炭素および AlN 上における 熔融マグネシウムの濡れ^{*1}

石 雯^{*2} 小橋 眞 長 隆郎

名古屋大学工学部材料プロセス工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 5 (2000), pp. 335-338
Papers from JIM Fall Meeting (1999)
© 2000 The Japan Institute of Metals

Wettability of Molten Magnesium on Carbon and AlN

Wen Shi^{*2}, Makoto Kobashi and Takao Choh

Department of Materials Processing Engineering, School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

Good wettability between molten metals and solid ceramics is important to fabricate metal matrix composites via a casting route. In this work, the wettability of molten magnesium on carbon and AlN substrate was evaluated. To stabilize the shape of the magnesium drop, the chamber was filled with magnesium vapor prior to the wettability measurement. A good wettability was observed from the magnesium-carbon system. Initial contact angles of molten magnesium on the vitreous carbon and the porous graphite at 973 K were 80° and 74°, respectively. However, the molten magnesium did not show good wettability with AlN. The initial contact angle of molten magnesium on AlN was 119°. The effects of aluminum and zinc addition on the contact angle were also measured. The contact angle of molten Mg-Al alloy on AlN substrate were almost constant (119°) for aluminum additions in the range of 0 to 3 mass%, but mildly reduced to 115° when 10 mass% of aluminum was added. The contact angle of Mg-10 mass%Zn alloy on AlN substrate was 107°, which again was slightly lower than that of pure magnesium.

(Received December 17, 1999; In Final Form February 28, 2000)

Keywords: wettability, sessile drop method, contact angle, magnesium, graphite, AlN

1. 緒 言

マグネシウム基複合材料あるいはマグネシウム材料そのものは軽量という観点において優れている。このなかでも、複合材料については適切な製造プロセスの開発が急務とされ、熔融マグネシウムと固相間における濡れ性、反応あるいは諸成分の挙動を十分把握することが欠かせない¹⁻³⁾。また、マグネシウム系材料を構造材料や電子材料とするためには、セラミックスとの良好な接合技術の確立が望まれ、したがって、接合の微視的メカニズムを解明するために、同様に濡れ性の基礎データが必要になると思われる。しかしながら、熔融マグネシウムに関しては濡れ性測定が難しく、これまでマグネシウムとセラミックス間の濡れ性に関する研究報告はほとんど見られない。

そこで、本研究では、まず高弾性率の炭素繊維強化マグネシウム複合材料の開発を想定して炭素質材料、さらには、1713 K 以下の真空中では熱的に安定であり、他方、熔融マグネシウムに対しては化学的に安定なことから鋳型材料としての期待が掛る AlN^{4,5)}をとりあげ、これらを固体基板とする熔融マグネシウムによる濡れ性を測定することにした。

2. 実験方法

炭素質材料基板として使用するものは寸法が 20 mm×20 mm×3 mm のガラス状炭素および多孔質黒鉛であり、それぞれの組成を Table 1 に示す。また、AlN 基板は焼結助剤として Y₂O₃ を 5% 含むものを用い、そのサイズは 25 mm×25 mm×0.6 mm である。これら基板の表面はダイヤモンド(粒径 1 μm)によってバフ研磨を施した。ただし、濡れ性に対する基板表面粗さの影響を調べるため、AlN 基板については表面粗さ 1 μm の基板(AlN-1)以外に、#120 の SiC 研磨紙で研磨したままの表面状態が粗な基板(AlN-2)を使用した。一方、滴下材としては炭素質基板においては純マグネシウム、AlN 基板では純マグネシウムのほか Mg-Al, Mg-Zn 合金を使用した。これらの基板とマグネシウム滴下材は実験直前に超音波洗浄処理を行った。なお、熔融マグネシウムと固体基板間の濡れ性測定を安定に行うため、液滴の蒸発抑制、気液および固気界面エネルギーの平衡値への接近、さらには酸化防止を目的として、滴下材と同じ組成のマグネシウム蒸発源を別に設けて、そこから蒸気を発生させた後、液滴滴下を行う方法をとった⁶⁾。

本研究で用いた静滴法の実験装置図を Fig. 1 に示す。加熱には赤外線イメージ炉を用いた。まず透明石英管の中央部

^{*1} 1999年11月22日日本金属学会秋期大会において発表

^{*2} 名古屋大学大学院生(Graduate Student, Nagoya University)

Table 1 The impurity level of porous graphite and vitreous carbon substrates.

	(ppm)																	
Element	Li	Bi	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
Porous graphite	<0.03	3	<0.5	0.2	14	2	2	6	33	40	<0.3	<0.2	26	<0.3	4	<1	<0.6	<1
Vitreous carbon			<0.05		<0.08		<0.1	<0.04	<0.09	<0.07	<0.07		<0.04		<0.1	<0.008

Fig. 1 Schematic illustration of the experimental apparatus for the measurement of the contact angle.

に基板を水平に設置し、次に先端に穴を有するアルミナ滴下棒に滴下用マグネシウム円柱状試料を入れた後、これを基板中央に液滴が落ちるように設定した。さらに、蒸発源のマグネシウム塊をアルミナ製ポートに入れ、基板の横に設置した。実験操作としては、まず、吸着不純ガスを除去するため、装置内を 573 K にて、 1.33×10^{-3} Pa まで真空排気して 1200 s 間保持した。次に、排気を止めて、測定温度の 973 K まで昇温し、180 s 間保持してマグネシウム蒸気を反応管内に満たした。その後直ちに試料液滴を基板上に静かに滴下し、CCD カメラで側面から液滴を撮影した。液滴の対称性が最もよい静止映像中の滴形状について画像解析装置(PIAS LA500)を用いて、接触角を直接測定した。ただし、液滴の質量は約 0.2 g とした。また、濡れ性の評価は、滴下による液滴の振動が収まることが確認された時点(滴下 3 s 後)の接触角を初期接触角として用いて行い、接触角の経時変化についてはこの値を零秒としてプロットした。

3. 実験結果および考察

3.1 マグネシウム/炭素質基板系

Fig. 2 は、973 K における二種類の炭素質基板と熔融マグネシウム間の接触角、また、Fig. 3 は液滴直径の経時変化を示す。初期接触角としては、マグネシウム/ガラス状炭素系では 80° 、マグネシウム/多孔質黒鉛系は 74° であり、比較的良好な濡れ性が得られた。また、時間の経過とともに接触角は低下するが、液滴の直径はほとんど一定値を示している。このような接触角の低下は液滴の蒸発によって生じる後退接触角が時間とともに現われ始めることを示す。したがって、マ

Fig. 2 Effect of the holding time on the contact angle of Mg/porous graphite and Mg/vitreous carbon systems at 973 K.

Fig. 3 Effect of the holding time on the interfacial diameter of Mg/porous graphite and Mg/vitreous carbon systems at 973 K.

グネシウム蒸発源の使用によってマグネシウムの蒸気圧を平衡に近づけるようにしたにもかかわらず、蒸発速度は遅いが、液滴からのマグネシウム蒸発も同時に進行し、これを完全に抑制できないことを意味する。

また、接触角測定終了後、常温において滴下試料/基板界面について SEM 観察を行った結果、二つの系のいずれにも明確な界面反応相は認められなかった。ただし、多孔質黒鉛の場合には測定後の冷却中に静滴と基板との熱膨張係数の差により静滴が基板から離れ、隙間が見られた。一方、ガラス状炭素基板の静滴はこのような剥離はなかった。したがって、マグネシウムとガラス状炭素間の界面結合は良好であるが、多孔質黒鉛の場合には界面に存在する気孔によって剥離が促されたと思われる。

ここで、Fig. 2 の結果を考察する。本研究で用いた二種類

の炭素質基板は純度あるいは表面性質において異なるので、それにより接触角が影響を受けることが予想される。このうち純度による影響を検討することは難しいが、ガラス質炭素の純度は多孔質黒鉛より高く、また、表面も比較的平坦なので、この系の測定結果はより高純度炭素質材料の値に近いと考えられる。一方、多孔質黒鉛の場合は空孔の存在による表面の凹凸、つまり基板の表面粗さに伴う影響を配慮すべきであろう。表面粗さの影響を表わす関係式としては Wenzel の式が知られている⁷⁾。それによれば、表面が粗面になると、表面積が平滑面の m 倍になり、粗面における見掛けの接触角 θ_m と平滑面の接触角 θ とは

$$\cos \theta_m = m \cos \theta \quad (1)$$

によって関係づけられる。ただし、 $-1 \leq m \cos \theta \leq 1$ を満足しなければならない。したがって、良好な濡れ性を表示する $\theta < 90^\circ$ においては、 $\theta_m < \theta$ となり、粗面は濡れ性をさらに改善するが、一方、 $\theta > 90^\circ$ では $\theta_m > \theta$ となって、逆に濡れ性を一層悪くする。この関係をさきの結果に当て嵌めると、マグネシウム/炭素質基板系の接触角はいずれも $\theta < 90^\circ$ の範囲にあるので、多孔質黒鉛系では表面粗さが原因してより低い値を示すはずである。

このほか Fig. 2 の結果について、固気界面エネルギー γ_{sv} の立場からも考察を試みる。Young の式から導かれた

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad (2)$$

において、気液界面エネルギー γ_{lv} の値は本研究の二つの系については同じとみなすことができる。したがって、これらの系の接触角に対する影響因子は $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})$ となる。ただし、 γ_{sl} は固液界面エネルギーとする。ところで、良好な濡れ性を示す $\theta < 90^\circ$ では $\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$ の関係が成立し、これはまた両界面エネルギーの差 $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})$ が増大すると、 θ は低下し、濡れ性はますます向上することを意味する。そこで、基板の固気界面に吸着されるマグネシウム蒸気原子量の基板表面状態への依存関係に注目する。Fig. 4 は滴下実験終了後のガラス状炭素と多孔質黒鉛基板の固気界面の SEM 写真とマグネシウムのイメージ分析結果を示す。定量的な結論は出せないが、全体的に多孔質黒鉛基板に吸着されたマグネシウム量は多いように見受けられる。特に空孔とその周囲に存在するマグネシウム量は相当に多い。それに対して、ガラス状炭素基板におけるマグネシウム量は均一で、多孔質黒鉛基板より少ない。したがって、表面にあるマグネシウム原子量が多くなるにつれて固気界面エネルギー (γ_{sv}) の値が大きくなると考えられるので、この寄与が γ_{sl} の変化に比べて増大して $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})$ の値が大きくなり、これに伴ってマグネシウム/多孔質黒鉛系の接触角は低下したとも推定される。

3.2 マグネシウム/AlN 基板系

3.2.1 純マグネシウムによる濡れ

Fig. 5 は表面粗さ $1 \mu\text{m}$ の AlN (AlN-1) およびエメリー紙 (#120) によって表面を粗くした AlN (AlN-2) を用いたときの 973 K における接触角の経時変化を示す。マグネシウム/AlN-1 系の初期接触角の値は 119° であり、マグネシウム/AlN-2 系の値は 128° である。したがって、Wenzel の式から予想されたように、接触角が悪い濡れ性を表す $\theta > 90^\circ$ の領

Fig. 4 Results of EPMA analyses for adsorption of magnesium on porous graphite and vitreous carbon substrates: (a) SEM of porous graphite, (b) Mg image of porous graphite, (c) SEM of vitreous carbon, (d) Mg image of vitreous carbon.

Fig. 5 Effect of the holding time on the contact angle of pure magnesium on AlN substrate at 973 K .

域にあるので、基板表面が粗くなることによって、接触角が大きくなることが証明され、また、この関係は前述のマグネシウム/炭素質基板系とは逆の関係にある。特に、マグネシウム/AlN-1 系に関しては、本研究において取り扱った系の中で最も悪い濡れ性を示し、また、この表面を粗面にするにより、さらに濡れ性を低下させることができたことは、この材料がるつばや鋳型材料として有望なことを示す。

なお、これらの系においてもマグネシウム/炭素質基板系と同じように、接触角は時間経過とともに減少している。しかし、この系の接触角は大きく、液滴の比表面積が小さいので、全体の蒸発量は少なく、接触角の低下する程度はより小さくなる。さらに液滴と基板との接触直径の経時変化も認められていないので、接触角は時間とともに後退接触角へ移行することが考えられる。

Fig. 6 Effect of aluminum content on the initial contact angle between Mg-Al alloy drop and AlN-1 substrate at 973 K.

Fig. 7 Effect of zinc content on the initial contact angle between Mg-Zn alloy drop and AlN-1 substrate at 973 K.

3.2.2 Mg-Al 合金による濡れ

Fig. 6 は、973 K におけるマグネシウム/AlN-1 間の初期接触角に及ぼす合金元素アルミニウムの影響を示す。3%Al 以下では初期接触角が大きいまま、ほとんど変わらないが、それ以上では接触角が若干減少し、10%Al では115°になり、濡れ性はやや向上する。

ただし、Mg-Al 合金系の γ_{lv} に関するデータは報告されていないので、Fig. 6 の結果について、さらに解析することは難しい。しかしながら、ここでの初期接触角は90°より大きいので、式(2)から、 γ_{lv} の値がアルミニウムの濃度上昇に伴って大きくなるならば、Fig. 6 のように接触角は次第に低下し、濡れ性は良くなるといえよう。もちろん、このことは推定にすぎない。

3.2.3 Mg-Zn 合金による濡れ

Fig. 7 は 973 K におけるマグネシウム/AlN-1 間の初期接触角に及ぼす合金元素亜鉛の影響を示す。亜鉛の添加により、接触角は次第に低下し、5%Zn では111°、また、10%Zn では107°となった。しかしながら、この場合にも γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} の値はかなり複雑に変化すると考えられ、測定結果について考察することは難しい。ただし、著者らの以前の研究⁸⁾によれば、Mg-Zn 合金の蒸気圧は純マグネシウムより高く、固気界面へのマグネシウムおよび亜鉛の吸着量が多いと考えれば、それにより、接触角は低下すると推定される。

4. 結 言

ガラス状炭素、多孔質黒鉛および焼結 AlN の溶融マグネシウムによる濡れ性を測定し、基板の表面状態さらにはマグネシウム中の合金元素アルミニウムおよび亜鉛による濡れ性への影響を検討し、次のような結果が明らかとなった。

(1) 973 K におけるマグネシウム/ガラス状炭素系およびマグネシウム/多孔質黒鉛系の初期接触角はそれぞれ80°と74°となり、良好な濡れ性が得られた。また、常温におけるマグネシウム/ガラス状炭素系の界面の密着性は良く、界面結合は強い。一方、マグネシウム/多孔質黒鉛系では、界面に存在する気孔によって、基板と液滴の剥離が促された。

(2) 973 K におけるマグネシウム/AlN 間の初期接触角は119°となり、悪い濡れ性を示した。また、基板表面が粗面になると、濡れ性はさらに悪くなり、鋳型材料としての適用が期待される。

(3) マグネシウム/AlN 基板系の接触角はマグネシウム中にアルミニウムを添加すると、若干減少し、また、亜鉛を添加すると、10%Zn では107°となった。

本研究において用いた AlN 基板は東洋アルミニウム株式会社研究開発本部研究所、また、ガラス状炭素基板については東海カーボン株式会社からご提供頂いたものであり、ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) K. Nogi and K. Ogino: J. Japan Inst. Met., **52**(1988), 786-791.
- 2) N. Yoshimi, H. Nakae and H. Fujii: J. Japan Inst. Met., **52**(1988), 1179-1186.
- 3) N. Mori, H. Sorano, A. Kitahara, K. Ogi and K. Matsuda: J. Japan Inst. Met., **47**(1983), 1132-1139.
- 4) C. Toy and W. D. Scott: J. Mater. Sci., **32**(1997), 3243-3248.
- 5) H. Fujii, H. Nakae and K. Okada: Matall. Mater. Trans., **24A**(1993), 1391-1397.
- 6) W. Shi, M. Kobashi and T. Choh: Zeitschrift für Metallkunde, **90**(1999), 294-298.
- 7) R. N. Wenzel: Ind. Eng. Chem., **28**(1936), 988-994.
- 8) W. Shi, M. Kobashi and T. Choh: J. Japan Inst. Light Met., **49**(1999), 291-295.