

Mn 基制振合金 M2052 とその制振機構

川原浩司

1 制振合金の現状と M2052 合金の普及

制振材料といえばゴムで代表される高分子材料が主流であり、制振合金の利用率は小さい。しかし、強度と成型加工性の優れた観点から高分子材料をはるかに凌駕する側面がある。構造部材として機能し、しかも高い制振性も兼備しているのであれば、今日のような軽薄短小を追及する時代には高分子材料ではなく制振合金が不可欠な材料といえる。ところが、制振合金は古くから多数の研究があるにもかかわらず、ほとんど使われていないのが現状である。

最近開発されたマンガンをベースとした「制振合金 M2052」^{注1}は、これまでの制振合金とは異なり、広い分野で普及しつつある。最初は音響界でマニアの間で評判を得た程度であったが、最近は精密機器、工作機械、自動車に波及し、船舶・宇宙技術へと広がりがつつある。その理由は以下の特性を擁することと関係する。

1. 制振特性は幅広い応力・周波数・使用温度に対応し、周波数は $< 0.01\text{Hz} \sim > 10\text{MHz}$ 、振幅は $\mu\text{m} \sim \text{数 cm}$ ^{注2}、温度は $150\text{°C} \sim$ ヘリウム液化温度という範囲で制振が認められている。
2. 強度が軟鋼程度であり、構造部材である。
3. 振動応力が低い場合であっても吸収力を保持している。
4. 成型加工性に優れ、製品の形状・サイズは自由に選択でき、箔や細線としても供給されている。
5. 切削、穴あけ、圧延、鍛造、線引き、転造加工などの困難は無く、鋳造も可能であるから複雑な形状の精密製品の量産に有効である。
6. 溶接 (TIG、レーザー、電子ビーム、18 – 8 ステンレス鋼との異種間)・ロウ付けは容易であり、塗装性も良好である。
7. 銅・ニッケル・金・黒染などの硬質と軟質鍍金が可能である。
8. 制振性は対数減衰率で 0.3 が安定供給され、最

^{注1}原子%で、Mn73、Cu20、Ni5、Fe2 からなり、マンガンの M に続けて各残り成分元素の割合である 20,5,2 の数値を付け M2052 と呼称している。合金の詳細は他の文献を参照のこと [1]–[3]。

^{注2}形状の工夫に依存する

適条件では 0.7 が得られる。

9. ヘリウム液化温度においても制振性と延性が維持されている。
10. 低周波・高振幅振動は、バネ定数を小さくする形状の工夫によって、衝撃緩和とは別に振動吸収機能を活用できる。

このようなまれな特性を持ち合わせている合金であるため、今では音響界から脱皮し、多様な産業界で応用されている。その詳細は他の文献を参照されたい [4]–[8]^{注3}。中でも、工作機械の 25Hz の周波数低減 [9]、ヘール研削加工のラッピングを不要とする仕上げ面の取得 [10]、国家的プロジェクト TAMA300 における特殊環境での制振材料としての採用 [11],[12]、締結具であるボルト・ナットの画期的な緩み止め効果 [13] は、この合金の普及を加速すると確信できる。

このような特異な高制振性を示す合金は、応用の観点以外にその制振機構自体に興味を持たれている。最近は観察・計測手段の大幅な発展によって新事実が発掘され、制振メカニズムの解明に手がかりは豊富になってきた。実験事実を基に、この合金の制振機構を模索する。

2 制振機構

2.1 Mn-Cu 元系状態図から見た組織

Mn-Cu 系の状態図は Laddka らが纏め [14]、**図 1** を提供している。20%Cu を例に取り、温度による相変化に注目しよう。M2052 合金のような多元系に対し完全な予測は望めないが、近似はできる。

800 °C 以上であれば全率固溶体域であるからその間での焼鈍はどんなゾーニングも起こらないことが想定される。800 °C 以下では β Mn と α Mn の析出が関係する。700 °C 近くから 600 °C の間は α Mn と Cu 富化ゾーンとの 2 相分離が示されている。この系でよく使われる時効処理は、この分離の促進化と理解されている。

M2052 合金においても各温度域での加熱は同様な変化が類推できよう。すなわち、800 °C 以上では固溶

^{注3}日刊工業新聞社、工業材料に本年 2 月号から連載中

体で、それ以下では Cu 富化ゾーンと Mn 富化ゾーンの分離が確信できる。

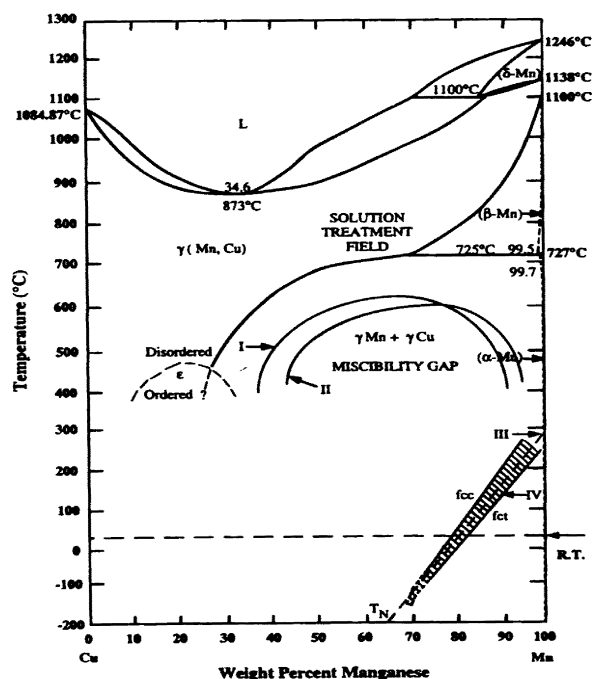


図 1: Mn-Cu 系状態図

上述した Mn-Cu 系状態図から 2 相分離が起こること、この系には以前から知られている Cu や Mn のクラスターが存在 [15]-[27] すること、後述する M2052 の 3 次元原子プローブ法によって Cu の富化したゾーンが認められたこと [28]、さらに、硬さが焼鈍後の冷却速度に依存する事実 [29] などを総合して、冷却途中におけるゾーニングが諸現象と密接に関連していると考えて差し支えない。

2.2 M2052 合金に存在している銅富化ゾーンの役割

M2052 合金の 3 次元原子プローブの分析結果は興味深い事実を呈している [28]。最も高い制振性を呈する条件で処理した線材を更に 100nm の極細線に加工し、それをまた、 $2 \times 9 \times 80$ nm の針状試験片に仕上げ、その線の先端から徐々に Ga 原子プローブを根元まで照射させつつ、各場所から放出された放射線を連続的に計測し、原子分布を調べている。各種の元素分布を立体的に描写した結果を図 2 に示す。上部 (a) における 4 種の各ドットは、各原子からの信号に対応しており、原子の存在場所を意味している。当然、Mn がもっとも高い分布密度を示している。(b) における銅分布に注目すると、それが富化

している場所は数箇所あり、丁度そのマンガンは枯渇しているのが分かる。鉄の存在は、マンガンが多い領域に含有されている傾向があり、ニッケルは全面的に均質に分布していると見られるが、詳細は今後の課題である。

いくつかの銅ピークの中で 2 箇所に銅が 40% と高いところがある。しかし、そのマンガンは 60% 程度にまで枯渇している。このゾーンの大きさは径が平均して約 10nm であり、銅が枯渇している領域では、銅含有量は 20% を下回り、10% 程度しかない場所もある。この測定に用いた試料は徐冷処理を施してあり、ゾーンは生成されていると見られる。

原子プローブ法に供した領域と同等とみなされる部分の薄膜試験片について透過電子顕微鏡を行った [28]。図 3 は [001] 方向からの透過像であり、FCC 単相である。しかし、その視野内には 10nm 位の間隔で多数のコントラストが観察された。これは、単相でありながら歪みが存在していることを示す証である。図 4 は、同じ部分を拡大した格子像であり、番号が付いた 3 箇所をさらに拡大した像を下段に示すが、これは結晶構造は同一でありながら局所的な歪み場によって生じたコントラストであることを明らかにしたものである。原子プローブと TEM 組織から、銅が富化した 10nm 位の球状のゾーンが均質に分散していることが明白となった。

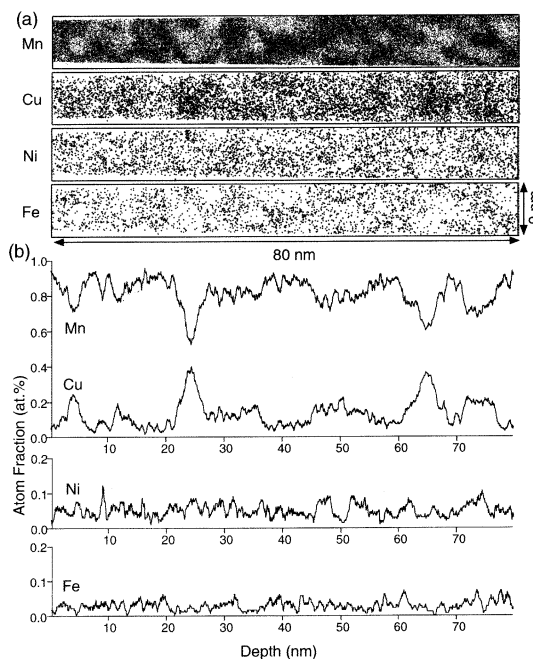


図 2: 原子プローブによる元素分布

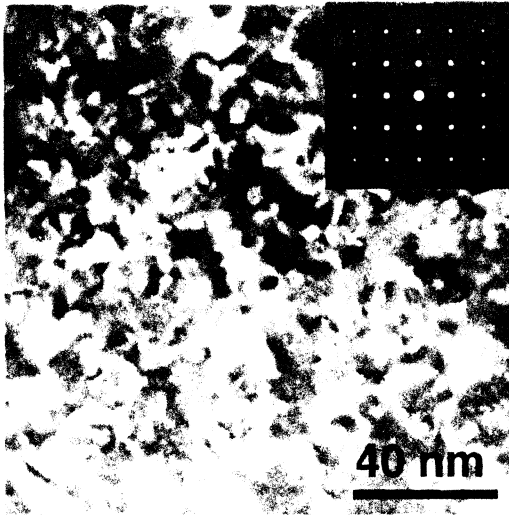


図 3: M2052 合金の単一結晶粒内での TEM

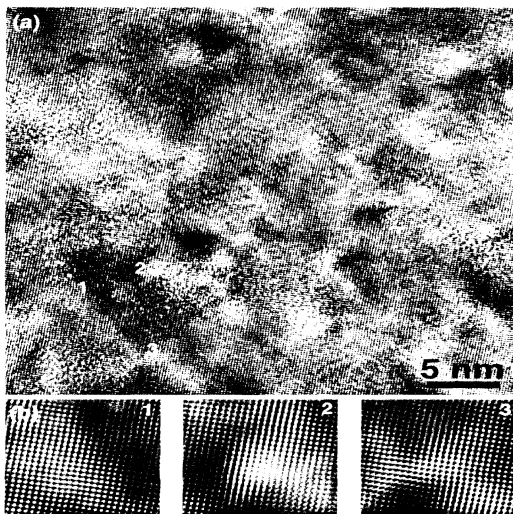


図 4: M2052 合金の単一結晶粒内での格子像

Mn-Cu 系合金においては以前から 2 相分離、または、銅のクラスターの存在が報告されており [15]-[27]、今回のプローブの結果と符合している。

2.3 銅富化ゾーンの出現とその諸効果

Mn-Cu 系状態図によれば、銅の添加量が増すと変態点は降下する。2 元系では、20%Cu 位で M_s 点は常温近くに現れる。ソノストン、インクラミュートなどの合金は銅含有量が 37 ~ 40%と高く、標準の焼鈍処理では冷却によって生成される双晶の量は少ないため、制振性を獲得するには 400 °C ~ 450 °C 近くで時効処理を施すことによって双晶を増加させる必要がある。時効処理によって適宜なサイトにゾー

ンを出現させ、そのサイトにおいて銅の富化が進行する一方で、その周辺には逆に Cu 濃度が減少する領域が現れる。すなわち、時効処理によって局所的な組成変化が誘起され、時効処理温度からの冷却に際し、その箇所にあらたに変態が生じ、したがって双晶量が増加する。

鑄造材を十分焼鈍した場合、Cu が 100%近くにまで濃縮したゾーンが現れたことから [29]、焼鈍とともに Cu は濃縮するものと想定される。鑄造材のように組織が不均質で結晶粒も粗大な場合は Cu の凝集ゾーンも大きく検出は容易であるが、熱間加工を経た組織は均質化が進み、結晶粒も微細化し、ゾーンも小さくなるため 100%Cu の凝集ゾーンに達する確率は減少する。原子プローブ法によって検出されたように、40%Cu をピークとする小さなゾーンが大多数を占めると考えられる。

原子プローブ法の結果を勘案すれば、Mn の濃度が平均して 80%からなる母相の中に、40%Cu-60Mn を中心とした球体が高密度で分布している図が描ける。その球体の内部構造は図 5 を憶測できる。

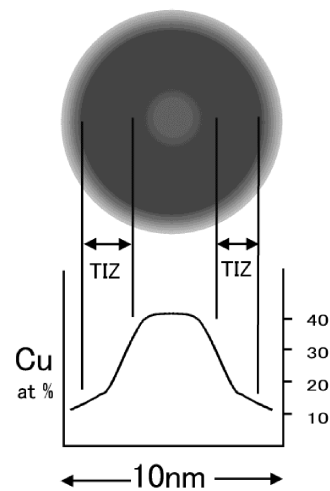


図 5: Cu 富化ゾーンの内部の濃度分布

中心には 40%Cu-60Mn を占める球体、その周りには Cu が外に向かって平衡濃度にまで減少する勾配をもつ幅のある殻状領域、そして、さらにその外側には Cu の枯渇した殻 (この部分は Mn が堆積)、という大まかな 3 層で構成された球体である。まず、ゾーンの内部構造、特に TIZ (Transformation-Inducing zones、変態を誘起しやすい領域) に注目したい。

組成から見て、この TIZ 域は最も変態しやすい領域であり、他の部分よりも内外からの応力によって双晶が発生しやすい場所と考えられる。加熱・冷却

速度、あるいは外部応力の授受で各 TIZ 間で相互作用が起こりうる。マルテンサイト変態には応力誘起変態温度 (Md 点) が知られているように、外力を受けた場合にもっとも敏感に反応する領域はこの TIZ である。すなわち、その領域の Md 点は最も高いといえる。TIZ は Cu/Mn 比が連続して変化している整合性の高い領域であるため、透過電顕で観察された歪場の現出は理解に難くない。応力場を持っているこのような TIZ は、高いエネルギーを所有した変態の前駆的な状態であり、外力の授受が小さくても変態の駆動に有効に働く。いったん駆動すれば近隣の TIZ と相互作用しコーパレティブにマルテンサイト変態が進行すると考えられる。

原子プローブ法の結果によれば、徐冷時に形成された歪場を持つゾーンは高い密度で分布していることが推測でき、その様子は図 6 のごとくであると推定できよう。単純化して図 7 には、4 個のゾーンによる応力場を例にとり、A から B の方向に振動応力が働いた場合の応力場同士の相互作用による変態の融合の様子を示したものである。外力によって A の場が B の場に接近した場合、互いの場は相互的に作用し、2) から 3) や 4) のように場が変化すると考えられる。融合した領域は安定な FCT 格子への変態を促進すると思える。実際には、図 6 のように、多数の場が密に存在するから融合も容易であると考えられよう。

外からの振動に対し場の持つ歪は一定のバリアーを示すが、場の分布密度やサイズによっては小さいこともありうる。時には、場のエネルギーは外力を伝達するトリガーとしても働く。

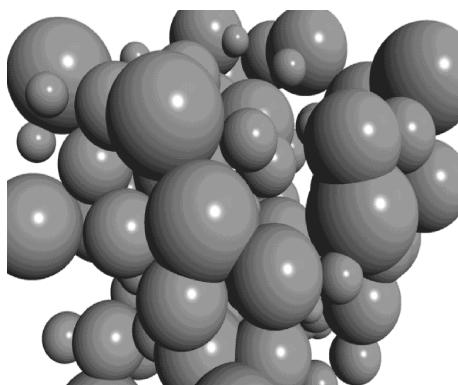


図 6: 想定されるゾーンの応力場分布状態

M2052 合金のにおける類を見ない高制振性能は、Mn・Cu・Ni・Fe が互いに独立して分布しうる関係を維持し、化合物の生成による非整合を作らず、合金原子間の複合的な整合性の高い高歪の集合体を含

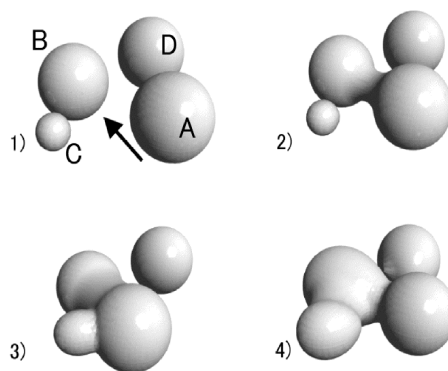


図 7: 応力場に及ぼす外力の変態誘起効果

んだ固溶体である。したがって、高い応力場を持った状態を維持しており、外部からの振動応力によって変態を誘起しやすい状態が形成されているためと考えられる。

この合金の制振機構は、高温においては双晶の運動に関係していることは疑う余地は無いが、150K 以下における制振機構は、クラスターの磁気モーメントの凍結によるスピングラスに関連した機構という提案もあり [30]、まだ課題が残されている。

参考文献

- [1] 川原浩司、佐久間信夫、西崎泰:日本金属学会誌、57(1993),1089
- [2] 川原浩司、佐久間信夫、西崎泰:日本金属学会誌、57(1993),1097
- [3] 川原浩司 :特許第 2849698 号、平成 11 年 (1999)
- [4] 川原浩司、殷福星:真空、42(1999),11
- [5] 川原浩司:金属プレス、32(2001),17
- [6] 川原浩司、殷福星:日本学術振興会未来開拓学術研究高減衰能材料研究プロジェクト,2000年,9月,37
- [7] 川原浩司、殷福星:制振工学会会報,13(2001),87
- [8] 株式会社セイシン 技術資料「制振合金 M2052 の実用例」v.4.2
- [9] 吉田喜一:金属、アグネ出版、2002 年 3 月
- [10] 神谷昌秀、鈴木裕、藤田康宏、伊藤哲史、丸山博康:精密工学会 2001 年度春季講演大会講演論文集、2001、3 月、1 1 頁

- [11] 三尾典克:高性能制振材料による極限防振技術の開発、平成 11・12 年度科学研究費補助金基盤研究 (B)(2) 研究成果報告書、平成 13 年 11 月、東京大学大学院新領域創成科学研究科
および、三尾典克 <ftp://gogyou.t.u.-tokyo.ac.jp/pub/mio/m2052-report.pdf>
- [12] N.Mio,T.Tanji,S.Moriwaki:Class.Quantum Grav.,19(2002)1647-1654
- [13] 小泉賢祐、磯野宏秋、井形直弘:「高減衰能材料の開発と応用」シンポジウム、2003 年、理科大野田校舎
- [14] S.Laddka,D.C.VanAken:*Mechanics and Mechanisms of Material Damping*,ASTM,1997,365-382
- [15] J.A.Hedley:Metals Sci.,2(1968),129
- [16] 杉本孝一水谷啓嗣:日本金属学会誌,39(1975),503
- [17] E.P.Butler,P.M.Kelly:Trans.Metal Soc.AIME,242(1968),2099
- [18] J.M.Vitek,H.Warlimont
:Metals Science,(1976),7
- [19] Ye.Z.Vintaykin,D.F.Litvin,V.A.Udovenko
:Phys.metals.metall.,37(1974),92
- [20] E.P.Butler,P.M.Kelly
:Trans.Metals.Soc.AIME,242(1968),2107
- [21] D.Birchon,D.E.Bromley,D.Healey
:Metals Science J.,2(1968),41
- [22] J.H.Smith,E.R.Vance:
J.Appl.Phys.:40(1969),4853
- [23] A.E.Schwaneke, J.W.Jensen
:J.Appl.Phys.,33(1962),1350
- [24] Ye.Vintaikin,V.B.Dmitriyev,V.A.Udovenko
:Phys.metals.metall.,44(1977),107
- [25] Ye.Z.Vintaikin,V.A.Udovenko,D.F.Litvin,
V.G.Serebrnyakov
:Phys.metals.metall.,49(1980),182
- [26] S.Spooner,H.R.Child,F.H.Hsu,E.R.Vance,
J.H.Smith:phys.stat.sol,a63(1981),31
- [27] O.Nittono,T.Satoh,Y.Koyama
:Trans.J.Inst.Metals,22(1981),225
- [28] Y.Q.Wu,F.X.Yin,K.Hono
:Scripta Materialia,46(2002)717-722
- [29] 殷福星、川原浩司:未発表
- [30] T.Tanji,S.Moriwaki,N.Mio,T.Tomaru,
T.Suzuki,T.Shintomi
:J.Alloys and Compounds,355(2003),207/
あるいは、丹治亮:東大大学院新領域創成科学研究科物質系専攻修士論文、2003 年 1 月