



金属超微粒子の作製と応用

— 金属磁性流体の作製 —

永井 宏*

1. はじめに

物質を超微細にすると、塊状物質の場合には見られない性質（磁気、電気、光学的性質や化学反応性、焼結性など）が出現することが知られている。かつては基礎科学の分野で一部の研究者の研究対象でしかなかった超微粒子（0次元材料）も、近年磁気テープ、導電塗料、IC基板、新しい触媒、生体など高機能性材料の分野でその需要が急増し、繊維やウイスキー（1次元材料）、薄膜（2次元材料）とともに、新素材、新材料として注目され始め、物性や用途開発研究が盛んになりつつある。

一例として、磁氣的性質について見ると、フェライトなどの酸化物やFe, Co, Niなどの磁性体は、その径が10~20nm以下になると、単磁区構造となり、集合体としては常磁性的な挙動（超常磁性）をとるようになり、液体磁石ともいべき磁性流体への利用が可能となる。ここでは、現在我々が行なっている金属磁性流体の作製について紹介する。

2. 磁性流体

磁性流体とは、磁性微粒子を液体中に分散させたもので、液体状態で鉄やNiのように磁石に強く引き付けられるものである。

強磁性微粒子が単磁区構造をとる程度に小さくなると、単に液体中に混合しただけでは粒子同士が磁氣的力とファンデルワールス力によって凝集・沈澱してしまう。これを安定な高分散状態に保持するには、超微粒子表面を界面活性剤などで覆って粒子同士をある距離以上離しておくことが必要である。図1にそのようにして

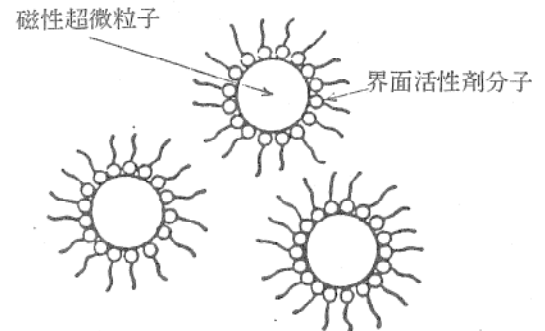


図1 磁性流体の構造

分散させた超微粒子の状態を模式的に示した。超微粒子は溶媒分子のランダムな衝突によりブラウン運動を行ない沈澱することはない。

このように界面活性剤の働きとブラウン運動により、磁性超微粒子はコロイド状態となって存在する。

一般的な磁性流体の基礎および詳細については他にゆずるが¹⁾ 現在使用されている代表的な応用例を下記に示す。

- 1) 磁性流体シール、軸受²⁾
- 2) 比重差分離³⁾
- 3) 磁性インク⁴⁾
- 4) 粘性制御（ダンパー）⁵⁾
- 5) 磁気回路内の性能向上⁶⁾
- 6) 磁気センサー⁷⁾ など

上記のものは、いずれも磁気に対して敏感かつ強力に反応する液体としての性質を活用したものであるから、(1)分散粒子自体の飽和磁化を高めるか、または溶媒中の磁性微粒子の含有率を高めて、飽和磁化を大にすること、(2)磁性流体中の微粒子の含有率は容積比で約10%、とくに濃縮したもので30~50%であるから、この微粒子が溶媒の粘性を余り増大させずに、安定に分散することが重要である。

*永井 宏(Hiroshi NAGAI), 大阪大学工学部材料物性工学科, 教授, 工学博士, 粉体物性工学

3. 金属磁性流体の作製

現在主に使用されている磁性流体は、マグネタイトなどの磁性酸化物を用いたものであるため、飽和磁化は最高600ガウスである。その応用範囲をさらに拡大するためには、より大きな飽和磁化を持つことが必要で、FeやCo等（2万ガウス以上）の超微粒子を用いた金属磁性流体が注目されている。金属磁性流体の製法については、種々の方法が試みられているが⁹⁾未だ実用化に至っていない。ここでは、現在我々が検討している真空蒸発法、ガス中蒸着法およびアークプラズマ法による金属磁性流体の作製について報告する。

3.1 真空蒸発法

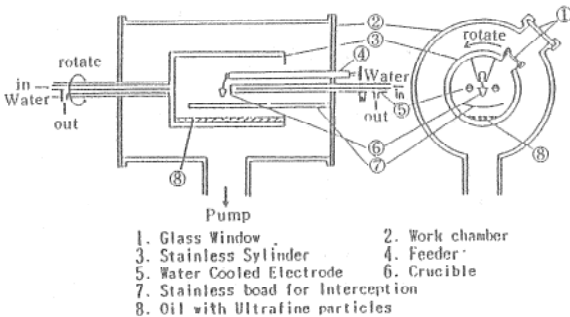


図2 真空蒸発法装置の概略図

図2に真空蒸発法による磁性流体作製装置の概略図を示す。本体はステンレス製の二重構造になっており、内側のシリンダの底に保持された溶媒がシリンダの回転に伴って油膜となって広がる。アルミナコートWフィラメントの加熱により蒸発した金属は油膜上に蒸着して微粒子として取り込まれ、しだいに高濃度の磁性流体となる。蒸発原料にはFeおよびCo粉末を用い、試料供給管から連続的に供給した。用いた溶媒は、蒸気圧の低いアルキルナフタレンを主成分とする拡散ポンプ油に、分散剤としてポリブテニルコハク酸ポリアミンを10%添加したものである。なお、真空蒸発は 5×10^{-4} mmHg以下の圧力で行なった。また、微粒子のサイズを制御するため、真空に引いた後Arガスを導入し、圧力を2~20mmHgに変えて磁性流体を作製した。得られた磁性流体は、磁気天秤により磁化率を測定し、X線回折、TEM観察、EPMA

分析を行なった。

3.2 アークプラズマ法

図3に示した装置は、微粒子を発生させるアーク炉とそれを捕集するベンチュリースクラバからなる。Ar-H₂混合ガス中でW電極と水冷銅ハース上の試料間にアークを発生させ微粒子を発生させ⁹⁾スクラバ中の分散剤を含むオイルで捕集した。

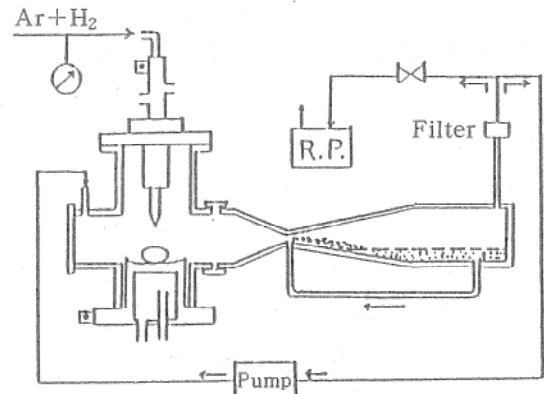


図3 アークプラズマ法による超微粒子発生装置およびベンチュリースクラパー超微粒子捕集部の概略図

3.3 結果

図4に、真空蒸発法によって作製したCo磁性流体の磁化曲線をプロットした。実線は粒子の大きさが対数正規分布に従うと仮定して、平均値と標準偏差を実値に合うように定めて描いたランジュバン関数による曲線である。この場合2.8nmで実験値をよく再現しているが、電子顕微鏡観察によって求めた粒子径より若干小さい。これは粒子表面に非磁性層が形成しているためであると考えられる。

FeとCoの混合粉末を蒸発させた場合、磁性

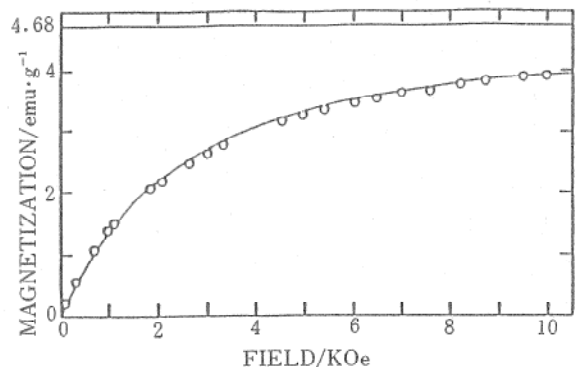


図4 真空蒸発法によって作製したCo磁性流体の磁化曲線 ○：測定値、実線：ランジュバン関数

流体中の微粒子は合金化するが、その組成は原料粉末の組成よりCo濃度が減少している。これは両者の蒸気圧の差によるためである。Fe-Co合金超微粒子の飽和磁化は約30%Coで最大になっており、バルクでの傾向とよく一致している。

上記の真空蒸発法の場合には、粒子径が小さいため、そのままでは高い飽和磁化を得難い。したがって、次に、Arガス中蒸発法により磁性超微粒子径の制御を試みた。図5にArガス圧と粒子径との関係を示す。白丸は磁化曲線か

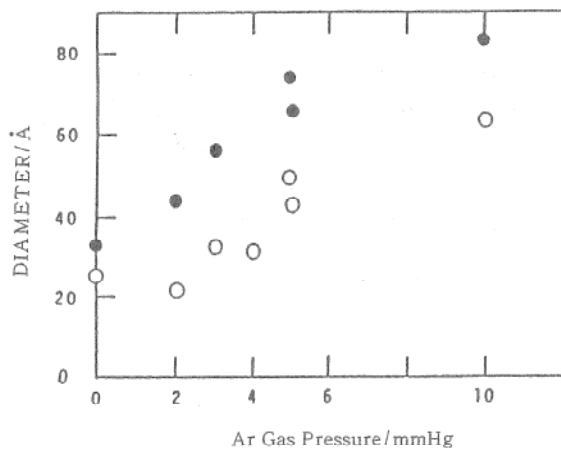


図5 Arガス中蒸発法によって作製したFe超微粒子サイズとArガス圧との関係

ら求めた粒径で、黒丸は粒子がバルク金属と同じ飽和磁化をもつ強磁性の核とその周囲の非磁性層からなっていると仮定し、磁性流体の密度と測定した飽和磁化の値から非磁性層の割合を求め、全体の粒径を推定したものである。その結果は、電子顕微鏡観察によって求めた粒径とほぼ一致するので、超微粒子表面に1~2nm程度の酸化層あるいは反応層があるものと考えられる。圧力0の値は真空の場合の値であり、約3nmであった粒径は、ガス圧が高くなるにしたがって増大し、圧力10mmHgでは約8nmとなる。粒径8nm程度の磁性流体では、比較的低磁場で飽和に達する良好な磁性流体がえられるが、蒸発速度が著しく低下する。

ベンチュリースクラバを用いたAr-H₂混合ガス中アークプラズマ法によれば発生した微粒子は効率よく捕集でき、蒸発速度も極めて速いので、短時間に多量の磁性流体を得ることができ、個々の粒子径は20~40nmと大きく、

磁氣的相互作用のために鎖状に連なっているため、100時間程度で凝集・沈澱し、現時点では安定な分散系を得るに至っていない。現在、より小さい微粒子を生成させる方法について種々検討中である。

4. おわりに

金属磁性流体は未だ開発研究の段階であり、解決すべき点が多いが、最近では磁性流体の磁気光学効果を利用したオプトエレクトロニクス素子や磁気センサーとしての新しい応用、生体への応用および熱や振動を吸収させるエネルギー吸収体として利用することを目的として、水銀やガリウムなどの低融点金属中に磁性超微粒子を分散させる金属磁性流体も注目されており、今後応用範囲は急速に拡大するものと考えられる。

5. 参考文献

- 1) 武富 荒・近角聡信, “磁性流体” (日刊工業, 1988)
- 2) K. Raj, M.A. Grayson: Rev. Sci. Inst. 51 (1980), 1370.
- 3) 嶋 孝俊: 粉体工学会誌 20 (1983), 32.
- 4) R.W. Dreyfus, A.J. London: IEEE, Trans. Mag. MAG-15, (1979), 994.
- 5) 伊藤博幸: 工業材料 29 (1981), 85.
- 6) 広瀬新太郎: 工業材料 30 (1982), 34.
- 7) Y. Kouzaki, K. Yamasawa and Nakamura: J. Mag. Mag. Mat. 65 (1987), 393.
- 8) I. Nakatani, T. Furubayashi, T. Takahashi and H. Hanaoka: J. Mag. Mag. Mat. 65 (1987), 261.
- 9) 宇田雅広: 日本金属学会会報 22 (1983), 412.