電磁界印加による磁性流体内微粒子の表面間力測定

Measurement of Surface Force of Fine Particles at a Short Distance in a Magnetic Fluid under an Electric and Magnetic Field

宮崎敏夫・柴山 敦・藤田豊久

秋田大学工学資源学部, 秋田市手形学園町 1-1 (〒010-8052)

T. Miyazaki, A. Shibayama, and T. Fujita

Faculty of Engineering and Resource Science, Akita Univ., 1-1 Gakuencho, Tegata, Akita 010-8502

Measurement of surface force was performed using an improved surface force apparatus. This apparatus differs from the original SFA employed to measure the surfaces distance. The surface distance measurement method used this time uses dynamic, rather than optical, measurement. This allows improved surface force measurement apparatus based on solution of the low transmission coefficient. Surface force can be measured under both magnetic and electric fields.

Based on the results of both surface force measurements, the diameter of magnetite particles coated by active agent was derived from the surfaces distance during the action of the repulsive force.

Key words: surface force, magnetic field, electric field, magnetic fluid

1. はじめに

これまで磁性流体などの機能性流体は磁性シールやパソコンのハードディスク、スピーカーなどに使用されてきている。近年、機能性流体を用いた新たな応用開発が必要とされており、マグネタイトのような溶液中に分散している微細粒子の懸濁状態を研究することは新たな機能性流体を開発するうえで懸濁微粒子の分散に関する情報を得るためにきわめて重要となってくる。

溶液中に懸濁している微粒子の状態を知る方法に表面間力の測定がある。表面間力を測定することで 2 表面間に存在する微粒子による相互作用力から溶液中に懸濁する粒子の状態を推定できる。表面間力測定装置としてよく用いら

れるのは SFA(Surface Force Apparatus)と呼ばれる装置であり、Israelachvili らによって開発された^{1), 2)}。SFA の特徴として試料を挟む 2 表面間距離の測定に白色光による光の干渉縞が使われている。そのため SFA では磁性流体のような光透過性の低い試料に対しては表面間距離の測定が極めて困難である。また、磁界や電界を作用した状態で表面間力が測定された例はほとんど報告されていない。

本研究では SFA における表面間距離の測定箇所を改良し光透過性の有無によらず表面間距離を算出でき、磁界や電界を作用できるように改良した表面間力測定装置を作製し、これまで測定がなされていなかった磁界や電界を印加した状態での表面間力の測定を行ってきた。本報告では電界および磁界を同時に印加した場合の表面間力測定を行い、溶液中に懸濁している界面活性剤を被覆したマグネタイト磁性粒子および凝集体の大きさを評価した。

2. 実験装置および実験方法

表面間力測定装置全体の概略図を Fig.1 に、装置主要部を Fig.2 に示す。本装置は測定セル、平板、半球、ロッド、天秤そしてパーソナルコンピュータからなる表面間力測定部、Z 軸ステージ、圧電素子 A および圧電素子駆動用直流電源からなる駆動部、LCR Hi-Tester、圧電素子 B および多チャンネル電圧測定装置からなる表面接触点判断部、直流電源の電界および磁界印加部の四部より全体が構成されている。

半球面には曲率半径 25.95 mm の球面平凸ガラスレンズを使用し、以下の 2 つの機能を持たせるために金被覆を施している。第 1 に電極としての機能であり、電界を印加できる

Fig. 1 Experimental setup.

Fig. 2 Main part of the experimental apparatus.

Fig. 3 Characteristics of magnetic field in solenoid coil.

ようにロッドであるステンレスワイヤとの間に導電性を確保している。第2に半球表面と平板の接触を判断する機能であり、これについては後述することにする。

実験装置の主要部はステージの上部に設置されている。本実験では、半球表面と平板表面の間に作用する表面間力の測定を行った。圧電素子Aに直流電圧を印加することによって垂直方向に伸長させ、2表面が接触するまで徐々に伸張させる。2表面の間隔が極めて狭くなると、半球表面と平板表面の間に存在する微細粒子による相互作用力に伴う表面間力が働く。精密電子天秤に吊り下げられている半球を含むロッドの見かけ質量の変化より表面間力が測定される。精密電子天秤の測定可能な最小質量は10 μg である。測定は圧電素子Aに電圧を印加し、圧電素子が完全に伸びるまで30秒間待機する。30秒後に1秒間に1回の割合で精密電子天秤の質量を測定しパーソナルコンピュータにデータを取り込み算術平均している。なお圧電素子Aの特性として伸縮の際

Fig. 4 Schematic diagram of magnetite particles dispersed in solution between flat plate and hemisphere.

には電圧と圧電素子Aの伸びに誤差を生じるため、伸張する際の圧電素子Aの伸びから表面間距離を求めた。

本装置の特徴でもある表面間距離の測定としてSFAにおいては白色光を用い光の干渉縞から求めていたのに対し、本装置では圧電素子Aの伸びを平板と半球表面の距離を評価するために採用した。表面間距離 L は(1)式より算出される。

$$L = L_{\text{touched}} - L(V) \quad (1)$$

ここで、 L_{touched} は平板表面と半球表面が接触したときの圧電素子Aの伸びであり、 $L(V)$ は各電圧に対する圧電素子Aの伸びである。

圧電素子Aの最大の伸びは直流の印加電圧123.1 Vで13.10 μm 、最小の伸びは0.1 Vの直流電圧印加の場合で、10 nmである。(1)式より表面間距離を算出するために、2表面の接触を判断することが非常に重要となってくる。本研究では2表面の接触点の判断を2つの方法で行った。第一の方法は、装置内部の電気回路の抵抗変化を測定する方法である。そのため、装置内には1 M Ω の固定抵抗を設けている。2表面が接触する前は1 M Ω の固定抵抗をテスターにより計測している。2表面が接触することで半球を含むロッドの抵抗と固定抵抗との並列回路が形成されるため装置回路の抵抗値が、テスターにより抵抗の変化を測定し、接触点を判断している。第二の方法は、平板の下に表面間距離調整用の圧電素子Aとは異なる圧電素子Bを設け判断した。平板表面と半球表面が接触することにより圧電素子Bに衝撃力が加わる。この衝撃力により圧電素子Bではわずかな電圧を発生する。多チャンネル電圧測定装置で発生電圧を測定し、接触点を判断した。

磁界を印加するために、装置主要部にはセムを取り囲むようにソレノイドコイルを設けた。Fig. 3にはソレノイドコイル中心から垂直方向への磁界特性と、電界特性について示す。▲は直流電流1.0 Aをソレノイドコイルに印加したときの磁界特性を示しており、○は直流電圧1.0 Vを平板と半球表面に印加したときの電界特性を示している。図より本実験で使用したソレノイドコイルの中心付近では磁界の変化が小さいが、中心から遠ざかるにつれ磁界の変化が大きくなっている。図に示すように半球の頂点は磁束密度が最大となるソレノイドコイルの中心に来るように設置し、平板と半球の表面間距離を変化させることによる磁界の変化にたいする影響が少なくなるように考慮している。ソレノイドコイルの磁束密度は電流に比例しており、直流電流1.0 Aに対し15 mTの磁束密度を発生させることができる。本実験では、精密電子天秤への磁界の影響を考慮し、ソレノイドコイルの垂直方向の磁界特性実験結果から電子天秤に影響が現れない10 mTの磁界を印加して実験を行った。電界については表面間距離によらず常に1.0 Vの状態 で印加を行った。

実験試料はシリコンオイルベース磁性流体およびケロシンベース磁性流体を用いた。電子顕微鏡観察による平均粒径は約10 nmを使用。これらの磁性流体中に懸濁しているマグネタイト粒子には、シリコンオイルベース磁性流体に対しポリオキシエチレン(6)アルキルエーテル酢酸ナトリウムを、ケロシンベース磁性流体に対しては、オレイン酸ナトリウムが被覆されている。

平板と半球表面の間に満たされている溶液中に懸濁している磁性粒子の概念図をFig. 4に示す。磁界あるいは電界を印加していない場合においては、懸濁粒子は分散状態にあるが、磁界を印加することによって、磁性粒子は磁界方向に配列しクラスターを形成する。この状態で平板を半球面方向

Liquid medium: Kerosene-based magnetic fluid
 Temperature: 294 K
 Humidity: 21 to 26%

Fig. 5 Relationship between surfaces' distance and interactive free energy for magnetic fluid based on kerosene.

に近接させていくと、圧縮力に対し反作用として反発力が作用する。しばらく圧縮力が働くや圧縮力に耐えることができなくなった粒子が Fig. 4 に示すように一つずつ徐々に半球の中心から半球の外周方向に押し出されて他の粒子間に再配列する。このとき配列している粒子における反発力はなく。一方で、粒子が外部に押し出されたことで空孔となった箇所において粒子の N 極と S 極が向かい合うことによる磁界の吸引力が働く。さらに表面間距離を狭めていき平板を徐々に半球方向に押し上げていくにつれ空孔が小さくなり空孔がなくなると吸引力は消滅し再び圧縮力に対する反発力が現れる。結果として圧縮力と反発力が繰り返し測定される。

この現象をマグネット粒子と仮定した直径 10 mm の鉄球 100 個、電極と仮定した 2 個のマグネットおよび秤を使用し双極子間相互作用力が及ぼす表面間力実験のモデル化を既に報告した。³⁾ この場合、一方のマグネットを N 極として固定し、他方を S 極となるように 180 mm 離れた場所で秤を磁力線と平行に固定マグネットの方向へ移動できるようにセットし、両マグネットの間に 100 個の鉄球を入れ、固定したマグネット表面に他方のマグネット表面を近接させ各表面間距離における秤にかかる力を測定した。表面間距離が小さくなるにつれ、磁界の作用による鉄球同士の結合力が強いためスムーズな動きは見られないが、圧縮力に耐えきれなくなった鉄球が次第に外方向に押し出され再配列していく Fig. 4 の概念図と同様の現象が観察された。この場合、吸引と反発力の周期の半分は、鉄球の直径にほぼ一致した。本実験結果においても圧縮力に耐えきれなくなった鉄球が外方向に押し出され、その後再び安定に配列することに起因する反発力と吸引力が現れた。平板の外側に押し出されるまでは反発力が作用しているが、鉄球が外方向に押し出された直後には吸引力が作用し秤の読みが低下することが巨視的にも確認されて

いる。

測定された相互作用力は Derjaguin の近似式によって相互作用自由エネルギーに変換される。⁴⁾

$$F(D)_{\text{sphere}} = 2\pi R W(D)_{\text{plane}} \quad (2)$$

ここで、 $F(D)_{\text{sphere}}$ は半球面と平板表面の間に働く相互作用力で、 $W(D)_{\text{plane}}$ は相互作用自由エネルギーで R は曲率半径を表している。

3. 実験結果と考察

Fig. 5 に磁界のみを印加した場合におけるクソベース磁性流体を用いた平板と半球表面の距離に対する相互作用自由エネルギーの関係について示す。□は磁界を印加していない場合で、●は 10 mT の磁束密度で磁界を平板と半球部分に対し垂直方向に印加した場合の表面間力測定の結果について示している。磁界を印加しない場合においては、2 表面が接触するまでほとんど表面間力が作用していないことがわかる。今回の測定条件で磁界を印加した場合においては、表面間距離が 680 nm 付近から 2 表面の接触点まで表面間力が作用した。微視的にマグネットが磁力線方向にクラスを形成していると考えられる。半球を含むものは精密電子天秤に吊り下られて質量を測定しているため、負の値が増大している間が反発力が作用していることを示しており、負の値が減少している間が吸引力が作用していることを示している。Fig. 4 の概念図でも示したように反発力が作用し始めて吸引に転じるまでの間の表面間距離の大きさが溶液中に懸濁している界面活性剤で被覆された磁性粒子の直径とほぼ等しくなる。Fig. 5 の結果では反発力が作用している間の表面間距離の大きさは約 20 ~ 30 nm である。マグネ

Liquid medium: Silicone oil-based magnetic fluid
 Temperature: 295 to 296 K
 Humidity: 22 to 25%

Fig. 6 Relationship between surfaces' distance and interactive free energy for Magnetic fluid based on silicone oil.

Liquid medium: Kerosene-based magnetic fluid
 Temperature: 295 to 296K
 Humidity: 70 to 71%

Fig. 7 Relationship between surfaces' distance and interactive free energy for magnetic fluid based on kerosene.

粒子の直径が約 10 nm であり、それにレイン酸ナトリウムが被覆されることで試料中には直径が約 20 ~ 30 nm の界面活性剤で被覆された磁性粒子が懸濁していることから、磁界を印加し懸濁粒子を配列させた状態で表面間力を測定することで、反発力が作用している間の表面間距離が溶液中に懸濁している界面活性剤を含む微細粒子の大きさに近似する結果が得られた。

電界のみを印加したときにおける平板と半球表面の距離に対する相互作用自由エネルギーの関係について Fig. 6 に示す。用いた試料はシリコンオイルベース磁性流体である。以前に試料は磁性流体とは異なる電気粘性流体を用いて同様の表面間力測定の実験を行っており 0.5, 1.0, 1.5V の直流電圧を加え電界を変化させたが 0.5V においては、電界強度が小さいため電界無印加の場合と定性的にほとんど変わらず、電界印加による影響が見られなかった。また、供給電圧 1.5V においては、電界強度が大きく粒子どうしの結合力が大きいため、表面の圧縮力に対して結合した粒子が離れ難く吸引力、反発力を測定することが困難であった。供給電圧 1.0V においては粒子どうしが適度な結合力で結びつき吸引力、反発力が最も多く測定されたため本実験でも 1.0V の電圧を採用した。⁵⁾ 今回の実験ではこの結果をもとに 1.0 V の印加電圧で電界を作用させた。電界を印加しない場合には磁界印加と同様、接触点までほとんど表面間力が作用していない。平板と半球表面の間に電界を印加した場合には表面間距離が 820 nm 付近から表面間力が作用し、反発力と吸引力が交互に接触点まで現れている。このときの反発力が作用し始めて吸引力が現れるまでの間の表面間距離の大きさは磁界印加時と同様 20 ~ 30 nm である。また二次凝集体が形成されているため 200 nm 程度の大きさで反発力と吸引力が現れた。

磁界および電界を同時に印加したときの平板と半球表面の距離に対する相互作用自由エネルギーの関係を図 7 に示す。試料はシリコンオイルベース磁性流体である。磁界は磁束密度 10 mT で、電界は 1.0 V の電圧によって両者を同時に作用させた。磁界、電界の単独印加と比較すると磁界と電界を同時に印加した場合には磁界、電界の単独印加とは異なりより長いクラスターを生ずると考えられ 1000 nm から既に表面間力が作用した。反発力と吸引力の関係も電磁界単独印加とは異なり反発力がはじめに現れ、その後は吸引力が現れずに 800 nm 付近では反発力と吸引力が釣り合った状態が観測され、500 ~ 800 nm の範囲では反発力が吸引力に勝り、吸引力が観測されなかった。500 nm 以下になると吸引力は現れず反発力のみが観測された。このことから磁界と電界による強い力が作用し強固なクラスターが形成されていることが推測される。電磁界の単独印加の場合には中心から外部方向に粒子が押し出されることにより空孔ができ吸引力が作用していたが、電磁界の同時印加の場合には粒子の集合体が外部方向に押し出されても空孔が現れる前に瞬時にクラスターが形成されるため吸引力が作用しにくいためにこのような結果が得られたものと考えられる。また、この結果において反発力が作用する間の表面間距離の大きさが電磁界単独印加より大きい値を示しているのは懸濁していた磁性粒子一つが外部方向に押し出されているのではなく、粒子の集合体が押し出されることによるものである。

4. まとめ

磁界および電界を単独で印加した場合には平板と半球表面の表面間距離が近接すると 2 表面が接触するまで吸引力と反発力が交互に繰り返し現れる結果が得られた。このときの反発力が作用している間の表面間距離の大きさは 20 ~ 30 nm であり、試料として用いた磁性流体中に懸濁している界面活性剤で被覆された磁性粒子の大きさと推定される。

磁界と電界を同時に印加した場合には電磁界の単独印加に比べ強い力が働き電磁界単独印加のような吸引力は見られず反発力のみが現れる現象が確認された。このことから平板と半球表面の間では強固なクラスターが形成され、圧縮力に抵抗できなくなった粒子が外部方向に押し出される粒子も一つひとつではなく数個の粒子が凝集した形となって押し出されていることがこの結果から推測される。

文 献

- 1) Jacob N. Israelachvili and Patricia M. McGuigan: *J. Mater. Res.*, 5, 2225(1990).
- 2) K. Kurihara: *Journal of The Surface Science Society of Japan*, 18, 30 (1997).
- 3) T. Miyazaki, A. Shibayama, T. Tanaka, T. Fujita: *Journal of the Japan Society of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 8, 472 (2000).
- 4) J. N. Israelachvili, (Translated by T. Kondo, H. Ooshima): McGraw-Hill Publishing Co. Japan, Ltd., 1991, p. 128.
- 5) T. Fujita, T. Miyazaki, T. Tanaka, L. K. Jun, E. Kuzuno, H. Muto and A. Bekkala: *International Journal of Modern Physics B*, 15, 811 (2001).

2001 年 10 月 9 日受理, 2001 年 12 月 20 日採録