研 究

In-Situ 窒化反応法を利用した Al-AIN 複合焼結材料の機械的特性および摩擦摺動特性

近藤 勝義^{★1}, 木村 淳^{★2}, 武田 義信^{★1}, 渡辺 龍三^{★3}^{★1}住友電気工業(株)伊丹研究所, 〒664-0016 伊丹市昆陽北 1-1-1. ^{★2}住友電気工業(株)特性評価センター, 〒554-0024 大阪市此花区島屋 1-1-3. ^{★3}東北大学大学院工学研究科, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉.

Mechanical and Wear Properties of In-Situ Directly Nitrided Sintered Al-AIN Composite Material

Katsuyoshi Kondoh^{★1}, Atsushi Kimura^{★2}, Yoshinobu Takeda^{★1} and Ryuzo Watanabe^{★3}^{★1}Itami Research Laboratories, Sumitomo Electric Industries Ltd., 1-1-1 Koya-kita, Itami, Hyogo 664-0016.^{★2}Analytical Characterization Center, Sumitomo Electric Industries Ltd., 1-1-3 Shimaya, Konohana-ku, Osaka 554-0024.^{★3}Dept. Materials Processing, Graduate School of Eng., Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-8579.

Received March 3, 1999

SYNOPSIS

In-Situ directly nitrided and sintered Al-AIN composite material has been developed by utilizing a chemical reaction between aluminum and nitrogen gas at temperatures below 823K. It shows superior mechanical properties to those of conventionally premixed and sintered Al-AIN composite. It is primarily due to good bonding of the in-situ formed AlN to the matrix. The advanced P/M aluminum alloy shows an extremely low friction coefficient, such as 0.004 to 0.008 under oil lubrication. It also has excellent wear resistance and anti-seizure property compared to I/M aluminum alloys with hard anodized plating. This is because micro oil grooves existing along in-situ formed AlN seems to work as oil pits and make it easy to keep hydraulic lubrication with thin oil films on the sliding surface.

KEY WORDS

Directly nitriding process, Aluminum nitride (AlN), Friction coefficient, Automatic Transmission Fluid (ATF), Hard anodized plating, Oil film

1 緒 言

一般にアルミニウム粉末合金は微細な急冷凝固組織を有することで優れた機械的特性や耐熱性・耐摩耗性を発現する。また粉末冶金法の特徴であるニアネットシェイプ固化技術による機械加工費の削減を伴うことで近年、小型軽量化・高性能化に加えて低コスト化が要求される家電用或いは自動車用部品への適用が検討されている²⁾。一方では、摩擦摺動部品への適用に際して、耐焼付き性の向上を目的に Al_2O_3 や AlN, SiC などのセラミックス硬質粒子を焼結材料中に添加・分散した金属基複合材料(MMC; Metal Matrix Composite)も検討されている³⁾。しかしながら、このような複合材料ではセラミックス粒子が素地の旧粉末粒界において機械的に拘束されているに過ぎないため、それらの粒子は過酷な摺動条件下で素地から脱落する。そして摺動界面に巻き込まれることでかえって摩耗損傷を引き起こすことがある。そこで、前報⁴⁾では Mg を含むアルミニウム合金粉末を用い、この圧粉成形体を窒素ガス中で加熱することで Mg により粉末粒子表面の Al_2O_3 皮膜を還元分解して窒化アルミニウム (AlN) を反応合成するプロセ

スを確立した。そして生成した AlN 硬質層が焼結体素地との界面において優れた結合性・密着性を有することを確認した。

そこで、本報ではこの直接窒化反応プロセスを利用して Al-AIN 複合焼結材料を作製し、その機械的特性に及ぼす AlN 生成量の影響と潤滑油中での摩擦摺動特性について調査する。

2 実験方法

2.1 供試材の作製手順

本研究で用いる供試材の作製手順を Fig.1 に示す。(a),(b)はいずれも Al-AIN 複合焼結材料の作製方法であるが、(a)は In-Situ 窒化反応プロセスであり、(b)は従来の粉末冶金法である粒子添加法によって AlN 粒子を混合するプロセスである。出発原料粉末には Table 1 に示す化学組成を有するエアアトマイズ・アルミニウム合金粉末(平均粒子径 35 μm)を用いた。先ず、製法(a)に示すように原料粉末を直径 $\phi 20mm$ の円柱金型により圧粉成形する。この成形体を 800ml/min. の割合で窒素ガスを供給した管状炉内に挿入した後、823K まで昇温・加熱する。そして窒化反応を利用して Al-AIN 複合焼結体を作製し

た。AlN 生成量は加熱時間によって制御しており、ここでは焼結体全体に対して約2~6mass%となるように調整した。なお、AlN 生成量は前報で記載の通り、焼結前後の重量増加率から算出した。得られたAl-AlN複合焼結体(以下 In-Situ PS と記す)は必要に応じて熱間押出加工(押出比; 16)を施して真密度比が99%以上となる試料(In-Situ HE)を作製した。一方、比較工程である(b)に示す粒子添加法では、先ず上記の出発原料粉末に平均粒子径 $25\mu\text{m}$ の AlN 粒子を2~6mass% 添加した混合粉末を準備した。これを成形および焼結することでAl-AlN複合焼結体(Premixed PS)を作製した。そして Premixed PS 材についても同じ条件にて熱間押出材(Premixed HE)を作製した。なお、窒化反応工程においては加熱時に粉末成形体に付与される熱履歴の影響によって粉末中のSi晶や金属間化合物粒子等の粒成長が生じる。したがって、(b)の比較工程においても同様の熱履歴を与える必要がある。そこで窒化反応が生じない水素雰囲気中で同一加熱条件のもと、圧粉成形体を焼結してSi晶や金属間化合物の粒子径が製法(a)による窒化反応焼結体と同程度になるように調整した。

2.2 供試材の評価方法

各焼結体の金属組織観察は試料断面を粒子径 $0.2\mu\text{m}$ のアルミナ砥粒で湿式研磨し、ケラー試薬(2.5% HNO_3 +1.5% HCl +1.0% HF 水溶液)によりエッチングした後、光学顕微鏡によって行なった。機械的特性については、各試料において成形圧

縮方向あるいは押出方向から引張試験片(平行部; 直径 $\phi 3\text{mm}$ ×長さ 8mm)を採取し、島津製作所製インストロン式25ton 万能引張試験機を用いて引張強さおよび破断伸びを測定した。また密度は浸油状態においてアルキメデス法によって測定した。摩擦摺動特性に関してはFig.2に示すチップオンディスク式摩耗試験機を用いてATF (Automatic Transmission Fluid)潤滑油に浸漬した状態で評価した。ディスク試験片上に摺動面が $10 \times 5\text{mm}$ のチップ試験片を回転軸に対向して2個配置した。チップ側には供試材を、ディスク側にはADC12鋳造合金(Al-12mass%Si材)をそれぞれ用いた。試験条件については滑り速度 V を 1m/s とし、昇圧速度を 4MPa/min. として加圧して押付け圧力 P が 10MPa に達した後に30min. 加圧・保持した。各パラメータはパソコンによってプログラム制御されており、チップとディスク間に発生する摩擦トルク τ をリアルタイムで測定して摩擦係数 μ に変換した。なお、ここでは窒化反応法と粒子添加法の比較を行なう目的から、いずれの試料にお

Table 1 Chemical compositions of aluminum alloy powder (mass%).

Si	Ni	Mg	Fe	Al
11.97	1.87	0.92	0.09	Bal.

Fig.1 Test specimen procedure of sintered Al-AlN composite.

いても AlN 含有量はほぼ 3mass% とした。さらに、比較材として出発原料が同一粉末であり AlN を含まない通常の焼結アルミニウム合金 (Conventional PS) と 6061 溶製アルミニウム合金の表面に膜厚 $5\mu\text{m}$ の硬質アルマイト処理 (Hard anodized plating) を施した試料についても同様に評価した。

3 実験結果

3.1 金属組織

窒化反応法によって作製した Al-AlN 複合焼結体の組織写真を Fig.3 に示す。ここで (a) は In-Situ PS 材, (b) は In-Situ HE 材であり、共に AlN 生成量は 3.1mass% である。(a) に見るように焼結材には直径 $10\sim 30\mu\text{m}$ 程度の Si 晶と孔径が約 $10\mu\text{m}$ 以下の空孔が均一に分散しており、素地には AlN 層 (白矢印) が生成している。原料粉末中の Si 晶の粒子径 $5\sim 10\mu\text{m}$ に対して 823K での窒化処理によって焼結体中の Si 晶は粒子径が $10\mu\text{m}$ を越えて粒成長している。一方、(b) の押出材においては空孔は閉鎖されて組織全体が押出方向に塑性流動している。また押出加工によって Si 晶は焼結材に比べて幾分微細に粉碎されている。さらに AlN 皮膜も焼結材で見られたような連結形態を有しておらず、光学顕微鏡観察ではその分散状態が確認できないレベルにまで粉碎されている。参考までに、浸油密度から換算した空孔率は焼結材が 9.6%, 押出材が 0.8% であった。

3.2 機械的特性に及ぼす AlN 含有量と製造方法の影響

窒化反応法および粒子添加法により作製した Al-AlN 複合焼結体における AlN 含有量と引張強さおよび破断伸びの関係を Fig.4 に示す。In-Situ PS 材および In-Situ HE 材の引張強さはともに AlN 含有量の増加に対して増加する傾向を示している。これはアルミニウム合金素地中に均一に分散する $1\mu\text{m}$ 以下の微細な AlN 粒子の分散強化によるものと考えられる。一方、破断伸びは AlN 量の増加に対して減少しており、セラミックス粒子の分散による脆化に起因すると考えられる。また窒化反応法と粒子添加法を比較すると、In-Situ HE 材は同一量の

AlN 粒子を含む Premixed HE 材に比べて高い強度と伸びを示した。これは AlN 粒子とアルミニウム合金素地との界面での結合性の違いによると考えられる。例えば、Fig.5(a) に示すように In-Situ HE 材では AlN 粒子と素地との間には空隙は存在しておらず良好な結合界面が観察される。また前報⁹⁾での TEM 観察においても界面での両者の整合性が確認されている。一方、(b) の Premixed HE 材では AlN 粒子が焼結体の旧粉末粒界 (粉末の 3 重点) に存在し、素地と反応層あるいは拡散層を形成しない状態で機械的に拘束されている。このため AlN 粒子と素地の界面に空隙が存在する。そして、このような空隙が応力集中部となることや亀裂の発生および伝播を助長することなどの理由で Premixed HE 材の強度・伸びが In-Situ HE 材に比べて低下したと考えられる。また両者において AlN 含有量に対する引張強さの増加率 (傾き) を比較すると前者が大きいことがわかる。これは焼結体中に分散する AlN 粒子の大きさに起因するものと考えられる。つまり、窒化反応により生成した AlN の粒子径が添加・混合した AlN 粒子に比べて約 $1/20$ 以下と小さく、その結果、AlN 粒子による分散強化の効果が増加したと考えられる。

3.3 摩擦摺動特性

摩擦試験におけるチップ側への押付け力 P およびチップとディスク間に発生した摩擦トルク τ の時間変化をチャート上に記録した結果を Fig.6 に示す。(a) と (b) はそれぞれ In-Situ PS 材と In-Situ HE 材であり、(c) は硬質アルマイト処理材の結果である。いずれにおいても相手材との焼付き・凝着現象を示す急激なトルク増加は見られない。しかしながら、硬質アルマイト処理材に比べて In-Situ PS 材および HE 材の摩擦トルクは共に小さくその変動幅も小さい。このことから窒化反応法による Al-AlN 複合焼結体においてチップとディスクの摺動界面にはより安定した油膜が存在し、良好な潤滑状態が形成されたと推察される。また、(a) と (b) を比較すると PS 材のトル

Fig.2 Schematic diagram of trust wear test equipment.

Fig.3 Microstructure of In-Situ directly nitrided sintered Al-AlN composite.
(a) Pressed and sintered (PS) (b) Hot extruded (HE)

Fig.4 Effect of amount of AlN on mechanical properties of Al-AlN composite produced by direct nitriding process compared with conventionally premixed one. (a) Ultimate tensile strength (b) Elongation

Fig.5 SEM observation results at interface between AlN particle and aluminum matrix. (a) In-Situ HE (b) Premixed HE

Fig.6 Change in friction torque measured in trust wear test. (a) In-Situ PS (b) In-Situ HE (c) Hard anodized plating

クがより安定である。これは Fig.3 の組織写真に示したように、押出材に比べて焼結体はより多くの空孔を含み、これらが摺動面に存在して油溜まりを形成する、いわゆる含油効果によって油膜が安定化したためと考えられる。

次に、各試料における摩擦係数 μ の時間変化を Fig.7 に示す。In-Situ PS 材の μ 値は 0.004~0.008 と最も小さく、次いで硬質アルマイト処理材となり、同一量の AlN 粒子を含む Premixed PS 材の μ 値は約 0.05 であった。参考までに、AlN 粒子を添加しない Conventional PS 材では相手材との焼付き現象によって μ 値は 0.1 程度にまで増加した。Fig.8 に摩擦試験後の各供試材と相手材の比摩耗量を示す。比摩耗量を表わす指標として、

ここでは押付け圧力, 速度および試験時間の積 ($=P \times V \times t$) で試料の摩耗体積を除いた値を用いた. In-Situ PS材ではそれ自身および相手材の比摩耗量は他の試料と比較して最も小さく, 耐摩耗性および相手攻撃性の両面において優れている. 特に, 耐摩耗性に優れているとされる硬質アルマイト皮膜を施した試料よりもさらに良好といえる. 次に, 摩擦試験後のチップ材およびディスク材の摺動面の観察結果をFig.9に示す. (a)に見るようにIn-Situ PS材ではそれ自身および相手材の摩擦面において焼付き・凝着現象は全く見られず, 摺動時の金属接触

による軽微な擦れ傷が生じる程度である. (b)の硬質アルマイト処理材では相手材との凝着領域は観察されない. しかしながら, アブレッシブ摩耗による深い摺動傷が存在しており, アルマイト皮膜が一部剥離している. また摺動傷に相当するアルマイト皮膜上の凸部分によって相手摺動面も攻撃された結果, 同様のアブレッシブ摩耗跡が摺動方向に沿って存在する. (c)に示す AlN 粒子を添加しない Conventional PS 材では, 焼結体自身および相手材の摺動面にアブレッシブ摩耗による擦れ傷に加えて凝着領域が観察される. このような焼付き現

Fig.7 Change in friction coefficient of In-Situ PS composite compared with conventional ones.

Fig.8 Comparison of wear resistance and offensive property between In-Situ PS composite and conventional ones.

Fig.9 Microscopy observation results at sliding surface of test specimen and ADC12 aluminum alloy after wear test (Upper; Tip specimen, Lower; ADC12 disc specimen). (a) In-Situ PS (b) Hard anodized plating (c) Conventional PS without AlN (d) Premixed PS

象の発生は先ず、摺動界面に生じるせん断力によって滑り方向に対してほぼ垂直に素地が塑性流動し、そして表面酸化膜が除去された活性な新生面において相手材と金属結合を誘発したもの²⁾と考えられる。その結果、前述したように μ 値が上昇し、比摩耗量が増加したと推察される。(d)のPremixed PS材ではAlN粒子が脱落したと思われる穴が各所に観察され、また摺動面には機械的な擦れ傷と一部には新生面での凝着領域が見られる。既に記載の通り、AlN粒子は焼結体の素地中に機械的に拘束・保持されているに過ぎないため、摺動時においてAlN粒子に対する拘束力を越えるせん断力が素地に対して作用するとAlN粒子は摺動面から脱落する。その結果、AlN粒子が摺動界面に巻き込まれることでアブレッシブ摩耗が生じ、また耐焼付き性に対するAlN硬質粒子の改善効果が減少して凝着現象を誘発したと考えられる。

4 窒化反応 Al-AlN 複合焼結材における低 μ 値 発現機構に関する一考察

窒化反応法によって作製したAl-AlN複合焼結材が潤滑油環境(湿式環境)下で0.01を下回る低い動摩擦係数を発現することを確認した。ここでは、このような結果に対してAlN皮膜の分散形態を含めた摺動面の表面性状からの考察を行なう。

湿式環境下における摺動界面での潤滑状態は動摩擦係数 μ との関係から境界潤滑域; $\mu > 0.1$, 混合潤滑域; $\mu = 0.01 \sim 0.1$, 流体潤滑域; $\mu < 0.01$ に分類される⁹⁾。そして、潤滑油中で μ 値が0.01を越える場合、摺動界面には部分的あるいは断続的な油膜が形成される。そのために摩擦係数は主として試料同士の物理的接触によって発生する摩擦トルクによって支配される。一方、 μ 値が0.01を下回るような流体潤滑状態では摺動界面に油膜が連続的に安定して成形される。このため試料同士が物理的に接触する領域が少なくなり、 μ 値は主として界面での油膜が分断される際のせん断力、つまり潤滑油の粘性に依存すると考えられる。そこで、このような観点から3.3

項での結果を考察すると、上記のような低い μ 値を発現した窒化反応Al-AlN焼結材では相手材との摺動界面において流体潤滑状態が形成されたと推察される。例えば、Fig.9(a)に示したように摩擦試験後の焼結材の摺動面には僅かに軽微な擦れ傷しか観察されないことからこの仮説が裏付けられる。さらに摺動面をより詳細に観察した結果、Fig.10に示すように素地中にSi粒子やAlNあるいは金属間化合物が鮮明に見られる。これはアルミナ砥粒などによる湿式研磨面に極めて類似した平滑な状態である。つまり、この結果からも相手材との摺動界面に潤滑油膜が安定して形成されていたと推察できる。

そこで、Al-AlN焼結材の摺動界面において油膜形成能が高くなった理由について検討する。摺動界面における油膜形成能は潤滑油中に含まれる成分と試料間の親和性といった化学的性質、あるいは試料の表面性状や凹凸形態などの幾何学的要因といった様々な影響を受ける。但し、ここでは後者に着目し、試料摺動面のモロロジーの影響について考察する。Fig.11は摩擦試験後のAl-AlN焼結材(In-Situ PS材)の摺動面をケラー試薬によってエッチングした際の光学顕微鏡写真である。(a)に見るようにこれまでと同様に軽微な擦れ傷のみが観察されるが、注目すべき点として素地に直径30~40 μm の環状線が連結して観察される。そして(b)はこの環の軌跡上を白色線で結んだものであり、それらは素地全体に均一に分散していることがわかる。この環状の分散物についてのマイクロオージェ(μ -AES)による元素分析結果をFig.12に示す。AlとNのメインピークが検出されており、前報⁹⁾の結果を踏まえるとこの環状線は焼結体の旧粉末粒界に沿って反応合成したAlN皮膜と考えられる。さらに同一試料の摺動面のAES分析結果をFig.13に示す。Siと共にAlNに相当するAlとNの重複したピークが約2~4 μm の間隔で検出されており、AlN皮膜が摺動面中に均一に分散している。さらに電子線三次元粗さ解析装置を用いて非接触方式により摺動表面の凹凸度合いを測定した。その際、同装置に付随する走査型電子顕微鏡によっ

Fig.10 Investigation of sliding surface of In-Situ PS composite after wear test.
(a) Magnification $\times 400$ (b) Magnification $\times 1000$

Fig.11 Sliding surfaces of In-Situ PS composite after with chemical etching. (a) Microscopy observation result (b) Distribution of AlN layer drawn with white lines

て摺動面の損傷状況も観察した。これまで調査してきた Al-AIN 焼結体の試験後の摺動面を測定した結果を Fig.14 に示す。(a) に示すように SEM による 2 次電子像 (明視野像) の中央部付近に 2 本の摺動傷が観察されるが, (b) の三次元粗さ測定結果においても同様の摺動跡が表示されている。そしてこの装置を用いて環状の AIN 皮膜が存在する平滑領域を測定した結果, 素地中に均一に分散する AIN 皮膜は素地を基準として約 $0.35 \sim 0.43 \mu\text{m}$ 程度突出していた。つまり, AIN 皮膜の近傍には同程度の深さの凹部領域が形成されており, それらが摺動面上に均一に分布しているといえる。

以上の結果から窒化反応法によって作製した Al-AIN 複合焼結材が潤滑油中で $0.004 \sim 0.008$ の低い摩擦係数を発現した機構については Fig.15 の組織構造および摺動断面の模式図を用いて次のように考えられる。ここで (a) は本プロセスによる Al-Si-AIN 複合焼結材であり, (b) は窒化処理を施さない従来の Al-Si 系焼結材を示している。AIN や Si などは素地に比べて硬質であるために相手材と摺動した際に素地が優先的に摩耗し, これらの粒子は素地に対して僅かに突出した状態となる。しかも既に記載の通り, 本プロセスにより生成した AIN は素地と強固に結合しているため, 相手材と接触しても摺動面か

Fig.12 μ -AES analysis of AlN layer on sliding surface of In-Situ PS composite.

Fig.13 Distribution of Al and N by AES analysis on sliding surface of In-Situ PS composite.

(a)

(b)

Fig.14 Morphology of sliding surface of In-Situ PS composite measured by three dimensional roughness analyzer.
(a) SEM observation (b) Three dimensional surface morphology

Fig.15 Schematic of microstructure and cross-section in contacting with mating material.
(a) In-Situ directly nitrated Al-Si-AlN composite (b) Conventional sintered Al-Si alloy

ら脱落しない。ゆえに、素地に対して突出した AlN 皮膜や Si 晶の近傍には相対的に凹部が形成され、その部分に潤滑油膜が存在する。その結果、(a)に示すように素地中に油溜まりとなる凹部が均一かつより緻密に分散することで(b)に比べて連続的な油膜が安定して形成され易くなる。以上のことより窒化反応 Al-AlN 焼結材では、特有の表面凹凸性状によって摺動面において流体潤滑状態が形成され易くなり、その結果、上記のような低い摩擦係数を発現したと考えられる。

5 結 言

In-Situ 窒化反応プロセスを利用して Al-AlN 複合焼結材料を作製し、その機械的特性および摩擦摺動特性に及ぼす AlN の影響について調査した。また本複合焼結材が潤滑油中で従来にない低い摩擦係数を発現したことについて表面性状の観点からの考察を行なった。本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) In-Situ PS 材は同一量の AlN を含有する Premixed PS 材に比べて高い強度と伸びを示した。これは In-Situ PS 材では窒化反応によって生成した AlN 皮膜が Premixed 材で用いた AlN 粒子に比べて微細であると共に、焼結材の素地との界面において良好な結合性を有するためである。
- (2) 潤滑油中での摩擦試験の結果、In-Situ PS 材の摩擦係数は

0.004~0.008 と最も小さく、次いで硬質アルマイト処理材となり、同一量の AlN を含む Premixed PS 材の μ 値は約 0.05 であった。また耐摩耗性および相手攻撃性についても In-Situ PS 材はアルマイト処理材や従来の焼結アルミニウム合金に比べて優れた特性を示した。

- (3) AES 分析の結果、摩擦試験後の In-Situ PS 材の摺動面には約 2~4 μm の間隔で AlN 粒子が均一に分散している。また電子線三次元粗さ解析装置によって AlN 皮膜部分が素地を基準として約 0.35~0.43 μm 程度突出していることがわかった。
- (4) In-Situ PS 材が低い摩擦係数を発現した理由として、素地中に突出した微細な AlN 粒子が均一に存在することで粒子近傍に凹部が形成される。そしてこの部分が油溜まりとなって連続油膜が安定して形成された結果、摺動界面が流体潤滑状態となり摩擦係数が低下したと考えられる。

文 献

- 1) K.Kondoh, et al.: "Wear Property of Powder Forged Aluminum Alloy", Proceeding of 1993 Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (1993) 339-343.

- 2) K.Kondoh, et al.: "Lubrication Pump Made of Rapidly Solidified Aluminum Alloy for High Performance Engine", 1996 SAE Technical Report, Detroit, Society of Automotive Engineering, (1996) 960281.
- 3) T.Hayashi, et al.: "Development of Aluminum Powder Metallurgy CompoSites for Cylinder Liners", 1994 SAE Technical Report, Detroit, Society of Automotive Engineering, (1994)940847.
- 4) 楠井ほか: "摺動特性に優れた AlN 粒子添加 P/M アルミニウム合金の開発", 1996年春期軽金属学会講演概要, 日本軽金属学会, (1996)179-180.
- 5) 近藤ほか: "In-Situ 窒化反応法により合成した AlN 皮膜の SR-XPS による生成反応解析と組織構造解析", 粉体および粉末冶金, 46(1999)801-810.
- 6) 例えば L.L.Ting: Wear, 34(1975)159.