研 究

金属鉄粒子を分散させた水ベース磁性流体の作製

藤 田 豊 久, Balachandran Jeyadevan, 真 宮 三 男

秋田大学鉱山学部, 〒010 秋田市手形学園町1-1.

Preparation of Water Based Magnetic Fluid Dispersing Colloidal Metallic Iron

Toyohisa Fujita, Balachandran Jeyadevan and Mitsuo Mamiya

Mining College, Akita University, 1-1 Tegata Gakuen-cho Akita 010.

Received November 26, 1990

The α -Fe particles were prepared by reducing the ferrous ion in sodium borohydride aqueous solution in the presence of surfactant, sodium oleate. The particles prepared were dispersed stably in tetramethylammonium (TMA) hydroxide aqueous solution with sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS). The stability of the suspension depended on the SDBS and TMA hydroxide concentration. The effect of iron concentration on the viscosity of suspension was studied and the apparent adsorbed layer thickness was evaluated to be about 10 nm. The suspension when exposed to a magnetic field distribution was separated into two phases. The sunk black phase retained the flowability and did not coagulate under the employed magnetic field distribution, this being considered as a stable magnetic fluid. For example, a magnetic fluid with saturation magnetization of 0.036 T was prepared. Optical microscopic observation of 2 μ m thin magnetic fluid film under magnetic field showed the existence of iron particle clusters. The viscosity of the magnetic fluid measured in a cylindrical viscometer showed about two fold increase in viscosity under a magnetic field of 280 kA/m.

I 緒 言

磁化の高い金属鉄粒子等を分散させた飽和磁化の高い磁性流体, さらに特殊な機能をもつ磁性流体の開発が各種応用面から望まれている. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と N_2 ガスのプラズマ CVD 反応法あるいは気相液相反応法で作製した窒化鉄粒子を油中に分散させた油ベースの磁性流体の製造は, 近年報告されている¹⁾が, 水中に金属鉄粒子を分散させた水ベース磁性流体の製造はまだ報告されていない.

一方, 10 nm 程度のマグネタイト (Fe_3O_4) 粒子を水中に分散させ, 水ベース磁性流体を作製する方法は大きく2つに分けられる. 一つは, 下飯坂らの方法²⁾で, マグ

ネタイト表面の第一層目にオレイン酸イオンを吸着させ, 第二層目にドデシルベンゼンスルホン酸 (SDBS) イオン等の界面活性剤を吸着させて水に分散させる方法である. もう一つは Massart ら³⁾の方法で, 界面活性剤を使用せず, マグネタイト表面をテトラメチルアンモニウム (TMA) イオンを含む水溶液中で正に荷電させ, 分散させる方法である.

前報⁴⁾では, 界面活性剤を含んだ水溶液中で水素化ホウ素ナトリウムによる第一鉄イオンの還元を試み, 金属鉄の粒径が小となるように制御することを報告した. 本報では, この調製した金属鉄粒子を界面活性剤と TMA イオンの厚い層で被覆することにより, 水中に安定に分散させて磁性流体化することを検討した.

II 粒子間の相互作用

Rosensweig は界面活性剤で被覆した磁性粒子の液体中での相互作用力によるエネルギーとして次の3式を示した^{5,6)}。粒子間の磁気力によるエネルギー V_m は、

$$V_m = -\frac{8}{9} \frac{\pi M^2 r^3}{\mu_0 (h+2)^3} \quad (1)$$

ここに M は粒子の磁化, μ_0 は真空の透磁率 ($4\pi \times 10^{-7}$ H/m), r は粒子半径, h は2つの粒子の中心間距離を R とすると $h=(R-2r)/r$ である。界面活性剤吸着層によって生じる立体障害効果によるエネルギー V_r は

$$V_r = 2\pi r^2 N k T \left\{ 2 - \frac{h+2}{\delta/r} \ln \left(\frac{1+\delta/r}{1+h/2} \right) - \frac{h}{\delta/r} \right\} \quad (2)$$

ここに N は粒子表面の界面活性剤の吸着密度 ($N=3 \times 10^{18}$ 分子/m² と仮定), δ は吸着層の厚さ, k はボルツマン定数, T は絶対温度である。粒子間のファン・デル・ワールス力によるエネルギー V_a は、

$$V_a = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{h(h+4)} + \frac{2}{(h+2)^2} + 1n \frac{h(h+4)}{(h+2)^2} \right\} \quad (3)$$

ここに A は Hamaker 定数 (10^{-19} J と仮定) である。調製した金属鉄粒子の飽和磁化を約 1.2 T (金属鉄の飽和磁化は約 2.1 T であるが、本実験で調製した金属鉄粒子はこれよりも低く TMA イオンが存在する水溶液中で 1.2 T と仮定) とし、粒子半径および界面活性剤の吸着層の厚さを変えた場合の $V_m + V_r + V_a$ 曲線を Fig. 1 に示す。全ポテンシャルエネルギーより常に正の大きいポテンシャルエネルギー障壁をもつ粒子が安定な分散状態を得ることが可能である。みかけの界面活性剤の吸着層の厚さがオレイン酸イオンのみの被覆で 3 nm であれば、10 nm の粒子は第2極小が生じ、安定な分散は得られない。そこで、吸着層の厚さを 5 nm と増すと 10 nm の粒径までは分散が可能でさらに、吸着層の厚さが 10 nm になると、18 nm の粒径まで分散が可能となる。それ以上の粒径では深い第2極小の谷が生じる。オレイン酸イオン

Fig. 1 Potential energy versus surface-to-surface separation of sterically protected colloidal particles.

Fig. 2 Schematic representation of metallic iron in water.

のみで完全被覆された場合の純鉄粒子を用いて磁性流体の作製が可能な粒径は 2~6 nm⁴⁾ といわれているが、これに比し飽和磁化が 1.2 T の粒子では、見かけの吸着層の厚さを増すと、さらに粒径の大きな粒子の分散が可能であると考えられる。

そこで、本実験では Fig. 2 の概念図のように、金属鉄粒子を被覆しているオレイン酸イオン層の外側に DBS イオンを被覆させ、さらにその外側を TMA イオン雰囲気とし、金属鉄粒子を被覆するみかけの吸着層を増大させることにより粒子間の磁気的な吸引力に打ち勝つように粒子の分散を試みた。

III 実験方法

前報²⁾ で報告したように還元剤である水素化ホウ素ナトリウムの水溶液中にオレイン酸ナトリウム 3×10^{-3} mol/l を溶解させておき、これに硫酸第一鉄を 8.3×10^{-3} mol/l 添加して金属鉄粒子を調製した。この水分を含む凝集した金属鉄粒子を、各種濃度のドデシルベンゼンルホン酸ナトリウム (SDBS) および TMA hydroxide 水溶液に入れ超音波で分散させることにより、懸濁液を得た。この懸濁液を円筒容器に満し、Fig. 3 に示す磁界分布中に静置して金属鉄粒子の沈降状態を検討した。永久磁石表面での磁界強度は約 250 kA/m、表面から 5 mm 離れた位置における磁界勾配は約 1×10^4 A/m² である。

金属鉄粒子を分散した水ベース磁性流体の粘度は、島津レオメータ RM-1 型の二重円筒型 (内径 27 mm, 外径 30 mm) で測定し、また磁界を作用させた場合の粘度は、この円筒の両側に垂直に 280 kA/m の磁界を作用させて測定した。

また、作製した水ベース磁性流体を薄いガラスで挟み 2 μm 薄膜として光学顕微鏡にて、磁界を作用させた場合と、作用させない場合の状態を観察した。

IV 実験結果および考察

Fig. 4 は金属鉄粒子を安定に分散させた懸濁液を得るために必要な TMA hydroxide と SDBS の濃度との関係を示したものである。本実験では Fig. 3 に示した磁界分

Fig. 3 The distribution of intensity of magnetic field and magnetic field gradient in the cylinder used to observe the stability of suspension on the permanent magnet.

Fig. 4 Relation between TMA hydroxide concentration and SDBS concentration to prepare stable suspension of metallic iron particles. (pH 14–14.5, Fe conc. 10 kg/m^3)

布を示す円筒中に 3 分間懸濁液を放置しても沈降を生じない場合を分散の限界として示してある。TMA hydroxide 濃度が増加するにつれて分散に必要な SDBS 濃度は減少し、また SDBS 濃度が増加するにつれて分散に必要な TMA hydroxide 濃度は減少した。金属鉄粒子を含まない TMA hydroxide を含有する水溶液中でその濃度が 4.5 kg/m^3 の中に、SDBS を添加していきその導電率を測定したところ、SDBS 濃度が 10 kg/m^3 までは導電率は増加し、それ以上の濃度では低下した。DBS イオンは SDBS が 10 kg/m^3 以上の濃度で一部を除いて TMA イオ

Fig. 5 Effect of iron concentration on viscosity of the suspension of metallic iron particles.

(TMA hydroxide conc. 4.5 kg/m^3
SDBS conc. ○ 140 kg/m^3 , ● 160 kg/m^3)

ンと化合物を形成していると考えられる。

Fig. 5 は、TMA hydroxide 濃度 4.5 kg/m^3 、SDBS 濃度 140 あるいは 160 kg/m^3 の水溶液中に種々の濃度の金属鉄粒子を懸濁させて作製した懸濁液の粘度を示したものである。金属鉄粒子を添加していくと鉄濃度が 80 kg/m^3 となるまで粘度は減少し、それ以上の鉄濃度になると粘度は再び増加した。鉄濃度が 80 kg/m^3 までの添加では、金属鉄粒子を添加するにしたがい、液体中の DBS イオ

Fig. 6 Plot of η_{sp}/ϵ versus iron volume fraction ϵ .

ンが金属鉄粒子表面に集合して吸着するために粘度が低下したと推定される。それ以上の粘度の増加は金属鉄粒子の濃度が増加したことによる粒子体積の増加によると考えられる。また、SDBS 濃度が 140 kg/m^3 の場合には鉄濃度が 80 kg/m^3 を越えると Fig. 3 の装置では沈降を生じたが、一方、SDBS 濃度を 160 kg/m^3 とした場合には、Fig. 5 に示す鉄濃度の範囲では安定に分散を保った。

Fig. 6 は、 80 kg/m^3 以上の鉄濃度の体積分率と比粘度を体積分率で除した値との関係を示したものである。ただし、水素化ホウ素ナトリウムで還元して得た金属鉄粒子の密度はホウ素や酸素の含有のために約 6000 kg/m^3 ⁷⁾ と報告されており、本研究でもこの密度を使用した。金属鉄粒子を被覆するみかけの吸着層の厚さ δ は、粒子半径を r として次式で与えられる⁹⁾。

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} (\eta_{sp}/\epsilon) = 2.5(1 + \delta/r)^3 \quad (4)$$

$\epsilon=0$ での η_{sp}/ϵ は約70であり、金属鉄粒子の半径を 5 nm とすると、金属鉄粒子表面のみかけの吸着層の厚さは約 10 nm と計算される。よって、Fig. 1 で示したポテンシャル曲線からも調製した金属鉄粒子の分散が可能であると推定された。従来の水ベース磁性流体中でマグネタイト粒子表面を被覆する吸着層の厚さが 5 nm であることと比較して、金属鉄粒子への吸着層の厚さは2倍と考えられる。同じ粒子の体積分率ならば、本実験で作製した懸濁液の粘度は増大すると考えられるが、実際にマグネタイトを分散させた磁性流体の粘度⁹⁾ よりも金属鉄粒子を分散させた場合の粘度は1桁上昇した。

Fig. 7 は 80 kg/m^3 の金属鉄粒子を分散させた懸濁液を Fig. 3 に示す磁界中に長時間静置させた場合の沈降界面高さを示したものである。ここで使用した懸濁液は Fig. 4 で分散領域にあるものである。充分時間が経過すると、上部は透明な液体となり、懸濁液は二層分離を生じた。層分離については Bacri らがフェライトを用いたイオン

Fig. 7 Settling rate of the iron particles in the suspension of 80 kg/m^3 metallic iron particles when exposed to the magnetic field distribution as shown in Fig. 3.

性磁性流体について報告⁹⁾ している。10日以上経過すると二層分離した沈降界面の高さはほとんど変化せず、一定となった。下部から 10 mm の部分では Fig. 3 で示したように約 $5 \times 10^3 \text{ kA/m}^2$ の磁界勾配が作用し、本実験で調製した金属鉄粒子には約 100 g (g は重力加速度) が作用しているのに等しいと考えられる。この二層分離した上層を除去すると黒色の下層は、作用させた磁界強度に対して安定な水ベース磁性流体と考えられる。

空気の入った密閉容器に水ベース磁性流体を保存した場合の、磁性流体内に分散している金属鉄粒子の飽和磁化の時間依存性を Fig. 8 に示す。4週間の経過まで飽和磁化は低下し、それ以上経過しても粒子の飽和磁化は約 0.8 T で一定となり、分散している金属鉄粒子の酸化は示された期間ではこれ以上進行しなかった。

Fig. 9 には Fig. 3 で示した磁界分布に対して安定であ

Fig. 8 Variation of saturation magnetization of metallic iron particles in the magnetic fluid ($\text{Fe } 180 \text{ kg/m}^3$) with time.

Fig. 9 Magnetization curve of water based magnetic fluid dispersing 220 kg/m^3 of metallic iron particles.

Photo. 1 Thin film of water based magnetic fluid dispersing metallic iron.

る磁性流体の磁化曲線の一例を示す。金属鉄粒子を 220 kg/m^3 含有した磁性流体の飽和磁化は 0.036 T であった。 10 nm の粒径で飽和磁化が $0.35 \text{ T}^{10)}$ であるマグネタイトを分散させた場合と比較して同じ固体濃度で2倍以上の高い飽和磁化を示した。

Photo. 1 は、金属鉄粒子を分散させた水ベース磁性流体を $2 \mu\text{m}$ の薄膜としてこれに磁界を作用させた場合と作用させない場合を光学顕微鏡で観察した写真である。磁界が作用しない場合は、金属鉄粒子が集合体を形成して良好に分散している。一方、磁界を作用させると、(写真は 280 kA/m の磁界強度を作用させた場合である) 粒子はクラスターを磁界方向に形成した。よって、磁界を作用させると磁性流体の粘度はクラスターのために変化することが予測される。磁性流体の粘度が磁性流体の流動方向と平行でより粘度が増大することは早くから報

告¹¹⁾ されている。Fig. 9 で示した磁化曲線の水ベース磁性流体を二重円筒型回転粘度計に入れ、円筒と垂直に 280 kA/m の磁界を作用させると粘度は $1.6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に上昇し、磁界を取り去ると再びもとの $0.9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に回復した。

V 結 言

オレイン酸イオンを含む水素化ホウ素ナトリウム水溶液に第一鉄イオンを添加して得られたオレイン酸イオンを被覆した金属鉄粒子を水中に SDBS 濃度および TMA hydroxide 濃度を調整することにより安定に分散させることができた。金属鉄粒子表面のみかけの吸着層の厚さは約 10 nm と粘度測定から推定された。この懸濁液を磁界分布中に長時間静置すると、二層分離を生じるが、分離した下部の液体は作用させた磁界分布に対して安定な水ベース磁性流体となった。分散している金属鉄粒子は、時間の経過とともに酸化を受けるが、長時間経過後、飽和磁化は約 0.8 T と一定値を示した。また、磁界を作用させることにより磁性流体は磁界方向にクラスターを生じ磁性流体の粘度は2倍程度に増加した。

謝 辞

本研究を行うにあたり御教示頂いた東北大学中塚勝人教授に感謝の意を表する。

文 献

- 1) I. Nakatani and T. Furubayashi: J. Magn. Magn. Mat., **85** (1990), 11 ; 中谷, 土方, 小澤: 磁性流体連合講演会磁性流体講演論文集, **1**, (1991), 28.
- 2) J. Shimoizaka, K. Nakatsuka, T. Fujita and A. Kounosu: Proc. Int. Symp. Fine Particle Processing, **2** (1980), 1310.
- 3) R. Massart: IEEE Trans. Mag., **MAG-17** (1981), 1247.
- 4) 藤田, B. Jeyadevan, 真宮: 粉体および粉末冶金, **36** (1989), 778.
- 5) R. E. Rosensweig, J. W. Nestor and R. S. Timmins: A. I. Ch. E. -I. Chem. E. Symposium Series, **5** (1965), 104.
- 6) 中塚: 資源・素材学会誌, **105** (1989), 67.
- 7) A. Watanabe, T. Uehori, S. Saito and Y. Imaoko: IEEE Trans. Mag., **MAG-17** (1981), 1455.
- 8) 藤田, 中塚, 下飯坂: 日本鉱業会誌, **99** (1983), 387.
- 9) J. C. Bacri, R. Perzynski and D. Salin: J. Magn. Magn. Mat., **85** (1990), 27.
- 10) T. Sato, T. Iijima, M. Seki and N. Inagaki: J. Magn. Magn. Mat., **65** (1987), 252.
- 11) J. P. McTague: J. Chemical Phys., **51** (1969), 133.