

# アルミニウム-グラファイト間のぬれ性および 接着強さに対する異種金属の影響

小原 嗣朗・武藤 範雄

The Effect of Metal Additives on the Wetting and  
Adherence of Aluminum to Graphite.

By

Shiro KOHARA and Norio MUTO

**Abstract:** The effects of small metal additions on the wetting and adherence of aluminum to graphite were investigated. Sessile-drop tests were conducted to determine the contact angle. The apparent adherence of aluminum to graphite was determined by a tensile test of the special shape of specimens. In order to investigate the effects of small metal additions, various metals which belonged to the first long period in the periodic table were vapour deposited on the surfaces of graphite discs for the sessile-drop test and specimens for tensile test.

Elements in Groups I, II and III of the periodic table increased the aluminum to graphite contact angle relative to that for pure aluminum, elements in Groups IV, V and VI had little effect, and elements in Groups VII and VIII increased the contact angle. On the other hand, elements in Groups VI, VII and VIII increased the apparent adherence of aluminum to graphite.

## 1. まえおき

近年、各種の複合材料の研究が行われ、その多様な可能性が検討されるようになったが、金属基の複合材料としては、アルミニウムを母材としてカーボンせんいを強化材とした複合材料が有望な材料の1つであると考えられている。この複合材料は、高比強度材料としてすぐれた特性をもち、航空機やロケット、あるいは人工衛星、宇宙船などの構造材料として重要な材料になるであろうと期待されている。

アルミニウム-カーボンせんい複合材料の製造方法について考えると、母材と強化材の結合を作り出すために、固相反応を利用する方法と、液相反応を利用する方法がある。しかし、固相反応を利用する方法は、時間もかかり、また、母材と強化材を密着させるために加工を行う必要があるため、強化材がせんいの場合、せんいを損傷する恐れがあるという欠点がある。

ある。したがって、液相反応を利用する方法を用いることが望ましい。この場合、液相のアルミニウムとカーボンせいの間のぬれ性が悪いということが問題である。アルミニウム-グラファイト間のぬれ性を改良する方法として、カーボンせいの表面に他の物質をコーティングすることが考えられているが、アルミニウム-グラファイト間のぬれ性や界面の強さに対する異種元素の影響に関しては、まだ系統的に研究された例は少ない。

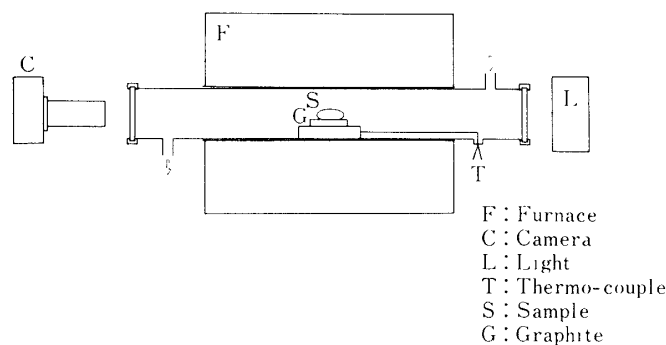
この研究の目的は、アルミニウムとカーボンせいの間のぬれ性を改良する方法として、せいの表面にコーティングを行う場合を想定して、アルミニウム-グラファイト間のぬれ性と接着強さの関係、およびそれに対する異種金属の影響を明らかにすることである。

## 2. 実験方法

実験には、99.99%のアルミニウムおよび高純度グラファイトを用いたぬれ性は、Sessile drop 法によって接触角を測定した。測定装置の概略を第1図に示す。グラファイト円板は鏡面研磨し、その上に融解したアルミニウムの drop を静止させてこれを写真に撮影し、接触角の測定は引伸した印画紙上で行った。測定雰囲気は、Ar と H<sub>2</sub> の混合雰囲気(1:1)である。アルミニウムはひじょうに酸化し易い金属であるため、一般に行われているように円板上にアルミニウムのブロックを置いて加熱する方法では、表面の酸化膜の影響で、融解後正常な形状の液滴にならないことがある。このため、清浄な表面をもつ液滴を作るために、第2図に示す drop 滴下装置を作って、つねに同じ条件の液滴ができるようにした。

アルミニウム-グラファイト間の接着強さは、第3図に示すような引張試験用のグラファイトの試験片を作り、その間に1mm厚のアルミニウムの円板をはさんで Sessile drop 法と同じ雰囲気で800℃に10min保って冷却した後、引張試験機によって破断する強さを測定した。

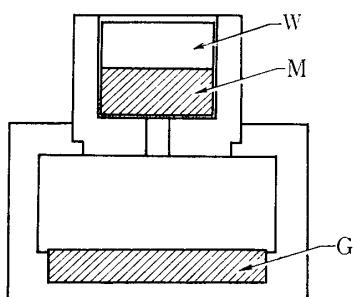
アルミニウム-グラファイト間のぬれ性および接着強さに対する異種金属の影響を調べる



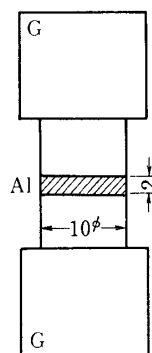
第1図 Sessile drop 測定装置

第1表 周期律表(長周期型)

I A																			0
H 1	II A												III B	IV B	VB	VIB	VII B	He 2	
Li 3	Be 4												B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	
Na 11	Mg 12	III A	IVA	VA	VIA	VII A	VIII				IB	II B	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	A 18	
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36		
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54		
Cs 55	Ba 56	57-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86		
Fr 87	Ra 88	89-103																	



第2図 Drop 滴下装置



第3図 接着強さ測定用試験片

ために、研磨したグラファイト円板および引張試験用のグラファイト試験片の表面に真空蒸着によって各種の金属の薄い膜を作って、接触角および接着強さの測定を行った。その影響を系統的に研究するために、異種金属としては、周期律表(第1表)の第1長周期に属する各種の金属を用いた。それらの金属は Cu, Ca, Zn, Ga, Ti, Ge, V, As, Cr, Se, Mn, Fe, Co, Ni などである。金属膜の蒸着の際に試片の一部をカバーして、蒸着終了後干渉顕微鏡によって膜厚を測定した。蒸着膜の厚さは、 $0.1\sim 0.35\ \mu\text{m}$ であった。

接着強さの測定後、アルミニウム-グラファイト間の界面に垂直な断面や破断面について、X線マイクロアナライザーによる分析を行って、異種金属の分布を調べた。

### 3. 実験結果および考察

Sessile drop 法による接触角の測定の際の滴下装置から液滴が滴下する状態、および静止後の液滴の状態を第4図に示す。このように滴下装置の内部にセットされたアルミニウムの

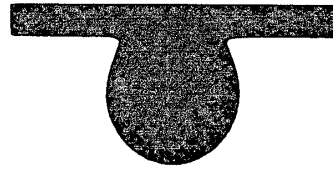
(1)



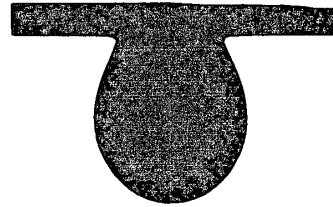
(2)



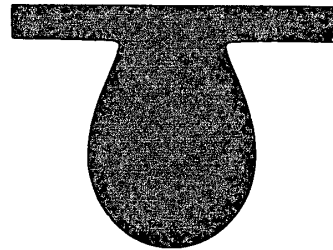
(3)



(4)

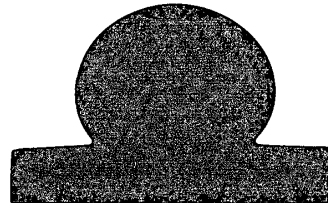


(5)



( Pendant Drop )

(6)



( Sessile Drop )

第4図 Drop の滴下状態

第2表 アルミニウム-グラファイト間の接触角に対する異種金属の影響

Group	Metal	Contact Angle (°)
I A	K	—
I B	Cu	157
II A	Ca	165
II B	Zn	155
III A	Sc	—
III B	Ga	164
IV A	Ti	158
IV B	Ge	155
V A	V	155
V B	As	153
VI A	Cr	156
VI B	Se	155
VII A	Mn	160
VII B	Br	—
VIII	Fe	159
	Co	156
	Ni	155
Al		155

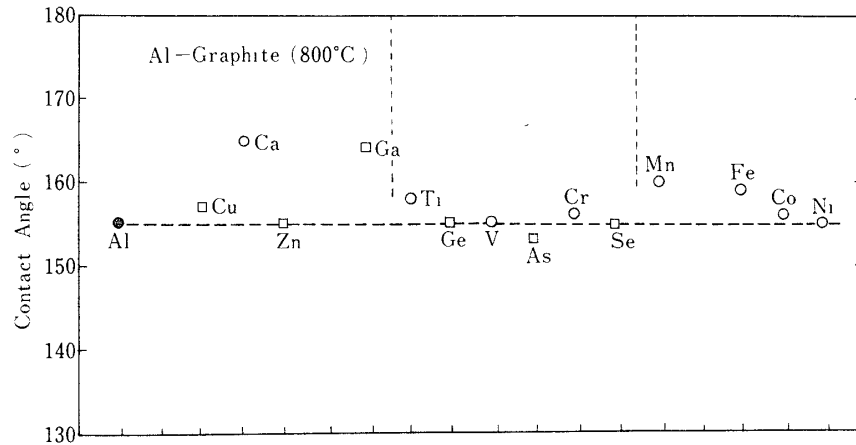
ブロックは、融点に達した後融解して液体になると、自重によって滴下装置の中心の穴から滴下する。このとき、表面の酸化膜を残して内部の融液のみが滴下するので、比較的清浄な表面をもつ液滴が得られる。また、この装置によると、滴下の中段階で Pendant drop としての測定もできる。

アルミニウム-グラファイト間の接触角、およびグラファイトの表面に異種金属の薄い膜を作った場合の接触角の測定値を、第2表に示す。表中の値は800℃に10min保った後の測定値である。一般に、接触角の値は時間と共に変化する。しかし、この実験では10min以後はほとんど変化がなかったので、測定値はすべて所定の温度に保持して10min経過後の値を採用した。この実験におけるアルミニウム-グラファイト間の接触角の値は、155°であった。これまでに報告されているアルミニウム-グラファイト間の接触角の測定例は、少数である。第3表に、これまでの測定値[1]~[4]をまとめて示す。表の中のManningらの値[4]は、彼らがAl-Mg合金について測定した値を、0% Mgに外挿して求めた値である。接触角は雰囲気によっても変化する所以、これらの値と直接比較することはできないが、155°という値は、妥当であると思われる。いずれにしても、アルミニウム-グラファイト系の接触角の値は鈍角の範囲に入り、ぬれ性は悪い。したがって、すぐれたアルミ

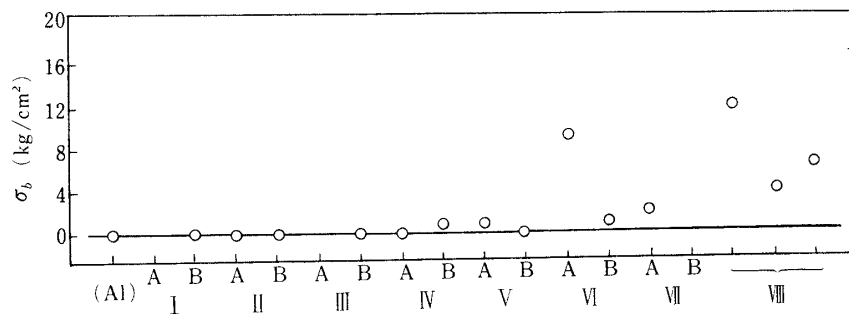
第3表 アルミニウム-グラファイト系の接触角の測定値

Contact Angle (°)	Temperature (°C)	Time (min)	Atmosphere	year	Literature
157	800			1965	[1]
145	800			1971	[2]
140	800	30	$10^{-6}$ Torr	1974	[3]
150	800	30	Ar	1974	[3]
153*	840	10	He	1969	[4]
155	800	10	Ar + H <sub>2</sub>		Present study

(\* : extrapolated value)



(a)



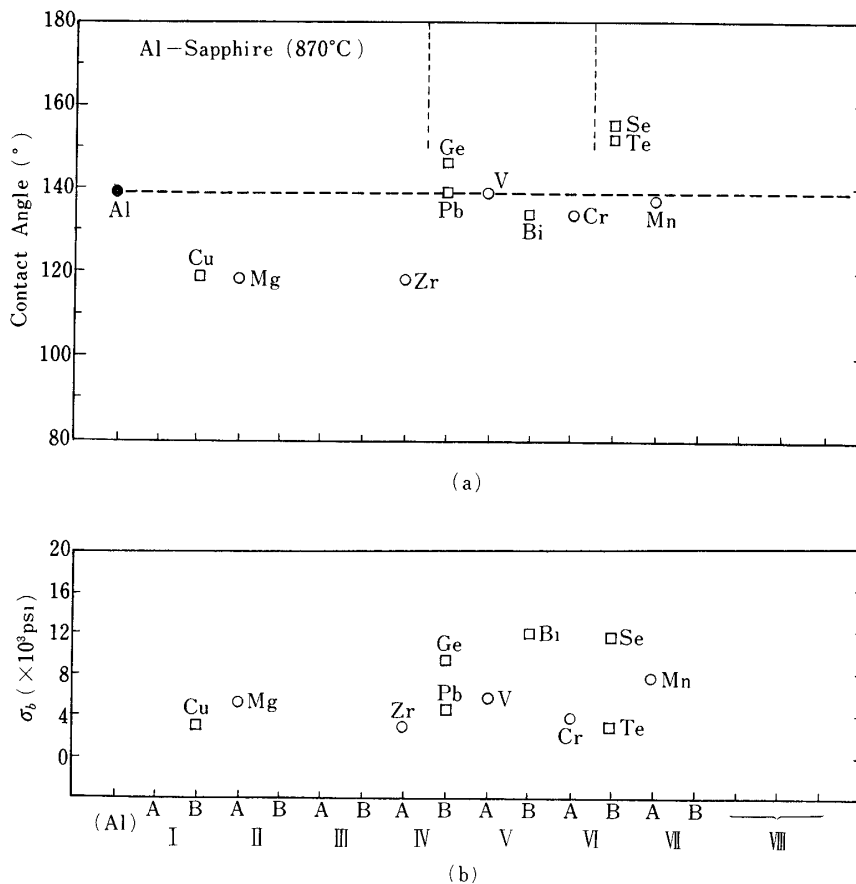
(b)

第5図 アルミニウム-グラファイト間の接触角 (a) および接着強さ (b) に対する異種金属の影響

ニウム-カーボンせんい複合材料を作る場合には、ぬれ性を良くするためにせんいに対する何らかの処理が必要であろう。第2表からグラファイト表面に作った金属膜の種類によって接触角の値がかなり変化することが分かる。接触角に対する異種金属の影響をまとめて第5

図(a)に示す。この図は、縦軸を接触角の大きさ、横軸を周期律表の族の番号の順にしてプロットしたものである。このような表現を行うと、異種金属の属による差が明瞭に示される。アルミニウム-グラファイト間の接着強さに対する異種金属の影響を、同様なプロットによって示したものが第5図(b)である。これらの図を比較すると、接着強さに対しては、図で右側の属の金属ほど増加させる傾向が大きいのが、接触角に対しては、必ずしもそのような傾向がないことが分る。

液相と固相の間のぬれ性と、その液相が凝固した後の2相間の接着強さの関係については、これまでにほとんど研究されたことはない。一般に、ただ漠然とぬれ性が良いと接着強さも強い、と考えられているに過ぎない。この両方を同時に測定した例はほとんどなくて、僅かに Wolf らの研究 [5] がある程度である。彼らは、アルミニウムおよび各種のアルミニウム合金とサファイヤ ( $Al_2O_3$ ) の間の接触角と接着強さの関係、およびこれに対する合金中の各種の添加金属の影響を研究した。彼らは、接触角に対する影響によって実験に用いた添加金属をつぎのように3種類に分類している。



第6図 アルミニウム-グラファイト間の接触角 (a) および接着強さ (b) に対する異種金属の影響 (Wolf, Levitt, Brown)

decreased : Cu, Mg, Zr  
 not affected : V, Cr, Mn, Pb, Bi  
 increased : Ge, Se, Te

彼らのデータを用いて第5図と同様な表示をすると、第6図(a), (b)のようになる。第6図(b)から明らかのように彼らのデータも、図の右側にある金属ほど接着強さを増加させる傾向が強いことを明らかに示している。また、第6図(a)では、彼らの分類は2, 3の例外はあるが、周期律表上でそれぞれ3つの領域に分れることも明らかである。一方、第5図(a)でも接触角の増減をみると、I, II, III族はII BのZnを除いて増加、IV, V, VI族はIVAのT<sub>1</sub>が増加、VBのAsが減少であるが、他はほとんど変化なし、VII, VIII族はNiを除いて増加、と大体3つの領域に分けられる。このように、実験の方法が異っていても、大体同じような結果が得られたことは興味深い事実である。

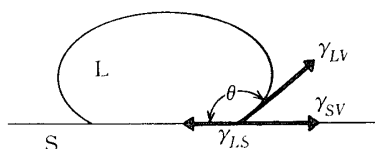
以上の結果をまとめると、接触角に対しては、アルミニウム-グラファイト系では、周期律表のI, II, III族の金属は増加、IV, V, VI族の金属は変化なし、VII, VIII族の金属は、増加させる効果がある。また、アルミニウム-サファイヤ系では、I, II族の金属は減少、IV, V, VI族の金属は変化なし、VII族の金属は増加させる傾向があるといえる。一方、接着強さに対しては、アルミニウム-グラファイト系では、VI, VII, VIII族の金属は増加させる傾向がある。アルミニウム-サファイヤ系でも同様な傾向が認められる。アルミニウム-グラファイト系の場合、接着強さを増加させる効果のある金属は具体的には、Fe, Ni, Crなどである。

一般に接触角はぬれ性を表すために用いられているが、第7図に示すように、これは固相-液相-気相の接する点における各相間の界面エネルギーの釣合によって決まる。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \right) \quad (2)$$

$\gamma_{SV}$  : 固相の表面エネルギー  
 $\gamma_{LV}$  : 液相の表面エネルギー  
 $\gamma_{SL}$  : 固-液相間の界面エネルギー  
 $\theta$  : 接触角



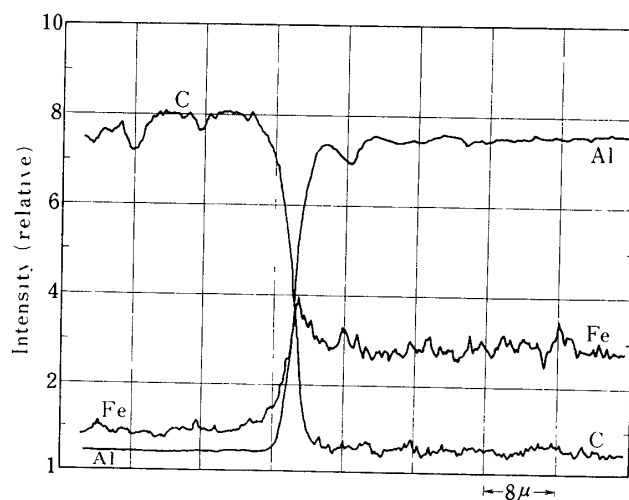
第7図 Sessile drop 法の原理



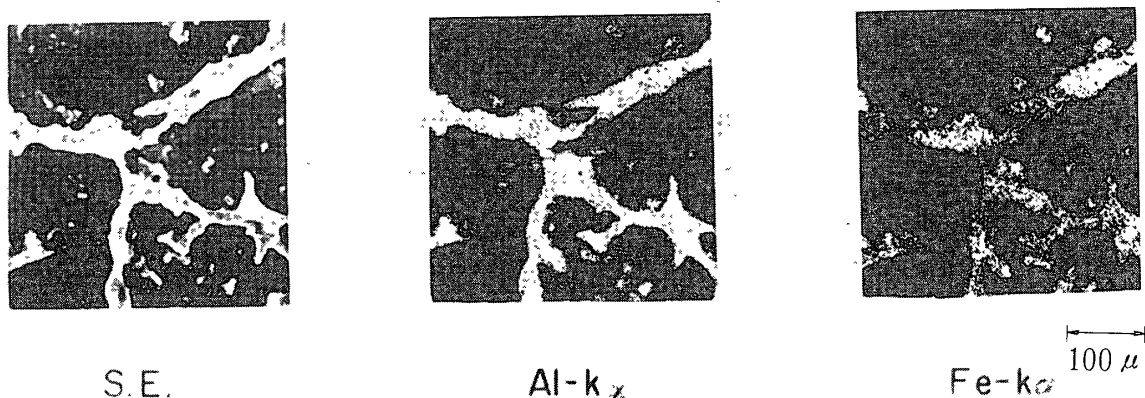
$r_{SV}$  が一定であるとすれば、 $\theta$  を小さくするためには、 $r_{SL}$  を小さくするか、鈍角の範囲では  $r_{LV}$  を大きくしなければならない。これには、異種金属を合金化することが最も効果的な方法である。しかし、 $r_{LV}$  に関しては、どれくらいの濃度まで添加すれば  $r_{LV}$  が変化するかということはよく分っていない。アルミニウム基複合材料として考えると、あまり多量の重い異種金属を加えることによって高比強度材料としての特徴が薄れるならば、その利点は失われてしまう。したがって、添加金属としては、 $r_{SL}$  を小さくする効果があるものの方が望ましい。

この実験のようにグラファイトの表面に、coating として金属の膜を作る場合は、もし膜厚が十分厚ければ、液滴とは金属同志の接触となり、良好なぬれを生じるであろう。しかし、その場合は、強さは蒸着金属膜とグラファイトの間の接着強さによって左右されることになるから、添加金属による影響はなくなる。この実験で用いた程度の薄い膜では、アルミニウムと接触した部分は、アルミニウム中へ溶け込んで、局部的に濃度の高い合金を形成するであろう。この場合、異種金属は  $r_{LV}$  を変化させるほど多量ではないから、 $r_{SL}$  を変化させることにのみ効果があるであろう。また、 $r_{SV}$  に対してはこの程度の薄い膜による影響は少なく、特に3相の接する点附近では元の固相の  $r_{SV}$  の値と余り差はないであろう。したがって、表面に薄膜を coating した場合も、 $r_{SL}$  を変化させる金属ほど接触角を変化させる効果が大きいと考えられる。

つぎに、このような異種金属の効果を知るために、界面における異種金属の分布を調べた。第8、9、10図は、接着強さの増大に最も効果があった、Fe の場合についての測定結果を示す。第8図は、界面に垂直な断面において、界面に直角な方向に走査した場合の、Al、C、Fe の分布を示す。図から明らかのように、グラファイトの表面に作った Fe の蒸着膜は、



第8図 アルミニウム-グラファイト界面における Fe の分布 (1)

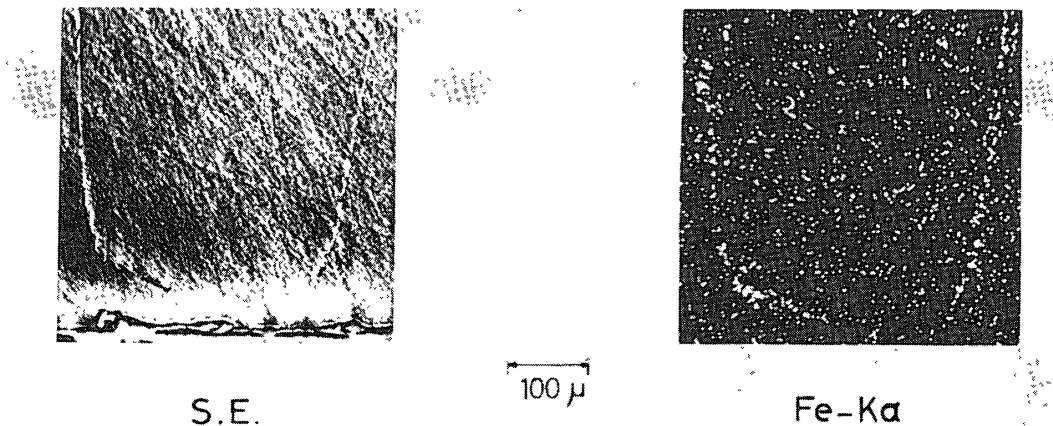


第9図 アルミニウム-グラファイト界面における Fe の分布(2)

アルミニウム中に溶け込んでいることが分る。第9図は、試験片を破断した後に破断面に残った網目状のアルミニウムの部分である。この部分は強く接着していたため、この部分では破断はアルミニウム側で生じている。そしてこの強く接着した部分には、Feが多いことが示されている。第10図は、界面に垂直な断面で、特に粒界附近におけるFeの分布を示したものである。これによると、Feは粒界に沿って多く分布していることが分る。しかし、界面におけるcarbideの存在は検出できなかった。これは、この部分にcarbideが存在したとしても、極めて微量なためであろうと思われる。

第6図、第7図などの結果から、アルミニウムの接着強さを増大させる効果のある金属は、VI, VII, VIII族の金属であることが明らかになったが、これらの金属の効果について考えてみる。Suttonら[6]は、微量に添加することによって、界面の結合を強化する働きのある金属を、“Interfacially active metals”と名づけている。そして、ニッケル-サファイヤ間の接着強さが、Cr, Zr, Tiなどを添加することによって著しく強化されることを報告している。その理由として、彼らは界面に新しい相が形成されるためであるとしている。また、Mortimerら[7]は、銅-グラファイト系のぬれ性は、CuにCrを合金化することによって著しく改善されることを報告している。アルミニウム-グラファイト系の場合、界面に新しい相が形成されるとすれば、carbideの可能性が強い。これは、接着強さを増加させる添加金属として、carbide formerが適していることを意味すると共に、VI, VII, VIII族の金属が、アルミニウム-グラファイト系の接着強さを増加させる効果があることも説明できる。

これらの金属は、いずれもアルミニウムに対する固溶度がひじょうに小さい。したがって、これらの金属は融液の状態ではアルミニウム中に溶け込んでいるが、凝固の際は粒界に沿って析出してくる。この場合界面においては、まず活性点にFeが析出してcarbideを形成し、それを核として析出が続く。したがって、そのような活性点から粒界が形成され、成長してゆく、と考えられる。そしてこのような活性点では、強固な結合が保たれているであろう。この場合添加された金属は界面に一樣に析出してcarbideの層を作るのではなく、網目状の強固な結合部分を形成する。したがって、接着強さが増加しても接触角はそれほど大き



第10図 アルミニウム-グラファイト界面における Fe の分布(3)

く変化しない。もし、界面に新しい化合物の層が形成されるならば、 $\gamma_{SL}$  の変化によって接触角は大きく変化するであろう。

最後に界面強さの測定について考察してみる。ぬれ性と界面強さの関係を明らかにすることがこのような研究の本来の目的であるが、界面強さの測定法はまだ確立されていないので、この実験では第3図に示すような方法を採用したが、この方法では、凝固時の収縮によって界面附近は応力集中を生じ易い形状になること、および界面の面積として試験片の円柱部の断面積の値を用いていることなどのため、実際より低い値を示していると思われる。Wolfら[6]は Sessile drop を剪断によって破壊する方法を採用しているが、彼らの方法も応力集中を生じ易いという点では同じ条件であるが、破断後接着の根跡から面積を求めているので、接着強さを単位面積当りの値で示すと、高い値になるであろう。したがって、彼らの方法は実際より高い値を示していると思われる。いずれにしても、これらの方法では界面の強さが弱い間は測定値は界面強さに対応するが、界面が強くなると、破壊はグラファイトまたはアルミニウム中を進行するので、測定値は界面強さとはかけ離れたものになってしまう。したがって、実際の測定値は界面強さそのものを示すことにはならないので、むしろ接着強さという言葉を用いた。

#### 4. ま と め

アルミニウム-グラファイト系のぬれ性および接着強さと、これに対する異種金属の影響を研究した結果、つぎのような結論が得られた。

- (1) アルミニウム-グラファイト間の接触角は 800℃で 155°であった。
- (2) 異種金属を加えると、接触角の値は変化する。接触角に対しては、I, II, III 族の金属は増加、IV, V, VI 族の金属は変化なし、VII, VIII 族の金属は増加させる傾向がある。
- (3) 異種金属を加えると、接着強さが変化する。接着強さに対しては、VI, VII, VIII 族の金属は増加させる傾向がある。

- (4) これらの金属は、界面に網目状に析出して強固な結合を生じる。  
(5) 接着強さの増大と接触角の減少は必ずしも一致しない。

1977年8月1日 材料部

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Yu.V. Naidich, G.A. Kolesnichenko: Surface Phenomenon in Metallurgical Processes, A.I. Belyaev ed., Consultants Bureau, 1965, p. 218.  
[ 2 ] M.G. Nicholas, D.A. Mortimer: Carbon Fibers Conference, London, Feb. 1971.  
[ 3 ] N. Eustathopoulos, J.C. Joud, P. Desre, J.M. Hicter: J. Materials Science, 9 (1974), 1233.  
[ 4 ] C.R. Manning, T.B. Gurganus: J. Amer. Ceram. Soc., 52 (1969), 115.  
[ 5 ] S.M. Wolf, A.P. Levitt, J. Brown: Chem. Eng. Progress, 62 (1966), 74.  
[ 6 ] W.H. Sutton, E. Feingold: Materials Science Research Vol. 3, Plenum Press, 1966, p. 577.  
[ 7 ] D.A. Mortimer, M. Nicholas: J. Materials Science, 5 (1970), 149.