

平成 19 年 4 月 23 日

平成 18 年度「拡散問題研究会ワーキンググループ」活動報告書

北海道大学大学院理学院 伊丹 俊夫

1. 構成メンバ

氏名	所属
伊丹 俊夫	北海道大学
渡邊 匡人	学習院大学
鈴木 進補	大阪大学
水野 章敏	学習院大学
青木 拓克	フルウチ化学
深澤 智晴	IHIエアロスペース
正木 匡彦	JAXA/ISAS

2. 本年度 WG 会合開催実績

- (1) 第 1 回 平成 18 年 9 月 12 日
- (2) 第 2 回 平成 19 年 2 月 23 日

3. 活動目的

本 WG では、拡散情報、実験機会、実験機器の開発などへの意見交換を実施してきた。宇宙拡散研究については、代表者などを中心に、宇宙開発事業団のプロジェクト研究として系統的な基礎研究を展開してきた経緯がある。その成果は、「液体 Ge 中の自己拡散および不純物拡散研究」に関して第一回国際公募の候補テーマとして採択され、宇宙実験機会をうかがっている。この研究 activity を維持すること、JAXA 以外に研究拠点を構築すること、熱拡散など今後の ISS 利用研究候補の策定が本 WG の目的である。

4. 活動内容

4.1 拡散研究の現状について

高温融液の拡散係数の実験的研究には、自己拡散係数の温度依存性、原子質量依存性（同位体効果）、不純物効果などの拡散機構への課題、Darken の関係の妥当性の検証など合金の拡散への基礎的問題が存在する。しかし、実験データの精度上の制約から、いずれも未解決の問題として放置されてきた。ドイツの Froberg らは、1986 年、スペースシャトル（ドイツの D1 ミッション）を用いた液体スズの自己拡散係数の無重力拡散実験から、実験精度を飛躍的に向上させることが可能であること、温度依存性は正確に絶対温度の二乗に比例する（現在の定説は必ずしも成立せず）ということを紹介した。この宇宙無重力拡散実験は、停滞気味の高温融体の拡散実験に対するブレイクスルーとして注目された。さらに、近年、計算科学、特に、計算機シミュレーションの進展から、拡散に絡む原子移動過程の微視情報の獲得が可能となってきた。これらを活用して、非常に高温な融体の拡散研究を、宇宙実験—計算機シミュレーション—理論解析の連関で推し進める好機を迎えている。産業上および基礎科学的な面で重要な半導体結晶の融液の拡散係数についても、実験的に困難なため、微小重力環境を利用した拡散実験は一成分系半導体では液体 Ge 自己拡散、化合物半導体では液体 PbSnTe および InGaAs の相互拡散の実施例があるのみである。

拡散係数の常套的測定方法として、ロングキャピラリ法がある。しかし、高温溶融

金属の場合、熔融試料中の対流流動、融点から実験温度に到達するまでの寄与のための正確な拡散時間の定義の困難さなどの問題がある。この問題点を克服するため、シアセルが開発されている。しかし、この方法は複雑な機構を必要とするため、これまでの実施例は和少ない。宇宙開発事業団は、これまでに1998年のスペースシャトル (MSL-1) や1998年、1999年の小型ロケット (TR-IA 5, 7号機) を用いて、シアセルをもちいた液体 Sn, Ge, Ag-Cu 合金, InGaAs の拡散係数測定実験を成功させてきた。欧米の宇宙機関もこのシアセルに挑戦してきたが、米国は1998年のMSL-1において失敗しており、FOTON を用いた2度の実験を経て測定に成功している。JAXAでは、宇宙実験の成功の後、地上実験を中心にシアセル法の高度化を図ってきた。特に、シアセルの動作状況をリアルタイムで観察するため、X線透過観察装置を組み合わせた新たなシアセルを開発し、拡散対の接合における機械的な誤差と拡散係数の測定誤差の関係などを明らかにしてきた。また、X線透過観察により実験データの信頼性を向上させたシアセルを用いて、将来の宇宙実験のリファレンスとなる標準データの取得 (Ag-Au 合金の拡散係数) を進めてきた。

シアセル法による拡散係数の測定技術は、過去の宇宙実験や地上実験を経て、すでに完成の域に達しており、宇宙実験用の共通汎用的な高温加熱炉を用いた次世代の宇宙実験技術として宇宙実験機会の獲得を今や遅しと待っている状態にある。しかし、ISS計画の遅延や搭載装置の再検討など、宇宙実験をめぐる昨今の事情から、高温加

熱炉を使用した実験が困難な状況になりつつあり、それにともないシアセル技術も回収カプセルや汎用ラックを想定したより小型かつ簡易化したものへと移行させる必要が出てきている。

4.2 今後の宇宙拡散実験に向けて

(1) 拡散実験の装置として期待できる宇宙実験用加熱炉

・ GHF ISS-JEMへの搭載が計画されてきた高温加熱装置である。本来は結晶成長などの温度勾配加熱を目的とした装置であるが、ヒータの配置やそれぞれのゾーンの温度を変えることで均熱の実験も可能である。GHFはSCAMと呼ばれる自動試料交換装置を使用するため、それに機械的インターフェイスをあわせたシアセルや加熱カートリッジの開発が必要である。

・ FPEF 本来は流体実験のための装置であるが、汎用的な実験スペースやガス、電力、制御信号などのユーティリティが充実しており、600°C程度の比較的低温の加熱実験であれば十分可能であると考えられる。シアセルの小型化をはかり、また加熱部を含む実験装置を小型・軽量化し、有人環境の安全性を十分に考慮することにより、将来的には拡散実験の可能性を持つ。

・ AGAT (FOTON用) 鈴木ら (大阪大) がベルリン工科大学で実施した回収カプセルFOTONを用いた拡散実験に使用した実験装置である。シアセル専用の小型加熱装置であり、約1000°C程度の高温の実験が可能である。Sn-Bi合金, Pb-Ga合金, Pb-Ag合金, 4元金属ガラスなどの拡散係数が、これにより、測定されている。

(2) 宇宙実験用温度勾配炉を使用した均熱加熱条件の検討

シアーセル法における対流の影響を評価するため、無対流の宇宙環境による実験的研究が不可欠である。現在建設進行中のISSでは、高温実験用の装置として温度勾配炉（Gradient heating furnace, GHF）の搭載が計画されている。GHFを用いた微小重力拡散実験を目指し、宇宙実験用のシアーセルおよびその実験カートリッジの開発を進めてきた。GHFは温度勾配型の加熱装置であるが、加熱室の配置や加熱条件を工夫することにより、ほぼ均熱条件を実現することが期待される。我々はISS搭載GHFの適合性試験用炉（GHF）を使用し、加熱試験用の実験カートリッジの試作と均熱加熱性能試験を行った。シアーセルの特徴である円盤状坩堝の回転による試料の接合・分断をするために、把持部内に小型のモーターを設置するとともに、カートリッジ内に密閉封入したアルゴンガスの気圧を1気圧程度に維持するために、金属ベローズを追加した。

温度分布の取得を目的のため、カートリッジからモーターやシアーセル坩堝を取り外し、三本の熱電対を新たにカートリッジ内に挿入した。試料部には、シアーセルと同等の熱容量を有するグラファイトブロックを設置し、熱電対の先端をそのグラファイトブロックに差し込むことにより温度分布の測定を実施した。中央の電気炉を約1000°Cに設定し、カートリッジ端部の電気炉を約1130°Cに設定することにより、一般的な拡散実験の試料長である約60mmにおいて±2Kの温度範囲で均熱条件が得られることが明らかになった。我々がこれまでリファレンスデータを取得してきたAg-Au合金や半導体材料のひとつであるゲルマニウムは1000°C近傍に融点を有するため、

GHFを用いることによりこれらリファレンス系の均熱条件の宇宙拡散実験をすることが可能である。

均熱加熱条件の拡散係数と同様に、温度勾配下における原子の輸送現象（ソーレ効果）も重要な物性である。GHFは本来温度勾配加熱用の電気炉であることから、今回試作したカートリッジを使用することにより、ソーレ効果の実験が可能である。我々は、同じカートリッジを使用して試料部における最大の温度勾配を求めた。電気炉の配置については均熱加熱条件と同じとし、端部室の温度を1400°Cに上げることにより、約60mmの試料の両端に180Kの温度差をつけられることを確認した。過去の宇宙実験⁽²⁾では、Sn中のCoのソーレ効果の測定において、18mmの試料に対して340Kの温度差を与えている。今回の条件では、過去の宇宙実験よりも試料長を長くすることにより空間的な濃度分布の分解能を上げているため、温度勾配は小さくとも、ソーレ効果の検出が可能である。さらに、坩堝やカートリッジ形状を工夫することにより大きな温度勾配を印加することが可能であり、将来の宇宙実験の重要課題の一つとして、ソーレ係数の計測の検討を始める必要がある。今後、実際にカートリッジ内にシアーセル坩堝を装填し、金属試料を用いた拡散実験およびソーレ効果の測定実験を行う予定である。

（3）宇宙拡散実験へシアーセルの改良
従来のシアーセルの課題 従来のGHF用のカートリッジ設計は、炉体へはめ込むための把持部を含めたカートリッジ全体を地上からISSへ運び、実験後に再びカートリッジ全体を持ち帰ることを前提とした設計

となっていた。しかし、ISSの稼動初期においては、輸送可能な重量や機会が限定されることから、カートリッジ本体と試料部を切り離すことが可能な設計に変更し、試料部のみを輸送したほうが実験機会の獲得において、より有利である。我々は現状のシアセルの開発を進めるとともに、上記の設計思想に基づいたより簡略化したシアセルの開発を開始した。たとえば、簡略化のひとつとして、溶断ヒューズとカーボンスプリングを用いたパッシブなシアセル駆動機構などを検討中である。このような簡略化かつ小型化したシアセルを新たに開発することにより、国際宇宙ステーションだけでなく、回収カプセルや小型ロケットなど宇宙実験手段の選択肢を広げることが可能であると考えられる。

装置全体の小型軽量化 DLRが行ったFOTONを用いた宇宙拡散実験では、シアセル、加熱炉、電力制御部が一体となっている極めてコンパクトな実験装置(200mmかける400mmかける400mm)が使用されていた。その装置内には6式の独立な加熱部とシアセルが収納されており、実験の冗長性も担保された仕様になっている。回収カプセルやFPFなどを使用する場合には、このような装置を参考にして小型かつ大規模な実験インフラから独立した装置を考慮する必要がある。

4.3 宇宙拡散研究のポテンシャルの維持高揚—シアセル法の普及へ向けたとりくみ(宇宙実験技術のオープンソース化)

シアセル法は、宇宙実験だけでなく通常の地上実験においても高精度の拡散データの取得を可能にする。しかしながら、従来のシアセル形状(円盤型)では、機械

加工が難しいため実験コストの増大を招くことから、試行錯誤的な実験には不向きであった。近年、グラフィット材料の低価格化やCADデータに基づく簡易的な自動三次元加工機の普及に伴い、比較的簡単な形状であれば一般の研究室内においても加工することが可能になっている。我々は、「宇宙実験技術のオープンソース化」と題し、WGメンバーの研究室に三次元加工機を配備し、それらをインターネットにより結ぶことで、シアセル技術の共有化と同時並行的な研究開発体制の構築を計画している。本年度は、学習院大学に加工機を設置し、JAXAとの連携をとりながらシアセルの改良を同時に進めることを試みた。将来的には、インターネットを経由したデータのやり取りを最大に活用することにより、各地の研究拠点において改良されたシアセルのCADデータなどがWGの班員に展開され、各拠点において同時に製作・実験が行われることにより、シアセルの高度化や適用範囲の拡大が極めて効率的に行われるものと期待する。

5. 成果

Selected papers and presentations are as follows:

(1) Y. Watanabe et al [Diffusion Coefficient Measurement of Au in Ag Melt by Shear Cell Method] in The 27th Jpn Symposium on Thermophysical Properties 2006 Kyoto 355-357.

(2) T. Masaki, T. Fukazawa, Y. Watanabe, T. Itami, and S. Yoda, [Measurement of diffusion coefficient of Au in liquid Ag due to the shear cell technique], J. Non-Cryst. Solids(accepted).