

最近の永久磁石 (II)

牧 野 昇*

PERMANENT MAGNETS IN RECENT YEARS —A Review —

Noboru Makino

目 次 (I)

II. 格子変態硬化型磁石

1. MT 磁石

- a 成分
- b 熱処理
- c 組織
- d 磁気的特性

2. ヴァイカロイ磁石

- a 製造の諸条件
- b 磁気的特性

IV. 規則格子型磁石

1. シルマナル磁石

2. Pt-Co 磁石

V. 単磁区粉末磁石

1. 本磁石の発達と特徴

- a 本磁石の沿革

b 単磁区の臨界寸法

c 抗磁力に影響する諸因子

2. Ba フェライト磁石

a Ba フェライトの性質

b 製造の諸条件

c 磁気的特性

3. 微粒子 Fe 合金磁石

a 初期の研究

b 球形粒子の微粉磁石

c 細長い粒子の微粉磁石

d 磁気的特性

4. Mn Bi 磁石

a Mn Bi の性質

b 製造の諸条件

c 磁気的特性

最近の永久磁石に関する本技術資料の第 I 部では永久磁石の発達の経過、抗磁力の機構に対する理論的考察などの総括的事項に続いて永久磁石を4つの型に分類し析出硬化型磁石の中の代表的な磁石である異方性 MK 磁石および冷間加工性の Cunife 磁石について述べた。この第 II 部においては残りの3つの型の磁石の中の代表的なものすなわち格子変態硬化型磁石として MT 磁石および Vicalloy 磁石、規則格子型磁石として Silmanal 磁石および Pt-Co 磁石、単磁区粉末磁石として Ba フェライト、Mn Bi 磁石および微粉末 Fe 磁石を取上げて解説する。

III. 格子変態硬化型磁石

金属を硬化させる手段としてもつとも古くから知られていた方法は γ - α 格子変態の中間組織であるマルテンサイトの大きな内部歪を利用しようとするもので、永久磁石においてもこの型の磁石は多いが、一、二の磁石を除いては過去のものになりつつある。この稿においてはマルテンサイト型磁石の代表として新しい磁石鋼 MT および α 相中に一部 γ 相が変態するというマルテンサイト変態と異なる機構の Vicalloy 磁石について述べる。

1. MT 磁石

現在の永久磁石の中でいわゆる強力磁石と称せられるものは、Ni, Co, Mo などの稀少元素を多く含んでおり、これらを含まないで性能の高い磁石の出現は永い間

斯界の待望していたところである。この希望はまだ満たされていないが、Ba フェライトと MT 磁石はこの期待の一部をみたすものと考えられている。

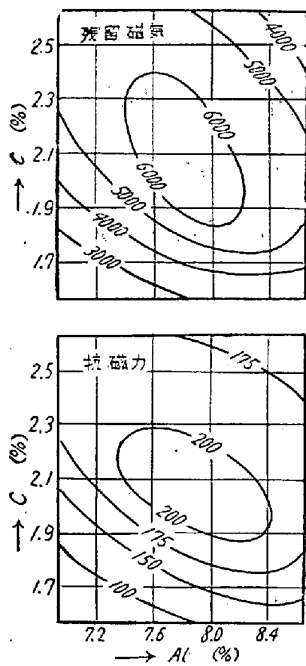
MT 磁石は今次大戦中 Ni, Co の不足に悩み、その代用磁石として著者等の研究室で完成したもので、Al 8%, C 2% を含む高炭素 Al 鋼である^{1)~3)}。この磁石は Cr 鋼と MK 磁石との中間的性能をもち、製造方法も容易で低廉であるので、積算電力計、ヒステリシスモーター、小型直流モーター、コンパス、マグネトーなどかなりの用途をもっている代表的な中級磁石であり、JIS 第2種甲1号磁石 (MCAI) はこの磁石に該当する。

a. 合金組成

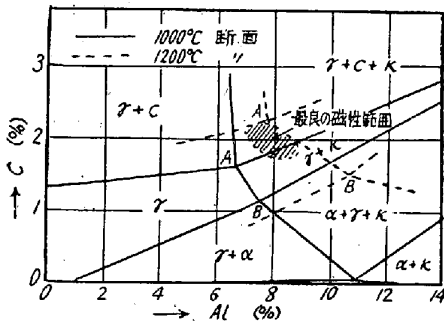
この合金は Fe-Al-C 3 元合金であり、不純物として Si, Mn および P を含んでいる。この合金の主成分である Al および C の含有量と磁性との関係は第1図に示される。

状態図を調べると Fe-C 2 元系状態図におけるオーステナイト領域は Al の添加によつて拡大し、例えば 7% Al では第2図に示すように C は Fe の中に 2.1% まで固溶する⁴⁾。したがつてこれを焼入れると、いちじるしく過飽和な C を固溶して大きな内部歪をもつマルテンサイトと一部の非磁性な残留オーステナイトの共存した

* (株) 東京計器製造所, 磁鋼部 工学博士



第1図 MT磁石の磁性と成分との関係



第2図 Fe-Al-C 3元系状態図

熱処理をうける。

- 1) 合金の組織を一相にするために溶体化処理を行う。
- 2) 溶体化温度より適当な速度で冷却する。
- 3) 焼入後残留オーステナイトをマルテンサイトにするため焼戻を行う。

溶体化処理: 溶体化処理するための焼入加熱温度と磁束との関係は第3図に示す通りである。ここに示した磁性は油焼入後 300°C に焼戻した値を示す。これより本合金は 1200°C 以下の加熱温度になると磁性は低くなるので、臨界温度は 1200°C であることがわかる。高温に加熱した場合には酸化に注意しなければならない。合金の表面に酸化を生ずると、表面層に脱炭がおき、磁性の劣化または焼割れの促進などの悪影響をおよぼす。

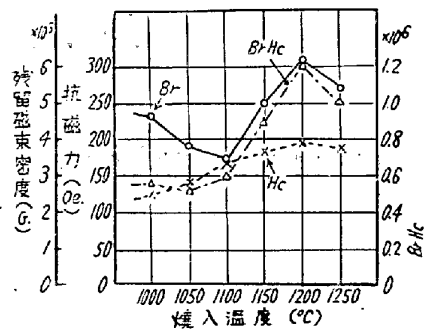
冷却条件: この合金の焼入の際の冷却条件は磁性に大

組織となり、合金の抗磁力が上昇する。磁性のもつとも優れた成分範囲を状態図の中に示すと、溶体化加熱温度の 1200°C においてオーステナイト領域の高 Al 高 C 側境界線近くにある。

添加元素として磁性を改良する金属は Co のみである。少量の添加の場合には Cu, Sn が好影響をもち、Cr, Mn の添加は抗磁力のみを上昇する。不純物として混入する元素の中で Si の存在は磁性に悪影響をおよぼし、P の存在は焼割れを促進する。

b. 熱処理

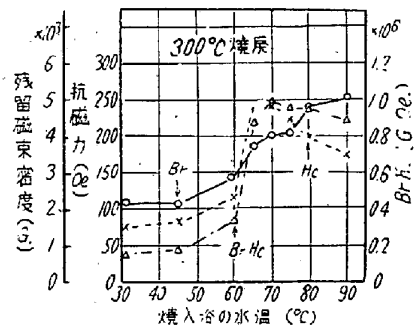
この合金はつぎのような



第3図 MT磁石の磁性に及ぼす焼入温度の影響

きな影響をもっている。この合金が高抗磁力を有する機構を検討すると、オーステナイトの地の中に細かく分散したβマルテンサイトの存在に起因しており、しかもその両者の量の比率が適当であることが必要のため、適当な冷却によつてのみこの状態を生成することができる。

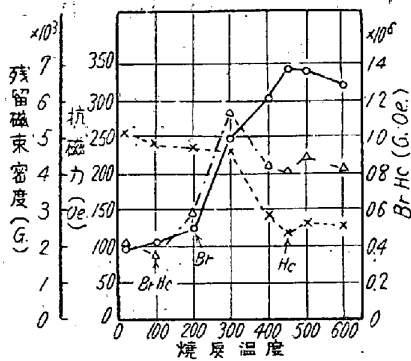
焼入後の水温を種々変えて磁性におよぼす影響を検討した結果は第4図に示す通りであつて、70°C またはそれ以上の水温の場合がよく、常温に近くなりすぎると、極端に磁性が劣化する。もつとも適当な冷却剤は油であつて、70°C 水焼入またはチルした鋳物の場合もこれに近い磁性がえられるが、約 10~20% 低いことが多い。焼入の深さ、すなわち質量効果について検討した結果によると、板厚 5~25 mm まではほとんど磁性に差は認められない。



第4図 MT磁石の磁性に及ぼす焼入浴の水温の影響

焼戻時効: 焼入によつて生じたオーステナイトを焼戻しによつてマルテンサイトに変態せしめ磁束密度を増加させる。油焼入した試料の焼戻温度と磁性の関係を示す。もつとも良い磁性は 300°C 焼戻しの場合にえられる。焼戻保持時間は 300°C において 60~90 分が適当である。

MT磁石を切削加工する場合には、焼鈍によつて軟化せしめることができる。高温で焼鈍する程硬度は軟化するが、磁性に悪影響を与える。



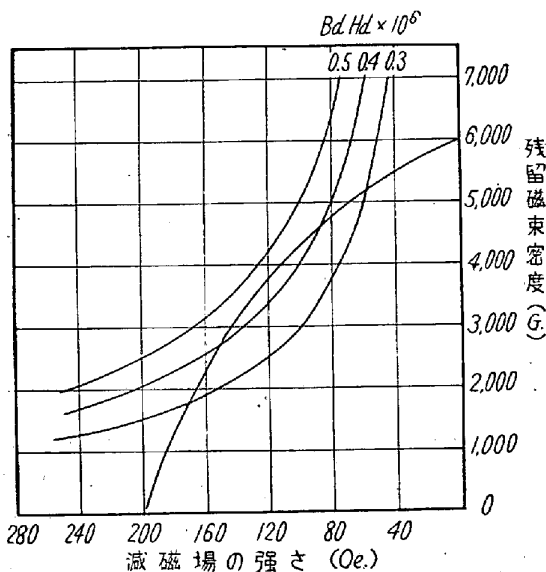
第5図 MT磁石の磁性に及ぼす焼戻温度の影響

c. 組織

標準組成の試料を 1200°C に加熱した後油焼入した場合の顕微鏡組織はほとんどオーステナイトであり、マルテンサイトはX線廻折写真においてわずかに認められる。これを 300°C に焼戻すると、粒内は腐蝕されやすくなり、X線によると大部分がβマルテンサイトに变化していることがわかる。この組織変化を抗磁力と対比してみると、焼入れてオーステナイトが大部分である状態は抗磁力が高く、300°C に焼戻してマルテンサイトに変態せしめると、抗磁力はむしろ低下する場合が多い。またこの磁石鋼にサブゼロ処理を行つて残留オーステナイトをマルテンサイトに変態せしめると、抗磁力は減少する。抗磁力を高めるには非磁性オーステナイトの適量の存在が必要であることは、焼入硬化型磁石鋼の抗磁力がマルテンサイトの内部歪よりも非磁性介在物の因子によつて強く作用されることを示唆している。

d. 磁氣的性質

代表的な MT 磁石の減磁曲線を第6図に示す。残留



第6図 MT磁石の減磁曲線

磁束密度は約 6,000 G であつて、等方性 MK 磁石に匹敵し、KS 鋼、Cr 鋼に比し 30~40% 低い、抗磁力は約 200 Oe. であつて、Cr 鋼の約 3 倍、KS 鋼にはほぼ匹敵し、MK磁石にくらべると約 1/2 ないし 1/3 である。

2. ヴァイカロイ磁石

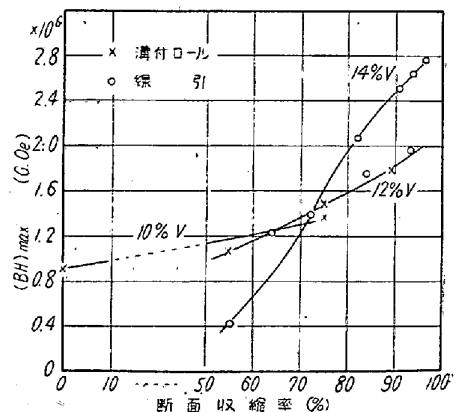
マルテンサイトの変態過程と異なり、Fe-Ni または Fe-Mn 合金のような常温に生成するγ相に強い冷間加工を加えて安定なα相に変態させ、再びγ+α領域に温度を上げて焼戻し一部をγ相に復元させ、α相中にγ相が分散した状態をつくらせることによつて、高い磁氣的硬化をうる場合がある。ヴァイカロイ合金はこれらの系列の磁石の中でもつとも磁性の優れた代表的な磁石である⁵⁾⁶⁾。

この合金は Co-Fe-V 合金であつて Co 40~60%, V 6~16%, Fe 残部の成分である。Co, V などの元素を多く含むので価格は高いが、(BH)_{max} が 3.5×10⁶ G·Oe と優れている上に、塑性加工および切削加工が容易であるため線や薄板などの磁石には有利である。

a. 製造の条件

成分: この合金のもつとも優れた成分範囲は V 13~14%, Co 51~52%, Fe 残部であり、V% の増加は抗磁力を増すが、残留磁束密度を低下させる。また V を 9~10% と低くした合金も使用される。これは冷間加工なしで充分硬化するが、磁性はかなり低い。Co-Fe-V 合金中のVの一部、例えば 14%V の半分を Cr でおきかえて V を節約することもできる⁷⁾。この場合 Cr の V 当量は約 0.5 であるので、3.5% Cr の添加でよい。

冷間加工: 鑄塊は焼鈍して後 1,000~1,200°C で熱間鍛造し、続いて冷間加工を行う。加工率が大きい程磁性は良くなる。冷間加工率と磁性の関係を第7図に示す。



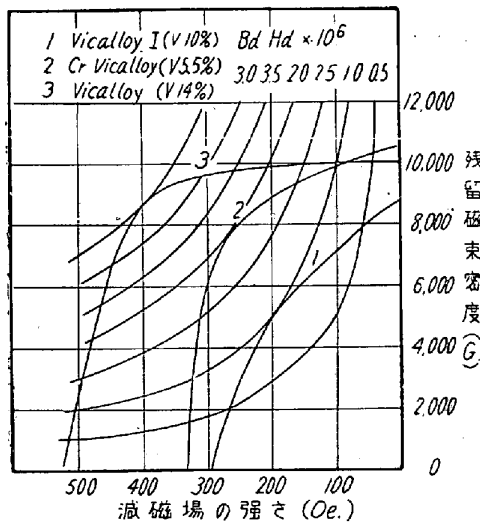
第7図 ヴァイカロイ磁石の磁性に及ぼす加工率の影響

冷間加工によつて残留磁束密度および磁気異方性はいちじるしく改良されるが、抗磁力はほとんど変化しないかまたはわずかに低下する。加工度は少くとも 95% 以上の強加工が必要であり、とくに線引などが好ましい。

熱処理：冷間加工のため α 相となつた材料は 550~600°C に焼戻すと一部 γ 相に変態し、 α 相中に非磁性相が分散する。これによつて飽和および残留磁束密度は低下するが、抗磁力は極大となる。この時効処理の後には硬度がヴィカース 400~450 から 800 以上に上昇し、きわめて硬くなるため加工は不可能となる。

b. 磁氣的性質

本合金の代表的な磁性は第 8 図に示す通りである。この合金は減磁曲線の角張りがいちじるしいので、 $(BH)_{\max}$ はきわめて優れている。



第 8 図 ヴァイカロイ磁石の減磁曲線

IV. 規則格子型磁石

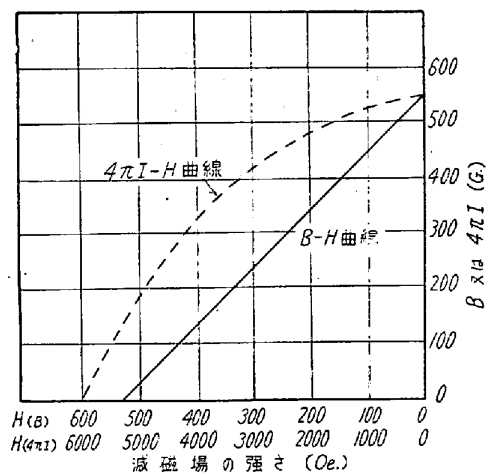
規則格子が磁性に密接な関係をもつことは古くから知られており、パーマロイのような高導磁率合金または本稿の Silmanal, Pt-Co 合金のような永久磁石について多くの研究者が検討を加えているが、両者の関係に明確な結論はえられていない。この系統の磁石は高価な元素を多く含んでいるので、実用的というよりはむしろ学術的な興味を引く点が多い。しかしその磁性はいちじるしい特徴をもっているため、今後の発展が期待されている。

1. シルマナル磁石

この磁石は非磁性金属からつくられた強磁性合金として有名なホイスラー合金の一種であつて、その成分中の Cu を Ag に置換した Ag-Mn-Al 3 元合金である。

この合金は Potter⁹⁾によつて見出され、Ag 86.8%, Mn 8.8%, Al 4.4% の組成である。この磁石の特徴はきわめて大きな抗磁力をもっていることで、I 抗磁力 H_{ci} は 6,000 Oe. に達する。しかし残留磁束密度はきわめて少ないので、特殊な用途に用いられるに過ぎない。

この合金は金属間化合物 Ag_5MnAl で、それぞれの原子は一定の原子位置に配列し、いわゆる規則格子を形成する。この合金が強磁性を示すのは Mn の原子間隔に帰せられるといわれている。本磁石は規則格子をもっているため、その磁性は規則—不規則変態が大きな影響をもつのではないかと考えられていた⁹⁾。しかし高温 X 線解析によると、規則格子は融点まで残存しており、Geisler¹⁰⁾によるとこの合金の抗磁力は析出硬化に関連しているという。その析出物は β -Mn 型構造ではなく恐らく Cu_2MnAl に似た体心立方構造であることを認めている。この合金は機械加工および塑性加工が可能であつて、種々の形状に仕上げられ、例えばパンチングでリングに打ち抜くことも行われている。熱処理は 250°C に時効硬化処理を行う。この合金の代表的な減磁曲線を第 9 図に示す。I-H 曲線と B-H 曲線の傾向が非常に異なるのが特徴である。



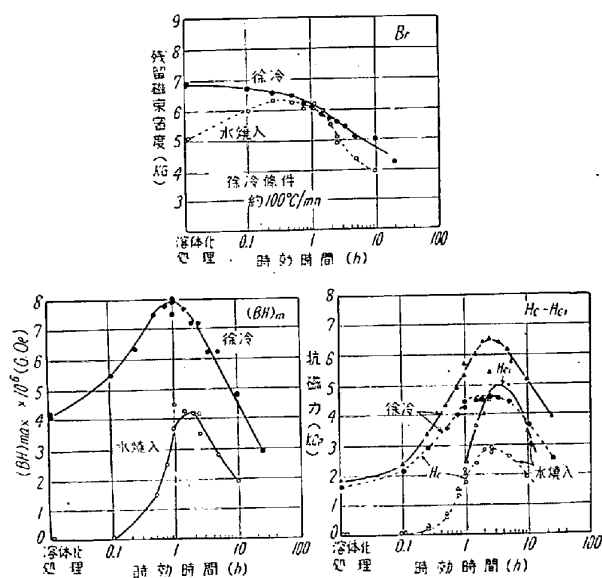
第 9 図 シルマナル磁石の減磁曲線

2. Co-Pt 合金磁石

Co-Pt 合金磁石は Jellinghaus¹¹⁾によつて最初に発見され、その磁氣的性能があらゆる磁石の中でもつとも優れていることで知られている。この合金も規則格子であつて、規則—不規則変態が磁性と大きな関係をもっていることが見出されている¹²⁾¹³⁾。この合金は Co および Pt が同じ原子比率の時にもつとも優れた磁性がえられ最適熱処理によつて抗磁力 4,700 Oe., $(BH)_{\max} 9 \times 10^6 \text{ G} \cdot \text{Oe.}$ となる¹⁴⁾。この磁石はきわめて高価である

が、その性能が飛躍的に優れているので、実験室的に大きな興味がある他に小型部品に使用されることもある。

この合金は N_2 または真空中で高周波溶解するかまたは焼結法によつて製造される。ここに Co は充分可鍛性のあるものを用い、また S の混入は極力さけることが必要である。冷間加工および切削加工は可能であるが、不規則格子相の方が規則格子相よりも可塑性があるので、加工は焼入状態で行うとよい。本合金の磁性は熱処理に敏感である。熱処理は不規則格子相の安定な高温に加熱したのち常温に冷却し、続いて 600°C で恒温加熱して規則格子化の処理をする。この合金の磁性におよぼす冷却速度の影響とそれぞれの 600°C 時効の時間曲線を第 10 図に示す。



第10図 Co-Pt 合金の磁性におよぼす冷却速度および 600°C 時効時間の影響 (Co 49%, 合金, 溶体化温度 900°C)

規則—不規則変態は不規則格子の相の地の中に規則格子の相の核が生成し、これが次第に成長して、地の中に析出物と同じように分散状態となつて存在する。この2相の磁束飽和値がかなり相違しているの、強磁性の地の中に非磁性介在物が存在する場合と同じような機構で抗磁力が上昇する。したがつて磁性は規則格子の粒子の臨界寸法、形状および分布と密接に関連している。

V. 単磁区微粒子磁石

1. 本磁石の発達と特徴

微粒子磁石は数 μ ないし数百 \AA 程度の大きさの直径をもつ、きわめて細かい粉末からなっている永久磁石であつて、それぞれの粒子は一つの磁区としての挙動をも

っていることを特徴としている。一般に強磁性材料は多くの磁区から成り立つており、磁化方向の変化は磁区の境界すなわち磁壁の移動によつて行われるので、比較的容易に進行する。しかるに本磁石はその内部に磁壁が存在しないので磁化方向の変化はスピンの方向の回転によつて起るだけであるから、何等かの方法で磁氣的異方性を大きくすれば、外部磁場で磁化方向の変化が生じ難くなるため、きわめて大きな抗磁力がえられる。

したがつてこの磁石を製造する場合には粒子間の拡散や成長を起さないように注意することが必要で、単にプレスするのみか、またはバインダーで粘結するのみであり、焼結する場合も粒子の成長がおきない温度範囲で行う。この点でいわゆる焼結磁石 (シンターマグネット) とは異なつており、抗磁力の機構も勿論別の立場に立っている。

a. 微粒子磁石の沿革

単磁区微粒子磁石の歴史をふりかえつてみると、永久磁石における他の分野すなわち焼入硬化磁石 (KS 鋼) や析出硬化磁石 (MK 磁石) と同様に我国の研究者が先驅者となつていことが見出される。この形式の磁石は最近めざましい発達を遂げ、また将来を期待されているのでややくわしくその沿革を述べてみよう。

この型の磁石に対するもつとも古い研究は加藤、武井両博士によつて発見された OP 磁石¹⁵⁾といえよう。しかし両氏の研究は亜鉄酸塩が永久磁石として優れた性能を有していることを見出したものであつて、微粒子の磁氣という問題には注意を向けられていない。微粒子と抗磁力の関係について最初に注目したのは本多光太郎博士の研究¹⁶⁾である。本多博士は鉄塩の化学分解によつて微細な純鉄の粉をつくり、これをかためてつくつた試料が優れた抗磁力を有していることを認め、磁石鋼の抗磁力が組織の微細化と深い関連のあることを見出した。当時は強磁性体に関する理論はいまだ進んでおらず、磁区の挙動や性質についてもほとんど知られていなかったの、この現象を単一磁区の考え方と結び付けて考えられていなかった。この研究に引続いてこの現象を研究する人がなく、その後長い間その実用価値注目されないうまになつていた。

近年にいたり強磁性体に関する物性論的な理論が進歩し、微粒子の抗磁力についても Néel¹⁷⁾, Stoner および Wohlfarth¹⁸⁾, Kittel¹⁹⁾ などの理論的考察が発表され、この系統の磁石は次々と新しく実用化され始めた。これらの磁石の中で既に広く工業的に使用されているのは Ba フェイト磁石であり、工業化の緒についたのが微

粉末 Fe 合金磁石および Mn Bi 磁石である。

微粉末 Fe 合金磁石は粒子の大きさが 0.01~0.1 μ の範囲にある Fe または Fe-Co 合金からなる。既に d' Uguine Co. (仏) において製造されており、また英国でも Gecalloy という名称で市販されている。G. E. 社 (米) でも最近新工場がたてられた。この形式のものは純 Fe でも優れた性能がえられるので、資源の節約に役立つ。Néel はこの磁石に関する広範囲な日本特許を出願している²⁰⁾。我国ではいまだ工業化はくわだてられていない。

フェライト磁石については OP 磁石の出現以来我国ではとくにいちじるしい進歩はなかつたが、Philips 社 (和) ではこれに注目して広汎な基礎的研究を行い、永久磁石材料および高導磁率材料の二つの分野に興味ある多くの発見を行つた。その成果の一つは Ba フェライト磁石であり²¹⁾マグネトプラムバイト型の結晶構造をもち結晶異方性が大きいので抗磁力がいちじるしく高い。Ba フェライトは Philips 社で Ferroxdure と名付けられて工業化され、引続いて Krupp および Widia 両社 (独) では Koerox²²⁾、Bell および RCA 両社の研究所、Indiana Steel Co. (米) などでは Magnadur または Indox と名付けて実用化している。我国でも数社がこれを市販している。この磁石の日本における特許については懸案となつている問題がある。すなわち Philips 社では昭 26 年に我国に Ba フェライトの基本組成²³⁾および製造方法²⁴⁾²⁵⁾について優先権出張の特許出願を行つている。これより 2~3 年おくれ我国で稀土類元素の添加²⁶⁾、Bi または As の酸化物の添加²⁷⁾²⁸⁾による Ba フェライトの改良に関する特許が出され、たがいに抵触をまぬがれない点があり、未解決となつている。

MnBi 化合物が強磁性であることは古くから知られており、既に Heusler²⁹⁾ が 1904 年に報告している。この化合物の磁性を詳細に研究したのは Guillaud³⁰⁾ であり、きわめて優れた永久磁石であることを見出している。その後米国の Naval Ordnance Laboratory でもこの製造法を研究し、Bismanol 磁石として報告している³¹⁾。現在この磁石の工業化にもつとも積極的なのは Westinghouse 社である。

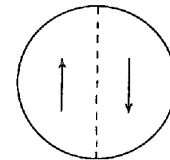
b. 単磁区の臨界寸法

強磁性体が磁化されていない状態では、これを構成している磁区は磁束が閉じて外部に磁気をあらわさないように排列している。しかし強磁性体が微細な粒子になると、エネルギーの比率がことなつてきて、表面エネルギーに対応する Block の磁壁のエネルギーが、体積エネ

ルギーに対応する静磁エネルギーより重要な役割をもつようになる。したがつて、ある程度粒子が小さくなると、全体として単一磁区になつた方がエネルギーが小さくなり安定な状態となる。

強磁性体の粉末がどのような大きさになつた時に単一磁区になるかという問題は C. Kittel³²⁾ が計算している。1例として Ba フェライト、MnBi 磁石などのような六方晶結晶すなわち異方性の大きな単磁区結晶について求めた計算の結果を述べる。

第 11 図に示すように球状粒子が 2 つの磁区に分れ、全体として磁束が閉じているものとする。半球の反磁場係数を近似的に球の半分とする。球全体の静磁エネルギー



第 11 図 微小な球に対する単純な磁区構造模型 (異方性高き単軸結晶の場合)

W₁ は

$$W_1 = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{3} \cdot I_s^2 \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi R^3}{3} \right) + \pi R^2 \sigma_w \dots \dots \dots (1)$$

但し I_s: 飽和磁化の強さ, R: 球の半径

σ_w: 磁壁の単位面積当りのエネルギー

である。一方において単一磁区となつた場合の静磁エネルギー W₂ は

$$W_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot I_s^2 \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) \dots \dots \dots (2)$$

である。したがつて臨界直径 d_c は両式より

$$d_c = 2Rc = \frac{9\sigma_w}{2\pi I_s^2} \dots \dots \dots (3)$$

となる。MnBi 化合物の場合で計算すると、Rc ≈ 4 × 10⁻⁵ cm となり、磁壁の厚さ δ ≈ 2 × 10⁻⁶ cm に比べて充分大きい。σ_w の頃には異方性エネルギー K の平方根の項が入つているので、異方性が大きく I_s の小さい程 Rc は大きくなり、粒子の径が大きくても単一な磁区となりうる。Fe のように異方性の低い立方晶の場合は Rc は I_s にほぼ反比例している。第 2 表に代表的な強磁性体の単磁区となる臨界直径を示す。MnBi, Ba フェライトの臨界直径はかなり大きい、これらが実用合金として有望視されるのもこのためである。

第2表 各種強磁性体の臨界直径

名称	単磁区の臨界直径 (μ)	単磁区の上部臨界直径* (μ)
Co	0.24	約 0.5
Fe	0.028	約 0.1
MnBi	0.8	約 8
BaO·6Fe ₂ O ₄	1.0	約 10

註* 磁壁は存在するがその作用を失う臨界直径

c. 抗磁力に影響をおよぼす諸因子

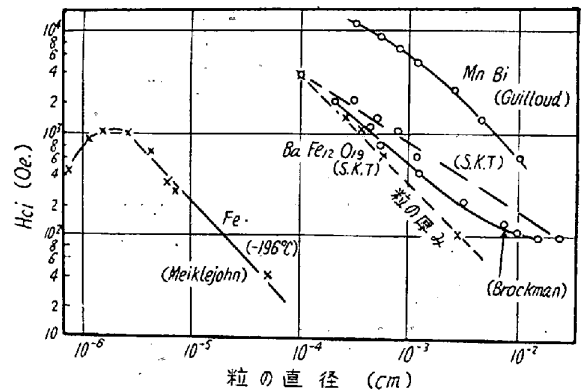
単磁区粒子の磁化ベクトルの逆転は磁気異方性に依存している。したがってこの磁石の抗磁力はその材料に応じて結晶異方性、形状異方性などの種々の磁氣的異方性のいずれかの影響を優越して受け、その函数として示されることは既に I の 2・a において述べたところである。実際に単磁区粒子をかためて微粉末磁石を製造する場合には、磁石の磁性は多くの因子の影響をうけるが、その中で①粒子素材の化学組成、②粒子の方向性と整列度、③粒度と形状、④充填度などが重要な因子となっている。これら因子の影響に関する具体的なデータについては各節で述べることにし、本節においては一般的な事項について簡単にふれる。

化学組成: 粒子の素材が所定の成分の化合物または合金であることは、他の磁石と同様に根本的な問題である。とくに MnBi, BaO·6Fe₂O₃ などの化合物は所定のモル比から偏るといじめるしく磁性が劣化するので、熔解または焼結法はとくに深い注意がはらわれる。

粒子の整列度: 粒子を成型するさいに磁場中でプレスを行うと、粒子の容易磁化軸または長軸がそれぞれ磁場の方向に揃うので、磁性は改善される。多くの場合減磁曲線の角張りがいじめるしくなるので、(BH)_{max} が飛躍的に向上する。磁場の強さ、振動の附与、プレスの方向、バインダーの種類など検討を要する点である。

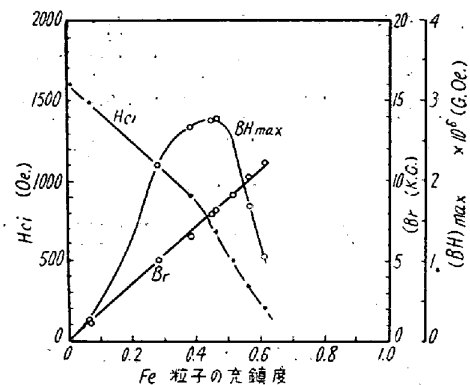
微粉末の粒度: この磁石は構成している粒子が単磁区からなっていることが必要であるため、その粒径が臨界寸法に近づくかこれより小さくなる程抗磁力は上昇する。第 12 図³²⁾に Fe, Ba フェライトおよび MnBi の粉末の径と抗磁力の関係を示す。これより粒径が臨界寸法に近づく抗磁力は上昇するが、Fe の例でわかるようにあまりに小さくなると却つて抗磁力は低下する傾向があることが認められる。これは熱揺動のため磁区の構成が乱されるためといわれる。

粒子の充填度: 微粉末を固めて磁石に成型した場合、それぞれの強磁性粒子の磁気モーメントが相互に作用して抗磁力を下げる。粒子が密につめられている程この影



第12図 微粒子の直径と抗磁力の関係

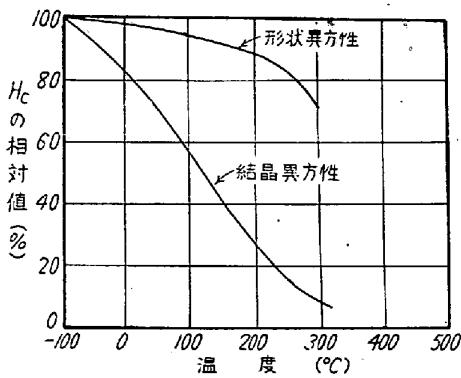
響が大きい。Mendelsohn 等³⁴⁾は Fe の微粉末磁石の磁性に対する粒子充填度の影響を調べ、第 13 図の結果をえている。粒子が密につめられると抗磁力は低下するが、残留磁束密度は上昇する。この場合は粒子の容積が全量の約 1/2 の容積比の時がもつとも (BH)_{max} は大きい。実際に磁石を製造する場合は充填度を加減して、抗磁力および残留磁束密度の大きさの組合せを適当に選択する。



第13図 微粉 Fe 粒子の充填度と磁性の関係

抗磁力と温度の関係: この系統の永久磁石の抗磁力と温度との関係を調べることににより、その磁石の抗磁力に対してどのような磁氣的異方性をもつとも大きな影響をもっているかを知ることができる。第 14 図³²⁾に純 Fe 粉について結晶異方性および形状異方性のそれぞれの効果による場合の抗磁力の変化の計算値を示す。前者の抗磁力は K/I_s に比例し、後者は I_s に比例している。

実際の測定値と比べてみよう。Paine 等³⁵⁾は種々の寸法比の鉄粉からなる試料の抗磁力の温度係数を測定し、第 3 表の結果を得ている。粒子の形状が球状の場合は温度係数が大きく抗磁力は結晶異方性に比例し、粒子の長さが長くなると、抗磁力の温度係数は形状異方性のそれに近づくため小さな値となることが認められる。



第14図 純 Fe 粒子の抗磁力の温度変化の理論値

第 3 表 Fe 粉の形状と抗磁力の温度係数の関係

Fe 粉の形状および計算による理想値	温度係数 -200°C~25°C
結晶異方性よりの計算値 (K/I_s)	97×10^{-3}
蠟酸鉄から還元した球状の Fe 粉	85 //
長さの比 1.3 の細長い Fe 粉	58 //
〃 2.7 〃	28 //
長さの比未測定、特に細長い Fe 粉	10 //
形状異方性よりの計算値 (I_s)	7 //

2. Ba フェライト磁石

Ba フェライトは最近発達をみた磁石であるが、多くの優れた特徴をもち広い用途の開拓が期待されている。この磁石の長所は原料的に貴重元素を含まないので、廉価であること、軽量で耐酸化性に優れていることおよび抗磁力がいちじるしく大きいことなどが挙げられ、欠点としては残留磁束密度の低いこと、温度係数の大きいことおよび脆弱なことが数えられる。

a. Ba フェライトの性質

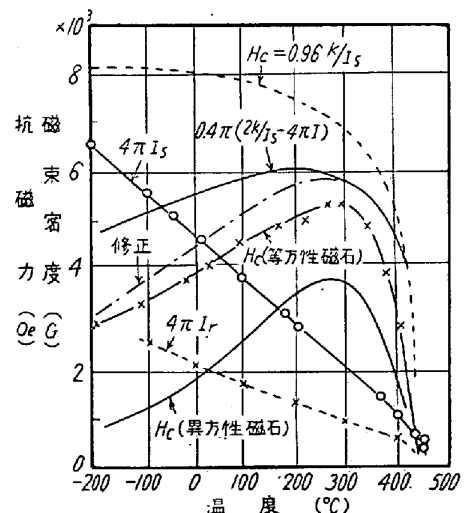
フェライトの磁気: 一般のフェライトは亜鉄酸からみちびかれる塩という意味で、普通には $MO \cdot Fe_2O_3$ という化学式で示される。M は Fe^{2+} と同じ程度のイオン半径をもつ 2 価金属イオンであり、その結晶構造は Spinel ($Mg Al_2O_4$) と同じ型の立方晶である。磁芯材料などに使用される高導磁率フェライト、例えば M が Mg, Mn, Ni, Cu, Zn などのフェライトおよび永久磁石の Co および Fe のフェライトからなっている OP 磁石はこの型の結晶構造をもっている。

元来フェライトは MO と Fe_2O_3 の酸化物固溶体と考えられ、M の種類によつて MO と Fe_2O_3 のモル比率の異なる多種類の関連した化合物を生じうる。M として Fe^{3+} よりもイオン半径の大きな Ba, Pb などの酸化物は上記と異なる結晶構造をもつフェライトをつくり例えば $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ という化学式をもつ Ba フェライトは Magneto plumbite 鉛石と同じ結晶構造をもつて

いる。この Ba フェライトは c 軸が a 軸より 4 倍も長い六方格子であり、c 軸が容易磁化軸であるような大きな結晶異方性をもっているため、微粉末状態における抗磁力はきわめて大きくなる。

フェライトの磁性の本質については Néel³⁶⁾ がフェリマグネチズムの理論に先鞭をつけ、Anderson³⁷⁾ が超交換作用の考え方を導入し、ほぼ明らかにされている。一般のフェライトにおいては結晶中の 2 種の副格子の上に位置している強磁性イオンは超交換作用による相互作用によつて強く磁性的に影響し、そのスピン磁気能率を互いに反平行にしようとしている。このため一方の格子の金属イオンの磁気能率は全部平行となり、片方の格子の金属イオンの磁気能率はこれと逆方向に平行となり、この両者の磁気能率の差がフェライトの自発磁気としてあらわれる。このため強磁性としての性質をもつのであるが、Fe, Co のような金属の強磁性体と比べてその飽和磁化の強さの低いのは止むをえない。

温度変化の影響: 温度変化にともなう Ba フェライトの磁性を調べると、その磁気的な特徴をつかむことができる。抗磁力および磁束密度と温度との関係は第 15 図に示される。永久磁石の抗磁力は温度の上昇と共に減少するが、Ba フェライトの場合は高温で上昇して極大値を有し、理論的に計算した曲線と異つた傾向をもっている。これは温度上昇により I_s が低下するので、単磁区の臨界直径が大きくなる。その結果単磁区粒子でなかつたものも単磁区となり抗磁力が上昇する。極大点を超えた後に低下するのは磁壁の存在とそのモビリティ、K の温度変化などが関連して来るためである。同図における



第15図 Ba フェライトの磁性の温度変化
但し $H_c = 0.96 K/I_s$: 理論曲線 (逆転機構)
 $H_c = 0.4 \pi (K/I_s - 4 \pi I_s)$: 粒子の形状の補正
修正曲線: 温度上昇に伴う臨界直径の増加を補正
 H_c (等方性及び異方性磁石): 測定値

Hc 曲線の $4\pi(2K/I_s - 4\pi I)$ 曲線は Hutner によつて板状粒子の反磁場エネルギーを補正して求めた理論値であり、つぎの曲線は Sixtus によつて臨界直径の変化の修正項を入れた値であり、最後の2つの曲線は測定値の1例である。理論値と測定値の二つの曲線の傾向は可成り近似している。磁束密度に対する温度変化の影響は温度の上昇と共に単調に減少し、その温度係数も大きい。これはフェライトがその磁気の生成機構より熱擾乱の作用を大きく受けやすいためにおこる。

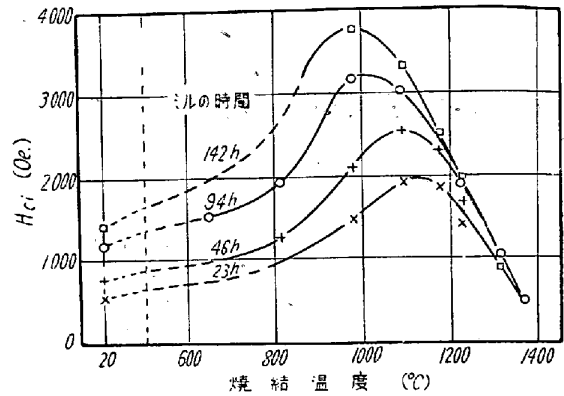
b. 製造の諸条件

焼成法: Ba フェライトは従来の金属磁石とことなり陶器と同じで焼き固めて製造する。先ず BaO を僅かに過剰にして BaO:6Fe₂O₃ に相当する割合で、二酸化鉄 (Fe₂O₃) と炭酸バリウム (BaCO₃) を調合し、アルコールなどを加えてボールミルでよく混合する。混合時間は5~20 時間である。混合した粉末は 900~1,200°C に20分~1 時間予備焼結する。つぎにこれを再び粉碎してボールミルに数時間かけ、数μ程度の細かい粉末にする。

粉末は適当な液体例えば醋酸ポリビニールアセトン溶液、水などの中に粉末と液体の比が 1:1 または 1:2 の割合で懸濁させる。液体を使用せずドライな粉末をそのまま、つぎの工程に流す場合もある。懸濁液の粉末はプレス型に入れて成型する。このさい磁場を加えていわゆる磁場中プレスを行い、粒子に方向性を附与すると磁性は非常に向上する。ドライな粉末の場合磁場をやや強くして機械的な振動を与え粒子の整列度を促進させることも有効である。磁場プレスの際の磁場の強さは少くとも 5,000 Oe. を必要とする³⁹⁾。プレスの方向と磁場の方向の平行または直角関係は他の条件を考慮してきめる。プレス後磁場をやや弱くして 500°C まで加熱し充分乾燥させる。

プレス成型した製品は 800~1400°C の温度で空气中に焼結する。焼結条件は一次焼成温度と互いに相関しているが、焼結温度があまり高いか時間が長すぎると、結晶粒の成長には凝集がおきて単磁区の性質を失つて来る。Philips 社の特許によると 1250~1300°C で 5~10 分間加熱している。Sixtus 等³⁹⁾ によつて求められた焼結温度と抗磁力の関係は第 16 図に示す通りである。焼結時間は約 1 時間であり、またミルの粉碎時間をかけて粒の大きさの異なつた場合の影響も併記してある。

磁性に影響する諸因子: 方向性を与えた異方性試料と通常の等方性試料について磁性、充填度および粒子整列度の関係を第 4 表に示す。方向性を附与すると、抗磁力はほとんど変わらないが、残留磁束密度がいちじるしく向



第16図 Ba フェライト磁石の2次焼結温度と磁性の関係

上し、(BH)_{max} は2倍以上になる。なお表中の充填度は見掛け密度と X線密度の比を示し、粒子整列度は密度を補正した時の残留密度と (B-H)_{飽和値} 4650G の比率をあらわしている。この表の試料は密度が低いので、残留磁束密度は相対的に低い。

第4表 異方性および等方性 Ba フェライトの性質の比較

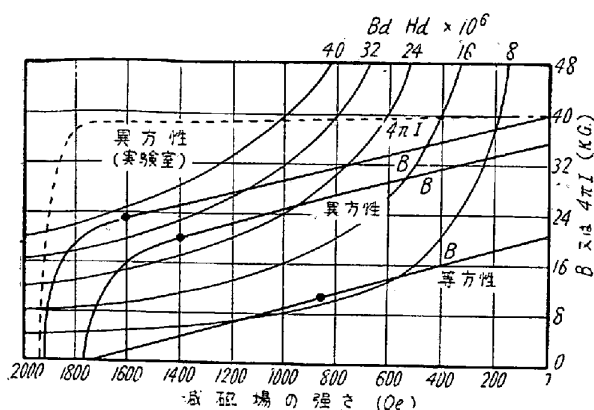
性質	iHc (Oe.)	Br (G)	密度 (g/cm ³)	充填度 (%)	粒子整列度 (%)
等方性試料	3,100	1,120	2.76	52	46
異方性試料	3,000	1,960	2.83	53	79

Ba フェライトの磁性に影響をおよぼすものは方向性附与の他に粒度および充填度である。粒度は既に第 12 図に示したように粒径がある限界までは小さくなる程抗磁力は上昇する。充填度を大きくして密度をあまり増加することは、結晶粒成長を促進して好ましくない。

Ba フェライトの添加元素による改良は我国においても研究され、その中のいくつかは工業化されている。岡村および小島、武井および杉本³⁹⁾によつてそれぞれ独立に Bi₂O₃ の添加が有効であることが発表されている。この添加は磁性を上げると共に機械的性質も同時に改良され組織がいわゆるしまつた状態となるといわれ、いわゆるモディファイヤーとして使われる。

c. 磁氣的性質

Ba フェライトの磁性を減磁曲線によつて示すと第 17 図の通りである。異方性フェライトの方が磁性はかなり優れているが、製造方法に難点がある。Ba フェライト磁石は抗磁力は高いが、残留磁束密度が低いので設計上において従来とかなり異つた形状にすることが必要であ



第17図 Ba フェライト磁石の減磁曲線

る。Ba フェライトの諸性質を Alnico 磁石と比較して第5表に示す。この磁石は温度係数が大きい。表に示した数値は $(BH)_{max}$ の値であり、金属磁石に比較して1桁大きい。

第5表 Ba フェライトと MK 磁石の特性値の比較

種類	MK 磁石		Baフェライト	
	Alnico III	Alnico V	Indox I	Indox V
残留磁束密度 (G)	6,900	12,000	1,825	3,840
抗磁力 (Oe)	470	600	2,200	2,000
$(BH)_{max} \times 10^{-6}$ (G·Oe)	1.3	5.0	1.0	3.5
可逆導磁率 (G·Oe) ^{*1}	5.8	3.8	1.2	1.05
温度係数 (%/°C) ^{*2}	-0.022	-0.016	-0.19	-0.19
電気抵抗 (Ω/cm)	100×10^{-9}	47×10^{-6}	10^6-10^7	—
比重 (g/cm ³)	6.0	7.3	4.7	5.0

註 *1 可逆導磁率は磁束密度によつてことなるので概略値。

*2 Alnico 5 は寸法比 4 の場合を示す。

3. 微粉末 Fe 磁石

Fe または Fe 合金の微粉末磁石は単磁区の臨界直径が小さく、Fe では 0.028μ 前後という程度であるため、その製造工程に困難な点が多い。しかしその磁性は優秀で原料費も低廉なので今後の発展が大いに期待されており、我国ではまだ実施されていないが、既に仏国、英国および米国では工業化されている。単磁区粒子の抗磁力は磁気異方性の大きさに依存するが、Fe または Fe 合金粒子の場合つぎのような効果によつて分類される。

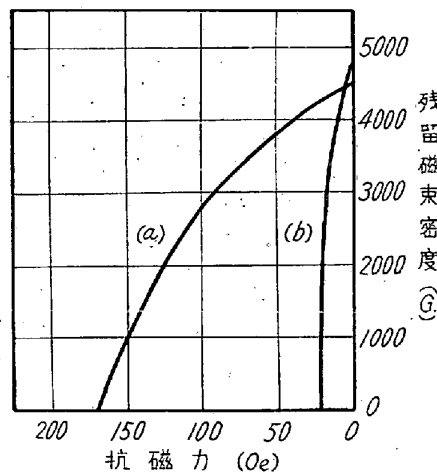
- 球形の粒子 結晶異方性
- 細長い形状の粒子 形状異方性

前者は既に数年前より実用化されており、その製法は鉄塩の低温分解によつている。後者は最近研究が進められて注目されているもので電着法によつてつくられる。

Néel¹⁷⁾, Stoner および Wohlfarth¹⁸⁾ などによつて細長い単磁区 Fe 粒子の形状異方性は、その結晶異方性の10倍以上であることを示唆している。

a. 初期の研究

微粉末磁石の最初の研究は本多¹⁰⁾によつてなされた。すなわち還元 Fe を圧縮成型した試験片について残留磁束密度 4,500 G. 抗磁力 22 Oe., 磁酸鉄を H₂ で還元した更に細かい Fe 粉によつて残留磁束密度 4,500 G., 抗磁力 170 Oe. をえている。第18図にその減磁曲線を示す。



第18図 還元鉄粉でえられた初期の試験片の磁性

b. 球形粒子の微粉磁石

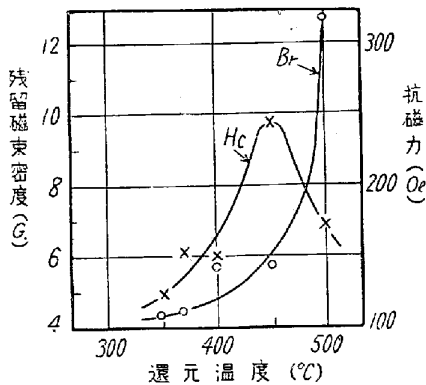
Néel²⁰⁾ その他の報告によると、それらはいずれも Fe 化合物の化学反応によつて Fe 粉を製造している。この微粉末磁石の原料、製法および磁性の1例を示すと、第6表のようになる。その磁性は充分等方性 MK 磁石に匹敵している。製造方法について注意すべき 2, 3 の点を挙げておく。粒度は 200~300Å 附近に均一に揃えば申分ないが、通常の製造方法では細かくすることに先ず力を注ぐことである。粒度に散らばりが大きいと、平均粒度が小さくても抗磁力は低くなる。その原因は抗磁力は磁区の1/2が逆転する逆磁場に相当する強さであればよいので、平均値より大きい粒径の粒子の磁化ベクトルがより容易に回転してしまうことによる。プレス圧力を大にして試料の密度を上げると、残留磁束密度は上り、抗磁力は低下する。プレスの際の温度が 250°C を超すと融着して結晶粒が大きくなるので好ましくない。均一な微粉を製造するには還元のための H₂ 量を適切にすることが大切であり、一般に H₂ の流量が増加すると残留磁束密度が上り抗磁力が低下する。このようにしてつくられた磁石はとくにバインダーは必要としないが、密度

第6表 微粉末 Fe 磁石の製造法と磁性

原料	成分	製法 (括弧内は1gにつき 毎分送った H ₂ 量)	プレス後の 密度 (g/cm ³)	粒 度		Br G	Hc Oe.
				基本粒	可視粒		
蟻酸鉄	Fe	H ₂ 中にて 320°C×1h 還元 (0.1g)	3	200 (Å)	5~50 (μ)	3,000	530
			6.5	"	"	5,700	410
Fe(OH) ₃	Fe	沈澱を濾別, 上記と同じ	5	300	1~5	4,300	430
蟻酸鉄と蟻酸コバルトの混合晶	Fe 73 Co 27	H ₂ 中にて 380°C×30m還元 (0.06g)	2	250	5~50	2,900	1200
			4	"	"	6,200	690
			6	"	"	9,400	560
カーボニル鉄	Fe	H ₂ とカーボニル蒸気を300°C油中に吹込み還元	5	200	<2	4,200	450

の低い場合、合成樹脂の粘結剤を使用する。本磁石の原料としては、Fe の使用が廉価であるが、Co を添加して Fe-Co 合金を使用すると磁性はかなり上昇する。

塩または酸化物の還元法によつてつくつた微粉末磁石においては還元と同時に金属粒子の成長を避けることは難しい。したがつて粉末というよりむしろスポンジと考えられる場合が多い。蟻酸鉄を H₂ にて還元した Fe 粉末のベンゾール懸濁液を 5t/cm² にてプレスした棒状試料につき磁性と還元温度との関係を求めた結果⁴⁰⁾を第 19 図に示す。球状の単磁区粒子から成る微粉末磁石の抗磁力は結晶異方性 (K) に大きく影響される。その計算値によると方向性のある場合 490 Oe., 無秩序に向いている場合 160 Oe. になるが、測定値によると 1,000 Oe. を超える場合がある。これは球形の粒子といつても細長い粒子の混合、粒子の凝集、内部歪などの影響を避けることが出来ないためと考えられる。



第19図 蟻酸鉄を還元した微粉末磁石の還元温度と磁性の関係

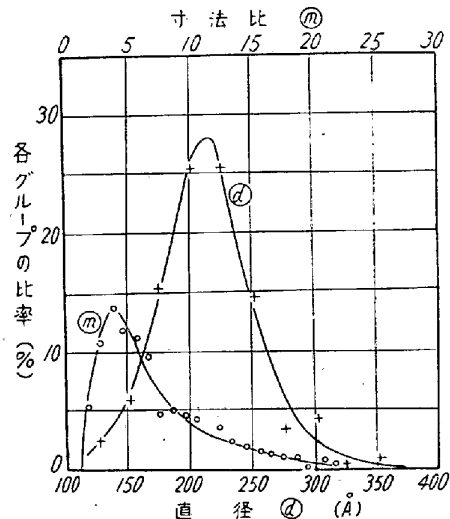
c. 細長い粒子の微粉末磁石

細長い Fe または Fe-Co 合金の微粒子からなる異方性では、形状異方性が抗磁力に大きな影響をもつこと

はいくつかの実験結果により証拠付けられている。例えばこれをマグネットメーターによつて解析すると、そのトルク曲線は単軸結晶と同じ傾向をもっている。また抗磁力の温度係数は既に述べたように I_s の変化に近似していることが判る。Mendelsohn 等⁴¹⁾⁴²⁾は Fe 塩溶液中で Hg の電極に Fe 粒子を電着させることによつて細長い微粉をつくることに成功し、きわめて優秀な磁石をえている。

この磁石の磁性は粒子の大きさと形状、素材の化学組成、粒の方向の揃え方および充填度などに影響されることは予想される通りである⁴²⁾。その 2, 3 を取り上げてみよう。

粒度と形状: Hg 極に電着した Fe 微粒子の粒度および形状の分布を第 20 図に示す。その大きさおよび形状は Alnico の析出物と大差がない。これら単磁区 Fe 粒子の電子顕微鏡組織の 1 例は写真 1 および 2 に示す通りで、粒子の寸法比が細長い程抗磁力は上昇することは理



第20図 電着鉄粉の粒度および寸法比の分布度



写真1 単磁区 Fe 粒子の電子顕微鏡写真
(平均寸法比 2.7 Hci 1600 Oe. 電着法)

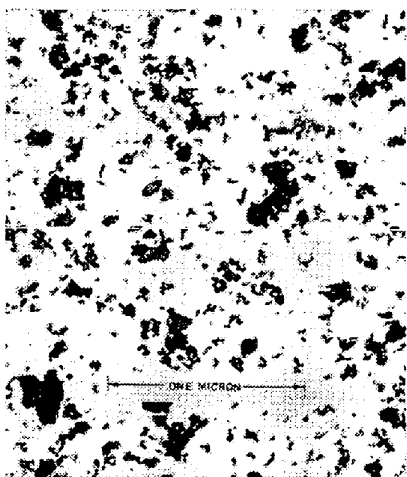
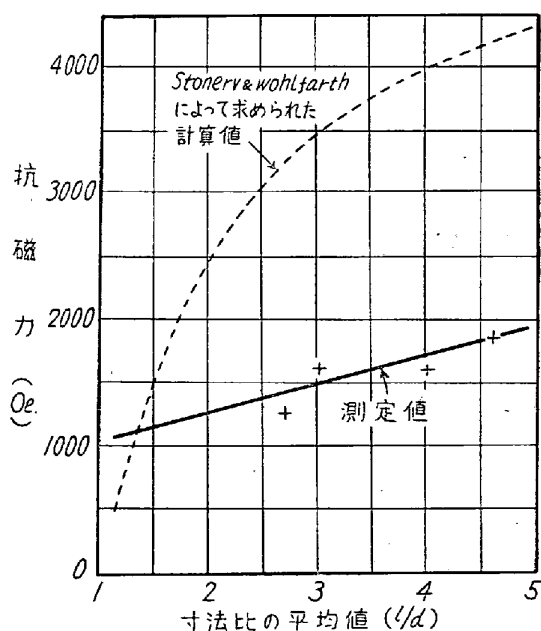


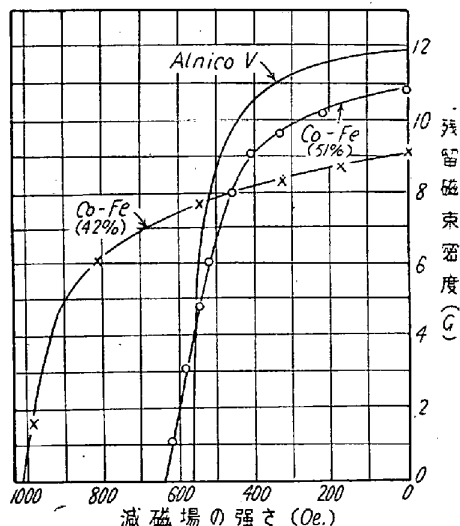
写真2 単磁区 Fe 粒子の電子顕微鏡写真
(平均寸法比 1.3 Hci 1090 分解法)



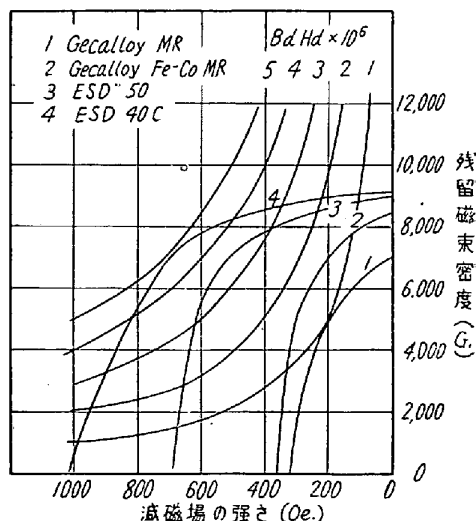
第21図 微粉末鉄磁石の粒子の寸法比と抗磁力の関係

論的に既に第1章に示されているが、理論値と測定値を第21図に併記する。理論値と測定値の差は大きいですが、これは測定値が νH_c であること、粒子の粒度および方向が均一でないこと、充填度が不揃いのことなどが挙げられる。また Bean および Jacobs によると単磁区粒子をつめて固めた場合の磁化の逆転は、磁化ベクトルの均一な回転でなく、もつと容易な不均一過程によって起ることが示唆されている。

充填度の影響: Fe または Fe-Co 粒子の充填度によって磁石の磁性を適当に加減することが可能である。Co 40~50% の Fe-Co 合金微粉末の充填度を変化した試料について測定した減磁曲線を第22図に示す。充填率 51% の試料は Alnico V の減磁曲線に近似しており、充填率が低くなる程抗磁力が大きくなり、残留磁束密度の低下することは他の例と同じである。



第22図 微粉 Fe-Co 磁石の磁性におよぼす充填度の影響



第23図 微粉末磁石の減磁曲線

d. 磁氣的性質

球形粒子の微粉磁石 (Gecalloy) の減磁曲線および細長い粒子の微粉磁石 (ESD) の減磁曲線を第 23 図に示す。いずれも Alnico 磁石と同じ程度の磁性をもっていることが認められる。

4. Mn Bi 磁石

非磁性の Mn と Bi の化合物 MnBi が強磁性であることは既に Hensler によつて 50 年前に発見された⁴³⁾。その後の研究によつてこれは大きな結晶異方性をもっているため、この微粉末によつてつくられた磁石がきわめて高い抗磁力を有することが判つた。この磁石はすべての永久磁石の中でもつとも抗磁力の高いものの一つである上に、Ba フェライトやシルマナル磁石に比べて飽和磁束密度が遙かに大きいので、その性能が優秀である。粉末が酸化しやすいなどの欠点が克服されればその用途は拡大されるであろう。

a. MnBi の性質

MnBi の結晶系は NiAs 型六方晶で常温における格子常数は $a=4.287\text{\AA}$, $c=6.118\text{\AA}$ である。この化合物は状態図でみると 445°C まで安定であり、Curie 点は温度上昇では 360°C, 温度下降では 340°C でヒステリシスがある。この化合物は 445°C で分解する。異方性常数が大きいので、単磁区臨界直径が比較的大きく、そのため微細化に Fe のように特別の技術は必要としない。異方性常数について Gillaud は $K=11.2 \times 10^6 \text{erg/cc}$, Williams は $K_1=9.1 \times 10^6 \text{erg/cc}$ を測定している。いずれも他の強磁性材料に比べて遙かに大きい。84° でこれは零になる。

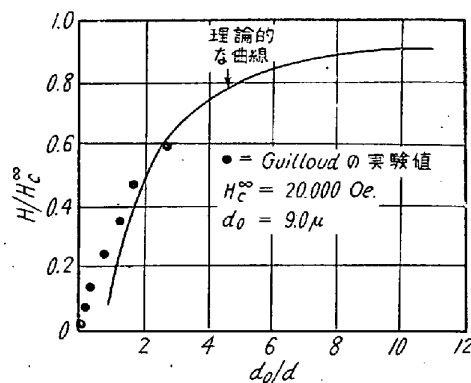
MnBi は高温側は 100°C まで磁性にはほとんど変化はないが、逆に低温側では抗磁力が低下し、磁性が減少する。例えば -45°C では 40% 減少するが、しかし常温に戻して再着磁すると元に回復する。

b. 製造の諸条件

MnBi の製造法については確定的な方法は発表されていない。Naval Ordnance Laboratory の発表した報告を参照して製造に関する諸条件を検討してみよう⁸⁰⁾⁴⁴⁾。

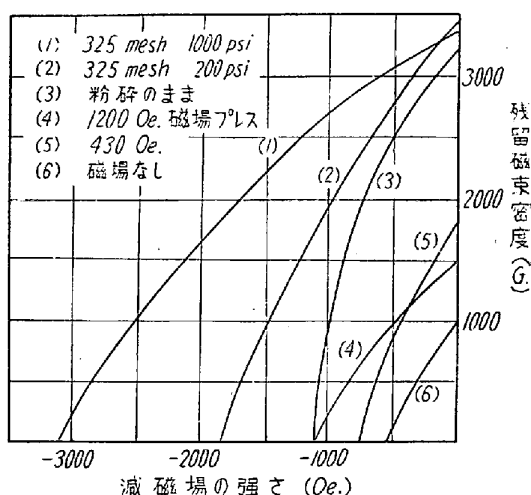
合金の調製: この原料は熔融点にいちじるしく差がある上に固溶し合ないため、純粋な MnBi をつくることは仲々難かしい。Mn および Bi の粉末を化学等量の割合に混ぜステンレス製の回転炉に入れ、700°C に 5 時間、引続いて 440°C に 16 時間加熱する。つぎに 320°C まで下げて炉を 180° 回転し未反応の Bi を底に落とす。炉の雰囲気は He ガスを用いる。鑄塊は MnBi 90% で残部は未反応の Bi および Mn である。

粉碎: 鑄塊は高速度ハンマーミルで粉碎し、平均 8 μm までにする。これを磁気選別によつて強磁性分のみを分離する。粒度と磁性の関係は第 24 図に示す通りで、細粒となる程抗磁力は向上し、測定値と理論値は良く一致している。



第24図 MnBi 磁石の抗磁力と粒度の関係

磁場プレス: 原料粉は約 300°C に加熱したダイスに入れ、3,000 psi 以下の圧力で固める。この時強い磁場中で成型すると磁性は改良される。粉碎およびプレスの各工程はいずれも酸化を防ぐため不活性ガス中で行う。得られた粉末を 325 メッシュで篩つた粉末を 100 および 200 psi で固めた場合および粉碎したままの粉末を 100 psi で固めた場合の磁性をそれぞれ第 25 図の曲線 (1) (2) および (3) に示す。(1) の減磁曲線の試料の密度は 6.6 g/cm³ である。

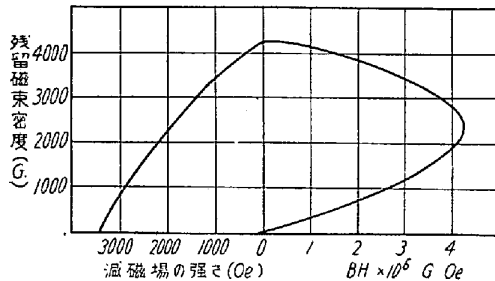


第25図 MnBi 磁石の磁性におよぼす粒度、プレス圧力および磁場プレスの影響

磁場プレスによる影響をみるために、パラフィン中に懸濁した MnBi 粉末に 1,200 Oe., 430 Oe および磁場なしでプレスした場合の磁性を比べるとそれぞれ同図の (4) (5) および (6) に示し減磁曲線となり、磁場プ

レスの有効なことを示している。このシリーズの試料の磁性が低いのは、パラフィンの量が多く密度 2.6g/cm^3 であるためである。

c. 磁氣的性質



第26図 ビスモナル磁石の減磁曲線

この磁石の代表的な磁性を第 26 図に示す。この磁石はバインダーで固めるので、薄い板や複雑な小型の形状もつくりうるし、また機械加工も可能である。磁石は酸化の傾向が強いので、適当なコーティングを考えると共に磁束密度が集注しないように磁気回路を組立てる必要がある。

終りにこの稿を草するに当り恩師三島徳七博士の日頃の御指導に心から感謝の意を表すると共に種々討議して頂いた木村康夫氏にお礼を申上げる次第である。なおこの資料では永久磁石を製造者側からみて論じたので、永久磁石の応用、設計、検査、経時変化、磁気測定など使用者側にとって必要な事項は省略した。いずれまた稿を改めたい。

文 献

- 1) 三島, 牧野: 鉄と鋼, **43** (1957) 556~560
- 2) 三島, 牧野: 鉄と鋼, **43** (1957) 647~651
- 3) 三島, 牧野: 鉄と鋼, **43** (1957) 726~732
- 4) K. Löhberg, W. Schmidt: Arch. f. Eisenhüttenw. **12** (1937/38) 607
- 5) E. A. Nesbitt: Trans Am. Inst. Min. Met Eng., **166** (1946) 415
- 6) 三島, 大刀川: 日本金属学会誌, **19** (1955) 685
- 7) 三島, 大刀川, 同上, **20** (1956) 198

- 8) H. H. Potter; Phil Mag., **12** (1931) 255
- 9) J. K. Stanley: Metallurgy and Magnetism A. S. M. (1949) 67, 118
- 10) A. H. Geisler: Trans. of A. S. M. **43** (1950) 70
- 11) W. Jellinghans: Z. Tech. Physik **17** (1936) 33
- 12) E. Gebhardt: W. Köster, Z. Metallkde **32** (1940) 253
- 13) A. H. Geisler, P. L. Martin, U. S. Patent 2,622 050 (1952)
- 14) 加藤, 武井: 電気学会誌, **53** (1933) 408
工業化学雑誌, **36** (1933) 506
- 15) 本多, 金属学会誌, **1** (1937) 3
- 16) L. Néel, Comptes Rendus **224** (1947) 1488, 1550
同上 **237** (1954) 1468
- 17) E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth: Phil. Trans. Roy. Soc. London **240** (1948) 599
- 18) C. Kittel, Phys. Rev. **70** (1946) 965
- 19) L. Néel, 日本特許公報, 昭 28-5002
- 20) J. I. Went, G. W. Ratheman, E. W. Goerter; G. W. Van Oosterhout: Philips. Tech. Review, **13** (1952) 194
- 21) H. Fahlenbrach: E. T. Z. AH **13** (1953) 388
- 22) Philips: 日本特許出願公告, 昭 29-885
- 23) 同上: 同上, 昭 30-5734
- 24) 同上: 同上, 昭 31-2225
- 25) 東京芝浦電気: 日本特許出願公告, 昭 29-5139
- 26) 武井, 杉本: 日本特許出願公告, 昭 30-9188
- 27) 岡村, 小島: 日本特許出願公告, 昭 31-6583, 10,038
- 28) F. Hensler, L. Angew. Chem. **17** (1904) 260
- 29) C. Guillaud: Thesis. Univ. of Strasbourg 1943
U. S. A. 特許 2,576.679
- 30) F. Adams, W. M. Hubbard, A. M. Syeles, J. Appl. Phys. **11** (1952) 1207
- 31) C. Kittel, Rev. of Mod. Phys. **21** (1949) 572
- 32) K. J. Sixtins, K. J. Kronenberg, R. T. Tenger, J. Appl. Phys. **27** (1956) 1051
- 33) L. I. Mendelsohn, F. Luborsky, T. O. Paine, J. Appl. Phys. **26** (1955) 1074
- 34) T. O. Paine & Al., Conf. of Mag. & Mat., 1955 Oct.
- 35) L. Néel. Ann. Physique **3** (1948) 137
- 36) P. W. Anderson, Phys. Rev. **79** (1950) 350
- 37) 川口, 永倉, 山口: 計測学会磁性材料小委員会 (第14回, 昭 32-12) 報告
- 38) 岡村, 小島: 日本金属学会誌, **19** (1955) 632
武井, 杉本: 日本金属学会, 昭 29 春期大会予稿
- 39) 小島: 日本金属学会誌 **19** (1955) 74
- 40) L. I. Mendelsohn, F. E. Luborsky, T. O. Paine, J. Appl. Phys. **28** (1950) 344
- 41) F. E. Luborsky, L. I. Mendelsohn, T. O. Paine, J. Appl. Phys. **28** (1957) 344
- 42) F. Hensler, Z. Angew. Chem. **17** (1904) 260
- 43) R. Perin, 日本特許, 159,033 (昭 18)
- 44)

(昭和 32 年 2 月寄稿)