

拡散現象は濃度勾配が時間とともに消失していく現象であり、日常生活でもしばしば出会う非常に身近で古くから知られた現象である。この拡散現象が現代科学の成果の粋を集積した国際宇宙基地 (Internal Space Station: ISS)時代の微小重力環境利用研究の重要ターゲットとして期待されているのは非常に興味深い事である。本章では、この拡散現象の簡単な概要、これまでの実施されてきた宇宙環境利用による研究の成果、さらには現在進めている宇宙開発事業団の研究システムのプロジェクト研究の概要と国際宇宙基地利用研究への展望を解説する。

1. 宇宙環境と拡散現象

拡散現象が人類に認識された歴史は非常に古く、身近な現象として存在してきた。この現象が金属精錬反応や化学反応など物質移動の素過程として工学的に非常に重要であることのため、積極的な実験的研究が1960年代までになされた。拡散係数の理論についても、ブラウン粒子の存在確率の時間発展と拡散方程式が同一の形式に書かれることが見いだされて以来、確率過程の問題の出発点として、多くの注目を基礎科学の立場からも集めてきた。固体状態では格子上の欠陥を介して原子は移動していくことで拡散現象の理論的取り扱いが比較的容易である。一方、液体状態の拡散現象は固体状態と比較して非常に複雑な面を持つ。液体中では原子は空間の固定した点の周辺に存在するのではなく、空間中を次々と位置を変えながら移動していくため、確率論的な議論が本質的に要求される。原子の存在は空間のある位置、およびある時刻に存在する確率として記述されなければならない。このことが、液体の議論の直感的な理解の困難さをもたらしている。この事情を反映して、拡散現象の理論として、初期には、固体類似の液体中に格子点を想定したモデル理論が多く提案されてきた[1-4]。拡散現象に対して初めて液体における原子の確率的存在を取り入れたのが Swalin の揺らぎ理論[5]である。この理論では、拡散の素過程としてあらゆる距離の原子の移動を確率的に許すことに特徴があり、初期理論の仮想的な格子間距離をジャンプするという理論より液体の本質を捉えた理論として評価された。この理論では、第一報では温度の二乗に比例する拡散則 (拡散係数の温度依存性) を与えたが、第二報では、温度の一乗に比例すると改められている。その後、本格的に分子運動理論による理論が開発されてきた。しかし、これらの理論はいずれも拡散係数のオーダーを定量的に与えるまでにはいたっておらず、わずかに、剛体球模型が、充填率を経験的に与えるという制約のもとで、成功しているのみである[2,4]。このような理論研究の停滞の原因としては、拡散現象が本質的に多体問題としての困難さを含んでいて、気体の原子輸送現象に対する Enskog 理論[6]などのような厳格に成立する理論が存在していないことが挙げられる。

さらに困難さを拡散現象の理論構築に与えている事情として、液体特に高温の液体に対する拡散実験の困難さが挙げられる。比較的分子間力の知られて理論構築に適した希ガス液体は、液体の温度範囲が非常に狭いという欠点があり、一温度のみでなく全体の温度依存性から拡散機構を議論しようとする研究には不向きである。これに対して、高温の液体、とくに液体金属系は液体の温度範囲が非常に広いこと、擬ポテンシャル理論などの発達で信頼性高い原子間力が知られていることなど、拡散の理論構築に適した材料である。また、産業上の見地からも拡散係数の知識と理解が期待される系である。しかし、実験温度が高温になること、化学活性が著しいことなど、実験的に困難な点が存在する。特に、拡散実験の場合は温度変化を伴う一連のプロセスから構成される。試料の拡散温度までの加熱、溶解、拡散実験温度までの昇温過程、拡散実験温度における均熱保持、さらには、試料の濃度分布分析のための冷却凝固である。このため、試料の加熱過程や冷却過程では、完全に均一な温度を試料に与えることが困難であり、試料は、熱対流の発生の恐れにさらされてきた。また、合金試料の分析のための試料冷却過程では、この対流の影響に加えて、凝固偏析の影響を受けがちである。また、拡散温度の均熱保持時間においては、ほんのわずかの温度差でも地球表面の重力環境下では試料内における対流の発生が避けがたいという研究もある[7]。これまでの地球表面における重力条件下の高温融体の拡散実験は重力の影響を強く受けてきている。とくに、半導体結晶の融体は、産業上のみならず、最近の基礎研究のキーワードである複雑液体としての観点からも重要である。しかし、このような液体では複雑性を増すとともに実験温度の上昇、試料活性の上昇、高蒸気圧など実験の困難さも増加する傾向にある。複雑融体の実験においては対流の防止が正確な拡散係数の獲得に必須である。対流に起因する困難さを解決するブレークスルーとして期待されているのが無対流の宇宙空間の微小重力環境である。

2 . 拡散現象と種々の拡散係数

拡散係数として種々の拡散係数が定義されるのでその概要を解説する。

2 . 1 拡散方程式と拡散係数

均一な多成分系のなかのある部分のある原子種 i を同位元素で置換して同位元素 i の濃度勾配の変化を追跡出来るとする。あるいは、ごく僅かの不純物 i を添加してその不純物の濃度変化を追跡する場合を考えても良い。このような追跡可能な化学種 i の濃度 n_i にも濃度勾配 ∇n_i (∇ は勾配) があるとする。この濃度勾配を消失させるように物質内に流れが発生する。この拡散現象を支配する方程式として Fick の第一法則および Fick の第二法則の二種が存在する[2]。Fick の第一法則は、

$$J_i = -D\nabla n_i \quad (1)$$

と書かれる。Fick の第一法則は単位断面積を単位時間に通過する物質、すなわち流束 J_i

が濃度勾配 ∇n_i ($\nabla = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z}$; n_i : 単位体積あたりの種 i 粒子数) の大きさに比例しているとの観察事実に基づいている。比例係数は拡散係数と呼ばれる。

Fick の第二法則は空間の単位体積を通過する物質流束 (Fick の第一法則に従う) の収支が単位時間当たりの粒子数の増加に等しいとの物質平衡の式に由来している。その露な形は

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \nabla(D \nabla n_i) \quad (2)$$

と書かれる。

同位元素 i を目印に濃度の変化を追跡する場合や不純物 i の濃度の変化を追跡した場合は拡散過程において移動する原子は常に同じ化学的環境の中を拡散していくことになる。このような場合、拡散係数は濃度に依存しないとみなすことが可能であり、以下のような拡散方程式が得られる。

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) n_i = D \Delta n_i \quad (3)$$

ここで、 $\Delta (= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})$ はラプラシアンと呼ばれる演算子である。(2) 式および (3)

式を Fick の第二法則と呼ぶ。

同位元素 i を目印にした場合の D は自己拡散係数 D_i^{self} と呼ばれる。また、不純物 i の濃度の変化を追跡した場合は不純物拡散係数 $D_i^{impurity}$ と呼ばれる。

2.2 多成分系の拡散現象

N 個の成分の濃度勾配の組 $\{\nabla n_i\}$ が存在したときの成分 k の濃度の時間変化に注目した場合の拡散では、拡散する原子は次々と異なる化学的環境を見て移動することになる。このような D は相互拡散係数 $D_{k,N}^{mutual}$ と呼ばれ、濃度に依存することになる。この場合は、Fick の第二法則として (2) 式が採用されなければならない。なお、 $D_{k,N}^{mutual}$ の下付き添字は N 成分系において、成分 k の濃度勾配に注目した相互拡散係数であるという意味である。

すでに、多成分系の拡散現象には自己拡散係数に加えて濃度に依存する相互拡散係数が出現することについて触れた。一般に、多成分系の拡散現象は、不可逆過程の熱力学の立場から、局所平衡を仮定して議論される。この立場では成分 i の流束 J_i とこれに共役な一般化された力 X_i に相当する $-\nabla \mu_i$ を濃度勾配の代わり考える。ここで μ_i は成分 i の化学ポテンシャルである。流束 J_i は共役な一般化された力 X_i に比例するとする。局所平衡を考えていることは、全系としては平衡状態にはないにもかかわらず、全系を構成する十分に小さな局所部分系は、そのなかで熱力学関数を定義できる程度に平衡が成立していて巨視的と

仮定することである。このため、多成分系では、以下の等温等圧条件の Gibbs-Duhem の関係が各局所部分に成立する。

$$\sum_{i=1}^{i=N} n_i \nabla \mu_i = 0 \quad (4)$$

したがって、N 成分系の場合の各成分の一般化された力は全てが独立変数とはならず、(N-1) 個の成分の一般化された力、すなわち化学ポテンシャルの勾配、が拡散の駆動力となると考える。

N 成分系の場合の成分 k の流束 J_k は現象論的係数 $L_{k,i}$ を用いて以下のように書かれる。

$$J_k = - \sum_{i=1}^{i=N} L_{k,i} \nabla \mu_i \quad (5)$$

さらに Gibbs-Duhem の式を導入して成分 1 に関する一般化された力を消去すると

$$J_k = - \sum_{i=2}^{i=N} \bar{L}_{k,i} \nabla \mu_i \quad (6)$$

と書かれる。ここで、 $\bar{L}_{k,i}$ は以下のように定義される。

$$\bar{L}_{k,i} \equiv L_{k,i} - \frac{n_k}{n_1} L_{k,1} \quad (7)$$

さらに化学ポテンシャルの勾配を濃度勾配に書き換えると、通常の拡散実験の状況に対応した以下の式が得られる。

$$J_k = - \sum_{i=2}^{i=N} D_{k,i} \nabla n_i \quad (8)$$

係数 $D_{i,k}$ は以下のように定義される。

$$D_{k,i} \equiv \left(L_{k,i} - \frac{n_k}{n_1} L_{k,1} \right) \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right) \quad (9)$$

ここで特に注意を要するのは、均一な N 成分系の特定の種 k を同位元素でマークして追跡したことに対応する自己拡散係数 D_k^{self} とここで定義された $i=k$ の係数 $D_{k,k}$ とは異なることである。 $D_{k,k}$ はあくまで N 個の成分の濃度勾配の組 $\{\nabla n_i\}$ が存在したときに成分 k の濃度勾配 ∇n_k と流速 J_k あるいは成分 k の濃度の時間変化に着目した拡散係数であり、相互拡散係数 $D_{k,N}^{mutual}$ である。また、(5) 式から (6) 式の過程でどの濃度勾配を消去するかで相互拡散係数の意味も異なる。3 成分系以上の多成分系では注意を要する。

この相互拡散係数は産業上の場面では重要である。しかし、理論解析の対象としてはすでに述べたようにどの成分の注目しているかという曖昧さがある。理論対象としては自己拡散係数の方が重要である。したがって、両者の関係を 2 成分系について考察する。

2.3 相互拡散係数と自己拡散係数の関係

2 成分系では (9) 式は

$$D_{2,2} \equiv (L_{2,2} - \frac{n_k}{n_1} L_{2,1}) (\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}) \quad (10)$$

と書かれる。この $D_{2,2}$ は濃度勾配 ∇n_1 および ∇n_2 の存在のもとに成分 2 の濃度勾配 ∇n_2 に注目した相互拡散係数である。

相互拡散係数 $D_{2,2}$ の具体的な形はその濃度におけるそれぞれの成分の自己拡散係数を用いて以下の Darken-Prager の関係[8,9]の形で表されることを示すことが可能である。

$$D_{2,2}^{mutual} = \frac{(x_2 \bar{V}_2 D_1^{self} + x_1 \bar{V}_1 D_2^{self})}{V_M} (1 + \frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x_2}) \quad (11)$$

ここで、 V_M はモル体積、 x_i は成分 i のモル濃度である。また、 $(1 + \frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x_2})$ の因子は (10)

式の中の因子 $(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2})$ に相当して化学因子と呼ばれる。f は活量係数である。 \bar{V}_i は成分 i

の部分モル体積であり、相互に拡散する原子種間に体積の違いがあることを考慮している。

とくに、構成原子種間に相互作用がなく混合のエントロピー効果のみある理想溶液系では、化学因子は 1、さらに $V_M = \bar{V}_i$ が成立するため、相互拡散係数は以下のように書かれる。

$$D_{2,2}^{ideal} = (x_2 D_1^{self} + x_1 D_2^{self}) \quad (12)$$

以上の拡散係数のほか、しばしば、次式で定義される固有拡散係数も議論に使用される。

$$D_i^{intrinsic} = D_i^{self} (1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln x_i}) \quad (13)$$

この固有拡散係数を用いると相互拡散係数は以下のように書かれる。

$$D_{2,2}^{mutual} = \frac{(x_2 \bar{V}_2 D_1^{intrinsic} + x_1 \bar{V}_1 D_2^{intrinsic})}{V_M} \quad (14)$$

3 . 拡散研究の現状

1998 年までの先導的な宇宙環境利用による拡散実験の実施の時代を終了し、現状は、これまでの成果を踏まえ、国際宇宙基地による研究活動を見据えての地道な拡散実験の技術開発が行われている。

3 . 1 高温の融体に対する拡散係数の実験的方法と技術開発動向

高温融体の拡散研究は、従来、おもに地上実験室でロングキャピラリー法や拡散対法で実施されてきた[2]。ロングキャピラリー法は自己拡散係数および不純物拡散係数の測定に適用されてきた。円柱状に成形された固体の試料片を用意する。これと同径に成形されたトレーサー（同位元素あるいは不純物）の薄片をキャピラリー内に密着させて充填する。このときトレーサー片は端部もしくは中央部に位置するように配置する。この配置における一次元拡散の終了後、試料を急速冷却し、試料内の濃度プロファイルを分析して対応した拡散方程式の解と比較することにより拡散係数を決定する。拡散対法は相互拡散係数の

測定に適用される。円柱状に成形されたある濃度の試料片とこれとは異なる濃度の同じ長さの試料片をキャピラリー内に密着させて（拡散対）充填する。このような拡散試料を拡散温度まで融解の過程をへて昇温し、拡散温度に保持する。拡散実験後は急速冷却により、拡散終了時の濃度プロファイルの凍結を計る。このような従来の地上の実験室的研究に対しては多くの問題点が指摘されてきた。

問題点 1 . 高温実験では昇温、拡散温度保持、冷却過程において試料内に対流が発生し、拡散による原子移動に対流の効果が重畳されている。

問題点 2 . 昇温過程のどの時点で拡散が開始し、冷却過程のどの時点で拡散実験が終了しているかが不明確である。

問題点 3 . 分析のため試料を凝固させる過程で、試料内で成分の偏析が発生し、拡散終了時の濃度プロファイルが破壊される。

問題点 4 . 対流防止のために細いキャピラリーを用いたときは"wall 効果"が発生する。

これらの問題点に対して以下のような対策技術の開発の試みが活発に展開されている。

対策技術 1 . シアーセル技術の開発

対策技術 2 . その場観察技術の開発

対策技術 3 . 対流防止技術の開発

問題点と対策技術、さらに、wall 効果および活性金属の宇宙実験法の開発例を説明する。

a)シアーセル技術の開発状況

拡散の実験的研究の最大の課題は、当初から、拡散による原子移動以外の原子移動機構（問題点 2 および問題点 3）を排除することにあった。シアーセル法はこれらの問題点を解決するために考案された。このシアーセル法では、図 1 に示すように、同じ位置に小孔を持つ複数の円盤を積み重ねた構造となっている。中心の同軸周囲の回転により、必要な時は試料容器キャピラリーを形成させたり、あるいは、各円盤を互い違いに回転させることも可能となっている。これらの小孔に試料を充填し、拡散温度到達前は各円盤の試料は拡散界面が非接触の状態を保つようにする。このことにより、拡散温度到達前の拡散の進行を許さない。拡散温度に到達するとともに、同軸の回りの回転運動により、拡散液柱を形成させ拡散を進行させる。拡散時間終了後、各円盤に互い違いの回転が与えられ、拡散液柱は小片に分断される。この小片に分断する操作により、偏析の影響を小片にとどめることも可能である。さらに、平均濃度の採用により取り除くことも可能である。このシアーセル法は、測定原理としてはロングキャピラリー法や拡散対法と同一であるが機構部分の特徴から特別にシアーセル法と呼ばれている。

この開発の歴史は 1956 年へ遡る[10]が、機構が複雑であり、その適用例は地上においてですら少ない状況が続いてきた。宇宙実験への適用例は非常に少なく、Malméjac and Froberg[11]が、アメリカスペースシャトルを利用した D-1 実験において、液体スズ中のコバルトの熱拡散の実験へ適用した例が見られるのみであった。

最近、宇宙開発事業団により、宇宙拡散実験へシアールセル法を適用する技術開発が小型ロケット TR-IA 5 号機(Yoda et al.[12])、同 No.7 号機(Itami et al.[13] and Kinoshita et al.[14])、およびアメリカのスペースシャトル(Yoda et al.[15])を利用して系統的に展開されている。その概要と成果については後述する。スペースシャトルを利用した研究は MSL-1(Microgravity Science Laboratory)プロジェクトとして実施された。このなかで、シアールセル法の欠点、すなわち、円盤の回転時に試料内に流れが発生すること、分析点数が比較的少数にかぎられること、完全に機密な構造を取り難いこと、などについても検討が充分加えられている。シアールセル法の流体力学的側面については、計算機流体力学およびシアールセルを模擬したモデル実験で検討が進められている。シアールによる流動混合がおこる領域はシアール速度を遅くすることにより狭い範囲に止めることが可能であること、接合面端部から試料直径程度の侵入距離をもつことなどが明らかになった。MSL-1 実験においては 2 mm 直径試料に対して試料中心において 0.082mm/s の速度で回転が与えられている。同様なモデル実験は Mathiak et al.[16]によっても実施されている。シアールにより引き起こされた流れのキャピラリー開口部からの侵入距離は、依存する因子と定性的な実験式で関係づけられている。

シアールセル法では分析点数が円盤枚数に限られる。しかし、最近、宇宙実験を意識してシアールセル法を採用した実験が数例実施されている。宇宙シアールセル実験では、シャトル実験で 30 枚程度[12,15]、小型ロケット実験[13,14]では 16 枚から 19 枚の円盤枚数が採用されている。地上実験では Müller-Vögt and Köppler[17]および Bräuer and Müller-Vögt[18]は 30 枚の黒鉛製円盤からなるシアールセルを GaSb 融液の相互拡散係数の測定および液体 Ga 中の Al 不純物拡散係数の測定に適用している。さらに地上実験で Griesche et al.[19]は黒鉛製の直径 40 mm、厚み 4 mm の円盤 28 枚済み重ね、この中に 2~3 本のキャピラリーを用意し、シアールセルを構成している。このように、円盤枚数は最近では比較的多く、分析点数不足の問題は避けられていると考えられる。

シアールセル法のもう一つの問題点としては、複雑な円盤の積み重ねと回転軸を含む構造のため、完全な機密構造をとるには困難があることである。この点が、シアールセル法の高蒸気圧試料への適用を阻んでいた。Yu et al.[20]は、回転軸回りをガラス融液でシールする方法を開発し、高蒸気圧を示す InGaAs 系融液に対して、シアールセル宇宙実験に成功している。

以上、シアールセル法は宇宙開発事業団による一連の技術開発により ISS などの宇宙微小重力環境で充分適用可能な技術として成熟しつつある。

b) その場観察技術の開発

拡散係数測定におけるその場観察技術はシアーセル法の場合は実験結果の正確な早期把握のため重要である。また、ロングキャピラリー法の場合は凝固偏析の影響を避けるため特に重要である。Jalbert et al.[21]はトレーサーを一端に置いたロングキャピラリー法におけるその場観察法を提案している。図2に示すように、トレーサーとしての放射性同位元素の放射線の強度を試料長軸方向の2カ所で測定し、2カ所間の放射線強度の差と拡散係数の関係からその場で拡散係数を得ることに成功している。

最近、Ujihara et al.[22]は、液体金属および合金試料の高温蛍光X線によるその場分析技術と Fick の第一法則に基づいた定常法による拡散測定技術を融合させて、拡散係数のその場観察法を提案している。蛍光X線の分析深度が表面に近くに限られ、表面濃化の著しい系への適用には課題をもつと考えられる。しかし、今後の発展が期待される。

Gonella et al.[23]は 簡単なシアーセルに Ag 試料と Au 試料からなる拡散対を装填し、質量分析計と接続することで、拡散対法の端部濃度のその場観察系を構成している。その場観察の試みは評価できる。しかし、測定される質量分析シグナルが熱力学平衡から見て本当に試料端部濃度に相当しているか、また、データ処理上では測定された相互拡散係数と固有拡散係数との間の混同が見られるなどさらに検討を要すると考えられる。

従来の地上実験においても電気抵抗測定や電気化学的測定は拡散状況のその場観察法として提案されてきた[2]。Yamamura et al. [24]は、MSL-1 プロジェクトにおいて、LiCl-KCl 共晶融体中の Ag イオン不純物の拡散係数を、電気化学セルによる電気化学的測定により測定している。スペースシャトルにおいてクロノポテンシオメトリーによりその場観察可された陽極ポテンシャルは地上へダウンロードされ、その挙動解析から"その場"で不純物拡散係数の測定が実施された。

これらのその場観察技術については、電気抵抗法や電気化学的測定による方法以外、宇宙実験に直ちに適用するには問題を抱えている。たとえば、有人の宇宙環境で放射性同位元素を使用する問題、蛍光X線装置、質量分析装置など比較的大きな、精密なおよび電力を要する装置を必要としている問題がある。しかし、いずれも技術の進歩で克服可能であると考えられる。

c) 対流防止技術の開発－計算機流体力学および強磁場の応用

計算機流体力学による解析 高温融体の拡散実験における対流防止の観点から計算機流体力学による実験条件の最適化が重要である。Alexander et al.[7]は重力方向に沿って試料長軸を平行に配置したロングキャピラリー法試料の流体力学的解析を実施している。試料は直径は1 mmもしくは3 mm、長さ30 mmとし、トレーサーは底部に配置している。シミュレーション条件として動径方向に最大で $\Delta T_\theta = 0.1\text{K}$ あるいは $\Delta T_\theta = 1\text{K}$ の非対称な温度の不均一を与えている。さらに長軸側方向へは、温度一定 $\Delta T_z = 0$ の均熱条件および最上面へ向かって最下面より温度が直線的に2Kだけ高くなるような温度勾配(安定性条件)

の2条件を試みている。全ての壁で滑りの無い条件を課している。このような条件で、これら温度の不均一が濃度プロファイルに及ぼす影響を検討している。その結果、1) 動径方向への温度不均一が 0.1K を越えると拡散係数評価の誤差が急激に増大する、2) 地上実験条件で上部をやや高温に保つ条件は対流をやや促進することもある、および、3) 対流と拡散の混合した濃度プロファイルが拡散理論プロファイルと合致させることが可能である、などが判明した。このことは、対流を完全に防止して得られた濃度プロファイルをもとに拡散係数を解析すべきであることを意味している。以上から、高温融体の拡散係数の精密測定には微小重力環境が不可欠である。

Jalbert et al.[25]はロングキャピラリー法における液体試料内の拡散への遮蔽物(ボイドあるいはバブルおよびトレーサー原子と拡散下流試料との間の酸化物)の影響を検討した。これら一次元拡散を阻害する要因を模擬した二次元シミュレーションを実施している。その結果、拡散時間として長時間を取る限り、これらの障害物の問題より対流を防止することが重要である。したがって、微小重力環境を適用することが重要であると結論づけている。

超強磁場の利用 超伝導マグネットによる超強磁場が最近容易に利用可能となっている。この状況を反映して、拡散試料中の対流を超強磁場で阻止しようとする研究が、半導体結晶成長の例に倣って、展開されている。Mathiak et al.[26]および Mathiak and Froberg[17]は、液体 In-Sn 系の拡散対 $\text{In}_{85}\text{Sn}_{15}$ - $\text{In}_{75}\text{Sn}_{25}$ を実験対象にして強磁場による対流抑制効果を検討している。この系にはすでに参照すべき微小重力環境で得られた正確な相互拡散係数が存在する。強磁場下で拡散温度における拡散保持終了後、拡散係数を評価し、宇宙実験値との比の形で対流抑制効果を評価している。試料キャピラリーを垂直保持の時は、強磁場無し、有りとともに磁場の方向に依らず、宇宙実験と非常に良く一致した。しかし、水平保持のときには、強磁場印加の方向に依存している。弱いときは 2T 以上で、強いときは 5T 以上で対流が完全に消え、宇宙実験と近い拡散係数が得られた。しかし、得られた拡散係数は宇宙実験値より 6% ほど大きい。この違いが地上強磁場と宇宙との対流の発生状況の違いによるものと考えられる。しかし、強磁場は構成イオンと構成伝導電子にロレンツ力を介して働いた結果のほずであり、強磁場が単に対流を止める働きにとどまるのか、構成イオンや電子に働いて別の効果を発現するのかは、今後十分に検討を要する。

Inatomi et al.[27]も超伝導強磁場を使用して液体合金系の相互拡散係数の広い温度範囲の測定を実施中である。

宇宙において磁場を適用する際は、防止すべき対流の程度も弱いと考えられ、さほどの強磁場を必要としないとも考えられる。その際は、対流防止のみの働きを期待することも可能で、小型装置の宇宙での適用の可能性もある。

d) 活性試料実験技術

これまでの宇宙実験の多くは比較的安定な試料を対象に実験が実施されてきている。Itami et al.[28]は、小型ロケット TR-IA 6 号機により液体リチウムの自己拡散係数の測定を試みている。グローブボックス内でリチウム試料を BN 製坩堝に入れる。坩堝全体をステンレスのカートリッジへ挿入し、アルゴン溶接の後、グローブボックスから取り出し、種々の検査の後、種子島の射場から打ち上げられ、無事、微小重力実験に成功した。試料回収後の試料表面はリチウム本来の銀色の金属光沢を保っており、また、拡散濃度プロファイルも得ることが出来た。活性金属に対する宇宙実験の足がかりを得たといえる。

e) "wall 効果"について

液体金属の拡散現象については古くから wall 効果と呼ばれる現象が知られてきた。測定の際に試料用キャピラリーの径を細くしていくと、試料の体積に対して表面積の割合が大きくなる。この結果、バルクとは異なる拡散係数を与えるという現象である。たとえば、Careri et al.[29]は液体インジウムの自己拡散係数を直径 1.60mm および直径 0.83mm の 2 種類のキャピラリーで測定し、細いキャピラリー直径 0.83mm による測定の方が、本来の拡散係数より小さな値を示していることを示した。この現象はいわゆる wall 効果と呼ばれてきたが、その存在の有無については必ずしも確定したものではない[30]。しかし、すでに述べたように、試料内の対流、g-ジッターの影響などを防止するには細いキャピラリーを採用することが望ましい。したがって、このような現象が存在するかどうかを検討することが重要である。固体試料ではたとえバルク単結晶試料でもその中には粒界などが多数存在し、その粒界を原子が高速で移動する表面拡散の現象があり得る。しかし、液体の場合は粒界などは存在しなく、表面があるのみである。この表面に関係したほんの数原子層がバルク内部の拡散へ影響を与えているとは考えがたいとの Nachtrieb[30]の考え方も示されている。

Jalbert et al.[21]は先に述べた拡散係数のその場観察技術を使用して wall 効果について検討している。トレーサーとして ^{114m}In を用い、天然 In 中への自己拡散を追跡している。 ^{114m}In はフォトンエネルギー 190eV と 24eV を放射して崩壊していく。2カ所に設置された検出器が検出するフォトンのうち、フォトンエネルギー 24eV は表面から 300 μm までの表面層に由来し、190eV は試料の全体に由来している。この二種のフォトンをもとに計算される拡散係数に差が見られないことから、wall 近傍の拡散と中心部の拡散には差が無いと結論している。

さらに Jalbert et al.[25]は計算機シミュレーションにより、試料の表面側に拡散係数の小さな領域(表面から 100 μm ~300 μm 程度内部までの層)を設けて見かけの拡散係数を算出している。長軸に沿っていくつかの拡散経路で和を取られた見かけの拡散係数は、表面層で拡散がかなり遅いとしても、本来の値の 4~10%程度しか小さくならないことを示している。このシミュレーションの結論と先の"wall 近傍の拡散と中心部の拡散には差が無

い"との実験的結論と併せて考えると、"wall 効果"は考えなくとも良いと考えられる。

3.2 高温の融体に対する宇宙拡散実験の特殊条件

宇宙実験では測定値の再現性から信頼性を検証することは現状では困難である。したがって、宇宙実験による拡散実験の結果の真の評価は、ISS 時代の実験的活動を介して固まっていってしまうと考えられる。また、宇宙実験で初めて考慮すべき実験誤差要因も存在する。これら宇宙実験の特殊条件の概要と考え方について議論する。

a) マランゴニ対流

微小重力環境は確かに重力対流および熱対流の防止には非常に有効な環境である。しかし、微小重力環境が故に地上重力環境では抑制されてきた効果が顕在化することがある。マランゴニ対流[31]はそのような現象であり、重力に隠れていた表面張力の不均質を駆動力とする対流が微小重力環境では顕著に発生する現象である。このマランゴニ対流を防止するためには、試料液体の表面の表面張力を均一に保つことが考えられる。しかし、現実的には、このような制御は不可能であり、露出した表面を無くすことが効果的である。当初は、僅かに混入させた、あるいは、混入した酸素により、自由表面をごく僅かの酸化膜で覆うという方法も提案された。しかし、現在は、積極的に、坩堝に入った試料の開放端側に蓋をかぶせ、この蓋をバネ(黒鉛製が多い)で押す可動蓋機構が採用されている。Itami et al. により MSL-1 に使用されたセル図の例を図 3 に示す[32]。この機構により、実験中、試料に体積変化があっても、自由表面を露出させずに実験可能であり、マランゴニ対流の影響は完全に除去可能である。

b) 残留重力および g-ジッター

スペースシャトルや国際宇宙基地では $10^{-4}G$ 程度の定常的重力レベルの微小重力環境が期待されている。この重力レベルが確保されると融液の拡散係数測定のための無対流の実現が可能であることが知られている。しかし、微小重力環境は必ずしも重力レベルは時間的に一定ではなく、定常的な重力レベル(残留重力)に加えて、g-ジッターと呼ばれる時間変動する重力攪乱が重畳されている。とくに有人の場合は、搭乗員の活動、実験装置などの可動部分の存在が重力レベルの攪乱を発生させる[33-35]。このような重力レベルの攪乱、g-ジッターは振幅で $10^{-2}G$ 程度にもなると報告されていて、この g-ジッターの重力レベル、周波数などの宇宙実験への影響が議論されている。

Matsumoto and Yoda[36]は拡散係数測定に及ぼす周期的に変化する重力加速度(g-ジッター)を加えた場合を計算機流体力学によりシミュレーションし、以下の結果を得ている。

- 1) 0.1Hz 以下になると拡散係数へ与える誤差が急激に増大する。
- 2) 密度差の増大とともに拡散係数の測定誤差は増大する。したがって、相互拡散の実験の場合のほうが自己拡散の実験に比べて g-ジッターの影響を受ける可能性が大

である

3) 粘性の低下とともに拡散係数の測定誤差は増大する。

さらに、粘性 - 熱膨張係数 - サンプル直径の3次元図上に等誤差面を与えて実験設計の指針を提供している。また、これらの結果を基に以下の事が推論される。

- 1) サンプル直径の大きな場合の方が g-ジッターの影響を受ける可能性が高い。
- 2) 温度差のある場合の方が、密度差や表面張力差などの対流要因を抱えているため、均熱条件より g-ジッターの影響を受ける可能性が大である。

Azuma et al.[37]は、シャトル実験 IML-2 において温度勾配を付加した塩化ナトリウム水溶液の一部を電気分解し、陽極付近に発生する過剰の OH^- イオンの拡散挙動をフェノールフタレンで赤く着色し観察している。拡散層厚みから制振装置無しの際の拡散係数は制振装置有りの時の拡散係数の 1.5 倍の値を与えていて、これにより g-ジッターの影響が存在しているとしている。この実験では、陽極にパラジウムを用いて水素の発生を防止するなど巧みな実験となっている。しかし、微小重力環境の拡散係数は地上文献値（理論値）よりいずれも大きくなっている。これら制振装置有りおよび無しの拡散係数と地上実験との比較に興味をもたれる。また、付加した温度勾配、電気分解における発熱の存在が g-ジッターの影響にどのように効いているかにも興味をもたれる。

カナダの Smith et al.[38,39]は、スペースシャトル STS-52 および Mir の微小重力環境を利用して、非常に多数の不純物拡散の実験的研究を展開している。このなかで、制振および加振装置 MIM を用いて g-ジッターの影響を除去したり、あるいはシャトルの g-ジッターの影響を除去した上で積極的に g-ジッターを印可した実験を実施している。驚くべきことに、g-ジッターの影響を除去した場合の液体 Pb 中の Au の不純物拡散係数は、図 4 に示すように、g-ジッターの影響のある場合に比較して 50% 程度も小さくなること、また、不純物拡散係数の温度依存性は温度の一乗に比例することなどの結果を得ている。かれらは、国際宇宙基地における実験には制振装置が不可欠であると主張している。しかし、カナダの発表しているデータを可能な限り読みとると、すべての測定データが最終的論文 [38]には採用されていないようである。また、本来存在する g-ジッターを除去して強制的に 0.1Hz の人工的な g-ジッターを与える加振モードのときの拡散係数は、振幅 4mG のときは非常に大きくなることが記述されている。振幅 4mG より小さい g-ジッターは拡散測定には影響を与えないというのが結論として挙げられている。実際、0.5mG の振幅の加振のときは制振装置を使用したときと大差がないようである。

これまでの宇宙実験の結果は、融点近傍では、従来の地上実験値と差はあまり無く、融点から離れた高温側で差が大きくなるという傾向をおおむね示した。したがって、「微小重力環境において g-ジッターを抑制したとき拡散係数が 50% まで小さくなるのであれば、

いつも融点近傍では宇宙拡散実験値と地上実験値は偶然一致して来たのであろうか。」という疑問も現状では発生する。このようなカナダの顕著な g-ジッターの影響の発表は、宇宙環境利用研究に従事する科学者一般への注意を喚起した点で評価できる。しかし、g-ジッターの拡散係数に及ぼす影響の正確な説明は今後の課題であろう。

この g-ジッターの問題は宇宙環境施設基盤の問題でもある。実験者にとって実験スペースと適合する良好な制振装置が開発されて残留重力のみのもとで宇宙環境を利用できることが望ましいことは言うまでもない。

4．現状の宇宙拡散研究の成果と今後の展望

宇宙環境を利用した拡散研究は国際宇宙基地時代に本格化するものと期待される。この節ではこれまで実施されてきた先導的宇宙拡散実験の科学的成果について解説する。さらに、今後の拡散研究の展望について概観する。

4．1 先導的な宇宙環境を利用した拡散研究例

表 1 にこれまでの宇宙拡散実験についての一覧を示す。初期から微小重力環境で拡散係数が小さく測定されるという微小重力環境の拡散研究への有効性を示す報告が出されてきた。しかし、本格的な宇宙における拡散係数の測定結果が初めてドイツの Frohberg らにより発表された。1986 年の D 1 ミッション[11,40,41]、1993 年の D 2 ミッション[16]において In, Sn, Pb および Sb の自己拡散係数の測定、および In₈₅Sn₁₅-In₇₅Sn₂₅ 系の相互拡散係数を報告している。この D-1 および D-2 ミッションでは、他の組成および他の合金系の相互拡散係数の測定についても試みられている。しかし、測定は対流の影響を受け困難であったと報告している。これは、彼らが、試料セルにバネ加圧方式を採用していなかったため、合金でもあり、マランゴニ対流の防止に問題があったためと考えられる。同様に不純物拡散係数の測定でも対流の問題が発生したと報告している。

宇宙実験の場合、再現性の検討まで実施することは、宇宙実験という特殊性のため、困難である。液体 Sn の自己拡散係数については特別である。すなわち、1) Frohberg et al. [16,40,41]の宇宙実験値が存在すること、2) Itami et al.[32]が MSL-1 において低温側の温度範囲を重畳させて広い温度範囲での測定に成功したこと、3) Yoda et al.[15]が、同じく MSL-1 において、シアーセル法により、1622K の測定に成功したこと、など 3 種の宇宙拡散データが存在して、十分に再現性を検討出来る状況にある。図 5 にこれらの結果を示す。液体 Sn の微小重力環境を利用して得られた自己拡散係数の 3 者間の一致はおおむね良好と考えられる。これらの宇宙拡散実験全てを表す温度依存性は $D_{Sn}^{self} / m^2 s^{-1} = 6.91 \times 10^{-15} T^{2.02}$ と表された。一方、高温側の Itami et al.のデータのみで温度依存性を計算すると $D_{Sn}^{self} / m^2 s^{-1} = 3.25 \times 10^{-14} T^{1.81}$ と表され、べき乗的溫度依存性が得られた。これらの結果と剛体球模型の結果は定性的に一致した。

Yoda et al.[12]は TR-IA5 号機により、液体ゲルマニウムの自己拡散係数の 1473 K にお

ける測定実施している。その結果、 $2.16 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ を得ている。この値は距離の全領域で極めて良く実験の濃度プロファイルと一致する拡散方程式の解から決定している。再現性の確認までは至っていないが、議論に耐えうる信頼性があると考えられる。なお、同チャンスに、Itami et al.[42]は液体ゲルマニウムの自己拡散係数 (トレーサー ^{124}Sn)をロングキャピラリー法で測定した。拡散保持後の急冷時の試料の固化膨張により、試料液体の流動が発生する問題が出現した。固化膨張の試料に対しては、シアーセル法が強力な実験手段であることがわかる。

Uchida et al.[43]はドイツの Texas ロケット、小型ロケット TR-IA4 号機さらにはスペースシャトルによる MSL-1 により $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ 半導体融液の相互拡散係数の測定に、 $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ - $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}$ を拡散対とする拡散対法により、成功している。この系は固相線と液相線との温度範囲が広く凝固偏析の悪影響を受けやすい系であるが、冷却条件や凝固条件を最適化することで相互拡散係数の決定に成功している。図6に示すように、その温度依存性として、 $D^{\text{Mutual}} / \text{m}^2 \text{s}^{-1} = 6.7 \times 10^{-9} (T/T_m)^{2.6}$ を得ている。このような化合物半導体の相互拡散係数について温度依存性まで決められている例は少なく、宇宙実験の成果であると考えられる。液体 Sn と PbSnTe 融体のべき数の違いの意味については今後の課題である。

Kinoshita et al.[14]は半導体材料 InGaAs 系の融体に対する相互拡散係数および自己拡散係数 (トレーサー ^{113}In) を、TR-IA7 号機の多目的炉を使用して行っている。この系は固液共存線の幅が広く凝固偏析傾向の大きな系である。さらに、高蒸気圧という悪条件が加わり、実験の困難な系である。しかし、シアーセル法とガラス封じ止め技術を組み合わせることで、測定に成功している。1343~1473K の温度範囲で $1.5 \sim 2.2 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 程度の自己拡散係数を得ている。相互拡散係数はこれよりやや大きい。これらの得られた実権値を結晶成長の条件設定に活用し、困難な均一単結晶の地上での作成に成功している。この拡散係数の値は重要な寄与を与えている。

Yamamura et al.[24]はすでに述べたように、LiCl-KCl 共晶融体中の Ag^+ イオンの不純物拡散係数を MSL-1 の微小重力環境において測定に成功している。非常にばらつきの少ないデータが得られている。しかし、微小重力下の実験値は地上参照値とほとんど差がない結果を与えている。これは、短時間 (130ms 程度)測定という電気化学的測定の特殊性のためと考えられる。

Itami et al.[28]は TR-IA6 号機において液体リチウムの自己拡散係数の測定をロングキャピラリー法で実施した。リチウムは安定同位元素を持つ最も原子量の小さな金属原子であることから、「拡散係数における同位体効果の検証」を目的とした。この実験では実験精度のため、定量的に同位体効果が存在しているとの結論までは至らなかった。回収後の試料の開封時には金属光沢を保っており、高活性金属の宇宙実験への道を拓いた。

液体 Ag-Cu 合金は共晶点を状態図に持ち、ロングキャピラリー法では凝固時に偏析の影響を受けやすい系である。この系を対象に、Itami et al.[13]は TR-IA7 号機の微小重力環境

のもとで、シアーセル法による自己拡散係数と相互拡散係数の測定実験を実施した。研究の目的は「自己拡散係数と相互拡散係数の間の Darken-Prager の関係[8]-(11)式一の検証」である。実験部品一部に不具合が発生し、この当初の目的が達成出来るほどの精度で拡散係数を測定することは不可能であった。しかし、1本のシアーセルに10本の拡散試料を装填し、10本全ての試料について、液柱の接合、分断に成功し、宇宙実験におけるシアーセル操作技術の确实性を検証した。

4.2 今後の拡散研究の展望

以上、見てきたように、これまでの宇宙実験による拡散研究あるいは宇宙実験を志向した拡散研究は主に正確な実験データの獲得とそのための実験技術開発に主眼が置かれて遂行されてきた。これらの活動のなかで、多くの液体金属に有効なべき乗で表される共通の拡散則（拡散係数の温度依存性）が存在する可能性も指摘されている。このことは、高温融体の拡散係数の実験的研究は、微小重力環境利用により、拡散機構の議論可能なまでの精度を確保し始めていることを意味している。国際宇宙基地時代の拡散研究は、産業上ならびに基礎科学上で重要な物質の液体状態を対象とすべきであろう。その際、拡散機構解明など、理論的研究との強い連関のもとで進めるべきであろう。また、宇宙実験の実施には、試料セルの設計に加えて、試料内の温度不均一、g-ジッターなど装置環境条件を考慮した、最適実験条件をあらかじめ、計算機流体力学を駆使して把握しておくことも重要である。また、宇宙という限られた実験機会のみならず地上重力環境でも、拡散係数の実験的精度を、実験技術の高精度化を計りながら、産業上や理論研究の要求に合う程度に向上させるべきであろう。このように宇宙拡散研究を実施するために多方面の専門化された知識、経験を集約することが必要である。このため、専門化された研究者からなるプロジェクト研究の形で実施することが考えられる。プロジェクト研究で宇宙実験を実施するメリットとして、長期間に渉る宇宙実験の計画から実施、結果の解析までを同一研究者グループによる統一的な意識のもとに実施可能であるということも挙げられる。

現在、宇宙開発事業団では拡散プロジェクト「拡散現象のモデル化と高精度拡散係数測定」を進めている。このプロジェクトの目的は、

- 1) 高温融体の拡散現象のモデル化、
- 2) 地上実験も含めての高精度拡散係数測定の実現、
- 3) 拡散データベースの構築

である。

研究対象を液体金属、液体合金、半導体融液とし、現在は第二期を迎え、周期表 IVB 属の液体状態に着目している。この IVB 属の液体状態の構造因子は、図7に示すように、原子量の減少とともに第一ピークの高波数側のショルダーが顕著になり、液体の複雑性を増す傾向にある。したがって、周期表 IVB 属の拡散現象を系統的に研究することは、拡散現象を液体の構造の複雑性を系統的に変化させながら研究することになる。この目的を遂行

するため、図8のような機能をプロジェクトの中に用意している。さらに、以下の方針のもとに拡散現象の研究を進めている。

- 1) 液体の構造との連関で拡散モデルを考える。中性子非弾性散乱、X線小角散乱など液体の構造解析手段を駆使する。
- 2) 第一原理分子動力学をはじめ、分子動力学シミュレーションを駆使して、原子輸送の微視情報の抽出を計る。
- 3) シアーセル法を拡散係数測定法の基本とする。
- 4) 計算機流体力学を実験設計に重用する。

なお、中性子散乱実験は原子力研究所と宇宙開発事業団の共同研究として実施中である。

現在、IVB属液体に共通の拡散則の存在の可能性のあること、1873Kの高温まで液体スズおよびゲルマニウムの構造因子のショルダーが消失しないようであること、移動が顕著な原子の回りには特徴的な局所構造が存在することなど、興味深い知見が得られている。さらに、地上実験関係では、シアーセル用X線透過実験装置を開発し、高温融体のシアーセル操作のその場観察が可能となっている。この技術の宇宙実験への応用が期待される。

5. 結言

宇宙拡散実験への最近の動向について詳しく解説した。先導的宇宙拡散実験は拡散機構の議論へ耐えうる精度を示し始めていると考えられる。国際宇宙基地時代の拡散研究は、基礎科学上ならびに産業上重要な材料について、理論研究、計算機シミュレーション、液体構造研究、拡散実験を連関させながら、推進すべきである。

参考文献

- [1]N.H.Nachtrieb, in *The Properties of Liquid Metals*, edited by S.Takeuchi(Taylor & Francis Ltd,London, 1972), p.521.
- [2]M.Shimoji and T.Itami, *Atomic Transport in Liquid Metals*(Trans Tech, Aedermnsdorf, 1986).
- [3]伊丹俊夫, 5.3 拡散 in 「宇宙材料実験理論への手引き」(宇宙利用推進センター, 1990年), p.29.
- [4]伊丹俊夫, 熱物性, **6**, 105(1992); *Ibid*, **13**, 178(1999),.
- [5]R.A.Swalin, *Acta Metall.*, **7**, 736(1959); *Ibid.*, **13**, 471(1965).
- [6]M.Shimoji, *Liquid Metals*(Academic Press., London, New York , San Francisco, 1977).
- [7]J.Iwan D. Alexander and Franz Rosenberger, 35th aerospace Sciences Meeting & Exhibit,

- January 6-10, 1997/Reno, NV(AIAA 97-0571).
- [8]L.S.Darken, Trans.AIME, **175**, 185(1948)
- [9]S.Prager, J.Chem.Phys., **21**, 1344(1953).
- [10]N.H.Nachtrieb and J.Petet, **24**, 746(12956).
- [11]Y. Malméjac and .Frohberg, in Fluid and Material sciences in Space, edited by H.U.Walter
(Springer, Berlin, 1987)p.159.
- [12]S.Yoda et al., J.Jpn. Soc. Microgravity Appl., **16**, 33(1999).
- [13]T.Itami et al., J.Jpn. Soc. Microgravity Appl., **17**, 64(2000).
- [14]K.Kinoshita et al., J.Jpn. Soc. Microgravity Appl., **17**, 57(2000).
- [15]S.Yoda et al., J.Jpn. Soc. Microgravity Appl., **16**,111(1999).
- [16]G.Mathiak, A.Griesche, K.H.Kraatz and G.Frohberg, J. Non-Cryst. Solids, **205-207**,
412(1996).
- [17]G.Müller-Vögt and R.Köbler, J. Cryst, Growth, **186**, 511(1998).
- [18] P.Bräuer and G.Müller-Vögt, J. Cryst, Growth, **186**, 520(1998).
- [19] A.Griesche, K.H.Kraatz and G.Frohberg, Rev. Sci. Instrum., **69**, 315(1998).
- [20]J.Yu et al, Rev. Sci. Instrum., **71**, 2111(2000).
- [21]L. B. Jalbert, R.Michael Banish and F.Rosenberger, Phys. Rev. **E57**, 1727(1998).
- [22]宇治原 徹他、日本金属学会春期講演大会予稿集 (平成 13 年 3 月)
- [23]C.Gonella, A.Blanchet and J. Ne Ny, High Temperatures-High Pressures, **31**,
381(1999).
- [24]T.Yamamura et al., J.Jpn. Soc. Microgravity Appl., **16**, 104(1999).
- [25] L. B. Jalbert, F.Rosenberger and R.Michael Banish, J. Phys.:Condens. Matter.,**10**,
7113(1998).
- [26]G.Mathiak and G.Frohberg, Cryst. Res. Technol., **34**, 181(1999).
- [27]稲富 裕光他、日本金属学会春期講演大会予稿集 (平成 13 年 3 月)
- [28]T.Itami et al., J.Jpn. Soc. Microgravity Appl., **16**, 198(1999).
- [29]G.Careri, A.Paoletti and M.Vicentini, IL Nuovo Cimento, **X**, 1088(1958).
- [30] N.H.Nachtrieb, in The Properties of Liquid Metals, edited by P.D.Adams,
H.A.Davies and
S.G.Epstein(Taylor & Francis Ltd,London, 1967), p.309.
- [31] J.C.Legros, A.Sanfeld and M.Velarde, in Fluid and Material sciences in Space,
edited by
H.U.Walter(Springer, Berlin, 1987)p.109.
- [32]T.Itami et al., J.Jpn. Soc. Microgravity Appl., **15**, 225(1998).

- [33]H.Hamacher, B.Fitton and J.Kingdon, in Fluid and Material sciences in Space, edited by
H.U.Walter(Springer, Berlin, 1987)p.1.
- [34]M.Ohnishi, J.Jpn. Soc. Microgravity Appl., **16**, 157(1999); Ibid, **16**, 225(1999).
- [35] K. Kinoshita, J.Jpn. Soc. Microgravity Appl., **16**, 157(1999)
- [36]S.Matsumoto and S.Yoda, J.Appl. Phys., **85**, 8131(1999).
- [37]H.Azuma, M.Ohnishi, S.Yoshioka and S.Ogawa, Microgravity Q., **6**, 97(1996);
H.Azuma,
M.Ohnishi and S.Ogiwara, in Canada-Japan Microgravity Sciences
Workshop(March 6-7, 1995,
Montreal)p.254.
- [38]R.W.Smith, Microgravity sci. technol., **XI/2**, 78(1998).
- [40]R.A.Hedrring , W.M.B.Duval, R.W.Smith, K.S.Rezkellah, S.Varma, R.F.Redden
and
B.V.Tryggvason, J.Jpn. Soc. Microgravity Appl., **16**, 234(1999)
- [40]G.Frohberg, K.H.Kraatz and H.Weaver, "Proc. Vacancies and Interstitials in
Metals", 1986.
- [41]G.Frohberg, in Materials Sciences in Space, edited by B.Feuerbacher,
H.Hamacher and R.J.Naumann(Springer, Berlin, 1986) p.93.
- [42]T.Itami et al., J.Jpn. Soc. Microgravity Appl., **16**, 79(1999).
- [43]M.Uchida et al, J.Jpn. Soc. Microgravity Appl., **16**, 38(1999).