面心立方 Ni-Co 合金結晶の磁区模様*

山 本 美喜雄** 谷 口 哲**

Mikio Yamamoto and Satoshi Taniguchi: Ferromagnetic Domain Patterns on Face-Centered Cubic Nickel-Cobalt Alloy Crystals (Ferromagnetic Domain Patterns on Ni-Co Alloy and Pure Cobalt Crystals, I). Ferromagnetic domain patterns have been observed, using the powder pattern technique, with single crystals of Ni-Co alloys containing 4, 6, 12, 18, 20, and 68 % Co. Annealed 4~20% Co-Ni single crystals revealed maze patterns after fairly severe electrolytic polish and proper domain patterns only after quite severe electrolytic polish. Analysis of the observed domain patterns indicates that the first magnetocrystalline anisotropy constant, K_1 , is positive for 4~18 % Co, while it is negative for 20 % Co. A domain pattern observed on a locally strained (100) surface of a 12 % Co-Ni single crystal, which consists of 180° domain walls radiating from the loaded point, shows that the internal stress in the surface layer takes a distribution concentric around the loaded point. 68 % Co-Ni single crystals revealed domain patterns characteristic to face-centered cubic crystals with $K_1 < 0$.

(Received December 2, 1960)

I. 緒 言

Ni-Co合金系の常温における組織は、以前にはニッケルから約70% Coまでの組成範囲が面心立方構造をもつ γ 相、それからコバルトまでは稠密六方構造をもつ ϵ 相から成り、そしてその中間に約2% Coの狭小な2相範囲があるとされていた⁽¹⁾、その後著者と協力者がこの合金系の密度⁽²⁾、磁性⁽³⁾、磁歪⁽⁴⁾、ヤング率⁽⁵⁾、および ΔE 効果⁽⁵⁾について行つた研究の結果から、 $\gamma+\epsilon$ 相範囲は約68~78% Coのかなり広い組成範囲に亘ることが一般的に認められるようになった⁽⁶⁾。また、 γ 相範囲においては、常温において強磁性異方性常数 K_1 がニッケルに対する負値から約5% Coの添加によつて正値に変わるが、しかし約19%を超えると再び負値に戻り、そしてこの K_1 の符号の変化と共に容易磁化方向が $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 11\bar{1} \rangle$ と変ることが磁性の測定から知られている⁽³⁾⁽⁷⁾。一方、 ϵ 相範囲については、コバルトの容易磁化方向は常温においては $\langle 0001 \rangle$ 方向であ

るが、コバルトにニッケルを添加しても容易磁化方向が変わらないか否かは不明である。

ところで、Ni-Co合金結晶の磁区構造については、純ニッケル⁽⁸⁾⁽⁹⁾、40% Co合金⁽¹⁰⁾、および60% Co合金⁽¹¹⁾の共に $K_1 < 0$ なる面心立方結晶、並びに純コバルト結晶⁽¹²⁾の磁区模様が粉模様技術によつて観察されているだけであつて、 $K_1 > 0$ なる組成範囲および2相範囲のNi-Co合金結晶の磁区模様は研究されたことがない。なお、BatesおよびIssac⁽¹³⁾は21, 29, 46, および59% Co-Ni合金の多結晶試料について磁区模様を研究したが、21% Co-Ni合金では磁区模様を観察出来ず、そしてこれは $K_1 \approx 0$ であるためであるといつている。

そこで、著者はNi-Co合金について $K_1 > 0$ なる組成範囲をたしかめると共に $K_1 \approx 0$ なる金属結晶の磁区構造について知識をえ、また γ 相範囲の境界をたしかめるとともに2相範囲の合金における磁区構造を明らかにし、 ϵ 相範囲の合金における容易磁化方向を知り、そしてCoの $\gamma \rightarrow \epsilon$

** 東北大学金属材料研究所

* 1960年10月日本金属学会第7(電磁気材料)分科において講演; Ni-Co合金および純Co結晶の磁区模様, I.

- (1) M. Hansen: *Der Aufbau der Zweistofflegierungen*, (1936), 498.
- (2) 山本: 本誌, **11** (1947) No. 11-12; Sci. Rep. RITU, **A2** (1950), 871.
- (3) 山本: 本誌, **11** (1947), No. 11-12; **13** (1949), No. 6; Sci. Rep. RITU, **A4** (1952), 14. 山本, 谷口, 星: 本誌, **17** (1953), 615; Sci. Rep. RITU, **A6** (1954), 539.
- (4) 山本および宮沢: 本誌, **B15** (1951), 505; Sci. Rep. RITU, **A5** (1953), 22.
- (5) 山本: 本誌 **12** (1948), No. 2-3; 山本および谷口: 本誌, **B15** (1951), 337; Sci. Rep. RITU, **A6** (1954), 35.
- (6) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, (1958), 485.
- (7) J. W. Shih: Phys. Rev., **50** (1936), 376. L. W. McKeenhan: Phys. Rev., **51** (1937), 136.

- (8) 山本および岩田: Phys. Rev., **81** (1951), 887; Sci. Rep. RITU, **A5** (1953), 443; **A8** (1956), 293.
- (9) H. J. Williams and J. G. Walker: Phys. Rev., **83** (1951), 634. L. F. Bates and G. W. Wilson: Proc. Phys. Soc., **A64** (1951), 691; **A66** (1953), 819. W. Stephan: Exp. Tech. Physik., **3** (1955), 1. U. Martius, K. V. Gow and B. Chalmers: Phys. Rev., **82** (1951), 106. U. M. Martius and K. V. Gow: Canad. J. Phys., **33** (1955), 225.
- (10) 山本, 谷口および青柳: Phys. Rev., **102** (1956), 1295; 応用物理, **26** (1957), 639; Sci. Rep. RITU, **A10** (1958), 20.
- (11) R. M. Bozorth and J. G. Walker: Phys. Rev., **79** (1950), 888.
- (12) W. C. Elmore: Phys. Rev., **53** (1938), 757. C. D. Mee: Proc. Phys. Soc., **A63** (1950), 922. W. Andrä: Ann. Physik., **15** (1954), 135; **17** (1956), 233. E. O. Hall: Proc. Phys. Soc., **B70** (1957), 254.
- (13) L. F. Bates and E. D. Issac: Proc. Phys. Soc., **73** (1959), 14.

変態についても知識を得るために、種々の組成の Ni-Co 合金単結晶の常温における磁区模様を粉模様技術を用いて研究した。本論文においては γ 相範囲の Ni-Co 合金結晶の磁区模様の観察について報告する。

II. 結晶試料と実験の手続き

用いた試料は電解ニッケルおよび電解コバルトを初材料として、Bridgman の方法によつて作られた単結晶である。約 20~30 g の材料を内径約 2 cm のアルミナ管に入れてタンマン炉中で熔解した後、10~13 cm の速度で炉中を降下させた。その組成は 4, 6, 12, 18, 20, および 68% Co (秤量組成) である。斯様に作られた単結晶を沸騰しつつある FeCl_3 飽和水溶液によつて 2~5 分間腐食し、光像法⁽¹⁴⁾によつて結晶方向を定めた後、所要の結晶面をエメリー紙で注意深く磨き出し、次いで真空中で 1000° で約 10 時間焼鈍した。電解研磨の仕方は著者の一人 (山本) と岩田⁽⁶⁾が以前にニッケル単結晶の磁区構造の研究の際に用いたものと同様である。また、磁気コロイドの作成は Elmore⁽¹⁵⁾の処方に従つた。磁区模様の写真の撮影には普通の金属顕微鏡の上部に小型カメラを取付け、富士のポジフィルムを用いた (従つて、得られた写真はあまり鮮明ではない)。なお、外部磁場としては永久磁石による磁場を試料表面に垂直に掛けた。

III. 実験結果

まず強磁性異方性常数 K_1 が正である範囲を決定し、また $K_1 \approx 0$ なる合金結晶の磁区構造について知識を得るために、4, 6, 12, 18 および 20 % Co 合金の単結晶の磁区模様を観察した。この組成範囲の合金の K_1 の絶対値は高々ニッケルのその 1/2 以下にすぎず⁽³⁾、しかも磁歪の大きさはニッケルと殆んど変わらない⁽¹⁶⁾ので、応力の影響を受け易いことは始めから期待された。実際においてこれらの合金結晶試料を 03 以下のエメリー紙で注意深く磨いても、その後の 1000°, 10 時間程度の焼鈍では、それによる応力の影響を完全に除くことは困難であつて、電解研磨によつて表面層をかなりの厚さまで除去しなければ本来の磁区模様を観察することが出来なかつた。すなわち、前記の焼鈍後電解研磨して表面が平滑になつてもまだ磁区模様は全く見られず、かなりの程度電解研磨を続けたのち始めて **Photo. 1** に示す如き迷路模様 (maze pattern) が現われた。なおよく知られている如く、元素鉄の単結晶においては機械的に研磨された状態において迷路模様が観察される⁽¹⁷⁾。また

Shih および Tsu-Yen Chai⁽¹⁸⁾は機械的に研磨された 16% Fe-Ni 合金単結晶の (110) および (100) 表面において、そ

Photo. 1 Maze pattern on a fairly severely electropolished (110) surface of 4% Co-Ni single crystal. $\times 800$

して山本および岩田⁽⁶⁾はニッケル単結晶のまだ電解研磨されない (110) 表面において迷路模様を観察した。

4% Co-Ni 合金単結晶の (100) 表面において得られた本来の磁区模様を **Photo. 2** に示した。Fig. 1 の説明図から

(a) $\times 110$

(b) $\times 400$

Photo. 2 Ferromagnetic domain patterns on (100) surfaces of 4% Co-Ni single crystals. Vertical field: downwards.

Fig. 1 Interpretation of Photos. 2(a) and (b). Vertical field: downwards.

知られる如く、Photo. 2(a) では多くの平行な 90° 磁壁および zigzag な 180° 磁壁が見られ、そして Photo. 2(b) で

- (14) 山本: 本誌, **5**(1941), 214; Sci. Rep. Tôhoku Univ., **31**(1943), 121. 山本および渡辺: 金属物理, **5**(1959), 196. なお, Ni-Co 合金単結晶の光像は山本および渡辺によつて近く報告される。
- (15) W. C. Elmore: Phys. Rev., **54**(1938), 1092; **62**(1942), 486.
- (16) 山本および宮沢: 本誌, **B15**(1951), 505; Sci. Rep. RITU, **A5**(1953), 113.
- (17) H. J. Williams, R. M. Bozorth, W. Schockley: Phys. Rev., **75**(1949), 155.
- (18) J. W. Shih and Tsu-Yen Chai: Phys. Rev., **55**(1939), 1265.

は異なる磁化方向をもつ 2 組の 180° 磁区群が一直線を成す 90° 磁壁によって境されている。初めこの合金においては $K_1 < 0$ であると期待されたが、しかしこれらの磁区模様から知られる如く、実際には $K_1 > 0$ である。

Photo. 3 は 6% Co-Ni 合金単結晶の (100) 表面で見られた磁区模様である。**Fig. 2** の説明図から知られる如く、**Photo. 3 (a)** は 180° 磁壁と第 1 種の樹枝模様 (tree pattern)⁽¹⁷⁾ を、また **Photo. 3 (b)** は互いに垂直な磁化方向をもつ 2 組の 180° 磁区群が交叉した所に生じた複雑な 90° 磁区群を現わし、従つてこの合金においては $K_1 > 0$ であることを示している。

12% Co-Ni 合金単結晶の (100) 表面の磁区模様は **Photo. 4** に示す如くである。磁気コロイドが副結晶粒界 (subboundaries) に集中しているために写真はあまり明瞭でないが、**Fig. 3** の説明図に示した如く、中央を横に走る 180° 壁から第 1 種の樹枝模様が出ていのが見られる。従つて、この合金においても $K_1 > 0$ である。

なお、**Photo. 5** は 12% Co-Ni 合金単結晶の (100) 表面に局部的に応力が作用した為に作られた磁区模様であつて、磁壁が放射状に出ており、そして磁化ベクトルもほぼ放射状に走つていることが striation から知られる。これから、この合金の磁化容易方向の磁歪は負⁽⁴⁾であるから、内部張力が結晶表面層において荷重点を中心として同心円的に分布していることが知られる。これは近角⁽¹⁹⁾の 24% Fe-Ni 合金⁽¹⁹⁾ および Fe₃Al 合金⁽²⁰⁾ の単結晶の磁区構造に及ぼす応力の影響についての観察と対応する。これらの合金単結晶においては磁化容易方向の磁歪が正であるために磁壁が同心円的に配列する。

18% Co-Ni 合金単結晶においては **Photo. 6 (a)** に示す様な不規則な磁区模様が主として観察されたが、これは K_1

(a)

(b)

Photo. 3 Ferromagnetic domain patterns of (100) surfaces of 6% Co-Ni single crystals. (a) Vertical field: downwards; (b) upwards. $\times 120$

Photo. 4 Ferromagnetic domain pattern on the (100) surface of 12% Co-Ni single crystal. Vertical field: downwards. $\times 400$.

(a)

(b)

Fig. 2 Interpretation of Photos. 3(a) and (b).

Fig. 3 Interpretation of Photo. 4.

が非常に小さいためであろう。**Photo. 6 (b)** の 180° 磁壁は (100) 表面の極く一部でのみ見られたものであるが、これからこの合金でも $K_1 > 0$ であることが判る。

20% Co-Ni 合金単結晶の (110) 表面の磁区模様は **Photo. 7** に示す如くであつて、直線的な磁壁が種々の方向に走つていて、この合金においては $K_1 < 0$ であることを示している。

(19) 近角, 鈴木: 1954 年 11 月日本物理学会年会における講演

(20) 近角: 強磁性体の物理 (物理学選書) 裳華房, 170 頁.

以上の磁区模様の観察から、4~18% Co の組成範囲の Ni-Co 合金においては $K_1 > 0$ であり、そして 20% Co に

Photo.5 Radial domain pattern on the locally strained (100) surface of 12% Co-Ni single crystal. Vertical field: upwards. $\times 130$

Photo.7 Ferromagnetic domain pattern on the (110) surface of 20% Co-Ni single crystal. Vertical field: downwards. $\times 400$

Photo.8 Ferromagnetic domain pattern on the (110) surface of 68% Co-Ni single crystal. Vertical field: upwards. $\times 400$

おいては $K_1 > 0$ であることが明らかである。

最後に、68% Co-Ni 合金単結晶の (110) 表面に見られた磁区模様を Photo.8 に示す。Fig.4 の説明図から知られる如く、Photo.8 には、 180° 、 109° および 71° 磁壁が存在

し、また中央の上下に走っている 109° 磁壁には第3種の樹枝模様⁽⁸⁾が見られる。従つて、この合金は面心立方型で

(a) $\times 110$

(b) $\times 480$

Photo.6 Ferromagnetic domain patterns on the (100) surface of 18% Co-Ni single crystal. Vertical field: upwards.

Fig.4 Interpretation of Photo.8.

あつてかつ $K_1 < 0$ である。

IV. 総 括

面心立方型 Ni-Co 合金について第1強磁性異方性 常数 K_1 が正である組成範囲をたしかめ、また $K_1 \sim 0$ なる金属

結晶の磁区構造について知識を得るために、電解ニッケルおよび電解コバルトを初材料として Bridgman の方法によつて作った 4, 6, 12, 18, 20 および 68%Co の組成の合金単結晶の磁区模様を粉模様技術を用いて研究した。

まず、4~20% Co 合金の単結晶については、 K_1 が小さいのに対して磁歪が大きいため内部応力の影響を受け易いために、1000°, 10 時間の焼鈍後電解研磨をかなり強度に行つても、本来の磁区模様は観察されずに迷路模様がようやく観察されたにすぎない。しかし強度の電解研磨後には

本来の磁区模様が観察され、そしてそれらの磁区模様を解析した結果 4~18%Co では $K_1 > 0$ であり、そして 20%Co では $K_1 < 0$ であることが知られた。なお、12% Co 合金単結晶の (100) 表面においては局部的な応力を加えた場合に、その場所を中心とする放射状の 180° 磁壁が観察されたが、この合金の容易磁化方向の磁歪は負であるから、この磁区模様は内部張力が結晶表面において荷重点を中心として同心円的に分布していることを示す。最後に、68%Co 合金単結晶は面心立方型でかつ $K_1 < 0$ に対応する磁区模様を現わした。