



安定密度配置とシアーセル法を用いて測定した液体Sn中におけるCuの不純物拡散係数

○登林兼丸, 椎木政人, 西村友希, 鈴木進補(早大)

初期濃度3 at.%の拡散実験においてSnCu合金試料は溶けていたのか？

液体金属の拡散係数 ⇒ 金属の結晶成長や凝固を考える上で重要な物性値
不純物拡散: 希薄溶液中での溶媒sにおける溶質iの拡散
 ◆予測式: 原子半径比と熱力学的因子の積の式^[1]

$$D_{is} = D_s^* \left(\frac{r_s}{r_i} \right) \Phi_{is}$$

液体Sn中における不純物拡散係数

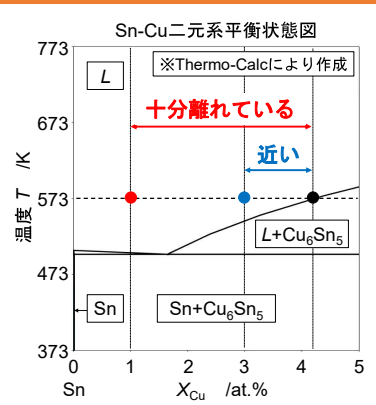
D_{is} : 不純物拡散係数
 D_s^* : 溶媒sの自己拡散係数
 Φ_{is} : 熱力学的因子(=1)
 * (r_s/r_i) が1付近, 1より小さい ⇒ 実験値を再現

特に $(r_s/r_i) > 1$ の条件で測定したCuの不純物拡散係数 D_{CuSn} ⇒ 推測値より小さい

【測定した D_{CuSn} の懸念点】
 仕込みの初期濃度: 3 at.%
 ⇒ SnCu合金試料が完全に溶解しておらず, 拡散係数を小さく測定した可能性?

【解決策】
 仕込みの初期濃度: 1 at.%
 ⇒ 試料は確実に溶解し, 拡散係数を正確に測定できる

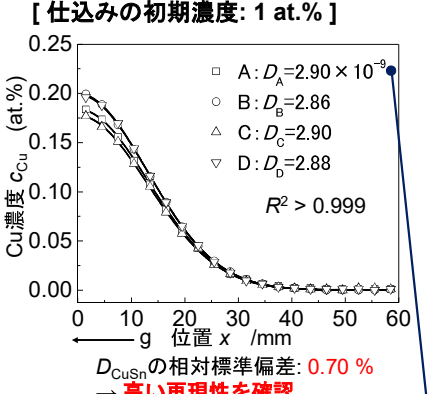
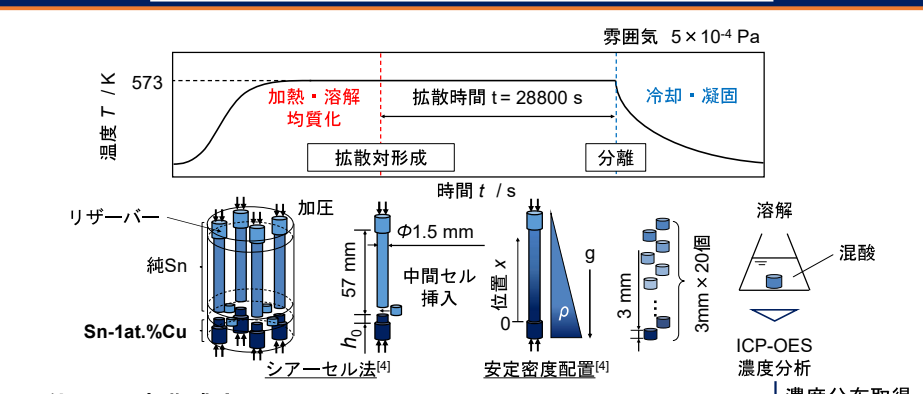
3 at.%の実験結果を1 at.%と比較する



研究目的

初期濃度1 at.%での不純物拡散係数測定により, 3 at.%での拡散実験中にSnCu合金試料が確実に溶解しているか検討し, 信頼できる液体Sn中におけるCuの不純物拡散係数を取得する。

液体Sn中におけるCuの不純物拡散係数測定



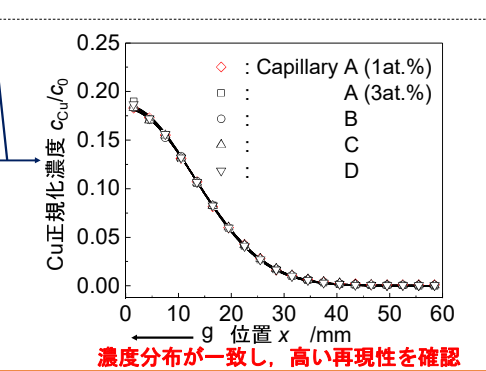
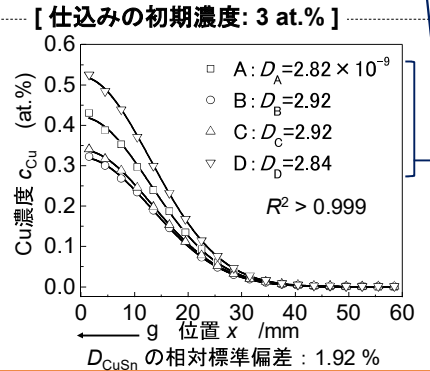
・誤差関数
 $c(x,t) = \frac{c_0}{2} \left\{ \text{erf}\left(\frac{h_0+x}{\sqrt{4D_{meas}t}}\right) + \text{erf}\left(\frac{h_0-x}{\sqrt{4D_{meas}t}}\right) \right\}$ ($h_0 = 0.003$ m, $t = 28800$ s)

・フィッティングパラメータ
 D_{meas} : 見かけの拡散係数 m^2s^{-1} , c_0 : 初期濃度 at.%
 $D = D_{meas} - \frac{(\overline{X^2_{shear+ave}})}{2t}$
 D : 拡散係数 m^2s^{-1} ($\overline{X^2_{shear+ave}}$: 実験方法由来の平均二乗変位 m^2)

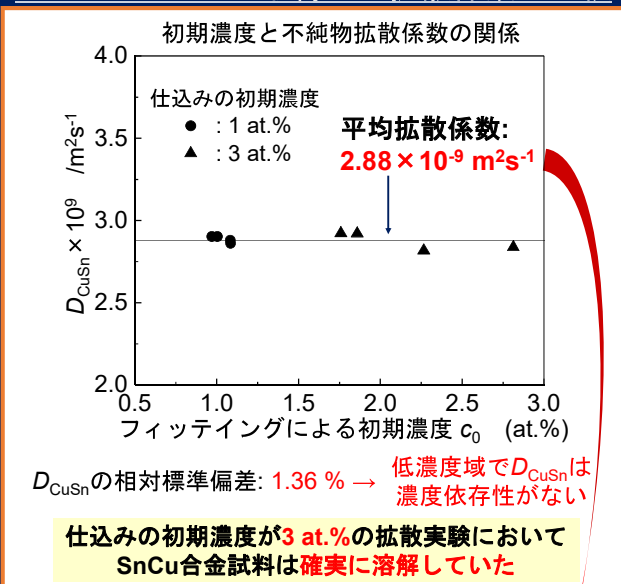
初期濃度のICP-OESによる分析値とフィッティング値の比較

	Cap.A	Cap.B	Cap.C	Cap.D
ICP-OES	1.25	1.26	1.31	1.07
fitting	1.00	1.08	0.97	1.08

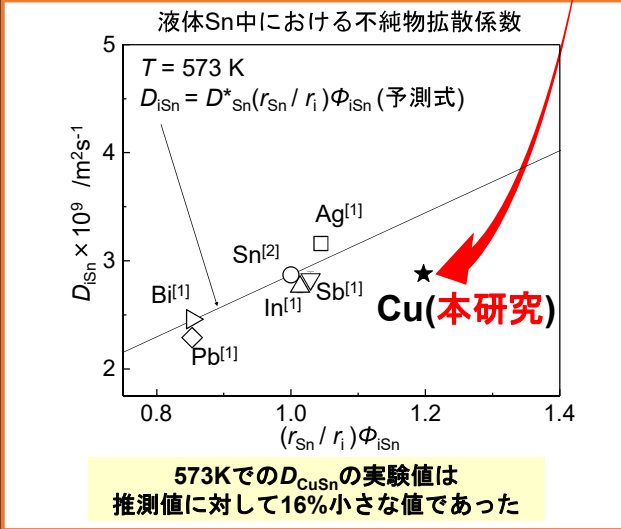
⇒ 仕込んだ初期濃度は確かに1 at.% 単位: at.%



1 at.%と3 at.%で取得した拡散係数の比較



取得した拡散係数の実験値と推測値の比較



結言

✓ 初期濃度1 at.%の拡散係数測定の結果から, “3 at.%における拡散実験の再現性の高さ”と“低濃度域で拡散係数は濃度依存性が無いこと”が分かり, 3 at.%での拡散実験中, SnCu合金試料は確実に溶解していたことを明らかにした。

✓ 先行研究を含め, 573 Kでの液体Sn中におけるCuの不純物拡散係数は, $2.88 \times 10^{-9} m^2/s$ であった。

参考文献
 [1] N. Yamada et al., Int. J. Microgravity Sci. Appl., 35 (2018) 350402. [3] K. Noboribayashi et al., The Japan Institute Metals and Materials-166 Abst., (2020) P151.
 [2] M. Shinoki et al., Metal. Mater. Trans. B, 49 (2018) 3357. [4] S. Suzuki et al., Ann N.Y. Acad. Sci., 1027 (2004) 169.

謝辞
 本研究は, (株)木村鋳造所寄付金, 科学研究助成事業基盤研究(C) no. JP19K04990および日本学術振興会特別研究員奨励費 no. JP20J14950の支援で行われ, 早稲田大学事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)の一部として行われた。ここに謝意を表す。