$\times 10^5$ erg/cc であった。高温の帯磁率測定結果は、キュリーワイス則に従い、常磁性キュリー温度 θ として 441°K 、キュリー定数として $2.55 \text{ emu} \cdot \text{deg/mol}$ が得られた。また強磁性キュリー温度 T_c としては 430°K が得られた。

文 献

- (1) H. Hahn, C. de Lorent and B. Harder : Z. anorg. allgem. Chem., **283** (1956), 138.
- (2) F. K. Lotgering : Proc. Intern. Conf. on Magnetism, (1964), 533.

- (3) C. Colominas : Phys. Rev., **153** (1967), 558.
- (4) M. Robbins, H. W. Lehmann and J. C. White : J. Phys. Chem. Solids, **28** (1967), 897.
- (5) T. Kanomata, H. Ido and T. Kaneko : J. Phys. Soc. Japan, **29** (1970), 332.
- (6) Y. Kobayashi and M. Yoshimatsu : Acta Cryst., **28** (1972), S-246.
- (7) J. Chikawa : Advance in X-ray Analysis, Ed. by J. Newkirk and G. Mallett, Plenum Press, New York, Vol. 10 (1967), 153.
- (8) K. Miyatani : J. Phys. Soc. Japan, **28** (1970), 259.
- (9) R. P. von Staple and F. K. Lotgering : J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970), 1547.

CoZr 相の組成領域と機械的性質*

鈴木 敏之** 増本 剛**

Toshiyuki Suzuki and Katashi Masumoto : Homogeneity Range and the Mechanical Properties of CoZr. The mechanical properties of intermetallic compound CoZr having a CsCl structure have been measured. Prior to measurements, the composition at which the CoZr phase exists and the condition of heat-treatment to obtain homogeneous CoZr were determined.

The phase exists stably at the stoichiometric composition and has a restricted homogeneity range even at high temperatures. No evidence to occur peritectic decomposition on heating at intermediate temperatures was obtained. The CoZr is, therefore, considered to melt congruently. In the temperature range from room temperature to 900°C , neither order-disorder transformation nor martensitic transformation takes place.

Though it is difficult to obtain completely homogeneous CoZr because of the restricted homogeneity range, CoZr containing a small amount of the second phase is ductile at room temperature and showed tensile elongation up to 7%. Ultimate tensile strength of about 37 kg/mm^2 was given in the same specimen. The hardness-temperature relation of the sort $H = A \exp - BT$ holds for CoZr. Utilizing the equation, the softening coefficient of $4.95 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ above the critical temperature was obtained.

(Received August 12, 1974)

I. 緒 言

鉄族元素とチタンの等原子比化合物である FeTi, CoTi および NiTi はいずれも CsCl 型の結晶構造をもち、平衡状態図では広い非化学量論的組成領域を示すが、鉄族元素とチタンの同族のジルコニウムとの間では CoZr のみが CsCl 型構造の金属間化合物を作るにすぎず⁽¹⁾、組成領域はないと考えられている⁽²⁾。ところが、この CoZr は均質な状態だけでなく、室温で 10% 近い圧縮による塑性変形を示すことが Harris ら⁽³⁾によって見出された。そして、均質な CoZr は NiTi と同様、すぐれた機械的性質を示す可能性のあることが示唆されている。ただそれをさまたげているのは、CoZr 相が包晶反応によって生成されるため、均質な CoZr がえられにくいことによるとしている。

そこで、著者らは均質な CoZr を得ることと、その機

械的性質を明らかにすることを目的として、まず均質な CoZr を得るための組成と熱処理条件を定め、ついで CoZr の機械的性質に影響をおよぼす可能性のある相変態や構造欠陥の存在について検討すると共に、共存する第 2 相の影響についてもしらべた。

II. 試料および実験方法

試料は原料として電解コバルト(純度 99.9%)と原子炉用規格のスポンジジルコニウムを用い、非消耗電極アーク炉にてアルゴン雰囲気中で溶解してえた。溶製した試料の組成は 48~53 at% Co の範囲で 1% おきと 49.5 および 50.5 at% Co の 8 種類である。なお、すべてのボタンインゴットにおいて、溶解に伴う重量減は 0.05% 前後のみであったので、特に化学分析は行なわなかった。得られたボタンインゴットは均質化のため、 950°C で 25 hr 以上加熱

** 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1972 年 10 月金属学会名古屋大会に発表

した後、炭素鋼のシースに封入して $850\sim 950^{\circ}\text{C}$ でプレス鍛造し、円板状の試料とした。これから試験片を切り出し、所定の熱処理を施した後測定に供した。なお、熱処理はいずれも $8\times 10^{-6}\text{ mmHg}$ 以上の真空中で行なった。また、急冷処理は試料を真空封入した石英管を熱処理後直ちに水中で破壊する方法によった。

実験としては組成領域を定めるための光学顕微鏡による組織観察とX線マイクロアナライザーによる相の解析、相変態の存在をしらべるためのX線回折と電気抵抗の温度依存性の測定、それに室温および高温の硬さと引張り性質の測定を行なった。X線回折にはシンチレーションカウンターを備えたディフラクトメーターを使用し、X線として $\text{Co-K}\alpha$ 線を用いた。引張り試験はインストロン型試験機を用いて歪速度 0.05 min^{-1} で行なった。高温硬さの測定には高温微小硬度計(日本光学製 EOF-4 型)を用いた。また、電気抵抗の測定法については前報⁽⁴⁾において詳しく述べたので省略する。なお比較のため、組織観察はボタンインゴットから直接採取した試験片についても行なった。

III. 実 験 結 果

Photo.1 は 950°C で 50 hr 以上加熱した後急冷した 49～51 at% Co を含む Co-Zr 合金の光学顕微鏡組織である。50 at% Co を含む合金はほとんど第2相を伴わず、ほぼ完全な単相組織を示した。しかし、組成が Co 過剰または不

足側に 0.5% ずれると、いずれも結晶粒界に第2相が認められるようになる。この傾向は同じ温度から徐冷した試料でもほとんど変わらない。しかし、同じ 50 at% Co を含む合金でも、ボタンインゴットの端部から採取した試験片は Photo.2 に示すように偏析のため組織は若干異なっている。この第2相の量が多い 50 at% Co の合金について、Harris ら⁽³⁾が Co_2Zr の量を最少にするため採用した熱処理、すなわち 700°C で 72 hr 保持後水冷を施してみたが、組織には特に変化がみとめられなかった。なお、Photo.1 の 50 at% Co を含む合金について、X線マイクロアナライザーにより相の組成をしらべたところ、白く見える粒子は CoZr よりも Co が多く Zr が少ない組成であること、網目状の結晶粒界の組成は基地と大差のないことがわかった。

CoZr は高温でも CsCl 型の規則格子をもつか否かをしらべるため、 950°C に 50 hr 加熱後水冷した 50 at% Co を含む合金の粉末についてX線回折を行なった。その結果が Fig.1 である。これから、高温から急冷した CoZr も規則格子をもつことがわかる。また、CoZr による回折線のほかに、 $2\theta=42^{\circ}$ に Co_2Zr または CoZr_2 によるとみられる回折線が認められた。同じ温度から徐冷した場合は、CoZr による回折線は当然全く変化しなかったが、 $2\theta=42^{\circ}$ のほかに 51° にも Co_2Zr または CoZr_2 によるとみられる回折線があらわれた。

以上のように、X線回折の結果では CoZr は高温におい

Photo.1 Microstructures of near equi-atomic Co-Zr alloys homogenized at 950°C for 50 hr, water quenched. ($\times 250$)

Photo.2 Microstructure of an equi-atomic Co-Zr alloy, this was taken from the edge portion of button ingot, homogenized at 950°C for 50 hr, water quenched. ($\times 250$)

Fig.1 X-ray diffraction pattern of equi-atomic Co-Zr alloy quenched from 950°C.

でも規則格子を持つと思われるが、機械的性質に影響をおよぼす可能性のあるその他の変態、たとえばマルテンサイト変態や共析変態の存在をしらべるために、電気抵抗の温度変化を測定した。その結果が Fig.2 である。50 at% Co を含む合金では、950°C から急冷した場合と、同じ温度から徐冷した場合の電気抵抗はいずれも温度の上昇と共に単調に増加し、室温から 900°C までの温度範囲では異常な変化は全く認められなかった。

機械的性質は硬さと引張り強さについてしらべた。Fig. 3 は Co-Zr 合金の硬さと組成との関係を示したものである。硬さは熱処理に関係なく 50 at% Co で最も低く、組成がずれて第 2 相の量が増すと急激に上昇する。この変化は Co 量が増した場合のほうが大きい。また 50 at% Co を含む合金の硬さの温度依存性を Fig.4 に示す。硬さの対数と温度との関係は遷移温度を屈折点とする 2 本の直線によって示され、いわゆる Ito-Shishokin の関係⁽⁵⁾、すなわち

$$H = A \exp - BT$$

を満足している。変形機構が変わることによる遷移温度は

$648^\circ\text{K} \approx 0.4 T_m$ と求められる。また、遷移温度以上の温度領域における軟化係数 B は $4.95 \times 10^{-3} ^\circ\text{K}^{-1}$ となる。この値は NiTi や CoTi の軟化係数に比較してかなり小さい⁽⁶⁾。

Fig.2 Effect of heat-treatment on the temperature dependence of electrical resistivity in equi-atomic Co-Zr alloy. Heated at constant rate of 100°C/hr.

Fig.3 Relation between composition and hardness for near equi-atomic Co-Zr alloys.

Fig.4 Temperature dependence of hardness of the equi-atomic Co-Zr alloy.

Fig.5 は等原子比組成近傍の Co-Zr 合金の引張り性質を示したもので、(a) は組成と引張り強さおよび伸びとの関係、(b) は組成の異なる 3 種の Co-Zr 合金の応力-歪曲線である。なお、すでに X 線回折の結果、高温から急冷した 50 at% Co を含む合金は、徐冷した場合に比べて、CoZr 以外の回折線が少ないことがわかっているの、引張り試験は 950°C から水冷した試験片についてのみ行なった。引張り強さは第 2 相をほとんど含まない 50 at% Co において最低で、組成がずれ第 2 相の量が増すと引張り強さも増す。同じ組成のずれに対しては、Co 過剰側へずれた場合が硬さの場合と同様引張り強さも大きい。一方、伸びは引張り強さと対称的な変化を示し、50 at% Co の合金では 7% に近い破断伸びが認められた。伸びは Co 量が増すと急激に失われる。この 7% に近い伸びを示した 50 at% Co 合金の応力-歪曲線には、化学量論的組成の NiTi に認められた降伏やその後のほとんど加工硬化を伴わない伸びは認められなかった。また、耐力は引張り強さの $\frac{1}{2}$ 程度である。

Fig.5 Tensile properties of near equi-atomic Co-Zr alloys.

- (a) Relation between composition and tensile properties
(b) Stress-strain curves for three Co-Zr alloys

IV. 考 察

1. CoZr 相の組成領域

Co-Zr 系の平衡状態図は Pechin ら⁽⁷⁾によって初めて定められ、CoZr 相は **Fig.6** に示すように組成領域を持た

ない、いわゆる line compound であること、化学量論的組成においてのみ安定に存在すること、融点まで分解せずに存在することが示された。その後、Elliott⁽²⁾によって作られた状態図も、CoZr 相の組成領域については Pechin ら⁽⁷⁾の考えをそのまま踏襲している。

Fig.6 Co-Zr equilibrium phase diagram in the vicinity of CoZr phase, after Elliott, and Pechin et al.

しかし、Harris ら⁽³⁾は 45~50.5 at% Co を含む Co-Zr 合金について、種々の熱処理を施し組織をしらべたが、常に Co₂Zr が共存し、均質な CoZr を得ることはできず、また 50 at% Co を含む合金を 1100°C で 30 hr 加熱して水冷すると Co₂Zr の量が著しく増すことを見出した。この結果から彼等は、CoZr は包晶反応によってできるのではないかと考えた。しかし、化学量論的組成とその付近の Co-Zr 合金に Co₂Zr が初晶として存在するためには、52.2 at% Co における共晶反応の存在を否定しなければならず、また彼等の実験結果をもとに包晶反応温度を 1100°C よりやや低いところにあるとしただけでは、彼等らが述べている 50 at% Co を含む合金を 900°C で長時間加熱保持した場合よりも、700°C で加熱保持した場合のほうが共存する Co₂Zr の量が少ないことを説明することはできない。

本研究の結果、等原子比の Co-Zr 合金を 950°C で長時間加熱保持した後水冷すると、第 2 相をほとんど含まない CoZr を得ることができること、同じ温度から徐冷した場合は、組織的にはほとんど変わらないが、X 線回折によると急冷した場合よりも、第 2 相によるとみられる回折線が多く現われること、しかし組成が 0.5 at% ずれると第 2 相の量は急激に増すことなどがわかった。さらに、**Photo.3** に示した 53 at% Co を含む合金の光学顕微鏡組織は Pechin ら⁽⁷⁾の結果と完全に合致しており、これは CoZr と Co₂Zr との共晶と考えられる。したがって CoZr が包晶反応によってできる可能性はないと考える。

以上の考察から、CoZr 相は 50 at% Co においてのみ安

Photo.3 Microstructure of a Co-Zr alloy containing 53 at% Co homogenized at 950°C for 25 hr. ($\times 250$)

定に存在し、室温においては組成領域はないが、高温では若干の固溶度を持ち、融点まで分解することなく存在すると考えられる。

2. CoZr の機械的性質に影響をおよぼす因子

CoZr の機械的性質におよぼす第 2 相の影響について考えるに先だって、CoZr の機械的性質に直接影響をおよぼす可能性のある相変態と構造欠陥について検討してみる。

CoZr に規則 - 不規則変態やマルテンサイト変態が存在すれば、熱処理条件が異なれば、機械的性質が異なる場合があり得る。また、CoZr 相が化学量論的組成からずれた組成で安定に存在するならば、高濃度の構造欠陥を含むから、均質な組織を持つ場合でも大きな伸びは期待できない。

本研究における X 線回折と電気抵抗の温度変化の測定結果は、CoZr には室温から 900°C の間には相変態が存在しないことを示している。また、前節で述べたように、CoZr は 50 at% Co で安定に存在するとみられるから、構造欠陥を含む可能性はない。また、Fig.3 から凍結熱空孔の硬さにおよぼす影響も無視できるので、CoZr の機械的性質は熱処理によって変化する可能性はなく、均質な CoZr の機械的性質は構造欠陥を含まない CoZr のそれを示すとみてよい。

次に、Co-Zr 合金の機械的性質におよぼす組織の影響から、CoZr の機械的性質を推定してみる。

等原子比組成近傍の Co-Zr 合金の硬さは、Fig.3 に示すように、50 at% Co を最低とする明白な組成依存性を示す。いま、50 at% Co 以外の組成の合金の硬さから 50 at% Co の硬さを外挿すると、2 本の直線はほぼ 50 at% Co で交差し、その値は Hv 197 を与える。この値は 50 at% Co についての実測値とほぼ合致する。したがって、950°C から水冷した 50 at% Co を含む合金の硬さは第 2 相の影響をほとんど受けていないとみてよい。そして、この硬さは、化学量論的組成の NiTi の硬さに匹敵する。

CoZr 相近傍の Co-Zr 合金の引張り性質は、硬さの場合

のように明瞭ではないが、組成依存性を示す。そして、引張り強さの最小値と伸びの最大値は 50 at% Co にある。引張り性質は試料の作製方法からもわかるように、引張り方向がボタンインゴットにおける柱状晶の成長方向に直角であるため、極く少量の第 2 相が存在してもその影響を受けやすいと考えられるから、本実験の 50 at% Co についての結果は、CoZr の引張り性質には近いが、CoZr そのものの値ではないとみるべきであろう。しかし、観測された 7% に近い破断伸びは、化学量論的組成の $\text{CoTi}^{(6)(8)}$ や $\text{FeTi}^{(6)}$ では全くみられない現象である。

CoZr が室温で延性を示す原因は、NiTi との類似性からマルテンサイト変態に伴う格子軟化⁽⁹⁾、すなわち変態誘起塑性の可能性が考えられるが、CoZr にマルテンサイト変態があるとの報告はない。

V. 結 論

均質な CoZr を得るための組成と熱処理条件を定めると共に、その機械的性質を測定して次の結果を得た。

- (1) CoZr は化学量論的組成においてのみ安定に存在し、高温でも組成領域はほとんどない。また、CoZr は CsCl 型の結晶構造をもち、融点まで分解することなく安定に存在する。
- (2) 室温から 900°C までの温度範囲には、規則 - 不規則変態やマルテンサイト変態などの相変態は存在しない。
- (3) 組成領域がないため均質な CoZr を得ることは困難であるが、ほぼ均質な CoZr は室温で ductile であり、7% 近い破断伸びを示す。その時の引張り強さは 37 kg/mm^2 である。
- (4) CoZr の硬さと温度との間には Ito-Shishokin の関係が成り立ち、遷移温度以上の温度領域における軟化係数は $4.95 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ である。

文 献

- (1) たとえば A.E.Dwight and P.A.Beck : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 389.
- (2) R.P.Elliott : *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*, McGraw-Hill, New York, (1965), 344.
- (3) I.R.Harris, D.Hossain and K.G.Barracough : Scripta Met., **4** (1970), 305.
- (4) 鈴木敏之, 増本 剛 : 金属学会誌, **36** (1972), 796.
- (5) J.H.Westbrook : Trans. ASM, **45** (1953), 221.
- (6) 鈴木敏之, 増本 剛 : 未発表.
- (7) W.H.Pechin, D.E.Williams and W.L.Larsen : Trans. ASM, **57** (1964), 464.
- (8) P.W.Barton, E.J.Hughes and A.A.Johnson : *Proceedings of the First International Conference on Electron and Ion Beam Science and Technology*, John Wiley & Sons, New York, (1965), 460.
- (9) たとえば中西典彦 : 日本結晶学会誌, **14** (1972), 307.