微小重力での結晶成長

塚 本 勝 男*

Crystal Growth in Microgravity

Katsuo TSUKAMOTO*

Abstract : Microgravity has been utilized not only for verifying the theories on diffusion of molecules in the liquid but for understanding the phenomena which are damped by gravity on earth and thus are invisible or not measurable, such as diffusion controlled growth, surface tension driven convection (Marangoni convection) or pure homogeneous nucleation. These phenomena have a lot of influences on the growth of crystals. Some microgravity experiments were already started by the present author.

スペースシャトル、エンデバーが地球を周回している間に、宇宙飛行士達は数多くの微小重力実験をこなして無事帰還した。行われた研究テーマは10数年前に公募されたテーマであるが、マスコミで公表された実験以外にも多くの研究がなされた。このような宇宙実験は鉱物学とは決して無縁ではなく、むしろ密接に結びついているものである。

一例をあげよう。結晶の成因を議論する場合、熱伝導度や拡散係数は無視できない。一般に科学便覧や理科年表でもって、温度依存性と共にその値を調べるわけである。では、その値はどの程度信頼できるものであろうか。もっとも良く調べられている半導体メルトの熱伝導度をとっても、異なる実験者のデータは300%も分散する。その測定値は対流によって乱されるからである。本来、拡散現象は対流とは無関係に定義できよう。しかし、重力場での測定では測定装置内の温度や濃度の勾配により普遍的に対流が生じる。対流での熱や物質の移動速度は拡散に比べてはるかに速いことは明白である。したがって、地上での測定では真の拡散現象に比べて大きな値が得られる。

拡散や熱伝導現象には未だにはっきりした理論的な裏付けがないことも、宇宙実験を行おうとする大きな動機である。これまでの拡散速度の測定結果はアレニウスの式で整理されていた。しかし、アレニウスの式はあくまで実験結果の整理につかうべきであって、物理的な意味

を余り持たない事に注意を払う必要がある。多数の研究がなされている金属液体中での拡散現象を例にとってみよう^{1,2)}。一般には拡散速度は次式で現されている。

$$D = D_0 \exp(-U/kT), \quad (1)$$

ここで U , k , T は、それぞれ、活性化エネルギー、ボルツマン定数、絶対温度である。問題はこの式には理論的な根拠がないことである。拡散理論に立ち帰ってみよう。Swalinは1950年代から拡散の理論式をいくつか導いている。その一つに、第(2)式がある。

$$D = K \cdot T^2, \quad (2)$$

狭い温度範囲では実験の誤差範囲で(1)式と余り差はない。しかし、広い温度範囲、特に粘性の小さくなる高温領域での実験結果が得られなかった訳で、実験的な検証はなされなかったといえよう。したがって、余り深い考慮無しに拡散係数の温度依存性はアレニウスの式(1)に従うと考えられていた。

ところが、この事情は宇宙実験が行われるようになってから変わってきた。これまで拡散の実験はスペースシャトルでいくつかなされてきた。これらの全てのデータは、拡散係数は絶対温度の自乗に比例するという驚くべき結果を導いた。熱伝導にしても微小重力実験によって新たなデータが得られ始めている。このような地上でのデータと微小重力下での拡散や熱伝導の違いは、地質現象のような時間スケールでは大きな意味をもってくると思われる。

このような重力の影響を除いた環境下での物理パラメータを測定し、これまでの理論との対比によって基礎

* 東北大学理学部地球物質科学科
Institute of Mineralogy, Petrology and Economic Geology,
Faculty of Science, Tohoku University, Aramaki Aoba,
Sendai 980, Japan

Fig. 1 Successive Schlieren images of unstable solutal convection, which is driven by the concentration gradient around a growing $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ crystal⁴⁾.

現象の研究を行おうとする実験以外にも、多数の分野で宇宙実験が行われようとしている。鉱物に密に関連する結晶成長の分野もそのひとつである。もともと地上での実験では多数の現象が重力によって隠されている。たとえば、重力による対流のために拡散が覆い隠され、拡散だけに支配される結晶成長はありえない。また、自由界面が存在するときに生じる、表面張力差による対流(マランゴニー対流)の結晶成長への影響は、対流によって調べ難い。著者らが行ったこれらの実験の詳細は近日中に報告する³⁾として、対流に起因するGROWTH ZONINGについて考えてみよう。造岩鉱物に普遍的に見られるZONINGの解釈はいくつかなされている。しかし、この主な原因は成長している結晶近傍での流体挙動の不安定性によるものと著者らは考えている。つまり、結晶が成長するとともに結晶周囲の組成は減少する。そのために成長している結晶近傍の溶液に浮力が生じ、対流が生じるわけである。ここで重要なのは、成長する環境条件によって対流の安定性が決まることである。例えば、水溶液から硝酸バリウム結晶が成長している姿を濃度勾配に非常に敏感なシュリーレン法で眺めてみると、溶液の過飽和度(よって、成長速度)が中間の領域でのみ、対流の不安定性がおきることがわかる⁴⁾(Fig.1)。さらに高い過飽和度では、かえって対流が安定する。興味あることは、その中間領域では成長速度のばらつきが45%にも達することである。結晶が成長する溶液全体の温度は1/100℃の安定性で制御されているのは勿論のことである。成長速度が変動すれば元素の分配も変動するので、成長ムラによるZONINGが現れる。しかし、このような原因以外にも、結晶成長に伴う溶質と溶媒あるいは熱との相互

拡散によってもゆらぎが生じる。しかし、重力下では上記の対流が激しすぎて相互拡散によるゆらぎは実験的にはとらえられない。GROWTH ZONINGの出来かたは、鉱物の成因とも結びつく重要な事柄であるにもかかわらず、理論的にも実験的にも研究が進展しないのは、地上ではこのような対流の影響が強すぎるからである。これらの実験を対流を完全に抑制できる微小重力下で行おうとする計画はすでに進められている。

このような目的意識をもって、著者らは、昨年9月16日にロケットを用いた微小重力下での結晶成長のその場観察実験を最初に行った^{5,6,7)}。また、本年度より、北海道上砂川の落下施設を用いた10秒間の微小重力実験も始めている。さらに、今世紀末に運用開始される宇宙基地での研究の準備は現在急ピッチで進んでいる。したがって、微小重力を用いた研究は物質科学分野でも、今後、爆発的に増えるであろう。特に無重力下での結晶の核形成は、地上での経験だけをもとにしては考えることが出来ないであろう。

参考文献

- 1) 下地光雄(1988): 拡散の理論と宇宙実験. 日本結晶成長学会誌, **15**, P.158.
- 2) 下地光雄(1989): 液体金属中の拡散と宇宙実験—Swalinの理論との関連について. 日本マイクロ重力応用学会誌, **16**, P.15.
- 3) 塚本勝男, 日本鉱物学会誌, 投稿予定
- 4) K. Onuma, K. Tsukamoto and I. Sunagawa (1988): Role of buoyancy driven convection in aqueous solution growth, J. Crystal Growth, **89**, p.177.
- 5) 塚本勝男(1992): TR-1A ロケット微小重力実験—1号機実験成果報告, 宇宙開発事業団編.
- 6) 塚本勝男, 日本マイクロ重力学会誌, 投稿中
- 7) 塚本勝男, 日本物理学会誌, 投稿予定