

磁気水銀陰極電解法による異方性鉄粉の研究

山 本 作 次 郎

(島根大学文理学部化学教室)

(1970.9.14受理)

On the Production of Magnetic Anisotropic Iron-micro-powder by
Electrolysis of Ferric Sulphate Solution

Sakujirô YAMAMOTO

Summary

It is proved that when the 1N water solution of ferric sulphate is electrolysed under those conditions as follows, the magnetic anisotropic iron micro-powder is obtained; PH 2~3, current density 1A/dm², voltage 7~18V and temp. of the solution 2°C~30°C. The ratio of the length and breadth of one micro crystalline of iron is seemed to become larger as the temperature of the solution elevates as up to 30°C, but under the higher temperature than 30°C, the ratio becomes small.

When the ethanole added solution is electrolysed, the obtained micro-crystalline is a well-defined rectangular form, and this fact is to be more minutely studied.

The large quantitis of glycerine added to the solution let the size of the micro crystalline larger, and so the ratio of the length and breadth.

自記録音テープ用又は粉末冶金による強力磁石の材料として、異方性微粒鉄粉が要求される。そのためには抗磁力 H_c (Coercive Force), 残留磁束密度 B_r (Residual Flux Density) 及び最大磁気エネルギー (BH) max (Maximum Energy Product) を有することである。そのためにはまず保磁力を大きくするのに、磁壁の移動を困難にするか、又は磁性材料を単磁区の大きさにまで微粒にして減磁力が磁化ベクトルの回転によってのみ起るようにすればよい。前者の場合は数百エルステットの保磁力は得られるが、それ以上は後者による外はない。1) 2) 3) このような単磁区粒子の保磁力を決定するのは磁区回転に抵抗する磁気異方性である。4) この磁気異方性は、結晶、形状、歪、表面及び交換異方性の五つの分類が出来るが、こゝでは代表的な三つの磁気異方性について材料別に予想される最大保磁力を集約してみる。1)

残留磁束密度を大きくするには単一磁区の形状を一つの棒磁石とすると磁石の長さとの比を大にすればよい。即ち (L/D) を大にすればよい。

又、最大磁気エネルギーを大にするには、(1)磁異冷却処理 (2)加工による集合組織、(3) 鋳造による集合組織(4)微粒子の磁異中成型があるが、こゝに理論的に予想される微粉末磁石の最大エネルギーを集約すると1)

第 1 表

	結晶異方性による保磁力	歪異方性による保磁力	形状異方性による保磁力
Mn Bi	37000	—	3900
BaO · 6 Fe ₂ O ₃	17000	—	2300
Co	5500	600	9000
Fe	500	600	10700
Ni	140	4000	3050

第 2 表

種 類	(BH) _{max} × 10 ⁶ (G · Oe)
バリウム・フェライト	5.4
Mn Bi	15.0
Fe 微粒子	39.0
Fe-Co 微粒子	50.0

然るに、現在バリウム・フェライトや Mn · Bi 磁石の (BH)_{max} は理論値にかなり近い値が得られているが、Fe 及び Fe-Co 微粉末磁石は理論的最大の約十分の一の (BH)_{max} しか得られていない。そこで著者は超微鉄粉磁石 (iron powder magnet) の中でも特に ESD (Elongated Single Domain) 磁石の製造⁴⁾ を前提に ESD 鉄粉の製法の研究を行った。

微鉄粉磁石の製造法で球状 (結晶異方性) な鉄粉を作る場合には鉄塩の低温分解還元法、扁平楕円体 (形状異方性) な鉄粉を作る場合には水銀を陰極とする水銀電解法がある。

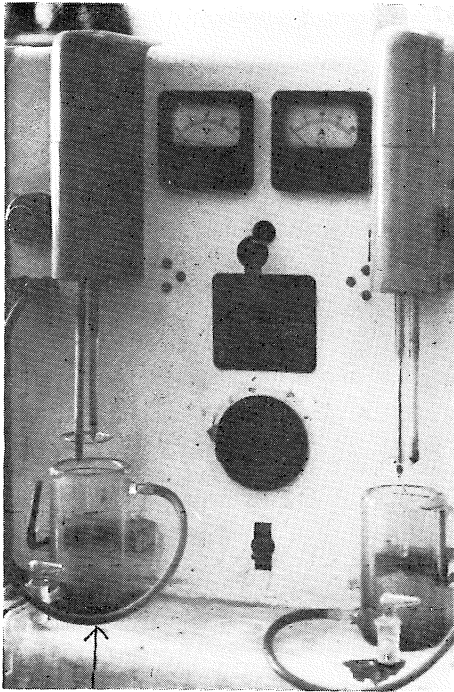
Mendelsohn²⁾ は鉄塩溶液中で水銀電極に鉄粒子を電着させることによって ESD 磁石の製作に成功したと報ぜられているが、実際の製造法の詳細は不明に近い。

著者は純硫酸第一鉄の水溶液を磁気水銀陰極電解によって水銀陰極で ESD 鉄粉の製造を行い若干の知見を得たので報告する。

実 験

(1) 電解と分離

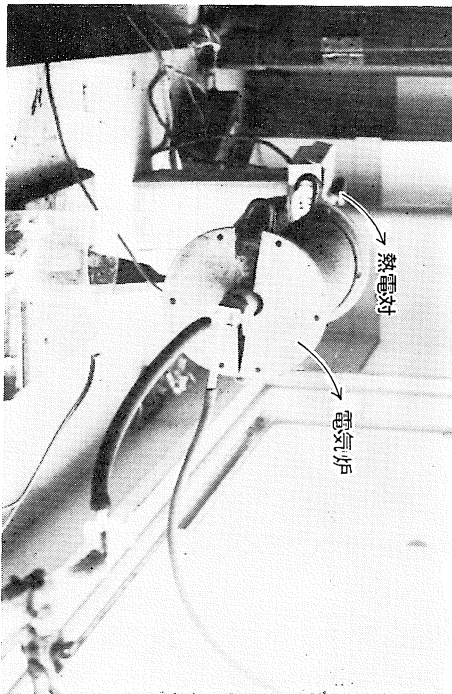
陰極に水銀100g, 陽極に白金線を用い電解液は, 1, 2, 2.5規定の硫酸第一鉄水溶液に塩化アンモニウム量添加 (鉄塩の加水分解及び原子価移動防止のため0.1モル/100 mlの割合に加える) して PH=1~2.5 に調整した溶液を電流密度 1~2 A/dm² で行い1時間ごとに電解液 1 mlを取り出し, 過マンガン酸カリで滴定し水銀中に2~3%, 鉄粉を含有するところで電解を中止する。もしそれ以上電解をつづけると水銀の表面に鉄粉が析出し鉄粉の粒子が粗大化し



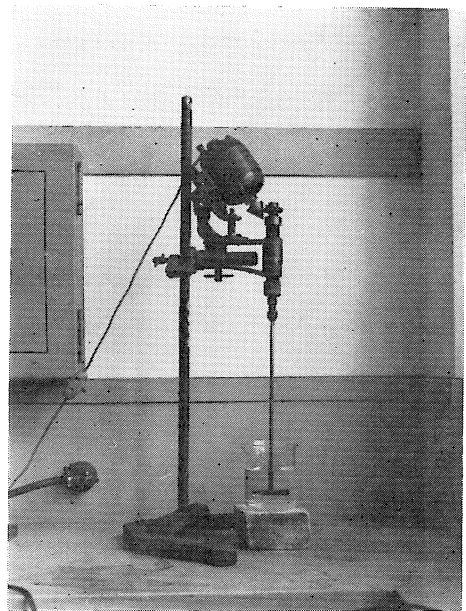
(写真1) 島津磁気水銀陰極電解装置



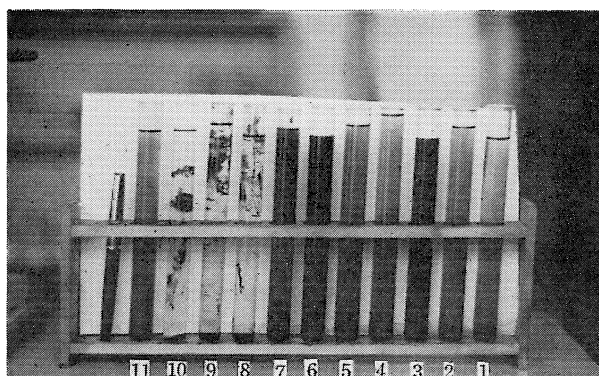
(写真2) 水銀から鉄粉の圧搾分離



(写真4) 水銀の真空蒸留による分離



(写真3) 鉄粉の有機溶媒への攪拌分散分離



(写真5) 1. 水 2. アセトン 3. メチルエチルケトン 4. エーテル
5. メチルアルコール 6. n-ブチルアルコール 7. iso-アミルアルコール
8. ベンゼン 9. トルエン 10. ブチルアセテート
11. アミールアセテート

また電解効率も低下する。

この際、濃硫酸を少量加えて電解液の $\text{PH}=2.2\sim 2.4$ とし、鉄粉の縦横比及び粒子の大きさの調整のため寒天、ゼラチン及びグリセリンを加え、電流密度は $1\sim 2 \text{ A/dm}^2$ 、電解温度は ($2.0\sim 5.0\text{C}$)、($20\sim 25\text{C}$)、($30\text{C}\sim 35\text{C}$) の温度差に於て行い、電解セルの底部のマグネットの磁界を調整するのにセルの下に鉄板を挟んで磁場を弱めるようにした。

この実験の電解効率は $80\sim 90\%$ であった。⁶⁾ 即ち電解溶液 150ml 中の Fe^{2+} の電解時間による減少量を理論値に対する百分率で表わしたものであって、電解液 1ml を取りこれに濃硫酸 1ml と水 10ml を加え、 0.1 規定過マンガン酸カリで滴定した。最初の 1 時間は電解効率が $80\sim 90\%$ であるが実際には次第に低下するもので 10 時間も電解をつづけると $50\sim 60\%$ となる。

電着鉄粉量も $1\sim 2\%$ Fe/Hg 止りとするのが安全であることを見出した。

電解し終ると鉄粉と水銀の混合物を取り出し口紙で完全に水分を除去し、汚布で水銀を圧搾分離する。(写真1, 2) その際に空气中で微粒鉄分が酸化発火するので、メチルエチルケトン少量添加して空気と遮断するのみならず、(写真3) の如く充分なメチルエチルケトンを加えて攪拌器で攪拌すると鉄粉はメチルエチルケトンに移行する。

なお有機溶媒中メチルエチルケトンが鉄粉をよく拡散せしめることは予備実験で次の(写真5)で確かめられた。即ち鉄粉・メチルエチルケトンを乳鉢で大略粉碎し 500ml ビーカーに移しメチルエチルケトン 20ml と蒸留水 480ml を加え攪拌約 12 時間行い、 30 分間放置し、上澄液を濾過して乾燥し、これを乳鉢で粉碎し、 160 メッシュの篩にかけたものを真空蒸溜 (550C , $2\sim 5\text{mmHg}$, 3hrs) で水銀を蒸溜除去する。(写真4)

このようにして得られた鉄粉を石英ボートに入れ再び横型電気管状炉で 450C 、 1 時間水素還元を行い、⁵⁾ 水素气流中で常温にまで冷却したものをメチルエチルケトン中に投入して保存する。

このようにして得た鉄粉は少量の水銀を含有するので次の如くして水銀定量をする。メチルエチルケトン中に保存された鉄粉試料を2gを取り、200ml濃HNO₃と10mlHClを加え時々振り、少くとも1時間以上放置する。これを水20mlでうすめ、沸騰しないように注意して加熱溶解せしめろ過する。冷後ろ液にSnCl₂ (SnCl₂ · 2H₂O 100g/100mlHCl) 10mlを加えて、水銀が沈降するのを待って(約1時間を要す)、遠心分離し、上澄液をろ過し、稀硫酸で洗う。

次に水銀に濃硫酸5mlを加え加熱溶解し、約50mlに稀釈し、過マンガン酸カリを加えて加熱し水銀を酸化して、第一水銀を第二水銀とする。生成した二酸化マンガンは過酸化水素で溶解する。そしてVolhard法で水銀を定量する。即ち鉄明バンを指示薬として0.1N-KSCNで滴定して水銀を定量する。

第3表 真空蒸溜による水銀の分離
200°C, 5~8mmHg

蒸溜時間	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0	10.0	15.0	20.0
水銀含有量(%)	4.0	3.5	2.8	2.4	1.8	1.4	1.0	0.8	0.7	0.65

550°C, 5~8mmHg

蒸溜時間(時)	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0
水銀含有量(%)	3.0	2.4	1.8	1.4	1.0	0.6

上の実験を参考にして550°C, 2~5mmHg, 3時間で0.1% Hgまでの純度の鉄粉を得たが、これ以上水銀を除去することは困難であった。また500°C位で真空蒸溜を長時間行うと鉄粉の針状晶が球状化し等方性となり磁性特性が低下するのがみられた。

第4表 真空蒸溜時間による鉄粉粒子型態及び磁性の変化(引抜き法)

蒸溜時間	Hg (%)	平均長さ(mm)	平均巾さ(mm)	平均寸法比	Hc(Oe)	Br'(G)
0	4.5	40	20	2.2	105 (151)	120 (624)
0.5	4.0				140 (200)	120 (624)
1.0	3.5				185 (260)	176 (915)
2.0	2.8				210 (300)	240 (1248)
3.0	2.4	80	30	2.7	210 (300)	240 (1248)
4.0	1.8				185 (260)	176 (915)

蒸溜時間	Hg (%)	平均長さ (mm)	平均巾さ (mm)	平均寸法比	Hc(Oe)	Br'(G)
6.0	1.4				175 (250)	240 (1248)
15.0	0.7	150	110	1.8	106 (151)	120 (624)

磁気測定は日立金属安来工場研究所で行ったもので括弧内は Recording fluxmeter の測値である。

次に諸条件下での鉄粉粒子の状態を表示する。

第5表

資料	PH	硫酸第一鉄規定	温度 °C	電流密度 A/dm ²	電解時間 (hr)	長さ Å	寸法比	重要項
1	2.2	1.0	21~22	1.0	1.35	980	1.0	磁界なし
2	2.4	1.0	18~23	1.0	2.0	2000	2.5	基準状態
3	2.2	1.0	18~21	1.0	2.0	3100	3.0	寒天 1 g / 250ml
4	2.2	1.0	19~23	1.0	1.15	1500	1.2	ゼラチン 1 g / 250ml
5	2.2	1.0	20~25	1.0	2.0	2500	3.8	グリセリン 50ml / 250ml
6	0.5	1.0	20~24	1.0	1.30	1500	1.8	PH 0.5
7	3.0	1.0	20~26	1.0	1.30	2000	2.5	PH 0.3
8	2.2	1.0	2.0~ 3.0	1.0	2.0	/	/	低温電解

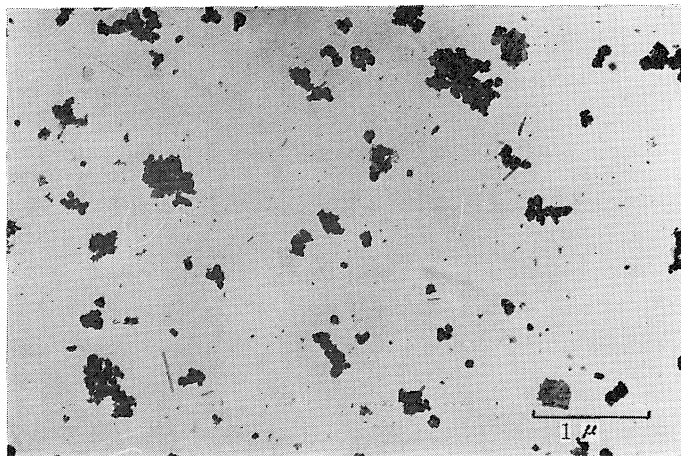
第6表 電解液の濃度

硫酸第一鉄規定	水銀量 (%)	平均長さ (mm)	平均寸法比	Hc(Oe)	Br'(G)	電解時間 (hr)
1.0	2.4	80	2.2	175 (250)	120 (624)	6.0
1.5	2.4			185 (260)	240 (1248)	6.5
2.0	2.4			200 (286)	176 (915)	5.5
2.5	2.4	50	2.3	210 (300)	240 (1248)	6.0

次に電解に当り第5表で明かなようにグリセリンが共存する時寸法比が3.8と最大を示したので、添加グリセリンの量を増大すると併行して溶媒も水、メタノール、エタノールと変え、

電解電圧も変えて行ってみた。(第7表)

電子顕微鏡による粒子状態



(6)

1- 規定硫酸第一鉄

PH=2.2

電流密度 1.0A/dm²

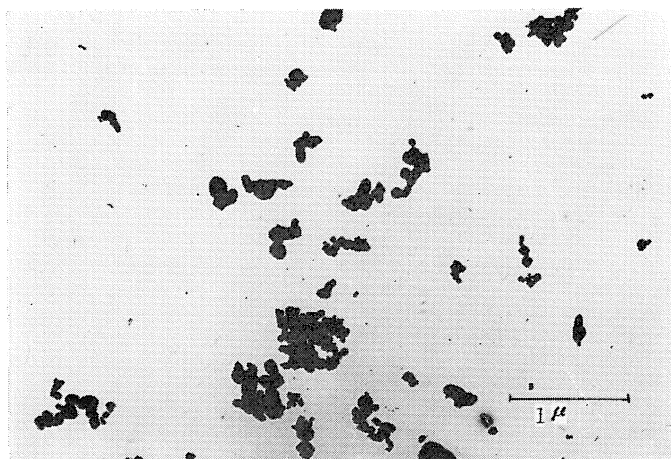
電解電圧 7.5~10.5V

電解温度 21°C~23°C

磁界を使用せず

電解時間 2時間

20000倍



(5)

1- 規定硫酸第一鉄

PH=2.4

電流密度 1.0A/dm²

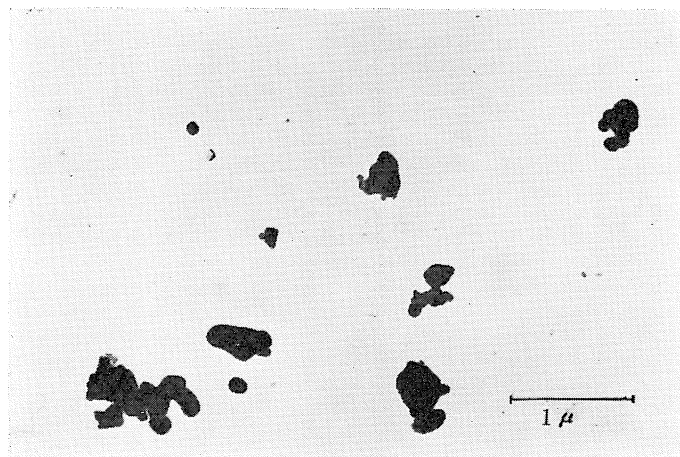
電解電圧 12.0~15.0V

電解温度 18°C~23°C

基準状態 (磁界使用)

電解時間 2時間

20000倍



(6)

1- 規定硫酸第一鉄

PH=2.2

電流密度 1.0A/dm²

電解電圧 7.5~11V

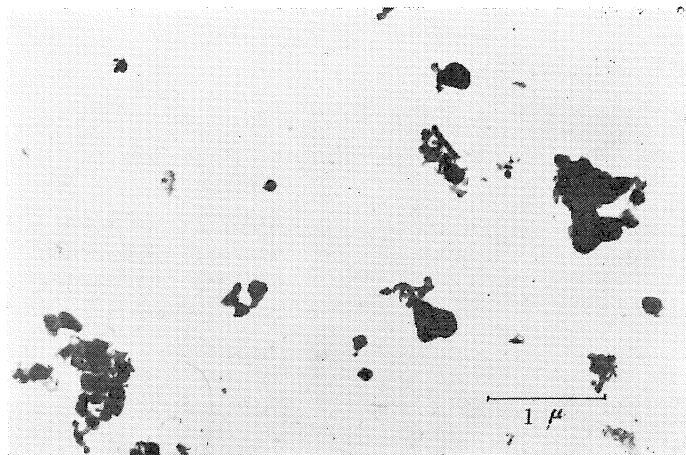
電解温度 18°C~23°C

電解時間 2時間

磁界使用

寒天 1g/250ml

20000倍



(7)

1- 規定硫酸第一鉄

PH=2.2

電解温度 1.0A/dm²

電解電圧 12.5~17.5V

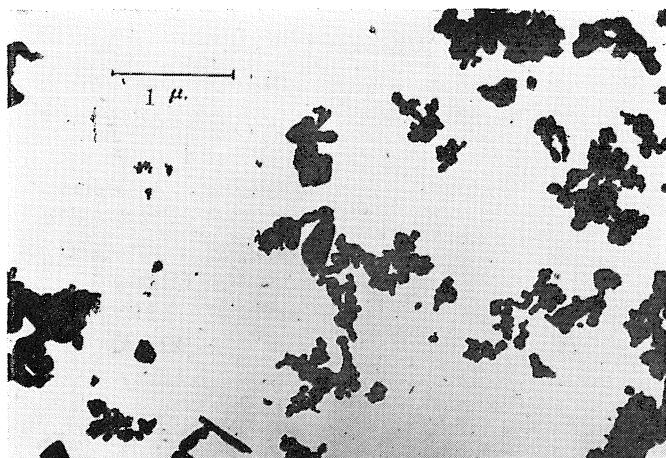
電解温度 18°C~24°C

電解時間 1時間

磁界使用

ゼラチン 1g/250ml

20000倍



(8)

1- 規定硫酸第一鉄

PH=2.2

電流密度 1.0A/dm²

電解電圧 7~10.5V

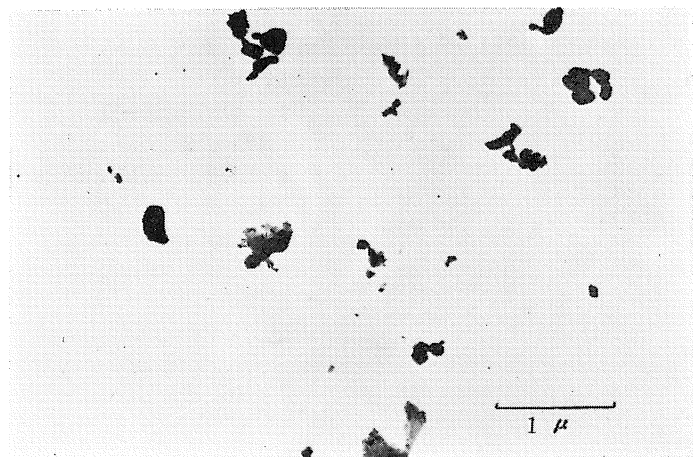
電解時間 2時間

電解温度 19°C~23°C

磁界使用

グリセリン 50ml/250ml

20000倍



(9)

1- 規定硫酸第一鉄

PH=0.5

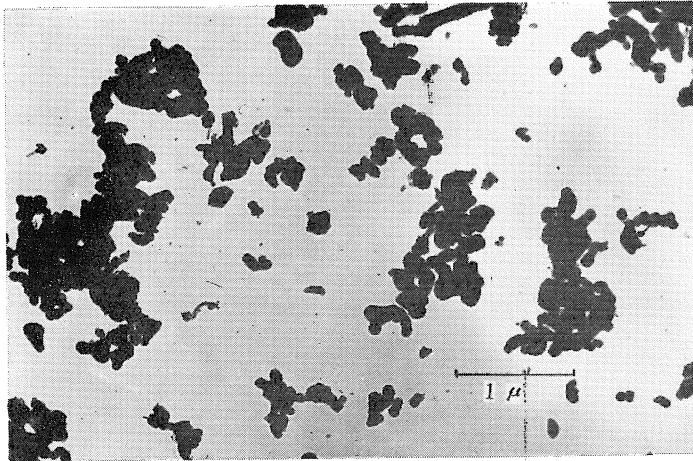
電流密度 1.0A/dm²

電解電圧 12-16V

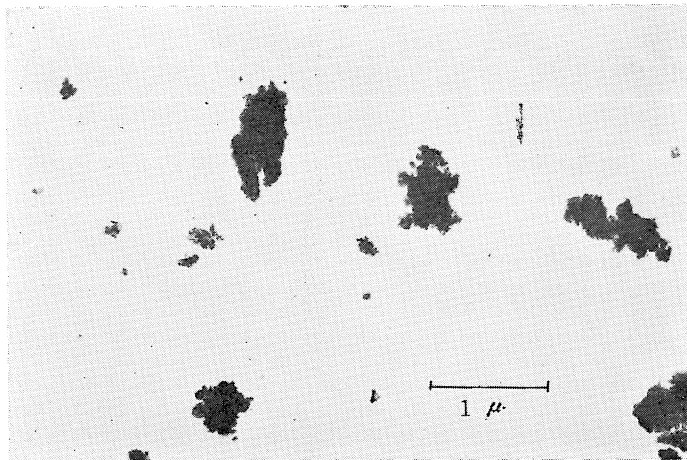
電解温度 20°C~25°C

電解時間 1.5時間

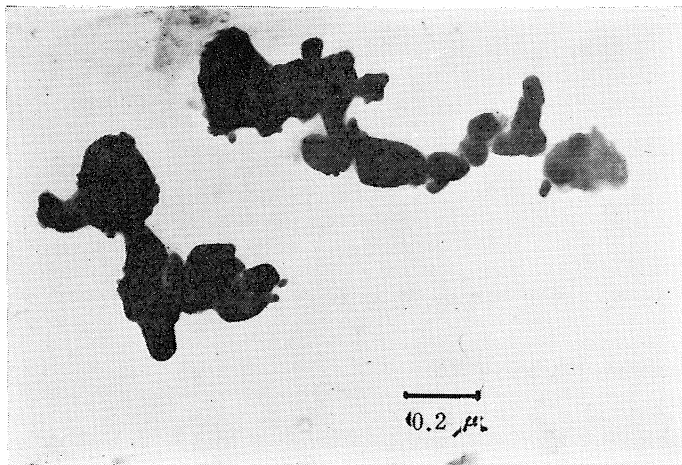
添加済なし



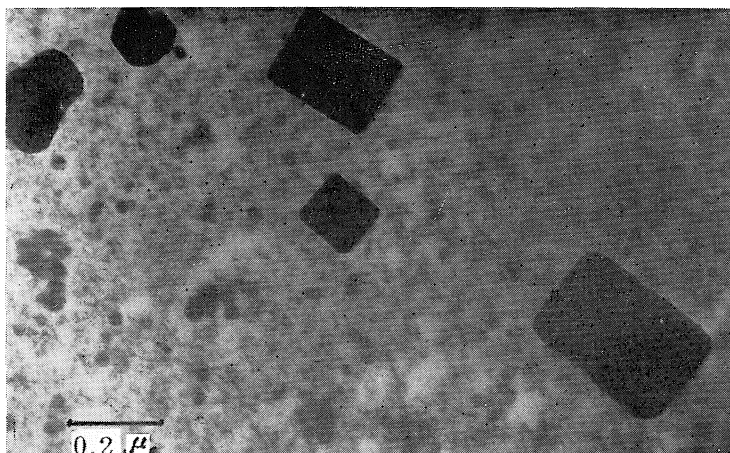
(10)
1- 規定硫酸第一鉄
PH=3.0
電流密度 1.0A/dm²
電解電圧 8~11V
電解温度 20°C~26°C
電解時間 1.3時間
磁界使用
添加済なし



(11)
1- 規定硫酸第一鉄
PH=2.2
電流密度 1.0A/dm²
電解電圧 12~17
電解温度 2°C~5°C
電解時間 2時間
磁界使用
添加済なし
20000倍



(12)
1- 規定硫酸第一鉄
PH=2.5
電流密度 1.0A/dm²
電解電圧 6.8~13.7
電解温度 25°C
磁界使用
グリセリン 100ml/250ml
60000倍



(13)

1- 規定硫酸第一鉄

pH=2.0

電流密度 1.0A/dm²

電解電圧 10~18V

電解温度 25°C

磁界使用

添加剤なし

電解液と等容のエタノール添加

結 果 と 考 察

(1) 異方性電解鉄粉を作るには有機酸鉄塩がよいとされているが、明確でないので無機酸鉄塩について、殊に塩化鉄は PH の変化が急速に起るので、硫酸第一鉄について行った。

(2) PH は 2~3 の間で電流密度は 1A/dm² に固定してよろしく、電解は電解の進むにつれて変るので大略 7~18V 間での行われた。一定に保つことは困難である。

(3) 電解液温は 2°C~30°C で行ったが異方性に最も大きな効果を有するようである。30°C までは温度の上昇と共に縦横比も大きくなる傾向があり、30°C 以上になると却って寸法比は小さくなる。電子顕微鏡写真の(10)に見る如く 25°C で溶媒にエタノールを添加する時は明確な長方形の結晶が得られることを見出した。

また水溶液にグリセリンを多量に加えると粒子の大きい、寸法比も大きいものが得られることが考えられた。

謝 辞

電子顕微鏡写真は日立安来金属工場研究室の便宜による。実験には鉄橋正章、高森勲、中川正雄、竹下洋、上西庸雄君の協力を謝す。

文 献

- 1) 三島・牧野共著“最近の磁石とその応用”
- 2) L. I. Mendelshon, F. E. Luborsky and T. O. Pain, T. of Appli Phhysi. **26**, 1076 (1956) ; **28**, 344 (1957)
- 3) T. O. Pain etal, Physical Review, **100**, 1055 (1955)
- 4) 日本金属学会誌, **7**, 33 (1959)
- 5) A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry XIII, J. M. Mellor.
- 6) 実験化学講座, **9**, 420 (1958)