

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560790

研究課題名(和文)高精度拡散係数測定による金属融体の拡散メカニズムおよび動的挙動の解明

研究課題名(英文) Investigation of diffusion mechanism and dynamic behavior through accurate measurements of diffusion coefficients of liquid metals

研究代表者

鈴木 進補 (Suzuki, Shinsuke)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：10437345

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、シアセルと安定密度配置を用いて液体金属中の不純物拡散係数および相互拡散係数の高精度測定を行い、拡散メカニズムを明らかにすることを目的とした。液体Sn中のPb, In, SbおよびAgの不純物拡散実験(573K)およびSn-Pb合金の相互拡散実験(773K)を行った。不純物拡散実験の結果から、溶質元素の原子半径比が小さく、溶媒に対する溶質元素の親和性が高くなる程、拡散係数Dが大きくなる傾向があることを原子半径比および熱力学因子を用いて定量的に確認した。相互拡散実験の結果から、合金元素濃度が5at%程度であれば、相互拡散係数の実験値はDarken式による理論値と一致することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：This study was done to clarify the diffusion mechanism of liquid metals by accurate measurements of diffusion coefficients through impurity diffusion and inter-diffusion experiments using shear cell and stable density layering. Impurity diffusion experiments of Pb, In, Sb and Ag in liquid Sn and inter-diffusion experiments of Sn-Pb were performed at 573 and 773K, respectively. The results impurity diffusion experiments show quantitatively that the impurity diffusion coefficient decreases with increasing atomic radius of impurity and thermodynamic factor, which exhibits the affinity between solvent and solute atoms. The results of inter-diffusion experiments show that the inter-diffusion coefficients agree well with the theoretical values by Darken's equation with concentration of alloying elements lower than 5at%.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：不純物拡散 相互拡散 Darken シアセル 合金 液体

1. 研究開始当初の背景

近年、高付加価値で高品質な金属・半導体を低コストかつ低環境負荷で製造するために、精度の高い数値シミュレーションを利用した高温融体を出発点とする材料プロセスの開発が求められている。このような背景から、高温融体の正確な物性データを取得し、融体の構造、特性を理解することが急務となっている。しかしながら、高精度の物性値測定は融体中に発生する対流により困難であった。物性値の中でも拡散係数は、十分な量の信頼できる高温融体の拡散係数データが得られておらず、拡散現象のメカニズムも未解明である。

高温融体の拡散実験における自然対流抑制方法として、宇宙空間での微小重力環境[1]や強磁場[2]が有効であることが示されている。これに対して研究代表者と共同研究者は、より簡易な方法としてシアーセル法と試料の安定密度配置を組み合わせた方法を考案した (Fig.1)。これは、拡散対を鉛直に設置し、拡散時間の間常に密度の高い試料が下になるような安定密度配置で対流を抑制する原理を利用している。さらに研究代表者のグループは試料両端にリザーバーを設け融体を加圧することで、融体の自由表面を最小化し、マランゴニ対流を抑制する方法も開発し、本方法の対流抑制効果を確認している[3]。

Pb 中の Ag および Ga、Sn 中の Bi および In、In 中の Sn、Al 中の Ni の不純物拡散実験を行った結果、いずれにおいても濃度プロファイルが理論式で良好にフィッティングでき、拡散係数値は微小重力や強磁場を用いた拡散実験結果の参考値とも一致することを確認し、その対流抑制効果を示した[4-6]。さらに、拡散係数が絶対温度の約 2 乗に比例するという式で記述できることも実験的に示した。

このほか、国内外でもシアーセル法を用いた拡散係数測定が行われているが[7,8]、拡散係数の温度依存性や不純物元素依存性が溶媒や溶質のどのような性質に由来するものであるかを議論するための十分な量のデータがまだ得られていない。

2. 研究の目的

本研究は、シアーセル法と安定密度配置を用いて液体金属中の拡散係数の高精度測定法を行い、不純物元素の特性が拡散に与える影響、相互拡散における Darken 式の検証を目的とした。

3. 研究の方法

3.1 不純物拡散

シアーセル装置を用いた拡散実験の概略図を Fig.1 に示す。厚さ  $H=3\text{mm}$  で直径  $d=1.5\text{mm}$  の孔を持つグラファイト製のディスクを 20 枚重ね合わせることで、その孔が連結し長さが 60mm のキャピラリーを形成する構造となっている。

合金元素 (Ag, Pb, Bi, Sb, In) を 5at.% 含む層 (長さ 3mm) と純 Sn 層 (長さ 57mm) をキャピラリーに挿入した。組み立てを行った時点では中間セルを拡散対の軸からずらしておくことで 2 種の試料が接触しないようにした (Fig.1 (a))。その際、2 つの試料の密度差による自然対流が測定に影響してしまうため、重力方向に密度勾配が形成される安定密度配置を用いて対流を抑制した (Fig.2)。真空排気後、拡散温度  $T$  である 573K まで昇温し、約 1h の均質化時間の後に中間セルを回転させて拡散対を形成し拡散実験を行った (Fig.1 (b))。拡散時間  $t=28800\text{s}$  経過後 (Fig.1(c))、ディスクを逆方向に回転させて拡散対を 20 個のセルに分離し、冷却・凝固させた (Fig.1 (d))。ディスクには 4 つの孔が存在するため、4 本のキャピラリーを形成することができるため、再現性確認のため同時に 4 つの平行実験を行った。分割試料を酸に溶解後、ICP-OES を用いて各試料における溶質元素の濃度  $c$  を測定した。セル中心位置の座標に測定値をプロットし、濃度分布を作成した。この濃度分布に拡散の理論式である Eq. (1) をフィッティングし、平均二乗変位  $\langle x_{\text{meas}}^2 \rangle$  を算出した。

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left( \operatorname{erf} \frac{H+x}{\sqrt{2\langle x_{\text{meas}}^2 \rangle}} + \operatorname{erf} \frac{H-x}{\sqrt{2\langle x_{\text{meas}}^2 \rangle}} \right) \quad (1)$$

この算出結果と平均二乗変位と拡散係数  $D$  の関係式である Eq. (2) を用いて拡散係数  $D$  を算出した。ここで、誤差の補正を行うため平均化効果と呼ばれる誤差要因による平均二乗変位増分  $\langle x_{\text{ave}}^2 \rangle = 0.75 \times 10^{-6} \text{ m}^2$  [9] とディスク回転時に発生するシアー対流による平均二乗変位増分  $\langle x_{\text{shear}}^2 \rangle = 2 \times 10^{-7} \text{ m}^2$  [10] を用いた。

$$D = (\langle x_{\text{meas}}^2 \rangle - 0.75 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-7}) / 2t \quad (2)$$

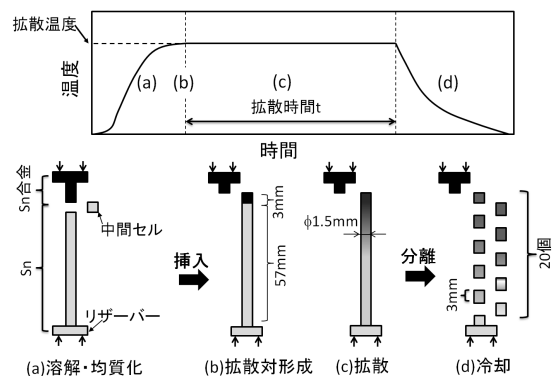


Fig.1 シアーセル法を用いた不純物拡散実験概略図

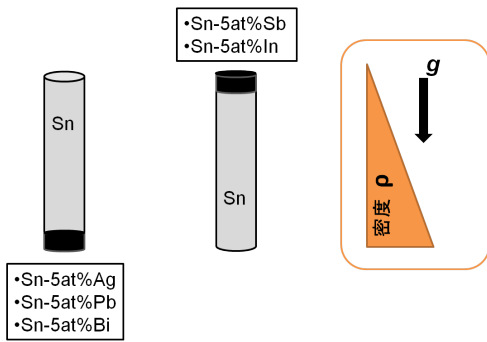


Fig.2 安定密度配置概略図

### 3.2 相互拡散

本実験では2種の組成の異なる Sn-Pb 合金同士で拡散対を形成し, Sn のモル分率  $N_{Sn}=0.05, 0.95$  の2条件で実験を行った. 拡散温度は 773K とし, 4本の拡散対を用いて同時に同条件で拡散実験を行った. まず, 2種の合金間にあるセル(中間セル)のみ位置をずらした状態で, 固体試料をシアーセル装置に挿入し, 試料の加熱・溶解および約 3h の均質化を行った(Fig.3(a)). この際密度が重力方向に単調増加するように, 密度の大きい Pb-rich の試料を下側に設置する安定密度配置を用いた. その後中間セルを回転させて拡散対を形成し(Fig.3(b)), 拡散実験を行った(Fig.3(c)). 1h または 3.5h 保持後, 試料を20個に分離し, 冷却・凝固を行った(Fig.3(d)). ICP-OES 分析より得られた試料の濃度分布を作成し, 拡散理論式をフィッティングして拡散係数を算出した. シアーセル法を用いることにより, 加熱・冷却中の拡散, 及び凝固偏析の影響を除去した.

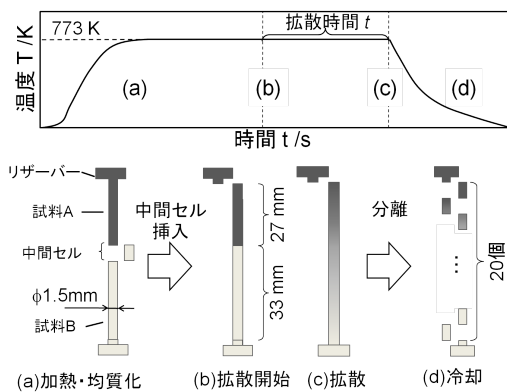


Fig.3 シアーセル法を用いた相互拡散実験概略図

## 4. 研究成果

### 4.1 不純物拡散

#### (1) 拡散係数算出結果

測定結果の例として Fig.4 にキャピラリーの長手方向への Sn 中の Pb の濃度分布を示す. Ag, Bi, Sb, In においても同様に濃度分布を取得した. 取得した濃度分布に Eq. (1) をフィッティングしたところ, 補正  $R^2=0.999$  と良好な結果を得られた. フィッティングにより得

られた平均二乗変位から Eq. (2) を用いて拡散係数を求めたところ, 4本のキャピラリーの標準偏差は 2.5% 以下となった. このことから本研究の再現性は高いと言える.

また, 573K における濃度と密度の関係は比例関係にあると仮定して元素ごとに文献 [11-14] より近似して求めた. Fig.5 に拡散終了時の密度分布を示す. シアーセル法と安定密度配置を用いて行った地上での Sb, Bi および In の拡散係数と温度の  $n$  乗に比例するという関係 [1] から微小重力下で得られた拡散係数 [15] を用いて求めた 573K における結果とを比較したところ, 偏差は 2.2% 以下となった. Pb や Ag の比較できる拡散係数の微小重力データは存在しないが, SnPb や SnAg は SnIn よりも Fig.4 における密度勾配が大きいため, 安定密度配置により対流が抑制できていると考えられる.

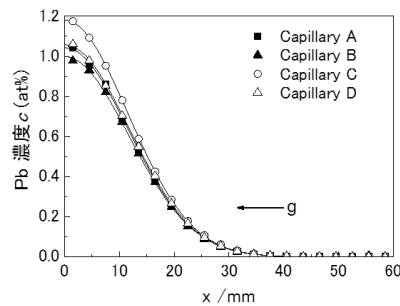


Fig.4 純 Sn と Sn-5at%Pb での4つの並行実験において測定された Pb 濃度

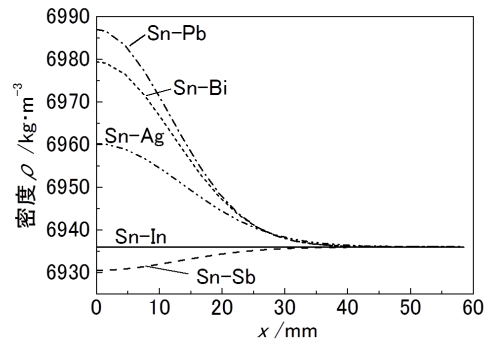


Fig.5 拡散時間経過後での密度分布予想図

#### (2) 溶質元素の拡散への影響

拡散係数  $D$  と溶質と溶媒の原子半径比の関係性を Fig.6 に示す. 原子半径は Goldschmidt 半径 [16] を用いた. これより, 半径比が大きくなる程拡散係数  $D$  が小さくなる傾向がみられた.

また, 結晶中の拡散において拡散係数  $D$  と熱力学因子  $\phi$  の関係は Eq. (3) のように示されている.

$$D = MRT\phi \quad (3)$$

$M$ : 易動度,  $R$ : 気体定数

拡散係数  $D$  と熱力学的因子  $\phi$ , 原子半径比の関係を Fig.6 に示す. 熱力学的因子  $\phi$  は擬化学的モデル[17]に活量係数データ[18-20]を用いて算出した. 熱力学的因子が1より大きいと溶質と溶媒との親和性が大きく, 1より小さいものは親和性が小さい. この結果より, 親和性が大きくなる程拡散係数  $D$  が大きくなる傾向が見られた.

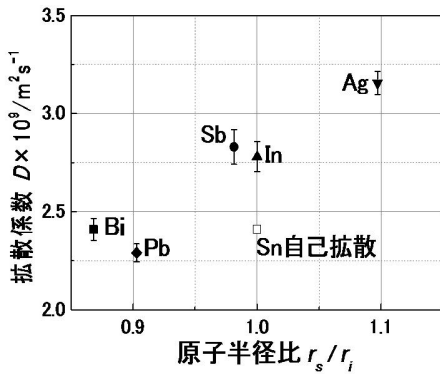


Fig.6 溶質の原子半径  $r_i$  と溶媒の原子半径  $r_s$  の原子半径比に対する拡散係数

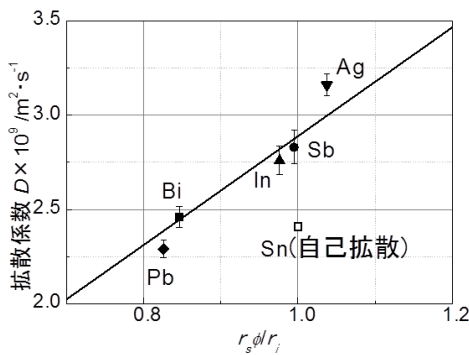


Fig.7 熱力学的因子  $\phi$ , 原子半径比に対する拡散係数  $D$

#### 4.2 相互拡散

4つの平行実験より得られた拡散係数の標準偏差は最小で3.5%, 最大で12.0%となった. このような差が生じた要因としては, 組成によって測定する濃度の値が異なり, 濃度測定時の誤差に差が生じたためと考えられる.

Sn, Pbの自己拡散係数  $D^*$  を文献[21]から, また活量係数  $\phi$  を熱力学計算ソフト Thermo-Calc™ を用いて算出し, Darken の式(4)より理論曲線を作成した. 本研究で得られた実験値との比較を Fig.8 に示す. Fig.8より純金属に近い組成での拡散係数は理論値に近い値を示した.

$$D = (N_{Sn} D_{Pb}^* + N_{Pb} D_{Sn}^*) \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_{Sn}}{d \ln N_{Sn}} \right) \quad (4)$$

$D$ : 相互拡散係数,  $D^*$ : 自己拡散係数,  $N$ : モル分率,  $\gamma$ : 活量係数

$D$ : 相互拡散係数  $m^2/s$ ,  $D^*$ : 自己拡散係数  $N$ : モル分率,  $\gamma$ : 活量係数

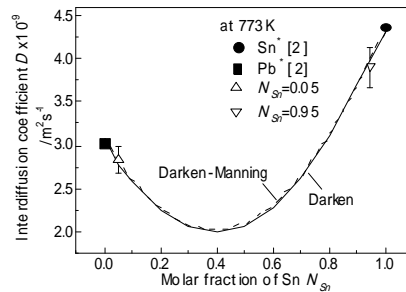


Fig.8 本研究で測定した相互拡散係数と Darken の式より算出した理論値との比較

#### 4.3 成果のまとめ

シアーセル法と安定密度配置を用いて拡散実験を行い, 以下の結言を得た. 濃度分布の拡散を記述する理論式との一致, 測定値の高い再現性, 過去の微小重力実験結果との一致から本実験で得た拡散係数  $D$  は拡散メカニズムを検証するに当たって十分に精確なデータであると言える. 今回得た高精度の拡散係数  $D$  と比較したところ, 溶質元素の原子半径比が小さく, 溶媒に対する溶質元素の親和性が高くなる程, 拡散係数  $D$  が大きくなる傾向があることを確認した.

シアーセル装置と安定密度配置を用いて液体 Sn-Pb 合金中の相互拡散係数を測定した結果, 合金元素の平均濃度が 5at%程度であれば, 実験値は Darken の式と一致することを明らかにした. 今後より広い合金濃度での検討が必要である.

#### 参考文献

- [1] G. Froberg *et al.*, Fluid Sci. Mater. Sci. in Space, Springer-Verlag(1987)159.
- [2] V. Botton *et al.*, Energy Conver. Manage., 43 (2002), 409.
- [3] R. Roşu *et al.*, Int. J. Heat Mass Trans., 52, (2009), 6042.
- [4] S. Suzuki *et al.*, J. Non-Crystal. Sol. 353, (2007), 3300.
- [5] S. Suzuki *et al.*, Ann. N.Y. Acad. Sci., 1077, (2006), 380.
- [6] S. Suzuki *et al.*, Microgravity Sci. Technol., 18, (2006), 82.
- [7] T. Masaki *et al.*, Meas. Sci. Technol. 16(2005) 327.
- [8] C.B. Porth *et al.*, J. Phase Equil. Diff. 31(2010)149.
- [9] S. Suzuki *et al.*, J. Jpn. Soc. Microgravity Appl., 16(2005), 120.
- [10] S. Suzuki *et al.*, Microgravity Sci. Technol., 18(2006), 155-159.
- [11] P.E. Berthou *et al.*, Metal. Trans. 1, (1970), 2987.
- [12] H.R. Geng *et al.*, Physica. B, 405(2010), 465.

- [13] T. Gancarz *et al.*, *Int. J. Thermophys.*, 32(2011), 1210.  
 [14] W. Gasior *et al.*, *J. Phase Equil.*, 22-1(2001), 20.  
 [15] S. Suzuki *et al.*, *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.*, 28-2(2011), 100.  
 [16] W. F. Gale *et al.*, "Smithells Metals Reference Book", ELSEVIER, (2004), 3.  
 [17] B. C. Anusionwu, *J. Phys.*, 67(2006), 319.  
 [18] A. Yazawa *et al.*, *J. Japan Inst. Metals*, 12(1968), 1281.  
 [19] S. K. Das *et al.*, *Metall. Trans.*, 3(1972), 803.  
 [20] R. Hultgren *et al.*, *Am. Soc. Met.*, 103-111 (1973), 1031.  
 [21] G. Mathiak *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 205-207, (1996), 412.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

(1) Koji SUZUKI, Noriyuki YAMADA, Anna TANAKA, and Shinsuke SUZUKI, "Improvement of a measurement method of interdiffusion coefficient of liquid alloys by using the Foton shear cell and verification of Darken's equation in liquid", The 29 ISTS Special Issue of Transaction of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, (2014) 巻号未定(査読有り, 掲載決定)

〔学会発表〕(計6件)

(1) 鈴木浩嗣, 山田紀幸, 田中杏奈, 鈴木進補, "Foton 用シアーセル装置を用いた液体 Sn-Pb 合金中の相互拡散係数測定と液体金属における Darken 式の検証", 日本マイクログラフィティ応用学会第 27 回学術講演会 (JASMAC-27), 2013 年 11 月 28 日, 東京.

(2) 鈴木浩嗣, 山田紀幸, 田中杏奈, 鈴木進補, "シアーセル法を用いた液体 Sn-Pb 合金中の相互拡散係数測定, 日本マイクログラフィティ応用学会第 26 回学術講演会 (JASMAC-26), 2012 年 11 月 21 日, 福岡.

(3) Noriyuki YAMADA, Shinsuke SUZUKI, Koji SUZUKI, Anna TANAKA, Rie MORITA Chenglin Che, Günter FROHBERG, "Investigation of the influence of different solute on impurity diffusion in liquid Sn using the shear cell technique", Asian Microgravity Pre-Symposium(9th China-Japan-Korea Workshop on Microgravity Sciences), 2012 年 11 月 1 日, 桂林.

(4) 田中杏奈, 山田紀幸, 鈴木浩嗣, 車成林,

鈴木進補, "シアーセル法を用いた液体 Sn 中の不純物拡散係数の測定" 第 33 回日本熱物性シンポジウム, 2012 年 10 月 4 日, 大阪.

(5) 山田紀幸, 森田理恵, 車成林, 鈴木進補, Günter Frohberg, "シアーセル法を用いた液体 Sn 中における Bi 及び Sb の不純物拡散係数の測定" 日本金属学会 2012 年春期(第 150 回)大会, 2012 年 3 月 28 日, 横浜.

(6) 山田紀幸, 鈴木進補, 車成林, 森田理恵, Günter Frohberg, "安定密度配置とシアーセル法を用いた液体 Sn 中における Bi 及び Sb の不純物拡散係数の測定", 日本学術会議総合工学委員会 第 27 回 宇宙利用シンポジウム, 2012 年 1 月 24 日, 東京.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等 該当なし

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木進補 (SUZUKI SHINSUKE)

早稲田大学・基幹理工学部・教授

研究者番号: 10437345