

二種の溶融金属の相互拡散および凝固生成する合金、化合物の組織と構造

代表研究者：檀 武弘（科学技術庁金属材料技術研究所）

協同研究者：村松 祐治（科学技術庁金属材料技術研究所）

山 敏博（科学技術庁金属材料技術研究所）

星本 健一（科学技術庁金属材料技術研究所）

木村 隆（科学技術庁金属材料技術研究所）

要 旨

熱対流などの擾乱を避けることのできる微小重力環境下で、拡散対試料を用いて溶融金属の相互拡散係数を正確に決定することを主たる目的として実験を行った。フライト試料の解析の結果、密度差に基づく熱対流等の重力効果が急減するのに反して、表・界面現象に基づく効果が大きな影響を及ぼすことが明らかになった。すなわち、拡散の進行につれて拡散対試料の両端に形成されるわずかな自由表面の存在や濡れの悪い溶融金属一るつぼ界面の自由表面に準ずる挙動などが実験結果に影響を与えており、るつぼの構造に積極的な自由表面排除と加圧の工夫や試料とるつぼ間の濡れ、拡散対試料両端成分の選択に再検討が必要なこと。固有拡散係数の測定に必要な標識の挿入についても、W粒子が急激な昇温によって生じた温度勾配下で容易に移動することが明らかになり、標識材料の選定についても更に検討と試行錯誤が必要であることが分かった。

I. 実験の目的

拡散は最も基礎的な物理現象の一つに数えられる。それは鉱工業におけるほとんどすべての製造工程に、直接、間接の違いはあれ常に密接に関係している。それ故、関連物質の拡散に関する正確なデータは、それらの工程の最適化、新手法の開発にとって必要不可欠である。さらに、金属物理の分野においては、これらのデータは溶融金属の構造や拡散機構の理論的解明に欠かすことができない。

固体金属に関しては、既に数多くの拡散実験が行われており、ぼう大なデータが蓄積されている。これに対して、非常に僅かな温度勾配によっても惹き起こされる熱対流のような実験上の困難のため、溶融金属に関しては実験がきわめて少ないので現状である。

ところで、微小重力環境下においては、密度差や温度差に起因する熱対流による溶融金属内の流れが著しく抑制される。そこでは、物質の輸送過程は構成原子の拡散によってのみコントロールされると考えられる。このような環境は拡散実験にとって最適の条件を提供する。もっとも、重力の効果が急減するのに対し、相対的に表・界面張力の影響が顕著に現れてくることを常に考慮に入れる必要がある。

この研究の目的は Au-Ag 二元合金系の溶融状態における相互拡散係数を正確に決定

すること、および微小重力環境下での凝固組織の特徴を観察することである。

II. 実験方法

本実験で使用する試料は純金属Au,Agから成る拡散対で、これらの純度はそれぞれ99.95%以上である。これらの金属を選んだ理由は、化学的に極めて安定であり、るつぼ等との反応を考慮する必要が少ないため、るつぼ等の材料選択の幅がひろがる。更に、図1に示す二元平衡状態図から明らかなように全率固溶体を形成し固液各一相ずつの簡単明瞭な系であること等である⁽¹⁾。拡散対試料は直径4mm、長さ20mmのAu,Agの丸棒の各一端部をホットプレス法で突合せ接合することで作製した。切削工作により寸法を調整した拡散対試料をまづ黒鉛るつぼに入れ、石英ガラス管で二重に封じた後、さらにタンタル製カートリッジに電子ビームにより真空下で封入した。即ち試料は乗組員の安全確保のため、三重の気密な封入が必要とされた。なお、最も内側の石英アンプル内はAgの蒸発を抑えるため、室温で100TorrのArガス雰囲気とした。

カートリッジ内に納められたこれらの試料はFMPTプロジェクト用に特に開発された連続加熱型電気炉（CHF）に装入され、微小重力環境下で一定温度、一定時間保持し対向拡散させた後、冷却凝固させた。回収された試料の軸方向の元素の濃度分布を、研磨した試料切断面上でX線マイクロアナライザー（EPMA）により測定し、これらの結果からAu-Ag溶融二元系の相互拡散係数を決定する。また、(KCN + (NH₄)₂S₂O₃) 溶液を用いた化学エッチングによりその凝固組織を顕出し観察する。

III. 結 果

III.1 地上予備実験の結果

III.1.1 試料構成の決定

試料を炉に出し入れするに際して使用するタンタル製カートリッジは内のり長さ52mm、内径13mmの試料格納部分を持っているので、石英ガラスアンプルで二重に封入された試料をここに収容するには自ずからその寸法は制限を受ける。打ち上げ時の高Gレベルにおける衝撃吸収材としてカーボン・クロス（厚さ0.5mm）が使用されるので、試料の実質的な寸法は長さ51mm、直径12mm以下でなければならない。

通常地上実験で用いられる拡散対試料の直径は溶融金属の密度差による融液の動きを抑制するため1~2mmであることは良く知られているが、微小重力下であることと試料解析の便宜のため、本研究では4mmとした。試料長さについては以下の節で述べる。

本実験で使用する試料の蒸発量は、本実験温度1100,1300°Cでスペースクラフト最大許容濃度（SMAC）の制限を越える。NASAの安全基準によれば、そのような試料は三重に気密封入されなければならない。そこで、拡散対試料はタンタルカートリッジに加え、さらに二重の封入が必要となった。最終的に試料の構成は図2に示すような構造とすることが決定された。即ち、拡散対試料はねじ付きの蓋を持つ黒鉛製のるつぼに挿入された後、石英ガラス管で二重に封入され、さらに、タンタルカートリッジに電子ビーム溶接によって三重に封入され、各封入毎に漏洩検査が義務づけられる。

純銀の融点(960.8°C)は純金のそれ(1063°C)よりかなり低く、その蒸気圧も同温度で金のそれよりも二桁程度高い。そこで銀の蒸気が気相を介して拡散し実験結果に

悪影響を及ぼすことを防ぐため、内側の石英アンプル内に室温で100Torrのアルゴンガスを封入することとした。本研究の実験温度1100,1300°Cではアルゴンガスの圧力はそれぞれ約460,530Torrとなり、銀の蒸発は抑制される。

微小重力環境下では、重力に代わって融液の自由表面が融液の運動に大きな役割を演ずる。例えば、マランゴニ対流として良く知られている表面張力誘起型の流れは、温度あるいは濃度勾配場にある自由表面で、支配的な影響を与えることが知られている。従って、溶融金属は拡散実験の間、自由表面が形成されないように黒鉛るつぼ内一杯に満たされていなければならない。そこで拡散対試料の長さは黒鉛るつぼの内寸法と金、銀、黒鉛の熱膨張に関する文献値を考慮して37.4mmとした。

III.1.2 二種の金属棒の接合のための最適条件

二種の金属棒の接合は、ホットプレス法により固相で行われた⁽²⁾。この装置は真空容器内に設けられた円柱状の黒鉛製ヒータと黒鉛製のダイスから成っている。金属棒の接合界面はスペースシャトルの打ち上げ時の高Gレベルに耐えられるよう強度が必要であるが、他方、黒鉛るつぼ内への挿入を考慮すると、接合による変形は出来るだけ僅かでなければならない。さらに、溶融金属の拡散係数を正確に決定するためには、この接合によっても拡散対接合部分での拡散が無視できるものでなければならない。そこで、接合のための最適条件が調べられた。これらの金属棒は200°C、11.9kg/mm²の荷重では互いに接合せず、300°C、10.3kg/mm²の荷重では変形した。最終的に、8.0kg/mm²の荷重で、30分間300°Cでホットプレスするのが最適であることが明らかになった。このような条件で作製された拡散対試料は、以下で述べる振動試験をクリアした。

III.1.3 拡散時間の決定

拡散対試料の寸法は上述のようにして決定されたので、次に拡散実験の温度と時間を決めることが可能となる。実験可能な最高温度はCHFの仕様で1300°Cであるので、本実験では、拡散対の構成金属であるAu,Agの融点を考慮して、実験温度を1100,1300°Cの二温度とした。従来から文献に報告されているAu-Ag二元系の自己拡散、不純物拡散係数を参考にして、1300°CにおけるAu-Ag二元系の相互拡散係数を $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ と仮定すると、この拡散対試料が実質的に無限遠試料であるとみなしうる条件が満たされるためには、拡散時間は105分以下でなければならない。このような事前の見積りに基づいて、本実験の温度プロファイルが図3に示すように決定された。

III.1.4 振動試験

このようにして作製された試料は、スペースシャトル打ち上げ時の高Gレベルの非常に厳しい状況を破損することなくクリアしなければならない。そこで、試料の強度を地上で予め調べておくために、振動試験がNASAのガイドラインに沿って、宇宙開発事業団によって行われた。本実験試料はなんらのトラブルもなくこの試験をパスした。

III.1.5 漏洩検査

上記振動試験に合格した石英ガラス管の内外ふたつの気密封入部、およびタンタルカートリッジのシールについて、MIL規格883Dに基づく漏洩検査が行われ、乗組員に対する本実験試料の安全性が確認された。

III.1.6 試料軸に沿った温度分布の測定

CHFのエンジニアリングモデル(CHF-EM)を使用してダミーサンプルの軸方向に沿っ

た温度分布が測定された。このダミーサンプルはモリブデンのブロック製で熱容量、熱伝導度は実際の試料に近いものである。その結果、温度分布は1100°Cで±10.2°Cであることが分かった⁽³⁾。

III.1.7 試料の温度測定

拡散実験では、試料の温度は拡散時間と並んで最も重要な実験パラメータの一つである。それ故、複数個所での直接的で連続的な試料温度の測定が不可欠である。しかしながら、三重の気密封入が必要となったことから、図2に示すように試料直近に熱電対を配置することは物理的に不可能となり、不本意ながら、試料温度の直接測定はあきらめざるを得なかった。従って、試料の温度はタンタルカートリッジの試料格納部根元に設けられた熱電対の測定値から推定することになる⁽⁴⁾。

III.1.8 標識の挿入

拡散対試料の接合界面に挿入された標識が、溶融試料中でも不動であれば、初期の界面位置が明確に決定できるので、相互拡散係数のみならず固有拡散係数をも求めることが可能となる。そこで本実験では試験的に極微量の標識を挿入してその動きを観察することを試みた⁽²⁾。直径1μmの黒鉛、アルミナ、タンゲステンの微粒子を試料の接合面に分散させ接合させたが、黒鉛、アルミナは金との濡れが悪く接合させることができなかつた。タンゲステン粒子は金との濡れも良好で接合も支障なく行われた。しかしながら、粒子同士凝集する傾向が強く挿入面に均一に分散させることは出来なかつた。

III.1.9 地上対照溶融拡散実験

微小重力環境下での実験の特質を把握するには、その結果を地上での対照実験による結果と比較することが必要である。そこでCHFのエンジニアリングモデル(CHF-EM)を用いて地上対照実験が行われた。拡散対試料は密度差による融液の運動を抑えるため銀側を上方とし垂直に保持して溶解した。図4は拡散実験後の地上対照試料の外観である。るつぼの内壁が表面に転写されており、るつぼと試料の接触が良好であったことを示している。これらの試料は切断、研磨後EPMAにより濃度分布が測定された。

III.1.9.1 地上試料の凝固組織

図5は1300°Cで溶解しタンタルカートリッジの外側からHeガスで急冷した地上対照試料のマクロ組織を示す。複数の結晶粒からなり、試料内部に凝固に伴って生成したクローズドな収縮孔が観察される。このことは三重の気密封入にもかかわらず、かなり急速に凝固したことを示している。

III.1.9.2 地上試料の濃度プロファイル

試料の軸方向の濃度プロファイルは図6に示されるごとくである。Fickの第2法則を無限遠試料との仮定の下で解くことにより得られる理論曲線とのフィッティングを行うと、1100, 1300°Cでそれぞれ拡散係数3.5ならびに5.0cm²/secの理論曲線で良く近似された。実験プロファイルと理論曲線との間に一部食い違いが存在するが、これらは熱対流、凝固時の溶融金属のマクロな動きにより生じたものと考えられる。なお、これらの結果を不純物拡散係数、自己拡散係数に関する文献値とともにプロットしたものが図7である。文献値との一致も良好である。

III.2 微小重力環境下での溶融拡散実験

フライト実験はあらかじめ計画されたスケジュールにしたがって、順調に行われた。ハードウェア・ソフトウェアとも特に問題は生じなかった。加速度ならびに試料温度データともフライト実験中異常な値は示さなかった。加速度データによれば、X,Y,Z軸方向とも通常 $\pm 1.95 \times 10^{-4} G$ 程度の揺らぎがあり、フライト実験中、最大で $+2.5 \times 10^{-3} G$ の値が観測された。

III.2.1 フライト試料の外観目視検査

- 1) 試料表面の色調の観察によると、6試料中1試料のみ（1300°C急冷、No.704）顕著に拡散が進行している。
- 2) 全試料とも、その両端部の形状から判断して、拡散実験終了時点では溶融金属が黒鉛るつぼ内を完全に満たしておらず、試料両端部に僅かではあるが自由表面が存在した（図8参照）。
- 3) 試料の表面の収縮孔とは異なる位置に、小さな曲率を持つ凹部のある試料が存在する（図8参照、試料No.705,706）。
- 4) 全試料とも、表面のかなりの部分で凝固組織の観察が可能である（図8参照）。
- 5) 試料No.704にのみ、標識として極微量のW粒子を挿入していたが、マクロにみて、ほぼ挿入面に対応する試料円周部に幅 0.5mm 程度の帯状の疊りが観察される。

III.2.2 試料切断研磨面の観察

- 1) 同一条件で二試料ずつ実験を行っているが、試料切断面の色調による推定ではその再現性は必ずしも良好とは言えない。また、収縮孔の有無、大きさ、位置なども一定ではない。
- 2) No.704以外の試料も、試料切断面の色調の比較による推定では、地上実験試料よりも見かけ上拡散が進行している。
- 3) 徐冷試料は基本的にAu側端部よりAg側端部に向かって凝固が滑らかに進行しており、収縮孔もAg端で僅かに観察されるのみである。
- 4) W粒子は試料内部には観察されず、試料表面近傍にのみ存在していた（図9参照）。
- 5) W粒子と溶融金属とは互いに良くなじんでおり、その界面に空隙、孔等は観察されない（図9参照）。

III.2.3 フライト試料の凝固組織

図11～16下部にフライト試料の切断面のマクロ組織を示した。一度のエッティングでは試料組成の違いによりエッティングの度合が均一でないため、試料全体にわたる適正なマクロ組織が得られないので、エッティング時間を変えた二枚の写真を並べて示した。1300°C、徐冷の試料では、1300°Cより960°Cまで30分かけて徐冷しており、基本的にAu端より凝固が始まりAg端へ向かって進行していることが分かる。Ag端部試料内部には凝固収縮による小さな収縮孔が観察される。なお、側面部より凝固が進行している部分も観察される。急冷試料では、1300°Cで最も短く見積って65秒で、1100°Cで45秒で960°Cまで温度が降下すると推定されるため組成変化の少ないAg端部側では複数個所で核が生成されるため結晶粒が複数観察される。特に組成変化の少ないNo.704試料で

は試料全体にわたって融点差が少ないため試料の全域で同時に核発生、成長し多結晶体となっている。また、試料No.705にみられる試料のくびれも凝固時における収縮孔とは別の部分に観察され、その曲率も小さく凝固による収縮で生じたのではなく、既に試料溶融中に試料とるつぼの間に存在していた可能性もあり、その場合はArガスが何等かの理由で残留したため凹部となって残ったのかもしれない。これらの写真を図5と比較すれば明らかなように、ライト試料のマクロ組織と地上でのそれとの間には、全般的に光学顕微鏡で見た凝固組織が前者のほうがやや粗い点を除けば、特に著しい違いは認められない。

III.2.4 ライト試料の拡散曲線

ライト6試料全ての拡散曲線を図10～15上部に示す。上述の色調からの観察結果とほぼ同様の結果を示している。即ち、全試料とも明らかに地上対照試料よりもみかけの拡散が進行している。とりわけ、図12に示した試料No.704では殆ど拡散は終了し完全混合直前の状態と言っても過言ではない。ただ、本試料はその他の試料と異なりW粒子が挿入されている。また、同一条件下で実験された試料の拡散曲線の再現性も必ずしも良くない。いくつかの試料の拡散曲線には滑らかでない部分が存在する。これらの実験事実は溶融金属内に複雑な流れが生じていることを示唆している。

図10,11に示した、冷却をコントロールした試料の拡散曲線は共に滑らかであるが、これはゆっくりした冷却により凝固過程が一方向に滑らかに進行したことを見ている。なお、図10の拡散曲線には周期的な振動が観察されるが、これは同図下方に示したマクロ組織から明らかなようにAu端からAg端へ向かってほぼ一方向に成長した凝固組織の成長方向が、試料軸方向とわずかな傾きを持っているため、EPMAの分析走査線がこれを横切る際の大きな周期の濃度変化を示している。また、試料No.703,706の濃度プロファイルには屈曲部が観察される。溶融実験時に大きな加速度変化はなかったことは加速度データで確認されている。そこで、試料の凝固時に体積の収縮などで、未凝固部分がマクロに移動することが疑われる。しかし、濃度プロファイルの屈曲部分はマクロ組織で観察される結晶粒界、収縮孔の位置などと対応しておらず、その原因は他に求めなければならない。これについては次章で述べる。

IV. 考 察

1) 実験温度においてるつぼ内容積を完全に満たすに必要な試料体積は、各純金属に関する膨張係数データを基に算出した。従って、溶融直後には拡散対試料は黒鉛るつぼを完全に満たしている。しかしながら、Au-Ag系といえども理想溶液とはみなせないので、拡散の進展に従い、試料体積と黒鉛るつぼ内容積との間に差を生じたものである。実際の試料体積は拡散の進行状態に依存し変化するので今回のようなつぼの構造ではこの体積差を補償することはできず、自由表面の形成を完全に抑制することは困難であった。また、今回使用した黒鉛るつぼは切削加工したものであり、加工精度にも若干問題が存在する。後節で詳しく議論するが、地上対照実験の結果に比し見かけ上拡散が進行している原因として試料両端の自由表面の存在が無視できないとすれば、今後、るつぼの蓋を摺動可能とし適切な材質のスプリングにより溶融中常に試料をるつぼに押し付ける等の対策が不可欠であろう。

2) 地上実験試料よりも拡散の進行が速いとの知見に関しては、フライト実験中のタンタルカートリッジ温度、加速度データには、これに特に著しい影響を与えるような要因は見いだせなかった。他に考えられる要因としては、III.2.1 2)で述べた、拡散の進行に伴って試料が黒鉛るつぼ内を完全に満たせなくなったことによる両端部での自由表面の存在がある。さらに、III.2.1 4)の観察とも関連して試料と黒鉛るつぼ間の濡れの悪さが試料一るつぼ界面の挙動を自由表面に準ずるものにしている可能性が挙げられる。

前者については自由表面が試料端に形成されたものであり、無限遠試料との前提の下での本実験では試料端部で組成には変化はなく、組成の差に基づくマランゴニ流は問題とならない。温度差に基づくマランゴニ流も試料温度が均一であれば無視できる。しかし、現実問題としては試料軸方向の温度が一定ではなく、また、外熱による急速な昇温のため試料半径方向に僅かではあるが温度勾配が存在するなど上記の前提条件は厳密には満たされていない。従って、自由表面の存在が拡散結果に全く影響を及ぼしていないと断言することはできない。後者に関しては、重力が働く地上での、静水圧の作用する溶融金属とるつぼ間の接触状態と、微小重力環境下でのそれとの間には当然違いが存在すると考えられ、本実験のごとく溶融金属とるつぼ間の濡れが悪く、スプリング等による圧力も存在しない場合、溶融金属の表面（正しくはるつぼとの界面）は自由表面に準ずる状態にあると考える必要があるのかもしれない。もしこの効果が無視できないとすれば、溶融金属と黒鉛るつぼの界面で、とりわけ濃度変化の激しい初期接合界面部近傍で、濃度勾配に起因するマランゴニ対流が発生することも考えられ、地上よりも微小重力環境下で見掛け上拡散が進行することは十分ありうる。これについては次節で検討する。

3) 一般にマランゴニ数 Ma_T 、 Ma_c は

$$Ma_T = \rho Cp(d\gamma/dT)\Delta T \cdot L / \kappa \eta$$

$$Ma_c = \rho Cp(d\gamma/dc)\Delta c \cdot L / \kappa \eta$$

で表される⁽⁵⁾。ここで、 ρ は密度、 Cp は定圧比熱、 $d\gamma/dT$ は表面張力の温度勾配、 $d\gamma/dc$ は表面張力の濃度勾配、 ΔT は温度差、 Δc は濃度差、 L は特性長さ、 κ は熱伝導率、 η は粘性である。実際の温度分布データを参照し、試料の端部に存在する自由表面で、 L を0.1cmとすると ΔT は1Kとなり、 Ma_T 数を見積ると4.3となる。この値ではマランゴニ流は生じない。るつぼ一試料界面の挙動を自由表面に準ずるものとみなし、仮に L を2.5cmとすると ΔT は20Kで、 Ma_T 数は217となり、マランゴニ流は十分に生じ得るが、本試料で長さ2.5cmにもわたる自由表面が存在するかどうかは本実験結果だけからでは決定できない。一方、 $d\gamma/dc$ は $d\gamma/dT$ に比し一桁大きく、接合界面における初期濃度差も大きいので拡散開始時には Ma_c は L を0.04cmとしても245と見積られ、マランゴニ流の発生は長さ400μm程度の自由表面が存在すれば避けられない。さらに、半径R、軸方向xの円柱を考えると、その自由表面での濃度勾配誘起マランゴニ流の最大速度 V_c は

$$V_c = R(d\gamma/dc)(dc/dx)/4\eta$$

で表される⁽⁶⁾。この式は自由表面では表面張力の濃度勾配に比例する速度のマランゴニ流が生じることを示しており、拡散対試料の接合界面近傍の試料表面では特に拡散

実験初期に非常に大きな濃度勾配を本質的に持つから、速度の大きいマランゴニ流が発生しやすいことを意味している。このような観点から試料No.703,706の濃度プロファイルをみると、試料中央部で大きなマランゴニ流が生じたため搅はんによりこの部分では濃度プロファイルが平坦に近付き、濃度勾配がないかあるいは小さい試料両端部には拡散プロファイルが残っているものと考えられる。特にAu側では実験温度が1100°Cでその融点に近く粘性ηが大きくマランゴニ流が生じ難かったためその境目に顕著な屈曲部が生じたものと考えられる。1300°Cの実験でも同様に実験初期には接合界面近傍でマランゴニ流が生じるが、その大きさは実験温度が200°C高いことによる試料の粘性の低下で1100°Cの場合よりも大きいため、濃度勾配も速やかに低下し実験終了時には滑らかな濃度プロファイルを示すものと考えられる。

- 4) 標識として軸方向に垂直な面に挿入したW粒子は試料溶融直後に試料半径方向に急速に移動したものと考えられる。なぜならば、溶融金属内にまづ流れが生じそれによりW粒子が移動したものと考えると、その分布は流れに依存するとは言えかなりランダムなものになると考えられる。しかし、観察結果は挿入面円周近傍の試料表面に幅0.5mm程度の帯状に限られて分布していることを示しているからである。なお、半径方向への急速な移動の駆動力としては、試料の加熱に外熱を用いているため、溶融初期に試料の半径方向に生じるわずかな温度勾配が考えられる⁽²⁾。
- 5) 上に述べたごとく標識が溶融直後に急速に移動したとすれば、この移動により溶融金属内に流れが誘発される可能性も十分考え得る。さらに、試料表面へ移動したW粒子が黒鉛るつぼと試料との間でブリッジを形成し、その間に存在する試料表面が自由表面化する可能性も無視できない。このため、標識を挿入した試料No.704中の見かけの拡散が特に著しかったものと考えられる。
- 6) W粒子を挿入した面は、真空中で炭素電極で加熱するホットプレス法により変形を最小限に抑えながら接合したため、未接合部分は存在するがマクロには内部にガスは残留していないと考えられる。溶融後のW粒子のまわりには気泡、孔、空隙等はほとんど存在せず、溶融金属と良くなじんでいる。恐らく未接合部分の大部分は溶融時に消滅するものと考えられる。
- 7) Arガスは蒸気圧の高いAgの蒸発とそれによる試料側面からの拡散を抑制し、また、試料急冷効果を高めるために導入されたが、III.2.1 3)に述べたごとく、黒鉛るつぼと試料間に閉じ込められて自由表面を形成する、あるいはその後の昇温に伴う膨張により試料を黒鉛るつぼより押し出す等、マイナスの影響が存在した。
- 8) III.2.1 4)に関しては、るつぼ材の黒鉛と溶融金属の濡れが悪いので、微小重力環境下では、特に溶融金属の凝固収縮時にはるつぼとの接触が十分ではなく、その間に空隙が形成される可能性がある。このため、凝固組織が試料表面のかなりの部分で観察可能になったものと考えられる。

V. 今後の実験に備えての改良点の指摘

- 1) 試料に自由表面の形成を許さず、且つ常に試料をるつぼに押し付ける構造の格納容器の開発（黒鉛るつぼ蓋の摺動化とスプリングによる加圧等）。
- 2) 拡散対構成要素を合金としその融点の差ができるだけ小さくする。このことは両

要素の化学組成を近付けることを意味し、拡散対試料の接合界面における濃度勾配が小さくなりマランゴニ対流の抑制に有効に働く。また拡散対試料の一要素のみが溶融している時間をできるだけ短くし、実験の精度を高めることになる。

3) 溶融金属の運動、凝固時収縮の影響を最小限とするため、試料寸法を濃度曲線測定の可能な最小径、最小容積とする。凝固時の体積収縮は試料体積の数%に達し、収縮孔の位置と形態が濃度分布の測定に悪影響を与えることがある。

4) 拡散実験では試料温度の正確な測定が必須である。三重気密封入等の厳しい安全基準を満たした上でなおかつ可能で、正確な試料温度の測定方法、急冷方法の確立が望まれる。現装置では拡散実験後直ちにHeガスを導入し急冷しているが、三重シールのもとで、試料そのものの温度、急冷状況は全く把握できない。これは拡散実験にとって致命的な欠点である。

5) 電気炉内試料温度分布、昇温・保持・冷却コントロール方法の改善。現在はヒータ直近に設けた熱電対により炉温をコントロールしているため、試料ホルダー基部での測温データによれば、かなりの過熱が観察されている。また、現状での試料内温度分布は拡散実験にとって満足すべきものではない。

6) 突合せ拡散対試料の使用を避け、両要素を溶融保持後接触させる方法を開発することが望まれる。例えば各要素より融点が高く、両要素に溶解可能な箔状物質の挿入等。

7) 標識の挿入については挿入面での均一な分散条件の確立などさらに綿密な検討と試行錯誤が必要である。また、固体粒子以外に、試料に溶解する箔状物質等の探索・使用も考慮する必要があろう。

8) Arガスの導入に関しては、溶融金属とるつぼとの界面におけるガス残留の機構が明らかにされるまでは、実験条件の単純化という意味で、とりあえず真空封入が望ましい。

VI. 結論

微小重力環境下においては、密度差・温度差による熱対流等の重力効果が急減するのに反比例して、界面現象に基づく効果が相対的に大きな影響を及ぼすことが明かにされた。拡散実験においても、自由表面の排除、厳しい安全基準下での測温方法の開発等克服すべき点が明らかになった。

謝辞

寸法精度の厳しい石英ガラス管の封入を快く引き受けいただきました本研技術課の門井 稔氏に厚くお礼申し上げます。また、試料の研磨ならびにSEM観察に貴重なアドバイスをいただきました本研計測解析研究部大越恒雄主任研究官、磯田幸宏研究員に感謝申し上げます。フライト実験の遂行にあたりご協力いただきました毛利 衛宇宙飛行士をはじめとするNASDA, IHI, NASA, STA, NRIMの多数の関係者の方々に、この誌面を借りて感謝の意を表します。

文献

- 1) 星本 健一、山縣 敏博、有富 敬芳、村松 祐治：無重力環境を利用した新材料の創製等に関する研究、研究成果報告書、1987, p.174、科学技術庁研究開発局
- 2) 檀 武弘、村松 祐治、原田 幸明、星本 健一：国際協力による微小重力環境下での物理、化学及び生体現象の解明に関する研究、第Ⅰ期研究成果報告書、1990, p.108、科学技術庁研究開発局
- 3) IHI航空宇宙事業本部編：FMPT-MEL M07試料温度調査報告書 JAR2B-246
- 4) IHI航空宇宙事業本部編：FMPT-MEL M07飛行後評価解析書 JAR2B-227
- 5) D.Schwabe, A.Scharmann, F.Preisser and R.Oeder:J.Crystal Growth 43(1978),305
- 6) G.Frohberg, K.H.Kraatz and H.Wever:Proc. 6th European Symposium on Material Sciences under Microgravity Conditions, Bordeaux, France,1986 (ESA SP-256, 1987, p.585)

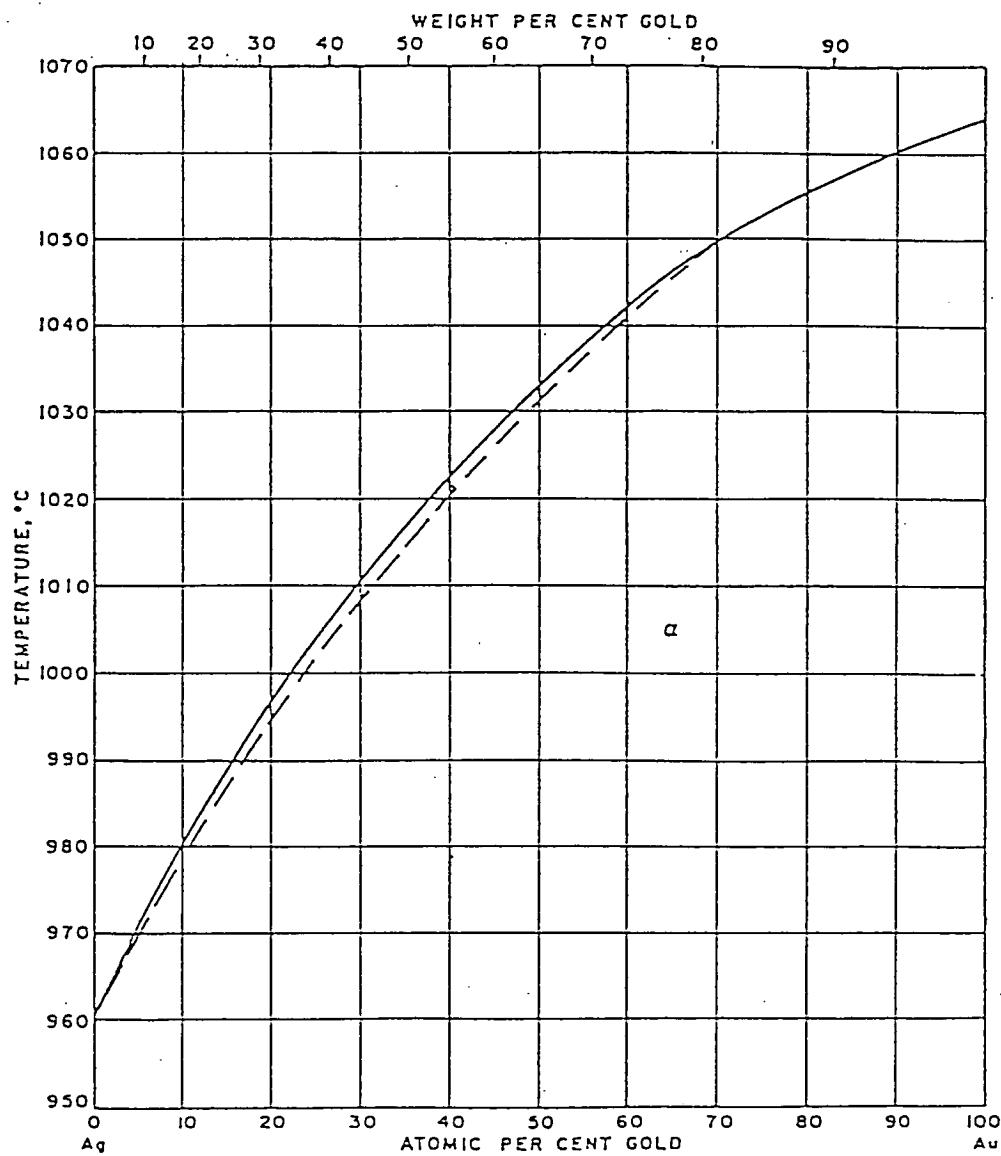


図 1 Au-Ag 二元系の平衡状態図

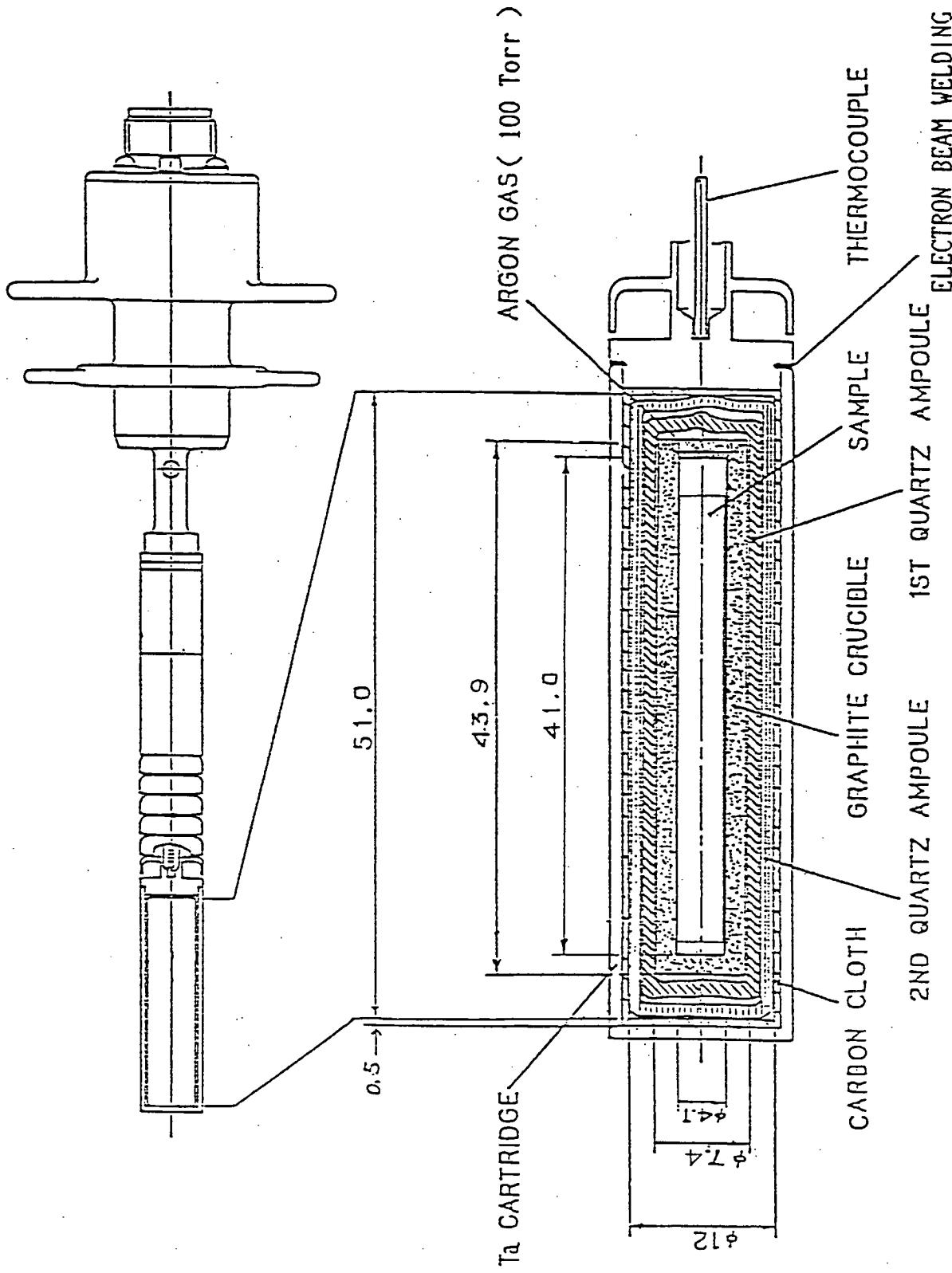


図 2 試料の構成 (単位 : mm)

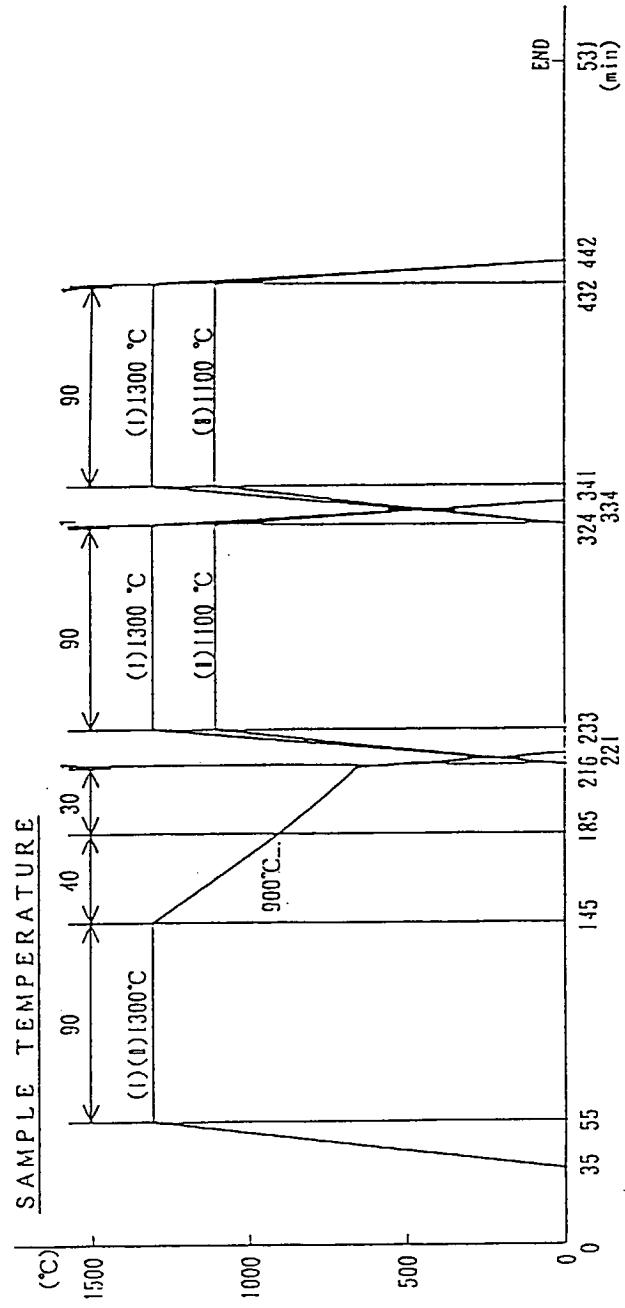


図 3 フライト実験の温度プロファイル

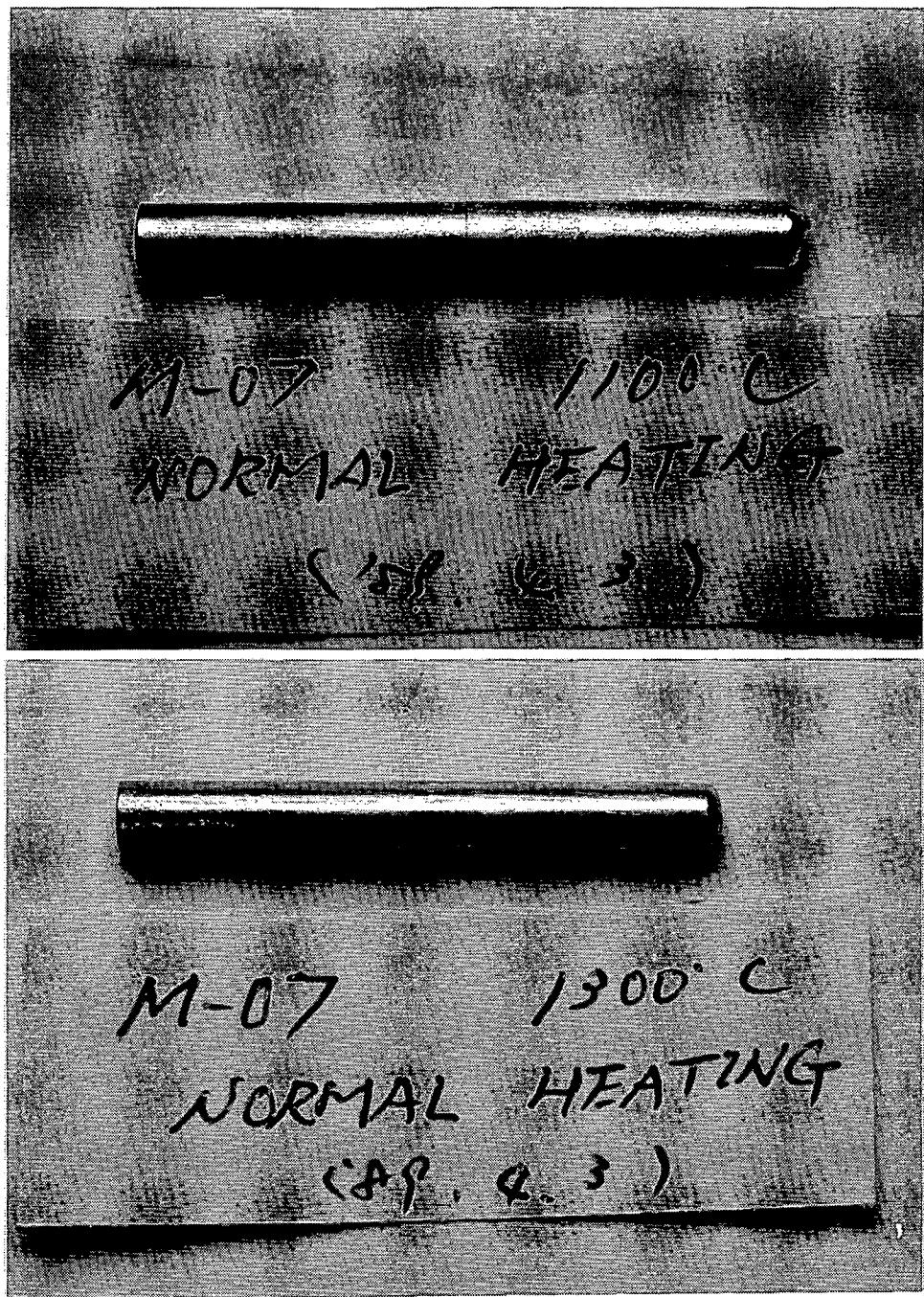


図 4 地上試料の外観

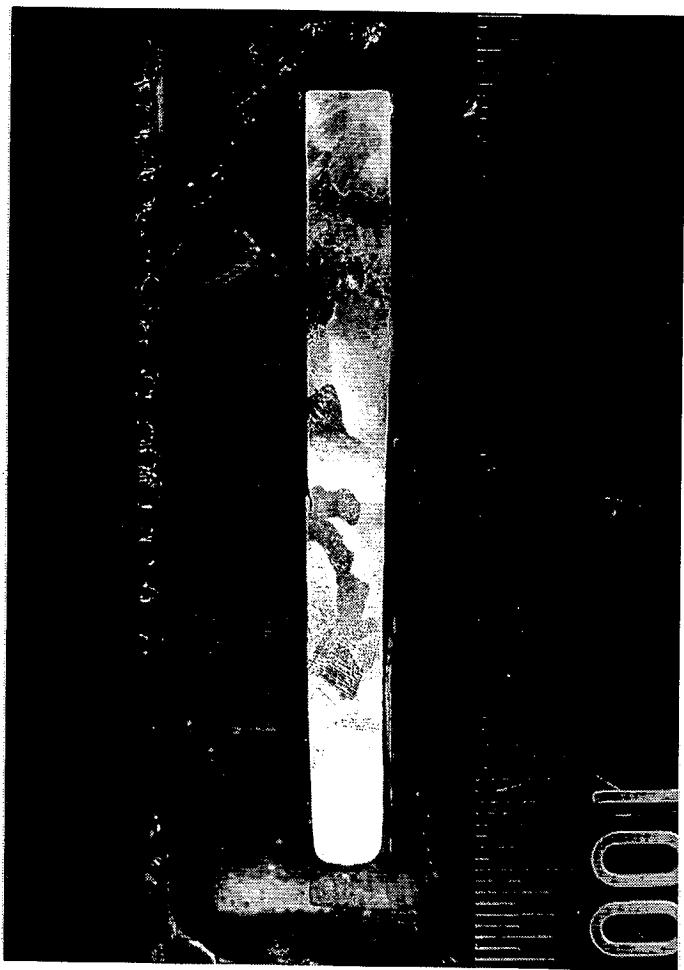


図 5 地上対照試料のマクロ組織
(1300°C、Heガスでタンタルカートリッジ外側から間接急冷)

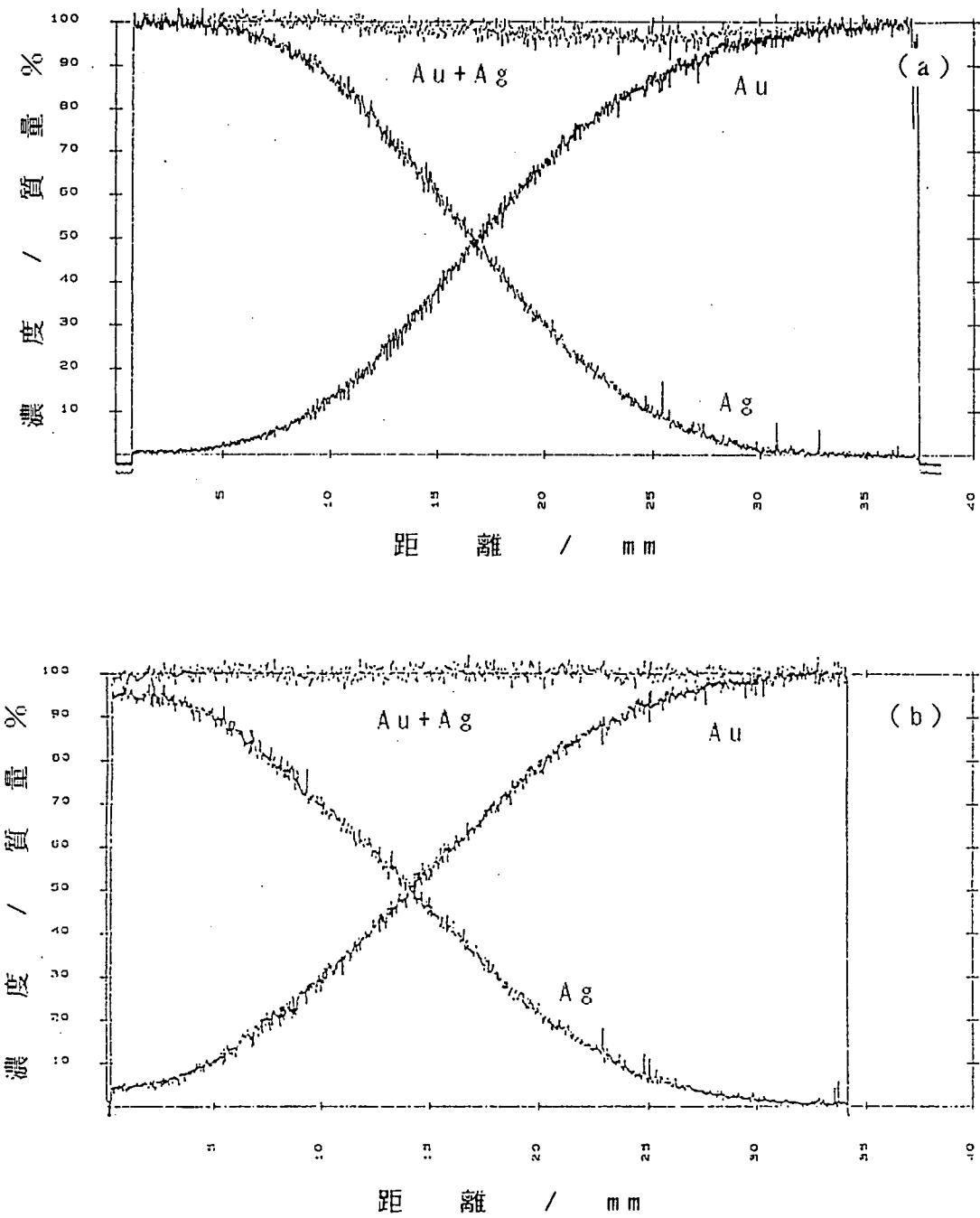


図 6 地上対照試料の軸方向のAu,Ag濃度プロファイル
 (a) 1100°C、Heガスで間接急冷
 (b) 1300°C、Heガスで間接急冷

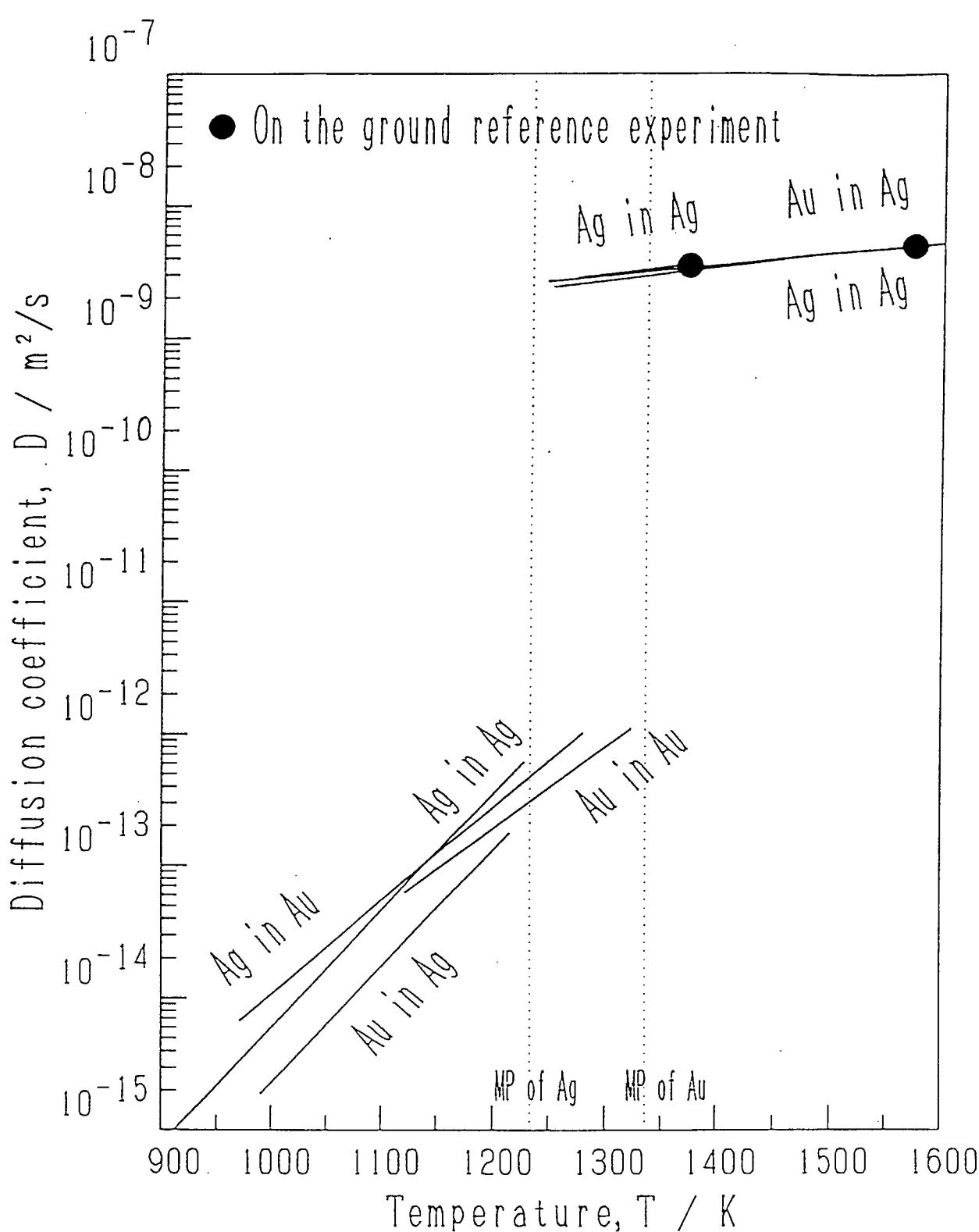


図 7 Au および Ag の拡散係数

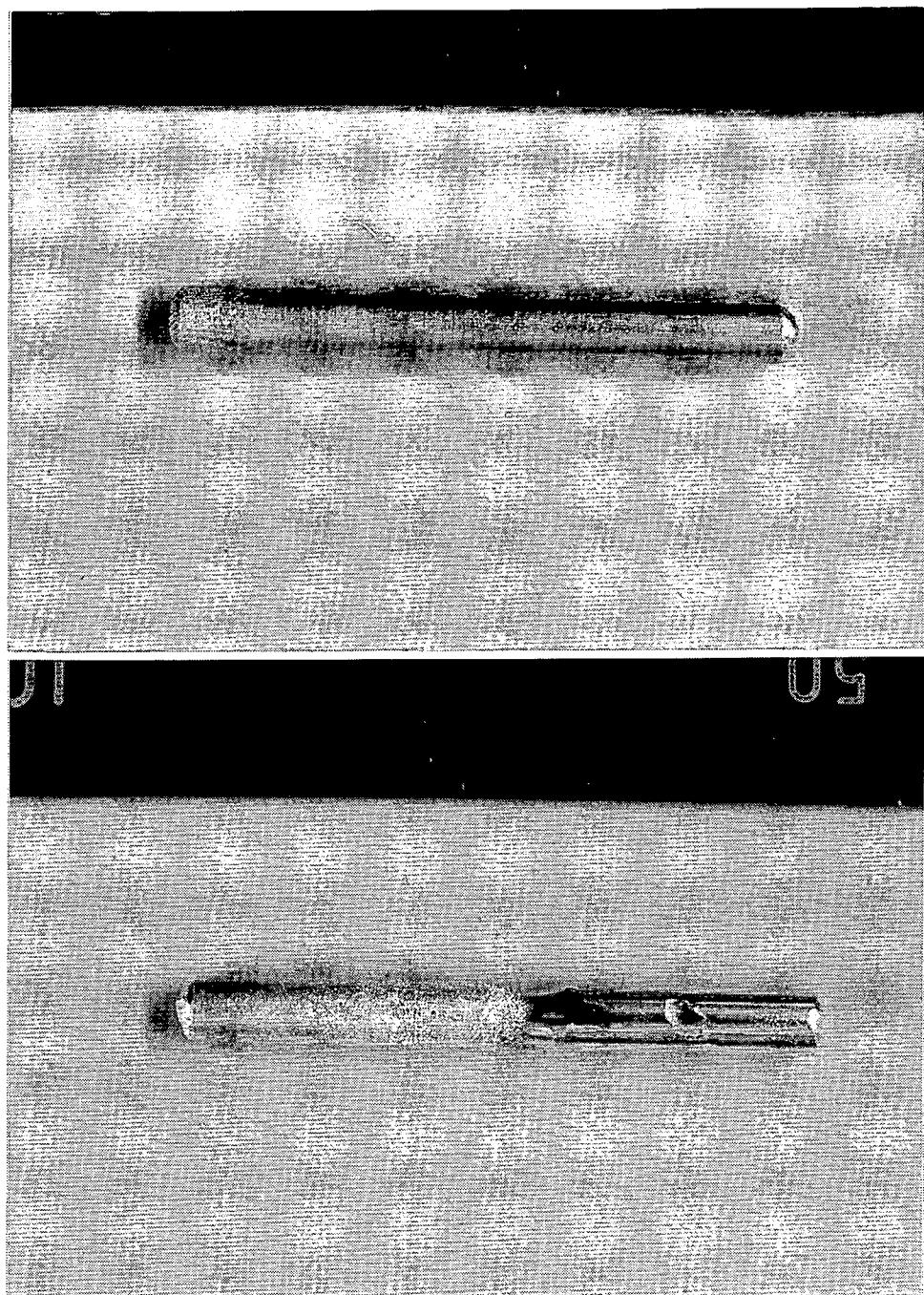


図 8 フライト試料の外観

上： 試料 701 (1300°C、徐冷)

下： 試料 705 (1300°C、Heガスで間接急冷)

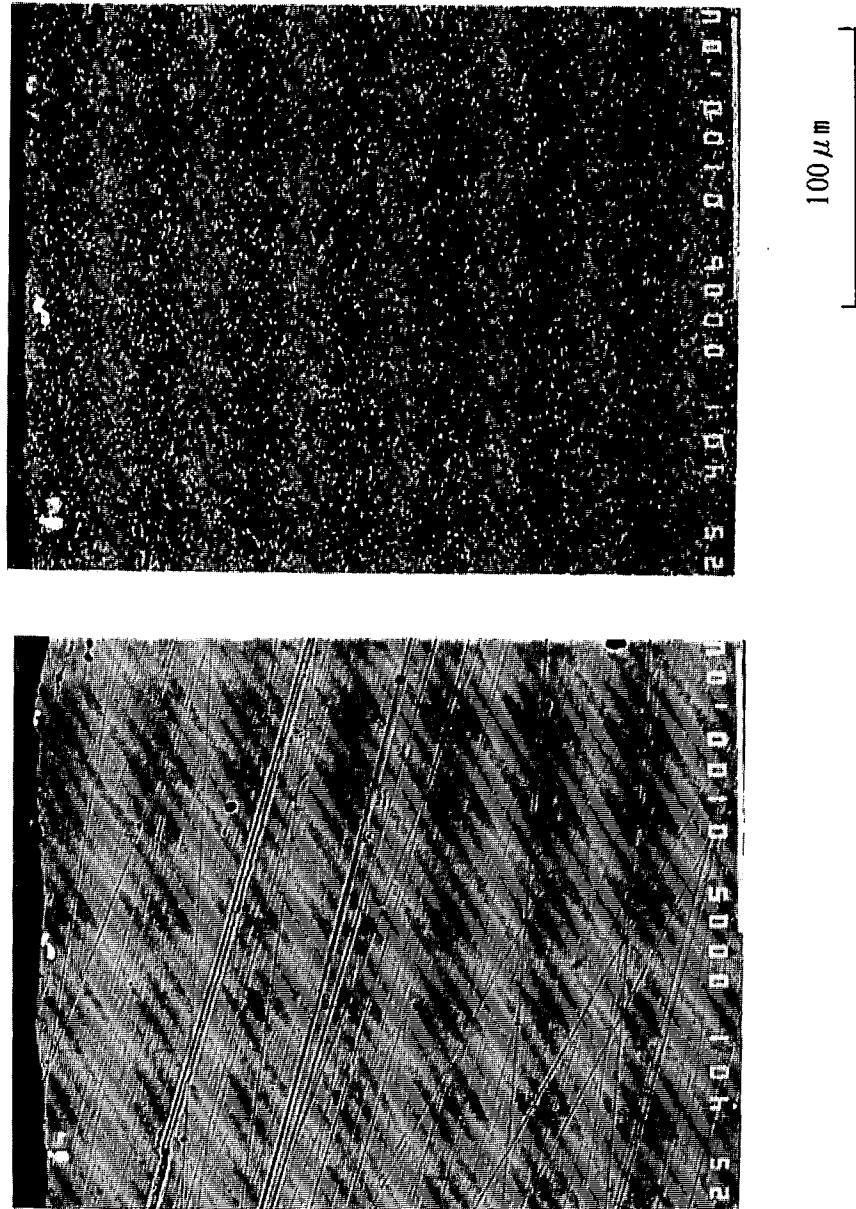


図 9 W 粒子挿入試料 704 の組成像と W Mo 特性 X 線像

MP 140 STARTING POINT=1

FM701MF142

NI=0

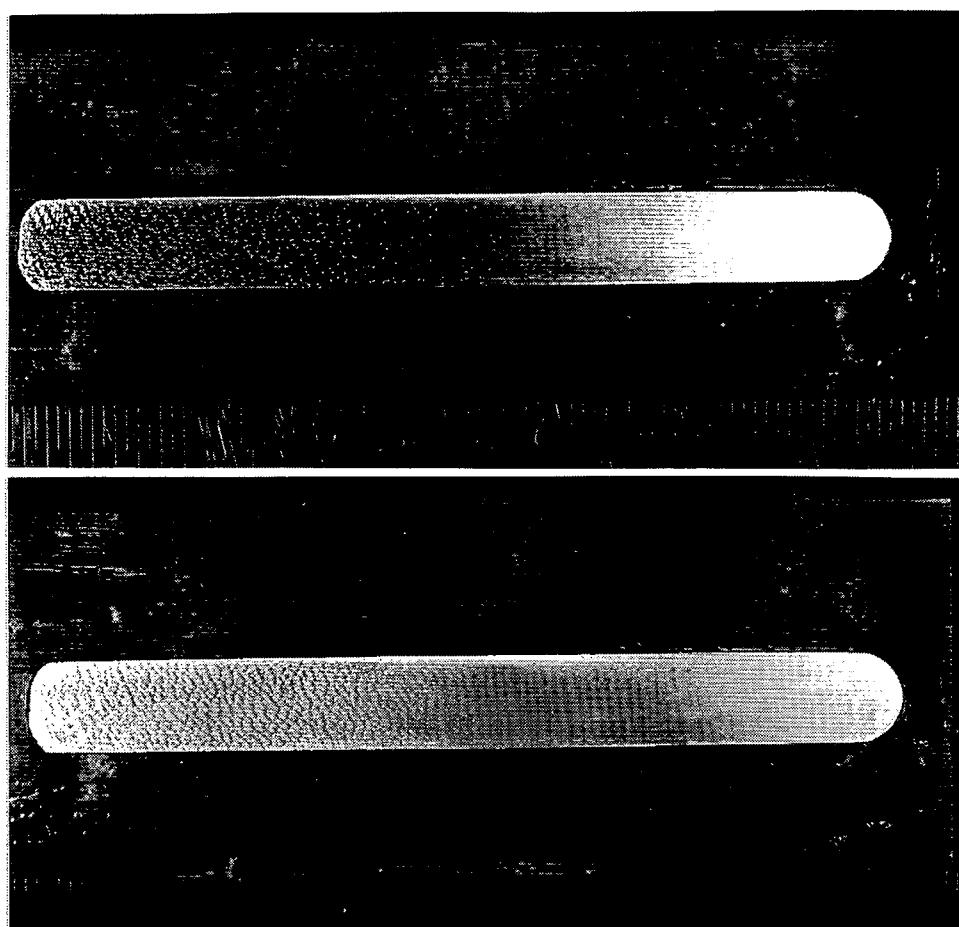
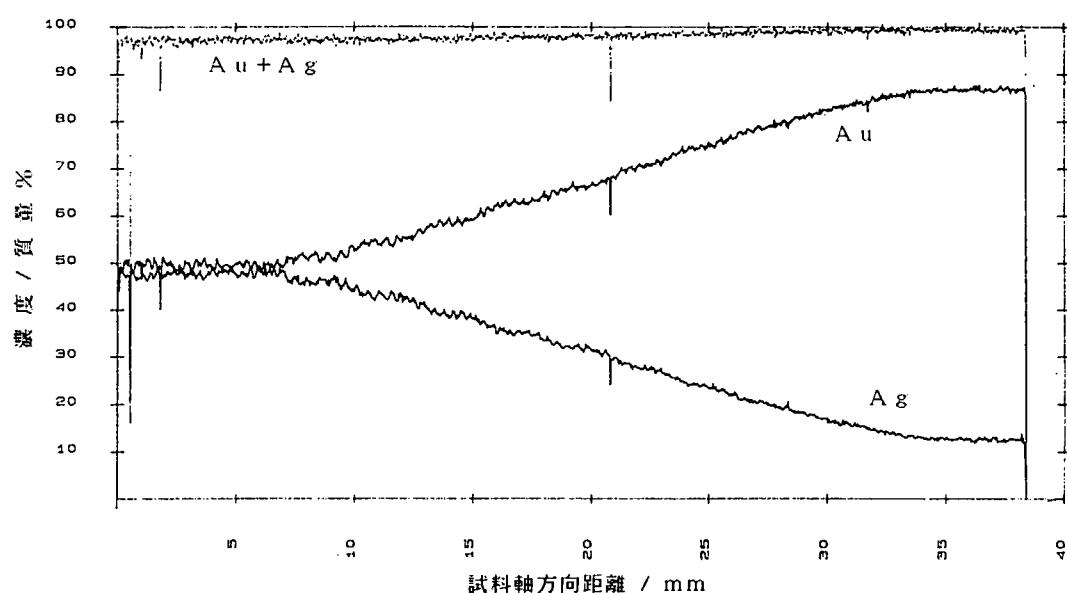


図 10

濃度プロファイルとマクロ組織

試料番号 701 (1300°C、徐冷)

MP 220 STARTING POINT=1
FM702MF222 NI=0

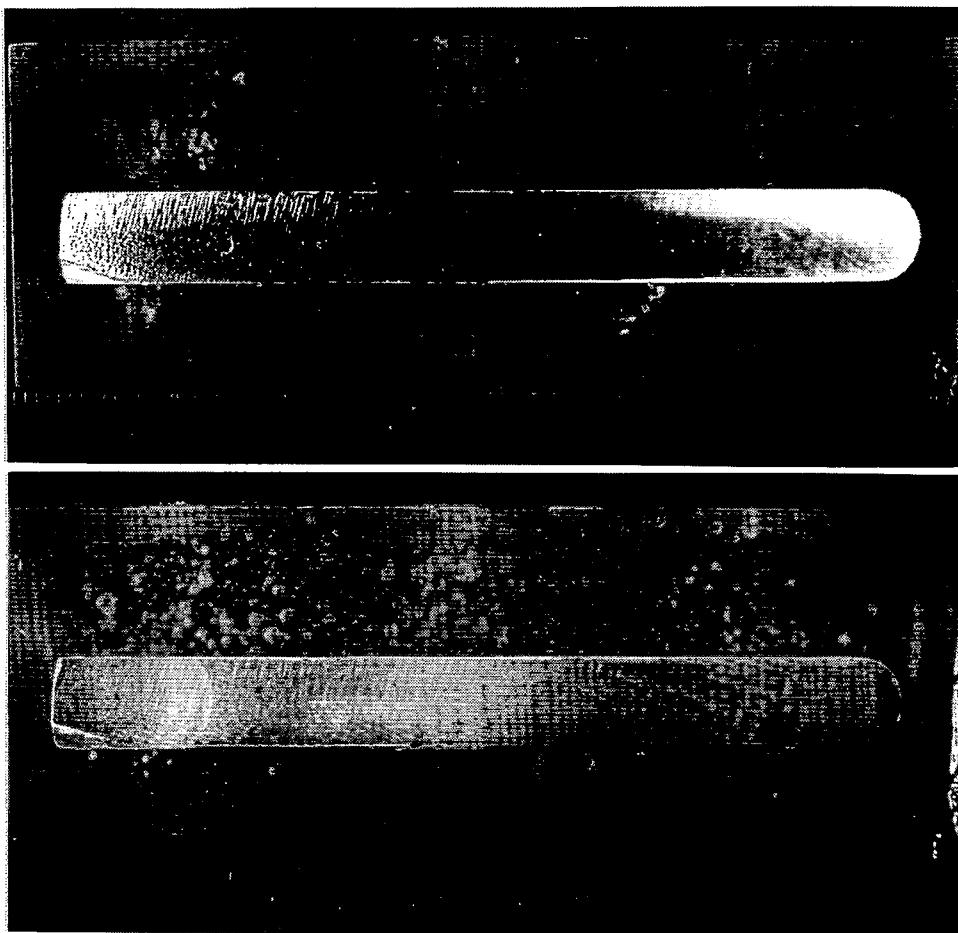
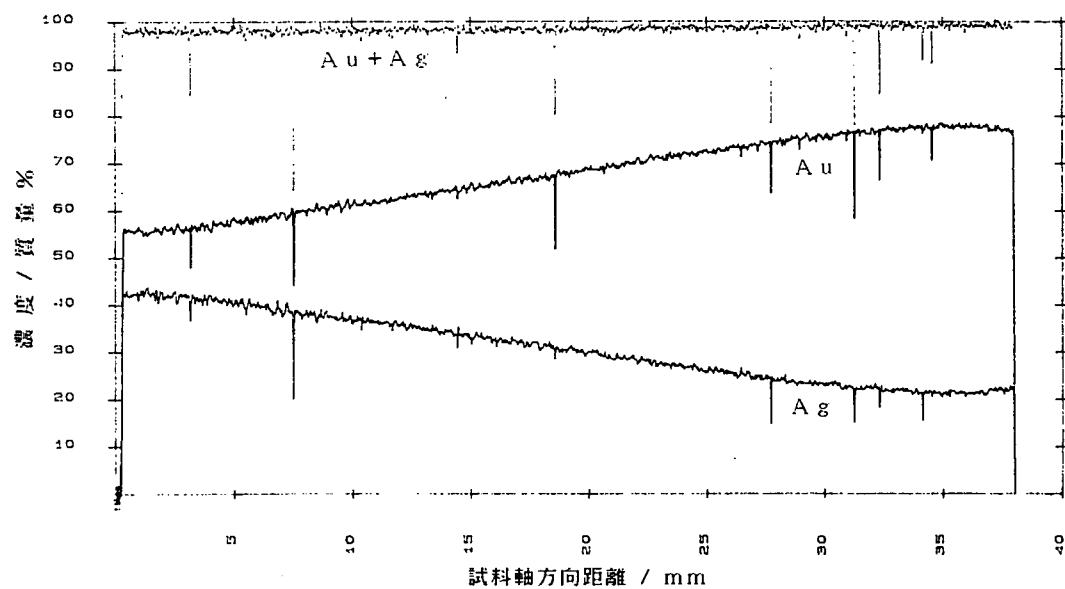


図 11 濃度プロファイルとマクロ組織
試料番号 702 (1300°C、徐冷)

MP 530 STARTING POINT=1

FM705MF532

NI=0

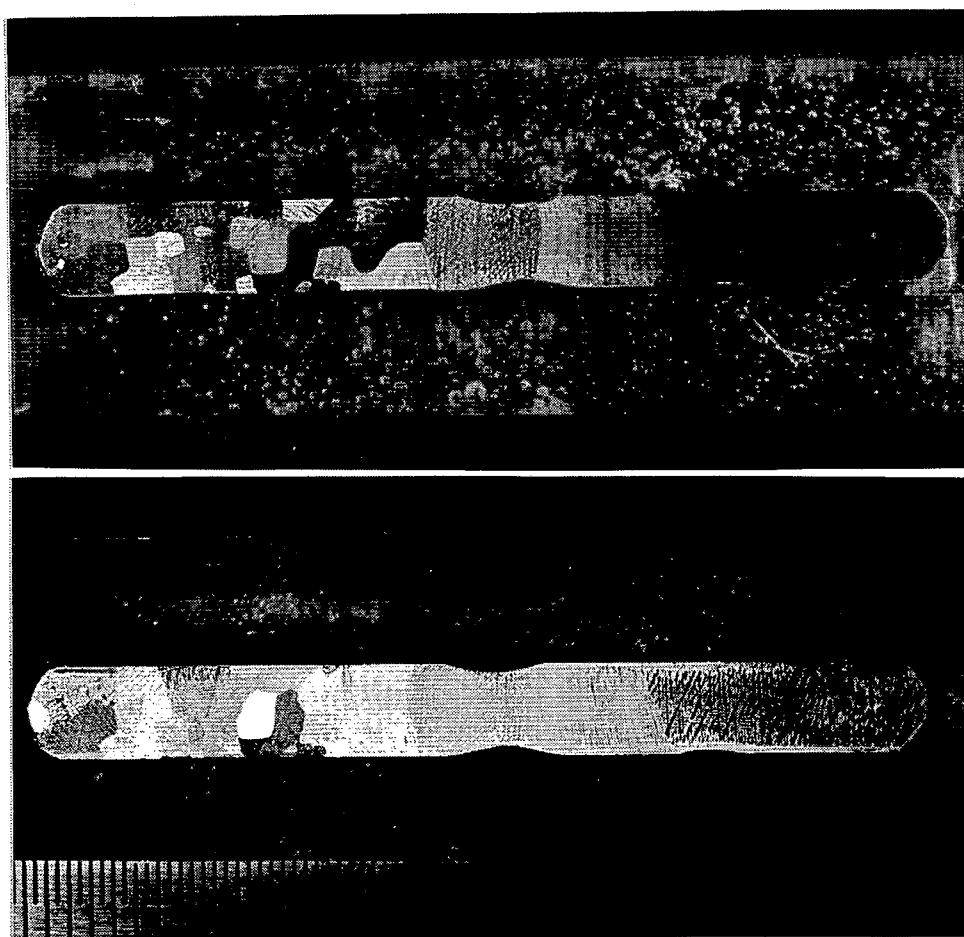
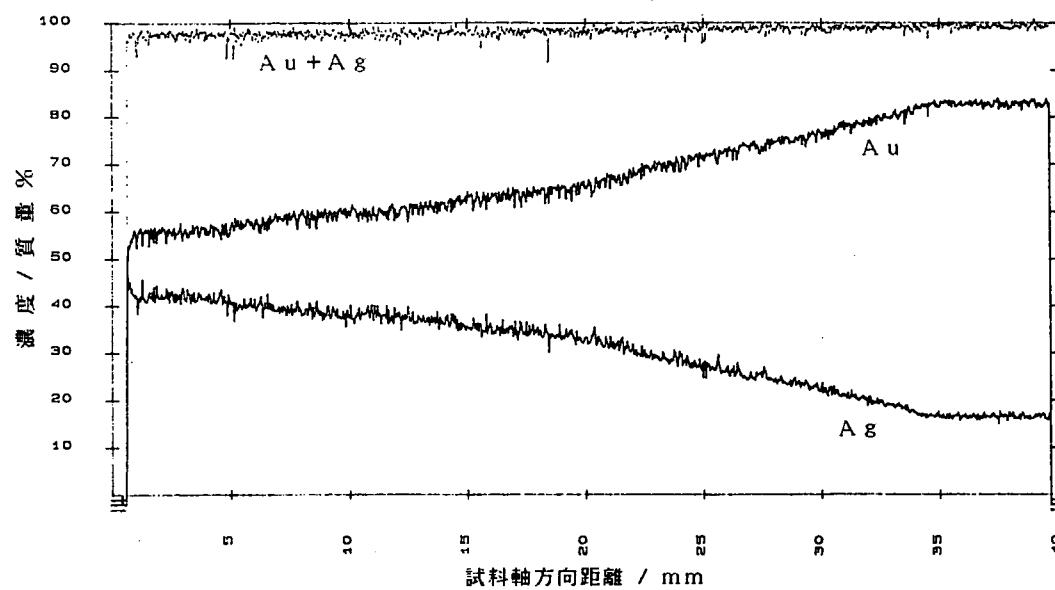


図 12 濃度プロファイルとマクロ組織
試料番号 705 (1300°C、Heガスで間接急冷)

MP 420 STARTING POINT=1
FM704MF422 NI=0

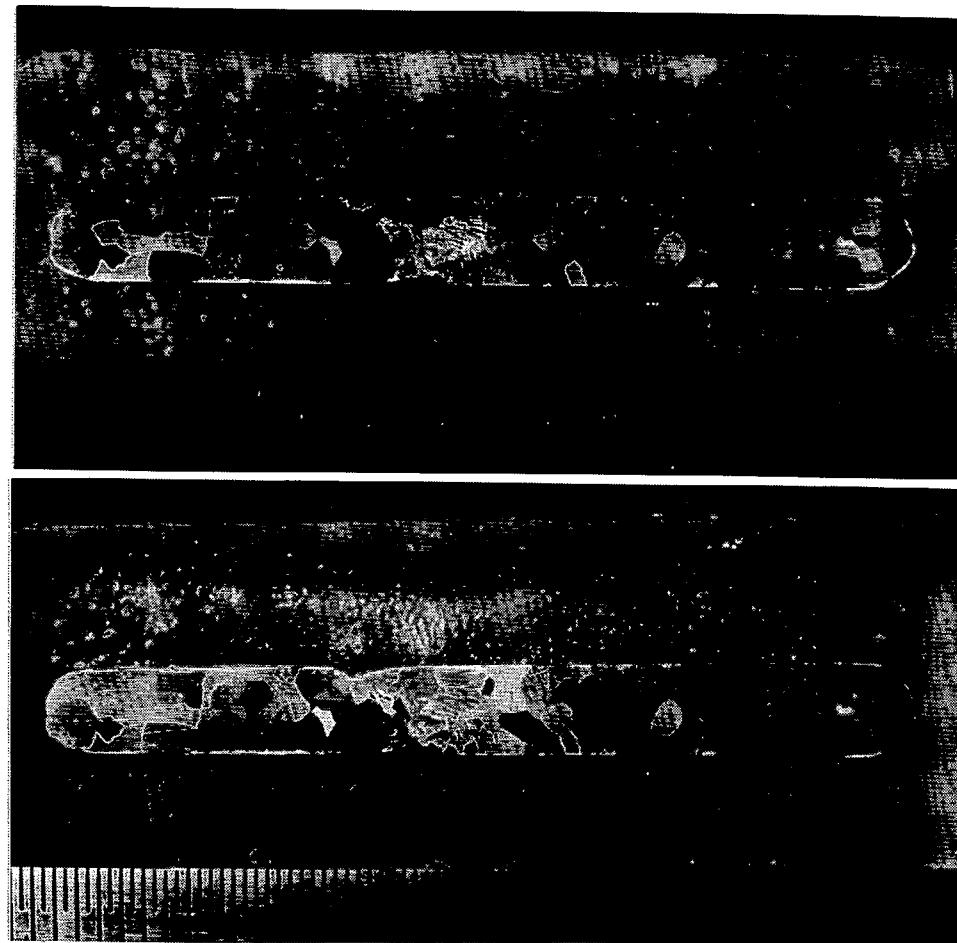
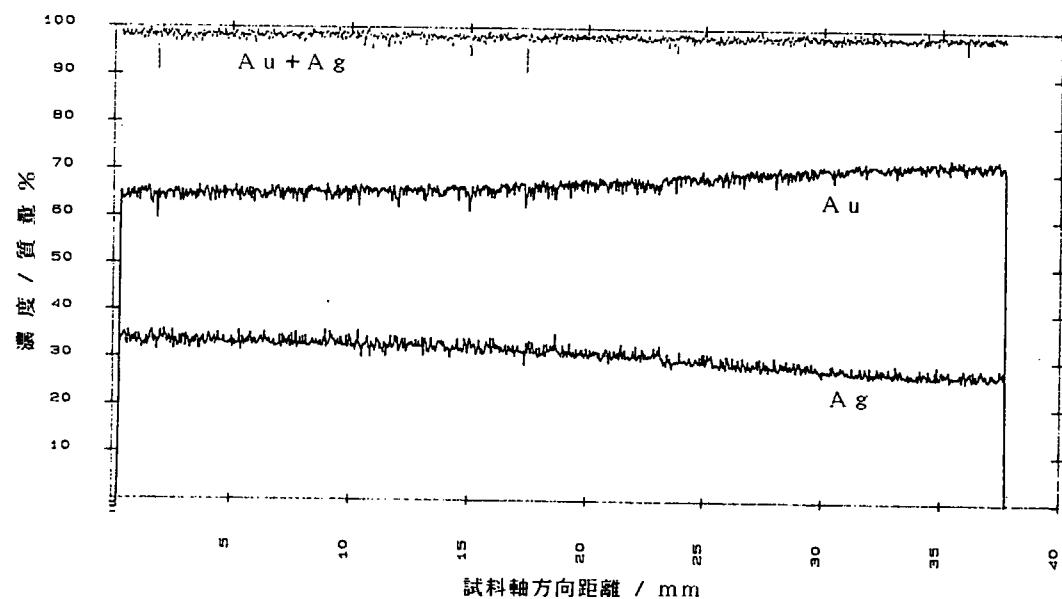


図 13 濃度プロファイルとマクロ組織
試料番号 704 (1300°C、Heガスで間接急冷)

MP 330 STARTING POINT=1

FM703MF332

NI=0

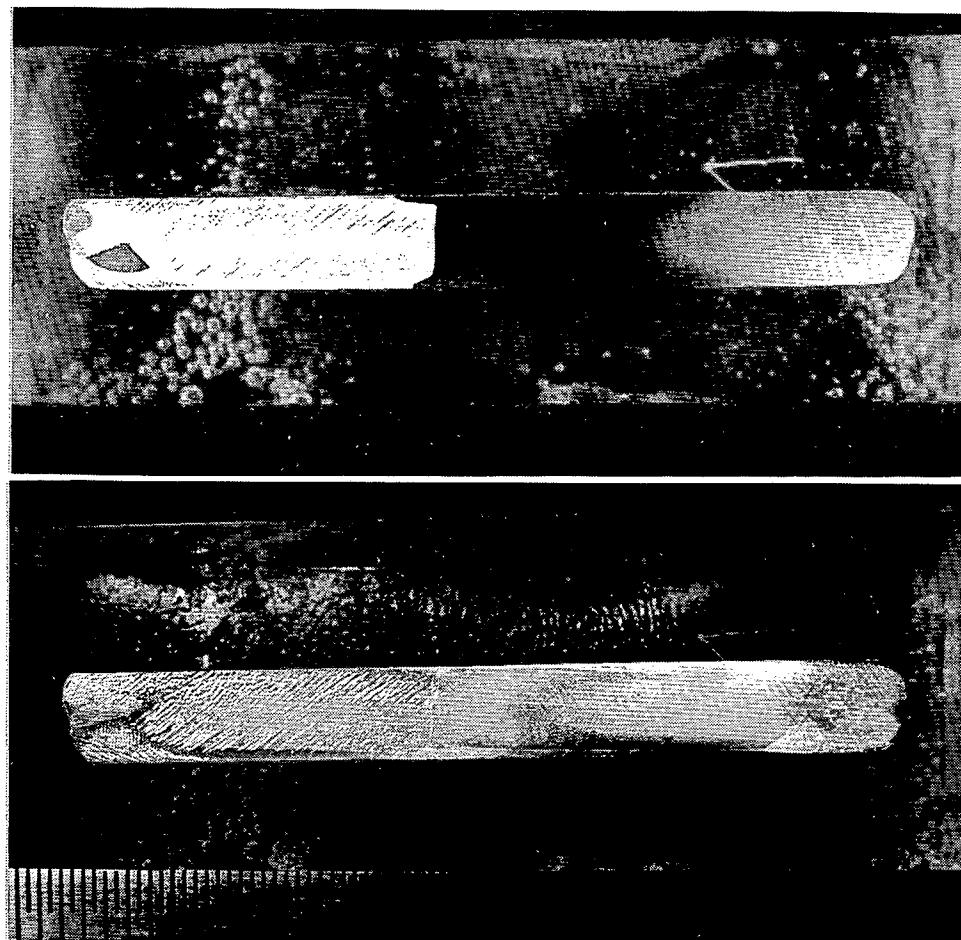
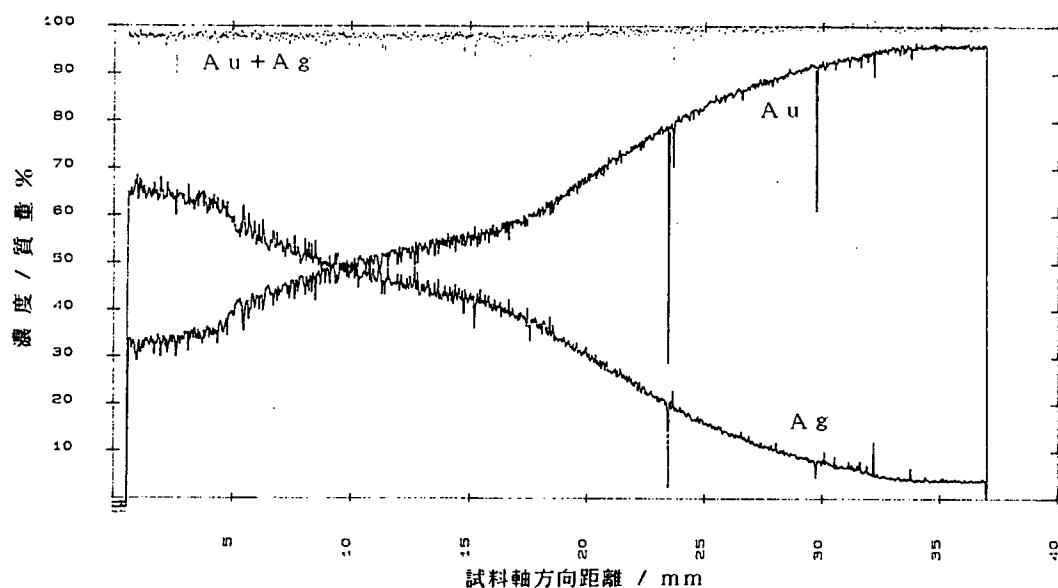


図 14

濃度プロファイルとマクロ組織

試料番号 703 (1100°C、Heガスで間接急冷)

MP 630 STARTING POINT=1
FM706MF632
加工=○

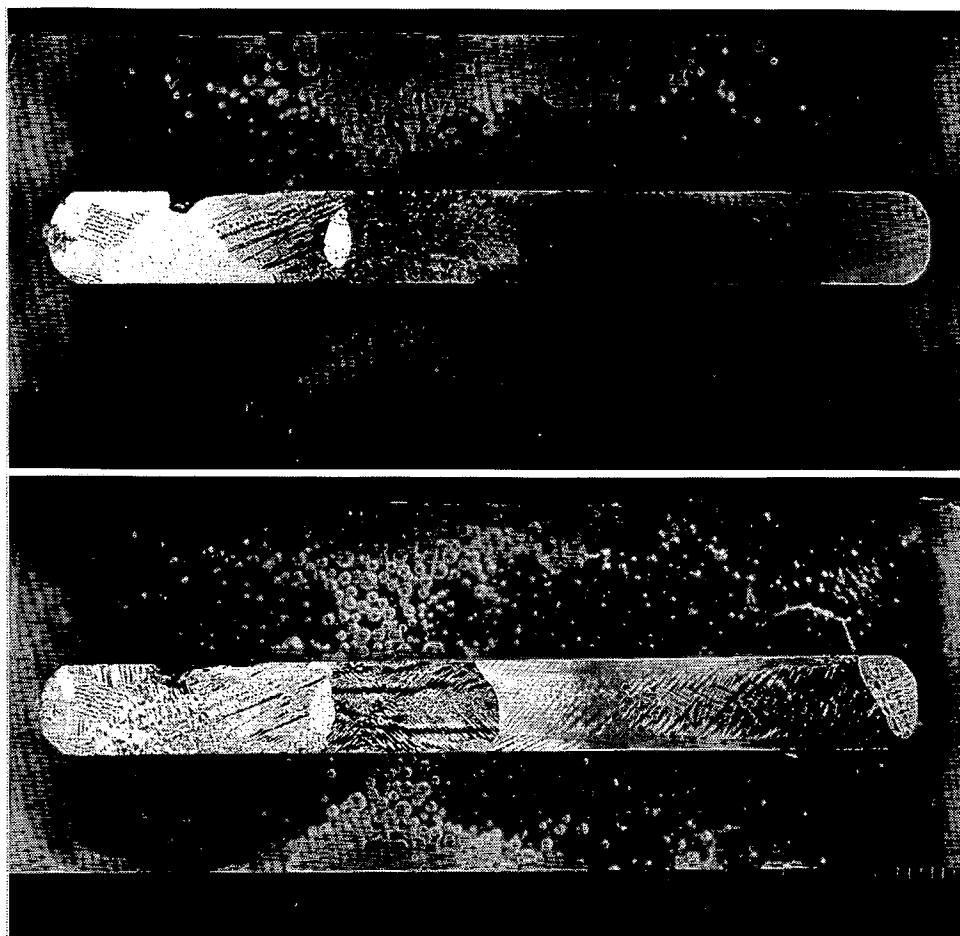
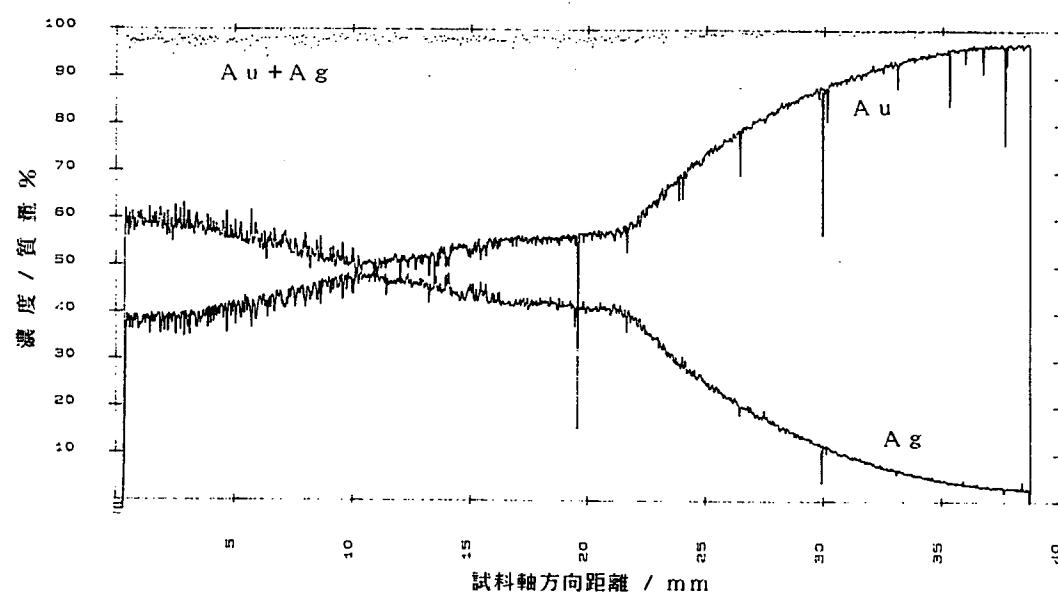


図 15

濃度プロファイルとマクロ組織

試料番号 706 (1100°C、Heガスで間接急冷)