

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：33907

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04216

研究課題名（和文）低温液体中放電によるAl合金表面への傾斜構造化セラミックス皮膜の実現

研究課題名（英文）Production of Gradient Structured Ceramic Coating on Al Alloy Surface by Discharge Process in Liquid at Low Temperature

研究代表者

吉田 昌史（Yoshida, Masashi）

大同大学・工学部・准教授

研究者番号：40460612

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、液体窒素中で放電を発生させる表面窒化法をアルミニウムに適用し、窒化アルミニウム皮膜形成における低温液体中放電プラズマの効果について検討した。また、生成した窒化アルミニウムの微細構造について調査し、皮膜傾斜構造化の可能性について検討した。液体窒素中放電時の基材温度を計測するとともに、窒化アルミニウムの生成に及ぼす極性の影響を明らかにした。また、生成した窒化アルミニウム微細構造を明らかにした。本法における窒素励起種を特定することには成功したが、液体温度と皮膜構造との明確な関係を見出すことはできなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体窒素中で放電を発生させ、アルミニウム表面に窒化アルミニウム皮膜を生成させた例は他になく、従来の成膜法であるイオン窒化よりも極めて短時間で生成できること、電極材質により皮膜の微細構造が異なることなどの新たな知見が得られた。このことは本研究の有用性を示している。これらの結果からアルミニウムのさらなる利用拡大が期待できるため本研究の社会的意義は大きいと思われる。また、液体窒素中放電での窒素活性種を特定したことは学術的意義が大きいと思われる。

研究成果の概要（英文）：In this study, the surface nitriding process by an electrical discharge in liquid nitrogen was applied to aluminums, and the effect of plasma in low-temperature liquid on the formation of aluminum nitride layer was investigated. The microstructure of the aluminum nitride film was also investigated, and the possibility of gradient structuring of the layer was examined. The substrate temperature during discharge in liquid nitrogen was measured, and the effect of polarity on the formation of aluminum nitride was clarified. The aluminum nitride microstructure was also clarified. Although we succeeded in identifying the nitrogen-excited species in this method, we could not find a clear relationship between the liquid temperature and the film structure.

研究分野：材料加工

キーワード：窒化アルミニウム皮膜 放電 表面処理 アルミニウム

### 1. 研究開始当初の背景

アルミニウム (Al) の耐摩耗性を改善するために、窒化アルミニウム (AlN) を Al 表面に形成する試みは古くから行われてきた。化学蒸着法、イオンインプラレーション法、ガス窒化法などの表面改質法を用いた先駆的な研究がある。しかし、実用部品に耐えられるだけの良質な皮膜の形成には至っていない。Al 表面への硬質膜形成の主な問題点として、Al 表面の自然酸化膜が窒化反応を阻害し、厚膜化が困難である。Al 表面に窒素拡散層が形成できないため、皮膜と基材との密着性が乏しい。高温長時間処理であるため、皮膜形成後の Al 製品は皮膜形成前よりも低強度となり、処理前の素材強度を維持した状態で皮膜形成は困難であることなどがある。従って、AlN 皮膜の形成のためには、Al の自然酸化膜を効率よく除去しながら、再結晶温度以下の窒化温度で Al 中への窒素の侵入を行う必要がある。また、密着性改善のためには、AlN 皮膜の傾斜組成 (構造) 化が必須となる。

上記課題を解決するため、液体窒素中で放電を発生させる窒化法を提案し、この方法を用いて、Al 表面への AlN の短時間形成 (数分間) に成功している。非常に簡易な装置で容易に AlN の短時間形成ができるため、AlN 皮膜形成には最適である。AlN の短時間形成に成功したが、液体窒素のような低温液体中のプラズマ反応場を利用し、金属の表面窒化に適用した例は他に報告がなく、形成される皮膜構造や窒化機構など不明な点が多い。

### 2. 研究の目的

本研究では、液体窒素中で放電を発生させた際に生じる放電プラズマを詳細に分析、解析することで、AlN 皮膜形成における低温液体中放電プラズマの効果を明らかにし、傾斜構造化 AlN 皮膜の形成方法を見出す。

低温液体をプラズマ生成の環境として用いた例はいくつかあるが、金属塊に適用した例は見当たらない。皮膜形成における低温液体中放電プラズマの効果を明らかにし、皮膜開発の指針を提案する。

### 3. 研究の方法

図1は本研究で用いた自作の放電表面処理装置である。電源には直流安定化電源を用いた。電極と被加工材を加工液で満たした状態で、電極と被加工材の間で放電を発生させ、純アルミニウム表面に窒化アルミニウムを生成させることができる。

処理雰囲気や極性を変化させ、窒化アルミニウムの生成に及ぼす処理条件の影響を調査した。これと同時に、発光分光測定を行い、活性種の調査も行った。XRD、X線CTを用いて得られた窒化アルミニウムの組織および構成相を調査した。

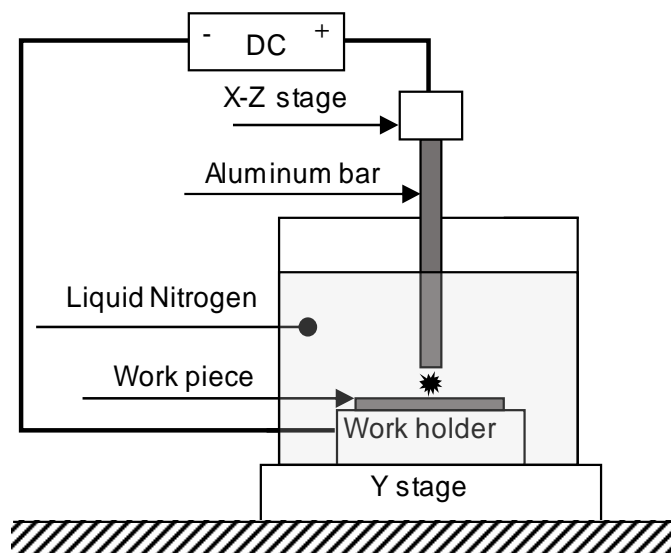


図1 放電表面処理装置

#### 4. 研究成果

##### (1) 放電雰囲気の影響

図2は窒素ガス中、液体窒素中、大気中でそれぞれ放電処理を行った後の被加工材の外観である。いずれの雰囲気でも窒化アルミニウムの生成が認められた。液体窒素では六方晶の窒化アルミニウムが生成された。また、大気中・窒素ガス中でも酸化物とともに六方晶の窒化物が生成されることを確認した。膜厚測定を行ったところ、放電中の被処理材の温度が高い方がより厚い膜が生成される傾向があった。ガスの動粘度や基材の熔融域等が影響していると考えられる。



図2 放電表面処理後の外観

5 mm

窒素を含む溶液を用いて窒化アルミニウムの生成が可能か調査した。液体窒素中で放電を行った場合は、AINの生成が可能である。一方、窒素マイクロバブル水、尿素水を用いた場合は、図3に示すように被加工材の除去が進行するだけで、窒化アルミニウムは得られなかった。発光分光計測において、液体窒素中での放電では、 $N_2^+$ の発光が確認できたが、液体窒素以外の溶液からは $N_2^+$ のような励起種は確認できなかった。窒素励起種の生成が窒化アルミニウムの生成に必要であることが分かった。

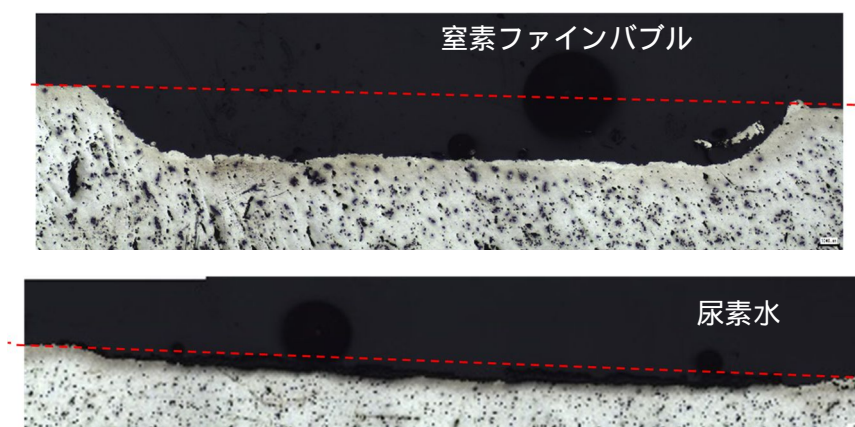


図3 窒素ファインバブルと尿素水で放電処理を行った後の断面組織

##### (2) 極性の影響

窒化アルミニウムの生成に及ぼす極性の影響について検討した。窒素ガス中、液体窒素中、大気中の各雰囲気中で処理を行った。いずれの雰囲気でも極の方に窒化アルミニウムが堆積し、+極の方は材料除去が行われた。極間に供給するエネルギーの配分が異なることが原因と考えられる。なお、液体窒素中および気中で放電を発生させた際の放電面直下における被処理材の温度を測定した。窒素ガス及び大気中での放電では放電開始直後に被処理材温度が大きく増加するが、液体窒素中ではほとんど温度が変化しなかった。放電時間の影響について調査した結果、-極では窒化物が堆積されるが、放電時間の増加とともに堆積厚さは単調には増加しなかった。放電により窒化アルミニウムが一旦堆積されるが、堆積された窒化アルミニウムに対して再度放電が行われるため、崩壊した可能性がある。なお、+極においては、時間の増加とともに電極が消耗する傾向が確認された。

##### (3) 皮膜の微細構造

図4はグラファイト電極とアルミニウム電極をそれぞれ用いて放電を行い、アルミニウム表面に形成した窒化アルミニウムである。グラファイト電極を用いたときは被加工材に対して垂直方向に伸長した柱状晶の窒化アルミニウムが生成されるのに対して、アルミニウム電極を用いた場合は、ポーラス状の窒化アルミニウムが生成された。グラファイト電極により生成した窒

化アルミニウムの硬さは 1000HV 以上であり、非常に高い硬さであった。これに対し、アルミニウム電極で生成した窒化アルミニウムの硬さは、ばらつきが非常に大きい数百 HV 程度であった。これら硬さの違いは緻密体か多孔質体の違いと考えられる。電極を変化させると得られる窒化アルミニウムの硬さも異なり、電極材質により傾斜構造化皮膜の形成ができる可能性があることが分かった。

なお、液体窒素、窒素ガスおよび大気中の各種雰囲気を得られた窒化アルミニウムの組織を観察したが、液体窒素と気体で得られる組織の明確な違いは認められなかった。加工温度が大きくなるため、何らかの違いがあると考えられる。Al 電極を用いて、大気中・窒素ガス中・液体窒素中で放電を発生させ、発光分光測定を行った。いずれの条件でも、Al の発光のみ確認され、N2+は認められなかった。Al の発光が強いためであり、処理雰囲気や温度でのプラズマ状態の違いを明らかにすることはできなかった。今回は、液体温度が皮膜構造やプラズマ窒化反応に及ぼす影響について、明確な関係を見出すことはできなかった。しかし、液体温度が大きく異なれば、窒化反応も変化する可能性があるため、今後より詳細な分析を行うことで、これらの違いについて検討する予定である。

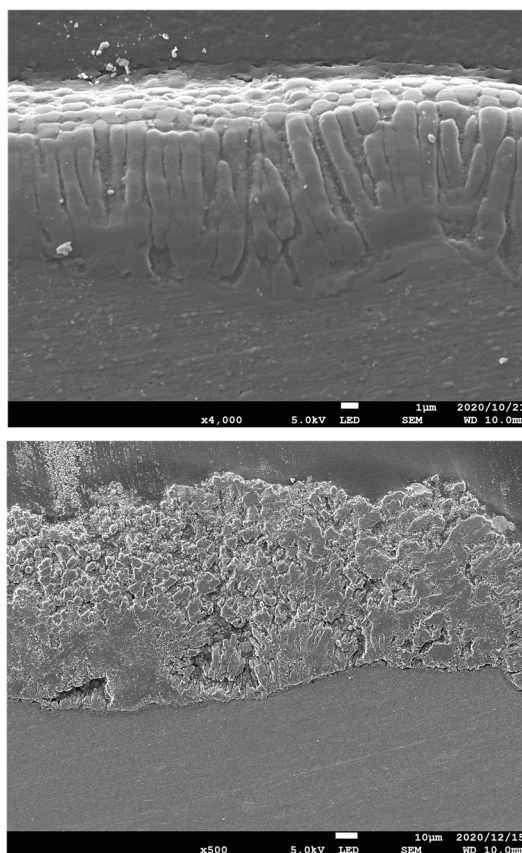


図4 グラファイトとアルミニウム電極をそれぞれ用いて生成した窒化アルミニウム皮膜

放電現象により N2+を生成させ、アルミニウムと反応させることで、短時間で容易に窒化アルミニウム皮膜の形成できる。使用する電極により窒化アルミニウムの構造を変化させることができ、皮膜の傾斜構造化の可能性を見出すことができた。この技術の実用のためには、最適放電条件など開発すべき要素は複数あるが、窒化アルミニウムの短時間生成法を提案することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 吉田昌史	4. 巻 474
2. 論文標題 アルミニウムの表面窒化技術の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 表面技術協会, ライトメタル部会誌	6. 最初と最後の頁 9-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 吉田 昌史、岡村 貴、山崎 誠志、市来 龍大、内海 能亜	4. 巻 60
2. 論文標題 液体窒素中放電による窒化アルミニウム皮膜の形成機構と硬さ評価	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 熱処理	6. 最初と最後の頁 89 ~ 94
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14940/netsushori.60.89	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉田昌史
2. 発表標題 液体窒素中放電による金属の表面窒化
3. 学会等名 令和3年電気学会全国大会
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
---------	---------