Mn-Ge 系反強磁性インバー型合金の諸特性に およぼす遷移金属の影響*

増 本 量** 中山孝文** 菊地紀雄**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 4 (1984), pp. 442-447

The Influence of Transition Metals on the Properties of Antiferromagnetic Invar-Type Mn-Ge Alloys

Hakaru Masumoto*, Takafumi Nakayama* and Michio Kikuchi*

The magnetic properties, thermal expansion, lattice constants, hardness and workability of Mn-22%Ge based ϵ phase ternary alloys containing transition metal in group IV, V or VI of the periodic table were measured in the state cooled at various rates after homogenizing at 1100 K for 10.8 ks.

The magnetization of Mn-22%Ge based ternary alloys shows almost the same temperature variation as that of the binary alloy and an abrupt decrease near the Néel point T_N . The ternary alloys also indicate a minimum in the electrical resistivity at T_N . The Néel point of the ϵ phase shifts to the lower temperature side with an increase in the concentration of the third element. The transformation from ϵ to ϵ_1 does not occur easily by addition of the third element, keeping the nature of the binary alloy system.

In the thermal expansion curves of Mn-22%Ge based ternary alloys there appears a minimum point corresponding to the Néel point of the ϵ phase, showing the Invar characteristics. The thermal expansion coefficients in the vicinity of room temperature of the ternary alloys decrease at first from the value of binary alloy with increase of the third elements and increase the positive value after passing through a zero or small negative minimum value. The spontaneous volume magnetostriction of a Mn-22%Ge-4%Cr alloy at 77 K is 1.3×10^{-2} and the value is less affected by addition of a few percents of Cr. The Vickers hardness of the ternary alloys shows the smaller value than that of Mn-Ge binary alloy.

(Received August 19, 1983)

Keywords: Invar, thermal expansion, manganese-germanium based alloys, transition metal, hexagonal alloy, antiferromagnetism, lattice constants, magnetization, electrical resistivity, hardness

I. 結 言

従来、実用に供されているインバー材料は主として Fe-Ni 系⁽¹⁾あるいは Fe-Co 系⁽²⁾の強磁性合金であるが、これらの合金はインバー特性が優れているにも拘わらず、強磁性の故に応用上障害となる場合がある。たとえば、電子顕微鏡のサンプルホルダーやフィラメントケース、テレビ受像器のシャドウマスクなどに強磁性インバー合金を用いると、磁界の作用によって磁歪振動や磁束の吸収が生じ機器の精度を下げてしまう。それ故、これらの障害を起さない非強磁性のインバー型材料の出現が長年要望されてきた。

そこで著者らはこの問題に興味をもち種々実験を重ねた結果、Mn-Ge 系合金に適当な熱処理を施すと常温で安定

した反強磁性 ϵ 相合金が得られ⁽³⁾⁽⁴⁾、その Néel 点以下の温度では、ある組成の合金が優れたインバー特性を示すことを見出した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかしこの合金は、インバー特性を示す組成および温度範囲が狭く、加工性や機械的強度も劣るなどの欠点があるので、著者らはこれらの欠点を改善するために第 3 元素として Fe を加えて実験を行った。その結果、インバー特性を示す組成範囲が拡大され、しかも可鍛性が 4~5% 向上することがわかった⁽⁷⁾。

その後引き続き Mn-Ge 系合金に他元素を加えてその特性の改良を目的とした研究が続けているが、ここには遷移金属中主に IV A, V A, VI A 族元素を少量加えた 3 元合金の熱膨張特性、磁化ならびに硬度等を測定し、かなり好結果が得られたので、それについて報告する。

** 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 982)

* 1981 年 4 月日本金属学会東京大会および 11 月同京都大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 142 号

II. 試料および実験方法

合金の原料としては、前報と同様な電解 Mn, 金属 Ge および IV, V, VI 族に属し 99.9% 程度の純度をもつ 8 種の遷移金属を用いた。これらの原料はまず Ar 雰囲気中で Tammann 炉を用いて溶解し、内径 2.5~3 mm の石英管中に吸い上げ、それから長さ約 100 mm の丸棒を切りとって熱膨張測定用試料とした。また、別に内径 5 mm, 長さ 150 mm の鉄型に鑄造し、加工性実験用の試料とした。つぎに試料は均質化処理のため、Ar 雰囲気中において約 1100 K の温度で 10.8 ks (3 h) 間加熱し、空冷して測定に供した。さらに、325 mesh の粉末とした 3 元合金を石英管中に Ar とともに封入し、1000 K に 1.8 ks (30 min) 間加熱後水焼入れして X 線回折用試料とした。

熱膨張は縦型および横型全膨張計⁽⁸⁾により、磁性は磁気天秤を用い約 800 kA/m の磁界中で、いずれも 120~1100 K の範囲を約 27.8×10^{-3} K/s (100°C/h) の昇降速度で測定した。結晶構造は X 線ディフラクトメーター法により求めた X 線回折像から決定した。硬度はビッカース微小硬度計を用い荷重 4.9 N (500 gf) によって室温で求めた。切削性は通常の卓上精密旋盤 (主軸回転数 17~25 s⁻¹) により、可鍛性はスエーディングマシン (主軸回転数 17~27 s⁻¹) により調べた。冷却油としては通常のマシンオイルを用いた。

III. 実験結果および考察

1. 磁気特性

本研究では主として、インバー特性が顕著に現われる Mn-22%Ge 合金を基礎とし、これに第 3 元素を添加した 3 元合金について実験を行った[†]。

Fig. 1 (a), (b) は基礎 2 元合金に約 1% の諸元素を添加した 3 元合金について、Ar 中 1100 K で 10.8 ks 間加熱後空冷処理を施し、150~600 K の温度間で測定した磁化 σ の温度変化を示している。その加熱および冷却の速度は 27.8×10^{-3} K/s (100°C/h) で曲線はすべて可逆的であった。Fig. 1 (a) にみるように曲線は添加元素の種類によらずいずれも類似の変化を示し、低温における比較的高い磁化 σ は加熱によって始め緩やかに後急激に減少して ϵ 相の Néel 点に達し、その後は緩やかに減少する。そして T_N は添加元素の種類に影響され僅かずつ上下している。

つぎに Fig. 1 (b) には Cr 含有量を変えた Mn-22%Ge-Cr 合金における σ の温度変化が示してある。図にみるように Néel 点は Cr 含有量の増加に伴って低温側へ移行するが、他方高温側には非常に緩やかな曲折点が現われている。これは Mn-Ge 合金の γ 相の Néel 点⁽⁹⁾に関連するものと考えられるが、Fe 添加⁽⁷⁾の場合と異なって明瞭なものではなく、その傾向はその他いずれの添加元素の場合でもほぼ同様である。

ここで、Néel 点以下における磁化の強磁性的挙動は、 ϵ

Fig. 1 (a) Temperature variation of magnetization for Mn-22%Ge-X ternary alloys (X: third elements). (b) Temperature variation of magnetization for Mn-22%Ge-Cr ternary alloys.

相中の D0₁₉ 型金属間化合物 Mn_{3.25}Ge の磁気的性質を強く反映して現われるものである。すなわち、化合物 Mn_{3.25}Ge は本質的には反強磁性体であるが、その Néel 点以下で弱い強磁性が寄生することが知られている⁽¹⁰⁾。そして、この弱強磁性は Mn₃Ga や Mn₃Sn⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ 化合物等でも認められ、その磁気構造はスピンの三角配置に基いて発生するものと説明されている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。いずれにしても全体としては σ の値が小さいので応用上は非強磁性とみなして差支えない。

Fig. 2 には Mn-22%Ge-1%Cr 合金の比電気抵抗の比 $\Delta\rho/\rho$ が温度に対して描いてある。 $\Delta\rho/\rho$ は温度の上昇とともに 280 K での大きな極大と、Néel 点に相当する 360 K における小さな極小をつくって変化する。そこで本研究で

[†] 本論文での組成はすべて at% で挿入量を示した。

Fig. 2 Temperature variation of the relative change of electrical resistivity ratio and magnetization for Mn-22%Ge-1.1%Cr ternary alloy.

Fig. 3 Influence of the third element on the Néel point of Mn-22%Ge alloys.

は上述の2種の測定結果から各合金のNéel点を決定した。

Fig. 3にはMn-22%Ge合金に種々の第3元素を加えた場合の T_N が添加元素濃度に対して描いてある。図にみるように T_N はいずれの添加元素によっても緩やかに減少しており、Nbの影響がもっとも小さい。それに対してTiやVは少ない添加量で T_N を下げる働きが強い。これは後述するようにTiあるいはVの添加によりε相領域が低温側へ狭められることを示している。

2. 熱膨張特性

Fig. 4(a)および(b)には磁気特性の場合と同じ試料について、約120~550 Kの温度間で測定した熱膨張曲線が示してある。Fig. 4(a)にみるように、点線で示した2元合金のインバー特性はいずれの添加元素の場合にも明瞭に現われるが、Néel点の降下の割合によって温度変化の様子が多少異なっている。しかしながらNéel点以下における自発体積磁歪を比較してみると、Nb、TaおよびMo以外は殆んど同じ大きさで、1%程度の添加では優れたインバー特性は失われないことがわかる。しかもこれらの諸元素は

Fig. 4(a) Influence of the third element on the linear thermal expansion curves of Mn-22%Ge alloys. (b) Thermal expansion curves of Mn-22%Ge and Mn-22%Ge-Cr alloys.

すべて2元合金のインバー特性領域を広げる効果のあることも明らかになった。

Fig. 4(b)には、上述合金中広い組成範囲でインバー特性を示した Mn-22%Ge-Cr 合金について、熱膨張の温度変化を示しておいた。図に示すように、Cr 量の増加に伴い Néel 点は次第に低温側に移動するが、その温度以下の曲線の屈曲は緩やかで、インバー特性は Cr10% まで現われている。この様子は第3元素として Fe を添加した場合⁽⁷⁾に類似している。

つぎに、4.5% の Cr を含む 3 元合金の高温における時効をみるために $\epsilon \rightarrow \epsilon_1$ 変態点直下の 750 K に 54 ks (15 h) 保持したところ dl/l が約 0.1×10^{-4} 増加した。これは ϵ_1 相への変態の初期段階と思われるが、この状態から冷却すると dl/l はほぼ加熱曲線に沿って減少し、Néel 点付近で加熱時の値に戻る。つまり第3元素を加えても $\epsilon \rightarrow \epsilon_1$ 変態が非常に緩慢であるという性質は失われず、 ϵ 相は比較的安定であることがこれらの合金系でも立証されたのである。

以上の測定結果から、2 元合金のインバー特性を現わす領域は、第3元素の添加によりある程度拡大されることがわかったが、それらの大きさを比較するために室温における熱膨張係数 $\alpha_{R.T.}$ ($= (1/l) (dl/dT)$, l は試料の長さ) を求めた。Fig. 5 には Mn-22%Ge-X 合金についての測定結果が示してある。図にみるように、Cr, V, Zr などは5% 程度加えても零または小さな負の値を示しインバー領域の広いことがわかる。しかしそれ以外の元素は2% 以下の添加で正あるいは負の極値に達し、その後は正の側へ増大して値が大きくなりついにインバー特性を示さなくなる。この

Fig.5 Influence of the third element on the thermal expansion coefficients in the vicinity of room temperature (270-310 K) $\alpha_{R.T.}$ for Mn-22%Ge alloy.

極値を表わす組成は ϵ 単相の臨界点を示し、それ以上の添加量では隣接する ζ 相が重畳してくるためインバー特性が次第に弱まって $\alpha_{R.T.}$ も大きくなる。また、その時の第3元素の濃度は一般に原子量の多い元素ほど低濃度側へずれることがわかる。Table 1 には各 3 元合金の 230~270 K, 270~310 K および 310~350 K における平均線熱膨張係数 α_l が他の諸性質とともにまとめて示してある。すなわち、インバー特性が現われる温度範囲は合金により非常に異なることがわかる。

また、顕著なインバー特性を示す合金のうち、Mn-22%Ge-4%Cr 合金の 77 K における自発体積磁歪を、インバー特性を示さない他の Mn-Ge 系合金の熱膨張曲線との差から求めたところ、2 元合金の値に近い 1.3×10^{-2} となり、Fe-Ni 系⁽¹⁵⁾や Fe-Pt 系⁽¹⁶⁾インバー合金のそれに匹敵する値であった。

つぎに、上述のように Mn-Ge 系合金に第3元素を添加してもインバー特性は容易には失われないが、この理由を検討するために常温における格子定数の添加元素依存性を調べてみた。Fig. 6 は Mn-22%Ge-Cr 合金の測定結果を示している。 a および c は Cr 濃度に対して初め比較的急激に、後緩やかに減少しているが格子比 c/a は殆んど変らない。他方、3 元合金の X 線図形から相状態を調べてみる

Table 1 Thermal expansion coefficient α_l , the Néel point T_N and the Vickers hardness H_V of Mn-22%Ge-1%X alloys.

Third element X	$\alpha_l / 10^{-6} K^{-1}$			T_N / K	$H_V / 293 K$
	230~270 K	270~310 K	310~350 K		
Ti	3.0	-1.0	-11.2	351	461
Zr	1.9	-2.0	-12.4	352	397
V	1.6	-3.4	-8.5	354	399
Nb	6.8	3.2	-2.4	366	453
Ta	6.7	4.6	-4.8	357	445
Cr	4.4	0.4	-7.6	361	447
Mo	5.4	0.6	-3.1	342	420
W	2.9	-0.3	-7.9	357	453

Fig.6 Lattice constants of Mn-22%Ge-Cr ternary alloys.

と、約 6%Cr までは ϵ 単相で、それ以上では ϵ に隣接する hcp の γ 相⁽⁴⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ が僅かずつ混入してくることが明らかになった。したがって、Cr は Mn-Ge 合金の ϵ 相の範囲を拡大し、混在する γ 相が僅かなうちはインバー特性には影響をおよぼさないことがわかる。このことから、これまでに述べた $\alpha_{R.T.}$ や T_N の添加元素依存性における異常は ϵ 相の存在に大きく影響された結果現われたものとみてよい。同様に、他の諸元素も ϵ 相領域を広げる効果はあるが、その特徴がそれぞれ異なっているためインバー領域に対する諸元素添加の影響の統一的な解釈は今のところできない。

3. 硬度および加工性

Mn-Ge 系合金は反強磁性の ϵ 相状態で顕著なインバー特性を現わすが、硬度はピッカース硬さで約 500 と高く、加工性に乏しい⁽⁵⁾。Table 1 にはこの実験で求めた Mn-22%Ge 1.1~1.3% の第 3 元素を添加した合金のピッカース硬度 (荷重 4.9 N) が示してある。硬度は元素によって 400~460 まで複雑に変化しているが、これらのうち 2 元合金の値に近い硬度を有する 3 元合金は、合金中に ϵ 相構造をとる $Mn_{3.25}Ge$ なる化合物相を依然として多く含んでいると考えられ、その機械的強度も低い。

つぎに、2~4% の第 3 元素を含む数種の 3 元合金について $\phi 5$ mm の丸棒を用いスエーピングハンマーにより常温で可鍛性を調べた。その結果 Zr, V あるいは Cr を含む合金において断面減少率で 4~5% の加工が可能であった。

また、これら 3 元合金について、まず通常の卓上型旋盤により高速度鋼製剣バイトを用いて乾式旋削試験を行っ

た。その切削条件は切削速度が 1.67 m/s (100 m/min)、送り量が 1 mm/rev.、切り込みは 0.05~1 mm であった。さらに、同じ旋盤により刃角 120° のドリルを用い 1 mm/rev. の送り速度で行った穴あけ試験では $\phi 5$ mm の試料に $\phi 3.5$ mm の穴あけが可能であった。

Fig. 7 には切削試験後の試料がその切り屑とともに示してある。上述条件下での切削ではバイト刃先に付着する切り屑が殆んど無く、図にみるように仕上げ面粗さは極めて良好である。このように切削性は 2 元合金より大きく改善されたと言える。

以上の結果から、非強磁性の Mn-Ge 系インバー合金に IV, V あるいは VI 族の第 3 元素を添加した 3 元合金は、優れたインバー特性を示すと同時に切削性も向上することが明らかになった。しかし機械的強度についてはなお問題があるので、目下この点の検討を行っている。

IV. 総 括

Mn-Ge 系インバー合金中主として 22%Ge を含む合金を基礎とし、これに周期律表中の IV, V および VI 族に属する元素を添加した 3 元合金について、1100 K に 10.8 ks 間加熱し、空冷または水焼入れの処理を施した後、磁化、熱膨張、結晶格子定数、硬度および切削性を調べてつぎの結果を得た。

(1) Mn-22%Ge の基礎組成に第 3 元素を添加した合金の磁化は温度に対し 2 元合金と殆んど同様の変化を示し、Néel 点で急に減少する。また電気抵抗も Néel 点で極小を示す。

(2) Néel 点はいずれの添加元素によってもその量の増加とともに減少するが Nb 添加の場合にその度合いももっとも小さい。

(3) Mn-22%Ge 基 3 元合金の熱膨張-温度曲線には、一般に ϵ 相の Néel 点において極小が現われ、その温度以下では熱膨張係数が小さくインバー特性を示す。また、2 元合金の $\epsilon \rightarrow \epsilon_1$ 変態が起りにくいという性質は 3 元合金の場合でも失われず、 ϵ 相が安定であることが証明された。

(4) 室温における熱膨張係数は 2 元合金の約 $4 \times 10^{-6} K^{-1}$ から第 3 元素濃度の増加に伴って減少し零または小さな負の極値を示した後正の大きな値へ増大する。その極値を表わす濃度は ϵ 単相の臨界点を示し、一般に原子量の多い元素ほど低い値である。

(5) Mn-22%Ge 合金に 4% の Cr を加えた合金の 77 K における自発体積磁歪は約 1.3×10^{-2} で殆んど添加元素の影響はない。

(6) Mn-22%Ge-X 合金のピッカース硬度は添加元素の種類によらず 2 元合金の値を下回るが、Fe 添加合金より小さな値を示すものはない。

(7) 3 元合金の旋盤による切削性は割合良好で、2 元合金よりは改善されたが、スエーピングハンマーによる可鍛性は良好な合金でも約 4~5% であり、応用上なお検討する必要がある。

Fig. 7 Lathing test of Mn-22%Ge-X ternary alloys, X is (a) 2.0%Zr, (b) 2.2%V, (c) 2.3%Cr.

文 献

- (1) Ch.Éd.Guillaume:Compt Rend., **171** (1920), 1039.
- (2) 増本 量: 日本金属学会誌, **2** (1938), 141.
- (3) T.Ohoyama: J.Phys. Soc. Japan, **16** (1961), 1995.
- (4) E.TH.Henig and E.Wachtel: J.Less-Common Met., **21** (1970), 1.
- (5) 増本 量, 菊地紀雄, 中山孝文: 日本金属学会誌, **45** (1981), 107.
- (6) 増本 量, 菊地紀雄, 中山孝文: 日本金属学会誌, **46** (1982), 291.
- (7) 増本 量, 菊地紀雄, 中山孝文: 日本金属学会誌, **46** (1982), 999.
- (8) H.Masumoto and T.Kobayashi: Sci. Rep.RITU, **A-2** (1950), 856.
- (9) H.Uchishiba: J.Phys. Soc. Japan, **31** (1971), 436.
- (10) G.Kádár and E.Krén: Intern. J.Magnetism, **1** (1971), 143.
- (11) G.J.Zimmer and E.Krén: *Magnetism and Magnetic Materials 1972* (AIP Conf. Proc. No.10), p.1379, American Institute of Physics, New York, (1973).
- (12) T.Nagamiya, S.Tomiyoshi and Y.Yamaguchi: Solid State Commun., **42** (1982), 385.
- (13) S.Tomiyoshi: J.Phys.Soc. Japan, **51** (1982), 803.
- (14) S.Tomiyoshi and Y.Yamaguchi: J.Phys. Soc. Japan, **51** (1982), 2478.
- (15) G.Hausch: Phys. Status Solidi, (**a**) **18** (1973), 735.
- (16) K.Sumiyama, M.Shiga and Y.Nakamura: J.Mag. Mat., **12** (1979), 1.
- (17) E.Wachtel and E.TH.Henig: Z.Metallk., **60** (1969), 243.
- (18) S.K.Gupta and K.P. Gupta: J.Less-Common Metals, **20** (1970), 1.