Al₂O₃ 焼結体の熔融金属との濡れ性に及ぼす表面性状の影響

森 信幸* 浮田 求** 大城 桂作*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 7 (1991), pp. 820-829

Influence of Surface Morphology on Wettability of Sintered Al₂O₃ with Molten Metals

Nobuyuki Mori*, Motomu Ukita** and Keisaku Ōgi*

The influences of surface morphology and porosity on the wettability of sintered Al₂O₃ powder or fiber substrates by molten Al, Ag, Pb-Sn alloy and cast iron were investigated by the sessile drop method under a vacuum of 2×10^{-3} Pa. The apparent contact angles (θ) of molten aluminium on the sintered fiber and lustrous sintered powder substrates were larger than that (θ_1) on the transparent Al₂O₃ substrate with a smooth surface. The measured θ values were almost equal to those calculated by Cassie's equation from θ_1 and the surface porosity (f_{ss}) which was evaluated from the bulk porosity (f_v) of the substrate by a simple surface structure model. θ on the lusterless sintered powder substrate was much larger than that estimated from the above simple structure model, because the surface of the substrate was very rough. The surface porosity (f_{ss}) of the lusterless substrate was correctly estimated by using an image processing system. θ of molten Ag and Pb-Sn alloy to the sintered powder substrates with a lustrous or lusterless surface were almost equal to the angles estimated by Cassie's equation from f_{ss} . θ of molten cast iron to the sintered substrates was also estimated from f_{ss} of the original unreacted substrate during the first 30 s of wetting time, though the molten iron reacted with Al₂O₃ occurred and θ changed with time.

(Received February 12, 1991)

Keywords: wettability, contact angle, surface morphology, Cassie's equation, alumina, molten metal, aluminium, silver, lead-tin alloy, cast iron

I. 緒 言

Al₂O₃ は雰囲気によらず高温まで安定で熔融 Al とはほとんど反応せず、973 K でも接触角が約110~120°で黒鉛などに比べれば比較的濡れ易いため、Al 合金との複合化には経済性に優れた鋳造法などの液相法が有利である。しかしながら、液相法による複合化や接合における基本的過程である溶湯の濡れ挙動の詳細については未だ不明な点が多い。

表面に凹凸を持つ固体表面上における液体の濡れ性に関しては、これまで Wenzel⁽¹⁾, Cassie と Baxter⁽²⁾, Oliver と Mason⁽³⁾, および Hitchcock ら⁽⁴⁾ による研究がなされてきた。しかしながら、微小な凹凸を持つ固体表面の定量的測定が困難なため、その評価法は確立されているとはいえず種々の方法が試みられている段階にあるといえる。このため、濡れ性に影響する表面特性値を表すパラメーターとしても、Wenzel の粗度係数(f_r)、表面の平均凹凸高さ(R_a)、 R_a と表面の凹凸周期長さ L_a との比(R_a/L_a)、表面凹

凸の最大傾斜角 α_m 、表面層の気孔率(f_{ss})、表面を構成する円柱の半径(r)と間隔($2d$)による表面構造因子 $R(=r/(r+d))$ 、等の種々のパラメーターが提案されているが一長一短があり、これらのパラメーター単独では実際の表面構造特性をよく表していない場合も多いようである。

そこで本研究では、形態評価が比較的容易な球状粉末粒子あるいは円柱状繊維を用いて種々の表面構造を持つ焼結体を作製し、熔融 Al との濡れ性を測定して固体表面のミクロ構造と熔融金属の濡れ挙動との関係を詳細に調査するとともに、固体表面の評価法についても研究した。さらに、熔融金属として Ag, Pb-Sn 合金および鋳鉄を用いて、種々の表面性状の Al₂O₃ 基盤に対する濡れを同様に実験した。

II. 実 験 方 法

液滴用の金属としては高純度 Al(99.99%)を約0.5~1 gの円柱状試片として用いた。また、高純度 Ag(99.99%)、Pb-20%Sn 合金および普通鋳鉄 (Fe-3.28%C-2.84%Si-

* 九州大学工学部材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

** 九州大学大学院生、現在：三菱電気(株) LSI 研究所 (Graduate Student, Kyushu University, Fukuoka. Present address: LSI Research and Development Laboratory, Mitubisi Electric Co., Itami)

0.36%Mn)についても同様の試料を準備した。

固体基盤としては、市販の透光性アルミナ基盤(TPA-10, 純度 Al₂O₃>99.9%, 大きさ 28 mm×28 mm×3 mm)の表面を鏡面仕上げしたもの(表面粗さ測定計による最大表面粗さ<0.2 μm)を用いた。また、濡れ性に及ぼすセラミックス表面性状の影響を調査するため、上記の基盤表面を機械研削により粗面(最大表面粗さ<2.7 μm)としたもの、および高純度アルミナ微粉末(住友化学高純度アルミナ AKP-30; Al₂O₃>99.99%, 中心粒径 0.4 μm)を鋼製ダイスを用いて約 80 MPa で約 φ28 mm×5 mm にプレス成形後焼結して種々の気孔率を持つ基盤としたもの(Al₂O₃ 粉末焼結基盤)と、アルミナ繊維(住化アルミナ繊維; Al₂O₃=85%, SiO₂=15%, 直径 17 μm)を約 80 MPa で φ28 mm×4 mm にプレス成形後焼結したもの(Al₂O₃ 繊維焼結基盤)を作成した。アルミナ微粉末の焼結は、原料に一定量の粘結剤と純水を加えて混合・プレス成形後、気孔率を調整するため焼結温度を 1573~1823 K の範囲の数種類として 3 h 行った。基盤となる粉末のプレス成形時には成形用粘結剤としてアラビアゴム末(G.A.: 焼結時には燃焼消滅)と純水を加えるが、その割合は通常 Al₂O₃: G.A.: 水=96:2:2 である。これを焼結して得た基盤の表面は非光沢面であった。この原因は、エメリー紙仕上げしたプレス用ダイス表面に Al₂O₃ 粉末の表面層が粘結剤のため極めて薄く付着して分離することにあった。そこで、表面をバフにより鏡面仕上げしたダイスを用い、粘結剤と水を加えずにプレス成形したところ、光沢面の基盤が得られた。これはダイスの平滑表面が転写されて平滑な焼結基盤が得られたためと考えられる。また、アルミナ繊維の場合は、予備のプレスにより長さ数 μm~数 100 μm の短繊維状とし、これに 5% のアルミナ微粉末を加えて混合・プレス成形したものを 1823 K で 3 h 焼結した。これらの基盤表面の構造は SEM 等により詳細に観察し解析した。

濡れ性測定実験は、液滴滴下型の接触角測定装置⁽⁵⁾を用いた静滴法により、約 2×10⁻³ Pa の真空雰囲気中で 1073 K で行った。所定温度まで昇温後、試料室内の液滴滴下装置により熔融 Al を Al₂O₃ 基盤上に静かに滴下し、その直後から所定時間毎に 300 s あるいは 3600 s まで液滴形状を写真撮影した。みかけの接触角 θ (以後は単に接触角と呼ぶ)は写真よりデジタイザーを用いて測定した。また、Ag の場合は 1273 K, Pb-Sn 合金は 573 K, 鋳鉄の場合は 1453 K で濡れ性を測定した。

III. 実験結果および考察

1. 熔融 Al と Al₂O₃ の濡れ性に及ぼす基盤の気孔率の影響

焼結 Al₂O₃ 基盤に対する熔融 Al の接触角(θ)を 1073 K で測定したが、いずれの気孔率の基盤でも時間(t)の経過

Fig. 1 Apparent contact angle (θ) of molten Al vs fraction of porosity (f_v) of Al₂O₃ substrate.

に伴う θ の変化はほとんど認められなかった。そこで、 $t=300$ s における θ と基盤の気孔率(f_v)との関係を Fig. 1 に示した。Al₂O₃ 粉末焼結基盤には表面状態の相違により 2 種類あり、図の●印は非光沢表面をもつ Al₂O₃ 粉末焼結基盤、○印は光沢表面をもつ Al₂O₃ 粉末焼結基盤の場合である。また、△印は Al₂O₃ 繊維焼結基盤、□印は $f_v=0$ の鏡面仕上げした透光性アルミナ基盤、■印は同じく粗面の透光性アルミナ基盤である。図より、透光性アルミナ($f_v=0$)を鏡面仕上げした基盤(□)の θ は最も小さく、これに比較すれば、気孔率 f_v が約 0.15 の光沢表面の粉末焼結基盤(○)、および f_v が約 0.5 の繊維焼結基盤(△)では θ はより大きくなっており、むしろ粗面の透光性アルミナ基盤の値(■)に近い。一方、これらに比べ、非光沢表面の粉末焼結基盤(●)では、気孔率 f_v が約 0.1~0.2 程度でも θ は著しく大きくなっている。

以上のような気孔を有する基盤の表面については、Al₂O₃ と気孔からなる複合表面であると考えることができる。一般に、複合表面に対する融液の接触角 θ は、表面を構成している各相の面積率と各相に対する融液の接触角の関数として、次の Cassie の式で与えられる⁽²⁾⁽⁵⁾。

$$\cos \theta = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (1)$$

ここに、 θ_1, θ_2 : 相 1, 相 2 に対する融液の接触角

f_1, f_2 : 相 1, 相 2 と融液の界面面積率

表面が多孔質であるとき、即ち相 2 が気孔であるときは $\theta_2=180^\circ$ であり、Cassie の式は次式となる。

$$\cos \theta = f_1 \cdot \cos \theta_1 - f_2 \quad (2)$$

ここで、基盤表面が比較的単純な形状の場合には、 θ は以下のモデル (A)~(C) のように計算できる。

(A) 平板複合表面の接触角; θ_A

気孔を有する複合表面が平滑平面と気孔からなっている、つまり Fig. 2(a) および (A) の模式図のように Al₂O₃

Fig. 2 Schematic illustrations of surface structure of substrate contacting with molten metal. (a) Platelike (A) surface, (b) Columnar (B) or spherical (C) surface.

の形状が単純な平板状と見なせる場合には、 θ はアルミナ基盤の気孔率 f_v より次式により求められる。

$$f_1 = 1 - f_v \quad (3)$$

$$f_2 = f_v \quad (4)$$

この場合について、基盤の気孔率 f_v から f_1 , f_2 を求め、無気孔($f_v=0$)の平滑表面のアルミナにおける $\theta_1=104^\circ$ (□)を用いて、式(2)により θ を計算した結果を θ_A としてFig. 1に一点鎖線で示した。

(B) 円柱複合表面の接触角; θ_B

Al_2O_3 が繊維状あるいは円柱状の場合、Fig. 2(b)および(B)のように表面の円柱が等間隔で並んでいるとすれば、式(2)の f_1 , f_2 は次式で与えられる。

$$f_1 = R \cdot \pi \cdot (1 - \theta_1/180) \quad (5)$$

$$f_2 = 1 - R \cdot \sin \theta_1 \quad (6)$$

ここに、表面構造因子 $R=r/(r+d)$, r =円柱(繊維)半径, $2d$ =円柱間の間隔。

以上がCassieのモデル⁽²⁾であるが、ここでさらに、図のように表面より下の層の円柱も表面と同様に等間隔で並んでいる場合(単純表面構造モデル)については、基盤本体の気孔率 f_v と R との関係は一義的に決まり、次式で表される。

$$f_v = 1 - R^2 \cdot \pi/2\sqrt{3} \quad (7)$$

よって、 R 値は f_v により次の式で表される。

$$R = \sqrt{2\sqrt{3}(1-f_v)}/\pi \quad (7')$$

円柱複合表面の場合について、式(7')により基盤本体の気孔率 f_v から R 値を求め、次いで式(5), (6)により f_1 , f_2 を求めて、式(2)で θ を計算した結果を θ_B としてFig. 1の二点鎖線で示した。

(C) 球複合表面の接触角; θ_C

Al_2O_3 が球状粒子からなる場合、Fig. 2(b)と同じ断面形状を持つ球分布の層が図(C)のように奥行き方向には互いに接触して積み重なっているとすれば、 f_1 , f_2 は次式で与えられる。

$$f_1 = R \cdot \pi \cdot (1 + \cos \theta_1)/2 \quad (8)$$

$$f_2 = 1 - R \cdot (\pi/4) \cdot \sin^2 \theta_1 \quad (9)$$

ここに、 $R=r/(r+d)$, r =球(粒子)半径, $2d$ =球粒子間の間隔。

ここで、前の場合と同様に表面より下の層の球も表面と同様に等間隔で並んでいる。即ち「単純表面構造モデル」が成り立つ場合、基盤本体の気孔率 f_v と R 値との関係は次式で表される。

$$f_v = 1 - R^2 \cdot \pi/3\sqrt{3} \quad (10)$$

よって、 R 値は

$$R = \sqrt{3\sqrt{3}(1-f_v)}/\pi \quad (10')$$

球複合表面の場合について、式(10')により基盤本体の気孔率 f_v から R 値を求め、次いで式(8), (9)により f_1 , f_2 を求めて、式(2)で θ を計算した結果を θ_C として、Fig. 1に三点鎖線で示した。

さらに、より一般的には、上記のモデル(B)と(C)の中間の状態として、 Al_2O_3 が円柱と球の粒子混合体からなる場合は以下のように考えられる。

(D) 短円柱・球混合複合表面の接触角; θ

Al_2O_3 が円柱状粒子(短円柱)と球状粒子の混合体からなり、Fig. 2(b)と同様の断面形状を有する場合を考える。これらの粒子の平均アスペクト比を R_a とし形状因子(S)を $S=1/R_a$ と定義すれば、 $S=0$ のとき無限長の円柱、 $S=1$ のとき球形であり、通常は S はその中間の値をとる。このとき f_1 , f_2 は式(5), (6), (8), (9)を用いて次式で近似することができる。

$$f_1 = (1-S) \cdot R \cdot \pi \cdot (1 - \theta_1/180) + S \cdot R \cdot \pi \cdot (1 + \cos \theta_1)/2 \quad (11)$$

$$f_2 = (1-S) \cdot (1 - R \cdot \sin \theta_1) + S \cdot (1 - R \cdot (\pi/4) \cdot \sin^2 \theta_1) \quad (12)$$

ここに、 $R=r/(r+d)$, $S=1/R_a$, r =粒子の平均半径, $2d$ =粒子間の平均間隔, R_a =粒子の平均アスペクト比。

「単純表面構造モデル」では、基盤の気孔率 f_v と R との関係は次式で表される。

$$f_v = (1-S) \cdot (1 - R^2 \pi/2\sqrt{3}) + S \cdot (1 - R^2 \cdot \pi/3\sqrt{3}) \quad (13)$$

$$R = \sqrt{6\sqrt{3}(1-f_v)}/\pi(3-S) \quad (13')$$

この場合の θ は上記のモデル(B)と(C)の中間になる。

以上のように、「単純表面構造モデル」により基盤本体の気孔率(f_v)を用いて θ を計算した結果は、 Al_2O_3 ($\theta_1=104^\circ$)の場合には、(A)~(D)いずれのモデルを用いても大差ない。モデル(B)および(C)による θ の計算結果は、Fig. 1中に示したアルミナ繊維焼結基盤(△)および光沢表面の粉末焼結基盤(○)の実験結果に近い。これは、これらの基盤の表面が比較的単純で内部との構造差も少なく、上記のモデルの形状に近いとと考えられる。しかしながら、非光沢表面の基盤の場合には実験結果(●)と計算値の差は非常に大きく、「単純表面構造モデル」は成立しないと考えられる。

そこで次に各基盤の表面状態を詳細に調査した。

2. 熔融 Al と Al₂O₃ の濡れ性に及ぼす基盤表面性状の影響

Fig. 3 (a)は、鏡面仕上げした透光性アルミナ基盤、(b)は粗面の透光性アルミナ基盤の表面の SEM 像であり、図(c), (d)はそれぞれの側面からの観察像である。図(a)の鏡面基盤では気孔はなく($f_v=0$)、表面はほぼ滑らかで凹凸もほとんどないため上記のモデル(A)の $f_2=f_v=0$ の場合に相当し、融液の接触角はほぼ本来のアルミナに対する値を示していると考えられる。なお、写真の一部に見られる凹部は研磨後残留した表面欠陥であるが、その量は表面の3~4%程度と少ないため濡れ性に対する影響はほとんど無視できる。図(b)の粗面基盤では、気孔はない($f_v=0$)が表面の凹凸が大きく表面形状からはむしろ上記のモデル(C)の $f_2=f_v=0$ の場合に近い。Fig. 1のように θ の実測値(■印)もモデル(C)の計算値 θ_c (三点鎖線)に比較的近いのであろう。

Fig. 4は、アルミナ繊維焼結基盤($f_v=0.496$)の表面(a)、および断面(b)の SEM 像である。基盤の表面状態は上記のモデル(B)あるいは(D)の場合に近いことから、基盤本体の気孔率(f_v)をもとに計算した接触角と実測値が比較的良好に一致したのであろう。

Fig. 5は、非光沢表面(a)および光沢表面(b)を有する Al₂O₃ 粉末焼結基盤の表面状態を比較したもので、(c), (d)はそれぞれの断面構造である。

光沢表面基盤では、表面の所々に1~2個の付着粒子(白色)があるものの、大部分はほとんど同一平面上で連続した粒子からなる比較的滑らかな表面状態((b), (d))を呈していることから、表面状態を基盤本体の気孔率で評価する単純モデル(C; 三点鎖線)に近い結果になったのであろう。一方、非光沢表面基盤では、元の粉末($\phi 0.4 \mu\text{m}$)に近い大きさの球状粒子が数個~十数個ずつの集団(クラスター)となって葡萄の房状に重なった凹凸の大きい表面状態((a), (c))を呈している。これは前述の単純な表面モデルとは著しく異なった複雑な表面構造であり、基盤表面の気孔率が基盤本体の気孔率($f_v=0.123$)より大きくなった効果を生じたと考えられる。

このような複雑な表面状態は模式的に **Fig. 6** のように示すことができる。図(a)で直線1や折線2のようにダイスの平滑な表面を写して比較的平滑な面に焼結された場合が光沢表面に相当し、折線3のように凹凸の大きい面に焼結された場合が非光沢面である。これを取り出して示したのが図(b)で、粒子のクラスターで構成された凹凸の大きい表面である。このとき、図のように基盤表面の凸粒子

Fig. 3 SEM images of surface of transparent Al₂O₃ substrate with smooth surface (a) and rough surface (b). (c) and (d) are cross sections of (a) and (b), respectively.

Fig. 4 SEM images of surface of sintered Al_2O_3 fiber substrate (a) and its cross section (b).

Fig. 5 SEM images of surface of sintered Al_2O_3 powder substrates with lusterless surface (a) and lustrous surface (b). (c) and (d) are cross sections of (a) and (b), respectively.

間の平均距離を $L_s (=2d_s)$, 高さを h_s とすると, 上記の試料では L_s は数~数十 μm , h_s は数分の一~数 μm 程度である。これに対し, 熔融 Al の表面張力(γ)と液滴の高さ(通

常 5~6 mm, 最大でも約 1 cm)に応じた静水圧を考慮して液滴の底面における最小曲率半径(r_L)を計算すれば約 0.4 cm であり, 上記の大きさの凹凸面上では熔融 Al はそ

Fig. 6 Schematic figures of cross sections of sintered Al₂O₃ powder substrate.

の形状が図のようにほとんど直線で表され、凸粒子に妨げられて粒子間の凹部には侵入できないことがわかる。ここで、主曲率半径 r_1, r_2 を持つ液体表面の表面張力 (γ) による圧力 (P) に関する Laplace の式は、 $P = \gamma(1/r_1 + 1/r_2)$ である。これより、表面張力 γ の液体の表面が球面あるいは円柱面をなして液体の圧力 P とつり合っているとき、その曲率半径 r_L は次式で与えられる。

$$r_L = m \cdot \gamma / P \quad (14)$$

ただし、円柱面； $m=1$ ，球面； $m=2$ である。

融液に十分な圧力がかけられれば凸粒子間の凹部にも融液は浸入し得るが、静滴法においては圧力が 0 に近いため r_L が大きく、浸入できない。したがって、融液と接するアルミナ粒子の表面積は実際には前記のモデル (C) の場合よりも著しく少なくなっており、固体の表面形態の評価が重要である。

そこで非光沢基盤の表面写真を画像解析装置(九州大学

大型電算機センターの画像情報システム FIVIS⁽⁶⁾)により解析した。まず、表面の SEM 写真をイメージスキャナーにより入力して 1024×1024 画素で表し、個々の画素の明るさを 256 の濃淡階調に分けてその頻度分布を求め、次いで元写真やその取り込み時の明るさの差の影響をなくすため試料の最暗部=0、最明部=100として規格化し、明るさ (X) を 0 から 100 の間の値に換算した後、明るい側からの累積頻度と明るさの関係を求めた。ここで、Fig. 5 のような粉末焼結体では最表面にあると思われる粒子は白く明るい粒子として観察されるので、近似的に明るさ X が最大明るさの $50 \pm 10\%$ 、即ち $X=50 (\pm 10)$ 以上の点は基盤の最表面にあって熔融 Al に濡れるとみなし、その面積率 $f_p(X)$ を各基盤について求めた。この内、 $X=50$ 以上の明るさの粒子領域を濃淡表示した例を Fig. 7(a) に示す。図の黒色領域が明るさ $X=50$ 以上の点を表し、その面積率 $f_p(50)=0.104$ である。この領域は Fig. 5 の元写真では最表面にあると考えられる白い粒子部にほぼ対応しており、また残部の白色領域は元写真の黒い凹部に対応している。

以上の方法により、基盤毎に数カ所の表面について表面粒子面積率 $f_p(X)$ を求めて平均し ($=f_{ps}(X)$)、これから $X=50$ での表面気孔率 (f_{vs}) を $f_{vs}=1-f_{ps}(50)$ として求めた。この実測の表面気孔率により各基盤の接触角 θ を再整理した結果を Fig. 8 に●印で示す。なお各記号につけた $\vdash$ 、 $\dashv$ 印はそれぞれ $X=40, 60$ の場合を示す。

ここで、前述の円柱あるいは球状粒子表面からなるモデル B~D においては、表面気孔率 f_{vs} を「表面層における円柱あるいは球状粒子の間隙をなす気孔部の水平面上への正射影面積率」と定義することができ、表面の R 値は $R=r/(r+d_s)$ (ただし、 $2 \cdot d_s$ =表面層の円柱あるいは球粒子の間隔 ($=L_s$)) で与えられるので、 f_{vs} と R との関係は次式で表される。

$$\text{モデル B: } f_{vs}=1-R \quad (15)$$

$$R=1-f_{vs} \quad (15')$$

$$\text{モデル C: } f_{vs}=1-\pi \cdot R/4 \quad (16)$$

Fig. 7 Surface porosity areas (white regions) measured by the image processing system. (a) powder lusterless, (b) powder lustrous, (c) fiber.

Fig. 8 Apparent contact angle (θ) of molten Al vs fraction of surface porosity (f_{vs}) of Al_2O_3 substrate.

$$R = (1 - f_{vs}) \cdot 4 / \pi \quad (16')$$

$$\text{モデル D: } f_{vs} = (1 - S)(1 - R) + S(1 - \pi R / 4) \quad (17)$$

$$R = (1 - f_{vs}) / (1 - S + S \cdot \pi / 4) \quad (17')$$

モデル B~D の各々について、上記の表面 R 値を用いることにより、接触角 θ と表面気孔率 f_{vs} の関係を求めた結果を Fig. 8 中にそれぞれ (B) 二点鎖線、(C) 三点鎖線、で示した。また、一点鎖線はモデル A の場合で、 $f_{vs} = f_v$ であるので前述 (Fig. 1) と同じである。なお、円柱モデルおよび球モデルによる計算値 θ_B と θ_C の差はあまり大きくない。

非光沢基盤の表面気孔率の実測値による実験結果 (●) は表面気孔率による上記の計算結果に比較的近く、熔融 Al との濡れ性が基盤の表面層にある粒子との接触状態により支配されていることがわかる。

さらに、同図中には繊維焼結基盤 (△) および光沢表面の粉末焼結基盤 (○) についての結果も同様に示したが、実験値と計算値は比較的近い。Fig. 5(b) の光沢表面の粉末焼結基盤を画像処理すると、ほぼ一様な表面粒子の間における孔と思われる黒い点 (Fig. 7(b) の白色領域) が認められ、その面積率 f_{vs} は 0.056 であった。また、ファイバー焼結基盤の場合は、Fig. 4 の表面写真より、表面気孔率 f_{vs} は 0.244 である (Fig. 7(c) の白色領域)。ここで、表面気孔率 f_{vs} と本体気孔率 f_v の関係が、単純表面構造モデル B~D における関係、即ち式 (15')~(17') の R を式 (7'), (10') または (13') の R 値に等しいとして求まる次の関係式 (19)~(21)) を用いて、上記の 2 つの場合の f_{vs} について検討した。なお (A) はモデル A の場合である。

$$(A) \quad f_{vs} = f_v \quad (18)$$

$$(B) \quad f_{vs} = 1 - \sqrt{2\sqrt{3}(1-f_v)/\pi} \quad (19)$$

$$(C) \quad f_{vs} = 1 - (\pi/4) \sqrt{3\sqrt{3}(1-f_v)/\pi} \quad (20)$$

$$(D) \quad f_{vs} = 1 - (1 - S + S \cdot \pi/4) \sqrt{6\sqrt{3}(1-f_v)/\pi(3-S)} \quad (21)$$

この単純表面構造モデルによれば、光沢基盤では式 (20) により $f_v = 0.143$ のとき $f_{vs} = 0.065$ 、繊維焼結基盤では式 (19) により $f_v = 0.496$ のとき $f_{vs} = 0.255$ であり、これからモデル (B) の式 (15'), およびモデル (C) の式 (16') とそれぞれに関する f_1, f_2 により Cassie の式を用いて算出した θ を、図中に ⊕ 印 (118°) および ⊞ 印 (121°) で示した。これらは上記の実測値 $f_{vs} = 0.056$, $\theta = 116^\circ$ (○印), および $f_{vs} = 0.244$, $\theta = 129^\circ$ (△印) に近い。

以上のように f_{vs} の実測値が単純表面構造モデルによる計算値に近いこと、およびこれらの実測値 (○, △) が f_{vs} と θ の計算曲線 (θ_B, θ_C) に近いことは、これらの基盤では単純表面構造モデルがほぼ成り立つことを示している。

したがって、光沢表面基盤や繊維焼結基盤の場合には、単純表面構造モデルにより、 f_{vs} を実測せずとも上記式 (19)~(20) により本体気孔率 f_v から求まる表面気孔率 f_{vs} あるいは表面構造因子 R を用いることにより、表面を近似的に評価して複合接触角 θ を求めることができるといえる。

なおこの光沢表面基盤の場合、Fig. 5(b) のように基盤表面の所々に平均表面より少し高いと思われる明るい粒子が認められるが、その量は非常に少なくまた飛び出し高さも小さいため、濡れにはほとんど影響しなかったものと考えられ、これは以下のように考察される。

Fig. 9(a) は、ほぼ一様なパルクの表面粒子層の所々に凸粒子があり、それによって熔融金属が図の斜線部のようにささえられてパルクの表面粒子層に接触できない場合を示す。ただし、実際には各粒子は焼結して図(b)のように互いに接合している。図(b)は(a)に比べて表面の凸粒子の間隔がより広い場合で、熔融金属が斜線部のようにパルクの表面粒子層の一部でも接するこ

Fig. 9 Schematic illustrations of cross sections of molten metal and sintered Al_2O_3 powder substrate with lustrous surface.

とができると、融液は図(c)のようにバルク表面と平滑面での接触角 θ まで濡れ、平滑面に近い濡れ性を示すと考えられる。この場合、凸粒子が融液をささえ得るかどうかの臨界の粒子間隔 (L_{sc})、あるいは臨界の表面気孔率 (f_{sc}) が存在し、これらの臨界値は、以下に示すように表面凸粒子の平均半径と高さ、融液の最小曲率半径 (したがって、表面張力および圧力)、および平滑面上での接触角 θ の関数である。

Fig. 9(d)において、バルクの表面粒子層上に高さ h_s 、間隔 $2d_s$ で存在する半径 r の表面粒子 A, B 間で、真の接触角 θ で粒子と接した融液が表面張力 (γ) と静水圧 (P) の吊り合った曲率半径 $r_L (=m \cdot \gamma / P$; 前述式(14)) で張り出しており、その中央でちょうどバルクの粒子層に接して濡れる状態とする。このとき融液の張り出し高さを h_L 、幅を $2d_L$ とすると、幾何学的関係より近似的に以下の式が成り立つ。

$$h_L = h_s - r(1 + \cos \theta) \quad (22)$$

$$d_L^2 = r_L^2 - (r_L - h_L)^2 = (2 \cdot r_L - h_L) \cdot h_L \quad (23)$$

$$\therefore d_L = \sqrt{2 \cdot r_L \cdot h_L} \quad (r_L \gg h_L) \quad (24)$$

式(22), (23)より,

$$d_L = \sqrt{2 \cdot r_L \cdot (h_s - r(1 + \cos \theta))} \quad (25)$$

$$d_s = d_L - r(1 - \sin \theta) \quad (26)$$

$$= d_L, \quad (d_L \gg r) \quad (27)$$

よって,

$$d_s = \sqrt{2 \cdot r_L \cdot (h_s - r(1 + \cos \theta))} \quad (28)$$

したがって、表面 R 値 ($=r/(r+d_s)$) を求めれば、表面凸粒子の形状に応じて式(15)~(17)のいずれかにより臨界表面気孔率 f_{sc} が得られる。例えばモデル B および C では、 f_{sc} は次式で表される。

$$\text{モデル B: } f_{sc} = 1 - r / (r + \sqrt{2 \cdot r_L \cdot (h_s - r(1 + \cos \theta))}) \quad (29)$$

$$\text{モデル C: } f_{sc} = 1 - (\pi/4) r / (r + \sqrt{2 \cdot r_L \cdot (h_s - r(1 + \cos \theta))}) \quad (30)$$

表面粒子が球状のとき、上記の式(30)により f_{sc} と h_s の関係を計算した例として、 $r=0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、 $\theta=104^\circ$ 、 $r_L=0.40 \text{ cm}$ (液滴高さ 1 cm の熔融 Al の静水圧に対応) の場合について、Fig. 10 に粒子半径 r 別に実線で示す。これらの各実線より右下側では表面凸粒子のみしか濡れない (したがって $\theta=180^\circ$) が、実線の左上の領域ではバルクの粒子層まで濡れることになる。これから、凸粒子の高さ h_s が粒子半径 r 程度以下であれば、 f_{sc} は 0.99 以下に急減しており、試料の f_{ss} が約 0.99 ($=f_{sc}$) 以上すなわち凸粒子の割合が 1% 以下ならば容易に平滑部の粒子層まで濡れることがわかる。ちなみに Fig. 5(b) の光沢基盤でも、少数の凸粒子以外の領域の面積率 f_{ss} の実測値は約 0.99 程度であり、上記の条件を満足したと考えられる。

以上の結果より、熔融金属との濡れ挙動に及ぼす固体表面マイクロ構造の解析では、単に表面の凹凸の高さやその周期等を機械的に測定するような方法では十分ではなく、表

Fig. 10 Relations between critical fraction of surface porosity (f_{vsc}) and height of protruding surface particle (h_s) as a function of particle radius (r).

面形態についての情報が必要である。本実験では焼結粒子が球状や円柱状であったので、写真から表面粒子層を区別する近似的方法により表面構造が比較的容易に評価できたが、一般の場合には、なんらかの方法により実際に表面形態を立体的に測定するとともに、融液の表面張力、静水圧および平滑面上での接触角を考慮して解析する必要がある。

3. 熔融 Ag と Al₂O₃ の濡れ性に及ぼす基盤表面性状の影響

熔融 Ag と粉末焼結 Al₂O₃ 基盤の接触角 θ を 1273 K-300 s で測定した結果を Fig. 11 に示す。この場合、 θ の時間変化はほとんど認められなかった。図の□印は基準と

Fig. 11 Apparent contact angle (θ) of molten Ag vs fraction of surface porosity (f_{vss}) of Al₂O₃ substrate.

なる鏡面の平滑基盤, ○印は光沢面, ●印は非光沢面の粉末焼結基盤(いずれも本体気孔率 $f_v=0.15$) の場合である。光沢基盤では, 本体気孔率 f_v から計算される表面気孔率 f_{vs} は表面写真から求めた f_{vs} 値に近く, θ の値も計算値(三点鎖線)に近い。これに対し非光沢基盤(●)では, 基盤本体の気孔率 $f_v=0.15$ では実際の接触角 θ の説明は不可能であるが, 平滑基盤での接触角(□)をもとに表面気孔率の測定値 $f_{vs}=0.88$ から予測される θ は実測値に近い。

4. 溶融 Pb-Sn 合金と Al_2O_3 の濡れ性に及ぼす基盤表面性状の影響

溶融 Pb-20%Sn 合金を粉末焼結 Al_2O_3 基盤上で 573 K-300 s 保持した時の接触角を Fig. 12 に示す。この場

Fig. 12 Apparent contact angle (θ) of molten Pb-Sn alloy vs fraction of surface porosity (f_{vs}) of Al_2O_3 substrate.

合の θ の時間変化は認められなかった。図の□印は基準となる鏡面の平滑基盤, ●印は非光沢面の粉末焼結基盤(本体気孔率 $f_v=0.14$) の場合である。なお非光沢基盤では液滴がいくつにも分裂して基盤上を転がり, θ が 180° に近い球状の小さな液滴となって正確な値が測定できなかったため, 図中の記号に矢印をつけてこれを示した。この場合もやはり Al_2O_3 の表面気孔率の評価が有効であることを示している。

5. 溶融鋳鉄と Al_2O_3 の濡れ性に及ぼす基盤表面性状の影響

Fig. 13 (a), (b) は溶融鋳鉄 (Fe-3.28%C-2.84%Si-0.36%Mn) の場合で, 1453 K で 30 s (a), あるいは 300 s (b) 保持した時の θ を示した。この場合には, θ は時間 (t) の経過とともに低下したので保持時間 2 種類について示した。図の□印は鏡面の平滑基盤, ○印は光沢 ($f_v=0.170$), ●印は非光沢 ($f_v=0.057$) の粉末焼結基盤である。図 (a) の $t=30$ s の場合, 光沢基盤では, 本体気孔率 f_v から計算される表面気孔率 f_{vs} は表面写真から求めた f_{vs} 値に近く, θ の値も計算値(三点鎖線)に近い。これに対し, 非光沢基盤(●)では, 基盤本体の気孔率 f_v では実際の接触角 θ の説明は不可能であるが, 平滑基盤での θ の時間変化をもとに, 表面気孔率の実測値 f_{vs} から予測される θ は実測値に近い。このように基盤との界面反応による接触角の時間変化がある系においても, 比較的变化の少ない接触初期(図(a))には, 平滑基盤での θ の時間変化を基にして反応のない場合と同様に基盤表面構造の影響を評価できるといえる。一方, 図(b)の $t=300$ s の場合には, θ は f_{vs} の実測値から予測される値より著しく小さくなってよく濡れている。これは, 時間とともに界面反応が進行し界面層の変化が大きくなったためと考えられる。

Fig. 13 Apparent contact angle (θ) of molten cast iron vs fraction of surface porosity (f_{vs}) of Al_2O_3 substrate.

IV. 結 言

Al₂O₃ の繊維あるいは粉末を原料として、円柱あるいは球状粒子からなる異なった表面構造を持つ焼結体基盤を作成し、熔融 Al, Ag, Pb-Sn 合金および普通鉄との濡れ性に及ぼす基盤表面形状と気孔率の影響を静滴法により真空中で測定した。その主な結果は以下の通りであり、これらの焼結基盤では焼結粒子の形状が単純なため表面気孔率(f_{vs})が定義でき、この値を評価することによりみかけの接触角(θ)は Cassie の複合則で評価できることを明らかにした。

(1) 1073 K での熔融 Al と Al₂O₃ 基盤の接触角 θ の時間変化はいずれの基盤でもほとんどなかった。

(2) θ は基盤本体の気孔率 f_v が大きいほど大きくなる傾向があるが、光沢表面の粉末焼結基盤に比べて非光沢表面の基盤では著しく大きい値を示した。

(3) 圧粉用ダイス表面の平滑性を転写した光沢表面の粉末焼結基盤および繊維焼結基盤における θ は、いずれも鏡面の透光性 Al₂O₃ 基盤の接触角(θ_1)より大きい。これらの実測値は、濡れの複合則を表す Cassie の式を用いて、円柱あるいは球が基盤本体と同じ構造で整列した表面構造を持つ基盤(単純表面構造モデル)について基盤の本体気孔率 f_v と θ_1 から算出した複合接触角 θ とはほぼ同じであり、 f_v から表面構造因子 R または表面気孔率 f_{vs} と θ を予測し得た。

(4) 非光沢表面の粉末焼結基盤の θ は、上記モデルによる f_v からの予測値より著しく大きく、その原因は表面の凹凸が著しいためであった。そこで、すべての焼結基盤に

ついて SEM 写真により表面構造を解析し、表面気孔率 f_{vs} を測定して θ との関係求めた結果は、いずれの焼結基盤でも Cassie の複合則に近いものであった。

(5) 純 Ag は 1273 K で、Pb-Sn 合金は 573 K、また θ の時間変化のある普通鉄は 1453 K で Al と同様の実験を行い、Al₂O₃ 基盤の表面気孔率 f_{vs} と接触角 θ の関係を求めた。これらの θ は、界面反応がなく θ の時間変化もほとんどない純 Ag および Pb-Sn 合金のみならず、鉄の場合においても界面反応による θ の変化が少ない接触初期にはもとの基盤表面構造の評価(f_{vs})により Cassie の複合則で近似的に説明可能であった。

終わりに、本研究の一部は文部省科学研究費と軽金属奨学会グループ研究助成金によったことを記し、感謝の意を表します。また、画像処理は九州大学大型電算機センターの画像情報システム FIVIS⁽⁶⁾により行われ、SEM 像の撮影は九州大学工学部 IMA 実験室の X 線マイクロアナライザーを利用したことを付記する。

文 献

- (1) R. N. Wenzel: Ind. Eng. Chem., **28**(1936), 988.
- (2) A. B. D. Cassie and S. Baxter: Trans. Farad. Soc., **40**(1944), 546.
- (3) J. F. Oliver and S. G. Mason: J. Mater. Sci., **15**(1980), 431.
- (4) S. J. Hitchcock, N. T. Carroll and M. G. Nicholas: J. Mater. Sci., **16**(1981), 714.
- (5) 森 信幸, 松尾 織, 大城桂作, 松田公扶: 日本金属学会誌, **51**(1987), 240.
- (6) 河津秀利, 柳池 定, 菅崎直弘, 桜井尚子: 九州大学大型電算機センター広報, **21**(1988), 177, 181.