Ni の高温における Elinvar 特性におよぼす Mn, Ti および Zn 添加の影響について*

増本 量** 沢谷 昭八** 門脇 静穂**

Hakaru Masumoto, Shôhachi Sawaya and Shizuo Kadowaki : Effect of Addition of Manganese, Titanium or Zinc on the Elinvar Property of Nickel at High Temperature.

The linear coefficient of thermal expansion, Young's modulus and its mean temperature coefficient, and the density have been measured so as to investigate the effect of addition of Mn, Ti or Zn on the Elinvar property of nickel at high temperature. The results show that in the alloy systems, Ni-Mn, Ni-Ti and Ni-Zn, the Elinvar property of nickel falls down gradually along the magnetic transformation point with increasing addition of each element and also a minimum linear coefficient of thermal expansion, the so-called Invar property, appears near the composition at which the Elinvar property is revealed

(Received May 16, 1969)

I. 緒 言

強磁性 Ni が高温において Elinvar 特性を示すことはすでに多くの研究⁽¹⁾によってよく知られている事実である。また Ni 単結晶のヤング率の結晶異方性とその温度変化については著者の一人と斎藤、村上および菊地⁽²⁾の詳細な研究がある。著者らはこの Ni の高温におけるヤング率の異常性が他元素の添加によって如何に変わるかということについて研究しており、すでに著者の 2 人と中村⁽³⁾は添加元素が Cr, Mo, W, Si, Sn および V の場合について本誌に発表した。ここには添加元素が Mn, Ti および Zn の場合について報告する。

II. 試 料 な ら び に 実 験 方 法

合金の原料としては電解 Ni, 電解 Mn(純度 99.9%), スポンジ状 Ti(純度 99.5% 以上)および粒状 Zn(純度 99.5% 以上)を用いた。Ni の化学分析の結果は Table 1 のとおりである。

Table 1 Chemical analysis of Ni used

	Co (%)	Cu (%)	Fe (%)	Si (%)	Mn (%)	Pb (%)	S (%)	C (%)
Electrolytic Ni	0.180	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Foundation : The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Sendai)

* 1965 年 10 月本会福岡大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 37 号

- (1) S. Siegel and S. L. Quimby : Phys. Rev., **49**(1936), 633; W. Döring : Ann. Phys., **32**(1938), 465; W. Köster : Z. Metallk., **39**(1948), 1; K. H. Schramm : Z. Metallk., **53**(1962), 729; P. E. Armstrong and H. L. Brown : Trans. Met. Soc. AIME, **230**(1964), 962.
- (2) 増本, 斎藤, 村上, 菊地 : 金属学会誌, **32**(1968), 525.
- (3) 増本, 沢谷, 中村 : 金属学会誌, **33**(1969), 1003 (Cr, Mo, W); 金属学会誌, **33**(1969), 1134 (Si, Sn, V)。

試料を造るにはまず金属の適量をアルミナ坩堝中で H₂ ガスを通じながら高周波誘導電気炉によって溶解した。つぎにその熔融合金を内径 4 mm の鉄型に鋳込み、さらにこれを常温で Swaging および冷間引抜によって直径 2 mm の丸棒とし、それから長さ 10 cm のものを切り取った。かようにして得られた試料は、真空中で 1000°C で 1 時間加熱の後、300°C/hr の速度で冷却した。

常温における熱膨張の測定は精密縦型全膨張計⁽⁴⁾によって行ない、常温ならびに高温におけるヤング率は、静電容量駆動方式⁽⁵⁾の装置により、試料の共鳴周波数 (600~1100 /Hz), を測定し、その値と密度から計算によって求めた。なお密度は水中秤量法によって求めた。

III. 測 定 結 果

1. 高 温 に お け る ヤ ン グ 率

Fig. 1, Fig. 2, および Fig. 3 はそれぞれ 1000°C で 1 時間加熱後 300°C/hr の速度で炉中冷却した Ni-Mn 系, Ni-

Ti 系および Ni-Zn 系合金のヤング率 E が温度によって如何に変わるかを示したものである。図中 Ni はその Curie 点である約 360°C 以下の温度において非常に大きなヤング率の異常を示してゐるが、これは従来多くの研究者⁽¹⁾によって研究されており、すでに一般によく知られてゐる現象である。しかし、Ni に Mn, Ti および Zn を添加すると、それぞれ Fig. 1, Fig. 2, および Fig. 3 に見るように、

(4) 増本, 小林 : 金属学会誌, **12**(1948), No. 6, 1; Sci. Rep. RITU, **A2**(1950), 856.

(5) 白川, 小熊 : 金属学会誌, **24**(1960), 63.

その異常性は元素添加による磁気変態点の降下とともに弱くなりながら降下する。

2. 常温における熱膨張係数, ヤング率, その温度係数ならびに密度

Fig. 4, Fig. 5, および Fig. 6 はそれぞれ 1000°C で 1 時間加熱し, 300°C/hr の速度で炉中冷却した Ni-Mn 系, Ni-Ti 系および Ni-Zn 系合金について, 0°~40°C の平均線膨張係数 α , 20°C における E , その 0°~40°C の平均温

度係数 e ならびに 20°C における密度 D と合金の濃度との関係を示してある。その各系の代表的な合金の値は Table 2 に示してある。すなわち α は Ni-Mn 系, Ni-Ti 系および Ni-Zn 系合金のいずれにおいても, 約 140°~230°C の温度範囲に磁気変態点を示す組成において一つの小さい極小値を示す。つぎに Ni の E は Ni-Mn 系においては一つの極小と一つの極大を示すが, Ni-Ti 系においては一つの極大を示すのみである。また Ni-Zn 系においては Ni の E は添加元素の量とともに直線的にわずかに増加するばかりである。 e はいずれの合金系においても, 約 150°~235°C の温度範囲に磁気変態点を有する合金の組成において最大の異常を示す。また D はすべての合金系において, 組成

Fig. 1 Temperature dependence of Young's modulus in nickel-manganese alloys

Fig. 2 Temperature dependence of Young's modulus in nickel-titanium alloys

Fig. 3 Temperature dependence of Young's modulus in nickel-zinc alloys

Fig. 4 Mean linear coefficient of thermal expansion, Young's modulus and its mean temperature coefficient, and density in nickel-manganese alloys furnace-cooled after heating at 1000°C for 1 hr

に対してただ単純な直線の関係を示すだけである。

要するに、Ni-Mn 系、Ni-Ti 系および Ni-Zn 系合金において、Ni の高温における E の異常性は添加元素の量とともに漸次下降して遂に常温に達する。すなわちいずれの合金系においても、常温において Elinvar 特性が現われる

Fig. 5 Mean linear coefficient of thermal expansion, Young's modulus and its mean temperature coefficient, and density in nickel-titanium alloys furnace-cooled after heating at 1000°C for 1 hr

Fig. 6 Mean linear coefficient of thermal expansion, Young's modulus and its mean temperature coefficient, and density in nickel-zinc alloys furnace-cooled after heating at 1000°C for 1 hr

のである。また α もその Elinvar 特性の現われる組成付近において小さな極小を示し、いわゆる Invar 特性が現われる。

Table 2 Young's modulus E and its mean temperature coefficient e , mean linear coefficient of thermal expansion α and density D in Ni-Mn, Ni-Ti and Ni-Zn alloys furnace-cooled after heating at 1000°C for 1 hr

Content (%)			E ($\times 10^5$ kg/cm ² , 20°C)	e ($\times 10^{-5}$, 0°~40°C)	α ($\times 10^{-6}$, 0°~40°C)	D (g/cm ³ , 20°C)
Mn	Ti	Zn				
Nickel	—	—	19.6	-84.0	13.30	8.90
4.65	—	—	18.9	-19.5	13.80	8.81
9.40	—	—	20.1	+30.2	13.80	8.74
12.20	—	—	19.7	+2.8	13.46	8.61
14.20	—	—	19.8	-2.8	13.78	8.56
16.10	—	—	19.7	-8.4	14.00	8.55
—	4.77	—	20.2	-13.4	14.71	8.77
—	5.25	—	20.4	+65.7	14.35	8.70
—	5.74	—	20.4	+35.4	14.30	8.67
—	6.22	—	20.6	+12.7	14.70	8.64
—	6.69	—	20.8	-25.5	15.07	8.61
—	—	8.80	19.7	-35.7	16.32	8.94
—	—	9.40	19.7	-29.6	14.20	—
—	—	9.94	19.8	-13.0	17.28	8.93
—	—	10.60	19.9	-15.5	17.48	8.94
—	—	11.30	19.8	-22.6	16.35	8.92

IV. 総 括

それぞれ Mn 0~19%, Ti 0~9.2% あるいは Zn 0~11.6% を含む Ni 基 2 元合金について炉冷状態におけるヤング率, その温度係数, 線膨張係数ならびに密度を測定してつぎの結果を得た。

(1) Ni の高温における Elinvar 特性は、Mn, Ti あるいは Zn 添加量とともに漸次弱まりながらその磁気変態点にそって漸次降下する。

(2) 0°~40°C における平均線膨張係数は、いずれの合金系の場合にも、約 140°~230°C の温度範囲に磁気変態点を示す組成において一つの小さい極小値を示し、いわゆる Invar 特性が現われる。

(3) 0°~40°C における平均のヤング率の温度係数は、いずれの合金系の場合にも、約 150°~235°C の温度範囲に磁気変態点を示す組成において最大の異常を示し、いわゆる Elinvar 特性が現われる。