研 究

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

近藤 勝義^{☆1}, 木村 淳^{☆2}, 武田 義信^{☆1}^{☆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.

Surface Reaction Analysis by X-Ray Photoelectron Spectroscopy Using Synchrotron Radiation and Microstructure Analysis of AlN Layer Produced by In-Situ Direct Nitriding Process

Katsuyoshi Kondoh^{☆1}, Atsushi Kimura^{☆2} and Yoshinobu Takeda^{☆1}^{☆1}Itami Research Laboratories, Sumitomo Electric Industries Ltd., 1-1-1 Koya-kita, Itami 664-0016.^{☆2}Analytical Characterization Center, Sumitomo Electric Industries Ltd., 1-1-3 Shimaya, Konohana-ku, Osaka 554-0024.

Received February 19, 1999

SYNOPSIS

In-Situ direct nitriding process to produce AlN in aluminum alloy powder by utilizing the reaction between aluminum and nitrogen gas at temperatures below 823K has been developed. Topmost-surface analysis by X-ray Photoelectron Spectroscopy using Synchrotron Radiation (SR-XPS) was conducted and chemical bonding changes on aluminum powder surface during heating were investigated. Deoxidization of aluminum oxide (Al_2O_3) surface film by Mg contented in the powders occurred over 670K and Al_2O_3 film was deoxidized and reduced. After the deoxidization of Al_2O_3 surface film, aluminum in powder reacted with nitrogen gas and AlN layer was produced upon the powder surface. In-Situ reacted AlN had a good bonding with aluminum matrix and showed a laminar structure with a layer thickness of 20~30nm. The content of reacted AlN strongly depends on a period of heating in nitrogen gas and on surface area of raw powder.

KEY WORDS

X-ray Photoelectron Spectroscopy using Synchrotron Radiation(SR-XPS), Mg, Deoxidization, AlN, In-Situ direct nitriding process, Aluminum powder

1 緒 言

一般に、アルミニウム焼結合金は急冷凝固アルミニウム合金粉末を成形・固化して製造するため、準安定相や金属間化合物粒子あるいはSi晶などが均一に分散した微細な組織構造¹⁾を有する。その結果、鋳造法などによって得られる溶製材に比べて優れた機械的特性や耐熱性・耐摩耗性を発現することから近年、家電用や自動車用部品への実用化が検討されている^{2,3)}。特に、摩擦摺動部品では鉄系材料との代替による軽量化効果によってフリクション低減などが期待される。しかしながらアルミニウム合金本来の特性上の課題である易凝着性、すなわち相手材との焼付き現象を誘発し易いことから、一般には摺動面にアルマイト皮膜や硬質メッキなどの表面皮膜処理が不可欠となる。そのため経済性の問題によりアルミニウム合金の適用範囲が限定されている。このような課題に対して Al_2O_3 や AlN, SiC などのセラミックス硬質粒子をアルミニウム合金中に添加・分散した金属基複合材料(MMC; Metal Matrix Composite)が検討されている⁴⁾。しかしながら、このよ

うな MMC 材料は添加したセラミックス粒子と金属基素地の界面において反応層を有せず、添加粒子は旧粉末粒界において機械的に拘束・保持されているに過ぎない。そのため過酷な摺動条件下では添加粒子が素地から脱落し、かえって摩耗損傷や焼付き現象が生じる。そこで、本研究では硬質粒子と素地との界面における両者の結合性・密着性を向上させる手法として、窒素ガス雰囲気中でアルミニウム合金粉末成形体を加熱・焼結することで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た窒化アルミニウム(AlN)の合成法が有効であると考えた。しかしながら、粉末表面には噴霧時に自然形成される酸化アルミニウム(Al_2O_3)皮膜⁵⁾が存在するために上記の直接窒化反応は容易に進行しないことを確認した⁶⁾。

そこで、本研究では急冷凝固組織を損なわない比較的低い温度条件下での In-Situ 窒化反応法を確立し、このプロセスを用いた AlN 粒子分散型粉末アルミニウム複合材料の開発を目的とする。先ず本報では、放射光を用いた X 線光電子分光法

によるその場観察によって加熱過程における粉末最表面での化学反応解析を行ない、 Al_2O_3 皮膜の還元現象を促進させるのに必要な条件を明らかにする。そして、直接窒化反応法を用いて焼結過程において生成した AlN 皮膜の組織構造について報告する。

2 アルミニウム合金粉末における表面 Al_2O_3 皮膜の還元挙動解析

2.1 Mg 添加による Al_2O_3 皮膜の還元反応

アルミニウム合金粉末の表面を熱的に安定な Al_2O_3 皮膜が覆うため、窒素ガス雰囲気中で粉末成形体を加熱しても表面酸化膜が窒素ガスとアルミニウムとの直接反応を阻害して AlN を生成させることは容易ではない。つまり、直接窒化反応法によって AlN を生成するには何らかの手法によって粉末表面の Al_2O_3 皮膜を分解・除去することが不可欠である。 AlN の反応合成プロセスに関するこれまでの研究では Al 粉末をその融点以上に加熱して Al_2O_3 皮膜を溶融・分解する方法⁷⁾が検討されたが、この方法では高温下での急冷凝固組織の破壊や焼結体の収縮・変形が生じるために適用できない。また、粉末に振動を与えることで粉末同士の衝突により機械的に Al_2O_3 表面皮膜を破壊する方法やプラズマ照射による除去⁸⁾なども考えられるが、これらの方法は皮膜除去後の粉末表面の再酸化を抑制する必要性から不活性ガス雰囲気あるいは真空中で行なうため経済性の問題を伴う。そこで、本研究では表面皮膜が酸化物であることに着目し、還元反応を利用した Al_2O_3 皮膜の分解を検討すべく熱力学的観点からの検討を行なった。Fig.1は酸化物のEllingham線図⁹⁾の一部であり、各元素の酸化反応における生成自由エネルギーの温度依存性を示している。ここでアルミニウム(Al)の酸化物(Al_2O_3)生成自由エネルギー ΔG に対して、 Mg 、 Ca および Li のそれぞれの ΔG 値はいずれも1400Kまでの範囲において小さいことがわかる。つまり、熱力学的には Mg 、 Ca 、 Li のいずれの元素も Al_2O_3 を還元してそれぞれの酸化物を生成することを意味している。したがって、

上記のいずれかの元素をアルミニウム合金粉末中に添加し、加熱することでこれらの元素による表面 Al_2O_3 皮膜の還元分解は可能と考えられる。原料粉末である急冷凝固アルミニウム合金粉末は大気噴霧法により作製しており、 Mg 、 Ca および Li のいずれの元素も粉末中に添加することは可能である。なかでも Mg は焼結後の熱処理による時効効果によってその機械的特性を改善できることに加えて、経済性・安全性の観点からも優位であることから本研究では Mg を選択した。

2.2 X線光電子分光法による粉末最表面での反応挙動解析

2.2.1 放射光を用いたX線光電子分光法の特徴

通常、アルミニウム合金粉末の表面を覆う Al_2O_3 皮膜の厚みは1~2nm程度であり、このような極めて薄い皮膜中での Al_2O_3 皮膜の還元挙動を解析するには分析深さ1nm以下の極微小領域での化学結合状態を分析できる光電子分光分析手法が必要となる。そこで、本研究では励起X線源として放射光を用いたX線光電子分光システムSR-XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy using Synchrotron Radiation)を用いて分析を行なった。励起源には当社播磨研究所の超電導小型SRリングNIJTM-III⁹⁾からのX線をトロイダル型回折格子により分解能 $\lambda/\delta\lambda=150$ で分光して用いた。また、 $\text{Al}2p$ 、 $\text{Mg}2p$ 、 $\text{O}2s$ を測定することからこれらの光電子の脱出深さが最も浅くなるよう

Table 1 Characteristic of SR-XPS compared with conventional XPS.

	SR-XPS	Conventional XPS
X-ray source	Synchrotron radiation (30~130eV)	$\text{Mg } K\alpha$, $\text{Al } K\alpha$ (1256eV, 1486eV)
Analysis depth	~0.5nm	2~3nm
Sensitivity in analysis	~1000	1
Measuring time	~5min.	0.5~2hrs

Fig.2 $\text{Al}2p$ 、 $\text{Mg}2p$ 、 $\text{O}2s$ and valence bands spectra of aluminum alloy powder measured by SR-XPS compared with conventional XPS (Chemical compositions; $\text{Al}-4\text{Fe}-4\text{Ni}-0.5\text{Mg}$ [mass%]).

Fig.1 Ellingham diagram of each metallic oxide.

に 110eV の放射光を用いた。Table 1 に SR-XPS 法と従来の XPS 法との分析性能を比較・整理した結果を示す。SR-XPS 法によれば 0.5nm 以内の最表面での化学結合状態を従来法での分析感度を 1 とすると、約 3 桁の高感度に分析できる¹⁰⁾。しかも、本システムでは Al に関する金属状態と酸化物状態を分離でき、化学状態を議論できる十分な SN 比を有する光電子スペクトルが約 4 分で測定できることから試料粉末を分析チャンパー内で加熱しながらその化学結合状態の変化をその場観察できる。SR-XPS と通常 XPS による加熱前の常温における Al-4Fe-4Ni-0.5Mg (mass%) 合金粉末の各光電子スペクトルの測定結果を Fig.2 に示す。Al2p については金属状態と酸化物状態を区別するために結合エネルギーが 60~80eV の領域において拡大したものを同図内に併せて示す。従来の XPS 法によれば、分析深さが粉末表面の Al₂O₃ 皮膜よりも深いため皮膜中の酸化物状態にある Al (以下 Al[O] と記す)に加えて、素地における金属状態の Al (以下、Al[M] と記す)も検出する。一方、SR-XPS 法では Al₂O₃ 皮膜中の Al[O]のみを検出していることから Al₂O₃ 皮膜内部における極最表面での化学結合状態の変化を解析できる。したがって、上記の仮説のような Mg による Al₂O₃ 皮膜の還元反応が生じた場合、Fig.3 の模式図に示すように (a) の通常 XPS 法では加熱前から Al[O] と Al[M] の両方のスペクトルが検出されるために加熱過程における化学結合状態の変化が不明瞭である。しかしながら、(b)

に示す SR-XPS 法によると最表面での極微少領域の分析が可能であるため、加熱前では Al[O] のみが検出されるが加熱過程において Al₂O₃ 皮膜の還元分解すると Al[M] のスペクトルが出現するといった変化が捕らえられる。その結果、例えば Al₂O₃ 皮膜の還元反応の開始温度や反応挙動の時間変化などをその場観察することが可能となる。

Table 2 Chemical compositions of aluminum alloy powder.

	Fe	Ni	Si	Mg	Al
Powder 1	4.01	3.90	0.50	1.30	Bal.
Powder 2	3.98	3.97	0.13	0.04	Bal.

Fig.3 Schematic of changes in Al[O] and Al[M] spectra on topmost-surface of aluminum powder analyzed by (a) conventional XRS and (b) SR-XPS before/after deoxidization of Al₂O₃ film.

Fig.4 Effect of magnesium included in aluminum alloy powder on changes in Al2p, Mg2p, O2s and valence bands spectra measured by SR-XPS in heating at temperatures from 307K to 825K. (a) Al-4Fe-4Ni-1Mg (b) Al-4Fe-4Ni

2.2.2 Al₂O₃ 皮膜の還元挙動解析結果

加熱過程におけるMgによるAl₂O₃皮膜の還元挙動を確認するため、Table 2に示す化学組成を有した2種類のアルミニウム合金粉末(平均粒子径; 36 μ m)を準備した。これらの試料粉末を分析チャンバー内(真空度 1×10^{-7} Pa以下)で室温から825Kまで加熱しながらAl2p, Mg2p, O2sの各光電子スペクトルと価電子帯スペクトルの変化を測定した。その結果をFig.4に示す。(a)はMgを含む試料粉末①の分析結果であり、加熱の初期段階ではAl2pは酸化物状態のみで存在するが、825Kまで加熱するとAl[M]が検出される。同時に価電子帯スペクトルにおいてもFermi端近傍の状態密度が増加しており、導電性金属状態が形成されたことを示唆している¹¹⁾。一方、Mg2pの結合エネルギーについては加熱過程での変化は認められないが、その強度は600Kを越えると徐々に増加し、Al[M]のスペクトルが確認できる温度(ここでは825K)を越えると保持時間と共に減少する。なお、O2sでは加熱の初期段階において25eV付近に幅広い構造を検出しており、昇温と共に高結合エネルギー側が減少している。これは粉末表面の吸着水あるいは洗浄に用いたエタノールの脱離に対応している。また、低結合エネルギー側に見られるO2sのピークはほぼ一定の強度を有しており、これはAl₂O₃皮膜の酸素に対応している。これ

に対して(b)に示すようにMgを含まない試料粉末では、825Kまで加熱してもAl2pの光電子スペクトルの変化はなく、Al[M]のスペクトルが出現しない。なお、吸着水あるいはエタノールの脱離によって考えられるO2sの変化については粉末①と同様の傾向を示した。

次に、Fig.4に示した光電子スペクトル強度の変化と試料の昇温パターンとの相関をFig.5に示す。尚、横軸は加熱処理時間であり、(a)はMgを含む試料、(b)はMgを含まない試料である。(a)において573Kで加熱保持した際のMgのスペクトル強度は徐々に増加する傾向にあるが試料温度が670Kを越えると減少している。これは急冷凝固によって粉末素地中に固溶していたMg原子が粉末表面に拡散し、表層のAl₂O₃皮膜中に濃縮したことを意味している。その後のMgの減少は分析チャンバー内が真空度 1×10^{-7} Pa以下の高真空状態に保たれているために加熱過程においてMgが蒸発したものと考えられる。XPS分析後の試料粉末を化学定量分析したところ、原料粉末では1.30mas%であったMgが加熱後には0.89mass%に低減しており、この結果からも分析過程でMgが蒸発したといえる。また、Alの強度変化について573Kに加熱保持している間は酸化物状態のみであるのに対して、670K付近を越えるとAl[O]の強度が低下し始めると同時にAl[M]のスペクトル

Fig.5 Changes in each intensity and ratio of Al2p spectra in oxide and metallic state in heating.
(a) Al-4Fe-4Ni-1Mg (b) Al-4Fe-4Ni

が出現し、昇温と共に Al[M] の強度は増加することから Mg による表面 Al_2O_3 皮膜の還元反応が開始したと考えられる。また 774K を越えると Al[O] スペクトルの強度は低下しないことから Al_2O_3 皮膜の還元反応がほぼ終了するものと考えられる。そして 825K に到達した後の化学状態比は一定となる。一方、(b) の Mg を含まない粉末の場合、Fig. 4(b) にも見られたように Al[M] は出現せず、粉末の極最表面は酸化物状態が維持されている。つまり、粉末中に Mg が含まれない場合はたとえ 835K 程度に加熱しても Al_2O_3 表面皮膜の還元反応は生じていないといえる。

Fig. 6 Dependence of intensity of Al2p spectra in metallic state on temperature.

以上の結果より、SR-XPS 分析法を用いて加熱過程におけるアルミニウム合金粉末の最表面での化学結合状態の変化をその場観察により把握できることがわかった。また、Mg を含有するアルミニウム合金粉末では次のような過程で表面 Al_2O_3 皮膜の還元反応が進行すると考えられる。

- ① 573K 迄の加熱過程では粉末素地中に固溶している Mg が粉末表面に拡散・移動して Al_2O_3 皮膜内に濃縮する。
- ② 670K 付近から Al_2O_3 皮膜中に濃縮した Mg による Al_2O_3 皮膜の還元反応が開始する。
- ③ 774K を越えると Al_2O_3 皮膜の還元反応がほぼ終了し、還元分解された領域を介して粉末内部から表層部へと Al 原子が拡散・出現する。

尚、この反応は熱力学的に可能であることが池内ら¹³⁾によって示されており、以下の(1)式あるいは(2)式の反応として表される。

さらに、Fig. 5(a) の結果を基に金属状態の Al の光電子強度と試料温度の関係を整理した結果を Fig. 6 に示す。試料温度が 670K を越えると Al[M] が検出され始めており、このことから Al_2O_3 皮膜の還元反応はこの温度付近から開始するといえる。また Fig. 7 には Mg による Al_2O_3 皮膜の還元能に及ぼす粉末中の Mg 含有量の影響を調査した結果を示す。試料粉末には Mg 含有量をそれぞれ (a) 0, (b) 0.5mass%, (c) 1mass% とした Al-Fe-Ni-Mg 系合金粉末を用いており、分析チャンバー内の試料温度を 593K, 673K, 823K と階段状に昇温し、各温度で約

Fig. 7 Effect of Mg content in aluminum alloy powder on deoxidization behavior in heating.
(a) Mg: 0mass% (b) Mg: 0.5mass% (c) Mg: 1mass%

100min.保持した。なお、横軸は加熱処理時間であり上段図はAl2p, Mg2p, O2s スペクトルの強度変化を、中段図はAl[O]とAl[M]の光電子スペクトル強度の比率を、そして下段図は試料粉末の昇温プロファイルをそれぞれ示している。Mgを含まない粉末試料ではこれまでと同様にAl[M]のスペクトルは検出されないが、Mg含有量が増加するにつれてAl[M]の強度比率は増加しており、MgによるAl₂O₃皮膜の還元能が向上すると思われる。

Fig.8 X-ray diffraction pattern of raw powder and direct nitrided aluminum alloy powders. (a) Raw powder (b) 825K×30min. (c) 825K×4hrs (d) 825K×8hrs

以上の結果から、素地中にMgを固溶させた粉末を窒素ガス雰囲気中で加熱することでMgによって還元・分解されたAl₂O₃皮膜を介して粉末表面に出現する素地中の活性な金属状態のAl原子と窒素ガスを反応させてAlNを生成できると考えられる。なお、今回確認されたMgによる還元挙動はAl-Si-Mg系あるいはAl-Si-Tm-Mg (Tm; Transition metal)系合金粉末でも確認されており¹³⁾、Mg以外の他の添加元素に大きく影響を受けない反応と思われる。

3 直接窒化反応法により生成したAlNの特性

3.1 AlN皮膜の組織構造と反応過程における形態変化

前章の結果に基づいてMgを含むアルミニウム合金粉末を窒素ガス雰囲気中で加熱した際の直接窒化反応によるAlNの生成過程の時間変化をX線回折法および走査型電子顕微鏡(SEM)によって調査した。試料粉末にはAl-40Si-0.5Mg (mass%)の組成を有する平均粒子径40μmのアルミニウム合金粉末を用いた。そして試料粉末5gをアルミナ容器に充填した後、窒素ガスを800ml/min.で供給しながら管状炉内で823Kに昇温して5hr加熱保持し、その過程で1hr毎に試料を取り出して窒素ガスで置換した容器に入れて常温まで冷却した。先ず、各試料のX線回折強度を整理した結果をFig.8に示す。X線回折はCu-K_α線を使用して管球負荷40kV, 200mAで行なった。原料粉末ではAlとSiの主ピークのみが検出されるのに対して窒化処理粉末ではAlN[100], AlN[101], AlN[002]の回折ピークが観測されており、直接窒化反応によりAlNが生成していることがわかる。それぞれのAlN[100]の回折強度は加熱時間と

Fig.9 Changes in surface morphology of AlN layer on aluminum alloy powder surface produced by In-Situ direct nitriding process. (a) Raw powder (b) 825K×1hr (c) 825K×2hrs (d) 825K×4hrs (e) 825K×5hrs

共に増大しており逆に Al の強度は低下している。この結果から素地中の Al と雰囲気中の窒素との反応が進行して AlN 生成量が増加しているといえる。次に、加熱過程における粉末の表面性状の変化を Fig.9 に示す。原料粉末の表面にはしわ状の凹凸が見られるが、これは噴霧時に溶滴が凝固する際の体積収縮によって生じたものでありエアアトマイズ粉末特有の表面性状である。一方、窒素ガス中で加熱した粉末表面には上記の凹凸はなく、原料粉末と顕著に異なる表面性状を呈している。具体的には、カラスの足跡に似た樹枝状形態の皮膜が粉末表面の一部あるいは全体を覆っている。この樹枝状皮膜の構造は加熱時間と共に変化しており、例えば 1hr 加熱粉末での樹枝状組織は長さ 100~200nm、幅 20nm と比較的細かく、粉末表面に島状に部分的に存在している。これに対して加熱時間が増加するにつれて樹枝状組織は長さ 500nm、幅 80nm 程度にまで粗大化し、且つこれらが集まった房状形態の皮膜は約 2hr を越えると粉末表面全体を覆い始める。特に加熱時間が 5hr の場合には 1つの房状皮膜における樹枝組織がより緻密となっていることがわかる。このような粉末表面の組織構造の変化は井上ら¹⁴⁾が 1373~1673K の高温域で行なった純アルミニウムの微粒粉末の直接窒化反応過程で見られた結果と一致している。よって、本実験においても固体状態のアルミニウムと窒素ガスとの直接反応によって粉末表面に AlN 皮膜が生成し、加熱時間と共に皮膜が成長・緻密化していると推察される。Fig.10 に 5hr 加熱した粉末の破断面の SEM 写真を示す。粉末表面側を厚み約 700nm の AlN 皮膜が覆っておりその内部は粉末表面に対して垂直に一方向に成長した繊維状組織を有している。これを透過型電子顕微鏡により詳細に調査した結果を Fig.11 に示す。直接窒化反応によって生成された AlN 皮膜は幅 20~30nm 間隔の層状の繊維組織を呈しており粉末素地

との整合性・密着性も優れていることがわかる。

次に、上記の 5hr 窒化処理を施した試料粉末および原料粉末を Ga イオンを用いた FIB (Focused Ion Beam) によって加工歪を与えずに切断した粉末の断面 SIM (Scanning Ion Microscope) 像を Fig.12 に示す。(a) の原料粉末に見られる斑点状の黒色部は初晶 Si であり粒内の白色部はアルミニウム素地である。(b) に示す窒化処理粉末の表面はほぼ均一に AlN 皮膜に覆われていることがわかる。特に注目すべき点として、原料粉末には見られない空隙が窒化処理を施した粉末の内部に幾つか存在している。同一条件で得られた窒化処理粉末の断面組織写真を Fig.13 に示す。Fig.12 と同様に粉末表面は AlN 皮膜に覆われており内部には空隙が存在しているが、この空隙部分を詳細に観察すると空隙の内周部にも厚み 500~800nm の AlN 皮膜が存在しており粉末内部も窒化している。以上の結果から空隙はかつてアルミニウム素地が存在していた部分に相当するものであり、窒化反応の際に窒素と結合すべく粉末表面に出現したために生じたものと考えられ、またその際に窒素が粉末内部に拡散して空隙の内周部に AlN が生成したと推察される。なお、窒化反応においては生成した AlN 皮膜を介して素地中のアルミニウムが粉末表面に、あるいは雰囲気中の窒素が AlN 皮膜を介して粉末内部に拡散・移動するいずれかの現象を伴うことで繊維状構造の AlN 皮膜が成長したと考えられる。この現象に関する詳細な検討は今後の課題であり、例えば AlN 皮膜中における Al 原子および窒素原子の拡散係数 (拡散速度) の比較や熱力学的考察が必要となる。

3.2 AlN 生成量と窒化反応時間および粉末の表面積の関係

ここではアルミニウム合金粉末を直接窒化処理を施した際の AlN 生成量に及ぼす窒化反応時間および粉末の表面積の影響について検討した。

Fig.10 SEM observation of cross-section of direct nitrided AlN layer on powder surface.

Fig.11 TEM observation of direct nitrided AlN layer.

Fig.12 SEM observation of cross-section of raw powder and with direct nitriding treatment at temperature of 825K for 5hrs.
(a) Raw powder (b) Direct nitrided powder

Fig.13 SEM observation of cross-section of direct nitrided aluminum alloy powder.

前項と同一組成のアルミニウム合金粉末を試料粉末とし、窒化処理温度を 823K、加熱時間を 0.5hr~8hr として直接窒化処理を行なった。得られた窒化処理粉末の X 線回折結果および加熱処理前後の重量変化と窒素含有量の測定結果に基づいて、窒素含有量と重量増加率の関係および AlN[100] の回折強度比との関係をそれぞれ Fig.14 と Fig.15 に整理した。なお、窒素含有量は熱伝導度法によって測定した。これに見るように

粉末中の窒素含有量は重量増加率ともほぼ直線関係にあり、また AlN[100] の回折強度と比例関係にある。したがって、窒化反応過程でアルミニウム合金粉末中に取り込まれた窒素は素地中の Al と反応して AlN を形成しており、その生成量は窒化処理前後での重量増加率から簡易かつ精度よく推定できる。

次に、Al-40Si-0.5Mg (mass%) 粉末を篩粉して平均粒子径 23μm と 40μm の 2 種類の試料粉末を準備し、これまでと同じ

条件下で窒化処理を施したものについて窒化反応時間と各試料粉末中の窒素含有量の関係を調査した。また、この結果を基に窒化反応時間に対する両試料中の窒素含有量の比率 α ($=\Delta N[d=23\mu\text{m}]/\Delta N[d=40\mu\text{m}]$) の変化を整理した。これらの結果を Fig.16 に示す。(a) に見るように両試料粉末において、反応時間が 2hr までの範囲では窒素含有量は反応時間とほぼ比例する 1 次反応と、2hr を越えると反応時間との直線関係が成立しなくなる 2 次反応からなるといえる。一方、(b) において反応時間 t に対する α 値の変化に注目すると、 $t \leq 2\text{hr}$ の範囲では α 値は約 1.73 となり 2hr を越えると α 値は反応時間と共に低下する傾向にある。これら結果に対して前項で記載した粉末表

面および内部での窒化反応による AlN の生成機構からの考察を試みる。両試料粉末の比表面積を測定した結果、平均粒子径 $23\mu\text{m}$ では $142.7\text{mm}^2/\text{mm}^3$ 、 $40\mu\text{m}$ 粉末では $83.6\text{mm}^2/\text{mm}^3$ であり両者の比率は 1.71 となり、この値は反応時間が 2hr 以下の場合における α 値とほぼ一致する。また、前項の Fig.9 に示したように窒化反応の初期過程では粉末表面を島状の AlN 皮膜が部分的に覆い、2hr ではほぼ均一な AlN 皮膜が粉末全体に生成すること、および Fig.13 では粉末表面全体に AlN 皮膜が生成した後は反応時間に対して膜厚は増加すると共に、粉末内部に発生した空孔部においても AlN が生成することを確認している。これらの AlN の生成機構から推察すると、窒化反応における初期段階では粉末表面のみで窒化反応が生じるために AlN 生成量は粉末の表面積と反応時間によってほぼ支配され、例えば、本結果のように粒子径の異なる粉末における

Fig.14 Relationship between N_2 content in direct nitrided powder and weight gain after direct nitriding treatment.

Fig.16 Effect of mean diameter of aluminum alloy raw powder on changes in N_2 content in powder after direct nitriding treatment with various heating times.
(a) Dependence of nitrogen content on mean particle size.
(b) Changes in ratio of nitrogen content.

Fig.15 Relationship between N_2 content in direct nitrided powder and intensity of AlN[100] measured in XRD.

同一窒化処理条件でのAINの生成比率は粉末の比表面積比とほぼ等しくなる。そして、粉末表面全体にAIN皮膜が生成した後の窒化反応量は粉末の比表面積によって決まる表面AINの成長量と粉末内部で反応生成するAIN量の総和となる。なお、粉末内部のAIN生成量は粉末素地を構成するアルミニウム中における窒素の拡散律則によると考えられる。そのため、(b)に示したように反応時間 $t > 2\text{hr}$ の範囲における α 値は両粉末の表面積比よりも低く、その差は粉末内部に生成するAIN量の違いに相当するものと考えられる。

4 結 言

SR-XPS法を用いてMgによるアルミニウム合金粉末の表面 Al_2O_3 皮膜の還元挙動を解析することで直接窒化反応に必要な加熱温度条件を抽出し、窒化反応プロセスによって生成したAIN皮膜の組織構造を調査した。本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) Mgを含むアルミニウム合金粉末において573K付近で素地中に固溶しているMgが粉末表面の Al_2O_3 皮膜へ拡散し、670Kを越えると皮膜中に濃縮したMgにより Al_2O_3 皮膜の還元反応が開始し、774K付近でこの反応はほぼ終了する。
- (2) 粉末に含まれるMg量が増加するにつれて670K付近で出現する金属状態のAlの光電子スペクトル強度が増加しており、Mg含有量の増加により Al_2O_3 皮膜に対する還元能は向上する。
- (3) 直接窒化反応によって粉末表面に生成したAIN皮膜の表面は樹枝状組織を呈し、その内部は表面に対して垂直方向に成長した繊維状組織或いは層状構造を有している。またTEM観察の結果、層間隔は20~30nmでありAIN皮膜と粉末との界面は良好な結合性・密着性を有している。
- (4) 粉末表面全体にAIN皮膜が形成されるまでの初期過程におけるAIN生成量は粉末の比表面積にほぼ比例するが、その後は表面皮膜の成長に加えて粉末内部に発生する空隙部での窒化反応の影響を受ける。

文 献

- 1) K.Kondoh, et all: "Al-Fe-X Alloy Consolidated by Powder

- Forging without Lateral Flow", Proceeding of 1992 Powder Metallurgy World Congress, San Francisco, MPIF, (1992)339-343.
- 2) K.Kondoh, et all: "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 all: "Development of Aluminum Powder Metallurgy Composites for Cylinder Liners", 1994 SAE Technical Report, Detroit, Society of Automotive Engineering, (1994)940847.
- 4) 楠井, 田中, 久保, 三浦, 山田: "摺動特性に優れたAIN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, 東京, 日本軽金属学会, (1996)179-180.
- 5) 渡辺光尚: 新版粉末冶金, 技術書院, (1976)134.
- 6) 近藤, 木村, 高ノ, 武田: "アルミ合金粉末の窒化現象に関する研究—第2報—, 1996年秋期日本金属学会講演概要, 北海道, 日本金属学会, (1996)273.
- 7) 平井, 片山: "窒化アルミニウム粉末の各種合成法", 日本金属学会誌, 29(1990)534-539.
- 8) 佐野: "エリンガム線図と化学ポテンシャル状態図", ふえらむ, 11(1996)39-44.
- 9) T.M.Rossel, T.A.Carlson, R.E.Negri, C.E.Beal and J.W.Taylor: J. Vac. Sci. Technol., A5(1987)1241.
- 10) K.Emura, Y.Tsutsui, F.Miura and H.Takada: "Superconducting storage ring NIJI-III", Rev. Sci. Instrum., 63(1992)753-755.
- 11) V.Dicastro, G.Polzonetti and R.Zanoni: Surface Sci., 162(1985)348.
- 12) 小谷, 池内, 松田: "Al-Mg2元系合金の接合界面における形成相", 溶接学会論文集, 14(1996)551-556.
- 13) 木村, 近藤, 高ノ, 柴田: "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.
- 14) 井上, 渡, 鳥飼, 松田: "アルミニウム金属の窒化アルミニウム/アルミニウム複合体の製造", 日本セラミックス学会誌, 101(1993)877-881.