

溶融アルミニウムとアルミナの濡れと反応に及ぼす 合金元素の影響

宮原, 広郁
九州大学大学院工学研究院材料工学部門

村岡, 隆二
九州大学大学院工学研究院材料工学部門

森, 信幸
九州大学大学院工学研究院材料工学部門

大城, 桂作
九州大学大学院工学研究院材料工学部門

<https://hdl.handle.net/2324/7357485>

出版情報 : Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. 59 (6), pp.660-665, 1995. 日本金属学会
バージョン :
権利関係 : © The Japan Institute of Metals



熔融アルミニウムとアルミナの濡れと 反応に及ぼす合金元素の影響

宮原 広 郁 村岡 隆 二†
森 信 幸 大城 桂 作

九州大学工学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 6 (1995), pp. 660-665

Influence of Alloying Elements on Wettability and Reaction of Molten Aluminum with Alumina

Hirofumi Miyahara, Ryuji Muraoka,
Nobuyuki Mori and Keisaku Ogi

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyusyu University, Fukuoka

The effect of alloying elements on the wettability of molten aluminum to alumina substrate were investigated with the sessile drop method in a vacuum of 2×10^{-3} Pa at temperatures from 973 K to 1173 K.

The contact angle of molten aluminum on alumina substrate decreased from 109° to 92° as the temperature rose from 973 K to 1173 K. The alloying elements of 5.5%Cu, 15%Cu, 33%Cu, 1.1%Ni, 6%Ni, 10%Si, 0.15%Ti, 0.17%Be, 0.11%Zr and 0.47%Hf had little influence on the wettability to alumina. On the contrary, the addition of 4.1~9.7%Mg and 1.7~4.2%Li to molten aluminum lowered the contact angle by $10 \sim 20^\circ$. Higher the content of these elements more improved the wettability.

Both Al-Li and Al-Mg alloys reacted with pure alumina in Ar atmosphere, and mass spectra and depth profile of positive secondary ions of Al^+ , Li^+ , Mg^+ , O^+ , LiAl^+ , LiAlO^+ , MgAl^+ , MgO^+ , etc. revealed that the 0.02~0.13 μm thick LiAlO_2 and MgAl_2O_4 were formed at the surface of alumina at 973 K. The thickness of LiAlO_2 layer increased proportionately to $(\text{reaction time})^{1/2}$, the temperature and Li content, while the thin reaction layer of MgAl_2O_4 were almost unchanged even by longer holding until 3600 s at 1173 K.

(Received November 21, 1994)

Keywords: wettability, contact angle, molten aluminum alloy, alumina, composites, reaction layer, positive secondary ion, mass spectra

I. 緒 言

金属溶湯を用いた複合材料の製造においては、熔融金属とセラミックスの濡れ性が良いことが望まれる。通常の Al 合金鋳造法での溶解温度近傍の 1023~1123 K では平滑な Al_2O_3 基盤に対する純 Al 溶湯の接触角は $90 \sim 120^\circ$ であり⁽¹⁾⁻⁽³⁾、さらに Al_2O_3 基盤の表面が粗くなると濡れは大きく低下する⁽⁴⁾⁽⁵⁾。著者らは 973~1173 K の減圧水素雰囲気中で Ca の添加は濡れ性を改善することを示した⁽⁶⁾。また、長と沖⁽⁷⁾は Al_2O_3 と Al 合金溶湯間での濡れの拡がり速度に及ぼす合金元素の影響を系統的に調査し、1273 K 保持で Ca, Ce, La の添加により濡れ性が向上することを示している。本研究では構造用 Al 合金の成分元素として利用されている Cu, Mg, Si, Ni, Li, さらに微量元素の影響を調べる目的で Be, Fe, Hf, Ti, Zr を熔融 Al に添加し、 Al_2O_3 との濡れ性に及ぼす各元素の影響を静滴法により調

査した。また、Mg と Li を添加した合金に関しては、 Al_2O_3 との反応実験を行い、 Al_2O_3 表面に生成した反応層の組成および結晶構造を調査した。

II. 実験方法

1. 実験試料

液滴用金属には、高純度 Al(99.99 mass%, 以下単位は mass% とする) と Cu(99.9%), Mg(99.9%), Si(99.99%), Ni(99.9%), Fe(99.9%), Hf(95%), Zr(99.6%), Al-18.5%Li 合金, Al-2.6%Be 合金および Al-5.1%Ti 合金を用いて所定の組成に溶製した Al 合金を 0.5~1 g の立方体試片とし、アセトンで超音波洗浄して用いた。固体基盤には、表面を鏡面仕上げした市販の透光性高純度 Al_2O_3 基盤(東芝セラミックス製 TPA-10, 純度: $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.9\%$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 多結晶, 表面粗さ $R_a = 0.05 \mu\text{m}$) を 15 mm $\times$ 15 mm $\times$ 3 mm の板状試片とし、アセトンで超音波洗浄した後、不純物の除去および基盤の安定化のため 1173 K, 2×10^{-3} Pa で 3600 s 空焼きして用いた。

† 九州大学大学院生

2. 実験装置および方法

濡れ性測定実験は、液滴滴下装置を用いた静滴法により行った⁽⁸⁾。この液滴滴下装置は、黒鉛ピストンおよび黒鉛シリンダーにより表面の酸化皮膜を破って液滴を押し出す方式であるため、清浄な液滴を任意の温度および時間で固体基盤上に滴下できる。真空炉内を $2\sim5\times10^{-3}$ Pa 程度まで真空排気した後、昇温を開始し、約 2×10^{-3} Pa の真空度と 973 K および 1073 K の測定温度に達した後、液滴滴下装置により液滴を基盤上に静かに置いた。基盤の底面に接触させた PR 熱電対により測定温度を一定に保持しながら、液滴形状を 3600 s まで所定時間ごとに撮影した。得られた写真の液滴形状および基盤表面をデジタイザーを用いてトレースし、Bashforth Adams⁽⁹⁾に基づいた曲線に当てはめ、その最適近似解から接触角、液滴の表面積および表面張力を求めた。なお、最適近似解を求める際には修正 Powell 法⁽¹⁰⁾を用いた。

最近、著者らは溶融 Al より酸化物生成標準自由エネルギーの低い Ca を添加した溶融 Al-Ca 合金と Al_2O_3 基盤の濡れ性を調査したが、Ca の蒸気圧が 973 K で 16.0 Pa と極めて高いことから 270~670 Pa の減圧水素雰囲気中で本実験と同じ装置により接触角を測定し、Ca の添加により接触角は低下することを明らかにした⁽⁶⁾。しかし、純 Al の接触角を比較した場合、減圧水素雰囲気での値は真空雰囲気⁽³⁾の値よりもやや高く、雰囲気による差がみられた。そこで、蒸気圧の高い Mg および Li を添加した合金においても、他の合金と同様に約 2×10^{-3} Pa の真空中で実験した。なお、昇温中には酸化皮膜により溶質元素の蒸発は妨げられ、液滴滴下直前においても初期濃度を維持していた。

次に、合金溶湯と Al_2O_3 の反応について調査したが、Mg および Li 添加合金については、Mg および Li の蒸発を抑えるため、Ar 雰囲気中で実験した。反応実験は濡れ性実験装置を用い、炉内を $2\sim5\times10^{-3}$ Pa 程度まで真空排気した後、高純度 Ar で真空炉内を置換し 1×10^5 Pa の Ar 雰囲気にした。 1.5×10^{-6} m³/s の Ar 気流中で昇温を開始し、炉内が所定の温度 (973 K, 1073 K および 1173 K) に達した後、液滴滴下装置により液滴を基盤上に滴下させた。180 s, 600 s および 1200 s 保持した後、割型炉を開いて空冷し、約 2 K/s の速度で冷却させた凝固試料を作製した。試料は基盤上の液滴をエメリー紙で厚さ約 10 μm まで研磨した後 6×10^3 mol/m³ の塩酸で完全に除去し、純水およびアセトンで超音波洗浄後、室温で十分乾燥させた。得られた Al_2O_3 基盤表面を顕鏡するとともに、SIMS (日立製作所製 IMA-2AS 型 2 次イオン質量分析装置)を用いて質量数 1 から 80 までの各種の 2 次イオンの強度を測定し、基盤表面層部を構成する元素の種類と結合状態を調査した。さらに、1 次イオン (Ar^+) で同一領域をスパッタし、発生する 2 次イオン ($^{27}\text{Al}^+$, $^7\text{Li}^+$, $^{26}\text{Mg}^+$, $^{16}\text{O}^+$ 等) の強度の変化から基盤の表面からの深さ方向に対する各元素の濃度変化を求めた。なお、SIMS による分析では、まず 10 kV で加速した Ar^+ 1 次イオンを 600 μm のビーム径で基盤表面に照射し、スパッタリングによって試料から生じた 2 次イオンを 3 kV の電場で引出し正電磁場方式による二重収束型質量分析計 (静電エネルギー分析器および磁場型質量分析器の組合せ) により測定した。さらに、

X 線回折装置 (ターゲット: Co-K α , 印加電圧: 45 kV, フィラメント電流: 120 mA) を用い、薄膜の分析に有効な視斜角入射法⁽¹¹⁾により X 線入射角を 3° に固定して $2\theta=20\sim90^\circ$ の範囲で走査させ、反応層の結晶構造を解析した。

III. 実験結果および考察

1. Al_2O_3 基盤に対する溶融 Al の濡れ性に及ぼす各種元素の影響

Fig. 1 に 973 K における Al_2O_3 基盤に対する溶融 Al 合金の接触角 θ の時間変化を示した。純 Al の θ は 109° であり、300 s まで変化はなかった。Al-10%Si, 5.5%Cu および 33%Cu 合金試料の θ は $106\sim110^\circ$ であり純 Al の θ に近く、時間依存性も見られなかった。一方、Al-Li および Al-Mg 合金試料では液滴滴下直後で $92\sim102^\circ$ を示し、これらの元素の添加により濡れ性が改善された。

また、Li, Mg 添加合金では滴下後の時間経過に伴って θ が若干低下し、Al-9.7%Mg 合金試料では 30 s までに 5° 、Al-4.2%Li 合金試料では θ は 120 s までに約 2° 低下した。そこで、 θ の時間依存性を調査するため液滴形状の変化を観察した。Fig. 2 に 9.7%Mg 試料について液滴と基盤の界面部の直径、液滴の最大径および液滴の高さの経時変化を示したが、固液界面直径がほとんど変化していないのに対し、液滴の高さおよび最大径は時間の経過とともに低下し、液滴の体積は 30 s 後には 4.5 vol% 減少していた。また、4.2%Li 合金試料は 120 s 保持で約 4 vol% 低下しており、液滴の体積の減少が時間経過に伴う接触角減少の一因であると考えられた。

973 K において、溶融純 Li および純 Mg の蒸気圧はそれぞれ 53 Pa および 800 Pa と非常に高いため、Al-Li および Al-Mg 合金を真空中で高温保持すると Li, Mg が蒸発していく。原子量または分子量 M_M の蒸発物質の高真空中での最大蒸発速度 $V_{\max}$ (kg/(m²·s)) は Langmuir の式⁽¹²⁾で与えられ、絶対温度 T (K) における蒸気圧を P_M (Pa) とすると次式で示せる。

$$V_{\max}=4.37\times10^{-3}\cdot\beta_L\cdot P_M\sqrt{(M_M/T)} \quad (1)$$

ただし β_L は “accomodation coefficient” と称するもので金属原子のような無極性のものに対しては $\beta_L=1$ となる。さらに、

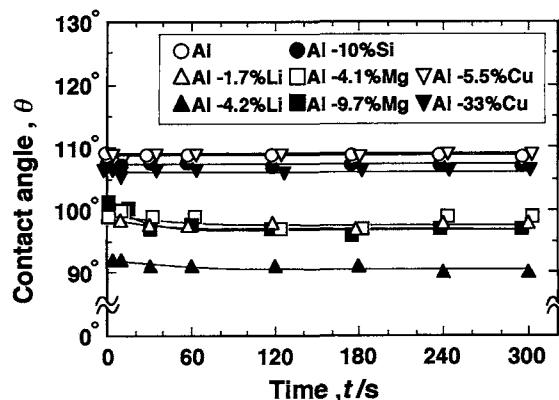


Fig. 1 Contact angle vs. time for molten Al alloys on Al_2O_3 substrate at 973 K.

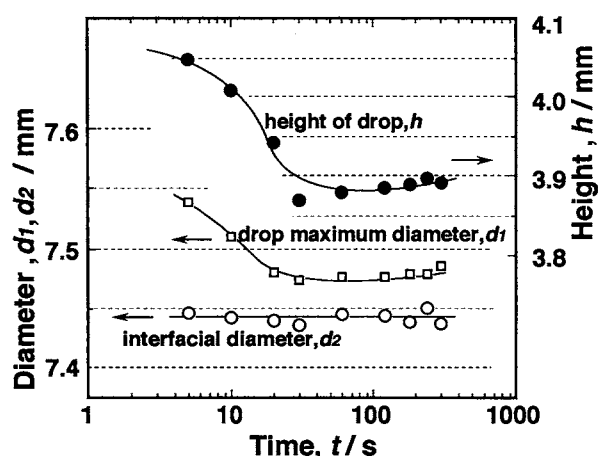


Fig. 2 Diameter of drop-substrate contact area, maximum diameter and height of drop for the Al-9.7 mass%Mg alloy/ Al_2O_3 substrate system.

合金中の溶質元素の蒸発に関しては、その溶質単独の蒸気圧を P_M° (Pa), 溶質元素の原子濃度比率を N_M とすると, Raoult の法則を適用して P_M は次式で与えられる.

$$P_M = \gamma_M \cdot N_M \cdot P_M^\circ \quad (2)$$

ここで, γ_M は活量係数である. したがって, 微小時間 (dt) あたりの蒸発量 (dw/dt (kg/s)) は液滴の表面積 S (m^2) を用いて次式で示せる.

$$dw/dt = 4.37 \times 10^{-3} \cdot \beta_L \cdot \gamma_M \cdot P_M^\circ \cdot S \cdot \sqrt{(M_M/T)} \cdot N_M \quad (3)$$

一方, 時間 $t=0$ s での Al の質量を W_{Al} (kg), 溶質元素の質量を W_M (kg), t 秒間で蒸発した溶質元素の質量を W_t (kg), 質量分率を [mass%M] とすると, 活量の定義から以下の式が導かれる.

$$dw/dt = \frac{(W_{\text{Al}} + W_M - W_t)}{100} \cdot \frac{d[\text{mass}\%M]}{dt} \quad (4)$$

また, 時間 t 秒後の液滴の質量と溶質の質量分率の関係は次式で示せる.

$$(W_{\text{Al}} + W_M - W_t) = \frac{W_{\text{Al}}}{1 - \frac{[\text{mass}\%M]}{100}} \quad (5)$$

したがって, 式(3)~(5)より

$$\frac{d[\text{mass}\%M]}{dt} = \frac{4.37 \times 10^{-3} \cdot \beta_L \cdot \gamma_M \cdot P_M^\circ \cdot S \cdot \sqrt{(M_M/T)}}{W_{\text{Al}}} \times \left(\frac{(100 - [\text{mass}\%M]) \cdot \frac{M_M}{100 - [\text{mass}\%M]}}{\frac{M_M}{100 - [\text{mass}\%M]} + \frac{M_{\text{Al}}}{100 - [\text{mass}\%M]}} \right) \quad (6)$$

ここで, M_M, M_{Al} は溶質元素および Al の原子量である. $\gamma_M = 1$ として真空中における各液滴中の元素の濃度を, 0.1 s ごとに数値積分した結果を Fig. 3 に実線で示した. Fig. 3 より, 液滴中の Mg は約 20 s でほとんどなくなり, Li は約 200 s で 0.1% 以下となった. これに対して, 液滴試料中の Mg および Li 濃度を EPMA および IMA を用いて測定した結果, Al-9.7 %Mg 試料の Mg 濃度は 60 s 保持で 0.08% まで減少し, Al-1.7 %Li および 4.5%Li 試料では 300 s 保持で Li 濃度はそれぞれ

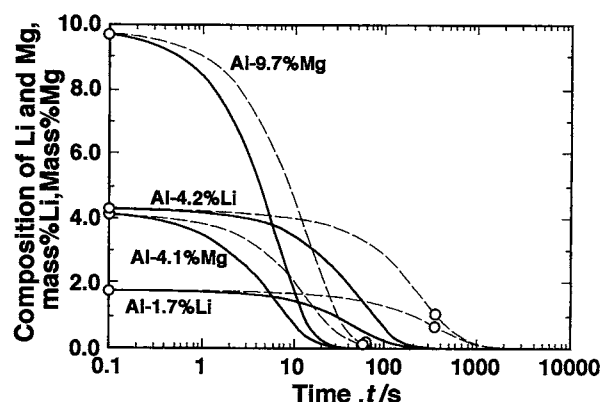


Fig. 3 Changes in Li and Mg contents of Al alloy drops.

0.65%, 1.06% まで減少していた. 実測値との差は $\gamma_M = 1$ と仮定したこと, 液滴表面の酸化皮膜などが影響したことなどが考えられ, γ_M, β および表面の酸化皮膜の影響を含めた補正係数を α として式(6)に導入し, 測定値に当てはまるように α を決定して Fig. 3 中に破線で示した. これより任意の時間での Li および Mg の濃度が予測でき, その蒸発過程は Fig. 2 の液滴形状の経時変化とよく対応した. 以上から明らかに, 接触角の経時変化は主として Mg および Li の蒸発によるものであり, 蒸発の影響を除外するためにはできるだけ短時間での測定値が望ましく, Al-Mg および Al-Li 系試料に限り, 滴下した液滴の振動が完全に収まる 5 s 保持の値を採用した. したがって, Al-Li 試料および Al-Mg 試料では, それぞれ合金元素が添加量の 97% 以上および 65% 以上残存する液滴と Al_2O_3 基盤との濡れ性の評価となる. また, 5 s 保持では反応層はほとんど生じていないと考えられるが, 予備実験として Ar 雰囲気でも濡れ性を測定しており, 十分反応が生じていると考えられる長時間保持でも接触角の経時変化は見られず, Al-Mg および Al-Li 系試料では反応層の生成による濡れ性への影響は小さいと考えられた. なお, Mg および Li が蒸発した 300 s 保持後でも接触角は依然として $90 \sim 100^\circ$ の値を維持している. これは, 後述するように比較的短時間保持でも Al_2O_3 基盤表層部に反応層が生成し, 表面性状が変化したことや吉見ら⁽¹³⁾も指摘しているように, 溶質元素の蒸発後に接触角が熔融 Al の後退接触角を維持していることなどが考えられる.

従来の実験結果と比較するため 300 s 保持の値, また Al-4.2 %Li および 9.7%Mg 合金については, 5 s 保持の値も併せて, 温度との関係を Fig. 4 に示した. 濡れ性に及ぼす微量元素の影響を調査することを目的とした Al-0.15%Ti, 0.17%Be, 0.11 %Zr および 0.47%Hf をより反応性が高いと思われる 1073 K 保持で行った値も示した. 純 Al との接触角は 973 K 保持で約 110° を示し, 温度の上昇とともに低下し, 1173 K 保持では 92° を示した. この θ は Brennan と Pask⁽¹⁾ や Prabirputaloong と Piggott⁽²⁾ の文献値とほぼ同様の値である. 構造用合金として用いられる元素を添加した Al-1.1%Ni, 6%Ni, 5.5%Cu, 10 %Si, さらに酸化物生成自由エネルギーの低い元素を微量添加した Al-0.17%Be, 0.15%Ti, 0.47%Hf, 0.11%Zr 合金の接触角は 973~1073 K 保持で $106 \sim 113^\circ$ を示し, いずれの元素も濡

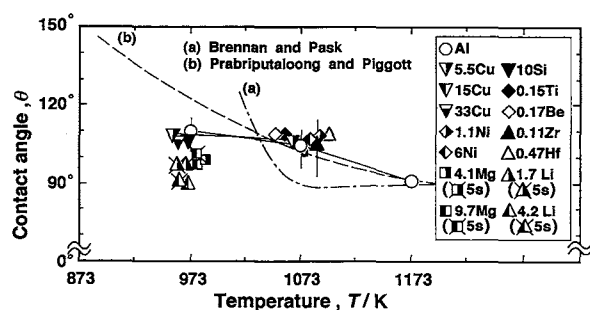


Fig. 4 Contact angle vs. temperature for molten Al alloys on Al_2O_3 substrate. Holding time is 5 s (□, ■, ▲, △) or 300 s (other symbols).

れ性改善効果はほとんど見られなかった。一方、前述したように Li と Mg はわずかであるが濡れ性を改善した。純 Al の接触角に対して Al-Li および Mg 合金の値は液滴滴下直後からすでに $7\sim 17^\circ$ 低く、その後の蒸発による見掛けの接触角の低下は $2\sim 5^\circ$ と小さいことから、濡れ性の改善には主として元素の添加が寄与するものと考えられる。

合金元素の添加による液体の表面張力の変化は一般に液滴中の溶質元素が液体の表面に吸着されるために生じ、このときの表面に集まる過剰な原子の濃度は Gibbs⁽¹⁴⁾ の吸着式により得られるとされており、Al 溶湯への Li および Mg の添加により熔融 Al の表面エネルギー(気液界面エネルギー) γ_{lv} が低下することが Lang により示されている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。また、 Al_2O_3 の表面エネルギー γ_{sv} が 2623 K で 905 mJ/m^2 であることと⁽¹⁷⁾、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の (0001) 面の表面エネルギーは温度が 1 K 低下すると 0.12 mJ/m^2 増加すること⁽¹⁸⁾ から 973 K における値を $\gamma_{sv} = 1000\sim 1100 \text{ mJ/m}^2$ と仮定すると、Al 合金と Al_2O_3 との界面エネルギー γ_{ls} は、Young-Dupré⁽¹⁹⁾ の式

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (7)$$

から求めることができる。本実験の場合には、 Al_2O_3 と熔融 Al-9.6% Mg 合金の界面エネルギーは $1134\sim 1234 \text{ mJ/m}^2$ となり、熔融純 Al との界面エネルギー ($1277\sim 1377 \text{ mJ/m}^2$) よりも低い。すなわち、Li および Mg は Al 液滴の表面エネルギーを低下させるが、 Al_2O_3 との固液界面エネルギーも下げたため、濡れ性が向上したのと考えられる。熔融金属と Al_2O_3 との濡れ性については、MacDonald と Eberhart⁽²⁰⁾ が Al_2O_3 との濡れ性は金属の酸化物形成の標準エネルギーに比例して大きくなることを示しており、野城と荻野⁽²¹⁾ は Al_2O_3 表面で分極したイオンの半径が固液界面張力に影響すると指摘しており、さらに、長と沖⁽⁷⁾ は熔融 Al 中の酸素溶解度を上昇させる元素の添加が有効であるとしている。濡れ性改善の機構については未だ結論は得られていないが、 Al_2O_3 最表面がイオン半径の大きい酸素で覆われている⁽²²⁾ ことと、1273 K の高温、真空雰囲気になると Al_2O_3 表面は Al_2O や AlO などの酸素欠乏相により覆われ⁽²³⁾、 Al_2O_3 基盤の表面エネルギーが増加して濡れ性が改善されることなどから、濡れ性に及ぼす合金元素の影響を考える場合、 Al_2O_3 表面の酸素との関係が最も重要であると予測される。酸素との親和力が高く、また界面に集まり易い Li および Mg 等の元素が界面エネルギーを下げるのと同時に、

その元素の酸化物形成能が Al より高い場合には Al_2O_3 表層部に酸化物を形成するものと推測される。

2. Al_2O_3 と熔融 Al-Li および Al-Mg 合金との反応

Li および Mg は酸化物形成能が Al より高く Al_2O_3 との反応層の生成が予測されるが、前述のように真空雰囲気では Mg および Li が蒸発するため界面反応層の生成等の界面での元素の挙動を定量的に把握することは困難と考えられた。したがって、溶質元素の蒸発を抑えるため $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ の Ar 雰囲気と同じ装置を用いて Al_2O_3 基盤と接触実験を行った。Al-3.2% Li および 5.8% Mg 合金融液と Al_2O_3 を 973 K で 180~1200 s 接触させた後、液滴を除去して基盤表面を観察したところ、液滴と接していた領域は変色し基盤表面の性状が変化したことが認められた。そこで、SIMS を用いて各基盤表面をスパッタし、得られた 2 次イオンマスマスペクトルから基盤表層部を構成する元素を調査した。その結果を Fig. 5 に示す。なお、図中には比較のため未反応の Al_2O_3 基盤からの 2 次イオンマスマスペクトルも示した。図(a)の Li 合金試料の場合、図(c)の Al_2O_3 基盤のマスマスペクトルに認められない質量数 6, 7 の Li^+ 単原子イオンや質量数 33, 34 の LiAl^+ 、質量数 50 の LiAlO^+ などの分子イオンが検出されており、Li を含む反応生成物の存在が推定された。図(b)は熔融 Al-Mg 合金と Al_2O_3 との界面反応層について測定した結果である。未反応のアルミナ基盤中に微量の Mg が不純物として含まれているため、反応層と Al_2O_3 基盤の 2 次イオンマスマスペクトルは類似しているが、 $^{24}\text{Mg}^+$ イオン強度は反応層の方が著しく高く、さらに Mg^{2+} 、 MgO^+ 、 MgAl^+ 等の 2 次イオンも検出された。Al-Li 合金、Al-Mg 合金のいずれの場合も、反応層からの 2 次イオンマスマスペクトルは接触時間によらず類似しており、接触の初期段階から同じ化合物が生成していると判断された。そこで 1200 s 保持した試料の反応層を視斜角入射 X 線回折法により調査したところ、それぞれ LiAlO_2 、 MgAl_2O_4 と同定された。すなわち、 Al_2O_3

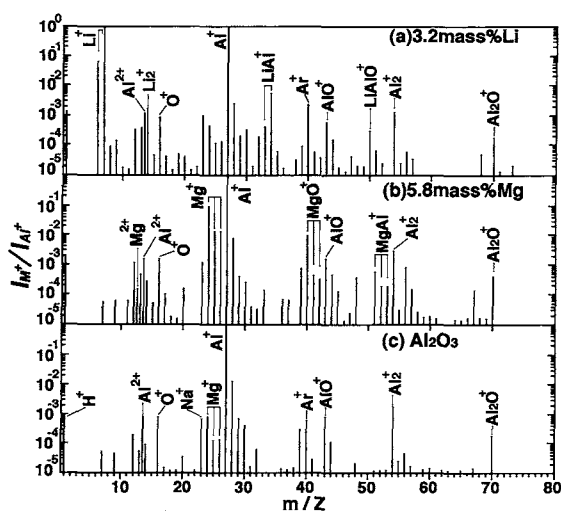
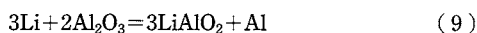
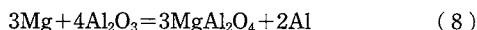


Fig. 5 Positive secondary ion mass spectra of reaction layer between molten Al-3.2 mass% Li (a) or Al-5.8 mass% Mg (b) and Al_2O_3 held at 973 K for 1200 s, and those of Al_2O_3 substrate (c).

と熔融 Al-Mg 合金の反応としては, Levi⁽²⁴⁾らや Munitz⁽²⁵⁾らも指摘しているように式(8)で示される反応が, また, 熔融 Al-Li 合金についても式(9)で示される Li による Al_2O_3 の還元反応が考えられる.



次に, これらの反応生成物の成長挙動について調査するため, SIMS による深さ方向分析を行った. Fig. 6 に各試料の基盤表面から深さ方向に対して $^{27}\text{Al}^+$, $^7\text{Li}^+$, $^{24}\text{Mg}^+$ および $^{16}\text{O}^+$ の 2 次イオン強度を分析した結果を示す. 図の縦軸は, 各 2 次イオンの電流強度 I を構成元素の全 2 次イオン強度で規格化したもので, 相対的な濃度変化を見ることができる. また, 横軸のスパッタ深さは, あらかじめ各試料についてスパッタしたクレーターの深さを精密表面粗さ計(タリステップ)により測定してスパッタ速度として 0.08 nm/s を得ており, 分析時のスパッタ時間から換算した. 図(a)の Al-Li 合金試料の場合, 180 s 保持試料では $^7\text{Li}^+$ イオンの強度は基盤表層部で高い値を示し, 一方, $^{27}\text{Al}^+$ イオン強度は表層部で低く, 次第にバルクの強度に近づいている. これらの 2 次イオン強度プロファイルから生成した LiAlO_2 の厚さは約 0.05 μm であると判断される. また, 1200 s 保持試料では反応層の厚さが約 0.13 μm に増している. Al-Mg 合金試料の場合も, $^{24}\text{Mg}^+$ イオン強度プロファイルから, 180 s 保持では MgAl_2O_4 は 0.02~0.03 μm である. これらの SIMS 分析結果から得られた反応層の厚さと保持時

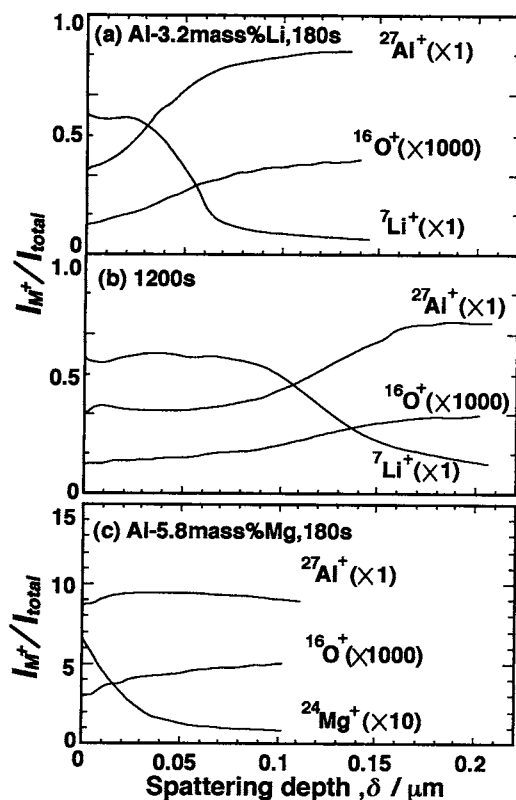


Fig. 6 Depth profiles of secondary ion intensity in reaction layers of Al_2O_3 substrate formed with Al-3.2 mass% Li(a, b) and Al-5.8 mass%Mg(c) alloys at 973 K.

間の関係を Fig. 7 に示した. なお, 反応層とバルク層との境界部において 2 次イオン強度は深さ方向に対して滑らかに変化しているため, 反応層厚さの決定が困難であった. この原因としてスパッタ表面に凹凸が生じることなどが考えられるが, 反応層の 2 次イオン強度が変化し始める位置およびバルク材の強度を示す位置をエラーバーの端部の値で示し, その間の 2 次イオン強度の平均値を示すスパッタ深さを○印で示した. LiAlO_2 層の厚さは時間のほぼ 1/2 乗に比例して増加しており, LiAlO_2 の成長は反応層内での物質移動に律速されるものと考えられる. また, Al-Li 合金試料について保持温度 $T(\text{K})$ を上昇させた場合, Fig. 8 に示すように LiAlO_2 の厚さ $\delta(\mu\text{m})$ は増加し, 973~1173 K の温度範囲では次式により示される直線関係が得られた.

$$\delta = 4.36 \times 10^{-4}(T - 973) + 0.11 \quad (10)$$

さらに, 合金中の Li 濃度と反応層の厚さの関係を 973 K で調査した結果を Fig. 9 に示した. 図より Li 濃度が約 5% 以下では反応層の厚さは Li 濃度の上昇とともにほぼ直線的に増加することが確認された. 一方, MgAl_2O_4 の場合は, Fig. 7 に示すように時間が経過しても一定の値を維持している. さらに, Al-9.7%Mg 合金をより反応性が高いと思われる 1173 K で接触させた実験を行ったが, 3600 s 保持しても反応層の厚さは

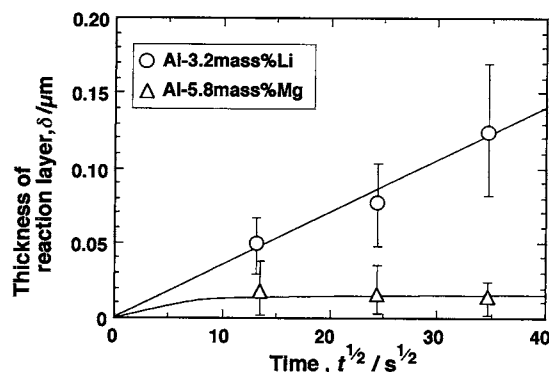


Fig. 7 Growth of reaction layers between molten Al alloys and Al_2O_3 substrate at 973 K.

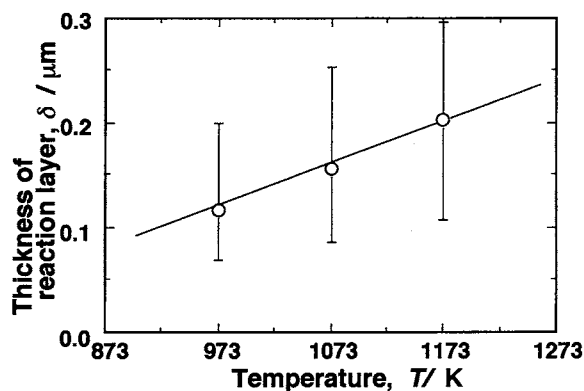


Fig. 8 Thickness of reaction layer vs. temperature for molten Al-4.2 mass%Li alloy on the Al_2O_3 substrate. The reaction time is 600 s.

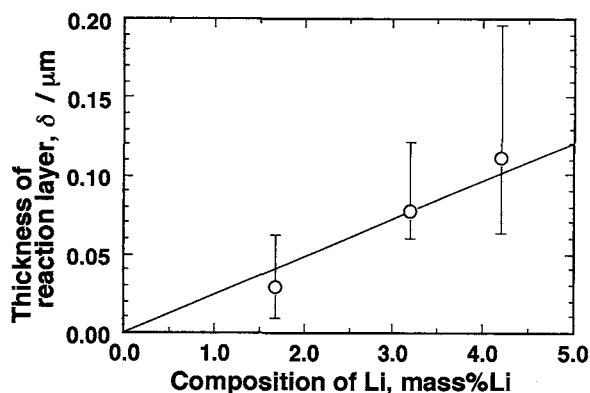


Fig. 9 Thickness of reaction layer vs. Li content of molten Al-Li alloy on the Al_2O_3 substrate, at 973 K for 600 s.

約 $0.03 \mu\text{m}$ であった。すなわち Al-5.8~9.7%Mg の組成の融液を 973~1173 K で 180~3600 s 間、 Al_2O_3 と接触させた場合には表層部に薄い MgAl_2O_4 が生成されるが、反応層の厚さは時間、組成および保持温度にはほとんど影響されず、ほぼ一定の値を示す。この原因として、生成された MgAl_2O_4 の形態と MgAl_2O_4 中を拡散する各イオンの速度が考えられる。熔融 Al-Mg 合金と Al_2O_3 の界面に生じる MgAl_2O_4 の生成については Jin と Lloyd⁽²⁶⁾ の報告があり、Al 合金中の Mg 濃度が 3% 以下では MgAl_2O_4 は不均一に生成し、 MgAl_2O_4 は隙間から供給される元素により粗大に成長するが、3%Mg 以上になると緻密な MgAl_2O_4 が連続的に界面に生成し、その後の成長は停止するとしている。本実験の組成は後者に属しており、同様の現象が生じたものと考えられる。また、この時生成された MgAl_2O_4 はスピネル型の構造を持つが、反応層中を移動する各原子は、各原子およびサイトの濃度勾配等を駆動力として、単位格子内の電氣的バランスを保ちながら同種類の最隣接サイトのみを移動するので金属の場合より遅いとされている⁽²⁷⁾。 MgAl_2O_4 単結晶中の Mg および O の拡散係数が 1705 K においてもそれぞれ $1.9 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ および $3.1 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ であり⁽²⁸⁾、反応初期で緻密な MgAl_2O_4 相が生成したため、その後の反応はほとんど進行しなかったものと考えられる。

IV. 結 言

Al_2O_3 と熔融 Al との濡れ性および反応に及ぼす各種の合金元素の影響を調査し、以下の結論を得た。

(1) Al_2O_3 に対する熔融 Al の接触角 θ は、保持温度が 973 K から 1173 K へ上昇すると、 109° から 92° へ低下した。Al-4.1~9.7%Mg、Al-1.7~4.2%Li 合金では、973 K でいずれも 92° ~ 102° へ低下し、各元素の添加量を増すほど濡れ性が改善された。これは添加元素による Al 合金/ Al_2O_3 界面エネルギーの低下が寄与するものと考えられた。

(2) 熔融 Al-Li および Al-Mg 合金と Al_2O_3 を接触させると

界面にそれぞれ LiAlO_2 、 MgAl_2O_4 が生成された。 LiAlO_2 層の厚さは時間の平方根、保持温度および Li 濃度に比例して増加したが、緻密に生成した MgAl_2O_4 層は保持温度および時間によらず一定の厚さを保持した。

(3) 熔融 Al への 5.5%Cu, 15%Cu, 33%Cu, 1.1%Ni, 6%Ni, 10%Si, 0.15%Ti, 0.17%Be, 0.11%Zr, 0.47%Hf の添加は本実験の条件では濡れ性に影響を及ぼさなかった。

終わりに、反応層および液滴試料の定量分析は九州大学工学部 IMA 実験室の EPMA および IMA 装置を利用したことを付記します。

文 献

- (1) J. J. Brennan and J. A. Pask: J. Amer. Ceram. Soc., **51**(1968), 569.
- (2) K. Praburiputaloong and M. R. Piggott: Surface Science, **44**(1974), 585.
- (3) 宮原広郁, 大谷 潤, 森 信幸, 大城桂作: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1056.
- (4) R. N. Wenzel: Ind. Eng. Chem., **28**(1936), 988.
- (5) 森 信幸, 浮田 求, 大城桂作: 日本金属学会誌, **55**(1991), 820.
- (6) 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.
- (7) 長 隆郎, 沖 猛雄: 日本金属学会誌, **51**(1987), 1209.
- (8) 森 信幸, 松尾 識, 大城桂作, 松田公扶: 日本金属学会誌, **51**(1987), 240.
- (9) F. Bashforth and J. C. Adams: *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action*, Cambridge Univ. Press, (1883).
- (10) たとえば嘉納秀明: システムの最適化理論と最適化, コロナ社, (1988), 82.
- (11) 高山 透, 日野谷重晴: 日本金属学会会報, **31**(1992), 687.
- (12) たとえば村松宏司: 真空冶金, 真空技術講座 9, 林主税監修, (1965), 62.
- (13) 吉見直人, 中江秀雄, 藤井英俊: 日本金属学会誌, **52**(1988), 1179.
- (14) S. Glasstone: Thermodynamics for Chemist, Van Nostrand, (1947), 244.
- (15) Lang, G: ALUMINIUM, **49**(1973), 231.
- (16) Lang, G: ALUMINIUM, **50**(1974), 731.
- (17) D. T. Livey and P. Murray: J. Amer. Ceram. Soc., **39**(1956), 363.
- (18) S. K. Rhee: J. Amer. Ceram. Soc., **55**(1972), 300.
- (19) T. Young: Phil. Trans. Roy. Soc., **95**(1805), 65.
- (20) J. E. McDonald and J. G. Eberhart: Trans. Met. Soc. AIME, **233**(1965), 512.
- (21) 野城 清, 荻野和己: 日本金属学会誌, **16**(1990) 85.
- (22) S. Newman: J. Colloid and Interface Science, **26**(1968), 209.
- (23) T. M. French and G. A. Somorjai: J. Phys. Chem., **74**(1970), 2489.
- (24) C. G. Levi, G. J. Abbaschian and R. Mehrabian: Metall. Trans., **9A**(1978), 697.
- (25) A. Munitz, M. Metzger and R. Mehrabian: Metall. Trans., **10A**(1979), 1491.
- (26) I. Jin and D. J. Lloyd: Proc. of 2nd International Conference on Cast Metal Matrix Composites, Tuscaloosa, Alabama, (1993), 288.
- (27) 後藤和弘: 日本金属学会編「拡散の基礎と応用」, (1984), 41.
- (28) 大石行理, 安藤 健: 日本化学会編「固体の関与する無機化学反応」, (1975), 31.