研究

ケロシンベース磁性流体の磁性，粘性におよぼす温度の影響*

下飯坂 潤 三**, 中 塚 勝 人**

吉 田 洋 一***, 山 内 隆 夫****

Junzo Shimoizaka, Katsuto Nakatsuka, Yoichi Yoshida and Takao Yamauchi:
Effects of Temperature on the Magnetic Properties and Viscosity of Kerosene Base
Magnetic Fluid.

Magnetite powders were prepared by coprecipitation method, and followed by coating of monomolecular oleate ion. The kerosene base magnetic fluids were obtained by dispersing the powders in kerosene. In this paper, the effects of temperature on the chemical stability of surface-coated magnetite, the magnetic properties of magnetic fluid and its viscosity were examined.

The results obtained are as follows: (1) The surface-coated magnetite is oxidized to α -hematite in the air at about 200°C because of combustion of oleate. (2) The change in the magnetization of magnetic fluid with temperature corresponds to that of magnetite powders. This means that the surface-coated magnetite is fairly stable in kerosene against the change in temperature. (3) Considering that the surface-coated magnetite contains a slight amount of non-magnetic part, the magnetization curve can be explained by Langevin's theory. (4) The magnetic fluids, whose magnetite fractions are less than 0.65 g/ml, show Newtonian flow. For the dependence of temperature on the viscosity of those fluids, Andrade's equation is applicable to the region of 20°C—80°C.

(Received September 2, 1976)

I 結 言

ケロシンなどの無極性溶媒をベースとした磁性流体，および水をベースとした磁性流体の製造方法や^{2, 3}の性質については既に報告した^{1, 2)}。また，エステルをベースとした磁性流体の作成も可能である³⁾。最近では，このような磁性流体の応用に対する検討がなされつつあり，その報告も少なくない。例えば，磁性流体を用いた非磁性物質の比重選別，軸シール，油水分離，表示装置，検知装置，ダンパー，エネルギー変換など多岐にわたる応用の途が提案されている⁴⁻⁷⁾。この場合，磁性流体の耐熱性，粘性，磁気特性あるいは分散安定性などは常に考慮されるべき特性である。

水ベース磁性流体についてはその安定性に対する温度，pHの影響について既に報告しているので⁸⁾，ここでは，無極性溶媒をベースとした磁性流体として分散質がマグネタイトのケロシンベース磁性流体を取り上げ，表面処理マグネタイトの被酸化性，磁性流体の磁気特性および粘性について検討した。

II 磁性流体の作成

ケロシンベース磁性流体の作成法についての詳細は既

報¹⁾のごとくであるが，その概要は次の通りである。まず，硫酸第一鉄と硫酸第二鉄の等モル混合液に6規定の水酸化ナトリウム溶液をpH 11.0になるまで加え，これを熟成してマグネタイトコロイドを得た。この懸濁液にオレイン酸ナトリウムを添加し，80°C～90°Cに加熱しながら攪拌する。次にこれをろ過脱水後，大気中にて乾燥し所定量のケロシン中に投入し，ホモジナイザーで十分攪拌してケロシンベース磁性流体を得た。乾燥粉末の一部は熱分析用の試料とした。

なお，実験方法については結果の項でそのつど述べることにする。

III 実験結果および考察

III-1 表面処理マグネタイトの加熱による酸化

磁性流体の諸特性におよぼす温度の影響についての検討に先立ち，ここではまず，オレイン酸を吸着させたマグネタイトの加熱による相変化を調べた。Fig. 1は種々のオレイン酸ナトリウム添加量により吸着処理せしめた

* 昭和50年5月本協会春季大会にて一部発表，昭和51年9月2日受理

** 東北大学工学部資源工学科 〒980 仙台市荒巻字青葉

*** 東北金属工業(株) 〒982 仙台市郡山6丁目7の1

**** タイホー工業(株)中央研究所 〒252 藤沢市桐原町9

Fig. 1. TGA-DTA curves for surface-coated powders.

マグネタイト粉末を、大気中 70°C、12時間乾燥したものについて熱分析を行なった結果である。測定は大気中、昇温速度 10°C/min で行なった。(A)は未処理のマグネタイト粉末の場合であり示差熱分析(DTA)では、200°C 付近にわずかな発熱ピーク、550°C 付近に強い発熱ピークが認められる。筆者らが以前検討した結果によれば、200°C 付近の発熱ピークは酸化によりマグネタイトから γ -Fe₂O₃ へと変換し、550°C 付近でのそれは、 γ -Fe₂O₃ から α -Fe₂O₃ へと相転移するためにあらわれると推察した⁹⁾。一方、TGA では脱水による減量を示しながら、全体として 5% 程度の重量減少が認められる。(B)、(C)にはオレイン酸で吸着処理したマグネタイト粉末についての結果を示す。最も安定な分散を示すオレイン酸ナトリウム添加量は 30 g/100 g Fe₃O₄ であり、(C)の粉末はこの条件で得られたもので、(B)は表面処理不足の粉末である。(B)、(C)ともに DTA では 230°C および 320°C 付近に 2 本の発熱ピークがあらわれるが、未処理マグネタイト(A)で認められた 550°C 付近の発熱ピークは消失している。これらの試料では吸着層の変化の他にマグネタイト自体の相変化が伴い、オレイン酸の吸着処理による影響のみを明瞭に把握しかねるため、(D)には、加熱しても安定にスピネル相を保持し得る湿

式 Ni-Zn フェライト¹⁰⁾を同様に表面処理した粉末についての結果を示した。230°C および 320°C 付近の発熱ピークは、やはり上述のマグネタイトの場合と同様であり、この 2 本の発熱ピークが酸化や相変化を伴うマグネタイトのみに認められる特有の現象ではないことを示している。

一方、表面処理された粉末(B~D)での TGA では、DTA における 2 本の発熱ピークを示す温度付近で急激な重量減少が起こっており、その結果、図に示したように階段状の曲線となる。また、全体の重量減少は、例えば(B)、(C)に示されるようにオレイン酸ナトリウム添加量が増すにつれて増加することから、TGA の変化は、主として加えた界面活性剤の変化によるものと思われる。このような TGA と DTA との対応性および TGA とオレイン酸量との相関性から、230°C、320°C 付近の発熱ピークはオレイン酸が燃焼するために生じたものと考えられる*。

次に、表面処理したマグネタイト粉末を大気中で種々の温度で加熱処理し、得られた粉末についてX線回折を行ないその結果を Fig. 2 に示した。加熱の昇温速度は示差熱分析と同様 10°C/min とし、昇温後すみやかに室温にまで冷却した。表面処理のみの共沈体ではスピネル相を示し、150°C に加熱しても異相はあらわれない。

Fig. 2. Changes in X-ray diffraction patterns of surface-coated magnetite with heating.

* オレイン酸被覆のマグネタイトを大気中で加熱すると、200°C 付近から異臭をとめない白煙を生ずることから、この温度付近で燃焼すると考えられる。なおオレイン酸のみの熱分析では DTA の変化は顕著ではないが、200°C から著しい重量減少が認められる。

200°C 加熱試料ではスピネル相の他に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相があらわれるが, ここでのスピネル相にはマグネタイトと $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とが考えられる. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折線は, 加熱温度の上昇とともにその強度を増していることから, スピネル相に対する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 析出量の割合が次第に増加していることがわかる. Fig. 2 で示された結果は, 昇温速度を 10°C/min として高温 X 線回折を行なっても同様に認められる. このように表面処理をしたマグネタイトでは 200°C 以上の加熱により $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を析出することから, 示差熱分析ではオレイン酸を吸着した粒子に認められる 2 本の発熱ピークに, 上記の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 析出による発熱ピークが重畳したと考えられる.

以上より, オレイン酸により表面処理されたマグネタイトは, 未処理のマグネタイトに比して, 大気中の加熱では加えた界面活性剤の燃焼により酸化および相変化が促進されるものと思われる. この結果は, ケロシンベース磁性流体の製造工程上, 表面処理マグネタイトの乾燥, 保存等に関連して特に重要である.

III-2 磁化の温度依存性

磁性流体の示磁化はその中に含まれるマグネタイト粒子によるものであるから, 磁化の温度依存性は, 通常の強磁性体に認められると同様の傾向を示すと考えられる. Fig. 3 にはケロシンベース磁性流体の温度—磁化曲線を示した. 測定は, 溶媒の蒸発を避けるため試料を石英カプセル中に封入し, 320°C まで加熱した. 図に示されるように磁性流体の温度—磁化曲線はマグネタイト粒子のそれとほぼ一致し, 磁性粒子の磁気的性質は磁性流体中においても変化しないことがわかる. 前項で述べたように表面処理したマグネタイト粒子は酸化されやすく, 磁化を減少させる原因となるが上の結果はこれと異なり, ケロシン中では酸化に対して極めて安定であると考えられる.

Fig. 4 には, ケロシンベース磁性流体 (マグネタイト濃度 $\theta = 0.487$ g/ml (についての $\sigma\text{-}H/T$ 曲線 (σ : 磁性流体の磁化, H : 磁場, T : 絶対温度) を示した. 77°K および 293°K いずれの場合も一つの曲線上に示され, 用いたマグネタイト粒子は超常磁性であることがわかる*. このような超常磁性を示す粒子の集団が, 粒子—粒子間の相互作用を無視できる程度に十分分散していれば, その $\sigma\text{-}H/T$ 曲線は Langevin の常磁性理論により解釈されると考えられる. いま, 磁性流体の磁化 σ が, 磁性流体中のマグネタイト濃度により一義的に決定されるとすると, σ は次式のごとく示される.

$$\frac{\sigma}{\sigma_s} = \coth \frac{M_s m H}{k T} - \frac{k T}{M_s m H} \quad (1)$$

* 本法により生成せしめたマグネタイト粒子が超常磁性を示すことについては, メスバウア効果の測定からも確かめられている²⁾.

Fig. 3. Magnetization as a function of temperature.

Fig. 4. Magnetization curve of magnetic fluid as a function of H/T .

但し, σ_s , M_s は磁性流体およびマグネタイトの飽和磁化, m はマグネタイト粒子 1 個の重さ, k はボルツマン定数である. 一方, σ_s と M_s との間には次式の関係が成立する¹⁾.

$$\sigma_s = \frac{M_s}{\rho} \cdot \frac{\rho - \rho_L}{\rho_C - \rho_L} \cdot \rho_C \quad (2)$$

但し, ρ , ρ_L および ρ_C はケロシンベース磁性流体, ケロシンおよびマグネタイトの密度を示す. σ_s は磁性流体の磁化曲線より図式的に求め*, これと(2)式より $M_s = 62$ emu/g を得た. この値を用いて(1)式とのあてはめを行なえば m が求まり, その結果, 粒径は $67\text{\AA}$ と見積もられる. 以上の数値により σ/σ_s と $M_s m H/kT$ とのプロットを行ない Fig. 5 を得た. 図では Langevin 関数と実測値との極めてよい一致が認められ, 上の見積もりがほぼ妥当であることを示している.

一方, 純粋なマグネタイトの飽和磁化は 90 emu/g と考えられているから, これに比して, 上で求めたマグネタイトの飽和磁化 62 emu/g は約 30% の磁化減少となる. この原因がマグネタイト表面の変質による非磁性化のためと考えると, 粒径 $67\text{\AA}$ の微粒子の約 30% の体積分だけ非磁性化したことに相当する. 表面より均一な厚さ(d)で非磁性層が生成したとすれば, $d = 4\text{\AA}$ と求まる. このような問題について, Kaiser らは, 表面処理に用いたオレイン酸の官能基 ($-\text{COOH}$) が鉄酸化物と反応し, 磁

* $\sigma\text{-}1/H$ 曲線を作成し, $1/H \rightarrow 0$ に外挿したときの σ を σ_s とした.

Fig. 5. Superposition of observed magnetization on Langevin function.

性を示さないオレイン酸鉄が生成することを述べており、天然マグネタイトの粉碎産物に対して非磁性層の厚さを $d=8.3\text{\AA}$ とすれば、その磁性が合理的に説明されている¹¹⁾。 $d=8.3\text{\AA}$ は本実験で推察された値に比して大きい、Kaiser らは磁性流体を得るのに天然のマグネタイトを長時間粉碎していることから、このことがマグネタイト表面の非磁性化を促進させたとも考えられる。筆者らの表面処理法で作成した水ベース磁性流体に対して、同様に非磁性層の厚さを見積ると $d=2.5\text{\AA}$ となり、磁化減少の原因がオレイン酸鉄の生成のみによるとは考え難い。

本実験では、水ベース磁性流体よりもケロシンベース磁性流体の方が磁化の減少が大きく、後者磁性流体作成には表面処理したマグネタイトの乾燥を伴う点で前者と異なり、磁化減少の原因は、用いた界面活性剤とマグネタイトとの化学的反應の他に、前項で述べたごとの酸化現象も関与しているものと推察される。

III-3 粘度の温度依存性

常温におけるケロシンベース磁性流体の流動パターンと濃度との関係は、流動曲線の解析より磁性流体中のマグネタイト濃度 $\theta=0.65\text{ g/ml}$ を境として、これより低濃度側ではニュートン流動、高濃度側では擬塑性流動を示すことがわかった。界面活性剤の吸着層を考慮して実効の体積分率 φ を想定すると、 $\theta=0.65\text{ g/ml}$ は $\varphi=0.60$ に相当する*。また、このような φ を用いてケロシンベ

* 界面活性剤の吸着層の厚さを δ とすると、 φ は次式で示される。

$$\varphi = \varepsilon \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3, \quad \begin{array}{l} \varepsilon: \text{マグネタイトの体積分率} \\ r: \text{マグネタイトの半径} \end{array}$$

一般に懸濁液の比粘度 η_{sp} は

$$\eta_{sp} = k_1 \varphi + k_2 \varphi^2 + k_3 \varphi^3 + \dots, \quad k_1, k_2, k_3: \text{定数 (但し } k_1=2.5)$$

と示されるから濃度が無限小の極限を考えると

$$\lim_{\varphi \rightarrow 0} (\eta_{sp}/\varepsilon) = k_1 \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3$$

以上の手法をケロシンベース磁性流体に適用し

$$k_1 \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3 = 11.0, \quad \therefore \varphi = 4.4\varepsilon$$

の関係を得た。

ース磁性流体の粘度と濃度との関係を求めると、おおむね次の Vand の式¹²⁾ で示される。

$$\ln \eta_r = \frac{2.5\varphi + 2.70\varphi^2 + \dots}{1 - 0.609\varphi} \quad (3)$$

但し、ここで η_r は相対粘度である。

Fig. 6 はニュートン流動を示す濃度の異なるいくつかのケロシンベース磁性流体について、粘度 η を $1/T$ (T : 絶対温度) に対してプロットしたものである。測定温度は 20°C , 40°C , 60°C および 80°C とした。いずれの試料においても $\log \eta - 1/T$ は良い直線性を示し、測定温度範囲内で Andrade の式¹³⁾

$$\eta = A \exp(E_\eta/RT) \quad (4)$$

が成立している。ここで A は定数、 R は気体定数、 E_η は流動に関する見かけの活性化エネルギーである。Fig. 7 には Fig. 6 の直線勾配より求めた E_η を示した。この E_η は懸濁液が流動することに要するエネルギーと考えられ、流動しやすさを増すためには E_η が小さいこと、すなわち、粒子が他の位置に移り得るに十分な自由

Fig. 6. Fluid viscosity as a function of reciprocal temperature.

Fig. 7. Activation energy of flow as a function of magnetite fraction.

Fig. 8. Relation between fluidity and magnetization of magnetic fluid.

容積をもつことが必要である。従って各粒子が相互に接触しはじめる濃度で粘度の計算値は極端に大きくなり、 E_η もまた大きくなると考えられる。このような濃度は例えば最密充填配列ならば74%である。実効の体積分率を考慮して $\phi=0.74$ に相当するマグネタイト濃度を求めると、 $\theta=0.80$ g/ml となる。Fig. 7 の結果では、マグネタイト濃度の増加とともに E_η も増加しており、 E_η は $\theta=0.60$ g/ml に至るまで更に増加するように考えられるが、実際には $\theta=0.60$ g/ml より高濃度側では、ニュートン流体としての性質は保持し得ない。

以上、磁化および粘度の温度依存性について述べたが、このように磁性流体にあっては、その主要な特性である磁化、粘度がともに温度の影響を強く受けることが特徴的である。Fig. 8 には、これまでの結果をまとめて、ケロシンベース磁性流体の流動度 ϕ ($\phi=1/\eta$) と磁化 σ との関係を温度をパラメーターとして示した。一般には磁性流体の流動度、磁化ともにできるだけ大きいことが望ましいが、Fig. 8 に示されるように、磁化の大きいものは流動度は小さい。しかし一定のマグネタイト濃度に対しては、例えば 100°C 以下であるならば、粘度の温度依存性の方が磁化のそれよりも大きい。磁性流体の使用に際しては、その使用条件と Fig. 8 に示される関係とを勘案して、適当な濃度のものを選択することが重要である。

N 結 論

ケロシンベース磁性流体の諸性質を検討するために、

表面処理したマグネタイト粒子の被酸化性、磁性流体の磁気特性および粘性などによらず温度の影響について検討し次の結論を得た。

- (1) オレイン酸によって表面処理されたマグネタイトを大気中で加熱すると、吸着しているオレイン酸の燃焼により酸化が促進され、 200°C で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相を析出しはじめる。
- (2) 磁性流体の温度—磁化曲線はマグネタイト粒子のそれとほぼ一致し、表面処理されたマグネタイト粒子はケロシン中では酸化に対して安定である。
- (3) マグネタイト粒子の体積の約30%が非磁性化しているとすれば、磁性流体の磁化曲線は Langevin の常磁性理論により合理的に説明される。
- (4) 磁性流体の粘度の温度依存性は、ニュートン流動を示す試料（マグネタイト濃度 $\theta=0.65$ g/ml 以下）に対して、いわゆる Andrade の式が成立する。

本研究の費用の一部は昭和50年度文部省科学研究費補助金(043004)によったことを記し、謝意を表する次第である。また、東北金属工業(株)ならびにタイホー工業(株)関係各位には種々の御支援を頂いたこと、東北大学大学院生中鉢良治君には実験の協力を得たことを記し深謝する。

文 献

- 1) 下飯坂, 中塚, 中鉢, 佐藤: 粉体および粉末冶金, **22** (1975), 22.
- 2) 下飯坂, 中塚, 中鉢, 佐藤: 日本化学会誌, **1** (1976), 6.
- 3) 下飯坂, 中鉢, 中塚, 吉田: 日本化学会第34春季年会講演予稿集 I, (1976), 231.
- 4) R. E. Rosensweig, J. W. Nestor and R. M. Timmins: A. I. Ch. E. Symposium Series, No. 5104, (1965).
- 5) Nicholas R. Iammartino: Chemical Engineering, Jan. 21, (1974) 74.
- 6) 可知祐次: 固体物理, **8** (1973), 449.
- 7) 下飯坂: 日本金属学会報, **15**, [2] (1976), 77.
- 8) 中鉢, 中塚, 下飯坂: 粉体および粉末冶金, **23** (1976), 211.
- 9) 佐藤, 中塚, 戸板, 下飯坂: 粉体および粉末冶金, **14** (1967), 71.
- 10) 下飯坂, 中塚, 中鉢: 粉体および粉末冶金, **23** (1976), 85.
- 11) R. Kaiser and G. Miskolczy: Journal of Applied Physics, **41** (1970), 1964.
- 12) V. Vand: Journal of Physical Chemistry, **52** (1948), 277.
- 13) 後藤, 平井, 花井共著: レオロジーとその応用, 共立出版(株), (1962), 49.