

静電浮遊法による高温金属液体の構造解析

正木 匡彦, 石川 毅彦, 依田 真一

Liquid Structure Analysis of High Temperature Molten Metals with the Use of Electrostatic Levitator

By

Tadahiko MASAKI, Takehiko ISHIKAWA, Shinichi YODA

Abstract: The structure of undercooling liquid state is one of the important subjects of materials science. The levitation techniques are powerful tools for the investigation of undercooled liquids. In this research, we developed the electrostatic levitation furnace for the liquid structure analysis due to the neutron and x-ray diffraction methods. The apparatus was tested by using a synchrotron radiation facility, a laboratory X-ray source and a reactor. The structures of several kinds of materials were investigated and the liquid structures can be measured with high precision.

Keywords: Electrostatic levitator, liquid structure, X-ray diffraction, neutron diffraction

概 要

X線・中性子散乱法と静電浮遊炉を組み合わせることにより、超高温や過冷却液体の構造を精密に測定することが可能である。本研究は、シリコンやジルコニウムなど高温金属液体の液体構造を測定するために、構造解析用の静電浮遊炉を新たに開発し、高輝度放射光および中性子線を用いた散乱実験を試みた。実験の結果、これらの液体の静的構造因子（過冷却液体状態を含む）を高精度に測定することができた。

1. 緒 言

過冷却液体状態では、平衡状態の液体には見られないような大規模の濃度揺らぎや二十面体構造のようなクラスター構造が存在しうることが分子動力学計算などにより示唆されている[1]。また、過冷却液体の物性の把握は、ガラスやアモルファス材料など新たな材料の創生において不可欠であり、詳細な研究が待たれている領域である。近年、無容器実験法をもちいた過冷却液体状態の研究が盛んに進められており、静電場法、電磁誘導法やガスジェット法などの手法を用いた過冷却液体の物性・構造研究や凝固過程の研究が進められている[2-6]。その中でも、静電場を用いた液滴浮遊法は、金属・非金属を問わずに浮遊できる点だけでなく、サンプルサイズ（直径1~2 mm）や雰囲気（高真空もしくは高圧）などの実験条件が高温液体の物性計測や構造解析に極めて適した方法である[7]。この静電浮遊法とX線散乱法や中性子散乱法を用いた構造解析を組み合わせることにより、従来測定が極めて困難であった高融点金属液体や過冷却液体状態の構造解析を可能にするだけでなく、吸収や多重散乱の補正を容易にし、測定の精度を著しく向上させることが可能である。

高精度の液体構造の実験値から液体状態の微視的な特徴を知ることができる。特に、過冷却液体に存在すると期待される多面体クラスターや揺らぎ構造は、散乱実験から直接的に得られる静的構造因子や動径分布関数を調べることにより確認することができると考えられる。また、精密に測定された液体構造から、原子間ポテンシャルを決めることが可能である。実験的に決めた原子間ポテンシャルからは、拡散係数や粘性係数などの巨視的な輸送物性だけでなく、液体内の構造の緩和過程の研究や実験では実現不可能な急冷過程をへたガラス状態の可能性などを探索することが可能となる。

JAXAではこれまで、宇宙空間の微小重力環境における浮遊試料の位置制御法として静電浮遊法を開発してきた[8]。良く知られているように、微小重力環境において浮遊させた液滴を用いることにより、極めて高精度の液体物性を測定することが可能である。本研究は、その宇宙実験技術を地上の研究へスピノフしたものであるが、宇宙環境利用と独立したのではなく、宇宙実験による高精度融液体物性データを微視的な立場から理解し補完することを目的としている。

著者らは、過冷却液体状態とくに金属や半導体の過冷却状態の微視的構造を詳細に調べることを目的として、過冷却液体状態を安定して保持できる静電浮遊法とX線散乱または中性子散乱法を組み合わせることにより高精度の液体構造解析装置を製作した。装置の試験を兼ねて、室温の焼結アルミナ球、液体ジルコニウムや液体シリコンなど過冷却液体状態を取りやすい物質の液体構造解析を試み、静的構造因子の取得に成功した。以下に装置および実験の概要を紹介する。

2. 中性子およびX線散乱用の静電浮遊装置

2.1 静電浮遊法の概要

静電場を用いる場合、試料を帯電させることにより金属・非金属を問わず浮遊させることが可能である。本研究では図1に示すように上下に配置した電極の上側に $-10 \sim -30$ kVの電圧を印加し、また正電荷を帯電させた試料を電極間に挿入し、重力と拮抗した上向きの力を発生させた。このような電極と試料の配置では、パッシブな安定点が存在しないことから、試料を電極の中間に保持するためには試料位置の計測と電極間電圧の制御を高速に行う必要がある。本装置は、He-Neレーザー、ポジションディテクタ、高速直流アンプをコンピュータ制御し、約720 Hzの制御サイクルにより安定した浮遊状態を実現した。電極間に高電圧をかけることから、電極と試料は 10^{-4} Pa程度の真空を維持できる高真空チャンバー内に配置した。高真空雰囲気は、熔融させた試料の酸化を防ぐとともに、試料の帯電状態の維持に寄与している。真空中に浮遊させた試料の加熱には、炭酸ガスレーザーを使用した。レーザー光を真空チャンバーの上部に設置したZnSe窓および上側の電極中央の穴を通して試料に照射し、また、試料温度については単色の放射温度計を使用して測定した。真空チャンバーの側面には、X線もしくは中性子線の入射用および散乱強度を検出するための窓を配置した。真空チャンバーは、中性子散乱用とX線散乱用について、ディフラクシオメータの形状や線源の特性を考慮して、それぞれ1台ずつ製作した。検出可能な角度範囲であるが、X線散乱の場合は $2\theta = -10 \sim +80^\circ$ 、中性子散乱の場合は $2\theta = -10 \sim +160^\circ$ である。

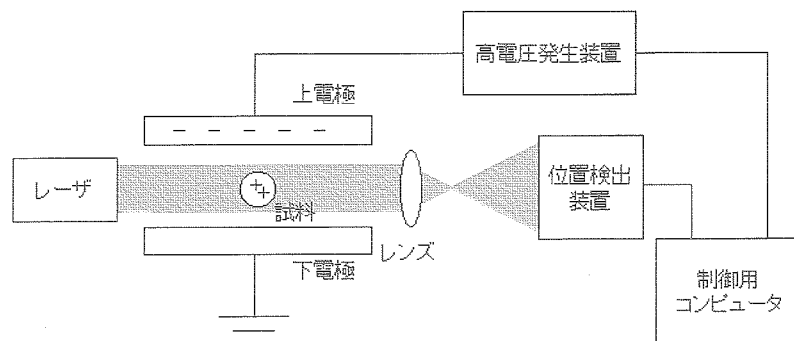


Fig. 1 Schematic figure of position control system of electrostatic levitator.

2.2 中性子散乱実験のための静電浮遊装置

静電浮遊法において、試料電荷の急激な変化は、浮遊制御の不安定化の原因となる。中性子は中性電荷の粒子であり、散乱実験に使用する際に試料との電荷のやり取りがないことから、静電浮遊法に対する適合性が良いと考えられる。

中性子散乱による液体構造測定法に対して静電浮遊炉を適用するために、日本原子力研究所（現日本原子力研究開発機構）との共同研究を行い、東海研究所3号炉の高精度粉末中性子線回折装置（HRPD）を用いた実験を行った[9]。電極を含む真空チャンバーを中性子散乱用のスペクトロメータの幾何構造にあわせて新たに設計・製作した。HRPDは比較的大型の装置であり、試料部周辺の空間が大きく取れることから、静電浮遊炉の真空チャンバーおよび位置検出などの光学系を余裕をもって設置することができる。中性子散乱法の場合、中性子線が照射された物質が放射化されることから、液滴位置検出用の光学系や放射温度計などは、中性子線の光軸から離れた位置に配置し、複数のミラーを持てることで、試料位置の計測と制御を行った。モノクロメータにより単色化された波長 1.823\AA の入射中性子線を使用し、試料により散乱された

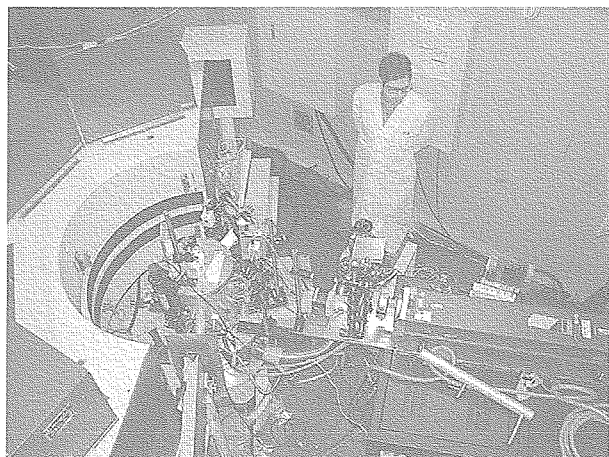


Fig. 2 Photograph of electrostatic levitator for neutron diffraction measurement.

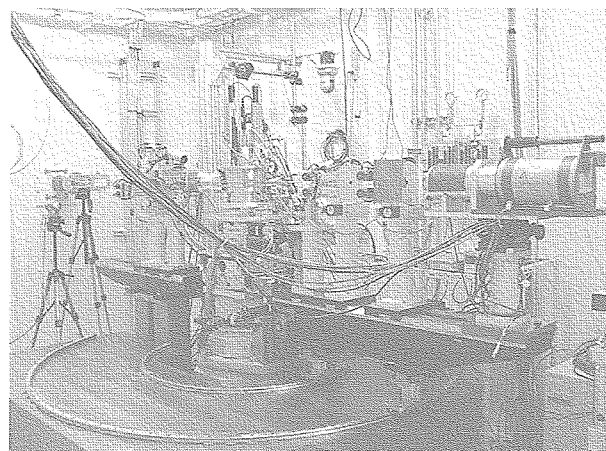


Fig. 3 Photograph of electrostatic furnace for the x-ray diffraction experiment at the SPring-8.

中性子を64個の検出器により同時に検出した。試料の加熱には100 WのCO₂レーザーを使用し、放射温度計を用いてより試料温度を測定した。中性子散乱実験では一般に数ccの容積の試料が用いられるが静電浮遊法では直径2 mm程度の小さな試料しか浮遊させることができない。そのためこの実験では製作した静電浮遊炉の検証のため、散乱強度が明瞭に測定できる焼結アルミナ球と、浮遊溶融が容易なジルコニウムを実験試料として選択した。実験装置の写真を図2に示す。

2.3 X線散乱実験のための静電浮遊装置

X線散乱実験用の真空チャンバーは、実験室のX線回折装置(Rigaku SWXD)のゴニオメータおよびSPring-8のBL04B2ビームラインに設置されたランダム系ステーションの二軸回折計の両者に設置できるように製作しており、放射光を用いた高精度計測と実験室レベルの試行的実験の両者を効率よく行える設計とした。図3に放射光実験の際の装置の写真を示す。実験では、過冷却液体状態を取りやすいジルコニウムおよびシリコンを対象とし、X線散乱による構造解析を行った。液体のX線構造解析には、一般に試料水平型のゴニオメータを用いて反射法を用いて測定されるが、この実験では、球状の試料からの散乱強度を正確に計測するため、透過法を選択した。透過法の場合、試料によるX線の吸収によって散乱強度が大きく変化することから、試料のX線吸収係数を考慮してジルコニウムには放射光を、シリコンにはMoK α 線を用いることとした。

ジルコニウムの構造解析の場合、113 keVの高エネルギーの単色X線を使用し、二軸回折計、スリット光学系および半導体検出器を用いて透過法による散乱X線の強度の角度分布を測定した。この二軸回折計は、水平方向に検出器を移動するタイプである。今回用いた静電浮遊法は、上下の電極間に試料を保持するため、この二軸回折計を用いることにより真空チャンバーの窓をのぞいて入射・散乱X線の両者をささぎるもの無い理想的な条件の散乱実験が可能である。

シリコンの場合、MoK α に対する吸収係数がそれほど大きくないため、実験室の18 kWのMoK α X線源を用いて透過法による散乱実験を行った。散乱X線強度の検出にはグラファイトのカウンターモノクロメータと比例計数管を使用し、それ以外は、放射光の実験と同様に二軸回折計、スリット光学系を使用した。

3. 実 験

3.1 実験試料の作製

本装置を用いて試料を浮遊させる場合、位置検出の精度や印加可能な最大電圧などから、試料をもっとも安定浮遊保持できる大きさは直径2 mm程度である。本実験では、ジルコニウム、シリコンともに、直径2 mmの球状試料を使用した。試料表面に付着した酸化物などは過冷却液体状態において凝固のきっかけとなるため、表面の清浄性を極力維持できるようにして試料を作成した。直径2 mm程度になるようにあらかじめ秤量した試料を、高純度アルゴンを充填したグローブボックス内の窒化ホウ素基板上に置き、続いて、高出力の半導体レーザー(200 W)を用いて短時間で溶融・凝固させ球状の試料を作成した。シリコンについては99.999%、ジルコニウムについては99.5%の純度の試料を使用した。作成した試料はほぼ完全な球状であり、またジルコニウム・シリコン表面ともに金属光沢を有していた。試料はアルゴン雰囲気中で試

料瓶に密閉し、さらにアルゴン雰囲気を維持したまま静電浮遊装置のチャンバーに導入した。

3.2 浮遊試料の中性子およびX線散乱計測

静電浮遊法を用いて試料を浮遊溶融させる場合、試料の帯電量を維持することが極めて重要である。しかしながら、室温において浮遊させた試料を加熱した場合、試料表面からの蒸発や残留ガスとの反応により帯電量が減少し、試料の一制御が不安定になる。ジルコニウムおよびシリコンの場合、比較的高融点であることから、浮遊前にあらかじめ試料を加熱し、熱電子放出によって帯電量を増加させながら浮遊させることが可能である。本実験においても、浮遊させる前に試料を1400 K程度に加熱し、安定した浮遊溶融状態を実現した。

試料の加熱・冷却については、炭酸ガスレーザーの出力を制御することにより行った。特に、試料を過冷却液体状態にする際には、試料を融点よりも100 K程度高温に加熱して資料を十分に溶融させ、続いて炭酸ガスレーザーの出力を徐々に下げながら融点以下に冷却した。なお、放射温度計の指示値を常にモニターし、凝固に伴う急激な温度変化やリカレンセンスなどの無いことを確かめることで、過冷却液体状態であることを確認した。

試料の浮遊溶融状態を確認した後に、中性子およびX線源のビームストップを開放し、散乱強度の角度依存性を測定した。中性子散乱については、室温の焼結アルミナ球および融点近傍のジルコニウムの構造を測定し、X線散乱については、試料温度2125 K（融点近傍）、2035 Kおよび1945 Kのジルコニウムおよび試料温度1683 K（融点近傍）のシリコンの液体構造を測定した。

4. 結果と考察

4.1 浮遊アルミナおよび溶融ジルコニウムの中性子散乱実験

室温におけるアルミナの中性子散乱強度の角度依存性を図4示す。固体からのブラッグ散乱は極めて明瞭なピークを示すため、本実験で用いたような小さな試料を用いても明瞭な散乱パターンを得ることができた。融点近傍の液体ジルコニウムについても同様の測定を行った。静電浮遊法により浮遊させたジルコニウム液体の帯電量は、中性子の照射の有無に対して普遍であり、11時間もの長時間の安定した浮遊状態を維持することができた。液体の散乱強度が固体と比較して数百分の一程度と弱いことや試料が小さいことから、実験時間内に十分な統計精度の散乱パターンを得ることができなかったが、液体からの散乱と考えられるブロードな散乱強度を得ることができた。

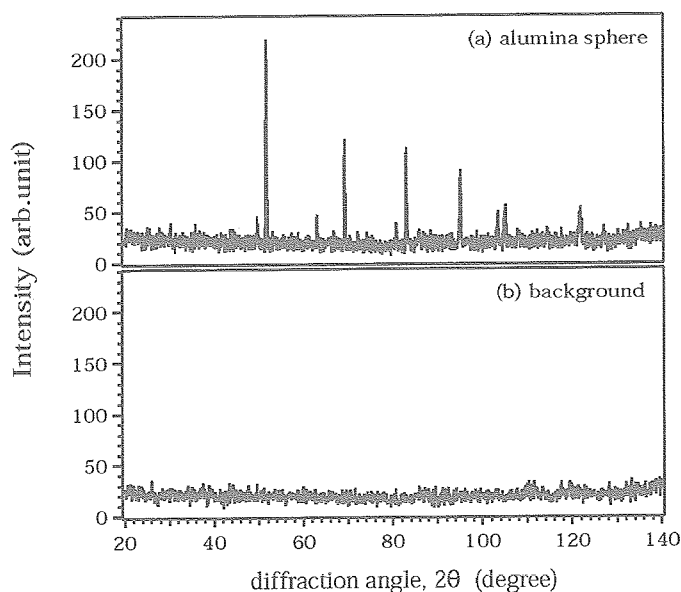


Fig. 4 Diffraction pattern of sintered alumina at room temperature. (a) alumina sphere, (b) diffraction of empty chamber.

4.2 ジルコニウムおよびシリコン液体の X 線散乱実験

透過力の大きな高エネルギー放射光を用いて測定した各温度における液体ジルコニウムの X 線散乱強度の角度依存性および真空チャンバーのみからの散乱（バックグラウンド）を図5に示す。高真空のチャンバーを用いることにより、バックグラウンドの強度をほぼゼロにすることができた。なお、無容器の浮遊状態であることから、試料のみからの散乱を計測できるため、その後のデータ解析を容易かつ高精度に行うことが可能である。また、実験室の X 線源を用いて測定したシリコンの X 線散乱強度の角度依存性を図6に示す。

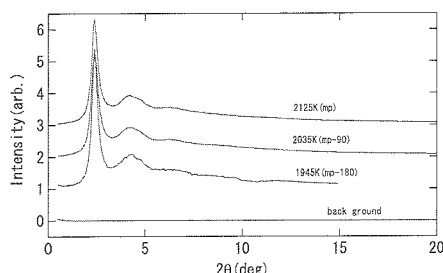


Fig 5 X-ray diffraction patterns of levitated liquid zirconium and empty chamber.

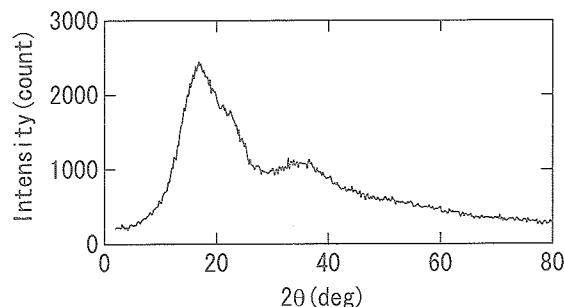


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of levitated liquid silicon at melting point.

4.4 吸収と多重散乱の補正

散乱 X 線強度を規格化し、静的構造因子 $S(Q)$ や動径分布関数 $g(r)$ を求める際に、一般的に吸収補正、偏光補正や多重散乱補正などをする必要がある。

$$I^{obs}(Q) = PA [I^{coh}(Q) + I^{inc}(Q) + I^{mul}(Q)]$$

ここで、 I^{obs} は実験で得られた散乱強度、 I^{coh} は弾性散乱強度、 I^{inc} は非弾性散乱強度、 I^{mul} は試料内で 2 回以上散乱した多重散乱の強度である。 Q は波数であり、散乱角 2θ とは以下の関係がある。

$$Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

特に、吸収補正と多重散乱補正については、試料形状や吸収係数に大きく依存するため、これまで実験後のデータ解析を困難にしてきた。浮遊液滴を用いた場合、ほぼ真球状の試料形状であるために、これらの補正を比較的容易に、かつ、高精度に行うことが可能である。一般に単結晶の構造解析において球状の試料が用いられることから、X 線に完浴させた球状試料の吸収補正に関しては以下の式を用いて計算された数値がデータベース化されて公表されている[10]。

$$A = \frac{1}{V} \int_V \exp(-\mu l) dv$$

ここで l は微小体積 dv で散乱された X 線に関する試料中の光路長であり、 μ は試料の吸収係数である。

しかしながら、本研究で測定したジルコニウムの場合、入射 X 線の幅 (0.7 mm) が試料の直径 (2 mm) よりも小さいため、データベースの値をそのまま用いることができない。また実験室の X 線源を用いたシリコンの場合も吸収がデータベースの範囲を超えるため、公表されているデータと同様の方法を用いて吸収が大きな場合の吸収係数を新たに計算した。得られた吸収補正の角度依存性を図7に示す。

多重散乱については、液体の構造測定に用いられる試料水平式のゴニオメータを使用した反射法による測定の場合について、計算が行われた例はあるが[11]、球状の非晶質試料に関して詳細に計算されたことが無いため、試行的な計算を行い、その大きさを評価した。1 回の散乱で検出器に到達する散乱 X 線と、2 回の散乱で到達する散乱 X 線の強度をそれぞれ数値的に計算し、その比を観測値に対する多重散乱の割合として評価した。なお、今回の計算では多重散乱において最も寄与の大きな 2 回の散乱のみを評価した。また数値計算の際に、液体の構造因子 $S(Q)$ が必要となるが、今回は計算を簡単に

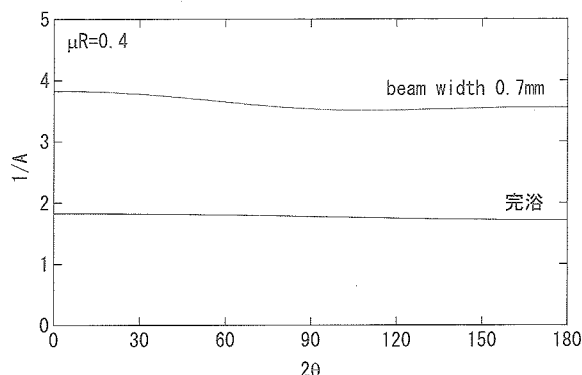


Fig. 7 Correction factor of absorption for X-ray diffraction measurements of liquid zirconium

するため、剛体球液体の構造因子の解析解を使用し、吸収係数および原子散乱因子については放射光を用いたときのジルコニウムの値を使用した。計算の結果、多重散乱は0.2%程度であることが明らかになった。

これらの補正因子を考慮して、X線散乱実験で得られたジルコニウムおよびシリコンの散乱強度からそれぞれの液体の $S(Q)$ を求めた。得られた $S(Q)$ を以下に示す。

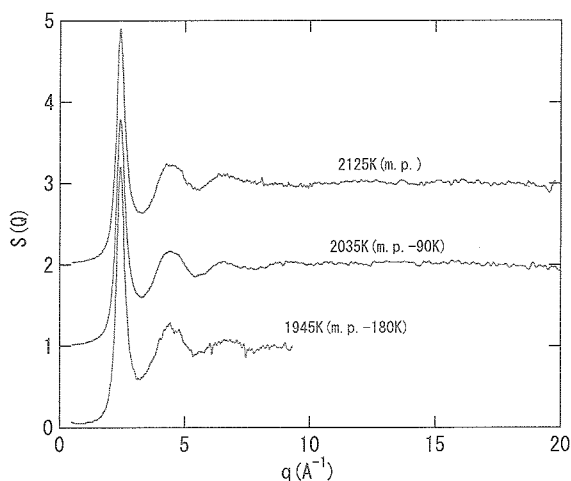


Fig. 8 Static structure factors of liquid zirconium

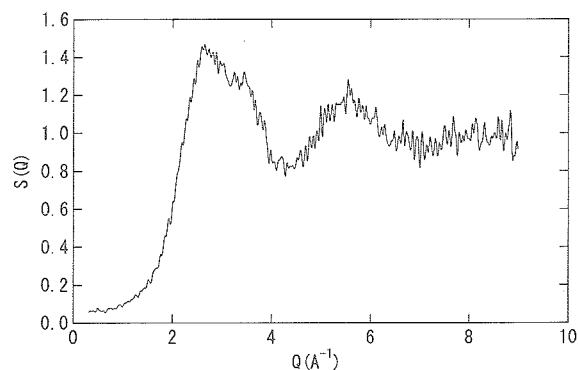


Fig. 9 Static structure factor of liquid silicon at melting point.

4.5 液体構造に基づく有効原子間ポテンシャルの導出

液体論における逆問題の方法を用いることで、静的構造因子から原子間の二体ポテンシャルを求めることができる[12]. Modified Hypernetted Chain (MHNC) 近似から、原子間の有効二体ポテンシャル $u(r)$ を以下のように書くことができる。

$u(r)/k_B T = g_{exp}(r) - 1 - c_{exp}(r) - \ln g_{exp}(r) + B(r)$ ここで、 $g_{exp}(r)$ は実験で求めた動径分布関数、 $c_{exp}(r)$ は直接相関関数であり、静的構造因子から以下の式により求められる。

$$g_{exp}(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 n} \int (S_{exp}(Q) - 1) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{Q} \quad (1)$$

$$c_{exp}(r) = \frac{1}{(2\pi)^3 n} \int \left(1 - \frac{1}{S_{exp}(Q)}\right) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{Q} \quad (2)$$

ここで、 n は数密度である。

逆問題の方法とは、MHNC 近似により求めた原子間ポテンシャルを再帰的に分子動力学計算に用いることで、実験の $S(Q)$ を再現するような $u(r)$ および $B(r)$ を決める方法である。この方法では、 $c(r)$ の式に見られるように $S(Q)$ の逆数の積分を行う必要がため $Q < 1$ の範囲の $S(Q)$ が小さくなる範囲の正確なデータが重要になる。静電浮遊法の場合、容器がないことやバックグラウンドからの散乱がほとんどないため、この範囲の $S(Q)$ を正確に測定することが可能であり、この解析法に適した計測方法と言える。

逆問題の方法を用いる際に、大規模分子動力学計算を行うことで原子間ポテンシャルを高精度に決めることができることが知られている[13]。今回の計算では、約6万個から10万個の原子からなるユニットセルを用いた分子動力学計算を行い、 $u(r)$ を求めた。融点のジルコニウムの $S(Q)$ に対して、得られた原子間ポテンシャルと動径分布関数を図 10 に示す。

有効二体原子間ポテンシャルから、液体の静的および動的物性を計算することが可能である。たとえば、拡散係数 D や粘性係数 (Shear Viscosity) η などの原子輸送物性は、分子動力学計算から以下のように求めることができる。

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle v(t) \cdot v(0) \rangle dt \quad (3)$$

$$\eta = \frac{1}{k_B T V} \int_0^\infty \langle J_{zx}(t) \cdot J_{zx}(0) \rangle dt \quad (4)$$

$$J_{zx}(t) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{m} p_{jz}(t) p_{jx}(t) + \sum_{i=1}^N \sum_{i < j=1}^N z_{ij}(t) f_{ijx}(t) \quad (5)$$

ここで、 v は各粒子の速度、 V は体積、 p_{jz} 、 p_{jx} は粒子 j の z 方向および x 方向の運動量成分、 f_{ijx} は i 番目の粒子から受ける力の x 成分である。現在、ジルコニウムに対するこれらの解析を進めている。液滴振動法による粘性係数の実験値の比較などから、原子間ポテンシャルの妥当性が評価できると考えられる。なお、現時点では解析が十分ではないため、詳細な結果については別の機会に紹介したい。

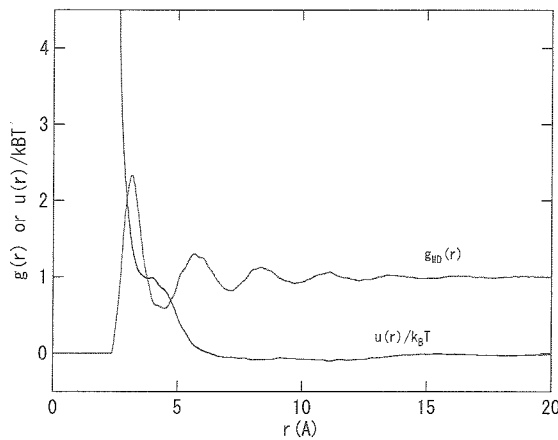


Fig. 10 Effective pair potential and radial distribution function of liquid zirconium at melting temperature

5. 結 言

静電浮遊法およびX線構造解析法を用いて、融点近傍および過冷却液体状態のジルコニウムとシリコンの液体構造の解析を試みた。浮遊液滴試料を用いることにより、試料のみのからくる散乱X線強度を計測できることが実験的に示された。この手法を用いることで、超高温融体や極めて深い過冷却液体状態の構造の研究や輸送物性の理論計算を進めることが可能であるとともに、過冷却液体状態に発現する特異的な物性の予測できる可能性を有している。本研究が、将来の微小重力環境を利用した過冷却液体の熱物性研究のきっかけとなることを期待する。

参 考 文 献

- [1] N.Jaske O. Le Bacq and A. Pasturel,, Phys. Rev. B, **70** (2004), 174203.
- [2] T.Ishikawa, P.-F Paradis; T.Itami and S. Yoda, Meas. Sci. Technol. **16** (2005), 443–451.
- [3] K. Higuchi et al. Meas. Sci. Technol. **16** (2005), 381–385.
- [4] S. Krishnan and D. Price, J. Phys: Cond. Matter, **12** (2000), R 145–R 176.
- [5] K. Kelton, G.W. Lee, A. K. Gangopadhyay, R. W. Hyers, T. J. Rathz, J. R. Rogers, M. B. Robinson and D. S. Robinson, Phys. Rev. Lett., **90** (2003), 195504.
- [6] D. Holland-Moritz, D. M. Herlach and K. Urban, Phys. Rev. Lett., **71** (1993), 1196.
- [7] W.-K. Rhim, S. K. Chang, D. Barber, K. F. Man and G. Gutt, Rev. Sci. Instrum., **64** (1993), 2961.
- [8] T. Ishikawa, P.-F. Paradis, and S. Yoda, J. Japan Microgravity Appl., **18** (2001), 106.
- [9] H. Aoki, P.-F. Paradis, T. Ishikawa, T. Aoyama, T. Masaki, S. Yoda, Y. Ishii, and T. Itami, Ref. Sci. Instrum, **74** (2003), 1147.
- [10] A.J.C. Wilson and E. Price (ed.), “International Table for Crystallography”, vol.C (1999), 594–596.
- [11] B.E. Warren and R.L. Mozzi, Acta. Cryst., **21** (1966) 459–461.
- [12] L. Reatto, D. Levesque and J. J. Weis, Phys. Rev. A, **33** (1986), 3451.
- [13] S. Munejiri, F. Shimojo, K. Hoshino and M. Watabe, J. Phys. Soc. Japan, **64** (1995), 344.