

回転バレル窒化によるアルミニウム表面への硬質皮膜の形成

大同大学 ○松岡崇真, 大同大学 ◎吉田昌史, 豊田工業大学 奥宮正洋

アルミニウムは硬度や耐摩耗性に劣ることから、表面に硬質皮膜を形成する必要がある。しかし、材料表面には自然酸化皮膜が存在しているため、硬質皮膜の形成は困難とされている。そこで本研究では、アルミニウム表面へ硬質皮膜を形成するために、回転バレル窒化装置を製作した。この装置を用いて、硬質皮膜の形成条件と良好な皮膜表面状態が得られる処理条件について検討を行った。

1. 研究背景

軽量構造用材料としてアルミニウム(Al)が注目されている。しかし、Alは鋼に比べて硬度・耐摩耗性が低いため、摺動部品への適用は困難である。このため、表面に高硬度・高熱伝導性を有している窒化アルミニウム(AIN)を生成させることで、Alの耐摩耗性を向上させることが可能となると思われる。Al基材表面へのAIN膜の形成を困難にしているのは、Alは酸素との親和力が窒素との親和力より大きいため、雰囲気中の僅かに存在する酸素や水蒸気などの酸化性ガスによって酸化が優先的に進み、窒化が阻害されることである。これまでに、イオン窒化、CVD、PVDなど様々な方法でAl基材表面へのAIN膜の形成が試みられているが¹⁻³⁾、形成されるAIN膜の厚さはせいぜい数 μm から10 μm 程度であり、厚膜化が困難である。

我々はこれまでに、Al表面へのAIN膜生成法として、回転式バレルによるガス窒化法を提案してきた⁴⁾。この窒化法は、充填粉末と還元粉末を基材とともに炉内に投入し、窒化炉を揺動させながら窒化を行う方法である。充填粉末による機械的作用と還元性粉末による化学的作用を同時に利用し、Al基材表面の酸化皮膜を除去しながら、Al基材表面への窒素の侵入を可能とする。これにより、Al表面に数100 μm ものAIN膜の形成を可能としてきた。しかしながら、本方法でのAIN膜の形成と成長は、炉内における基材と粉末の相対運動に基づくため、皮膜形成の再現性や皮膜厚さ制御が極めて困難であった。このため、本方法における窒化機構については不明な点が多い。また、充填粉末が基材表層に付着し、窒化後の表面状態が悪化することから、耐摩耗部品への適用が困難となるという問題もあった。

2. 研究目的

本研究では、再現性良くAIN皮膜を得るために、炉が一方向に連続回転できる窒化装置を製作した。この装置を用いて、Al表面へのAIN皮膜の生成を試みた。また、AIN膜形成に及ぼす処理条件の影響について検討した。

3. 実験方法

3.1 実験装置

図1に製作した窒化装置の概略を示す。装置は窒化炉、ヒーター、温度調節器、マスフローコントローラ、ロータリーポンプ、モーターで構成されている。窒化炉内はロータリーポンプで10Pa以下まで減圧ができ、窒素ガス雰囲気中で加熱しながらモーターで一方向に連続回転させることができる。窒化炉はステンレス鋼(SUS304)で作製しており、温度制御を容易にするため、炉の周囲には断熱材を設置した。ヒーターの温度はk熱電対で測定し、温度調節器でヒーターを所定の温度まで加熱できる。炉内の温度もk熱電対で測定できるようにし、窒化温度は炉内温度で管理した。なお、窒化炉内には図2に示すような八角形槽を設置し、この八角形槽の中に被処理材を投入した。八角形槽の両側にはリフレクターを設置し、八角形槽内の温度が一定となるようにした。

3.2 処理条件

ロータリーポンプで窒化炉内を真空引きした後、流量1.0 L/minで窒素を炉内に導入した。なお、本実験では純度99.9995 vol.%の高純

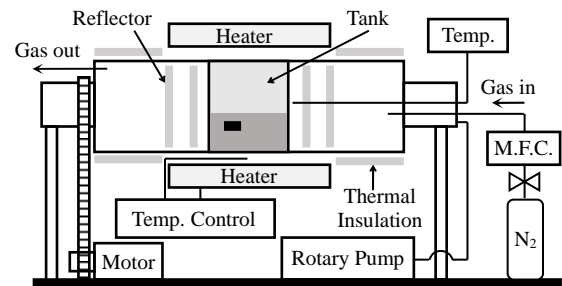


Fig. 1 実験装置

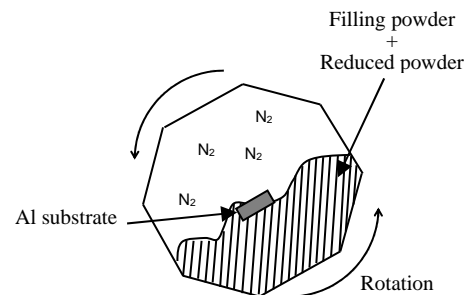


Fig. 2 八角形槽

度窒素ガスを使用した。窒化炉内を窒素雰囲気とした後、窒化炉をモーターで回転させつつ、580℃まで加熱した。所定の温度まで到達した後、5時間窒化を行った。処理後は窒素の導入と窒化炉の回転運動を止め、室温まで炉冷した。基材には20 mm×20 mm×5 mmの純Al(JIS-A1050)を用い、#1000のエメリー紙で表面研磨した後、八角形槽内に投入した。基材とともに投入した充填粉末と還元粉末は表1に示す。また、還元粉末と充填粉末の混合率は2.3%とした。

Table 1 充填粉末と還元粉末

	粉末の種類	平均粒径・粒度
充填粉末	Al ₂ O ₃	#180
	C	5 μm
還元粉末	Mg	180 μm
	Al-50 mass% Mg	+200 mesh

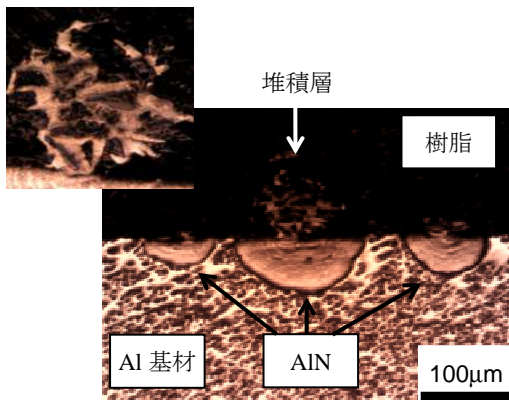
4. 実験結果および考察

4.1 Al₂O₃粉末とMg粉末の混合粉末での処理

図3にAl₂O₃とMgの混合粉末300gを用いて処理温度580℃で処理を行った後の断面組織観察結果を示している。最表層には半円状

の Al とは異なるものが生成された。これまでの結果から、この半円状物質は AlN であることがわかっている。また、AlN の直上には堆積層が生成されており、この層は AlN と Al_2O_3 粉末の複合材である。なお、堆積層の存在により表面状態は大幅に悪化した。

堆積層 拡大図

Fig. 3 Al_2O_3 と Mg の混合粉末で処理した後の断面組織

4. 2 C 粉末と Mg 粉末の混合粉末での処理

Al_2O_3 と Mg の混合粉末を用いた場合では、AlN を形成できるが、堆積層の形成により表面粗さは悪化してしまう。平滑な堆積層を得るために、C と Mg の混合粉末 (50 g) を用いて $580^\circ C$ で窒化を行った。表面に窒化層は確認できず、基材表面層は溶融してしまった。断面表面層を詳細に観察すると、表面から内部方向に針状組織が確認できた。そこで、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) でこの組織を分析したところ、鉄化合物であることがわかった。処理温度は $580^\circ C$ であり、純 Al の融点 $660^\circ C$ よりも低い。しかし、処理中に Mg が基材表面層に侵入し表面層の融点が低下する。このため、基材表面層が溶融するとともに基材が炉壁と接触することで鉄が侵入し、窒化物の形成を抑制したものと考えられる。

4. 3 C 粉末と Al-Mg 粉末の混合粉末での処理

C と Mg の混合粉末 (25 g) では Al 表面への Mg の侵入が多い。そこで、Mg の拡散を抑制するために Al-50 mass% Mg 粉末を用いた。図 4 に $580^\circ C$ で処理を行った後の断面組織観察結果を示す。基材表面層には微粒子が混在する皮膜が形成された。この皮膜に対して、X 線回折を行ったところ、AlN であることが分かった。また、EDS 分析結果から微粒子は炭素であることが判明した。なお、形成された AlN 層の硬さは $150\sim 350$ HV であった。

図 5 は窒化処理前の試料、 Al_2O_3 と Mg の混合粉末および、C と Al-Mg の混合粉末を用いて処理を行った後の試料外観を示している。C と Al-Mg の混合粉末で窒化処理したものは、未処理のものより表面粗さが悪化した。が、 Al_2O_3 と Mg の混合粉末で処理を行ったものよりも良好な表面状態が得られた。

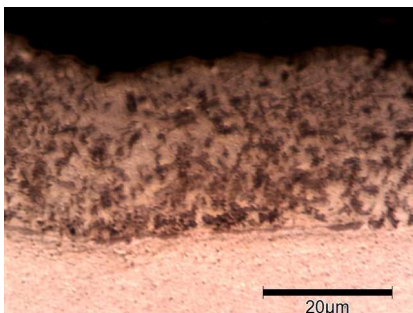
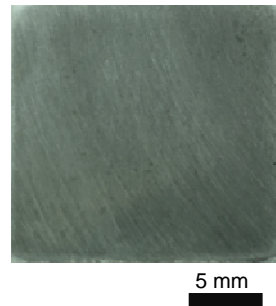
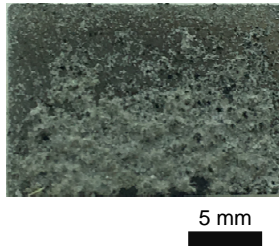


Fig. 4 C と Mg の混合粉末で処理した後の断面組織

処理前

 Al_2O_3 + Mg 混合粉末

C + Al-50mass%Mg 混合粉末

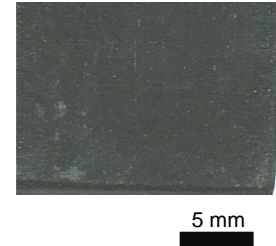


Fig. 5 各種混合粉末で処理した後の基材の外観

5. 結論

回転パレル窒化装置を製作し、硬質皮膜の形成条件と良好な皮膜表面状態が得られる処理条件について検討を行った。

- 1) Al_2O_3 と Mg の混合粉末を用いて窒化を行った場合は、窒化物の直上に堆積層が形成され、表面状態が悪化した。
- 2) Al 表面への Mg の侵入量を制御することで、窒化層を形成できる。
- 3) C 粉末と Al-50 mass% Mg 粉末を用いて窒化を行った結果、C 粉末が分散した AlN 複合皮膜が形成された。形成された皮膜の硬さは $150\sim 350$ HV であった。
- 4) C 粉末と Al-50 mass% Mg 粉末を用いて窒化を行うことで、良好な表面状態を得ることができる。

なお、本稿の内容のうち、登壇者は、3.1 以降の実験装置の設計・製作、実験の実施および実験結果の部分を担当した。

参考文献

- 1) M. Moradshahi, T. Tavakoli, S. Amiri, Sh. Shayeganmehr: Plasma nitriding of Al alloys by DC discharge, *Surface & Coating Technology*, **201** (2006) 567.
- 2) J. Acosta, A. Rojo, O. Salas, J. Oseguera: Process monitoring during AlN deposition by reactive magnetron sputtering, *Surface & Coating Technology*, **201** (2007) 7992.
- 3) P. Vissutipitukul, T. Aizawa: Wear of plasma-nitrided aluminum alloys, *Wear* **259** (2005) 482.
- 4) M. Okumiya, H. Ikeda, and Y. Tsunekawa: Study on Nitriding Mechanism for Aluminum Using Barrel Nitriding, *Solid State Phenomena*, **118**, (2006) 137.
- 5) M. Yoshida, M. Okumiya, R. Ichiki, W. Khalifa, C. Tekmen, Y. Tsunekawa, and K. Tanaka: Mechanical Properties of Aluminum Nitride Layer Formed by Duplex Coating of Barrel Nitriding and Plasma Nitriding, *Plasma Processes and Polymers*, **6** (2009) 310.
- 6) T.Zhou, M.Yoshida, M.Okumiya, N.Utsumi, Y.Tsunekawa: Surface Modification of Aluminum Alloys Using a Rotary Barrel Tank, *Key Engineering Materials*, **523-524**(2012) 1080.