

静滴法による熔融純金属(Cu, Ag, Sn)による SiC 繊維の濡れ性の測定*

野城 清** 上坂伸哉*** 荻野和巳**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 8 (1989), pp. 828-833

Wettability Measurement of SiC Fibre by Liquid Pure Metals (Cu, Ag, Sn) with Sessile Drop Method

Kiyoshi Nogi**, Shin-ya Uesaka*** and Kazumi Ogino**

The validity of the sessile drop method was examined to determine the wettability of the SiC fibre which has a finite curvature and contact angles of liquid pure Cu, Sn and Ag were measured on 2 types of SiC fibres.

Main results are as follows:

(1) The sessile drop method is applicable to measure the contact angle of liquid metal on SiC fibre which has a finite curvature.

(2) Liquid pure metal (Cu, Sn and Ag)/SiC fibre systems are non-wetting ones.

(3) The results obtained are comparable with the previous work for SiC substrate.

(Received April 27, 1989)

Keywords: wettability, contact angle, liquid metal, SiC, composites, joining

I. 緒 言

金属基複合材料(MMC)の製造において、熔融金属によるセラミックスの濡れ性は材料の強度などの特性を大きく左右する因子であるとされている。

金属基複合材料の中でも繊維強化金属(FRM)は高温における材料特性が優れているために多くの分野において今後ますますその需要が拡大するものと思われる。

このような背景のもとで FRM に関する研究は現在、数多く行われているが、金属マトリックスと強化繊維との界面特性、とくに FRM の製造時に重要な情報を与える濡れ性などの基礎的な研究はほとんど行われていないのが現状である。

著者らは現在までに種々の熔融金属による SiC の濡れ性についての報告を行い⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾、同一の金属によっても、SiC の濡れ性は SiC の表面性状によっていちじるしく異なることを明らかにした。したがって、実用に供される SiC 繊維の濡れ性の測定およびその評価方法を確立する必要があるが、繊維は通常その直径が数十 μm であるため、従来の濡れ性の測定方法をそのまま適用することは困難であると考えられ、その報告例もほとんど見当たらない。

本研究においては、熔融金属による SiC 繊維の濡れ性の測定に従来の静滴法の適用の妥当性を検討するとともに、種々の熔融純金属(Cu, Sn, Ag)による 2 種類の SiC 繊維の濡れ性の測定を行い、著者らが以前に報告した SiC 基盤の濡れ性の測定結果⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾との比較検討を行った。

II. 実 験

1. 試 料

(1) SiC 繊維

実験には市販の 2 種類の SiC 長繊維(A, B)を用いた。いずれも、CVD により製造されたものである。繊維の直径は両者とも約 $140\ \mu\text{m}$ で、中心に直径が約 $30\ \mu\text{m}$ の C 芯を有し、その周囲は SiC で構成されている。いずれの繊維も Fig. 1 に示す Auger 分析から明らかのように、C に富んだ層を有するが、繊維 A の方が、表面の C 濃度が若干高く、また C に富んだ層の厚みが薄い。

(2) 金属試料

以下に本研究で使用した金属粉末試料の概要を示す。

(1) Cu 試料：純度99.85%、250 mesh の粉末試料を、酸素の除去のため浄化した水素気流中、600 K で約11 ksec 保持し、脱酸したものを測定に供した。脱酸後の酸素含有

* 1989年4月日本金属学会横浜大会に発表

** 大阪大学工学部材料開発工学科(Department Materials Science and Processing, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

** 大阪大学学生、現在：大阪大学大学院生(Undergraduate Student, Osaka University, Suita. Present address: Graduate Student, Osaka University, Suita)

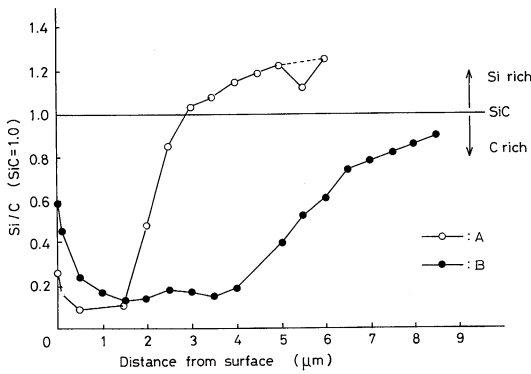


Fig. 1 Auger analysis of the surface of SiC fibres.

量は400 ppmであった。

(2) Ag 試料：純度99%以上，200 mesh の粉末試料を用いた。酸素含有量は320 ppm であった。

(3) Sn 試料：純度95%以上，200 mesh の粉末試料を用いた。酸素含有量は580 ppm であった。

2. 実験装置および方法

濡れの測定に用いた炉の概略を Fig. 2 に示す。炉は高温顕微鏡を改良し、滴の形状観察のための観察窓を有したものであり、Mo 線を発熱体としている。測定は Ar+5%H₂ 雰囲気あるいは10⁻⁴ Pa の減圧下で行った。

本研究においては滴は直径100 μm 程度と非常に小さいものであるため、滴の形状の撮影には顕微鏡写真撮影装置を備えた実体顕微鏡を用い、120倍の撮影倍率で撮影した。

測定はまずアセトンで SiC 繊維を洗浄後、低温において金属粉末を SiC 繊維上に保持するためにエチレングリーコールを塗布した後、金属粉末をのせる。SiC 繊維を炉内に水平にセットした後排気し、10⁻⁴ Pa 以下の真空度に到達したことを確認した後、昇温を開始する (Ar+H₂ 雰囲気での測定の場合には10⁻⁴ Pa 以下の真空度に到達したことを確認した後、雰囲気ガスを炉内に充填し、約7.2 ks の間ガスを流した後、昇温を開始した.)。

炉の昇温はいずれの雰囲気においても60 s あたり20 K の昇温速度で行った。ただし、エチレングリーコールの沸

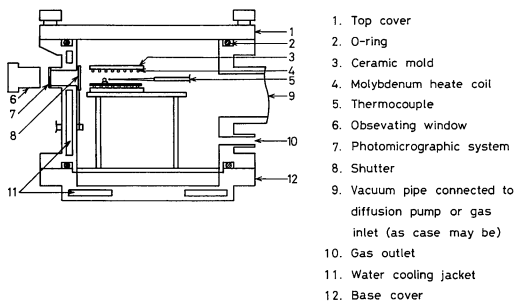


Fig. 2 Apparatus for measurement.

点(470 K)と金属試料の融点付近では、昇温速度を若干遅くした。金属試料の溶解を確認した後、昇温過程での熔融金属と SiC 繊維との反応を避けるため、測定温度まで急速に昇温した。測定温度に到達した時点を開始時間とし、以後滴の形状を適宜写真撮影した。

測定終了後は、炉内の温度が800 K に到達するまで60 s あたり35 K の速度で冷却し、以後電源を切り、速やかに試料を冷却した。

凝固後の試料は埋め込み樹脂に埋め込んだ後、繊維軸方向に対して垂直に切断し、研磨した後 EPMA によって、界面の観察を行った。

III. 結 果

本研究においては金属液滴の大きさはその最大径の直径が大きい場合で約100 μm 程度と非常に小さく、重力の影響が無視できると考えられ、このような場合には固体表面上の液滴は球の一部とみなすことができるとされている⁽⁵⁾。そのような場合には、Fig. 3 に示すように x, y を測定することによって、接触角が90°より大きい場合は式(1)で、90°より小さい場合は式(2)であらわすことができる。

$$\theta = 90 + \tan^{-1}(y/x) \text{ (degree)} \quad (1)$$

$$\theta = 2 \tan^{-1}(y/x) \text{ (degree)} \quad (2)$$

Fig. 4 に結果の一例として SiC 繊維上の熔融金属滴の形状を写真撮影した結果を示す。滴の対称性はかなり良く、本研究で得られた接触角の測定誤差は同一条件での複数回の測定から±3°と見積った。

1. 熔融純 Cu と SiC 繊維との接触角

種々の条件下で得られた熔融純 Cu と SiC 繊維との接

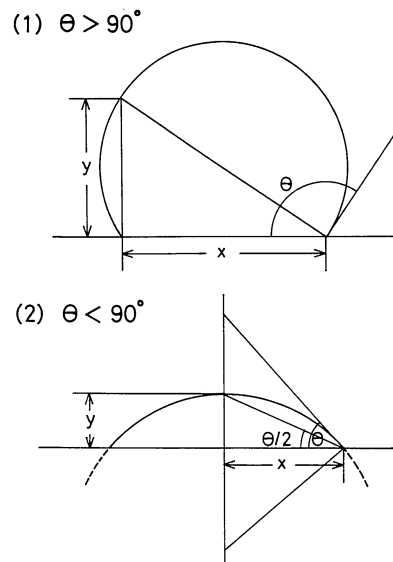


Fig. 3 Measured parameters of drops for calculation of contact angles by eqs. (1) and (2).

接触角の値を著者らが以前に報告した SiC 基盤上の結果⁽¹⁾とともに Fig. 5 および Fig. 6 に示す。

溶融純 Cu と SiC 繊維との接触角はいずれの条件にお

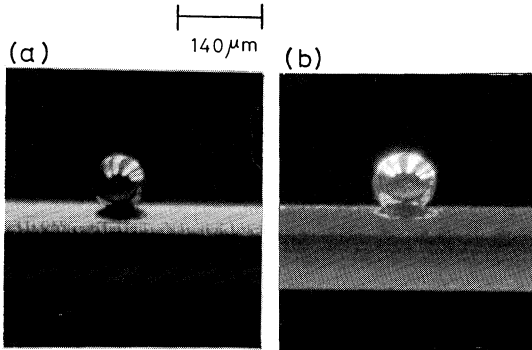


Fig. 4 Typical shapes of liquid metal drops on SiC fibre. (a) liquid Cu at 1393 K, (b) liquid Cu at 1443 K.

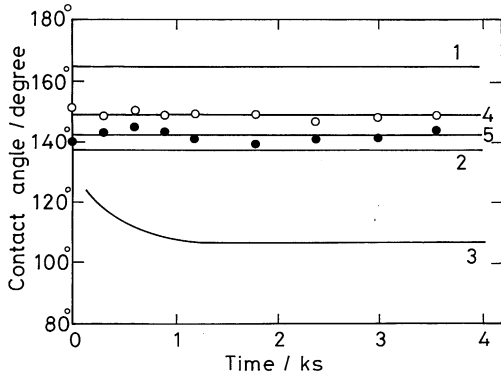


Fig. 5 Time dependence of the contact angle of liquid pure Cu on SiC.

- 1: Hot-pressed SiC at 1408 K⁽¹⁾.
- 2: Hot-pressed SiC + 1 mass% B₄C at 1408 K⁽¹⁾.
- 3: Reaction-bonded SiC at 1408 K⁽¹⁾.
- 4: Present work, SiC fibre (A) at 1393 K.
- 5: Present work, SiC fibre (A) at 1443 K.

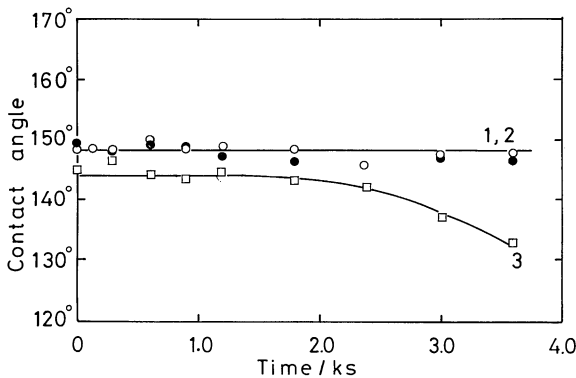


Fig. 6 Time dependence of the contact angle of liquid pure Cu on SiC under reduced pressure.

- 1: SiC fibre (A) at 1393 K.
- 2: SiC fibre (B) at 1393 K.
- 3: SiC fibre (A) at 1443 K.

いても 90°以上の値を示し、繊維の相違による接触角の相違は測定誤差内であった。

Fig. 5 の Ar+5%H₂ 雰囲気では接触角の時間変化は 1393 K, 1443 K のいずれの温度においても観察されなかったが、Fig. 6 の 1443 K における減圧下での測定では時間の経過とともに接触角の減少がみられた。

2. 溶融純 Ag と SiC 繊維との接触角

Fig. 7 に溶融 Ag と SiC 繊維との接触角の著者らが以前に報告した SiC 基盤上の結果⁽³⁾とともに示す。

1323 K の測定においては接触角の時間変化はみられなかったが、1373 K の測定では接触角は時間の経過とともに減少し、いずれの繊維の場合においても液滴表面の金属光沢が徐々に失われ、固相の析出によると思われる凹凸が表面に生じた。

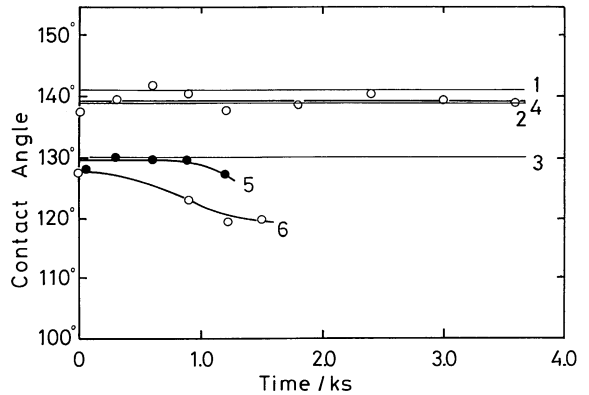


Fig. 7 Time dependence of the contact angle of liquid pure Ag on SiC.

- 1: Hot-pressed SiC at 1283 K⁽¹⁾⁽³⁾.
- 2: Carbon treated reaction-bonded SiC at 1283 K⁽³⁾.
- 3: Reaction-bonded SiC at 1283 K⁽¹⁾⁽³⁾.
- 4: Present work, SiC fibre (A) at 1323 K.
- 5: Present work, SiC fibre (A) at 1373 K.
- 6: Present work, SiC fibre (B) at 1373 K.

3. 溶融純 Sn と SiC 繊維との接触角

Fig. 8 に溶融 Sn と SiC 繊維との接触角の著者らが以前に報告した SiC 基盤上の結果⁽¹⁾とともに示す。

本実験条件下においては、いずれの繊維の場合においても 145°以上の高い値を示し、接触角の時間変化はみられなかった。

IV. 考 察

1. 溶融金属と繊維との接触角の評価

水平な板上の液滴は理論的には観察方向によらず、一定の値をとるが、繊維上の液滴は繊維軸方向と繊維軸に対して垂直な方向とでは接触角の値は異なることが考えられる。

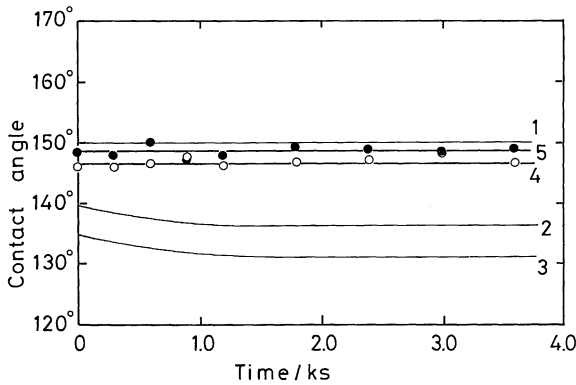


Fig. 8 Time dependence of the contact angle of liquid pure Sn on SiC.

- 1: Hot-pressed SiC+1 mass% B_4C at 1373 K⁽¹⁾.
- 2: Single crystal of α -SiC at 1297 K⁽²⁾.
- 3: Reaction-bonded SiC 1373 K⁽¹⁾.
- 4: Present work, SiC fibre (A) at 1373 K.
- 5: Present work, SiC fibre (B) at 1373 K.

Fig. 9 に繊維軸方向と繊維軸に対して垂直な方向における液滴の接触の状況を模式的に示す。本研究において得られた接触角の値はいずれも繊維軸に対して平行な状態の接触角の値(Fig. 9(a))である。繊維軸に対して垂直な状態の接触角の値(Fig. 9(b))は凝固後の滴の形状から以下のように算出した。

凝固滴の室温における接触角, θ' , は式(3)で表わすことができる。

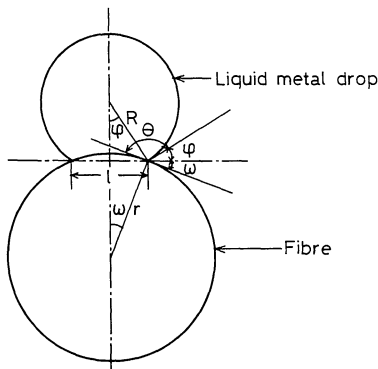
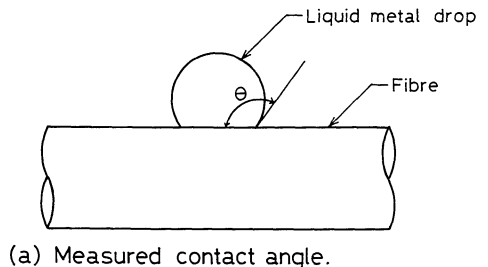


Fig. 9 Profile of metal drop on SiC fibre.

$$\theta' = 180 - (\phi + \omega) = 180 - \left\{ \sin^{-1} \left(\frac{l}{2R} \right) + \sin^{-1} \left(\frac{l}{2r} \right) \right\} \quad (\text{degree}) \quad (3)$$

ここで, R : 凝固滴の室温における半径(μm), r : 繊維の半径(μm), l : 滴と繊維の接触部分における弦の長さ(μm)

式(3)から, θ' を求める際に必要な R, r, l の値は凝固後の金属滴を繊維軸に対して垂直に切断後, SEM 観察の結果から求めた。その観察結果の一例を Fig. 10に, 測定結果の一例を Table 1 に示す。

本研究では, 熔融純(Cu, Sn, Ag)/SiC 繊維系のいずれについても, 凝固後に金属と繊維との界面観察のための断面の研磨時に金属試料が SiC 繊維から剥離し, SEM による観察を行うことができなかった。したがって, 繊維軸に垂直な方向の接触角の評価のためには Cu-Ni 合金を用いた。

得られた θ' から測定温度における接触角, θ , の評価は以下の手順によった。

繊維の半径, r , と滴と繊維の接触部分における弦の長さ, l , の熱膨張係数は等しいと仮定し, β -SiC 繊維の熱膨張係数の値⁽⁶⁾, $3.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, を採用した。また金属滴の熱膨張係数に関してはここでは Cu の固体状態, 液体状態における従来の報告値⁽⁷⁾⁽⁸⁾, $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $34 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ をそれぞれ採用した。さらに融解にとまらなう体積膨張

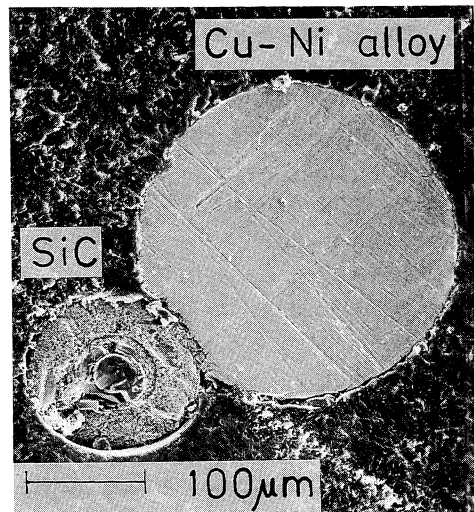


Fig. 10 SEM observation at cross section Cu-2 mass%Ni alloy/SiC fibre (A).

Table 1 Contact angle of liquid Cu-Ni alloy on the cross section of fibre.

Temp. /K	Cu-2 mass%Ni/SiC fibre (A)				Cu-5 mass%Ni/SiC fibre (A)			
	Fibre $r/\mu\text{m}$	Drop $R/\mu\text{m}$	Chord $l/\mu\text{m}$	θ /degree	Fibre $r/\mu\text{m}$	Drop $R/\mu\text{m}$	Chord $l/\mu\text{m}$	θ /degree
R.T.	78.8	145.1	79.6	133.7	78.8	32.3	44.8	119.6
1473 K	79.2	151.9	79.9	134.5	79.2	33.8	45.0	121.8

については fcc 金属では一般に3.9%~6.3%とされており⁽⁹⁾, ここでは6.3%を採用した。

これらの値を用い, 室温における凝固滴と SiC との接触角から測定温度における接触角の値を計算すると, Table 1 の値はそれぞれ134.5°, 121.8°となる。

繊維軸の断面における接触角の計算値は繊維軸に対して平行な滴の形状から求められた接触角の値, 133.7°, 120.5°とは, 測定誤差を考慮するとよい一致を示しているといえる。

このように繊維軸と平行な接触角と繊維軸に対して垂直な方向の接触角との間に優位な相違がみられなかったのは, 金属滴が十分に小さく, 重力の影響がなかったため繊維の曲率の影響が現れなかったことによると考えられる。

2. 熔融純金属と SiC 繊維との接触角

Fig. 5 から明らかなように, Ar+5% H_2 雰囲気での熔融純 Cu と SiC 繊維との接触角は著者らの一部が以前に行った Ar 雰囲気でのホットプレス SiC の場合⁽¹⁾と同様に時間依存性はみられなかった。以前の報告で反応焼結 SiC の場合には時間の経過にもなって接触角の減少が観察されているが, これは反応焼結 SiC 中に含まれているフリー Si が溶 Cu 中へ溶解することによることが明らかにされている。この系においては, 測定後の試料が研磨の時点で繊維から外れ飛散したために Cu 中の Si の定量分析は行えなかったが, 接触角の時間依存性がみられなかったことから Cu 中への Si の溶解はほとんどなかったと予想される。

Fig. 6 の減圧下の測定では, 1393 K の温度においては接触角の時間変化は観察されないが, 1443 K では時間の経過にもなって接触角の減少がみられた。しかしこの接触角の減少は濡れ性の改善, すなわち熔融純 Cu と SiC 繊維との界面積の増大によるものではない。1443 K においては測定開始後3.6 ks 後には Cu の蒸発により初期の Cu 滴の体積の約30%にまで減少したことが観察された。また, 繊維軸と平行な界面の長さは測定開始直後の約70%にまで減少した。このことから界面積は接触直後のほぼ50%にまで減少していると考えられる。したがって, 1443 K において観察された接触角の減少は熔融純 Cu と SiC 繊維との界面における反応あるいは相互作用の増大によるのではなく, 滴の蒸発によって後退接触角が観察されたことによると思われる。

Fig. 7 に示したように, 熔融 Ag と SiC 繊維との接触角はいずれの温度においても高い値を示し, 濡れなかった。しかし1323 K, 1373 K とでは接触角の時間依存性は異なった傾向を示した。

1323 K においては接触角の時間依存性はみられなかった。測定温度が異なるために, 単純には比較できないが著者らの一部による熔融 Ag とホットプレス SiC の測定⁽¹⁾⁽³⁾および表面を炭素処理した反応焼結 SiC の測定⁽³⁾におい

ても接触角の時間依存性はみられなかった。

一方, 1373 K においては測定開始時における接触角は1323 K の値よりも約10°低く, 時間の経過にもなっていない繊維の場合も接触角の減少がみられた。

また, 繊維 A については約1.5 ks で, 繊維 B については0.9 ks で, いずれの場合も熔融 Ag の表面の金属光沢は失われ, 固相の析出がみられた。この固相の組成は明らかにはできなかったが熔融 Ag 中に溶解した Si, C, あるいは SiC が考えられる。1373 K における熔融 Ag 中への Si の溶解度は27 at%であると報告されている⁽¹⁰⁾。凝固後の試料中の Si 量は EDX による定量分析の結果, 2.76 at% であった。したがって, Si が固相として析出することは考えられない。また熔融 Ag 中への C の溶解度は1933 K で0.01 at%とされている⁽⁹⁾が, Ag-Si-C 系の状態図に関する報告は著者らの知るかぎり現在までなされていない。

このような濡れ性の測定の際に熔融金属表面における固相の析出は著者らが以前に熔融純 Cu による単結晶 SiC の濡れ性を検討した際においても観察されている⁽⁴⁾。

熔融純 Cu と単結晶 SiC とが接触後, 短時間の間に界面において観察された固相は減圧下の測定においてのみ観察され, 大気圧下においては観察されなかったこと, 凝固後の Cu 中の Si の分析結果および界面の EPMA による観察から固相の出現は SiC の可能性が高いことを述べているが, Cu と Ag の蒸気圧がいずれも高く, Si を溶解するが, C をほとんど溶解しないという物理的性質の類似性から, 本研究においてみられた固相も SiC であることが予想されるがこの点に関してはより詳細な検討が必要である。

Fig. 8 から明らかなように, 熔融 Sn と SiC 繊維との接触角は同一温度で行った著者らの以前のホットプレス SiC の結果⁽¹⁾と類似の傾向を示した。以前の反応焼結 SiC の結果とは接触角がかなり異なるが, これは反応焼結 SiC 中に含まれるフリー Si の熔融 Sn 中への溶解によるものと考えられる。

V. 結 言

Cu, Ag, Sn の粉末を用い, 静滴法によって2種類の SiC 繊維の濡れ性を減圧下および Ar+ H_2 雰囲気で測定を行ない, 以下の結果を得た。

(1) 濡れない系においては SiC の基盤による測定結果から SiC 繊維の濡れ性を評価することが可能であると考えられる。

(2) 熔融金属滴が小さく, 滴の形状に対して重力の影響が無視できる場合には, SiC の繊維軸方向の接触角は繊維軸の断面方向の接触角とはほぼ等しい値が得られる。

(3) 熔融純 Cu, Ag, Sn と SiC 繊維との接触角はすべての測定で90°以上の高い値を示し, 繊維の種類, 雰囲気の違いによる接触角に差異はみられなかった。

本研究において, Auger 分析を行っていただいた金属材料技術研究所 塩田一路博士に心から感謝いたします。

本研究の一部は軽金属奨学会の援助によって遂行されました。ここに記して感謝いたします。

文 献

- (1) 野城 清, 荻野和巳: 日本金属学会誌, 52(1988), 786.
- (2) 野城 清, 池田幸治, 嶋田脩造, 荻野和巳: 日本金属学会誌, 28(1988), 663.
- (3) K. Nogi and K. Ogino: Trans. JIM, 29(1988), 742.
- (4) K. Nogi and K. Ogino: Trans. JIM, 29(1988), 805.
- (5) R. W. Bartlett and J. K. Hall: Ceram. Bull., 44(1965), 444.
- (6) C. H. Anderson and R. Warren: COMPOSITES, 15(1984), 16.
- (7) E. Widawski and F. Sauerwald: Z. anorg. u. allgem. chem., 192(1930), 145.
- (8) J. A. Caill and A. D. Kirschenbaum: J. Phys. Chem., 66(1962), 1080.
- (9) S. A. Cho: Z. Metallk., 71(1980), 47.
- (10) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (1958), p. 51.