

超重力場下の固体中の原子の沈降と分子・結晶状態 Sedimentation of Atoms and Molecular・Crystal State of Solids under Mega-Gravity Field

○真下 茂*、井原博隆**

○Tutomu MASHIMO and Masataka IHARA

*熊本大学 衝撃・極限環境研究センター、**熊本大学 自然科学研究科

Kumamoto University

Strong acceleration field (mega-gravity field) can realize the sedimentation of even atoms (diffusion), and is expected to create an instability in molecular or crystalline state in multi-component condensed matter. However, materials science research under the mega-gravity field has now remained unexplored, although the micro-gravity field has been much used in many fields. We for the first time realized sedimentation of component atoms in an alloy under a mega-gravity field. In this study, we investigated the sedimentation of atoms in alloys and also in molecular crystal or polymer, and the co-relation with phase equilibrium. As a result, we formed an atomic-scale graded structure by the sedimentation of atoms in the miscible or partial miscible system alloys (Bi-Sb, In-Pb, Bi-Pb, Bi-Sn, Pb-Sn, etc.). We also confirmed the crystal growth in an alloy and the chemical change in some molecular crystals or polymers. We succeeded in the preparation of a graded $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ glass combined with sol-gel process. It is expected that the strong gravity field may offer us new and powerful options in materials processing in term of controlling compositions or even isotopes, of forming atomic-scale composite structures, and of controlling ordering of atoms or molecules. The present work is attributed to the fundamental of such materials science.

1. 研究目的

近年、微小重力場を用いた研究がさかんに行われるようになったが、逆に強い加速度場(超重力場)を用いた研究は固体物質では世界的に未踏の分野として残っている。超重力場下では固体中でも原子や同位体の沈降とそれに伴う構造変化が期待される。また、一次元の変位による分子・結晶の配列・配向など直接的な効果も期待される。このような固体や液体など凝縮物質の超重力場現象の研究が進むと、元素、同位体の濃縮をはじめ、原子スケールの組成・構造制御、結晶成長など新しい物質プロセス法が誕生する可能性がある。筆者らは超重力場の物質科学における重要性を鑑み、超重力場下の原子の沈降と構造制御の研究を開始した。筆者らは凝縮媒体中の原子の沈降のセルフコンシステントな拡散方程式を提案すると共に[1,2]、100wgレベルの高温・超遠心機の開発し[3]、先ず、全率固溶合金で重力によって固体中の構成原子を動かすことにはじめて成功した[4,5]。

本研究ではBi,In,Pbなどを主体とした低融点二成分合金系の原子の沈降と相平衡との相関を目的とした。また、結晶や分子への効果を調べるために分子性結晶や高分子を対象とした実験も開始した。超重力場実験は熊本大学の高温・超遠心機[3]を用いた。ここでは、これまでの研究の中で、結果がもとまってきた合金系を中心に報告し、物質プロセスへの可能性と今後の展望を論じる[6-9]。また、ソル・ゲル法と組み合わせた傾斜ガラスの作製の結果も報告する。

2. 研究経過

2.1 背景

図1に二成分系固体の標準状態(a)、圧力場下(b)および加速度場下(c)の結晶状態のイメージ図を示す。圧力場下ではアンビルなどからの接触力による応力均衡によって格子間が弾性的にそのまま縮むのに対して、加速度場下では各原子に選択的に直接かかるボデーフォースによって重い原子は加速度

方向に平均より強い力を受け、一次元の原子の変位によって図1-cのような特殊な結晶状態を実現する。もし、その一次元力が化学ポテンシャルの項に打ち勝つと重い原子が加速度方向に移動することになる。

人類は古くよりマクロ物体の分離などに遠心力を用いており、近代に入ると1wgレベル以上の定常的な加速度場を発生し、ブラウン粒子の分離・濃縮などに利用してきた。超遠心機は生化学、特にDNAの研究に触発され1920年代にスウェーデンで生まれ[10,11]、その後、様々なバリエーションが開発され[12-14]、1940年までに原形ができた。現在では80wg以上の加速度場を発生する装置が市販されているが、すべて常温付近での液体の超遠心処理が目的である。固

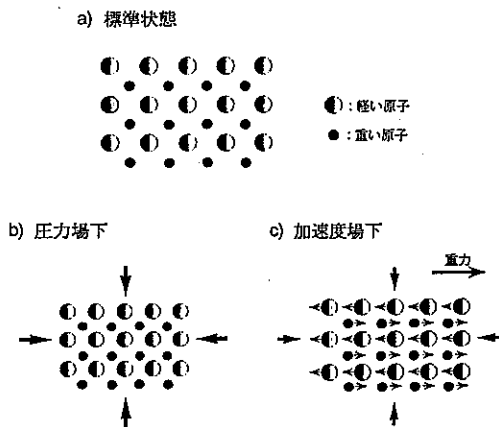


図1 二成分系固体の標準状態(a)、圧力場下(b)および加速度場下(c)の結晶状態のイメージ図

Fig. 1 Schematic image of the crystalline states at standard state (a), under pressure (b), and under acceleration field (c).

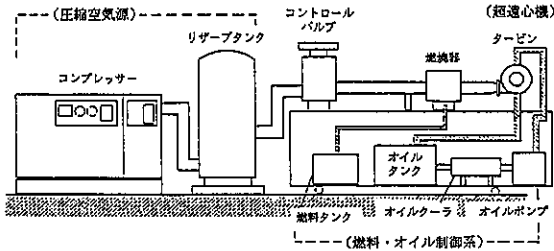


図2 熊大で開発された高温・超重力場発生装置の概略図 [3]
Fig. 2 Ultracentrifuge machine developed at Kumamoto University.

体の実験では、10万gレベルの低い加速度場下で低融点金属中(K,In,Pb)での低濃度の金原子の拡散の研究が3件報告されているのみである[15-17]。しかしながら、これらの実験は不純物レベルで格子間型溶質の高速拡散であり、合金や化合物などの構成原子の沈降は実現していなかった。

2.2 熊本大学の超重力場発生装置

筆者らは凝縮媒体中の原子の沈降や分子・結晶化学の実験を開始するために、最大100万gを越える超重力場を300℃以上の高温下で発生できる高温・超遠心機を開発した[3]。図2にその概略図を示す。本装置は動力に高温エタービン型モーターを採用し、オイルフロート軸受けを用いることによって高温で長時間の超遠心処理を可能にしている。本装置によって直径40mmのロータで21万rpm以上の高速回転を実現し、110万g以上の加速度場を達成している。このレベル

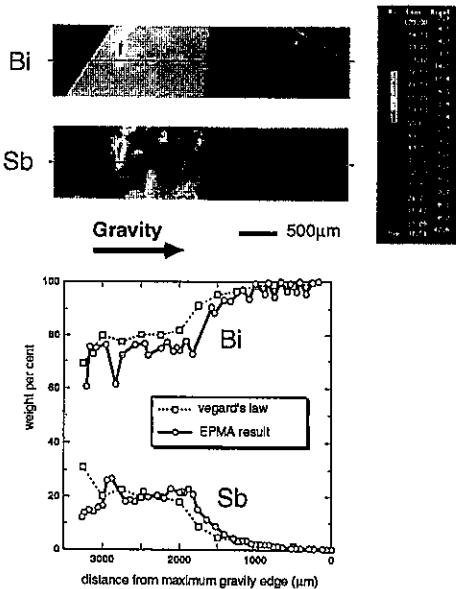


図3 Bi-Sb(30:70mol%)系合金で原子の沈降によって形成された傾斜構造(EPMA(a)とX線回折(b)による組成変化) [4,18]
(実験条件: 最大103万g, 220-240℃, 85時間)

Fig. 3 Graded structure formed by sedimentation of atoms in the Bi-Sb (30:70 mol%) alloy [4,18].

の超遠心力実験になると原子量が数10の物質系の場合、原子間の位置エネルギーの差は熱エネルギーの数倍にも達する。

3. 研究成果

3.1 合金系の原子の沈降と相平衡

これまでに様々な合金系で高温・超重力場実験を実施し、原子の沈降による原子スケールの傾斜構造を実現している。ここでは、Bi-Sb, In-Pb, Bi-Pb系の結果を報告しよう。

(Bi-Sb系合金 [4,5,18])

図3にBi-Sb(30:70mol%)系(全率固溶)で、最大103万g、220-240℃、85時間の超重力場処理した試料断面のEPMA観察結果と微小領域X線回折実験からベガード則を用いて得られた組成変化を示す。この図で原子量の大きなBiの濃度がその方向に向かって増加し、原子量の小さなSbが減少している。高い重力場領域で原子濃度の変化が著しく、Sbでは2桁以上に達している。顕微鏡写真[4]によると、この領域では重力方向に結晶が成長しており、重力場の結晶成長への効果を暗示している。その大きさは長さ数mm以上、幅数100μm以上に達しており、その中で濃度傾斜が形成していることは原子の沈降が起きたことを示している。中央付近ではSb原子濃度の極大が見られるが、これは低加速度領域では沈降速度が小さく、Sb原子が留まることによる。結晶構造は変面体構造で、格子定数が組成にしたがって変化し、ベガード則を用いて得られた組成変化はEPMA結果と矛盾しない。これらの事実は明らかに原子スケールの傾斜構造で、原子の沈降が起こったことを示している。重要なことは、これまで報告されている低融点金属中の金原子の沈降が格子間型溶質の拡散で不純物レベルであったのに対して、本系では置換型溶質の拡散で組成レベルであるということである。

図4にBi-Sb(70:30mol%)系($\alpha=1.44$)で、半径は実験と同じ有限半径で、 Q を化学ポテンシャルによる拡散係数 D_i と沈降

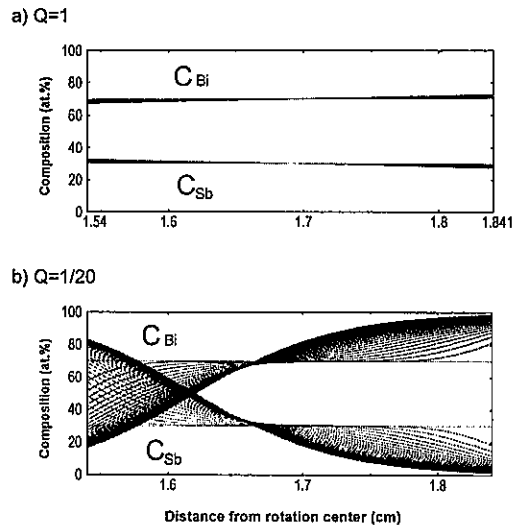


図4 Bi-Sb(70:30mol%)系の有限半径における $Q=1$ (a)と $Q=1/20$ (b)の場合の沈降プロセスのシミュレーション結果 [20,22]

Fig. 4 Simulation result of sedimentation process in the Bi-Sb(70:30 mol%) alloy in the finite radius at $Q=1$ (a) and $1/20$ (b) [20,22].

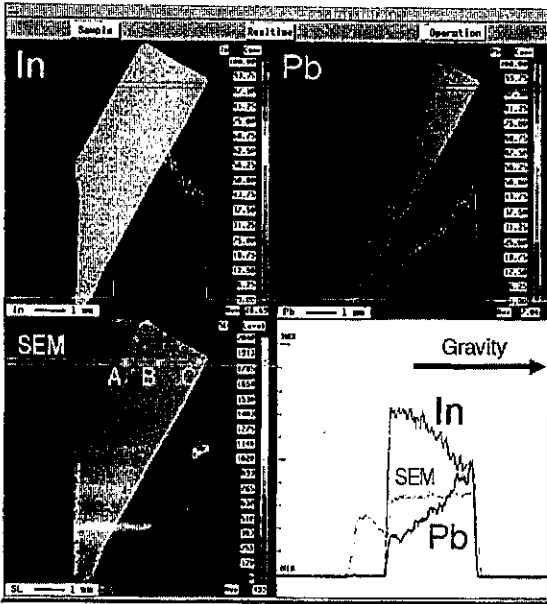


図5 In:Pb(80:20mol%)系合金で原子の沈降によって形成された傾斜構造 (EPMA結果) (最大109万g, 150-160°C, 100時間) [19]
 Fig. 5 Graded structure formed by sedimentation of atoms in the In-Pb(80:20 mol%) alloy (EPMA result [19]).

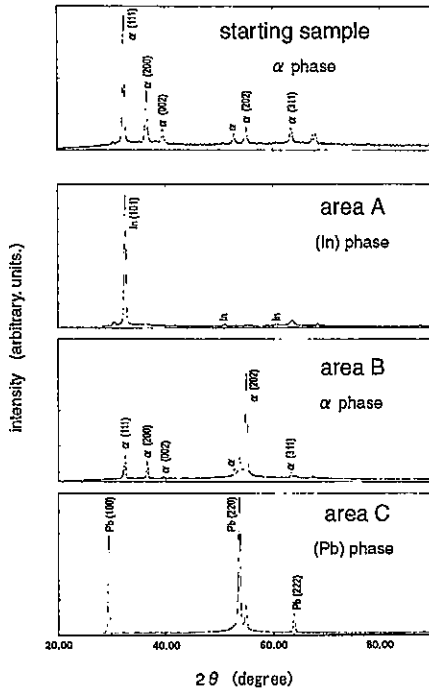


図6 In:Pb(80:20mol%)の超重力場実験後回収された試料の代表的な三点A,B,C(図5中)での微小領域X線回折パターン
 Fig. 6 Micro area X-ray diffraction patterns at three points A, B, C (in Fig. 5) of the uncentrifuged In-Pb (80:20 mol%) alloy.

の拡散係数 D_2 の比 ($Q = D_1/D_2$) として、 Q が1と1/20の場合の沈降プロセスのシミュレーション結果[18,19]を示す。回転速度は205,000rpmで温度は503Kである。 $Q=1/20$ ではBi,Sbの濃度変化が $Q=1$ の場合に比べて格段に大きく、最大半径付近で最終的なBi原子濃度はほぼ100%に達しており、実験結果とよく合っている。 $Q=1/20$ の条件は沈降の拡散係数が普通の拡散係数に比べて20倍ということであり、本結果は、この沈降が置換型溶質であるにもかかわらず、普通の空孔機構と異なった速い拡散メカニズムが働いていることを示唆している。

(In-Pb系合金 [20])

図5にIn:Pb(80:20mol%)系合金(固溶系)で、最大109万g、150-160°C、100時間の超重力場処理した試料断面のEPMA観察結果を示す。光学顕微鏡写真でも二つの相が確認されるが、肉眼では、もう一つ別の相が確認された。Pbは重力方向に向かって12から36mol%へ増加し、Inは88~64mol%に減少して、試料全体で傾斜をなしていることがわかる。微小領域の観察結果からも、ミクロンオーダー以上でクラスターはなく、均一な相を作っていることがわかった。

図6に代表的な図5中で三点A, B, Cでの微小領域X線回折の結果について示す。 α 相である出発原料が、強い加速度場のAの位置ではPb相になり、Bの位置では α 相、弱い加速度場のCの位置ではIn相になっていることがわかる。同一相内で格子定数の変化も確認された。 α 相の出発原料から実験後、In相、Pb相が出現し、格子定数も変化していることから組成の変化が原子の沈降によることをはっきりと示している。また、この系についても沈降プロセスのシミュレーションを行った結果、沈降の拡散係数が普通の拡散係数に比べて大きな値となり、この場合も、沈降の拡散速度は普通の拡散に比べて格段に速いことが示唆された。

(Bi-Pb系合金 [21])

図7にBi-Pb(56:44mol%)系合金(部分固溶系)で、最大96万g、110-120°C、100時間の超重力場処理した試料のEPMA結果を示す。この系ではPbの方がBiより原子番号が一つ小さい(原子量で約2g/mol)にもかかわらずPb原子が重力方向に移動して組成の傾斜が起こっている。これはPbの原子容がもっと小さいため、このことは平均場近似の考え方によって理解される。試料は顕微鏡写真では単一相に見えるが、X線回折から三つの部分からなっていることがわかる。高重力側で

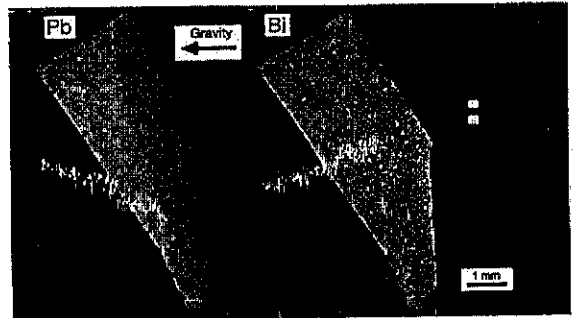


図7 Bi-Pb(56:44mol%)系合金で原子の沈降によって形成された傾斜構造 (EPMA結果) (最大96万g, 110-120°C, 100時間)
 Fig. 7 Graded structure formed by sedimentation of atoms in the Bi-Pb (56:44 mol%) alloy (EPMA result).

はPbリッチ相、低重力側ではBiリッチ相、中央付近ではさらに金属間化合物が形成している。この系は部分固溶系であるが、相平衡と原子の沈降との相関は今後の課題である。また、原子番号一つ違いで沈降が起きており、同位体の沈降のシミュレーションとしても注目される。

3.2 ソル・ゲル法と組み合わせた傾斜ガラスの作製 [22]

分子量の大きなコロイド粒子からなるゾルでは比較的小さな重力場でも沈降が起こると期待される。一方、ゾル・ゲル法によるガラスの製造法[23]では、金属アルコキシドからなるゾルからゲルを作製し、低い温度で焼成することによりガラスを作製することができる。我々は二成分以上の混合ゾルの沈降速度の差を利用して、分子スケールで傾斜構造を持つ前駆体ゲルを作製し、それを熱処理することにより傾斜ガラスを作製した。実験はSiアルコキシドとTiアルコキシドの単独重合時間、混合時間、静置時間を系統的に変化させてSi-Ti傾斜ガラスの作製実験を行った。様々な試行錯誤の結果、2万g以下の重力場によってSiとTiの組成が連続的に傾斜したガラスを作製することに成功した。図8にこの傾斜ガラスのEPMAによる組成の観察結果を示す。しかし、クラックの発生を完全には防ぐことはできなかったので、クラックの入らないガラスを作ることが今後の課題である。

4. 超重力場の応用と今後の展望

筆者らはここで紹介したBi-Sb, In-Pb, Bi-Pb系の他に、これまでにIn-Sn, Bi-Sn, Pb-Sn合金などで原子の傾斜構造を実現しており、100万gレベルの超重力場では温度条件さえ整えば、固溶系、部分固溶系、金属間化合物系などほとんどの合金系で原子の沈降が起こることが明らかになってきた。重要なことは、これまでに報告されている3件の低融点金属中の金原子の沈降では格子間型溶質の拡散で不純物レベルであるのに対し、我々が行った合金や化合物での沈降は置換型溶質の拡散で組成レベルであるということである。従って、超重力場によって組成の制御が可能であり、先ず考えられる効果として、元素、同位体の分離、濃縮をはじめ、原子スケールの傾斜構造、複合構造、不定比構造や特殊な接合面の形成が上げられる。また、ゾルを用いて低い遠心力処理によって分子スケールの傾斜ガラスが作製できたように、液体中のブラウン粒子では沈降が容易に起こるので、弱い加速度場で分離・濃縮に限らず、ブラウン粒子、ナノ粒子の分級や制御などが視野に入ってくる。

一方、100万gレベルの重力場によるエネルギーは物質にもよるが 10^{-2} から 10^{-1} eVに匹敵する。ちなみに、100T(テスラ)の超強磁場では最大 10^{-2} eV程度、10GPaの超高压力場では最大 10^{-1} eVレベルのエネルギーに対応する。従って、このレベルの超重力場になると、物質によっては化学結合や結晶構造、電子構造の変化が可能になると考えられる。また、原子の一次元の変位によって分子・結晶構造等の配列・配向、結晶成長や構造変化も期待できる。事実、我々は合金で結晶成長を、分子性結晶や有機物で原子の移動だけでなく分解などの反応を観察している。さらに、上記の特異な原子の変位を用いて、分子・格子力学へのアプローチや、それに伴う新しい極限物性の展開も考えられる。

従って、凝縮物質の超重力場現象はこれまでの生化学の分野に加えて、無機・有機物質の精製や合成、同位体の分離

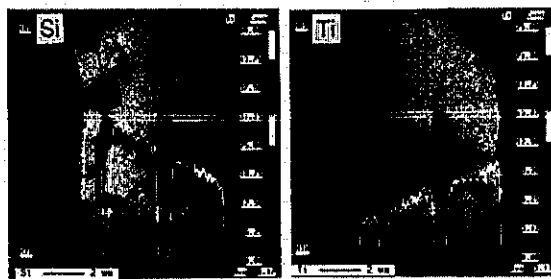


図9 ソルゲル法と組み合わせて作製したSiO₂-TiO₂系傾斜ガラスのEPMA観察結果[22]

Fig. 9. EPMA result of the graded SiO₂-TiO₂ glass prepared in combination with sol-gel method.

・濃縮、機能性材料の作製など、物質プロセスとしてだけでなく、拡散、格子力学、分子・結晶化学、極限物性、宇宙物理など基礎科学分野でも応用が期待される。筆者は本研究が超重力場を用いた物質科学の研究の芽となり、成長発展していくことを願うものである。

幸運にも今年度から日本原子力研究所の先端基礎研究センターの新規プロジェクトテーマ(超重力場物質制御)に選ばれ、新しい物質プロセス、極限物性の開拓をめざして研究を進めていくことになった。今後、加速度や温度領域を拡大することにより、対象物質を化合物、分子性結晶、高分子などへ広げるとともに、同位体の沈降や分子・結晶化学的な変化も積極的に探っていきたいと考えている。

参考文献

- [1] T. Mashimo; Phys. Rev. A38, 4149 (1988).
- [2] T. Mashimo; Philos. Mag. A70, 739 (1994).
- [3] T. Mashimo, S. Okazaki, S. Shibazaki; Rev. Sci. Instr. 67, 3170 (1996).
- [4] T. Mashimo, S. Okazaki, S. Tashiro; Jpn. J. Appl. Phys. 36, L498(1997).
- [5] T. Mashimo; Acta Astronautica, in press.
- [6] 真下 茂; 高压力の科学と技術, 6, 154 (1997).
- [7] 真下 茂; まてりあ, Vol. 37, 202 (1998).
- [8] 真下 茂; 日本マイクログラフィティ応用学会誌, 15, pp.153 (1998).
- [9] 真下 茂; 応用物理, 69, 掲載予定.
- [10] T. Svedberg, J.R. Nichols; J. Am. Chem. Soc. 45, 2910 (1923).
- [11] T. Svedberg; Nature 139, 1051 (1937).
- [12] J.W. Beams; Rev. Mod. Phys. 10, 245 (1937).
- [13] J.W. Beams, E.G. Pickels; Rev. Sci. Instr. 6, 299 (1935).
- [14] J.W. Beams, L.B. Snoddy; Science 85, 185- (1937).
- [15] S.J.C. Rushbrook, L.W. Barr; J. Nucl. Materials 68/78, 556 (1978).
- [16] L.W. Barr, F.A. Smith; Phil. Mag., 20, 1293 (1969).
- [17] T.R. Anthony; Act. Met. 18, 877 (1970).
- [18] T. Mashimo, T. Ikeda, M. Ono; to be submitted.
- [19] T. Mashimo, M. Ono, T. Kinoshita, H. Kanegae; to be accepted.
- [20] M. Ono T. Mashimo; to be accepted.
- [21] T. Mashimo, H. Ihara; Physics and Chemistry of Functionally Graded Materials, (Grant-inAid for Scientific Research on Priority Area, No. 274) p.25 (1998)
- [22] 西村理香, 松崎晋, 西原正通, 伊原博隆, 真下茂; 1999年度傾斜機能材料要旨集, p.7.
- [23] 作花済夫; “ゾルゲル法の科学”, アグネ承風社, p. 5 1988.