Cu-Sb-Ni 系三元合金の磁性に就て

柴田 仁 作*

Nisaku Shibata : Magnetic Investigation of Ternary Alloys of the Cu-Sb-Ni System. As a supplement to the previous work on the equilibrium diagram of the complete ternary system Cu-Sb-Ni, a magnetic investigation of the ternary alloys has been carried out and the following points has been clarified.

(1) The magnetic critical points of Ni-Cu alloys are higher than heretofore observed values ; the curie point of Ni (380°) lowers by addition of Cu, reaching room temperature at about 40 % Cu.

(2) The isothermal lines of magnetic critical points observed for Cu-Sb-Ni alloys slope towards Cu side, indicating that the effect of Sb on the critical point of Ni is for greater than that of Cu.

(3) The magnetic field of the ternary alloys as-cast decreases by annealing ; this effect is greater in the composition range in which the susceptibility to dendritic formation is larger.

(Received January 8, 1941)

I. 緒 言

著者^{(1),(2)}は先に Cu-Sb-Ni 三元系合金の平衡状態圖を研究したが更にその補遺として本系合金の磁氣的性質を研究した。茲にその結果を報告する。

II. 試料の調製及び実験装置

試料は前報⁽¹⁾に於けると同様に電解銅、電解ニッケル及び蒸溜アンチモンを配合して各 60 g をタンマン爐で熔融し、徑 5 mm の銅製鑄型に鑄造したものに Table 1 に示す熱處理を施して實驗した。

實驗は前研究⁽³⁾と同様に磁力計法に依り、銅-コンスタンタン熱電對を使用した。

Table 1 Heat-Treatments of Alloys.

Composition	Heat-Treatment
Ni more than 90 % Cu " 2 % Sb less than 8 %	1200°—3 ^h —slowly cooled
Ni 80~90 % Cu more than 5 % Sb less than 15 %	1100°—5 ^h —slowly cooled
Ni less than 80 % Cu & Sb in other proportions	1000°—10 ^h —slowly cooled

III. Ni-Cu 合金の磁氣變態

本三元系合金の磁氣變態に就て研究するに先だち順序として Ni-Cu 二元系のそれに就て先づ從來の實驗結果

を検討した。

この二元合金の磁氣變態の研究は20世紀の初め Hill⁽⁴⁾及び Guertler-Tammann⁽⁵⁾が、室温以上に於ける變態

Fig. 1 Curie Points of Ni-Cu Alloys.

次で Krupkowski⁽⁷⁾は LeChatelier-Saladin の自記裝置を用ひて更に磁性の再検討を試みた。その結果は●印にて示した様に磁氣變態點の變化は 368.3° から -141° まで殆ど一直線を以て示され、 100° 以上に於ては大體

に就て行つてゐるが、その結果は Fig. 1 に示す様に兩者の間に相當の開きがある。尙 Hill の結果は × 印で Guertler-Tammann の夫は■印で示した。その後 Gans-Fonseca⁽⁶⁾は $+55 \sim -230^{\circ}$ の溫度範圍に亘り測定を行ひ▲印にて示す様に 50 % Cu 邊に異常變化のあることを示した。

* 東北帝國大學金屬材料研究所

(1) 柴田, 本誌, 4 (1940), 269.

(2) 柴田, 本誌, 5 (1941), 12.

(3) 柴田, 本誌, 5 (1941).

(4) B. Hill, Verh. d. phys. Ges., 4 (1902), 194.

(5) W. Guertler, G. Tammann, Z. anorg. Chem., 52 (1907), 25.

(6) R. Gans, A. Fonseca, Ann. d. Phys., 61 (1920), 742.

(7) A. Krupkowski, Rev. Mét., 26 (1929), 131.

Hill の結果と一致してゐる。彼の使用した試料は良く焼鈍してある(900°で160時間)から合金の均一化に就ては難點はないが變態點の採り方に疑問がある。即ち彼は變化の最も著しい點を變態點としたのであるが、高温(例へば200°以上)に現はれる場合の如く變化の著しいものは斯る方法に依るも大なる誤差は生じないけれども低温度で起る場合の如く變化が緩慢で磁氣-溫度曲線が著しく傾斜する場合に於ては彼の如く變化の最も著しい點即ちその傾斜せる曲線上變化の中央を變態點とするときは大なる誤差を生じ易い。故に磁氣變態點は異相變態の場合とは異なり加熱に際しては強磁性の消失する點を採り冷却に際しては強磁性の發生する溫度を採るべきである。斯の如く定めるときは磁氣變態點は彼の求めた點よりも Cu 側に移動すべきである。

上記の理由に依り現著者は合金を徐々に加熱せる際強磁性の消失する點をその合金の磁氣變態點と定めた。

Fig. 1 に於て○印にて示せる點は現著者が次章に述べる Cu-Sb-Ni 三元合金の磁性の測定結果より求めた Ni-Cu 二元系合金の磁氣變態點で室温以上に於ては Guertler-Tammann と Hill 及び Krupkowski の結果の殆ど中位に存在する。又現著者の得たる曲線を常温以下に延長すると Gans-Fonseca の結果と略一致する。尙 Ni 側の合金に於て Hill 及び Krupkowski 等の得たる變態點が低く現はれたのは恐らく合金元素殊に Ni の純度が低いためであらう。又 Guertler-Tammann の結果が他のものよりも Cu 側に存在してゐるのは合金の焼鈍が不十分であつたためであらう。

IV. Cu-Sb-Ni 系三元合金の磁氣變態

Figs. 2~5 は本實驗の結果得たる代表的磁氣-溫度曲線で磁性は鏡の振れを cm で示し、溫度はミリボルトに依て表はした。又 Tables 2~7 は本實驗の結果得たる磁氣變態を表示したものである。本表に於ても磁氣變態點は加熱に際しては強磁性の消失する點を採り冷却に際しては強磁性の發生する點を採つた。これ等の圖及び表に依て見れば Sb 濃度の小なる程變態溫度高く、Sb の増加に伴ひ磁氣の強さは減少し、變態溫度は降下することが良く判る。

Fig. 6 は Tables 2~7 に表示した變態點を圖示したもので Cu 量一定なるとき Sb の増加による變態點の變化を示す。これに依て見れば Sb の増加に依て變態點の降下する事が明瞭に知られる。又 Cu の増加に依ても變態點は次第に降下する。尙各曲線に於て Cu 含量を同一として表はしたが分析の結果は合金に依つて多少相異してゐるから一曲線上に乗らない點がある。

Fig. 7 は實驗試片の組成と磁氣變態點の等溫線を示

Fig. 2 Magnetization-Temperature Curves (Section at 1% Cu).

Fig. 3 Magnetization-Temperature Curves (Section at 10% Cu).

す。●印はその組成でその側に記せる數字は磁氣變態點を示す。又 × 印は室温に於て磁力計に感じないものである。本系合金の磁氣變態點は Cu 側に於ては緩かに降下するが Sb 側に於ては比較的急に降下する。従つて等溫線は Cu 側に傾いてゐる。

Fig. 8 は本三元系の Ni 側合金の鑄造の儘のものとして

鈍せるものと就て室温に於ける磁性範囲を示す。磁性の有無は K. S. 磁石に依つた。尙この際使用する試料は

Fig. 4 Magnetization-Temperature Curves (Section at 20 % Cu).

Fig. 5 Magnetization-Temperature Curves (Section at 30 and 35 % Cu).

就ては省略する。

V. 總 括

Cu-Sb-Ni 系三元合金の磁性に就て研究し、次の事實

Fig. 6 Curie Points of Alloys with Constant Cu Content.

本研究に用いたもの他前研究(1), (2)に用いたものも含んでゐる。これに依ると磁性は Cu 側も Sb 側も同様に約 40% まで存在し、焼鈍に依て磁性範囲が減少することが判る。又 Cu 側

に於て鑄造せるものと焼鈍せるものとの磁性範囲の差が著しいのは Cu 側合金には樹状品の生成が著しく夫が焼鈍に依て消失するためである。

尙 Ni-Sb 系合金に現はれる異常変化は本三元合金には現れ難いに依てそれに

Fig. 7 Isothermal Lines of Curie Points of Cu-Sb-Ni Alloys.

Fig. 8 The Magnetic Field of Cu-Sb-Ni Alloys.

Table 2

Specimen Mark	Composition			Magnetic Critical Point °C		
	Cu	Sb	Ni	Heating	Cooling	Average
C ₁ S ₂ N ₉₇	1.07	2.22	Bal.	333	333	333
C ₁ S ₄ N ₉₅	1.05	4.07	"	291	287	289
C ₁ S ₆ N ₉₃	1.02	5.74	"	248	246	247
C ₁ S ₈ N ₉₁	1.00	7.61	"	215	207	211
C ₁ S ₁₀ N ₈₉	0.98	9.71	"	177	175	176
C ₁ S ₁₁ N ₈₈	0.95	11.35	"	141	139	140
C ₁ S ₁₃ N ₈₆	0.93	13.23	"	99	89	94
C ₁ S ₁₄ N ₈₅	0.97	13.80	"	62	53	57.5
C ₁ S ₁₅ N ₈₄	1.01	14.61	"	N. D.	—	—

N. D. = No deflection on mirror.

Table 3

Specimen Mark	Composition			Magnetic Critical Point °C		
	Cu	Sb	Ni	Heating	Cooling	Average
C ₃ S ₂ N ₉₅	3.06	2.23	Bal.	313	308	310.5
C ₃ S ₄ N ₉₃	3.07	4.05	"	259	257	258
C ₃ S ₆ N ₉₁	3.11	6.05	"	225	215	220
C ₃ S ₈ N ₈₉	3.02	7.83	"	190	182	186
C ₃ S ₁₀ N ₈₇	3.04	9.78	"	133	127	130
C ₃ S ₁₂ N ₈₅	3.08	11.98	"	78	76	77
C ₃ S ₁₄ N ₈₃	2.86	13.99	"	N. D.	—	—

Table 4

Specimen Mark	Composition			Magnetic Critical Point °C		
	Cu	Sb	Ni	Heating	Cooling	Average
C ₅ S _{0.5} N _{94.5}	4.91	0.71	Bal.	317	312	314.5
C ₅ S ₂ N ₉₃	5.03	1.98	"	284	282	283
C ₅ S ₄ N ₉₁	5.13	4.39	"	244	240	242
C ₅ S ₅ N ₉₀	5.30	5.67	"	218	216	217
C ₅ S ₆ N ₈₉	5.05	6.28	"	164	153	158.5
C ₅ S ₈ N ₈₇	5.03	8.48	"	157	154	155.5
C ₅ S ₁₀ N ₈₅	4.90	10.22	"	127	115	121
C ₅ S ₁₂ N ₈₃	5.05	12.87	"	N. D.	—	—

Table 5

Specimen Mark	Composition			Magnetic Critical Point °C		
	Cu	Sb	Ni	Heating	Cooling	Average
C ₇ S ₂ N ₉₁	6.94	1.86	Bal.	277	268	272.5
C ₇ S ₅ N ₈₈	7.02	5.07	"	214	194	204
C ₇ S ₈ N ₈₅	6.95	8.07	"	133	121	227
C ₇ S ₁₀ N ₈₃	6.72	9.08	"	110	106	108
C ₇ S ₁₂ N ₈₁	6.97	11.92	"	N. D.	—	—

Table 6

Specimen Mark	Composition			Magnetic Critical Point °C		
	Cu	Sb	Ni	Heating	Cooling	Average
C ₁₀ S _{0.5} N _{89.5}	9.84	0.63	Bal.	273	271	272
C ₁₀ S ₂ N ₈₈	10.00	2.87	"	228	216	222
C ₁₀ S ₅ N ₈₅	9.74	5.13	"	181	174	177.5
C ₁₀ S ₈ N ₈₂	9.75	7.97	"	79	70	74.5
C ₁₀ S ₁₂ N ₇₈	10.03	11.89	"	N. D.	—	—

Table 7

Specimen Mark	Composition			Magnetic Critical Point °C		
	Cu	Sb	Ni	Heating	Cooling	Average
C ₁₅ S _{0.5} N _{84.5}	14.30	0.63	Bal.	215	211	213
C ₁₅ S ₂ N ₈₃	14.03	2.22	"	178	164	171
C ₁₅ S ₅ N ₈₀	13.43	5.19	"	121	119	120
C ₁₅ S ₁₀ N ₇₅	14.56	9.97	"	N. D.	—	—
C ₂₀ S _{0.5} N _{79.5}	20.32	0.65	"	163	163	163
C ₂₀ S ₂ N ₇₈	19.24	2.21	"	122	117	119.5
C ₂₀ S ₅ N ₇₅	19.17	5.20	"	78	78	78
C ₂₀ S ₁₀ N ₇₀	19.74	10.04	"	N. D.	—	—
C ₂₅ S _{0.5} N _{74.5}	25.25	0.65	"	134	128	131
C ₂₅ S ₂ N ₇₃	24.69	2.03	"	78	71	74.5
C ₂₅ S ₅ N ₇₀	25.12	4.85	"	N. D.	—	—
C ₃₀ S _{0.5} N _{69.5}	30.30	0.52	"	68	66	67
C ₃₀ S ₂ N ₆₈	30.31	2.06	"	53	52	52.5
C ₃₀ S ₅ N ₆₅	30.61	5.42	"	N. D.	—	—
C ₃₅ S _{0.5} N _{64.5}	35.13	0.67	"	52	52	52
C ₃₅ S ₂ N ₆₃	35.06	2.08	"	N. D.	—	—
C ₄₀ S _{0.5} N _{59.5}	40.57	0.48	"	N. D.	—	—

變態點に及ぼす Cu 及び Sb の影響は Sb の方が遙かに大なることが判る。

(3) 鑄造合金の磁性範囲は焼鈍に依て減少し、樹狀晶の生成が著しい組成範囲に於ては熱處理の影響が殊に著しい。

終りに終始御親切なる御指導を賜つた本所々長、本學教授村上武次郎先生に深甚なる謝意を表する。又熱心に實驗を援助された首藤良則君の勞を謝する。

Al-Zn 系合金の β 相の分解に就て*

森 永 卓 式**

Takuity Morinaga : On the Mechanism of the Decomposition of β Phase of Aluminium-Zinc System. In the present experiments, the author has examined the decomposition of β phase and some other properties of this system by means of the differential dilatometric and microscopic analyses. The change in structures due to the decomposition of β phase has been especially studied by means of Esser's heating stage.

The results showed that the decomposition of the β phase of this system was not so simple as the previous investigation indicated, but it accompanied the complicated changes in physical properties.

(Received November 11, 1940)

** 滿洲輕金屬製造株式會社研究部

* 本研究論文は昭和 15 年 10 月京都市に開催された本學會第 8 回講演大會に於て發表したものである。