

蛍光X線分析を用いた液体金属の拡散係数に対するin-situ測定と時系列解析

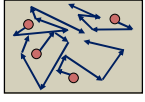
○小林由央, 椎木政人, 山竹玲奈, 鈴木進補(早大), 正木匡彦(芝浦工大)

研究目的

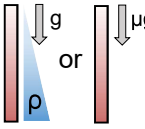
蛍光X線分析のin-situ測定により取得したデータに対して
時系列解析を適用することで拡散係数の解析手法を確立する

蛍光X線分析を用いた拡散係数測定 液体金属の拡散現象

時々刻々と生じる
原子の輸送現象

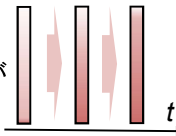


対流抑制の為
安定密度配置^[1]
or μg下で測定

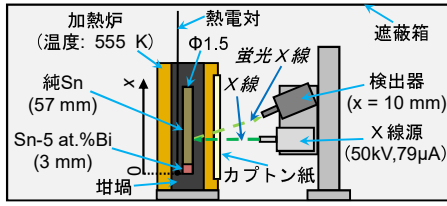


蛍光X線分析による 拡散係数測定

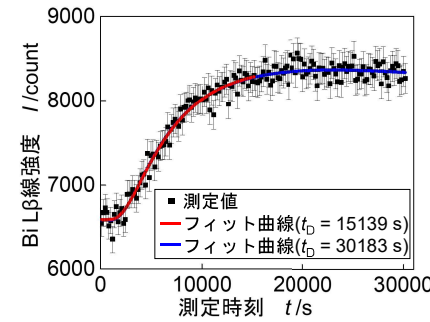
拡散現象の
その場測定が
可能



蛍光X線強度のin-situ測定^[4,5]



Sn中Biの不純物拡散を測定

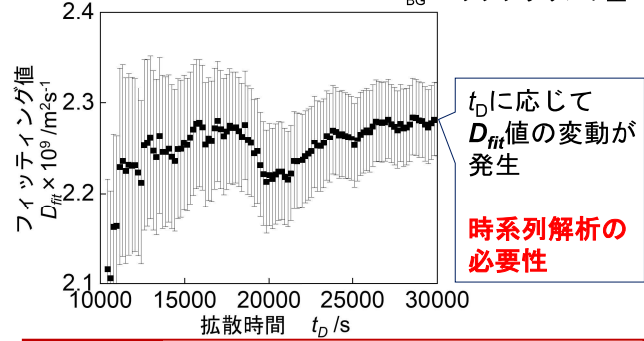


フィッティングによる拡散係数の取得^[4]

... フィッティング式

$$I(t) = \frac{I_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{L+x}{\sqrt{4D_{fit}t}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{L-x}{\sqrt{4D_{fit}t}} \right) \right] + I_{BG}$$

I_0 : c_0 に対する強度
 I_{BG} : バックグラウンド量



t_0 に応じて
 D_{fit} 値の変動が
発生
**時系列解析の
必要性**

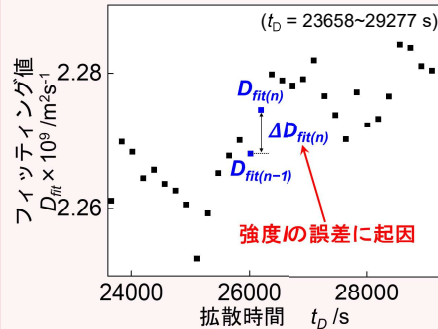
解析上の課題 どの D_{fit} 値が信頼できるか判定した
上で拡散係数の決定が必要

時系列解析の適用

ランダムウォーク過程を適用して
 D_{fit} 値の変動について解析
ランダムウォーク過程とは

$$D_{fit(n)} = D_{fit(n-1)} + u_n$$

$D_{fit(n)}$: n番目の D_{fit}
 u_n : 乱数



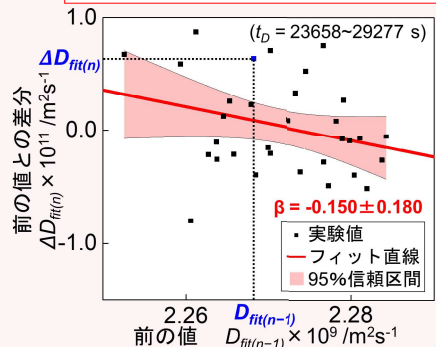
$\Delta D_{fit(n)}$ が測定誤差に起因していることから
乱数 u_n としてみなせると仮定

単位根検定^[6]

$\Delta D_{fit(n)}$ と $D_{fit(n-1)}$ の相関性から
ランダムウォークであるかを判定

$$\Delta D_{fit(n)} = \beta D_{fit(n-1)} + u_n$$

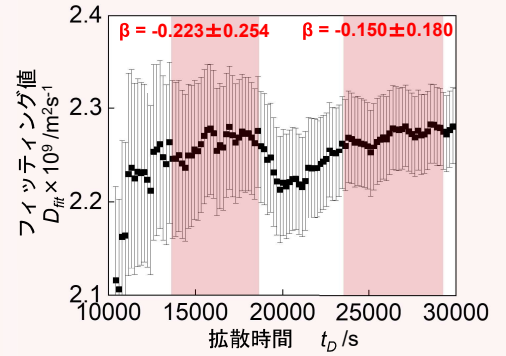
$\beta \neq 0$ であるかどうかで
ランダムウォークであるか判断



$\Delta D_{fit(n)} - \beta D_{fit(n-1)}$ 分布にフィッティングした結果
傾き β の95%信頼区間に0が含まれた

D_{fit} 値の変動への適用結果

ランダムウォークと判定された時間域
||
信頼できる D_{fit} 値と判定



拡散係数の決定

ランダムウォーク域での平均値
($t_0 = 13689 \sim 18583$ s) $2.26 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
($t_0 = 23658 \sim 29277$ s) $2.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

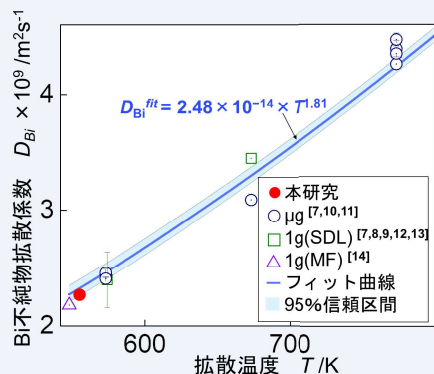
D_{fit} 値の標準誤差が小さい
 $2.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ を採用

D_{fit} 値の変動についての
理論的予測

理論と
データの一致

統計的処理による
予測の妥当性検証

解析値と文献値の比較



解析結果

本研究の解析値:
 $D_{Bi} = 2.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

文献値を含めて
温度依存則(n乗則)に
フィッティング

信頼区間上に
解析値が存在

SDL: 安定密度配置測定
MF: 静電磁場下の測定

結論

本解析法の課題に対して
単位根検定を用いることで
ランダムウォークを示す D_{fit} 値を判定し
その平均値を拡散係数と決定することで
本解析法による拡散係数の取得を可能にした
取得した拡散係数は文献値と一致した

参考文献: [1] S. Suzuki et al., Bremen Microgravity Sci. Technol., 16, 1 (2005) 120. [2] K. Fujita et al., Int. J. Microgravity Sci. Appl., 35 (2018) 350404. [3] M. Shinoki et al., Int. J. Microgravity Sci. Appl., 35 (2018) 350403. [4] Y. Kobayashi et al., JAS/MAC 31, Abst., (2019) P20. [5] 中井秀, 蛍光X線分析の実際, 第二版, 朝倉書店, (2016) 92. [6] 谷崎久志, 他, 基本統計学, 第三版, 東洋経済新報社, (2010) 238. [7] S. Suzuki et al., J. Jpn. Soc. Microgravity Appl., 28 (2011) S100. [8] M. Shinoki et al., Metall. Mat. Trans. B, 49 (2018) 3357. [9] R. Rosu-Pilum et al., Int. J. Heat Mass. Tran., 52 (2009) 6042. [10] R. Rosu-Pilum et al., Int. J. Heat Mass. Tran., 16 (2005) 127. [11] J. P. Garandet et al., Int. J. Thermophys., 25 (2004) 249. [12] S. Suzuki et al., J. Non-Cryst. Solids, 353 (2007) 3300. [13] N. Yamada et al., Int. J. Microgravity Sci. Appl., 35 (2018) 350402. [14] V. Bolton et al., Energ. Convers. Manage., 43 (2002) 409.

謝辞: 本研究は三菱マテリアル-理工学術院研究助成金, (株)木村鋳造所寄付金, 科学研究費助成事業基盤研究(C) JP19K04990, JSPS科研費 JP20J14950, 早稲田大学各務記念材料技術研究所RA(リサーチアシスタント)の研究課題(椎木政人)の一部の研究として実施した。ここに謝意を表す。