界面インピーダンス法による水銀に対する 金属の濡れ性評価†

横田 仁志 興戸 正純 沖 猛雄

名古屋大学工学部材料機能工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 12 (1993), pp. 1445-1450

Estimation of Wettability between Metals and Hg by Interfacial Impedance Method

Hitoshi Yokota, Masazumi Okido and Takeo Oki

Department of Materials Science & Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya

The interfacial impedance method is widely applied for the analysis of interfacial electrochemical phenomena. In this paper, the wettability of some metals to mercury was measured by means of the interfacial impedance method. The variations of impedance response for metal/mercury/metal with time were measured after dipping a pair of metal electrodes into the liquid mercury. Pb, Zn, Cu, Ni and Fe wet to mercury in the order of their wettability magnitude. The equivalent circuit at the interface between mercury and metals is considered to be a parallel circuit of resistance, R_t , and capacitance, C_{dl} , from the measurement of frequency response. The improvement of wettability with time leads to the increase of C_{dl} and the decrease of R_t . The impedance parameter is affected by the surface roughness of the metals. The interfacial wettability can be evaluated by means of the interfacial impedance method which has a small observation error in comparison with the measurement of sessile drop.

(Received July 1, 1993)

Keywords: impedance, wettability, interfacial impedance method, mercury, sessile drop, interfacial double layer capacitance

I. 緒 言

濡れ性の評価法は種々考案されている。固体/液体界面の接触角を測定する方法もその一つであり、静滴法⁽¹⁾、傾斜板法、垂直板法、粉末法等⁽²⁾がある。いずれも断面形状等を測定し、計算によって接触角を求める方法である。また、ろう付性も濡れ性と関連があるとされ、広がり試験法、浸透試験法、浸漬試験法が考案実施されている⁽³⁾。これらは濡れ性を面積や長さに関連付けて測定する方法である。

一方界面インピーダンス法は界面反応機構解明へのアプローチの重要な手段の一つとして広く応用されている。一般に電気化学系の界面では接触する二相内部の共通する金属イオンの内部ポテンシャル差により界面には電気二重層が形成される。インピーダンス測定によりこの二重層容量を見積もることが可能なが知られている。同様の観点から異種金属間界面でも電子の内部ポテンシャル差よりこれと同様の容量が存在すると思われる。金属/金属間の濡れ性がこの容量と何らかの関係があると思われるため、水銀と他の固体金属間の界面インピーダンス測定を行い界面インピーダンス法による濡れ性評価の基礎研究を行った。

II. 実験装置および方法

1. 実験装置

実験用セルには Fig. 1(a), (b) に示す2種類のものを用い

Fig. 1 Experimental cell (a) standard, (b) for gas blowing.

† 1989年5月日本軽金属学会において発表

た。(a)は水銀静止測定用であり(b)は水銀脱ガス測定用である。(a)のセルは5 mm 厚の塩化ビニール板を直方体状に接着して作成した。直径10 mmの孔のあいた相向かい合う二面(面間距離40 mm)に試料金属板をエポキシ系接着剤で貼付け、セルの中に水銀を入れ試料金属/水銀/試料金属からなる系を作成した。(b)は試料金属板を塩化ビニール製のホルダーに固定しホルダーごとビーカーの中に入れ、そこへ水銀を満たすようにした。また、ガラス管を通してアルゴンガスを吹込み、液体水銀内の溶存ガスを除いた。それぞれ、二枚の試料金属板にはリード線を接続して、試料金属/水銀/試料金属からなる系のインピーダンス応答を測定した。

供試材には純度99.9 mass%の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、鉛の1 mm 厚の圧延材を用いた。アマルガムの形成の難易性は、亜鉛、鉛、銅、ニッケル、鉄の順で、鉄は実用上合金形成が無いとされている⁽⁴⁾。この反応性の違いは濡れ性と関連があり濡れ性の違いを比較するためにこれらの金属を選んだ。試料金属板は12.5 mm×25 mmの大きさとした。試料金属表面をアセトン洗浄しただけのものとバフ研磨後アセトン洗浄したものを用いた。なお、リード線との接続はクリップを用い接触抵抗が $10^{-7} \Omega \text{m}^2$ 以下になるように心掛けた。

水銀は空気酸化による連続洗浄装置と洗浄塔によって精製したもの、あるいは精製後アルゴンガスによる脱気を行ったものを用いた。

2. 測定方法

界面インピーダンス応答測定回路をFig. 2に示す。測定には周波数応答解析装置(FRA: Frequency Response Analyzer; エヌエフ回路設計ブロック製 S-5720)を用いた。

交流信号を試料金属対と 1Ω の標準抵抗を直列接続した間に加えた。標準抵抗の両端の電圧、試料間の電圧と交流信号周波数よりインピーダンスの周波数分散がFRA内で求められる。インピーダンス $Z(=R+jX)$ は複素平面($R, -X$)上にプロットし解析した。ここで、 $j=(-1)^{1/2}$ である。重畳する交流信号振幅は1 V、交流信号周波数範囲は2 MHzから10 Hz、測定点はディケード当り10点とした。1スウィープの測定に約180 sを要した。インピーダンスは連続測定とし、水銀が各金属と接触した後のインピーダンスの経時変化を測定した。また、インピーダンスの時間変化の著しいものは単一周波数で測定を行った。

3. 接触角測定

界面インピーダンス法による濡れ性の評価を他の定量的濡れ

Fig. 2 Experimental apparatus for impedance measurement.

性評価と比較するため、静滴法による接触角の経時変化を測定した。試料金属を水平に置いて上部から注射器で水銀約 1 cm^3 を滴下し側面より水銀形状を写真撮影した。鉄、ニッケルでは約21.6 ks、銅では約10.8 ks、亜鉛、鉛では約3.6 ksにわたって接触角が一定になるまで形状変化を観察した。

雰囲気はアルゴン雰囲気とした。試料金属はインピーダンス測定と同様の材料を用いた。実験は室温で行った。

III. 実験結果および考察

1. Fe, Zn 試料のインピーダンス特性

Fig. 3(a)-(f)に水銀と濡れ性の悪い鉄と濡れ性の良い亜鉛のインピーダンス軌跡の例を示す。各測定点における周波数を図中に示した。

鉄、亜鉛どちらの場合でも10 kHz以上という高周波域の軌跡が現れた。水溶液系でのインピーダンス測定の場合では10 kHz以下の周波数域で軌跡が描かれる場合が多い。

本実験のように被測定系のインピーダンスのオーダーが小さい場合、測定に使用するリード線の影響を無視することはできない。したがって、水銀を含まないリード線と試料極のみのインピーダンス応答を測定することにより補正を行った。

すなわち、(a), (d)がそれぞれ鉄、亜鉛に対するすべての測定系の応答であり、(b), (e)は水銀を含まないリード線と試料極のみの補正部分の応答である。(a)から(b)を減算したものを(c)に、(d)から(e)を減算したものを(f)に示す。したがって、(c)または(f)は試料金属/水銀界面部分と水銀部分からなる系の応答になるものと考えられる。

(b)の鉄と(e)の亜鉛で軌跡の形状に大きな差はない。いず

Fig. 3 Typical impedance plots, (a) overall impedance for Fe/Hg, (b) impedance for Fe without Hg, (c) compensated by (a)-(b), (d) overall impedance for Zn/Hg, (e) impedance for Zn without Hg, (f) compensated by (d)-(e), (g) schematic of overall impedance, (h) schematic of impedance without Hg.

れも複素平面上で第四象限に軌跡が得られた。補正する前の (a) の鉄では第一象限の軌跡が、(d) の亜鉛は第四象限の軌跡が観察されるが、それぞれ (b) または (e) を減算することにより (c), (f) のような容量性の軌跡となった。

(c) の鉄の場合、原点を通過して中心が実軸上にある半円軌跡を呈した。(f) の亜鉛では鉄と比較して全測定系のインピーダンスと補正すべきインピーダンスの値の差が小さかった。また、実数軸付近の低周波数域の軌跡形状が半円からずれて歪んでいた。形状が歪む理由は測定中に界面で何らかの反応が生じて等価回路が変化するためではないかと思われる。

(a)-(f) で測定されたインピーダンスについて、測定値を模式的に示すと Fig. 3(g), (h) のようになる。(g) は (a), (d) に、(h) は (b), (e) に相当する。(g) は全測定系のインピーダンスであり、周波数応答解析装置とセルとを結ぶリード線、試料金属、水銀とそれぞれの界面をすべて含む応答であると考えられる。

(c), (f) のインピーダンス軌跡が一つの容量性の半円を呈することから界面の等価回路は容量成分と抵抗成分の並列回路であると考えられる。容量成分を C_{dl} 、抵抗成分を R_f とおくとインピーダンスの複素表示 ($R - jX$) は、次式の円の式で表される。

$$(R - R_f/2)^2 + X^2 = (R_f/2)^2 \quad (1)$$

半円頂点角周波数 ω_0 と半円直径 R_f から C_{dl} が次式により求められる。

$$C_{dl} = 1/(\omega_0 R_f) \quad (2)$$

ただし、 $\omega_0 = 2\pi f_0$ (f_0 : 半円頂点周波数, 単位 s^{-1}) である。Fig. 3 より各インピーダンスパラメータを求めると亜鉛では $R_f = 1.1 \times 10^{-5} \Omega m^2$, $C_{dl} = 7.2 \times 10^{-2} F m^{-2}$, 鉄では $R_f = 1.7 \times$

$10^{-3} \Omega m^2$, $C_{dl} = 7.9 \times 10^{-2} F m^{-2}$ となった。濡れやすい亜鉛では R_f は小さく C_{dl} は大きくなった。ここで C_{dl} は水銀/金属間の二重層容量に相当し、 R_f は電荷移動の界面抵抗に相当するものと考えられる。また、測定された Fig. 3(c), (f) には水銀の抵抗も含まれているが、その値は無視できるほど小さいと推察される。このような結果から、固体金属と液体金属の界面での濡れ性を界面インピーダンス法により測定評価するとき、インピーダンスパラメータである C_{dl} あるいは R_f の値を求めることが重要と思われる。

鉄、亜鉛以外の金属の場合でも同様の高周波領域の半円もしくは半円の一部の軌跡が得られた。インピーダンスプロットの時間変化については傾向は二種類であった。すなわち、半円の軌跡の半径が時間とともにほとんど変化しない場合と半径の大きさが変化する場合である。変化の程度は金属により異なり、同種金属でも実験時の界面の違いにより応答が異なっていた。

2. 各種金属のインピーダンス応答

頂点角周波数 ω_0 の逆数は時定数と言われ τ_0 (単位は s) で表される。この値は界面の緩和現象を反映しているものと考えられる。金属と水銀との界面における濡れ現象の場合に頂点周波数は 10 kHz 以上であることから、その界面緩和はかなり速いものと思われる。

時間変化の著しいインピーダンスを測定するために単一周波数 (100 kHz) で測定を行った場合の各インピーダンスパラメータの計算は以下の式を用いた。

軌跡の式が式 (1) で表される場合、半円上の一点の座標を ($R_1(\omega_1)$, $-X_1(\omega_1)$) とすると、等価回路の容量成分 C_{dl} と抵抗成分 R_f はそれぞれ次式のように書き表される。

Fig. 4 Variation of C_{dl} at Fe/Hg interface (a), Ni/Hg interface (b), Cu/Hg interface (c), Zn/Hg interface (d) and Pb/Hg interface (e) with time using Hg without degassing and the polished specimen.

Fig. 5 Variation of R_t at Fe/Hg interface (a), Ni/Hg interface (b), Cu/Hg interface (c), Zn/Hg interface (d) and Pb/Hg interface (e) with time using Hg without degassing and the polished specimen.

$$C_{dl} = -X_1(\omega_1)/\omega_1 \cdot [\{R_1(\omega_1)\}^2 + \{X_1(\omega_1)\}^2] \quad (3)$$

$$R_t = [\{R_1(\omega_1)\}^2 + \{X_1(\omega_1)\}^2]/R_1(\omega_1) \quad (4)$$

これらの式を用いて各金属と水銀界面のインピーダンスパラメータの経時変化を測定した。

脱気を施していない水銀を用い、試料表面の機械的研磨を行った場合の容量成分 C_{dl} の経時変化を Fig. 4 に、抵抗成分 R_t の経時変化を Fig. 5 に示す。各グラフ中のいくつかのラインは数回の実験による違いであり、それらには大きなバラツキが見られた。

Fig. 4, Fig. 5 において亜鉛の場合は時間によりそれぞれ大きく変化するが、その他の金属の場合は経時変化はほとんど無い。また R_t の平均は鉄、ニッケルと比較して亜鉛、鉛は小さい値であり逆に C_{dl} の平均は後者が大きい値をとっている。また経時変化は C_{dl} が増加傾向であり R_t は減少傾向であった。測定終了後各金属表面を観察したところ、亜鉛では水銀と合金化し亜鉛中に深く入り込んでいた。鉛では表面全体に水銀が付着していた。銅では少量の水銀が表面に付着していた。鉄、ニッケルでは水銀が付着はなかった。

数回の測定を繰り返した各測定において C_{dl} , R_t の値は広い範囲にバラツキを持つ。これは前処理を同様にすると心がかけたが、金属表面状態や酸化皮膜の生成など必ずしも同様な表面性状になっていないことによると考えられる。更に、水銀中の不純物やガスの影響もあるものと思われる。そこで、次に表面研磨の効果と水銀の脱気の効果について検討を行った。

3. 表面研磨と脱気の効果

アルゴンガスのバブリングにより脱気した水銀を用い、試料表面の機械的研磨を行った場合の容量成分 C_{dl} の経時変化を

Fig. 6 に示す。

脱気した水銀を用いると脱気しない場合と比較して容量成分の値は増加した。これは水銀中の溶存酸素がアルゴンガスのバブリングにより除去され、鉄や亜鉛の酸化が抑制されたり、試料表面の吸着酸素等が減少したためと考えられる。

また、脱気していない水銀を用い表面の機械的研磨を施していない場合の容量成分 C_{dl} の経時変化を Fig. 7 に示す。表面を研磨した Fig. 4 の C_{dl} と比較すると、研磨していない Fig. 7 の C_{dl} は小さくなった。一般に濡れ性は試料表面の平滑性に影響される。接触角に対する粗度の影響が無視されるためには面の傾きが1度以内、凹凸の深さ $10^{-1} \mu\text{m}$ (この平滑度は工業的研磨の限界に近い) であれば良いとされている⁽²⁾。研磨を行うと表面の酸化膜などが取り除かれ水銀が接触しやすくなるため、容量成分の値が大きくなると考えられる。容量は Fm^{-2} の次元を有するため、水銀との有効な接触面積の増加は C_{dl} を増加させる。あるいは次のようにも考えられる。すなわち、容量 C_{dl} は向かい合う電極間の距離 d とその面積 S により ϵ を誘電率として $C_{dl} = \epsilon \cdot S/d$ と一般に表される。酸化皮膜が存在し水銀と鉄または亜鉛が十分濡れない場合には、 d が存在し C_{dl} は小さくなる。このような2つの理由により、溶存酸素がある場合に C_{dl} は小さくなると推察される。

鉛、亜鉛などの水銀に付着し易い金属がある時間経過したときに示す容量成分 C_{dl} の値は 10^2 Fm^{-2} 程度、抵抗成分 R_t の値は $10^{-7} \Omega\text{m}^2$ 程度になる。すなわち、水銀/金属系の濡れ現象において界面インピーダンス法を用いて濡れ性を評価する場合、濡れた状態とは容量成分と抵抗成分の値がこの程度のオーダーになったときと言える。

Fig. 6 Variation of C_{dl} at Fe/Hg interface (a), Ni/Hg interface (b), Cu/Hg interface (c), Zn/Hg interface (d) and Pb/Hg interface (e) with time using Hg with degassing and the polished specimen.

Fig. 7 Variation of C_{dl} at Fe/Hg interface (a), Ni/Hg interface (b), Cu/Hg interface (c), Zn/Hg interface (d) and Pb/Hg interface (e) with time using Hg without degassing and the non-polished specimen.

4. 接触角との比較

接触角の経時変化を Fig. 8 に示す。(a)は精製しただけの水銀を用いた場合、(b)は更に脱気を行った水銀を用いた場合である。鉄、ニッケルでは時間による変化はほとんど見られず、

銅、亜鉛、鉛では時間とともに接触角が減少する傾向を示した。特に鉛では減少傾向が顕著であった。

水銀中にアルゴンガスを吹き込んで脱気した効果が接触角の変化においても認められる。Fig. 8(a)と(b)を比較すると、脱気を行った(b)の方が接触角は小さくなっている。特に水銀に

Fig. 8 Variation of contact angle with time using Hg without degassing (a) and with degassing (b).

付着しやすい亜鉛や鉛ではこの減少量は大きい。

各金属ごとに界面インピーダンス法による容量成分の経時変化と接触角の経時変化を比較すると両者は必ずしも一致していない。例えば鉛の場合、界面インピーダンス応答では Fig. 4 に示したように容量成分の経時変化はほとんど無いが、接触角の減少傾向は大きい。また亜鉛の場合、時間による容量成分の増加傾向は大きい、接触角の変化は少ない。

しかし、各金属ごとではなく全体の傾向を考えると、界面インピーダンス法で求めた容量成分の変化と接触角の変化には大まかな相関が見られる。すなわち、接触角が大きいものは容量成分は小さく、接触角の経時変化が減少する傾向にあるものは容量成分は時間に対して増加する傾向を示している。

また、接触角の経時変化測定中に各金属と水銀の接触状態を肉眼で観察したところ、その形態は各金属で異なっていた。すなわち、鉄、ニッケルを 86.4 ks 以上水銀と接触させても水銀の付着は見られなかったが、銅では 600 s ほどで水銀が銅表面に付着した。一方、亜鉛では水銀滴接触後数秒で亜鉛表面に水銀が付着し、水銀滴の形状がほとんど変わらないままに水銀中に亜鉛が溶解し始め約 900 s で亜鉛板に貫通孔が開いた。更に鉛では、水銀滴接触後ただちに水銀が鉛表面に付着しそのまま表面に沿って全体に拡張していったが、亜鉛の場合と異なり孔が開くようなことはなかった。

接触角と界面インピーダンス応答との対応を、このような水銀との接触状態を併せて考えると以下ようになる。すなわち、亜鉛の場合接触角はわずかな減少変化であったが、水銀と亜鉛が接触している部分での溶解の進行は激しかった。このような現象はインピーダンスパラメータでは容量成分の増加傾向に対応しているものと考えられる。一方、鉄やニッケルの場合では接触角の経時変化はほとんど無く、その接触部分での水銀の付着も観察されなかった。この時容量成分の経時変化もほとんど無く、しかもその値は鉛や亜鉛と比較すると小さい値であった。また、容量成分の値が大きく、経時変化がほとんど無か

った鉛の場合では、接触角の減少変化は顕著であった。しかし、この場合の濡れ現象は付着濡れではなく、拡張濡れであった。以上のことより、容量成分の大小は水銀の付着濡れの有無に対応しているように思われる。

接触角とインピーダンスパラメータの対応は以上のように考えられるが、界面インピーダンス法では二相の接触界面部分での現象を反映した応答を測定している。接触角の測定とは異なったアプローチによる濡れ現象の評価が可能と思われる。

5. 他の濡れ性の測定法との比較

従来の濡れ性の評価法では、液体金属相、固体金属相、気相の三相の交点において表面エネルギーを減ずるように液体金属が移動し固体/液体間の面の拡張あるいは収縮が生じることを基本においており、固体/液体の接触する全界面の情報に欠け重力の影響もある。それに対し、濡れ性評価法としての界面インピーダンス法には次のような特徴がある。まず第一に固体/液体界面全体の電氣的応答を測定することである。第二に濡れ性の生じている界面の測定に雰囲気の影響を受けにくいことである。固体表面に液滴を載せてその接触角を測定する方法では周りの気体雰囲気の影響を受け、その影響を除くように雰囲気を一にすることは容易ではない。第三に時間変化の測定が容易であり、測定誤差は測定装置の精度によって定まり測定誤差の小さい界面の情報が得られる。第四に交流電流が流れない系では、測定できない問題があるが、高周波数を用いることによって絶縁体に近い材料へ応用も可能になると期待される。

IV. 結 論

固体金属(鉄、ニッケル、銅、亜鉛、鉛)と液体水銀間の濡れ性を界面インピーダンスから評価する新しい方法を試み、次の結果を得た。

- (1) 固体金属/水銀間の界面の電氣的な等価回路は抵抗成分と容量成分の並列回路で表される。
- (2) 水銀/金属系の濡れが良い状態では界面の容量成分の値は 10^2 Fm^{-2} 程度、抵抗成分の値は $10^{-7} \Omega \text{ m}^2$ 程度であった。濡れの悪い状態では容量成分の値は小さくなり、抵抗成分の値は大きくなった。
- (3) 金属表面機械的研磨の有無、水銀の脱気有無により濡れ性は変化し、測定される界面インピーダンスパラメータ (C_{dl} , R_f) も対応して変化した。
- (4) 静滴法による評価と対応がとれた。すなわち、接触角が小さい場合、容量成分 C_{dl} は大きくなった。インピーダンス法は界面の濡れ性評価が可能であり、界面全体の応答を求められる点に特徴がある。

文 献

- (1) F. Bashforth and S. C. Adams: *An Attempt to Test the Theories of Capillarity*, Cambridge Univ. Press, (1883).
- (2) 日本化学会編: 新実験化学講座18界面とコロイド, 丸善, (1977).
- (3) 大森 明: 溶接学会誌, **47**(1978), 192.
- (4) 西川精一: 金属工学入門第III編非鉄金属材料その他, アグネ技術センター, (1985).