

||||| 特集1：磁場を利用した高温融体の熱物性測定とプロセッシング |||||  
(解説)

## 強磁場利用による In-Sn 融液中の 相互拡散係数の高精度計測

稲富 裕光・三宅 琢磨・栗林 一彦

### Precise Measurement of Inter-diffusion Coefficient in In-Sn Melt by Utilization of Strong Static Magnetic Field

Yuko INATOMI, Takuma MIYAKE and Kazuhiko KURIBAYASHI

#### Abstract

Some experimental conditions for diffusion experiment in a static magnetic field were derived by a numerical simulation. Based on the calculated results, diffusion coefficient in In-Sn melt was measured precisely by utilization of a strong static magnetic field from the melting point to 1500 K. The obtained coefficients near the melting point agreed well with those estimated by a hard sphere model. However, the experimental values at high temperature was higher than expected by the model.

#### 1. 緒 言

一般に、融液中の物質の拡散挙動はその液体構造と深い関わりがあり、それは液体状態と固体状態における構造の差異を反映しているものと考えられる。言い換えれば、もし対流などの攪乱がない状態で拡散係数の温度依存性を広い温度域でかつ高精度に計測できれば、液体中の構造を議論できることになる。しかし、地上で得られる拡散係数の計測値は容易に融液中の熱・溶質対流の影響を受けるため、その大きさは $10^{-10} \sim 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーであるという以上の精度が得られていなかった。また、液体状態での拡散係数の温度依存性は、長く固体と同じアレニウス型の温度依存性を持つとされてきた。

一般的な拡散実験の手法として主に挙げられるのは、キャピラリー法<sup>1)</sup>、シアーセル法<sup>2)</sup>、その場観察法<sup>3)</sup>であり、それぞれ、以下の問題を軽減ないし解決すべく提案された。1) 試料の融解時に密度差対流が発生し、計測される拡散係数をみかけ上増加させ、またばらつきをもたらす。2) 昇温・冷却過程にも進行する拡散が進行するために拡散時間を定義しにくい。3) 分析のため試料をクエンチする際に試料内で成分の偏析が発生するために、凝固後の試料中の濃度分布が拡散プロセス終了直後の融液内の濃度分布からずれる。

しかし、試料の寸法を小さくし、また温度勾配を極力小

さく設定できたとしても依然地上では金属・半導体融液中の物質輸送過程は容易に対流の影響を受けるため、対流を抑制する手法の開発が待たれている。高い精度で拡散係数を得るために微小重力環境においていくつかの拡散実験が行われた<sup>4-6)</sup>。特筆すべきは、1983年に Froberg らによって行われた、微小重力環境での Sn 自己拡散係数および In-Sn 相互拡散係数測定の実験である<sup>7)</sup>。その結果、値が地上の結果と比べて小さかった事、またその温度依存性がこれまで考えられていたアレニウス型ではなくべき乗型である可能性が示唆され、その後、液体の拡散現象の研究に大きな影響を与えた。

しかし、宇宙実験は実験コストやフライト機会、実験回数などの点から見て、現象の再現性の確認やデータの蓄積が困難である。そこで、地上において高精度で拡散係数を得るべく、拡散融液中の対流を強い静磁場で抑制しようとする研究が一部の研究者によって進められている<sup>8,9)</sup>。対流の存在する融液に対して外部から静磁場を印加すると、以下の式で与えられる誘導電流密度  $\mathbf{j}$  が生じる。

$$\mathbf{j} = \sigma(-\nabla\phi + \mathbf{u} \times \mathbf{B}) \quad (1)$$

ここで  $\sigma$  : 電気伝導度、 $\phi$  : 静電ポテンシャル、 $\mathbf{u}$  : 速度ベクトル、 $\mathbf{B}$  : 磁束密度である。そして  $\mathbf{j}$  と  $\mathbf{B}$  から Lorentz 力  $\mathbf{F} = \mathbf{j} \times \mathbf{B}$  が生じ、結果として対流に対して粘性が見かけ上増加したような効果を与える<sup>10)</sup>。Mathiak らは、

宇宙科学研究所宇宙基地利用研究センター 〒229-8510 神奈川県相模原市由野台 3-1-1  
Space Utilization Research Center, The Institute of Space and Astronautical Science, 3-1-1 Yoshinodai, Sagami-hara, Kanagawa  
229-8510, Japan (E-mail: inatomi@surc2.isas.ac.jp)

Frohberg らの宇宙実験と同じ組成の In-Sn 融液を実験対象として、試料を重力に対して水平および垂直に保持し、最大14 Tの静磁場を印加して強磁場による対流抑制効果を調べた<sup>8)</sup>。しかし、彼らの実験結果は250°Cという低温での実験であり、電熱線による加熱方式を採用したために加熱炉自身の熱容量が大きく、その結果、加熱・冷却速度を十分大きく設定することができなかつたために、昇温・冷却時の拡散の影響が計測誤差をもたらしたと思われる。そして、試料を重力に垂直となるよう配置して対流が起りやすい状態にした場合でのみ磁場による対流の抑制効果が現れたという結論であった。

本実験では、強い静磁場を利用して、試料の融点から1000°Cを越える幅広い温度域で導電性融液中の拡散係数を高精度で計測する手法を確立することを目的とした。実験試料として、Frohberg らがすでに微小重力環境での拡散実験を行った In-Sn 合金を選び、剛体球モデルの予測値と比較した。

## 2. 数値シミュレーション

### 2.1 計算モデル

In と Sn 融液の密度差が非常に小さいために<sup>11)</sup>、融液中の熱・物質輸送は熱対流が支配的だと思われる。従って、静磁場の印加が熱対流の挙動に及ぼす影響を調べるために、市販コード FIDAP8.6<sup>12)</sup>を用いて数値流体力学的計算を行った。このコードは有限要素法に基づいて Navier-Stokes 方程式、熱・物質輸送方程式を数値的に解くものであり、流体に作用する体積力として重力の他に Lorentz 力を考慮することが出来る。ただし、流体中の静電ポテンシャル分布を解くために、ユーザーサブルーチンを別途ソルバーに組み込んだ。計算で用いたモデルの概略を Fig. 1 に示す。対称性を考慮して円柱形状の融液を軸に沿って半分に切断したものをモデルとした。融液の軸方向は  $e_z$  に対して平行、無次元化した重力ベクトル  $G$  は  $e_x$  ないし  $e_z$

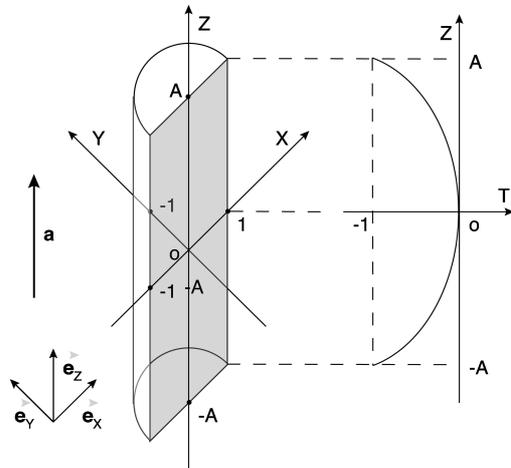


Fig. 1 Model system used in calculation.

に対して平行とした。

支配方程式、境界条件、初期値を以下に記す。

静電ポテンシャルの式

融液中の無次元化された電流密度  $J$  は Ohm 則により与えられる：

$$J = -\nabla_N \phi + U \times B \quad (2)$$

電流密度の連続の式：

$$\nabla \cdot J = 0 \quad (3)$$

Eq.s (2, 3) から、静電ポテンシャルの式は以下のように得られる：

$$-\nabla_N^2 \phi + B \cdot (\nabla_N \times U) = 0 \quad (4)$$

連続の式

$$\nabla_N \cdot U = 0 \quad (5)$$

運動量保存式

$$\sqrt{Gr} \{ \partial U / \partial t + (U \cdot \nabla_N) U \} = -\nabla_N P + \nabla_N^2 U - A \sqrt{Gr} TG - Ha^2 J \times B \quad (6)$$

エネルギー方程式

$$\sqrt{Gr} \{ \partial T / \partial t + (U \cdot \nabla_N) T \} = \nabla_N^2 T \quad (7)$$

境界条件

容器の全ての壁、 $(X^2 + Y^2)^{1/2} = 1$ ,  $Z = -A$  そして  $Z = A$ , では

$$U = 0 \quad (8)$$

$$J \cdot n = 0 \quad (9)$$

容器壁はその周囲からは電氣的に絶縁されており、滑り無しの条件を満たしている。そして壁での物質の出入りは無しとした。

温度に関しては、容器の側壁、 $(X^2 + Y^2)^{1/2} = 1$ , では

$$T = -(Z/A)^2 \quad (10)$$

モデルの簡略化のために、容器側壁の温度は  $Z$  軸に沿って  $Z$  の二次関数で与えられるとした。

容器の両端壁、 $Z = -A$  と  $Z = A$  : では

$$T = -1 \quad (11)$$

流体として金属および半導体の融液を想定しており、その高い熱伝導率のために容器の両端壁での温度はそれぞれ等温であるとした。

対称面、 $Y = 0$ , では

$$U_Y = 0 \quad (12)$$

$$\partial T / \partial Y = 0 \quad (13)$$

$$\partial \phi / \partial Y = 0 \quad (14)$$

初期値

$$U=0 \tag{15}$$

$$J=0 \tag{16}$$

$$\phi=0 \tag{17}$$

$$T=(Z/A)^2 \tag{18}$$

計算は3次元格子で行われ、試料のアスペクト比  $A=1, 5, 10$  の場合での格子数はそれぞれ28(周方向)×20(半径方向)×20(軸方向), 28×20×50および28×20×100とした。本計算では、金属、半導体の融液を想定して、それらの物性値を密度  $\rho=10^3 \text{ kg/m}^3$ , 動粘性係数  $\nu=10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , 体膨張率  $\beta_T=10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , 電気伝導度  $\sigma=10^6 \text{ }\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , 熱拡散率  $\kappa=10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ , 相互拡散係数  $D=10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  とし、また実験条件を融液半径  $r=1 \text{ mm}$ , 融液のアスペクト比  $A=10$ , 温度差  $\Delta T=1 \text{ K}$ , 拡散時間  $t_{\text{diff}}=10^3 \text{ s}$ , 印加磁束密度  $b_0$  は最大5 Tと仮定した。従って、上記の値を用いて無次元化数を求めると、それらはそれぞれプラントル数  $\text{Pr}=10^{-2}$ , グラスホフ数  $\text{Gr}=10$ , ハルトマン数  $\text{Ha}=20 b_0 \leq 200$  と近似できるので、計算では無次元化数としてそれらの値を用いた。今後、無次元化された重力ベクトル  $G$  が  $e_x, e_y, e_z$  に平行である場合それぞれ  $G//e_x, G//e_y, G//e_z$  と記し、また  $B//e_x, B//e_y$  を横磁場,  $B//e_z$  を縦磁場と定義する。

2.2 計算結果

本計算条件では、 $t=0$  以降、層流から振動流への遷移は起こらず、速度、温度、そして静電ポテンシャル分布は定常状態へと収束した。そして融液中の温度分布は  $G//e_z, G//e_x$  の両方の場合とも対流の影響をほとんど受けていない、つまり熱輸送が伝導に支配されていることが分かった。

$\text{Ha}=0$  における、無次元化された流速  $U$  の最大値  $U_{\text{max}}$  を Table 1 に示す。 $\text{Ha}=0$  での  $U_{\text{max}}$  の値,  $U_{\text{max},0}$  は、アスペクト比を大きくすると  $G//e_x$  では大きくなるが  $G//e_z$  では反対に小さくなる。この結果から、試料のアスペクト比が大きく軸を重力に対して平行にする場合に  $U_{\text{max},0}$  が最小となることが分かる。そして、 $\text{Ha}$  数が増加するにつれ、Lorentz 力による対流抑制効果により  $U_{\text{max}}$  は単調に減少する。Fig. 2 は  $U_{\text{max}}$  の  $U_{\text{max},0}$  に対する比の  $\text{Ha}$  数依存性を示したものであり、 $\text{Gr}$  数の影響を除いた結果となっている。 $U_{\text{max}}/U_{\text{max},0}$  の  $\text{Ha}$  数依存性は、アスペクト比が1の場合では、 $G//e_x, G//e_z$  に関わらず  $B//e_x, B//e_y,$

$B//e_z$  がほぼ同じである。しかし、アスペクト比が大きくなるにつれ、 $B//e_z$  の条件では  $\text{Ha}$  依存性が小さくなる、つまり縦磁場による対流の抑制効果が小さくなることを示

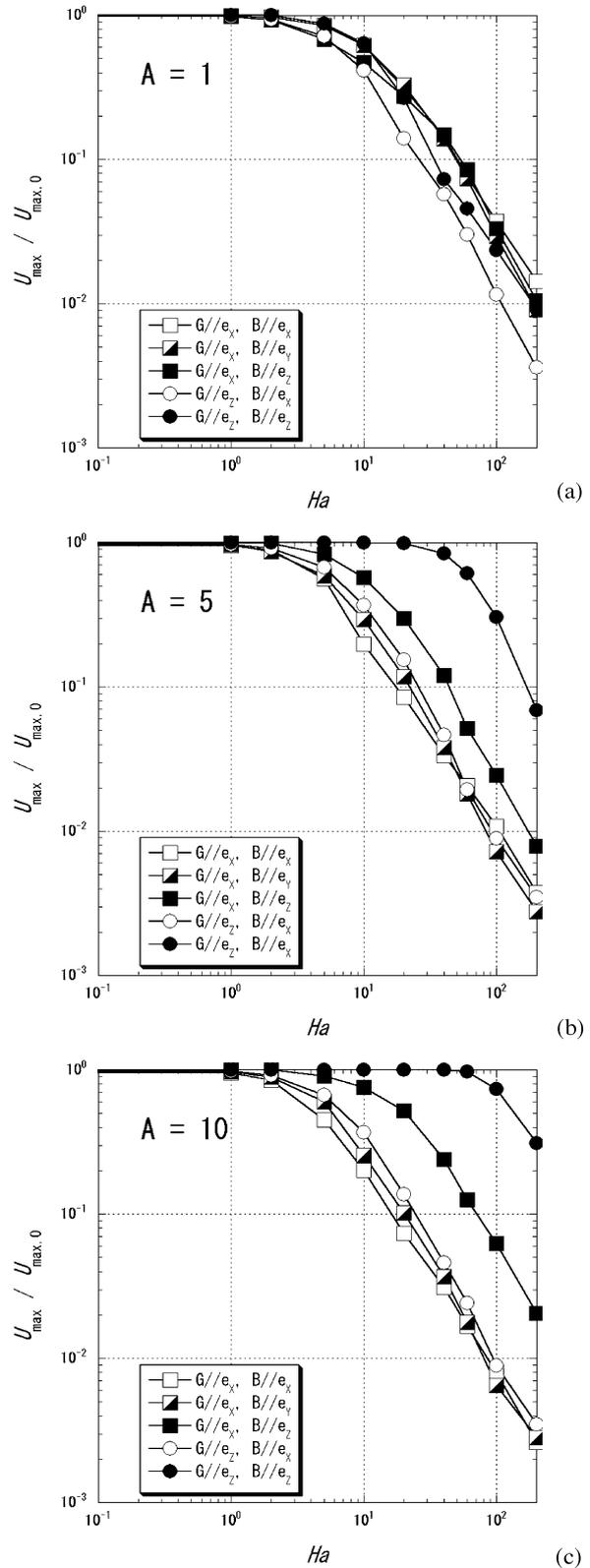


Fig. 2  $U_{\text{max}}/U_{\text{max},0}$  as a function of  $\text{Ha}$ .

Table 1 Maximum value of  $U, U_{\text{max}}$  as a function of aspect ratio of melt

Direction of $G$	$A$		
	1	5	10
$G//e_x$	$1.6 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{-1}$
$G//e_z$	$1.1 \times 10^{-2}$	$3.6 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$

している。また、Fig. 2 から分かるように、 $Ha = 40$  の場合（これは本実験では 1 T に相当する）、 $(4 \times 10^{-2})^2 G = 1.6 \times 10^{-3} G$  の微小重力環境と同程度の対流抑制効果があることになる。これは航空機の放物線運動により得られる残留重力レベルとほぼ同じである。

これらの対流抑制効果の差異は以下のように説明できる。重力ベクトルの向きに関わらず、縦磁場では Lorentz 力は融液の両端部近傍での軸に垂直な流れに対して、横磁場では Lorentz 力は融液のほぼ全体に見られる軸に平行な流れに対して作用する。融液のアスペクト比が 1 に近い場合では軸に垂直な流れと平行な流れの領域がほぼ同じ大きさであるために対流抑制効果は磁場の方向には強く依存しない。しかしアスペクト比が大きくなるにつれ、軸に垂直な流れの領域は平行な流れの領域に比べ小さくなるために、縦磁場による対流の抑制効果が小さくなる。

拡散実験では、熱処理後の試料の濃度プロファイルを拡散方程式の解でカーブフィッティングすることで拡散係数を求めるから、融液のアスペクト比を出来るだけ大きく設定する方がより計測精度が向上する。従って、以上の結果から、拡散実験で最適な条件とは次の条件を全て満たす場合である。1) 融液半径を小さくし、そのアスペクト比を大きくする。2) 融液中の温度勾配を小さくし、融液の軸方向を重力と平行とする、3) 磁場の印加方向を融液の軸方向に垂直とする<sup>13)</sup>。

### 3. 実験方法

#### 3.1 拡散方法

本研究では拡散方法として拡散対法を用いた。拡散対法は主に相互拡散係数の測定に適用される。円柱状に成形されたある濃度の試料片とこれとは異なる濃度の同形の試料片をキャピラリー内に密着させて充填し、拡散対とする。このような拡散試料を加熱して融解し、拡散温度にて一定温度で保持する。拡散実験後は急速冷却して凝固後の試料内の濃度プロファイルと拡散方程式の解とを比較することにより拡散係数を決定する。

#### 3.2 実験装置

静磁場の印加のために、ボア径及び長さがそれぞれ 300 mm と 600 mm、中心最大磁束密度 6 T の超伝導マグネット（東芝製 TM-6VH30）を用いた。このマグネットの特徴はボアを回転させて、重力に対する磁場の方向を変化させることが出来ること、またボア径が大きいためにボア中心部での磁束密度の均一性が高く、また装置の組み込みが容易であることが挙げられる。

従来の拡散実験では、地上・宇宙を問わずその実験条件から、昇温・冷却速度の遅さが磁場中での拡散係数測定における大きな誤差を生み出す要因の 1 つであった。従って、強磁場での拡散炉として、昇温・冷却速度の速いイメージ加熱炉を試作した（Fig. 3）。高い均熱性を得るために試料の周りに 6 本の 500 W の直線形状のハロゲンラン

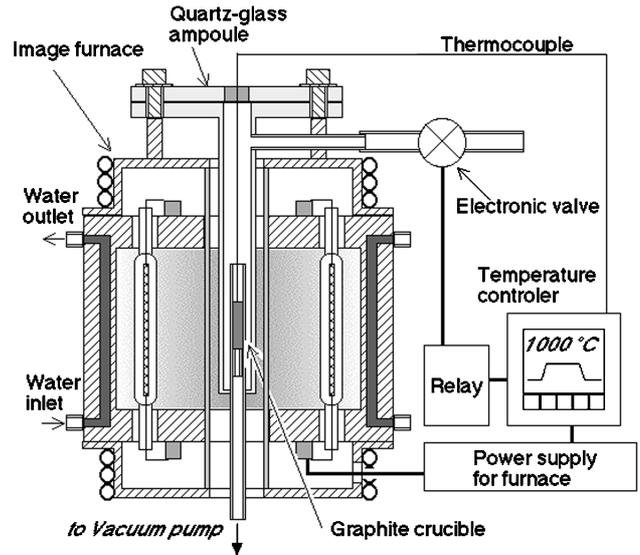


Fig. 3 Furnace for diffusion process under magnetic field.

プを軸対称に配置し、中心部の石英ガラス管内部に試料を設置し、ガラス管の中を  $10^{-3}$  MPa 以下まで真空引きした。そして冷却時間の短縮を図るため、保持時間が終わった直後に不活性ガスの吹き込みによる空冷を行い、試料温度が  $50^\circ\text{C}$  以下になるまで試料の冷却を行った。これらの工夫により、外径 4 mmφ、長さ 40 mm グラファイト棒をダミー試料とした場合、最高到達温度： $1250^\circ\text{C}$ 、室温～ $1200^\circ\text{C}$  間での平均昇温・冷却速度： $30^\circ\text{C}/\text{s}$  程度、温度安定度： $\pm 1^\circ\text{C}$  以内、となった。

本実験では、試料の軸が重力ベクトルに対して平行となり、磁場に対して垂直となるようにするために、超伝導マグネットを回転してそのボアの軸を重力ベクトルに対して垂直となるようにした。Lorentz 力によるハロゲンランプのフィラメントの破損を防ぐため、最大印加磁場を 1 T とした。

#### 3.3 試料

測定に使用した In-Sn 拡散対の組成は、Frohberg らの宇宙実験での組成と同じ In-15 at.% Sn 合金と In-25 at.% Sn 合金を用い、融液のアスペクト比を 10 とするためにそれぞれ直径 2 mm、長さ 10 mm の円柱形状にして拡散対を形成して坩堝に入れた。Fig. 4 に試料の模式図を示す。坩堝は内径 2 mm、外径 4 mm、長さ 40 mm の高純度グラファイトを用いた。印加した横磁場は 1 T で、温度範囲は  $1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 、そして拡散時間は 600 s とした。マランゴニ対流の発生を抑制するために、坩堝の上部にグラファイト製蓋を挿入し、かつ R 型熱電対を試料上端に埋め込んで試料温度を測定した。グラファイトの導電率 ( $293\text{ K}$  で  $9.1 \times 10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ) は金属や半導体の融液の導電率よりも 2 桁程度低いため、グラファイト中への誘導電流の漏れの影響は無視できると考えられる。さらに、グラファイトは切削加工が容易である上に絶縁性材料の 1 つである窒

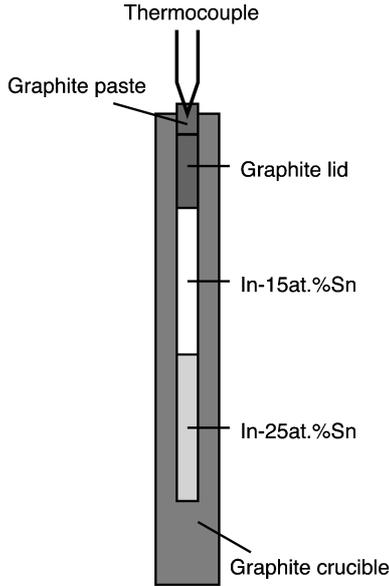


Fig. 4 Cross section of specimen.

化ホウ素に比べて輻射率が小さいため、より高い温度でのプロセスを可能にした。坩堝内の空隙による測定誤差を軽減するために X 線分析顕微鏡 (堀場製作所 XGT-2000) を用いて試料内部を透過 X 線による観察を行い、内部に空隙の無い試料を拡散実験に供した。

### 3.4 拡散係数の算出

一次元の拡散方程式は以下の通り。

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (19)$$

ここで  $D$  は拡散係数。拡散対の合金長さをそれぞれ  $h$  とし、この式を境界条件  $(\partial C / \partial x)_{x=-h} = (\partial C / \partial x)_{x=h} = 0$ 、初期条件  $C(-h, t) = C_1$ ,  $C(h, t) = C_2$ ,  $C(0, t) = (C_1 + C_2) / 2$  で解くと、以下の式が得られる。

$$C(x, t) = \frac{C_2 + C_1}{2} + (C_2 - C_1) \times \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{a_n} \exp\left(-\frac{a_n^2 D}{h^2} t\right) \sin\left(\frac{a_n}{h} x\right) \right\} \quad (20)$$

$$a_n = (2n - 1) \pi / 2 \quad (21)$$

Eq. (20) から  $x=0$  における  $C$  の勾配を Fig. 5 のように求めると

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C_2 - C_1}{2h} \theta_2 \left\{ 0, \exp\left(-\frac{\pi^2}{h^2} D t\right) \right\} \quad (22)$$

$$\theta_2(u, q) = 2q^{1/4} \sum_{n=0}^{\infty} q^{n(n+1)} \cos\{(2n+1)u\} \quad (23)$$

となり、この接合界面での濃度勾配を求めれば拡散係数  $D$  を求めることが出来る。Fig. 6 に  $\theta_2[0, \exp(-z)]$  のグラフを示す。

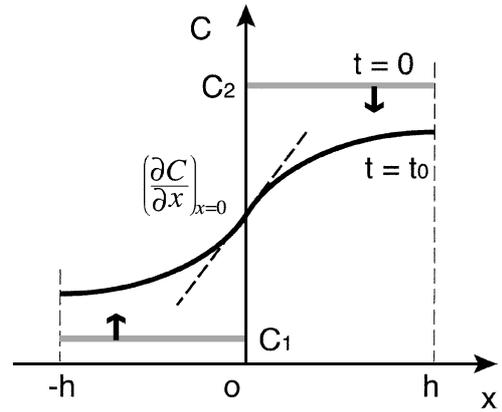


Fig. 5 Concentration distribution in melt at  $t = t_0$ .

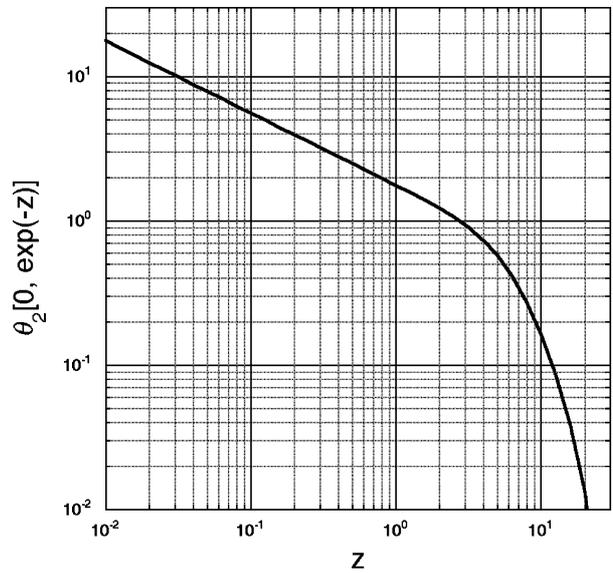


Fig. 6  $\theta_2[0, \exp(-z)]$ .

試料中の濃度測定装置として EPMA (SHIMADZU, EPMA-8705) および EDS (TOPCON, SM-510) を用いた。 $T_{\text{hold}}$  から室温までの急冷処理では、試料の外周部から中心に向かって融液が急速凝固する。従って、その凝固に伴う試料中の半径方向の濃度勾配を考慮して軸と垂直方向に  $50 \mu\text{m}$  間隔で複数点測定し、以下の式により半径方向に平均して軸方向の位置  $x$  に対する濃度プロファイルを求めた。

$$C(x) \approx \frac{2}{r^2} \int_0^r w C_m(x, w) dw, \quad (24)$$

ここで、 $w$  は軸からの距離、 $C_m$  は測定された濃度。解析の際に凝固時の体積変化による試料長さの変化を考慮に入れた。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 試料の温度履歴

実験において得られた試料の温度履歴の一例を Fig. 7

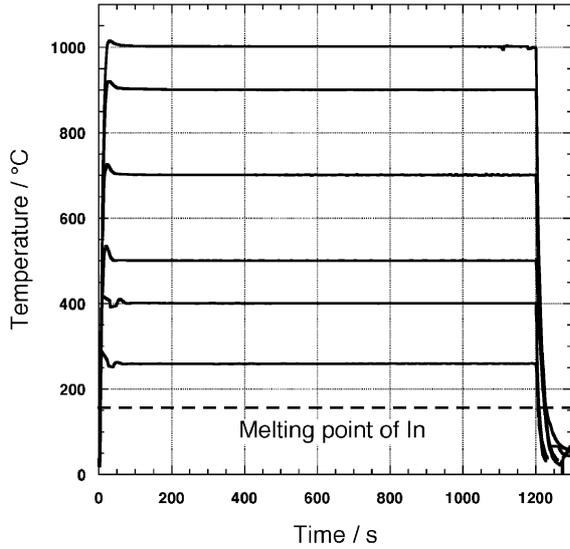


Fig. 7 Temperature history of specimen.

に示す. 拡散対法では, 室温から拡散温度に到達するまでの加熱時間及び冷却時間の間にも進行する拡散は避けられない. そこで, 保持温度  $T_{\text{keep}}$  における保持時間  $t_{\text{hold}}$  に補正を加え, 実効時間を導出した. 固体の拡散は液体のそれに比べて十分に小さいので, 融点以下の温度域における拡散は無視する. 実効時間  $t_{\text{eff}}$  は以下のように定義される<sup>14)</sup>.

$$t_{\text{eff}} = \frac{1}{D_{\text{hold}}} \int_{T_m}^{T_{\text{hold}}} \frac{D(T)}{dT/dt} dt + t_{\text{hold}} + \frac{1}{D_{\text{hold}}} \int_{T_{\text{hold}}}^{T_m} \frac{D(T)}{dT/dt} dT < t_{\text{heat}} + t_{\text{hold}} + t_{\text{cool}} + t_{\text{remove}} \quad (25)$$

ここで  $D_{\text{keep}}$ : 保持温度  $T_{\text{hold}}$  における拡散係数,  $T_m$ : 試料の融点,  $t_{\text{heat}}$ : 室温から  $T_{\text{hold}}$  までの試料の加熱時間,  $t_{\text{cool}}$ :  $T_{\text{hold}}$  から  $T_m$  までの試料の冷却時間,  $t_{\text{remove}}$ : 試料を加熱炉から取り外して室温に至るまでの時間. 本実験では,  $t_{\text{eff}} = 1200$  s,  $t_{\text{heat}} \sim 30$  s,  $t_{\text{cool}} \sim 30$  s,  $t_{\text{remove}} \sim 30$  s だから  $(t_{\text{eff}} - t_{\text{hold}})/t_{\text{hold}} < (t_{\text{heat}} + t_{\text{cool}} + t_{\text{remove}})/t_{\text{hold}} = 0.075$  となり,  $t_{\text{eff}} \doteq t_{\text{hold}}$  と見なせる. 従来の実験では達成されていなかった高い最高到達温度と共に, 高い昇温・冷却速度が達成された事で, 本手法により広範囲かつ高い精度での計測が可能であることが示された.

#### 4.2 剛体球モデル

In, Sn は X 線構造解析によって, 単純液体に近い構造を持つことが示唆されていた<sup>15)</sup>. そして, 宇宙実験によって実際に拡散係数の温度依存性が測定され, その温度依存性が剛体球モデルのそれとよく一致したことから, X 線構造解析の結果を裏付ける事となった. 従って, 本研究では, 実験により得られた相互拡散係数を剛体球モデルによる予測値と比較した. Itami らは自己拡散係数  $D_{\text{HS}}$  を以下の式で表せるとした<sup>16)</sup>.

$$D_{\text{HS}} = \frac{\pi D_0}{6f} \left(1 - \frac{6f}{1.09\pi}\right) \left[1 + \left(\frac{6f}{\pi}\right)^2 \left\{0.4 - 0.83 \left(\frac{6f}{\pi}\right)^2\right\}\right] \quad (26)$$

$$D_0 = \frac{3}{8} \sigma \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad (27)$$

$$f(T) = \frac{1}{6} \pi N(T) \sigma^3(T) \quad (28)$$

ここで  $R$ : 気体定数,  $M$ : 分子量,  $f$ : 剛体球充填率,  $N$ : 剛体球数密度,  $\sigma$ : 剛体球の直径.  $\sigma$  の温度依存性は Protopapas の経験式を適用した<sup>17)</sup>.

$$\frac{\sigma(T)}{\sigma(T_m)} = 1.123 \left(1 - 0.112 \sqrt{\frac{T}{T_m}}\right) \quad (29)$$

ここで  $T_m$  は融点である.  $T_m$  での  $\sigma$  は, Waseda の結果<sup>15)</sup> により求めた.

剛体球モデルでは, 原子間の相互作用が無く, 混合エントロピー効果のみがあると仮定できる. そのため, 元素 A, B からなる二元系でかつ一方の元素の濃度が低い場合は, 元素 A, B の濃度  $X_A, X_B$  自己拡散係数  $D_A, D_B$  と相互拡散係数  $D_{\text{AB}}$  の関係は以下ようになる<sup>18)</sup>.

$$D_{\text{AB}} = X_A D_A + X_B D_B \quad (30)$$

得られた相互拡散係数の温度依存性を Fig. 8 に示す. 図中に Froberg らによって行われた宇宙実験の結果<sup>7)</sup> および剛体球モデルから予測された結果を比較のためにプロットした. 既に著者らは, 同じ In-Sn 合金系では磁場を印加した状態では 0 T の計測結果に比べ大きく拡散係数が低下したことを報告した<sup>9)</sup>. これは微小重力環境では重力による対流の影響が減少し拡散係数の計測値が減少すると同様に, 対流が磁場によって抑制され, 拡散係数の計測値が無対流条件での値に近づいた結果と思われる. Froberg らが行った宇宙実験の結果を最小二乗法によりべき乗則でカーブフィットしたところ

$$D = 7.65 \times 10^{-15} T^2 \quad (31)$$

という温度依存性が示されたが, 横磁場 1 T の本実験結果が示す温度依存性は

$$D = 7.28 \times 10^{-15} T^2 \quad (32)$$

となり, この宇宙実験の結果とよく一致している. In 融液, 及び Sn 融液は宇宙実験の結果と剛体球モデルとよく一致するとされているが, In-Sn 合金では融点近傍では良く一致しているが高温域ではむしろ剛体球モデルよりも高い値となった.

本研究では, 横磁場で 1 T 印加したため, 航空機の放物線飛行での残留重力レベルと同程度 ( $10^{-3}$  G のオーダー) の対流抑制効果であったが, 無人衛星ミッションでの残留重力レベルと同程度 ( $10^{-5}$  G のオーダー) の効果を得る

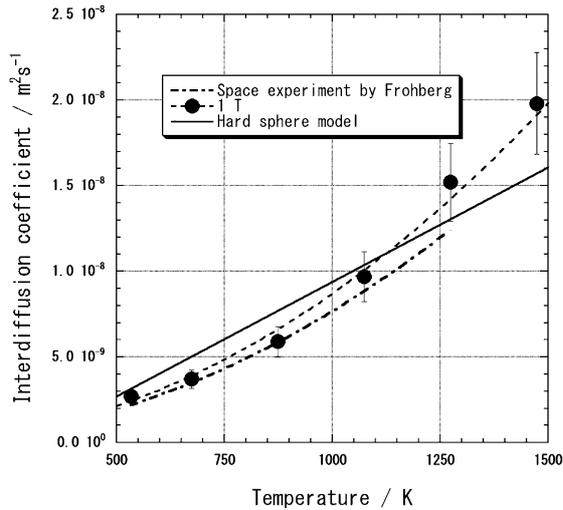


Fig. 8 Temperature dependency of inter-diffusion coefficient in In-20 at.%Sn melt.

ためには、本実験条件では 5 T の磁束密度を必要とする。ちなみに本実験で使用した超伝導マグネット自体はこの磁束密度を発生することは可能である。

今後、状態図上で液相線と固相線の乖離が大きい系での相互拡散係数の地上における計測の精度を向上させるためには、拡散対法ではなくシアーセル法と静磁場印加の併用が望ましい。シアーセル法では、拡散セルは同じ位置に小孔を持つ複数の円盤を積み重ねた構造となっている。中心の同軸周囲の回転により、必要な時は試料容器キャピラリーを形成させ、あるいは、各円盤を互い違いに回転させることも可能となっている。これらの小孔に試料を充填し、拡散温度到達前は各円盤の試料は拡散界面が非接触の状態を保つようにする。拡散温度に到達するとともに、軸回りの回転運動により、拡散液柱を形成させ拡散を進行させる。そして拡散時間終了後、各円盤に互い違いの回転が与えられ、拡散液柱は小片に分断される。この一連の動作により、試料の昇温、冷却時の拡散の進行による計測誤差を極力抑えられる。

磁場による対流制御に関して、強磁場が単に対流を抑制するのか、または構成イオンや電子に働いて別の効果を発現するのかという問題が残されているが、Mathiak らの実験結果<sup>8)</sup>では、試料を重力に対して平行に保持した場合、10 T まで磁場の強度を変化させても拡散係数は変化しないという結果を示している。重力に対して垂直の場合でも、5 T 以下では変化はあるが、その値よりも強い磁場を 14 T まで印可しても拡散係数に変化は見られなかった。この結果から、1 T を越える磁場の金属融液への印加は融液中の拡散挙動には明白な影響は及ぼさず、対流を抑制するとどまると考えられる。

## 5. 結 論

数値計算の結果、静磁場で拡散実験を行う際の必要条件は以下の通りであることが明らかになった。1) 融液半径を小さくし、そのアスペクト比を大きくする。2) 融液中の温度勾配を小さくし、融液の軸方向を重力と平行とする。3) 出来るだけ強い静磁場を融液の軸方向に対して垂直の方向に印加する。

この計算結果に基づき、静磁場中にて In-Sn 融液の拡散実験を行い、得られた相互拡散係数の計測値は微小重力環境で得られた結果と良く一致した。これは磁場によって対流が抑制され、微小重力環境と同程度の対流抑制効果を達成できたことを示すと思われる。さらに、計測値は融点近傍では剛体球モデルに近い温度依存性を示し、単純液体に近い構造であることを裏付けた。但し、宇宙実験では達成されなかった高温域での計測値は剛体球モデルよりも宇宙実験に近い温度依存性を持つことが示された。より広範囲の温度域での現象を記述するためには、モデルの改良が必要であろう。

## 6. 変数の定義

$x, y, z$	カーテシアン座標系
$\tau$	時間
$L$	融液の長さの半分
$r$	融液の半径
$A$	融液のアスペクト比, $L/r$
$g$	重力加速度
$p$	圧力
$\theta$	温度
$\Delta\theta$	$\theta_1 - \theta_0$
$\kappa$	熱拡散率
$\rho_0$	参照温度 $T_0$ での融液の密度
$D$	溶質原子の拡散係数
$\sigma$	電気伝導度
$u$	融液中の流速ベクトル
$b$	磁束密度ベクトル
$b_0$	印加された均一磁束密度
$a$	試料軸に平行な単位ベクトル
$n$	融液表面での単位法線ベクトル
$\Psi$	電位
$\beta_T$	体膨張率
$\nu$	動粘性係数
$U_0$	融液中の特徴的流速, $\nu Gr^{1/2}/r$
$X, Y, Z$	それぞれ $x/r, y/r, z/r$
$\nabla_N$	$i\partial/\partial X + j\partial/\partial Y + k\partial/\partial Z$
$\nabla_N^2$	$\partial^2/\partial X^2 + \partial^2/\partial Y^2 + \partial^2/\partial Z^2$
$t$	$U_0\tau/r$
$G$	重力に平行な単位ベクトル
$U$	$u/U_0$

$J$	無次元化された電流密度
$B$	$b/b_0$
$Pr$	Prandtl 数, $\nu/\kappa$
$Ha$	Hartmann 数, $b_0 r(\sigma/\rho_0 \nu)^{1/2}$
$Gr$	Grashof 数, $\beta_T g \Delta \Theta r^3 / \nu^2$
$P$	$p/\rho_0 U_0^2$
$T$	$(\Theta - \Theta_0) / \Delta \Theta$
$\phi$	$\Psi / b_0 U_0 r$

### 謝辞

本研究は文部科学省科学研究費 基盤研究 (C) 1365806 および財団法人宇宙フォーラム 宇宙環境利用に関する公募地上研究「強磁場利用による導電性融液中の相互拡散係数の高精度計測」によって助成されており, ここに感謝の意を表します。

### 参考文献

- 1) T. S. Lakshmanan and D. A. Rogney: *Materials Sci. and Engineering*, **12** (1973) 285.
- 2) A. Bruson and M. Gerl: *Phys. Rev.*, **B 21** (1980) 5447.
- 3) L. B. Jalbert, R. M. Banish and F. Rosenberger: *Rev. Sci. Instrum.*, **69** (1998) 315.
- 4) A. O. Ukanwa: *Ext. Analysis of Skylab Experiment M558 Data*, NASA-CR-149958, June (1976) 37.
- 5) T. C. Banniuster: *Skylab III and IV Science Demonstrations Preliminary Report*, NASA? TMX-64835, March (1974) 2.
- 6) R. B. Pond Sr. and J. W. Winter: *In Microgravity Science and Applications Flight Programs*, January-March 1987, Selected Papers, NASA-TM-4069, Vol. 1, October (1988) 511.
- 7) G. Frohberg, K. H. Kraatz and H. Weber: *Proc. Vacancies and Interstitials in Metals*, 1986.
- 8) G. Mathiak and G. Frohberg: *Cryst. Res. Technol.*, **34** (1999) 181.
- 9) T. Miyake, Y. Inatomi and K. Kuribayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) L811.
- 10) D. T. J. Hurlle, E. Jakeman and C. P. Johnson: *J. Fluid Mech.*, **64** (1974) 565.
- 11) E. A. Brandes and G. B. Brook (Ed.): *Smithells Metals Reference Book 7th ed.* (1992).
- 12) M. S. Engelman: *FIDAP 8.0*, Fluent Inc., Lebanon, NH, USA, 1998.
- 13) 国有特許出願中. 発明者: 稲富裕光, 栗林一彦, “導電性融液中の拡散係数計測方法及び導電性融液中の拡散係数装置”, 特願2002-367056, 出願日: 2002年12月18日.
- 14) T. Itami and K. Sugimura: *Phys. Chem. Liq.*, **29** (1995) 31.
- 15) Y. Waseda: *The Structure of non-crystalline materials*, McGraw-Hill, 1980.
- 16) T. Itami et al.: *J. Jpn. Soc. Microgravity*, **15** (1998) 225.
- 17) P. Protopapas et al.: *J. Chem. Phys.*, **59** (1973) 15.
- 18) T. Itami: *J. Jpn. Soc. Microgravity*, **19** (2002) 185.

(2003年5月30日受理)