の硫酸イオン錯体の全生成定数として, $\log \beta_1 = 0.61$, $\log \beta_2 = 1.65$, Zn の硫酸イオン錯体の全生成定数として, $\log \beta_1 = 0.53$, $\log \beta_2 = 1.19$ を得た. また, 金属錯体の生成定数の差異により塩素イオンおよび硫酸イオンの抽出率曲線に与える影響が異なり, これによって金属の分離が容易となる. 本研究では塩素イオンの存在する条件のもとで, Cd と Zn の分離が容易になることが明らかになった. さらに他の金属についても同様の効果が期待でき, 溶媒抽出における分離性の改善に利用できるものと考えられる.

文 献

- (1) A.W.Fletcher and D.S.Flett : *Solvent Extraction Chemistry of Metals*, Macmillan, London, (1965), 359.
- (2) G.H.Morrison and H.Freiser : *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, Wiley, New York, (1957), 145.
- (3) 斎藤敏男, 田辺晃生, 西村山治, 近藤良夫 : 日本鉱業会誌, **88**(1972), 215.
- (4) 村山勝男 : 日本鉱業会誌, **85**(1969), 187.
- (5) A.W.Fletcher and D.S.Flett : *J. Appl. Chem.*, **14**(1964), 215.
- (6) I.Prigoine and R.Defay : 化学熱力学(妹尾 学訳), みすず書房, (1966), 434.
- (7) G.K.Schweitzer and F.C.Clifford : *Anal.Chim. Acta.*, **47**(1969), 57.
- (8) P.W.Cassidy and A.R.Burkin : *Int. Conf. on Solvent Extraction*, The Hague, (1971), 476.
- (9) A.Ringbom : 錯形成反応, (田中信行訳)産業図書, (1965), 272.
- (10) I.Leden : *Acta.Chem.Scand.*, **6**(1952), 971.
- (11) P.K.Jena and B.Prasad : *J.Indian.Chem.Soc.*, **39**(1962), 33.
- (12) D.S.Flett : *Solvent Extraction Chemistry*, North Holland, Amsterdam, (1967), 60.
- (13) F.J.C.Rossotti and H.Rossotti : *J.Phys.Chem.*, **63**(1959), 1041.
- (14) J.Kenttämä : *Acta Chem.Scand.*, **12**(1958), 1323.

非強磁性 Cr-Co 稀薄 2 元合金のインバー・エリンバー特性*

深 道 和 明** 福 田 憲 男*** 斎 藤 英 夫**

Kazuaki Fukamichi, Norio Fukuda and Hideo Saito : Invar and Elinvar Characteristics in Nonferromagnetic Cr-Co Dilute Binary Alloys. Invar and Elinvar alloys are important materials for precision instruments. But, practical applications of these alloys are often restricted because of their ferromagnetism. Therefore, researches to develop nonferromagnetic Invar or Elinvar alloys have recently received considerable attention.

Chromium is an antiferromagnetic metal and its physical properties around the Néel temperature are drastically affected by the addition of solute atoms. We have investigated the thermal expansivity $\Delta l/l$, the electrical resistivity $\Delta \rho/\rho$ and the temperature dependence of magnetic susceptibility χ for Cr-Co dilute alloys. The thermal expansivity of these alloys in the vicinity of room temperature is very small, showing the Invar characteristics. Some alloys show also the Elinvar characteristics in the same temperature range where the Invar characteristics occur. It is for the first time that both Invar and Elinvar characteristics have been found in chromium dilute binary alloys. The magnetic susceptibility of these alloys is less than 5×10^{-6} emu/g, indicating that these alloys are practically nonferromagnetic.

In these alloys the Néel temperature varies irregularly with increasing cobalt concentration; it decreases slightly for cobalt concentrations up to 2.0% Co, increases up to 2.5% Co, and decreases with further increase in cobalt concentration. But the Néel temperature determined from the temperature dependence of $\Delta \rho/\rho$ and χ does not coincide with an inflection point on the thermal expansivity curve.

(Received November 24, 1973)

I. 緒 言

インバー合金およびエリンバー合金は電磁気工学, 精密計測工学の分野で広く利用されている. しかし, 従来実用に供されているこれらの合金はすべて強磁性であり, その

強磁性がしばしば応用上の障害となる.

強磁性インバー合金は, 磁界中におかれると磁気歪み効果のためその長さが変化する. 例えば Fe-36% Ni インバー合金は 80 Oe の磁場のもとで, 単位長さ当り 2×10^{-5}

** 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)

* 1973 年 4 月金属学会東京大会に一部発表

以上、すなわち 1°C の温度変化による熱膨張以上も磁場方向に伸びるため⁽¹⁾精密計測、電磁気材料としての役割を果たさなくなる恐れがある。また交番磁界中では磁歪振動をおこすため不適當である。さらに強磁性エリンパー合金は、磁界中におかれると ΔE 、または ΔG 効果により弾性特性が著しい影響を受ける。たとえば、Fe-Ni-Cr 系エリンパー合金は 252 Oe の磁界中ではまったくエリンパー特性を失う⁽²⁾。時計のひげぜんまいにもエリンパー合金が使われているため、磁界中では歩度変化を生じ 80 Oe では時計は停止してしまう⁽³⁾。

以上のような理由により、非強磁性(すなわち不感磁性)のエリンパーおよびエリンパー合金の研究開発が久しく待望されていた。

ところで、弾性特性は結晶学的異方性が著しいため、多結晶体では加工率や熱処理などにより比較的容易にエリンパー特性が得られる。したがって非強磁性のエリンパー特性は常磁性金属・合金や反強磁性合金においてしばしば見出されている^{(3)~(8)}。一方立方晶金属・合金の場合、熱膨張には弾性定数のような結晶学的異方性がないから、強磁性を避けてインパー特性を得ようとすれば反強磁性の出現に伴う異常体積効果によるほかはないであろう。Mn を主成分とする Mn-Cu、Mn-Ni 合金などの反強磁性合金では、組成によっては室温付近でマルテンサイト変態および磁気変態をおこし、熱膨張係数が小さくなる温度領域が存在するが⁽⁹⁾、その不可逆性のため実用的な意義はほとんどない。その他 Mn 系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く⁽⁶⁾、これまでに得られた最小の熱膨張係数 α でも Fe-34.8% Mn 合金の約 8×10^{-6} であり⁽¹⁰⁾、インパー合金としては利用できない。インパー合金としては少なくとも α は 4×10^{-6} 以下の値が要求される。

ところで、Cr 基 1 次固溶体合金の物理的諸性質は先ず、Newmann 等により Cr-Fe 系について研究され⁽¹¹⁾、熱膨張や電気抵抗がネール温度付近で著しく変化することが見出された。その後、Overhauser によりバンドモデルに基づくスピン密度波 (Spin Density Wave) の理論が提唱され⁽¹²⁾、1 次固溶体合金の研究が純 Cr の研究と共に数多く行なわれている^{(13)~(20)}。Cr-V⁽¹³⁾、Cr-Fe⁽¹⁴⁾、Cr-Mn⁽¹³⁾系などでは中性子回折の実験から磁気的相図 (Magnetic Phase Diagram) も作成されていて、添加元素の種類または温度変化により磁気構造が多様に变化し、それに伴って熱膨張、弾性定数、電気抵抗などに異常が現われる。著者らはこれらの点に着目して研究した結果すでに、Cr-Fe-Mn、Cr-Fe-Ru や Cr-Fe-Sn などの Cr-Fe 系 3 元 1 次固溶体のインパー合金を多数見出した^{(21)~(24)}。

ところで Cr-Co 1 次固溶体合金においても遷移温度付近で著しい体積変化が生ずることが知られているので⁽²⁵⁾、この 2 元合金について熱膨張、電気抵抗、弾性特性、磁気

の性質などを研究した結果、非強磁性のインパー合金でかつエリンパー特性をも共有する合金が得られたので報告する。

II. 実験方法

純度 99.99% の Cr と 99.9% Co を用い、アルゴン雰囲気中で最初ボタン状に 3 回アーク溶解を繰り返し、さらに測定試料としての成形を容易にするために、同じくアルゴン雰囲気中でアーク溶解して短冊状合金を作った。このようにして作製された合金を石英管に真空封入して、 800°C で 3 日間均一化焼鈍した後炉冷した。それ角棒状に切り出し、再び 800°C で 24 時間焼鈍した後炉冷したものを試料とし、電気抵抗や熱膨張などの測定に供した。

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。

熱膨張率の温度依存性はローラー・ミラー法による熱膨張測定装置によって求めた。

また磁化率の温度依存性ならびに磁化曲線は磁気天秤によって求めた。

さらに固有振動数の温度依存性の測定は静電駆動方式によって行なった。

III. 結果および考察

Fig. 1 に Cr-Co 2 元 1 次固溶体合金の熱膨張曲線を示す。室温付近では、初め Co 量が増加するにつれ熱膨張率 $\Delta l/l$ は小さくなる。特に Cr-2.12% Co 合金では $-10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 付近において、 $\Delta l/l$ はほとんど変化せず熱膨張係数 α

Fig. 1 Temperature dependence of the thermal expansivity for some Cr-Co alloys.

はほとんど 0 であり、非常に優れたインバー特性が得られる。

さらに Co 量が増加するにつれ $\Delta l/l$ は逆にだんだん大きくなるが、3.44% Co 合金でも室温付近での α は約 3.5×10^{-6} で普通の金属合金の数分の 1 でありインバー特性を有することがわかる。なお、高温側においては熱膨張率はどの合金の場合も純 Cr のそれと大体同じである。

これまでに報告した Cr 基 1 次固溶体合金のインバー特性は、すべて Cr-Fe 合金の著しい $\Delta l/l$ の変化に着目し、Mn, Sn, Ru などの第 3 元素を添加し、 $\Delta l/l$ とネール温度を制御した 3 元合金で得られたものである。ところが本研究により Cr の 2 元 1 次固溶体合金においてもインバー特性が得られることが明らかになった。しかし、Cr-Fe-Mn 合金などに較べるとインバー特性を示す温度領域はやや狭い。但し、第 3 元素を添加し、 $\Delta l/l$ とネール温度を制御することによっての領域を広くすることができる⁽²⁶⁾。

ところで、従来実用に供されているインバー合金の熱膨張係数が最小になる組成では、弾性定数 E の温度係数 e の絶対値が最大となる。したがって同一組成の合金でインバー特性とエリンバー特性を同一温度で同時に示すものはない。

Fig. 2 に Cr-Co 系合金の固有振動数 f の温度変化を示す。図に見られるとおり Cr-2.7% Co 合金は $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ 付近で $\Delta f/f$ の変化が小さくエリンバー特性を有することがわかる。また前述のとおりこの合金はインバー特性も有するから、Cr-Co 2 元合金でも適当に組成を選べば Cr-Fe-Mn などの Cr 基 3 元 1 次固溶体合金と同様に、インバー、エリンバーの双方の特性を共有させることができる。このことは精密計測機器の設計上、さらには測定精度の向上に大切な要素となる。この双方の特性を同一温度領域で共有

Fig. 2 Fractional change of frequency of proper vibration for Cr-Co alloys.

する合金は、Cr 基 2 元 1 次固溶体合金では、この Cr-Co 系で初めて見出された。また Cr-2.0% Co 合金では -30°C 付近で e が小さくなるが、Mn や Ru などのようにネール温度を上昇させる第 3 元素を添加すると、丁度室温付近でエリンバー特性が得られる可能性があり、すでに良好な特性を示す合金系も見出しており近く発表の予定である⁽²⁶⁾。

Fig. 3 にこれら合金の磁場 4000 Oe での磁化率 χ の温度変化を示す。Co 量が増加するにつれて、 χ の値は大きくなり、そのピーク値も増大する。しかしながら、これら χ の値は Cr-2.03% Co 合金でも高々 $4.6 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$ にすぎず、実用上ほとんど無視できる程小さい。したがって上述の合金は不感磁性のインバー・エリンバー合金と言い得る。

Fig. 4 に Cr-2.12% Co 合金の磁化曲線を示す。曲線はわずかに上に凸であり、これと類似した現象は Cr-Fe⁽²⁷⁾、Cr-Fe-Sn⁽²⁴⁾ 反強磁性合金においても見出されている。この合金も超反強磁性 (Super Antiferromagnetism) を示すのかも知れない。しかし磁化 σ の値は磁場によって急激に変化することはないから実用上は問題とならない。

Fig. 3 Temperature dependence of the magnetic susceptibility for Cr-Co alloys.

Fig. 4 Magnetization curve of Cr-2.12% Co alloy at room temperature.

ところでスピン密度波を有する Cr および Cr 基 1 次固溶体合金や希土類金属においては、反強磁性が出現することによりフェルミ面の一部が裁断される結果、ネール温度でキャリアの数が変化し電気抵抗が極小値 $\rho_{\min}$ を取る事が知られている。厳密には遷移温度付近での輸送現象に異常があるため、 $\rho_{\min}$ は磁気モーメントが消失する温度、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も約 1°K 高温側にずれるが⁽²⁸⁾、一般に Cr 基 1 次固溶体合金のネール温度付近での電気抵抗の変化が顕著であるため、 $\rho_{\min}$ からネール温度が決定される場合が多い。

Fig. 5 に $\Delta\rho/\rho$ の温度依存性を示す。いずれの組成の合金においても明瞭な極小が存在し、Co 量が増加するにつれて一層明瞭になってくるので、この合金でも電気抵抗の測定からネール温度が容易に決定できる。

Fig. 6 に上述の方法によって求めたネール温度の組成依存性を他の研究者の結果と比較して示す^{(29)~(31)}。

Fig. 5 Temperature dependence of the electrical resistivity for some Cr-Co alloys.

Fig. 6 The Néel temperature of Cr-Co alloys as a function of Co concentration.

一般に Mn, Ru, Os などのように周期律表上で Cr より右側にある遷移金属元素を添加するとネール温度は上昇し、逆に W, Nb, Ti など添加すると降下する^{(32)~(35)}。ところが強磁性元素である Fe, Co, Ni を添加した場合、これらの元素がいずれも周期律表上で Cr より右側にあるにもかかわらず異常な変化を示す。すなわち、Fe や Ni の添加の場合はネール温度は直線的に降下し、Co 添加の場合は不規則な変化を示し、Co の添加と共に初めネール温度は降下し、約 2~2.5% の範囲で急激に上昇し、その後、再び緩やかに降下する。この約 2% 付近の急激な変化はスピン構造がスピン密度波の横波 (Transverse Sinusoidal Spin Density Wave) から普通の単純な反強磁性 (Commensurate Antiferromagnetism) に変化し、安定化される結果、ネール温度が上昇するものと考えられている⁽³¹⁾。なお図の結果は研究者により多少の差異が認められるが、著者らは 800, 900, 1100°C の各々の温度で熱処理してもネール温度には変動がないことを確認した。したがってこの差異は熱処理条件により生じたものではないと考えられる。

ところで熱力学でよく知られているように相変態が、第 1 種あるいは第 2 種のいずれであっても変態温度において体積変化の異常が生ずる。すなわち、第 1 種の変態では体積の不連続変化をおこし、第 2 種の変態ならば熱膨張係数が不連続になる。したがって $\Delta l/l$ の温度依存性からも磁気変態温度が決定でき、従来 Cr 基合金においてもしばしばこの方法でネール温度が決定されている^{(14) (31)}。

しかし、Fig. 7 に示すように Cr-0.97% Co 合金の場合、磁化率 χ が極大を示す温度と $\Delta\rho/\rho$ が極小となる温度とは大体一致するが、 $\Delta l/l$ が急激に変化する温度は一致しない。

Fig. 7 Temperature dependence of thermal expansivity, electrical resistivity and magnetic susceptibility for Cr-0.97% Co alloy.

い。この現象は本実験のすべての組成の合金に見られる。なお、 $\Delta l/l$ の温度変化は可逆的であり、 $\Delta l/l$ が急激に変化する温度では、 χ や $\Delta \rho/\rho$ に異常は見られない。

加工による残留歪みがあるとき Cr のネール温度は上昇し、そのスピン構造も変化することが知られているが⁽³⁶⁾、Cr 基 1 次固溶体合金においても、そのような可能性がある。事実、Cr-0.97% Co 合金の場合、細粒状に碎いたままの状態で磁化率を測定すると、極大の位置は Fig.3 に示すよりも約 60°C 高温側にずれ、 χ の値は小さくなる。それ故、本実験においてはこの点に留意し、同一条件の同一試料を用いて $\Delta l/l$, $\Delta \rho/\rho$, χ の温度依存性を求めた。したがって、Fig.7 に見られる遷移温度の一致しない原因を試料作製上の問題に帰することはできないであろう。

これに類似した現象は Cr-Ni⁽³¹⁾, Fe-Mn⁽³⁷⁾ 反強磁性合金でも見出されている。Cr-Ni 合金の場合、熱膨張率から求めた遷移温度の方が、中性子回折の実験から求めた遷移温度よりも約 10° 高い。また、Fe-Mn 合金の場合、比熱の不連続を示す温度が、磁化率、電気抵抗の異常を示す温度よりも約 10°~20° 低い。

上述の異常現象は、Cr 基合金の場合、Cr-Co, Cr-Ni 合金だけに限られるのか、それとも非強磁性遷移金属元素を添加した場合も現われるのか現在多数の合金系について実験中である。

IV. 結 論

(1) Cr-Co 2 元 1 次固溶体合金においても室温付近でインバー特性が得られる。このような特性が Cr 基 2 元合金で得られたのは本合金系が初めてである。またこの合金の磁性の影響は実用上完全に無視され得る。

(2) 室温付近でもエリンバー特性が得られる合金もある。したがってこの合金系はインバー、エリンバーの特性を共有することが明らかになった。このことは、精密計測上重要なことである。

(3) $\Delta \rho/\rho$ および χ の温度依存性から求めたネール温度と $\Delta l/l$ の温度依存性から求めた折点温度とは一致しない。同じような現象は他の二、三の合金系においても見出されている。

(4) $\Delta \rho/\rho$ および χ の温度依存性から求めたネール温度の組成依存性は Co が Cr より周期律表上で右側にあるにもかかわらずネール温度を降下させ、しかも他の強磁性元素、Fe, Ni 添加の場合と異なり、変化は不規則である。

(5) 純 Cr の場合と同様、試料の残留歪みにより、磁気的性質は敏感に影響を受け、ネール温度が高温側に移行し、 χ の値は小さくなる。

終りに臨み、本研究において、試料作製に当たられた東北大学金属材料研究所の山田 務氏、および試料の分析に当たられた同研究所の共通分析の方々に謝意を表わします。

なお、本研究の一部は文部省科学研究費補助金(一般研究 B)の援助のもとに行なわれたものである。

文 献

- (1) A.Schulze : Z.Physik, **50**(1928), 448.
- (2) G.I.Katayev : Phys.Met.and Metallog., **11**(1961), No.3, 53.
- (3) S.Steinemann and M.Peter : Soc. Suisse. Chronom., (1968), No. 1/2, 1.
- (4) H.Albert, F.Assmus and I.Pfeiffer : Solid State Comm., **4**(1966), 519.
- (5) 増本 量, 沢谷昭八 : 金属学会誌, **33**(1969), 121.
- (6) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄 : 金属学会誌, **35**(1971), 723.
- (7) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄 : 金属学会誌, **35**(1971), 1143.
- (8) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄 : 金属学会誌, **35**(1971), 1150.
- (9) 深道和明, 斎藤英夫 : 未発表.
- (10) 丹治雅典, 白川勇記 : 金属学会誌, **34**(1970), 897.
- (11) M.M.Newmann and K.W.H.Stevens : Proc. Phys.Soc., **74**(1959), 290.
- (12) A.W.Overhauser : Phys.Rev.Lett., **4**(1960), 462.
- (13) T.J.Bastow : Proc.Phys.Soc., **88**(1966), 935.
- (14) Y.Ishikawa, S.Hoshino and Y.Endoh : J.Phys. Soc. Japan, **22**(1967), 1221.
- (15) S.Komura, Y.Hamaguchi and N.Kunitomi : J. Phys. Soc. Japan, **23**(1967), 171.
- (15) H.Ohno, T.Suzuki and H.Takaki : J.Phys. Soc. Japan, **23**(1967), 251.
- (16) Y.Hamaguchi and N.Kunitomi : J.Phys. Soc. Japan, **19**(1964), 1849.
- (17) M.A.Mitchell and J.F.Goff : Phys. Rev. B, **5**(1972), 1163.
- (18) I.R.Herbert, P.E.Clark and V.H.Wilson : J. Phys. Chem. Solids, **33**(1972), 979.
- (19) A.Arrott, S.A.Werner and H.Kendrick : Phys. Rev., **153**(1967), 624.
- (20) S.Arajs and G.R.Dunmyer : J.Appl. Phys., **38**(1967), 1892.
- (21) K.Fukamichi and H.Saito : Phys. Status Solidi (a), **10**(1972), K 129.
- (22) 斎藤英夫, 深道和明 : 固体物理, **7**(1972), 411.
- (23) H.Saito and K.Fukamichi : IEEE, Trans. Mag., **8**(1972), 687.
- (24) 深道和明, 鈴木雄一, 斎藤英夫 : 金属学会誌, **37**(1973), 927.
- (25) T.Suzuki : J. Phys. Soc. Japan, **21**(1966), 442.
- (26) 深道和明, 福田憲男, 斎藤英夫 : 投稿準備中.
- (27) Y.Ishikawa, R.Tournier and J.Filippi : J.Phys. Chem. Solids., **26**(1965), 1727.
- (28) G.T.Meaden, K.V.Rao and H.Y.Loo : Phys. Rev. Lett., **23**(1969), 475.
- (29) S.Arajs, G.R.Dunmyer and S.J.Dechter : Phys. Rev., **154**(1967), 448.
- (30) J.G.Booth : J. Phys. Chem. Solids, **27**(1966), 1639.
- (31) Y.Endoh, Y.Ishikawa and H.Ohno : J. Phys. Soc. Japan, **24**(1968), 263.
- (32) A.K. Butylenko and V.N. Gridnev : Fiz. Metal. Metalloved, **19**(1965), 205.
- (33) J.G.Booth : Phys. Status Solidi, **7**(1964), K 157.
- (34) B.Lebach and K.Mikke : J. Phys. Chem. Solids, **33**(1972), 1651.
- (35) S.Arajs, E.Anderson and K.V.Rao : J. Less-Common Metals, **26**(1972), 157.
- (36) G.E.Bacon and N.Cowlan : J. Phys. C, **2**(1969), 238.
- (37) 遠藤康夫, 石川義和 : 固体物理, **5**(1970), 316.