

シアーセル法による溶融 Ag 中 Au の拡散係数測定

渡邊 勇基, 林 義雄, 兼子 稔,
深澤 智晴, 正木 匡彦, 伊丹 俊夫

Diffusion Coefficient Measurement of Au in Ag Melt by Shear Cell Method

Yuki WATANABE^a, Yoshio HAYASHI^a, Minoru KANEKO^a,
Tomoharu FUKAZAWA^b, Tadahiko MASAKI^c, Toshio ITAMI^c

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 temperature of 1600K with the variation of diffusion time. We obtained the time dependence of Au diffusion coefficient measured and clarify the experimental error derived from shear convection.

概 要

シアーセル法は、融液の拡散係数を高精度に測定するための新たな測定法のひとつである。シアーセル法を用いた場合の測定誤差は、主に液体試料を接合するときの流動により生じることが明らかにされている。試料温度1600KにおいてAg-Auの拡散係数について拡散時間を変えながら測定し、測定誤差を定量的に評価した。

1. 序 論

宇宙航空研究開発機構（以下 JAXA）では現在、高温における金属や半導体融液を対象とした「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、宇宙の微小重力環境を利用した高温融体の拡散係数測定手法としてシアーセル法の研究を行っている。シアーセル法では、液体状態の拡散試料の接合、分断ができるため、従来行われてきたロングキャピラリー法と比較して、昇温および冷却中の拡散の影響を含まず、凝固時における濃度分布の乱れを回避することができる。

昨年度まで、我々は地上でのシアーセル実験の誤差要因を明らかにするため、Au-Ag合金をモデル材料として選定し研究を進めてきた。Au-Ag合金は全率固溶の系であるため、拡散試料の凝固時の偏析の影響が小さく、誤差要因検討のモデル物質として適している。

本報告では、シアーセル法による拡散係数測定の高精度化のための改良点を述べ、その結果、得られた溶融 Ag

*1 : Advanced Engineering Services Co., Ltd., 1-6-1 Takezono Tsukuba-City, Ibaraki 305-0032 Japan

*2 : Ishikawajima Jet Service Co., Ltd., 568-1 Tanaka-cho, Akishima-City, Tokyo 196-0014 Japan

*3 : Japan Aerospace Exploration Agency, 2-1-1 Sengen, Tsukuba-City, Ibaraki 305-8505 Japan

中 Au の拡散係数温度依存性について述べる。

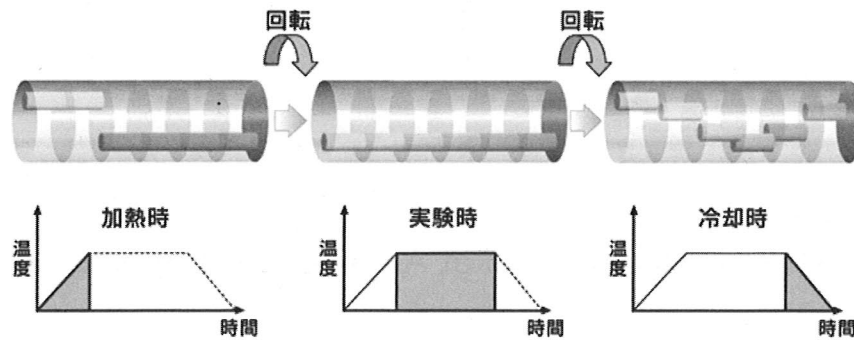


Figure 1 Shear cell method

2. シアーセル法

シアーセルは、独立に回転する円盤状のつぼから構成されており、それらを回転操作することにより液体状態の試料を接合、分断することができるため、拡散係数測定における溶融、凝固時の影響を取り除くことができる。図1にシアーセルの概要を示す。シアーセル法の高精度化を目指すため、2点について検討を行った。

1つ目に、拡散対試料接合時のズレによる測定誤差を防ぐため、X線透過像により接合を確認するシステムを開発した [1]。ヒーター、カートリッジ等をX線に対して透明な構成部材とすることで拡散対試料の観察を可能とし、次に、ディスクにグラッシーカーボン (GC) 材料を選定し、加工精度を向上させることにより、接合時の拡散対のズレを $50\mu\text{m}$ 以下とすることができた。

2つ目に、液体の試料を機械的に接合させるときの擾乱、すなわちシアー対流の影響を調べる実験を行った。シアー対流により、拡散時間 $t=0$ における拡散対界面の濃度分布は、図2のようになると考えられる。すなわちシアー対流による試料混合が X_{shear} にわたって起き、拡散が進んだ状態から拡散実験を開始すると考えることができ、実験的に得られる拡散係数としては、真の値に対してシアー対流の影響による見かけの拡散が加えられた形になる。

このシアー対流をできるだけ抑えた条件で実験を行うため、シアー時の速度、接合面ディスク材の表面粗さについて最適化を行った [2]。また、この結果はシアー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。今回は、実験から得られたシアー対流の大きさを、回転振動法により測定したAgの粘性から算出したレイノルズ数で整理し、シリコンオイルによる流体シミュレーション結果と比較した。

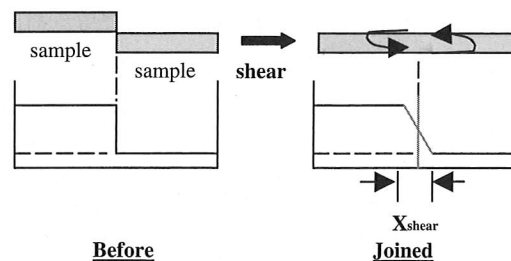


Figure 2 Schematic figure of shear convection

3. 実験

3.1 拡散対試料の作製

前項におけるシアード流の影響は実験の初期にのみ発生するため、拡散時間 t をきわめて大きくすることにより、見かけ上無視できる程度に小さくできると考えられる。今回の実験では、拡散時間を十分に長くするため、60 mm の拡散対試料を用いた。

今回の拡散対として $\text{Ag-Ag}_{0.95}\text{Au}_{0.05}$ を用い、それぞれの試料を鋳込んだ。 $\text{Ag}_{0.95}\text{Au}_{0.05}$ については、母合金から ϕ 1 mm 試料への鋳込みを採用した。母合金とグラファイト製のつぼを入れた石英管を真空引きし、電気炉により加熱熔融後、石英棒によりつぼ内に試料を圧入し鋳込みを行った。鋳込み後、凝固時の偏析を可能な限り小さくするため、電気炉から取り出してすぐに石英管ごと水冷した。また、シアード実験時に、接合前の熔融状態において20分程度の保持時間をとることで、それぞれの拡散対試料内の濃度均一化をはかった。

3.2 拡散実験

3.1項で述べたシアード法により、熔融 Ag 中 Au の拡散実験を行った。試料として $\text{Ag-Ag}_{0.95}\text{Au}_{0.05}$ 、直径 1 mm、長さ 60 mm (30 mm \times 2) を用いた。シアードディスク厚さは 1 mm とした。実験は温度 1300, 1500, 1600 K で行い、対流をできるだけ抑えるために常に試料上端の温度が下端より 20 K 程度高くなるようにした。温度は試料近傍にあるシアード外筒の上中下部に配置された熱電対により測定した。また、高温でのシアード実験時には、試料の蒸発が問題となるため、雰囲気圧力調整機構を導入し、Ar ガス雰囲気 (約 0.1 MPa) で実験を行った。

シアード対流の影響は、拡散時間 t の経過とともに、見かけ上小さくなると考えられる。このシアード対流効果を調べるために、拡散時間をパラメータとして 240 ~ 21600 sec において実験を行った。

3.3 実験後試料の濃度分析

今回使用したシアードでは、一式のつぼに 2 対の拡散対を収納できる。一回の実験につき約 120 点 (ディスク 60 枚 \times 2 試料分) の分析試料が発生し、高精度に濃度分析を行う必要がある。

拡散係数の測定において、試料の組成分析が実験の律速となっている。分析時間を短縮することにより、精度向上のために実験回数をより多く繰り返すことが可能となる。このため測定時間と精度を勘案し、濃度分析法として、レーザーでの熔融、急冷による試料内濃度の均一化と蛍光 X 線分析 (EDX) を採用した。

レーザー熔融+プレスによる分析試料作成と、試料自動交換機構付属の EDX を導入することにより、1 実験分を 5 時間程度で分析できるようになった。

4. 実験結果と考察

図 3 に、得られた熔融 Ag 中 Au の濃度プロファイルの一例を示す。これは試料温度 1600 K、拡散保持時間 18000 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を最小自乗法によりフィッティングした曲線である。実験値は誤差関数に良く一致した。また、フィッティングさせた誤差関数から、熔融 Ag 中の Au の拡散係数を求めた。

図 4 に示すように、各温度において得られた拡散係数は、拡散時間が長くなるにつれて小さくなり一定値に近づく傾向を示し、シアード対流の影響が時間とともに小さくなっていることを示している。シアード対流は、拡散対接合時に本来矩形であるべき濃度プロファイルを、図 2 における X_{shear} の距離において混合する。これは、時間

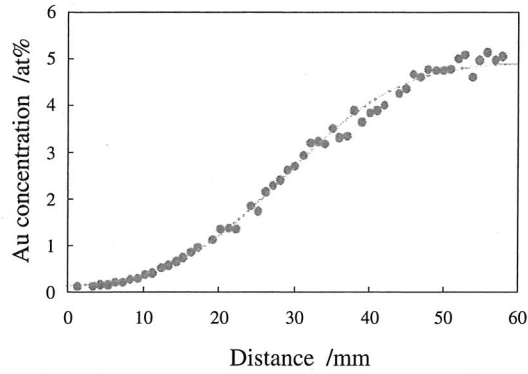


Figure 3 Concentration profile of Au in liquid Ag

Δt だけ拡散が進行した状態から拡散が始められたことに相当することから、シアーセル実験により得られる濃度分布の拡散長 X_{diff} は、拡散係数の測定値 (D_{obs})、真の拡散係数 (D_0)、拡散時間 t_{exp} を用いて、

$$(X_{diff})^2 = 4D_0(t_{exp} + \Delta t) = 4D_{obs} t_{exp} \quad (1)$$

と書ける。すなわち、図5に示すように $D_{obs} t_{exp}$ を拡散時間 t_{exp} に対してプロットすることにより、その傾きから D_0 が得られ、 $t=0$ の値 (y 切片) からシアー対流の大きさを示す X_{shear} が得られる。

図5において、傾きから1600Kでの D_0 が求められ、その切片からシアー対流の影響が $\Delta t=128\text{sec}$ に相当していることが明らかになった。

図5から算出した X_{shear} と粘性との関係を調べるため、回転振動法によるAgの粘性測定値から、式(2)を用いてレイノルズ数 (Re) を算出した。ここで、 Re , u , d , ν はそれぞれレイノルズ数、シアー速度、直径、動粘性係数である。 Re を X_{shear}/d に対してプロットし、シリコンオイルを模擬流体としたシミュレーション実験の結果 [4] と比較したものを図6に示す。

$$Re = ud/\nu \quad (2)$$

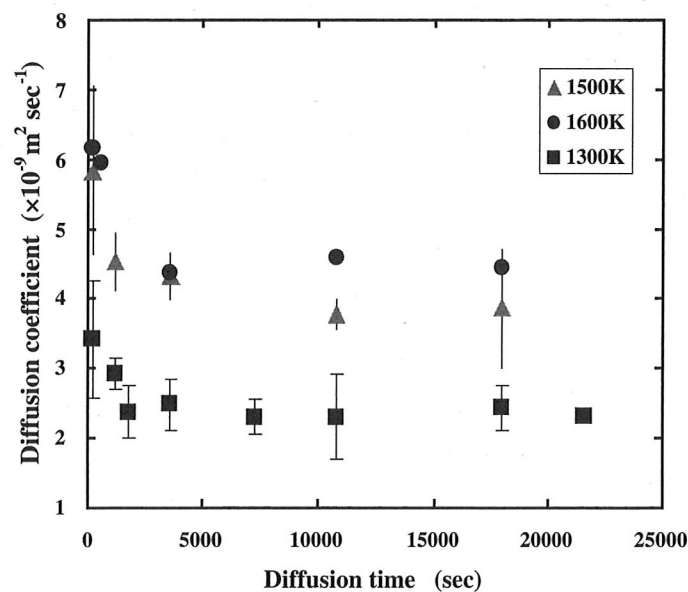


Figure 4 Time dependence of D

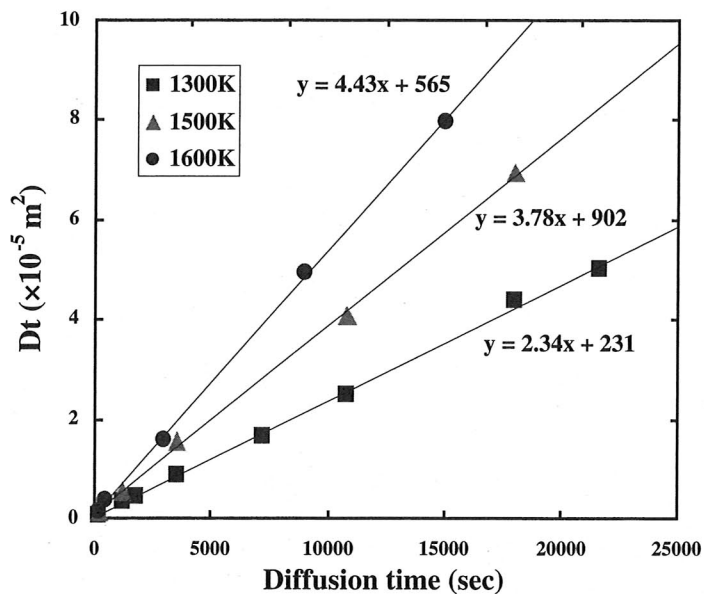


Figure 5 Time dependence of Dt

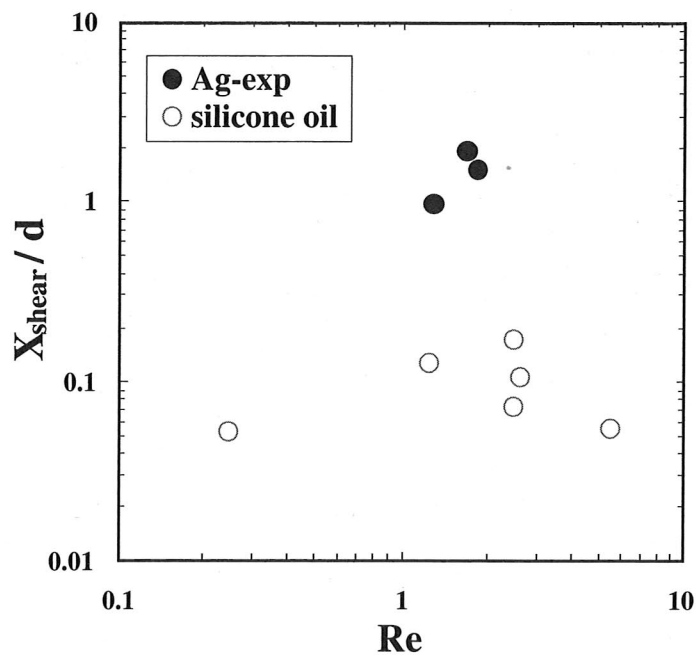


Figure 6 shear convection and Reynolds number

シミュレーション実験の結果と比較すると、同じ Re 数でも Ag のシアー対流の大きさが10倍ほど大きくなっている。これは、試料と容器 (Ag/GC, シリコンオイル/アクリル) の濡れ性などが影響していると考えられる。しかしながら、図5に示すように、Dt の時間依存性は直線によりきわめて良く近似することができており、初期擾乱の程度は異なっても、拡散係数としては精度良く測定できていることが明らかになった。

5. まとめ

本研究では、Au-Ag系において1300–1600Kの温度範囲での拡散係数の拡散時間依存性を得た。また、各拡散時間における実験値から平均の拡散係数を算出した。

今回、長時間の拡散実験を行うことで、シアア対流の影響を非常に小さくした条件で拡散係数の測定ができるようになった。今後、浮力対流を抑えられる微小重力環境で実験を行い、地上実験結果と比較してそのズレの大きさを調べることで、地上での拡散実験だけで、より真の値に近い拡散係数が得られるようになると思われる。

今後は、温度依存性、また組成依存性について系統的にデータを取得する予定である。

REFERENCES

- [1] M. Uchida, Y. Watanabe, S. Matsumoto, M. Kaneko, T. Fukazawa, T. Masaki and T. Itami: Proc. of 22nd 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 22nd Japan Symposium on Thermophysical Properties (2001) 440–442.
- [4] T. Masaki, T. Fukazawa, S. Matsumoto, T. Itami and S. Yoda: Meas. Sci. Technol., 16 (2005) 327–335.