Fig. 12 Solid Diagram Constructed from the Magneto-Resistance in 1500 Oersteds at Various Temperatures for Nickel-Cobalt Alloys.

IV. 總 括

Ni-Co 二元系合金につき $-195 \sim 1150^\circ$ の温度範圍に於て最高 1600 Oersteds の縦磁場に於ける電気抵抗の變化を測定し次の結果を得た。

(1) 磁氣-抵抗曲線及び磁氣-抵抗對温度曲線の特性は Ni 側と Co 側との二部分に分けられ、前者の面心立方格子を有する合金の曲線は Ni のそれに、また後者の六方稠密格子を有する合金の曲線は Co のそれに大同小異であり互に類似してゐる。

Fig. 13 Solid Diagram Constructed from the Electric Resistance at Various Temperatures for Nickel-Cobalt Alloys.

(2) 磁氣-抵抗効果の大いさは一般に Ni 側が Co 側より非常に大きく、低温度程著しい。

(3) 39.53% Ni を含む合金の -195° に於ける抵抗の變化は本二元系合金中最大であつて、その値は 1500 Oersteds の縦磁場に於て 16.3% である。

終りに臨み本研究の遂行に當つて終始御懇篤なる御指導を忝うした本多名譽教授及び増本教授兩先生に對し謹んで拜謝する。又この研究の一部は齋藤報恩會の補助によつてなされたもので茲に同會に對し深謝する。

Ni-Sb 系 α 相に於ける異常變化に就て

柴 田 仁 作*

Nisaku Shibata: Anomalous Changes in the α Phase of the Ni-Sb System. By thermo-magnetic, differential dilatometric, and electric resistance methods, the anomalous changes in the α phase of the Ni-Sb system found previously by X-ray analysis has been studied, and it has been clarified that the change is due to the formation of a superstructure, i. e., in the transition from dis-order to order state the dilatation-temperature curves show cont-

* 東北帝國大學金屬材料研究所

raction, electric resistance-temperature curves show decrement, and magnetization-temperature curves show inflection. The temperature at which the ordered structure, α' phase (Ni_{16}Sb), forms has been measured by dilatometric method and has been assigned to be about 460° , and the range of its existence at room temperature has been assumed as 88~90% Ni. Further, the α' phase has been found to be paramagnetic, and hence the curie point of Ni lowers by addition of Sb down to the saturation point of α' phase (92.5% Ni) in the α phase, and in the two phase ($\alpha + \alpha'$) range (94.5~90% Ni) the curie point of saturated α phase (Fig. 2, point B) appears at 207° . By further addition of Sb the curie point disappears in the range 90~88% Ni, but when the addition of Sb exceeds 12% and causes the appearance of two phase ($\alpha + \alpha'$) range (88~84% Ni), the curie point of saturated α phase (Fig. 2, point F) is found at 94° . The curie point of saturated α phase (Fig. 2, point G) in the two phase range of $\alpha + \delta$ is assigned as 58° as previously reported.

(Received January 8, 1941)

I. 緒 言

著者⁽¹⁾は先に Ni-Sb 系平衡状態圖を全系に亘つて研究し、新しい状態圖を提出した。その後大澤博士⁽²⁾と共に X 線的研究を行つた結果、 α 相の溶解度範囲に就ては全く一致したが Fig. 1 に示す様に α 相内に於て格子常数の異常變化を認めこれを重格子の存在に因るものと假定した。本研究に於てはこの異常變化の本性を確める目的を以て α 相合金に就て更に詳細に亘り磁気分析、示差熱膨脹及び電気抵抗測定等を行

Fig. 1 Concentration vs. Lattice Constant.

つた。

II. Ni-Sb 系 Ni 側の新平衡状態圖

Fig. 2 は本實驗の結果得た Ni 側の新状態圖である。圖に於て○及び◎印は磁気分析の結果、△及び×印は示差熱膨脹の結果(何れも加熱に於ける變化點)を示す。これに依れば Ni の磁気變態點 A は Sb の添加に依て初め徐々に、後急に降下して 93~89% Ni に於ては略一定溫度 BC (207°) に於て起る。更に Sb の増加に依て磁気變態點は一旦消失し、約 88~85% Ni に於ては再び一定溫度 EF (94°) に於て起り、更に Sb の増加に依て降下し、二相組織 ($\alpha + \delta$) の組成範囲に到達すれば再び飽和 α 相の磁気變態が一定溫度 GH (58°) に於て起る。尚 α 相に於ける Sb の飽和點は 84% Ni である。又前報⁽²⁾ X 線的研究に依れば α' 相は二分子の Ni_{16}Sb より成るもので、磁気分析の結果は非磁性を示し、示差熱膨脹測定に

Fig. 2 Combined Results of Magnetic and Differential Dilatometric Analyses.

III. 磁気分析、示差熱膨脹及び電気抵抗測定

磁気分析は前回⁽¹⁾と同様當研究所に於て常用せる磁力計法に依て行ひ合金の組成と磁気變態點との關係を求めた。實驗に使用した合金は 17 種でその大部分は前と同様の方法に依て新に調製した。又熱電對としては銅-コンスタンタンを使用したにより變化を極めて正確に觀測し得た。

示差熱膨脹測定は著者⁽³⁾が常用せる裝置に依つた。この裝置に依れば試片及び中性體の長さを如何様にも變化して實驗し得るので本實驗の目的の如く微細なる變化を觀測するには極めて便利であつた。即ち試片及び中性體の長さを膨脹係數に依て適當に相異せしめ、得たる曲線

依てその生成溫度 D を大體 460° と決定した。即ち上記一定溫度 207° 及び 94° は非磁性 α' 相に對する飽和 α 相の磁気變態を示すもので、その一定溫度の組成範囲 IJ 及び KL に於ては $\alpha + \alpha'$ の二相組織より成る。又◎印及び×印にて示せる點を連結せる曲線は加熱に於て $\alpha' + \alpha \rightarrow \alpha$ の變化を示すものである。

(1) 柴田, 本誌, 3 (1939), 237.

(2) 大澤, 柴田, 本誌, 4 (1940), 362.

(3) 柴田, 本誌, 2 (1938), 108.

より容易に變化を觀測し得る様工夫した。その結果試片の長さ 7cm の場合には中性體の長さを 5cm とすると最も容易に變化が觀測せられた。尙この實驗にはアルメルクロメル熱電對を使用した。

次に二三の試片に就て電氣抵抗を測定し、上述の方法による實驗結果と比較した。その測定も著者⁽¹⁾が先に使用せる裝置に依つて室溫から 800° 邊まで觀測した。但し以下の圖には高溫の部分は變化がないから省略した。尙この際使用した熱電對は Pt-Pt·Rh である。

以上の三方法に依る實驗結果は Table 1 に表示し、Fig.

2 に於て×印は示差熱膨脹曲線上に現はれた折點を示すもので加熱に於て $\alpha' \rightarrow \alpha$ 或は $\alpha' + \alpha \rightarrow \alpha$ の變化を示すので、斯る點より求めた曲線の頂點 D は α' 相の生成溫度を示すものである。

Figs. 3~7 は同一試片に就て異なる實驗方法に依て觀測した結果*の數例を示したものである。Fig. 3 には磁氣變態のみ現はれてゐるが Figs. 4~7 にはその他に一の變化が現はれてゐる。これは後に記述する $(\alpha + \alpha') \rightarrow \alpha$ の變化に由るものである。

Figs. 8~10 は磁氣變態點に及ぼす加熱及び冷却

速度の影響を調べたもので、速度の大なる方は毎分約 5° の割合を以て實驗し、遅い方は毎分約 1° の割合で實驗した結果である。これに依れば速度の大なる程加熱及び冷却に於ける變態溫度差が大となる以外には何等の異常性を認め得ない。唯 Fig. 9 の合金は實驗速度を遅くしても加熱及び冷却に依る變態溫度

Table 1 The Result of Magnetic, Differential Dilatometric and Electric Resistance Methods.

	Magnetic Analysis				Diff. Dilatation		Elect. Resist.		Annealing
Composition (Wt. % Ni)	Slow °C		Rapid C°		Mag. Change (Heating)	(α + α') → α (Heating)	Mag. Change (Heating)	(α + α') → α (Heating)	before Mag. Analysis
	Heating	Cooling	Heating	Cooling					
Elect. Ni	331	376	383	370					
98.14	365	359	369	355					
96.19	348	342	353	339					
94.45	310	307	315	303	306				
94.12	309	306	313	300					
93.88	287	287	301	284	279				
93.76	280	276	288	259	276	159°			
93.62	272	259	280	255	268				
91.75	206	188	215	180	198	283			
90.50	204	198	210	195	201	413	198	415	
89.93	—	—	—	—	—				
89.64	91	90	95	88	86	445			
89.55	208	206	215	201	207	450			
88.90	173	173	175	170	168	457	170	461	
87.81	92	90	95	90	90	465	91	467	
86.25	95	95	98	94	93	384	95	386	
83.90	65	59	70	56	60				

(1000 → 300°) — 10^d; 300° — 4^d;
200° — 7^d — F. C.

2 に圖示した。同圖には輻輳を避けるために電氣抵抗測定の結果は省略したが Table 1 に示す如く上述兩方法に依る結果と大體一致してゐる。又 Table 1 に示せる熱處理は磁氣分析を行ふ直前のもので、その他の實驗の前に於ては 200° で 200 時間焼鈍したる後爐中で徐冷した。

磁氣分析の結果を觀ると Table 1 及び Fig. 2 に示す如く α 相合金に於ける磁氣變態點の變化は一の連續した線ではなく二個の曲線 (AB 及び FG) と二個の水平線 (BC 及び EF) より成り、それ等水平線の中間に非磁性 (89.93% Ni 合金の如き) の範圍 JK が存在する。但しその範圍は確實に決定し難いので點線で示した。

示差熱膨脹及び電氣抵抗測定に於て現はれる折點は磁氣分析に依る磁氣變態點よりも多少低溫度に現はれたが其變化が小さいから磁氣分析程の正確は期し難い。Fig.

Fig. 3 Magnetization and Dilatation-Temperature Curves of 94.45% Ni Alloy Millivolt (Copper-Constantan).

* 示差熱膨脹及び電氣抵抗測定に於ても全合金に就て加熱及び冷却曲線を求めたが冷却曲線は加熱曲線と殆ど一致したので圖には輻輳を避けるために冷却曲線は省略した。

Fig. 4 Magnetization- and Dilatation Temperature Curves of 93.76 % Ni Alloys.

Fig. 5 Magnetization-, Dilatation-, and Electric Resistance-Temperature Curves of 90.05 % Ni Alloy.

Fig. 6 Magnetization-, Dilatation-, and Electric Resistance-Temperature Curves of 88.90 % Ni Alloy.

Fig. 7 Magnetization-, Dilatation-, and Electric Resistance-Temperature Curves of 86.25 % Ni Alloy.

Fig. 8 Magnetization-Temperature Curves of 93.88 % Ni Alloy.

Fig. 9 Magnetization-Temperature Curves of 91.75 % Ni Alloy.

の差を減ずることが出来なかつた。恐らくこれは磁氣變態點と $(\alpha + \alpha')$ 變化とが接近してゐるためであらう。尙二三の合金に就て磁性的燒戻曲線を求め、焼入による

Fig. 10 Magnetization-Temperature Curves of 89.55% Ni Alloy.

變態點の影響も調べてその異常性を認めた。

89-93% Ni 合金は磁氣分析に依るも磁氣變態を認め得なかつた。それはこの合金は Fig. 2 に示すやうに α' 相合金に屬し、

α' 相が非磁性であることを證するものである。又この相が非磁性であるから $(\alpha + \alpha')$ 二相の組成範圍に於て飽和 α 相の磁氣變態が二個の水平線 BC (207°) 及び EF (94°) に現はれるのである。

尙試片は Table 1 に示す熱處理を施した後全部組織を檢鏡したが顯微鏡に依つては α' 相の存在を確認し得なかつた。

IV. 實驗結果の考察

重格子に関する理論的並に實驗的研究に就ては最近 Nix 及び Schockley⁽⁴⁾ が多數の參考論文を引用して詳しく報告してゐるから從來のこの方面に關する研究に就ては茲に省略する。

本系合金の異常變化に就ては先に X 線的に研究した結果 $Ni_{15}Sb$ の重格子の生成に基く規則-不規則格子の變化に由るものと推定したのであるが、從來知られてゐるこの種變化は例へば Cu_3Au ⁽⁵⁾, $Au-Cu$ ⁽⁶⁾, Fe_3Si ⁽⁷⁾,

Fe_3Al ⁽⁸⁾, $CuZn$ ⁽⁹⁾ 等の如く何れも極めて簡単な原子比を有するもののみで本系に於けるが如き大なる原子比のものは未だその例を見ない。而して斯の如く原子比が大なる場合には重格子による X 線は極めて弱く、その確定的な證左は X 線的研究に於てすら比較的困難である。但し規則的配列より不規則的配列への變移に伴ひ Figs. 5~7 に示す如く熱膨脹-溫度曲線*には膨脹を示し、電氣抵抗-溫度曲線には増加を示し、又磁氣-溫度曲線には一の折點**を示す事實から推定すれば本系合金の異常變化も重格子型の變化と見做し得られるものと思はれる。

V. 總 括

先に X 線的研究に依て見出した α 相合金に於ける異常變化を主として磁氣分析、示差熱膨脹及び電氣抵抗測定に依て研究し、それ等の結果を比較對照して考察した結果上記變化は重格子の生成に基くことを明かにした。即ち規則配列より不規則配列への變移に伴ひ熱膨脹-溫度曲線には膨脹を示し、電氣抵抗-溫度曲線には増加を又磁氣-溫度曲線には折點を示した。規則格子をなす α' 相 ($Ni_{15}Sb$) の生成溫度は熱膨脹測定に依て約 460° と決定し、常溫に於けるその存在範圍を 88~90% Ni と推定した。又磁氣分析の結果 α' 相は常磁性なることが判明した。従つて Ni の磁氣變態點は Sb の添加により α 相に於ける α' 相の飽和點 (92.5% Ni) まで降下し、 $(\alpha + \alpha')$ 二相範圍 (94.5~90%) に於ては飽和 α 相 (Fig. 2, B 點) の磁氣變態點が 207° に現はれ、更に Sb を添加すれば磁性は一旦消失するが再び $(\alpha + \alpha')$ 二相範圍 (88~84% Ni) になれば又飽和 α 相 (Fig. 2, F 點) の磁氣變態點が 94° に現はれる。 $(\alpha + \delta)$ 二相範圍に於ける飽和 α 相 (Fig. 2, G 點) の磁氣變態點は以前報告した如く 58° である。

終りに臨み終始懇篤に御指導下された本所々長、東北帝大教授村上武次郎先生に厚く感謝の意を表する。

(4) F. C. Nix, W. Schockley, Rev. Modern Phys., **10** (1938), 1.

* 熱膨脹-溫度曲線に於て規則的配列より不規則的配列への變移に伴ひ一般に膨脹を示して居るが Fig. 4 に於ては收縮を示してゐる。

(5) E. C. Bain, Chem. & Met. Eng., **28** (1923), 65.

(6) C.H. Johansson, J.O. Linde, Ann. d. Phys., **78** (1925), 439.

(7) G. Phragmén, Stahl u. Eisen, **45** (1925), 299.

(8) A. J. Bradley, A. H. Jay, Proc. Roy. Soc., **136** A (1932), 210.

(9) F. W. Jones, C. Sykes, Proc. Roy. Soc., **161** (1937), 440.

** Table 1 には表示してないが 93.62% Ni 合金には Fig. 2 に示す如くこの變化が現はれた。