

回転磁界を利用したカプセル内視鏡の多機能化

村田里史、足達亮太、本田崇
(九工大)

Multi-functionalization of capsule endoscope using rotating magnetic field

S. Murata, R. Adachi, T. Honda

(Kyushu Inst. of Tech.)

はじめに

飲むだけで消化管内を観察できるカプセル内視鏡が日本国内でも広く使用されるようになった。しかし、現状では観察機能しかないため、診断や治療の機能の実現が待たれている。本研究では回転磁界の回転面の違いを利用し、カプセルに複数の機能を持たせることを試みたので報告する。

素子構成と動作原理

ここでは多機能化の一例として、カプセル内視鏡（母船）を十二指腸内に停滞させ、胆管へ組織採取用の子機を放出・回収する動作について述べる。Fig.1 に外壁を外し機構が剥き出しの素子構成を示す。母船となるカプセルの先端部に子機を内蔵する筒を設置した構成である。母船は、3本のリンクが外側（左右と上部）に広がる停滞機構を有する。停滞機構用アクチュエータは、カプセル長軸方向と平行に設置したネジ(M2.6)に、NdFeB 磁石($\phi 5\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 、2個)を固定した六角ナット(M2.6)とブッシュを挿入し構成される。その反対側にはジョイントとリングを有する3本のCu線(左右2本:16mm長、上部1本:25mm長)を取り付け、リングとアクチュエータのブッシュを3本のリボン状PET(幅2mm、長さ15mm、0.1mm厚)で接続した。また、ブッシュには復元力のための超弾性線を設置した。

子機には粘度の高い胆汁内を推進することを想定し、らせん機構を採用した。Alパイプ($\phi 2\text{mm} \times 6\text{mm}$)に、Cu線($\phi 0.2\text{mm}$)をらせん状に 45° で2条巻き付け、その両端にNdFeB磁石($\phi 2\text{mm} \times 2\text{mm}$)を配置している。なお、NdFeB磁石の磁化は、らせん軸に対して垂直な方向である。

Fig.2 に母船と子機の動作原理を示す。母船は、回転磁界をZ-X面に印加することで駆動する。磁気トルクによってナットが回転しながらブッシュを押し込むと、PETフィルムのだわみによってリンクが押し上げられカプセル側面から大きく突出し、カプセルを停滞させる。この際、上部リンクによりカプセルは下方向に押しつけられる。この状態で引き続きX-Y面に回転磁界を印加すると、子機が回転しらせん構造による抵抗力推進で胆管内を移動する。子機の回収と停滞機構の解除は、回転磁界を逆回転することで行う。

実験結果

実験は十二指腸・胆管モデルを利用し、胆管内部を100cStのシリコーンオイルで満たして行った。母船の停滞機構のリンクの最大突出長は約30mmであり、十二指腸モデル内で停滞し、胆管のある側にカプセルを押しつけることができた。停滞機構の駆動は周波数1Hz、150Oeで行ったが、誤って子機が放出されることはなかった。子機は70Oeの回転磁界で駆動させ、鉛直方向に対する放出と回収も可能であった。

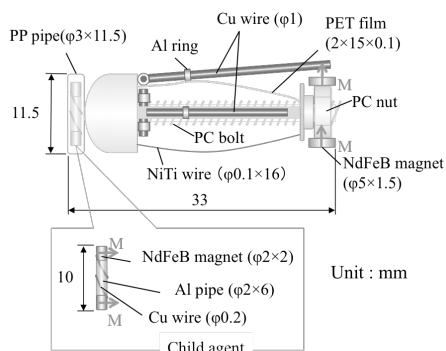


Fig.1 Capsule with child agent.

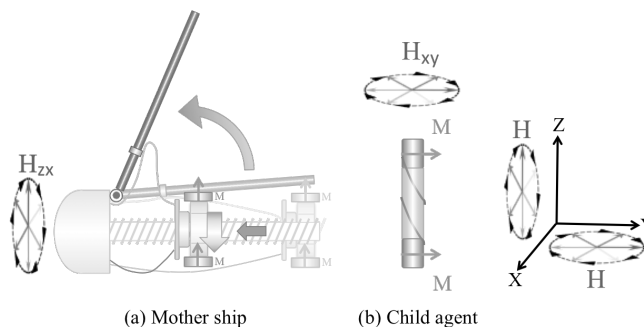


Fig.2 Actuation principle.

回転磁界を利用したカプセル内視鏡用停滞機構の開発

吉村亮哉、本田崇
(九工大)

Development of anchoring mechanism for capsule endoscope using rotating magnetic field

R. Yoshimura, T. Honda
(Kyushu Inst. of Tech.)

はじめに

カプセル内視鏡は飲み込むだけで消化管内を観察できる画期的な医療機器である。その一方で体内のカプセルの移動は消化管の蠕動運動に支配されるため、病変部の詳細な観察ができないなどの課題がある。そこで新たに外部磁界で駆動する停滞機構を考案したので、そのプロトタイプについて報告する。

素子構成と動作原理

Fig.1 に初期状態の停滞機構の構成を示す。外径 10mm、長さ 35mm のカプセル管体内部に、ポリカーボネート製のネジ(M2.6)をカプセルの中心に長軸方向と平行に固定した。そのネジに、4 個の L 字金具を等間隔に取り付けたブッシュ (動力伝達部) と、ポリカーボネート製六角ナット(M2.6)に 2 個の NdFeB 磁石 ($\phi 4 \times 1.5\text{mm}$) を磁化方向が揃うように取り付けた回転型アクチュエータが装着される。また、動力伝達部の金具には、カプセル側面から外側に突出してカプセルを停滞させるためのリボン状の PET フィルム (幅 2mm、長さ 18mm、75 μm 厚) を 4 本取り付け、そのもう一端をカプセル外壁に接着した。

Fig.2 に動作原理を示す。2 軸コイルで発生する回転磁界をカプセルの長さ方向に対し垂直な面で印加すると、アクチュエータの磁石が磁気トルクを受け、六角ナットが時計周りに回転し、ネジが締まるように奥に進む。このときアクチュエータが動力伝達部を押し込み、その結果 PET フィルムが座屈し、そのたわみ部分がカプセル側面から大きく突出する。このときの消化管内壁との摩擦力によってカプセルはその場に停滞する。また、停滞を解除するには、反時計周りの回転磁界を引加し、ナットを逆回転させることでアクチュエータを初期位置まで移動させる。このとき動力伝達部は、PET フィルムの弾性力によって戻る。

実験結果

PET フィルムの座屈による突出長は、アクチュエータの軸方向の移動量に対し直線的に増加するが、移動量 4.5mm (六角ナットが 10 回転) 時に 6mm で飽和した。このときの外径は 22mm となり、初期状態から 2.2 倍まで拡大した。駆動磁界は、PET フィルムの必要座屈荷重とアクチュエータの軸方向の推力を測定し、70Oe と設定した。駆動に要する時間 (無負荷) は、10Hz で 1 秒、20Hz で 0.5 秒と高速である。これらの基礎特性を基に、ウシ小腸を用いた停滞能力の検証実験を行った。糸をつないだカプセルをウシ小腸内に入れ、引っ張ることで最大静止摩擦力を測定した。その結果、停滞機構駆動前の約 60mN であったのが、停滞機構駆動後にはおよそ 700~800mN まで増加し、提案した停滞機構の効果を示すことができた。

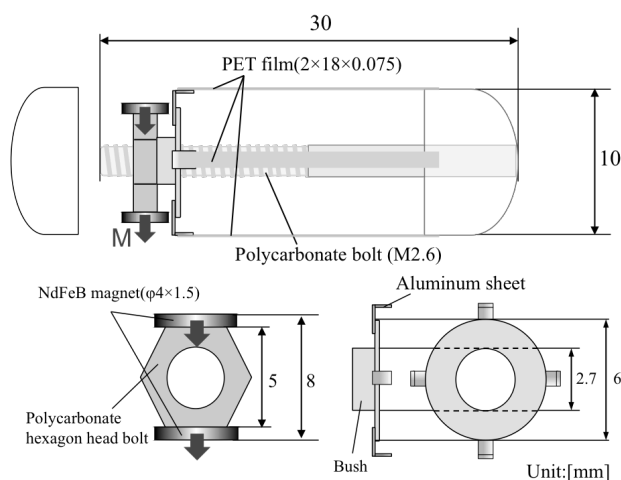


Fig.1 Structure of anchoring mechanism

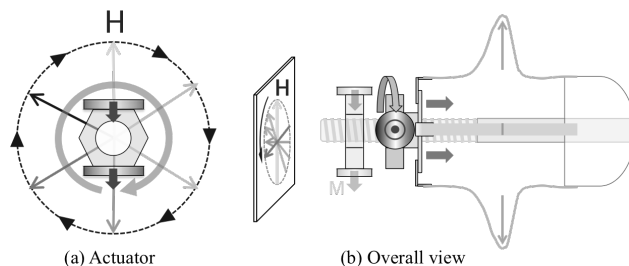


Fig.2 Actuation principle of anchoring mechanism

血管内治療用磁気アクチュエータと励磁システム

高橋雅人、平 裕馬、山田 努、竹村泰司
(横浜国立大学)

Magnetic actuator and excitation system for intravascular treatment

M. Takahashi, Y. Taira, T. Yamada, Y. Takemura
(Yokohama National University)

はじめに

磁性体を用いたアクチュエータによる低侵襲な医療が注目されている^[1]。近年では磁気アクチュエータに磁界を印加することでトルクや推進力を与え、動脈硬化の病変を削る治療が想定されている^[2]。本研究では、磁界のシミュレーションから、コイル端部に磁石を配置したとき、一对のヘルムホルツコイルで磁石に回転力と推進力の両方を与えることを示した。また、複数のコイルが作る合成磁場を利用した磁石の姿勢制御や、アクチュエータの回転による石灰の研削実験を行い、患部へのアクチュエータの誘導と治療が可能であることを示した。

実験方法

電磁界解析ソフトウェアを用いて、ヘルムホルツコイルの作る磁界の解析を行った。また、径方向に着磁された直径 2.5mm、長さ 10mm の円柱状磁石に対し、磁界が直交するように設置した複数のコイルから磁場を印加し、姿勢を制御した状態での誘導を行った。また、磁石と研磨剤で構成されるアクチュエータに交流磁界を印加し回転させ、動脈硬化の病変を模した石灰の研削実験を行った。

実験結果

Fig. 1 より、ヘルムホルツコイルの中心における z 軸方向の磁場 H_z の x 軸方向微分である dH_z/dx はコイル端部で最大となり、コイル中心に近づくにつれ減少することが確認された。Fig. 2 のように磁石を配置すると、磁石には磁気モーメントと磁場勾配に比例した力が発生する^[3]ため、磁石はコイル端部から中心に向かって移動すると考えられる。また、ヘルムホルツコイルから交流磁界を印加すると、磁石に働くトルクを一定方向にすることができるため、磁石を一方向に回転させることができる。磁石と励磁コイルを Fig. 2 のように配置し、交流磁界を印加したところ、磁石が回転しながらコイル中心へと推進した。この運動を利用し、病変を模した石灰をドリルのように削ることが期待できる。チューブ内に病変部を模した石灰を配置し、磁石と研磨剤で構成されるアクチュエータに交流磁場を印加したところ、回転運動による研削が可能であることが確認された。

参考文献

- [1] S. H. Kim et al., *Artificial Organs*, Vol. 37, issue 10, pp.920-926, 2013.
 [2] C. Yu et al., *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol.161, issue 1-2, pp.297-304, 2010.
 [3] P. J. Flanders, *Journal of Applied Physics*, Vol.63, pp.3940-3945, 1988.

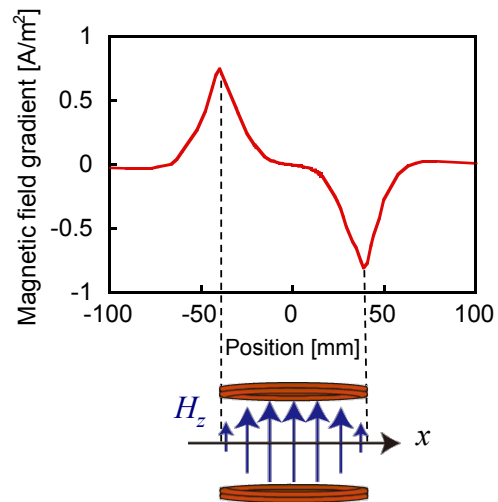


Fig. 1 Magnetic field gradient dH_z/dx generated by Helmholtz coil.

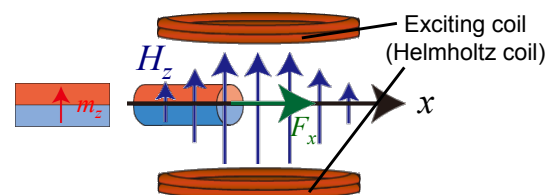


Fig. 2 Placement of exciting coil and magnetic actuator.

ヒト細胞への抗がん剤作用に対する交流磁界曝露影響

牛丸 透, 柿川 真紀子, 山田 外史
(金沢大学)

Effect of ELF magnetic fields on anticancer drug potency against human lung cancer cell line

Toru Ushimaru, Makiko Kakikawa, Sotoshi Yamada

(Kanazawa University)

はじめに

近年、磁界の医療応用において、磁界曝露による複合治療を目指した研究が行われている。例えば変異原性の化学物質や放射線などの併用曝露の報告がある。また当研究室において、大腸菌での抗がん剤作用が交流磁界曝露により増強したこと¹⁾が確認され、がん標的的化学療法に向けてヒト細胞を用いた検討を行っている。これはがん細胞に磁界曝露することで薬剤作用を局所的に増強させることが期待されている。これまでヒト細胞では、抗がん剤作用による細胞の生死判別を行う方法として Trypan Blue, Cell Counting Kit-8(CCK-8), コロニーアッセイを使用して、抗がん剤作用への磁界影響を検討した²⁾。コロニーアッセイでは、抗がん剤作用が他の方法より正確に測定でき、有意に磁界影響があることが確認された。今回は、抗がん剤 Cisplatin, Paclitaxel, Bleomycin を使用し、薬剤作用への磁界影響をコロニーアッセイにより検討した結果を報告する。

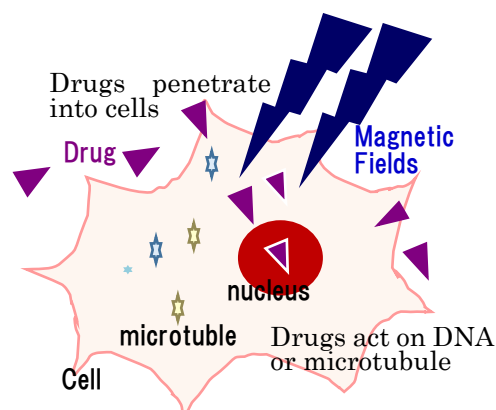


Fig.1. Drug action on human lung cancer cells under magnetic fields

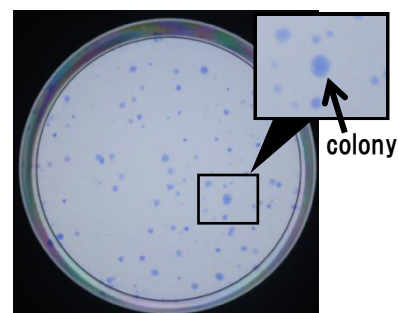


Fig.2. The A549 colony stained by Giemsa

抗がん剤作用への磁界影響評価方法

ヒト肺がん細胞株 A549 を使用し、抗がん剤 Cisplatin, Paclitaxel, Bleomycin での磁界影響を検討した。2枚の同細胞数を含むディッシュに同濃度の抗がん剤をそれぞれ添加し、Exposure 槽と Control 槽で培養を行った。Exposure 槽では、Fig.1 の交流磁界発生装置を細胞培養用の CO₂ インキュベータ内に設置し、交流磁界(周波数 60 Hz, 磁束密度 50 mT ± 10%)を曝露した³⁾。反応後、抗がん剤を取り除き、培養させコロニーを形成させた(Fig.2)。Exposure 層と Control 槽におけるコロニー数の比較を行い、薬剤作用における磁界影響を検討した。

抗がん剤作用への磁界影響測定結果

撒いた細胞数と Exposure, Control で形成したコロニー数から細胞生存率を求め、抗がん剤作用として評価を行った。Fig.3 に抗がん剤 Cisplatin における Exposure と Control での細胞生存率を示す。Exposure において細胞生存率の減少が確認でき、薬剤作用が磁界曝露により濃度換算で約 1.1 倍に増強した。他の抗がん剤においても同様に検討する。

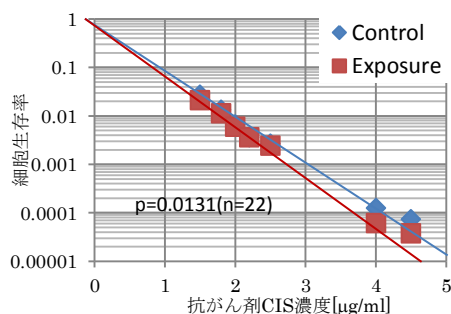


Fig.3. Concentration of CIS and cell viability

参考文献

- 1) M. Kakikawa, S. Yamada, IEEE Transactions on Magnetics 48 (11), art. no. 6332585, pp. 2869-2872(2012)
- 2) K. Mori, M. Kakikawa, S. Yamada, IEE Japan. MAG-12-127, MBE-12-096(2012)
- 3) M. Kakikawa, S. Yamada, Y. Ikehata, IEEE Transactions on Fundamentals and Materials, Vol.133 No.6 pp.385-386 (2013)

培養細胞を用いたがん温熱治療における 細胞周期同調・抗体結合磁性ナノ粒子の効果

○巻田 遼¹, 赤池 正平¹, 松本 亨¹, 清野 貴史¹, 大多 哲史¹, 山田 努¹, 竹村 泰司¹
(¹横浜国立大学)

Effects of hyperthermia using cultured cell by entrainment of cell cycle and
antibody-conjugated magnetic nanoparticles

○Ryo Makita¹, Shouhei Akaike¹, Toru Matsumoto¹, Takafumi Seino¹, Satoshi Ota¹, Tsutomu Yamada¹,
Yasushi Takemura¹
(¹Yokohama National University)

背景と目的

磁性ナノ粒子を用いたがん温熱療法において粒子の患部への集積が課題となっている。本研究では、抗体結合磁性ナノ粒子を用いた抗体・温熱併用療法の実現に向け抗体結合磁性ナノ粒子の細胞選択性の検証を目的とした。また、チミジンを用いて細胞周期を同調した際の時間毎の加温後の細胞生存率を測定することで、周期別の細胞の熱感受性の検証を行った。

実験方法

HeLa 細胞、TIG-1 細胞の混合培養下に磁性ナノ粒子(MNPs)と抗体結合磁性ナノ粒子(Complexes)を曝露し、磁界を印加した際の細胞増殖率を測定した。また、ダブルチミジンブロック法を用いて周期を同調させた HeLa 細胞に磁性ナノ粒子を曝露し、時間毎に磁界を印加した際の細胞生存率を測定した。粒子濃度 800 $\mu\text{g}/\text{well}$ 、励磁周波数 210 kHz、励磁磁界強度 250 Oe、励磁磁界印加時間 60 分とした。

結果と考察

結果は Fig. 1, 2 となり MNPs、Complexes での HeLa 細胞の増殖率は 83.4 %、74.2 %であるのに対して TIG-1 細胞では 7.7 %、80.3 %であった。HeLa 細胞では MNPs と比較して Complexes において細胞増殖率は僅かに低下した。対して TIG-1 細胞では Complexes における細胞増殖率の顕著な増加が確認された。このことから抗体結合磁性ナノ粒子の細胞選択性が示された。

また細胞周期を同調させた実験では、S 期後半から G2 期前半に励磁した差異に細胞生存率の低下を確認した。これは、過去に恒温水槽を用いた実験の結果と一致している^[1]。

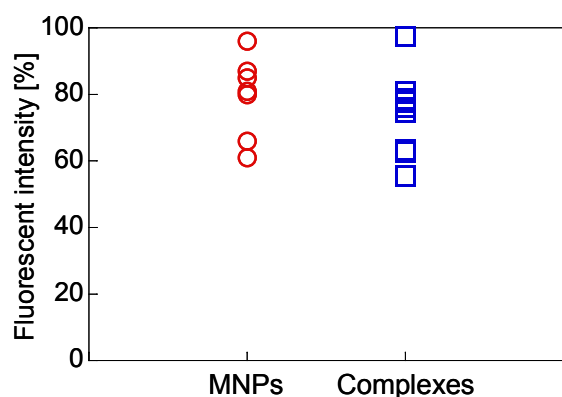


Fig. 1 HeLa 加温時の細胞増殖率

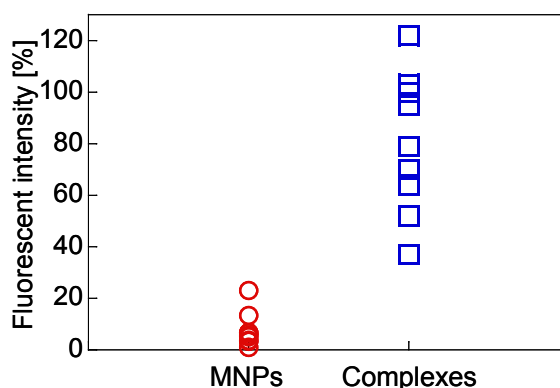


Fig. 2 TIG-1 加温時の細胞増殖率

参考文献

[1] R. J. Palzer *et al.*, Cancer Research, Vol. 33, p. 423 (1973)

磁気回路式交流磁場発生装置のコアおよびコイル形状が ギャップ間磁場に与える影響

佐伯優樹, 中川貴, 清野智史, 山本孝夫
(大阪大学)

Effects of coil and core shape of the magnetic circuit type alternating magnetic field generator
on magnetic field in core gap

Y. Saeki, T. Nakagawa, S. Seino, T. A. Yamamoto,
(Osaka University)

1. 研究背景

磁気ハイパーサーミアとは、交流磁場により発熱する発熱体をがん患部に挿入し体外から磁場を印加することでがん組織のみを局所的に加熱する方法である。近年、磁性ナノ粒子は磁気ハイパーサーミア用発熱体として有望で研究報告数は増え続けている。磁性ナノ粒子を発熱体とした磁気ハイパーサーミアの場合、その発熱量は磁場強度に強く依存する。したがって、磁性ナノ粒子を集積させた生体内のどの部位も均一に加熱するためには、大型で人体内の広い領域に均一かつ強力な高周波の磁場を発生でき、かつ消費電力が少ない磁場発生装置の開発が求められている。本研究では磁気回路のギャップ間に強力な磁場を発生できるという特徴に注目し、磁場発生装置をシミュレーター上で構築し、均一な磁場を得る回路構造について検討した。実際に製作することを想定して、磁場発生装置のコア形状とコイルの巻き方を変えて、均一と見なせる磁場強度領域の比較を行った。

2. 実験

計算には電磁場シミュレーター(Ansoft Maxwell 3D 12)を用いた。先行研究¹⁾よりシミュレーションの整合性は確認されている。ギャップ幅が 50~300 mm の磁気回路を組み、磁場強度分布を解析した。E 字が向い合せになるようなフェライトコアの中央部突起にコイルとして銅線を 5 ターンずつ巻く構造にした。先行研究の成果から均一な磁場を得るためにギャップ幅とコア半径を同程度とした。コア断面形状とコイルの巻き方を円および角形とした(図 1)。どちらの形状でもコア断面積を一定にし、コイルに交流(1 MHz)20 A の電流を流し、ギャップ間の磁場強度を計算した。

3. 計算結果と考察

解析の一例としてコアのギャップ幅が 50 mm の場合の結果を示す。コア断面形状、巻き方にかかわらずギャップ間の広い空間に磁場強度が均一(45~50 Oe)と見なせる領域が得られることがわかった(図 2)。ギャップ幅を 300mm とした場合でも同様の結果となった。臨床に供する大型の磁場発生装置ではコアの加工・接着が必要となり、従来検討していたコア断面が円形のものでは製作の困難が予想される。今回の結果から加工に有利な角型であってもその性能を維持できることが示された。

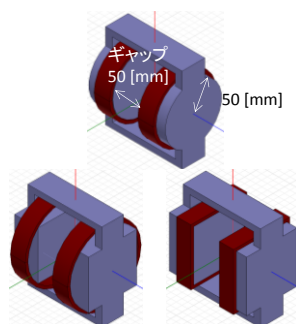


図 1. 設計回路全体図
上: 円形コア円形巻
左: 角形コア円形巻
右: 角形コア角形巻

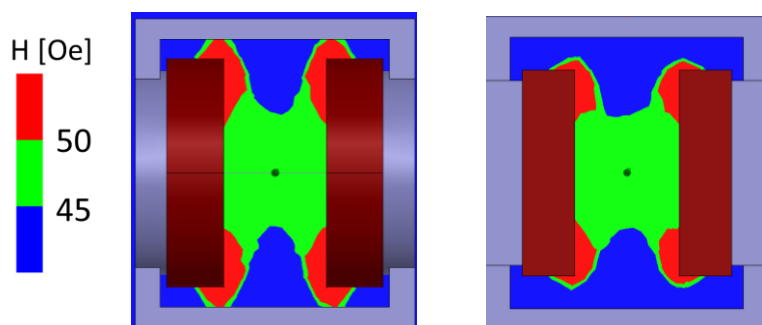


図 2. 円形コア円形巻(左)と角形コア角形巻(右)の中心面上の磁場分布比較。均一な磁場領域(45~50 Oe)はどちらの形状でも同程度の体積となる結果が得られた。

1) M. Takahashi, T. Nakagawa, S. Seino, T. A. Yamamoto, "Design of magnetic circuit for radiofrequency hyperthermia", J. Magn. Soc. Jpn. 38 (2014) 102-106.

Energy dissipation of superparamagnetic suspensions in correlation with their nonlinear response of dynamic magnetization

S. B. Trisnanto¹, Y. Kitamoto¹

¹Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8052, Japan

Nonlinear dependence of magnetization incorporated within superparamagnetic system upon magnetic field strength is basically found as the consequence of its saturation with respect to either the alignment of magnetic moments or the coexisting interparticles interactions. A mathematical approach of this nonlinearity is well described by Langevin function which takes the in-between dominance of Zeeman energy and thermal energy into account. Owing to this phenomenon, it has been huge interest to explore the capability of such superparamagnetic suspensions in biomedical fields along with the utilization of sinusoidal magnetic field to induce magnetization responses of the suspended particles. In this manner, a few amount of external field energy is dissipated during relaxation processes of the particles in which its value corresponds to the imaginary part of magnetic susceptibility. This mechanism of energy dissipation is mainly used as fundamental concept in developing magnetic hyperthermia, a temporary local heating of cancer at 43°C¹⁾. Meanwhile, translation of Langevin function into polynomial form leads to a term of harmonic magnetization of which the contribution cannot be omitted in order to obtain high resolution of magnetic particle imaging while applying high field strength of alternating magnetic field.

The change of hyperthermic efficiency (of energy dissipation in form of temperature increase) related to nonlinear magnetization is supposed to have a correlation with excitation of harmonic magnetization within nonlinear region of Langevin function. To verify this hypothesis, we experimentally measured and evaluated complex magnetic susceptibility of superparamagnetic suspensions containing iron oxides nanoparticles, with respect to the dependence of particles behavior upon magnetic field strength H_0 at fundamental frequency f . The measurements were done at 0.3 kHz, 3 kHz, 30 kHz, and 300 kHz in frequency with amplitude ranging from 6.5 to 65 Oe-rms. The equilibrium susceptibility at fundamental frequency χ_l was then calculated toward estimation of efficiency of harmonic excitation regarding nonlinearity of magnetization response observed in the respective specimens. From Fig. 1 showing the evolutionary deviation of magnetization from its linear response represented by $d\chi_l/dH_0$ in the function of frequency, the excitation of harmonic magnetization can be said to be generally significant at low frequency. Here, higher value of the negative gradient simply means that the decrease of magnetization becomes greater when field strength increases. Otherwise, the magnetization response becomes linear as the gradient reaches to zero value at higher frequency. The nonlinearity at low frequency itself can be addressed to relaxation dynamics of the particles causing such saturation of rotational motions, based on further evaluation of imaginary part of magnetization. We can also see in Fig. 1 that a weakly interacting particles system of Specimen 1 shows more linear behavior compared to a clustered particles system of Specimen 2. Furthermore, in accordance with these results, we will numerically discuss the contribution of nonlinear response of dynamic magnetization in attenuating the hyperthermic efficiency as a compensation of harmonic excitation.

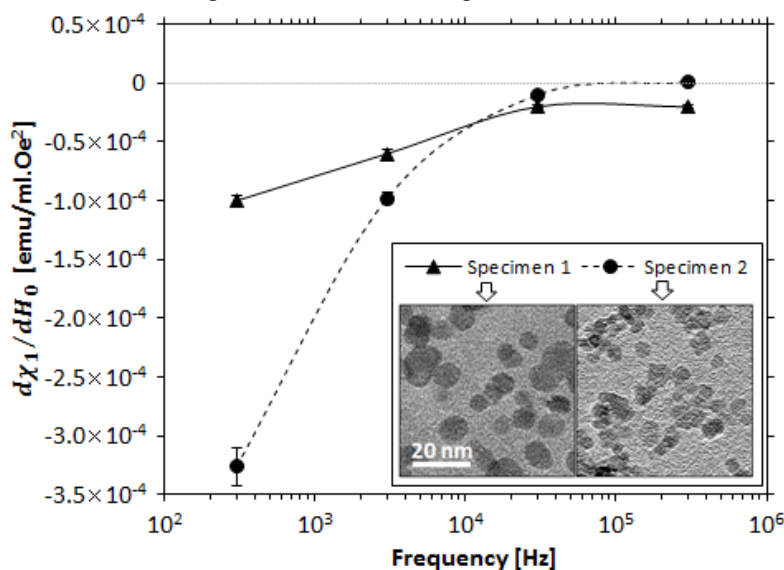


Fig. 1 Gradient of equilibrium susceptibility at fundamental frequency

Reference

- 1) R. E. Rosensweig, J. Magn. Mater., **252** (2002) 370–374.

磁化測定による磁性ナノ粒子の磁気粒径分布と 交流磁場中での発熱特性の評価

中川貴、渡邊和真、清野智史、山本孝夫
(大阪大学)

Evaluation of magnetization distribution of magnetic nanoparticles by magnetization measurement and estimation of heating ability of them under alternating magnetic fields

Takashi Nakagawa, Kazuma Watanabe, Satoshi Seino, Takao A. Yamamoto
(Osaka University)

緒言

超常磁性の磁性ナノ粒子は、交流磁場印加下でネール緩和またはブラウン緩和により発熱する。この特性は、磁気ハイパーサーミアや磁場による生活性物質の機能性制御への応用が検討されている。超常磁性の磁性ナノ粒子の発熱特性の評価には Rosensweig の提唱する式¹⁾がよく用いられる。この式は磁性ナノ粒子の粒子径を変数として導入しており、粒子径に依存した発熱量を評価することができる。しかし、Rosenweig の式から得られる発熱量は単位粒子質量当たりの値で、粒子径が定まれば磁性ナノ粒子の濃度に依存しないとされている。ところが、実験的に検証すると、磁性ナノ粒子の発熱特性は濃度によって変化することが多い。本研究では、MRI の造影剤として利用されている Resovist® の交流磁場中での発熱特性を、濃度の異なる溶液で測定し、磁化分布を評価した上で、実験値と計算値の乖離の原因を考察した。

実験

Resovist® の原液 (27.9 mg-Fe/mL)、10 倍希釈 (2.79 mg-Fe/mL)、100 倍希釈 (0.279 mg-Fe/mL) 溶液を準備し、断熱状態で、1MHz、50 Oe-rms の交流磁場を印加して、温度上昇を測定し、温度上昇のデータをもとに Specific Absorption rate (SAR [W/g]) を算出した。また、これらの溶液の磁化を VSM で測定した。VSM で得られた磁場-磁化曲線を Langevin 関数で fitting することで、磁気粒子径分布を算出した。磁化測定から得られた磁気粒子径分布を考慮した Rosensweig の式から得られる SAR と実測した SAR を比較した。

結果と考察

図 1 に交流磁場印加時の温度上昇から算出した Resovist® の SAR の濃度依存性を示す。原液と 10 倍希釈液ではほぼ同等の SAR 値となっているが、100 倍に希釈すると SAR が大幅に上昇することが分かる。濃度変化によって、Resovist® の質量磁化や磁気異方性定数、粘度が SAR 値をこれぐらい変化させるほど変わるとは考え難い。磁化測定結果から得られた磁気粒子径分布は図 2 に示すように原液と 10 倍希釈ではほとんど変わらず 5 と 27 nm 付近に二つのピークを有する。しかし、100 倍希釈液では、13nm 付近にも大きなピークが現れ、磁気粒子径分布が変化することがわかる。これらの磁気粒子径分布を Rosensweig の式に導入し SAR を計算した結果も図 1 に示す。実測した SAR とは絶対値がおおよそ 3 倍程度異なるが、発熱量の相対的な傾向は説明できることがわかった。

参考文献

- 1) R. E. Rosensweig, *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002) 370.

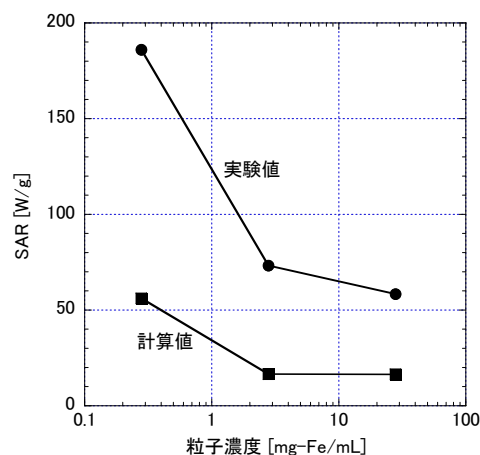


図 1 Resovist の SAR の濃度依存性

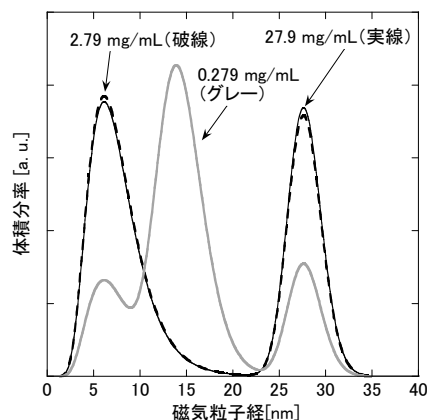


図 2 磁化測定から算出した磁気粒径分布

(La, Sr, Mn, Cu)₂O₃ の交流磁場中でのヒステリシス測定による 発熱量評価

加渡寛尚、中川貴、清野智史、山本孝夫
(大阪大学)

Calorific value estimation of (La, Sr, Mn, Cu)₂O₃ by measurements of hysteresis loop
in alternating magnetic field

H. Kado, T. Nakagawa, S. Seino, T. A. Yamamoto
(Osaka University)

1. 研究背景

磁気ハイパーサーミアとは、体外から印加した交流磁場によって発熱する発熱体を、体内に集積あるいは挿入して、発熱体周辺のみを選択的に加温し、がん組織のみを殺傷する治療法である。発熱体には、がん周囲の正常組織へのダメージを最小限に抑えるために、正確な温度コントロールが要求される。また、治療効果を高めるために、発熱量が大きいことも必要とされる。本研究では、発熱体として(La, Sr, Mn)₂O₃ (以下 LSM) と(La, Sr, Mn, Cu)₂O₃ (以下 LSMC)の焼結体に着目した。LSMC は、交流磁場を印加し続けた際に、その温度がキュリー温度 T_c 付近で一定になることが報告されている¹⁾。発熱量が大きい発熱体作製のためには、正確に発熱量を評価する必要がある。本研究では、LSM と LSMC のヒステリシス測定による発熱量評価を目的とし、その温度依存性も調べた。

2. 実験

LSM と LSMC 試料は、均一な組成の試料を得るために、錯体重合法を用いて作製した。得られた試料の組成と構造をプラズマ発光分光分析、X線回折により評価した。ヒステリシスは、励磁コイル中に挿入したピックアップコイル中に試料をいれ、試料挿入前後の誘導起電力の差分から試料の交流磁場中の磁束密度を算出した。試料に水を流すことで、その温度を一定に保った。磁場は、40 Oe-rms、1 MHz の交流磁場を印加した。ヒステリシスの温度依存性に関しては、20 °C から 50 °C の範囲で測定した。発熱量は、ヒステリシスの面積に周波数をかけることで算出した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に印加電流値と 20 °C で測定したピックアップコイルの誘導起電力の測定値を示す。印加電流に対して誘導起電力がおおよそ 1/4 周期遅れていることがわかる。電流値の傾きが最大になる時に誘導起電力は最大値を取ることから、正確に測定できていることがわかる。電流値から磁場を、誘導起電力から磁束密度を算出した結果を Fig. 2 に示す。ヒステリシスが描かれていることがわかる。このヒステリシスループの面積から発熱量の評価も行った。

参考文献

- 1) M. Horiki *et al.*, Journal of the Magnetism Society of Japan Vol.35, No.1, 2011 p22-26

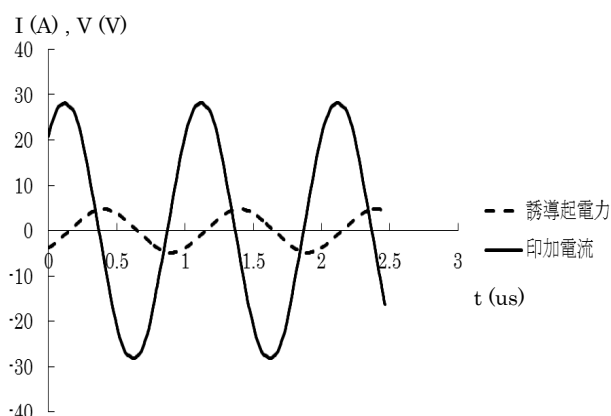


Fig. 1 Applied current of exciting coil and induced electromotive force of pickup coil

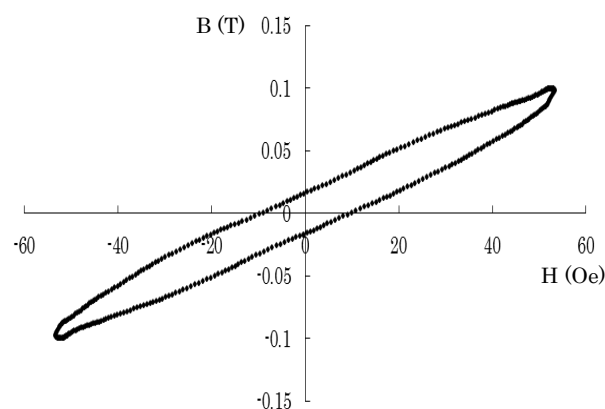


Fig. 2 Hysteresis loop of LSM at 293 K under 40 Oe-rms alternating magnetic field (1 MHz).

磁性ナノ粒子の交流ヒステリシス測定と磁気損失

大多 哲史、山田 努、竹村 泰司
(横浜国立大学)

Measurement of AC hysteresis curves of magnetic nanoparticles and their magnetic loss

Satoshi Ota, Tsutomu Yamada and Yasushi Takemura
(Yokohama National University)

はじめに

磁性ナノ粒子は、交流磁場中において磁気損失に相当する発熱を生じるために、ハイパーサーミア（がん温熱治療）の発熱体としての応用が期待されている。がん細胞にのみ存在する抗原と特異的に反応する抗体を結合させるなど、磁性ナノ粒子の表面修飾により生体機能を付与させることも可能である。現状の課題としては、(1) 高い発熱を生じる磁性ナノ粒子の作製、(2) 印加磁場強度・周波数の最適化、(3) 腫瘍部への磁性ナノ粒子の集積、に大別される。(2)については、より大きな強度と高い周波数、即ち高いエネルギーをもって磁性ナノ粒子を励磁することに越したことはないが、コイルの設計上、かなりの制限を受ける。人体深部に 100 kHz オーダーの高周波磁場を到達させるためのコイルは、低インピーダンス化、発熱の抑制と冷却などをクリアしなくてはならない。(1)の磁性ナノ粒子の作製においても、そもそも(2)の最適な磁場条件下での磁気特性を前提にしなくてはならない。本講演では、種々の磁性ナノ粒子の交流磁化率及び交流ヒステリシスの測定から、磁気損失やその溶媒中濃度依存などを評価し、現実的に磁性ナノ粒子がどの程度の発熱をもたらすか定量的に考察した結果を報告する。

実験方法・結果

高周波磁場下での磁性ナノ粒子の損失や発熱を評価する手段には、発熱温度の測定 (caloric measurement) や交流磁化率の実部・虚部の測定などがある。温度測定からは、SLP (specific loss power) という指標が、単位 [W/g]をもって算出される。SLP は、磁場強度 H 及び周波数 f に依存するものの、実際に得られる発熱量を評価できることが特徴である。ILP (intrinsic loss power) は、SLP を $H^2 \cdot f$ で規格化した値であり、励磁条件に依存しない材料本来の発熱指標と考えられる。

温度測定から求める SLP は、試料及びその周辺部の環境、磁気特性の濃度依存など留意すべき事項が多い。そこで我々は、交流ヒステリシス曲線から SLP や ILP を算出することを提案している。測定対象となる試料の重量に依存することなく、Fig.1 に示すように飽和磁化 M_s で規格化することにより、SLP や ILP が算出可能であり、またヒステリシスの形状からは磁性ナノ粒子の特徴、振る舞いが考察できる、などの利点がある。

Fig.1 は、振幅 50 Oe で測定した Resovist[®] のマイナーループである¹⁾。VSM で測定した DC マイナーループから、試料が超常磁性を示し、ヒステリシス損失がないことが確認される。交流磁場に対しては、磁性ナノ粒子の磁気モーメントの回転が印加磁場に対して遅れるために、10 kHz においてもヒステリシスを示す。周波数を増加させると、磁気モーメントの回転が印加磁場方向に追従できなくなり、見かけの保磁力は増加し、50 Oe 印加時の磁化の印加磁場成分は減少することが明瞭に観測される。周波数依存からは、Néel 緩和と Brownian 緩和の分離が可能である。SLP、ILP の算定と評価、磁性ナノ粒子の濃度依存などの詳細を当日発表する。

参考文献

- 1) Nakamura *et al.*, *IEEE Trans. Magn.* **49**, 240, 2013.

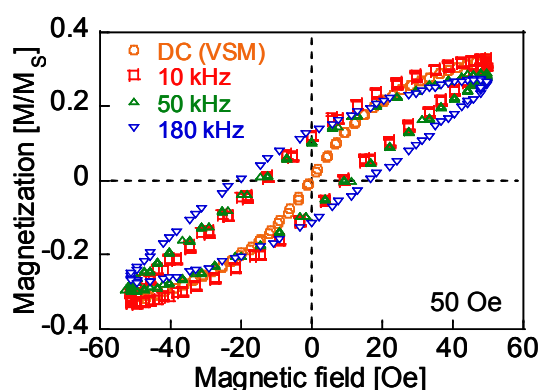


Fig. 1 Dc and ac minor hysteresis loops of Resovist[®] (γ -Fe₂O₃) measured under magnetic field of 50 Oe.

培養細胞内における磁性ナノ粒子の発熱量の評価

大多哲史、山田努、竹村泰司
(横浜国立大学)

Evaluation of heat value of magnetic nanoparticles in cultured cells

S. Ota, T. Yamada, Y. Takemura
(Yokohama National University)

はじめに

交流磁場化印加時の細胞内および細胞外の磁性ナノ粒子の磁化回転を評価した。交流磁場を印加した際のヒステリシス曲線を粉末状態、固定状態、液中での分散状態で測定が可能である^[1]。本測定では、温度上昇を測定するからではなく、ヒステリシス曲線の面積から磁性ナノ粒子の SLP (Specific loss power) や ILP (Intrinsic loss power) を見積もることができる。本研究では、磁性ナノ粒子を添加した細胞を回収し、細胞内の磁性ナノ粒子の SLP および ILP の測定を行った。

実験方法

ポリエチレンイミン(PEI)修飾酸化鉄ナノ粒子を作製し、ヒト子宮頸がん(HeLa)細胞に添加した。粒子添加から 24 時間後に細胞を剥離し、DC および AC ヒステリシス曲線の測定を行った。また同様の磁性ナノ粒子を粒子自体の回転を防ぐために固定した試料および滅菌水中に分散させた試料を作製し、DC および AC ヒステリシス曲線の測定を行った。

実験結果

Figure 1 (a)に DC メジャーループの低磁界部分を拡大した図を示す。液中分散試料に比べて細胞試料は固定試料と同様に保磁力が大きい。これは液中分散試料の粒子は磁場の変化に追従して回転可能なため異方性が小さいが、固定試料は異方性が大きいためである。Figure 1 (b)に AC マイナーループを示す。液中分散試料は保磁力が大きく、対して固定試料、細胞試料は保磁力が小さい。これより、固定、細胞試料では Brownian 緩和が生じないため、液中試料に比べて磁気緩和損失が小さいことが示された。以上より、磁性ナノ粒子は細胞内において固定状態であることが示された。高周波における AC ヒステリシス曲線についても測定を行い、細胞 1 つに対して生じる SLP および ILP の見積もりを行った。

参考文献

- [1] Nakamura et al., *IEEE Trans. Magn.*, 49, 240, 2013.
[2] Dutz et al., *Nanotechnol.*, 22, 265102, 2011.

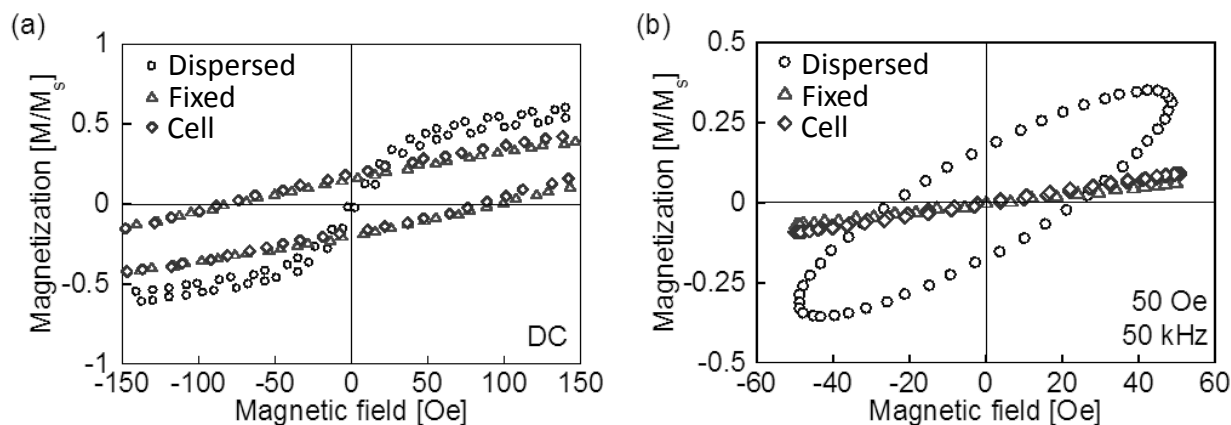


Fig. 1 (a) DC メジャーループの低磁場部分の拡大図

(b) AC マイナーループ

磁性ナノ粒子分散体の交流磁化過程と発熱

大田浩司, 関淳史, 井坂大智, 堀内あかり, 岸本幹雄, 柳原英人, 喜多英治, 間宮広明^A
(筑波大学, NIMS)

Dynamic hysteresis loops and heat generation of magnetic nanoparticles for hyperthermia
K. Ota, A. Seki, D. Isaka, A. Horiuchi, M. Kishimoto, H. Yanagihara, E. Kita, and H. Mamiya^A
(Univ. Tsukuba, NIMS^A)

はじめに

近年、癌の治療法の一つとして、腫瘍に集積させた磁性ナノ粒子に高周波磁場を印加して発熱させる磁気温熱治療法が検討されている。液体中に分散した磁性ナノ粒子の発熱機構には、磁気ヒステリシス損失と超常磁性緩和（ネール緩和）、粒子の回転運動による摩擦（ブラウン緩和）が考えられるが、これらの発熱への寄与は、ナノ粒子と分散媒の性質により磁場の周波数と振幅に対して異なる。本研究では、より効率良くナノ粒子を発熱させることを目的として、広帯域磁場発生装置を作製し、交流磁場中での磁性流体の昇温特性と磁化過程を測定してその周波数・磁場振幅依存性から発熱機構を議論する。

実験方法

高周波磁場発生には LC 共振回路を用い、磁場発生部にはリッツ線を 100 回巻いたソレノイドコイル（内径 14mm 長さ 30mm）を用いた。磁化検出にはパルス強磁場下の磁化測定で利用される 8 の字型ピックアップコイル[1]を用いた。試料により検出コイルに誘起された電圧をデジタルオシロスコープにより積分し、磁化曲線を再構成した。印加可能な磁場振幅(H_0)は 400 kHz 以下では 600 Oe、1 MHz 以下では 300 Oe である。測定試料には超常磁性流体の Resovist[®]と楕円平板型強磁性ナノ粒子(DINP) [2]の分散体を用いた。

実験結果

図 1 に Resovist の $H_0=200$ Oe での交流磁化曲線を示す。Resovist は直流測定(DC)では超常磁性を示すが、高周波ではループが開き、飽和傾向の見られる磁化過程を示した。この結果は緩和時間より短時間での観測であることを示唆する。また、図 2 に粒径約 70 nm の強磁性ナノ粒子分散体の $H_0=600$ Oe での交流磁化曲線を示す。保磁力と角型比が乾燥状態での測定(DC)に比べて増加し、周波数依存性が小さく高磁場印加時において顕著に現れている。この結果はランダムな磁化容易軸の分布では解釈が困難なことを示唆する。

謝辞：この研究は科学研究費（23300185）の支援により行った。

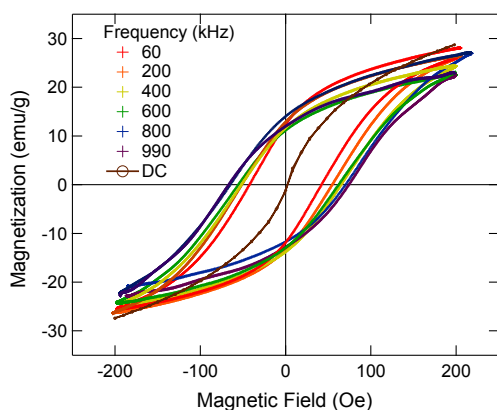


図 1 Resovist[®]の交流磁化過程

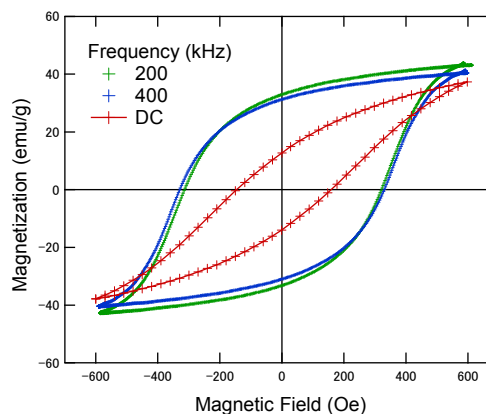


図 2 強磁性ナノ粒子[2]の交流磁化過程

[1] 松尾晶：私信

[2] M. Kishimoto, *et al.*, IEEE Trans. Magn., 49 (2013) 4756

Magnetic Field Effects on Colloids and Surface Phenomena

Sumio Ozeki

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University,
3-1-1 Asahi, Matsumoto, Nagano 390-8621, Japan

Magnetic property is one of universal properties of materials, which arises from angular momentum of an electron and nucleus. Diamagnetism and paramagnetism result in orbital motion and spinning of electrons. Therefore, any material will interact with magnetic fields. If the structures and properties of materials are controlled by magnetic fields, we may be available for a general method of materials processing.

Magnetic fields affect chemical reactions,^{1,2} chemical equilibria,³⁻⁵ structures and physical properties of materials⁶⁻⁷ via both the direct effects such as quantum mechanical, thermodynamic, and mechanical effects and the indirect effects such as convection, concentration changes, and temperature changes. However, since the magnetic energy of diamagnetic and paramagnetic materials is much smaller than the thermal energy at moderate temperature, it was believed to be insufficient to overcome the activation energy associated with chemical and physical processes. The magnetic energy (12.5 mJ mol^{-1}) of an electron spin in a field of 1 T corresponds to the thermal energy of 0.67 K or electric energy of 58 μV , and is about only 10^{-5} of the thermal energy of 205 kJ mol^{-1} at 300 K.⁸ Therefore, thermal energy disturbs magnetic effects in feeble magnetic systems. Consequently, it does not seem that magnetic field effects appear even at moderate temperatures at which materials are processed. However, a variety of magnetic field effects were found in fact using high magnetic fields in appropriate systems and sophisticated techniques.

Magneto-Science,⁸⁻¹⁰ a new science of materials using magnetic fields, is recently developed all over the world. Magneto-Science covers mainly the subjects on feeble magnetic materials such as soft matters, carbons, ceramics, organometals. Colloidal and interfacial systems under magnetic fields are very attractive and important because the dimension is very much sensitive to magnetic fields. In this review we introduce several examples in colloid and interface chemistry under magnetic fields. Molecular assemblies such as micelles, bimolecular membranes, and vesicles were changed in shape and, in some cases, size by magnetic fields. Since mesophases are sensitive to relatively low magnetic fields, magnetic fields controlled not only its own structures and functions but also cooperatively other magnetically-insensitive materials. Moreover, a few interesting magnetic response in hydrogels are summarized.

References

- 1) U. E. Steiner, T. Ulrich, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 51.
- 2) H. Hayashi, Y. Tanimoto, *Dynamic Spin Chemistry*, ed. by S. Nagakurra, H. Hayashi, T. Azumi, Kodansha-Wiley, Tokyo / New York, **1998**, Chapter 2 and 3.
- 3) M. Yamaguchi, H. Nomura, I. Yamamoto, I. Ohta, T. Goto, *Phys. Lett.* **1987**, *126A/2*, 133.
- 4) M. Fujino, I. Yamamoto, M. Yamaguchi, T. Goto, S. Miura, *J. Alloys. Compd.* **1995**, *231*, 631.
- 5) S. Ozeki, J. Miyamoto, S. Ono, C. Wakai, T. Watanabe, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4205.
- 6) B. J. Gaffney, H. M. McConnell, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *24*, 310-313.
- 7) S. Ueno, M. Iwasaka, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 4705-4707.
- 8) *Magneto-Science*, ed. by M. Yamaguchi, Y. Tanimoto, Kodansha-Springer, Tokyo, **2006**.
- 9) *Jikikagaku (Magneto-Science)*, ed. by S. Ozeki, Y. Tanimoto, and M. Yamaguchi, K. Kitazawa (supervised), IPC, Tokyo, **2002** (in Japanese).
- 10) Ayumi Sakaguchi, Atom Hamasaki, and Sumio Ozeki, *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 342.

Chiral surface formation by magnetoelectrolysis

Iwao Mogi

(Institute for Materials Research, Tohoku University)

1. Introduction

Chiral surfaces of catalysts are responsible for asymmetric synthesis of organic materials. Particular concern is that surfaces of minerals could play chiral catalytic roles for prebiotic synthesis of amino acids in molecular evolution. A study of chiral surface formation is thus of great significance from wide viewpoints of chiral catalysts, pharmaceutical industry and the origin of life on the early earth.

When a magnetic field is imposed to an electrochemical cell, the Lorentz force acting on the faradaic currents causes convections around the electrodes in the electrolytic solutions. This is well known as the MHD (magnetohydrodynamic) effect. There exists two kinds of MHD flow in the magnetic fields perpendicular to the electrode surface; micro-MHD vortices on a fluctuated surface of the electrodeposits and a macroscopic flow around the electrode edge (the vertical MHD flow). The micro-MHD vortices could produce chiral defects such as screw dislocations on the electrodeposit surfaces, and the vertical MHD flow breaks the symmetry in the micro-MHD vortices, leading to the induction of surface chirality. Our previous papers^{1,2)} reported that the magnetoelectrodeposition (MED) induces surface chirality of Ag and Cu films. Here we show two new methods for the chiral surface formation; magnetoelectrochemical etching (MEE) and rotational MED.

2. Magnetoelectrochemical etching

The symmetry breaking mechanism in the coupling of micro-MHD and vertical MHD flows would be applicable to magnetoelectrochemical etching, thus we have tried to explore chiral surface formation in MEE processes. The MEE experiment was a galvanostatic dissolution of a copper film in a 50 mM CuSO₄ + 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution under a magnetic field of 5 T perpendicular to the film surfaces. The MEE copper films were used as an electrode, and the chirality of such electrodes was examined by voltammetric measurements of enantiomers of alanine (an amino acid). The MEE film electrodes exhibited the difference in oxidation currents between the enantiomers, and such a chiral behavior depended on the magnetic field direction and the etching current. The former result shows that the MEE process could induce chirality on the etching film surfaces, and the latter suggests that the chirality induction is responsible for the combination of the micro-MHD vortices and the vertical MHD flows, as proposed in the MED processes.

3. Rotational magnetoelectrodeposition

Another method for the symmetry breaking in the micro-MHD vortices is Rotational MED,³⁾ in which the electrochemical cell was rotated in a magnetic field of 5 T during the electrodeposition with a frequency of 2 Hz in a clockwise or anticlockwise direction. The MED copper film electrodes exhibited chiral behavior for the electrochemical reaction of alanine enantiomers, and the direction of rotation allowed control of the chiral sign.⁴⁾ This chiral induction arises from the asymmetric influence of the system rotation on the cyclonic and anticyclonic micro-MHD vortices around the electrode surfaces.

References

- 1) I. Mogi, K. Watanabe, *ISIJ Int.*, **47**, 585 (2007).
- 2) I. Mogi, K. Watanabe, *Int. J. Electrochem.*, **2011**, ID: 239637 (2011).
- 3) R. Aogaki and R. Morimoto, *Heat and Mass Transfer-Modeling and Simulation* (ed. M. Hossain, InTech, Croatia) p.189 (2011).
- 4) I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, K. Watanabe, *Scientific Reports* **3** (2013) 2574.

Diamagnetic responses in biogenic micro crystals and possible application for micromirror device

Masakazu Iwasaka^{1,2}

¹Research Institute of Nanodevice and Bio Systems, Hiroshima University

Kagamiyama 1-4-2, Higashi-Hiroshima, Japan

²JST PRESTO, Saitama, Japan

iwasaka@hiroshima-u.ac.jp

Living creatures such as fish and algae are utilizing micro crystals which are genetically produced in cellular tissue. In case of fishes, guanine crystals are generated in chromatophore on the surface of fish body, and control the structural colors for the purpose of utilizing solar light reflection. Some of alga carry out photosynthesis and fix the carbon dioxide. Coccolithophore is one of the alga that forms calcium carbonate crystal by biomineralization. Coccolith is a dish shaped assemble of calcium carbonate crystals whose physiological functions unrevealed at present.

In this report, we observe quick responses of the biogenic crystals of both fish and algae under magnetic fields. At first, we found a drastic change of light scattering in goldfish scale guanine crystals under magnetic fields of 5 T ~10 T. A structural color in guanine crystal array was changed during the magnetic field sweeps. A determination of threshold of the magnetic field effect revealed that the minimum magnetic fields for the light scattering inhibition was around 200 mT for the case of the biogenic guanine crystal plate. The crystals caused a diamagnetic orientation at several hundreds of mT and changed the light reflection direction. The same kind of measurements were carried out on the coccolith discs of coccolithophore, *E. huxleyi*. We observed a change in structural colors in an aggregation of coccolith discs during magnetic field changing between 0 T and 2 T. However in the same manner with guanine crystals suspension, a homogeneously isolated coccolith discs showed a magnetic orientation at 400 mT. We obtained a light scattering changes which depended on the combination of the directions of light, magnetic field and the observation.

The employed micro crystals were floated in an aqueous solution with a Brownian motion. The magnetic response at 200 mT suggested that their diamagnetic energy exceed the thermal energy kT . A simple calculation of the energy supported this hypothesis. It is expected that the magnetic control of the floating micro crystals can be applied for the micro-mirrors in wet MEMS that will provide a new micro-fluidic device for biomedical systems.

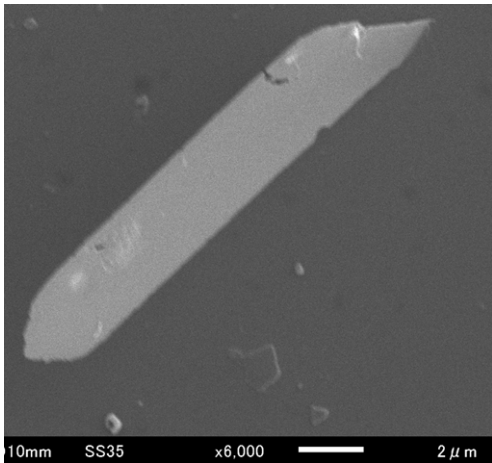


Fig. 1. SEM image of a guanine crystal Plate from goldfish scale.

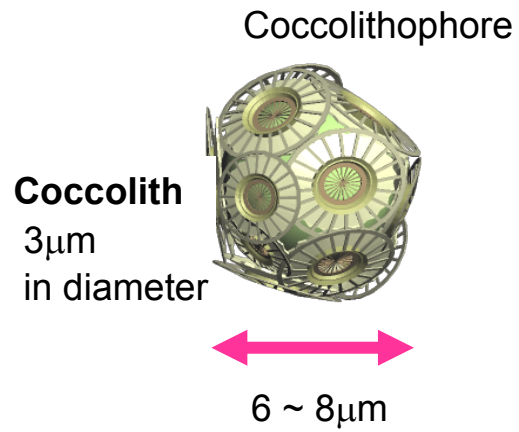


Fig. 2. Illustration of a coccolithophore cell with calcium carbonate crystals discs so called coccolith.

Acknowledgements

The author thanks Ms. Mizukawa and Mr. Miyashita for supporting experiments and Prof. Shiraiwa and Ms. Satoh for providing the coccolithophore. This study was supported by JST, PRESTO, ‘Creation of Basic Technology for Improved Bioenergy Production through Functional Analysis and Regulation of Algae and Other Aquatic Micro-organisms.

Single Crystal Structure Analysis of Magnetically Oriented powder Crystal

C.Tsuboi, S. Higuchi, K. Aburaya*, F. Kimura, M. Maeyama*, T. Kimura
(Kyoto Univ., *Rigaku)

Introduction

We have been developed Magnetically Oriented Microcrystal Array (MOMA) method to make it possible to carry out single crystal X-ray diffraction analysis from microcrystalline powder. In the method, microcrystals suspended to the UV-curable monomer are three-dimensionally aligned by frequency-modulated rotating magnetic field. Then the obtained alignment is consolidated by the photopolymerization. From thus achieved MOMAs, we have been succeeded in crystal structure analysis for some substances [1] [2]. Though MOMA method is an effective technique, it has some following problems; in a MOMA, the alignment is deteriorated during the consolidation process. In addition, the sample microcrystals cannot be recovered from a MOMA. To overcome these problems, we performed an *in-situ* X-ray diffraction measurement using a 3D Magnetically Oriented Microcrystal Suspension (MOMS) of L-alanine.

Experiments

A measurement setting of the MOMS technique is schematically shown in **Fig 1**. L-alanine microcrystal suspension was poured into a glass capillary and placed on the rotating unit equipped with a pair of neodymium magnets. Rotating X-ray chopper with 10°-slits was placed between the collimator and the suspension. By using the chopper, it was possible to make specific direction of the rotating MOMS be exposed to the X-ray, realizing the same measurement situation as the 10 degree oscillation angle measurement for the usual single crystal measurement. A total of 22 XRD images of 10° increments from 0° to 220° were achieved.

Results & Discussion

The data set was processed in the same way as the single crystal measurement and the crystal and 3D Molecular structure of L-alanine was determined. They showed well agreements with the reported one determined from the single crystal (Fig. 2). *R*1 and *wR*2 were 6.53 and 17.4 %, respectively. RMSD value between the achieved 3D molecular structure and the reported one was 0.0042 Å. From the result, we concluded that this method can be effective and practical way to perform crystal structure analysis.

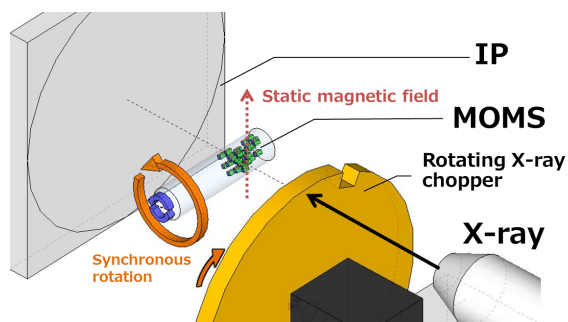


Fig. 1 Schematic image of the measurement setting.

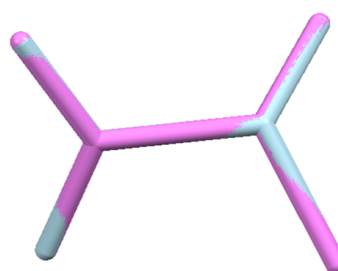


Fig. 2 Comparison of the structure determined in this study (blue) and reported one (pink).

Reference

- 1) T. Kimura, C. Chang, F. Kimura and M. Maeyama: J. Appl. Crystallogr., 42, 535 (2009).
- 2) F. Kimura, K. Mizutani, B. Mikami and T. Kimura: Cryst. Growth. Des., 11, 12 (2011).

Influences on the crystallization kinetics of iron-based amorphous alloys under high magnetic fields

R. Onodera, S. Kimura, K. Watanabe, Y. Yokoyama, A. Makino, and K. Koyama*
(IMR, Tohoku Univ., *Grad. School of Sci., and Eng., Kagoshima Univ.)

Introduction

Iron-based amorphous alloys are known as precursor materials of iron-based nano-crystalline alloys, which have excellent soft magnetic properties, such as low coercivity, high permeability and high saturation magnetization. These soft magnetic nano-crystalline alloys are produced by the crystallization of iron-based amorphous alloys, and have a unique texture, which consists of a nano-size bcc-Fe grain with a high volume fraction and an inter-granular amorphous layer. The characteristics of their texture dominate their soft magnetic properties. For instance, the coercivity highly depends on the grain size [1]. For improvement of the soft magnetic properties, therefore, the enhancement of a nucleation rate, the suppression of the grain growth and the stabilization of a residual amorphous phase on the crystallization of bcc-Fe are required. However, the nucleation and grain growth control by a simple thermal treatment and/or the adjustment of chemical composition are hardly to achieve homogeneous texture with ultra-fine grains. Thus, a new method is required for the accurate nano-crystallization control.

Recently, the material processing by applying magnetic fields has been investigated strenuously. A magnetic field is particularly important for the in-field processing of magnetic materials, because of the contribution of the magnetic energy to phase transformation and metallurgical effects. However, there are very few reports that dealt with the crystallization kinetics of amorphous alloys in high magnetic fields, although many studies for other magnetic materials such as steel, nickel and cobalt based alloys, have been reported. The detailed information about the crystallization kinetics in high magnetic fields is necessary for the development of the novel nano-crystallization process, which will achieve accurate control of the grain size and the precipitation of a crystal phase by applying a high magnetic field.

In this study, we have carried out differential thermal analysis (DTA) and magnetization measurements in high magnetic fields, in order to investigate the influence of a high magnetic field for the crystallization kinetics of iron-based amorphous alloys.

Experimental detail

Fe_{83.3}Si_{4.2}B_{12.5} amorphous alloy, studied in this work, is the basic composition of Fe_{83.3}Si₄B₈P₄Cu_{0.7} hetero-amorphous alloy, in which the nano-crystallization occurs by annealing. The sample ribbon was prepared by single-roll melt spinning with 3 mm in width and 27-29 μm in thickness. The DTA measurements in high magnetic fields were carried out at temperatures ranging from R.T. to 900 K in applied magnetic fields up to $B = 20$ T [2]. Magnetization measurements were carried out using a high field vibrating sample magnetometer (HF-VSM). The heating rate is 10 K/min for DTA and 5 K/min for magnetization measurements. The sample space was evacuated to $\sim 10^{-3}$ Pa by a turbo-molecular pump system during the measurements. The structure of crystal phases was determined by X-ray diffraction.

Results and Discussion

Figure 1(a) shows the DTA curve at 0 T. Two exothermic peaks due to the crystallization reactions are observed. The first peak indicates the crystallization of bcc-Fe(Si) and the second peak the crystallization of iron-boron compounds such as Fe₂B and Fe₃B. The first and second crystallization temperatures, which are determined from the onset of the exothermic peaks, are $T_{x1} = 706$ K and $T_{x2} = 795$ K, respectively. Figure 1(b) shows the magnetic field dependence of the first crystallization peak up to $B = 20$ T. The crystallization peak of bcc-Fe(Si) shifts toward a lower temperature side under high magnetic fields, whereas the second crystallization peak shifts toward a higher side. The first

crystallization temperature is decreased by 10 K and the second one is increased by 4 K at 20 T, compared with those at 0 T.

Figure 2 shows the magnetic field dependence of the growth curve of bcc-Fe(Si) at 660 K, which is obtained by isothermal magnetization measurements at 0.5 T and 10 T. The growth curve at 10 T shows abrupt time evolution, compared with that at 0.5 T. The magnetic field effect on the growth rate is discussed in terms of the elapsed time, $\tau_{0.5}$, which is defined as the time where the crystallization fraction, $x(\tau)$ attains $x = 0.5$. $\tau_{0.5}$ is decreased from 3.0 ksec at 0.5 T to 1.8 ksec at $B = 10$ T. This result suggests that the growth rate of the crystallization reaction increases under high magnetic fields. In this first crystallization reaction, ferromagnetic bcc-Fe crystallizes from paramagnetic amorphous matrix. Thus, the crystal phase gains larger magnetic energy, compared with the amorphous phase. Therefore, the gain of the magnetic energy decreases the activation energy required for the nucleation of the crystal phase. It is considered that the enhancement of the growth rate is caused by the increase of the nucleation rate due to decreasing of the activation energy by the magnetic field. We expect that the enhancement of the nucleation leads to the increase of the volume fraction of bcc-Fe(Si) with a small grain size, which results in the improvement of the saturation magnetization.

Conclusion

The crystallization kinetics of $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_{4.2}\text{B}_{12.5}$ amorphous alloy in high magnetic fields has been investigated by the DTA and magnetization measurements. In the DTA, the crystallization peak of bcc-Fe(Si) shifts toward a lower temperature side by applying magnetic fields. In the magnetization measurements, the growth curves of bcc-Fe(Si) were obtained by isothermal measurements. The growth curve at 10 T shows the acceleration of crystal growth, compared with that at 0.5 T. These magnetic field effects indicate that the nucleation of bcc-Fe(Si) is enhanced under high magnetic fields.

References

- [1] G. Herzer: *Scr. Metall. Mater.*, 33, 1741 (1995).
- [2] R. Onodera, S. Kimura, K. Watanabe, Y. Yokoyama, A. Makino and K. Koyama: *J. Alloy. Comp.*, 604, 8 (2014).

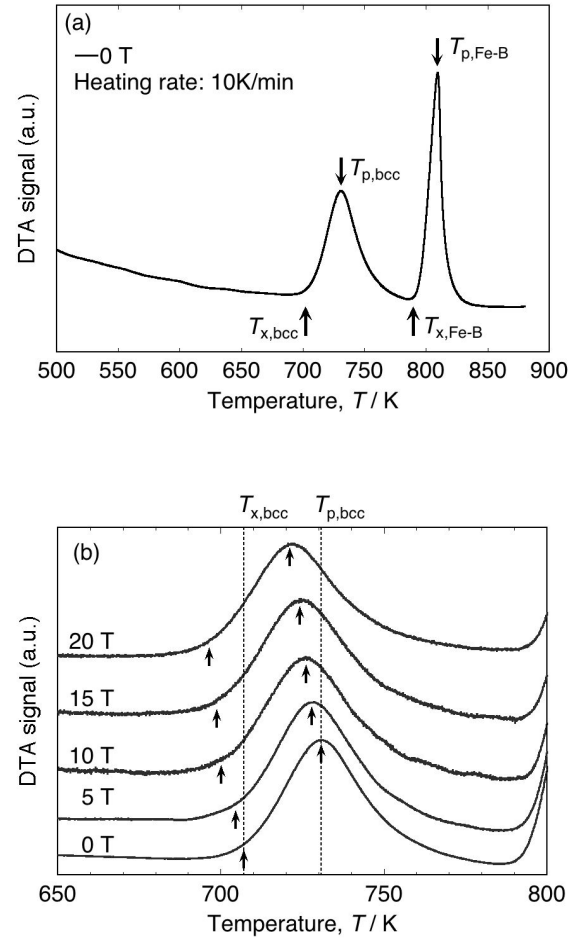


Fig.1 (a) DTA curve of $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_{4.2}\text{B}_{12.5}$ amorphous alloy at 0 T. (b) Magnetic field dependence of the first crystallization peak in fields up to 20 T.

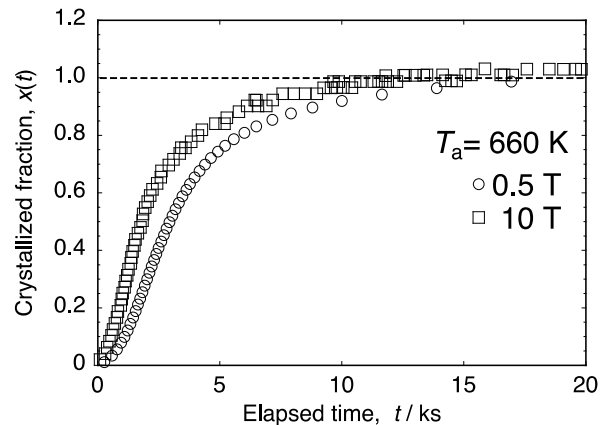


Fig.2 Magnetic field dependence of the growth curve of bcc-Fe(Si) at 660 K.

Development of new in-field analytical system and synthesis of ferromagnetic materials under high magnetic fields

Keiichi Koyama

(Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University)

Magnetic field is one of the key thermodynamic parameters such as temperature and pressure for controlling the equilibrium of condensed matters [1]. Therefore, in order to discover and develop a new material, magnetic field effects on the magnetic phase transition, chemical reaction, solidification, etc. have been studied using high field magnets all over the world. However, it is very difficult to observe these phenomena in high temperature and high magnetic fields over 20 T using commercial equipment. In general, magnetic energy is quite small compared to thermal energy. For example, the magnetic energy of an electron spin with one Bohr magneton (μ_B) under a magnetic field B of 1 T corresponds to the temperature T of 0.67 K [1]. This is a reason why high magnetic fields are needed for examining the magnetic field effects on materials over room temperature.

On the other hand, some magnetic materials have a large magnetic moment that interacts with one another by the exchange interaction. In this case, the phase transition of the magnetic materials can be observed by applying magnetic fields in the vicinity of room temperature. Indeed, some ferromagnetic materials show the large magnetocaloric effect or the magnetic field-induced strain, accompanied by a magnetic field-induced first-order phase transition at room temperature. These materials have been studied as a candidate of magnetic refrigerants or magnetic actuator materials, all over the world. One of the ferromagnetic materials that have a large magnetic moment m and show a first-order phase transition over room temperature is an MnBi compound.

In order to study magnetic field effects on equilibrium states of Bi-Mn binary system and other ferromagnetic materials, we have developed high-field differential thermal analysis (HF-DTA) equipment for utilization in a high field magnet with 30 mm bore [2]. We have reported magnetic field effects on the peritectic decomposition and composition states of a MnBi magnetic material in fields up to 45 T by using hybrid magnets [3].

Figure 1 shows phase diagram of MnBi [2,3]. The decomposition temperature ($\text{MnBi} \rightarrow \text{Mn}_{1.08}\text{Bi} + \text{liquid phase}$: 632 K at zero field) T_t was found to increase linearly at a rate of 2 K T^{-1} in fields up to 18 T and to deviate from that linear increase above 20 T. In addition, the peritectic temperature ($\text{Mn}_{1.08}\text{Bi} \rightarrow \text{Mn} + \text{liquid}$: 721 K at zero field) T_m was slightly increased by applying a magnetic field. At a magnetic field of 45 T, T_t and T_m reached 714 K and 726 K, respectively. Furthermore, the magnetocaloric effect of MnBi was observed in 11.5-45 T in the vicinity of 689 K, showing that a field-induced composition process occurs [3]. The behaviour of T_t and T_m for MnBi and $\text{Mn}_{1.08}\text{Bi}$ under high magnetic fields could be discussed on the basis of mean field theory [2]. Obtained results indicate that we can generally control the equilibrium state of magnetic materials by steady magnetic fields.

Figure 2 shows the equilibrium diagrams of Bi-Mn binary system at a zero field (a) and 18 T (b) [4, 5]. The symbols and lines were obtained by the HF-DTA [4] and calculations [5], respectively. Here, calculated Bi-Mn equilibrium diagrams in high magnetic

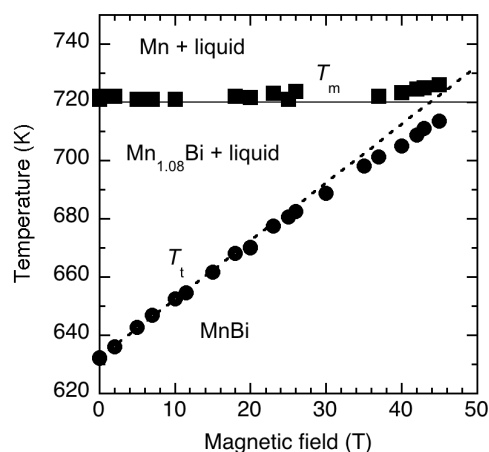


Fig.1. Phase diagram of MnBi [2,3]. The dashed line indicates the extrapolation calculated by using the least-squares method with data for $B \leq 14$ T. The solid horizontal line at 720 K is a guide to the eyes.

fields were numerically investigated by the Computer Coupling of Phase Diagram (CALPHAD) method with including a mean field calculation for magnetic energy. For a zero field (Fig.2 (a)), T_{p1} (T_t) T_{p2} (T_m) and T_E were determined to be 632 K, 721 K, and 538 K, respectively. When magnetic field of 18 T was applied, T_{p1} increases and reaches 667 K, whereas T_E seems to be independent of magnetic fields. Therefore, the area of MnBi + liquid extends out, whereas $Mn_{1.08}Bi$ + liquid becomes narrow with applying a magnetic field of 18 T. Recently, we pointed out that the parabolic relationship for T_{p2} (T_m)- B is mainly dominated by the magnetic properties of paramagnetic $Mn_{1.08}Bi$ [2]. The calculated results were good agreement with the experimental results.

The gain of the magnetic energy part ($E_M = -mB$) in the free energy plays an important role in the effect of magnetic field on phase transition and reaction of magnetic materials. Recently, we found that magnetic field enhanced a solid-solid reaction for form of ferromagnetic MnBi from nonmagnetic Bismuth and Manganese [6]. In addition, c -axis of the hexagonal structure of MnBi was oriented parallel to the magnetic field direction. Using this effect, we developed a new solid-state reaction sintering method under high magnetic fields for synthesizing permanent magnet [6].

Furthermore, recently, we have developed an in-situ observation system with DTA under high magnetic fields up to 10 T. We expect that the equipment will be one of the key analytical systems, in order to study magnetic field effect on the magnetic phase transition, chemical reaction, solidification, etc.

In this presentation, recent results of magnetic field effects for the ferromagnetic MnBi and Fe-C steel and our new analytical system utilized in high magnetic fields will be presented.

References

- [1] Magneto-Science: Magnetic Field Effects on Materials: Fundamental and Applications. (Yamaguchi, M & Tanimoto, Y.) (Kodansha-Springer, Japan, 2006).
- [2] Y. Mitsui, Y. Ikehara, K. Watanabe, E.S. Choi, E.C. Palm and K. Koyama, "Thermal analysis on MnBi in high magnetic fields up to 45 T", J. Korean Phys. Soc. 62 (2013) 1769.
- [3] K. Koyama, Y. Mitsui, E. S. Choi, Y. Ikehara, E. C. Palm, and K. Watanabe, J. Alloys Comp., 509, (2011) L78.
- [4] Y. Mitsui, K. Koyama and K. Watanabe, Mater. Trans. 54, (2013) 242.
- [5] Y. Mitsui, K. Oikawa, K. Koyama and K. Watanabe, J. Alloy. Comp., 577, (2013) 315.
- [6] Y. Mitsui, R.Y. Umetsu, K. Koyama and K. Watanabe, submitted to J. Alloy. Comp.

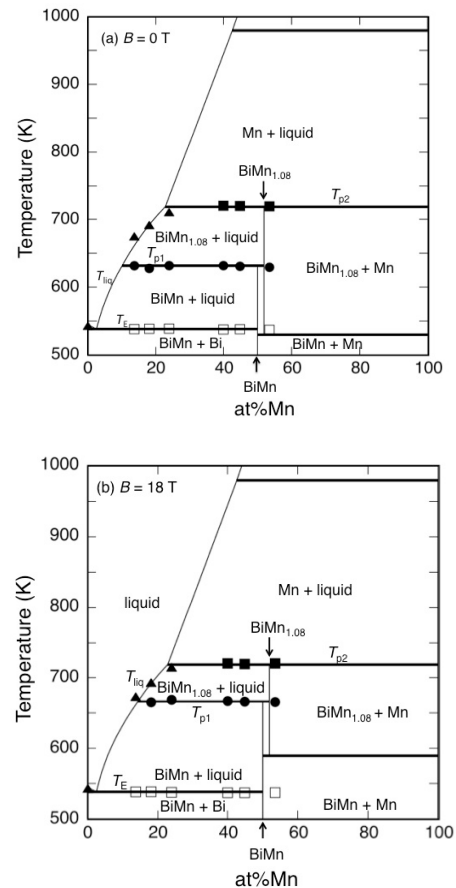


Fig.2. Equilibrium diagrams of Bi-Mn binary system at a zero field (a) and at 18 T (b). The symbols and lines indicate the experimental [4] and calculated results [5], respectively.