強い重力場下における In-Pb 合金中の構成原子の沈降：実験およびシミュレーション^{*1}

小野 正雄^{1,*3} 木下 貴博² 黄 新勝³
井口 裕介^{2,*2} 岡安 悟¹ 真下 茂^{1,2,*3}

¹日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター

²熊本大学衝撃・極限環境研究センター

³産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 6 (2006), pp. 511-516

© 2006 The Japan Institute of Metals

Sedimentation of Constitutional Atoms in In-Pb Alloy under Strong Gravitational Field (Experiments and Simulations)

Masao Ono^{1,*3}, Takahiro Kinoshita², Xinsheng Huang³,
Yusuke Iguchi^{2,*2}, Satoru Okayasu¹ and Tsutomu Mashimo^{1,2,*3}

¹Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Tokai, Ibaraki 319-1195

²Shock Wave and Condensed Matter Research Center, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555

³Materials Research Institute for Sustainable Development, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Nagoya 463-8560

Ultracentrifuge experiments were performed on a miscible In-Pb alloy to study sedimentation of constitutional atoms under a strong gravitational field (maximum acceleration: $10^6 g$ level, temperature: below melting point (solid), starting state: intermediate α -phase (f.c.t., $c_0/a_0 < 1$), time duration: 30–150 h). The Graded structures were formed in all centrifuged samples, in which, the Pb content continuously increased, and the In content decreased in the direction of gravitational field. For the centrifuged sample of 100 h in time duration, Pb-rich phase (f.c.c.) and In-rich phase (f.c.t., $c_0/a_0 > 1$) appeared at the highest- and lowest-gravitational field sides of the sample, respectively. These observation results showed that the graded structure was continuous in atomic scale, and was formed by sedimentation of constitutional atoms (substitutional atoms). It was also found that the composition change reached steady state within 60 hours. Based on a simulation of sedimentation process, the diffusion coefficient for sedimentation was estimated to be about 8 times larger than that for usual diffusion.

(Received February 17, 2006; Accepted April 20, 2006)

Keywords: sedimentation, constitutional atoms, ultracentrifuge, diffusion, indium-lead system, graded structure, phase transformation, acceleration field

1. はじめに

遠心加速度場下における液体中のマクロ粒子やブラウン粒子の沈降に関する研究は数多くなされ、様々な分野に利用されている^{1,2)}。数十万 g ³⁾ 以上の非常に強い遠心加速度場下(以下、超重力場下)では、前述の液体中のマクロ粒子やブラウン粒子の沈降だけでなく、固体中の構成原子(置換型原子)の沈降が可能になる。加速度場下の固体物質中では構成原子一つ一つにポディーフォースがかかるが、多成分系の場合には異種原子にかかるポディーフォースの大きさが異なる。この差によって生じるポテンシャルエネルギーの差が化学ポテ

ンシャルに打ち勝つ程度になると、重い構成原子が重力方向に、軽い構成原子が重力と反対方向に沈降する。この現象を観測可能にするには十分な拡散係数が必要であるため、多くの物質の場合、遠心処理中に試料を加熱する必要がある。本研究グループの真下らは 100 万 g レベルの超重力場を高温で長時間発生できる超遠心機を開発し⁴⁾、世界で初めて固体物質を構成する原子の沈降を実現した^{5,6)}。それまでは、不純物レベルの格子間原子の沈降に関する報告が数例あったのみである⁷⁻⁹⁾。この超重力場下における構成原子の沈降に関する研究は本研究グループ以外ではまだ行われていない。拡散の研究のみならず、液相や気相を介さないユニークな物質プロセス法として、原子スケールの傾斜構造、不定比構造などの非平衡構造の形成や、元素、同位体の濃縮等への広い応用が期待される。

本研究では、原子の沈降の拡散メカニズムを探るため、濃度変化の時間依存性を実験的に調べ、その結果をシミュレー

^{*1} Mater. Trans. 46(2005) 219-224 に掲載

^{*2} 熊本大学大学院生 (Graduate Student, Kumamoto University)

^{*3} Corresponding author, E-mail: ono.masao@jaea.go.jp, mashimo@gpo.kumamoto-u.ac.jp

Fig. 1 Phase diagram of In-Pb system¹⁰⁾.

ションと比較することにした．今回の実験試料に選んだ In-Pb 合金は組成に応じて 85 at% から 100 at% In に In 固溶相，68 at% から 88 at% In に α 中間相，0 at% から 69 at% In に Pb 固溶相の 3 つの相を持つ固溶系である (Fig. 1)¹⁰⁻¹³⁾．超重力場実験には，熊本大学と日本原子力研究開発機構 (JAEA) にて開発された 2 種類の超遠心機^{4,14)} を状況に応じて使い分けているが，これらの装置では試料を希望の温度に昇温したまま 100 万 g レベルの超重力場下にさらせるのが特徴である．JAEA の超遠心機は，試料を目標温度に昇温するのに 3-4 時間，重力を取り除く前に試料を冷却するのに 6-7 時間かかるため，濃度変化の時間依存性を調べる実験には不向きである．そこで，試料を目標温度まで昇温するのに 1 時間，冷却に 0.5 時間しかかからない熊本大学の超遠心機を今回の実験に用いた．まず，既に報告している JAEA の装置を用いて得られた予備的な実験結果¹⁵⁾ との再現性を調べた．その後，濃度の時間依存性を調べる実験を行った．

2. 方 法

超重力場実験の実験条件を Table 1 に示す．実験 I_{100h}^I のみ，JAEA の超遠心機¹⁴⁾ を用いて行った実験¹⁵⁾ である．参考までに，この装置の試料の最大回転半径は 30.5 mm で，重力場換算で 100 万 g の遠心加速度場を回転速度 171200 rev. min⁻¹ にて達成することができる．それ以外の実験には，先に述べたように今回の実験目的に合う熊本大学の超遠心機⁴⁾ を用いた．この装置の試料の最大回転半径は 18.6 mm で，100 万 g の遠心加速度場を回転速度 219200 rev. min⁻¹ で達成することができる．ここで，遠心加速度は半径に比例して大きくなること¹⁶⁾，また，エネルギーは半径の 2 乗に

Fig. 2 Scheme of sample image in capsule.

比例して大きくなること¹⁷⁾ を考慮しておく必要がある．実験には 2 種類の Ti 合金製カプセルを用いた．試料をつめた状態のカプセルの模式図を Fig. 2 に示す．実験 I および過去の実験^{5,6)} に用いたカプセルを I 型，実験 V に用いたカプセルを V 型と呼ぶことにする．V 型カプセルでは円柱状試料底面を重力に垂直に設置することが可能である．このカプセルは 3.3 節にて行う 1 次元の原子の沈降プロセスのシミュレーションと実験との比較に適している．実験 I_{100h}^I 以外の全ての実験において，試料の昇温に 1 時間，重力を取り除く前に 100°C まで冷却するのに 0.5 時間かかっているがこれは実験時間には含めていない．

実験 I_{100h}^I の出発試料は粒状の In と Pb を In : Pb = 80 : 20 at% の割合で混合し，高純度アルゴン雰囲気下のパイレックス試験管中で 500°C で 20 分溶融固化して調製し，155°C の温度で 5 時間焼鈍した．試料は直径 5 mm の円柱状にカットし I 型カプセルに充填した．実験 I_{100h}^K の出発試料は In と Pb の混合粉末を直径 3 mm の I 型カプセル中で 223°C で 20 分溶融固化して調製した．この粉末は均質にするためにあらかじめ遊星型ボールミルを用いて機械的に合金化した粉末である．実験 V の出発試料はアルゴン雰囲気下の内径 3 mm のガラス管内で粒状の In と Pb を 400°C で 20 分溶融固化して調製し，厚さ 1.2-1.5 mm の円盤状にカットしたものを実験に用いた．出発試料の準備方法はそれぞれの実験で異なるが全ての出発試料は中間相 α 相単一相であり，In : Pb = 80 : 20 at% でほぼ均一な組成であることを XRD や EPMA によって確かめた．

Table 1 Experimental conditions.

Experiments (Stating sample: In : Pb = 80 : 20 at%, intermediate α -phase)	Type of capsule	Purity of starting sample	Rotational speed (rev. min ⁻¹)	Maximum acceleration $\times 10^6$ (g)	Temperature (°C)	Time (h)
Experiment- $I_{100h}^{15)}$ (JAERI)	I	5 N	155000	0.82	150	100
Experiment- I_{100h}^K (Kumamoto Univ.)		4 N	205000-221000	0.87-1.02	150-160	100
Experiment- V_{30h} (Kumamoto Univ.)		5 N	197000-207000	0.81-0.89	137-148	30
Experiment- V_{60h} (Kumamoto Univ.)	V	5 N	197000-207000	0.81-0.89	137-148	60
Experiment- V_{150h} (Kumamoto Univ.)		5 N	197000-207000	0.81-0.89	137-148	150

Table 2 Simulation conditions.

Stating state	Rotational speed (rev. min ⁻¹)	Maximum acceleration (g)	Temperature (°C)	Q ($Q=D_1/D_2$)
In : Pb = 80 : 20 at%	205000	0.88×10^6	140	1/8

超重力場実験後の回収試料についても、EPMA および微小領域 X 線回折装置を用いて組成や構造を調べた。

また、実験結果と比較するために、セルフコンシステントな原子の沈降理論をもとにしたシミュレーションを行った^{18,19}。用いたシミュレーションプログラムは文献 20) にて紹介している。このシミュレーションでは超重力場下での凝縮物質中の原子の沈降に伴う組成の時間変化を追うことができる。また、実験結果とシミュレーション結果の濃度プロファイルと比較することで沈降の拡散係数と一般的な化学ポテンシャルによる拡散係数をおおよそ見積もることができる。シミュレーションの計算条件を Table 2 に示す。ここで、 Q は沈降の拡散係数 (D_2) と化学ポテンシャルによる拡散係数 (D_1) の比であり、 $Q=D_1/D_2=1+\partial \ln(\gamma)/\partial \ln(c)$ で表される。ここで、 γ は活量係数、 c はモル分率である^{19,20}。また、対象とした In-Pb 合金中の拡散に関する報告が無いため、合金中の 2 成分の拡散係数は同じと仮定して計算した。

3. 結果と考察

3.1 実験 I

Fig. 3 に実験 I_{100h}^K 後の試料の回転軸を含む切断研磨面の顕微鏡写真を示す。写真左手のスケッチは Ti 合金製カプセル内に収まる試料の切断面での全体像を示している。多数の小孔は研磨中に形成されたものである。はっきりとした境界が超重力場処理後の試料左側に見られる。このような境界は実験 I_{00h} では見られなかった。以後の説明の都合上、境界を挟んで左右を領域 X, Y と表現する。

Fig. 4 は実験 I_{100h}^K 後の試料の EPMA 面分析結果 (Fig. 3 に示す範囲) を示す。h-h' 間の線分析結果のうち領域 Y に相当する部分では In と Pb の組成が連続的に変化している。Pb の組成は重力方向に 12 から 36 at% へと連続的に増加し、反対に In の組成は 88 から 64 at% へ減少する傾斜構造を形成している。一方、実験 I_{100h}^K では Pb の組成は重力方向に 6 から 45 at% へと増加し、反対に In の組成は 94 から 55 at% へと減少していた¹⁵。実験 I_{100h}^K で達成された傾斜構造の組成傾斜は実験 I_{00h} で達成されたものよりも小さいものの同様な傾斜構造が形成されていると考えられる。Fig. 5 は実験 I_{100h}^K 後の回収試料の微小領域の EPMA 面分析結果 (Fig. 4 の h-h' 線上の 5 点) である。この結果から、微視的に見ても特に濃度の偏析等は無く、このことから、試料全体で滑らかな傾斜構造が形成されていることが分かる。

実験 I_{100h}^K について Fig. 4 の h-h' 線に沿って微小領域 XRD 測定を行った。Fig. 6 に領域 Y における XRD パターンを示す。領域 Y を 3 つの領域 A, B, C にわけたときのそれぞれの領域での回折パターン一つずつと出発状態のパターンを示している。回折パターンから領域 A は In 固溶相、領

Fig. 3 Microscope photograph of the centrifuged sample (Experiment- I_{100h}^K) at the polished surface cut at a plane containing the axis of rotation. (Experimental conditions; rotational speed: 205000–221000 rev. min⁻¹, acceleration field: 870000–1020000 g, temperature: 150–160°C, time duration: 100 h).

域 B は α 中間相、領域 C は Pb 固溶相であることが分かる。これらの相は実験 I_{00h} でも見られた。この結果から、濃度変化に伴い、出発状態で α 中間相単一相であった試料から重力側に Pb 固溶相、重力と反対方向に In 固溶相が出現、つまり、構造が変化したことが分かる。この構造変化は組成変化が原子レベルで起こったことを示している。

Fig. 7 は実験後の I_{100h}^K 試料の XRD 回折パターンから求めた各相内での格子定数を試料の最大半径からの距離で表したものである。Pb 相と α 中間相内では Pb の増加に伴い格子定数は上昇する傾向にある。 α 中間相では 2500 μm 地点から 1000 μm 地点まで $a_0 = 0.485 \text{ nm}$, $c_0/a_0 = 0.934$ から $a_0 = 0.490 \text{ nm}$, $c_0/a_0 = 0.931$ へ格子定数の変化が見られた。同様に Pb 固溶相では 1000 μm 地点から 100 μm 地点まで $a_0 = 0.481 \text{ nm}$ から $a_0 = 0.483 \text{ nm}$ へ格子定数の変化が見られた。これらの組成変化に伴う格子定数の規則的な変化は実験 I_{100h}^K でも見られた。この結果はこの傾斜構造が原子スケールで連続的な傾斜構造であることを示している。

以上の分析・観察を通して、実験 I_{100h}^K 後に得られた In-Pb 系合金の傾斜構造が原子スケールで連続的であり原子の沈降によって形成されたことが明らかとなった。

ところで、X の領域では、組成プロファイルは In : Pb = 88 : 12 at% ではば変化が無い状態であった。この組成比は丁度領域 Y の左端の濃度と同程度である (Fig. 4, 5)。これらの領域は実験 I_{100h}^K では見られなかった領域である。この領域は実験中に溶融した領域であると考えられる。実験温度は I_{00h} の場合よりも 5 度高く温度制御は ± 5 度であった。つまり、最高温度は実験 I_{100h}^K よりも 10 度高かったことになる。組成変化に伴い下降した融点がこの温度を下回り、溶融領域が出たと考えられる。また、この領域で組成変化が小さかった理由は、温度のむらによって対流が生じて組成傾斜

Fig. 4 EPMA mapping photographs of the sample in the area shown in Fig. 3 with the linear composition profiles of In and Pb (Experiment- I_{100h}^K).

Fig. 5 EPMA mapping photographs of the sample in micro-area at 5 points (a, b, c, d and e) on the h-h' line shown in Fig. 4 (Experiment- I_{100h}^K).

Fig. 6 Micro-area XRD patterns of centrifuged sample in the representative area A, B and C of region Y, together with that of starting sample (Experiment-I_{100h}^K).

Fig. 7 Lattice parameters in each phases obtained by XRD patterns versus distance from the right edge of the centrifuged sample (Experiment-I_{100h}^K).

を妨げたため、もしくは、固体と液体との活量の違いによるものであると考えている。今回の In-Pb 系のケースでは、活量は固体中よりも液体中の方が大きいと考えられる^{17,18)}。

3.2 実験 V

組成変化の時間依存性を調べるために実験 V を行った。これらの実験は実験 I_{100h}^K のような溶融領域が出ないように 150°C 以下で行われた。Fig. 8 は実験後の 3 つの試料についての EPMA 線分析による組成プロファイルである。ここで、縦軸は組成プロファイル、横軸は回転中心からの距離である。全試料において実験 I の結果同様に遠心力の方向に Pb の組成は連続的に増加し In の含有量は減少している。実

Fig. 8 The linear composition profiles of centrifuged samples for Experiment-V (31.3 h, 60 h and 150 h) by means of EPMA.

Fig. 9 Simulation result together with the composition profiles of Experiment-V_{60h}. (Simulation conditions; radius: 17.1–18.6 mm, rotational speed: 205000 rev. min⁻¹, acceleration field: 0.88 × 10⁶g, temperature: 140°C, Q: 1/8).

験 V_{60h} の組成変化は実験 V_{30h} よりも顕著であった。これに対し、実験 V_{150h} は実験時間の延長にもかかわらず実験 V_{60h} とほぼ同じ組成傾斜であった。つまり、時間と共に組成が変化して 60 時間以内に定常状態に達したことが分かった。

3.3 原子の沈降プロセスのシミュレーション

Fig. 9 は In-Pb 合金 (80 : 20 at%) についてのシミュレーション結果および実験 V_{60h} の組成プロファイルを示している。シミュレーションの初期条件は実験同様 In : Pb = 80 : 20 at% の組成で均質であるとした。シミュレーションでは時間と共に重力方向に Pb が徐々に増加し、反対方向に In が増加した。両元素の濃度変化は沈降プロセスの途中では試料の両端で顕著であった。これは、試料の両端で原子の流れが無くなるとした境界条件により両元素がそれぞれ試料両端に溜まってゆくためである。最終的に、両元素の組成プロファイルはそれぞれの定常状態に収束している。ところで、実

験 V では 60 時間以内に組成プロファイルが定常状態に近づいたことが確かめられたが、これについていくつか条件を変えてシミュレーションを行った結果、 $Q=1/8$ としたときの定常状態の組成プロファイルが実験と定性的に良く一致した。これは沈降の拡散係数 (D_2) が一般的な拡散係数 (D_1) のおおよそ 8 倍の値を持つと仮定した場合である。また、丁度 60 時間で濃度変化が定常状態に達したと仮定した場合は、シミュレーションから見積もられる拡散係数は $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ オーダーとなる。この D_2 の値は一般的な金属の液相での拡散係数¹³⁾と同程度であり、この系の沈降の拡散メカニズムが $1g$ 場下での拡散メカニズムとは異なる可能性を示唆している。

超重力場実験中に試料は $0.1\text{--}1 \text{ GPa}$ の圧力に曝されている。一般的にある温度での空孔濃度は圧力下で低下するため、このような速い拡散現象を一般的な空孔機構で説明するのは難しい。そこで、私たちは原子の沈降の拡散メカニズムとして現在のところ 2 通りのメカニズムを考えている。まず一つは、強い重力場環境では本来置換型拡散をするべき構成原子が準格子間型拡散をしているのではないかと、もう一つは圧力場下ではあるものの、大きなボディーフォースによって格子ひずみが導入され、これによる自由エネルギーの増加を下げるために本来減少すべき空孔が発生し、その、空孔が原子と置き換わりながら重力と反対方向に高速で移動するのではないかと、今後、点欠陥と原子の沈降メカニズムを探るために陽電子消滅法を用いた空孔濃度測定などを行う予定である。

4. 結 論

In-Pb 固溶系合金 (In : Pb = 80 : 20 at%) について超重力場実験を行った。時間の条件のみを変えた複数の実験から濃度変化の時間依存性を調べた。これにより時間の経過に伴い組成が変化し 60 時間以下ではほぼ定常状態に達したことが分かった。また、原子の沈降プロセスのシミュレーションから、沈降の拡散係数は一般的な拡散の拡散係数の 8 倍程度になると見積もられた。また、60 時間で定常状態に達した

と考えた場合はシミュレーションから見積もられる沈降の拡散係数は $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ オーダーとなった。この拡散係数は液体金属の拡散係数と同等であることから、この系の沈降の拡散メカニズムは地上の重力場下 ($1g$) での拡散と異なるメカニズムになっている可能性が示唆された。

この研究は、一部、文部科学省 21 世紀 COE プログラム (熊本大学) および科学研究費補助金、住友財団の助成を受け行われました。

文 献

- 1) S. Svedberg: Nature **139**(1937) 1051-1062.
- 2) M. Senoo, M. Takagi, K. Takeda, M. Teramoto and T. Hashimoto: *Bunrikagaku hand Book*, (Kyoritsu Shuppan Co., 1993) 298-306.
- 3) $1g=9.80665 \text{ m/s}^2$.
- 4) T. Mashimo, S. Okazaki and S. Shibasaki: Rev. Sci. Instr. **67**(1996) 3170-3174.
- 5) T. Mashimo, S. Okazaki and S. Tashiro: Jpn. J. Appl. Phys. **36**(1997) 498-500.
- 6) T. Mashimo, H. Ikeda and I. Minato: J. Appl. Phys. **90**(2001) 741-744.
- 7) L. W. Barr and F. A. Smith: Philos. Mag. **20**(1969) 1293-1294.
- 8) T. R. Anthony: Act. Met. **18**(1970) 877-880.
- 9) S. J. C. Rushbrook and L. W. Barr: J. Nucl. Mat. **68/78**(1978) 556-558.
- 10) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys, 2nd ed.*, (Genium Publishing corporation, New York, 1991) 854-855.
- 11) Von S. Valentiner and A. Haberstroh: Z. Phys. Bd. **110**(1938) 727-741.
- 12) J. Emsley: *The Elements, 3rd ed.*, (Oxford Univ. press, Oxford, 1998) 100-115.
- 13) O. D. Sherby and M. T. Simnad: Trans. Am. Soc. MET. **54**(1961) 227-240.
- 14) T. Mashimo, X. S. Huang, T. Osakabe, M. Ono, M. Nishihara, H. Ihara, M. Sueyoshi, K. Shibasaki, S. Shibasaki and N. Mori: Rev. Sci. Instr. **74**(2003) 160-163.
- 15) T. Mashimo, M. Ono, T. Kinoshita, X. S. Huang, T. Osakabe and H. Yasuoka: Philos. Mag. Lett. **83**(2003) 687-690.
- 16) centrifugal force $G[g] = mr\omega^2/9.80665$.
- 17) potential energy of centrifugal force $E[g] = (1/2) \times (mr^2\omega^2/9.80665)$.
- 18) T. Mashimo: Phys. Rev. A **38**(1988) 4149-4154.
- 19) T. Mashimo: Philos. Mag. A **70**(1994) 739-760.
- 20) M. Ono and T. Mashimo: Philos. Mag. A **82**(2002) 591-600.