

# 静電浮遊炉を用いた高温液体の構造解析

正木匡彦、石川毅彦、依田真一

宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部 宇宙環境利用科学研究系

## Liquid Structure Analysis of High Temperature Melts with the use of Electrostatic Levitation Furnace

Tadahiko Masaki, Takehiko Ishikawa and Shinichi Yoda  
Japan Aerospace Exploration Agency  
E-Mail: masaki.tadahiko@jaxa.jp

Abstract: The liquid structures of high temperature melts are essential information for the understanding of the thermo-physical properties in liquid state. The electrostatic levitation furnace, ESL, for the liquid structure analysis was developed for the observation of extremely high temperature melts or undercooled melts. The liquid structure of refractive metals and semiconducting materials can be successfully measured with the use of ESL coupled with synchrotron radiation facility.

Key words; Electrostatic levitation furnace, liquid structure

### 1. 緒言

金属や半導体の液体の構造と物性の理解は、凝集体物理の興味ある研究課題であるだけでなく、凝固過程や結晶成長プロセスにおける固液界面近傍の液相側の原子配置などの重要な情報を与える。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[1-5]。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1～2mm）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適した方法である[6]。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思われる。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が

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[7]。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ンオ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。

我々は、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。以下に装置および実験の概要を紹介する。

### 2. 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。本研究では上下に配置した電極の上側に-10～-30kV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。本装置では、ポジションディテクタからの信号を元に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。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線の入射用および散乱強度を検出するための窓( $2\theta = -10 \sim +80^\circ$ )を配置した。

### 3. 静電浮遊装置と放射光を用いた X 線散乱実験

X線散乱実験用の真空チャンバーは、SPring-8のBL04B2ビームラインのランダム系ステーションに設置できるように製作した。なお、この装置は実験室のX線回折装置(Rigaku SWXD)にもそのまま設置できるように設計しており、実験室における事前の試行的実験を効率よく行える設計とした。これまでに、IVB族液体(シリコン、錫、鉛)、高融点金属(ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ)、準結晶形成合金(AIPdMn)および半導体融液(BaGe)の浮遊液滴試料を用いたX線散乱を行い、液体構造の取得に成功した。X線散乱には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。

静電浮遊法を用いて試料を浮遊熔融させる場合、試料の帯電量を維持することが極めて重要である。比較的高融点の物質の場合、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、高融点金属やシリコンについては、浮遊させる前に試料を1400 K程度に加熱し、安定した浮遊熔融状態を実現した。融点の低い錫などの物質については、固体の状態では浮遊させた後にX線の光電効果による帯電量の増加をみながら徐々に加熱することで浮遊熔融状態を実現した。

試料の温度制御については、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100K程度高温に加熱して資料を十分に熔融させ、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ッセ

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。試料の浮遊熔融状態を確認した後にX線検出器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。

### 4 X線散乱実験の結果と解析

実験結果の一例として融点及び過冷却液体状態のジルコニウムの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1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できた。

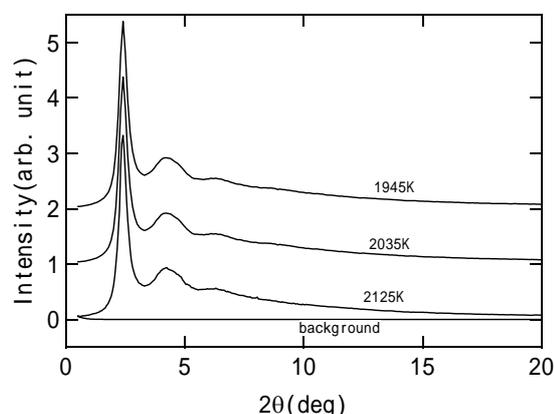


Fig.1 Scattering intensity of x-ray diffraction of liquid zirconium..

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 $2\theta$ 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。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[9]。

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

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、 $\mu$  は試料の吸収係数である。本実験の場合、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。その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。多重散乱については、微小な球状試料を用いたことから無視できる程度に小さいとした。以上のことを考慮して、測定した散乱強度からそれぞれの液体の静的構造因子  $S(Q)$  を求めた。結果の一例としてジルコニウムの静的構造因子を図 2 に示す。

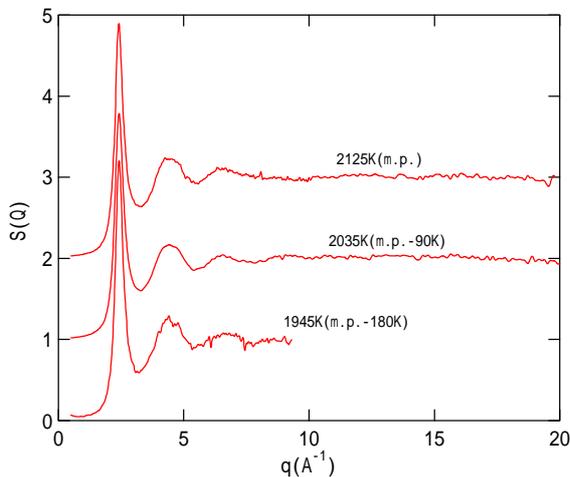


Fig.2 Static structure factors of liquid zirconium

## 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[10]。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。

$$u(r)/k_B T = g_{\text{exp}}(r) - 1 - c_{\text{exp}}(r) - \ln g_{\text{exp}}(r) + B(r)$$

ここで、 $g_{\text{exp}}(r)$  は実験で求めた動径分布関数、 $c_{\text{exp}}(r)$  は直接相関関数である。

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  $u(r)$  およびブリッジ関数、 $B(r)$  を決める方法である。

この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[11]。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 3 に示す。

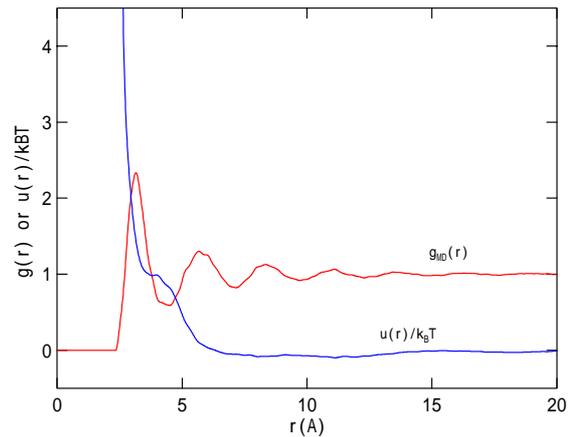


Fig.3 Effective pair potential and radial distribution function of liquid zirconium at melting temperature

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、自己拡散係数  $D$  のような原子輸送物性は、分子動力学計算から以下のように求めることができる。

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

ここで、 $v$  は各粒子の速度である。現在、測定した液体構造を元にこれらの解析を進めている。

## 6. 結言

静電浮遊法および X 線構造解析法を用いて、高温金属液体および過冷却液体状態の液体構造の解析を試みた。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の理論計算を進めることが可能である。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相補的な役割を担い、熱物性研究の進歩に寄与することを期待する。

## 参考文献

- [1] T. Ishikawa, P.-F. Paradis; T. Itami and S. Yoda, Meas.

Sci. Technol. **16**(2005), 443-451.

- [2] K. Higuchi et al. Meas. Sci. Technol. **16**(2005), 381-385.
- [3] S. Krishnan and D. Price, J. Phys: Cond. Matter, **12**(2000), R145-R176.
- [4] 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.
- [5] D. Holland-Moritz, D. M. Herlach and K. Urban, Phys. Rev. Lett., 71(1993), 1196.
- [6] W.-K. Rhim, S. K. Chang, D. Barber, K. F. Man and G. Gutt, Rev. Sci. Instrum., 64(1993), 2961.
- [7] T. Ishikawa, P.-F. Paradis, and S. Yoda, J. Japan Microgravity Appl., **18**(2001), 106.
- [9] A.J.C. Wilson and E. Price (ed.), "International Table for Crystallography", vol.C(1999), 594-596.
- [10] L. Reatto, D. Levesque and J. J. Weis, Phys. Rev. A, **33**(1986), 3451.
- [11] S. Munejiri, F. Shimojo, K. Hoshino and M. Watabe, J. Phys. Soc. Japan, 64(1995), 344.