

シアーセル法による溶融 Ag 中の Au の拡散係数測定

深澤 智晴^{*1*2}, 正木 匡彦^{*2}, 伊丹 俊夫^{*2*3}, 渡邊 勇基^{*4}

Diffusion Coefficient Measurement of Au in Liquid Ag by Shear-Cell Method

By

Tomoharu Fukazawa^{*1*2}, Tadahiko Masaki^{*2}, Toshio Itami^{*2*3}, Yuki Watanabe^{*4}

Abstract: Shear cell method is one of the advanced experimental techniques to measure diffusion coefficients in liquids. In order to measure diffusion coefficient more accurately, we studied error factors of this method. The shear convection due to the shear cell method is one of the major error factors of the measurement of diffusion coefficient. To clarify effects of shear convection, we carried out the diffusion coefficient measurement of Au in liquid Ag at the temperatures of 1300 K and 1500 K with the variation of diffusion time. We obtained the diffusion time dependence of Au diffusion coefficient in liquid Ag. The errors due to the shear convection can be eliminated by adopting the diffusion time over 3 hours.

Keywords: shear cell, diffusion coefficient, liquid metals

概 要

シアーセル法は、融液の拡散係数を測定するためのもっとも優れた方法の一つである。我々は、シアーセル法を用いてより高精度な融液の拡散係数を獲得するため、本方法に潜在する誤差要因の特定とその対策を検討した。特に拡散係数の測定値に対する拡散対接合時の対流（シアー対流）の影響を明らかにするため、実験温度 1300 K および 1500 K において拡散時間をパラメータにとりモデル試料として AuAg 合金を採用して拡散実験を行った。溶融 Ag 中の Au の拡散係数の拡散保持時間依存性から拡散保持時間を 3 時間以上とすることでシアー対流の影響を排除することが可能であることが判明した。

1. 序 論

これまでの地上重力下において実施された高温融体中の拡散係数の測定は、重力による対流の悪影響を受けている。宇宙航空研究開発機構（以下 JAXA）では、現在、高温の金属や半導体融液を対象としたプロジェクト研究「拡散現象のモデル化及び高精度拡散係数測定研究」を進めており、無対流の宇宙微小重力環境下においてシアーセル法を用いた高温融体の高精度拡散係数測定を実施することを究極の目的としている。

シアーセル法は、従来行われてきたロングキャピラリー法を発展させ、液体状態において拡散試料の接合・分断を可能

-
- * 1 Ishikawajima Jet Service Co., Ltd., Space Utilization and Operations Gr., Space Department
Akishima Showa Bldg., 2(3F), 568-1, Tanakacho, akishima-city, Tokyo 196-0014 Japan
 - * 2 Japan Aerospace Exploration Agency, Institute of Space and Astronautical Science, ISS project office
2-1-1 Sengen, Tsukuba-city, Ibaraki, 305-8505 Japan
 - * 3 Graduate School of Science, Hokkaido University
Kita 10 Nishi 5, Sapporo 060-0810, Japan
 - * 4 Advanced Engineering Service Co., Ltd., Space Development Division
1-6-1 Takezono, Tsukuba-city, Ibaraki, 305-0032 Japan

とした方法である。これにより、この方法は昇温および冷却中の拡散、凝固時の偏析等による濃度分布の乱れなどの影響を排除することを可能とした高精度拡散係数測定法である。これまで、我々は地上実験用のシアースェルを製作し、モデル試料のAgAu合金を対象に、重力環境下での参照データの蓄積、および、シアースェル法の誤差要因の解明と高精度化を目的として研究を進めてきた。本報告では、まずシアースェル法による拡散係数測定技術の高精度化のために実施してきた改良点について述べる。

次にシアースェル法に固有の誤差要因であるシアー対流の影響と溶融Ag中のAuの拡散係数の拡散保持時間の関係についての検討結果について報告する。

2. シアースェル法

シアースェル法は、ロングキャピラリー法の欠点であった昇温・冷却過程での拡散の進行や、試料の溶融・凝固にともなう体積変化及び凝固時の偏析などに起因する濃度分布の測定誤差を排除した測定が可能な、融液の拡散係数測定方法の一つである。図1にその概念図を示す。シアースェル法では、拡散対は最初に離して配置した状態のまま加熱・溶融(①)し、所定の実験温度に到達後に接合(②)させる。そして、接合させた拡散対は所定の時間だけ拡散を進行(③)させた後、拡散時間の終了と共に細かく切断(④)させてから冷却・凝固(⑤)させる。このようなプロセスを経ることにより、本方法では先に述べた誤差要因の完全な排除を可能としている。

このシアースェル法に使用するつぼは、試料の接合・切断を行うため、複数の部品から構成されている。図2にシアースェルするつぼの概略図を示す。特に主要な部品として、中心穴と外周に、試料を接合・切断するときに回転角度を決定するための切欠きを持った厚さ1mmのディスクと、それらを束ねて回転させる回転軸、そして各々のディスクの回転角度を制御する固定キーなどがある。ディスクには直径1mmの試料穴が同心円上に2つないし3つ開いている。つぼの組立は、実験条件に応じた複数枚のディスクを、試料穴位置がそろるように積層し、それにより形成されたロングキャピラリー法のような細管に、棒状の拡散試料対を離した状態で挿入して完成する。実験中に回転軸を回転することにより、液体状態となった試料を容易に接合・切断できる機構となっている。

シアースェル法は、このような特殊な機構を持ったつぼを使用することにより、ロングキャピラリー法において誤差要

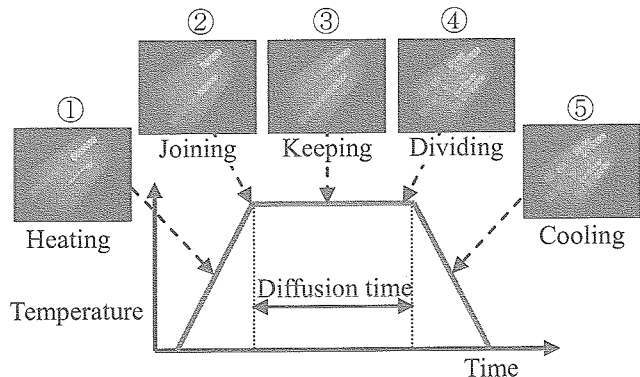


Fig. 1 Shear cell method.

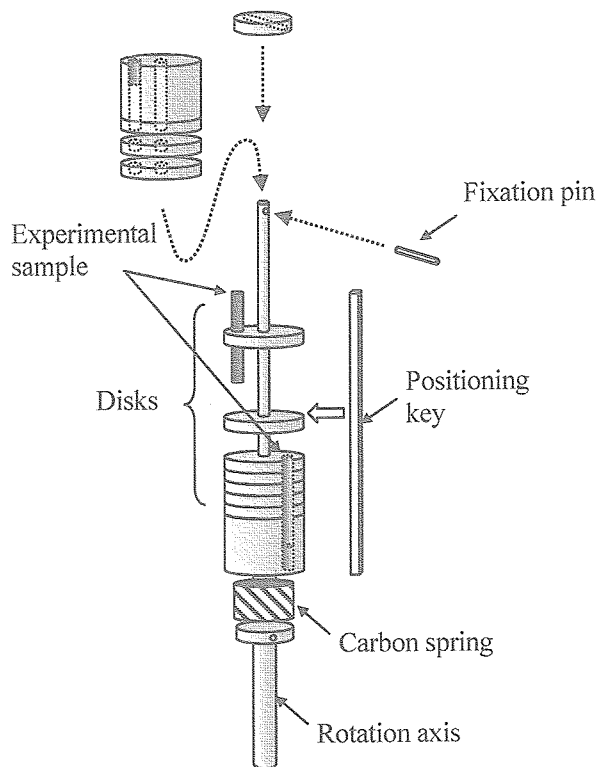


Fig. 2 Schematic figure of shear cell.

因となっていた欠点を除去した方法である。しかし、この方法にも、その構造・機構に由来する固有の誤差要因となる問題が存在する。それは、接合時の試料アライメント、および、シアー対流の問題である。そこで、特にシアー対流の問題に対して拡散保持時間をパラメータに実験を実施した。

2.1 接合時のズレ

シアーセル法では、始めに拡散対が離された状態で配置されるため、その接合が確実に行われなくては拡散の進行に問題が発生し拡散係数の測定値に影響を与える。しかし、実験中に試料の接合状態を確認することは、試料が溶けの中に入れられた状態であるため困難である。そこで、溶けの中の試料が正常に接合・切断されたことを確認するため、我々は試料の X 線による観察が可能なシアーセル実験装置（シアーセルカートリッジ）を開発した。図 3 にシアーセルカートリッジの外観を示す。本装置は、実験試料にあたる部分の溶け材にグラファイト、ヒーター材に焦性グラファイト/焦性ポロニイトライド (PG/PBN) 製セラミックスヒーター、カートリッジ材に溶融アルミナ管と、X 線に対して透明な材料を選定し使用することにより試料のその場観察を可能としたものである。

X 線による観察は国際宇宙ステーション搭載予定の帯域炉 (AFEX) 地上炉に装備されている X 線観察装置 (図 3 右) を用いて行い、実験中の試料が接合・切断する様子を明瞭に確認することに成功した。

図 4 にシアーセルカートリッジを用いて AFEX により観察したシアーセル実験の X 線透過像の一例を示す。その結果、従来の溶け材であるグラファイト材では試料の接合時に約 0.1 mm 程度のズレが生じていることが初めて明らかとなった。このズレはグラファイトの加工精度の向上により回避しなくてはならない。しかし、本材料は焼結品であるためこれ以上の加工精度の向上は困難であった。そこで、我々は、新たな溶け材として機械的強度が優れ加工精度の高いグラスカーボン材料を選定し、新たな溶け材の製作を行った。本材料は公差 ± 0.02 mm 以下の精度での加工が可能であり、これを用いて製作したシアーセルによる実験ではズレの無い接合が可能となった (図 4)。

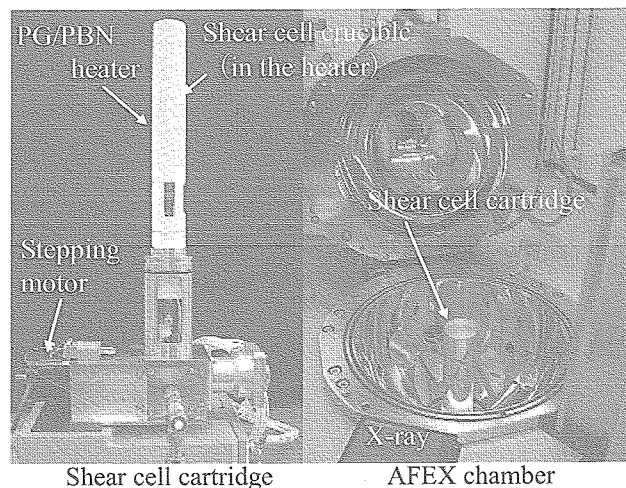


Fig. 3 Outlook of shear cell cartridge.

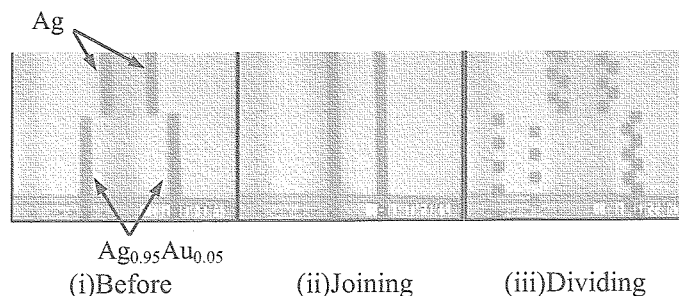


Fig. 4 In situ X-ray image of diffusion experiment (glassy carbon, Ag-Ag_{0.95}Au_{0.05}, 1300 K).

2.2 セルの面粗さおよび接合速度とシアー対流

シアーセル法では液体状態の試料を接合させるため、液体試料の接合面にせん断力による流れ（シアー対流）による擾乱が発生する。この現象はシアーセルに固有のものであり拡散係数の測定誤差の一因となる。図5に実験初期における試料の濃度分布の模式図を示す。

拡散時間 $t=0$ における拡散対界面の濃度分布は本来矩形でなくてはならない（図5左）。しかし、試料接合時のシアー対流により距離 Δx にわたり試料が混合し濃度分布に勾配が生じてしまう（図5右）。したがって、この状態の存在はすでに時間 Δt だけ拡散が進んだ状態から実験が開始されたものとして考慮することが出来る。この効果を含んだ結果として得られる拡散係数は、真の値に対してシアー対流の影響による見かけの拡散分だけ大きなものとなることが予想される。そこで、このシアー対流による擾乱を出来る限り抑制するため、シアーセルディスクの表面粗さ及び拡散対を接合する時の速度について、液体 Ag 中の Au の拡散実験により最適な実験条件の検討を行った。拡散実験の詳細は文献[2]を参照された。

図6に接合面のディスクの面粗さと拡散係数の測定値の関係を、また図7に拡散対の接合速度と拡散係数の測定値の関係を示す。これらの図で実験点に付けられた範囲はデータのばらつきを示している。したがって、範囲の付けられていない場合はばらつきが小さく実験点の大きさにばらつきの範囲が隠れている事を意味している。これらの結果から、試料組成、実験温度、および拡散時間が同一の条件では、接合面のセルの面粗さが粗く拡散対の接合速度が遅い方が、得られる拡散係数は、値が小さくばらつきも少ないことが明らかとなった。特に、接合速度の影響の結果はシアー時の対流の可視化による流体シミュレーション[3]と定性的に一致した。

2.3 シアー対流と拡散保持時間

前項にて議論したシアー対流は、実験条件の最適化によりその影響を抑制することが可能であることが明らかとなった。しかし、それを完全に排除することは困難である。そこで、我々はシアー対流が実験の初期にのみ発生する事に着目し、

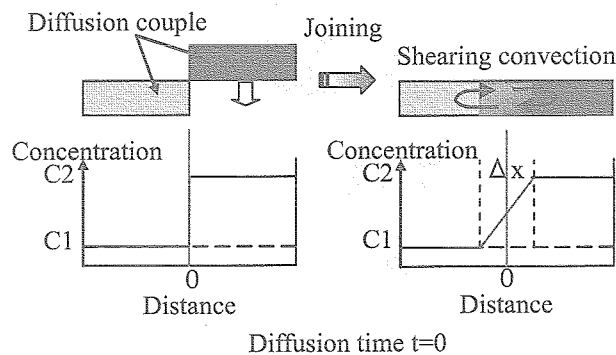


Fig. 5 Schematic figure of the effect of shearing convection.

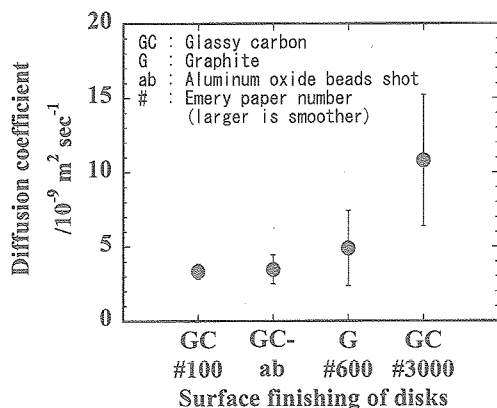


Fig. 6 Relation between the diffusion coefficient and the roughness of disk surface.

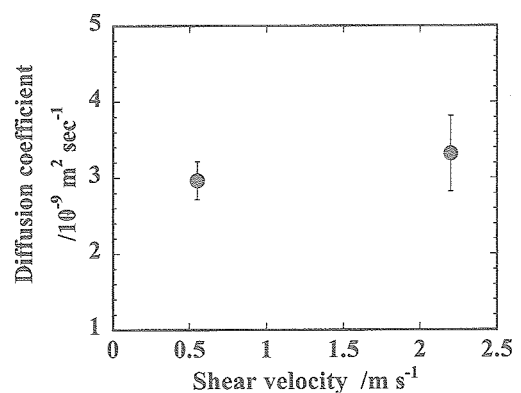


Fig. 7 The relation between the diffusion coefficient and the shear velocity.

拡散保持時間 t を大きくとることにより、その影響を小さくする可能性を考えた。このため、我々は拡散保持時間をパラメータとし、拡散係数の測定値に対する拡散保持時間依存性について実験を行った。

3. 拡散実験

3.1 試料作製

今回の実験では拡散保持時間をパラメータとして十分に長くとるため、実験拡散対試料は従来よりも長く片側 30 mm (接合時 60 mm) とした。また、実験試料は Ag -Ag_{0.95}Au_{0.05} とし、グラファイト製の $\phi 1$ mm の鑄型に鑄込んで各拡散試料片を製作した。特に Ag_{0.95}Au_{0.05} については、あらかじめその組成の母合金を作製してから $\phi 1$ mm の鑄型へ鑄込んだ。図 8 に試料の鑄込み方法のセットアップ図を示す。

まず、母合金を入れたグラファイト製の鑄型を石英管内に配置し真空引きを行い、それを電気炉により融点より 100°C 程高く加熱保持して試料を熔融させた。そして、試料熔融後、石英管内に配置しておいた石英棒によりつつば内に試料を鑄込んだ。試料の凝固時の偏析を可能なかぎり小さくし均一な組成の試料を得るため、鑄込み後すぐに電気炉から取り出して石英管ごと浸水させ急冷を行った。さらに実験時には、試料組成の均一化のため、試料の接合前に実験温度において 1 時間程度の保持を行った。

3.2 実験条件

今回行った実験条件を表 1 に示す。実験温度を 1300 K と 1500 K の 2 条件、拡散時間を 240 ~ 25200 sec にわたって実験を実施した。各温度、各時間について最低 4 点データを取得した。

3.3 試料分析 (濃度プロファイル取得)

今回の実験で使用したシアーセルは、一式のつつばで 2 対の拡散対の実験が可能であり、一回の実験につき 120 点 (セル 60 枚 \times 2 試料分) の分析試料が発生する。拡散実験では、拡散係数を得るためにそれらすべての組成分析が必要であり、また、測定誤差を小さくするために同一条件において繰り返しデータの蓄積が必要である。しかし、このような多量の試料の組成分析を行うには時間がかかるため、これがデータ取得上の律速となっていた。

そこで試料前処理の簡素化および分析時間の短縮のため、我々はプレス機を使用した試料折り畳みによる濃度の均一化法を提案し、蛍光 X 線分析法 (EDX) と組み合わせた分析方法を検討した [4]。図 9 に折りたたみによる試料前処理法を示す。

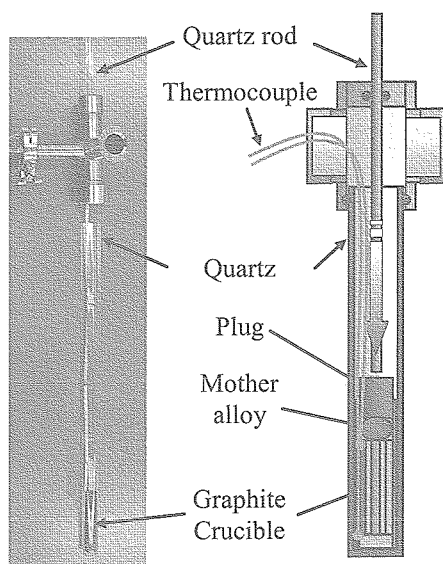


Fig. 8 Mould method for the preparation of diffusion sample.

Table 1 Experimental condition.

Diffusion temperature	1300 K and 1500 K
Diffusion time	240 ~ 25200 sec
Composition	Ag (upper) - Ag _{0.95} Au _{0.05} (lower)
Atmosphere	Ar gas 1 atm
Temperature profile	temperature difference $\Delta t = 15$ K (Upper is higher)

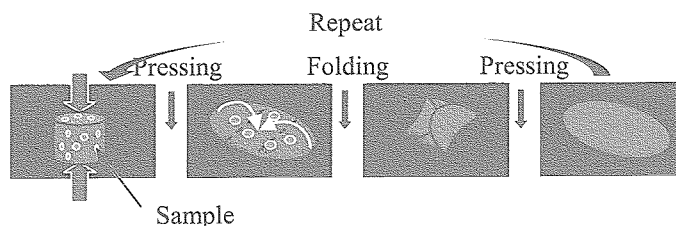


Fig. 9 Pressing and folding method.

この方法による分析精度を確認するため、同一試料について蛍光X線分析（EDX）とICP分析を実施し、それらの結果を比較した。表2にその結果を示す。Au5 at %を含んだ試料を用いた両方法での分析値の差は約0.2 at %であり、前処理法と分析法の選択に特に問題がないことを確認した。

Table 1 Comparison between the analyzed result of EDX and that of ICP.

Sample	EDX (at%)	ICP (at%)	Difference(at%)
A	3.01	2.98	0.03
B	5.35	5.56	-0.21

従来は1実験分（2拡散対分）の試料の分析に約16時間費やしていたが、現在では、分析試料自動交換機構付のEDXの導入も相俟って、約9時間で分析が可能となっている。

4. 実験結果および考察

図10に得られた溶融Ag中のAuの濃度プロファイルの一例を示す。これは実験温度1300 K、拡散保持時間10800 secで行った結果である。○印は実験値、実線はFickの第二法則の解析解である誤差関数で実験値へ最小自乗法によりフィッティングした結果である。実験値は誤差関数に良く一致し、この条件の溶融Ag中のAuの拡散係数として $2.18 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$ が得られた。

図11に溶融Ag中のAuの拡散係数の拡散保持時間依存性を示す。図中の線は見方の指針を示す。今回の結果より実験温度1300 K、1500 Kともに得られた拡散係数は、拡散保持時間依存性を示し、拡散保持時間の延長とともに値は減少傾向を示すことが明らかとなった。また、約10800 sec以上の拡散保持時間において、拡散係数はそれぞれある一定の値に収束することが明らかとなった。このとき得られた拡散係数は1300 Kでは $2.22 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$ 、1500 Kでは $3.15 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$ であった。拡散保持時間を充分長く取ることにより接合時に起こる試料の擾乱の影響を最小限とした拡散係数が得られることが明らかとなった。

地上において液体試料中に発生した流れは、拡散対を混合させ、得られる拡散係数は拡散保持時間とともに増加することが考えられる。しかし、今回の実験結果では拡散保持時間を長く取ったとき、拡散係数は保持時間と関係なく一定値に収束した。これは実験条件として試料上端の温度を試料下端よりも約15 K高く保持し、さらに相対的に密度の低いAg試料を密度の高い $\text{Ag}_{0.95}\text{Au}_{0.05}$ 試料よりも上部に配置したことにより、対流の発生・促進が抑制されたためと考えられる。

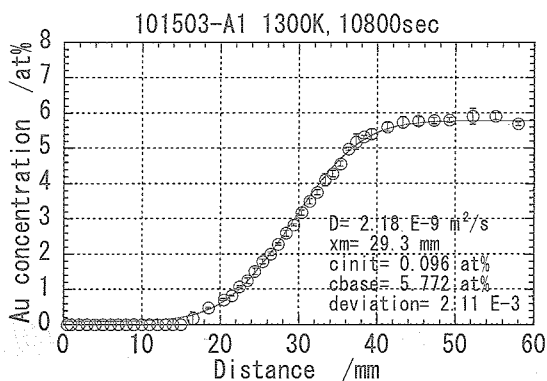


Fig. 10 The typical example of the concentration profile.

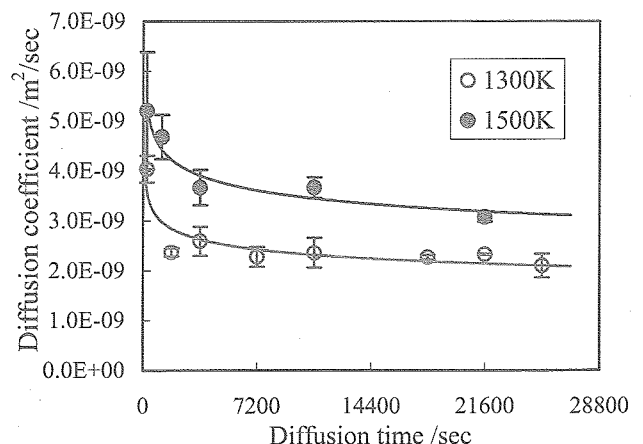


Fig. 11 The diffusion time dependence of diffusion coefficient.

5. 結 論

今回モデル試料として Ag-Ag_{0.95}Au_{0.05} を用いて、実験温度 1300 K, 1500 K における溶融 Ag 中の Au の拡散係数の測定実験を行い、拡散係数の拡散保持時間依存性を得た。この結果から長時間の拡散保持時間をとることにより、シアー対流の影響を限りなく排除した条件で拡散係数の測定ができることが明らかとなった。今回の実験条件では約 10800 sec 以上の拡散保持時間を取るにより真の値に近い拡散係数を得ることができ、実験温度 1300 K では $2.22 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$, 1500 K では $3.15 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$ を得た。

参 考 文 献

- [1] M. Uchida, Y. Watanabe, S. Matsumoto, M. Kaneko, T. Fukazawa, T. Masaki and T. Itami: Proc. of 22 nd Japan Symposium on Thermophysical Properties (2001) 437-439.
- [2] Y. Watanabe, T. Fukazawa, S. Matsumoto, M. Uchida and T. Itami: J. Jpn. Soc. Microgravity Appl., Vol. 19, Supplement (2002) 14.
- [3] S. Matsumoto, F. Otsubo, M. Uchida and T. Itami: Proc. of 22 nd Japan Symposium on Thermophysical Properties (2001) 440-442.
- [4] T. Fukazawa, Y. Watanabe, M. Uchida, T. Masaki and T. Itami: Proc. of 23 rd Japan Symposium on Thermophysical Properties (2002) 15-17.