

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

山田 紀幸*(早大), 鈴木 進補(早大, 高等研), 車 成林(早大),
森田 理恵(早大, 現:サイバーエージェント), Günter Froberg(TU Berlin)

Impurity diffusion measurements of Bi and Sb in liquid Sn
using stable density layering and the shear cell technique.

Noriyuki Yamada*, Shinsuke Suzuki, Chenglin Che, Rie Morita, Günter Froberg

*Waseda Univ., Shinjuku, Tokyo 169-8555

E-Mail: shakara-nori@fuji.waseda.jp

Abstract: We measured impurity diffusion coefficients of Bi and Sb in liquid Sn using stable density layering and the shear cell technique at 573K. The obtained concentration profiles were smooth enough to be fitted by theoretical functions. We corrected diffusion coefficients by the shear convection and the averaging effect. The obtained four diffusion coefficients measured at the same time and the same conditions were scattered smaller than those obtained in microgravity and obtained by using other shear cell on the ground. The obtained diffusion coefficients of Bi and Sb in Sn agreed well with those obtained in microgravity. It was found that the diffusion coefficients of Bi and Sb in liquid Sn were measured accurately by suppression of convection through this method.

Key words; shear cell, Impurity diffusion, Sn, Bi, Sb, microgravity, liquid metal

1. 緒言

液体金属の拡散は金属の凝固及び結晶成長において重要な現象の一つであるが、様々な対流の影響により信頼できる液体金属の拡散データは不足し、拡散メカニズムの理解も不十分である。現在までに、自然対流を抑制するため、MSL-1[1], T R-1A[2,3], Foton[4,5]などにおいてシアーセル装置を用いた微小重力環境下での拡散実験が行われてきた。しかし微小重力実験は実施機会が少なく、費用も高額であるため、地上実験も活用して拡散データを効率的に取得する必要がある。近年、地上において重力方向に密度が単調増加するような試料配置方法による Sn 中の不純物拡散係数の測定が行われ、自然対流の抑制効果が確認されている[5]。このように地上で対流抑制が可能であると判断した条件は地上実験でデータを蓄積し、不可能な条件に関しては微小重力環境で実験を行う。これらを組み合わせることにより、実用的な拡散データベースの作成、及び拡散メカニズムの解明に必要なデータの取得が期待できる。

本研究では拡散データ蓄積に向けて、Foton 用シアーセルを用いた地上実験を行った。Foton 用シアーセルは宇宙実験の実績があり、安定密度配置を組み合わせることにより地上実験にも使用で

きるという利点がある。本装置を用いて、液体 Sn 中における Bi 及び Sb の不純物拡散実験を地上で行い、本方法の再現性、及び対流の抑制効果について検証を行うことを目的とする。

2. 実験方法

Foton 用シアーセル(Fig.1)は、Fig.2 に示すような厚さ $H=3\text{mm}$ の 2 種類のディスクを交互に 20 枚組み合わせることにより $\phi 1.5\text{mm} \times 60\text{mm}$ のキャピラリーを形成する。同時に 4 本のキャピラリーを形成することができ、同条件で実験を行うことで実験の再現性について検証することができる。本実験方法を Fig.3 に示す[5]。

本実験では厚さ 3mm の合金層(Sn5at%Bi, Sn5at%Sb)と 57mm の純 Sn を用い、試料を分離した状態でシアーセル装置に設置した。また、自然対流を抑制するため、Fig.3 に示すように重力方向に密度が単調増加するように配置した。この時点では中間セルのみ位置をずらしておき、拡散対は形成していない。この状態で真空排気後($5 \times 10^{-4}\text{Pa}$)、昇温・試料溶解・約 1h の均質化処理を行い、その後モーターによりセルを回転させて中間セルを挿入し、拡散対を形成させて拡散実験を行った。拡散温度を 573K、拡散時間を 28800s とした。実験終了後、再度モーターを駆動してセルを 20 個に分

離し、冷却を行った。この方法により、加熱・冷却時での拡散は起こらず、保持時間のみ拡散を行い、また凝固偏析の影響を取り除くことができる。その後、それぞれ20個のセルをICP-OES(サーモサイエンティフィック社製 IRIS-Intrepid)を用いてSn中のBi及びSbの濃度を測定し、セル中心位置を横軸としてプロットし、濃度分布を取得した。取得した濃度分布に拡散の理論式をフィッティングし、得られた値にシア対流・平均化効果の補正を行い、拡散係数 D を算出した。



Fig.1 Foton用シアセル装置全体写真

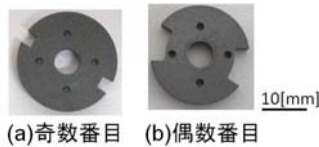


Fig.2 シアセルディスク

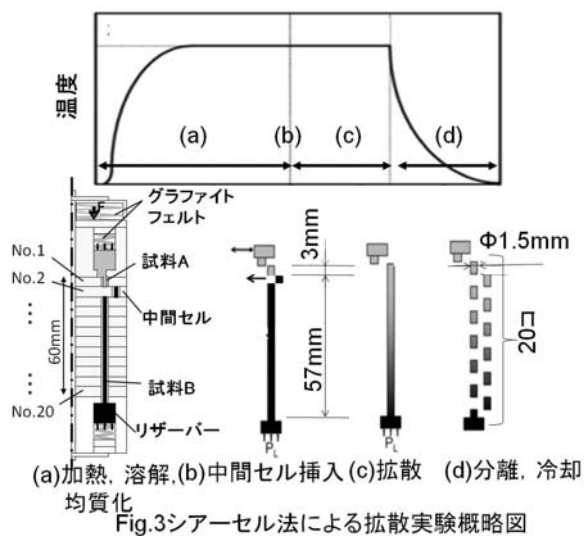


Fig.3 シアセル法による拡散実験概略図

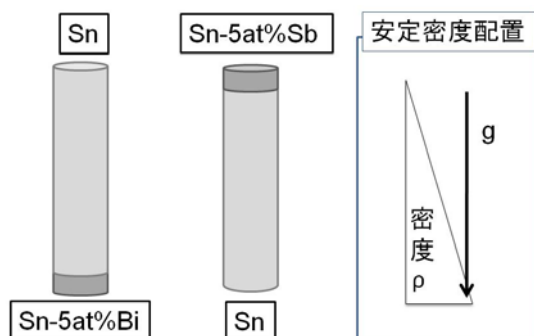


Fig.4 試料設置方法

3. 実験結果と考察

Fig.4, 5にキャピラリーの長手方向へのSn中のBi及びSbの濃度分布を示す。式(1)を取得した濃度分布にフィッティングし、平均二乗変位 $\overline{X^2}_{meas}$ を算出した。また、拡散係数 D_{meas} と平均二乗変位には式(2)のような関係がある。

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2} \left(\operatorname{erf} \frac{H+x}{\sqrt{2\overline{X^2}_{meas}}} + \operatorname{erf} \frac{H-x}{\sqrt{2\overline{X^2}_{meas}}} \right) \quad (1)$$

$$\overline{X^2}_{meas} = 2D_{meas}t \quad (2)$$

$$\overline{X^2}_{meas} = \overline{X^2}_{diff} + \overline{X^2}_{ave} + \overline{X^2}_{shear} \quad (3)$$

しかし、平均二乗変位には式(3)に示すように、シアセル特有の平均化効果及びシア対流による誤差も含まれている。平均化効果とは、実際には濃度勾配の含まれる1つのセルの濃度を、平均した濃度としてプロットを行っているため、測定した濃度分布が実際の濃度分布よりも拡散が進行したようになる誤差源である。これは幾何学的計算により、セル厚さ H が小さい場合に $\overline{X^2}_{ave} = H^2/12$ となることが算出されている[5]。今回使用したセル厚さ $H=3\text{mm}$ なので、 $\overline{X^2}_{ave} = 0.75 \times 10^{-6} \text{m}^2$ となる。

また、シア対流による影響は過去に行われた、拡散時間を変化させた実験で、 $\overline{X^2}_{shear} = 2 \times 10^{-7} \text{m}^2$ という結果が得られている[6]。そのため、フィッティングより算出した平均二乗変位から拡散係数 D は式(4)により算出した。

$$D = (\overline{X^2}_{meas} - \overline{X^2}_{shear} - \frac{H^2}{12}) / 2t \quad (4)$$

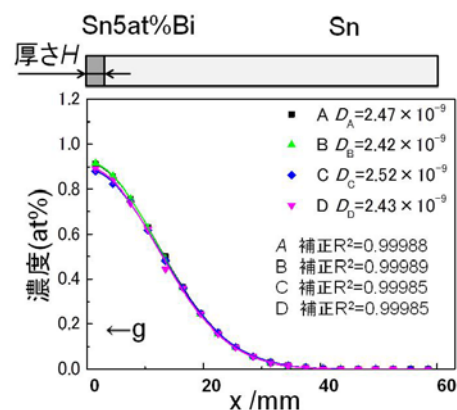


Fig.5 取得したSn中Biの濃度分布 (573K, 28800s)

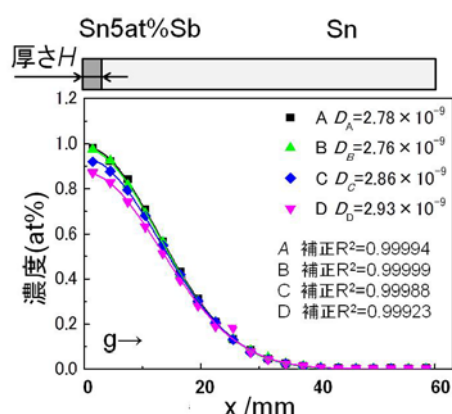


Fig.6 取得したSn中Sbの濃度分布 (573K, 28800s)

算出結果を Table1 に示す. Bi, Sb 共に 4 本のキャピラリーにおける拡散係数の標準偏差が 2.5 %以下となった. 今回の濃度分析では, 1つのセルから取り出した試料全体を溶解しており, 測定される濃度はセル内の平均濃度となる. そのため, セル内の偏析などによる濃度勾配が測定誤差に影響することはない. また, フィッティング精度の基準となる補正 R^2 もほぼ 1 となり, 対流による濃度分布の乱れもないと考えられる. また, Garandet らは同装置を用いた Foton-12 での 573K における Sn 中 Bi の不純物拡散実験での誤差が 6%という報告を行い, この誤差は温度測定 2%, 保持時間 0.06%, 残留重力による対流 1%, 濃度測定 3%と見積もっている[7]. 今回は同時に同条件で実験を行っているため, 温度, 拡散時間測定の誤差はなく, さらに地上実験であるため重力方向は一定となり残留重力による影響はない. そのため本実験の標準偏差は主に ICP 分析による測定誤差によるものだと考えられ, この微小重力実験における測定誤差と比較しても, 今回の実験の測定誤差は小さいことがわかる.

また Cahoon らによってシアーセルを用いて行われた 673K での Sn 中の Zn の不純物拡散実験の測定誤差は 15%という報告もあり[8], これと比較しても実験の再現性が高いと言える.

Table1 Sn 中の Bi, Sb の拡散係数 573K

試料	拡散係数 $\times 10^9$ $D \pm \Delta D^{*1})$ m ² /s	$\Delta D/D$ %
Sn-SnBi	2.46 $\pm$ 0.04	1.6
SnSb-Sn	2.83 $\pm$ 0.07	2.5

*1) 4 本の結果の標準偏差

また, 温度 T , 拡散係数 D の両軸を対数に取ったグラフに今回の測定データと過去の地上実験データを用いてプロットした結果を Fig.6 に示す. このプロットに $D=AT^n$ をフィッティングすると, n が約 2 となり過去の実験結果[9]と同様の結果を示した. さらに, Foton-12, M2 で行われた Sn 中における Bi 及び Sb の不純物拡散の微小重力実験データ[10,11]をこのグラフにプロットすると, それぞれの元素に対して n 乗則により算出した実験式とよく一致することがわかった. このことから, 本研究で用いた合金系では今回の実験データを含め, 地上での自然対流の抑制ができていていると言える.

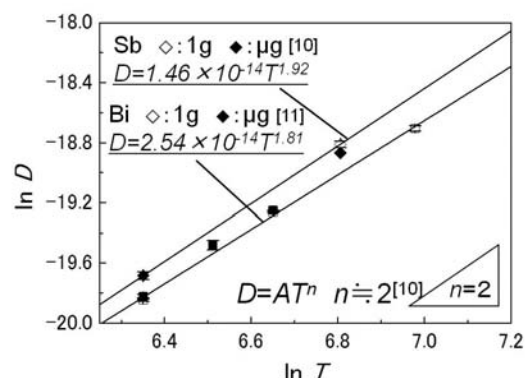


Fig.7 Sn中におけるBi及びSbの不純物拡散係数の温度依存性

4. 結言

拡散データ蓄積に向けての, Foton 用シアーセル装置を用いて, 地上実験での再現性, 及び測定精度の検証を行った. 拡散温度 573K, 拡散時間 28800s で Sn 中の Bi 及び Sb の不純物拡散係数の測定を行った. その結果, 4 本のキャピラリーの標準偏差が 2.5%以下となり, 微小重力実験データよりも低い値を示し, 高い実験の再現性について確認ができた. さらに地上データを用いた実験式に微小重力データがほぼ一致し, 自然対流の抑制効果についても確認できた.

謝辞: 本研究は, 宇宙環境利用科学委員会研究チーム「拡散問題研究会」, 科学研究補補助金「基盤研究 C」, 池谷科学技術振興財団 助成金及び (独) 科学技術振興機構 科学技術振興調整費「早稲田大学高等研究所テニユアトラック・プログラム」の研究として実施した. ここに謝意を表する.

参考文献

- [1] T.Itami *et al*, J.Jpn.Soc.Microgravity Appl., 15 (1998) 225.
- [2] T.Itami *et al*, J.Jpn.Soc.Microgravity Appl., 17 (2000) 64.
- [3] K.Kinoshita *et al*, J.Jpn.Soc.Microgravity Appl., 17 (2000) 57.
- [4] S.Suzuki *et al*, Int. J. Heat and Mass Transfer., 52 (2009) 6042.
- [5] S.Suzuki *et al*, J.Jpn.Soc.Microgravity Appl., 16 (2005) 120.
- [6] S. Suzuki *et al*, Microgravity Sci.Technol., 18 (2006) 155.
- [7] J. P. Garandet *et al*, Int.J.Thermophys., 25 (2004) 249.
- [8] J.Cahoon *et al*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 27 (2006) 325.
- [9] G.Frohberg *et al*, Fluid Sci. Mater.Sci Space, (1987) 159.
- [10] S.Suzuki *et al*, Int.J.Heat Mass Trans., submitted.
- [11] S.Suzuki *et al*, J Non-cryst.Solids, 353 (2007) 3300.