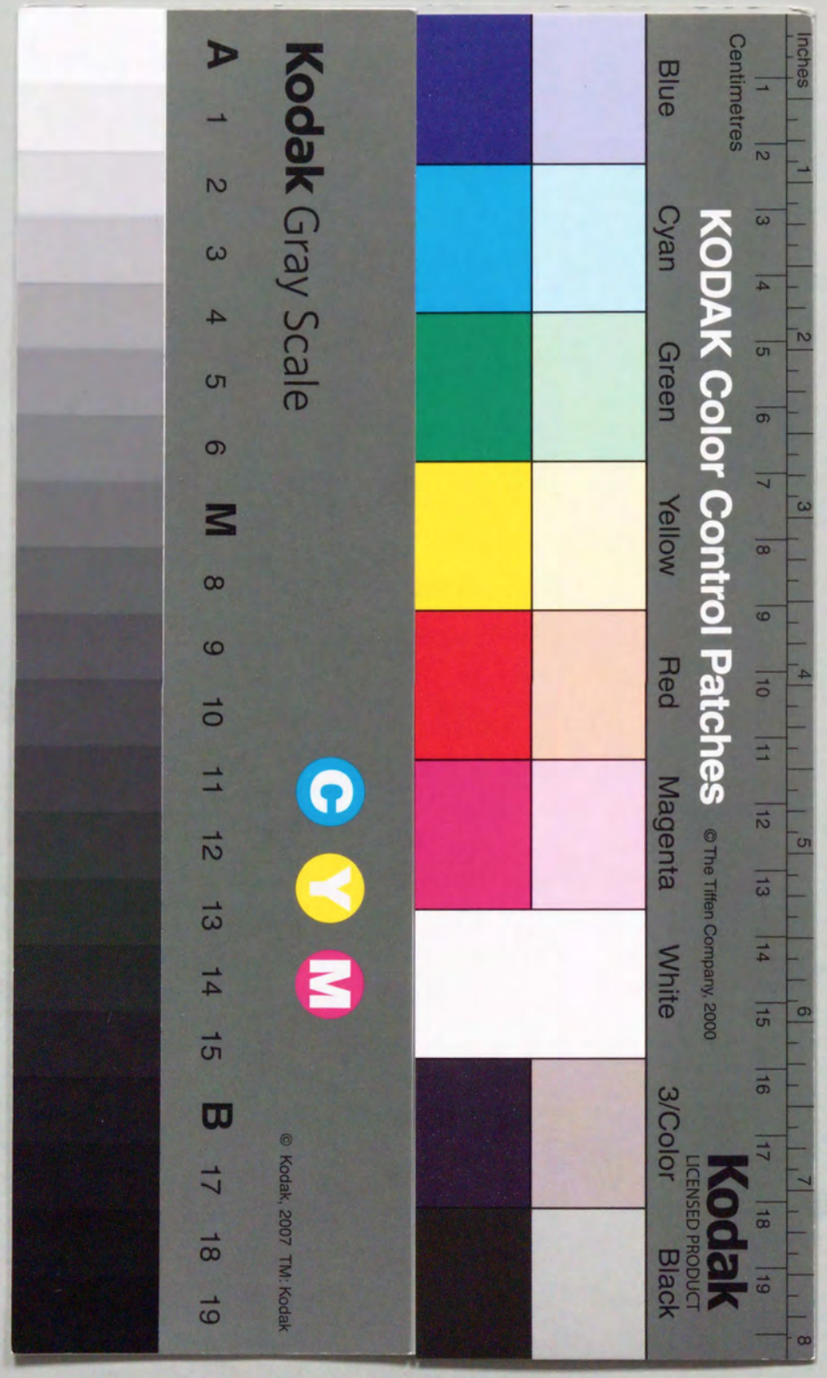
OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | 3元系形状記憶合金における構成元素原子位置のALCHEMI法による決定 |
| Author(s) | 中田, 芳幸 |
| Citation | 大阪大学, 1992, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.11501/3088054 |
| rights | |
| Note | |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka




# 3元系形状記憶合金における構成元素原子位置のALCHEMI法による決定

1991年

中田芳幸

(1)

# 3元系形状記憶合金における構成元素原子位置のALCHEMI法による決定

1991年

中田芳幸

# 目　次


第1章　序論 ……1
1－1．形状記憶効果 ……1
1－2．マルテンサイトの結晶構造 ……3
1－3．結晶構造における残された問題 ……6
1－4．X線回折による原子位置決定の問題点 ……7
参考文献 ……10
第2章　ALCHEMI法の原理 ……11
2－1．ALCHEMI法の歴史的発展 ……11
2－2．測定原理の概略 ……12
2－3．電子線の動力学的回折理論に基づくALCHEMI法の解釈 ……14
2－4．ALCHEMI法の解析方法 ……16
2－5．ALCHEMI法の精度 ……19
2－6．面チャンネリングと軸チャンネリング ……20
2－7．ALCHEMI法における実験上の制約 ……22
参考文献 ……23
第3章　ALCHEMI法の測定精度に及ぼす熱散漫散乱の影響 ……25
3－1．緒言 ……25
3－2．非弾性散乱を考慮した動力学的理論 ……26
3-2-1．動力学的理論による結晶内の電子線強度 ……26
3-2-2．非弾性散乱の影響 ……27
3-2-3．計算方法 ……28
3－3．計算結果と考察 ……28
3-3-1．回折条件と厚さの効果 ……28
3-3-2．高次反射の効果 ……34
3-3-3．加速電圧の影響 ……36
3-3-4．構成元素の違いによる精度への影響 ……37
3-3-5．実験結果との比較 ……39
3－4．結論 ……40
参考文献 ……40
第4章　Cu-Al-Ni形状記憶合金におけるNi原子の占有位置 ……41

４－１．緒言 ……41
４－２．Cu-Al-Niに対するALCHEMI法の応用 ……42
４－３．実験方法 ……44
４－４．結果 ……46
４－５．考察 ……49
４－６．結論 ……52
参考文献 ……52
第５章　Ａｕ－Ｃｕ－Ｚｎ合金における母相の結晶構造 ……54
５－１．緒言 ……54
５－２．Au-Cu-Zn合金に対するALCHEMI法の応用 ……55
５－３．実験方法 ……56
５－４．結果 ……57
5-4-1．ＤＳＣ測定 ……57
5-4-2．Ｘ線回折 ……58
5-4-3．ALCHEMI測定 ……60
５－５．考察 ……63
５－６．結論 ……65
参考文献 ……66
第６章　Ａｕ－Ｃｕ－Ｚｎ合金におけるマルテンサイト相の結晶構造 ……67
６－１．緒言 ……67
６－２．Au-Cu-Zn合金マルテンサイト相へのALCHEMI法の応用 ……67
６－３．実験方法 ……69
６－４．実験結果 ……69
6-4-1．ＤＳＣ測定 ……69
6-4-2．Ｘ線回折 ……70
6-4-3．ALCHEMI測定 ……74
６－５．考察 ……77
６－６．結論 ……78
参考文献 ……78
第７章　Ｃｕ－Ｚｎ－Ａｌ合金におけるマルテンサイト時効の影響 ……79
７－１．緒言 ……79
７－２．実験方法 ……80
７－３．実験結果 ……81
7-3-1．ＤＳＣ測定 ……81
7-3-1-1．母相時効 ……81
7-3-1-2．マルテンサイト時効 ……81
7-3-2．電顕観察 ……84
7-3-3．ALCHEMI測定 ……88
7-3-3-1．母相状態 ……88
……92
7-3-3-2．マルテンサイト状態 ……92
７－４．考察 ……96
７－５．結論 ……100
参考文献 ……101
第８章　Ti-Ni-X合金におけるＸ元素原子位置のALCHEMIによる決定 ……103
８－１．緒言 ……103
８－２．実験方法 ……104
８－３．結果 ……107
８－４．考察 ……113
８－５．結論 ……116
参考文献 ……116
第９章　Ti-Ni-X合金のX原子位置に関する熱力学的考察 ……118
９－１．緒言 ……118
９－２．計算方法 ……118
９－３．結果と考察 ……118
9-3-1．０Ｋでの第３添加元素の原子位置 ……118
9-3-2．有限温度での原子位置 ……123
9-3-3．添加元素の濃度依存性 ……126
9-3-4．実験結果との比較 ……127
９－４．結論 ……131
参考文献 ……131
第１０章　Ｔｉ－Ｎｉ－Ｘ合金の変態温度におよぼす第３元素の影響 132
１０－１．緒言 ……132
１０－２．方法 ……132
１０－３．実験結果 ……132
10-3-1．ＤＳＣ測定 ……132

10-3-2. 電顕観察 ……137
１０－４．考察 ……139
参考文献 ……141
第11章 総括 ……142
謝辞 ……144

# 第1章 序論

## １－１．形状記憶効果

通常の金属や合金は負荷した外部応力がある一定の値を越えると塑性変形を起こし残留歪を生じる。これは応力によって転位が移動したためであるが、この場合は移動した転位が再び元の位置に戻ることがないので残留歪は回復しない。一方、形状記憶合金と呼ばれるある種の合金では、応力を加えることにより一旦形状を変形させても、高温に加熱すれば再び元の形状に戻る。この現象を形状記憶効果と呼ぶが、この形状記憶効果が生じる理由は、応力にともなう変形が通常の辷り変形ではなく、同一の母相から生じたマルテンサイトの兄弟晶間で食い合いが起こり、応力に対して好都合な兄弟晶が成長することによって変形が進行するためである。あるいは母相が残留している場合にはそこから変形に好都合な兄弟晶だけが現れるからである。いずれにしても、高温に加熱した際、マルテンサイト晶はもとの母相に逆変態し、形状は回復する。しかしながら、マルテンサイト変態する材料がすべて形状記憶効果を示すわけではない。形状記憶効果を示す合金系をよく調べてみると、その多くが規則合金であることは注目すべき点であろう。この点についてはすでにOtsukaとShimizu[1]が指摘しているが、マルテンサイト変態した種々の兄弟晶が再び同じ方位の元の母相に戻るためには合金の規則化が極めて重要な要素である。たとえば、Cu-Al-Ni合金の場合、規則構造を無視するとｂｃｃ格子からｈｃｐ格子への変態であるが、その場合変態したｈｃｐ格子が再び元のｂｃｃ格子に戻るとき、３つの格子対応があるので、そのうちのどれが選ばれてもｂｃｃ格子となる。したがって、母相が不規則なｂｃｃ構造をしているとすれば、逆変態の際に再び同じ方位の元の母相に戻ることは必ずしも保証の限りでない。しかしながら、実際にはCu-Al-Ni合金の母相は規則化されており、マルテンサイト相もその規則性を受け継いでいるために、そのマルテンサイト相が元の母相と同じ結晶構造に逆変態するとき、格子対応関係は一通りしか存在しなくなる。そのようなわけで、マルテンサイト相は常に同じ方位の元の母相に逆変態することができる。

形状記憶効果は上述したようにマルテンサイト変態とその逆変態に起因して起こることが知られているが、形状記憶効果そのものについては1951年にAu-Cd合金においてChangとRead[2]により見いだされている。しかしながら、この現象が注目されるようになったのは、1963年にTi-Ni合金[3]に同様な現象が見出されてからである。特にTi-Ni合金は、Au-Cd合金と違い安価である上Cdのよ

うに毒性も強くないので、その現象の解明のみならず応用の点においても多くの研究者の注目を引いた。その後、1970年にはOtsukaとShimizu[4]によりCu-Al-Ni合金においても形状記憶効果の生ずることが確認され、また彼らは形状記憶合金の条件として先ほど述べた規則構造の重要性を示した[1]。その後、Cu-Zn合金やFe-Pt合金などにおいても形状記憶効果が見いだされた。主だったものを表1-1に示す。しかしながら、現在のところ実用化されているのはTi-Ni、Cu-Zn-AlおよびCu-Al-Ni合金の３種類だけである。

表1-1　完全な形状記憶効果を示す合金の組成範囲、$M_s$温度、規則構造の有無、結晶構造変化

| 合金 | 組成 | $M_s$温度（℃） | 規則構造の有無 | 結晶構造変化 |
|---|---|---|---|---|
| Ag-Cd | 44～49at%Cd | -190～-50 | 規則 | B2→2H |
| Au-Cd | 46.5～50at%Cd | 30～100 | 規則 | B2→M2H |
| Cu-Al-Ni | 14～14.5wt%Al<br>3～4.5wt%Ni | -140～100 | 規則 | $DO_3$→M18R,2H |
| Cu-Au-Zn | 23～28at%Au<br>45～47atZn | -190～ 40 | 規則 | $L2_1$→M18R |
| Cu-Sn | 15at%Sn | -120～ 30 | 規則 | $DO_3$→2H,18R |
| Cu-Zn | 38.5～41.5wt%Zn | -180～-10 | 規則 | B2→9R,M9R |
| Cu-Zn-X(X=Si,Al,Ga) | 数wt%X | -180～100 | 規則 | B2→9R,M9R<br>$DO_3$→18R,M18R |
| In-Tl | 18～23at%Tl | 60～100 | 不規則 | FCC→FCT |
| Ni-Al | 36～38at%Al | -180～100 | 規則 | B2→M3R,7R |
| Ti-Ni | 49～51at%Ni | -50～100 | 規則 | B2→B19' |
| Ti-Ni-Cu | 50at%Ti<br>10～20at%Cu | 0～ 50 | 規則 | B2→B19 |
| Ti-Pd | 49～51at%Pd | 510 | 規則 | B2→B19 |
| Fe-Pt | ～25at%Pt | ～-130 | 規則 | $Ll_2$→底心正方 |
| Fe-Pd | ～30at%Pd | ～-100 | 不規則 | FCC→FCT |
| Mn-Cu | 5～35at%Cu | -250～180 | 不規則 | FCC→FCT |



１－２．マルテンサイトの結晶構造

現在知られている形状記憶効果を示す合金系において、その母相の結晶構造はｆｃｃかｂｃｃもしくはそれらを基本格子として規則化したものが多い。表1-1には形状記憶効果を示す主な合金系の母相とマルテンサイト相の結晶構造を示してある。この中で母相のＢ２およびホイスラー構造（$L2_1$）はｂｃｃを基本格子とする規則構造で図1-1にその原子配置を示した。また$DO_3$構造は$L2_1$構造におけるサイトⅡとサイトⅢが同じ種類の原子で占められた構造である。ところで、Ｂ２構造は[110]方向からみると図1-2(a)に示した原子面$A_2$とそれを[$\bar{1}$10]方向に1/2だけずらせた原子面$B_2$を交互に積み重ねた構造になっている。また、$L2_1$（$DO_3$）構造は図(b)に示したように原子面$A_1$とそれを平行移動した原子面$B_1$を交互に積み重ねたものになっている。これらの結晶構造の母相がマルテンサイトに変態したとき、Ramsdellの記号で２Ｈ、３Ｒ、６Ｒ、９Ｒ、18Ｒなどの構造となる。これらは、いずれも図1-2に示した母相の(110)面が図1-3に示したような最密充填に近い面に変形し、それが積み重なった積層

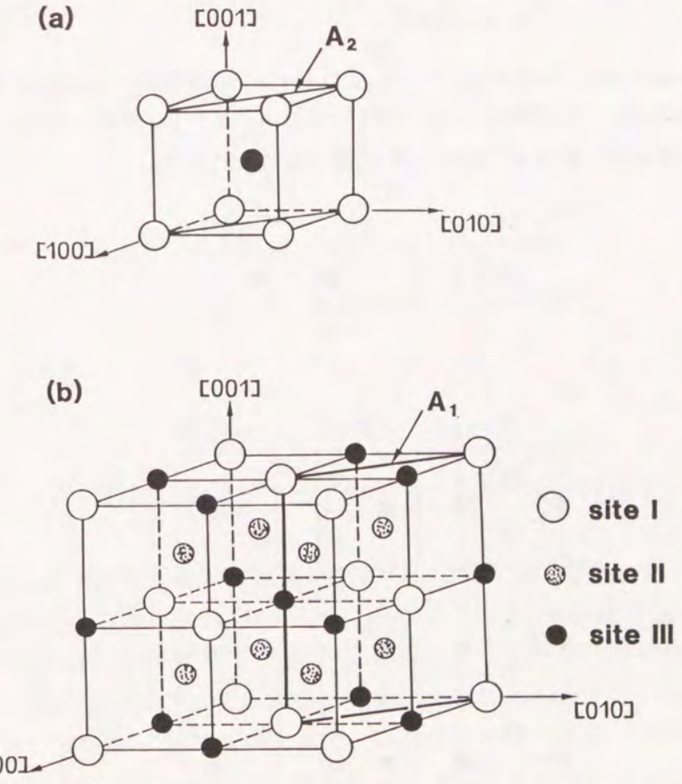



図1-1(a)：Ｂ２規則格子の結晶構造　(b)：$L2_1$規則格子の結晶構造

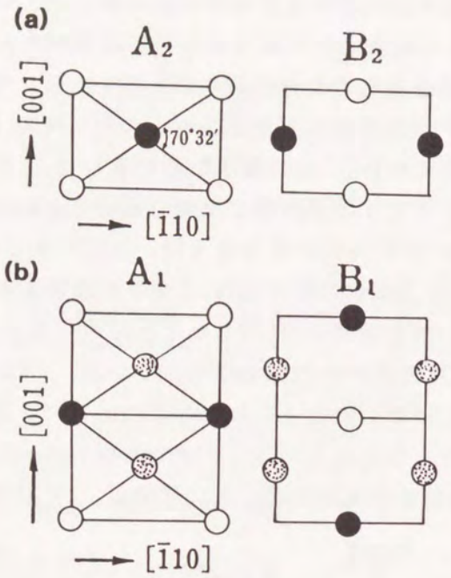



図1-2(a)(b):図1-1(a)(b)に示したそれぞれの結晶構造を[110]方向からみた図。 B２結晶では[110]方向にA₂面とB₂面が、またL2₁構造ではA₁面とB₁面が交互に積み重なっている。

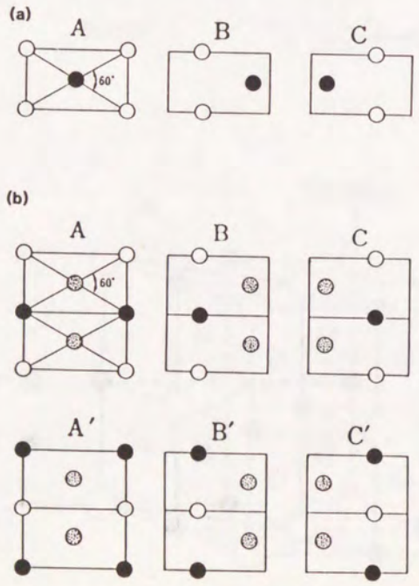



図1-3　マルテンサイト結晶における積層原子面



構造である。 それらの積層原子面は、B２では図1-3に示したようにA、B、Cの３種類、 またL2₁（DO₃）ではA、A'、B、B'、C、C'の合計６種類がある。これらがどのように重なるかによって、種々のマルテンサイトが生成する。２H構造と呼ばれるものは、母相がB２であればAとBが交互に積み重なったものであり、 また母相がL2₁(DO₃)であればAとB'の積み重なりとなる。 なお、３R、６R、９R、18R構造の積み重なり方は図1-4に示した通りである。

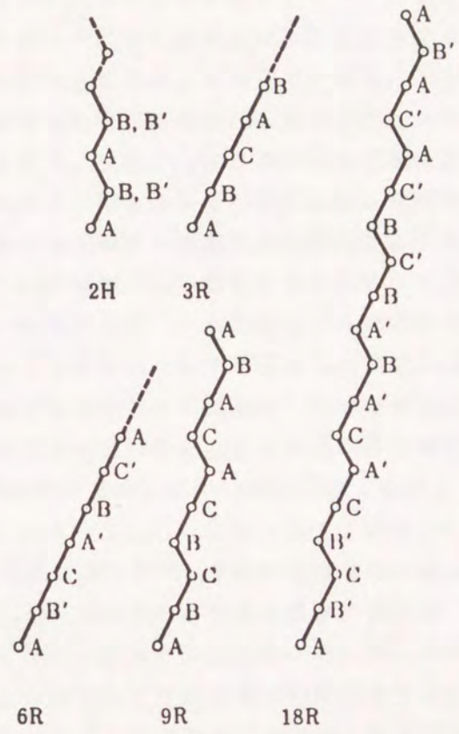



図1-4　種々のマルテンサイトにおける積層順序

ところで、図1-3に示した積層原子面(A、A'、B、B'、C、C')は互いにa軸方向へ1/3あるいは2/3ずらせたものであるが、 実際の結晶では、1/3あるいは2/3からわずかにずれている。 これは各々の積層原子面が規則化していることに起因しているが、そのため実際には３R、６R、９R、18Rと言った構造の場合、３層目、６層目、９層目、18層目で完全には第１相目の積層面と重ならない。そのような場合、一般的にこれらの記号の前にMを付けてM３R構造などと呼ばれている。

ところで、Ti-Ni合金の場合は表1-1に示したように、そのマルテンサイトの結晶構造は多くのCu系の形状記憶合金とは異なりB19'と呼ばれる単斜晶の構造をしている。その原子位置についてはKudohら[5]によって詳細に調べられている。また、この合金系では、ふつうマルテンサイト相と呼ばれているこのB19'の構造以外にもR相と呼ばれる三方晶構造の中間相が熱処理や添加元素の影響で出現する[5]。この結晶構造については現在のところまだ十分解明されていない。

1－3．結晶構造における残された問題

以上述べたように形状記憶効果を示す合金の結晶構造はかなり解明されている。しかし、合金の多くは化学量論的組成からずれており、また、特性の改善のために種々の元素が添加されたりしているので、それぞれの元素がどの格子位置にどのような割合で分配されているのか必ずしも明かではない。たとえば、Cu-Al-Ni合金を例にとると、その結晶構造はX線回折や電子線回折などにより従来から$DO_3$とされているが、第3元素として添加されたNiの原子位置については必ずしも明らかにはなっていない。これは、Ni濃度がそれほど高くないことに加えて、CuとNiの原子散乱因子がかなり近いため、Ni原子とCu原子の区別が困難だからである。すなわち、X線によってNiの原子位置を明らかにするのは本質的にかなり困難なものと言える。Cu-Al-Ni合金以外のCu-Zn-Al合金やAu-Cu-Zn合金においても同様で原子配置に関してはまだ明確にされていない点が多い。

ところで、上述したCu系形状記憶合金はいずれも比較的低い温度で時効した場合、その特性が大きく変化することが報告されている。この時効効果は母相状態で生じる場合もあれば、マルテンサイト状態で生じる場合もある。いずれにしても、時効によって変態温度が変化してしまうため、それらの合金を実際に応用する場合重大な支障をきたすことになる。しかしながら、その原因が何らかの結晶構造変化によると指摘する研究者も多いが現在のところその変化の具体的なことについては明確でない。

また、マルテンサイト状態で時効した場合、上述の合金において擬弾性が出現することが報告されている。形状記憶合金で現れる擬弾性の多くは応力誘起相変態によるもので、これは応力を負荷することによってその応力に好都合なマルテンサイトが出現して一見塑性変形をしたかのように降伏を起こすが、除荷すると再び元の母相に逆変態して歪が回復する現象であることが知られている。一方、マルテンサイト時効によって現れる擬弾性はこれとは異なり、そのメカニズムに関しては次のように説明されている。すなわち、応力を負荷したとき、マルテンサイト中に存在する双晶の中で応力に好都合な結晶方位のものが成長して双晶界面は移動するが、除荷したときにそれが再び元の位置に戻るため歪が回復するとされている。その原因については結晶構造変化によることを指摘する研究者も多いが、まだその実験的確証は得られていない。



以上述べたように、Cu系形状記憶合金は低温で時効するとその特性が大きく変化し、その原因は結晶構造変化によると指摘されているにもかかわらず、現在のところ十分明らかになっていないのが実状と言える。その理由としては、時効による結晶構造変化が余り大きなものではなく、たとえば結晶構造そのものはほとんど同じで各原子サイトを占める原子の割合が僅か変化するようなものだからであろう。

Ti-Ni系の形状記憶合金はCu系のものとは異なり、低温での時効に関しては比較的安定した性質を示す。したがって、結晶構造の変化と言うような問題は生じない。しかしながら、この合金系では特性改善のため、第3元素を添加する試みがなされている。第3元素の添加により、変態温度が変化するだけでなく、2元系のTi-Ni合金で出現するB19'構造のマルテンサイト以外にも、B19構造のものや三方晶のR相が出現したりする。これらの変化と第3元素の原子位置の関連性は興味ある問題であるが、それについてはまだ十分な研究がなされていない。その理由としては、第3元素添加の研究が始まったばかりであり、まだ十分調べられていないと言うこともあるが、それに加えて添加元素の量が微量であり、しかも原子散乱因子がTiやNiのものに近いという点も挙げられる。

以上述べたように、Cu系の形状記憶合金の場合は時効中の原子位置の変化がどのようなものであるか、またTi-Ni-X形状記憶合金の場合は第3添加元素Xがどの原子位置を占めるかが興味深い問題である。しかし、そのいずれもがまだ明らかでない。その理由は、主にX線回折の手法ではそれを明らかにすることがかなり困難なためである。この点について、次節でもう少し深く検討してみよう。

1－4．X線回折による原子位置決定の問題点

1-3節で述べたように形状記憶合金の特性は添加元素や熱処理によって大きく変化するが、その原因については今のところ必ずしも明らかであるとは言えない。その原因は結晶の規則構造の変化と言ったような原子レベルでの変化によるものではないかと指摘する研究者は多いけれども、今までの結晶構造解析のもっとも一般的な手段であるX線回折を用いてもそれを明らかにするのは容易でない。この節ではその点に関してもう少し深く考察してみる。

X線回折で明らかにできない原因としていくつか考えられるが、まず第一に

形状記憶合金の構成元素は原子番号の比較的接近したものが多く、そのため原子散乱因子も余り違わないことがあげられる。このような場合、それらの原子の配置が変化してもX線回折強度に大きな影響をもたらさない。すなわち、それらの原子位置を精度よく決定するのはかなり困難である。このような場合、原子散乱因子のうちの異常散乱項が、ある特定のX線の波長に対して大きく変化する[7]ことを利用して、原子散乱因子の差を大きくする手法がしばしば用いられる。しかしながら、この方法は波長を任意に変化させることが必要であり、通常のX線回折のように特性X線を用いる装置では使えず、必ずしも一般的なものとは言えない。

第2の原因として、本研究の対象となる合金系は全て3元系であり、この場合、原子の配列を記述する独立のパラメータは2ないしはそれ以上存在する。通常のX線回折では、その原子配列に相当する超格子反射はそれら複数のパラメータで記述されるため、その反射強度を測定しても全てのパラメータは決定できない[8]。このことを解決する方法として先ほど述べた異常散乱項を利用する方法がある[7]。すなわち、異なる波長を用いることによって、X線の原子散乱因子のうちの異常散乱項を変化させ、それぞれの原子の原子散乱因子を変化させる。この場合、複数のデータが得られるので、原子位置を一義的に決定することができる。しかしながら、この方法も先ほど述べたように波長を任意に変化させることが必要であり、通常のX線回折のように特性X線を用いる装置では、使用することが困難である。

第3の原因として、試料作りの困難性をあげることができる。X線回折で原子位置を決定するには単結晶試料を用いるのが理想である。しかしながら、本研究の試料のうちいくつかは室温でマルテンサイト状態のものであり、この場合母相がたとえ単結晶であってもマルテンサイト相へ変態したときには、その中に双晶や兄弟晶を含む。したがって、マルテンサイト相の単結晶を得ることはそれほど容易でない。また、X線回折に用いる試料は極めて小さいことが要求される。これは吸収の効果をできるだけ抑えるためである。しかしながら、金属材料では鉱物試料のように粉砕したり機械研磨ができず、このため小さい結晶を得るのに極めて多くの時間を要することになる。しかも、わずかな温度変化や応力が加わることにより、簡単に相変態を起こして、結晶構造が変化してしまうため、試料の扱いが困難である。このように、本論文の研究対象である形状記憶合金の場合は特に単結晶用試料を作製することが困難であることがわかる。

確かにX線回折では、多結晶試料や粉末試料を用いることもできる。しかしながら、本研究に用いる試料の結晶粒は粉末X線回折に要求される結晶粒径に



比べてかなり大きい。また、結晶方位の選択的配向も否定できない。したがって、多結晶試料を粉末X線回折用の試料としてそのまま用いることはできない。そこで、多結晶試料を粉末にする必要があり、本実験でも実際に粉末試料を作製しX線回折を行っている。この方法により、かなり定量的な議論もできた。ただ、この場合熱処理を粉末の状態で行う必要があるが、バルクの試料と全く同じ熱処理はできない。すなわち、粉末試料の場合には常に石英管に封入して熱処理を行う必要があり、バルクの試料のように直接氷水に焼入れることができない。したがって、たとえば、焼き入れ速度の違いによって変態温度が異なる場合に、その原因が原子構造の違いによるとしても、それらと同一の熱処理をして粉末のX線試料を作製することはできない。したがって、この粉末X線回折法は、余り熱処理に敏感でない試料に対してしか用いることができないであろう。また、もう1つこの方法の欠点としては高温中の熱処理が粉末状態にしてから行われるため、高温で比較的蒸発し易い元素を含んでいる場合は溶体化中に組成が変わってしまうこともあり得る。そのため本来室温でマルテンサイト相であるはずのものが母相であったり、またその逆の場合もあり得るであろう。

以上述べたようないくつかの理由のため、特に今回の研究テーマである形状記憶合金の結晶構造に関する研究では、X線回折だけを用いてそれを明らかにするのは相当に困難であることが予想される。

### 1－5．本研究の目的

本研究の目的は形状記憶合金の結晶構造に着目し、特にその原子配置が熱処理や添加元素の種類などによってどのように異なるかを調べることにある。しかしながら、従来の結晶構造解析に用いられるX線回折の手法では上述したように困難な問題がいくつかある。そこで、本研究では、最近注目され始めたA-LCHEMI法を用いて、形状記憶合金の結晶構造、特にその原子位置について詳細に調べることにした。また、そのような原子レベルでの変化がマルテンサイト変態の変態温度とどのような関連性があるのかを明らかにすることも本研究の目的である。具体的には、Cu-Al-Ni合金における母相のNiの原子位置と変態温度との関連性について、また、Au-Cu-Zn合金やCu-Zn-Al合金では母相の結晶構造はもちろんであるが、マルテンサイト相の結晶構造変化についても明らかにし、それとマルテンサイト時効にともなう逆変態温度の上昇との関連性についても調べる。また、Ti-Ni-X合金では、添加元素Xの原子位置を明らかにし、それとマルテンサイト変態の変態温度との関連性について調べる。

ところで、ALCHEMI法は結晶構造の決定において極めて有力な方法であるが、

どのような系に対しても用いることができるわけではない。実際、測定精度を下げる種々の因子が存在する。しかしながら、それらがどの程度測定精度に影響するかについては、詳しく調べられてはいない。そこで、本研究では、測定条件の違いによって ALCHEMI法の測定精度がどのように異なるのかを定量的に調べ、かつ最適の実験条件を明らかにした。

参考文献


(1) K. Otsuka and K. Shimizu: Scripta Metall., 11 (1977), 757.

(2) L. C. Chang and T. A. Read: Trans. AIME, 189 (1951), 47.

(3) W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and R. C. Wiley: J. Appl. Phys., 34 (1963), 1475.

(4) K. Otsuka and K. Shimizu: Scripta Metall., 4 (1970), 469.

(5) Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka: Acta Metall., 33 (1985), 2049.

(6) M. Matsumoto and T. Honma: Proc. Int. Conf. on New Aspects of Martensitic Transformation, Suppl. to Trans. Jpn Inst. Metals 17 (1976), 199.

(7) 例えば、X線結晶学（上） 仁田 勇 (1959).

(8) D. de Fontaine: J. Appl. Cryst., 4 (1971), 15.




# 第2章 ALCHEMI法の原理

## 2－1. ALCHEMI法の歴史的発展

SpenceとTaftø[1]は、化合物や規則構造を有する合金内に添加した微量元素の原子位置を明らかにする方法として ALCHEMI法を考案した。彼らによって名付けられたALCHEMI法とは、Atom Location by CHannellig Enhanced MIcro-analysisを略したもので、この名称からわかるように結晶に電子線が入射したときに生じるチャンネリング効果を利用して原子位置を決定する方法である。チャンネリング効果自体はすでに古くから知られており、X線で最初にBorrmann[2] によって発見された異常透過現象もそれによると見ることができる。その後、 Laue[3]はこの現象を結晶内の透過波と回折波が干渉することによって生じた2種類の定在波が結晶内を伝播するものとして理解できることを示した。すなわち、原子面上でX線強度が最大になる波と原子面間でそれが最大となる波が結晶内を伝播するとき、X線が原子の近傍で主として吸収されるとすると明らかに原子面上で強度の強い波の方が吸収されやすい。一方、原子面間で強い強度を持つ波はなかなか吸収されにくい。そのため、入射X線がブラッグの回折条件を満足している場合にはこのような波が強く励起されるので、条件を満足しない場合に比べてはるかに透過率が大きくなる。これがBorrmann効果の簡単な説明である。電子線に関しても同様な現象の起こることがHonjo[4]およびHonjoとMihama[5]によって確認された。また、電子顕微鏡像においてもこのような吸収の効果をとりいれることによってコントラストをうまく解釈できることがHashimotoら[6][7]によって示された。

ところで、このチャンネリング効果を直接見る方法としては電子線に励起されて発生するX線を用いるとよい。 Hirschら[8]は原子面上での試料の厚さにわたって平均化された電子線強度を理論的に計算し、その結果はDuncumb[9]によって実験的に確認された。詳細な理論と実験はChernsら[10]によって行われた。

Cowley[11]はこのチャンネリング効果と入射X線によって励起される構成元素からの特性X線を利用して結晶構造の情報を得ることが可能であることを示した。そして Batterman[12]はSi結晶内の不純物元素の原子位置を決定した。しかしながら、入射線としてX線を用いる場合、動力学的な回折効果が生じるにはかなり良い結晶性が要求される。したがって、一般の材料に対してこの方法を用いることは困難である。ところが、SpenceとTaftø[1]は入射線として電子を用いることによってこの問題を解決した。かくして、この方法はその後多

くの研究者によって利用されて多くの成果をあげており、 今までにALCHEMI法を用いた研究論文は数多く発表されている。初期の研究はガーネット構造を持つものやペロブスカイト構造などの主にセラミックス材料に関するものが多かったが、 Shindoら[13]はTi-AlにNbを添加した金属材料について研究を行った。

これを皮切りに日本でもALCHEMI法を用いた研究が盛んに行われるようになり、その応用は急速に広がっている。著者の研究グループもこの方法の有用性に着目し、ここ４年間ほどこの方法を用いて種々の研究を行っており、その成果を本論文で紹介する。 Shindoらは上述のTi-Al-Nb合金以外にも$Ni_3Al$合金に種々の元素を添加してそれらの原子位置を研究している[14]。また、彼らは超伝導材料[15]や準結晶[16]などに関しても興味深い研究を報告している。 また、Matumuraら[17]は、菊池線が交差したときに生じるその分裂幅から電子線に対する構造因子を決定するIKLと呼ばれる方法とこのALCHEMI法を同時に用いることにより、３元系合金における原子位置を仮定なしに決定できることをAu-Cu-Pd合金で示している。そのほか佐藤ら[18]はセンダスト合金における種々の添加元素の原子位置を調べた。また、国仲ら[19]は軸チャンネリングの定量的な解析方法を研究した。そのほかにも多くの研究が現在進行しているが、それはおそらく、材料を微視的立場から評価する上で原子の配置を明らかにすることが極めて重要であることに加えて、この方法が比較的簡便であるにもかかわらず、かなり優れた精度で原子位置を評価できることにあると思われる。したがって、ALCHEMI法は今後ますます多くの研究者によって活用され、 材料研究の有力な手段となることが予想される。

## ２－２．測定原理の概略

ALCHEMI法には後述するように面チャンネリング効果を利用する場合と軸チャンネリング効果を利用する場合の２種類があるが、ここでは面チャンネリング効果を例にとって ALCHEMI法の原理を簡単に述べることにする。 図2-1に示したようにＡとＢの２種類の原子から構成される原子面に、ほぼ平行に電子線が入射したときチャンネリング効果を引き起こし、各原子面における入射電子線強度が原子面ごとに大きく変化する。そして、その変化は電子線の入射方向に依存する。具体的には、図2-1(a)に示したような原子ＡとＢの規則的な原子配列による超格子反射がちょうど起こる回折条件（ｓ＝０）から入射方向をわずかにずらしたとき、図2-1(b)に示したように原子面ごとに電子線強度が変化する。ここでｓは励起誤差と呼ばれるもので、ここではエバルド球の中に逆格子点が含まれる場合をｓ＞０とする。図2-1(b)では、ｓ＞０の場合に原子面Ａで、またｓ＜０の場合に原子面Ｂで電子線強度が強くなっている。電子線によって



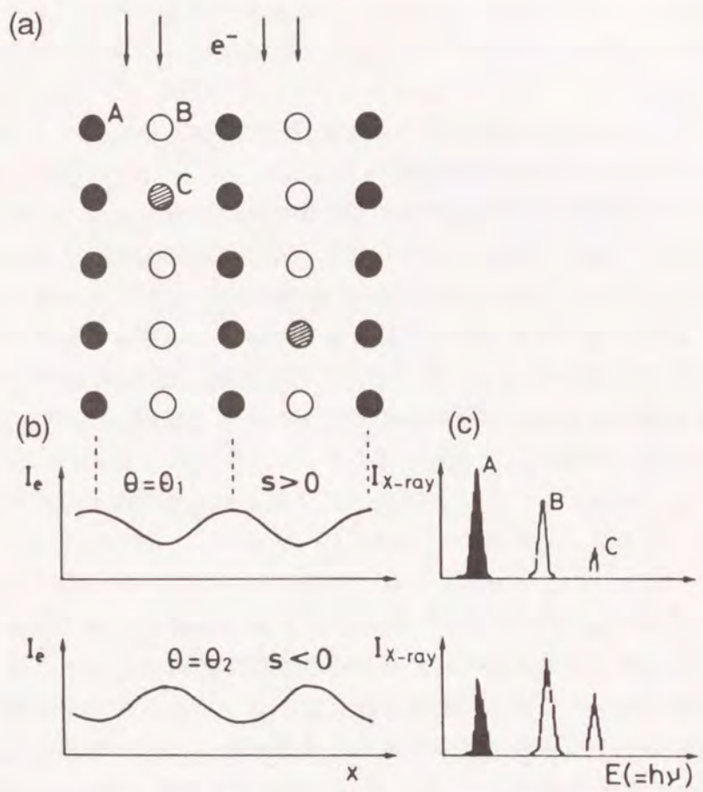



図2-1　ALCHEMI法の原理図（文献(13)より引用した。）

励起される特性Ｘ線の量は電子線強度に比例するので、それぞれの場合におけるＸ線の量を模式的に表すと図(c)のようになる。 ところで、第３元素Ｘが図に示したようにＢの原子面に入っている場合は、そのＸ線強度はｓ＞０の場合よりｓ＜０の場合の方が強くなることが予想される。一方、Ｘが原子面Ａに入っている場合にはｓ＞０の方が強くなることが予想される。そこで、回折条件を変化させ、そのときの各元素から発生する特性Ｘ線強度を調べることにより第３元素の原子位置を知ることができる。

このようにして、Ｘ線回折において原子位置を区別することが困難な結晶でもこの方法では容易に区別することができる。しかしながら、この方法にもいくつかの制約がある。たとえば、この方法ではチャンネリング効果を用いているため、まず結晶内でそれがうまく起こっている必要がある。チャンネリングがうまく起こらない原因はいろいろあるが、たとえば、２種類の原子間ポテン

シャルが接近している場合である。また、特性X線を検出することから、それが発生しにくい、もしくはたとえ発生しても途中で吸収されてしまう試料では測定が困難となる。その詳細については2－7節でもう一度ふれることにする。

## 2－3．電子線の動力学的回折理論に基づくALCHEMI法の解釈

以上大まかにALCHEMI法の概略を述べたが、チャンネリング効果が生じる原因を理解するには動力学的な回折理論の助けなしには難しい。また、ALCHEMI法の測定精度にどのような因子が関係してくるかを理解する上でも動力学的考察は有用である。そこでこの節ではBetheの動力学的理論[20]に基づいて、チャンネリング効果がどのようにして起こるかを示すことにする。

Bethe理論の詳細については文献[20][21]などを適宜参照して頂くとして、ここではその概略を述べる。結晶内での電子の波動場は

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Sigma_j \phi^{(j)} \phi^{(j)}(\mathbf{r}) \qquad (2\text{-}1)$$

と書くことができる。ここで、$\phi^{(j)}$はブロッホ波のj-分枝、$\phi^{(j)}(\mathbf{r})$の励起振幅である。そして、そのブロッホ波$\phi^{(j)}(\mathbf{r})$は

$$\phi^{(j)}(\mathbf{r}) = \Sigma_g C_g^{(j)} \exp[2\pi i(\mathbf{k}^{(j)} - \mathbf{g})\cdot\mathbf{r}] \qquad (2\text{-}2)$$

と書ける。ここでgは逆格子ベクトル、$\mathbf{k}^{(j)}$は結晶内での電子の波数ベクトルを示す。この節では話を簡単にするため2波近似の場合について述べる。2波近似の場合には、結晶内の入射電子線は2つのブロッホ波$\phi^{(1)}$と$\phi^{(2)}$によって記述できる。それらのブロッホ関数は透過波($g=0$)と回折波($g=g$)から形成され、それらの係数$C_g^{(j)}$は、座標rの原点を原子の中心においた場合（この場合ポテンシャルのフーリエ成分$V_g$は正となる）、次のように書ける。

$$C_0^{(1)} = -C_g^{(2)} = \cos(\beta/2)$$
$$C_0^{(2)} = \quad C_g^{(1)} = \sin(\beta/2) \qquad (2\text{-}3)$$

ここで$\beta$は

$$\cot\beta = s\,\xi_g \qquad (2\text{-}4)$$

と書き表せるパラメータであり、励起誤差sと消衰距離$\xi_g$とで表せる。ところで、上で述べた結晶内での2種類の波はその電子線強度と原子面の関係に着目したとき、それぞれ際だった特徴を持つ。ここで、gの方向がx軸になるように座標軸をとり、またその大きさを$g_x$としたとき、$\phi^{(1)}$の波の強度$I^{(1)}$は

$$\begin{aligned} I^{(1)} &= \phi^{(1)*}\phi^{(1)} \\ &= [C_0^{(1)}C_0^{(1)} + C_g^{(1)}C_g^{(1)} + C_0^{(1)}C_g^{(1)}\exp(-2\pi i g_x x) \\ &\quad + C_g^{(1)}C_0^{(1)}\exp(-2\pi i g_x x)] \end{aligned} \qquad (2\text{-}5)$$

と書き表せる。この式は、原子面間隔d($=1/g_x$)と式(2-3)を用いると

$$I^{(1)} = 1 - \sin(\beta)\cos(2\pi x/d) \qquad (2\text{-}6)$$



となる。一方、$\phi^{(2)}$の方も同様に

$$I^{(2)} = 1 + \sin(\beta)\cos(2\pi x/d) \qquad (2\text{-}7)$$

と書ける。式(2-4)からわかるようにsが$-\infty$から$\infty$に変化すると$\beta$は$\pi$から0に変化するが、その範囲のいずれの値においても$I^{(1)}$は原子の存在する位置($x=0, d, 2d, \cdots$)よりもその間の位置($x=d/2, 3d/2, \cdots$)で強度が強くなっている。一方、$I^{(2)}$の方は、逆に原子の存在する位置の方が強い。2種類のブロッホ波($j=1, 2$)をそれぞれtype(1)、type(2)と呼ぶことにすると、type(1)の波は原子面間をtype(2)の波は原子面上を強く励起する波であると言える。したがって、type(1)の波が強く励起されれば原子面上で、逆にtype(2)の波が強く励起されれば原子面間上で電子線強度が増大する。これら2種類の波のうちどちらが強いかは式(2-2)に示したそれらの波の振幅($\phi_1, \phi_2$)によって決まる。波の振幅($\phi_1, \phi_2$)は、電子線の入射方位すなわち回折条件sを変えることによって敏感に変化する。電子顕微鏡における通常の回折条件では次式のように表すことができる。

$$\phi^{(1)} = \cos(\beta/2)$$
$$\phi^{(2)} = \sin(\beta/2) \qquad (2\text{-}9)$$

したがって、$s<0$の場合（$\pi/2<\beta<\pi$）、$\phi^{(1)}$より$\phi^{(2)}$の方が大きくなり、そのためtype(2)の波の方がtype(1)の波より強くなる。すなわち、原子面上で電子線強度が強くなる。一方、$s>0$の場合($0<\beta<\pi/2$)、$\phi^{(2)}$の方が大きくなり原子面間上で電子線強度が強くなる。また、$s=0(\beta=\pi/2)$では両方が等しくなる。

上の計算は$\phi^{(1)*}\phi^{(1)}$と$\phi^{(2)*}\phi^{(2)}$について計算したが、実際の電子線強度$\Psi^*\Psi$の中には$\phi^{(1)*}\phi^{(2)}$や$\phi^{(2)*}\phi^{(1)}$の項が含まれる。それらを考慮して計算すると、

$$\begin{aligned} I &= \Psi^*\Psi \\ &= \Sigma_i \Sigma_h C_0^{(i)} C_h^{(j)} \exp\{2\pi i(k_z^{(i)} - k_z^{(j)})z\} \\ &\quad \times \exp(2\pi i(g_x - h_x)x) \\ &= 1 - (1 - \cos 2\pi \Delta k_z z)\cos\beta \sin\beta \cos 2\pi g_x x \end{aligned} \qquad (2\text{-}10)$$

となる。この式に基づいて計算した結果を図2-2に示す。(a)と(b)はそれぞれ$s=\xi_g$と$s=-\xi_g$における結晶内の電子線強度である。この図からわかるように干渉項を考慮すると電子線の強度は結晶内で複雑な変化をするが、z方向に平均する($1-\cos 2\pi \Delta k_z z$)の項は0.5になるので、厚さ方向に平均された強度$I_{av}$は

$$I_{av} = 1 - (1/4)\sin(2\beta)\cos 2\pi x/d \qquad (2\text{-}11)$$

となる。$s<0$（$\pi/2<\beta<\pi$）では原子面($x=0$)で、また$s>0(0<\beta<\pi/2)$

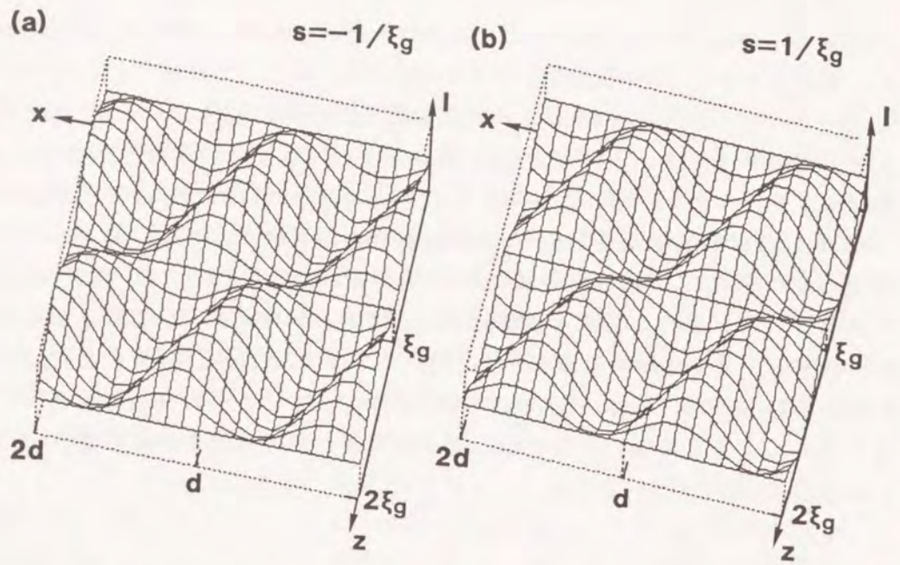



図2-2　2種類の回折条件における結晶内の電子線強度変化

では原子面間(x = d/2)でそれぞれ電子線強度が強くなっていることがわかる。

今まで述べた結果は単位胞に1つの原子しか含まないものであるが原子面のちょうど中間に異なった原子を入れても同様な結果となる。ただし、その場合には励起される反射のポテンシャルのフーリエ成分$V_g$は$(V_A - V_B)_g$に変更する必要がある。ただし、$V_A - V_B$は最初の原子と後でそれらの中間に入れられた原子のポテンシャルとの差を表す。もし、$V_A > V_B$であれば、$s < 0$のときaの原子位置で電子線強度が強くなり、一方、$s > 0$のときはその逆になる。このことから、$s < 0$の回折条件では、2種類の原子面が存在するとき常にポテンシャルの大きい方、すなわち、一般には重元素で構成される原子面において電子線が強くなる。そして、$s > 0$の場合にはその逆になる。

### 2－4．ALCHEMI法の解析方法

ALCHEMI法の原理は上述した通りであるが、ここではその定量的な解析方法について述べる。まず、最初にSpenceとTaftø[1]が行った解析方法を述べる。ただし、ここでの記号の表示は彼らによるものとは異なっている。元素Aは原子面Aに、元素Bは原子面Bに、また元素Xはkの割合で原子面Bに存在するとしたとき、3種類の回折条件、すなわち$s > 0$(n = 1)、$s < 0$(n = 2)、



non-channelling(n = 3)における元素A、B、Xのそれぞれから発生する特性X線強度$N_A^{(n)}$、$N_B^{(n)}$、$N_X^{(n)}$は次式で表すことができる。

$$N_A^{(n)} = P_A m_A I_A^{(n)}$$
$$N_B^{(n)} = P_B m_B I_B^{(n)} \qquad (2\text{-}12)$$
$$N_X^{(n)} = P_X m_X k I_B^{(n)} + P_X m_X (1-k) I_A^{(n)}$$

ここで、$I_A^{(n)}$、$I_B^{(n)}$は回折条件(n)のもとでの原子面Aと原子面Bの厚さ方向に平均化した電子線強度である。また、$m_A$、$m_B$、$m_X$は単位胞あたりの元素A，B，Xのサイトの数である。また、$P_A$、$P_B$、$P_X$は元素の違いによる特性X線発生率の違いを考慮した比例係数である。また、kは元素Xが原子面$\beta$に存在する割合を示している。

次に$\rho(A/X)$なる量を次式のように定義する。

$$\rho(A/X) = (N_A^{(1)}/N_X^{(1)})/(N_A^{(2)}/N_X^{(2)}) \qquad (2\text{-}13)$$

式(2-12)と(2-13)を使ってkは

$$k = \frac{[\rho(A/X) - 1]}{[\rho(A/X) - 1 + \gamma - \beta\rho(A/X)]} \qquad (2\text{-}14)$$

と表すことができる。

ここで、

$$\beta = I_A^{(1)}/I_B^{(1)},\quad \gamma = I_A^{(2)}/I_B^{(2)} \qquad (2\text{-}15)$$

ここで$\beta$と$\gamma$は、チャンネリングの回折条件からはずれた場合($I_A = I_B$)に測定された$N_B^{(3)}/N_A^{(3)}$を用いて

$$h = N_B^{(3)}/N_A^{(3)} = P_B m_B / P_A m_A \qquad (2\text{-}16)$$

としたとき、

$$R^{(n)} = N_B^{(n)}/(h N_A^{(n)}) \qquad (2\text{-}17)$$

のように表すことができる。

したがって、式(2-13)、(2-14)、(2-16)、(2-17)からkを求めることができる。

しかしながら、この方法を通常の規則格子合金に適用した場合、添加元素の原子位置によって規則格子を形成するホスト元素自身の原子配列も変化することを考慮していないため、その効果を無視できない場合は少し修正する必要がある。Shindoら[13]はその影響を考慮した解析法を提案している。具体的には合金の組成などによってその記述が異なるので、ここでは一般的な形式で表すことにする。

まず、式(2-12)を次式のように書き表すことにする。

$$N_A^{(n)} = P_A(C_\alpha^A I_\alpha^{(n)} + C_\beta^A I_\beta^{(n)})$$
$$N_B^{(n)} = P_B(C_\alpha^B I_\alpha^{(n)} + C_\beta^B I_\beta^{(n)}) \qquad (2\text{-}18)$$
$$N_X^{(n)} = P_X(C_\alpha^X I_\alpha^{(n)} + C_\beta^X I_\beta^{(n)})$$

ここで、肩字(n)は式(2-12)と同様、3種類の回折条件を表す。また、$P_i$と$C_m^i$(i＝A，B，C、m＝$\alpha$、$\beta$)はそれぞれの元素の特性X線発生効率と元素iが原子面mに存在する割合を示す。上述の式(2-12)とこの式との相違は、式(2-12)ではA原子とB原子がそれぞれの原子面に存在する単位胞あたりの数$m_A$と$m_B$が、X原子の原子位置と無関係に定まるとしているのに対し、式(2-18)における$C_m^i$はX元素の原子位置kに依存するとしている点である。この場合、$\beta$原子面に存在するX元素の割合をkとすると

$$k = C_\beta^X/(C_\alpha^X + C_\beta^X) \tag{2-19}$$

と書けるが、これは式(2-18)から$I_i^{(n)}$と$P_i$を消去することによって次のように与えられる。

$$k = \frac{R^{(1)}(C_\beta^A + C_\alpha^A R^{(2)})M_A - R^{(2)}(C_\beta^A + C_\alpha^A R^{(1)})M_X}{(1-R^{(2)})(C_\beta^A + C_\alpha^A R^{(1)})M_X - (1-R^{(1)})(C_\beta^A + C_\alpha^A R^{(2)})M_A} \tag{2-20}$$

ここで、$M_i$と$R^{(n)}$は

$$M_i = N_i^{(1)}/N_i^{(2)} \quad (i = A, B, X) \tag{2-21}$$

$$R^{(n)} = I_\alpha^{(n)}/I_\beta^{(n)} = \frac{C_\beta^B C_t^A (N_A^{(n)}/N_B^{(n)}) - C_t^B C_\beta^A (N_A^{(3)}/N_B^{(3)})}{C_t^B C_\alpha^A (N_A^{(3)}/N_B^{(3)}) - C_\alpha^B C_t^A (N_A^{(n)}/N_B^{(n)})} \tag{2-22}$$

である。式(2-22)で$C_t^A$と$C_t^B$は元素A、Bの濃度で

$$C_t^A = C_\alpha^A + C_\beta^A \quad 、\quad C_t^B = C_\alpha^B + C_\beta^B \tag{2-23}$$

である。kは式(2-20)の$C_\alpha^A$や$C_\beta^A$の換わりに$C_\alpha^B$や$C_\beta^B$などを用いて次式のように表すこともできる。

$$k = \frac{R^{(1)}(C_\beta^B + C_\alpha^B R^{(2)})M_B - R^{(2)}(C_\beta^B + C_\alpha^B R^{(1)})M_X}{(1-R^{(2)})(C_\beta^B + C_\alpha^B R^{(1)})M_X - (1-R^{(1)})(C_\beta^B + C_\alpha^B R^{(2)})M_B} \tag{2-24}$$

ところで、式(2-20)～(2-23)は式(2-13)～(2-17)を一般化したもので、もし、式(2-20)の$C_\beta^A$が常に0であれば

$$k = \frac{M_A - M_X}{(1/R^{(2)} - 1)M_X - (1/R^{(1)} - 1)M_A} \tag{2-25}$$

となる。$M_A$と$M_X$は$\rho$(A/X)と

$$\frac{M_A}{M_X} = \frac{N_A^{(1)}/N_A^{(2)}}{N_X^{(1)}/N_X^{(2)}} = \frac{N_A^{(1)}/N_X^{(1)}}{N_A^{(2)}/N_X^{(2)}} = \rho(A/X) \tag{2-26}$$

の関係があるので、式(2-25)は

$$k = \frac{\rho(A/X) - 1}{(1/R^{(2)} - 1) - (1/R^{(1)} - 1)\rho(A/X)} \tag{2-27}$$



となる。上式で

$$1/R^{(1)} = \beta, \quad 1/R^{(2)} = \gamma \tag{2-28}$$

なので、式(2-27)は式(2-14)に一致する。

## 2－5．ALCHEMI法の精度

式(2-20)によって得られるkの値は式(2-21)～(2-23)を用いることにより、結局各X線の計測数と合金の組成だけで記述される。したがって、合金の組成がわかっている場合にはkはX線の計測数の関数として、

$$k = k(N_A^{(1)}, N_A^{(2)}, N_A^{(3)}, N_B^{(1)}, N_B^{(2)}, N_B^{(3)}, N_X^{(1)}, N_X^{(2)}) \tag{2-29}$$

のように表すことができる。したがって、kの測定における誤差は各元素からのX線の計測数$N_i^{(n)}$の誤差$\Delta N_i^{(n)}$に主として依存すると考えることができる。計測数の誤差$\Delta N_i^{(n)}$はふつう統計誤差として知られており、Nカウントの計測に対し$\sqrt{N}$の誤差を見積もれば、それは約66%の信頼性を持つ。したがって、相対誤差$\Delta N/N$は$1/\sqrt{N}$で表すことができる。X線の計測数$N_i^{(n)}$のうち、たとえば$N_A^{(1)}$の誤差$\Delta N_A^{(1)}$がkに及ぼす誤差を$\Delta k_A^{(1)}$としたとき、それは

$$\Delta k_A^{(1)} = |k(N_A^{(1)} + \Delta N_A^{(1)}, N_A^{(2)}, \cdots, N_X^{(2)}) - k(N_A^{(1)}, N_A^{(2)}, \cdots, N_X^{(2)})| \tag{2-30}$$

によって表すことができる。その他の$\Delta k_i^{(n)}$も同様に表すことができる。そして、それぞれの統計誤差$\Delta N_i^{(n)}$は、お互いに独立であるから、$\Delta k_i^{(n)}$も独立であると考えられる。すなわち、$\Delta k$は次式によって表すことができる。

$$\Delta k = \sqrt{\Sigma_{i,n}(\Delta k_i^{(n)})^2} \tag{2-31}$$

添加元素Xが微量の場合、その元素からのX線強度がもっとも少ないので、$\Delta k_X^{(n)}$が$\Delta k$にもっとも大きく寄与すると考えられ、それはおおよそ次式で表すことができる。

$$\Delta k_X^{(1)} \fallingdotseq \frac{1}{|(1-R^{(1)}) + (R^{(2)} - 1)|} \cdot \frac{\Delta N_X^{(1)}}{N_X^{(1)}} \tag{2-32}$$

ここで、回折条件(n)における原子面$\alpha$と$\beta$の電子線の強度差を

$$r^{(n)} = \frac{I_\alpha^{(n)} - I_\beta^{(n)}}{(I_\alpha^{(n)} + I_\beta^{(n)})/2} \tag{2-33}$$

で表したとき、式(2-32)の$|(1-R^{(1)}) + (R^{(2)} - 1)|$は近似的に次式のようになる。

$$|(1-R^{(1)}) + (R^{(2)} - 1)| \fallingdotseq |r^{(1)} - r^{(2)}|$$

普通$r^{(1)}$と$r^{(2)}$は符号が反対であるので、さらに

$$|(1-R^{(1)}) + (R^{(2)} - 1)| \fallingdotseq |r^{(1)}| + |r^{(2)}|$$

と書いてもよい。したがって、式(2-32)は

$$\Delta k_x^{(1)} \fallingdotseq \frac{1}{|r^{(1)}|+|r^{(2)}|} \cdot \frac{\Delta N_x^{(1)}}{N_x^{(1)}} \qquad (2\text{-}34)$$

と書ける。この式において、右辺は2種類のチャンネリング条件における異なる原子面での強度差の逆数とX元素から発生したX線計測数に関する相対誤差との積になっている。このことから次の2つのことがわかる。1つは$\Delta k_x^{(n)}$は元素XからのX線強度の相対的な統計誤差に比例するので、測定のカウント数が多いほど誤差は小さくなることである。カウント数はもちろん添加元素の濃度に比例するが、そのほかに元素の種類によっても異なる。そして、重元素になるほどそれは増加することが知られており、そのことから一般に第3元素は重元素ほど測定が容易に行えることになる。もう1つは$s>0$と$s<0$の両方において$\alpha$面と$\beta$面の電子線強度の差$r^{(n)}$が大きいほど$\Delta k_x$は小さくなることである。すなわち、チャンネリングが顕著に起こることによって、測定精度は向上する。

ここで、$|r^{(1)}|+|r^{(2)}|$がどの程度大きければALCHEMI法を用いて原子位置を決定できるのかを考えてみよう。今添加元素として3d遷移金属を想定することにしよう。その場合添加元素の濃度が3%程度とすると、それからのX線強度は多くても10,000カウントが限度であろう。Nカウントの統計誤差を$\sqrt{N}$で評価すれば相対誤差$\Delta N/N$は0.01程度となる。一方、式(2-31)で$\Delta k$に対する主な寄与は$\Delta k_x^{(n)}$なので、もしkを10%の精度($\Delta k<0.1$)で決定しようとすれば、先ほど示したように$n=1$と2のそれぞれの$\Delta N_x/N_x$が0.01であることを考慮して、$1/(|r^{(1)}|+|r^{(2)}|)$は少なくとも5以下であるべきである。その結果

$$|r^{(1)}|+|r^{(2)}|>0.2 \qquad (2\text{-}35)$$

でなければ十分な精度(誤差が10%以内)は期待できないことになる。このことは別の言い方をすれば、$s>0$および$s<0$のそれぞれにおいて2種類の原子面での強度差$|r^{(n)}|$が平均として少なくとも10%程度以上である必要がある。

## 2－6．面チャンネリングと軸チャンネリング

先に述べたように、ALCHEMI法は電子線を結晶に入射したときの透過波と回折波との干渉効果によって電子線が特定の原子列あるいは原子面に収束する効果（チャンネリング効果）を利用している。入射する電子線の方向が特定の晶帯軸に平行に入射する場合、その軸と平行な原子軸に沿って電子線強度が増大し、これを軸チャンネリングと呼んでいる。これとは別に、ある原子面に平行に電子線が入射した場合、その原子面に沿って電子線強度が増大し、これを面



チャンネリングと呼んでいる。これら2種類の方法はそれぞれ一長一短があり必ずしもどちらが優れていると言えないが、軸チャンネリングの方は非局在化の影響を受け易い。

ここで、ALCHEMI法に及ぼす非局在化の影響について少し説明をしておこう。すでに述べたように、ALCHEMI法は電子線によって励起される特性X線を用いている。そしてそのX線の回折条件にともなう変化によって、ある原子面上に存在する原子の割合を推定している。しかしそこには1つの仮定が存在する。すなわち、同一原子面上もしくは同一原子軸に存在する原子は全て同じ強度の電子線に浴されるとするものである。この仮定はX線の発生が原子の中心に局在している場合には成立する。しかしながら、X線が原子の中心から離れた場所を通過する電子によっても励起され、しかもその範囲が原子の種類によって異なる場合には成立しないかもしれない。特に、電子線強度が結晶内の位置によって大きく変化している場合には、X線の励起が原子の中心からどの程度離れた範囲内で起こるかに依存して、原子ごとにX線発生に寄与する平均的電子線強度が実際上異なるからである。今その範囲をLとして、そのことをわかりやすく示したのが図2-3の模式図である。この図でわかるように電子線強度がLに比べて著しく変化するときは、平均の電子線強度はLの大きさに依存して、

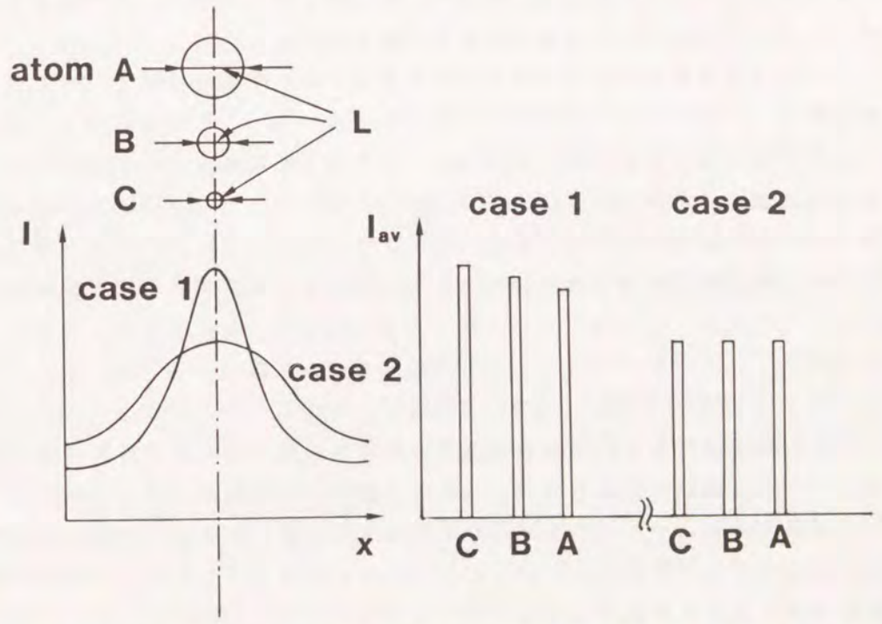



図2-3　同一原子面上にあるLの異なる3種類の原子(A、B、C)における平均電子線強度

変化する。したがって、同じ原子面に属していても原子の種類に応じてX線の発生に寄与する電子線強度が違ってくる。一方、電子線強度が緩やかに変化する場合はLが異なっても平均の電子線強度はほぼ同じで、 ALCHEMI法の条件の1つである同一原子面あるいは同一原子軸での電子線強度は一定と言う仮定は満足される。一般に、軸チャンネリングの場合には、結晶内での電子線強度が場所によって著しく変化するので、この非局在化の影響を受け易い。一方、面チャンネリングの場合はその影響を受けにくく、定量的な解析をする場合にその補正を余り必要としない。

しかし、面チャンネリングの欠点として、構造によっては測定精度が余りよくないことがある。 たとえば、$L1_2$($A_3B$)構造の場合B原子のみからなる原子面は存在せず、AとBからなる面とAのみからなる原子面が交互に並んでいるにすぎない。そのため回折条件の変化にともなうA原子とB原子からのX線強度の比はそれほど大きく変化せず、測定精度も余りよくないことが予想される。一方、軸チャンネリングの場合は、 たとえば[100]方向からみたときBのみの原子列が存在し、その結果回折条件の変化に対してA原子とB原子からのX線強度比は大きく変化することが予想される。もう1つ軸チャンネリングのよい点は多くの波が干渉することによって、面チャンネリングのときよりも電子線の強度差が大きくなることである。そのため、チャンネリングが起こり難い材料に対しても精度よく測定できる可能性がある。

ところで、上にも述べたように、軸チャンネリングの場合は原子近傍で電子線強度が著しく変化するので非局在化の影響を受け易い。特に、低エネルギーのX線は原子の中心から離れた電子とも相互作用してX線を発生するので、この影響が大きい。実際、$Ni_3Al$合金での軸チャンネリングによるALCHEMI測定の結果では、その影響を受けていることが報告されている[22]。そこで、今回の実験では非局在化の影響を受けにくい面チャンネリングの条件下で実験を行った。

### 2－7. ALCHEMI法における実験上の制約

ALCHEMI法は通常のX線回折法では識別困難な添加元素の原子位置を測定できるという点で優れた方法である。しかし、実験上の制約が全くないわけではない。実験の精度にかかわるもっとも重要な因子は結晶内でチャンネリングが顕著に起こるかどうかである。すなわち、この方法は上述したように異なる原子面間もしくは原子軸間でのチャンネリング効果を利用しているので、それが顕著に起こらない結晶には用いることができない。あるいは仮に用いても余り精度が期待できない。チャンネリング効果が顕著に起こるかどうかは計算により求めることができ、その詳細については第3章で詳しく考察するが、おおよその目安としては原子面間での、あるいは原子軸間での、電子に対するポテンシャルの差が大きいほど顕著に起こると言える。電子に対するポテンシャル、すなわち、電子に対する原子散乱因子は一般的にはX線のそれと同様原子番号とともに増加するのでその差が大きいほどよいと考えられる。逆にその差が小さいものでは十分な精度は期待できない。

また、この寄与は結晶構造にも依存する。たとえば、先にも述べたように、$L1_2$構造の場合($A_3B$)B原子のみからなる原子面は存在しない。したがって、この合金についての ALCHEMI法はA原子のみからなるα面とA原子とB原子から構成されるβ面の間でチャンネリングを行わせるよりほかに方法はない。この場合のチャンネルリングに寄与するポテンシャルの差($V_A - V_B$)は平均のポテンシャル(($3V_A + V_B$)/2) に対して余り大きくない。 一方、基本格子が同じfcc構造の$L1_0$構造(AB)においては、A原子のみからなる原子面とB原子のみからなる原子面が交互に並んでおり、両者のポテンシャル差($V_A - V_B$)は平均ポテンシャル(($V_A + V_B$)/2)に比べてかなり大きい。このように、面チャンネリングの場合は原子面でのポテンシャルが単に構成元素だけでなくその結晶構造にも依存することがわかる。

さらに、チャンネリングを原子面ごとに十分起こすほどポテンシャル差があってもその結晶自身の欠陥が少ないことが必要である。それは、欠陥がたくさんあると、その欠陥によって電子線が散乱されてしまい、チャンネリングが十分起こらないからである。

そのほかの実験上の制約としては、 通常のALCHEMI法ではEDXスペクトルを用いている点をあげることができる。すなわち、添加元素のみならず、マトッリクスを構成する元素もEDXで観測されるものでなければならない。実際にはNa原子より重い元素と言える。また、添加元素が軽元素である場合にはその添加量はあまり微量であると精度よく測定できなくなる。これは、一般に軽元素ほど、単位原子あたりのX線発生量が減少するからである。この制約は、EDXの測定に際して、検出器の窓の厚さを極めて薄いものに代えることによって克服されるが、今のところその検出器の定量性についてはまだ問題点が多い。また、EELSにおいても同様のことが言えるが、その点に関しては現在著者らの研究グループにおいて、検討中である。

参考文献

(1) J. C. H. Spence and J. Taftø: J. Microscopy, **130** (1983), 147.

(2) G. Borrman: Phys. Z., **42** (1941), 157.
(3) M. von Laue: Acta Cryst., **2** (1949), 106.
(4) G. Honjo: J. Phys. Soc. Jpn, **8** (1953), 776.
(5) G. Honjo and K. Mihara: J. Phys. Soc. Jpn **9**, (1954), 184.
(6) H. Hashimoto, A. Howie and M. J. Whelan: Phil. Mag., **5** (1960), 967.
(7) H. Hashimoto, A. Howie and M. J. Whelan: Proc. R. Soc. London, **A269** (1962), 80.
(8) P. B. Hirsch, A. Howie and Whelan: Phil. Mag., 7 (1962), 2095.
(9) P. Dumcumb: Phil. Mag., 7 (1962), 2101.
(10) D. Cherns, A. Howie and M. H. Jacobs: Z. Naturforsch., Teil A **28** (1973), 565.
(11) J. M. Cowley: Acta Cryst., 17 (1964), 33.
(12) B. W. Batterman: Phys. Rew. Lett., **22** (1969), 703.
(13) D. Shindo, M. Hirabayashi, T. Kawabata and M. Kikuchi: J. Electron Microsc., **35** (1986), 409.
(14) D. Shindo, M. Kikuchi, M. Hirabayashi, S. Hanada and O. Izumi: Trans. Japan Inst. Metals, **29** (1988), 956.
(15) D. Shindo, K. Hiraga, M. Hirabayashi, A. Tokiwa, M. Kikuchi, Y. Shono, O. Nakatu, N. Kobayashi, Y. Muto and E. Aoyagi: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L1667.
(16) D. Shindo, K. Hiraga, T. Williams, M. Hirabayashi, A. Inoue and T. Matumoto: J. Appl. Phys., **28** (1989), L688.
(17) S. Matumura, T. Morimura and K. Oki: Proc. XIIth Int. Cong. Electron Microsc., (1990), 488.
(18) 佐藤馨　西村俊弥　新分成人：日本金属学会講演概要1990年秋期大会 p.348.
(19) 国仲裕行　堀田善治　佐野毅　根本実：日本金属学会講演概要1991年秋期大会 p.661.
(20) H. A. Bethe: Ann. Phys., **87** (1928), 55.
(21) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan: Electron Microscopy of Thin Crystal (Butterworths, London, 1965).
(22) J. Bentley: Proc. XIIth Int. Cong. Electron Microsc., (1986), 551.



# 第3章　ALCHEMI法の測定精度に及ぼす熱散漫散乱の影響

## 3－1．緒言

ALCHEMI法は金属間化合物などに含まれる微量添加元素の原子位置を明らかにする上で極めて有効な方法であることはすでに述べたとおりであるが、その精度は合金系によって大きく異なる。 前章でも述べたようにALCHEMI法は結晶内でのチャンネリング効果を利用しているので、それが顕著に起こるほど測定精度は向上する。そこで、どのような場合にチャンネリング効果が顕著に起こるのかは興味ある問題である。また、この点を明らかにしないと精度よい条件で実験することはできない。一般には、チャンネリング効果が顕著に起こるか否かは電子に対する結晶内のポテンシャルに大きく左右されるといわれている。しかし、簡単な2波近似の結果では第2章の式(2-11)に示したように$\beta$と位置xのみの関数で記述される。$\beta$は確かに式(2-4)に示したように$\xi_g$すなわちポテンシャルVのフーリエ成分$V_g$の逆数に比例した量ではあるが、 励起誤差sを適当に小さくすれば$V_g$が仮に小さくても$\beta$を同じ値にすることができる。このように考えるとポテンシャルの大きさはあまりチャンネリング効果の大小に寄与しないと言う結論になってしまう。さらにまた、式(2-11)は$\beta$のみの関数であるので、結晶が異なっても$\beta$さえ同じであればチャンネリング効果が同じように現れることになる。しかしながら、以上述べた結論はブロッホ波が全く散乱されない場合のことであるが、実際には熱振動や結晶内の電子との相互作用により、非弾性散乱を起こす。これらの熱散漫散乱や電子励起などによる非弾性散乱が大きいか小さいかによって、結晶内での電子線の振る舞いが全く違ってくる。それらが大きいと特定の原子面あるいは原子列に強い強度をもたらしているブロッホ波が散乱され、電子線強度は一様なものへと変化し、チャンネリング効果は抑えられる。そのようなわけで、熱散漫散乱や非弾性散乱の影響はALCHEMI法の精度を評価する上で重要であると考えられる。 特に、熱散漫散乱は重元素ほど顕著になることが知られているので、構成元素によってはチャンネリングの状態が異なることが予想され、重元素を含む試料において極めて重大な問題である。

そこで、本章における研究の目的は、このような熱散漫散乱を考慮した上で結晶内での電子の挙動を計算し、種々の実験条件の違いによって、測定精度にどのような影響がもたらされるかを明らかすることである。そして、どのような条件で実験を行うのが、最も顕著なチャンネリング効果を起こさせるかを明らかにすることである。さらにまた、構成元素の違いによって測定精度にどの

ような違いを生ずるかを明らかにするため、同じB２型の結晶構造を持つTi-Ni、Ni-Al、Au-Mnの３種類の規則格子合金について、散乱の効果を取り入れた電子線強度の計算を行った。 また、Ti-Ni合金に対しては、実際に得られた実験結果とも比較し、計算の正当性を評価した。

## ３－２．非弾性散乱を考慮した動力学的理論

### 3-2-1. 動力学的理論による結晶内の電子線強度

動力学的理論における結晶内電子の波動関数Ψ(ｒ)は、前章の式(2-1)で示したブロッホ波$\phi^{(j)}$(ｒ)の線形結合によって表すことができる。そして、結晶内での電子線強度Ｉ(ｒ)は

$$I(r)=\Psi^{*}(r)\Psi(r) \qquad (3\text{-}1)$$

となる。ここでΨ*(ｒ)はΨ(ｒ)の複素共役である。 この式は結晶が非常に薄い場合には成立するが、 ALCHEMI法を適用するような比較的厚い試料の場合には正しい結果を与えない。それは、熱振動による散漫散乱や１電子励起にともなう非弾性散乱によってブロッホ波が減衰する効果を考慮していないからである。

このような熱散漫散乱や非弾性散乱がある場合の結晶内の電子の振る舞いについてはChernsら[1]の取り扱いが知られている。 すなわち、 ブロッホ波$\phi^{(j)}$(ｒ)は厚さｚとともに吸収因子$q^{(j)}$によって結晶内で減衰していくものとして計算する。したがって、ブロッホ波$\phi^{(j)}$(ｒ)は

$$\phi^{(j)}(r)=\Sigma_g C_g^{(j)}\exp[2\pi i\{(k^{(j)}-g)_x x+k^{(j)}_z z\}]\times\exp[-2\pi q^{(j)} z] \qquad (3\text{-}2)$$

と書き改められるべきである。ここで、ｚ軸は結晶表面から深さ方向に、またｘ軸は逆格子ベクトルの方向に取った。同様に電子線強度Ｉ(ｘ，ｚ)は

$$I(x,z)=\Sigma_j\phi^{(j)*}\phi^{(j)}\Sigma_{gh}C_g^{(j)}C_h^{(j)}\times\exp[2\pi i\{(g-h)x-\Delta k_z z\}]\times\exp[-2\pi(q^{(j)}+q^{(j)})z]+[1-\Sigma_j|\phi^{(j)}|^2\exp(-4\pi q^{(j)} z)], \qquad (3\text{-}3)$$

となる。この式の右辺第１項はｚとともにexp[－2π(q(j)＋q(j))ｚ]だけブロッホ波が散漫散乱によって結晶内で減衰していくことを示している。第２項は空間に一様に散漫散乱された平面波がｚとともに増加していくことを示している。すなわち、この取扱いでは熱散漫散乱によって減衰したブロッホ波は全て、空間的に一様な平面波になると仮定している。このとき、電子は実際には吸収されて消滅するわけではないが、 慣例に従って、ここでは$q_j$を吸収係数と呼ぶことにする。結晶の厚さｚにわたって平均した電子線強度は

$$I_{av}(x,z)=\int_0^z I(x,z')dz'/z \qquad (3\text{-}4)$$



と書き表せる。

ところで、式(3-2)における吸収係数$q_j$は結晶の周期的ポテンシャルＶ(ｒ)に虚数部分Ｖ'(ｒ)をつけ加え、摂動計算に基づき次式で書き表せる。

$$q^{(j)}=(me/h^2K)\int|\phi^{(j)}(r)|^2V'(r)dr=(me/h^2K)\Sigma_{gh}C_g^{(j)}C_h^{(j)}V'_{gh} \qquad (3\text{-}5)$$

ここで、ｍとｅは電子の質量と電荷をまた、Ｋは結晶内での入射電子線の波数ベクトルを示す。

### 3-2-2. 非弾性散乱の影響

前項において吸収の効果を考慮した計算の具体的方法について示した。しかし、その吸収を表すパラメータの値については議論していない。この項ではそれについて考察してみる。ここで、吸収は動力学的立場からは結晶内に存在しているブロッホ波の散乱としてとらえることができる。 図3-1は２－３節で述べた２種類の波type(1)とtype(2)の分散面(1)(2)を拡大して示したものであるが、非弾性散乱を起こしてエネルギーを失うと、その分散面は破線で示したエネルギーの低い波数の小さい分散面(1')と(2')に移る。結局、非弾性散乱を起こすと分散面(1)あるいは(2)の波数ベクトルを持つ波が分散面(1')あるいは(2')のいずれかに遷移する。そのとき、散乱の形式としては２種類ある。１つは(1)→(1')あるいは(2)→(2')のように同一種類の分散面の中で散乱

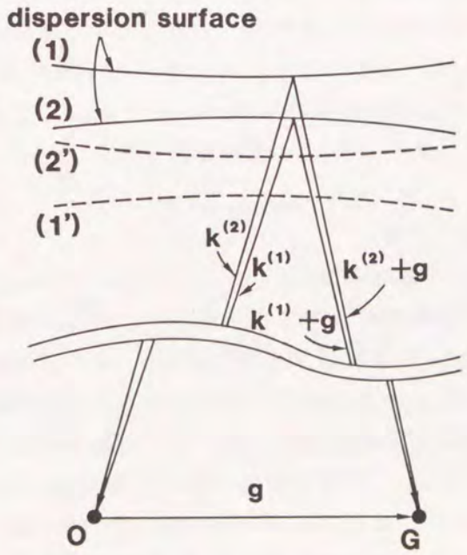



図3-1　結晶内における入射電子線の非弾性散乱される前と後の分散面

を起こす場合であり、もう１つは異なる分散面の間で散乱を起こす場合である。普通、前者はバンド内遷移、後者はバンド間遷移と呼ばれるている。ところで、前章で示したように同じ分散面にあるブロッホ波の結晶内の電子強度は同じ原子面上で強くなる。 したがって、バンド内遷移が起こった場合はALCHEMI測定にそれほど大きな影響を及ぼさず、バンド間遷移の影響が重要となると考えられる。具体的な散乱の機構としてはプラズマ損失によるもの、１電子励起によるもの、そして格子振動によるものが考えられが、プラズマ損失による散乱はほとんどバンド内遷移であることが知られている。また、その際、電子の波数ベクトルｋのｋｘ成分はほとんど変化しないので結晶内での電子の強度も変化しない。 １電子励起によるものもその多くはバンド内遷移であることが知られている。ただし、内殻の電子を励起するような散乱は、バンド間遷移も起こすとされているが、その割合は小さい。一方、格子振動による散乱はそれらと異なってかなりの割合でバンド間遷移が起こるとされている。そこで本研究では格子振動にともなう散乱のみを考慮して、結晶内での吸収因子を計算した。

3-2-3. 計算方法

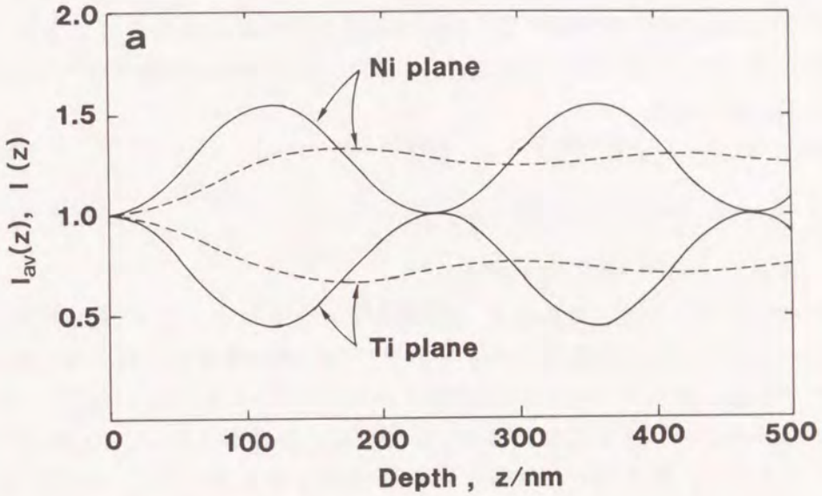
本研究は非局在化の影響が比較的少ないとされる面チャンネリングの場合について行った。この章で行った多くの計算は本研究の対象の１つでもあるＢ２型規則構造のTi-Ni合金に関するものであるが、 元素の違いによる効果を明らかにするためNi-Al合金やAu-Mn合金についても計算を行った。結晶中での電子線強度の計算はBetheの方法[2]を用い、主として２波近似と多波の影響を考慮した13波近似で行った。計算に用いた各元素の電子散乱因子はDoyleとTurner[3]の値を採用し、また吸収の効果はChernsら[1]による方法にしたがった。また、熱散漫散乱は、 Radi[4]による値を参照した。

## ３－３．計算結果と考察

### 3-3-1. 回折条件と厚さの効果

式(3-3)を使って実際の結晶中で電子線がどのように変化するかを計算した。Ti-Ni合金に対して行った計算結果を主に示す。 まず、吸収の効果を考えない場合、どのような結果になるかを示すことにする。 図3-2は２波近似により計算したTi－Ni結晶内の電子線強度がTi原子面とNi原子面とでどのように変化するかを示したものである。 計算は吸収の効果を無視し、(a)では$k_x/g = 0.6$の場合について、また(b)では$k_x/g = 0.4$の場合について示した。 ここで、ｇは100反射の逆格子ベクトルの大きさで$k_x$は結晶内での波数ベクトルのｇ方向への成分である。$k_x/g$は励起誤差ｓと $s = (0.5 - k_x/g)g^2/K$の関





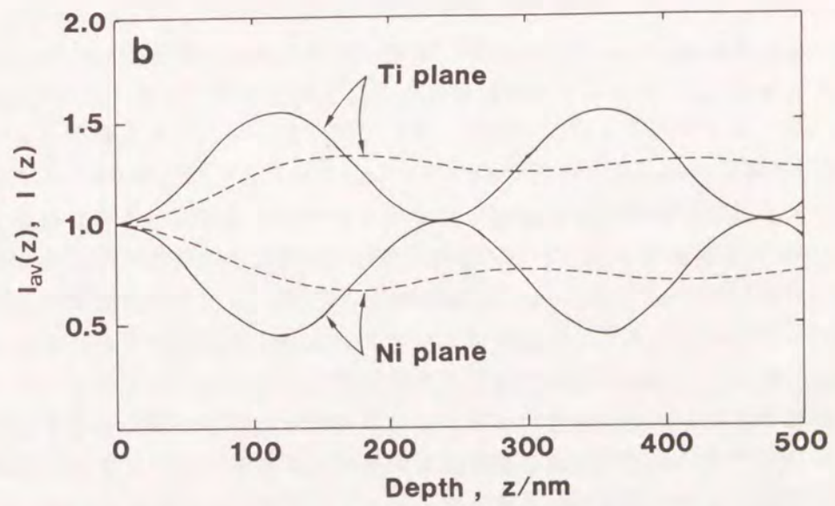




図3-2　TiNi合金結晶内の各原子面での電子線強度Ｉ(ｚ)(実線)とそれをｚにわたって平均した$I_{av}(z)$(破線)のｚ依存性。(a): $k_x/g = 0.6$　(b): $k_x/g = 0.4$

係にある(Ｋは真空中での波数ベクトル)。したがって、(a)と(b)はそれぞれ$s > 0$と$s < 0$に相当する。前者ではTi原子面において、後者ではNiの原子面

において電子線の強度が強いことがわかる。これらの図で実線はI(z)をまた波線は$I_{av}(z)$を示す。実線で示したようにI(z)は厚さとともに振動する。そこで、次にその振動の周期と振幅が何によって決まるかを考察してみよう。

まず、その周期は前章の式(2-10)からわかるように$\Delta k_z$の逆数によって表される。今、この値を$\xi_{100}^s$とすると、(100)反射に対する消衰距離$\xi_{100}$と次のような関係がある。

$$\xi_{100}^s = \xi_{100}/(\sqrt{w^2+1}) \qquad (3\text{-}6)$$

ここで

$$w = \xi_{100} \cdot s$$
$$= \xi_{100} \cdot (0.5 - k_x/g)g^2/K \qquad (3\text{-}7)$$

上式からわかるように、周期は$\xi_{100}$の大きさに比例する。$\xi_{100}$はその反射の周期ポテンシャルの逆数に比例するので[5]、結晶構造がTiNiと同じB2型であれば結晶のポテンシャルの(100)フーリエ成分$V_{100}$が大きいほど、すなわち、2種類のポテンシャル差が大きいほど周期は短くなる。また、式(3-6)からわかるように、周期はwにも依存する。wが0からずれると、それだけ$\xi_s$は減少する。このように振動の周期は回折条件とポテンシャルの両方に依存して変化する。

次に振動の振幅について考えよう。振幅は前節の式(2-10)から$\cos\beta\sin\beta$によって表される。ブラッグの回折条件からのずれを表すパラメータwで記述すると

$$\cos\beta\sin\beta = w/(1+w^2) \qquad (3\text{-}9)$$

となり、振幅は回折条件wによって大きく変化することがわかる。したがって、$w/(1+w^2)$の絶対値が大きいほど振幅が大きくなることがわかる。そして、簡単な計算より、$w=\pm1$の時、振幅が最大となり、$-1$の時はTiサイトの方がまた$+1$の時はNiサイトの方が強くなる。しかし、式(3-9)でわかるようにその最適条件は回折条件だけで決められる。

以上見てきたように、結晶内の2つの原子面での強度差は振動することがわかる。ところで、ALCHEMI法の測定精度に関しては前章で述べたように、試料の厚さにわたって平均した電子線強度$I_{av}(z)$がTiサイトとNiサイトとでどの程度の電子線強度差を生じるかが重要である。図3-2でわかるように$I_{av}$は$\xi_{100}^s$より少し大きいところで最大になりその後ほぼ一定となる。したがって、その位置より厚いところでALCHEMI測定を行えば高い精度が期待できることになる。また、原子面のポテンシャルそのものは、振幅に直接影響を与えない。したがって、たとえポテンシャルの差が小さくても十分厚いところで測定を行えば、すべての試料において良好なチャンネリング条件が得られることになる。



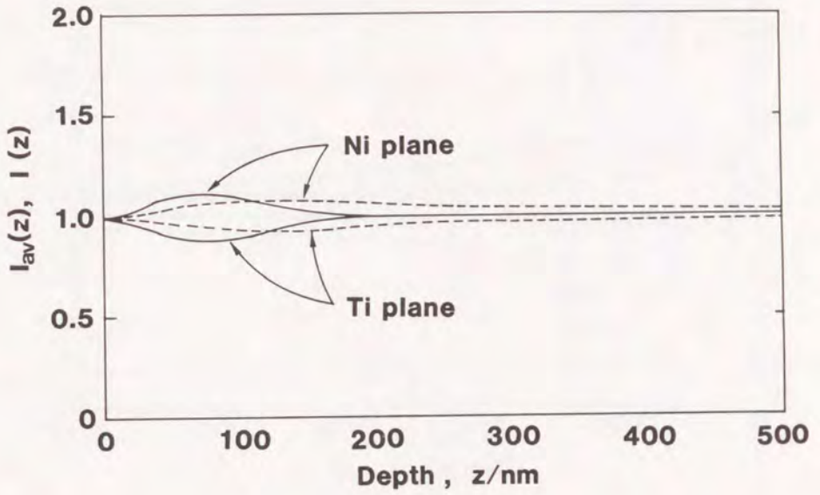



図3-3 $k_x/g = 0.6$のときの吸収を考慮に入れたI(z)と$I_{av}(z)$のz依存性

しかし、実際にはブロッホ波は散乱されるので、このようにはならない。結局のところ、ALCHEMI法で取り扱うような厚い試料における結晶内の電子の振る舞いを正しく評価するにはどうしても吸収の影響を考慮しなければならない。

吸収の効果が存在すると試料の厚さが増すにつれてTiとNiの強度差は小さくなる。その様子を図3-3に示した。この図からわかるように、結晶の厚さが200nm以上のところでは両者の差がなくなってしまう。このことから2原子面間のポテンシャル差が小さいと十分な電子線強度差が生じる前にブロッホ波が減衰してしまうことがわかる。一方、ポテンシャル差が大きいとそれだけ強度変化の周期も短くなる。その結果、吸収による減衰が強くなる前に2種類の原子面間での強度差が最大となる厚さが存在する。吸収の効果を無視した計算では振幅の最大値は電子線の結晶に対する入射方位のみによって決まるが、上述したように吸収を考慮すると、それに加えて2原子面間のポテンシャル差の大きさと吸収の大きさも重要な因子となることがわかる。そしてこれらはその物質特有のものであり、このことからALCHEMI測定に適した物質とそうでないものが決まる。

図3-4はTi-Ni合金について吸収ポテンシャルV'を考慮したときの、種々の

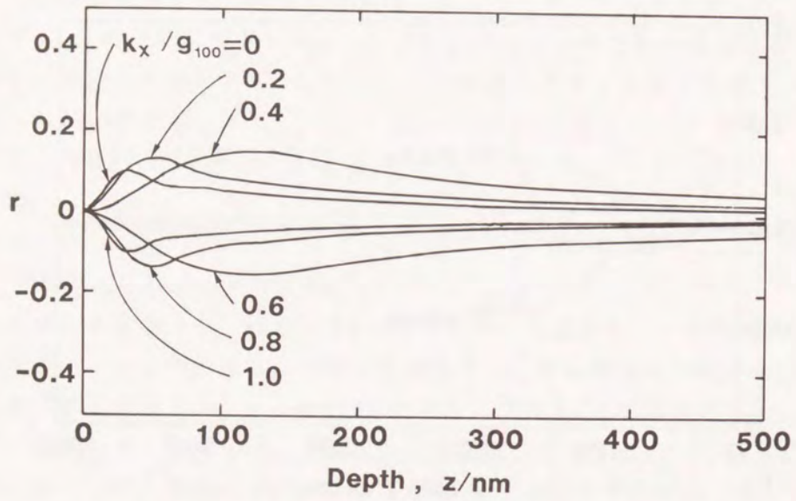


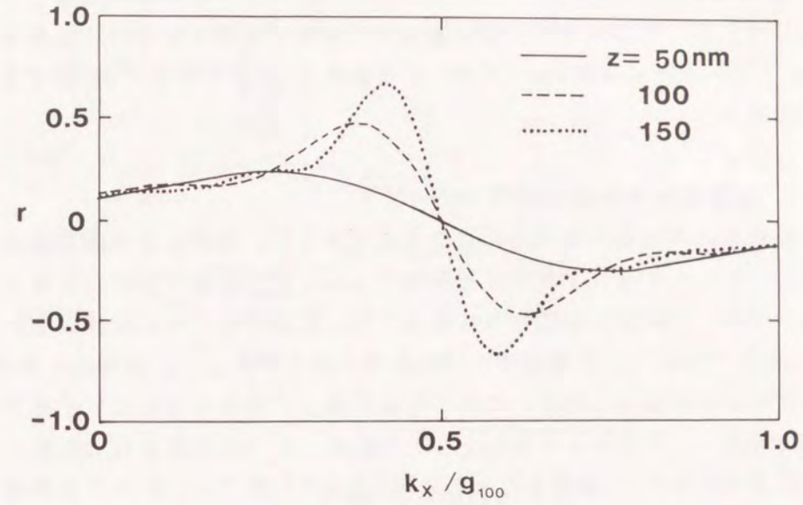

図3-4　回折条件の変化にともなうｒ値のｚ依存性

回折条件のもとでの厚さ方向に対する２原子面間の電子線強度差ｒを示したものである。強度差ｒは式(2-33)で定義した量でこの章では$\alpha$面をTi原子面、$\beta$面をNi原子面とする。この図で電子線の強度はもはや吸収のないときのように振動することはなく一つのピークしか存在しない。これは、先ほど述べたように、吸収のためブロッホ波が減衰してしまうからである。そのピークの位置は$k_x/g$が 0.5からずれるにしたがって試料の薄い領域へずれていくことがわかる。これも、回折条件の位置からずれるにしたがって、$\xi'$が小さくなることによる。

結晶方位依存性をTi-Ni合金について示したのが図3-5である。(a)は吸収の効果を考慮しなかった場合、(b)は考慮した場合を示している。これらの図でわかるように、材料厚が薄いうちは比較的ブラッグ条件からはずれたところでTiとNiの原子面での強度差が大きくなっている。しかし、厚さが増すにつれて、最大値もしくは最小値はブラッグ条件を満足する位置へとシフトしているのがわかる。これはｗが大きいと厚さ方向に電子線強度の振動が激しくなるため、厚さが比較的小さい段階でその回折条件での最大振幅に達するためと理解できる。一方、ｗが小さいとその振動が長いため、その回折条件での最大振幅になかなか達しないが、厚い試料ではその値に到達できる。そのため、厚さが増す



(a)




(b)

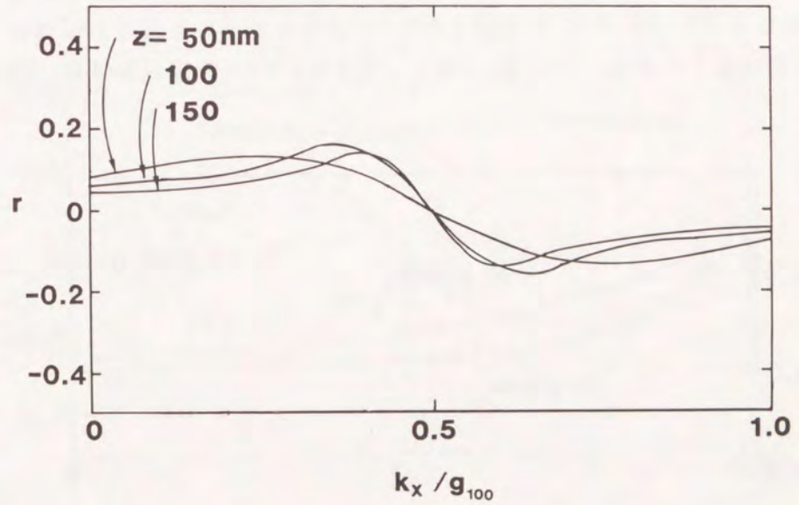



図3-5　ｒ値の結晶方位依存性、(a):吸収の効果を考慮しなかったもの、(b):考慮したもの

につれて最適な回折条件はブラッグ条件の方へシフトするものと思われる。この図でわかるように、吸収を考慮しない場合、２原子面間の電子線強度差はか

なり方位に敏感であるが、それを考慮するとそれほど敏感ではなくなる。このことはALCHEMI測定の精度において、結晶方位にはそれほど敏感に影響しないことを示している。したがって、電子線の平行性もそれほどきびしく要求されない。電子ビームの収束角2$\alpha$がブラッグ反射角$\theta_B$のおおよそ1/3程度であれば十分であろう。

3-3-2. 高次反射の効果

今までの計算はすべて2波近似によるものであるが、実際には多波散乱は無視できない。たとえ完璧な系統的反射条件にセットしても高次反射の影響は避けられない。そこで高次反射の寄与を取り入れた計算を行った。計算は先程と同様Ti-Ni合金について、9波近似と13波近似の両方で行った。両者の計算結果はほとんど同じものだったので、これらのものは十分精度のよい近似と考えられる。図3-6は$I_{av}$を厚さzの関数として示したもので、2波近似で計算した図3-2(a)に相当するが、両者を比べると図3-6ではTiサイトとNiサイトの両方で$I_{av}$が厚さとともに増加していることがわかる。これは、(200)基本格子反射に対する回折条件がs＜0となっているため、原子面上に電子線強度を持つ波が強く励起されることによる。しかしながら、この場合はTiサイトとNiサイトが同様に励起するので、その差は図3-7に示したように2波近似の場合（図3-4）と同じように変化している。また、図3-8は100nmの厚さの試料に関する

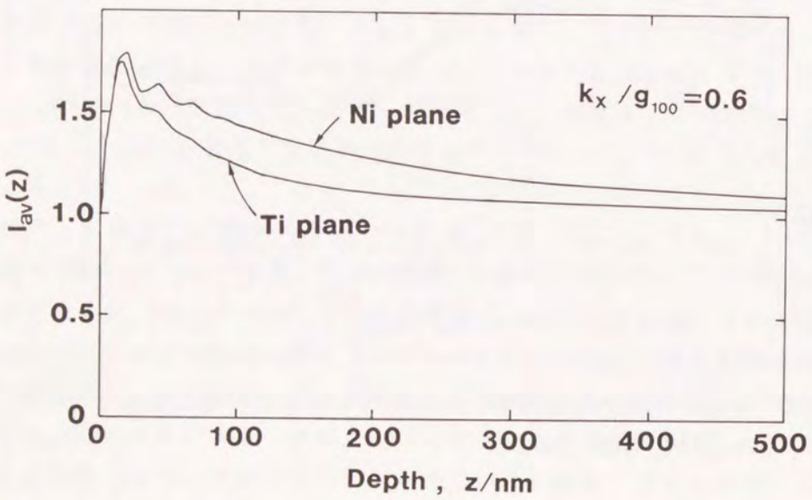



図3-6　13波近似を行ったときの各原子面における$I_{av}$のz依存性



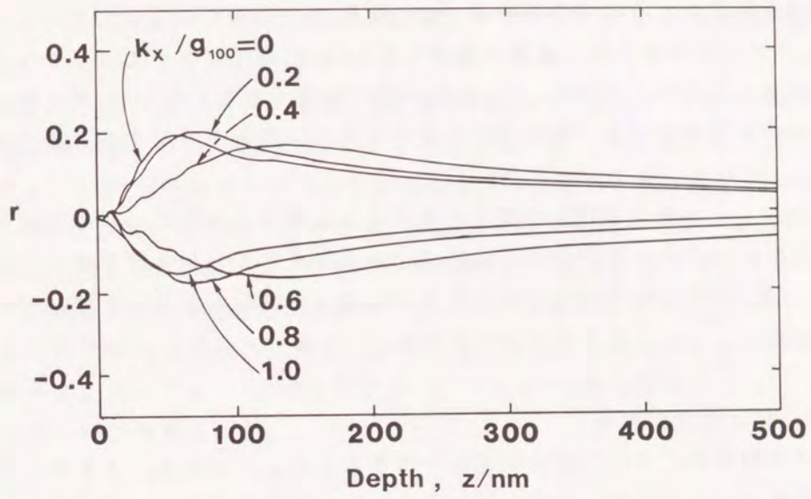



図3-7　13波近似より得たr値のz依存性

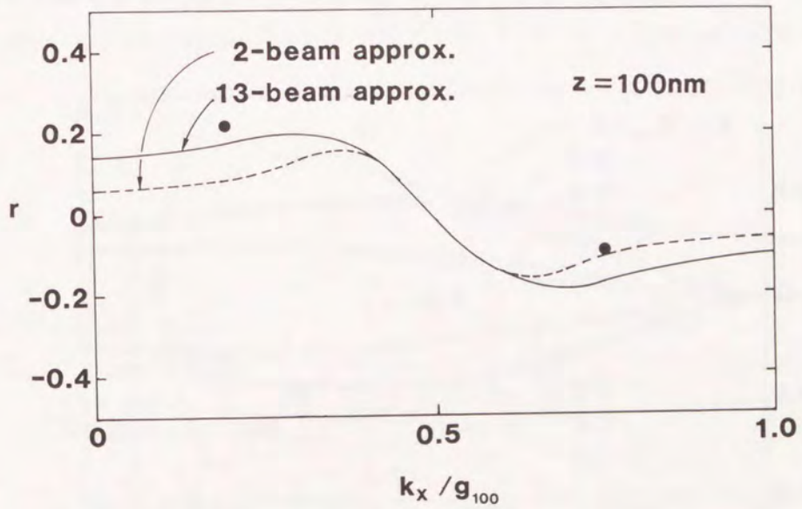



図3-8　13波近似より得たr値の結晶方位依存性

方位依存性を示している。r値の変化は2波近似のものとそう大きな違いはないが、$k_x/g$が0と1の近くで両者の間に違いが見える。これは、ブラッグ条

件をほぼ満足している場合には２波近似でもよいが、それから離れるにしたがって２波近似では不十分であることを示している。ここで注目したい点は、多波近似の方が全般的に２原子面間の電子線強度差はむしろ大きくなっていることである。 このことは多波の影響が必ずしもALCHEMI測定においてマイナスにはならないことを意味している。 したがって、少なくともこのTi-Ni系に関しては、多波の影響を避けるために逆格子原点から遠い反射を励起する必要はない。

ところで、２－５節では10%の精度を要求するには $s>0$ と $s<0$ のそれぞれの回折条件においてｒ値が平均として 0.1以上であることが必要であることを示した。 図3-8からわかるようにこの条件は適当な試料厚さのもとで適当な入射方位を選ぶことによって満足されている。

### 3-3-3. 加速電圧の影響

透過電子顕微鏡像においては加速電圧を増加させることにより、より厚い試料も観察可能となることがよく知られている。これは加速電圧が増加した場合に熱散漫散乱が抑制されるからである。ACLCHEMI測定においても同様の効果を期待することが出来る。すなわち、加速電圧を上昇すれば熱散漫散乱が抑えられるので結局吸収の影響が減少することとなり、ブロッホ波の減衰が抑えられる。熱散漫散乱による吸収係数 $q^{(j)}$ はｍ/ＫとＶ'の積に比例し、またHumphreysとHirsch[6]はＶ'が(ｍ/Ｋ)に比例することを見いだしているので、 結局 $q^{(j)}$ は$(m/K)^2$に比例することになる。 $m/K=h/v$ なので別の表現をすれば $q^{(j)}$ は $v^2$ に逆比例する。 加速電圧が100kVの場合ｖ/ｃは 0.5482、１MVの場合は 0.9411である。したがって、加速電圧を100kVから１MVに上昇させたとき $q^{(j)}$ は1/3に減少させることが出来る。加速電圧１MVに関する計算結果は図3-9に示した。この図でわかるように、最適の条件におけるｒ値は100kVの場合のおよそ2.5倍程度になっており、 ほぼ予想どおり、加速電圧の上昇によって高い精度のALCHEMI測定が可能になることが示唆される。 ところで、加速電圧を上昇させると多波の影響をより受け易くなる。しかしながら、少なくともTi Ni合金に関しては、 多波の影響を受けてもALCHEMIの精度には大きな影響を及ぼさないと考えられる。

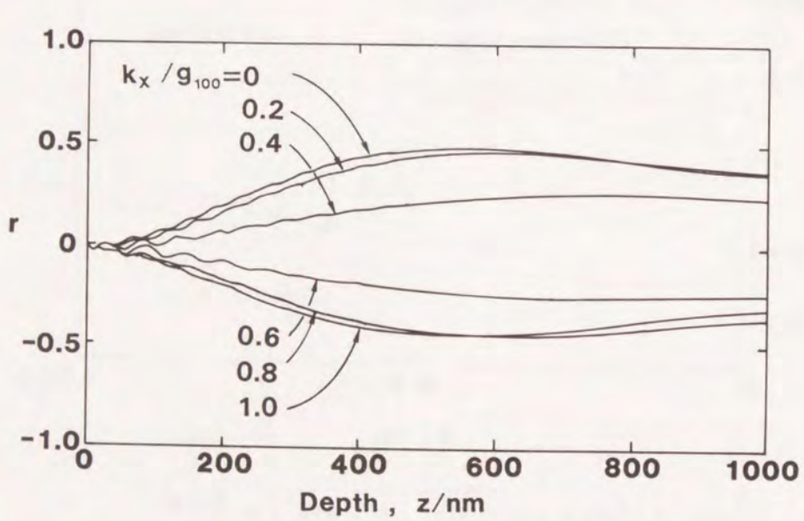



図3-9　加速電圧が1MVの場合のｒ値のｚ依存性。13波近似により得られた。



### 3-3-4. 構成元素の違いによる精度への影響

結晶構造が同じであっても構成元素が異なれば結晶内での電子の挙動が異なるので測定精度にも影響する。 ここではTi-Niと同じ結晶構造のＢ２構造をもつNi-AlとAu-Mnに関して、２種類の原子面での電子線強度がどのようになるかを調べた。図3-10および3-11はそれぞれNi-Al合金およびAu-Mn合金の結果を示

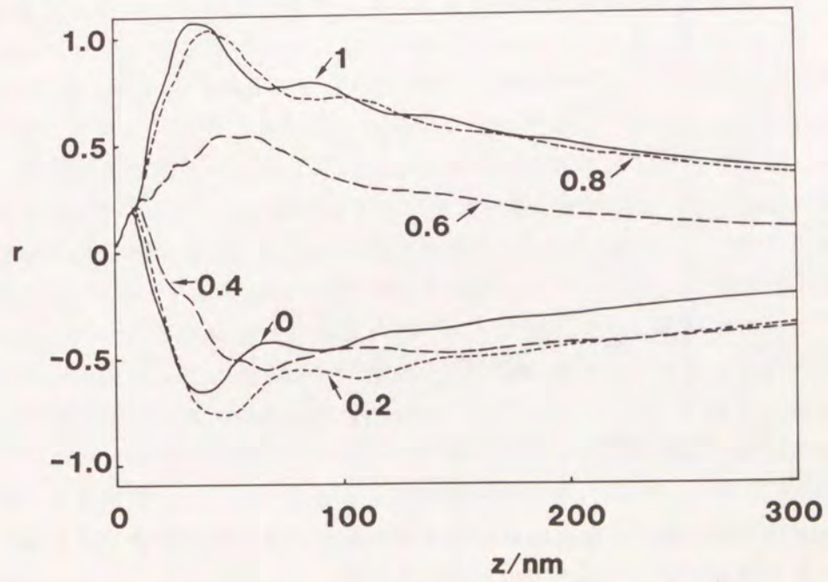



図3-10　NiAl合金におけるｒ値のｚ依存性

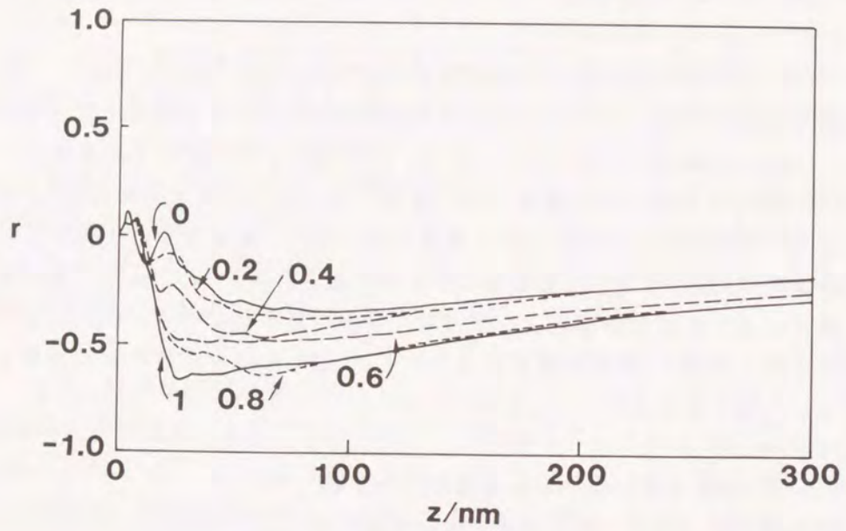



図3-11　AuMn合金における r 値の z 依存性

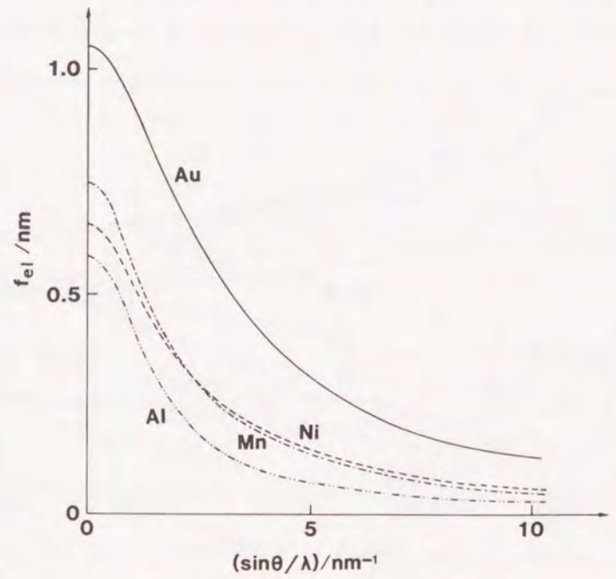



図3-12　Au、Mn、NiおよびAlの電子線に対する原子散乱因子。文献(2)による。



す。Au-Mn合金は約513Kで相変態を起こすため室温ではＢ２構造でないが、ここでは仮想的に室温でもＢ２構造であるとして計算した。これらの図はNi-Alおよび Au-Mn合金内の２種類の原子面における電子線強度の厚さにともなう変化を加速電圧100kVについて示したものであるが、Ni-Alの場合は図3-7に示したTi-Niの場合と比べてはるかに r の値が大きくなっている。これはチャンネリング効果が２種類の原子面のポテンシャル差が大きいほど厚さに対して急速に起こり、それだけ吸収の影響を受けにくい為と考えられる。ところで、AuMnの場合にはNi-Alと異なり r の値は余り大きくならない。特に、$s<0$ の条件で r の値が負のままである。Au-Mnの場合には２種類の原子面のポテンシャル差がかなりある。実際、図3-12には、各元素の電子に対する原子散乱因子 $f_e$ を示したが、これからわかるように $f_{Au}-f_{Mn}$ は $f_{Ni}-f_{Al}$ よりもむしろ大きい。しかしながら、上述のようにチャンネリング効果は顕著には起こらない。このことはAu原子のような重元素は軽元素に比べてV'/Vが大きくなることに起因している[6]。そのため、特にAu原子面上での電子線強度が強くなる $s<0$ の結晶方位において、熱散漫散乱の影響を強く受ける。いずれにしても、単にポテンシャルの差だけがチャンネリングの大きさを決める因子ではなく、吸収の効果もまた重要な役割を担っていると考えられる。

### 3-3-5. 実験結果との比較

ここではTi-Ni-Co合金の場合について実験値と計算値を比べてみよう。その詳細については第８章で述べるので、そこを参照していただきたい。第８章の図8-1に示した実験では、菊池線の位置から回折条件が $s>0$ のとき $k_x/g_{100}=0.77$、また $s<0$ のとき0.18であることがわかる。一方、r 値はTiおよびNiのＸ線強度より式(2-21)および(2-31)を用いて決定することができる。その値を図3-8にプロットした。試料厚さは収束電子線回折法により求めた。なお、収束電子線回折については４－４節を参照していただきたい。求められた試料厚はほぼ100nmであったので、図3-8の計算値と比べてみる。その結果、$k_x/g>0.5$ において、実験より求めた r の方が計算値に比べて若干小さくなっていることがわかる。この食い違いの原因としては、熱散漫散乱を大まかに推定したことや実際の試料では局所的な歪が存在していることなどが考えられる。また、そのほかに考えられる食い違いの原因として１電子励起などによる吸収の影響などを考慮していない点をあげることができる。しかしながら、上での計算で用いた吸収のパラメータがそもそもEinsteinモデルによる近似の荒い計算であることを考慮してみると、両者の一致はかなりよいと言って差し支えないであろう。

なお、Cu-Al-Niや、Au-Cu-Znの場合についても計算と実験の比較を行ったが、それについてはそれぞれの章で述べることにする。

### 3－4．結論

本研究ではALCHEMI法の測定精度を決める重要な因子であるｒ値が回折条件や加速電圧によってどのように変わるかを、主としてTiNi合金を例にして調べた。また、合金の構成元素の種類によってチャンネリングの程度がどのように異なるのかを明らかにした。以下、簡単に要約すると、

1．結晶内での入射電子線の挙動は吸収の効果を考慮するかしないかで全く異なる。
2．TiNi合金の場合、高次反射の影響はむしろｒの絶対値を大きくするように働いている。このことから、少なくともTiNi合金の場合、高次反射の影響が少ない原子面を選択する必要性はない。
3．加速電圧の上昇にともなって吸収の影響が軽減され、ｒの絶対値は大きくなる。
4．TiNi合金よりNiAl合金の方がｒ値が大きくなっている。このことはチャンネリング効果が2種類の原子面のポテンシャル差によることから容易に理解できる。一方、AuMn合金の場合、ｒ値はｓ＜0 の場合に大きくならず、他の2つの場合と異なり負の値を示す。これは、Auなどの重金属ではブロッホ波の吸収が顕著に起こるためと考えられる。

参考文献


(1) D. Cherns, A. Howie and M. H. Jacobs: Z. Naturforsch., Teil A, **28** (1973), 565.
(2) H. A. Bethe: Ann. Phys., **87** (1928), 55.
(3) P. A. Doyle and P. S. Turner: Acta Cryst., **A24** (1968), 390.
(4) Radi: Acta Cryst., **A26** (1970), 41.
(5) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan: Electron Microscopy of Thin Crystal (Butterworths, London, 1965).
(6) C. J. Humphreys and P. B. Hirsch: Phil. Mag., **12** (1968), 539.




# 第4章　Cu－Al－Ni形状記憶合金におけるNi原子の占有位置

### 4－1．緒言

よく知られているように、Cu-Al-Ni合金は形状記憶効果を示す[1]。この効果は第1章で述べたように熱弾性型マルテンサイト変態に起因して起こる現象であるので、その作動温度はこの合金の変態温度によって決定される。したがって、何らかの原因で変態温度が変化すると作動温度もそれに応じて変化してしまう。ところで、Cu-Al-Ni合金の場合は熱処理によって変態温度が大きく変化することが知られている[2]－[5]。したがって、その原因を明らかにすることは、本合金を利用して行くうえで極めて重要と言える。また、応用の面だけでなく、基礎研究の面においても極めて興味ある問題である。

最近、中村ら[5]はCu-Al-Ni合金の時効効果を詳細に調べた。その結果、523Kの時効によって変態温度が上昇するのを見いだしている。彼らは、さらに電気抵抗、ビッカース硬度、ＮＭＲなどの測定を行って、時効初期における変態温度の上昇は規則化の進行によると結論した。すなわち、時効初期においては、電気抵抗が減少するがビッカース硬度は余り変化しない。一方、さらに時効を継続していくと、硬度が急速に大きくなり電気抵抗も上昇する。彼らは初期の現象は規則化によるものとし、また後期の現象は析出によるものとした。彼らはＮＭＲの測定からその規則化は具体的にはＢ２からＤ$0_3$そしてさらにＬ$2_1$構造への変化であると結論した。彼らによって示された最終的な結晶構造は、図1-2のＬ$2_1$構造においてAlはサイトⅠに、そしてNiはサイトⅢに入ったものとなる。この結晶構造はOtsukaら[6]によって得られた中性子回折の結果と異なる。Otsukaらの結果はマルテンサイト相の回折によって得られたものであるが、それを母相に変換した場合、Ni原子はサイトⅢではなくてむしろサイトⅡを占有することになる。また、最近のYeの研究でも[7]同様の結果が得られている。このように、Cu-Al-Ni合金の原子配置は必ずしも明かとは言えない。確かにOtsukaらやYeの研究は中性子回折や異常分散項を利用したＸ線回折によるもので、信頼性の高い実験ではあるが、母相状態での時効にともなう原子配列の変化については調べられていない。そこで本研究の目的は、種々の熱処理を行った試料のALCHEMI解析によって、Niの原子位置の変化を調べ、結晶構造が時効処理や焼入れ速度によってどのように変化するのかを明らかにすることである。そして、本合金における規則化がどのような過程で進行し、最終的にどのような原子配列が安定になるのかを明らかにすることである。

4－2．Cu-Al-Niに対するALCHEMI法の応用

図4-1(a)は図1-1のL$2_1$構造を(010)面に投影したときの原子配置を示している。この図でわかるように［100]方向に沿って2種類の原子面が存在している。1つはサイトⅡのみからなる原子面でもう1つはサイトⅢとサイトⅠからなる原子面である。ここではそれぞれを$\alpha$面、$\beta$面と呼ぶことにする。このような2種類の原子面の規則的な配列に対応して 200超格子反射が起きる。この反射を強く励起するような回折条件のとき、結晶内には（200)原子面間隔を1周期とする定在波が立つ。Cu-Al-NiにおいてはサイトⅠをAlがサイトⅡとⅢをCuが

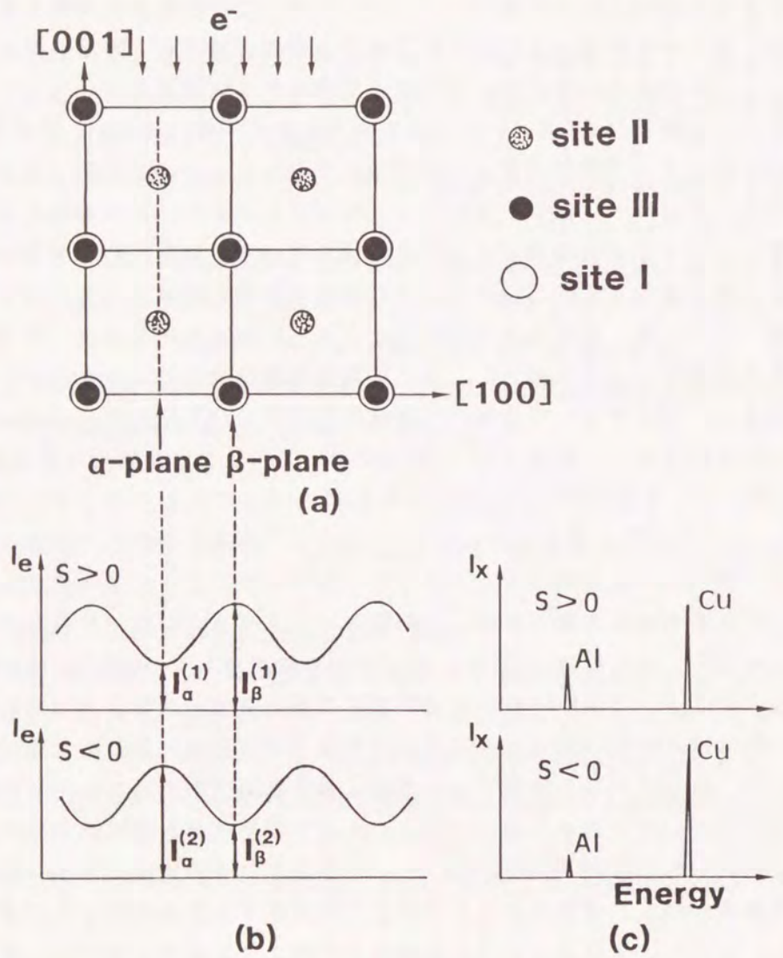



図4-1　(a):L$2_1$構造の(010)面への投影図。(b):2種類の原子面における平均電子線強度。(c):予想されるX線強度



占有しているので、図(b)および(c)に示したようにAlに対するCuのX線強度は$s<0$の場合には強くなり、一方$s<0$の場合には弱くなる。ところで、もしNiが$\alpha$面に存在するならばCuと同じように$s<0$の場合にNiからのX線が強くなるし、またNiが$\beta$面に存在するならばAlと同じように$s>0$の時にX線強度が強くなる。そこで、NiのX線強度がCuとAlのどちらのものと同じ振る舞いをするか調べればNiがどちらの原子面にはいっているかがわかる。実際の定量的な解析に当たっては2－2節で紹介したShindoらによる方法を用いた。解析ではNi原子がサイトⅢとサイトⅡのどちらかを占めるとし、サイトⅢを占める割合をkとした。またAlは全て$\beta$面に存在するとした。また、サイトⅠに入りきらなかったAl原子はサイトⅢを占めると仮定した。これは、Alどうしの最近接対を避ける原子配置を仮定したことになる。このような条件の時にi元素がm原子面を占める割合$C_m^i$は表4-1のようになる。 したがって、これを第2章2－4節の式(2-24)と(2-22)の$C_m^i$にNiをX原子、CuをA原子、AlをB原子として代入すると式(4-1)～(4-3)のように書き表せる。

$$k=\frac{(N_{Al}^{(1)}/N_{Ni}^{(1)})R^{(1)}-(N_{Al}^{(2)}/N_{Ni}^{(2)})R^{(2)}}{(N_{Al}^{(2)}/N_{Ni}^{(2)})(1-R^{(2)})-(N_{Al}^{(1)}/N_{Ni}^{(1)})(1-R^{(1)})} \quad (4\text{-}1)$$

ここで、

$$R^{(n)}=I_\alpha^{(n)}/I_\beta^{(n)}$$
$$=(x/w)(N_{Al}^{(3)}/N_{Cu}^{(3)})(N_{Cu}^{(n)}/N_{Al}^{(n)})-(x-w)/w \quad (4\text{-}2)$$
$$w=0.5-z(1-k) \quad (4\text{-}3)$$

式(4-3)からわかるようにwは未知数kに依存する。したがって、式(4-3)のkに代入した値が式(4-1）によって得られた値に十分近くなるまで計算を繰り返し行わなければならない。誤差は2－5節の式(2-29)にしたがって求めた。

表4-1　$Cu_xAl_yNi_z$合金の$\alpha$面および$\beta$面におけるCu、Al、Ni原子の存在割合

| | $\alpha$面<br>サイトⅡ | $\beta$面<br>サイトⅠ＆サイトⅢ |
|---|---|---|
| Cu | $w(0.5-z(1-k))$ | $x-w$ |
| Al | 0 | $y$ |
| Ni | $z(1-k)$ | $zk$ |

ALCHEMI法を用いて原子位置を決定する際には前述したように２種類の原子からのＸ線強度差が回折条件によって大きく変化するのが望ましい。そこで、どの程度の厚さでどの程度の励起誤差ｓで測定したときどの程度の強度差が実現するかを前章で行った動力学的計算を用いてあらかじめ調べてみた。計算の詳細については３－２節に示した通りである。その結果を図4-2に示す。この図は厚さにともなって、第２章の式(2-33)によって定義されたｒ値がどのように変化するのかを示したもので種々の励起誤差について示した。この図でわかるように、厚さが50nmから100nmの間でｒ値が大きくなっているのがわかる。図4-3には、厚さが50、100、150nmの３つの場合について、ｒ値が回折条件によってどのように変化するのかを示した。TiNi合金と同様、厚い場合にはブラッグ条件に近いところで大きなｒ値をもつことがわかる。いずれにしても、ｒ値は－0.6～＋0.6であるので２－５節で考察したように、10%程度の精度でNiの原子位置を決定することが十分可能であると考えられる。

## ４－３．実験方法

Cu(99.99%)、Al(99.99%)およびNi(99.9%)を高周波誘導溶解炉を用いて溶解し、Cu-28.6Al-3.7Ni(at%)の組成を持つ合金を作製した。その後、鋳塊を適当な大

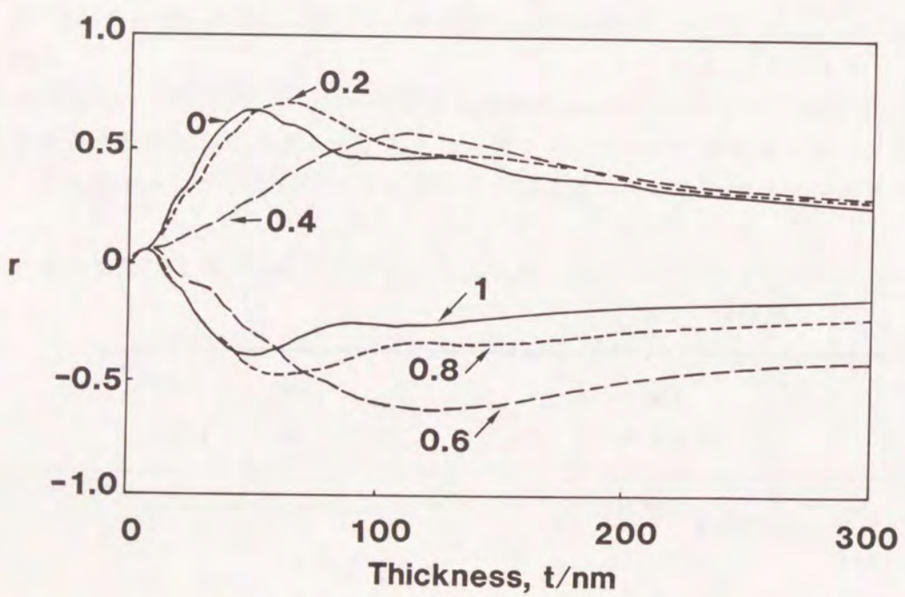



図4-2　種々の回折条件におけるｒ値の結晶厚依存性。図中に示した数値はｋ$_x$/ｇの値である。



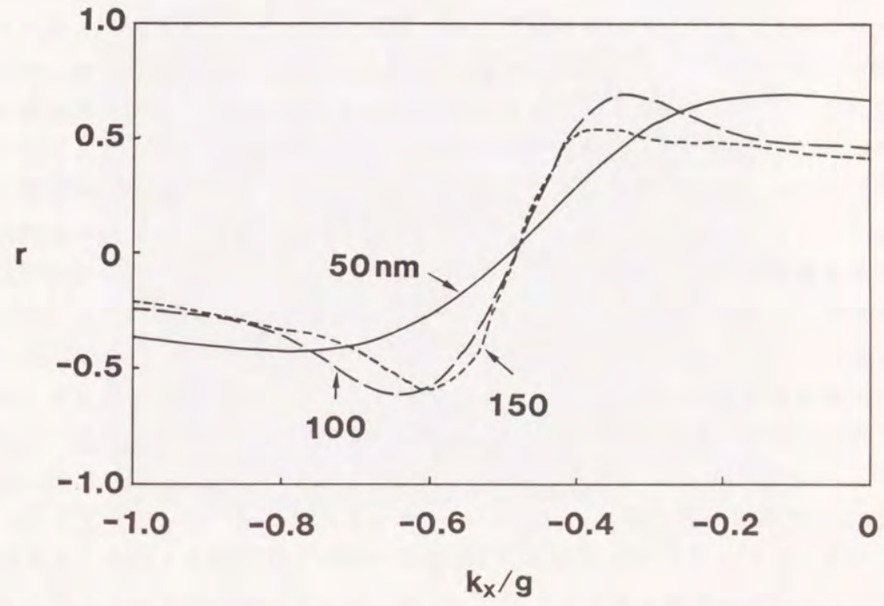



図4-3　３種類の厚さ(nm)の試料におけるｒ値の回折条件にともなう変化

きさに切り取りブリッヂマン法により単結晶にした。単結晶試料はＸ線ラウエ法を用いて結晶方位を決定した後、さらに低速切断機及び放電加工機を用いて、厚さ0.3mm 直径3mmの円盤状試料を盤面の法線方向がおおよそ[001]になるように切り取った。熱処理にともなう変態温度の変化ならびに結晶構造の変化を調べるため、1273Kで3600s溶体化処理を行った後、次に示す３種類の熱処理を行った。(a)263KのNaOH水溶液に焼き入れる。(b)363Kの温水に焼き入れる。(c)温水焼入れを行った後、更に523Kで3.6ks時効を行う。これらの試料は今後、試料(a)、(b)および(c)と呼ぶことにする。ALCHEMI用の試料は$CH_3OH$と$H_2SO_4$を4:1の割合で混合したものを用いてジェット研磨し、さらに$CrO_3$の過飽和$H_3PO_4$液を用いて電解研磨した。試料の変態温度はＤＳＣ測定により決定した。ＤＳＣ測定はRigaku DSC-8230Bとその制御システムであるTAS100を用い、昇降温速度は10K/minにて行った。ALCHEMI測定はHitachi、H-600FE電界放射型電子銃付高分解能分析電顕を用いて$L2_1$構造の{200}面チャンネリングの条件下で行った。加速電圧は100kVで電子線のビーム径は約30mn、また試料表面に収束されたビームの収束角αは1.5mrad以下である。

4－4．結果

図4-4に試料(a)、(b)および(c)のＤＳＣ曲線を示す。下側に冷却時の曲線を、また上側に加熱時の曲線を示す。下側の曲線の発熱ピークはマルテンサイト変態にともなうもの、また上側の曲線の吸熱ピークはその逆変態にともなうものである。この図でわかるように焼入れ速度が遅くなるにともない変態温度が上昇すること、また焼入れ後の時効処理によっても変態温度が上昇することが確認された。また、この図から変態温度の上昇と逆変態温度のそれは同程度に変化することがわかる。 このことは時効にともなうＭ$_s$温度の変化が核生成に必要な変態駆動力の変化ではなく、むしろ母相とマルテンサイト相の熱力学的平衡温度（Ｔ$_0$点）の変化によるものであることを示唆している。図4-5は時効した試料の電顕組織を示す。この図からわかるように析出物などの微細組織の出現は確認できなかった。このことから、先程示した変態温度の上昇は析出物の生成にともなう合金組成の変化や析出物の回りの応力場に起因するものではないことがわかる。 この試料に関して、ALCHEMI法を用いて原子配列を調べた。図4-6は結果の一例を示す。(a)と(b)はそれぞれ励起誤差がｓ＞0 とｓ＜0 の場合のＥＤＸスペクトルである。これら図でAlのＸ線強度を大体同じ程度にしてあるがCuのＸ線強度はｓ＞0 の場合に強くなっているのがわかる。ところで、今問題にしているNi元素のＸ線強度は明らかにｓ＞0 のときに強くなっている

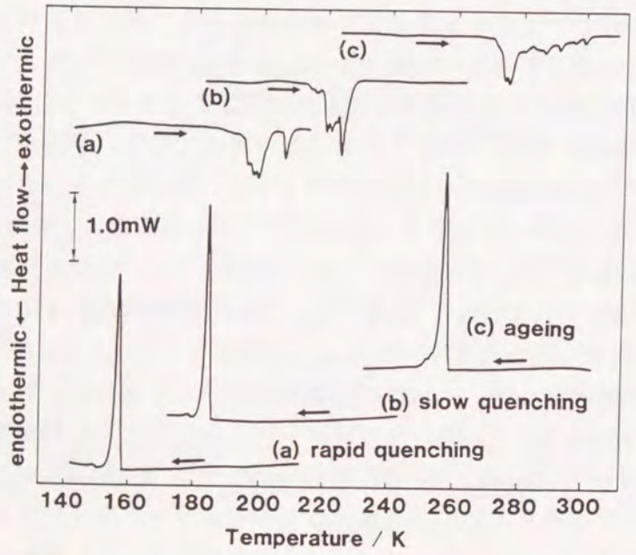



図4-4　ＤＣＳ測定結果　(a):NaOHに焼き入れた試料　(b):温水に焼き入れた試料　(c):時効した試料






図4-5　時効した試料の明視野像。

のがわかる。このことから、２－２節で述べた考察にしたがえば第３元素NiはサイトⅡを占めると推察できる。(c)および(d)にはＥＤＸスペクトルを測定したときの回折図形を示している。回折斑点はスポットというよりむしろ円盤状に広がっている。これは電子線を試料表面に収束させたためで円盤の直径から電子線の収束角$2\alpha$が2.5mradであることがわかった。また、(e)および(f)には(c)および(d)の回折図形における菊地線と回折斑点の位置関係を模式的に示した図である。 200反射位置とそれに対応する菊地線の位置から、励起誤差ｓが求められる。それを$k_x/g$を用いて表すと、ｓ＞0 の場合は$k_x/g=0.69$、ｓ＜0 の場合は$k_x/g=0.23$であることがわかった。また、この領域から取った収束電子線回折図形を図4-7(a)に示す。 この図形は400反射に対してちょうどブラッグ条件を満足しており、 400反射の円盤の中に見える縞の間隔から試料厚さを求めることができる。

Kelly等によれば[8]、試料厚さｔは励起誤差ｓおよびブラッグ条件を満足している反射の消衰距離$\xi_g$との間には次式の関係がある。

$$(s_i/n_i)^2+(1/n_i^2)(1/\xi_g^2)=1/t^2 \qquad (4\text{-}4)$$

ここで$n_i$は自然数である。ところで、ｓは図4-7(b)に示した$\Delta\theta_i$と$2\theta_d$を用いて

$$s_i=\lambda/d^2(\Delta\theta_i/2\theta_d) \qquad (4\text{-}5)$$

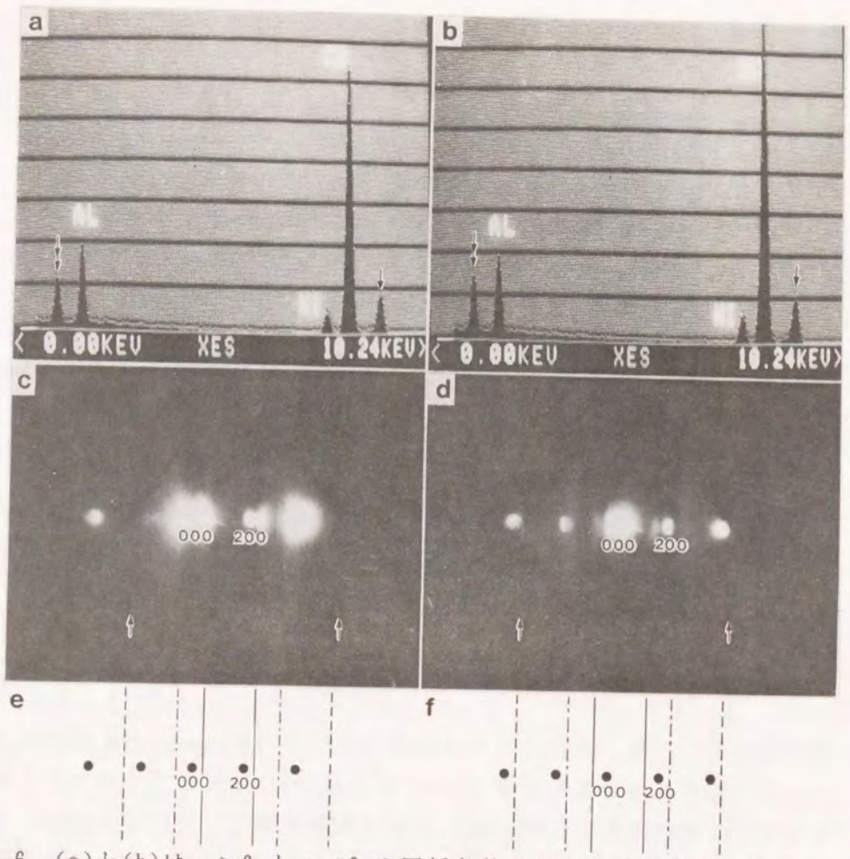



図4-6 (a)と(b)はｓ＞0 とｓ＜0 の回折条件で測定したＥＤＸスペクトル。図中の矢印と２重の矢印はそれぞれCuK$_\beta$線とＬ線を示している。(c)と(d)は(a)と(b)の測定直後に撮った電子回折図形。(e)と(f)にその回折斑点と菊池線の位置をわかりやすく示した。実線、一点鎖線および破線はそれぞれ200、400および800反射に対応する菊池線の位置を示している。

から求められる。ここで、λは入射電子線の波長を示している。 式(4-4)において横軸に$1/n_i^2$を縦軸に$s_i/n_i$をとってプロットしたとき、 そのグラフのｙ切片が$1/t^2$に相当する。

このようにして得られた試料厚さは約80nmであった。これは計算によって得られたALCHEMI測定に最適な厚さの範囲内にある。 他の試料については正確な解析を行っていないが、 収束電子回折図形がおおよそ図4-7と同じような図形になるような厚さのところで測定を行った。 図4-6のＥＤＸスペクトルのそれぞれのＸ線強度の積分値を表4-2に示す。これらの積分値を式(4-1)および(4-2)



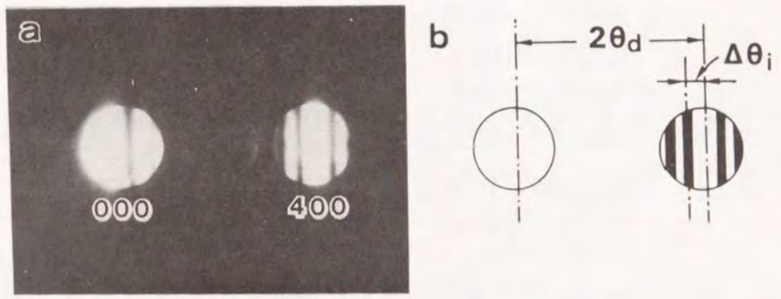



図4-7 (a):図4-6に示したＥＤＸスペクトルと電子回折図形を調べた領域と同じ領域で撮った収束電子線回折図形 (b):試料厚の解析に必要な$2\theta_d$と$\Delta\theta_i$

に代入して得られたｋの値を表の最後の列に示した。他の試料についても同様に測定し、その結果についても表4-2に示してある。 この表からわかるようにｋの値はいずれも 0.1程度でおおよそのNi原子はサイトⅡに存在すると考えられる。 また、この表には、式(4-2)と(2-32)を用いて算出されたｒ値についてもｓ＞0 とｓ＜0 のそれぞれについて示した。 これらのｒ値は図4-3に示した計算で予測される値より下回っている。この原因は試料内部の歪みの影響や1電子励起による非弾性散乱の効果を取り入れていないこと、さらにまた計算に用いた吸収ポテンシャルは格子振動を単純なEinsteinモデルに基づいて得られた荒いで近似であることなどが考えられる。

## ４－５．考察

今回の実験によってCu-Al-Ni合金中のNi原子は熱処理にかかわらずサイトⅡを占めていることがわかった。このことから、Cu-Al-Ni合金の規則構造は$DO_3$と呼ばれているが、サイトⅡとサイトⅢが厳密な意味で異なることから、$L2_1$構造と見る方がよいであろう。ところで、この結果はOtsukaらによる中性子回折の結果[6]とよく一致した。

今回の実験によって、Niの原子位置は熱処理によって変化しないことがわかったが、このことは焼入れ速度の違いや時効による変態温度の変化がNiの規則

表4-2　ALCHEMIの測定結果。３種類の回折条件下で得た各元素のＸ線強度$N_{Cu}$、$N_{Al}$、$N_{Ni}$およびｋ値を示す。

| 試料 | 回折条件 | $N_{Cu}$ | $N_{Al}$ | $N_{Ni}$ | r | k |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (a) | s>0 | 13536 | 2483 | 1114 | -0.19 | |
| | s<0 | 19641 | 2863 | 1727 | 0.16 | 0.11±0.11 |
| | non-chan. | 23505 | 3819 | 1733 | | |
| (b) | s>0 | 22465 | 4137 | 1669 | -0.19 | |
| | s<0 | 27755 | 3855 | 2247 | 0.21 | 0.10±0.08 |
| | non-chan. | 20259 | 3284 | 1569 | | |
| (c) | s>0 | 14383 | 2804 | 1004 | -0.30 | |
| | s<0 | 20883 | 2910 | 1665 | 0.20 | 0.06±0.08 |
| | non-chan. | 9110 | 1457 | 750 | | |
| | s>0 | 61208 | 12296 | 4544 | -0.19 | |
| | s<0 | 76795 | 11834 | 6063 | 0.20 | 0.15±0.05 |
| | non-chan. | 70718 | 12537 | 5236 | | |

化とは一応関係ないことを示している。したがって、その原因はむしろAl原子によると考えられる。 ところで、最近のNakata[9]らのＸ線回折による研究では、今回の熱処理と同様のNaOHへの急速焼入れを行った場合と温水に焼入れた場合とを比べると、両者の最近接間の規則化の度合には大きな違いは見受けられなかったが、第２近接間の規則化の度合には急速に焼き入れたものではかなり不十分であることが見いだされた。したがってCu-Al-Ni合金の規則化過程としては、Cu-Zn-Al合金と同様[10]、まずＢ２の規則化すなわちｂｃｃ格子の体心位置と体偶位置の間で規則化が始まり、その後体隅位置の間で規則化が進行すると考えられる。この実験事実と今回の実験結果を合わせて考えると、急速焼入れを行った試料では体隅位置の間での規則化が不十分であるにもかかわらず、Niはほぼサイト Ⅱ への規則化を完了している。したがって、Ni原子のサイト Ⅱ への規則化は最近接間の規則化が起こっているときに同時に起こるものと思われる。そして、その後第２近接間でCuとAlとの間で規則化が進行する。Ｘ



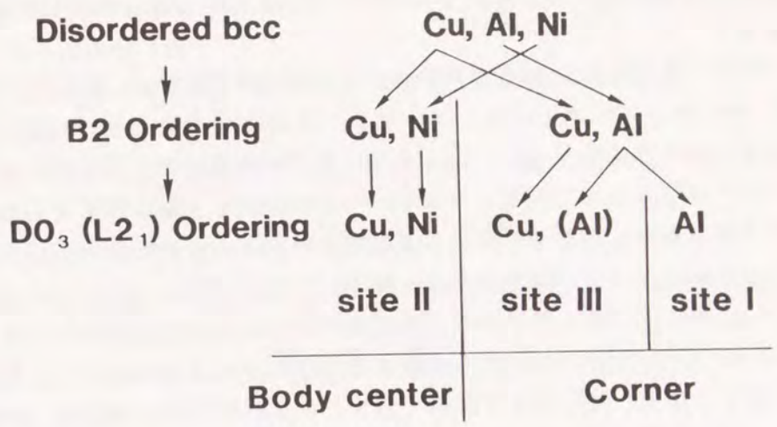



図4-8　Cu-Al-Ni合金における規則化過程

線回折の結果では、最近接間の規則化は急速焼き入れを行った試料でもほぼ完了していたことから、変態温度の上昇はむしろ第２近接の規則化に関連していると思われる。そして、本実験により、後者の規則化過程ではNi原子の規則化はこの段階では完了していることが分かった。その様子を摸式的に図4-8に示した。 最近接間の規則化が始まる時点でAlとNiがそれぞれ異なったサイトに規則化する。そして、第２近接間の規則化が起こるときはAlとCu原子間の規則化でありNi原子は関与しない。 ところで、図4-8のような規則化過程を考えると、Ｂ２からＤ$0_3$へ、さらにＬ$2_1$構造へ規則化すると言ったものではなく、むしろＢ２から第２近接間の規則化が起こって直接Ｌ$2_1$への規則化が起こると言える。すなわち、Cu-Al-Ni合金での規則化過程はＢ２→Ｌ$2_1$であると言える。

ところで、今回の実験によるとNi原子の規則化は極めて早い段階で起こっている。しかも、その位置がAl原子の最近接位置であることを考えれば、この規則化はNiとAlの強い結合エネルギーに起因しているのではないかと思われる。Ｂ２への規則化が起こったときにNiが体心位置に、Alが体隅位置に規則化するとすればNi原子は平均４個のAl原子を最近接位置に持つことになり、結合エネルギーは大きくなる。 kajitaniら[3][4]や中村らのモデル[5]ではNiはAlの第２近接位置に存在することになるが、NiとAlとの強い結合を考えればむしろ不自然な構造と言える。ところで、このようなAlとNiの強い結合はAlの拡散を抑制する働きをもつことが予想される。実際、Ni添加によりAlの拡散が著しく改善されたことは中村らの研究[5]より明らかである。 彼らはNiの原子位置をサ

イトⅢと考えたためそのメカニズムについては明らかにできなかった。しかし、NiがサイトⅡを占有していると考えれば、このことは上述したように容易に理解できる。

ところで、Ni原子はCu原子との結合がそれほど強くない。したがってCu-Al系の$\beta_1$相においてNi原子はよく固溶する。しかも、拡散し易いAl原子とは引力的な強い相互作用をもつ。このようなNi原子の特異性のためAl原子をピン止めするのに有効であったと考えられる。Niと比較的よく似た性質をもつFe, Coなどの元素は確かにAl原子と強い引力的相互作用をもつがCu原子とは斥力的な相互作用をもち、Cuとは固溶相を作らない。したがって、このような元素はほとんど $\beta_1$相にも固溶しないのでAl原子のピン止めの役割は果すことはできない。したがって、Al原子の拡散を抑制するためにはNi原子のような性質、すなわちCu原子とは余り強い相互作用をもたず、一方Al原子とは強い引力的相互作用をもつ事が必要といえる。このNiと同じような性質をもつ元素としては、周期率表でNiのすぐ下にあるPdがある[11]。おそらく、Pd元素などはNiと同様Al原子のピン止め効果に有効な働きをもたらすであろう。しかし、その他の元素は余りこのような性質を示さない。Cu-Al合金の添加元素としてNiがよく用いいられるのはこのためであろう。

## 4－6．結論

1．Cu-Al-Ni合金においてNi原子はAl原子と最近接の位置関係にあるサイトⅡにほぼ完全に規則化している。この規則化は高温で安定なβ相領域から急速に焼入れたものについても時効したものと同様に観測された。
2．この規則化は高温で起こるB２の規則化と共に起こり、低温時効で起こる$L2_1(DO_3)$への規則化過程では変化しない。
3．Cu-Al-Ni合金の場合、低温での時効により変態温度の上昇が観測されるが、これはNi原子の再配列によるものではなく、むしろ第２近接間の規則化に関連していると考えられる。
4．Cu-Al-Ni合金はNi原子を含まない Cu-Al２元系合金に比べて時効による形状記憶効果の低下をかなり押えることが知られている。これは主としてNiとAlの強い結合がAl原子の拡散を抑制しているためと考えられる。

## 参考文献


(1) K. Otsuka and K. Shimizu: Scripta Met., 4 (1970), 469.
(2) K. Otsuka and K. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys., 8 (1969), 1196.
(3) 梶谷剛、平野賢一：東北大学核理研研究報告，8 (1975), 323.





(4) T. Kajitani and K. Hirano: Proc. Int. Conf. on New Aspects of Martensitic Transformation, Suppl. to Trans. Jpn Inst. Metals, 17 (1976), 117.
(5) 中村藤伸、楠井潤、清水吉広、高村仁一：日本金属学会誌，44 (1980), 1302.
(6) K. Otsuka, M. Tokonami, K. Shimizu, Y. Iwata and I. Shibuya: Acta Met., 27 (1979), 965.
(7) Ye: 学位論文　東京大学　(1990).
(8) P. M. Kelly, A. Jostson, R. G. Blabe and J. G. Napier: Phys. Status Solidi, (a) 31 (1975), 771.
(9) Y. Nakata, T. Tadaki and K. Shimizu: Trans. Jpn Inst. Metals, 26 (1985), 646.
(10) R. Rapacioli and Ahlers: Scripta Met., 11 (1977), 1147.
(11) Constitution of Binary Alloys, ed. M. Hansen, McGrow Hill Book Comp. Inc., New York, (1958).

# 第5章　Au-Cu-Zn合金における母相の結晶構造

## 5－1．緒言

Au-Cu-Zn形状記憶合金は高温では不規則のｂｃｃ構造を持つが温度の低下にともなってＢ２を経てＬ$2_1$構造に規則化し[1][2]、そしてさらにＭ18Ｒ構造のマルテンサイト相へ変態する[3]。そして、このマルテンサイト変態およびその逆変態に関連して形状記憶効果や擬弾性が現れることが知られている[3][4]。Ｌ$2_1$およびＭ18Ｒの結晶構造についてはすでに第１章でふれたが、その各原子サイトにどの元素が位置するかについては必ずしも明らかとは言えない。Au-Cu－Zn合金における各元素の原子位置については今までに２つのモデルが提案されている。DugginとRachingerによって[1]報告された構造は図1-1に示したサイトⅡにZn原子が、またサイトⅢにはCu原子がそしてサイトⅠにはAu原子が入ったものである。一方、KuboとShimizuのモデル[3]はサイトⅡにCu原子が、またサイトⅢにZn原子がそしてサイトⅠにAu原子が入ったものである。ただし、DugginとRachingerのモデル(ＤＳモデル)は母相を解析した結果であり、一方、KuboとShimizu のモデル(ＫＳモデル)はマルテンサイト相の格子定数をもとに考察したものである。もし、両者のモデルがいずれも正しいとすれば、マルテンサイト変態は無拡散のはずであるから、マルテンサイト時効中に結晶構造が変化したことになる。ところで、これは極めて重要な問題点であるが、これに関しては余り詳しく調べられていない。その１つの原因は第１章で既にふれたように、両者のモデルをＸ線を用いて区別することがかなり難しいからである。すなわち、両者の違いはCu原子とZn原子の位置の違いであるが、どちらの元素もほとんど同じ原子散乱因子をもつので、どちらの結晶においても予想されるＸ線回折強度はほとんど同じになってしまう。そのようなわけで現在でも両者のどちらが正しいかは必ずしも明らかとは言えない。そこで、本研究の第１の目的は、ALCHEMI法を用いて、通常のＸ線回折では困難とされる上述の問題を明らかにすることにある。ところで、Au-Cu-Zn合金と同様の結晶構造をもつCu-Al-Ni合金については時効や熱処理によって変態温度がかなり変化することを示した。しかしながら、本合金に関してはその点に関する研究報告が余りない。そこで本研究では、熱処理に伴う変態温度の変化についてもＤＳＣ測定を行って詳しく調べ、その変化をCu-Al-Ni合金と対比して、両者の相違の原因についても考察する。



## 5－2．Au-Cu-Zn合金に対するALCHEMI法の応用

Au-Cu-Zn合金の母相状態での結晶構造はCu-Al-Ni合金と同様、図1-1に示したＤ$0_3$あるいはＬ$2_1$構造であることがＸ線回折によって知られている。すなわち、Au原子は図1-1におけるサイトＩの位置に存在するとされている。しかしながら、CuとZnの原子位置は、それらの原子番号は１つ異なるだけなので、Ｘ線によってそれらを識別することは困難であり、前章と同様、ALCHEMI法が識別のために残された有力な方法の１つである。そこで、実際どの程度の精度の実験がどのような実験条件で期待できるのかを調べるため、第３章で示した吸収の効果を考慮してあらかじめ計算を行った。計算は $Cu_3Al$の場合と同様に13波まで考慮した多波近似を用いた。計算の詳細は３－２節と同様である。計算結果を図5-1 に示す。この図は種々の回折条件の下での厚さと式(2-32)によって定義されたｒ値の関係を示したものである。ｒ値の計算に当たってはCu-Al-Niの場合と同様サイトⅡで構成される原子面を$\alpha$面、またサイトⅠとサイトⅢで構成される原子面を$\beta$面とした。図5-1を$Cu_3Al$合金についての同様の計算結果を示した図4-2と比べたとき、２つの相違点が見られる。１つは $Cu_3Al$の場合には$s>0$($k_x/g>0.5$)のときに$r>0$($k_x/g<0.5$)となり、$s<0$ のとき$r<0$ となったのに対し、Au-Cu-Znの場合には$s>0$ のとき$r<0$ となり、$s<0$ のとき$r>0$ となっている点である。これは、第２章でもふれたように動力学的計算結果から容易に理解できる。すなわち、２－３節で述べたように、

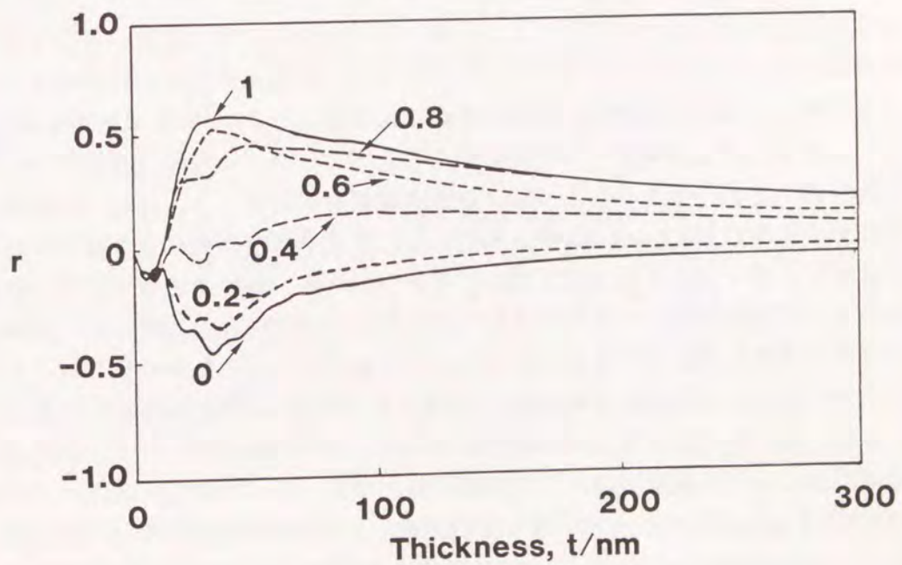



図5-1　$AuCuZn_2$における r 値と試料厚の関係。

s＞0 の回折条件では原子散乱因子の小さな原子面で、またs＜0 の時にはそれの大きな原子面で電子線強度が強くなるが、Cu-Al-Ni合金の場合にはAl原子を含まないα面が散乱強度の大きな面であるのに対し、Au-Cu-Zn合金の場合にはAu原子を含むβ面が散乱強度の大きな面となる。したがって、s＜0 のとき、Cu-Al-Niではα面が、Au-Cu-Znではβ面が電子線強度の強い面となる。もう1つの相違点は、図4-2からわかるように、$Cu_3Al$ではs＞0($k_x/g > 0.5$)とs＜0($k_x/g < 0.5$)の両方の場合においてrの絶対値は同程度に大きくなるが、Au-Cu-Zn合金ではs＜0の場合にあまり大きな値にならない。これは3-3-4節で述べたAu原子の吸収の効果によるものと考えられる。すなわち、s＜0 の場合にはAuとCuからなるβ面が励起されるが、Au原子での吸収が大きいためAuを含む原子面での電子線強度が余り強くなれないためと考えられる。しかしながら、図3-1に示したAuMnほど強い吸収の影響は受けないようである。そのほか、際立った特徴というほどではないが、Au-Cu-Zn合金の方が比較的薄い領域でr値が大きくなっている。これは、AuとCuおよびZnなどの元素との散乱ポテンシャルの差がAlとCuとのそれよりも大きいことに起因していると思われる。いずれにしても、図5-1 からわかるように、$Cu_3Al$ 合金の場合より比較的薄い領域にr値の大きい場所があることが予想される。

5－3．実験方法

Cu-Au-Zn合金をCu-21Au-45Zn(at%)の配合組成でCu(99.99%)、Au(99.99%)およびZn(99.999%) をアルゴンによって満たした石英管の中で溶解することにより作製した。そして、インゴットは再び内径8mm の真空封入された石英管の中で再溶解し、続いて内径3mm の石英管の中に鋳造した。これらの試料は873Kで1日間アルゴンを満たした石英管の中で均一化した。これから厚さ0.3mm の円盤状試料を切り取り、ＤＳＣおよび分析電顕用試料とした。また、Ｘ線回折用の粉末試料は200メッシュ(74μm)のふるいを通り抜けたものをＸ線回折装置の試料ホルダーに取り付けた。残ったインゴットの一部は原子吸光化学分析用試料として使用した。分析の結果はCu-20.7Au-43.8Zn(at%)であった。円盤状の試料は空気中で、また粉末試料はアルゴン封入された石英管の中で、ともに873Kで300ｓの間溶体化処理後、氷水中あるいは373Kの沸騰水中に焼き入れた後、種々の時間室温で時効処理を行った。電顕試料はボールマン法による電解研磨により円盤状試料から作製にした。なお、ＤＳＣ測定はRigaku DSC-8230Bとその制御システムであるTAS100を用い、昇降温速度は10K/minにて行った。ALCHEMI測定はHitachi H-600FE電界放射型電子銃付高分解能分析電顕を用いて$L2_1$構造の{200}面チャンネリングの条件下で行った。加速電圧は100kVで、



電子線のビーム径は約30nm、また試料表面に収束されたビームの収束角αは1.5 mradより少なかった。Ｘ線回折はCuの回転対陰極子とグラファイトのモノクロメータを備えたRigaku rad-RBを用いて行った。

5－4．結果

5-4-1．ＤＳＣ測定

βにおける$L2_1$規則化は焼入れの過程で起こるので、規則化の程度は焼入れ速度に大きく左右される。そしてまた、低温での時効にも影響されることが予想される。実際、Cu-Al-Ni形状記憶合金の場合は、前章で述べたように焼入

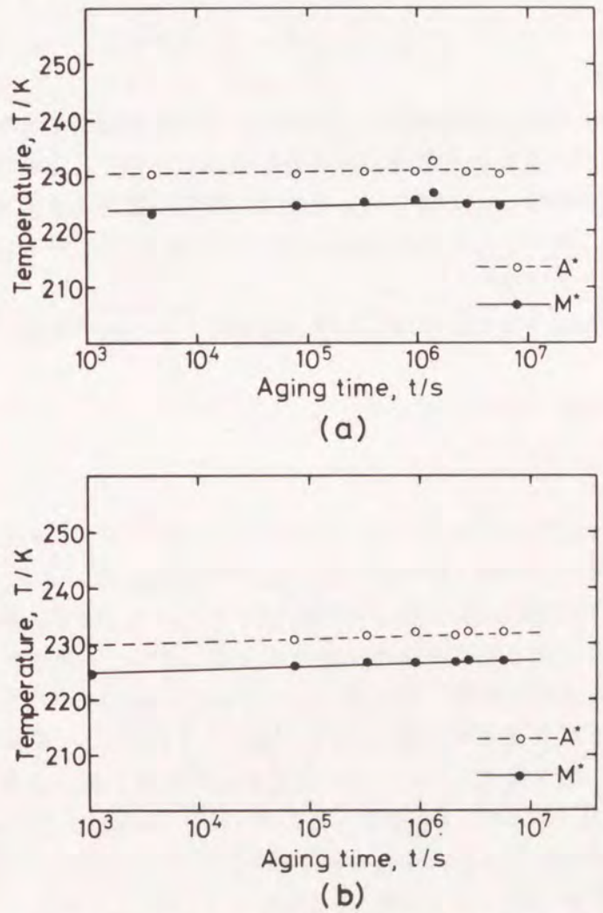



図5-2　ＤＳＣ測定より得た室温時効にともなう変態温度の変化
(a):は氷水中に焼き入れた場合、(b):沸騰水に焼き入れた場合を示す。

れ速度や低温での時効の影響を受けやすい[5][6]。そこで、本合金においてもＤＳＣ測定により時効や焼入れ速度の影響を調べた。焼入れは氷水中へと沸騰水中への２種類を行った。図5-2(a)と(b) はそれぞれ沸騰水と氷水に焼き入れた試料に関して、室温時効にともなう変態温度の変化を示したものである。 この図で、M*は冷却時における発熱のピーク温度で、またA*は昇温時の吸熱ピークの温度である。 この図からわかるように、変態温度は焼入れ速度や焼入れ後の時効によって余り影響されないことがわかる。 これはCu-Al-Ni合金の場合と異なり[5]、氷水中に焼入れた場合でも規則化はその途中で十分進行し、ほぼ完全に規則化した状態になっているものと考えられる。このことに関しては後で示すＸ線回折やALCHEMI法による結果と矛盾しない。

5-4-2. Ｘ線回折

CuとZnのように原子番号の接近した元素の原子位置を通常のＸ線回折法で識別することは極めて困難と言える。しかしながら、Auとそれらの元素を識別することはさほど困難なことではない。そこで、まずＸ線回折によりAuの規則化の状態を調べた。まず、$L2_1$規則構造(ホイスラー構造)における結晶の散乱因子について調べてみよう。

Au-Cu-Zn合金のような$L2_1$構造における構造因子は一般に次式によって表わせられる。

$$F_1 = 4(f_{\mathrm{I}} + 2f_{\mathrm{II}} + f_{\mathrm{III}})$$
$$F_2 = 4(f_{\mathrm{I}} - 2f_{\mathrm{II}} + f_{\mathrm{III}}) \qquad (5\text{-}1)$$
$$F_3 = 4(f_{\mathrm{I}} - f_{\mathrm{III}})$$

ここで、 $f_{\mathrm{I}}$、$f_{\mathrm{II}}$および$f_{\mathrm{III}}$はそれぞれサイトⅠ、ⅡおよびⅢにおける原子散乱因子である。それらの原子散乱因子は文献(7)を参照した。また、$F_1$はｂｃｃ格子の基本格子反射についての結晶構造因子で$F_2$と$F_3$は$L2_1$規則格子構造における最近接原子対と第２近接原子対の規則性に基づくものである。ところで、Ｘ線に対するCuとZnの原子散乱因子はAuのものに比べてかなり近いので、ここではそれらを区別せずどちらも$f_{Cu}'$で表すことにする。 Au原子の濃度を$C_{Au}$とし、またAu原子がサイトⅠ、サイトⅡおよびサイトⅢに分配される割合をそれぞれ$k_{\mathrm{I}}$、$k_{\mathrm{II}}$および$k_{\mathrm{III}}$とする。ここで、$k_{\mathrm{I}}$、$k_{\mathrm{II}}$および$k_{\mathrm{III}}$の間には次のような関係がある。

$$k_{\mathrm{I}} + k_{\mathrm{II}} + k_{\mathrm{III}} = 1 \qquad (5\text{-}2)$$

この場合、上述の結晶構造因子は次式で表すことができる。

$$F_1 = 4[4C_{Au}f_{Au} + 4(1 - C_{Au})f_{Cu}']$$
$$F_2 = 4\{[4k_{\mathrm{I}}C_{Au}f_{Au} + (1 - 4C_{Au}k_{\mathrm{I}})f_{Cu}']$$
$$-2[2k_{\mathrm{I}}C_{Au}f_{Au} - (1 - 2k_{\mathrm{I}}C_{Au})f_{Cu}']$$
$$+[4k_{\mathrm{III}}C_{Au}f_{Au} + (1 - 4k_{\mathrm{III}})C_{Au}f_{Cu}']\} \qquad (5\text{-}3)$$
$$F_3 = 4\{[(4C_{Au}k_{\mathrm{I}}f_{Au} + (1 - 4k_{\mathrm{I}}C_{Au})f_{Cu}']$$
$$-[4C_{Au}k_{\mathrm{III}}f_{Au} + (1 - 4k_{\mathrm{III}}C_{Au})f_{Cu}']\}$$

この式は式(5-2)用いると次式のように簡単になる。

$$F_2 = 16C_{Au}(k_{\mathrm{I}} + k_{\mathrm{III}} - 2k_{\mathrm{II}})(f_{Au} - f_{Cu}')$$
$$F_3 = 16C_{Au}(k_{\mathrm{I}} - k_{\mathrm{III}})(f_{Au} - f_{Cu}') \qquad (5\text{-}4)$$

ここで、Auの原子位置がＤＲモデルおよびＫＳモデルのようにサイトⅠに局在しているならば$F_2$と$F_3$は等しくなることがわかる。また、$F_2 > F_3$であればAu原子は主としてサイトⅠとサイトⅢの両方のサイトに分布していると言えるし、また、$F_2 < F_3$であればAu原子は主としてサイトⅠとサイトⅡに分布していると言える。

次に実験結果について述べる。 図5-3には粉末試料から得られたＸ線回折プロファイルを示し、 表5-1には、そのＸ線回折プロファイルから得られた数種類の反射の積分強度を220反射を100.0として示した。Ｘ線の積分強度Ｉは散乱因子Ｆと

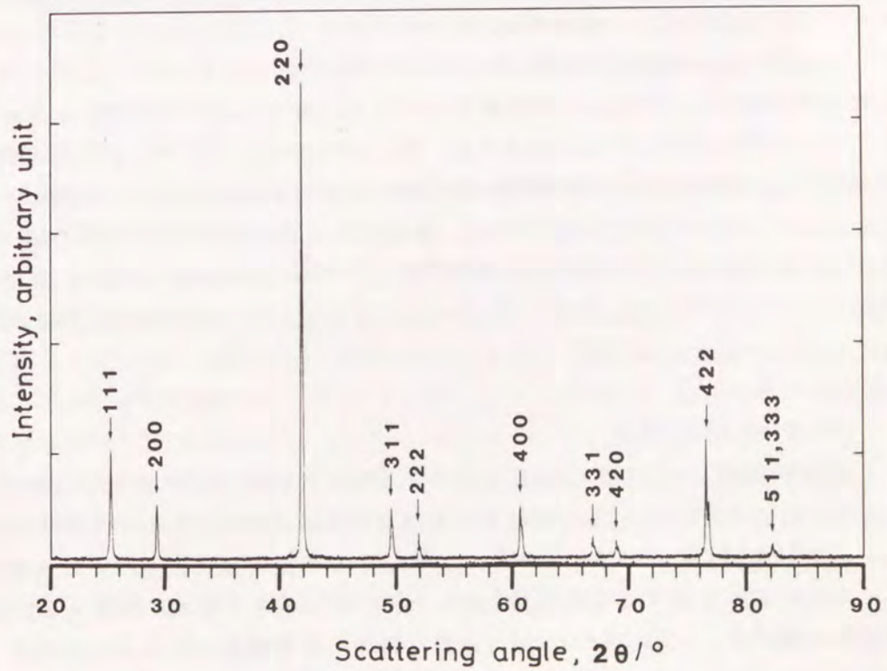



図5-3　粉末Ｘ線回折プロファイル

表5-1　X線回折の結果とその解析

| 2θ | h k l | 型 | 強度(I) | $\|F\|_{obs}$ | $\|F\|_{cal}$ | $\|F\|_{obs}/\|F\|_{cal}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 42.0 | 2 2 0 | $F_1$ | 100.00 | | | |
| 49.7 | 3 1 1 | $F_3$ | 14.97 | 38.7 | 31.6 | 1.22 |
| 52.1 | 2 2 2 | $F_2$ | 3.41 | 33.8 | 29.0 | 1.17 |
| 60.9 | 4 0 0 | $F_1$ | 14.86 | | | |
| 67.1 | 3 3 1 | $F_3$ | 5.34 | 33.5 | 29.0 | 1.16 |
| 69.1 | 4 2 0 | $F_2$ | 4.31 | 31.31 | 26.2 | 1.19 |

$$I \propto j T L F^2 \qquad (5\text{-}5)$$

の関係にある。ここで、j、TおよびLはそれぞれ多重度因子、温度因子およびLorentz偏極因子である。比例係数と温度因子を基本格子反射の220と400の各反射を用いて決定し、それを使って積分強度Iから計算されたFの値を表5-1の$|F|_{obs}$の欄に示した。また、この表に示された$|F|_{cal}$はAu原子が完全にサイトIに規則化した場合の散乱因子を示す。この表からわかるように$|F|_{obs}/|F|_{cal}$の値は$F_2$と$F_3$のどちらにおいてもほぼ等しく、このことはAu原子がほぼ完全にサイトIに規則化していると考えてよいことを示している。ここで、それらの値が1より大きくなっているのはX線における1次消衰効果のため[8]、非常に強い220反射が運動学的な回折理論から予想される値より小さくなってしまったことに起因する。その場合、実測された220反射の積分強度を元にして算出した比例定数は実際の値より小さく評価されるため、計算されたFも小さくなってしまう。そのために$|F|_{obs}/|F|_{cal}$の値は1以上になってしまったと考えられる。

### 5-4-3. ALCHEMI測定

X線回折の結果、従来から報告されているようにAu原子はサイトIをほぼ占有していることがわかった。しかも、その占有率はほぼ完全なものと考えられる。しかしながら、序論でも述べたようにCuとZnの原子散乱因子がかなり接近しており両者を区別することは難しい。そこでALCHEMI法を用いてCuとZnの原子位置を調べた。図5-4(a)と(b)は薄膜試料のある領域から取ったEDXスペクトルで、(c)と(d)はそのとき撮影した電子線回折図形である。これらの回折図形から(a)は$s>0$の条件下で、また(b)は$s<0$の条件下でのEDXスペク



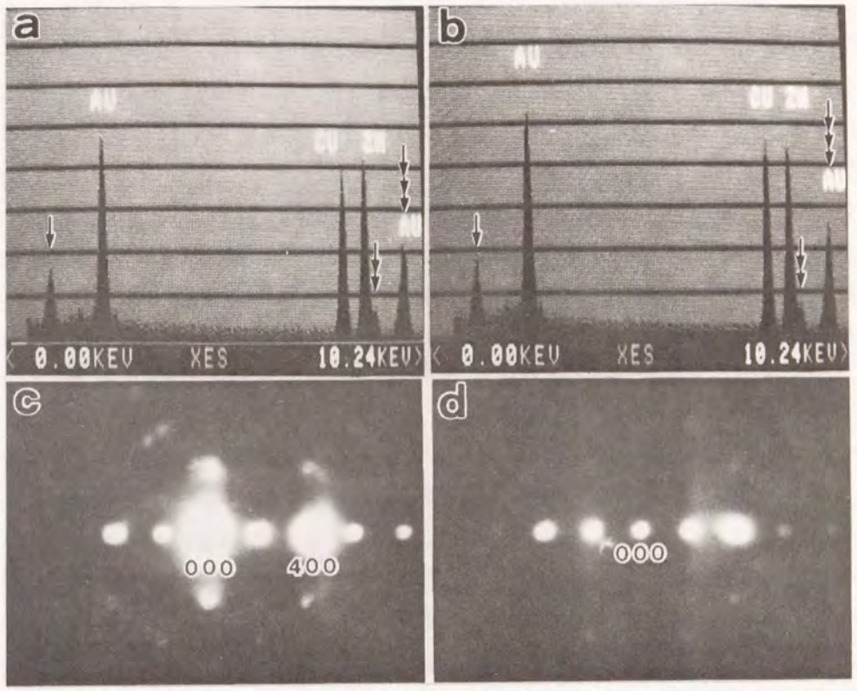



図5-4　(a),(b): $s>0$ と $s<0$ の回折条件におけるEDXスペクトル。(c),(d):それぞれのスペクトル測定直後に撮られた電子回折図形

トルであることがわかる。このような回折条件の変化と3種類の元素からのEDXスペクトル強度を対照してみると、AuとZnのX線強度比は$s>0$の場合と$s<0$の場合とでかなり異なっているが、一方AuとCuのそれは2つの回折条件で余り変化していない。このことはAuとCuは同じ原子面に存在するが、AuとZnは異なる原子面に存在することを意味している。すなわち、Auはサイトに存在しているわけであるから、サイトIと同じ(200)原子面にあるサイトⅢにCuが存在することになる。

次にCuとZnの原子配置を定量的に調べる。Au原子はX線回折実験からわかるようにβ面に位置する。このことから、残りのCuとZnは表5-2のように配置される。ここで、原子配置をパラメータ$k_{Cu}$と$k_{Zn}$を用いて表わしたが、これらはお互いに独立ではなく以下に示した式を満足する。

$$k_{Cu}C_{Cu} + k_{Zn}C_{Zn} = 0.5 \qquad (5\text{-}6)$$

表5-2の式を第2章の2－4節の式(2-22)と(2-24)の$C_m$にCuをX原子、AuをB原子、ZnをA原子として、$k_{Cu}$について求めると、次式のように書き表せる。

$$k_{Cu}=\frac{R^{(1)}N_{Au}^{(1)}/N_{Au}^{(2)}-R^{(2)}N_{Cu}^{(1)}/N_{Cu}^{(2)}}{(1-R^{(2)})N_{Cu}^{(1)}/N_{Cu}^{(2)}-(1-R^{(1)})N_{Au}^{(1)}/N_{Au}^{(2)}} \quad (5\text{-}7)$$

ここで$R^{(n)}$は次式によって表すことができる。

$$R^{(n)}=I_\alpha/I_\beta$$
$$=\frac{N_{Zn}^{(n)}N_{Au}^{(3)}}{(1-k_{Zn})N_{Zn}^{(3)}N_{Au}^{(n)}}-\frac{k_{Zn}}{1-k_{Zn}} \quad (5\text{-}8)$$

式(5-7)において、$k_{Cu}$は$R^{(n)}$の関数として表されるが、その$R^{(n)}$は式(5-8)によって$k_{Zn}$すなわち$k_{Cu}$の関数である。したがって、計算は始めに仮定された$k_{Zn}$の値とその値を用いて式(5-7)によって得られた$k_{Cu}$の値が式(5-6)と矛盾することがなくなるまで繰り返し行った。このようにして得られた$k_{Cu}$の値とその計算に用いた各元素のＥＤＸスペクトル強度を表5-3に示した。測定は２回行ったがそれらは実験の誤差範囲で一致した。この表で示された誤差の評価は２－５節の式(2-31)にしたがった。

表5-2　AuCuZn合金のα面およびβ面におけるAu、Cu、Zn原子の存在割合

| | α面 サイトⅡ | β面 サイトⅠ＆サイトⅢ |
|---|---|---|
| Au | 0 | $C_{Au}$ |
| Cu | $C_{Cu}(1-k_{Cu})$ | $C_{Cu}k_{Cu}$ |
| Zn | $C_{Zn}(1-k_{Zn})$ | $C_{Zn}k_{Zn}$ |

表5-3　Au-Cu-Zn合金におけるALCHEMIの測定結果。３種類の回折条件の下で得た各元素のＸ線強度$N_{Au}$、$N_{Cu}$、$N_{Zn}$および式(2-32)と(5-8)より得られたｒ値と式(5-7)より得られたｋ値を示す。

| 試料 | 回折条件 | $N_{Au}$ | $N_{Cu}$ | $N_{Zn}$ | r | k |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | s>0 | 6300 | 9044 | 10368 | 0.13 | |
| (a) | s<0 | 7458 | 10614 | 10458 | -0.02 | 0.94±0.14 |
| | non-chan. | 7744 | 11548 | 11120 | | |
| | s>0 | 8444 | 12404 | 13240 | 0.06 | |
| (b) | s<0 | 8610 | 12726 | 12084 | -0.04 | 1.07±0.24 |
| | non-chan. | 8120 | 12884 | 11948 | | |



ところで、表5-3にはｓ＞0 とｓ＜0 のそれぞれに対するｒ値も示した。この値は、ｓ＞0 のほうがｓ＜0 に比べて|ｒ|の値が大きくなっているが、この結果は図5-1に示した理論的な予測と定性的にはよく一致していることがわかる。

次に、ALCHEMIの結果とＸ線回折の結果から、Au-Cu-Zn合金の各原子の位置を考えてみることにする。Ｘ線回折の結果ではAu原子はすべてβ面に存在しているので、Cu原子が可能な限りAu原子と同じβ面に存在したとしても、そのときの$k_{Cu}$値は１に達しない。最大の$k_{Cu}$の値は

$$k_{Cu}=(0.5-C_{Au})/C_{Cu}$$
$$=0.293/0.355=0.83 \quad (5\text{-}9)$$

となる。この値と測定された$k_{Cu}$を比べると、やや測定値の方が大きくなっているが、実験誤差を考慮すればほぼ等しいと考えられる。このことは、Au以外にβ面に存在する残りのサイトはすべてCu原子で占められており、α面はZn原子とβ面に納まらなかったCu原子によって占められていると考えられる。この結果を表5-4にまとめて示した。この表からわかるように原子配置は基本的にはサイトⅠはAu原子により、またサイトⅢはCu原子により、そしてサイトⅡはZn原子によって占められていると考えてよい。この原子配置はこれまで提案されたＤＲモデルとＫＳモデルのうち前者と基本的に同じであることがわかる。

表5-4　本実験で用いたAu-Cu-Zn合金の各格子サイトを占める元素の割合

| | α面 サイトⅡ | β面 サイトⅠ | β面 サイトⅢ |
|---|---|---|---|
| Au | 0.0 | 0.207 | 0.0 |
| Cu | 0.062 | 0.043 | 0.25 |
| Zn | 0.438 | 0.0 | 0.0 |

５－５．考察

Au-Cu-Zn合金の結晶構造を組成の点から考えたとき、明らかにＤＲモデルの方が都合がよい。しかしながら、あえてＫＳモデルが提唱されたのは、原子サイズを考えたときには、そのモデルの方が無理なく原子を配置できるからであ

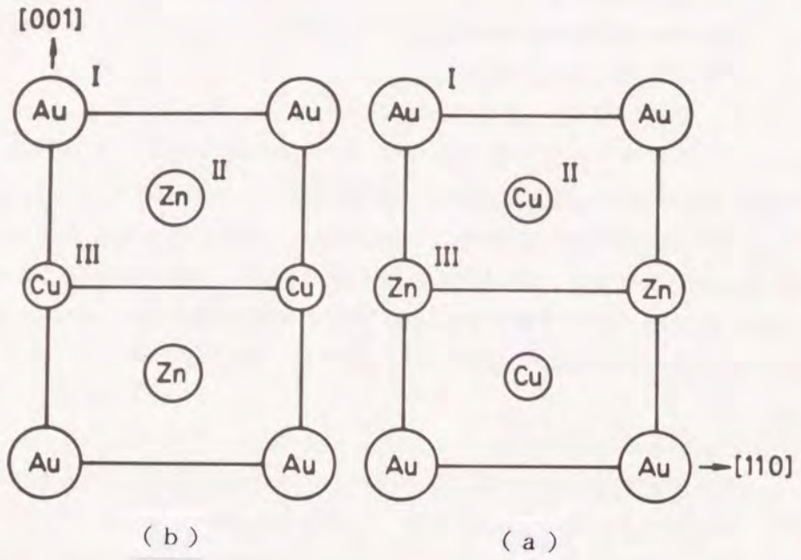



図5-5　母相(1$\bar{1}$0)面の原子配置　(a):ＫＳモデル (b):ＤＲモデル

る。ＫＳモデルにおけるマルテンサイト相の(001)面は図5-5(a)の母相の(1$\bar{1}$0)面に相当するが、 その面に関するＤＲモデルの(b)の場合、隙間なく原子を配置するには、各元素の原子半径をそれらの単体から求めたものから10%以上も変化させる必要がある。このことはそれだけ電子系のエネルギーの損失を招くこととなり、安定な構造とはなり得ないように思われる。 一方、図(a)に示したＫＳモデルの原子配置では５%以下の変更で原子を隙間なく詰めることができる。このことからKuboとShimizuは図(a)に示した配置の方がエネルギー的に安定と考えた。

さらにまた、母相の規則構造である$L2_1$構造の代表例であるホイスラーの場合、構成元素のCu、AlおよびMnの原子半径はサイトＩのAl原子が最も大きく、つぎにサイトⅢのMnが大きく、そして一番小さいのはサイトⅡのCuである。一方、Au-Cu-Zn合金の場合、構成元素の中で最も原子半径が大きいのはAuであり、次にZn、Cuの順番で小さくなる。そこで、ホイスラーと同じように原子サイズの大きい元素からサイトＩ、サイトⅢ、サイトⅡの順番でAu、Cu、Znを配置すると、その構造はＫＳモデルになる。 このことからも、KuboとShimizuはＫＳモデルのほうが妥当であると考えた。

しかし、今回の実験から得られた原子配置はＤＲモデルに一致する。このことはAu-Cu-Zn合金の原子配置は原子半径だけからの考察が必ずしも適したものでないこと示している。その原因は２原子間の化学的な結合エネルギーが母相状態でＤＲモデルの方がかなり安定なためであろう。元素同志の結合力はその２元系の状態図からおおよそ推察することができる。２つの元素がいくつかの金属間化合物を形成する場合はそれらの元素間には引力的相互作用が働くと考えることができる。また、逆にお互いにほとんど固溶相を形成せずに混じり合わない場合はそれらの元素間には斥力的相互作用が働くと考えることができる。更にまた、２つの元素が広い濃度範囲にわたって固溶相を形成する場合はそれらの元素間に働く相互作用は弱いと考えることができる。これらのことからAu、Cu、Znの相互の結合力を見たとき、AuとZnおよびCuとZnの間に強い引力的相互作用が働き、また、もう１つのAuとCuの間にも引力的なものが働くと思われるが、他の２つの場合よりは弱いと考えられる。このことと本実験で得られた結果を比べると、最も弱い結合と思われるAuとCuの結合対が第２近接の位置になり、また強い相互作用のAuとZnおよびAuとCuの結合対は第１近接になるように配置しており、化学エネルギー的には安定した原子配置と言える。結局、原子サイズの点からは原子半径の小さなCuと大きなAuがｂｃｃ基本格子の体心位置と体隅位置に別れて入った方が隙間が少なくなるわけであるが、実際には、結合エネルギーの有利な原子配置をとっていることがわかった。

ところで、ＤＳＣ測定の結果、焼き入れ速度を変えても変態温度はほとんど変化しないことがわかった。また、室温で時効しても変化は見られない。これは焼き入れ速度や時効によって変態温度が大きく変わるCu-Al-Ni合金の場合と対照的である。この違いは前章でも述べたようにCu-Al-Ni合金の場合Niの添加によって規則化が著しく抑制されていることによる。そのため、焼き入れ後の時効によってさらに規則化が進行する。一方、Au-Cu-Zn合金のＸ線回折やALCHEMIの結果は、急速焼き入れを行った試料においても、規則化がほぼ完了しているおり、焼き入れ速度を遅くしたり時効を行っても規則性の変化は期待できない。このことはＤＳＣの結果と矛盾しない。

## ５－６．結論

１．ＤＳＣ測定の結果、焼き入れ速度を変えても、また室温で長時間時効しても変態温度はほとんど変化しない。このことはCu-Al-Ni合金の場合と異なり急速焼き入れを行った段階ですでに完全に規則化しているためと考えられる。

２．Au-Cu-Zn合金ではAuがサイトＩに、ZnがサイトⅡに、そしてCuが残りのサイトを占める。この構造は各元素間の対相互作用が最も小さいと考えられるAuとCuの対が第２近接位置に配置されたものであり、結合エネルギーの観点からは安定した構造とみなすことができる。

参考文献

(1) M. J. Duggin and W. A. Rachinger: Acta. Metall., 12 (1964), 1015.
(2) Y. Murakami, H. Asano, N. Nakanishi and S. Kachi: Jpn. J. Appl. Phys., 6 (1967), 1265.
(3) H. Kubo and K. Shimizu: Trans. JIM, 17 (1976), 330.
(4) N. Nakanishi, Y. Murakami and S. Kachi: Scripta Metall., 5 (1971), 433.
(5) Y. Nakata, T. Tadaki and K. Shimizu: Trans. JIM, 26 (1985), 646.
(6) K.Otsuka and K. Shimizu: Jpn j. Appl. Phys., 8 (1969), 1196. 1095.
(7) International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, ed. by J. A. Ibers and W. C. Hamilton, The Kynoch Press, (1974).
(8) X線結晶学（上）　仁田　勇（1959）p.134.



# 第6章　Au-Cu-Zn合金におけるマルテンサイト相の結晶構造

## 6－1．緒言

前章で、本合金の母相状態における各構成元素の原子位置をX線回折およびALCHEMI法によって明らかにした。この章の研究目的は、マルテンサイト状態での時効が結晶構造にどのような影響を及ぼすかを明らかにすることである。本合金のマルテンサイトの結晶構造は電子回折やX線回折によりM18R構造であることが知られている(1)。M18R構造に関しては1－2節で既に示したとおりであるが、そのときにふれたように母相とマルテンサイトの間には特定の格子対応関係が成立しているので、母相の各原子の位置がわかればマルテンサイトの原子位置も容易に推測できる。しかしながら、時効中にその構造が変化することは十分考えられる。実際、本合金はマルテンサイト状態で保持しておけば、たとえ室温であってもマルテンサイトの特性に時効効果が現れる。具体的にはマルテンサイト相から母相への逆変態温度が上昇したり(2)、双晶擬弾性が出現することである(3)(4)。その原因については今のところ明確にされていないが、1つの可能性としてはマルテンサイト状態での時効中に原子位置が変化することが考えられている。ところで、Au-Cu－Zn合金の原子配置に関しては、DugginとRachingerによるＤＳモデル(5)の方が適当であることがわかった。しかしながら、前章においても述べたようにKuboとShimizuによるＫＳモデル(1)は マルテンサイト相の原子位置をもとに提案したものであり、したがって、マルテンサイト相では彼らの提案した原子配列が時効によって実現する可能性も否定できない。ところで、両者のモデルの違いはCuとZnの原子位置が違うだけであるので、それをX線だけから区別することは難しい。そこで本研究ではX線回折とALCHEMI法により、Au-Cu-Zn合金のマルテンサイトについても結晶構造を調べることにした。

## 6－2．Au-Cu-Zn合金マルテンサイト相へのALCHEMI法の応用

Au-Cu-Zn合金におけるマルテンサイト相の結晶構造は1－2節で示した種々の長周期積層構造のうちM18Rと呼ばれるものに属する。この構造は稠密面を18層周期で積み上げた一見複雑なものであるが、これをａ軸方向から投影すると図6-1(b)に示したようなサイトⅠとサイトⅢからなる原子面とサイトⅡからなる原子面が交互に並んでおり、それぞれの原子面における原子サイトの構成の仕方は母相のものと全く同様である。したがって、この場合にも前者をβ面と呼び、また後者をα面と呼ぶことにする。解析方法もしたがって母相と全く

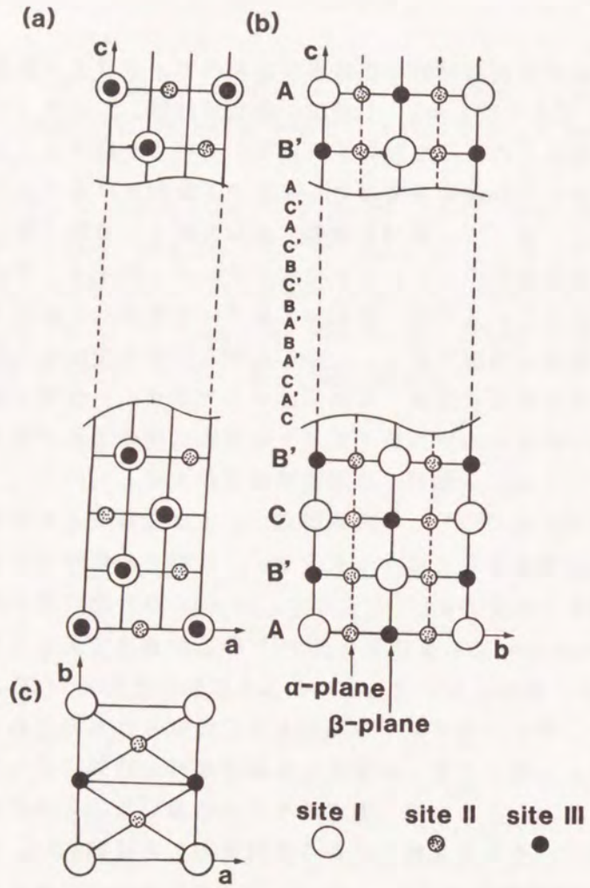



図6-1　図1-1(b)に示したL$2_1$構造の母相がM18Rにマルテンサイト変態したときの原子配置。(a),(b):それぞれ[010]と[100]方位からの投影図。(c):各積層面の原子配置。

同様に行うことができる。ところで、ALCHEMI法においては電子線で照射される領域が欠陥のない単結晶であることが重要であるが、マルテンサイト相には数多くの積層欠陥が存在することが知られている。しかしながら、それらの欠陥は、底面に平行な面をa軸方向にずらせたものであるから図6-1(b)に示したα面やβ面には全く影響を及ぼさない。したがって、マルテンサイト中の底面に平行な積層欠陥はALCHEMI法において問題とはならないと考えてよい。



6－3．実験方法

配合組成Au-29Cu-45Zn(at%)の合金を前章と同様の方法で作製した。この組成はMurakamiら[6]によって作成された状態図を参考にして室温でマルテンサイト相が安定になるように設定した。原子吸光スペクトル法で分析した合金の化学組成はAu-29.9Cu-44.4Zn(at%)であった。ＤＳＣ測定ならびにＸ線回折用の試料作製も前章で既に述べたとおりである。ALCHEMI法はＭ18Ｒマルテンサイト相の(020)面を用いた面チャンネリングの条件下で行った。測定は前章に述べたように電界放射型電子銃付き高分解能分析電子顕微鏡を用い、100kVの加速電圧で行った。

6－4．実験結果

6-4-1．ＤＳＣ測定

図6-2は高温のβ相から焼き入れてマルテンサイト変態させた後、室温で20分および3日経過した後に行ったＤＳＣ測定の結果を示している。この図でわかるように、マルテンサイト状態で3日間保持した試料は20分間保持したものに比べて、変態温度が上昇している。しかしながら、時効した後一旦母相に逆変態させると母相からマルテンサイト相への正変態温度は時効前と同じである。

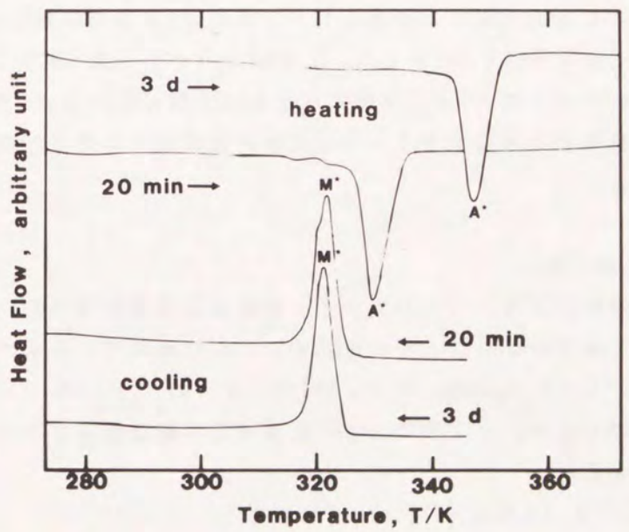



図6-2　マルテンサイト相に焼き入れた後、20分および3日間室温で保持した後に測定したＤＳＣ曲線。これらは同一の試料で測定した。

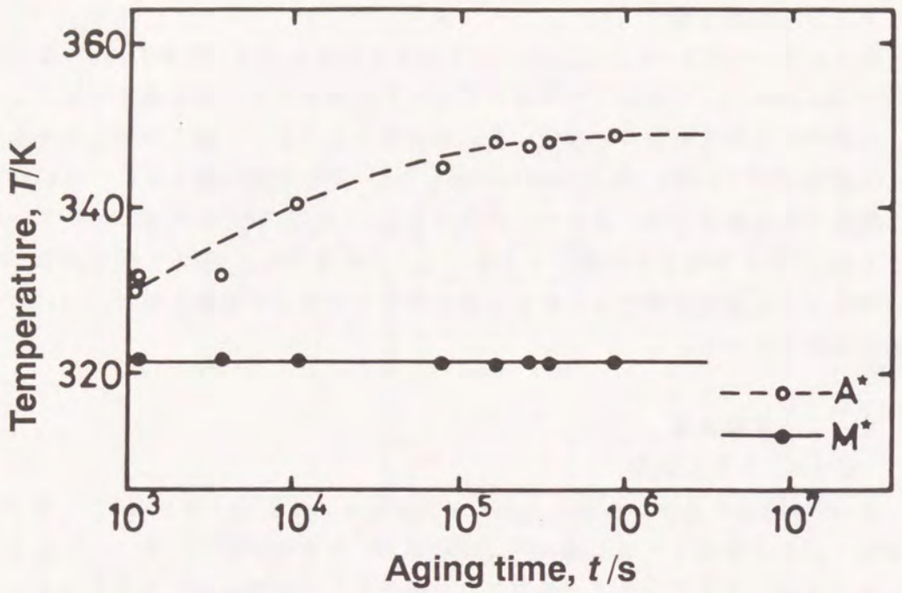



図6-3　A*およびM*に及ぼす室温時効の影響

この現象は第７章で述べるCu-Zn-Al合金の時効においても同様に現れる。

マルテンサイトの変態温度が時効時間とともにどのように変わるかを明らかにするためＤＳＣ曲線における発熱のピーク温度M*と吸熱のピーク温度A*の時効時間による変化を図6-3に示した。この図からわかるように、M*がほとんど変化しないのに対してA*は時効時間とともに上昇している。すなわち、時効の影響は一旦母相に逆変態するとその痕跡が失われてしまう。これについては後で考察する。

### 6-4-2. Ｘ線回折

まず、Ｘ線回折により、マルテンサイト相の結晶構造を調べた。図6-4は室温で得られたＸ線回折プロファイルを示す。ここに現れているすべての反射は $a = 0.4559\text{nm}$、$b = 0.5631\text{nm}$、$c = 3.991\text{nm}$、$\beta = 87.5°$ の格子定数をもつ単斜晶で指数付けできた。ところで、この結晶構造の構造因子は次のように書き表すことができる。

$$F(h,k,\ell) = F_A(h,k,\ell) \cdot F_L(h,k,\ell) \tag{6-1}$$

ここで$F_A(h,k,\ell)$は

$k = 4n$ かつ $h = 2m$ であるか、$k = 4n + 2$ かつ $h = 2m + 1$ であるとき

$$F_A(h,k,\ell) = f_{\mathrm{I}} + 2f_{\mathrm{II}} + f_{\mathrm{III}} = F_1 \tag{6-2}$$



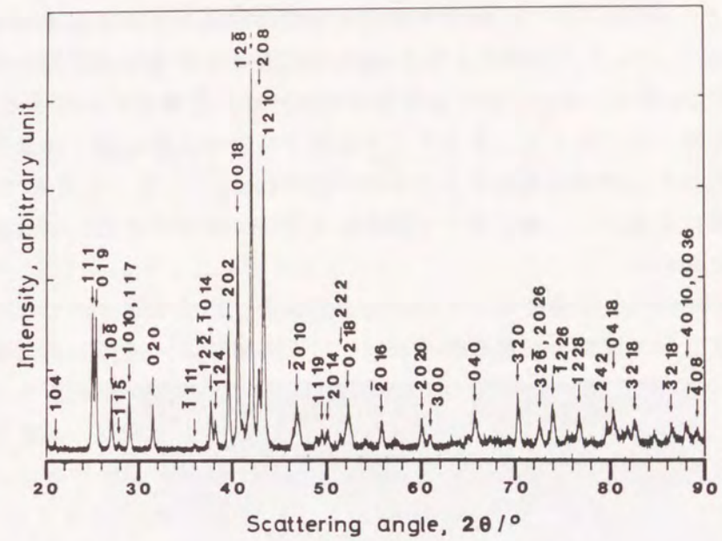



図6-4　室温で測定した粉末Ｘ線回折プロファイル。

$k = 4n$ かつ $h = 2m + 1$ であるか、$k = 4n + 2h = 2m$ であるとき

$$F_A(h,k,\ell) = f_{\mathrm{I}} - 2f_{\mathrm{II}} + f_{\mathrm{III}} = F_2 \tag{6-3}$$

$k = 2n + 1$ のとき

$$F_A(h,k,\ell) = f_{\mathrm{I}} - f_{\mathrm{III}} = F_3 \tag{6-4}$$

である。ただし、nとmは整数である。そして、$F_L$は

$$F_L(h,k,\ell) = [1 + \exp\{2\pi i(\frac{h}{2.66} + \frac{k}{2} + \frac{\ell}{18})\} + \exp[2\pi i(\frac{2h}{2.66} + \frac{2\ell}{18})\}] \times [1 + \exp\{2\pi i(\frac{h}{3} + \frac{k}{2} + \frac{3\ell}{18}) + \exp\{2\pi i(\frac{2h}{3} + \frac{6\ell}{18})\}] \times [1 + \exp\{2\pi i(\frac{k}{2} + \frac{9\ell}{18})\}] \tag{6-5}$$

である。上の式で$F_A$は底面の結晶構造因子でその中の$f_{\mathrm{I}}$、$f_{\mathrm{II}}$、$f_{\mathrm{III}}$はそれぞれ格子サイトⅠ、Ⅱ、Ⅲに位置する原子の平均の原子散乱因子である。それぞ

れのサイトは母相のサイトⅠ～Ⅲと格子対応の関係にあり、そのためマルテンサイト相における$F_1$～$F_3$の各構造因子は前章の式(5-3)(5-4)と同じ式で表すことができる。すなわち、$F_A$は基本的に2種類の超格子反射と基本格子反射に分類できる。そして、超格子反射$F_2$は母相における最近接原子間の規則配列を、また$F_3$は第2近接原子間の規則配列を受け継いだ構造に由来するものである。しかしながら、もしマルテンサイト状態で時効する間に原子配置が変わったとするとこれらの値は変化することが予想される。一方、上の式で$F_L$の部分は指数だけに依存し、格子サイトを占める原子の種類が変化しても基本的にはその値を変えない。

そのようなわけで、母相に対して行ったと同様に、Au原子がすべてサイトⅠを占めると仮定して計算した構造因子$|F|_{cal}$と実験によって得られた構造因子$|F|_{obs}$を比較することにより、その構造が正しいかどうかを判断することができる。しかしながら、図6-4からわかるように、多くのX線の回折位置が次々重なって現れるため、単独にその強度を取り出すことが困難である。そこで本研究では$F_3$を代表する反射として110と019を、また$F_2$の反射として020反射を、また$F_1$型の反射としてT28反射を用いた。それらの回折ピークの積分強度から、前章で母相に対して行ったと同様にその反射に対応する構造因子$|F_2|_{obs}$と$|F_3|_{obs}$を求めることができる。なお、図6-4からもわかるように110反射と019反射は重なっているが、どちらの反射も$F_3$型の反射であるのでそれらの和を求め、$F_3$項を取り出すことができる。

表6-1に実験結果と計算結果を示した。(a)には2日間、(b)には26日間の時効を行った試料における$|F_i|_{obs}/|F_i|_{cal}$の値を示した。この表でわかるように、$F_2$型の反射はほとんど計算値と等しいにもかかわらず、$F_3$型の反射は計算値よりも20%程度小さくなっている。このことは、前章の式(5-4)からわ

表6-1(a)　マルテンサイト状態で2日間室温時効した後で測定した
X線回折の結果とその解析

| 2θ | hkl | 型 | 強度(I) | $\|F\|_{obs}$ | $\|F\|_{cal}$ | $\|F\|_{obs}/\|F\|_{cal}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 25.2 | 1 1 0 | $F_3$ | 64.84 | 35.4 | 42.6 | 0.83 |
| 25.6 | 0 1 9 | $F_3$ | | | | |
| 31.5 | 0 2 0 | $F_2$ | 9.40 | 41.6 | 41.4 | 1.00 |
| 42.0 | 1 2 8 | $F_1$ | 100.0 | | | |



表6-1(b)　マルテンサイト状態で26日間室温時効した後で測定された
X線回折の結果とその解析

| 2θ | hkl | 型 | 強度(I) | $\|F\|_{obs}$ | $\|F\|_{cal}$ | $\|F\|_{obs}/\|F\|_{cal}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 25.2 | 1 1 0 | $F_3$ | 69.41 | 33.3 | 42.6 | 0.78 |
| 25.6 | 0 1 9 | $F_3$ | | | | |
| 31.5 | 0 2 0 | $F_2$ | 9.73 | 39.7 | 41.4 | 0.96 |
| 42.0 | 1 2 8 | $F_1$ | 100.0 | | | |

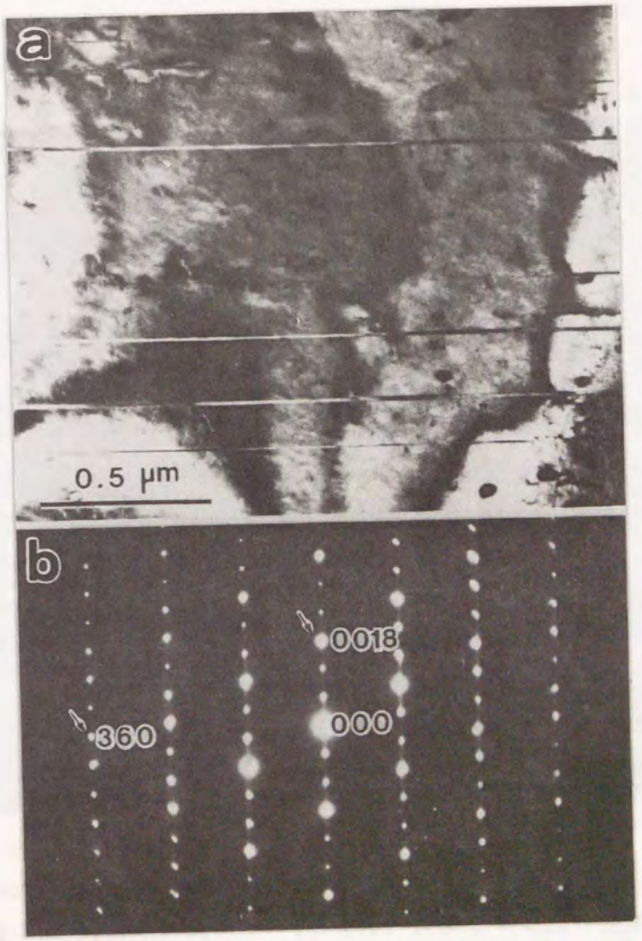



図6-5　(a),(b):M18Rマルテンサイトの明視野像とその電子回折図形

かるように、Au原子がサイトⅠのみならずサイトⅢにも２割程度含まれている可能性を示唆している。母相状態ではAu原子がサイトⅠだけに位置していたので、マルテンサイトに相変態した後の時効によって原子配置に変化が起こったと考えられる。

6-4-3. ALCHEMI測定

以上述べたように、Ｘ線回折によってAu原子の一部がサイトⅢのCu原子あるいはZn原子と位置を交換していることが示唆された。しかし、そのＸ線の回折実験からだけでは、マルテンサイト状態でのCu原子とZn原子がAu原子以外の残りのサイトにどのように分配されているのかわからない。それらを明らかにするためALCHEMI測定をする必要がある。 ALCHEMI法は020反射を用いたチャンネリング条件の下で実験を行った。 この原子面は、母相での{200}と同様、サイトⅠとサイトⅢからなる原子面とサイトⅡのみからなる原子面が交互に並んでいる。Ｘ線回折実験では、Au原子がサイトⅠとサイトⅢの両方のサイトに入っていたが、どちらのサイトもβ面に存在するので母相に対すると同じように解析できる。

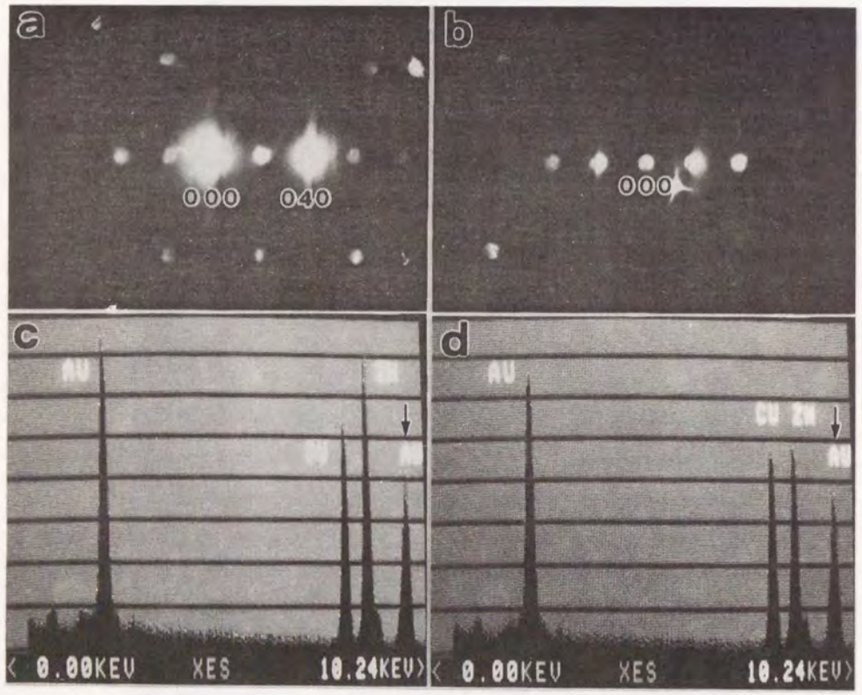



図6-6 (a),(b): s＞0と s＜0の電子回折図形。 (c),(d):その回折条件で得られたＥＤＸスペクトル。 矢印はAuのＬαとZnのＫβが重なったもの。



図6-5(a)はALCHEMI測定のために作製した試料の１つを明視野観察した電顕像である。 また、図(b)にはその領域から取った電子回折図形を示す。この回折図形はＸ線回折の場合と同様にM18Rの単斜晶構造で指数付けできた。ALCHEMIの測定はこの図に示したような比較的積層欠陥密度の低いところで行った。

ALCHEMIの測定例を図6-6に示す。この図の(a)および(b)で示した回折条件下で(c)および(d)に示したＥＤＸスペクトルを撮った。回折条件は実験方法のところで述べたように020反射が励起されるような方位が選ばれたが、その(020)面と面間隔が近い原子面は母相と違って幾つか存在する。そこで、まず始めにネットパターンを示す回折図形を観察し、その後図(a)および(b)からわかるようにできるだけ面チャンネリングの条件に近い回折条件を設定し、その下でＥＤＸスペクトルを撮った。図(c)および(d)のそれぞれ s＞0 と s＜0 の回折条件の下での各元素のＸ線強度を比較してみたとき、AuとCu強度比は余り変化しないがそれらとZnの強度比は大きく異なっている。このことから、母相の場合と同様、AuとCuは同じ原子面に存在することが定性的にわかる。母相に対するときと同様の方法を用いて、定量的な解析を行った。ただし、このとき、Au原子は母相の場合と同様β面上に存在するとした。そしてCu原子とZn原子のβ面上に存在する割合をそれぞれ$k_{Cu}$、$k_{Zn}$とすれば、２種類の原子面における各元素の割合は表6-2のようになる。 そして、母相のときと同じようにして$k_{Cu}$を求めた。 図6-6におけるＥＤＸスペクトルについての積分強度のデータと、

表6-2 Au-Cu-Zn合金マルテンサイト相のα面およびβ面におけるAu、Cu、Zn原子の存在割合

| | α面 サイトⅡ | β面 サイトⅠ＆サイトⅢ |
|---|---|---|
| Au | 0 | $C_{Au}$ |
| Cu | $C_{Cu}(1-k_{Cu})$ | $C_{Cu}k_{Cu}$ |
| Zn | $C_{Zn}(1-K_{Zn})$ | $C_{Zn}k_{Zn}$ |

表6-3　Au-Cu-Zn合金におけるALCHEMIの測定結果。３種類の回折条件の下で得られた各元素のＸ線強度$N_{Au}$、$N_{Cu}$、$N_{Zn}$および式(2-32)と(5-8)より得られたｒ値と式(5-7)より得られたｋ値を示す。

| 試料 | 回折条件 | $N_{Au}$ | $N_{Cu}$ | $N_{Zn}$ | r | k |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | s>0 | 12541 | 15400 | 18774 | 0.11 | |
| (a) | s<0 | 16664 | 20366 | 20698 | -0.09 | 0.97±0.09 |
| | non-chan. | 13788 | 16696 | 18260 | | |
| | s>0 | 10222 | 12398 | 16552 | 0.20 | |
| (b) | s<0 | 9324 | 11142 | 11636 | -0.08 | 0.94±0.07 |
| | non-chan. | 5630 | 6022 | 7388 | | |

もう１つのＥＤＸスペクトルについてのものをまとめて表6-3に示す。またこれらの結果をもとに解析した$k_{cu}$の値も最後の列に示した。ここで、誤差の評価は式(2-31)にしたがった。ところで、$k_{cu}$の最大値は組成の要請から0.81以下でなければならない。したがって、$k_{cu}$が１に近い解析結果はβ面上に存在する格子サイトのうちAuによって占められているサイト以外はすべてCuが占めていることを示している。したがって、この場合の各元素の原子配置は表6-4のようになる。この結果は母相状態で調べたものに一致する。すなわち、サイトⅠ、Ⅱ、Ⅲは主としてAu、Zn、Cuの各原子によって占められており、この結果は時効中にCuとZnが拡散する可能性を否定している。結局、時効中にもCuとZnが拡散はほとんど起こらず、マルテンサイト状態においてもＫＳモデルのような原子配列にはならないことがわかった。したがって、Ａ*温度の上昇の原因はむしろＸ線回折で明らかになったサイトⅠのAu原子とサイトⅢのCu原子の拡散が関与したものであると思われる。

表6-4　AuCuZn合金マルテンサイト相のα面およびβ面におけるAu、Cu、Zn原子の存在割合

| | α面 | β面 | |
|---|---|---|---|
| | サイトⅡ | サイトⅠ | サイトⅢ |
| Ａｕ | 0 | 0.25 | 0.007 |
| Ｃｕ | 0.057 | 0.0 | 0.243 |
| Ｚｎ | 0.443 | 0.0 | 0.0 |



## ６－５．考察

第１章でふれたように母相とマルテンサイト相とは特定の格子対応関係にある。したがって、母相の原子位置からマルテンサイトの原子配置を推測することが可能となる。しかし、本章の実験で得られたAu-Cu-Zn合金のマルテンサイト相の原子配置は、前章で得られた母相の原子配置から格子対応関係によって予測されるものと少し異なっていた。このことは変態後室温で保持して置くだけで原子の拡散が起こっていることを示唆している。Ｘ線測定では２日間時効したものと２６日間時効したものとで両者の間に顕著な違いはない。このことは時効が室温でさえ速やかに起こっているためと考えられる。実際、変態温度の時効時間による変化も図6-3からわかるように２日間あたりでゆっくりと変化するようになっている。これらのことから、変態温度の上昇は原子配列の変化と関連しているように思われる。

変態温度の上昇はCu-Zn-Al系でも観察され、その原因について幾つかのモデルが提案されているが、大きく分類すると次の２つに分けることができる。１つは結晶構造そのものが時効中に変化し、そのため母相とマルテンサイト相の自由エネルギーが等しくなる平衡温度が高温側にシフトするというものである。もう１つは時効中にマルテンサイト兄弟晶の間の界面などに微細な析出物が生成するかあるいは原子空孔の凝集によって何らかの欠陥が生じ、界面の動きが困難となって逆変態が起こりにくくなるとするものである。そのいずれが主な原因であるか今のところ明らかではない。

マルテンサイト時効のもう一つの興味ある点は双晶擬弾性の発現である。これは双晶界面が応力の除荷によって元の位置に戻るためであることがわかっているが、その原因は今のところ明かではない。これについても、結晶全体の何らかの変化に起因するとする考え方と兄弟晶界面と析出物などの欠陥との引力的相互作用に起因するとする考え方の２つがある。しかし、単結晶を用いた実験でも双晶疑弾性の発現が最近見いだされているので、欠陥との相互作用によるによるものとする考え方を疑問視する研究者も多い。今回の実験で、その詳細なメカニズムを明らかにできたとはまだ言えないが、原子配置の変化が生じたことは確かなので、界面での欠陥の発生よりも、むしろ結晶構造そのものの変化に起因すると考える方が自然であろう。この点についてはCu-Zn-Al合金系

でも再びふれることにする。

## 6－6．結論

1．Au-Cu-Zn合金のマルテンサイト相の結晶構造はM18R型であるが、その中での原子配置は母相から引き継いだものとは異なり、サイトⅠに規則化していたAu原子とサイトⅢに規則化していたCu原子が相互に拡散した構造になっている。

2．この原子配置の変化はAu-Cu-Zn合金をマルテンサイト状態で保持したときに生じる逆変態温度の上昇や双晶擬弾性の発現と密接に関連していると考えられる。

## 参考文献


(1) H. Kubo and K. Shimizu: Trans. JIM, 17 (1976), 330.

(2) Y. Murakami, S. C. Singh and L. Delaey: Scripta Metall., 12 (1978), 1095.

(3) S. Miura, S. Maeda and N. Nakanishi: Phil. Mag., 30 (1974), 565.

(4) K. Otsuka and K. Shimizu: Metals Forrum, 4 (1981), 142.

(5) M. J. Duggin and W. A. Rachinger: Acta Metall., 12 (1964), 1015.

(6) Y. Murakami, H. Asano, N. Nakanishi and S. Kachi: Jpn. J. Appl. Phys., 6 (1967), 1265.




# 第7章　Cu－Zn－Al合金におけるマルテンサイト時効の影響

## 7－1．緒言

Cu-Zn-Al合金は、TiNi合金と同様に形状記憶合金として現在実用化されている系であるが、この合金はTiNi合金に比べて熱に対する安定性にかける。特に近年問題となっているのがマルテンサイトの安定化現象である。これはマルテンサイト状態で一定期間保持すると、そのあいだに逆変態温度($A_s$、$A_f$)が上昇する現象である(1)－(9)。しかし、この安定化したマルテンサイトが逆変態して母相に戻ると、再度マルテンサイト変態するときの$M_s$温度は安定化する前のものと同じである。そして、その後すぐにマルテンサイト相から母相へ逆変態させれば、逆変態温度は安定化させる前とほとんど同じである。すなわち、いったん母相に逆変態させるとマルテンサイト時効中に起こった変化は消失する。この原因について今までに数多くの説が提唱されてきたが大まかには次の2つの説に分類できる。1つは時効中にバリアント界面に何らかの欠陥が生じ、それが逆変態の際の障害になるという説である(1)－(4)。もう一つは界面でではなくむしろ結晶全体として何らかの変化を生じ、それによって系の自由エネルギーに変化を生じたためとする説である(5)－(9)。しかしながら、今のところそのいずれが上述の安定化現象に主に関与しているのか明かではない。前者の説であれば、前章の考察で述べたように、マルテンサイトが単一バリアントか単結晶のときには安定化現象は観察されないはずであるが、実際にはその場合でも多結晶マルテンサイトと同様の安定化が確認されている(5)。

後者の説であるとすると、母相への逆変態もマルテンサイト相への変態と同様に無拡散で起きると考えられるので、マルテンサイト相の状態で安定化現象が起こって結晶構造に何らかの変化が生じたのであれば、逆変態によって生じた母相も安定化が起きる前の母相と結晶構造が異なっているはずである。しかしながらこの問題に関してもそれを証明するような実験事実は今のところない。ただ、この点に関して母相での拡散が極めて速いためそのような痕跡があってもすぐ消失したと説明されている(5)。このことに関連して、Abu Arabら(5)はマルテンサイト相から母相への逆変態応力と母相からマルテンサイト相への変態応力が安定化にともなってどのように変化するかを引張試験によって調べた。その結果逆変態応力のみならず正変態応力も低下することがわかった。それらの応力低下はそれぞれ$A_f$温度と$M_s$温度の上昇に相当すると考えることが出来る。しかも、母相からマルテンサイト相への正変態応力の低下は逆変態直後においてのみ観測され、時間とともに速やかに消失することが見いだされて

表7-1　合金A、Bの組成と変態温度

| 合金 | 組成(at%) | | | 変態温度(K) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cu | Al | Zn | $M_s$ | $M_f$ | $A_s$ | $A_f$ |
| A | bal. | 11.4 | 18.7 | 252 | 245 | 256 | 262 |
| B | bal. | 11.2 | 17.1 | 384 | 371 | 383 | 395 |

いる。 それらの実験事実を説明するためにAbu ArabとAhlers[8]はマルテンサイト時効中にCuとZn間で拡散が起きるというモデルを提案した。しかし、それに対する実験的確証は得られていない。

そこで本研究の目的は、上述したような拡散が実際に起こっているかどうかをALCHEMI法を用いて調べることである。 また、通常の電顕観察(CTEM)により析出などの現象が起こっていないかどうか、また回折図形に変化がないかどうかを詳細に調べることである。

7－2．実験方法

Cu(99.99%)、Al(99.99%)、Zn(99.99)を高周波誘導溶解炉を用いてアルミナルツボ内で溶解した。得られたインゴットの上端と下端から化学分析用の試料を切りとった。 実験に用いたCu-Zn-Al合金の組成分析値は Cu-11.4Zn-18.7Al(at%)とCu-11.2Zn-17.1Al(at%)であり、以後それぞれ合金A、合金Bと呼ぶことにする。 これらの合金の変態温度を表7-1に示すが、合金Aは室温で母相、一方合金Bは室温でマルテンサイト相である。 インゴットは1123Kで5時間均一化処理を行い、それから0.3mm厚、3mmφの円盤状試料に切り出し、その後、1123Kで溶体化処理して、氷水中に焼入れるか（直接焼き入れ）、 あるいは一旦423Kのオイルバス中に焼き入れて2分程度保持した後、氷水中に焼き入れた（2段階焼き入れ）。これらの試料についてＤＳＣ測定を行い変態温度を求めた。合金Aの変態温度は上記の2種類の熱処理に対してほぼ同じであったが、合金Bの2段階焼き入れ試料では表7-1に示した変態温度であるのに対し、 直接焼き入れ試料では焼き入れ時に生成したマルテンサイトが473Kまで昇温しても逆変態しなかった。 表7-1には2段階焼き入れを行った合金Aの変態温度も示した。

電顕観察用試料はCu-Al-Ni合金の場合と同様の手法で作製した。すなわち、



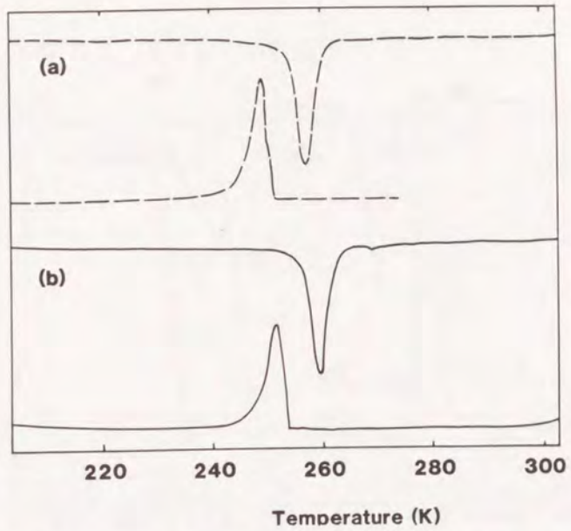



図7-1　合金Aの時効前後のＤＳＣ測定の結果。(a):時効前、(b):時効後(373K、3週間)

まず、円盤状試料を$H_2SO_4$と$CH_3OH$の混合液を用いてジェット研磨してくぼみをつけ、さらにクロム酸($CrO_3$)のリン酸飽和溶液中で電解研磨することにより作製した。ＤＳＣ測定、ＣＴＥＭ観察ならびに ALCHEMI測定については以前の章で述べたのと同様に行った。

7－3．実験結果

7-3-1．ＤＳＣ測定

7-3-1-1．母相時効

Cu-Al-Ni形状記憶合金を母相状態で時効すると変態温度が著しく上昇することを第4章で明らかにした。それと同様のことがCu-Zn-Al合金においても観察されるかどうかをＤＳＣ測定により調べた。 図7-1は直接焼き入れを行った直後の試料および373Kで3週間の時効した後の試料のＤＳＣ曲線を示す。下側の曲線が冷却時のもの上側は昇温時のものである。この図でわかるように、時効にともなう変態温度の変化は後述のマルテンサイト時効の場合に比べて僅かである。

7-3-1-2．マルテンサイト時効

マルテンサイト時効にともなって逆変態温度が上昇することはよく知られているが、本合金のようにAlの多い組成におけるマルテンサイト安定化に関して

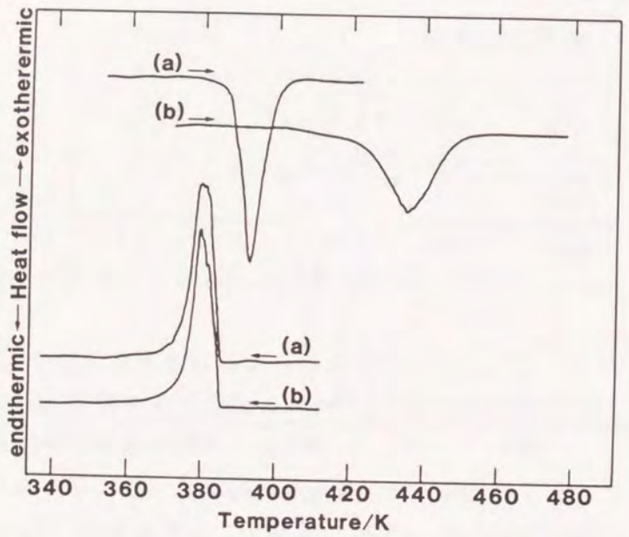



図7-2　２段階焼き入れした合金ＢのＤＳＣ測定結果。(a):焼き入れ後時効せずに測定したもの。(b):373K(マルテンサイト状態)で８週間時効を行ったもの。

はあまり報告がない。そこで種々の温度で時効を行い、逆変態温度がどのように上昇するかを調べた。図7-2は２段階焼き入れを行った合金Ｂの時効前および373Kで８週間時効後の試料のＤＳＣ曲線を示す。この図で上側の２つの曲線は昇温時のもので吸熱ピークはマルテンサイト相から母相への逆変態を示している。また下側の２つの曲線は降温時のもので発熱ピークは母相からマルテンサイト相への正変態に対応する。この図でわかるように、逆変態温度は時効によって著しく上昇しているのに対し正変態温度はほとんど変化しない。また、逆変態時のピークは単なるシフトではなくその裾が広がっている。すなわち、$A_s$温度より$A_f$温度の上昇が大きいといえる。この傾向は時効温度、時効時間にかかわらず、同様に観察されたが、その大きさは時効温度が高いほどまた時効時間が長いほど顕著であった。また、この図でわかるようにピークの立ち上がりが緩やかなので逆変態の開始および終了温度を特定することはむずかしい。

そこで、図7-3のように発熱量がマルテンサイトの変態量に比例すると仮定して種々の温度における変態量を求めた。この図でわかるように、変態はその量が最初の数％のうちは比較的緩やかに進行するが５％あたりから急になるのがわかる。便宜上逆変態が５％進行した温度を$A_s$点として求めた。また、$A_f$



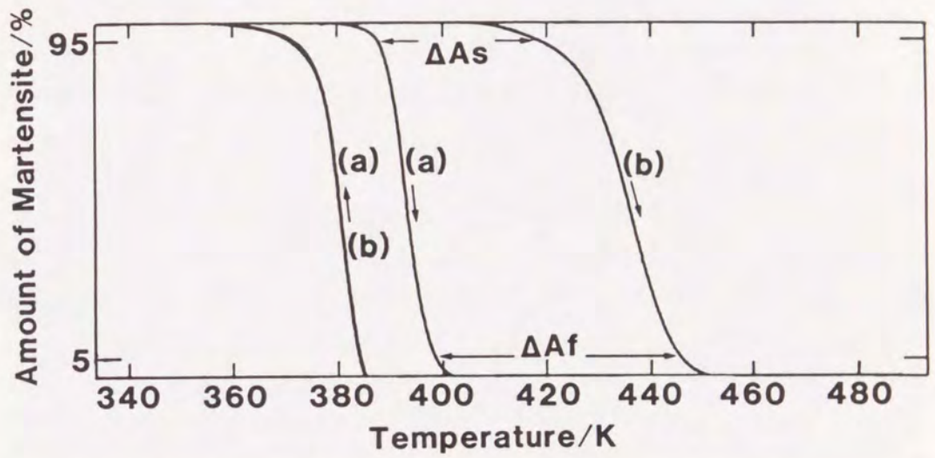



図7-3　図7-2から得られた温度とマルテンサイト量の関係

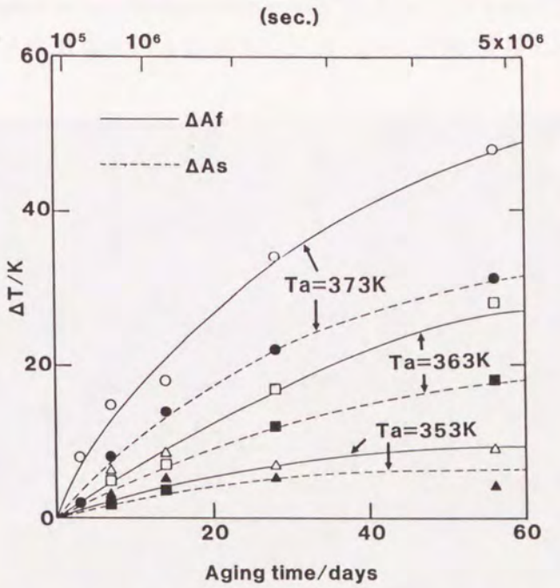



図7-4　時効時間にともなうΔ$A_s$とΔ$A_f$の変化

点も同様の理由で逆変態が95％完了した温度として求めた。各温度での時効によって変化した変態温度をこのようにして求め、時間の関数として図7-4 に示

した。縦軸にはA$_f$温度とA$_s$温度の変化ΔA$_f$とΔA$_s$をとった。この図でわかるように時効温度の上昇にともなってA$_f$、A$_s$温度がともに上昇するが、A$_f$温度においてより顕著である。これらのデータを以前Humbeeckら[10]が行ったAl濃度の少ない同じ合金系についての結果と比べるとよく似た傾向を示すが、その変化の割合はかなり少ない。このことは組成の違いによることは明かであるが、その原因は必ずしも明かとは言えない。これに関しては後ほど考察する。

7-3-2. 電顕観察

図7-5(1)は合金Bを2段階焼き入れした試料のＴＥＭ像とその領域から撮った電子回折図形である。(2)および(3)は373Kで8週間時効後した試料および直接焼き入れした試料のにおける結果を同様に示したものである。ＴＥＭ観察の結果はいずれの試料も際だった違いは認められず、安定化の原因となるような実験的証拠は得られなかった。Graefら[4]は時効した試料においてバリアント界面に何らかの析出相が認められたと報告しているが、今回の我々の実験では認められなかった。この原因については今のところ明かではない。一方、電子回折図形はいずれもM18Rの構造で指数付けできた。それらはいずれも[010]方位からのものであるがその回折斑点の位置や強度に大きな違いはみられない。しかしながら、[001]*方向へのストリークは焼き入れ直後のものが一番顕著で

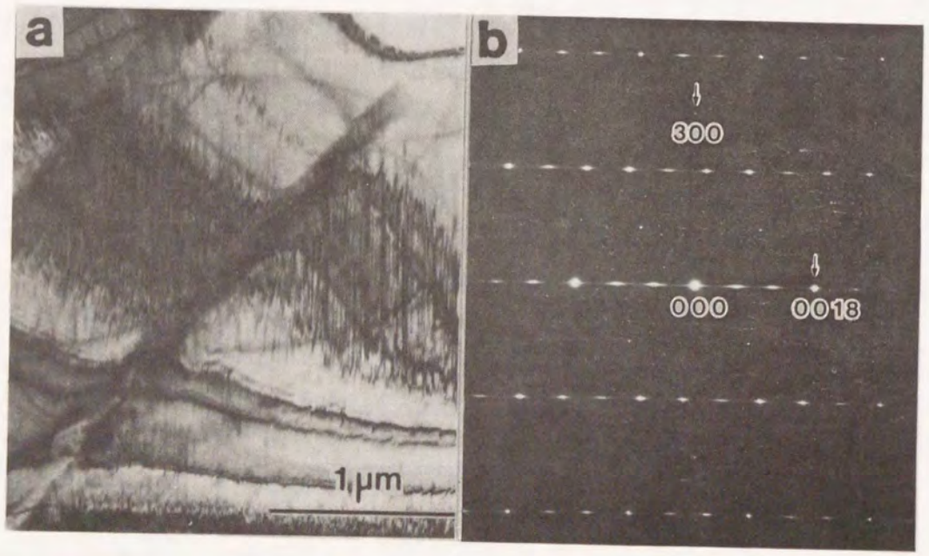



図7-5(1) (a):2段階焼き入れした合金Bの明視野像 (b):(a)の領域から撮った電子線回折図形



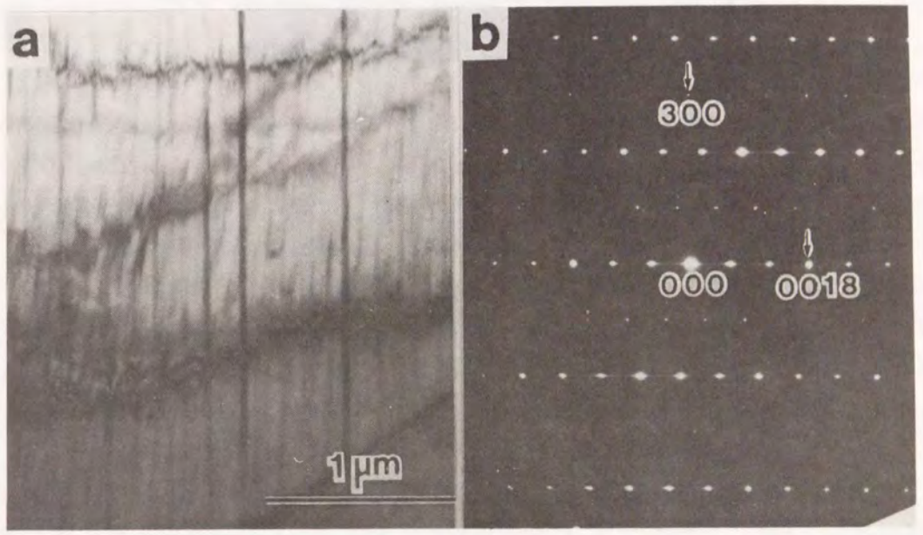



図7-5(2)(a):2段階焼き入れした合金Bを8週間時効した試料の明視野像 (b):その電子回折図形

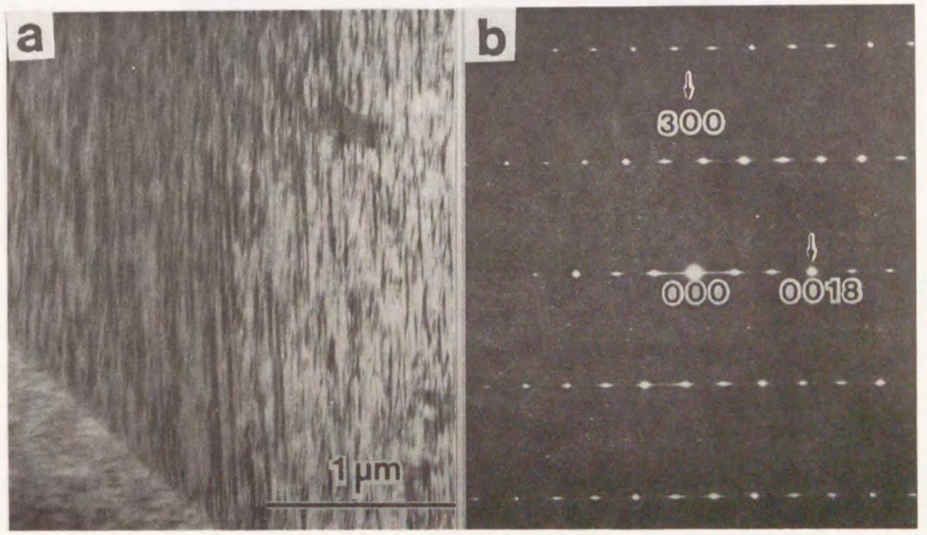



図7-5(3) (a):直接焼き入れした合金Bの明視野像
(b):その電子回折図形。

時効するにつれて弱くなる。また、(202)、(20$\bar{6}$)などの弱い反射は理想の位置から若干ずれている。そのことをより詳しくみるため、ミクロフォトメータにより黒化度測定を行った。その結果を図7-6(1)、(2)および(3)にそれぞれ2段階焼き入れした合金Bの時効前後および直接焼き入れした合金Bのものを示している。それぞれの図における(a)、(b)は回折パターンの拡大写真と黒化度プロファイルを示している。積層欠陥の影響をもっとも受け易い20$\bar{4}$反射に注目すると、そのピークの形は2段階焼き入れを行った後のものがもっとも延びているのがわかる。次に直接焼き入れを行ったもの、最後に2段階焼き入れを行った後に時効をしたものの順になる。また、ピークシフトに注目するとやはり同じ順に小さくなっているのがわかる。このピークシフトは単に積層欠陥の密度のみならず、その種類にも依存する。底面に平行な積層欠陥は図7-7に示したような2種類のタイプが考えられ、ピークシフトと積層欠陥密度の関連はNishiyamaら[11]によって詳細に調べられている。その結果の概略を述べると次のようになる。もし、図7-7(c)に示したものが数多く存在すると20$\bar{4}$反射ピークは208反射の方向に、また(b)に示したものが支配的であれば反対の方向にずれる。したがって、今回得られた結果は(c)型の積層欠陥が支配的に存在することがわかる。この結果は$Cu_3Al$合金で実際観測された結果と一致している。ところで、Kajiwara[12][13]はこの積層欠陥をマルテンサイト相と母相間に不変面を形成するために必要なシアーとして理解できることを示した。したがって、この欠

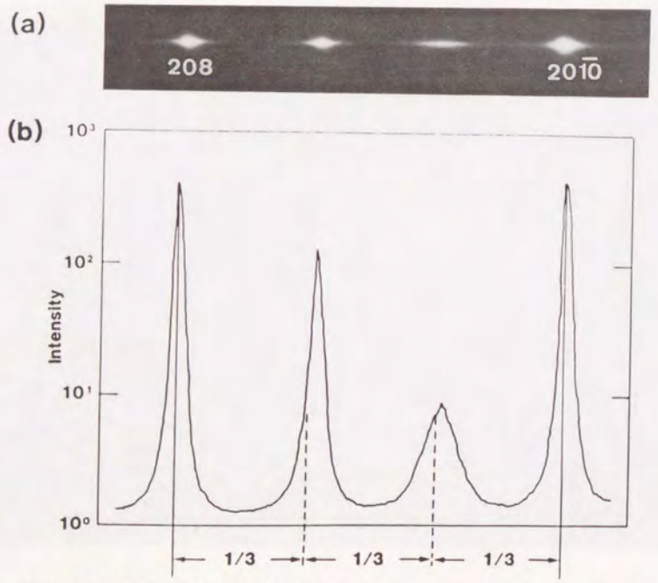



図7-6(1) (a):図7-5(1-b)を拡大したもの。(b):(a)をミクロフォトメータで調べた電子線強度。



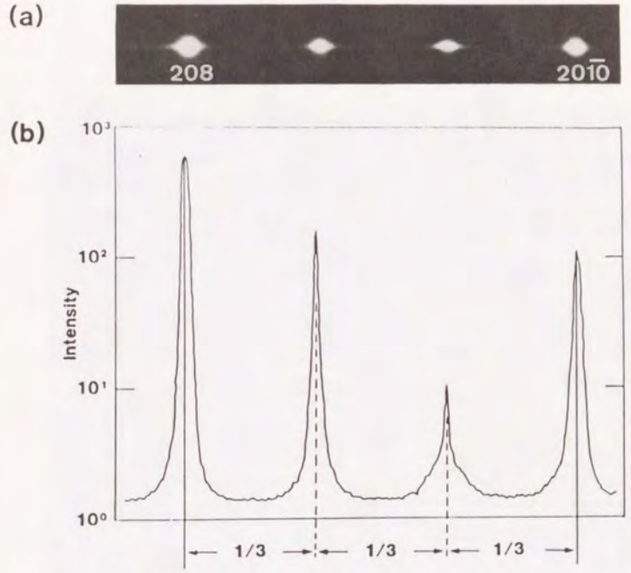



図7-6(2) (a):図7-5(2-b)を拡大したもの。(b):(a)をミクロフォトメータで調べた電子線強度。

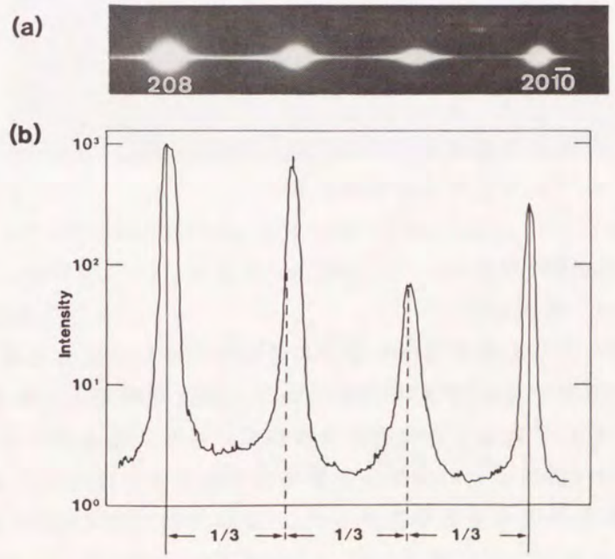



図7-6(3) (a):図7-5(3-b)を拡大したもの。(b):(a)のミクロフォトメータで調べた電子線強度。

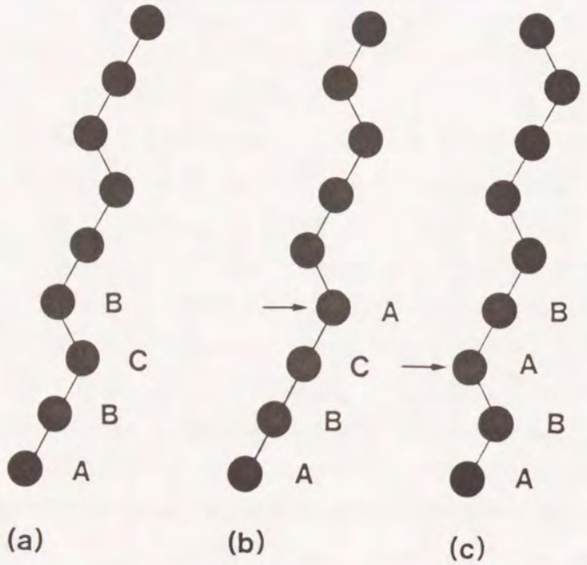



図7-7 (a):積層欠陥がない場合の18R(9R)マルテンサイトの積層構造。(b):矢印のところにα型の積層欠陥を含むもの。(c):矢印のところにβ型の積層欠陥を含むもの。

陥が時効中に消失したとすれば逆変態にも何らかの影響を与えるものと思われる。このことについては後ほど考察する。

### 7-3-3. ALCHEMI測定

#### 7-3-3-1. 母相状態

まず、母相における構成元素の原子位置を明らかにするため室温で母相状態にある合金Aを用いてALCHEMI測定を行った。測定果結果の一例を図7-8に示す。図(a)と(b)はそれぞれs>0の回折条件におけるEDXスペクトルと電子回折図形を、(c)と(d)はs<0の条件におけるそれらを、そして(e)と(f)はnon-channellingの条件でのそれらを示した。EDXスペクトルはいずれもAlのX線強度が等しくなるように調整した。この図でわかるようにCuのX線強度はs<0の方がs>0に比べて強くなっている。このことはs>0の時にAlを含む原子面が、また、逆にs<0の時はCuのみからなる原子面が強く励起されてい



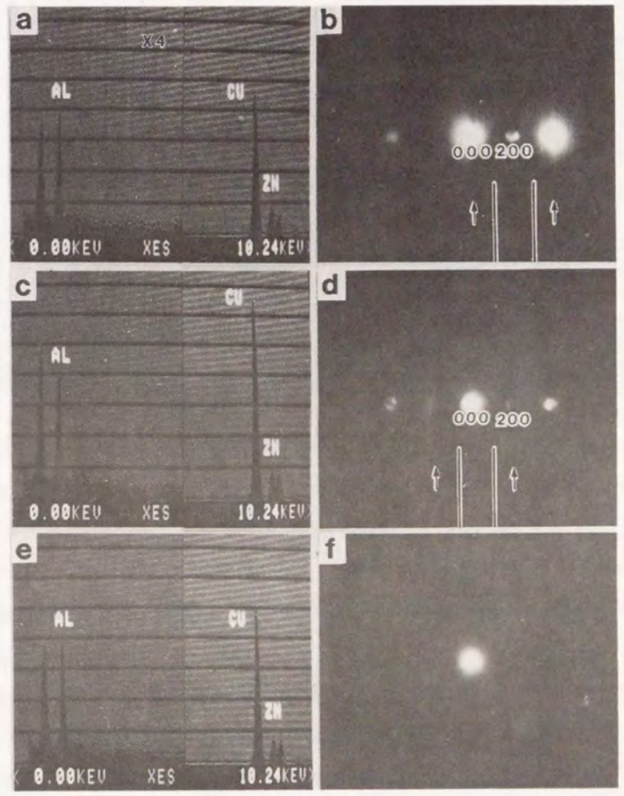



図7-8 合金Aの時効前のALCHEMI測定結果。(a)と(b)、(c)と(d)および(e)と(f)はそれぞれs>0、s<0およびnon-channellingにおけるEDXスペクトルと電子回折図形を示す。

ることを示している。ところで、Zn原子からのX線強度を見ると、図(a)と図(c)とで余り変わらない。このことはZn原子がAlを含む原子面、すなわちサイトⅢにかなりの確率で分布していることを示している。これらのX線の積分強度を表7-2に示した。この表の最後の欄にβ面に存在しているZn原子の割合(k)を示した。スペクトルから予想されたようにkは1に近い値を持つ。しかし、実験誤差を考慮しても完全にはサイトⅢもしくはサイトⅠに分布しておらず、一部サイトⅡにも入っているものと思われる。実験は他

表7-2　直接焼き入れを行った合金AのALCHEMI測定の結果。3種類の回折条件の下で得られた各元素のX線強度$N_{Cu}$、$N_{Al}$、$N_{Zn}$、およびk値を示す。測定は異なった場所で3回行った。

| 試料 | 回折条件 | $N_{Cu}$ | $N_{Al}$ | $N_{Zn}$ | k |
|---|---|---|---|---|---|
| (a) | s>0 | 35672 | 3211 | 7477 | 0.79±0.08 |
| | s<0 | 37682 | 2748 | 6813 | |
| | non-chan. | 35134 | 2671 | 6861 | |
| (b) | s>0 | 21909 | 2993 | 4626 | 0.80±0.07 |
| | s<0 | 30146 | 3257 | 5407 | |
| | non-chan. | 23303 | 3001 | 4533 | |
| | s>0 | 24745 | 3186 | 5144 | 0.73±0.08 |
| | s<0 | 29744 | 3188 | 5552 | |
| | non-chan. | 24648 | 3103 | 4778 | |

の2つの領域についてもおこなたが、実験誤差内でよく一致した。

上述したように母相状態で得られたkの値はZn原子が完全には規則化していないことを意味している。これは高温から焼き入れたため、高温状態での不規則性がそのまま凍結したとも考えることができる。そこで、合金Aを473Kで90分間時効を行い、組織観察並びにALCHEMI測定を行い、両者を比較することにした。図7-9(a)と(b)は母相状態の時効前後のＴＥＭ観察の結果を示す。(b)は473Kで時効後のものであるが $\gamma_2$相と考えられる立方体の形状をした析出物が出現し始め、拡散が十分起こっていることを示している。また、(a)と(b)はそれらの電子線回折図形(c)と(d)からわかるように、いずれも 200規則格子反射を励起した状態で観察しているが、そのため(a)では逆位相境界を示すコントラストがはっきり見えている。一方、(b)ではその逆位相境界が見えないので、規則ドメインは視野以上に成長していると考えられる。電子回折で反射強度を定量的に比較するのは困難であるが、いずれの規則格子斑点も強く、規則度は余り変化していないように思われる。このような時効試料に対してALCHEMI測定を行い、その定量的解析結果を表7-3に示した。測定は合計3回行ったが、



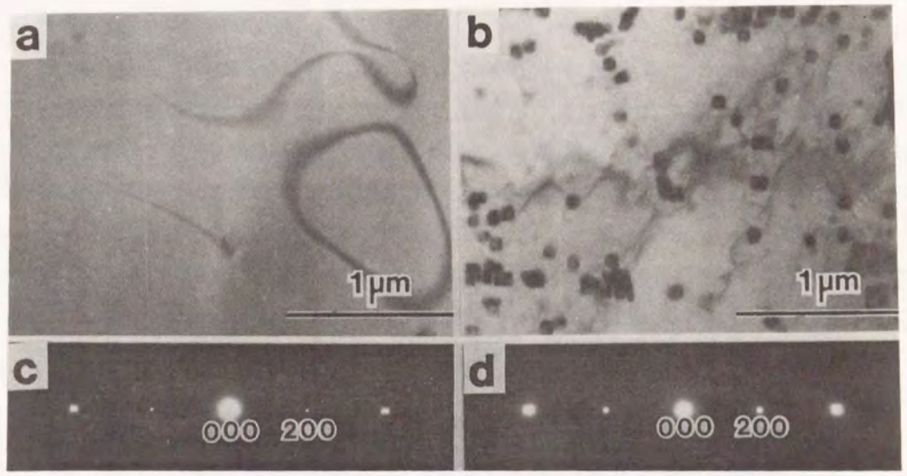



図7-9　(a),(b):合金Aの時効前後の明視野像。(c),(d):それらの回折図形

表7-3　直接焼き入れを行った合金Aを時効した後、ALCHEMI測定を行った実験結果。

| 試料 | 回折条件 | $N_{Cu}$ | $N_{Al}$ | $N_{Zn}$ | k |
|---|---|---|---|---|---|
| (a) | s>0 | 35357 | 4500 | 6839 | 0.80±0.07 |
| | s<0 | 43457 | 4550 | 7336 | |
| | non-chan. | 41453 | 5000 | 7468 | |
| (b) | s>0 | 35781 | 4636 | 6735 | 0.77±0.09 |
| | s<0 | 43088 | 4746 | 7284 | |
| | non-chan. | 39865 | 4803 | 7199 | |
| | s>0 | 37238 | 4767 | 6983 | 0.71±0.07 |
| | s<0 | 41844 | 4406 | 7045 | |
| | non-chan. | 36775 | 4455 | 6687 | |

お互いｋ値はよく一致していた。しかし、それらの値はいずれも１に満たなく、473Kで時効しても完全には規則化しないことがわかった。

7-3-3-2. マルテンサイト状態

図7-10は合金Ｂのマルテンサイト相を373Kで８週間時効した試料のALCHEMI測定結果の例を示した。この図も先ほどと同様020反射にたいして(a)と(b)がｓ＞０、(c)と(d)がｓ＜０、そして(e)と(f)はnon-channellingの条件下で撮ったそれぞれＥＤＸスペクトルと電子回折図形である。これらの図においてもAlのＸ線強度はすべて等しくした。マルテンサイトの020反射を励起した場合も母相の時と同様ｓ＜０の時にCuのＸ線強度が強くなる。このことはALCHEMI

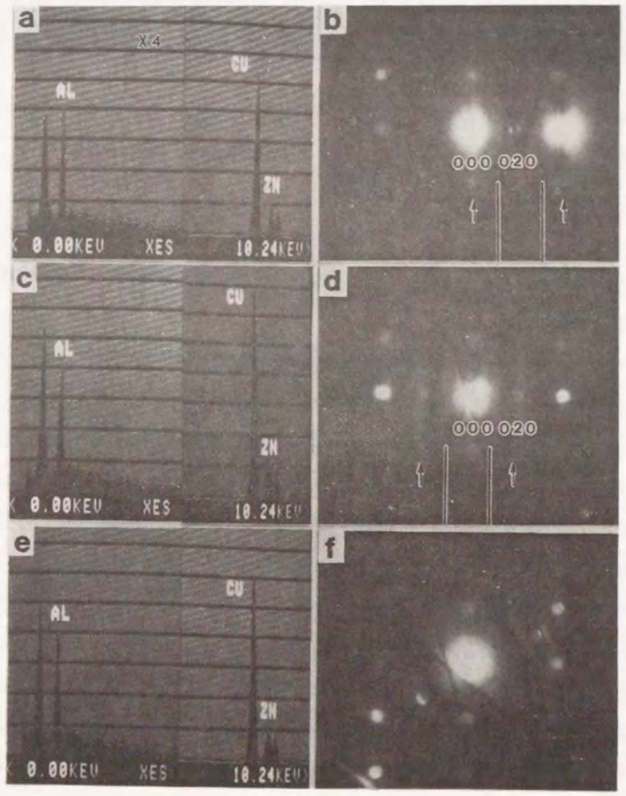



図7-10　合金Ｂの時効前のALCHEMI測定結果。(a)と(b)、(c)と(d)および(e)と(f)はそれぞれｓ＞0、ｓ＜0およびnon-channellingにおけるＥＤＸスペクトルと電子回折図形を示す。



の一般的規則すなわちｓ＜０の条件において散乱ポテンシャルの大きな面がより強く励起されるという規則と矛盾しない。ところで、今問題にしているZn原子のＸ線強度は、このＥＤＸスペクトルからわかるようにｓ＞０とｓ＜０とで余り変わっていないように思える。このことはZnがAlと同一の原子面に存在する事を意味しているが、実際、定量的に表7-4に示したように0.8程度の値となる。測定は同一の熱処理材料で３回行ったがほぼ実験誤差内にあった。ところで、この値は母相で得られたｋの値とほぼ同じである。このことは、マルテンサイト変態の特徴である格子対応の関係が、そのまま保持されていることを意味している。少なくともα面とβ面の間では拡散は起きていないと思われる。373Ｋで４週間および８週間時効した試料と直接焼き入れたものについてのALCHEMI測定の結果を表7-5、7-6、7-7に示した。これらの表におけるｋの値を時効時間の関数として図7-11に示した。この図でｋ値は時効時間とともに減少しているのがよくわかる。また、直接焼き入れを行った試料ではもっとも低い値をもつことがわかった。

表7-4　２段階焼き入れを行った合金ＢにおけるALCHEMI測定の実験結果。

| 試料 | 回折条件 | $N_{Cu}$ | $N_{Al}$ | $N_{Zn}$ | k |
|---|---|---|---|---|---|
| (a) | s>0 | 39543 | 4490 | 7843 | 0.82±0.09 |
| | s<0 | 45955 | 4475 | 8150 | |
| | non-chan. | 43035 | 4564 | 8299 | |
| (b) | s>0 | 33387 | 2583 | 6945 | 0.82±0.09 |
| | s<0 | 42660 | 2750 | 7785 | |
| | non-chan. | 39316 | 2874 | 7807 | |
| (c) | s>0 | 49104 | 4224 | 10360 | 0.84±0.10 |
| | s<0 | 54242 | 3955 | 10040 | |
| | non-chan. | 57246 | 4238 | 11226 | |

表7-5　２段階焼き入れを行った合金Ｂの試料を28日間時効し、その後ALCHEMI測定を行った結果。

| 試料 | 回折条件 | $N_{Cu}$ | $N_{Al}$ | $N_{Zn}$ | k |
|---|---|---|---|---|---|
| (a) | s>0 | 43859 | 2770 | 8192 | |
| | s<0 | 50339 | 2553 | 8287 | 0.73±0.06 |
| | non-chan. | 44841 | 2708 | 8096 | |
| (b) | s>0 | 40191 | 2803 | 7920 | |
| | s<0 | 50726 | 2928 | 8743 | 0.81±0.08 |
| | non-chan. | 39027 | 2620 | 7409 | |
| (c) | s>0 | 42575 | 2732 | 8107 | |
| | s<0 | 50102 | 2498 | 7953 | 0.81±0.06 |
| | non-chan. | 45211 | 2713 | 8248 | |

表7-6　２段階焼き入れを行った合金Ｂの試料を56日間時効し、その後ALCHEMI測定を行った結果。

| 試料 | 回折条件 | $N_{Cu}$ | $N_{Al}$ | $N_{Zn}$ | k |
|---|---|---|---|---|---|
| (a) | s>0 | 24727 | 2800 | 5152 | |
| | s<0 | 31731 | 2972 | 5976 | 0.70±0.08 |
| | non-chan. | 28888 | 3154 | 5806 | |
| (b) | s>0 | 25028 | 2863 | 4966 | |
| | s<0 | 28465 | 2776 | 5288 | 0.63±0.09 |
| | non-chan. | 28254 | 3103 | 5531 | |
| (c) | s>0 | 30537 | 3452 | 6008 | |
| | s<0 | 30626 | 2969 | 5684 | 0.61±0.08 |
| | non-chan. | 29248 | 3146 | 5746 | |



表7-7　直接焼き入れを行った合金Ｂの試料のALCHEMI測定結果。

| 試料 | 回折条件 | $N_{Cu}$ | $N_{Al}$ | $N_{Zn}$ | k |
|---|---|---|---|---|---|
| (a) | s>0 | 39730 | 4617 | 7318 | |
| | s<0 | 46784 | 4603 | 8145 | 0.59±0.06 |
| | non-chan. | 41321 | 4594 | 7505 | |
| (b) | s>0 | 44221 | 5087 | 7971 | |
| | s<0 | 43031 | 4361 | 7439 | 0.57±0.08 |
| | non-chan. | 45137 | 4709 | 8101 | |
| (c) | s>0 | 41305 | 4685 | 7392 | |
| | s<0 | 46784 | 4638 | 7942 | 0.62±0.08 |
| | non-chan. | 44585 | 4867 | 7941 | |

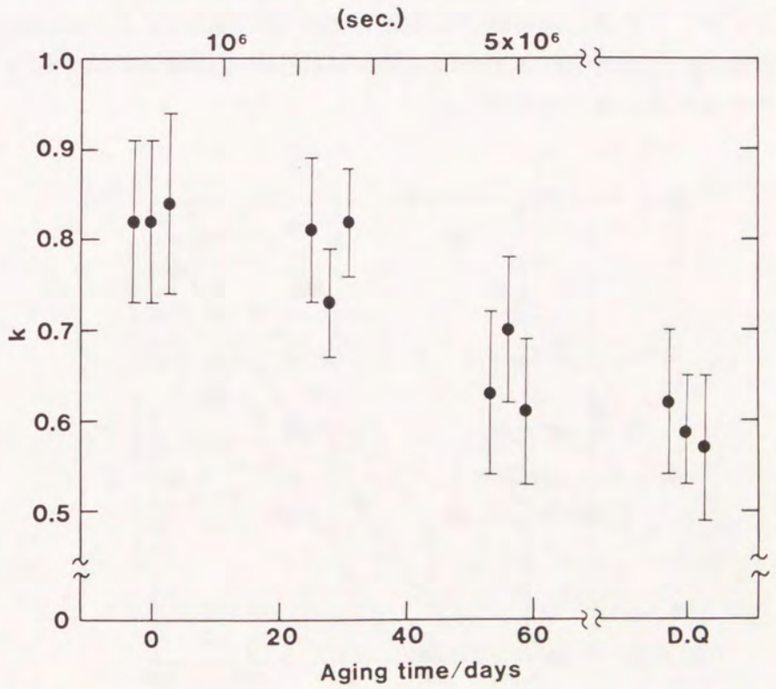



図7-11　373Kで時効を行ったときの時効時間に対するｋ値の変化。右端のD.Q.は直接焼き入れを行った試料のｋ値を示している。

7－4．考察

本実験においてCu-Zn-Al合金の逆変態温度はマルテンサイト状態での時効とともに上昇することがわかった。ところでこの変化の原因は何らかの熱活性化の過程に律速されていると考えられるので、活性化エネルギーに関して以下の考察を行う。ある一定の安定化をもたらす時間 $t_0$ と活性化エネルギーQの間には次のような関係が成り立つ。

$$1/t_0 \propto \exp(-Q/RT) \qquad (7\text{-}1)$$

あるいは

$$\log t_0 \propto Q/RT \qquad (7\text{-}2)$$

そこで、$t_0$ を $\Delta A_s$ および $\Delta A_f$ が6Kになるまでの時間として、各時効温度 $T_a$ に対してアレニウスプロットを試みた。その結果を図7-12に示す。この図で傾きは－Qに比例する量である。$\Delta A_s$ や $\Delta A_f$ の $T^{-1}$ に関する傾きは若干ながら $\Delta A_f$ の方が大きいことがわかる。このことは $\Delta A_f$ の上昇に関連した活性化エネルギーの方が $\Delta A_s$ のそれよりも大きいことを示す。ところで、$\Delta A_s$ と $\Delta A_f$ から求めた活性化エネルギーはそれぞれ106kJ/molと123kJ/molであった。この値はAbu ArabとAhlers によって得られた拡散の活性化エネルギー[7]よりも少し高いが、この違いは組成による違いと思われる。このことはAlとCu原子が比較的強い引力的相互作用を持つので、Al原子が多い場合にはそれだけ拡散が抑制されるためと考えられる。

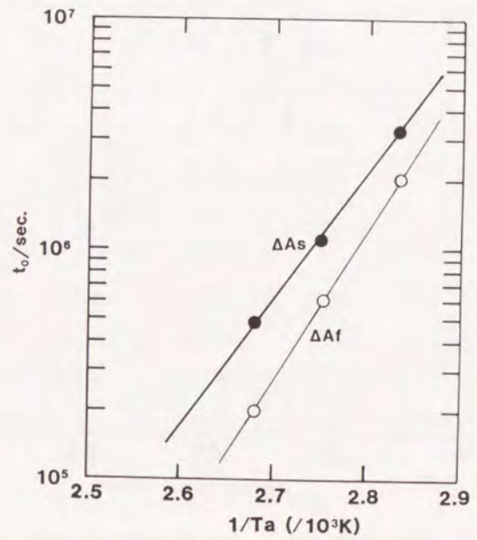



図7-12　$t_0$ と $T_a$ の関係



このようにマルテンサイトの安定化現象は原子の拡散によると考えても矛盾を生じないことがわかった。次に拡散によって原子位置が変化する理由について考察する。この点に関しては、すでにAbu ArabとAhlers がエンタルピーの計算から説明できることを指摘しているので[7]、ここで簡単に紹介することにする。彼らは、マルテンサイトの安定化の原因はCuとZn原子のマルテンサイト状態での拡散であると指摘した。マルテンサイト相の結晶構造は変態直後では母相の規則性を引き継ぎ、サイトⅢにはZn原子がサイトⅡにはCu原子が主に入った構造をとる。しかし、後で示すようにマルテンサイト状態ではCuとZn原子が拡散して不規則化しても、それによる結合エネルギーの損失は小さい。一方、このような拡散によってエントロピーは増加するので、系の自由エネルギーは不規則化した方がむしろ低下する。ところが、母相状態では最初の規則状態が熱的に安定であるから、そのように不規則化したマルテンサイト相が逆変態したときの母相の自由エネルギーはむしろ増加する。すなわち、マルテンサイト相の自由エネルギーは不規則化によって低下するが、一方、母相のそれは上昇する。そのため両相の平衡温度は高温側にシフトし、$A_s$ 温度が増加することが予想できる。今回の実験は実際にCuとZnの拡散が起こっていることが明かとなったが、この結果は彼らのモデルと矛盾しない。

マルテンサイト相で上述したようなCuとZn原子の拡散が起こり易いことは次

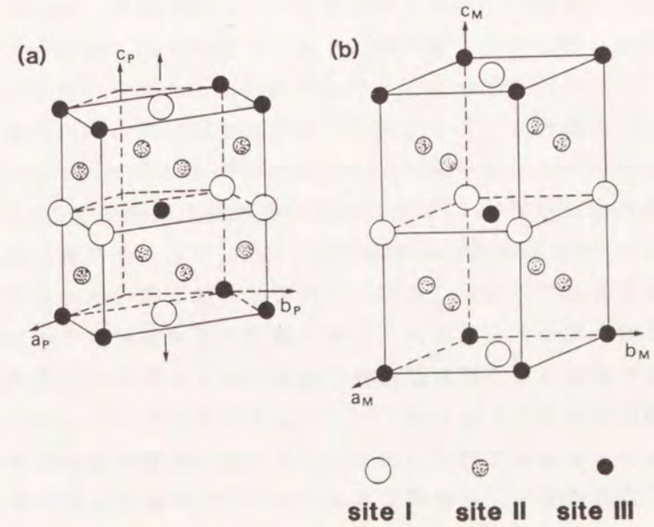



図7-13　母相(a)と6R構造のマルテンサイト(b)の格子対応関係。矢印はベイン軸を示している。

のように理解できる。図7-13はｂｃｃ格子とそれをベイン変形したｆｃｃ格子を示している。実際のマルテンサイト相構造はｆｃｃを３相おきに逆ずれさせた18Ｒ構造であるがとりあえず無視しよう。この２相の結合エネルギーを考えてみる。 まず、２原子間の結合エネルギーＷはAhlers[15]によって表7-8のように見積られた。この表からわかるようにCu、Al、Znのうちでもっとも結合の強いのはCuとAlの組み合わせである。ところで、マルテンサイト相ではCu原子によって占められているサイトⅡは４つのAlサイト(サイトⅠ)を最近接原子対にもつ。また、Zn原子によって主に占められているとするサイトⅢも４つのAlサイトを最近接原子対に持つ。したがって、これらのCuとZn原子がその位置を交換しても最も強いAlとCuの原子対の数には影響を与えない。したがって、その様な拡散が起こった後のエンタルピーもそれ以前のものと余り変わらないであろう。一方、エントロピーは大きく増加する。したがって、系の自由エネルギーはその拡散によってむしろ低下すると予想されろので不規則化が進行するものと思われる。

表7-8　結合対とそのエネルギー　(単位はＫで示されている)

| 結合対の種類 | | $W_{CuZn}$ | $W_{CuAl}$ | $W_{ZnAl}$ |
|---|---|---|---|---|
| 最近接対 | 母相 | 995 | 1345 | 0 |
| | マルテンサイト相 | 727 | 1459 | 0 |
| 第２近接対 | 母相 | 535 | 825 | 0 |

しかし、彼らのモデルではＡ$_s$温度の上昇を２相間の平衡温度Ｔ$_0$の上昇によると考えるためＭ$_s$温度も当然上昇することになる。 しかしながら、今までにその様な報告はなされていない。このことに関しては、彼らは母相中での拡散はマルテンサイト中でのそれに比べてかなり速いためマルテンサイト中での時効によって生じた新たな原子配列は母相に逆変態すると速やかに消失し、再びもとの母相状態に戻るとしている。

図7-6からわかるように18Ｒマルテンサイト相の積層欠陥密度が時効とともに低下する。この低下も、逆変態温度の上昇の１つの原因と思われる。すなわち、積層欠陥は格子不変面変形として導入されたものであるから、それが消失すると、逆変態時に格子不変面変形するには何らかのせん断成分を新たに導入する必要がある。それは、マルテンサイト晶内で起こるかあるいは母相内で起



こるのかわからないが、いずれにせよ何らかの欠陥を導入する必要があるのでそれだけ逆変態を抑制する方向に働くだろう。しかも、これは核生成より成長に大きな影響を及ぼすことが予想される。したがって、Ａ$_s$温度よりＡ$_f$温度においてより大きな影響をもたらすであろう。このため本実験結果のようにＡ$_s$よりＡ$_f$がより顕著に増加したと思われる。 それでは何故積層欠陥が消失していくのかと言うことが次の問題になるが、明らかに欠陥面で結晶が不連続になるので界面エネルギーの分だけエネルギー的に不安定になることが予想される。したがって、もしそれが解消できるならその方向へ変化するであろう。積層欠陥の解消は熱活性化過程で起こると考えられる。その詳細な機構については本研究では明らかにできなかったが、拡散が起こるような温度範囲ではそのような熱活性化過程もおそらく可能であろう。前述したように、この積層欠陥の減少はＡ$_s$温度の上昇よりＡ$_f$温度の上昇に対して大きな寄与をもたらしていると思われる。Ａ$_f$温度の上昇から得られた活性化エネルギーはＡ$_s$温度の上昇から得られたものより高かった。これは原子レベルの拡散に必要なエネルギーよりも積層欠陥の消去のためのかなりマクロ的な要素を持つ活性化エネルギーの方が高いためであろう。

本実験では、合金Ｂを直接焼き入れた試料は８週間時効した試料より低いｋ値を持つことがわかった。この原因については、２通りの機構が考えられる。１つは高温において熱平衡にあった原子空孔がそのままマルテンサイト相に凍結されたため極めて過剰の原子空孔が存在することとなり、その空孔濃度に比例して拡散速度が速くなったと考えることができる。すなわち、焼き入れ直後の室温でも、時効と同様の変化が起こったとするものである。もう一つは高温から急速に焼入れたため、十分熱平衡の規則度を持たない母相状態、すなわち高温の規則性の低い状態がそのまま凍結してマルテンサイト変態してしまったとするものである。どちらにしてもマルテンサイト相は規則度が低くなっているため、先ほど述べたマルテンサイト時効の理由と同様にマルテンサイトの安定化が実現する。どちらの機構がより主に作用しているのか必ずしも明かではないが、次に示す理由により前者の機構の方がより妥当と思われる。１つは直接焼き入れた試料でも積層欠陥密度が２段階焼き入れたものより低下している点である。マルテンサイト変態直後では、それら２つの試料の積層欠陥密度は同じと考えてよいので、直接焼き入れた試料における積層欠陥の減少は変態した後に室温で起こったことを示している。したがって、積層欠陥の減少よりも活性化エネルギーの少ない原子レベルの拡散はさらに頻繁に起こっていると考えられる。第２の理由として、高温の不規則状態の凍結は、むしろＤ０$_3$規則化に関して言えることであり、高温で規則化すると考えられるＢ２の規則化に対

する焼き入れ速度の影響は少なくともCu-Al-Ni合金では小さかった[15]。これらことから、直接焼き入れ試料のマルテンサイトの安定化はマルテンサイト時効による安定化と同様なメカニズムによるものとしてよいように思われる。

そこで直接焼き入れと2段階焼き入れとでどの程度の拡散速度の違いがあるのかを見てみよう。拡散速度vは空孔の濃度$C_v$と次式のようにな関係にある。

$$v \propto C_v \exp(-E_m/RT) \qquad (7\text{-}3)$$

ここで$E_m$は空孔の移動に関する活性化エネルギーである。ところで、$C_v$は原子空孔の形成エネルギーの値に大きく依存する。空孔の形成エネルギーを$E_v^f$としたとき温度$T_Q$での空孔濃度$C_v$は

$$C_v(T_Q) \propto \exp(-E_v^f/RT_Q) \qquad (7\text{-}4)$$

によって表される。したがって、vは次式で表せる。

$$v \propto \exp(-E_v^f/RT_Q)\exp(-E_m/RT) \qquad (7\text{-}5)$$

いま、$E_v^f = 48$kJ/molとし[7]、また$E_m = 63$kJ/molとすると[16]、焼き入れ温度$T_Q = 1127$Kの場合の$T = 300$Kのときのvは、$T_Q = 423$Kの場合の$T = 373$Kのときに比べて約$4\times10^3$倍も大きくなる。このように1123Kから焼き入れると室温でも拡散速度は十分速く、2段階焼き入れしたものを373Kで時効する場合よりもっと速い。このことは、これまでの実験結果とよく一致している。

## 7－5．結論

1．Alの多いCu-Zn-Al合金においてもマルテンサイト時効にともなう安定化現象すなわち$A_s$および$A_f$温度の上昇が確認された。しかしながら、その安定化はAlの少ない試料に比べて緩やかに進行する。これはAlとCuとの結合が強くて拡散が抑制されるためと思われる。

2．マルテンサイトの安定化現象は$A_f$点の上昇においてより顕著にみられた。

3．電顕観察より、時効による新しい相の出現やその兆候は見られなかった。

4．電子回折図形の解析より、202、$20\bar{4}$などの回折ピーク位置が積層欠陥のない構造から予想される位置より僅かながらシフトしていた。このシフトはマルテンサイト変態の際の格子不変面変形に必要なシアーによるものと解釈できる。このシフト量は2段階焼き入れ試料のものが一番大きく、その後時効した試料のものが一番小さかった。直接焼き入れた試料のものはその中間程度であった。このことはマルテンサイト時効中に積層欠陥が消失したことを意味する。

5．この積層欠陥の消失は安定化すなわち逆変態温度の上昇の一因と考えられる。

6．本合金の母相状態でのZnの原子位置はサイトⅢを80%の割合で優先的に占



める。そして、その割合は母相状態で時効した後も変化しない。

7．2段階焼き入れによって生成したマルテンサイト相のサイトⅢに位置するZnの存在割合は母相のそれと実験の誤差範囲内で同じであった。しかし、その後の時効によってその割合が低下することがわかった。また、直接焼き入れを行ったものがもっとも低い割合であることがわかった。

8．サイトⅢにおけるZnの存在割合の低下も安定化、すなわち逆変態温度の上昇の一つの原因と考えられる。

## 参考文献


(1) G. Scarsbrook, J. Cook and W. M. Stobbs: ICOMAT-82 Leuven, (1982), C4-703.

(2) M. Mantel, R. Rapacioli and G. Guenin: ICOMAT-86, Nara (1986), 880.

(3) J. Jassen, J. van. Humbeeck, M. Chandrasekaran, N. Mwaba and L. Delaey: ICOMAT-82, Leuven, (1982), C4-715.

(4) M. de Graef, J. van Humbeeck and L. Delaey: Proc. ICOMAT-86, Nara (1986), 850.

(5) A. Abu Arab, M. Chandrasekaran and M. Ahlers: Scripta Met., **18** (1984), 709.

(6) A. Abu Arab, M. Chandrasekaran and M. Ahlers: Scripta Met., **18** (1984), 1125.

(7) A. Abu Arab and M. Ahlers: Acta Metall., **36** (1988), 2627.

(8) T. Suzuki, R. Kojima, Y. Fujii and A. Nagasawa: Acta Metall., **36** (1989), 163.

(9) M. H. Wu and C. M. Wayman: ICOMAT90, Sydney, (1990), 553.

(10) J. van Humbeeck, J. Janssen, N. Mwamba amd L. Delaey: Scripta Met. **18** (1984), 893.

(11) Z. Nishiyama, J. Kakinoki and S. Kajiwara: J. Phys. Soc. Japan, **27** (1965).

(12) S. Kajiwara: Trans. JIM, **17** (1976), 435.

(13) S. Kajiwara: Trans. JIM, **17** (1976), 447.

(14) M. Ahlers: Prog. Mater. Sci., **30** (1986), 135.

(15) Y.Nakata, T. Tadaki and K. Shimizu: Trans. JIM, **26** (1985), 646.

(16) J. van Hunbeeck, D. Segers and L. Delaey: Scripta Metall., 19 (1985), 477.



# 第8章　Ti-Ni-X合金におけるX元素原子位置のALCHEMIによる決定

## 8－1．緒言

Ti-Ni合金は形状記憶合金の中で現在もっとも広く利用されている合金系であるが、最近さらに第3元素を添加しその特性改善を目的として種々の研究がなされている。特に第3元素添加で興味のある点は、それによって単に変態温度が変化するだけでなく[1][2]、2元系の溶体化材でみられるマルテンサイト相と異なった相が出現する点である。溶体化した通常のTiNi合金のマルテンサイト相はB19'と呼ばれる単斜晶の結晶構造を持つが[3][4]、これに第3元素を加えるとB19と呼ばれる斜方晶の構造[5]－[8]、あるいはR相と呼ばれる三方晶の構造[9]－[12]のマルテンサイトが新たに出現する。それぞれのマルテンサイト相へ変態するとき、変態にともなう形状歪は単斜晶、斜方晶、三方晶の順に小さくなる。また、それらの正変態と逆変態の温度ヒステリシスは同じ順序で小さくなる[13]。このような変態特性の変化は、この合金を形状記憶合金として利用する際に、その利用目的にもっとも適した変態温度やヒステリシスを選択ができるので、その利用範囲を拡大させる。たとえば、温度センサーとして利用したい場合は比較的温度ヒステリシスの小さなR相変態を利用するのが適当と思われる。 一方、Ti-Ni合金の代表的な使用法であるパイプの継ぎ手などでは、変態歪の大きい方が良いので単斜晶のマルテンサイトを利用するのが好ましいであろう。また、その中間的な用途に利用する場合には斜方晶のマルテンサイト変態が適当であろう。このように、第3元素を添加することによりマルテンサイトの種類が増え、その利用範囲が拡大することが予想されるが、このような研究は近年始まったばかりであり、今後の発展が期待される。

ところで、第3元素とマルテンサイト相との関係であるが、Fe[9]、Al[10]、Cr[11][12]を添加した場合にはR相が、またCu[5][6]、Pd[7]、Au[8]などを添加した場合にはB19相が出現することが知られている。これらの新たなマルテンサイトの出現がそれらの添加元素の原子位置と何らかの関連性があるのかどうかは興味深い問題である。 また、出現する相はTi-Ni合金の電子状態の変化に起因すると考えられるが、それがどのような変化であるかを明らかにするため、それら添加元素の原子位置の情報を得ることは極めて重要と考えられる。しかしながら、添加元素の原子位置に関しては、今まであまり調べられていない。また、$Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$ではNiサイトを、$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$ではTiサイトを占めるとされていることがしばしば見受けられる。しかしながら、原子の配置は原子間の結合エネルギーが重要な役割を担っており、Tiと結びつき易い元素ではTi

$_{50-x}Ni_{50}X_x$組成でもNiサイトにはいる可能性もある。 事実、$Ni_3Al$合金では結晶の構成元素と添加元素間のポテンシャルの違いによって原子位置が良く説明できる[14]と報告されている。これからわかるように添加元素の原子位置はその合金組成からだけでは判断できない。そこで、本研究は$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$と$Ti_{50-x/2}Ni_{50-x/2}X_x$と$Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$組成の３種類の合金について、 ALCHEMI法により種々の添加元素の原子位置を調べ、その原子位置が添加元素の種類や合金組成によってどのように変化するかを明らかにした。

## ８－２．実験方法

Ti-Ni-X(X=Cr、Mn、Fe、Co、Cu) 合金はTi(99.7%)とNi(99.9%)および第３元素Ｘ(99.99%)を水冷した銅のハース上でアルゴン雰囲気のもとでアーク溶解した。アーク溶解は均一性を良くするため８回繰り返し行った。合金の配合組成と化学分析組成を表8-1に示した。作製したボタン状の試料から約0.5mm厚さの薄板を５枚切りとり、真空にした石英管の中にいれて1273Kで86.4ks間溶体化処理し、氷水の中に焼き入れた。切りとった５枚のうち両端は化学分析しその値は0.1%の精度で一致した。 残りの３枚の薄板から直径3mmの円盤状試料を放電加工機で切りとり、$CH_3COOH$と$HClO_4$の混合液を用いて自動電解研磨装置にて電顕用試料を作製した。 ALCHEMI測定は電界放射型電子銃付き高分解能分析電子顕微鏡を用いて、{100}面チャンネリングの条件下で加速電圧100kVで行った。チャンネリングに用いた{100} 面はTiとNiの原子面が交互に並んでいるもので、ALCHEMI測定に好都合な面と言える。

表8-1　化学分析された各合金の組成

| | | Ti-Ni-Cu | Ti-Ni-Co | Ti-Ni-Fe | Ti-Ni-Mn | Ti-Ni-Cr |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ti | 48.3 | 48.6 | 48.2 | 48.7 | 48.3 |
| $Ti_{48.5}Ni_{48.5}X_3$ | Ni | 48.6 | 48.3 | 48.5 | 48.3 | 48.8 |
| | X | 3.1 | 3.1 | 3.3 | 3.0 | 2.9 |
| | Ti | 47.1 | 47.4 | 48.0 | 47.5 | 47.7 |
| $Ti_{48}Ni_{50}X_2$ | Ni | 49.8 | 50.0 | 49.7 | 50.0 | 50.2 |
| | X | 3.1 | 2.6 | 2.3 | 2.5 | 2.1 |

次のページへ続く



表8-1の続き

| | | Ti-Ni-Cu | Ti-Ni-Co | Ti-Ni-Fe | Ti-Ni-Mn | Ti-Ni-Cr |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ti | 50.4 | —— | —— | 50.1 | 49.7 |
| $Ti_{50}Ni_{48}X_2$ | Ni | 46.4 | —— | —— | 47.8 | 47.5 |
| | X | 3.2 | —— | —— | 2.1 | 2.8 |

表8-2　NiサイトとTiサイトを占める各元素の割合

| | 0 < k < 0.5 | | 0.5 < k < 1 | |
|---|---|---|---|---|
| | Ti site | Ni site | Ti site | Ni site |
| Ti | 0.5-(1-k)x-z | (0.5-k)x+z | 0.5-x/2-z | z |
| Ni | z | 0.5-x/2-z | (k-0.5)x+z | 0.5-kx-z |
| X | (1-k)x | kx | (1-k)x | kx |

ALCHEMI測定の定量的解析に関しては今まで述べてきたようにShindoらの方法[15]によった。$Ti_{50-x/2}Ni_{50-x/2}X_x$の組成の場合、第３元素ＸがNiサイトを占める割合をｋとしたとき、各元素がTiサイトおよびNiサイトを占める原子の割合は表8-2のように表すことができる。 ここで、ｚはTiとNiが逆のサイトを占めている割合を示しており、２元系の不規則性に対応する。 本ALCHEMI測定の解析においては、TiNiの規則－不規則転移温度が極めて高いことから[16] ｚ＝0 とみなした。ｊ原子がｍ原子面を占める確率を$C_m^j$としたとき、式(2-24)(2-25)から、

$$k = \frac{R^{(1)}(C_{Ni}{}^{Ni} + C_{Ti}{}^{Ni}R^{(2)})M_{Ni} - R^{(2)}(C_{Ni}{}^{Ni} + C_{Ti}{}^{Ni}R^{(1)}M_X}{(1-R^{(2)})(C_{Ni}{}^{Ni} + C_{Ti}{}^{Ni}R^{(2)})M_X - (1-R^{(1)})(C_{Ni}{}^{Ni} + C_{Ti}{}^{Ni}R^{(2)})M_{Ni}} \quad (8\text{-}1)$$

と書くことができる。

なお、ここで、$M_i$と$R^{(n)}$はそれぞれ

$$M_i = N_i{}^{(1)}/N_i{}^{(2)} \quad (8\text{-}2)$$

$$R = \frac{C_{Ni}{}^{Ni}C_t{}^{Ti}(N_{Ti}{}^{(n)}/N_{Ni}{}^{(n)}) - C_t{}^{Ni}C_{Ni}{}^{Ti}(N_{Ti}{}^{(3)}/N_{Ni}{}^{(3)})}{C_t{}^{Ni}C_{Ti}{}^{Ti}(N_{Ti}{}^{(3)}/N_{Ni}{}^{(3)}) - C_{Ti}{}^{Ni}C_t{}^{Ti}(N_{Ti}{}^{(n)}/N_{Ni}{}^{(n)})} \quad (8\text{-}3)$$

とである。ここで、$C_t^{Ti}$と$C_t^{Ni}$はそれぞれ

$$C_t^{Ti} = C_{Ti}^{Ti} + C_{Ni}^{Ti}$$

$$C_t^{Ni} = C_{Ti}^{Ni} + C_{Ni}^{Ni} \qquad (8\text{-}4)$$

である。上に示した式で、上付きの(n)は３種類の回折条件(ｓ＞0、ｓ＜0、non-channlling)を示す。ところで、式(8-1)において右辺の$C_i^j$は表8-2からわかるようにｋに依存するので、ｋの値は$C_i^j$に代入したｋの値が式(8-1)によって得られたｋの値と十分一致するまで繰り返し計算を行った。

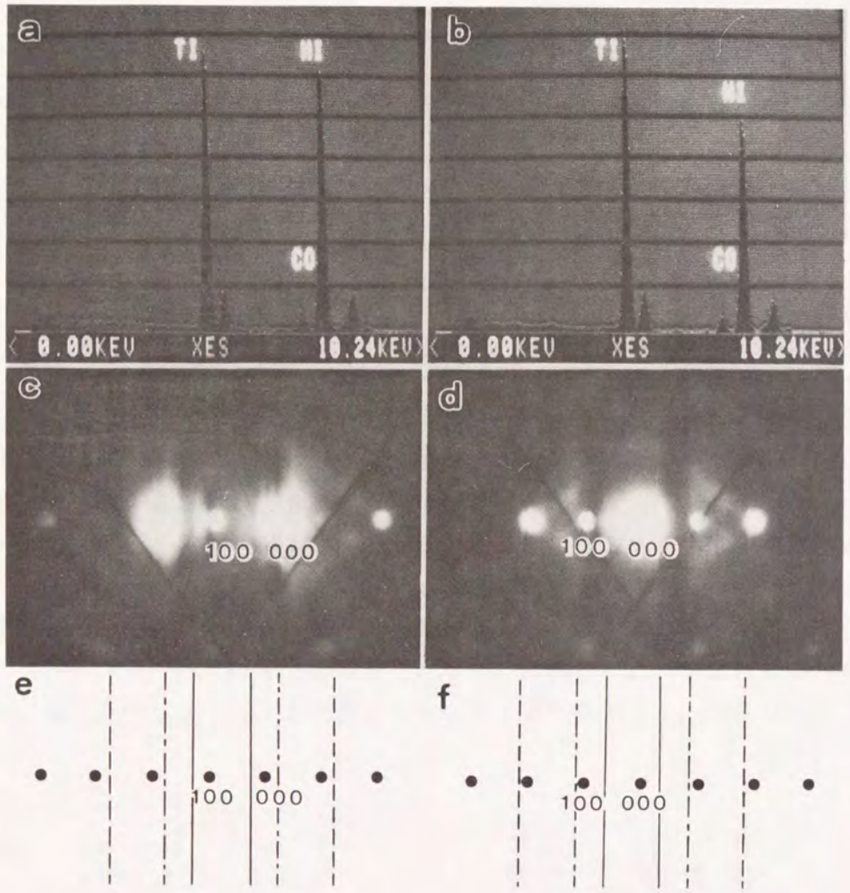



図8-1　$Ti_{48.5}Ni_{48.5}Co_3$の試料におけるALCHEMI測定の例。(a)と(b)は(c)と(d)に示した回折条件のもので測定されたＥＤＸスペクトル。(e)と(f)は(c)と(d)における回折斑点と菊池線の模式図で、実線、一点鎖線および破線は100、200および400の反射に対応する菊池線を示している。



８－３．結果

図8-1に$Ti_{48.5}Ni_{48.5}Co_3$の試料に関するALCHEMIの測定例を示した。(a)と(b)はＥＤＸスペクトルであるが、それぞれに対応する電子回折図形(c)と(d)から、(a)と(b)のはそれぞれｓ＞0 とｓ＜0 の回折条件でとられたものであることがわかる。(c)と(d)の回折点は斑点と言うよりむしろ円盤状に広がっているが、この広がりはCu-Al-Ni合金のところでも述べたように電子線を試料表面に収束させたためである。収束角は円盤の半径より2.5mradと求められた。これらの回折図形の模式図を(e)と(f)にそれぞれ示した。この図の破線は400反射に相当する菊池線で、図(c)および(d)においてシャープなラインとして観察されている。これを基準にして200や100反射に対応する菊池線の位置も求められた。それらを一点鎖線と実線で示した。100反射に対応する菊池線と100反射の位置関係からｓ＞0 およびｓ＜0 の回折条件の正確なｓの値を得ることができる。それぞれの値を$k_x/g$で表すと0.18と0.77であることがわかった。

ところで、(a)と(b)におけるTiとNiのＸ線強度を見ると、ｓ＞0 の条件下においてNiのものが明らかに強く、またｓ＜0 の条件では反対にTiのものが強いのがわかる。今まで述べてきたように規則格子合金でALCHEMIを行うとき、一般的な性質として原子散乱因子の大きな原子面がｓ＜0 のときに強く励起される。この一般的性質はTi-Ni合金でも満たされている。すなわち、Ｘ線の原子散乱因子はNi原子がTi原子よりも大きいが電子線の原子散乱因子は必ずしもそ

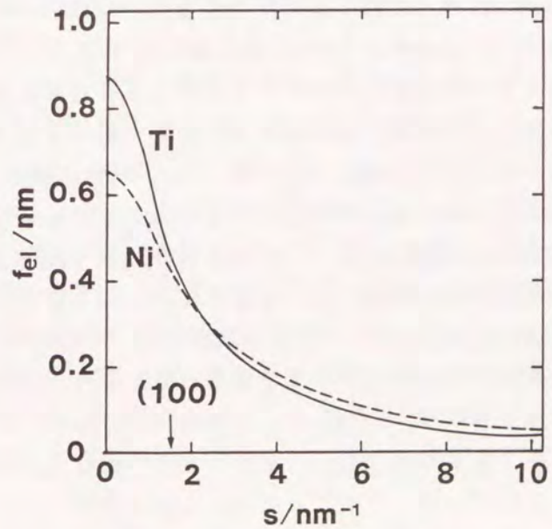



図8-2　TiおよびNi原子の電子線に対する原子散乱因子

表8-3　$Ti_{48.5}Ni_{48.5}Co_3$のALCHEMI測定の結果

| 回折条件 | $N_{Ti}$ | $N_{Ni}$ | $N_{Co}$ | k |
|---|---|---|---|---|
| s ＞ 0 | 50803 | 56126 | 4192 | |
| s ＜ 0 | 53993 | 44698 | 3303 | 1.00±0.07 |
| non-chan. | 53086 | 54676 | 4036 | |

うではない。図8-2にはDoyleとTurner[17]によるTiとNiに対する電子線の原子散乱因子を示した。この図でわかるように低角度の散乱に関してはTiのほうがNiより大きな値になっており、矢印で示した100反射に対応する散乱ベクトルのところでもTiの方が大きくなっている。また、第２章で述べたように、２つの原子面を構成する元素の原子散乱因子の差が大きいほどALCHEMI測定には好都合であるが、TiNi合金の場合100反射の散乱ベクトルのあたりが他の規則格子反射、たとえば111反射や300反射などに比べて一番差が大きくなっていることが図8-2よりわかる。

ところで、Coの原子位置はCoのＸ線強度がNiのそれと同じように振る舞うかあるいはTiのそれと同じように振る舞うかによって知ることができる。図8-1で見るようにCoのＸ線強度は明らかにNiのものと同じように変化しているので、定性的にCoはNiサイトに入っていると推定できる。定量的な解析は式（8-1)および（8-4)にしたがって行った。その結果を表8-3に示した。この表には３種類の回折条件でとったＸ線強度も合わせて示してある。誤差は第２章の(2-30)にしたがって求めたものである。他の第３添加元素も同じようにして求めた。

ただし、Cuは他の添加元素の場合と少し異なる。それは図8-3からわかるようにNiの$K_\beta$線がCuの$K_\alpha$線と重なるためである。そこでCu$K_\alpha$線の強度はCu$K_\alpha$とNi$K_\beta$の重なった全体の強度からNi$K_\beta$の強度を差し引くという手法をとった。Ni$K_\beta$の強度は、あらかじめ測定したCuを含まないTiNi２元合金におけるNiの$K_\alpha$線と$K_\beta$線の強度比を参照して、Niの$K_\alpha$線の強度から算出した。

５種類の元素を添加した試料について３種類の回折条件下で得たＸ線強度とそれらから得たｋ値を表8-4に示した。この表でTi-Ni-FeやTi-Ni-Coなどの合金に関しては測定を２回ずつ行った。いずれの合金の場合にも測定結果は誤差の範囲内でよく一致していた。このことは２－５節に説明した誤差が正しく評価できていることを示している。この表でわかるようにFeとCoは合金の組成に



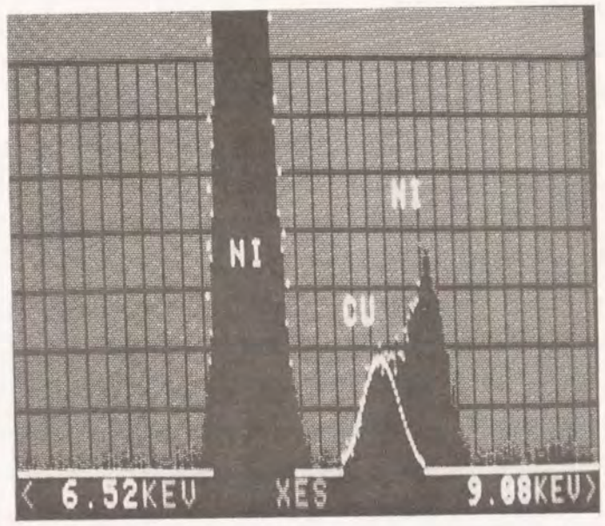



図8-3　$Ti_{48.5}Ni_{48.5}Cu_3$合金におけるCu$K_\alpha$線近傍のＥＤＸスペクトル

よらずNiサイトを占めている。一方、CuとMnは$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$の合金組成ではTiサイトに$Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$の合金組成ではNiサイトに、また$Ti_{50-x/2}Ni_{50-2/x}X_x$の合金組成では両サイトにほぼ均等に入る。また、Crはこれらの２種類の合金系の中間の性質を示しているように見える。すなわち、$Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$の合金組成では他の合金と同様にNiサイトにはいるが$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$の合金組成では、CoやFeのようにNiサイトを占めることはないがまたCuやMnのようにTiサイトに入るわけでもなく、ほぼ均等に両サイトにはいる。以上の結果から、種々の元素のTiNi合金中の原子位置は合金の組成に著しく影響されるものもあれば、あまり影響されないものもある。

Mnは前述したようにCuとほぼ同様の挙動を示すが、合金組成に対するｋ値の変化はCu添加の場合ほど顕著ではない。この原因として高温での不規則な状態が凍結した可能性があるので、焼き入れた後773Kで600s間時効した試料についてもALCHEMI測定を行った。その結果を表8-5に示す。これから、Mnを添加した試料では温度によってもｋ値が変化することがわかる。

表8-4(1)　$Ti_{48.5}Ni_{48.5}X_3$の実験結果

| 試料 | 回折条件 | $N_{Ti}$ | $N_{Ni}$ | $N_X$ | k |
|---|---|---|---|---|---|
| | s>0 | 50803 | 56126 | 4192 | |
| TiNiCo | s<0 | 53993 | 44698 | 3303 | 1.00±0.07 |
| | non-chan. | 53086 | 54676 | 4036 | |
| | s>0 | 21792 | 23666 | 1826 | |
| TiNiFe | s<0 | 22196 | 15476 | 1246 | 0.89±0.07 |
| | non-chan. | 21075 | 20552 | 1538 | |
| | s>0 | 31531 | 34689 | 34689 | |
| TiNiMn | s<0 | 40741 | 30144 | 30144 | 0.51±0.07 |
| (1) | non-chan. | 27948 | 28102 | 28102 | |
| | s>0 | 26741 | 29400 | 1836 | |
| (2) | s<0 | 37756 | 27756 | 2067 | 0.58±0.07 |
| | non-chan. | 37522 | 38245 | 2421 | |
| | s>0 | 35229 | 37223 | 2003 | |
| TiNiCr | s<0 | 31000 | 24405 | 1534 | 0.50±0.11 |
| | non-chan. | 13633 | 13738 | 783 | |
| | s>0 | 28314 | 31597 | 2105 | |
| TiNiCu | s<0 | 24921 | 19961 | 1570 | 0.52±0.18 |
| | non-chan. | 27595 | 28972 | 2073 | |



表8-4(2)　$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$の結果

| 試料 | 回折条件 | $N_{Ti}$ | $N_{Ni}$ | $N_X$ | k |
|---|---|---|---|---|---|
| TiNiCo | s>0 | 47215 | 52442 | 3132 | |
| (1) | s<0 | 48672 | 37006 | 2202 | 0.97±0.06 |
| | non-chan. | 47653 | 49156 | 2865 | |
| | s>0 | 24403 | 27391 | 1439 | |
| (2) | s<0 | 47899 | 36796 | 1855 | 1.05±0.07 |
| | non-chan. | 24232 | 25540 | 1240 | |
| TiNiFe | s>0 | 47650 | 51258 | 2493 | |
| (1) | s<0 | 48319 | 39047 | 1927 | 0.92±0.09 |
| | non-chan. | 45672 | 46393 | 2303 | |
| | s>0 | 48044 | 54687 | 2678 | |
| (2) | s<0 | 49728 | 41163 | 2071 | 0.89±0.08 |
| | non-chan. | 47058 | 48832 | 2262 | |
| | s>0 | 37860 | 44679 | 1959 | |
| TiNiMn | s<0 | 47888 | 36351 | 2242 | 0.24±0.07 |
| | non-chan. | 31236 | 32572 | 1669 | |
| | s>0 | 28805 | 32225 | 1431 | |
| TiNiCr | s<0 | 43032 | 28386 | 1458 | 0.51±0.12 |
| | non-chan. | 16995 | 17687 | 776 | |
| | s>0 | 48487 | 52390 | 2695 | |
| TiNiCu | s<0 | 48676 | 41003 | 2935 | -0.34±0.23 |
| | non-chan. | 47632 | 49663 | 3031 | |

表8-4(3)　$Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$の結果

| 試料 | 回折条件 | $N_{Ti}$ | $N_{Ni}$ | $N_X$ | k |
|---|---|---|---|---|---|
| | s>0 | 42590 | 44638 | 1919 | |
| TiNiMn | s<0 | 47061 | 34617 | 1681 | 0.68±0.09 |
| | non-chan. | 35694 | 34024 | 1517 | |
| | s>0 | 41035 | 42619 | 1723 | |
| (b) | s<0 | 46521 | 33161 | 1549 | 0.64±0.09 |
| | non-chan. | 37669 | 35201 | 1648 | |
| | s>0 | 38660 | 41170 | 1919 | |
| TiNiCr | s<0 | 42840 | 28105 | 1691 | 0.89±0.05 |
| | non-chan. | 24979 | 23530 | 1517 | |
| | s>0 | 21460 | 30846 | 2675 | |
| TiNiCu | s<0 | 44949 | 49369 | 4132 | 1.11±0.13 |
| | non-chan. | 22366 | 30489 | 2802 | |

表8-5　時効したTi-Ni-X

| 試料 | 回折条件 | $N_{Ti}$ | $N_{Ni}$ | $N_X$ | k |
|---|---|---|---|---|---|
| | s>0 | 41574 | 44371 | 2244 | |
| $Ti_{50}Ni_{48}Mn_2$ | s<0 | 47714 | 36419 | 1910 | 0.90±0.09 |
| | non-chan. | 26225 | 25159 | 1335 | |
| | s>0 | 27218 | 30662 | 1236 | |
| $Ti_{48}Ni_{50}Mn_2$ | s<0 | 43554 | 29198 | 1556 | 0.03±0.14 |
| | non-chan. | 33123 | 34842 | 1586 | |
| | s>0 | 37825 | 41350 | 2454 | |
| $Ti_{48}Ni_{50}Cr_2$ | s<0 | 25949 | 28763 | 1940 | 0.60±0.09 |
| | non-chan. | 19557 | 20430 | 1143 | |



## 8－4．考察

ALCHEMI測定の結果、 CoとFe原子は合金の組成にかかわらずNiサイトを占めていることが明かとなった。しかし、Cu、Mnに関しては合金の組成に大きく左右される。この違いはTi、Ni、および第３元素Ｘの原子相互の結合エネルギーの違いによるものと思われる。すなわち、Niと強い結合をするものはTiサイトへ、またTiと強い結合を持つものはNiサイトへはいることによってエネルギー的に安定な状態を得ることができる。 そこで、 TiとNiの結合エネルギーを$V_{TiNi}$、TiとＸを$V_{TiX}$、そしてNiとＸを$V_{NiX}$として、これらの３つの結合エネルギーで第３元素の原子位置がどのように理解できるかを考察してみよう。エネルギーは結合が引力的であれば正に、それが斥力的であれば負にとることにする。一般的に、$V_{NiX}$と$V_{TiX}$を比べて前者が大きければTiサイトに、また後者が大きければNiサイトへはいる傾向があるといえるだろう。しかしながら、実際そのようになるどうかはこのことだけでは決められない。もう一つ考慮されなければならない因子があるからである。それは、第３元素の選択的占有によって生じるTiとNiの結合対の消失である。たとえば、$Ti_{50-x/2}Ni_{50-x/2}X_x$の合金組成において、もし第３元素ＸがNiサイトへ選択的に入ったとすれば、Ni原子の一部はTiサイトに移動することになる。この場合、TiとNiの結合対の数が減少することは明かである。したがって、第３元素がNiサイトを優先的に占めることにともなう結合エネルギーの利得がTiとNiの結合対の消失による結合エネルギーの損失を上回るか否かによって、第３元素の選択的占有が可能かどうかが決まる。

上記の点についてもう少し定量的に考えてみよう。ただし、結合エネルギーは最近接原子対のみを考慮するとし、また第３元素の濃度は十分低く、その原子同士が最近接位置にくる確率は無視できるものとしよう。このような仮定のもとで、$Ti_{50-x/2}Ni_{50-x/2}X_x$の合金組成における結合エネルギーについて考えてみる。まずはじめに、すべてのTiとNi原子はそれぞれの正しいサイトを、そしてＸ原子は両サイトを均等に占めているとする。この状態から１個のＸ原子をTiサイトからNiサイトへ移すと、Ｘ原子はNiとの結合が８つ減ってTiとの結合が８つ増える。従ってこのエネルギー変化は$8(V_{TiX}-V_{NiX})$となる。一方、Ni原子に関してはTiとの結合が８つ減りNiとの結合が８つ増える。 その結果$-8V_{TiNi}$だけ結合エネルギーが減少する。 結局、$V_{TiX}-V_{NiX}-V_{TiNi}$が正ならば前述の置換によって、結合エネルギーが増加したことになりその置換は進む。また、負であればその置換は起こらない。次にＸ原子をNiサイトからTiサイトへ移す場合を考えてみる。この場合も同様に考察すれば、この置換にともなうエネルギー変化は$V_{NiX}-V_{TiX}-V_{TiNi}$で、この値が正であれば置換は

進行し負であれば置換は起こらない。以上、まとめるとD(=($V_{TiX}-V_{NiX}$)/$V_{TiNi}$)が−1以下であればXはNiサイトからTiサイトへ、またそれが1以上であればTiサイトからNiサイトへ移動する。しかし、|D|<1であれば、原子の移動はない。すなわち、原子は両サイトを等しく占める。

さらに、$Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$や$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$の場合についても同様な議論を進めることができる。$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$の場合、最初、TiとNiがそれぞれの正しいサイトを占め、Xはすべて Tiサイトを占めているとして、この状態からTiサイトのXとNiサイトのNiの置換を考える。この場合の結合エネルギーの変化は$V_{TiX}-V_{NiX}-V_{TiNi}$でこれが正であれば、すなわちD>1であれば置換は進行する。一方、D<1であれば置換しない。また、$Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$の場合も同様に考えると、D<−1であればX原子はNiサイトへ移るがD>−1であればXはNiサイトのままである。結局のところ3種類の合金組成に関して、Niサイトへの第3元素の占有率をkで表したとき、それは次のように表すことができる。

D>1　　であれば　合金組成によらず　　k=1

D<−1　　であれば　合金組成によらず　　k=0

−1<D<1　であれば
- $Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$　のとき　k=0
- $Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$　のとき　k=1
- $Ti_{50-x/2}Ni_{50-x/2}X_x$　のとき　k=0.5

この結果を実験結果と比較するにはDの具体的な値を知る必要があるがそのためには相互作用ポテンシャル$V_{ij}$を何らかの方法で見積もる必要がある。本研究ではそれをi元素とj元素の等原子組成における生成エンタルピー−ΔHを用いて

$$V_{ij}=-\Delta H_{ij} \qquad (8\text{-}5)$$

で評価することにした。$\Delta H_{ij}$はde Boerらの文献[18]を参照したがTiとCrおよびMnとTiのデータがないので彼らの計算値を用いた。それらの値を表8-6に示す。これらの値を用いて各添加元素に関するD値を表8-7に示した。この表ではCoに対するDが明らかに1よりも大きいのでCoはNiサイトを優先的に占めると予測される。しかし、他の元素のDはいずれも0から1の範囲にあるので、上記の考察からするとそれらの元素は組成によって敏感に変化すると予想される。実際、MnとCuに関してはこのことが成り立っている。しかし、FeとCrに関しては成立していない。特に、FeはNiサイトへの強い選択性を示し、$Ti_{48}Ni_{50}Fe_2$の合金組成においてもほぼNiサイトを占めている。これは、上での考察において単に結合エネルギーHのみを考慮してエントロピーSの増加による自由エネルギーGの低下を考えなかったためと推察できる。高温状態では

$$G=H-TS \qquad (8\text{-}6)$$

の関係からわかるようにSが重要になってくる。すなわち、エネルギー的には不利な状態でもエントロピーの大きな状態であれば、むしろその方が全体の自由エネルギーは低くなる。たとえば$Ti_{48}Ni_{50}Fe_2$のような合金組成の場合、Fe原子はTiサイトに入った方がエネルギー的には安定であるが、Fe原子よりもNi原子がTiサイトに入ることによってエントロピーは飛躍的に増大する。特に、Fe原子の場合はNi原子と同じぐらい強くTiと結びつくので、TiサイトのFeがNiサイトに入り、NiがTiサイトに入ってもさほどエネルギー的に差はない。一方、エントロピーは上述したように原子位置交換によってかなり大きくなるので自由エネルギーはむしろ低下すると考えられる。このように考えるとFeのようなD値が1以下のものでもNiサイトを選択的に占有することは十分考えられる。この点については第9章で詳細に調べることにする。

表8-6　等原子組成のTiXおよびNiXの生成エンタルピー（文献18から引用）

| 合金 | 生成エンタルピー(kJ/mol) | 平均値 |
|---|---|---|
| TiCr | -14　（計算値） | |
| TiMn | -13　（計算値） | |
| TiFe | -20, -30 | −− |
| TiCo | -44, -44 | -44.0 |
| TiNi | -43, -34, -32, -37, -34 | -34.2 |
| TiCu | -9.6, -19 | −− |
| NiCr | +6.4 | + 6.4 |
| NiMn | -14, -14, -11 | -13.0 |
| NiFe | -3.9, -3.7, -4.6, -2.4, -1.3, -5, -3.2, -5.4, -5, -3.6 | - 3.8 |
| NiCo | 0.0, +0.6, +0.9, | + 0.5 |
| NiCu | +1.8, +2.0, +2.4, +2.3 | + 2.1 |

表8-7　TiNi合金に対する各元素のD値

| X　（第3元素） | Cr | Mn | Fe | Co | Cu |
|---|---|---|---|---|---|
| D($(V_{TiX}-V_{NiX})/V_{TiNi}$) | 0.3 | 0 | 0.5〜0.8 | 1.3 | 0.3〜0.6 |

8－5．結論

1．TiNi合金に添加した５種類の元素のうちFeとCoは組成に依存せず、Niサイトを占有した。一方、Cu,Mnの各元素はTiとNiサイトのうち50%に満たない方のサイトを占める傾向がある。Cr原子はNiサイトを占める傾向はあるもののFeやCoほど強いサイト選択性は示さない。

2．Co, Mn, Cuを添加したときのこれらの原子位置は、その合金系のエンタルピーが最も低くなるような配置として理解できた。

3．しかしながら、Fe原子の振る舞いやMn原子の熱処理依存性などはエントロピーを考慮したより詳細な取扱いが必要と考えられる。

参考文献


(1) K. H. Eckelmeyer: Scripta Metall, **10** (1976), 667.

(2) T. Honma, M. Matsumoto, Y. Shugo and I. Yamazaki: Proc. ICOMAT-79, Boston, (1979), p/259.

(3) G. M. Michal and R. Sinclair; Acta Crystall. **B37** (1981) 667

(4) Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka: Acta Metall., **33** (1985), 2049.

(5) T. Tadaki and C. M. Waymann: Metallograghy, **15** (1982), 233.

(6) 東北大学選研彙集, **28** (1981), 79.

(7) H. M. Matveeva, Yu. K. Kovneristyi, A. S. Savinov, V. P. Sivokha and V. N. Khachin: J. de Phys., **43** (1982), C-4 249.

(8) S. K. Wu and C. M. Waymann: Scripta Metall., **21** (1987), 88.

(9) C. M. waymann, M. Meichele, M. B. Salamon and C.M. Wayman: Phil. Mag., **A47** (1983), 177.

(10) C. Kim and C. M. Hwang: Scripa Metall., **21** (1987), 959.

(11) C. M. Hwang and C. M. Wayman: Acta Metall., **32** (1984), 183.

(12) C. M. Hwang and C. M. Wayman: Scripta Metall., **17** (1983), 381.

(13) T. H. Nam, T. Saburi, Y. Kawamura and K. Shimizu: Mater. Trans. JIM, **31** (1990), 262.

(14) S. Ochiai, Y. Oya and T. Suzuki: Acta Metall., **32** (1984), 289.

(15) D. Shindo, M. Hirabayashi, T. Kawabata and M. Kikuchi; J. Electron Microsc., **35** (1986), 965.

(16) T. Honma, M. Matsumoto, Y. Shugo and M. Nishida: 東北大学核理研研究報告 **12** (1979), 183.

(17) P. A. Doyle and P. S. Turner: ActaCrystall., **A24** (1968), 390.





(18) F. R. de Boer, R. Boom and W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. N. Niessen: Cohesion in Metals, North-Holland, (1988).

# 第9章　Ti-Ni-X合金のX原子位置に関する熱力学的考察

## 9－1．緒言

Ti-Ni合金に第3元素を添加したときその原子位置は原子の種類や合金の組成によって大きく変化することが前節より明らかになった。しかしながら、それらの結果はエンタルピーに基づく簡単な考察だけでは明らかにできないことがわかった。これは、原子の拡散が多くの材料でほとんど室温より高い温度で凍結してしまい、その結果その系の熱力学的平衡温度はかなり高い温度になっているからである。特に、高温から焼き入れた場合、その系の平衡温度は高くなることが予想される。また、仮に室温で拡散が起こるような系であっても、そのときの平衡温度はあくまで室温であり絶対0度ではない。したがって、エントロピーを考慮しない、エンタルピーのみの計算は必ずしも正しい結果を与えるとは限らない。事実、前章のFe原子の結果は単なる結合エネルギーの解釈では説明できなかった。そこで、本章ではBragg-Williams近似に基づいて3元系の自由エネルギーを計算し、それが最小になるような原子配列を求めた。ところで、この近似は熱力学的な種々の取扱いの中でもっとも簡単なものであるが、 Honmaらが調べたTi-Ni合金の規則度の温度に対する変化[1]は計算結果と比較的よく一致している。そこで、今回の研究ではこの方法を採用して、原子位置に対する温度の影響を明らかにする。

## 9－2．計算方法

系のエンタルピーの計算では最近接原子対だけを考慮した。また、エントロピーに関しては配置のエントロピーのみを考慮した。合金の組成は$Ti_aNi_bX_c$のように一般的なものについて計算を行ったが空孔については特に考慮しなかった。計算は3元系の原子位置を表す2つのパラメーターkとzを独立に少しずつ動かし、その都度自由エネルギーを計算し、その値がもっと小さくなるようなkとzを求めた。

## 9－3．結果と考察

### 9-3-1．0Kでの第3添加元素の原子位置

まず、最初にエンタルピーのみを考慮した0Kでの取扱いについて述べる。エンタルピーHは最近接の結合対だけを考慮するとその結合対のエネルギーとその数の積によって次式のように表すことができる。

$$H = \Sigma_{ij} f_{ij} \cdot H_{ij} \qquad (9\text{-}1)$$



表9-1．$Ti_aNi_{1-a-c}X_c$の合金組成においてTi、Ni、X、の各元素がTiサイトとNiサイトを占める割合。

| | 1/2-c(1-k)-a > 0 | | 1/2-c(1-k)-a < 0 | |
|---|---|---|---|---|
| | Tiサイト | Niサイト | Tiサイト | Niサイト |
| Ti | a-z | z | 1/2-c(1-k)-z | a-1/2+c(1-k)+z |
| Ni | 1/2-a-c(1-k)+z | 1/2-ck-z | z | 1-a-c-z |
| X | c(1-k) | ck | c(1-k) | ck |

ここで、$f_{ij}$は元素iと元素jの最近接間の結合対の数を、また$H_{ij}$はその結合エネルギーを表わす。最近接対はかならずNiサイトとTiサイトとの間であるので、ここではiとjはそれぞれTiサイトとNiサイトに存在する元素とする。ところで、TiサイトとNiサイトのそれぞれに3種類の原子が入る可能なすべての配置は表9-1 に示したようにkとzとの2つのパラメータを用いて記述することができる。kはNiサイトに存在する第3元素の割合を示し、またzはTi原子とNi原子が正しくないサイトに入っている割合を示している。この表に示したサイトmに元素iがくる割合を$C_m^i$としたとき$f_{ij}$は$C_m^i$を用いて次式のように書くことができる。

$$f_{ij} = N_0 n_0 C_{Ti}^i C_{Ni}^j \qquad (9\text{-}2)$$

ここで、$N_0$と$n_0$はそれぞれアボガドロ数と1原子あたりの最近接原子対の数を示す。この$f_{ij}$を式（9-1）に代入すればエンタルピーHが求められる。 ここでは

$$h = H/(N_0 n_0) \qquad (9\text{-}3)$$

で定義される量hを用いてエンタルピーを表すと、

Y＞0 のとき

$$\begin{aligned} h = &-Y(-a+2z)(V_{TiNI}+V_{NiX}-V_{TiX}) \\ &+\{-ab-2z^2+(1-c)z\}V_{TiNi} \\ &+\{a(b-1/2)-(a-b)z\}V_{TiX} \\ &+\{-2Y^2-2(a-b)Y+b(a-1/2)+z(b-a)\}V_{NiX} \end{aligned} \qquad (9\text{-}4)$$

そして

Y＜0 のとき

$$h = -Y(-b+2z)(V_{TiNI}-V_{NiX}+V_{TiX})$$

$$+\{-ab-2z^2+(1-c)z\}V_{TiNi}$$
$$+\{b(a-1/2)-(b-a)z\}V_{NiX}$$
$$+\{-2Y^2-2(b-a)Y+b(b-1/2)+z(a-b)\}V_{TiX} \quad (9\text{-}4)$$

ここで

$$V_{ij}=(H_{ii}+H_{jj})/2-H_{ij} \quad (9\text{-}5)$$
$$Y=1/2-c(1-k)-a \quad (9\text{-}6)$$
$$b=1-a-c \quad (9\text{-}7)$$

式(9-5)からわかるように、元素iと元素jの間の相互作用が引力的であれば$V_{ij}$は負に、またそれが斥力的であれば正になる。

$c \ll a$, bの場合には$c^2$のオーダーの数は近似的に無視してもよい。 Yと$a-b$はどちらもcのオーダの数なので、式(9-4)において$Y^2$や$(a-b)Y$の項は無視できる。また 0Kの場合は間違ったサイトに入ったTiやNiはないと考えられるので、$z=0$と置くことができる。 したがって、式(9-4)は次のように近似的に簡単に書ける。

$Y>0$ のとき

$$h=Ya(1-D)V_{TiNi}+A$$

$Y<0$ のとき

$$h=-Yb(1+D)V_{NiTi}+A \quad (9\text{-}8)$$

ここで

$$D=(V_{TiX}-V_{NiX})/V_{TiNI} \quad (9\text{-}9)$$
$$A=-abV_{TiNi}+b(a-1/2)V_{NiX}+a(b-1/2)V_{TiX} \quad (9\text{-}10)$$

ここでDは前章で示したものと同じであり、添加元素XがNiと引力的相互作用する場合は負であり、また斥力的相互作用する場合は正となる。ここで、kに対するhの変化を$Ti_{48}Ni_{50}X_2$と$Ti_{49}Ni_{49}X_2$と$Ti_{50}Ni_{48}X_2$の3種類について調べた。その結果を図9-1 に示す。この図でわかるようにD＞1の場合はいずれの組成に置いてもk＝1 のところでhが最小になっている。すなわち、X原子はNiサイトを占有していることになる。また、D＜－1 の時は、いずれの組成に置いてもk＝0 のところでhが最小である。すなわち, Tiサイトを占有することになる。しかしながら、－1＜D＜1の場合は組成によってhが最小になるkの値は異なる。$Ti_{48}Ni_{50}X_2$の場合にはk＝0 、$Ti_{49}Ni_{49}X_2$の場合にはk＝0.5、そして$Ti_{50}Ni_{48}X_2$の場合にはk＝1 である。 この結果は前章で得た考察に基づくものとまったく同じである。

上の考察では合金組成として特殊な3つの場合について調べたが、次に一般の合金組成すなわち$Ti_aNi_{1-a-c}X_c$の場合について考えてみる。 図9-2にはYに対するhの変化を示した。 ここでは、式(9-6)にしたがってkの範囲も書き入



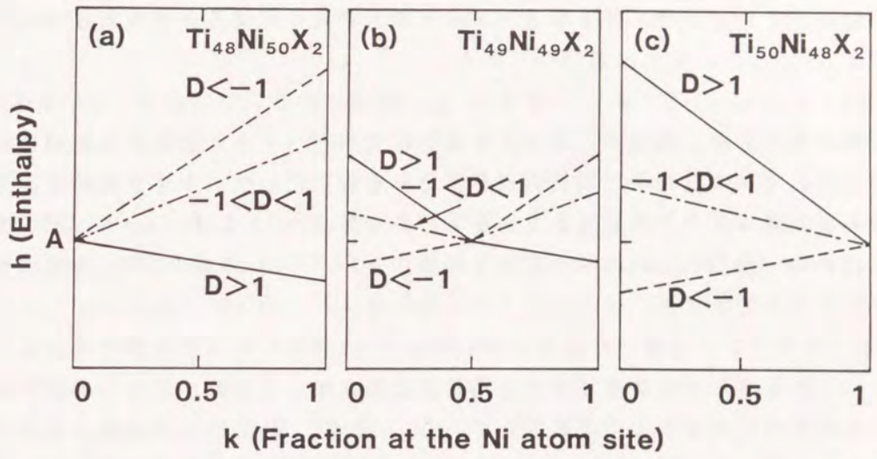



図9-1　3種類の合金組成におけるkとhの関係

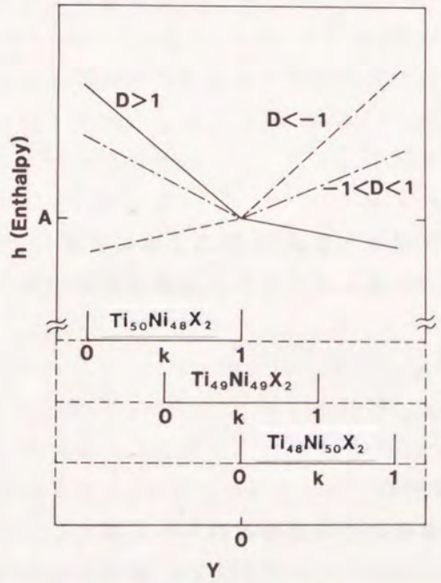



図9-2　Yとhの関係

れてある。この図で、特定のYの範囲を切りとれば図9-1 のようになる。組成によってYの範囲は異なるが、D＞1 のときはYに対するhの変化が右下がりの折れ線となって、Yのもっとも大きなところ、すなわちk＝1のところでhがもっとも小さい値となる。一方、D＜－1 の場合は右上がりの折れ線となり、

Yの値がもっとも小さなところでhが小さくなる。この場合、k＝0である。Dの値が－1と1の間にある場合はY＝0でhが最小になる。このときのkの値を$k_m$とすると、それは式(9-6)から

$$(1-k_m)c=1/2-a \quad \text{または} \quad k_m c=1/2-b \tag{9-11}$$

となる。この場合、Niサイトに位置するTi原子やTiサイトに位置するNi原子の数は0である。すなわち、TiとNi原子はそれぞれ正しいサイトをを占めておりXはあとの残ったサイトを占めていることになる。たとえば、a＝0.485、b＝0.495，c＝0.02の場合$k_m=0.25$となる。$-1<D<1$の場合は$k_m$の値は合金の組成のみで決まる。

ところで、ここに導いた結果はOchiaiら[2]の導出したものと異なる。彼らは$Ni_3Al$のような$L1_2$構造に第3元素を添加した場合にそれがどちらのサイトに入るかについて次のように検討している。まず、$A_3B$に添加元素としてCが加えられたとき$A_{3-x}BC_x$と$A_3B_{1-x}C_x$合金のそれぞれのエンタルピーを計算し、それぞれをH(a)とH(b)としたときH(a)＞H(b)であれば原子Bのサイトに、またH(a)＜H(b)であれば原子Aのサイトにはいると考え、次式のような結果を導いた。

$$D'=(V_{AC}-V_{BC})/V_{AB}-P \tag{9-12}$$

$$P=2-(3/2)(H_{AA}-H_{BB})/V_{AB} \tag{9-13}$$

D'＞0　ならば　Bサイト

D'＜0　ならば　Aサイト

なお、上式で対相互作用$V_{ij}$を式(9-5)のように定義したため、原論文と若干記述の仕方が異なっている。ところで、この方法をTiNi合金に適応するとつぎのようになる。

$$D'=(V_{TiX}-V_{NiX})/V_{TiNi}+P \tag{9-14}$$

$$P=H_{TiTi}-H_{NiNi} \tag{9-15}$$

D'＞0 のとき　Niサイト

D'＜0 のとき　Tiサイト

この結果は本論文で導出したものとは明らかに異なる。その理由は2つの方法の導出の方法そのものが違うためであるが、組成が与えられた場合の第3元素の原子位置を知るにはわれわれの結果の方が適切であろう。一方、ABの合金系に第3元素を添加した際にその固溶範囲が$A_{1-x}BC_x$の方に延びているかあるいは$AB_{1-x}C_x$の方に延びているかを知るにはOchiaiらの式の方が適切であろう。この2つの事柄は非常に関連性はあるものの同一ではない。実際、前章で明らかにしたようにTi-Ni合金にCuを添加する場合を考えたとき、B2相は$TiNi_{1-x}Cu_x$の方向に広がっている[3]。しかしながら、このことがCu原子がNiサイトを占めることを意味するものでないことは、$Ti_{47}Ni_{50}Cu_3$の組成の合金ではCuがTiサイトを占めていることからも明かである。



9-3-2. 有限温度での原子位置

以上のようにエントロピーのみを考慮した計算では、第3添加元素の濃度が十分低いとしたとき、前章で考察した結果と同じ結論に至った。しかしながら、前章で述べたように、この結果は実験事実をすべて満足に説明できるものではない。そこで、エントロピー項を考慮して自由エネルギーGがもっとも小さくなるような配置を求めた。Gは次式のように表せる。

$$G=H-TS \tag{9-16}$$

Gがもっとも小さくなるような原子配置が実際のものと考えられる。

Bragg-Williams近似では、$N_A$個のA原子と$N_B$個のB原子をN個のサイトに入れる場合、エントロピーSは

$$\begin{aligned} S&=k\log(N!/(N_A!N_B!)) \\ &=k\{N\log N-N-N_A\log N_A+N_A-N_B\log N_B+N_B)\} \\ &=-kN\{(N_A/N)\log(N_A/N)+(N_B/N)\log(N_B/N) \end{aligned} \tag{9-17}$$

で表せる。Ti-Ni合金の場合のように結晶が2種類のサイトから構成されている場合のエントロピーはその和となる。一般に元素iがサイトmに入っている割合を$C_m^i$で表すとエントロピーは

$$S=-k_B N_0 \Sigma_{im} C_m^i \log(C_m^i) \tag{9-18}$$

と書ける。ここで、$k_B$はボルツマン定数、$N_0$はアボガドロ数である。この式を$n_0 N_0 V_{TiNi}$で割れば、式(9-16)は次式のように書き表せる。

$$g=h'-\tau\sigma \tag{9-19}$$

ここで、$g=G/(n_0 N_0 V_{TiNi})$、$h'=H/(n_0 N_0 V_{TiNi})=h/V_{TiNi}$、$\tau=k_B T/(n_0 V_{TiNi})$、$\sigma=S/k_B$である。ある$\tau$に対してgを最小にするようにk，zを決める。この値を$k_m$とする。図9-3には$Ti_aNi_bX_{0.02}$の合金組成において、このときのkを$k_m$の値をaあるいはbの関数として示した。図(a)(b)(c)はそれぞれD＝0、0.9、1.1における計算結果である。ここで、Dの値は$V_{NiX}$を0に固定して$V_{TiX}$を変化させることによりDの値を変えた。実際には、$k_m$の値は$V_{NiX}$と$V_{TiX}$の両方に依存する。しかし、式(9-8)でみたようにhは主としてDに大きく依存する。このことから、Dが同じであれば、$k_m$はほぼ同じと考えられる。

この図でわかるように$\tau=0$のときD＝0とD＝0.9は同じ変化を示す。すなわち、TiとNiはそれぞれ正しい位置に入り、残りのサイトにXが入る。しかしながら、有限温度ではD＝0の場合とD＝0.9の場合とでまったく異なる。

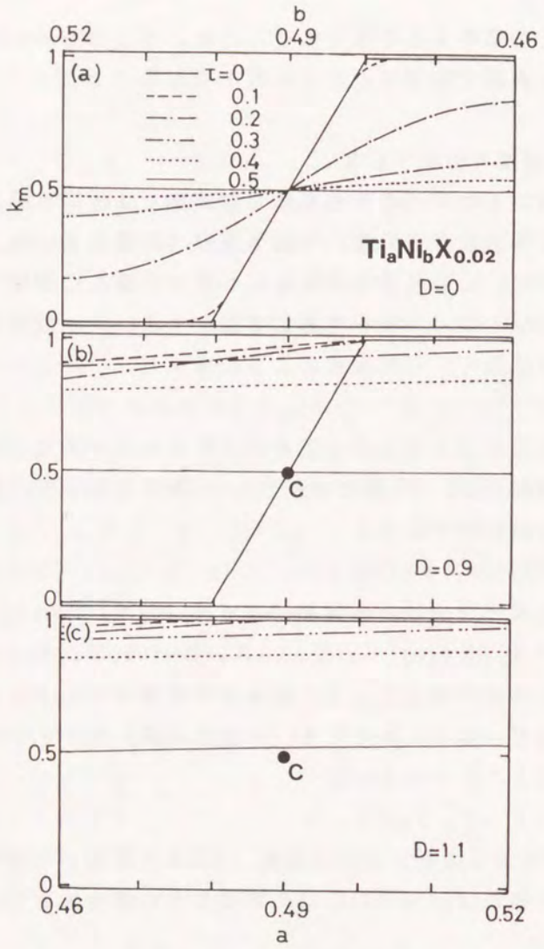



図9-3　$Ti_aNi_bX_{0.02}$における a と $k_m$の関係

D＝0 の場合は温度の上昇とともに$k_m$＝0.5の水平線に近づくが、一方、D＝0.9 の場合は一旦 k＝1 の水平線に近づいた後、 徐々に$k_m$＝0.5 に近づく。

このことは a ＝0.48 のような組成でも有限温度(τ＝0.1～0.2)でほとんどの第３元素がNiサイトを占めることを意味している。すなわち、Dの値が１以上でなくてもそれに近ければ有限温度で$k_m$＝1 に近くなる。 図9-3には、D≧0 の場合だけ示した。D＝－0.9と－1.1のときはD＝0.9と1.1のときの $k_m$－D 曲線をグラフの中心Cの回りに180度回転させると得られる。 これは a と b ならびに k と 1－k を同時に交換すれば、それはDと－Dの交換に等価であることによる。

次に組成を固定してDを変化させたとき $k_m$がどのように変化するかを調べ



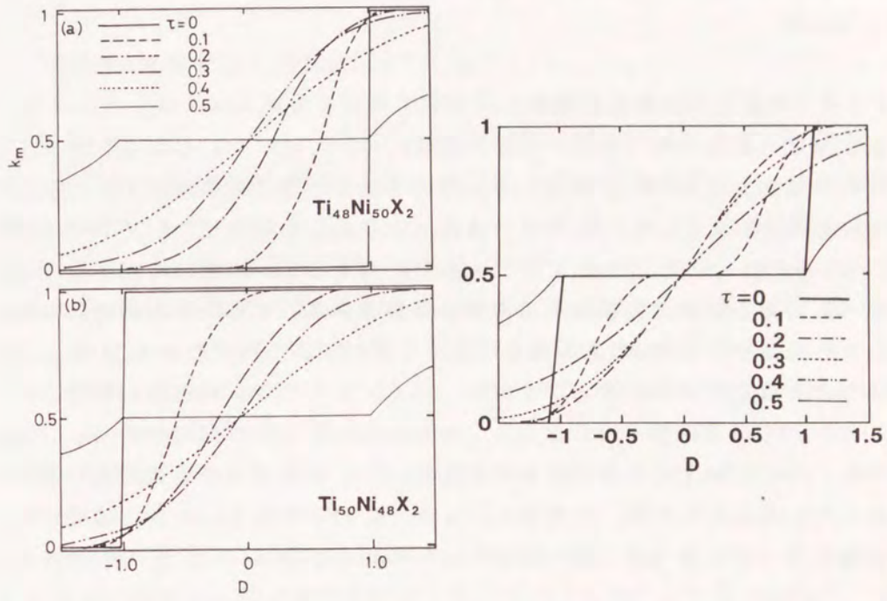



図9-4　Dと $k_m$の関係　(a):$Ti_{48}Ni_{50}X_2$ (b):$Ti_{50}Ni_{48}X_2$
(c):$Ti_{48.5}Ni_{48.5}X_3$

てみよう。結果を図9-4(a)、(b)および(c)に示した。$Ti_{48}Ni_{50}X_2$, $Ti_{50}Ni_{48}X_2$ および$Ti_{48.5}Ni_{48.5}X_3$の３種類の組成について調べた。いずれの図でもτ＝0 の場合、D＝1 とD＝－1 のところで$k_m$ の値が急激に変化する。しかしながら、温度が上昇するにつれて、その変化は緩やかになり、たとえば$Ti_{48}Ni_{50}X_2$ の合金組成において、D＜1 であってもDが1 に近ければNiサイトへの優先的配置が起こる。また逆に$Ti_{50}Ni_{48}X_2$の合金組成において、D＞－1 であれば０KでNiサイトを占めるがDが－1 に近ければTiサイトをかなりの割合で占めるようになる。$Ti_{49}Ni_{49}X_2$の場合でも、 同様に 0Kでは|D|＜1 のとき$k_m$＝0.5 であるが、D＝1 と－1 に近いところではNiサイトとTiサイトへの選択的占

有がみられる。このように、有限温度ではいずれの合金組成でもDが1に近ければNiサイトへ、またDが－1に近ければTiサイトを占有するようになる。 それがどの程度であるかは合金組成と温度によって決まる。 一方、|D|>1 の場合は図(9-4)からわかるように合金の組成や合金の温度にそれほど影響されず、$k_m$の値はかなり 1あるいは 0に近い値を持つ。この結論は結晶構造がまったく異なる$L1_2$構造で、 Wu[4]らがクラスター変分法によって導いた結論とほとんど同じである。

9-3-3. 添加元素の濃度依存性

以上、温度と組成の原子位置に及ぼす影響について述べた。しかし、今まで示したのは添加元素を2% に固定してTiとNiを変えた場合の結果であった。この節では組成が$Ti_{0.5-c}Ni_{0.5}X_c$でXの濃度cが変化した場合について調べてみよう。図9-5には$\tau=0.1$についての種々のDに対する$k_m$の変化の様子を示した。D＜0 の場合、第3元素はその濃度にかかわらずTiサイトを占める。しかし、D＞0 の場合には$k_m$の値は濃度によって変化することがわかる。 そして、特徴的なことは濃度が減少するにつれて、Niサイトへの選択的占有が顕著となってくる。とくにその傾向はDが大きくなるにつれ強くなる傾向がある。このような$k_m$のcに対する依存性は熱的な乱れによる規則合金の不規則対の数zと関連していると思われる。すなわち、xがzに対して大きいときには第3元素が特定のサイトに優先的にはいるとTiとNiの結合対が減少し、そのためエン

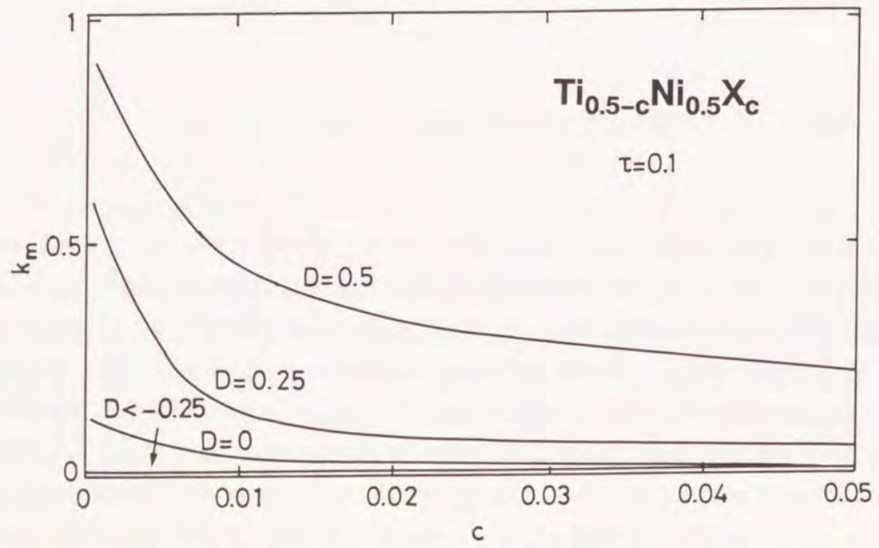



図9-5 $Ti_{0.5-c}Ni_{0.5}X_c$合金における c と $k_m$の関係



タルピーが低下してしまう。このため優先的選択は抑えられる。しかしながら、xがzに対して小さくなってくるとその効果は小さくなり逆に第3元素が選択配列をすることによるエネルギーの利得が勝るようになる。このようなわけで、たとえ温度が同じであっても第3元素の濃度によって選択率が変わる。この結果はWuら[4]によって計算された $L1_2$構造における第3元素の原子位置に関する結果と結晶構造は全く異なるにもかかわらず、定性的には同じである。

9-3-4. 実験結果との比較

前節で得られた計算結果と前章で得られた実験結果を比較してみよう。このとき、計算に用いたパラメーターDを実験に採用した各添加元素について何らかの方法で算出する必要がある。 Dの値は式(9-9)からわかるように2元素間の結合エネルギーから得られる。したがって、Dを得るためにはVの値を決める必要がある。そこで本研究では－Vijをiとjからなる等原子比の2元合金の生成エンタルピー$\Delta H_{ij}$に比例すると考え、 その値から算出した。 また、$\Delta H_{ij}$の値はde Boerらの著書[5]から引用したが、TiMn合金のように1対1組成の生成エンタルピー$\Delta H_{ij}$のデーターがない組み合わせのものに関しては彼らによる半経験的式に基づく計算値を用いた。 それらの値を表8-6に記した。これらの値でTi-FeとCu-Tiの生成エンタルピーはかなり値にばらつきがあるが、他のものに関してはだいたい一定しているのでその平均値をとった。そして、これらの値をもとにしてDの値を算出した結果を表8-7に示した。 この表でわかるように今回の実験における添加元素はすべて$D \geqq 0$ である。しかし、D＞1 のものはCoだけで後のものは0から1の間にある。 9-3-1項で考えたようにエンタルピーのみで説明すると、Co以外の元素は全て合金の組成によってその占有位置が決まることになる。すなわち、$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$の場合はTiサイトに、$Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$の場合にはNiサイトに、また$Ti_{50-x/2}Ni_{50-x/2}X_x$の場合には両サイトになることが予想される。しかしながら、実際にはそのような結果になっていない。特に、Fe原子の振る舞いは説明できない。またそれ以外にも$Ti_{48}Ni_{50}Cr_2$合金におけるCr原子位置や、 Mn原子位置の熱処理による影響なども説明できない。これらのことは、明らかにエントロピーを考慮することが重要であることを示している。以下に、前章で得られた実験結果が、上で考察した結果を用いてどのように理解できるのかを示す。

しかし、その前に試料の温度に関して一言触れておかなければならない。確かにALCHEMI測定は室温で行ったが、 だからと言って、試料の原子配列を支配した温度が室温であるとは考えられない。比較的高温で原子の拡散はすでに凍結していると考えられるからである。 実際、Ti-Ni合金の時効効果は比較的高

温(～300℃)のところで確認されている。 また、試料は1000℃から焼き入れているが、かといって試料の原子配列は1000℃の熱平衡状態のものとも考えられない。いくら焼き入れを速めても焼き入れ途中での拡散を完全には抑制することはできない。結局、上に述べたように原子配列を支配した温度をはっきりさせることは困難である。それで、ここでの議論は特にその温度を固定せずに、幅をもたして考察することにする。ところで、上の議論では温度としてTではなくτを用いたので、Tとτがどのような関係にあるのか明らかにしておく必要がある。Bragg-Williams近似によれば、CsCl型の構造(B２構造)の規則化温度$\tau_c$は$\tau_c=0.5$の関係にある。したがって

$$\tau_c/\tau = T_c/T \qquad (9\text{-}20)$$

の関係とHonmaらによって[1]得られたTc＝1363Kを用いることにすると
T＝2726τの関係が成立する。

以上のことを考慮にいれて、実験と計算結果の比較を行う。 まず、図9-4に示したようにDの値が１よりも大きいところではいずれの合金組成においても、温度が特に高くなければ$k_m$の値はほぼ１である。これらの結果は$Ti_{48}Ni_{50}Co_2$や$Ti_{48.5}Ni_{48.5}Co_3$の試料でCoがNiサイトを占めた結果と矛盾しない。 Coに関しては先ほども述べたように必ずしもエントロピーを考慮しなくても理解できる。しかし、上述したようにそれを考慮した場合でももちろん理解できることがわかった。

次にFeについて考えてみよう。Fe原子のDの値は0.5～0.8であり多く見積もっても１を越えていない。この場合、エントロピーのみを考慮した場合にはFe原子はTiとNiの残った方のサイトに入ることになるが実際にはFe原子は$Ti_{48}Ni_{50}Fe_2$の組成においてもNiサイトへの強い選択性を示した。 これについて、前節の計算でどの程度理解できるかを示そう。

まず、図9-4(a)と(b)に示したようにD＝0.8程度であれば、有限温度がτ＝0.2～0.3の温度範囲で$k_m$が0.8以上となっている。これは実験によって得られた値すなわち$Ti_{48.5}Ni_{48.5}Fe_3$における$k=0.89\pm0.07$および$Ti_{48}Ni_{50}Fe_2$における$k=0.92\pm0.09$, $0.89\pm0.08$と実験誤差の範囲内で一致している。ただし、ここではD＝0.8と仮定したが、もしD＝0.5であれば実験で得た結果とあまりよく一致しない。しかし現在のところどちらの値がより信憑性が高いか明かではないので、これついては深く触れないことにする。ところで、τが0.2～0.3の温度は545K～818Kに相当する。 この値は1273Kから焼き入れた場合の温度として妥当なものと思われる。ところで、本研究の熱処理は主として1273Kから氷水焼き入れを行っている。しかし、温度を明らかにするにはむしろ拡散が起こる領域の比較的低い温度で焼き鈍しを行うことによってより正確に見積もる



ことができるが、本合金では焼き鈍しによって第２相が出る可能性がある。実際、後の章で示すようにFeを添加した試料は$Ti_{48.5}Ni_{48.5}Fe_3$と$Ti_{48}Ni_{50}Fe_2$の両方において$Ti_3Ni_4$の結晶構造を持つ析出物の存在することが明らかになっている。したがって、本研究は準安定相での原子配列を調べていることになる。

次にMnを添加した場合について考察しよう。 MnのDの値は表8-7に示したように０と考えられる。 したがって、$Ti_{48.5}Ni_{48.5}Mn_3$の合金組成では温度によらずkの値は0.5をとることが予想される。 一方、$Ti_{48}Ni_{50}Mn_2$の場合や$Ti_{50}Ni_{48}Mn_2$の場合はkの値は低温では、 前者の場合はTiサイトへまた後者の場合はNiサイトへ入ることになる。しかしながら、温度が上昇するにつれて他のサイトに入る割合が増加していく。この計算結果は実験結果と定性的にはよく対応する。たとえば、$Ti_{48}Ni_{50}Mn_2$の場合、急速に焼き入れたときのk値は0.24であるのに対し、低温で時効したものでは0.03となり、Mn原子はほぼ完全にTiサイトを占めるようになる。$Ti_{50}Ni_{48}Mn_2$の組成でも同様で、焼き入れ直後ではかなりの部分がTiサイトに位置するが、低温で時効したものではほぼ完全にNiサイトを占めるようになる。以上述べたように、Mnの占有位置の熱処理にともなう変化は、急速焼き入れによって凍結していた高温状態が、低温時効により解凍したと考えれば容易に理解できる。しかしながら、定量的な一致は必ずしもよくない。すなわち、時効温度の773Kはτ＝0.27程度に対応し、この温度での計算結果によるとかなりMnの位置は乱れていることになる。むしろ直接焼き入れた試料の温度がτ＝0.2程度、また時効を行ったのもではτ＝0.1程度と考えると計算結果とよく一致する。このズレに関しては後ほどまた考察する。

次にCrについて考察する。Crの場合はDの値が0.3程度となる。この場合、$Ti_{48}Ni_{50}Cr_2$の組成では図9-4(a)からわかるようにτがおおよそ0.15 であれば$k_m$の値が0.5ぐらいとなって実験結果と一致する。 また、$Ti_{48.5}Ni_{48.5}Cr_3$においても図(b)からわかるようにだいたいτがそのあたりであれば、$k_m$は大きくても0.6程度であり、実験結果と矛盾しない。また、$Ti_{50}Ni_{48}Cr_2$の組成でもそのあたりの値を想定すると$k_m$はほぼ１近くにあり、 実験とよく一致することがわかる。

最後にCuについて考察する。 Cuの場合は表8-6からわかるようにD＝0.3～0.6程度である。ここではその範囲のもっとも低い値すなわちD＝0.3として考察してみよう。まず、$Ti_{47}Ni_{50}Cu_3$の組成について考察する。この場合、図9-4(a)からわかるように、 D＝0.3と仮定し、CrやFeのときのように温度τが0.1あるいは0.2を想定すると$k_m$の値は実験値よりかなり大きめになってしまう。実際CuのDを 0.3と仮定すればそれはCrと同じD値であるから、両者の振る舞いも同じになるはずである。しかし実際には$Ti_{50-x}Ni_{50}X_X$の合金組成において

CuとCrとではかなり振る舞いが異なる。すなわち、Crはその組成において、ほぼ均等に両サイトを占有するのに対し、CuはTiサイトを占有している。この違いの原因として２つの理由が考えられる。１つは温度τがCrなどと異なることである。前にも述べたようにここで言う温度とはその試料の原子位置の熱平衡温度である。したがって、たとえ焼き入れ温度が同じであっても試料自身の性質が異なると熱平衡温度が変わることは十分有り得るであろう。たとえばTi-Ni中でのCuの拡散がCrのものより速いとすれば同じ焼き入れ速度であってもCuを添加した試料においてより低い熱平衡温度が実現するであろう。したがって、Cuを添加した場合τは 0.1以下であるとするとDが同じであっても振る舞いが異なることを説明できる。

もう一つの考え方はDの値が原子サイズの違いによって変化するとするものである。すなわち、第３元素の位置は単にDとτだけで決定されるのではなく、もう一つのパラメーターとしてサイズの効果があると考えられる。すなわち、TiとNiのどちらかと置換するときそのサイズが置換する前の原子サイズと異なると、その原子の回りにサイズの違いに応じて歪場を形成すると考えられる。したがって、Dの値はサイズの違いによって、若干変更が加えられるべきであろう。そこで、まず原子サイズを調べてみる。 表9-2に示した原子サイズはPeasonの著書[6]から引用したもので、 単体の室温付近での格子定数から求めたものである。この表でわかるようにNiとFeおよびCoはほとんど同じ原子サイズを持っている。また、Crもほぼ同じ値である。しかしながら、Cuはそれらに比べてかなり大きことがわかる。この場合、もしCuがNiサイトへ入ろうとしてもそれ以外に余分の格子歪がともなうためエネルギー的には損になる。その分、Dの値は減少することが予想される。一方、Crの場合にはそのような効果は余りないであろう。このような機構に基づくエネルギーの損失を定量的に評価すること極めて難しいが、定性的にはCrよりはCuにおいてエネルギーの損失は大きく、D値はより減少することを容易に理解できる。

以上述べたように２通りの理由から、CrとCuはほぼ同じD値をもちながらその振る舞いが異なることが説明できた。そのうちのいずれがより主な理由であ

表9-2　各元素の原子間距離

| 元素 | Cu | Co | Fe | Cr | Ti | Ni |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 原子間距離(nm) | 0.2556 | 0.2497 | 0.24823 | 0.2498 | 0.2896 | 0.24919 |



るかは判定できないが、これは今後の検討課題であろう。ところで、実際の温度と計算によるτとの間に若干隔たりのあることがわかった。実際、式(9-20)に基づいて算出した温度τはかなり低く、その値は少し不自然なように思われる。この原因はBragg-Williams近似が必ずしも十分ではないことを示しているものと思われる。

## ９－４．結論

１．０Ｋでの計算では第３元素の原子位置は D(=($V_{TiX}$ − $V_{NiX}$)/$V_{TiNi}$))値によって次の３つに分類できる。
　(a) Ｄ＜－1の場合、組成によらずＸはTiサイトを占める。
　(b) Ｄ＞1の場合、組成によらずＸはNiサイトを占める。
　(c) －1＜Ｄ＜1の場合、組成によってＸのTiとNiサイトの占有割合が変化する。第３元素のNiサイトへの占有率ｋは式(9-11)を満たす。

２．有限温度でも上で分類した(a)、(b)に属する元素の占有割合は ０Ｋの場合と大きく異ならない。 しかし、(c)のものはその組成と温度に依存して占有サイトは異なる。一般的な傾向としてはＤが１に近ければNiサイトに、またＤが－1に近ければTiサイトへ入る割合が増加する。

３．添加元素の原子位置はその組成ｘにも依存する。ｘが小さくなるにしたがい、結論２で示したことがよりより顕著に現れる。特にｘが２％以下になるとその影響は顕著になる。

## 参考文献

(1) T. Honma, M. Matsumoto, Y. Shugo and M. Nishida: 東北大学核理研研究報告, **12** (1979), 183.
(2) S. Ochiai, Y. Oya and T. Suzuki: Acta Metall., **32** (1984), 289.
(3) F. J. J. Vanloo, G. F. Bastin and A. J. H. Leenen: J. Less Common Met., **57** (1978), 111.
(4) Y. P. Wu, N. C. Tso, J. M. Sanchez and J. K. Tien: Acta Metall., **37** (1989), 2835.
(5) F. R. de Boer, R. Boom and W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. N. Niessen: Cohesion in Metals, North-Holland, (1988).
(6) W. B. Peason: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals, Pergamon Press, (1967), Capter II.

# 第10章　Ti-Ni-X合金の変態温度におよぼす第3元素の影響

## 10－1．緒言

第8章においてTi-Ni合金に添加した第3元素がTiとNiのどちらのサイトを占有するのかを調べた。そして、それらの結果は熱力学的に理解できることを第9章で示した。ところで、これらの添加元素の原子位置がマルテンサイト変態の性質にどのような影響を与えるのかは興味深い問題である。そこで、本研究の目的はマルテンサイト変態の性質の中でもっとも基本的な変態温度に着目し、それが添加元素の種類や組成によってどのように変化するのかを系統的に調べ、8章および9章で調べた原子位置とどのように関連しているのかを明らかにすることである。

## 10－2．方法

この章では第8章で用いた試料（表8-1）のほかに$Ti_{49}Ni_{50}X_1$合金を新たに作製した。添加された第3元素Xは第8章と同様Cr、Mn、Fe、Co、Cuの各元素である。第8章と同様の手順に従い直径3㎜ 厚さ0.5㎜の円盤状試料を作製した。これらの試料の化学分析値は表10-1に示したとおりである。これらの試料は、30ｓ程度電解研磨し表面の加工層を取り除いた後、ＤＳＣ用試料とした。また、試料の一部はＤＳＣ測定後、773Ｋで3.6ksの時効処理を行い、その後再度ＤＳＣ測定を行って変態温度に及ぼす時効の影響を調べた。一部の試料は電顕観察に供した。

表10-1　化学分析した各合金の組成

| | | Ti-Ni-Cu | Ti-Ni-Co | Ti-Ni-Fe | Ti-Ni-Mn | Ti-Ni-Cr |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ti | 48.7 | 48.8 | 48.5 | 49.2 | 48.9 |
| $Ti_{49}Ni_{50}X_1$ | Ni | 50.2 | 50.0 | 50.2 | 49.8 | 50.2 |
| | X | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.0 | 0.8 |

## 10－3．実験結果

### 10-3-1．ＤＳＣ測定

まず、Crを添加した合金における変態温度の変化を検討した結果を述べる。



図10-1(a)と(b)は溶体化処理後の$Ti_{50}Ni_{49}Cr_1$および$Ti_{49}Ni_{50}Cr_1$合金のＤＳＣ曲線である。上側のＤＳＣ曲線は冷却時のものであり、また下側のＤＳＣ曲線は加熱時のものである。(a)で冷却時には2つの発熱ピークが現れる。 高温側

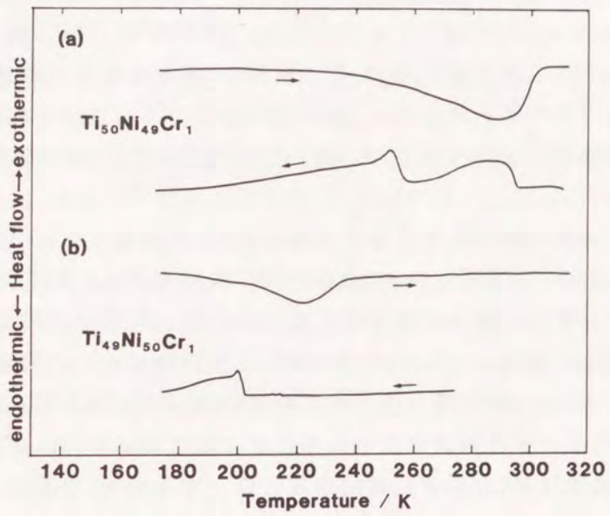



図10-1　ＤＳＣ測定結果　(a):$Ti_{50}Ni_{49}Cr_1$　(b):$Ti_{49}Ni_{50}Cr_1$

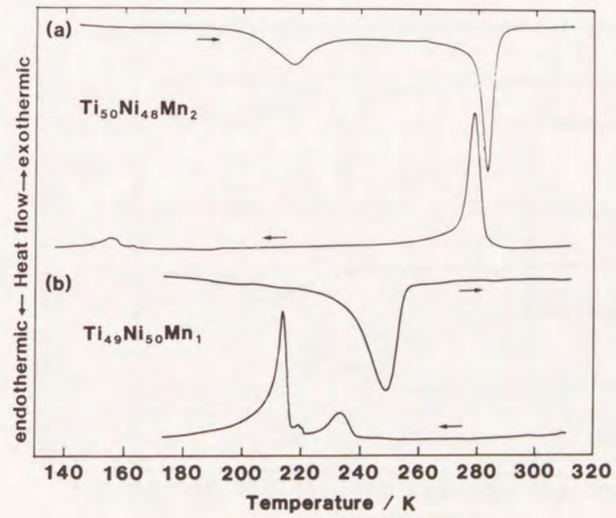



図10-2　ＤＳＣ測定結果　(a):$Ti_{50}Ni_{48}Mn_2$　(b):$Ti_{49}Ni_{50}Mn_1$

のピークは母相からR相への相変態、また低温側のピークはR相からマルテンサイト相への相変態に対することが、HwangとWayman[1][2]の実験から知ることができる。しかし、逆変態時にはマルテンサイト相からR相への相変態に対応するピークが現れていない。これはR相からマルテンサイト相への変態の温度ヒステリシスがR相へのそれよりかなり大きく、逆変態時には$A_s$温度(マルテンサイト相から母相への逆変態温度)が$T_R'$温度(R相から母相への逆変態温度)を上回ってしまったためと考えることができる。一方、図(b)からわかるように、CrをTiと置換するような組成にしたときには冷却時においてもR相は現われなかった。

次にMnを添加した場合の変態温度の検討結果を図10-2(a)および(b)に示す。それぞれは$Ti_{50}Ni_{48}Mn_2$と$Ti_{49}Ni_{50}Mn_1$合金のDSC曲線である。Mn添加はCr添加の場合と異なって、$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$の合金組成においてもR相が出現する。しかし、その$T_R$温度は$M_s$温度(マルテンサイトの変態開始温度)と同様に添加元素の濃度とともに急速に低下し、$Ti_{48}Ni_{50}Mn_2$の場合には$T_R$と$M_s$のどちらも-110℃以下になり、DSC測定で求めることができなかった。一方、$Ti_{50}Ni_{50-x}Mn_x$の合金組成では$M_s$温度が比較的急速に低下するが$T_R$温度は3%Mnにおいても-30℃程度であり、添加元素の濃度に対しゆっくり減少する。

Feを添加した$Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$合金の変態挙動は、R相が広い温度範囲にわたって出現することで、以前からよく知られている。一方、$Ti_{50-x}Ni_{50}Fe_x$の合金組成に関する報告例は余りないが、今回の実験では$M_s$温度および$T_R$温度が

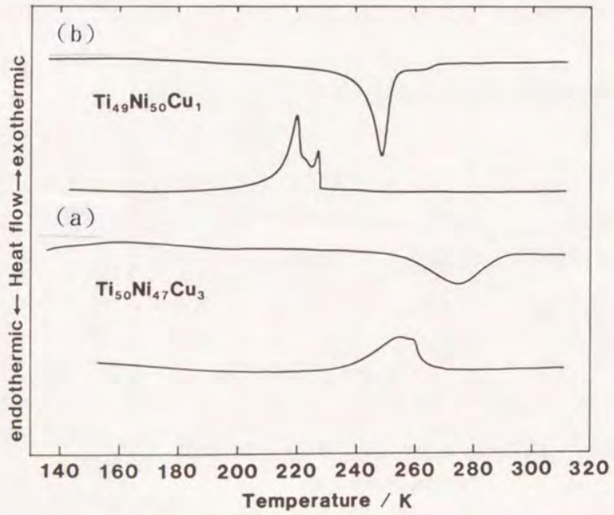



図10-3　DSC測定結果　(a):$Ti_{50}Ni_{47}Cu_3$　(b):$Ti_{49}Ni_{50}Cu_1$



ともにFeの添加とともに急速に低下し、Feを1%添加した$Ti_{49}Ni_{50}Fe_1$の場合でも、それらの変態はDSCの測定限界以下になっていた。

また、Coを添加した$Ti_{50}Ni_{50-x}Co_x$合金の場合にも、Fe添加の場合と同様の変化をすることがKhachin[3]によって報告されている。一方、$Ti_{50-x}Ni_{50}Co_x$の合金組成の場合の研究報告は余りないが、今回の実験ではFe添加の場合と同様に$T_R$温度および$M_s$温度のいずれもCoの濃度とともに急速に減少し、1%のCo添加だけでもそれらの変態相は出現しなかった。

Cu添加の場合の変態温度は比較的緩やかに減少することが知られている。$Ti_{50}Ni_{47}Cu_3$の場合の測定結果を図10-3(a)に示す。この図でわかるように、第3元素Cuの濃度に対する$M_s$温度の低下量は、本実験で調べた添加元素のうちでもっとも少ない。もう一つ特徴的なことは、これまで検討してきた添加元素は$Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$合金組成では$M_s$温度より上でR相が必ず見られたのに対し、Cuを添加したものではR相が観測されなかった。一方、$Ti_{50-x}Ni_{50}Cu_x$組成の合金ではCuの添加とともに変態温度が急速に低下する。$Ti_{49}Ni_{50}Cu_1$のDSC曲線を図10-3(b)に示した。この場合にも1段の変態しか起こらず、そのヒステリシスの大きさからB19'のマルテンサイト変態であることが推定できる。

次に、Ti-Ni-X合金の変態温度に及ぼす時効の影響を調べてみた。$Ti_{49}Ni_{50}Co_1$を773Kで3.6ksの時効後のDSC測定結果を図10-4に示した。前述したように、時効前は少なくともこの温度範囲ではいずれの変態も観測されなかった。しかしながら、この図からわかるように、時効することによってR相変態とマ

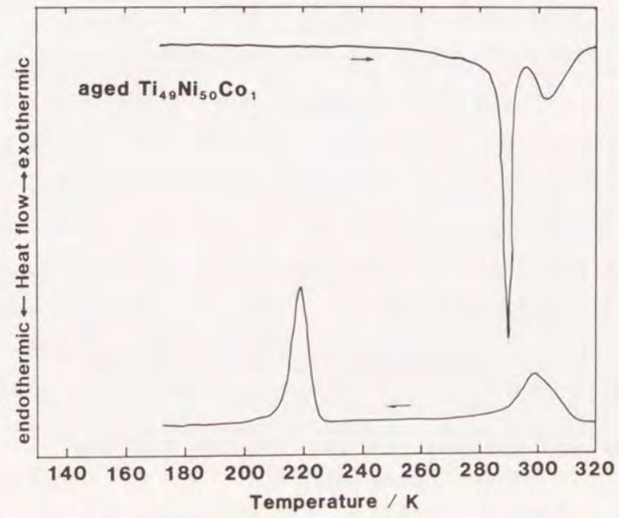



図10-4　773Kで3.6ks時効した$Ti_{49}Ni_{50}Co_1$のDSC測定結果

ルテンサイト変態が起きることがわかった。図10-5には同様の時効処理を行ったTi$_{49}$Ni$_{50}$Fe$_1$合金についてのＤＳＣ測定の結果を示す。 この場合マルテンサイト変態にともなうピークはかなり低温にあるためＤＳＣ測定ができなかったが、-150℃程度に冷却してから昇温すると、図に示したようにＤＳＣ曲線にはっきりと２段のピークが現れる。このことは冷却時のＤＳＣ測定では検出できなかったが、Co添加の場合と同様Ｒ相からマルテンサイト相へ変態したことがわかる。以上示したように、Ti$_{50-x}$Ni$_{50}$X$_x$合金にＸとしてFeやCoを添加したとき、時効によって変態特性が大きく変化することがわかった。

Ti$_{49}$Ni$_5$Cr$_1$合金も時効することによって変態温度は変化するが、この場合は時効によって逆に低下した。また、FeやCoのようにＲ相変態に基づくピークは出現しなかった。その結果を図10-6に示した。

時効効果はTi$_{50-x}$Ni$_{50}$X$_x$合金でＸとしてCuやMnを添加したものについても調べたが、際だった変化は見られなかった。また、Ti$_{50}$Ni$_{50-x}$X$_x$合金についても同様に時効を行ったが、これらにも変態温度の変化はほとんど見られなかった。

ところで、上に述べたTi$_{49}$Ni$_{50}$Fe$_1$やTi$_{49}$Ni$_{50}$Co$_1$合金の時効による変態温度の振る舞いはNi過剰のTi-Ni合金のそれとよく類似している[4]。この振る舞いは時効によってTi$_3$Ni$_4$の析出物が出現することで[5][6][7]理解されている。そこで、それらの合金の組織を電顕観察によって調べ、時効中の変化を明らかにすることにした。

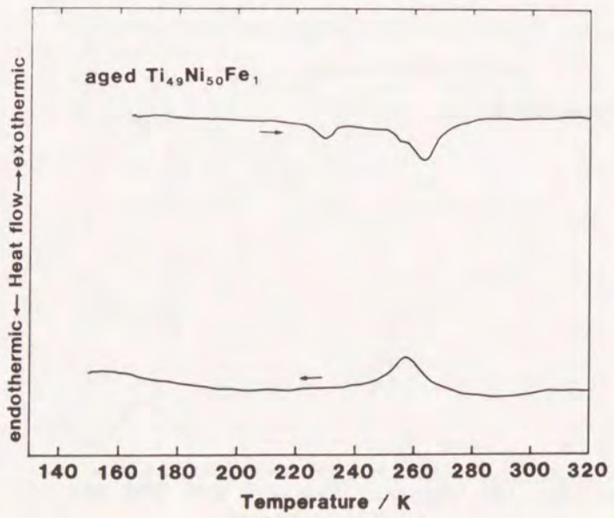



図10-5　773kで3.6ks時効したTi$_{49}$Ni$_{50}$Fe$_1$のＤＳＣ測定結果



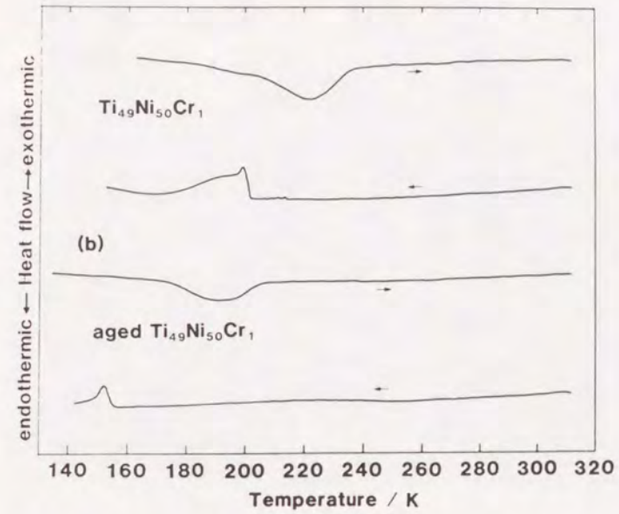



図10-6　Ti$_{49}$Ni$_{50}$Cr$_1$のＤＳＣ測定結果　(a):時効前 (b):773Kで3.6ksの時効後

10-3-2. 電顕観察

図10-7(b)は773Kで3.6ks時効したTi$_{49}$Ni$_{50}$Co$_1$合金の明視野像である。 この図からわかるように時効中に微細な析出物が出現している。これらの析出物は図(a)に示したNi過剰のTi-Ni２元合金を時効した際に観測されるTi$_3$Ni$_4$組成比の析出物とほとんど同じ形態をしている。析出物の構造および組成がTi$_3$Ni$_4$であるかどうかを時効時間を 540ksまで延長し析出物を粗大化させて分析電顕により組成を調べた。その結果を図10-7に示す。 図(b)および(c)は図(a)のマトリックスおよび析出物の領域から撮った電子回折図形を、また(d)と(e)はそれらのＤＥＸスペクトルである。(e)のスペクトルの解析値はTiが43.0±0.9%、Niが57.0±1.2%でCoは１%未満であった。この値は実験誤差を考慮すればTi$_3$Ni$_4$の組成と言ってよい。 また、その領域の回折図形もその[100]方位からのものと一致した。このようにTi-Ni-Co合金を時効した際に生成する析出物は、その形態がTi-Ni２元合金のものに類似しているだけでなく結晶構造と組成も同じであることがわかった。 Ti-Ni-Fe合金やTi-Ni-Cr合金においても773Ｋで3.6ksの時効を行うと同様の形態を持つ析出物が観測された。それを図10-9(a)(b)に示す。 しかしながら、Ti-Ni-Cr合金の中の析出物は主として酸化物の回りや粒界などに多くみられ、均一な生成ではなかった。




図10-7　773kで3.6ks時効した試料の明視野像 (a):$Ti_{49}Ni_{51}$
(b):$Ti_{49}Ni_{50}Co_1$

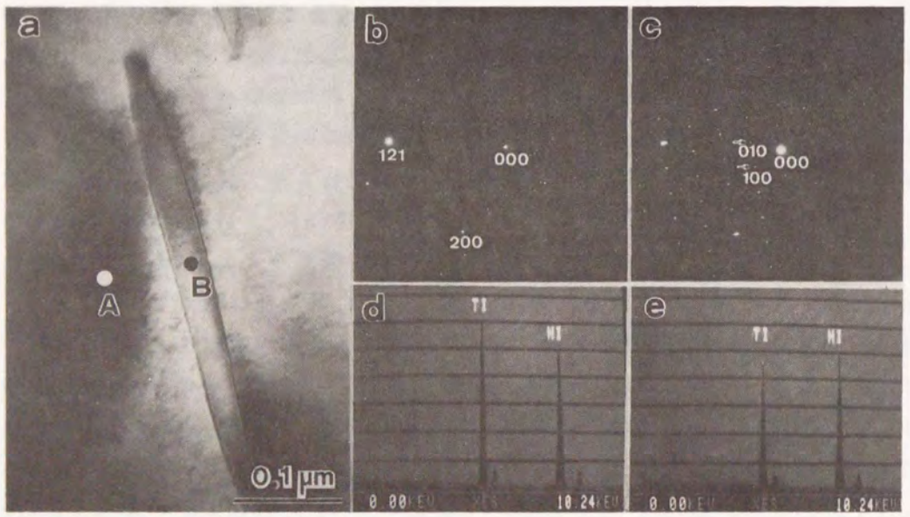



図10-8　(a):773Kで540ks時効した$Ti_{49}Ni_{50}Co_1$合金の明視野像。
(b),(c):それぞれ(a)の領域ＡとＢから撮った電子回折図形。
(d),(e):それぞれ領域ＡとＢから得たＥＤＸスペクトル。



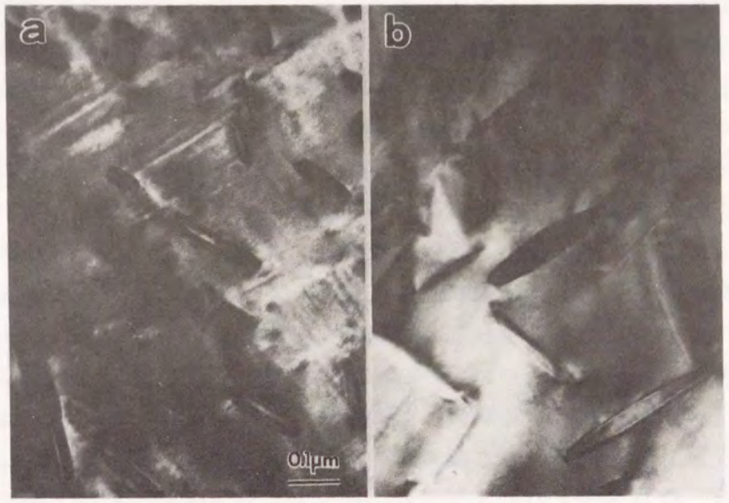



図10-9　773kで3.6ks時効した試料の明視野像　(a):$Ti_{49}Ni_{50}Fe_1$
(b):$Ti_{49}Ni_{50}Cr_1$

１０－４．考察

Ti-Ni合金に第３元素を添加した場合、その変態温度に及ぼす影響は添加元素の濃度が同じであってもTiおよびNiの組成比が異なると全く異なることがわかった。特に、CoとFeの場合は$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$の合金組成ではＸの増加とともにマルテンサイトの変態温度は急速に減少する。一方、$Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$の合金組成ではそれが比較的ゆっくり減少し、またその変態温度より高温域でＲ相変態が観測される。ところで、前者の合金組成における変態温度の急激な低下はNi過剰のTi-Ni２元合金におけるものと類似している。さらに興味深い点はこれらの時効効果である。Ni過剰のTi-Ni合金を時効するとマルテンサイト変態温度が上昇するとともにそれより高い温度でＲ相変態を起こす。この変化は$Ti_3Ni_4$の組成比の析出物が出現するためであるが、本実験においてCoやFeを添加した$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$においても同様の現象が観察された。これを前章のTi-Ni合金中のCoやFeの原子位置と関連させて考察することは興味深い。そこでも述べたように、これらの元素はNiサイトを占有する。このためNi原子の一部はTiサイトを占めることになり、結果的にNi過剰のTi-Ni２元合金と同じような状態が

実現していると考えることもできる。このように$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$合金のFeやCoはNiサイトを占有するとして、Ni過剰後Ti-Ni合金と同じような性質を持つ。

Crを添加した場合の$Ti_{50-x}Ni_{50}Cr_x$合金の$M_s$温度はCoやFeほどではないがMnやCuよりは急速に濃度とともに低下する。Crを添加した場合にもCr原子はかなりの割合でNiサイトを占有し、その結果一部のNi原子がTiサイトを占有することを第９章で示した。そのためCrを添加した場合も変態温度の低下が顕著に起こったと考えられる。また、この合金を時効すると変態温度がさらに低下することが本研究でわかった。しかし電顕観察で析出がみられたことから、この変態温度の低下は析出物の生成に関連して起こったものと思われる。しかし、FeやCoの場合は変態温度が上昇したのに対し、Crの場合は逆に低下している。この原因としてはCrはNiとTiサイトをほぼ等しく占めるため、TiサイトのNi原子の割合はFeやCoを添加した場合に比べて少ない。そのため析出の生成もそれほど進まず、むしろ析出物によって母相が強化され、変態温度が低下したと考えられる。実際、Ni過剰のTi-Ni合金の場合、 時効初期には一旦変態温度が低下し、その後再び上昇することが知られている[8]。 Cr添加の場合はちょうど時効初期の状態に相当するのかも知れない。

$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$合金でXとしてCuやMnを添加したものでは時効にともなう変態温度の変化は認められず、 Ni過剰のTi-Ni合金で観察される析出物も生成しなかった。一方、これらの合金では添加元素はTiサイトを占めておりNi原子は正しい位置に存在することを第８章で示した。これらのことから、$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$合金における析出物の生成は第３元素Xの一部あるいは全てがNiサイトを占有するときに起こることがわかる。

第８章の結果では$Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$合金の場合はいずれの添加元素もNiサイトを占有し、TiとNiの両方とも正しい原子位置を占有する。そのため熱力学的に安定な結晶構造になると考えられる。したがって、この合金は時効によって新たに析出物が生成することはなく、時効による変態温度の変化も見られない。これらの合金において特徴的な点はCuを添加した場合を除き、マルテンサイト変態温度以上でＲ相が広い温度域で出現することである。Cu添加の場合にはＲ相が出現しなかったが、Cuは他の元素とは異なり、周期律表でNi元素より右側にある元素である。このことから、Ｒ相の出現は等原子比のTiNiにおいてNi原子がそれより軽元素で置き換わったとき出現しやすいと言える。しかしこの規則性が一般的に成り立つかどうかはさらに添加元素の種類を変えて実験する必要があるように思われる。



## １０－５．結論

１．$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$合金のXがCo、FeあるいはCrである場合、マルテンサイト変態温度は急速に低下する。そして、これらの合金を時効したとき、CoおよびFe添加の場合はマルテンサイトの変態温度が上昇するとともに、それより上の温度域においてＲ相が出現した。一方、Crを添加した場合は逆にマルテンサイト変態温度の低下がみられた。これらの現象はいずれもNi過剰のTi-Ni合金に観測される時効効果と酷似している。

２．上述の結果はそれらの元素の一部あるいは全てがNiサイトを占有し、そのためNi原子の一部がTiサイトに移り、 Ni過剰のTi-Ni合金と類似した状態になっているためと考えられる。

３．$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$合金にXとしてCuとMnを添加した場合や、$Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$合金の場合は時効効果はほとんど認められなかった。このことはこれらの合金ではTiとNiのいずれもが正しい原子位置を占めていて、安定な構造になっているためと考えられる。

４．等原子比のTiNiにおけるNi原子がNiより原子番号の少ない元素と置き換わったときにＲ相が比較的広い温度域にわたって存在した。

参考文献

(1) C. M. Hwang and C. M. Wayman: Acta Metall., **32** (1984), 183.
(2) C. M. Hwang and C. M. Wayman: Scripta Metall., **17** (1983), 381.
(3) V. N. Khachin, Yu. I. Paskal, V. E. Gunter, A. A. Monasevich and V. P. Sivokha: Phys. Met. Metall., **46** (1979), 49.
(4) 本間敏夫　武井広見：日本金属学会誌, **39** (1975), 175.
(5) R. Kainuma, M. Matsumoto and T. Honma: Proc. ICOMAT-86, Nara, (1986), p.224.
(6) T. Saburi, S. Nenno and T. Fukuda: J. Less-Common Metals, **12** (1986), 157.
(7) T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu and K. Otsuka: Trans. JIM, **27** (1986), 717.
(8) 西田稔　本間敏夫：東北大学選鉱精錬研究所報告 **38** (1982),75.

# 第11章　総括

形状記憶合金の結晶構造についてはこれまで多くの研究者により研究され、かなり明らかにされてきたとは言え、各構成元素の原子位置に関しては不明な点がいくつかあった。そして、それらの問題点はX線回折実験で解決することが困難なものが多く、そのため今まで残されていたと言える。しかしながら、ALCHEMI法は従来のX線解析法とは異なった原理を用いているので、 X線回折によって解決が困難とされる場合においても、原子位置を決定することが可能である。原子位置の決定は形状記憶合金の第3元素添加にともなう変態温度などの特性変化の原因を明らかにする意味においても重要である。と言うのも、合金の熱処理にともなう形状記憶特性の変化はしばしば経験するところであるが、その原因として熱処理にともなう原子配置の変化が議論の引き合いに出されてきたからである。しかしながら、これに関しては実験的検証が十分なされていない。そこで、本研究ではこのALCHEMI法を用いて、 今まで明らかではなかった3元系形状記憶合金における構成元素の原子位置を決定した。以下、本論文の研究成果をまとめる。

第1章では、本論文の主要研究テーマである形状記憶合金について簡単にその概略を述べた後、その形状記憶合金の結晶構造に関する現在の問題点を指摘して、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、ALCHEMI法についての特徴を述べた。 この章の内容の多くは今までなされた研究であるが、著者がこの手法を用いるにあたり、特に重要と考えられる点を挙げ、本研究の主目的との関連を明らかにした。

第3章では、 ALCHEMI法の測定精度に及ぼす因子のうちで熱散漫散乱の効果が極めて重要であるので、その効果を定量的にかつ詳細に調べた。そして、ALCHEMI法における最適な実験条件を明らかにした上で、 加速電圧の増加によって精度が向上すること、またマトリックスの構成元素の中に重元素を含む場合は、$s < 0$の回折条件で十分な精度が期待できないことを明らかにした。

第4章では、 形状記憶合金の代表的な1つであるCu-Al-Ni合金にALCHEMI法を適用し、Niの原子位置が時効によってどのように変化するのかを調べた。その結果、 時効にともなう$M_s$温度の変化がNi原子の位置には直接には関係しないこと、したがって、その時効効果はCuとAl原子の規則化に関連していることを明らかにした。

第5章では、Au-Cu-Zn形状記憶合金における母相の結晶構造を調べ、Cu原子はサイズの点から好都合な原子位置（サイトII）ではなく、むしろ結合エネルギーの点で有利な原子位置（サイトIII）を占めることを明らかにした。この結果は、次章で議論するマルテンサイト時効との関連においても重要な結果である。



第6章では、第5章と同じAu-Cu-Zn合金のマルテンサイトの時効にともなう結晶構造変化を調べ、マルテンサイト時効の間にサイトIIIに存在していたCu原子の20%程度がサイトIのAu原子と入れ替わっていることを明らかにした。そして、この変化が逆変態温度の上昇や双晶擬弾性の発現と関連していることを指摘した。

第7章では、Cu-Zn-Al形状記憶合金のマルテンサイト時効について調べた。この合金は第6章で調べたAu-Cu-Zn合金よりも時効がゆっくり進行するのでその変化をより詳細に調べることができ、時効にともなう原子位置の変化およびその変化がAu-Cu-Zn合金の場合と異なり、サイトIIのCuとサイトIIIのZnの間で原子の交換が生じることを明らかにした。

第8章では、 Ti-Ni-X形状記憶合金の微量添加元素X（2～3at%）の原子位置を調べた。その結果、CoやFeを添加した場合にはそれらの原子は合金の組成にかかわらずNiサイトを占めるが、Cr、MnおよびCuは合金組成によって原子位置が異なることを明らかにした。すなわち、MnとCuは$Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$の組成ではNiサイトを、また$Ti_{50-x}Ni_{50}X_x$の組成ではTiサイトを占め、Crは前者の組成では両方のサイトを、後者の組成ではNiサイトを占めることを明らかにした。

第9章では、第8章で明らかにされたX元素の原子位置に関する結果を熱力学的に解析し、エントロピーを考慮したBragg-Williams近似でよく理解できることを示した。

第10章では、添加元素による$M_s$温度への影響を調べ、 その影響の度合いは添加元素の原子位置と関連して理解でき、 またこれらのTi-Ni-X合金の時効効果もX元素の原子位置から理解できることを示した。

以上述べたように、 ALCHEMI法は極めて有効な方法であり、これによってこれまで推測でしか議論できなかった形状記憶合金における結晶構造およびその時効にともなう変化を明確にすることができた。しかしながら、そのような変化が変態ヒステリシスや変態歪などの形状記憶特性にどのような影響を及ぼすのか、またその変化と構成元素の原子位置とがどのように関連しているのかについては、まだ明らかとは言えない。この点に関しては今後の課題である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始懇切丁寧な御指導とご鞭撻を賜りました大阪大学産業科学研究所教授清水謙一先生に心から感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、ご多忙中にもかかわらず、有益なご教示と懇篤なご校閲を賜りました大阪大学工学部教授佐分利敏雄先生、山本雅彦先生、馬越佑吉先生に心から感謝の意を表します。

日頃から有益なご教示とご激励を頂きました大阪大学産業科学研究所助教授唯木次男先生に心から感謝します。

本研究の多くの実験に関して支援して頂きました産業科学研究所の電子顕微鏡室の是枝淳夫助手と石橋武技官に心から感謝します。また、共同研究者として本研究の遂行にご援助頂きました清水研究室の卒業生、岡崎浩司氏、山本治氏に心から感謝いたします。

日頃から有益なご助言と討論をして頂いた掛下知行助手をはじめ清水研究室の皆様に心から感謝します。