

## 簡易型熱磁気天秤の試作と2.3の応用について

増井寛二・丸野重雄

材料開発研究施設  
(1981年9月4日受理)

## Trial Modification of Simplified Magnetic Thermo-Balance and Its Some Applications

Kanji MASUI and Shigeo MARUNO

Materials Research Laboratory  
(Received September 4, 1981)

Magnetic thermo-balance with beam-bar type using Alnico II permanent magnet, which is easier to handle and has simple constitution, has made for trial by modifying the commercial equipment for thermal gravimetric measurement. Magnetic thermo-gravimetry (MTG) of pure Ni, Fe and Co were measured and the results obtained were directly compared with the data of spontaneous magnetization for these metals in literature. It has been found that the MTG measurement for Ni-Zn ferrite, Ba ferrite and electrodeposited Ni-Co-P alloys is available for determining the Curie temperature and studying the temperature dependence of the magnetization, and especially that the MTG method is applicable to the quality control of ferrite. Furthermore, thermal behavior of amorphous Ni-Co-P alloys, i.e. phase-separation and crystallization, has been studied through the MTG measurement as well as DSC analysis. We conclude that the MTG method presented in this study is useful for the thermal analysis of the samples containing magnetic elements such as Ni, Fe and Co in the temperature range from room temperature to 500°C.

## 1. 緒 言

強磁性材料の磁気特性を力学的なファラディ法により測定する磁気天秤は、試料を均質かつ既知の磁気勾配を持つ磁場中に置かなければならない。とくに試料の磁化の温度依存性を調べるためには、電磁石の磁極内に電気炉を設置しなければならぬのでかなり大きな電磁石(普通 200~2000kg)が必要となり、その測定は容易ではない。磁気天秤測定にともなうこれらの難点は、材料の磁気特性を定量的に把握するためにはやむをえない点である。しかしながら、熱分析の一つの手段として、材料の磁化の温度依存性からそれに対応する材料の熱的構造変化を調べようとする場合には、その磁気特性の定性的解折でも十分な意味を持つと考えられる。このような観点から、筆者らは本学に現有するビーム桿型熱天秤(理学電機、サーモフレックス M8076型)を利用して、室温から 500°C の温度範囲における材料の磁化の温度依

存性を簡便に測定できる熱磁気天秤を試作した。そしてそれを用いてフェライトや非晶質合金の磁化の温度依存性を測定したところ、熱分析の一手段として有効かつ優れた結果が得られ、他の熱分析結果(示差走査熱量分析など)とも直接比較検討しうる利点があることがわかった。ここにその装置の概要といくつかの適用例について報告する。

## 2. 装置、実験方法および基本原理

## 2-1 装 置

Fig. 1 (a) に装置全体の概略図を、また Fig. 1 (b) に試作した炉頂部分を示す。本実験に利用した熱天秤は、ビーム桿型不等臂定感量天秤であり、試料の重量変化によるビーム桿の偏位は光電管とコイルを用いた自動重量補償回路により等位平衡位置に保たれる。したがって、試料の磁化変化にともなう見かけの試料重量変化が生じてても、試料と磁石の距離は変わらず、試料は常に恒磁場

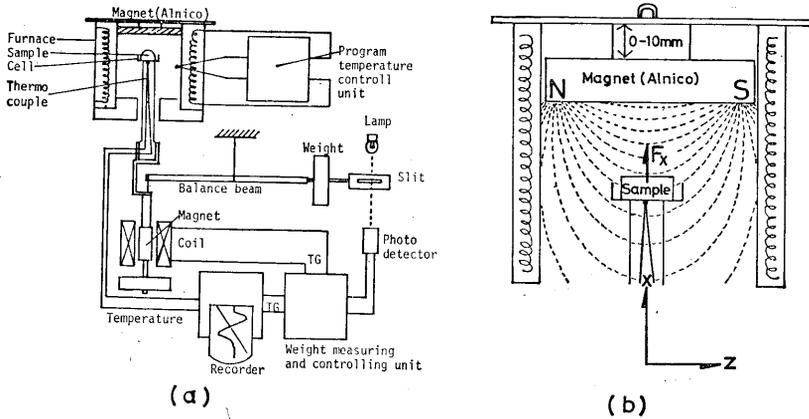


Fig. 1 Schematic diagrams of thermo-gravimetry equipment (a) and detail for measuring magnetization of sample (b).

(および恒磁場勾配)中に位置している。さらにまた、試料が受ける磁場の強さが変られるように、試料と磁石の距離を約 5~15mm の範囲で可変できるようにした。ここで用いる磁石は試料と共に加熱されるので、できるだけつぎのような条件を満足する必要がある。(1) 磁場を大きくして試料の磁化を強めるため、残留磁束密度 (Br) や保磁力 (Hc) が大きい、(2) 加熱による減磁率が小さい、(3) 耐酸化性が優れている、(4) 反復加熱使用を可能にするため、磁石合金の熱的構造変化が少なく、磁気特性の劣化が小さい。これらの条件をできるだけ満足する磁石としてアルニコ II (Al: 10%, Ni: 17%, Co: 13%, Cu: 6%, Fe: 54%) を用いることにした。この合金磁石は、(1) Br が約 7000G, Hc が約 500 Oe,  $H \cdot B$  max が約 1.5MG·Oe と比較的強い磁石である。(2) キュリー温度が 800~850°C であり、500°C での減磁率は約 12% と小さく、それによる磁場勾配の減少が小さい、(3) Al を多く含むので耐酸化性に優れている、(4) スピノーダル分解型磁石のため 500°C 以下ではその構造変化が少なく、加熱による減磁率 (500°C, 不可逆分) は 3% にすぎないなどの性質を有し<sup>1,2)</sup>、本研究の目的に適した磁石と言える。磁石の大きさは直径 16mm, 厚さ 5mm, 重さ 7g とした。

2-2 基本原理と方法

本実験において測定される、試料の見かけの重量変化と試料の磁化との関係を Fig. 1 (b) を用いて簡単に説明する。今、磁化  $M$  を有する試料が不均一な磁場  $H$  中に置かれると、試料の受ける力  $F$  は (1) 式で与えられる。

$$F = \int (M \cdot \nabla) H dv \tag{1}$$

試料体積  $v$  が比較的小さいので、(1) 式は (2) 式で近似される。

$$F = v(M \cdot \nabla) H \tag{2}$$

磁気異方性がない場合、 $M$  と  $H$  の方向は一致し、かつ  $\nabla \times H = 0$  なので、座標軸をそれぞれ図の様に設定すれば、

$$F_x \doteq v M_x \left( \frac{\partial H_x}{\partial x} + \frac{\partial H_z}{\partial y} + \frac{\partial H_z}{\partial z} \right) \doteq v M_x \frac{\partial H_x}{\partial x} \tag{3}$$

となる。試料の質量および密度をそれぞれ  $m$  および  $\rho$  とすれば、 $v = m/\rho$  であり、

$$F_x \doteq m/\rho \cdot M_x \cdot \partial H_x / \partial x \tag{4}$$

となる。ここで  $m$ ,  $\rho$ ,  $\partial F_x / \partial x$  が温度に無関係と考えられるときには  $F_x \propto M_x$  が近似的に成立し、試料の見かけの重量変化が試料磁化の変化に対応することになる。以後本論文では、測定したみかけの重量変化曲線を MTG (Magnetic Thermo-Gravimetry) 曲線と呼び、見かけの重量増加 (試料磁化減少) を図の縦軸下向きにあらわすことにする。

3. 結果および考察

3-1, Ni, Fe および Co の測定

3-1-1, 純 Ni

試作した熱磁気天秤の検定を主目的として、文献値のそろっている純 Ni の測定を行なった。その結果を、Fig. 2 に DSC (示差走査熱量) 曲線とあわせて示す。なお点線は飽和磁化の温度依存性をあらわす<sup>3)</sup>。昇温速度は、本実験ではすべて 20°C/min とした。純 Ni の飽和磁化は  $55.1 \pm 0.1 \text{ erg/Oe} \cdot \text{g}$  (20°C) であり、温度上昇と共に格子振動による磁気スピンの揺動が増大するので、その飽和磁化も初めゆるやかに、そして 300°C 以上で急激に減少し、キュリー温度 (358°C) ではほぼゼロになる。MTG 測定では、用いた磁石の磁場が小さく、完全に飽和した状態には到っておらず、その温度依存性は飽和磁化のそ

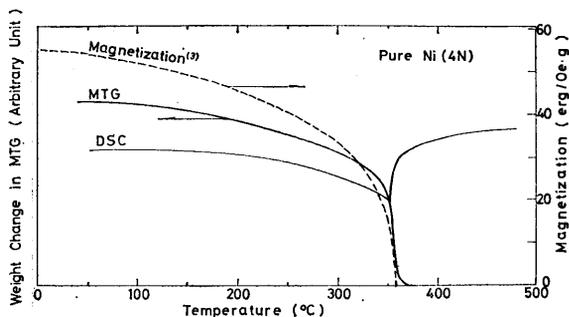


Fig. 2 Magnetic thermo-gravimetry (MTG) and differential scanning calorimetry (DSC) traces of pure nickel. Dashed line indicates the spontaneous magnetization of nickel.

れより小さい。MTG 曲線より得られたキュリー温度 ( $357 \pm 1^\circ\text{C}$ ) は文献値とほぼ一致している。この磁気相転移 (強磁性 $\leftrightarrow$ 常磁性) は二次の相転移であり、相転移においてエンタルピー変化は生じないが、磁気スピン配列にもとづいた特徴的な鋭い $\lambda$ 型異常比熱変化を示すことが知られている<sup>4)</sup>。DSCは本来物質のエンタルピー変化を測定するものであるが、DSC 曲線の基線が物質の比熱の関数であるため、DSC 曲線にも磁気変態に際し逆 $\lambda$ 型変化 (一見吸熱反応の様に見える) があらわれる。DSCのピーク温度は  $359^\circ\text{C}$  で、MTG 曲線より求めたキュリー温度との対応は比較的良好<sup>註1)</sup>。なお、磁気スピンの短距離磁気秩序の残存による tailing が  $357 \sim 370^\circ\text{C}$  の温度域で、MTG 曲線にわずかに認められる。

3-1-2, 純 Fe

Fig. 3 に純 Fe の MTG 測定の結果を、DSC および飽和磁化曲線<sup>3)</sup> とあわせて示す。室温より  $500^\circ\text{C}$  までの MTG 減少率は 19% であり、飽和磁化減少率 16% よりわずかに大きい。なお、純 Fe のキュリー温度は  $760^\circ\text{C}$  であり、DSC 曲線に  $500^\circ\text{C}$  まで変化は見られない。

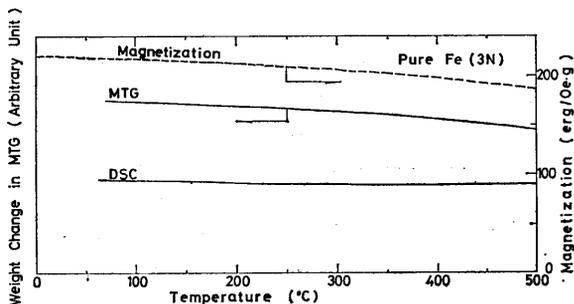


Fig. 3. MTG and DSC traces of pure iron. Dashed line indicates the spontaneous magnetization of iron<sup>2)</sup>

3-1-3, 純 Co

Fig. 4 に純 Co の MTG および DSC 測定の結果を、Myers ら<sup>5)</sup> による飽和磁化曲線 (点線) とあわせて示す。DSC 測定より、hcp Co $\rightarrow$ fcc Co 一次相転移による吸熱ピークが  $465^\circ\text{C}$  に認められる (文献値;  $430^\circ\text{C}$ ,  $110\text{cal/mol}$ )<sup>6)</sup>。一次相転移は熱活性化過程のため、観測される転移温度は昇温速度依存性を示し、 $20^\circ\text{C/min}$  で加熱した場合相転移温度は  $40^\circ\text{C}$  近く高温側にシフトしている。Myers らによれば<sup>5)</sup>、fcc Co のキュリー温度は  $1120^\circ\text{C}$ 、また hcp Co のボーア磁子数 ( $1.715 \mu\text{B}$ ) は fcc Co のそれ ( $1.751 \mu\text{B}$ ; 外挿値) より小さく、その結果 hcp $\rightarrow$ fcc 相変態の際約 2% 飽和磁化が増加する。Fig. 4 の MTG 測定結果は、2つの点で Myers らの結果と異なっている。1つは室温から  $250^\circ\text{C}$  付近まで見られる MTG 曲線の増加であり、Co の磁化特性の温度依存性と試作装置上の問題と関連した現象と考えられる。すなわち、hcp Co の透磁率は小さく、磁氣的飽和には容易磁化方向 [0001] に対してすら  $1000 \text{ Oe}$  以上の外部磁場を必要とする<sup>註2)</sup>。したがって本実験では Co は当然磁氣的に飽和しておらず、温度上昇と共に磁壁移動や磁気スピンの回転が容易になり、見かけ上磁化の増大が起き MTG 曲線が増加する。磁化の温度依存性と外部磁場の関係を Fe や Gd について調べた報告においても、この様な現象が認められている<sup>6,8)</sup>。もう1つは、 $450^\circ\text{C}$  付近の hcp $\rightarrow$ fcc 相変態において MTG 曲線の増加が約 15% もある点である。これは純 Co の場合、fcc 構造の方が hcp 構造よりその透磁率が大きく、そのため外部磁場により誘起される磁化が大きくなる効果も同時に含むことによると考えられる。

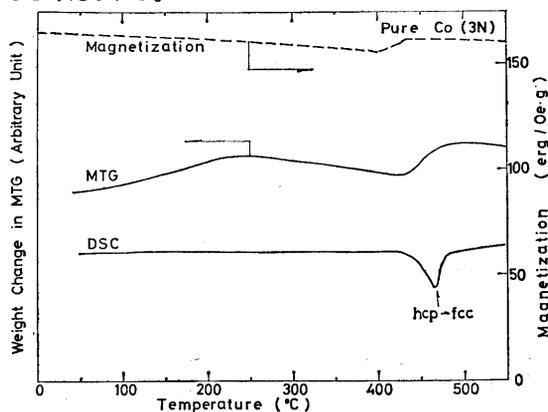


Fig. 4 MTG and DSC traces of pure cobalt. Dashed line indicates the spontaneous magnetization of cobalt<sup>5)</sup>.

注 1) 磁気転移温度 (キュリー温度) は磁気スピンの交換エネルギーに直接結びついた量であり、その温度は本質的には外部磁場がない状態でしか厳密には定義されない。

2) 純 Ni では約  $2000 \text{ Oe}$ 、純 Fe では約  $6000 \text{ Oe}$  以下の外部磁場で磁氣的に飽和する。

以上述べてきた様に、ここに試作した熱磁気天秤では磁石による外部磁場が小さいので、測定結果の解析には試料の磁氣的不飽和に充分注意する必要がある。この点に考慮を払えば、MTG測定は熱分析の一手段として簡便かつ有効な方法と考えることができよう。

### 3-2、フェライトの測定

#### 3-2-1、Ni-Zn フェライト

フェリ磁性の Ni-Zn フェライトは、 $MO \cdot Fe_2O_3$  (M: Ni, Zn) の化学式で示され、スピネル型の立方晶系に属する軟磁性材料である。このフェライトは電気抵抗が大きい、初透磁率が大きい、保磁力が小さいなどの点から高周波、マイクロ波用磁心材料として重要であるが、ヒンテリス・ロスによる温度上昇が起こるのでキュリー温度の確認が必要となる。このフェライトのキュリー温度は、Zn 含量により  $590^\circ\text{C}$  (Zn=0, Ni=1) から  $0^\circ\text{C}$  (Zn=0.85, Ni=0.15) まで大きく変化することが知られている<sup>2)</sup>。Fig. 5 に  $Ni_{0.34}Zn_{0.66}O \cdot Fe_2O_3$  の測定結果を示す。 $140^\circ\text{C}$  まで MTG 曲線はほとんど変化せず、 $142 \sim 160^\circ\text{C}$  にかけて磁気変態にともなう急激な MTG 曲線の減少が見られる。MTG 曲線の変曲点より得られたキュリー温度は  $151 \pm 2^\circ\text{C}$  であった。一般に ZnO を含むフェライトのキュリー温度は ZnO 含有量により大きく変化するので<sup>2)</sup>、この性質を利用して MTG 測定によるフェライトの品質管理を行なうことができる。なお、磁気変態にともなう DSC 曲線の基線変化は図にみられるように小さかった。

#### 3-2-2、Ba フェライト

Ba フェライトは  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$  の化学式で示される、マグネトプランバイト型の六方晶系に属する硬磁性材料である。そのキュリー温度は  $450^\circ\text{C}$  と比較的高温であるが、アルニコ系磁石にくらべ 5~10 倍磁化温度係数が大きい欠点をもつ<sup>1)</sup>。Fig. 6 にその測定結果を示す。室

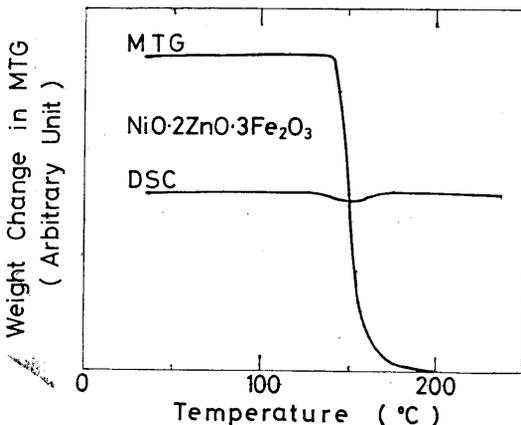


Fig. 5. MTG and DSC traces of nickel-zinc ferrite.

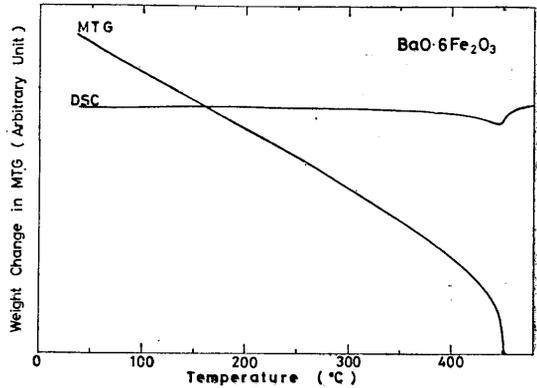


Fig. 6. MTG and DSC traces of barium ferrite.

温より  $250^\circ\text{C}$  まで、ほぼ直線的に MTG 曲線は減少する。その減率は  $-0.196\%/^\circ\text{C}$  であり、磁化温度係数の文献値 [ $-0.19\%/^\circ\text{C}$ , ( $0 \sim 80^\circ\text{C}$ )]<sup>2)</sup> とほぼ一致した値が得られた。DSC および MTG 曲線より求めたキュリー温度は  $448 \pm 1^\circ\text{C}$  で、文献値 ( $450^\circ\text{C}$ ) との対応は良い。これらのフェライトの DSC 測定では、磁気変態による基線変動は Ni の場合 (Fig. 2) よりかなり小さい。これはフェライトの様なフェリ磁性体では、その全比熱成分のうち格子成分および電子成分にくらべ、磁気スピン成分の寄与が小さいことによる。

一般にフェライトは粉末冶金的方法、すなわち原料粉末 (例えば  $Fe_2O_3$ , ZnO など) を機械的に混合し焼成して作製するが、この様な方法の場合原料粉の混合不完全などによる品質のばらつきの問題が起きやすい。MTG 測定はその測定が簡便であり、フェライトのこの様な問題に対する品質管理の一手段としても利用することができる。

### 3-3 電析 Ni-Co-P 合金

亜リン酸を添加した Watts 型浴から電析する Ni-Co-P 合金は 0~16wt% のリンを含有し、過飽和固溶体や非晶質構造を形成する<sup>9)</sup>。これらの構造は熱的準安定状態であり、加熱にともない種々の準安定状態を経て安定状態に変化する。これらの遷移プロセスは従来 DSC<sup>10)</sup>、TEM<sup>11)</sup>、電気抵抗<sup>12)</sup>、等の方法で研究されてきたが、磁気的方法により調べられた例は少ない<sup>13)</sup>。

#### 3-3-1、電析 Ni-Co-P 合金の構造と磁性

電析条件を一定とし亜リン酸添加量 (0~20g/l) と浴中金属イオンモル比 ( $Ni^{++}$  と  $Co^{++}$  の比) のみを変化させ<sup>9)</sup>、Fig. 7 (a) に示す組成の合金を作製した。なお、X線回折により決定した合金構造も図中に併記した。リン含有量 0~約 5wt% の範囲の合金では、Ni や Co に対する P の固溶限が非常に小さいので ( $500^\circ\text{C}$  で約 0.1% 程度)、これらは P を過飽和に固溶した fcc 構造 ( $0 \leq Ni$

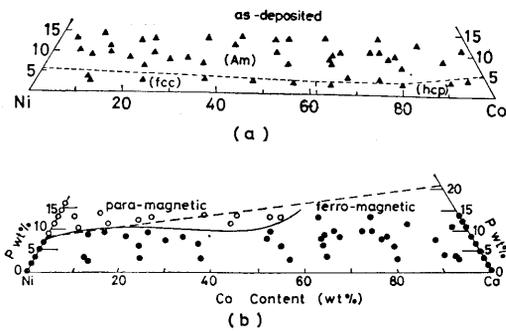


Fig. 7 (a) Compositions prepared by electro-deposition in the Ni-Co-P ternary system and structure of the alloy determined by X-ray diffraction analysis (b) Relation between composition and magnetism of the electrodeposited alloys at room temperature. Open circles and close circles indicate para-magnetism and ferro-magnetism, respectively.

≤60%) か、または hcp 構造 (60<Co≤100%) である。リン含有量約 5~16wt% の範囲では、電析合金は非晶質体を形成している。Fig. 7 (b) は、電析合金の室温における磁性を調べた結果で、黒丸は強磁性、白丸は常磁性を示す。Ni-rich 側の高リン合金では常磁性体となる。Ni および Co は 1 原子当りそれぞれ約 0.6 個および約 1.6 個の 3d 軌道電子空孔を有する。その空孔に P の 5 個

の外殻電子 (3s<sup>2</sup>, 3p<sup>3</sup>) が侵入するものとし、rigid-band を仮定して計算した 3d 軌道電子空孔がゼロとなる合金組成域 (点線で示す) と室温での常磁性と強磁性境界線との関係は、Co 含有量 30~60% の付近を除いてかなり良く対応している。

3-3-2, 電析 Ni-Co-P 合金の MTG, DSC 測定

Fig. 8 にリン含有量の異なる電析 Ni-P 合金の、MTG 測定の結果をまとめて示す。電析 Ni (P=0%) は純 Ni (Fig. 2) と同じくそのキュリー温度は 357°C であるが、室温から 353°C までの MTG 曲線は純 Ni のそれと大きく異なり、温度上昇と共にその MTG 曲線は増加する。これは主として電析金属特有の内部歪や吸蔵ガスに起因するものと考えられる。すなわち、加熱による電析合金中の内部歪や吸蔵ガスの解放と共に磁壁移動が容易になり、外部磁場方向に平行に並んだ磁区が増加することにより見かけ上磁化が増大するものである。なお、キュリー温度に近づくとき透磁率が急増するホブキンソン効果により<sup>2)</sup>、300°C 以上で MTG 曲線の増加が著しくなる。電析 Ni-P 合金では、リン含有量の増加と共にそのキュリー温度 (矢印) は低下し、P=5.3% でその温度は室温付近となる。

Fig. 9 に、Ni-Co-P 非晶質電析合金の MTG および

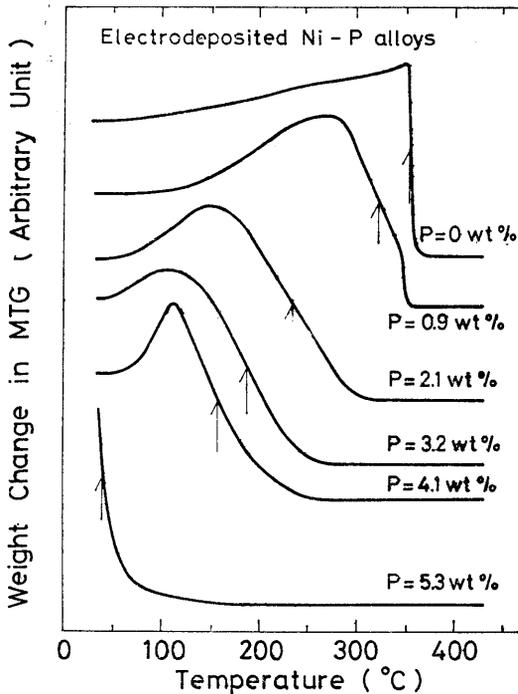


Fig. 8. MTG traces of the electro-deposited Ni-P alloys. Arrows show the Curie point.

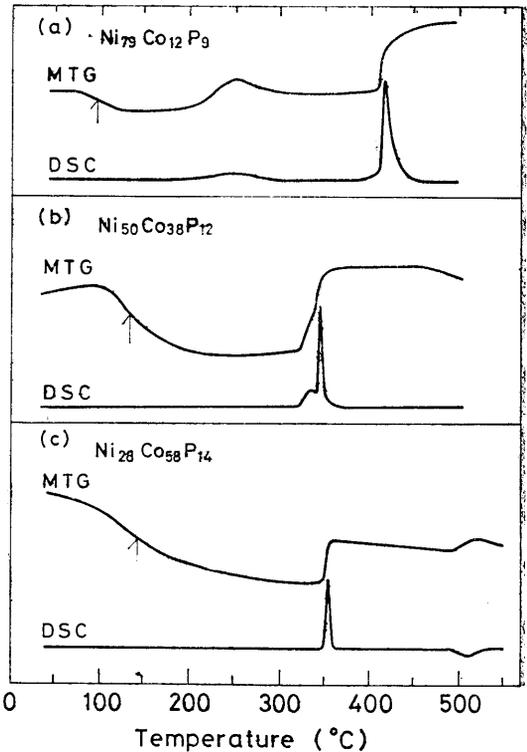


Fig. 9 MTG and DSC traces of the electro-deposited Ni-Co-P amorphous alloys. Arrows show the Curie point of the alloys.

DSC 測定の結果を示す。Ni<sub>79</sub>Co<sub>12</sub>P<sub>9</sub> 合金 (a) では、DSC 測定において 250°C 付近の幅広い微少発熱と 410°C にピークを持つ鋭い発熱が認められる。前者は非晶質相が metal-rich phase と P-rich phase の 2 相に相分離する際のものであり<sup>14,15)</sup>、後者は非晶質相の結晶化によるものであるが、MTG 測定においてもこれらの構造変化に対応した見かけの重量変化が認められる。MTG と DSC 測定の対応から、次の 3 点の事実が示唆される。すなわち、(1) 本合金の磁気変態が 100°C 付近にあること、(2) 相分離により 200°C 以上で強磁性相の析出が起ること、(3) 結晶化により形成される金属相 (Ni-Co 合金) のキュリー温度は 500°C 以上であり、fcc Ni 中に Co をかなり固溶した金属相が形成される<sup>注 3)</sup>。

Ni<sub>50</sub>Co<sub>38</sub>P<sub>12</sub> 合金 (b) では、DSC 測定において 330°C 付近の相分離にともなう微少発熱と、約 350°C にピークを持つ結晶化の鋭い発熱が見られる<sup>15)</sup>。MTG 測定より、この合金のキュリー温度は約 130°C であること、上記の相分離や結晶化と対応して強磁性相が形成されることを明瞭に示している。

Ni<sub>28</sub>Co<sub>58</sub>P<sub>14</sub> 合金 (c) では、DSC 測定より約 350°C に鋭い結晶化の発熱が、また 500°C 付近に微少吸熱があることがわかる。MTG 曲線は、合金の結晶化により強磁性 Ni-Co 金属相が形成されること、またこの金属相が 500°C 付近で hcp 構造から fcc 構造に相変態することを示している。この合金のキュリー温度は 150°C 付近にある。

以上述べた様に、MTG 測定により Ni, Co, Fe などの強磁性成分を含む非晶質合金の熱的構造変化 (相分離, スピノーダル分解, 結晶化, 相変態など) や磁気変態に関する有効な情報が、定性的ではあるが適格に得られる。

Fig. 10 は、MTG 測定より求めた電析 Ni-Co-P 合金のキュリー温度と組成の関係である。キュリー温度は、ここでは MTG 曲線の変曲点として定義した<sup>3)</sup>。合金のキュリー温度は Co 含有量の増加と共に高温になることがわかる。しかしながらこれらの電析合金は、熱的に準安定な構造を形成しており、約 300°C 以上になると不可逆な構造変化を起してしまう。そのため約 300°C 以

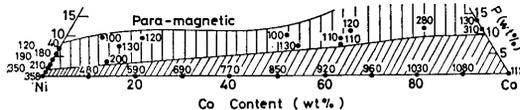


Fig. 10 Curie temperature of the electro-deposited Ni-Co-P alloys determined by MTG measurement. The data of Ni-Co binary alloy are cited from Hansen.<sup>16)</sup>

上にキュリー温度が存在する合金のキュリー温度の決定は、不可能となる (斜線範囲)。

### 3-4, MTG 曲線解析上の注意

熱的に安定で不可逆な構造変化を起さない試料 (Ni, Fe, Co, Ni-Zn フェライト, Ba フェライト) と、熱的に準安定状態にあり不可逆な構造変化を起す試料 (電析 Ni-Co-P 合金) の MTG 測定により、曲線上にあらわれる変化はつぎの様にまとめられる。

- (A) 見かけの重量増加 (MTG 曲線減少) を起すもの
- (i) 物質の相変化によらないもの
    - (1) 磁気スピンの熱振動による磁化の減少 (可逆)
    - (2) 磁石加熱にともなう磁場勾配の減少 (可逆)
  - (ii) 物質の相変化によるもの
    - (1) 強磁性→常磁性磁気変態 (可逆)
- (B) 見かけの重量減少 (MTG 曲線増加) を起すもの
- (i) 物質の構造変化によらないもの
    - (1) ホブキンソン効果による透磁率の増大 (可逆)
  - (ii) 物質の構造変化によるもの
    - (1) hcp→fcc 変態の際の結晶磁気異方性の変化による磁区回転 (可逆性大)
    - (2) 内部歪緩和にともなう透磁率の増加 (不可逆)
    - (3) 水素等の不純物放出や再結晶などにともなう透磁率の増加や磁壁移動 (不可逆)
    - (4) 相分離や結晶化にともなう強磁性相の形成 (不可逆)
  - (iii) 試料変形など試料位置変化によるもの (不可逆, 再現性小)。

MTG の実験は、測定が簡便で、かつ試料の構造変化に対し敏感に対応したデータが得られることから、熱分析の新しい補助的方法として有効である。しかしながら、上述した種々の要因によって MTG 曲線が変化するので、他の熱分析 (DSC 等) や X 線回折などを併用し、誤まった解釈や結論を下さないようにしなければならない。

## 4. 結 論

アルニコ磁石を用いて、構造が簡単で測定の容易なビーム桿型熱磁気天秤を試作した。純 Ni, 純 Fe, 純 Co の MTG (Magnetic Thermo-Gravimetry) 測定結果と飽和磁化の温度依存性の文献値を直接比較し、この測定が室温から 500°C の温度範囲で、磁性を有する試料の熱分析手段として有効であることを明らかにした。また、Ni-Zn フェライトと Ba フェライトの測定より、本装置

注 3) 500°C 熱処理合金の X 線回折では、Tetragonal Ni<sub>3</sub>P と fcc Ni が認められるのみであるが、MTG 測定において 500°C でも磁化を有することから、fcc Ni 中に Co が固溶しているものと考えられる。例えば Ni<sub>80</sub>Co<sub>20</sub> 合金および Ni<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> 合金のキュリー温度はそれぞれ 590°C および 690°C である。

はフェライトのキュリー温度や磁化の温度依存性を調べることが容易であり、フェライトの品質管理に応用しうることがわかった。さらに、電析 Ni-Co-P 合金の MTG 測定より合金の組成とキュリー温度の関係が示され、また非晶質 Ni-Co-P 合金の相分離や結晶化反応を、他の熱分析法 (DSC) と対比させて調べた。また、MTG 曲線の増減と試料の構造変化との対応について考察した。

終りにフェライト試料を提供して下さった立石電機 K. K. 安田博彦主任研究員に厚く感謝致します。また装置改造に関し、理学電機 K. K. 村井孝嘉氏に種々アドバイスをいただいたことを感謝致します。

## 文 献

- 1) 川口寅之輔, 信太郎, 磁性材料, 粉体粉末冶金協会編, 日刊工業新聞社, (1970), 181, 254, 287, 334
- 2) 成田賢仁, 磁性工学入門, オーム社, (1965), 41, 72
- 3) J. Crangle, *The magnetic Properties of Solids*, Edward Arnold Ltd., London, (1972), 2
- 4) 近角聡信, 強磁性体の物理 (上), 裳華房, (1978), 124
- 5) H. P. Myers and W. Sucksmith, Proc. Roy. Soc. A. **207** (1951), 427
- 6) O. Kubaschewski and C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Edition, Pergamon Press, Oxford, (1979), 328
- 7) R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand Co., Princeton, (1951), 2
- 8) H. Nigh, S. Leguold and F. H. Spedding, Phys. Rev. **132** (1963), 1092
- 9) 増井寛二, 山田敏夫, 久松敬弘, 金属表面技術, **31** (1980), 611
- 10) 増井寛二, 山田敏夫, 久松敬弘, 金属表面技術, **31** (1980), 667
- 11) U. Köster and P. Weiss, J. Non-Cryst. Solids, **17** (1975), 359
- 12) P. Duhaj, D. Barancok and A. Ondrejka, J. Non-Cryst. Solids, **21** (1976), 411
- 13) 神戸徳蔵, 根本啓治, 三谷裕康, 庄司啓一郎, 金属表面技術, **18** (1967), 142
- 14) 増井寛二, 丸野重雄, 山田敏夫, 日本金属学会誌, **41** (1977), 1130
- 15) 増井寛二, 立原三樹, 山田敏夫, 辻本徳蔵, 日本金属学会誌, **44** (1980), 124
- 16) M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 485