中性子回折を用いた微粒子磁場配向過程の解析

寺 田 典 樹^{*1}

Analysis of Magnetic Field Orientation Process of Fine Particles using Neutron Diffraction

Noriki TERADA^{*1}^{*1}Neutron Scattering Group, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

(Received June 1, 2010, Accepted July 27, 2010)

Fine structures in ceramics are important for enhancing the electrical, thermal, optical and mechanical properties of ceramics. Magnetic field alignment of the crystal orientations of fine particles is one of the most effective methods for controlling fine structures. We used neutron diffraction to investigate magnetic alignment of α - Al_2O_3 fine particles. *In situ* neutron diffraction measurements of the suspension were performed to investigate the effect of applying a magnetic field. The results revealed that the balance between the magnetic anisotropy energy and thermal fluctuations is critical in determining the crystal orientations of the α - Al_2O_3 particles in the suspension. Samples were produced by systematically varying the sintering temperature. They were used for neutron diffraction measurements to investigate the effect of sintering. We found that the crystal orientation improves dramatically at temperatures above the grain growth temperature. In this review, we present the experimental details of the neutron diffraction measurements and analyze the results.

1. はじめに

セラミックス材料は、その優れた絶縁性、誘電性、耐熱性、光学特性や力学特性により、多くの用途に使われており、現代社会にはなくてはならない材料の1つである。そのため、セラミックス材料の特性、機能を向上させることは必要不可欠である。セラミックスを構成している結晶や結晶粒、組織を制御することによって上述の機能を向上させることが可能であり、近年その材料創成プロセスが盛んに研究されている¹⁾。材料中の組織の結晶軸を揃えるといういわゆる“配向”制御は、組織制御の中で最も注目されている制御法の1つである。

強磁場を用いた結晶軸配向は、超伝導マグネットの発展に伴って飛躍的に発展した²⁾。特に、10 T (テスラ) 以上の強磁場を用いることによって、強磁性体だけでなく、従来非磁性体と言われていた、アルミナ (α - Al_2O_3)³⁻⁶⁾、チタニア (TiO_2)⁷⁾、酸化亜鉛 (ZnO)⁸⁾などの優れた反磁性セラミックス材料の配向も可能となった。後述するように、これらの反磁性物質の結晶磁気異方性は 10^{-7} ~ 10^{-8} (emu/mol) と非常に小さいものであるが、10 T 以上の強磁場を用いることによって結晶粒を配向させることが可能である。

本稿では非磁性アルミナ材料の中性子回折を用いた磁場配向プロセスの評価法を紹介する。アルミナ材料 (α - Al_2O_3) は、非常に多くの用途に用いられる優れたセラミックス材料で、これまで高配向の材料を得るための強磁場配向プロセスの研究が精力的に成されてきた。 α - Al_2O_3 は結晶空間群 $R\bar{3}c$ に属し⁹⁾、六方晶表記での c 軸方向に磁気容易軸をもつ反磁性体で、その結晶磁気異方性磁化率の大きさは $\Delta\chi = \chi_c - \chi_{ab} = 7.1 \times 10^{-8}$ (emu/mol) と報告されている¹⁰⁾。(χ_c と χ_{ab} はそれぞれ c 軸方向と ab 面内方向の磁化率に対応する。)

これまで鈴木達らの研究によって、スリップキャスト法に

よるアルミナの磁場配向材料の作製方法が確立されている³⁻⁶⁾。本稿ではその詳細に立ち入らないが、その材料創製は大きく分けて2つのプロセスに分かれていることを述べておく。1つ目のプロセスは、懸濁液中で単分散させたアルミナ微粒子を12 T の磁場中において配向させ、水を除去する。(スリップキャスト) 2つ目のプロセスはスリップキャストした後に1600°Cの高温で焼成するというものである。これまでの研究では、2つのプロセスを終えた最終的な試料に対して評価を行うことが通例であった。しかしながら、この評価方法では上述の2つのプロセスでの配向度向上の度合いを独立に評価することができなかった。さらに、X線回折や顕微鏡観察を用いた評価では、材料表面の評価しか出来ず、材料全体の配向度の評価が成されていなかった。

中性子は電荷をもたない粒子で物質の透過性に優れているため、水中に懸濁させた微粒子の結晶方位や、数センチメートルオーダーの材料内部の結晶方位の同定など、X線や電子線では通常観測することができない材料深部の情報を得ることができる。

続く第2章では、懸濁液中の α - Al_2O_3 微粒子磁場配向プロセスのその場観察の結果と、その解析方法の解説を行う。懸濁液中の微粒子の配向度を評価することによって、磁場による配向度向上の度合いを純粋に評価することができた¹¹⁾。第3章では、第2のプロセスである焼成による配向度の変化を、系統的に焼成温度、磁場を変化させて作製した試料に対する評価法を解説する。焼成による配向度向上のメカニズムは、粒成長と密接に関係していることがこの実験から明らかになった¹²⁾。

2. 懸濁液中の微粒子磁場配向過程その場観察

前章で述べたように、本稿で紹介する磁場配向材料創製には2つのプロセスがある。この章では、まず第1のプロセスである磁場中スリップキャストによって、アルミナ微粒子の配向度がどの程度であるかを調べた結果を紹介する。この実験では、磁場と焼成の効果のうち、磁場の効果を純粋に調

^{*1} 物質・材料研究機構中性子散乱グループ (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)

ることができる点を強調しておく。

2.1 実験の詳細

中性子回折実験は、日本原子力機構の研究用3号炉 JRR-3 のガイドホールに設置された2軸回折計 MUSASI を用いて行った。実験のセットアップの概略図を **Fig. 1** に示した。 α - Al_2O_3 の微粒子（平均粒径 $0.15\ \mu\text{m}$ ）を、実際に材料を作製する場合と同様に、30 vol% を重水 D_2O に単分散させた。今回の懸濁液中微粒子の実験のような比較的弱いシグナ

Fig. 1 Schematic drawing of the experimental apparatus.

ルを観測する必要がある場合、中性子非干渉性散乱による大きなバックグラウンドを与える軽水 H_2O は用いず、その度合いの少ない重水 D_2O を用いることが多い¹³⁾。その微粒子懸濁液をアルミニウム容器に封入して、日本原子力機構が開発した中性子散乱用の無冷媒超伝導マグネット（最大10 T）に挿入した。**Fig. 1** に示したように、中性子回折の散乱面（入射中性子波数ベクトルと散乱中性子波数ベクトルを含む面）は水平面であり、磁場方向（鉛直方向）とは垂直となる。測定温度は288.5 K に固定して実験を行った。入射中性子の波長は2.47 Å で、モノクロメータの高次反射を軽減するためにグラファイトフィルターを用いた。磁場中での測定は、各磁場において磁場が安定した後、5 分間待ってから測定を行った。

2.2 実験結果とその解析

Fig. 2 に α - Al_2O_3 の006 反射と113 反射の典型的な 2θ スキャンの回折プロファイルの磁場依存性を示した。**Fig. 2** (a) に示したように、006 反射の回折強度が磁場を加えていく程に小さくなっていることがわかる。一方、**Fig. 2** (c) に示したように、113 反射強度の磁場印加による変化は観測されなかった。 α - Al_2O_3 の c 軸方向の磁化率 χ_c は、 ab 面内の磁化率 χ_{ab} よりも大きいため、後述するように磁場の方向に結晶の c 軸方向が揃うことによってこのような変化が起こる

Fig. 2 Typical diffraction profiles of 2θ scans around the (a, b) 006 reflection and (c, d) 113 reflection. In (a, c) and (b, d), the profiles were measured in increasing and decreasing magnetic field processes, respectively.

と考えられる．今回の実験では，磁場の方向に対して散乱面が垂直となる配置で実験をしているため，微粒子内の c 軸が鉛直磁場方向に向くと，水平散乱面内の006反射の強度が磁場印加とともに減衰したものと考えられる．一方，Fig. 2 (b)に示したように磁場を10 T から下げていくと006反射強度は単調に増加していく様子が見られた．さらに，各磁場の昇磁場過程と降磁場過程での回折プロファイルに実験精度において差異は見られなかった．これらの結果は，測定する際に測定系が，熱平衡状態に達してすることを示唆している．

Fig. 3 にいくつかの反射指数，006, 116, 204, 113での積分強度の磁場依存性を示した．006と116反射の積分強度は，磁場印加とともに強度が小さくなっているが，204と113反射ではその強度は変化しない．これらの各指数に対応した反射面と磁化容易軸 (c 軸) とのなす角度 α は，006, 116, 204, 113でそれぞれ， 0° , 41.9° , 57.6° , 61.2° である．この角度 α が小さい程，磁場による反射強度の減少が顕著に見られ，これらの変化が微粒子の回転によって引き起こされていることがわかる．

ここで， α - Al_2O_3 微粒子の磁場配向のメカニズムに関して議論しよう．磁場中に置かれた1粒子の磁気エネルギーは¹⁴⁾，

$$E(\phi, B) = -(nB^2/2)(\chi_c \cos^2 \phi - \chi_{ab} \sin^2 \phi) \quad (1)$$

と表される． ϕ は磁気容易軸 (α - Al_2O_3 の場合は c 軸) と磁場方向の成す角， n は1粒子のモル数， H は磁場である．系が熱平衡状態にある場合，ある温度，磁場において磁気容易軸が ϕ と $\phi + d\phi$ の間の微小角に存在する確率は，ボルツマン分布に従い，

$$P(\phi, B, T) \sin \phi d\phi = \frac{\exp[-E(\phi, B)/k_B T] \sin \phi d\phi}{\int_0^\pi \exp[-E(\phi, B)/k_B T] \sin \phi d\phi} \quad (2)$$

と表現される． k_B はボルツマン定数．

今回の測定では，006反射強度の磁場依存性を測定した．ここで，この強度を c 軸が磁場方向と垂直になる確率に比例すると仮定する．この場合は，式(1)および式(2)において ϕ

$= 90^\circ$ であることに対応する．

$$I_{006}(B, T) = P(\phi = 90^\circ, B, T) \quad (3)$$

磁気エネルギーは，

$$E(\phi = 90^\circ, B) = nB^2\chi_{ab}/2 \quad (4)$$

となり，存在確率は，

$$P(\phi = 90^\circ, B, T) \sin \phi d\phi = \frac{\exp[-nB^2\chi_{ab}/2]}{\int_0^\pi \exp[-E(\phi, B)/k_B T] \sin \phi d\phi} \quad (5)$$

と表される．温度288.5 Kにおける磁場依存性は，1粒子あたりのモル数 n と，異方性磁化率 $\Delta\chi$ によって決定される．モル数 n は微粒子の平均粒径 $0.15 \mu\text{m}$ から $n = 6.9 \times 10^{-17} \text{ mol}$ するという固定値であるから，式(3)および式(5)の右辺の確率は，異方性磁化率 $\Delta\chi$ によって決定される．**Fig. 4** に， $\Delta\chi$ をフィッティングパラメーターとして，実験結果と比較した図を示す．最小二乗法の結果 $\Delta\chi = 8 \pm 1 \times 10^{-8} \text{ emu/mol}$ と決定され，上述の理論式で実験結果をよく説明していることがわかる．ここでは，式(5)における $H=0$ での値とゼロ磁場での実験値を0.5に規格化している．今回の中性子回折実験において，得られた異方性磁化率の大きさ $\Delta\chi = 8 \pm 1 \times 10^{-8} \text{ emu/mol}$ は，他の測定で報告されている値 $\Delta\chi = 7.1 \times 10^{-8} \text{ emu/mol}$ に非常に良く一致している¹⁰⁾．このことから，今回解析で用いた仮定が妥当なものであることを示唆している．さらに，**Fig. 4** を見ても明らかなように，006反射がゼロとなる磁場は20 T 以上である．このことは， α - Al_2O_3 微粒子を磁場中のスリップキャストによって完全に配向させるためには20 T 以上の磁場が必要であることを示している．

2.4 その場観察のまとめ

我々は，懸濁液中の微粒子磁場配向プロセスのその場観察に成功した．006反射と116反射の中性子回折強度は磁場印加とともに減少し，113反射と204反射は実験制度で磁場印加による変化は見られなかった．実験結果が理論曲線とよく一致することから，磁場を印加したことによる磁気異方性エネルギーとボルツマン分布に従う熱揺らぎのバランスによって，懸濁液中の微粒子配向の度合いが決定されていることが実験的に明らかになった．また，スリップキャスト法によ

Fig. 3 Magnetic field dependence of the relative integrated intensity of 006, 116, 204 and 113 reflections. $\Delta I = \{I(B) - I(B=0)\}/I(B=0)$.

Fig. 4 Magnetic field variation of the intensity of (006) reflection. The intensity is normalized to the data for zero magnetic field. Solid line denotes the possibility calculated using eq. (3) with $\Delta\chi = 8 \times 10^{-8} \text{ emu mol}^{-1}$.

て、より配向度の高いアルミナ材料を作製する場合、20 T以上の磁場が必要であることが明らかになった。

従来の研究では、焼成後の試料のみを評価していたため、焼成温度にも大きく依存するアルミナ磁場配向材料の、磁場による配向度向上の度合いを実験的に調べられていなかった。今回紹介した中性子回折による磁場配向プロセスその場観測法を用いることによって、磁場の効果を純粋に調べることが出来、焼成する前の配向度の度合いを適切に決定することができる。このように、中性子の高い透過性を利用した微粒子配向プロセスその場観察法は、セラミックスだけでなく他の微粒子の配向の観測にも応用することが可能である。また、この方法と大強度パルス中性子を組み合わせることによって、磁場中微粒子の回転の様子を時々刻々観察することも可能となり、微粒子のより詳細な運動をその場観察できると期待している。

3. 配向度の焼成温度依存性の評価

前章では、懸濁液中の微粒子の磁場配向プロセスのその場観測法について解説した。本章では、磁場中スリップキャストした後の、焼成プロセスによる配向度の変化について中性子回折実験結果をもとに、その解析法と配向度向上のメカニズムについて解説する。これまでの研究によって、焼成時には無磁場であるにもかかわらず、配向度は向上するという現象が報告されていたが、そのメカニズムは明らかではなかった³⁻⁶⁾。その1つの原因としては、これまでの研究ではX線回折を用いて試料の配向度を評価していたが、X線回折では試料表面の情報を中心にしまい、焼成温度が低く(1200°C以下)、表面状態の悪い試料に対する適切な配向度評価が困難であったことが挙げられる。そこで、本研究では、中性子の高い透過力を活かして、表面状態の悪い試料でも試料全体の配向度を適切に評価することによって、焼成時に配向度が向上するメカニズムの解明を目指した。

3.1 実験の詳細と解析方法

配向試料の作製は参考文献¹⁵⁾と同じ方法で行った。作製の詳細は本稿の趣旨を逸脱しているので省略するが、いくつかポイントとなる事項のみ述べておくことにする。用いた α - Al_2O_3 微粒子原料の平均粒径は $0.2\ \mu\text{m}$ で、30 vol%の濃度の懸濁液を磁場中スリップキャストした後に、無磁場下で焼成する。評価に用いた試料は、磁場は0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 Tの7種類、焼成温度は焼成無し(乾燥のみ)、800°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C, 1600°Cの7種類の全ての組み合わせで作製したものである。図中での焼成温度は T_{sin} と標記する。

中性子回折実験は、前章で紹介した2軸回折系MUSASIを用いて行った。測定試料はすべて、 $8\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の直方体に成形したものをを用いた。スリップキャスト時の磁場の方向は直方体の1つの短軸方向に対応している。実験の概略図をFig. 5に示した。本実験では、2種類のスキャン法を採用した。1つは ω スキャン(ロッキングカーブともいわれる)、もう1つは ω - 2θ スキャンである。それぞれのスキャンの目的と解釈について以下に述べる。

散乱角(2θ)を一定にしてサンプルゴニオメータの水平

Fig. 5 Experimental setup of the present neutron diffraction experiment.

回転(ω 軸)のみを回転させて回折強度を測定するモードを ω スキャンと呼ぶ。今回のような1軸配向試料に対して、その軸方向(この場合c軸)の反射指数をもつ反射(006反射)において ω スキャンを行うことによって、微粒子のc軸が磁場方向にどのような角度分布を持っているのかを知ることができる。前章で述べたように、c軸が磁場方向に対してなす角 ϕ と微小角離れた $\phi + d\phi$ の間に存在する確率は、ある磁場 B 、ある温度 T において、式(2)のように与えられる。式(2)は、 B , T , n , $\Delta\chi$ によって決定されるため、 ω スキャンによって実験的に得られる角度分布と、理論式として与えられる式(2)との比較を行うことによってこれらのパラメータを決定することができる。

ω - 2θ スキャンは ω の増分が 2θ 増分の半分になるように角度を動かすスキャンのことを指す。このスキャンでは、常に散乱ベクトルの方向が試料に対して一定となるために、正しく反射の積分強度を測定することができる。本実験では、012, 006, 113, 024, 116の反射に対して ω - 2θ スキャンを行い、積分強度の指数依存性を測定した。得られた積分強度から測定試料の配向度を定量的に導くために、選択配向因子 r を用いることにした^{16,17)}。 r は以下の式(6)によって与えられることが知られている。

$$P_K = \sum_{j=1}^{m_K} \frac{1}{m_K} (r^2 \cos^2 \alpha_j + r^{-1} \sin^2 \alpha_j)^{-3/2} \quad (6)$$

α_j は結晶学的に等価な反射指数群(m_K 個)のうち、 j 番目の反射に対応する結晶面と配向方向の成す角度。例えば、微粒子がランダムな方向を向いている場合、 $r=1$ となる。今回のように配向方向が散乱面内にある場合、 $r < 1$ となる。この配向因子 r は、各試料に対して測定した指数の反射積分強度と以下の式を用いて最小二乗法を行うことによって得ることができる。

$$I_{\text{obs}}(h, k, l) = s \times (r^2 \cos^2 \alpha_j + r^{-1} \sin^2 \alpha_j)^{-3/2} \times I_{\text{cal}}(h, k, l) \quad (7)$$

s はスケール因子、 I_{obs} は ω - 2θ スキャンによって得られた積分強度、 I_{cal} はランダム配向の場合の積分強度の計算値である。精密化パラメータは s と r である。

3.2 実験結果

3.2.1 焼成前の試料に対する評価

配向度の焼成温度依存性を紹介する前に、焼成前の試料に対する結果と解析について述べておく。Fig. 6に006反射に

Fig. 6 Typical B dependence of ω -scan profiles around the 006 reflection at (a) $B=12$ T, (b) 10 T, (c) 8 T, (d) 6 T, (e) 4 T, (f) 2 T and (g) 0 T for the samples without sintering. The temperature in these measurements is room temperature. These data, which are denoted by the cross symbols, are normalized to the sum of the data obtained for the ω region between -90 and 90 degrees, after subtracting the background properly. The solid lines are calculated using eq. (2) with $n=1.01 \times 10^{-16}$ mol, $\Delta\chi=7.1 \times 10^{-8}$ emu mol $^{-1}$ and $T=293$ K. The mol number n corresponds to a particle with a diameter of $0.17 \mu\text{m}$.

おける ω スキャンの磁場依存性を示した。前述したように、006反射の ω スキャンは試料内の c 軸の角度分布に対応する。磁場を増加していくと、ブロードなピークが出現し、その強度は磁場に対し単調に増加する。

焼成前の試料における角度分布は、式(2)のボルツマン分布に従うことが予想される。図中に示した理論曲線は、実験値をよく説明していることがわかる。 $B=12$ Tのデータに対して、異方性磁化率 $\Delta\chi=7.1$ emu/mol, $T=293$ Kに固定して最小二乗法を用いて、モル数 n を最適化したところ、粒子の平均粒径が $d=0.17 \mu\text{m}$ と求まった。この結果は、SEM 観察で得られた結果とほぼ一致する結果となった。さらに、上述した5つの反射の ω - 2θ スキャンによって積分強度を実験的に求め、その結果と式(7)を用いて最小二乗法で

Fig. 7 The sintering temperature dependence of the ω -scan profiles around the 006 reflection for the sample prepared at $B=12$ T. The sintering temperature dependence of (b) the peak intensity of the 006 reflection and (c) the grain size of the specimens obtained by SEM measurements.

配向因子 r を求めると、 $r=0.75$ となった。

3.2.2 焼成温度依存性

Fig. 7(a)に $B=12$ Tで作製した試料での、 ω スキャンプロファイルの焼成温度依存性を示した。800°C以下の焼成温度ではプロファイルが全く変化しないが、1200°C以上に焼成温度を上げると急激にピーク強度が増大している様子が観測された。**Fig. 7(b)**と**(c)**に示したように、焼成によって微粒子の粒成長が始まる1200°C以上で、回折強度も増大していることがはっきりとわかる。このことは、試料の配向度の向上と焼成による粒成長が密接に関係していることを示唆している。この結果は、以前に行われたX線回折による評価結果ともよく一致する³⁻⁶⁾。

今回測定した試料の配向度の磁場、および焼成温度依存性を**Fig. 8**にプロットした。縦軸が配向因子 r に対応しており r が1に近いほど、配向度が高いことを示している。どの焼成温度でも磁場を増加していくと、単調に配向度が向上していることが読み取れる。一方、各磁場において焼成温度を上げていくと粒成長がおこる1200°C上の温度において急激に配向度が向上していることがわかる。

3.3 焼成による配向度向上に対する議論

焼成温度1600°Cの試料における ω スキャンの磁場依存性を**Fig. 9**に示した。**Fig. 6**に示した焼成前の試料の結果と

Fig. 8 Magnetic field and sintering temperature dependence of the orientation parameter r .

比べてみると、 ω スキャンのプロファイルがシャープになっていることがわかる。1600°C試料でのシャープなプロファイルをもつ試料を、式(2)のボルツマン分布によってフィットしてみると、粒径が $d' = 0.33 \mu\text{m}$ と求まる。この結果に対して以下に議論する。

Fig. 10に用いた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粒子原料のSEM観察によって求めた粒径分布を示した。原料内の $0.33 \mu\text{m}$ 粒径の体積分率は約9%であることがわかる。微粒子1つあたりの磁場印加による異方性エネルギーの大きさは式(1)を見ても明らかなように、粒径が大きいほど（モル数 n が大きいほど）低くなる。そのため、同じ磁場であれば大きい粒子の方が、小さい粒子よりも配向度が向上する。Fig. 10の挿図に粒径 $d_0 = 0.17 \mu\text{m}$ の場合と $d' = 0.33 \mu\text{m}$ の場合の確率分布を示した。このように、Fig. 10のような粒径分布をもった原料を用いると、焼成前の段階において（スリップキャストの後）大きい粒子は小さい粒子よりも配向度が高く、シャープな c 軸の角度分布を持っている。焼成すると、高い配向度をもつ大きい粒子が、低い配向度の小さい粒子を食いつぶしながら粒成長すると考えられる。その結果として、原料に9%の体積分率で存在し、磁場によって高い配向度を得た粒径 $d' = 0.33 \mu\text{m}$ の粒子の配向度が、焼成後に支配的になるのでは無いかと考えられる。

3.4 焼成温度依存性に対するまとめ

磁場配向アルミナ材料に対して、焼成プロセスにおける配向度評価を中性子回折によって行った。評価した試料は、磁場が0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 Tの7種類、焼成温度は焼成無し（乾燥のみ）、800°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C, 1600°Cの7種類の全ての組み合わせで作製したものである。これまでのX線回折を用いた評価では、試料の表面状態によって800°C以下の焼成温度での配向度評価が困難であったが、中性子回折を用いて試料内部を評価することができた。どの磁場でも、粒成長がおこる1200°Cの焼成温度以上で大きな配向度の向上が観測された。1600°Cにおいて焼成した試料の c 軸の角度分布を理論曲線によって評価すると、原料内に

Fig. 9 Typical B dependence of the ω -scan profiles around the 006 reflection at (a) $B = 12$ T, (b) 10 T, (c) 8 T, (d) 6 T, (e) 4 T, (f) 2 T and (g) 0 T for the samples after sintering at $T_{\text{sint}} = 1600^\circ\text{C}$. The temperature in these measurements is room temperature. These data, which are denoted by the cross symbols, are normalized to the sum of the data obtained for the ω region between -90 and 90 degrees, after subtracting the background properly. The solid lines are calculated using eq. (2) with $n = 2^3 n_0$ ($n_0 = 1.01 \times 10^{-16}$ mol), $\Delta\chi = 7.1 \times 10^{-8}$ emu mol $^{-1}$ and $T = 293$ K. The mol number n was determined by the least square refinement with the data at $B = 12$ T and $T_{\text{sint}} = 1600^\circ\text{C}$.

9%の体積分率で存在する $d' = 0.33 \mu\text{m}$ の粒径の確率分布に相当することがわかった。この結果から焼成時の配向度向上は、以下のようなメカニズムで起こっていると考えられる。まず、原料内に9%の体積分率で存在する $d' = 0.33 \mu\text{m}$ の粒径をもつ粒子が磁場中スリップキャストの際に、平均粒径 $d_0 = 0.17 \mu\text{m}$ の粒子よりも配向度が高くなる。次に、焼成によって粒成長がおこると、配向度の高い d' の粒径をもつ大きい粒子が、配向度の低い小さな粒子を食いつぶして粒成長する。その結果として、焼成後には $d' = 0.33 \mu\text{m}$ の粒子がもつ c 軸の角度分布を示すと考えられる。

Fig. 10 Particle size distribution of the starting material. The data were obtained by the SEM measurements. The inset shows the probability distribution of two different particle sizes, $d_0 = 0.17 \mu\text{m}$ and $d' = 0.33 \mu\text{m}$, under a magnetic field of 12 T.

4. おわりに

本稿では、中性子回折を用いたアルミナ微粒子配向プロセスの評価を2つの段階に分けて解説した。1つ目は、懸濁液中の微粒子の磁場配向プロセスのその場観察で、この方法により磁場中のスリップキャストでの磁場配向の度合いを純粋に評価できる。実際にアルミナ微粒子に対する実験によって、懸濁液中の微粒子の磁場配向プロセスにおいては、磁場によって磁気異方性エネルギーを下げようと磁場の方向に結晶軸が配向する効果と、熱揺らぎによってランダムな向き向こうとする効果のバランスが重要な役割を担っていることが実験的に明らかになった。次に、配向度の焼成温度依存性を系統的に調べた。その結果、粒子成長温度と配向度が向上する温度が対応していることが明らかになり、粒成長が配向プロセスにとって重要であることが示された。

ここで強調しておきたいことは、上述の評価法は中性子の高い透過性を活かすことによって初めて実現することができたということである。中性子科学は、大強度パルス中性子源

J-PARCが東海村に建設されるなど、今後益々の発展が期待される。本稿で紹介した配向プロセスの評価方法が、今後の材料開発、および中性子科学の発展に寄与することを大いに期待している。

本稿で紹介した研究は、物質・材料研究機構の微粒子プロセスグループの鈴木達氏、目義雄氏、中性子散乱グループの鈴木博之氏、北澤英明氏、日本原子力機構の金子耕士氏、目時直人氏との共同研究である。この場を借りて感謝申し上げます。

〔文 献〕

- 1) A. N. Lavrov, K. Lomiya and Y. Ando: *Nature*, **418** (2002) 385.
- 2) N. Hirota, T. Homma, H. Sugawara, K. Kitazawa, M. Iwasaka, S. Ueno, H. Yokoi, Y. Kakudate, S. Fujiwara and M. Kawamura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61** (1995) L991.
- 3) Z. Kato, A. Makiya, S. Tanaka, K. Uematsu, T. Kimura and K. Kitazawa: *Key Eng. Mater.*, **264-268** (2004) 253.
- 4) T. S. Suzuki, Y. Sakka and K. Kitazawa: *Adv. Eng. Mater.*, **3** (2001) 490.
- 5) T. S. Suzuki, Y. Sakka and K. Kitazawa: *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **14** (2004) 1584.
- 6) E. Guilmeau, D. Chateigner, T. S. Suzuki, Y. Sakka, C. Henrist and B. Ouladdiaf, *Chem. Mater.*, **17** 102 (2005).
- 7) T. S. Suzuki and Y. Sakka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) L1272.
- 8) T. S. Suzuki and Y. Sakka: *Chem. Lett.*, **41** (2002) 1204.
- 9) H. Saalfeld: *Naturwiss.*, **48** (1961) 24.
- 10) C. Uyeda, K. Ohtawa and K. Okita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) L514.
- 11) N. Terada, H. S. Suzuki, T. S. Suzuki, H. Kitazawa, Y. Sakka, K. Kaneko and N. Metoki: *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 112507.
- 12) N. Terada, H. S. Suzuki, T. S. Suzuki, H. Kitazawa, Y. Sakka, K. Kaneko and N. Metoki: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42** (2009) 105404.
- 13) G. Shirane, S. M. Shapiro and J. M. Tranquada: *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer* (Cambridge university press) p233.
- 14) M. Fujiwara, E. Oki, M. Hamada, Y. Tanimoto, I. Mukouda and Y. Shimomura: *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 4383.
- 15) T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5** (1998) 2123.
- 16) W. A. Dollase: *J. Appl. Crystallogr.*, **19** (1986) 267.
- 17) A. March: *Z. Kristallogr.*, **81** (1932) 81.