

磁気科学関連学会合同研究会

第 26・27 回 磁気科学会研究会(分離・分析&無機・金属分科会)

日本における磁気科学に関連する研究会が結集して（日本磁気科学会 分離・分析分科会研究会および無機・金属分科会研究会，応用物理学会 磁気科学研究会，日本磁気学会 強磁場応用専門研究会，低温工学・超電導学会 磁気遠隔力の空間的・時間的制御とその応用に関する調査研究会）合同研究会を開催いたします。すべてオンラインでの開催となります。奮ってご参加ください。

2020 年 12 月 4 日（金）午前

第 26 回磁気科学会研究会

「磁場利用の最近の動向と磁気現象の実際」

主催 日本磁気科学会 分離・分析分科会研究会

2020 年 12 月 4 日（金）午後

応用物理学会 磁気科学研究会 第 9 回講演会

「磁場応答有機材料」

主催 応用物理学会 磁気科学研究会

共催 低温工学・超電導学会 磁気遠隔力の空間的・時間的制御とその応用に関する調査研究会，日本磁気学会 強磁場応用専門研究会

2020 年 12 月 5 日（土）午前

第 27 回磁気科学会研究会

「磁場を用いた配向制御」

主催 日本磁気科学会 無機・金属分科会研究会

参加費 無料

申し込み こちらのサイトから登録をお願いいたします。

https://annex.jsap.or.jp/magneto-science/2020_reg.html

第 26 回日本磁気科学会研究会

「磁場利用の最近の動向と磁気現象の実際」

2020 年 12 月 4 日（金）於：オンライン会議 講演要旨：プログラムの後にあります

磁気科学は多分野に跨った科学分野であることが特徴として挙げられます。そこで、分離・分析分野を含む 3 分野から気鋭の 3 人の講師の方に最近の研究をご紹介いただくとともに、分野間の垣根を越えた連携について意見交換を行う総合討論の時間を設けました。参加費は無料のオンライン開催となっていますので、是非ともご参加下さい。

プログラム

9:35-9:40 開会の挨拶

飯國良規 (名古屋工業大学)

9:40-10:10 「磁場中熱処理による磁性材料の分離・分析プロセス」

三井好古 (鹿児島大学)

- 10:10-10:40 「振動磁場下における磁気ナノ粒子の回転ダイナミクスと
局所粘性測定への応用」 諏訪雅頼 (大阪大学)
- 10:40-11:10 「炭素材料調製における磁場利用の効果温」 浜崎亜富 (信州大学)
- 11:10-11:30 総合討論

3 学会共催研究会
応用物理学会 磁気科学研究会 第9回講演会
「磁場応答有機材料」

主催 応用物理学会 磁気科学研究会
共催 低温工学・超電導学会 磁気遠隔力の空間的・時間的制御とその応用に関する
調査研究会
日本磁気学会 強磁場応用専門研究会
日時 令和2年年12月4日(金)13:30~19:00

開催場所 オンライン開催(講演はZoom, ポスターおよび情報交換会はRemoを利用予定)

ポスター ポスター発表希望者は11/27までに発表者氏名, 題目を研究室単位で取りま
とめて山登まで連絡をお願いいたします. 要旨は不要です.
ポスター発表はRemoの画面共有を利用しますのでパワーポイントやPDF等で
10枚前後の発表資料をご準備ください.
発表時間の割り振りは当日発表します.

情報交換会 飲み物, 食事は各自でご準備ください.

プログラム

- 13:30-14:15 「ホルミウム含有高分子を用いる無着色磁性粒子の作製と利用」
千葉大院工 桑折道済
- 14:15-15:00 「磁気応答性ソフトコンポジットの機能と応用」
新潟大学 三俣 哲
- 15:15-16:00 ポスターA
- 16:15-17:00 ポスターB
- 17:15-19:00 情報交換会

問い合わせ先
山登正文 (東京都立大学大学院都市環境科学研究科)
TEL:042-677-1111(内線 4837)
e-mail:yamato-masafumi@tmu.ac.jp

開催案内 第27回研究会(無機・金属分科会)

物質・材料研究機構 鈴木 達

「磁場を用いた配向制御」

2020年の第27回研究会(無機・金属分科会)は、第26回研究会(分離・分析分科会)および、応用物理学会、磁気科学研究会との共同開催で(2020年12月4日(金)～5日(土))オンライン会議の最終日に開催いたします。

磁場からの代表的な作用の一つとして、粒子の回転、結晶配向が挙げられます。今回は、この磁気トルクを用いた材料開発に関して、無機材料を主題として基礎から応用までを気鋭の3人の講師にお話しをして頂きます。参加費は無料のオンライン開催となっていますので、是非ともご参加下さい。

12月5日(土) オンライン会議

講演要旨：プログラムの後にあります

講演1 9:50-10:35

「希土類添加による結晶磁気異方性制御の磁場配向制御への応用」

佐藤 庸一 (理化学研究所・放射光科学研究センター)

講演2 10:35-11:20

「回転磁場下の紫外線硬化成形を用いた配向セラミックスの作製」

田中 諭 (長岡技術科学大学・物質材料工学専攻)

講演3 11:20-12:05

「材料製造プロセスとしての磁場配向

～磁場発生および材料的側面からの取り組み～」

堀井 滋 (京都先端科学大学・機械電気システム工学科)

開催情報は、

<https://annex.jsap.or.jp/magneto-science/meeting.html>

でも公開されています。

参加登録は下記からお願い致します。

https://annex.jsap.or.jp/magneto-science/2020_reg.html

講演要旨 ⇒ 次頁

第26回日本磁気科学会研究会 講演要旨

「磁場利用の最近の動向と磁気現象の実際」

2020年12月4日(金)

主催：日本磁気科学会分離・分析分科会

於：オンライン会議

プログラム

9:35-9:40 開会の挨拶

飯國良規 (名古屋工業大学)

9:40-10:10 「磁場中熱処理による磁性材料の分離・分析プロセス」

三井好古 (鹿児島大学)

10:10-10:40 「振動磁場下における磁気ナノ粒子の回転ダイナミクスと

局所粘性測定への応用」

諏訪雅頼 (大阪大学)

10:40-11:10 「炭素材料調製における磁場利用の効果温」

浜崎亜富 (信州大学)

11:10-11:30 総合討論

磁場中熱処理による磁性材料の分離・分析プロセス Separation and analyzing process of the magnetic materials by in-magnetic-field annealing

°三井好古、中川駿、渡邊有美、小山佳一（鹿児島大）

°Yoshifuru Mitsui, Shun Nakagawa, Yumi Watanabe, and Keiichi Koyama (Kagoshima University)
E-mail: mitsui@sci.kagoshima-u.ac.jp

Abstract:

In-magnetic-field annealing for magnetic materials effectively influences their phase transformation, reaction and diffusion. Not only the synthesis process but also decomposition and phase separation can be induced by magnetic field. Recently, we found that the spinodal decomposition of Cu-Mn-Al alloys was enhanced by magnetic field. In addition, selective retardation of the phase formation of Mn-Ga phases exhibited at in-magnetic-field annealing. In this presentation, these magnetic field effects were discussed in the viewpoint of phase separation process.

Keywords: in-field annealing, Cu-Mn-Al, Mn-Ga, phase separation, decomposition

1. はじめに

材料の原子拡散や反応制御に磁場中熱処理は有効[1]であり、結晶配向や結晶粒の配列[2]、結晶粒の微細化[3]や粗大化が報告されている。磁場効果を明らかにするためには、相の磁性や相変態を考えることが重要である。強磁場中では反応物と原料の磁性の違いによって相生成は促進される[4]。この促進効果は、反応物と原料の間の磁性の差によって得られるゼーマンエネルギー利得に起因すると考えられる。最近、我々は、磁場が磁性合金の合成だけでなく、分解や相分離の促進、選択的に結晶成長を遅延する効果を見出した。

2. 磁場による相分離と選択的な結晶成長遅延効果

磁場による相分離の促進効果は、強磁性 Cu_2MnAl ホイスラー合金のスピンノーダル分解でみられた。 Cu-Mn-Al 合金は、 Cu_2MnAl ($L2_1$ 相, 強磁性)- Cu_3Al ($D0_3$ 相, 非強磁性)断面において、スピンノーダル分解が起きる。すなわち、化学量論比組成 Cu_2MnAl 相では、スピンノーダル分解は起きない。しかしながら、磁場中熱処理を行うことで、 $L2_1$ 相を有する強磁性ホイスラー相から非強磁性 Cu_9Al_4 相及び Mn への分解が促進することがわかった。強磁性相から非強磁性相への分解が促進されたことは、ゼーマンエネルギー利得により予想される磁場中反応とは逆の傾向である。講演では、 $\text{Cu}_2\text{MnAl-Cu}_3\text{Al}$ 断面の磁場中状態図の観点から、磁場による相分離促進効果について議論する。

一方、 Mn-Ga 拡散対を使用した磁場中反応では選択的な結晶成長が起きることを見出した。 Mn-Ga 二元平衡状態図によれば、 Mn-Ga は様々な平衡相を有する。また、これらの化合物の有する磁性はさまざまである。 Mn-rich 相には、フェリ磁性 Mn_3Ga や強磁性 $L1_0\text{-MnGa}$ 相があるが、 MnGa_3 相は反磁性と報告されている。 Mn-rich 相のキュリー温度以下で反応させたとき、磁場中では、 Ga-rich 相の成長が選択的に遅延されることがわかった。これらの結果は、 Mn-rich 相の磁気エネルギー利得によって説明することができる。

以上のように、磁場中熱処理によって磁性材料の相分離や選択的に結晶成長を抑制する効果が得られることがわかった。これらの結果をもとに、磁場中熱処理による相分離プロセスへの展開について考察を行う。

参考文献

- [1] H. Fujii, et al., Phys. Rev. B 83 (2011) 054412
- [2] M. Shimotomai, et al., Scr. Mater. 42 (2000) 499.
- [3] Y. Ma, et al., Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 3633.
- [4] R. Kobayashi, et al., Mater. Trans. 58 (2017) 1511.

振動磁場下における磁気ナノ粒子の回転ダイナミクスと局所粘性測定への応用

大阪大学 大学院理学研究科 諏訪雅頼

液中に分散した磁気ナノ粒子 (MNP) の交流磁場中での磁化過程は、MNP 内部で磁化が回転する“内部回転”と MNP 自体が回転する“物体回転”の二つがある。従来、MNP の交流磁場応答の研究には磁化測定が用いられるが、この二つの過程を見分けることは難しい。本研究では、磁場により MNP 分散液に誘起される光学異方性から物体回転が測定可能であることを見出し、そのダイナミクスの実験的研究を行った。さらに、MNP を力学プローブとした局所粘性測定も試みた。

(1) 減衰振動磁場下で MNP 分散液に誘起される吸光度変化

LCR 回路の自由放電により得られる減衰振動磁場 (初期振幅: $\sim 1\text{T}$ 、周波数: $30\text{ kHz} \sim 100\text{ kHz}$) 内にマグヘマイト ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) MNP 分散液 (直径: $10 \pm 3\text{ nm}$ 、濃度: $20 \sim 200\ \mu\text{g}/\text{mL}$) を置き、ファラデー配置 (光//磁場) で吸光度変化を測定したところ、磁場の 2 倍の周波数で振動する波形が観測された。媒体の粘性率の影響を調査、数値計算と比較することで、吸光度変化は MNP の配向により分散液中に誘起される直線二色性 (MLD) が原因であることを明らかとした。また、交流磁場中でマグヘマイト MNP は、ある程度配向を保ちつつ小さく回転振動することが分かった[1]。この回転様式は Usov らにより“magnetic mode”として数値計算から予想されていた[2]が、実験的な観測は世界初である。

(2) MLD の直接観測による高感度化と物体回転の MNP サイズ依存性

前述の吸光度変化測定は感度が悪く、光学異方性の小さい球状の MNP を測定することが困難であった。そこで、フォークト配置 (光 \perp 磁場) で MLD の直接観測可能な装置を構築した。その結果、信号雑音比が約 100 倍向上し、高感度化に成功した。

この装置を利用して、サイズの異なるマグネタイト (Fe_3O_4) MNP (直径: 11 nm 、 13 nm 、 19 nm 、 25 nm) の物体回転を観測した。 $11\text{ nm} \sim 19\text{ nm}$ のものは前述の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ MNP と同様の運動を示したが、 25 nm の波形はいくつかの異なる点が観測された。この相違点は Usov らが予想したもう一つの回転様式“viscous mode” [2]を考えると全て説明が可能であった。即ち、 25 nm のものは異方性エネルギーが大きく磁化が容易軸に強く束縛され、物体回転で磁化反転が起こることが実験的に示された[3]。

(3) ゲル網目間の局所粘性測定

ゲル中に分散した微粒子が運動する際に受ける粘性抵抗は、ゲルの高分子網目と微粒子の相対的なサイズにより変化する。これはスケール依存粘性として知られているが、実測する方法は限られている。我々は、巨視的に理想的な粘弾性を示す疎水性エトキシ化ウレタン (hydrophobic ethoxylated urethane, HEUR) 水溶液内における MNP の回転運動を調査した。上記のマグヘマイト MNP を $0 \sim 2.0\text{ wt}\%$ の HEUR 水溶液に分散し、MLD を測定した。ゲル化濃度 ($\sim 0.8\text{ wt}\%$) 以上の試料についてレオメータで測定した粘性率は $20\text{ Pa s} \sim 500\text{ Pa s}$ と高粘度であった。一方、MLD の波形は $1.5\text{ wt}\%$ 以下でも水中 ($\sim 1\text{ mPa s}$) とほぼ同様で、 $2.0\text{ wt}\%$ 付近で急激に減少した。マクロな弾性率から見積もったゲル架橋点間の平均距離は HEUR 濃度の増大とともに減少し、 $2.0\text{ wt}\%$ では約 20 nm と MNP サイズと同程度になった。即ち、MLD の減少は網目分子による MNP 回転運動の阻害によるものと考えられ、本法によりスケール依存粘性の調査が可能であることが示唆された。

[1] Suwa, M.; Uotani, A.; Tsukahara, S. *J. Appl. Phys.* **2019**, *125*, 123901. [2] Usov, N. A.; Liubimov, B. Y. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 023901. [3] Suwa, M.; Uotani, A.; Tsukahara, S. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *116*, 262403.

炭素材料調製における磁場利用の効果

The advantage magnetic-fields-use on preparation process of functional carbon material

浜崎亜富 (信州大理)

Atom Hamasaki (Shinshu University)

E-mail: atom@shinshu-u.ac.jp

最近の炭素物質の研究はカーボンナノチューブやグラフェンなどのナノ炭素が中心となっているが、今も我々の生活を支えているのは、精錬用電極や導電製材料、モーターのブラシをはじめ、数々の用途に用いられる黒鉛や、吸着剤に使われるような活性炭などの、昔からよく知られている炭素材料である。近年ではファイバー状にしたものが航空宇宙の分野でも利用され、その重要性は時代を問わず変わらない。炭素材料の機能はその構造で決まるといっても過言ではない。構造制御は原料や温度、圧力、雰囲気などを変えて行うことが一般的であるが、その多くは炭素六角網面の成長の制御と言い換えることができる。

一方、炭素物質の調製過程に磁場を印加すると、炭素六角網面が持つ磁化率の異方性に起因して磁気配向するので、炭素材料の構造を直接的にコントロールすることが可能になる¹⁾。Fig. 1には磁場中で炭素化した石炭ピッチ ((a)高配向性炭素化ピッチ (HOCP))と磁場を印加しない ((b)一般的炭素化ピッチ (GCP))の偏光顕微鏡像を示す。HOCPでは配向構造を示す白色の領域が広域的に広がっているのに対し、GCPではマーブル模様となっていて、全体的には等方的な構造である(これが通常の黒鉛前駆体である)²⁾。配向構造を効果的に誘起するには、原料が炭素化(工業的には炭化と呼ぶことも多い)される過程で液状化する過程に磁場を印加することが重要であり、原料の種類や状態、調製条件によって配向度は異なってくる。天然物由来の石炭ピッチを用いた場合、700~800 Kにおける炭素六角網面の成長状態と低分子量炭化水素の含有量が、配向状況に大きな影響を与えることが、最近の研究でわかってきた。

不活性雰囲気中で炭素化した石炭ピッチは、基本的には黒鉛の前駆体と位置付けられる。そこで、実際に黒鉛化したところ消費エネルギーに換算して、約7%の抑制効果が見込めることがわかった。一方、この前駆体を強力に賦活して細孔を形成することで活性炭にすることも

可能であり、HOCPを前駆体とすることで約30%も吸着量が増加した²⁾。さらに、薄膜状に成型したHOCPが十分な偏光特性を有することもわかった³⁾ので、当日は、これらについて詳しく紹介する

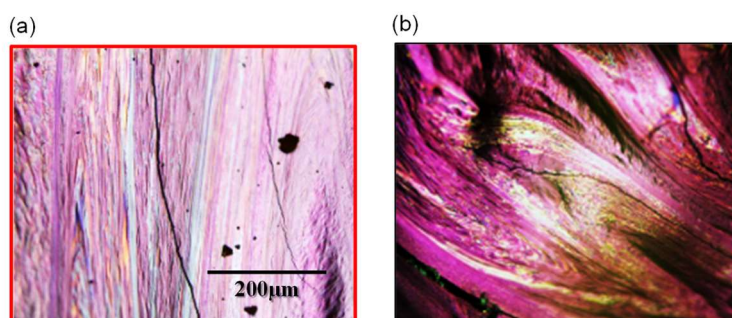


Fig. 1. (a) HOCP および (b)GCP の偏光顕微鏡像²⁾

1) A. Sakaguchi, A. Hamasaki, et al. *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 1576

2) A. Hamasaki, et al. *Sci. Rep.*, **2019**, *9*, 7489

3) A. Hamasaki, et al. *J. Appl. Phys.*, **2019**, *125*, 234904

第27回研究会（無機・金属分科会）講演要旨

「磁場を用いた配向制御」

12月5日（土）オンライン会議

講演1 9:50-10:35

「希土類添加による結晶磁気異方性制御の磁場配向制御への応用」

佐藤 庸一（理化学研究所・放射光科学研究センター）

講演2 10:35-11:20

「回転磁場下の紫外線硬化成形を用いた配向セラミックスの作製」

田中 諭（長岡技術科学大学・物質材料工学専攻）

講演3 11:20-12:05

「材料製造プロセスとしての磁場配向

～磁場発生および材料的側面からの取り組み～」

堀井 滋（京都先端科学大学・機械電気システム工学科）

希土類添加による磁場配向制御の増強効果

理化学研究所 放射光科学研究センター 佐藤庸一、平等拓範

超伝導磁石による超強磁場を利用することにより、結晶磁気異方性 $\Delta\chi$ が小さい非磁性セラミック材料においても磁場を用いた結晶配向制御が可能となった。しかしながら、サイズスケーリングというセラミックスの大きな利点は、超伝導磁石の有効磁場領域により制限されてしまう。一方サイズスケーリングが容易な電磁石では、生成される磁場強度は 1.4 T 程度であり超伝導磁石と比較して 1/100 程度の磁気エネルギーしか利用できない。言い方を変えれば、配向制御セラミックスのサイズスケーリングを行おうとすると、 $\Delta\chi$ を桁で底上げする必要がある。我々は、局在した 4f 電子を持つ常磁性体である希土類イオンの非磁性結晶中への添加による $\Delta\chi$ の増強効果を発見し⁽¹⁾、数 10 倍もの $\Delta\chi$ の増強を確認した⁽²⁾。この現象を応用し、我々は配向制御された希土類添加 FAP セラミックスを用い、世界で初めての配向制御異方性レーザーセラミックスを実現している^(3,4)。

希土類イオン添加により誘起される $\Delta\chi$ は希土類イオンの添加濃度と全角運動量 J で記述される。 V_c を多重極展開した場合の基底関数である球面調和関数 $Y_{l,m}$ を Stevens 等価演算子 \hat{O}_l^m 、スティーブンス因子 θ_J 、および規格化因子 λ_l^m を用いて置き換え

$$\hat{V}_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=0}^l (-1)^{m+1} \frac{\theta_J \langle r^l \rangle}{\lambda_l^m} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} f_l^m \hat{O}_l^m \quad (1)$$

と V_c を $|J:J_s\rangle$ に対する行列演算子化し、これを対角化することで結晶場ポテンシャル V_c 内での希土類イオンの固有状態 $|i\rangle$ をラッセルサンダース項 $|^{2S+1}L$ 項の基底 $|J:J_s\rangle$ を用いて記述できる⁽⁵⁾。但し e 、 ϵ_0 、及び $\langle r^l \rangle$ は電子電荷、真空の誘電率、電子半径の l 乗の期待値である。 f_l^m は希土類イオンから極座標 (R_i, θ_i, ϕ_i) の位置にある荷数 Z_i のイオン i に対する格子和である。

例として、非磁性体である $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (FAP) に Yb^{3+} を添加した系を評価する。 $|7/2, J_z\rangle$ を Yb^{3+} の基底として用い、最近接イオンのみを考慮して得られた V_c を対角化して得られた基底状態 $|g\rangle$ を導出し、結晶場内における電子雲を描いたものが図 1 である。ここでは磁場印加方向により、電子軌道が大きく変調されている様子が示されている。

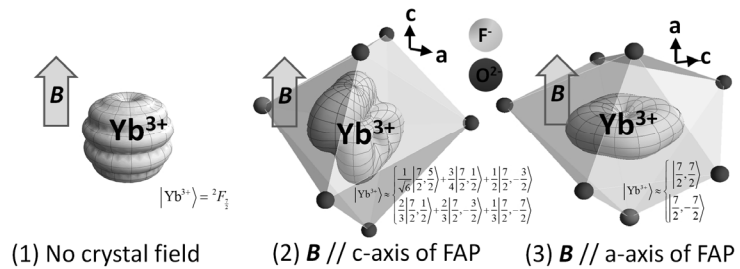


図 1 FAP 結晶場中の Yb^{3+} 電子雲

状態 $|i\rangle$ のエネルギー E_i は磁気常数 μ_0 を用いて磁束密度 B に対するゼーマン効果で与えられるため、希土類添加結晶の帯磁率 χ を全エネルギー E からの二次摂動まで考慮して

$$\chi = \mu_0 \frac{\partial^2 E}{\partial B^2} = N \mu_0 \frac{(g_J m_B)^2}{k_B T} \sum_{i \neq j} \left[\frac{| \langle i | J_z | i \rangle |^2}{f_i} + 2k_B T \frac{f_j - f_i}{E_j - E_i} | \langle j | J_z | i \rangle |^2 \right] \quad (2)$$

と定義される。但し m_B 、 g_J 、 N 、 k_B 、 T 、および f_i はボーア磁子、ランダウの g 因子、希土類添加濃度、ボルツマン定数、温度、そして状態 $|i\rangle$ の占有率 (ボルツマン因子) である。

$\Delta\chi$ は上記の χ における最大値と最小値の差である。 (R_i, θ_i, ϕ_i) が z 軸方向 (磁場の印加方向) に依存するため、磁場の印加方向により格子和が変化し、 $\Delta\chi$ の異方性が誘起される。

Yb:FAP、Yb:Sr₅(PO₄)₃F (Yb:S-FAP)、Yb:YVO₄ の $\Delta\chi$ について、式(2)により評価した結果と超伝導量子干渉磁束計を用いて実験的に求めた値との比較を図2に示す。実際の計算においては分光実験による補正が必要であったが⁽⁶⁾、磁気異方性に関する計算値と実験値は整合性が取れている。

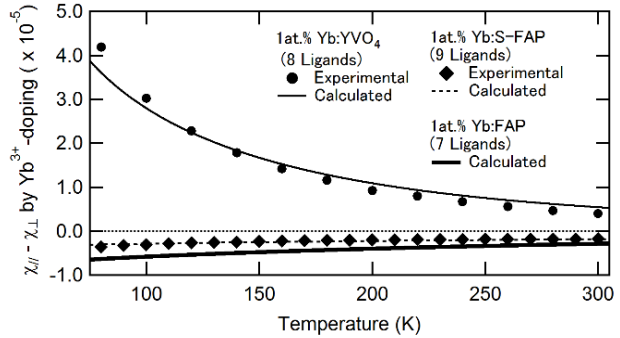


図2 各種 Yb³⁺添加結晶の磁気異方性

上記の $\Delta\chi$ を配向制御に応用する際、希土類イオンを添加した体積 V の微結晶に生じる磁気配向トルク Q は、角度 θ に対し

$$Q = -\Delta\chi \frac{VB^2}{2\mu_0} \sin 2\theta \quad (3)$$

で与えられる。電磁石レベルの磁場でも複屈折光散乱をほぼ完全に低減可能とするに十分な配向トルクが得られた例として、配向制御 Yb:FAP レーザーセラミックスを紹介する。約 250 nm の一次粒子径を有する 2at.%Yb:FAP 粉末を水に分散させ、試料回転(17 rpm)により 1.4 T の相対的な回転磁場下で鋳込成形を実施した。配向トルクは式(3)より $4.9 \times 10^{-20} \text{ N}\cdot\text{m}$ ($\sim 12 k_B T$) と推定される。この Yb:FAP 成形体を脱脂・予備焼成し、196 MPa、1600°C でアルゴン雰囲気熱間等方加圧処理すると、レーザー発振可能な透明試料を得た。図3に示す XRD 評価結果からは c 軸配向に関する Lotgering 因子は 0.9 という非常に高く評価された。

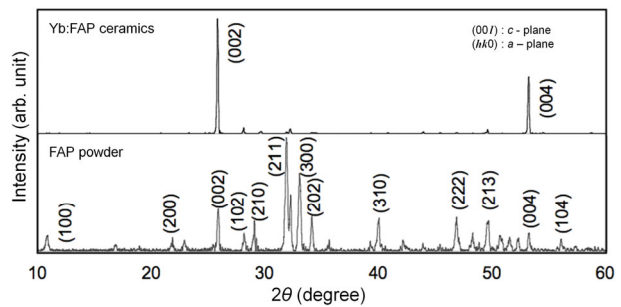


図3 配向制御 Yb:FAP セラミックスの XRD 結果

参考文献

- (1) 平等拓範他、日本国特許第 5281282 号(2007 年出願)、特許第 5710982 号(2010 年出願)。
- (2) Y. Sato, M. Arzakantsyan, J. Akiyama, and T. Taira: Opt. Mater. Express **4** (2014) 2006.
- (3) J. Akiyama, Y. Sato, and T. Taira, Opt. Lett. **35** (2010) 3598.
- (4) J. Akiyama, Y. Sato, and T. Taira, Appl. Phys. Express **4**, (2011) 022703.
- (5) C. Rudowicz and C. Y. Chung: J. Phys. Condens. Matter **16** (2004) 5825.
- (6) Y. Sato, J. Akiyama, and T. Taira, Sci. Rep. **7** (2017) 10732.

回転磁場下の紫外線硬化成形を用いた配向セラミックスの 作製

田中 諭（長岡技術科学大学・物質材料工学専攻）

結晶配向は機能性セラミックスの機能性向上に有効である。種々の配向手法の中で磁場空間を利用する成形法は、非接触でサブミクロン微粒子を配向させられる特徴を有する。実際のプロセスでは $1\mu\text{m}$ 以下の粒子からなる高濃度スラリーを用いて、磁場中で成形を行う。結晶異方性に由来する磁気異方性を利用して、反磁性の場合は磁化の強い結晶軸が磁場と垂直な方向に配向して磁化の弱い軸が磁場方向にそろう。ただし特性発現が磁場方向になるとは限らないため、その場合は磁場を面内から印加する回転磁場を用いる。回転高磁場成形では、一方向磁場中で試料側を回転させ磁場に垂直な方向を限定させて配向させる、すなわち、スラリーを入れた容器を磁場中で回転させて同じ効果を得る。近年我々は、分散溶媒に紫外線硬化モノマーを用いてスラリーを調製して、磁場中で紫外線硬化させる方法を開発した。従来は磁場中での固化に時間を要したが、紫外線照射によって数十秒まで短縮化が可能になった。本発表では、紫外線固化条件の検討や理論の検証に関する基礎検討について紹介する。

回転高磁場成形での反磁性微粒子の配向に関するモデルが提案されている。光硬化反応は非常に固化が素早く起こることから、配向の磁場印加時間依存性を求められる。磁束密度、スラリーの粘度、スラリー中の固体含有量をパラメータとして、 $(\text{Sr, Ca})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 粒子を用いて配向に及ぼす磁場印加時間依存性を求めた。配向時間は、理論通り磁束密度の 2 乗とスラリーの零せん断粘度の逆数に比例することが実際に確かめられた。ただし固体含有率が小さいときは配向にかかる時間がかかることも示された。

回転高磁場下での光硬化成形ではスラリー中の粒子により光散乱が起こる。 $(\text{Sr, Ca})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 粒子と Hydroxy apatite 粒子を用いて照射時間と重合深さの関係を求めた。それぞれ放物線則に従う結果が得られ、30 秒の照射により、 $(\text{Sr, Ca})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ では重合深さが $100\mu\text{m}$ で Hydroxy apatite では 1.6 mm となった。物質による散乱指数 (material scattering ability) を求めると、 $(\text{Sr, Ca})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 粒子はアパタイト粒子の 20 倍高い値となった。

厚さの必要なサンプルは、シート成形と光硬化反応を繰り返し行うことで得ることができる。そこで、 $(\text{Sr, Ca})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 粒子からなるスラリーの塗工と磁場中での光硬化反応からなるプロセスを繰り返すことで $800\mu\text{m}$ の試料を得た。成形直後はシート間の積層構造がみられるが、焼結により一体となる様子が観察された。

謝辞 多くの実験は馬場翔子氏により行われ、足利大学土信田教授には議論をしていただいた。本研究は科研費 JP16K14383 等の補助を受けて行われた。記して感謝の意を表します。

参考 S Baba et. al., Journal of the European Ceramic Society 36 (11), 2739-2743

材料製造プロセスとしての磁場配向 ～磁場発生および材料的側面からの取り組み～

京都先端科学大学 堀井滋
電力中央研究所 一瀬中

はじめに

磁場配向は、磁場応用の中で有力な実用プロセスと考えられている。室温・非真空プロセスであり、三軸結晶配向プロセスである、といった技術的優位性がある。一方で、エピタキシャル成長や機械配向などの別の配向プロセスなど他の配向プロセスとの競合や配向させるための磁場発生側・材料側の条件も考慮に入れる必要がある。

我々のグループは2軸結晶配向法として、回転変調磁場を利用した磁場配向法に注目し、磁場配向を利用した高温超伝導材料の創出[1]を目指している。磁場印加側に着目すると、これまでに静止磁場と回転磁場を交互に繰り返す間欠回転磁場を用いて、主にエポキシ樹脂中での粉末配向を行ってきた。ここで、間欠回転磁場の場合、原理的には、静磁場によって磁場が印加された方向に第1磁化容易軸が配向し、回転磁場によって磁場印加面に対して垂直の方向に磁化困難軸が配向することで、2軸配向を実現する。ところが、回転磁場による磁化困難軸配向を実現するには、水平静磁場中で試料を回転変調させた試料回転方式で行っているのが現状であり、バッチプロセスである。この回転変調磁場をRE系高温超伝導線材の作製技術として展開するには、連続プロセスに組み込めるようにする必要がある。すなわち、直線的に移動する長尺材料に回転変調磁場もしくは回転磁場を効果的に印加できる磁場印加法の開発が課題であり、他の配向プロセスに対する技術的優位性に関わると思われる。

また、材料側に着目すると、材料によっては分子レベルの磁気異方性が必ずしも結晶粒レベルの磁気異方性に引き継がれていない場合もある。例えば、複数のグレインが集合し一つの粒子になっている場合や単一のグレイン内に結晶方位の異なるドメインが含まれている場合もある。本研究に扱う双晶は後者に属する。REBa₂Cu₃O_y (RE123, RE:希土類元素)は酸素不定比性を有し、酸素量の変化で誘起される斜方晶 - 正方晶転移により、超伝導相である斜方晶 RE123 に双晶組織が形成される。双晶構造は2次元超伝導 CuO₂ 面 (*//ab*) 内に形成され、双晶構造を有する RE123 粒子の結晶粒レベルの面内磁気異方性(*a* 軸-*b* 軸間の磁気異方性)が低下 (もしくは消失) することが容易に予想される。RE123 粒子の二軸配向条件を理解するには、双晶構造を微視的に理解することが不可欠である。

リニア駆動型回転変調磁場発生装置

本研究では、連続製造プロセスに組み込めるような回転変調磁場を目指し、配列を工夫した永久磁石からなる配列磁石とこれを直線往復運動させるリニア駆動型回転変調磁場発生装置を新たに開発[2]した。

図 1(a)に、配列磁石断面の概念図を示す。この磁力線分布は2次元の有限要素法(FEMM)による計算結果で得たものである。この配列磁石の特徴は、上下に対向した磁石群が生み出す磁力線に2つの領域が存在するように設計してあることである。一方は上下方向に磁

力線が均質に存在する領域であり、他方は磁力線の向きが左右方向の移動に対して反転していく領域である。図 1(b)に、クランク方式のリニア駆動装置の模式図を示す。図 1(a)の配列磁石を、このリニア駆動装置で直線往復運動させることで、図 1(a)内の点 A の位置において、①上下方向に存在する磁力線の密度および方位が時間変化しない時間帯と②磁力線の向きが時間とともに反転する時間帯が存在することがわかる。すなわち、前者の場合静磁場相当が、後者の場合回転磁場相当が点 A に印加される。配列磁石を図 1(a)中の⇄で示した領域を 1 往復（往復直線運動）させることで、実質的に 2 回転分の間欠回転磁場相当の回転変調磁場を発生できることが期待できる。

配向粒子の微細組織の理解～磁場配向の別の利用法～

本研究では、配向体作製で実際に使用する RE123 焼結粉の双晶構造を走査透過型電子顕微鏡(STEM)により明らかにした。従来、粉末試料を TEM 観察する場合、ランダムに向いた粉末の中から所望の結晶面を探し出す過程があり、運や時間に頼る部分が存在する。RE123 焼結粉の場合、超伝導 CuO_2 面内(ab 面内)に生じる双晶構造を観察したいので、 ab 面を探し出し ab 面に垂直な c 軸から電子線を照射する必要がある。そこで、本研究では、この「探し出す」工程を省くため、エポキシ樹脂中・間欠回転磁場で 2 軸配向した $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Dy123)粉末配向体を作製し、これを Focused Ion Beam(FIB)で切り出し、 c 軸方向から観察する方法を採用した。なお、この方法は薄膜試料の TEM 観察方法と同様である。

図 1(c)に、磁場配向体から切り出した試料片から得た Dy123 焼結粉の ab 面内の STEM 像を示す。なお、対応する磁場配向体の面を挿入図に併せて示した。原理的には、“ γ -plane”の垂直方向に磁化困難軸が配向する。ストライプ状の組織が見られ双晶組織の形成が認められ、 β 面および γ 面に対する双晶界面の角度はおおよそ 45 度であった。さらに、制限視野電子線回折像により、2 種類のドメインが存在し、一方は γ 面// b 軸であるドメイン(X)、他方は γ 面// a 軸であるドメイン(Y)であることがわかった。なお、視野 5、6、7 を含むドメインはいずれも γ 面// b 軸であった。また、2 種類のドメインの面積比 X : Y はおおよそ 2 : 1 であり、この不均質なドメイン比が結晶粒レベルでの磁気異方性を残存させているものと示唆される。

参考文献 [1] 堀井, 土井, 粉体および粉末冶金 63 (2016) 947.、[2] Horii et al., J. Cer. Soc. Jpn. 126 (2018) 885.

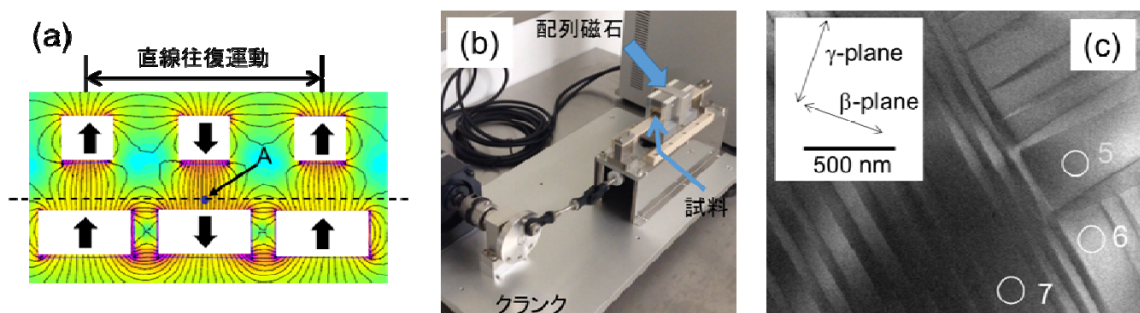


図 1 (a)配列磁石の断面模式図。(b)リニア駆動型回転変調磁場発生装置の模式図。
(c) Dy123 焼結粉の ab 面内の STEM 像。双晶組織が明瞭に現れている。