

ガラスの分相現象を用いた機能材料の作製

東京理科大学 基礎工学部 材料工学科

安 盛 敦 雄

Preparation of High-Performance Materials via Phase Separation of Glasses

Atsuo Yasumori

Department of Materials Science and Technology, Tokyo University of Science

1. はじめに

物質の相分離現象は、広義で言えば気体、液体、固体を問わず様々な条件下で生じる現象であり、もちろん材料分野でも無機材料分野よりはむしろ金属、有機高分子などで多くの研究および応用が行われている。その中でガラスの世界では、この相分離現象が「分相」として昔から広く知られており、特に米国 Corning 社で開発されたホウケイ酸塩系ガラスを基にした高シリカガラスと多孔質ガラスは、本稿の直前の講座シリーズで詳しく解説されているとおりである。¹⁾

一方、物質の構造を微細なスケールで制御して材料の高機能化をはかる手法は、材料の研究・開発を進める上で非常に一般的な方法となっている。^{2),3)} その中でガラスの分相現象は、その組織をナノあるいはメゾスコピックスケールで制御し、さらに他材料との複合化を行うことで新しい機能を発現させることが可能になることから、新しい機能材料の創製のための1つの手段と考えることができる。

そこで本稿では、始めにガラスの分相現象についてあらためて概説するとともに、著者らが実現を目指している酸化物融液の高温での不混和現象を用いた機能性複合材料の作製について紹介することにする。

2. ガラスの分相現象

2.1 ガラスの分相機構

ガラスの分相については本稿の直前の講座、あるいは多くの成書^{4~6)}で解説されているが、ここではその基本部分について少し詳しく述べることにする。最も簡単な成分 A と成分 B からなる2成分系を考える。これらの2成分が完全に均質に混ざり合った融体（液体）を形成する場合の系の自由エネルギーを G_{AB} 、個々が純粋なまま独立に存在している場合の系の自由エネルギーを G_{A+B} とすると、この A と B の2成分を混合した場合の自由エネルギー変化 ΔG_m は、混合によるエンタルピー変化 ΔH_m とエントロピー変化 ΔS_m によって、下式のように表される。

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

この中でエンタルピー変化 ΔH_m は、近似的には2成分間の結合による内部エネルギー変

〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641
TEL 04-7122-9691
FAX 04-7123-9362
E-mail: yasumori@rs.noda.tus.ac.jp

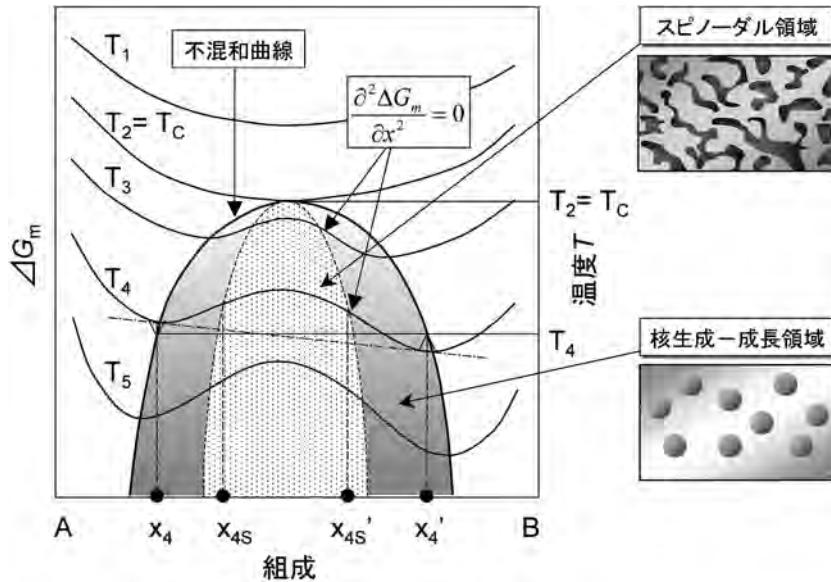


図1 不混和領域での自由エネルギーの組成・温度による変化と分相組織

化と見なすことができ、成分 A と B の間で新たに生じる結合力が同じ成分間の結合力の平均値よりも大きい場合は負、小さい場合は正となる。エントロピー変化の項 $T\Delta S_m$ は常に正であるから、図 1⁷⁾ に示すように高温 ($T=T_1$) では ΔG_m は組成 x に対して下に凸の曲線を描く。しかし温度が低くなり ΔH_m の寄与が大きくなってくると、ある組成範囲で ΔG_m は上に凸の部分が出てくる。例えば温度 T_4 では組成が x_4 と x_4' の 2 点に ΔG_m の極小値を持ち、その間の組成の融体は組成が x_4 と x_4' の 2 相に分離したほうが安定になる。この極小値となる組成を温度に対してプロットしたものが図中の不混和曲線である。すなわち、この不混和曲線の内側の領域では、融体は相分離状態となる方がエネルギー的に安定となる。この相分離が急冷により凍結された状態をガラスでは分相と呼ぶ。

さて、この不混和曲線は温度 T_4 において組成が x_4 と x_4' の 2 点の間で変曲点 ($\partial^2\Delta G_m/\partial x^2=0$) となる 2 つの組成 x_{4s} と x_{4s}' を持つ。組成が x_4 と x_{4s} , x_{4s}' と x_4' の間では $\partial^2\Delta G_m/\partial x^2>0$ であり、例えば微小な組成変動によって組成

C の融体が組成 A と B の 2 相に分かれても、組成 C の方が自由エネルギーが低いいため元の組成に戻る。もちろんこの領域でも、2 相界面の生成に伴う表面エネルギーの増大 (自由エネルギーの増大) に勝るような組成変動、すなわち核生成があれば、2 相に分離する方向で核の成長が起こる。このような核生成-成長機構で相分離が進行する領域のことを、特にバイノーダル領域と呼ぶ場合がある。

一方、組成が x_{4s} と x_{4s}' の間、すなわち $\partial^2\Delta G_m/\partial x^2<0$ となる領域では、同様の組成変動がおきると組成 A, B の 2 相の平均自由エネルギーの方が低くなるため、元の組成 C には戻らず相分離が自発的に進行する。この変曲点 ($\partial^2\Delta G_m/\partial x^2=0$) はスピノードと呼ばれ、スピノードの組成に対する軌跡 (スピノーダル曲線) の内側で進行する自発的な相分離をスピノーダル分解という。

分相の特徴は核生成-成長機構、スピノーダル分解機構で大きく異なる。前者では一般に分相組織は図 1 に示すようにマイナー相がメジャー相 (マトリックス相) 中に球状もしくはは

花形状に分離した状態である。またマイナー相の組成は、核生成した時点で温度で規定された組成 (x_{4S} と x_{4S}' : 端成分またはエンドメンバーと呼ばれる) のうち、天秤則にしたがった比率の小さい方の組成となっており、組成が時間によって変化することは無い。さらに通常はマイナー相の球状組織の大きさおよびそれらのマトリックス相中での分布には規則性は無い。それに対して後者のスピノーダル分解に基づく分相では、2 相の組成はエンドメンバーの組成になるまで時間的に変化し、また組成揺らぎによる自発的な相分離のために、分相組織は大きさと位置にある程度規則性を持った、2 相が 3 次元で相互かつ連続的に絡み合った状態となる。

2.2 準安定不混和による分相

ガラスの分相現象が生じるのは酸化物系に限ったことではないが、最も多く研究、応用が行われているのは酸化物系ガラスについてである。酸化物系の中でシリカやホウ酸を含む多くの組成系では、図 2 に示すように液相線以下の温度で 2 相に分離する不混和領域がある。

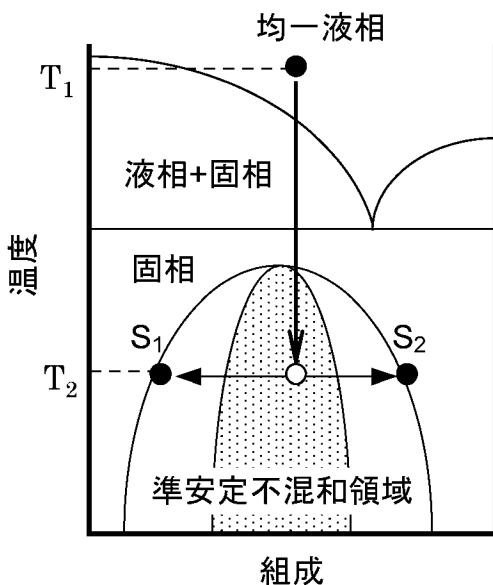


図2 準安定不混和領域を持つ 2 成分系状態図モデル

ケイ酸塩、ホウ酸塩およびゲルマン酸塩 2 成分系ガラスの分相挙動については最近 Hudon と Baker による膨大な Review があるので参照していただきたい。^{8)~10)} このような系では高温では均一な液相であるから、そこから急冷すれば見掛け上は均質なガラスが得られる。しかし潜在的には不混和傾向であるため、物質の拡散による移動が可能な温度で保持すれば相分離が進行することから、このような相分離は準安定不混和 (metastable immiscibility) と呼ばれる。この準安定不混和では、先に述べたように核生成-成長機構領域内の組成・温度でガラスを熱処理すると液滴状の分相組織が、またスピノーダル分解領域では 3 次元的に絡み合った分相組織が形成される。

このような分相を示すガラスの中で、実用的な材料となっているものの代表的な組成は $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 3 成分系である。米国 Corning 社は $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ rich 相と SiO_2 rich 相からなる連続絡み合い構造の分相組織を使って、Vycor ガラスと呼ばれる高シリカ質ガラスの低温合成と Porous Vycor ガラスとして知られる多孔質ガラスの開発に成功したのは、前講座に述べられているとおりである。¹⁾ 一方、理化学器具用として広く用いられている硬質ガラス (Corning 社が開発した Pyrex ガラスが代表的なものである) も同じ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 3 成分系が基本組成の分相ガラスである。こちらは核生成-成長機構の領域組成の融液を急冷、ガラス化する過程で生じる分相組織を利用しており、2-3 nm の微細な $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ rich 液滴相が SiO_2 rich マトリックス相中に分散した構造となっている。⁴⁾ SiO_2 rich 相のみが連続相を成し、またガラスの外表面を覆うことになるため、電気絶縁性、化学耐久性が共に高いガラスとなるわけである。

2.3 安定不混和による分相

ケイ酸塩系やホウ酸塩系では、図 3 左に示すように液相線以上の温度域、すなわち高温融液の状態でも 2 相に分離するものも多い。^{8)~10)}

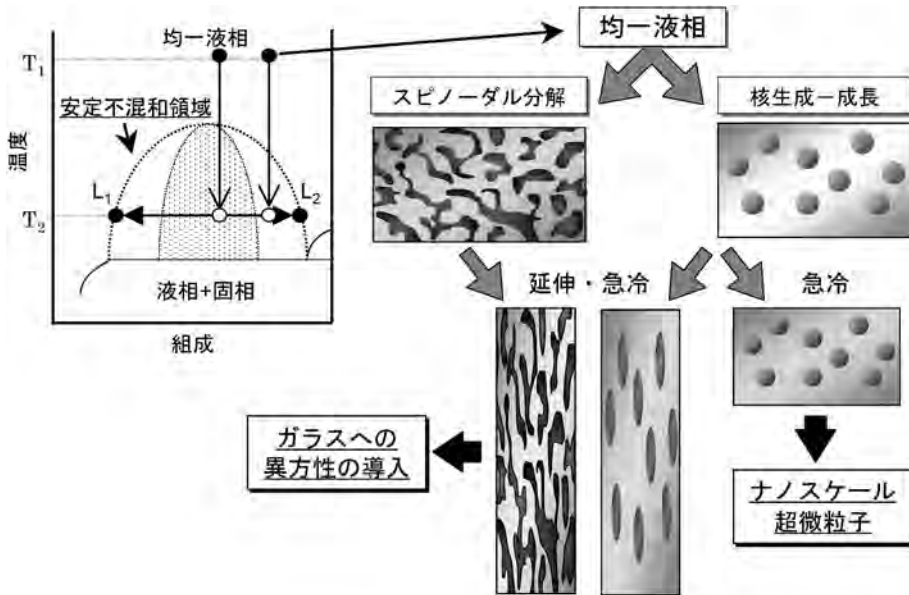
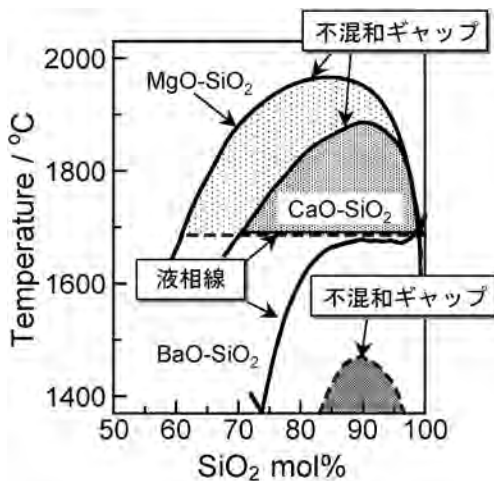


図3 安定不混和を用いた分相ガラスの作製モデル

図4 アルカリ土類-シリカ2成分系の不混和領域
(参考文献 11), 12) より作図)

このような分相は安定不混和 (stable immiscibility) と呼ばれ、融液状態では物質の拡散速度が速いため容易に相分離が進行する。安定不混和を示す代表的な組成である RO-SiO_2 2成分系 (R: アルカリ土類) の不混和領域を図4

に示す。^{7), 11), 12)} 概ね $1,700^\circ\text{C}$ 付近の液相線以上の温度域で安定不混和領域が広がっていることが分る。アルカリ土類イオンが大きくなるに従って、分相範囲が狭くまた温度域も低くなり、Ba では不混和領域は液相線以下の温度、すなわち準安定な状態になる。このような分相傾向の差異は、電解質溶液における Debye-Hückel の理論をケイ酸塩融液に適用して解析がなされており、詳細は省くがアルカリ、アルカリ土類イオンと SiO_2 の2成分系については理論値と実験値の比較的良好一致が見られている。¹³⁾

3. 分相を利用した機能材料の作製

3.1 分相組織の変形

安定不混和領域内の組成・温度で相分離させた融液を急冷することにより、当然ながら準安定不混和の場合と同様に分相構造を有するガラスを作製することができ、分相組織の大きさも組成、相分離の温度・時間などで制御が可能となる。例えば、図3右に示すように分相した

融液を延伸しながら急冷すると、分相組織（粒子）が伸長した組織が得ることができる。このような分相組織を持つガラス材料は分散相に基づく異方的な物性を示す可能性が高い。このような分相組織の変形はかなり以前から試みられており、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 系¹⁴⁾やホウケイ酸塩系ガラス¹⁵⁾で報告されている。また力学的な変形では無く、分相組織や結晶化の制御の目的で電場などの外部場を用いた試みも行われているが、少なくとも応用に対しては、あまり効果的な結果は得られていないようである。^{16)~20)}

3.2 酸化鉄微粒子複合材料の作製

次に著者らが行った、酸化鉄とシリカを含む系の安定不混和による分相現象を用いた磁性材料の作製を紹介することにする。磁性体微粒子をその磁化容易軸を配向させて整列させたり、微粒子の形状自体を変形させたりした場合、大きな残留磁化と保磁力を持つと同時に、結晶磁気異方性あるいは形状磁気異方性により、大きな異方性の磁化および保磁力を同時に発現する。これらの材料をメゾスコピックスケールで

制御することで、磁気異方性による磁界センサーやマイクロ波フィルターなどへの応用も期待できる。

著者らは約 $1,700^\circ\text{C}$ 以上で安定不混和領域を持つ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 系²¹⁾に着目し、分相した融液を延伸しながら急冷することでガラス中の分相組織の伸長を行った。^{22),23)} その結果、図5に示すように核生成-成長機構による液滴状の Fe_3O_4 -rich 分相粒子が延伸方向に伸長した分相構造が得られ、延伸距離を変化させることにより、比較的自由に分相粒子のアスペクト比を変化させることが可能であることがわかった。また $\text{CaO-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 3成分系のスピノーダル分解が生じる領域の融液を延伸しながら急冷することで、図6のように絡み合い分相構造も延伸方向に伸長できることを示した。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 系ではこのように第三成分として CaO を加えることで、 Fe_3O_4 -rich 相から磁性体であるマグネタイト (Fe_3O_4) を析出させることができる。そこで、この分相組織が伸長した材料について磁化曲線、磁気トルク曲線の測定および磁気力

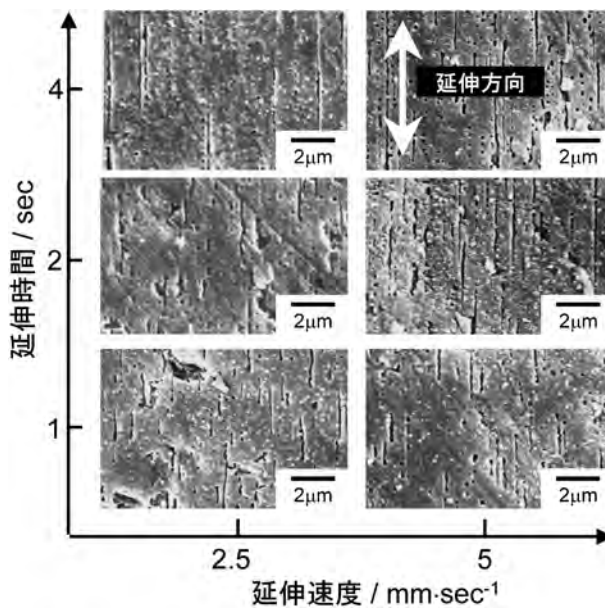


図5 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 2成分系分相組織（パイノーダル領域）の延伸による変化

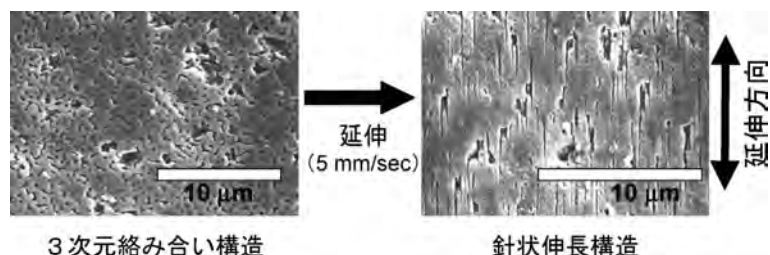


図6 CaO-Fe₃O₄-SiO₂系3成分系分相組織（スピノーダル領域）の延伸による変化

顕微鏡による磁性体組織の観察をした結果、マグネタイト微粒子の配列に起因する一軸磁気異方性を示すことがわかった。²⁴⁾

この材料で析出している磁性体はマグネタイトであるが、マグネタイトはフェリ磁性体であると同時に、Fe²⁺とFe³⁺間のホッピング伝導によるn型の半導性を示す。したがって析出したマグネタイト微粒子が3次的に連続相を形成した場合、材料には導電性が現れ、さらに外部磁場による電気伝導性の変化、すなわち磁気抵抗効果が発現する可能性がある。実際にスピノーダル型の分相組織を示す領域内で、酸化鉄がある量以上の組成になると酸化鉄 rich 相中に析出したマグネタイト微粒子が連続的に接触する状態が形成されて磁気抵抗効果が現れた。また先に示した分相組織を伸長させた試料はより大きな磁気抵抗効果率を示すことが分かった。²⁵⁾これは組織の伸長による大きな一軸磁気異方性により、外部磁場により誘起される内部磁化の大きさが増大することによるものと考えられる。

4. おわりに

はじめにも述べたが、異種材料を組み合わせ高機能化をはかる手法は、材料開発のための主要な手段の一つとなっている。そのような中で本稿では、ガラスの分相現象とそれを利用した材料作製の一例を紹介した。最近ではこの分相構造を基にした光散乱や回折現象を利用し

て、発光強度の増幅機能などを有する光機能材料の作製についても研究が始まっている。^{26)~32)}また核生成-成長機構による分相ガラスの場合、熱処理して一方の分相組織を結晶化させるなどの操作を行えば、粒径分布幅が狭く分散性も高い微粒子分散結晶化ガラスの作製も可能となると考えられる。

この分相を用いたプロセスは、言い換えれば材料の構造をメゾスコピックからマイクロスケールで組み立てていく作業と同じであり、人工超格子や自己組織化などに代表されるナノ・原子レベルでの材料の構築とは一味違う方向として、単一素材では実現できない新たな機能を材料に持たせられる可能性があると思われる。いずれにしても、ガラスの分相現象を従来とは異なった観点から見直すことで、制御された複合化による材料の高機能化が可能になるのではないかと期待される。

参考文献

- 1) 矢澤哲夫, *New Glass*, 18 [1], 44, 18[2] 43, 18 [3], 53, (2003).
- 2) G. D. Stucky and J. E. M. Dougall, *Science*, **247** [9], 669 (1990).
- 3) L. L. Beecroft and C. K. Ober, *Chem. Mater.*, **9**, 1302 (1997).
- 4) R. H. Doremus: "Glass Science", John Wiley & Sons, Inc., (1973).
- 5) 矢澤哲夫, "ガラス工学ハンドブック", 山根正之ら編: 朝倉書店 189 (1999).
- 6) 山根正之, "はじめてガラスを作る人のために",

- 179 (1993).
- 7) 安盛敦雄, *J. Soc. Inorganic Mat. Jpn*, **10**, 48 (2003).
- 8) P. Hudon and D. R. Baker, *J. Non-Cryst. Solids*, **303**, 299 (2003).
- 9) *ibid*, **303**, 346 (2003).
- 10) *ibid*, **303**, 354 (2003).
- 11) V. B. M. Hageman and H. A. J. Oonk, *Phys. Chem. Glasses*, **27**, 194 (1986).
- 12) S. S. Kim and T. H. Sanders Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1901 (1999).
- 13) V. McGahay and M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **109**, 27 (1989).
- 14) T. P. Seward III, *J. Non-Cryst. Solids*, **15**, 287 (1974).
- 15) T. Takamori and M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 377 (1976).
- 16) R. C. de Vekey and A. J. Majumder, *Nature*, **225**, 172 (1970).
- 17) R. W. Hopper and D. R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses*, **12**[2], 37 (1973).
- 18) W. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, 3366 (1997).
- 19) S. Polizzi et. al., *J. Non-Cryst. Solids*, **232-234**, 147 (1998).
- 20) W. Liu, *Mat. Sci. Engineering*, **A265**, 25 (1999).
- 21) E. F. Osborn and A. Muan: "Phase Equilibrium Diagrams of Oxide System.", plate 6, The American Ceramic Society (1960).
- 22) A. Yasumori et. al., *MRS Proc.*, **455**, 459 (1997).
- 23) A. Yasumori et. al., *J. Ceramic Soc. Japan*, **108**, 813 (2000).
- 24) A. Yasumori et. al., *J. Non-Cryst. Solids*, **297**, 239 (2002).
- 25) 三代ら, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム予稿集, p. 193 (2000).
- 26) Z. Yao et. al., *J. Ceram. Soc. Jpn*, **106**, 1043 (1998).
- 27) M. Mortier and F. Auzel, *J. Non-Cryst. Solids*, **256 & 257**, 361 (1999).
- 28) T. Konishi et. al., *J. Non-Cryst. Solids*, **265**, 19 (2000).
- 29) A. Osvet et. al., *J. Luminescence*, **86**[3-4], 323 (2000).
- 30) A. A. Lipovskii et. al., *Solid State Commun.*, **117**, 733 (2001).
- 31) M. H. Bartel et. al., *Spectrochimica Acta A*, **57**, 1991 (2001).
- 32) 安盛ら, "日本セラミックス協会セラミックス基礎科学討論会・予稿集", **1B12** (2002).