熔融 Al と黒鉛, Al_2O_3 , SiO_2 の濡れ性に及ぼす Ca の影響

森 信幸* 空野博明** 北原 晃***
大城桂作* 松田公扶*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 12(1983), pp. 1132-1139

Effect of Ca on the Wettability of Liquid Al to Graphite, Al_2O_3 and SiO_2

Nobuyuki Mori*, Hiroaki Sorano**, Akira Kitahara***,
Keisaku Ōgi* and Kimio Matsuda*

The effect of Ca addition on the wettability and the interaction of liquid Al on graphite, Al_2O_3 , and SiO_2 substrates has been investigated in the atmosphere of low pressure (0.27-0.67 kPa) H_2 gas at temperatures over the range from 973 K to 1123 K by the sessile drop method.

Results obtained are as follows :

(1) The wetting angles between liquid Al and graphite, Al_2O_3 and SiO_2 substrates show a tendency to decrease with 1-2%Ca addition and increasing temperature.

(2) The wetting angles of liquid Al and Al-Ca alloy on graphite substrates decreased with elapse of the wetting time at temperatures above 1123 K. This phenomenon is more remarkable at higher temperatures, and is considered to be due to the formation of Al carbide at the interface.

(3) The wettability of Al_2O_3 substrate by liquid Al-Ca alloy is almost unchanged by elapse of the wetting time and by the formation of Ca oxide at the interface.

(4) The wettability of SiO_2 substrate by liquid Al has the time dependence, which is associated with the formation of significant amounts of interfacial compounds. On the other hand, by liquid Al-Ca alloy the wettability does not have the time dependence, and the formation of compounds is decreased with addition of Ca.

(Received April 15, 1983)

Keywords : casting composite, wettability, contact angle, aluminum-calcium alloy, ceramics, graphite, interfacial reaction

* 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

** 九州大学大学院生, 現在: 日立金属株式会社若松工場 (Graduate Student, Kyushu University, Fukuoka. Present address: Wakamatsu Factory, Hitachi Metals Ltd., Kitakyushu)

*** 九州工業技術試験所 (Government Industrial Research Institute, Kyushu, Tosu)

I. 緒 言

溶融金属中にセラミックス等の粒子を機械的攪拌により分散させて複合材料を製造する、いわゆるボルテックス法等においては、溶融金属と添加材の接触により生じる問題として両者間の濡れ性や界面反応がある。一般に接触角の小さい系ほど固体と液体の間の接触面が大きくなるため複合化が安定かつ容易に行われ、また界面反応は材料特性に影響するため、これらは複合材料製造上の基本的問題である。

従来より純 Al に関しては種々の固体基盤について濡れ性に及ぼす温度や接触時間の影響などが詳細に研究されており、また合金元素添加時の濡れに関しても実験されているが⁽¹⁾⁻⁽¹⁰⁾、溶融 Al への酸化物や黒鉛粒子の分散促進作用の認められている Ca⁽¹¹⁾の添加に関する研究はほとんど行われていない。これは Al-Ca 融液が非常に酸化されやすく、しかも Ca の蒸気圧が高いため、雰囲気調整が困難なためと考えられ、本研究の予備実験でも通常の高真空 1 mPa ($\sim 10^{-5}$ Torr) や H_2 ガス雰囲気では Ca の蒸発や表面酸化皮膜の影響が除去できず、実験不可能であった。

そこで、本研究では、まず以上の問題点を解決するため、精製した H_2 ガスをスポンジ Ti に吸蔵させ、これを真空ポンプで吸引して減圧 H_2 ガス雰囲気を作り、この中で液滴を基盤上に押し出して静滴法により接触角を測定する方法を開発した。そしてこの方法により、純 Al および Al-Ca 合金液滴と黒鉛, Al_2O_3 および SiO_2 との濡れ性および反応性を 973 K $\sim$ 1273 K の温度で 0 $\sim$ 3.6 ks にわたって測定した。

II. 実験方法

1. 実験試料

液滴用金属は、高純度 Al (99.99%) と Ca (99%) を原料として溶製した純 Al, Al-1%Ca および 2%Ca 合金を用いた。これらの合金は外径 5 mm の棒状に鋳造し、旋盤で外径 4.7 mm にした後切断して約 0.24 g の試片とした。実験に用いた合金の分析値は 1.1%Ca および 2.2%Ca であった。

固体基盤としては、市販の透光性 Al_2O_3 (99.9% Al_2O_3)、透明 SiO_2 ガラス (99.5% SiO_2)、および高純度黒鉛焼結体 (99.85% C, 0.05% 灰分) を、20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 3 mm の板状試料として表面を鏡面仕上げしたものを用いた。これらの基盤はアセトンで超音波洗浄後、 1.3×10^{-4} Pa (10^{-6} Torr), 1273 K で 1.8 ks 間空焼きして実験に供した。

2. 実験装置および操作

Al-Ca 合金では Ca の蒸気圧が高いため、高真空では Ca の蒸発減少が著しく、また Al, Ca とともに非常に酸化しやすく液滴表面に酸化皮膜を作りやすい。Ca の蒸発を防ぎ、かつ清浄な表面をもつ液滴を作るため、以下に述べるように雰囲気および液滴形成法に特別の工夫をした。

Fig. 1 に実験装置の概略図、Fig. 2 に液滴滴下装置を示す。液滴用試料 (約 0.24 g) は内径 5 mm の黒鉛シリンダーに入れて基盤とともに液滴滴下装置に入れ、これを Fig. 1 の試料室内の均熱部に基盤が水平になるように置いた。また、試料室に連続した H_2 ガス吸蔵用 Ti 炉内には Ti スポンジを入れた。

実験は、まず試料室およびガス中の不純物除去用の Ti 炉と Mg 炉を約 1.3×10^{-2} Pa (10^{-4} Torr) まで真空排気した後、試料を 793 $\sim$ 803 K に昇温して 1.8 ks 間保持して脱ガスし、同時に H_2 ガス吸蔵用 Ti 炉は 973 K に加熱した。次いで、 H_2 ガスを 853 K に保持した Mg 炉および 1073 K の Ti 炉を通し、さらに液体トラップを通して酸素、窒素、水分等の不純物を十分除去 (酸素分圧 $\leq 10^{-15}$ Pa) した後、吸蔵 Ti 炉へ供給して Ti に H_2 を吸蔵させた。3.3 cm³/s の H_2 気流中で試料を 973 $\sim$ 1273 K の測定温度まで昇温した後、吸蔵 Ti 炉と試料室を真空吸引することにより、Ti 中の吸蔵 H_2 を放出させた。 H_2 ガス雰囲気圧力が 0.67 kPa (5 Torr) になったときに、液滴滴下装置を作動させて固体基盤上に液滴を静かに滴下させ、滴下直後から 300 s 毎に 3.6 ks にわたり液滴を写真撮影した。なお、この液滴滴下法は、固体金属片を最初から基盤上に置いておく方法に比べて、任意の測定温度で液滴と基盤との接触を開始できる上、初めに存在した表面酸化皮膜を破って滴下させるため表面の清浄な液滴を形成できる利点がある。また、Ca の蒸発や酸化の影響を受けない条件として、0.27 $\sim$ 0.67 kPa (2 $\sim$ 5 Torr) の H_2 ガス圧が必要であったため、Ti への H 溶解度が高温ほど小さい⁽¹²⁾ ことを利用し、測定中に H_2 吸蔵用 Ti 炉の温度を 3.6 ks で約 200 K 段階的に昇温させて、この H_2 ガス圧を維持した。この結果、Table 1 に

Fig. 1 Apparatus for measurements of wettability.

Fig.2 Metal dropping apparatus.

Table 1 Variation of Ca content in Al-2%Ca alloys after holding at 1173 K in vacuum or low pressure H₂ gas atmosphere.

Initial composition	Pressure (Pa)	Holding time (s)	Ca (%)
Al-2.2%Ca	5.3×10^{-3}	0	2.10
		1800	1.33
		3600	0.76
	$(0.27 \sim 0.67) \times 10^3$ (H ₂)	0	2.20
		1800	2.05
		3600	1.90

示した真空 5.3 mPa ($4 \times 10^{-5} \text{ Torr}$) および減圧 H₂ 雰囲気 $0.27 \sim 0.67 \text{ kPa}$ ($2 \sim 5 \text{ Torr}$) 中で 1173 K で $0, 1.8 \text{ ks}$ および 3.6 ks 保持した後に急冷した液滴の Ca 分析値の例のように、真空中では保持時間の増加とともに著しく Ca 量が減少したが、減圧 H₂ 雰囲気中では減少量を小さくすることができた。この Ca 減少量をさらに小さくするため、H₂ ガス圧を上げると表面酸化皮膜の影響のため液滴の滴下が困難であったため、本実験では上記の範囲の Ca 変化量は無視できるとして、 $0.27 \sim 0.67 \text{ kPa}$ ($2 \sim 5 \text{ Torr}$) の H₂ ガス雰囲気中で実験した。

接触角の撮影が終了した試料は割型炉を取り外すことにより急冷し、界面反応層観察用試料とした。

接触角の測定はすべての試料について $973, 1073$ および 1173 K で行い、純 Al については 1273 K でも測定した。また接触角の時間変化に規則性の認められる黒鉛基盤については、特に $1123, 1223 \text{ K}$ での測定も行った。接触角 θ は、液滴の形状を球の一部とみなして液滴の高さ (h) と接触部の幅 ($2x$) を写真フィルムより測定し、 $\theta = 2 \tan^{-1}(h/x)$ より求めた。

III. 実験結果および考察

1. 黒鉛と熔融 Al および Al-Ca 合金のぬれ性

Fig.3 (a)~(c) に、黒鉛基盤に対する Al, Al-1%Ca および 2%Ca 合金液滴の接触角 θ と時間 t の関係を示す。いずれの場合も保持温度が 973 K では θ は時間に対しほとんど変化しない。しかし 1073 K 以上になると θ は時間経過とともに減少する傾向が認められ、 1123 K 以上でこの傾向は顕著になり、かつ高温ほど θ の値は小さくなっている。ただし、Al-Ca 合金では高温になると表面に酸化皮膜

Fig.3 Wetting angle vs time for Al (a), Al-1%Ca (b), and 2%Ca (c) alloy on graphite at various temperature.

が生成するためか、液滴を基盤上へ滴下させることが困難となり、1%Ca 合金では 1223 K 、2%Ca 合金では 1173 K までの測定が限度であった。

このような時間経過に伴う θ の変化は液滴と黒鉛の界面反応が原因ではないかと考えられる。そこで Fig.4 に黒鉛基盤と Al 液滴を 1273 K で 3.6 ks 保持した後の界面組織を示す。(a)は界面中央部、(b)は端部に近い所で、写真の下側が黒鉛、上側が Al で、その間に反応層が認められる。界面中央部の反応層が約 $15 \mu\text{m}$ 程度で厚く、端部では薄く不連続になっているのは、液滴が時間とともに基盤上に拡がることから端部の方が接触時間が短いためと考えられ、ぬれの進行は界面反応層の生成と対応づけられる。なお、反応層の EPMA 分析により Al と C が検出されたことから生成物は Al 炭化物 (Al_4C_3) と考えられるが、C の定量は難しく、またこれは加水分解し易いため⁽¹³⁾、その同定は困難であった。このような反応層は 1173 K で 3.6 ks

保持の場合にはより薄く (3~5 μm) かつ不連続になり, さらに 1073 K 以下では存在を確認できなかった. 従って, 黒鉛基盤-Al 系では高温ほど界面反応が著しいため接触角の変化も大きいと考えられる. なお, Al 融液への C 溶解度はほぼゼロであり⁽¹⁴⁾, 反応による液滴組成の変化はないと考えられる.

Al-Ca 合金の場合には, 973 K および 1073 K でも厚さ 2~3 μm の不連続な界面反応層が生成し, 1073 K の方がその連続性が增大したが, 1173 K ではむしろ薄くなり, 反応層の厚さと温度には純 Al のように単純な相関関係が認められない. これは, 生成した炭化物が不連続で融液中に遊離するためではないかと考えられるが, Ca 炭化物は Al 炭化物と同様に加水分解してしまうためこれらの微小な化合物の同定も困難であり, 詳細は不明である.

次に, 接触角 θ を温度との関係として Fig. 5 に示す. 図中の黒印 (●, ▲, ◆) は保持時間 300 s の値, 白印 (○, △, ◇) は 3.6 ks 保持後の値である. 300 s 保持後の θ はいずれの温度でも Ca 量が多いほど値が小さく, Ca はぬれ性を改善する効果が認められる. 3.6 ks 保持後の θ も 1073 K 以下では Ca によるぬれ促進効果が認められるが, 1173 K では 1%Ca の場合より純 Al の方が θ はむしろ小さくなっている. これは, 前述のように Ca の添加により高温での界面反応層の生成が抑制されるためである.

Fig. 4 Cross sections of interfaces between Al and graphite held at 1273 K for 3.6 ks.
(a) central part, (b) end part

Fig. 5 Wetting angle vs temperature for Al and Al-Ca alloys on graphite. (Wetting time : 300 s and 3.6 ks)

△, ◇) は 3.6 ks 保持後の値である. 300 s 保持後の θ は, 純 Al 液滴の場合 (●) には高温ほど値が小さくなっており, 従来公表されている 300 s 保持後の測定結果 (図中の一点鎖線⁽²⁾) とよく一致している. しかし Ca を含む場合には, 低温では純 Al より著しく θ が小さいが, θ の温度による変化がほとんどないため, 高温では純 Al との差が小さくなる. これに対し, 3.6 ks 保持後の θ は, 純 Al, Al-Ca 合金のいずれも高温ほど小さくなっており, その程度は純 Al で著しい.

θ に及ぼす Ca の影響について Fig. 6 に示す. 図中の黒印は 300 s 保持, 白印は 3.6 ks 保持後の値である. 300 s 保持後の θ はいずれの温度でも Ca 量が多いほど値が小さく, Ca はぬれ性を改善する効果が認められる. 3.6 ks 保持後の θ も 1073 K 以下では Ca によるぬれ促進効果が認められるが, 1173 K では 1%Ca の場合より純 Al の方が θ はむしろ小さくなっている. これは, 前述のように Ca の添加により高温での界面反応層の生成が抑制されるためである.

ところで, 既に Fig. 3 に示したように黒鉛基盤では純 Al および Al-Ca 合金のいずれについても, 1073~1173 K 以上の高温になると接触角は時間に対して単調に減少した. このような接触角の時間変化については次の Neuman の式が提案されている^{(15) (16)}.

$$\cos \theta = (\cos \theta_{\infty}) \{1 - a \exp(-bt)\} \quad (1)$$

この式で, θ_{∞} は平衡接触角であるが, 前述のように本実験では水素ガス圧力を 0.27~0.67 kPa (2~5 Torr) の範囲内に維持するための制限条件から, 時間 $t=3.6$ ks までの測定しか行えなかったため, θ は未だ減少する傾向を残しており厳密な θ_{∞} は求めることはできない. そこで, こ

Fig. 6 Wetting angle vs Ca content for Al and Al-Ca alloys on graphite. (Wetting time : 300 s and 3.6 ks)

Fig. 7 Time dependence of $\ln|1-\cos\theta/\cos\theta_\infty|$ for Al on graphite at 1123 K, 1173 K and 1273 K.

ここでは $t=3.6$ ks での θ 値を θ_∞ の近似値として仮定し、比較的 t の小さい間のぬれの変化について検討してみた。

Fig. 7 は、純 Al の場合の $\ln|1-\cos\theta/\cos\theta_\infty|$ と時間 t の関係である。保持時間が約 2 ks 位まではほぼ直線関係が成立し、その勾配は高温ほど急になっている。なお図中の直線は $t=300$ s ~ 2.1 ks 間のデータから最小 2 乗法により求めた。これらの状態ではぬれの進行は液滴と基盤の界面反応の進行に対応するのであろう。また、Al-Ca 合金でも同様の直線関係が成立し、やはり界面反応によりぬれが促進されたと考えられる。なお、ここで式 (1) の定数 b はぬれの速度定数と考えられ、 b の温度依存性から Arrhenius の式により活性化エネルギーを求めることもできるが⁽¹⁵⁾、本実験では厳密な θ_∞ の値が不明なため、正確な b の値を得ることができなかった。

2. Al_2O_3 および SiO_2 と溶融 Al, Al-Ca 合金のぬれ性

Fig. 8 (a) ~ (c) は、 Al_2O_3 基盤に対する溶融 Al, Al-1% Ca および 2% Ca 合金の接触角 θ と時間 t の関係である。いずれの Ca 濃度の場合にも θ は高温ほど小さいが、1173 K 以下では θ の経時変化は全く認められず、純 Al の 1273 K の場合のみ接触時間の増加とともに θ が減少している。

純 Al- Al_2O_3 系の接触角については従来より多くの研究があり、一般に接触角は接触開始後少なくとも 10 分 ~ 数 10 分間は減少するとされている⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾。これに対し、本実験の測定値は最初からほぼ一定値で変化がほとんど認められない。この原因は、従来の研究では基盤上に固体金属を乗せておいて加熱し液滴を形成させる方法であるため、初期の非平衡接触の状態が顕著に現われるためではないかと考えられる。

Fig. 9 (a) ~ (c) は、 SiO_2 基盤に対する θ の測定結果である。純 Al では 1073 K 以上では θ は時間とともに減少する傾向が認められるが、Al-Ca 合金では θ の経時変化はほ

Fig. 8 Wetting angle vs time for Al (a), Al-1%Ca (b), and 2%Ca (c) alloy on Al_2O_3 at various temperature.

とんどない。なお、1173 K 以下ではいずれの試料も高温ほど θ は小さいが、純 Al の 1273 K では 1173 K より θ の値が大きいのは界面反応層が低温とは異なるためであろう。

次に、接触角 θ に及ぼす温度の影響を Al_2O_3 および SiO_2 の基盤別に Fig. 10 (a), (b) に示す。300 s 保持後の θ (●, ▲, ◆) は、いずれの基盤も温度が高いほど小さくなる傾向があるが、黒鉛基盤の場合とは逆に、純 Al よりも Al-Ca 合金で θ の温度による変化が大きい傾向である。3.6 ks 保持後の場合には、いずれの基盤とも純 Al では温度増加に伴う θ の減少程度が 300 s 保持の場合より大きい、Al-Ca 合金では 300 s 保持の場合とほぼ同じである。

Fig. 10 (a) の一点鎖線⁽⁷⁾および二点鎖線⁽⁶⁾は、純 Al と Al_2O_3 との接触角の温度依存性を示した文献値である。研究者により測定値はかなり異なっているが、本研究の測定値はほぼこれらの文献値の中間の値である。また同図 (b) の一点鎖線は、 SiO_2 基盤と純 Al の接触角の文献値⁽⁶⁾であり、本実験結果より温度依存性が大きい、1023 K 前後での値に近い。

Fig. 11 に θ に及ぼす Ca 濃度の影響を示す。 Al_2O_3 および SiO_2 のいずれの基盤についても Ca は保持温度、時間によらず θ を減少させ、黒鉛の場合と同様にぬれ性の改善効果がある。特に、1173 K ではいずれの基盤とも Ca 添加

により $\theta \leq 90^\circ$ となり, ぬれの増加が著しい. しかし Al_2O_3 基盤では Ca 添加量が 1% と 2% でほとんど差がなく, Ca によるぬれ性改善効果には制限がある.

Fig.12 は, Al_2O_3 基盤上に Al-2%Ca 合金液滴を 1173 K で 3.6 ks 保持した後の界面部を EPMA で分析した結果である. 界面には Ca を含む約 $1.5 \mu\text{m}$ の厚さの反応層が

Fig.9 Wetting angle vs time for Al (a), Al-1%Ca (b), and 2%Ca (c) alloy on SiO_2 at various temperature.

認められ, Al_2O_3 が Ca により還元されて Ca 酸化物が生成している. このような Ca を含む反応層は, Al-Ca 合金液滴を 1073 K 以上で保持した場合に認められたが, どの場合も接触角の経時変化はなく, 界面反応層は黒鉛基盤の場合と異なりぬれの進行を促進しないといえる.

Fig.13 は, SiO_2 基盤と Al 液滴を 1173 K で 3.6 ks 保持した後の界面反応層の組織と EPMA 分析結果である. 反応層は厚さが約 $1500 \mu\text{m}$ あり, その構造は複雑で, 液滴との界面近傍は Al を約 50% 含み Si をほとんど含まない Al_2O_3 層からなり, 内部には Si を局所的に含む(写真中白色部) Al 酸化物層, および極めて微細な孔を含む領域 (I2~I3, I4~I5 間) などからなっている. また, 写真中 I1 より右側の Al 液滴中には板状の初晶 Si が認められ, 還元されて生じた Si が Al 中に多量に溶解したことを示している. 反応層の厚さは 973 K では約 $100 \mu\text{m}$ 以下であるが, 1073 K では $1300 \mu\text{m}$, 1173 K では $1500 \mu\text{m}$ と厚くなった. しかし, 1273 K では約 $150 \sim 200 \mu\text{m}$ でむしろ薄

Fig.11 Wetting angle vs Ca content for Al-Ca alloys on Al_2O_3 (a), and SiO_2 (b). (Wetting time : 300 s and 3.6 ks)

Fig.10 Wetting angle vs temperature for Al and Al-Ca alloys on Al_2O_3 (a), and SiO_2 (b). (Wetting time : 300 s and 3.6 ks)

くなった。この原因として、約 1273 K 以上の高温になると還元生成物である Al_2O_3 と SiO_2 基盤が反応して緻密なムライト層を形成する、あるいは SiO_2 ガラスの結晶化が起り始めるなどにより、Al, Si イオンの拡散や界面化学反応が遅くなることが考えられるが、詳細は不明である。

これに対して、Ca を含む場合には反応層の生成が抑制され、Al-1%Ca, 2%Ca 合金とも 973 K では反応層は認められず、1073 K で 100~500 μm 厚さの不均一な反応層、

Fig.12 EPMA line-scanning profile across Al-Ca/ Al_2O_3 interface. Specimen was held at 1173 K for 3.6 ks prior to the analysis.

1173 K では約 10~20 μm であった。Fig.14 に SiO_2 基盤と Al-1%Ca 合金液滴を 1173 K に 3.6 ks 保持した後の界面反応層を EPMA 分析した例を示す。反応層は 2 層からなっており、界面に接して Ca と Al の酸化物からなる Si をほとんど含まない第 1 層があり、続いて Ca を含まず一部 Si が残った Al 酸化物層がある。Al-Ca 合金では 1073 K 以上でこの例のように界面に接して Ca に富む酸化物層が認められた。酸素との親和力が Al より大きい Ca が存在する場合には Ca の酸化物が優先して形成され、この Ca を含む第 1 反応層が安定で Al_2O_3 層への Al の拡散や Al 液滴への Si の拡散を妨害するため、第 2 層の成長が抑制されるのではないかと考えられる。

以上のように、 SiO_2 基盤は熔融 Al によって還元され、著しい界面反応層を生じるとともに、Al 中へ Si が溶解して液滴組成も変化するため、純 Al ではこれらが原因となって接触角が時間とともに変化する結果になると考えられる。これに対し Al-Ca 合金では界面反応が Ca により抑制され、接触角の変化もほとんどない。

IV. 結 言

鑄造複合材料を製造する際の粒子分散促進元素である Ca の作用を研究するため、純 Al および Al-Ca 合金と黒鉛、 Al_2O_3 および SiO_2 基盤との濡れ性を 973~1273 K の温度で 3.6 ks まで調査し、以下の結果を得た。

(1) スポンジ Ti に水素を吸蔵させ、これを真空吸引して再放出させることにより 0.5 kPa 程度 (数 Torr) の減圧水素雰囲気を作った。この中で Al-Ca 合金液滴を固体基盤上に押し出すことにより、酸化皮膜および Ca の蒸発の影響を除去して静滴法により接触角を測定することが可能であった。

(2) Ca を 1~2% 添加することにより、熔融 Al と黒鉛、 Al_2O_3 および SiO_2 基盤との濡れ性が向上した。

(3) Al および Al-Ca 合金液滴と固体基盤との接触角は

Fig.13 EPMA line-scanning profile across Al/ SiO_2 interface. Specimen was held at 1173 K for 3.6 ks prior to the analysis.

Fig.14 EPMA line-scanning profile across Al-Ca/ SiO_2 interface. Specimen was held at 1173 K for 3.6 ks prior to the analysis.

高温ほど低い傾向があるが、この傾向は黒鉛基盤では純 Al、また Al_2O_3 および SiO_2 基盤では Al-Ca 合金において顕著であった。

(4) 黒鉛基盤では、Al および Al-Ca 合金とも 1123 K 以上での接触角が時間とともに連続的に減少し、その程度は純 Al で、また高温ほど著しい。この原因は黒鉛と溶融 Al との界面における反応物の生成であると考えられた。

(5) Al_2O_3 基盤では、純 Al および Al-Ca 合金とも 1173 K 以下での接触角の経時変化はほとんど認められなかった。Al-Ca 合金では 1073 K 以上で界面反応層が生成したが、これはぬれの進行には寄与していないと考えられた。

(6) SiO_2 基盤では、純 Al の場合には 1073 K 以上で接触角が時間とともに減少した。これは SiO_2 が溶融 Al に還元されて著しい界面反応層を生じ、また液滴中へ多量の Si が溶解したためと考えられた。一方、Al-Ca 合金では界面反応層の生長が純 Al の場合より抑制され、接触角の経時変化はほとんど認められなかった。

文 献

- (1) 小原嗣朗：日本金属学会会報，**14**(1975)，581.
- (2) E.Fitzer and E.Ignatowitz：High Temperatures-High Pressures，**7**(1975)，299.
- (3) N.Eustathopoulos, J.C.Joud, P.Desre and J.M.Hicter：J. Materials Science，**9**(1974)，1233.
- (4) C.R.Manning, Jr. and T.B.Gurganus：J. Am. Ceram. Soc., **52**(1969)，115.
- (5) 小原嗣朗，武藤範雄：東京大学宇宙航空研究所報告，**13**(1977)，719.
- (6) K.Prabirputaloong and M.R.Piggott：Surface Science，**44**(1974)，585.
- (7) J.A.Champion, B.J.Keene and J.M.Sillwood：J. Mater. Sci., **4**(1969)，39.
- (8) J.J.Brennan and J.A.Pask：J. Am. Ceram. Soc., **51**(1968)，569.
- (9) R.D.Carnahan, T.L.Johnson and C.H.Li：J. Am. Ceram. Soc., **41**(1958)，343.
- (10) W.M.Wolf, A.P.Levitt and J.Brown：Chem. Eng. Progr., **62**(1966)，74.
- (11) 秋山 茂，今川耕治，長田純夫，北原 晃，上野英俊：日本鋳物協会九州支部第 35 回講演大会概要，(1981)，p.21.
- (12) M.Hansen and K.Anderko：Constitution of Binary Alloys, (2nd Ed.), McGraw-Hill Book Co., New York, (1958)，p.800.
- (13) 大蔵明光：鉄と鋼，**68**(1982)，902.
- (14) M.Hansen and K.Anderko：Constitution of Binary Alloys, (2nd Ed.), McGraw-Hill Book Co., New York, (1958)，p.75.
- (15) 横田 勝，野瀬正照，高ノ由重，三谷裕康：日本金属学会誌，**44**(1980)，770.
- (16) S.Newman：J. Colloid and Interface Science，**26**(1968)，209.