磁場中試料回転による非磁性物質の一軸配向挙動解析

秋山 順* 浅野秀文 岩井一彦 浅井滋生

名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 1 (2007), pp. 108-112
© 2007 The Japan Institute of Metals

Analysis of Uni-Axial Alignment Behavior of Nonmagnetic Materials under Static Magnetic Field with Sample Rotation

Jun Akiyama*, Hidefumi Asano, Kazuhiko Iwai and Shigeo Asai

Department of Materials, Physics and Energy Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

A high magnetic field is a useful tool to control crystal alignment of non-magnetic materials such as metals, ceramics and polymers. However, uni-axial alignment of hexagonal crystals with a magnetic susceptibility of $\chi_c < \chi_a$, cannot be achieved under a static magnetic field, because the c -axis can be in arbitrary direction in the plane perpendicular to the direction of the magnetic field. For a uni-axial alignment of these materials, an application of the rotating magnetic field during a slip casting (process) has been proposed.

In this study, both theoretical analysis and model experiment have been carried out for elucidation of crystal alignment phenomena under rotating magnetic field and for quantitative clarification of optimum operating parameters such as magnetic field strength and viscosity of the medium surrounding the crystals. It has been found that the alignment time was shortened by decreasing the magnetic field strength and/or increasing the viscosity of the surrounding medium. This relation is opposite in the case of crystal alignment under the static magnetic field. The result of the model experiment well agrees with that obtained by the theoretical analysis.

(Received July 18, 2006; Accepted October 20, 2006)

Keywords: electromagnetic processing of materials, crystal alignment, sample rotation, high magnetic field

1. 緒 言

金属, セラミックス材料の機能向上を図る上で, 結晶配向は有力な方法の一つである. 一般に無機材料組織の結晶配向は圧延やテープキャスト等によって制御可能であるが, これらの手法を適用しうる粒子径および粒子形状には制限がある. 一方, 10T 程度の静磁場¹⁻⁶⁾または時間変動磁場⁷⁻¹²⁾を結晶に印加する手法により非磁性結晶の並進, 回転運動を自在に制御することが可能である. 強磁場による結晶配向法は結晶構造の異方性に基づくものであり, サブミクロン級の非磁性粒子を一樣かつ高度に一軸配向させることが可能であるため, 構造材料¹³⁾, 熱電変換材料¹⁴⁾, 生体材料^{15,16)}などの組織制御法として応用が期待される. しかし, 静磁場による結晶配向原理については定量的に明らかになっているものの¹⁷⁻¹⁹⁾時間変動磁場を用いる手法についてはその最適操作条件が明らかになっていない. そこで本研究は時間変動磁場印加による非磁性結晶の一軸配向に対する理論解析およびモデル実験を行い, プロセス最適化に関する知見を得たので報告する.

2. 静磁場による結晶配向

磁場印加による結晶配向原理を示す. 六方晶を例にとると, c 軸まわりの対称性から磁化軸は結晶の主軸 (a 軸および c 軸) と一致し, それぞれ χ_a, χ_c で表される. 多くの場合 $\chi_a \neq \chi_c$ の関係となり, その大小関係は物質毎に異なる. このような結晶に磁場 H を印加したとき, 磁化エネルギー, U は

$$U = -\frac{1}{2} \mu_0 V \chi_{\perp} H^2 - \frac{1}{2} \mu_0 V \Delta \chi H^2 \cos^2 \theta \quad (1)$$

で与えられる²⁰⁾. ただし μ_0 は真空の透磁率, θ は磁場と結晶の磁化容易軸とがなす角度, V は結晶の体積, $\Delta \chi$ は磁化容易軸と磁化困難軸の磁化率差, $\chi_{\perp}$ は磁化困難軸の磁化率である. 結晶が拘束されていない場合, 式(2)で表される磁気トルク, T が作用し, 磁化エネルギーが極小となる方向, すなわち磁化容易軸が印加磁場方向と平行となる方向に回転する.

$$T = -\frac{\partial U}{\partial \theta} = -\frac{1}{2} \mu_0 V \Delta \chi H^2 \sin 2\theta \quad (2)$$

ここで, 密度 ρ , 半径 r の球状単結晶をこれと密度の等しい粘性係数 η の液体に浮遊させ, 磁場 H を印加する系を考えると, 結晶の回転運動は以下の微分方程式によって表される.

$$\frac{2}{5} \rho r^5 \frac{d^2 \theta}{dt^2} + 8 \pi \eta r^3 \frac{d \theta}{dt} = T \quad (3)$$

式(3)において, サブミクロン級の非磁性粒子を扱う場

* 名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University)

Fig. 1 Alignment of hexagonal crystal under static high magnetic field. (a) $\chi_a < \chi_c$, (b) $\chi_c < \chi_a$.

合、慣性力が支配的である時間はごく短いため、慣性項を省略すると以下の解が求められる。

$$\tan \theta = \tan \theta_0 \exp \left(-\frac{t}{\tau_S} \right) \quad (4)$$

ただし、 $t=0$ のとき磁場と磁化容易軸のなす角を θ_0 とした。式(4)で、

$$\tau_S = \frac{6\eta}{\Delta\chi\mu_0 H^2} \quad (5)$$

は $\tan \theta$ の値が初期値の $1/e$ (e は自然対数の底) に減衰するまでに要する時間を表し²¹⁾、ここでは静磁場印加における結晶の配向時間と呼ぶ。

しかしながら、結晶磁気異方性を有する六方晶すべてが静磁場印加によって一軸配向可能というわけではない。Fig. 1 に六方晶の磁気異方性と配向挙動の関係を示す。磁気異方性が $\chi_a < \chi_c$ である物質の場合、 c 軸と印加磁場方向が平行となるよう磁気トルクが生じる。その結果 a 軸は常に磁場印加方向と垂直に配向する (Fig. 1(a))。一方 $\chi_c < \chi_a$ である物質は、 c 軸が磁場印加方向と垂直に配向する。このとき、磁場と垂直面内における c 軸の方向に対しては磁気エネルギー的に等価であるため如何なる拘束力も生じないことから、任意の方向と成り得る (Fig. 1(b))。従って $\chi_c < \chi_a$ なる磁気物性を有する六方晶は、静磁場印加により c 軸を面内配向させることは可能であるが、特定方向に一軸配向させることが困難である。

3. 時間変動磁場による六方晶 ($\chi_c < \chi_a$) の一軸配向

$\chi_c < \chi_a$ の関係を有する結晶を一軸配向させる手法として、時間変動磁場を用いる方法が提案されている⁸⁻¹⁰⁾。これは静磁場中に置かれた試料を回転させる、または回転磁場を印加することで印加磁場の方向を時間変化させ、 c 軸の安定方位を一軸に限定する手法である。Fig. 2 に示すように、粘性係数 η の液体に異方性磁化率 $\chi_c < \chi_a$ の球状単結晶を浮遊させ、角速度 ω で x - y 面内を回転する磁場 $H(t)$ を印加する系

Fig. 2 Analytical system.

を考える。ここで、 c 軸の単位ベクトル $\mathbf{c}(t)$ と z 軸のなす角を $\theta(t)$ 、 c 軸の x - y 平面への正射影ベクトルと x 軸のなす角を $\varphi(t)$ とすると、結晶の回転運動は以下の連立微分方程式によって表される⁹⁾。

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{1}{2\tau_S} \cos^2(\varphi - \omega t) \sin 2\theta \quad (6)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{2\tau_S} \sin 2(\varphi - \omega t) \quad (7)$$

式(6)、(7)より、回転磁場印加による結晶配向挙動は磁場印加による結晶の配向時間 τ_S により以下のように分類される。

3.1 $\tau_S \gg 1$ ($H(t) \rightarrow 0$ または $\eta \rightarrow \infty$) のとき

式(6)、(7)の右辺 $\rightarrow 0$ と置くことにより、次のように近似される。

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = 0 \quad (9)$$

従って、 $\theta(t)$ および $\varphi(t)$ の値は定数となり、 $\theta(0) = \theta_0$ 、 $\varphi(0) = \varphi_0$ とすると、

$$\theta = \theta_0 \quad (10)$$

$$\varphi = \varphi_0 \quad (11)$$

すなわち、印加磁場強度が非常に小さい、または液体の粘性係数が非常に大きい場合、結晶は回転運動するのに要する磁気トルクを得ることができず、角度 $\theta(t)$ 、 $\varphi(t)$ はいずれも初期状態から変化しない。

3.2 $\tau_S \rightarrow 0$ ($H(t) \rightarrow \infty$ または $\eta \rightarrow 0$) のとき

式(6)、(7)において、左辺 $\rightarrow 0$ であるので、

$$\cos^2(\varphi - \omega t) \sin 2\theta = 0 \quad (12)$$

$$\sin 2(\varphi - \omega t) = 0 \quad (13)$$

式(13)より、角度 $\varphi(t)$ は次式を満たす。

$$\varphi - \omega t = \frac{\pi(2n+1)}{2} \quad (n=0, 1, 2, \dots) \quad (14)$$

ゆえに、角度 $\varphi(t)$ は印加磁場と常に $\pi/2$ rad の位相差を保持し、印加磁場と同一角速度 ω で回転する。このとき式(12)より、

$$0 \times \sin 2\theta = 0 \quad (15)$$

となり, 任意の θ で式(12)が成立する. 従って, この系において結晶を回転させるトルクの θ 成分は生じない. つまり印加磁場強度が非常に強い, または粘性係数が非常に小さい条件においても, 角度 θ を制御することは不可能である.

3.3 $0 < \tau_S < \infty$ のとき

この領域においては $\mathbf{c}$ 軸ベクトルの x - y 平面への正射影と x 軸のなす角 $\varphi(t)$ が磁場の回転と同期するか, 或いは脱調するかの 2 つのモードが存在する. 同期領域については以下に示す理論展開により配向時間を解析的に導出することが可能である.

結晶の水平方向の角速度が磁場の角速度と同一であるとき, 定常状態において $\varphi(t)$ と ω の間に

$$\frac{d\varphi}{dt} = \omega \quad (16)$$

の関係が成立する. 従って $\varphi(t)$ は, 定数 δ を用いて

$$\varphi(t) = \omega t + \delta \quad (17)$$

となる. ここで δ は式(7)より

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{d}{dt}(\varphi - \omega t) = \frac{1}{2\tau_S} \sin 2\delta - \omega = 0 \quad (18)$$

の関係を用いて,

$$\delta = \frac{1}{2} \arcsin(2\tau_S\omega) = \frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{12\eta\omega}{\Delta\chi\mu_0 H^2}\right) \quad (19)$$

となる. 従って同期条件は $\tau_S\omega \leq 0.5$ で与えられる. 式(17)を式(6)に代入することで $\theta(t)$ に関する微分方程式が得られる.

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{1}{2\tau_S} \cos^2 \delta \cdot \sin 2\theta \quad (20)$$

これは解析的に解け, $t=0$ のとき $\theta=\theta_0$ を初期条件とすると,

$$\tan \theta = \tan \theta_0 \cdot \exp\left(-\frac{\cos^2 \delta}{\tau_S} t\right) = \tan \theta_0 \cdot \exp\left(-\frac{\omega}{\tan \delta} t\right) \quad (21)$$

となり, $\theta_0 = \pi/2$ を除き角度 $\theta(t)$ は時間の経過と共に減少する. また, 式(21)で,

$$\tau_R = \frac{\tan \delta}{\omega} = \frac{2\tau_S}{1 - \sqrt{1 - 4(\tau_S\omega)^2}} \quad (22)$$

とおくと, τ_R は結晶の $\varphi(t)$ が磁場と同期する系における配向時間となる. 上述の通り同期領域における最適操作条件は $\tau_S\omega = 0.5$ であり, その時の配向時間は静磁場印加による二軸配向に要する時間の 2 倍 ($\tau_R = 2\tau_S$) となる.

τ_R をそれぞれ磁場 H , 粘性係数 η , 回転数 ω で微分すると式(23), (24), (25)が導かれる. 式(23)から磁場強度の増加に伴い配向時間 τ_R は増加すること, 式(24)から粘性係数の増加に伴い配向時間 τ_R は減少することが分かる. すなわち磁場強度が強いほど, また液体の粘性係数が小さいほど配向が速く完了する静磁場印加の場合と逆に, 磁場強度を弱く, 粘性係数を大きくするほど, 試料回転印加における同期領域の配向時間は短くなる. また, 回転の角速度については, 回転数が高いほど配向が速く完了することが分かった.

Fig. 3 に粘性係数 $\eta = 1, 10, 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 磁気異方性 $\Delta\chi = 1.0 \times 10^{-5}$, 角速度 $\omega = 0.3 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ における配向時間 τ_R の計算

Fig. 3 Relation between alignment time, τ and magnetic flux density, $\mu_0 H$.

Fig. 4 Relation between alignment time, τ and angular velocity, ω .

結果, および式(5)で表される静磁場印加時の配向時間 τ_S をあわせて示す.

$$\frac{\partial \tau_R}{\partial H} = \frac{(1 + \sqrt{1 - 4(\tau_S\omega)^2})}{\tau_S H \omega^2 \sqrt{1 - 4(\tau_S\omega)^2}} > 0 \quad (23)$$

$$\frac{\partial \tau_R}{\partial \eta} = -\frac{1 + \sqrt{1 - 4(\tau_S\omega)^2}}{2\tau_S \eta \omega^2 \sqrt{1 - 4(\tau_S\omega)^2}} < 0 \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tau_R}{\partial \omega} &= \frac{2(\tau_S\omega)^2 - (1 + \sqrt{1 - 4(\tau_S\omega)^2})}{\tau_S \omega^3 \sqrt{1 - 4(\tau_S\omega)^2}} \\ &= -\frac{2\tau_S}{\omega \sqrt{1 - 4(\tau_S\omega)^2}} - \frac{1 + \sqrt{1 - 4(\tau_S\omega)^2}}{\tau_S \omega^3} < 0 \end{aligned} \quad (25)$$

今回解析を行った条件 1), 2), 3) の領域を Fig. 4 に模式的に示す. 静磁場印加による配向時間 $0 < \tau_S < \infty$ おける脱調領域以外において, 粒子の挙動を解析的に明らかにした.

4. 実 験

印加磁場強度と配向時間の関係を実験的に明らかにするた

め、以下に示すモデル実験を実施した．実験装置概略図を Fig. 5 に示す．超伝導磁石ボア内に印加磁場と垂直方向を軸とする電動回転ステージを設け、この上に内径 20 mm、高さ 40 mm のアクリル製円筒容器を置いた．蒸留水とグリセリンを混合し、粘性係数を $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ に調製した溶液 4 mL をこの容器内に注ぎ、高分子繊維 ($d=0.235 \text{ mm}$, $l=8 \text{ mm}$) を分散させた．次に、4T, 5T, 6T の磁場を容器に印加しつつ、これを $0.3 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ で水平回転させた．このような系とすることにより繊維は時間変動磁場の影響を受け、回転軸と平行に配向する．繊維の配向挙動はビデオカメラを用いて観察した．このとき光学プリズムを容器直上に設置することにより試料上面および側面の画像を同時に撮影した．

予め、実験に用いた高分子繊維の長軸方向および半径方向の磁化率を振動試料型磁力計 (VSM) により測定した．実験から得られた磁化率を Table 1 に示す．繊維の半径方向が磁化容易軸であり、異方性磁化率の値 $\Delta\chi$ は $2.7 \times 10^{-6} [-]$ である．実験条件および計算により求めた配向時間を Table 2 に示す．

5. 実験結果

実験から得られた画像を Fig. 6(a), (b), (c) に示す．各々の画面下部は容器内で浮遊した繊維を側面から観察した画像である．また、画面上部は容器を上部から見た画像が映し出されている．4T の磁場を印加した系 (Fig. 6(a)) では回転開

Fig. 5 Schematic view of the experimental apparatus.

Table 1 Magnetic susceptibility.

Direction	Susceptibility $\chi [-]$	Anisotropy $\Delta\chi [-]$
c-axis	-1.08×10^{-5}	2.7×10^{-6}
a-axis	-8.11×10^{-6}	

Table 2 Experimental condition.

Sample	Magnetic flux density $\mu_0 H / \text{T}$	Rotating velocity $\omega / \text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$	Viscosity $\eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$	Alignment time τ_s / s	Alignment time τ_R / s
a	4	0.3	5	0.85	11.7
b	5	0.3	5	0.56	19.3
c	6	0.3	5	0.39	28.3

始後 10 s で試料回転の軸と繊維がほぼ平行になり、配向が完了した．磁場強度を増加させるに従い、配向完了までの時間が長くなり、6T 印加下 (Fig. 6(c)) では回転開始から 20 s 経過した時点においても配向は完了しなかった．

これらの画像から求めた δ の値の時間変化を Fig. 7 に示す．いずれの条件も、回転開始から約 4 秒間は δ の値が変動し脱調状態となる．その後、試料回転に伴い繊維と磁場はほぼ一定の角度 $\delta (= \varphi - \omega t)$ を保持し、同期領域に遷移し

Fig. 6 Alignment of polymeric fibers under high magnetic field and mold rotation. (a) $\mu_0 H = 4 \text{ T}$, (b) $\mu_0 H = 5 \text{ T}$, (c) $\mu_0 H = 6 \text{ T}$.

Fig. 7 Time dependence of the angle δ .

Fig. 8 Time dependence of the angle θ .

た．同期完了後の δ 値は解析解から求めた値とほぼ一致する結果となった． δ 値にゆらぎが生じているが，繊維が容器底面と接触し摩擦抵抗を受けたためと考えられる．次に，角度 θ の時間変化を Fig. 8 に示す．実線で描かれた曲線が計算値，プロットしたものが実測値である．磁束密度が小さい方がより短時間で配向が完了するという解析解と同様の結果が得られた．また，回転の印加開始から約 4 秒間の脱調領域を除き，実験結果と解析結果の値はよく一致した．

6. 結 言

強磁場中試料回転による非磁性物質の一軸配向に関する解析および実験結果から，以下の知見を得た．

(1) 回転磁場を印加する系は，同期領域において磁場強度が低いほど，また粘性係数が高いほど配向時間が短いことを解析により明らかにした．これは印加磁場強度が高いほど，また液体の粘性係数が小さいほど配向が速く完了する静磁場印加の系と逆の関係となる．

(2) 反磁性繊維を用いたモデル実験により解析結果を検証した．これより同期領域において粘性係数を一定とした場合，回転磁場の印加強度を下げることによって配向に要する時間が短縮することを実証した．

(3) モデル実験における粒子の配向挙動および配向時間は展開した理論と一致した．

本研究を遂行するに当たり，文部科学省科学研究費(No. 16656209)，独立行政法人日本学術振興会，立松財団第 13 回技術研究助成，名古屋大学 21 世紀 COE プログラム「自然に学ぶ材料プロセッシングの創成」，および積水化学株による助成を受けました．ここに感謝の意を表します．

文 献

- 1) H. Morikawa, K. Sassa and S. Asai: Mater. Trans. JIM **39**(1998) 814-818.

- 2) T. Suzuki, Y. Sakka and K. Kitazawa: J. Cera. Soc. JP **109**(2001) 886-890.
- 3) T. S. Suzuki and Y. Sakka: Jpn. J. Appl. Phys. **41**(2002) 1272-1274.
- 4) M. Tahashi, M. Ishihara, K. Sassa and S. Asai: Mater. Trans. JIM **44**(2003) 285-289.
- 5) K. Inoue, K. Sassa, Y. Yokogawa, Y. Sakka, M. Okido and S. Asai: Mater. Trans. **44**(2003) 1133-1137.
- 6) Y. Sakka and S. Suzuki: J. Ceramic Soc. Japan **113**(2005) 26-36.
- 7) Shinger LS and Lewis RT: 11th Biennial Conference on Carbon at Gatlinburg, Extended Abstract CG-27(1973) 207-208.
- 8) S. LI, K. Sassa, K. Iwai and S. Asai: Mater. Trans. **45**(2004) 3124-3129.
- 9) T. Kimura, M. Yoshino, T. Yamane, M. Yamato and M. Tobita: Langmuir **20**(2004) 5669-5672.
- 10) J. Akiyama, M. Hashimoto, H. Takadama, F. Nagata, Y. Yokogawa, K. Sassa, K. Iwai and S. Asai: Mater. Trans. **46**(2005) 203-206.
- 11) T. Kimura and M. Yoshino: Langmuir **21**(2005) 4805-4808.
- 12) K. Iwai, J. Akiyama, M. G. Sung, I. Furuhashi and S. Asai: Sci. Technol. Adv. Mater. **7**(2006) 365-368.
- 13) S. LI, K. Sassa and S. Asai: J. Am. Ceram. Soc. **87**(2004) 1384-1387.
- 14) T. Kuribayashi, M. G. Sung, K. Sassa and S. Asai: CAMP-ISIJ **18**(2005) 801-802.
- 15) J. Akiyama, M. Hashimoto, H. Takadama, F. Nagata, Y. Yokogawa, K. Sassa, K. Iwai and S. Asai: Key. Eng. Mater. **309-311**(2005) 53-56.
- 16) J. Akiyama, M. Hashimoto, H. Takadama, F. Nagata, Y. Yokogawa, K. Sassa, K. Iwai and S. Asai: Mater. Trans. **46**(2005) 2514-2517.
- 17) T. Kimura: Polymer Journal **35**(2003) 823-843.
- 18) C. Wu, S. Li, K. Sassa, Y. Chino, K. Hattori and S. Asai: Mater. Trans. **46**(2005) 1311-1317.
- 19) T. Sugiyama, K. Sassa and S. Asai: Proceedings of 6th Meeting of symposium on New Magneto-Science pp. 5-10.
- 20) S. Asai: Electromagnetic Processing of Materials, Uchida Rokakuho Pub. Co. (2000) pp. 89.
- 21) T. Kimura, M. Yamato, W. Koshimizu, M. Koike and T. Kawai: Langmuir **16**(2000) 858-861.

Appendix

d	: 繊維直径(m)
H	: 磁場強度(A·m ⁻¹)
l	: 繊維長(m)
r	: 半径(m)
t	: 時間(s)
T	: 磁気トルク(N·m)
U	: 磁化エネルギー(J)
V	: 体積(m ³)
x, y, z	: 直角座標系座標軸(-)
δ	: 角度(rad)
$\Delta\chi$	: 結晶磁気異方性 $ \chi_a - \chi_c $ (-)
η	: 粘性係数(kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹)
θ	: 角度(rad)
μ_0	: 真空の透磁率(H·m ⁻¹)
ρ	: 密度(kg·m ⁻³)
τ_R, τ_S	: 配向時間(s)
φ	: 角度(rad)
χ	: 磁化率(-)
χ_a	: a 軸の磁化率(-)
χ_c	: c 軸の磁化率(-)
$\chi_{\perp}$	: 磁化困難軸の磁化率(-)
ω	: 角速度(rad·s ⁻¹)