アークエネルギーによる磁性超微粒子生成法の研究

A Study of a Generation Process of Magnetic Ultra Fine Particles with Arc Energy

遠 藤 喜 重*, 茨 木 善 朗**, 金 丸 昌 敏*,

Yoshishige ENDO, Yoshirou IBARAKI, Masatoshi KANAMARU,

荒 谷 雄**, 日 置 進*

Takeshi ARAYA, Susumu HIOKI

A generating process of magnetic ultra fine particles (UFPs) was studied using an arc discharge method combined with a tilted electrode assembly.

The arc was generated between a tungsten electrode cathode and a bulk material anode in an argon-hydrogen gas atmosphere. Fe-Co alloy was used as the bulk material. The results obtained are as follows:

- (1) In the region where the hydrogen content was below 70% in volume, the generation rate increased as the hydrogen content increased, however in the region where the hydrogen content was at 100%, the rate decreased slightly.
- (2) The mean diameters of the UFPs were below 40 nm and the UFPs formed chain like agglomerates at 30% and 100% hydrogen contents. On the other hand, in 50% and 70% content, the mean diameters were over 90 nm and up to 200 nm particles were formed.
- (3) The coercive force H_c of UFPs were nearly 110 kA/m at 30% and 100% hydrogen content, which is twice of those at 50% and 70% contents.

Key Words : Ultra Fine Particles, Arc Energy, Magnetic Particles, Fe-Co Alloy.

1. 緒 言

前報^{1,2)}までに、アークエネルギーを利用した金属及び金属酸化物超微粒子の生成法について、アーク現象の観点から検討を行い、超微粒子原材料と対向する電極の角度を45度近傍に設定すると（以下斜向電極法と称す）、超微粒子の生成量が大幅に増加することを明らかにした。また、二元合金酸化物超微粒子を生成する場合には、母材の混合組成と生成した超微粒子の組成とが異なるが、あらかじめ母材の組成比を変えておけば所望組成比の超微粒子が得られることを明らかにした。

一方磁性超微粒子の研究は、物性物理学的興味及び

磁気記録という工業的な応用の面から、古くから主に蒸発法を中心に進められてきた^{3,4)}。磁性超微粒子を工業的に応用する利点は、保磁力が大きく、高密度記録ができ、またその耐候性が優れている点にある。しかし蒸発法で生成した超微粒子はコスト的に割高であり、現状では磁気テープ等への工業的応用は主に化学的方法によって行われている。しかし化学的方法で生成できる材質は主に酸化鉄系の材料であり、合金の磁性超微粒子はその生成が困難であると言われている。

そこで本報では、超微粒子の生成量が従来方法と比較して大幅に増加する斜向電極法を用いて、化学的製法では生成が困難なFe-Co系磁性超微粒子生成法の検討を行った。

2. 実験装置及び実験方法

2.1 超微粒子製造装置

本研究では使用した超微粒子製造装置は、前報と同様の装置を用いた。装置の概略をFig. 1に示す。装置は超微粒子発生室、捕集部、電源部、真空排気系及び

1998年9月11日受付

* (株)日立製作所 機械研究所

(〒300-0013 茨城県土浦市神立町502) TEL 0298-32-8234

Mechanical Engineering Research Laboratory,

Hitachi Ltd.,

(502 Kandatsu, Tsuchiura-shi, Ibaraki 300-0013)

** 元日立製作所

Fig. 1 A sketch of UFPs (Ultra Fine Particles) production apparatus

Table 1 Chemical composition of base metal (wt %)

Fe	Co	C	Si	Mn
45.42	49.64	0.026	0.15	0.12

制御部から構成されている。本装置による超微粒子の生成方法は、まず水冷銅ルツボ上に超微粒子原材料（以下母材と略す）を置き、次に装置内を 10Pa 程度に排気し、所定のガスを約 0.1MPa まで封入する。その後装置内のガスを循環ポンプにより循環させ、タングステン電極を陰極、母材を陽極として両電極間にアークを発生させ、このアーク熱により母材を溶融させて超微粒子を生成する。生成した超微粒子は、循環ガスによって捕集部に搬送されて繊維質フィルターに捕集される。母材は Fe-Co 系合金を用いた。Table 1 にこの母材の化学組成を示す。またアーク電流は 200A 一定とした。

2. 2 超微粒子生成量の測定

超微粒子生成量は、実験前と実験後の母材重量を測定して、その減少量を 1 時間当りに換算 (g/h) して求めた。捕集部の繊維質フィルターでの回収率は、母材重量減から求めた生成量の約 60 % である。

2. 3 磁気特性の測定

磁気特性は VSM (Vibrating Sample Magnetometer) を用いてヒステリシス曲線を測定し、この曲線から保磁力 H_c を求めた。

2. 4 平均粒径及び粒度分布の測定

生成した超微粒子は、透過型電子顕微鏡 (TEM) により写真撮影し、この写真から画像解析装置を用いて平均粒径を測定した。具体的には、画像解析装置によりまず粒子一つ一つを自動及び手動で分離し、その後

Fig. 2 Influence of hydrogen content on UFPs generation rate

それらの面積と個数を求め、 $N=200\sim500$ の総面積を個数で割った値を平均粒径とした。

3. 実験結果及び結果の検討

雰囲気ガス中の水素濃度、電極角度、循環ガスの冷却が、超微粒子生成量及び生成された超微粒子の諸特性に及ぼす影響について検討を行った。実験は、約 50g の母材を用いて約 10 分間超微粒子を発生させた。

最も多い生成量は、後述するように 85g/h 程度であるから、この場合母材は 28 % 減少したことになる。この程度の減少では母材の形状はほとんど変化せず、アークの発生状態も変化しないことを確認している。したがって発生量及び生成した超微粒子の形状の時間的变化はほとんどないものと推察される。

3. 1 水素濃度の影響

Fig. 2 は、超微粒子生成量に及ぼす雰囲気ガス中の水素濃度の影響を示す。図から明らかなように、水素濃度 70 % までは水素濃度の増加に伴って生成量は増

Fig. 3 Relation between hydrogen content and arc shapes

加している。しかし水素濃度 100 % では、70 % と比較すると減少している。この傾向はこれまで得られたニッケル超微粒子での結果とほぼ一致している¹⁾。

雰囲気ガス中の水素濃度が増加すると、水素ガスの熱解離によるサーマルピンチ力によってアークはより収縮するようになる。また解離した水素ガスは、比較的温度の低い母材に接触すると熱放出して再合するものと考えられる⁵⁾。以上のことから、母材表面により高い高温部が形成されて、超微粒子生成量が増加するものとする。一方、水素濃度が 100 % の場合には、他の条件と異なり特異なアーク形態が観察された。Fig. 3は、電極先端と母材との距離を5~6mmに設定した場合の、水素濃度を变化させた場合のアーク形状の観察結果を示す。図中にはアーク電圧も付記した。図から水素濃度 100 % では、水素アーク特有の赤色のアークが母材にほぼ平行に細長く電極から発生している。またこの時のアーク電圧は約 62V であり、水素濃度 50 % 及び 70 % の 35~40V と比較すると急激に高くなっている。このことから水素濃度 100 % の場合には、二原子ガスの H_2 がアーク熱によってHの原子状に解離する。したがってアーク柱での

熱損失は格段に大きくなる。この時のアークの自己保持作用、すなわちアーク自身が維持し続けようとする作用が働き、アークは収縮する。このような状態で、電極を傾けたことによって生じる電磁力がアークに作用すると、磁気吹き現象が顕著になるものと考えられる。

したがって、アーク熱が超微粒子生成に有効に使われず、そのため生成量が減少するものと推察される。また Table 2 は、生成された超微粒子の磁気特性と化学組成の測定結果を示す。Table 1 の母材化学組成と比較すると、Fe は母材よりも増加、Co は減少している。また Mn は母材と比較すると増加している。この原因としては、Mn は Fe 中に固溶されるために Fe の増加に伴って増えたと考えられる。一般に Si 及び Mn は、鉄鋼材料の脱酸剤として用いられている。いずれも強磁性材料ではないので、磁気特性には影響を及ぼさないと考えられる。

保磁力 H_c は水素濃度 30 % で生成した超微粒子が 111KA/m、100 % 水素濃度が 113KA/m であり、50 % 及び 70 % 水素濃度の超微粒子と比較すると 2 倍程度大きい。この原因としては、超微粒子の粒径及

Table 2 Chemical composition (wt%) and magnetic characteristic of ultra-fine particles

H ₂ (%)	Fe	Co	Mn	H _c (KA/m)
30	53.84	44.26	1.90	111.4
50	56.99	42.78	0.53	44.5
70	55.11	44.40	0.48	56.2
100	53.85	45.99	0.16	113.0

(1) Ar + 50%H₂

(2) 100%H₂

Arc current ; 200A, Electrode angle ; 45°

Fig. 4 TEM photographs of UFPs

び形状の違いが考えられる。

Fig. 4はこの超微粒子のTEM写真の一例として、水素濃度50%と100%の超微粒子を示す。水素濃度50%では、粒径が200nm以上の巨大化した微粒子が数多く混在していることが分かる。一方、水素濃度100%では、粒径が100nm以下の超微粒子が鎖状に連なっている。

Fig. 5は、画像解析装置を用いて測定した平均粒径と水素濃度との関係を示す。水素濃度30%及び100%の超微粒子の平均粒径が40nm以下であるのに対して、水素濃度50%及び70%の超微粒子は90nm

Fig. 5 Influence of hydrogen content on mean particle diameter of UFPs

以上である。

このように水素濃度によって生成された超微粒子の粒径が異なる原因としては以下のことが考えられる。

水素濃度30%ではFig. 2に示したように、生成量が他の条件と比べると格段に少ないので、生成された超微粒子同士が接触する機会が少なく、その結果比較的小さな超微粒子が得られる。これに対して水素濃度50%及び70%では生成量が多いので、高温状態の超微粒子同士がお互いに接触して再溶融が起こり、巨大化した超微粒子が数多く形成される。一方、水素濃度100%ではFig. 3に示すように、そのアーク形態が他の条件と大きく異なっており、水素アーク特有のアークが母材とほぼ平行に細長く電極から発生している。水素ガス100%ではサーマルピンチ効果により、アークがより収縮するために高温部の領域が狭くなっている。また磁気吹き現象も顕著になるために、発生した超微粒子は素早く高温部から遠ざかる。したがって再溶融する機会が少なく、一次粒径の小さな超微粒子が生成されたものと推察される。

一般に強磁性体であるFe-Co系合金は、通常のバルク体では多磁区構造をしている。この磁区と磁区との間は磁壁により区切られており、この磁壁の厚みは約100nmと見積られている。微粒子の粒径がこの磁壁の厚みよりも小さくなると単磁区構造となり、磁化の反転はスピンの一斉回転によるものとなりその保磁

Table 3 Generation rate of UFPs and mean particle diameter on various conditions

Hydrogen content (%)	Electrode angle	Carrier gas	Generation rate (g/h)	Mean particle diameter (nm)
50	75°	Without	11	44
50	45°	Without	72	106
50	45°	Use	75	74

力に顕著な変化が現れる。また鎖状に連なると、形状異方性による効果によって特性が向上すると考えられている⁶⁾。

以上のことから、粒径が100nm以下で鎖状の形態をした水素濃度30%及び100%の超微粒子は、より大きな保磁力を示したものと考えられる。また化学組成は、水素濃度100%の超微粒子が最も母材の組成に近い。

また水素濃度による化学組成の変化は、例えばFeの場合水素濃度30%及び100%が53.8%、水素濃度50%及び70%が55~57%であり、その傾向は認められないことからほとんど影響がないものと考えられる。

3.2 電極角度の影響

電極角度 $\theta = 75^\circ$ と $\theta = 45^\circ$ における、超微粒子の生成量及びその粒径をTable 3に示す。この時の水素濃度はAr+50% H₂とした。 $\theta = 75^\circ$ と $\theta = 45^\circ$ における超微粒子の生成量を比較すると、約7倍である。前報¹⁾で明らかにした、Fe及びCoそれぞれの $\theta = 75^\circ$ と $\theta = 45^\circ$ との生成量を比較すると、Feが約14倍、Coが約2.5倍である。ここからTable 1の組成、すなわちFe; 45.4%, Co; 49.6%の重みづけをして算出すると7.5倍となり、今回得られた結果はこの値とほぼ等しい。

一般にアークプラズマを発生させた場合には、プラズマ中心部の温度は10,000K近くになると考えられている。したがってその直下に置かれた母材の表面では、局部的に数千度の高温に達していると考えられる。このような高温下はFeとCoは原子状に電離しており、お互いに影響を与えずに蒸発するものと推察される。したがって単独で得られた生成量を組成比で重みづけして算出した生成量と、Fe-Co合金の生成量とがほぼ等しくなるものと考えられる。

また異なる条件でほぼ生成量が等しい、 $\theta = 75^\circ$ とFig. 5の水素濃度30%とのデータを比較すると、 $\theta = 75^\circ$ では生成量が10g/hで平均粒径が44nm、水素濃度30%では生成量が10g/hで平均粒径が40

nmであり、ほぼ一致している。しかし生成量の多い条件、例えばFig. 2とFig. 5の電極角度が $\theta = 45^\circ$ で水素濃度が50~100%の場合には、生成量はほぼ同じであるが平均粒径には大きな差がある。この場合水素濃度が50%及び70%では、高温状態で再溶解する機会が多いので平均粒径が大きくなるが、水素濃度100%では前述のようにアーク形態が異なり、素早く生成した超微粒子が高温部から遠ざかるため平均粒径が小さくなるためである。以上のことから生成量と粒径の関係は、生成量が少ない場合には生成条件の影響は受けずにその相関はあるが、生成量の多い場合には生成条件特にアーク形態に大きく影響される。

3.3 循環ガス冷却の影響

これまでの結果から、生成された超微粒子を素早く高温部から遠ざけて急冷することにより、超微粒子同士の結合、巨大化を防ぐことができるものと推察される。そこで、Fig. 1の循環ポンプで循環しているガスを、超微粒子発生室に入る直前で液体窒素により冷却すると同時に、アークに近い超微粒子の通路にこの冷却されたガスを吹き付けてその影響を検討した。

この時、冷却されたガスの温度は約170Kであった。この場合の生成量及び平均粒径をTable 3に示す。生成量は75g/hであり、ガスを冷却しない場合の72g/hとほぼ等しい。これはアークにガスを直接吹き付けていないので、アーク形状そのものが変化しないためと考えられる。一方、平均粒径は74nmであり、冷却しない場合の106nmと比較するとかなり細粒化されている。また200nm以上の巨大化した超微粒子は認められなかった。以上の結果から、循環ガスを冷却する方法は細粒化のための有効な手段の一つと考えられる。

4. 結 言

アーク熱源を利用して、Fe-Co系磁性超微粒子を生成する方法について検討を行い、以下のことを明らかにした。

(1) 生成量は水素濃度70%までは水素濃度が増加す

るにしたがって増加するが、100%では減少する傾向にある。

- (2) 水素濃度30%と100%ではその平均粒径は40nm以下であり、鎖状に連なった状態となる。しかし50%及び70%では90nm以上となり、200nm以上の巨大化した超微粒子が数多く混在する。
- (3) 超微粒子の保磁力 H_c は、水素濃度30%で111

KA/m、100%で113KA/mが得られた。水素濃度50%及び70%と比較すると、2倍程度大きい。これは細粒化による単磁区構造化と形状異方性による効果と考えられる。

- (4) 循環ガスを液体窒素で冷却して、アークに近い超微粒子の通路に吹き付けることにより、平均粒径は約30%小さくなる。

Nomenclature

N : particle numbers

(-) H_c : coercive force (KA/m)

References

- 1) Endo, Y., T. Araya, M. Kanamaru, Y. Ibaraki, R. Okada and S. Hioki: "The Study of a High Efficiency Generation Process of Metallic Ultra Fine Particles with Arc Energy", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **31**, 862-868 (1994)
- 2) Endo, Y., T. Araya, M. Kanamaru, Y. Ibaraki, T. Yamada and S. Hioki: "A study of a Generation Process of Oxide Ultra Fine Particles with Arc Energy", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **32**, 874-880 (1995)
- 3) Kotaibutsuri Tokusyugou: "Choubiryuushi", Agun Gijutsu Center (1984)
- 4) Nihon Kagakukai: "Choubiryuushi", Gakkai Syuppan Center (1985)
- 5) Ando, K. and M. Hasegawa: "Yousei Arc Gensyou", Sangyou Syuppan (1970)
- 6) Tasaki, A., S. Tomiyama, S. Iida, N. Wada and R. Uyeda: "Magnetic Properties of Ferromagnetic Metal Fine Particles Prepared by Evaporation in Argon Gas", *Japan J. Appl. Phys.*, **4**, 707 (1965)