磁性酸化鉄粉の混練時における破碎効果*

端 山 文 忠** 東 山 紀 夫*** 杼 窪 一 郎***

Grinding Effect of Gamma Ferric Oxide by Ball Milling

by

Fumitada HAYAMA, Norio HIGASHIYAMA and Ichirō TOCHIKUBO

(Hitachi Maxell Co., Ltd., Ibaragi)

The objective of this investigation was to study the pulverization effect of the grinding process of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powders, which was used in magnetic tapes. In general, the particles of these powder were in acicular shape. The initial sizes, varying from 0.3 to 0.4 microns in length were reduced in 312 hours of grinding to average particle sizes about 0.14μ , and the particles turned cubic in shape.

The coercivity, saturation induction and residual induction of the powders were reduced throughout the run. The magnetic tapes which were produced by using these ground powders have shown the decrease of frequency sensitivity and layer-to-layer signal transfer with increase of grinding time.

(Received Nov. 27, 1965)

1 緒 言

一般に磁性粉のような微粒子の集合体が機械的な衝撃力を受けた場合、その形態を変ずるという現象は、“Mechano-chemical”の問題として最近注目されている。磁気テープ用磁性粉としては、一般に針状形をした $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が用いられている。この $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は適当なバインダおよび有機溶剤とともにボールミルなどの混練装置により混練分散されペースト状とし、アセテートまたはポリエステルフィルムに塗布を行なって磁気テープを作る。

一般に磁性粉は混練以前は多くの凝集粒子を含み、ある範囲の粒度分布をもっている。磁気テープに作成された状態で所要の感度、周波数特性、S-N比などの電磁変換特性を満足させるためには、これら磁性粉粒子がバインダ中に個々に均一に分散されていなければならない。そのためには混練分散操作、すなわち混練機械の選定、混練時間、混練方法などを充分検討する必要がある。つまり、強度の混練は単一粒子を破碎して微細化し粒子にひずみを与え、その結果、磁性粉の磁気特性を劣化させる。次に、混練不十分の場合は、テープ表面が平滑になりえず、またテープ塗膜中に空孔を生ぜしめ、テープ感度の低下、ノイズ発生の原因を作る。

本研究においては磁性粉をボールミルで混練分散したとき、混練条件によりその粒子形状および磁気特性がどのように変化するか、また、テープの諸特性にい

かなる影響を与えるかについて検討することを目的とした。

2 実 験

本実験に使用した磁性粉は、鉄塩の加水分解による沈殿で作った針状形のゲーサイト ($\alpha\text{-FeOOH}$) を還元、酸化して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ としたものである。その平均粒径は、長軸 0.35μ 、短軸 0.05μ である。

まず前処理として約 3.5kg の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対して 2% 重量部の界面活性剤を添加したものを約 10l の水中に投入し、コロイドミルで分散処理を行ない乾燥した。この処理は、磁性粉が後で有機溶剤またはバインダとともに混練されるときに、agglomeration または flocculation を生ぜしめないためのものである。

この処理をされた磁性粉 3 kg と、トルエン 3 kg を内容 9 l、内径 200mm のステンレス鋼製のジャーに一括投入し、湿式混練を行なった。このボールミル混練操作の過程において 0.5, 5, 10, 24...312 時間めに運転を止め、ジャー中より磁性粉を 300g ずつ抽出し、ろ紙でろ過後乾燥器中で乾燥した磁性粉を得た。以上の操作を B 処理と称す。この B 処理された磁性粉について電子顕微鏡による形状変化の観察、X線による結晶ひずみ、磁気測定による磁気的諸特性の変化を検討した。

続いてこれらの磁性粉をそれぞれ出発原料とし、バインダと混練して磁気塗料とした。この混練処理を P 処理と称する。P 処理混練の時間は、それぞれ 24, 48, および 72 時間とした。Table I および Table II は、B 処理と P 処理の仕様と混練条件を示したものである。P 処理された塗料で 25μ 厚のポリエステルフィルムに、5~15 μ 塗布厚(乾燥後)になるように塗布ナイフを傾

* 原稿受理 昭和40年11月27日

** 正 会 員 日立マクセル(株) 茨木市丑寅

*** 日立マクセル(株) 茨木市丑寅

Table I. Material milled.

	Solid	Solvent
B-method (Grinding)	γ -Fe ₂ O ₃ 3.0kg	Toluene 3.0kg
P-method (Dispersion)	γ -Fe ₂ O ₃ 117.5g Vinyliden chloride copolymers 40g Plasticizer 10g	Methyl isobutyl ketone 100g Toluene 100g

斜させて塗布し、後6.25mm幅にスリットして磁気テープを作成した。このテープについて磁気特性、塗膜中空孔、感度、転写効果などを測定し、混練時間との対比を行なった。

3 結果と考察

Fig. 1はB処理として9lジャーで混練を行なったときの磁性粉の折損状況を示した電子顕微鏡写真で、針状磁性粉粒子はボールミルのボールによる衝撃力と同

Table II. Grinding condition of ball mill (Material of jar and ball is stainless steel).

	Capacity of jar (l)	Used balls		Number of rotation of jar (rpm)	
		Diameter (inch)	Weight (kg)		
B-method	9	5/8	1.5	70	After 0.5, 5, 10, 24, 48, 72, 96, 120, 192 and 312 hours of grinding, a sample weighting about 300 grams was removed from each mill
		3/8	3.2		
P-method	1	19/32	0.142	70	After 24, 48, and 72 hours of dispersion, a paste was removed from each mill and coated on the polyester film
		3/8	0.141		
		9/32	0.208

Fig. 1. Electronmicrographs of particles after grinding operation.

時に破砕作用を受けて、B 処理時間が長いほど、粒子の長軸および軸比が小となり粒状化する。各 B 処理時間の磁性粉の電子顕微鏡写真を 25 000 倍に拡大し、各試料について 200 個以上の粒子の長さや幅を測り、その大きさおよび軸比を求めた。Fig. 2 は縦軸に平均長軸、横軸に B 処理時間をとったものである。粒子長軸

Fig. 2. Average particle length and tapping density after each grinding time by B-method.

は最初 0.35μ であったものが、312 時間、ボールミル中でボールによりたたかれると平均長軸が 0.14μ となる。また Fig. 2 に各 B 処理された磁性粉の見掛け比重を併記した。その測定法は 5 g の磁性粉をメスシリンダに入れて木盤上で 50 回タップしてその体積を測定し見掛け比重を算定した。見掛け比重は B 処理時間が長くなり、粒子が微細化するにつれて大となる。すなわち粒子が破砕されてその長軸が減ずるにつれて、磁性粉はつまりやすくなる。

Table III に B 処理混練時間に対応した磁性粉粒子の長軸と軸比の平均値および抗磁力を示した。Fig. 3 は、これら磁性粉の磁気特性の結果を示す。B 処理時間が長くなるにつれて、 H_c , B_m , B_r および B_r/B_m はともに減少し、磁気特性が劣化する。 H_c が減少するのはボールミル混練の進行につれて粒子の軸比が小となるためと考えられる。すなわち、Stoner, Wohlfarth の針状磁性粉の抗磁力理論によると、単磁区構造をもった磁性粉では、 H_c が軸比に比例するといわれている。

Fig. 4 は単軸構造をもった磁性酸化鉄粉の平均軸比と抗磁力の関係を示すもので、曲線 I は Stoner,

Table III. Variations of characteristics of powder after each grinding time by B-method.

Sample number	$B_{0.5}$	B_5	B_{10}	B_{24}	B_{48}	B_{72}	B_{96}	B_{120}	B_{192}	B_{312}
Grinding time (hr)	0.5	5	10	24	48	72	96	120	192	312
Average length of particles (μ)	0.35	0.34	0.28	0.27	0.26	0.23	0.26	0.23	0.18	0.14
Average axial ratio major axis/minor axis	7.0	6.7	5.5	5.5	5.3	4.8	5.0	3.8	3.4	2.8
Coercivity (Oersted)	255	248	243	240	217	210	210	210	210	196

Fig. 3. Magnetic characteristics of powder after each grinding time by B-method.

Wohlfarth の理論曲線、また曲線 II は W. P. Osmond が $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒子中空孔を考慮に入れて Stoner, Wohlfarth の式を補正した曲線である。本実験の B 処理で得た磁性粉は Fig. 4 でも明かなように Osmond の計算式の曲線上にほぼ一致する。また白丸点は参考データとして、別途製造をした磁性粉で、ボールミル混

Fig. 4. Relation between coercivity and average axial ratio.

練操作を受けていない寸法比の異なったものの結果を併記した。この白丸点と B 処理の結果得た実験点 (黒丸点) の抗磁力は実験の測定誤差の範囲内でよく一致

している。

次に、A.H. Morrish³⁾が磁性酸化鉄粉について軸比を関数とした場合の単磁区構造をとる寸法決定を行っているが、その関係をFig. 5に示した。この曲線A

Fig. 5. Critical single domain size of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Six oxide powders are plotted in the region of single domain.

と横軸とで囲まれた範囲が粒子の単磁区構造をとる領域とみなされる。この結果B処理の破碎実験を行なった磁性粉粒子はほとんど単磁区粒子であると考えてよい。Fig. 5の各実験点における矢印は測定した軸比および粒子長軸長さの最大、最小値を示したものである。

Fig. 6は、破碎実験を行なった粉末 B_{24} , B_{72} ... B_{312} のX線回折の結果である。粒子破碎が進むにつれて、各回折線強度が減少する。Fig. 7はB処理前の(311)における回折線強度を I_0 とし、各B処理時間における磁性粉のその強度を I として縦軸に I/I_0 の値をとったものである。312時間のB処理では I は初めの強

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ after grinding operations.

Fig. 7. Intensity ratio of X-ray diffractions at (311) plane.

度 I_0 に対して60%に強度を減ずる。このことは、混練により粒子破碎に基づく微細化および粒子の受けたひずみの効果と考えられる。そこでB処理312時間行なった磁性粉を窒素気流中で、4時間、200℃の低温で加熱し、粒子の受けたひずみの除去を行なってみた。その結果、 I/I_0 は0.75に回復したが、 B_m , B_r , H_c に変化は認められなかった。このことより、本実験のB処理によって粒子の受けたひずみは抗磁力変化になんらの寄与をしていないこと、および B_m , B_r の低下は、X線的に検知されない $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の構造変化（たとえば $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への変態）が、粒子の局所的に生じているものと考えられる。したがって、Fig. 3, 4に示されたB処理時間の増加による H_c の低下は、粒子の軸比減少にのみ起因していると考えてよい。

次に、これらB処理を行なった磁性粉を用いて磁気テープを作成したときの特性について検討する。Fig. 8は、各B処理時間の異なった磁性粉をバインダと混

Fig. 8. Relation of void in magnetic coating and grinding time.

練して作ったテープ塗膜中の空孔率^{*1}を示す。パラメー

*1 テープ塗膜の空孔率は見掛けの密度を測定して求めた。すなわち、水中の浮力を利用した密度測定法により、

$$\text{空孔率} = \frac{\text{測定比容積} - \text{真の比容積}}{\text{測定比容積}} \times 100$$

とした。真の比容積は塗膜層を形成する各成分の比容積から単に算術的に算出した

タは磁性粉とバインダを混合した後、1l容のジャーで、24、48および72時間混練した時間で、それぞれ P_{24} 、 P_{48} および P_{72} 記号で示した。塗膜の空孔率はボールミル混練時間の長いほど、小となる。すなわち、充てん性はよくなる。この傾向は Fig. 2 の B 処理時間の増大に伴って、見掛け比重が増加する傾向とよく一致する。

以上のようにして作った塗膜厚 11μ のテープで、 P_{72}

Fig. 9. Magnetic characteristics of magnetic tapes. 記号テープの磁気特性を Fig. 9 に示した。テープにしたときの抗磁力は、Fig. 3 の磁性粉のみの抗磁力に比べると約15~20エールステッド低いが、その原因は P 処理による粒子破砕、およびテープにしたときの磁性粉の充てん密度の向上に基づく particle interaction の結果であると考えられる。しかしながら、B 処理時間の異なったすべての磁性粉を用いて作ったテープでも、P 処理時間の差異による H_c の変化は認められないことより (Fig. 10 参照)、磁性粉の状態で測定した H_c

Fig. 10. Relation between coercivity and dispersing time.

より、テープの状態で測定した H_c が低い値を示すのはほとんど particle interaction の結果とみなしてよい。すなわち、P 処理においては、バインダがジャー中でボールの衝撃力に対して緩しょう作用をするため、粒子破砕がかなり軽減されると考えられる。また Fig. 9 において、 B_m 、 B_r および B_t/B_m も Fig. 3 の磁性粉のときの磁気特性と同様 B 処理時間の増加に伴う低下があるが、その低下率は磁性粉の状態で測定した Fig. 3 ほどはひどくない。これはテープ状態で測定する場合は Fig. 8 で示したように、B 処理時間が長くなるほど

テープ中に空孔なく、よく充てんされるためであろう。

Fig. 11 は、B 処理時間に対応する磁気テープの感

Fig. 11. Effect of grinding time on sensitivity of magnetic tape.

度を示す。 P_{24} は B 処理時間が長くなるにつれて感度は漸次減少する。しかしながら、 P_{48} 、 P_{72} は B 処理時間の50時間ぐらいのところで感度が最大となる点があり、それ以上の B 処理時間では感度が低下する。Fig. 3 によれば、B 処理時間が長いほど B_m 、 B_r は低下するが、一方 Fig. 8 によると B 処理時間が長いほど、テープ塗膜中の空孔率が減少する。前者は感度を低下させる要因であり、後者は感度増加の効果として働く。それに加えて感度は磁気テープの表面状態も作用する。すなわち Fig. 11 の P_{24} は、磁性粉とバインダとの混合後の混練時間がわずかに24時間であり、テープ表面に分散不充分的磁性粉塊がかなり存在している。したがって、録音再生時にテープ、ヘッドの接触が悪くなり、再生感度の低下をきたす。一方、 P_{48} 、 P_{72} の B 処理50時間のところの感度のピーク値は、磁性粉のバインダ中での分散が均一で、テープ表面に凹凸が少なく、(Fig. 12 参照) B 処理による磁気特性の劣化効果よりも、磁性粉の充てん性の向上、つまりテープ塗膜中空孔率の減少の作用が優先するため、感度が大きくなると考えられる。

次に、転写効果に与える影響について検討する。

一般に磁気テープに収録された信号からの漏洩磁束によって、それに接して巻かれている部分が磁化される現象を転写と呼んでいる。その転写の量的評価は、信号を録音してリールに巻き取り、これを30℃の恒温槽中に48時間放置した後の信号と、転写量のレベル差をもって表示し転写効果と呼んでいる。

Fig. 13 は B 処理時間と転写効果の関係を示す。パラメータとして P 処理時間の異なった磁気テープをとった。すなわち、B 処理、P 処理時間が長くなると転写効果が低下し、転写されやすくなる。一般に磁気テープの転写は、塗膜中の微小な磁性粒子がテープ層間を通して漏れてくる弱磁場によって、磁化ベクトルを反転するという熱ゆらぎ現象に基づくといわれている。すなわち、磁気テープの転写に最も影響するものは塗膜中の磁性粉粒子の個々の体積であり、体積の小さい

Fig. 12. Photographs of surface of magnetic tapes.

Fig. 13. Effect of grinding time on layer-to-layer signal transfer of magnetic tape.

磁性粉粒子の占める割合が多ければ多いほど転写されやすい。本実験においても、B処理あるいはP処理によって、ボールミルの衝撃力により粒子が破砕された結果、体積の小さい微小粒子が増大したため転写効果が低下したといえる。

Fig. 14はP処理時間と転写効果の関係を示す。すなわち、磁性粉にバインダ添加後、P処理時間の増加と

Fig. 14. Relation between layer-to-layer signal transfer and dispersing time of P-method.

ともに転写効果は 1 dB/10h の割合で低下する。しかしながら、B処理操作においては最初の10時間で 5dB も転写効果が劣化する。すなわち前述の H_c の低下の項で述べたが、P処理の場合は、バインダにより粒子破砕が緩しう作用を受けて粒子折損が免れるためであろう。

以上本実験により、ボールミル混練操作が磁性粉の磁気特性あるいは電磁変換特性に及ぼす影響を検討し、特に転写効果に大きな影響があることが明らかとなった。

4 結 言

針状形の磁性酸化鉄粉をボールミル混練で、湿式法により破砕したときの粉末の諸特性を検討した結果、次の結論を得た。

- (1) B処理時間が長いほど、粉末粒子は微細化し、 H_c , B_m , B_r , B_r/B_m ともに小となる。
- (2) 粉末が針状形より立方状に破砕されるにつれて、粉末自体の乾燥時の充てん性は向上する。

次にP処理を行なったテープについては、混練時間が長くなるにつれて転写効果は顕著に劣化する。また、過度の混練もテープ感度を悪くすることを明らかにした。

(昭和40年10月4日 第3回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Stoner, E. G., and E. P. Wohlfarth, Phil. Trans. Roy. Soc., **A240**, 599 (1948).
- 2) Osmond, W. P., Proc. Phys. Soc., **B66**, 265 (1953).
- 3) Morrish, A. H., and S. P. Yu, J.A.P., **26**, 1049 (1955).
- 4) 端山文忠, 信岡聡一郎, 安藤徳夫, 大工試季報, **9**, 89 (1958).
- 5) JIS規格案, JIS C 5509 (1960).
- 6) Westmijze, W.K., Phil. Res. Rep., **8**, 343 (1953).
- 7) 端山文忠, 榎窪一郎, 粉体および粉末冶金第15回春期大会講演概要集, p. 63 (1965).