

回転水中紡糸法による Cu-Mn-Al 系ホイスラー型 合金細線の製作とその性質*

小野 芳樹** 大中 逸雄*** 山内 勇**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 8 (1987), pp. 755-761

Production of Cu-Mn-Al Heusler Alloy Wire by the In-Rotating-Water-Spinning Process and Its Properties

Yoshiki Ono**, Itsuo Ohnaka*** and Isamu Yamauchi**

Thin Cu-Mn-Al Heusler alloy wires with the minimum diameter attainable of 35 μm could be produced relatively easily by the In-Rotating-Water-Spinning Process (INROWASP). This spinnability was due to the lack of reaction between the molten alloy and the quartz nozzle and also due to the tight and thin oxide films of Al and Mn around the melt jet. Wires about 130 μm in diameter were polycrystalline and brittle. As the wire diameter decreased, some parts of the wire had only one grain across its cross section; wires with so called "bamboo structure" were obtained, which were composed of many single-crystals elongated to the wire axis. As the wire diameter became about 50 μm , the bamboo structure were dominantly observed. It was possible for the wire with the bamboo structure to be bent 180°. In most bamboo structure each single-crystal was found to be formed by the grain growth radially, or in a fan-like fashion, from one end of the molten jet surface. The polycrystalline wire also turned to the bamboo structure by suitable heat treatments. The values of the fracture stress and elongation of wires with the bamboo structure were scattered in the range of 325-632 MPa and 3-20%, respectively. It suggested that the deformation behavior depended on the number of single-crystal, its orientation and the morphology of grain boundary inside of a specimen length. The saturation magnetization was comparable to that obtained by O. Heusler, but the electric resistivity and its temperature coefficient showed slightly different values from the equated ones.

(Received March 23, 1987)

Keywords: copper-manganese-aluminum Heusler alloy, wire, in-rotating-water-spinning process, $L2_1$ structure, bamboo structure, mechanical properties, magnetic properties, electrical properties

1. 緒 言

1898年 Heusler⁽¹⁾は、合金成分が強磁性体を含まない Cu-Mn-Sn 系で飽和磁化がニッケルに匹敵する強磁性合金を発見し、続いて Cu-Mn-Al 系でも強磁性合金を見出した。これは高温で安定な β -相が急冷により室温まで保持され、規則構造($L2_1$ 型)をとることによるものであることが Heusler⁽²⁾や Bradley と Rodgers⁽³⁾により明らかにされた。 $L2_1$ 型規則構造を持つ Cu_2MnAl は一般に脆いことが知られており⁽⁴⁾、加工性が悪く室温では殆ど塑性を示さないため、実用性に乏しい。また、単結晶では特定方向への圧縮変形は可能との報告がある⁽⁵⁾⁽⁶⁾が、通常の方法では細線のような小寸法の試料を得るのは容易ではない。

一方、結晶の対称性から見て $L2_1$ 型と共通点の多い DO_{19} 型の Fe-Si 系合金で、一柳ら⁽¹⁰⁾は回転水中紡糸法⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾により靱性のある連続細線を得、結晶粒の大きさと形状が靱性に大きく影響し、竹状組織が得られることにより著しい伸びが生じることを報告している。従ってホイスラー合金系でも竹状組織を実現できれば靱性の良好な細線が得られるかもしれない。なお、一柳ら⁽¹⁰⁾は紡糸後のまま(以後 as-cast という)の細線における晶出相は明確には同定していない。また、竹状組織の各単結晶が規則構造とすれば、各々で二り系は限定されると考えられる⁽¹¹⁾にもかかわらず、引張り試験において必ず様に大きな伸びを示すのは何故か、粒界の性格により場合によっては粒界破壊を起こす可能性があるのではないか、といった疑問点は明らかにされていない。そこで本研究では、Cu-Mn-Al 系ホイス

** 大阪大学工学部研究生 (Visiting Researcher, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

*** 大阪大学工学部冶金工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

* 1986年10月日本金属学会名古屋大会に一部発表

ラー型合金に回転水中紡糸法を適用し、上述の点に注目しながら細線の形成性、凝固組織、機械的性質を調べ、Fe-Si 系細線と比較検討した。また、電磁氣的性質を調べた結果についても述べる。

II. 実験方法

細線の製作(以後、紡糸という)に供した合金は、所定量の電解 Cu(99.96%), Mn(99.97%), および 99.99% Al をアルミナ製ルツボ (95% Al_2O_3 , 3% SiO_2 , その他)中で、大気圧アルゴンガス (99.999% 以上) 雰囲気下で溶製した。化学分析の結果、合金成分組成は配合組成と $\pm 1\%$ 以内で一致した。紡糸は文献(10)で使用した装置およびその方法により行ったが文献(10)と異なる紡糸条件は、噴射温度 1273~1373 K, 水膜層表面の速度 7.7~8.7 m/s, ノズル直径 50~140 μm , 噴射圧 0.29~0.49 MPa, ノズル先端と水膜層表面の角度 1.22 rad. である。

細線の熱処理は縦型電気炉中の下部を水封した石英管中で行った。熱処理中、上端からアルゴンガスを体積速度約 $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ で流し、試料を所定温度、所定時間処理後、下端の水に強制落下させ焼き入れた。

細線の組織は粉末 X 線回折法、および重クロム酸カリウム、濃硫酸、濃塩酸の混合水溶液で腐食後、光学顕微鏡で調べた。機械的性質はインストロン型引張り試験機によりゲージ長 10 mm で試験し、硬度はマイクロビッカース硬度計で測定した。細線の表面および引張り破断面は走査型電子顕微鏡(以後、SEM という)で観察した。引張り試験を SEM によりその場観察する場合はゲージ長 1.5~2.0 mm で行った。飽和磁化の強さと保磁力は振動試料型磁力計により、10 mm \times 10 mm の平面内に長さ 10 mm の細線を数十本並べたものを試料とし、細線の長軸方向に磁化した時の室温における値を調べた。電気比抵抗と抵抗の温度係数(以後 TCR という)は試料長 10 mm とした直流四端子法により、横型電気炉内に設けた銅製厚肉容器中の均熱帯下(温度差 0.5 K 以内)、昇温速度 0.25 K/s で測定した。

III. 実験結果および考察

1. 細線形成性

表面が滑らかで、径の均一な連続細線を得るには、熔融金属ジェットが乱れない条件で急速凝固させなければならない。またジェットの安定性を増すためには酸化皮膜や凝固殻の形成性も重要であり⁽¹²⁾, Al, Si, Be, 希土類元素等の添加が細線の成形性を増すようである⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。本合金は成分に Al が存在すること、またノズルとの反応が少なかったことから、比較的容易に紡糸できた。さらに、少なくともノズル径を 50 μm 迄小さくすることが可能で Fe-Si 系⁽¹⁰⁾に比べて細い細線(ノズル径より 0~30% 小さい線径、最小 35 μm)を得た。後述するが酸化皮膜には Mn 酸

化物が存在し、Mn も細線形成性に何等かの影響を及ぼしていると考えられる。また細線の合金組成は化学分析の結果紡糸に供した合金と $\pm 0.1\%$ 以内で一致した。

Fig.1 は得られた細線の代表的な表面の様子である。

(a)のように皺が観察されるもの、(b)のようにセル状組織の上に紡糸方向に縞模様が重なって見られるもの、(c)のように(a)と(b)の中間的なもの、また(d)のように紡糸方向に垂直にある間隔でくびれたものなどが観察された。これらの細線は円形断面を形成するものの、所々(d)のような表面を持つという点で細線の均一性は Fe-Si 系細線に比べて悪かった。なお、線径は(a), (c), (d), (b), の順に小さくなり、(a)のような表面は直径約 100 μm 以上の、本研究では太い部類にはいる細線にのみ見られた。

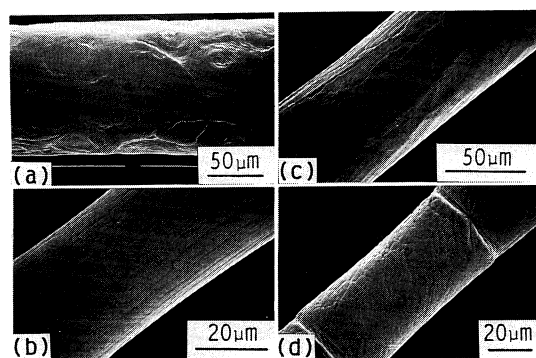


Fig.1 SEM views of as-cast $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$ wire surface.

2. 凝固組織

Fig.2 は直径の異なる as-cast 細線の断面組織である。直径 130 μm 程度の細線は(a)の如く多結晶体であるが、線径を小さくしていくと、単結晶が紡糸方向につながった

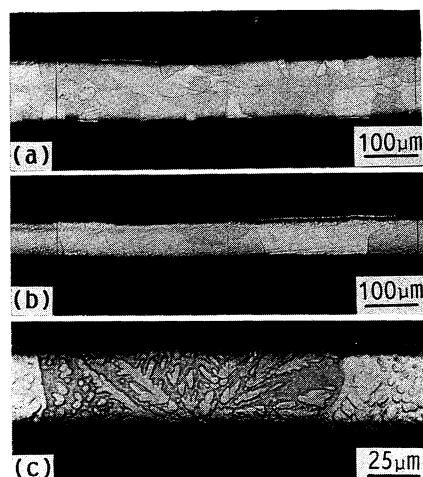


Fig.2 Optical micrographs of longitudinal section of as-cast $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$ wire. (a) polycrystalline structure. (b) partially bamboo structure. (c) bamboo structure.

いわゆる竹状組織が現われ(b), 直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度になるとほぼ全域に渡って竹状組織が観察された(c). これらが単結晶である理由は Fig.2(c)のようにデンドライト状組織が特定方向に成長していること, および後述するように引張り試験においてひき線が引張り軸に対して一定方向に横断していること(Fig.9(a))などから裏づけられる.

線径を小さくしていくと竹状組織が出現する理由として次のようなことが考えられる. まず, 線径方向の熱伝導だけを考えればジェット径が小さい程, ジェット内部と表面の冷却速度の差が小さくなり, 凝固がほぼ長軸方向に揃った柱状晶になり易いものと考えられる. また線径が細いほど冷却速度が大きいため過冷が生じ易く, 発生した核が長軸方向に急激に成長することも考えられる⁽¹⁰⁾. 本研究の場合は Fig.2(c)の凝固組織から伺えるように長軸方向に成長しているというよりも過冷された熔融ジェット表面の一端で核発生し, 扇状または放射状に成長している場合が多かった. Fig.2(c)は代表的な竹状組織であるがこのような組織写真をもとにある長さで観察された成長方向を模式的に図示したものが Fig.3 である. この場合の紡糸方向は分からないが, いずれにせよ互いに逆向きに成長しているものもあり, 結晶成長速度がジェットの速度に追いつけずに新たに核発生しているようである. 細線の長軸方向とデンドライト成長方向が平行な場合は比較的長い単結晶を形成していた. これは大きな過冷によってジェットの内部から発生した核が紡糸方向(進行方向)と同方向に急激に成長したのか, 成長方向は紡糸方向と反平行でその成長速度がジェットの速度と一致し, いわゆる一方凝固過程が一時的に成立したのかは明らかではない. あるいは本合金には成長速度異方性がありその最大方向が長軸方向に一致した場合長い単結晶を形成するという推測も出来るが解明は今後の課題である.

Fig.4 は線径の異なる細線から一定の体積(0.04 mm^3)分をランダムに抽出し, その体積中に存在する結晶粒の紡糸方向の長さおよびその数を, 線径に対してプロットしたものである. この図から単純に線径を小さくすれば過冷度が大きくなると仮定すると, 少なくとも図の範囲では過冷度が増しても, 核発生速度はあまり変化せず結晶成長速度が大きくなる傾向があることが推測される. 本合金がどの位の過冷度で凝固しているかは分からないが, 今後過冷度

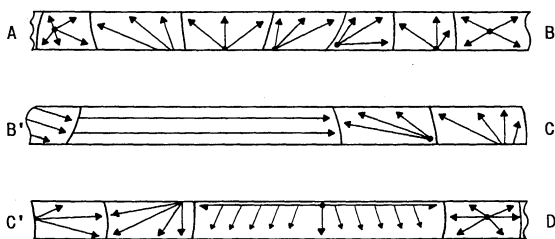


Fig.3 Observed crystal growth direction of an as-cast $\text{Cu}_{55}\text{Mn}_{20}\text{Al}_{25}$ wire. B and C is followed B' and C', respectively.

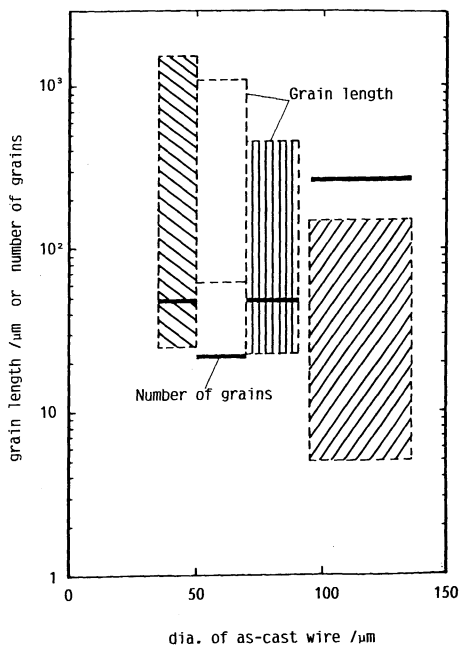


Fig.4 Relation between the grain length along spinning direction, the number of grains in a volume of 0.04 mm^3 and the diameter of as-cast wires.

に対する核発生速度と成長速度の関係を詳細に検討する必要がある.

Fig.1(a), (d)は単に各々多結晶体, 竹状組織の結晶粒に対応した模様であると考えられたが, 竹状組織細線の場合はそうではなかった. 一方, Fig.1(b)の紡糸方向に見られる縞模様は所々で途切れていることがわかった(Fig.5). このような表面形態は以下のような凝固過程を考えることで説明できよう. すなわち, ノズル先端から噴出された熔融金属ジェットは, 水膜に突入する前或いは突入後に酸化皮膜を形成し, これが殻となってジェットを安定化させると考えられる. その後水膜速度がジェットの速度より速い場合, 水膜中でジェットは引張られその径を小さくしようとする. ところが酸化皮膜の殻は熔融ジェットそのものより堅くて脆いため引き裂かれ, 且つ径を小さくしよう

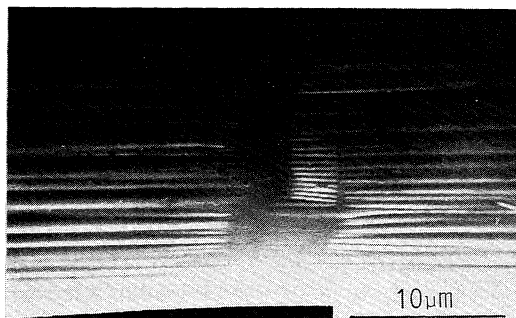


Fig.5 SEM view of an as-cast $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$ wire surface.

として円周方向に皺がより、それが縞模様となって現われた。或いは、引張り力に耐え得る酸化皮膜は破断せずに局部的に収縮した。

なお、酸化皮膜は ESCA による分析の結果、線径によらず Mn 酸化物が主で Cu の酸化物は無かった。Al₂O₃ は金属 Cu の 3p 電子の結合エネルギーと重なるためその判定は難しいが、Al 単体のスペクトルは最表面には存在しないことから、最表面には Mn 酸化物と Al₂O₃ およびそれらの複合酸化物が存在するものと推測される。いずれにしても酸化皮膜形成には合金成分のうち Cu の寄与は殆んど無いものと考えられる。

以上は as-cast の組織であるが、as-cast で多結晶体であった太い部類の細線も熱処理により竹状組織になった (Fig.6)。詳細は明らかではないが、急速凝固により蓄積された内部歪エネルギーが再結晶の駆動力となるためと考えられる。紡糸時の冷却速度は過冷が生じているためよく分らないが凝固区間で 10³ K/s のオーダーであろう⁽¹⁰⁾。

晶出相は as-cast, 熱処理後の細線共に粉末 X 線法の結果では β (L2₁) 単相であったが、長距離秩序の程度は厳密には調べていない。また偏析等は、EPMA では検出不可であった。

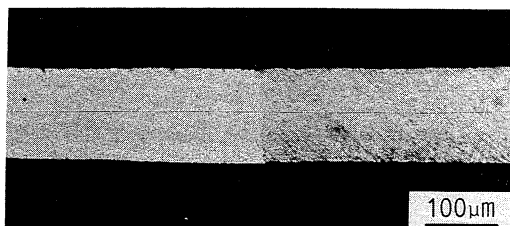


Fig.6 Optical micrograph of a wire annealed at 1173 K for 10⁴ s subsequently W.Q.

3. 機械的性質

公称応力-伸び曲線を Fig.7 に示す。線径 130 μ m 程度の as-cast 細線は多結晶体のため殆んど塑性を示さない。破断面も脆性的である (Fig.8(a))。これに対し、線径 50 μ m 程度の竹状組織を有する細線は明瞭な降伏点を持ち、延性を増している。この細線は密着曲げが可能であった (Fig.8(b))。規則構造を持つ結晶はひり系が制限される。このため多結晶体では隣接結晶と方位がかなり近い限り転位は粒界で阻まれ、その堆積が進行し粒界破壊に至る。しかし竹状組織の細線では粒界も非常に少なく、転位は自由表面に抜け易いことなどから大きな延性伸びが可能となったものと考えられる⁽¹⁰⁾。

ところで Fig.7 を見ると、同じ竹状組織でも、降伏応力、伸び、加工硬化率が異なっている。また 20% もの塑性伸びを示していながら脆性的な破面が観察される場合がある。一方 4% 程度の伸びを示したものが延性破面を有する場合があった。そこで引張り試験による破断迄の過程を

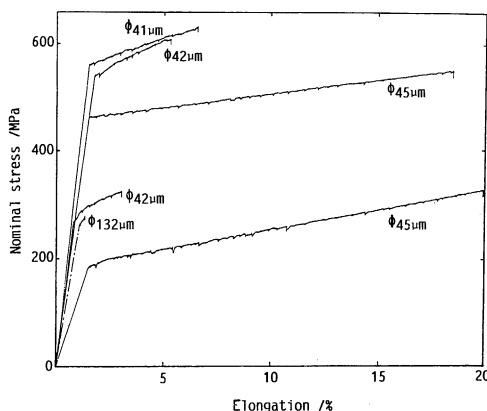


Fig.7 Stress-elongation curves of as-cast Cu₅₀Mn₂₅Al₂₅ wires.

Strain rate is $1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

The figures on the curves are the wire diameter. The wire of 132 μ m is polycrystalline, and the others are bamboo structure.

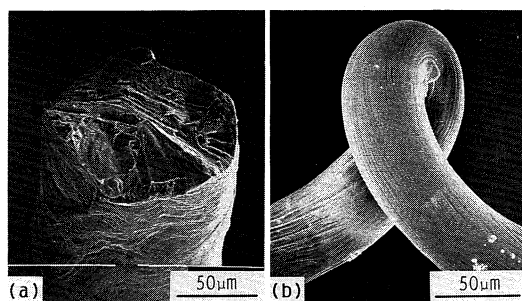


Fig.8 SEM views of as-cast Cu₅₀Mn₂₅Al₂₅ wire. (a) polycrystalline wire with brittle fracture surface.

(b) fully ductile wire with bamboo structure.

SEM によりその場観察した。その時、細線を腐食液に数分浸漬後メチルアルコールで洗浄し、粒界が分かる状態にしたものもその場観察用試料とした。その結果次のような形態を経て破断することがわかった。

(形態 I) まず試料全体に渡ってはほぼ同一方向にひり線が現われた (Fig.9(a))。約 5% 伸びた所で、ある箇所でもネッキングし始めた (Fig.9(b))。さらにストロークを増すと最初のネッキング部と別の所でネッキングが生じ (Fig.9(d))、最終的には 2 番めにネッキングした箇所でも破断した (Fig.9(e))。その破面付近を観察すると最初の方向でのひり変形のみでは耐えられずクロススリップし、その直後に破断している様子が伺える (Fig.10)。

(形態 II) ある節間部分(単結晶)では非常に伸び、また或ものは全く伸びを示さなかった。その後、伸びた結晶とは別の箇所でも粒界破壊した (Fig.11)。以上の結果から次のことがいえる。引張り試験に供した竹状組織の細線の機械的特性は試料中の節間部分(単結晶)の方位に依存するものと考えられる。馬越ら⁽⁵⁾⁽¹¹⁾は単結晶の圧縮変形におい

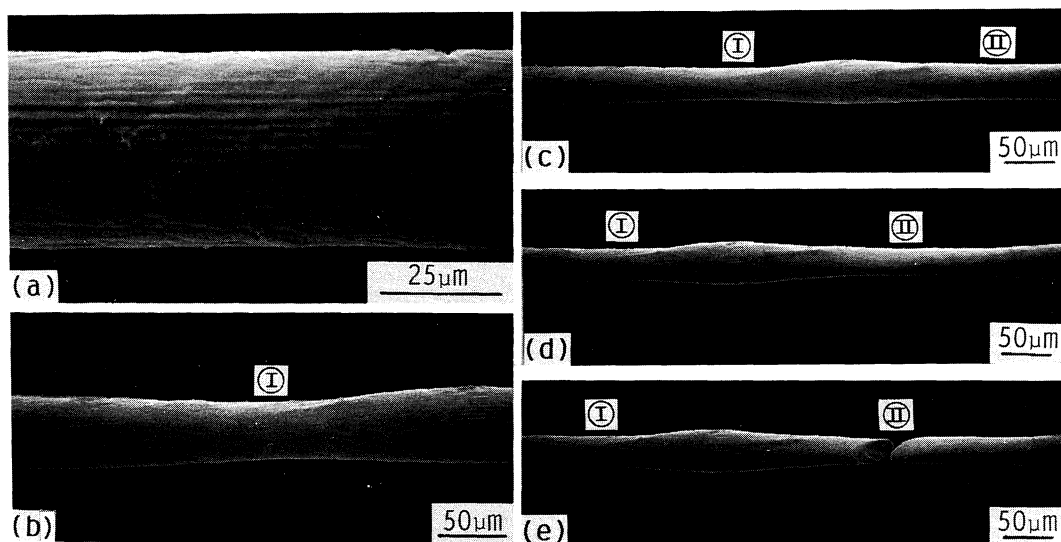


Fig.9 SEM *in-situ* observation of tensile deformation process of a $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$ wire with bamboo structure.

(a) slip band (elongated by 2%). (b) ① is the primary neck point (5%). (c) ① (6.5%). (d) ② is the secondary neck point (12%). (e) fractured at elongation of 12.7%.

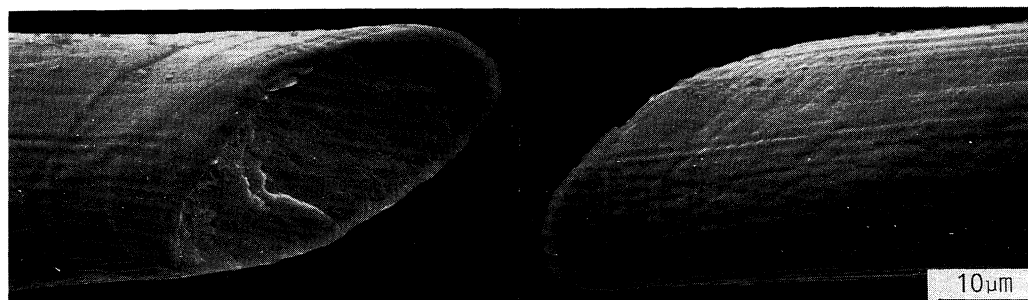


Fig.10 SEM view of fracture surface of as-cast $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$ wire with bamboo structure.

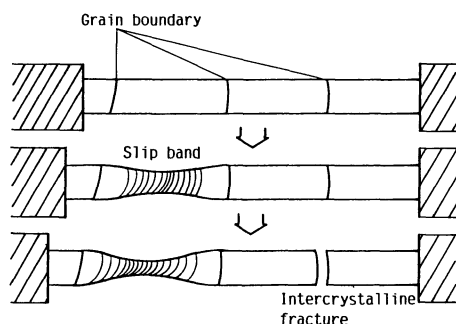


Fig.11 Observed fracture morphology (II) of a wire with bamboo structure.

て $\{112\} \langle 111 \rangle$ 向き系に対するシュミット因子が大きい時、微細向きにより変形可能であることを報告している。このことから降伏点はゲージ長の間にある単結晶のうち $\{112\} \langle 111 \rangle$ に対するシュミット因子が大きい単結晶に依存し、単結晶の個数とその向き系に対する各単結晶のシュミット因子の大小によって、伸び、加工硬化率が影響されたと考

えられる。向き易い方位に比較的向いて存在する単結晶がゲージ長に渡って連なっている場合、互いに方位が近いため粒界エネルギーも小さく一様伸びを示しそれが大きな伸びとなったと考えられる。Watanabe ら⁽¹³⁾ によると体心立方晶の β -brass 多結晶体の引張り試験において破壊の核は結晶方位が互いにランダムな粒界で起こることを示している。このことから、大きな伸びを示すのにもかかわらず脆性的破断面が生じたのは、一部に向きにくい結晶が存在し、その粒界に転位が堆積することとなり加工硬化し、エネルギーの高い粒界(即ち互いに結晶方位が大きく異なる間の粒界、或いは転位の堆積した粒界)の限界強度に引張り強度が達した時、その箇所粒界破壊したと考えられる。なお Fe-Si 系の竹状組織細線では加工硬化を示さないことを報告している⁽¹⁰⁾ が、Fig.7 の精度で測定すれば Fe-Si 系でも多少は加工硬化することが分かった。さらに上記(形態 II)が観察された。これより、転位が表面に抜け易いとしても粒界の数が少ないとはいえ存在する以上、転位の堆積は進行しているものと考えられる。まだ一柳ら

の引張り応力-伸び曲線⁽¹⁰⁾で降伏後に現われた応力低下の現象はおそらくゲージ長の間に複数の単結晶が存在し最初変形していた単結晶と別のものが変形を開始したためと推測される。あまり塑性伸びしないにもかかわらず破断面が絞られていることがあったのは、なり易い方位を向いた結晶は殆んど無いがそれらは互いに方位が似かよっていて粒界エネルギーが低く、そのため粒界破壊せず、数少ないなり易い方位を持った結晶が破断する迄塑性変形したものと考えられる。

馬越ら⁽⁵⁾⁽¹¹⁾によると $\{110\}<111>$ 系に対するシュミット因子が大きい場合その結晶は圧縮変形されずに脆性破壊する。従って粒内で脆性破壊することも十分考えられる。ところが当竹状組織細線の引張り試験では測定数 50 のうち脆性破壊するものは粒界およびその近傍(粒界近傍の場合も破壊の核は粒界と考えられる)であり、粒内で破壊するものはかなり絞られて破壊する形態のみが観察された。この現象は次の 2 つの可能性を想像させる。1 つは馬越らの圧縮試験で粒内で破壊するような結晶の破壊強度が、なり易い方位の変形応力よりも大きい場合がある⁽⁵⁾ことから、当引張り試験においてもその破壊強度以下でなり易い結晶の変形が進行したのではないかと、或いは、 $\{110\}<111>$ 系に対するシュミット因子が大きくなるような結晶方位をもつ単結晶が生成されず当方法では $\{110\}<111>$ 系に対するシュミット因子の小さい方位を持つ単結晶が優先的に生成されたのではないかということである。そこで背面反射ラウエ法により方位解析を試みたが線径が極めて小さいため、明瞭な回折像を得ることが出来なかった。今後電子チャンネルリングパターン法や透過電子顕微鏡観察により、破壊形態と結晶方位との関係を詳しく調べる必要がある。なお、ビッカース硬度は 265-277 DPN で、線径の違い、熱処理によって有効な差は認められなかった。

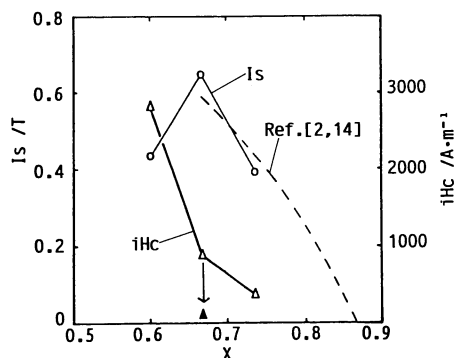


Fig.12 Magnetic properties of $(\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x})_3\text{Al}$ wires with bamboo structure at room temperature.

○: Saturation magnetization.

△: Coercive force of as-cast wire.

▲: Coercive force of as-annealed wire (1173 K for 10^4 s W.Q.).

Broken line is saturation magnetization from ref. [2, 14].

4. 電磁気的性質

Fig.12 は竹状組織を有する $(\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x})_3\text{Al}$ 系 as-cast 細線の室温における飽和磁束密度、保磁力を示している。図中破線は従来の知見による飽和磁束密度である⁽²⁾⁽¹⁴⁾。飽和磁束密度は構造不敏感な性質なため、冷却速度に依存せず従来の値に近かったものと考えられる。なお、1173 K で 10^4 s 熱処理、水冷することにより保磁力が 1 オーダー

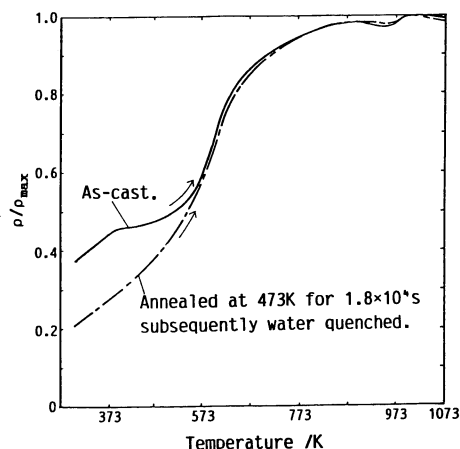


Fig.13 The change in electric resistivity (ρ) of $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$ wires with bamboo structure. Heating rate is $0.25 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

ρ_{max} is the value at 993 K.

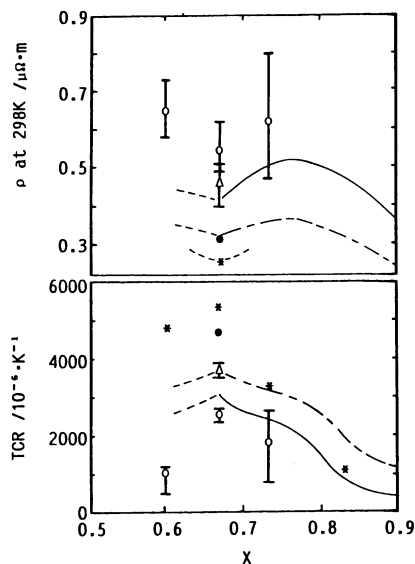


Fig.14 Electric resistivity (ρ) and temperature coefficient (TCR) of $(\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x})_3\text{Al}$ wire with bamboo structure.

○: as-cast, ●: annealed at 473 K for 1.8×10^4 s W.Q.,

△: annealed at 383 K for 2.0×10^6 s W.Q.

*: ref. [17, 18].

—: as-cast in ref. [2],

---: annealed at 383 K for 1.8×10^6 s in ref. [2].

下がったが、この原因については今後の検討課題である。

Fig. 13 は 298~1073 K 迄の比抵抗-温度(加熱)曲線である。as-cast の細線、473 K で 1.8×10^4 s 熱処理した細線共に 298~373 K 迄は直線性がある。as-cast 細線に比べ熱処理細線が室温での比抵抗が減少し、as-cast 細線は 423 K 付近で極小点を持っている。これは粉末 X 線回折の結果、熱処理細線における基本線に対する規則格子線の強度比が as-cast のそれより大きかったこと、および示差走査熱量計の結果 as-cast 細線を室温から 0.33 K/s で昇温すると 409 K 付近に発熱ピークがあったことなどから、規則度があがった⁽¹⁵⁾か内部歪み緩和によるものと推測される。約 500 K 以上の変化は Kimura ら⁽¹⁶⁾の報告と傾向が類似した。Fig. 14 は $(\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x})_3\text{Al}$ の 298 K から 373 K 迄の TCR と 298 K での比抵抗である。この結果従来の知見⁽²⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾と傾向は類似していると考えられる。数値の違いは例えば中村ら⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾は空冷凝固によったように、各々の凝固における冷却速度の違いにより導入された内部歪みの量の差が主に反映しているとも考えられるが、詳細については今後検討する必要がある。

IV. 結 言

Cu-Mn-Al 系ホイスラー型合金を回転水中紡糸法で製作した。その形成性、組織、機械的性質を調べ、同法で製作された結晶対称性から共通点の多い DO_3 型の Fe-Si 系細線と比較検討し、さらに電磁気的性質を調べた結果次のような点が明らかになった。

(1) 合金成分に Al, Mn が存在すること、また石英ノズルとの反応が少なかったことにより、比較的容易に紡糸出来た。このため、Fe-Si 系に比べて細い細線(ノズル径より 0-30% 小さい線径、少なくとも最小 35 μm 迄可能であった)を得ることが出来た。円形断面を形成するものの細線表面の均一性は Fe-Si 系よりも悪かった。

(2) 細線表面の様子は竹状組織の場合、溶融ジェット表面に最初に形成される酸化皮膜が、ドラム内で回転する水膜層に引張られた結果を反映しているものと考えられ、その酸化皮膜形成には合金成分のうち Cu の寄与は殆んど無いものと考えられた。

(3) as-cast の細線は線径 130 μm 程度ではいわゆる多結晶体であったが、線径を小さくしていくと竹状組織が現われ、線径 50 μm 程度になるとほぼ全域に渡って竹状組織が観察された。節間の単結晶は長軸紡糸方向に結晶成長しているというよりもジェット表面の一端から扇状または放射状に成長している場合が多かった。細線の長軸方向に成長したものは比較的長い単結晶を形成していた。

(4) as-cast で多結晶体であった太い細線(~130 μm)も適当な熱処理により竹状組織になることが分かった。

(5) 晶出相は as-cast 細線、熱処理細線共に $\beta(\text{L}_2)$ 型単相であった。

(6) 竹状組織を有する細線は密着曲げが可能であった。

ビッカース硬度は線径の違いや熱処理によって有意な差は認められなかった。引張り試験の結果、多結晶体の細線は殆んど塑性を示さなかったが、竹状組織を有する細線は大きな伸びを示した。しかし竹状組織細線の応力-伸び曲線は様ではなかった。これはゲージ長さに存在する単結晶の数、その方位および粒界の性質により諸性質が決まると考えられ、このことは DO_3 型 Fe-Si 系で竹状組織を有する細線の引張り曲線の挙動にも反映されると考えられた。

(7) 飽和磁束密度は従来の知見とほぼ同一であった。

(8) 電気比抵抗と抵抗の温度係数は従来の知見と傾向は類似していたが、数値の違いは凝固における冷却速度の違いによる内部歪み量の差が主に反映したのと考えられた。

最後に有益な議論をして頂いた大阪大学工学部 馬越佑吉博士、実験において種々御協力頂いた大道徹太郎技官に感謝致します。

文 献

- (1) F. Heusler : Verhdt. Deut. Physik. Ges., 5(1903), 219.
- (2) O. Heusler : Ann. Physik., 19(1934), 155.
- (3) A. J. Bradley, J. W. Rodgers : Proc. Roy. Soc., London, 144A(1934), 340.
- (4) M. L. Green and G. Y. Chin : Metall. Trans., 6A(1975), 1118.
- (5) Y. Uamakoshi, M. Yamaguchi and T. Yamane : Acta Metall., 32(1984), 649.
- (6) M. L. Green, G. Y. Chin and J. B. Vandersande : Metall. Trans., 8A(1977), 353.
- (7) 大中逸雄, 福迫達一, 大道徹太郎 : 日本金属学会誌, 45(1981), 751.
- (8) I. Ohnaka, T. Fukusako, T. Ohmichi, T. Masumoto, A. Inoue and M. Hagiwara : Proc. of 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, Sendai, The Japan Inst. Metals, 1(1982), 31.
- (9) I. Ohnaka : Int. J. Rapid Solidification, 1(1984-85), 219.
- (10) 一柳隆治, 大中逸雄, 岡崎秀久, 山内 勇 : 日本金属学会誌, 50(1986), 927.
- (11) 山口正治, 馬越佑吉 : 金属間化合物, 日刊工業新聞社, (1984).
- (12) 大中逸雄, 福迫達一 : 日本金属学会誌, 42(1978), 415.
- (13) T. Watanabe, M. Tanaka and S. Karashima : Proc. of Symp. on Embrittlement by Liquid and Solid Metals, Ed. by M. H. Kamdar, St. Louis, AIME, (1982-10), 183.
- (14) R. M. Bozorth : Ferromagnetism, D. Van Nostrand, New York, (1951), 328.
- (15) B. Dubois, D. Chevereau : J. Mater. Sci., 14(1979), 2296.
- (16) R. Kimura, T. Ohyama and K. Endo : J. Phys. Soc. Japan, 16(1961), 1266.
- (17) 中村直司, 増本 量 : 日本金属学会講演概要, (1985-10月), 678.
- (18) 中村直司, 増本 量 : 日本金属学会講演概要, (1986-4月), 215.