金属高温蒸気の共凝縮過程に関する研究

原 田 俊 哉* 吉 田 豊 信**
小 関 敏 彦*** 明 石 和 夫**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 11 (1981), pp. 1138~1145

Co-condensation Process of High Temperature Metallic Vapors

Toshiya Harada*, Toyonobu Yoshida**,
Toshihiko Koseki*** and Kazuo Akashi**

The co-condensation process of high temperature metallic vapors was examined in order to investigate the possibility of synthesizing ultrafine alloy particles from a vapor state. Experimental investigations were made for Nb-Al and Nb-Si systems by using an rf plasma evaporation method. Two kinds of metallic vapors in a plasma flame were quenched and deposited on a water-cooled copper surface. X-ray diffraction analysis of the prepared particles revealed the formation of some compounds, such as NbAl_3 for Nb-Al system, and Nb_5Si_3 for Nb-Si system. Several theoretical investigations were also made for a better understanding of the process. One is about the quenching rate of the metallic vapors, which was estimated by the calculation of the flow patterns and temperature distributions in a quenching region. The second is about the nucleation temperatures of Nb, Al, and Si according to the Lothe-Pound theory. The third is about the particle growth history of Nb. The results showed that the quenching rate was 10^4 - 10^6 K/s and the nucleation temperatures were about 3000 K, 1500 K, and 2000 K for Nb, Al, and Si, respectively.

On the basis of the results of the experimental and theoretical investigations, the co-condensation process of high temperature metallic vapors was discussed. It was found that even if one component was condensed preferentially, composition-controlled alloy particles could be synthesized, provided that the other component began to condense while the former component particles were in a liquid state.

(Received May 30, 1981)

I. 緒 言

近年、金属超微粒子は新しい工業用材料として注目されつつあるが、今後この傾向が続けば、応用範囲の拡大の意味で単体金属に限らず、様々な合金超微粒子が要求されてくるものと思われる。不純物の少ない合金超微粒子を作製するには、金属混合蒸気を気相状態から合金化する必要があるが、その機構については殆んど解明されていない。従って现阶段で、異種金属混合蒸気の凝縮過程を検討しておくことは重要であると考えられる。

これまでに Fe-Co-Ni 系⁽¹⁾、Au-Ni, Ni-Pd⁽²⁾、Cr-Ni⁽³⁾等の合金超微粒子が得られているが、これらはみな平衡蒸気圧のはば等しい合金系に限られている (Fig. 1)。これに対して蒸気圧が著しく異なる 2 元系については、合金超微粒子の作製例はないと言ってよい。これは現在行なわれて

いるガス中蒸発法では、bulk の溶解および蒸発を利用して、2 種の金属を蒸発させる際の組成制御が事実上不可能であり、また金属蒸気の凝縮温度に差がありすぎるからである。しかし、薄膜作製の分野で考案された、混合金属粉体を瞬時に蒸発させる flash evaporation 法を応用すれば混合金属蒸気の組成制御は可能である。

本研究では、高周波プラズマを加熱源として用いることによって flash evaporation 法をガス中蒸発法に導入し、また得られた混合金属蒸気を急速冷却することによって、異種金属を気相状態から合金化させる実験を行なった。実験は主として蒸気圧曲線の著しく異なる Nb-Al 系について行ない、比較の意味で Nb-Al 系よりもやや蒸気圧差の小さい Nb-Si 系についても同様の実験を行なった。

また急冷捕集部の冷却速度、各元素の核生成温度、および Nb の粒子成長速度を数値計算によって求め、実験と計

* 東京大学工学部金属工学科、現在：新日本製鉄株式会社君津工場 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo. Present address: Kimitsu Works, Nippon Steel Corp., Kimitsu)

** 東京大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

*** 東京大学大学院 (Graduate School, University of Tokyo, Tokyo)

Fig.1 Vapor pressure curves of some typical elements⁽⁴⁾.

算の結果を総合することによって、気相状態からの合金化の機構、並びに組成の制御された合金超微粒子合成の可能性について検討を行なった。

II. 実験方法

本実験に使用した装置の概略図を Fig.2 に示す。ここでプラズマを発生させるワークコイルは、3巻の石英蛇管中に銅線の束を通したものであり、その蛇管中に冷却水を流した。また、実験容器上半分をパイレックス製とすることによって、プラズマ-コイル-容器内壁相互の放電を防止した。プラズマトーチ (φ50 mm) はプラズマの安定性向上のために石英三重管を用いた。粉体供給は従来、プラズマ上方から投下する方法が採られてきたが Yoshida らの計算結果⁽⁶⁾をもとに、プラズマの安定性維持、および熱効率上昇を図って、プラズマの側方から粉体を投入する方式を採った。

実験はまず容器内を数 Pa のオーダーまで排気した後、Ar ガス (純度 99.998% 無処理) を流入して大気圧とする。次に Ar をプラズマガスとして 40 l/min でトーチから流し、タングステンの点火棒を高周波加熱してプラズマを着火させた後、He および H₂ ガスをそれぞれ 5, 1 l/min 流した。プラズマが安定した時点でバイブレーターを使い Nb-Al 混合粉体を Ar キャリヤガスと共に平均 0.1 g/min でプラズマ内に投入し、完全蒸発させた。使用粉体は Nb 粉末 (純度 99.5%) と Al 粉末 (同 99.5%) を別々にふるいで選別し、粒径 25 μm 以下のものを決められた組成で、乳鉢で混合したものを用いた。プラズマ内で得られる Nb-Al 混合蒸気は、ワークコイル下 120 mm の位置に設置した外

Fig.2 Reactor chamber designed for the studies of co-condensation process of high temperature metallic vapors.

径 100 mm の水冷銅球によって急冷捕集した。この水冷球表面での収率は約 50% で、その他は下部の水冷容器部および反応容器内面に堆積した。実験終了後は Ar+H₂ 雰囲気のまま装置を密閉し、容器内の温度の下がるのを待って、徐々に空気を送り込んでから試料を採取した。

得られた超微粒子試料は X 線回折、および透過型電子顕微鏡観察等によって解析を行なった。

III. 実験結果

1. 電子顕微鏡観察

実験によって得られた試料は黒色のさらさらした粉体で大気中においても安定であった。電子顕微鏡観察を行なうため、コロジオン膜を張った上にカーボン蒸着を施した

Photo.1 Electron micrograph of ultrafine particles deposited on a water-cooled copper sphere. (Nb : Al = 2 : 1)

Cu メッシュに直接この粉体を載せ、試料とした。観察には、150 kV 透過型電子顕微鏡を用いた。Photo.1 は冷却球表面で採取された Nb-Al モル混合比 2:1 の超微粒子の写真である。平均粒径は約 10 nm 程度で、混合比を変えても粒径等に変化は見られなかった。また Nb-Al 系試料の場合、電子線回折リングが非常に出にくかった。

2. X 線回折

Fig.3 に Nb-Al 系について得られた実験試料の Cu-K α 線による X 線回折図形を示す。Nb-Al モル混合比 3:1, および 2:1 の試料では Nb のピークと、それよりも少し低角側にずれた bcc ピークが現われた。この bcc ピークは 10^{-3} Pa, 773 K で 72 ks の熱処理を施すことによって消失

Fig.3 X-ray diffraction patterns derived from five different specimens of Nb-Al system. Each pattern is normalized by the peak intensity of Nb (110).

Fig.4 X-ray diffraction patterns of Nb-Si (3:1) system. ((a) vapor quenched. (d) arc melted).

したことから、水素が侵入型固溶した Nb であると考えられる。混合比 1:1 および 1:2 の試料では Nb のピークのみとなり、ピーク強度は小さくなった。また混合比 1:3 では、Nb ピークの他に NbAl₃ の明瞭なピークが検出された。

次に Nb-Si 系について、Nb-Si モル混合比 3:1 で作製した実験試料の X 線回折図形を Fig.4 (a) に示す。Fig.4 (b) は Nb と Si の粉体を混合圧粉後、アーク溶解によって作製した合金の X 線回折図形で、tetra 型の Nb₅Si と W₅Si₃ 型の高温相 Nb₅Si₃ のピークが示されている。(a) と (b) との比較から、実験によって得られた試料において、Nb の他に高温相の Nb₅Si₃ が形成されていることが確認された。激しく broadening しているのは組成の不均一、結晶格子の乱れ、および微小粒径などが原因として考えられる。

3. 酸化物の比較

実験試料の X 線回折では Al のピークが検出されなかった。そこで Al の存在を確認するため、以下に示す 3 種の試料をるつば加熱によって完全に酸化させ、その酸化物の X 線回折図形を比較した。

(1) Nb, Al の超微粒子をプラズマ法で別々に作成し、それらを Nb-Al モル混合比 3:1 で混合したもの。

(2) Nb-Al モル混合比 3:1 で行なった実験試料。

(3) Nb と Al の粉体 (25 μm) を 3:1 に混合して圧粉した後アーク溶解によって得られた合金試料 (主に Nb₃Al) を粉砕したもの。

X 線回折の結果を Fig.5 に示す。この図から (2) および (3) の試料では (1) の試料にはない NbAlO₄ なる酸化物が形成されており、また (2) と (3) の回折図形は非常によく似ていることがわかる。

Fig.5 X-ray diffraction patterns of oxidized samples.

IV. 計 算

1. 冷却速度

本実験における金属蒸気の冷却速度を評価するために、急冷捕集部における流体解析を行なった。この解析におけ

る理論および計算は Gosman ら⁽⁶⁾の手法を球座標に応用したものである。

本実験では水冷カバーを装着しなかったが、計算における境界条件を簡単にするため、水冷カバーを装着した場合について解析を行なった。Fig.6 の斜線部分が計算領域である。上方の穴からある速度、および温度分布をもつアルゴンプラズマが水冷カバー内に入り、水冷球に衝突して冷却される。この時の水冷球 - 水冷カバー間の流線および温度分布を数値計算によって求めた。計算に用いた主な仮定を以下に示す。

Fig.6 The schematic geometry of a quenching region. The shaded area shows the calculated region.

- (i) プラズマの作動ガスは Ar ガスのみを仮定し、電離等のミクロな現象および放射等は無視した。
- (ii) 全域を 1 気圧とし、定常状態を仮定した。
- (iii) 局所的熱平衡を仮定し、アルゴンの諸性質は温度のみの関数として与えた。

変数は流れ関数 Ψ 、渦度 ω 、エンタルピー h の 3 つをとり、エネルギー保存則、運動量保存則、 Ψ と ω の関係式の 3 式を連立させて、一定の収束条件を満足したものを解とした。計算はいくつかのプラズマ中心速度、および水冷壁温度について行なったが、その一例を Fig.7 に示す。ここで計算条件は入口におけるプラズマ中心温度 $T_c = 5273$ K、同中心速度 $V_c = 5$ m/s、水冷壁温度 $T_w = 773$ K で

Fig.7 Stream-line patterns and temperature distributions for $V_c = 5.0$ m/s and $T_w = 773$ K.

ある。図において実線は流線、破線は等温線を表わしている。

次にこの結果から流線に沿った温度と時間との関係を求め、Fig.8 に示した。また後段で求める核生成温度も同時に記した。各曲線について 3000 K から 2000 K までの冷却速度を調べた結果、 $V_c = 10$ m/s, $T_w = 373$ K なる条件では 3×10^5 、および 8×10^4 K/s, $V_c = 5$ m/s, $T_w = 773$ K なる条件では 4×10^4 および 2×10^4 K/s であった。この結果から金属蒸気の冷却速度は $10^4 \sim 10^5$ K/s であると推定される。

2. 核生成温度

核生成理論には主なものに古典理論と呼ばれる Becker-Döring 理論と、クラスターの回転・並進運動を考慮に入れた Lothe-Pound 理論とがある。しかしどちらもすべての物質の核生成を統一的に予測することはできない。それぞれ実験結果のよく一致する物質があるが、これまでに検証された物質は水、アルコール類に限られている。金属蒸気の核生成についてはおそらく唯一の測定結果と言えるものに、Kung と Bauer の報告⁽⁷⁾がある。彼らは Shock Tube Flow を用いて Fe 蒸気中で核生成を起こさせ、emission 測定から粒子形成の軌跡を追ったところ、Fe 蒸気は Lothe-Pound 理論によく一致するという結果を得た。

Fig.8 Cooling curves along two different stream-lines derived from each plasma flow condition. Nucleation temperatures of Nb, Si, and Al are also shown.

NIOBIUM

ALUMINIUM

SILICON

Fig.9 Critical supersaturation ratios for Nb, Al, and Si as predicted by Lothe-Pound theory, which was compared with the experimental conditions.

そこで Nb, Al, Si も L-P 理論に従うものとして核生成温度の評価を行なった⁽⁸⁾。表面張力にバルク液体の値、およびその±10%の値をとって L-P 理論から求めた Nb, Al, Si の臨界過飽和度曲線を Fig.9 に示す。また同時にいくつかの粉体供給条件について、本実験における過飽和度の履歴曲線を描いた。この2種類の曲線の交点が核生成温度を表わしており、Nb, Al, Si の核生成温度はそれぞれ 3000 K, 1500 K, 2000 K, また臨界半径はそれぞれ 0.5, 0.5, 0.6 nm という結果を得た。ここで表面張力による核生成温度の誤差は 50 K であった。

3. 粒子成長速度

粒子の成長理論には原子状の vapor を吸収して成長する機構⁽⁹⁾と粒子の衝突・合体による成長機構の2通りの考え方があ。しかし前者の理論は Yoshida と Akashi⁽¹⁰⁾によれば成長のごく初期段階でしか信頼性が得られない。そこで後者の理論に基づいて本実験における Nb の成長速度の計算を行なった。

計算は気体分子運動論から得られる衝突頻度と Smoluchovski のコロイド凝固理論とを組合わせた式⁽¹¹⁾を用い、粒子径を均一と仮定して解いた。冷却速度を 10^4 K/s とし種々の粉体投下条件で Nb について求めた核生成からの時間と粒子径との関係を Fig.10 に示す。

冷却速度を $10^4 \sim 10^5$ K/s とすると成長時間は $10^{-1} \sim 10^{-2}$ s, 粒径は 10 nm 前後となり、電子顕微鏡観察とよく一致する。しかし得られた値は粒子径均一を仮定しているために、実際の粒子径の平均よりもやや大きい値を示していると考えられる。

Fig.10 Particle growth curves of Nb for three different experimental conditions.

V. 考 察

X線回折の結果、Nb-Al 混合比 1:2 でも依然として Nb のピークしか検出されず、Al の存在が確認されなかった。しかし、蛍光 X 線分析によって Nb と Al の定量を行なうと、Al に 2~3 at% の減少はみられるものの、ほぼ適当量の Al が試料中に存在していることがわかった。そこで Al が試料中にどのような形で存在しているかを調べるために試料の酸化物の同定を行なった結果、前述の如く、実験試料の酸化物には Nb_3Al の酸化物と同じ NbAlO_4 なる合金酸化物が含まれており、この酸化物は Nb と Al の微粒子を混合して酸化しただけでは得られない、ということが分った。すなわち Al は明らかに Nb と同一粒子中に存在しているのである。

計算結果によると、冷却速度が $10^4 \sim 10^5$ K/s の場合、粒子が 3000 K から 2000 K まで冷却されるのに $10^{-1} \sim 10^{-2}$ s かかり、この間 Nb 粒子は、Nb-Al 混合比 3:1、粉体供給率 0.1 g/min で 7~18 nm, 0.2 g/min で 9~12 nm にまで成長する。採取試料の粒径を考慮すれば、この大きさは

既に成長末期に相当する。従って Al が核生成温度よりも数百度高い温度で凝縮を開始しても、Nb 粒子内部に多量に固溶することは難しく、多くの Al は coating の形で Nb 粒子に付着している可能性が強いといえる。この coating の厚さは高々 10 原子層と考えられるが、室温において金属表面に形成される酸化層の厚さは Al の場合 2 nm 程度である事⁽¹²⁾を考慮すれば、この coating 層は室温においても試料採取時に、空气中で容易に酸化するものと思われる。事実、市販の Al 超微粒子 (40~100 nm) でも Al と酸素の含有モル比は 3:2 にも達しており⁽¹³⁾、本実験の様に更に小さな微粒子ではその表面は殆んど酸化物から成立っていると考えるのが妥当である。coating 層が薄すぎる事、および室温酸化を受けた Al は非晶質の酸化物層を形成する事等の為、X 線では検出されなかったものと考えられる。

事実、Al coating の仮定は以下の実験結果とも矛盾しない。すなわち、(1)電子線回折像があまり得られなかった事。(2)Nb の格子定数にわずかな減少は見られたものの、Al が固溶しているとしても高々数 at% にすぎない程度の減少しか確認されなかった事。(3)Al 混合比の増加に伴い、Nb の X 線回折ピークの強度が次第に弱まった事(不手際からトーチの石英管が溶けた場合には試料の X 線回折強度は極端に低下し、**Photo. 2** に示すように Nb 粒子に石英管から出た SiO_2 と思われる物質が付着している様子が明瞭に観察される)。(4)Nb-Al 混合比 3:1 および 2:1 の試料では Nb および NbH が検出されたが、1:1 以上では NbH が検出されなかった事 (Al coating 層が粒子を完全に包含すると水素は粒子内へ拡散し得ないものと思われる)。

以上の事から、Al は Nb 粒子中にあまり固溶しておらず、殆んどが粒子表面に coating されているものと推定される。

次に生成された合金相に対する考察を行なう。実験の結果、Nb-Al 系では混合比 1:3 のとき、 NbAl_3 が得られたが混合比を変えても Nb_3Al 、 Nb_2Al といった化合物相は検出されなかった。一方、Nb-Si 混合比 3:1 で行なった

Photo. 2 Electron micrograph of Nb particles coated with SiO_2 .

Nb-Si 系実験では、 Nb_5Si_3 の生成が確認された。これらの結果を解釈するために、微粒子の生成過程において液相状態が存在するものとして、状態図に沿って考えてみることにする。微粒子の凝固を考える場合、次の事に留意する必要がある。まず共晶、あるいは包晶組織といった複雑な相は現われない、ということである。数 nm の粒子中に多数の核生成が起こるなどということは到底考えられないことである。また冷却速度が大きいために固体内拡散は殆んど無視できるだろう。すなわち液相微粒子中に固相が生ずると、微粒子はそれと同一結晶構造の固相で殆んど占められてしまうと考えられる。

以上の前提をもとに Nb-Si 系について検討してみる。まず生成された Nb_5Si_3 は W_5Si_3 型的高温相であり、 Cr_5B_3 型の低温相との同素変態温度は約 2300 K である⁽¹⁴⁾。従って Nb_5Si_3 は 2300 K 以上で形成されたと考えられ、状態図から Nb_5Si_3 となった液相微粒子の組成は 22~52 at% ということになる。Si の核生成温度は計算によると約 2000 K であるから、これよりかなり高温で既に Nb 中に相当量固溶していたと言える。 Nb_3Si が形成されなかったのは、最初の固相が Nb_3Si となる組成範囲が極めて狭いためであろう (**Fig. 11**)。

Nb-Al 系についても同様の考え方をすれば、 NbAl_3 が

Fig. 11 Binary phase diagrams of Nb-Al and Nb-Si systems⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾.

形成された液相微粒子の組成は 57.8 at%Al 以上であり, Nb_3Al , Nb_2Al が形成されなかったのは 32~58 at%Al という組成の液相微粒子が存在しなかった為と言える。この差異, すなわち Nb-Si 系では混合比に近い組成の液相微粒子が得られているのに対し, Nb-Al 系では混合比を 3:1 から 1:3 に変えているのにも拘らず Nb_3Al , Nb_2Al の形成に適切な組成の液相微粒子が得られないという事の最大の原因は Si と Al の凝縮温度の違いであると考えられる。Turnbull⁽¹⁷⁾によれば, 一般に 10~1000 μm の粒子を急冷した場合, 融点は $0.82T_m$ 位に低下する。これを Nb 微粒子に適用すると, Al や Si の固溶を受けない限り融点はほぼ 2200 K となる。すなわち, Al vapor が凝縮を開始する時点で既に Nb は成長末期にあり固相状態であろうと推定される。それ故 Al は Nb 粒子中に固溶せず, 表面に堆積していったのであろう。Al の混合比が高くなると Al の凝縮が盛んになり, Al 中に Nb が侵入した形の粒子ができてくる。これが NbAl_3 を形成する事になると考えられる。一方 Si vapor の方は前述のように, 同素変態温度 2300 K より高温で既に凝縮を開始しており, この時 Nb 粒子はまだ熔融状態にあったといえる。従って粒子内に Si 原子は容易に拡散することができ, 相当量の固溶が可能になったと考えられる。

以上の考察から, 一方の金属粒子が熔融状態にあるうちに他方の金属が凝縮を開始することができれば, 生成される合金微粒子の組成制御を行なうことは可能であると言える。だが一度固相状態になると合金化は非常に難しくなる。Nb-Al 系について言えば, Fig.9 からわかるように粉体供給率や混合比を変えても核生成温度のシフトは高々 100 K であり, Nb と Al の核生成温度を近づけることによる特定組成の合金化は望めそうもない。むしろ超急冷することによって Nb 粒子の成長と Al vapor の凝縮を時間的, 空間的に重ね合わせる事を目指すべきであろう。例えば, 10^6 K/s の冷却速度が得られれば, Al の核生成温度でも Nb 粒子の粒径は 3 nm 程度しかない。しかもこの値は均一粒径を仮定した値であり, 実際には 3 nm 以下に粒径が存在していると考えられる。従って Al との同時合体成長によって, 混合比に近い組成の合金微粒子が形成される可能性は十分ある。

ところで本実験において得られた Nb_5Si_3 , NbAl_3 等の化合物相はいずれも congruent melting であり, このことから Nb_3Al , Nb_2Al といった incongruent melting の化合物相は, 気相からの合金化では得られにくいということが言えるかもしれない。また, 冷却速度を上げると固溶限が拡大したり, 準安定相が出現したりすることが液体急冷法⁽¹⁸⁾ やスパッタリング⁽¹⁹⁾ においてよく見られるが, こういった現象は気相からの核生成についても当然起こり得るだろう。しかし生成された微粒子が目標とする組成を有してさえいれば, 熱処理によってその組成に対応する安定相を得

ることができるはずである。ただしその際, 急冷することによって粒径は極めて小さくなっており, 従って比表面積が大きいため室温酸化に対しては十分な注意が必要であり, 外気にさらす前に不活性雰囲気, または真空中で熱処理を行なうことが肝要である。

VI. 結 言

本研究では蒸気圧が著しく異なる混合金属蒸気相を, 急速に冷却した場合の共凝縮過程を解明するため, 高周波プラズマ法を用いてその合金超微粒子の合成を試み, 検討を加えた。その結果, Nb-Al 系では NbAl_3 , また Nb-Si 系では Nb_5Si_3 の高温相が得られた。また実験と併行した数値計算により, 金属蒸気の冷却速度, Nb, Al, Si についての核生成温度, および粒子成長速度の評価を行なった。これらの実験, および計算結果をもとに共凝縮過程を検討したところ, 2 種の金属の間で核生成温度が大きく異なり, 一方の金属粒子のみ成長が進んだとしても, Nb-Si 系のようにその粒子が液相に近い状態にあるうちに他方の金属蒸気が凝縮を開始すれば, かなり目標に近い組成まで固溶した合金超微粒子の合成が可能であるという結論に達した。また, Nb-Al 系のごとく一方が既に固相粒子となった後, 他方が凝縮を始める場合でも, 冷却速度を本実験における $10^4 \sim 10^5$ K/s から 10^6 K/s まで上げることができれば, 粒子の同時成長により, 組成の制御された合金超微粒子合成の可能性が示唆された。

本研究は初期段階にあり, 更なる研究が必要な事は明らかではあるが, 蒸気圧に数オーダーの差がある系であっても, 高周波プラズマ法によればその高温金属蒸気の共凝縮過程を利用して少なくとも合金化し得ることが示された。特に高温相の合金超微粒子が得られた事は興味深く, 本研究の応用により新しい材料が生まれる可能性は十分にあると思われる。

最後に, アーク溶解試料の作製等に御尽力下さった東京大学工学部の石塚隆一氏に, 心から感謝の意を表します。

文 献

- (1) K.Kusaka, N.Wada and A.Tasaki: Japan J. Appl. Phys., **8**(1969), 599.
- (2) Y.Fukano and K.Kimoto: J.Phys. Soc. Japan, **23**(1967), 668.
- (3) N.Yukawa, Y.Fukano, M.Kawamura and I.Imura: Trans. JIM, **9**(1968), 372.
- (4) R. E. Honig: *The Characterization of High-Temperature Vapors*, Ed. by J. L. Margrave, John Wiley & Sons, Inc. New York, (1967), p. 475.
- (5) T. Yoshida, K. Nakagawa, H. Harada and K. Akashi: Plasma Chem. & Plasma Processing (to be published).
- (6) A. D. Gosman, W. H. Pun, A. K. Runchal, D. B. Spalding and M. Wolfstein, *Heat and Mass Transfer in Recirculating Flows*, Academic Press, (1969).

- (7) R.T.V.Kung and S.H.Bauer : *Proc. 8th Int. Shock Tube Sympo.*, London, Eds. by J.L. Strollery, A.G.Gaydon and P.R.Owen, Chapman and Hall, London, (1971), Paper # 61.
- (8) F.F.Abraham : *Homogeneous Nucleation Theory*, Academic Press, New York, (1974).
- (9) G.Gyarmathy : *Z. Angew. Math. Phys.*, **14** (1963), 280.
- (10) T.Yoshida and K.Akashi : *Trans. JIM*, **22** (1981), 371.
- (11) G.D.Ulrich : *Comb. Sci. & Tech.*, **4** (1971), 47.
- (12) L.E.Russell : *Powder Meta.*, **10** (1967), 239.
- (13) T.Koseki : (unpublished).
- (14) R.M.Waterstrat : *J. Less Common Metals*, **43** (1975), 105.
- (15) C.E.Lundin and A.S.Yamamoto : *Trans. Met. Soc. AIME*, **236** (1966), 863.
- (16) D.K.Deardorff, R.E.Siemens, P.A.Romans and R.A.McCume : *J. Less Common Metals*, **18** (1969), 11.
- (17) D.Turnbull : *J. Appl. Phys.*, **21** (1950), 1022
- (18) S.K.Bose and R.Kumar : *J. Mater. Sci.*, **8** (1973), 1795.
- (19) R.Wang and S.D.Dahlgren : *Rapidly Quenched Metals*, Eds. by N.J.Grant and B.C.Giessen, MIT Press, (1976), 189.

日本金属学会誌 第 45 巻 第 11 号 (1981) 1145~1150

Ni-Co 合金の減衰能と磁気機械的性質との関係*

増 本 量** 沢 谷 昭 八** 比 内 正 勝**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 11 (1981), pp. 1145~1150

On the Relation between Damping Capacity and Magnetomechanical Properties of Ni-Co Alloys

Hakaru Masumoto**, Showhachi Sawaya** and Masakatsu Hinai**

The internal friction Q^{-1} , magnetic hysteresis loop, magnetostriction λ , ΔG effect and mechanical properties have been measured in Ni-Co alloys containing 0-70%Co. The Q^{-1} and rigidity modulus measurements were carried out by the inverted torsion pendulum method. The hysteresis loop and λ were measured using an automatic recording fluxmeter and the optical roller method. Tensile testing was performed using an Instron-type tensile machine.

The Q^{-1} values of Ni-Co alloys increase with maximum shear strain-amplitude γ_m and attain their peaks $Q^{-1}_{\max}$. For the alloys with Co less than 20%, the variation in $Q^{-1}_{\max}$ with composition is complex and $Q^{-1}_{\max}$ shows a maximum at 10%Co. For the alloys with Co more than 22%, $Q^{-1}_{\max}$ becomes higher by water-quenching than by furnace-cooling. In the range of 20-60%Co, the hysteresis loop after furnace-cooling is of the Perminvar-type, but the loop after water-quenching is normal. Furthermore, the variations in coercive force H_c with composition and heat-treatment are very similar to those in γ_c which is the γ_m value for $Q^{-1}_{\max}$. The H_c value is proportional to the γ_c value. The strengths of magnetic field H for the maximum of $Q^{-1}_{\max}$ are almost consistent with those for the maximum values of $\Delta W_h/\Delta H$ and $\Delta\lambda/\Delta H$ which are gradients of the lines joining the origin to each point on the curves of hysteresis loss W_h or λ versus H .

(Received March 4, 1981)

I. 緒 言

Co 0~68% の組成範囲の Ni-Co 合金は常温において fcc の γ 相で、Co 68~100% の組成範囲の合金では著者の一人が見出した hcp の ϵ 相である⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、Co 68% までの γ 相範囲において、磁性ならびに弾性は組成あるいは熱処理に対して大きく変わることが報告されている。例

えば Ni-Co 合金の結晶磁気異方性⁽³⁾と磁気歪み^{(4)~(6)}の組成変化、磁性に及ぼす磁場中処理の影響⁽⁷⁾、磁化とヤング弾性率や ΔE 効果との関係⁽⁸⁾⁽⁹⁾、 Ni_3Co 規則格子の存在などである^{(10)~(13)}。

ところが、Ni-Co 合金を吸振材料としてその減衰能について研究したものは数少なく、Co 基 NIVCO-10 合金に関するものだけである^{(14)~(16)}。この合金は非常に大きな応

** 電気磁気材料研究所 (The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Yagiyama-Minami 2, Sendai, 982)

* 1979 年 10 月日本金属学会名古屋大会に発表；電気磁気材料研究所研究報告第 124 号