異方性材料開発に向けた溶媒中の磁性粒子の構造形成数値シミュレーション

日大生産工(院) o片山 大輔 日大生産工 安藤 努物材機構 廣田 憲之 PIA 小池 修 東大環安セ 辰巳 怜

1. 緒言

材料内の粒子の向きを揃えて材料特性の向 上を図る磁場配向や,溶媒中の粒子に磁場を 作用させ磁気双極子相互作用によって粒子の 構造形成を制御するなど、様々な材料プロセ スにおいて磁場の活用が注目されている.溶 媒中に分散させた磁性粒子に磁場を印加する と,磁場と同方向に粒子の磁気モーメントの 向きが揃い、磁気双極子相互作用により粒子 は連結構造を形成する. 溶媒に樹脂を用い, 粒 子が連結構造を形成した後に固化させること で,異方性を持った材料が作製できる¹⁾.我々 は実験で行われてきた磁性粒子が樹脂中で連 結構造を形成する過程を数値シミュレーショ ンで再現し, 溶液中の粒子の濃度や, 粒子径を 変化させた際に粒子が形成する構造への影響 について調査し報告する.

2. シミュレーション条件

本研究では、紫外線硬化樹脂を溶媒として 用い、強磁性体であるニッケル粒子を分散さ せた溶液を容器に投入した後、鉛直方向に磁 場を印加させると仮定した. Fig.1 にシミュレ ーションモデルを示す. シミュレーション領 域は容器内の一部を切り取り、周囲は周期境 界条件を設定した.この時,計算領域はマグ ネット内の磁場勾配が無視できるほどに小さ いものとし, 印加磁場の空間的不均一に起因 して粒子に働く磁気力は無視する. またこの 際、初期状態において粒子の位置と磁気モー メントの向きがバラバラになるように配置し た.磁場を印加後磁気トルクにより Fig.2の ように粒子の磁気モーメントの向きは磁場の 方向と平行に整列する.なお,図中のBは磁 東密度の方向を表し、粒子の磁気モーメント の向きは子午線を用いて表現する.印加する 磁束密度はニッケルの飽和磁化の 0.61 T 以上 とし、温度は293K、溶媒の主成分はアクリ

レートで,粘度は20mPasとした.



Fig. 1 Model of numerical simulation





粒子の並進運動は式(1),回転運動は式(2)に 従うものとする.

$$m_p \frac{d\mathbf{V}}{dt} = \mathbf{F}^m + \mathbf{F}^c + \mathbf{F}^w - \xi_{tra} \mathbf{V} + \mathbf{R}_{tra} \qquad (1)$$

$$I\frac{d\omega}{dt} = T^{H} + T^{m} + T^{c} - \xi_{rot}\omega + R_{rot}$$
(2)

ここで、 m_p は粒子の質量 [kg]、V は粒子の速度 [m/s]、t は時間 [s]、 F^m は磁気双極子相互作用力 [N]、 F^c は接触力 [N]、 F^w はファンデルワールス引力 [N]、 ξ_{tra} は並進運動におけるストークス抵抗係数 [N s/m]、 R_{tra} は溶媒熱揺動によるランダム力 [N]を表し、I は粒子の慣性モーメント [kg m²]、 ω は粒子の角速度 [rad/s]、 T^H は印加磁場による磁気トルク [N m]、 T^m は磁気双極子相互作用トルク [N m]、 T^c は接触トルク [N m]、 ξ_{rot} は回転運動におけるストークス抵抗係数 [N m s]、 R_{rot} は溶媒熱揺動による

Numerical simulation of structure formation of magnetic particles in solvent under magnetic fields toward development of anisotropic materials Daisuke KATAYAMA, Tsutomu ANDO, Noriyuki HIROTA, Osamu KOIKE, Rei TATSUMI ランダムトルク [Nm]を表す. 流体抵抗につい ては並進運動及び回転運動のどちらも考慮し, $\xi_{tra} \geq \xi_{rot}$ はそれぞれ, r を粒子半径 [m], $\eta \epsilon$ 溶媒の粘性係数 [Ns/m²]とすると, $\xi_{tra} = 6\pi\eta r$, $\xi_{rot} = 8\pi\eta r^3$ で表される.また,粒子が連結構 造を形成する要因となる磁気双極子間に働く $F^m \ge T^m$ は式(3)および式(4)で表され,粒子の向 きが揃う主な要因となるトルク T^H は式(5)で表 される². なお,太字の変数は全てベクトルを 表す.

$$F^{m} = F_{i}^{m} = \sum_{i \neq j}^{N} \left[-\frac{3\mu_{0}|\boldsymbol{m}_{i}|^{2}}{4\pi l_{ij}^{4}} \left[-(\boldsymbol{n}_{i} \cdot \boldsymbol{n}_{j})\boldsymbol{t}_{ij} + 5(\boldsymbol{n}_{i} \cdot \boldsymbol{t}_{ij})(\boldsymbol{n}_{j} \cdot \boldsymbol{t}_{ij})\boldsymbol{t}_{ij} - \left\{ (\boldsymbol{n}_{j} \cdot \boldsymbol{t}_{ij})\boldsymbol{n}_{i} + (\boldsymbol{n}_{i} \cdot \boldsymbol{t}_{ij})\boldsymbol{n}_{j} \right\} \right]$$
(3)

$$\boldsymbol{T}^{H} = \sum_{i \neq j}^{N} \left[-\frac{\mu_{0} |\boldsymbol{m}_{i}|^{2}}{4\pi l_{ij}^{3}} \{ \boldsymbol{n}_{i} \times \boldsymbol{n}_{j} - 3(\boldsymbol{n}_{i} \cdot \boldsymbol{t}_{ij}) \boldsymbol{n}_{i} \times \boldsymbol{t}_{ij} \} \right] \quad (4)$$

$$\boldsymbol{T}^{H} = \boldsymbol{\mu}_{0}\boldsymbol{m} \times \boldsymbol{H} \tag{5}$$

ここで、 μ_0 は真空の透磁率 [H/m]を表し m_i , n_i , n_j は粒子の磁気モーメント [A m²]とその方向 の単位ベクトル、 l_i , t_{ij} は粒子間距離とその方 向の単位ベクトル、H は磁場[A/m]を表す.ま た、下付き添え字の*i*, *j*は粒子を区別するため に用いた.

3. シミュレーション結果

シミュレーションの結果の一例として、粒子直径 d_p =2.5 μ m,計算領域 $30d_p \times 30d_p \times 30d_p$, 粒子体積濃度 10 vol%の溶液に B=1Tの磁束密 度を印加した際の結果を Fig. 3 に示す. Fig. 4 に粒子の構造形成状況を判定するため、式(6) で表される構造評価指数 Non-dimensional Boundary Area(NBA)を示す.

$$NBA = \frac{1}{N} \left[\frac{1}{c_{max}} \sum_{c=0}^{c_{max}} (c_{max} - c) n(c) \right]$$
(6)

ここで,Nは全粒子数,cは配位数(cmax = 12), n(c)は配位数がcである粒子数を表す.NBA が 1に近いほどに粒子が溶媒中に分散し,0に近 いほどに粒子が凝集していることを表す.粒 子が構造を形成している最中はNBA が0に向 かって変化していき,粒子が完全な一次元構 造を形成した時,すなわち全粒子の接触数が2 になった際のNBA の値は0.833...となる.シ ミュレーションの結果から,粒子が連結構造 を形成し始める前に磁気トルクにより磁気モ ーメントの向きが全て磁場と同方向に揃うこ とが確認できた. *t*=60 µs において NBA の勾 配がゆるやかになった時点での粒子が形成し た構造を Fig. 3 に示す.また, Fig. 5 に粒子体 積濃度 0.21 vol%,印加磁束密度 B=1 T のとき の実験により得られた結果を示す¹⁾.実験とシ ミュレーションの結果から,粒子間に働く磁 気双極子相互作用により粒子が磁場と水平方 向に連結構造を形成したことがわかる.



Fig. 3 Result of the simulation: (a) isometric view; (b) plane perpendicular to the magnetic field.



Fig. 5 Microscope images of structure formation of particles¹).

「参考文献」

- 大林周平,山登正文,堀邊英夫,高橋弘紀, 渡辺和雄,磁気配列させた導電性複合材料 の電気特性におけるフィラー添加量依存 性,第61回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集,(2014)20a-F4-3.
- 2) 神山新一,佐藤明,分子シミュレーション 講座3 流体ミクロ・シミュレーション, 朝倉書店,(1997)84-110.