

5d 遷移金属を含む反強磁性 Cr 基 2 元および Cr-Fe 基 3 元合金のインバー効果*

深 道 和 明** 齋 藤 英 夫**

Kazuaki Fukamichi and Hideo Saito: Invar Effect in Antiferromagnetic Cr-Base Binary and Cr-Fe-Base Ternary Alloys Containing 5d Transition Metals. Practical Invar alloys are all ferromagnetic, and applications of these alloys are often restricted because of their ferromagnetism. Therefore, research to develop magnetically insensitive Invar alloys has recently received considerable attention. In the present study, physical properties of Cr-base alloys containing small amounts of 5d transition metals have been investigated.

The Néel temperature of Cr increases with Re, Os, Ir, or Pt content and decreases with Ta or W content.

Some Cr-Fe primary solid solution alloys show very low thermal expansion coefficients below the Néel temperature, and the temperature range below room temperature, however, makes the alloys impractical. Therefore, we added 5d transition metals to the Cr-Fe alloys to increase the Néel temperature and found the Invar characteristic around room temperature in some of the Cr-Fe base ternary alloys. These Invar alloys are all antiferromagnetic and the magnetic susceptibilities are very small, showing that the Cr-Fe base ternary Invar alloys containing 5d transition metals are magnetically insensitive in practical applications.

(Received June 28, 1975)

I. 緒 言

インバー合金とは室温付近において、温度が変わっても長さがほとんど変わらない合金のことであり、測量尺、標準尺、測微計、時計の振り桿、バイメタル温度計、周波数安定化空洞など精密計測工学、電磁気工学の分野で広く用いられている。しかし、よく知られているように従来の実用インバー合金はすべて Fe を多量に含む強磁性合金である⁽¹⁾。この強磁性がしばしば応用上の障害となる^{(2)~(6)}。たとえば、テレビのシャドウマスクは一般に鉄板で作られるが、地磁気の方向に磁化されるため据え付け位置ではピュリティがうまくとれていても向きを変えるとシャドウマスクの残留磁化のため電子ビームが彎曲され、ピュリティが悪くなる。このような障害を防ぐためバリスタおよびサーミスタを含む消磁コイルが新たに必要になる。

そこで、このような強磁性に起因する障害を避けるため、非強磁性(すなわち不感磁性)のインバー合金の開発が注目されるようになってきた。

ところで、Cr は反強磁性金属であるが、熱膨張、弾性、電気抵抗などはネール温度付近で著しい変化を示し⁽⁷⁾、他元素を添加した場合、それら物理的諸性質は非常に影響を受けるのが普通である^{(8)~(12)}。

著者らは上述の点に着目し、ネール温度以下で熱膨張が異常に変化する Cr 基 1 次固溶体合金について研究して、Cr-Fe-Mn, Cr-Fe-Sn, Cr-Co などの合金が室温付近でイ

ンバー特性を示し、しかも、反強磁性合金であるから、強磁性インバー合金に見られるような障害は生じないことをすでに報告した^{(2)~(6)}。その後、Cr-Fe-4d 遷移金属, Cr-Co-X などの Cr 基 3 元 1 次固溶体合金においても同様の結果が得られることも報告した⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

今回は Cr に 5d 遷移金属を添加した 2 元合金におけるネール温度の組成依存性や熱膨張特性などを調べ、また、ネール温度以下で異常な熱膨張特性を有する Cr-Fe 2 元 1 次固溶体合金に、ネール温度を上昇させる 5d 遷移金属を添加した 3 元合金について、熱膨張特性を中心に研究し、室温付近でインバー特性が得られるかどうか研究することにした。

II. 実験方法

用いた原料の純度は電解 Cr が 99.99%, Fe および 5d 遷移金属が 99.9% のものである。合金はアルゴン雰囲気中でボタン状に 3 回アーク溶解を繰り返して得た。次にその合金を測定用試料として成型を容易にするためさらに短冊状に再溶解した。このようにして得られた合金を石英管に真空封入して、800°C で 3 day 均一化焼鈍して測定用試料とした。

熱膨張曲線は差動トランスを利用した自記熱膨張計で求めた。電気抵抗の温度依存性は通常用いられている直流電位差計による 4 端子法によって測定した。

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1973 年 10 月金属学会福岡大会に一部発表

また、磁化率の温度依存性は Faraday 法によって求めた。なお、試料の組成は化学分析により決定した。

III. 結果および考察

1. 5d 遷移金属を含む Cr 基 2 元 1 次固溶体合金のネール温度の組成依存性

Fig.1 に Cr-0.30% Ir 1 次固溶体合金の電気比抵抗の温度依存性の相対変化 $\Delta\rho/\rho$ 、および磁化率 χ の温度依存性を示す。よく知られているように、Cr や Cr 基 1 次固溶体合金においては、反強磁性への変態のさいフェルミ面が部分的に裁断されるためネール温度で電気抵抗が極小を示す⁽¹⁵⁾。そのため、電気抵抗の温度依存性から容易にネール温度 T_N が決定できる^{(16)~(18)}。図に見られるとおり、 $\Delta\rho/\rho$ は明瞭な極小を示し、 T_N は容易に決定できる。また、その温度に対応するところで χ は小さなピークを示す。なお、このさい印加された磁場は 1500 Oe である。

Fig.2 と 3 に Cr-Ir および Cr-W 系 2 元 1 次固溶体合

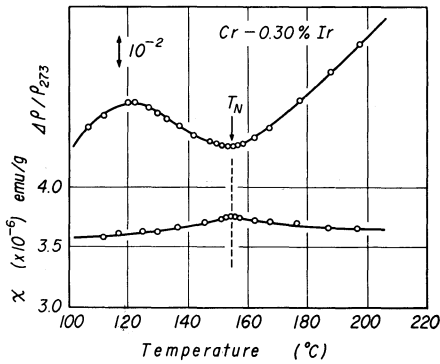


Fig.1 Temperature dependence of the relative change in the electrical resistivity and of the magnetic susceptibility for Cr-0.30% Ir alloy.

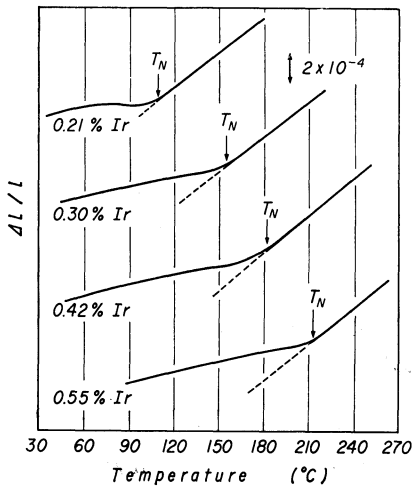


Fig.2 Thermal expansion curves for some Cr-Ir primary solid solution alloys.

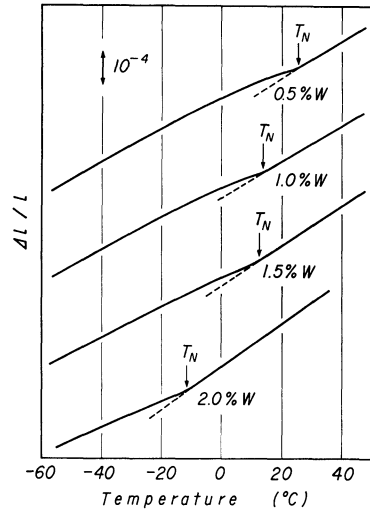


Fig.3 Thermal expansion curves for some Cr-W primary solid solution alloys.

金の熱膨張曲線を示す。Cr-Ir 系合金においては、ネール温度 T_N 以下で熱膨張係数 α が著しく小さくなる。特に Cr-0.21% Ir 合金においては、60~100°C までの平均熱膨張係数はほぼ 0 であり、優れたインバー特性を示すが、その温度範囲が室温よりも高温領域であるので実用性はほとんどない。なお、同じ 5d 遷移金属である Re や Os を Cr に添加した場合にも Fig.2 と類似の熱膨張曲線が得られる。

次に Cr-W 系合金の場合、Fig.3 に見られるように α は T_N 以下で常磁性領域における値よりやや小さくなるだけで、Cr-Ir 系合金の場合のような顕著な変化は見られない。これと類似した熱膨張曲線は同じ 5d 遷移金属である Ta や Pt を添加した場合にも得られる。

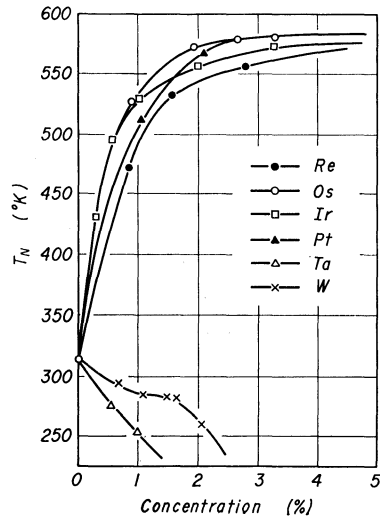


Fig.4 Concentration dependence of the Néel temperature of Cr alloys containing 5d transition metals.

Fig. 4には種々の5d遷移金属を添加したCr基合金でのネール温度 T_N の組成依存性を示す。 T_N は電気抵抗の温度依存性から決定したものである。周期律表中でCrより右側にあり、Crに添加したさい、その電子濃度を増大させるRe, Os, Ir, PtはCrのネール温度を急激に上昇させ、逆にCrより左側にあるTaやCrと同族のWはネール温度を降下させる。なお、ArajsらはCr-Ir 2元1次固溶体合金について研究し、著者らと異なる結果を得ている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。すなわち、彼らの報告によると、0.3% Ir付近でネール温度は急激に降下し302°Kになる。しかし、本研究においてはネール温度は組成と共に単調に上昇する。ところで、Fig. 4に見られるようにWはCrのネール温度を降下させるが、アーク溶解するとき電極棒からWが合金中に混入する恐れがある。Cr-Ir系合金における上述の実験結果の不一致はおそらくWの混入の差異によるものであろう。本研究に用いたCr-Ir系合金においては、分析の結果、Wは認められなかったので、Arajsらの結果よりもFig. 4に示された結果の方が妥当であると考えられる。

2. 5d遷移金属を含むCr-Fe基不感磁性インバー合金

Cr-Fe 2元1次固溶体合金においては、ネール温度以下で熱膨張係数が著しく小さくなるものがある⁽⁴⁾⁽⁸⁾⁽¹⁴⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾。しかし、その温度範囲が室温より低いため実用性はほとんどない。そこで、ネール温度を上昇させる第3元素を添加することにより、室温付近でインバー特性が得られる可能性がある。

一方、前節で述べたように5d遷移金属の中でRe, Os, Ir, Ptなど周期律表中でCrより右側にある電子濃度を増大させる元素がCrのネール温度を上昇させる。そこで、これらの元素をCr-Fe 2元1次固溶体合金に添加した場合の熱膨張特性ならびに、電気抵抗、磁化率などの温度依存性を調べた。

Fig. 5にCr-Fe-Ir 3元1次固溶体合金の電気比抵抗の温度依存性の相対変化 $\Delta\rho/\rho$ を示す。この場合も、曲線は鋭い極小を示すから容易にネール温度が決定できる。

Fig. 6に上述の合金系の熱膨張曲線を示す。なお、矢印はネール温度 T_N を示す。図に見られるとおり、 T_N 以上では熱膨張係数 α は純Crのそれと大体同じであるが、 T_N 以下で α は急激に小さくなり、いずれの合金も室温付近で優れたインバー特性を示す。この合金系において、Fe量が減少するか、Ir量が增大するにつれ、インバー特性を示す温度領域は高温側に移行する。この傾向はCr-Fe-Mn 3元1次固溶体合金と同様である⁽²⁾⁽⁵⁾。

Fig. 7に同じくCrのネール温度を上昇させるRe, Os, PtをCr-Fe 2元1次固溶体合金に添加した場合の熱膨張曲線を示す。いずれの合金もネール温度以下で熱膨張係数が小さくなり、室温付近の広い温度範囲においてインバー特性が得られる。なお、これら合金系においても、インバ

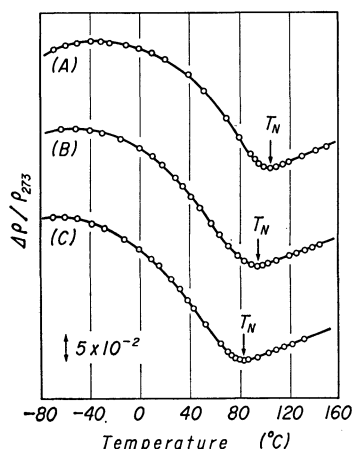


Fig. 5 Relative change in the electrical resistivity for some Cr-Fe-Ir ternary primary solid solution alloys.

(A) Cr-3.40% Fe-0.54% Ir, (B) Cr-3.91% Fe-0.53% Ir, (C) Cr-4.39% Fe-0.47% Ir

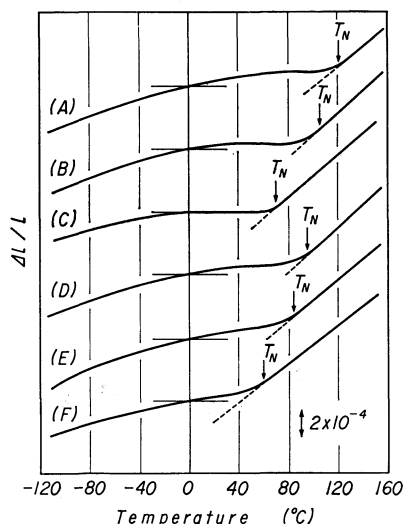


Fig. 6 Thermal expansion curves for some Cr-Fe-Ir ternary primary solid solution alloys.

(A) Cr-2.42% Fe-0.50% Ir, (B) Cr-3.40% Fe-0.54% Ir, (C) Cr-4.03% Fe-0.31% Ir, (D) Cr-3.91% Fe-0.53% Ir, (E) Cr-4.39% Fe-0.47% Ir, (F) Cr-5.32% Fe-0.50% Ir

ー特性を示す温度領域と組成の関係はCr-Fe-Ir 3元1次固溶体合金の場合と同様である。

Fig. 8にCr-Fe-Ir 3元1次固溶体合金の磁化率 χ の温度依存性を示す。測定磁場は1500 Oeである。曲線はCr-Fe 2元1次固溶体合金の場合に類似している⁽²¹⁾。これらの合金は反強磁性であり、ネール温度で小さなピークを示す。また、図に見られるとおり、室温での χ の値はFe量が増加するにつれ大きくなる。しかし、インバー特性を示すこの合金系において、 χ の値は最大で 1.1×10^{-5} emu/gであり、従来の強磁性インバー合金のそれと比較すると、実用上、まったく無視できるほど小さい。また、1500 Oe

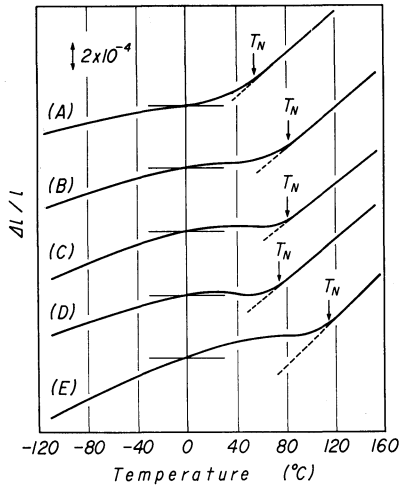


Fig. 7 Thermal expansion curves for Cr-Fe-Re, Cr-Fe-Os and Cr-Fe-Pt primary solid solution alloys.
 (A) Cr-5.03% -0.14% Re, (B) Cr-4.52% Fe-0.33% Os, (C) Cr-3.71% Fe-0.51% Pt, (D) Cr-3.93% Fe-0.52% Pt, (E) Cr-4.17% Fe-1.06% Pt

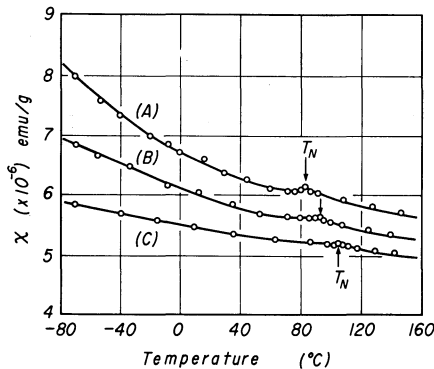


Fig. 8 Temperature dependence of the magnetic susceptibility for some Cr-Fe-Ir ternary primary solid solution alloys.
 (A) Cr-4.39% Fe-0.47% Ir, (B) Cr-3.91% Fe-0.53% Ir, (C) Cr-3.40% Fe-0.54% Ir

までの磁場範囲で感度 1×10^{-6} の装置によって測定した場合、磁気ひずみはまったく観測されなかった。

以上述べた磁氣的性質より、これら 5d 遷移金属を含む Cr-Fe 基 3 元 1 次固溶体合金をインバー合金として応用した場合、磁場の影響を受けず、しかも、磁束を吸収したり付近の磁場を乱したりしないことが結論される。したがって、実用上は完全な“不感磁性インバー合金”であり、従来のインバー合金が強磁性であるがために使用できなかった分野で広く応用される可能性がひらけた。

しかしながら、よく知られているように Cr 基合金は一般に室温で脆く、そのことが実用化を妨げる一因となっている。現在のところ、上述の Cr 基 3 元インバー合金は、

冷間圧延や線引きはできないが、研削、研磨ならびに旋盤加工などは比較的容易に行なうことができる。

ところで、Cr の機械的性質は添加元素により著しく左右される^{(23)~(27)}。たとえば、Ti を添加すると延性破壊・脆性破壊の遷移温度は顕著に低下する⁽²⁷⁾。しかし、上述の Cr 基 3 元インバー合金に Ti を添加すると、ネール温度は急激に降下しインバー特性も失われてしまう[†]。したがって、Ti は有用な添加元素ではない。現在、機械的性質を改善し、しかも室温付近でインバー特性をも保持する添加元素について検討中である。

IV. 結 論

Cr に 5d 遷移金属を添加した場合の熱膨張、電気抵抗、磁化率などの諸性質を調べ、かつ、Cr-Fe 2 元 1 次固溶体合金にネール温度を上昇させる 5d 遷移金属を添加した合金について同様の研究をして次のような結論を得た。

(1) Cr に Ir, Re あるいは Os を添加するとネール温度以下の熱膨張係数 α は著しく小さくなる。一方、W, Ta あるいは Pt の添加では、ネール温度以下での α は常磁性領域のそれよりやや小さくなるだけである。

(2) 周期律表中で Cr より右側にある Re, Os, Ir あるいは Pt を Cr に添加すると、Cr のネール温度は急激に上昇する。他方、Cr より左側にある Ta あるいは Cr と同族の W を Cr に添加すると Cr のネール温度は降下する。

(3) Cr-Fe 2 元 1 次固溶体合金にネール温度を上昇させる Re, Os, Ir あるいは Pt を添加すると、室温を含む広い温度範囲でインバー特性が得られる。これら合金において、インバー特性を示す温度領域は Fe 量が減少するか、第 3 元素が増加するにつれて高温側に移行する。

(4) これら 5d 遷移金属を含む Cr-Fe 基 3 元インバー合金は反強磁性であり、磁化率も小さく磁気ひずみも観測されない。それゆえ、実用上、強磁性金属・合金に見られるような障害はなく、完全な“不感磁性インバー合金”である。

(5) これら Cr 基 3 元インバー合金は、線引きや冷間圧延などはできないが、研削、研磨さらには旋盤加工などは比較的容易に施すことができる。

終りに臨み、試料作製に当たられた東北大学金属材料研究所の山田 務氏に、試料の分析に当たられた同所共通分析室の方々に深く感謝いたします。

なお、本研究の一部は文部省科学研究費補助金(一般研究 B)および、新技術開発事業団の援助費の支弁のもとに行なわれたものである。

† Cr に Ti を添加した場合、ネール温度の降下は著しく、0.5% Ti の添加でネール温度は約 -100°C になってしまう⁽⁵⁾⁽²⁸⁾。

文 献

- (1) 斎藤英夫：電磁材料，誠文堂新光社，(1965)，360.
- (2) K.Fukamichi and H.Saito：Phys. Stat Sol., (a) **10**(1972)，K 129.
- (3) H.Saito and K.Fukamichi：IEEE Trans.Magn., **MAG-8**(1972)，687.
- (4) 深道和明，鈴木雄一，斎藤英夫：金属学会誌，**37**(1973)，927.
- (5) K.Fukamichi and H.Saito：AIP Conf. Proc., **No. 17**(1973)，45.
- (6) 深道和明，福田憲男，斎藤英夫：金属学会誌，**38**(1974)，327.
- (7) A.Arrott：MAGNETISM II B, Academic Press, (1966)，331.
- (8) M.M.Newmann and K.W.H. Stevens：Proc. Phys.Soc., **74**(1959)，290.
- (9) S.Arajs and G.R.Dunmyre：J.Appl. Phys., **37**(1966)，1017.
- (10) K.Schröder, M.J.Yessik and N.P.Baum：J. Appl. Phys., **37**(1966)，1019.
- (11) S.Arajs, T.F.De Young and E.E.Anderson：J.Appl. Phys., **41**(1970)，1426.
- (12) B.C.Munday：Phys.Stat.Sol.,(a)**8**(1971)，K 129.
- (13) 深道和明，斎藤英夫：金属学会誌，**38**(1974)，1083.
- (14) 深道和明：金属学会誌，**39**(1975)，484.
- (15) A.W.Overhauser：Phys. Rev., **128**(1962)，1437.
- (16) F.Heiniger：Phys. Kondens. Materie, **5**(1966)，285.
- (17) S.Arajs：J.Less-Common Metals, **22**(1970)，519.
- (18) S.Arajs：Phys.Stat.Sol.,(a)**1**(1970)，499.
- (19) T.F.De Young, S.Arajs and E.E.Anderson：AIP Conf.Proc., No.**5**(1971)，517.
- (20) S.Arajs, K.V.Rao, H.U.Åström and T.F.De Young：Phys.Scripta, **8**(1973)，109.
- (21) T.Suzuki：J.Phys.Soc.Japan, **21**(1966)，442.
- (22) Y.Ishikawa, S.Hoshino and Y.Endoh：J.Phys.Soc.Japan, **22**(1967)，1221.
- (23) O.N.Carlson, L.L.Sherwood and F.A.Schmidt：J.Less-Common Metals, **6**(1964)，439.
- (24) J.R.Stephens and W.D.Klopp：Trans.Met.Soc. AIME, **242**(1968)，1837.
- (25) N.E.Ryan：J.Less-Common Metals, **11**(1966)，221.
- (26) S.T.M.Johnstone, F.Henderson and H.L.Wain：J.Inst.Metals, **89**(1960)，101.
- (27) F.Henderson, S.T.M.Johnstone and H.L.Wain：J.Inst.Metals, **92**(1963~64)，111.
- (28) C.H.Chiu, M.H.Jericho and R.H.March：Can. J.Phys., **49**(1971)，3010.