Cu-Al-Ni 合金におけるマルテンサイト変態と時効現象

中 村 藤 伸* 楠 井 潤**
清 水 吉 広*** 高 村 仁 一*

Martensitic Transformation and the Ageing Effect in Cu-Al-Ni Alloys

Fujinobu Nakamura, Jun Kusui, Yoshihiro Shimizu and Jin-ichi Takamura

The effects of ordering and precipitation on martensitic transformation behaviour in $\text{Cu}_{72-x}\text{Ni}_x\text{Al}_{28}$ ($x=0\sim4$) alloys have been studied by measuring changes in electrical resistance, ^{63}Cu nuclear magnetic resonance intensity, X-ray diffraction and hardness on isochronal or isothermal ageing of the quenched alloys, with particular reference to the role of Ni in these phenomena. The main results are summarized as follows:

(1) In alloys with low concentrations of Ni ($x\leq 2$), the ordering of the β_1 phase (DO_3 structure) is almost completed during quenching. On ageing after the quench, the equilibrium γ_2 phase precipitates coherently with the matrix, impeding the nucleation and growth of the martensite phase. As a result, the M_s temperature is lowered and the hysteresis loop becomes broad and smooth, while in the as-quenched state the loop is narrow and sharply sloping. Further precipitation of γ_2 , however, raises the M_s temperature owing to the decrease in the Al concentration of the matrix. (2) In alloys with higher concentrations of Ni ($x\geq 3$), the ordering of the DO_3 structure is not completed during the quench but continues on the subsequent ageing. In addition, the change of structure of β_1 from the DO_3 -type to the Heusler-type ordered structure, accompanied by a rise in M_s temperature, was observed prior to the precipitation of γ_2 . (3) The ordering of β_1 and the precipitation of γ_2 , during quenching and on subsequent ageing, are retarded by the addition of Ni because the diffusion of Al and Cu is suppressed.

(Received July 4, 1980) J. Japan Inst. Metals, Vol. 44, No. 11 (1980), pp. 1302~1311

I. 緒 言

近年, 多くの貴金属基 β 相合金が熱弾性型マルテンサイト変態を示し, それに伴って形状記憶現象の現われることが見出されている^{(1)~(3)}. Cu-Al-Ni 合金もその一つである. Cu-Al 2 元 β 相合金の相変態およびマルテンサイト変態に関する研究は大日方⁽⁴⁾に始まり, 1930 年代にすでにこの合金系のマルテンサイト変態に関して次のような基本的特徴が明らかにされていた.

(1) 高温の β 相域からの(急)冷却中に DO_3 型の β_1 相への規則化が起こる⁽⁵⁾. この β_1 相は低温でマルテンサイト変態し, 昇温により元の β_1 相へ逆変態する^{(4)~(8)}.

(2) 生成するマルテンサイト相には, Al 濃度の違いにより, β' および γ' (今日, これらは β'_1 および γ'_1 と呼ばれる⁽¹¹⁾) の 2 種類がある⁽⁷⁾.

(3) マルテンサイト変態開始温度(M_s)は Al 濃度の増加と共にかなり急激に低下する⁽⁷⁾.

しかしこの段階ではこのマルテンサイト変態が熱弾性的であるとは認められていなかった. Cu-Al 系合金における熱弾性型マルテンサイト変態は 1949 年に Kurdjumov と Khandros⁽⁹⁾ によって Cu-28.5 at% Al-0.9~1.4 at% Ni 合金において初めて見出され, また Otsuka と Shimizu⁽¹⁰⁾ が形状記憶効果を見出したのは Cu-28 at% Al-3.9 at% Ni 合金においてであり, いずれも第 3 元素として Ni を含む合金であった.

Ni の添加は時効現象にも影響を与える. 例えば, Cu-Al 2 元合金では急冷後の焼鈍により平衡相 γ_2 あるいは α 相の析出とそれに伴う変態点の変化や生成マルテンサイトの変化が見出されている⁽⁸⁾⁽¹¹⁾のに対して, Cu-Al-Ni 3 元合金の時効においては, 析出に先立ち規則化の進行によると見られる電気抵抗の減少⁽¹²⁾⁽¹³⁾や X 線回折の変化⁽¹⁴⁾が観測され, それに伴って変態点(M_s)の上昇が見出されている^{(12)~(16)}. このように Ni の有無により時効現象に大きな差違が認められる. しかし時効処理とマルテンサイト変態

* 京都大学工学部金属加工学教室 (Department of Metal Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

** 京都大学大学院, 現在: 東洋アルミニウム株式会社 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto. Present address: Toyo Aluminium K.K., Yao)

*** 京都大学大学院, 現在: 株式会社豊田中央研究所 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto. Present address: Toyota Central Research & Development Labs., Inc., Nagoya)

(形状記憶効果)との関連については系統的な研究はなく、不明確な点が多い。

本研究は β 相から焼入れされた Cu-Al-Ni 合金における時効現象とマルテンサイト変態との関連を、電気抵抗、X線回折、核磁気共鳴法などによって総合的に調べ、Niの果たす役割を明らかにしようとしたものである。

II. 実験方法

1. 試料

供試材は、Cu-28at%Al- x at%Ni($x=0, 1, 2, 3, 4$)で、Al濃度を一定としCuをNiで置換した。素材として99.99%Cu, 99.99%Alおよび99.98%Niを用いた。試料作製の際、高融点の金属間化合物NiAlの形成を避けるため、まずCu-20at%Niの母合金を作成し、これにCuおよびAlを目的濃度となるように配合し、高周波誘導炉により真空中で溶製した。これをもとに通常のブリッジマン法により直径約17mm、長さ約100mmの砲弾状単結晶を作製した。この試料を真空中1193K(β 相域)で72ksの均質化処理を行なった後室温の水中へ焼入れた。

2. 電気抵抗測定

電気抵抗測定用試片は、上記単結晶から $0.7 \times 0.7 \times 40$ mm³の線材として切り出し、空气中1193Kで600s保持後、293Kの水に焼入れた。試片両端に $\phi 0.2$ mmの純銅リード線を点溶接し石英棒に固定し、試片を石油ベンジンまたは水中に浸け、定電流電源から100 mAの電流を流し試片両端の電位差と熱電対の起電力をX-Yレコーダーに入力し、加熱・冷却に伴う電気抵抗の温度変化を記録した。冷却過程でマルテンサイト変態すると電気抵抗は増加し、加熱により逆変態すれば抵抗は減少し、抵抗-温度曲線は履歴ループを描き容易に変態温度を知ることができる。

3. X線回折

X線回折用試片としては、上記単結晶棒から(11 $\bar{1}$)面を板面とし、[1 $\bar{1}$ 0]方向を長辺とする厚さ0.5 mmの長方形の板を切り出し、 β 相から焼入れた後試片中央部の3 mm $\times$ 10 mmの窓状部分を希硝酸を用いて腐食溶解し、厚さ約100 μ mまで薄くしたものをを用いた。窓状部分だけを薄くしたのは、急冷歪のために試片全体が湾曲するのを防ぐためである。この試片をゴニオメーター取付棒に固定し、時効処理は棒に付けたまま行なった。ラウエ法により試片方位を定め、[1 $\bar{1}$ 0]軸を回転軸としてMoK α 線を用いディフラクトメーターにより、逆格子の(1 $\bar{1}$ 0)面内の[001], [110], [111], [112]および[113]方向について θ -2 θ 掃引を行なった。測定には回転対陰極型X線回折装置(RU-200 PL)を用いた。

4. 核磁気共鳴(NMR)測定

NMR吸収強度(⁶³Cu)測定用には、均質化した4%Ni合

金単結晶からやすりがけによって得た粒径74 μ m以下の粉末を用いた。熱処理には、まず粉末試料を細い石英管に真空封入し、 β 相域から253 Kの食塩水中に焼入れた。冷却速度を速くするため、焼入れの際石英管の先端が割れて塩水が内部へ浸入するようにした。急冷された粉末を水およびアルコールで洗浄・乾燥後、その1.0 gをNMR測定用石英管に真空封入し、以後の時効処理は石英管に封入したまま行なった。⁶³CuNMR吸収強度の測定はVarian社製定常法クロスコイル型スペクトロメーター(WL-109)によって、周波数6.0 MHz、磁場約0.53 T(5300 G)、温度323 Kで行なわれた。

III. 実験結果

1. 焼入れ直後の変態履歴曲線

焼入れ直後における各濃度の合金の電気抵抗による変態履歴曲線をFig.1に示す。Niを含まない場合($x=0$)、変態履歴曲線は滑らかであるが、少しNiが入ると爆発的な変態が見られる。Ni濃度が3%以上になると変態温度は低下し、履歴温度幅が広がる。これらの試片はすべてほぼ完全な形状記憶現象を示す。

Fig.1において、マルテンサイト変態に伴う電気抵抗の増加量(縦軸における変化量)はNi濃度に必ずしも依存しないばかりでなく、全く同一試片でも冷却条件によって異なる値を示す。これはバリエーションの配列の仕方によって抵抗値が異なるためと思われる。したがって以後抵抗増加量の絶対値は問題としないことにする。

2. 等時時効に伴う変態履歴曲線の形状変化

焼入れ直後の変態挙動は、前述のようにNi濃度によりかなり異なる。ところが4%Ni合金を時効すると、履歴曲線の形状は0%Ni合金の急冷材のように滑らかになり、変態温度が上昇することが見出されたので、これらの原因

Fig.1 Electrical resistance versus temperature curves for $\text{Cu}_{72-x}\text{Ni}_x\text{Al}_{28}$ ($x=0\sim 4$) alloys as-quenched from 1193 K into water at 293 K.

Fig.2 Effect of 600 s/20 K isochronal ageing of quenched alloys on the shape of electrical resistance versus temperature curves: (a) $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_2\text{Al}_{28}$ and (b) $\text{Cu}_{68}\text{Ni}_4\text{Al}_{28}$. T_{1A} indicates the isochronal ageing temperature. Some of the curves have been omitted for simplicity.

を明らかにするべく、各急冷試片について 373 K から 20 K ごとに 600 s の等時時効を行ない変態履歴曲線の変化を調べた。代表例として 2%Ni および 4%Ni 合金の結果をそれぞれ Fig.2(a) および (b) に示す。

2%Ni 合金の場合 (Fig.2(a))、時効温度が 500 K 付近までは履歴曲線の形状にはほとんど変化はないが、時効温度が 533 K 以上になると履歴曲線は滑らかになり、それと共に履歴温度幅が広がる。また変態開始温度は時効温度の上昇と共に一旦下降した後 573 K 付近からまた上昇する。同様の変化は 1%Ni, 0%Ni 合金でも認められるが、2%Ni 合金に比べ、これらの変化はより低温から始まる。

一方 4%Ni 合金の場合 (Fig.2(b))、変態履歴曲線の温度幅は 533~553 K 時効で一旦狭くなり、573 K 以上で急激に広がる。また 573 K 以上では履歴曲線は滑らかになるが変態開始温度は上昇する一方である。3%Ni 合金の場合には履歴曲線の形状は 4%Ni 合金の場合と同様の変化を示すが、変態温度 (M_s) の変化は複雑である (Fig.3 参照)。

この合金系ではマルテンサイト変態に伴い試片の色が赤味を帯びた色から黄に変化するので、肉眼でも容易に変態を確認することができる。本実験で用いたどの試片でも、時効温度が低ければ変態で生成した γ'_1 マルテンサイトのバリエーションは、色の変化や表面起伏により肉眼でも見分けられるほど大きい。しかし時効が進み履歴曲線が滑らかになった状態では γ'_1 のバリエーションは非常に小さく肉眼では識別し難くなる。

3. 時効に伴う M_s 点、母相の電気抵抗および硬度変化

Fig.3 に電気抵抗履歴曲線から求めたマルテンサイト変態開始温度 (M_s) の等時時効に伴う変化を示す。Ni 濃度が 2% あるいはそれ以下では M_s は時効温度の上昇と共に、初めは下降し極小 (谷) を示した後急上昇する。これに対し 3%Ni 合金の場合には M_s は一度上昇した後谷を示すが、4%Ni 合金になると M_s は上昇する一方となる。 M_s の下降する温度域および谷の温度は Ni 濃度の増加につれて時効温度の高い方へずれると共に谷の深さは浅くなり、3%Ni ではまだわずかに認められるが、4%Ni になると 590 K 附近にその痕跡と思われる変曲点を示すのみとなる。

このような M_s 温度の変化に対応して母相の電気抵抗値 (Fig.4) および硬度 (Fig.5) も Ni 濃度に依存した時効変化を示す。Fig.4 は基準温度 (293 K) における母相の等時時効に伴う電気抵抗変化を示し、縦軸は時効後の抵抗値と焼入れ直後の抵抗値との比である。0% および 1%Ni 合金では電気抵抗が時効温度と共に上昇するのに対し、Ni 濃度 2% 以上では抵抗は一度減少し、極小を示した後上昇する。この電気抵抗減少量は Ni 濃度が高いほど大きく、4%Ni 合金における減少量は焼入れ直後の抵抗値の 20% にも達する。また抵抗が極小となる時効温度は Ni 濃度の増加と共に高温へ移行する。

Fig.5 は時効に伴うマイクロヴィッカース硬度 (250 g 荷重) の室温での変化を示す。時効温度が低い間は硬度には

Fig.3 Change in the M_s temperature on isochronal ageing of quenched $\text{Cu}_{72-x}\text{Ni}_x\text{Al}_{28}$ ($x=0\sim 4$) alloys.

Fig.4 Change in the ratio of the electrical resistance of the parent phase to that of the as-quenched state on isochronal ageing of quenched $\text{Cu}_{72-x}\text{Ni}_x\text{Al}_{28}$ ($x=0\sim 4$) alloys. The ratios were measured at a standard temperature of 293 K.

Fig.5 Change in micro-Vickers hardness on isochronal ageing of quenched $\text{Cu}_{72-x}\text{Ni}_x\text{Al}_{28}$ ($x=1\sim 3$) alloys.

ほとんど変化はないが、時効温度が高くなると上昇し、より高温で飽和する傾向が認められる。硬度の増加は始める温度も Ni 濃度の増加と共に高温へ移る。

Fig.3, 4 および 5 を比較対照すると、 M_s の下降する段階は、電気抵抗が増加しはじめる初期段階あるいは減少から増加に転じた直後に対応し、さらに硬度上昇の初期ともよく一致する。またこの段階から変態履歴曲線は滑らかになり履歴温度幅が広がり始める。これらのことから、この段階では何らかの析出が起きていることが推測される。ただし、 M_s が谷を過ぎて上昇に転じても電気抵抗や硬度は単調に増加する。

一方高 Ni 合金に見られる電気抵抗の減少する温度域では、 M_s は上昇し履歴温度幅は狭くなるが硬度変化は認められない。3%Ni および 4%Ni 合金における非常に大きな電気抵抗減少から考えれば、この段階は規則化の進行によるものと思われる。なお 3%Ni 合金で見られたような電気抵抗変化および複雑な M_s 点の変化は杉本⁽¹³⁾によっても Cu-27 at%Al-3.1 at%Ni 合金の時効過程において見出されている。

4. 等温時効

以上は等時時効による結果であるが、Fig.6 に示すように等温時効を行なっても M_s や電気抵抗は同様の変化をたどる。すなわち、1%Ni 合金 (Fig.6(a)) の場合、 M_s は等時時効の場合と同様に、初め下降し谷を示した後上昇する。これに対し電気抵抗は単調に増加し、とくに M_s が下降から上昇に移る附近でも抵抗変化には何ら特異性は認められない。このことは M_s の下降する領域から上昇する領域にわたって単一の過程が進行していることを示唆している。4%Ni 合金 (Fig.6(b)) においても等時時効の場合と同様に、電気抵抗は初め減少し、長時間時効により上昇を示すが、 M_s は上昇する一方である。このような電気抵抗の減少ならびに M_s の上昇を伴う時効現象は Hull と Garwood⁽¹²⁾ によっても Cu-25.6 at%Al-7 at%Ni 合金において見出されており、Ni 濃度の高い場合の一般的現象であろう。

Fig.6 Changes in the electrical resistance ratio measured at 293 K and the M_s temperature on isothermal ageing of quenched alloys: (a) $\text{Cu}_{71}\text{Ni}_1\text{Al}_{28}$ at $T_A = 473 \text{ K}$ and (b) $\text{Cu}_{68}\text{Ni}_4\text{Al}_{28}$ at $T_A = 523 \text{ K}$.

5. ^{63}Cu NMR 吸収強度の変化

磁気モーメントを持つ原子核は磁場中におかれると核のエネルギーの縮退が解け、ゼーマン分裂を生じ、このエネルギー準位間隔に等しいエネルギーを持つ振動磁場を与えれば共鳴吸収が起こる。これが核磁気共鳴(NMR)である^{(17)~(19)}。このとき外部静磁場の強さ H_0 と振動磁場の角周波数 ω_0 との間には $\omega_0 = \gamma H_0$ なる関係がある。ここで γ は磁気回転比である。いま注目する原子核が磁気モーメントの他に電気四重極モーメントを持つ場合、格子変形や不純物原子の存在などによってその周囲の原子配置が立方対称性を失って電場勾配が生じている場合には、四重極モーメントと電場勾配との間の四重極相互作用のためにエネルギー準位に変化が生じる。このため共鳴条件がずれ、 (ω_0, H_0) における共鳴吸収強度は減少する^{(17)~(19)}。したがってこのような四重極相互作用による NMR 吸収強度の変化を調べることで、注目する原子核の周囲の対称性すなわち原子配置の変化を知ることができる。

顕著な形状記憶効果を示す 4%Ni 合金の時効初期の電気抵抗の減少をもたらす現象を明らかにするため、4%Ni 合金粉末試料を β 相域から 253 K の塩水に焼入れの後、各温度 600 s の等時時効を行ない、母相状態における ^{63}Cu NMR 吸収強度の変化を調べた。その結果を Fig.7 に示す。縦軸は合金試料と同一質量の純銅の吸収強度との比で

Fig.7 Change in the ratio of ^{63}Cu NMR intensity of the parent phase to that of pure copper on isochronal ageing of a quenched powder sample of a $\text{Cu}_{68}\text{Ni}_4\text{Al}_{28}$ alloy. The NMR intensity was measured at 323 K except for the upper two points aged at temperatures 553 K and 573 K. These two points on the solid curve were measured at 353 K and 393 K, respectively, because the M_s temperature for these two is higher than 323 K. The dashed curve is for the sample containing the martensite phase measured at 323 K.

ある。NMR の測定温度は、後述の場合を除き、323 K である。等時時効に伴い吸収強度は初め徐々に増加し、500 K から 550 K で急上昇ののち飽和を示し、電気抵抗の減少 (Fig.4 参照) とよく対応している。ただし 553 K および 573 K 時効の点については注釈を要する。すなわち、323 K での測定値は下方の破線で示され、吸収強度はかなり低い。このような吸収強度の減少は、 M_s 温度が測定温度 (323 K) より高くなり、測定時にすでにマルテンサイト相の量が多くなっていったことによる。実線で結んだ点は、昇温により母相へ逆変態させて高温の母相状態で測定された値を示す。基準となる純銅も同一温度で測定されているので、縦軸の値は測定温度にはほとんど依存しない。したがって母相状態における NMR 吸収強度の変化は図の実線で与えられる。

時効により ^{63}Cu 吸収強度が増加することは、Cu 原子の周囲の立方対称性がよくなったことを示しており、このことから規則化の進行が示唆される。また Fig.7 の破線のようにマルテンサイトに変態することにより吸収強度が減少するのは、マルテンサイト相の結晶構造が立方対称でないことによる。

6. X 線回折

時効に伴い硬度や電気抵抗が増加する温度域では析出が起こっていると思われるので、単結晶試片を用い単色 X

Fig.8 Change in the X-ray diffraction pattern along the $[111]$ direction in the reciprocal lattice on isochronal ageing of a quenched $\text{Cu}_{71}\text{Ni}_1\text{Al}_{28}$ single crystal.

線($\text{MoK}\alpha$)によるX線回折実験を行ない、この事の確認と共に析出物の同定を試みた。Fig.8は1%Ni合金における逆格子の $[111]$ 方向での回折線の等時時効による変化を示す。焼入れ直後では DO_3 構造の β_1 規則相の回折線のみであるが、473 Kまで時効したとき析出物による新たな回折線(1)および(2)が現われた。時効の進行に伴いこれら析出物による回折線の強度は急激に増大し、553 K時効では回折線(3)も出現した。この変化は連続的であり、 M_s の谷を示す513 K時効前後でも(Fig.3参照)とくに差異は認められない。逆格子の $[112]$ および $[113]$ 方向においても473 K以後で析出物による回折線が観測され、これらも時効温度の上昇と共に急激にその強度を増加する。

4%Ni合金の場合は573 K時効までは β_1 相の回折線のみで、その強度はほとんど変化せず、電気抵抗の増加しはじめる590 K以上(Fig.4参照)になってはじめて、1%Ni合金の場合と同じ析出物の回折線が現われる。これらの析出物による回折角は γ_2 相で期待される回折角と一致することから、析出物は平衡相 γ_2 であることがわかる。

Fig.9は1%Ni合金における析出物の回折強度の時効変化を示す。縦軸の強度は、773 Kで3.6 ks時効し、完全に $\gamma_2 + \alpha$ の2相に分解させたときの強度に対する比で表わされており、Fig.13(後出)に示す強い回折点(1),(2),(4)および(5)の平均値である。回折強度すなわち γ_2 析出物の量は、Fig.5の硬度変化とよく対応して、470 Kから550 K時効の間で急激に増加するが、550 K以上で一旦停滞する傾向が認められる。この強度変化は M_s の降下領域から上昇領域にわたって単調かつ連続的であり、 M_s の降下も上昇も共に γ_2 相の析出に起因している点が注目さ

Fig.9 Change in the intensity of X-ray reflections from γ_2 precipitates on isochronal ageing of a quenched $\text{Cu}_{71}\text{Ni}_1\text{Al}_{28}$ alloy. The ordinate is the average value of the intensities of four strong reflections (1),(2),(4) and (5) shown in Fig.13, relative to the intensities of the same reflections obtained from the sample completely decomposed to $\gamma_2 + \alpha$ after ageing at 773 K for 3.6 ks.

れる。また γ_2 相の析出が一旦停滞する現象は、三谷と中西⁽¹¹⁾の指摘のように、 γ_2 の析出につれて母相Al濃度が減少し、 DO_3 構造の化学量論的組成 $[\text{Cu}(\text{Ni})_3\text{Al}]$ に近づき、一旦 β_1 相の安定化が起こるためであると思われる。

IV. 考 察

β 相Cu-Al-Ni合金における時効現象を理解するための基礎となるCu-Al2元系状態図⁽⁹⁾をFig.10に示す。この合金は高温の β 相域から徐冷すれば γ 黄銅構造を持つ γ_2

Fig.10 The phase diagram of the Cu-Al binary system in the region of Cu_3Al ⁽⁷⁾.

相と1次固溶体 α 相とに分解する。したがってマルテンサイト変態を起こすためには β 相域からの急冷が必要である。急冷中約 770 K 附近で規則化が起こり、 β (BCC) 相から DO_3 型 β_1 規則相に変態する⁽⁵⁾。 β_1 相は冷却に伴いマルテンサイト変態し、昇温により再び β_1 相に戻る^{(4)~(16)}。本実験に用いた Al 濃度では、マルテンサイト相は 2H 型積層構造を持つ γ_1' である⁽⁷⁾。この合金系ではマルテンサイト変態開始温度 (M_s) は、Fig.10 中の一点鎖線のように、Al 濃度の増加と共に急激に低下する⁽⁹⁾のが特徴である。

前節に示したように、Cu-28 at% Al-x at% Ni 合金のマルテンサイト変態における変態温度や変態履歴曲線の形は焼入れ後の時効処理により大きく変化する。またその変化の仕方は Ni 濃度に依存し、Ni 濃度の低い場合 ($x \leq 2$) と Ni 濃度の高い場合 ($x \geq 4$) とではかなり異なった経過をたどる。 $x=3$ の場合はこの両者の特徴を兼ね具えている。この合金系の時効現象およびそれに対する Ni の影響に関して得られた結果をまとめると次の如くである。

時効現象には次の2つの段階がある。

段階 I (規則化の進行段階)：母相の電気抵抗の減少および変態温度 (M_s) の上昇と共に変態履歴曲線の温度幅は狭くなる。 ^{63}Cu NMR 吸収強度が増加する。硬度はほとんど変化しない。この段階は Ni 濃度が 3% 以上で現われ、Ni 濃度が高いほど顕著である。

段階 II (平衡相 γ_2 の析出段階)：母相の電気抵抗の増加および硬度の上昇と共に変態履歴曲線の形状が滑らかになり履歴温度幅が広がる。 M_s は γ_2 の析出と共に一度下降した後上昇する。 M_s の降下現象は Ni 濃度が低いほど顕著で、Ni が増加すると抑制され、4% Ni になると M_s の降下は見られなくなる。以下でこれらの段階について考察する。

Fig.11 The lattice structure of Cu_3Al (DO_3 -type ordered structure). The a- and b-sites are occupied by Cu, and the c-sites by Al.

1. 規則化

Ni 濃度の高い場合に現われる段階 I においては、電気抵抗の大きな減少と ^{63}Cu NMR 吸収強度の増加がみられるが、硬度の変化はない。したがって、ここで起こっている現象は析出ではなく、規則化の進行であると考えられる。しかし X 線回折実験では、急冷直後の試片においてすでに β_1 相の規則格子線がはっきりと認められ、時効処理による規則格子線の強度変化は非常にわずかであった。このことは、 DO_3 型への規則化は急冷中にすでに完了していたことを示唆している。 DO_3 型の化学量論的組成は Cu-25 at% Al であり、本実験で用いた合金はこれよりも Al が 3% だけ過剰であり、また第 3 元素として Ni を含んでいる。したがって段階 I で起こっている現象は、主として Ni あるいは過剰の Al の格子位置の変化によるものと考えざるを得ない。このような観点から ^{63}Cu NMR 吸収強度の変化について考察する。

DO_3 型規則構造は Fig.11 に示すように、a, b, c 3 種類の格子位置から成る。 Cu_3Al の完全規則状態では a-, b-位置を Cu が占め、c-位置を Al が占める。Cu 位置はいずれも立方対称であり、このため完全規則状態ならば、すべての ^{63}Cu 原子は NMR の観測にかかることになり、 $I_{\text{Cu}}/I^{\circ}_{\text{Cu}} = 0.876$ である。これに対して、Cu-28% Al-4% Ni 合金において ^{63}Cu 原子がどの格子位置にあらうともすべて観測されると仮定すると $I_{\text{Cu}}/I^{\circ}_{\text{Cu}} = 0.814$ になるはずである。しかし、Fig.7 に示された実測値はその 1/15~1/6 程度とはるかに小さい。このことは Cu 原子が電場勾配の影響を受けて吸収強度が著しく減少していることを示す。実測値の大きさから判断すると、共鳴に寄与する 2 つの成分のうち、小さな電場勾配によっても敏感に影響を受けるサテライト成分 (全体の 0.6 を占める) は完全に wipe-out されて消失しているばかりでなく、電場勾配が大きい場合のみ影響を受けるセントラル成分 (全体の 0.4) さえもかなり wipe-out されていることがわかる。

セントラル成分のみを考え、“wipe-out number” の概念⁽¹⁹⁾を拡張して、注目する Cu 原子の第 2 隣接格子点までの対称性を考慮したとき、 ^{63}Cu 吸収強度は次式で表わされる。

$$I_{\text{Cu}}/I_{\text{Cu}}^0 = \{4x_{\text{Cu}}^a[x_{\text{Cu}}^b]^8([x_{\text{Al}}^c]^6 + [x_{\text{Cu}}^c]^6) + 8[x_{\text{Cu}}^a]^4[x_{\text{Cu}}^b]^7([x_{\text{Al}}^c]^4 + [x_{\text{Cu}}^c]^4) + 4x_{\text{Cu}}^c[x_{\text{Cu}}^a]^6[x_{\text{Cu}}^b]^8\} \times 0.4 \times 0.07477. \quad (1)$$

ここで x_i^a は α -位置での i -成分の存在確率を表わし、係数 4, 8, 4 は単位胞中の a, b, c 格子点の数, 0.4 はセントラル成分比, および最後の係数 (0.07477) は合金試料 1 g 中に含まれる単位胞の数と純銅 1 g 中の Cu 原子数の比である。ここで、例えば第 1 項は、a-位置にある Cu 原子の吸収強度への寄与を示し、その Cu 原子に対する 8 個の第 1 隣接 b-位置がすべて Cu で占められ、さらに 6 個の第 2 隣接 c-位置がすべて Al またはすべて Cu で占められる確率に比例することを表わす。式 (1) から計算された ^{63}Cu 吸収強度と原子配置の関係を Fig. 12 に示す。

曲線 (1) は c-位置を占める Al の割合 (x_{Al}^c) すなわち DO_3 構造の規則度と NMR 吸収強度との関係を示す。ただし a-, b-位置には Cu, Ni および残りの Al が無秩序に分布するものと仮定されている。図から明らかなように、Al による c-位置占有率 x_{Al}^c の増加につれて、すなわち DO_3 構造の完全規則状態 ($x_{\text{Al}}^c=1$) に近づくにつれて、吸収強度 $I_{\text{Cu}}/I_{\text{Cu}}^0$ は 0.131 に向かって急激に増加する。

曲線 (2) および (3) は、c-位置がすべて Al で占められ

Fig. 12 The NMR intensity of ^{63}Cu in a $\text{Cu}_{88}\text{Ni}_4\text{Al}_{12}$ alloy relative to that of pure copper calculated from eqn. (1). Curve (1): The intensity versus occupation probability of the c-sites by Al, x_{Al}^c , i.e. the degree of order of the DO_3 structure. Here, Cu, Ni and remaining Al atoms are assumed to be randomly distributed amongst the other lattice sites. Curves (2) and (3): The intensity versus the probability $p_a(\text{Al})$ of the excess amount (3 at%) of Al being preferentially in the a-sites, assuming that all c-sites are occupied by Al (DO_3 ordering) and, in addition, all Ni atoms are either in a-sites (Curve (2); Heusler ordering), or all in b-sites (Curve (3); anti-Heusler ordering).

る DO_3 型の完全規則状態 ($x_{\text{Al}}^c=1$) に加えて、Ni 原子がすべて a-位置 (曲線 (2): Heusler 型) またはすべて b-位置 (曲線 (3): anti-Heusler 型) のいずれかと想定した場合における、過剰の Al の a-位置優先選択率 $p_a(\text{Al}) = 2x_{\text{Al}}^a/(x_{\text{Al}}^a+0.12)$ と吸収強度との関係を示す。ここで $p_a(\text{Al})=0.5 \sim 1$ の場合というのは、Al が a-位置を選択的に占める傾向が強いことを意味し、 $0 \sim 0.5$ の場合には b-位置を占める傾向が強いことを意味する。

矢印 (A) で示した焼入れ直後の状態は Al による c-位置占有率 $x_{\text{Al}}^c=0.9$, すなわち DO_3 の規則化が 90% まで進んだ状態であることがわかる。また 553 K まで時効した状態での吸収強度レベル (矢印 (B)) は、 DO_3 の完全規則状態の吸収強度 (0.131) および曲線 (3) の強度よりも高いばかりでなく、曲線 (2) のうちでも $p_a(\text{Al})$ の大きい部分 (>0.5) に位置している。すなわち、このことは、Ni および過剰の Al は a-位置を選択的に占める傾向が強いこと、すなわちホイスラー型規則構造に近づくことを意味している。

以上の事から、時効における段階 I は、 DO_3 構造の規則化の進行、および DO_3 型からホイスラー型規則構造への変化によるものであることが結論できる。 DO_3 型からホイスラー型への移行に関する NMR の解析は、梶谷と平野⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾ による X 線回折実験および Otsuka ら⁽²⁰⁾ による中性子線回折実験の結果とも一致する。

4% Ni 合金の等時時効における M_s 温度の変化としては、規則化過程の後半すなわち時効温度 490 K 以上での上昇が顕著である (Fig. 3)。また規則化と M_s の変化に関して、Au-Ag-Cd 3 元合金において CsCl (B 2) 型規則構造からホイスラー型規則構造への変化に伴い M_s が上昇するとの Nakanishi ら⁽²¹⁾ および Miura ら⁽²²⁾ の報告が目され、これらの結果を考え合わせると、本研究でみられた段階 I の過程での M_s の上昇の大部分は、ホイスラー型への構造変化に伴うものであることが示唆される。

2. γ_2 相の析出

時効段階 II は平衡相 γ_2 の析出過程である。いま析出物 γ_2 と母相 β_1 相との方位関係を考えてみる。X 線回折によって観測された回折線の位置を (110) 逆格子面上に図示したのが Fig. 13 である。白丸は β_1 相の基本格子線、黒丸は β_1 相の規則格子線に対応する逆格子点を示す。白四角は観測された析出物による回折点で、 γ 黄銅構造の γ_2 相の回折点と一致する。 γ_2 相の格子定数は β_1 相のそれのほぼ $3/2$ 倍であることから、回折点 (1), (2) および (3) はそれぞれ、 $(222)_{\gamma_2}$, $(444)_{\gamma_2}$ および $(555)_{\gamma_2}$ に対応し、 $(333)_{\gamma_2}$ および $(666)_{\gamma_2}$ はそれぞれ $(222)_{\beta_1}$ および $(444)_{\beta_1}$ と重なること、また (4), (5) および (6) はそれぞれ $(112)_{\gamma_2}$, $(224)_{\gamma_2}$ および $(113)_{\gamma_2}$ に対応することがわかった。このことから、析出した γ_2 相の結晶方位は β_1 相のそれと完全に一致しており、 γ_2 析出物は母相と完全に整合性を保っていることを

Fig.13 Reciprocal lattice points on the (110) reciprocal lattice plane for the fundamental (○) and the superlattice (●) reflections for the β_1 phase of the DO_3 structure, and those of the expected reflections from γ_2 precipitates which were observed (□).

示している。段階Ⅱにおける電気抵抗の上昇は、この γ_2 析出物の整合歪によることがわかる。また γ_2 の析出につれて、Fig.2(a)のように、爆発的な変態が抑制され履歴曲線が滑らかになり、変態温度幅が広がる。これはマルテンサイト相の成長が析出物に妨害され、温度の一層の低下を俟って変態が徐々に進行するためである。

電気抵抗変化(Fig.6(a))およびX線回折強度の変化が単調であることは、 γ_2 の析出が段階Ⅱにおいて単調かつ連続的に進行することを示唆するが、この間に M_s は一度降下した後上昇する。Al 濃度の高い γ_2 相の析出により母相の Al 濃度が減少する場合、状態図的には M_s は上昇するはずであるが(Fig.10)、実際には一旦下降を示す。このような M_s の降下は、現象的には Fig.2(a)に見られるように、 γ_2 の析出により履歴曲線が滑らかになり始めるのと呼応しており、整合析出物 γ_2 はマルテンサイト相の成長のみならず、その核形成をも阻害し、 M_s を降下させることがわかる。これは次のような機構によるものと思われる。すなわち、Hornbogen と Meyer⁽²³⁾ の指摘のように、微細な整合析出物が高密度に存在する場合、母相の変態のためには析出物は整合性を保ったままマルテンサイト核中に含まれるため大きな歪エネルギーを必要とするか、あるいは整合性が破れて析出物のまわりに新たな界面が形成されるためである。いずれの場合にも変態に際し余分のエネルギーを必要とするので変態が阻害され、その結果 M_s が降下する。段階Ⅱの前半ではこの効果が母相における Al 濃度の減少による M_s の上昇効果を上まわり、段階Ⅱの後半では、時効の進行により γ_2 の析出量が増加し、母相の Al 濃度減少による効果が優勢となり M_s は上昇する。これと類似の現象が、Fe-Ni-Al または Fe-Ni-Ti 合金において、 Ni_3Al または Ni_3Ti の析出に伴って観測されている^{(23)~(25)}。

段階Ⅱの初期における M_s の降下が、Ni 濃度の増加につれて不明瞭になるのは、Ni 増加によりホイスラー型へ

の規則化に伴う M_s の上昇効果と重なること、および、Ni 増加と共に析出段階が時効温度の高い方へ移り、 γ_2 析出物が粗大化し変態妨害効果が低下するためである。

3. Ni の役割

Cu-Al-Ni 合金の時効過程においては、規則化の進行(段階Ⅰ)と γ_2 相の析出(段階Ⅱ)とが認められた。Ni はこの両段階に対して大きな影響を与え、Ni 濃度の増加と共に段階Ⅰは顕著となり、段階Ⅱは抑制されることが明らかとなった。

Ni 濃度が低い場合、時効過程で規則化の進行がほとんど観測されないのは、急冷中に DO_3 型への規則化がほぼ完了するためである。これに対し Ni 濃度が高い場合、NMR の結果が示すように、 DO_3 型の規則化は急冷中には完了し得ず、時効過程でそれが進行する。このことは Ni が規則化の遅滞すなわち Cu や Al の拡散を抑制する効果を持つことを示している。また高 Ni 合金ではさらに DO_3 型からホイスラー型への規則構造の変化が見られ、これに伴って、 M_s が上昇する。このホイスラー型への変化は主に Ni の規則的配列によるものであり、Ni 濃度の高いほど顕著になることは当然である。

Ni が Cu や Al の拡散を抑制する機構として、Ni と原子空孔との結合がかなり強く、空孔が Ni に捕捉されて動き難くなること、あるいは高融点の金属間化合物 NiAl の存在から予想されるように、Ni と Al の結合が強く Al の拡散が抑制されることが考えられる。いずれにせよ、Ni が拡散抑制作用を持つことは、規則化のみならず γ_2 の析出過程でも認められる。すなわち段階Ⅱの析出過程が Ni の増加と共に時効温度の高い方へずれること、および Fig.1 に見られるように、Ni を含まない場合には急冷直後においてすでに変態曲線が滑らかで、急冷中にすでに γ_2 の析出が起こっているのに対し、少量の Ni の添加により急冷中の析出がほとんど阻止されることから理解される。このことはまた、Ni 濃度が低い場合にはマルテンサイト変態の挙動が試片の冷却速度に敏感に影響されることを示唆する。この合金系での熱弾性型マルテンサイト変態および形状記憶効果が Ni を含む 3 元合金の場合に見出された主な理由は、このような Ni の拡散抑制作用により、 γ_2 析出物を含まない β_1 相が安定して得られたことによるものであろう。

V. 結 言

Cu-Al 系 β 相合金で熱弾性型マルテンサイト変態およびそれに伴う形状記憶現象が顕著に見出されたのは、Ni を含む 3 元合金においてであった。また焼入れ後の時効に伴うマルテンサイト変態挙動の変化にも Ni 添加の影響が認められていた。しかし Ni の添加を必要とする理由および時効過程で Ni が果している役割については不明な点が多かった。本研究では Cu-28at%Al-x at%Ni (x=0~4)

合金を用い、 β 相域から焼入れ後等時時効および等温時効を行ない、時効に伴う変態温度(M_s)、電気抵抗、硬度、 ^{63}Cu NMR 吸収強度、X線回折の変化を通じて時効現象とマルテンサイト変態との関連を調べることによって、Ni 添加の役割を明らかにした。主な結果を要約すれば次の如くである。

(1) Ni 濃度が高い場合($x \geq 3$)、急冷中の DO_3 型 β_1 相の規則化は不完全で、時効によりその規則化が進行する。そのみならず、 DO_3 構造からさらに Ni および過剰の Al の規則配列が起こり、ホイスラー型規則構造へと変化する。ホイスラー型への変化に伴い M_s 温度が上昇する。さらに時効が進めば γ_2 相が析出しはじめ、母相の Al 濃度の減少により M_s はさらに上昇する。

(2) Ni 濃度が低い場合($x \leq 2$)、 β_1 相の DO_3 型への規則化は急冷中にはほぼ完了する。時効過程においては平衡相 γ_2 が母相と整合性を保って析出し、電気抵抗や硬度が増加する。

(3) 低 Ni 合金の場合、 γ_2 相の析出と共に M_s は一旦降下した後上昇する。 M_s の降下の原因は、析出物 γ_2 がマルテンサイトの核形成を阻害するためであるが、その機構は、Hornbogen らの提案、すなわち微細な整合析出物が高密度に存在する場合、析出物は整合性を保ったままマルテンサイト核中に包含されるため大きな歪エネルギーを必要とするか、あるいは整合性が破れて析出物のまわりに新たな界面が形成されるため、である。いずれの場合にも変態に際し余分のエネルギーを必要とするので核形成が阻害され、その結果 M_s が降下する。さらに時効が進み γ_2 の析出量が増加すると、母相の Al 濃度の減少による効果が優勢となり M_s は上昇する。

(4) 整合析出物 γ_2 相が存在する場合、マルテンサイトの核形成のみならずその成長も妨害されて、 γ_2 析出以前のような爆発的成長は見られず、変態履歴曲線は滑らかとなり、変態温度幅が広がる。

(5) Ni は Al および Cu の拡散を抑制し、 γ_2 相の析出を遅らせ、 β_1 相を安定化させるばかりでなく、Ni 濃度が増加すると冷却中の DO_3 型への規則化の進行をも阻害する。

最後に、本研究の X 線回折実験に関し種々御助言をいただいた京都大学工学部助教授 長村光造氏に深く感謝の意を表するとともに、実験に協力いただいた学生、夏目 温(現在: ソニー稲沢株式会社)、宮下卓也(現在: 川崎重工株式会社)、脇出 享(現在: 株式会社エルム)および萩原宏師(現在: 大学院)の各氏に感謝する。

文 献

- (1) H. Warlimont and L. Delaey: Prog. in Materials Science, Ed. by B. Chalmers, J. W. Christian and T. B. Massalski, Pergamon Press, Oxford, **18**(1974), 1.
- (2) J. Perkins (Ed.): *Shape Memory Effects in Alloys*, Plenum Press, New York, (1975).
- (3) See, for example, *Proceedings of First JIM International Symposium on New Aspects of Martensitic Transformation*, Suppl. to Trans. JIM, **17**(1976).
- (4) 大日方一司: 旅順工大紀要, **2**(1929), 205; **3**(1930), 87; **4**(1931), 285.
- (5) G. Wassermann: Metalwirtschaft, **13**(1934), 133.
- (6) E. Kaminsky, G. V. Kurdjumov and W. Neumark: Metalwirtschaft, **13**(1934), 373.
- (7) V. Gavranek, E. Kaminsky and G. V. Kurdjumov: Metalwirtschaft, **15**(1936), 370.
- (8) 大日方一司, 林 三樹男: 鉄と鋼, **23**(1937), 1092.
- (9) G. V. Kurdjumov and L. G. Khandros: Dokl. Akad. Nauk USSR, **66**(1949), 211.
- (10) K. Otsuka and K. Shimizu: Scripta Met., **4**(1970), 469.
- (11) 三谷裕康, 中西典彦: 日本金属学会誌, **22**(1958), 208; **23**(1959), 48; **25**(1961), 639, 742, 746.
- (12) D. Hull and R. D. Garwood: J. Inst. Metals, **86**(1957-58), 485.
- (13) 杉本孝一, 岡本 平, 太田健一: 日本金属学会講演概要, (1979・10月), p. 70.
- (14) 堀谷 剛, 平野賢一: 東北大学核理研究報告, **8**(1975), 323.
- (15) K. Otsuka and K. Shimizu: Jap. J. Appl. Phys., **8**(1969), 1196.
- (16) T. Kajitani and K. Hirano: *Proceedings of First JIM International Symposium on New Aspects of Martensitic Transformation*, Suppl. to Trans. JIM, **17**(1976), 117.
- (17) C. P. Slichter: *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York, (1963); 益田義賀, 雑賀重幌(訳), 磁気共鳴の原理, 岩波書店, (1966).
- (18) A. Abragam: *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, (1961); 富田和久, 田中基之(訳), 核の磁性, 吉岡書店, (1964).
- (19) T. J. Rowland: Prog. Materials Science, Pergamon Press, **9**(1961), 3.
- (20) K. Otsuka, M. Tokonami, K. Shimizu, Y. Iwata and I. Shibuya: Acta Met., **27**(1979), 965.
- (21) N. Nakanishi, M. Takano, H. Morimoto, S. Miura and F. Hori: Scripta Met., **12**(1978), 79.
- (22) S. Miura, F. Hori and N. Nakanishi: Phil. Mag., **A40**(1979), 611.
- (23) E. Hornbogen and W. Meyer: Acta Met., **15**(1967), 584.
- (24) J. K. Abraham and J. S. Pascover: Trans. Met. Soc. AIME, **245**(1969), 759.
- (25) T. Maki and C. M. Wayman: Acta Met., **25**(1977), 695.