

蛍光 X 線を用いた拡散係数のその場計測の可能性の検討

藤田 耕平¹, 志村 裕也¹, 鈴木 進補², 正木 匡彦¹

Feasibility Study of *in-situ* Observation of Diffusion in Liquid Metals by using a Fluorescent X-ray Spectroscopy

Kohei FUJITA¹, Yuya SHIMURA¹, Shinsuke SUZUKI² and Tadahiko MASAKI¹

Abstract

Diffusion is a common phenomenon for the all state of materials. We have developed a new technique for the observation of diffusion in liquid metals by using a fluorescent X-rays analysis and X-rays transmission device. This apparatus makes available the *in-situ* observation and real-time analysis of diffusion profile in liquid metals. In this study, we applied this apparatus to the measurement of diffusion between liquid Ag and liquid Cu. The diffusion coefficient obtained by this method is consistent with the orders of magnitude of previous results. Technical issues of this method emerged from this study.

Keyword(s): Diffusion, *in-situ* observation, Fluorescent X-ray spectroscopy

Received 13 August 2018, accepted 5 October 2018, published 31 October 2018.

1. はじめに

拡散は気体、液体、固体に共通の現象であり、拡散の速さの指標である拡散係数により様々な議論が行われている。物質科学や材料工学においては、融点近傍の液体および固体の拡散係数は、結晶成長や凝固等の相転移現象を知る上で最も重要な物性量の一つである。特に、多くの材料プロセスは、凝固界面近傍の液体状態における拡散支配過程に関係しており、融液状態の拡散係数の正確な値やそのメカニズムを明らかにすることにより、高品質の結晶、半導体、合金を作り出すことが可能となる。近年では、拡散による物質の輸送と対流による物質の輸送の競合を避けるため、微小重力環境を利用した結晶成長実験が試みられている¹⁾。従来、金属や半導体融液の拡散係数の測定には、トレーサ法が用いられてきた。トレーサ法では、キャピラリー内の試料の一端に不純物や同位体などを配置し、それらの濃度分布の時間変化から Fick の法則を用いて拡散係数を求めている。トレーサとして放射性同位元素を用い

ることにより、るつぼ外に放射されるガンマ線の強度分布からトレーサの濃度分布のリアルタイムで測定することが可能であるが²⁾、放射性物質の管理が必要となるため、通常の実験室で簡易に測定を行うことは難しい。一方、安定同位体や異なる成分の元素をトレーサとして使用した場合、冷却・凝固した試料の組成を実験後に分析する必要があり、また、一回の実験において一つの拡散時間に対する拡散係数しか得ることができず、高精度なデータを取得するために多大な労力を必要としてきた。

蛍光 X 線分析法は、試料に対して高エネルギーの X 線を照射して励起し、試料から放射される特性 X 線の強度から濃度を測定する方法である。蛍光 X 線分析法を用いて、るつぼ外から試料組成を分析する方法は、宇治原らにより考案され、化合物半導体の結晶成長における凝固界面前方の定常的な濃度分布測定の研究が報告されている³⁾。著者らは、この方法を毛細管のような試料の空間的な組成分布に対して適用し、さらに測定の高速化を図ることができれば液体合金の拡散のその場観察が可能であると考えた。

1 芝浦工業大学 〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5

Department of materials science, Shibaura Institute of Technology, Tokyo 135-8548, Japan.

2 早稲田大学 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

Department of Applied Mechanics and Aerospace Engineering and Kkami Memorial Research Institute of Materials Science and Technology, Waseda University, Tokyo, 169-8555, Japan.

(E-mail: t_masaki@sic.shibaura-it.ac.jp)

従来の液体合金の拡散係数測定では、拡散実験後に凝固させた試料の組成を分析していたため、凝固過程の体積変化や流動の影響を避けることができなかったが、この蛍光 X 線分析法とロングキャピラリ法を組み合わせることで、放射性同位元素を用いることなく、るつぼ内の合金の組成分布をリアルタイムに追跡することが可能となり得る。

近年、X 線検出器の小型化・高性能化が進み、ペルチェ素子による冷却のみで動作するエネルギー分散型の検出器が普及してきている。本研究は、拡散係数測定のような非定常の測定に対して蛍光 X 線分析法が適用できるかどうかを検討するとともに、検出器の高精度化に適した X 線光学系の設定やるつぼ・電気炉の開発を行い、温度範囲や測定精度の向上を図り、より汎用的な拡散係数の測定法を確立することを目的としている。本研究では、新たな手法の確立へ向けて試行錯誤を繰り返しているところであるが、拡散係数測定の可能性を示すようなデータを取得できたことから、速報としてその結果や解析結果を報告するものである。

2. 実験

2.1 実験装置

本研究では、X 線発生装置、エネルギー分散型蛍光 X 線検出装置、電気炉を組み合わせることで加熱実験中の試料の組成分布をリアルタイムに追跡できる装置を構築した。また、実験中の試料の様子を診断するために試料およびるつぼの透過 X 線像を取得するカメラを設置した。これらの光学系の模式図を Fig. 1 に示す。X 線源、および検出器と試料との距離は 20 cm であり、入射 X 線と検出器の確度は、約 30° とした。なお、この角度については、実験ごとにグラフィートルつぼからの回折 X 線の影響がない角度を選んで設定した。

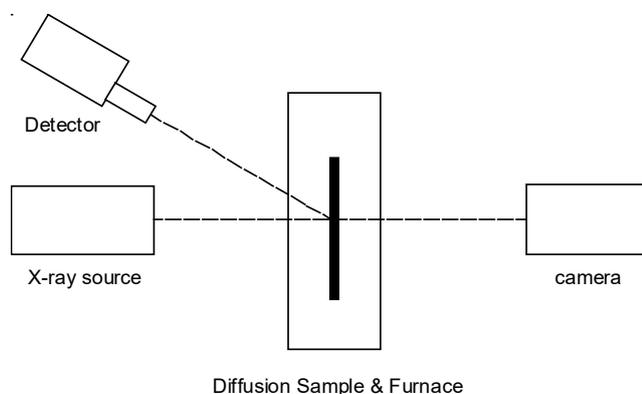


Fig. 1 Schematic figure of X-Ray optics and sample.

X 線発生装置として浜松ホトニクス製の X 線管ユニットを使用した。ターゲット材料はタングステンを用い、管電流 70 kV、管電圧 $100 \mu\text{A}$ で発生した白色 X 線を使用した。発生した X 線を試料の特定の部分にのみ照射するため、鉛のピンホールコリメーター（穴径 1 mm）を X 線源から 5 cm 離れた位置の光路上に配置した。蛍光板を用いて X 線の照射範囲を確認したところ、試料部において $\phi 2 \text{ mm}$ の円形であった。

X 線検出器には Amptek 製の Si-PIN 検出器 (X-123) を使用した。試料からの蛍光 X 線のみを検出するために素子の前のピンホールのコリメータを配置したが、電気炉からの散乱 X 線などが検出されたことから、検出器の周囲を鉛板で覆い目的の蛍光 X 線以外の X 線の進入を防いだ。

電気炉には、アルバック理工製の赤外線ゴールドイメージ炉 (RHL-E210P) を使用した。加熱に対する影響の少ない部分に窓を切り、X 線の照射、蛍光 X 線の取り出し、透過画像の取得をできるようにした。窓の大きさは $100 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ であり、窓材としてカプトンフィルムを張り付けた。また、加熱中のミラー炉の内部にはアルゴンガスを流せるようにしており、加熱中の試料やるつぼの酸化を防ぐことができるようにした。

Figure 2 に示すように、電気炉全体を遠隔操作コンローラー付の昇降機上に設置し、炉内の温度分布を変えることなく試料に対する X 線照射位置を変えられるようにした。

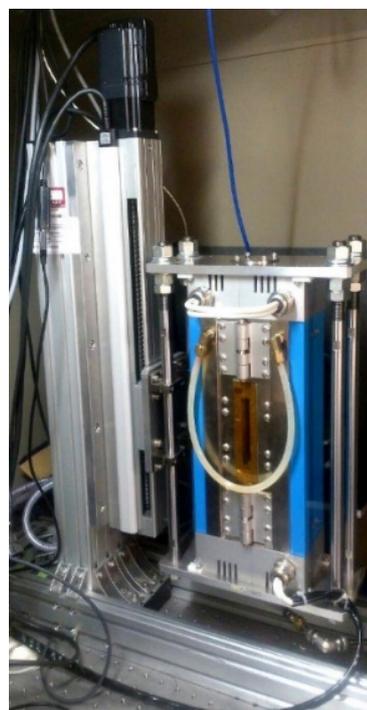


Fig. 2 Image furnace with window fixed on the up-down stage.

2.2 試料およびるつぼ

本研究では拡散係数測定法としてロングキャピラリ法を採用した。るつぼ材料には X 線を透過する焼結グラファイトを用いた。今回の方法に最適なるるつぼ形状を作るため、3D CAD を用いて加工用のデータを作製し、自動切削機を使用してグラファイト板から成型した。3D CAD による加工用データを Fig. 3a に示す。左は二つ割りにしたるつぼであり、右側はるつぼ固定用のリング状の治具である。

Fig. 3b に示すように、拡散試料として、長さ 25 mm、直径 1 mm の純 Ag と Ag-80atomic%Cu 合金を用いて拡散対とした。加熱溶解した際に、試料に空隙が生じないように坩堝の上部に直径 1 mm のグラファイトを挿入し、さらにその上にタングステン製の重りを載せた。Fig. 3c に成型したるつぼの組み立て写真を示したが、X 線照射部については手動の切削機を用いてるつぼ壁の厚さを 0.1 mm 程度まで慎重に削り込んだ。このるつぼと試料を電気炉内の石英ガラス製の試料保持棒に垂直に設置した。また、試料保持棒内に熱電対を挿入して実験中の温度を計測した。なお、Ag-Cu 合金は共晶系合金であり、今回採用した Ag と Ag-80atomic%Cu はほぼ等しい融点 (1235 K) を示す。この拡散対は加熱した時に両方の試料がほぼ同時に融解し、重りの荷重が試料全体に均等にかかるため、融解時の流動や空隙が発生しにくい試料構成となる。

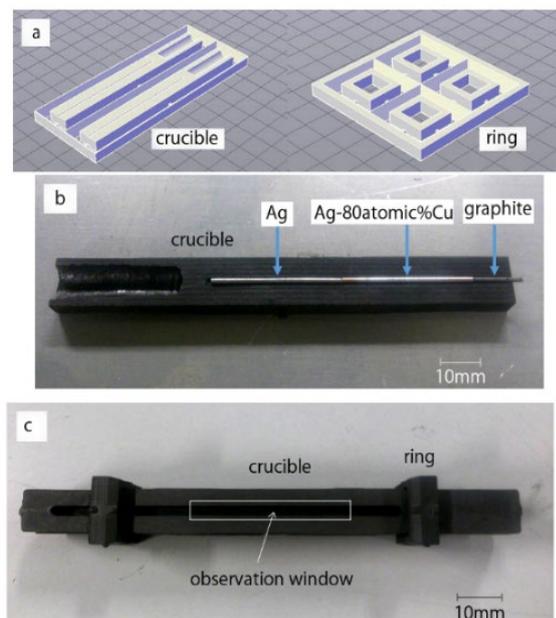


Fig. 3 Design of long capillary crucible for x-ray fluorescence analysis. a: Drawing of 3D CAD, b: crucible and sample configuration, c: crucible assembly.

3. 実験結果及び考察

実験に先立ち、るつぼの加工精度が十分であるかどうか確認するため、造影用の試料として水銀を用いて X 線透過映像を取得した。加工直後のるつぼでは、キャピラリからわずかな漏洩が見られたが、るつぼの接合面を慎重に研磨することでその漏洩をなくすことができた。また、試料に荷重をかけることでキャピラリ内部に気泡などが生じないことを確認した。

電気炉内にくるつぼと試料を設置し、加熱を行わずに試料に対して X 線を照射し、発生した蛍光 X 線 (AgK α 線, 22.101 keV および CuK α 線, 8.040 keV) をエネルギー分散型 X 線検出器で測定した。測定点 1 点当たりの積算時間を 120 s としたとき、純銀側の Ag の K α 線の強度は約 1000 counts, Ag-80atomic%Cu 側の Cu の K α 線の強度は約 600 counts であった。これらの強度の比と拡散対の組成の関係から検量線を作成し、蛍光 X 線の強度から試料組成へ変換した。なお、検出した蛍光 X 線の強度は極めて小さく、精密な濃度の測定にはさらに長時間の積算時間を必要とするが、拡散の様な非定常の現象に対する測定であることを鑑み、120 s の積算時間を選択した。なお、この測定条件における濃度の誤差は Cu 濃度の高いところで ± 10 % 程度、Ag 濃度の高いところで ± 5 % 程度である。なお、これらの誤差の違いはグラファイトに対する CuK α 線の吸収係数が Ag のそれに比較して高いことに起因している。次に、その試料に対して、るつぼ外から X 線を照射し、その照射位置を変えながら蛍光 X 線を測定して試料組成の空間分布を把握した。この場合の積算時間についても一点当たり 120 s とした。Figure 4 にその結果を示すが、測定の空間分解能が十分であれば、拡散対の接合面を境界としたステップ状の組成分布が観測されるはずであるが、今回の方法の空間分解能 (X 線の照射範囲 $\phi 2$ mm) がそれほど高くないため、見かけ上拡散が進行したような濃度分布となった。この空間分解能の影響については、拡散が進行するにしたがって濃度分布も広がるため相対的に影響が小さくなるはずである。今回のデータは速報的な意味が強いことから、この空間分解能の影響上については解析上考慮しなかった。

次に、ミラーイメージ炉を用いて試料を 1323 K に加熱し、その時の組成分布を同様な方法で測定した。ミラーイメージ炉は急速な加熱が可能な炉であり、今回の実験では、室温から実験温度まで昇温するのに要した時間は 300 s であった。温度が安定したのちに、1 点当たり 120 s の積算を行い、拡散対の接合面をゼロとして ± 10 mm の範囲の組成分布を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。

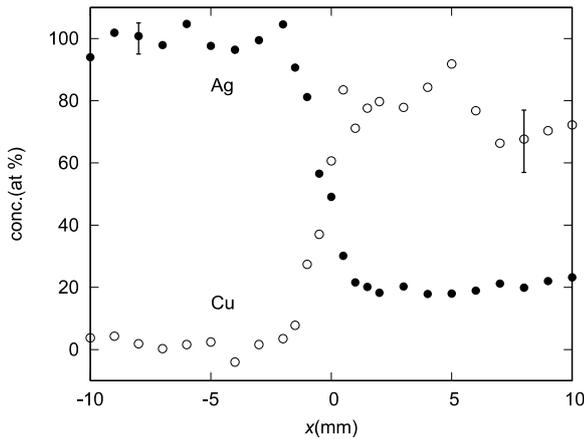


Fig. 4 Concentration profile of diffusion couple at the room temperature.

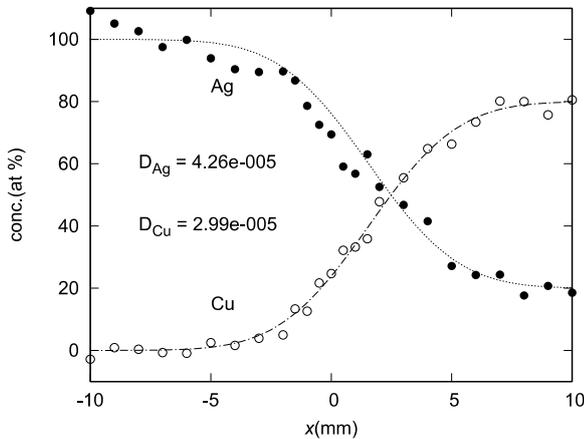


Fig. 5 Concentration profile of diffusion couple at 1323 K.

Figure 4 に示した加熱前の組成分布と比較して、濃度分布の勾配がより小さくなっており、拡散が進行した様子が明瞭に観測された。このような形で、拡散対のような細線上の試料の組成分布を加熱中にするつば外から得ることができたのは、我々の知る限り今回が初めてである。

従来の拡散実験では、実験結果の濃度分布を Fick の第二法則に対する拡散対の解析解で fitting することにより拡散係数を得ていた。

$$c(x, t) = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt_{\text{diff}}}} \right) \right] \quad (1)$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^z \exp[-\mu^2] d\mu$$

ここで、 c_1 および c_2 は拡散対の両端の濃度、 x は拡散対の接合面をゼロとした位置座標、 D は拡散係数、 t_{diff} は拡散時間である。

今回の実験では、一点当たりの積算時間を 120 s としたため、濃度の空間分布を測定するのに合計で約 1 h の測定時間を要した。拡散は測定の間にも進行することから、本来であればこの影響も考慮する必要がある。しかしながら、速報的なクイックビューとしての意味合いを考慮し、今回の解析では従来の方法でおおよその拡散係数を求めた。なお、式 (1) の時刻の値としては、拡散対の接合面の位置の測定を行った時刻 ($t=1440$ s) を採用した。Fitting による組成分布を Fig. 5 に合わせて示したが、結果として得られた拡散係数は、

$$D_{\text{Cu}} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

$$D_{\text{Ag}} = 4.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

であった。放射性同位元素を用いた Niwa ら²⁾と Ejima ら⁵⁾の結果と今回の結果を比較したものを Fig. 6 に示す。両者の温度範囲が異なるためそれらの結果を今回の実験温度に外挿した値と比較したところ、拡散係数のオーダーとしては一致が見られた。また、Itami ら⁶⁾による Ag および Cu の自己拡散係数のデータについても合わせて乗せたが、それらについてもオーダーとしては一致が見られた。拡散係数の精密な決定にはいくつか検討の余地が残されているが、蛍光 X 線分析とロングキャピラリ法を組み合わせることにより、拡散による濃度分布の時間変化をるつば外から追跡することができ、拡散係数測定の新たな手法の可能性を示すことができた。

今後の研究の指針として、今回明らかになった課題を以下に挙げる。

・測定の空間分解能

照射する X 線と検出器のコリメータによって組成分析の空間分解能が決まるが、今回の実験では、X 線の検出率を上げるために比較的広がり大きな光学系を選択した。コリメータとして用いたピンホールの穴径を小さくすることにより空間分解能を向上させることは可能であるが、その一方でトータルの X 線強度が下がることにより組成分析の誤差が大きくなる。相反する両者の最適条件を探ることが今後の課題となる。また、直接光のみで構成された比較的単純な光学系であることから、実験を通して分解能関数は一定であると考えれば、Fig. 4 に示したような実験前の濃度分布の実測値の測定誤差を極力小さくし、本来の濃度分布であるステップ状の濃度分布と比較することにより、空間的な“にじみ”を表す分解能関数を実験的に求めることも可能であり、逆畳み込みなどのデータ処理により空間分解能の影響を低減することも可能であると考えられる。真の濃度プロファイルを $f(x)$ 、検出器の分解能関

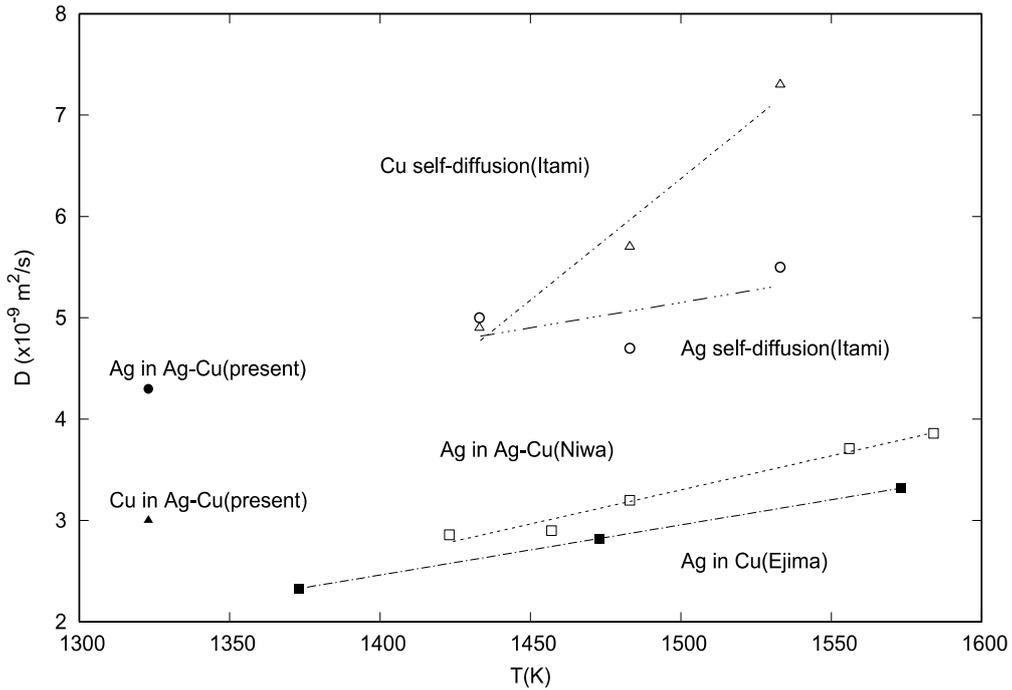


Fig. 6 Diffusion coefficient of Ag-Cu liquid alloys.

数を $r(x)$ としたとき、測定される見かけの濃度プロファイル $h(x)$ は以下の畳み込み積分で表される。

$$h(x) = (f * r) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y)r(y)dy$$

また、真の濃度プロファイルは、逆畳み込みにより

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{F}(k) e^{-2\pi i k x} dk$$

$$\tilde{F}(k) = \tilde{H}(k) / \tilde{R}(k)$$

となる。ここで $\tilde{F}(k)$, $\tilde{H}(k)$, $\tilde{R}(k)$ はそれぞれ $f(x)$, $h(x)$, $r(x)$ のフーリエ変換である。しかしながら、この方法は合金組成の測定誤差の影響を受けるため、誤差を極力小さくすることが必要であり、これについても積算時間と誤差とのトレードオフを考慮する必要がある。

・測定の時間分解能

蛍光 X 線分析において、十分な計数を取ることは測定精度の向上に重要であるが、そのためには 1 点当たりの測定時間を長くとる必要がある。今回の測定では 1 点当たり 120 s の積算時間をとったが、その際の標準的な計数は数百カウントであり、必ずしも十分とは言えない。一方で、拡散は時間とともに進行する現象であり、1 点当たりの計測時間を長くすると拡散対の右端と左端で測定の時刻が大きく異なることになる。今回の実験条件では、拡散対全体の組成分析を終えるまでに 1 h 程度を要しており、式 (1) の誤

差関数を直接的に使用することはあまり適切な方法とは言えない。Fig. 7 は、式(1)に今回の実験のように測定点ごとに拡散時間を変えた ($t_{\text{diff}}=1200\text{s}\sim 4800\text{s}$) ときの濃度プロファイル (●) と、拡散対接合面の測定時刻における真の濃度プロファイル (実線) の比較である。なお、計算では $D=5.0\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ と仮定した。接合面 ($x=0$) の両側において両者の差が顕著に表れ、これを再現するように拡散時間を変えながら式(1)の関数フィッティングをすることにより、その影響の補正が可能である。具体的な方法については、計算の効率も含めて今後検討する。

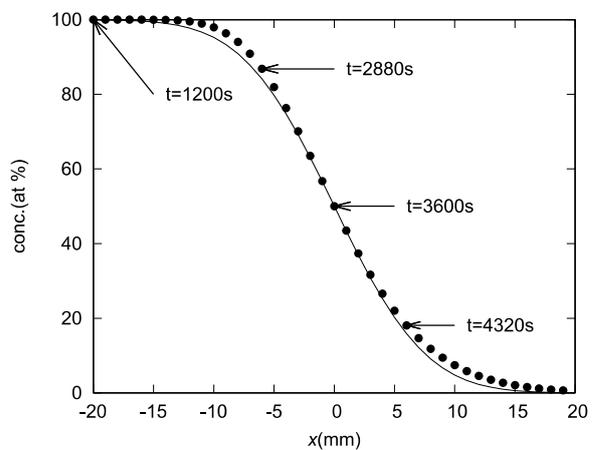


Fig. 7 Difference of diffusion profile.

・るつぼによる X 線の吸収

るつぼ内の試料から放射された蛍光 X 線 (特性 X 線) は, 検出器に入るまでるつぼの壁により吸収され, 一般にエネルギーの小さな特性 X 線ほど強く吸収される傾向がある. るつぼによる特性 X 線の吸収が測定値に大きく影響するため, 詳細に検討する必要がある³⁾. 今回用いた Ag と Cu では, 炭素に対する Cu の $K\alpha$ 線の質量吸収係数が Ag のそれよりも約 10 倍大きくなっている. 構成成分の特性 X 線の強度比から合金組成を決めているが, るつぼ壁の厚みの加工精度などを考慮すると, より精密な測定のためには測定するるつぼごとに検量線を作成する必要がある.

4. 結言

ロングキャピラリ法と蛍光 X 線分析法を用いることにより拡散による濃度の変化をるつぼ外から観察することができた. この方法を用いて Ag-Cu 合金系の拡散係数を測定したところ, 過去の文献値とオーダーとしては一致が見られ, 計測手法としての可能性を示すことができた. 今回の結果として, その場観察とするにはいくつかの課題が明らか

かになったが, これらを克服できれば拡散係数のその場観察の強力な手法とすることができるであろう. また, 今回の検討には含めなかったが, 放射光などの強力な X 線源や多点同時計測などを利用することも問題解決の可能性を有している. これらの課題については, 今後, 実験と数値解析の両面から検討を進める.

参考文献

- 1) K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, T. Tsukuda, H. Miyata, R. Tanaka, K. Abe, S. Sumioka, M. Kubo and S. Baba: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **33** (2016) 330213.
- 2) K. Niwa, S. Kado and T. Ono: *J. Japan Inst. Metal and Materials*, **26** (1962) 726 (in Japanese).
- 3) T. Ujihara, G. Sazaki, S. Miyashita, N. Usami and K. Nakajima: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) 5981.
- 4) M. Shiinoki, Y. Ando, H. Fukuda, S. Suzuki and T. Masaki: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **35** (2018) 350403.
- 5) T. Ejima and T. Yamakura: Table 4-3 in "Handbook of Ceramics and Composit", p.601, Marcel Dekker (1990).
- 6) T. Itami, A. Mizuno, H. Aoki and S. Yoda: *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.*, **17** (2000) 64.