示したが、この圖から爐冷状態（點線の曲線）における H_c の 50 % Co を中心とするゆるやかな極大⁽⁴⁾も 750° からの急冷によつて完全に消失することが知られる。

Fig. 5 は 55.5 % Co 合金の弱磁場における透磁率曲線の 750° からの急冷による變化を示す。爐冷状態における透磁率は交流消磁前には約 2.5 Oe まであまり變化しないが、急冷された状態においては恒透磁率性をほとんど示さない。最後に、Fig. 6 に 750° から銅板上に急冷された状態における二三の合金の磁化ならびに履歴曲線と爐冷状態におけるそれらと比較して示した。急冷によつて曲線が立つて来て抗磁力が減少すると同時に、パーミナバー型磁性

のもう一つの特徴である履歴曲線における異常型が消失していることが明らかにみられる。

なお、我々⁽¹²⁾は最近パーミナバー特性を示すような合金は焼鈍状態における磁区構造そのものが異なるものであり、急冷することによつて始めて普通に考えられているものと同様なることを 40 % Co-Ni 合金について粉末模倣技術によつて直接的に觀察した。

IV. 總括と結論

何等相變化の存在しない單純な強磁性固溶體の磁氣的性質が熱處理によつて變化し得ることは、我々^(1,2)が最近提案した熱處理によつて固溶體に誘起される單軸強磁性異方性とそれによる磁壁の安定化の理論から期待されるが、その變化の詳細を實驗的に明らかにし、そしてそれが我々の理論によつて説明されることを示すために面心立方 Ni-Co 合金について研究した。

まず、前研究^(3,4)において見出された Ni-Co 合金の焼鈍状態における弱磁場の磁氣的舉動の異常性が我々^(1,2)の最近提案した單軸強磁性異方性による磁壁の安定化によつて説明されることを示した。次に、この合金を高温から急冷した場合における磁性的變化を測定して次の結果を得た：(1)初帯磁率は急冷温度の上昇に伴つて増加し、キュリー温度附近で最大となる、(2)抗磁力は減少し、焼鈍状態における 50 % Co を中心とした抗磁力の極大は完全に消失する、(3)焼鈍状態におけるパーミナバー型の磁性は消失する。これらの高温からの急冷による磁性的變化は磁壁の安定化の効果の減少によつて説明される。

かようにして、單純な強磁性固溶體においてもその磁氣的性質は熱處理に敏感であり、そしてこれまでの磁性に對する理論は高温から急冷された状態に對してのみしか適用し得ないことが結論される。

(12) 山本、谷口および青柳、1955年4月日本物理學會分科會に於ける講演。

Fig. 6 Magnetization and hysteresis curves of 67.5 % (No. SN1b), 49.6 % (No. 7a) and 31.3 % (No. 4a) Co-Ni alloys in air-quenched state (—) and in furnace-cooled state⁽⁴⁾ (-----). The quenching temperature is 750°.

面心立方 Ni-Co 合金の磁氣的性質におよぼす熱處理の影響* (II)

磁場中熱處理の影響および高温における磁氣的舉動

山本美喜雄** 谷口 哲**

Mikio Yamamoto and Satoshi Taniguchi: The Influence of Heat-Treatment on the Magnetic Properties of Face-Centered Cubic Nickel-Cobalt Alloys, II. The Effect of Magnetic Annealing and the Magnetic Behavior at High Temperatures. In continuation from Part I⁽¹⁾, the effect of magnetic annealing and the magnetic behavior at high temperatures have been studied with face-centered cubic nickel-cobalt alloys. It is shown that the remarkable effect of magnetic annealing in simple ferromagnetic cubic solid solutions such as face-centered cubic nickel-cobalt alloys may be explained by the appearance of the uniaxial ferromagnetic anisotropy due to the anisotropic distribution of atoms^(2,3). The conspicuous change in magnetic properties by magnetic annealing have been found to take place at temperatures between the Curie point and the temperature at which the diffusion of atoms hardly occurs (about 400°). The magnetization curve of an alloy cooled in magnetic field which was removed at a relatively high temperature shows a remarkable step at low fields, indicating that the magnetic field present during heat-treatment merely changes the domain distribution in the specimen and that the effect of magnetic annealing on the magnetic properties is caused by the appearance

** 東北大學金屬材料研究所

* 實驗結果のみ 1952 年 10 月 日本物理學會第 7 回年會に於て發表

(1) 山本および谷口、本誌、19(1955)、645.

of the uniaxial anisotropy in compliance with the domain distribution during heat-treatment. The magnetization at low fields in quenched or in magnetically annealed state shows a minimum at about 400~500°, while that in annealed state shows a monotonously rapid increase at these temperatures, and these facts can be explained by the formation or destruction of the domain wall stabilization.

(Received June 6, 1955)

I. 緒 言

我々は本論文の第 I 部⁽¹⁾において、理想的に單純な固溶體である面心立方 Ni-Co 合金が焼鈍状態においては種々の特異な磁氣的挙動を現わすが、キューリー点以上の高温から急冷された状態では正常な挙動を示すことに關する種々の實驗事實を呈示し、そしてこれらの現象が我々が^(2,3)最近提案した強磁性固溶體において一般的に誘起される附加的な單軸異方性エネルギーによる磁壁の安定化が、焼鈍状態においては起るのに對して急冷状態では起らないことによつて説明されることを示した。

我々は本第 II 部において、この合金の磁氣的挙動に對する磁場中熱処理の影響および種々の熱処理状態から出發して加熱された場合の磁氣的挙動の變化を取扱う。

II. 磁場中熱処理の影響

等軸型強磁性固溶體を磁場中で熱処理するとその磁化曲線が著しく立つて來ることは古くから知られており⁽⁴⁾、Ni-Co 合金においても勿論この効果は存在する^(5,6)。我々はこの効果の原因が、從來考えられていた如き規則格子生成或いは磁歪による塑性流動ではなくて、原子對の異方的分布による磁氣結晶的な單軸異方性の出現にあることを最近明らかにした^(2,3)。

まず充分強い磁場中で熱処理する場合には、熱処理中の磁化ベクトルはすべて外部磁場の方向を向いているために、多結晶固溶體においては各結晶粒の中に一樣に第 I 部⁽¹⁾の (1) 式で表わされる單軸異方性を生ずるから、實際の容易磁化方向はこの單軸異方性と本來の磁氣結晶異方性によつて規定されて單軸的となる。従つて、消磁状態における磁區構造は、この容易磁化方向に沿うて互に逆平行な磁化ベクトルをもつ 180° 磁區よりなり、しかも熱処理中には磁壁は存在していないから磁壁の安定化⁽⁷⁾も起っていない。更に、あとの論文⁽⁷⁾において詳述する如く、この状態に於ては磁壁は高温から急冷した場合よりも移動し易いから、初帯磁率は大きく抗磁力は小であることが期待さ

れるが實際その通りである⁽⁸⁾。また、磁氣結晶異方性が充分小さければ、容易磁化方向はほとんど誘起された單軸異方性エネルギーのみによつて決定されて熱処理中の磁場の方向と一致するから、多結晶試料もほとんど單軸磁氣異方性をもつ單結晶の如く振舞い⁽⁹⁾、そして残留磁化はほとんど飽和磁化と等しくなり得る。

これに對して、熱処理中に作用する外部磁場が弱い場合或いは外部磁場を冷却途中の温度で取り去つた場合には、熱処理中に磁區が存在するために、その分布に適合した單軸異方性を生ずるが、さきに⁽³⁾示した如く、磁壁の安定化は磁壁の種類によつて異なるから、常温における磁化曲線はさまざまに變化する。

一例として、40.6% Co 合金を、キューリー点の上から約 37 Oe の外部磁場を作用しながら 200°/hr の速度で冷却して來る途中、種々の温度で磁場を取り去りそのまま冷却した場合の初帯磁率 (χ_0)、抗磁力 (H_c)、および残留磁化 (I_r) の變化を Fig. 1 に、また磁化曲線を Fig. 2 に示し

Fig. 1 Effect of the external magnetic field present during cooling from above the Curie temperature to a lower temperature on the initial susceptibility (χ_0), remanence (I_r), and coercive force (H_c) of 40.6% Co-Ni alloy (No. 5a). The abscissa indicates the temperature at which the magnetic field of 37 Oe present so far during cooling has been removed. The cooling velocity is about 200°C/hr.

た。これらの圖から判る如く、磁性の著しい變化を示す温度範圍はキューリー点より下でしかも原子の擴散があまり行われなくなる温度 (約 400°) より上である。Fig. 1 において、 I_r はキューリー点で不連続的な變化を示すが、 χ_0

(2) 谷口および山本, Sci. Rep. RITU, A6(1954), 330; 谷口, Sci. Rep. RITU, A7(1955), 269.

(3) 山本および谷口, 本誌, 19(1955), 127.

(4) G. A. Kelsal, Physics, 5(1934), 169.

(5) 増本, 井上および宇加地, 本誌, 17(1954), 607; Sci. Rep. RITU, A6(1954), 375; 増本, 齋藤, および鹽谷, 本誌, 17(1954), 612; Sci. Rep. RITU, A6(1954), 462.

(6) 山本, 谷口および星, 本誌, 17(1953), 615; Sci. Rep. RITU, A6(1954), 539.

(7) 山本, 谷口および青柳, 近く發表の豫定.

(8) たとえば文献 (6) の Fig. 2 を見られたい.

(9) H. J. Williams および M. Goertz, J. Appl. Phys., 23(1952), 316.

および H_c はそのような変化をほとんど示さず、また曲線の形がそれぞれ異っている。これはそれぞれの量に決定的な

Fig. 2 Effect of the external magnetic field present during cooling from above the Curie temperature to a lower temperature on the magnetization curve of 40.6% Co-Ni alloy (No. 5a). The figures inscribed by the curves indicate the temperatures at which the magnetic field of 370e present so far during cooling has been removed. The cooling velocity is about 200°C/hr. The magnetization curve in air-quenched state is also shown for comparison.

役割を演ずる因子が各々異っている、すなわち I_r に対しては熱処理中の磁区の分布が決定的な役割を演ずるに反して、 x_0 および H_c に対しては磁壁の安定化の程度が重要な因子であることによる。従つて、このような量の變化によつて磁場中熱処理の効果の程度を一義的に定義することは出来ないように思われる。

いずれにしても、熱処理中の磁場の存在は單に磁区の分布を變化させる役割しかもたず、そしてこの磁区分布によつて決定される磁化ベクトルの分布に適合した單軸異方性の出現があつて磁化過程に影響して磁性を變化させる。例えば、Fig. 2 の磁化曲線の中、比較的高温（圖においては 700° および 740°）で外部磁場を取り去つた場合の曲線が弱磁場において著しく下に凸の彎曲を示しているが、このような形の磁化曲線は磁場を取り去つた後にその温度で交流消磁をした場合、或いは單に磁場を作用しないで冷却して来る途中で一度交流消磁をした場合にもほぼ同様に現われる (Fig. 3)。なお、以上の考察から、熱処理中に外力を作用しても磁化曲線は變化することがいえる。

なお、Fig. 2 には 750° から空冷された状態における磁化曲線を併記してある。この圖から、磁場中で常温まで冷却することによつて生ずる磁化曲線の變化のほぼ半分程度が、空冷することによつて生じていることが判る。一體、40% Co 合金の如く、磁気結晶異方性エネルギーがかなり大きい⁽¹⁰⁾ 場合には、充分強い磁場中で冷却した状態におい

ても磁区の磁化ベクトルはほとんど熱処理中の磁場の方向に最も近い容易磁化方向を向いており、従つてキューリー

Fig. 3 Magnetization curves of 40.6% Co-Ni alloy (No. 5a) variously heat-treated on the way of cooling from above the Curie temperature:—

- (1) Magnetic field applied so far during cooling has been removed at 700°.
- (2) after removal of the magnetic field, the specimen has been demagnetized by alternating-current at 700°.
- (3) demagnetized by alternating-current at 700° on the way of cooling without magnetic field, and
- (4) cooled without magnetic field.

The cooling velocity is about 200°C/hr.

點以上の温度から急冷後交流消磁された状態における磁区の分布とほとんど異ならないから、この二つの状態における磁氣的舉動の差は小さいと考えられる。一般に、磁性は磁場中の熱処理によつて著しく變化すると考えられているが、磁気結晶異方性が充分小さい場合を除いては、これはむしろ磁場を作用しないで冷却した状態がすでに特異なためであつて⁽¹⁾、急冷した状態を標準として考えればそれほど變化しないのが普通である。

III. 高温における磁氣的舉動

我々は第 I 部⁽¹⁾において熱処理中に存在した磁区分布に應じて發生した單軸異方性エネルギーが測定中に變化しないような條件の下で、これによる安定化にさからつて磁壁移動が行われる場合の磁氣的舉動について論じた。温度を上昇すると單軸異方性エネルギーに第 I 部の (1) 式に従つて始め (J_r) に、次いで $(J_r)/T$ に比例して減少するから、磁壁の安定化の効果は小さくなる。また、温度が充分高くして原子の擴散が行われ得る場合には、磁場を作用して磁区の分布を變化させると、新しい磁区分布に應じて原子の再分布が起つて磁壁は再び安定化され、これが磁氣餘効として現われる。

Fig. 4 には 31.3%, 49.6% および 67.5% Co 合金について、(1) 高温から急冷された状態、(2) 磁場中で徐冷された状態、或いは (3) 磁場を作用しないで徐冷された状態から出發して、200°/hr の一定速度で加熱しながら測定した弱磁場（外部磁場約 20e）における磁化（弾動電流計

(10) 山本, 本誌, II(1947), No. 11-12(3頁); 13(1949), No. 6(15頁); Sci. Rep. RITU, A4(1952), 14.

のフレで表わしてある)と温度との關係を示した。まず、曲線(1)の場合、すなわち高温から急冷して單軸異方性の全く生じていない状態から出發して加熱した場合には、約

Fig. 4 Heating curves of magnetic analysis of 31.3% (No. 4a), 49.6% (No. 7a) and 67.5% (No. SN1b) Co-Ni alloys heat-treated under various conditions:—

- (1) Air-quenched from 600° (No. 4a) or 900° (No. 7a and No. SN1b),
- (2) cooled with magnetic field (ca. 80 Oe) at the rate of about 200°C/hr, and
- (3) cooled without magnetic field at the rate of about 200°C/hr.

The heating velocity and measuring external field are about 200°C/hr and about 2 Oe, respectively.

400° 附近から磁壁の安定化が起るために磁化は一たん減少するが、しかし更に温度が高くなると磁壁の安定化が減少するため、本来の等軸異方性エネルギーが減少するために磁化は再び増大するので極小が現われる。もしこのような磁壁の安定化が起らなければ、すなわち純金属の場合には、單に等軸異方性エネルギーの減少によつて Fig. 4 (2)における點線の曲線の如き経過をとるであろう。

次に、磁場中で徐冷された状態から出發して加熱した場合(曲線(2))の磁化は、キューリー點附近の高温まで急冷状態に對するそれ(曲線(1))よりも大きいが、(1)の場合とはほぼ同様の温度範囲で磁壁の安定化による極小を示す。最後に、磁場を作用しないで徐冷された状態から出發する場合(曲線(3))では、始めの状態が第I部に述べた如く磁壁が安定化されているために磁化は異常に小さいが、温度が上昇するにつれてこの効果が減少するためと測定中に單軸異方性の分布が原子の擴散によつて變化する

ために、磁化は 400° 以上で急激に増大する。この磁化の急激な増加を示す温度範囲は、曲線(1)および(2)における磁化の極小ならびにさきにのべた急冷(1)および磁場中の熱處理によつて磁性が最も著しく變化する温度範囲と一致する。なお、これら三つの曲線がほとんどキューリー温度近傍まで互いに一致しないことは、加熱前の熱處理によつて生じた單軸異方性が、この程度の加熱速度では、キューリー温度附近まで残存していることを示すものと考えられる。

更に、上述の磁性が急激な變化を示す温度範囲では磁化は時間と共に變化する。Fig. 4 (b) (49.6% Co 合金に對する圖)の曲線(2)および(3)に矢印が描いてあるが、これはキューリー點の上から約 80 Oe の外部磁場をかけ(曲線(2)の場合)或いはかけないで(曲線(3)の場合)、200°/hr の速度で冷却してそれぞれの温度に達した時、約 2 Oe の測定磁場をかけて測つた磁化(磁場中で冷却した場合に對しては交流消磁してから測定する)がどの方向にどの程度まで變化するかを示したものである。このように一定磁場で測定された磁化が時間と共に變化することは磁氣餘効の存在を示すものであつて、Fahlenrbach⁽¹¹⁾が見出した種々の合金の比較的高温における磁氣餘効の一部は、Ni-Co 合金におけると同様、磁化ベクトルの分布に適合した單軸異方性の出現によつて生ずると思われる。

IV. 總 括

第I部⁽¹⁾に引續き、面心立方 Ni-Co 合金の磁氣的性質におよぼす熱處理中の磁場の影響および種々の熱處理状態から出發して加熱された場合の磁氣的舉動について研究した。その結果は次の如くである。

(1) 面心立方 Ni-Co 合金の如く單純な固溶體において熱處理中の磁場の影響が著しいことは我々が以前に提案した原子の異方分布にもとづく單軸異方性の出現によつて説明される。

(2) 熱處理中の磁場の影響はキューリー點と原子の擴散のほとんど起らなくなる温度(約 400°)との間で著しい。

(3) 熱處理中の磁場を比較的高温で取り去つて冷却した状態の磁化曲線は弱磁場において著しい階段を示すが、このような形の曲線は單に高温で交流消磁した場合にも現われる。これは熱處理中の磁場の存在は單に磁區分布を變化させる役割しか演じておらず、この磁區分布に應じた磁化ベクトルの方向分布がそれに適合した單軸異方性を出現させることを示すものである。

(4) 高温から急冷乃至磁場中で冷却された状態から出發して加熱した場合の弱磁場の磁化は約 400~500° において極小を示すが、焼鈍状態から出發した場合には磁化はこの温度附近から急激な増大を示すのみである。これらの變化は加熱による磁壁の安定化の發生および消滅によつて解釋される。

(5) 上述の温度範囲では固溶體中の原子の擴散にもとづく磁氣餘効が観測される。

(11) H. Fahlenrbach, Ann. Physik, [6] 2, (1948), 355.