

氏名	いわさきかずはる 岩崎和春
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)金属工学専攻
学位論文題目	ゲーサイト粒子の形態制御と磁性金属微粒子の生成過程に関する研究
指導教官	東北大学教授 山村 力
論文審査委員	主査 東北大学教授 山村 力 東北大学教授 本間基文 東北大学教授 渡辺 龍三

## 論文内容要旨

長手磁気記録における塗布型磁気記録媒体の高密度化と大容量化は、磁気記録層に用いられる磁性粒子の高性能化によって実現してきたと言える。磁性粒子は針状 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子から始まり針状 $\text{CrO}_2$ 粒子、針状Co変性 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子、針状磁性金属粒子、Baフェライト粒子という変遷を経てきた。この変遷は磁性粒子の飽和磁化と保磁力の増大、即ちエネルギー積の増大および微粒子化を目標に進展してきた結果である。飽和磁化と保磁力および微粒子の観点からすれば、針状磁性金属粒子が有利であることは言うまでもない。近年、そうしたことから「メタルテープ」が塗布型磁気記録媒体の主流になりつつある。

以上の背景を鑑み本研究では、磁性粒子の出発粒子であるゲーサイト粒子の新たな形態制御法の探索と磁性金属微粒子の生成過程の解析によって、針状磁性金属粒子における磁気特性の高性能化、超微粒子化、磁性粒子の高分散性化、高耐食性化を実現することを目的とした。ゲーサイト粒子の形態制御の基本的な方法として、第二鉄塩と水酸化アルカリの中和反応から生成するコロイド溶液の熟成合成法を用いた。一般的に工業化されている第一鉄塩の空気酸化によるゲーサイト合成法とは異なり、この方法を用いたゲーサイト粒子と針状磁性金属微粒子の研究は少なく、どのような特性の磁性金属微粒子が生成するのかよく知られていない。また針状磁性金属微粒子の製造方法と特性に関して、多くの研究が報告されているが、その生成過程に関する報告は見当たらない。そこで本研究では、ゲーサイト粒子と針状磁性金属微粒子に関して、製造工程の制御と新たな用途の材料設計の指針となるような生成過程の解析を目的とした。本論文の構成と内容を以下に要約する。

### 第1章 序論

本章では、塗布型磁気記録媒体の構造と要求特性および製造方法について説明し、磁気記録媒体用磁性粒

粒子の変遷についてまとめ、今後を展望して本研究の背景および目的について述べた。

## 第2章 アモルファスオキシ水酸化鉄コロイド溶液からの針状 $\alpha$ -FeOOH 粒子の合成

本章では、アモルファスオキシ水酸化鉄のコロイド溶液の熟成によって合成される針状  $\alpha$ -FeOOH 粒子に関して、その粒子の針状性を維持しながら単分散化、微粒子化する形態制御の方法を見出すことを目的とした。針状  $\alpha$ -FeOOH 粒子の生成過程を考察した上で、生成過程の反応速度、結晶子成長速度および生成  $\alpha$ -FeOOH の粒子形状に及ぼすコロイド母液の pH と  $\text{FeCl}_3$  濃度の影響を検討した。 $\alpha$ -FeOOH 結晶粒子の生成機構は溶解再析出機構に基づくと推論した。 $\alpha$ -FeOOH 結晶の生成反応は一次反応速度式で近似され、反応の速度定数および活性化エネルギーは文献値とほぼ同等な値であった。速度定数、活性化エネルギー、結晶子成長速度および結晶子サイズの母液 pH 依存性を明らかにした。それによると、アルカリ領域でアモルファスオキシ水酸化鉄  $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$  は母液中に溶解し、pH の増加とともに、Fe(III) 錯イオン濃度を増すにつれて、核生成と成長のための溶質濃度の過飽和度が大きくなる。更に pH の高い領域では、pH の増加にともない、針状粒子の c 軸に平行な側面へ  $\text{OH}^-$  基が特異吸着し、成長を抑止すると考えた。また  $\alpha$ -FeOOH 粒子の生成反応の速度定数、活性化エネルギーおよび結晶子成長速度の母液  $\text{FeCl}_3$  濃度依存性を明らかにした。それによると、針状粒子の長軸方向(c軸)に平行な側面の成長が、 $\text{Cl}^-$  イオンの針状粒子側面への特異吸着によって抑制される。 $\text{FeCl}_3$  濃度の増加に対して、 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  錯イオンの析出過程は表面反応律速から拡散律速に変化すると考えた。 $\text{FeCl}_3$  濃度の増加にともなって、生成  $\alpha$ -FeOOH 粒子の長軸長、短軸長および軸比は増大する。特に長軸長の増加が著しいため軸比は2倍に増大する。これは針状粒子の長軸方向(c軸)に平行な結晶面への  $\text{Cl}^-$  イオンの特異吸着が促進され、相対的に短軸方向の結晶成長が抑制されるためである。

## 第3章 針状 $\alpha$ -FeOOH 粒子の生成に及ぼす炭酸イオンの影響

本章では、 $\text{CO}_3^{2-}$  イオンに注目し、 $\text{FeCl}_3$ - $\text{NaOH}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  系中和反応により生成するコロイド希薄溶液の熟成によって、 $\alpha$ -FeOOH 粒子の針状性を維持しながら微粒子化、単分散化する形態制御の方法を見出すことを目的とした。針状  $\alpha$ -FeOOH 粒子の生成過程の反応速度と結晶子成長速度、および生成  $\alpha$ -FeOOH の粒子形状に及ぼすコロイド母液への炭酸イオン添加量と母液 pH の影響を検討した。 $\alpha$ -FeOOH 粒子の生成反応の速度定数、活性化エネルギーおよび結晶子成長速度の炭酸イオン添加量依存性を明らかにした。それによると、速度定数と結晶子成長速度の炭酸イオン添加量依存性は、 $\alpha$ -FeOOH 結晶面への  $\text{CO}_3^{2-}$  イオン吸着による成長抑制に基づく。また  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  錯イオンの析出過程は表面反応律速から拡散律速に変化する。炭酸イオン添加量の増加に対して、生成  $\alpha$ -FeOOH 粒子の結晶子サイズと累積平均径はともに減少する。この挙動は

$\alpha$ -FeOOH結晶核への $\text{CO}_3^{2-}$ イオン吸着が、結晶成長を抑制するために、 $\alpha$ -FeOOH粒子は成長できず微粒子化されるからである。炭酸イオン添加量の増加に対して、 $\alpha$ -FeOOH粒子の長軸長、短軸長は等方的に減少する。 $\text{CO}_3^{2-}$ イオンは特定結晶面に選択的に吸着するのではなく、 $\alpha$ -FeOOH結晶のa、b、c面に均等に吸着するものと解釈できる。また $\alpha$ -FeOOH粒子の生成反応の速度定数、活性化エネルギー、結晶子成長速度の母液pH依存性を明らかにした。pHの増加とともに溶質である $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 錯イオン濃度の過飽和度が増大することとFeOOH粒子表面への $\text{CO}_3^{2-}$ イオンの吸着によって、速度定数と結晶子成長速度の増大を説明した。TEM観察によると、 $\alpha$ -FeOOH粒子はpH11.6以上で単結晶粒子同士が短軸方向に融合した“いかだ”状粒子へと形状変化をする。“いかだ”状粒子の形成が活性化エネルギーの増大の原因であると考察した。母液pHの増加にともなって長軸長と短軸長は増加するが、“いかだ”状粒子の形成にともなって短軸長の増大が長軸長よりも優位になる結果、軸比は減少する。

#### 第4章 $\alpha$ -FeOOH粒子の生成に及ぼすリン酸イオンとコバルトイオンの影響

本章では、アモルファスオキシ水酸化鉄のコロイド溶液から合成される $\alpha$ -FeOOH粒子に関して、形態に及ぼすアニオンとカチオンの影響を明らかにすることを目的とした。炭酸イオンと異なり、吸着性の強いリン酸イオンと磁性材料として有用なコバルトイオンに注目し、 $\alpha$ -FeOOH粒子の生成速度と結晶子サイズおよび粒子形状に及ぼすコロイド母液へのリン酸イオンとコバルトイオン添加の影響を検討した。 $\alpha$ -FeOOH生成反応の速度定数と結晶子サイズのリン酸イオン添加量依存性を明らかにした。それによると、リン酸イオン添加が極微量であっても、速度定数と結晶子サイズは大きく変化する。リン酸イオンはa面に特異吸着し易く、リン酸イオンの被覆によってa面の成長が抑止されるために、反応速度は著しく減少する。他方b面とc面のリン酸イオンの吸着が少ないために、この両面での $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 錯イオンの析出が支配的となり、b面とc面の成長が促進される。したがって、 $\alpha$ -FeOOH粒子は長軸長と短軸長が大きく、板厚方向に薄い、板状粒子に変化する。リン酸イオン濃度の限られた狭い領域でアスタリスク型粒子が生成することを見出した。アスタリスク型粒子はアスタリスク中心に一個の $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が位置し、そのc軸に平行な側面に数個の $\alpha$ -FeOOHが規則的に接合する形態を有するヘテロ接合粒子である。ヘテロ接合粒子は母液pH、熟成温度などの合成条件によって種々の粒子形態をとることが分かった。またCo含有量の増加に対して速度定数と結晶子サイズは共に減少する。これはCo含有量の増加とともに $\alpha$ -FeOOH表面への $\text{OH}^-$ 基の吸着量が増大し、c軸に平行な側面に $\text{OH}^-$ 基が特異吸着することによって、側面の成長が抑制されるからである。Co含有量の増加とともに生成 $\alpha$ -FeOOHの長軸長は大きくなり、逆に短軸長は小さくなる。そのため軸比は著しく大きくなる。 $\text{OH}^-$ 基の特異吸着によってc軸に平行な側面の成長が抑えられ、一方Fe(III)錯イオンがc面に選択的に

再析出し、c軸方向に大きく成長することが形状変化の原因である。Co含有量の多い場合に、生成 $\alpha$ -FeOOHはc軸方向に湾曲しながら異常成長したウィスカー粒子となることが分かった。

## 第5章 針状磁性金属微粒子への還元過程と酸化過程

本章では、針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子のH<sub>2</sub>-Ar混合ガスによる還元反応と針状磁性金属微粒子のO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガスによる酸化反応に、等温一界面未反応核モデルを適用して反応過程を解析した。前者では、針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を数個の球体粒子が直列した鎖状粒子として取り扱い、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>球体粒子の還元反応にトポケミカルな未反応核モデルを適用した。後者では、同様に磁性金属球体粒子に適用した。(12at%Co10at%Si7at%Al)酸化物被着の $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の還元反応は、還元の進行に応じて、Zone Iの化学反応律速、Zone IIの混合律速、Zone IIIの混合律速の過程に3分割できる。化学反応速度定数 $k_{c2}$ の温度依存性を求めたところ、反応の活性化エネルギーは28~52 kJ $\cdot$ mol<sup>-1</sup>であった。速度パラメーター $k_{c2}$ と $D_{e1}$ 、および $k_f$ を用いて計算した還元曲線は実測値をよく表現できた。還元初期には反応抵抗 $\eta_c$ が支配的であるが、還元の進行とともに反応抵抗が小さくなり、還元後半は生成物層内拡散抵抗 $\eta_d$ が支配的になる。無処理の $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の還元反応は、還元の進行に対応したZone I、IIの二つの範囲に分けることができ、還元開始から完了まで化学反応律速である。反応の活性化エネルギーは67~99 kJ $\cdot$ mol<sup>-1</sup>であった。また還元反応の還元初期(Zone I)における無処理 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の反応の活性化エネルギー99.4kJ $\cdot$ mol<sup>-1</sup>は、酸化鉄ペレット還元のそれと同等であるが、(Co-Si-Al)酸化物被着 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の反応の活性化エネルギー26.0~51.4kJ $\cdot$ mol<sup>-1</sup>は明らかに小さい。しかも被着酸化物が多くなるほど活性化エネルギーは小さくなる傾向がある。磁性金属微粒子の酸化反応は、酸化の進行に応じてZone Iの化学反応律速とZone IIの混合律速の二つの範囲に分けることができる。化学反応速度定数 $k_{c2}$ の温度依存性を求めたところ、反応の活性化エネルギーは8 kJ $\cdot$ mol<sup>-1</sup>で著しく小さい値を示した。速度パラメーター $k_{c2}$ と $D_{e1}$ および $k_f$ を用いて計算した酸化曲線は実測値をよく表現することができた。酸化初期は反応抵抗 $\eta_c$ が支配的であるが、酸化の進行とともに反応抵抗が小さくなり、生成物層内拡散抵抗 $\eta_d$ が増大する。更に酸化が進むと、急激に生成物層内拡散抵抗が支配的になり、拡散律速になる。

第6章 針状磁性金属微粒子の諸特性評価 生成物層粒子サイズ、分散性の項目によって評価した。さらに、本研究で得られた針状金属微粒子から磁性塗料を作製し、簡易的な方法で塗布媒体を作製し、記録媒体としての特性を評価した。本研究で得られた金属微粒子は、将来の高密度磁気記録媒体に適した粒子でありながら、分散性にも優れる可能性があることが分かった。

## 第7章 結論

第2章から第6章までを総括し、今後の展望を述べた。

## 審査結果の要旨

金属磁性粉を用いる塗布型メタルテープは高密度記録媒体として情報機器の小型化や高性能化に重要な役割を果たしつつある。この記録媒体の性能を左右する因子として磁性金属微粒子の性状は最も重要である。本論文はゲーサイトを経由して磁性金属微粒子を製造するプロセスに着目し、反応に影響する因子の効果を明らかにするとともに、重要な反応については反応機構を解明し、各製造工程の最適条件を見出した成果を述べたもので、全編7章からなる。

第1章は序論である。

第2章では、アモルファスオキシ水酸化鉄のコロイド溶液の熟成によって針状ゲーサイト粒子を合成する過程において、水素イオンおよび塩素イオンが特定結晶面に特異吸着することを明らかにし、軸比の大きい針状結晶を得る条件を明らかにしている。

第3章では、ゲーサイト粒子の針状性を維持しつつ、微粒子化することを目的として、熟成過程における炭酸イオン添加および pH が反応の速度定数や結晶子成長速度に及ぼす影響を明らかにし、熟成が  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  錯イオンを経由する再析出過程であり、また、炭酸イオンの吸着の結晶面選択制は強くないことなどを明らかにしている。

第4章では、ゲーサイト粒子の熟成に及ぼすリン酸イオンおよびコバルトイオン添加の影響を検討し、リン酸イオンは a 面への特異吸着が顕著であり、これに起因してアスタリスク型結晶など特異な結晶の生成が見られること、コバルトイオンは c 軸に平行な結晶面に吸着し、短軸長の成長を抑制し、ウイスキー状の粒子を生成する効果があるなど生成機構を含めて粒子形態の制御にとって重要な知見を得ている。

第5章では、針状  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子を還元して針状金属微粒子を得る工程、およびその徐酸化の工程に関して反応速度を解析し、等温一界面未反応核モデルを適用して、反応機構を解明している。これらの知見は針状金属微粒子を合成するプロセスの最適化に極めて有用である。

第6章では、本研究で得られた磁性金属微粒子で磁気テープを作成し、磁気記録材料としての有用性を磁気特性、耐食性と耐候性、粒子サイズ、分散性の項目によって評価して、得られた金属微粒子が良好な特性を有することを確認している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、熟成合成法により得られるゲーサイトを形態制御して磁性針状金属微粒子を合成する方法に関して、その反応機構を解明するとともに、生成物の形態を制御する条件を明確にしたもので金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。