

|               |                                                                                                                           |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | 重 松 利 彦<br>しげ まつ とし ひこ                                                                                                    |
| 学 位 の 種 類     | 理 学 博 士                                                                                                                   |
| 学 位 記 番 号     | 理 博 第 380 号                                                                                                               |
| 学 位 授 与 の 日 付 | 昭 和 51 年 1 月 23 日                                                                                                         |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当                                                                                                   |
| 研 究 科 ・ 専 攻   | 理 学 研 究 科 化 学 専 攻                                                                                                         |
| 学 位 論 文 題 目   | <b>Magnetic Properties and Thermal Expansion of First Transition Metal Carbides and Borides</b><br>(鉄族遷移金属炭化物・硼化物の磁性と熱膨張) |

論文調査委員 (主 査) 教 授 可 知 祐 次 教 授 高 田 利 夫 教 授 山 本 常 信

### 論 文 内 容 の 要 旨

鉄族遷移金属元素の炭化物、硼化物は一般的に侵入型化合物を形成し、高硬度、高熱伝導度、高電気伝導度を有するのが特徴である。

申請者はこれらの化合物の結合状態、電子構造を知るために、その磁性と格子常数、熱膨張について広範囲の研究を行なっている。

主論文は3部よりなっており、第1部、第2部ではセメンタイト  $\text{Fe}_3\text{C}$  を取り扱い、第3部では  $\text{Fe}_2\text{B}$  系を取り扱っている。

すなわち第1部、第2部では Cr, Mn, Ni を含む鋼から斜方晶の  $\text{Fe}_3\text{C}$  の Fe の一部を Cr, Mn, Ni で置換したセメンタイトを定電位電解により抽出し、その磁性を静的な磁化の測定やメスバウアースペクトルによって検討し、格子常数の温度変化、組成変化との関連を追究している。その結果、磁気モーメント、内部磁場、キュリー点などは金属原子1個あたりの外殻電子数に強く依存しており、電子濃度が7.90/atom より小になると、これらはいずれも急激に減少し強磁性が消失することを見出している。

またこの臨界電子濃度の近傍の組成では、熱膨張係数は  $10^{-6}$  のオーダーであって、強磁性の出現により格子が膨張していることを認めている。これらの現象は  $\gamma\text{Fe-Ni}$  インバー合金のそれと酷似しており、例えば電子濃度対磁気モーメントの曲線を電子濃度軸の方向へ 0.76/atom 平行移動すると  $\gamma\text{Fe-Ni}$  合金のそれと重なり合うことを見出している。この事実はまた電子構造が母体をなす金属合金とよく似ており、炭素はエレクトロンドナーとしての役割を果していることを示している。

主論文第3部においては、正方晶  $\text{CuAl}_2$  型の構造を有する  $\text{Fe}_2\text{B}$  の Fe の一部を Mn で置換し、主としてメスバウアースペクトルからその磁性を検討し、格子常数、熱膨張との関連を研究している。

その結果、Mn の含有量が増加に伴ない、磁気モーメント、内部磁場はかなり急激に減少し、Mn65% 附近では強磁性が消失することを見出している。申請者は以上のデータを解析し、この硼化物の中では、Fe の近接格子点11個のうち Mn が8個以下の場合には、Fe, Mn とともに  $1.9\mu_B$ ,  $1.1\mu_B$  の局在モーメン

トを持ちスピンは互に反平行に配列するが、Mn が 8 個以上になると、Fe, Mn とも局在モーメントを失い強磁性が消失するとして説明している。この系でも強磁性の出現により、C 軸の膨張が観察されるが、キューリー点近傍の熱膨張係数の低下は認められなかった。このように  $\text{Fe}_3\text{C}$  系と異なる熱膨張の挙動は、この系ではキューリー点以上でも局在磁気モーメントの大きさが保存されるためだとしている。

参考論文 1, 2 はそれぞれ主論文 1, 2 の速報であり参考論文 3 は MnB の大きい正の体積磁歪を報じたものである。

### 論文審査の結果の要旨

強磁性体の磁性と熱膨張の関連については金属、合金、特に  $\gamma\text{Fe-Ni}$  インバー合金について実験的理論的研究が集中的に行われているが、化合物についての系統的な研究は至って少なく未開拓の分野である。

申請者はセメントタイト  $\text{Fe}_3\text{C}$ 、硼化物  $\text{Fe}_2\text{B}$  の Fe の一部を他の遷移金属で置換し、上記の関連を研究している。その結果セメントタイト系  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x)_3\text{C}$  (Me; Cr, Ni, Mn) では、ある特定の電子濃度において局在磁気モーメント—内部磁場が急激に減少し、またこの臨界組成の近傍では熱膨張係数が著しく小さいことを発見した。これらの現象は  $\gamma\text{Fe-Ni}$  インバー合金のそれと酷似しており、両者とも同一基盤に立って説明されるとの知見を得ている。

また主論部第 3 部では硼化物  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}$  系について研究を行ない、やはり特定の組成において磁気モーメント、内部磁場が可なり急激に減少消失することを見出している。申請者はこの現象を解析し、Fe と Mn の局在磁気モーメントがスピンを反平行にして配列すること、Fe の最近接格子点 11 個のうち 8 個以上が Mn によって占められると、Fe, Mn とも局在磁気モーメントを失ない強磁性が消失するものとして実験結果をうまく説明している。

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}$  系では  $\text{Fe}_3\text{C}$  系とは異なってキューリー点近傍での熱膨張の異常を示さないが、この相違は  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}$  系ではキューリー点以上においても局在磁気モーメントが保存されるからだとしている。

以上申請者の得た種々の知見は、題材の選択が当を得たものであり、局在磁気モーメントと格子常数熱膨張との関連について一般的にあてはまる法則を見出したものであり高く評価することができる。

参考論文はいずれも主論文題目と関連したものであって労作である。

要するに申請者の論文は著実な実験によって、固体物性の分野において貴重な知見を加えたものであってこの分野の進歩に寄与するところが多い。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。