

インバー特性を持つ $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}$ および $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}$ 系化合物

重松利彦* 金井塚唯人** 可知祐次*

Toshihiko Shigematsu, Tadahito Kanaizuka and Sukeji Kachi : Invar Characteristics in $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}$ and $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}$. Thermal expansivity measurements were made on polycrystalline sintered $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}$ and $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}$. These compounds show an anomalous thermal expansivity, similar to that of the invar alloys. Near the Curie temperature MnB shows a steep descent in the thermal expansivity curve, leading to a large negative thermal expansion coefficient. With the addition of Cr, the thermal expansion coefficient below the Curie temperature becomes smaller. The mean thermal expansion coefficient of $(\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.12})\text{B}$ from 100 K to 500 K is about $1 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$. This anomaly is explained as being a result of a large spontaneous volume magnetostriction. Magnetovolume effect of these materials are discussed on the basis of the band model of ferromagnetism.

(Received March 5, 1976)

I. 緒 言

従来、インバー合金は、Fe-Ni, Fe-Pt など、面心立方晶の鉄基合金に限られており、これらの小さな熱膨張係数は、強磁性の発生にともなう大きな正の体積磁歪と格子振動の非調和項による正規の熱膨張とが互いに打ち消し合うことによりあらわれると考えられてきた。そのため、インバー合金の開発は、鉄基面心立方晶・強磁性合金に集中して行なわれてきた。

ところが、最近、インバー特性は鉄基立方晶・強磁性合金に固有の現象でなく、他の合金系、化合物にも存在することが見出されてきた。それらとしては、深道、斎藤等によるクロム基体心立方晶、反強磁性合金^{(1)~(3)}、Buschow等⁽⁴⁾、志賀⁽⁵⁾による稀土類-3d遷移金属ラバー相合金、および筆者等によるセメントイト系^{(6)~(7)}を挙げることができる。これらの結果、インバー特性は、鉄基面心立方晶合金に限られた特徴ではなく、磁気変態点における大きな磁気体積効果の存在によって、大小はあれ、多くの合金系、化合物にも見出される現象であるといえる。巡回電子模型を用いて、インバー特性を磁気変態点における自発磁気モーメントの減少により、格子が収縮することによって説明しようとする試みが志賀⁽⁸⁾および Schlosser⁽⁹⁾により行なわれている。インバー特性を持つ非面心立方晶合金、化合物を新たに見つけ出すことは新しいインバー材料の開発という面で興味深いだけでなく、同時に、いわゆるインバー問題、なぜ、ある狭い組成範囲の合金、化合物にだけインバー特性が現われるか、またその原因はなにかの解決に関して、一つの手がかりを与えてくれることが予想される。

3d遷移金属硼化合物(MeB)は、金属原子がMn, Feでは、斜方晶FeB型(B27)、またCrでは、斜方晶CrB型

(B33)の結晶構造を持ち、それぞれは固溶体を作る⁽¹⁰⁾。これらの化合物の磁気モーメント、キュリー温度が、金属原子1個当りの平均外殻電子数 e/a が整理でき、スレーター・ポーリング曲線的な挙動を示すことが、Cadeville等⁽¹¹⁾、およびLundquist等⁽¹²⁾によって報告されている。磁気モーメントは、MnBで最大値 $1.9 \mu_B$ を、キュリー温度は $(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{B}$ で最大値800Kを持ち、 e/a がその値より増加するか、減少するに従い、それらの値は減少、降下する。これらの磁気的性質はLundquist等⁽¹³⁾によって提唱された3バンド模型により、うまく説明されている。この模型は、最近行なわれたPerkinsとBrown⁽¹⁴⁾による偏極中性子線回折による強磁性FeBのスピ密度分布の測定結果からも支持されている。彼らによると、FeBでのフェルミ面は、+スピン3dバンドの上の端にあり、3dバンドは、金属鉄の3dバンドより少し広がっている。また硼素の2s, 2p結合バンドは、3dバンドと重なっているとすると、実験結果をうまく説明できるとしている。著者等⁽¹⁵⁾は、以前、強磁性MnB化合物の熱膨張の測定を行ない、キュリー温度直下で、強磁性の発生にともなう大きな正の体積磁歪に起因する、急激な格子の収縮を観測し、その大きさは、ほぼ 1.5×10^{-3} であることを報告した。これらの結果に着目して、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}$ および $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}$ 系化合物の熱膨張の測定を行なった。その結果、新しい優れたインバー特性を持つ材料を見つけたので、報告する。

II. 実験方法

化合物の材料としては、純度99.5%のMn, 99.5%のCr, 99.9%のFeおよび99%のBを用いた。これらを所定の割合で良く混合し、成型圧 3 t/cm^2 で圧粉成型を行なった。これを石英管中に真空封入して、 1100°C で100hr仮焼結を行なった。均一な試料を得るために 3 t/cm^2 の成

* 京都大学理学部(Faculty of Science, Kyoto University, Kyoto)

** 京都大学大学院(Graduate School, Kyoto University, Kyoto)

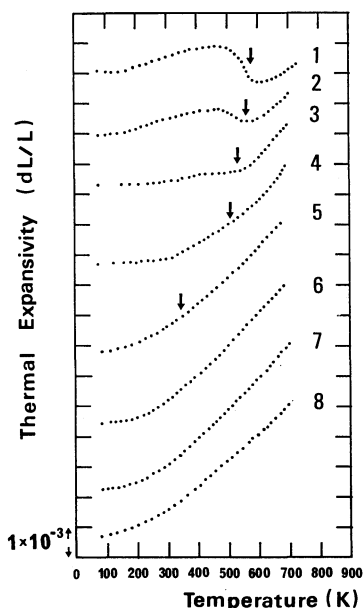
型圧で再圧縮，再成型し，石英管中に真空封入し，1150°Cで70 hr 焼結した。このようにして得た化合物試料から，短冊状(6×6×10 mm)の試料を切り出し，熱膨張の測定に供した。

各試料は，X線回折により，単相であることを確認した。

熱膨張の測定は，差動トランスを用いた縦型の熱膨張計を用い，77 K からキュリー温度以上までの温度範囲で行なった。

III. 実験結果および考察

(Mn_{1-x}Cr_x)B 系の熱膨張曲線を Fig.1 に示す。キュリー温度は，図中に矢印で示した。X線回折の結果から，この系は， $x \leq 0.6$ では，FeB 型の単相であり， $x > 0.6$ では，CrB 型の単相であることを確認した。このため試料 1~6 は FeB 型，試料 7, 8 は CrB 型の結晶構造をとっている。磁気測定の結果⁽¹⁶⁾から， $1.0 \geq x \geq 0.5$ の組成範囲の試料は，4 K でも強磁性自発磁気モーメントを持たず，帯磁率は，キュリー・ワイス則にのっている。このため，試料 6, 7, 8 の熱膨張曲線は，常磁性状態のものであり，正規の熱膨張を示している。また互いに結晶構造の違う試料 6 と試料 7, 8 の熱膨張曲線とは類似している。このことは，CrB と FeB 両結晶構造の類似性からも支持される⁽¹⁷⁾。



1 : MnB, 2 : (Mn_{0.96}Cr_{0.04})B, 3 : (Mn_{0.88}Cr_{0.12})B, 4 : (Mn_{0.80}Cr_{0.20})B, 5 : (Mn_{0.69}Cr_{0.31})B, 6 : (Mn_{0.42}Cr_{0.58})B, 7 : (Mn_{0.30}Cr_{0.70})B, 8 : CrB

Fig.1 Temperature dependence of the thermal expansivity of (Mn_{1-x}Cr_x)B. The arrows indicate the Curie temperatures determined by magnetic measurements⁽¹⁶⁾. The numbers shown in the figure indicate the sample numbers.

Fig.2 に (Mn_{1-x}Fe_x)B 系での熱膨張を示す。キュリー温度は，図中に矢印で示した。この系はすべて FeB 型の結晶構造を持ち，強磁性を示す。 $x \geq 0.60$ の試料(試料 12, 13)では， $x < 0.60$ の試料のように，キュリー温度近傍で，熱膨張曲線に異常を示さなかった。

Fig.1 および Fig.2 に示した熱膨張特性を以下のように整理できる。

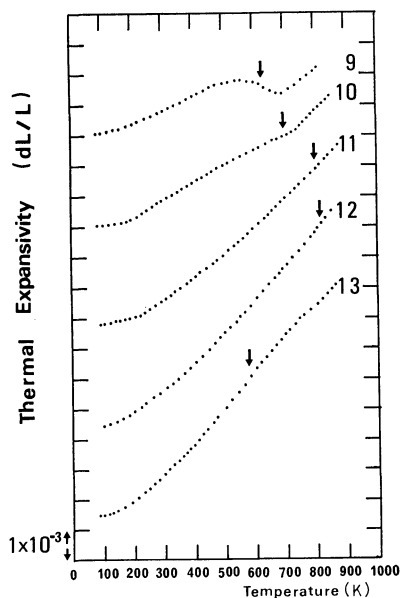
(1) MnB では，キュリー温度直下で急激な格子の収縮が観測された。その大きさは， 1.5×10^{-3} であり，キュリー温度直下(570 K)での熱膨張係数は， $-40 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ という大きな負の値を持つ。

(2) Mn をより外殻電子数の少ない Cr で置換していくと，まず最初，キュリー温度直下での格子の収縮が小さくなり，それにともない，負の熱膨張係数も小さくなっていく(試料 2)。

(3) 次いで，格子の収縮が観測されなくなり，キュリー温度以下の広い温度範囲での熱膨張係数が， $1 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ 以下という，非常に優れたインバー特性を持つようになる(試料 3, 4)。

(4) さらに置換量が增大すると，キュリー温度付近での熱膨張は，逆にだんだんと大きくなるが，熱膨張係数は，依然小さく，インバー特性を有することがわかる(試料 5)。

(5) Mn をより外殻電子数の多い Fe で置換していくと，Cr で置換した場合にも観測されたように，まず最初，格子の収縮は小さくなり(試料 9)，次いで，キュリー温度近



9 : (Mn_{0.90}Fe_{0.10})B, 10 : (Mn_{0.80}Fe_{0.20})B, 11 : (Mn_{0.60}Fe_{0.40})B, 12 : (Mn_{0.40}Fe_{0.60})B, 13 : FeB

Fig.2 Temperature dependence of the thermal expansivity of (Mn_{1-x}Fe_x)B. The arrows show the Curie temperatures⁽¹⁶⁾. The numbers shown in the figure indicate the sample numbers.

傍での熱膨張係数が小さくなる(試料 10)が, $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}$ 系で, 観測されたような優れたインバー特性は持たなかった。

(6) より置換量が増大すると, 磁気体積効果は小さくなり, $x \geq 0.60$ では, 熱膨張の異常は観測されなかった。

(7) キュリー温度以上での熱膨張係数は, 全ての試料について大体同じであり, 例えば, 700 K 付近での熱膨張係数は, $12 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ 程度である。

以上の結果から, これらの系での異常な熱膨張の挙動は, 大きな正の体積磁歪の存在によると考えられる。ここで測定に供した試料は, 全て焼結体であり, X線回折強度の測定の結果からも特別な結晶方位に配向していないことが充分確かめられた。したがって熱膨張は等方的であり, 3軸方向の熱膨張の平均であると考えられる。また試料の焼結は, 1150°C で行っており, これは, 熱膨張の測定最高温度より, 500°C 以上高い。そのため, 測定中の焼結の進行は無視でき, これに起因する格子の収縮を考慮する必要はない。よって温度 T での自発体積磁歪 $\omega_s(T)$ は次式によって求めることができる。

$$\omega_s(T) = 3\{(\Delta L/L)_{\text{T.F.}} - (\Delta L/L)_{\text{T.P.}}\}$$

ここで $(\Delta L/L)_{\text{T.F.}}$ は温度 T における実際の熱膨張を, また, $(\Delta L/L)_{\text{T.P.}}$ は, 温度 T における格子振動の非調和項による熱膨張をあらわす。測定した全ての試料で, キュリー温度以上での熱膨張係数が大体同じであること, および $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}$ で $x \geq 0.50$ の, また $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}$ で $x \geq 0.60$ の組成範囲のものは, 熱膨張に異常を示さず, 熱膨張曲線は, よく類似していることに着目して, これらの試料の熱膨張曲線は, 格子振動の非調和項のみによる熱膨張を示すと考えた。試料 12 の熱膨張曲線を $(\Delta L/L)_{\text{T.P.}}$ のかわりに用い, 各組成の試料の熱膨張曲線との差をとり, それを3倍して, $\omega_s(T)$ とした。以上のようにして得た $\omega_s(T)$ の温度変化を Fig. 3 に示す。全ての $\omega_s(T)$ が低温で, $\omega_s(T) \propto T^2$ なる関係があることを利用し, 0 K での自発体積磁歪 $\omega_s(0)$ を求めた。 $\omega_s(0)$ の組成変化を Fig. 4 に示す。MnB での $\omega_s(0)$ は 1.6×10^{-2} であり, この値は, γ Fe-Ni や Fe-Pt 等の他のインバー合金の $\omega_s(0)$ と同程度の大きさを持っている。 $\omega_s(0)$ は, MnB で最大値をとり, Cr, Fe の置換量増大にともない, 急激に減少し, $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}$ 系では $x=0.50$ で, $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}$ 系では, $x=0.60$ で $\omega_s(0)$ は 0 となる。Perkins と Brown⁽¹⁴⁾ によれば, FeB でのフェルミ面は + スピン $3d$ バンドの上の端にあるから, rigid band theory の立場に立てば, FeB よりも, 金属原子あたりの外殻電子数が少ない $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}$ 系では, + スピンバンドにも空孔ができる。そのためこの系ではストナー条件を満たさない強磁性体であると考えられる。ストナー条件を満たさない強磁性体では, 磁性原子あたりの電子数の変化により, 自発磁気モーメントが組成の変化に対して, 不連続的にゼロになることが期待される⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

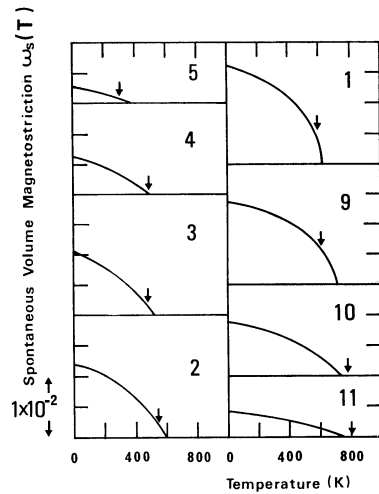


Fig. 3 Temperature dependence of spontaneous volume magnetostriction of $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}$ and $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}$, evaluated from the observed thermal expansivity curve. The numbers shown in the figure indicate the sample numbers. The arrows show the Curie temperatures.

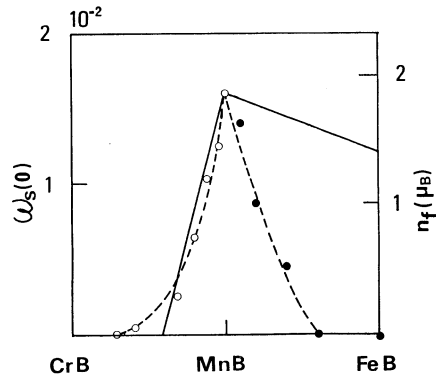


Fig. 4 Spontaneous volume magnetostriction of $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}$ and $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}$ at 0 K, $\omega_s(0)$, as a function of composition. Open and closed circles are the values for $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}$ and $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}$, respectively. The solid line shows the composition dependence of the spontaneous magnetic moment, n_f at 0 K⁽¹⁶⁾.

この考えに従い, Fe-Ni 合金の自発磁化の急激な減少が説明⁽²⁰⁾⁽²¹⁾されている。Shiga⁽⁸⁾, Schlosser⁽⁹⁾によれば, 自発磁気モーメントが温度の上昇にともない減少することが予想でき自発磁気モーメントの存在により, 膨張した格子が, 磁気モーメントの減少により, 収縮することによって, 磁気体積効果が説明されている。MeB 系での正の自発体積磁歪の出現と, $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}$ での磁気モーメントの急激な減少は, この系が Fe-Ni インバー合金と同様に, ストナー条件を満たさない強磁性体であることを推論させる。

IV. 結 論

(1) $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}$ 系においても、室温付近でインバー特性が得られた。

(2) 組成の局在的なゆらぎの存在しない MnB ではキュリー温度直下で大きな格子の収縮が観測された。

(3) キュリー温度以下の広い温度範囲での小さい熱膨張係数の出現は、大きな正の体積磁歪による格子の収縮と、組成の局在的なゆらぎによるキュリー温度分布に起因する。

(4) 磁気モーメントのキュリー温度以上での減少は、この系が+スピンにも空孔のあるストーナー条件を満たさない強磁性体であることによる。

終りに臨み、熱膨張の測定にさいし、便宜をはかって下さいました京都大学工学部志賀正幸博士に、また御討論いただきました京都大学工学部中村陽二教授に深く感謝致します。

文 献

- (1) H.Saito and K.Fukamichi : IEEE Trans.Mag., **8**(1972), 687.
- (2) 深道和明, 鈴木雄一, 斎藤英夫 : 金属学会誌, **37**(1973), 927.
- (3) 深道和明, 福田憲男, 斎藤英夫 : 金属学会誌, **38**(1974), 327.
- (4) K.H.J.Buschow, A.R.Miedema and M.Brouha : J.Less-Common Metals, **38**(1974), 9.
- (5) M.Shiga : Phys.Letters, **53 A**(1975), 319.
- (6) T.Shigematsu, S.Ohmori, N.Nakanishi and S.Kachi : J.Phys.Soc.Japan, **38**(1975), 1213.
- (7) T.Shigematsu : J.Phys. Soc. Japan, **39**(1975), 915.
- (8) M.Shiga : AIP Conference Proceedings, **18**(1974), 463.
- (9) W.F.Schlosser : AIP Conference Proceedings, **24**(1974), 441.
- (10) R.Kissling : Acta Chem.Scand., **4**(1950), 209.
- (11) M.C.Cadeville and A.J.P.Meyer : C.R.Acad. Sci.(Frans), **25**(1962), 3391.
- (12) N.Lundquist and H.P.Myers : Ark.Fys., **20**(1962), 463.
- (13) N.Lundquist, H.P.Myers and R.Westin : Phil. Mag., **7**(1962), 1187.
- (14) R.S.Perkins and P.J.Brown : J. Phys. F, **4**(1974), 906.
- (15) T.Shigematsu, T.Kanaizuka, K.Kosuge, M.Shiga, Y.Nakamura and S.Kachi : Phys. Letters, **53 A**(1975), 385.
- (16) 重松利彦, 金井塚唯人, 可知祐次 : 未発表.
- (17) D.Hohnke and E.Parthé : Acta Cryst., **20**(1966), 583.
- (18) M.Shimizu : Proc.Phys.Soc., **84**(1964), 397.
- (19) M. Shimizu : Proc.Phys.Soc., **86**(1965), 147.
- (20) M.Shimizu and S.Hirooka : Phys.Letters, **27 A**(1968), 530.
- (21) T. Mizoguchi : J. Phys. Soc. Japan, **25**(1968), 904.