Mn-Cu 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 the Mn-Cu 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-Cu alloys subjected to a variety of heat treatment and cold working. It is shown that Mn-Cu alloys containing 6.00~57.46% Cu slow-cooled after heating for 1 hr at temperatures below 80°C from the melting points have distinct antiferromagnetic Néel points in the thermal expansion and Young's modulus temperature curves, revealing Elinvar property. The values of Young's modulus in annealed state were higher than those in the cold-worked or the water-quenched state, the difference being remarkably large in the $(\alpha+\gamma)$ phase on the Mn side. The hardness of Mn-13~17% Cu alloys was very high regardless of the heat treatments involved. The temperature coefficient of Young's modulus undergo a wide variation with annealing, water-quenching, cold-working, and reheating after water-quenching or cold-working, and also with alloy composition.

The curves of temperature coefficient of Young's modulus vs. composition generally have large maxima and minima in positive and negative signs, thus indicating the Elinvar property. The highest positive temperature coefficient of Young's modulus in the annealed state was 14.7×10^{-5} for the composition of 56.40% Cu. Further, the changes in rigidity modulus and its temperature coefficient with heat treatment, cold working and composition bear a close resemblance to those in Young's modulus and its temperature coefficient.

(Received April 19, 1971)

I. 緒 言

Mn-Cu 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 1969 年に Shunk⁽²⁾がまとめた Fig.1 を引用することにした。なお同合金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 1959 年に Street ら⁽⁴⁾が融点直下の γ 相から焼入れした 80 および 85% Mn 合金についてその温度変化を測定した結果がある。それによると 280° および 340°K にそれぞれヤング率の極小値があり、Basinski ら⁽⁵⁾あるいは Bacon ら⁽⁶⁾はこれを Néel 点であるといっておる。ついで 1960 年に Stokes ら⁽⁷⁾も同様の処理を施した 80% Mn 合金につい

て、ヤング率および電気抵抗の測定を行ない、やはり同じ結果を得ておる。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ング合金に限られており、系統的に行なったものではない。著者らは Mn-Cu 系の全域にわたる合金について、種々な熱処理と冷間加工を施した後、低温から高温までヤング率を測定して、その組成に対する関係を明らかにし、またこの合金系にエリンバー特性⁽⁸⁾が存在することを発見したので、以下にその結果について報告する。

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 Cu で Table 1 にその化学分析の結果が示してある。試料は 20 種で、これを造

Table 1 Analytical results of manganese and copper used

	Fe (%)	Ni (%)	Al (%)	Mn (%)	Si (%)	C (%)	P (%)	S (%)
Electrolytic Mn	0.007	0.000	0.000	—	0.008	0.007	trace	0.030
Electrolytic Cu	0.008	0.000	—	0.001	0.009	0.000	trace	0.005

** 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 55 号

- (1) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, Second edition, (1958), 596; R. P. Elliott : *Constitution of Binary Alloys*, First Supple., (1965), 376.
- (2) F. A. Shunk : *Constitution of Binary Alloys*, Second Supple., (1969), 290.
- (3) E. Scheil und E. Wachtel : *Z. Metallk.*, **48** (1957), 571; 遠藤, 石川 : *固体物理*, **5** (1970), 245.

(4) R. Street and J. H. Smith : *J. Phys. Rad.*, **20** (1959), 82.

(5) Z. S. Basinski and J. W. Christian : *J. Inst. Metals*, **80** (1951-52), 659.

(6) G. E. Bacon, I. W. Dunmur, J. H. Smith and R. Street : *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 241** (1957), 223.

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

(8) 増本, 斎藤 : *金属学会誌*, **8** (1944), 513; *Sci. Rep. RITU*, **A-1** (1949), 17.

るにはまず全量 100 g のうち Cu をアルミナ坩堝に入れ表面に 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。ついでこれに 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 の鉄型に铸込んだ。つぎ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。さらにそれらを Ar 雰囲気中において Fig.1 の状態図に示す固相線以下 80°C の温度で 1 hr 加熱した後、水焼入れするかあるいは 100°C/hr の速度で徐冷却して、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 hr 加熱した後、100°C/hr の速度で冷却した。一部の合金については 0.1~96% の範囲で冷間加工率を変え、また 0°~940°C の種々の温度から焼入れを行なって測定に供した。

Fig.1 Equilibrium diagram of Mn-Cu alloys

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⁽⁹⁾および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⁽¹⁰⁾の装置により -150°~400°C の温度で共振周波数 (500~900 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⁽¹¹⁾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。

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

(10) 白川, 小熊: 金属学会誌, 24(1960), 63.

III. 実験結果ならびに考察

実験結果は Figs.2~14 および Tables 2~5 にまとめている。

1. 熱膨張

Fig.2 は固相線より 80°C 下の温度で 1 hr 加熱した後、100°C/hr の速度で冷却した Mn-Cu 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 Cu 5.00~56.30% 合金の曲線は T_N と記した折点をもつ。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。なお常温付近における熱膨張係数 α は組成に対して Fig.5 に示してある。

Fig.2 Linear thermal expansion vs. temperature curves of Mn-Cu alloys

2. ヤング率

Fig.3 には焼鈍状態における Mn-Cu 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、5.00~56.30% の Cu を含む合金の曲線には、-50°C から 205°C 付近までわたって明瞭な極小値が現われておる。これらの極小値に相当する温度は Fig.2 の熱膨張の折点、すなわち Néel 点 $T_N(\gamma)$ と完全に一致しており⁽¹²⁾,

(11) 増本: 金属学会誌, 16(1952), 126.

(12) R.S.Dean: Trans. ASM, 40(1948), 355, 381.

それらの $T_N(\gamma)$ 点を組成に対して描くと Fig.1 の○印の曲線となる。すなわち反強磁性の現われる Cu 含有量の範囲は約 5.00 から 56.30% に亘っている。Cu 5% 以下において Néel 点が現われていないのは高温の γ 状態が徐冷によって消失したためで、このことはすでに純 Mn とともに X 線解析によって確かめられている⁽¹³⁾。つぎに Fig.4 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 および密度 D が示してある。図にみるように焼鈍状態における E は 60 数% 以

Fig.3 Temperature dependence of Young's modulus of Mn-Cu alloys

Fig.4 Young's modulus, Vickers hardness and density at room temperature in various states of Mn-Cu alloys

下の Cu を含む合金では Cu 量とともにほぼ直線的に減少するが、Cu がそれ以上では含量によってあまり変化しない。しかし 96% 冷間加工状態および 400°C, 1 hr の再加熱状態では、焼鈍状態に比し E は一般に非常に減少し、Cu 量とともにほぼ直線的な増加を示す。また 600°C, 1 hr の再加熱状態では E は一般に焼鈍状態と冷間加工状態との中間の値を取り、Cu が約 30% までは Cu 量とともに急激に減少するが、Cu がそれ以上になると余り変化を示さない。つぎに H_v は Cu が 13~17% 以下の合金では、冷間加工状態を除いていずれの状態においても Cu 含有量とともに急減するが、Cu がそれ以上の合金では、 H_v は 400° および 600°C で再加熱された Cu 約 30% の合金における極大値を除いて大体組成によって変化しない。 D は Cu 60% 付近以下では組成に対してあまり変化しないが、Cu がそれ以上では Cu 量とともに大きく増加する。

Fig.5 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 およびビッカース硬度が示してあるが、その Cu 含有量に対する変化は冷間加工あるいは冷間加工後の熱処理の場合とほとんど同じ傾向である。また線膨張係数は Cu が約 60% まではほとんど変化しないが、それ以上の濃度においては Cu 量とともに急激に減少する。すなわち E , D および α は Fig.1 に示す $(\alpha+\gamma)$ 相と γ 相とで非常に値が異なる⁽¹⁴⁾ ことがわかる。

Fig.5 Young's modulus, Vickers hardness and linear expansion coefficient in various states of Mn-Cu alloys

つぎにすべての試料につきまず融点以下 80°C の温度で 1 時間加熱の後断面減少率 96% の冷間加工または水焼入れを行ない、ついでこれらをさらに 200°, 300°, 400°, 450°, 500°, 600°, 700°, 800° および 900°C で 1 hr 再加熱してそ

(13) L.D.Ellsworth and F.C.Blake: J. Appl. Phys., 15 (1944), 507.

(14) R.S.Dean and C.T.Anderson: Trans. ASM, 33 (1941), 802.

Fig. 6 Relations between temperature coefficients of Young's modulus and reheating temperatures in cold-worked Mn-Cu alloys

Fig. 7 Relations between temperature coefficients of Young's modulus and reheating temperatures in water-quenched Mn-Cu alloys

の e の測定を行なった。その結果の一部が Fig. 6 および Fig. 7 に示してある。すなわち Fig. 6 にみるように、冷間加工後の e は一般に再加熱温度がほぼ 400°C と 600°C 付近に正の極大値を、450°C 付近に負の極大値を示し、ある再加熱温度においてエリンバー特性があらわれることがわかる。また焼入れ後の e に対する再加熱の効果は、Fig. 7 にみるように Fig. 6 の結果とはかなり異なっている。すなわち Cu 22.60% 合金の e は約 400°C において負の大きな極大を示すが、Cu 27.38~51.58% の合金では同じ温度で非常に大きな正の極大値が現われておる。なお約 500~700°C の再加熱の温度範囲においては、合金の組成によって e の正、負の極大、極小が現われており、その様子は非常に複雑である。しかしいずれにしても e に対する再加熱効果は加工後よりも焼入れ後の方が大きいし、この場合にもある組成においてエリンバー特性が現われておることがわかる。

以上種々な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°~40°C) における e の値をその組成に対して描くと Fig. 8 および Fig. 9 のようになる。すなわち Fig. 8 の曲線 (a) は焼鈍状態、(b) は 96% の冷間加工状態、(c)、(d) および (e) はそれぞれ冷間加工後 400°、450° および 600°C で 1 hr 加熱した状態の e の値を示す。すなわち焼鈍状態 (a) の曲線は Cu 30% における負の極大と 56% における正の小さな極大とを示し、冷間加工状態 (b) の曲線は Cu 16% における負の極大と Cu 32% における正の極大とを示し、400°C での再加熱状態 (c) の曲線は

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

Cu 35% における正の大きな極大と Cu 57% における正の小さな極大とを示し、450°C での再加熱状態 (d) の曲線は Cu 35% における負の非常に大きな極大と Cu 55% における大きな負の極大とを示し、また 600°C での再加熱した状態 (e) の曲線は Cu 55% における負の小さな極小を示してゐる。

つぎに Fig. 9 において、曲線 (b) は焼入れ状態、曲線 (c)、(d) および (e) はそれぞれ焼入れ後 400°, 450° および 600°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. 8 の結果と同じく多くの正あるいは負の極大値および極小値を示し、熱処理方法と組成により複雑な変化をしてゐる。

Fig. 9 Temperature coefficients of Young's modulus at room temperature in various states of Mn-Cu alloys

Table 2 Effect of cooling rate after heating for 1 hr at temperatures below 80°C from the melting point on the temperature coefficient of Young's modulus e of Mn-Cu alloys

Cu 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	100°C/hr (Annealing)
56.40	-9.0	+0.2	+11.1	+14.7
46.68	-15.0	-40.1	-71.5	-82.0
30.03	+109.0	+29.2	-70.0	-106.0

そして e の正の最大値は $+568 \times 10^{-5}$ 、負の最大値は -282×10^{-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いる。

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加熱後の冷却速度の影響を知るために、Mn-30.03, 46.68, 56.40% Cu 合金について実験を行なった。その結果は Fig. 10, Fig. 11 および Table 2 に掲げてある。冷間加工の場合には Fig. 10 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 Cu 30.03% および 46.68% の合金においては負の

Fig. 10 Effect of cold reduction rate on the temperature coefficient of Young's modulus in some Mn-Cu alloys

Fig. 11 Effect of quenching temperature on the temperature coefficient of Young's modulus in some Mn-Cu alloys

値が加工度とともに大きく減少しており、とくに前者においては正の値にまで達しておる。また Cu 56.40% 合金の e は加工度とともに正值から負値にかなりの変化を示しておる。水焼入れの場合には Fig. 11 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おる。さらに Table 2 には同じ試料を融点以下 80°C の温度に加熱し、種々の速度で室温まで冷却した場合の e の値が掲げてある。図にみるように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おる。これらの結果から冷間加工度、水焼入れ温度および冷却速度を適当に選べば常温で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. 12 には融点以下 80°C の温度に 1 hr 加熱後 96% の冷間加工を施した状態と加工後 300°, 400° あるいは 700°C で 1 hr 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°~200°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ゆるやか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おる。また Fig. 13 には融点以下 80°C の温度に 1 hr 加熱後水焼入れした状態と 300°, 400° あるいは 600°C で 1 hr 再加熱した状態とにおける数種の合金について、 E と温度との関係が示してある。水焼入れしたままの状態の E は温度によってほとんど変化しないが、水焼入れ後再加熱した状態の E は温度に対してゆるやかな極大あるいは極小を示しておる。

Fig. 12 Temperature change of Young's modulus in several alloys cold-worked or reheated for 1 hr at 300°, 400° and 700°C after 96% cold-working

Fig. 13 Temperature change of Young's modulus in several alloys water-quenched or reheated for 1 hr at 300°, 400° and 600°C after water-quenching

3. ずれ弾性率

Fig. 14 は焼鈍、冷間加工および焼入れ状態における Mn-Cu 合金について、その G-組成曲線および g -組成曲線を示し、その形状はそれぞれ Figs. 4, 5 および Figs. 8, 9 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-Cu 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、Tables 3~5 のようになる。すなわち焼鈍状態におけるエリンパー特性は非常に狭い組成範囲でのみ現われるが、加工、焼入れあるいは再加熱状態においては広い組成範囲にその特性の表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 Cu 約 20% 以上の合金では加工および熱処理の如何にかかわらず割合に小さいが、それ以下の合金では非常に大きい。

要するに Mn-20~61% Cu 合金は、その γ 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⁽¹⁵⁾。

Fig. 14 Rigidity modulus and its temperature coefficient at annealed, cold-worked or water-quenched states of Mn-Cu alloys

(15) 増本, 沢谷, 菊地: 日本特許出願第 37598 号 (昭和 44 年 5 月 16 日)。

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 in Mn-Cu alloys annealed at temperatures below 80°C from the melting points for 1 hr

Cu 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)
57.46	12.5	+5.0	23.62	5.0	+4.5	130	7.45
56.40	12.7	+14.7	23.63	5.0	+13.5	132	7.43
56.30	12.8	-3.0	23.64	5.1	-4.0	132	7.42

Table 4 Ditto for the cold-worked and reheated states

Cu contents (%)	E ($\times 10^5$ kg/cm ² , 20°C)	e ($\times 10^{-5}$, 0°~40°C)	G ($\times 10^5$ kg/cm ² , 20°C)	g ($\times 10^{-5}$, 0°~40°C)	Hv (20°C)
96% cold-worked after annealing					
37.90	8.9	-17.1	4.1	-18.2	196
36.02	8.8	+0.2	4.1	-0.5	195
28.99	8.6	+1.0	4.1	+0.5	182
Reheated at 300°C for 1 hr after cold-working					
38.90	9.1	-9.6	4.2	-9.0	195
35.23	8.9	+7.5	4.2	+7.1	185
30.65	8.8	+0.5	4.2	+0.3	195
Reheated at 400°C for 1 hr after cold-working					
57.89	10.5	-12.1	4.3	-12.5	222
46.68	9.5	+3.5	4.3	+3.0	211
30.92	9.1	-7.5	4.3	-8.0	236
Reheated at 600°C for 1 hr after cold-working					
6.00	15.5	-19.0	5.5	-19.3	1085

Table 5 Ditto for the quenched and reheated states

Cu contents (%)	E ($\times 10^5$ kg/cm ² , 20°C)	e ($\times 10^{-5}$, 0°~40°C)	G ($\times 10^5$ kg/cm ² , 20°C)	g ($\times 10^{-5}$, 0°~40°C)	Hv (20°C)
Water quenched from temperatures below 80°C from the melting points					
57.98	11.5	+10.1	4.3	+9.5	130
56.97	11.4	+0.3	4.3	-0.9	131
37.90	10.2	+0.5	4.2	+0.1	113
Reheated at 300°C for 1 hr after water-quenching					
59.98	11.7	-7.5	4.4	-8.5	122
56.97	11.6	-7.0	4.4	-8.0	123
35.88	10.3	+11.2	4.3	+10.5	117
Reheated at 400°C for 1 hr after water-quenching					
55.90	11.7	-9.0	4.5	-9.4	129
54.87	11.4	-4.5	4.5	-4.8	130
52.87	11.4	+6.2	4.5	+5.8	130
Reheated at 600°C for 1 hr after water-quenching					
57.00	11.8	-10.5	4.8	-10.8	135
56.49	11.8	-3.1	4.8	-3.5	136
55.98	11.8	-13.0	4.8	-13.3	138
6.00	11.7	-15.5	5.2	-16.0	1153

IV. 総 括

Mn-Cu 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) 融点以下 80°C の温度で 1 hr 加熱の後、100°C/hr の速度で冷却した Mn-Cu 合金の -150°C~400°C における熱膨張曲線には、 γ 相における反強磁性の Néel 点が現われ、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-Cu 合金の -150°C~400°C におけるヤング率-温度曲線は、Cu 6.00~57.46% の組成で大きい極小を示し、その極小の温度は Néel 点に相当しておる。常温付近 (0°C~40°C) におけるヤング率の温度係数の最大値は Cu 56.40% の合金の $+14.7 \times 10^{-5}$ でエリンバー特性が現われておる。

(3) ヤング率は焼鈍状態の値が冷間加工状態あるいは水焼入れ状態の値より高く、しかも Mn 側の ($\alpha+\gamma$) 相範囲の

組成においてその差が著しい。硬度は焼鈍状態、冷間加工状態あるいは水焼入れ状態では一般に冷間加工後あるいは焼入れ後再加熱した状態より低い。そして Cu 13~17% 以下の合金はいずれの状態においても特に高い硬度を示す。

(4) ヤング率の温度係数は焼鈍、冷間加工、水焼入れならびに冷間加工後あるいは焼入れ後の再加熱の処理によって非常に変わり、また組成によっても大きく変化する。そしてヤング率の温度係数対組成曲線には、正、負の大きな極大および極小が存在し、エリンバー特性をあらわす。

(5) 常温におけるずれ弾性率およびその温度係数は合金の熱処理、加工および組成に対してヤング率の場合と非常に類似した変化を示す。

(6) Mn-18~39% Cu あるいは Mn-55~61% Cu の組成範囲の合金はエリンバー特性を示すと同時に、耐酸化性や耐腐食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。