日本金屬學會誌

第 13 卷 第 12 號

研 究

Fe-Si-Ni 系合金センパームの規則格子生成について*

山 本 達 治**

Tatuzi Yamamoto The Study of "Senperm" and Iron-Silicon-Nickel Alloys during the Formation of Superlattice. Some years ago, the author discovered that iron-silicon-nickel alloys containing about 8~12% Silicon, about 14~18% nickel and balance iron show permalloy characteristics, and applied the name "Senperm" to them. As the magnetic characteristics of Senperm are improved by various heat treatments, we can expect the growth of superlattice in Senperm region as in Permalloy region. Therefore the measurement of electric resistance at high temperatures, the dependence of electric resistance (ρ), saturation induction ($4\pi I_{\infty}$), and saturation magnetostriiction (λ_{100}) on heat treatment or on the concentration, and X-ray analysis were carried out.

The experimental results show that the magnetic characteristics of these alloys are similar to that of Permalloy and that there would be order-disorder transformation in these regions near 350~370°.

(Received April 20, 1949)

I. 緒 論

金屬固溶体内に規則格子が生成されると、その電気抵抗磁氣的性質、比熱及びその他の物理的諸性質が急激に変化する。例えば $\text{Ni}_3\text{Mn}^{(1)}$ の不規則状態では常温以下に磁気変態点を有するが、規則状態においては飽和値が Ni に倍する値を有し、且つその磁気変態点は 480° に上昇する。又 $\text{Ni}_3\text{Fe}^{(2)}$ では規則格子の發生に依つて磁気飽和値は約 4% 増加し、その初導磁率は 1/10 程度に減少し、保磁力が増加する。即ち強磁性固溶體は不規則格子に変化すれば、一般に磁気変態点は変化し導磁率は降下する。

8~12%Si, 14~18%Ni 殘餘 Fe の合金センパームは常温において恒導磁率且つ蛇形状ヒステリシス環線特性を有し、比電気抵抗の極小範囲があり又焼入に依つてその磁氣的性質が著しく變化する。更にセンパームは磁場冷却に依つて磁性が著しく變化し、ヒステリシス環線は垂直角形となり、磁歪は著しく減少する。斯様な磁氣的性質の變化は、吾人の從來の知識より推察すれば、均一固溶體である限り

規則格子の生成を暗示する。依つて、これを確證する爲種々の熱處理を施して比電気抵抗、飽和磁氣及び X 線分析等の實驗を行い、從來迄に發表せる研究⁽²⁾の結果を補足し本合金の本質の探究を試みた。

II. 實驗結果及びその考察

(1) 電気抵抗 從來電気抵抗の測定は、規則格子の存在を立證する重要な實驗として、又實驗法の簡便なる點からも多くの學者に依つて採用されている。

扱つて電気抵抗對組成曲線において規則格子を生成する組成範圍に電気抵抗の極小點を與える事實は、從來 Fe_3Si , Fe_3Al , Ni_3Fe , $\text{Ni}_3(\text{FeMn})$, FeCo 等の規則格子合金に關する實驗に依つて明らかにされているが著者は、Fe-Si-Ni 系合金の電気抵抗對組成曲線を描きこの合金にも約 16% Ni, 約 10.5%Si 附近に電気抵抗の極小點を有することを發見した。

Fig. 1 は約 16%Ni 一定として、6~16%Si の間を各成分について測定せる電気抵抗對組成曲線である。圖には

(2) 著者、電氣學會論文集, 5(1945), 269; 5(1946), 415; 電氣學會誌, 67(1947), 12; 33.

** 東北金屬工業株式會社

* 昭和21年4月本會京都大會に一部發表

(1) 茅, 物理學講演集, 2 (1942), 86.

550°, 450°, 350° に24時間加熱後油焼入せる場合と930° 焼鈍せる場合の曲線を書いてあるが、何れの曲線においても10.6%Si 附近に極小點を與えている。而して焼入せる場合は焼鈍に比し電氣抵抗値が一般に高く特に450° 油焼入の場合が最大である。尚著者は長時間加熱後徐冷せる場合に

化は極く僅少である。圖中〔10.54%Si, 15.95%Ni〕, [10.28%Si, 15.06%Ni] 及び〔9.03%Si, 16.22%Ni〕の三合金は500~500° 範圍に小さな極小を呈しているがこれは短範圍の規則格子生成に依る現象と考えられる。而し他の試料にはこの現象が明瞭に認められず、從つて完全なる結論

は目下の處困難である。Fig. 3 は10.5%Si一定として10~24%Ni 間を各成分について測定せる電氣抵抗對組成曲線である。圖から知られる如く550°長時間加熱後油焼入, 930° 焼鈍及び徐冷(0.498°C/min)の三曲線共にFig. 1の場合よりは明瞭でないが16%附近に極小點を與えている。而して電氣抵抗の値は徐冷せる場合が一般に最も低く, 950° 油焼入せる場合が一般に最も高い。次に

Fig. 1 The Specific-Resistance-Concentration Curves by Various Heat Treatments.

ついても電氣抵抗を測定したが、それ等は930° 焼鈍の場合に比し一般に幾分低目であるが大差ない。

今代表的成分について、焼入温度と比電氣抵抗との關係を示すとFig. 2の通りである。何れの組成の合金においても比電氣抵抗ρは最初焼入温度の上昇と共に増加するが、400° から増加は止まり、400~700° 間においては變

Fig. 3 The Specific-Resistance-Concentration Curves by Various Heat Treatments for Fe-Si-Ni Alloys.

Fig. 2 The Relation between the Specific Resistance and Quenching Temperatures for Senperm.

Fig. 4 The Specific Resistance-Temperature Curves of Senperm.

著者は高温の電気抵抗を測定したがその代表的なものとして 10.05%Si, 16.49%Ni 合金を Fig. 4(1) に示すことが出来る。圖から知られる如く電気抵抗は温度上昇と共に漸次増加し約 370° 附近に電気抵抗の小さな異常性が認められ、更に温度上昇と共に再び上昇し 600° 附近から増加は止まり飽和状態となる。次にこれを冷却すると比電気抵抗は漸次減少し 350° 附近に加熱の場合と同様の異常変化を示し、温度減少と共に比電気抵抗も減少し而も加熱及び冷却曲線の間にヒステリシスが認められる。350° 附近の電気抵抗異常性は規則-不規則状態と 考えられるが今の處これを斷定するのが困難である。この温度附近には磁氣的性質にも異常変化が認められ導磁率が増加し顕磁力が減少する。又 350° において焼入或は磁場冷却を施すと磁氣的性質は著しく向上し且つ磁歪が减小する。Fig. 4(2) は 11%Si, 16%Ni 合金の測定結果であるが Fig. 4(1) の曲線より更に顯著である。

(2) 飽和磁氣 一般に金屬固溶體に規則格子が生成されると Curie 點の變化すると共に飽和磁氣も變化する。しかし Fe-Si-Ni 系合金においては如上の結果より規則格子が Curie 點以下において崩壊するものと考えられるので直接に規則状態における Curie 點の測定は困難と考えられたので飽和磁氣の測定を行つた。Fig. 5 は 16%Ni 一定とし、Si を變化せる場合の焼鈍及び長時間加熱後徐冷を行

Fig. 5 The Saturation Induction-Concentration Curves by Various Heat Treatments for Fe-Si-Ni Alloys.

つた場合の常温における飽和磁氣の變化を示せるものである。圖から知られる如く飽和磁氣の値は Si 含有量の増加と共に減少し 6%Si の場合の 14000 Gauss 以上の値に對し 16%Si 附近では僅かに 10000 Gauss に減少する。圖において徐冷せる合金は一般に飽和磁氣が數%高値を示しており、從つて僅かに Curie 點が上昇している事が想像出来る。Ni-Fe 合金パーマロイは、規則格子の生成によつてその磁氣飽和値が數%上昇するといわれる。それにしてもセンバームの以上の結果を規則格子の生成と關聯して考察することは今のところ困難であらう。圖には同時に 550° に 1 分間保持後油焼入した場合の飽和磁氣も示してあるが、一般に徐冷の場合より僅かに高値を示している。又各温度に長時間加熱油焼入せる場合の飽和磁氣の値は一般に 450° 油

焼入が最も高く、350° 油焼入がこれに次ぎ 550° 油焼入が最も低い。Fig. 6 には Fe-Si-Ni 系合金センバームの (Fig. 2 に電気抵抗を示したと同一の組成) 長時間加熱後焼入せる

Fig. 6 The Relation between the Saturation Induction and Quenching Temperatures for Senferm.

場合の焼入温度による飽和磁氣の變化を画いた。一例として 9.03%Si, 16.22%Ni 合金について説明すれば、350° 及び 550° 附近に極小を呈し、約 450° 附近に極大を有している。ここで Fig. 2 の焼入温度對比電気抵抗曲線と比較して見ると、飽和磁氣が極大を呈する 450° 附近から電気抵抗の増加は止まり、又飽和磁氣は約 500° に極小を呈し電気抵抗の約 500~550° 附近における小さな極小と略々温度が一致している。尚センバームは焼入に依つて磁氣的性質が著しく變化するが油焼入温度對導磁率曲線を見ると、350° 及び 550° に導磁率の極大を有し、450° 附近に極小を呈しこれが磁氣飽和値の變化と相似である。

(3) 磁歪: Fe-Si-Ni 合金中特にセンバーム組成範圍は、熱處理によつてその磁氣的性質が變化する。これが規則格子生成と關聯あるものとすればその磁歪も著しく變化する筈である。Fig. 7~10 は、焼鈍、焼入並に磁場冷却せる場合の Si 及び Ni 量を變化せる試料について縦磁歪と磁氣感應度との關係を示す。即ち何れの試料においても、焼入及び磁場冷却すると焼鈍に比し磁歪は減少する。例えば Fig. 7 に於て 9.02%Si, 16.28%Ni 合金は、磁氣感應度 13000 Gauss において焼鈍せる場合の d/l 約 8×10^{-6} が 350° 油焼入すると 7×10^{-6} に減少し、磁場冷却すると更に減少を示し約 5×10^{-6} 程度となる。

又 Fig. 8 に於て 9.74% Si, 20.05% Ni 合金も略々これと類似の傾向を示している。然るに Fig. 9 の 10.46% Si, 16.06 % Ni 合金は磁場冷却せる場合の磁歪の減少が更に著しく、これは焼鈍せる場合の 7×10^{-6} に對し僅かに 2×10^{-6} に

Fig. 7 The Magneto-striction Curves of Senperm No. 1118, 9.02% Si, 16.28% Ni Alloy.

Fig. 8 The Magneto-striction Curves of Senperm No. 1114, 9.74% Si, 20.05% Ni Alloy.

Fig. 9 The Magneto-striction Curves of Senperm No. 1110, 10.46% Si, 16.06 % Ni Alloy.

Fig. 10 The Magneto-striction of Senperm No. 117, 10.90% Si, 16.23% Ni Alloy.

減少する。尚焼入の場合はこの中間に位し 5×10^{-6} となつてゐる。Fig. 10 は 10.09% Si, 16.23% Ni 合金のそれで、Fig. 9 と同様磁場冷却効果が特に著しい。即ち焼鈍において 6.5×10^{-6} を示せるものは、350° 油焼入に依り 5×10^{-6} に減少し磁場冷却すると更に減少して 1.8×10^{-6} となる。

以上の考察から特に Fig. 9 及び Fig. 10 の合金は、磁場冷却を施すと棒軸方向の容易軸が容易方向となつて 90° 移動は殆んど認められないと見做して差支えない。即ち磁場冷却に依る磁歪の急激なる減少は、同時に 180° 磁壁の反轉による最大導磁率の著しい増加を意味している。

(4) X線の考察 上述の如くセンパームは熱処理に依つて、磁氣的並に電氣的性質が著しく變化し、その性質から推察して規則格子の生成が豫想される。

扱て、合金に規則格子が

生成される事實を具體的に確認する方法としてはX線的研究が最も確實で且つ有用と思はれる。依つて著者は、東大理學部茅教授に依頼しセンパーム特性を有する 10% Si, 16% Ni 合金について棒狀試料を作成しX線撮影を行つた。先ず鑄造せる直径 2mm, 長さ 15mm の棒狀試料を直径 1mm 程度までグラインダーにて切削し、その上をサンドペーパーで 0.8mm 迄仕上げ真空中にて次の如き熱処理を行つた。

(1) 600° から焼入, (2) 450° から焼入, (3) 400 ~ 200° 間を 1 週間徐冷, (4) 200° 長時間加熱

以上の試料を鐵の K α 並に K β を用いてX線分析を行ふと、鐵と同じ體心立方格子(格子常數 2.81Å)とそれに少量の面心立方格子(格子常數 4.06Å)を含んでゐる Debye-Scherrer 圖が現れてゐる。(3)の熱処理を施した場合に得られたX線寫眞は Fig. 11 の如くで體心と面心の二相の干涉線以外に面心立方格子の規則格子線 α (111) が明瞭に現れてゐる。600° 及び 450° から焼入せるもの或は 200° か

Fig. 11 X-ray Analysis of Senperm (Si=11%, Ni=16%, Fe=Rest). The Specimen was slowly cooled from 400° to 200° during a week. α (111) is a superlattice line.

ら長時間加熱したものには規則格子線が現れない。

このX線分析から推察すると 400~200°の温度範囲に面

Fig. 12 The Magnetic and Electric Properties of Fe-Si-Ni Alloys (Ni ≈ 16%).

心立方格子における規則格子の變態があるものと考えられる。而し規則格子線が不純物に依る干渉線と偶然に一致する可能性も考えられる故、更に比熱の測定を行いこれを確めるべく目下努力中である。尙センバーム範囲に磁気抵抗の變化に對應した顯微鏡的研究⁽²⁾とX線による研究結果

はよく合致している。

(5) パーマロイ特性とセンバーム特性の比較：以上行つた多くの研究により明らかにされたセンバーム特性は、パーミナー、パーマロイと定性的類似性を示している。G.W. Elmen, Bozorth, 茅博士等によつて研究された Fe-Ni 系合金の頭磁力、最大導磁率、初導磁率、磁歪及び電気抵抗を総合的に整理して見ると 78.5% Ni のパーマロイ組成付近では頭磁力が極小を呈し、初導磁率及び最大導磁率が極大を呈することが認められる。且つこの組成付近は磁歪が殆んど零に近い値を示し電気抵抗にも極小點が現れている。

Fig. 12 は著者の研究せる Fe-Si-Ni 系合金中約 16% Ni 一定として Si を變化せるセンバームの場合につき総合的に整理したもので、10% Si, 16% Ni 附近のセンバーム範囲では頭磁力 H_c が極小を呈し、初導磁率 μ_0 及び最大導磁率 μ_m が極大を呈する。磁歪 $\Delta l/l$ もこの組成付近は零に近い値を示しており、電気抵抗 ρ には極小點が現れる。兩者を並行して考えるとセンバームは規則格子生成合金であり、且つ約 350~370° 附近に規則-不規則變態のあることも一應推定せられることである。尙著者はセンバームの高温度の導磁率を測定し約 350° に異常性のあることを確めており、又今井勇之進博士は Fe-Si-Ni 系合金の狀態圖を研究し規則格子の存在を確めている。

III. 結 言

以上の研究結果を總括すると次の通りである。

(1) センバームの焼入温度と電気抵抗の關係を明らかにし、規則格子の生成を調べた。又高温の比電気抵抗の測定から約 350~370° 附近にその異常性が認められる。

(2) 焼入の及ぼす飽和磁氣の變化を測定し、規則格子との關係を明らかにし、規則格子の生成によつてその磁氣飽和値が數%増加することが判つた。

(3) 磁場冷却に依つてその飽和磁歪が減少し、特にセンバーム範囲に於いてその現象は著しい。

(4) センバーム範囲について 400~200° 間を 1 週間で徐冷せる場合は X 線の研究によると合金は二相であるがその面心立方格子構造のものに $\alpha(111)$ 規則格子線の存在が認められる。

(5) センバームとパーマロイとはその磁性並に電気抵抗の熱處理による變化がよく類似している。

終り臨み本研究において絶えず實驗に従事せられた及川清美並に千葉久喜兩君に感謝の意を表する。又絶えず御指導を戴いた東京大學教授茅誠司博士に深く感謝の意を表する。尙本研究は昭和 19~20 年に亘つて東北帝國工業株式會社研究室において行つたものである。