

# シアーセル法を用いた Ag-Au 合金系融液の拡散係数測定

芝浦工業大学 正木匡彦、北海道大学 伊丹俊夫

Measurement of diffusion coefficient of Ag-Au liquid alloys by using the shear cell method.

Tadahiko Masaki<sup>1</sup>, Toshio Itami<sup>2</sup>

1: Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-Ku, Tokyo 135-8548

2: Hokkaido Univ. Kita10Nishi8, Kita-Ku, Sapporo, Hokkaido 060-0810

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

**Abstract:** The shear cell method is one of the advanced methods of the measurements of diffusion coefficient in melts. We applied this method to the measurement of diffusion coefficient of Au atom in the liquid Ag. The diffusion coefficients obtained were  $2.30 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s at 1300K and  $3.16 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s at 1500K. The diffusion coefficients are in good agreement with the theoretical values of diffusion coefficients which evaluated by the hard sphere mixture model.

**Key words:** Diffusion, Shear Cell, GHF

## 1. 序論

金属や半導体融液中の輸送係数、特に拡散係数は凝固や結晶成長に関わる物理を理解するうえで最も重要な物性のひとつである。この拡散係数を高精度に測定するために、トレーサ法およびその改良された方法である細管法やシアーセル法が研究されてきている。トレーサ法は、拡散係数を測定する際の一般的な方法であり、物質の一部に不純物や同位元素などのトレーサ物質を付着させ、その拡散による移動量を測定する方法である。このトレーサ法により 1000K を超える高温液体の拡散係数を測定することが可能である。高温液体を通常の重力環境において取り扱う場合、試料中の温度勾配により発生する対流の影響を考慮する必要がある。細管法は、試料を直径 1mm 程度の細管中に入れることにより、試料自身の粘性を利用して対流を小さくし、高精度に拡散係数を測定する方法である。この細管法を用いることにより、通常の重力下にある実験室環境や無重力環境下において、様々な物質の拡散係数が測定されている<sup>(1)</sup>。しかしながら、直径 1mm の細管では、対流の影響を完全に排除することは不可能であるため、微小重力環境を利用した本質的に対流の無い条件の測定が試みられてきた。例えば、スペースシャトルを用いた Sn の自己拡散係数の測定実験では、温度環境や試料の直径が異なっているにもかかわらず、Frohberg ら<sup>(2)</sup>と Itami ら<sup>(3)</sup>の実験結果がよく一致しており、対流の影響を考慮する必要のない微小重力環境が拡散係数を測定する際の理想的環境であることが示されている。

細管法は、比較的簡便かつ精度の高い測定法であるが、試料の温度変化や熔融凝固時の体積変化による流動の影響を避けられない点が、合金や半導体融液の拡散係数測定に適用する際の課題であった。こ

の、細管法の課題であった試料の温度変化や熔融凝固時の体積変化の影響を取り除くために、シアーセル法と呼ばれる坩堝機構が考案された。これは、図 1 に示すように、複数の円盤状坩堝を組み合わせることにより細管を構成し、さらにその円盤状坩堝を独立に回転制御することにより、拡散試料を自在に接合・分断することが可能な方法である。このシアー

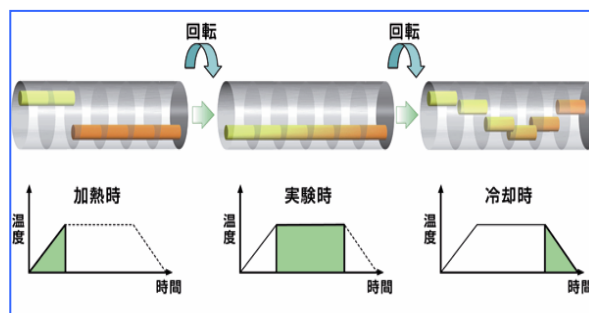


Fig.1 Schimatic figure of shear cell

セル法を用いることにより、幅広い温度範囲における合金や半導体融液の拡散係数が測定されている。

本研究は、このシアーセル法を用いて Ag-Au 合金系液体の拡散係数、特に Ag 中の Au の拡散係数に着目して詳細な測定を行った。また測定結果と剛体球混合モデルを用いた計算値を比較して、Ag-Au 合金系液体の拡散の特徴を明らかにした。

## 2. 地上実験

### 2.1 実験装置

本実験では、グラッシーカーボン製の厚さ 1mm の円盤状坩堝を組み合わせたシアーセルを用いた。試料を収納するための試料穴の直径は、1 mm とした。熔融金属試料が試料穴に隙間なく充填されるように、シアーセル坩堝の両端には厚さ 20mm の焼

結グラファイト製のブロックを配置し、その中に試料を加圧するためのグラファイト製スプリングとグラファイトのシリンジを収納した。これらは、焼結グラファイト製のホルダーに収納した後に、セラミックヒータとともにアルミナ製のカートリッジに挿入し、炉体へ固定するための治具に固定した。また、坩堝を回転させるためのモータと温度測定用の熱電対を、この治具を通してシアーセルに固定した。

## 2. 2 実験試料および実験条件

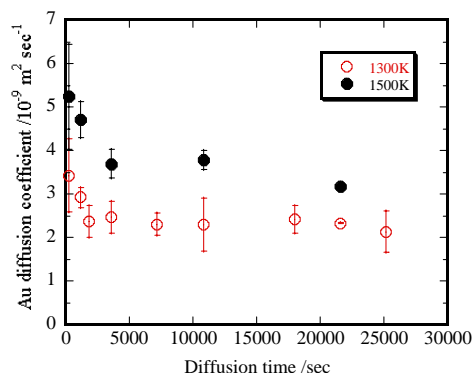
本実験では、純銀および5 atomic%の金を添加した合金を用いて拡散対を構成し、純銀中の金の拡散係数についてシアーセルを用いて測定した。これらの試料は、あらかじめ直径1 mm、長さ30 mmに鋳造され、光ファイバー用研磨機で端面を平坦に整えた後に、シアーセルに収納された。

実験温度は、1300K および 1500K の二つの温度とした。対流の影響を小さくするために、試料下部に対して、上部を15 K 高温に保持した。

## 3. 結果と考察

### (1) 実験結果の解析

実験後の試料中のAuの濃度をX線蛍光分析法により測定し、その濃度プロファイルに対して Fick の拡散方程式の解を数値的にフィッティングすることで拡散係数を求めた。続いて、1300K および 1500K のそれぞれの実験温度の拡散係数の測定値を、拡散保持時間をパラメータとして整理した。典型的な拡散濃度プロファイルおよび拡散係数の測定値の保持時間依存性を以下に示す。拡散係数の測



定値については、拡散対接合時の擾乱の影響により、Fig.2 Observed diffusion coefficient due to the shear cell method.

保持時間が短い場合に大きな値を示し、保持時間が

長くなるに従い、ある値に収束することが明らかにされている。今回の実験では、拡散保持時間依存性の長時間極限を真の拡散係数とした。

### (2) 剛体球混合モデルとの比較

剛体球混合モデルによる拡散係数は、高密度ガスの拡散係数 ( $D_{ENS}$ ) に対して、計算機シミュレーションにより求めた多体の効果による補正項 ( $C_{HS}$ ) を掛けた形として、以下の式のように表される。

$$D_{HS} = C_{HS} D_{ENS}$$

$$D_{ENS} = D_{12,g} / g_{12}(\sigma_{12})$$

$$D_{12,g} = \frac{3}{8n\sigma_{12}^2} \left\{ \frac{k_B T(m_1 + m_2)}{2\pi m_1 m_2} \right\}$$

$$C_{BS} = D_{HSMD} / D_{ENS}$$

ここで  $m_1$  は Ag および Au の原子の質量、 $\sigma_{12}$  は Ag と Au の剛体球直径の平均値、 $g_{12}(\sigma_{12})$  は剛体球直径の距離における動径分布関数である。この式を用いて計算した結果と、実験の結果を比較したものを以下に示す。

表 1 拡散係数の比較

T(K)	$C_{BS}$	$D_{HS}(\text{cm}^2/\text{s})$	$D_{exp}(\text{cm}^2/\text{s})$
1300K	0.6564	$2.25 \times 10^{-5}$	$2.30 \times 10^{-5}$
1500K	0.7191	$3.07 \times 10^{-5}$	$3.16 \times 10^{-5}$

結果に見られるように、Ag 中の Au の拡散係数は、剛体球モデルを用いた理論値と極めてよく一致した。このことは、Ag および Au が融液のなかでシンプルな(剛体球的な)相互作用の元で運動していることを示している。剛体球モデルの拡張としてイオンコアの電荷を考慮することが可能である。Au と Ag の電気陰性度の差などを電荷のモデルとして取り入れることにより、実験値との更なる一致が期待される。

### 引用文献

- (1) M. Shimoji and T. Itami, "Atomic transport in liquid metals", Trans Tech Publications, 1986.
- (2) G. Froberg, "Diffusion and Atomic Transport" in "Materials Science in Space", Springer-Verlag, Berlin(1986), pp.93.
- (3) T. Itami, M. Kaneko, M. Uchida, M. Odawara, T. Masaki, and S. Yoda, "Diffusion of liquid metals and alloys - The study of self-diffusion under microgravity in liquid Sn in the wide temperature range", J. Jpn. Soc. Microgravity Appl., 15, 225(1998).