反強磁性 Mn-Ge 系合金のインバー特性*

増 本 量** 菊 地 紀 雄** 中 山 孝 文**

Invar Characteristics of Antiferromagnetic Mn-Ge Alloys

Hakaru Masumoto**, Michio Kikuchi** and Takafumi Nakayama**

従来インバー合金は *fcc* Fe-Ni 系合金を中心に開発され⁽¹⁾, 標準尺, バイメタルあるいは電子顕微鏡の試料台などの精密計測材料や電子工学材料として広く応用されてきた。ところがこれらの合金はその強磁性のために, 磁界中では Joule 効果や ΔE 効果により長さや強さが変化し, 実用上大きな制約がある。

そこで最近非強磁性インバー系合金の研究が行われるようになり, Mn_2Pd_3 ⁽²⁾やCr-Fe-X (X=Mn, Sn 等)⁽³⁾系の反強磁性インバー系合金が見出された。しかし, これらの合金もインバー特性の得られる温度領域や加工性等に問題があり, いずれも実用には至っていない。

著者らは, 非強磁性のインバー, エリンバー系合金について早くから研究を進めており, すでに反強磁性 γ 相の Mn-Cu および Mn-Ni 合金がエリンバー特性を示すことを見出している⁽⁴⁾がしかしこれらの合金は熱膨張係数が大きく, インバーとはいえない。そこでさらに Mn-Ge 合金について研究を行った結果, ϵ 相(*hcp*)および δ 相に富む組成範囲⁽⁵⁾の合金はエリンバー特性ばかりでなくインバー特性も現わすことがわかった。次にインバー特性についてその概略を報告する。

原料は純度 99.8% の電解 Mn と 99.999% の金属 Ge であった。合金はアルゴン雰囲気中でタンマン炉により溶解し, 内径 3.5 mm の鉄型に鑄込み, それから 10 cm の丸棒を切りとり試料とした。次に試料は均一化と ϵ 相構造の安定化を行うためにアルゴン雰囲気中において融点以下約 50 K の温度で 36~86.4 ks (10~24 h) 加熱し種々の速さで冷却して測定に供した。

熱膨張は精密縦型および横型全膨張計により, 磁性は磁気天秤により約 800 kA/m の磁界中で測定した。

Mn-Ge 系の全系にわたり熱膨張特性を調べた結果, 約 15~30 at% の Ge を含む合金でインバー特性が得られた。Fig.1 および Fig.2 にその結果の数例が示してある。Fig.1 は 1123 K で 36 ks (10 h) 加熱後水中冷却した焼入れ状態

の熱膨張対温度曲線で, Mn-15.9~25.4 at% Ge の合金では 300~400 K 近辺に屈折点を有しそれ以下の温度でインバー特性を示す。特に Mn-23.2 at% Ge 合金のインバー特性は顕著である。膨張曲線の極小点は ϵ 相のネール点と考えられる。Fig.2 は上述の曲線から求めた 223~273 K, 273~323 K および 323~373 K における平均の熱膨張係数 α と Ge 濃度との関係曲線である。いずれの温度領域の α も Ge 約 24% の濃度で極小となるが, 特に $\alpha_{273\sim323\text{ K}}$ はほ

Fig.1 Linear thermal expansion vs temperature curves of Mn-Ge alloys in the water-quenched state.

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

* 1980 年 10 月 日本金属学会福岡大会に一部発表

Fig.2 Mean linear thermal expansion coefficient α of Mn-Ge alloys in the water-quenched state.

とんど 0 となり，優れたインバー特性を示している。

Mn-Ge 系合金の平衡状態図⁽⁶⁾によれば反強磁性の ϵ 相は 773 K 以上の高温側にありそれ以下ではフェリ磁性の $fct-\epsilon_1$ 相ということになっているが $\epsilon \rightarrow \epsilon_1$ 変態が $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon$ 変態に比べて極めて遅く，通常の炉冷のような冷却速度ではほ

とんど ϵ 相のみとなり，合金はインバー特性を現わす。なおこれらインバー合金の（質量）磁化率 χ の値は高々 8×10^{-7} H/m·kg (5×10^{-5} emu/g) で，従来の強磁性インバー合金のそれと比較すると非常に小さく実用的には磁性の影響は全く無視できる。ただこの合金は今のところ塑性加工ができないのが欠点である。

文 献

- (1) H. Saito : *Physics and Applications of Invar Alloys*, Maruzen, Tokyo, (1978), 513.
- (2) 斎藤英夫, 深道和明 : 日本金属学会誌, **34**(1970), 1268.
- (3) A.K. Butylenko and V.N. Gridnev : *Phys. Met. and Metallog.*, **19-2**(1965), 47.
K. Fukamichi and H. Saito : *Phys. Status Solidi*, (a)**10**(1972), K 129.
- (4) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄 : 日本金属学会誌, **35**(1971), 723, 1143.
- (5) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄 : 日本金属学会誌, **38**(1974), 748.
- (6) R. P. Elliott : *Constitutions of Binary Alloys*, 1st Suppl., McGraw-Hill, New York, (1965).
(1980年 10月 3日受理)