

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04990

研究課題名（和文）液体金属中における拡散係数予測式の構築

研究課題名（英文）Establishment of prediction formula for diffusion coefficient in liquid metals

研究代表者

鈴木 進補（Suzuki, Shinsuke）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：10437345

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、液体金属中の拡散係数の高精度予測式を確立することを目的として、シアセル法と安定密度配置により対流抑制した実験を行い、主に以下の知見を得た。原子半径の温度依存性を、Protopapasの式、モル体積、および散乱回折実験から取得し、溶質に対する溶媒の原子半径比を使用して、不純物拡散係数を算出できる。溶媒融点付近において、溶質に対する溶媒の原子半径比がおよそ1より小さい範囲で、不純物拡散係数は、溶媒の自己拡散係数に、原子半径比、原子量比の $n$ 乗（Sn液体の場合0.119）を乗じた値として予測できる。原子半径比がこれより大きい範囲では、溶媒の自己拡散係数と同等として予測できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた不純物拡散係数の予測手法を、今後、他の実用合金に適用することにより、凝固・結晶成長のシミュレーションの精度向上が期待できる。これにより、合金開発、プロセス開発を大幅に改善し、金属製品を高機能化・高性能化できる。本研究の実験データを適用すれば、MDシミュレーションの精度も向上する。これらの成果により、粘性係数など他の輸送係数の研究も、本研究成果を利用して発展させることができる。液体の構造とダイナミクス理論構築への新展開へも貢献できる。

研究成果の概要（英文）：Diffusion experiments were performed by the shear cell method and stable density layering with suppressing convection for the purpose of establishing a precise prediction formula for diffusion coefficient in liquid metal. The main findings are as follows. The temperature dependence of the atomic radius can be obtained from the Protopapas equation, molar volume, and scattering diffraction experiments. The atomic radius ratio of the solvent to the solute can be used to calculate the impurity diffusion coefficient. In the range of the atomic radius ratio of the solvent to the solute less than about 1 near the melting point of the solvent, the impurity diffusion coefficient can be estimated by multiplying the self-diffusion coefficient of the solvent by the atomic radius ratio and the atomic weight ratio to the  $n$ -th power ( $n=0.119$  for Sn liquid). In the range of the atomic radius ratio larger than this, it can be predicted to be equivalent to the self-diffusion coefficient of the solvent.

研究分野：金属の高温融体物性，溶融・凝固，塑性変形

キーワード：拡散係数 液体金属 自己拡散 不純物拡散 固有拡散 相互拡散 原子半径比 熱力学因子

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

液体金属における高精度の拡散係数データや、拡散挙動の理解は、合金設計、プロセス開発、不規則構造系の科学における課題解決の重要な鍵となる。しかしながら、十分な量の信頼できる高温融体の拡散係数データが得られておらず、拡散現象のメカニズムも未解決の課題を多く残している。各種計算には、固体や純金属液体の拡散係数を流用していることが多く、シミュレーション高度化の障害となっている。

これに対して、近年申請者のグループは、図1に示すような拡散係数測定方法としてシアースセル法と試料の安定密度配置(重力方向に密度が増加するような試料は位置)を組み合わせた方法を確立した。従来困難とされてきた条件でも対流抑制を可能にし、測定値の信頼性を示した。本方法により、拡散挙動の理解が急速に深まるものと期待できる。

本研究課題において、「未知の液体金属の拡散係数を、既知の物性値から予測できないだろうか」が核心をなす「問い」である。近年研究代表者らは、液体Sn中の不純物拡散係数 $D_i$ [1]、および自己拡散係数 $D_{Sn}$ を上記の方法で高精度測定した結果[2]、 $D_i$ が、 $D_{Sn}$ に熱力学因子 $\phi$ (式1)と原子半径比(Snの原子半径 $r_{Sn}$ /不純物元素の原子半径 $r_i$ )を乗じた値(式2)で近似できることを示した[1]。自己拡散係数の場合、 $\phi=1$ 、 $r_{Sn}/r_i=1$ とした。

ここで、 $\gamma_i$ 、 $N_i$ 、 $k_B$ 、および $T$ はそれぞれ、溶質成分 $i$ の活量係数、モル分率、ボルツマン定数、および温度とし、 $M_S$ は、溶媒 $s$ のみ依存する係数と定義した(式3)。この結果から、同時に易動度 $M$ が $\phi r_s/r_i$ に比例するとの結果を実験的に見出した。

$$\phi = 1 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_i} \right) \quad (\text{式1})、 \quad D = \left( \phi \frac{r_{Sn}}{r_i} \right) D_{Sn} \quad (\text{式2})、 \quad D = M k_B T \phi = M_S k_B T \cdot \left( \phi \frac{r_s}{r_i} \right) \quad (\text{式3})$$

(式3)は、既に固体の拡散で広く知られているが、液体で正確に確認された報告例はない。また、 $D_i$ と $r_s/r_i$ の関係を整理した例があるが[3]、易動度 $M$ が $r_s/r_i$ に比例することを示したのは、研究代表者のグループの新規な点である。実際は、多くの物性値が関係し、さらに原子半径に液体ではなく固体のGoldschmidt半径を用いていることから、まだ、厳密なモデルとは言えない。しかしながら、このような近似に確証が得られれば、将来拡散係数を、実測することなく、既存のデータベースや熱力学計算から予測することが可能になる。本課題では、以下の検証を試みる。

・ Sn以外の溶媒でも(式2)の関係は成立するか：文献[1]の実験では、主に $\phi r_{Sn}/r_i$ が1に近い溶媒と不純物元素の組み合わせであるが、本課題では、親和性が低く $\phi r_{Sn}/r_i$ が1から離れた系について検討を行う。

- ・  $M_S$ と溶媒における他の既知の特性(粘性、活性化エネルギー等)との関係で記述可能か
- ・ 他の温度(573K以外)でも成立するか
- ・  $\phi$ の温度依存性を記述することにより、 $D_i$ の温度依存性を記述できるか
- ・  $\phi$ とトレーサー拡散係数 $D^*$ から、固有拡散係数 $D$ と相互拡散係数 $\bar{D}$ を求められるか。

### 2. 研究の目的

液体金属の拡散を支配する因子の影響を定量的に明らかにし、定式化することを目的とする。本申請課題は、以下の学術的独自性と創造性を有する。

・ 研究代表者は、シアースセルと安定密度配置による高精度拡散係数測定法を有している点。そのため、対流等の擾乱を含んでいると考えられる数多くのデータに基づく既往の研究では詳細に検討できなかった、易動度、熱力学的因子、原子半径比および温度の影響を詳細に明らかにできる。

・ 溶媒と溶質間における元素の原子半径比と熱力学的因子により拡散係数(不純物拡散、トレーサー拡散)を整理する点。申請者らの先行研究では、既にその傾向を見出している。

・ 相互作用(熱力学的因子)による影響を、1)トレーサー拡散と固有拡散の関係、2)固有拡散と相互拡散の関係、温度依存性に適用し、拡散挙動の統一的な理解をする点。

・ 熱力学的因子および原子半径比の影響が明らかとし、未知の組み合わせにおいても不純物、固有および相互拡散係数の予測を可能とする点。

### 3. 研究の方法

図1に示すように、(a)2種類の試料を分離したキャピラリーに挿入した。下側に密度の高い試料を設置し、安定密度配置とした。試料を加熱し、所定の拡散温度で保持後、(b)回転機構によりキャピラリーを接合し拡散対を形成した。(c)所定の拡散時間経過後に拡散対を20個の微小な試料に分断し、(d)冷却、凝固させた。各試料中の組成をICP-OESにて、同位体濃度をICP-MSにて測定し、濃度分布を得て、理論式をフィッティングして拡散係数 $D$ を求めた。

#### (1) 不純物拡散係数への熱力学的因子、原子半径比、原子量比の影響

シアースセル法を用い、溶質を含む二元合金の薄い層から、溶媒となる純金属への拡散を行なった。溶媒として、比較的融点が低く、既知の液体物性データが多いSnを主に用い、それぞれ573K、973Kで実験を行った。溶質には、 $\phi r_s/r_i$ と $D_i$ との関係を示すため、それぞれ数種類の溶質元素を

選択した。この時、合金試料側に、溶媒元素の安定同位体を天然存在比よりも濃化させ、トレーサー拡散係数 $D^*$ も測定した。

## (2) 相互拡散係数と固有拡散係数

組成の異なる二種のSn-Pb合金にて拡散対を形成するとともに、拡散対中央部に設置した同位体からの拡散の実験により、固有拡散係数 $D$ を測定した。これまで固体で明らかにされているような(式4)や(式5)(Darkenの式、添え字 $i$ は合金成分、 $s$ は溶媒元素)を適用し、上記(1)で得られた $D^*$ と $\phi$ との関係を用いて固有拡散係数 $D$ および相互拡散係数 $\bar{D}$ を算出した。

$$D_S = D_S^* \phi_{is} \quad (\text{式4}), \quad \bar{D} = (N_i D_S^* + (1 - N_i) D_i^*) \quad (N_i: \text{成分}i\text{のモル分率}) \quad (\text{式5})$$

## (3) 測定技術改善, MDシミュレーションの導入

シアーセルによる実験対象材料を、グラファイトとの反応性があるAl合金に拡大するため、反応を低減させる方法、反応した場合の拡散係数測定方法を検討した。

シアーセル以外にも、ロングキャピラリー法と蛍光X線による液体Sn中のBiの拡散係数を測定した。

分子動力学(MD)計算を導入し、(1)および(2)の議論をするため、まず、Sn、Pbでの原子の運動をシミュレーションし、Sn特有の局所構造が拡散挙動に与える影響を検討した。

## 4. 研究成果

液体金属の拡散を支配する因子の影響を定量的に明らかにし、拡散係数予測式を構築することを目的とし、以下の意義・重要性の項目について、主にシアーセルと試料の安定密度による実験を行い、以下の成果を得た。

### (1) 不純物拡散係数への熱力学的因子、原子半径比、原子質量の影響

#### 原子半径比の温度依存性

シアーセル法と安定密度配置を用いて、Sn合金(SnSb, SnIn, SnBi)とSnからなる拡散対とし、各合金に不純物元素を5at.%添加した拡散温度及び拡散時間を773K、16200s(Bi及びSb添加)、973K、10800s(In及びSb添加)として拡散実験を行った。

773Kおよび973Kで液体Sn中のSb、Bi、およびInの不純物拡散係数の測定結果を解析した。実験結果から、溶質と溶媒の原子半径比の温度依存性を考慮して、剛体球モデルに基づく予測式を確立し、以下を明らかにした。熱力学的係数と二体分布関数の両方を使用する予測式により、不純物拡散係数と自己拡散係数の比率の温度依存性を表した。573Kから973Kの実験データと信頼できる参考文献値とを比較すると、前者の予測式の精度は±9%であり、後者の1つは最大で±12%となった。原子半径の温度依存性を、Protopapasの式、モル体積、および散乱回折実験から取得することにより、上記と同じ式の原子半径比を使用して、不純物拡散係数を予測式と同等の精度で算出可能にした。

#### 原子量比の影響補正、後退散乱効果

液体Sn中のCu、Al、およびAuの不純物拡散実験を拡散温度573K、拡散時間28800sで行い、その他の元素の不純物拡散係数 $D_{is}$ およびSnの自己拡散係数 $D_s$ の文献値も含めて整理し、下記の知見を得た。

おおむね $(M_s/M_i)_{is} \leq 1$ の場合には、 $(M_s/M_i)_{is}$ の増加とともに $D_{is}$ が増加した。(式2)右辺に原子量比 $(M_s/M_i)^{0.119}$ の係数をかけて補正することにより、不純物拡散係数を高精度に予測可能となった。一方、 $(M_s/M_i)_{is} > 1$ の場合上記とは異なる傾向で、 $D_{is}$ は $D_s$ と同等とみなせる値となった。これを後退散乱効果と解釈すれば、この範囲において $D_s$ を予測値として用いることができる。

### (2) 固有拡散と相互拡散の関係:

$\text{Sn}_x\text{Pb}_y$  ( $x+y=100$ )として、中間組成が $x=25$ (Pb-rich)および $x=75$ (Sn-rich)の二種類の相互拡散実験を拡散温度773K、拡散時間9000sで行った。同時に、中間セルに同位体 $^{124}\text{Sn}$ 及び $^{207}\text{Pb}$ を濃化させた試料を用い、固有拡散実験も行った。Sauer-Freise法を用いて相互拡散係数の濃度依存性を解析した。固有及び自己拡散係数とDarkenの式から求めた相互拡散係数、熱力学的因子から求めた相互拡散係数と、測定値の差異について検討した。相互拡散係数にはおおむね複合則に近い傾向が見られた。

### (3) 測定技術改善, MDシミュレーションの導入

液体Al中のSnの不純物拡散係数をシアーセル法により測定した。Snの初期濃度が低い試料ほど、固着による試料損失が少なく、最も試料損失が少ない0.4at%の実験では、拡散係数は $5.42 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ となった。

ロングキャピラリー法と蛍光X線分析により液体SnのBiの拡散係数測定を行った結果、時系列解析が有効であること、X線管先端への金属薄膜の設置によるバックグラウンドの低減が可能であることを示した。

MEAM ポテンシャルの導入により液体 Sn 特有に見られるショルダーを再現した。本方法を用いた局所構造の時系列解析により、Sn の原子 が拡散する際に、ショルダー部に対応する原子により進行を阻害されると考察した。

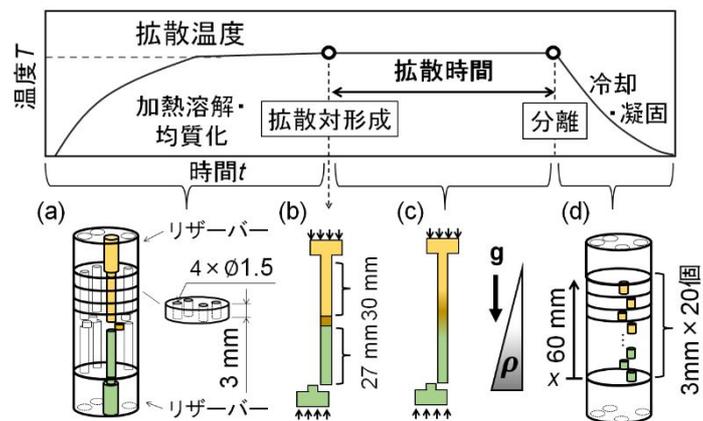


図1 シアーセル法と安定密度配置による拡散実験方法

#### 参考文献

- [1] N.Yamada, et al., IJMSA,35(2018), 350402.
- [2] Shiinoki et al., Metal. Mater. Trans. B, 49(2018)3357.
- [3] J.Cahoon et al., J.Phase Equil. Diff., 27(2006)325.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shiinoki Masato, Nishimura Yuki, Noboribayashi Kanemaru, Suzuki Shinsuke	4. 巻 52
2. 論文標題 Suppressing Natural Convection for Self-diffusion Measurement in Liquid Pb Using Shear Cell Technique by Stable Density Layering of Isotopic Concentration	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Metallurgical and Materials Transactions B	6. 最初と最後の頁 3846 ~ 3859
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11663-021-02300-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shiinoki Masato, Yamada Noriyuki, Tanaka Anna, Suzuki Shinsuke	4. 巻 53
2. 論文標題 Prediction of Temperature Dependence of Impurity Diffusion Coefficients in Liquid Metal Based on a Hard-Sphere Model from Measurements Using Shear Cell Technique and Stable Density Layering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Metallurgical and Materials Transactions B	6. 最初と最後の頁 29 ~ 40
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11663-021-02319-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Reina YAMATAKE, Masato SHIINOKI, Yoshihiro KOBAYASHI, Tadahiko MASAKI, Shinsuke SUZUKI	4. 巻 38
2. 論文標題 Spectral Processing and Intensity Ratio Measurement Using X-ray Fluorescence Analysis in Liquid Alloys	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Microgravity Science and Application	6. 最初と最後の頁 380303- 1-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.15011/jasma.38.380303	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yoshihiro KOBAYASHI, Masato SHIINOKI, Reina YAMATAKE, Tadahiko MASAKI, Shinsuke SUZUKI	4. 巻 38
2. 論文標題 Required Diffusion Time for in-situ Measurement of Diffusion Coefficients in Liquid Alloys by X-ray Fluorescence Analysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Microgravity Science and Application	6. 最初と最後の頁 380302- 1-20
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.15011/jasma.38.380302	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 小林由央, 椎木政人, 加藤誠也, 正木匡彦, 鈴木進補,
2. 発表標題 蛍光X線分析を用いた液体Sn中におけるBiの不純物拡散係数測定
3. 学会等名 日本マイクログラビティ応用学会 第33回学術講演会 (JASMAC-33)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 登林兼丸, 椎木政人, 山中亜里紗, 鈴木進補
2. 発表標題 液体Sn中におけるAlおよびAuの不純物拡散係数測定
3. 学会等名 日本マイクログラビティ応用学会 第33回学術講演会 (JASMAC-33)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山中亜里紗, 登林兼丸, 椎木政人, 鈴木進補
2. 発表標題 液体Al中におけるSnの不純物拡散係数測定
3. 学会等名 日本マイクログラビティ応用学会 第33回学術講演会 (JASMAC-33)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 椎木政人, 平田秋彦, 鈴木進補
2. 発表標題 分子動力学計算を用いた液体Snの拡散挙動解析
3. 学会等名 日本マイクログラビティ応用学会 第33回学術講演会 (JASMAC-33)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kobayashi Y., Shiinoki M., Yamatake R., Masaki T., Suzuki S.
2. 発表標題 Required diffusion time for in-situ measurements of diffusion coefficients in liquid alloys with the long capillary techniques and X-ray fluorescence analysis
3. 学会等名 17th international conference on diffusion in solids and liquids: DSL2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shiinoki M., Nishimura Y., Noboribayashi K., Suzuki S.
2. 発表標題 Measurement of Self-Diffusion Coefficient in Liquid Pb Using Shear Cell Technique with Stable Density Layering of Isotopes
3. 学会等名 17th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids: DSL2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林由央, 椎木政人, 山竹玲奈, 正木匡彦, 鈴木進補
2. 発表標題 ロングキャピラリー法と蛍光X線分析を用いた液体合金における拡散係数のその場測定
3. 学会等名 2020年度 第7回ZAIKEN Festa (早稲田大学, 各務記念材料技術研究所)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山竹玲奈, 椎木政人, 小林由央, 鈴木進補, 正木匡彦
2. 発表標題 液体金属の蛍光X線分析におけるスペクトル解析
3. 学会等名 第56回X線分析討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西村友希, 椎木政人, 鈴木進補
2. 発表標題 液体Sn-Pb合金の相互および固有拡散係数同時測定時における濃度分布解析
3. 学会等名 日本マイクログラビティ応用学会第32回学術講演会(JASMAC32)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 登林兼丸, 椎木政人, 西村友希, 鈴木進補
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本マイクログラビティ応用学会第32回学術講演会(JASMAC32)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 椎木政人, 西村友希, 登林兼丸, 鈴木進補
2. 発表標題 シアーセル法を用いた液体Pbの自己拡散係数測定における安定密度配置の検証
3. 学会等名 日本マイクログラビティ応用学会第32回学術講演会(JASMAC32)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林由央, 椎木政人, 山竹玲奈, 鈴木進補, 正木匡彦
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本マイクログラビティ応用学会学術講演会第32回学術講演会(JASMAC32)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuki Nishimura, Shiinoki Masato, Shinsuke Suzuki
2. 発表標題 Concentration Dependence of Interdiffusion in Sn-Pb Alloys
3. 学会等名 16th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids- DSL2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masato Shiinoki, Noriyuki Yamada, Anna Tanaka, Shinsuke Suzuki
2. 発表標題 Precise Measurements of Impurity Diffusion Coefficients in Liquid Sn with varying Temperatures and Impurity Elements
3. 学会等名 16th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 登林兼丸, 西村友希, 椎木政人, 鈴木進補
2. 発表標題 液体Sn中におけるCuの不純物拡散係数測定
3. 学会等名 日本金属学会 第166回講演大会 (感染症により開催中止. 概要書発行により発表扱い)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 椎木政人, 山田紀幸, 田中杏奈, 鈴木進補
2. 発表標題 シアーセル法と安定密度配置を用いて測定した液体Sn中の不純物拡散係数の温度依存性
3. 学会等名 日本マイクログラビティ応用学会 第31回学術講演会 (JASMAC-31)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西村友希, 椎木政人, 福田英士, 鈴木進補
2. 発表標題 液体金属中の固有拡散係数に及ぼす熱力学因子の影響
3. 学会等名 日本マイクログラビティ応用学会 第31回学術講演会 (JASMAC-31)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 椎木政人, 山田紀幸, 田中杏奈, 鈴木進補
2. 発表標題 液体Sn中における自己拡散係数に対する不純物拡散係数の比の温度依存性
3. 学会等名 早稲田大学 第6回 ZAIKEN フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西村友希, 椎木政人, 福田英士, 鈴木進補
2. 発表標題 液体金属における相互拡散係数との同時測定による固有拡散係数測定値の妥当性検証
3. 学会等名 早稲田大学 第6回 ZAIKEN フェスタ
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------