# 異方性合成樹脂磁石の特性

Magnetic and Mechanical Properties of Oriented Plastics Magnet

原 田 英 樹 Hideki Harada

金 本 理 成\*
Michinori Kanemoto

五十嵐 善 司\* Zenji Igarashi

### 内 容 梗 概

ゴムの中にバリウムフェライト粉末を混入したいわゆるゴム磁石はそのたわみ性を利用して、各種パッキング材料、家庭用品、教材、玩具などに広く応用されている。日立金属工業株式会社においてもすぐれた特性を有するゴム磁石の開発研究を行なってきたが、さらにいっそう高い磁気特性が要求されるにあたり、たゆまぬ研究の結果生みだされたのが異方性合成樹脂である。この異方性合成樹脂磁石はバリウムフェライトの粘結材として使われていたゴムに代わり、合成樹脂を使用するとともに、成形に押出技術を適用し、押出成形途上に磁場を作用せしめて材料を異方性化する。その結果磁気特性はもとより、物理的、機械的性質も著しく改善された。しかも異方性合成樹脂磁石はバリムウフェライト粉末を85 $^{\omega l}$ %以上混入しているにもかかわらずたわみ性を持っており、同時に硬度も高い。磁気的性質は押出中の押出速さに対してはわずかな影響を受けるに過ぎないが、押出温度、バリウムフェライト含有率による特性の変化は著しい。本文では合成樹脂磁石の特性を従来のゴム磁石と比較しつつ述べている。

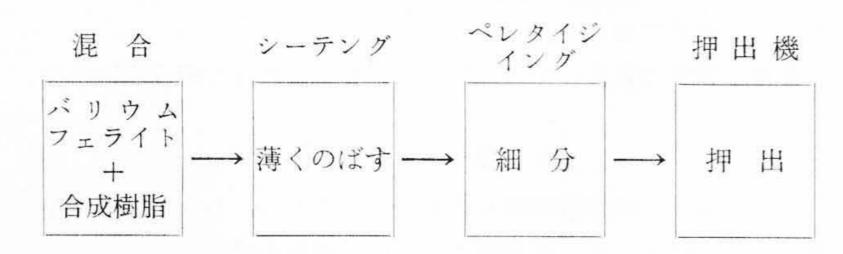
## 1. 緒 言

最近の合成樹脂磁石の進出は目ざましいものがある。従来,鉄,ガラス,軽金属合金,ゴム製品,変成ゴムなどの製品が,徐々に合成樹脂化されるのも合成樹脂が軽いこと,加工性がよいこと,耐食性に富むことなどを考えあわせるとごく当然のことのように思われる。日常生活を眺めてみると,赤,青,緑,黄といったように自由に着色されたプラスチックス皿は射出成形機で大量にかつ正確に生産されるし、電線の絶縁体の被覆なども押出機でこれまた多く作りだされている。合成樹脂は塗装用としても利用されており、乗物、家庭内外の装飾、建築物などに用いられている。

さてこれらのプラスチックスと磁性材料を組み合わせたり、またゴムとか合成樹脂のように粘結性のある物質の中に磁性粉末を混入して磁石を作るということはかなり早くから見出されている<sup>①</sup>。日立金属工業株式会社においても従来からゴムを母材としてその中にバリウムフェライト粉末を混入したたわみ性のあるゴム磁石を生産してきたが、より高い磁気特性をもつ異方性合成樹脂磁石を押出法によって量産することに成功したので、その異方性合成樹脂について製造法の特色、磁気的機械的特性、安定性などについて報告する。

#### 2. 製造法の特色

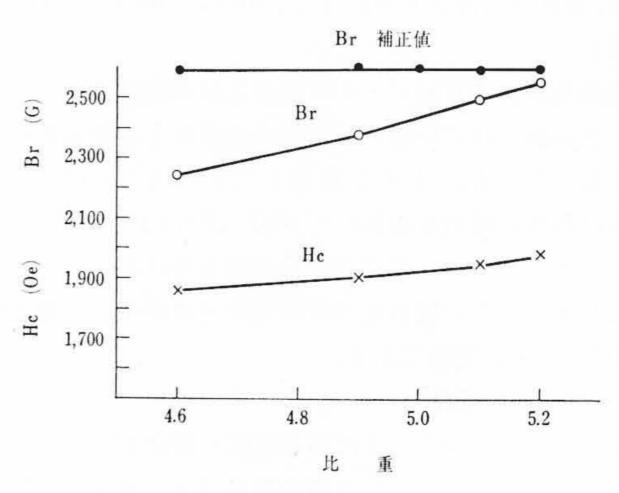
この異方性合成樹脂磁石の製造法は日立金属工業株式会社の特許になっているが<sup>(2)</sup>,以下簡略にその製造過程を示す。



合成樹脂磁石の製造には押出機が適用されるのであるが、その途中 に磁場を発生し、異方性化することである。ダイスは特別に工夫さ れており、一般の合成樹脂押出とは著しく異なっている。

## 3. バリウムフェライトの密度と磁気特性

バリウムフェライトはマグネト プランバイト ( $PbFe_{11}AlO_{19}$ ) 形の結晶構造を有し一般的には  $MO \cdot 6Fe_2O_3$  と書くことができる。こ



第1図 比重による磁性の変化

の物質は六方晶系に属し軸方向に一軸異方性を持った磁性材料である。このバリウムフェライトは周知のように微粉末の集合体で普通固形磁石として用いられるときにはこの微粉末圧縮成形した後高温で焼結させて作りだされている。たとえば結晶異方性常数の大きな微粉末磁石(バリウムフェライト,Mn-Bi,Mn<sub>2</sub>Sbなど)はFe-Co系の伸長された単磁区粒子と違って個々の粒子が単一の磁区(domain)から成っているときにもっとも大きな抗磁力  $_1H_e$  を実現でき,その抗磁力  $_1H_e$  は微粉末の粒子の大きさにのみ依存し,つめ率による粒子間距離には影響されない。  $_1H_e$  がつめ率に影響されないことがバリウムフェライトの大きな利点であるが,一方残留磁束密度  $B_r$  はつめ率に直線的に比例する。また見かけの抗磁力  $_BH_e$  は  $B_r$  の低下につれて低下する。その関係を第1図に示す。第1図によって明らかなように見かけの残留磁束密度  $B_{rA}$  は密度とともに変化するが,密度補正を行なった後には一定値をとる。密度補正には次式が用いられた。

$$B_r = \frac{\rho}{P_A} \times B_{rA}$$

ここに、 ρ: バリウムフェライト粉末の真比重

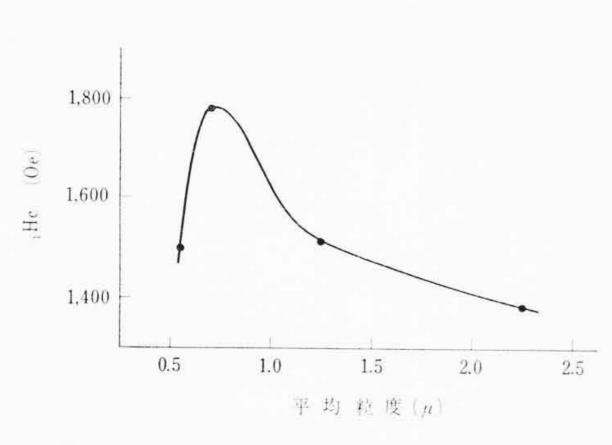
PA: バリウムフェライト成形のままの見かけ比重

BrA: 見かけの残留磁束密度

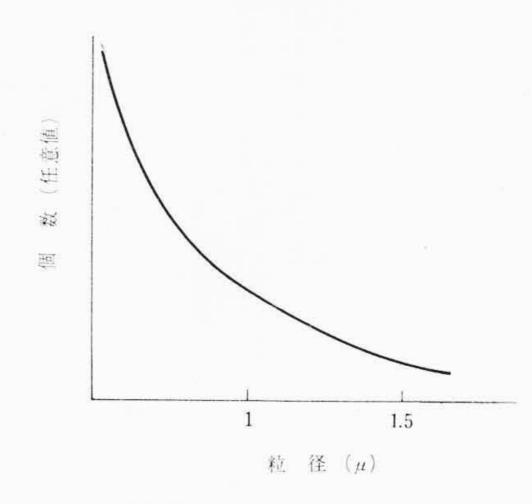
#### 4. バリウムフェライトの適正粉末粒度

微粉末強磁性粒子の抗磁力は粒子の大きさのみに依存する。 **第2** 図はその関係を示したものである。これは平均粒度で表わされてあ

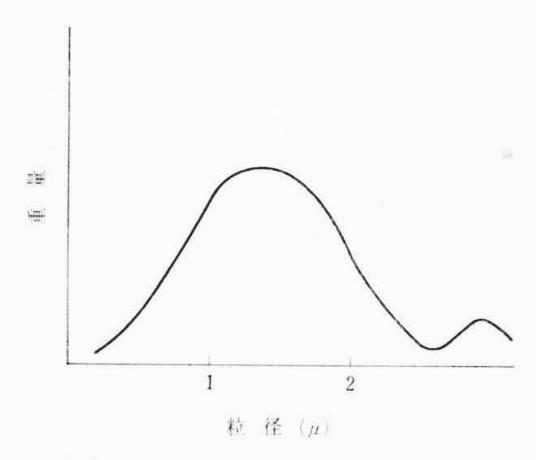
<sup>\*</sup> 日立金属工業株式会社熊谷工場



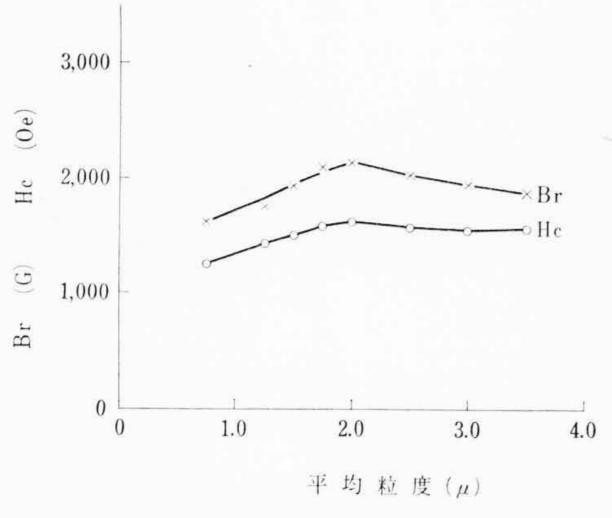
第2図 平均粒度による抗磁力 (iHc)の変化



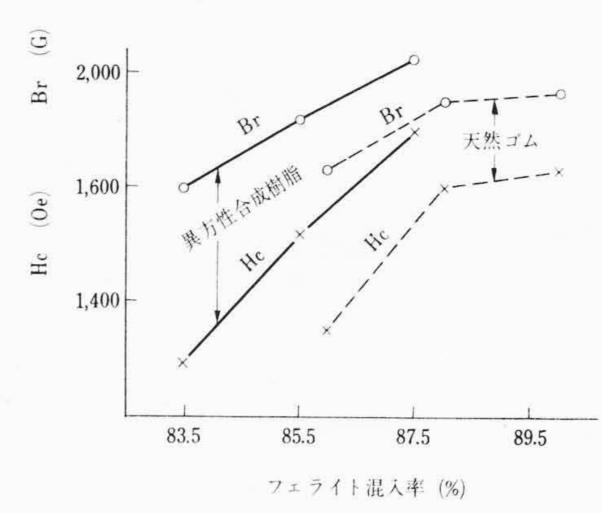
第3図 フェライト粉末の個数分布曲線



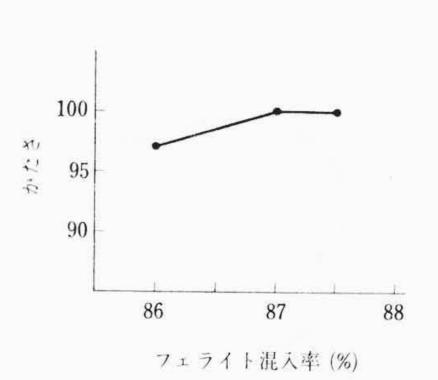
第4図 フェライト粉末の重量分布曲線



第5図 異方性合成樹脂磁石の粒度が及ぼす 磁性への影響



第6図 フェライト混入率と磁性

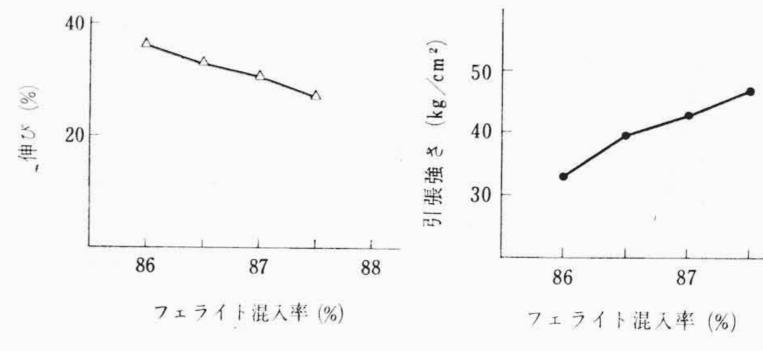


第7図 フェライト混入率による かたさの変化

るが、合成樹脂磁石に混入される粉末の電子顕微鏡による粒度分布 を個数分布,個数の重量分布で示したのが第3~4図である(3)。平均 粒度が 0.8 μ の粒径で最大の抗磁力を示すが、 分布曲線から推測さ れるように、非常に微粉砕された 0.5 μ 付近のフェライト粒子が混 じっている。 そのためにこの 0.8 μ の平均粒度を合成樹脂に混入す ると $B_r$ ,  $H_c$ ともに減少する。 その理由は強磁性粉末を単磁区粒子 以下に細分すると微細された粒子はそれ自身が持っているスピン束 縛エネルギーが熱揺動のエネルギーよりも小さくなり、このような 状態においては粒子の $B_r$ ,  $H_c$ はともに急激に減少する。 逆に粒子 が過大となるとその粒子自身多くの磁区を持つことになるから, 逆 磁場中においては逆化の回転の際には磁壁の移動でもって磁化ベク トルの逆転が行なわれ抗磁力が減少する。焼結によつてフェライト 磁石を得る場合には粒子の成長が焼結中に進行して過粉砕された粒 子も単磁区粒子程度まで大きくなることもできる。微粉末をそのま ま利用する合成樹脂磁石においてはバリウムフェライト焼結磁石の 場合とそのメカニズムの違いから粒子の大きさという点からも考え 方が異なってくる。第5図は平均粒度とその粉末を合成樹脂に混入 したときの結果であるが、見かけの $B_r$ ,  $H_c$ ともに最高値を示す粒度 は2μである。このように微粉末粒子を焼結せずに用いる場合にお いても粒度の選定はもっとも重要と考えられる。



合成樹脂中のバリウムフェライト粉末の量がふえるに従って磁気特性が向上する。この関係を等方性ゴム磁石と比較して示したのが第6図である。これらの結果から密度補正を行なった結果を上の点線で示すと第1図のように横軸に平行にはならず、わずかに右下がりである。この原因はバリウムフェライトの混入率が多くなると押出機で成形されるときの粘性が非常に大きくなり、その大きな粘性のためにバリウムフェライト粒子が磁界中で回転が困難になり、フ



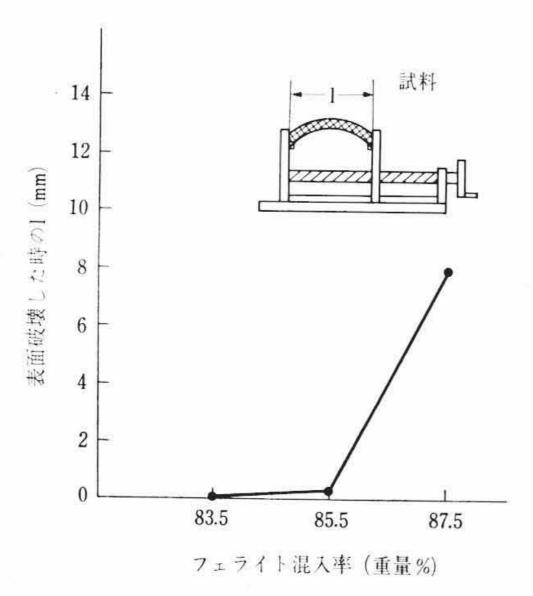
第8図 フェライト混入率による伸びの変化

第9図 フェライト混入率に よる引張強さの変化

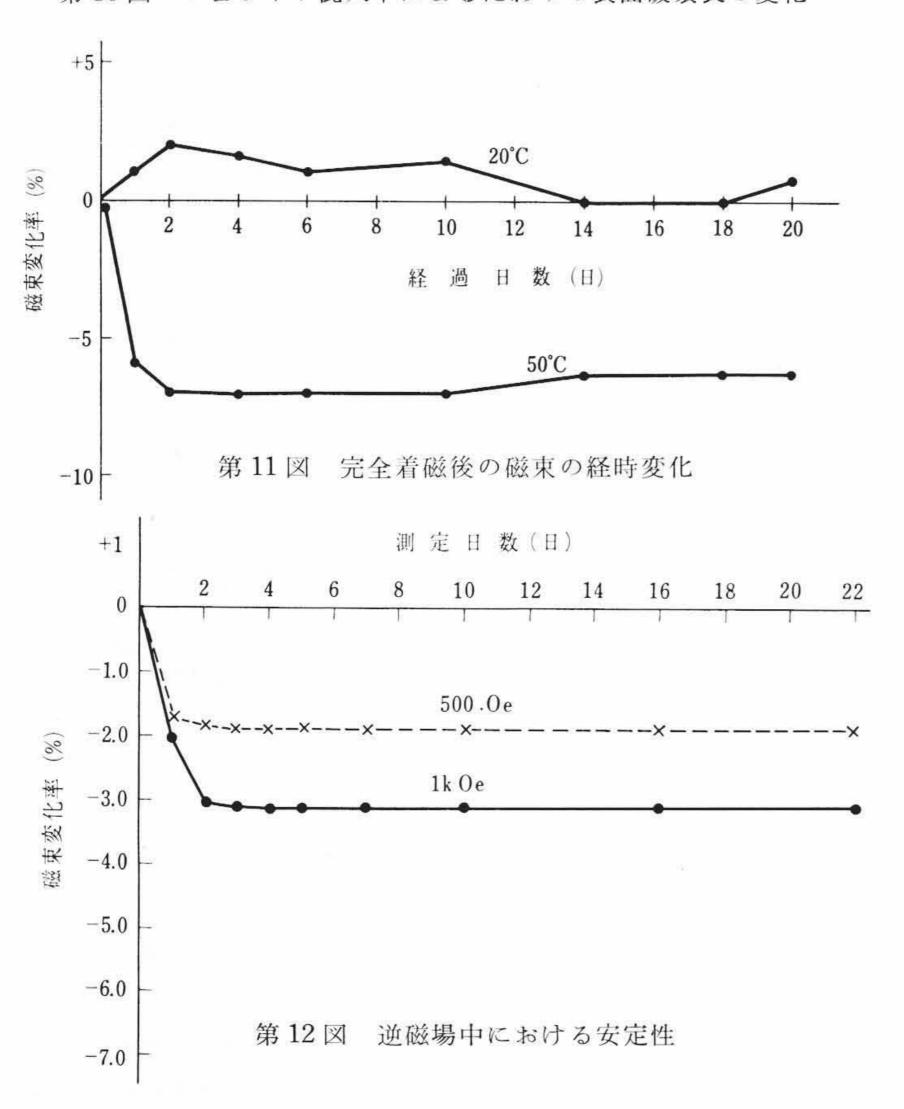
ェライト粘子が磁場方向に磁化容易軸を向ける割合がわずかながら減少するものと考えられる。 しかし実用に供するときにはやはり $B_{rA}$ ,  $_BH_c$  を上げることが必要であって,そのためにはフェライト混入率を上げるとよいのであるが,あまりフェライトの量を多くすると熱をかけても軟化せず押出は困難となる。 また異方性合成樹脂磁石の磁気特性はフェライトが  $81.5\,\omega t\%$  ふくまれているときには等方性ゴム磁石が  $91.5\,\omega t\%$  ふくまれているときの  $B_r$  の 1.3 倍で, $B_r$  2050 (G)  $H_c$  1850 (Oe) を示す。 この値は等方性バリウムフェライトの焼結品にほぼ相当する。

#### 6. 機械的特性

異方性合成樹脂磁石の機械的特性は本磁石がたわみ性とかたさをあわせ持つという目的から当然その機械的性質もかたさが高いこと,伸びが大きいこと,折っても切断しないこと,引張強さが大きいことが必要である。 異方性合成樹脂磁石のかたさを 第7図 に示す。89.5 ㎡ % フェライト混入では 97 のゴムかたさを示すが,混入率の増加とともにかたさは直線的に増加して87 ㎡ % においては,ゴム硬度 100 に到達する。バリウムフェライトの混入量による伸びの変化を第8図に示す。伸びはフェライトの量の増加とともに減少す



第10図 フェライト混入率によるたわみの表面破壊長の変化

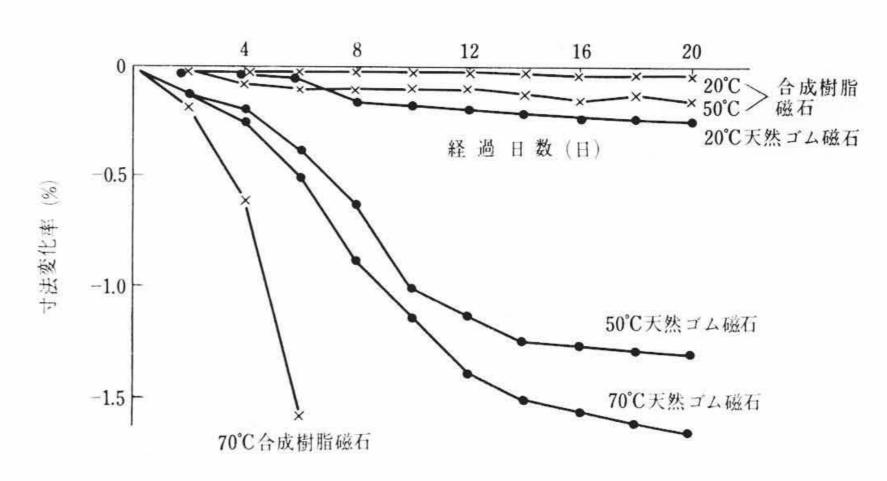


るが、87.5  $\omega$ 1% においても 65% 以上の値を示している。 第9図は 引張強さとフェライト混入率との関係を示したものである。この引 張強さの値は伸びの傾向とは逆にフェライト混入率の増加とともに 実験範囲 ( $83.5\sim87.5$   $\omega$ 1%) においては増加する。これは中にはいっているバリウムフェライト粉末が補強材としての役割を果たしているためと思われる。合成樹脂の中には(スチロール、ベークライトなど)強度を強くする目的で木材、チップ、ガラス粉、石綿などを混入して成形することもあるが、フェライト粉末が合成樹脂中に一様に分散してそれらの充てん材の代わりに役だっているのであろう。 第10 図は断面  $4\times8$  mm の試料を 30 mm の長さに切り、折り曲げて破断する様子を示した図である。合成樹脂磁石においては破断することはなく、フェライト混入量の高いところでわずかに表面の割れが見受けられる。

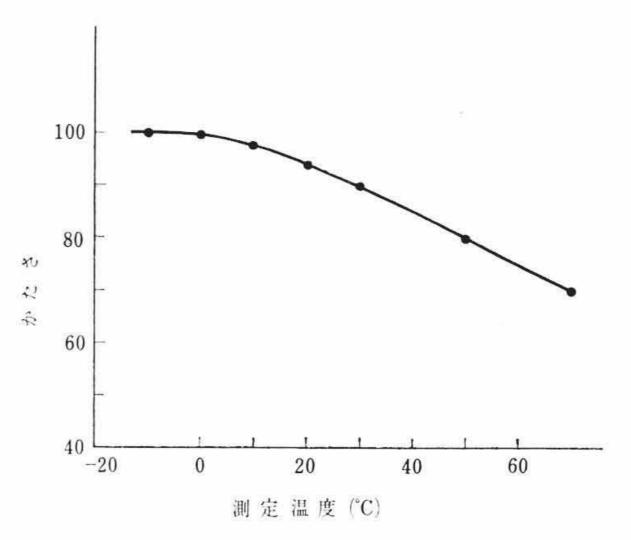
## 7. 異方性合成樹脂磁石の安定性

## 7.1 物理的安定性

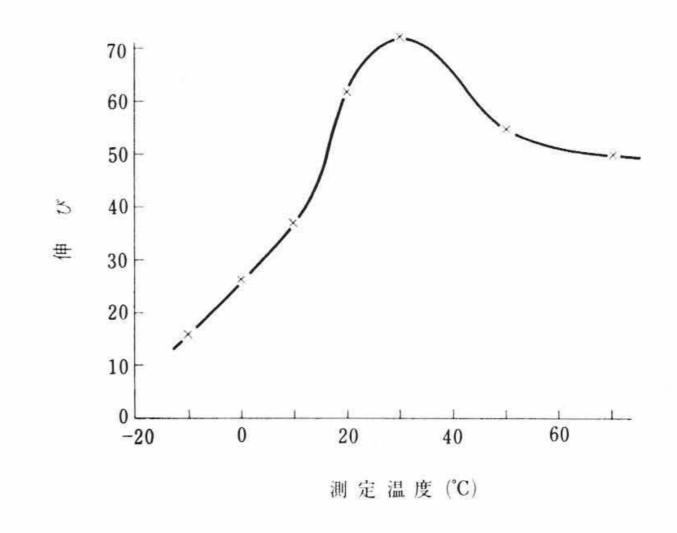
磁石を利用するにあたっては鋳造磁石, バリウムフェライト磁石,



第 13 図 垂直つり下げの場合の収縮試料長さ 300m ノギス測定

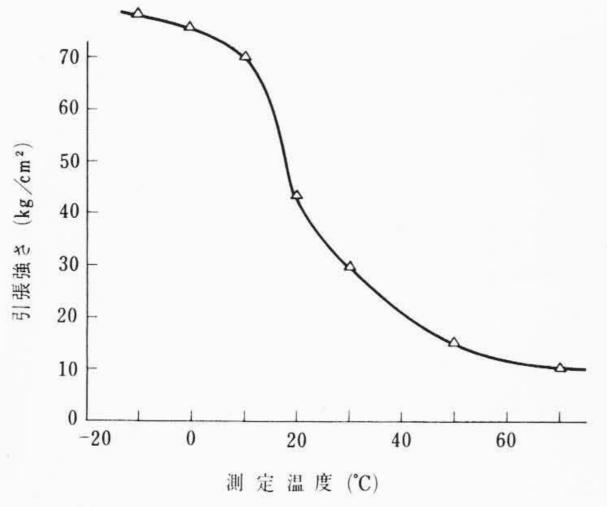


第14図 温度によるかたさの変化

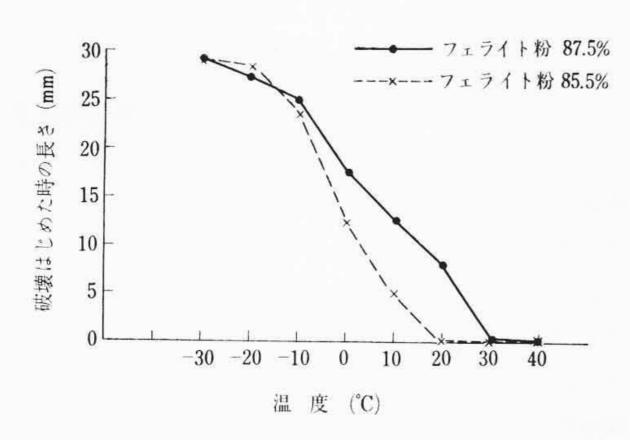


第15図 温度による伸びの変化

ゴム磁石, 異方性合成樹脂のいかんを問わず, 安定性が問題となる。 第11 図は磁束の経時変化を示したものである。20℃では磁束の変 化は認められないが、50℃になると7%程度の磁束の減少が短時間 に見られ、その後の磁束は安定する。これをふたたび磁化しても最 初の値の97%近くまで復帰するが、それ以上にはならず、再磁化し たものを50℃に保つとつぎには前よりいっそうすみやかに7%程 度まで磁束は減少する。第12回は逆磁場の経時変化を示している。 磁場 1 KOeにおいて常温で 3% 程度の磁束の変化が認められ、この 磁束の減少はふたたび磁化することによって容易に復元する。第13 図は垂直につり下げたときの寸法変化である。 寸法は50℃ ではほ とんどその変化は見受けられないが軟化点(80℃)近くになると急激 に収縮が始まる。第14~16図にかたさ、伸び、引張強さの温度変化 を示す。かたさは室温付近からなだらかに低下するが、室温以下で はゴムかたさ100を示す。伸びは30℃を頂点として下り始め,30℃ より低温側における低下は特に著しい。引張強さは高温になるに従 って減少し50℃で室温の半分の値(20 kg/cm²)に低減する。第17 図は折曲げにより表面破壊したときの長さを示す。30℃ではまった



第16図 温度による引張強さの変化



第17図 たわみの表面破壊長さの温度変化 (第9図参照)

第1表 たわみ性磁石の試験方法 試験 方法 (加速試

No.	項目	試 験 方 法 (加速試験)					
1	老化性	70℃×96時間空気加熱前後の引張試験結果が規格に合格すること。					
2	耐候性	紫外線露出部と非露出部間に48時間以内に差が生じないこと。					
3	汚染性	使用状態にあるエンビに 2 kg/50 mm の圧力をかけ湿度 90% 以上, 温度 70℃ 12 時間放置する。					
4	耐水性	常温にて水中におき、48時間後の重量増加。					
5	耐油性	油中に最高 70℃ 24 時間保持後,機械的特性,寸法変化,重量変化 を測定する。					
6	加熱減量	50℃ 48 時間加熱のときの減量。					

く折れることがなく、-10℃から混入率に無関係である。

#### 7.2 化学的安定性

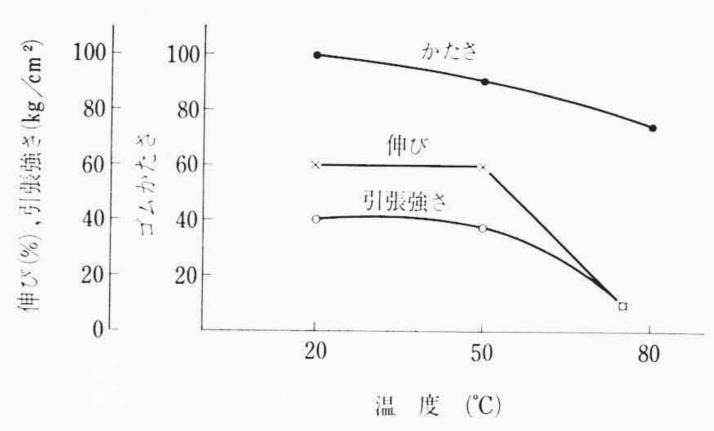
たわみ性磁石はその用途から考えても、構成要素が合成樹脂であるということからみても各種の化学的な刺激による材質の変化が重要な要素となる。 第1表は化学的試験の項目と方法を示したものである。 これらの試験の中で、1項~4項まではほとんど問題がない。

第18~19 図は耐油試験結果の一例であるが、使用油は真空用の油である。20、50℃ではかたさ、伸び、引張強さに変化は見られないが、80℃になると伸びは10%に減じ、引張強さは25%に減じ、表面はふやけた状態となり、寸法は30%収縮し、合成樹脂としての特質は失われる。加熱減量試験では減量は認められなかった。

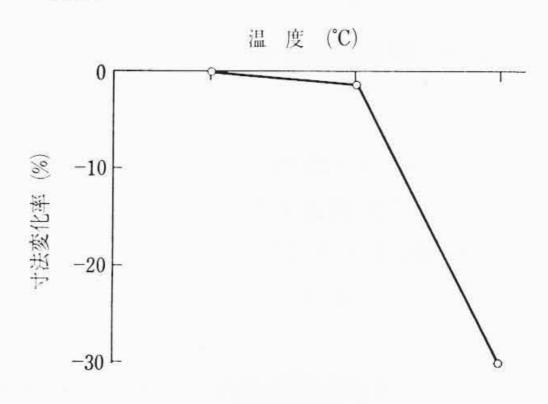
#### 8. たわみ性磁石の規格製品の特性

#### 8.1 規格製品

以上の実験結果を参考とした日立金属工業株式会社規格製品の標準の磁気特性および機械的性質を**第2表**ならびに**第20**図に示す。フェライト混入量が85%程度でも磁気的には満足できる値ではあるが、硬度が低いので実用上は86 <sup>ω</sup>1 %以上混入することが必要である。



第18図 耐油試験による機械的特性の変化 (87.5 重量比フェライト混合) 各温度で24 時間油中に保持した後室温にて測定

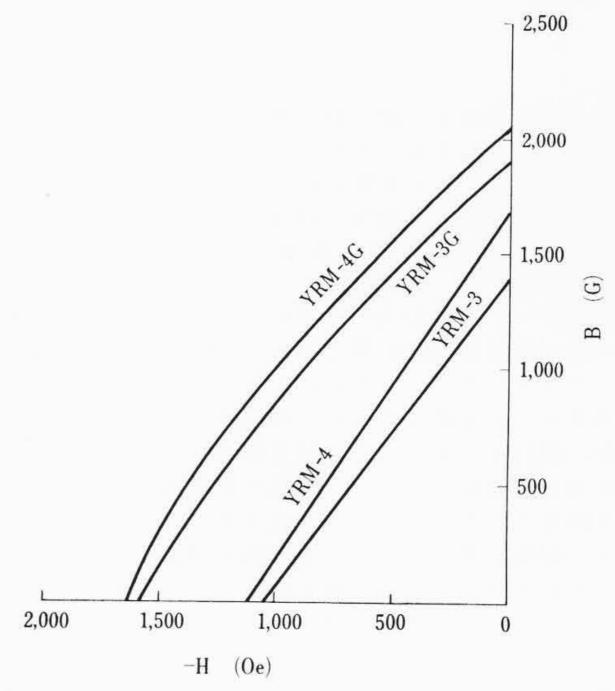


第19図 耐油試験による寸法変化(87.5 重量比フェライト 混合) 各温度で24 時間油中に保持した後室温にて測定

第2表 たわみ性磁石の諸性質

		等った	方 性	異 ナ	<b>逆</b>
性 質	単位 種別	YRM-3***	YRM-4***	YRM-3G****	YRM-4G
残留磁束密度* $B_r$	ガ ウ ス	1,300~1,500	1,600~1,800	1,750~2,000	1,900~2,200
抗 磁 力* H <sub>c</sub>	エルステッド	1,000~1,100	1,050~1,200	1,500~1,650	1,550~1,700
最大エネルギー積 <b>*</b> ( <i>BH</i> ) <sub>max</sub>	ガ ウ ス エルステッド	$0.35{\sim}0.4\ \times 10^{-6}$	$0.45 \sim 0.52 \times 10^{-6}$	$ \begin{vmatrix} 0.8 \sim 1.0 \\ \times 10^{-6} \end{vmatrix} $	$0.9 \sim 1.1 \times 10^{-6}$
比 重**	_	3.2~3.6	3.4~3.8	3.2~3.6	3.4~3.8
ゴムかたさ**	度	87~98	87~106	87~98	87~100
引 張 強 さ**	kg/cm <sup>2</sup>	>15	>15	>15	>15

- \* 計測学会マグネット標準測定研究会の方法による。
- \*\* JIS K6031 (1958) の方法による。
- \*\*\* 天然ゴム磁石
- \*\*\*\* 合成樹脂磁石

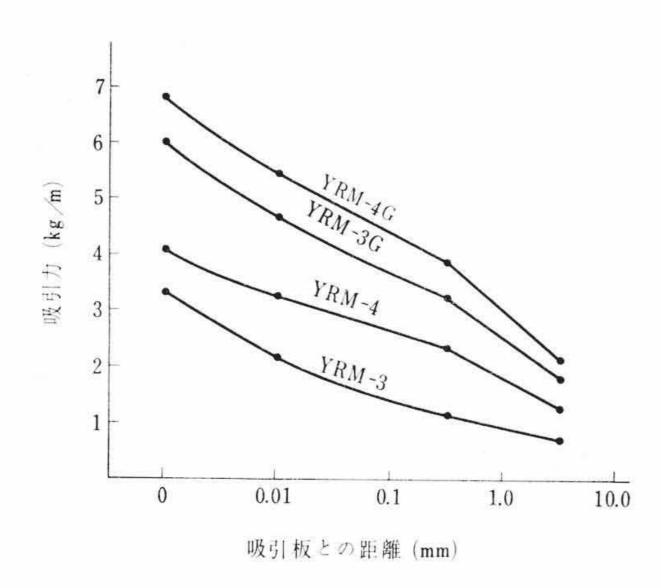


第20図 規格製品の減磁カーブ

## 8.2 規格製品の吸着力特性

たわみ性磁石が最も多く利用されるのはパッキング材にあると考 えられるが、特にドアパッキングとして使用するとラッチは不用と 日

77.

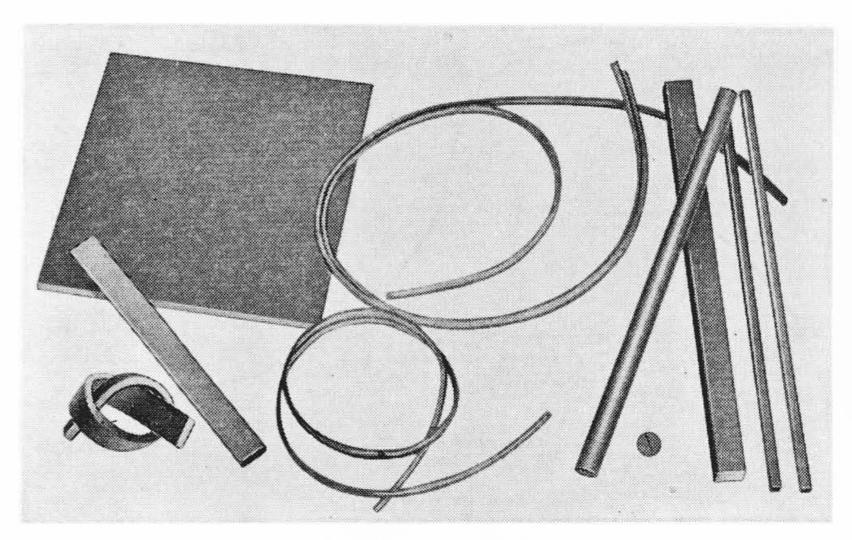


第21図 吸引板の距離と吸引力との関係

なる。 **第21** 図 は断面が 4×25 m のパッキングの 1 m あたりの吸着力を被吸着物との空げき長さの関係として示したものである。 YRM-3 では 3.0 kg, YRM-4 では 4 kg, YRM-3 G では 6.1 kg, YRM-4 では 7.4 kg の吸着力を示す。

#### 8.3 応 用

第22図は応用製品の実例を示したものである。用途は冷蔵庫用パッキング、水道およびガス配管用パッキング、家具および建築用品、家庭用品、おもちゃ、教材、コンベヤベルトおよび選鉱用ベルトなどである。それぞれの用途によって最適の着磁方法を考案する必要があり、一般にはバリウムフェライト磁石と同様着磁したまま納入される。これはゴム磁石が可逆磁場に対する磁束密度の変化すなわちマイナーループが、等方性バリウムフェライト磁石 YRM-3と同様減磁曲線と重なっており、かつ $H_c$ が大きいので一度着磁すればその磁気は、鉄板と吸着、離脱、交流磁場の作用などでもゴム磁石固有の減磁曲線に沿って作動点が上下するのみで、ほとんど減磁しないためである。



第22図 たわみ性磁石の応用品例

#### 9. 結 言

- (1) パッキング材として広く応用されている等方性天然ゴム磁石より磁気的機械的特性が一段とすぐれた異方性合成樹脂磁石を押出法で完成した。
- (2) 異方性合成樹脂磁石に混合するフェライト粉末は平均粒径 が約2μのものがもっとも良好である。
- (3) フェライト粉末の混合重量比が多くなると機械的特性ばかりではなく磁気特性も向上する。
- (4) 異方性合成樹脂磁石は少なくとも50℃以下の温度では安全に用いることができる。

報告を終わるにあたり、本実験および量産にあたり、ご指導ご協力いただいた関係各位に厚くお礼申し上げる。

#### 参 考 文 献

- (1) 原田,進藤ほか: 日立評論 43, 1278 (昭 36-10)
- (2) 原田: 日本特許第436426号
- (3) 原田ほか: 未発表
- (4) そのほか: 異方性磁石連続製造装置 日本特許 第439118号

# my anymount warming

## 特許の紹介

格



松 本 政 吉 安 吹 芳 春

#### 特許 第417878号

原子炉は、その保安上、耐圧的な格納容器に収容される。この格納容器の構成を有利にするために、二重にこれを設け、その間に圧力吸収水槽を設けることが提案されている。これは一次系の破損事故の際に放出される蒸気と空気の混合ガスを水槽中に放出して冷却凝縮せしめ圧力を吸収してその作用を減衰するようにしたものである。

原

子

炉

本発明は、このような形式の原子炉格納容器で、内部格納容器から水槽への圧力放出経路に有利な構成のものであり、従来この形式のものは、パイプを設けて、これにより圧力放出経路を形成していたものであるが、本発明はこれを、内部格納容器の側部に、その下端部が水中に開放されるごとく形成されるジャケットを設け、該ジャケットに対し内部格納容器から貫通口を形成し、しかも該ジャケットから放出圧力が水槽中に均一分散するように、水槽中にバッフルで案内する経路を設けて圧力放出経路を形成するものである。

このような形式の格納容器の構成によれば、従来のパイプによっているものに比べ、構成作業が簡単であり、強度的にも有利なものができまた経費も安く上がる。圧力体の放散面積を広くできる。圧力放出経路における圧力損失が少なく、円滑な放散ができるので、内部格納容器にかかる圧力を少なく押えることができる。(千石)

