稠密六方 Co-Ir 合金の磁氣的性質*

増本 量** 渡辺 清** 稲川幸之助***

Hakaru Masumoto, Kiyoshi Watanabe and Kōnosuke Inagawa : Magnetic Properties of Hexagonal Close-Packed Structure Type Co-Ir Binary Alloys. The magnetic properties of Co-0~35at% Ir alloys of the perfect *hcp* crystal structure type were studied by use of a magnetic balance and a pendulum-type magnetometer, and the following results were obtained; The crystal magnetic anisotropy energies of *hcp* type Co-Ir alloys rapidly decreased with increase in Ir concentration. The magnetic moment $\bar{\mu}$ per atom in these alloys decreased linearly with increase in Ir concentration, and the concentration dependence of $\bar{\mu}$, $d\bar{\mu}/dq$, in the *hcp* alloys was $-2.59 \mu_B/\text{Ir}$, being lower in absolute value than $-2.95 \mu_B/\text{Ir}$ in *fcc* type Co-Ir alloys. If the magnetic moments of Co and Ir are constant for all compositions, the magnetic moment of Ir for the *hcp* Co-Ir alloys is $-0.87 \mu_B$, that for the *fcc* Co-Ir alloys being $-1.20 \mu_B$.

(Received June 26, 1975)

I. 緒 言

強磁性 Fe, Co あるいは Ni に常磁性 *4d*, *5d* の遷移金属を加えた 2 元合金の平均の原子磁気モーメント $\bar{\mu}$ と組成との関係については従来数多くの研究^{(1)~(6)}が行われている。また Collins ら⁽⁷⁾は Fe に *4d* あるいは *5d* の遷移金属を 1.5% 加えた合金を造り、その不純物位置における磁気モーメントの分布を中性子回折によって調べた。Campbell⁽⁸⁾は彼等の実験結果を詳しく解析して、それら合金の不純物 Mo, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Pt の原子が磁気モーメントを持つことを示した。このような性質は Co 系合金の場合についても存在する可能性がある。一方これら合金の結晶構造はほとんど体心立方あるいは面心立方であり、稠密六方合金については *3d* 遷移金属系の Co-Cr, Co-Mn 合金⁽⁹⁾および Co-Cu 合金⁽¹⁰⁾の実験があるだけである。そして Co-Mn 合金における *hcp* 相と *fcc* 相との磁気モーメントはそれぞれ異なる濃度依存性を示すが、Co-Cr および Co-Cu 合金の場合にはそのような相違は認められていない。なお純 Co 金属の場合には *hcp* の原子磁気モーメントは *fcc* の値よりわずかに $0.035 \mu_B$ だけ小さくなっていることが知られている^{(11)~(13)}。

このように Co 合金における *hcp* 相の磁性に関する研究は非常に少ないので著者らは種々な Co 合金について磁気測定を行うことにした。今回は *5d* 遷移金属 Ir と Co との 2 元合金が Fig. 1 の平衡状態図⁽¹⁴⁾にみられるように *hcp* 相が Ir の比較的高い濃度まで安定に存在し得ることに着目し、この合金の *hcp* 相の磁気モーメントおよび Curie 温度を測定して、既に明らかにされている *fcc* 相の値⁽⁴⁾⁽¹¹⁾と比較検討することにした。

Fig. 1 Equilibrium diagram of Co-Ir alloys.

II. 試料ならびに実験方法

合金の原料は純度 99.9% Co と 99.99% Ir である。まずこれらを目的の組成に秤量し、アルミナ坩堝中でアルゴンガスを通じながら Tammann 炉を用いて溶解し、よく攪拌したのちこれを 3 mmφ の石英管に吸い上げた。つぎにその棒状合金をグラインダーにかけて粗い粉末にしたのち、乳鉢中で擦って細かい粉末にした。さらにその粉末は *hcp* 相の範囲内で組成に応じた温度 (Fig. 1 参照)、すなわち Co は 350°C、Co-5.0 at% Ir 合金は 600°C、Co-17.0~35.0 at% Ir 合金は 700°C でそれぞれ 30 日間、10 日間

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Yagiyama Minami 2, Sendai)

*** 日本真空技術株式会社超材料研究所 (Institute for Super Materials, ULVAC Corp., Yokota, Sanbu-cho, Chiba)

* 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 92 号

および5日間加熱し均質化処理を行った後、徐冷して試料とした。しかし、Co-40.0at%Ir合金およびCo50.0at%Ir合金の場合には500, 600, 650および700°Cの温度で各5日間加熱したが、それぞれhcp+fccの2相共存およびfccの単相になりhcpの単相は得られなかったため試料として採用しなかった。

結晶構造はX線(Fe-K α 線)ディフラクトメーターによって解析し、磁化は振子型磁力計⁽¹⁵⁾によって最高16kOeまでの外部磁場をかけて測定し、またCurie温度は、磁気天秤によって室温以上の磁化の温度変化を測定して求めた。

III. 実験結果

Fig.2には(100)および(002)の各回折線から求めたhcp Co-Ir合金の格子定数 a および軸比 c/a とIr濃度との関係が示してある。図からわかるように、 a はIr濃度の増加とともに直線的に著しく増大し、 c/a はほぼ直線的に減少している。この結果から単位格子当りの体積はIr量の増加とともに大きくなっていくことがわかる。

Fig.2 Lattice parameters(a)and axial ratios(c/a) of hcp Co-Ir alloys.

Fig.3にはこれらhcp合金につき温度85Kにおいて最高16kOeまでの外部磁場をかけて磁化を測定した結果が掲げている。図からわかるように、hcpCo金属の磁化は16kOeでも飽和せず結晶磁気異方性エネルギー⁽¹⁶⁾が非常に大きいことを示している。しかしCoにIrが5.0at%加わると磁化は急に飽和しやすくなるので、結晶磁気異方性エネルギーも急に小さくなるものと考えられる。よって5at%以上のIrを含むCo-Ir合金の場合には85~290Kの温度範囲において13.3kOeの磁場で磁化を測定し、その値と $T^{3/2}$ との関係がFig.4に示してある。図からわかるように、Co-5.0at%Ir合金の磁化は温度の上昇とともに $T^{3/2}$ 則に従って直線的に減少しているが、これより

Fig.3 Magnetization curves at 85 K in hcp pure Co and Co-Ir alloys.

Fig.4 Temperature dependences of magnetization at 13.3 kOe for hcp Co-Ir alloys.

Ir量の多い組成合金では温度の上昇とともに始めは直線的に下降するが、ある温度からは急に下降するようになる。このようにIr量の増加とともに $T^{3/2}$ 則に従う温度範囲が漸次せばまってゆくのは、これら合金のCurie温度がIr量の増加とともに低下することに対応している。

Fig.5にはFig.4の直線から外挿によって求めた絶対零度におけるCo-Ir合金の原子当りの磁気モーメントが白丸をもって示してある。ただしCo金属の磁気モーメントは、磁化が容易に飽和しないので $T^{3/2}$ 則の適用をさけ85Kの磁化曲線に飽和漸近則を適用して求めたものである。図中黒丸はCrangleら⁽⁴⁾によって求められたfccの値で

Fig. 5 Magnetic moment per atom at 0 K in both *hcp* and *fcc* Co-Ir alloys. (Pure Co: at 85 K)

ある。ここに *hcp* の磁気モーメントは Co 金属の $1.716 \mu_B$ から Ir 量の増加とともにほぼ直線的に減少している。*fcc* の値も Co 金属の $1.751 \mu_B$ から同様に直線的に減少しているが、*hcp* に比べて減少の度が大い。いまこれらの結果から *hcp* と *fcc* の場合について Ir の濃度 q に対する $\bar{\mu}$ の減少の割合 $d\bar{\mu}/dq$ を求めてみると、それぞれ $-2.59 \mu_B/\text{Ir}$ と $-2.95 \mu_B/\text{Ir}$ となる。

Fig. 6 には Co-Ir 合金の室温以上における磁化と温度との関係が示してある。これら Co-Ir 合金の Curie 温度については Fig. 1 に示すようにすでに Köster ら⁽¹⁴⁾ による研究結果がある。それによると Co-5.0 at% Ir 合金では Curie 温度に達する前に ϵ 相から α 相への変態が起るので、*hcp* の Curie 温度を測定することが出来ない。よっ

Fig. 6 Temperature dependence of magnetization at 10.7 kOe for *hcp* Co-Ir alloys.

てここでは 17.0 at% 以上の Ir を含む合金についてのみ Curie 温度を求めることにした。Fig. 7 には Ir が 17.0 at% 以上の *hcp* 合金について σ_g^2-T の関係から求めた Curie 温度が示してある。図から明らかなように、ここに得られた *hcp* 合金の Curie 温度(実線)は Köster らによる Curie 温度(破線)より約 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 低くなっている。この差は彼等が 2 相共存状態のまま Curie 温度を求めたことによるものと考えられる。

Fig. 7 Relations between Curie temperature and Ir concentration for *hcp* Co-Ir alloys.

IV. 考 察

いま Co-Ir 合金の 1 原子当りの平均の磁気モーメント $\bar{\mu}$ が

$$\bar{\mu} = (1-q)\mu_{\text{Co}} + q\mu_{\text{Ir}}$$

で表わされるものとする。ここで μ_{Co} および μ_{Ir} は合金中のそれぞれ Co および Ir の原子磁気モーメントである。まず μ_{Co} および μ_{Ir} が q によらず一定であるとすれば $d\bar{\mu}/dq = -\mu_{\text{Co}} + \mu_{\text{Ir}}$ となる。よってさきに求めてある $d\bar{\mu}/dq$ の値と Co 金属の *hcp* に対する $\mu_{\text{Co}} = 1.716 \mu_B$ および *fcc* に対する $\mu_{\text{Co}} = 1.751 \mu_B$ ^{(11)~(13)} を用いて計算すると *hcp* の μ_{Ir} は $-0.87 \mu_B$ および *fcc* の μ_{Ir} は $-1.20 \mu_B$ となり、負の磁気モーメントが得られる。このような負の値については、すでに Fe-Mo, Fe-W, Fe-Re 合金における不純物原子 Mo, W および Re のそれぞれについて -0.7 ± 0.2 , -0.5 ± 0.3 および $-0.5 \pm 0.2 \mu_B$ の磁気モーメントが計算⁽⁸⁾によって求められている。

Co-Ir 合金について磁化測定を基にして磁気モーメントを検討したが、実際の磁気モーメントの分布を知るには精密な中性子回折の実験が必要である。

V. 総 括

hcp 型 $\rightarrow$ *fcc* 型変態直下の温度において十分均質化し

て得られた完全な *hcp* 型 Co-0~35.0 at% Ir 合金について X線解析および磁気分析をおこない、次の結果を得た。

(1) Co-Ir 系における *hcp* 合金の磁化は *hcp* Co に比較して著しく飽和しやすくなる。よって、これら合金の結晶磁気異方性エネルギーは Ir 量の増加とともに急に小さくなるものと推定された。

(2) *hcp* Co-Ir 合金の磁気モーメントの濃度依存性 $d\bar{\mu}/dq$ は $-2.59 \mu_B/\text{Ir}$ であった。この値は従来知られている *fcc* 合金の $-2.95 \mu_B/\text{Ir}$ より小さい。

(3) Co および Ir の磁気モーメントが組成によらず一定であるとすれば、*hcp* Co-Ir 合金の Ir の磁気モーメントは $-0.87 \mu_B$ 、また *fcc* 合金の Ir の値は $-1.20 \mu_B$ となり、いずれの場合にも負の値が得られた。

(4) *hcp* Co-Ir 合金の Curie 温度は Köster らの結果より約 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 低くなっている。

最後に、この研究に当り振子型磁力計の使用に御協力下さった東北大学金属材料研究所 山内 宏博士に深く感謝の意を表する。

文 献

- (1) C. Sadron : Ann. Phys., **17** (1932), 371.
- (2) V. Martin : *ibid.*, **7** (1937), 459.
- (3) M. Fallot : *ibid.*, **10** (1938), 291.
- (4) J. Crangle and D. Parsons : Proc. Roy. Soc., **A 255** (1960), 509.
- (5) J. Crangle and W. R. Scott : J. Appl. Phys., **36** (1965), 921.
- (6) B. Loegel : J. Phys. C (Metal Phys.) Suppl., No. 3 (1970), S 355.
- (7) M. F. Collins and G. G. Low : Proc. Phys. Soc., **86** (1965), 535.
- (8) I. A. Campbell : Proc. Phys. Soc., **89** (1966), 71.
- (9) J. Crangle : *ibid.*, **2** (1957), 659.
- (10) M. J. Besnus, A. J. P. Meyer and R. Berninger : Phys. Letters, **32 A** (1970), 192.
- (11) 増本 量 : 金属の研究, **2** (1925), 877 ; Sci. Repts. Tōhoku Imp. Univ., **15** (1926), 449 ; K. Honda and H. Masumoto : Sci. Repts. Tōhoku Univ., **20** (1931), 322.
- (12) H. P. Myers and W. Sucksmith : Proc. Roy. Soc., **A 207** (1951), 427.
- (13) J. Crangle : Phil. Mag., **46** (1955), 499.
- (14) W. Köster and E. Horn : Z. Metallk., **43** (1952), 444.
- (15) H. Yamauchi, Y. Satō and H. Watanabe : Japan J. Appl. Phys., **11** (1972), 262.
- (16) W. Sucksmith and J. E. Thompson : Proc. Roy. Soc., **A 225** (1954), 362.
- (17) L. Hodges and H. Ehrenreich : J. Appl. Phys., **39** (1968), 1280.

Cu-30% Ni-Al 合金の時効特性*

三 木 雅 道** 天 野 嘉 次**

Masamichi Miki and Yoshitsugu Amano : Aging Characteristics of Cu-30% Ni-Al Alloys. Precipitation process of Cu-30% Ni-1~3% Al alloys during aging at 500°C or 600°C after water quenching from 1050°C , and characteristics of the nodule formed by grain boundary reaction in these alloys were investigated by means of optical and electron microscopy, hardness measurement and X-ray diffraction.

The results obtained were as follows :

(1) At 500°C , hardening occurred in two stages and the maximum values in hardness were not still obtained after aging for 2×10^4 min. At 600°C , the hardness increased monotonously and reached their maximum after 1000 min aging.

(2) The lines of θ phase and the side bands were observed from the early stage of aging on X-ray diffraction patterns. The structure of the θ phase was ordered *fcc*.

(3) In the transmission electron micrographs, the modulated structure were observed at the early stage of aging.

(4) The mode of precipitation in the alloys was of the discontinuous type : α super-saturated solid solution $\rightarrow$ modulated structure $\rightarrow$ equilibrium α phase + equilibrium θ phase with composition of a extent from $(\text{Ni}_{0.67}\text{Cu}_{0.33})_3\text{Al}$ to $(\text{Ni}_{0.85}\text{Cu}_{0.15})_3\text{Al}$.

(5) Fine structure inside the nodule grew and changed gradually during aging, and a granular θ phase was observed at the latter stage of aging.

(6) The hardness inside the nodule changed in nearly the same way as that inside the grain.

(Received June 30, 1975)

** 姫路工業大学金属材料工学教室 (Department of Material Science, Himeji Institute of Technology, Himeji)

* 1974 年 4 月金属学会習志野大会に発表