

Fe-36%Niインバー合金の熱膨張係数に及ぼす 微量合金元素の影響

津田 正臣*

Effect of Minor Alloying Elements on the Mean Thermal Expansion
Coefficient of Fe-36% Ni Invar Alloy

Masaomi TSUDA

Synopsis : The effects of single addition (C, B<0.02%, Al<0.1%, others<0.5%) of various minor alloying elements such as C, Si, Mn, Cr, Mo, Cu, Nb, Ti, V, Al, W and B in 36%Ni base alloy on thermal expansion and Curie temperature (T_c) were investigated.

The results obtained are as follows :

- (1) Thermal expansion coefficient between 30°C and 100°C ($\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$) increases with increase in the content of all these alloying elements. The magnitude of the effect of alloying elements on $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ was evaluated quantitatively. $\alpha_{300-400^\circ\text{C}}$ increases also with increase in the content of these alloying elements except B and Cu.
- (2) It is found that $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ of 36%Ni alloys with T_c lower than that of the base alloy tends to decrease with rise in T_c . On the other hand $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ of the alloys with T_c higher than that of the base alloy tends to increase with rise in T_c .
- (3) Relation between $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ and the mean number of valence electrons per atom (e/a) is classified into 3 groups which depend on number of valence electrons of alloying elements. $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ in each group has good relation to e/a.

Key words : invar alloy ; physical property ; thermal expansion coefficient ; alloying element ; Curie temperature ; mean number of valence electrons.

1. 緒言

インバー合金として知られるFe-36%Ni合金は、(以下36Ni合金と称す)室温近辺の熱膨張係数が小さいことから、古くから、計測機器用材料として、重要な役割を果たしてきた。また近年では情報産業の発達とともに大型カラーテレビや各種のディスプレイ用ブラウン管シャドウマスク用材料として好んで使用されており¹⁾²⁾、100°C近辺での熱膨張係数の小さいことが望まれている。この36Ni合金の熱膨張係数に及ぼす合金元素の影響に関し、いくつかの報告がある。たとえばC³⁾、Mn⁴⁾⁵⁾、Cu⁴⁾、Cr⁴⁾等について報告されており、それらは数%におよぶ添加量の多い領域での検討がなされている。しかし最近の精錬工程における微量元素のコントロール技術の向上を考えたとき、各種元素の微量の範囲での効果を定量的に把握しておくことは、36Ni合金の熱膨張係数を低く設計するため、いかなる元素をコントロールしておくことが、経済的にも有利なことかを知る上できわめて重要である。

一方、これらFe-Ni系合金や、Fe-Mn系合金でのインバ

ー効果については磁気変態点、平均外殻電子数との関連性が論じられているが、広範囲の種類の添加元素の効果については十分な検討がなされていない。そこで、36Ni合金の熱膨張係数に対し、各種元素の比較的微量の範囲での影響について調査するとともに、キュリー点、平均外殻電子数との関連性についても若干の検討を加えてみた。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の化学成分はTable 1に示すように、高純度の36Ni合金を基本組成とし、C, Si, Mn, Cr, Mo, Cu, Nb, Ti, V, Al, WおよびBなどの元素をそれぞれ単独で添加した計44チャージの供試材を用いた。溶解は高周波誘導炉で大気溶解を行い、1kg鋼塊を鑄造した。鋼塊を1200°C、30分加熱後5mm×50mm×Lの板状に鍛造し、4mm ϕ ×20mm^lの熱膨張試験片を採取し、真空中にて900°C、1時間炉冷の熱処理を行った。またキュリー点測定用の試験片は鍛造材を大気中で950°C、10分の熱処理を行ったのち、1.0mmに冷間圧

平成6年5月27日受付 平成6年9月2日受理 (Received on May 27, 1994; Accepted on Sep. 2, 1994)

* 日本冶金工業(株)企画室 (Corporate Planning Department, Nippon Yakin Kogyo Co. Ltd., 1-5-8 Kyōbashi Tyū-ku 104)

Table 1. The chemical composition ranges of Fe-36%Ni alloys investigated (mass%).

	C	Si	Mn	(P)	(S)	(Ni)	Cr	Mo	Cu	Nb	Ti	V	W	Al	B
Base	0.001	0.01	0.02	0.002	0.001	35.90	0.01	0.00	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.003	0.000
range of alloying elements	0.005 ~0.20	0.06 ~0.41	0.10 ~0.55	0.001 ~0.002	0.001 ~0.002	35.87 ~35.93	0.05 ~0.30	0.10 ~0.50	0.15 ~0.53	0.10 ~0.42	0.005 ~0.49	0.11 ~0.53	0.14 ~0.45	0.011 ~0.100	0.0025 ~0.0113

延し、20mm×20mmの試験片を切り出し、900°C、10分真空中で熱処理したものを用いた。なおTable 1に示す供試材の化学成分は、キュリー点測定試料を分析したものである。

2・2 熱膨張係数の測定

熱膨張係数の測定には差動トランス型示差熱膨張計（理化学電機(株)製TMA8140）を用い、試験片はあらかじめ10°Cの恒温槽に十分保持したのち、示差熱膨張計にセットし、大気中で、昇温速度5°C/分で、酸化スケール発生のほとんどない400°Cまで加熱し、線膨張量を測定した。30°Cから100°Cまでの平均熱膨張係数、および十分に常磁性体領域であると考えられるキュリー点以上の300°Cから400°Cまでの平均熱膨張係数をも算出した。

2・3 キュリー点の測定

キュリー点の測定は振動試料型磁力計（理研電子(株)製BHV-55）を用い、外部磁界として2.5Kエルステッドを与えた状態で、試験片を室温より昇温速度5°C/分で加熱し、磁化-温度特性曲線をX-Yレコーダーに記録し、磁化-温度特性曲線の直線関係領域を直線で外挿し磁化=0 (emu)となる温度をキュリー点とした。

3. 実験結果

3・1 熱膨張率の温度変化

ベースの36%Ni合金およびこれにMnを添加したものについて、伸び率 $\Delta l/l_0$ (Δl : 伸びた長さ, l_0 : もとの長さ)と温度の関係を図1に示す。熱膨張曲線には軽微な変曲点が認め

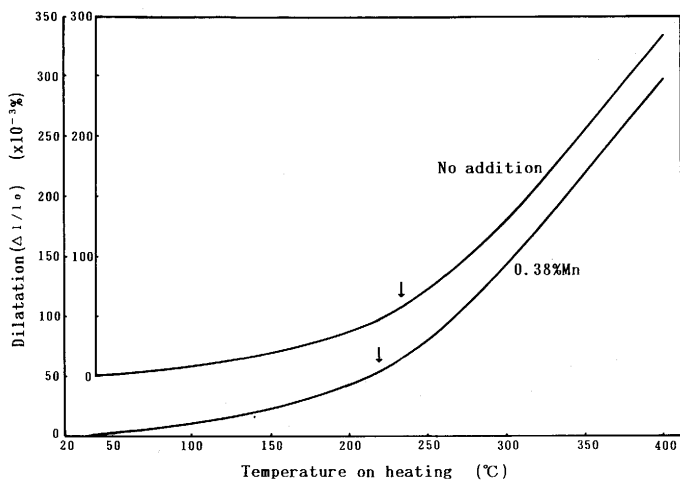


Fig. 1. Comparison of dilatation curves between base 36%Ni and the alloy added with 0.38% Mn.

められ、変曲点より低温側では、温度上昇とともに、ゆるやかに直線的に変化しており、熱膨張係数としては $1 \sim 3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度である。一方、変曲点より高温側では、立ち上がりの大きな直線となっており、熱膨張係数は、 $14 \sim 17 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度であり、1けた近くも、大きくなっている。またMnを添加した合金ではベース合金にくらべ、変曲点は低温側に移行している。この変曲点はキュリー点に相当すると考えられる。

3・2 平均熱膨張係数に及ぼす微量元素の影響

3・2・1 30~100°Cの平均熱膨張係数

30~100°C間での平均熱膨張係数 $\alpha_{30-100^{\circ}\text{C}}$ を求め、合金元素の変化量に対してプロットし、それらの結果を図2に示した。いずれの元素とも、添加量が増すにつれ、熱膨張係数 $\alpha_{30-100^{\circ}\text{C}}$ は大きくなっており、本実験の範囲では $\alpha_{30-100^{\circ}\text{C}}$ を小さくさせる元素は存在しなかった。C, B, Alなどでは、ごく微量の範囲でも平均熱膨張係数は添加量に対応し、直線的に増加している。Cにくらべ、Bの添加による増加が大きい。その他の元素の効果を比較すると、Si, Cr, Ti添加による増加が大きく、またNb, W, Cuでは効果は小さいことが分かる。なお、これらの元素の $\alpha_{30-100^{\circ}\text{C}}$ に対する%あたりの影響を図2に示した。

神余ら⁹⁾は、35Ni+1Co合金の30°Cから100°Cまでの平均熱膨張係数に及ぼすMnの影響を調べ、1%あたり、約 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 熱膨張係数を増加させることを示している。また、矢萩ら¹⁰⁾も、Fe-Ni-Coインバー合金において数%のTiを添加し、Tiが熱膨張係数を大きく増加させることを示している。本実験結果もこれらの結果と同様の傾向となっている。

3・2・2 300~400°Cの平均熱膨張係数

熱膨張曲線の変曲点より低温側の30~100°Cの平均熱膨張係数 $\alpha_{30-100^{\circ}\text{C}}$ は金属強磁性体の持つ磁気体積効果、すなわち自発体積磁歪による異常熱膨張を含む熱膨張係数として与えられる。また変曲点より高温側では常磁性体であり、常磁性体状態では、ほとんど熱による結晶格子の振動のみにより、熱膨張が支配されると考えられる。しかし、Fe-Ni合金では、キュリー点以上高温まで、異常熱膨張が続いているといわれ¹¹⁾、キュリー点直上の熱膨張係数は必ずしも常磁性体の熱膨張係数を表しているとは限らない。

そこで、変曲点すなわちキュリー点より、かなり高い300~400°Cの平均熱膨張係数を測定した。

36%Niベース合金およびそれらに各種元素を添加した合金のそれらの結果を図3に示した。BおよびCuを除いた他の元素では、添加することにより、300~400°Cの平均熱膨張

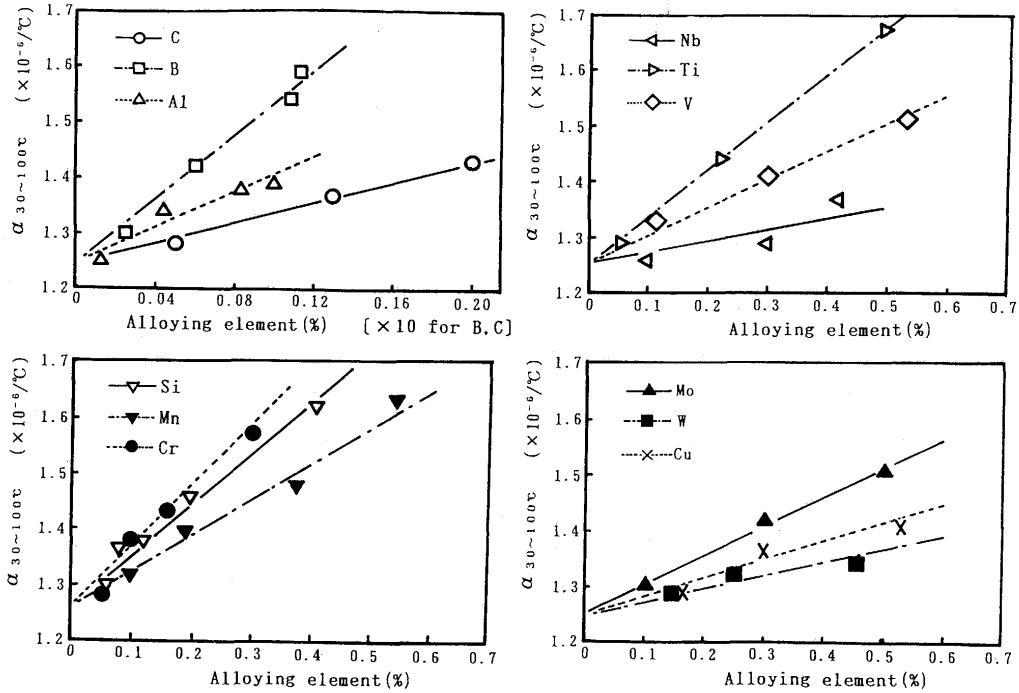


Fig. 2. The effect of alloying elements on the linear thermal expansion coefficient between 30 and 100°C in Fe-36%Ni alloy.

Table 2. The change of $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ of Fe-36%Ni alloy per mass% of adding minor elements. ($\times 10^{-6}$)

element	C	Si	Mn	Cr	Mo	Cu
change of α	9.33	0.89	0.71	1.10	0.53	0.29
element	Nb	Ti	V	W	Al	B
change of α	0.26	0.86	0.53	0.20	1.50	29.5

係数 $\alpha_{300-400^\circ\text{C}}$ はほとんど変わらないか、または若干増加している。またBおよびCuの添加により $\alpha_{300-400^\circ\text{C}}$ は小さくなっている。Cuの添加では、きわめて小さい低下であるのに対し、Bの添加では比較的大きな低下がみられている。熱膨張係数に対する強磁性による寄与分を α_f とすると、 α_f はキュリー点以下の異常熱膨張領域の熱膨張係数 α_{ex} と、常磁性状態での熱膨張係数 α_p の差として与えられる¹²⁾ことから

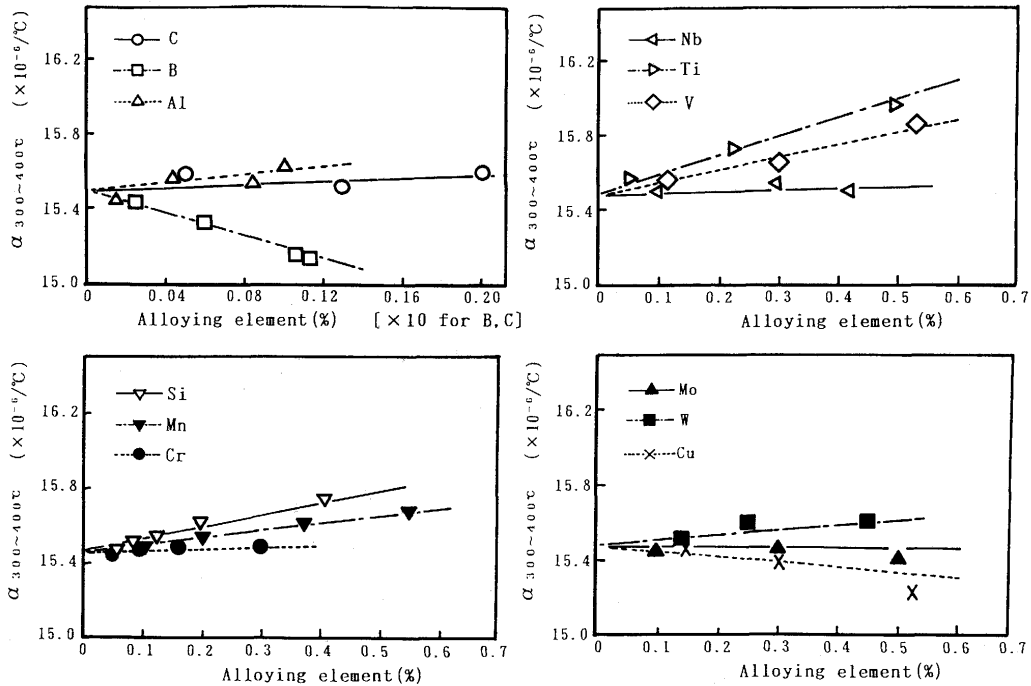


Fig. 3. The effect of alloying elements on the linear thermal expansion coefficient between 300 and 400°C in Fe-36%Ni alloy.

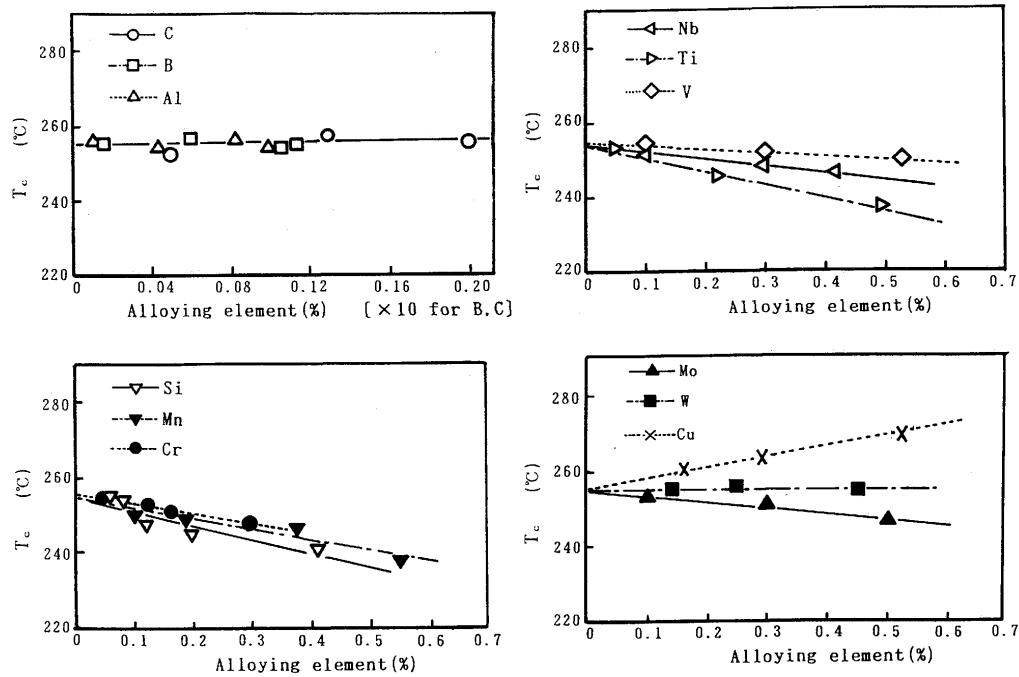


Fig. 4. The effect of alloying elements on the Curie temperature in Fe-36%Ni alloy.

$$\alpha_f = \alpha_{300\sim 400^\circ\text{C}} - \alpha_{30\sim 100^\circ\text{C}}$$

となる。各種元素の添加による α_f の変化を求めてみると、 α_f を高める元素は存在せず、多くの元素では添加量とともに、 α_f の低下をひきおこすか、もしくは α_f をほとんど変えないかといった効果を示している。これらの元素の中ではCr, Mn, Mo, Bが比較的大きな α_f の低下を引き起こしている。

これらのことより、元素の添加により30~100°Cの熱膨張係数が高くなるのは、主として、キュリー点以下で生ずる異常熱膨張現象を抑制することによるものであり、特にBはその効果が大きいようである。 α_f を見積もるとき、格子振動からの寄与分を正確に見積もることが重要であり、この見積もり方により、 α_f は大きく変化する。本実験では、格子振動からの寄与分として、300~400°Cの平均熱膨張係数を採用したが、キュリー点より十分高温の500°C前後での平均熱膨張係数を採用することで、より正確に α_f を見積もることができるものと考えられる。

3.3 キュリー点

Fe-Ni系インバー合金がキュリー点以下の温度で、熱膨張係数が異常に低下するのは、温度低下により、強磁性体に起因する正の自発体積磁歪の発生、すなわち自発磁化の発生によって、体積が相対的に膨張し、温度低下による通常の格子振動による熱収縮を打ち消すことに起因するとされている¹³⁾。したがってキュリー点以下の熱膨張係数はキュリー点に対する依存性が高い。キュリー点 (T_c °C) に対する各種元素の影響をFig.4に示した。

ベースの36Ni合金のキュリー点は255°Cである。C, B, Alは $\alpha_{30\sim 100^\circ\text{C}}$ を増加させる働きを有するが、これら元素を微量添加しても、キュリー点はほとんど変わっていない。同

じくCr, Si, Mn, Nb, V, Ti, Moを添加するとキュリー点は低下している。一方Cuの添加はキュリー点を上昇させている。42Niもしくは36Ni合金のキュリー点に及ぼすC, Mnの影響を調べた神余ら⁵⁾の結果では、Cはキュリー点の変化に影響せず、Mnはキュリー点を低下させることを示している。また矢萩らはNbが42Niのキュリー点を下げること¹⁴⁾およびTiがFe-Ni-Coスーパーインバー合金のキュリー点を下げること¹⁰⁾を示しており、本結果はこれらと同様の結果となっている。

4. 考察

キュリー点以上ではインバー合金は格子振動のみによる体積変化を示すが、キュリー点以下では格子振動のほかに自発磁化の発生による体積変化が加わる¹³⁾。このような常磁性-強磁性の磁気変態による常温付近での異常な熱膨張挙動とその原因については固体物理の分野で多くの研究がなされており^{8)9)15)~19)}、Fe-遷移金属合金系での化学成分の変化に伴う熱膨張変化の機構としては、自発体積磁歪量が磁気変態点と関係づけられること¹⁹⁾より、キュリー点、またはネール点の変化⁶⁾⁹⁾にもとづく説明が、また格子常数¹⁸⁾や外殻電子数⁸⁾にもとづく説明が行われてきている。

4.1 キュリー点と $\alpha_{30\sim 100^\circ\text{C}}$ の関係

キュリー点の効果については、インバー効果に関するHayaseら⁹⁾のバンドモデル理論で説明されており、その理論によれば自発体積磁歪量はキュリー点の関数で与えられている。加藤ら⁶⁾はFe-高Mn合金で0~100°Cの熱膨張係数に及ぼすCr, Mnの効果調べ、ネール点が高いほど熱膨張係数が小さくなることより、それらの結果がHayaseらの考

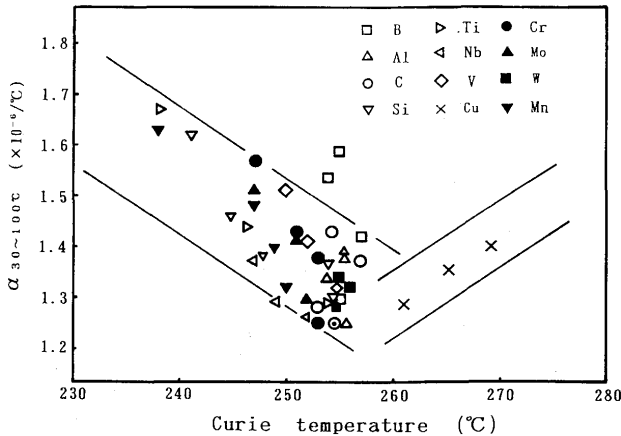


Fig. 5. Relationship between the linear thermal expansion coefficient $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ and Curie temperature in Fe-36%Ni alloy.

え方と合致することを示している。本実験によるこれら各種元素の添加による $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ とキュリー点の関係を Fig. 5 にプロットした。マクロ的には、ベースの 36Ni 合金のキュリー点 (255°C) より低い側では、キュリー点の低下とともに $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ が増加している、また一方ベースの 36Ni 合金のキュリー点より高い側では、キュリー点の上昇につれ、 $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ が増加している。

したがって $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ の変化がキュリー点の変化により、広範囲の元素にわたって一般化して説明することには若干無理がある。また大内ら⁷⁾も Fe-高Mn 合金で Ni, Co, Cr, Mo, Cu, Si の影響について検討し、広範囲の元素については、ネール点との対応が必ずしも十分でないことを示している。

4・2 外殻電子数と熱膨張の関係

格子常数による熱膨張変化は、強磁性状態と常磁性状態の格子常数の差が大きいほど体積磁歪が大きくなり、熱膨張率の低下が大きくなるという考え¹⁸⁾にもとづくものである。その自発体積磁歪は磁気モーメントと関係づけられており¹⁹⁾²⁰⁾、さらに磁気モーメントはよく知られているように、Slater-Pauling 曲線と呼ばれる 1 原子あたりの平均の電子数の関数として表され、Fe 系合金の場合には Slater-Pauling 曲線は結晶構造が fcc と bcc の境界付近でピークとなり、インバー型合金はその強磁性消失の寸前の状態にある組成となっている²¹⁾。そして広くインバー効果について遷移金属元素を添加した合金系について外殻電子数と熱膨張係数との関係の整理が行われている⁷⁾⁸⁾。電子バンド構造モデルによれば²⁰⁾、自発体積磁歪は強磁性状態と常磁性状態の電子の運動エネルギーの差、バンド幅の関数で示されており、バンド幅は原子間距離に比例関係にあることが知られている²²⁾。したがって合金組成の変化にともなう格子常数の変化、平均外殻電子数の変化は電子の運動エネルギー、原子間距離等の変化と関係づけられ、格子常数および平均外殻電子数の変化による熱膨張変化の機構はきわめて共通要素が多い。それ故、合金組成の変化にともなう平均外殻電子数の変化

という観点から、遷移金属元素以外の元素を含めた各種元素による熱膨張の変化を整理してみることはきわめて有意義なことである。

4・2・1 平均外殻電子数と $\alpha_{300-400^\circ\text{C}}$ の関係

各元素の外殻電子数を用い、36Ni 合金に各種元素を添加した場合の合金の平均外殻電子数 e/a を求め、実測された 300~400°C の平均熱膨張係数 $\alpha_{300-400^\circ\text{C}}$ との関係を図 6 に示した。合金の平均外殻電子数は次式より求めた。

$$e/a = \frac{\sum w_i n_i}{\sum w_i}$$

ここで a_i : 元素 i の原子量

w_i : 元素 i の mass%

n_i : 元素 i の外殻電子数

本実験では各種元素の添加が微量の範囲であるため、 e/a の変化は小さいものであるが、 e/a と $\alpha_{300-400^\circ\text{C}}$ とは、B 添加の場合を除き、遷移金属元素以外の元素を含めてもマクロ的により対応を示している。すなわち常磁性領域における熱膨張は、平均外殻電子数が増えるにつれ、熱膨張係数が小さくなることを示し、このことは平均外殻電子数が増すにつれ、格子振動が小さくなることを意味している。 e/a の変化にともなう $\alpha_{300-400^\circ\text{C}}$ は、ある幅をもった変化を示しており、その幅の中のそれぞれの元素についてみると、添加による e/a の変化と $\alpha_{300-400^\circ\text{C}}$ の変化の傾向は B を除いたほとんどの元素で e/a の増加につれ、 $\alpha_{300-400^\circ\text{C}}$ が減少している。しかし、B 添加の場合には、他元素の傾向とは異なっている。Messmer ら²³⁾は B 添加の粒界結合力に対する効果を電子論的に解析し、共有結合が形成されると考えており、このことが、 e/a で整理すると他元素の傾向と異なる要因とも考えられる。

4・2・2 平均外殻電子数と $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ の関係

36Ni 合金に各種元素を添加した場合の 30~100°C の平均熱膨張係数と平均外殻電子数 e/a の関係を Fig. 7 に示した。 $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ はベースの 36Ni 合金の $e/a = 8.697$ で最も小さく、 e/a がそれよりも小さくても、また大きくても $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ は大きくなっている。この e/a の変化と $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ の関係は詳細にみると、

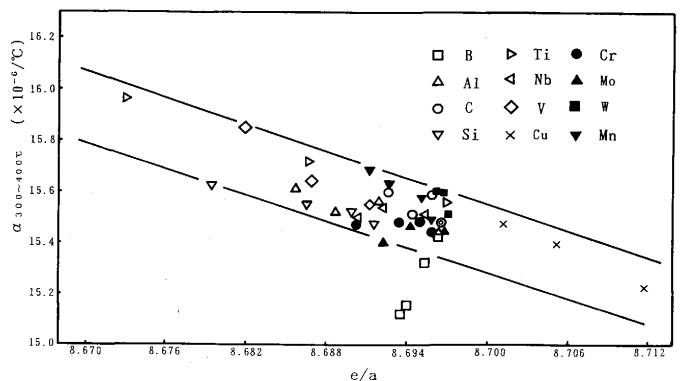


Fig. 6. Relationship between the linear thermal expansion coefficient $\alpha_{300-400^\circ\text{C}}$ and mean number of valence electrons per atom e/a of the alloy with addition of minor elements in Fe-36%Ni alloy.

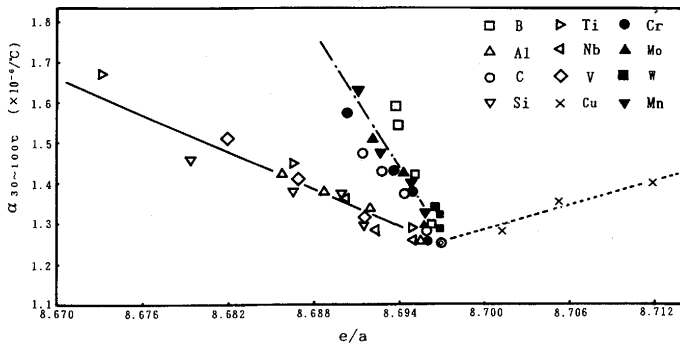


Fig. 7. Relationship between the linear thermal expansion coefficient $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ and mean number of valence electrons per atom e/a of the alloy with addition of minor elements in Fe-36%Ni alloy.

e/a がベースの36Ni合金の8.697より大きい領域では(本実験ではCuの添加の場合だけ) e/a の増加とともに $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ がゆるやかに増加している。一方 e/a が8.697より小さい領域では、 e/a と $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ の関係はおよそ2つの群に分けることができる。すなわち、Nb, Ti, V, Al, Siなどの $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ の変化が小さい群とMn, Cr, Mo, WおよびCとBなどの $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ 変化が大きい群に分けられる。

これを電子構造の点からみると、前者の群の元素は外殻電子数が3~5であるのに対し、後者の侵入型元素であるBとCを除いたMn以下の元素のそれは6~7となっている。

また e/a が大きくなるにつれ、 $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ が大きくなるCuではその外殻電子数は11となっている。

すなわち、各種元素の添加による30~100°Cの熱膨張係数の変化の程度は、添加による合金の平均外殻電子数の変化に影響されるとともに、添加元素の種類による外殻電子数のグループにより影響の程度が異なる。

さらに30~100°Cの熱膨張係数に対する強磁性による寄与分 α_f と e/a の関係は $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ の場合同様にNb, Ti等の外殻電子数が3~5の群とMn, Cr, Mo, W等の外殻電子数が6~7の群に分かれている。前者では e/a が変わっても α_f はほぼ一定であるが、後者ではベースの36Ni合金の e/a より小さくなるにつれ α_f は小さくなっているといった傾向が得られた。

以上のごとく本考察における $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ および α_f と e/a の関係は36Ni合金に各種元素を、単独で微量添加した時に添加元素の外殻電子数で群分けできた。

しかし、平均外殻電子数を増加させる元素と減少させる元素を複合添加した場合には、 $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ や α_f を e/a で十分な整理ができるとは考えられず、その他の因子をも加味した機構解明が望まれる。

5. 結言

C, Si, Mn, Cr, Mo, Cu, Nb, Ti, V, Al, WおよびBの12種類の元素を単独で、微量添加した36Ni合金について、

30~400°Cの熱膨張の測定および磁化-温度曲線よりキュリー一点の測定を行い、熱膨張係数およびキュリー一点に及ぼす各種元素の影響について検討し、熱膨張係数をキュリー一点および平均外殻電子数との関係で考察した。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

(1) 30~100°Cの平均熱膨張係数 $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ に及ぼすそれら元素の効果の程度を定量化した。いずれの元素を添加しても熱膨張係数は増加し、特にB, C, Alは平均熱膨張係数を大きく増加させる。とりわけBの効果大きい。

(2) キュリー一点に対してはCuを除いたほとんどの元素がキュリー一点を変えないか、もしくは若干低下させるのに対し、Cuはキュリー点を上昇させている。

(3) $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ とキュリー一点との関係は、ベースの36Ni合金のキュリー一点より低い側では、キュリー一点の上昇とともに、 $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ が低下しているが、ベースの36Ni合金のキュリー一点より高い側では、キュリー一点の上昇とともに、 $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ が増加している。

(4) 常磁性領域の300~400°Cの平均熱膨張係数 $\alpha_{300-400\text{-}^\circ\text{C}}$ は各種元素を単独で添加した場合の平均外殻電子数 e/a と良い相関を示し、平均外殻電子数の増加につれ、 $\alpha_{300-400\text{-}^\circ\text{C}}$ は減少する。

(5) $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ の微量元素の添加による変化は添加元素の種類により、外殻電子数3~5のグループ、6~7のグループおよび11の3つのグループの e/a の大きさで分類される。そしてそれぞれのグループ内で e/a と $\alpha_{30-100\text{-}^\circ\text{C}}$ はよい相関を示している。

文 献

- 1) H. Yamazaki and Y. Ohtake: Toshiba Review, 156 (1986), p.29
- 2) 津田正臣, 谷内俊彦, 伊藤辰哉, 堀岡勝彦, 根本力男: 日本金属学会会報, 29 (1990), p.373
- 3) 旗手 稔, 炭本治喜, 中村幸吉: 日本金属学会誌, 54 (1990), p.1036
- 4) M. A. Hunter: Metals Handbook, 8 edition, Vol.1 (1961), p.816 [ASM]
- 5) 神余隆義, 広津貞雄: 日新製鋼技報, (1975)33, p.18
- 6) 加藤哲男, 藤倉正国, 矢萩慎一郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p.2692
- 7) 大内千秋, 高坂洋司, 上田正博: 鉄と鋼, 69 (1983), p.694
- 8) F. Richter and W. Pepperhoff: Arch. Eisenhüttenwes., 47 (1976), p.45
- 9) M. Hayase, M. Shiga and Y. Nakamura: J. Phys. Soc. Japan, 30 (1971), p.729
- 10) 矢萩慎一郎, 草加勝司, 加藤哲男: 電気製鋼, 51 (1980), p.80
- 11) 近角總信: 日本応用磁気学会誌, 4 (1980), p.44
- 12) 丹治擁典: 白川有記: 日本金属学会誌, 34 (1970), p.228
- 13) 齊藤英夫, 藤森啓安: 日本金属学会会報, 7 (1968), p.260
- 14) 矢萩慎一郎, 草加勝司: 電気製鋼, 53 (1983), p.122
- 15) E. I. Kondorsky and V. L. Sedov: J. Appl. Phys., 31 (1960), p.331S
- 16) R. J. Weiss: Proc. Phys. Soc., London, 82 (1963), p.281
- 17) 深道和明, 齊藤英夫: 日本金属学会会報, 7 (1968), p.553
- 18) A. Katuki and K. Terao: J. Phys. Soc. Japan, 26 (1969), p.1109
- 19) 志賀正幸: 日本金属学会会報, 17 (1978), p.582
- 20) 志賀正幸: 日本応用磁気学会誌, 4 (1980), p.47
- 21) Physics and Application of Invar Alloys, ed. by H. Saito, (1978), p.18 [Maruzen]
- 22) V. Heine: Phys. Rev., 153 (1967), p.673
- 23) R. P. Messmer and C. L. Briant: Acta Metall., 30 (1982), p.457