研 究

加熱過程におけるアルミニウム合金粉末表面での錫の挙動解析

近藤 勝義^{☆1}, 木村 淳^{☆2}, 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材料加工プロセス学科, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 02.

Analysis on Behavior of Tin on Aluminum Alloy Powder Surface during Heating

Katsuyoshi Kondoh^{☆1}, Atsushi Kimura^{☆2}, 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 02, Aramaki-aza, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579.

Received June 17, 1999

SYNOPSIS

Behavior of Tin and Magnesium on the surface of aluminum alloy powder during heating has been examined by in-situ analysis using XPS. Tin distributed in the aluminum alloy powder acts as a liquid state over 505K and is concentrated below the surface Al_2O_3 film which covers the powder. This phenomenon has no relation with Magnesium content in the powder. However, it is necessary to include Magnesium into the powder when Tin in the liquid state appears on the powder surface during heating. This is because Magnesium acts to deoxidize and destroy Al_2O_3 films. Therefore, the temperature of the appearance of Tin coincides with that of the appearance of the metallic aluminum after deoxidization of surface Al_2O_3 films, and it corresponds to the temperature range from 670K to 700K. The area of the exposed metallic aluminum at the particle surface decreases with increase in Tin content. This is because the liquid Tin is squeezed out from the reduced and cracked Al_2O_3 film and covers the particle surface.

KEY WORDS

XPS, Deoxidization, Al_2O_3 film, Magnesium, Tin, Liquid state

1 緒 言

本研究では、窒素ガス雰囲気中においてアルミニウム合金粉末成形体を加熱・焼結する際、粉末の主成分であるアルミニウムと窒素ガスとの直接反応を利用して窒化アルミニウム(AlN)を in-situ 合成させるプロセスの確立を目的としている。これまでに上記の窒化反応を阻害する要因である粉末表面の酸化アルミニウム(Al_2O_3)皮膜に対して、粉末中に固溶させた Mg による還元反応を利用した Al_2O_3 皮膜の分解挙動を放射光を用いた X 線光電子分光システム(SR-XPS/X-ray Photoelectron Spectroscopy using Synchrotron Radiation)¹⁾ によるその場観察によって明らかにした²⁾。また、加熱過程における粉末粒子最表面での化学反応を解析した結果、Mg が窒化反応を促進させるための必須元素であり、窒化反応機構において Si, Fe, Ni 等の他の含有成分は寄与しないことを確認した³⁾。これらの元素は反応過程において液相を生じることなく、単体或いはアルミニウムとの金属間化合物を形成して粉末粒子素地内に存在している。しかしながら、Sn や Pb のようにアルミニウムとの

金属間化合物を形成せずに単体で存在し、しかも Mg による Al_2O_3 皮膜の還元反応開始温度である 673K 付近において液相を発生するような元素が窒化反応に及ぼす影響についてはまだ明らかにされていない。

そこで、本報では X 線光電子分光法を用いたその場観察によって加熱過程におけるアルミニウム合金粉末の粒子表面での化学反応を解析し、Sn と Mg を含有する場合における表面反応挙動を明らかにする。

2 実験方法

本研究では約 $45\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する 3 種類のエアータイズアルミニウム合金粉末を用いた。その化学組成を Table 1 に示す。組成は試料粉末を塩酸と硝酸で溶解した後、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)によって分析した。Table 1 に示すようにいずれの粉末においても Sn の含有量はほぼ 1mass% であり、Mg 含有量のみが異なる。ここではその量は 0mass%, 0.5mass%, 1mass% の 3 水準である。加熱過程にお

ける粉末粒子表面での化学結合状態の変化を観察するため、X線光電子分光システム(XPS/X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて分析を行なった。前報²⁾と同様に、真空度を 1×10^{-7} Pa以下に保った分析チャンバー内で各試料粉末を室温から825Kまで加熱しながらAl2p, Mg2p, Sn3d, O2sの各光電子スペクトルの変化を測定した。そして粉末粒子表面近傍における各元素の化学結合状態の温度依存性を調査することで表面反応を解析した。なお、加熱時の昇温条件として、600K $\times$ 3.6ksの後に670K $\times$ 7.2ksの加熱を行ない、最終的には825K付近で6ks加熱保持するといった階段状の昇温パターンを設定した。また、加熱前後での粒子表面近傍における各元素の分布状態をオージェ分光分析法(Auger Electron Spectroscopy/AES)を用いて調べた。Sputtering ratioは20nm/minとし、粒子表面から内部への深さ方向における原子濃度分布を測定した。

3 実験結果および考察

3.1 加熱過程における粉末粒子表面でのMgとSnの挙動

各試料粉末を真空分析チャンバー内で825Kまで加熱した際のXPSによるAl2p, Mg2p, Sn3d, Sn4d, O1s, O2sの各光電子スペクトルの変化を測定した結果をFig.1に示す。(a), (b), (c)は

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

	Fe	Ni	Sn	Mg	Mn	Al
A	4.05	3.92	1.10	<0.01	Trace	Bal.
B	3.96	3.97	1.10	0.51	Trace	Bal.
C	4.07	4.03	1.07	1.02	Trace	Bal.

それぞれMg含有量が0mass%, 0.5mass%および1mass%の粉末での結果である。ここでは上記の元素のみについてそのスペクトル変化を調査するため、0~90eVの低結合エネルギー域と470~550eVの高結合エネルギー域での分析結果のみを示す。Mg含有量が増えるに連れて50eV付近に見られるMg2pのスペクトル強度が増加することに加えて、昇温過程でのAl2pおよびSn3dスペクトルの変化においても差異が認められる。

そこで、粉末粒子表面での化学反応を詳細に調査するためにFig.1より先ず、低結合エネルギー域におけるMg2pおよびAl2pの光電子スペクトルの変化を取り出してそれらを比較した。その結果をFig.2に示す。Mg2pの光電子スペクトルの変化について、Mgを含む(b)および(c)の場合には、常温付近で僅かなスペクトルのみが検出されるのに対して昇温と共にその強度は増加する。これは試料粉末中に固溶していたMgが加熱により粉末表面に拡散し、最表面で濃化したことを意味している。一方、Al2pの光電子スペクトルについて、(a)に示すMgを含まない試料粉末では酸化物状態(図中にはAl[O]と記す)のみであるのに対し、Mgを含有する場合には(b)および(c)に示すように825Kまで加熱すると酸化物状態に加えて金属状態(Al[M]と記す)を表すピークが観察される。また、Mg含有量が0.5mass%から1mass%へ増加するに連れて、Al[O]の強度が低下するのに対してAl[M]の強度は増加する。これらの結果は前報²⁾での分析結果と一致しており、表面近傍に濃化したMgによる還元反応によって表面 Al_2O_3 皮膜が分解され、粉末素地中の金属状態のアルミニウムが表面に出現した結果、Al[M]の強度が増加したものと考えられる。

高結合エネルギー側におけるO1sおよびSn3dの光電子スペクトルの変化をFig.3に示す。いずれの試料粉末においてもSn3dのスペクトル強度は昇温過程において増加している。特

Fig.1 Photoelectron spectra of aluminum alloy powder at temperature range to 825K measured by XPS.

(a) Mg content; 0mass%, (b) Mg content; 0.5mass%, (c) Mg content; 1mass%.

Fig.2 Changes in Al2p and Mg2p spectra at low binding energy range during heating to 825K.
(a) Mg content; 0mass%, (b) Mg content; 0.5mass%, (c) Mg content; 1mass%.

Fig.3 Changes in Sn3d and O1s spectra at high binding energy range during heating to 825K.
(a) Mg content; 0mass%, (b) Mg content; 0.5mass%, (c) Mg content; 1mass%.

に, 825K 付近における Sn3d のピークに着目すると, そのスペクトル強度比は Mg 含有量が増加するに連れて増大していることがわかる。これは加熱過程において粉末中に固溶した Sn が粒子の表面付近に濃化し, さらに昇温する過程で粒子最表面に出現したものと考えられる。

次に, 上記の XPS による分析結果に基づいて各元素の光電子スペクトルの強度比と Al2p における Al[O] と Al[M] の比率および昇温パターンの変化を整理した結果を Fig.4 に示す。(a), (b), (c) はそれぞれ Mg 含有量が 0mass%, 0.5mass% および 1mass% の試料粉末での結果である。Mg 含有量が増加するに連れて金属状態にある Al2p のスペクトル (Al[M]) の強度は増加しており, 粒子表面の Al₂O₃ 皮膜に対する Mg による還元能が向上しているといえる。また昇温過程において Sn3d のスペクトル強度は Mg 含有量と共に増加する傾向にあるが, 特に, (b) および (c) に見るように Sn3d の強度比が急増する時間 (温度) は Mg2p および Al[M] の強度比が変化するそれらとほぼ一致している。

3.2 粉末粒子表面への Sn の液相流出現象における Mg の影響

アルミニウム合金粉末中の Mg 含有量が増加すると, 加熱過程において粒子最表面で Sn3d スペクトルの強度が増加すること, またこの現象が生じる温度域は Mg による表面 Al₂O₃ 皮

膜の還元反応あるいはそれによる金属アルミニウムの出現温度域に相当していることを確認した。そこで, 加熱過程において Al₂O₃ 皮膜の還元反応開始温度域と Sn3d スペクトル強度の増加温度の相関を調査し, 粒子表面近傍への Sn の濃化機構を明らかにすると共に Sn の流出現象に及ぼす Mg の影響について検討する。

Fig.5 に XPS 分析前後での試料粉末の AES 分析結果を示す。(a), (b) はそれぞれ Mg 含有量が 0mass% および 1mass% の試料粉末での結果である。また上図は加熱前 (XPS 分析前), 下図は加熱後 (XPS 分析後) の試料粉末における各元素の分布状態を示している。どちらの粉末においても加熱後の粉末では粒子表面から深さ約 60nm までの領域において Sn が濃化している。つまり, 加熱過程における粒子表面近傍への Sn の濃化は Mg の有無に関わらず生じる現象といえる。一方, Al-Sn の二元系状態図⁹⁾によれば, Sn の融点は 505K であり, 共晶点 (501K) における平衡状態での Al に対する Sn の固溶限は 0mass% である。このことから急冷凝固法によって粉末素地中に強制固溶した 1mass% の Sn は 825K までの加熱過程において融液となり, 粉末粒子表面へ拡散・移動し, それが加熱後の粒子表面近傍における Sn の濃化層になったと考えられる。また上記の結果と Fig.3 に示した XPS による分析結果を併せて

Fig.4 Changes in intensities of each spectrum ratio between Al[O] and Al[M] and temperature of powder during heating.
(a) Mg content; 0mass%, (b) Mg content; 0.5mass%, (c) Mg content; 1mass%.

考えると, Snは加熱によって液相状態になるだけでは粒子表面に出現できず, 表面へのSnの流出現象においてはMgが何らかの寄与をしていることが明らかとなった。

そこで, 粒子表面へのSnの流出現象における粉末中のMg含有量の影響を検討した。XPSのデータを基に試料温度とSn3d, Mg2p, Al2p, O1sの各光電子スペクトルの強度変化との相関を調査した。その結果をFig.6に示す。(a), (b), (c)はそれぞれ試料粉末中のMg含有量を0mass%, 0.5mass% および1mass%とした。(a)ではMgを含まないために加熱過程において粒子表面の Al_2O_3 皮膜の還元反応が生じることなく, その結果Al[O], Al[M]およびMg2pの光電子強度における顕著な変化は見られない。またSn3dスペクトルについては僅かに増加するもののほぼ一定の強度比を示している。一方, Mgを含む試料粉末(b)および(c)では, 640K~700K付近において前述したようなMgによる表面 Al_2O_3 皮膜の還元反応, すなわち

Mg2p強度の増加に続くAl[O]強度の低下およびAl[M]強度の増加が認められる。またSn3dのスペクトル強度もMgを含まない(a)の結果に比べて増大している。さらに, Mg2pおよびAl2pスペクトルが変化する温度域とSn3dスペクトル強度の増加温度を比較すると, Al[M]スペクトル強度の増加が生じる温度域(670K~700K付近)と概ね一致している。つまり, 加熱過程において液相状態にあるSnが粒子表面へ出現するためにはMgの含有は必須であり, このような流出現象はMgによる粉末表面 Al_2O_3 皮膜の還元破壊後に生じると考えられる。

以上の分析結果に基づき, 加熱過程におけるアルミニウム合金粉末中に固溶したSnの粉末最表面への濃化・流出挙動とそれに及ぼすMgの影響はFig.7に示す機構として考えられる。ここで(a)はMgを含む粉末であり, (b)は含まない場合を示す。まず, (a-1)および(b-1)に示すように急冷凝固法によって粉末素地中に固溶した1mass%のSnは加熱過程において粒

Fig.5 Atomic concentration of each element at the powder surface after/before heating by AES analysis.
(a-1) Mg content; 0mass% (As received), (a-2) Mg content; 0mass% (After heating),
(b-1) Mg content; 1mass% (As received), (b-2) Mg content; 1mass% (After heating).

子表面近傍へと拡散・移動する。そして試料温度がSnの融点である505Kに達するとSnは液相状態で粒子表面の Al_2O_3 皮膜の直下に濃化する。このときMgを含む場合には、(a-1)に示すようにMgも粒子表面近傍へと拡散する。そして粉末の温

度が上昇すると(a-2)に見るように670K付近からMgによる表面 Al_2O_3 皮膜の還元反応が生じて Al_2O_3 皮膜が局所的に分断・破壊し始める。そして(a-3)に示すように分解した Al_2O_3 皮膜を介して染み出したSnの融液が粉末表面に流出すると考えら

Fig.6 Dependence of photoelectron intensities of each spectrum on temperature of powder.
(a) Mg content; 0mass%, (b) Mg content; 0.5mass%, (c) Mg content; 1mass%.

Fig.7 Schematic diagram of behavior of Sn and Mg in chemical reaction close to powder surface during heating. (a) Including Sn and Mg, (b) Including Sn (without Mg).

れる。一方, Mg を含まない粉末では (b-2) および (b-3) に示すように 825K まで加熱されても粉末粒子表面を Al_2O_3 皮膜が覆うために融液状態の Sn は粒子表面に出現することなく, 表面 Al_2O_3 皮膜の直下に濃化した状態で存在すると考えられる。

4 結 言

XPS を用いたその場観察によって加熱過程におけるアルミニウム合金粉末の粒子最表面での化学反応を解析し, Sn と Mg を含有する場合での表面反応挙動を明らかにした。本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) 加熱過程においてアルミニウム合金粉末中の Sn3d の光電子スペクトル強度は Mg 含有量と共に増加する。
- (2) 粉末中に固溶した Sn は 505K で液相を生成して表面から深さ約 60nm の領域に移動・濃化する。またこのような粉末粒子表面近傍への濃化現象は Mg の有無に関わらず生じる。
- (3) Sn が粒子表面へ出現するには粉末中の Mg による Al_2O_3 皮

膜の還元破壊が必須であり, 逆に Mg を含まなければ粉末表面への Sn の流出現象は生じない。

- (4) Sn の流出現象が生じる温度は粒子表面 Al_2O_3 皮膜の還元破壊の後に金属状態の Al が出現する約 670K~700K 付近の温度域と一致する。

文 献

- 1) K.Emura, Y.Tsutsui, F.Miura and H.Takada: "Superconducting storage ring NIIJ-III", Rev. Sci. Instrum., 63(1992)753-755.
- 2) 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).
- 3) 近藤ほか: "アルミ合金粉末の窒化現象に関する研究—第 4 報", 1997 年秋期日本金属学会講演概要, 宮城, 日本金属学会, (1997)319.
- 4) 金属データブック (改訂 3 版), 日本金属学会, 丸善.