

論 文

規則格子 FeCo 生成に関する実験的研究 (その 4)
熱起電力, 熱膨脹並びに X 線による研究 (1)**

横 山 亨*

Tohru Yokoyama: Experimental Studies on the Formation of Superlattice in FeCo Alloy (4th Report). Thermo-Electromotive Force, Thermal Expansion and X-ray Investigation (1). In the thermo-electromotive force versus temperature curve, when the ordered specimen is heated from room temperature, the thermo-electromotive force value suddenly decreases at 550°, and gradually from 550° to 730°. In the thermal expansion coefficient versus temperature curve, the thermal expansion coefficient suddenly reaches the maximum at 730°, then it decreases as the temperature goes down, but shows a distinct increase in a small degree at about 550°. In X-ray investigation, it has been discovered that FeCo alloy has body-centered cubic lattice in all the ranges of the process of superlattice formation. In the lattice constant versus temperature test by X-ray analysis at high temperature, it has been discovered that changes take place at 550° and 730°, and these changes correspond to the total expansion diagram. When FeCo alloy is quenched from higher temperature than 730°, it shrinks abnormally on the way of quenching process.

(Received May 4 1956)

I. 緒 言

規則格子の生成により当然フェルミ面変化による熱起電力の変化をもたらすであろうし, また格子常数の変化も期待される. 前回までの報告⁽¹⁾において明らかになった規則格子 FeCo 生成に伴う二段的変化がこれらに如何に影響を与えているかを調べるべく, 熱起電力および熱膨脹並びに X 線による研究を行った.

II. 熱 起 電 力

試料はすべて高温からの緩冷途上, 各所定温度に 2hr 保持後水中に急冷された. この試料と純銅線とで熱電対を作製し, 0~100° 間で, 電位差計により熱起電力の変化の測定を行った. その結果は Fig. 1 に示す如くであつて,

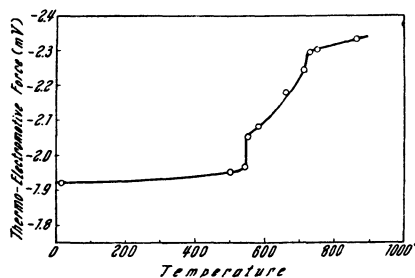


Fig. 1 Thermo-electromotive force-quenching temperature diagram.

曲線に一つの折点を示している. これは明らかに規則変態によるものである. さらに 550° において非連続的に熱起

電力値が上昇するが, その後は殆んど変化しなくなつて

いる. 熱起電力値はフェルミ面の状態密度変化と関連があつて, 規則変態に伴つてフェルミ面の変化をもたらす, これが熱起電力に影響したものを見做すことが出来る. 従つてこの曲線は規則変態或いは規則格子中の変化の挙動を示していると見ることが出来よう. すなわち, 730° より 550° までは規則化に伴う変化をし, 550° で規則化が急激に進行するか, 或いは規則格子中である変化が起るかのいずれかで, 非連続的变化を現出し, その後は温度下降に伴う規則度の進行により徐々に変化してゆくものと考えられる.

III. 熱 膨 脹

示差熱膨脹を純鉄を相手として本多-佐藤式計器で測定して Fig. 2 に示す如き結果を得た. 規則格子生成崩壊に

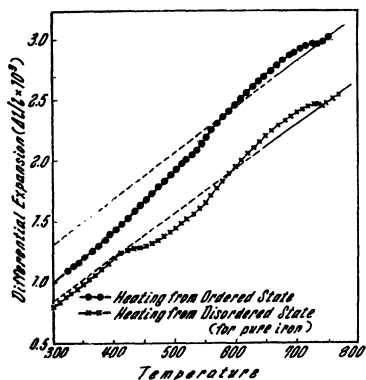


Fig. 2 Differential expansion-temperature diagram.

要する時間は既述の比抵抗をはじめの種々の測定結果により相当に速いことが認められているので, 加熱および冷却速度は 1°/min で行つた. ただし, 特に 550° と 730° との附近では改めて 0.5°/min の

* 横浜国立大学工学部

** 1956年4月 本会東京大会に発表

(1) 横山, 本誌, 20(1956), 664; 647; 700.

速さで測定を行つてみたが、この程度では曲線形態の変化は殆んど見受けられなかつた。

図の—●—曲線は規則化試料の加熱および冷却曲線であり、—×—曲線は焼入不規則化試料（実は完全に不規則化であるか否かは現在までの結果では不明で、或いは短範囲規則格子が生成されているかも知れないが、一応かかる名称としておく）の加熱曲線である。

純鉄は 730° 付近を除いては一般に膨脹係数が FeCo 合金より大きいので、縦軸は純鉄との膨脹差異を連続的に示したことになる。まず、規則化試料を加熱すると、 540° 辺までは殆んど直線の変化であるが、 550° より急に試料の膨脹度合は減じて屈曲を示し、 580° 辺より漸次膨脹度合が増加の傾向になり、 730° 直前では純鉄以上の膨脹度合を示し、 730° で再び非連続的变化をして高温に至つている。ただし、純鉄は 770° 辺に磁気変態点があり、膨脹値に影響を生ずるので 755° 辺で曲線は打ち切つた。従つて、この図からは 550° 並びに 730° に折点があること、およびこの両温度間に連続的な変化が存在することが認められる。

次に、焼入不規則化試料を加熱してゆくと、 400° まで膨脹度合が減じてゆくが、こゝで非常に大きな膨脹度合を示し 550° 辺からは規則化試料の加熱曲線と殆んど同じ示差熱膨脹曲線を示して高温に至つている。この 400° より 500° にかけての膨脹度合の増加は、前述の平衡電気抵抗測定および比熱測定においてみる如く規則化によるものである。

また、全膨脹-温度曲線を Fig. 3 に示した。図の—●—曲線は規則格子を加熱冷却した場合、—×—曲線は焼入不規則格子を加熱した場合に関するものであるが、この全膨脹曲線においても冷却の際、 730° の収縮および 550° 辺よりの収縮が識別できる。

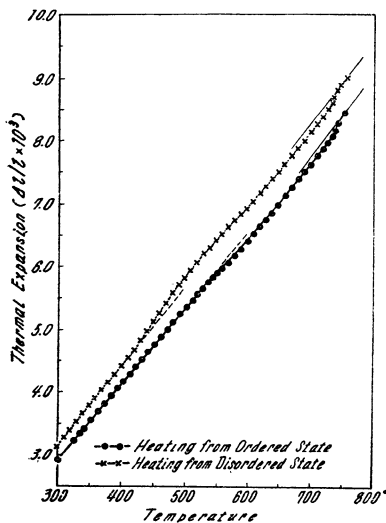


Fig. 3 Thermal expansion-temperature diagram.

—○—および—●—曲線はそれぞれ規則化試料の加熱冷却曲線および焼入試料の加熱曲線である。これによれば高温より冷却する場合、 730° で突然膨脹係数は増加し、以後温度降下に伴つて連続的に係数は減少して 550° に陥る。 550° より 520° までは係数は再び増加し、 520° 以後

は常温まで殆んど変化がない。規則化試料の加熱時は全くこの曲線上を辿る。焼入試料では、加熱時に始め規則化試

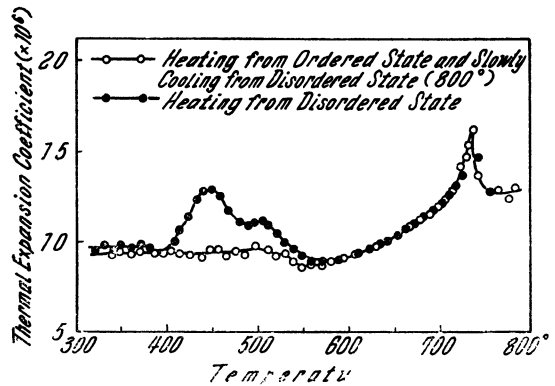


Fig. 4 Thermal expansion coefficient-temperature diagram.

料より稍々大きい係数を持ち、 400° より係数が増加し 450° に極大、 500° に第二の極大があつて、その後は 600° 辺より規則化試料の加熱曲線と一致し高温に至つている。また前に述べた如く加熱速度を変化させても曲線形態には変化がないこと、および平衡電気抵抗測定との照合から、この緩冷規則化試料の加熱および高温不規則状態よりの冷却曲線は殆んど各温度において平衡値を示していると思はされる。

さて、Fig. 4 によると高温より冷却して 730° に至れば、突然熱膨脹係数は大きくなり、試料は収縮する。従つて規則格子の生成に伴つて収縮するわけである。しかしながら冷却をさらに続けると規則化の進行と共に熱膨脹係数は次第に小さく行きて、 700° ではすでに不規則状態の熱膨脹係数より逆に小さくなる。この傾向は温度下降と共に 550° まで続き、 550° から 520° までの間に逆に一段増加した後、常温まで殆んど不変の係数曲線に接続している。

従つて FeCo 規則格子生成過程を熱膨脹測定よりみれば三つの段階に分けられる。初期、すなわち、 730° の熱膨脹係数の異常増加の生起は規則格子生成に伴う体積変化に相当するものであり、中期の連続的係数縮小は規則化進行に伴うものと見做され、最後の 550° 辺の係数一段増加は 730° の場合と傾向は同じであり、比熱における小さい極大に相当する場所である。

また、焼入不規則化試料を加熱すると 400° 辺より熱膨脹係数が増加し始め 450° の極大を経て後 550° 辺で規則化試料のそれに合致している。これは比熱測定において見る如く、試料の規則化に伴う係数変化である。

IV. X 線的研究

Ellis ら⁽²⁾ は X 線的に $\text{CoK}\alpha$ 線を使用して FeCo 合金が体心立方格子であることを確認したが、しかし所謂 550° 変化については何らの言及がない。著者はこの 550° に

(2) W. C. Ellis, E. S. Greiner, Trans. Amer. Soc. Metals, 29 (1941), 415.

おける変化が格子変態であるか否かを調べるべく Debye-Scherrer 法により $\text{CoK}\alpha$ 線を使用して測定を行つた。試料は各々 1050° に 2hr 保持後、 $5^\circ/\text{hr}$ の割合で緩冷し、その途上、所定各温度に 2hr 保持して後水中に急冷したものである。測定は Hull および Davey のグラフを用いて行い一応体心立方格子であることを認めた。

しかし、FeCo 合金が規則格子生成温度範囲において確かに立方晶系であるかどうかを調べるべく、理学電気 K.K. 製 Geiger Counter X-ray Diffractometer (Geigerflex) により $\text{Co K}\alpha$ 線を使用して各反射線の状態を観察した。もし軸比がわずかでも変化しておれば各反射線の山の尖端が割れるか崩れるかしておるはずであるが、各熱処理過程において遂にかかる現象は認められず、従つて FeCo 合金の規則化過程の全域において体心立方格子であることを確認した。

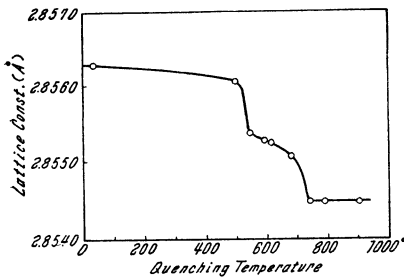


Fig. 5 Lattice constant-temperature diagram. Sample temperature: 8° .

また、焼入温度を変えることによる格子常数変化を前記 Geigerflex を使用して測定した結果を Fig. 5 に示す。各所定焼入温度より焼入した試

料を X 線装置の零角度調整の後、連続的に測定した。測定条件の主なものとしては scanning speed $1/4^\circ/\text{min}$, time constant, 4 sec, scale factor 16 で Co target を用い (220) 面を基準として測定した。

X 線装置の零角度精度は調整のとき最大 $16''$ の誤差であり、この測定においては正確度はさらに良好であつた。chart の移動速度よりの誤差は (time constant) \times (scanning speed) に比例する。この場合には約 $25''$ 低角度側に遅れることになる。次に slit からの廻折による誤差は North Amer. Philips Co. の発表による実験値として、この場合約 $20''$ 高角度側へずれることになり、chart の移動速度による誤差と逆方向となり打消し合うことになる。かつ全体としての角度誤差が $10''$ 辺りまでは格子常数の小数点以下 5 桁目の問題であり、4 桁目に影響しないと見做される。しかし Geigerflex の補正はいずれも実験値によるものであり、かつ実験途上のものも少なくないので完全補正は簡単ではないと推測される。ここに測定の際の室温は 8.0° である。

しかしながらこの測定は規則格子生成に伴う格子常数の相対的变化状態を求めるのが目的であり、X 線装置は調整後連続測定のため零角度誤差は同一であり、chart の移動速度、slit などすべて同一条件のもとに各熱処理試料の格子常数測定を行つているので、相対的格子常数変化曲線としては略々完全なものが測定されたわけである。これに

よると焼入温度が 730° より低くなるにつれて格子常数は 730° を境として急に増加し、 550° 辺において再び一段の増加があつて後には、格子常数変化は殆んど停止し常温に至つており、かつその係数は 730° 以上の係数值より低い。この結果は前述の熱膨脹曲線の場合に比較して、規則化初期の 730° の場合および 550° における場合において逆の結果を示している。すなわち、熱膨脹測定の場合には収縮しており、X 線による格子常数測定の場合には膨脹を示している。これは、熱膨脹の場合は加熱および冷却途上における測定で、X 線の場合は焼入して常温で測定した曲線である違いより生じたとみるべきであろう。この点を確かめるべく焼入試験機 (本多-佐藤) 式によつて純鉄を相手として FeCo 合金の焼入曲線を測定した。その結果を Fig. 6 に示した。試料を規則化状態とした後、加熱し 760° に

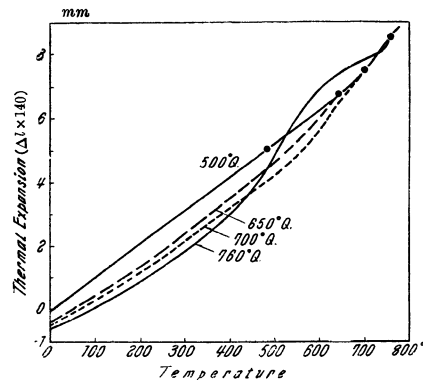


Fig. 6 Thermal expansion-temperature diagram. After heating from ordered state to 760° , quenching in water, 30° oil, and 60° oil.

至らしめ、これを水中に焼入れた場合には、Fig. 6 にみる如く、始めはほぼ 730° 以上の加熱曲線の延長上を走り、途中にて異常

収縮を示して後常温に至つている。もし不規則状態がそのまま常温に持ち来たされるならば、高温不規則状態における曲線の延長となるべきであり、 $\text{Ni}_3\text{Fe}^{(2)}$ などの結果がそれを実証しており、完全不規則化に対する疑念が生れる。ここに水よりも油の方が焼入効果は鈍であるので、油を焼入液とした場合には、異常収縮点は図の如くさらに高温において起り、常温においては水中急冷の場合よりも稍々膨脹して止つている。油の温度を 60° として焼入した場合にはその傾向はさらに進んでいる。

従つて、この比較から異常収縮に対する推定を下し得よう。すなわち、Fig. 6 にみる如く、異常収縮の始まる温度は水焼入が最も低く、次は 30° の油、最も高温で始まるのが 60° の油焼入であり、焼入効果が減るにつれて異常収縮点は高温側に移つている。これは緩冷した場合、異常収縮点が規則化開始点であり、この規則化開始が焼入れのため遅れるが、阻止出来ないで焼入途上で発生するものと考えられる。果してそれが事実とすれば一旦異常収縮を終えた 700° より焼入れれば異常収縮点は消滅するはずであ

(2) S. Kaya, J. Faculty of Science, Hokkaido Imp. Univ., 2(1938), 29; 茅, 里, 熊坂, 本誌, 6(1942), 188.

る。こゝに 700°, 650° および 500° より水中に焼入れた場合の結果を Fig. 7 に示したが、いずれも異常収縮は消

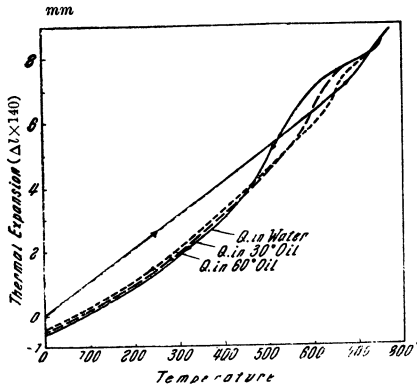


Fig. 7 Thermal expansion-temperature diagram. After heating from ordered state to 500°, 650°, 700°. and 760°, quenching in water.

芽⁽³⁾はすでに初導磁率値が高温からの焼入によつても決してよくなり、少くとも短範囲規則格子の生成は妨げられぬであろうと述べているが、前述の如く著者の初導磁率測定も同じ結果であり、またこの焼入曲線から短範囲規則格子は少くとも発生を開始していると考えられる。

また、緩冷規則化状態と各温度よりの焼入試料との膨脹の比を規則状態を基準にとれば、焼入試験機そのものの精度は高くないけれども、760° 焼入では約 0.6×10^{-3} , 700° 焼入では約 0.4×10^{-3} , 650° 焼入では約 0.35×10^{-3} , 500° 焼入では殆んど零の収縮をそれぞれ示し、規則変態点以上よりの水焼入の場合が最も収縮率が大きい。これを Fig. 5 の X 線による格子常数変化と比較すると、大体一致した収縮率を示している。

従つて、X 線による格子常数変化曲線は不規則状態より規則格子が生成し始める際の収縮を殆んど完了した状態を基準として、規則化進行の際の格子常数変化を測定したものである。すなわち、高温より低温に連続的かつ急速に試料をもち来たす場合、炭素鋼の焼入曲線が大きな変化曲線を画く如く、短範囲規則格子の生成が収縮を大きく表わすと考えるのが妥当であろう。故に 730° より緩冷過程の長範囲規則化進行に伴う変化が各温度よりの焼入による格子常数測定結果として表われていると考えられる。高温測定においては規則化進行に伴う 730° より 550° にわたる二次曲線的变化などが存在し、規則化進行度合を示すものと

(3) S. Kaya, H. Sato, Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 25(1943), 261.

しては同じであつても、測定結果においては異つた状態を示すのである。また、高温 X 線撮影の結果によると Photo. 1 および Fig. 8 の如く、格子常数

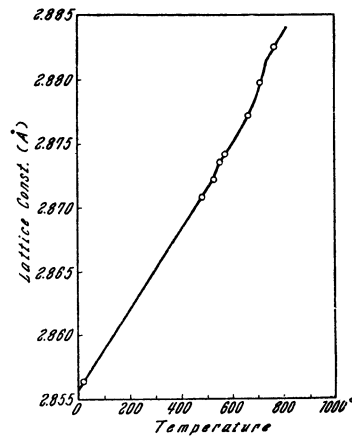
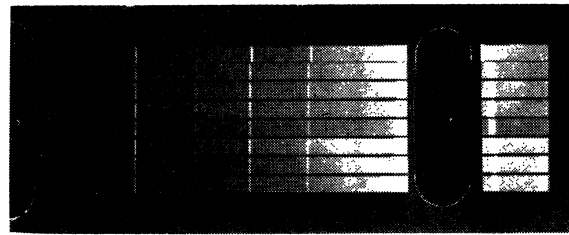


Fig. 8 Lattice constant change at high temperature by X-ray investigation.

数は冷却の場合、730° および 550° の 2 点において収縮を示しており、この傾向は熱膨脹曲線と一致している。なお、測定結果の補正值は西山の方法⁽⁴⁾によつた。



(110) (200) (211) (220) (310)K α_1 , K α_2
Photo. 1

V. 総 括

(1) 各焼入温度に対する熱起電力値曲線においては規則変態点 730° に折点を生ずる以外に 550° に非連続的变化を認めた。

(2) 熱膨脹係数-温度曲線においては 730° において係数の飛躍的増大および 550° より 500° に亘り同様な係数増大が存在する。

(3) X 線により FeCo 合金は規則格子生成過程の全域において体心立方格子であることが判つた。

(4) 高温 X 線撮影による格子常数-温度曲線においては、730° および 550° に折点があり、全膨脹曲線に対応しており、規則化に伴い収縮することが判つた。

(5) 焼入試験機により 730° 以上の高温より焼入するときは、その途上で異常収縮を生じた。これは短範囲規則格子生成のためと見做される。

終りに臨み、本研究の遂行に当り終始御懇篤な御指導と御激励を賜つた東京大学教授茅 誠 司 先生に対し心からなる感謝の誠を捧げる。

なお研究遂行に際し特別の便宜を与えられた理学電機株式会社並びに神奈川県工業試験所に対し厚く感謝すると共に実験に当り、熱心に助力した川田賢治君に謝意を表する。

(4) 西山, 金属の研究, 9(1932), 476.