

Mn-18.6at.%Cu合金単結晶のマルテンサイト変態と擬弾性、形状記憶効果に関する研究

京大・院 ○加藤 博之
京大・学生 森下 浩志
京大・工 三浦 精

1. 緒言

MnCu合金は、最高の性能を有する防震合金として用いられている。この合金では、外部からの機械的なエネルギーは、内部双晶の境界の移動によって散逸され、防震効果が得られると考えられている。

この双晶は面心立方晶において生じ、MnCu合金のFCT相は、軸比 a/c が、 $1 \leq a/c \leq 1.04$ であり、1に近いことから双晶せん断ひずみ ≤ 0.08 と小さいため双晶境界が容易に移動しうる[1]。FCT相は、FCC相を冷却することにより得られる。このとき、常磁性→反強磁性の転移が構造変態に先んじて起こり Neel温度は構造相変態より高温側にある[2]。また、FCC→FCTの相変態は拡散を伴わない、いわゆるマルテンサイト変態的に起こる[3]。

MnCu合金については、防震効果の観点から内部摩擦について[4]、あるいは、FCC→FCTの格子変態に伴う常磁性→反強磁性の転移について、中性子散乱による磁気的な規則過程についての数多くの研究が行われている[2]。

また、MnCu合金と同様に、FCC→FCTマルテンサイト型変態が生じるInTi合金では、FCTの状態の低温では内部双晶の境界移動による超弾性、中間温度では形状記憶効果、転移点以上の温度では応力誘起マルテンサイト変態による超弾性が得られる[5]。従って、MnCu合金にもInTi合金と同様な擬弾性効果が生じることが期待されるが、現在まで系統的な研究はなく、単結晶を用いて擬弾性を研究した報告は少ない。

本研究は室温付近に転移点を持つMnCu合金単結晶を育成し、これを用いて熱的な相変態によって生ずる巨視的な物性（電気抵抗、熱膨張、変態熱量）の変化を求めるとともに、引張り試験による応力-ひずみ曲線の解析を行い、これらを比較、検討することを目的とする。

2. 実験方法

MnCu合金単結晶は、純度99.998%の銅と99.97%のマンガンをを用いて縦型ブリッジ法により育成した。育成後の合金単結晶は、均質化のため、Ar雰囲気において1250Kで58hrs.の焼鈍を行った。均質化焼鈍した後の試料について、EPMAを用いて組成分析を行った結果、Cu濃度について組成の偏差は最大0.8at.%であり、平均の組成はMn-18.6at.%Cuであった。

試験片は、所定の寸法、形状となるよう、合金単結晶からほぼ同一方向に、回転砥石を用いて切り出した。試験片表面をエリ紙（#320）で研磨した後、石英管にAr封入し、1240Kの γ 相（FCC）において3日間焼鈍後、290Kの水中に焼き入れ、FCC構造の単結晶を得た。また、結晶の方位は背面反射ラウエ法を用いて決定した。

3. 実験結果 および 考察

3-1. 膨張計による試料の長さ変化の測定

膨張計を用いて、Mn-18.6at.%Cu合金単結晶の温度についての伸びの変化を求めた結果をFig.1に示す。冷却及び加熱速度はおよそ0.5K/minで測定した。図より加熱→冷却、あるいは冷却→加熱について、Basinskiら[3]の得たFCC→FCT転移の始まる温度付近から低温側で、試料の熱膨張の大きさは温度に対してヒステリシスを示した。ヒステリシスの温度の上限 $T_h (=A_f)$ および下限 $T_l (=M_f)$ はFig.1についてそれぞれ284.3K、213.8Kであり、温度についてのヒステリシスの大きさは、 $\Delta T = T_h - T_l = 70.5K$ であった。 T_h と T_l における試料の長さはほぼ等しく、このヒステリシスを示す温度域を除けば、試料の熱膨張の不連続などとは測定可能な大きさでは、観測されなかった。

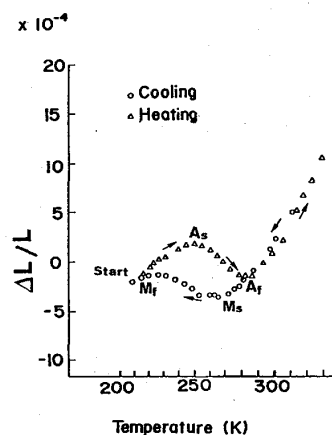


Fig.1 The variation of thermal expansion for Mn-18.6at.%Cu single crystal.

3-2. 電気抵抗の測定

電気抵抗の測定により、本合金のFCC→FCT転移の起こる温度域での変態挙動を調べた結果をFig.2に示す。図に示す破線は、熱膨張のヒステリシスが現れた温度 T_h に対応する。図より、電気抵抗の温度変化は滑らかで特異点が観測されなかった。また、熱膨張に見られるような温度サイクルについてのヒステリシスは観測されなかった。

3-3. 示差走査熱量計（DSC）による変態潜熱の測定

Fig.3にDSCによる測定結果を示す。潜熱を伴う転移が起これば、曲線上にピークが現れるが、およそ170K-430Kの温度範囲においてピークは観測されなかった。

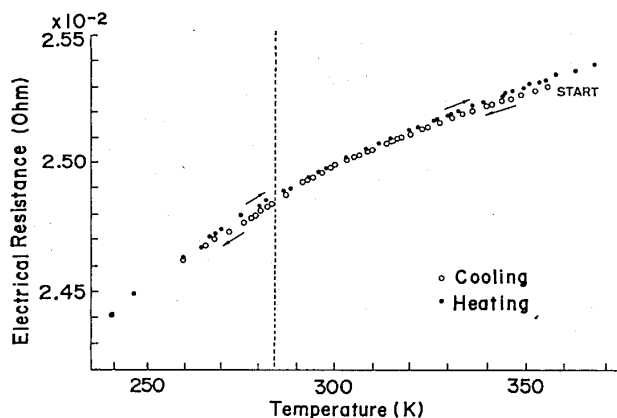


Fig.2 The temperature dependence of electrical resistance during cooling and heating runs.

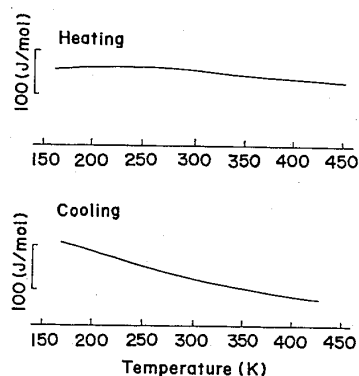


Fig.3 Results of DSC measurements at 6K/min during cooling and heating runs.

3-4. 合金単結晶の引張り変形挙動

Fig.4に、Mn-18.6at.%Cu合金単結晶の引張り変形による応力-ひずみ曲線を示す。77Kでは、引張り変形の開始とともに5MPa以下の応力で第一段の降伏が起こり、約1%の降伏伸びを示した。引き続き引張り変形によって試料は、弾性的に変形した後、およそ320MPaで再び第二段の降伏が起こる。262Kでの引張り変形では、低応力側での降伏伸びは77Kに比べてごくわずかに観測されるのみであった。変形温度が426Kではもはやこの第一段の降伏は起こらず、第二段の降伏応力についても77K、262Kでの変形に比べて小さな値であった。この温度では試料は25%まで変形したのち破断にいたった。

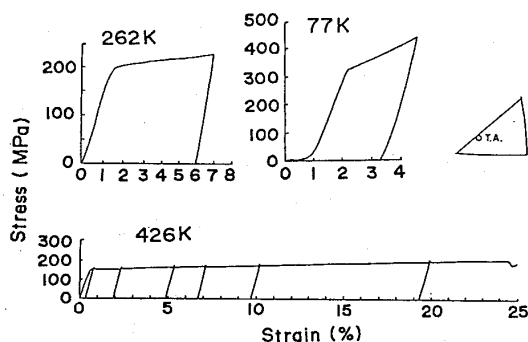


Fig.4 Stress-strain curves at 77K, 262K and 426K.

第二段の降伏について、同一の引張り軸方向を持つ単結晶試料について、異なる変形温度における応力-ひずみ曲線をfig.5に示す。第二段の降伏の後の降伏伸びは、試料を加熱することによってもすべて回復しないことを、試料表面のけがき線間隔を測定することによって確認した。この降伏応力と変形温度との関係をfig.6に示す。図の○印は焼き入れされた試料、図の●印は焼き入れ後423Kで4日間時効した試料の降伏応力を示す。図より280K付近で降伏応力の温度依存性に変化が見られるが、これはFCC→FCT相転移によるものであると考えられる。焼き入れされた試料では225K付近から低温側では降伏応力が急激に増大した。この225K-280Kの温度範囲が、膨張計に現れたヒステリシスの温度範囲すなわちFCC→FCTの遷移領域に対応している。

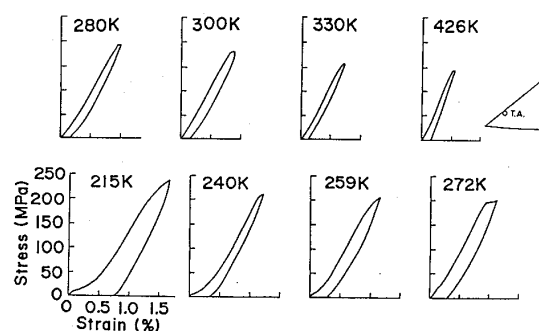


Fig.5 The temperature dependence of stress-strain curves.

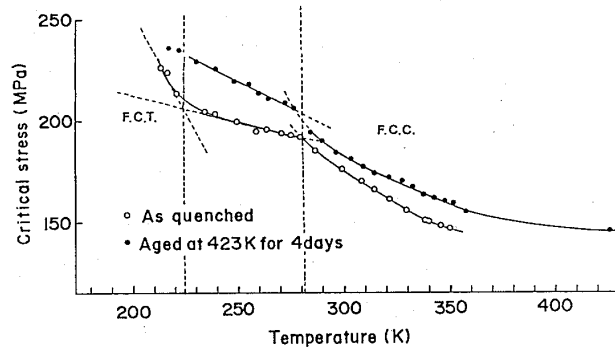


Fig.6 The temperature dependence of critical stress (second stage yielding stress). Two dotted lines in this figure show the temperature range when FCC/FCT transformation occurs.

マルテンサイト変態の起こるおよそ284Kの低温及び高温側における引張り変形の後に、室温で光学顕微鏡により表面観察を行った。Fig.7に示す応力-ひずみ曲線は222Kの7%Cu浴中での引張り変形によるものであるが、8.3%の変形後除荷すると、ひずみは弾性的に7.25%まで回復し、P点に至った。この状態で試料を浴中より取り出し、室温(285K)で保持し観察した結果、Fig.8に示すような面状の格子欠陥の表面起伏が、試料の一部に観察された。これについて、試料表面の二面トレス法により面欠陥の指数づけを行った。試料表面に残留するハット状のコントラスト

は {011} 面系にあり、不連続な細線は {111} 面系に属していた。バンド状のコントラストは、試料を 222K の FeCl_3 浴から取りだし、室温に保持することによって薄くなり、やがてほとんど消滅する。{111} 面の細線のコントラストは加熱によっても変化しなかった。Fig.8では {011} 面系のバンド状のコントラストは3つのバリエーション (011), (101), (101) が観察されるが、別の試験片の 77K に於ける引張り変形の後、室温まで加熱しても残留したバンド状のコントラストのうち唯一つのバリエーションのみ明瞭に現れているものについて、写真撮影すると、fig.9の様な相対的に 1.97° 回転した2つの立方晶に近い結晶格子の斑点が得られた。回転軸はfig.9のステレオグラフにおける $\langle 010 \rangle$ 方向であり、回転軸に垂直な $\langle 001 \rangle$ - $\langle 100 \rangle$ 晶帯軸は、2つの立方晶について回転前後で不変である。したがって、転移温度 (マルテンサイト変態温度) 以下での変形によって生ずるこのバンド状のコントラストは、FCT構造における双晶であると考えられる。一方、立方晶の {111} 系に属するトレスは、FCTの {111} 系のすべり線であると考えられる。

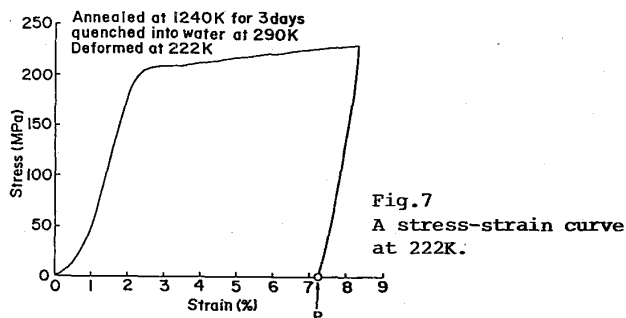


Fig.7
A stress-strain curve
at 222K.

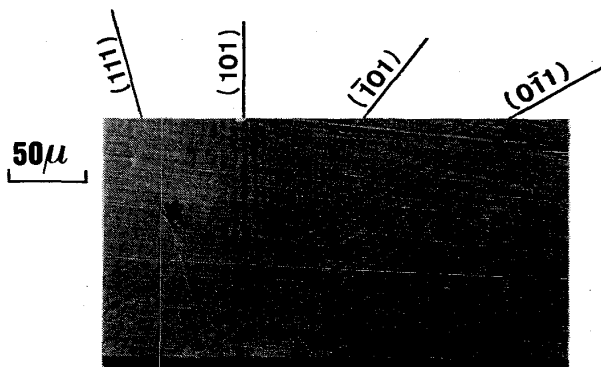


Fig.8 Optical micrographs showing the surfaces of a single crystal after deformation at 222K.

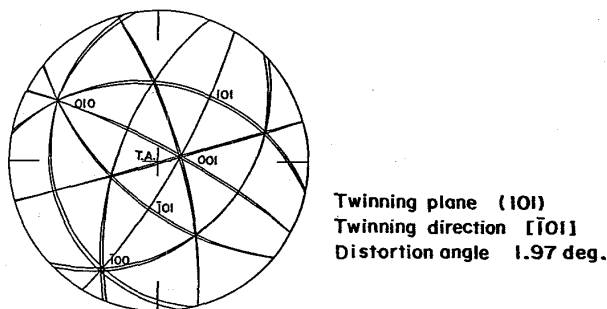


Fig.9 Stereographic projection showing two different orientations after deformation at 77K.

およそ 280K 以下では、Mn-18.6at.% Cu 合金単結晶の引張り変形による応力-ひずみ曲線において、2~3MPa の応力において一段目の降伏が起こり、セリジョンをともなった降伏伸びが観察された。これは、FCTにおける双晶の形成と界面移動によるものと考えられる。これについて、引張り試験による応力-ひずみ曲線を fig.10に示す。この引張り変形初期の降伏伸びの後、変形応力はひずみに対して大きな傾きで増大するが、図に示すひずみ量までの変形では、除荷後に残留したひずみは室温程度に試料を加熱し FCC にすることによって自発的に回復する。

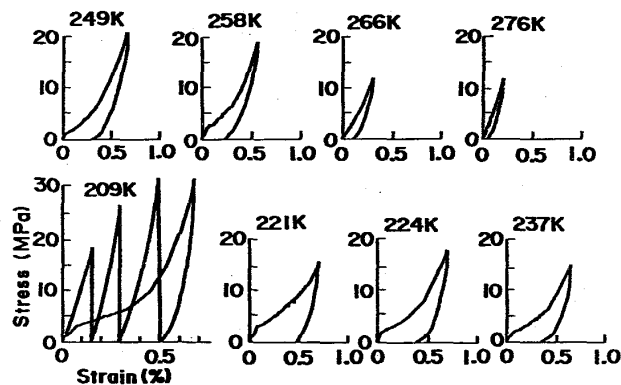


Fig.10 The temperature dependence of stress-strain curves.

Fig.10に示した引張り変形初期に現れる降伏伸びについて、変形温度との関係をFig.11に示す。図よりこの降伏伸びは変形温度が低いほど大きく、また変形温度の上昇とともに滑らかに減少し、273Kで0になる。この温度以上では、この第一段の降伏伸びは観測されなかった。このFCTにおける双晶による伸びはFCTの軸比の温度についての変化に対応する量である。

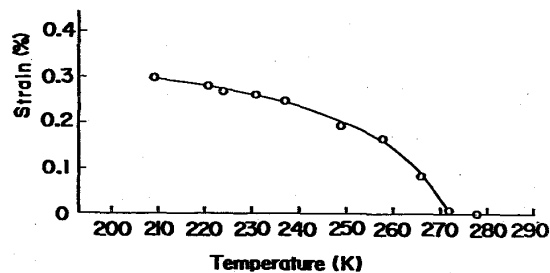


Fig.11 The temperature dependence of first stage yielding strain due to twins.

REFERENCES

- [1] C.Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals* University of Chicago Press, (1948), pp160-163.
- [2] G.E.Bacon, et.al., *Proc. Roy. Soc. London. A*, **241** (1957), 223.
- [3] Z.S.Basinski and J.W.Christian, *J. Inst. Metal.*, **80** (1952), 659.
- [4] K.Sugimoto, *J. de. Phys.*, **C5 suppl 10** (1981), 971.
- [5] M.W.Burkart and T.A.Read, *Trans. AIME*, (1953), 1516.