

# 蛍光 X 線を用いた新たな融体拡散係数の測定法

正木匡彦<sup>1</sup>, 鈴木進補<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 芝浦工業大学, <sup>2</sup> 早稲田大学

## Measurement of Diffusion Coefficients in Melts by Using an X-ray Fluorescence Spectroscopy

Tadahiko Masaki<sup>1</sup>, Shinsuke Suzuki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Shibaura Institute of Technology, <sup>2</sup>Waseda Univ.

E-Mail: t\_masaki@sic.shibaura-it.ac.jp

**Abstract:** The diffusion coefficient is typically measured from the time propagation of concentration distribution in the sample. The x-ray fluorescence spectroscopy is one of the ways to obtain the concentration distribution in the sample. We tried to apply it for the real-time observation of diffusion coefficient in the metallic melts.

**Key words:** Diffusion, X-ray fluorescence, real-time observation, Microgravity

### 1. はじめに

高温融体内の原子輸送現象を理解するためには、正確な輸送物性の把握が不可欠である。微小重力環境における密度差対流の抑止効果を用いることにより、この輸送物性、特に拡散係数を高精度に測定することが可能であることは、過去に行われた多くの微小重力拡散実験において示されている。これまで、宇宙拡散実験に関連して、国内外でシアーセル法など拡散係数測定技術の高度化が図られ、スペースシャトルや小型ロケットを用いた微小重力実験が行われてきた。<sup>1,2,3</sup>

従来の融液の拡散係数測定では、試料を融解・拡散・凝固させた後、実験後の固体状態の試料の濃度分布から係数測定を求めることが一般的に行われてきた。そのため、微小重力環境を利用した実験においても加熱用のカートリッジに収納した試料の回収が不可欠であった。ISS の近年の状況を鑑みると、スペースシャトルの運用停止に伴いダウンマスの大幅な削減を余儀なくされ、従来のような実験試料の回収がほぼ不可能となっている。従って、拡散実験についても軌道上でのその場観察のような試料の回収を要しない実験方法を新たに構築する必要がある。

蛍光 X 線法は、高エネルギー X 線等を試料に照射した際に試料から発生される特性 X 線を分光することで、試料中の原子種の存在比を調べる方法である。X 線の透過性を利用することで坩堝の外部から試料組成を分析することが可能である。過去には宇治原らにより、蛍光 X 線法による合金系の拡散係数測定が試みられている<sup>4</sup>。近年、X 線発生器およびエネルギー分散型の検出器がともに小型化され、特別な電力や水冷等が不要となっており、火星探査機にも岩石組成の分析機器として搭載されている。これらの機器を ISS の実験装置に組み込むことにより、液体

合金系の拡散係数を測定することが可能となる。蛍光 X 線分析法は、拡散係数測定だけでなく半導体結晶成長など坩堝内の組成分布を知る必要のある実験に対してその具体的な測定データを得ることができると、その応用範囲は極めて広い。

拡散問題研究会は、将来の微小重力拡散実験へむけた新たな実験装置の概念設計やそれらのベースモデルとなる地上実験装置の開発、それらを用いた地上拡散実験、並びに、拡散現象に関連した物理・化学的な議論を進めている。本研究会は、代表を鈴木進補（早稲田大）が務め、他 5 名のメンバー [伊丹俊夫（北大）、渡辺匡人（学習院）、正木（芝浦工大）、水野章敏（学習院）、石川毅彦（JAXA）] から構成されている。

研究会では、合金系の拡散係数に対する Darken の式の検証を目的として、この蛍光 X 線法など新たな拡散係数測定法を検討してきた。以下に、本年度の本研究会の活動状況を踏まえた予備実験の結果を報告する。

### 2. 蛍光 X 線を用いた拡散係数測定法の検討

#### (1) 実験装置の構成

エネルギー分散型の X 線検出器として PIN-Si 型の小型検出器 (Amptek X-100) を導入し、蛍光 X 線分光による試料の濃度分布測定の可否を検討した。X 線源には高出力のロータータラケット (MoK $\alpha$ , 18kVA、Rigaku RINT-2000) を使用した。測定試料には実験の簡便さと干渉縞法による同時計測を考慮して ZnCl<sub>2</sub> 水溶液を用いた。試料セル側面をカプトン膜に交換し、カプトン膜越しに拡散にともなう Zn の蛍光 X 線強度の経時変化が測定できるようにした。試料を電動ステージ上に配置し、垂直方向の濃度分布を測定できるようにした。濃度の異なる ZnCl<sub>2</sub> 水

溶液を試料セル内の上下に配置し、濃度分布の時間変化を追跡した。測定機器のコンフィグレーションを図1に示す。

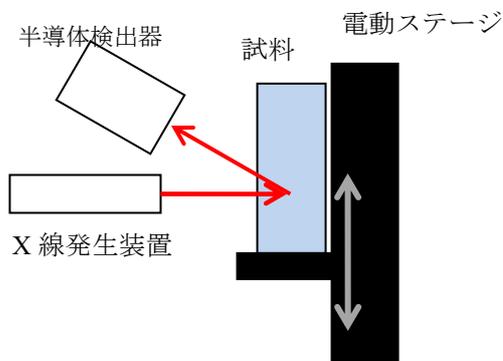


Fig.1 Configuration of X-ray Fluorescence Analysis

また、測定データの確認のため、蛍光 X 線の観察方向と 90 度直行する方向にマッハツェンダー干渉計を配置し、干渉縞を用いた濃度分布の同時計測を行った。ビームエキスパンダで拡張した He-Ne レーザー (633nm, 4mW) を、ハーフミラーを用いて 2 光路に分け、片方の光路に試料セルを設置することで干渉縞を作った。干渉縞の間隔や曲率は溶液の屈折率を反映している。この干渉縞の変化を画像として取り込み、その時間変化から拡散係数を求めた。画像の取り込みにはビデオキャプチャボード (Interface CTP-5533) を用いた。

## (2) 実験結果

拡散実験の試料の蛍光 X 線のスペクトルは図 2 のように水溶液中の Zn の K $\alpha$  線のエネルギー (950 ch) に相当するピークを示した。

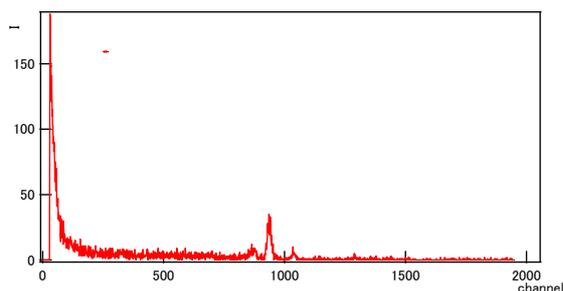


Fig.2 Typical spectrum of diffusion sample

このピークの面積と水溶液中の Zn 濃度が比例することから、Zn 濃度の空間分布をステージを移動することで測定した結果を Fig.3 に示す。

Zn の濃度分布は拡散対の場合の拡散方程式の解である誤差関数の形をしており、また、時間の経過とともに拡散が進行する様子を観察することができた。この結果は、同時計測した干渉縞から得られた濃度分布と良い一致が見られた。Fig. 4 は濃度分布から拡

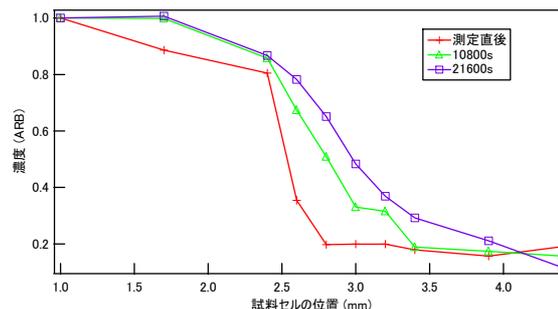


Fig.3 Concentration profiles of diffusion sample

散係数を求め、それを拡散時間の関数として表したものであるが、拡散対を作る際の濃度の擾乱の影響が拡散初期には大きく見られるが、時間の経過とともにその影響が小さくなることを示している。また、拡散初期には蛍光 X 線と干渉縞の測定結果に差が生じているものの、拡散時間を長く取ることにより両者が一致し、文献値<sup>5</sup>と一致することが明らかになった。

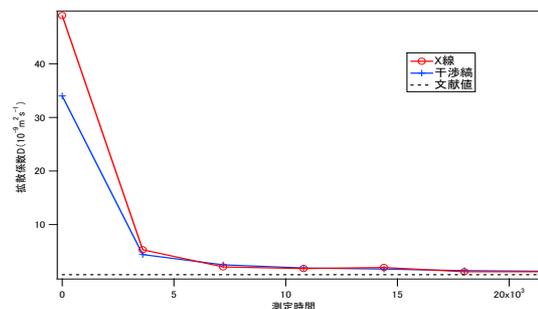


Fig.4 Diffusion coefficient of Zn ion in the aqueous ZnCl<sub>2</sub> solution.

## 3. 結論および今後の方向性

蛍光 X 線を用いることにより、液体試料内の濃度分布を測定できることが明らかになったが、高温の金属融体にこれを適用するためには、測定の分解能の向上やデータ解析法の改良など新たな技術課題を克服する必要があることが明らかになった。拡散問題研究会においてこれらの検討を継続する。

## Reference

- 1) T. Masaki, T. Fukazawa, S. Matsumoto, T. Itami and S. Yoda, Meas. Sci. Technology, 16, 327(2005).
- 2) 深澤智晴, 正木匡彦, 伊丹俊夫, 渡邊勇基, 熱物性, 19, 147(2005).
- 3) S. Suzuki, K.-H. Kraatz and G. Froberg, J. Jpn. Soc. Microgravity Appl., 22, 165(2005).
- 4) T. Ujihara, G. Sasaki, S. Miyashita, N. Usami, K. Nakajima, JJAP 39, 5981(2000).
- 5) 宇宙環境利用推進センター, 宇宙材料実験理論への手引き, p36