液体金属および合金の拡散と 二液相分離現象

伊 丹 俊 夫*

1. はじめに

1993年に実施された IML-1 の宇宙無重力実験以来、宇宙は非常に我々日本人にとって身近な存在となっている。この宇宙を、無重力や無対流などの特徴を利用して、蛋白質や半導体などの巨大単結晶および宇宙合金などの製造工場として利用することが将来的に期待される。しかし、宇宙は基礎科学の立場からも非常に重要な環境である。例えば、液体の拡散係数が宇宙無重力環境で非常に精度よく測定できることが明らかになっている⁽¹⁾。液体金属合金中の拡散係数の正確な知見は、金属合金の製錬や凝固、半導体材料の結晶成長など金属合金融体が関連するあらゆるプロセスにおいて重要である。しかし、地球上実験室において得られた液体金属合金の拡散係数の従来の実験値には、高温実験上の困難もあり、非常に大きな誤差が含まれている⁽²⁾。また、二液相分離型合金は分散強化材料のための候補材としての実用上の重要性に加えて、臨界現象が発現し、また、それを研究する場として基礎科学的にも重要である。最近、この均一液相から二液相分離へ至る過程が重力の影響を受けていることが報告された⁽³⁾。以下、これら液体金属合金の拡散係数および二液相分離についての宇宙実験の現状と期待について解説する。

2. 液体金属合金の拡散係数の無重力実験

(1) 無重力拡散実験の概要

比較的宇宙実験の初期から宇宙無重力環境下の液体金属の拡散係数の測定が試みられている。例えば、Ukanwa⁽⁴⁾は1973年の Skylab において、液体 Zn の自己拡散係数の値として、従来の最良の地上実験値より10%程度小さな実験を与えている。その後、Reed ら⁽⁵⁾および Minster ら⁽⁶⁾は液体

金属中の不純物拡散係数の宇宙実験を実施し、いずれも拡散係数の地上実験が重力対流の影響のため大きな実験値を与えていることから宇宙実験の有効性を指摘している。この宇宙実験の液体の拡散係数に対する有効性は、Frohberg ら⁽¹⁾により、液体 Sn の自己拡散係数 $D_{\text{Sn}}^{\text{Sn}}$ および Sn-In 合金の相互拡散係数 $D_{\text{In-Sn}}^{\text{Sn}}$ の実験的研究を通じて、以下(a), (b)二点のように決定的に示された。

(a) 宇宙実験で得られた $D_{\text{Sn}}^{\text{Sn}}$ を地上で得られた従来の同じ方法で測定された最も信頼性の高いデータ⁽⁷⁾と比較すると、図1に示すように、融点 T_m 付近では比較的一致している。しかし、高温になるに従い、宇宙実験の $D_{\text{Sn}}^{\text{Sn}}$ の方が著しく小さな値を示す。地上実験データは、特に高温域で実験時の重力対流および熱対流に阻害されていて、全面的に地上で得られた液体の拡散係数データは再検討されるべきである。

図1 液体スズの自己拡散係数。宇宙実験と地上実験の比較。
●：宇宙実験(Frohberg ら⁽¹⁾)，○：地上実験(Ma と Swalin⁽⁷⁾)。

* 北海道大学助教授；理学部化学第二学科(〒061-32 札幌市北区北10条西8丁目)

Diffusion and Two Liquid Phase Separation in Liquid Metals and Alloys; Toshio Itami (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: liquid metals, microgravity, diffusion, miscibility gap, supercool

1994年5月6日受理

(b) 宇宙実験により実験精度は飛躍的に向上できる。その結果、 D_S^n および $D_I^{n-\text{In}}$ は正確に絶対温度 T の二乗に比例する温度依存性 (“ T^2 ” 型) を持つ可能性がある。具体的には以下の温度依存性を取る。

$$D_S^n/m^2 \cdot s^{-1} = 0.745 \times 10^{-6} T^2. \quad (1)$$

$$D_I^{n-\text{In}}/m^2 \cdot s^{-1} = 0.758 \times 10^{-6} T^2. \quad (2)$$

Frohberg ら⁽¹⁾の実験はアメリカのスペースラボを利用したドイツの宇宙実験計画 “D1” ミッションにおいて実施された。実験方法としてロングキャピラリー法が採用され、トレーサーとしては二種の安定同位元素 ^{114}Sn および ^{124}Sn が使用されている。先端を狭めた開放端を持つ黒鉛製の一端閉じキャピラリーの中に試料を充填し、開放端側の試料表面を非常にわずかの酸化膜で覆い、試料の表面張力による保持とマランゴニ対流の防止を実施していると推定される⁽¹⁾。SIMS 分析よりトレーサー濃度分布を実施している。

Frohberg ら⁽⁸⁾は同様の実験を1993年の “D2” ミッションでも実施し、液体 Pb, In, Sb, および In-Sn 合金に対して、同様な拡散係数の温度依存性が得られたと報告している。詳細な報告の発表が待たれる。この T^2 型の温度係数はアルレニウス型の指数関数型とは異なり Swalin の揺らぎ拡散理論第一報⁽⁹⁾で提案された温度依存性と一致している。この理論では、原子の移動を、アルレニウス型で想起される活性化過程のように有限距離のジャンプの繰り返しとは考えない。かわりに、原子の協調的運動によるあらゆる変位を素過程として確率的に考慮している。拡散過程の多体的性格を強調した理論である。なお、Swalin は、後日、揺らぎ理論として温度の一乗に比例した式を再提出している⁽¹⁰⁾。Frohberg 自身は、原子の拡散の素過程としてフォノンを介した協同運動を考慮した Vortex 理論により、拡散係数の温度の二乗依存性の説明を試みている⁽¹¹⁾。

(2) 無重力実験の有効性の検討

ここで、宇宙実験結果を分子動力学に基づく剛体球模型⁽¹²⁾で議論し、その妥当性を検討する。剛体球模型では原子間には接触の瞬間にのみ斥力が作用し、剛体球の直径 σ および粒子密度 n あるいは充填率 y が系を特徴づけるパラメーターとなる。液体の自己拡散係数 D_S は剛体球模型の立場から、二体衝突のみを考慮した Enskog の式 D_{ENS} に後方散乱因子 C_{BS} の補正を加えることにより評価可能である⁽²⁾。後方散乱因子は、移動する原子が、充填率が大きな場合にその周囲を取り囲む原子団により、時として進路を妨げられる “ケージ効果” に由来している。

$$D_S^{\text{HS}} = D_{\text{BS}} D_{\text{ENS}} \quad (3)$$

温度 T の D_{ENS} は剛体球 (質量 m) の接触位置の動径分布関数 $g(\sigma)$ を含んだ形で評価される。

$$D_{\text{ENS}} = (3\sigma/8) (k_B T / \pi m)^{1/2} / (6y g(\sigma) / \pi) \quad (4)$$

k_B はボルツマン定数である。 C_{BS} は多体相関を実験的に含む剛体球に対する分子動力学から得られる自己拡散係数 D_S^{HS} と二体衝突のみが考慮された D_{ENS} との比として与えられる。最近、Speedy ら⁽¹²⁾は、多数の研究者により様々な充填率 y において与えられてきた剛体球模型による自己拡散係

数を整理し、式 (5) で表わされる D_S^{HS} の内挿式を充填率 y の関数として与えている。

$$D_S^{\text{HS}} = (3\sigma/8) (k_B T / \pi m)^{1/2} / (6y/\pi) \{1 - (6y/\pi)/1.09\} \times \{1 + n^2(0.4 - 0.83n^2)\}. \quad (5)$$

この内挿式と Carnahan-Stirling の式から与えられる $g(\sigma)$ を採用して C_{BS} の表現が得られる。

$$C_{\text{BS}} = \{1 - y/2\} / (1 - y)^3 \{1 - (6y/\pi)/1.09\} \times \{1 + n^2(0.4 - 0.83n^2)\}. \quad (6)$$

厳密な意味では剛体球の直径は温度に独立であるが、原子間の有効ポテンシャルの指標として考える時、その温度依存性を考慮することができる。Protopapas ら⁽²⁾は、剛体球直径の温度依存性を、多くの液体金属の拡散係数の温度依存性についての地上実験結果を剛体球模型で再現するように決定し、以下のように与えている。ただし、 T_m の y として 0.472 を仮定している。

$$\sigma(T)/\sigma(T_m) = 1.126 \{1 - 0.112(T/T_m)^{1/2}\}. \quad (7)$$

液体スズについての剛体球模型に基づく計算値と宇宙実験値との比較を図 2 に示す。 σ の温度依存性を無視した時、計算結果は宇宙実験値と良い一致を示さない。しかし、 σ の温度依存性を考慮した時、かなり良い両者の一致が見られる。このように σ の温度依存性を考慮することが肝要であるが、その理論的意味づけは今後の重要な理論的課題である。

この液体スズの宇宙拡散実験値の信頼性を検討するため、この宇宙実験値を再現すべく剛体球直径 σ を温度の関数として決定し、決定された σ を使用して液体水銀の自己拡散係数と粘性係数を計算した。水銀は液体金属のなかで最も信頼性の高い粘性の実験値を持っており、また、粘性は速度勾配を強制的に与えて測定すること、比較的短時間の測定ですむことなどのため、拡散係数と比べて重力対流の影響は軽微であると考えられる。計算機実験で示されたように、剛体球模型の粘性 η^{HS} と自己拡散係数 D_S^{HS} との間には、滑りのある場合の Stokes-Einstein の式

$$\eta^{\text{HS}} = k_B T / (2\pi\sigma D_S^{\text{HS}}). \quad (8)$$

が良く成立する。

図 2 液体スズの自己拡散係数。宇宙実験と剛体球モデルによる計算値。

●：宇宙実験(Frohberg ら⁽¹⁾)，—：剛体球モデルによる計算値(σ は温度に依存)，---：剛体球モデルによる計算値(σ は温度に独立)。

図3 水銀の自己拡散係数。
—(太実線)：剛体球モデルによる計算値(σ は液体スズの自己拡散係数の宇宙実験値から計算された温度依存性を使用)，その他の線(1~6)：数例の地上実験。

図4 水銀の粘性係数。
—：剛体球モデルによる計算値(σ は液体スズの自己拡散係数の宇宙実験値から計算された温度依存性を使用)，---：地上実験(Erk の式⁽¹³⁾)。

式(3)および式(8)で見積もられた液体水銀の自己拡散係数と粘性係数は、図3および図4に示すように非常に良く一致していて、特に粘性係数の場合にその一致の程度は著しい。このことから宇宙実験の信頼性は非常に高いと考えられる。

地上実験において拡散係数の測定精度を向上させるために従来から種々の方法が採用されてきた。それらの内で最も有効なシアーセル法⁽²⁾では、積み重ねられた数枚から十数枚のデスクの個々の回転により、孤立した液体試料小部分を合わせて1本の液柱を形成させたり、逆に試料液柱を分断することが可能である。分析のための試料分断を液体状態で実施することが可能であり、凝固に伴う偏析を防止することが可能である。さらに、拡散開始時の液柱形成と終了時の試料分断により拡散実験開始および終了時刻を明確にすることができる利点がある。一方、シアーセル法はセルデザインが複雑になり、また、正確な機械的アラインメントを必要としている。地上実験でも実施例は数少ない欠点を持っている。

Bruson と Gerl⁽¹⁴⁾は液体スズの自己拡散係数を放射性同位元素 ^{113}Sn とデスク17枚から構成されるシアーセルを使用して測定している。その結果、他の地上実験データと比較するとパラッキの少ない良好な温度の一乗に依存した自己拡散係数を得ている。しかし、宇宙実験の結果と比較して総体的にやや大きな拡散係数を与えている(図5)。このことは、拡散時間開始前および拡散時間終了後の重力対流や熱対流の影響が地上実験では非常に大きいことを意味している。無重力実験はこれらの最大誤差原因の除去に非常に有効である。また、たとえ、実施に際して細心の注意を必要とするシアーセル法による拡散係数の測定においても、重力下の長時間保持では拡散液柱内の熱対流や重力対流の影響を無視しえず、液体の拡散係数の測定のためには無重力環境が必須であることが分かる。特に成分の純粋状態に著しい密度差のある合金系の拡散係数の測定は事実上無重力環境でのみ可能である。

今後、液体の拡散係数の現状データを宇宙実験により再検討することが重要となる。宇宙拡散実験の実施による拡散機構のより一層の理解のために、広い温度範囲にわたる正確な温度依存性を決定すべきこと、同位体効果を把握すべきことなどが重要である。液体の温度範囲が非常に広い液体金属系は、この目的のために、実験的観点から、格好の研究対象である。また、理論的観点からは、液体論などを駆使して微視的観点から拡散現象を解明する際に、構造が単純な単原子液体であること、原子間力を例えば擬ポテンシャル理論により計算できること、などの利点を液体金属系は持っている。したがって、液体金属を対象に宇宙拡散実験と計算機実験や運動理論的解析との関係が拡散機構解明のため重要である。特に二液相分離や chemical short range order を示すことで興味深い合金系の拡散係数の測定の際は、構成金属の融点の差の大きなこともあり、拡散の実験開始と終了を明確にすることの可能なシアーセル法の採用が好ましいと考えられる。

すでに、半導体系融体の拡散係数についても無重力下で測定されている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。今世紀末から始まる国際宇宙基地時代には液体金属合金の拡散係数の測定は重要なテーマである。

図5 液体スズの自己拡散係数。宇宙実験と地上実験(シアーセル法)の比較。
●：宇宙実験(Frohberg ら⁽¹⁾)，□：シアーセル法による地上実験(Bruson と Gerl⁽¹⁴⁾)。

3. 液体 Bi-Ga 系の二液相分離過程の研究⁽⁸⁾

二液相分離を示す液体合金は著しい密度差のある二液相に分離し、地上重力下では重力対流が発生し上下二相への分離が速やかに進行する。この重力対流は二液相分離前の揺らぎの発生成長過程にたいしても著しく影響を及ぼしていることが容易に推定され、二液相分離臨界現象を無重力下で研究することが極めて重要である。将来の宇宙基地においては、中性子、X線の小角散乱、光散乱、音波による圧縮率および減衰測定、比熱測定など常套的な揺らぎおよび臨界現象の本格的な研究手段が実施可能となることが望ましいが、揺らぎを簡便な検出法で研究することも重要である。

そこで文部省宇宙科学研究所の S520 ロケットを使用して、573 K から二液相分離温度以下に至る降温過程の無重力環境で、液体 Bi-Ga 合金(臨界組成 70 原子%Ga, 臨界温度 535 K)の電気抵抗を測定した。この実験は、北大理学部、宇宙科学研究所、日産自動車の共同実験プロジェクト「ELM」の第 1 回実験として実施された。測定回路ユニットは L300 mm×L300 mm×L81 mm の直方体で、試料容器部、測定回路部および電源部より構成され、ロケット頭胴部に搭載された。試料の電気抵抗および試料温度測定のための白金抵抗体の抵抗は直流四端子法で測定された。この測定回路の電源

としてニッカド電池が電源部に搭載された。試料、標準抵抗および测温抵抗体の抵抗はオーム電圧としてオペアンプにより計測され、ロケット側のアナログマルチプレクサを介してテレメトリーにより地上へ送信され、8 ビットデータとして磁気テープに蓄積された。ロケット打ち上げ前に試料を高温保持後、打ち上げ時の炉電源切断による自然放冷を利用して、無重力時間(360 s)内に 573 K から 493 K 程度に試料温度を変化させることを計画した。搭載した 4 本の試料セルの内、1 本のセル(Bi-65 原子%Ga, 平衡分離開始温度 534.5 K)について所定の温度範囲の測定に成功した。その結果、図 6 に示すように、温度の降下過程で平衡分離開始温度より 15 K 高い温度から電気抵抗の温度係数の増加傾向が顕著になり、この増加傾向は過冷却状態においても持続した。電気抵抗の温度係数を指標とする揺らぎの成長発達は無重力下の方が重力下より顕著であることが判明した。また、過冷却の範囲は無重力下で著しく増大することが判明した。

4. 結 言

液体の拡散係数の宇宙実験は、重力下の実験では避けがたい重力対流や熱対流を回避できる点で理想的である。また、過冷却過程や臨界現象を含めた二液相分離過程についても重力対流の影響が顕著に見られ、宇宙実験の進展が期待される。

最後に、この原稿の拡散の記述部分については、共同研究者の杉村恭子氏(北大)の計算を参考になっている。二液相分離部分については、正木匡彦氏(北大)、栗林一彦、山下雅道、籾田元紀博士(宇宙研)、川崎和憲博士、村松祥二、多田敏宏氏(日産自動車)との共同研究に基づいている。協同研究者の方々および協力戴いた諸氏、諸博士に感謝致します。

文 献

- (1) G. Froberg: *Materials Sciences in Space*, Ed. B. Feuerbacher et al., Springer-Verlag, (1986), 425.
- (2) M. Shimoji and T. Itami: *Atomic Transport in Liquid Metals*, Trans Tech Publications, (1986); 伊丹俊夫, “宇宙材料実験理論への手引”, 宇宙環境利用推進センター, (1990), 29.
- (3) T. Itami, T. Masaki, K. Kuribayashi, M. Yamashita, M. Hinada and K. Kawasaki: *JASMA*, **9**(1992), 201.
- (4) A. D. Ukanwa: *Skylab Results*, NASA-MSFC, (1973).
- (5) R. E. Reed, W. Uelhoff and H. L. Adair: *Surface Tension Induced Convection*, NASA-SP412, (1977).
- (6) O. Minster, C. Vahlas, C. Senillou, L. Coudrier, N. Eustathopoulos and P. Desre: 4th European Symposium on Material Science Under Microgravity, Madrid, (1983).
- (7) C. H. Ma and R. A. Swalin: *J. Chem. Phys.*, **36**(1962), 3014.
- (8) G. Froberg, K. H. Kraatz, A. Griesche and H. Wever: *Wissenschaftliche Projektführung Spacelabmission D-2*, (1994), 41, 113.
- (9) R. A. Swalin: *Acta Metall.*, **7**(1959), 736.
- (10) R. A. Swalin: *Z. Naturforsch.*, **23A**(1968), 805.
- (11) G. Froberg: *In space 93*, 10, 1993, 5th in Oct., Tokyo.
- (12) 伊丹俊夫: *バウンダリー*, **7**(1991), 14.
- (13) S. K. Erk: *Z. Phys.*, **47**(1928), 886.
- (14) A. Bruson and M. Gerl: *Phys. Rev.*, **12**(1980), 5447.
- (15) M. Uchida, M. Kaneco and T. Horitomi: *In space 93*, 180, 1993, 5th in Oct., Tokyo.
- (16) Y. Nakata, T. Yasunaga, H. Yoshida and N. Motegi: *In space 93*, 189, 1993, 5th in Oct., Tokyo.

図 6 降温過程の液体 Bi-65 原子%Ga の電気抵抗および温度係数(533 K における値との比)の挙動。
(a) ロケット無重力実験の電気抵抗比。
(b) 電気抵抗の温度係数比。μg: ロケット無重力実験, 1g: 地上実験。
(c) 地上実験の電気抵抗比。T_L: バイノードル温度。