メニスコグラフ法による水銀と銅のぬれ性の測定*

中江 秀雄**1) 山浦 秀樹**2) 篠原 徹**3)
山本 和弘**4) 大沢 義征**5)

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 4 (1988), pp. 428-433

Measurement of Wetting of Copper by Liquid Mercury Measured with Meniscograph

Hideo Nakae**1), Hideki Yamaura**2), Tooru Shinohara**3),
Kazuhiro Yamamoto**4) and Yoshimasa Oosawa**5)

For measuring the wetting of ceramics by liquid metals with Meniscograph, at first we examined the wetting of copper by liquid mercury at 353~383 K. It has become clear that there are three stages in the wetting process. The first stage is the early wetting and is related to the process of wetting. The second stage is the period of equilibrium for the early wetting in a period of 10~100 s after dipping. The third stage is the wetting accompanied by the chemical reaction between Cu/Hg, where the value of adhesion tension varies with time. The values obtained from many previous studies about the wetting were observed in this stage.

To determine the wetting speed, a model was introduced. In this model, the samples were dipped into Hg at a high speed to avoid the wetting of the samples with Hg during the dipping. The surface tension of Hg, γ_{lv} , acts on the samples at $t=0$, then the wetting starts and proceeds with time exponentially. According to this model, the wetting speed is given by the following equation: $\gamma_{lv} \cos \theta = -(\gamma_{lv} + C) \exp(kt) + C$

C ; equilibrium adhesion tension, k ; constant of wetting speed, t ; time after dipping

(Received December 10, 1987)

Keywords: wetting processes, wettability, meniscograph, contact angle, inter facial phenomena, interface, wetting speed, mercury on copper

I. 緒 言

金属溶湯のぬれに関する研究の多くは静滴法を中心として⁽¹⁾⁽²⁾, はんだ合金については広がり試験法やメニスコグラフ法⁽³⁾⁻⁽⁷⁾が広く用いられてきた。このうちメニスコグラフ法はぬれの経時変化を連続的に、かつ定量的に測定出来るにも拘わらず、その測定の難しさと試験片の形状で測定値が変化するなどの問題点により⁽⁷⁾, その用途が主としてはんだ合金に限定されてきたように思われる⁽⁸⁾。

著者等はこのメニスコグラフ法がぬれの経時変化を連続

的に測定できることに着目し、金属溶湯とセラミックスのぬれの測定に供する事を目的に研究に着手した。その手初めとして

(1) 反応を伴わない系; 純水(液体)-透明石英(固体)

(2) 反応を伴う系; 水銀(液体)-銅(固体)

のぬれの測定を行った。本研究では主として、メニスコグラフ法の妥当性の証明と、ぬれ速度の定量化、ぬれと界面反応の関係などに焦点を絞り、検討を進めた。

実験は2つに大別して行った。まず始めに反応を伴わない系で、かつ表面張力などの物性値が明確な水-透明石英系により本実験装置の妥当性を検討した。次いで反応を伴

**1) 早稲田大学理工学部材料工学科(Department of Material Engineering, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

**2) 早稲田大学大学院生, 現在: 日立金属株式会社(Graduate Student, Waseda University, Tokyo. Present address: Hitachi Metals Ltd., Mooka-Si)

**3) 早稲田大学大学院生, 現在: 日産自動車株式会社(Graduate Student, Waseda University, Tokyo. Present address: Nissan Morter Co., Ltd., Yokohama)

**4) 早稲田大学大学院生(Graduate Student, Waseda University, Tokyo)

**5) 株式会社レスカ(Rhesca Ltd., Tokyo)

* 1986年4月日本金属学会東京大会に発表

いかつ取り扱いが比較的簡単な水銀-銅系を選定し、ぬれと反応の関連に検討を加えた。

II. 実験方法

1. 実験装置

メニスコグラフ法の測定原理は Fig.1 に示す通りである。これより、力の釣り合いの式は次のように表せる。

$$F = P \cdot \gamma_{lv} \cos \theta - f$$

ここで γ_{lv} : 液体の表面張力, P : 試料の周長, f : 試料にかかる浮力, θ : 接触角, F : 試料にかかる力, を示す。そこで一般には試料にかかる力 F を検出することにより付着張力 $\gamma_{lv} \cos \theta$ を求めている。そこでこの力 F を連続的に計測することにより、短時間内のぬれの経時変化を求めることも容易で、本方法がはんだのぬれの評価に用いられる原因にもなっている。

本実験に用いたメニスコグラフの装置は、先に広瀬らが用いた装置⁽⁹⁾とほぼ同一の物で、その概要を Fig.2 に示す。装置は力 F の検出部と、試料を含む検出部全体を上下に移動させる駆動部、これら全体の制御部および溶融金

Fig.1 Schematic representation of the principle of Meniscograph.

Fig.2 Schematic of the detective part for the apparatus.

属を保持する電気炉部、およびデータを AD 変換してマイコンに送付、記録する記録部より構成されている。

測定に際しては試料を取り付けた後に、機械的に大まかなゼロバランスを取り、次いで電氣的に厳密に調整し、大気中で力 F が正確にゼロになるように調整する。その後、試料を含む検出部全体を下方にパルスモータにより移動させて溶融金属の液面を電氣的に検知し、これを“0”として記憶させ、試料を上方に移動させる。次に所定の浸せき深さ 5 mm まで 30 mm/s の速度で試料を溶湯に浸せきし、この際試料が液面に到達した時点を経験時間“0”として、 $\gamma_{lv} \cos \theta$ の測定を開始する。力 F の検出は、試料に液体がぬれることにより、試料の位置が変化し始める変動を差動トランスで検出し、この信号を駆動コイルにフィードバックし電流を流し、試料の位置を浸せき深さ 5 mm 一定に保つ。この際、駆動コイルに流れた電流から $\gamma_{lv} \cos \theta$ を算出する。測定に際しては、この電流量の変化を 12 bit の AD コンバータによりデジタル信号に変換して、0.02 s 毎にフロッピーディスクに記録させた。この記録をマイコンで処理し、プロッターで作図させ実験結果とした。

純水によるぬれの実験では電氣的には液面が検知出来ないため、目視によりこれを決定した。またこの場合には He-Ne ガスレーザを用い、Fig.3 に示すような方法で接触角 θ の測定を行い、純水の表面張力の算出を試みた。

Fig.3 Apparatus for measurement of wetting angles with laser.

2. 実験試料

実験 1 では液体にはイオン交換純水を用い、固体試料には長さ 50 mm の透明石英を $7 \times 1, 6 \times 2, 5 \times 3$ mm に、周長が一定になるように加工して測定に供した。測定は室温で、フルスケール ± 0.5 g の条件で行った。この際、透明石英はアセトン中で超音波洗浄し、更に濃硫酸と濃硝酸の混酸により洗浄の後、イオン交換純水で洗浄・乾燥の上、測定に供した。

実験 2 では水銀は 3 回蒸留を行った純物質を使用した。使用に際しては直径 50 mm のビーカーに約 100 cm^3 の水銀を入れ、これをマントルヒータ中で $353 \sim 383 \text{ K}$ に加熱して、測定に供した。銅は市販の無酸素銅 (JIS C1020) を、長さ 50 mm で $2 \times 3 \sim 5 \times 4$ mm の断面形状に加工後、# 1500 のエメリー紙で仕上げ、 $133.3 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ (10^{-6} Torr) の真空

下で 973 K-3.6 ks の焼鈍を行った。この試料を測定の開
始直前に 10% HCl-10% H₂SO₄ 水溶液で酸洗、乾燥して
実験に用いた。測定は大気中で行い、銅試料の予熱は行っ
ていない。また、この際のスケールは ± 2.0 g である。

Ⅲ. 実験結果および考察

1. 純水と透明石英のぬれ

実験結果の一例をぬれ形態のモデル図と共に Fig.4 に
示す。これよりぬれは試料が純水に浸せきされた後、ほん
の数秒で平衡に到達していること、図中の f が浮力に相当
し、 g は $g = F + f$ に相当することが分かる。図中で時間
数秒以内の曲線の揺れは、試料と試料保持治具の固有振動
による影響をセンサーが拾ったもので、ぬれには関係は無
い測定系の乱れである。

またこれら実験におけるメニスカスの形状を Fig.5 に
示す。これより透明石英の中央部で液面が盛り上がって
いる様子が良く理解できる。

これら実験結果を取りまとめて Table 1 に示す。ここ
で接触角 θ はレーザにより求めた値である。また表面張
力 γ_{lv} は次式により算出した。

$$\gamma_{lv} \cos \theta = F / P$$

$$P \cos \theta = L(\cos \theta_{1c} + \cos \theta_{1e}) + W(\cos \theta_{2c} + \cos \theta_{2e})$$

Fig.4 Schematic of the wetting process and the wetting curve of transparent quartz to pure water.

Fig.5 Photographs of meniscus of water.

これらの γ_{lv} は 71~76 mN/m の範囲にあり、288 K での
純水の $\gamma_{lv} = 73.48$ mN/m とされており⁽¹⁰⁾、両者は比較
的に良い一致を見ている。

この測定の誤差の要因としては、浸せき深さ、試料の取
り付け角度、ゼロ点の設定、 θ の読み取りなどが考えられ
る。 θ が小さい場合には試料の取り付け角度の表面張力に
対する影響は無視できるが、その他の要因は考慮する必要
がある。例えば周囲長さが 16 mm の試料でゼロ点の設定
を 1 mg 違えると、 $\theta = 5^\circ$ の場合、 γ_{lv} には 0.61 mN/m
の誤差が生じる。そこでこれらを総合して、今回の測定で
は ± 2 mN/m 程度の誤差は避けられないものと考えた。
この点を考慮すれば、この測定結果は十分に良好な値と判
断できる。

次に、無限平板と無限に広い液面のぬれのモデル図を
Fig.6 に示す。この場合にはぬれ液面の上端は直線状にな
る筈である。しかし、Fig.5 のように実際の形状は上に凸
の曲線を示している。これは有限の平板を試料として用い
ているため、角部の液体を支えるべき固体が存在しないこ
とによる現象で、ぬれの悪い試料の場合には界面の形状は
下に凸になる。すなわち、(表面自由エネルギー)+(重力
エネルギー) = min. の原理から、角部では表面積が大き
くなった分だけ重力エネルギーが小さくなるように液面の
形状が決定されていると考える。

このモデルを Fig.5 の写真で得られた純水のメニスカ

Table 1 Surface tension of pure water γ_{lv} calculated from F and θ .

Sample $L \times W$	Size(mm)		θ (deg)				F (g)		γ_{lv} (mN/m)	
	L	W	θ_{1c}	θ_{1e}	θ_{2c}	θ_{2e}	F_1	F_2	γ_{lv1}	γ_{lv2}
7×1	7.03	0.97	8.2	7.4	6.2	7.8	0.119	0.119	73.6	73.6
6×2	6.14	2.12	6.8	12.3	5.8	14.0	0.127	0.125	76.5	75.3
5×3	4.89	3.03	4.2	5.8	4.8	12.2	0.114	0.113	71.1	74.2

L : length, W : width, $\theta_{1,2}$: No. of measurement, c : center, e : edge.

Fig.6 Model for wetting of infinite plate by liquid.

スに摘要し、 1×7 mm の試料の場合の試料により持ち上げられている部分の体積を区分求積法で近似計算したところ、 115 mm^3 という値が得られた。これは Table 1 の 0.119 g と良い一致をみており、この面から本実験の正確さの裏付けが得られたものと考えている。

2. 水銀と銅のぬれ

5×4 mm の試料を用いて水銀と銅のぬれを調べた結果の一例を $0 \sim 500 \text{ s}$ の範囲で $\gamma_{lv} \cos \theta$ でまとめて Fig.7 に示す。ここで選定した温度は水銀・銅系の状態図から、この系の固相線温度 (369 K) を挟んで上下に設定した。これより 381 K の測定では極めて短い時間で $\gamma_{lv} \cos \theta$ は最大値を示し、その後減少を続けていることが分かる。これは固体試料の銅が水銀中に溶解したことを表している。その様子は実験終了後に、試料を水銀から取り出すことにより銅試料の外観観察により容易に理解できた。この現象より、メニスコグラフ法では固体試料に比べて液体試料の量が著しく多くなるので、このような条件の場合には試料の断面形状が時間とともに変化してしまい、ぬれの測定には適さないことが判明した。例えば、同様の測定を静滴法で行った場合には、水銀の液滴は短時間で銅飽和となり、両者のぬれの測定は可能である。しかし、極めて短時間で達成されるぬれの平衡があれば、この場合にはぬれの平衡が成立した後に銅の水銀への溶解が開始されると考えられ

Fig.7 Wetting curves of Cu by liquid Hg in long time.

Fig.8 Wetting curves of Cu by Hg in short time.

(Fig.8, 詳細は後述)、本法によっても両者のぬれは測定できているものと考ええる。また、Fig.8 と Fig.4 を見ると、試料の液体中への浸せき深さが 5 mm で、浸せき速度が 30 mm/s であることより、力 F の最小値は 0.2 s 程度であるべきであろう。しかし実際には 1.0 s 付近で最小値を示していることより、測定系の時定数は 0.5 s 程度といえる。

一方、 355 K での測定結果は、試料の水銀中への浸せきとともに極めて短時間で $\gamma_{lv} \cos \theta$ が急増し、その後は 500 s に至るまで漸増し続けていることが分かる。この試料を測定終了後に X 線回折に供したところ、CuHg の強いピークが認められ、更に $\text{Cu}_{15}\text{Hg}_{11}$ の弱いピークも認められた。この様な事実より、 355 K での $\gamma_{lv} \cos \theta$ の漸増は Cu/Hg 界面における金属間化合物層の生成によるものであろうと推定された。

以上の結果は水銀と銅のぬれにおいて、Cu/Hg のぬれの平衡が達成された後に Cu/Hg 界面で金属間化合物が生成し続けるであろうことを推定させた。そこで時間軸を対数としてこれらのデータを取りまとめると Fig.9, 10 の結果が得られた。Fig.9 は 355 K での測定結果であり、Fig.10 は 373 K での測定結果を取りまとめたものである。これより、水銀・銅系の $\gamma_{lv} \cos \theta$ の変化には 3 つの過程が存在することが分かる。すなわち、第 1 過程は固・液が接触した直後から付着張力 $\gamma_{lv} \cos \theta$ が一定の値に達するまでの領域で、これを初期ぬれの過程と定義する。第 2 過

Fig.9 Wetting curve of Cu by Hg at 355 K on a logarithmic scale of time.

Fig.10 Wetting curves of Cu by Hg at 373 K on a logarithmic scale of time.

程は $\gamma_{lv} \cos \theta$ が一定で平衡状態を保つ領域、第3過程は固・液界面の反応が開始し、見掛け上 $\gamma_{lv} \cos \theta$ が増大する領域である。ここで第2過程での $\gamma_{lv} \cos \theta$ が初期ぬれの平衡値を表すものと考えている。例えば先の純水-透明石英のぬれはこれに相当するもので、同様の現象は静滴法による Al-MgO のぬれの測定でも認められている⁽¹¹⁾。

Fig.10 を良く見ると、第2過程の 10~100 s の間で $\gamma_{lv} \cos \theta$ が減少傾向にあることが分かる。この場合には測定温度が固相線温度よりも 4 K 上であり、銅が僅かに水銀中に溶解し見掛け上 $\gamma_{lv} \cos \theta$ の減少となって観測されたものと考えられる。従ってこれよりも温度の低い Fig.9 の方が $\gamma_{lv} \cos \theta$ の時間による増加が大きく観測された、と考える。これらを総合すると、第3過程のぬれは反応による見掛け上のぬれと定義できよう。またこれらのぬれは時間と共に変化するため、反応生成物が更に拡張し、反応生成物と Hg の平衡が達成されない限りは一定の値は取りえないと言える。

すると第2過程から第3過程への移行は何を表すかについては次のように考える。沖らによると⁽¹²⁾、SiC-Al のぬれ面積の増大をぬれの核生成速度で説明している。これは正に第3過程のぬれに相当するもので、Cu/Hg 界面における反応の核生成と成長が第2過程から第3過程への移行を支配していると考えられる。これは先に記述した固・液界面での CuHg, Cu₁₅Hg₁₁ の生成からも説明できよう。

3. 水銀と銅のぬれ速度について

Fig.8, 10 に示したようなぬれ曲線から、第1過程におけるぬれの速度を定量的に表現する手法を次のように考えた。Fig.9 のぬれ曲線は、前述のように極小値以降がぬれの進行に対応している。そこでこの測定では得られていない時間 $t = 0$ における付着張力 $\gamma_{lv} \cos \theta$ について、次のように考えた。すなわち、 $t = 0$ では固体は完全に所定の深さだけ液体中に浸せきしており、この時点では全くぬれていないとする。この場合には Fig.11 に示すような状態に相当する。すると、 $\gamma_{lv} \cos \theta = -\gamma_{lv}$ となる。そこで実際の計算には 355 K の γ_{lv} に 456 mN/m の値を用いた⁽¹³⁾。

Fig.11 Model for meniscus of Hg and Cu specimen at $t = 0$.

また、初期ぬれの開始から完了までは指数関数的に変化すると仮定する。そこで $t = 0$ からぬれが開始し $t = \infty$ で $\gamma_{lv} \cos \theta$ は平衡値に到達するとすると

$$\gamma_{lv} \cos \theta = P \exp(kt) + C$$

$$P: -(\gamma_{lv} + C)$$

$$C: \text{平衡付着張力, } \gamma_{lv} \cos \theta$$

$$k: \text{ぬれ速度定数, s}^{-1}$$

$$t: \text{時間, s}$$

のように表せる。そこで実測値 ($t, \gamma_{lv} \cos \theta$) を代入し k の値を求めることが出来る。これを回帰計算により求めた結果の一例を Fig.12 に示す。この結果 $t \geq 5$ s の範囲においては実測値と計算値の差は 1 mN/m 以下に収まることが判明した。

これらの結果を 355 K について試料形状との関係で取りまとめ Fig.13 に示す。図より試料形状によりぬれ速度が異なること、また平衡付着張力も異なることが分かる。後者に付いては従来より良く知られており、本測定法の欠点として挙げられている。これは先に純水-透明石英系の項で述べたように角部の影響であり、理論的には Fig.6 に示したような試料を用いなくては真の平衡値は得られない。この点に関して適当な補正式を求めて種々模索を加えたが、適当なものが得られず、今回はこの点には触れないこととした。

Fig.12 Calculation of wetting speed based on the wetting curve.

Fig.13 Influence of specimen shape on the wetting speed at 355 K.

なお、Fig.13のそれぞれの回帰式は図中の上から順に次の通りである。

4.3×2.8 mm : $C = 190$, $k = -0.739$

4.9×1.7 mm : $C = 150$, $k = -0.663$

3.1×2.7 mm : $C = 117$, $k = -0.687$

3.1×1.7 mm : $C = 70$, $k = -0.743$

これより k で評価する限り 3.1×1.7 mm の試料のぬれ速度が最大で、4.9×1.7 mm の試料のぬれ速度が最小であることが分かる。

この様な手法によりぬれ速度を定量的に表すことが可能、という結果が得られた。しかし、ぬれ速度と試料形状の間には明瞭な関係は得られていない。また、これら一連の実験のうち丸棒試料を用いた場合に最もぬれ速度が大きく、この場合には Fig.12 のような最小値は殆ど得られ無ことを認めた。これらの実験結果から、ぬれ速度にも角部が影響しているであろうことは推定されたが、試料角部の加工精度の問題も残されており、明確には結論を下すに至らなかった。

IV. 結 言

メニスコグラフ法によるぬれの実験を行い、次の事項が

明らかにされた。

(1) メニスコグラフ法により精度良くぬれが測定できることを純水 - 透明石英系で確認した。

(2) メニスコグラフ法では試料の溶解を伴う系の測定は不適当である。

(3) Hg-Cu 系の測定よりぬれには 3 つの過程があり、第 1 過程には初期ぬれ、第 2 過程は初期ぬれの平衡、第 3 過程は反応を伴うぬれの進行、に対応する。

(4) 初期ぬれを速度を指数関数で表示でき、ぬれ速度の定量化が可能である。

(5) 従来のぬれの測定は主として第 3 過程を中心に測定されており、本来は第 2 過程をもってぬれとすべきと考える。

終わりに、本研究は早稲田大学の特定課題研究助成により為されたもので、ここに謝意を表します。

文 献

- (1) 泰松 齊, 荻野和己, 中谷文忠: 日本金属学会誌, 50(1986), 176.
- (2) W.Kohler: *Aluminium*, 51(1975), 443.
- (3) Method 2022, Meniscograph Solderability: MIL-STD-883 C, (1983) 8, 25.
- (4) J.A.ten Duis and E.van der Meuler: *Philips Tech. Rev.*, 28(1967)12, 362.
- (5) I.Okamoto, A.Ohmori and Y.Fukada: *Trans. of JWRI*, 9(1980), 19.
- (6) 佐々木信博: 溶接技術, (1980)No.5, 51.
- (7) R.S.Burdry and R.M.Brick: *Metall. Trans.*, 2(1971), 103.
- (8) 高橋栄吉, 長沢久男: 溶接学会誌, 47(1978), 507.
- (9) 広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎: 鉄と鋼, 68(1982), 658.
- (10) 理科年表, 東京天文台編, 丸善, (1986).
- (11) 中江秀雄, 吉見直人: 日本金属学会講演概要, (1987・4月), 464.
- (12) 沖 猛雄, 長 隆郎, 日比野 淳: 日本金属学会誌, 49(1985), 1131.
- (13) J.F.Elliott and M.Gleiser: *Thermochemistry for Steelmaking*, Vol.1, Addison and Wesley, (1960).