

氏名	きむら あつし 木村 淳
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成12年10月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和62年3月 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻修士課程 修了
学位論文題目	アルミニウム合金粉末の表面窒化反応機構に関する研究
学位審査委員	主査 東北大学教授 渡辺 龍三 東北大学教授 八田 有尹 東北大学教授 川崎 亮

## 論文内容要旨

焼結アルミニウム合金は急冷凝固法により作製されたアルミニウム合金粉末を成形・固化して製造するために、準安定相や金属間化合物粒子あるいは Si 晶などを均一に分散した微細な組織をもつ。このために、鑄造法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、耐摩耗性を示し、また、粉末冶金法の特徴である NNS (Near Net Shape) 固化技術を有することで、近年、軽量・高性能化、低コスト化が要求されている家電用部品や自動車用部品への適用が検討されている。特に摩擦摺動部品においては鉄鋼材料からの変更による軽量化により、フリクション低減が期待されているが、アルミニウムは耐摩耗性や耐焼付性に劣ることから、そのための対策が必要であり耐摩耗性合金やめっき、陽極酸化、コーティングなどの表面処理、繊維強化複合材料 (FRM) 等が検討されてきた。しかしながら、これらは技術的な問題が解決されていない、あるいは経済性から適用範囲が限定されており、実用化に至っていない状況にある。このような課題に対して、セラミックス硬質粒子やウイスキーを焼結アルミニウム合金中に添加・分散させた金属基複合材料が検討されているが、単なる添加法では粒子の保持力が弱く摺動時に粒子が脱落し、かえって摩耗損傷や焼き付き現象を生じる。そこで焼結中に原料粉末表面を窒化させ、そのまま焼結することで AlN 粒子を安定に保持した Al/AlN 複合焼結体の開発を検討した。製造工程を図 1 に示す。原理的には酸化でも可能だが、酸化は焼結そのものを阻害する可能性があること、添加法において  $Al_2O_3$  より AlN を添加した方が優れた摩擦摺動特性を示すことが報告されており窒化反応を選択した。

アルミニウムおよびその合金は安定な表面酸化膜を有することから、直接、融点以下で窒化させ

ることは困難である。また、急凝固粉末の特徴を生かすためにも融点以下で窒化反応を起こさせなければならない。これらの問題に対して熱力学的な検討から Mg を添加することで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  で構成されるアルミニウム合金粉末の表面酸化物を還元し表面皮膜を破壊できることを予想した。この Mg による融点以下での表面酸化膜の破壊反応を研究するために、厚さ 2nm の表面酸化膜のみを分析する手法が必要不可欠であるが、既存の表面分析法では対応できない。そこで、固体中の光電子の挙動をもとに、シンクロトロン放射光を用いた X 線光電子分光法 (SR-XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy using Synchrotron Radiation) を検討し、住友電気工業株式会社播磨研究所の超電導小型 SR リング NIJI-III に分析システムを現実に構築、稼働させた (図 2)。エネルギー 110eV の真空紫外光を用いて測定した結果、アルミニウム合金粉末の

厚さ 1.9nm の表面酸化膜のみを分析できることを確認した。本分析法は試料の表面形状に依存せず、粉末でも分析可能であり、また、X 線管球を用いた従来法に比較して 3 桁も高感度に測定できるを実証した。

この SR-XPS 分析法を用いて、Mg を含むアルミニウム合金粉末を室温から 823K まで加熱しながら *in situ* 最表面分析を行うことにより、以下の事実を明らかにした。

(1) Mg を含むアルミニウム合金では 670K 以下の加熱により、Mg が表面酸化膜に拡散、濃縮され、670K を越えると Mg が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を還元し表面酸化膜を破壊し、金属状態の Al が粉末最表面に出現する (図 3)。表面酸化膜中に濃縮される Mg は Mg/Al (モル比) = 0.5 で飽和し、それ以下の濃度では還元反応の開始温度が高温側にシフトする。

(2) この反応に Fe, Ni, Si など Al より酸素に対して活性の低い元素の添加は影響を与えない。

本実験は超高真空下で行っているため、表面酸化膜を還元した直後に Mg の蒸発が起こった。こ

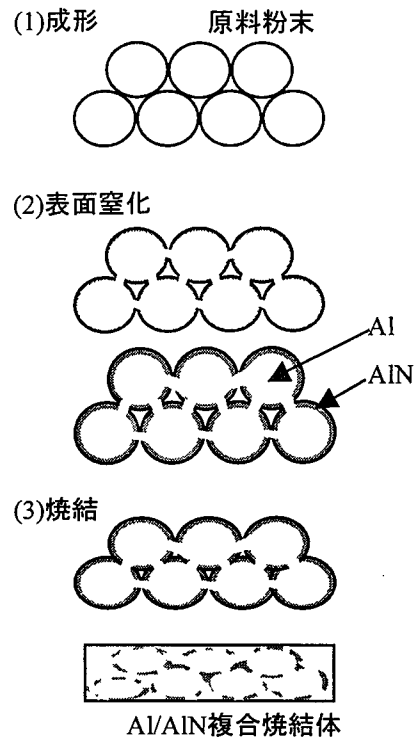


図 1 Al/AlN 複合焼結体の製造方法

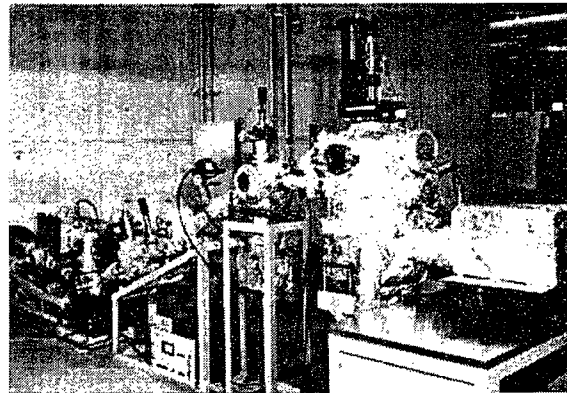


図 2 開発した SR-XPS 分析システム

の結果も含め、Mg は表面酸化膜を破壊し保護膜としての機能を失活させていると判断し、次に粉末表面の窒化反応を検討した。熱力学的にアルミニウムの窒化反応は融点以下で可能であるが、緻密な表面酸化膜が存在しているために反応できない。そこで、この Mg による表面酸化膜の還元破壊反応を利用して、アルミニウム合金粉末の窒化を試みた。その結果、窒素気流中で 773K 以上に加熱処理を施すことで、粉末表面に窒化アルミニウム層を形成できることを明らかにした。図 4 に 823K で 8 時間、表面窒化処理を施した粉末を集束イオンビームで加工し、断面観察した結果を示す。窒化膜が表面全体を覆っている。この他、窒化膜の表面形態の変化、膜の構造、窒化反応前後の粉末内部組織などの分析結果から、窒化反応は Mg による表面酸化膜の還元破壊された部位から核となって開始され、その後、内部金属相の Al が窒化膜の成長方向に伸びる粒界を通して拡散し、膜表面で窒化反応が進行し続ける反応メカニズムを考察した。また、この方法により形成された窒化アルミニウム層は素地との密着性に優れていることも明らかにした。

さらに、この表面窒化反応を焼結中に行わせる In-Situ 窒化反応プロセスを開発し、Al/AIN 複合焼結材料を作製した。本焼結材料は Mg を含む急凝固粉末を成形後、窒素気流中で融点以下である 823K で加熱することにより作製した。高分解能組織写真を図 5 に示すが、矢印で示すように旧粉末表面に形成された AIN 層が、焼結により 1 $\mu$ m 以下の AIN 相に分断され、焼結体中に均一に分散された組織を呈している。この Al/AIN 複合焼結材料の機械的特性を調べたところ、同一量の AIN 粒子を添加した粉末冶金法で作製されたものに比べて高い強度と伸びを示した。これは In Situ 窒化反応プロセス材では窒化反応によって生成した AIN 相が粒子添加材で用いた AIN 粒子に比べて微細

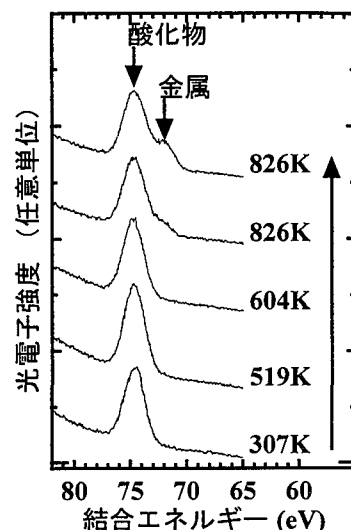


図 3 Al<sub>2</sub>p 光電子スペクトル

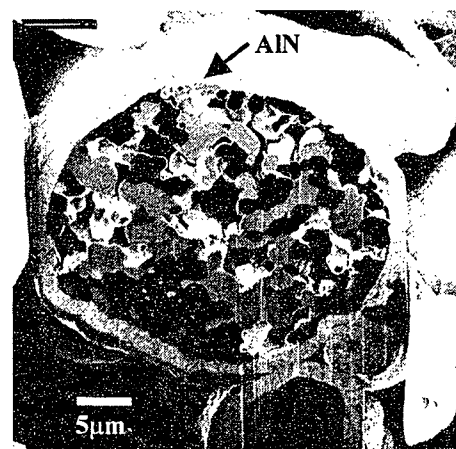


図 4 窒化処理後のアルミニウム合金粉末の断面写真



図 5 Al/AIN 複合焼結体の組織写真

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。

最終目的である摩擦摺動材料の特性として ADC12 鋳造合金を相手材として摩擦摺動特性を、チップオンディスク試験機を用いて ATF (Automatic Transmission Fluid) 潤滑油に浸せきした状態で圧力 10MPa にて評価した。その結果を図 6 に示すが、In-Situ 窒化反応プロセスにより作製された Al/AlN 複合焼結材の摩擦係数 $\mu$ は 0.004~0.008 と極めて小さい値を示した。これは、従来最も優れていた硬質アルマイト処理材 (0.02~0.03)、AlN 粒子を含む粒子添加材 (0.04~0.05) より低い値である。また、耐摩耗性および相手攻撃性においても In-Situ 窒化反応プロセス材は比較材に比べて優れた特性を示した。In-Situ 窒化反応プロセス材が優れた摩擦摺動特性を示した理由として、AlN 相の素地との結合性が良好なこと、摩擦摺動界面に微細に突出した AlN 相が均一に存在することで AlN 相近傍に凹部を形成し、それら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、その結果、摺動界面が流体潤滑状態となることで摩擦係数が低下すると考察した。

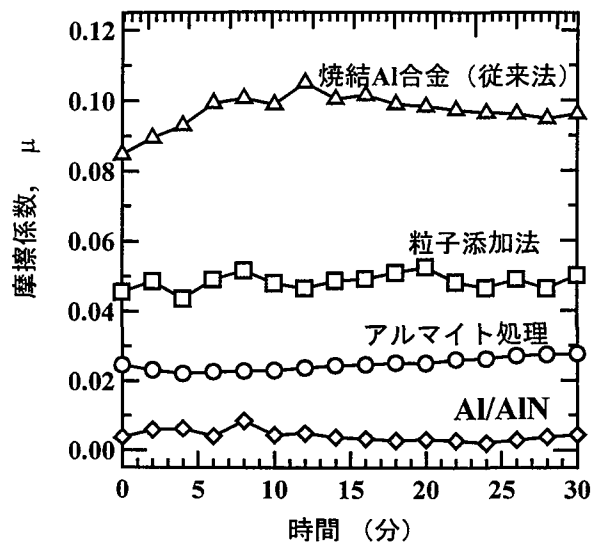


図 6 摩擦摺動試験結果

また、耐摩耗性および相手攻撃性においても In-Situ 窒化反応プロセス材は比較材に比べて優れた特性を示した。In-Situ 窒化反応プロセス材が優れた摩擦摺動特性を示した理由として、AlN 相の素地との結合性が良好なこと、摩擦摺動界面に微細に突出した AlN 相が均一に存在することで AlN 相近傍に凹部を形成し、それら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、その結果、摺動界面が流体潤滑状態となることで摩擦係数が低下すると考察した。

以上のように、融点以下で粉末表面に窒化膜を形成する技術、これを利用したアルミニウム合金粉末を焼結する過程で、同時に焼結体中に微細な窒化アルミニウム相を形成、分散させ、摺動特性に極めて優れた Al/AlN 複合焼結体を得る方法を確立した。この技術を利用することで、アルミニウム合金の摺動材料としての新展開が今後期待される。また、本結論を得る過程で開発したシンクロトロン放射光を用いた X 線光電子分光法は試料の微細な表面形態に依存せず最表面の組成、化学結合状態を分析できること、さらに高感度であることから試料表面での化学反応を *in situ* で分析できる特徴を有しており、他の系に対しても有効な分析手段となると思われる。シンクロトロン放射光は今後、基礎的な分野から、このような工業材料の分析にも広く用いられていくようになると思われる。

以上

## 審査結果の要旨

自動車や家電製品に用いられる摺動部品の軽量耐摩耗化が望まれているが、著者らは粒子表面にAlN被膜を形成させたアルミニウム合金粉末を用いて優れた摩擦摺動特性をもつAl-AlN系複合材料を開発した。本論文は、このAl-AlN系複合材料の製造において最も重要な技術であるAl粒子表面へのAlN被膜形成の機構を詳細に検討し、均一な被膜形成条件およびその摺動特性への影響を明らかにしたものであり全編6章よりなる。

第1章は序論であり、研究背景、技術概要および研究目的について述べている。

第2章では、粒子表面酸化皮膜の還元除去を支配する合金元素Mgの挙動を明らかにするために著者自ら開発したシンクロトン放射光を用いたX線光電子分光法(SR-XPS)について述べている。本法により初めて微粒子表面から2nmの表面酸化層における元素の挙動の分析が可能になった。

第3章では、SR-XPS、AESおよび質量分光分析を併用したAl粒子表面層における元素の分布および存在形態の特定、Mgの表面への濃縮、Mgによる酸化膜の還元、Mgの蒸発あるいは最表面へのAlの出現などを明らかにしている。Mgは670K以下の温度で表面酸化膜中に拡散・濃縮し、670K以上で酸化膜を還元、同時にAlが最表面に現れる。

第4章では、Al粒子表面酸化層の還元続く窒素気流中における窒化膜の形成と窒化膜の形態・構造、および窒化にともなう粒子内部構造の変化について述べている。生成窒化膜は、20~50nm径の柱状晶よりなる厚さ2~3 $\mu$ mの緻密な層を形成しており粒子表面を均一に覆っている。窒化反応は表面酸化膜が還元され金属Alが出現した箇所を核として開始し、窒化膜の成長方向に伸びる柱状晶界面を通してのAlの拡散および膜表面での窒化により進行すると考察している。

第5章ではAl合金圧粉体のin-situ窒化・焼結と押出し加工プロセスによるAl-AlN複合材料の作製と本複合材料の摩擦摺動特性の評価結果について述べている。加工組織は等軸形状のSi晶と押出し加工中に分断され分散した1 $\mu$ m程度のAlN片状粒子が均一に分散した状態を呈しており、従来同種材と比べて強度、伸びともに優れている。また、摩擦係数は従来材の1/10、耐摩耗性および相手攻撃性においても本材料は同様に優れている。このような特性は本材料特有の複合組織に起因することを明らかにしている。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、Al合金粉末粒子の表面窒化反応機構を明らかにし、摩擦摺動特性に優れた複合材料作製への道を拓いたものであり、材料加工プロセス学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。