

熔融金屬에 의한 Ceramic Oxides에서의 Wetting에 관한 研究

李 碩 根 · 林 應 極* · 金 煥*

浦項綜合製鐵(株) 技術研究所

*서울大學校 工科大學 無機材料工學科

(1983年 9月 12日 接受)

A Study on the Wetting of Ceramic Oxides by Molten Metal

Seok-Keun Lee, Eung-Keuk Lim* and Whan Kim*

Pohang Iron & Steel Co. Ltd. Technical Research Laboratories

*Dept. of Inorganic Materials Eng., College of Eng., Seoul National Univ.

(Received Sep. 12, 1983)

ABSTRACT

The Wetting of fusion cast Al_2O_3 brick and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ brick by liquid Ag was studied by the sessile drop technique in Ar atmosphere. In this experiment, the specimens were photographed per 20°C with increasing temperature from 960°C , melting point of Ag. And the method of photographing was carried out by shadow technique.

The cosine of the contact angle increased linearly with increasing temperature in both systems. And the relation between the cosine of the contact angle and the temperature was $\cos \theta = -1.132 + 0.75 \times 10^{-3}T$ for Al_2O_3 brick and $\cos \theta = -1.706 + 1.215 \times 10^{-3}T$ for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ brick.

In both systems, the contact angle decreased as the surface of substrate became smoother.

The work of adhesion, which was 503.5 ergs/cm^2 for Al_2O_3 brick and 393.6 ergs/cm^2 for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ brick at 960°C , increased parabolically with increasing temperature in both systems.

I. 序 論

金屬의 熔解 및 製鍊時 金屬과 耐火物의 反應은 金屬製品의 特性과 耐火物의 壽命에 決定的인 役割을 한다. 金屬과 耐火物의 反應에 의한 耐火物의 侵蝕은 金屬/耐火物系의 Wetting 性에 의해 觀察될 수 있는데^{1,2)} wetting 的 程度는 Bashforth 와 Adams 가 提示한 Sessile drop 技法³⁾에 의한 接觸角으로 表示할 수 있으며, 한편 融體와 耐火物間의 work of adhesion 으로서도 나타내어질 수 있다. 이때 融體와 耐火物間 結合의 work of adhesion 에 寄與하는 程度는 첫째 金屬原子의 酸素와의 親和力, 둘째 酸化物內 酸素의 活量, 셋째 雰囲氣의 酸素分壓에 의해 크게 影響을 받는다⁴⁾.

Fig. 1 은 전형적인 sessile drop 的 斷面으로서 θ 는 接觸角이며 γ_{LV} , γ_{SV} , γ_{SL} 는 각각 液體-氣體, 固體-

氣體, 固體-液體間의 界面에 너지이다.

Fig. 1에서 各 界面에 너지 사이에 平衡이 이루어지면 Young의 式으로 다음과 같이 表現할 수 있다⁵⁾.

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

(1)式에서 γ_{LV} 와 $\cos \theta$ 값은 Bashforth 와 Adams의 表를 使用한 sessile drop 方法에 의해 求할 수 있으며⁶⁾

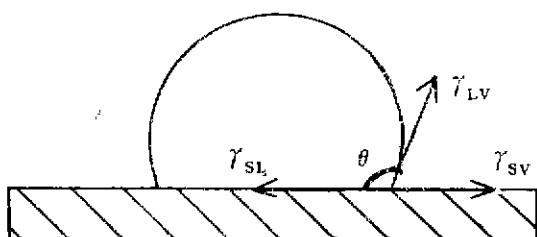


Fig. 1 Sessile drop configuration

γ_{SV} 와 γ_{SL} 값은 Duga 등에 의해 提示된 方法으로 얻을 수 있다⁷⁾. 즉 sessile drop 方法에 의해서는 (1)式의 모든 값을 定測할 수 없기 때문에 γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} 그리고 接觸角의 相互變化에 따른 wetting 性을 正確히 把握 할 수는 없겠으나, 熔融金屬／세라믹스系에서 이들의 wetting 計算과 移動를 쉽게 觀察·預見할 수 있는 長點이 있다.

따라서 本研究에서는 이와 같은 sessile drop 技法을 利用하여 電融燒造煉瓦 基板上에 銀(Ag)을 熔融點인 960°C에서 부터 溫度를 增加시키면서, 每 20°C마다 ①平衡狀態에 到達시켜 ①wetting angle을 测定하고 ②溫度와의 關係 ③基板 表面 거칠음의 影響 ④表面에 너지 ⑤과점(spreading)이 일어날 때의 임계溫度 및 임계表面에 너지 ⑥work of adhesion 등을 調査·檢討하여 이들의 wetting 性에 對해 充明하고자 하였다.

II. 試片準備 및 實驗方法

1. 試片準備

1. 1 基 板

本實驗에서 使用한 基板은 Al_2O_3 電燒煉瓦와 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 電燒煉瓦를 지름 10mm, 높이 3mm의 形狀으로 加工한 것으로써 이때 表面處理는 1μm Al_2O_3 粉末로 mirror finishing 하였다. 그리고 表面거칠음의 影響을 보기 위한 試片은 다시 이를 SiC紙 100番으로 鍛磨하여 基板 表面에 相對的인 거칠음을 生成시켰다.

1. 2. 金屬試片

本實驗에서 使用한 金屬은 99.9% Ag으로써 지름 3mm, 높이 4mm의 棒狀으로 加工한 後 다음과 같은 處理를 하였다. 먼저 不純物을 除去하기 위해 70°C의 蒸餾水로 씻은 다음 aceton으로 超音波洗淨을 하여

有機物 및 脂肪分을 除去하고 다시 70°C의 蒸餾水에 씻은 試片을 alcohol로 씻은 後 乾燥시켜 dessicator에 保管하였다.

2. 實驗方法

本研究에서는 電燒煉瓦 基板上에 Ag을 올려놓고 管狀爐에 裝入하여, 處理雰圍氣中에서 溫度를 올리면서 Ag의 wetting 되는 過程 및 程度를 觀察·測定하는 sessile drop 技法에 의한 實驗을 行하였다.

모든 實驗에서 嵩의 溫度를 올리기始作하여 2時間 40分만에 Ag의 熔融點인 960°C에 到達하도록 하였고, 이때부터 溫度를 20°C 씩 올리면서 每 测定溫度마다 重複 平衡狀態에 到達시켜 觀察 및 寫真撮影을 하였다. 이때 系가 平衡狀態에 이르기 위하여 必要한 時間은 試片이 测定溫度에 到達한 後 30分鐘으로 設定하였으며, 寫真撮影法은 sessile drop に 光原과 카메라 사이에 位置하는 shadow technique에 의해 하였는데^{8,9)} 이는 黑은 背景에 silhouette効果에 의한 어두운 sessile drop을 相対시켜 sessile drop의 윤곽을 보다 뚜렷하게 보기 위함이다. 實驗裝置로서는 加熱爐(管狀爐)와撮影 및 光學裝置를 兼備한 Leitz社 製品의 高溫顯微鏡을 使用하였으며 이의 外觀적인 그림을 Fig. 2에 圖示하였다. 處理雰圍氣로서는 不活性 氣體인 Ar가스를 使用하였다.

III. 結果 및 考察

1. 熔融 Ag의 wetting 모양變化

Fig. 3에는 電燒煉瓦 基板上에서 固體 Ag이 溫度增加에 따라 液體狀態로 變化되어 가는 過程을 나타내고 있는 것으로서 특히 熔融點인 960°C에서는 Ag의 經時變化를 뚜렷히 觀察할 수 있었다.

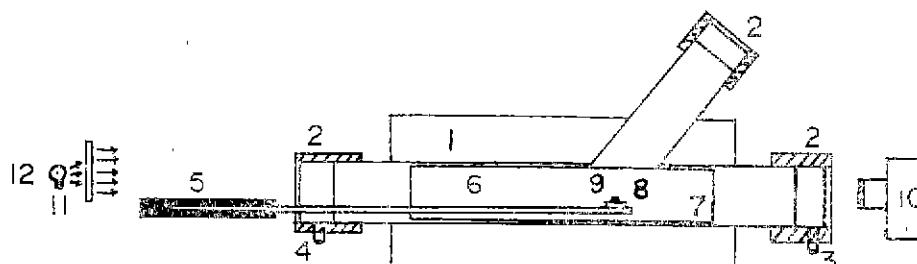


Fig. 2 Schematic cross section of the electric furnace portion of the heating microscope

- | | | |
|--------------------|---------------------|------------------|
| 1. Furnace proper | 2. Cooling chamber | 3. Gas inlet |
| 4. Gas outlet | 5. Specimen carrier | 6. Thermocouple |
| 7. Molybdenum tube | 8. Substrate | 9. Sessile drop |
| 10. Camera | 11. Filter | 12. Light source |

Fig. 4 에는 熔融 Ag 이 Ar 가스 雾圍氣中에서 각各 Sic 紙 100番 및 $1\mu\text{m}$ Al_2O_3 粉末로 表面處理한 Al_2O_3 와 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 電鑄煉瓦 基板上에서 温度 增加에 따

라 變化하는 wetting 모양을 나타낸 것으로써 本稿에
는 960°C에서 1160°C 까지 40°C 間隔으로 摄影된 것
만을 收錄하였다.

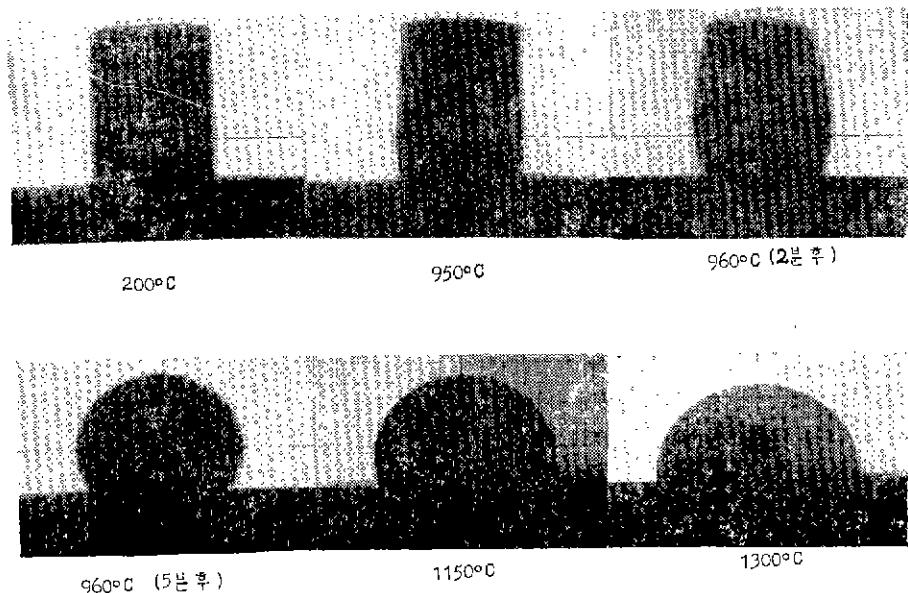


Fig. 3 Photographs of wetting process with increasing temperature

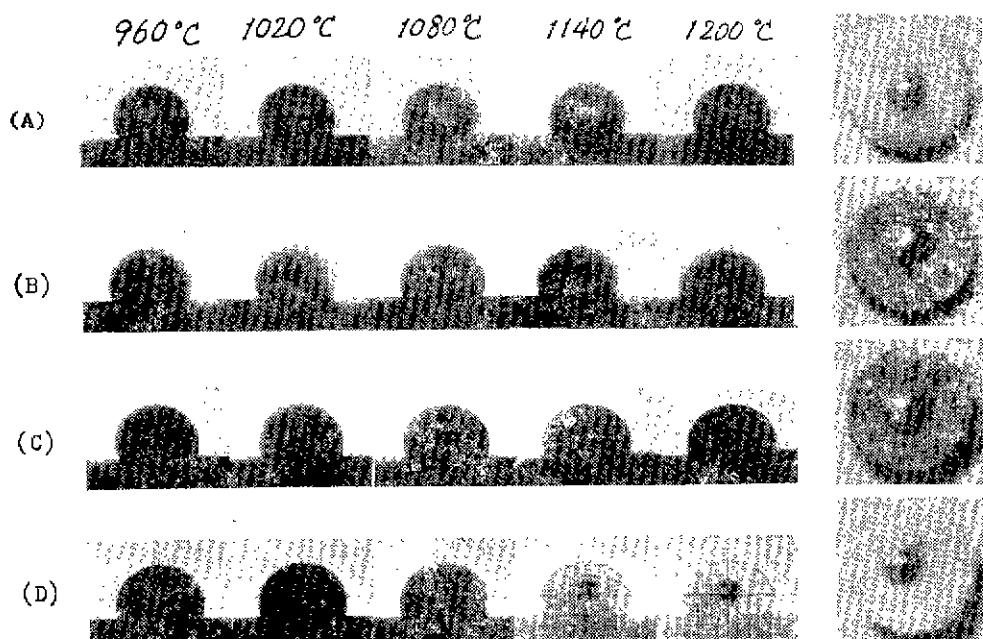


Fig. 4 Evolution of contact Angles as the function of temperature

- | | |
|--|---|
| (A) Al_2O_3 Substrate polished to 100 Cw | (B) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Substrate polished to 100 Cw |
| (C) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Substrate polished to mirror finish | (D) Al_2O_3 Substrate polished to mirror finish |

2. 接觸角의 測定方法

本研究에서 接觸角은 Bashforth 와 Adams 의 表를 利用하여 求하였다는데^{3,6)} 實際 测定한 值을 例를 들어 說明하면 다음과 같다.

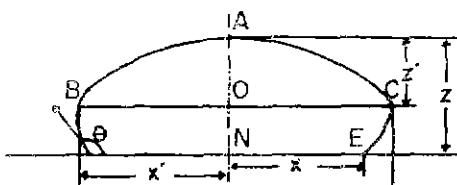


Fig. 5 Sketch of sessile drop of liquid showing elements of measurements

接觸角이 90° 가 넘고 融體 自體무게에 의한 重力의 影響으로 다소 变形된 實際의 sessile drop의 모양을 Fig. 5에 擴大 圖示하였는데 本實驗中 溫度 $\rightarrow 960^\circ$, 基板 $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ 電鑄燒瓦, 霧因氣 $\rightarrow \text{Ar}$ 가스, 維持時間 \rightarrow 30分의 條件에서 熔融 Ag의 X , X' , Z , Z' 의 测定值는 각각 2.247mm, 2.914mm, 2.401mm, 2.185mm 이었다. 이때

a) β (parameter)를 求하려면

$$\frac{X'}{Z'} = \frac{OC}{AO} = 1.09886 (\theta=90^\circ)$$

Table 1. Portion of Bashforth and Adams' Table
Relation Values of β to $(\frac{x'}{z'}) \theta=90^\circ$

β	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
0	1.05942	1.07589	1.09115	1.10542	1.11880
1	1.18592	1.19508	1.20418	1.21294	1.22138

Table 1에 一部 記載된 Bashforth 와 Adams의 表를 利用하여 interpolation에 의해 β 값을 求하면 $\beta=0.55$

b) 曲率半徑 b 를 求하려면

Table 2에서 $\beta=0.55$ 로 interpolation 하면

$$\frac{X'}{b} = 0.92774, \frac{Z'}{b} = 0.84521$$

여기에 X' 와 Z' 값을 代入하여 b 값을 각각 求하고 이를 산술평균하면 $b=2.587\text{mm}$

c) 接觸角 θ 를 求하려면

$$\frac{X}{b} = 0.86857, \frac{Z}{b} = 1.12640$$

Table 3에서 $\beta=0.55$ 로 interpolation 하여 θ 값을 각각 求하고 이를 산술평균하면 $\theta=114.4^\circ$ 이다.

本研究에서 接觸角 θ 는 모두 이와 같은 方法으로

Table 2. Portion of Bashforth and Adams' Table
Giving Values of $\frac{x'}{b}$ and $\frac{z'}{b}$ in Terms of
 β

β	0.5		0.75	
	x'/b	z'/b	x'/b	z'/b
90°	0.93283	0.85491	0.90736	0.80641

Table 3. Portion of Bashforth and Adams' Table
Giving Values of $\frac{x}{b}$ and $\frac{z}{b}$ in Terms of β
and θ

θ	0.5		0.75	
	x/b	z/b	x/b	z/b
110°	0.89109	1.09562	0.87018	1.02151
115°	0.86902	1.14892	0.85067	1.06863

求하였는데, 이는 實際 熔融 Ag의 drop이 重力의 影響으로 完全한 球의 一部 모양을 갖추지 못하는 것을 补正하여, 角度儀를 使用하여 测定하였을 때는 물론이고 Fig. 5에서 x 와 z 만을 测定하여 그比로써 接觸角 θ 를 求하였을 때 생기는 不正確한 测定值를 피하기 위함이었다.

3. 接觸角과 溫度와의 關係

接觸角의 Cosine 값 즉 $\cos \theta$ 는 溫度가 增加함에 따라 直線의으로 增加하는 것을 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 두系에서 共히 알 수 있었다(Fig. 6). 이와 같은 直線의인 關係는 많은 다른 熔融金屬/セラミックス系에서 도 通用될 수 있는 一般的인 法則인 것으로 報告되어

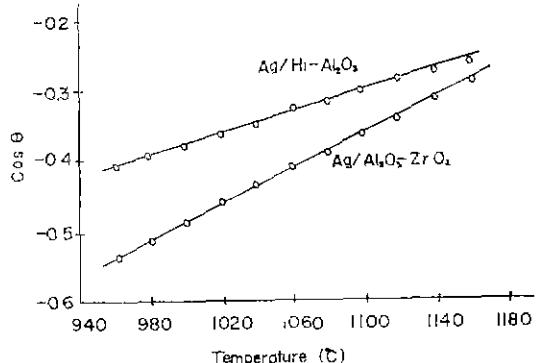


Fig. 6 Change in Cosine of wetting Angle with temperature for $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ system and $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ system

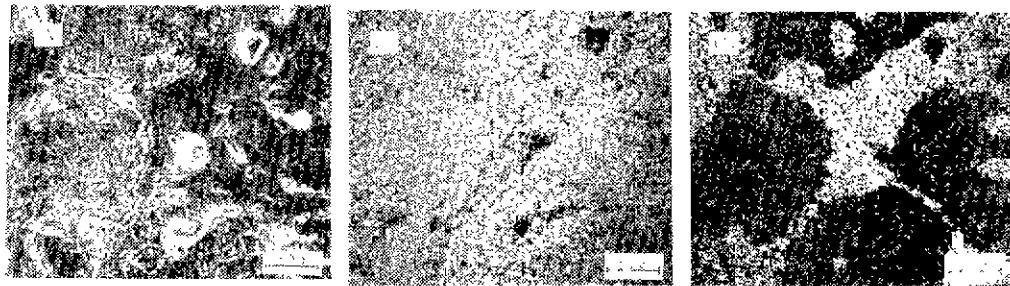


Fig. 7 SEM and EPMA Micrographs of fusion cast Alumina Brick
 (A) Scanning Electron Micrograph (B) EPMA Micrograph(Al)
 (C) EPMA Micrograph(Na)

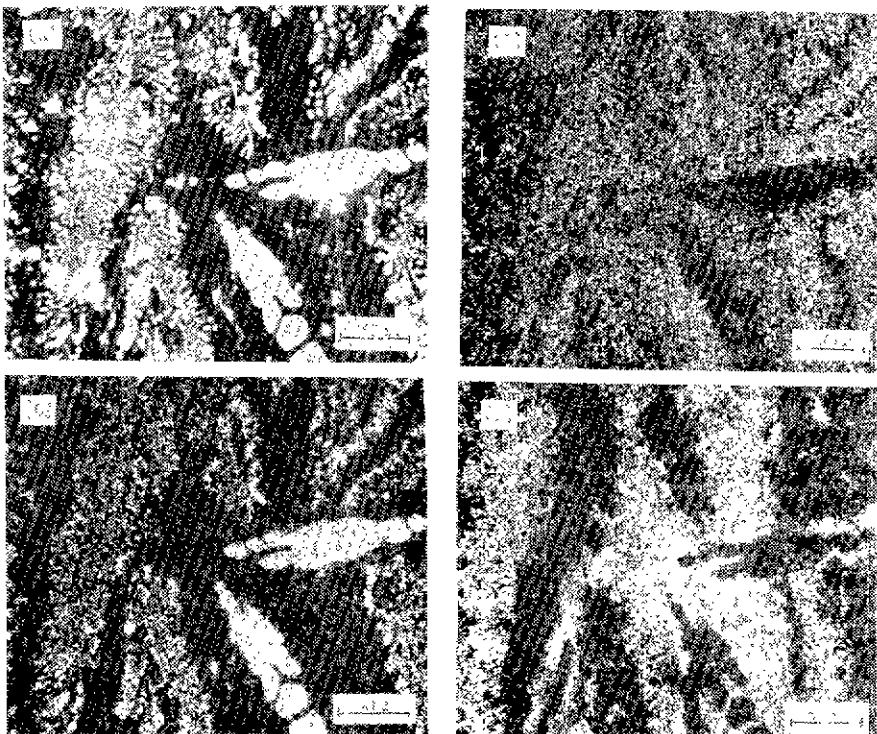


Fig. 8 SEM and EPMA Micrographs of fusion cast Alumina-Zirconia Brick
 (A) Scanning Electron Micrograph (B) EPMA Micrograph(Al)
 (C) EPMA Micrograph(Zr) (D) EPMA Micrograph(Si)

있다.^{5,10,11}

本實驗에 使用된 基板의 化學成分은 Table 4와 같다.

Fig. 7과 Fig. 8는 각각 Al_2O_3 電鑄煉瓦와 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 電鑄煉瓦의 SEM 및 EPMA 寫真으로써 이를 살펴보면 다음과 같다. 즉前者는 熔融後 冷却時 우선적으로析出되어 Primary phase로써 結晶粒部分을 形成하고 있는 corundum 構造의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 matrix部分을 이루

고 있는 $11\text{Al}_2\text{O}_3\cdot1\text{Na}_2\text{O}$ 의 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 되어 있으며, 後者は SiO_2 가 고루 分散되어 있는 Al_2O_3 와 함께 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$ 의 mullite를 構成하고 있으며 ZrO_2 는 一部를 除外하고 거의 單獨으로 存在하고 있음을 알 수 있다.

以上과 같은 微細構造를 갖는 基板을 使用하였을 때 두系에서 接觸角은 모두 90° 보다 크며, Ag의 熔融溫度인 960°C 에서 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系는 接觸角이 114.4° 이고

Table 4. Chemical Composition of Fusion Cast Alumina Brick and Alumina-Zirconia Brick.
(Wt. %)

Materials chemical composition	Fusion Cast Alumina Brick	Fusion Cast Alumina-Zirconia Brick
SiO ₂	1.0	16.0
Al ₂ O ₃	95.0	50.0
Fe ₂ O ₃	tr.	0.05
TiO ₂	tr.	0.05
ZrO ₂	—	33.0
CaO	0.3	—
Na ₂ O	3.5	1.1

Ag/Al₂O₃-ZrO₂ 系는 122.7°로 Ag에 있어서는 熔融溫度 부근에서 Al₂O₃ 電鑄煉瓦가 Al₂O₃-ZrO₂ 電鑄煉瓦보다 wetting이 더 잘 일어나는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 Ag/Al₂O₃-ZrO₂ 系의 直線 기울기가 Ag/Al₂O₃ 系보다 크기 때문에 즉 温度增加에 따라 熔融 Ag의 接觸角이 基板에 wetting되는 速度가 빠르므로 1235°C 부근에서는 두系의 接觸角이 비슷하며, 더 높은 温度에서는 오히려 熔融 Ag의 Al₂O₃-ZrO₂ 電鑄煉瓦에 더 잘 wet될을 諸見할 수 있고 實際로 本 實驗에서도 이를 確認·觀察할 수 있었다. 이와 같은 現狀을 利用하면, 金屬 熔融爐를 設計하거나 그 profile을 選定함에 있어 內張되는 耐火煉瓦의 物理·化學的 特性과 함께 温度要素를 考慮할 수 있으며 部位別 選擇도 可能하다.

그리고 Fig. 6에서 나타낸 温度와 接觸角의 cosine 값과의 關係를 式으로 表示하면,

Ag/Al₂O₃ 系에서는

$$\cos \theta = -1.132 + 0.75 \times 10^{-3} T \quad (2)$$

Ag/Al₂O₃-ZrO₂ 系에서는

$$\cos \theta = -1.706 + 1.215 \times 10^{-3} T \quad (3)$$

4. 表面거칠음의 影響

基板의 表面거칠음에 따른 熔融 Ag의 接觸角變化를 材質別로 Fig. 9에 나타내었다. 이를 살펴보면 두系에서 共히 表面거칠음이 디 큰 基板에서의 接觸角이 더 큰 것으로 나타났다. 이는 Paraffin wax와 Fluor-carbon wax로 表面處理를 하고 물방울을 떨어뜨려 實驗을 한 Dectre와 Johnson의 研究結果¹²⁾와 그 傾向이 一致하며, 또 固體의 表面거칠음은 液體 流動에 對해 一箇의 에너지장벽으로 作用한다고 說明한 Shuttleworth와 Bailey의 理論¹³⁾과도 一致한다.

그리고 表面거칠음因子 R은 Wenjel에 의해 다음과

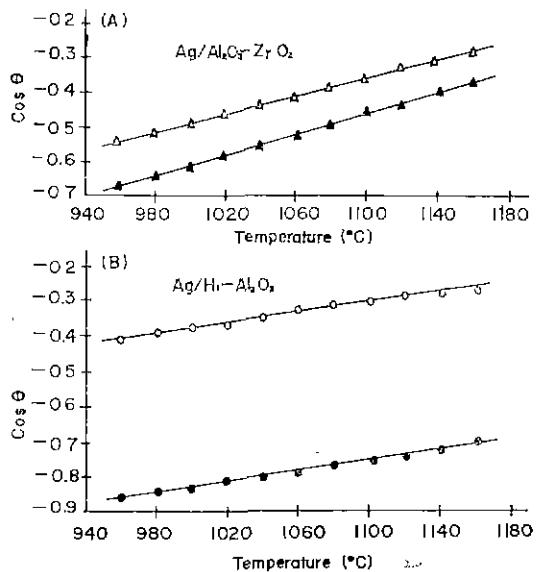


Fig. 9 Influence of surface Roughness on wetting Angle for (A) System, Ag/Al₂O₃-ZrO₂ and (B) system, Ag/Al₂O₃. Open symbols represent substrate polished to mirror finish; closed symbols represent substrate polished to 100 CW

같이 表示되는데

$$R = \frac{\cos \theta'}{\cos \theta} \quad (4)$$

이때 θ' 는 보다 거친 表面에서 测定한 接觸角이다. 本研究에서 表面거칠음因子 R을 求하면, Ag의 熔融溫度에서 Ag/Al₂O₃ 系는 2.08이며 Ag/Al₂O₃-ZrO₂ 系에서는 1.25이다.

즉 Al₂O₃ 電鑄煉瓦를 基板으로 作用하였을 때가 Al₂O₃-ZrO₂ 電鑄煉瓦보다 表面거칠음에 의한 影響이 더 큼을 알 수 있으며, 두系에서 共通으로 温度가 增加하였을 때의 R값이 큰데 이는 低溫보다 高溫에서가 接觸角에 미치는 表面狀態의 影響이 더 큼을 認識시켜 준다.

5. spreading σ] 일어날 때의 階界表面에너지

Fig. 10에는 固體와 液體間의 接觸角(θ)에 따라 $\theta > 90^\circ$: non-wetting, $0^\circ < \theta < 90^\circ$: wetting, $\theta = 0^\circ$: spreading을 나타내주고 있으며, 一般的으로 거의 모든 金屬은 熔融溫度以上에서 계속 温度를 增加시키면 wetting過程을 거쳐 spreading이 일어나는데 이때의 温度를 spreading이 일어날 때의 階界溫度(T_{cs}), 熔融金屬의 表面에너지와 階界表面에너지(γ_{cs})라고 定義한

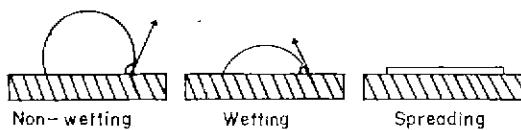


Fig. 10 Illustration of non-wetting, wetting, spreading of liquid on a solid substrate

다¹⁴⁾.

그리고 Flint에 의하면¹⁵⁾ 熔融溫度에서 Ag의 表面에너지는 855ergs/cm²이다. 또 熔融 Ag의 表面에너지 温度係數는 先驗者의 實驗值(Table 5)에 따르면 -0.14이다. 그렇다면 Ag의 表面에너지는

$$\gamma = 990 - 0.14T \quad (5)$$

로 表現될 수 있으며, 따라서 (2), (3)式과 (5)式을 利用하면 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 두계에서의 T_{cs} , γ_{cs} 값을 각각 求할 수 있다.

Table 5. Temperature Coefficients of Surface Energy for Liquid Ag.

Silver		Ref.
$\frac{d\gamma_{LV}}{dT}$ (ergs/cm ² ·°C)		
-0.13		16
-0.14		17
-0.14		14
-0.15		14
-0.14avg		

6. Work of Adhesion

電鑄煉瓦 基板에 wet된 熔融 Ag을 分離시키는데 要求되는 일 즉 work of adhesion W_a 는 Harkins에 의해
 $W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ (6)

로 나타내어지며, (6)式과 前項의 (1)式을 組合하면 이를 다음과 같이 簡單히 表示할 수 있다⁸⁾.

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (7)$$

本研究에 이를 適用하면

$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系에서

$$W_a = (990 - 0.14T) \cdot (-0.132 + 0.75 \times 10^{-3}T) \quad (8)$$

$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 系에서는

$$W_a = (990 - 0.14T) \cdot (-0.706 + 1.215 \times 10^{-3}T) \quad (9)$$

이다. 위 (8), (9)式에서 알 수 있는 바와 같이 W_a 는

溫度增加에 따라 포물선 모양으로 增加하며, Ag의 熔融溫度인 960°C에서 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系의 W_a 값은 503.5 ergs/cm²이고 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 系는 393.6ergs/cm²이다.

IV. 結論

- 熔融 Ag에 의한 Al_2O_3 電鑄煉瓦 및 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 電鑄煉瓦 wetting에 있어서 接觸角의 cosine 값은 系가 平衡狀態에 있을 때 溫度增加에 따라 直線的으로 增加하며 이를 式으로 나타내면 다음과 같다

$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系 :

$$\cos \theta = -1.132 + 0.75 \times 10^{-3}T$$

$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 系 :

$$\cos \theta = -1.706 + 1.215 \times 10^{-3}T$$

2. $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 두 系에서 熔融 Ag의 接觸角은, 1235°C를 境界로 더 낮은 溫度에서는 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 電鑄煉瓦에서, 더 높은 溫度에서는 Al_2O_3 電鑄煉瓦에서 相對的으로 그 값이 더 크다.
3. 두 系에서 모두, 接觸角은 基板表面이 거칠어짐에 따라 增加한다.
4. 두 系에서 work of adhesion은 系가 平衡狀態에 있을 때, 溫度增加에 따라 포물선 모양으로 增加하며, Ag의 熔融溫度에서 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系는 503.5ergs/cm²이고, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 系에서는 393.6ergs/cm²이다.

參考文獻

- 1) 萩輪晋, “金屬と耐火物の反応”, 耐火物, 33, (9), 14-21 (1981)
- 2) 宗官重行, “西山記念技術講座”, 日本鐵鋼協會, 19, 5-197
- 3) F. Bashforth and S. C. Adams, “An attempt to test the theories of capillarity”, Cambridge University Press, (1883)
- 4) 中野昭三郎, 大谷正康, “溶融金屬と金屬酸化物間の付着について”, 日本金屬學會誌, 34, 562 (1970)
- 5) S. K. Rhee, “Wetting of Ceramics by Liquid Metals” J. Amer. Ceram. Soc., 54, (72), 332-34 (1971)
- 6) S. Ellefson and W. Taylor, “Surface Properties of Fused Salts and Glasses; I, II” ibid., 21, 193-213 (1938)
- 7) J. Duga, “Surface Energy of Ceramic Materials” Tech. Dept., DCIC, 69-2 (1969)
- 8) F. L. Hardling and D. R. Rossington, “Wetting of Ceramic Oxides by Molten Metals under Ultrahigh Vacuum”, J. Amer. Ceram. Soc., 53,(2),

- 87-90 (1970)
- 9) 向井祐宏, 坂尾弘, 佐野幸吉, “溶鐵と Al_2O_3 , SiO_2 との間のねれについて”, 日本金屬學會誌, **31**, 923 (1967)
- 10) S. K. Rhee, “Wetting of Ceramics by Liquid Aluminum”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53** (72), 386-89 (1970)
- 11) Charles R. Manning and T. B. Gurganus, “Wetting of Binary Aluminum Alloys in Contact with Be, B_4C and Graphite.” *ibid.*, **52**(32), 115-18 (1969)
- 12) R. H. Dettre and R. E. Johnson Jr; pp 136-44 in Contact Angle, Wettability and Adhesion, Edited by R. F. Gould American Chemical Society Washington, D. C. 1964
- 13) S. J. Hitchcock, N. T. Carroll and M. G. Nicholas, ‘Some effect of Substrate Roughness on Wettability’ *J. Mater. Sci.* **16**, 714-32 (1981)
- 14) S. K. Rhee, “Wetting of TaC by Liquid Cu and Liquid Ag” *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55**(3), 157-59 (1972)
- 15) O. Flint, “Surface Tension of Liquid Metals” *J. Nucl. Mater.*, **16**, 233-48 (1965)
- 16) J. R. Wilson, “Structure of Liquid Metals and Alloys”, *Met. Rev.*, **10**(40), 381-90 (1965)
- 17) S. K. Rhee, “Wetting of AlN and TiC by Liquid Ag and Liquid Cu” *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53**(12), 639-41 (1970)