50 Ni-Fe 合金の磁性および減圧下での精製 効果におよぼす Si 添加の影響*

一ノ瀬 幸 雄**

Yukio Ichinose: On the Refining Effect of Si in the Vacuum Melting of 50 Ni-Fe Alloy and Its Influence on the Magnetic Properties. It can be presumed thermodynamically that Si forms a stable gaseous monoxide and increases the refining effect under vacuum in a way consistent with Ge, and the addition of Si should be also thought to be effective for improvement of the magnetic properties of Fe-Ni alloys because of decreasing the gas content and non-metallic inclusions. In the present paper, on the basis of the above prediction, effect of a small amounts of Si addition to 50 Ni-Fe alloys was investigated thermodynamically and magnetically. The results obtained are summarized as follows:

(1) It is theoretically induced that Si becomes more easily to form a gaseous monoxide under vacuum and its vapor pressure attains about 10^2 mmHg at 1600°C . And it is presumable therefore that Si is useful as an refining agent similar to Ge. The results of gas analysis are comparable with the curve of the theoretical calculation as $P_{\text{SiO}}=5$ mmHg.

(2) The addition of Si induces a remarkable decrease in coercive force and a remarkable increase in initial permeability. The maximum permeability is the highest near 1% Si, and the effective permeability becomes larger in high frequency because of high resistivity by the addition of Si.

(3) The addition of Si, as well as Ge, promotes remarkably the grain growth, which is particularly effective in the initial addition of only a few %Si. The grain size dependence of the coercive force and the initial permeability are respectively expressed by the following equations:

$$H_c = 0.004 + 0.008/d \quad (d: \text{mm}),$$

$$\mu_0 = 1.6 \times 10^3 + 7.9 \times 10^4 \cdot d \quad (d: \text{mm}).$$

The above relations are always seen no matter what amounts of Si are added.

(Received February 24, 1966)

I. 緒 言

従来, Fe-Ni 磁性合金に対しては, Si は安定な酸化物をつくり非金属介在物となつて残留するために, かえつて磁性を悪化するといわれ⁽¹⁾, Si を精製添加元素あるいは合金元素として用いることは, 特殊な目的† 以外には行なわれなかつた。実際, 常圧下での Si 酸化物の生成自由エネルギー変化 (以下 ΔG° と略記) から平衡論的に導かれる結果では, 約 1800°C 以下では固相酸化物 SiO_2 が形成され非金属介在物となることが予想される (1800°C 以上では気相酸化物 SiO が形成されるようになる)⁽²⁾。しかしながら, 今日 Fe-Ni 磁性合金は一般に真空溶解により製造されており, このような特殊な条件 (減圧) 下においては平衡反応の移動があり, 減圧下での精製反応は常圧下のそれと著しく様相を異にすることが予想される。とくに, すでに考察したように Ge および Si においては高温で固相および気相酸化物がともに安定に形成され, 常圧下であるか減圧下であるかにより, 精製反応に寄与する物質が異なり, また合金の性質も大巾に影響されると考えられる^{(2)~(4)}。

以上のごとき観点から, 本研究においては, まず Fe-Ni 系合金の真空溶解の条件下で Si 添加による精製効果を熱力学的に考察し, ついで 50 Ni-Fe 合金の場合につき, その磁性におよぼす Si 添加の影響について検討することにした。

II. 真 空 溶 解 条 件 下 で の Si に よ る 精 製 効 果 の 考 察

Fe-Ni 系磁性合金を真空溶解する際, Si を精製添加元素として用いる場合, その精製反応に対して $\text{SiO}_2(\text{s})$ †† および $\text{SiO}(\text{g})$ の酸化物のうち, いずれが重要であるかを考察する。

$\text{SiO}_2(\text{s})$ および $\text{SiO}(\text{g})$ が生成される平衡反応およびその ΔG° は, それぞれ Si の融点 ($\text{m.p.} = 1410^\circ\text{C}$) を境に次式によつて示される。

1410°C 以上においては

$$\Delta G^\circ = -217780 + 46.91 T^{(2)} \quad (1683^\circ \sim 1983^\circ\text{K}) \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = -22300 - 23.02 T^{(2)} \quad (1683^\circ\text{K} \sim \text{b.p.}) \quad (2)$$

また, 1410°C 以下においては

$$\Delta G^\circ = -208390 + 41.42 T^{(2)} \quad (298^\circ \sim 1683^\circ\text{K}) \quad (3)$$

(3) 一ノ瀬: 本誌, **29**(1965), 294.

(4) 一ノ瀬: 本誌, **29**(1965), 667; **29**(1965), 677.

†† () 内の s は固相を示す。この他 g, l はそれぞれ気相, 液相を示す。

** 株式会社日立製作所中央研究所 (Hitachi Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Tokyo)

* 1966 年 4 月 本会東京大会に発表; 磁性材料の研究 (第 7 報)

(1) R.M. Bozorth: *Ferromagnetism* (D. Van Nostrand 1951), 139.

† たとえば Sinimax (G.E. 社) がある。

(2) 一ノ瀬: 本誌, **29**(1965), 287.

まず, 1410°C 以上の範囲について検討する. 式 (1) および (2) が常圧下でともに平衡状態にあるとすると, 両者の ΔG_T° は等しく, $T=2030^\circ\text{K}$ ($\approx 1800^\circ\text{C}$) と求まる. この温度は酸化物の ΔG_T° の温度変化の図において, 式 (1) および (2) の反応が丁度交叉する温度に相当する. この平衡温度が減圧下では次第に低下していくことをつぎに示す (このとき常に真空排気している状態を考える).

いま, 式 (1) および (2) がある真空度において平衡しているとすると, この二つの反応から SiO(g) が生成される反応は次式のように示される.

ここに, K は平衡恒数, P_{SiO} は SiO(g) の分圧 (atm) を表わす. したがって, 式 (5) が平衡する温度と圧力の関係は次式ようになる.

$$T = 145480 / (69.93 - 9.15 \log P_{\text{SiO}}) \quad (1683^\circ \sim 1983^\circ\text{K}) \quad (6)$$

ここで, 真空度 (圧力) を P_{SiO} に等しいと仮定して, 式 (6) から圧力に対する平衡温度の関係を求めると Fig. 1 に

Fig. 1 The equilibrium relation between pressure and temperature in the formation of SiO(g) from Si(s or l) and $\text{SiO}_2(\text{s})$.

示すようになる. すなわち, SiO(g) が生成される温度は P_{SiO} の低下とともに漸次降下することが知れる. なお, 式 (6) は 1410°C 以上に適用されるものであるが, それ以下の温度においては, 式 (3), (4) から同様にして次式が得られる.

したがって

$$T = 163190 / (80.84 - 9.15 \log P_{\text{SiO}}) \quad (298^\circ \sim 1683^\circ\text{K}) \quad (8)$$

Fig. 1 の 1410°C 以下の曲線は式 (8) の結果によつて求めたものである.

以上の結果から, 減圧下では SiO(g) が生成される温度は圧力の低下とともに漸次降下し, 容易に生成されるようになる. このことは Porter⁽⁵⁾らの実験からもあきらかにされ

る. すなわち, 彼らは $(\text{Si} + \text{SiO}_2)$ 混合物および SiO_2 について, それぞれ 1200°~1500°K, 1700°~1900°K の温度における気相成分を質量分析法により決定した. それによると $(\text{Si} + \text{SiO}_2)$ では SiO(g) が主蒸発成分であり, 1463°K で $P_{\text{SiO}} = 8.4 \times 10^{-1}$ mmHg. また SiO_2 では同様に SiO(g) が主蒸発成分であり, $\text{SiO(g)} / \text{SiO}_2(\text{g})$ の比は 1800°K で 4300, 1900°K で 3400, また $\text{SiO(g)} / \text{O}_2(\text{g})$ の比は 1800°K で 1300, 1900°K で 4200 となるとしており, いずれの場合も SiO(g) が最も生成されやすいことを示している.

以上から減圧下では SiO(g) が比較的低温から生成される反応が優越することがあきらかとなった. 以下にはさらに Fe-Ni 系合金の真空溶解条件下の場合につき考察する.

溶解温度 1600°C, 真空度 10^{-3} mmHg として真空溶解するものとすれば, Fig. 1 からその温度に平衡する P_{SiO} は約 10^2 mmHg で, それは真空度よりはるかに大きい. したがって, 生成された SiO(g) は系外に逸脱されるから, SiO(g) が生成する反応のみが進行することになる. しかし実際の精製反応は溶湯中の酸素と Si の反応によるものであり, 上述の考察とは若干異なる. すなわち, 精製反応はつぎのように示される.

ここに, 溶湯中の酸素および Si 濃度は十分低く理想溶液を仮定し, なお溶融純鉄を標準状態にととする.

さて, 式 (9) および (10) の反応につき前と同様にその平衡の移動を考える. Fe-Ni 合金として 50 Ni-Fe 合金の場合を考察する.

式 (9) および (10) に与かる ΔG_T° は前報⁽²⁾に理論的に求めた. すなわち, 式 (9) に対しては

$$\Delta G_T^\circ = -135380 + 45.18T \quad (11)$$

また, 式 (10) に対しては

$$\Delta G_T^\circ = 19550 - 12.91T \quad (12)$$

したがって, 式 (9) と (10) の反応から SiO(g) が生成される平衡反応は式 (11), (12) から

さらに, SiO(g) が生成される平衡温度と圧力の関係は

$$T = 174480 / \{71.00 - 4.575 \log P_{\text{SiO}}^2 / (\% \text{Si})\} \quad (14)$$

ここに求めた式 (14) から, $(\% \text{Si})$ を 0.5, 1 および 2% としたときの圧力に対する平衡温度の関係を求めると Fig. 2 に示すようになる. これより 1600°C に平衡する P_{SiO} は約 1~10 mmHg であり, この圧力以下の真空度においては, さきと同様に SiO(g) が生成される反応が優越することが理解される. なお, 50 Ni-Fe 合金の場合につき Si 添加による精製限度を求めておく. ここで, 溶解温度は 1600°C とすれば, 式 (9) に対しては式 (11) から

* 元素記号のアンダーラインは溶解状態にあることを示す.

$$(\% \text{O})^2 \cdot (\% \text{Si}) \approx 1.2 \times 10^{-6} \quad (15)$$

また、式 (10) に対しては式 (12) から同様に

$$P_{\text{SiO}}/(\% \text{O}) \cdot (\% \text{Si}) \approx 3.5 \quad (16)$$

これより、式 (15) においては減圧下ということはなんら重要ではなく、一方式 (16) においては減圧下は非常に重要となることが知れる。Fig. 3 に式 (15) および (16) を用いて

Fig. 2 The equilibrium relation between pressure and temperature in the formation of $\text{SiO}(\text{g})$ from Si and O in 50 Ni-Fe melt.

Fig. 3 Comparison between theoretical and experimental results of oxygen and Si content in 50 Ni-Fe alloys.

(% Si) に対する (% O) を求めた結果を示した。なお、ここで式 (16) に対しては P_{SiO} を 5 mmHg とし計算した。図にはこれまでに真空溶製した 50 Ni-Fe 合金について実験した結果も併記した。これによると Si 量 2% 以下では、実験値は式 (16) において $P_{\text{SiO}}=5$ mmHg とおいて求めた計算値とよい一致を示すことが知れる。また、Si 量 2% 以上で酸素濃度はかえって増大する傾向にある。

減圧下で気相酸化物の生成による精製機構につきはじめに指摘したのは斎藤⁽⁶⁾であるが、本間⁽⁷⁾は減圧下で Fe-Si 合金の脱酸に関して実験し、その平衡酸素および Si

濃度の関係は $\text{SiO}_2(\text{s})$ より $\text{SiO}(\text{g})$ の生成によると考えた方が理論値とよく一致すると結論している。本実験でも Si 量 2% 以下では $\text{SiO}(\text{g})$ の生成を仮定することにより実験結果をうまく説明できる。なお、Si 量 2% 以上で酸素濃度がわずかに増大することの理由は、つと溶湯中の Si の反応が活発となり、溶湯中の酸素濃度が高まるためと考えられる。本間らはさきの実験において Si 量が多い場合に、これと同様な現象のあることを報告している。

III. 磁性におよぼす Si 添加の影響

前章の考察から、減圧下では Si も Ge と同様に気相酸化物を容易に生成し、すぐれた精製効果⁽²⁾を有することが推論された。したがって、Fe-Ni 系磁性合金への Si 添加は Ge の場合と同様に磁性の向上に効果があると考えられる。以下には、50 Ni-Fe 合金について Si 添加の影響につき実験した結果を述べる。

1. 実験試料および方法

合金鑄塊の溶製は前報⁽³⁾とはほぼ同様に容量 2 kg の小型真空溶解炉により、真空度約 10^{-4} mmHg、溶解温度約 1600 °C において行なつた。作製した鑄塊は Si 添加量 0, 1, 2 および 4% の 4 種である。その化学分析結果は Table 1 に示

Table 1 Composition of alloy and gas content.
(Fe: balance)

No.	Material	Composition (wt%)			Gas content (ppm)		
		Si	Ni	Mn	O ₂	N ₂	H ₂
NS-1	50 Ni-Fe	—	48.7	0.3	113	7	1.9
NS-2	1 Si-50 Ni-Fe	0.7	49.3	0.1	21	3	1.1
NS-3	2 Si-50 Ni-Fe	1.9	48.7	0.1	16	3	1.6
NS-4	4 Si-50 Ni-Fe	3.9	48.0	0.1	20	2	1.6

すとおりである。また、表には鑄塊上部より採取した径 5 mm、高さ 10 mm の円柱状試料について行なつたガス分析結果も併記しておいた。ここに用いた Si 原料は純度 98% 以上のものである。その他、主原料は前回⁽³⁾と同様再電解 Fe、高純度電解 Ni および電解 Mn を用いた。これらの 4 種の鑄塊から最終冷間加工度を 50% になるようにした 0.4, 0.2 および 0.1 mm 厚の板材を作製し、これより磁性測定用として外径 28.5 mm、内径 20.7 mm の環状試片を打抜き、供試材とした。

再結晶処理は各試片ごとにマグネシヤ電着を施してから高純水素中で 1000°, 1100° および 1200°C において 1 hr 焼鈍し、約 600°C まで炉冷してから炉より取出した。磁性の測定は熱処理した試料をベークライト製ポビンケースに収め (板厚 0.4 mm のとき 5 枚、0.2 mm のとき 10 枚、また 0.1 mm のとき 20 枚を 1 試料とした)、励磁回 100 回、検出側 20 回巻線して自記磁束計により $H_m=1$ および 20 Oe

(6) 斎藤, 川合: 本誌, **24** (1960), A-10.

(7) 本間, 大野: 本誌, **29** (1965), 79.

におけるヒステリシスループを描き、これより $H_c, Br/B_1, \mu_0$ および μ_m, B_{20} を測定した。ここで、 μ_0 および μ_m の測定は直流消磁によつた (正確には H_m を繰返し $\pm 1 \text{ Oe} \rightarrow 0$ にしたときのマイナーループの画く掃跡から μ_0 および μ_m を求めた)。その他、交流ブリッジにより 10 kc までの μ_e を測定した。 μ_e の測定回路は JIS 規格に準じたものである。

なお、磁性測定後同一試料を用いて顕微鏡組織を観察し結晶粒の大きさを測定し、これと磁性の関係につき検討した。結晶粒度の測定は面積法により一試料につき 5~6 ケ所測定し平均して求めた。

2. Si 量と磁性の関係

Si 量に対する磁性の変化を Fig. 4 に示す。この結果より、いずれの焼鈍温度および板厚においても Si 量の増加

Fig. 4 The effect of amounts of Si on the magnetic properties of 50 Ni-Fe alloys.

は H_c を減少, μ_0 を増大, Br/B_1 を若干低下させる傾向にある。 μ_m は Si 量 1% 付近で最大になる傾向がみられる。また、焼鈍温度の上昇は H_c を減少, μ_0 および μ_m を増大させ、磁性をよくする。ここで、Si が磁性におよぼす影響として特徴的なことは、1000° および 1100°C 焼鈍の場合 H_c がはじめの Si 量 1% において急減すること (1% 以上の H_c の減少は顕著でなくなる) と、1200°C 焼鈍の場合には Si 量による H_c の減少が顕著でなくなることで、 H_c の Si 量によるこうした挙動はさきの Ge の実験結果⁽⁴⁾ とあきらかに一致している。すなわち、Si 添加は Ge と同様に磁気焼鈍温度範囲を低温側まで広げる効果があるといえる。後述するように、再結晶処理において Si 添加し

たものの結晶粒が無添加のものと比較して著しく粗大となるが、上記の効果は Si 添加により結晶粗大化が起きやすくなったためであり、Ge の場合と同様であると考えられる。つぎに、磁性の板厚による寸法効果は余り顕著ではないが、焼鈍温度が 1000°C では板厚が 0.1 mm と薄い方が磁性はよく、焼鈍温度が 1200°C では 0.4 mm と厚い方が磁性はよい傾向にある。

3. Si 量および板厚と μ_e の関係

μ_e の測定結果を Fig. 5 に示す。この結果より、いずれの焼鈍温度および板厚においても Si 量の増加は μ_e を増大する。これはさきの直流磁性の実験から Si 量の増加は μ_0 を増大することと一致する。また、 μ_e の板厚による寸法効果は著しく板厚の減少とともに μ_e の低下しはじめる限界

Fig. 5 Frequency dependence of effective permeability of 50 Ni-Fe alloys containing 0~4% Si.

周波数は高くなる。これは磁性材料一般にみられる現象で、板厚が薄くなると渦流損の影響が小さくなり、限界周波数は高周波側に伸びるようになる。 μ_e の焼鈍温度による影響は、温度が高いほど低周波側での μ_e の値は大きい、 μ_e の低下しはじめる限界周波数は低くなる。この理由は、結晶粒が大きくなったことによる。すなわち、同一組成の材料において結晶粒が粗大化した場合材料内部の磁区は結晶粒の大きさに比例して粗大となるが、このような粗大磁壁の動きによつて磁化が変化する場合には渦電流はますます大きくなり、磁壁移動は阻止されるようになるためであ

る⁽⁸⁾。なお、Si 添加した材料では後述するように固有電気抵抗が Si 量とともに増加するから、渦電流による影響をかなり小さくする効果が期待される。 μ_e が高周波側で常に Si 量の増加にしたがつて大きい値にあるのは、このような固有電気抵抗の増加にもとづくものと考えられる。

4. Si 量と結晶粒の大きさとの関係

Si 量に対する結晶粒の大きさ d (平均直径, 単位 mm) の変化を Fig. 6 に示す。この結果より、 d は Si 量の増加お

Fig. 6 The effect of amounts of Si on the average grain size of recrystallized 50 Ni-Fe alloys.

よび焼鈍温度の上昇によつて大きくなることが知れる。とくに、Si 量の増加はいずれの焼鈍温度および板厚に対しても結晶粒を粗大化する効果がある。この現象は Ge の場合と全く同様である⁽⁹⁾。

IV. 考 察

以上の実験から、Si の添加もまた Ge と同様に 50 Ni-Fe 合金の磁性をよくする効果があることが知られた。その理由は、減圧下では Si は Ge と同様に気相酸化物を生成し、理想的な精製効果を発揮するためであると考えられる。これについてはすでに熱力学的に考察を加えておいた。したがつて、以下では Si 添加が磁気的物理量に如何なる影響をおよぼすかについて、Ge の場合と対比しながら考察することにする。

1. 結晶粒の大きさと H_c および μ_0 の関係

まず、Si 添加により H_c が低下することについて考える。前報に考察したごとく、材料内部に歪および夾雑物な

どがなく単に等方的に分布する多結晶の材料を考えれば、Döring の理論⁽¹⁰⁾ から結晶粒の大きさ d と H_c の関係は次式によつて表わされる。

$$H_c \propto \frac{\sqrt{K_1}}{I_s} \cdot \frac{1}{d}$$

(K_1 は結晶異方性, I_s は磁化の大きい)

服部⁽¹¹⁾ は各種磁性合金について上式が実験的に成立つことを確かめ、一般式として次式を与えた。

$$H_c = H_0 + \alpha/d$$

ここに H_0 は d 無限大のとき (単結晶に相当) の H_c にあたるものであり、また α は係数で結晶異方性 K_1 および飽和磁化 I_s などに関係するものである。

いま、本実験において測定された結晶粒の大きさの逆数 $1/d$ に対応して H_c を画くと Fig. 7 に示すごとくなり、上

Fig. 7 Relation between the coercive force and the reciprocal of the average grain size in 50 Ni-Fe alloys containing 0~4% Si.

式の関係を満足することが知れる。図にはそれぞれ Si 量を区別して示したが、Si 量による相違はあまり明瞭でなく一つの直線上に一樣に分布するごとくである。このことは Si 量によつて α がほとんど変化しないことを意味する。すなわち、Si 量により K_1 および I_s はともに低下するが、その比を表わす $\alpha (\propto \sqrt{K_1}/I_s)$ は変化せず、ほぼ一定値をとると思われる (α の Si 量による影響は次節に考察してある)。この結果は Ge の場合にも同様であつた。このことから、Si 添加により H_c が減少することは Si 添加により結晶が粗大となつたことによるということが出来る。なお、図より H_c と d を表わす関係式はつぎのごとく求まる。

$$H_c = 0.004 + 0.008/d \quad (d: \text{mm})$$

つぎに、Si 添加により μ_0 が大きくなることについて考える。これまで結晶粒の大きさ d に対する μ_0 の関係について統一的な理論および実験についての報告は少なく、内部歪が正弦波状に変化する場合および夾雑物が規則格子状に配列している場合を仮定して、Kersten および Néel がそれぞれ理論を展開しているに過ぎない⁽¹²⁾。この場合い

(8) R.E. Lenhart: J. Appl. Phys., **35** (1964), 861.

(9) 一ノ瀬: 本誌, **29** (1965), 301.

(10) R. Becker and W. Döring: *Ferromagnetismus* (Berlin, 1939), 192.

(11) 服部: 通信磁性材料研究会会報, **9** (1961), 35.

(12) 近角著「強磁性体の物理」(裳華房, 1959), 185.

ずれが内部に存在するにしても、理論的には

$$\mu_0 \propto Is \cdot l / \sqrt{K} \quad (K \text{ は異方性定数, } l \text{ は内部応力の波長あるいは夾雑物間距離})$$

となる。本実験における Si 添加では焼鈍によつて著しく異なるものは結晶粒の大きさであるが、上式において $Is/\sqrt{K}$ は後述するようにほぼ一定であるから、 μ_0 はむしろ l により変化すると考えられる。いま、測定された μ_0 を d に対応して画くと Fig. 8 のごとくなり、 μ_0 は d に比例

Fig. 8 Relation between the initial permeability and the average grain size in 50 Ni-Fe alloys containing 0~4% Si.

して直線的に大きくなる傾向にある。すなわち、上式において l を d に置換えた式に一致することが知れる。なお、図より μ_0 と d を表わす関係式はつぎのごとく求まる。

$$\mu_0 = 1.6 \times 10^3 + 7.9 \times 10^4 \cdot d \quad (d: \text{mm})$$

2. Si 量と電気抵抗, 磁気的物性量などとの関係

電気抵抗 ρ および飽和磁束密度 B_s ($H_m = 20 \text{ Oe}$ での B) におよぼす Si の添加効果を測定した結果を Table 2 に示

Table 2 The effect of Si content on the resistivity and the saturation magnetization of 50 Ni-Fe alloys.

No.	ρ ($\mu\Omega\text{-cm}$)	B_{20} (Gauss)
NS-1	40	15220
NS-2	51	14280
NS-3	63	13470
NS-4	80	11390

す。これより Si 量 1% 当りの ρ および B_s に対する添加効果はそれぞれ約 (+) $10.5 \mu\Omega\text{-cm}$ および (-) 980 Gauss の変化を与える。これは Ge の場合に比較してかなり大きい。しかし、1 at% 当りの変化量に換算すると ρ では約 (+) $5.5 \mu\Omega\text{-cm}$, B_s では約 (-) 500 Gauss となり、この値は Ge のそれとほぼ一致する。すなわち、 ρ および B_s など

の物理量におよぼすこれら非遷移非磁性元素の添加効果はその価電子数により決まるといえる。これより K_1 , Is , T_c などの他の物理量に対しても at% で比較すれば Si の添加効果は Ge のそれと同等と考えられる。上記を仮定して、以下に $\sqrt{K_1}/Is$ (あるいは $Is/\sqrt{K_1}$) の値を Si 量 0 および 4% の場合につき概算し比較する。前報の Ge において求めたと同様に、Zener-Carr の 10 乗則から Si 量 4% における K_1 は約 $0.4 \times 10^4 \text{ erg/cc}$ と求まり、そのときの Is は約 910 Gauss であるから $\sqrt{K_1}/Is \approx 0.07$ となる。一方、Si 量 0% の K_1 は約 $1 \times 10^4 \text{ erg/cc}$, Is は約 1300 Gauss であるから $\sqrt{K_1}/Is \approx 0.075$ となる。すなわち、 $\sqrt{K_1}/Is$ は Si 量によらずほぼ一定値を示す。

V. 結 言

減圧下では Si も Ge と同様に気相酸化物を生成し、反応系外に逸脱して精製効果を高めるとの予想のもとに、Si 添加による精製効果につき熱力学的考察を加え、さらに 50 Ni-Fe 合金の磁性におよぼす Si 添加の影響について研究した。得られた結果を要約するとつぎのごとくなる。

(1) 熱力学的考察から、Si の気相酸化物 SiO が生成される平衡温度は常圧下では約 1800°C 以上であるが、減圧下では容易に 1600°C 以下になる。また、 1600°C では $P_{\text{SiO}} \approx 10^1 \sim 10^2 \text{ mmHg}$ となるから、真空度の圧力をそれ以下にすれば気相酸化物 SiO が生成され、Ge の場合と同様に理想的な精製作用を働くことが推論された。なお、50 Ni-Fe 合金のガス分析結果は Si 量 2% 以下では $P_{\text{SiO}} \sim 5 \text{ mmHg}$ として計算した値とよい一致にあることを確かめた。

(2) Si 添加は H_c を減少、 μ_0 を増大する。 μ_m は Si 量 1% 付近で最大となり、また μ_0 は Si 添加により漸次大となり限界周波数も高くなる。なお、 H_c の減少ははじめの Si 量 1% において急激であり、これは Ge の場合と全く一致する。

(3) Si 添加により再結晶粒は粗大化する。その傾向は Ge の場合とほぼ同様ではじめの 1% 添加において著しい。また、結晶粒の大きさと H_c および μ_0 の関係はそれぞれ

$$H_c = 0.004 + 0.008/d \quad (d: \text{mm})$$

$$\mu_0 = 1.6 \times 10^3 + 7.9 \times 10^4 \cdot d \quad (d: \text{mm})$$

にて表わされ、いずれの Si 量のものもほぼ上式の関係にある。これより、Si 添加により磁性がよくなるのは、 K_1 , Is などの磁気的物性量を変化させるためというよりは、すぐれた精製効果によつてガス不純物および非金属介在物を少なくして、結晶粒の粗大化を容易にすることによると考えられる。

最後に、本研究を進めるに当たり種々御指導と御討論をしていただいた日立製作所中央研究所谷口 哲博士に御礼申し上げる。また、実験に協力していただいた同所長池完訓、山下武夫両君に深く感謝する。