金属細線爆発法を用いた窒化物の微細粉末の反応合成

秋吉 一徳^{*1}, 和田 直之^{*1}, 木村 勇太^{*2}, 外本 和幸^{*3}

Synthesis of Nitrides by Using Wire Explosion Technique

Kazunori AKIYOSHI^{*1}, Naoyuki WADA^{*1}, Yuta KIMURA^{*2} and Kazuyuki HOKAMOTO^{*3}^{*1}Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto, JAPAN, 860-8555^{*2}Faculty of technology, Kumamoto University, Kumamoto, JAPAN, 860-8555^{*3}Shock Wave and Condensed Matter Research Center, Kumamoto University, Kumamoto, JAPAN

Nitrides, especially titanium nitride (TiN), aluminum nitride (AlN), and titanium aluminum nitride (TiAlN) have been studied for their novel characteristics. TiN with gold color is used as thin film coating for cutting tool materials due to high hardness, AlN has relatively good thermal and electrical conductivity and is used for heat sinks and similar applications. TiAlN has excellent hardness and oxidation resistance and is used for cutting tools. However, there are many difficulties for synthesizing these nitrides such as microparticulation, extended synthesis time, low purity and high production cost in manufacturing process. An electrical wire explosion technique has been studied for synthesizing nano sized ceramics powders by many researchers. This technique has also been applied for synthesizing TiN powders in liquid nitrogen in our previous work, and nano sized and high purity powders could be recovered in moderate conditions. In the present investigation, titanium wire and aluminum wire were used for synthesizing TiN, AlN and TiAlN. By changing the conditions, the reactivity was clearly changed, and TiN and AlN were successfully recovered in moderate conditions. In the experiment of synthesizing TiAlN, it was not recovered but TiN, AlN and TiAl were recovered. The recovered powders were composed of spherical fine particles in the order of nano-meter. The particle size was observed using scanned electron microscopes (SEM) and the recovered powders were characterized through the X-ray diffraction (XRD).

Key Words : Wire Explosion, Nitrides, Reaction Synthesis,

1. 緒 言

窒化チタン(TiN), 窒化アルミニウム(AlN), 窒化チタンアルミニウム(TiAlN)で代表される窒化物は, それぞれの持つ特性により様々な分野において利用されている. TiN は切削工具等に, AlN は熱及び電気伝導性に優れているので, ヒートシンク等に, TiAlN は高硬度, 耐酸化性を有することから, より過酷な環境での切削を可能にしている. このような特性を持つことから, 様々な方法で製造されているが, 生産コストの増加や生成物が低純度であることの問題が残されている⁽¹⁾. その対策として本研究では, 円筒内コーティング等で利用されている金属細線爆発法を用いることで, 微粒粉末の生成及び反応合成を試みた. 本方法は, 金属細線を液体窒素中に浸漬させ, 衝撃大電流により金属細線を瞬間的にプラズマ状態へ状態変化させ, 周囲の窒素と金属細線の双方の元素を反応させた. 本方法により, 極短時間において高純度なナノサイズの金属窒化物の微粒粉末が生成されることが期待される.

^{*1} 学生員, 熊本大学大学院自然科学研究科 (〒860-0016 熊本県熊本市黒髪 2-39-1 衝撃・極限環境研究センター)

^{*3} 正員, 熊本大学 衝撃極限環境研究センター

E-mail: kazunori@shock.smrc.kumamoto-u.ac.jp

2. 実験方法

図1に本実験で使用した金属細線爆発法⁽²⁾による反応合成装置の概略図を、表1に本実験の実験条件を示す。本実験では、充電電圧を10kVから40kVまで設定可能なNICHICON(株)製のコンデンサを使用した。コンデンサの電圧を40kV、静電容量を12.5 μ Fに固定し、金属細線に10kJのエネルギーを印加させた。実験に際して、細線を2本の電極棒先端に固定し、SUS製の液体保持容器に約1500mlの液体窒素を流入後、SUS304製の回収容器内で準密閉状態とした。ここで、金属細線及び電極先端部は完全に液体窒素に浸漬させておく。金属細線は、Ti、Al及びTiとAl細線を同時に用いたものを使用した。また細線長を200mm、300mmと変化させることで、反応性の違いを検証した。

Fig.1 Experimental device and connecting wire

Table 1 Experimental condition

No.	Material	Wire diameter ϕ (mm)	Wire length L(mm)
1	Ti	0.5	200
2			300
3	Al	0.5	200
4			300
5	Ti+Al	0.1 $\times$ 6 Ti $\times$ 2, Al $\times$ 4	200
6			300

3. 実験結果及び考察

3・1 TiNの反応合成実験

図2の回収粉末の外観写真とSEM画像から、実験No.2で回収された粉末は黒色を呈しており、1 μ m以下の一次粒子で構成された凝集体となっており、特にそれらは50nm~70nm程度のナノオーダーの微粒子であることが確認された。さらに、図3のX線回折結果から、TiNの明確なピークが認められ、TiNが反応合成されたと判断された。実験No.1で回収された粉末は、黒色でナノオーダーの微粒子でありNo.2と同様であったが、X線回折結果からTiNの他にTiO₂が生じていることも確認された。

Fig.2 Recovered powder and SEM image (No.2)

Fig.3 XRD pattern of recovered powder (No.2)

3・2 AlNの反応合成実験

図4の回収粉末の外観写真とSEM画像から、実験No.4で回収された粉末は灰色を呈しており、一次粒子が100nm以下の微粒子の凝集体であることが確認された。また、図5のX線回折結果から、AlのみでなくAlNのピークも認められたことで反応合成が成されたと判断できる。これに対しNo.3では、Alは完全に反応していたが、AlNのピークは確認されずAlの酸化物である γ -Al₂O₃や α -Al₂O₃が生じていた。ここで、 γ -Al₂O₃は衝撃エネルギーを付加させることで生成するAlの酸化物として報告されている⁽³⁾。

Fig.4 Recovered powder and SEM image (No.4)

Fig.5 XRD pattern of recovered powder (No.4)

3・3 TiAlN の反応合成実験

図 6 から, 実験 No.6 で回収された生成粉末は黒色を呈しており, 生成粉末は $1\mu\text{m}$ 以下の一次粒子構成された凝集体であることが確認された. さらに, 図 7 の X 線回折結果から, TiAlN の反応合成は達成されていなかったが, TiN 及び AlN のピークが確認された. また, Al 及び Ti の金属間化合物である TiAl のピークも一部確認された.

Fig.6 Recovered powder and SEM image (No.6)

Fig.7 XRD pattern of recovered powder (No.6)

4. 結語

本研究では, 衝撃大電流を用いた金属細線爆発法により TiN, AlN 及び TiAlN の反応合成実験を行った. 実験結果として, 全ての条件において回収された粉末は, $1\mu\text{m}$ 以下の一次粒子で構成された凝集体であることが確認された. また, 細線長が $L=300\text{mm}$ の場合は窒化物が, $L=200\text{mm}$ の場合は酸化物の生成が確認された. これは細線長が短い場合, 即ち細線単位長さあたりに印加されるエネルギーが増大するような場合には, Ti 及び Al の粒子が早期に空気中に飛散し, 空気中の酸素と反応したと考えられる.

文 献

- (1) 田淵光春ほか, 材料, 40(1991), 367-373
- (2) 加瀬薫ほか, 粉体および粉末冶金, 20(1973), 67-70
- (3) P. Weimar et al., Fundamental Issues and Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena, (Eds., K.P.Staudhammer et al.), Elsevier, (2001), 283-287