

氏名	いし お しゅん じ 石 尾 俊 二
授与学位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 55 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学位論文題目	h. c. p. Co-Fe 合金の磁歪の異常温度変化に関する研究
指導教官	東北大学教授 高橋 実
論文審査委員	東北大学教授 高橋 実 東北大学教授 池田 拓郎 東北大学教授 津屋 昇 東北大学教授 脇山 徳雄

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

強磁性体の基本的特性の一つである磁歪現象は磁歪振動子, 超音波遅延線等として広く活用されている。一方強磁性 3d 遷移金属合金の磁歪の発生機構については古くから興味もたれていたが, その測定が困難なため系統的な実験的研究は殆んどなされていない。

ところで 1964 年近角らは, Co に約 1% の Fe を固溶すると磁化容易軸が C 軸から C 面へ突然変化し, その磁気異方性定数 K_{u1} も正から負に大きく変化することを見出した。その後高橋らは h. c. p 相および f. c. c. 相の Co-Fe 合金の磁気異方性を詳細に調べ, 0.8~1.2wt% Fe-Co の K_{u1} が h. c. p. 単相温度範囲で大きな熱履歴現象を示すことを見出した。しかしこれらの特異な現象の発生原因は未だ明らかにされていない。

一方巨視的な結晶磁気異方性の表現によれば, 磁歪は格子歪を起源とする二次の効果として結晶磁気異方性に寄与する。したがって上に述べた結晶磁気異方性の特異な現象を, 磁歪の精密な測定を介して調べることは, 3d 遷移金属合金の磁歪の起源を明らかにする上からも重要である。そこで本研究では h. c. p. Co-Fe 合金の磁歪の組成および温度依存性を詳細に調べることとした。

第 2 章 高温磁歪測定装置

従来, 磁歪の測定法としては, ローラー法, ストレインゲージ法等が用いられているが, ロー

ラー法では試料の大きさ、印加磁場の大きさに問題があり、ストレインゲージ法の場合には試料に直接ゲージを貼り付けるため高、低温における磁歪の測定が難しい。一方 h. c. p. Co-Fe 合金の場合には、大きな単結晶の作製が困難であり、数mmの微小な試料片を用いなければならない。そこで新たに Fig. 1 (a), (b) に示すような三端子容量法による高温磁歪測定装置を設計、試作した。

磁歪を電気容量に変換して検出する為、電極板（材質；Sus 310）の表面処理、電極板と支持板間の絶縁体の材質（BN）に特に留意した。装置の検定には径 2~4mm の多結晶 Fe, Co, Ni を用い室温から 600°C の間で磁歪を測定して従来の結果と比較した。その結果本高温磁歪測定装置は、室温から 600°C の温度範囲で、磁歪測定感度 1×10^{-6} 、精度 $\pm 4 \times 10^{-6}$ をもち、本研究を遂行するに十分な性能があることを確認した。

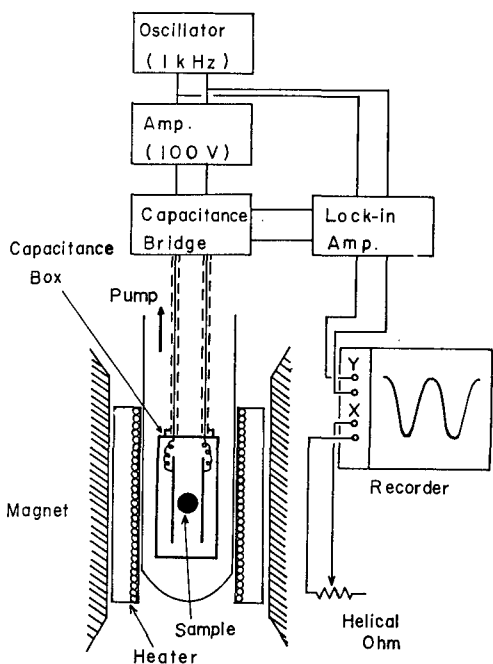


Fig. 1(a) 高温磁歪測定装置概略図

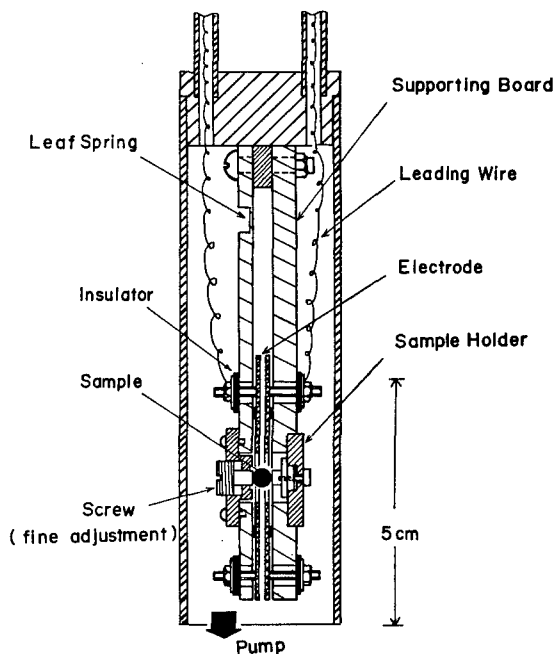


Fig. 1(b) Capacitance Box 断面図

第 3 章 多結晶 Co-Fe 合金の磁歪

多結晶 Co-Fe 合金試料の製作は高周波誘導加熱炉を用いて溶解後、熱間鍛造を施したのから角板を切り出し厚さ 0.5 mm 直径 4 mm φ の円板に機械成形し 100°C × 1 h の焼鈍を行った後さらに、塩酸系電解液 (HCl ; 100 ml, C₂H₅OH ; 840 ml, C₄H₉OH ; 100 ml, AlCl₃ ; 60 g, ZnCl₂ ; 270 g, H₂O ; 170 ml) を用いて数回表面を電解研磨した。試料支持板に試料を固定するには接着剤 (室温 ; アロンアルファ, 高温 (~600°C まで) ; ザウエライゼン) を用いた。磁歪測定に当っては試料を $10^{-4} \sim 10^{-5}$ torr の真空中に保持し、印加磁界 20kOe として室温から 600°C の

範囲で、昇降温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の条件で行った。

Fig. 2 に室温における飽和磁歪 λ_s の組成依存性を示した。図に見るように λ_s は Fe 組成が僅か増加すると急激に大きくなり、1.2wt% Fe-Co で約 -5×10^{-6} となる。1.3 wt%~4 wt% Fe-Co の範囲では緩やかな減少を示し、h.c.p. \rightleftharpoons f.c.c. 相転移組成 5 wt% Fe-Co で f.c.c. 相の λ_s とはほぼ一致する。磁歪の温度変化の結果は図には示さなかったが、0.5 wt% Fe 以下および 2 wt% Fe 以上の合金では、h.c.p. \rightleftharpoons f.c.c. 転移温度以下の温度で単調な変化を示した。一方約 1 wt% Fe-Co の λ_s は h.c.p. \rightleftharpoons f.c.c. 相転移温度以下で大きな熱履歴現象を示した。

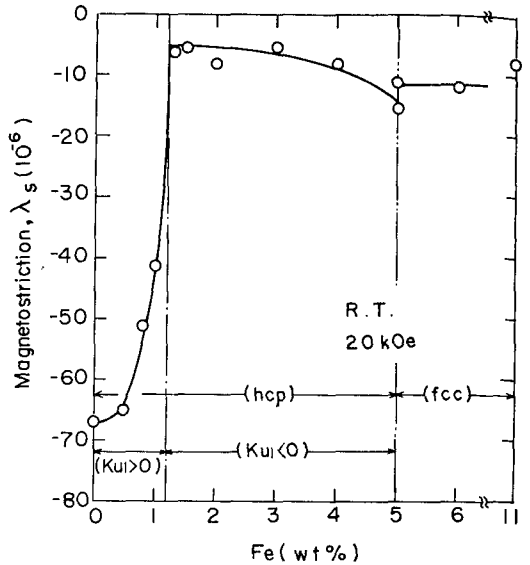
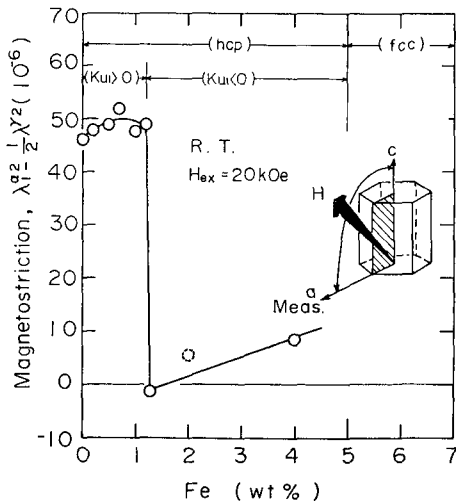


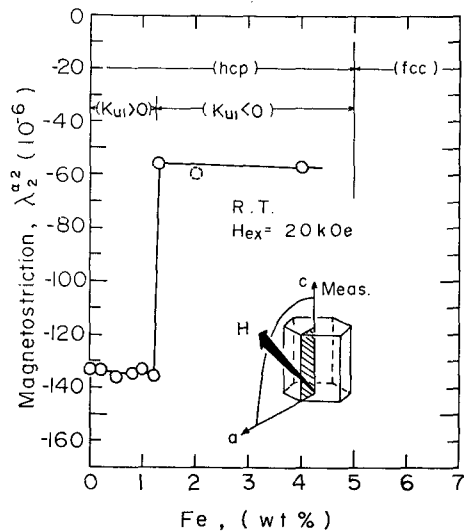
Fig. 2. 多結晶Co-Fe合金の飽和磁歪の組成変化

第4章 h.c.p. 単結晶Co-Fe合金の磁歪

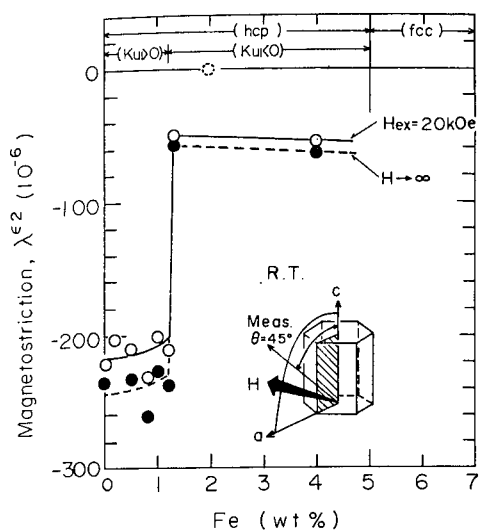
純Co, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.3, 2.0 および 4 wt% Fe-Co 塊状単結晶を先づブリッジマン法によって作製した。ついでそれらの単結晶から小塊を切り出し、Capirally法によって直径 4mm の球状に成形し、電解研磨を行って磁歪測定用試料とした。結晶の方位はX線ラウエ法で決定した後、試料ホルダーに注意深く固定した。六方晶系の任意の結晶方位の磁歪は4つの磁歪定数 $\lambda_1^{a^2}$, $\lambda_2^{a^2}$, λ^e , λ^r を用いて表わされる。そこでこれらの各磁歪定数を決定するには4



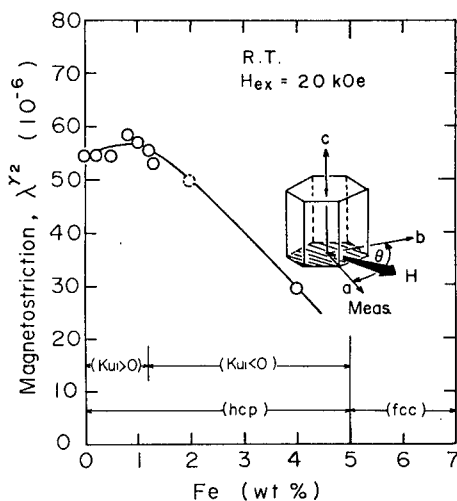
(a)



(b)



(c)



(d)

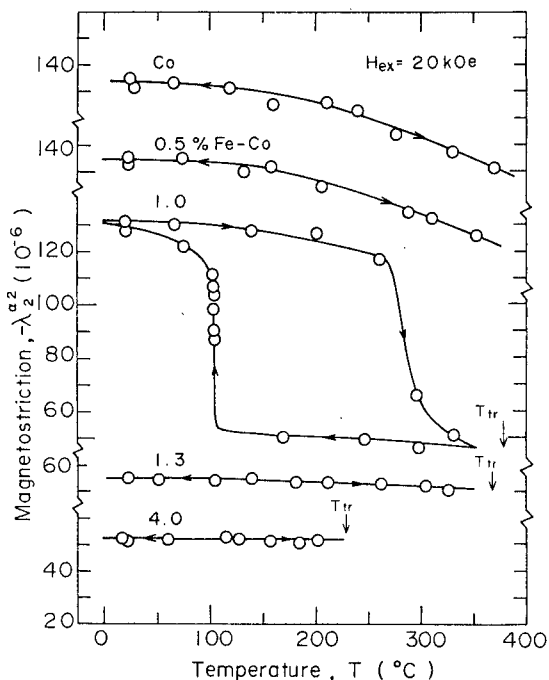
Fig. 3. 単結晶 Co-Fe 合金の磁歪定数の組成変化

(a) $\lambda_1^{\alpha 2} - \frac{1}{2} \lambda r^2$, (b) $\lambda_2^{\alpha 2}$, (c) $\lambda^{\epsilon 2}$, (d) λr^2

(○はわずかに f.c.c. 相を含むことを示す。)

つの独立な結晶面について夫々磁歪を測定し、計算によって求めた。Fig. 3(a)(b)(c)(d)にはこのようにして求めた室温における磁歪定数の組成変化を示した。図にみるように Co~1.2wt% Fe-Co の $\lambda_2^{\alpha 2}$, $\lambda^{\epsilon 2}$ はほぼ一定でそれぞれ -130×10^{-6} , 200×10^{-6} であるが、1.3 wt% Fe-Co 付近で不連続に変化し約 -60×10^{-6} , -50×10^{-6} となる。同様に $\lambda_1^{\alpha 2} - \frac{1}{2} \lambda r^2$ も 1.3 wt% Fe-Co で急激に減少し零となる。なお λr^2 は約 1.3 wt% Fe-Co まで僅かに増加しそれ以上の組成では直線的に減少する。

次に Co, 0.5, 1.0, 1.3 および 4 wt% Fe-Co について磁歪の温度変化を調べた。Fig. 4 にはその一例として、各組成の $\lambda_2^{\alpha 2}$ の温度依存性を示した。図に見るように Co, 0.5 および 1.3, 4.0 wt% Fe-Co では $\lambda_2^{\alpha 2}$ は h.c.p. \rightleftharpoons f.c.c. 相転移温度以下において単調で可逆的な変化を示す。これに対して 1 wt% Fe-Co は昇温時には約 250°C で -120×10^{-6}

Fig. 4. 磁歪定数 $\lambda_2^{\alpha 2}$ の温度変化

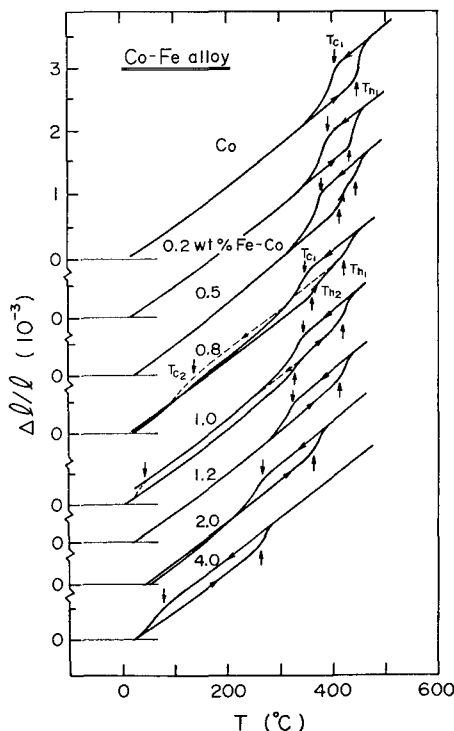
から急激に減少して -50×10^{-6} となる。更に転移温度付近から冷却すると、直線的に僅かに増加し、 100°C 付近で急激に増加し室温で加熱前の値に一致した履歴現象を示す。このような熱履歴現象は $\lambda_1^{\alpha 2}$, $\lambda_2^{\alpha 2}$ にも見られたが、 $\lambda^{\alpha 2}$ には殆んど認められなかった。以上の結果から λ^{α} を除き $\lambda_1^{\alpha 2}$, $\lambda_2^{\alpha 2}$, $\lambda^{\epsilon 2}$ が結晶磁気異方性の特異な組成および温度依存性に対応して変化することが判った。

第5章 多結晶Co-Fe合金の熱膨張

磁歪、結晶磁気異方性の特異な組成および温度依存性が巨視的な構造の変化によるものか、あるいは微視的な電子構造の変化に寄因するものであるかを調べるために熱膨張の測定を行った。

測定には旋盤加工によって直径4mmφ、長さ50mmとし、 $1000^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ の焼鈍を行った丸棒を使用した。熱膨張の測定には横型熱膨張計を用い、アルゴンガス雰囲気中で昇降温速度 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ で行った。

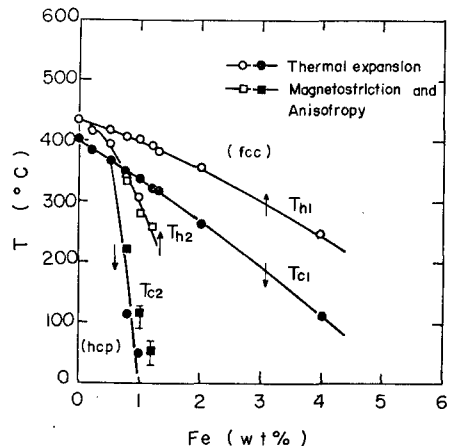
測定結果の数例をFig. 5に示した。図に見るようにCoでは、加熱冷却曲線に矢印で示した T_{h1} , T_{c1} にh.c.p. \rightleftharpoons f.c.c.の相変態に対応した折点が見られるが、0.5wt% Fe-Coの加熱曲線には、 T_{h1} , T_{h2} の矢印で示した温度で二段の変化が、更に0.8~1.0wt% Fe-Coには加熱、冷却曲線上に共に明瞭な二段の変化が見られる。また0.8, 1.0wt% Fe-Co合金の場合、加熱曲線上の初段の折点直上の温度から冷却すると、図中破線で示してあるように大きな熱履歴を示し乍ら収縮する。1.2wt% Fe-Co以上の組成の合金には最早このような二段の変化は見られない。



熱膨張曲線に見られる折点 T_{h1} , T_{h2} , T_{c1} , T_{c2} を組成に対して示すと、Fig. 6に示したようになる。また図には磁歪、磁気異方性が急激な変

Fig. 5 Co-Fe合金の熱膨張曲線

Fig. 6 Co-Fe合金の状態図



化を示す温度を併せ示した。図に見るようにそれらは非常によく一致し、磁歪、磁気異方性の異常な履歴現象は結晶構造の変化と関連していることが明らかである。

第6章 h.c.p. Co-Fe 合金の磁歪に関する考察

磁歪は歪 ϵ_{ij} を原因とする二次の効果として磁気異方性に寄与し、六方晶の場合その大きさは次式で表わされる。

$$\Delta K_{U1} = \frac{\sqrt{3}}{2} B_{12}^{\alpha} (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) + \frac{1}{2} B_{22}^{\alpha} (e_{zz} - \frac{1}{2}e_{xx} - \frac{1}{2}e_{yy}) \quad (1)$$

$$\text{但し, } B_{12}^{\alpha} = \frac{1}{3\sqrt{3}} (C_{11} + C_{12} + C_{13}) \lambda_1^{\alpha 2} + \frac{2}{3\sqrt{3}} (2C_{13} + C_{33}) \lambda_2^{\alpha 2}$$

$$B_{22}^{\alpha} = -\frac{4}{3} (C_{11} + C_{12} - 2C_{13}) \lambda_1^{\alpha 2} - \frac{4}{3} (C_{13} - C_{33}) \lambda_2^{\alpha 2}$$

ここで、 B_{12}^{α} 、 B_{22}^{α} は夫々磁気弾性定数、 C_{ij} は弾性スティフネス定数である。ここでは第1近似として、h.c.p. \rightleftharpoons f.c.c.の変態に伴う体積変化、 $\Delta V/V (= e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) \sim 3 \times 10^{-3}$ 、最密構造の理想的な軸比からのずれ、 $\Delta(c/a)/(c/a) (= e_{zz} - \frac{1}{2}e_{xx} - \frac{1}{2}e_{yy}) \sim -4 \times 10^{-3}$ を用い、 ΔK_{U1} を求めた結果Co \sim 4wt%Fe-Coで $2 \sim -0.9 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ となり、実験結果、夫々 $4 \sim -9 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ を説明することはできなかった。そこで原子配位の構造の変化を格子の積層不整によるものと考え擬双極子-双極子相互作用およびスピン-軌道相互作用に基づく一原子模型を用いてこれらの異常性を考察した。その結果擬双極子-双極子相互作用からは、h.c.p. (AB AB……)、d.h.c.p. (ABACABAC……)等の積層の変化によっては上述の特異な現象は生じないことが判った。さらに一原子模型の理論によれば、h.c.p., d.h.c.p., f.c.c. (ABC ABC……)等の積層の変化によって磁歪定数は変化するがその大きさ、符号が一致しないことが判った。

第7章 総括

h.c.p. Co-Fe合金の磁歪の組成および温度変化を詳細かつ系統的に測定し、約1.0wt%Fe組成付近で磁歪が不連続な組成変化を示すこと、さらにその組成の合金が顕著な温度履歴現象を示すことを見出した。更に熱膨張の測定からこれらの特異な現象は結晶格子不整に起因していることを明らかにした。

審査結果の要旨

強磁性体の基本的特性の一つである磁歪現象は、磁歪振動子等に広く活用されている。一方磁歪の発生原因については、技術磁化と関連させて多くの物性的研究がなされてきた。しかし、強磁性 3d 遷移金属合金の中 Co 基合金に関する磁歪の研究は殆んどなされていない。さらに最近、Co に約 1% の Fe を固溶させると結晶磁気異方性の容易軸が突然変化したり、h. c. p. 単相範囲の温度で異方性が異常な温度履歴現象を示すこと等が見出された。本論文は上記の異常性に着目し h. c. p. Co-Fe 合金の磁歪を系統的に測定し、種々考察を加えた結果を纏めたもので全編 7 章よりなる。

第 1 章は緒論であり本研究の目的と意義を述べている。

第 2 章では三端子電気容量法を用いて、新たに設計、試作した高温磁歪測定装置の性能等について詳述している。ここで約 600°C 付近の高温まで磁歪を感度 1×10^{-6} 、精度 $\pm 4 \times 10^{-6}$ で再現性よく測定が可能な高温磁歪装置を開発したことは磁気物性計測上重要な貢献である。

第 3 章では径約 3 mm の球状に成型した h. c. p. 多結晶 Co-Fe 合金試料を用いて、磁歪の組成ならびに温度依存性を測定した結果について述べている。ここで著者は、約 1.2% Fe 組成で磁歪の急激な変化と、顕著な温度履歴現象を示すことを初めて見出している。

第 4 章ではブリッチマン法で作製した種々の組成の h. c. p. 単結晶 Co-Fe 合金について、磁歪定数とその温度変化を求めた結果について述べている。ここで六方晶系の磁歪定数 $\lambda_1^{\alpha 2}$, $\lambda_2^{\alpha 2}$, $\lambda^{\epsilon 2}$, $\lambda^{r 2}$ の中 $\lambda_1^{\alpha 2}$, $\lambda_2^{\alpha 2}$, $\lambda^{\epsilon 2}$ は 1.2% Fe 組成で急峻に大きくなり一定値をとるとともに非常に顕著な温度履歴を示すが、 $\lambda^{r 2}$ は 1.2% Fe の組成以上で直線的に減少し、温度履歴を示さないことを見出している。さらにここでこの温度履歴現象は磁界誘導効果によるものであることを実験的に明らかにしている。

h. c. p. Co-Fe 合金の磁歪定数を初めて決定し、それら定数の異常な組成および温度変化を見出したことは磁気物性学上重要且つ興味あることである。

第 5 章では、磁歪の異常性が原子配位構造の変化に基づくものか、否かを確かめるため、室温から h. c. p. \rightleftharpoons f. c. c. 相変態温度以下の熱膨張を精密に測定した結果について記述している。測定の結果、上述の異常を示す合金の熱膨張曲線には明瞭な履歴現象が観測され、しかも高温側の履歴の現われる温度が d. h. c. p. \rightleftharpoons h. c. p. 相の変態温度に対応していることを確認した。

第 6 章では以上の結果を擬双極子相互作用およびスピン軌道相互作用による一原子モデルを用いて検討し、微視的な電子構造理論モデルが必要であることを指摘した。

第 7 章は総括である。

以上要するに、本論文は h. c. p. Co-Fe 合金の磁歪を詳細且つ系統的に測定し、組成および温度に対する磁歪の異常性の起源を検討したもので、磁気物性工学に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。