

# Cu-Zn-Al合金の自発的形狀変化に及ぼす 階段焼入れの影響

## *The Effect of the Interrupted Quenching on the Spontaneous Shape Change in a Cu-Zn-Al Alloy*

花立 有功\*      藤田 直也\*  
Yūkō Hanatate      Naoya Fujita

(1994年10月31日 受理)

The sheet of a Cu-26.8Zn-3.8Al (mass%) alloy was quenched from 1130K into oil or water bath at various temperatures (273-463K), followed by re-quenching into iced water kept at 273K. The sheet after being aged for  $7.2 \times 10^3$ s at 290K, was bent at 290K.

The spontaneous shape change behavior of the sheet during thermal cycle between 290K and 973K was measured.

The results were summarized as follows.

For the interrupted quenching at above 370K, the shape change by the shape memory effect was observed. However at below 370K, the shape change by the shape memory effect disappeared because of the stabilization of martensite.

Both the shape change by the inverse shape memory effect and the high temperature shape change appeared regardless of the interrupted quenching temperature.

It was noticed that in the surface of the alloy showing high temperature shape change, the swelling or the stepping appeared at the vicinity of grain boundary.

### 1. 緒言

著者らは $\beta$ 相領域から氷水中に急冷した後、曲げ変形処理を施したCu-26Zn-4Al (mass%)合金が、約650-1050Kの高温度域における加熱・冷却の熱サイクル過程において、特異な自発的形狀変化挙動を示すことを見出し報告した<sup>1)</sup>。この高温形状変化量は熱サイクルにおける最高加熱温度および急冷後に付与する変形量に依存すること、熱サイクルを繰り返した場合においても本高温形状変化現象は消失せずに再び出現し、冷却時の変化量の方が加熱時のそれよりも大きいため、熱サイクル回数の増加にともなって累積変化量が増大する特徴のあることも明らかにした<sup>1)</sup>。

また、 $\beta$ 相領域から急冷後に与える予備変形処理温度の影響についても検討を加えた結果、合金のマルテンサ

イト変態温度近傍で、本高温形状変化量が著しく変化することがみられ、変形時における合金の組織の相違によっても大きく影響されることも報告した<sup>2)</sup>。

さらに、曲げ変形処理に拘束加熱法の適用を試み、拘束加熱温度・時間の本高温形状変化挙動に及ぼす影響、ならびに逆形状記憶効果と本高温形状変化との関連についても検討を行い報告してきたところである<sup>3)</sup>。

一方、マルテンサイト変態温度が室温より高いCu-Zn-Al系形状記憶合金においては、 $\beta$ 相からの急冷温度の相違によって形状記憶効果そのものの発現にまで影響を及ぼす、いわゆるマルテンサイトの安定化現象に関して多くの報告がなされてきている<sup>4)-6)</sup>。

そこで本報においては、このマルテンサイト安定化現象との関連を考慮して、 $\beta$ 相領域からの急冷時に階段焼入れ法を適用した合金について、室温で変形処理を与えた後、加熱・冷却の熱サイクルにともなう自発的形狀変化挙動を追求し、あわせて現象発現の機構に関して検討

\* 材料技術部 金属材料研究室

を加えたところ新しい知見が得られたので報告する。

## 2. 試料および実験方法

実験に用いた合金は、所定量に秤量した銅、亜鉛およびアルミニウムを黒鉛のつばに挿入し、まず高周波誘導溶解炉により溶製後金型に鑄込み、さらにこの鑄塊を高純度カーボンのつばに入れ、約1300Kの電気炉で再溶解することによって作製した。溶製した合金を約1100Kで鍛造後、同一温度で約 $8.6 \times 10^4$ sの均一化焼鈍を施した後、表面異常層の切削を行った。その後、熱間および温間圧延により厚さ1.1mmにし、幅8.0mm、長さ65mmに切り出したものを試験片とした。また、鍛造後に高周波誘導プラズマ発光分光分析法(ICPA)により分析を行ったところ、Znが26.8、Alが3.8mass%であった。

本実験に供した試料の熱処理履歴は以下のである。短冊状試料を $\beta$ 単相領域の1130Kに加熱、 $3 \times 10^2$ s保持した後、予め所定温度に設定した焼入れ媒に焼入れし、その温度で60s保持後再び273Kの飽和食塩水中に急冷した。第一段の階段焼入れ媒としては水あるいは油を用いた。階段焼入れ後290Kの室温で $7.2 \times 10^3$ s保持した後、290Kの水中で、前報<sup>3)</sup>に示すような金型を用いて予備変形処理を施した。

その後、変形部を避けて熱電対を点溶接し、耐熱ボードに試料の一端を固定して、約1100Kに設定した上端開放の縦型炉中に降下・上昇することにより、約 $0.85\text{K/s}$ の平均加熱(冷却)速度で290K(室温)から973Kまでの熱サイクルを与えた。この過程の試料の自発的形狀変化を炉上方に設置した写真機で撮影し、試料両端の直線部のなす角度を測定する方法で変化量を測定した。

また、表面性状あるいは組織の観察には、それぞれ走査型電子顕微鏡および光学顕微鏡を用いた。組織観察の検鏡にあたっての腐食にはグラード液を使用した。試験片の結晶粒の大きさは、板厚方向に1~3個あるだけの粗大結晶であった。

## 3. 実験結果

図1は、1130Kから種々の温度に階段焼入れした中から代表例として403Kの油中(図1(a))および345Kの水(図1(b))に焼入れ後、273Kに再焼入れし、290Kで曲げ変形を施した試料について、室温と973K間の熱サイクルを二回与えた場合の形状変化挙動を示したものである。縦軸は形状変化量を角度で表したもので、変形前の平板状の場合を $0^\circ$ としている。

まず、第一回熱サイクルの加熱過程の挙動について述べると、403Kに階段焼入れした試料の形状変化は、三つの段階に大別されることが曲線の形状からうかがえる。約350Kからの曲線の急激な降下に始まり、約500Kまでの

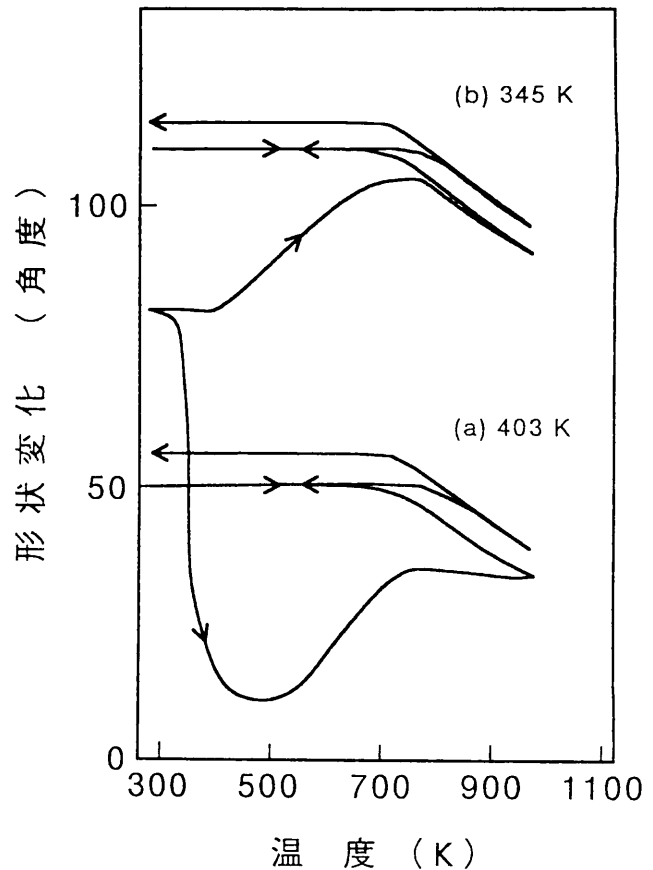


図1 1130Kから(a)403K、(b)345Kに急冷後、さらに273Kに再急冷し290Kで曲げ変形を与えた試料の290Kと973Kの間の2回の熱サイクル過程における自発的形狀変化  
Spontaneous shape changes of specimens bent at 290K after being quenched from 1130K into (a) 403K (b) 345K, followed by re-quenching into 273K, during two heat cycles between 290K and 973K.

加熱初期で見られる、熱弾性マルテンサイトの逆変態に起因する形状記憶効果にともなう第一段階の変化、つづいて約500Kから約750Kの温度域で出現する、第一段階と反対方向への、ベイナイト変態に起因する逆形状記憶効果による第二段階の変化、そして約750K以上のほとんど変化を示さないまま最高加熱温度の973Kまで達する第三段階の変化という経過をたどる。このような変化挙動は前報<sup>1)</sup>で述べた結果と同様である。

ところが、345Kに焼入れ後273Kに再焼入れした試料では、焼入れ時の冷却速度が大きいにもかかわらず上述したような第一段階の変化はほとんど現れず、曲線はほぼ横軸に平行に推移する。第二段階の変化は、方向および全変化量は上述の場合とほぼ同様であるが、変化は低温側より開始する。第三段階では、変化曲線は温度の上昇とともに下方に傾斜し、最高加熱温度の973Kまで達する。

一方、冷却過程の挙動は、両者の間に顕著な差異はなく、冷却開始時点から階段焼入れ後に付与した予備変形処理の方向に形状変化の進行がみられ、約650Kまで温度の降下とともに変化量が増大することが認められる。約

650K以下の冷却過程においては何の変化も示さずに室温に到達する。第二回の熱サイクルでは、(a)(b)いずれも約800K付近まで何の変化も示さず、第一回サイクル後の形状のまま達するが、800Kを越える付近から第一回サイクルの冷却中に現れた変化と反対の方向に変化が開始し、温度の上昇にしたがって増進することが認められる。冷却過程の挙動は第一回サイクルとほとんど同様である。変化量は冷却時の方が加熱時のそれよりも大きい。ため累積変化量は熱サイクル回数の増加に対応して増大することになる。以上の結果は403Kおよび345Kに限って述べたわけであるが、種々の温度に階段焼入れした場合、熱サイクルにおける各段階ごとの形状変化の結果を一括して図2に示す。熱サイクル時の最高加熱温度は、すべて一定の973Kである。

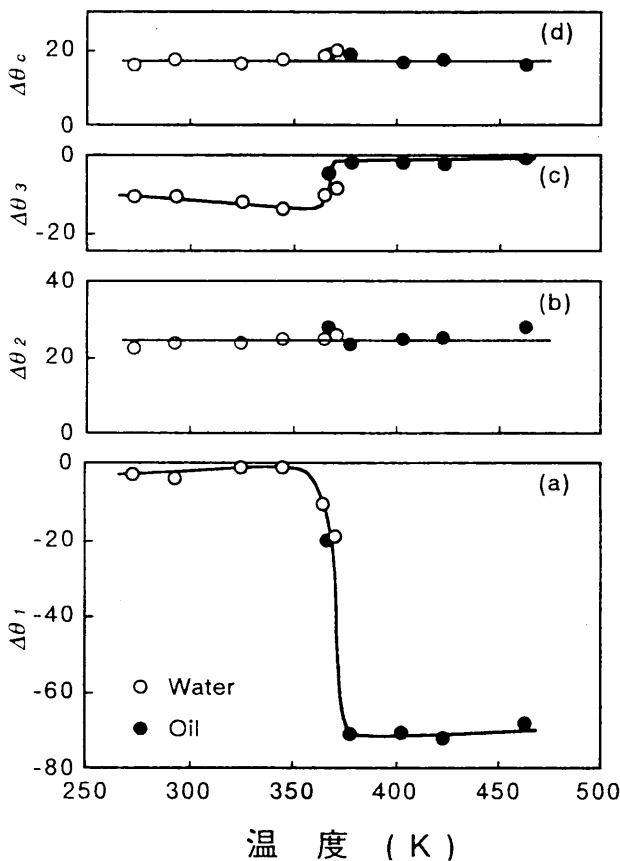


図2 階段焼入れ媒温度と (a) 形状記憶効果による (b) 逆形状記憶効果による (c) 引き続いての973Kまでの加熱過程において、および (d) 973Kからの冷却過程において、出現する形状変化量の関係

Relationship between the temperature of quenchant for interrupted quenching and the amount of shape change (a) by the shape memory effect, (b) by the inverse shape memory effect, (c) during successive heating up to 973K and (d) during cooling from 973K to 290K. The winding of specimen was indicated as

図2 (a) は、階段焼入れ温度と第一回熱サイクル過程における第一段階の形状記憶効果に起因する変化量 ( $\Delta\theta_1$ ) との関係を表したものであり、図2 (b) は、同様

に第二段階の逆形状記憶効果による変化量 ( $\Delta\theta_2$ )、図2 (c) は、第三段階の変化量 ( $\Delta\theta_3$ ) との関係を表したものである。また、図2 (d) に熱サイクル過程の冷却時に出現する形状変化量 ( $\Delta\theta_c$ ) と階段焼入れ温度との関係を示す。縦軸の変化量は、屈曲が大きくなる方向を+、逆に小さくなる方向を-で表わしている。

図2 (a) の結果においては、370K近傍を境として顕著な変化が認められる。約370K以下の温度では、階段焼入れ温度にかかわらずほとんど形状記憶効果による変化が現れない。一方、約370Kを越えた温度に階段焼入れした場合、急激にしかも大きな変化が出現するようになり、その変化量は階段焼入れ温度に依存せず、ほぼ一定であることがわかる。すなわち、図1 (a) の第一段階の形状回復温度が350K以上であることからわかるように、マルテンサイト変態温度が室温より高温であることにより、370K以下の焼入れでは、マルテンサイトが安定化し、熱弾性的変態が発現しなくなったため、形状記憶効果による形状回復の変化が現れなくなったものと考えられる。ただ370K付近での水中、油中に階段焼入れした場合にみられるばらつきは、安定化が焼入れ温度のみならず冷却速度にも影響されることを示唆しているものと考えられる。一方、逆形状記憶効果による変化量は図2 (b) に示されるように、階段焼入れ温度あるいは焼入れ媒に大きな影響を受けず、ほぼ一定の値を示す。また、図2 (c) は、図2 (a) と変化量に差はあるが、逆の傾向で表される。

図2 (d) の冷却過程に出現する変化量は、階段焼入れ温度、焼入れ媒にかかわらずほぼ一定である。

いずれにしても階段焼入れによるマルテンサイトの安定化は、形状記憶効果による形状の変化挙動に大きな影響を及ぼすが、逆形状記憶効果による形状変化および高温形状変化には影響を与えることはないことがわかる。

自発的な形状変化を示す場合、合金表面に変化が起きていることが考えられる。そこで表面をバフ研磨により鏡面に磨いた後、再びエメリー研磨紙 (#220) で一方向に研磨キズ印を付けた試料を用いて、表面観察を行った。

図3 は、 $\beta$  相領域から326Kおよび273Kに階段焼入れを行い曲げ変形を与え、973Kまでの熱サイクルを施した試料の表面を走査型電子顕微鏡により観察した結果である。

図3 (a) は、階段焼入れ後の試料の表面であり、キズ印はほぼ一方向にみられ顕著な変化は観察されない。しかし、粒界が認められ、組織はマルテンサイト相に変態している様子がうかがえる。その試料を曲げ変形後973Kまで熱サイクルを施した場合の観察結果が図3 (b) および図3 (c) であり、界面で隆起 (図3 (b))、あるいは段差が生じている状態 (図3 (c)) が明瞭に観察される。一方、曲げ変形を与えていない未変形部において

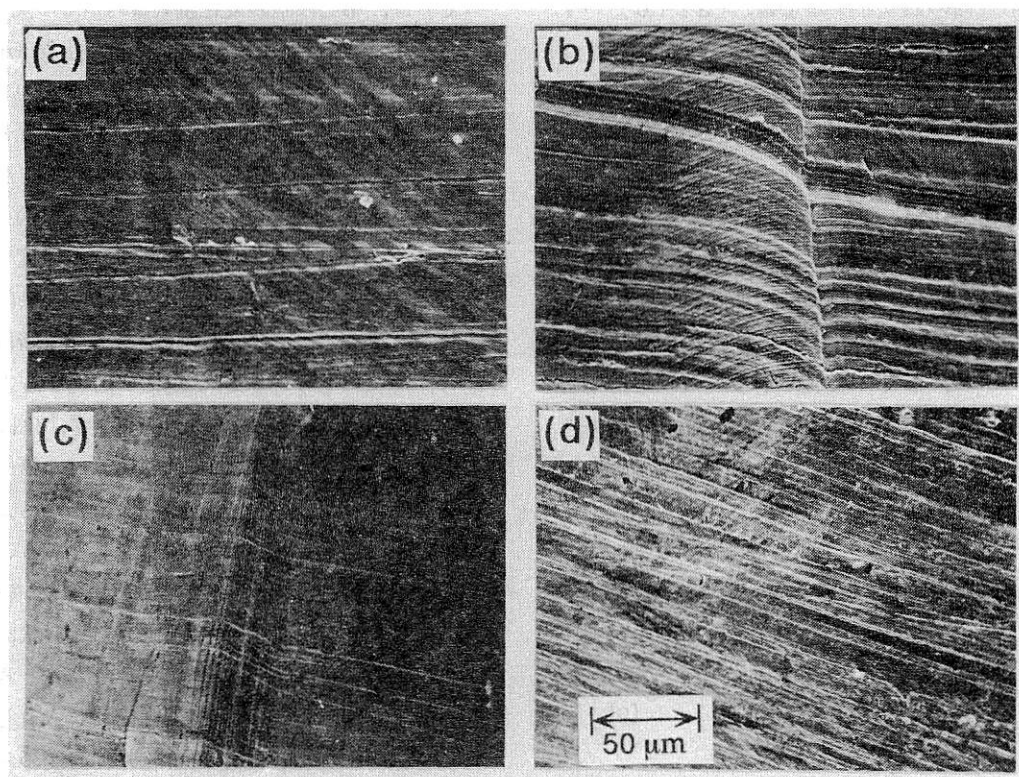


図3 試料表面の走査型電子顕微鏡写真

- (a) 1130Kから326Kに急冷後、さらに273Kに再急冷した場合、  
 (b) および (c) 上述の急冷後、90Kで曲げ変形を与え、973Kに加熱・冷却した場合、  
 (d) 上述の急冷後曲げ変形を与えずに973Kに加熱・冷却した場合

SEM micrograph of surface of specimen.

- (a) As quenched from 1130K into 326K, followed by re-quenching into 273K.  
 (b) and (c) As heat cycled between 290K and 973K after above mentioned quenching and subsequent bending at 290K,  
 (d) As heat cycled between 290K and 973K after above mentioned quenching.

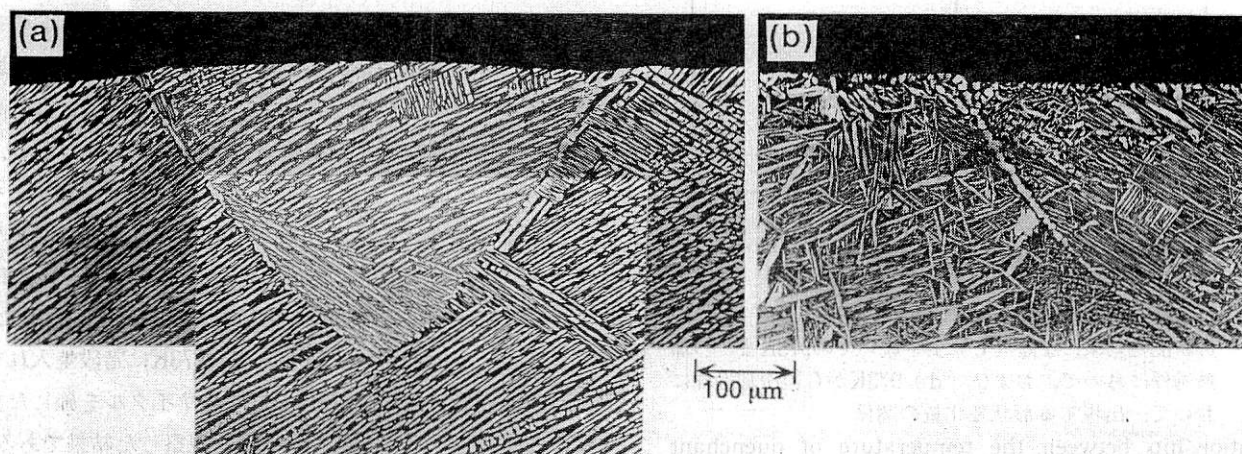


図4 1130Kから (a) 423K, (b) 326Kに急冷し、さらに273Kに再急冷した試料について290Kで曲げ変形を与え、290Kと973Kの間の熱サイクルを施した場合の断面組織写真

Microstructures of cross section of specimen heat cycled between 290K and 973K after being quenched from 1130K into (a) 423K, (b) 326K, followed by re-quenching into 273K and subsequent bending at 290K.

は、図3 (d) のように試料表面には隆起あるいは段差は観察されず、熱サイクルによる表面の変質はみられるが、研磨キズ印は一方方向のみである。

そこで、423Kおよび326Kに階段焼入れした場合の試料変形部の断面を光学顕微鏡により観察した。その結果を図4に示す。

図4 (a) は423Kの油中に階段焼入れした試料について、図3 (b)の隆起状態に対応した領域の組織であるが、粒界部を両端とする膨らみ現象が観察される。また、組織は $\alpha$ 相と $\beta$ 相が規則性をもつ層状になっていることがわかる<sup>9)</sup>。図4 (b) は326Kの水中に階段焼入れした場合であるが、図3 (c)に対応する領域であり、やはり粒界部で段差が発生していることが観察される。組織はウィッドマンステッテン状であり、層状の規則性も前者に比べ小さく、また層状の幅、間隔も小さいことが認められる。

#### 4. 考 察

$\beta$ 相領域から急冷後、予備変形処理を施したCu-26Zn-4Al (mass%)合金は、加熱・冷却の熱サイクル過程において約650-1050Kの高温度域で特異な自発的形状変化を示す。この高温形状変化の発現については、可逆形状記憶効果、逆形状記憶効果と密接に関わりがあり、高温形状変化量と逆形状記憶効果による変化量との間には、正の相関関係が成り立つことを報告<sup>3)</sup>した。本実験においても図2 (d) および (b) の値が、それぞれほぼ一定の値を示すことはこの相関性を裏付けるものである。

一方、高温形状変化に大きな関わりがあるとされる、可逆形状記憶効果は、試料内部に残留する応力場によって、特定方位の熱弾性マルテンサイトが生成・消滅することによって発現<sup>7)</sup>、また、逆形状記憶効果による形状変化は、内部応力を緩和するように方向性をもったベイナイト相の析出・成長することによって発現する<sup>9)</sup>と解釈されている。両者とも方向性を有する相の変態に起因して形状変化が発現することになる。

本実験における図4の組織写真において、規則性をもつ (a) 層状、(b) ウィッドマンステッテン状の組織が観察され、それらが高温形状変化発現にきわめて深い関連があることが推定される。これら層状組織はf.c.c構造の $\alpha$ 相とb.c.c構造の $\beta$ 相<sup>9)</sup>から構成されており、状態図<sup>10)</sup>にしたがった $\alpha$ 相と $\beta$ 相の相互間の成長・減衰の変態のみに依存して高温形状変化が発現するのであれば、過冷却・過加熱によるヒステリシスはあるにしても、変化量は概ね可逆的であるはずであり、図1にも示されるような繰り返し熱サイクル数の増加にともなう累積変化量の増大は説明しがたい。この累積変化量の増大は、冷却過程における形状変化量の方が、加熱過程におけるそれに比べて大きいことによってもたらされているものである。したがって上記変態に依存する以外に、加熱過程に形状の変化を抑制、あるいは冷却過程にそれを加速する要因が付加された結果であるとの考えに立てば、すなわち変態による可逆的な変化に、本研究における図3および図4に示される不可逆的な変化である表面の隆起・段差

の発生が加味されたものと考えれば累積変化量の増大が説明できる。

なお、図3の結果は、 $\beta$ 相領域に加熱後、326Kに階段焼入れしたものであり、図2 (a) からわかるように形状記憶効果による形状変化は現われておらず、図3の隆起あるいは段差は形状記憶効果にともなう表面起伏の形態でないことは明確である。いずれにしても熱弾性マルテンサイトに起因する表面起伏が形状記憶効果による形状変化ときわめて深い関連があるように、上述の隆起あるいは段差も本高温形状変化と大きく関わっているものと考えることができる。

組織の規則度、層状の幅、間隔の違いと隆起、段差との関連は興味深いところであるが、詳細な検討結果については別報にて報告する<sup>11)</sup>。

また、可逆形状記憶効果が発現する場合、高温形状変化が発現すると前報<sup>3)</sup>で報告したが、この逆は成り立たないことは、図1および2から明らかである。すなわち図2 (a) の約370K以下の温度へ階段焼入れした合金はマルテンサイトの安定化によって形状記憶効果による形状回復を示さない。このことは必然的に可逆形状記憶効果も示さないことを意味するものであり、この場合においても逆形状記憶効果および高温形状変化は現われている。

マルテンサイトの安定化機構については明確にされてはいないにしても、焼入れにともなう過剰空孔、析出等による格子欠陥そして残留内部応力場の存在によるものと考えられており、可逆形状記憶効果の発現機構が試料内部に残留する応力場であることと共通していることから、残留内部応力場の存在を主因として、その結果マルテンサイトが安定化した場合、逆形状記憶効果そして高温形状変化が発現し、安定化していない場合、これらに加え形状記憶効果、可逆形状記憶効果も発現すると考えられる。

#### 5. 結 言

1130Kの $\beta$ 相から、273-463Kの種々の温度浴に急冷、60s保持後、引き続いて273Kの氷水中に再急冷を行い、290Kで $7.2 \times 10^3$ s保持したCu-26.8Zn-3.8Al (mass%)合金に、290Kで曲げ変形を与え、973Kへの加熱・冷却の熱サイクルにともなう自発的変形挙動を測定したところ、以下のような結果が得られた。

(1) 加熱過程における形状記憶効果による形状回復は、階段焼入れ温度に著しく影響される。約370K以下の温度浴へ急冷した場合には形状記憶効果は現われないが、それ以上の温度の場合には明確に形状記憶効果による形状回復が出現する。

(2) 逆形状記憶効果による形状変化および自発的高温形状変化は、階段焼入れに影響されず、ほぼ一定の変化

量を示す。

(3) 自発的高温形状変化を示す合金について、熱サイクル後の表面性状を走査型電子顕微鏡により、また断面組織を光学顕微鏡により観察した結果、粒界近傍において隆起・段差が現われていることが認められた。

### 参 考 文 献

- 1) 花立有功, 藤田直也, 宮城政和, 日本金属学会誌, 50, 1095 (1986)
- 2) 藤田直也, 花立有功, 辻新次, 宮城政和, 日本金属学会誌, 51, 694 (1987)
- 3) 藤田直也, 花立有功, 日本金属学会誌, 57, 486 (1993)
- 4) Abu-Arab, A. Chandrasekaran, M. and Ahlers, M. Scripta Metallurgica, 18, 709 (1984)
- 5) Tan, S. S. and Huang, J. C., J. of Central-South Inst. of Mining and Metallurgy, 4, 19 (1984)
- 6) Lu, X. Y. and Cao, M. S., Proc. of The International Conference on Martensitic Transformation, Ed. The Japan Institute of Metals, (1986), p.856
- 7) 武沢和義, 足立健治, 佐藤進一, 日本金属学会誌, 43, 229 (1979)
- 8) Takezawa, K. and Sato, S., Trans. JIM, 29, 894 (1988)
- 9) Fujita, N., Hanatate, Y., Tsuji, S., Miyagi, M., Tadaki, T. and Shimizu, K., MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats. Vol. 9 (1989), 407
- 10) Baner, O. and Hansen, M., Z. Metallkd, 24, 1 (1932)
- 11) 藤田直也, 花立有功, 日本金属学会誌, 投稿予定