世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C23C 8/24	A1	(11) 国際公開番号	WO97/13002
		(43) 国際公開日	1997年4月10日(10.04.97)

(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02912

(22) 国際出願日 1996年10月2日(02.10.96)

(30) 優先権データ

特願平7/255115	1995年10月2日(02.10.95)	JP
特願平8/56529	1996年3月13日(13.03.96)	JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
トヨタ自動車株式会社
(TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP]
〒471-71 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP)
東洋アルミニウム株式会社
(TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP]
〒541 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 Osaka, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
三浦宏久(MIURA, Hirohisa)[JP/JP]
山田泰弘(YAMADA, Yasuhiro)[JP/JP]
〒471-71 愛知県豊田市トヨタ町1番地
トヨタ自動車株式会社内 Aichi, (JP)
加藤晴三(KATOH, Haruzo)[JP/JP]
〒541 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号
東洋アルミニウム株式会社内 Osaka, (JP)
(74) 代理人
弁理士 大川 宏(OHKAWA, Hiroshi)
〒450 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi, (JP)

(81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: METHOD FOR NITRIDING SURFACE OF ALUMINUM MATERIAL AND ASSISTANT FOR NITRIDING

(54)発明の名称 アルミニウム材の表面窒化処理方法および窒化処理用助剤

(57) Abstract

A nitriding method for forming a relatively thick nitride layer on the surface of a silicon-containing aluminum material, and an assistant for nitriding. A nitriding assistant comprising as a main ingredient aluminum containing a metal which has a high strength of bonding to oxygen, such as lithium or boron, and which, when present together with silicon, does not substantially form any silicide, or a nitriding assistant comprising as a main ingredient an aluminum-magnesium-copper alloy or a magnesium-zinc-copper alloy is brought into contact with an aluminum material while heat treating the same in the presence of nitrogen gas. This enables a thick nitride layer to be easily formed also on the surface of a silicon-containing aluminum alloy material. This method is best suited for nitriding the surface of an aluminum-silicon alloy having an excellent castability.

（５７）要約

シリコンを含むアルミニウム材表面に比較的厚い窒化層を形成する窒化方法および窒化処理用助剤を提供することを目的とする。

リチウムあるいはボロン等の酸素との結合力が強くかつシリコンと共存して実質的にシリサイドを形成しない金属を含むアルミニウムを主剤とする窒化処理用助剤あるいはアルミニウム－マグネシウム－銅合金またはマグネシウム－亜鉛－銅合金を主剤とする窒化処理用助剤を用いて、窒化処理用助剤が接触した状態で窒素ガスにより熱処理する。これによりシリコンを含むアルミニウム合金材の表面にも、厚い窒化層を容易に形成させることができ、鋳造性に優れたアルミニウム－シリコン合金の表面窒化に最適である。

情報としての用途のみ

ＰＣＴに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GD	グレナダ	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TD	チャード
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	TU	チュニジア
CG	コンゴー	IT	イタリー	NE	ニジェール	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェッコ共和国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル	VN	ヴィェトナム
CZ	チェッコ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン				
DK	デンマーク	LK	スリランカ				

明細書

アルミニウム材の表面窒化処理方法および窒化処理用助剤

技術分野

本発明は、アルミニウム材の表面部に窒化層を形成する窒化処理方法および窒化に使用される窒化処理用助剤に関する。

背景技術

アルミニウム材は、周知のように鋼等に比べて硬さが低く、鋼などと摺動した場合、非常に焼付き易く、摩耗しやすい材料である。このためアルミニウム材には、メッキ、溶射、陽極酸化を利用した各種表面処理が検討、使用されている。これらはアルミニウム材の表面にアルミ酸化物層を形成するものが殆どで、窒化処理の試みはあるが、表面に形成される窒化層が薄く表面処理アルミニウム基材として満足すべきものは得られていない。その理由として、アルミニウム材は非常に活性で酸化しやすい金属であり、表面には常に若干の酸化層があるためとされていた。

本発明者は特開平７－１６６３２１号公報で、アルミニウム材の少なくとも一部表面にアルミニウム粉末を含む窒化処理用助剤を接触させ、その状態で該アルミニウム材の融点以下の処理温度で実質的に窒素ガスからなる雰囲気ガスによりアルミニウム材の表面を窒化する方法を提案している。この方法では、窒化処理用助剤として使用されるアルミニウム粉末が所定温度で窒素ガスと接触すると、アルミニウム粉末自体が窒化され、その際、発生期の窒素（N^*）が発生し、アルミニウム材内部に拡散し、窒化層を形成する。

被窒化用アルミニウム材または窒化処理用助剤を構成するアルミニウム材にマグネシウムを含有すると窒化が促進され窒化速度が速くなり、より厚い窒化層が形成され、望ましい。その理由はマグネシウムが酸素ゲッターとして作用するためと考えられる。

アルミニウムは純アルミニウムのみでも使用されるが、工業的にはアルミニウムに銅、亜鉛、シリコン、マグネシウム等を含むアルミニウム合金として使用される。特に、鋳造して使用するアルミニウム合金としては、その鋳造性（湯流れ性）の良さで、アルミニウム－シリコン合金が多用される。

一方、前記のアルミニウム材の表面窒化処理法で、窒化処理用助剤として窒化力の強いマグネシウムを含むアルミニウム合金粉末を使用してアルミニウム合金材を、５００～５５０℃の処理温度で純窒素ガスを使用し、５～１０時間の窒化処理を施した場合では、５０～３００μｍの窒化層が得られる。しかしながら、被窒化アルミニウム合金材にシリコンを含む場合には同一の窒化条件で窒化処理を施しても、得られる窒化層はシリコンを含まないアルミニウム合金材の１／５～１／１０となる。

本発明は、かかるシリコンを含むアルミニウム合金材にも比較的容易に厚い窒化層が得られるアルミニウム材の窒化処理方法および窒化に使用される窒化処理用助剤を提供することを目的とする。

本発明のもう一つの目的は、従来の窒化処理温度（５００～５５０℃）より低い温度で処理でき、より少ない処理時間で同一の窒化層深さが得られるアルミニウム材の窒化処理方法および窒化に使用される窒化処理用助剤を提供することである。

発明の開示

本発明者はシリコンを含むアルミニウム合金材が窒化処理を受けにくい原因につき種々検討した結果、次の２点のためと考えた。

１）窒化処理後のシリコンを含むアルミニウム材料の窒化層を観察すると、アルミニウム部分は窒化されているが、シリコンは窒化されず、シリコン単体で存在する。このため、シリコンは表面から侵入してくる窒素原子の通路を狭め、窒化層深さの減少をもたらす。

２）シリコンはマグネシウムとの結合力が強く、マグネシウム・シリサイト（Mg_2Si）を形成する。このため、窒化処理用助剤または被窒化材に含まれるマグネシウムと結合し、単体マグネシウムであれば、作用したであろう”酸素ゲッター効果”が消去される。

従来の窒化処理用助剤として、２０％のマグネシウムを含むアルミニウム合金粉末を使用した場合でも、この窒化処理用助剤の融点は約５６０℃程度である。このため窒化処理を５００～５５０℃で実施した場合では窒化開始近傍の反応は”固相－固相”反応である。窒化処理温度で融体である窒化処理用助剤を使用し

たとすれば窒化開始近傍の反応は”液相－固相”反応となり、”固相－固相”反応と比較して格段に反応性が向上し、シリコンに妨害されても深い窒化層が期待される。

アルミニウムに対して窒化処理用助剤として作用し、かつ５５０℃以下で融体となる金属としては、アルミニウム合金やマグネシウム合金が挙げられ、合金によれば４００℃で融体となる材料が存在することが知られている。

今一つの課題を解決するための手段はシリコンに妨害されない酸素ゲッターの効果をもつ金属を窒化処理助剤中、または被窒化処理材料に添加する方法で、酸素との結合力に優れ、かつシリコンとの結合力の小さい元素としてリチウム、ボロンが適していることを見いだし本発明を完成させたものである。

本発明のアルミニウム材の窒化処理方法および窒化用処理助剤は、処理温度より低い融点をもつとともに窒素ガスと発熱反応する第一金属粉末を含む窒化処理用助剤を用いることを特徴とする。

本発明のもう一つのアルミニウム材の窒化処理方法および窒化用処理助剤は、アルミニウムと、酸素との結合力が強くかつシリコンと共存して実質的にシリサイドを形成しない第三元素とを含む窒化処理用助剤を用いることを特徴とする。

本発明のもう一つのアルミニウム材の窒化処理方法は、アルミニウム材として０．５重量%以上のリチウム元素を含むアルミニウム合金を使用することを特徴とする。

処理温度より低い融点をもつと共に窒素ガスと発熱反応する第一金属粉末としては、合金粉末全体を１００重量%としたとき、アルミニウム８０～３０重量%とマグネシウム２０～７０重量%とよりなるＡｌ－Ｍｇ合金粉末、マグネシウム２０～７０重量%と２５重量%以下の銅と残部アルミニウムよりなるＡｌ－Ｍｇ－Ｃｕ合金粉末、マグネシウム４０～６０重量%と亜鉛６０～４０重量%とよりなるＭｇ－Ｚｎ合金粉末、亜鉛６０～４０重量%と３０重量%以下の銅と残部マグネシウムよりなるＭｇ－Ｚｎ－Ｃｕ合金粉末等を採用できる。なお、第一金属粉末の酸素量は０．１重量%以下が好ましく、粉末表面に酸化物が少ない粉末が好ましい。

第一金属粉末を含む窒化処理用助剤に、処理温度よりも融点が高く窒素ガスと

発熱反応する第二金属粉末を配合することができる。この第二金属粉末を構成する元素としては、アルミニウム、銅、シリコンまたは鉄をあげることができる。なお、第二金属粉末は第一金属粉末の窒化を抑制するもので、窒化速度を調節したい場合に使用する。そして、第二金属粉末の配合量は、重量で第一金属粉末の配合量以下とすることが好ましい。

本発明のもう一つのアルミニウム材の窒化処理方法に使用する窒化処理用助剤は、アルミニウムと、酸素との結合力が強くかつシリコンと実質的にシリサイドを形成しない第三元素とを含む。この第三元素としては、リチウムおよびボロンの中の少なくとも一種が好ましい。これらの金属は金属単体粉末として、あるいは他の金属との合金粉末としてアルミニウム粉末に混合して使用することもできるが、第三元素を含むアルミニウム合金粉末として使用するのが実用的である。配合量としては、リチウムでは０．５重量％以上、好ましくは１．０重量％から４．０重量％程度が好ましく、ボロンでは０．１％以上の配合が推奨される。

なお、窒化処理用助剤の金属粉末としてアルミニウム－リチウム合金粉末のみを使用する場合は窒化促進効果が若干不足するのでアルミニウム－マグネシウム合金粉末と併用することが望ましい。アルミニウム－マグネシウム合金はアルミニウム９８～３０重量％とマグネシウム２～７０重量％とよりなるものが望ましい。

アルミニウムと、酸素との結合力が強くかつシリコンと実質的にシリサイドを形成しない第三元素の他に、添加元素としては窒素ガスと発熱反応する元素”Ｔｉ，Ｚｒ，Ｔａ，Ｂ，Ｃａ，Ｓｉ，Ｂａ，Ｃｒ，Ｆｅ，Ｖ、等”を加えても構わない。

窒化処理用助剤を構成する金属粉末は被窒化用アルミニウム材に先んじて窒化され、発生期の窒素ガスの発生と多大な反応熱（約３００ｋＪ／ｍｏｌ）の発生により、接触している被窒化用アルミニウム材内部に窒化反応を引き起こす役割を担う。このため、窒化処理用助剤を構成する金属粉末はその反応性を高めるため、比表面積が大きいものがよい。具体的には金属粉末の粒度は、３～２００μｍ程度が好ましい。粉末は粒状でも箔状でも、また両者の混合物でもよく、その表面積が０．１～１５m^2／ｇ程度、好ましくは０．４～１０m^2／ｇ程度のも

のが反応性の点から特に好ましい。

窒化処理用助剤に使用される皮膜形成剤は金属粉末を被窒化材上に接着する役目を担う。この皮膜形成剤として、粘着性を有し４００～６００℃で熱分解して分解残渣を残さない有機高分子化合物からなる粘結剤と溶剤とで構成することができる。粘結剤を形成する有機高分子化合物として、ポリブテン樹脂、ポリビニールブチラール、ポリカプロラクタム、ニトロセルロース、エチルセルロース、ポリエチレンオキサイド等が推奨される。また、若干のチクソ剤の添加が望ましい。

溶剤としては、これら有機高分子化合物を溶解もしくは分散するものであれば良く、金属粉末が分散したペーストを形成する。

また、アルミニウム材の窒化処理用助剤は、実質的に窒化を促進する金属粉末５～７０重量%、粘結剤１～３０重量%、残部が溶剤からなる組成とするのが好ましい。

なお、窒化処理用助剤には、粘結剤や溶剤が含まれていなくても良い。

被窒化用アルミニウム材としては、粉体、板材、鋳造材など、いずれでも良い。また、いかなる合金組成を含むアルミニウム材でも良い。

特に、重量%で０．５%以上のリチウム元素を含むアルミニウム材は被処理材中に酸素ゲッターを含むことになり、容易に窒化される。０．５%以上のリチウム元素以外にシリコンを含むアルミニウム材であっても、リチウムの作用で容易に窒化できる。

アルミニウム材の表面と窒化処理用助剤の接触方法は、窒化処理用助剤を構成する金属粉末中にアルミニウム材を埋設してもよい。また、アルミニウム材の表面に窒化処理用助剤を構成する金属粉末を被覆してもよい。さらに上記したようにペーストまたは塗料状とした窒化処理用助剤を使用しこれをアルミニウム材の表面に被覆してもよい。この塗布は５～１０００μmの厚さの塗膜とするのが好ましい。塗布方法は刷毛塗り、デッピング、スプレーコート、ローラー塗りなどの方法が適用できる。

スクリーン印刷用、スプレー塗装用あるいはインジェクション用の窒化処理用助剤は、例えば、次のようにして調製できる。まず、所定組成の金属材料を溶解

噴霧あるいは粉砕等で所定粒度の粉末とし、必要に応じて第二金属粉末を加え、それにステアリン酸あるいはオレイン酸等を配合しボールミルで混合し金属粉末をフレーク状とする。続いて混練機に移し、増粘剤、接着剤、チクソ剤、溶剤等を加えて混練して塗料状の窒化処理用助剤とするものである。なお、金属粉末を得る場合に粉末表面が酸化されないように注意する必要がある。

窒化用の雰囲気ガスとしては窒素ガスが使用される。この窒素ガスは水分とか酸素ガスの含有量の少ないものがよい。アルゴンガス等の不活性ガスは混入していても問題にならない。窒素ガスの純度は露点で測定し、マイナス５０℃以下（水分量６×１０$^{-6}$体積％以下）が望ましい。

窒化処理温度は、反応性の点からは温度が高いことが望ましい。しかしアルミニウム材は実質的に固相状態で処理する必要がある。また、あまり深い窒化層の形成を望まない場合とか、熱処理歪みを少なくしたい場合は、低い温度でおこなうのが好ましい。通常は４００～６００℃程度の温度で２～２０時間の処理が標準である。

この表面窒化処理方法に使用する熱処理炉は極くありふれた炉、例えば石英製管状炉、ベル型雰囲気炉、箱型雰囲気炉でよい。

本発明のアルミニウム材の表面窒化処理方法および窒化処理用助剤で窒化されて得られる窒化層の深さは、少なくとも５μｍ以上で、最大２０００μｍ程度である。また、この窒化層の表面硬さはマイクロビィカース硬度（ｍＨｖ）で２５０～１２００の範囲にある。そしてこの窒化層はアルミニウムと窒化アルミニウムとの混合相で構成されている。窒化アルミニウムは主として５～５０ｎｍ径と極めて微細径の針状の形状をなす。この窒化アルミニウムの割合が多いと高いビッカース硬度をもつ窒化層となる。

本発明の窒化処理方法の中で金属粉末として、合金粉末全体を１００重量％としたとき、アルミニウム８０～３０重量％とマグネシウム２０～７０重量％とよりなるＡｌ－Ｍｇ合金粉末、アルミニウム８０～３０重量％とマグネシウム２０～７０重量％と２５重量％以下の銅とよりなるＡｌ－Ｍｇ－Ｃｕ合金粉末、マグネシウム４０～６０重量％と亜鉛６０～４０重量％とよりなるＭｇ－Ｚｎ合金粉末、マグネシウム４０～６０重量％と亜鉛６０～４０重量％と３０重量％以下の

銅とよりなるＭｇ－Ｚｎ－Ｃｕ合金粉末の少なくとも一種を用いる場合、金属粉末は窒化処理温度で一部融解し、ただちに雰囲気中の窒素ガスと反応し、窒化物を形成する。この時発生する発生期窒素（Ｎ*）が窒化を著しく促進する。このため５００℃以下ノックピン窒化処理温度で窒化層を容易に形成することができる。

また、リチウム、ボロン等の酸素との結合力が強くかつシリコンと共存して実質的にシリサイドを形成しない第三元素を配合した場合には、この第三元素が被処理アルミニウム材中に含まれるシリコンの窒化抑制作用を弱める。このためシリコンを含むアルミニウム材の表面にも厚い窒化層を形成できる。

また、被処理材としてのアルミニウム材に、０．５重量%以上のリチウム元素を配合することにより窒化処理の容易なアルミニウム材とすることができる。

図面の簡単な説明

図１は、実施例２の窒化層を形成したアルミニウム材の表面部分の断面の金属組織を示す顕微鏡写真図である。

図２は、実施例３の窒化層を形成したアルミニウム材の表面部分の断面の金属組織を示す顕微鏡写真図である。

図３は、実施例４の窒化層を形成したアルミニウム材の表面部分の断面の金属組織を示す顕微鏡写真図である。

図４は、実施例４の窒化層を形成したアルミニウム材の他の表面部分の断面の金属組織を示す顕微鏡写真図である。

図５は、実施例４の図３に示すアルミニウム材の表面部分の断面にそってＥＰＭＡで線分析されたＮ、ＡｌおよびＳｉの各元素の強度を示すチャートである。

発明を実施するための最良の形態

以下実施例により具体的に説明する。

（１）窒化処理用助剤の調製

表１に示す組成の合金粉末を、市販のアルミニウム合金板、または必要組成の鋳造材からマイクログラインダーにより研削することによりそれぞれ製造した。ついで、これらの合金粉末を１５０メッシュでスクリーンした。スクリーンによって得られた合金粉末（３０．０重量部）を、エチルセルロース　Ｎ－７

（Hercules製）（１０．０重量部）とブチルグリコール系溶剤（日本乳化剤製）（６０．０重量部）とで配合して表１に示すＮｏ．１～Ｎｏ．５の５種類の窒化処理用助剤を製作した。

【表１】

窒化処理用助剤	金属粉末の組成
Ｎｏ．１	Ａｌ－３３Ｍｇ－３Ｃｕ（鋳造材）
Ｎｏ．２	Ｍｇ－５３Ｚｎ－１Ｃｕ（鋳造材）
Ｎｏ．３	Ａｌ－２．５Ｌｉ－１．３Ｃｕ－１Ｍｇ（市販　ＡＡ８０９０材）
Ｎｏ．４	Ａｌ－２．５Ｌｉ－１．３Ｃｕ－１ＭｇとＡｌ－２．５Ｍｇとの等重量混合粉末
Ｎｏ．５	Ａｌ－５０Ｍｇ（鋳造材）

（２）窒化処理

被窒化処理用アルミニウム材としては市販のアルミニウム合金板、または鋳造素材から、サイズ２０ｍｍ×３０ｍｍ、厚さ；１０ｍｍの試験片を切り出し、上面を研磨加工したものを使用した。

窒化処理はこの被窒化処理用アルミニウム材の研磨面に、上記各種窒化処理用助剤を厚さ５０μｍで塗布後、所定の窒化処理温度で各１０Ｈｒ処理した。また窒化処理条件としては９９．９９％の純窒素ガスを１リットル／分の流量で炉内に導入し、炉内露点を－４０℃以下に保った。

（実施例１）

被窒化処理用アルミニウム材としては、Ａｌ－Ｓｉ合金のうち、含まれるＳｉ量が０重量％、７重量％、１２重量％、１７重量％の４種類の合金を用いた。また、窒化処理用助剤としては表１のＮｏ．１助剤を用いた。このＮｏ．１助剤に使用した金属粉末（Ａｌ－３３Ｍｇ－３Ｃｕ合金粉末）の融点は４５０℃であり、前記４種類の被窒化処理用アルミニウム材を５００℃以下で処理することを狙いとしたものである。そして、４９５℃の窒化処理温度によって窒化処理を行った。

この窒化により、Ｓｉ量が０重量％、７重量％、１２重量％、１７重量％の被窒化処理用アルミニウム材において、それぞれ表面に窒化層が形成された。得られた窒化層深さおよび窒化層の表面層硬さを表２に示す。

表２により、いずれの被窒化処理用アルミニウム材においても７０μｍ以上の窒化層を有し、硬さは高Ｓｉ材の方が高め傾向にあることがわかった。従って、本実施例により上記組成のアルミニウム－マグネシウム－銅の合金粉末を窒化処理用助剤の主要金属粉末とすることによって、Ｓｉ量が０～１７重量％の範囲で異なる各種Ａｌ－Ｓｉ合金を５００℃以下の窒化処理温度で窒化層が形成されることがわかった。

（実施例２）

被窒化処理用アルミニウム材としては、各種非熱処理型アルミニウム合金材のうち、ＪＩＳ　１１００材、５０５２材、６０６１材の３種類の合金を用いた。また、窒化処理用助剤としては表１のＮｏ．２助剤を用いた。このＮｏ．２助剤に使用した金属粉末（Ａｌ－５３Ｚｎ－１Ｃｕ合金粉末）の融点は３５０℃であり、前記３種類の被窒化処理用アルミニウム材をより低温で処理することを狙いとしたものである。そして、４６０℃の窒化処理温度によって窒化処理を行った。

この窒化により、ＪＩＳ　１１００材、５０５２材、６０６１材のそれぞれ表面に窒化層が形成された。得られた窒化層深さおよび窒化層の表面層硬さを表２に示す。

純アルミニウム材である１１００材では窒化層厚さが２０～５０μｍと浅く、カタサはＨｖ１４３～３３０であった。また、５０５２材のアルミニウム材の断面を切断し、得られた窒化層を金属顕微鏡により観察した。その断面顕微鏡写真を図１に示す。約５０μｍの窒化処理用助剤層に続いて、１００～１２０μｍの

滑らかな窒化層（カタサ；Ｈｖ１５０～３２２）があり、細い境界を挟んで内部組織につながっていることがわかった。従って、本実施例により上記組成のＡｌ－５３Ｚｎ－１Ｃｕ合金粉末を窒化処理用助剤に含ませることによって、非熱処理型アルミニウム合金材を５００℃以下の窒化処理温度で窒化層が形成されることがわかった。

【表２】

実施例	窒化処理条件	被窒化材	窒化深さ（μｍ）	窒化層硬さ（Ｈｖ）
1	４９５℃×１０Ｈｒ	Ａｌ－０Ｓｉ	８０～１２０	２９２～３６０
		Ａｌ－７Ｓｉ	７０～８０	３００～４２１
		Ａｌ－１２Ｓｉ	１２０～１５０	５９２～６９１
		Ａｌ－１７Ｓｉ	１３０～２１０	６０６～６６５
2	４６０℃×１０Ｈｒ	ＪＩＳ１１００	２０～５０	１４３～３３０
		ＪＩＳ５０５２	１００～１２０	１５０～３２２
		ＪＩＳ６０６１	５０～８０	１７２～３６６

（実施例３）

被窒化処理用のアルミニウム材としてはダイキャスト合金ＪＩＳ　ＡＤＣ１４（１７重量％Ｓｉ、４．５重量％Ｃｕ、０．５重量％Ｍｇ含有）を用いた。また、窒化処理用助剤としては表１のＮｏ．３助剤を用いた。このＮｏ．３助剤は２．５重量％Ｌｉ、１．３重量％Ｃｕ、１重量％Ｍｇ含有のＡｌ合金粉末を使用しており高ＳｉのＡｌ材の窒化を狙いとしている。窒化処理温度としてはＪＩＳ ＡＤＣ１４の溶体化処理温度として推奨されている４９５℃を採用した。

この窒化によりアルミニウム材の全上面に窒化層が形成された。得られた窒化層をアルミニウム材の断面を切断し、金属顕微鏡により観察した。その断面顕微鏡写真を図２に示す。

図２において、内部の白色および灰色まだら部分（アルミニウムーシリコン組織）の上に細かい雲状の少し暗い部分（実物では茶褐色として観察される。）として窒化層が観察される。最表層部のより黒い部分は約６０μｍの窒化処理用助剤の窒化硬化部分（その硬さはＨｖ４２０）である。窒化層の深さは１００～１３０μｍであり、その硬さはＨｖ５４２～５７４であった。なお、窒化層内の初晶シリコン部は窒化されず、図中灰色の島状のままである。

（実施例４）

被窒化処理用アルミニウム材としてはアルミニウムーリチウムーシリコン合金（Ｌｉ；２．５％，Ｓｉ；１２％含有）を用いた。また、窒化処理用助剤としては表１のＮｏ．５助剤（Ａｌ－５０重量％Ｍｇ材）を使用した。そして、窒化処理温度としてアルミニウムーリチウムーシリコン合金ＪＩＳ　ＡＣ８Ａ合金の溶体化処理温度として推奨されている５２０℃を採用した。

この窒化によりアルミニウム材の全上面に窒化層が形成された。得られた窒化層をアルミニウム材の断面を切断し、金属顕微鏡により観察した。アルミニウムーリチウムーシリコン合金の窒化部分（２ケ所）の顕微鏡写真を図３および図４に示す。また、図３に示す断面のＥＰＭＡ（エレクトロ　プローブ　マイクロアナライザー）分析によるＮ、ＡｌおよびＳｉの各元素の線分析を実施した。元素強度のチャートを図５に示す。

図３の断面には、薄い窒化処理用助剤層が見られ、この下に窒化層が形成されている。この窒化層の厚さは４００～５００μｍである。図４の断面には、厚い窒化処理用助剤層が見られ、この下に厚さ４００～５００μｍの窒化層がみられる。これら図３および図４に示す窒化層は、いずれも通常よりかなり厚いものである。

また、アルミニウムーリチウムーシリコン合金の窒化層硬さはＨｖ６４８～７４４であり、リチウムを含まないアルミニウムーシリコン合金材に形成される窒１層および実施例１で形成された窒化層の硬さ（Ｈｖ５４２～５７４）よりも硬

い。このことは次に記述する図５の元素強度のチャートで示される窒素濃度が相対的に高いことからも説明される。

なお、図５は、窒化表面から内部のアルミニウム母材に向かって、窒素、アルミニウム、シリコンの元素強度（相対元素濃度）を測定したものである。窒素は窒化処理用助剤層（ペースト部）、窒化層で高く、窒化層を越すと急激に強さが減少する。表面付近の窒化層の窒素濃度は１５～１６％であり、リチウムを含まないアルミニウム－シリコン合金材に形成された窒化層の窒素濃度１２～１４％より高い。初晶シリコンの存在部では窒素強さが極端に減少する。この事より、シリコンは窒化されていないと推定される。

以上のように、被窒化用アルミニウム材にリチウムを含む合金を使用することにより、同一窒化処理条件でも、強くかつ深い窒化層が得られる。

なお、リチウムの酸素ゲッター作用を利用して、この実施例で使用したアルミニウム－リチウム－シリコン合金のリボン状箔材を窒化処理用の炉中に装入することにより、炉内の酸素クリーニング剤として使用することもできる。

（実施例５）

被窒化処理用アルミニウム材としてはＪＩＳ　５０５２材を用いた。また、窒化処理用助剤としては表１のＮｏ．４助剤を用いた。この窒化処理用助剤はＡｌ－２．５重量％Ｌｉ－１２重量％Ｓｉ粉末とＡｌ－２．５重量％Ｍｇ合金粉末とをそれぞれ等量混合した混合合金粉末を使用したもので、リチウムの酸素ゲッター作用を利用し各種非熱処理型アルミニウム合金材に適用した場合の窒化層内の酸素量の低減を狙いとするものである。そして、５２０℃の窒化処理温度によって、窒化処理を行った。

この窒化により、厚さが１５０～２００μｍ，表層部の硬さがＨｖ３５０～５００の窒化層が被窒化処理用アルミニウム材の表面に形成された。表層部の硬さは通常処理材とほぼ同じであるが、内部組織に向かってＨｖ１４３～３２２の硬さを有する滑らかな窒化層が形成された。

産業上の利用可能性

本発明のアルミニウム材の表面窒化処理方法または窒化処理用助剤を採用する

と、従来の窒化処理用助剤を使用した場合に比較して低い処理温度で厚くかつ硬い窒化層が得られる。このため被窒化処理用アルミニウム材の熱処理歪みが軽減される。また、シリコンの含有量の多いアルミニウム合金材にも厚くかつ硬さの高い表面窒化層を形成することができる。このため、本発明のアルミニウム材の表面窒化処理方法または窒化処理用助剤は、耐摩耗性が要求される自動車の摺動部分、例えばシリンダー摺動部、エンジン、ピストンのリング溝などの表面処理として最適である。

また、本発明のアルミニウム材の表面窒化処理方法では、窒化処理用助剤を塗布しない部位は窒化されない。この事を利用して、必要な部分に限定し窒化処理することができる。

請求の範囲

1．アルミニウム材の少なくとも一部表面に窒化処理用助剤を接触させ、その状態で該アルミニウム材料の融点以下の処理温度で実質的に窒素ガスからなる雰囲気ガスにより該アルミニウム材の表面を窒化させる窒化処理方法において、

前記窒化処理用助剤は、該処理温度より低い融点をもつとともに窒素ガスと発熱反応する第一金属粉末を含むことを特徴とするアルミニウム材の窒化処理方法。

2．前記第一金属粉末は、合金粉末全体を１００重量％としたとき、アルミニウム８０～３０重量％とマグネシウム２０～７０重量％とよりなるＡｌ－Ｍｇ合金粉末、マグネシウム２０～７０重量％と２５重量％以下の銅と残部がアルミニウムよりなるＡｌ－Ｍｇ－Ｃｕ合金粉末、マグネシウム４０～６０重量％と亜鉛６０～４０重量％とよりなるＭｇ－Ｚｎ合金粉末、亜鉛６０～４０重量％と３０重量％以下の銅と残部がマグネシウムよりなるＭｇ－Ｚｎ－Ｃｕ合金粉末の少なくとも一種である請求項１記載のアルミニウム材の窒化処理方法。

3．前記窒化処理用助剤は前記第一金属粉末とともに前記処理温度よりも融点が高く窒素ガスと発熱反応する第二金属粉末を含む請求項１記載のアルミニウム材の窒化処理方法。

4．前記第二金属粉末を構成する元素はアルミニウム、銅、シリコンおよび鉄の少なくとも一種であり、該第二金属粉末の配合量は重量で前記第一粉末の配合量以下である請求項１記載のアルミニウム材の窒化処理方法。

5．アルミニウム材の少なくとも一部表面に窒化処理用助剤を接触させ、その状態で該アルミニウム材料の融点以下の処理温度で実質的に窒素ガスからなる雰囲気ガスにより該アルミニウム材の表面を窒化させる窒化処理方法において、

前記窒化処理用助剤は、アルミニウムと、酸素との結合力が強くかつシリコンと実質的にシリサイドを形成しない第三元素とを含むことを特徴とするアルミニウム材の窒化処理方法。

6．前記第三元素はリチウムおよびボロンの中の少なくとも一種である請求項５記載のアルミニウム材の窒化処理方法。

7．前記アルミニウムと前記第三元素は合金を形成している請求項５記載のアルミニウム材の窒化処理方法。

8．アルミニウム材の少なくとも一部表面に窒化処理用助剤を接触させ、その状態で該アルミニウム材料の融点以下の処理温度で実質的に窒素ガスからなる雰囲気ガスにより該アルミニウム材の表面を窒化させる窒化処理方法において、

前記アルミニウム材は、０．５重量％以上のリチウム元素を含むアルミニウム合金であることを特徴とするアルミニウム材の窒化処理方法。

9．アルミニウム材の少なくとも一部表面を覆い該アルミニウム材料の融点以下の処理温度で該アルミニウム材の表面に窒化層の形成を促進する窒化処理用助剤であって、

該処理温度より低い融点をもつとともに窒素ガスと発熱反応する第一金属粉末と皮膜形成剤とを含有することを特徴とするアルミニウム材の窒化処理用助剤。

１０．前記第一金属粉末は、合金粉末全体を１００重量％としたとき、アルミニウム８０～３０重量％とマグネシウム２０～７０重量％とよりなるＡｌ－Ｍｇ合金粉末、アルミニウム８０～３０重量％とマグネシウム２０～７０重量％と２５重量％以下の銅とよりなるＡｌ－Ｍｇ－Ｃｕ合金粉末、マグネシウム４０～６０重量％と亜鉛６０～４０重量％とよりなるＭｇ－Ｚｎ合金粉末、マグネシウム４０～６０重量％と亜鉛６０～４０重量％と３０重量％以下の銅とよりなるＭｇ－Ｚｎ－Ｃｕ合金粉末の少なくとも一種である請求項９記載のアルミニウム材の窒化処理用助剤。

１１．前記第一金属粉末とともに前記処理温度よりも融点が高く窒素ガスと発熱反応する第二金属粉末を含む請求項９記載のアルミニウム材の窒化処理用助剤。

１２．前記第二金属粉末を構成する元素はアルミニウム、銅、シリコンおよび鉄の少なくとも一種であり、該第二金属粉末の配合量は重量で前記第一粉末の配合量以下である請求項１１記載のアルミニウム材の窒化処理用助剤。

１３．アルミニウム材の少なくとも一部表面を覆い該アルミニウム材料の融点以下の処理温度で該アルミニウム材の表面に窒化層の形成を促進する窒化処理用助剤であって、

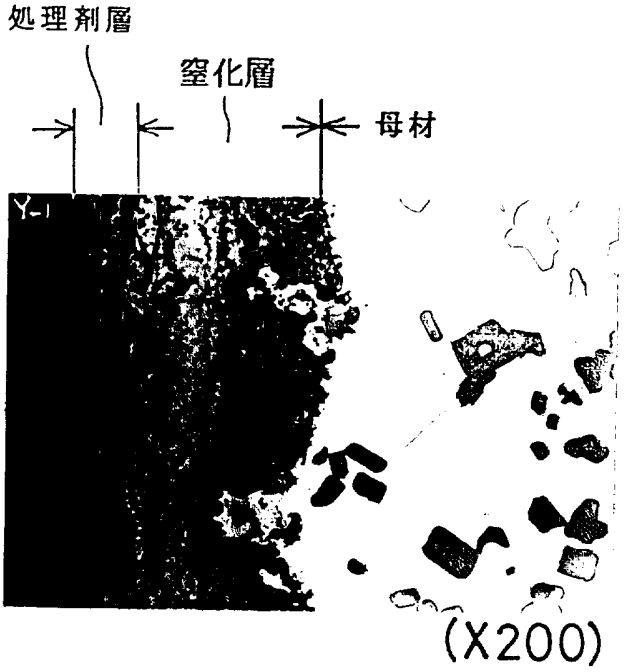
アルミニウムと、酸素との結合力が強くかつシリコンと実質的にシリサイドを

形成しない第三元素と皮膜形成剤とを含有することを特徴とするアルミニウム材の窒化処理用助剤。

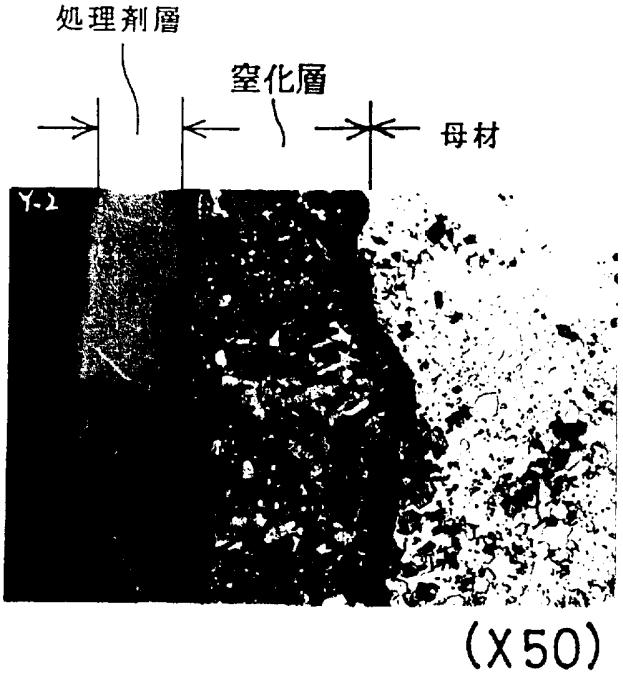
１４．前記第三元素はリチウムおよびボロンの中の少なくとも一種である請求項１３記載のアルミニウム材の窒化処理用助剤。

１５．記アルミニウムと前記第三元素は合金を形成している請求項１４記載のアルミニウム材の窒化処理用助剤。

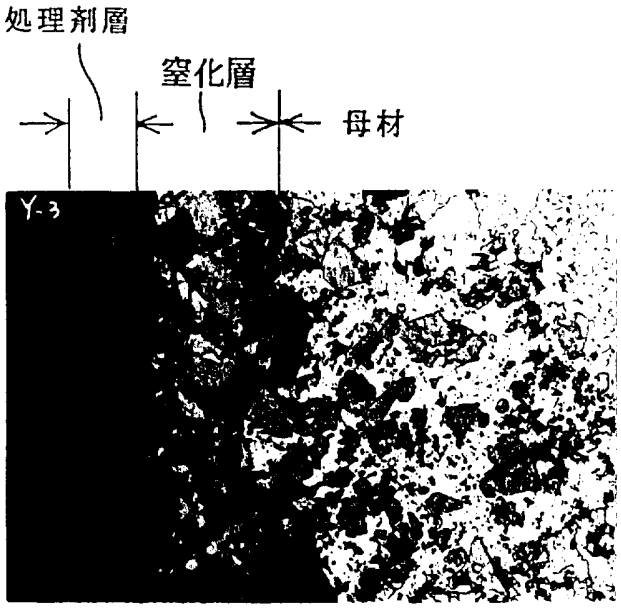
第１図



第２図

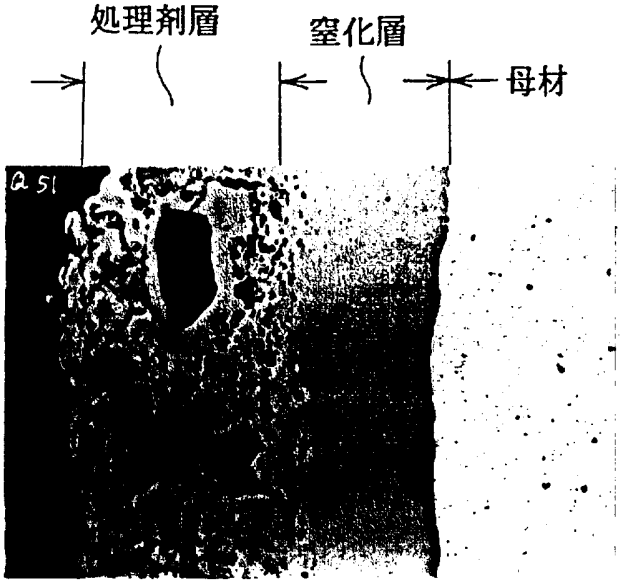


第 3 図



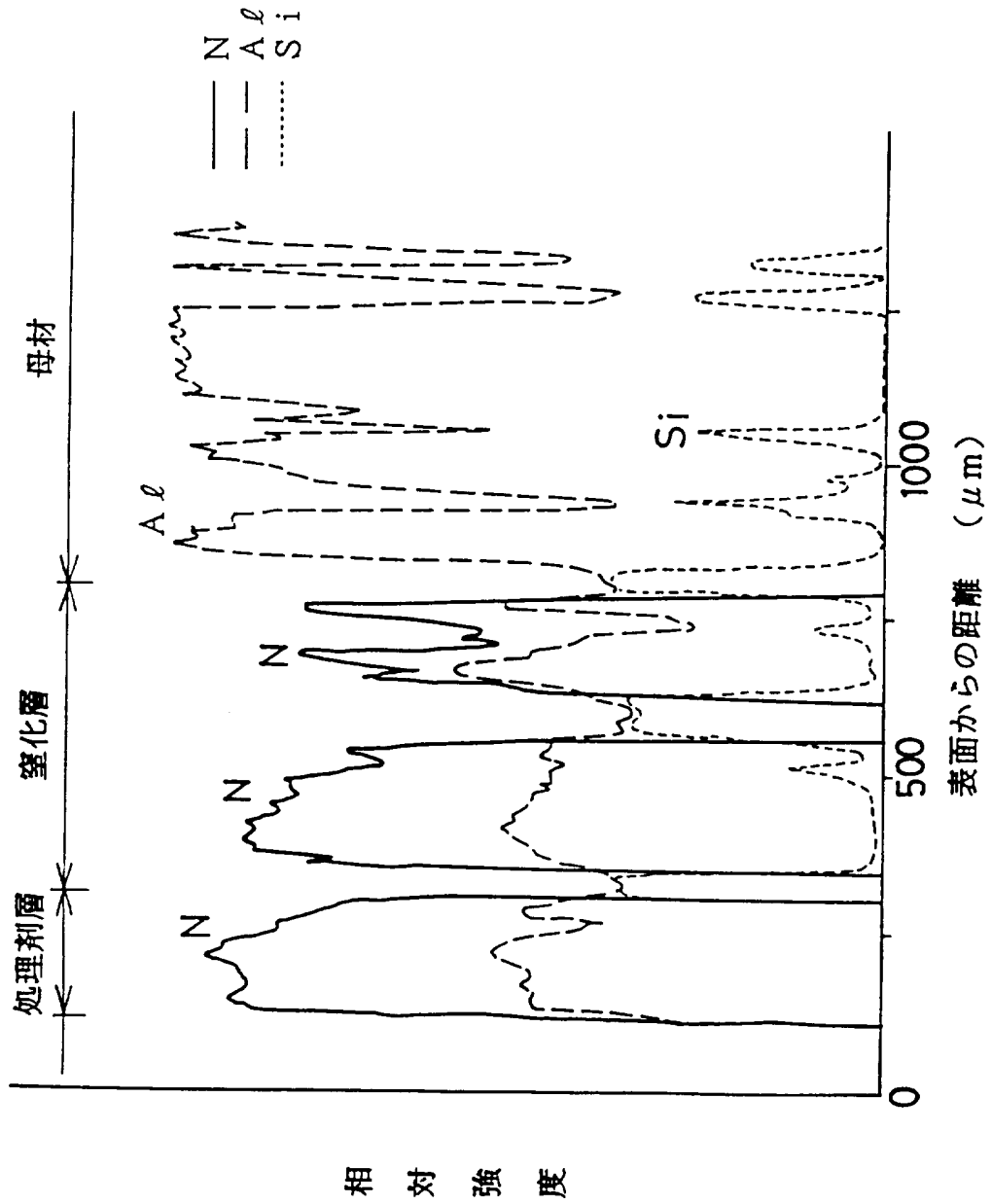
(X50)

第 4 図



(X100)

第５図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP96/02912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^6 C23C8/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl^6 C23C8/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-166321, A (Toyota Motor Corp.), June 27, 1995 (27. 06. 95) & EP, A1, 666334 Claim 11; paragraphs 12, 22	1 - 4 9 - 12
A	JP, 4-136116, A (Nichia Chemical K.K.), May 11, 1992 (11. 05. 92)(Family: none)	1 - 15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
December 6, 1996 (06. 12. 96)	December 17, 1996 (17. 12. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP96／02912

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int Cl⁶　C23C8／24

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int Cl⁶　C23C8／24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　1926－1995
日本国公開実用新案公報1971－1995
日本国登録実用新案公報1994－1995

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP、7－166321、A（トヨタ自動車株式会社） 27．6月．1995（27．06．95） &EP，A1，666334 請求項11、段落12，段落22	1－4 9－12
A	JP、4－136116、A（日亜化学工業株式会社） 11．5月．1992（11．05．92） （ファミリーなし）	1－15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
06．12．96	17.12.96

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	山本一正	4K　7454
	電話番号　03－3581－1101　内線　3434	

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1992年7月）