日本金属学会誌 第 49 巻 第 12 号 (1985) 1113-1119

Mn-Ge-M (M=Zr, Nb) 系反強磁性合金の弾性特性および熱膨張特性*

菊地 紀雄** 増本 量** 中山 孝文**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 12 (1985), pp. 1113-1119

Elastic Properties and Thermal Expansion of Antiferromagnetic
Mn-Ge-M (M=Zr or Nb) Alloys

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

Young's modulus, the thermal expansion and the magnetization in the temperature range of 120-670 K and the crystal structures at room-temperature were investigated for Mn-Ge base ternary alloys containing Zr or Nb less than 16% with β , γ , ϵ and their mixture phases. Each characteristic shows peculiar changes corresponding to the $\beta \rightleftharpoons \epsilon$ phase transformation point T_t , the Néel point of the antiferromagnetic ϵ -phase $T_N(\epsilon)$ and that of γ -phase $T_N(\gamma)$ on each temperature variation curve. The Elinvar characteristics were obtained in the temperature range between T_t and $T_N(\epsilon)$ and/or below the $T_N(\gamma)$. Invar characteristics were observed below $T_N(\epsilon)$ for the alloys having an ϵ -rich phase. These ternary alloys were easily cut by a normal lathe in all of the phases, and the forgeability was excellent in the γ -phase.

(Received June 14, 1985)

Keywords : Young's modulus, Elinvar, thermal expansion, Invar, antiferromagnetism, manganese-germanium alloy system, hexagonal alloys

I. 緒 言

近年、インバーあるいはエリンバー合金は精密材料用から機能材料としての用途が開かれ、その使用領域の拡大あるいは使用条件の多様性等から物理的性質および機械的性質の改善が試みられてきたが、中でも非強磁性材料に対する要求が強く、この点に関する研究が多い⁽¹⁾。

Mn-Ge 系合金においては、反強磁性の fcc- γ 相およびフェリ磁性の fct- ϵ_1 相について弾性特性が調べられ、 γ 相ではその Néel 点以下でエリンバー特性が現われるがその特性は ϵ_1 相の増加と共に次第に弱まることが見出されている⁽²⁾。また、 ϵ_1 相は 860 K 以上の温度で hcp の反強磁性 ϵ 相に変わり約 1170 K まで安定であるが、この ϵ 相は Néel 点以下の広い温度範囲でインバー特性を示し⁽³⁾、弾性率の温度変化にも異常が見出されている⁽⁴⁾。しかしながら、それらの合金を弾性材料としての観点から検討すると、エリンバー特性を示す温度範囲が狭いこと、 ϵ 相側では常温付近におけるヤング率の温度係数が負で大きいことなどの欠点がある。そこで著者らはこれを改良するため熱処理や第 3 元素の影響を検討してきたが、Fe⁽⁴⁾、Ti あるいは V⁽⁵⁾などを添加した場合には上述の欠点を可成改善できることがわかった。よって本研究ではさらに進んでそれ

らと同様の結晶形をもつ Zr および Nb を添加してその影響を調べることにした。

II. 試料ならびに実験方法

合金の原料としては純度 99.8%†の電解 Mn、5-9 の金属 Ge および周期律表中第 IVa および第 Va 族に属し 99.9% 程度の純度をもつ Zr および Nb を用いた。溶解は Ar 雰囲気中で高周波誘導炉あるいは Tammann 炉を用いて行い、 γ 相を中心とした組成の合金は冷間加工用として内径 5 mm の鉄型に鋳込んだ。鋳塊は 1100 K で 10.8 ks (3 h) 間加熱後空冷し冷間でスエーピングによって $\phi 2$ mm の丸棒とし、それから長さ 110 mm のものを切り取って試料とした。次に、冷間加工が困難な ϵ 相を中心とした合金については、融液を内径 2.5~3 mm の石英管中に吸い上げ、それから長さ 90~110 mm の丸棒状試料を得た。このようにして得られた試料はすべて均質化処理のために乾燥した高純度 Ar ガスとともに石英カプセル中に封入し、約 1100 K の温度で 10.8 ks 間加熱し空冷の処理を施した。また別に、325 mesh の粉末とした合金を石英管中に同様の Ar ガスとともに封入し、1100 K に 1.8 ks (30 min) 間加熱後空冷して X 線回折用の試料とした。

ヤング率 E は、改良された静電駆動方式による横振動法⁽⁶⁾によって試料の固有振動数 f_i を 350~1600 Hz の周波

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, 2 Yagi-yama minami, Sendai 982)

* 1984 年 10 月日本金属学会広島大会に発表；財団法人電気磁気材料研究所 研究報告第 148 号

† 本論文の成分組成は元素の純度以外すべて at% で表わす。

数範囲, 約 120~670 K の温度範囲で測定し, $E = (64\pi^2/m_i^4) (l^4 D/d^2) f_i^2$ によって求めた. 式中 m_i は振動モードによって決められる定数で, ここでは $i=1$ の基本振動を用いたのでその値は 4.73⁽⁷⁾ である. また, l は長さ, d は直径, D は試料の密度をそれぞれ表す. 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, いずれも約 120~670 K の温度範囲を 27.8×10^{-3} K/s (100°C/h) 以下の加熱, 冷却速度で測定した. 結晶構造は FeK α X線を用い, ディフラクトメーター法により求めた X 線回折図形から決定した.

III. 実験結果ならびに考察

1. 磁化, ヤング率および熱膨張の温度変化

Fig. 1 には Zr および Nb を加えた代表的な 3 元合金および Mn-16, 18%Ge 2 元合金の磁化 σ を 140~600 K の温度範囲で測定した結果が示してある. 曲線はすべて可逆的であり, 曲線上には ϵ 相および γ 相の磁気変態点 $T_N(\epsilon)$ および $T_N(\gamma)$ に相当する磁化の変化が現われている. この変化は, $T_N(\epsilon)$ 点以下の温度で著しいが, それ以上の高温では $T_N(\gamma)$ 点で小さい極大が現われる以外は緩慢であり, Fe を加えた場合⁽⁴⁾ と全く同様であった. この高温における磁化の挙動は γ -Mn 系反強磁性合金の特徴⁽⁹⁾ であり, 他の組成についても同様の結果が得られている. また, 図から明らかなように $T_N(\epsilon)$ 点以下の低温側における温度変化は強磁性的な挙動を示しているが, これは ϵ 相合金中の

Fig. 1 Temperature dependence of the magnetization of Mn-16, 18%Ge and Mn-Ge based ternary alloys air-quenched after annealing at 1100 K for 10.8 ks in Ar gas.

D_{019} 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. この現象, 即ち $Mn_{3.25}Ge$ の磁性が本質的には反強磁性であるにも拘らずその Néel 点以下で弱い強磁性を現わすことについてはすでに 1971 年 Kádár と Krén⁽¹⁰⁾ によって見出されており, その後 Mn_3Sn の場合と同じく, スピンが三角形に配列する特殊性と関連して説明が試みられている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. なお, 3 元合金の $T_N(\epsilon)$ 点および $T_N(\gamma)$ 点は数%の Zr あるいは Nb を添加しても 2 元合金と殆んど同じ温度に現われている. つぎに, Mn-16, 18%Ge 2 元合金および Mn-18%Ge-4%Nb 合金の磁化は 200 K においていずれも約 $0.2 \sim 0.4 \times 10^{-6}$ Wb·m/kg であるのに対して, 図中に示した他の合金では大きく増加している. 特に, Mn-20%Ge-4%Zr 合金では約 1.4×10^{-6} Wb·m/kg のように 2 元合金の 3.5 倍にもなり, 三角スピン構造に起因する弱強磁性の寄与がより大きくなっていることが理解される. しかしながら, 実用的にはこれらの合金は非強磁性体として取り扱うことは差支えないと思われる.

Fig. 2 には, γ 単相の Mn-14%Ge, ($\gamma + \epsilon$) 混合相の Mn-16~20%Ge および ϵ 単相の Mn-22%Ge の各 2 元合金について, また **Fig. 3** (a), (b) には上記 3 種の相から成る合金を基礎としてこれに 8% 以下の Zr あるいは 10% 以下の Nb を添加した 3 元合金についてそれぞれ 120~620 K の温度範囲でヤング率を測定した結果が示してある. その加熱, 冷却の速度は 27.8×10^{-3} K/s 以下で, 曲線は全て可逆的であった.

Fig. 2 Temperature dependence of Young's modulus of binary Mn-Ge alloys air-quenched after annealing at 1100 K for 10.8 ks in Ar gas.

Fig.3 (a) Temperature dependence of Young's modulus of Mn-Ge-Zr alloys air-quenched after annealing at 1100 K for 10.8 ks in Ar gas.

(b) Temperature dependence of Young's modulus of Mn-Ge-Nb alloys air-quenched after annealing at 1100 K for 10.8 ks in Ar gas.

まず、2元合金の E - T 曲線には $\beta \rightleftharpoons \gamma$ あるいは $\beta \rightleftharpoons \epsilon$ の相変態点 T_t , ϵ 相の Néel 点 $T_N(\epsilon)$ および γ 相の Néel 点 $T_N(\gamma)$ が明瞭に現われている。 γ -Mn-14%Ge 合金では、 E は T_t 点で鋭い極小を示した後温度とともに増加し、 $T_N(\gamma)$ 点以上ではその増加率が急に大きくなる。ところが Ge 量が増して ϵ 相が現われてくると T_t 点は低温側に移動し、 T_t - $T_N(\epsilon)$ 間あるいは $T_N(\epsilon)$ - $T_N(\gamma)$ 間で E は温度に不

感となる傾向を示し、いわゆるエリンバー型特性が認められる。Ge 量がさらに増して ϵ 単相になると Mn-22%Ge 合金の曲線に見られるように、 $T_N(\epsilon)$ で鋭い極小のみが表われ、その変態点前後の温度における E の変化は激しい。

これらの空冷状態における一連の温度変化は、 γ 単相合金を除きいずれの組成においても既に報告した徐冷状態の場合⁽²⁾とは異なることが注目される。これは、単相以外の合金では冷却方法によって、析出する β 相あるいは ϵ 相の比率が異なるからであり、空冷では徐冷の場合よりその比が小さいがやはり弾性率の異常変化となって現われる。しかし、水焼入れのような急冷ではほぼ高温相のみが得られるため、徐冷とは全く異なった挙動を示す⁽²⁾。このように Mn-Ge 系合金の弾性特性は熱処理に極めて敏感であることがわかる。

つぎに、Zr を添加した3元合金の場合には Fig.3(a)にみるように γ 相の多い合金において $T_N(\gamma)$ 点以下の常温付近を中心に広い温度領域でエリンバー特性が認められる。この温度領域の広がりには $\beta \rightleftharpoons \gamma$ の相変態における固体内相互拡散が Zr の添加によって緩慢になったためと考えられる。また、 $(\gamma + \epsilon)$ 混合相を構成する合金では $T_N(\epsilon)$ と $T_N(\gamma)$ 間の約 400~500 K の温度範囲に E の温度勾配が小さくなる領域が存在するが、これは添加 Zr 量が増してもいずれの変態点も殆んど変化しないため、ほぼ一定している。この場合常温付近における E の温度勾配は負値を示す。このように、2元合金の組織に与える Zr 元素の影響は少なく、3元合金においても安定した ϵ 相および γ 相の特徴が保たれる。そして常温付近におけるヤング率の温度係数がもっとも零に近い値を示すのは Mn-14%Ge-4%Zr 合金であった。

つぎに、Fig.3(b)に示した Mn-Ge-Nb 系3元合金の E - T 曲線は全体として Zr を添加したときと同様の傾向を示しており、 γ 相の多い合金の曲線上には T_t 点に変わってブロードな極小が現われ、これと $T_N(\gamma)$ 点との間で E の温度変化が小さくなる。しかしながら $T_N(\epsilon)$ 点が明瞭に現われる合金ではその温度以下でヤング率の温度係数は大きな負の値となる。他方、各合金について $T_N(\epsilon)$ - $T_N(\gamma)$ 間における E の温度変化に着目すると、ヤング率が温度に対して不感となるのは $\gamma + \epsilon$ の混合相を示す合金に限られ、その特性は反強磁性合金における大きな磁歪によって現われている。また、Ti, V あるいは Cr を添加した合金⁽⁶⁾で観測された T_t 点は Zr あるいは Nb 添加の場合は殆んど認められず、これら添加元素はヤング率にそれぞれ特徴的な影響を与えていることがわかる。なお、Nb 添加3元合金中 E の温度係数が比較的小さいのは Mn-18%Ge-8%Nb 合金である。

このように Mn-Ge 基3元合金のエリンバー型特性は $\beta \rightleftharpoons \gamma$ あるいは $\beta \rightleftharpoons \epsilon$ の可逆相変態および $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ の反強磁性磁気変態との相乗効果によって現われ、これらの変態がその特性を得るための必須の条件であることがわかる。また、

このような広い温度範囲における弾性率の異常温度変化に対しては、弾性異方性についても検討を加える必要がある。金属、合金は格子間原子の吸引力の相異によって通常大きな弾性異方性を示すが、熱エネルギーは各原子に均等に作用すると考えられ温度変化としては等方的なものが多い⁽¹³⁾。ところが、何らかの変態を伴う場合、主要方向の弾性率はそれぞれ異方的温度変化をとり、これを平均した多結晶体に異常温度変化として現われてくる場合がある。例えば Pd⁽¹⁴⁾は $\langle 100 \rangle$ 方向で、 β -CuZn 合金⁽¹⁵⁾は規則-不規則変態により $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 方向で、Fe-Cr 合金⁽¹⁶⁾は $\langle 111 \rangle$ 方向でそれぞれ正常な曲線から大きく外れる。常温付近でエリンバー的な弾性変化を示し、反強磁性体であるものに Cr⁽¹⁷⁾や CoO⁽¹⁸⁾があるが、Bolef と Klerk⁽¹⁹⁾は Cr の T_N 付近を中心に研究し弾性定数およびその温度変化に大きな相異があることを見出している。Mn-Ge 系合金の場合、エリンバーの挙動は可逆相変態あるいは磁気変態に関連するとしても、弾性定数間における異方的な変化が一つの原因となっていることは十分考えられる。この点については単結晶による検討を進めている。

つぎに、これらの E - T 曲線から求めた温度係数が温度に対してどのような挙動を示すかを調べてみた。Fig. 4 には、前述の 3 元合金のうち代表例として、良好なエリンバー型特性を示す $(\gamma + \epsilon)$ 混合相の (a) Mn-18%Ge-4%Nb 合金およびその特性を示さない ϵ -rich 相の (b) Mn-22%Ge-4%Nb 合金について、10 K 間隔で算出したヤング率の温度係数 $(1/E)(dE/dT)$ が温度に対して描いてある。温度係数はいずれの合金においても $T_N(\epsilon)$ 点および $T_N(\gamma)$ 点より高温側で極大を示し、その大きさは両合金の相状態に大体比例したものとなっている。そして (a) 合金では約 300 K および 450 K を中心として温度係数が零となる領域があるが、(b) 合金では $T_N(\epsilon)$ の鋭い極大を示す曲線の両側が零線を切る場合以外は、正か負の値が大きく一定の温度幅で温度係数が零に近い領域はない。このことから、 ϵ 相合金は実用的なエリンバー特性は示さないことがわかる。また、図にみるように $T_N(\gamma)$ 点は $T_N(\epsilon)$ 点に比べて極小点よ

Fig. 4 Temperature coefficient of Young's modulus as a function of temperature for Mn-18%Ge-4%Nb and Mn-22%Ge-4%Nb alloys air-quenched after annealing at 1100 K for 10.8 ks in Ar gas.

Fig. 5 Linear thermal expansion vs temperature curves of Mn-Ge binary and Mn-Ge based ternary alloys air-quenched after annealing at 1100 K for 10.8 ks in Ar gas.

り数 10 K 高温側に現われているが、これは相変態中における固体内の拡散が、 $\beta \rightarrow \epsilon$ よりも $\epsilon \rightarrow \gamma$ の場合に極めて緩やかに進行するためにヤング率が徐々に変化することを示している。

Fig. 5 には、Mn-18% および 20%Ge 2 元合金ならびにその各々に 4% の Zr あるいは Nb を添加した 3 元合金について熱膨張曲線 $\Delta L/L$ - T が掲げられている。曲線はいずれも可逆的で、磁化あるいはヤング率対温度曲線で見られたように、 $T_N(\epsilon)$ および $T_N(\gamma)$ において極小あるいは屈曲を示している。Mn-18%Ge およびこれを基礎とする 3 元合金はいずれの場合も $T_N(\epsilon)$ 以下で $\Delta L/L$ の勾配が緩やかになるが、Mn-20%Ge 基合金ではその傾向が一層顕著で自発体積磁歪は $1.2 \sim 1.3 \times 10^{-2}$ のように極めて大きい値を示す。このインバーの挙動は既に報告しておいたように ϵ 相領域を拡げる Ge 量が多いほど著しくなる。他方、Mn-18%Ge 系合金で明瞭に現われる $T_N(\gamma)$ 点における曲折は添加元素の種類によらずほぼ一定の温度で現われており、Ge 量の増加とともに消失する。

2. 常温付近におけるヤング率の温度係数ならびに熱膨張係数

Fig. 6 には、Fig. 2, Fig. 3(a), (b) および Fig. 5 の各曲線から求めた常温付近におけるヤング率の温度係数 e (実線) および熱膨張係数 α (鎖線) の等値曲線が示してあり、図中の $\bullet$, $\ominus$, $\circ$ および $\odot$ 印は X 線解析によって決定した γ 相, $(\gamma + \epsilon)$ 相, ϵ 相および $(\epsilon + \zeta)$ 相の状態をそれぞれ

Fig.6 Temperature coefficients of Young's modulus and thermal expansion at room temperature of Mn-Ge-Zr and Mn-Ge-Nb alloys air-quenched after annealing at 1100 K for 10.8 ks in Ar gas.

示している。図に示す如く、通常エリンパー特性を問題にする場合の限界値とされる $\pm 20 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ の e を表わす範囲は添加元素が Nb の場合にはかなり広いが、Zr に対しては極めて狭くなり 2 元合金の特性が殆んど改善されていない。一般に Mn 基合金のエリンパー特性を含む弾性率の異常温度変化は、前述したようにその磁気変態点以下における反強磁性磁歪によって説明され⁽²⁰⁾、 γ 単相の場合にその効果が著しい。本合金系においては図に点線で示すように、Nb 添加合金の γ 相または γ 相に富む混合相範囲は Ge20% および Nb15% 程度まで広がっているが、Zr 添加合金ではあまり広がらず、むしろ ϵ 相または ϵ 相に富む合金の組成範囲が大きい。このためにエリンパー領域が添加元素量によって異なってくる。他方、インバー領域はこれと逆に、Zr 添加により、広い組成範囲でその特性を現わすようになる。なお、Zr を添加した合金で $e \geq 0$ の領域が 2 か所に存在するが、これは $(\gamma + \epsilon)$ 混合相範囲が低 Ge 濃度側へ拡大したためにエリンパー領域が狭まり、その結果現われた現象と考えられる。これら合金の弾性特性は、先に報告した Ti あるいは V を添加した場合⁽⁶⁾と同様に実用材料として好適のものである。

3. 硬度および加工性

Fig.7 には、Mn-14~22%Ge 合金の室温における硬度(荷重 4.9N)に対する Zr あるいは Nb 添加の影響を調べ、その結果を示しておいた。図に見るとおり、いずれの添加元素についても、Ge 量が少ない γ 相状態では H_V が約 200 のように低い、Ge 量とともに増加して ϵ 相状態では約 500 の高い値を示す。しかし、2 元合金の硬度におよぼす添加元素の影響はその添加量により若干異なる。すなわち、Zr の場合、 γ 相状態では添加量の増加に伴って硬度は数%増加するが、 ϵ 相状態では 6%Zr 付近に緩やかな極大を作る。また Nb の場合、いずれの相状態においても添加量とともに硬度は増加し、 ϵ 相状態ではその増加の割合が大きくなる傾向を示している。

Fig.7 Influence of Zr or Nb on the room-temperature micro-Vickers hardness of Mn-Ge binary alloys.

添加量が少ない場合の硬度の増加は固溶硬化によるものと考えられるが、 ϵ 相合金に Zr を添加した場合に見られる硬度の低下は隣接する γ 相または κ 相からの析出による 2 相の初期状態によるものと考えられる。 ζ および κ 相はフェリ磁性の fct 構造をもち、その析出については Zr あるいは Nb が増してインバーあるいはエリンパー特性が急速に消滅する⁽²¹⁾現象からも説明される。

つぎに 1~5% の Zr あるいは Nb を含む数種の 3 元合金について、 $\phi 5 \text{ mm}$ 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、いずれの添加元素の場合にも γ 単相の Mn-4%Ge 基合金は断面減少率で約 80% の冷間加工が可能であったが、Ge 量が 20% 以上になると加工率は 5~6% 程度にまで減少した。この傾向は硬度の増加に対応しており、 ϵ 相合金では加工が難し

くなる。しかし2元合金の場合より加工率は改善されており、Feを添加した3元合金に匹敵する値⁽⁴⁾である。

また、これらの3元合金について、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。その結果、 γ 相合金は旋削が容易であるが、 ϵ 相の多い合金についても $\phi 5$ mmの試料に $\phi 3.5$ mmの穴あけが可能であり、切削による切屑のバイト刃先への付着が殆んどなく、仕上げ面粗さが極めて良好であるなど2元合金の特性を上回ることがわかった。

このように、Mn-Ge-Zr, Mn-Ge-Nb系合金の冷間加工性は切削性の点では2元合金より優れているが、 ϵ 相合金における可鍛性については更に詳細な研究を行っている。

最後に、Table 1に代表的な3元合金の諸特性をまとめておいた。まず、ヤング率の温度係数および熱膨張係数については先に説明してあるとおりで、それぞれの特性を生かした応用が考えられるが、同表には応用例として $t = -(1/2)(e + \alpha)$ によって求めた超音波遅延時間の温度係数 t も掲げておいた。 t は e が零に近づくほど小さくなるが、実際に超音波遅延線として適用するにあたっては、機械的共振尖鋭度、挿入損失、あるいは耐振、耐衝撃性等種々の制約を満足させなければならず⁽²²⁾、直ちにこれを使用できるわけではないが、 e および α の面からは極めて良好な材料であることがわかる。つぎに、 e あるいは α などの小さい合金のヤング率 E は、100~120 GPaであり、代表的なエリンバー型特性を示すFe-Ni-Cr系⁽²³⁾、Fe-Co-Cr系⁽²³⁾あるいはFe-Mn系⁽²⁴⁾諸合金における180~200 GPaに比べると40%以上も低く実用上問題がある。これは γ -Mn合金のヤング率が本質的に低い⁽²⁵⁾上に大きな ΔE 効果の影響を受けていることによる。一般に、原子価の異なる他の金属を添加することによりヤング率を高めることは可能であり、例えば γ -MnCu合金に10%のMoを加えた3元合金では20%程度の上昇がみられる⁽²⁶⁾。しかし、ここではもっとも有効と思われる ϵ -Mn_{3.25}Geを多く加えることはヤング率を増加させても温度係数には良い結果を与え

Table 1 Young's modulus E and its temperature coefficient e , linear thermal expansion coefficient α , temperature coefficient of delay time t , Néel temperature of ϵ or γ phase T_N and micro-Vickers hardness H_V for typical Mn-Ge based ternary alloys air-quenched after annealing at 1100 K for 10.8 ks in Ar gas.

Ge-X (at%)	E/GPa 293 K	$e/10^{-5}$ K ⁻¹	$\alpha/10^{-6}$ K ⁻¹	$t/10^{-5}$ K ⁻¹	$T_N(\epsilon)/$ K	$T_N(\gamma)/$ K	H_V 293 K
		(273-313 K)					
17-1Zr	103	0.5	9.0	-0.7	360	515	250
17-8Zr	105	-2.0	10.0	0.5	360	510	280
14-4Zr	86	0.5	12.5	-0.9	—	510	180
22-4Zr	124	-48.0	0.6	24.0	360	—	520
18-3Nb	98	~0	10.0	-0.5	370	520	305
18-8Nb	111	-3.6	14.8	1.1	—	515	290
22-4Nb	119	-40.0	2.0	19.9	370	—	540

ない。従ってこの点については加工性と共になお検討しなければならない。

IV. 総 括

Mn-Ge系合金中主として γ 相、($\gamma + \epsilon$)相ならびに ϵ 相からなる2元合金を基礎とし、これに16%以下のZrあるいはNbを加えた3元合金について、1100 Kに10.8 ks間加熱し、空冷の処理を施した後、結晶構造、磁化、ヤング率ならびに熱膨張を測定してつぎの結果を得た。

(1) 3元合金の磁化は ϵ 相のNéel点 $T_N(\epsilon)$ 以上の温度では、いずれの添加元素についても一般に2元合金の場合に類似した変化を示すが、 $T_N(\epsilon)$ 以下ではかなり異なる挙動を示す。特にZrを添加した場合、磁化の値は200 Kで 1.4×10^{-6} Wb·m/kgのように大きく、2元合金の3.5倍であった。また、磁化-温度曲線には $\beta \rightleftharpoons \epsilon$ の相変態点 T_t 、 ϵ 相のNéel点 $T_N(\epsilon)$ および γ 相のNéel点 $T_N(\gamma)$ に相当する変化が現われる。

(2) 3元合金のヤング率-温度曲線は可逆的で曲線上には2元合金と同様に $T_N(\epsilon)$ 点および $T_N(\gamma)$ 点が明瞭に現われるが、 γ 相の多い合金では T_t 点が不明瞭になり、ブロードな極小を示す。これにより、その極小点付近から $T_N(\gamma)$ 点までの広い温度範囲でエリンバー特性が現われる。

(3) 3元合金の熱膨張曲線はいずれも可逆的であり、曲線上には $T_N(\epsilon)$ および $T_N(\gamma)$ に相当する変化が現われ、 $T_N(\epsilon)$ 以下の温度でインバー特性を示すが、いずれの添加元素においてもインバー領域は殆んど変らない。また、Mn-20%Ge基合金における自発体積磁歪は $1.2 \sim 1.3 \times 10^{-2}$ である。

(4) 3元合金の常温付近におけるヤング率の温度係数が -20×10^{-5} K⁻¹以上となる組成範囲は、Nbを添加した場合に広がる。これは、Nb添加によって γ 相または γ 相に富む混合相範囲が拡大されるためである。

(5) 3元合金のビッカース硬度はいずれの添加元素についても、Ge量が少ない γ 相状態では約200のように低いが、Ge量とともに増加し、 ϵ 相状態では約500の高い値を示す。また、2元合金の硬度におよぼす添加元素の影響はその添加量により若干異なる。

(6) Mn-Ge合金にZrあるいはNbを添加した3元合金は γ 相状態において約80%、 ϵ 相状態において約5%の冷間鍛造が可能で、旋盤による切削性はいずれの相状態においても容易である。これらの3元合金は一般に明瞭なエリンバー特性を示すと同時に、非強磁性であるため音叉や音片などの特殊精密材料として好適である。

文 献

- (1) H. Saito : *Physics and Applications of Invar Alloys*, Maruzen, Tokyo, (1978), p.595.
- (2) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄 : 日本金属学会誌, **38** (1974), 749.

- (3) 増本 量, 菊地紀雄, 中山孝文: 日本金属学会誌, **46**(1982), 291.
- (4) 増本 量, 菊地紀雄, 中山孝文: 日本金属学会誌, **47**(1983), 510.
- (5) 菊地紀雄, 増本 量, 中山孝文: 日本金属学会誌, **49**(1985), 684.
- (6) 白川勇記, 小熊一郎: 日本金属学会誌, **24**(1960), 63.
- (7) 例えば, 橋口隆吉, 鴨下源一, 井形直弘: 金属物理, **2**(1956), 163.
- (8) 増本 量, 小林猛郎: 日本金属学会誌, **12-6**(1948), 1. Sci. Rep. RITU, **A-2**(1950), 856.
- (9) 例えば, T.Yamaoka: J.Phys. Soc. Japan, **36**(1974), 445.
- (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), American Institute of Physics, New York, (1973), p. 1379.
- (12) T.Nagamiya, S.Tomiyoshi and Y.Yamaguchi: Solid State Commun., **42**(1982), 385.
- (13) LB, Gruppe III: *Kristall und Festkörperphysik*, Bd 1, Springer-Verlag, (1966).
- (14) 増本 量, 斎藤英夫, 門脇静穂: 日本金属学会誌, **32**(1968), 529.
- (15) J.S.Rinehart: Phys.Rev., **59**(1941), 308.
- (16) 増本 量, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **34**(1970), 850.
- (17) M.E.Fine, F.S.Greiner and W.S.Ellis: Trans. AIME, **189**(1951), 56.
- (18) M.E.Fine: Phys.Rev., **87**(1952), 1143.
- (19) D.I.Bolef and J.de Klerk: Phys. Rev., **129**(1963), 1063.
- (20) R.Street and J.H.Smith: J.Phys.Rad., **20**(1959), 82.
- (21) 増本 量, 中山孝文, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **48**(1984), 442.
- (22) 成田勝美, 早川第四郎, 秋元正男, 佐藤良二: National Techn. Rep., **26**(1980), 363.
- (23) 斎藤英夫: 応用金属学大系, 誠文堂新光社, **9**(1965), 360.
- (24) O.G.Sokolov and A.I.Mel'ker: Sov.Phys-Doklady, **9**(1965), 1019.
- (25) γ -Mn のヤング率について, J.H.Smith and E.R.Vance: J.Appl. Phys., **40**(1969), 4853.
 α -Mn のヤング率について, M.Rosen: Phys. Rev., **165**(1968), 357.
- (26) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 日本金属学会誌, **36**(1972), 492.