還元金属粉末の磁性について*

小 島 浩**

Hiroshi Kojima: On the Magnetic Properties of Reduced Metal Powders.

Oxide powders of Fe, Ni, Co and Fe-Co, prepared from their oxalates, formates or carbonyl compounds, were reduced in a hydrogen stream of 400 cc/min. After cooling, the powders were pressed into a cylindrical form under the pressure of 5 ton/cm² and their magnetic properties were observed. The most suitable reducing temperatures for iron formate, nickel carbonyl and cobalt formate were found to be 400°, 320° and 450° respectively. The coercive force of Fe compact, thus prepared, was the largest and that of Ni the smallest. The values found in the present experiment were compared with the values obtained by the theoretical formulae hitherto reported. In order to obtain a high coercive force by the reduction method, fine and needle-shape oxide powder may be desirable as the starting material.

(Received October 9, 1954)

I. 緒 言

金属微粉末の磁性, 特にその抗磁力に関する研究は最近 15 年間に多くの研究者によつて行われ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾, すでに永久磁石としての実用化にも成功している⁽⁴⁾⁽⁵⁾. これらの報告によれば粉末の製法は次のように大別される.

(1) 機械的粉碎方法, (2) Al 合金を NaOH で溶解する方法, (3) 水銀電極による電解法, (4) 酸化物, 鹽類などの還元による方法, (5) カルボニル化合物を油中で熱分解する方法.

これらはそれぞれ特徴を有するが, 本報告ではまず (4) の酸化物粉末を水素還元する方法について原料酸化物, 還元条件などの磁性におよぼす影響を検討した.

II. 実験方法

まず酸化物粉末の原料として蟻酸鹽, 蓆酸鹽およびカルボニル化合物を選んだ. すなわち鐵については蟻酸鐵および蓆酸鐵, またコバルトに関しては蟻酸コバルトを 500° で 5 hr 空気中で加熱して酸化物粉末を得た. さらに鐵およびニッケルのカルボニル化合物を空気中で酸化して得た酸化物粉末⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾についても実験を行つた. なおこのようにして得られた鐵およびコバルトの酸化物を混合して Fe-Co 系合金の壓粉體を作り, これについても磁性の測定を行つた. 還元は横型の水冷部のついた還元爐を用い, 約 350° に加熱した銅鋼, 濃硫酸, シリカゲルおよび五酸化磷を通した流量 400 cc/min の水素によつて行つた. 還元

終了後試料をたぐちに冷却し水素中でベンゾールと混合して空気中に出し, ベンゾールの大部分を蒸發させた後 5 t/cm² の壓力で徑 10 mm, 長さ約 15 mm の棒狀に壓縮成型し, 表面にラックを塗つて錆止を行つた. これにサーチコイルを捲き電磁石の極間に挟んで彈動電流計により履歴曲線を求めた.

III. 実験結果

Fig. 1 は鐵-カルボニル Fe(CO)₅ を酸化して得た平均粒度約 0.1 μ の Fe₂O₃ を 400 cc/min の乾燥水素氣流中で

Fig. 1 B_r and H_c as functions of reducing time for iron compacts prepared from Fe(CO)₅, reduced at 500°.

Fig. 2 B_r and H_c as functions of reducing temperature for iron compacts prepared from Fe(CO)₅, reduced for 2 hr.

500° に加熱した場合の還元時間による B_r および H_c の変化である. 還元が進むと同時に

粒子の成長も行われるため, B_r は時間とともに急激に増大し H_c は減少する. Fig. 2 は同一試料の還元温度による B_r および H_c の変化であつて, 還元時間は 2 hr で

** 東北大学科学計測研究所

* 1953 年 4 月及び 10 月本會講演會に一部發表.

(1) C. Guillaud, Compt. rend., **239** (1949), 992.

(2) C. Guillaud, J. phys. radium., **8** (1947), 347.

(3) L. Néel, Compt. rend., **224** (1947), 1550.

(4) Brit. P. No. 594681.

(5) Brit. P. No. 612879.

(6) 小島, 東北大学科学計測研究所報告, **2** (1952), 101.

(7) 岡村, 小島, 鎌田, 應用物理, **21** (1952), 9.

(8) 小島, 化学工業試料, **20** (1952), 225.

ある。500°では B_r が急増し粒子の成長が甚しいのがわかる。

Fig. 3 B_r and H_c as functions of ZnO % for iron compacts prepared from $\text{Fe}(\text{CO})_5$, reduced at 500° for 2 hr.

Fig. 4 B_r and H_c as functions of CaO % for iron compacts prepared from $\text{Fe}(\text{CO})_5$, reduced at 500° for 2 hr.

Fig. 5 B_r and H_c as functions of reducing temperature for iron compacts prepared from iron oxalate, reduced for 2 hr.

Fig. 6 B_r and H_c as functions of reducing temperature for iron compacts prepared from iron formate, reduced for 2 hr.

Fig. 3, 4

はこの試料に還元前に ZnO および CaO をそれぞれ混合して還元した場合の添加量と磁性の関係であつて還元は何れも 500° 2 hr である。 H_c の増加を期待して添加したのであるが、 B_r が添加量とともに減少したのみであつた。これは添加物の粒子が大き過ぎ、かつ均一に混合し得なかつたためと

思われる。次に蓆酸鐵を 500° で 5 hr 空氣中で加熱して得た Fe_2O_3 粉末の還元温度と磁性の関係を Fig. 5 に示す。この場合も H_c は急激に減少し B_r は増大する。 H_c が全體的に $\text{Fe}(\text{CO})_5$ から作つた Fe_2O_3 の場合より大きいのは、蓆酸鐵から作つた酸化物が見掛けの粒度が約 10 μ で、カーボニル法によるものよりはるかに大きいにもか

Fig. 7 B_r and H_c as functions of reducing temperature for nickel compacts prepared from $\text{Ni}(\text{CO})_4$, reduced for 2 hr.

Fig. 8 B_r and H_c as functions of reducing temperature for cobalt compacts prepared from cobalt formate, reduced for 2 hr.

Fig. 9 B_r and H_c as functions of Co % for Fe-Co compacts prepared from formates, reduced at 400° for 2 hr.

Oe に達する。これは比重も約 5 で他の永久磁石に較べて軽く、充分實用性があると考えられる。

Fig. 7 は $\text{Ni}(\text{CO})_4$ から鐵と同様な方法で作つたニッケル壓粉體の還元温度と磁性の関係である。この場合にも

ゝわらず、粒子自身が多孔質であるためと考えられる。なおこのことは吸着法による兩者の表面積の比較からも確められた。Fig. 6 は蓆酸鐵を同様に處理した結果で、この場合はさらに H_c の高いものが得られる。なお 400° に H_c の顯著な極大値のあるのが特徴であつて、最も適當な還元條件を選ぶと $(BH)_{\text{max}}$ はほぼ 1×10^7 gauss-

蟻酸鐵ほど明らかではないが 320° 附近に H_c の最大値がある。Fig. 8 は蟻酸コバルトから作ったコバルト壓粉體の磁性と還元温度との関係で、他の場合に比較して B_r が大きく、 H_c の極大値を示す温度が 450° で他の場合に比較するとやや高い。Fig. 1 は蟻酸鐵と蟻酸コバルトから作った酸化物を混合して得た Fe-Co 合金の壓粉體の Co 含有量と磁性の関係である。還元は 400° 2hr. 前と同様の

Fig. 10 B_r and H_c as functions of flowing rate of hydrogen stream for Fe-Co 70/30 compacts, reduced at 420° for 2 hr.

方法で行った。 B_r は Co 約 30 % から急激に増加するが H_c は逆に減少する。Co の含有量が磁性におよぼす影響が餘り顯著でないのは、鐵およびコバルトの混合を酸化物粉末の状態で行い、かつ還元温度も比較的低いため合金化が不充分なのであろう。以上の実験では水素流量をすべて 400 cc/min としたが、流量を變化させると同一還元条件でも B_r H_c 共に大きく變化する。Fe(CO)₅ から作った酸化鐵と蟻酸コバルトから作った酸化コバルトを Fe/Co=7/3 になるように混合して、420° で 2 hr 還元した場合の磁性と水素流量の関係を Fig. 10 に示す。流量が増加するとともに H_c が減少し B_r は増加するのが認められる。

IV. 考 察

粉末磁石はその粒子の大きさがほぼ磁區の大きさと等しいかあるいはそれ以下であることが、高抗磁力を得る必要条件であることは多くの研究者が理論的に論じている⁽⁹⁾。

しかるに本実験で採用した酸化物の水素還元による金屬微粉の製造の場合は、還元と同時に金屬粒子の成長が起ることは避けられない。従つて上記実験結果に示すように、 H_c が次第に低下して粉末磁石としての特性を失うに至る。特に鹽類から作った酸化物を還元するような場合には Weil も指摘しているように⁽¹⁰⁾ 粉末というよりむしろスポンジと考える方が妥當のように思われる。このスポンジ状の試料が還元される場合を考えると、徑の細いブリッジの部分から金屬に還元されてゆき、還元が進むに従つて金屬粉末が連絡される。これを磁性の方から考えると、たとえ

ば Fig. 10 の水素流量と磁性との関係のように、還元速度の増大とともに B_r が急激に増加し H_c が減少する。この現象を防ぐためには酸化物の形状が問題であつて、Fig. 3, 4 の結果を見てもわかるように、出来上つた酸化物は非磁性體を添加しても粉末相互の連絡を妨げる効果は少く、抗磁力の増加は望めない。カーボニル法による酸化物は粒子が小さく分離しているので、良好な結果を得ると考えたのであるが、粒子が球状に近く焼結力が非常に大きく⁽¹¹⁾、従つて低温での粒子成長速度が速いので Fig. 1, 2 または Fig. 7 のように H_c が比較的低いものと思われる。

なおこのような金屬微粉末の抗磁力は次の 3 式で表わされることが報告されている。

$$H_c = PK/I_s^{(12)} \quad (1)$$

$$H_c = P'\lambda\sigma/I_s^{(2)(13)} \quad (2)$$

$$H_c = P''(N_1 - N_2)I_s^{(2)(3)(13)} \quad (3)$$

こゝで P, P', P'' は比例常數、 K は結晶異方性エネルギー、 I_s は飽和磁化度、 λ は飽和磁歪係數、 σ は粒子の有する歪力、 N_1, N_2 は粉末粒子の長短兩軸方向の反磁場係數を表わす。

いま鐵、ニッケル、コバルトおよび Co 30 % の Fe-Co 合金について上式にそれぞれの値を代入すると Table 1 のようになる。

Table 1

	Fe ₇ Co ₃	Fe	Co	Ni
I_s	1900	1720	1410	490
K	-1×10^5	4.2×10^5	4.3×10^5	-4.5×10^5
λ	45×10^{-6}	-10×10^{-6}	-20×10^{-6}	35×10^{-6}
PK/I	~ 105	~ 475	2900	~ 185
λ/I	23.5×10^9	5.8×10^{-9}	14.3×10^{-9}	71×10^{-9}
H_c^1	1200	1000	500	200
H_c^2	200	500	250	105

H_c^1 : Maximum value of the coercive force for compacts, hitherto observed.

H_c^2 : Maximum value in the present experiment.

H_c^1 および H_c^2 はそれぞれ粉末磁石として報告された H_c の最高値および本実験で得られた H_c の値を示し、何れも観測値である。Fe-Co 合金の H_c^2 が特に小さいのは前述の通り合金化が完全に行われなかつたためと考へてこれを除外すれば、 H_c^1 が H_c^2 のほぼ 2 倍ではあるが大さの順序は同じである。 H_c^2 の値の低いのは還元による焼結が主な原因であると考えられるから、還元法を用いても適當な還元條件を選び、さらに鹽類のまゝ非磁性添加物を濕式で混合するなどの方法を講ずれば H_c^1 に近い値を得ることが出来る。

さて H_c^1 の大きさの順はこの種類の金屬粉末に關しては I_s の大きさの順序と全く一致する。異方性エネルギーの寄與による H_c の項 PK/I_s から期待される H_c の値か

(9) 例えば L. Weil, Colloque de ferromagnetism et antiferromagnetisme, Grenoble, (1951).

(10) L. Weil, Rev. Mod. Phys., **25** (1953), 324.

(11) T. Okamura, H. Kojima, Y. Kamata, Sci. Rep. RITU, A-3 (1951), 748.

(12) C. Kittel, Phys. Rev., **70** (1946), 965.

(13) E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, Trans. Roy. Soc. (London), A240 (1948), 599.

ら考えると、鐵および鐵-コバルト合金ははるかに實驗値の方が大きく、Co は小さい。Co の H_c が小さいのは Guiland も言及しているように⁽¹⁴⁾粒子が層状になつているためと考えるにしても、鐵および鐵コバルト合金は異方性エネルギー以外の項による H_c が相當大きいと考えられる。また磁歪の寄與による H_c は歪力を同一とすればニッケルが最も大きいことになり實驗値が説明出来ない。従つて(3)式による粒子の形の影響が可成り大きいのではないかと想像される。たゞし(1)(2)(3)式のそれぞれによる H_c の分離は實驗的に H_c の溫度變化などを觀察して論ずべきで、Table 1 から早急に判斷を下すことは出来ない。いずれにしても高抗磁力粉末磁石を得るためには(3)式の $(N_1 - N_2)$ が大きいことは望ましいことであり、還元中に粒子の一方のみを成長させることは困難であるから、還元法の場合は出發原料である酸化物粒子がなるべく

針状のものを選ぶべきであろう。

V. 總 括

還元法による金屬微粉の磁性について検討して主として下記のような結果を得た。

(1) 鐵は蟻酸鐵、蓚酸鐵、鐵カーボニルの順に H_c の大きなものが得られる。

(2) 蟻酸鐵は 400° 、カーボニルニッケルは 320° 、蟻酸コバルトは 450° 附近で還元したものが H_c が大きい。

(3) 還元を用いる水素流量は磁性に大きな影響を與える。

(4) 原料酸化物の粒度および形状が磁性に大きな影響を與えると考えられる。

なお本研究は文部省科學研究費によつて行われたものである。終りに御指導を賜つた當研究所岡村俊彦教授ならびに熱心に實驗に協力していただいた宮川長二君に深く感謝致します。

(14) C. Guiland, Rev. Mod. Phys., **25**(1953), 308.