

# 磁気浮遊状態下におけるガラス微粒子の作製

産業技術総合研究所関西センター 光技術研究部門ガラス材料技術グループ

北村 直之

## Formation of Glass Microspheres under Magnetic Levitation Environment

Naoyuki Kitamura

Optoelectronics Glass Group, Photonics Research Institute,  
Kansai Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

### 1. 新しい極限環境 —磁気浮遊状態—

物質の性質は電子の量子力学的運動によって支配されている。電子は電荷とスピンを持っているので、どのような物質においてもローレンツ力と磁気相互作用を通じて磁場の影響を受ける。強磁性体のように強い相互作用によって大きな力を受ける場合を除いて、多くの物質は磁場に対して不活性とされていた。しかし、水やガラスに磁石を近づけると反発力が生じる現象が19世紀の中頃にファラデーによって発見され反磁性と名づけられた。この反発力はあまりにも小さいために通常その現象を目の当たりにすることはない。近年、循環型のヘリウム冷却機などの進歩に伴って、10テスラを超える磁場を容易に使用できるようになった。また、磁石のコイルにかかる力を分散するハイブリッド磁石の開発により30テスラもの定常磁場の発生が可能となっている。物質に作用する単位質量当たりの磁気力 $F$ は、次式のように磁気ポテンシャルエネルギー $U_m$ の勾配で表される。

$$F = -\text{grad } U_m = \frac{\chi_g}{\mu_0} B \frac{dB}{dz} \quad (1)$$

磁気力は磁場 $B$ の大きさと磁場勾配の積で表され、反磁性では磁化率 $\chi_g$ は負値であるから、磁場の小さくなる方向へ力を受ける。中空円筒磁石の内部の場合、内壁から軸中心方向に力が作用する。軸上では外側に向けて力が作用するが、開口端付近では磁束が急激に広がるため、20テスラ以上の磁場を発生させた時 $BdB/dz$ は数千 $\text{T}^2/\text{m}$ にもなる。反磁性磁化率の絶対値は強磁性の3桁程度小さい値であるが、このような磁場勾配中では、たとえば水に作用する磁気的反発力 $F$ は20テスラ程度で9.8Nに到達し、磁石を鉛直に設置すれば開口部付近で浮遊することとなる<sup>1)</sup>。ただし、開口部の磁気ポテンシャルは動径方向には鞍点となるため、図1のようなハイブリッド磁石を用いればより安定化が図られる。

浮遊法による無容器溶融はルツボからの不純物を解消できる超高純度ガラスの合成方法の一つとして興味深い。現在、静電気力や超音波による浮遊方法が開発されているが、いずれの方法も物体を塊として支える力によって浮遊させているために、重力による熱対流の影響が残

〒563-8577 池田市緑丘1丁目8-31

TEL 072-751-9647

FAX 072-751-9637

E-mail: naoyuki.kitamura@aist.go.jp

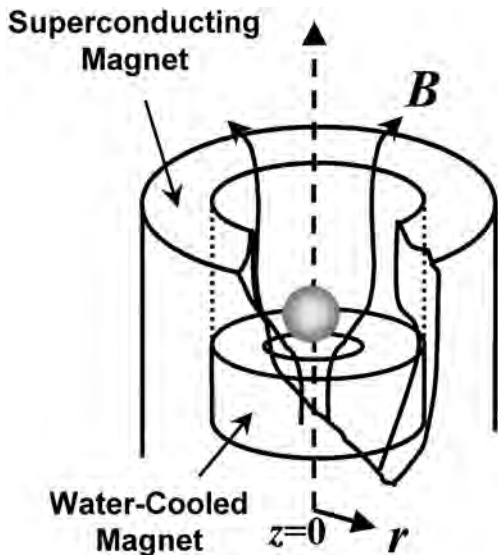


図1 ハイブリッド磁石の開口部における磁束線の様子。物体は内側磁石の開口部に浮遊する。

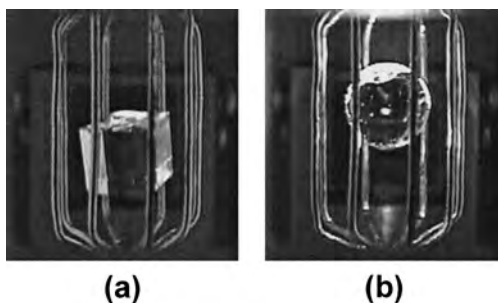


図2 磁気浮遊状態にあるBK7光学ガラスの炭酸ガスレーザー照射中の挙動<sup>2)</sup>。(a)レーザー加熱開始直後(b)熔融状態にあるBK7

る。これに対して磁気浮遊状態では、電子の軌道運動が局在する原子や分子の各々で重力とバランスするため、宇宙環境と同様な微小重力環境が実現していると理解できる。我々のグループは世界で初めて磁気浮遊法によるガラスの無容器熔融に成功した(図2)<sup>2)~4)</sup>。一般のガラスはSiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO等の酸化物から構成されている。いくつかの物質の磁化率と浮遊状態に必要な磁場勾配  $BdB/dz$  の値を表1にま

表1 反磁性物質の磁化率と重力に釣り合う磁気力を発生する磁場勾配の値。\*印はパスカル則から計算された値。

物質名	$\chi_g$ (m <sup>3</sup> /kg)	$BdB/dz$ (T <sup>2</sup> /m)
H <sub>2</sub> O	-9.05×10 <sup>-9</sup>	-1368
SiO <sub>2</sub>	-6.19×10 <sup>-9</sup>	-1988
TeO <sub>2</sub> *	-4.89×10 <sup>-9</sup>	-2516
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-7.03×10 <sup>-9</sup>	-1750
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *	-5.49×10 <sup>-9</sup>	-2241
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-4.56×10 <sup>-9</sup>	-2700
Na <sub>2</sub> O *	-4.52×10 <sup>-9</sup>	-2722
K <sub>2</sub> O *	-5.13×10 <sup>-9</sup>	-2390
MgO	-3.18×10 <sup>-9</sup>	-3870
CaO	-3.36×10 <sup>-9</sup>	-3662
BaO	-2.39×10 <sup>-9</sup>	-5149
BK7*	-5.32×10 <sup>-9</sup>	-2313
Si	-1.39×10 <sup>-9</sup>	-8853

とめる。磁化率の知られていない物質については、イオン磁化率を用いてパスカル則から概算することができる<sup>5)</sup>。実験を行った東北大学の強磁場施設では最大で-3149 T<sup>2</sup>/mの  $BdB/dz$  を発生し、反磁性磁化率の比較的大きなSiO<sub>2</sub>やB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とするガラスを浮遊熔融させることができた。また、この浮遊熔融実験では同時に反磁性磁化率の温度依存性に関する新たな知見が得られた。通常、固体の反磁性は温度依存性がほとんどないが、共有結合が切断される融液では磁化率の変化があると考えられる。しかしながら、今日まで高温融液の微弱な反磁性磁化率の測定はできなかった。本磁気浮遊実験では、図2のように熔融前後で浮遊位置が変化することから、ガラスが融解すると約10%磁化率が上昇することを明らかにした。このように、磁気浮遊法は高温融体の反磁性磁化率の計測手段としても用いることができることを示した。

先ほど、磁気浮遊法では原子・分子レベルで

重力と磁気力が相殺され、力学的に微小重力環境が実現することを述べたが、10 テスラをはるかに超える強磁場中に物体がさらされており、この意味で磁気浮遊状態は新たな極限環境とすることができる。磁気力と磁場効果が作用するこの環境における物質、とくに高温融体の振る舞いはほとんど何もわかっていない。我々は、ガラスの浮遊溶融と並行して蒸発-凝縮過程によるガラス微粒子の形成を磁気浮遊環境で行った。凝縮過程で形成されるガラス微粒子雲の対流や形成された微粒子の形状・化学組成に興味深い結果が得られたので紹介する<sup>6)</sup>。

## 2. 蒸発-凝縮過程による磁気浮遊状態でのガラス微粒子の形成

蒸発-凝縮過程は急激に高温溶融された原料が蒸発し、空中で再び凝縮する際に微小球体を形成するものである。重力下では形成途中の粒子や原料ガスが熱対流により流れてしまうため、十分に粒子が成長せず、粒径が揃わなくなったり粒子同士が凝集してしまう。これに対し微小重力下では熱対流が無いため、粒子は孤立して十分成長し、粒径分布は小さくなる。

反磁性による鉛直上方の磁気力は原子や分子

レベルに作用する力であるので、ガス状の原子や分子についても磁気力と重力をバランスさせれば熱対流の抑制が可能である。すなわち、磁気浮遊環境でも微小重力環境と同様に熱対流の抑制が期待できる。我々は磁気浮遊溶融装置を利用してガラス微粒子の作製を行った。浮遊実験で用いた白金カゴは用いず、白金線のワイヤーの先端にガラス試料を融着してガラスセル内に固定した(図3)。レーザー照射によりガラスを蒸発させガラス微粒子を生成させる。生成した微粒子はガラスセル内壁に付着するので、これを回収して種々の測定を行った。対象材料として $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系ガラスを用いた。このガラスは原料の飽和蒸気圧が高く、微粒子を効率良く形成させることができる。また、牧原<sup>7)</sup>によって、落下塔実験でその形成過程が良く調べられている対象でもある。

まず、 $\text{Na}_2\text{O}-2\text{TeO}_2$ ガラスと $\text{TeO}_2$ を原料として微粒子形成を行った。50 W出力で5秒間の炭酸ガスレーザー照射によって原料ガラスを蒸発させた。中心磁場23 テスラと零磁場下で形成実験を行った。中心磁場23 テスラで $\text{Na}_2\text{O}-2\text{TeO}_2$ ガラスにかかる磁気力は上方に0.8 G(試料位置での磁場強度は20 テスラ程度)と計算される。図4に $\text{Na}_2\text{O}-2\text{TeO}_2$ ガラスの

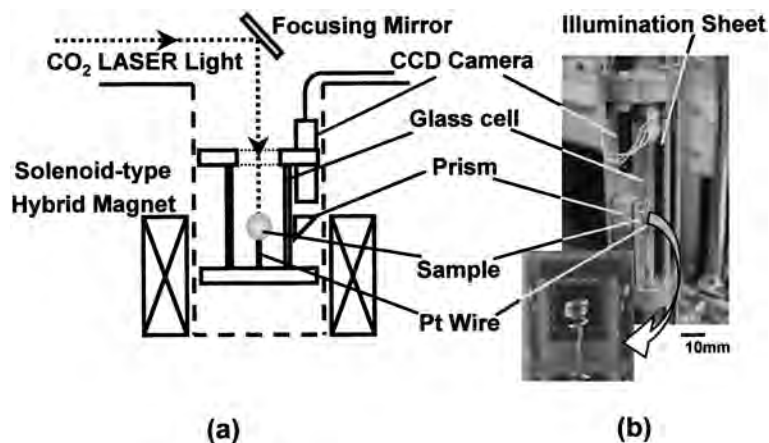


図3 磁気浮遊溶融装置を用いた蒸発-凝縮過程によるガラス微粒子形成。(a)システムの概略図(試料は白金線先端に融着)(b)試料セルの写真(挿入写真は白金線に固定された試料部分)。

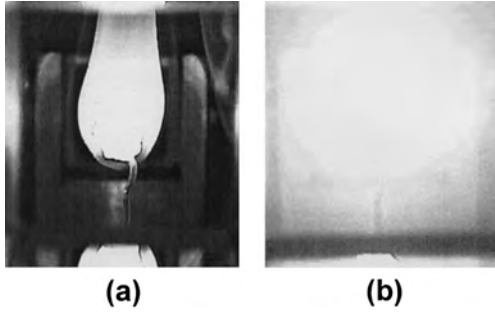


図4 Na<sub>2</sub>O-2TeO<sub>2</sub> ガラスの蒸発-凝縮過程によるガラス微粒子雲の形成（レーザー照射5秒後）。(a)零磁場(b)中心磁場23テスラ<sup>6)</sup>

レーザー照射中に形成された微粒子雲の挙動を示す。照射直後ガラスは融解し、その後ガラス表面から微粒子雲が形成された。零磁場下では、微粒子雲は熱対流により上方に流れ出て行き、セル内には残留しなかった（図4(a)）。これに対し、中心磁場23Tの場合、若干の上方への微粒子雲の流れが観測されたが、殆どは対流せず同心球状に拡散することが観測された（図4(b)）。レーザー照射の停止後も微粒子雲の流れは殆ど無く、ガラスセル内に微粒子雲が停滞するのが確認された。TeO<sub>2</sub> ガラスについても同様に、零磁場および中心磁場23テスラの下で微粒子形成の様子を観察した。TeO<sub>2</sub> ガラスはNa<sub>2</sub>O-2TeO<sub>2</sub> ガラスに比べて磁化率が小さく重力の相殺が小さい。そのため、TeO<sub>2</sub> ガラスの場合は磁場下における対流抑制の程度が小さかったが、熱対流による微粒子雲の動きはある程度抑制されていた。

零磁場および中心磁場23TでNa<sub>2</sub>O-2TeO<sub>2</sub> ガラスから生成した微粒子の形状を電子顕微鏡で観察した。零磁場下で生成した微粒子は最大で約1μmの直径の球状ガラス微粒子であることが確認できた（図5(a)）。しかし、中心磁場23Tの下で微粒子雲の熱対流の抑制が確認されたにもかかわらず、微粒子の直径は最大でも約0.5μmであった（図5(b)）。対流抑制による粒子径増加の予想に反して粒子径が小さく

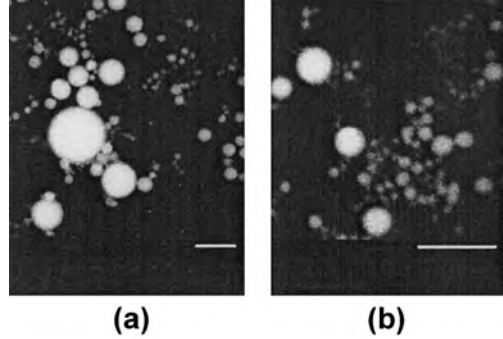


図5 (a)零磁場および(b)中心磁場23テスラの下でNa<sub>2</sub>O-2TeO<sub>2</sub> ガラスから生成した微粒子の電子顕微鏡写真。白い棒線は1μmを表す。

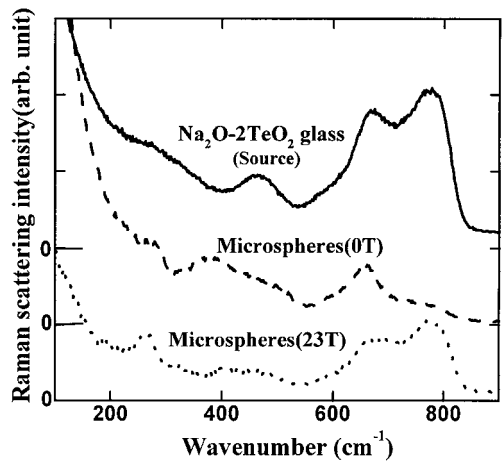


図6 零磁場および中心磁場23Tの下で生成したNa<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> ガラス微粒子、および、原料ガラスのラマン散乱スペクトル。

なった現象は、化学組成分析によって次のように理解された。

回収された微粒子が微量であったので化学組成を調べるために、ラマン散乱スペクトルを観察した。図6に零磁場と23テスラで生成したガラス微粒子と原料ガラスのラマン散乱スペクトルを示す。Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> 系ガラスのラマン散乱は Sekiya ら<sup>8)</sup> や Mochida ら<sup>9)</sup> によって研究されている。680 cm<sup>-1</sup> と 790 cm<sup>-1</sup> にピークが観察され、それぞれ Te-O-Te 結合の反対称

伸縮振動と  $\text{TeO}_3^{2-}$  の対象伸縮振動に帰属される。 $\text{Na}_2\text{O}$  の増加は  $\equiv\text{Te-O-Te}\equiv$  結合間に酸素を供給してガラスネットワークが切断するため、 $680\text{ cm}^{-1}$  の反対称伸縮振動のピークが減少し、非架橋酸素を有する  $\text{TeO}_3^{2-}$  の対象伸縮振動の  $790\text{ cm}^{-1}$  ピークが増加することになる。したがって、この2つのピーク比からガラス中の Na 含有量を概算することができる。原料ガラスは Na と Te の比が 50 モル% で既存報告<sup>8)</sup> のスペクトルと良く一致している。零磁場下で生成したガラス微粒子のスペクトルでは、 $790\text{ cm}^{-1}$  ピークの強度が  $680\text{ cm}^{-1}$  ピークの強度に比べてかなり小さい。スペクトルの比較から Na 含有量は 10 モル% 前後と概算される。これに対して、中心磁場 23 T の下で生成したガラス微粒子のスペクトルでは、 $790\text{ cm}^{-1}$  ピークと  $680\text{ cm}^{-1}$  ピークの強度比が原料ガラスの場合とほぼ同じで約 50 モル% の Na 含有量と概算される。これらのことより、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{TeO}_2$  ガラスから生成した微粒子のサイズが零磁場下と 23 テスラで異なるのは、Na 含有量の差異にあると考えられる。

1000 K における  $\text{Na}_2\text{O}$  の飽和蒸気圧は  $1.5 \times 10^{-3}\text{ mmHg}^{10)}$  で、 $\text{TeO}_2$  の  $1.3 \times 10^{-1}\text{ mmHg}^{11)}$  と比較してかなり小さい。このため、磁場の存在しない環境下では重力の有無に関らず形成されるガラス微粒子中にほとんど Na が含有されないことが知られている<sup>7)</sup>。 $\text{Na}_2\text{O}$  の磁化率  $\chi_g$  はパスカル則から  $-4.52 \times 10^{-9}\text{ m}^3/\text{kg}$  と概算され、 $\text{TeO}_2$  の磁化率  $-2.89 \times 10^{-9}\text{ m}^3/\text{kg}$  よりも絶対値が大きい。しかしながら、化学結合力に比べて磁気力は遥かに小さく、磁気力が飽和蒸気圧に影響を与え、組成変化を生じさせたとはいえにくい。むしろ、蒸発した後のガス分子の運動に対する磁気効果と考える方が妥当であろう。つまり、液相表面から放出された成分ガスが再び蒸発源の液相に戻ることが困難になったことが原因と考えられる。 $\text{Na}_2\text{O}$  が蒸発する際には、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{NaO}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NaO}_2$  など様々な状態で放出される可能性がある。このとき、分

子が一次的にしる電荷を持つことが指摘されている<sup>10)</sup>。気相中で電荷を持つ粒子が運動するとき粒子に大きなローレンツ力が作用する。つまり、一度放出されたガス分子の運動が擾乱されるため、蒸発源の液相に戻れない確率が高くなると考えられる。そして、もともと  $\text{Na}_2\text{O}$  は飽和蒸気圧が低いので、その結果として多くの核が生成し、十分な粒子の成長ができなかったことが粒径減少の原因と考えられる。

蒸発に対する磁場効果としては、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{TeO}_2$  ガラスでは、蒸発源の磁場強度の増加とともに微粒子中の Na 含有量は増加した。 $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{TeO}_2$  や  $\text{Rb}_2\text{O}\cdot\text{TeO}_2$  の  $\text{TeO}_2$  ガラス系のみならず、常磁性イオンを含有するガラスにおいても、原料の飽和蒸気圧や磁化率に関らず、磁場印加により蒸発量が増加することを確認された。現在、ガラス融液における物質移動に対する均一磁場下での振舞いを系統的に調査しているが、10 テスラ近傍からリン酸塩融液の蒸発促進の事実が観察されている<sup>12)</sup> ことも、上述のメカニズムを支持しているものと考えられる。

### 3. おわりに

現在までに広く利用されている強磁場磁石は、物性研究を主な目的として、いかに均一な磁場を発生させるかをコンセプトに開発されてきた。現在、大きな磁気力を得るために磁石開口部を現在は利用しているが、物体を安定に浮遊させる磁場分布を形成させることは大変困難である。磁気浮遊のためには大きな磁場勾配の磁石、つまり、短い円筒（トーラス）状の磁石を利用することが望ましく、試作機の開発が進められており、浮遊実験にも成功している<sup>13)</sup>。薄膜形成や溶液中での結晶成長に磁気効果が現れることが知られているように、液相や気相を経る物質合成プロセスに対する磁場の印加では、まだまだ新しい現象が現れることが期待される。

## 謝 辞

ガラス浮遊溶融およびガラス微粒子創製は平成10～14年度までの戦略的創造研究推進事業(科技団), 流体中の物質移動に対する磁場効果については平成13年度からの宇宙環境利用に関する地上研究(日本宇宙フォーラム)の一環として研究を行った。強磁場施設に置ける実験では東北大学金属材料研究所の本河光博元教授, 渡辺和雄教授, 淡路智助教授, 茂木巖助手, 高橋弘紀助手らとの共同研究で進められた。また, 浮遊溶融・蒸発-凝縮実験では, 現日本科学未来館の牧原正記博士の落下塔・航空機・スペースシャトルでの微小重力実験で蓄積されたノウハウが大きく反映された。

## 参考文献

- 1) E. Beaugnon and R. Tournier, *Nature* 349 (1991) 470.
- 2) N. Kitamura, M. Makihara, M. Hamai, T. Sato, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L324.
- 3) M. Motokawa, M. Hamai, T. Sato, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe, N. Kitamura and M. Makihara, *Physica B* 294-295 (2001) 729.
- 4) 北村直之, 本河光博, *New Glass* 58, Vol. 15, (2000) 38.
- 5) 化学便覧, 改訂第3版基礎編II, 日本化学会編(丸善) 1984, p. II-508.
- 6) N. Kitamura, M. Makihara, T. Sato, M. Hamai, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, *J. Non-Cryst. Solids* 293-295 (2001) 624.
- 7) M. Makihara, C. S. Ray and D. E. Day, *Proc. SPIE* 3792 (1999) 209.
- 8) T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuki and M. Tonokawa, *J. Non-Cryst. Solids* 144 (1992) 128.
- 9) N. Mochida, K. Takahashi, K. Nakata and S. Shibusawa, *Yogyo-Kyokai-Shi* 86 (1978) 316.
- 10) M. Steinberg and K. Schofield, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 3901.
- 11) K. Ueno, *J. Chem. Soc. Jpn.* 62 (1941) 990.
- 12) N. Kitamura, K. Fukumi, J. Nishii, K. Takahashi, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe, to be submitted.
- 13) 本河光博, 科学技術振興事業団・戦略的基礎研究推進事業「強磁場における物質の挙動と新素材の創製」研究報告書, 2002, p. 24.