

微視的その場観察による弱磁性物質の磁場配向過程に関する研究

物質系専攻 56122 島田 保

指導教員：和田 仁（教授）

キーワード：強磁場、磁場配向、磁気トルク、その場観察、ブラウン運動

【背景・目的】

近年、結晶の磁気異方性を利用し、磁場によってその方位を制御する材料創製手法が注目されている。磁気異方性を持つ結晶を磁場中に置くと、磁気トルクが働き、磁化率の値が最も大きい結晶軸が磁場と平行になるように結晶が回転する。磁場が強くなると（>数T）磁気トルクは大きくなるため、結晶構造に由来する磁気異方性が小さいことからこれまで磁場に応答しないとみなされてきたアルミナやチタニアなどの弱磁性体でさえも、結晶配向を制御することが可能となる。材料の配向制御は、機械的強度や電気伝導度など、物質の特性改善に有効であると考えられるが、現在広く行われている機械的配向では、表面近傍にしか効果が及ばないため、特にバルク体の場合には内部にまでわたって均一な配向を得ることが難しく、さらに試料の微小構造を破壊してしまうことがある。一方、磁気トルクは、磁場空間に物質を導入するだけで非接触で作用する力であるため、磁場配向はバルク体の内部組織も制御することが可能で、機械的配向の欠点を解消することができると期待されている。既に様々な物質を磁場配向させた例が報告されているが、実際の溶媒・媒体中での材料の磁場配向挙動が十分に理解されていないため、必要以上に強い磁場を長時間印加するなど、オーバースペックな条件のもとで磁場配向が行われている。これは、産業応用の際に、過剰な設備投資や生産効率の低下を招くこととなり、材料の組織制御への磁場利用のネックとなっている。この技術を普及させるには、実用的な条件下における物質の配向過程を理解し、条件の最適化・効率化を図ることが必要である。本研究では、配向過程の解析を目的として、長さ数ミクロン程度の弱磁性ファイバーが磁気トルクにより回転する様子を、レーザー顕微鏡を用いて強磁場下でその場観察した。また、粒子サイズがミクロンオーダーになるとブラウン運動が磁場配向を阻害すると考えられることから、ブラウン運動を考慮した数値シミュレーションを行ない、磁場強度、粒子の大きさ、溶媒の粘度をパラメータとして、磁場配向に対するブラウン運動の影響を考察した。これらによって、磁気トルクによる材料の配向制御条件の体系的な理解を目指した。

【実験方法】

本研究ではその場観察の試料として、長さが $1\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$ 程度のカーボンファイバー、針状酸化チタン、炭化ケイ素ウィスカーを用いた。これらのファイバーをシリコンオイル（5~50 Pa.s）に混ぜて、超音波ホモジナイザーを使用して分散

させることによりスラリー（懸濁液）を作製した。このスラリーを入れたセルを最大発生磁場 13 T の超伝導磁石水平ボア中に設置して、ファイバーの軸方向が磁気トルクにより磁場と平行になるように回転していく過程をレーザー顕微鏡によりその場観察した。超伝導マグネットのボア内という、強磁場で空間的にも制約された場において微視的その場観察するために、Fig. 1 に示す実験系を用いた。レーザー顕微鏡の光源は、超伝導磁石から十分離れた位置に設置し、光学的なエクステンションにより

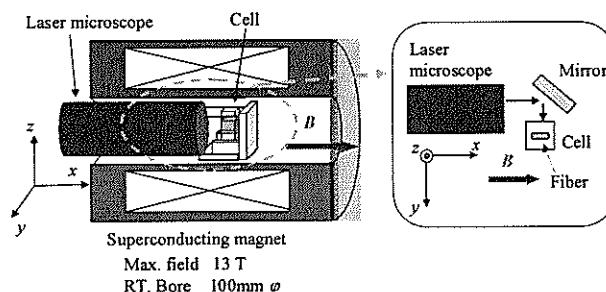


Fig.1 Schematic view of experimental system

磁場中での観測を可能にしている。初期状態では試料の軸角度はランダムであるから、そのまま磁場配向させると、試料が3次元的に回転するため、レーザー顕微鏡により得られる平面情報で解析するのは困難を伴う。そこで、まずファイバーを一旦、磁場中で一方向に配向させてから、セルを90度回転させた後、観測をスタートすることで、試料の回転面を同一平面にそろえた。

【結果・考察】

Fig.2は、5 Pa.sのシリコンオイルに分散させた針状酸化チタンの挙動を、10 Tの磁場中でその場観察した結果である。最初、磁場に対して垂直な方向に軸が揃っていたファイバーが、磁気トルクにより回転して、時間とともに磁場と平行になる様子が分かる。

角度 θ と磁場の方向をFig.3のようにとると、磁氣的異方性 $\Delta\chi(=\chi_2 - \chi_1)$ を持つ粒子に働く磁気トルク T_m と、粘性抵抗 T_v は

$$T_m = \frac{\Delta\chi V B^2}{2\mu_0} \sin 2\theta \quad (1), \quad T_v = \xi_R \frac{d\theta}{dt} \quad (2)$$

と書ける。ここで V は粒子の体積、 B は磁場強度、 μ_0 は真空の透磁率、 ξ_R は摩擦係数である。ここで扱っている系では慣性項が無視できる程小さいため、回転運動は磁気トルクと粘性抵抗の釣合いで記述できる。 $T_m = T_v$ を解くと、時間 t に関して次の式が得られる。

$$\frac{t}{\eta} = \frac{\xi_R \mu_0}{\Delta\chi B^2 V} \ln \left(\frac{\tan \theta}{\tan \theta_0} \right) \quad (3)$$

ファイバーが角度 θ_0 から θ まで回転するために要する時間 t は、この式(3)に従うと予想される。式(3)の妥当性を確認するために、配向過程のその場観察結果から、ファイバーが20度から80度までの回転に要する時間の測定を行った(Fig.4)。この結果、一定の角度の回転に要する時間を溶媒の粘度で規格化すると、ファイバーの長さをパラメータとしてユニバーサルな曲線を描くことが確認できた。この結果は、前述の磁気トルクと粘性抵抗の釣合い式から得られる式(3)とよく一致する。なお、カーボンファイバー、酸化チタンともに溶媒の粘度が小さいほど分布にバラツキがあったが、これは粘度が小さいほど、溶媒の対流や粒子の沈殿の影響が大きくなること、さらに粒子が動きやすくなることで粒子間の物理的接触が起こりやすくなることが原因と考えられる。

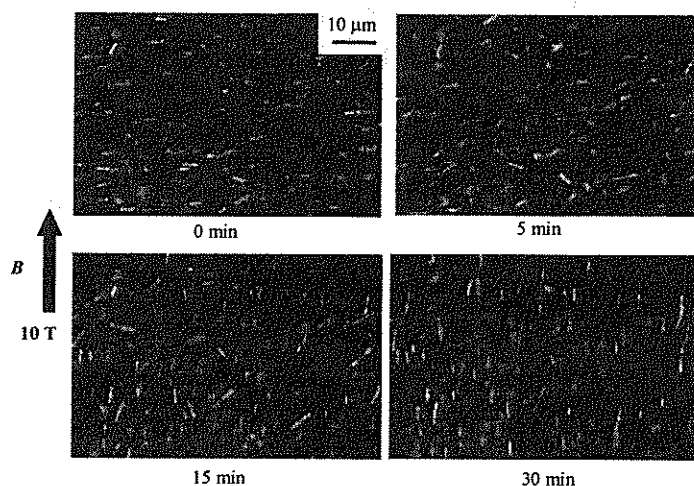


Fig.2 In-situ observation of magnetic orientation process of Titania in 10 T.

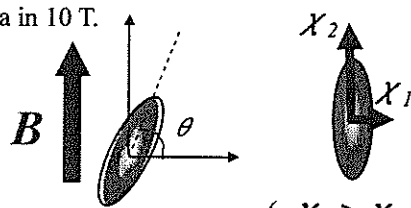


Fig.3 Crystals with anisotropic magnetic susceptibility aligned along an energetically favorable direction.

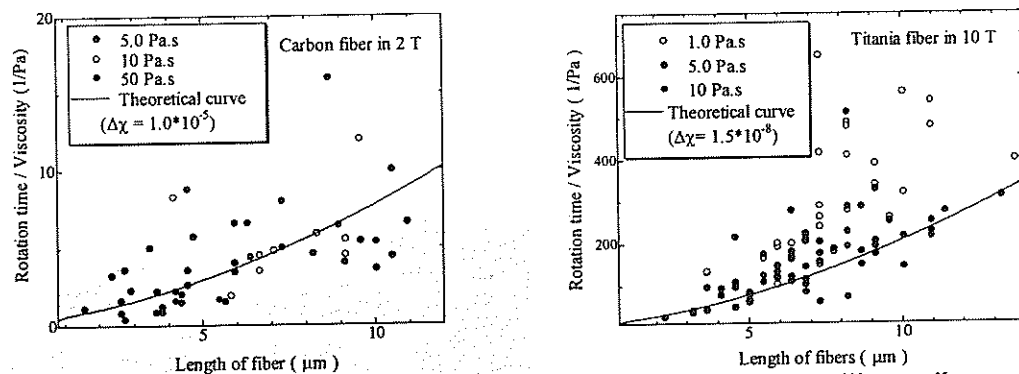


Fig.4 Relation between length of fiber and rotation time over viscosity of silicone oil.

さらに、ブラウン運動が磁場配向に対してどのような影響を与えるかを評価した。従来は、統計的に扱って、ある代表値に対する揺らぎの大きさのみで議論されてきたが、ここでは、個々の粒子の運動方程式にブラウン運動の影響を組み込んだ数値シミュレーションを行った。軸対称粒子に対して、まずランダムな初期角度を与え、磁場強度や溶媒の粘度、粒子の大きさなどをパラメータとして、十分な時間が経過した後の各粒子の軸方向を計算した。Fig.5は、磁場をパラメータとしたときの計算結果であるが、磁場が強いほどゆらぎ幅が小さくなることが確認された。これは磁場を大きくすることで、磁気異方性エネルギーが熱エネルギーよりも顕著に大きくなるためであると考えられる。このシミュレーションは、実用プロセスにおける必要磁場を検討するうえで有益な知見を与えるものと期待される。

【結論】

本研究では、物質を強磁場中に導入した際に結晶の磁気異方性に起因して作用する磁気トルクを利用した材料の配向過程の体系的な理解を目指して、レーザー顕微鏡による磁場配向過程の微視的その場観察とブラウン運動を考慮した粒子挙動の数値シミュレーションを行った。微視的その場観察では、マイクロメートルオーダーの種々のファイバー状試料の磁場配向過程の観察に成功し、その観測結果から、磁気トルクにより回転に要する時間を溶媒粘度で規格化すると磁気異方性の大きさと磁場強度によりその挙動を統一的に記述できることを見出した。さらに、ブラウン運動を考慮した数値シミュレーションでは、従来の統計的な方法では困難であった、粒子の形状や粘度など、より詳細な条件のもとで、ブラウン運動の磁場配向に対する影響を評価し、このシミュレーションが実用プロセスにおいて磁場配向に必要な磁場を検討するために有益な手法となることを明らかにした。これらの成果により、静止溶媒中で分散状態にある材料の磁場配向過程に於ける挙動を理解することができた。本研究の知見を踏まえて、さらに粒子間の物理的接触など相互作用を考慮すれば、磁場配向プロセス条件の最適化・効率化を図ることができ、産業応用への道が開かれるのではないかと期待される。

【参考文献】

[1] B. Michaud, et al., *Mat. Trans. JIM*, 41,8 (2000).

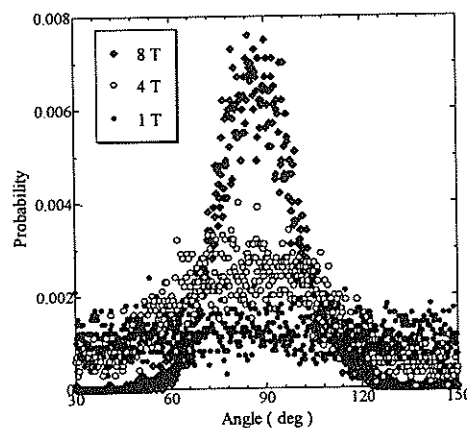


Fig.5 magnetic field dependence of angle of aligned cylindrically symmetric particles. This simulation has done on the following condition. (length=1.0 μm, r=0.25 μm, η=1.0 Pa.s, Δχ=10⁻⁸, temperature = 298 K)