Cu-Al-Ni 形状記憶合金の内部摩擦とヤング率に およぼす第2相の影響*

仲庭正義** 杉本孝一*** 亀井 清***
中村康彦*** 杉本隆史***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 1 (1992), pp. 30-37

Effect of Second Phase on Internal Friction and Young's Modulus in Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys*

Masayoshi Nakaniwa**, Koichi Sugimoto***, Kiyoshi Kamei***,
Yasuhiko Nakamura*** and Takashi Sugimoto***

Polycrystalline specimens of shape memory alloys were used in the present study, including a Cu-13Al-3Ni (mass%) single-phase alloy, three Cu-13Al-3Ni-yTi ($y=0.48, 0.93$ and 3.75) dual-phase alloys and a trial manufacture of Cu-11.68Al-5.03Ni-2.00Mn-0.96Ti commercial alloy.

The internal friction maximum $Q_{\max}^{-1}$ associated with martensitic transformation decreased in inverse proportion to V_x which is the volume fraction of the second phase, "x-phase". It was found that a small amount of x-phase particles ($V_x=0.1$) was enough for the alloy to suppress the internal friction peak almost completely. The cause of this suppression was explained by the decreasing mobility of interfaces between martensite and parent phase due to grain boundaries and also due to the existence of finely dispersed particles of x-phase.

As for the dual-phase alloys Young's modulus in the parent phase temperature range is higher than that in the martensite temperature range. This phenomenon can be explained by considering the effect of coherency, which causes an elastically harder state, at interfaces between parent phase and x-phase. On the contrary, interfaces between martensite and x-phase does not remarkably contribute to the Young's modulus, because the interfaces are incoherent. The coherency effect may suggest the possibility of developing new high-elasticity alloys by dispersion of small coherent particles in the matrix of an alloy.

(Received July 29, 1991)

Keywords: shape memory alloy, copper-aluminium-nickel-titanium alloy, copper-aluminium-nickel-manganese-titanium alloy, second phase, x-phase, martensitic transformation, internal friction, Young's modulus, coherent interface

I. 緒 言

Cu-Al-Ni 形状記憶合金は、熱安定性と価格において Ti-Ni 合金に優るとともに、熱安定性と強度⁽¹⁾においては Cu-Zn-Al 合金に優ることが長所として挙げられている。しかし、短所として、この合金は Ti-Ni や Cu-Zn-Al 合金と比べて熱間および冷間加工性が悪いことが挙げられており、工業材料として実用にならないとされてきた⁽²⁾⁽³⁾。これに対して、著者らの一部は、Cu-Al-Ni 合金の強度と熱安定性に着目し、その熱間加工性の改善について研究した⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾。その結果、少量の Ti の添加により x 相とよばれる第2相が生じ、結晶粒径が 100 μm 程度にまで微細化で

きたと報告した⁽⁷⁾⁽⁸⁾。さらに、初析 γ_2 相の析出による冷間加工性の劣化を抑制するために、Al を共析組成の12%付近まで減じ、あらたに Mn を2%添加した高温で使用できる強度の高い新合金を試作した⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。

Cu-Al-Ni 形状記憶合金は熱弾性型マルテンサイト変態をひきおこす。その際、単結晶合金⁽¹²⁾⁽¹³⁾、ならびに多結晶合金⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾について母相とマルテンサイトとの界面の移動に関連した内部摩擦極大(内部摩擦ピーク)が生じるとの報告がある。さらに、多結晶合金において、Ti 無添加と4%添加の場合の内部摩擦測定の結果についても報告がある⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁶⁾。

本研究では、4種類の多結晶合金を用いて、内部摩擦、ヤング率、および比抵抗などの温度依存性の測定を行い、

* 1986年10月日本金属学会秋期大会および1990年4月同春期大会に一部発表

** 関西大学大学院生(Graduate Student, Kansai University, Suita)

*** 関西大学工学部材料工学科(Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

マルテンサイト変態に伴い生じる内部摩擦極大およびヤング率異常に及ぼす Ti 添加の影響について定量的に検討することを目的とする。その結果、2 相合金において、基地と第 2 相との間の界面がヤング率に寄与するという新たな知見を得ることができたので報告する。

II. 実験方法

1. 試料の調製方法

Table 1 に、本実験に用いた合金の化学分析値とそのマルテンサイト変態点 M_s を示した。なお、合金 3a は、高温で使用できる強度の高い新しい形状記憶合金として試作された工業用合金⁽⁹⁾であり、 $M_s=381$ K(108°C)であった。

試料の溶製方法は以下のとおりである。合金 1, 2, 3 および 4 は、電気銅(純度99.9%), 工業用純アルミニウム(99.7%), 電解ニッケル(99.95%)およびスポンジチタン(99.5%)を原材料とし、電極黒鉛製のつぼを用いて大気中(合金 4 のみアルゴンガス雰囲気中)で溶解したのち、黒鉛鋳型に casting した。合金 3a の溶製には、上記とほぼ同じ純度の電気銅、工業用純アルミニウムならびに電解マンガとチタン母合金(75%Cu-25%Ti)を使用した。これを粘土質黒鉛製のつぼ中で塩化ナトリウムフラックスを用いて溶解したのち、鋳鉄鋳型に casting した。以上の溶製方法で得られたインゴットに対し、合金 1, 2, 3 および 4 は 1173 K で、合金 3a は 1073 K でそれぞれ熱間鍛造および熱間圧延を行い、厚さ 3 mm の板材とした。

この板材から、内部摩擦およびヤング率測定用(2 mm×10 mm×100 mm)、比抵抗測定用(1 mm×2 mm×70 mm)ならびに光学顕微鏡組織観察用(2 mm×10 mm×10 mm)の各試片を切り出した。その後、マルテンサイト組織を得るために、1083 K から 1173 K の範囲の各温度でそれぞれ 1.8 ks(合金 4 では 3.6 ks)保持後、室温の水中に焼入れた。なお、これらの熱処理はアルゴンガス気流中(合金 4 では真空中)で行った。

Table 1 Chemical composition and temperature M_s of martensitic transformation of alloys.

Alloy	Chemical composition (mass%)					M_s^* (K)
	Cu	Al	Ni	Mn	Ti	
1	83.82	13.13	3.05	—	—	376
2	83.29	13.17	3.06	—	0.48	350
3 (3a**)	82.79 (80.33)	13.25 (11.68)	3.03 (5.03)	— (2.00)	0.93 (0.96)	382 (381)
4	79.61	13.38	3.26	—	3.75	371

* determined by electrical resistivity.

** a trial manufacture for high temperature use named CANTiM-125 produced by Kobe Steel Ltd., Kobe.

2. 実験方法

(1) 内部摩擦とヤング率の測定方法

内部摩擦とヤング率は横振動法で測定した。装置は、静電容量型⁽¹⁷⁾のものをを用い、試片の固有振動数は約 600 から 800 Hz の範囲にあった。形状記憶合金の内部摩擦は測定前の合金試片の熱履歴に強く依存することが知られている。したがって、本研究では、熱履歴の影響を取り除くために、次の手順にしたがって測定を行った。試片をあらかじめ室温から 423 K まで加熱していったん母相の状態とした。その後、まず、423 K から 77 K までの冷却中に測定し、つづいて、77 K から 423 K までの加熱中に測定した。加熱および冷却の速度は約 0.04 K/s(2 K/min)であった。なお、内部摩擦とヤング率はほぼ同時に測定した。

(2) マルテンサイト変態点の測定方法

マルテンサイト変態点の測定は、電気抵抗法により行ったが、必要に応じて内部摩擦曲線とヤング率曲線の立ち上がり点の温度として決定する方法を併用した。電気抵抗は、電流 300 mA の直流 4 端子法を用いて測定した。変態点は比抵抗-温度曲線から直線外挿法により決定した⁽¹⁸⁾。測定時の加熱と冷却の方法は、内部摩擦とヤング率の測定の場合と同様であった。

III. 実験結果

各合金を前述の各温度から焼入れた場合の比抵抗(Δ , $\blacktriangle$), 内部摩擦($\bigcirc$, $\bullet$)およびヤング率($\square$, $\blacksquare$)の温度依存性測定結果を Fig. 1(a), (b), (c) および (d) に示す。加熱($\bullet$, $\blacksquare$, $\blacktriangle$)および冷却($\bigcirc$, $\square$, Δ)の各測定曲線は、およそ数十度のヒステリシスを生じているが、両者の曲線は、ほぼ同様の傾向を示したので、本報告の Fig. 2 以降の議論では、各測定の冷却曲線のみを取り上げた。本合金の比抵抗値は、従来の報告どおり⁽⁷⁾⁽⁸⁾、母相側では小さな値を、また、マルテンサイト側では大きな値を示し、両者の中間の温度領域では温度の低下につれて増加した。各合金にはマルテンサイト変態とその逆変態の生じていることが比抵抗のこのような変化から確認される。マルテンサイト変態開始点 M_s および終了点 M_f は、それぞれ比抵抗値が増加し始める点、およびマルテンサイト温度域で加熱曲線と一致する点として Fig. 1 に (ℓ) と (ℓ') で示したように決めた。

一方、変態点は内部摩擦曲線およびヤング率曲線からも求めることができた。すなわち、それぞれ、内部摩擦の値が増加し始める点およびヤング率の値が減少し始める点として (ℓ) で示したように決めた。つづいて、変態終了点は、両者がマルテンサイト温度域でそれぞれ加熱曲線と一致する点として (ℓ') で示したように決めた。このようにして決めた各変態点のうち、内部摩擦とヤング率から求めた変態点は、互いにはほぼ一致した。比抵抗から求めた値は、

Fig. 1 Temperature dependence of internal friction Q^{-1} , Young's modulus E , and electrical resistivity ρ associated with martensitic transformation (a) in alloy 1, (b) in alloy 2, (c) in alloys 3 and 3a, and (d) in alloy 4. Each alloy specimen was quenched from temperatures ranging from 1083 K to 1173 K in order to obtain martensite. (○, □, △) and (●, ■, ▲) are for cooling and heating, respectively. See Table 1 for compositions.

合金 1 の M_f 点を除いて、これら両者から求めた値と相違している。これについては後述する。

また、Ti を含む合金では従来の報告どおり⁽⁷⁾⁽⁸⁾、直径

数 μ 以下の x 相粒子が基地中に均一に分布していた。この x 相は、結晶粒を微細化する効果があり、合金 1 では約 1 mm であった平均結晶粒径が、Ti の添加により合金

2, 3, 3a では約 $100\ \mu\text{m}$ となり、さらに、合金 4 では約 $10\ \mu\text{m}$ となった。また、合金中の x 相の体積分率 V_x は Ti 添加量 4% まで Ti 含有量に比例して、1% 当り V_x は約 0.05 増加し、合金 4 では V_x は約 0.2 に達した⁽⁷⁾。なお、Ti の室温での固溶度は 0.05% 以下との報告があり⁽¹⁹⁾、基地にはほとんど固溶しない。

基地の組織は合金 1 では比較的大きな針状のマartenサイト、合金 2, 3, 3a⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ では細かい針状のマartenサイトであった。合金 4 では基地の組織が明確ではなかったが、前述のように比抵抗の温度依存性から、この合金にもマartenサイト変態が生じていることがわかる。以上の観察結果に基づき、従来の報告などと合わせて考察した結果、本研究で用いた合金のマartenサイトはおもに針状の β_1 マartenサイトであると結論した⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾。

1. 内部摩擦の温度変化

内部摩擦曲線には、Fig. 1(a), (b), (c) および (d) に示したように、マartenサイト変態とその逆変態に伴い、極大がある。曲線は、次の 3 つの部分からなる⁽¹²⁾。すなわち、(1) マartenサイトにおける内部摩擦のバックグラウンド $Q_M^{-1}(T)$ 、(2) 母相における内部摩擦のバックグラウンド $Q_P^{-1}(T)$ 、および (3) 内部摩擦の極大値 (内部摩擦ピーク) $Q_{\max}^{-1}$ である。Fig. 2(a), (b), (c) および (d) に冷却時の内部摩擦挙動をまとめて示す。 $Q_{\max}^{-1}$ は最大値からバックグラウンドを差し引いた値を示し、 Q_{0M}^{-1} と Q_{0P}^{-1} はそれぞれ M_f 点および M_s 点における内部摩擦のバックグラウンドの値を示す。

(1) 内部摩擦極大

冷却時の $Q_{\max}^{-1}$ の V_x 依存性を Fig. 3 に示す。 $Q_{\max}^{-1}$ は V_x に反比例して減少し、少量の x 相粒子によって $Q_{\max}^{-1}$ が十分抑制されることがわかる。

Cu-Al-Ni 3 元合金において $Q_{\max}^{-1}$ を生じる原因と機構は、母相とマartenサイトとの間の界面の運動に密接に関連している⁽¹²⁾⁽²³⁾。本合金の場合にも Ti の添加により生じた x 相によって、このような界面の運動が妨げられ、その結果、 $Q_{\max}^{-1}$ は減少すると定性的に説明されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁶⁾。また、この界面の運動は結晶粒界によっても妨げられるので、前述のように、Ti 添加により結晶粒が微細化されたために $Q_{\max}^{-1}$ が減少したことも考えられる。一般に、内部摩擦の値は、特定原子種、格子欠陥、粒界、析出物および介在物などのような局所的要因に支配されるとされる。したがって、本合金中に数多く存在する粒界および x 相粒子の影響を強くうけて、上述した $Q_{\max}^{-1}$ は界面の移動を妨げられて Fig. 3 のような挙動を示したものと考えられる。また、加熱ピークは、冷却ピークよりもつねにわずかに大きい値を示した。この傾向は、Cu-Al-Ni 合金単結晶においても認められている⁽¹²⁾。

(2) 内部摩擦のバックグラウンド

Q_{0M}^{-1} および Q_{0P}^{-1} で示した内部摩擦のバックグラウンド

Fig. 2 Summary of the internal friction behavior in Fig. 1 (on cooling). $Q_{\max}^{-1}$ is the internal friction maximum.

Fig. 3 Effect of V_x , volume fraction of x-phase, on internal friction maximum $Q_{\max}^{-1}$. Triangle shows the data for alloy 3a.

の値は Fig. 2 に見られるように Ti 含有量に対して次のように変化した。すなわち、 Q_{0M}^{-1} の値は Ti 含有量の増加につれて減少した。これに反して、 Q_{0P}^{-1} の値は Ti 含有量に関係なくほぼ一定の値であった。従来の報告によれば、

マルテンサイトにおける内部摩擦のバックグラウンド $Q_M^{-1}(T)$ の原因は、マルテンサイト中の双晶欠陥あるいはマルテンサイト結晶境界の運動に起因する⁽¹²⁾⁽²³⁾。本合金の場合にはマルテンサイト中に分散した α 相が、これらの運動を妨害するために $Q_M^{-1}(T)$ および Q_{OM}^{-1} の値は減少したと説明できる。一方、母相における低い内部摩擦のバックグラウンド $Q_F^{-1}(T)$ の原因は、母相中の比較的低密度の転位の運動にのみ起因する⁽¹²⁾⁽²³⁾。したがって、 $Q_F^{-1}(T)$ および Q_{OP}^{-1} の値は、Ti を添加してもほとんど変化がなかったものと思われる。

2. ヤング率の温度変化

ヤング率曲線には、内部摩擦極大に対応して Fig. 1(a), (b), (c) および (d) のように、変態とその逆変態に伴いヤング率異常が生じた。Fig. 1 の冷却時のヤング率挙動をまとめて示したものが Fig. 4(a), (b), (c) および (d) である。 $\Delta E_{\max}$ は、後述するようにヤング率異常の大きさを示

し、 $\Delta E_{\max}/E$ はヤング率欠損である。 E_{OP} と E_{OM} はそれぞれ M_s 点および M_f 点におけるヤング率の値を示す。このヤング率異常を示す曲線の形状は、Ti 含有量によって異なり、それぞれ次のとおりであった。すなわち、Fig. 4(a) の Ti を含まない合金 1 には、変態に伴い最も鋭い極小型のヤング率異常を生じた。Fig. 4(b) および (c) の合金 2 および 3 においても変態に伴うヤング率異常は、合金 1 とほぼ類似の極小型を示したが、Ti 含有量の増加に伴い M_f 点は徐々に低下した。この M_f の低下につれて、曲線の鋭さが失われ、Fig. 4(d) の合金 4 では、曲線の形状は階段型へと変化した。

(1) ヤング率異常

はじめに、Ti を含まない合金 1 について、マルテンサイト変態に伴うヤング率異常の大きさ $\Delta E_{\max}$ を次のように求めた。まず、内部摩擦のバックグラウンドに対応するヤング率曲線のベースラインを、Fig. 4(a) の太い破線のように直線で仮定した。そして、この太い破線と実測曲線との垂直距離の最大値を $\Delta E_{\max}$ と表した。この値は、12.5 GPa であった。Fig. 4(b), (c) および (d) の細い破線は、それぞれ、ヤング率のベースラインを表すが、これらは、次のようにして引いたものである。まず、合金 2, 3 および 4 の $\Delta E_{\max}$ については、各合金の $\Delta E_{\max}$ が、母相の体積分率 $(1-V_x)$ に比例すると仮定して、 $\Delta E_{\max}/\text{GPa} = 12.5 \times (1-V_x)$ の関係により、各合金の $\Delta E_{\max}$ を算出した。ここで、 V_x は光学顕微鏡写真から点算法によって求めた実測値である。その結果、合金 2, 3 および 4 の $\Delta E_{\max}$ は、それぞれ、12.1, 11.8, 10.0 GPa となった。次に、Fig. 4(b), (c) および (d) に示す細い破線は、各合金の M_s 点および M_f 点と上記の $\Delta E_{\max}$ を示す垂直線分の上端点の 3 点を通るように、合金 1 の比抵抗曲線から求めた変態曲線を参考にしてスムーズに描いた。

各合金のヤング率欠損 $\Delta E_{\max}/E$ を $(1-V_x)$ に対してプロットした結果を Fig. 5 に示す。また、両者の関係は、式(1)で示される。

$$\Delta E_{\max}/E = -0.17 + 0.35 \times (1 - V_x) \quad (1) \\ (0 \leq V_x < 0.3)$$

以上のように $\Delta E_{\max}/E$ の V_x に対する挙動は、Fig. 3 の $Q_{\max}^{-1}$ の場合とは非常に異なることがわかった。

(2) マルテンサイトおよび母相の温度域におけるヤング率

次に、 E_{OP} および E_{OM} の値は Fig. 4 に示すように Ti 含有量に対して次のように変化した。すなわち、 E_{OP} と E_{OM} は Ti 含有量にほぼ比例して増加した。その結果、Fig. 4(d) の合金 4 では、 E_{OP} の方が E_{OM} よりもはるかに大き

Fig. 4 Summary of the Young's modulus behavior in Fig. 1 (on cooling). $\Delta E_{\max}$ is the maximum of elastic anomaly. $\Delta E_{\max}/E$ is the modulus defect.

く破線の温度区間は、母相とマルテンサイトが共存する。したがって、この区間での合金のヤング率を E' とすれば、 E' は次式の混合則に従う。

$$E' = E_{OM} \times V_M + E_{OP} \times (1 - V_M)$$

ここで、 V_M および $(1 - V_M)$ はそれぞれマルテンサイトおよび母相の体積分率である。

Fig. 5 Effect of $(1 - V_x)$, volume fraction of matrix, on the magnitude of modulus defect $\Delta E_{\max}/E$. The matrix undergoes transformation from parent phase to martensite on cooling. Triangle shows the data for alloy 3a.

な値を示した。この E_{0P} と E_{0M} の差は、ヤング率曲線の形状の極小型から階段型への変化に対応している。

なお、Fig. 1(c)でほぼ同じTi含有量の合金3および3aのヤング率を比べると、母相およびマルテンサイトの温度域ともに合金3aの方が、合金3よりもヤング率は大きな値である。合金3aにおいては、Table 1に示したように合金3と比べて、2%のMnが新たに添加され、Niが5%に増加している。したがって、合金3aのヤング率は、いわゆる弾性率の合金効果⁽²⁴⁾では説明できない。むしろ、圧延の際に生じた集合組織に基づく弾性異方性により、試

作工業用合金である合金3aのヤング率は大きな値となったものと推察される。

IV. 考 察

前述の内部摩擦およびヤング率から求めた変態点と比抵抗から求めた変態点の相違について以下に述べる。著者らのひとりは、Cu-Al-Ni合金単結晶を用いた研究において、比抵抗の変化よりも、マルテンサイト変態に伴う試料形状の変化の方が、変態開始温度を敏感に反映すると報告⁽¹²⁾した。また、この報告によれば試料形状の変化から求めた変態点と内部摩擦およびヤング率から求めた変態点がほぼ一致している。本測定においても、内部摩擦およびヤング率から求めた M_s の方が比抵抗から求めた M_s よりも、高温側に位置しており、これは、文献⁽¹²⁾の傾向に一致する。同様に、 M_f も、Fig. 1(a)を除いて、内部摩擦およびヤング率から求めた M_f の方が比抵抗から求めた M_f よりも、低温側に位置している。このように、内部摩擦やヤング率は、比抵抗よりも変態を敏感に感知する点において優れた方法である。

本合金の内部摩擦の原因と機構については、すでに報告がある⁽¹²⁾⁽²³⁾。ここでは、主としてヤング率について考察する。

Fig. 6(a)および(b)は合金1および4の変態点付近でのヤング率挙動に及ぼす第2相の影響を説明したものである。

Fig. 6 Effect of second phase on the behavior of Young's modulus in the vicinity of martensitic transformation temperature in (a) Cu-Al-Ni and (b) Cu-Al-Ni-Ti alloys shown by four contributions to elasticity; (I) Contribution of matrix, (II) Contribution of martensitic transformation, (III) Contribution of x-phase, (IV) Contribution of interfaces between parent phase and x-phase.

2 相合金のヤング率は、(1)基地[†]による寄与(Fig. 6(a)および(b)のⅠの部分)、(2)マルテンサイト変態による寄与(同Ⅱの部分)、(3)x相による寄与(Fig. 6(b)のⅢの部分)、(4)母相とx相との間の界面による寄与(同Ⅳの部分)の4つの部分からなる。はじめに、Fig. 6(a)の単相合金のヤング率を説明する。実測ヤング率曲線は、寄与Ⅰから寄与Ⅱを差し引いた結果として実線 ABCD となる。寄与Ⅱは上述のようにマルテンサイト変態によるもので、マルテンサイト変態がなければ、実線 AB および破線 BD で表される。

次に、Fig. 6(b)の2相合金のヤング率曲線を説明する。2相合金のヤング率曲線には、寄与ⅠとⅡに加えて、あらたに寄与ⅢとⅣ、すなわち、x相の混合の影響と界面の影響が加わる。まず、x相の混合による影響について説明する。x相は(Cu, Ni)₂TiAlの組成を持つ金属間化合物との報告⁽²⁵⁾があり、そのヤング率は基地のヤング率に比べて大きいと推定できる。このことは、x相粒子の示す硬さの値⁽¹⁹⁾からもうなずける。x相の体積分率 V_x は変態の前後で変化しないので、寄与Ⅰに、寄与Ⅲが混合則に従って加わり、前述した Fig. 6(a)の実線 AB および破線 BD の全体が底上げされた形の破線 EI で表され、さらに、これに、寄与Ⅱが加わると破線 EHI となる。

つづいて、母相とx相との間の整合界面の影響について述べる。界面の構造は、結晶格子のミスフィットパラメターの値の大小から次のように推定した。Table 2 に示す格子定数⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾の値を用いて、x相^{††}に対する母相とマルテンサイトの結晶格子のミスフィットパラメター η を算出した。すなわち、Table 2 によれば、ミスフィットパラメター η は、マルテンサイトでは $\eta=10.4\%$ 、母相では $\eta=2.4\%$ と、両者の間には大きな差がある。基地がマルテンサイトのときは η が大きいので界面は非整合であり、一方、母相のときは η が小さいので界面は整合であると考えた^{†††}。この整合界面が弾性的に「より固い」状態をつくり出して、前述した Fig. 6(b)の M_f 点以上の温度域においてヤング率が高くなったものと思われる。寄与Ⅳはこれを示す。

Table 2 Lattice parameters of martensite and parent phase compared with that of x-phase (nm).

Martensite ⁽²⁶⁾ orthorhombic	Parent phase ⁽²⁷⁾ bcc	x-phase ⁽²⁵⁾ bcc
$a=0.4382$ $b=0.5356$ ($\eta=10.4\%$ *) $c=0.4222 \times 9$	$a'=0.5836$ ($\eta=2.4\%$ *)	$a''=0.5978$

* η is misfit parameter given $\eta = \{(a'' - a')/a'\} \times 100(\%)$, where d represents a' or b , respectively.

† 基地は、母相からマルテンサイトへ変態するが、ヤング率は母相とマルテンサイトで大差なく、したがって、これらをまとめて便宜上、基地のヤング率とした。

一般に、固溶体中の格子のひずみはヤング率を減少させる⁽²⁴⁾が、例外的に、増加させる場合もある。たとえば、Al-Li 合金においては、Al 中の固溶 Li がヤング率を増加させる⁽²⁸⁾。本研究の場合には、x相による整合ひずみが上述の弾性的により固い状態をつくり出しているものと思われる。

このような、本研究の成果は、整合析出物粒子の導入による高ヤング率合金材料の開発の可能性を示唆するものとして工業的に意味がある。

V. 結 言

Cu-13Al-3Ni(mass%)の組成をもつ単相合金1種類と、Cu-13Al-3Ni-yTi($y=0.48, 0.93$ および 3.75)の組成をもつ2相合金3種類、および Cu-11.68Al-5.03Ni-2.00Mn-0.96Ti の試作工業用合金1種類の、合計5種類の多結晶合金を用いて、内部摩擦とヤング率におよぼす Ti の影響を調べた。その結果は以下のように要約される。

(1) マルテンサイト変態に伴う内部摩擦極大 $Q_{\max}^{-1}$ は、第2相(x相)の体積分率 V_x に反比例して減少した。 $Q_{\max}^{-1}$ の抑制には V_x の値は0.1で十分であった。この $Q_{\max}^{-1}$ の減少の原因は、Ti 添加により微細化した結晶粒の粒界、ならびに、合金中に均一に分散したx相粒子による母相とマルテンサイトとの間の界面の移動の妨害のためである。

(2) ヤング率曲線は、Ti 含有量の増加につれて増加の傾向を示したが、その程度は、マルテンサイトの温度域におけるよりも、母相の温度域における方がはるかに大きかった。これは、母相の温度域ではx相の混在に伴うヤング率の増加に加えて、母相とx相との間の界面の整合ひずみが弾性的により固い状態をもたらしためであると考えられる。

最後に、大学院生として、本研究の一部に貢献された荒井宏一氏(現在：㈱丸紅ハイテック・コーポレーション)に深く感謝する。測定に協力された元学部学生の棟 恵一氏および上原泰廣氏に感謝する。本研究の一部は文部省科学研究費補助金(課題番号62045041)による大学間協力研究として、ベルギー王国、カトリック・ルーバン大学工学部、ルク・デラエイ教授らとの共同研究によって行われた。さらに、本研究は、日本私学振興財団 昭和58-59年度学術研究振興資金の援助により行われたものであることを記し、謝意を表する。また、試料の提供と分析を引き受けていただいた㈱神戸製鋼所材料研究所に厚くお礼申し上げます。

†† x相の結晶構造は、ホイスラー型の規則構造をもつ bcc であり、Cu-27.2 at%Al-3.8 at%Ni-2.2 at%Ti 合金に生じたその組成は、33.2 at%Cu-18.8 at%Ni-25.1 at%Ti-22.8 at%Al との報告がある⁽²⁵⁾。

††† 実際には、転位が導入されて、足らぬ報告⁽²⁵⁾にもあるように界面は半整合であると推定される。

る。最後に、関西大学情報処理センターならびに京都大学大型計算機センターを利用したことを記し、感謝の意を表する。

文 献

- (1) G. N. Sures and L. C. Brown: *Metall. Trans.*, **15A**(1984), 1613.
- (2) 宮崎修一, 大塚和弘: *日本金属学会会報*, **22**(1983), 33.
- (3) 大塚和弘: *伸銅技術研究会誌*, **22**(1984), 219.
- (4) 松本弘司, 田中武雄, 入沢 毅, 杉本隆史, 杉本孝一, 亀井 清: *伸銅技術研究会誌*, **17**(1978), 92.
- (5) 亀井 清, 松本弘司, 杉本孝一, 杉本隆史, 入沢 毅: *伸銅技術研究会誌*, **19**(1980), 201.
- (6) 亀井 清, 杉本孝一, 松本弘司, 杉本隆史, 入沢 毅: *伸銅技術研究会誌*, **20**(1981), 260.
- (7) K. Sugimoto, K. Kamei, H. Matsumoto, S. Komatsu, K. Akamatsu and T. Sugimoto: *J. de Phys.*, **43**(1982), C4-761.
- (8) 亀井 清, 杉本孝一, 小松伸也, 赤松勝也, 松本弘司, 中村康彦, 杉本隆史, 森口康夫: *伸銅技術研究会誌*, **22**(1983), 156.
- (9) 亀井 清, 杉本孝一, 草道英武: *日本国特許, 特許第1594491号*(1990).
- (10) 亀井 清, 杉本孝一, 小松伸也, 杉本隆史, 久保雅樹: *伸銅技術研究会誌*, **25**(1986), 95.
- (11) 杉本孝一: *日本金属学会会報*, **24**(1985), 45.
- (12) K. Sugimoto, T. Mori, K. Otsuka and K. Shimizu: *Scripta Met.*, **8**(1974), 1341.
- (13) V. S. Postnikov, I. M. Sharshakov and V. G. Komarov: *Fiz. metal. metalloved.*, **33**, No. 1(1972), 222.
- (14) V. A. Teplov, V. A. Pavlov and K. A. Malyshev: *Fiz. metal. metalloved.*, **27**, No. 2(1969), 339.
- (15) I. A. Arbuzova, V. S. Gavriluk and L. G. Khandros: *Fiz. metal. metalloved.*, **30**, No. 1(1970), 181.
- (16) 荒井宏一, 杉本孝一, 亀井 清, 中村康彦, 杉本隆史: *日本金属学会春期大会講演概要*, (1984), 189.
- (17) 杉本孝一, 茨木正雄: *日本金属学会誌*, **31**(1967), 67.
- (18) 小松伸也, 栗林 繁, 杉本隆史, 杉本孝一, 亀井 清: *日本金属学会誌*, **51**(1987), 599.
- (19) K. Adachi, K. Shoji and Y. Hamada: *ISI International*, **29**(1989), 378.
- (20) S. Eucken, E. Kobus and E. Hornbogen: 私信.
- (21) L. Delaey, T. Sugimoto, M. De Graef and J. Van Humbeeck: *Scripta Met.*, **24**(1990), 1163.
- (22) P. R. Swann and H. Warlimont: *Acta Metall.*, **11**(1963), 511.
- (23) K. Sugimoto: *J. de Phys.*, **43**(1982), C5-971.
- (24) 梅川莊吉: *日本機械学会誌*, **72**(1969), 74.
- (25) K. Adachi, Y. Hamada and Y. Tagawa: *Scripta Met.*, **21**(1987), 453.
- (26) K. Otsuka, T. Nakamura and K. Shimizu: *Trans. JIM*, **15**(1974), 200.
- (27) K. Otsuka and K. Shimizu: *Trans. JIM*, **15**(1974), 103.
- (28) 古川 稔, 美浦康宏, 根本 実: *日本金属学会会報*, **23**(1984), 172.