凍結磁性流体の融点近傍における磁性

Magnetic Properties of Magnetic Fluids near Melting Point

稲葉信幸・宮島英紀・武富 荒*・近角聡信

慶応義塾大学理工学部, 横浜市港北区日吉 3-14-1 (〒223)

*松本油脂製薬(株), 八尾市渋川町 2-1-3 (〒581)

N. Inaba, H. Miyajima, S. Taketomi* and S. Chikazumi

Dept. of Phys., Keio Univ., 14-1, Hiyoshi 3-chome, Kohoku-ku, Yokohama 223

*Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd., 1-3, Shibukawa 2-chome, Yao 581

Magnetization (M), field induced magnetic anisotropy (K_u), rotational hysteresis loss (E_{rot}) and melting point (T_m) of water- and paraffin-base ferrofluids were investigated in a temperature range from 77 K to 300 K as a function of the density of colloidal particles. Both paraffin and paraffin-base fluids were melted down at the temperature range from 180 to 210 K. In this range, the values of M and E_{rot} for paraffin-base fluids increased and K_u decreased with increasing temperature. These properties are interpreted by assuming that liquid-state and solid-state parts in paraffin exist in this temperature range and that the volume of solid-state part decreases with increasing temperature. The freezing point depression was observed in water-base fluids.

1. はじめに

磁性流体中のコロイド粒子は、溶媒液中で並進・回転ブラウン運動をしている。この粒子の運動は、コロイド粒子間の磁気双極子的な相互作用、溶媒分子の運動、および溶媒の熱力学的状態によって決まる。しかし、磁性流体を溶媒の融点以下に冷却して凍結させると、コロイド粒子は凍結時の配置で固定されてブラウン運動ができない。磁性流体コロイド粒子が磁性を持つので、このような液相や固相の物性状況や固相-液相転移過程を、いろいろな磁気量の変化として観測できる。

たとえば、凍結磁性流体を昇温していくと、溶媒の種類によらず融点近傍で磁化の増加が観測される¹⁾。また、磁性流体を磁場中で凍結させると印加磁場方向を磁化容易軸とする誘導磁気異方性が生じる。この誘導磁気異方性は、試料を昇温していくと融点より数 10 K 低い温度から減少を始め、融点より数 10 K 高い温度で消失し²⁾、消失する際に大きな回転ヒステリシス損失をとまなう³⁾。これらの現象は、溶媒の融解とともにコロイド粒子の凍結が解除され、粒子やクラスターの並進運動や回転

運動が復活したために生じたものである。

一般に混合物の入った溶液の融解では、凝固点降下などの溶液の濃度に関係した現象を伴うので純溶媒の融解現象と差異が生ずる。本論文では、従来の研究で必ずしも明確でなかった固相-液相転移現象のコロイド粒子濃度依存性を、磁性流体の磁化と誘導磁気異方性の実験結果から論ずる。

2. 実験方法

実験に用いた試料は水溶媒とパラフィン溶媒のマグネタイト磁性流体である。水溶媒磁性流体として、磁性流体原液 (W-1 と呼ぶ、以下同じ; 比重 1.4865)、これを 5.3 倍に純水で希釈した溶液 (W-2; 比重 1.093)、および 2.0 倍に希釈した溶液 (W-3; 比重 1.242) を用いた。パラフィン溶媒磁性流体は、原液 (P-1; 比重 1.276) と 2.4 倍に希釈した溶液 (P-2; 比重 0.993) の 2 種類を用意した。これらの試料について、融点、磁化、誘導磁気異方性の測定を行った。

融点を測定する簡便な方法として、単位時間当たり一定の熱量を加えたときの試料の温度変化を調べる方法がある。この方法を用いて次の手順で測定した。まず、各種濃度の磁性流体試料を体積が約 1 cc の容器に注入し、この容器をガラスデュアー中に取り付け 77 K まで冷却した。その後、試料の温度を上昇させ、試料の温度変化を一定時間間隔で測定した。また、磁場を印加することによって融点に変化するかどうか確かめるために、外部磁場のもとで同様の測定を行った。

磁化、磁気トルク測定用の試料はアクリル製円筒容器に気泡が入らないように注意して封入した。これらの試料を磁場中で凍結した後、磁化と磁気トルク曲線の温度変化を測定した。磁化測定は振子型磁力計を用い、77~300 K の範囲で測定した。また、77~300 K の範囲で磁気トルク曲線を測定し、この結果をフーリエ分解するこ

とにより磁気異方性定数 K_0 の温度依存性を求めた。

3. 実験結果および考察

(1) 融点と濃度との関係

一般に、結晶性の純物質に単位時間当たり一定量の熱を加えながら試料の温度変化を測定すると、固相-液相転移点が明確に観測される。

水溶媒試料の融点近傍での温度変化を Fig. 1(a) に、またパラフィン溶媒試料の温度変化の結果を Fig. 1(b) に示す。ここで各グラフの傾きの逆数は示差熱に比例し、比熱が一定であればグラフの傾きは一定値をとる。蒸留水では融点において一定となるが、磁性流体の場合には温度が一定とならず時間とともに上昇する。この温度上昇率はコロイド粒子の濃度の増加とともに増大し、また、より低い温度から変化を始め、温度幅を持つ。Fig. 1(a) に示すように、低温側と高温側から外挿した直線の交点を磁性流体試料の融点 T_M とする。 T_M は濃度の増加とともに減少し、凝固点降下が観測された。各試料の凝固点降下温度 ΔT (溶媒の融点 T_S と T_M の差) は、2.00 K (W-1)、0.77 K (W-2)、1.07 K (W-3) で、磁性流体中の粒子数比に比例する。このような凝固点降下は、溶媒中にコロイド粒子や界面活性剤が分散しているために生じたものと考えられる。

一方、パラフィン系磁性流体ではパラフィン溶媒自体が明確な融点を示さず、179~210 K の 31 K の温度範囲で融解現象が観測された。このため磁性流体の濃度を変化させても溶媒とほぼ同様な温度変化を示し、コロイド粒子が分散したことによる融点への影響は観測されなかった。

Fig. 1 Differential thermal analysis of magnetic fluids and their solvents. (a) and (b) show water-base and paraffin-base magnetic fluids.

このように水溶媒磁性流体とパラフィン溶媒磁性流体とで融点近傍での温度変化に差が生じたのは、パラフィンが非結晶性有機溶媒であるため明確な融点を持たないので、溶媒中に溶質分子が存在しても融解現象への影響は小さい。しかし水溶媒の場合、純水は結晶固体(氷)を形成するが、コロイド溶液になると非晶質的な部分が生じるため明確な融点を持たない。

また冷却過程と昇温過程において、外部磁場 4 kOe を印加して同様の測定を行ったが、無磁場中での測定結果と一致した。したがって、今回の測定に用いた程度の低い磁場では融点が変わらないことがわかった。

(2) 融点近傍における磁化の増加

無磁場中で凍結した試料の磁化の温度変化を一定磁場 0.4 kOe で測定した。この結果を Fig. 2 に示す。水溶媒、パラフィン溶媒の磁性流体の磁化は融点近傍で、ともに増加し、この磁化の増加分は、磁性流体中の磁性粒子数比に比例する。

水溶媒磁性流体の磁化が増加始める温度は濃度に無関係で、(1) で述べた融解温度領域の直上の温度 (274 K) より高い温度で磁化は増加する。また、磁化が増加する温度幅は、試料 W-1 で 15 K、W-2 で 6 K となり、濃度が高い試料ほど温度幅が広がる傾向にある。

パラフィン溶媒磁性流体では、磁化が増加する温度幅は溶媒の融解温度幅と一致し、この温度幅は試料の濃度に依存しない。また、磁化の増加率は $T=201$ K で最大となり、この温度はパラフィン溶媒の示差熱が最大となる温度と一致した。

(3) 磁場中凍結による誘導磁気異方性と回転ヒステリシス

磁性流体を磁場中で凍結すると、冷却磁場方向を磁化容易軸とする 2 回対称の磁気トルクが生じ、融点近傍では、大きな回転ヒステリシス損失が観測された。これま

Fig. 2 Temperature dependence of magnetization in $H_e=0.4$ kOe for paraffin-base and water-base magnetic fluids frozen in $H_f=0$.

での誘導磁気異方性の凍結磁場、凍結速度依存性に関する研究より、この誘導磁気異方性はコロイド粒子のクラスター形成に起因し、粒子クラスターの大きさに比例した値をとることがわかっている²⁾。

今回は、クラスター形成に関与する他の因子である濃度に着目して実験を行った。凍結磁場 4 kOe、測定磁場 4 kOe の条件で測定した誘導磁気異方性 K_u の温度依存性の結果を Fig. 3 に示す。77 K での K_u の大きさを濃度について比較してみると、パラフィン溶媒試料では、溶媒中の粒子数比に比例しているが、水溶媒試料では、W-2 は W-1 に比べ 1/10 以下の値で、粒子数比から予想される値の半分以下の値しか取らない。これは、コロイド粒子の濃度が薄い場合には、クラスター形成が困難になるので、誘導磁気異方性が小さくなるものと考えられる。

高濃度の水溶媒試料 W-1 の K_u は、融解温度領域より 20~30 K 低い温度から徐々に減少を始めるが、これは融解の前駆現象と考えられる⁴⁾。水溶媒試料の K_u が急減する温度は、試料の濃度に無関係で、融解温度直上の温度から減少する。このときの温度幅は、水溶媒試料で磁化が増加した温度領域と一致した。

パラフィン溶媒試料では、高濃度試料 P-1 では融解温度領域より 20~30 K 低い温度から徐々に減少を始め、これも融解の前駆現象と思われる。また、 K_u は、濃度に無関係に融解温度領域で急減する。 K_u はこの温度領域より約 10 K 高い温度まで残存している。 K_u の融点近傍における温度依存性は次式でよく記述される²⁾。

$$K_u = A \cdot \exp(\Delta E_K / kT) \quad (1)$$

ここで、 A は定数で、 ΔE_K は活性化エネルギーである。各試料の ΔE_K を見積ると、パラフィン溶媒では、P-1 は

4.45×10^{-13} erg, P-2 は 4.31×10^{-13} erg となり、ほぼ同じ値を持つ。しかし、水溶媒では、W-1 は 2.67×10^{-13} erg, W-2 は 8.02×10^{-13} erg となり、濃度に依存する。

回転ヒステリシス損失 E_{rot} は、融点以上では B と C を定数として、

$$1/E_{rot} = BT + C \quad (2)$$

の関係を満たす³⁾。しかし、従来の研究結果では、(2) 式を外挿したときの T 軸との交点となる温度 $T_c (= -C/B)$ の物理的意味が不明確であった。そこで今回は、濃度の異なるパラフィン溶媒試料の E_{rot} の温度依存性を測定した。試料 P-2 の測定結果と $1/E_{rot}-T$ プロットを Fig. 4 に示す。この結果は高濃度試料 P-1 の測定結果³⁾と同様の温度変化を示し、両者とも、180 K から E_{rot} は増加を始め、210 K 近傍で最大となる。また、 E_{rot} が増加する温度領域は、溶媒の融解温度領域と完全に一致している。両試料の E_{rot} の大きさの比は、試料中の磁性コロイド粒子数の比とほぼ一致する。したがって、 E_{rot} はコロイド粒子自体から生じたものであることがわかる。一方、 $1/E_{rot}-T$ プロットをすると、試料 P-2 でも (2) 式を満足し、 T 軸との交点は試料 P-1 の交点と同じ $T = 210$ K となる。この温度は、パラフィン溶媒の融解温度領域と液相の境界温度である。したがって、(2) 式は、磁性流体の液相状態で成立し、 T 軸との交点は、液体の粘性率が無限大になる温度とみてよい。また、パラフィン溶媒の粘性率の活性化エネルギー ΔE を試料 P-2 の E_{rot} の測定結果より求めると、 $\Delta E = 4.1 \times 10^{-13}$ erg となり、試料 P-1 より求めた結果 $\Delta E = 2.9 \times 10^{-13}$ erg²⁾ とほぼ一致した結果が得られた。

(4) パラフィン溶媒磁性流体の融解過程

上述のように、パラフィン溶媒試料では、融点近傍で

Fig. 3 Temperature dependence of the induced magnetic anisotropy in $H_e = 4.0$ kOe for paraffin-base and water-base magnetic fluids frozen in $H_i = 4.0$ kOe.

Fig. 4 Temperature dependence of the rotational hysteresis loss for paraffin-base magnetic fluid (P-2) frozen in $H_i = 4.0$ kOe and measured in $H_e = 4.0$ kOe.

磁化や誘導磁気異方性が増加する温度領域と溶媒の融解温度領域は一致し、磁性流体中のコロイド粒子濃度に依存しない。このことから観測された磁気的性質の変化は、溶媒の融解過程を反映したものと考えられる。

E_{rot} は液相状態で生じるから、融解温度領域で E_{rot} が温度とともに増加することは、この領域で固相と液相とが混在し、温度の上昇と共に液相が占める体積が増大すると考えられよう。体積が V である磁性流体中に混在する液相と固相の体積を各々 V_1, V_2 とする。磁性流体単位体積のコロイド粒子で、その磁気モーメントが粒子の磁化容易軸方向に固定されている粒子数を N_0 とすると、 E_{rot} は次式で表される。

$$E_{\text{rot}} = c N_0 \cdot (V_1/V) = c N_0 \cdot f(T) \quad (3)$$

ここで、 $f(T) = V_1(T)/V$, c は 1 粒子当たりの回転ヒステリシス損失の大きさである。

一方、この粒子は融解温度領域での磁化増加に寄与している。すなわち、磁化容易軸がランダムに向いた状態で凍結されていると、この状態中の粒子の磁気モーメントを空間平均すると、試料の磁化に反映しない。しかし、凍結が解除されて粒子が回転自由度を復活すると、磁化容易軸が磁場方向に回転し、その結果、試料の磁化は増加する。単位体積当たりの磁化の増加分を Δm 、磁気モーメントの大きさを M_0 とおくと、次式のようになる。

$$\Delta m(T) = M_0 \cdot (V_1/V) = M_0 \cdot f(T) \quad (4)$$

誘導磁気異方性には、凍結された粒子クラスターが寄与するので、磁場中で凍結された固相の K_0 を K_0 。これから減少分を $\Delta K(T)$ とおくと、次式で記述できる。

$$\Delta K(T) = K_0 \cdot (V_1/V) = K_0 \cdot f(T) \quad (5)$$

このように Δm , ΔK および E_{rot} は、すべて $f(T)$ の関数で表されるので、これらの三つの量は、同一の温度曲線上にのるはずである。Fig. 5 に P-1 試料の結果を示す。一つともほぼ同じ温度変化をしていることがわかる。 Δm と ΔK , E_{rot} とで差が生じたのは、 Δm ではこの

Fig. 5 Temperature dependence of Δm , ΔK and E_{rot} .

温度領域で超常磁性を示すようになる粒子の存在を無視したため、 ΔK では部分的な融解によりクラスターが途中で寸断されることを無視したためと考えられる。

実際には、融解温度領域では溶媒分子の運動が凍結された固相部分と解凍して粘性の高い液相部分とが混在し、温度上昇とともに液相部分が增大すると考えられる。これはパラフィン C_nH_{2n+2} が鎖状炭化物の混合物であり、鎖長により融解の温度が異なることに起因している。また、P-1 と P-2 の ΔE が一致することから、この ΔE はパラフィンの融解エネルギーに関連した量と考えられる。

これに対し水溶媒試料では、磁性の変化はすべて融解温度領域ではなく、融解直上の温度から起こり始め、この現象が見られる温度幅は磁性流体のコロイド粒子濃度に比例して増加する。また磁性流体の比熱は、この温度領域で純水の比熱より小さくなっているため、水溶媒磁性流体中ではコロイド粒子が分散されているために、水分子の内部自由度が束縛された状態にあるのではないかと思われる。この点については今後さらに調べたい。

4. 結 論

(1) パラフィン溶媒磁性流体では、磁化の増加、誘導磁気異方性の減少・消失などが見られる温度領域と、溶媒の融解温度領域は一致し、この領域は 180~210 K である。融解温度領域では、溶媒パラフィンは固相部分と液相部分の混在した状態にあり、温度上昇とともに液相部分の領域が増大する。

(2) 水溶媒試料では、磁化や磁気異方性の変化は、すべて融解温度直上の温度から起こり始め、変化が観測される温度幅は磁性流体の濃度に比例して増加する。

謝 辞

本研究の一部は、山田科学財団の援助を受けた。

文 献

- 1) H. Miyajima, N. Inaba, S. Taketomi, M. Sakurai and S. Chikazumi: *J. Appl. Phys.*, **63**, 4267 (1988).
- 2) 稲葉信幸, 宮島英紀, 武富 荒, 近角聡信: 日本応用磁気学会誌, **12**, 283 (1988).
- 3) H. Miyajima, N. Inaba, S. Taketomi and S. Chikazumi: ICM '88 (Paris) (to be published in *J. de Phys.*).
- 4) S. R. Hoon, B. K. Tanner and M. Kilner: *J. Magn. Magn. Mat.*, **39**, 30 (1983).

1988 年 11 月 22 日受理, 1989 年 2 月 10 日採録