

液—液分相を利用した微小重力環境下での ガラス微小球の作製

*無機材質研究所
東京大学大学院工学系研究科材料科学専攻

井上 悟*・牧島 亮男・小西 智也・浅野 知義

Preparation of micro glass particles under microgravity circumstances through liquid-liquid phase separation

Satoru Inoue*, Akio Makishima, Tomoya Konishi, Tomoyoshi Asano

*National Institute for Research in Inorganic Materials
Department of Materials Science and Metallurgy, School of Engineering, The University of Tokyo

1. はじめに

ガラスの研究者にとって分相は良く知られた現象である。中でもソーダボロシリケート系の分相現象を利用した多孔質ガラスや97%シリカガラスの製造そして分相ガラスを引っ張ることによって分相粒を扁平に変形させ光学異方性を発現させたガラス¹⁾は分相現象を機能発現にうまく利用した代表例である。著者等は平成4年以来分相現象を応用して新規のガラス材料を創製する研究に取り組んでいる。研究の対象としている分相は、上記のソーダボロシリケート系に代表される液相線温度以下で発生する準安定不混和現象ではなく、アルカリ土類ボレート系やアルカリ土類シリケート系に代表される液相線温度以上で発生する安定不混和現象である。安定不混和現象は準安定不混和現象に比べて分相の進行が速く、重力下では2層状に融液が分離してしまうなどの欠点があるものの、球状分相粒の析出に適していることや拡散が速いので大きな分相粒を得易いこと、そして分相を示す組成系が豊富に存在するため幅広い応用が考えられるなどの利点もある。

図-1に安定不混和現象いわゆる液—液分相を利用した新ガラス素材創製のプロセスを示した。最初不混和温度以上に保持しておいた単相均一融液を分相温度領域に冷却・保持することにより球状の分相粒が析出・成長する。第3成分として希土類イオンを添加しておくこと、分相粒内に希土類イオンが濃縮され、希土類含有の分相粒となる。そのまま室温まで冷却すれば微小球分散ガラスに(手順1,3)、また、冷却過程で融液を引っ張ったり、圧縮したりすると分相粒が扁平につぶれて配向分散したガラスが得られる(手順2,4)。更に、マトリックスを溶解して分相粒を取り出すことによりガラス微小球を得ることもできる。生成した分相粒がガラスマトリックス中に分散して残留するため、容器中で反応させるゾルーゲル法²⁾や融液からの揮発・凝縮を利用する方法³⁾と比べると微小球の凝集が発生し難い特長がある。

著者等は地上実験による研究を進める傍ら、重力下での実験では分相粒の分散状態が安定に保持できない、あるいは融液中の対流や浮力、静圧差などに起因する分相粒の歪みが発生するなどの問題点を考慮し、このような外乱要因の

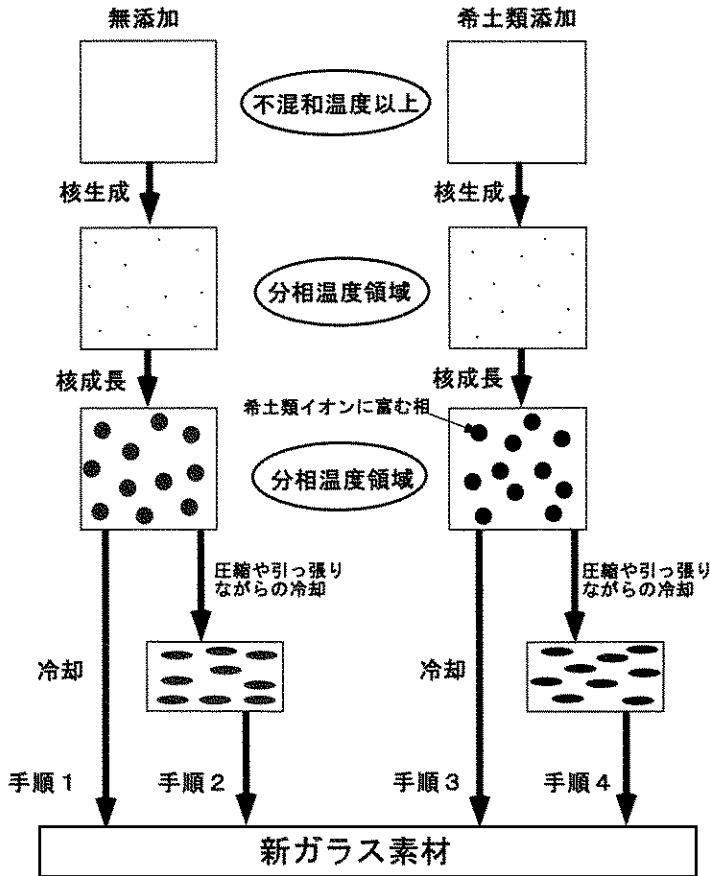


図-1 液-液分相を利用した新ガラス素材創製の模式図

存在しない微小重力環境下での理想的なガラス微小球作製について研究している。

2. 重力下実験

図-2 に分相過程観察に使用した装置の模式図を示した⁴⁾。電気炉中の白金皿に融液を保持し、融液中に外部より照明光を入射して顕微ビデオカメラで観察記録するものである。図-3 に一例として BaO-B₂O₃ 系の観察ビデオよりのスナップショットを示した。およそ 10 μm の分相粒の析出が観察されている。一部に近接している粒子もあるが概ね等間隔に配列している。バックの様子は白金箔の皺による反射率の違いに起因する濃淡である⁵⁾。分相粒は冷却条

件や融液組成の調整により数十 μm の大きさまで成長する。SrO-B₂O₃ 系では更に大きな分相粒が数少なく析出するのが確認されているが⁶⁾、PbO-B₂O₃ 系では使用したビデオカメラでは分相粒の輪郭が確認出来ないほど小さい分相粒が多数析出している⁴⁾。組成系により析出分相粒の大きさが大きく違う理由には、分相粒の析出や成長に大きく影響する分相粒を作るために必要なエネルギー（近似的には分相粒を構成する液相の表面張力と母融液の表面張力の差に相当する）が大きく関係していると考えている。即ち、分相粒表面の生成エネルギーが大きいと核生成が抑制され、結果的に生成核が大きく成長するものと考えられる。図-4 に BaO-B₂O₃ 系と PbO-B₂O₃ 系について文献⁷⁾より作成した融

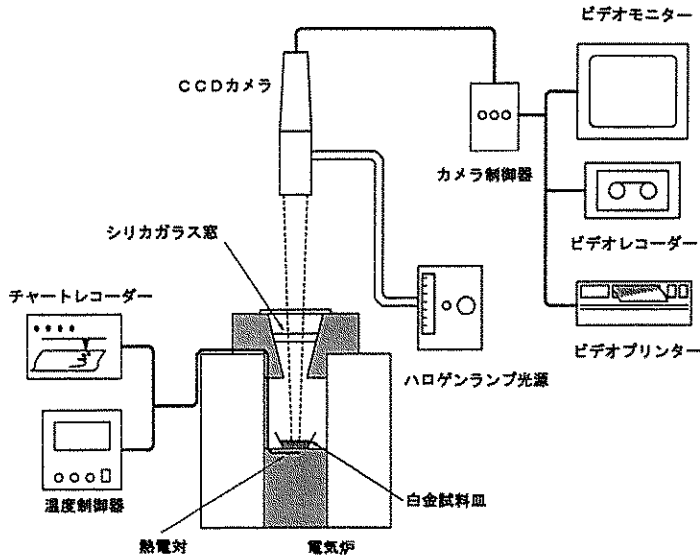


図-2 重力下実験に使用している分相過程その場観察装置

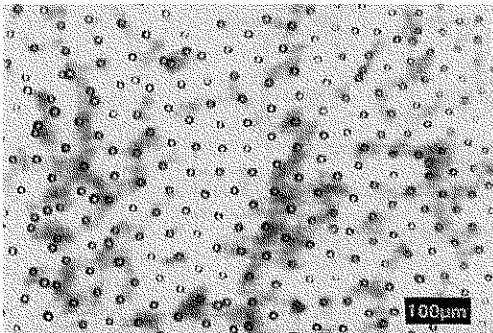


図-3 4BaO-96B₂O₃ (mol%) 融液の分相過程スナップショット

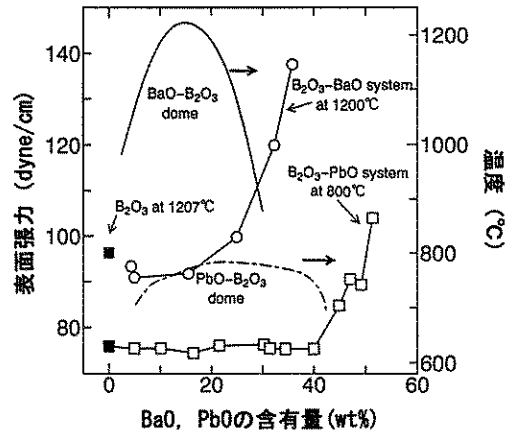
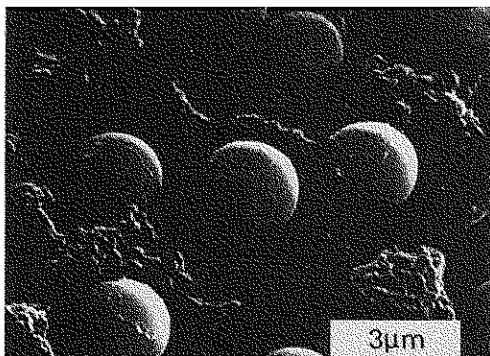


図-4 BaO-B₂O₃系とPbO-B₂O₃系の表面張力と不混和温度曲線

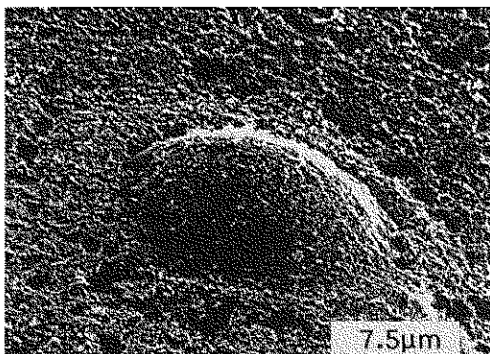
液の表面張力と各々の不混和温度曲線を示した。PbO-B₂O₃系の場合不混和ドーム全体で融液の表面張力がほぼ一定であるのに対してBaO-B₂O₃系ではBaOの含有量の増加と共に急激に増加している。ドームの左側において粒状に第2相が析出するので、分相粒の組成はドーム右側の組成になる。したがって、PbO-B₂O₃系では母融液と分相粒相の表面張力の差が極端に小さく(核生成が容易)、BaO-B₂O₃系では逆に大きくなり、BaO-B₂O₃系において分相粒の表面生成エネルギーが大きい(核が生成し難い)

と考えられる。ボレート系についての重力下での分相その場観察実験より、BaOまたはSrOを含有する系では数10 μmに達する大きな分相粒が得られることが明らかとなった。また、第3成分としてEu₂O₃を添加した分相ガラスの分相粒中のEu³⁺イオンの濃度とマトリックス中の濃度の測定から、分相粒中の濃度は2.5倍も高く、希土類イオンは分相粒中に濃縮されることがわかった⁸⁾。この現象はガラス微小球

組成の制御に活用でき、より広範な応用を可能とするものである。分相粒 SEM 観察写真の例を図-5に示した。PbO-B₂O₃系とSrO-B₂O₃系の例である。両系とも分相温度領域に長時間保持した分相ガラスであり、ほぼ成長しきった状態の分相粒である。分相粒の大きさは、PbO-B₂O₃系で約3 μ m, SrO-B₂O₃系(8分の1ほどが露出)で約25 μ mであり、大きさの違いがはっきりと伺える。また、視野内の粒子の数を比較すると、SrO-B₂O₃系では分相粒が非常に少ないことがわかる。したがって、BaO-B₂O₃系やSrO-B₂O₃系では数十 μ mまでの微小球が作製可能であると考えられる。



3PbO-97B₂O₃(mol%)



1SrO-99B₂O₃(mol%)

図-5 PbO-B₂O₃系とSrO-B₂O₃系の分相ガラス SEM 写真

3. 微小重力環境下実験

著者等が利用している微小重力実験施設は岐阜県土岐市に建設された(株)日本無重量総合研究所(通称:MGLAB)が管理する落下塔である。真空排気された円筒の中を外径900mm,高さ2280mmのジュラルミン製カプセルが100m自由落下する構造になっている。微小重力の程度は $\sim 10^{-5}$ -gで持続時間は約4.5秒である。制動はゴムチューブによる摩擦制動でおよそ10-gの衝撃である。実験装置を図-6に示す。重力下実験で用いた分相その場観察装置を発展させた装置である。大きく違う点は、試料の保持が白金皿から白金ループになり透過モードでの観察になったこと、また、温度分布を計測するためのサーモグラフが増設されたことである。図-7は微小重力下で観察されたBaO-

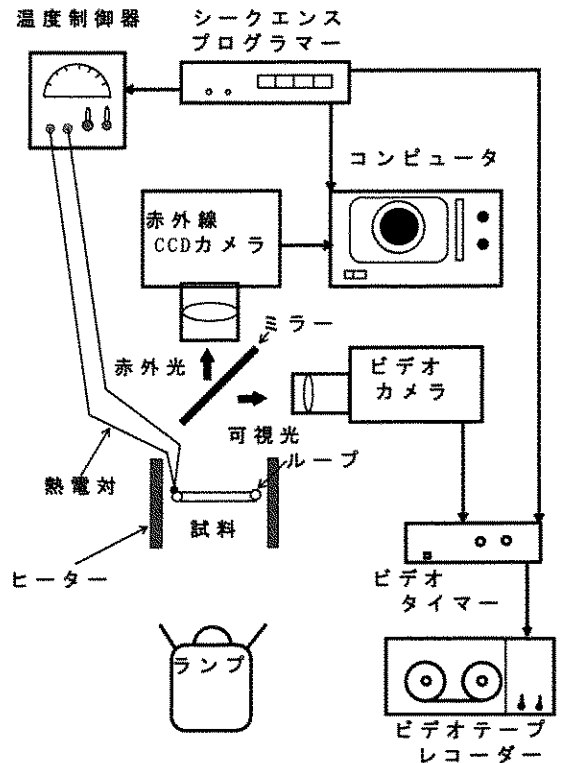


図-6 落下塔実験に使用している分相その場観察装置

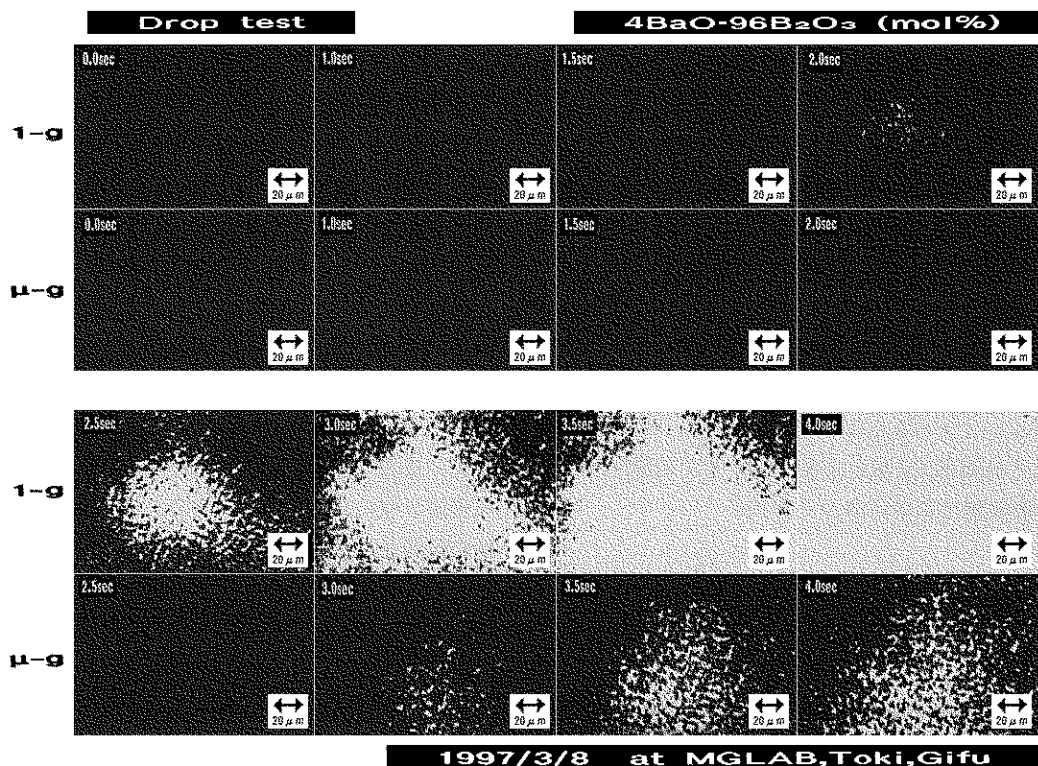


図-7 落下塔実験における BaO-B₂O₃ 系融液の分相観察スナップショット

B₂O₃ 系融液からの分相粒析出の様子 (μ -g) である。ビデオ画像を二値化処理したものであり、また、同一設備・条件で重力下で実施した参照実験の画像 (1-g) と並列に示した。両実験において冷却速度は誤差範囲内で同一であった。従来、落下塔のような短時間微小重力実験では観察不可能とされていた融液からの分相粒析出過程観察の世界で初めての成功例である⁹⁾。微小重力下においては落下開始約 2.5 秒後より分相粒が析出・成長していく様子が観察されている。一方、重力下での観察では落下信号受信後約 2 秒後より析出が始まり、その後急速に分相が進行している。重力下の実験では対流が拡散による物質移動を促進する。微小重力環境下では対流がなく拡散による物質移動だけになる。したがって、微小重力環境下では拡散だけにより結晶核や分相核の生成がトリガーされる(均一核生成)結果核生成が抑制されると考えられる。本実験での 4.5 秒という短い時間内に

対流の効果の差が現れ得るかどうかに関しては更に詳細な実験と解析が必要であろうが、微小重力環境下での分相核の生成が遅れることは本実験で再現性良く確認された。微小重力実験で作製した分相粒については解析が現在進行中である。したがって、真球度の比較や SEM 写真等のデータはまだ公表段階に至っていない。

4. 分相粒の性質

分相粒の応用としては分相ガラス中にそのまま保持して利用する場合とマトリックスを溶解して取り出して使用する場合が考えられる。マトリックス中に残して、即ち、分相ガラスそのものとして利用するものには、微粒子分散ガラスあるいは扁平微粒子分散ガラスなどの 3 次や 2 次の非線形光学ガラスへの応用やガラス球を球面レンズとして機能させたレンズアレイなどへの応用¹⁰⁾が考えられる。また、希土類

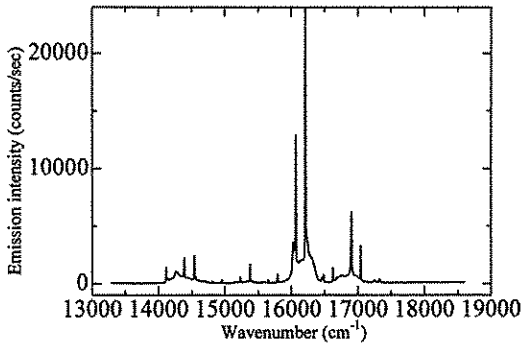


図-8 Eu_2O_3 添加 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ 系分相ガラスより回収した微小球の蛍光発光スペクトル

イオンを添加した分相ガラスでより小さな分相粒の場合を利用すれば、分散光を利用したレーザー発振¹¹⁾の可能性も考えられる。一方、希土類イオンを添加した分相ガラスからの回収微小球にはレーザー発振媒体(ちび丸レーザー)などへの応用が考えられる。球状発振キャビティの場合効率の良いレーザー発振が可能である¹²⁾。図-8は Eu^{3+} を含有する回収分相粒の蛍光発光スペクトルである¹⁰⁾。通常の蛍光発光スペクトルの上にスパイク状の鋭い発光が観察され、微小球が発振キャビティとして機能する可能性を示している。ガラス微小球の発光特性や応用に関する研究は現在継続中である。

5. まとめ

分相を利用した新ガラス素材創製の研究は国際宇宙ステーションのJEMモジュールを利用した宇宙環境利用実験を目指す“宇宙環境利用フロンティア共同研究”の1テーマとして平成4年から続いており、落下塔による微小重力環境下の実験は平成7年3月のMGLAB最初の有料落下実験として実施して以来、年平均15回程度の頻度で平成11年5月まで実施している。落下塔という時間の壁を克服して分相粒の析出観察に世界で初めて成功したが、限られた実験回数でもあり断片的なデータの集積と

なり、微小重力下の分相粒析出過程の定量的解析にはいまだ至っていない。ガラス微小球作製への液-液分相利用の有効性については本稿でもある程度お伝えできたと思う。今後、微小重力環境下で得られた微小球の特性解析研究を含め、分相現象の有効利用に関する研究を進め、またの機会に皆様にご報告したい。

参考文献

- 1) T. Takamori and M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59[9/10] (1976) 377.
- 2) S. Shibata, T. Taniguchi, T. Yano, A. Yasumori and M. Yamane, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2[1-3] (1994) 755.
- 3) 牧原正記, 早川淳二, C. S. Ray, D. E. Day, *日本マイクログラフィティ応用学会誌*, 9 (1992) 186.
- 4) S. Inoue, K. Wada, A. Nukui, M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano, A. Makishima, H. Inoue, M. Uo and Y. Fujimori, *J. Mater. Res.*, 10[6] (1995) 1561.
- 5) S. Inoue, K. Wada, A. Nukui, M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano, A. Makishima, H. Inoue and K. Soga, *Phys. Chem. Glasses*, 38[4] (1997) 197.
- 6) 浅野知義, 小西智也, 井上博之, 井上 悟, 牧島亮男, *日本セラミックス協会1999年会講演予稿集* (1999) p. 52.
- 7) O. V. Mazurin, M. V. Streletsina, T. P. Shaviko-Shavikovskaya, *Handbook of Glass Data. Part B*, Elsevier, Amsterdam, (1985) p. 204.
- 8) T. Konishi, T. Asano, Y. Ishii, K. Soga, H. Inoue, A. Makishima and S. Inoue, *J. Non-Crystalline Solids* (投稿中).
- 9) S. Inoue, A. Makishima, H. Inoue, K. Soga, T. Konishi, T. Asano, Y. Ishii and M. Koyama, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80[9] (1997) 2413.
- 10) S. Inoue, A. Makishima, H. Inoue, K. Soga, T. Konishi and T. Asano, *J. Non-Crystalline Solids*, 247 (1999) 1.
- 11) S. John and G. Pang, *Phys. rev.*, A54[4] (1996) 3642.
- 12) Y. Z. Wang, B. L. Lu, Y. Q. Li and Y. S. Liu, *Opt. Lett.*, 20[7] (1995) 770.