

反磁性・常磁性液体の液滴への磁場効果

Magnetic Field Effect on Droplets of Dia- and Para-Magnetic Liquids

崎浜竜也・酒井正格・廣田憲之・本間琢朗・池添泰弘・茂木邦雄・菅原宏治・北沢宏一

東京大学大学院工学系研究科超伝導工学専攻, 東京都文京区本郷 7-3-1 (〒113)

T. Sakihama, M. Sakai, N. Hirota, T. Homma, Y. Ikezoe, K. Mogi, H. Sugawara, and K. Kitazawa

Dept. of Superconductivity, Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

The magnetic field effect on the formation of a water droplet was investigated by measuring the volume of water droplets formed in a magnet with a vertical field distribution. The maximum field was 9 T at the center of the magnet bore. The droplet volume increased significantly on the upper side of the magnet with a strong field gradient and decreased at the lower side. Measurements were also carried out for several diamagnetic and paramagnetic aqueous liquids, and showed that the same effect was introduced by the presence of a magnetic force. The results agreed with those of calculation. We also succeeded in controlling the droplet volume under a magnetic field of below 1 T by forming a droplet of a liquid in another liquid of similar density.

Key words: droplet formation, gradient magnetic field effect, magnetic force, surface tension, gravity, permanent magnet, paramagnetic and diamagnetic liquids

1. はじめに

超伝導マグネットが発生可能な強磁場下においては常磁性・反磁性物質であっても、重力と比較して無視できない大きさの磁気力を受ける。その一例として純水や水溶液などのわずかな磁性を示す液体の形状が勾配磁場下で数センチの大きさで変形するモーゼ効果・逆モーゼ効果^{1), 2)}が知られており、この現象は実効的な重力の方向が磁気力により変化することを意味している。また、Beaugnon と Tournier は最近いくつかの反磁性物質を 27 T のハイブリット磁石による磁気力により浮上させた³⁾、この実験は実効的な重力の大きさが磁気力で制御できることを示しているといえる。

化学や生物などの分野ではキャピラリー先端からの液滴滴下過程がプロセスの速度を決める過程として日常的に使用される。通常、液滴の大きさはキャピラリーの先端滴下部の径によって決定される。したがって、液滴のサイズをその過程中に自由に制御することは液滴形成が重力のみによる駆動力によって生じる場合には困難である。しかしながら上記のような磁気力による実効的な重力変化をこの過程に応用するとキャピラリー径を変えることなく液滴の大きさを自在に制御できるのではないかと考えられる。そこで我々は、液滴の滴下現象に対する磁場効果の検討を実験的にを行い、それに基づき現象の定量的評価を行った。また二液体の形成する界面においては磁気力の効果が増強されるという報告⁴⁾から、界面条件を整えることで永久磁石程度の弱い磁場でも大きな磁場効果が得られるのではないかと予測されるので、混合しない二つの液体を用い、一方

の液滴をもう一方の液体中で形成することにより、永久磁石などの比較的弱い磁場の下でも液滴サイズの制御が可能であることを実験的に証明することを試みた。

2. 実験方法

十分に大きな容積を持つ水槽からテフロンチューブを重力方向に垂らし、その先端に内径 10 μm のキャピラリーを装着する。この時、水槽内に純水を入れるとキャピラリーとの高低差により純水が重力方向に向かい流れ出てその先端に純水の液滴が形成される。この原理を用いて Fig. 1(a) のように強磁場下において液滴を形成した際、1 滴当たりの大きさを測定することにより液滴形成過程に対する磁場効果を評価する。

用いる磁石は、古河電気工業(株)製ハイブリット超伝導マグネットであり重力方向に室温ボアを持つ。磁場中心において 9 T の磁場を発生させると中心からボア軸上でボアの外へ向かって磁場が減衰していく。この磁場分布を Fig. 1(b) に示す。このような勾配を持った磁場の印加された超伝導マグネットボア内で、キャピラリー先端の位置をボア軸に沿って変化させ、それぞれの位置で液滴形成を行う。このとき水槽とキャピラリー先端の距離は一定に保ってある。また測定範囲は磁場中心より上方 200 mm から下方 140 mm であり、20 mm 間隔で各々の位置において液滴 50 滴を採取してゼロ磁場下において重量測定を行い、1 滴当たりの平均重量を求めることにより大きさを評価する。そして、位置に対しての平均重量のプロットをとり、勾配磁場中で液滴の大きさがどのように磁場に影響されるかを

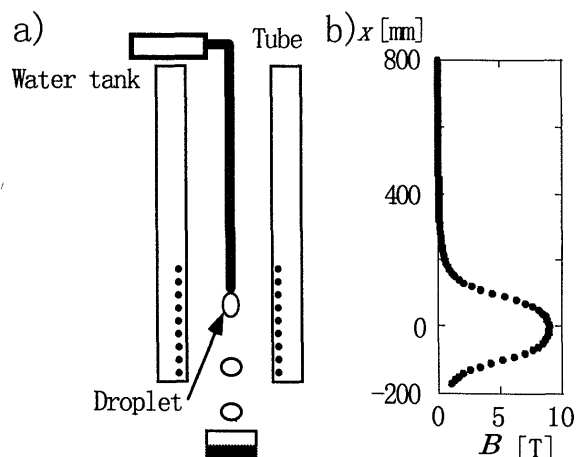


Fig. 1 (a) Experimental set-up for measuring the weight of water droplets. (b) Distribution of the magnetic field along the bore axis.

検討する。

3. 結果および考察

3.1 純水の液滴形成過程に対する磁場効果

勾配磁場下において純水の液滴形成を行い、キャピラリー先端の位置（横軸）に対し液滴重量（縦軸）を◆でプロットしたものが Fig. 2 である。□は磁場を印加しない状態でボア軸に沿って位置を変えて液滴体積を測定した結果であるが、このときは位置によって体積は変化しないことがわかる。これに対し磁場を印加した場合には、キャピラリー先端の位置に依存して液滴の大きさが変化するのがわかる。Fig. 2 に見られる体積変化の特徴を整理すると以下ようになる。

a) 磁場中心 (9 T) では液滴大きさは磁場外と比べほとんど変化しない。

b) キャピラリー先端の位置が中心より数 cm 上方で急激に液滴の大きさが増大し、ゼロ磁場下と比べ最大 80% 増加する。また数 cm 下方では最大 33% の減少が観られた。

c) 磁場中心より上下に等距離だけ離れた位置での増大と減少の変化量は異なる。つまり増大と減少の変化の度合いは、磁場中心に対するキャピラリー位置の上下で非対称である。

この結果を解釈するにあたりキャピラリー内を流れる純水の流速が液滴サイズに影響を与える可能性をまず検討した。

3.2 液滴サイズに与える流速の効果

各々の測定点において水槽とキャピラリー先端との高低差を一定に保ち、流速が位置エネルギー変化の影響を受けないように注意を払ったが、各測定において液滴 50 滴を採取する間の時間を計っておき流速を求めてみた結果、流速は全測定の間に 0.92~1.46 [g/min] の範囲で変化していることがわかった。ただし、各位置での液滴 50 滴全重量を W 、それらの液滴形成に要した時間を t とおき、 $v=W/t$ [g/min] を流速とした。

そこで、水とキャピラリー先端との高低差を調節して、流速を意図的に変化させた場合に、それがキャピラリー先端に形成される液滴の大きさに与える影響を検討した。その実験結果を Fig. 3 に示す。この結果から、今回磁場中で観測された程度の流速変化では、液滴の大きさの変化は大きく見積もっても 3%

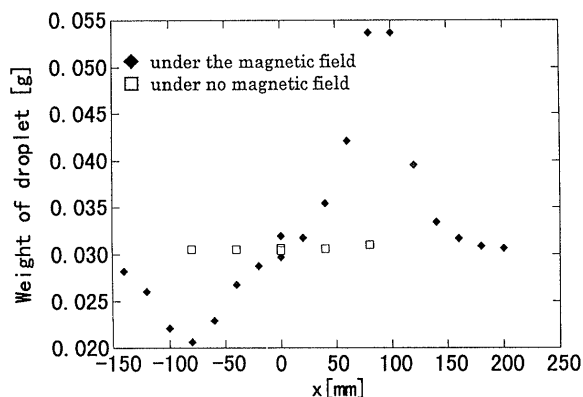


Fig. 2 Change in the volume of water droplets. The lozenges show the volume under a gradient magnetic field, and the squares show the volume under no magnetic field. The positive x direction is toward the upper side of the bore in the magnet.

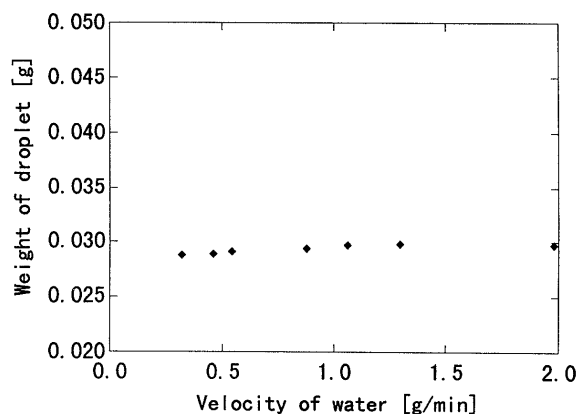


Fig. 3 Relation between the velocity of water flow in the capillary and the size of water droplets formed at the tip of the capillary under a zero magnetic field.

未満であることがわかった。すなわち、観測された著しい磁場効果は流速の変化に起因するものではない。

3.3 液滴サイズの液体の磁化率に対する依存

我々は液滴形成に対する磁場効果を検討するに当たり、液体の磁化率に着目し、Table 1 に示したさまざまな磁化率を持つ水溶液を用いて磁場中で液滴形成を行った。その結果をプロットしたものが Fig. 4 であるが、純水を用いた実験結果に対し 3.1 で挙げた特徴 a), c) はすべての水溶液での実験結果にも当てはまることがわかる。また磁化率を変化させた試料溶液に対して新しく得られた特徴を以下に挙げる。

d) 磁化率の絶対値が大きいくほど変化の度合いも大きくなる。つまり、増加・減少の度合いは磁化率の絶対値に比例する。

e) 磁化率が負のときは純水と同様に磁場中下方で減少し [b) の特徴]、上方では増大する。一方磁化率が正のときは結果は逆になる。

a)~e) の特徴から、これらの現象が液滴に作用する磁気力に深く関わっていることは明らかである。そこで、液滴形成の際に液滴に働く力として、重力に加え磁気力をも考慮したモデルを立て、現象の定量化を試みた。

3.4 液滴サイズに対する磁気力効果のモデル

液体はキャピラリー先端より吊り下がるように形成され、ある大きさまで成長すると Fig. 5 に示す臨界形状に達する。以下の議論で液滴とは、臨界状態での液体が最もくびれた位置、つまり断面が半径 R の円となっている位置以下の球体部分を指すものとする。この時液滴には、半径 R の円周上で働く液体の表面張力 f_t と重力 f_g と磁気力 f_m の 3 力だけが働くと仮定する。ここで勾配磁場中におかれた物質に作用する磁気力 f_m とは、

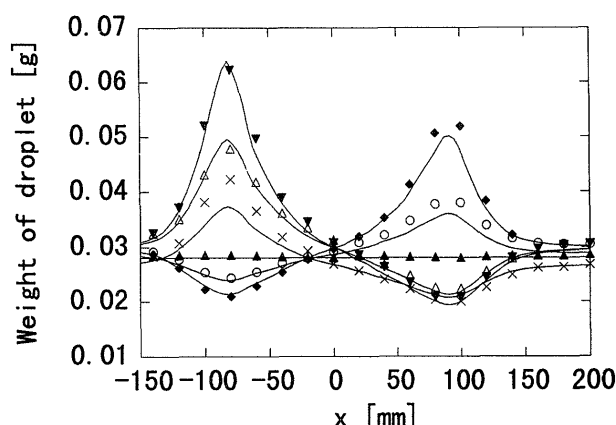
$$f_m = (\chi_{in} - \chi_{out}) \frac{B}{\mu_0} \frac{\partial B}{\partial x} \quad (1)$$

のことであり、ここで用いられた変数及び定数はそれぞれ、 χ_{in} : 液滴の体積磁化率、 χ_{out} : 液滴環境の体積磁化率、 B : 磁場、 x : ボア軸上の位置、 μ_0 : 真空透磁率、である。臨界状態では $f_t = f_g + f_m$ の釣り合いが成立し以下の関係式を得る。

$$2\pi R\gamma = (\rho_{in} - \rho_{out})gV - (\chi_{in} - \chi_{out}) \frac{B}{\mu_0} \frac{\partial B}{\partial x} V \quad (2)$$

Table 1 Magnetic susceptibility of the water and aqueous solutions employed for the results in Fig. 5

Symbol	Solute	Concentration (mol/l)	Susceptibility $10^{-6}(-)$
—◆—	(Water)		-9.05
—○—	CuSO ₄ aq	0.227	-4.52
—▲—	CuSO ₄ aq	0.472	0.00
—×—	CuSO ₄ aq	0.735	4.52
—△—	MnCl ₂ aq	0.100	8.91
—▼—	MnCl ₂ aq	0.117	11.9

**Fig. 4** Change in the volume of droplets under a gradient magnetic field, plotted for solutions identified in Table 1. The positive x direction is toward the upper side of the bore in the magnet. Solid lines show calculated results.

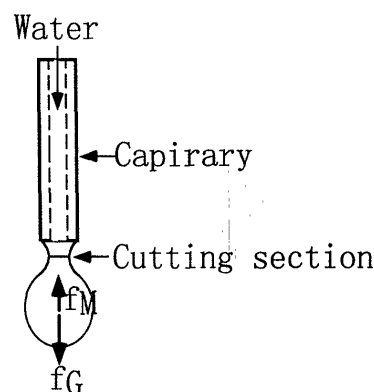
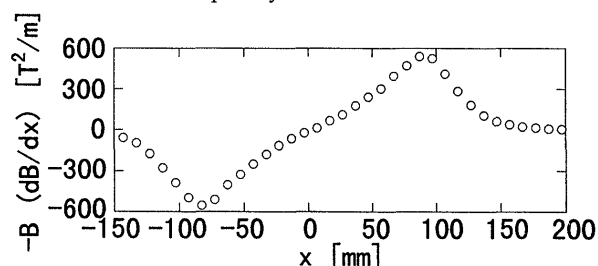
ただし, γ : 表面張力, ρ_{out} : 液滴環境の密度, ρ_{in} : 液滴の密度, V : 液滴体積, である。したがって,

$$V = \frac{2\pi R\gamma}{(\rho_{in} - \rho_{out})g - (\chi_{in} - \chi_{out}) \frac{B}{\mu_0} \frac{\partial B}{\partial x}} \quad (3)$$

これにより, 分母第二項に磁気力の項が含まれるので, 勾配磁場中において液滴の体積が変化することがわかる。そこで, 式(3)の分母第二項の磁気力を考慮して磁場中での液滴体積変化を, Fig. 4に見られる特徴 a)~e)と対応させながら定性的に説明を与えてみる。参照のため分母第二項の磁場と磁場勾配の積のボア軸上での位置依存を Fig. 6 に示した。

- ①液滴体積は, 磁気力最大の位置で最も大きく増減。→a), b)
- ②同一キャピラリー位置においては体積変化の度合いは磁化率差の絶対値に, 変化の方向は磁化率差の正負に依存する。→d), e)
- ③式(3)の分母第一項にある重力による定数項によって, 増加と減少の度合いが磁場中に対し非対象となる。つまり磁気力は磁場中心を境に正負が入れ替わるが, 重力は常に一定方向であるので中心を境に変化の度合いに偏りが生じる。→c)

実際に用いた水溶液の密度や磁化率, 磁場分布, $R=0.045$ mmを用いて理論曲線を求め, その結果を図示したのが Fig. 4 の実

**Fig. 5** Illustration of the critical state of droplet formation under a capillary.**Fig. 6** Distribution of the magnetic force along the vertical bore of the superconducting magnet employed.

線である。Fig. 4 を見ると理論曲線と実測値は良く一致しておりモデルの正当性が示されたといえる。ただし, 液滴体積が最大となる位置において理論値と実測値のずれが見られるが, これは磁気力が上向きに働く場合には液体がキャピラリーの側壁に回り込み, 切断円の径がずれるためではないかと考え検討している。以上のように本研究では, さまざまな磁化率を持つ水溶液を用いて勾配磁場中で液滴を形成し, 液滴体積が大きく変化することを初めて観測することができた。また液滴形成過程に重力に加えて磁気力を導入したモデルを立てて解析を行い, ほぼ定量的にこの現象を説明することができたといえる。

4. 有機溶媒中での液滴形成過程に対する磁場効果

液滴の密度 ρ_{in} に対して環境の密度 ρ_{out} を近づけていくことで分母第1項の重力項は任意にゼロに近づけることが可能である。このことから我々は, 永久磁石程度の比較的弱い磁場でも液滴体積を大きく変化させることができると予測した。そこで検証実験として, 磁場中心 0.53 T の永久磁石による勾配磁場下において硫酸銅水溶液を用い, それよりも密度のやや小さい有機液体中で液滴形成を行った。その結果, Fig. 7 に示したように磁場中心より上方で滴下した場合と下方の場合とでは約5倍にも達する体積変化が確認できた。以上より, 密度差の小さな二液体を用いれば永久磁石の発生する弱い磁場の下でも液滴体積を制御して大きく変化させることができることが示されたといえる。

5. ま と め

超伝導磁石による磁場を用いることにより, 純水及び様々な水溶液の液滴体積が大きく変化することを実験により初めて観

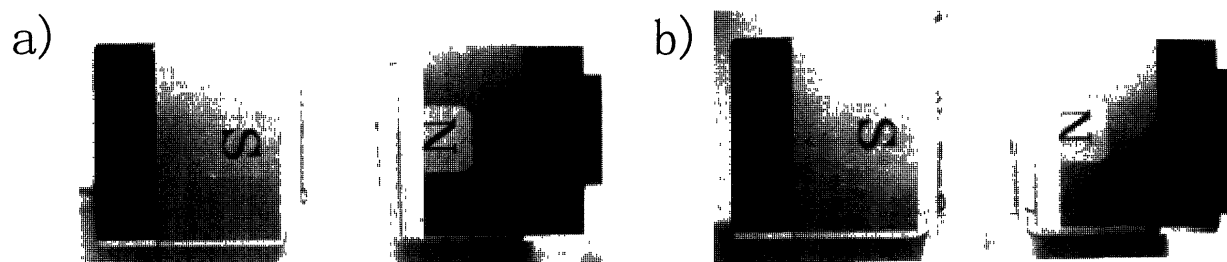


Fig. 7 Volume changes of a droplet of CuSO_4 aqueous solution in an organic solution under a permanent magnetic field. (a) Droplet formed above the field center. (b) Droplet formed below the field center.

測した。この変化は、磁気力を導入した液滴形成のモデルにより定量的に説明できることがわかった。また、二液体の場合は両者の密度が近いと永久磁石程度の磁場でも液滴体積を大きく変化しうることを見いだした。

上記の結果は化学や工業的プロセスでしばしば用いられる滴定あるいは滴下反応において、キャピラリーを交換することなく、その液滴サイズを連続的に外部磁場により制御できることを意味する。しかも、環境を整えれば永久磁石によってもその操作を行うことができることを実証したことは、磁場の工学的応用の新しい可能性を開く知見であると考えている。

文 献

- 1) S. Ueno and M. Iwasaka: *J. Appl. Phys.*, **75**, 7177 (1994).
- 2) N. Hirota, T. Homma, H. Sugawara, K. Kitazawa, M. Iwasaka, S. Ueno, H. Yokoi, Y. Kakudate, S. Fujiwara, and M. Kawamura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L991 (1995).
- 3) E. Beaunon and R. Tournier: *Nature*, **349**, 470 (1991).
- 4) 廣田憲之, 本間琢朗, 崎浜竜也, 酒井正格, 菅原宏治, 北沢宏一, 岩坂正和, 上野照剛, 横井裕之, 角館洋三, 藤原修三: 日本応用磁気学会誌, **20**, 513 (1996).

1996 年 10 月 16 日受理, 1997 年 1 月 16 日採録