熔融アルミニウムと無電解銅めっきした Al_2O_3 の濡れ

宮原 広 郁[†] 森 信 幸 大城 桂 作

九州大学工学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 7 (1993), pp. 797-803

Wettability between Molten Aluminum and Electroless Copper Plated Al_2O_3

Hirofumi Miyahara, Nobuyuki Mori and Keisaku Ōgi

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

The effect of electroless copper plating 0.08 to 4.5 μm thick on the wettability of Al_2O_3 substrate and fiber preform by molten aluminum were investigated with the sessile drop method in a vacuum of 2×10^{-3} Pa at temperatures from 973 to 1173 K.

The contact angle of molten aluminum on Al_2O_3 substrate decreased from 113° to 92° as the temperature rose from 973 to 1173 K. The electroless copper plating on Al_2O_3 reduced the contact angle to less than 40° when the thickness of plating was larger than 0.3 μm at 973 K. The apparent contact angles between molten aluminum and 15 volume% Al_2O_3 fiber preform were about $140^\circ \sim 145^\circ$ at 973~1073 K. Electroless copper plating reduced the angle, and molten aluminum was spontaneously infiltrated into preform when the thickness of plating was larger than 0.5 μm at 973 K, 1.4 μm at 1073 K. The thin copper plating could not improve the wettability, because copper deposits on Al_2O_3 coagulated due to the surface energy and the Al_2O_3 surface was partially exposed at high temperatures. The coagulation became more remarkable as temperature rose. By these phenomena, the molten Al drop, which once spread on the copper plated Al_2O_3 substrate, moved back towards the receding contact angle. The interaction between the coated copper and the molten aluminum was metallographically investigated.

(Received January 6, 1993)

Keywords: wettability, contact angle, molten aluminum alloy, alumina, electroless plating, preform, infiltration, composites

I. 緒 言

ボルテックス法⁽¹⁾⁽²⁾, コンポキャスト法, スクイズキャスト法⁽³⁾など液体金属を用いて金属とセラミックスの複合材料を製造する方法では, 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. Al_2O_3 に対する熔融 Al の濡れ性は温度の上昇とともに向上するが, 実際の Al 合金鑄造法での溶解温度 1023~1123 K 近傍では平滑な Al_2O_3 基盤に対する接触角は $90^\circ \sim 110^\circ$ の値であり⁽⁴⁾⁽⁵⁾, 表面が粗くなるとさらに濡れ性が低下し, 複合化には十分な条件とは言えない. そこで, 濡れ性を大幅に改善する方法として, 金属膜で Al_2O_3 表面を被覆する方法が考えられ⁽⁶⁾⁽⁷⁾, 著者らは Al_2O_3 基盤に Ni をイオンプレーティング法で被覆した場合, 1073 K 保持では皮膜の厚さが 0.5 μm 以上で接触角が 5° 以下となり, 濡れ性が著しく向上することを示した⁽⁷⁾. しかし, イオンプレーティング法ではセラミックス繊維や粒子の表面処理は困難なものとなる. 本研究では, より安価で大量生産に適している無電解めっき法⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾により, Al 溶湯との濡れ性が良く, 構造用 Al 合金の成分元素と

して利用されている Cu を Al_2O_3 表面に種々の膜厚で被覆し, 熔融 Al との濡れ性と界面反応を調査した.

II. 実 験 方 法

1. 実験試料

液滴用金属には, 高純度 Al (99.99 mass%) および Cu (99.9 mass%) を原料として溶製した純 Al, Al-5.5 mass% Cu および Al-33.0 mass% Cu を 0.5~1 g の立方体試片として, アセトンで超音波洗浄を施して用いた. 固体基盤には, 市販の透光性 Al_2O_3 基盤 (東芝セラミックス㈱, TPA-10, 純度 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.9$ mass%, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 多結晶) を 28 mm $\times$ 28 mm $\times$ 3 mm の板状試片とし, 表面を鏡面仕上げ (表面粗さ $R_a = 0.05 \mu\text{m}$) した鏡面基盤と機械仕上げ ($R_a = 4.0 \mu\text{m}$) した粗面基盤の 2 種類を使用した. 基盤表面の清浄度および高温での安定性の向上を目的として, いずれの基盤ともあらかじめアセトンで超音波洗浄後, 1173 K, 2×10^{-3} Pa で 3600 s 空焼きし実験に供した. Fig. 1(a), (b) に各基盤の表面の SEM 像を示したが, 鏡面仕上げ面には面積率で約 8% のポイドが認められる. また, 熔融 Al との濡れ性を改善するために, この 2 種類の Al_2O_3 基盤上に無電解めっき法により Cu を 0.05~4.50 μm の種々の厚さでめっきし

[†] 九州大学大学院生

Fig. 1 Scanning electron micrographs of the specimen (a) smooth surface, (b) rough surface and (c) Al_2O_3 fibers. (d) Schematic view of the fiber preform.

た。無電解めっきは上村工業株式会社の「スルカップ・プロセス」に準じて行った。各試片の端の一部を粘着テープで覆い、めっき処理後にテープを取り、無めっき部とめっき部の高さの差を超精密表面粗さ計(タリステップ)で測定して皮膜の厚さとした。めっきした基盤は常温で十分に乾燥し、濡れ実験に供した。なお、従来の研究⁽⁷⁾と比較する目的から鏡面基盤を使用し、また Al_2O_3 基盤と Cu 膜との付着力は主として Al_2O_3 基盤上に存在する気孔との投錨(アンカー)効果に依るものとされている⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾ため、付着力を高める目的から粗面基盤も準備した。さらに、純 Cu 板を $28\text{ mm} \times 28\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の試片に加工し、表面を鏡面仕上げして溶融 Al との濡れ挙動を調査し、コーティング基盤の場合と比較した。

次に、 Al_2O_3 長繊維に対する溶融 Al の濡れ性を調査するため、 Al_2O_3 繊維(三井鉱山株, アルマックス, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.9\text{ mass\%}$, 直径 $10\text{ }\mu\text{m}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 多結晶, Fig. 1(c))を長さ 30 mm に切断し、基盤の場合と同様にアセトンで超音波洗浄と空焼きをした後, Fig. 1(d)のように各繊維が平行かつ平坦になるように整列させ、幅 20 mm , 厚さ 3 mm の板状のプリフォームとして実験に供した。また、無電解めっき法により Cu を $0.2\sim 1.4\text{ }\mu\text{m}$ コーティングしたプリフォームも作製し、溶融 Al の濡れ性に及ぼす Cu めっきの効果を調査した。なお、黒鉛で繊維の両端を固定する際に、繊維に与える張力を変えることにより繊維体積率を変化させることができ、体積率(V_f) 15% と 9% の試料を作製した。繊維の平均体積率は、樹脂に埋めた試料を繊維の長さ方向と垂直に切断し検鏡したところ、繊維は様に分布していたので、単位面積あたりの繊維の数を測定し面積率として求めた。

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⁽¹²⁾。真空炉内に空焼きした Al_2O_3 基盤をセットし、 $2\sim 5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 程度まで真空排気した後に昇温を開始し、所定の真空度(約 $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$)と、測定温度($973, 1073$ および 1173 K)に達した後、液滴滴下装置により液滴を基盤または繊維プリフォーム上に静かに置いた。基盤の底面に接触させた PR 熱電対により測温を行い、測定温度を保持しながら所定時刻毎に写真撮影を行った。接触角の測定は、デジタイザーを用いて写真の液滴形状および基盤表面をトレースし、基盤面での曲線の勾配から接触角を求めた。また液滴滴下後、所定の温度で 3600 s 保持した後、割型炉を開いて約 2 K/s の冷却速度で凝固させた試料を作成し、 Al_2O_3 表面および液滴と Al_2O_3 との界面を SEM により観察するとともに、EPMA により反応層の組成を分析した。

III. 実験結果および考察

1. Al_2O_3 基盤と溶融 Al 合金の濡れ性

Fig. 2 に Al_2O_3 基盤に対する純 Al, Al-5.5 mass%Cu および Al-33 mass%Cu 合金の接触角(θ)と温度(T)の関係を示した。いずれの場合も θ は 3600 s まで変化しなかったため、接触時間が 300 s の値を代表値とした。純 Al の θ は 973 K 保持で 113° であり、温度の上昇とともに低下し、 1173 K 保持では $\theta = 92^\circ$ を示した。この θ は Brennan と Pask⁽⁴⁾ や Prabritputaloong と Piggott⁽⁵⁾ の文献値とほぼ同様の値である。Al-5.5 および $33\text{ mass\%Cu}$ 合金の θ も純 Al とほぼ同じ値であった。

2. 無電解銅めっきした Al_2O_3 基盤と溶融 Al の濡れ性

Fig. 3 に、種々の膜厚で Cu めっきを施した Al_2O_3 基盤に対する溶融 Al の接触角(θ)の時間変化を、 973 K 保持で測定した結果を示した。また図中には無めっきの純 Al_2O_3 基盤および純 Cu 基盤との接触角も記入した。鏡面基盤(“smooth”と表示)において、無めっきの基盤は $\theta = 113^\circ$ で 3600 s 保持しても変化はなかった。これに対して、皮膜の厚さ(δ)が比較的薄い

Fig. 2 Contact angle vs. temperature for molten Al and Al-Cu alloys on Al_2O_3 substrate.

Fig. 3 Contact angle vs. time for molten Al on Cu-plated Al_2O_3 at 973 K.

Fig. 4 Contact angle vs. time for molten Al on Cu-plated Al_2O_3 at 1073 K.

試料では θ の時間変化はないが、 $\delta=0.2\mu\text{m}$ で $\theta=56^\circ$ 、 $\delta=0.75\mu\text{m}$ では $\theta=33^\circ$ と δ の増加に伴い θ の値は低下した。一方、 δ が $1.4\mu\text{m}$ 以上と厚い場合や純 Cu 基盤では、液滴滴下直後から θ は約 40° と低い値を示し、10~300 s でさらに低下し、その後 3600 s まで低い θ を維持した。機械仕上げのままの粗面基盤(“rough”と表示)の場合も以上の鏡面基盤とはほぼ同様の時間依存性を示し、めっきしていない基盤では

$\theta=126^\circ$ で 3600 s まで一定であるのに対し、 δ が $0.9\mu\text{m}$ と厚い場合は θ が時間とともに低下し、 δ が大きいほど低下が著しい。なお、無めっき基盤の θ が鏡面基盤の θ よりも高い値を示すのは、表面粗さが $R_a=4.0\mu\text{m}$ と大きく、基盤表面の凹部には液滴が入り込まず、基盤表面と液滴が接する界面の面積が見かけの値より小さくなるためである⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。このときの θ は表面性状を考慮した Cassie の式⁽¹⁵⁾に従うと考えられる。すな

Fig. 5 Optical micrographs and scanning electron micrographs of $0.9\mu\text{m}$ thick Cu-plated Al_2O_3 surface (wetting time: 3600 s), (a)~(c) and (d) held at 973 K, (e)~(g) held at 1073 K.

まち,

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

ただし, f_1, f_2 はそれぞれ相 1, 相 2 と融液の界面面積率であり, θ_1, θ_2 は相 1, 相 2 に対する融液の接触角である. ここでは相 2 は気孔であるため $\theta_2 = 180^\circ$ となる. Fig. 2 より $\theta_1 = 113^\circ$ を代入し, 基盤の面積の 35% が凹凸のため液滴と接触していないと仮定すると $\theta = 126^\circ$ を得る.

Fig. 4 は 1073 K 保持の場合の θ の時間変化を示したものであるが, 鏡面および粗面基盤のいずれの場合も, 皮膜の厚さが $\delta \leq 0.15 \mu\text{m}$ の比較的薄い場合には θ の低下は少なく, 時間変化もほとんどみられない. しかし, $\delta = 0.25 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の場合は液滴滴下直後から 1~20 s で θ が低下し, その後再び上昇して 300~600 s で変化が少なくなり, 3600 s 保持まではほぼ一定の値を維持した.

そこでこの原因を調査するため, 代表的な試料として $\delta = 0.9 \mu\text{m}$ の粗面基盤の場合について, θ が 25° を示した 973 K 保持の試料と再び θ が上昇して $\theta = 70^\circ$ を示した 1073 K 保持の試料を 2 K/s で冷却して凝固させ, 液滴端部の組織を観察した. その結果を Fig. 5 に示す. 973 K 保持の場合, Fig. 5(a) に示されるように, 約 $\phi 5 \text{ mm}$ の Al 液滴の周囲には約 $\phi 20 \text{ mm}$ の Cu 皮膜と液滴の反応層が観察された. EPMA を用いて反応層を分析したところ, Fig. 5(c) に示すように液滴の周囲は共晶組織が多く占め, わずかに Al_2O_3 が露出しており, その外側には共晶組織中に楕円または不定形の θ 相が存在した. さらにその外側には θ 単相, 棒状の ε 相 (Fig. 5(b)), およびめっき層に沿った γ 相 (Fig. 5(b)) が観察された. 試料を基盤表面と垂直に切断してその断面を観察したところ, 液滴中心部の Cu の平均組成は 2.1 mass% と低かったが, Fig. 5(d) に示すように基盤と接して液滴最外郭部には約 $100 \mu\text{m}$ の幅で共晶が大部分を占める組織が認められた. これらのことから, 高温保持中は, 液滴は約 33 mass% の Cu 濃度を持つ液滴最外郭部が, やはり Cu 濃度が約 33 mass% の融液と Al_2O_3 から成る混合表面 (Fig. 5(c)) と接触した状態になっていたと思われる. また, 基盤表面の融液の膜は液滴から離れるにつれて徐々に Cu 濃度が上昇しており (Fig. 5(b), (c)), Al-Cu 系状態図⁽¹⁶⁾ から予測されるように未反応めっき部近傍では ε および γ 相が生成していたと考えられる. これに対して, Fig. 5(e)~(g) の 1073 K 保持の場合は, 反応層と溶融 Al 間に Al_2O_3 基盤表面が露出しており, 一度濡れて広がった液滴が後退した跡を示している. 皮膜近傍では, Fig. 5(f) に示すように灰色の ε および白色の γ 相が認められた. 液滴の断面を観察したところ, 液滴中の Cu はほぼ一様に分布し, 平均濃度は約 1.8 mass% であった. このことから, 1073 K 保持の場合は液滴が後退した後は Al-1.8 mass% Cu の液滴と Al_2O_3 基盤との濡れであったと考えられる.

次に各温度における接触角 (θ) と Cu 膜の厚さ (δ) の関係を Fig. 6 に示した. このとき各基盤の θ の代表値としては, 従来から測定値の多い 300 s と時間変化の少ない 3600 s 保持した時の値を採用した. 図中の実線は鏡面基盤 ("smooth" と表示) に対する 300 s 接触後の値を各保持温度ごとに結んだ線である. 鏡面基盤の θ は, いずれの温度の場合も δ が増加すると減少する傾向がある. 特に 973 K 保持の場合, δ を約 0.3

Fig. 6 Contact angle vs. thickness of Cu coating for molten Al on Cu-plated Al_2O_3 at 973, 1073 and 1173 K (wetting time: 300 s and 3600 s).

μm まで増加させると θ は著しく低下し, $\delta = 0.3 \mu\text{m}$ では 40° 以下となり濡れ性改善に及ぼす Cu コーティングの効果が顕著であった. 一方, より高温である 1073 K, 1173 K 保持の場合には, δ が約 $0.2 \mu\text{m}$ までは δ の増加とともに θ は減少するが, $\delta = 0.3 \mu\text{m}$ 以上で $\theta = 60 \sim 80^\circ$ の比較的大きい値で停滞する傾向がみられる. これは, 一度濡れた液滴が戻る現象の起こる膜厚に対応しており, 最も良く濡れたときの接触角を十字付きデータ (Δ 印など) と破線で示すとともに最小の θ を示した時間をカッコ内 ((5 s) など) に示した.

無電解めっきした粗面基盤に対する溶融 Al の θ ("rough" と表示) も, 同図中に記入した. コーティングしていない粗面基盤の θ は表面の凹凸の影響のため鏡面基盤に対する接触角よりも高くなっている⁽¹⁵⁾ が, Cu をコーティングした基盤では $\delta = 0.9 \mu\text{m}$ の場合, 保持温度 1073 および 1173 K における最小接触角の値や, $\delta = 2.0 \mu\text{m}$, 973 K における接触角の値に示されるように, 鏡面基盤の場合と比較して濡れ性の改善効果は高い. これは, 後述するように基盤に対する Cu 膜の付着力が鏡面基盤の場合よりも高いこと, また, Wenzel によると $\theta < 90^\circ$ の粗面では, 見かけの表面積より真の面積が大きくなるため, 濡れ性が良くなったと考えられる⁽¹³⁾.

Cu を被覆することにより溶融 Al との濡れ性を改善するためには, 一様な皮膜を形成することが重要となる. Fig. 7 に濡れ実験の 973 K および 1073 K に昇温 (濡れ実験温度まで約 0.3 K/s で昇温した) および恒温保持したときの皮膜の性状の変化を示した. Fig. 7(a) および (e) のめっきしたままでは基盤の平滑面だけでなく窪みにも一様に Cu が被覆されているが, Fig. 7(b) および (f) の 973 K で 300 s 保持した場合は皮膜が凝集して Al_2O_3 表面が露出している. 本実験では所定の温度に到達してから装置内の温度を安定させるため約 300 s 保持して濡れ実験を開始しており, この Fig. 7(b) および (f) は液滴滴下時での皮膜の状態を示している. さらに Fig. 7(c) および (g) に見られるように同一の膜厚では保持温度が高いほど原子の拡散性が増すため, 凝集し易いと考えられる. 表面粗さも Cu 皮膜の凝集に影響を与え, Fig. 7(b) および (c) の鏡面に対して Fig. 7(f) および (g) の粗面の場合には Cu 皮膜は凸部で優先的に凝集し, 凹部では凝集の程度が少ない. 凝集によって生じる

Fig. 7 Influence of thickness of Cu coating, surface roughness, holding temperature and time on the surface structure of Cu-plated Al_2O_3 . (a) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.3 \mu\text{m}$ Cu, smooth surface, as electroless plated, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.3 \mu\text{m}$ Cu, smooth surface, 973 K - 300 s, (c) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.3 \mu\text{m}$ Cu, smooth surface, 1073 K - 300 s, (d) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.9 \mu\text{m}$ Cu, smooth surface, 1073 K - 300 s, (e) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.3 \mu\text{m}$ Cu, rough surface, as electroless plated, (f) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.3 \mu\text{m}$ Cu, rough surface, 973 K - 300 s, (g) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.3 \mu\text{m}$ Cu, rough surface, 1073 K - 300 s, (h) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.9 \mu\text{m}$ Cu, rough surface, 1073 K - 300 s.

欠陥(Al_2O_3 露出部)は Fig. 7(d)および(h)に示すように、皮膜の厚さを厚くすることによりその生成を抑えることができ、1073 K 保持でも $0.9 \mu\text{m}$ 以上ではほとんど見られない。

Fig. 6 において皮膜が凝集する δ の範囲(973 K 保持で $\delta < 0.5 \mu\text{m}$, 1073 K 保持で $\delta < 0.9 \mu\text{m}$)では、基盤表面は凝集した Cu と露出した Al_2O_3 が混在している状態であるため、Al 液滴はこの複合表面に対する濡れとなり、濡れ性に及ぼす皮膜の効果は低くなると考えられる。一方、皮膜にほとんど欠陥が生じない δ が厚い場合(973 K では $\delta \geq 0.5 \mu\text{m}$, 1073 K では $\delta \geq 0.9 \mu\text{m}$)には Al 液滴が連続的に Cu 層を溶解しながら広がって濡れが進行し、接触角は低下していく。しかし、この場合においても Al_2O_3 基盤と皮膜の間に隙間などの欠陥が存在する場合には溶融 Al は局部的に Al_2O_3 との濡れになるため、この欠陥を起点にして Al 液滴自身の表面張力で後退し始め、後退接触角を示す位置まで θ が上昇するものと思われる。このような皮膜と Al_2O_3 基盤間の欠陥が生じる原因としては、無電解銅めっき法が化学反応を用いた膜生成法であり、Cu 膜の Al_2O_3 基盤への付着力は、主として基盤表面に存在する孔への投錨効果によるとされており⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾、ミクロ的に平滑な部分では皮膜と Al_2O_3 基盤との間に隙間が生じる可能性が考えられる。実際に鏡面仕上げ基盤では局所的に Cu めっき層が剥離する現象も認められた。さらに、めっきされた Cu は Al_2O_3 との濡れが悪く、高温では凝集しやすいことが欠陥の生成を助長すると考えられる。これに対し、粗面基盤では表面での凹凸により投錨効果に寄与する面積が広く、かつ付着力が大きいため上記の現象が生じにくく、溶融 Al との濡れ性が鏡面基盤の場合よりも優れたと考えられる。

なお、著者らはイオンブレーティングにより Ni を被覆した基盤に対しても溶融 Al との濡れ性を本実験と同じ装置を用い

て調査した⁽⁷⁾。鏡面基盤において Ni 皮膜の厚さの増加とともに接触角は低下し、973 K 保持では膜の厚さが $0.2 \mu\text{m}$ 以上で θ は 5° 以下を示し、本実験の $\theta = 20^\circ \sim 40^\circ$ の値よりも低かった。より高温である 1073 K 保持では $\delta = 0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ で、本実験と同様に一度濡れた液滴が戻るため $\theta = 50^\circ \sim 60^\circ$ の値を示した。しかし $\delta \geq 0.5 \mu\text{m}$ では液滴が戻る現象は見られず、 $\theta \leq 5^\circ$ の値を維持した。したがって、イオンブレーティングした Ni 膜は本実験の無電解 Cu めっき膜よりも濡れ性の改善効果が大きい。コーティングした金属膜が十分その効果を発揮できないのは高温保持中に金属膜が凝集して基盤表面が露出するためである。そのような金属膜の凝集に影響を与える要因としては、前述のようにコーティングした金属と基盤との接合の度合、金属の自己拡散および表面張力等が考えられるが、イオンブレーティング法で形成される皮膜は基盤との付着力が高く、しかも Ni の自己拡散係数は、例えば 973 K では $1.06 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ と Cu の $3.82 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ より小さく⁽¹⁷⁾、かつ融点の高い Ni は Cu より表面張力も小さいものと考えられ、金属膜に欠陥が生じ難いものと考えられる。

3. 無電解銅めっきした Al_2O_3 繊維と溶融 Al の濡れ性

Fig. 8(a), (b)に種々の膜厚で Cu めっきした Al_2O_3 繊維ブリフォーム(繊維体積率=15%)に対する溶融 Al の見かけの接触角(θ)と保持時間(t)の関係を、保持温度 973 K および 1073 K で測定した結果を示した。接触角の測定は、板状に配列させた長繊維の両端を黒鉛で固定するため、繊維の長さ方向と直角の方向から行った。

Fig. 8(a)の 973 K 保持の場合、無めっきの繊維および皮膜の厚さ(δ)が約 $0.3 \mu\text{m}$ 以下の繊維束に対する θ の時間変化はみられなかった。なお、無めっきの場合の θ が 144° で基盤に

Fig. 8 Contact angle vs. time for molten Al on Cu-plated Al_2O_3 fiber preform at (a) 973 K, (b) 1073 K (volume fraction of fiber=0.15).

対する θ より高い値を示すのは、前述したように、液滴とプリフォームの接触界面の面積が見かけの値より小さくなるためである。整列した繊維とその間隙がプリフォームの表面を構成している場合、Cassie のモデル⁽¹⁵⁾を用いて θ を推測することができる。このモデルは繊維の配列方向からの見かけの θ を求めるものであるが、無めっきの試料の液滴は球に近い形状をしているため測定結果と比較できる。すなわち、

$$f_1 = R\pi(1 - \theta_1/180) \quad (2)$$

$$f_2 = 1 - R \sin \theta_1 \quad (3)$$

ここで、表面構造因子 $R = r/(r+d)$ 、 r = 繊維半径、 $2d$ = 繊維の間隔である。また、プリフォーム本体の気孔率 $V_p (=1 - V_f)$ と R 値との関係は次式で表される⁽¹⁸⁾。

$$R = \sqrt{2\sqrt{3}(1 - V_p)}/\pi \quad (4)$$

式(1)~(4)に、繊維体積率 $V_f = 15\%$ 、 $\theta_1 = 113^\circ$ を代入すると $\theta = 144^\circ$ となる。

一方、 $\delta \geq 0.5 \mu\text{m}$ では θ は時間の経過とともに減少し、3600 s 保持後は 0° となった。この時、Al 液滴は繊維方向に平行に広がり、すべて繊維プリフォーム中に浸入した。Fig. 8(b) の 1073 K の場合も同様に $1.2 \mu\text{m}$ 以下の δ において θ の時間変化はなかったが、 $1.4 \mu\text{m}$ では数秒で Al 液滴が繊維中に侵入したため見かけの θ は 0° を示した。なお、Cu めっきした Al_2O_3 基盤の場合と異なり、1073 K 保持しても液滴が再び後退する現象は見られなかった。

Fig. 9 は、各試料の θ の代表値として、時間変化率が小さくなる 300 s および 3600 s 後における見かけの接触角 (θ) を採

Fig. 9 Contact angle vs. thickness of Cu coating for molten Al on Cu-plated Al_2O_3 fiber preform at 973 and 1073 K (wetting time: 300 and 3600 s).

用し、皮膜の厚さ (δ) との関係を示したものである。なお、図中には前述した銅めっき Al_2O_3 基盤に対する 300 s 保持の θ を破線および一点鎖線で示した。繊維体積率が 15% の繊維プリフォームでは、実線で示されるようにいずれの温度でも δ の増加に伴い θ が減少する傾向にある。特に、973 K 保持では $0.5 \mu\text{m}$ 以上、1073 K では $1.4 \mu\text{m}$ 以上で濡れ性が著しく改善され、熔融 Al は繊維プリフォーム中へ溶浸した。1073 K よりも低温の 973 K 保持の場合が皮膜による濡れ性改善効果が高いのは、前述のように液滴落下時での皮膜の性状の差異にあると考えられる。すなわち皮膜が薄い場合および高温保持の場合は、Cu めっき基盤の場合と同様に表面の Cu 膜が昇温過程および高温保持中に凝集して Al_2O_3 が露出するためと考えられる。なお、SEM による観察から、皮膜は繊維に十分付着しており、繊維から剥離することはなかった。

次に、973 K 保持の場合、繊維体積率 V_f が 9% と低い場合には $\delta = 1.2 \mu\text{m}$ でも θ は約 90° と高い値を示し、熔融 Al は繊維束中へ侵入しなかった。これは上記の $V_f = 15\%$ の場合とは異なっている。そこで、この高い θ を示した試料の Al 液滴と繊維束の接触部近傍を SEM により観察し、その結果を Fig. 10(a), (b) に示した。Fig. 10(a) の中央部の熔融 Al は、数十本の繊維から成る束ごとに吸引されている。しかし、束内の繊維間隔はかなり大きいため、熔融 Al は繊維間に浸透しきれず、Al 液滴自身の表面張力とバランスをとっている。また、熔融 Al の溶浸が起こった数十本の繊維をさらに詳しく観察し、液滴から約 2 mm の代表的な繊維表面組織を Fig. 10(b) に示した。繊維(b1)の表面は $[\alpha$ (灰色部) + θ (白色部)] 共晶組織を示しており、Al 液滴が Cu 皮膜を溶解した結果、形成されたと思われる。また(b2)の繊維は反応層の最先端になっているが、Cu 濃度が約 75% および 80% と高い相があり、EPMA 分析結果および Al-Cu 状態図から ϵ および γ 相と考えられる。これらのことから、熔融 Al は Cu 皮膜を溶解し Al-Cu 合金を形成しながら進み、ある領域が共晶組成程度の Cu 濃度であれば、繊維(b1)に示される組織となり、さらに熔融 Al が前進して Cu 皮膜を溶解すると、ついには繊維(b2)のように γ および ϵ 相を晶出して熔融 Al は停止する。このような繊維表面の組成変化は Fig. 5(a)~(c) に示した基盤の場合と類

Fig. 10 Scanning electron micrographs of 0.9 μm thick Cu-plated Al_2O_3 fibers held at 973 K for 3600 s (volume fraction of fiber=0.09), (a) near the periphery of Al drop, (b) reaction layer between molten Al and plated Cu.

似している。以上のような反応層の生成は繊維分布状態に大きく依存しており、密に分布しているところでは(b1)の繊維のように、熔融 Al が他の繊維束にわたり、毛管現象により Al が溶浸する距離は長くなり、一方、(b2)の繊維のように熔融 Al が一本の繊維上を進む場合には、Cu 濃度はすぐに高くなり金属間化合物を晶出して溶浸は停止するのであろう。すなわちブリフォームの繊維体積率が比較的高く繊維の配列が均一である場合は熔融 Al は繊維間に十分浸透するが、不均一なブリフォームでは熔融 Al は充填率の高い部分から溶浸し、充填率の低い部分で停止するものと考えられる。

IV. 結 言

液相法による Al 合金と Al_2O_3 系セラミックスとの複合化において問題となる両者間の濡れ性の向上を目的として、 Al_2O_3 基盤および Al_2O_3 繊維表面に Cu コーティングを行い、熔融 Al との濡れ性に及ぼすコーティングの効果を調査し、以下の結論を得た。

(1) Al_2O_3 基盤に対する熔融 Al の接触角(θ)は 973~1173 K で $113\sim 92^\circ$ であり、温度の上昇に伴い低下した。また Al-5.5 および 33.0 mass%Cu 合金もほぼ同じ θ を示した。

(2) 無電解銅めっきをした Al_2O_3 基盤に対する熔融 Al の θ は、皮膜の厚さ(δ)の増加とともに減少し、特に 973 K 保持では δ が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上で 40° 以下まで低下し濡れ性が著しく改善された。高温保持中に皮膜が凝集して生じた欠陥、および Cu めっき層の剥離などによって生じた皮膜/ Al_2O_3 間の隙間は、濡れ性に及ぼす皮膜の効果を低下させる原因となるが、表面に凹凸のある Al_2O_3 基盤を使用し、973 K 保持では $\delta \geq 0.5\ \mu\text{m}$ 、1073 K 以上の温度では $\delta \geq 0.9\ \mu\text{m}$ の皮膜を被覆することにより、この欠陥の生成を抑えることができた。

(3) 無電解銅めっきした Al_2O_3 繊維束と熔融 Al との濡れ性は、繊維体積率が高いブリフォームにおいて低温保持であるほど、また皮膜の厚さが厚いほど向上し、973 K で $0.5\ \mu\text{m}$ 、

1073 K で $1.4\ \mu\text{m}$ 以上で熔融 Al はすべて自発的に繊維間に溶浸した。

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 装置を利用したことを付記します。

また、実験の遂行にあたってご協力いただいた福元広一氏 [現：本田技研工業㈱]に深く感謝します。

文 献

- (1) F. A. Badia, D. F. MacDonald and J. R. Pearson: AFS Transactions, **79**(1971), 265.
- (2) A. M. Patton: J. Inst. Metals, **100**(1972), 197.
- (3) 福永秀春, 合田公一: 日本複合材料学会誌, **12**(1986), 198.
- (4) J. J. Brennan and J. A. Pask: J. Amer. Ceram. Soc., **51**(1968), 569.
- (5) K. Prabirputaloong and M. R. Piggott: Surface Science, **44**(1974), 585.
- (6) W. Dawihl and H. Federmann: Aluminium, **50**(1974), 574.
- (7) 森 信幸, 宮原広郁, 古閑正明, 大城桂作: 日本金属学会誌, **55**(1991), 444.
- (8) 逢坂哲彌, 中村英治, 田宮幸広, 小岩一郎: 表面技術, **40**(1989), 573.
- (9) 本間英夫, 小松澤正: サーキットテクノロジー, **3**(1988), 204.
- (10) 本間英夫, 河内康德, 安田伸一郎: サーキットテクノロジー, **4**(1989), 41.
- (11) G. V. Elmore and R. F. Hershberger: J. Electrochem. Soc., **121**(1974), 107.
- (12) 森 信幸, 松尾 誠, 大城桂作, 松田公扶: 日本金属学会誌, **51**(1987), 240.
- (13) R. N. Wenzel: Ind. Eng. Chem., **28**(1936), 988.
- (14) S. J. Hitchcock, N. T. Carroll and M. G. Nicholas: J. Mater. Sci., **16**(1981), 714.
- (15) A. B. D. Cassie and S. Baxter: Trans. Faraday Soc., **40**(1944), 546.
- (16) M. Hansen: McGraw-Hill Book Co., Inc., (1958), 85.
- (17) H. Mehrer: Diffusion in Solid Metals and Alloys, Springer-Verlag, (1990), 52.
- (18) 森 信幸, 浮田 求, 大城桂作: 日本金属学会誌, **55**(1991), 820.