

## 活性化粉末を用いたガス窒化法によるアルミニウムの表面改質

## Surface Modification of Aluminum by Gas Nitriding using Activation Powders

吉田 昌史\*

Masashi Yoshida

**Abstract:** Surface modification of aluminums was conducted by gas nitriding using activation powders. Aluminum-50mass% magnesium alloys were used as activation powders. The aluminum nitride layer was formed on the aluminum surfaces by this process. The influence of processing parameters on the formation of the AlN layer was investigated in this study. The growth of the AlN layer was affected by nitriding time, nitriding temperature, the grain size of the filling powders, and the amount of the mixture powders.

## 1. はじめに

アルミニウム合金（以降、A1 合金と呼ぶ。）は鉄鋼と比べると強度や硬さが劣る。特に耐摩耗性に劣るため、陽極酸化処理で耐摩耗性を向上させている。陽極酸化処理は生産性が良いが、廃液をともない環境にはあまりよくないため、A1 合金の耐摩耗性向上のための新たな表面改質法を開発することが必要となる。

A1 合金の耐摩耗性の向上方法として、高硬度および高熱伝導性を有する窒化アルミニウム（以降、AlN と呼ぶ。）を A1 合金表面に形成させる試みが古くから行われている。特にイオン窒化法による試みが多い<sup>1)~6)</sup>。イオン窒化法で得られる AlN 層の厚さは、数十時間の処理時間で数マイクロメートル程度であり、薄膜の窒化層しか得られない。また、AlN 層と A1 基材の熱膨張率の差が大きいことから、窒化アルミニウム層の亀裂および剥離が生じる問題がある。A1 合金表面に AlN 層の形成は可能であるが、厚膜で良好な密着性を有する AlN 層の形成に成功した例はほとんど見当たらない。

A1 合金の窒化に関する従来の研究結果から、融点以下の温度で A1 合金の窒化を困難にしているのは、A1 の酸素に対する反応性が窒素に対するそれよりも高いため、A1 表面に既に存在する緻密な酸化膜や、雰囲気中にわずかに存在する酸素や水分などの酸化性ガスが窒化反応を妨げるためと考えられる。したがって、A1 合金の窒化を可能にする上で、この酸素の影響を除去する工夫や窒化雰囲気そのものの活性化が必要である。これまでに我々は、窒化反応を阻害する雰囲気中の酸素と表面酸化膜を効率良く除去するため、バレル研磨法とガス窒化法を組み合わせた新たなガス窒化法を考案し、A1 表面に AlN 層の形成を可能とした<sup>7)~9)</sup>。

本報告では、本窒化法における AlN 層の形成に及ぼすプロセスパラメータの影響について検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 窒化装置

本実験で使用した窒化装置の概略を図 1 に示す。本窒化装置は管状炉、加熱ヒーター、サーボモーター、真空ポンプで構成されている。加熱ヒーターで管状炉を加熱するとともに、サーボモーターで管状炉を揺動運動させる構造となっている。加熱ヒーター及び窒化炉内の温度は K 熱電対で管理し、窒素ガスの導入量はマスフローコントローラで制御している。真空ポンプはロータリーポンプを使用し、窒化処理前に炉内を減圧する。窒化炉内に、ステンレス製の八角形容器を設置しており、この容器内に被処理材、活性化粉末と充填粉末の混合粉末をともに投入する。

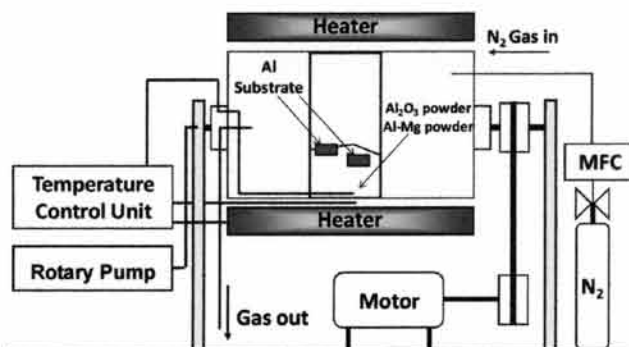


図 1 ガス窒化装置

## 2.2 被処理材および充填・活性化粉末

被処理材には 40mm×20mm×5mm の純アルミニウム（JIS-A1050）を使用した。被処理材はアセトン洗浄を行った後、八角形容器に投入した。充填粉末には平均粒径 90 $\mu$ m の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末（昭和電工製）、活性化粉末には平均粒径 70 $\mu$ m の Al-50mass%Mg 粉末（関東金属製）を使用した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末と Al-50mass%Mg 粉末の混合粉末は 75g~300g とし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末中に Mg 粉末を 2.3% 加えた。

2013 年 2 月 28 日受理

\* 理工学部 機械工学科

### 2.3 窒化条件

窒化炉内をロータリーポンプで 10Pa 以下まで真空引きを行った後、流量 1.5L/min で窒素を炉内に導入した。窒化炉内を窒素雰囲気とした後、窒化炉をサーボモーターで揺動運動させつつ、所定の処理温度まで加熱した。窒化炉の揺動運動は揺動角度  $180^\circ$ 、1 回の回転角度を  $90^\circ$  とし、各停止位置で回転動作を 2 秒間停止させ、回転動作を継続させた。処理温度および処理時間はそれぞれ  $550^\circ\text{C}$ ～ $630^\circ\text{C}$ 、3 時間～7 時間とした。処理後は窒素の導入と窒化炉の揺動運動を止め、室温まで炉冷した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 窒化後の断面組織

図 2 には、処理温度  $580^\circ\text{C}$ 、処理時間 7 時間で窒化を行った後の試料断面の光学顕微鏡観察結果である。Al 試料の表層には約  $110\mu\text{m}$  の窒化層が形成され、最表層には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を含む堆積層が形成された。図 3 は改質層（窒化層＋堆積層）に対して、X 線回折を行った結果である。AlN、Al が検出され、形成された窒化層は AlN と Al の複合組織と考えられる。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  も検出され、堆積層内の  $\text{Al}_2\text{O}_3$

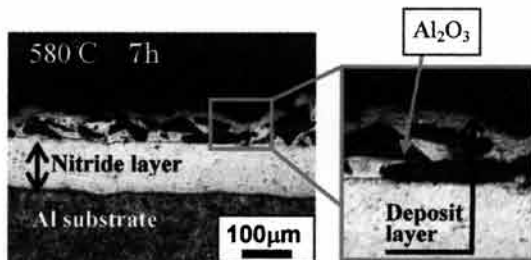


図 2 ガス窒化後の断面組織 ( $580^\circ\text{C}$ , 7h)

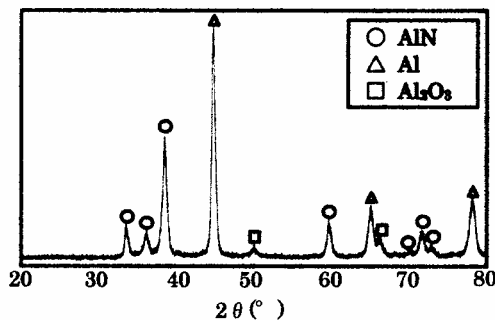


図 3 改質層の X 線回折結果

粒子から得られたものと考えられる。窒化層および堆積層のマクロ的な構造については大枠把握できたが、ミクロ的な構造については不明な点が多く、今後詳細に検討する予定である。

#### 3.2 処理温度、処理時間の影響

図 4 は処理温度  $580^\circ\text{C}$  のときの窒化層の膜厚と処理時間の関係を示している。窒化層の厚さは処理時間の増加とともに増加する傾向にある。なお、窒化層形成には潜伏期間が存在しており、本窒化条件では潜伏期間は約 2.7h であった。今後、潜伏期間を短くするための処理条件を検討していく必要がある。

図 5 は処理時間 5h のときの窒化層の膜厚と処理温度の関係を示している。処理温度が高ければより厚膜の窒化層を得ることが可能である。しかし、処理温度が高くなれば堆積層も厚くなる傾向にある。図 6 は窒化温度  $600^\circ\text{C}$ 、処理時間 5h のときの試料断面の観察結果であり、図 2 と比較して堆積層の厚さが増加している。図 7 は処理温度  $580^\circ\text{C}$  と  $600^\circ\text{C}$ 、処理時間 5h のときの試料表面の状態を顕微鏡で観察した結果である。処理時間  $580^\circ\text{C}$  で粒状に見られるものが充填粉末の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末が表面に付着し、表面粗さを低下させている。処理温度  $600^\circ\text{C}$  では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末が全面に付着した。本研究では、Al 合金材を耐摩耗部品に適用することを目的としており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末が表面に付着している場合は、表面粗さを低下させるだけでなく、摺動相手材を著しく損傷させる可能性がある。このため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の付着を低減させるとともに膜厚を増加させる処理条件を今後確立していく必要がある。

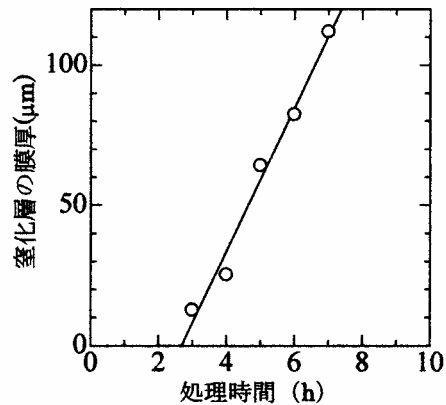


図 4 膜厚と処理時間の関係

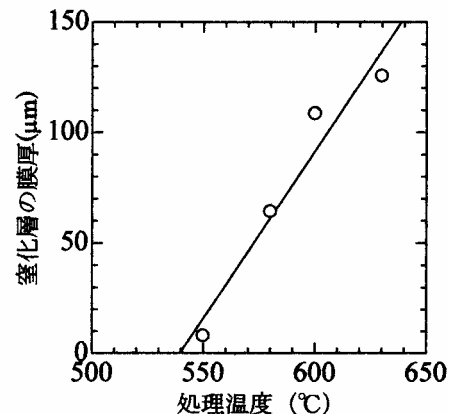


図 5 膜厚と処理温度の関係

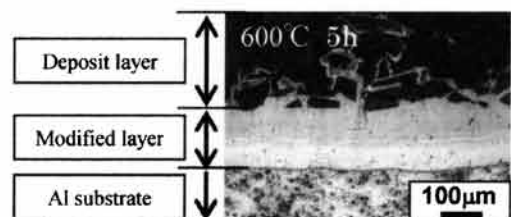


図 6 ガス窒化後の断面組織 ( $600^\circ\text{C}$ , 5h)

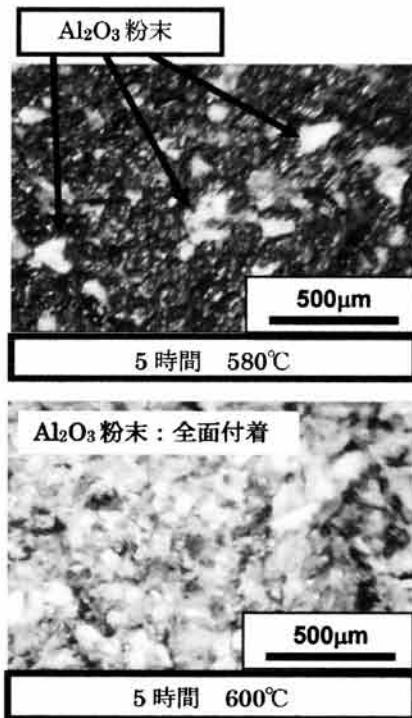
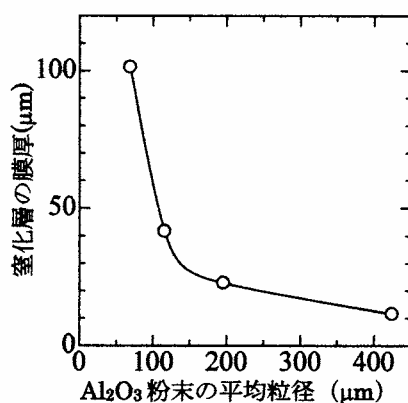


図7 ガス窒化後の表面状態

### 3.3 粉末粒径の影響

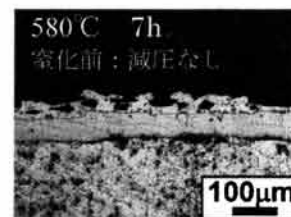
図8は窒化層の膜厚と炉内に充填した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の平均粒径の関係を示している。平均粒径の増加にともない窒化層の膜厚は低下する傾向にある。平均粒径 $70\mu\text{m}$ の場合は、約 $100\mu\text{m}$ の厚膜の窒化層が形成されたが、平均粒径 $120\mu\text{m}$ では膜厚が $40\mu\text{m}$ と急激に低下し、平均粒径 $120\mu\text{m}$ 以上になると膜厚は緩やかに低下した。窒化処理で用いた活性化粉末Al-50mass%Mg粉末の平均粒径は約 $70\mu\text{m}$ であり、活性化粉末と充填粉末の混合状態が改質層の形成に影響を与えているものと考えられる<sup>9)</sup>。しかしながら、現段階では粉末粒径の影響について、考察を行うことができない。このため、今後、窒化炉内での粉末の混合状態の把握を行うとともに、活性化粉末と充填粉末の粒径比と改質層の厚さとの関係などを詳細に検討していく予定である。

図8 膜厚と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の平均粒径の関係

### 3.4 処理雰囲気の影響

炉内に残留する酸化性ガスの影響について調査するため、窒化処理前に真空ポンプで減圧をせずに窒素ガスを導入し、窒化を行った。窒化条件は、処理温度 $580^\circ\text{C}$ 、処理時間7時間とした。窒化を行った後の試料断面の光学顕微鏡観察結果が図9である。窒化処理前に真空ポンプで減圧を行わなかった場合には、改質層の膜厚は約 $60\mu\text{m}$ であった。図6の減圧したときの結果では、膜厚は約 $120\mu\text{m}$ であったが、減圧を行わなかったときは膜厚が半分となった。しかしながら、窒化前に減圧を行わなくとも厚膜の改質層が形成できることが明らかとなった。

Alの窒化はイオン窒化法が多く用いられている。イオン窒化では、酸化によって窒化反応が妨げられないよう処理前に $10^{-3}\text{Pa}$ 台まで排気しておく必要がある。また、処理中にAl試料が酸化するため、まず、アルゴンによるプレスパッタリング、次に、アルゴンと窒素の混合ガスでスパッタリング窒化を行ない、再酸化した表面を除去しながら窒化を行わなければいけない<sup>1,6)</sup>。このように、高真空雰囲気でないAlの窒化は不可能とされてきたが、本窒化法においては、減圧雰囲気ではなくともAlの窒化が可能である。この理由は、活性化粉末であるMg粉末による炉内雰囲気中の微量酸素の除去、Al表面酸化膜の除去の作用によるものと考えられる。

図9 ガス窒化後の断面組織 ( $580^\circ\text{C}$ , 7h・減圧なし)

### 3.5 混合粉末量の影響

混合粉末量の影響について検討するため、窒化温度 $550^\circ\text{C}$ 、処理時間5h、活性化粉末2.3%とし、混合粉末量 $75\text{g}\sim 300\text{g}$ で窒化を行った。窒化層の膜厚と混合粉末量の関係を図10に示す。 $75\text{g}\sim 300\text{g}$ の混合粉末量では窒化膜の膜厚に大きな変化はなかった。

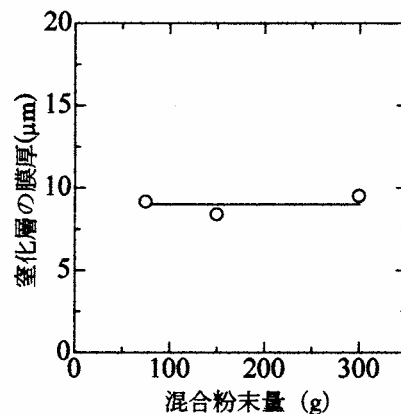


図10 膜厚と混合粉末量の関係

本窒化法では、充填粉末と活性化粉末の混合粉末を用いているが、改質層形成に及ぼす充填粉末の影響については明らかとなっていない。このため、充填粉末の影響についてより詳細に検討する必要がある。次に、試料形状がφ15×35mmのA5052を用いて、活性化粉末のみで窒化を試みた。窒化条件は580℃、処理時間5h、活性化粉末量は0.12g、0.6gとした。活性化粉末量0.12gのとき、改質層は観察されはなかったが、図11に示すように試料表層に粒状物が観察された。この粒状物に対してSEM-EDSによる定性分析を行った結果が図12である。試料の主要成分であるAl、Mg以外にCrと極微量のFeが検出された。窒化炉はステンレス鋼(SUS304)で製作している。充填粉末を使用しない場合は、窒化炉の揺動運動により、試料と窒化炉が接触してしまい、ステンレス鋼のCr、Fe元素がAl試料内に拡散侵入したと考えられる。さらに、改質層が形成されなかったことから、Cr、Fe元素は窒化阻害元素であると考えられる。

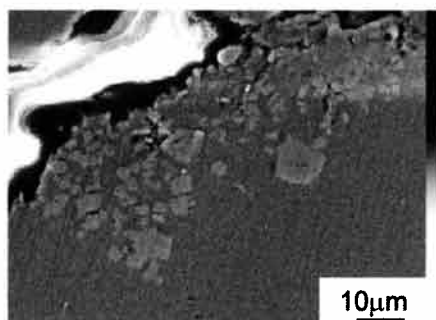
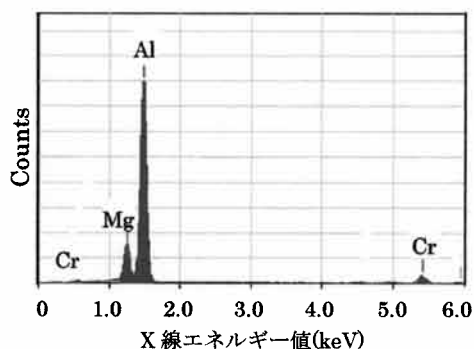


図11 試料表層に形成された粒状物(SEM像)



元素	C	Mg	Al	Cr	Fe
(keV)	0.28	1.25	1.49	5.41	6.40
質量%	6.23	12.0	68.4	13.2	0.23

図12 定性分析結果

活性化粉末0.6gで窒化を行った場合は、窒化後の試料形状が大きく変化していた。窒化後の試料の断面観察結果を図13に示している。改質層は形成されなかったが、試料内部に粒状物、ボイドが形成された。過去の研究結果<sup>7)</sup>から、試料内部の粒状物はAlNであると考え

えられる。Mg粉末とAl試料との接触により、Mg元素がAl内に拡散していく。図14のAl-Mg合金状態図に示すように、Mg元素の拡散によりAl試料表面の融点は低下する。窒化処理温度580℃では、Al試料は固相域であるが、Mg元素の拡散により5wt%Mgで固液共存域(半固溶状態)、12wt%Mgで液相域(溶融状態)となる。充填粉末を使用しない場合は、Al試料とMg粉末が接触しやすく、Mg元素の拡散が起こりやすくなるため、融点が低下しAl試料が大きく変形するとともに試料内部にAlNとボイドが形成されたと考えられる。しかしながら、試料内部のAlNとボイドの形成メカニズムは未解明であり、今後詳細に検討していく予定である。

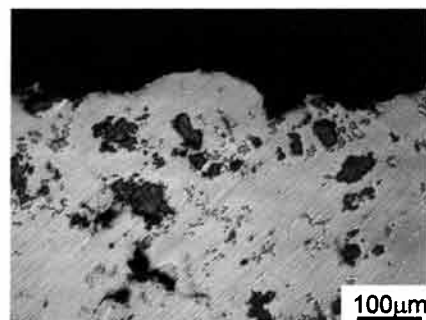


図13 ガス窒化後の断面組織(A5052)

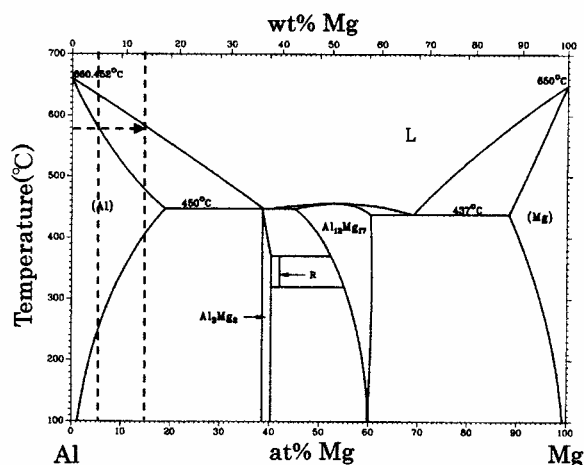


図14 Al-Mg合金の平衡状態図

#### 4. まとめ

回転バレル槽によるガス窒化法におけるAlN層の形成に及ぼすプロセスパラメーターの影響について検討し、次の結果を得た。

- (1) 窒化層の厚さは処理時間の増加とともに増加する。なお、窒化層形成には潜伏期間が存在するため、潜伏期間を短くする方法について今後検討する必要がある。
- (2) 窒化層の厚さは処理温度の増加とともに増加するが、堆積層も増加し表面粗さが低下する。
- (3) 充填粉末の粉末粒径が大きくなると、窒化層の厚さは低下する。

(4) 窒化処理前に減圧をしなくても、窒化層の形成が可能である。

(5) 充填粉末を使用しない場合は、窒化阻害元素が試料表面に浸入し改質層の形成は困難になる。また、充填粉末を使用せず、活性化粉末量を増加させると、窒化後、試料が大きく変形する。

#### 謝辞

本研究の一部は静岡理科大学の平成 22 年度静岡理科大学提案型研究・研究プロジェクト (A)、平成 22 年度試作開発支援事業 (浜松地域テクノポリス推進機構) の助成を受けたものであることを記し、ここに謝意を表します。実験に協力頂いた元静岡理科大学の学部生の大橋徹也氏、山本健寛氏、久野貴洋氏、大橋慧治郎氏、杉田和久氏に感謝いたします。また、X 線回折、走査型電子顕微鏡は、静岡理科大学先端機器分析センターの装置を用いて測定した。センター職員の早川一生 職員、田中清高 研究員には、合わせて感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 太刀川英男, “アルミニウム合金のイオン窒化”, 豊田中央研究所 R&D レビュー, **27** (1992) 49.
- 2) 劉莉, 山本厚之, 菱田隆模, 原民夫, 庄山裕章, 山西哲司, 福本信次, 椿野晴繁, “プラズマ窒化処理した AC4C および AC9B アルミニウム合金の表面微細組織と摩耗特性” 軽金属, **56** (2006) 527.
- 3) P. Visuttipitukul, T. Aizawa, H. Kuwahara, “Advanced Plasma Nitriding for Aluminum and Aluminum Alloys”, *Materials Transactions*, **44** (2003) 2695.
- 4) M. Moradshahi, T. Tavakoli, S. Amiri, Sh. Shayeganmehr, “Plasma Nitriding of Al alloys by DC Glow Discharge”, *Surface & Coating Technology*, **201** (2006) 567.
- 5) 奥宮正洋, 恒川好樹, 馬場昭弘, 田村賢, “電子ビーム励起プラズマによるアルミニウム合金の表面窒化”, 熱処理, **46** (2005) 72.
- 6) M. Yoshida, M. Okumiya, R. Ichiki, C. Tekmen, W. Khalifa, Y. Tsunekawa, T. Hara, “A Novel Method of The Production of AlN Film High Adhesion on Al Substrate”, *J. Plasma Fusion Res. SERIES*, **8** (2009) 1447.
- 7) T. Zhou, M. Yoshida, M. Okumiya, N. Utsumi, Y. Tsunekawa, “Surface Nitriding of Al-Mg alloys using Rotary Barrel Tank” *Key Engineering Materials*, **523-524** (2012) 1080.
- 8) M. Yoshida, M. Okumiya, R. Ichiki, W. Khalifa, C. Tekmen, Y. Tsunekawa, T. Hara, “Mechanical Properties of Aluminum Nitride Layer by Duplex Coating of Barrel Nitriding and Plasma Nitriding”, *Plasma Processes and Polymers*, **9** (2009) 310.
- 9) M. Yoshida, M. Okumiya, Y. Tsunekawa, “Influence of Magnesium on Formation and Growth of Nitride Layer on Aluminum Substrate”, *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Aluminum alloys*, Yokohama, Japan, Sept. 5-9 (2010) 1856.