

機関番号：33803

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760594

研究課題名（和文） 微量合金元素制御による固相領域でのアルミニウムの超高速窒化法の開発

研究課題名（英文） Development of high speed nitriding process in solid phase with controlled micro alloying elements

研究代表者

吉田 昌史 (YOSHIDA MASASHI)

静岡理工科大学・理工学部・講師

研究者番号：40460612

研究成果の概要（和文）：アルミニウム表面に亀裂および剥離が生じない厚膜の窒化アルミニウム層の形成を可能とする窒化法を開発するとともに、窒化アルミニウムの形成に及ぼす合金元素の影響について検討した。この結果、アルミニウム中に含まれるシリコン元素および銅元素は窒化物の成長を抑制し、マグネシウム元素が窒化物の成長を促進させることを明らかにした。さらに、窒化物の成長は合金元素に影響を受けるだけでなく結晶組織にも大きく影響を受けることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：A novel method for the production of aluminum nitride is developed in this study. Aluminum nitride layers with high adhesion and high thick can be formed on aluminum surfaces using this method. The effect of alloying elements on the formation of aluminum nitride is also investigated. As the results, the growth of the nitride layer is obstructed by the copper and silicon in the alloying elements. The growth of the nitride layer is promoted by magnesium elements. Furthermore, the growth of the nitride layer also influences the microstructure as a grain boundary.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料・加工処理

キーワード：窒化アルミニウム、窒化、アルミニウム、マグネシウム、硬さ

1. 研究開始当初の背景

近年の工業技術の進歩によって、機械構造部品はより過酷な環境の中で用いられるようになってきている。これにともない、機械を構成する素材にはより高い性能、省資源化、省エネルギー化が求められている。このような社会的要求の中、様々な機械に Ti、Mg など

の軽金属の適用が試みられており、特にアルミニウム合金（以下、Al 合金）の需要は年を追って急増している。Al 合金は汎用性があるが、鉄鋼と比較すると硬度、降伏強度、特に耐摩耗性に劣る。Al 合金の適用範囲を広げるためには、耐摩耗性、加工性、耐食性、生産性等の複数の特性に優れた処理法を開発す

る必要がある。このような問題点を解決する手段として、熱処理による表面改質法が有望である。

Al 合金部材の耐摩耗性の向上方法として、Al 合金表面に高硬度および高熱伝導性を有している窒化アルミニウム層（以下、AlN 層）を生成させる表面硬化が最も有効である。製品形状を保ったままで熱処理を行う必要があることから、Al 合金の融点以下の温度で Al 合金基材を直接、窒化して、硬質な AlN 層を得ようとする試みは古くから行われている。最近ではイオン窒化が多く行われているが、得られる AlN 層の厚さは、処理時間が数時間で最大 170 μm である。イオン窒化で得られる AlN 層は、Al 基材と AlN 層の熱膨張率の差が大きいことから、Al 基材表面に形成した AlN 層の亀裂および剥離が生じ、高品位な AlN 層の形成までには至っていない。このため、Al 基材表面に亀裂および剥離を生じない厚膜な AlN 層の形成を可能とする窒化プロセスを構築することが求められている。

2. 研究の目的

本研究では、粉末活性化材を利用した Al 合金の新たな高速窒化法を開発するとともに、Al 合金の窒化メカニズムと AlN 層の成長に及ぼす合金元素の影響を解明する。

3. 研究の方法

図 1 に示す窒化装置の製作を行った。この装置は、窒化炉を回転運動させることができ、窒化炉外周にヒーターを設置している。炉内には Al₂O₃ 粉末と Mg 粉末を基材とともに投入することで、Al₂O₃ 粉末による機械的研磨作用と Mg 粉末による化学的作用を同時に行い、窒化反応を促進させることができる。基材には純 Al および実用 Al 合金である Al-Si-Mg 系合金、Al-Cu 系合金、Al-Mg 系合金を用いた。処理後の基材は光学顕微鏡による組織観察、X 線回折による構成相の同定、ピッカース硬さ試験による硬度の測定を行った。

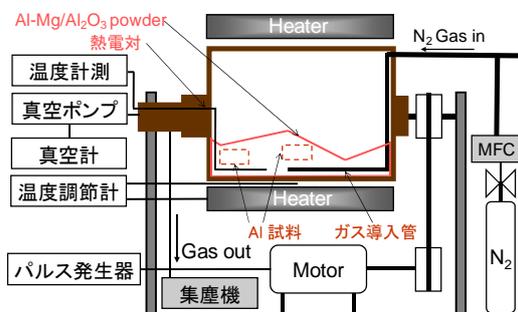


図 1 窒化処理装置

4. 研究成果

(1) 純 Al のガス窒化処理

Al 基材のガス窒化を行った後の光学顕微

鏡による断面組織観察結果の一例を図 2 に示す。窒化処理時間 5 時間、処理温度 630 $^{\circ}\text{C}$ 、窒素流量 1.5L/min、Al-50mass%Mg 粉末と Al₂O₃ 粉末の配合比 2.3% の条件で Al 基材表面に約 400 μm の改質層の形成に成功した。得られた改質層に亀裂や剥離がなく良好な密着性を有している。X 線回折法による構成相の分析結果から本窒化法により形成された改質層は Al と AlN の複合組織であった。また、改質層表層のピッカース硬さは、約 450Hv であった。AlN の硬さは 1200~1400Hv であり、本窒化法で得られた AlN はそれよりも低い。本窒化法で得られた改質層が残留 Al を含んでいることが主な原因となり、硬さが

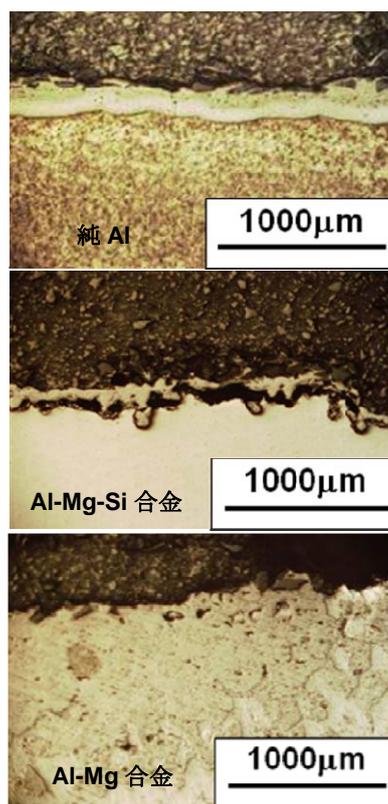


図 2 断面組織観察結果

低下したものである。硬さが不足する場合は、ガス窒化後などにイオン窒化などをおこなうことで厚膜かつ高硬度な表面を得ることが可能である。

(2) 合金元素の影響

Al-Mg-Si 合金 (A6061)、Al-Mg 合金 (A5056)、Al-Cu 合金 (A2024) の実用 Al 合金の窒化処理を行った。図 3 にガス窒化後の純 Al、Al-Mg 合金および Al-Mg-Si 合金の光学顕微鏡による断面組織観察結果の一例を示す。ガス窒化後の断面組織観察結果から、いずれの基材も表層に改質層が形成されていることが確認できる。各基材で形成された AlN の厚さを比較すると、Al-Mg 合金の AlN 層の膜厚が最も厚く、Al-Mg-Si 合金が最も薄く、基材中に

含まれる合金元素が AlN 層の形成に大きく影響を与えている。Al-7mass%Si 合金に対して同一条件でガス窒化を行ったが、AlN の形成が認められなかった。これらの結果から、基材中に含まれる Si 元素は AlN の形成を阻害し、Mg 元素は AlN の形成を促進する元素であると考えられる。Al-Mg-Si 合金で窒化物が形成されたことについては、AlN の促進元素である Mg 元素が Si 元素による窒化物の阻害化を抑制したことが主な原因と考えられる。なお、いずれの条件においても Al-Cu 合金には窒化層が形成されなかった。このことから、Cu 元素は窒化物の形成を阻害する元素であると考えられる。

Al 基材中の合金元素が AlN の形成に与える影響を詳細に検討するため、Al-50mass%Mg 粉末と Al 粉末の混合粉末、Al-50mass%Mg 粉末と Al-12mass%Si 粉末の混合粉末を窒化した。窒化条件は、処理温度を 540℃、処理時間を 30 分間とした。窒化後の各粉末に対して X 線回折で反応生成物の相同定を行った。図 4 に X 線回折の測定結果を示す。Al-50mass%Mg 粉末と Al 粉末の混合粉末の窒化後の X 線の測定結果では、AlN のピークが確認できるものの、それ以外の特徴的なピークが認められなかった。Al 粉末のみの窒化では AlN を検出することができなかったことから、Mg が AlN の形成を促進させていることは明らかである。Al-50mass%Mg 粉末と Al-12mass%Si 粉末の混合粉末の結果に着目する。AlN のピークが認められるとともに、合金元素である Mg および Si 以外の Mg₂Si が検出された。

これらの結果を一見すると、Al-50 mass%Mg 合金粉末は約 460℃で熔融した後、Mg は Al-Si の Si と反応することで Mg₂Si を生成する。そして、Al-Si の Al が N₂ と反応して AlN になったものと考えられる。以上の結果から、Al-Mg 合金中の Mg が窒化を阻害する Si と化合することにより、Si が無害化され AlN の形成が可能となったものと考えられる。Si が

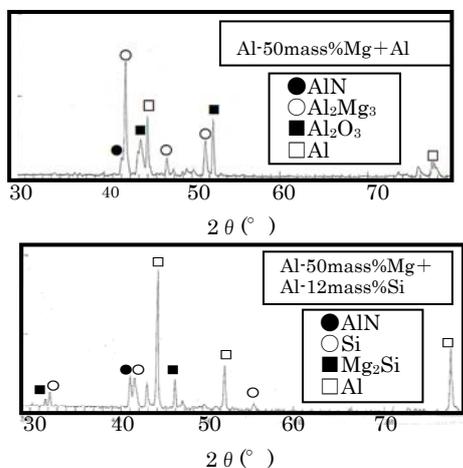


図3 粉末を窒化した後の X 線回折結果

Mg と化合し Mg₂Si になる時間が必要となることから、純 Al および Al-Mg 合金よりも AlN の膜厚が薄かったものと考えられる。なお、Al-Cu 粉末のガス窒化を行ったものの AlN は形成されず、Cu が窒化物の形成を阻害する理由については不明のままであるものの、AlN の形成を阻害する元素であると思われる。

(3) Mg 粉末種の影響

Al-50mass%Mg 粉末、Mg 粉末、Mg 切屑を用いて窒化物形成に及ぼす Mg 粉末種の影響を検討するため、各粉末の配合比で純 Al の窒化処理を実施した。AlN の膜厚と各粉末の配合比の関係についてまとめたものを図 4 に示す。窒化物の成長は Mg 切屑を用いたときに最も低く、Al-50mass%Mg 粉末を用いたときに最も高い。Mg 粉末、Mg 切屑に対して、Al-50mass%Mg 粉末は窒化処理中に溶解するとともに溶解後に発熱反応が生じ、窒化物の成長が最も高くなったと考えられる。Mg 粉末の融点は 650℃であるのに対して Al-Mg 粉末の 460℃である。本窒化処理では 600℃の処理温度であることから、Al-Mg 粉末は窒化中に溶解していると考えられる。Al-Mg 粉末と Mg 粉末の融点の違いが AlN 膜の成長に何らかの影響を与えていることが推測される。また、Mg 切屑を用いた場合は、Al-Mg 粉末および Mg 粉末に比べて AlN の膜厚は非常に薄いものの AlN 層の表面には炉内に充填した Al₂O₃ 粉末の付着がほとんどなく良好な表面が得られた。このことから、AlN 層の成長と処理後の表面状態は Mg 粉末の組成と大きさなどの形状に大きく影響を受けるものと考えられる。これらの結果から、Mg 粉末形状により改質層の厚さと表面状態を制御することが可能と思われる。

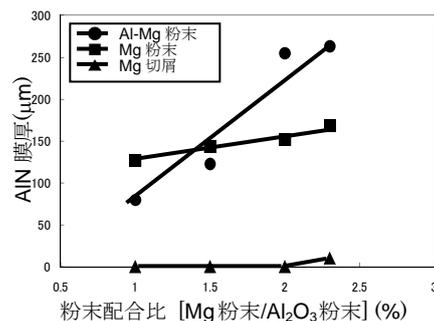


図4 AlN 膜厚と粉末配合比の関係

(4) Mg 元素の影響

Al-Mg 合金 (A5056) に窒化処理を行い、膜厚と処理時間の関係を調査し、純 Al の結果と比較したものを図 5 に示す。Al-Mg 合金、純 Al と AlN は約 2.5 時間で形成し始める。また、窒化層が形成された後は処理時間に対して直線的に膜厚が増加する。単位時間当たりの AlN 膜厚の成長は、Al-Mg 合金で約

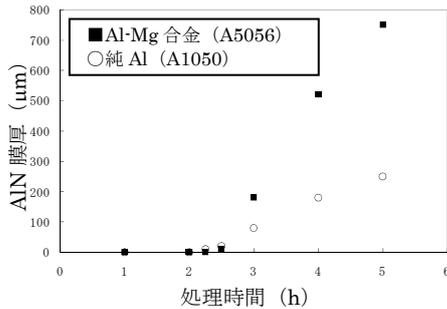


図 5 AlN 層の形成と成長に及ぼす Mg 元素の影響

290 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、純 Al で約 90 $\mu\text{m}/\text{h}$ であり、Al-Mg 合金の方が純 Al よりも窒化層の成長が約 3 倍も高く、基材内の Mg 元素が AlN の成長を促進させていることが明らかである。

(5) 結晶組織の影響

AlN の成長に及ぼす結晶組織の影響について検討した。圧延後の Al-Mg 合金板および圧延後に焼鈍した Al-Mg 合金板を準備し、ガス窒化を行った。光学顕微鏡による断面組織観察を行った結果を図 6 に示す。基材が繊維状の組織を有する場合は繊維方向に沿って窒化物が形成、基材が粒状の組織を有する場合は粒状の窒化物が形成され、結晶組織により窒化物の成長形態が大きく異なることが明らかとなった。短回路拡散経路である結晶粒界に沿って窒素が拡散するため、窒化物の成

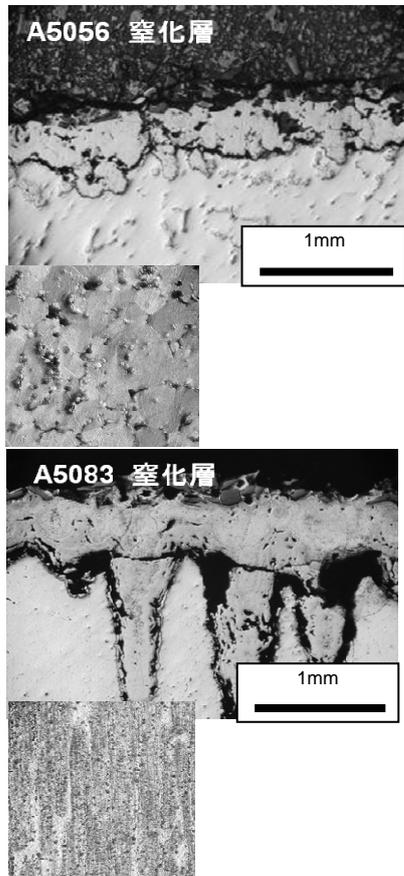


図 6 基材組織と窒化物の成長の関係

長が結晶粒界に影響を受けたものと考えられる。なお、AlN の成長が結晶組織に影響するのは Al-Mg 合金のみで、その他の Al 合金ではこのような特徴的な AlN の成長は観察されなかった。このことから、本ガス窒化処理法における窒化物の形成および成長は Mg 元素および結晶組織に大きく影響を受けるものと考えられる。

Al の表面に厚膜の AlN 膜を形成するために、活性化粉末を利用したガス窒化装置を製作し、AlN 膜の高速形成を可能とした。純 Al の表面に数時間で数 100 μm の厚膜の AlN の形成が可能となり、得られた AlN 層は Al と AlN の複合組織であった。合金元素の影響について検討した結果、Si 元素と Cu 元素は窒化物の成長を抑制させる元素であり、Mg 元素は窒化物の成長を促進させる元素である。Mg 元素と Si 元素が化合することにより、Si 元素を無害化することで AlN の形成が可能となる。また、Mg 粉末の組成、サイズにより AlN 層の成長と処理後の表面状態に影響を受ける。Al-Mg 合金 (A5056) と純 Al (A1050) とでは、単位時間当たりの AlN 膜の厚さは約 3 倍も Al-Mg 合金の方が高い。さらに、AlN 膜の成長は基材内の合金元素と合金元素濃度だけでなく、基材の結晶組織にも大きく影響を受ける。基材内の合金元素および結晶組織を制御することで、AlN の形成および成長を制御することが可能と考えられ、所望の要求特性を満たす耐摩耗部材の製作が実現できると思われる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① M. Yoshida, M. Okumiya, R. Ichiki, W. Khalifa, C. Tekmen, Y. Tsunekawa, K. Tanaka, Mechanical Properties of Aluminum Nitride Layer Formed by Duplex Coating of Barrel Nitriding and Plasma Nitriding, Plasma Processes and Polymers, Vol. 6, 2009, 310-313. (査読有り)

② M. Okumiya, M. Yoshida, R. Ichiki, C. Tekmen, W. Khalifa, Y. Tsunekawa, K. Tanaka, Surface Modification of Aluminum Using a Combined Technique of Barrel Nitriding and Plasma Nitriding, Vol. 6, 2009, 287-290. (査読有り)

③ M. Yoshida, M. Okumiya, R. Ichiki, C. Tekmen, W. Khalifa, Y. Tsunekawa, T. Hara, A Novel Method for the Production of AlN Film with High Adhesion on Al Substrate,

journal of Plasma Fusion Research Series,
Vol. 8, 2009, 1408-1411. (査読有り)

〔学会発表〕(計6件)

① 吉田昌史, 奥宮正洋, 内海能亜, 恒川好樹, ガス窒化処理によるアルミニウム合金の窒化皮膜形成に及ぼす合金元素の影響, 第18回機械材料・材料加工技術講演会, CD-ROM 3 page.

(2010年11月27日-28日, 東京大学)

② M. Yoshida, Surface Modification of Aluminum Using a Gas Nitriding, 2010 Academic Forum between China Jiliang University and Shizuoka Institute of Science & Technology, 23-27.

(2010.10.9, China Jiling University, China)

③ M. Yoshida, M. Okumiya, Y. Tsunekawa, Influence of Magnesium on Formation and Growth of Nitride Layer on Aluminum Substrate, The 12th International Conference on Aluminum Alloys, 1856-1861.

(2010.9.5-9, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan)

④ 吉田昌史, 奥宮正洋, 恒川好樹, 回転式バレル槽によるアルミニウムの表面窒化, 2009年度精密工学会中国四国支部学術講演会, 31-32.

(2009.11.20-21, 山口県, 山口産業技術センター)

⑤ M. Yoshida, M. Okumiya, R. Ichiki, T. Hara, Y. Tsunekawa, Influence of Process Parameters on Aluminum Nitriding by Electron Beam Excited Plasma, International Conference on Plasma Surface Engineering, 183.

(2009.9.20-25, BEXCO Convention Center, Busan, Korea)

⑥ M. Okumiya, M. Yoshida, Y. Tsunekawa, C. Tekmen, W. Khalifa, M. Tajima, Surface Modification of Aluminum Alloy Using a Barrel Nitriding, Fourth International Conference on Advance and Trends in Engineering Materials and their Applications, 35-40.

(2009.9.1-4, Fairmont Hotel Vier Jahreszeiten, Hamburg, Germany)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田昌史 (MASASHI YOSHIDA)

静岡理科大学・理工学部・講師

研究者番号: 40460612