

氏 名	た 田 中 寿 郎
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 59 年 3 月 27 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) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	Co 基 Fe 合金の磁場中結晶変態と磁気異方性に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 脇山 徳雄
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 脇山 徳雄 東北大学教授 岩崎 俊一 東北大学教授 穴山 武

論 文 内 容 要 旨

磁性材料の透磁率, 保磁力等を決定している重要な因子の一つは, 磁気異方性である。磁性材料の有効な活用, あるいは新しい材料開発のためには, 磁気異方性の挙動を十分に知る必要がある。しかしながら, 磁気異方性については多くの研究がなされてきたが, 多く問題が残っている。本研究では, 3d 強磁性金属中大きな一軸異方性を持ち, 応用上重要な金属である Co に注目し, 異方性に関して興味深い現象が見いだされた六方晶 Co-Fe 合金を取り上げ, 異方性の問題を検討した。この合金系では, 近年, 結晶磁気異方性定数 K_{11} に符号の変化を含む大きな温度履歴が見いだされた。この現象の解明は, 磁気異方性の容易方向を決定する因子を知る上で興味ある問題である。一方, 誘導磁気異方性に関しては, 立方晶合金では, 圧延加工による圧延磁気異方性, および磁場中冷却効果が知られている。しかし, 六方晶合金では, 圧延磁気異方性については, ほとんど研究が行なわれておらず, また磁場中冷却効果については, 従来より多くの研究がなされているにもかかわらず, 未だにその発生機構は明確になっていない。

本論文は, 六方晶 Co-Fe 合金における結晶磁気異方性および誘導磁気異方性のこれらの問題を詳細に調べたものであり, 全文 7 章より成る。

第 1 章 序 論

本論文にて取り上げた Co-Fe 合金の磁気異方性に関する問題, すなわち, 結晶磁気異方性定数

K_{u1} の温度履歴、圧延磁気異方性、磁場中冷却効果に関して、従来の研究について述べ問題点を指摘し、本研究の目的、意義について記した。

第2章 試料作製法および実験方法

単結晶試料はブリッジマン法を用いて作製したものを、X線ラウエ法を用いて方位を決定し、切断したものである。多結晶試料は、hcpあるいはdhcp構造単相かつ無配向である事が要求される。この様な試料を得る事は困難であるが、铸造、鍛造、熱処理を行ない極力目的に合う試料を作製した。また、試料の圧延には2段ロールを用いた。結晶粒配向の決定は、X線Schulz法を用いて行なった。結晶粒配向を示す全極点図は、反射法および透過法を併用して得た。

第3章 Co-Fe合金における結晶磁気異方性の異常温度依存性と構造転移

0.8~1.2% Feを含むCo合金は、結晶磁気異方性定数 K_{u1} に符号の変化を伴う大きな温度履歴を持つ。特に、Co-1.2% Fe合金では、室温近傍にて K_{u1} の符号が負より正へすなわち、容易方向がc面内方向よりc軸方向へ急激に変化する。 K_{u1} に見いだされた温度履歴を明確にする目的でこの異方性の急激な転移に伴う磁化過程の変化を調べた。測定は300℃まで加熱後、室温にて初めにa軸方向の磁化曲線より行なった。図1にa軸およびc軸方向の磁化曲線の変化を示す。a軸方向の磁化曲線(1)は、この方向が磁化容易方向であることを示している。

次にc軸方向の磁化曲線を測定する。磁場を印加する過程では(2)の径路を通る。最大磁場18kOeを印加した後、磁場を減少させる過程では(3)の径路を通り、(2)とは異なる。さらに再度磁場を印加すると(3)と同じ(4)の径路を通る。18kOeを連続印加し、30分、120分後の磁化曲線はそれぞれ(5)、(6)のようになる。また、120分印加後のa軸方向の磁化曲線は(7)に示すようになる。これらの磁化曲線の変化は、初め磁化困難方向であるc軸方向へ磁場を印加する事により、磁化曲線の形状が変化することを示している。

これは、磁場をc軸方向へ印加する事により磁化容易方向がa軸方向よりc軸方向へ変化する事に対応しており、磁場の印加により、容易軸が変化するという新しい現象である。

さらに、X線回折および電子回折を用いて異方性の転移現象と構造転移との関連を調べた。図2には、磁場の印加前、すなわち磁化容易方向がc面内にある状態(a)と、磁場を印加し、磁化容易方向

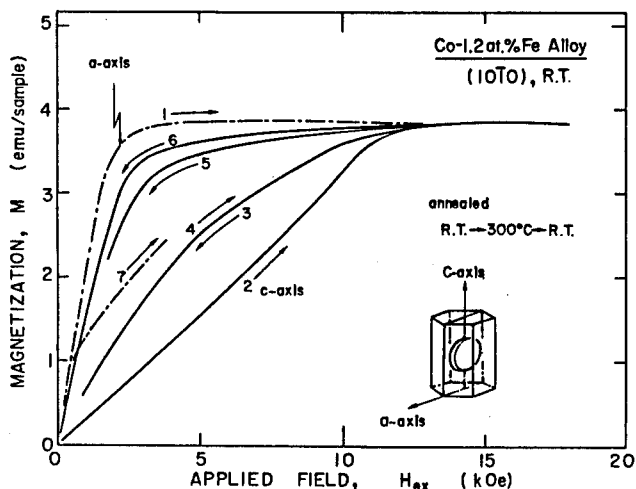


図1 Co-1.2% Fe合金の300℃熱処理後室温におけるa軸およびc軸方向の磁化曲線の磁場印加による変化

がc軸方向へ転移した状態(b)の電子回折写真を示す。前者は、c面の積層がABACであるdhcp構造を示し、後者はABABであるhcp構造を示す。この結果はX線回折によっても確認された。この事実は、磁場印加による容易軸転移は、磁場印加により誘起するdhcp→hcp構造転移に起因する現象である事を示している。磁場の印加によりdhcp→hcp構造転移が生ずるとい現象は、本研究で初めて見いだされたものである。

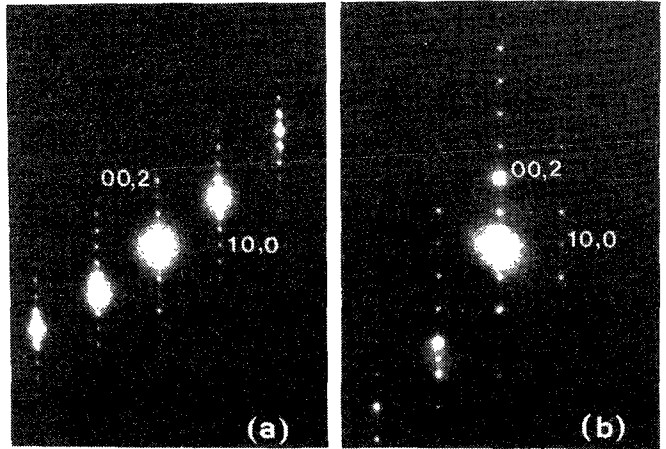


図2 Co-1.2% Fe合金の300℃熱処理後の電子回折像 (a)磁場印加前—dhcp構造 (b)磁場印加後—hcp構造

第4章 磁場誘起 dhcp→hcp 構造転移機構

本章では、磁場誘起構造転移を誘起するための磁場の結晶方位依存性を詳細に調べ、印加磁場の作用機構について、熱力学的な検討を行なった。Co-1.2% Fe合金について、室温で構造転移を誘起するための磁場の角度依存性を図3に示す。最小磁場値は、c軸方向へ印加した場合には約5 kOeであるが、30°以上傾いた方向では18 kOeの印加磁場では転移を生じない。この様に磁場は異方的に作用する事が明らかにされた。この結果を用い、印加磁場の作用機構について考察を行なった。

dhcp→hcp構造転移はギブスの自由エネルギーGを用いると、dhcp相の自由エネルギー G^d とhcp相の自由エネルギー G^h の差 ΔG が障壁エネルギー ΔE より大きい場合に生ずると考えられる。そこで、磁場の印加により付加されるエネルギー G_m を異方性エネルギーおよびゼーマンエネルギー

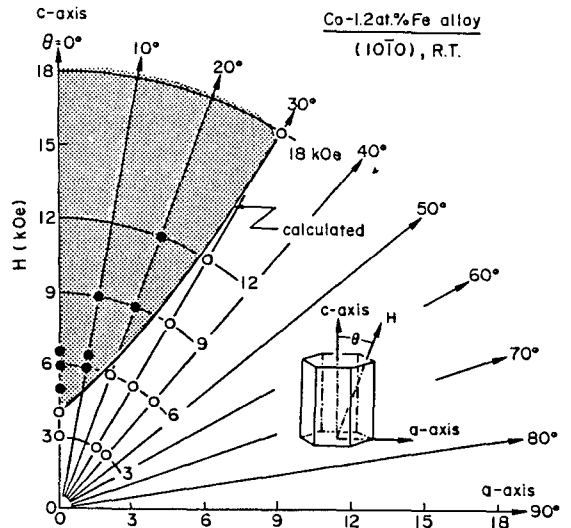


図3 構造転移を誘起するために必要な磁場の大きさおよび印加方向の関係、(●)は構造転移が誘起し、(○)は誘起しない。ハッチ部分は、計算により求めた構造転移を誘起する領域

で表わし、磁場を印加した場合の自由エネルギー差の挙動を計算により評価した。その結果、実験により求めた磁場の方位依存性を十分説明できる事が示された。これは、構造転移に対応して結

晶磁気異方性が変化する場合には、磁場の印加により構造転移が誘起される可能性がある事を示す。

第5章 集合組織の形成と圧延磁気異方性

本章では六方晶合金の圧延磁気異方性について hcp, dhcp 2つの構造を持つ Co-Fe 合金を用いて調べた。Co-Fe 合金を圧延する事により誘導される磁気異方性の大きさは、圧延の初期に増加し、組成に依らず圧延率が10~20%付近で最大値約 $3 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ を示し、その後圧延率の増加に伴って値は減少する。また、誘導される容易方向は、hcp 構造を持つ Co, Co-Fe 合金では圧延と直角方向であり、dhcp 構造を持つ Co-Fe 合金では、圧延方向である事が明らかになった。

圧延磁気異方性の問題では結晶粒配向の形態を明確にする事が重要である。Co および六方晶 Co

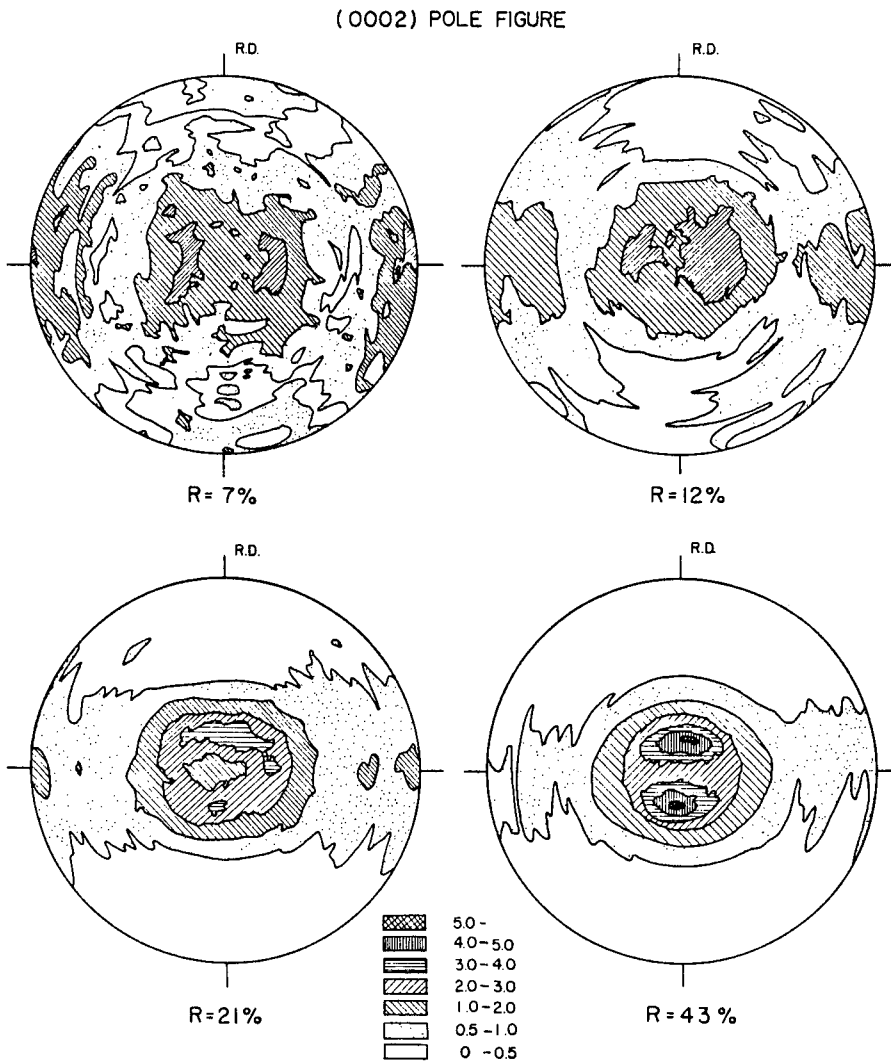


図4 圧延により形成される Co (0002)面の集合組織の圧延率に対する変化

合金の圧延集合組織に関する研究は従来行なわれておらず、圧延による結晶粒配向の変化については明らかになっていない。そこで、六方晶合金の圧延磁気異方性と集合組織の関連を調べるために、Coの種々な圧延率におけるc軸の分布を定量的に求めた。図4には、圧延によるc軸配向の変化を極点図により示した。c軸の分布は圧延の進行とともに複雑に変化する。c軸の集積度の高い方向は、圧延の初期には圧延方向と直角方向であるが、圧延の進行に伴ない圧延方向へ変化する。この結晶粒配向による磁気異方性を評価すると実験結果をよく説明できる。この結果により、六方晶合金を圧延加工して誘導される磁気異方性は、結晶粒配向の変化により誘導されるものである事が明らかになった。

第6章 fcc→hcp 構造転移と磁場中冷却効果

Co合金はfcc→hcp構造転移を境として結晶磁気異方性が大きく変化する。この様な場合には第4章で示した様に、構造転移開始温度以上であっても、磁場の印加により構造転移が開始する事が考えられる。多結晶試料の場合、この様に磁場の印加により構造転移が生ずれば、結晶粒配向が生ずる。そこで本章では磁場中冷却効果の原因について、結晶粒配向の生成という観点により検討した。結晶配向の検出は、前章で用いた方法で行なった。試料としては、実験解析上有利なCoおよびCo-20%Ni合金を用いた。

磁場中冷却を行なったCoのc軸の極点図を図5に示す。結晶粒が強く配向している方向を点で示した。これらの点は、磁場印加方向より 54.7° ($\langle 111 \rangle$ 軸が互になす角度)傾いた方向を示した線にはさまれた領域に多く分布する。この領域は、一つの結晶粒の中で印加磁場となす角が最大となる $\langle 111 \rangle$ 軸の存在する範囲を示す。また、Co-20%Ni合金では、Coとは逆に磁場方向にc軸の強い配向が見い出された。この様なc軸の分布は、磁場印加方向と磁化容易方向のなす角が最小となる様に構造転移が生じた事を示す。この結晶粒分布による磁気異方性を評価すると、磁化容易方向は実験値と一致し、大きさもほぼ実験値に近い値である。さらに、一度誘導された磁気異方性は、fcc相まで加熱する事により減少あるいは消滅する。その傾向とc軸の分布形態の変化も良く一致する。従って、以上の実験結果により、fcc→hcp構造転移に伴う磁場中冷却効果は、磁場の印加により結晶粒配向が生ずる事により誘導される現象である事が明らかになった。

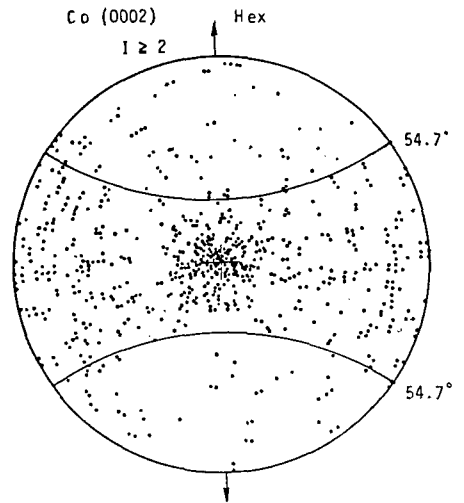


図5 Coにおける磁場中熱処理後のc軸の分布

第7章 結 論

本研究により得られた結果を総括して記した。

審査結果の要旨

Coは大きい一軸結晶磁気異方性を有し、硬質磁性材料、垂直磁気記録媒体などの主要な構成元素となっている。Coに少量のFeを固溶させたCo基Fe合金は、Coと大きき符号共に異なる結晶磁気異方性を持ち、その温度変化に履歴現象を示すなど、特異な磁氣的挙動が注目されている。著者は、Co基Fe合金の結晶磁気異方性の特異な振る舞いを明らかにする目的で研究を行い、磁場誘起容易軸転移を見だし、それが磁場中結晶変態と関係していることを明らかにした。さらに、応用上重要な圧延磁気異方性、磁場中冷却効果の発生機構についても検討を行って多くの知見を得た。本論文はその成果をまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は序論である。第2章では、試料作製法、磁気測定法、構造解析法などについて述べている。

第3章では、Co基Fe合金の結晶磁気異方性の温度履歴を調べる過程で、磁場によって磁化容易方向が転移するという現象を見出したことを述べている。この転移と関連する磁化曲線の変化、磁区構造を詳細に調べ、さらに磁場によってdhcp→hcp構造転移が誘起されることを明らかにしている。これは注目すべき成果である。

第4章では、構造転移を誘起する磁場値の結晶方向依存性について、実験的に検討した結果を述べている。さらにこの現象について熱力学的考察を行い、転移前後の結晶磁気異方性エネルギーの差を考慮して実験結果を説明している。

第5章では、Co基Fe合金について、圧延磁気異方性の圧延率および組成依存性、温度変化などを調べ、結晶粒配向を測定し、それらの間に強い相関があることが明らかにしている。ここで確立した結晶粒配向の定量的評価法と磁気異方性の計算法は、次章で用いられている。

第6章では、磁場中冷却効果について、解析に有利なCoおよびCo-20%Ni合金を用いて実験した結果を述べている。前章で確立した方法で結晶粒配向と誘導磁気異方性の関係を調べ、第4章での考察に基づいて検討している。その結果、誘導磁気異方性は、磁場中結晶変態による結晶粒配向に起因することを明らかにしている。これは重要な知見である。第7章は結論である。

以上要すると、本論文はCo基Fe合金の結晶磁気異方性の特異な振る舞いと磁場中結晶変態の関係を明らかにするとともに、誘導磁気異方性の発生機構についても重要な知見を得たもので、磁気物性工学に寄与するところが少なくない。

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。