

令和元年5月31日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04942

研究課題名(和文) 強磁場・高磁気力場下での熔融凝固その場観察と結晶作製プロセスの開発

研究課題名(英文) In-situ observation and development of melting and solidification process under high magnetic field and magnetic force field

研究代表者

高橋 弘紀 (Takahashi, Kohki)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60321981

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：高品質・高機能材料を得るための1つの方法として、磁場・磁気力場を利用した材料プロセスの研究を行った。その手段として磁場中で同時に3方向から観察可能な加熱装置を開発し、いくつかの有機結晶に対して磁場中熔融凝固過程のその場観察を行った。その結果、尿素の凝固過程においては、過冷却状態から瞬時に凝固するのを観察し、取り出した容器内では針状結晶が生成する位置に磁気力による違いがあることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

反磁性である尿素の針状結晶が上向きの磁気力が大きいほど容器下方で成長する現象は、直感的には逆の振る舞いである。この原因について現状では未解明であるが、条件を変えた実験を継続することで今後明らかにしたい。またこの現象は、容器内での結晶の生成位置を磁気力によって制御できる可能性を示唆するものであり、メカニズムの解明と手法が確立すれば様々な応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Materials processing in high magnetic fields and high magnetic force fields were investigated in order to obtain high quality or highly functional materials. A newly developed apparatus with a transparent glass heater enables in-situ observation of melting and solidification process in high magnetic fields. In solidification process of urea, it was observed that urea melt solidified in a moment under the supercooled state. Furthermore, needle like crystals grew above the solidified urea at the bottom of the sample tube, and their position was found to be depending on the strength of the magnetic force field.

研究分野：磁気科学

キーワード：磁場中熔融凝固 磁場中プロセス その場観察 磁気力 強磁場

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 高品質の結晶を得るために、圧力、電場、磁場などの外場を利用した結晶育成法に関する研究はこれまでに多くなされている。中でも、無冷媒超伝導マグネットが普及して以降、強磁場が手軽に得られるようになったことから、結晶育成に磁場を利用した研究が盛んになっている。通常、常磁性や反磁性は非磁性として扱われ、磁場には反応しないものとして扱われてきた。しかし、磁場の強さが 10 テスラ (T) 以上にもなるとそれら非磁性物質も磁場への応答を見せるようになる。

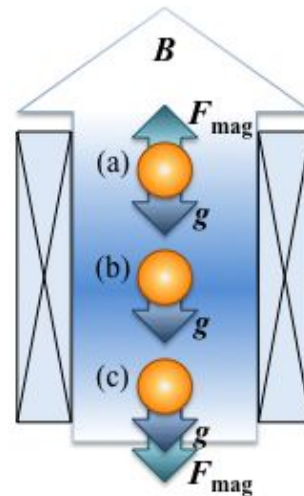


Fig. 1 反磁性物質に働く磁気力と重力の関係。(a)磁気浮上状態。(b)通常重力。(c)過重力状態。

(2) 質量磁化率 χ_g の物質が磁場 B から受ける磁気力は、単位質量当たり $F_{\text{mag}} = (\chi_g/\mu_0)B(\partial B/\partial z)$ で表される。反磁性物質の場合、試料を鉛直ボアを持つマグネットの中心より上に配置すれば、磁気力は鉛直上向きに働き、重力と釣り合った擬似的な微小重力環境を作ることができる (Fig. 1(a))。逆に試料を中心より下に配置すれば、重力に磁気力を重畳させた過重力の状態を作ることが可能である (Fig. 1(c))。試料を中心に配置すれば、磁場が均一なため磁気力は働かず磁場のみが作用する環境となる (Fig. 1(b))。つまり、磁場強度とマグネット内での試料位置を変化させることで、磁場を利用した擬似的な可変重力場が実現できる。実際、この様な場を利用して高品質なタンパク質結晶を育成する試みが日本や中国のグループで実施されている。

(3) 磁気力と重力が釣り合えば、試料を大気中に浮上させることができる。実際、水は、磁気力場 $B(\partial B/\partial z) \approx -1,400 \text{ T}^2/\text{m}$ で浮上させることができ、強磁場マグネットを利用した磁気浮上実験が行われている。磁気浮上状態での力の釣り合いは、材料を構成する分子・原子レベルで成り立つため、浮上状態を利用した無容器溶融凝固も可能である。一方で磁気浮上状態は磁化率の変化に敏感なため、加熱による僅かな磁化率変化が浮上試料の挙動に影響を及ぼす。そのため、試料の状態をその場観察することは極めて重要である。

2. 研究の目的

(1) 材料の高品質化、高機能化は様々な分野で求められており、外場を利用した結晶作製はそれに応える 1 つの方法である。本研究では、強磁場、高磁気力場、磁気浮上状態での溶融凝固を中心とする結晶作製とその場観察を行うことで、結晶成長に及ぼす磁場、磁気力場および微小重力環境の影響と効果を解明し、その効果を積極的に取り入れた強磁場材料プロセスの開発を目的としている。

3. 研究の方法

(1) 強磁場・高磁気力場の発生には、東北大金研に設置してある 25 テスラまでの各種無冷媒超伝導マグネットを使用する。中でも 25 テスラ無冷媒超伝導マグネットは、磁気力場は最大で $|B(\partial B/\partial z)| = 1,640 \text{ T}^2/\text{m}$ が発生可能であり、長時間 (数日間) に渡る磁気浮上状態、微小重力環境の維持が可能である。

(2) 試料の加熱には透明ガラスヒーターを用いた装置を作製し、 300°C 程度までの加熱と水平方向 2 方向と試料底面方向からの合わせて 3 方向からのその場観察を可能とする。観察にはマイクロ CCD カメラを使用する。

(3) 試料については、比較的低融点で基本的な分子構造を持つ有機結晶から実験を始める。ベンゼン環は反磁性磁化率の異方性が大きいため、分子構造にベンゼン環を持つ物質は構造が単純でも磁場による配向効果が期待できる。また実験の進行状況により、試料を機能性材料となる有機結晶にシフトさせていく。

4. 研究成果

(1) 透明ガラスヒーターを用いることで、磁場中での試料の加熱と溶融凝固過程をその場観察ができる装置を開発した。観察にはマイクロ CCD カメラを用い、直交する水平方向 2 方向と試料容器底面からの 3 方向からの観察を可能にした。ヒーターの温調には白金薄膜測温抵抗体を採用した。当初は熱電対を用いて試作していたが、ヒーターが小型のために熱電対導線上の温度勾配が大きく、且つマグネット内の異なる磁場分布位置で使用することによって熱起電力に複雑な磁場の影響が出たためである。つまり、ヒーター位置での磁場強度が同じでも、

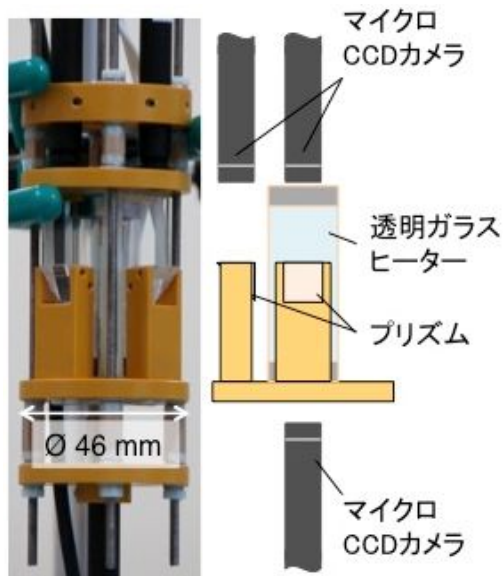


Fig. 2 透明ガラスヒーターと CCD カメラで構成された加熱・観察装置の写真（左）と概略図（右）。

磁場分布が異なる（マグネット内の位置が異なる）ことで、熱電対の指示温度に対する磁場強度依存性が正負も含めて大きく異なっていた。これに対し、測温部が微小な白金薄膜測温抵抗体を温度計測に用いることでこの問題を解消した。

(2) 作製した装置の概略を Fig. 2 に示す。装置のテストを兼ね、試料にベンゾフェノン（融点: 48-50°C）、尿素（融点: 134-138°C）、酒石酸（融点: 168-170°C）を用いた実験を行った。ベンゾフェノンのゼロ磁場と 15 テスラでの溶融過程の様子を Fig. 3 に示す。測温抵抗体が指示する温度と試料の溶融過程との比較から、ゼロ磁場と磁場中において温度制御に大きな差は見られなかった。ただし、測温部と実際の試料温度には差異があることが分かった。また、最大 19 テスラまでの磁場中でテストを行い、試料の加熱と観察が問題無くできることを確認した。

(3) また尿素の磁場中溶融凝固では、凝固過程において、過冷却状態となった融液が瞬時に凝固するのが観察された。15 テスラでの凝固の様子を Fig. 4 に示す。凝固する温度は条件によって異なるものの、磁場中で行ったどの溶融凝固過程でも観察された。また、ゼロ磁場の場合でも同様な凝固が見られる場合もあり必ずしも磁場や磁気力の影響であるとは言えないが、興味深い現象であることから、磁場強度と凝固温度の関係などはさらに系統的に調べる必要がある。

(4) 一方、凝固後の試料においても予期しない現象が観察された。大部分の試料は容器底部で凝固しているが、その上部の容器内壁に針状結晶ができていた場合があった。室温に降温した後に取り出した試料の様子を Fig. 5 に示す。針状結晶が出現する位置は磁気力の大きさによって変化し、上向きの磁気力が大きいほど針状

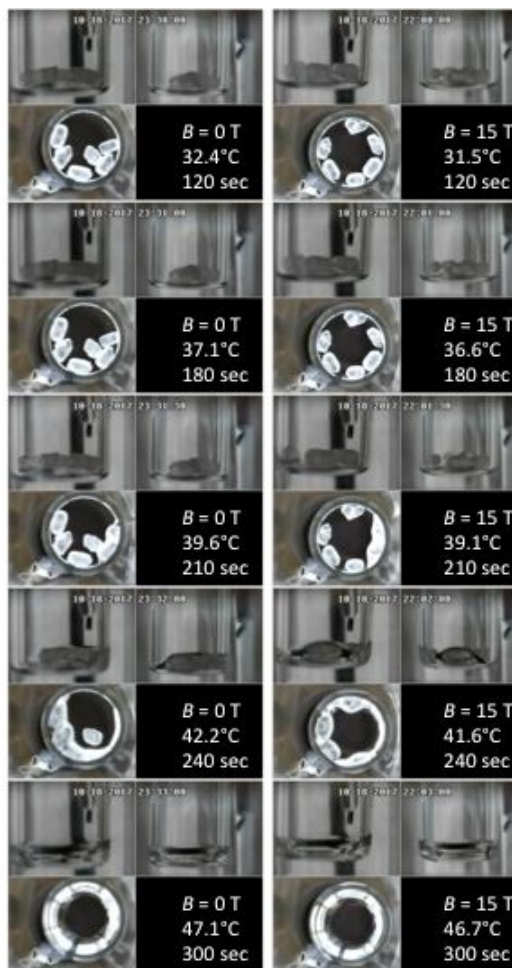


Fig. 3 ベンゾフェノンの溶融過程。左がゼロ磁場、右が 15 テスラの磁場中。図中の秒数は昇温開始からの経過時間。

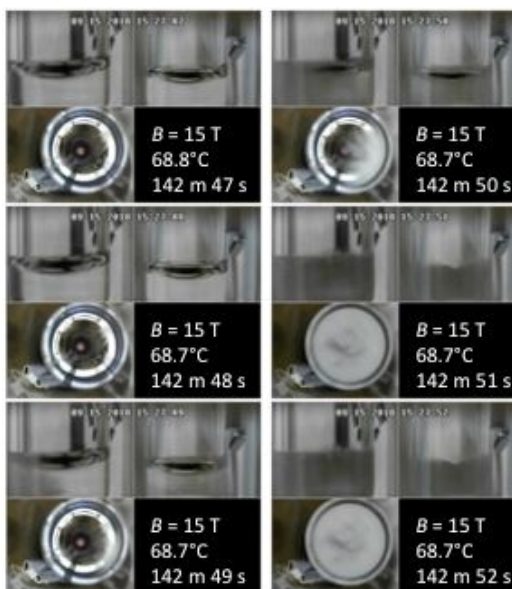


Fig. 4 尿素の過冷却からの凝固過程。図中の時間は昇温開始からの経過時間。

結晶が容器の下部で成長している。ゼロ磁場や磁場のみで磁気力が作用しない場合（マグネットの中心に配置した場合）、及び下向きの磁気力の場合では針状結晶が見られなかった。尿素は反磁性であるから、上向きの磁気力が大きいほど下方で成長するのは直感的には逆の振る舞いである。この原因については今のところ不明であり、今後も継続した実験が必要である。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計6件)

高橋弘紀, 他, 「尿素の磁場中溶融凝固過程その場観察」, 第66回応用物理学会春季学術講演会, 2019年。

高橋弘紀, 他, 「有機物質の磁場中溶融凝固過程その場観察」, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 2018年。

K. Takahashi, 他, 「In-situ observation of melting and solidification process of organic materials in high magnetic fields」, Material Analysis and Processing in Magnetic Fields (MAP8), 2018年。

高橋弘紀, 他, 「磁場中溶融凝固過程その場観察装置の開発」, 第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018年。

高橋弘紀, 他, 「磁場中溶融凝固その場観察のための新しい加熱・観察装置の開発」, 第12回日本磁気科学学会年会, 2017年。

K. Takahashi, 他, 「Development of a new furnace for the in-situ observation of materials processing in high magnetic fields」, International Conference on Magneto-Science 2017 (ICMS 2017), 2017年。

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：茂木 巖

ローマ字氏名：Iwao Mogi



Fig. 5 様々な磁場及び磁気力の条件で凝固した尿素の写真。

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。