

論文の内容の要旨

論文題目 Surface Structuring of Aluminum Alloys for Automotive Parts by Nitriding
(自動車部品用アルミニウム合金のプラズマ窒化による表面構造化)

氏名 ビスッテイピタクン パタマ

アルミニウム合金は、高熱伝導性、高比強度、高成形性、耐食効果など固有の優れた性質を有しており、近年、自動車部品への適用開発が進んでいる。現在、ハウジングなどの非摺動部品への適用がなされているが、パワートレイン系に求められる硬度、トライボ特性をクリアするまでにはいたっていない。硬度、耐摩耗特性を改善するために、アルミニウム表面に硬質で高熱伝導性を示すアルミ・ナイトライド(以下、AlN)を形成させようという研究が多くなされてきた。実際、AlNは、高硬度(1400Hv)、高電気抵抗、高熱伝導性(室温で理論的には約320W/mK)を示す材料である。これまでの研究から、このAlN層厚さを3 μ m程度まで形成できれば、耐摩耗性は飛躍的に向上するであろうとの報告もある。もともと773KでのAlN生成自由エネルギーは-110kcal/g-atomであり、容易にAlN層を形成できると思われるが、例えばガス窒化での形成不能の例からも想像されるように、アルミニウム表面には自然に形成されるアルミナ相が窒化反応を阻害するため、この相を除外しなければAlN層形成は困難である。これまで、Mgを還元材とするガス窒化ではアルミ粉末上に1 μ m程度のAlN層を形成することに成功している。窒素雰囲気中でのアルミニウムの蒸発あるいはボールミリングによるAlN粉末合成も報告されている。これらは溶製材への適用、バルク化などは不可能である。一方、表面処理においても、プラズマ・イメージョン法(PIII)による5-20 μ m程度のAlN層形成の報告がある。またアルゴンプラズマによりアルミナ層をプレスパッターすることでプラズマ窒化を可能とした研究もある。これらの表面処理では、自動車部品で使用されるアルミニウム合金への適用性、短時間での十分なAlN層の形成、コストなど種々の面で、さらなる高度化を必要としている。

本研究では、自動車用アルミニウム部品に対して、その材質、設計要件などに応じて適切なAlN層形成を可能とする表面構造化を提案する。この表面構造化では、プラズマ窒化プロセスを基本とし、スパッター損傷あるいは残留アルゴンなどの問題を回避するために、N₂⁺のみのプレスパッターにより表面アルミナ層の除去を行う。したがって、プレスパッター時間の効果的な短縮が課題となる。本研究の主な内容は、4つからなる。第1は、純アルミニウムを試料としたプラズマ窒化(標準プラズマ窒化プロセス)に関する研究である。アルミニウムあるいはアルミニウム合金のプラズマ窒化に関する研究例が少ないため、プラズマ窒化条件の最適探査を含め、プロセス条件の影響などを多面的な角度から、形成さ

れた AlN 層の力学特性も含め、検討する。第 2 は、AlN 層形成の加速化であり、マイクロ・アロイング効果、結晶粒微細化による AlN 層生成速度の加速化を示す。第 3 は、アルミニウム合金析出相を利用したプラズマ窒化プロセスの提案であり、Al-Cu 系合金を対象として、標準プラズマ窒化の 100 倍以上の高速で AlN 層形成が可能となることを示す。第 4 は、形成した窒化層の硬さ、耐磨耗性試験により、自動車摺動部品への適用可能性を検討する。

標準プラズマ窒化では、純度 99.9% の溶製材、粉末成形体を用い、 N_2^+ プレスパッターと N_2+H_2 混合キャリアガスを用いたプラズマ窒化により、AlN 形成実験を行った。形成した AlN は、表面が暗灰色 輝黒色であり、XPS、GIXD、TEM より非化学量論組成を有する六方晶 AlN (以下、h-AlN とする) $Al_{0.55}N_{0.45}$ であり、直径 300-500nm、アスペクト比 3 - 4 程度の柱状晶組織を呈している。プレスパッター時間、窒化時間を変化させて最適条件を探索した。溶製材では、18 k s のプレスパッター、72 k s の窒化で約 2 - 3 μm の AlN 層形成に成功した。アルミ粉末成形体では、10.8 k s のプレスパッター条件において、GIXD 上に AlN ピークを確認できた。プロセス中の表面再酸化を防止するため、ベース圧の影響を検討した。他のプロセス条件を一定とし、ベース圧のみを 26.7 Pa から 1.33 Pa まで低下させることで、AlN 形成は促進され、GIXD での AlN ピーク比が約 3 倍に上昇した。試料表面粗さに関しても調査し、Ra0.646 の比較的粗い試料に対して、Ra0.056 の試料では AlN 体積率が 3 倍近くにまで向上することがわかった。上記に加え、プラズマ温度、窒化時間も最適化の検討を加えた。ここでは、窒化メカニズムを記述するために、窒化時間増加に伴う AlN 層の成長について考察した。図 1 に、AlN 層厚さの自乗と窒化時間との関係を示す。図より、一定時間 t_c (t_c : 潜伏時間) 以上では、窒素拡散 反応同時生成理論で予測されるように、AlN 層厚さは窒化時間に対して放物線則に従う。すなわち、AlN 層成長は窒素拡散プロセスにより支配される。実際、XPS 測定においても、AlN 中の溶質窒素の存在を確認している。各時刻での AlN 層厚さなどのデータから 823K での窒素拡散係数 (D_N) を求めると、 $D_N = 3.03 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ となる。この値は、他の研究者が報告しているデータと一致しており、AlN 中の窒素拡散係数がきわめて低いことが、アルミニウムあるいはアルミニウム合金における低い AlN 生成速度の原因となっている。一方、潜伏時間内では、窒素とアルミニウム新生面との直接反応による AlN 核形成が主であることを見出し、823K では、局所的に生成される AlN 核が試料表面を被覆する AlN 層にまで成長するには、36 k s の時間が必要であることがわかった。窒化中には、AlN の蒸着プロセスも想定されるが、実際にはその生成速度は上記の 2 つのプロセスの 1/50 以下の速度であることがわかった。

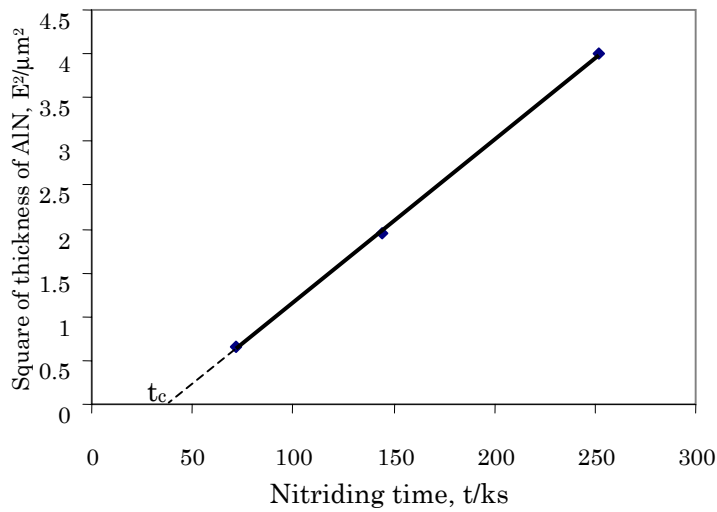


図 1 : AlN 層の成長速度の自乗と窒化時間との関係。

試料表面を被覆した AlN 層の劣化、残留応力による破壊評価に関する検討も行い、本手法で形成した AlN 層は化学的にも安定であり、またプラズマ窒化温度を低温化することができれば、N₂+プレスパッターを併用したプラズマ窒化は工業的にも有用となる可能性を見出した。ただし、プレスパッターの必要性、比較的長い潜伏時間、長い窒化時間を短縮する技術がなければ、さらなる展開は望めない。以下では、この点に留意して、窒化物形成能の高い Ti 元素のマイクロ・アロイング効果、微細結晶化効果による AlN 層形成速度の加速化を検討した。前者では、出発材として 1 mass%Ti-Al 混合体を出発材料として固相プロセスを用い、アルミニウム・マトリックス中に固溶化あるいは微細化した Ti 粒による AlN 形成促進効果を調べた。823K、プレスパッターなしでは生成できなかった AlN 層が形成し、また GIXD, XPS より TiN と AlN とが存在することから、早期に生成する TiN 相に Coherent な c-AlN がまず生成し、それが成長に伴い h-AlN として生成したと考えられる。一方、バルクメカニカルアロイングにより結晶粒径を 40 μm から 1 μm 以下まで微細化することで、同一窒化条件で AlN 層成長速度を約 5 倍増加できることがわかった。すなわち、アルミニウム合金において溶質元素・coherent な析出相・結晶粒微細化などの構造化により、プレスパッター条件、窒化条件を大きく改善できることがわかった。

Coherent な析出相による AlN 核形成促進、AlN 相に近接する拡散パス構造化を想定して、Al-Cu 系合金に対して、AlN と格子定数が近い Al₂Cu 相 (θ相) が AlN 核形成を補助し、マトリックス中に均一に分散する相を連結する形で AlN 層が成長する、表面構造化を提案する。実際、Al-Cu あるいは Al-Cu-Mg 合金において、21.6ks において 80 μm という驚異的な AlN 層成長を見出した。この成長はプレスパッター時間にほとんど影響されず、コラム状を呈している。この層は、Al₂Cu 相と AlN 相のみからなり、AlN 層先端には Al₂Cu 相が常に形成されながら AlN 層が合金試料内部に向けて進行する。窒化初期の詳細な

SEM, EPMA, TEM による組織観察から、AlN は Al₂Cu 相を基点として放射状にマトリックス中に成長している。このことから、Al₂Cu 相が核生成を促進させていることがわかった。各 Al₂Cu 相を基点として成長する AlN 相は合体し、Al₂Cu と AlN との界面を窒素拡散パスとして AlN 層は深さ方向に成長する。実際、窒化先端近傍の組織分析から、Al₂Cu と拡散してきた窒素との反応で AlN 層が生成し、Cu を固溶しない AlN から放出され先端で濃化した Cu がマトリックス中の Al と反応して Al₂Cu を形成する反応とが同時に進行することで、成長が促進されることがわかった。表 1 に 3 種類の窒化プロセスの比較を示す。析出相を利用した表面構造化では、プレスパターン時間、窒化時間を 1/10 にしても、100 倍以上の高速の AlN 層成長速度を実現できる。さらに、窒化温度を低温化できることも、残留応力の点からも優位となる。

表 1：3 つの内部窒化プロセスにおける AlN 層成長速度ならびに窒化条件の比較。

Methods	Growth rate , 10 ⁻¹¹ ms ⁻¹	Pre-sputtering, ks	Nitriding, ks	Temperature K
Normal nitriding	2.77	10.8-18	72-252	823
Inner nitriding				
Micro-alloying element	4.12	none	72	823
Refine microstructure	25	10.8	72	823
Precipitate accommodated inner nitriding	463	1.8-3.6	14.4-28.8	673

特に Al-Cu 系合金を対象にして、本窒化プロセスによる AlN 被覆アルミニウム合金の硬さ、耐摩耗性を調べ、自動車用アルミニウム合金としての適用性を検討した。ピン・オン・ディスク試験における相手材として硬質アルミナディスクを用い、無潤滑ドライ条件にて試験を行い、摩擦係数、摩耗体積などを実測した。結果を表 2 に示す。凝着摩耗を生ぜず、摩擦係数・摩耗体積が最も低いケースが、本窒化材のみであり、摺動部品の初動におけるドライ条件でも十分機能することがわかった。次に、同一条件で窒化した Al-6mass%Cu-0.5mass%Mg を用い、モータオイル潤滑下で耐摩耗試験を行った。Al-Si 材、S35 鋼材との摩耗係数は、鍛造 Al-Si 材と同等であり、実用に耐えることがわかった。比摩耗体積は陽極酸化材よりも低くなり、自動車摺動部品として、良好なトライボロジー特性を有することがわかった。

表 2：ドライ条件下での相手材を硬質アルミナとした場合のトライボロジー特性の比較。

Material	Friction coefficient, μ	Wear volume ($\times 10^{-3} \text{cm}^3$)	
		After 300 m	After 600 m
Al-Si, A356	0.311	0.815	1.74
As cast Al-Cu	0.368	2.33	5.14
Anodizing A356	0.559	0.300	0.650
Nitrided Al-Cu	0.133	0.184	0.368