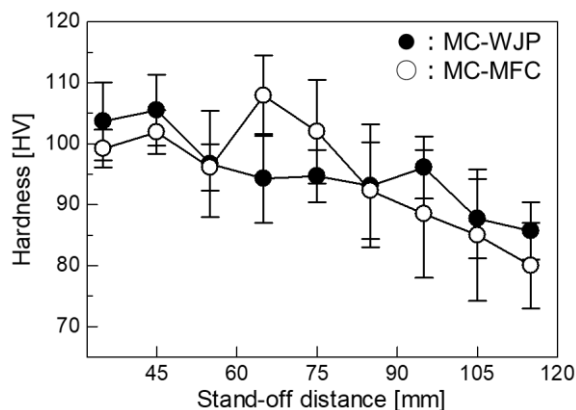


図 2 スタンドオフ距離を変化させた各加工後の表面の硬さ

残留応力測定では未加工材は -63 MPa であった。スタンドオフ距離を変えた各加工後の表面の残留応力では圧縮残留応力が増加したが、スタンドオフ距離の変化ではほとんど影響されなかった。各スタンドオフ距離を変えた条件の圧縮残留応力では MC-WJP 後の表面が $-102 \pm 6 \text{ MPa}$ 、MC-MFC 後の表面が $-110 \pm 7 \text{ MPa}$ であった。この圧縮残留応力ではスタンドオフ距離の変化がほとんど影響されなかったため、各スタンドオフ距離の残留応力を平均した値を示した。またこの応力測定では皮膜を形成した表面上から測定した。皮膜が形成された表面の応力測定では皮膜が X 線回折を妨げる可能性があるため、水道水のみで各加工を行った。各加工後の表面の残留応力では圧縮残留応力が増加したが、スタンドオフ距離の変化はほとんど影響されなかった。この圧縮残留応力もスタンドオフ距離の変化はほとんど影響されなかったため、各スタンドオフ距離の残留応力を平均した値を示す。WJP 後の表面は約 -109 MPa 、MFC 後の表面は約 -115 MPa であった。薬品を使用した加工技術と比較して圧縮残留応力の値はほとんど変化しなかった。

図 3 はスタンドオフ距離を変化させた各加工後に形成する皮膜の厚みを示す。この皮膜の厚みは SEM で断面観察した。皮膜の形成におけるスタンドオフ距離に関して、MC-WJP は 55 mm 以上、MC-MFC は 65 mm 以上から断面観察で皮膜の形成が観察されなかった。観察されなかったスタンドオフ距離で加工した表面には加工後に黄金色の皮膜が確認されている。断面観察の方法に関して、試料を樹脂で固めた後、研磨する。研磨後、樹脂から試料を取り出して SEM で観察した。この樹脂から試料を外した時に皮膜が樹脂と一緒にくっついて剥離したもしくは皮

膜の厚みが薄かったことが考えられる。

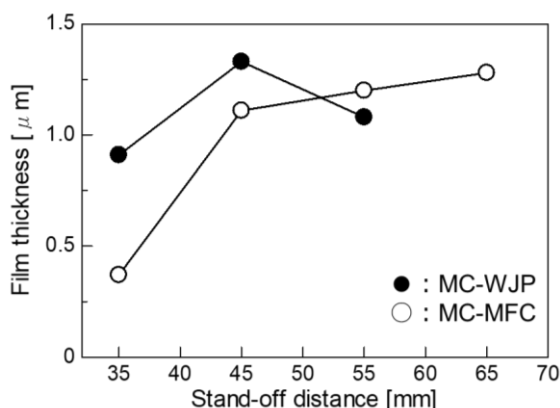


図3 スタンドオフ距離を変化させた各加工後に形成する皮膜の厚み

各スタンドオフ距離で MC-WJP で加工した断面を SEM で観察した結果を図 4 に示す。スタンドオフ距離が 55 mm のとき皮膜が母材表面に形成され、皮膜の成分は O, P の成分を含んだ皮膜が確認された。65 mm で加工した断面の観察では表面から深さ方向にき裂が確認された。このき裂の周囲は O の元素マッピングより、き裂の周囲に濃淡が生じている。また Mg の元素マッピングではき裂の周囲で元素が減少している。これは表面から深さ方向に酸化が生じたと考えられる。また 65 mm 以上では P の元素マッピングより皮膜の厚みがわずかに存在するが、SEM の高倍率で最表面を確認したが 55 mm で形成されているような皮膜は確認されなかった。

	SEM image	P element	Mg element	O element
55 mm				
65 mm				

図4 MC-WJP 加工した試験片の SEM 像と EDS マップ

各スタンドオフ距離で MC-MFC で加工した断面を SEM 観察した結果を図 5 に示す。スタンドオフ距離が 65 mm のとき、MC-WJP で加工後の断面と同様な皮膜と成分を確認した。75 mm で加工した断面の観察では表面から深さ方向にき裂が確認された。このき裂の周囲の元素マッピングに関して、MC-WJP とよく似た現象が観察された。各技術におけるスタンドオフ距離の違いはキャビテーション気泡内の温度と圧力の状態が異なったことにより差が生じたと思われる。

	SEM image	P element	Mg element	O element
65 mm				
75 mm				

図5 MC-MFC 加工した試験片の SEM 像と EDS マップ

以上の結果より、本研究では各技術の皮膜の形成について、スタンドオフ距離を変化させることにより、最適な加工条件が存在し、各技術が Mg 合金表面に皮膜を形成させるための優位性に関して確かめることはかなわなかった。今後は皮膜の耐久試験や耐食試験を行い、各技術の優位性を確かめる予定である。

結言

本研究はキャビテーション技術をさらに高能率、高精度のものとして確立することを目的として、キャビテーション気泡の形成条件における好適なスタンドオフの距離に依存する表面に形成する皮膜について評価について検討した結果、以下の知見が得られた。

- ・各加工後の表面は未加工材と比較して、硬さと圧縮残留応力の増加が確認された。
- ・各加工後の皮膜が形成されるスタンドオフ距離では MC-MFC は 35~65 mm まで、MC-WJP は 35~55 mm まで皮膜が形成され、それ以上の距離では皮膜が形成されなかった。
- ・MC-WJP では皮膜の表面にわずかに剥離した領域が確認されたが MC-MFC では加工後形成された皮膜の剥離は確認されなかった。
- ・浸漬後の試験表面では 1: 10 が黒色，1: 50 と 1: 100 が黄金色，1: 500 と 1: 1000 が金属光沢の色を観察した。1: 10 以外は表面の色にムラが生じた。
- ・Mg 合金は浸漬試験したとき溶液内で試料と液体の反応が観察された。1: 10 の割合は溶液内で気泡が確認され，1: 50 から 1: 500 まで濃度を薄くすると，白濁が薄くなり，さらに 1: 1000 まで濃度を薄くすると溶液内は透明であった。また 1: 10 から 1: 500 までの割合で浸漬した表面では皮膜が確認され，1: 1000 では皮膜がほとんど確認されなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masataka Ijiri, Koji Yamaguchi, Kikuchi Shoichi, Fumihiro Kato, Takayuki Ogi, Toshihiko Yoshimura	4. 巻 25
2. 論文標題 Formation of a phosphoric acid compound film on an AZ31 magnesium alloy surface using cavitation bubbles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Surfaces and interfaces	6. 最初と最後の頁 101194
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.surfin.2021.101194	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Masataka Ijiri, Fumihiro Kato, Daisaku Maeda, Daichi Shimonishi and Toshihiko Yoshimura	4. 巻 1016
2. 論文標題 Effect of compressive residual stress on film formed by mechanochemical multifunction cavitation processing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 574-579
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.574	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Masataka Ijiri, Fumihiro Kato, Daisaku Maeda, Daichi Shimonishi and Toshihiko Yoshimura
2. 発表標題 Effect of compressive residual stress on film formed by mechanochemical multifunction cavitation processing
3. 学会等名 THERMEC'2020（国際学会）
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 加藤文浩, 井尻政孝, 下西大地, 前田大作, 橋本大貴, 吉村敏彦
2. 発表標題 高温高圧キャビテーションによるマグネシウム合金の耐食性制御に関する研究
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部 第48回「若手フォーラム」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加藤文浩, 前田大作, 下西大地, 吉村敏彦, 井尻政孝
2. 発表標題 機能性キャピテーションによるマグネシウム合金の耐食性制御に関する研究
3. 学会等名 中国四国学生会 第50回学生会卒業研究発表講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加藤文浩, 吉村敏彦, 井尻政孝, 菊池将一
2. 発表標題 化成処理を利用したキャピテーション加工におけるマグネシウム合金表面の影響
3. 学会等名 2021年度春季「ばね及び復元力応用講演会」
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------