

ガスジェット浮遊法を利用した金属ガラス形成合金の液相構造解析

学習院大理 水野章敏、松村誠一、金子貴洋、渡辺匡人

JASRI/SPring-8 小原真司、高田昌樹

Liquid structure of metallic glass forming alloys studied by high-energy x-ray diffraction with the use of conical nozzle levitation

Akirtoshi Mizuno, Seiichi Matsumura, Takahiro Kaneko, Masahito Watanabe
Gakushuin University, Mejiro, Toshima-ku, Tokyo, 171-8588
E-Mail: akitoshi.mizuno@gakushuin.ac.jp

Shinji Kohara, Masaki Takata
JASRI/SPring-8, Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

Abstract: High-energy ($E = 113$ keV) synchrotron x-ray diffraction experiments were performed for metallic glass-forming Zr-Cu alloys in the liquid state at high temperature. Accurate structure information of highly reactive melts has been obtained by applying conical nozzle levitation technique as a containerless method. The total structure factor extracted for the liquid $Zr_{50}Cu_{50}$ alloy above its melting temperature shows a particular shoulder at the high- Q side on the second peak as well as the liquid $Zr_{70}Cu_{30}$ alloy. This feature of structure factor is similar to those of structure factors observed in deeply undercooled metallic liquids or metallic glasses, in which local icosahedral short range ordering was found to exist. With the use of reverse Monte Carlo simulation analysis, it was demonstrated that short-range ordered clusters exist even in the equilibrium liquid state of $Zr_{70}Cu_{30}$ alloy.

1. 緒言

ZrやPdを主成分として金属元素のみを構成成分とした金属ガラスは、バルク状でのガラス化が可能であるため、その機械的特性により新たな構造材料として大きな期待がよせられている。近年では、バルク金属ガラスの熱的特性および電子的物性に関して急速に研究が進んでいる[1]。しかし、超急冷を必要としないバルク金属ガラス形成に関する原子レベルからの理解は、依然として進んでいない点が多い。これは、ガラス化する前段階における高温融体および過冷却液体状態での構造解析が困難であったためである。

近年においては、電磁浮遊[2]や静電浮遊[3]、ガスジェット浮遊[4]などの無容器浮遊技術が進展し、これまで困難であった高温融体の物性測定が可能となってきた。そこで、本研究では、ガスジェット浮遊と高エネルギーX線回折を組み合わせ、金属ガラスを形成する合金の融体、さらには過冷却液体状態における構造解析を実施することにより、バルク金属ガラス形成メカニズムの原子レベルからの解明を目指す。

バルク金属ガラス形成のための経験則のひとつとして、3成分以上の合金系であることが提唱されている[1]。しかし、3成分以上の合金液体の構造解析では、X線回折だけでなく、中性子回折やX線

吸収分光法も含めた複数の実験により各成分の相関を抽出する必要があり、現状では局所構造解析は容易ではない。バルク金属ガラスとなる系に関しては、過冷却液体状態が安定であるためにガラス化しやすいと考えられ、安定な過冷却状態の要因として提案されている正20面体型クラスター[5]の存在が予測されるが、上記の理由により実験的にその存在を確かめるのは困難である。

そこで、我々はまず2元系合金を対象として、バルク金属ガラスのベースとなる $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金を選択し、ガスジェット浮遊と高エネルギーX線回折により液相における構造解析を実施した。その結果、融点よりも高温の液相中に正20面体型クラスターの存在することが示唆され、このクラスターが過冷却状態においても安定に存在することが結晶化阻害の要因になると結論づけた[6]。今回、このクラスターの存在および形成に関するさらに詳細な情報を得るため、Zr-Cu合金液体の温度および組成を変化させた実験を実施したので、その概要を報告する。

2. 実験

Zr-Cu合金試料は、アーク炉を使用して高純度Arガス(6N)雰囲気中で直径約2mmの球状試料を作成した。試料の組成は、超急冷によりガラス化

しやすい $Zr_{70}Cu_{30}$ および $Zr_{50}Cu_{50}$ の 2 組成を選択した。ただし、本実験においては液相が対象であるため、ガラス化はしていない。

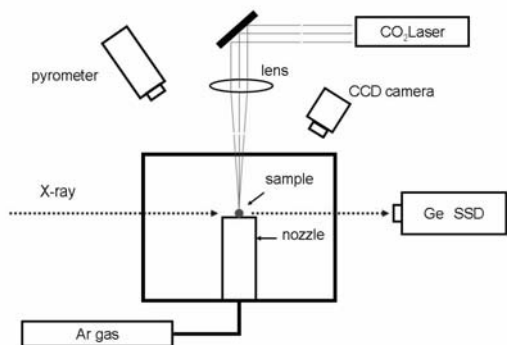


Fig. Schematic diagram of the conical nozzle levitation apparatus used for high-energy synchrotron x-ray diffraction measurements.

X 線回折実験用に製作したガスジェット浮遊装置の概略図を Fig. 1 に示す。SUS 製チャンバー内において高純度 Ar ガスで浮遊した試料へ、ZnSe レンズにより集光した CO_2 レーザー(波長 $\lambda=10.6\mu m$) を鉛直方向から入射することにより試料の融解が可能となっている。試料の温度は、2 色放射温度計 ($\lambda=0.7\mu m$ および $\lambda=0.95\mu m$) を使用して計測し、試料の様子を観察するために CCD カメラを設置した。ガス噴出用ノズルは、融体試料の付着を防止するため、水冷仕様とした。本実験では、入射 X 線に対して試料がすべて露光される必要はないため、Fig. 2 に示すようにノズルのガス噴出口から 1mm 程度上方の位置で浮揚させる設定とした。



Fig. 2 Levitated liquid $Zr_{70}Cu_{30}$ alloy sample with the diameter of about 2mm.

高エネルギー X 線回折実験は、放射光施設

Spring-8 の BL04B2 ビームライン[7]において実施した。単色化した高エネルギー X 線 ($E=113.4keV$) を、浮遊液体試料に入射し、散乱 X 線は Ge 半導体検出器を使用して角度分散法により積算した。散乱角 2θ の測定範囲は、 $0.3\sim 15^\circ$ とし、再現性のチェックのため、同角度範囲におけるスキャンを 2~3 回繰り返した。

3. 結果および考察

本実験により得られた $Zr_{50}Cu_{50}$ 合金液体の X 線回折強度プロファイルとバックグラウンドのプロファイルとともに Fig. 3 に示す。通常の試料容器を使用した強度プロファイルでは、高温融体を保持するための試料容器の影響が大きく、S/N 比が悪くなる問題がある。一方、本実験で得られたデータは、ほぼ試料からの散乱 X 線のみを検出しているため、S/N 比が非常に良好であることがわかる。

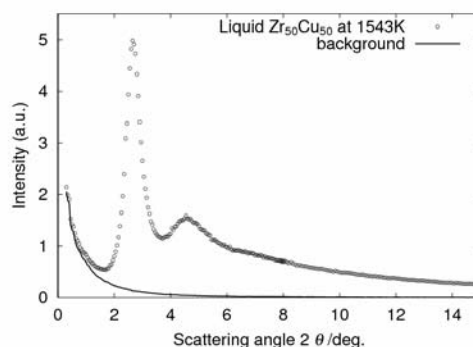


Fig. 3 Raw data of the high-energy x-ray diffraction patterns obtained for liquid $Zr_{50}Cu_{50}$ alloy at 1543 K and the corresponding background.

得られた X 線回折強度に吸収、偏光、バックグラウンドおよび非弾性散乱の補正を施すことにより、 $Zr_{50}Cu_{50}$ 合金液体について導出した全体構造因子 $S(Q)$ を、以前得られた $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金液体の $S(Q)$ と比較して Fig. 4 に示す。ここで、横軸は散乱角 2θ から、X 線の入射波長 λ を使用して $Q=(4\pi/\lambda)\sin\theta$ へ変換している。今回は残念ながら過冷却状態におけるデータは得られていないため、それぞれ合金の融点 ($Zr_{50}Cu_{50}$ は 1208K、 $Zr_{70}Cu_{30}$ は 1273K) より高温における $S(Q)$ を示している。組成を変化させることにより、第 1 ピークの位置および高さは、構成元素の重みに応じて変化しているが、全体的な特徴は一致している。特に、第 2 ピークの高波数側にショルダーが存在している点についても共通の特徴となっている。このショルダーは、 $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金ガラスの構造因子においてはより明確に見られる

特徴であり、その構造解析より局所的に正 20 面体型クラスターが存在すると考えられている[8]。したがって、 $Zr_{70}Cu_{30}$ および $Zr_{50}Cu_{50}$ 合金液体中においても、同様なクラスターが存在していることが示唆される。

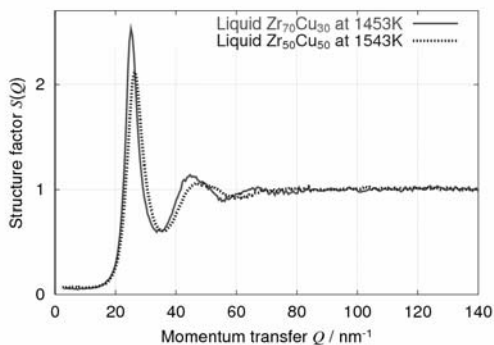


Fig. 4 Comparison of the structure factors between liquid $Zr_{70}Cu_{30}$ alloy and liquid $Zr_{50}Cu_{50}$ alloy.

液体中の原子を剛体球とみため、2元混合系における $S(Q)$ の解析式が得られており[9]、剛体球直径の比と充填率を与えてやれば、 $S(Q)$ を算出することができる。 $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金液体について剛体球モデルにより計算した $S(Q)$ を実験値と比較して Fig. 5 に示す。第 1 ピークから低波数側の一致は概ね良好であり、充填率を 0.46 から 0.48 と高くすると第 1 ピークの一致がさらに良くなることからわかる。また、全体のピークについても、振幅は異なるが、位置はほぼ再現されている。したがって、 $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金液体は Dense Random Packing 構造となっていることが推察される。しかし、第 2 ピークのショルダーに関しては再現されないことから、局所的な相関を表していることが考えられる。

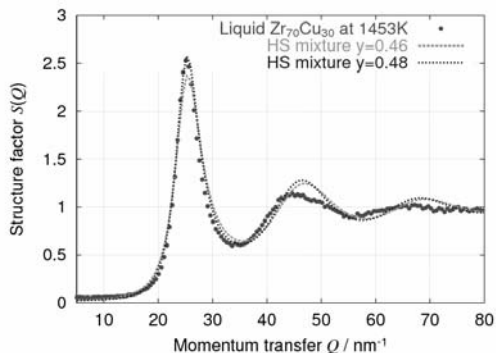


Fig. 5 Comparison of the structure factors between the hard sphere mixture model calculation and the experimental data.

温度を変化させた場合の $Zr_{50}Cu_{50}$ および $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金液体の構造因子 $S(Q)$ をそれぞれ Fig. 6 および Fig. 7 に示す。両組成において、温度差が 240K 程度までは、構造因子に明確な違いは見られないことがわかる。また、第 2 ピークに見られるショルダーについても共通して存在していることがわかる。このことから、Zr-Cu 系の合金液体中では、原子が動きにくい原子配置になっていると考えられ、Dense Random Packing 構造となっていることと結びつく。

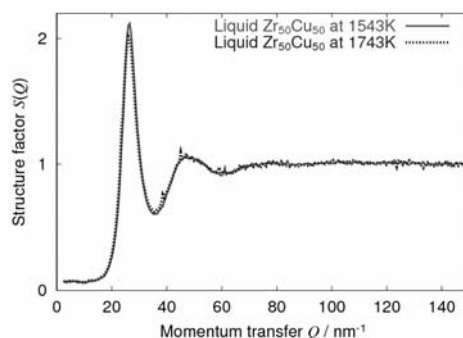


Fig. 6 Comparison of the structure factors of liquid $Zr_{50}Cu_{50}$ alloy obtained at different temperature.

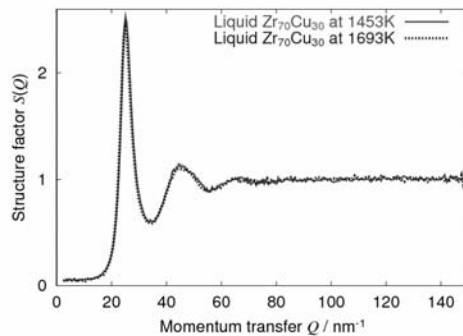


Fig. 6 Comparison of the structure factors of liquid $Zr_{70}Cu_{30}$ alloy obtained at different temperature.

本実験のような 2 元系合金の回折実験においては、Zr-Zr、Zr-Cu および Cu-Cu の 3 種類の相関の重み平均である全体構造因子 $S(Q)$ が得られ、構成原子の相関 (部分構造因子 $S_{\alpha\beta}(Q)$) と次式のような関係にある。

$$S(Q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \frac{f_{\alpha}(Q) f_{\beta}(Q)}{\langle f(Q) \rangle^2} S_{\alpha\beta}(Q)$$

ここで、 c_α は原子種 α の濃度、 $f_\alpha(Q)$ は原子種 α の原子散乱因子、 $\langle \rangle$ は平均を表している。したがって、各原子間の相関を実験的に求めるためには、少なくとも3種類の構造データが必要となるが、現状ではそのような多数の実験を実施することは現実的ではない。そこで、本研究では Reverse Monte Carlo simulation (RMC) 法[10]を援用することにより、部分構造因子 $S_{\alpha\beta}(Q)$ およびその Fourier 変換である部分動径分布関数を抽出する方法を採用する。

本実験で新たに得られた $Zr_{50}Cu_{50}$ 合金液体については現在解析中であるが、以前の実験で得られた 1453K の $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金液体については、RMC 法を適用することにより、液相における原子分布はほぼランダムであるが、局所的には短距離秩序を持ったクラスターを形成していることを示唆する結果を得ている [6]。また、Dense Packing であることと $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金ガラスについて得られている構造情報の結果と併せて考えると、液相中におけるクラスターについても正 20 面体型(充填率は 0.75)である可能性が高い。したがって、融点より温度が下がり、過冷却度が大きくなるとともにクラスターの存在確率が高くなり、結晶化が起きにくくなるために、通常の合金液体に比べて過冷却状態が安定化すると考えることができる。このことは、構造因子の特徴から $Zr_{50}Cu_{50}$ 合金液体についても当てはまると推察されるが、今後の解析結果により結論付ける必要がある。

4. 結言

バルク金属ガラス形成のベースとなる 2 元系合金である Zr-Cu 合金液体について、ガスジェット浮遊法と高エネルギー X 線を組み合わせることにより、精密構造解析を実施した。

本実験により、 $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金および $Zr_{50}Cu_{50}$ 合金において、融点よりも高温の液相中にすでに正 20 面体型クラスター形成が起こっていることを示唆した。

[1] A. Inoue and A. Takeuchi: Mater. Trans. **43** (2002) 1892.

[2] D. M. Herlach, R. Cochrane, I. Egry, H. Fecht and L. Greer: Int. Mat. Rev. **38** (1993) 273.

[3] W. K. Rhim, M. Collender, M. T. Hyson, W. T. Simms and D. D. Elleman: Rev. Sci. Instrum., **56** (1985) 307.

[4] D. A. Winborne, P. C. Nordine, D. E. Rosner and N. F. Marley: Metall. Trans. B **7** (1976) 711.

[5] F. C. Frank: Proc. R. Soc. London A **215** (1952) 43.

[6] A. Mizuno, S. Matsumura, M. Watanabe, S. Kohara, M. Takata: Mater. Trans., **46** (2005) 2799.

[7] S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashihara, N. Matsumoto, N. Umesaki and I. Sakai: Nucl. Instr. Meth. A **467-468** (2001) 1030.

[8] J. Saida, E. Matsubara and A. Inoue: Mater. Trans., **44** (2003) 1971.

[9] J. L. Lebowitz: Phys. Rev., **133** (1964) 4895.

[10] R. L. McGreevy and L. Pusztai: Mol. Simul. **1** (1988) 359.