研究報告 研究報告 Studies on Ion Nitriding of Aluminum and Its Alloys

Hideo Tachikawa

太刀川英男

要 旨

窒素ガス雰囲気でのグロー放電下でアルミニウムと その合金の窒化処理を行うイオン窒化法について検討 した。窒化処理の前に,窒素または酸素ガスを若干含 むアルゴンガスによりプレスパッタリングを行うこと により,400~500 の温度域でアルミニウムの窒化が 可能となった。アルミニウムのイオン窒化は,窒化反 応とそれにより形成された窒化層の窒素イオンによる スパッタリングとが同時に進行する複合現象であり, 前者は温度依存性が,後者は放電電圧または窒素ガス 圧力依存性が強かった。層の成長は合金元素によって 影響を受け,マグネシウム,シリコンは層の成長速度 を高め,チタン,バナジウム,マンガン,鉄,ニッケ ルは層と母材との密着性を高めた。得られた窒化層の 硬さはアルミニウム合金の種類により若干異なるが H_v1000~1600 あり,TiN並の優れた耐摩耗性を示し た。また,HCI水溶液に対しては溶解することなく良 好な耐食性を示した。

Abstract

Studies were made on low temperature ion nitriding of aluminum and its alloys by dc glow discharge in nitrogen atmosphere. Aluminum-nitride layers were formed on the surfaces of aluminum and its alloys even at temperatures as low as 450 as a result of argon sputtering prior to nitriding. In this ion nitriding process, not only formation of nitride layers but also sputtering of the formed nitride layers due to nitrogen ion bombardment proceeded simultaneously. The growth rate of the layers strongly depends on nitriding temperature and alloy elements. The sputtering rate depends on nitrogen pressure and glow discharge voltage. Magnesium and silicon in alloys increase the growth rate and titanium, vanadium, manganese, iron and nickel in alloys bring about strong adhesion between the layer and the substrate. Microvickers hardness of the layers ranged from $H_V 1000$ to $H_V 1600$, depending on the kind of alloys. The formed layers showed excellent resistance to wear compared with those of commercially available surface treating such as anodic oxidation, plasma sprays and electrodeposition.

The nitriding provides improved corrosion resistance in 1N-HCl. The nitriding treatment can be operated with the apparatus which is similar to a conventional type for ion nitriding of steels.

キーワード

アルミニウム合金,イオン窒化,表面処理,表面硬化,耐摩耗,耐焼付,軽量化,軽合金

1.はじめに

自動車工業におけるアルミニウムの使用は,エネル ギー危機を契機とした軽量化対策の進展に伴って年々 増加する傾向にあり,今後も自動車部品から金型類に 至るまで広い範囲での使用が考えられている¹⁻⁴。

アルミニウムは周知のように鋼などに比べて硬さが 低く,しかも活性である⁵⁾ことから,そのまま摺動部 品などに使用した場合,耐摩耗性や耐焼付性に劣る。 こうした点を改善するため,従来から耐摩耗性合金や 種々の表面処理法が開発されて来た。

耐摩耗性合金については合金の組成や組織を制御し たAl-Sn合金^{6,7)}や高Si合金⁸⁻¹¹⁾あるいは繊維強化複 合材料(FRM)¹²⁻¹⁷⁾などの開発が挙げられる。しか し,これらの材料は性能がかならずしも十分でないこ とや鋳造¹⁸⁾,切削加工¹⁹⁻²²⁾など製造上に難点があ ることから使用範囲が限られていた。

一方,表面処理については,めっき,溶射,陽極酸 化など従来から種々の処理法²³⁻²⁷⁾が検討されて来た が,これらの方法で得られる処理層は,硬さが低く密 着性や面性状等に問題があり,かならずしも必要な性 能を発揮しないことがある。そのため,最近ではより 高性能な表面改質技術への要望が高まって来た。

鉄鋼の分野では,CVD法²⁸⁾やPVD法^{29,30)}により 炭化物,窒化物,酸化物などを被覆するセラミックコ ーティング技術がハイパフォーマンスな表面処理とし て実用されている。これらの被覆層は極めて硬く,化 学的にも安定であり,従来のめっきや浸炭などにない 性能を発揮するなどの成功を収めている。アルミニウ ム合金についてもこれらの方法を適用しようと試みら れたが,成功した例は少ない。その理由として,アル ミニウム合金の融点が低いため処理温度をあまり高く できず,その結果として高い層成長速度が得られない ことや層の密着性の不足などが挙げられる。

こうした被覆法によらず,アルミニウムの融点以下 の低温でアルミニウム母材を直接,酸化あるいは窒化 して,硬質な酸化アルミニウム層³¹⁾や窒化アルミニ ウム層^{32,33)}を得ようとする試みは古くから行われて 来た。しかし,アルミニウムの酸化³⁴⁻³⁸⁾によって得 られる酸化膜は極めて緻密であるため成長速度は非常 に低く,1µm以上の層厚さを得るのは難しい。一方, アルミニウムの窒化に関しても古くから研究³⁹⁻⁴³⁾が 行われているが,アルミニウムの融点(660))以下の温度で窒化した例は少ない44)。

一方,最近では,イオン注入法45~47)やプラズマ窒 化(イオン窒化)法48,49)といったイオンやプラズマ を利用する表面処理法が注目されており,アルミニウ ムの窒化に関してもこれらを用いた研究が報告されて いる。窒素イオンを利用した窒化法として知られてい るイオン窒化法は量産性が高い上,直流電源あるいは 高周波電源を用いた比較的簡単な装置で処理が可能な ため鋼などの窒化に広く使われている。この方法によ れば,鋼はもとよりチタン^{50~53)},ジルコニウム⁵⁴⁾, シリコン⁵⁵などの窒化が可能であることが報告され ている。しかし,アルミニウムについては超高真空装 置を用いて100Åほどの薄い窒化アルミニウム膜を形 成した上村の報告49)を見るぐらいで,通常,市販さ れている10-5 Torr台の到達真空度のイオン窒化装置で は酸化が優先するためかアルミニウムの窒化は出来な いと言われて来たい。

上記のアルミニウムの窒化に関する従来の研究結果 から,低温でのアルミニウムの窒化を困難にしている のは,アルミニウムの酸素に対する反応性が窒素に対 するそれより高いため⁵⁾,アルミニウム表面にすでに 存在する緻密な自然酸化膜や,雰囲気中にわずかに存 在する酸素や水分など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,アルミニウムの窒化 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と思われる。その ため,筆者らは,自然酸化膜を除去してアルミニウム の表面を活性化する手段として窒化処理前のプレスパ ッタリングに,また窒化雰囲気の活性化方法としては 窒素ガスのプラズマ化にそれぞれ注目し,これらを合 わせ活用することでアルミニウムの窒化の可能性を検 討した。

本報告では,アルミニウムのイオン窒化を可能にし たプレスパッタリングの効果,生成された窒化層の成 長挙動および性質について述べる。

2.装置およびプロセス

窒化処理に用いる装置はFig.1に示すように直流タ イプのイオン窒化装置で,通常,鋼用に使用されてい るものと同じである。ただし,アルミニウムは鋼など に比べ酸素との親和力が大きいので⁵⁾,酸化によって 窒化反応が妨げられないよう装置内への大気からのリ ーク量は出来るだけ低く (10[→]Torr・L・sec[→]以下) 押さ える必要がある。

処理工程は,排気,プレスパッタリングおよび窒化 処理からなっている。アルミニウム合金製の試料を炉 内の陰極台(アルミニウム製)にセットした後,炉内 を10⁻⁵Torrまで排気する。その後,アルミニウム表面 の活性化のため,通常は100ppm程度の微量の窒素ガ スを含むアルゴンガスを炉内に導入し,圧力1Torr以 下,放電電圧数100Vで数10分~1時間程プレスパッタ リングを行う。プレスパッタリングによる表面活性化 の後,雰囲気ガスを窒素に切り換えて窒素グロー放電 下で窒化処理を行う。窒化は合金により若干異なるが 通常400~500 の温度範囲で行われる。この温度範囲 はアルミニウム合金の溶体化温度域に相当しているた め,適性な冷却を行えば窒化処理と同時に溶体化処理 が可能となる。

3. プレスパッタリングの効果

窒化処理前にアルミニウム表面を活性化するため, 通常の電解研磨や化学研磨などの方法を種々検討した が,こうした方法では表面の活性化は得られず窒化処 理はできなかった。これは,先にも触れたように,ア ルミニウムは酸化されやすく洗浄工程や試料を窒化装 置にセットするまでに表面が酸化されてしまうためと 考えられる。そこで,窒化装置の中で表面の活性化を 行う放電洗浄(プレスパッタリング)を取り上げ,そ の際の用いるガスの種類や放電条件と表面の活性化に



Fig.1 Equipment for nitriding.

ついて検討を行った。その結果,Fig.2に示すように アルゴンガスを用いてプレスパッタリングを行うとア ルミニウム表面が活性化され,400 以上の温度でアル ミニウムが窒化されることが分かった。なお,アルゴ ンガスによりプレスパッタリングを行うと試料表面は およそ0.2mg・cm⁻²・h⁻¹の速さで削られて重量減少を 示すが,水素ガスや窒素ガスによるプレスパッタリン グでは試料の重量減少を示すような変化はなかった。

Fig.3に,酸素または窒素ガスを少量添加したアル ゴンガスによりプレスパッタリングを行った(0.7Torr, 600V,1h)後,同一条件(3.8Torr,500,5h)で窒



Fig.2 Weight gain of specimen nitrided for 2h after presputtering in hydrogen, nitrogen and argon as a function of nitriding temperature.



Fig.3 Influence of a small amount of O_2 or N_2 in Ar presputtering atmosphere on enhancement of nitriding.

51

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 27 No. 4 (1992.12)

化処理を行った時の試料の重量増加量とアルゴンガス 中の酸素または窒素ガス量との関係を示す。100ppm 程度の酸素および窒素ガスを含むアルゴンガスにより プレスパッタリングされた試料は,その後の窒化反応 による重量増加が最も大きかった。プレスパッタリン グ後の試料表面のオージェによる元素分析(AES)の 結果,プレスパッタリングガス中の酸素や窒素ガスの 混合割合が増すほど試料表面は酸化あるいは窒化され ることが確認されている。したがって,100ppm付近 の濃度で窒化反応が最も顕著となった理由を表面の清 浄化により説明することはできない。Fig.4に, Fig.3 の代表的な条件でプレスパッタリングした時の試料の 表面状態を示す。窒化による重量増加が最大値を示し たプレスパッタリング条件では, 試料表面に微細な突 起が高い密度で形成されており粗面化が最も進んだ状 態となっていた。

これらのことから,窒化反応に対するプレスパッタ リングの活性化効果には,試料表面の清浄化というよ りも粗面化が重要な役割をもっていることが明らかと なった。なお,この粗面化された表面がなぜ活性化さ



 $(N_2, O_2 < 1ppm)$







Ar + 2035ppm N_2





Ar + 1033ppm O₂

Fig.4 Scanning electron micrographs of the surfaces sputtered at 600V for 1h in 0.7Torr Ar containing various amounts of O_2 or N_2 .

れるのかについての詳細は不明である。しかし,こう した微細な突起の形成は表面積を著しく増大させ実質 的な反応面積の拡大につながること,また微細な突起 が生成され,アルミニウム表面への窒素イオン衝撃の 入射角が変化することでイオン衝撃効果が高まること が予想され,これらの変化が表面の活性化につながっ たものと推定される。

4.窒化層の成長挙動

層の成長挙動はイオン窒化の際の雰囲気,温度およ び放電条件により影響される。Fig.5に純アルミニウ ム(JIS 1050)を窒素ガス圧力を変えて窒化したとき の試料の断面組織を示す。図にはプレスパッタリング 直後の断面組織を示す。図にはプレスパッタリング 直後の断面組織も示した。窒素ガス圧力が異なると窒 化層の成長の様子がかなり違ってくる。圧力が低い と,プレスパッタリングの時に生じた突起の先端部に は層の成長は見られず,突起と突起の間の比較的平坦 な箇所(谷の部分と呼ぶ)で層が成長した。また,窒 化が進むと谷の部分が埋まり表面はやや平坦になる傾 向がみられた。一方,圧力が高いと,層はプレスパッ タリング時の突起や谷の形状に沿って成長し,突起も そのまま窒化層に覆われ丸く成長していく様子がみら れた。

Fig.6およびFig.7に,それぞれ窒素ガス圧力および 窒化処理温度が異なるもとでの処理時間に対する試料 の重量変化と窒化層の厚さの関係を示す。重量変化お よび層厚さいずれも処理時間に対しほぼ直線的な関係



Fig.5 Micrographs of cross section of the specimens
(a) as presputtered by Ar and nitrided at 500 for (b)
2h in 1.4TorrN₂, (c) 5h in 1.4TorrN₂, (d) 2h in
3.8TorrN₂, and (e) 5h in 3.8TorrN₂.

を示した。また,窒素ガス圧力が高い方が試料の重量 増加速度は大きく,層成長速度はむしろ小さかった。 また,興味深いことに圧力が低く,温度も400 と低 い場合には試料表面には層の成長が見られるにもかか わらずむしろ試料の重量は減少した。このことはイオ ン窒化の過程において単に重量増加となる窒化反応だ けでなく,重量減少を引き起こす現象が同時に進行し ていることを示唆している。重量減少の原因として は,形成された窒化層の窒素イオンによるスパッタリ ング現象があげられる。通常,直流グロー放電による



Fig.6 Relationship between weight change of specimen before and after nitriding and nitriding time under various nitriding temperatures and N₂ pressures.



Fig.7 Relationship between thickness of nitride layer and nitriding time under various nitriding temperatures and N₂ pressures.

陰極物質のスパッタ速度(W_S)は経験的に次式に従う ⁵⁷。

$$W_{\rm S} = \frac{A \times (E - E_0)}{P} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (1)$$

ここで,Aは用いるガスや陰極物質の種類によって決 まる定数, Eは印加電圧, Eoは正規グローの陰極降下 電圧よりいくぶん大きな値,Pはガス圧力である。式 (1)によれば, EがEoを越えない正規グロー放電状態 であれば,ほとんど陰極物質はスパッタされることは ないが, EがEoより大きい場合, すなわちイオン衝撃 力の高い異常グロー放電状態(dE/dI>0)においての み陰極物質はスパッタされるようになる。したがっ て,この異常グロー下では放電電圧Eが高いほど,ある いはガス圧力が低いほど陰極物質のスパッタ速度は大 きくなる。Fig.8に,500 の窒化処理の際の窒素ガス 圧力と放電パラメータ(放電電圧: E, 電流密度: I) との関係を示す。窒素ガス圧力が低いと高電圧下での グロー放電となる。したがって,低い窒素ガス圧力の もとでは式(1)の関係から,窒素イオンによるスパッ タリング作用が強く作用した窒化層の成長となること が予想される。実際, Fig.6およびFig.7で, 窒素ガス 圧力の低い領域で,層の成長速度が大きい割に重量増 加速度が小さかったことや,低い温度で重量変化がマ イナスとなったことはこうした考え方を支持している。

イオン窒化におけるもう一つの現象である窒化反応 が,上述の雰囲気や温度あるいは放電パラメータによ ってどのように変化するか調べた。



Fig.8 Relationship between glow discharge parameters and N₂ pressure.

窒化反応に対する雰囲気の影響で最も重要なことは 窒素ガス中の酸素分圧である。窒素ガス中に10ppm程 度のわずかな酸素ガスが加わることで窒化反応が抑制 される。もちろん酸素ガスばかりではなく,酸素を含 むH₂OやCO₂などのガスも酸素ガスと同様窒化反応を 抑制するものと思われる。

窒化反応に最も大きな影響を及ぼすのは窒化処理温 度である。Fig.2ですでに温度の影響について示したよ うに,窒化反応速度(重量増加速度)は温度に対して 指数関数的に増加することが確認されている。

また,放電電圧等の放電パラメータと窒化反応との 関係について見てみると,Fig.7,8の結果から窒素ガ ス圧力が低く,電圧が高い方がスパッタリング作用が 強かったにもかかわらず層成長速度は大きかった。

以上のことから,アルミニウムのイオン窒化は,い わゆる窒化反応と窒素イオンによる窒化層のスパッタ リングとが同時に進行する複合現象であり,この両現 象が重なり合って窒化層の成長挙動を決めていること がわかった。また,それぞれの現象と個々の窒化条件 との関係についてみるならば,前者は温度依存性が強 く,後者は放電電圧あるいは窒素ガス圧力依存性が強 い現象で,したがって,低温低圧下ほどスパッタリン グ作用を強く受けた窒化層の成長挙動を示し,高温高 圧下ほど窒化反応が主体となる窒化層の成長挙動を示 すことがわかった。

5. 層成長に及ぼす合金元素の影響

5.1 層の成長速度

層の成長には,先の窒化条件以外にアルミニウム合 金の組成や組織が影響する。Table1にアルミニウム合 金の代表的な実用合金とその合金組成を示す。また, それらを同一条件で窒化したときの断面組織をFig.9 に示す。層成長速度は純アルミニウムである1050より 合金系の方が大きく,7075などは1050の4~5倍となっ ていた。合金の種類によってプレスパッタリング時の 突起の形成状態に大きな違いが見られないことから, 窒化層の成長速度の違いは,各合金に含まれる合金元 素の影響によるものと思われる。そこで,層の成長速 度に対する合金元素の影響を知るために,アルミニウ ムニ元合金を作製し,それらの窒化速度(層成長速度) を調べた。その結果の一例をFig.10に示す。ここでは 実用合金に用いられている代表的な合金元素としてマ

Specimen	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
1050	Bal.	0.09	0.14	< 0.01	0.002	0.031	< 0.001	< 0.01	0.01
2017	Bal.	0.29	0.30	3.85	0.48	0.55	0.02	0.07	0.013
5052	Bal.	0.09	0.16	0.013	0.039	2.33	0.24	0.10	0.012
6061	Bal.	0.60	0.22	0.20	0.016	0.88	0.041	< 0.01	0.01
7075	Bal.	0.15	0.20	1.60	0.01	2.60	0.23	5.60	0.01
319	Bal.	6.12	0.51	3.60	0.51	0.10	-	0.42	0.01
A390	Bal.	17.10	-	4.50	-	0.55	-	-	-

Table 1 Chemical composition of commercial aluminum and its alloys.



Fig.9 Micrographs of cross section of alloys nitrided for 5h at 450 in 1.4Torr N₂.

グネシウム,シリコン,銅,亜鉛について示した。図 からわかるように,層成長速度を高める元素はマグネ シウム,シリコンで,銅,亜鉛は層成長速度に影響を 及ぼさなかった。マグネシウムは最も顕著な影響を及 ぼし5wt%で純アルミニウムの5倍の層成長速度を示し た。なお,マグネシウムはFig.11に示すように窒化層 中に濃縮される傾向が見られ,この現象が層成長速度 への影響となんらかの関係をもっているものと考えら れる。

展伸材に比べ鋳造材のA390は初晶シリコンの影響 (組織の影響)が認められ,初晶シリコン上では窒化



Cu, Mg, Zn concentration in alloys (wt%)

Fig.10 Influence of concentration of alloy element in binary aluminum alloys on growth rate of nitride layers.



Fig.11 Electron microprobe analysis on cross section of nitrided Al-2Mg alloy.

う傾向が該

55

層は薄く,アルミニウム母材で厚いという傾向が認め られた。しかし,同じAl-Si合金でも319のように亜共 晶シリコン合金ではA390に見られたような層厚さの 不均一性はなかった。また、初晶シリコン上に形成さ れた窒化層はX線回折結果およびEPMAの線分析の結 果から窒化アルミニウムと判断され,シリコン自体の 窒化は観察されなかった。

なお,アルミニウム合金の処理時間と層厚さとの関係は,純アルミニウムの場合 (Fig.7) と同様一次の関係にあった。

5.2 層の密着性

純アルミニウムや実用合金いずれの場合も, 室化層 が厚くなると層の剥離がみられた。こうした層の剥離 は,層厚さが極端に厚い場合を除いて,多くの場合窒 化後の冷却過程で生じた。また,窒化温度と層の剥離 発生との関係について調べて見ると,窒化温度が高い ほど剥離が発生しやすくなる傾向が認められた。この ことから,層の剥離はアルミニウムと窒化アルミニウ ムとの熱膨張係数の差に起因して生じた歪みにより発 生したものと考えられる。

剥離が生じる層厚さを臨界層厚さと呼び,実用合金 に添加されている各種合金元素からなるアルミニウム 二元合金の臨界層厚さを比較してみた。その結果を Fig.12に示す。チタン,バナジウム,マンガン,鉄, ニッケルを添加した二元合金は,純アルミニウムの場 合より厚い臨界層厚さを示し,なかでもチタン,バナ



Fig.12 Critical thickness causing spalling-off of nitride layer on binary alloys.

ジウムを添加した合金はとりわけ厚い臨界層厚さを示 した。上記の合金元素以外は,純アルミニウムとほぼ 同等か若干薄い臨界層厚さとなっていた。

剥離した面はおおむね金属光沢または白色を呈して おり,AES分析の結果,この表面にはAINが見られず 母材が露出していた。Fig.13に,代表的な各二元合金 の剥離した表面のSEM写真を示す。Fig.12の,純アル ミニウムの臨界層厚さより厚かったAl-0.3Ti合金など の剥離表面は,凹凸のある表面状態を呈していた。-方,純アルミニウムやAl-4Cu合金など臨界層厚さの薄 い合金の剥離表面は,比較的滑らかな表面状態となっ ていた。このことから,臨界層厚さの厚い合金では, 窒化層と母材の界面が凹凸化し投錨効果が働いて剥離 しにくくなったものと考えられる。Fig.14のAl-0.3Ti 合金のEPMA分析結果の例が示すように,臨界層厚さ の厚かった合金(Al-Ti, Al-V, Al-Mn, Al-Ni, Al-Fe) では,合金元素は層中にはほとんど検出されなかった が,母材と窒化層との界面の母材側に濃縮する現象が 共通して認められた。特にチタン , バナジウムを添加 した合金では,こうした濃縮現象がより顕著で,濃縮 化した合金元素の濃度はチタンが0.7wt%, バナジウム



Fig.13 Scanning electron micrographs of surface of binnary alloys after spalling-off of nitride layer.

が0.6wt%といずれの場合も既に報告されている500 における α 相中の固溶量(Ti 0.55wt%^{5%)}, V 0.2wt%以下^{5%)})を越えた値であった。このことから Al-0.3TiおよびAl-0.2V合金の界面付近の母材側では, TiAl₃, VAl₁₁の金属間化合物が析出していたと思わ れる。一方,臨界層厚さを厚くする効果のなかっ た合金(Al-Mg, Al-Cu, Al-Zn, Al-Si)では,こうし た合金元素の濃縮現象は認められないか,あっても わずか(Al-Cr)であった。

一方,層の密着性に対する各合金元素の効果の違い を調べたところ、チタンやバナジウムなど窒化層の密 着性を高める効果のあった元素は,窒化層中および α相中の固溶量が少なく,しかも,アルミニウム中の 拡散係数が純アルミニウムの自己拡散係数より小さい ことを特徴とする元素であることが分かった。すなわ ち,窒化層の形成過程で層中の合金元素の固溶量が少 ないと,ほとんどアルミニウムのみが窒化層形成に関 与するため,窒化層直下の母材中の合金元素の濃度が 相対的に高まる。この際、合金元素の拡散速度がアル ミニウムの自己拡散程度に早ければ,合金元素は母材 中へ拡散し濃縮化しにくくなるが,拡散速度が遅いと 合金元素の濃縮化が顕著となる。さらに,α相中の固 溶量が少ないと合金元素の濃縮化は第2相析出をもた らす。第2相析出が窒化層と母材の界面で生じると界 面の凹凸化が顕著となり,その投錨効果によって密着 性向上効果が生じたものと考えられる。



Fig.14 Electron microprobe analysis on cross section of nitrided Al-0.3Ti alloy.

以上述べたように,アルミニウム合金中の合金元素 は窒化層の成長速度とその密着性に大きな影響を及ぼ すことが分かった。

6. 窒化層および窒化材の性質

6.1 窒化層の硬さ

本法で得られた窒化層の硬さを調べた。窒化層の組 成は、上で述べたようにアルミニウム合金中の合金元 素により若干異なる場合があり、特にマグネシウムが 母材に含まれると窒化層に濃縮される。そこで、マグ ネシウムの影響に注目し、1050、2017および5052に形 成された窒化層断面の硬さを測定した。そのときの窒 化条件は1.4TorrN₂、450 で窒化層の厚さが約15 μ m 以上になるよう処理時間を選んだ。1050、2017および 5052の窒化層の硬さは、それぞれH_v1000、H_v1250お よびH_v1600であった。これらの値は現在報告されて いる窒化アルミニウムの硬さ(H_v1200~1500)^{32,33)} にほぼ近い値であった。なお、純アルミニウムの1050 に比べ2017および5052両合金の方が高く、しかも窒化 層中のマグネシウムが高い合金ほど窒化層の硬さが高 い傾向が見られた。

6.2 窒化材の耐摩耗性

上で述べたように,窒化層の硬さが非常に硬いこと から優れた耐摩耗性が期待できる。ここでは、クロス ピン式の摩耗試験機⁽⁰⁾により耐摩耗性の評価を行っ た。この方法によれば,自身の耐摩耗性(圧痕径の大 小)以外に相手材への影響(摩耗痕深さ)および摩擦 係数が測定できる。本法で窒化された2017合金の窒化 のままと,窒化後T6処理した窒化材の耐摩耗性を, 他の表面処理材や高シリコンAI合金(A390)と比較し た結果をFig.15に示す。この時の窒化層厚さは3 µm で,使用した相手材は鋳鉄のFC23である。窒化のま までもその後T6処理したものでも,他の表面処理材 に比べて摩耗痕径は最も小さく,イオンプレーティン グによるTiN被覆材並であった。また,本法による窒 化材の摩耗痕深さや摩擦係数も他の表面処理材に比べ 小さかった。なお、この摩耗試験方法で相手材を高シ リコンAI合金(A390)に変えて同様の試験を行ったと ころ,窒化のままでは耐摩耗性は十分には改善されな かったが,窒化後のT6処理によって大幅に改善され た。このように,アルミニウム合金では窒化の過程で 母材軟化が生じることから,窒化処理による耐摩耗性

改善効果を上げるためには窒化層をより厚くするか, 窒化後T6処理を行うなどの対策が必要な場合がある。

6.3 耐食性

窒化された工業用純アルミニウム(1050)と無処理 材を1Nの水酸化ナトリウム水溶液および塩酸水溶液へ 浸漬し,それらの耐食性を比較した。水酸化ナトリウ ム水溶液に対する窒化材の溶解速度は,無処理材とほ ぼ同等で,窒化による耐食性改善の効果は認められな かった。しかし,塩酸水溶液に対する耐食性は無処理 材に比べはるかに優れており,窒化処理による効果が 認められた。AINは一般に高温水により加水分解され ると言われているが,本法で得られた窒化層には数at% 程度の酸素が含まれているせいか,90の高温水に対 して安定で,1週間の浸漬によっても顕著な重量変化 や結晶構造の変化は認められなかった。また,大気中 での数年間の放置によっても外観上の変化は全くなか った。その他,窒化後T6処理などで行われる500大 気中加熱後水冷といった急冷操作を行っても,特に窒 化層が変質したり剥離したりすることはなかった。



Fig.15 Comparative diameter of wear scar on specimens, depth of wear track on counter materials and friction coefficient.

(Engine oil <SAE 20W-40>, 12.6kg• f, 600rpm, 1h)

7. まとめ

グロー放電を利用したアルミニウム合金のイオン窒 化について検討を行い、プレスパッタリングの効果、 生成された窒化層の成長挙動およびその性質について 調べ,以下の知見を得た。

(1) 窒化処理の前に,アルゴンガスによりプレスパッ タリングを行い,表面を活性化することにより,アル ミニウム合金の溶体化温度域(400~500)でアルミニ ウムの窒化が可能となった。また,プレスパッタリン グによる活性化には,主にアルミニウム表面の粗面化 が関与しており、この粗面化作用は微量(約100ppm) な窒素や酸素ガスを含むアルゴンガスを用いたプレス パッタリングにおいて最も顕著となった。

(2) アルミニウムのイオン窒化は,いわゆる窒化反 応とそれにより形成された窒化層の窒素イオンによる スパッタリングとが同時に進行する複合現象であり, 前者は温度依存性が、後者は放電電圧または窒素ガス 圧力依存性が強かった。また,層の成長挙動はこの両 現象の競合関係により決まることが分かった。

(3) 層の成長は合金元素によって影響を受け,マグ ネシウム、シリコンは層の成長速度を高め、チタン、 バナジウム,マンガン,鉄,ニッケルは層と母材との 密着性を高めた。

(4) 得られた窒化層の硬さはアルミニウム合金の種 類により若干異なるがHv1000~1600あり, TiN並の優 れた耐摩耗性を示した。また, HCI水溶液に対しては 溶解することなく良好な耐食性を示したが,水酸化ナ トリウム水溶液には溶解した。

参考文献

- 1) アルミニウム調査会: 軽金属, 39-6(1989), 479
- 塚本昭:日本金属学会会報, 26-9(1987), 847 2)
- 宮田順:自動車技術,43-7(1989),123 3)
- 近田敏弘: 軽金属, 38-2(1988), 118 4)
- 5) 金属データブック,日本金属学会編,(1974),81~83,丸善
- 6) Hodes, E. and Steeg, M. : Aluminum, 56(1980), 332
- 柳瀬政俊, 江川勝一, 津田昌利: 軽金属, 32-2(1982), 82 7)
- 8) 岡林邦夫,中谷義三,野谷秀雄,川本信:軽金属,14 (1964), 415
- 9) 岡林邦夫, 中谷義三, 野谷秀雄, 川本信: ref. 8), p. 429
- 10) 岡林邦夫, 川本信, 野谷秀雄: 軽金属, 16(1966), 36
- 11) Clegg, A. J. and Das. A. A. : Br. Foundryman, 70-11(1977), 333
- 12) Donomoto, T.: SAE Tech. Pap. Ser., No. 830252, (1983),

- 13) Hosking, F. M., Folgar Portillo, F., Wunderlin, R. and Mehrabian R. : J. Mat. Sci., 17-2(1982), 477
- 14) 野呂瀬進, 笹田直, 宮下忠志: トライボロジスト, 34-7 (1989), 538
- 15) 糀谷幸:日本機械学会誌,90-821(1987),469
- 16) 長隆郎, 海老原次郎, 沖猛雄: 軽金属, 39-5(1989), 356
- 17) 岡林邦夫, 川本信: 軽金属, 22-4(1972), 259
- 18) 中田栄一:"複合材料",粉体粉末冶金協会昭和56年度分 科会合同講演会報告, (1982), 12
- 19) 財満鎮雄,高辻雄三,白山政敏:軽金属,23-12(1973), 519
- 20) 鈴木康夫, 財満鎮雄, 家雲高秀: 軽金属, 28-12(1978), 601
- 21) 財満鎮雄, 鈴木康夫, 家雲高秀: 軽金属, 29-9(1979), 391
- 22) 山田始,田中他喜男:軽金属, 35-7(1985), 414
- 23) 馬場宣良: 軽金属, 34-3(1984), 205
- 24) 村川享男: 軽金属, 38-8(1988), 485
- 25) Gaucher, A., Champalier, M. and Polus, E. : Mec. Mater. Electr., 315(1976), 23
- 26) 例えば、金属表面技術春季セミナーテキスト「物理的手 法による表面改質」, (1986), 1, 金属表面技術協会
- 27) Suri, A. K., Nimmagadda, R. and Bunshah, R. F. : Thin Solid Films, 64-2(1979),191
- 28) Ruppert, W., et al. : "Process for the Production of Titamium Carbide Coatings", U.S. Patent No. 2 962 388(1954)
- 29) Mattox, D. M. : J. Vac. Sci. Technol., 10(1973), 47
- 30) Bunshah, R. F. and Raghuram, A. C. : J. Vac. Sci. Technol., 9(1972), 1385
- 31) 例えば、セラミック工学ハンドブック、日本セラミック ス協会編, (1989), 2005~2006, 技報堂
- 32) 杉山幸三: 電気化学, 43-10 (1975), 538
- 33) Slack, G. A. and McNelly, T. F. : J. Cryst. Growth, 34 (1975), 263
- 34) Mott, N. F.: Trans. Faraday Soc., 35(1939), 1175
- 35) Podgurski, H. H., Keller, S. F. and Edwards, J. D. : Proc. Pittsburgh Int. Conf. Surface Reacns, (1948), 202
- 36) Gulbransen, E. A. : Rev. Sci. Instr., 15(1944), 201
- 37) Gulbransen, E. A. and Wysong, W. S. : J. Phys. and Colloid Chem., 51(1947), 1087
- 38) 田上満,小田武彦,宮元幸博,大高好久:表面科学,2 (1981), 218
- 39) Rey, M. : Silic. Ind., 22(1958), 453
- 40) Geuther, A. : Liebigs Ann., 123(1862), 238
- 41) Wolf, J. : Z. anorg. u. allgem. Chem., 83(1914), 159
- 42) Fichter, F.: Z. anorg. u. allgem. Chem., 82(1913), 191
- 43) 日置進,山田俊宏,波多野和好,茨木善朗:熱処理,24-4 (1984), 182
- 44) 松尾重友, 米屋勝利, 松本義明, 鹿内聡: 窯業協会誌, 75-8(1967), 241
- 45) Suri, A. K., Nimmagadda, R. and Bunshah, R. F. : ref 27), p.191

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 27 No. 4 (1992.12)

- 46) Lieske, N. and Hezel, R. : J. Appl. Phys., 52-9(1981), 5806
- Rauschenbach, B., Kolitsch, A. and Richter, E. : Thin Solid Films, 109-1(1983), 37
- 48) Uemura, Y., Tanaka, K. and Iwata, M. : Thin Solid Films, 20-1(1974), 11
- 49) 上村揚一郎:金属表面技術, 29-1(1978), 10
- Konuma, M. and Matsumoto, O. : J. Less-Common Met., 52(1977), 145
- Matsumoto, O., Konuma, M. and Yasushi Kanzaki : J. Less-Common Met., 84(1982), 157
- 52) Rie, K.-T. and Lampe, Th. : Metall., 37-10 (1983), 1003
- 53) Rie, K.-T. and Lampe, Th. : Mater. Sci. and Eng., 69(1985), 473
- 54) Konuma, M. and Matsumoto, O. : J. Less-Common Met., 55(1977), 97
- 55) Karpinski, T. and Rolinski, E. : Proc. Conf. VIII, Celostátne dni Tepelného Spracovania, Czechoslovak Scientific and Technical Society, Bratislava, (1978), 27

- 56) 松田福久,中田一博,塔本健次,長田幸雄:日本熱処理 技術協会第16回講演大会予稿集,(1983),27
- 57) 武田進:気体放電の基礎,(1973),117,東明社
- 58) 堀茂徳,田井英男,松本英一:軽金属,34-7(1984),377
- 59) Hansen, M.: Constitution of Binary Alloys(1958), 145, McGraw-Hill Co.
- 60) 川村益彦,藤田憲次,二宮清:潤滑,23-6(1978),422

著者紹介



太刀川英男 Hideo Tachikawa 生年:1948年。 所属:表面改質研究室。 分野:表面処理技術・接合技術に関する 研究開発。 学会等:日本金属学会,表面技術協会 会員。