E. S. D. Fe-Co 磁石とその磁氣的性質について*

川口寅之輔** 永倉 充** 山口哲郎**

田辺伊佐雄*** 細野義則***

Toranosuke Kawaguchi, Mitsuru Nagakura, Tetsuro Yamaguchi, Isao Tanabe, and Yoshinori Hosono: On the Elongated Single Domain Iron-Cobalt Magnet and its Magnetic Properties. Elongated single domain iron-cobalt fine powders were prepared by electrodeposition onto a mercury cathode. After heat-treating at 175~250°C for 10~60 minutes, their average diameters and dimensional ratios were examined, using the distribution graphs obtained from their electron micrographs. Our experiments have shown that, in such surface-oxidized particles, the inner metallic part is enriched in cobalt, whereas the oxidized surface is enriched in iron because of the selective oxidization of iron. Also, on the basis of the relation between the cobalt content and the coercive force of particles of given average diameter and average dimension ratio, it was shown that these particles exhibited shape anisotropy as was pointed out by Luborsky and his collaborators. Further, the magnetic properties of powders pressed isotropically into a cylindrical form with various packing factors were examined, and it has been verified that specimens pressed 35~40% have optimum magnetic properties at about 50% cobalt content.

(Received 1 December 25, 1959)

II. 実 験 方 法

I. 緒 言

鉄、コバルト、ニッケル、鉄-コバルトなどの金属または合金の寸法比の長い単一磁区粒子は高い保磁力をもち、これらの微粉末を圧縮成型した磁石はきわめてよい磁気特性をもつことが報告されている^{(1)~(7)}。とくに Luborsky らは Fe-Co 系において 40:60 Co-Fe 合金の細長い単一磁区粒子からなる磁石の特性をアルニコ磁石のそれと比較しており、これらの結果から E.S.D.Fe-Co 粉末磁石が磁石として優れた特性をもつことを報告している。著者らは前報⁽⁸⁾において水銀陰極による電解法を用いて E.S.D.Fe 粉末磁石をつくりそれらの磁氣的性質を報告したが、Fe-Co 系においても同様な方法を用いて、Co 量と保磁力との関係、磁性および粒子寸法におよぼす熱処理の影響、微粉末の packing factor が磁性におよぼす影響、粒子形状と保磁力との関係などについて実験を行った。

前報と同様に陰極に水銀を、陽極として 10, 20, 30, 40, 50 および 60% Co を含む Fe-Co 合金を用いて、それぞれ同じ割合の Co^{++} , Fe^{++} を含む硫酸塩の水溶液を電解液として電解し、水銀中にそれらを電解析出させた。これを水銀とともに 175°, 200°, 225°, 250° の各温度に 10 ないし 60 min 保持して熱処理を行い、これらを表面酸化によつて粒子表面に皮膜をつくつて水銀から分離してとりだした粉末、および一たん空気中にとりださずに Pb によつてアマルガム化したものを、それぞれ種々の packing factor になるように直径 10 mm、高さ 10 mm の円筒状に圧縮成型し、それらの磁氣的性質を常温において測定した。また水銀から分離した粉末を電子顕微鏡によつて 20,000 倍で撮影したものを 3 倍に引伸した写真から、粉末が独立して分離しているものの直径と長さを 150~200 個に対して測り、直径および寸法比の分布曲線を、直径では 30 Å 単位で、寸法比では 0.5 単位でつくり、これらから平均直径、平均寸法比を求めた。また電解したまま、および熱処理後表面皮膜をつくつてとりだした粉末の金属部分の Fe, Co および皮膜中の Fe, Co 量をそれぞれ化学分析によつて求めた。

III. 実 験 結 果

1. 微粉末の化学組成

水銀陰極を用いて Fe-Co の合金を陽極として Fe と Co を同時電解する場合、水銀中に電解析出した Fe および Co の割合は電流密度、電解温度、水素イオン濃度、電解液組成などの電解条件によつて影響をうける。また粒子の直径、形状などを適当にする熱処理工程後の酸化過程によつても、表面を Fe, Co を含む皮膜で覆つた粒子がえられるが、この場合熱処理温度が低いほど、また熱処理時間が

** 明治大学工学部

*** 東化工株式会社研究所

* 1959 年 4 月本会東京大会に発表

- (1) L. Néel: Compt. rend., **224** (1947), 1550; **228** (1949), 664.
- (2) E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth: Proc. Roy. Soc., **240** (1948), 599.
- (3) I. S. Jacobs, C. P. Bean: Conf. Mag. Materials, (1955), 165.
- (4) R. C. Lever, E. J. Yamartino, R. B. Falk: J. Appl. Phys., **29** (1958), 304.
- (5) F. E. Luborsky, L. I. Mendelsohn, T. O. Pain: J. Appl. Phys., **28** (1957), 344.
- (6) A. Mayer, E. Vogt: Zeitsh. für Naturforschung, **7a** (1952), 334.
- (7) T. O. Pain, L. I. Mendelsohn, F. E. Luborsky: Phys. Rev., **100** (1955), 1055.
- (8) 川口, 永倉, 山口, 田辺: 本誌, **23** (1959), 429.

短いほど粒子の大きさが小さいため金属部分の量が少なくなる。また全体として Fe の方が選択的に酸化され、Co は

Fig.1 Chemical analysis of powders heat treated at 200° for 50min in mercury. M: Metallic (unoxidized), T: Total (= metallic + oxidized).

金属部分に残留する傾向をもつ。Fig.1 は熱処理後水銀から分離された粉末の分析結果の一例であり、横軸は粉末の全 Co 量であり、縦軸は粉末の金属部分中に含まれる Fe, Co, (Fe+Co) の割合である。図中元素の前に附した T, M はそれぞれ粉末全体、粉末中の金属部分の元素を示す。粒子の T-Co が多くなるに従って Fe が Co より多く皮膜に入り、M-Co が増える。これは Fe が選択的に酸化されると考えられるが、均一組成の粒子の選択酸化によるものであるか、組成の異なる粒子のうち M-Fe 量の多い粒子についての選択酸化によるものであるかは現在のところまだ詳細に検討していない。

2. 熱処理と保磁力

E.S.D. Fe 磁石と同様に Fe-Co 磁石においても、水銀陰極中に析出させたのち、水銀とともに熱処理を行って粒子直径の生長を行わせて保磁力を高めることが必要である。陽極に 10, 20, 30, 40, 50% Co を含む合金を用い、電解液中の Fe^{++} と Co^{++} の割合を陽極組成と同一として電流密度 5 A/dm², pH 2~2.5, 電解温度 30° で電解し、175°

Fig.2 Effect of heat treatment on coercive force of particles. Temperature of heat treatment is 175°.

に 30, 40, 50 min それぞれ熱処理を行った。しかるのち表面酸化によって空気中にとり出した微粉末を成型し、そ

の packing factor と jH_c の曲線から packing factor 零の時の外挿値 jH_{cp} を求め、それと微粉末の M-Co/(M-Co + M-Fe) との関係を Fig.2 に示す。保磁力は 175~250° に保持する時間が 10~60 min の範囲では 30~60% Co の範囲に極大値をもつが、この実験のみでは保磁力の考察には不十分であり、そのためには粒子直径、寸法比などに対する考慮をはらった実験にまたねばならない。

Fig.3 は 100~300° にそれぞれ 30 min 熱処理を行った

Fig.3 Effect of heat treating temperature on coercive force, average diameter, and average dimension ratio.

30% Co の粒子の平均直径 $\bar{d}$, 平均寸法比 $\bar{l}/\bar{d}$, および保磁力 jH_c を示す。熱処理温度が上昇するにつれて $\bar{d}$ は急激に増大し、 $\bar{l}/\bar{d}$ は減少し、 jH_{cp} は増大し 200° 附近に極大を生ずる。このことからみると、100° ではなく superparamagnetic な状態にあると考えられる。

Fig.4 は陽極板、液組成以外は同一の電解条件で、また同一の熱処理条件でえられた粒子について、M-Co 量に対し、 $\bar{d}$, $\bar{l}/\bar{d}$ および jH_{cp} を画いたものである。200°, 50 min 処理においては、 $\bar{d}$ がほとんど同じく、 $\bar{l}/\bar{d}$ も余り変化しない。 jH_{cp} は 40~60% Co 附近で極大を示す。 $\bar{l}/\bar{d}$ における変化は jH_{cp} に大きな影響を与えない程度であると前報の実験から考えられるから、 jH_{cp} の変化は Co 量だけに影響されるものである。Fe-Co 系合金における飽和磁気は 45% Co に極大値をもつが、異方性常数は Co 量とともに急激に減少する⁽⁹⁾ため、Fe-Co 系微粉末の高い保磁力の原因は、保磁力の温度係数による考察⁽⁵⁾と同様に、結晶異方性によるものでなく同合金の高い飽和磁気にもとずく形状異方性に原因するものであると考えられる。また 175°, 40 min 処理にみられるように、 $\bar{d}$ は、20% Co を除外すればほとんど同じであるので、 jH_{cp} は $\bar{l}/\bar{d}$ に影響を受けていることがわかる。

(9) R.M. Bozorth: Ferromagnetism (D. Van Nostrand Company, Inc., New York, (1951).

3. 成型磁石の磁氣的性質

Fig.5 は前述の電解条件で電解し、水銀とともに 200°

Fig.4 Relation between Co content of particles and coercive force of particles, average diameter and average dimension ratio.

Fig.5 Relation between Co content and magnetic properties of specimens heat treated at 200° for various minutes and pressed isotropically to the packing factor of 35~40%.

に 30, 40, 50, 60 min 保持して空気中にとりだした微粉末を、方向性をもたせず に 35~40% の packing factor まで圧縮成型した試料の残留磁気 B_r , 保磁力 B_Hc , 最大エ

ネルギー積 $(BH)_{max}$ を示したものである。これらの磁性は、粒子形状, packing factor, Co 量による飽和磁気,

Fig.6 Demagnetization curves of Co 37.8% specimens pressed isotropically.

Fig.7 Relation between packing factor and magnetic properties of specimens heat-treated at 175° for 40 min and pressed isotropically.

粒子保磁力などにそれぞれ影響をうけるため、単に Co 量だけの影響とみなすことはできないが、大体 30~50% Co 附近に磁性値の極大を生ずる。175°, 225° の各熱処理温度における磁性値もほとんど同様な傾向をもっており、いずれの場合も Co 量に対しては磁性の急激な変化はみられない。方向性のない場合、エネルギー積の極大値は 1.5×10^6 (G.Oe) 程度の値をとる。従って磁石として使用する場合には微粉末として空気中にとりだして成型する場合にも、アマルガム中で成型する場合にも、その粒子の金属部分の組成は 30~50% Co の範囲内にあるように電解条件、熱処

理条件, 表面酸化条件を選ぶ必要がある。

Fig. 6, 7 は 37.8% Co の微粉末を金属アマルガム中でいろいろの packing factor で方向性を与えずに成型した場合の減磁曲線と, それからえられる Br , B_H , および $(BH)_{max}$ と packing factor との関係である。前報と同様に圧縮成型による各粒子の集合によつて packing factor が大きくなると単一磁区粒子としての性質からずれることによつて B_H と packing factor は一次の関係からずれ, 同時に Br も高い packing factor になると直線関係からずれてくる。この残留磁気と飽和磁気の比は熱処理と密接な関係をもち, 熱処理が適当でその粒子が単一磁区とみられるような寸法である場合は大体 0.5 であるが, 処理温度が高すぎて粒子が大きくなり, 寸法比が小さくなつて粒子の保磁力が小さくなると 0.2~0.3 程度になる。これは粒子の寸法が大きくなつて磁壁が生成することに起因するものであろう。 $(BH)_{max}$ は 30~70% Co の範囲でいずれの場合も Fe と同様に 40~50% packing factor において極大値を示す。

IV. 総 括

Fe^{++}, Co^{++} を含む電解液を水銀を陰極として電解し, 種々の Co 量を含む電解析出物をつくり, これを水銀とともに熱処理した後, 粒子の表面酸化によつてこれを取りだし, あるいは水銀中で他の金属アマルガムを添加して成型し, E. S. D. Fe-Co 磁石をつくつた。この場合表面酸化により, 粒子の金属部分の Co 量は増加し, 皮膜部分では Fe 量が増える。電解析出物の熱処理による効果は E. S. D. Fe と同様に粒子直径を増大し寸法比を減少させるが, 同一の平均粒直径および平均寸法比をもつ粒子の保磁力と Co 量との関係は Luborsky, Mendelsohn, Pain によつて指摘されている形状異方性の効果を示している。また Co 量に対する各熱処理による残留磁気, 保磁力, エネルギー積などの磁氣的性質は Co 量 30~60% でゆるやかな極大を示す。packing factor と磁性との関係は E. S. D. Fe 磁石における場合と同様に packing factor の増大とともに残留磁気は増加し, 保磁力は低下し, packing factor 40~50% 附近に最大エネルギー積の極大を示す。

終りに本研究に協力していただいた水牧勝美, 吉山鎮一, 七沢正敏の諸氏に深く謝意を表する。