磁気浮上状態で溶融凝固したパラフィンの配向効果

Orientation Effect in Melting of Paraffin under the Magnetic Levitation Condition

高橋弘紀・梅木千巧・茂木 巖・淡路 智・小山佳一・本河光博・渡辺和雄

東北大学金属材料研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980-8577)

K. Takahashi, C. Umeki, I. Mogi, S. Awaji, K. Koyama, M. Motokawa and K. Watanabe

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Aoba-ku, Katahira, Sendai 980-8577

Processing of materials under the magnetic levitation condition is an important new technique for synthesis of novel materials, because containerless melting can be performed in a quasi-microgravity environment. For materials with anisotropic magnetic susceptibility, the magnetic orientation effect can be expected in addition to the microgravity effect. We performed containerless melting of paraffin under the magnetic levitation condition, using a newly developed YAG laser furnace, in order to examine the possibility of synthesizing oriented spherical materials. By magnetization measurement and X-ray diffraction measurement, we confirmed the orientation of paraffin solidified under the magnetic levitation condition. This containerless melting method is expected to provide opportunities for obtaining materials with new functions.

Key words: magnetic levitation, magnetic orientation, magnetic anisotropy, containerless melting, materials processing

1. はじめに

近年、反磁性物質の磁気浮上は強磁場を用いた新しい材料プロセスとして多くの注目を集めている^{1)~6)}。磁場中の物質の単位質量当たりに働く磁気力 F は、

$$F = (\chi_g / \mu_0) (\mu_0 H) (\partial \mu_0 H / \partial z) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 χ_g は物質の単位質量当たりの磁化率、 $\mu_0 H$ はマグネットの中心軸上でマグネット中心から鉛直方向の距離 z の位置での磁束密度である。 F が鉛直上向きに働き、下向きの重力加速度 g と釣り合うとき物質は磁気浮上状態となる。反磁性物質の場合、 $\chi_g < 0$ であるから、鉛直上向きの磁場中において物質をマグネット中心から上方 ($\partial \mu_0 H / \partial z < 0$) に置くと F は鉛直上向きとなるため、磁気浮上させることが可能となる。この力 F は物質を構成するそれぞれの分子に働くことから、磁気浮上状態は擬似的な微小重力環境であるといえる。そのため、浮上した物質の無容器での溶融凝固が可能である。これまでに北村らによって磁気浮上状態にあるガラスの無容器溶融が行われ、真球のガラスの作製に成功している⁴⁾。また最近では、磁気アルキメデス浮上⁷⁾ を利用した微小重力環境での材料作製も試みられている。木村らは、溶媒に塩化マンガン水溶液を用いた磁気アルキメデス浮上状態でベンジルメタクリレートモノマーを重合させ、通常の懸濁重合では得られない大きさの高分子真球の作製に成功している⁸⁾。また、磁気浮上による微小重力環境は、物質が強磁場中にあるという

点で宇宙や自由落下による微小重力環境とは異なっている。このことから、物質の磁化率に異方性がある場合には、微小重力による効果に加え、磁場による配向効果が期待できる。磁場方向による磁化率の差を $\Delta\chi_g$ とすると、磁場中でのエネルギー差は

$$\Delta E = -\Delta\chi_g (\mu_0 H)^2 / 2\mu_0 \quad (2)$$

と表される。これが熱エネルギー $k_B T$ より大きければ、物質はエネルギーが最も低くなるように配向する。従って、磁化率に異方性を持つ反磁性物質を磁気浮上状態で溶融凝固させることによって、球状の配向材料の作製が可能になると考えられる。これを異方性を持ったプラスチックなどの高分子に応用すれば、配向によって偏光特性を持った球状レンズの作製が可能であると考えられる。

異方性をもつ反磁性分子の 1 つとしてパラフィン ($C_n H_{2n+2}$) がある。パラフィンは C-C 単結合が鎖状に並んだ分子である。C-C 単結合には僅かながら磁化率の異方性が存在し、その値は $\Delta\chi_m = \chi_{||} - \chi_{\perp} = -16 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{mol}$ であることが報告されている⁹⁾。ここで、 $\chi_{||}$ は C-C 単結合に平行な方向の磁化率、 $\chi_{\perp}$ はそれと垂直な方向の磁化率であり、C-C 単結合に平行な方が磁化率の絶対値が大きいことになる。従って、磁場中で溶融凝固させれば、パラフィン分子は磁場と垂直な方向に配向することになる。実際、コイルヒーターを用いて 9 T の磁場中で溶融凝固させたパラフィンは分子が磁場と垂直な方向に配向するのが確認されている¹⁰⁾。そこで本研究では、球状配向材料の作製の可能性を探るため、パラフィンをを用いた無容器での溶融凝固実験を行った。

2. 実験方法

試料として用いたパラフィンは和光純薬製で、融点 68~70℃ のものであり、ブロックから適当な大きさに切り出して用いた。磁気浮上状態にあるパラフィンの溶融には Fig. 1 に示すような YAG レーザーを用いた加熱装置を用いて行った。この装置は、レーザーファイバーで装置上部に導かれたレーザー光を円錐型のミラーでリング状にして試料側面まで導き、リング状のミラーで軸中心に集光することによって試料を周方向から加熱することができる。レーザー光の幅は約 5 mm であり、それより小さい試料をレーザー光に完溶させれば、試料をほぼ均一に加熱することができる。また、浮上している試料はミラーを介して CCD カ

Fig. 1 Schematic illustration of the YAG laser furnace.

Fig. 2 Magnetic field distribution and $(\mu_0 H)(\partial \mu_0 H / \partial z)$ in the z -axis at the central field of 21.5 T for the cryogen-free hybrid magnet 23T-CHM.

メラによって観測され、画像は DVD レコーダーに録画される。試料は上下動可能な試料台の上にのせてあり、所定の磁場まで励磁したところで試料台を下降させ試料を浮上させることができる。これまで、磁気浮上状態での熔融凝固は CO_2 レーザーを用いた装置を用いて行ってきた^{5), 11)}。しかしながら、この装置の場合、試料は上部からの局所加熱となるために試料に温度分布ができ、それに起因して表面にマランゴニ対流が起こることが観測された。そのため、本装置では均一加熱とすることによってマランゴニ対流を抑制できると期待できる。

また、試料を磁気浮上させるには、大きな $(\mu_0 H)(\partial \mu_0 H / \partial z)$ を発生するマグネットを用いる必要があり、本研究では無

Fig. 3 Levitating paraffin cube (a) before melting, (b) as a melted droplet, and (c) after solidification.

冷媒型ハイブリッドマグネット (23T-CHM) を用いて行った。パラフィンを磁気浮上させるには、これまでの実験から約 $-1200 \text{ T}^2/\text{m}$ の $(\mu_0 H)(\partial \mu_0 H / \partial z)$ が必要であることが判っている¹¹⁾。このような大きな $(\mu_0 H)(\partial \mu_0 H / \partial z)$ を発生させるには通常の超伝導マグネットでは困難であり、超伝導マグネットと水冷マグネットを組み合わせたハイブリッドマグネットを用いる必要がある。23T-CHM は無冷媒型超伝導マグネットと水冷マグネットを組み合わせたものであり、 $|(\mu_0 H)(\partial \mu_0 H / \partial z)|$ の最大値は中心磁場 21.5 T の場合、マグネット中心より 76 mm 上方で $2274 \text{ T}^2/\text{m}$ である。この時の $\mu_0 H$ 及び $(\mu_0 H)(\partial \mu_0 H / \partial z)$ の z 依存性を Fig. 2 に示す。実験は、試料を試料台の上にのせて装置をマグネットボア内にセットし、試料の様子をモニターで確認しながら励磁していく。磁場中に置かれた試料のポテンシャルエネルギーは

$$U = -\chi_g (\mu_0 H)^2 / 2\mu_0 + g z + C \quad (3)$$

で与えられる。本実験で用いたマグネットの場合、ポテンシャルエネルギーは $z_0 = 76 \sim 87 \text{ mm}$ の範囲で極小値を持ち、試料を安定に浮上させることができる。このため、今回の実験では試料を $z = 80 \text{ mm}$ にセットして実験を行った。浮上磁場の決定は、試料が浮上する近傍の磁場まで励磁し、試料の様子を見ながら試料台を下げ浮上するか確認し、浮上しない場合は再度試料台を上昇させ試料が浮上するまで磁場強度を上げながら同じ手順を繰り返すことで行った。

凝固後の試料の配向を確認するために、磁化測定と X 線による極点測定を行った。磁化測定は SQUID 磁束計 (Quantam Design) を用い、温度 290 K において 1~5 T の範囲で測定した。X 線はマックスサイエンス社の装置を用い、Cu 管球を用いて 40 kV, 30 mA で行った。

3. 実験結果

3.1 熔融凝固

切り出したままの試料 (約 63 g) は 15.57 T で浮上した。浮上した試料の中心は約 $z = 80 \text{ mm}$ であった。その時の様

Fig. 4 Potential energy of paraffin in the cryogen-free hybrid magnet 23T-CHM when the central magnetic field is 15.57 T.

子を Fig. 3(a)に、 z 方向及び r 方のポテンシャルエネルギーを Fig. 4 に示す。安定浮上した試料にレーザーを照射し、徐々にパワーを上げていくと約 60 W で試料が溶融し始め、やがて完全に溶融して Fig. 3(b)に示すような直径約 4 mm の球状の液滴になった。その後レーザーのパワーを切ると表面から凝固し始め、完全に凝固した後 (Fig. 3(c))、試料は浮上状態を保てずに落下するのが観測された。溶融時間は約 5 分である。落下した後、磁場強度を変えずに試料台を上昇させ試料を初めの位置にもってきても試料は浮上せず、再度浮上させるには磁場を 0.03 T 強くする必要があった。再度浮上した試料を 1 回目と同様に溶融凝固させると、凝固後の試料は再び落下するのが観測された。さらにこの試料を浮上させるには、2 回目よりも磁場を 0.02 T 強くする必要があった。3 回目の浮上に対しても同様に溶融凝固させると、試料は凝固後も落下せずに浮上し続けた。これらのことから、試料を磁気浮上状態で溶融凝固したことによって、試料の見かけ上の磁化率に変化が生じたと考えられる。また、凝固後の試料は完全な球にはならず、磁場方向に対して上部に窪みができていることがモニターで見られ、試料を取り出した後に実際に確認した。

3.2 磁化測定

窪みを上に向けた方向を凝固時の磁場印加方向とし、この方向とそれと垂直な方向に対して磁化測定を行った。測定は 1~5 T の範囲で 1 T におきに行い、それぞれの方向に対して交互に 3 回ずつ行った。また、シグナルが弱いために 1 つの測定点に対して繰り返し測定を行い、測定時の波形がきれいなものをデータとして用いた。測定結果を Fig. 5 に示す。磁化率は、磁化として得られた値に対して直線で fitting することによって求めた。その結果、 $\chi_{lev} = -9.905 \pm 0.006 \times 10^{-9}$, $\chi_{\perp lev} = -10.00 \pm 0.003 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ となり、僅かではあるが方向による違いが見られた。ここで、 χ_{lev} は凝固時に磁場と平行方向の磁化率、 $\chi_{\perp lev}$ はそれと垂直方向の磁化率である。従って、凝固時に磁場と垂直な方

Fig. 5 Magnetization of paraffin perpendicular and parallel to $\mu_0 H_{lev}$ at 290 K.

Fig. 6 X-ray polar plot for the (110) plane.

向の方が磁化率の絶対値が大きくなることになり、配向したとすればこの方向にパラフィンの主鎖が向いていると考えられる。

3.3 X 線測定

X 線極点測定の結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 は orthorhombic 副格子の (110) 面に対する極点図であり、2 回対称が観測されている。(200), (020) 面の極点図でも同様に 2 回対称が観測された。磁化測定時に磁場方向とした窪みの方向と X 線測定時の試料の方向を考慮すると、木村らの結果⁶⁾と同様に c 軸が磁場と垂直な面内にくるように配向し、面内ではランダムな方向を向いている。また、 a , b 軸は c 軸の回りでランダムな方向を向いていると考えられる。

4 考察

まず、凝固後の試料の落下について考える。浮上している状態では磁気力と重力が釣り合っているが、下向きの重力の方が大きくなれば落下することになる。この実験過程

Table 1 Magnetic field of center ($\mu_0 H_{\text{center}}$), magnetic field of $z = 80$ mm ($\mu_0 H_{z=80}$), $(\mu_0 H)(\partial \mu_0 H / \partial z)$ of $z = 80$ mm, and calculated magnetic susceptibility.

Exp.	$\mu_0 H_{\text{center}}$ (T)	$\mu_0 H_{z=80}$ (T)	$(\mu_0 H)(\partial \mu_0 H / \partial z)$ (T ² /m)	χ_{lev} (10^{-9} m ³ /kg)
1	15.57	12.03	-1185	-10.40
2	15.60	12.05	-1190	-10.36
3	15.62	12.06	-1193	-10.33

において重力加速度は不変であるから、落下の原因は凝固後の試料に働く磁気力 F が小さくなったためである。この時、磁場は一定であったことから、式(1)で与えられる F において変化したのは磁化率ということになる。そこで、試料の磁化率の変化を求めるために、以下のような解析をおこなった。まず、それぞれの浮上に要した中心磁場から試料位置 ($z = 80$ mm) での $(\mu_0 H)(\partial \mu_0 H / \partial z)$ を磁場分布の計算により求めた。その値から力の釣り合いの式

$$(\chi_g / \mu_0) (\mu_0 H)(\partial \mu_0 H / \partial z) - g = 0 \quad (4)$$

を用いて磁化率 $\chi_{\text{lev}1 \sim 3}$ を見積もった。その結果を Table 1 に示す。これらの値から、1 回目の浮上と 3 回目の浮上では試料の磁化率に $\Delta \chi_{\text{lev}} = \chi_{\text{lev}1} - \chi_{\text{lev}3} = -0.07 \times 10^{-9}$ m³/kg (0.67%) の差があることが判った。このことから、磁場中で溶融させたことによってパラフィン主鎖が磁場と垂直な方向に配向し、磁場方向に対する試料全体の磁化率の絶対値が小さくなったと考えると磁化測定の結果と一致する。しかしながら、この差は非常に小さく、実際に配向している場合、磁化率にどの程度の差が表れるか検討する必要がある。

まず、C-C 単結合の磁化率の異方性から本研究で用いた試料に対して実際どれぐらいの $\Delta \chi_g$ が現れるか見積もってみる。本研究で用いたパラフィンの融点 $68 \sim 70^\circ\text{C}$ であることから炭素数を $n=33$ と仮定する^{1,2)}。C-C 単結合の $\Delta \chi_m = -16 \times 10^{-12}$ m³/mol から $\text{C}_{33}\text{H}_{68}$ 内の C-C 鎖による $\Delta \chi_g$ は $\Delta \chi_g = -1.1 \times 10^{-9}$ m³/kg と求められる。この値は、SQUID によって測定した値に比べて 1 桁大きい。しかしながら、これは主鎖が完全に直線になっており且つ 1 軸配向していると仮定した場合であり、実際はパラフィン分子中の C-C 結合は 112° の角度をもってジグザグ構造をとっている^{1,3)}。また、磁場で凝固後の試料は 1 軸配向ではなく面内配向であることを考慮する必要がある。そこでまず、ジグザグ構造による効果を考える。ジグザグ面内での主鎖方向の磁化率は $\Delta \chi_{\text{zigzag}} = \chi_{\text{//chain}} - \chi_{\perp \text{chain}} = (\sin 56^\circ - \cos 56^\circ) \Delta \chi_g = -0.30 \times 10^{-9}$ m³/kg となる。次に、面内配向の効果について考える。主鎖とのなす角 θ の方向での磁化率は

$$\chi_g = \chi_{\text{//chain}} \cos^2 \theta + \chi_{\perp \text{chain}} \sin^2 \theta \quad (5)$$

と表せる。面内でランダムである場合、 θ について面内での平均をとると

$$\chi_{\text{planar}} = (1/2) \chi_{\text{//chain}} + (1/2) \chi_{\perp \text{chain}} \quad (6)$$

となる。この面と垂直な方向は $\chi_{\perp \text{chain}}$ であるから、その差は、 $\chi_{\text{planar}} - \chi_{\perp \text{chain}} = (1/2) \Delta \chi_{\text{zigzag}} = -0.15 \times 10^{-9}$ m³/kg となる。これはちょうど磁化測定から得られた磁化率の差に対応しており、その値 $\Delta \chi_{\text{SQUID}} = -0.095 \times 10^{-9}$ と良い一致を示す。また、磁気浮上の 1 回目の試料は主鎖方向が完全にランダムと仮定すると、その磁化率は式(5)を全立体角について平均をとることにより

$$\chi_{\text{random}} = (1/3) \chi_{\text{//chain}} + (2/3) \chi_{\perp \text{chain}} \quad (7)$$

となる。浮上 3 回目の磁化率は配向面に垂直な磁化率であるから $\chi_{\perp \text{chain}}$ となるから、これらの差は $\Delta \chi_{\text{lev}} = \chi_{\text{lev}1} - \chi_{\text{lev}3} = \chi_{\text{random}} - \chi_{\perp \text{chain}} = (1/3) \Delta \chi_{\text{zigzag}} = -0.10 \times 10^{-9}$ m³/kg となり、実験値を良い一致を示す。計算で求めた $\Delta \chi_{\text{SQUID}}$, $\Delta \chi_{\text{lev}}$ はどちらも実験値より絶対値で大きい値を示すが、それぞれの比をとってみると、計算値では $\Delta \chi_{\text{SQUID}} / \Delta \chi_{\text{lev}} = 1.5$ 、実験値では $\Delta \chi_{\text{SQUID}} / \Delta \chi_{\text{lev}} = 1.4$ となり、ほぼ一致していることが判る。従って、浮上磁場から求めた磁化率差と磁化測定から求めた磁化率の差は、実験値としてほぼ正しい値であると考えられる。

また、2 回目、3 回目の浮上と磁化率が徐々に変化しているのは溶融の回数が進むにつれて配向度が上がったためと考えられる。2 回目の溶融凝固後にはほぼ完全に配向したために、3 回目の凝固後には磁化率の変化がほとんどなくなり試料は落下しなかったと考えられる。

試料が凝固時に真球とならずに上部に窪みができたのは、急冷したために表面から凝固し、凝固時の体積変化による影響が表面に表れたと考えられる。従って、徐冷すればより真球度の高い試料が作製できるのではないかと考えられる。

5. まとめ

パラフィンを用いた磁気浮上状態での溶融凝固実験を行った。その結果、凝固後のパラフィンは磁場配向していることが確認され、磁場配向した微小球の作製に初めて成功した。このことは、磁化率に異方性を持つ反磁性物質に対しては、無容器状態で球状の配向材料を作製することが可能であることを示している。今後、異方性のあるプラスチック等の高分子材料へ応用すれば、異方的特性を持った球状レンズ等の高機能材料の作製が期待できる。

文 献

- 1) E. Beaugnon and R. Tournier: *Nature*, **349**, 470 (1991).
- 2) M. Motokawa, I. Mogi, M. Tagami, M. Hamai, K. Watanabe and S. Awaji: *Physica B*, **256-258**, 618 (1998).
- 3) M. Tagami, M. Hamai, I. Mogi, K. Watanabe and M. Motokawa: *J. Cryst. Growth*, **203**, 594 (1999).
- 4) M. Hamai, I. Mogi, M. Tagami, S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa: *J. Cryst. Growth*, **209**, 1013 (2000).
- 5) N. Kitamura, M. Makiyama, M. Hamai, T. Sato, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L324 (2000).
- 6) 本河光博: 日本応用磁気学会誌, **26**, 801 (2002).

- 7) Y. Ikezoe, N. Hirota, J. Nakagawa and K. Kitazawa: *Nature*, **393**, 749 (1998).
- 8) M. Yamato, H. Nakazawa and T. Kimura: *Langmuir*, **18**, 9609 (2002).
- 9) G. Maret and K. Dransfeld: Topics in Applied Physics vol. 57, ed. by F. Herlach, p. 147 (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- 10) T. Kimura, M. Yamato, W. Koshimizu and T. Kawai: *Chem. Lett.*, **10**, 1057 (1999).
- 11) M. Motokawa, M. Hamai, T. Sato, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe, N. Kitamura and M. Makihara: *Physica B*, **294-295**, 729 (2001).
- 12) B. Wunderlich: Macromolecular Physics vol. 3, p. 25 (Academic Press, New York, 1980).
- 13) C. W. Bunn: *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 482 (1939).

2003年7月15日受理, 2003年9月26日採録