

© 1987 ISIJ

磁性流体の製造と応用



中塚 勝人*・下飯坂 潤三*2

Preparation of Magnetic Fluid and Its Application

Katsuto NAKATSUKA and Junzo SHIMOIZAKA

1. はじめに

磁性流体は、強磁性物質の超微粒子を表面処理し、溶媒中に分散させた極めて安定なコロイド溶液である。この液体は均質な、強い磁性をもった液体として磁界に感応し、従来の液体にない特有の挙動を示す。1965年磁性流体が最初に米国で作成されその変わった磁氣的挙動が注目を集めて以来、研究は広く各国で行われ種々の分野での応用が進んできた。同時にこの流体の製法、分散性、流体力学的挙動、熱力学等の基礎面でも新しい分野が形成されつつある。ここでは製法と性質、応用を中心にこれまでの成果を概観してみることとする。

2. 磁性流体の製法

磁性流体中の強磁性粒子としては通常フェライト、多くはマグネタイトが用いられる。その大きさは $100 \text{ \AA}$ 以下で、表面には界面活性剤の吸着層によつて、立体障害効果を利用した粒子相互凝集に対する障壁が形成されている。吸着分子と磁性体からなる分散質は十分小さいためその分布はブラウン運動に支配されており、通常の遠心力場や磁界の印加によつては粒子が溶媒と分離し濃縮されることはない。したがつて例えば磁界を加えると、流体中の磁性粒子に作用する力はあたかも液体そのものに作用していると同様の効果を示し、液体が磁石に吸引される。もちろん液体の形状は磁界の影響で種々の形をとるし、また液体内部の圧力も磁界に依存して変化する。

磁性流体が、上述のような特殊な物理的背景をもつ対象として最初に注目されたのは、1965年に PAPELL¹⁾ が NASA の宇宙計画に関連して行つた石油に磁性を与える実験においてである。彼はマグネタイトを、オレイン酸を含む n-ヘプタン中で 190 日間ボールミル粉碎して安定な磁性粒子分散液を得、この技術を発展させて無重力中で磁界によつて制御保持のできる液体燃料を作るこ

とを提案した。この提案は結局実現しなかつたが、磁性流体としての新しい性質は注目され R. KAISER と R. E. ROSENSWEIG²⁾ の本格的な磁性流体製造技術の開発研究に繋つたといわれる。

一方我が国では米国におけるとほぼ同時期に筆者のひとり下飯坂³⁾ が磁気テープ原料粉の分散技術に関する研究を行つていて、その中で超微粒の湿式合成法によるマグネタイトをオレイン酸イオンで表面被覆し有機相中に分散させると磁界に感応する安定なコロイド溶液が得られることを見出し 1966 年の日本化学会春季年会において報告を行つている。後者の場合の応用への結びつきは米国での研究情報をもとに加速されることになるのであるが、いずれにせよ、これら 2 件の研究が磁性流体の萌芽として位置づけられよう。以後、磁性流体という特殊な液体の存在を念頭においた開発研究が各国で行われ品質の向上が急速に進んできた。この間に磁性流体の分散安定性などコロイド化学的な面での研究から次のような磁性流体の構成の条件が明らかにされてきた⁴⁾。

(i) 磁性流体の作成に必要とされる界面活性剤の官能基は粒子表面に対し不可逆的な吸着性をもつとともに、分散媒との“なじみ”のよい必要な長さの炭化水素の“尾”を有すること。これが、液中で粒子相互が接近して磁気吸引力や Van Der Waals 吸引力が作用するようになった場合これに抗する斥力を粒子表面の吸着分子間の立体障害効果によつて生み出し、粒子を合体から守るのに必要とされる条件となる。

(ii) 粒子間に作用する磁気力は遠達的であるため、粒子の磁気モーメントが大きくなると、表面吸着分子による斥力の及ぶ粒子間距離範囲を越えたところでも磁気吸引力が支配的となり凝集が起こる。これを避けるためには、この粒子間距離での磁氣的相互作用のエネルギーが kT (k : Boltzmann 定数, T : 絶対温度) を越えないよう粒子サイズを抑える必要がある。例えばマグネタイトではこのサイズは直径 $100 \text{ \AA}$ 位であり、より磁化の大

昭和 61 年 5 月 21 日受付 (Received May 21, 1986) (依頼解説)

* 東北大学工学部助教授 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

*2 東北大学工学部名誉教授 工博 (現: 東北工学院) (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now North East University of Technology, China)

きな物質であればさらに小さくなる。耐酸化性など化学的安定性にも配慮が必要である。

(iii) 重力、遠心力、磁気力等による粒子の沈降を避けるためには、吸着層をも含めた個々の分散質に作用する力がブラウン運動による拡散力に釣り合う程度に小さくなければならない。これが粒子サイズを制限するもうひとつの要因となる。

現在製品化されている磁性流体はほとんどがマグネタイトあるいはスピネル型フェライトを磁性粒子に使用している。その大きさは $100 \text{ \AA}$ 程度ないしそれ以下で、表面には疎水基を液相側に向けた界面活性剤の吸着層が作られている^{5)~7)}。原料の超微粒子の合成には前述のごとく粉碎法か水熱合成法あるいは共沈法が用いられている。疎水基（炭化水素鎖類）の溶媒に対する“なじみ”は溶媒の性質によつて異なるので前述の (i) の条件をいつも満足するようなただ一種の共通の界面活性剤は存在しない。さらに種々の溶媒に対して最適な界面活性剤を見出すのも事実上容易ではない。図 1 は、この難点を補うために 2 種類の界面活性剤を用いる方法の原理を示したものである⁸⁾⁹⁾。粒子の表面第 1 層目にはオレイン酸イオン ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$) の吸着層を形成する。これは同イオンが酸化鉄に対して強く配向性のよい吸着性を示し、炭化水素鎖が長く、しかも水に溶解解離しやすい特長をもつためである。こうして得られた粒子はヘキサン、ケロシン等の無極性溶媒に安定に分散し磁性流体となる。有極性溶媒、たとえば水を分散媒とした磁性流体を作ろうとする場合には、前記のオレイン酸イオン被覆コロイドにさらに別種の活性剤たとえばドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、あるいは親水基のバランスの大きな非イオン性界面活性剤を加える。エステル類などに対しては親水基と疎水基のバランスの調節された他の非イオン性界面活性剤が用いられる。これら第 2 の界面活性剤はオレイン酸イオンの吸着で疎水化された表面に物理吸着し表面と溶媒との“なじみ”を調節するはたらきを

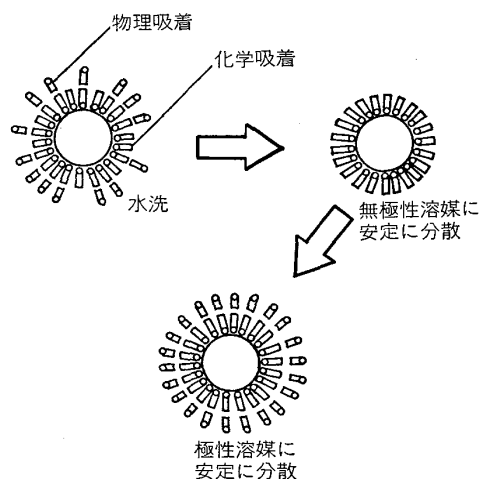


図 1 磁性流体の粒子分散化模式図⁸⁾⁹⁾

表 1 磁性流体製品例¹⁰⁾

	W-35	HC-50	DEA-40	DES-40	NS-35A	PX-10
外 観	黒色液状	黒褐色液状	黒色液状	黒色液状	黒色液状	黒色液状
磁 化 (8kOe, Gauss)	360	420	400	400	350	100
比 重 (25°C)	1.35	1.30	1.35	1.35	1.28	1.05
粘 度 (25°C, CPS)	30	30	400	600	900	1000
沸 点 (760 mmHg, °C)	100	180~212	335	377	251	260
流動点 (°C)	0	-27.5	-72.5	-62	-10	-13
引火点 (°C)		65	192	215	225	240
蒸気圧 (mmHg)			2.5 2.5 (200°C)	0.5 (200°C)	7×10^{-10} (20°C) 5×10^{-3} (150°C)	
分散媒	水	ケロシン	ジェステル	ジェステル	アルキルナフタリン	鉱油
応用例	比重選別	比重選別	シールダンパー軸受	シールダンパー軸受	真空シールダンパー軸受	ダンパー

もつている。表 1¹⁰⁾はこのような分散法を基礎として開発された製品の例で、分散質にはマグネタイトが用いられている。磁性流体を特徴づける諸性質のうち、磁化の強さは分散粒子の種類と含有率、比重や粘度は粒子含有率と分散媒の種類の両方に、また沸点、流動点、引火点、蒸気圧などは主に分散媒の種類に強く依存している。

磁性流体の応用方法のなかには、分散質としての磁性コロイドの種類の選定が重要になる場合もある。磁化特性、化学的安定性などのために酸化しにくいスピネル型フェライトを使用する試みも行われている¹¹⁾。

磁性流体の磁化の強さは、フェライト粒子の種類と、粒子のサイズと吸着層の厚さ、粒子含有率によつて基本的に定まると考えられる⁶⁾が、磁性流体のような濃密な粒子分散系、とくに分散質が磁性を有する系ではレオロジー的性質に未解明の点が残されており、磁性流体の磁化の強さをどれだけ増加させ得るかという点についてはいまだよくわかっていない。表 2 は文献¹²⁾上の磁化の強さの記録の例である。記録の更新は 1975 年以前に行われており最近の 10 年間は研究が盛んに行われているにもかかわらず向上がない。この理由は、磁性流体の応用の具体化のために流体の安定性・信頼性の向上に努力が傾注されたことによるものと考えられる。

しかし将来、より磁性の強い液体が望まれるのは明白であり、そのひとつとして金属磁性コロイドの導入が試みられている。飽和磁化が大きい金属を用いる場合に

表 2 磁性流体における磁化の向上記録¹²⁾

		粒子	溶媒	濃度 (wt%)	磁化の強さ (G)
1963	PAPELL	Fe ₃ O ₄	油	10	(100)
1965	ROSENSWEIG	Fe ₃ O ₄	油		130
1965	JACKSON	Fe ₂ O ₃	水	31.6	(400)
		Fe ₂ O ₃	トルエン	38.8	(500)
1969	ROSENSWEIG	Fe ₃ O ₄	多種		600
		Fe ₃ O ₄	油		1000*
1970	KAISER	Fe ₃ O ₄	油		430
1973	ROSENSWEIG	Fe ₃ O ₄	油		500

() 内の値は粒子を構成する物質がすべて磁性物質であるとして磁性流体の粒子濃度から計算した。* 極めて高粘性質 (私信)

は、粒子はさらに微細でなければならず、耐酸化性の問題など解決すべき点が多いが、近時は超微粒子合成技術の進歩は著しく新しい製法の研究が行われている。ここではそのいくつかについて概観してみる。

最初の金属粒子分散磁性流体の合成は Co について行われた。HESS ら¹³⁾ は Co-オクタカーボニル $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ をアクリルニトリルスチレン共重合体を含む有機溶媒に溶解し、加熱熱分解して 10~1000 Å の範囲で粒子径を揃えた炭化水素ベースの磁性流体を合成した。この方法による磁性流体の飽和磁化は最大 300 G 程度といわれている。

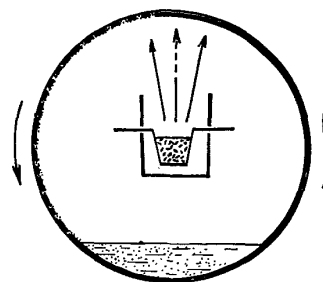
英国ノースウェールズ大学のグループ¹⁴⁾は、水銀を陰極として鉄イオンを含む水溶液から鉄を電解析出させる方法により、水銀中に鉄粒子が分散した磁性流体の合成を試みている。陰極である水銀を攪拌することにより析出した鉄は微粒子として水銀中にとり込まれるが、アマルガムを形成して粒成長が起こる。これを抑制するために Sn を加えると有効といわれるが完全ではなく、時間の経過と共に安定性が損われていくといわれる。分散性の評価については議論のあるところであるが、熱および電気伝導性のすぐれた媒体として興味深い。飽和磁化は最大 700 G 程度が得られている。

また、Fe カーボニル $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ を界面活性剤を含む有機溶媒に溶解し加熱分解させることによつて磁性流体を得た例も知られているが、粒子含有率はなぜか小さく、飽和磁化も 20 G 程度といわれる¹⁵⁾。今後の改良が期待される。

Ni カーボニル $\text{Ni}(\text{CO})_{14}$ の紫外線分解法¹⁶⁾、2 シクロペンタジエンニッケル $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ の水素気流中熱分解法により Ni を分散媒とした磁性流体が合成されているが、飽和磁化の非常に小さなものしか得られていない。

BERKOWITZ¹⁷⁾は、液体中で金属電極間にアーク放電を行い電極物質のコロイドを得る方法を応用して種々の合金類の超微粒子 (25~200 Å) を得、磁性流体を作成している。このスパーク・エロージョン法はどのような金属にも適用できる点が長所といわれ改良が進むものと思われる。

金属材料研究所のグループ¹⁸⁾は真空蒸着法を巧みに応

図 2 真空蒸発-凝縮による磁性流体作成概念¹⁸⁾

用して Fe, Co, Ni 等の油性磁性流体を合成している。図 2 はその概念図である。界面活性剤を含む低蒸気圧の油を入れたドラム型真空槽内部で金属を蒸発させながらドラムを回転させ壁面の液体膜に超微粒子を捕捉し油層にとり込んでゆく。この方法で飽和磁化が最大 300 G 程度の金属磁性流体が得られている。

以上のように多くの研究が行われているが、金属粒子を分散させた磁性流体の飽和磁化は現在のところ酸化物磁性流体を分散させたもののレベルに達していない。また大気中での耐酸化安定性の面でも不利な点があり実用の域には至っていないが、今後の進歩が期待される材料である。

3. 磁性流体の性質

3.1 分散安定性

磁性流体の分散安定性がどのような要因に依存しているかを解明することはたいへん重要である。無機電解質水溶液中における同種粒子の凝集分散に関しては DLVO 理論が有名であるが、磁性流体の系では状況がかなり異なっている。粒子間の吸引エネルギーについては Van Der Waals 力に加えて磁気吸引力が考慮されねばならない。また反発エネルギーについては、有機溶媒中での電気二重層の形成と反発力への寄与は水溶液中の場合とかなり異なるし、粒子表面には界面活性剤の吸着層があり重要な役割を果たしている。これらの点を考慮して ROSENSWEIG¹⁹⁾ や SCHOLTEN⁴⁾ は磁性流体の系に 2 粒子間相互作用で全体の挙動を代表できるような希薄分散系の理論を展開している。その内容の詳細は筆者らも別に解説している²⁰⁾のでこれにゆずるとして結論の特徴のみを述べると次のとおりである。

安定分散の第 1 の条件は、磁気ダイポール相互作用、Van Der Waals 相互作用、2 個の粒子の接近にともなう表面の吸着分子の重なりによつて生ずる立体障害効果にもとづく反発作用の三つの項を定量化して総合ポテンシャルを考察したときの総合的な反発ポテンシャル障壁の高さと粒子ブラウン運動のエネルギーの関係によつて定められる。この反発ポテンシャル障壁の高さは粒子構成物質の磁化、粒子の大きさおよび表面吸着膜の厚さの関数である。図 3 は、吸着膜の厚さを 10 Å および 20

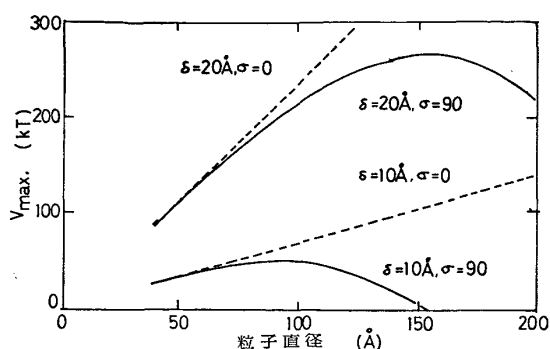


図 3 吸着分子層で安定化されたマグネタイト懸濁液におけるポテンシャル障壁 V_{max} の粒径依存性⁹⁾

Å, 粒子を球形の非磁性物質(質量当たりの磁気モーメント $\sigma=0$ G) あるいはマグネタイト ($\sigma=90$ G) として想定した場合の総合的な反発ポテンシャル障壁の高さ V_{max} と粒子サイズとの関係を ROSENSWEIG の理論的取扱いに準拠して試算した結果である⁹⁾。Hamaker 定数や吸着分子の面密度などのパラメーターによつて若干両者の関係は影響を受けるが、同図より磁性粒子分散系の安定性に対し粒子サイズが非常に強く影響する様子がうかがえる。また $\delta=20$ Å の場合には 150 Å 位の粒子径で大きな V_{max} が得られているが、この場合には 2. の(ii)で触れたように、表面の吸着分子による斥力がおよぶ限界の粒子間距離のところにおける磁気吸引力が無視できない大きさとなり、第2ポテンシャル極小(ポテンシャルの極大点の外側に現れる谷の部分)が $-kT$ より深くなりこの位置での凝集が起こる(安定分散の第2の条件)。すなわち安定分散が可能な粒子サイズは図3のポテンシャル極大から推定される粒子径よりさらに制限された範囲にあることに留意する必要がある。

実際の磁性流体においては、上記の希薄分散磁性コロイドの系の理想的な状態からは説明できない現象が数多く観察されている²¹⁾。最も典型的なのは、磁場の印加によつて針状の構造が形成されるのが顕微鏡で観察され²²⁾、あるいは磁場中で溶媒を凍結させた磁性流体の電子顕微鏡観察で粒子が鎖状に配列しているのが認められる等、粒子間の磁氣的相互作用の存在が想定されるような事実の観察例である。また、磁化曲線が不可逆性を示したり、理想分散系の場合に予想される Langevin 関数に合わないなどの例もある²³⁾。既述の2粒子間の相互作用においても粒子の磁気モーメントと粒子サイズ、表面吸着分子の性質などによつて種々の状態が生ずることが予想されるが、さらにこれが濃密化された場合の複数の粒子間の作用と系全体のポテンシャルの変化、凝集相と分散相の相変化の問題などたくさんの議論があつて統一的理解が得られる段階には至っていない。

また、シールなど磁束の集中が起こる部分で粒子濃度

が変化し耐圧性の時間依存性が認められる例も報告されている²⁴⁾。これは実用上重要であり、磁界勾配の大きな場での粒子の濃度平衡の問題も今後の課題である。

3.2 磁性

現在市販されている磁性流体はほとんどが 100 Å 径以下のマグネタイトを分散質としている。したがつてその磁性は超常磁性が基礎となつていと考えられる。超常磁性を示す粒子が、粒子-粒子間の相互作用を無視できる状態で分散していれば、その磁化の強さと磁界の関係は Langevin 関数に従う常磁性理論に準じた扱いができると考えられる。

$$\frac{\sigma(H)}{\sigma_s} = \cot h \frac{\sigma_p(s)mH}{kT} = \frac{kT}{\sigma_p(s)mH} \dots\dots\dots (1)$$

ここに $\sigma(H)$ は磁化流体の質量当たりの磁気モーメント、 σ_s , $\sigma_p(s)$ は磁性流体、分散粒子の質量当たりの飽和磁気モーメント、 m は粒子1個の質量、 H は磁界である。磁性流体の磁化の強さは単位体積の流体の中の粒子の磁気モーメントの単純な加算で表されるとすると、

$$\sigma(H) = \frac{\sigma_p(H)}{\rho} \cdot \frac{\rho - \rho_l}{\rho_s - \rho_l} \cdot \rho_s \dots\dots\dots (2)$$

ここに $\sigma_p(H)$ は分散粒子の質量当たりの磁気モーメント、 ρ , ρ_l , ρ_s は磁性流体、溶媒、分散粒子の密度である。ケロシンベースの磁性流体(化学分析によるマグネタイト濃度 0.487 g/ml)について σ_s を磁化曲線の外挿により求め、これと(2)式より $\sigma_p(s)$ を求めた例では $\sigma_p(s)=62$ G が得られている^{6)†}。純粋なマグネタイトの σ_s は 90 G, γ - Fe_2O_3 でも約 80 G と考えられるからこの 62 G は過小である。同様な例は他にも報告があり KAISER ら²⁵⁾は表面処理に用いたオレイン酸イオンが鉄酸化物と反応して非磁性層となるのではないかと推定している。BERKOWITZ ら²⁶⁾は Ni-フェライトの磁性流体について表面に磁気異方性の強い層が存在するとも指摘しているほか、最近表面層の磁化状態について多くの議論がある。図4は上述の $\sigma_p(s)$ を用いてその磁化曲線

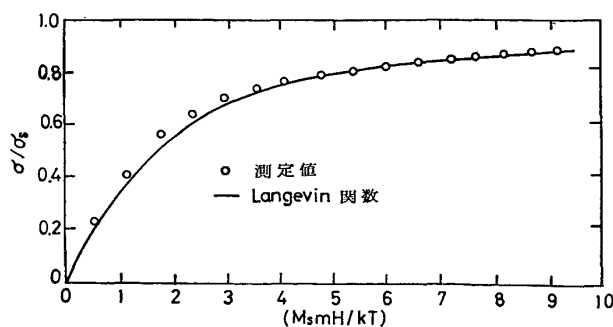


図 4 磁化の強さの測定値とランジュバン関数との対応⁶⁾

† (2) 式はどのような磁化の大きさの状態に対しても成り立つので、 $\sigma(H)$ の代わりに σ_s を用いれば $\sigma_p(H)$ は $\sigma_p(s)$ を表すことになる。

を(1)式に最適化させた結果で⁶⁾、このときの m から球形のマグネタイトとして粒径を求めると $67\text{\AA}$ の値が得られた。これは電子顕微鏡写真と対応させても妥当な値である。図4中、実験値と理論曲線は厳密には一致していないが、同様の傾向は他にも認められており原因としては粒子サイズの不均一さ、粒子間の磁氣的相互作用、粒子磁気モーメントの温度依存性などの可能性が指摘されている²⁷⁾。

磁化の動特性は、前述した磁性流体内の粒子の配列状態、単一粒子内の磁気モーメントの磁気異方性による拘束のされ方あるいは流体内での粒子の回転に対する粘性抵抗などに影響されると考えられる。BOGARDUS ら²⁸⁾ は水および炭化水素ベースの磁性流体について、パルス状磁界の印加および除去時の磁化応答を観測し非常に速い成分から秒単位の遅い応答までが含まれていることを認め、凝集構造の形成の影響の可能性を指摘した。凝集構造が磁界の印加によつて生ずるかどうかは、磁性流体の品質にもかかわる重要な問題である。また、詳細な議論は他にゆずるとして、磁性流体の磁化が分散粒子の回転によつて達成されるのか、あるいは粒子内でのスピンのいつせい回転によつて達成されるのかは、後述の粘度の磁界依存性にも関係する興味ある問題である²⁹⁾。O'GRADY ら³⁰⁾は、Co の単一安定磁区粒子と超常磁性粒子の境界の粒径が 100 K で $70\text{\AA}$ 、300 K で $100\text{\AA}$ として、平均粒径 $120\text{\AA}$ および $46\text{\AA}$ の Co 分散磁性流体を作成し、溶媒を 200 ないし 250 K で凍結させて両者の初透磁率を測定して、平均粒径 $46\text{\AA}$ の流体では Neel 回転が支配的であるが、平均粒径 $120\text{\AA}$ の流体では溶媒の融解後粒子の回転によつて磁化が行われることを指摘している。分散粒子がマグネタイトの場合はその結晶磁気異方性は小さいため、磁性流体化が可能な粒度では室温で超常磁性であり、Neel 回転による機構が支配的と考えられる。

3.3 粘 性

磁場がなく濃度が低い場合磁性流体はニュートン流動を示す。稀薄懸濁液に関する EINSTEIN の粘度式

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi \quad \dots\dots\dots (3)$$

を稀薄な磁性流体に適用することにより極限粘度から分散質の水力学的体積率 ϕ を求めることができる。 η_r は相対粘度である。この体積分率 ϕ を用いると、高濃度域での磁性流体の粘度変化は粒子周りの液流の他に粒子相互の衝突を考慮して導かれた VAND の式

$$\ln \eta_r = \frac{2.5\phi + 2.70\phi^2 + \dots}{1 - 0.609\phi} \quad \dots\dots\dots (4)$$

によく適合することが確かめられている⁹⁾。図5は、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ (SDBS)、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (POENPE) およびオレイン酸ソーダ (NaOl) を第2層目の界面活性剤として用いて作成した3種の水ベース磁性流体について粘

度-濃度関係をB型粘度計により求めた結果である。実線は(4)式を示している。これら3種の水ベース磁性流体の粘度の温度依存性は、SDBS と NaOl で安定化させたものでは温度上昇にともない類似の傾向で漸減するが、POENPE を用いたものは約 60°C 以上で粘度の急増を示す。これは非イオン性界面活性剤の曇点によるものと推定される。このような特殊な現象がない場合の粘度-温度関係は ANDRADE の式

$$\eta = A \exp(E_\eta/RT) \quad \dots\dots\dots (5)$$

に従う。ここに A は定数、 E_η はみかけの流動の活性化エネルギーである。図6は SDBS で安定化させた磁性流体におけるマグネタイト濃度と E_η の関係を粘度の温度依存性より求めたものである。マグネタイト濃度 θ (g/ml) が $0 \sim 0.35$ では E_η は約 3.6 kcal/mol とほぼ一定で水の蒸発熱 $\Delta H = 9.72\text{ kcal/mol}$ の約 $1/2.7$ である。分散質が流動しやすい状態は粒子が別の位置に移るのに十分な自由容積を保っている場合で、濃度が高くな

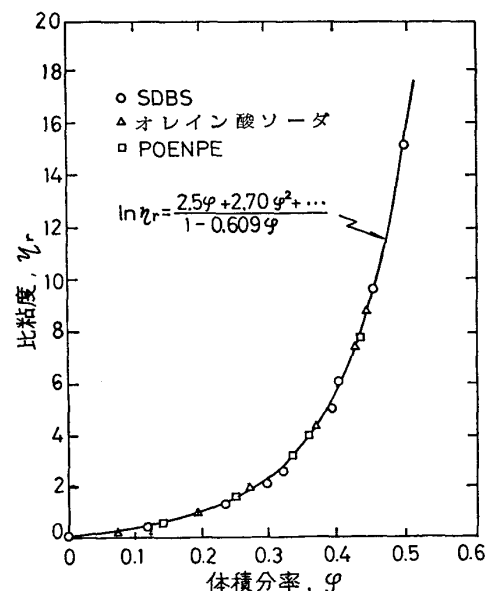


図5 磁性流体の比粘度と流体力学的体積を用いた分散質の体積分率の関係⁹⁾

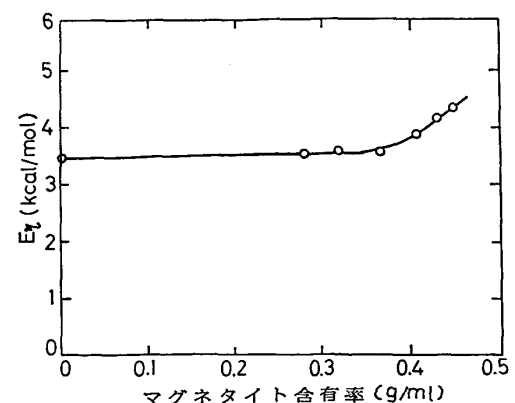


図6 マグネタイト含有率に対する懸濁液の見掛けの流動の活性化エネルギーの変化⁹⁾

つて粒子が互いに接触しはじめる濃度では E_7 は大きくなると考えられる。図 6 では $\theta=0.36$ 付近がこれに相当し、このときの ϕ は約 0.45 でかなり高濃度の状態である。さらに濃密化すると体積分率 50% 程度で分散質の一部がゲル化し凝集相と分散相の 2 相になる。このような高濃度域での状態挙動についての十分な物理化学的解釈はまだ得られていない。

磁界が加えられた状態での粘度の変化は応用上重要な問題である。McTAGUE³¹⁾ は 50~150 Å のコバルト粒子を分散させた磁性流体について均一磁界を毛细管に平行および直角に加えたときの見かけ粘度を測定し、その結果を磁気モーメントが粒子に固定されたモデルによって解析し、流体のせん断にともなう粒子の回転と磁界の相互作用を考慮した立場から説明している。分散相がマグネタイトの場合には前述のように粒子の磁気モーメントは結晶内に固定していないであろうと考えられるが、実験的には大きな粘度の磁界依存性が観測されている^{32)~34)}。これは磁界中における粒子の凝集構造の変化等に対応するものと考えられるが、実験結果を十分説明できる段階にはない。

4. 応 用

流体の性質と磁界に感应し磁的に誘導分極されたエネルギー状態をとる性質の重畳によって磁性流体にはいくつかの珍しい挙動があることが見出されている³⁵⁾。これらを統一的に表現する流体力学の研究は最近の磁性流体の研究の中枢を占める³⁶⁾が、これを解説するのは筆者らの才を越える仕事である。しかし磁性流体の応用はその流体力学的性質と不可分であるのでごく簡単に触れながら紹介を行う。

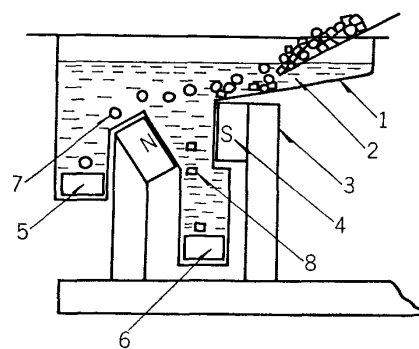
4.1 磁界による流体の内圧変化を利用した応用³⁷⁾

液体が磁化されると液体内の圧力の上昇が起こる。この内圧は磁界の分布に依存するからこれを磁的に制御することができる。内圧が非一様である液体内に非磁性の物質をおくと、低圧(低磁界)側に力(磁氣的浮力)を受ける。

図 7³⁸⁾はこの浮力を利用して、銅(比重 8.9)、亜鉛合金(約 6.5)、アルミニウム合金(約 2.7)などを廃自動車の非磁性金属スクラップ中から回収する装置の例である。従来はこのような高比重金属の物理的選別法は存在しなかつたから全く新しい技術である。

図 8 は研磨装置への応用の試みの例である³⁹⁾。底に配置した磁石によって磁界勾配を与え、その上の磁性流体容器中の砥粒を磁性流体上に浮かせて研磨材の粒子層を形成する。これに被研磨物質を押し付け移動させて研くもので、非研磨物質に作用する砥粒の力が一定で局所的な応力の集中がなく高い仕上精度が可能といわれる。

ガラス等の非磁性の容器中に磁性流体を満たし、これに永久磁石を入れるとそれ自身の作る磁界で磁石周辺の



1: 磁性流体容器 2: 磁性流体 3: 継鉄 4: 永久磁石
5: 浮上物回収コンベア 6: 沈下物回収コンベア
7: 低比重物質 8: 高比重物質

図 7 磁性流体利用比重選別装置³⁸⁾

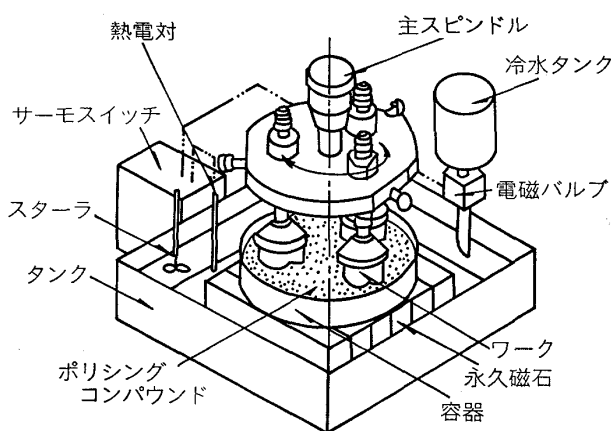


図 8 磁性流体利用研磨装置³⁹⁾

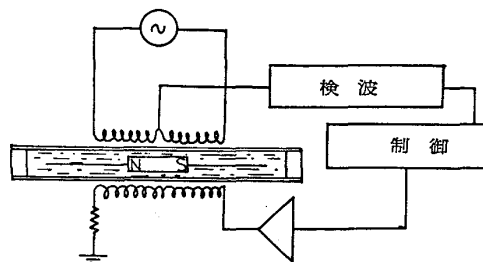
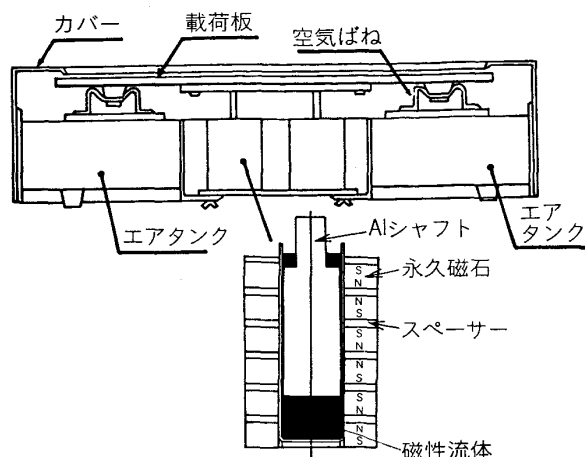
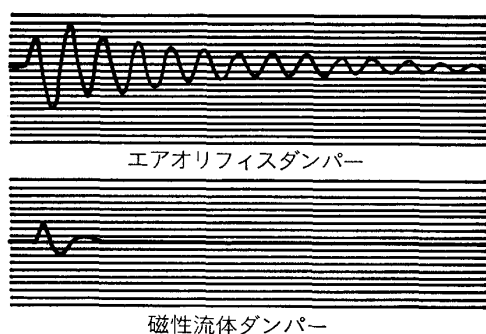


図 9 加速度計への応用原理⁴⁰⁾

液体の圧力が大きくなり(液体を周辺に引きつけ)、磁石が自分で浮き上がる。すなわち永久磁石が流体中に自然に位置づけられる³⁷⁾。

図 9⁴⁰⁾はこの原理を応用した加速度計の原理図である。中空管に満たされた磁性流体中に永久磁石が保持され管軸方向にのみ自由に動くことができるようになっている。永久磁石の位置は検出コイルで変調波として測定され、復調後制御コイルのはたらきで元の位置に戻される。この方法にもとづいて 3 軸成分の加速度検出器が開発され、大深度坑井掘削用ビットの先端位置評定に用いられているといわれている。

図 10⁴¹⁾は振動除去用の台の載荷板のダンパーに磁性流体を応用した例である。低周波振動から精密機器を守


 図 10 磁性流体ダンパー利用除振台構成¹⁴⁾

 図 11 除振台減衰特性⁴¹⁾

るために空気ばねのようなやわらかい弾性要素で支持された系が除振台として用いられるが、遮断しようとする周波数を下げると減衰が悪くなる。円筒型容器中の磁性流体内に永久磁石を図のように自己センタリングさせてこれをピストン代わりに用いてダンパーを構成している。N極とS極を対向させた磁石の周辺では強い磁界により磁性流体の粘度が高くなっており、内筒と外筒の相対変位速度に比例した強い制動力が得られる。図 11 は自由振動の測定結果で、従来のオリフィスダンパーに比べすぐれた制動が得られている。

このほか、スピーカーのボイスコイルやステッパモーターなど小型機器類、大口径の回転軸の横ぶれ防止などのためのダンパーにも磁性流体が応用されている⁴²⁾。

4.2 磁界による液体の保持・誘導を利用した応用

磁性流体は磁極により保持することができ、また磁界に沿って流動し重力にさからつて磁石をはい上がるなどの性質をもっている。

この現象は種々の真空シール⁴³⁾やダストシール、軸受、プリンター¹¹⁾、造影剤の位置ぎめ⁴⁴⁾、医療薬剤の局所誘導保持⁴⁵⁾、油水分離⁹⁾、磁気記録模様の可視化など多くの方面に応用されあるいは研究が進められている。

図 12 は回転シャフトシールへの応用原理を示したものである。いま磁極間隙での磁界を H 、そこでの磁性流

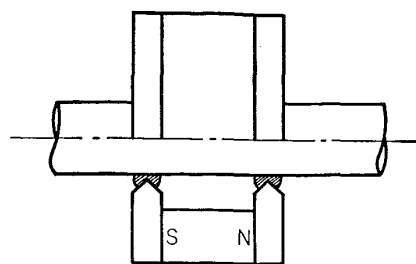


図 12 回転シャフトシール原理図

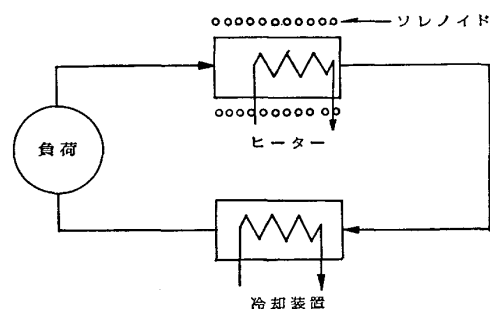


図 13 エネルギー変換原理図

体の磁化を I とすれば、 $H=0$ の場所から磁性流体を H の位置まで磁化しつつ運ぶ位事は $-\int_0^H I(H)dH$ であるから、これが圧力エネルギーとして貯えられることになる。磁性流体の磁化からこれを見積もると理想的には1段当たり 0.7 atm 程度の封止力が期待できる。実際のシールでは磁束集中部を多段にして差圧を分配し、リークと摩耗のない装置を実現している。これらは種々の真空装置、機器の回転軸封止に用いられている。また耐差圧力をさほど要しない用途としてはコンピュータディスクなどのいわゆるダストシールへの応用がある。

4.3 液体の磁化にともなう形状変化の利用

液体の磁化にともなつて界面に生ずる磁極の静磁エネルギーと液体自身の界面張力のかねあいにより、相異なる流体との界面にスパイク状の突起が生じたり、あるいは三次元的に奇妙な形を生じたりする⁴⁶⁾。また、2枚の透明板の間に磁性流体と、他の相溶性のない液体を入れ、板面に垂直に磁界を加えると迷路模様や磁気バブルに似た泡粒を生じ、磁界により誘導できる⁴⁷⁾。

この現象を利用した光学的表示装置の提案の例がある。磁気的な方法によつて液体の不安定性を種々の形で作り出したり、制御・抑制できるという事実は従来知られていなかった現象であり新しい応用が期待される。

4.4 流動性と磁化の温度変化の組みあわせの利用

液体の流動性と磁化の温度変化を利用して熱を運動エネルギーに変換することができる¹⁹⁾。

図 13 はその方法を示したものである。磁性流体を満たした管で閉ループを作り、その一部にコイルで磁界を発生させる。この磁界印加部の片側を加熱して液体の磁化を減少させると流体を引きつけている磁気的な圧力バ

ランスがくずれて流体は循環を始める。ループの他の個所に冷却部を設けて熱をとり出せば流体の循環は続く。この装置はエネルギー変換器であり、また媒体が自動的に循環する冷却器ともみなせる。

4.5 その他

磁性流体を一樣均質なものとみなしてきたが、磁界の印加された状態ではある種の磁性流体の粒子の配列化やクラスター状の凝集体の形成をとまうことが知られている²³⁾。これらの構造の形成は磁場の変化に対して可逆的であり、誘電率⁴⁸⁾や弾性波伝播⁴⁹⁾などの異方性をともなっている。これら物性の磁界依存性は、磁気光学効果その他の応用への可能性を示唆しており、種々の研究がある。

5. お わ り に

以上磁性流体の製法と性質、応用について述べたが、近年各国での研究は非常に活発である。とくに基本的な物理的・流体力学的性質の解明・記述に関しては新しい分野が形成されつつあり、これをよりどころとして応用も今後いつそう進歩するものと考えられる。

国際的には、1977年ソ連のBERKOVSKY教授がユネスコの支援のもとにイタリアで第1回の磁性流体国際会議を開催して以来、1980年アメリカ、1983年イギリスと3年ごとに会を重ね、1986年7月末には日本で第4回の国際会議が開催されている。

このような情勢故 筆者らの解説が最新の情報から遅れがちにあることはやむを得ないとして、この記事がいくらかなりと諸賢の参考になれば幸いである。

文 献

- 1) S. S. PAPELL: U. S. Patent No. 321 5572
- 2) R. KAISER and R. E. ROSENSWEIG: Study of Ferromagnetic Liquid. NASA CR-1407
- 3) 佐藤敏彦, 樋口重孝, 下飯坂潤三: 日本化学会 19 年会予稿集 I (1966), p. 293
- 4) P. C. SCHOLTEN: Thermomechanics of Magnetic Fluids, Theory and Applications, ed. by B. BERKOVSKY (1977), p. 1 [McGraw-Hill]
- 5) G. W. REIMERS and S. KHALAFALLA: Bureau of Mines Report of Investigations (1972), p. 7702
- 6) 下飯坂潤三, 中塚勝人, 中鉢良治, 佐藤惟陽: 粉体および粉末冶金, 22 (1975), p. 22
- 7) 下飯坂潤三, 中塚勝人, 中鉢良治, 佐藤惟陽: 日本化学会誌 (化学と工業), 6 (1976) 1
- 8) J. SHIMOIZAKA, K. NAKATSUKA, T. FUJITA and A. KOUNOSU: Fine Particle Processing, 1 (1980), p. 1310
- 9) 下飯坂潤三: 日本レオロジー学会誌, 5 (1977) p. 95
- 10) 東北金属工業 (株) カタログによる
- 11) S. MARUNO, K. YUBAKAMI and M. SOGA: JMMM, 39 (1983) 1 & 2, p. 187
- 12) P. C. SCHOLTEN: JMMM, 39 (1983) 1 & 2, p. 99

- 13) P. H. HESS and P. H. PARKER, Jr.: J. Appl. Polymer Sci., 10 (1966), p. 1915
- 14) P. L. WINDLE, J. POPPLEWELL and S. CHARLES: IEEE Trans. Magn., 11 (1975), p. 1367
- 15) M. KILNER, S. R. HOON, D. B. LAMBRIC, J. A. POTTON and B. K. TANNER: IEEE Trans. Magn., 20 (1984), p. 1735
- 16) S. R. HOON, M. KILNER, G. J. RUSSEL and B. K. TANNER: JMMM, 39 (1983), p. 109
- 17) A. E. BERKOWITZ and J. L. WALTER: Mater. Sci. Engin., 55 (1982), p. 275
- 18) 中谷 功, 古林孝夫, 高橋 務, 花岡博明: 日本金属学会一般講演概要 (1985 年 10 月), p. 495
- 19) R. E. ROSENSWEIG, J. W. NESTOR and R. M. TIMMINS: AIChE Chem. Engn. Symposium Series (1965) 5, p. 104
- 20) 下飯坂潤三: 新時代の磁性材料 (未踏加工技術協会編) (1981), p. 299 [工業調査会]
- 21) D. A. KRUGER: IEEE Trans. Magn., 16 (1980), p. 251
- 22) C. F. HAYS: J. Colloid Interface Sci., 60 (1977), p. 433
- 23) 武富荒: 金属物理セミナー, 5 (1982), p. 191
- 24) S. TAKETOMI: Jpn. J. Appl. Phys., 19 (1980), p. 1929
- 25) R. KAISER and G. MISKOLCZY: J. Appl. Phys., 41 (1970), p. 1064
- 26) A. E. BERKOWITZ, J. A. LAHUT, I. S. JACOBS and L. M. LEVINSON: Phys. Rev. Lett., 34 (1975), p. 594
- 27) 背戸川真澄, 栗原幸男, 宮島英紀, 近角聡信: 磁性流体工学に関する調査研究分科会成果報告書 (日本機械学会編) (1986), p. 17
- 28) E. H. BOGARDUS, R. SCANTON and D. A. THOMPSON: IEEE Trans. Magn., 11 (1975), p. 1364
- 29) 神山新一, 小池和雄, 王之珊: 磁性流体工学に関する調査研究分科会成果報告書 (日本機械学会編) (1986), p. 41
- 30) K. O'GRAY, J. POPPLEWELL and S. W. CHARLES: JMMM, 39 (1983) 1 & 2, p. 56
- 31) J. P. McTAGUE: J. Chem. Phys., 51 (1969), p. 133
- 32) J. SHIMOIZAKA, K. NAKATSUKA and R. CHUBACHI: Thermomechanics of Magnetic Fluids, Theory and Applications, ed. by B. BERKOVSKY (1977), p. 67 [McGraw-Hill]
- 33) R. E. ROSENSWEIG, R. KAISER and G. MISKOLCZY: J. Colloid Interface Sci., 29 (1969), p. 680
- 34) S. KAMIYAMA, K. KOIKE and T. OYAMA: JMMM, 39 (1983) 1 & 2, p. 23
- 35) R. E. ROSENSWEIG: Encyclopaedic Dictionary of Physics, Suppl., 4 (1971), p. 111
- 36) 大場利三郎 (主査): 磁性流体工学に関する調査研究分科会成果報告書 (日本機械学会編) (1986)
- 37) R. E. ROSENSWEIG: AIAA. J., 4 (1966), p. 1751
- 38) 下飯坂潤三, 中塚勝人, 藤田豊久: 日本鉱業会誌, 99 (1983), p. 53
- 39) Y. TANI and K. KAWADA: 34th CIRP General Assembly, Wisconsin (1984)
- 40) R. L. BAILEY: JMMM, 39 (1983) 1 & 2,

- p. 178
- 41) 中塚勝人, 宇津野德利, 横島秀吉, 下飯坂潤三, 舟木 崇, 関 興一: 粉体粉末冶金協会, 昭和 59 年春季大会要旨集 (1984), p. 156
- 42) K. RAJ and R. MOSKOWITZ: IEEE Trans. Magn., 16, (1980), p. 358
- 43) R. E. ROSENSWEIG, G. MISKOLCZY and F. D. E. EZEKIEL: Machine Design, 28 (1968), p. 145
- 44) A. F. STYB, I. S. AMOSOV, B. M. BERKOVSKY, V. I. SHARLAY, R. G. NIKITINA, M. M. ROZHINSKY, L. V. SULOYEVA and G. M. SHAKHLEVICH: JMMM, 39 (1983) 1 & 2, p. 183
- 45) 松村雄介, 大蔵宏祐: 臨床 ME, 8 (1984), p.236
- 46) M. D. COWLEY and R. E. ROSENSWEIG: J. Fluid Mech., 30 (1967), p. 671
- 47) R. E. ROSENSWEIG: JMMM, 39 (1983) 1 & 2, p. 127
- 48) P. C. SHOLTEN: IEEE Trans. Magn., 16 (1980), p. 221
- 49) K. GOTOH, D. Y. CHUNG and W. E. ISLER: IEEE Trans. Magn., 16 (1980), p. 211
-