研 究

真空蒸発法によるコバルト磁性流体の作製に関する研究

妙中 咲子^{☆1}, 永井 宏^{☆2}
真島 一彦^{☆2}, 勝山 茂^{☆2}

^{☆1} 大阪大学大学院工学研究科, 〒565 吹田市山田丘2-1.

^{☆2} 大阪大学工学部, 〒565 吹田市山田丘2-1.

Studies of Preparation of Co Magnetic Fluid by Vacuum Evaporation Method.

Sakiko Taenaka^{☆1}, Hiroshi Nagai^{☆2}
Kazuhiko Majima^{☆2} and Shigeru Katsuyama^{☆2}

^{☆1} Graduate School of Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565.

^{☆2} Department of Materials Science and Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565.

Received December 9, 1991

Cobalt magnetic fluid was prepared by vacuum evaporation method. The colloidal fluid obtained was heated up to 150, 200, 250 and 280°C for 20min in Ar atmosphere. The effects of concentration of surfactant and heat treatment temperature on particle size and its distribution were studied by torsion magnetometer and TEM. As a result, the particle size was controlled by varying the relative concentration of the particles to surfactant and heat treatment temperature. It was difficult to redisperse the cobalt particles flocculation, so it is suggested to use the oil substrate with the high concentration of surfactant. The saturation magnetization of the fluid was improved by heat treatment.

I 緒言

磁性流体は、強磁性金属微粒子を界面活性剤を介し溶媒中に分散させたものである。現在使用されている磁性流体は、微粒子としてフェライト (MFe_2O_4 , $M=Fe, Mn, Zn$ 等)を用いた酸化物磁性流体で、微粒子自身の飽和磁化が小さいために磁性流体としての飽和磁化も200~500 Gが限度である¹⁾。より高い飽和磁化を持つ強磁性金属 (Fe, Co, Ni, 及びこれらの合金)を微粒子として用いると最高1500 G程度の磁性流体が得られると予想されているが²⁾、高い磁化を有するために磁氣的吸引力により合体し、凝集しや

すいこと、また製造プロセスで粒子が酸化しやすいことなど安定な分散を得ることが難しく、化学的、物理的にいろいろな方法が試みられているが³⁾、未だ十分な成果を上げるに至っていない。

本研究では、真空蒸発法によりコバルト磁性流体を作製し、熱処理温度と界面活性剤濃度が粒径及び熱処理性に与える影響を調査し、より高い飽和磁化を持つ金属磁性流体を得る方法について検討した。

II 実験装置及び方法

2. 1 装置

本実験に用いた真空蒸着装置の概略をFig. 1に示す。蒸発源には、タングステン線抵抗加熱アルミナるつぼを用いた。下地液は、ドラム底部に保持されており、ドラムの回転(2rpm)に伴い液体膜となって内壁に展開する。蒸発したコバルトは、この液体膜表面に付着して微粒子を形成しドラム底部に回収され、次第に高濃度に粒子が分散したコロイド溶液が得られる。

得られた磁性流体を三ツ口フラスコに入れ、大気圧のアルゴン雰囲気下で攪拌しながらマントルヒーターで150, 200, 250, 280℃の各温度で20分間加熱を行った。

2. 2 実験方法

蒸発原料として純度99%のコバルト粉末を圧粉後アーク溶解しボタン状の試料とした。下地液としては、アルキルナフタレンと、予め不純物除去のために真空中で150℃30分間加熱処理した界面活性剤(ポリブテニルコハク酸イミドテトラエチレンペンタミン)を10, 30wt%添加し混合したものを用意した。得られた蒸着試料に対し熱処理をほどこし磁気測定とTEM観察を行った。さらに一部の試料については、熱処理の際得られたゲル相の約10wt%に相当する界面活性剤を新たに添加し、150℃で20分間熱処理を行った。

III 結果及び考察

Fig. 2に界面活性剤を10wt%添加し、真空蒸着

- ①Work Chamber
- ②Drum
- ③Water Cooled Electrode
- ④Crucible
- ⑤Oil with Co Particles
- ⑥Oil Substrate
- ⑦Co Particles
- ⑧Stainless Board

Fig.1 Schematic diagram of the apparatus for the vacuum evaporation.

して得られた試料(○)とそれを150℃で熱処理して得られた試料の磁化曲線を示す。熱処理を施すといずれの温度でもゾル相(□)とゲル相(■)の二相に分離した。磁化曲線からもわかるようにゾル相はほとんど磁性を示さず、粒子は全てゲル相に移動している。

Fig. 3に界面活性剤を30wt%添加し作製した試料の磁化曲線を示す。熱処理にかけると10wt%の場合と同様二相分離したが、30wt%ではゾル相(□)の飽和磁化の方がゲル相(■)のものより高くなる傾向があった。この傾向が250℃まで続き、280℃では逆にゲル相の飽和磁化が高くなった。これは、界面活性剤が熱処理によって変成を受けたためと思われる⁴⁾。

熱処理前後における粒径の変化をTEMにより観察した。30wt%で蒸着したままの試料とそれを各温度で熱処理後、ゾル状態になったもののTEM写真をPhoto. 1に示す。どの温度で得られた粒子も晶癖のない球状の粒子で、一様に分布していた。また、熱処理温度の上昇に伴い粒径の増加が観察された。

TEM写真から計算した平均粒径を熱処理温度に対してプロットしたものをFig. 4に示す。界面活性剤濃度10, 30wt%ともに温度の上昇に伴い

Fig.2 Magnetization curve of Co magnetic fluid (10wt% surfactant).

Co particle concentration; 0.24g/cc

- as evaporated
- after heat treatment at 150℃ 20min (gel)
- after heat treatment at 150℃ 20min (sol)

Fig. 3 Magnetization curve of Co magnetic fluid (30wt% surfactant).

Co particle concentration; 0.14g/cc

- as evaporated
- after heat treatment at 200°C 20min (gel)
- after heat treatment at 200°C 20min

Fig. 4 Effect of heat treatment temperature and concentration of surfactant on mean particle diameter.

- as evaporated (10wt% surfactant)
- as evaporated (30wt% surfactant)
- after heat treatment (10wt% surfactant)
- after heat treatment (30wt% surfactant)

Photo. 1 TEM photographs: Effect of heat treatment temperature on particle size of Co ultrafine particles (30wt% surfactant). Co particle concentration; 0.14g/cc
(a) as evaporated (b) 150°C (c) 200°C (d) 250°C (e) 280°C

粒径が増大する。一方、蒸着したままの試料では10wt%の方が粒径が大きいのに対し、熱処理を施すと30wt%の方が大きくなるという逆転現象を示した。

その原因を考えるために、界面活性剤濃度10wt%で粒子濃度を变化させTEMにより観察した (Photo. 2)。粒子濃度が低いとき、30wt%の場合 (Photo. 1) と同様、均一な分布をしている (Photo. 2(a))。濃度が上昇するに従って室温でも粒径の増大は起こるが分散状態を保っている (Photo. 2(b))。更に濃度が上がると次第に

粒子分布に粗密ができ始め (Photo. 2(c))、ついには島状の凝集物を形成するに至る (Photo. 2(d))。蒸着したままの粒子が10wt%の方が大きいのは、粒成長後のものをカウントしたためと考えられる。また先に述べたように、界面活性剤濃度10wt%の場合熱処理によって粒子が全て沈降したのは、この凝集物形成によるものと考えられる。

次に、熱処理後得られたゲル相のTEM写真を Photo. 3に示す。(b)に見られるように界面活性剤濃度30wt%の場合、ゲル相でも一様な分布を

Photo. 2 TEM photographs as evaporated: Effect of Co particle concentration on particle distribution (10wt% surfactant).

Photo. 3 TEM photographs: Effect of heat treatment (250°C 20min) on particle distribution in gel phase. (a) 10wt%, 0.29g/cc, (b) 30wt%, 0.15g/cc

示しているのに対し, 10wt%では熱処理前の島状の凝集物のままで分散状態の改善は見られなかった。30wt%の場合ゾル相 (Photo. 1) とゲル相 (Photo. 3(b)) の分散状態に差がないのに二相分離するのは磁化曲線 (Fig. 3) から判断すると, より金属的な粒子は界面活性剤との相性がよく下地液中に分散できるが, 酸化物的な粒子は分散できず沈降したものと考えられる。

10wt%の場合, Photo. 3(a)に見られるように二相分離するのは界面活性剤の不足が原因と考えられるので, この二相分離によって磁性流体の濃縮を試みた。まず比表面積を減らし界面活性剤の余裕をつくるために150°C 20分間の熱処理によってできたゾル相を除去した後, ゲル相の約10wt%に相当する界面活性剤を新たに添加し, 再度150°C 20分間の熱処理によって再分散

を試みた。その結果, 再分散処理後も, 試料は二相分離を起こした。できたゾル相は若干の磁性を示しており, ゲル相からゾル相への粒子の移動が見られたが, 依然として島状分布のままで分散状態の改善はできなかった。

IV 結論

真空蒸発法により作製した磁性流体に対し, 熱処理温度と界面活性剤濃度が粒径及び熱処理性に与える影響について調査を行った結果, 以下の知見を得た。

- (1) 界面活性剤に対する粒子の相対濃度と熱処理により粒径の制御が可能である。
- (2) 熱処理により磁性流体の飽和磁化が増大した。例えば, 界面活性剤濃度30wt%の場合7.6[emu/g]から17.0[emu/g]まで増加した(94.9[G]から227[G]に相当する)。
- (3) 一度粒子の凝集を起こすと再分散は非常に困難である。分散安定な試料を得るには, 真空蒸着時に界面活性剤濃度の高い下地液を用いる方が良いと考えられる。

文献

- 1) 磁性流体入門: 神山 新一, 産業図書, (1989) pp. 9.
- 2) P. C. Scholten: J. Mag. Mag. Mat., **39**(1989)99.
- 3) 磁性流体—基礎と応用: 武富 荒, 近角 聡信 日刊工業新聞社, (1988) pp. 109.
- 4) 中谷 功, 高橋 務, 古林 孝夫, 花岡 博明: 金属材料技術研究所研究報告集, **9**(1988)155.