Cr-Sn, Cr-Fe 系合金の反強磁性と非強磁性 Cr-Fe-Sn インバー合金*

深 道 和 明** 鈴 木 雄 一*** 斎 藤 英 夫**

Kazuaki Fukamichi, Yuichi Suzuki and Hideo Saito : Antiferromagnetic Characteristics of Cr-Fe-Sn Invar Alloys. Invar alloys are widely used as materials for precision instruments. The practical Invar alloys are all ferromagnetic, and the ferromagnetism of these alloys often limits the scope of their applications. In recent years, therefore, considerable attention has been directed to the research and development of nonferromagnetic Invar alloys.

Cr is antiferromagnetic material and its physical properties such as thermal expansivity and electrical resistivity change anomalously near the Néel temperature. These properties are sensibly modified by the addition of other elements. The present authors investigated the temperature dependence of the physical properties for some Cr-base primary solid solution alloys. With the addition of Sn, the Néel temperature of Cr increases up to 2.0% Sn and then decreases gradually. And the thermal expansion coefficient below the Néel temperature becomes smaller. The Néel temperature in the Cr-Fe system decreases with increasing Fe concentration, and the temperature dependence of the thermal expansivity is irregular.

Taking the above-mentioned results into consideration, the thermal expansivity and the magnetic susceptibility of the Cr-Fe-Sn alloys in the range of the primary solid solution have been measured. The results show that the alloys are of the antiferromagnetic Invar type and their susceptibility is negligibly small.

(Received April 24, 1973)

I. 緒 言

インバー合金およびエリンバー合金は、標準尺、測量尺、バイメタル温度計、放送用ワ波器、時計の振り桿やひげぜんまいなどの精密計測機器、度量衡原器、制御機器などの精密工学の分野に広く応用されている。

しかし、これまでに実用されているこれらの合金は、Fe-Ni 系インバーや Co-Fe-Cr 系コエリンバーなどのようにすべて強磁性のものである。したがって、静的な磁界中で大きな磁気歪みを生じたり、交番磁界中では磁歪振動をひきおこす。さらには、磁界を取り除いた後の残留磁化の影響も無視できず、これらの事柄はいずれも精密計測などの精度を悪化させ、あるいは応用を妨げる原因につながる。

以上の理由から、最近、磁性の影響をほとんど受けない非強磁性（いわゆる不感磁性）のインバー合金ならびにエリンバー合金の研究開発が注目されるようになってきた。

ところで、よく知られているように、弾性定数およびそ

の温度係数は著しい結晶異方性を有し、たとえば温度係数は結晶軸方向によっては正から負の値まで変化し、さらにはわずかな磁性や組織変化に対しても極めて敏感である。したがってエリンバー特性は、強磁性、反強磁性または常磁性金属合金を問わず熱処理や加工、組成変化などにより比較的容易に得ることができる。たとえば非強磁性エリンバー材料としては、Nb, Pd などの単金属⁽¹⁾、Nb-Zr⁽²⁾ や Pd-Au⁽³⁾ などの常磁性合金、また Fe-Mn⁽⁴⁾、Mn-Cu⁽⁴⁾、Mn-Ni⁽⁵⁾ などの反強磁性合金およびこれらを基礎とする種々の三元合金⁽⁶⁾ が数多く報告されている。

それに対して立方晶系の場合、熱膨張係数には、弾性定数のような結晶学的異方性がほとんどないことが最大の原因となり、非強磁性インバー合金はエリンバー合金のように簡単には得られない。

一方、希土類金属は一般に広い温度範囲において熱膨張係数が小さいが、機械的性質が非常に悪く、しかも室温においてさえ酸化されやすいことから実用的意義は全くない⁽⁷⁾。

そこで、もし強磁性を避けて、インバー特性を得ようと

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

*** 東北大学大学院(Graduate School, Tohoku University, Sendai)

* 1972 年 10 月金属学会名古屋大会に一部発表

(1) S.Steinemann et M.Peter : Soc.Swiss Chronom., (1968), No.1/2, 1.

(2) H.Albert, F.Assmus und I.Pfeiffer : Solid State Comm., 4(1966), 519.

(3) 増本 量, 沢谷昭八 : 金属学会誌, 33(1969), 121.

(4) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄 : 金属学会誌, 35(1971), 723.

(5) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄 : 金属学会誌, 35(1971), 1143.

(6) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄 : 金属学会誌, 35(1971), 1150, 1155; 36(1972), 57, 176.

(7) F.Barson, S.Leyvold and F.H.Spedding : Phys. Rev., 105(1957), 418.

するならば、反強磁性出現に伴う異常な体積変化によるものはないであろう。

さて、卑近な合金で反強磁性を有するものは、Mn あるいは Cr を多量に含む合金である。ところが、Mn 系の反強磁性合金は非強磁性エリンパー合金にも見られるとおり一般に熱膨張係数が大きい⁽⁸⁾。これまでに得られた最小の熱膨張係数は、Fe-34.8% Mn 合金の約 8×10^{-6} であるが⁽⁹⁾、この値はインパー合金としては大きすぎて利用できない。

ところで、Cr 金属が反強磁性であることが中性子回折の実験から確かめられ⁽¹⁰⁾、その磁氣的性質は、1960 年、A.W.Overhauser によって初めて提唱されたスピン密度波 (Spin Density Wave, SDW) の理論で説明されることが明らかになってから⁽¹¹⁾、Cr およびその 1 次固溶体合金の研究が盛んに行なわれるようになってきた^{(12)~(15)}。Cr-V⁽¹²⁾、Cr-Mn⁽¹²⁾、Cr-Fe⁽¹³⁾、Cr-Co⁽¹⁴⁾ などの 1 次固溶体合金の場合には、磁氣的相図 (Magnetic Phase Diagram) が作成されている。これら相図においては添加元素の種類、あるいは温度変化により、磁気構造が多様に変化する。そしてこの変化に対応して、熱膨張、電気抵抗、弾性定数、内部摩擦などに異常が現われる。特に Fe を添加した場合、熱膨張が複雑に変化することが知られている。1 次固溶体合金の研究における添加元素はほとんど周期律表上で Cr の近くに位置する遷移金属であり、物理的諸性質は Lomer により提唱され、さらに Fedders と Martin により改良された二帯モデル (Two Band Model)^{(16)~(17)} で説明が試みられている。しかしながら各々の合金系により磁氣的性質その他が複雑に変化するため必ずしも統一的な理論的取りあつかいはなされていない。

ところで最近、遷移金属のみならず、Al⁽¹⁸⁾、Si⁽¹⁹⁾、Ge⁽²⁰⁾ を添加した合金の研究も行なわれるようになった。その中で、Cr-Al 系におけるネール温度の不規則な組成依存性と、他の Cr 1 次固溶体合金には見られない程ネール温度が高くなること⁽¹⁸⁾、Cr-Si 系におけるネール温度付近での電気抵抗の熱履歴現象⁽¹⁹⁾、さらには、Cr-Si、Cr-Ge 系における極低温での電気抵抗の極小^{(19)~(20)} など興味ある報告がなされ、非遷移金属添加合金の研究も注目されるようになってきた。そこで、著者らは Si、Ge と同族元素で

ある Sn を添加した場合の研究を行い、得られた結果から熱膨張と、ネール温度の組成依存性に着目し、Cr-Fe 1 次固溶体合金の性質をも考慮し、非強磁性インパー合金の開発を試みた。

II. 実験方法

合金の原料としては、Cr (99.99 wt%)、Fe (99.9 wt%)、Sn (99.9 wt%) を用い、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、さらに測定試料としての成型を容易にするため、同じくアーク溶解によって短冊状合金を作った。次にこれら合金 (Cr-Sn, Cr-Fe, Cr-Fe-Sn) を石英管に真空封入し、800°C のもとで 3 日間均一化焼鈍した。

熱膨張率はローラー・ミラー法による全膨張測定法により、電気抵抗の温度依存性は、直流電位差計を用い四端子法によって求めた。

また磁化率の温度依存性ならびに磁化曲線は磁気天秤法によって求めた。

III. 結果および考察

1. Cr-Sn 1 次固溶体合金

Cr や Cr 1 次固溶体合金においては、反強磁性の出現に伴って、フェルミ面の部分的な裁断 (Truncation) があるために、ネール温度で電気抵抗が極小、あるいは鋭い屈曲を示すことが知られている。したがってこれら金属合金のネール温度は電気抵抗の温度依存性から容易に決定できる[†]。

Fig. 1 に Cr-Sn 系合金の電気抵抗の温度依存性を示す。図に見るように $d\rho/\rho$ は温度上昇と共に急に増加するが、次第に緩やかになり、次に極小、あるいは鋭い屈曲を示した後直線的に増加する。この極小または鋭い屈曲を示す温度がネール温度 T_N であり、図中矢印で示した。この合金系においては T_N は Sn 量が増加するにつれて上昇する。

Fig. 2 に前述の合金系の熱膨張曲線を示す。 T_N は上述の方法で求めたものである。 T_N 以上では熱膨張率 $d l/l$ は純 Cr のそれと大体同じである。また T_N 直下から $d l/l$ の温度変化が小さくなり、したがって熱膨張係数 α は小さく

- (16) W.M.Lomer : Proc. Phys. Soc., **84** (1964), 327.
- (17) P.A.Fedders and P.C.Martin : Phys. Rev., **143** (1966), 245.
- (18) S.Arajs, N.L.Reeves and E.E.Anderson : J. Appl. Phys., **42** (1971), 1691.
- (19) S.Arajs and W.E.Katzenmeyer : J. Phys. Soc. Japan, **23** (1967), 932.
- (20) S.Arajs and W.E.Katzenmeyer : J. Phys. Chem. Solids, **28** (1967), 1459.
- (21) G.T.Meaden, K.V.Rao and H.Y.Loo : Phys. Rev. Lett., **23** (1969), 475.

† 厳密にはネール温度近傍で輸送現象の異常がおこるため、磁気モーメントの消失する温度、あるいは比熱の異常がおこる温度から求めたネール温度より約 1°K 高温側にずれる⁽²¹⁾。

- (8) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄 : 金属学会誌, **35** (1971), 723.
- (9) 丹治雅典, 白川勇記 : 金属学会誌, **34** (1970) 897.
- (10) C.G.Shull and M.K.Wilkinson : Rev. Mod. Phys., **25** (1953), 100.
- (11) A.W.Overhauser : Phys. Rev. Lett., **4** (1960), 462.
- (12) T.J.Bastow : Proc. Phys. Soc., **88** (1966), 935.
- (13) Y.Ishikawa, S.Hoshino and Y.Endoh : J. Phys. Soc. Japan, **22** (1967), 1221.
- (14) Y.Endoh, Y.Ishikawa and H.Ohno : J. Phys. Soc. Japan, **24** (1968), 263.
- (15) A.Arrott and S.A.Werner : Phys. Rev., **153** (1967), 624.

Fig.1 Temperature dependence of the electrical resistivity for some Cr-Sn alloys

Fig.2 Temperature dependence of the thermal expansivity for some Cr-Sn alloys

Fig.3 Temperature dependence of the electrical resistivity for some Cr-Fe alloys

なるが、これは Cr 1 次固溶体合金に共通した現象である。Sn 添加量が少ない場合、たとえば 0.5% Sn 合金では T_N 直下で α がやや小さくなるが、他のほとんどの温度領域では α は変化を示さない。また、添加量が増すにつれて α は T_N 直下から小さくなるが、0°C 付近から逆に急激に大きくなる。この 0°C 付近での異常性は Sn 量が増すにつれ低温側に移行し、熱膨張の変化も緩やかになる。この熱膨張の異常温度では、Fig.1 に見るとおり、電気抵抗には特別な変化は見られない。このように T_N と異なる温度で急激に $\Delta l/l$ が変化する現象は他の Cr 1 次固溶体合金ではほとんど見られず、わずかに石川等により Cr-1.7% Fe 合金で報告されているのみであるが、この場合の異常現象は、普通の単純な反強磁性構造(Normal Antiferromagnetic Structure)とスピン密度波の横波構造(Transverse Sinusoidal Spin Density Wave Structure)が共存する温度領域で起っていることが中性子回折の実験結果から確認されている⁽¹³⁾。Cr-Sn 合金系についても、今後中性子回折などの実験により磁気構造などを究明する必要がある。

2. Cr-Fe 1 次固溶体合金

Cr に Fe を添加した場合、種々の特性が最も顕著な影響を受けることから、この合金系に関してはこれまでに多数の研究がなされている^{(13)(22)~(24)}。Fig.3 にこの合金系の電気抵抗の温度依存性を示す。Cr-Sn 系の場合よりも T_N 付近の変化が急激で、しかも明瞭な極小を示すから T_N が容易に決定できる。

Fig.4 にこの合金系の熱膨張曲線を示す。図に見るように、高温側の変化は直線的であるが、電気抵抗の温度依存性

Fig.4 Temperature dependence of the thermal expansivity for some Cr-Fe alloys

から求めた T_N まで温度が下ると $\Delta l/l$ は不規則に変化する。したがって、 $\Delta l/l$ の測定からも容易に T_N が決定できる。石川等は熱膨張の測定と中性子回折の結果の両方から T_N を求め、その温度は一致することを報告している⁽¹³⁾。したがって Cr-Fe 合金系では Cr-Co⁽²⁵⁾、Cr-Ni⁽¹⁴⁾ などのような遷移温度の不一致は存在しない。

ところで T_N 以下での $\Delta l/l$ は温度と組成により複雑に変化する。たとえば Cr-3.2% Fe 合金においては、 T_N から -24°C 付近まではほとんど変化しないが、-24°C では不連続な膨張がおり、それ以下の温度での $\Delta l/l$ の変化は緩やかである。上述の不連続な変化は T_{co} 温度

(22) M.M.Newmann and K.W.H.Stevens : Proc. Phys.Soc., **74**(1959), 290.

(23) I.R.Herbert, P.E.Clark and V.H.Wilson : J. Phys.Chem.Solids, **33**(1972), 979.

(24) M.A.Mitchell and J.F.Goff : Phys. Rev. B, **5**(1972), 1163.

(25) K.Fukamichi, N.Fukuda and H.Saito : phys. stat. sol., (a) 投稿中.

(Incommensurable $\rightleftharpoons$ Commensurable すなわち SDW $\rightleftharpoons$ Normal Antiferromagnetism の遷移温度)でおこることが中性子回折の結果から明らかにされていて⁽¹³⁾, 磁気変態ではめずらしい 1 次転移の例である。

また Cr-5.0% Fe 合金においては, 類似の変化を示すが, T_{Co} と T_N の間での $\Delta l/l$ の温度変化はそれ程小さい。さらに Cr-7.2% Fe 合金においては不連続な変化はなく, 全体的に滑らかな変化をする。しかし, いずれの合金においても低温では $\Delta l/l$ があまり変化せず α が小さい。

Fig. 5 に, Cr-Sn, および Cr-Fe 1 次固溶体合金の熱膨張率と電気抵抗の温度依存性から求めたネール温度 T_N の組成依存性を示す。Cr-Sn 1 次固溶体合金の場合は, 約 2% Sn 添加まで T_N は上昇し, それ以上では緩やかに降下する。同族元素である Si や Ge を添加すると T_N は直線的に降下するだけであるから⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾, この合金系では全く逆の傾向を示すことになる。ところで Cr より電子数の多い遷移金属元素を添加すると電子数と原子数の比が大きくなり, したがって剛体バンドモデル(Rigid Band Model)を仮定するならば, 添加量が増すにつれ T_N は上昇するはずである。このことは Cr-Mn などでも確かめられている⁽²⁶⁾。ところが Fe は Cr よりも電子数が多いにもかかわらず, Fe 量と共に T_N は直線的に降下する。このような T_N の組成依存性が異常なのは他の強磁性遷移金属である Co⁽¹⁴⁾⁽²⁵⁾ または Ni⁽¹⁴⁾ を添加した場合や, 強磁性に近い性質を有する Pd を添加した場合⁽²⁷⁾ にも見られる。

Fig. 5 The Néel temperature of Cr-Fe and Cr-Sn alloys as a function of the concentration

3. 非強磁性インバー合金(Cr-Fe-Sn 1 次固溶体合金)

上述のとおり Cr に Sn を添加すると T_N は上昇し, Fe を添加すると逆に降下する。また両合金とも T_N 以下で $\Delta l/l$ の温度変化が小さくなる温度領域がある。したがって適当な組成を選べば, Cr-Fe-Sn 3 元系において, T_N と $\Delta l/l$

の温度変化とを適当に制御し, 室温付近でインバー特性を示す合金が見出されるに違いない。

著者らはこの観点から研究を行い, 優秀なインバー特性を示す Cr-Fe-Sn 合金を発見することができた。

Fig. 6 に Cr-Fe-Sn 1 次固溶体合金の電気抵抗の温度依存性を示す。Cr-Fe 1 次固溶体合金ほど急激な変化は示さないが, やはり明瞭な極小を示す。したがってこの合金系の場合も容易に T_N を決定できる。Fig. 7 および 8 にはこの合金系で, それぞれ Sn 量, または Fe 量をほぼ一定に保った時の熱膨張曲線を示す。Sn 量を 1.6% に保った場合 (Fig. 7) には, 広い温度範囲にわたってインバー特性を

Fig. 6 Temperature dependence of the electrical resistivity of Cr-Fe-Sn alloys with a constant concentration of Sn

Fig. 7 Temperature dependence of the thermal expansivity of Cr-Fe-Sn alloys with a constant concentration of Sn

(26) S. Komura, Y. Hamaguchi and N. Kunitomi : J. Phys. Soc. Japan, **23** (1967), 171.

(27) K. Fukamichi and H. Saito : 投稿準備中.

Fig.8 Temperature dependence of the thermal expansivity of the Cr-Fe-Sn alloys with a constant concentration of Fe

示し、その領域は Fe 量が増加するにつれて低温側に移行する。Cr-3.1% Fe-1.6% Sn 合金において、 -20°C から $+40^{\circ}\text{C}$ までの平均熱膨張係数は約 1.0×10^{-6} であり、従来の Fe-36% Ni インバー合金よりも小さな値を有する。なお T_N は電気抵抗の温度依存性から求めたもので、インバー特性は T_N 以下で現われ、 T_N 以上では Cr-Sn, Cr-Fe 1 次固溶体合金と同様、熱膨張係数 α は大きい。ところで T_N の組成依存性は Fig.5 中の Cr-Fe 系の場合と類似している。また Fe 量を 4% に保った場合 (Fig.8), Sn 量が増加するにつれて初めは T_N は上昇するが、やがて降下する。この傾向も Fig.5 に示される Cr-Sn 系の場合と類似している。したがって 3 元合金になっても Fe と Sn は 2 元合金の場合と同じような役割を果たしていることがわかる。

Fig.9 に Cr-4% Fe-1.6% Sn 合金の磁化率 χ の温度依存性を示す。温度上昇と共に χ は小さくなるが、 T_N に対応する温度でわずかに大きくなり小さなピークを示し、その後再び小さくなる。なお室温での χ は磁場 1500 Oe のもとで約 6×10^{-6} emu/g にすぎない。

Fig.10 に、室温と液体窒素温度で測定した磁化曲線を示す。曲線はやや上に凸なものになり、磁化 σ は室温での値の方が小さく、また Fe 量の少ない方が小さい。

これら磁氣的測定から、本合金系は反強磁性であり、実用上その磁性の影響は完全に無視できる。したがって、一連の Cr-Fe-Sn 1 次固溶体合金は、不感磁性、すなわち非

Fig.9 Temperature dependence of the magnetic susceptibility for the Cr-4.0% Fe-1.6% Sn alloy

Fig.10 Magnetization curves of the Cr-Fe-Sn alloys at 77 and 294 K

強磁性インバー合金であり、以前著者らにより報告された Cr-Fe-Mn 1 次固溶体合金など^{(29)~(31)}と類似した特性を有するものである。

IV. 結 論

Cr-Sn, Cr-Fe, Cr-Fe-Sn 系 1 次固溶体合金の熱膨張率、電気抵抗および磁化率などを測定して、次の結論を得た。

(1) Cr に Sn を添加すると、他の IVb 族元素である Si や Ge 添加の場合と異なり、添加量と共に初めネール温度は上昇しやがて緩やかに降下する。また組成によっては、 0°C 付近で熱膨張係数が急に大きくなるが、その温度付近では電気抵抗には著しい異常は見られない。

(2) Cr に Fe を添加すると、電子数と原子数の比が増大するが、Fe 量と共にネール温度は直線的に降下する。また、 T_N , T_{co} 付近で熱膨張係数が急激に変化したし、小さくなったりするが、組成によっては不連続な体積変化をひき起こすこともある。ネール温度付近の電気抵抗の温度依存性は Cr-Sn 系よりも激しく変化し、明瞭な極小を示す。

(3) 上述の二つの合金系の実験結果を勘案して Cr-Fe-Sn 1 次固溶体合金について研究した結果、これらの合金は完全な非強磁性インバー合金であることが発見された。このインバー合金において Fe と Sn は T_N の組成依存性など 2 元合金の場合と同じ役割を果たす。

† このような単純な傾向を示さないものに、Cr-Fe-Al 系⁽²⁸⁾や Cr-Fe-Pd 系⁽²⁷⁾がある。

(28) K.Fukamichi and H.Saito: 未発表。

(29) K.Fukamichi and H.Saito: phys.stat.sol. (a), 10 (1972), K 129.

(30) 斎藤英夫, 深道明: 固体物理, 7(1972), 411.

(31) H.Saito and K.Fukamichi: IEEE, Trans. Mag., 8 (1972), 687.