

2. 錫箔上における水銀の表面擴散及び通電擴散

柳澤 正 昭

Surface Diffusion of Mercury on Tin Foils

Masaaki Yanagisawa

(H. Takagi Laboratory)

In this study two groups of tin foils reduced from 2mm to 7μ in thickness were used. One group A was treated with benzol and ether, the other group B benzol, slightly etched by HCl dil., and subsequently washed in the order of water, alcohol and ether. As more than 2 days passed between rolling and surface treatment, X-ray Laue photograph of tin foil showed that both samples had already been recrystallised.

Tin foil was hung down on mercury kept in a dish, and measurements were held in electric-thermostat. From Fick's differential equation of diffusion, using proper boundary conditions of surface diffusion, we obtain $D=y^2/t$, D is surface diffusion constant, y diffusion distance and t time.

We can easily discriminate between diffused surface and original tin surface. Diffusion constants are as follows:

°C	$D_A \times 10^{-1}$	$D_B \times 10^{-1}$	6	$D_A \times 10^{-1}$	$D_B \times 10^{-1}$
12	2.93	1.31	72	8.52	6.20
25	3.89	1.81	95	11.60	10.20
46	6.34	3.49		(cm ² /sec)	(cm ² /sec)

Thus we obtained $D_A = 0.1516 \exp(-3450/RT)$, $D_B = 1.148 \exp(-5180/RT)$. We applied direct current to surface diffusion by hanging down two tin foils on one dish filled with mercury and made a circuit with battery. In this case, we found that movement of mercury atoms, i.e. acceleration or retardation of diffusion velocity at electrode, can easily be determined in a short time in comparison with ordinary electrolysis. At 12°C, under the condition of 6V-6A, and diffusion velocity of mercury were accelerated at anode.

But the diffusion velocity at each electrodes is larger than in the case of no current, because of temperature elevation due to Joule's heat.

X-ray photograph by back reflection of diffused surface shows that amalgam is hexagonal system (Hg 6-10%).

研究結果

- ① 錫箔上における水銀の擴散速度恒數及び活性化エネルギーを求め、之が値の錫箔の表面處理によりて異なることを確めた。
- ② この際生成せるアマルガム層は X 線の査察により Hg, 6~10% の六方晶系のものなることを知つた。
- ③ 直流を適用せる表面擴散に於いて水銀の擴散速度は陽極側に於て加速され、陰極側において遲滯されることを見出し、從つてこの際の電氣傳導は電子傳導の他に、イオン傳導もあることが豫想される。二元合金の電解の際一方の極に一成分が濃厚化することは既に知られているが、之が測定には多大の時間を要するし、表面擴散の場合に直流を適用することにより短時間に成分の移動方向を決定し得る利便のあることを知つた。

實驗經過

錫箔上に水銀滴をおくと、之が擴散して圓形、又は隨圓形のアマルガム層を形成することは Spiers 等によつて知られて居り、擴散後のアマルガム層の面積は最初おいた水銀滴の量に比例し、且その生成速度は次式に示されると述べている。

$$A = A_{\infty}(1 - e^{-kt}) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_{\infty}: \text{最終アマルガム層の面積} \\ k: \text{恒數} \\ t: \text{時間} \end{array} \right.$$

今回の實驗においては擴散速度に及す温度の影響を調べて表面處理の異なる二種の錫箔について行い、併せて直流の影響を調べた。

錫板厚さ 2 mm のものを約 7μ に壓延し、この箔の一つはベンゾール及びエーテルにて洗つたものと、他の一種はベンゾール洗滌後稀塩酸にて表面を軽く腐蝕せる後水洗し、アルコール及びエーテルに洗つたものを用いた。前者を試料 A、後者を試料 B とする。

錫箔は何れも壓延後 2 日以上経過せるものを用いたが錫の再結晶温度は低いので、このものの Laue 法による X 線寫眞は既に結晶の無秩序配列を示している。

水銀を満した皿の上に之等の錫箔を垂して之が下部を水銀に浸し、水銀の擴散により生成せるアマルガム層の成長を時間と共に測定した。實驗は電氣恒温槽中にて行い温度範圍は ±1°C である。實驗結果は第一圖及び第二圖の如くであり、擴散距離の自乗と時間とが直線的關係にある。

通常の擴散恒數の定義より

$$\partial n / \partial t = D \partial^2 n / \partial x^2$$

Fig. 1

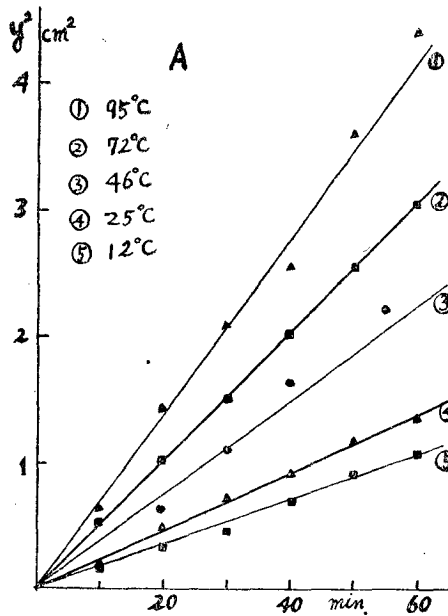
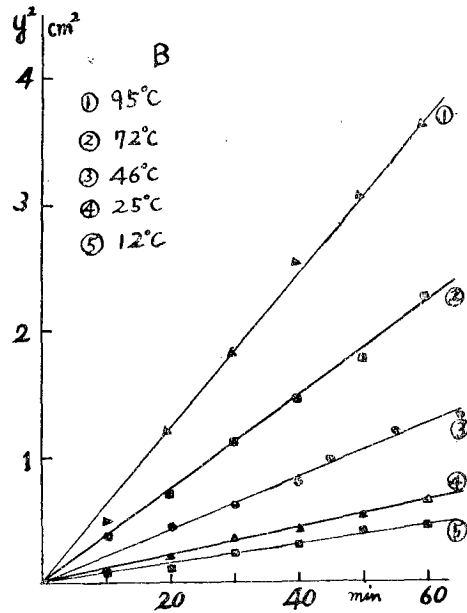


Fig. 2



但し n は時間 t における水銀面より高さ y の所に於ける単位面積あたりの水銀の濃度である。

上式は $\left\{ \begin{array}{l} t=0 \text{ のとき } n=0 \\ y=y_0=0 \text{ のとき } n=n_0 \end{array} \right\}$ を満足すべきである。

実験中を通じ水銀は充分に存在しているので錫箔が水銀に接している点において水銀濃度は常に n_0 に保たれてある。

従つて

$$n = n_0 \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

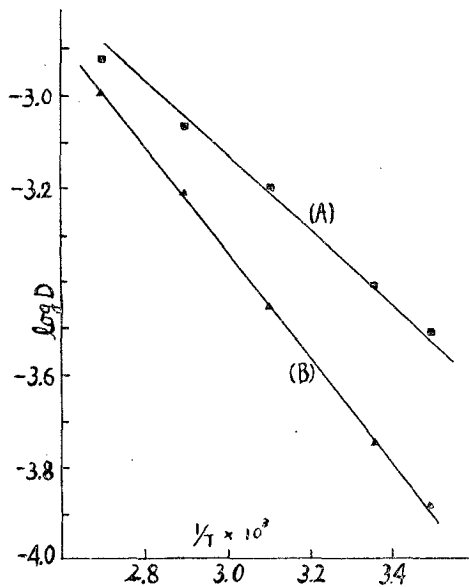
所で実験においてアマルガム層の成長端の境界は一定濃度 n_1 と考えられるので、

$$n_1 = n_0 \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \text{故に} \quad \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}} \right) = \frac{n_1}{n_0} = \text{一定} \quad \therefore \frac{y}{2\sqrt{Dt}} = \text{一定} = C \quad \text{とせば}$$

$$D = \frac{y^2}{4C^2t} \quad \text{i.e.} \quad D \propto \frac{y^2}{t}$$

斯くて実験により得たる $y^2 \sim t$ の直線の傾きより D を求めることが出来る。即ち第一表の如くである。

Fig. 3



第 1 表

C°	1/T×10 ³	D _A ×10 ⁴	D _B ×10 ⁴
12	3.5	2.93	1.31
25	3.36	3.89	1.81
46	3.13	6.34	3.49
72	2.90	8.52	6.20
95	2.71	11.60	10.20

斯くて $\log D$ と $1/T$ の關係を示せば第三圖の如くであり、之より活性エネルギーを求めると、

$$\text{試料 A : } D_A = 0.1516 \exp \left(-\frac{3450}{RT} \right) \quad Q_A = 3450 \text{ cal/mol.}$$

$$\text{試料 B : } D_B = 1.148 \exp \left(-\frac{5180}{RT} \right) \quad Q_B = 5180 \text{ cal/mol.}$$

を得た。

先に Langmuir がタンダステンに對するトリウムの拡散の活性化エネルギーを求め

容積擴散活性化エネルギー	= 116 Kcal
粒界	" = 86 Kcal
表面	" = 62.4 Kcal

を得て表面擴散の活性化エネルギーは容積擴散のそれに比して約 $\frac{1}{2}$ である。

厚さ 270μ の錫箔上に 1 滴の水銀をおきたるに 4 時間後半徑 3.6 cm の圓形の擴散層を得たが、このものの斷面を顯微鏡にて觀察せる所、大約厚さの $1/15$ 程度に擴散していた。この點からも表面擴散速度の大なること、從つてその活性化エネルギーの小なることが窺われるが、容積擴散の活性化エネルギーが表面擴散のその 2 倍であるとして逆算せば 4.4μ の擴散を生ずべく比較的近い値を得た。

直流回路を形成せる際の表面擴散

合金を記解すると成分元素の一つが或極側に濃厚化され、他極側に於ては稀薄化することは既に知られている。表面擴散は上記の如く容積擴散に比して擴散速度が著しく大であるので、

比較的短時間に厚子移動の結果が認め易いと考えられるので直流を適用せる場合について實驗を進めた。

時計皿の上に水銀を満して之に二枚の錫箔を垂して之を兩極として蓄電池に連絡して直流回路を形成せしめ、電壓 6 ボルト電流 2 アンペアの場合及び電壓 6 ボルト電流 6 アンペアの場合について 12°C において行つた。

Fig. 4

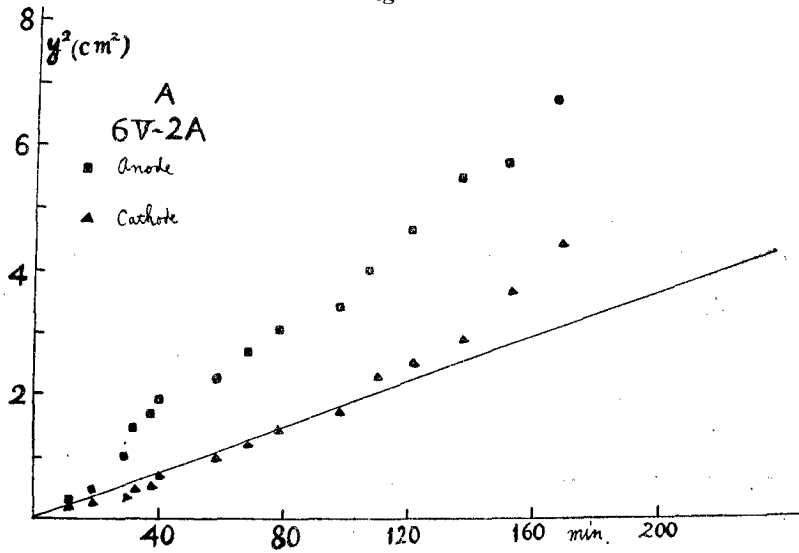


Fig. 5

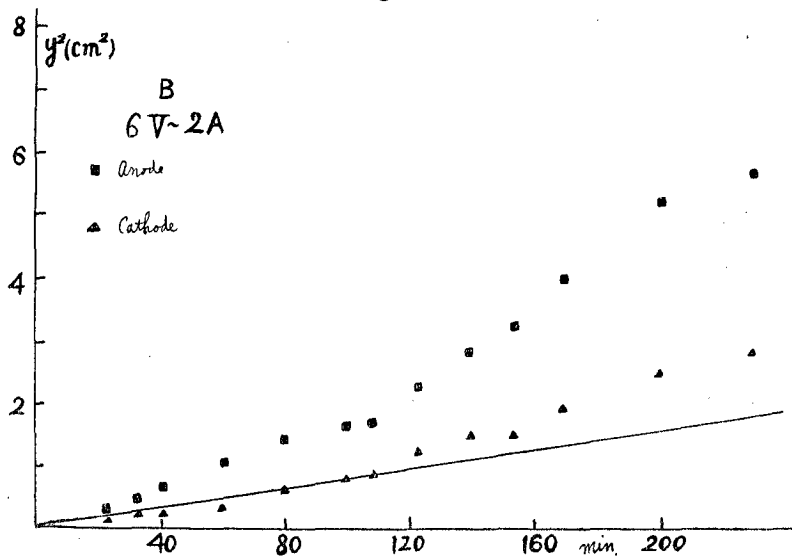


Fig. 6

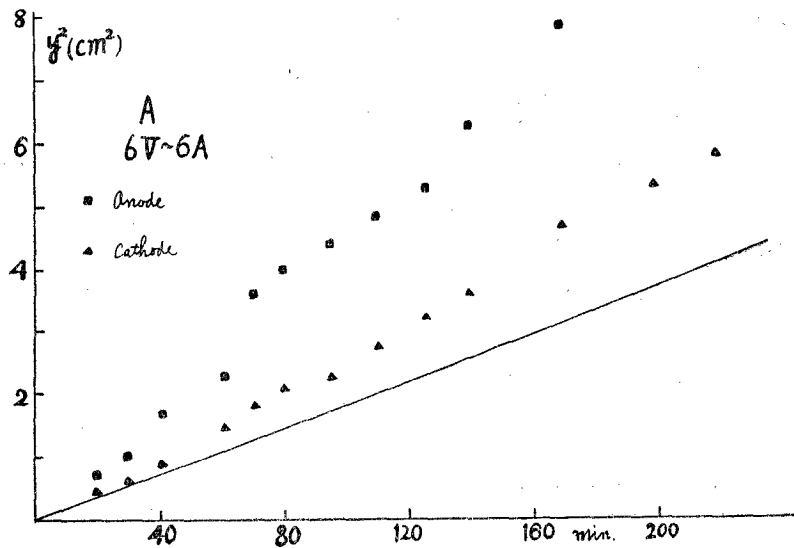
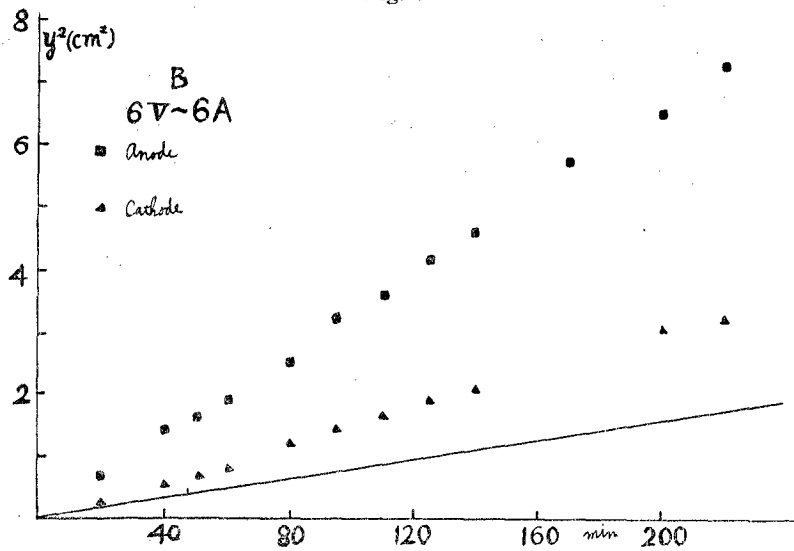


Fig. 7



その結果は第 4, 5, 6, 7 圖に示せる如くで, A, B 兩圖料共水銀の擴散は陽極側に於て加速されることが認められる。圖中直線にて示せるは 12°C において直流を適用せざる場合における擴散を示すものにして擴散の初期においては陰極側に於いては水銀の移動は、むしろ遲滯されるのが認められるが、時間の経過と共にこの直線に示される値より大なる移動を示すが、之はジュール熱のため錫箔の溫度が上昇し、従つて 12°C 以上の溫度となりたるためと考えられ

る。而し表面溫度は測定し得ないので實測溫度は知られない。

今實測せる擴散距離はジュール熱により上昇せる溫度下における擴散及び直流による擴散の加速又は遲滯の重つて表れたるものと考えることが出来る。

今陽極にては溫度の影響による擴散距離 y_i と電流の影響による加速擴散距離 y_e の和が實測され、陰極にてはその差 ($y_i - y_e$) が實測されていると簡単に考えると實測値より y_i 及び y_e が求められる。

従つて時間 t と y_i^2 より速度恒數 y_i^2/t を求めて之に相當する溫度を計算すれば、

6V, 2A の場合は試料 A に於ては 32°C 、試料 B においては 31°C の溫度に相當し、従つて 6V-2A の場合ジュール熱による表面溫度は約 31.5°C 程度になると考えられる。

6V-6A の場合は試料 A にては 54°C 、試料 B にては 50°C にて之亦比較的近い値を示す。

斯く表面擴散に直流を適用することにより合金電解の場合に比して移動成分及びその方向を短時間に決定しうることが出来た。

斯く陽極側において水銀の表面擴散が加速され、陰極側において遲滯する現象は次の如く考えることが出来る。即ち既に錫～水銀系アマルガムにおける二元合金の電解の際、錫が陰極側へ移動する事實が見出されているが、之は錫殻の易動度が水銀のそれに比して大であることを示していると考えられる。従つて表面擴散の場合においても錫原子の濃度勾配は陰極において大となり、水銀については陽極側において濃度勾配は大となり、陰極側において小となるため、陽極側において擴散は加速され、陰極側にて遲滯せしめられると考えられる。

擴散アマルガム層の鐵對陰極による背面及射 X 線寫真より $a=3.198\text{\AA}$ 、 $c=2.980\text{\AA}$ の六方格子に一致することが知られた。

(昭和26年8月27日受理)