Mn-Ni 系非磁性エリンバー型合金について*

増 本 量** 沢 谷 昭 八** 菊 地 紀 雄**

Hakaru Masumoto, Shôhachi Sawaya and Michio Kikuchi : Nonmagnetic Elinvar-Type Alloys in Mn-Ni System. Measurements of Young's modulus and thermal expansion at $-150^{\circ}\sim 400^{\circ}\text{C}$, and of rigidity modulus and hardness at room temperature have been carried out with Mn-Ni alloys subject to various heat-treatments and cold-works. It has been found that Mn-10.15~35.30% Ni alloys slow-cooled after heating at 950°C for 1 hr had clear minimum or maximum in Young's modulus-temperature curves, and these anomalies correspond to antiferromagnetic Néel points or $fcc \rightleftharpoons fct$ martensitic transformation. The values of Young's modulus at room temperature did not show a great difference among the annealed state, the cold-worked state, the reheated state after cold-working, the water-quenched state and the reheated state after water-quenching, but the difference being large in the γ phase and the mixture phase on the Mn side. Besides, a large minimum value of Young's modulus was recognized near 18.5% of nickel contents. The temperature coefficient of Young's modulus at room temperature was affected largely by heat-treatment, cold-working and alloy composition, and the temperature coefficient vs. composition curves exhibit a large maxima and minima in positive and negative signs. The highest positive temperature coefficient of Young's modulus in the annealed state is $+119.50 \times 10^{-5}$ for the alloy containing 20.30% Ni, thus showing the Elinvar property. Further, the variation in rigidity modulus and its temperature coefficient by heat treatment, cold-working and alloy composition bears a close resemblance to that in Young's modulus and its temperature coefficient. The hardness in the annealed state, the water-quenched state and the reheated state after water-quenching was generally lower than that in the cold-worked state and reheated state after cold-working.

(Received July 23, 1971)

I. 緒 言

Mn-Ni 系合金の平衡状態図については、これまで多くの研究⁽¹⁾があるが、ここでは 1958 年発行の Hansen⁽²⁾の状態図を引用することにした。なお同系の物理的性質についても、従来数多くの研究⁽³⁾があるが、ヤング率に関しては 1961 年に Stokes ら⁽⁴⁾が 800°C 以上の温度から焼入れした 25 at% Ni 合金について、その温度変化を測定し、 -50°C 付近に極小値を認めており、また 1968 年には Hicks⁽⁵⁾らが γ 相範囲から水焼入れした 18.7 at% Ni 合金について、その温度変化を測定して、 55°C および 169°C に二つの極小

をみつけ、後の極小温度は Néel 点であるといっておる。しかしながらこれらの研究はいずれも焼入れ状態の高マンガ合金のみに限られておるので、著者らは Mn-Ni 系の Ni 0~40.42% の合金について、種々な熱処理と冷間加工を施し、ヤング率の温度変化、熱膨張などを測定して、その組成との関係を明らかにした。

II. 試料ならびに実験方法

合金の原料は電解 Mn および電解 Ni で、Table 1 にその化学分析の結果が示してある。試料は 15 種で、これを作るにはまず全量 100 g のうち Ni をアルミナ坩堝に入れ、

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Foundation; The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Sendai)

* 1969 年 10 月本会広島大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 58 号

(1) W. Köster and W. Rauscher: Z. Metallk., **39**(1948), 178; R. Hahn and E. Kneller: Z. Metallk., **49**(1958), 426; K.E. Tsuiplokis and E. Kneller: Z. Metallk., **60**(1969), 433.

(2) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, Second Edition, (1958), 596.

(3) G. E. Bacon, I. W. Dunmur, J. H. Smith and R. Street: Proc. Roy. Soc. (London) **A-241**(1957), 223; 遠藤, 石川: 固体物理, **5**(1970), 245.

(4) H. J. Stokes and I. D. Hewin: J. Inst. Metals, **89**(1960-61), 77.

(5) T. J. Hicks, A. R. Pepper and J. H. Smith: J. Phys., **2**(1968), 1683.

Table 1 Chemical impurities contained in Manganese and Nickel used

	Co(%)	Fe(%)	Ni(%)	Al(%)	Mn(%)	Si(%)	C(%)	P(%)	S(%)
Electrolytic Mn	—	0.007	0.000	0.000	—	0.008	0.007	trace	0.030
Electrolytic Ni	0.18	0.001	—	—	0.000	0.000	0.001	—	0.001

表面に Ar ガスを通じながら高周波誘導電気炉を用いて溶解した。ついでそれに Mn を投入して攪拌し均質な溶融合金にした後、これを内径 10 mm の鉄型に鑄込んだ。さらにそれを常温で鍛造と Swaging によって 2 mm の丸棒となし、これから長さ 110 mm の棒を切りとり、断面減少率 96% の冷間加工状態の試料とした。棒のあるものは Ar 雰囲気中において 950°C の温度で 1 時間加熱した後、水焼入れするかあるいは 100°C/hr の速度で冷却して、それぞれ焼入れ状態および焼鈍状態の試料とした。また上記冷間加工状態および焼入れ状態の試料はさらに 200°, 400°, 600° および 800°C で 1 時間加熱した後 100°C/hr の速度で冷却した。一部の合金は 0.1~96% の範囲で冷間加工を施し、また 0°~950°C の種々の温度から焼入れを行なって測定に供した。熱膨張の測定は著者の一人と小林がさきに設計製作した Super-Invar 製縦型全膨張計⁽⁶⁾および普通の横型全膨張計により -150°C から 400°C まで行ない、密度は水中秤量法により常温で求めた。ヤング率およびその温度係数は白川および小熊が考案した静電駆動方式の装置⁽⁷⁾により、-150°~400°C の温度で共振周波数 (500~800 Hz) を求め、熱膨張係数および密度の測定値を用いて算出した。つぎに常温付近のずれ弾性率の測定は直径 0.5 mm の試料を用い振り振子法⁽⁸⁾により行ない、硬度はビッカース微小硬度計 (荷重 500 g) によって常温で測定した。

III. 実験結果ならびに考察

実験結果は Figs.1~13 および Tables 2~5 にまとめている。

1. 熱膨張

Fig.1 は 950°C の温度で 1 時間加熱した後、100°C/hr の速度で冷却した Mn-Ni 合金の -150°~400°C における熱膨張曲線を示す。加熱曲線と冷却曲線はほとんど一致して長さの温度による変化が可逆的であることを示し、また Ni 20.30% 以上 35.30% の合金は T_N と記した折点をもつ。Hansen の状態図から考えればこの T_N 点は γ 相に存在する反強磁性の Néel 点と考えられる。18.30% 以下の合金の曲線にも折点らしきものが認められるが、これは $(\alpha+\gamma)$ 相中では $fcc \rightleftharpoons fct$ 変態によるものかも知れない。なお常温付近における熱膨張係数 α は組成に対して Fig.4 に示してある。図にみるように Ni 20% 付近の濃度で小さな極小値が現われている。

(6) 増本, 小林: 金属学会誌, 12-6(1948), 1; Sci.Rep. RITU, A-2(1950), 856.

(7) 白川, 小熊: 金属学会誌, 24(1960), 63.

(8) 増本: 金属学会誌, 16(1952), 126.

Fig.1 Linear thermal expansion vs. temperature curves of Mn-Ni alloys in the annealed state

2. ヤング率

Fig.2 には焼鈍状態における Mn-Ni 合金についてヤング率 E の温度による変化が示してある。図にみるように E の温度に対する変化はいずれの合金の場合にも可逆的であり、10.15~35.30% の Ni を含む合金の曲線には 75°C から 170°C 付近までわたって明瞭な極小値が現われている。これらの極小値に相当する温度は Fig.1 の熱膨張の折点と一致しているがやはり γ 相の反強磁性 Néel 点 (T_N) あるいは $(\alpha+\gamma)$ 相の相変態の現われと考えられる⁽⁹⁾。この中で Mn-20.30~25.28% Ni 合金は γ かあるいは γ に富む相で、Hicks らの述べているごとく矢印を付した極小値は Néel 点と考えてよい。しかし Ni が 20.30% 以下の合金では $(\alpha+\gamma)$ 相であり Ni 量の減少に従い γ 相が少なくなる結果 T_N は不明瞭になると考えられる。また Ni が少なくなると γ 相に $fcc \rightleftharpoons fct$ 変態があることが知られており、その影響についても目下詳細に検討している。

(9) L.D.Ellsworth and F.C.Blake: J.Appl.Phys., 15 (1944), 507; 増本, 沢谷, 菊地: 金属学会誌, 35 (1971), 723.

Fig.3 には焼鈍状態、冷間加工状態および冷間加工後再加熱した状態における常温の E 、ビッカース硬度 H_v およ

Fig.2 Young's modulus vs. temperature curves of Mn-Ni alloys in the annealed state

Fig.3 Young's modulus, Vickers hardness and density at room temperature in various states of Mn-Ni alloys

び密度 D が示してある。図にみるように E は焼鈍状態、冷間加工状態および冷間加工後再加熱した状態のいずれの場合にも E -組成曲線は形状が非常によく類似しており、Ni 18.5% 付近の濃度でそれぞれ極小値を示しておる。つぎに H_v は冷間加工状態、加工後 200° および 400°C で再加熱した状態においては、Ni 量とともに比較的単調に増加あるいは減少を示すが、焼鈍状態、冷間加工後 600°C および 800°C で再加熱した状態では、 H_v は Ni 濃度に対し巾の広い極小値を示している。また D は Ni 濃度に対して Ni 10% 付近に小さな極小を示す。

Fig.4 には焼入れ状態および焼入れ後再加熱した状態における常温の E および H_v が示してあるが、 E および H_v の Ni 含有量に対する変化は冷間加工あるいは冷間加工後再加熱した場合とよく類似している。すなわち E および H_v は γ 相と混合相とで非常に値が異なることがわかる。

つぎにすべての試料につきまず 950°C の温度で 1 時間加熱の後断面減少率 96% の冷間加工またはその温度から水焼入れを行ない、ついでこれらをさらに 200°, 400°, 500°, 700°, 800° および 950°C で 1 時間再加熱してその e の測定を行なった。その結果の一部はそれぞれ Fig.5 および Fig.6 に示してある。すなわち Fig.5 にみるように、冷間

Fig.4 Young's modulus, Vickers hardness and linear expansion coefficient in various states of Mn-Ni alloys

加工後の e は一般に再加熱温度が 200°C 付近に正の極大値を、 500°C ～ 600°C に負の極大値を示し、ある再加熱温度においてエリンパー特性があらわれることがわかる。また焼入れ後の e と再加熱温度との関係の曲線は、Fig.6にみるようにその形状においてFig.5の曲線とよく類似しておるが、 e の値は両者において大きな差異を示している。そして焼入れ後再加熱の場合には、Ni 22.35%を含む合金のみがある再加熱温度において e の零を示し、エリンパー特性を現わしている。

以上種々の熱処理および加工を施した合金について得られた測定結果から、常温(0°C ～ 40°C)における e の値をその組成に対して描くとFig.7およびFig.8のようになる。すなわちFig.7の曲線(a)は焼鈍状態、(b)は96%の冷間加工状態、(c)、(d)、(e)および(f)はそれぞれ冷間加工後 200°C 、 400°C 、 600°C および 800°C で1時間加熱した状態の e の値を

Fig. 5 Relations between temperature coefficients of Young's modulus and reheating temperature in cold-worked Mn-Ni alloys

Fig. 6 Relations between temperature coefficients of Young's modulus and reheating temperature in water-quenched Mn-Ni alloys

示す。すなわちいずれの状態においても e -組成曲線の形状はたがいに非常によく類似しており、Ni 20%付近の濃度で正の極大値および負の極小値を示しておる。

つぎにFig.8において曲線(b)は焼入れ状態、曲線(c)、(d)、(e)および(f)はそれぞれ焼入れ後 200°C 、 400°C 、 600°C および 800°C で再加熱した状態の e 値を示す。図にみるように e はFig.7の結果と同様にNi 20%付近の合金で正の極大を

Fig. 7 Temperature coefficients of Young's modulus at room temperature in various states of Mn-Ni alloys

Fig. 8 Temperature coefficients of Young's modulus at room temperature in various states of Mn-Ni alloys

示し、熱処理方法と組成により複雑な変化を示してゐる。そして e の正の最大値は $+139.20 \times 10^{-5}$ 、負の最大値は -158.30×10^{-5} で、この場合にもある組成でエリンパー特性が現われてゐる。

さらに焼鈍状態の e に対する冷間加工度、焼入れ温度あるいは高温加熱後の冷却速度の影響を知るために Mn-15.22, 20.30, 22.35, 25.28% Ni 合金について実験を行なった。その結果はそれぞれ Fig. 9, Fig. 10 および Table 2 に掲げてある。冷間加工の場合には Fig. 9 に示すように、いずれの組成においても断面減少率がわずか数%でも e の値は大きく変化する。すなわち Ni 20.30% の合金におい

Fig. 9 Effect of cold reduction rate on the temperature coefficient of Young's modulus in some Mn-Ni alloys

Fig. 10 Effect of quenching temperature on the temperature coefficient of Young's modulus in some Mn-Ni alloys

ては焼鈍状態における正の大きな値が加工とともに大きく減少するが Ni 15.22% および 25.28% の合金においては焼鈍状態における負の値が加工度とともに徐々に減少してゐる。水焼入れの場合にも Fig. 10 に示すように、 e は冷間加工の場合と同様に焼入れ温度とともに著しい変化を示してゐる。さらに Table 2 には冷間加工の場合と同じ組成の試料を 950°C の温度に加熱し、種々の速度で常温まで冷却した場合の e の値が掲げてあるが、いずれの合金においても、 e は冷間加工および水焼入れの場合と同じように一般に冷却速度とともに大きな変化を示してゐる。これらの結果から冷間加工度、水焼入れ温度あるいは冷却速度を適当に選べば、常温ではほとんど零のヤング率の温度係数を有する合金が得られることがわかる。

Fig. 11 には 950°C の温度に 1 時間加熱後 96% の冷間加工を施した状態と冷間加工後 200°, 400°, 600° あるいは 800°C で 1 時間再加熱した状態とにおける数種の合金について、その E が $-150 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲で温度により如何に変わるかが示してある。 E -温度曲線はいずれも小さな極大あるいは極小を示しており、加熱冷却とも一致してゐる。また Fig. 12 には 950°C の温度に 1 時間加熱後水焼入れした状態あるいは 200°, 400°, 600° あるいは 800°C で 1 時間再加熱した状態の Mn-22.35% Ni 合金について、 E と温度との関係が示してある。図にみるように E -温度曲線はいずれの状態においても温度軸に対してゆるやかな凹

Fig. 11 Temperature dependence of Young's modulus in several alloys cold-worked or reheated for 1 hr at 200°, 400°, 600° or 800°C after 96% cold-working

Table 2 Effect of cooling rate after heating at 950°C for 1 hr on the temperature coefficient of Young's modulus e of Mn-Ni alloys

Ni contents (%)	$e (\times 10^{-5}, 0^\circ \sim 40^\circ\text{C})$				
	170°C/sec (Water-quenching)	9°C/sec (Air-quenching)	500°C/hr (Annealing)	100°C/hr (Annealing)	10°C/hr (Annealing)
15.22	-40.05	-29.00	-14.70	-10.50	-9.50
20.30	+139.40	+132.00	+122.00	+119.50	+116.20
25.28	-38.00	-22.15	-16.50	-14.50	-14.00

形で、常温付近における E の温度係数が非常に小さいことを示している。

Fig. 12 Temperature dependence of Young's modulus in Mn-22.35% Ni alloy water-quenched or reheated for 1 hr at 200°, 400°, 600° or 800° C after water-quenching

3. ずれ弾性率

Fig. 13 は焼鈍状態、冷間加工および水焼入れの状態における Mn-Ni 合金について、得られた G -組成曲線および g -組成曲線を示すが、その形状はそれぞれ Fig. 3, 4 および Fig. 7, 8 に示した E -組成曲線および e -組成曲線とよく類似している。

最後に Mn-Ni 合金のうちエリンパー特性を有する代表的な合金の常温における測定結果をまとめてみると、Table 3~5 のようになる。すなわち焼鈍状態、冷間加工状態および再加熱状態におけるエリンパー特性は比較的広

Fig. 13 Rigidity modulus and its temperature coefficient in the annealed, cold-worked and water-quenched states of Mn-Ni alloys

Table 3 Young's modulus E and its temperature coefficient e , linear coefficient of thermal expansion α , rigidity modulus G and its temperature coefficient g , Vickers hardness Hv, and density D of Mn-Ni alloys annealed at 950°C for 1 hr

Ni contents (%)	E ($\times 10^5$ kg/cm 2 , 20°C)	e ($\times 10^{-5}$, 0°~40°C)	α ($\times 10^{-6}$, 0°~40°C)	G ($\times 10^5$ kg/cm 2 , 20°C)	g ($\times 10^{-5}$, 0°~40°C)	Hv (20°C)	D (g/cm 3 , 20°C)
15.22	9.25	-10.50	24.55	3.90	-10.58	130	7.30
22.35	9.80	+7.53	23.07	3.63	+7.50	110	7.42
25.28	12.65	-14.50	23.65	3.81	-14.40	130	7.46

い組成範囲で現われるが、焼入れ状態および再加熱状態においては非常に狭い組成範囲でのみその特性が現われることがわかる。また焼鈍状態の G および g に対する焼入れおよび冷間加工の効果もそれぞれ E および e の場合と非常によく類似しておる。硬度は Ni 15~35% の合金では焼鈍状態、焼入れ状態および焼入れ後再加熱した状態では割合に小さいが、加工および再加熱した状態では非常に大きい。

要するに Mn-10.15~35% Ni 合金は、恐らくその r 相の有する反強磁性のためにエリンパー特性を示すばかりでなく、非(強)磁性であるから、音叉、時計のひげぜんまい等の材料として非常に好適であると考えられる⁽¹⁰⁾。

IV. 総 括

Mn-0~40.42% Ni 系合金に種々な熱処理および冷間加工を施して、低温および高温におけるヤング率、ずれ弾性

率および熱膨張ならびに常温における硬度および密度を測定してつぎの結果を得た。

(1) 950°C の温度で 1 時間加熱の後 100°C/hr の速度で冷却した Mn-20.30~35.30% Ni 合金の -150°~400°C における熱膨張曲線には、 r 相における反強磁性の Néel 点に対応すると思われる異常性が現われ、その温度以下の曲線の傾きはその温度以上の傾きより小さい。

(2) 焼鈍した Mn-20.30~35.30% Ni 合金の -150°~400°C におけるヤング率-温度曲線は、Néel 点において明瞭な極小値を示しており、それよりも Ni の少ない合金でも似たような特性を示している。また常温付近 (0°~40°C) におけるヤング率の温度係数の最大値は、Ni 20.30% の合金の $+119.50 \times 10^{-5}$ で、エリンパー特性が現われておる。

(3) 20°C におけるヤング率の値は焼鈍状態、冷間加工

(10) 増本, 沢谷, 菊地: 日本特許出願第 72547 号 (昭和 44 年 9 月 13 日)。

Table 4 Ditto for the cold-worked and reheated states

Ni contents (%)	96% cold-worked after annealing				
	$E(\times 10^5 \text{ kg/cm}^2, 20^\circ\text{C})$	$(\times 10^{-5}, 0^\circ\sim 40^\circ\text{C})$	$G(\times 10^5 \text{ kg/cm}^2, 20^\circ\text{C})$	$(\times 10^{-5}, 0^\circ\sim 40^\circ\text{C})$	Hv (20°C)
15.22	10.70	-3.87	4.16	-3.90	200
22.35	10.65	+15.80	3.71	+15.40	220
25.28	13.25	-7.50	3.79	-7.56	230
Reheated at 200°C for 1 hr after cold-working					
12.21	10.80	-17.00	4.61	-17.25	285
15.22	9.24	-3.68	4.15	-4.00	263
25.28	12.64	-7.50	3.78	-7.81	240
Reheated at 400°C for 1 hr after cold-working					
17.31	9.30	+10.50	3.84	+10.35	333
18.30	9.30	+19.50	3.76	+19.35	315
25.28	12.80	-15.52	3.61	-15.28	235
Reheated at 600°C for 1 hr after cold-working					
15.22	9.90	-19.00	4.11	-19.30	535
20.30	9.70	-16.00	3.71	-16.32	263
21.31	10.00	-2.50	3.67	-2.70	235
Reheated at 800°C for 1 hr after cold-working					
15.22	9.24	-15.00	3.92	-15.22	335
17.31	9.03	-7.50	3.74	-7.55	250
18.30	8.80	+15.00	3.67	+14.85	215

Table 5 Ditto for the quenched and reheated states

Ni contents (%)	Water-quenched from 950°C after heating for 1 hr				
	$E(\times 10^5 \text{ kg/cm}^2, 20^\circ\text{C})$	$(\times 10^{-5}, 0^\circ\sim 40^\circ\text{C})$	$G(\times 10^5 \text{ kg/cm}^2, 20^\circ\text{C})$	$(\times 10^{-5}, 0^\circ\sim 40^\circ\text{C})$	Hv (20°C)
19.41	8.16	0.00	3.08	0.00	150
21.61	8.80	+16.04	3.11	+16.00	150
21.96	8.95	0.00	3.18	0.00	153
Reheated at 400°C for 1 hr after water-quenching					
21.31	8.55	-6.00	3.12	-6.30	125
Reheated at 800°C for 1 hr after water-quenching					
18.10	8.40	0.00	3.05	0.00	106
21.62	8.60	+11.00	3.07	+10.85	125
22.41	8.90	0.00	3.14	0.00	113
25.28	12.10	-19.50	3.26	-19.56	145

状態，冷間加工後再加熱した状態，水焼入れ状態および水焼入れ後再加熱した状態の間にあまり差異がなく， E -組成曲線においては Ni 18.5% 付近に大きな極小が存在する。

(4) ヤング率の温度係数は合金の組成，熱処理の種類および冷間加工の程度によって非常に変わる。そしてヤング率の温度係数対組成曲線は正，負の大きな極大および極小を示し，エリンバー特性が存在する。

(5) 常温におけるずれ弾性率およびその温度係数は，熱処理，冷間加工および合金の組成に対してヤング率および

その温度係数の場合と非常に類似した変化を示す。

(6) 硬度は焼鈍状態水焼入れ状態，および水焼入れ後再加熱した状態では，一般に冷間加工状態および冷間加工後再加熱した状態より低い値を示す。

(7) Mn-10.15~35.30% Ni の組成範囲の合金はエリンバー特性を示すと同時に，耐酸化性や耐腐蝕性が比較的大きいので，特殊な精密材料に好適である。

最後に合金の分析の労をとられた東北特殊鋼株式会社分析課の各位に対し深く感謝する。