アルミナ系セラミックスとアルミニウム間の濡れ性

長 隆 郎* 沖 猛 雄*

J. Japan Inst. Metals. Vol. 51, No. 12 (1987), pp. 1209-1213

Wettability between Alumina Ceramics and Liquid Aluminum

Takao Choh* and Takeo Oki*

The wettability between alumina ceramics and liquid aluminum was measured by the dip coverage method. The incubation period τ that preceeds wetting, was observed in all of the wetting processes. In the case of Al_2O_3 -3% SiO_2 , the incubation period is short and the wetting rate decreases as compared with those of Al_2O_3 -0.1% SiO_2 . The wetting process of alumina with liquid aluminum was analyzed by the same model of the nucleation rate as applied for the wetting process between SiC or graphite and liquid aluminum.

The wettability between alumina and liquid aluminum was improved by alloying 1~5% cerium or calcium that has greater affinity to oxygen and seems to increase the solubility of oxygen in liquid aluminum. However, lanthanum has little effect on the wettability except for the case of a higher content of 5%La and a higher silica contents of Al_2O_3 -3% SiO_2 .

(Received June 22, 1987)

Keywords: wettability, composite, solid-liquid metal reaction, alumina, aluminium alloy, incubation period, wetting kinetics, effect of silica, effect of cerium, effect of calcium

I. 緒 言

繊維強化型あるいは粒子分散強化型複合材料のいずれにおいても、強化材料とマトリックス間の濡れ性は複合材料の強度あるいは粒子の均一な分散などを支配する重要な因子である。代表的な濡れ性評価法として静滴法が広く用いられているが、ここでの接触角 θ は、特にアルミニウム材料の場合には固液および気液間平衡が成立するまで、あるいはこれら相間の反応が終了するまで長時間にわたって時間変化を示す。したがって、このような測定結果を複合材料製造に応用する場合、時間依存する θ の中から、複合材料強度が最高値を示すときの θ の値を見出すことはかなり難しい。この点に鑑み、著者らは直接的な浸漬被覆法により SiC あるいは黒鉛とアルミニウム間の濡れ性、さらにはこれに及ぼす合金元素の影響を系統的に測定し、SiC については IVa, Va および VIa 族、黒鉛に対しては IVa および Va 族元素の合金添加が濡れ性向上に有効であることを明らかにした⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。本研究はこれら一連の研究に続くもので、アルミナ系セラミックスと溶融アルミニウム間の濡れ性およびこれに及ぼす合金元素の影響について、同様に浸漬被覆法により測定し、濡れ機構を検討した。

II. 従 来 の 研 究

本研究のような浸漬被覆法による濡れ性測定については

従来報告がないので、ここでは静滴法による測定結果を示す。

Brennan と Pask⁽⁵⁾, Champion ら⁽⁶⁾, Köhler⁽⁷⁾ あるいは森ら⁽⁸⁾ はアルミナ単結晶あるいは多結晶台上で静滴の接触角 θ を測定し、温度依存について明らかにしている。Brennan らは静滴用台として1週間の水浸漬を施したアルミナ台さらには 1573 K 真空中保持の台を用い、一方静滴用のアルミニウム試料としては表面における酸化物層厚さが約 2 nm と約 9 nm の両方について接触角を測定した。その結果、約 1173 K 以下での θ の値は台処理法、アルミニウム試料上酸化膜厚さの差異によって影響を受けるが、これ以上の高温では、これらの影響は低下することを明らかにした。またさらに、接触角 θ の値が測定開始 28.8~43.2 ks 後に約 20° だけ急激に低下するという時間依存性の原因として、アルミナ膜とアルミニウム間反応による固液界面の状態変化をあげている。

また、Champion ら⁽⁶⁾ および Carnahan ら⁽⁹⁾ は真空中でアルミナ単結晶および多結晶上のアルミニウム静滴の接触角を測定し、多結晶の場合には θ の値がほぼ定常値に達したが、単結晶 (α - Al_2O_3) の場合には θ が周期的に変動することを明らかにした。彼らもこの原因としてアルミナとアルミニウム間の反応により、高い蒸気圧物質 Al_2O あるいは AlO が生成され、アルミナ台が侵食されることによると述べた。

一方、アルミナと溶融アルミニウム間の濡れ性に及ぼす

* 名古屋大学工学部金属学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

合金元素の影響に関してみると、まず Köhler⁽⁷⁾は1%の銅添加により若干の濡れ性向上を認め、マグネシウムの添加効果は認めていない。ただし、これとは別の研究では、銅あるいはマグネシウムの添加による界面反応層 CuAl_2O_4 あるいは MgAl_2O_4 の形成が報告されている⁽¹⁰⁾。また、森ら⁽⁸⁾は2%Caまでの範囲において、接触角 θ を測定し、カルシウムによる濡れ性向上を明らかにした。

以上、これまでに報告された主な測定結果を挙げて来ましたが、アルミナとアルミニウム間の濡れ性に及ぼす添加元素の影響は系統的に測定されているとはいえない。

III. 実験装置および方法

本実験には Fig.1 に示すような真空誘導溶解炉を使用した。実験方法としては、まず約 120 g のアルミニウムあるいはアルミニウム合金をマグネシアるつぼ(内径 38 mm)に装入し、これをさらに黒鉛るつぼに入れてアルゴン雰囲気下で溶解した。次にアルミナ管(内径約 10 mm)にアルミナセメントで固定した測定用アルミナ円板(直径 10 mm, 厚さ 2 mm)を温度 1273 K の溶湯中に、Fig.1 の 1 の浸漬装置を用いて浸漬し、所定時間後に引き上げた。

得られた試料については従来と同様に試料全表面積に対する金属付着面積の割合 α を表面解析装置により計測し、濡れ性を評価した。さらに、一部の試料については界面に垂直に試料を切断し、界面近傍における諸成分の挙動を測定した。

なお、アルミナ系セラミックスとしては低純度アルミナ (Al_2O_3 -3% SiO_2) および高純度アルミナ (Al_2O_3 -0.1% SiO_2) を使用し、また合金元素の Ca, Ce, La, Fe, Si, Mn および Zr 添加量は元素の影響を明確にする意味から、原則として5%としたが、Ca, Ce および La については1% および 3% の合金も用いた。

Fig.1 Schematic representation of vacuum induction furnace.

IV. 実験結果および考察

1. アルミナ系セラミックスとアルミニウム間の濡れ性

アルミナ系セラミックスと純アルミニウム間の濡れ過程には Fig.2 に示すように、いずれの場合にも SiC あるいは黒鉛とアルミニウム間の濡れ過程同様、初期に誘導期 τ が存在している。しかも、 SiO_2 濃度が高い Al_2O_3 -3% SiO_2 の場合が Al_2O_3 -0.1% SiO_2 の場合よりも短い。このような誘導期の存在は同じ浸漬法による SiO_2 とアルミニウム間反応の測定でも確認されている⁽¹¹⁾。一方濡れ速度に関してみると、 Al_2O_3 -0.1% SiO_2 の場合が大きい。

なお、Fig.2 の図中における実線については次節で述べる。

Fig.2 Wetting processes of Al_2O_3 -3% SiO_2 and Al_2O_3 -0.1% SiO_2 against pure aluminum at 1273 K.

2. 濡れ過程の解析

Fig.2 から明らかなように、アルミナ系セラミックスの場合にも濡れ過程初期に誘導期 τ が存在し、濡れのための核の生成と成長が濡れ性を支配していると考えられる。そこで、本研究においても濡れ核の生成速度の立場から SiC あるいは黒鉛の濡れ過程に対して誘導した式⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾,

$$\ln \{1/(1-\alpha)\} = k_0(t-\tau)^{n+2} \quad (1)$$

を適用することにした。ただし、 k_0 : 総括反応速度定数、 n : 核生成速度の時間依存に関する指数、 t : 時間とする。

式(1)の $(n+2)$ の値を求めるために、Fig.2 の測定結果のうち測定点が多い Al_2O_3 -3% SiO_2 の結果を用い、 $\log \ln \{1/(1-\alpha)\}$ と $\log t$ の関係をプロットすると、Fig.3 に示すように勾配がほぼ 2 の直線関係が得られる。すなわち、 $n=0$ となり、速度は SiC あるいは黒鉛の濡れ過程に適用した同じ式(2)

$$\ln \{1/(1-\alpha)\} = k_0(t-\tau)^2 \quad (2)$$

によって解析できる。式(2)の k_0 および τ の値については測定結果に最も適合する値を試行錯誤法により選択し、決定できる。すなわち、Fig.2 の実線は Al_2O_3 -3% SiO_2 の場合に $k_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-2}$ を、また Al_2O_3 -0.1% SiO_2 につ

Fig.3 Relation between $\log \ln \{1/(1-\alpha)\}$ and $\log t$ for pure aluminum.

いては $k_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-2}$ を最適値として適用した結果を表し、横軸との切片からは $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%SiO}_2$ では $\tau \approx 100 \text{ s}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-0.1\%SiO}_2$ では $\tau \approx 400 \text{ s}$ の誘導期長さが得られる。

3. アルミナ系セラミックスとアルミニウム間の濡れ性に及ぼす合金元素の影響

まず酸化物の標準生成自由エネルギー ΔG° がアルミニウムに近いジルコニウムおよびこれよりも生成傾向が小さいシリコン、マンガンさらには鉄を選び、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%SiO}_2$ とアルミニウム間の濡れ性に及ぼす合金元素の影響を測定した。それによれば、Fig.4 に示すように Al-5Mn 系は破線で示す純アルミニウム系とほぼ同様な挙動を示し、また Al-5Si 系は濡れ開始までの誘導期は短い、アルミニウム系と同様な濡れ挙動を示す。ただし、Al-5Fe 系はやや純アルミニウムよりも優れた濡れ性を示している。なお図中の実線は前節同様 k_0 および τ の値として最適値を選んだときの式(2)の関係を表す。

また Al-5Zr 系を例としてとりあげ、EPMA によって

Fig.4 Effect of silicon, iron, zirconium and manganese on the wettability between $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%SiO}_2$ and aluminum at 1273 K.

固液界面近傍での各種元素の挙動を求めた結果、Fig.5 に示すように EPMA で検出できる程度の特定期間の界面への濃縮は認められない。これは他の Al-5Si, Al-5Mn および Al-5Fe の場合でも同様であった。

一方、アルミニウムよりも酸素との親和力が大きいラン

Fig.5 EPMA micrograph at the interface of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%SiO}_2/\text{Al-5\%Zr}$ alloy after 2700 s at 1273 K. (a) COMPO, (b) aluminum image, (c) zirconium image and (d) oxygen image.

Fig.6 Effect of lanthanum content on the wettability of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%SiO}_2$ (a) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-0.1\%SiO}_2$ (b) against aluminum at 1273 K.

タンをとりあげ、濡れ性に対する影響を測定した結果、Fig.6(a)に示すように、 Al_2O_3 -3% SiO_2 については5%Laにおいて濡れ性が著しく向上することが認められ、1%あるいは3%Laにおいても若干効果がある。しかしながら、Fig.6(b)の Al_2O_3 -0.1% SiO_2 においてはランタンによる

効果は全くみられない。すなわち、ランタンはアルミナ中に含まれるシリカを通して濡れ性向上に寄与する元素と推測される。なお著しい濡れ性向上がみられる Fig.6(a)の5%Laの場合をとりあげ、界面近傍での諸元素の挙動を求めた結果、Fig.7に示すように、EPMAによって検出

Fig.7 EPMA micrograph at the interface of Al_2O_3 -3% SiO_2 /Al-5%La alloys after 1260 s at 1273 K. (a) COMPO, (b) aluminum image, (c) lanthanum image and (d) oxygen image.

Fig.9 EPMA micrograph at the interface of Al_2O_3 -3% SiO_2 /Al-5%Ce alloy after 1320 s at 1273 K. (a) COMPO, (b) aluminum image, (c) cerium image and (d) oxygen image.

Fig.8 Effect of cerium content on the wettability of Al_2O_3 -3% SiO_2 (a) and Al_2O_3 -0.1% SiO_2 (b) against aluminum at 1273 K.

Fig.10 Effect of calcium content on the wettability of Al_2O_3 -3% SiO_2 (a) and Al_2O_3 -0.1% SiO_2 (b) against aluminum at 1273 K.

できる程度の界面へのランタン濃縮は認められない。

またランタンと同様に酸素との親和力が大きいセリウムを含むアルミニウム合金の濡れ挙動は Fig.8 に示すように、セリウム濃度の増加につれて誘導期の短縮,あるいは濡れ速度の上昇が見られ,セリウム添加効果が認められる。しかしながら, Fig.9 から明らかなように,この合金系においてもセリウムの界面への濃縮を EPMA では検出できなかった。いずれにしてもこの Al-Ce 系の場合には Fig.8 (b)の低シリカ濃度のアルミナにおいても,誘導期を短縮して濡れ性を向上することから,セリウムはランタンとやや趣を異にし,シリカ以外にアルミナに対しても本質的な濡れ性向上の効果を発揮していると思われる。他方, Fig.10 はアルミニウム中カルシウムが濡れ速度あるいは誘導期の点においても濡れ性を著しく向上させることを表す。特に Fig.10(b)の Al_2O_3 -0.1% SiO_2 系に対するカルシウム添加効果はランタンあるいはセリウムに比較して大きく,シリカは言うに及ばず,アルミナ自身への濡れ性向上効果は最大である。ただし,このときの界面近傍におけるカルシウムの挙動をみると, Fig.11 に示すように 3%Ca においてすでにカルシウム濃縮層が界面にみられる。もちろんこの層も本来 EPMA では取られえないような小さな濡れ核から長時間反応によって成長したもので, CaO を含む複合酸化物と推測される。

Fig.11 EPMA micrograph at the interface of Al_2O_3 -3% SiO_2 /Al-3%Ca alloy after 600 s at 1273 K. (a) COMPO, (b) aluminum image, (c) calcium image and (d) oxygen image.

4. 濡れ性と熱力学的性質との関係

ここでは式(2)の適用によって得られた k_0 あるいは τ の値をとりあげ,諸元素の熱力学的性質との関係について

考察をすすめる。

ところで本研究ではアルミナあるいは不純物として含まれるシリカとアルミニウム間の濡れ性,さらにはこれに及ぼす合金元素の影響を扱うが,このような場合にはセラミックス中の酸素あるいはアルミニウム原子ないしはシリコン原子と合金元素との結合が問題となる。したがって,本来ならば合金元素の影響を活量によって解析することが適切に思われる。しかしながら,現在アルミニウム合金中諸元素の活量に関する測定結果は必ずしも十分とはいえない。そこで本研究としては,まず酸化物の標準生成自由エネルギー ΔG° によって考察を試みることにした。すなわち,合金元素の影響がみられる Al_2O_3 -3% SiO_2 において求めた総括速度定数 k_0 を ΔG° に対してプロットした結果, Fig.12 に示すように酸素への親和力がアルミニウムに近い,またはこれ以下の成分ジルコン,シリコンあるいはマンガンは k_0 に対して大きな効果を示さないという結果を一応説明できる。また,●印の 5%の結果をみると,アルミニウムよりも ΔG° が負に大きいランタン,セリウムおよびカルシウムは k_0 を大きくし,濡れ性を向上している。しかしながら,合金濃度が低下するにつれて,これら元素の添加効果は小さく,3%La 以下ではほとんど効果がない。いずれにしても速度定数 k_0 は ΔG° とは直接関係ないので,ここではこの形でも一応整理できるということに留める。なお添加成分の鉄は Levi ら⁽¹⁰⁾ も報告したように,アルミナとスピネル型酸化物を作りやすく,これが濡れ性向上に寄与すると考えられる。

Fig.12 Relation between overall reaction rate constant, k_0 , and standard free energy of oxide formation, ΔG° , for Al_2O_3 -3% SiO_2 .

一方、著者らのこれまでの研究⁽²⁾⁻⁽⁴⁾によれば SiC あるいは黒鉛とアルミニウム間の濡れ性向上にはアルミニウムの炭素溶解度を上昇させる元素の添加が有効なものと認めた。この関係を本研究に適用するために、溶鉄中酸素の相互作用活量助係数 $e_{O(Fe)}^j$ から、既報⁽³⁾と同様にしてアルミニウム中酸素に関する値 $e_{O(Al)}^j$ を推定して考察した。

すなわち Al_2O_3 -3% SiO_2 に関する k_0 を縦軸に、 $e_{O(Al)}^j$ を横軸にとってプロットすると、Fig.13 に示すようにカルシウムに関する $e_{O(Al)}^{Ca} = -514$ はセリウム以下の他元素の値に比較して桁違いに負に大きな値を示し、1~5% Ca のいずれの濃度においてもカルシウムが著しい効果を示すことを理解できる。いずれにしても、 $e_{O(Al)}^j$ が負の大きな値をとる元素、つまりアルミニウム中酸素溶解度を上昇させる元素は濡れ性向上に効果を発揮すると考えられる。

また同様に、 Al_2O_3 -3% SiO_2 に関する誘導期 τ の長さを $e_{O(Al)}^j$ に対してプロットすると、Fig.14 に示すように、ランタン、セリウムあるいはカルシウム濃度が高濃度の 5% ではいずれも τ の値が短縮され、 τ について差異を判別できないが、1% あるいは 3% ではカルシウムが他のいかなる元素よりも τ 短縮に関しては優れていることが明らかである。

一方、 Al_2O_3 -0.1% SiO_2 の場合には、 k_0 に対する合金元素の効果は比較的小さい。しかしながら、 τ の値を $e_{O(Al)}^j$ に対してプロットすると、Fig.15 に示すように 1% および 3% とともにカルシウムあるいはセリウム添加により τ

の値が短縮され、ランタンはほとんど効果を示さない。しかしながら、既述のようにランタンはアルミナ中シリカ濃度が高い場合にはこの 1~3% でも若干効果が現われてい

Fig.14 Relation between incubation period, τ , and estimated interaction parameter, $e_{O(Al)}^j$, for Al_2O_3 -3% SiO_2 .

Fig.13 Relation between overall reaction rate constant, k_0 , and estimated interaction parameter, $e_{O(Al)}^j$, for Al_2O_3 -3% SiO_2 .

Fig.15 Relation between incubation period, τ , and estimated interaction parameter, $e_{O(Al)}^j$, for Al_2O_3 -0.1% SiO_2 .

る。

以上の測定結果からアルミナ系セラミックスとアルミニウム間の濡れ機構は次のように推定される。すなわち、アルミニウム融体と接するアルミナ格子中酸素は一部格子から切り離され、融体中に溶解し、結果的には界面に酸素/アルミニウム原子比が小さい酸化物が形成され、濡れ核形成へと進行すると考えられる。したがって、アルミニウム中酸素溶解度を上昇させる元素を添加すれば、格子から切り離される酸素量が増大し、濡れ核の生成速度を大きくして濡れ性向上につながるものと思われる。またこのときカルシウムのように酸化物生成傾向がより大きい場合にはアルミニウムとの複合酸化物を反応層として界面に残すことになる。

いずれにしても、このような機構はアルミナとアルミニウム間反応に伴うアルミナ侵食⁽⁶⁾⁽⁹⁾、あるいは高温真空中におけるアルミナ表面上での Al_2O_3 あるいは AlO などの酸素欠乏層あるいはアルミニウム富化層形成という報告⁽¹²⁾などに基づいて推定したものである。

V. 結 言

低純度アルミナ Al_2O_3 -3% SiO_2 および高純度アルミナ Al_2O_3 -0.1% SiO_2 を用いアルミニウムとの濡れ性を測定し、次の結果をえた。

(1) 低純度および高純度アルミナとアルミニウム間の濡れ過程には、いずれも初期に誘導期 τ が存在した。しかしながら、低純度アルミナの場合の τ は小さいが、また濡れ速度も小さい。

(2) アルミニウムによる濡れ過程は SiC あるいは黒鉛の場合と同様に濡れ核生成速度の立場から解析し、総括速度定数 k_0 および透導期 τ を求めた。

(3) アルミナ系セラミックスとアルミニウム間の濡れ性はセリウムおよびカルシウムの合金化により向上し、特にカルシウムによる効果が著しいことが明らかとなった。この結果を溶鉄中諸元素の熱力学的特性との関係から考察した結果、カルシウムによる濡れ性向上は、カルシウムがアルミニウム中酸素溶解度を上昇させ、濡れ核生成速度の向上に大きく寄与していることによるとと思われる。

文 献

- (1) 沖 猛雄, 長 隆郎, 日比野 淳: 日本金属学会誌, 49(1985), 1131.
- (2) 沖 猛雄, 長 隆郎, 日比野 淳: 軽金属, 35(1985), 663.
- (3) 沖 猛雄, 長 隆郎, 日比野 淳: 軽金属, 35(1985), 670.
- (4) 長 隆郎, 沖 猛雄: 軽金属, 36(1986), 609.
- (5) J.J.Brennan and J.A.Pask: J. Amer. Ceram. Soc., 51(1968), 569.
- (6) J. A. Champion, B. J. Keene and J. M. Sillwood: J. Mater. Sci., 4(1969), 39.
- (7) W.Köhler: Aluminium, 51(1975), 443.
- (8) 森 信幸, 空野博明, 北原 晃, 大城桂作, 松田公扶: 日本金属学会誌, 47(1983), 1132.
- (9) R.D.Carnahan, T.L.Johnston and C.H.Li: J. Amer. Ceram. Soc., 41(1958), 343.
- (10) C.G.Levi, G.J.Abbaschian and R.Mehrabian: Metall. Trans., 9A(1978), 697.
- (11) A.E.Standage and M.S.Gani: J. Amer. Ceram. Soc., 50(1967), 101.
- (12) T. M. French and G. A. Somorjai: J. Phys. Chem., 74(1970), 2489.