

Title	Fe-Pt, Cu-Zn並びにAu-Cd規則格子合金におけるマル テンサイト変態の結晶学的研究
Author(s)	唯木,次男
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/974
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Fe-Pt, Cu-Zn並びにAu-Cd規則格子合金における マルテンサイト変態の結晶学的研究

唯木次男

					Ē	1		次			`
第	1 章	序		論						••••••	1
	1. 1	l	緒								1
	1. 2	2	規則格子	合金に	おけるマ	ルテンサイ	ト変態				4
	1. 8	3	本研究0)目的						••••••	8
			老	診 考	文 献		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				11
第	2 章	F	e 3 Pt	合金にお	っける非熱	熱弾性型マパ	レテンサイトの)電子顕微鏡観	現察		14
	2.	L	緒	言			•••••		••••••		14
	2. 2	2	実験方	法		•••••				•••••••	15
	2. 8	3	実験結界	果とその)考察	·····					15
	2.8	3.1	光学显	頁微鏡翻	察						15
	2.6	3.2	母相及	をびマル	/テンサイ	トの結晶構	造				16
	2. 5	3.3	マルラ	テンサイ	トの内音	邓尔路					20
	2.5	3.4	冒張	箅 面							25
	2.3	8.5	結晶フ	方位関係	Ę	•••••			••••••		26
	2.	8.6	母相6	D規則領	夏城構造と	: M _s 点との	関係				27
	2.	4	結	論							28
			12	爹 考	文 献		••••••				30
筜	2 音	Ŧ	o Pt	組成近	達の Fe	- Pt 合金に	こおける熱弾性	型マルテンサ	トイト変態の結晶	学的性質	31
542	3	1	ま	<u>雪</u>							31
	9. 9	•	宇ト	→注					·····		32
	о. 9	2	天 秋 / 宇 殿 &	上里					د 		33
	U. 2	9 1	天 秋 雨	つれ叫ん	いて伴うる	「能様式の変	514				33
	9. 9	0.1 9.9	水炭間	石油空気			< L			•••••	34
	ວ. ວ	0.4 9.9			1余 …					•••••	35
	อ. จ	ວ.ວ ຈຸ <i>เ</i>	瓜(血) 本能)	▲ 歴史回り マム半 ふ ん	ト毛亦ル			·			- 39
	д. 9	0.4 9 5	发 恐(M复发16						41
	ð.	ð. D	低温1	电丁政体	、現眖奈						. 43
	ర. గ	4	与	栄		上の間が					43
	3.	4.1	キュ	- 9 - _K	R C M s 点						- <u>1</u> 1
	3.	4. Z	マル	テンサイ	1下の止フ	ヮ性の原因					-1-1 . / K
	3.	4.3	変態	以晶の目	=-K ·			•••••	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••		· 40
	3.	4.4	本合	金におし	ける 熱弾性	生型変態の集	导徵	••••••		•••••	• 45

	о E	结	46
	ð. D		18
		参考	40
箟	4 章]	Fe。Pt 合金におけるマルテンサイト変態の非熱弾性型から熱弾性型への変化に関する	
213		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	49
	· · · ·	後 	49
	4. 1		50
	4. 2		50
	4.2.1	格士小変変形が及留でのる場合の変感を叱述する基本式	55
	4.2.2	双晶巾の比	
	4.2.3	晶 癖 面	. 55
	4.2.4	形状変化	.56
	4.2.5	結晶方位関係	; 57
	4. 3	現象論的計算のための入力データー	• 58
	4. 4	結 果	• 60
	4.4.1	晶癖面及び形状変化の方向	· 60
	4.4.2	双晶巾の比	· 60
	4.4.3	結晶方位関係	• 61
	4.4.4	形状変化及び格子不変変形の大きさ	• 62
	4. 5	考 察	• 63
	4.5.1	両者の変態の結晶学的性質における本質的な相異点	· 63
	4.5.2	Fe-Al-C合金における非熱弾性型マルテンサイト変態との比較	• 63
	4.5.3	変態様式の変化に対する母相の規則化の役割	·· 66
	4. 6	結 論	. 68
		参考文献	. 69
第	5 章	$Cu - Zn \beta$ 相合金の形状記憶マルテンサイトの低温電子顕微鏡観察	·· 70
	5. 1	緒 言	70
	5. 2	実 験 方 法	·· 71
	5. 3	実 験 結果	·· 72
	5.3.1	光学顕微鏡観察	·· 72
	5.3.2	電子顕微鏡観察	•• 74
	5.3.3	形状記憶マルテンサイト eta_2'' からの電子回折	•• 76
	5.8.4	形状記憶マルテンサイト $m eta_2''$ の内部欠陥	. 79
	5.4	考 察	. 79
	5. 5	結 論	. 81
		参考文献	83

第 6 章 $Cu - Zn \beta$ 相合金の	形状記憶マルテンサイトの結晶構造	84
6. 1 緒 言		84
6. 2 実験方法	······	84
6. 3 実験結果		85
$6.3.1 \beta_2'' < \nu \neq \vee +$	イトの逆格子空間における回折強度分布	85
6.3.2 結晶構造モデル		88
6.3.3 電子回折結果と	の比較	91
6.3.4 低温 X 線回 折 ·		92
6.4 考 察		92
6.4.1 変則長周期積層構	造を持つ形状記憶マルテンサイト	92
6.4.2 B 2 → M 9 R 変態	における格子不変変形の大きさ	95
6.5 結 論	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	96
追	記	97
参考文	献	98
第 7 章 Au-47.5 at % C	d 合金における変則2H及び変則9Rマルテンサイト	99
7. 1 緒 言		99
7. 2 実験方法		100
7. 3 実験結果	······	101
7.3.1 光学顕微鏡観察 ·		101
7.3.2 電子顕微鏡観察 ·		101
7.3.3 γ ₂ マルテンサイ	トの結晶構造モデル	103
7.3.4 γ ₂ 'マルテンサイ	トからの制限視野電子回折	105
7.3.5 γ ['] ₂ マルテンサイ	トの内部欠陥	105
7.3.6 稀れに観察された	eta_2' マルテンサイトの結晶構造	107
7. 4 考 察		109
7. 5 結 論		110
参考文	献	112
第 8 章 Au-50.0 at % Cd	合金における ζ ¹ マルテンサイトの形態	113
8. 1 緒 言		113
8. 2 実験方法		113
8. 3 実験結果		114
8.3.1 $\beta_2 \rightleftarrows \zeta'_2$ 変態の	D光学顕微鏡観察	114
8.3.2 電子顕微鏡組織 ·		116
8.3.3 β ₂ ≓ ζ [′] ₂ 変態0	D電子顕微鏡観察	117

	8. 4	考 察	1
	8.4.1	く [′] 2 マルテンサイトの形態	1
	8.4.2	${m \zeta}_2'$ マルテンサイト内の $2{ m H}$ 様生成物の生因 \cdots 12	2
	8. 5	結 論	2
		参考文献	4
第	9 章	Au - 50.0 at % Cd 合金における 🧲 マルテンサイトの結晶構造	5
	9. 1	緒 言	5
	9. 2	実 験 方 法	:6
	9. 3	実 験 結 果	6
	9. 3. 1	制限視野電子回折	26
	9.3.2	三方晶モデル	28
	9.3.3	電子回折結果との比較	30
	9.3.4	18 結晶方位関係 ······18	31
	9 <i>.</i> 3. 5	5 隣接する ${m \zeta}_2'$ 間の結晶学的関係	33
	9. 4	考 察	34
	9.4.1	三方晶 💪 マルテンサイトの生成機構	34
	9.4.2	2 $\boldsymbol{\zeta}_2'$ マルテンサイトといわゆるプレマルテンサイトとの類似性	35
	9. 5	結 論	36
		参考文献	38
第	10章	総 括 1	39
	謝	辞	43

第1章序 論

1.1 緒 言

マルテンサイトとは、もともと焼き入れによって硬化した鋼における緻密な微細針状組織に対し て与えられた名称であった。その針状組織の生因が原子の拡散を伴わない、個々の原子の剪断的な 連携運動によって起こる構造的相変態であることが明らかにされると、この種の相変態は鋼に限ら ず多くの純金属及び合金、更には化合物でも起こることが知られるようになった。今日ではマルテ ンサイトという言葉は、この種の相変態の生成相に対する総称として広く用いられ、この種の相変 態は一般にマルテンサイト型変態と呼ばれている。

マルテンサイト変態は一般に次のような幾つかの結晶学的特徴を持つ⁽¹⁾。

(1) 無拡散変態

母相とマルテンサイトとの間には溶質原子濃度の違いがない。すなわち、この相変態には拡散が関 与しない。したがって、母相格子のある格子点とマルテンサイト格子のある格子点との間には、一 対一の対応関係が存在する。これを格子対応と呼ぶ。このため、もし母相がある規則格子構造を持 つならば、マルテンサイトもまたある一定の規則格子構造を持つ。鉄合金における両相間の格子対 応は特にBainの対応⁽²⁾として良く知られている。

(2) 晶 癖 面

母相とマルテンサイトとの間には一定の界面が存在する。この界面はマルテンサイトの晶癖面と 呼ばれる。晶癖面は普通母相の面指数で表わされるが、その指数は一般には低指数とはならず、む しろ非有理数のものになっている。また、その実測値はかなりばらつくことが知られている。ある 種の鉄合金の母相 – マルテンサイト界面は不規則な曲面になることがある。この場合には通常ミ ッドリブと呼ばれるマルテンサイトの芯が晶癖面として測定されている。

(3) 結晶方位関係

母相とマルテンサイトとの間には一定の結晶方位関係が存在する。鉄合金では、Kurdjumov-Sachsの方位関係⁽³⁾、すなわち(111)_A //(011)_M^{*)} 〔 $\overline{1}$ 01〕_A //〔 $\overline{1}$ 1〕_M、及び西山の方位関係⁽⁴⁾、すなわち(111)_A //(011)_M 〔 $\overline{1}$ 2〕_A //〔0 $\overline{1}$ 1〕_Mが最も基本的な方位関係として良く知られている。

(4) 表面起伏

母相の状態で平坦にされた試料においてマルテンサイト変態が起こると表面起伏が生ずる。このような変態に伴う外形変化は巨視的には直線は直線に、また平面は平面に変化するようなものである。

(5) 内部欠陥

マルテンサイトには普通、転位、積層欠陥あるいは双晶欠陥が存在する。これらの格子欠陥の存

*) 下付きのA及びMはそれぞれ母相及びマルテンサイトを意味する。

在はマルテンサイト変態の研究当初から知られていたことではない。それは近年になって透過電子 顕微鏡による直接観察によって明確にされたことで⁽⁵⁾⁽⁶⁾、今日ではマルテンサイトの特徴の一つ として認識されている。

以上の特徴は、ほとんどすべての金属及び合金におけるマルテンサイト変態に共通する。したが って、それらはマルテンサイト変態の機構を解明する上で重要な手掛りになると考えられている。 一方、マルテンサイト変態は鋼においては古くから知られているように、また非鉄合金においては 後述するように、材料の特に機械的性質に著しい影響を及ぼす。マルテンサイト変態が関与する機 械的性質を理解する上で、上記結晶学的性質に関する知見は不可欠である。したがって、個々の金 属及び合金におけるマルテンサイト変態の結晶学的性質を明らかにすることは、変態機構を究明す る基礎的研究の立場からのみならず、変態に関連する材料の機械的性質を理解し、変態を利用した 更に優れた材料を開発する応用的研究の立場からも重要な意味を持つ。このような観点から、本研 究はマルテンサイト変態の結晶学的性質の解明に重点を置いている。

現象論として知られるマルテンサイト変態の結晶学的理論は、晶癖面、結晶方位関係及び形状変 化などの結晶学的性質を予測することが出来る。今日一般に受け入れられている現象論はWechsler、 Liebermanと Read (WLR理論)⁽⁷⁾及びBowlesとMackenzie(BM理論)^{(8)~(10)}によってそ れぞれ独立に発展されたものである。WLR理論とBM理論とでは計算の手順にいくらかの相違はあ るが、それらは本質的に同等であることが確められている⁽¹¹⁾。これらの理論が現象論と呼ばれる 理由は、それらがマルテンサイト変態に際して何が起きたかを記述するものであって、変態がいか にして起きたかという物理的過程を記述したものではないということにある⁽¹²⁾。しかし、理論の 中で仮定されることとそれから予測される結果は多くの観察結果に良く対応する。したがって、現 象論とは言えそれらの理論は変態の物理的過程と全く無縁ではないと考えられる。その上その適用 範囲が広く、また計算が比較的簡便であることなどから、マルテンサイト変態の機構を考察する一 手段として広く用いられている。本研究においても、変態の結晶学的性質を実際に現象論を用いて 解析する他、得られた実験結果を現象論的な立場から考察する場合が少なくないので、ここで予め その理論の概要を述べておく。

現象論では、マルテンサイト変態は巨視的には均一な一つの不変面歪で記述されるということを前提とする。ここで、不変面歪とはその変形によって歪みも回転もしない面が存在するような変形を意味する。その不変面がマルテンサイトの晶癖面であると考える。不変面歪は不変面、すなわち晶癖面の面法線をn'('は行ベクトルを表わす)、変形の大きさを含む方向をdとすれば、次のように表わされる。

ここで **I**は単位行列で、また**n**'と**d** との内積**n**'**d** は0 でない。実際晶癖面上のすべてのベクトルが この変形 **E**によって何の変化も受けないことは容易に知られる。特に **n'd** = 0 の場合は、**E** は単 純剪断変形を表わす。当初、変態に伴う形状変化は晶癖面上の単純剪断変形の結果と考えられた⁽¹³⁾。 しかし、表面起伏を詳細に調べて見ると、形状変化は晶癖面に垂直な成分も持つことが知られた⁽¹⁴⁾。

-2 -

したがって現象論では、変態に伴う形状変化を単純剪断変形より一般的な不変面歪の結果であると 考える。しかし、実際に測定された形状変化の量を母相格子に作用させてもマルテンサイト格子は 得られない⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。そこで、形状変化**圧**は次の三つの変形及び回転から成るとする。

E = R P B

すなわち、母相からマルテンサイトへの結晶構造変化は均一な格子変形Bによって速成されると先 ず仮定する。鉄合金における FCC から BCC あるいは BCT への変態の場合には、格子変形はい わゆる Bain 変形⁽²⁾ (図 2 - 3 (a)参照)によって起こるとされる。しかし、一般に格子変形には 晶 癖面すなわち不変面となるべき無歪面が存在しない。そこで、無歪面を作るために変形Pを導入 する。この変形は、既に得られているマルテンサイトの結晶構造を変えるようなものであってはな らない。この意味でP は格子不変変形と呼ばれる。格子不変変形は均一な単純剪断変形として表わ されるが、実際にはそれはマルテンサイト内で不均一に起こるすべりあるいは双晶変形に対応する。 格子不変変形の導入は、当初現象論における大きな仮定の一つであった。しかし、その後の電子顕 微鏡による直接観察により、格子不変変形の結果と考えられる転位、積層欠陥あるいは双晶欠陥が 多くのマルテンサイト内に存在することが知られ、その仮定が妥当であることが実証された⁽⁵⁾⁽⁶⁾。 P は具体的には観察結果に対応するようにとられるか、あるいは仮定される。いずれにしてもP は その変形の大きさを未知数として含む。その大きさは無歪面が存在するように決定される。最後に、 このような格子不変変形の導入によって作り出された無歪面を更に無回転の面とするための剛体回 転 Rが起こるとする。式(1-2)はWLR理論による。BM理論では、晶癖面を全くの不変面とせず、 等方的な伸び縮みがあるとして伸張パラメーターと呼ばれるスカラー量*δ*を導入する。

$E = \delta R B P .$

······ (1 - 2)'

しかし、その後 δ の存在は実験的に否定されている⁽¹⁵⁾。ここで、 $B \ge P$ の順序は式(1-2)におけるそれの逆になっている。式(1-2)・における $P \ge P_A$ 、式(1-2)における $P \ge P_B$ とすれば、両者の間には $P_M = B P_A B^{-1}$ の関係がある。つまり、BM 理論では格子不変変形は予め母相で起こるとし、WLR 理論ではマルテンサイトで起こるとする。そのいずれかによって起こる現象は物理的には全く異なるはずであるが、数学的には同等に扱われる。この点にこれらの理論が現象論と呼ばれる理由がある。

要するに、現象論ではマルテンサイト変態は上述の二つの変形及び一つの回転の合成として記述 され、それらの結果として巨視的な形状変化が現われると考える。そうすると、両格子間の格子対 応及び格子不変変形を適切に仮定し、更に両相の格子定数を使い、形状変化 E が不変面歪となるよ うに格子不変変形の大きさを決定することにより、その大きさに対して晶癖面、形状変化の方向及 び大きさ並びに結晶方位関係などの測定可能な変態の結晶学的性質を計算によって予測することが 出来るというわけである。

上述の現象論は、先にも述べたように多くの合金におけるマルテンサイト変態に適用され、それ ぞれの観察結果をかなり良く説明することが確められている。しかし、Fe-C⁽¹⁶⁾、Fe-Cr-C⁽¹⁷⁾

-3-

及びFe-Cr-Ni⁽¹⁸⁾ 合金などの一部の鉄合金におけるいわゆる{225}変態(マルテンサイトが およそ{225}晶癖面を持つ)の場合には、予測される結果と実験結果との一致が必ずしも良くな い。そのような場合には、晶癖面には等方的な歪⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾あるいは異方的な歪⁽¹⁹⁾があるとしたり、 また格子不変変形を二つに拡張したり⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、更には予め母相においてマルテンサイトの生成に伴 って応力緩和が起こるとする⁽²²⁾など、実験結果を説明するための幾つかの理論的な検討が試みら れている。

一方、このような現象論的な立場とは少し異なった立場から変態機構を解明しようとする研究も ある。すなわち、格子変形に伴う歪は結晶の塑性変形におけると同様に緩和されると考えて変態の 過程を転位論的に考察し、その結晶学的性質を理解しようとする研究も幾つかなされている⁽²³⁾⁽²⁴⁾。 しかし、そのような理論から予測される晶癖面上の転位構造などはまだ実験的に検証されていない。 上述の現象論による結晶学的性質の具体的な計算の手順及びそれによる解析結果については第4

章で詳述する。

1.2 規則格子合金におけるマルテンサイト変態

各種金属及び合金におけるマルテンサイト変態は、変態のヒステリシスの大小及びマルテンサイトの成長の仕方の相違によって、一般に次のような二種類の型に大別される。すなわち、鋼などの通常の鉄合金におけるマルテンサイト変態では変態のヒステリシスはおよそ数百度と大きく、また個々のマルテンサイトはμ秒単位の極く短時間で生成し、一旦生成したマルテンサイトは更に温度が低下しても成長しない。したがって、Ms点(変態開始温度)からMf点(同終了温度)までの変態過程は未変態の母相領域に新たなマルテンサイトが生成する形で進行し、また逆変態の際には逆に母相がマルテンサイト内部に核生成する。つまり、通常の鉄合金などにおいては母相とマルテンサイトとの界面はマルテンサイト生成のある段階で整合性を失っている。一方、これに対してある種の合金では、変態のヒステリシスが上記のおよそ一桁以下と非常に小さく、また一旦生成したマルテンサイトは温度の低下に伴い更に成長し、また温度が上昇すればそれに伴い収縮もする。したがって、このような合金では両相間の界面は変態のどの段階においても整合性を保っている。これら二種類の変態はそれぞれ非熱弾性型及び熱弾性型マルテンサイト変態と呼ばれている。つまり、熱弾性型の変態は変態のヒステリシスが小さく、かつ両相間の界面が整合性を保つという特徴を持ち、非熱弾性型のそれはそれらと対照的な性質で特徴付けられる。

熱弾性型マルテンサイト変態はKurdjumovとKhandros⁽²⁵⁾によってCu-28.5 at %Al-0.9 ~1.4 at % Ni 合金において最初に見い出された。 彼らはそれらの合金における変態挙動を次のよ うに説明した。今、変態に伴う系の全自由エネルギー変化を考える。マルテンサイトが生成すれば 系の化学的自由エネルギーは減少する。しかし、それは同時に弾性歪エネルギー及び界面エネルギ ーを伴う。したがって、変態に伴う系の全自由エネルギー変化、 $4F^{P \rightarrow M}$ (P:母相、M:マルテ ンサイト)は次のように表わされる。

-4 -

ここで、 $4F_{c}^{P \to M}$ は変態に伴う化学的自由エネルギー変化で、マルテンサイトの体積に比例して 減少する項である。一方、 $4F_{NC}^{P \to M}$ は上述のような変態に抗する非化学的エネルギーの増加分を 表わす。今の場合、界面は整合性を保持しているため動き得るから、マルテンサイトの成長に伴う $4F_{NC}^{P \to M}$ の増加には弾性歪エネルギーの項が支配的に効くと考えられる。さて、ある温度におけ るマルテンサイトの大きさは $4F^{P \to M}$ の極小値に対応する。したがって、温度が低下すれば $4F_{c}^{P \to M}$ が減少するから、その極小値はマルテンサイトの体積が増加する方向に移動することに よってマルテンサイトの成長が起こり、また温度が上昇すればその逆の収縮が起こるというわけで ある。熱弾性型マルテンサイト変態という言葉は、彼らが $4F^{P \to M}$ の極小値に対応する状態を熱 弾性的平衡状態と呼んだことに由来する。

今日、熱弾性型マルテンサイト変態は上記 Cu-Al-Ni合金の他に、 $Cu^{(26)}$ 、 $Ag^{(27)}$ 及び $Au^{(28)}$ を基とするいわゆる貴金属基 β 相合金、Ti-Ni⁽²⁹⁾、Ni-Al⁽³⁰⁾、In-Tl⁽³¹⁾、更にFe-Pt⁽³²⁾ 合金といった数多くの合金に見い出されている。これらの合金はIn-Tl 合金以外はいずれも規則 格子合金である。つまり、熱弾性型マルテンサイト変態は規則格子合金において典型的に見られる。 したがって、この種の変態は規則格子合金におけるマルテンサイト変態の特徴と考えられている (33)~(35)。それでは何故、規則格子合金におけるマルテンサイト変態が熱弾性型になり得るのだろ うか? この点に関して、大塚ら^{(33)~(35)} はこの種の変態の結晶学的可逆性という観点から興味 深い考察を行っている。要するに、熱弾性型変態及びその逆変態は、 Cu-Al-Ni 合金について典 型的に示されているように(25)、両相間の界面の移動によって進行する。すなわち、変態は可逆的 である。ここで、可逆的とは単にマルテンサイトが母相の結晶構造に戻ることだけでなく、結晶方 位に関しても元の母相に戻ること、つまり結晶学的に完全に元の母相に戻ることを意味する。一般 に逆変態もまたマルテンサイト的であるから、正変態の際に母相からマルテンサイトの幾つかのバ リアントが生成するように、逆変態の際にもまた一つのマルテンサイトからは幾つかの母相のバリ アントが生成する可能性がある。ただ、母相のパリアントの中で、正変態と全く逆の過程を経て生 成するものは残留母相からの逆応力の助けを受け、また新たな界面の生成を必要としないという意 味で他に優先するだろうと想像される。しかし、Fe-Ni 合金において実際観察されているように⁽³⁶⁾、 不規則格子合金では逆変態の過程が常にそうである必然性は全くない。これに対して、規則格子合 金では逆変態の過程が結晶学的に可逆的なものに一義的に定まってしまう。何故なら、原子配列の 規則性を無視した場合に可能な母相の幾つかのパリアントの中で、元の母相の方位に戻るもの以外 はいずれも元の規則格子構造とは異なる構造になってしまうからである。そのような構造は元のそれと 比べてエネルギー的に不利である。したがって、そのような逆変態過程は起こり得ないというわけ である。要するに、熱弾性型変態が規則格子合金に多いのは規則格子がこの種の変態の特徴である 変態の可逆性を保証するからと彼らは考えている。In-Tl合金は不規則格子合金でありながらそ の変態は可逆的である。この点については、彼らはFCC → FCT 変態の逆変態の格子対応 がその

- 5 -

格子変化の単純さ及び FCT マルテンサイトの低対称性のために一義的であることによると考えて いる。一方、同じく熱弾性型変態を起こすAg-Al合金の母相からの電子回析図形には、長範囲規 則の存在を示す回折斑点は現われない。その代りに短範囲規則の存在によると考えられる特異な形 の散漫散乱が明瞭に現われ、しかもそれはマルテンサイトからの回折図形にも現われる(37)。この ことから久保ら(37)は短範囲規則が上述のような規則格子の役割を果すものと推察している。とも 角も、規則格子が変態の可逆性を保証するという考えを基にして、大塚ら⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾は変態が熱弾性 型になるための必要条件の一つに母相が規則格子構造を持つことを挙げている。彼らの考えは規則 格子の熱弾性型変態に対する一つの具体的な役割を明確にしたという点で興味深い。この他、一般 にマルテンサイト変態が熱弾性型になるための必要条件としてこれまで次のような幾つかの因子が 挙げられている。(1):変態に要する化学的駆動力が小さい(40)。(2):変態に伴う体積変化が小さい ⁽⁴¹⁾。(3):形状変化の剪断成分が小さい⁽⁴⁰⁾。(4):母相の弾性限が高い⁽⁴⁰⁾。(5);弾性定数、1/2 $(c_{11} - c_{12})$ が小さい(いわゆる格子軟化)⁽⁴²⁾。しかしながら、これらの因子と規則格子との具 体的な関連についてはまだ十分明らかにされていない。ただ、(4)は規則格子が持つ一般的な性質と 考えられ、したがって、母相とマルテンサイト間の界面の整合性の保持に寄与すると考えられてい る⁽⁴³⁾。熱弾性型変態が規則格子合金に圧倒的に多く見られるということは、明らかにこの種の変 態と規則格子とが密接な関係にあることを示す。したがって、両者の関連を更に具体的に明らかに していくことは、熱弾性型マルテンサイト変態の原因を解明していく上で重要な意味を持つと考え られる。

一方、上記熱弾性型マルテンサイト変態を起こす合金に共通して、今日特に注目されている特異 な現象がある。それは、ある温度で見掛け上塑性変形を受けたそれらの合金試料が、加熱されるこ とによってあるいは単に加えられた応力が除荷されることによって、元の形状を完全に回復すると いう現象である。これらの現象はそれぞれ形状記憶及び擬弾性効果と呼ばれている(34)(44)(45)。こ こでは、形状記憶効果を熱弾性型変態を起こす合金に共通する性質として挙げたが、非熱弾性型変 熊を起こす合金においても同様の効果があると報告されている⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾。しかし、後者における歪 回復量は与えられた歪(<~4%)の高々20%程度である⁽⁴⁷⁾。記憶効果に関連して最近では、 可逆形状記憶効果⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁸⁾及び逆形状記憶効果⁽⁴⁹⁾といった興味深い現象も見い出されている。前 者は次のような現象である。マルテンサイトの状態で強い変形が与えられると、 試料は加熱されて も母相の形状に完全には戻らない。その代りに、再び冷却されると変形時の形状に近づく。以後、 加熱冷却によってそれらの形状が合金によっては100回以上の熱サイクル後も再現される(50)。つ まり、材料は母相のみならずマルテンサイトの形状をも"記憶" する。このような現象は、熱弾性 型及び非熱弾性型の変態を起こす幾つかの合金で見い出されている。一方、後者は次のような現象 である。 Ms 点以下で与えられた変形は加熱によって一部回復される。ところが、更に高い温度に 加熱されると、試料は再び変形時の形状に戻る。このような現象はCu-Zn-Si合金に見い出され ている⁽⁴⁹⁾。しかし、この現象とマルテンサイト変態との関連は明らかではなく、むしろベイナイ

-6-

ト変態に関連するものと考えられている。

通常バネ材として知られるCu-Be合金の弾性歪は高々0.5%であることと比較すれば、熱弾性型 変態を起こす合金における形状記憶及び擬弾性効果による回復歪量が数%から十数%にも達すると いうことは極めて特異な現象と言える。したがって、現在これらの現象は、合金の機械的性質に関 する基礎的な研究対象としてだけでなく、それらの現象を利用した新しい材料の開発という実用的 な立場からの研究対象としても深い関心が持たれている。これらの現象のうちのいずれが現われる かは、歪を与える温度とそれぞれの合金における熱弾性型マルテンサイト変態の特性温度との関係 に大きく依存する。すなわち、形状記憶効果は、マルテンサイトが安定に存在し得る M。点以下の 温度で試料に与えられた歪が、試料を Af 点以上に加熱した時のマルテンサイトから母相への逆変 態に伴って完全に消滅するという現象である。一方、擬弾性効果は、 Af 点以上で試料に与えられ た歪が、それが応力下でのみ安定に存在し得る応力誘起マルテンサイトの生成によるものであるた めに、除荷によるそのマルテンサイトから母相への逆変態に伴って完全に消滅するという現象であ る。このような相変態に伴う擬弾性は特に超弾性と呼ばれている(45)。超弾性には更に、あるマル テンサイトから別の結晶構造のマルテンサイト^{(51)~(54)}、それから更にもう一つの構造の異なるマ ルテンサイト⁽⁵⁵⁾への変態と、それらの引き続く逆変態に起因するものも見い出されている。いず れの場合にも逆変態が歪回復の駆動力になっている。これに対して、Au-Cd eta相合金などにおい ては相変態ではなく、マルテンサイト内の双晶界面(あるいはパリアント間の界面)の可逆的移動 に起因する擬弾性が現われることが知られている。このような擬弾性はゴム弾性*)として上記超弾 性と区別されている⁽⁴⁵⁾。しかし、この場合の歪回復の駆動力が何であるかは明らかではない。ま たゴム弾性はこれまでAu-Cd⁽⁵⁶⁾、 In-Tl⁽⁵⁷⁾及びAu-Cu-Zn⁽⁵⁸⁾ 合金に見い出されている だけであるため、果してそれを熱弾性型マルテンサイト変態を起こす合金に共通する一般的な性質 と考えて良いかどうかは問題とされている^(59)**)。形状記憶及び超弾性効果のいずれの場合にも、 試料に与えられた見掛け上の塑性歪が単に加熱あるいは応力除荷によって完全に消滅するというこ とが非常に興味深い点であるが、これらの性質は熱弾性型変態の特徴であるところの変態の結晶学 的可逆性に本質的に起因すると考えられている⁽³⁹⁾。

このように、形状記憶及び超弾性効果といった特異な機械的性質が熱弾性型マルテンサイト変態 及びその逆変態に本質的に結びついていることが明白である以上、回復可能な変形のモードを明ら かにしかつそれらの現象の機構を解明していくためには、熱弾性型マルテンサイトの結晶構造及び 内部欠陥などの変態の結晶学的性質を明らかにすることが不可欠である。実際、変態の結晶学的性 質に関する知見からそれらの機構解明がなされつつある⁽³⁴⁾⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾。

以上のことから、規則格子合金におけるマルテンサイト変態の結晶学的性質を明らかにすること

******) 極く最近、Cu-Al-Ni 合金にもゴム弾性が見い出された⁽⁶¹⁾。

-7-

^{*)} マルテンサイト内の双晶界面の移動に起因する擬弾性に関連して最近、曲げ変形に対してのみ現われる擬弾 性も見い出され、曲げ擬弾性と名付けられている⁽⁶⁰⁾。

は、変態の機構、特に熱弾性型変態の原因を究明していく上でばかりでなく、この種の変態を起こ す合金に共通する形状記憶及び超弾性効果といった特異な現象の機構を究明していく上でも重要な 意味があると言える。

1.3 本研究の目的

上述の観点から、本研究は3:1組成付近のFe-Pt 合金、1:1組成付近のCu-Zn 及び Au-Cd β 相合金におけるマルテンサイト変態の主として結晶学的性質を光学及び電子顕微鏡観察、X線及び電子回折によって明らかにすることを目的として行われたものである。これらの合金はいずれも規則格子合金である。すなわち、Fe₃ Pt 合金は 735 ℃を規則-不規則転移点として⁽⁶²⁾、それ以上の温度では不規則格子構造のFCC、それ以下ではCu₃ Au型(Ll₂)規則格子構造を持つ。Cu-Zn β 相合金は約 465 ℃より上の温度で不規則格子構造の BCC、それ以下でCsCl型(B2)規則格子構造を持つ⁽⁶³⁾。更に、Au-Cd β 相合金はほとんど融点近くまでB2型規則格子構造を持つ 行つ⁽⁶⁴⁾。これらの合金におけるマルテンサイト変態に関する従来の研究結果とその問題点については次章以降の各緒言において詳述することにして、ここではこれらの合金を取り上げた主な理由を述べる。

先ず、3:1組成付近の Fe-Pt 合金は今日知られている鉄合金の中で、唯一の熱弾性型マルテ ンサイト変態を起こす合金である。特に、この合金はマルテンサイト変態が母相の規則化の進行に 伴って通常の鉄合金におけると同様の非熱弾性型からいわゆるβ相合金に特徴的な熱弾性型に変化 し⁽³²⁾、更に、それに伴って形状記憶効果を示すようになる⁽⁶⁵⁾という点で非常に興味深い。Cu-Zn 及び Au-Cd などのβ相合金では、通常焼き入れによって母相の規則化を阻止することが出来な い。したがって、それらの合金ではある組成の合金における母相の規則度を大巾に変化させること が極めて困難である。この点 Fe-Pt 合金では、サブゼロ処理によって変態を起こさせる前に規則 ー不規則転移点以下の適当な温度における規則化処理によって、適当な規則度を持つ母相を得るこ とが容易である上、それによって上述のように変態様式を著しく変化させることが出来る。したが って、Fe-Pt 合金は規則格子形成と熱弾性型変態の出現との関連性を追求する上で極めて有力な 合金であると言える。しかし、規則度の違いによる非熱弾性型と熱弾性型の変態の結晶学的性質の 相異すらまだ十分明らかにされておらず、変態様式の変化に対する母相の規則化の具体的な役割はま だ十分に理解されるに至っていない。

βブラス(Cu-39 at % Zn組成付近) に顕著な形状記憶現象が見い出された⁽⁶⁵⁾1970 年代の 初めは、この現象に関する研究の大きな発展の時期であった。つまり、1960 年代には Ti-Ni 合金 に特有と考えられていた形状記憶効果が70年代に入ってCu-Al-Ni 合金を始めとして前述の Fe-Pt など幾つかの合金に次々に見い出された⁽³⁴⁾。Cu-Al-Ni 合金の形状記憶効果を最初に 見い出し、その効果が熱弾性型マルテンサイト変態と一対一の対応を持つことを明らかにした大塚 と清水⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾は更に、 材料が完全な形状記憶効果を示すためにはマルテンサイトの格子不変変形

-8-

がすべりではなく双晶であることが基本的に必要であると提唱した。実際、それまで見い出された 形状記憶マルテンサイトはいずれも彼らの提唱した必要条件を裏付けるかのように、内部に双晶欠 陥を有していた⁽³⁴⁾。そこで、 CuーZn 合金の形状記憶マルテンサイトもまた双晶欠陥を持 つかど うか、もし持つとすればどのような構造におけるどのような双晶であるかは、形状記憶効果の機構 を一般的に理解するためにも重要な問題であった。しかし、Cu-Zn β相合金のマルテンサイト変 態に関する研究は古くから数多くなされて来たものの、問題とする組成付近のマルテンサイトは熱 弾性型である上、その存在温度範囲が室温よりかなり低い⁽²⁶⁾という実験上の制約のためか、その 結晶構造及び内部欠陥などの結晶学的性質は明らかでなかった。結局、本研究及びそれとは独立になさ れた武沢と佐藤⁽⁶⁸⁾の研究^{*)}によって、そのマルテンサイトは通常の9R型の長周期積層構造とは底 面の積層位置が異なったいわゆる変則9R構造を持ち、内部欠陥は予想された双晶ではなく底面上 の積層欠陥であることが初めて明らかにされた。ここで、9Rとは長周期積層構造を表わすRamsdell記号で、最初の数字は単位胞における積層数、次の文字は逆格子空間における底面に垂直な c^* 軸に関する対称性を表わす。 R は三方対称(Rhombohedral Symmetry) の略である。 β 相 合金におけるマルテンサイトは通常2H、3R、9R及び18Rなどの長周期積層構造を持つ⁽¹⁾⁽⁶⁹⁾。 ここで、Hは六方対称(Hexagonal Symmetry)の略である。 3RはFCCと同等である。なお、 3 R 及び 9 R はしばしば、それぞれ 1 R 及び 3 R と呼ばれることがある⁽⁷⁰⁾。さて、同様の積層欠陥 を持つマルテンサイトは引き続き、形状記憶効果を示すCu-Zn-Ga⁽⁷¹⁾及びCu-Au-Zn⁽⁷²⁾合金 にも見い出された。したがって、熱弾性型マルテンサイトがすべりの特殊な形態としての積層欠陥 を持つ場合にも完全な形状記憶効果が起こることはもはや明白であり、今日では前述のごとく完全 な形状記憶効果は熱弾性型マルテンサイト変態を起こす材料に共通する一般的な現象として把握さ れるに至っている。

Au-Cd β 相合金には、47.5 及び 50 at %Cd 組成付近にそれぞれ r_2' 及び ζ_2' と呼ばれる二種類 の熱弾性型マルテンサイトが存在する^{**)}。 β 相合金におけるマルテンサイトは、前述したように、 一般に 2H、3R、9Rあるいは 18 Rなどの長周期積層構造を持つことは良く知られていることである が、上記 r_2' もその例で、Öl and er⁽⁷⁵⁾ によって同定されたその構造は 2H型の積層構造と見なさ れる。ところが、 ζ_2' の構造は最近の X線的研究により、上記積層構造とは全く異質の三方晶とさ れつつある⁽⁷⁶⁾⁽⁷⁷⁾。ただ、 ζ_2' の構造は非常に複雑で、第9章で述べるように、これまで幾つかの 異なる結果が報告されており、まだその構造は十分確立されるには至っていない。しかし、もしそ うだとすれば、 ζ_2' は β 相合金のマルテンサイトの中ではむしろ例外的な構造を持つことになる。 一方、上記の各種積層構造には単に層の積層順序に相違があるだけである。したがって、もし外部

- *) 構造に関する両者の研究結果には若干の相異がある。その点については第6章で詳述する。
- **) これらのマルテンサイトは従来それぞれ β 及び β'' と呼ばれた⁽⁷³⁾。本研究では、第7章以降に述べる 事情から、Warlimont のマルテンサイト命名法⁽⁷⁴⁾に従い、それらをそれぞれ上記のように呼ぶこと にする。

- 9 --

応力が底面上の剪断応力として有効に作用すれば、それらの構造を持つマルテンサイトは互に他の ものに容易に変態し得ると考えられる。事実、それらの構造を持つマルテンサイト間の応力誘起変 態とその逆変態に基く超弾性が大塚ら⁽⁵⁵⁾によってCu-Al-Ni合金において典型的に見い出され ている。Au-49.5 at % Cd 合金において最近見い出された超弾性は $\zeta_2' \rightleftharpoons r_2'$ 変態に基くとされて いる⁽⁷⁸⁾(⁷⁹⁾。したがって、 $\zeta_2' と r_2'$ との間にも積層構造を持つマルテンサイト間におけるような 単純な対応関係が存在すると思われる。これらの点から察すれば、 ζ_2' の構造もまた一種の長 周 期 積層構造である可能性は少なくない。Au-Cd β 相合金におけるマルテンサイトの 結晶構造はこれ まで主に X線回折によって調べられて来たが、 X線回折で 20一般に、マルテンサイトの多くのパリ アントを含む試料を用いるため、その構造が複雑である場合は特にその回折図形からマルテンサイト の構造を一義的に決定することは容易でない。したがって、 ζ_2' のみならず r_2' の結晶構造 につい ても、マルテンサイトの単一方位の回折図形を得ることが容易な制限視野電子回折法によ 32 詳細な 検討が必要と考えられる。結晶構造に関する不確定さに加えて、更に $\zeta_2' と r_2'$ との形態的特徴及び それらの相異点、並びに特に ζ_2' の内部欠陥についてはまだ十分に明らかにされていない。 これら の諸点を明らかにすることは、Au-Cd β 相合金におけるマルテンサイト変態を統一的に理解する 上で、また変態と超弾性などの特異な機械的性質との関連において興味が持たれる。

以上、Fe-Pt 合金、Cu-Zn 及び Au-Cd β相合金を本研究で取り上げた主な理由を述べた。 これらの合金はいずれも熱弾性型マルテンサイト変態を起こす。したがって、それらの合金におけ る変態を調べるには、室温以下あるいは室温以上における各種観察及び測定が必須である。本研究 の特色は試料冷却あるいは加熱ステージを駆使し、変態の結晶学的諸性質をサブゼロ温度で直接詳 細に調べたことにある。薄膜試料におけるマルテンサイト変態の電子顕微鏡的研究においては、バル ク試料におけるそれとの形態上及び構造上の対応に十分留意した。 参考文献(第1章)

西山 善次 :マルテンサイト変態基本編, 丸善, (1971) (1)E. C. Bain: Trans. AIME, 70(1924), 25. (2)G. V. Kurdjumov and G. Sachs: Z. Phys., 64(1930), 325. (3) (4) Z. Nishiyama: Sci. Rep. Tohoku Univ., 23(1934), 637. (5) 西山善次、清水謙一:日本金属会報,3(1963)、153. (6) 清水謙一:日本金属学会報, 11(1967), 757. (7) M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Read: Trans. AIME, 197(1953), 1503. (8) J. S. Bowles and J. K. Mackenzie: Acta Met., 2(1954), 129. (9) J. K. Mackenzie and J. S. Bowles: ibid., 2(1954), 138. (10)J. S. Bowles and J. K. Mackenzie: ibid., 2(1954), 224.4 J. W. Christian: J. Inst. Metals, 84(1955/56), 386. (11)(12)J. S. Bowles and J. K. Mackenzie J. Metals, November, (1952), p.1201. (13)A. B. Greninger and A. R. Troiano Trans. AIME, 185(1949), 590. (14)E. S. Machlin and M. Cohen: Trans. AIME, 191(1951), 1019. P. Krauklis and J. S. Bowles: Acta Met., <u>17</u>(1969), 997. (15)(16) A. B. Greninger and A. R. Troiano Trans. AIME, 140(1940), 307. (17)A. J. Morton and C. M. Wayman: Acta Met., 14(1966), 1567. P. M. Kelly and J. Nutting: J. Iron Steel Inst., 197(1961), (18)199. (19)H. M. Otte: Acta Cryst., 16(1963), 8. (20)A. F. Acton and M. Bevis: Mat. Sci. Eng., 5(1969/70), 19. (21)N. H. D. Ross and A. G. Crocker: Acta Met., 18(1970), 405. (22) J. S. Bowles and D. P. Dunne: Acta Met., 17(1969), 677. (23)H. Suzuki: Sci. Rep. RITU, A6(1954), 30. (24)F. C. Frank: Acta Met., 1(1953), 15. (25)G. V. Kurdjumov and L. G. Khandros: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 66(1949), 211. H. Pops and T. B. Massalski: Trans. AIME, 230(1964), 1662. (26) H. C. Tong and C. M. Wayman: Scripta Met., 7(1973), 215. (27)(28)L. C. Chang and T. A. Read: Trans. AIME, 189(1951), 47. (29) K. Otsuka, T. Sawamura, K. Shimizu and C. M. Wayman: Met. Trans., 2(1971), 2583. Y. K. Au and C. M. Wayman: Scripta Met., <u>6</u>(1972), 1209. (30) M. W. Burkart and T. A. Read: Trans. AIME, <u>197</u>(1953), 1516. (31) D. P. Dunne and C. M. Wayman: (32) Met. Trans., 4(1973), 137.

-11-

- (33) 大塚和弘:学位論文,東京大学,(1972).
- (34) C. M. Wayman and K. Shimizu: Met. Sci. J., <u>6</u>(1972), 175.
- (35) K. Otsuka and K. Shimizu: Scripta Met., <u>11</u>(1977), 757.
- (36) H. Kessler and W. Pitsch: Acta Met., <u>15</u>(1967), 401.
- (37) H. Kubo, A. Hamabe and K. Shimizu: Scripta Met., <u>10</u>(1976), 547.
- (38) 大塚和弘:熱弾性型マルテンサイトと形状記憶効果シンボジウム予稿, (1974), p.19.
- (39) K. Shimizu and K. Otsuka: Shape Memory Effects in Alloys, ed. by J. Perkins, Plenum Press, (1975), p.59.
- (40) J. W. Christian: Theory of Transformation in Metals and Alloys, Pergamon Press, (1975).
- (41) R. W. Cahn: Il Nuovo Cimento(Suppl.), <u>10</u>(1953), 350.
- (42) N. Nakanishi, Y. Murakami and S. Kachi: Scripta Met., <u>5</u> (1971), 433.
- (43) D. P. Dunne and C. M. Wayman: Met. Trans. <u>4</u>(1973), 147.
- (44) L. Delaey, R. V. Krishnan, H. Tas and H. Warlimont: J. Mat. Sci., 9(1974), 1521.
- (45) K. Otsuka and C. M. Wayman: Reviews on the Deformation Behavior of Materials, ed. by P. Feltham, Vol. II, No. 2, (1977).
- (46) A. Nagasawa: Phys. Stat. Sol. (a), <u>8</u>(1971), 531.
- (47) K. Enami, S. Nenno and Y. Minato: Scripta Met., 5(1971),
 663.
- (48) A. Nagasawa, K. Enami, Y. Ishino, Y. Abe and S. Nenno: Scripta Met., 8(1974), 1055.
- (49) H. Pops: Shape Memory Effects in Alloys, ed. by J. Perkins, Plenum Press, (1975), p.525.
- (50) T. Saburi and S. Nenno: Scripta Met., <u>8</u>(1974), 1363.
- (51) C. Rodriguez and L. C. Brown: Shape Memory Effects in Alloys, ed. by J. Perkins, Plenum Press, (1975), p.29.
- (52) H. Sakamoto, K. Shimizu and K. Otsuka: Proc. of the First JIM Int. Symp. Suppl. Trans. JIM, <u>17</u>(1976), 245.
- (53) S. Miura, T. Mori and N. Nakanishi: Proc. of the 1974 Symp. on Mech. Behavior of Materials, (1974), p.141.
- (54) T. A. Schroeder and C. M. Wayman: Scripta Met., <u>10</u>(1976), 241.
- (55) K. Otsuka, H. Sakamoto and K. Shimizu: Scripta Met., <u>10</u>(1976), 983.

- (56) H. K. Birnbaum and T. A. Read: Trans. AIME, 218(1960), 662.
- (57) Z. S. Basinski and J. W. Christian: Acta Met., <u>2</u>(1954), 101.
- (58) S. Miura, S. Maeda and N. Nakanishi: Phil. Mag., <u>30</u>(1974), 563.
- (59) 大塚和弘:金属物理セミナー, 2(1977), 41.
- (60) K. Otsuka, H. Sakamoto and K. Shimizu: Scripta Met., <u>11</u> (1977), 41.
- (61) H. Sakamoto, K. Otsuka and K. Shimizu: Scripta Met., <u>11</u> (1977), 607.
- (62) A. Kussmann and G. V. Rittberg: Z. Metallk., <u>42</u>(1950), 470.
- (63) D. Chipman and B. E. Warren: J. Appl. Phys., 21(1950), 696.
- (64) M. Hirabayashi and S. Ogawa: Acta Met., 9(1961), 264.
- (65) C. M. Wayman: Scripta Met., <u>5</u>(1971), 489.
- (66) K. Otsuka and K. Shimizu: Scripta Met., <u>4</u>(1970), 469.
- (67) K. Otsuka: Jap. J. Appl. Phys., <u>10</u>(1971), 571.
- (68) 武沢和義,佐藤進一:熱弾性型マルテンサイトと形状記憶効果シンポジウム予稿, (1974), p.23.
- (69) L. Delaey and H. Warlimont: Progr. in Materials Science, 18(1974), 23.
- (70) 里洋:日本結晶学会誌, 10(1968), 50.
- (71) T. Saburi, S. Nenno, S. Kato and K. Takata: J. Less Common Metals, <u>50</u>(1976), 223.
- (72) H. Kubo and K. Shimizu: Trans. JIM, <u>17</u>(1976), 330.
- (73) For example, H. K. Birnbaum: Trans. AIME, 215(1959), 786.
- H. Warlimont: Special Rep. No. 93, Phys. Propert. of Martensite and Bainite, p.58, The Iron and Steel Institute, (1965).
- (75) A. Ölander: Z. Krist., <u>83A</u>(1932), 145.
- (76) H. M. Ledbetter and C. M. Wayman: Met. Trans., 3(1972), 2349.
- (77) S. Vatanayon and R. F. Hehemann: Shape Memory Effects in Alloys, ed. by J. Perkins, Plenum Press, (1975), p.115.
- (78) N. Nakanishi, T. Mori, S. Miura, Y. Murakami and S. Kachi: Phil. Mag., 28(1973), 277.
- (79) S. Miura, T. Mori, N. Nakanishi, Y. Murakami and S. Kachi: ibid., <u>34</u>(1976), 337.

第2章 Fe₃Pt 合金における非熱弾性型マルテンサイトの電子顕微鏡観察

2.1. 緒 言

前章で述べたように、3:1組成付近のFe-Pt 合金におけるマルテンサイト変態の様子は母相の規則度の高低によって著しく異なる。本章では、先ず母相の規則度が低い場合の非熱弾性型変態について、本合金系では従来一度も行われなかった電子顕微鏡による直接観察によって研究した結果を述べる。

Fe-Pt合金における非熱弾性型マルテンサイト変態の結晶学的研究は、EfsicとWayman⁽¹⁾ によって初めてFe-24.5 at % Pt 不規則相合金について光学顕微鏡的及びX線的に行われた。彼ら は予め母相の結晶粒を大きくした試料を1200℃から水焼き入れし、更にサブゼロ処理することによ って大きな BCC マルテンサイト(10~30 μ m×1~2 mm)を得た。そのマルテンサイトの晶癖面 トレースは極めて直線的であった。また、サブゼロ処理温度を適当に選ぶことにより、孤立したマ ルテンサイトが得られた。これらのことから、彼らはFe-Pt合金のマルテンサイトは晶癖面及び 形状変化などの変態の結晶学的性質を調べる上で理想的であったと述べている。実験的に得られた 変態の結晶学的性質は現象論の予測とほぼ完全に一致し、その理論の有用性が示された。しかしな がら、彼らの研究においては、変態の重要な特徴の一つであるところのマルテンサイトの内部欠陥 が何であるかは実験的に明らかにされることなく、ただ、現象論による変態の解析の必要上 BCC マルテンサイトにおける(112)_M [$\overline{111}$]_M すべりあるいは双晶と仮定されたに留まった。

電子顕微鏡による直接観察の主な目的は次の二点にある。一つはマルテンサイトの内部欠陥を明 らかにすること、もう一つはマルテンサイトの規則格子構造を明らかにし、鉄合金において通常母 相とマルテンサイトの間に存在すると考えられている、いわゆる Bainの格子対応⁽²⁾を直接的 に 検証することである。 Bainの対応(図 2 - 3 (a)参照)によると、そもそも FCC 格子は軸比、 c/a、が√2のBCT格子と同等であるから、その c軸に沿う収縮及びそれに垂直な面内での一様な 膨張が起これば、FCC母相からBCC あるいは適当な軸比を持つBCTマルテンサイトが形成 され る。両相間の格子対応として他の対応を考えることも出来る(3)。しかし、現象論における格子変形 の項にも専らBainの対応が仮定されている。その格子対応が妥当とされて来た根拠は次のような 点にある。(1):今日知られている鉄合金における結晶方位関係は極くおゝまかには Bainの対応関 係に一致する。(2):正方晶マルテンサイトにおける正方性の原因であるところの侵入型あるいは置 換型原子の選択的配列は、Bainの対応によって母相から受け継がれたものとして説明出来る⁽⁴⁾。 (3): Bain の対応では他の可能な対応と比べて原子変位が最も小さく、したがって、格子変形に要 する 歪 エ ネ ル ギ ー が 最 少 で 済 む (5) 。 と こ ろ で 、 も し 母 相 が あ る 規 則 格 子 構 造 を 持 つ な ら ば 、 前 章 で 述べたマルテンサイト変態の性質上マルテンサイトもまた一定の規則格子構造を持つ。したがって、 両者の規則格子構造を比較すれば、両相間の格子対応に関する直接的な知見を得ることが出来る。 3:1組成付近の Fe-Pt 合金は Ll₂型規則格子を形成する典型的な規則格子合金の一つで ある⁽⁶⁾。

-14-

したがって、適当な規則化処理後マルテンサイト変態させてそのマルテンサイトの規則格子構造を 調べれば、それと母相のLl₂型規則格子構造との比較からBainの対応が果して妥当であるかどう かは直接的に吟味出来る。

2.2. 実験方法

鉄(99,99%)と白金(99,99%)をFe-25 at % Pt 組成に配合して高周波真空溶解した。 溶解前後の重量差は僅かであったので合金組成は配合通りとみなされた。このインゴットを約800℃で熱間鍛造した後、1200℃で1週間均一化焼鈍した。 その後圧延と焼鈍を繰り返し、最終的に厚さ約0.2 mmの板状試料を作製した。この板から3 mm径の円板を機械的に打ち抜き観察用試片とした。 溶体化処理は1000℃で1時間真空中で行われた。 規則化処理は溶体化処理後一旦水焼き入れしてから再び650℃に加熱しその温度で0.5、1、2及び24時間真空中で行われた。 電子顕微鏡による観察は主として0.5時間規則化処理した試料について行われた。

観察手段は主に電子顕微鏡であったが、 Ms 点を決定するために変態に伴う表面起伏の 生 成を光 学顕微鏡によって観察した。いずれの観察用試料も最終的には電解研磨によって作製された。本合 金は白金を多量に含むために、その電解研磨は非常に難しい。しかし、著者らは以下に述べるよう な電解研磨法を確立し、本合金の電子顕微鏡による直接観察を初めて可能にした。

電解研磨には濃塩酸及び硫酸とりん酸の3:2混合液の二種類の研磨液を用いた。前者はサブゼ ロ処理前の母相単相の試料を研磨するのに適している。後者はサブゼロ処理後の母相とマルテンサ イトの二相が共存する試料を研磨するのに適していた。いずれの研磨液においても電流密度が高く なければ(約10 A / cm²)良い光沢は得られなかった。そこで、試料寸法を予め電子顕微鏡用試料 ホールダーに合わせて3mm径と小さくし、それをP.T.F.E. ホールダー⁽⁷⁾に挾み込むという方 法を採った。硫酸とりん酸の混合液のように液の粘度が高い場合には特に、電解研磨中に発生する 気泡が試料表面に密着して絶縁してしまうことがあるので、P.T.F。E. ホールダーの形状には ー工夫がなされた⁽⁸⁾。液温は約15℃に保持された。

使用した電子顕微鏡の加速電圧は100 kV であった。

2.3. 実験結果とその考察

2.3.1. 光学顕微鏡観察

650℃で 0.5 時間規則化処理した試料を室温で電解研磨し、表面を平坦にした後室温以下の 各サ ブゼロ温度に冷却しては、その都度室温で表面の組織変化の有無を光学顕微鏡で調べることにより M_S点を測定した。その結果、本合金の M_S点は約-50℃であることが分かった。図 2-1は-196 ℃に冷却後室温で観察した試料表面の光学顕微鏡写真である。明瞭に見られる表面起伏は、本合金 が正しくマルテンサイト変態を起こしたことを示している。

-15-



図2-1

Fe₃Pt合金におけるマルテンサイト変態に伴う表面起伏の光学顕微鏡写真。 650℃で0.5時間規則化処理及び-196℃にサブゼロ処理後、室温で観察。

2.3.2. 母相及びマルテンサイトの結晶構造

残留母相から得られた電子回折図形の代表的な一例を図 2 - 2 に示す。この回折図形は FCC 構



 $\boxtimes 2 - 2$

残留母相から得られた電子回折図形。〔001〕方位。

造の<001>方位のものに対応する。ここで、100,010などの弱い回折斑点が存在することは、 母相が従来の報告⁽⁶⁾通りL1₂型規則格子を形成していることを明らかに示している。

本合金の母相が確かにL1₂型規則格子構造を持つことが確められたので、ここで、L1₂型規則 格子をいわゆる Bain 変形に従って一様に変形した結果として予想されるマルテンサイトの 規則格 子構造を予め考察しておく。図 2-3(a) は母相のFCC 格子(今の場合 L1₂型規則格子)とマルテ ンサイトの BCC(あるいは BCT)格子との間のいわゆる Bain の対応を示している。図では、 〔001〕Aを Bain 変形の収縮軸に取っている。 そうすると、マルテンサイトにおいては(b) に示 されたような規則格子の単位 胞を取ることが出来る。すなわち、原子の規則 配列を

-16-



(a)

1)

Pt atom

(b)



図2-3 (a)FCC→BCC(BCT)変態におけるBainの対応関係。 母相の結晶構造はLl₂型規則格子構造。(b)マルテンサイトの 規則格子構造。(c)(b)の逆格子

無視した場合の BCC(あるいは BCT)基本格子の格子定数を a_M (あるいは a_M と c_M)とすれば、 マルテンサイトの単位胞は $a = b = 2a_M$ 及び $c = a_M$ (= c_M)で与えられる底心正方晶である。 ここで、各原子の座標は次の通りである。

Pt : 0 0 0,
$$\frac{1}{2}$$
 $\frac{1}{2}$ 0.
Fe : $\frac{1}{2}$ 0 0, 0 $\frac{1}{2}$ 0, $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$.

したがって、この規則格子構造の構造因子Fはミラー指数をH,K,Lとして、

$$F = f_{Pt} \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{H+K}{2} \right) \right\}$$

+ $f_{Fe} \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{H+K}{2} \right) \right\} \exp 2\pi i \left(\frac{H}{2} \right)$
+ $f_{Fe} \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{H+K}{2} \right) \right\} \exp 2\pi i \left(\frac{H+K+2L}{4} \right)$
+ $f_{Fe} \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{H+K}{2} \right) \right\} \exp 2\pi i \left(\frac{3H+K+2L}{4} \right)$
.....(2-1)

と表わされる。ここで、 f_{Pt} 及び f_{Fe} はそれぞれ白金及び鉄原子の原子散乱因子である。式(2 - 1)は次のように簡略化される。

このような形の構造因子はすでに西山ら⁽⁹⁾によってFe-Al-C 合金におけるマルテンサイトの構 造解析の際に導出されているが、この点については後述する。式(2-2)から、禁制、規則格子 及び基本格子のそれぞれの反射に対する条件は次のようにまとめられる。

$$H + K = 4n \pm 1$$
の時、 $F = 0$ 、

H, K, L共に偶数でかつH + K = 4n

の時、 $F = 2 (f_{Pt} + f_{Fe})$,

H, K, L共に偶数でかつ H + K = 4 n ± 2 の時、 F = 2 ($f_{Pt} - f_{Fe}$),

-18-

H, K が共に偶数及び L が奇数でかつ

$$H + K = 4 n$$
の時、 $F = 2 (f_{Pt} - f_{Fe})$,

- H. K が共に偶数及び L が奇数でかつ
- $H + K = 4n \pm 20$ 時, $F = 2(f_{Pt} + 3f_{Fe})$,
- H, Kが共に奇数の時、 $F = 2 (f_{Pt} f_{Fe})$.

(2 - 3)

通常の鉄合金におけるマルテンサイトの構造は (b) における基本格子構造であることがほとんどで あるから、それらとの類推が容易なように以後*H*, *K*, *L*の代りに便宜上基本格子に対するミラー 指数を h, k, *l* として用いることにする。これらの指数の間には、*H*/2=h, *K*/2=k, *L* = *l*の関係がある。したがって、 h 及び k は半整数を取り得る。しかし、実際に反射が起こるのは、 反射条件(2-3)から知られるように、それらの和が整数となるものだけである。図2-3(c) は反射条件(2-3)から得られるところの *l* = 2 n 及び *l* = 2 n ± 1 の逆格子断面における 強度 分 布 を示す。



さて、実際にマルテンサイトから得られた電子回折図形を上記逆格子モデルと比較してみる。

図2-4 マルテンサイトから得られた電子回折図形。(a)[001]方位。 (b)[11]方位。

図 2 - 4 はそれらのうちの代表的な二例を示す。ここで、(a)及び(b)はそれぞれ B C C 構造の <001>及び<111>方位の回折図形に対応する^{*)}。これらの回折図形に現われた弱い規則格子 反射に注目する。そうすると、(a)及び(b)はそれぞれ図 2 - 3(c)に示された逆格子における(001)

*) T1C1を標準試料として予め決定された電子顕微鏡のカメラ定数、 $L\lambda$ (Lは有効カメラ長、 λ は電子線の波長)及び $L\lambda = rd(r$ はデバイ半径、dは面間隔)の関係から求められた本合金の母相及びマルテンサイトの格子定数はそれぞれ $a_A = 3.72$ Å, $a_M = 2.96$ Åであった。なお、Fe - 24.5 at %Pt 不規則相合金についてEfsicとWayman⁽¹⁾がX線回折から得た値はそれぞれ $a_A = 3.725$ Å, $a_M = 2.967$ Åである。

及び<111>方位の断面として矛盾なく説明されることが分かる。後に示される電子回折図形もまた図2-3(c)に示された逆格子に合致する。したがって、本合金のBCCマルテンサイトは母相の L12型規則格子から Bain 変形によって形成される規則格子構造を持つことは明らかで、これによって Bain の格子対応の妥当性が直接的に実証されたと言える。

鉄合金における母相とマルテンサイトとの間の Bainの格子対応を規則格子を利用して検証しよ うとする試みは、最初西山ら⁽⁹⁾によって Fe-18 at % Al-6 at % C (Fe-10 wt % Al-1.5 wt %C)合金を用いて行われた。この合金が選ばれた主な理由は、FeとAlの原子数比が3:1に近 いため、FCCr相でLl。型の規則格子が形成される可能性があるということであった。 実際高温 から焼き入れて得られたマルテンサイトからの電子回折図形には、図2-3(c)において白丸で示 された規則格子反射が観察された。その余分な反射の出現を説明するために、彼らは高温のア相で Ll。型の規則格子が形成されていると仮定した。しかし、彼らが行った熱処理及び焼き入れの方法 では、母相が室温で残留することなくすべてマルテンサイトに変態してしまったため、そのことを 直接確めることが出来なかった。その後、著者ら(10)(11)はほとんど同一組成の合金について、彼ら とは若干異なる熱処理及び焼き入れを行うことによって母相を室温に保持することに成功し、残留 母相の電子顕微鏡による直接観察を行った。その結果、炭素原子のゆらぎを示唆する衛星斑点や、 Fe。AlCなるペロブスカイト型カーバイトの生成を示唆する回折斑点の強度変調が観察されるなど、 母相には微細構造が存在するものの、基本的には高温におけるFCC不規則相が焼き入れの過程で Ll。型に規則化し、然る後、Bain変形から期待される図2-3(b)と類似の規則格子構造にマルテ ンサイト変態することが明らかにされた。したがって、Fe-Al-C合金についてのそれらの結果も また、Bainの格子対応の妥当性を直接的に証明するものと言える。

2.3.3. マルテンサイトの内部欠陥

図 2 - 5 (a) は本合金のマルテンサイトの電子顕微鏡写真である。 マルテンサイト内には、一面 に多数の平行な筋が見られる。黒枠の領域から撮った制限視野電子回折図形を(b) に示す。 (a) にお ける平行な筋に対応して、 (b) には筋の方向に垂直な方向にストリークが見られる。 この回折図形 はBCC マルテンサイトの二つの<311>晶帯図形から成っていて、それぞれの晶帯図形に属する 回折斑点は互にその二つの晶帯に共通する { 211 } 面に関して鏡面対称の位置関係にある。また、 (a) に見られる筋の方向はその { 211 } 面トレースのそれに一致する。これらのことは本合金 のマ ルテンサイトの内部欠陥が { 211 } 面上の双晶欠陥であることを明らかに示している。回折図形に 見られるストリークは双晶の薄さに起因する逆格子点の伸び、あるいはまた、双晶界面における歪 場による Laue 条件の緩和などによると思われる。

ところで、 BCC 不規則格子では 12 通りの {211} 面はすべて等価である。 しかし、基本格 子が BCC であっても図2-3(b) に示されたような正方対称を持つ規則格子においては、 それら すべてが等価とは限らない。図2-5(b) において、 000と双晶面に対応する 211型反射との 間の

-20 -



図2-5 (a) マルテンサイトの電子顕微鏡写真。(b) 黒枠の領域から得られた電子 回折図形。〔131〕及び〔131〕晶帯図形から成る。 詳しくは本文参照。

弱い規則格子反射(↑)に注目する。 図 2 - 3 (b) に示された規則格子構造を考慮すると、 その反射 の指数は $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 1型であって、 $\frac{1}{2}1\frac{1}{2}$ あるいは1 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 型ではあり得ない。すなわち、 l指数が半整数 となるような反射は禁制である。したがって、その211型反射の指数はl指数に2を持つ特定の112 型に限定される。このことは図 2 - 5 (a) に見られる双晶欠陥の欠陥面が l指数に2を持つ特定 の {112}面であることを意味する。このような制限に対応して、<311>晶帯の12通りのバリア ントの中から結局 8 通りが図 2 - 5 (b) の晶帯軸として許される。今、そのような<311>の中か ら〔 $\overline{1}3\overline{1}$ 〕をマルテンサイトマトリックスの晶帯軸として選べば、双晶面に対応する反射は(b) に 示されているように112と指数付けされ、双晶側の晶帯軸は〔 $1\overline{3}1$ 〕_T*)となる。

*) 本論文では、双晶側の反射の指数付けはすべて第一種の方位関係に従ってなされている。すなわち、マルテン サイトマトリックスと双晶の座標軸間の変換は双晶面に垂直な軸のまわりのπの回転で表わされる⁽¹²⁾。 図2-5の場合は、双晶面が実際に回折条件を満足し、対応する反射が回折図形上に現われているため、その反射と000反射との間にある¹/₂121型反射の存在によって、 簡単明瞭に双晶面が *l*指数に2を持つ特定の{112}面であることを知ることが出来た。それでは、双晶面が回折条件を満たさない場合、つまり、双晶面が電子線に対して傾いている場合にもやはり上記と同じ結論を引き出すことが出来るであろうか? この点を検討するために、そのような場合の具体的な例について実際に解析してみた。図2-6(a)及び(b)はそれぞれそのような解析に用いられた電子顕微鏡写真及び対



図2-6 (a) マルテンサイト内の双晶欠陥の電子顕微鏡写真。双晶面は電子線の入射方向 に対して傾いている。(b)(a) に対応する電子回折図形。〔130〕,〔121〕 〔010〕晶帯図形から成る。詳しくは本文参照。

応する電子回折図形である。(a) は一つのマルテンサイトの内部に対応する。ここで、双晶面が電 子線の入射方向に対して傾いていることは、パンド状組織の中にパンドに平行な縞が見られること 及び(b) の回折図形から知られる。さて、その回折図形は、すでに指数付けされているように、 BCCマルテンサイトの<310>, <211>及び<100>の三つの晶帯図形から成っている。これ らの晶帯のそれぞれのパリアントは上記<311>のそれと同様にすべてが等価とは限らない。例え は、<310>晶帯に属する回折斑点の指数付けを考えてみる。000と310型基本格子反射との間 には、 $\frac{3}{2}$ 2 0型の規則格子反射が認められる。したがって、前の112反射についてと同様の理由 から、その反射には l 指数が 0 以外の指数を付けることは出来ない。そうすると、その回折図形の 晶帯軸は全部で12 通りある<310>の中の4 通りに制限されることになる。その可能な4 通りの 指数付けのそれぞれの場合について、(a) に見られるパンドのトレース解析を行ってみると、いず れの場合にも、そのトレースは l 指数に2 を持つ { 112 } 面のそれであることが分かる。その4 通 りの<310>の中から仮に [130] を選べば双晶面は (112) 面となり、双晶側に対する電子線 の入射方向はほぼ [T 2 T] T となる。しかし、[130] と [T 2 T] T とは完全に平行ではなく、互 に約8[°]の角度をなす。残りの<100>晶帯図形はマルテンサイトマトリックスからのもので、

-22 -

〔130〕晶帯軸との関係から、その晶帯軸は〔010〕と選ばれる。しかし、〔130〕と〔010〕 とは互に約18°の角度をなす^{*)}。 このようなずれにもかかわらず三つの晶帯図形が同時に現われ たのは、 (a)に見られる等傾角干渉縞から察することが出来るように、主に薄膜の複雑な彎曲に 起 因すると考えられる。

以上の結果から、僅かに規則化した Fe₃Pt合金における非熱弾性型マルテンサイトの内部欠陥 は通常の鉄合金のマルテンサイトに見られるような {211}双晶であるが、その欠陥面は l指数に 2を持つ特定の {112} 面であると結論される。

ここで、実際に観察された双晶面の l 指数が2 であることの物理的な意味を二つの観点から考察 する。

先ず、マルテンサイトの双晶欠陥が格子変形に伴う歪を緩和するために通常の変形双晶と同様に 導入されるものとする。図2-7(a)は、図2-3(b)に示された規則格子構造において、(112) 面上で双晶変形が起きた時のマルテンサイトマトリックス及び双晶側の原子配列を前者の(110) 面に投影して見た図である。この図から、(112)面は原子の種類を区別しても鏡映面であり、し たがって、双晶変形後においても元の規則格子構造は保存されていることが分かる。ところがこれ に対して、双晶変形がl \gtrless 2 の面、例えば、($\overline{1}$ 2 1) 面上で起きた場合には、図 2 - 7 (b) に示さ れているように、(121) 面はもはや 鏡映 面でなく、 したがって、 そのような双晶変形後において は元の規則格子構造は保存されない。 (c)はその場合の双晶側の規則格子構造を示す。すなわち、 そのような双晶変形によって元の基本格子の4倍格子は8倍格子に変ってしまう。その規則格子構 造においては、白金原子同士の第一最隣接結合が出来ており、したがって、このような双晶変形に は大きなエネルギーを要すると考えられる。事実、そのような双晶は実験的にも見い出されなかっ た。Laves⁽¹³⁾は、B2格子がBCC不規則格子と同様に双晶変形すれば双晶側の構造は斜方晶に 変ってしまうことから、B2格子での双晶変形は起こりにくいだろうと指摘した。 その後、DOa型 規則格子を形成する Fe₃A1 合金では規則化が十分進むと、実際に双晶変形は起こらなくなることが Cahn と Coll⁽¹⁴⁾によって報告された。本合金のマルテンサイトでは双晶変形が全く起こらない というわけではないが、元の規則格子構造を崩してしまうような双晶変形は実際に起きていないと いう点で、Lavesの指摘を裏付けるものである。このように、双晶変形のモードが規則格子構造に よって制約を受けると考えられる例はCu-Al-Ni合金の2H型マルテンサイトにおける{121} 及び {101} 双晶でも見い出されている (15)。一方、マルテンサイトの双晶欠陥は、母相の隣合う 領域で結晶学的に等価な二種類の格子変形が起こることによってマルテンサイトの二つのパリアン トが出来、それらが僅かな相対的な回転の後双晶関係を保った結果であると考えることも出来る。 この場合、その二つのパリアントは結晶学的に全く等価であるから、それらの境界としての双晶面 は母相においては鏡映面でなければならない。後章で詳述するマルテンサイト変態の現象論では、 実際に双晶面は母相の鏡映面に対応する面として仮定されている。実験的に確められたし指数に2

*) $\begin{bmatrix} 0 \overline{1} 0 \end{bmatrix} \geq \begin{bmatrix} \overline{1} 2 \overline{1} \end{bmatrix}_{T} \geq t \Box \Sigma (h) = 0$ の角度をなす。



 図2-7 底心正方晶規則格子構造を持つマルテンサイトにおける双晶変形。
 (a)(112)面上での双晶変形。(b)(121)面上での双晶 変形。(c)(b)における双晶側の規則格子構造。

を持つ {112} 双晶面は、図2-3(a) に示された Bainの格子対応によれば、 確かにすべて母相 の鏡映面であるところの {011} 面に対応する。しかし、他の {211} 及び {121} 型の面はい ずれも母相の鏡映面には対応しない。したがって、実際に観察された双晶面が母相の鏡映面に対応 するものだけであったということは、現象論の仮定を実験的に裏付けたものとして注目される。

-24-

マルテンサイトの内部双晶は、マルテンサイト変態の機構と密接に結び付いていると考えられる ところから、結晶塑性における変形双晶とは区別され変態双晶と呼ばれている⁽¹⁶⁾。変態双晶の発 生機構が上記のいずれであるかは、大塚と清水⁽¹⁵⁾によって、Cu-Al-Ni合金の2H型マルテン サイトについて詳しく検討された。彼らは、母相の鏡映面に対応する双晶面での双晶と言えども実 際にそれが変形双晶としても可能であり、また、変態双晶がそのような双晶に限られるのは双晶変形 に対する規則格子構造の影響としても説明出来るということから、結局、その区別は出来ないと結 論した。しかし、これまでに変態双晶として確立されているものの双晶面がいずれも母相の鏡映面 に対応するということは、その発生機構が上記の機構のうちの後者である可能性を強く示唆する。 というのは、もし変態双晶が単なる変形双晶であるならば、その双晶面が常に母相の鏡映面に対応 する必然性はないからである。十分規則化したFe-Pt 合金の熱弾性型マルテンサイトにおける変 態双晶に関する観察結果は更に後者の可能性を支持するものであるが、この点については次章で詳述する。

2.3.4.晶 癖 面

直線性の良い晶癖面トレースを持つマルテンサイトについて、一面トレース解析からその晶癖面 を調べた。図2-8は解析に用いられた電子顕微鏡写真の一例である。巾の比較的狭いマルテンサ



図2-8
 マルテンサイトの晶癖面の一面トレース解析に用いた電子顕微鏡写真、
 (a)と残留母相の結晶方位を示す電子回析図形、(b)の一例。

イトではあるが、その中には図 2 − 5 (a)及び図 2 − 6 (a)におけるような変態双晶が細い筋として 認められる (↔)。ここでも、双晶はマルテンサイトの端から端まで突き抜けていて、 Ni 濃度の 高い Fe−Ni あるいは Fe−Ni−C 合金のマルテンサイトと同様に、いわゆるミッドリブ領域は存在 しない。右肩に示された電子回折図形は隣接する母相から得たものである。8個のマルテンサイトについて一面トレース解析した結果を図2-9に示す。図において、8本の大円はおゝよそ(295)



図2-9 晶癖面の一面トレース解析結果。

極付近で交差するように思われる。一方、Fe-24.5 at%Pt 不規則相合金のマルテンサイト につい てのEfsic とWayman⁽¹⁾ による二面解析の結果では、晶癖面はむしろ {3,10,15}型である。 (295)と(3,15,10)とのなす角度は高々5°であり、また、ここでの解析は一面解析であるこ との不確定さを考慮すれば、図2-9に示された結果は彼らのそれとほぼ一致すると見なして良い だろう。

2.3.5. 結晶方位関係

図 2 - 10 は母相とマルテンサイトとの結晶方位関係を示す電子回折図形である。(a) は母相及び マルテンサイトのそれぞれ $[\overline{1}01]_A$ 及び $[\overline{1}\overline{1}1]_M$ 晶帯図形から成っている。 これから分かるこ とは $(111)_A$ 面と $(011)_M$ 面とがほぼ平行ということである。 $[\overline{1}01]_A$ と $[\overline{1}\overline{1}1]_M$ との晶帯 軸間の平行性については、電子回折における Laue 条件の緩和によって、 直ちに結論を下すことは 出来ない。実際、 (a) における回折斑点の強度が一様でないことから見て、 $[1111]_A$ あるいは $[011]_M$ 軸のまわりにそれぞれの結晶が幾らか回転しているように思われる。しかし、すでにほ ぼ平行であることが確められた $(111)_A$ と $(011)_M$ に垂直な方向が晶帯軸であって、かつ母相 の $\overline{1}01$ 及びマルテンサイトの $\overline{1}1$ 反射が実際に回折斑点として現われるような回折図形が得られ

-26-



図 2-10 母相とマルテンサイトの結晶方位関係を示す電子回折図形。(a) 〔101〕_A及び〔111〕_M晶帯図形から成る。(b)〔111〕_A及び〔011〕_M晶帯
 図形から成る。

るならば、先の晶帯軸間の平行性についてのより正確な情報を得ることが出来る。(b)はそのような 回折図形である。これから、〔〒01〕_Aと〔〒〒1〕_Mとは互に約 3.5[°]の角度をなしていることが 分かる。結局、両相間の結晶方位関係は次のように表現される。

(111), / (011)_M,

 $(\overline{1}01)_{A}$ 3.5° apart from $(\overline{1}\overline{1}1)_{M^{\circ}}$

先に、EfsicとWayman⁽¹⁾はFe-24.5 at%Pt不規則相合金について

 $(111)_{A} 0.86^{\circ}$ apart from $(011)_{M}$,

 $\left(\overline{1} 0 1\right)_{A} 4.42^{\circ}$ apart from $\left(\overline{1} \overline{1} 1\right)_{M}$,

という関係をX線回折から得て、その合金では基本的にはGreninger-Troianoの関係⁽¹⁷⁾が成 り立つと報告している。本実験で得られた結晶方位関係もおゝよそそれに近い。

2.3.6. 母相の規則領域構造とMs点との関係

図2-11(a)は1000 ℃から水焼き入れした試料の残留母相から得られた<001> 方位の電子回回折図形である。基本格子反射の間には弱い diffuse な反射が現われている。 このような反射の存在は、焼き入れ状態の母相が完全には不規則相ではなく、ある種の規則性を持つことを示している。この焼き入れ試料には双晶欠陥を持つマルテンサイトがすでに生成しているが、その量は余り多くないことから、この試料のMs は室温より少し高い程度と思われる。(b) は引き続き 650℃で0.5時間規則化処理した試料における母相の100型規則格子反射による<001>方位での暗視野像である。ここでは、他の規則格子合金における規則化初期過程に良く似た非常に微細な領域構造(<100Å)が観察される。この試料のMs 点は前述したように約-50℃である。(c) は650℃ で24時間規則化処理した試料についての(b) と同一条件での暗視野像である。 ここでは、規則領域

-27 -



図2-11 (a) 1000 ℃から水焼き入れした試料における残留母相から得られた電子
 回折図形。〔001〕方位。(b)引き続き650 ℃で0.5 時間規則化処理
 した試料における100規則格子反射による暗視野像。〔001〕方位。
 (c)24時間規則化処理した試料から(b)と同様の条件下で得られた暗視
 野像。

は約 500 Å程度に成長していることが分かる。規則領域がこの程度に成長すると、 試料を一196 ℃に冷却した後室温で観察してもマルテンサイトは観察されない。つまり、Ms 点が一196℃以下 に低下してしまったか、あるいはMs 点は-196℃よりは高いけれども変態が完全に熱弾性型に 変 ったために室温では母相への逆変態が完了してしまったかのいずれかである。梶原と Owen⁽¹⁸⁾ に よれば、Fe₃Pt 合金のMs 点は 650 ℃における 5 時間の規則化処理によって-196℃以下に低下す る。したがって、上記試料のMs 点も-196℃以下に低下してしまったと思われる。 これらの結果 は規則化の進行が Ms 点の著しい低下をもたらすという従来の結果⁽¹⁹⁾ と合致する。

2.4. 結 論

僅かに規則化した Fe₃Pt 合金における非熱弾性型マルテンサイト変態について室温における電子 顕微鏡観察によって調べ、以下の結果を得た。

(1) 母相はL12型規則格子構造を持つことが電子回折により確められた。

(2) マルテンサイトの規則格子構造は母相のLl₂型規則格子構造からBain変形によって形成 されるBCC基本格子の4倍の大きさを単位胞とする底心正方晶であることが明らかになった。 こ のことは鉄合金における母相とマルテンサイトの間のBainの格子対応が妥当なことを初めて直接 的に実証した。

(3) マルテンサイトの内部欠陥は {112} 双晶で、更にその双晶面は母相の鏡映面に対応する l 指数に2を持つ特定の {112} 面であることが明らかになった。このことは変態双晶に対する現象 論の仮定を実証した。

(4) *し*指数に2を持たない{211}あるいは{121}面での双晶変形はマルテンサイトの規則格 子構造を崩してしまうのに対して, *し*指数に2を持つ{112}面での双晶変形はその規則格子構造 を崩さないことが示された。このことから、実際に観察された双晶面が後者の {112} 面だけであったということは双晶変形に対する規則格子構造の影響としても理解されることが指摘された。

(5) 母相及びマルテンサイトの格子定数、晶癖面及び結晶方位関係はFe-24.5 at%Pt不規則相合金についてのEfsicとWaymanによるX線回折による結果とほぼ一致した。

(6) 本合金のMs点は母相の規則領域の成長と共に急激に低下した。

参考文献(第3章)

- (1) E. J. Efsic and C. M. Wayman: Trans. Met. Soc. AIME, <u>239</u> (1967), 873.
- (2) E. C. Bain: Trans. AIME, <u>70</u>(1924), 25.
- (3) C. M. Wayman: Advances in Materials Research, ed. byH. Herman, 3(1968), 147.
- (4) 西山善次:マルテンサイト変態基本編,丸善,(1971)。
- (5) M. A. Jaswon and J. A. Wheeler: Acta Cryst., 1(1948), 216.
- (6) A. Kussman and G. G. V. Rittberg: Z. Metallk., <u>41</u>(1950), 470.
- (7) M. A. P. Dewey and T. G. Lewis: J. Sci. Instruments, <u>40</u> (1963), 385.
- (8) 大塚和弘, 唯木次男:電子顕微鏡試料技術集, 日本電子顕微鏡学会関東支部編, 誠文堂新光社, (1970), p.144.
- (9) Z. Nishiyama, K. Shimizu and M. Harada: Trans. JIM, <u>11</u> (1970), 152.
- (10) T. Tadaki, K. Shimizu and T. Watanabe: Trans. JIM, <u>12</u> (1971), 386.
- (11) T. Tadaki and K. Shimizu: Trans. JIM, <u>16</u>(1975), 105.
- (12) B. A. Bilby and A. G. Crocker: Proc. Roy. Soc. (London), A288(1965), 240.
- (13) F. Laves: Naturwissenschaften, 39(1952), 546.
- (14) R. W. Cahn and J. A. Coll: Acta Met., 9(1961), 138.
- (15) K. Otsuka and K. Shimizu: Trans. JIM, 15(1974), 109.
- (16) 大塚和弘,清水謙一:日本金属学会報, 11(1972),12。
- (17) A. B. Greninger and A. R. Troiano: Trans. AIME, <u>185</u>(1949), 590.
- (18) S. Kajiwara and W.S. Owen: Met. Trans., 5(1974), 2047.
- (19) For example, A. E. Berkowitz, F. J. Donahoe, A. D. Franklin and R. P. Steijn: Acta Met., 5(1957), 1.
第3章 Fe₃Pt 組成近傍の Fe — Pt 合金における熱弾性型マルテンサイト変態の結晶 学的性質

3.1. 緒 言

DunneとWayman⁽¹⁾はFe_oPt 組成付近のFe-Pt合金におけるマルテンサイト変態が母相の 規則化の進行に伴い非熱弾性型から熱弾性型へ変化することを最初に見い出した。彼らは、化学量 論的な組成では比較的短時間の規則化処理によってM。点が液体窒素温度以下に低下してしまうこ とから、故意に非化学量論的なFe-24 at %Pt 合金を用いて、変態に及ぼす母相の規則化の影響 を低温ステージを取り付けた光学顕微鏡による連続観察及び電気抵抗一温度測定によって系統的に 調べた。その結果、規則度の低い母相におけるマルテンサイト変態は通常の鉄合金におけると同様の 非熱弾性型であるのに対して、規則度の高い母相におけるそれは変態のヒステリシスが非常に小さい熱弾 性型となることが見い出された。彼らは、このような変態様式の著しい変化に伴う変態の結晶学的 性質の変化を調べるために、マルテンサイトの晶癖面を非熱弾性型と熱弾性型のものについて二面 解析した。しかし、その変化は実験的なばらつきの範囲と見なせる程度のものでしかなかった。そ こで、彼らは変態様式の著しい相違にもかかわらず両者の変態の結晶学的性質には顕著な差は認め られないとし、規則化に伴う熱弾性型変態の出現に対する主な原因は規則化に伴う変態の化学的駆動 力の減少と母相の弾性限の上昇にあるとした⁽²⁾。しかし、ここで注意すべき点は、彼らのそのよ うな結論はマルテンサイトの結晶構造及び両相の格子定数などをサブゼロ温度で直接調べることな く引き出されたということである。したがって、それらの結晶学的性質における重大な変化が見落 された可能性がある。

ところで、 Fe_3Pt 合金には、 マルテンサイト変態及び規則一不規則変態に加えて、更にオース テナイトにおける常磁性一強磁性変態があり⁽³⁾、この磁気変態に関連してキューリー点 T_c 以下の 温度でのオーステナイトはインバー特性を持つことが古くから知られている⁽⁴⁾。 インバー特性と は、本来ある温度範囲で物質の線膨張係数αがほとんど0になる性質をいう。このような特性は、 定性的には、強磁性の出現に基く異常に大きな自発体積磁歪が温度の低下に伴う体積の収縮を打ち 消してしまうことによって現われる^{*)}。 しかし、異常に大きな自発体積磁歪の発生原因について はまだ良く理解されていない。その詳細な発生機構はともかくとして、 Fe_3Pt 合金は インバー合 金の中でも特にその自発体積磁歪が大きく、負のαを持つことで注目されている。αが負というこ とは、当然のことながら、温度の低下と共にオーステナイトの株積が膨張することを意味する。最 近の研究⁽⁵⁾によれば、 Fe_3Pt 合金の T_C はオーステナイトの規則化に伴って室温以下から室温以 上に上昇する。これに対して、 M_S 点は、前章でも明らかにされたように、 母相の規則化に伴って 室温以上から液体窒素温度以下にまで低下する。したがって、母相の規則化に伴う M_S と T_C との相 対的な関係の変化はマルテンサイト変態に伴う体積変化を大きく左右し、ひいては変態の結晶学的 性質全般に大きな影響を及ぼすことが予想される。

*) 反強磁性 Fe - Mn 合金もまたインバー特性を示す⁽⁴⁾。

本章では、このような観点から、熱弾性型変態の結晶学的性質を低温におけるX線及び電子回折、 光学及び電子顕微鏡観察によって詳細に調べ、非熱弾性型変態のそれとの相異点を明らかにすると 共に、変態様式の変化とオーステナイトのインパー特性との関連をもT_Cの測定を行うことによっ て詳しく検討する。

3.2. 実験方法

前回用いたと同じ鉄と白金の母材を24 at%Pt組成に配合し、それをアルゴン雰囲気で高周波溶 解してインゴットを作製した。合金組成をFe₃Ptの化学量論的組成から幾分低濃度側にずらしたの は、DunneとWaymanの報告⁽¹⁾にも述べられているように、 3:1組成では比較的短時間の規 則化処理によってM_S点が液体窒素温度以下に低下してしまい、変態に及ぼす母相の規則化の影響 を系統的に調べるのに不便だからであった。溶解前後の重量差は僅かであったので、合金組成は配 合通りとみなされた。そのインゴットを約1000℃で熱間鍛造した後石英管に真空封入して、1300 ℃で100時間均一化焼鈍した。 それから各種測定用試片を切り出し、それらを再び石英管に真空 封入して1000℃で1時間溶体化処理した。DunneとWayman⁽¹⁾が行った550℃での規則化処理 では母相の規則化促進に少し時間がかかりすぎるように思われたので、本実験では規則化処理を前 回と同様に650℃で行った。本実験では電気抵抗一温度測定、光学顕微鏡観察、X線回折、電子回 折、電子顕微鏡観察及び磁気測定を行ったが、これらの実験の目的と方法は次の通りであった。

先ず、Fe-24 at %Pt 合金を 650 ℃で規則化処理する場合には、どの程度の処理時間に対して変態挙動がどのように変るかを予め知る目的で電気抵抗一温度測定を行った。測定には 1 × 1 × 20 mm²の棒状試料を用いた。精密定電流発生器から発生する微小な一定電流を試料に流しながら、室温から-196 ℃までの温度範囲で試料における電圧降下と熱電対からの熱起電力とをX - Y レコーダーに同時記録することにより、いろいろな時間規則化処理された試料のM_S点及び変態の ヒステリシスを測定した。

非熱弾性型マルテンサイトと熱弾性型のそれとの形態上の相違及び母相-マルテンサイト界面の動きの様子を調べるために光学顕微鏡観察を行った。これには3mm^Ø×0.2mmの円板状試料を用いた。 試料低温ステージは室温から約-170℃までの温度範囲で使用可能なものであった。試料の電解研 磨は前回と同様の方法で行われた。

ディフラクトメーターによる低温 X線回折は母相及びマルテンサイトの結晶構造並びにそれらの 格子定数をより正確に知るために、室温から-196℃の温度範囲で試料低温装置を用いて行われた。 用いた試料は18×13×1m²の板状のものであった。ターゲットには Co、またフィルターには Fe 箔を用いた。

低温電子顕微鏡観察及び電子回折は主として熱弾性型マルテンサイトの内部欠陥を調べるために 行われた。試料は光学顕微鏡観察用と同じ円板状のものであった。薄膜試料作製は前回と同様の方 法によった。用いた試料低温ステージでは薄膜試料を約-160℃まで冷却出来、また全方位±8°

-32 -

の試料傾斜が可能であった。

更に、規則化に伴う母相の T_c の変化を調べるために磁化率一温度測定を行った。 その測定には磁気天秤を用いた^{*)}。用いた試料は上記と同様の $3mn^{\phi}$ の円板状のものであった。測定は200 Cからー100 Cまでの温度範囲で最大1200 Gの不均一磁場で行われた。 マルテンサイトは強磁性であるから、その生成量の増減によって試料の全磁化は変化する。したがって、マルテンサイトが存在すると母相の磁気変態による磁化の変化を検出しにくい。そこで、測定は200 Cからの冷却過程について行われた。試料の全磁化と温度とをX-Yレコーダーに記録した後、いわゆる $1/\chi$ -T曲線を作製し、 T_c 以上での $1/\chi$ の温度変化をCurie-Weissの法則、すなわち、 $1/\chi$ ~T-T_C、に従って直線で近似し、その直線が温度軸を切る点として T_c を求めた。したがって、得られた T_c は漸近キューリー点であった^{**)}。

3.3. 実験結果

3.3.1. 母相の規則化に伴う変態様式の変化

650 ℃における規則化処理に伴う変態様式の変化を知るために、規則化処理時間を0.5 から1000時間までいろいろに変えて、各試料について電気抵抗ー温度測定を行った。その代表的な結果を図3-1に示す。(a),(b),(c)はそれぞれ1,10,100時間処理した試料についての結果である。冷却の際の電気抵抗変化が直線からずれる温度として求められる M_S 点は(a),(b),(c)についてそれぞれ-22℃、-75℃、-124℃で、規則化処理時間の増加、すなわち、規則度の上昇に伴う M_S 点の減少が著しいことが知られる。それと同時に、変態のヒステリシスの減少も顕著であることが分かる。DunneとWayman⁽³⁾によれば、Fe-24 at %Pt 不規則相合金の M_S 点は42℃で、変態のヒステリシスはFe-30 at %Ni 合金におけると同程度の450℃である。(b)及び(c)におけるヒステリシスはそれぞれ約35℃及び14℃であるから、それらは不規則相合金におけるそれの一桁以下になっている。また、彼らによれば、550℃における規則化処理では、 A_f 点が室温以下に低下するまでにはおゝよそ100時間の処理時間を要する。しかるに、650℃における規則化処理では、おゝよそ10時間の処理時間を要する。しかるに、550℃における規則化処理では、おこそ10時間の処理で A_f 点は室温以下となる。したがって、550℃における10時間の処理では、まだ約200℃ものヒステリシスがあると報告されているから⁽¹⁾、(a)におけるヒステリシスもその程度に大きいものと推察される。規則化処理時間が10時間の処理によって A_S 点が室温以下に低下する

- *) 磁気天秤による磁化率の測定原理は、不均一磁場中に置かれた磁性体には、 $F=m\chi_g H \frac{\partial H}{\partial Z}$ で与えら れる大きさの力が働くことに基いている。ここで、mは試料の質量、 χ_g は単位質量当りの磁化率、H は 磁場の強さである⁽⁶⁾。したがって、その力を測定することによって物質の磁化率を知ることが出来る。
- **) これに対して、自発磁化の消失する温度としてのキューリー点は強磁性キューリー点と呼ばれる。漸近 キューリー点は一般に強磁性キューリー点より少し高くなる。その理由は、T_C付近においては、スピン の短範囲規則が存在するためと考えられている⁽⁶⁾。



図3-1 Fe-24 at %Pt 合金における冷却及び加熱に伴う電気抵抗変化。
 図中に示した時間は650℃での規則化処理時間を表わす。

のが見られ、4時間の処理では、更にA_f点もほぼ室温付近にまで低下し、 逆変態が室温までの加熱過程でほぼ完了することが分かった。3ないし4時間以上の規則化処理に伴う変態のヒステリシ スの著しい減少はそのような規則化処理によって変態が非熱弾性型から熱弾性型へ変化することを 強く示唆するが、実際そうであることが次の光学顕微鏡観察によって明らかにされる。

3.3.2. 光学顕微鏡観察

650℃で4時間規則化処理した試料(M_s = -47℃)における逆変態過程を光学顕微鏡で観察 した結果を図3-2に示す。一連の組織写真は温度上昇に伴う逆変態が母相-マルテンサイト界面の移動によって進行していることを明らかに示している。したがって、その界面は整合性を保持して

-34 -



図3-2 加熱に伴う逆変態の様子を示す光学顕微鏡写真。4時間規則化処理した試料。

おり、したがって、そのマルテンサイトは正しく熱弾性型であることが分かる。

図 3 - 3 は 1 0 時間規則化処理した試料を-88℃に冷却したときの本合金における典型的な熱弾 性型マルテンサイトの形態を示す。前章の図 2 - 1 に示した非熱弾性型マルテンサイトのそれと比 較して特に顕著な相違は認められない。

3.3.3. 低温X線回折

電気抵抗一温度測定及び光学顕微鏡観察を行った結果では、規則化処理温度が650℃の場合、ほ



図3-3

典型的な熱弾性型マルテンサイトの光学顕微鏡写真。10時間規則化処理 した試料を-88℃に冷却して観察。

ぼ4時間以上の処理によってマルテンサイト変態が完全に熱弾性型になる。そこで、典型的な非熱 弾性型と熱弾性型の変態の結晶学的性質の相違を調べるために、焼き入れ試料、650℃で10及び 100時間規則化処理した試料について低温X線回折を行った。図3-4はそれらのうちの前者二 つの試料についての結果を示す。(a)は室温において焼き入れ試料から得られたX線回折図形であ る。ここでは、FCC母相とBCCマルテンサイトの双方からの回折ピークが現われており、焼き入 れ試料の Ms 点は室温より幾らか高いことが知られる。母相及びマルテンサイトの格子定数はそれ ぞれ 3.718 Å 及び 2.965 Å と求められたが、これらは Dunne と Wayman⁽²⁾の結果とほとんど一致 している。(b)はその試料を-196℃に冷却した後再び室温に加熱して得られた回折図形である。 この回折図形は、図3-1(a)からも察することが出来るように、BCCマルテンサイトからの回 折ピークだけから成っている。(c)は10時間規則化処理した試料から室温で得られた回折図形を 示す。この試料のM。点は、前述したように、室温よりかなり低い(-75℃)ので、(c)には母相 からの回折ピークのみが現われている。この回折図形において、100,110などの規則格子反射 が明瞭に現われているということは母相の規則化がかなり進行していることを判然と示している。 実際、基本格子反射と規則格子反射との積分強度比から求められた長範囲規則度パラメーターSは 約0.7であった。ここで、合金組成の化学量論的組成からのずれを考慮したSは、 $S = \left\{ P(A/\alpha) \right\}$ $-c_A$ } / r_β 、で定義される⁽⁷⁾。この式において、 $P(A/\alpha)$ 、 c_A 、 r_β はそれぞれ α 席を A 原 子が占める割合、A原子濃度、 β 席の割合を表わす。AとB原子の割合が3:1のときのSを S_0 と置けば、3:1からずれた組成におけるSは $S = S_0 c_B / r_B$ と書かれる。 S_0 の最大値は1であるか ら、24 at% Pt 合金におけるSの最大値は0.96 であることが分かる。Sの測定には組成を考慮し た積分強度式⁽⁷⁾を用いた。その強度式に含まれる温度因子は隼瀬ら⁽⁸⁾が十分規則化した Fe_Pt 合金についての低温比熱測定から求めたデバイ温度(230°K)を用いて決められた。用いた試料 の結晶粒の大きさは平均径30 µmと小さかったが、試料は板状であったから、多重度因子は理想 的な値ではなかったと考えられる。したがって、得られたSの値は近似的なものである。

さて、上記試料を-196℃に冷却すると、(d)に示されているように、回折図形は-変する。

-36-



図3-4 X線回折結果。(a)及び(b)焼き入れ試料。(c)~(e)10時間規則化 処理した試料。

しかし、その試料を室温に加熱すれば再び(c)と同様の回折図形、(e)が得られる。したがって、変態は可逆的 であることが分かる。(d)において、20=50°近傍における隣接した二つの明瞭な回折ピークに注目する。 そのうちの高角側の反射は冷却によって初めて現われたものであることは明らかである。しかし、低角側のそ れは、母相の111反射に極めて近いため、冷却によって現われたピークであるのか、あるいは母相の111 反射がその温度でまだ消えずに残っているのかはこの回折図形だけでは必ずしも明らかでない。そこで、 50°近傍における回折ピークの温度変化を詳しく調べた。その結果を図3-5に示す。ここで、 (a)及び(b)はそれぞれ図3-4(a)及び(c)と同一で、比較のために再び示した。(c)から(e) は(b)における試料を-196℃まで徐々に冷却した際の回折図形の温度変化を示す。(c)では、



-5 X線回折図形の温度変化の詳細。10時間焼射化処理のために、焼き入れ試料についてのX線回折図形を(a)に示す。

母相の111及び200反射がまだ消えずに残っているのに今問題とする二つのピークが現われている。(d)においてはそれらの強度が増し、更に(e)では母相の反射が消滅してそれら二つのピークだけになっている。これらのことは図3-4(d)における50°付近の隣接した二つのピークが共に熱弾性型マルテンサイトからのものであることを明らかに示している。そこで、図3-4(b)と(d)とを見比べれば、非熱弾性型マルテンサイトと熱弾性型のそれの結晶構造が互に異なるものであることは明らかである。実際に図3-4(d)における幾つかの回折ピークを解析した結果、熱弾性型マルテンサイトの結晶構造は $a_{\rm M} = 2.870$ Å及び $c_{\rm M} = 3.153$ Å、したがって、 $c_{\rm M} / a_{\rm M} = 1.097$ という置換型の鉄合金におけるマルテンサイトとしては類のない大きな軸比を持つ BCTであることが判明した*⁹。100時間の規則化処理をした試料についてもほぼ同様な回折図形の温度変化が見られた。この場合の熱弾性型マルテンサイトの-196℃における格子定数は $a_{\rm M} = 2.857$ Å及び $c_{\rm M} = 3.176$ Å、したがって、 $c_{\rm M} / a_{\rm M} = 1.112$ であった。つまり、規則化処理時間が長ければ、マルテンサイトの軸比は更に大きくなることが分かった。なお、100時間規則化処理した試料における母相のSは約0.8 と求められた。

図3-6はBCCマルテンサイトの110反射が母相の規則化の進行に伴って二つに分裂していく 様子を示す。いずれの回折図形も-196℃で得られたものである。図中に書き込まれた時間は650 ℃における規則化処理時間を表わす。1ないし2時間の規則化処理をした試料においては変態はま だ実質的に非熱弾性型であると考えられるが、(b)及び(c)においてはすでに110反射に肩が現

^{*)} マルテンサイトの規則格子構造は図2-3(b)に示された基本格子の4倍の大きさを単位胞とするが、ここで の格子定数は原子の規則配列を無視した基本格子の大きさを表わしている。



われ始め、僅かな正方性ながらもそれらのマルテンサイトの構造はBCTであることが分かる。したがって、マルテンサイトのBCCからBCTへの構造変化は規則化処理時間に対して連続的であると言える。

3.3.4. 変態に伴う体積変化

X線回折から得られた主な結果を電気抵抗一温度測定から得られた結果と共に表3-1に示す。 ここで、先ず室温における母相の格子定数がSの増加と共に増加することが注目される。規則格子 合金では、普通規則化によってその格子定数は減少するから、ここでの増加は母相の磁気的性質を 反映していると考えられる。更に注目されることは、十分規則化した母相の格子定数は温度の低下 と共に明らかに増加するということである。このような格子定数の温度変化は本合金特有のインバ 一効果に他ならない。実際、サブゼロ温度範囲における母相の線膨張係数を求めると、 $S \simeq 0.7 及$ $\sigma S \simeq 0.8$ の場合共に約-1.8 × 10⁻⁵/C となり、従来報告された値⁽⁴⁾におゝよそ一致する。母 相の格子定数のそのような増加は、以下に示されるように、変態に伴う体積変化に重大な影響を及 ぼす。

先ず、 S~ 0 における非熱弾性型マルテンサイト変態に伴う体積変化は室温における両相の格子 定数から 1.4%と求められる。この値は Dunne と Wayman⁽²⁾の結果とほとんど同じである。 それ では、熱弾性型変態に伴う体積変化はどうなるであろうか? それを求めるには両相が共存するサ ブゼロ温度領域における両相の格子定数が必要である。しかし、マルテンサイトには母相における

-39-

医甲基苯基 化乙基苯

表3-1 X線回折及び電気抵抗-温度測定から得られた主な結果。

<u></u>	As-quenched	650°C x 10 hr	650°C x 100 hr
Ms Tempera- ture	42°C*	-75°C	-120°C
Thermal Hysteresis	450°C**	35°C	14°C
Degree of Order	$S \simeq 0$	$S \simeq 0.7$	S ~ 0.8
Lattice Parameter of Austenite	a=3.718 Å at R.T.	a=3.725 Å at R.T. a=3.730 Å -98°C a=3.734 Å -113°C	a=3.725 Å at R.T. a≃3.729 Å -126°C a=3.735 Å -136°C
Crystal Structure and Lattice Parameter of Martensite	Disordered BCC a=2.965 Å at R.T.	Ordered BCT a=2.870 Å c=3.152 Å (c/a)=1.098 at -196°C	Ordered BCT
Volume Change during the Trans- formation	1.4%	0.1% at -98°C -0.3% at -113°C	-0.0% at -126°C -0.5% at -136°C

* These values were determined by Dunne and Wayman (1).

ようなインバー効果はなく、その格子定数は温度に対して正常な変化を示すのみである。しかも、 その変化は 0.1%以下の小さな変化でしかなかった。そこで、マルテンサイトの格子定数はサブ ゼ ロ温度範囲で一定と見なし、各サブゼロ温度における格子定数を-196℃で得られたそれで代用す る。そうすると、熱弾性型変態に伴う体積変化は、各サブゼロ温度において、表 3 - 1の下段に示 されたようになる。注目すべきことは、 $S \simeq 0$ における非熱弾性型変態で1.4%の体積変化が $S \simeq$ 0.7 及び $S \simeq 0.8$ における熱弾性型変態ではほとんど0、更には負の値にまで減少するということで ある。インバー効果が変態に伴う体積変化の減少をもたらすということはMageeとDavis⁽⁹⁾によ って指摘されていたことであるが、実際に負の体積変化が鉄合金において見い出されたのはこれが 初めてである。更に、その負の値が貴金属基 β 相合金における典型的な熱弾性型変態に伴う体積変 化のそれら⁽¹⁰⁾と同程度であることは注目に値するだろう。

規則処理時間が10時間未満の規則化初期段階(S<0.7)における両相の格子定数を詳しく 調べた結果では、母相のインバー効果がM_S点近傍で顕著となるのは4時間以上の規則化処理 が行 われたとき(S ≥0.6)であり、またそれと共に変態に伴う体積変化が著しい減少を示し始めること が分かった。一方、電気抵抗一温度測定及び光学顕微鏡観察の結果によると、S ≥ 0.6の場合変態 は 完全な熱弾性型であった。したがって、本合金における熱弾性型マルテンサイト変態の出現には、 母相の特異なインバー効果が本質的に効いていると考えられる。

-40 -

3.3.5. 低温電子顕微鏡観察

る。したがって、大きな軸比を持つ熱弾性型 BCT マルテンサイトの内部欠陥が仮に非熱弾性型 BCCマルテンサイトのそれと同様に双晶であっても、そのモードは異なる可能性がある。 この点 を明らかにするために、熱弾性型マルテンサイトの電子顕微鏡観察を行った。図3-7はその結果 を示す。焼き入れ試料における典型的な非熱弾性型マルテンサイトの内部組織及びそれに対応する 電子回折図形を比較のためにそれぞれ(a)及び(b)に示す。これらは明らかにその内部欠陥が {112}双晶であることを示している。しかし、この場合、マルテンサイトの構造はBCC 不規則 格子構造であるため、 {112} 面のバリアントを規定する何ものもない。 そこで、仮にその欠陥 面を(112)と選べば、マルテンサイトマトリックス及び双晶の晶帯軸はそれぞれ〔110〕及び〔110〕 とな る。一方、(c)及び(d)はそれぞれ10時間規則化処理した試料を電子顕微鏡内で-160℃まで冷 却することによって生じた熱弾性型マルテンサイトの内部組織を示す電子顕微鏡写真及びそれに対 応する電子回折図形である。母相における規則化の進行を反映してマルテンサイトからの規則格子 反射は一段と明瞭であり、またこの場合のマルテンサイトは軸比の大きなBCTであることから、 回折図形トのc^{*}軸は一義的に容易に知られる。すなわち、(d)はBCT規則格子構造の二つの <110>晶帯図形から成ることが分かる。そうすると結局、前章で行った双晶の解析と同様にして、 (c)に見られる細かいバンド状組織は、前章の結果と同様に、 *l*指数に2を持つ特定の {112}面 +の双晶欠陥に他ならないことが結論される。今、その欠陥面を(112)とすれば、マルテンサイ トマトリックス及び双晶の晶帯軸は、(b)におけると同様に、それぞれ〔110〕及び〔110〕_で となる。

熱弾性型マルテンサイトの内部欠陥は非熱弾性型マルテンサイトのそれと同様の{112}双晶で あることが明らかになったが、(a)と(c)とを比較すれば、両者の間には欠陥密度の点で明らかな 相違があることが分かる。(a)及び(c)のいずれにおいても、双晶面は電子線の入射方向に 平行 である。 したがって、それらにおいては、マルテンサイトマトリックス及び双晶の巾をかなり正確 に測定することが出来る。そこで実際に測定した結果、(a)ではそれぞれ165 Å及び75 Å、(c) では60 Å及び45 Åとなり、確かに(c)における双晶欠陥はより細かく密であることが分かった。 ところで、梶原と Owen⁽¹¹⁾によると、Fe₃Pt 合金における熱弾性型マルテンサイト内の双晶界面 の歪エネルギーは、そのマルテンサイトの軸比が大きいということが主な原因で、BCCマルテ ン サイト内のものに比べてかなり小さくなり得る。彼らは、そのような事情のために、前者のマルテ ンサイトにおいては双晶欠陥が母相-マルテンサイト界面の格子歪を極力弾性的に緩和出来る程に 密に入り得ることを示唆している。また、牧と Wayman⁽¹²⁾によれば、Fe-Ni-C合金における マルテンサイトの正方性は高くなる。したがって、本合金の非熱弾性型マルテンサイトと熱弾性型のそ れにおける双晶欠陥密度の相違はBCCとBCT構造との本質的な相違によると考えられる。

-41-



 図3-7 マルテンサイト内部の電子顕微鏡写真と対応する電子回折図形。(a)及び(b)焼き入れ試料。室温で観察。(c)及び(d)10時間規則化処理した 試料。-160℃で観察。(e)及び(f)室温に加熱後、(c)に対応する 領域から得られたもの。母相の〔141〕方位。

3.4. 考察

3.4.1. キューリー点とMs 点との関係

前節で述べたように、本合金における熱弾性型マルテンサイト変態に伴う非常に小さな体積変化 は強磁性母相の特異な磁気的性質に基くインバー効果によるものと考えられる。このことはまたT_C とM_Sとの関係を規則化処理時間に対して調べて見れば一層明白となる。図3-8はT_C及びM_S点



Variations of Tc and Ms as a function of annealing time. Δ : Tc extrapolated from the result by Mizoguchi et al o: Ms determined by Dunne and Wayman 図 3 - 8 母相の規則化に伴うT_c \geq M_sの変化。

を規則化処理時間に対してプロットしたものである。ここで、母相の規則化に伴ってM_Sは低下し、 逆にT_Cが上昇するということはこれまでの報告通りである。この図から言えることは、先ずマル テンサイト変態が典型的な熱弾性型になる10あるいは100時間規則化処理した試料では、T_C≫M_S なる関係が成り立っているということである。したがって、そのような試料においては、母相の特 異なインバー効果がマルテンサイト変態に十分関与し得ることが窺える。これに対して、0.5時間 以下の短時間の規則化処理をした試料においては、明らかにM_S > T_Cであり、母相のインバー効果 が現われる前にマルテンサイト変態が起きてしまうことになる。したがって、そのような場合には 体積変化の著しい減少は期待出来ない。しかしながら、T_C > M_Sなる関係が実現されることによっ て直ちに母相のインバー効果が体積変化に顕著な影響を及ぼすというわけではない。それは、隼類 ら⁽⁸⁾によれば、母相の比体積がT_C以下の自発磁化の出現によって最大になる温度領域はT_Cのお およそ200℃下にあるからである。すなわち、母相のインバー効果が体積変化に決定的な影響を 及ぼすようになるには、 $T_C \ge M_S \ge 0$ 間にある程度の温度差が必要である。前述した X線回折結果 からは、体積変化の減少は4時間以上の規則化処理をした試料($S \ge 0.6$)において顕著になるこ とが分かっている。 $S \simeq 0.6$ における $T_C \ge M_S \ge 0$ 差は図3-8からおゝよそ100℃と見積られる。 したがって、体積変化の小さい熱弾性型マルテンサイト変態の出現には、 $T_C - M_S \ge 100$ ℃である ことが本質的に重要であると言える。最近のHerbeuvalら⁽¹³⁾の報告によると、Fe₃Pt合金にお けるマルテンサイト変態は $S \ge 0.6$ で熱弾性型になる。本実験の結果は彼らの報告に一致するもの であるが、それは更に $S \ge 0.6$ には上記のようなより具体的な意味があることを明らかにしている。

変態に伴う体積変化が母相の規則化に伴って著しく減少し、 $S \simeq 0.7$ あるいは 0.8 においては負にさえなることはすでに示した通りである。しかし、図3-8の測定に用いた試料を切り出した残りの板状試料について X線回折を行った結果では、Sの増加に伴う体積変化の著しい減少は見られたものの、 $S \simeq 0.8$ においても体積変化は正に留まり負にはならなかった。このように、試料毎に結果が若干異なったのは、インゴットにおいて、合金成分が若干不均一であったためと考えられる。実際、図3-8に示された M_S 点は表 3-1におけるそれよりも幾分高く、また図3-8の測定に用いた試料の残りから得た母相の格子定数は表 3-1に示されたものよりも幾らか小さかった。これらのことは図3-8の測定に用いた試料の白金濃度が表 3-1の測定に用いた試料のそれに比べて少し低くかったことを示す。白金濃度が低ければ、 M_S 点はより高く逆に T_C 点はより低くなる。したがって、図3-8の測定に用いた試料では、十分規則化しても T_C と M_S との差が十分大きくはならず、そのために母相のインバー効果が負の体積変化をもたらす程には有効でなかったと考えられる。

3.4.2. マルテンサイトの正方性の原因

母相の規則化に伴ってマルテンサイトの基本格子自身がある程度の正方性を持つようになるだろ うということは、前章の図2-3(b)に示された底心正方晶の規則格子構造が見い出された当初か ら予想されたことであった。実際、Herbeuvalら⁽¹³⁾はFe₃Pt合金のマルテンサイトに約2%の 正方性を見い出した。しかし、本実験で見い出されたそれは10%以上にも及ぶ高いものである。 本合金が炭素原子を含まない置換型固溶体であることを考えれば、1.1以上にも及ぶ軸比は予想外 に大きい。このように大きな軸比の主たる原因は鉄原子に比べて約8%程大きい白金原子が*c*軸方 向に整列しているという原子配列の異方性にあると考えられるが、その原因としてはまたマルテン サイトにおける磁気構造の影響も無視出来ないと思われる。つまり、強磁性BCC金属の磁化の容 易軸は<001>方向である⁽⁶⁾。したがって、平行なスピンを持つ鉄原子同士の反撥が原子の規則 配列に相乗して、*c*軸方向への伸びを更に助長すると考えられるからである。

-44-

3.4.3. 変態双晶のモード

BCT構造における {112}及び {011}面上の双晶の剪断変形量は、 *c*/*a*を *r* と置けば、 それぞれ (2 − *r*²) / √2 *r* 及び *r* − 1/*r* で表わされる ⁽¹⁴⁾。例えば、 *c*/*a* = 1.097の熱弾性型マル テンサイトにおいては、それらはそれぞれ 0.513 及び 0.185 となる。したがって、剪断変形量に関 する限り、 {011} 双晶が有利な双晶モードであることは明らかである。 しかし、実際に観察さ れた熱弾性型マルテンサイトの変態双晶は、他のほとんどの炭素鋼における BCT マルテンサイト のそれと同様に ⁽¹⁵⁾、 {112}面上の双晶であって {011}面上のそれではなかった。 前章で述 べたように、 *l* 指数に 2 を持つ {112}面は Bainの格子対応によって母相の {011} 鏡映面に対 応するが、 BCT構造における 4 通りの {011}面はいずれも母相の鏡映面には対応しない。 この ことは、変態双晶がマルテンサイトの単なる塑性変形の結果としてではなく、むしろ母相ーマルテ ンサイト界面を無 歪かつ無回転とするために必然的に導入されることを意味すると考えられる。つ まり、上記のような変態双晶の存在は現象論的な要請に合致していると言える。

3.4.4.本合金における熱弾性型変態の特徴

+分規則化した試料についての電気抵抗一温度曲線、図3-1(b)及び(c)、 を良く見ると、 加熱の際の電気抵抗変化が直線からずれる温度、すなわち A_S 点は M_S 点より幾らか低いことが認め られる。つまり、本合金における熱弾性型変態では、逆変態は M_S 点より低い温度で開始する。Fe -Pt 合金における熱弾性型マルテンサイト変態がそのような特徴を持つことはDunne と Wayman⁽²⁾ によって最初に指摘された。彼らによれば、一般に熱弾性型マルテンサイト変態は変態の特性温度 間の関係によって次の二種類に分類される。Class I: $M_S \ge M_f \ge 0$ 間が狭くかつ $M_S < A_S$ 、 Class II: $M_S \ge M_f \ge 0$ 間が広くかつ $M_S > A_S$ 。したがって、Fe-Pt 合金は Class Iに属すると いうことになる。Class I に属する合金の例としては例えばAu-Cd 合金⁽¹⁶⁾が挙げられる。 A_S が M_S より低くなり得るのはマルテンサイトの生成に伴う弾性歪エネルギーの蓄積が逆変態を助け るからと考えられる⁽²⁾。したがって、Class I に属する変態は弾性歪エネルギーの蓄積が特に顕 著な変態と言える。

KaufmanとCohen⁽¹⁷⁾によれば、Fe-Ni 合金などにおける非熱弾性型マルテンサイト変態の 場合には、母相とマルテンサイトの化学的自由エネルギーが等しくなる準安定な平衡温度、すなわ ち、T₀温度は近似的にT₀ = 1/2 (A_S+M_S)で与えられる。しかし、A_SがM_Sより低くなるよ うなClass II に属する熱弾性型変態の場合には、そのような関係がもはや成り立たないことは明ら かである。TongとWayman⁽¹⁸⁾はAg-Cd 合金における熱弾性型変態もClass II に属することを 見い出し、その変態挙動を詳しく調べた。その結果、彼らは、熱弾性型変態の場合には、上記T₀ 温度はT₀ = 1/2 (M_S+A_f)と表わされるべきであるとし、更にClass II の場合にはT[']₀ = 1/2 (M_f+A_S)で定義されるもう一つのT₀温度に対応する温度T[']₀が存在することを提唱した。しか し、このような考え方には若干問題があるように思われる。つまり、いわゆるT₀温度は両相の化

-45-

学的自由エネルギーが等しくなる温度として定義されるから、それは合金が決まれば必然的に決ま るはずの合金固有の温度である。これに対して、 T'_0 温度は彼らによれば非化学的エネルギーが 介 在する両相での自由エネルギーが相等しくなる温度である。したがって、それは合金試料の各場所 における弾性歪の大きさ如何によって変わり得るもので、 T_0 温度のように合金が決まれば 自動的 に決まるという性格のものではない。一方、OlsonとCohen⁽¹⁹⁾によれば、TongとWaymanが 提唱した T_0 温度の表現にも問題がある。すなわち、彼らの熱力学的考察によれば、 母相ーマルデ ンサイト界面の移動に摩擦がないとした場合には、 T_0 温度は必然的に A_S のみならず A_f よりも高 くなる。その摩擦による余分なエネルギーの消耗を考慮しても、その大きさによっては A_f が T_0 より高くはなり得るが、一般に M_S と A_f は T_0 に関して対称的な位置にくる必然性はない。結局、 彼らは T_0 が $T_0 = 1/2$ ($M_S + A_f$)で近似出来るとする根拠は特にないとしてTongとWayman の説を否定している。

このように、熱弾性型マルテンサイト変態におけるいわゆる T₀温度と各特性温度との間の関係にはまだ問題があり、更に詳細な検討が必要と考えられる。

3.5. 結論

Fe - Pt 合金におけるマルテンサイト変態が母相の規則化に伴って非熱弾性型から熱弾性型へ変化する様子を、650℃でいろいろな時間規則化処理したFe - 24 at % Pt 合金について、低温X線及び電子回折、低温光学及び電子顕微鏡観察、電気抵抗 - 温度及び磁気測定から詳細に調べ、次のような結果を得た。

(1) 650℃における規則化処理では、4時間以上の処理(S≥ 0.6)によって変態のヒステリンスは不規則相合金におけるそれの約10分の1以下となり、変態は完全な熱弾性型になった。

(2) $S \simeq 0$ の試料における非熱弾性型マルテンサイトの構造はBCCであったが、 $S \ge 0.6$ の試料における熱弾性型マルテンサイトの基本構造は置換型の鉄合金におけるマルテンサイトとしては類のない非常に大きな軸比を持つBCTであることが判明した。 その格子定数は、例えば、 $S \simeq 0.8$ では-196℃において、a = 2.857Å、c = 3.176Å、したがって、c/a = 1.112であった。

(3) マルテンサイトのBCCからBCTへの構造変化は規則化処理時間に対して連続的であった。
 (4) 熱弾性型変態に伴う体積変化は非熱弾性型変態に伴うそれと比べて著しく小さく、S~ 0.7
 及び 0.8 ではほとんど 0 あるいは負の値にさえなることが判明した。

(5) 熱弾性型変態における非常に小さな体積変化は強磁性母相の特異な磁気的性質に起因するインバー効果によることが明らかになった。したがって、本合金における熱弾性型変態の出現には、 T_CがM_Sより高いこと、より正確にはT_C - M_S ≥ 100℃であることが本質的に重要であることが分かった。

(6) 熱弾性型マルテンサイトの内部欠陥は{011}面上の双晶ではなく、 非熱弾性型マルテンサイトのそれと同様に、 1指数に2を持つ特定の{112}面上の双晶であった。 このことは変態

-46-

双晶がマルテンサイトの単なる塑性変形の結果としてではなく、むしろ母相-マルテンサイト界面 を無歪かつ無回転とするために必然的に導入されるものであることを示唆した。

(7) 熱弾性型マルテンサイトの双晶欠陥は非熱弾性型マルテンサイトのそれに比べて細かくかつ 密であった。

-47-

参考文献(第3章)

- D. P. Dunne and C. M. Wayman: Met. Trans., 4(1973), 137. (1)D. P. Dunne and C. M. Wayman: Met. Trans., 4(1973), 147. (2)M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., McGraw-(3) Hill, Inc., (1958). 斉藤英夫,藤森啓安:日本金属学会報,7(1968),263 (4) T. Mizoguchi, M. Akimitsu and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. (5) Japan, 34(1973), 932. 近角 聡信: 強磁性体の物理, 裳華房, (1966) (6) 仁田勇監修:X線結晶学下,丸善,(1961) (7)M. Hayase, M. Shiga and Y. Nakamura: phys. stat. sol. (b), (8) 46(1971), K117. C. L. Magee and R. G. Davies: Acta Met., 20(1972), 1031. (9) K. Shimizu: Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 34 (10)(1977), 9.S. Kajiwara and W. S. Owen: Scripta Met., 11(1977), 137. (11)
 - (12) T. Maki and C. M. Wayman: Proc. of the First JIM Int. Symp. Suppl. Trans. JIM, <u>17</u>(1976), 69.
 - (13) O. Herbeuval, C. Frantz and M. Gantois: Me'm. Sc. Rev. Met., LXXI(1974), 647.
 - (14) 大塚和弘, 清水謙一:日本金属学会報, 11(1972), 12
 - (15) 西山善次:マルテンサイト変態基本編,丸善,(1971)
 - (16) D. S. Lieberman: Inst. Met. Monograph No. 18, London, 321
 (1956).
 - (17) H. C. Tong and C. M. Wayman: Acta Met., <u>22</u>(1974), 887.
 - (18) L. Kaufman and M. Cohen: Prog. Met. Phys., 7(1958), 165.
 - (19) G. B. Olson and M. Cohen: Scripta Met., <u>9</u>(1975), 1247.

第4章 Fe₃Pt 合金におけるマルテンサイト変態の非熱弾性型から熱弾性型への 変化に関する現象論的考察

4.1 緒 言

Fe₃ Pt 不規則相合金における非熱弾性型マルテンサイト変態とその規則相合金における熱弾性型のそれの結晶学的性質は従来余り違わないとされていた⁽¹⁾。しかし、前章で述べたように、マルテンサイトの結晶構造は両者の変態ではかなり異なっていることが明らかになった。すなわち、典型的な非熱弾性型マルテンサイトの構造は BCC であるのに対して、熱弾性型マルテンサイトの基本構造は非常に大きな軸比を持つ BCT である。このような違いは両者の変態の結晶学的性質全般にわたってもかなりの相違のある可能性を示唆する。その相異点を明らかにすることは本合金におけるマルテンサイト変態の非熱弾性型から熱弾性型への変化の原因を調べる上で重要なことである。

Fe-Pt 合金におけるマルテンサイト変態の結晶学的性質が実験的及び現象論的に詳しく調べら れて来たのは非熱弾性型についてであって⁽²⁾⁽³⁾、熱弾性型に関しては、マルテンサイトの安定な温 度領域が室温よりかなり低いことに伴う実験上の制約によって、その全体の結晶学的性質が明らか にされるには至っていない。しかし、前章で述べたように、著者ら⁽⁴⁾⁽⁵⁾は低温X線及び電子回折並 びに電子顕微鏡観察によってサブゼロ温度における母相及びマルテンサイトの格子定数を決定し、 また熱弾性型マルテンサイトの内部欠陥は非熱弾性型マルテンサイトのそれと同様にℓ指数に2を 持つ { 112 } 双晶であることを明らかにした。両相の格子定数とマルテンサイトの格子不変変形が 分かれば、第1章で述べたように、現象論によって変態に伴う全結晶学的性質を予測することが出 来る。そこで、本章では前章に示した結晶学的データーを基に両者の変態の結晶学的性質を現象論 に基いて計算し、その相異点を明らかにする。またその結果を基に、熱弾性型変態の出現に対する 母相の規則化の具体的役割を考察する。

本章における計算は WLR 理論⁽⁶⁾に基いている。この理論は、それと同等な BM 理論⁽⁷⁾に比べて その展開が実際の状況に即しているため、具体的でありまた直観的に理解し易い。しかし、いずれ の理論においても計算は非常に煩雑になる。そこで、ここでは計算はすべて大型電子計算機によっ て処理された。そのプログラムはマルテンサイトの格子不変変形が双晶である場合の立方晶から斜 方晶への変態の解析用に大塚⁽⁸⁾が作製したものに基いている。次節では、そのプログラムに沿った WLR 理論による変態の結晶学的性質の計算手順について述べる。

4.2 マルテンサイト変態の現象論 - WLR の方法



4.2.1 格子不変変形が双晶である場合の変態を記述する基本式

図4-1 マルテンサイト内の双晶欠陥の模式図。Wechsler らによる。

図4-1は双晶欠陥を持つマルテンサイトの内部組織を模式的に表わした図⁽⁶⁾である。ここで、 領域1及び2はそれぞれマルテンサイトマトリックス及びその双晶領域で、それらの巾の比はマル テンサイトの全域にわたって一定とする。xは双晶巾の比率を表わす。今、変態前の母相において 任意のベクトル Y = OV を考える。OV は 領域1及び2に対応する母相においてそれぞれ異なる変 形を受ける。その結果、初めの直線OVはOA'B'C'D'……U'V'で表わされるような折れ線とな る。しかし、それらの折れ線のベクトル和は一つのベクトルOV'を与える。すなわち、

そこで、 M_1 及び M_2 をそれぞれ領域 1 及び 2 で起きた全変形とし、 $r' = \overline{OV}'$ と置けば、r'は $r' = (1 - x) M_1 r + x M_2 r$

 $= \{ (1-x) M_1 + x M_2 \} r , \qquad \cdots (4-2)$ と表わされる。ここで、変形**E**を

r' = E r,

と書かれる。つまり、ベクトルアは巨視的に見れば変形E によってもう一つのベクトルア'に変換されたと見なされる。この変形E がこれから求めようとする変態に伴う全形状変化に他ならない。第 1章で述べたように、現象論においては、変態に伴う形状変化は不変面歪として記述されるとする。 その不変面、すなわち晶癖面はその面内においてOV'のような巨視的な意味での直線がその長さ及 び方向において初めの直線 OV と変らないような面として求められる。したがって、形状変化 E は 本来巨視的な意味において均一な変形である。

領域1及び2において起きたそれぞれの全変形M₁及びM₂を具体的に考える。それぞれの領域は すでにマルテンサイトに変っているのであるから、全変形の中の一つは母相格子をマルテンサイト 格子に変える格子変形でなければならない。そこで、領域1における格子変形を先ず考えることに する。母相と領域1のマルテンサイトとの格子対応を図4-2(a)のように選ぶ。したがって、マ





図4-2 母相とマルテンサイトとの格子対応。(a)マルテンサイトマトリックスと 母相との対応。(b)双晶と母相との対応。

ルテンサイトの格子ベクトル〔 u_{M}^{1} , v_{M}^{1} , w_{M}^{1} 〕と母相の格子ベクトル〔 u_{A} , v_{A} , w_{A} 〕との間の対応は

- 51 -

と表わされる。したがって、それぞれの逆格子ベクトル($h_{\rm M}^1$, $k_{\rm M}^1$, $l_{\rm M}^1$)及び($h_{\rm A}$, $k_{\rm A}$, $l_{\rm A}$) 間の対応は

$$(h_{\rm M}^{1}, k_{\rm M}^{1}, l_{\rm M}^{1}) = (h_{\rm A}, k_{\rm A}, l_{\rm A}) \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

と表わされる。図 4 - 2 (a) における(ijk)座標系は母相における正規直交系, stc(i'j'k')座標系は領域1における格子変形の主軸を表わす正規直交系である。(i'j'k')座標系での格子変形を T'_1 とすれば、 T'_1 は母相及びマルテンサイトの格子定数をそれぞれ a_A , a_M 及び c_M として

$$T'_{1} = \begin{pmatrix} \sqrt{2} a_{M} / a_{A} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} a_{M} / a_{A} & 0 \\ 0 & 0 & c_{M} / a_{A} \end{pmatrix}, \dots (4-7)$$

と表わされる。(ijk)座標系における格子変形を T_1 とすれば、 T_1 は T_1' を(ijk)座標系に変換することによって得られる。その座標変換を R_1 とすれば、 R_1 は

したがって、 T_1 は $T_1 = R_1 T_1 R_1^* (R_1^* t R_1$ の転置行列)の関係から、

$$\boldsymbol{T}_{1} = \begin{pmatrix} \sqrt{2} a_{M} / a_{A} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} a_{M} / a_{A} & 0 \\ 0 & 0 & c_{M} / a_{A} \end{pmatrix}, \quad (4-9)$$

と求められる。

次に、領域2における格子変形T₂を考える。WLR理論では、マルテンサイト内の双晶欠陥は母相の隣合う領域で結晶学的に等価な二種類の格子変形が起こることによってマルテンサイトの二つのパリアントが出来、それらが僅かな相対的な回転の後双晶関係を保った結果であるとする。したがって、その双晶面は母相の鏡映面に対応するものに限られる。領域1における格子変形、すなわち母相の2軸を収縮軸とするものに対して、それと結晶学的に等価な領域2における格子変形は母相のxあるいはy軸を収縮軸とするものである。したがって、この場合、マルテンサイトの双晶面

- 52-

に対応する母相の可能な鏡映面は(101)、(011)、(101)及び(011)の4通りとなる。いずれもマル テンサイト格子における {112}面(1指数が2)に対応する面である。今、この中から(101)面を選ぶ。 この面は図4-2(a)の格子対応によれば、マルテンサイトの(112)面に対応する。そうすると、領域2にお ける格子変形の主軸を表わす正規直交系(i''j''k'')は、図4-2(b)に示されているように、 (i'j'k')座標系を母相の(101)面法線のまわりに元だけ回転させた座標系として規定され る。したがって、領域2のマルテンサイトの格子ベクトル〔 u_M^2 , v_M^2 , w_M^2]と母相の格子 ベクト ルとの間の対応は

$$\begin{pmatrix} u_{\rm M}^2 \\ v_{\rm M}^2 \\ w_{\rm M}^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\rm A} \\ v_{\rm A} \\ w_{\rm A} \end{pmatrix} \qquad \dots \dots \dots \dots \dots (4-10)$$

と表わされる。したがって、逆格子ベクトル(h_{M}^{2} , k_{M}^{2} , l_{M}^{2})と(h_{A} , k_{A} , l_{A})との間の対応は

$$(h_{\rm M}^2, k_{\rm M}^2, l_{\rm M}^2) = (h_{\rm A}, k_{\rm A}, l_{\rm A}) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix},$$

と表わされることになる。(i''j''k'')座標系における格子変形 T_2'' は、 T_1' と同様に、

$$\boldsymbol{T}_{2}^{"} = \begin{pmatrix} \sqrt{2} a_{\rm M} / a_{\rm A} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} a_{\rm M} / a_{\rm A} & 0 \\ 0 & 0 & c_{\rm M} / a_{\rm A} \end{pmatrix}, \qquad \dots \dots \dots \dots \dots (4-12)$$

と表わされる。(i j k) 座標系における格子変形 T_2 は T_2 "を(i j k) 座標系へ変換することによって得られる。その座標変換 R_2 は

である。したがって、 $m{T}_2$ は $m{T}_2=m{R}_2m{T}_2^{"}m{R}_2^{*}$ の関係より

となる。

もし、各領域で起きた変化が上記の格子変形によるものだけとすれば、領域1と2のマルテンサ イトは双晶関係を満たさないばかりか、形状変化 **E**が不変面歪にはならない。したがって、格子変 形後の各領域は更に剛体としての回転を起こさなければならない。そこで、領域1及び2の母相に

- 53-

対する回転をそれぞれ $arphi_1$ 及び $arphi_2$ とすれば、各領域における全変形 M_1 及び M_2 は結局

と表わされることになる。したがって、式(4-15)を式(4-3)に代入すれば、形状変化 **E**は

$$\boldsymbol{E} = (1 - \boldsymbol{x}) \boldsymbol{\varphi}_{1} \boldsymbol{T}_{1} + \boldsymbol{x} \boldsymbol{\varphi}_{2} \boldsymbol{T}_{2}$$

 $= \varphi_1 \{ (1-x) T_1 + x \varphi T_2 \},$ (4-16)

と表わされる。ここで、 $\varphi = \varphi_1^{-1} \varphi_2$ である。 φ は領域1と2のマルテンサイトが(112)面を双晶面として双晶関係を満たすために必要な回転で、次のようにして求められる。図4-2(a)及び(b)において、斜線を施した面は母相の(101)面に平行な面で、変態によってマルテンサイトの(112)双晶面になるべき面である。領域1と2では上述したように格子変形が異なるために、それらの面の法線はそれぞれの格子変形を受けた後では平行ではない。それらの面法線を一致させるための回転の回転軸と回転の大きさはそれぞれそれらの面法線のベクトル積及びスカラー積によって決められる。そうすると、 φ の行列要素 φ_{ij} は次の公式⁽⁹⁾

によって求められる。ここで、 P_i は回転軸の方向余弦、 Θ は回転角、 δ_{ij} はKroneckerの δ 、 ε_{ijk} は順列記号である。右辺最後の項では、添字kについての和をとるものとする(Einstein の規約)。

結局、形状変化Eを知るには、式(4-16)から φ_1 とxを知れば良いことが分かる。 今、

 $F = (1 - x) T_1 + x \varphi T_2$ (4-18)

によって変形**F**を定義すれば、**E**は

 $E = \varphi_{1} F$,

(4-19)

と書かれる。これはEの純粋な変形がFにあることを意味する。したがって、問題は変形Fが無歪面を持つ変形であるようなxが存在するかどうかを調べることに帰着する。もし、そのようなxが存在するならば、 φ_1 はFの無歪面を更に無回転の面とするように決定される。そうすると、形状変化Eは式(4-19)によって完全に規定され、その結果として、変態に伴う結晶学的性質がすべて求められることになる。式(4-19)は格子不変変形が双晶である場合の変態を記述する基本式である。

式(4-19)は第1章における式(1-2)と一見異なるような思われる。しかし、 図4-1 に示されたような双晶による直線OVの不均一な変形は巨視的には、例えば、領域1を基準にすれ ば、剪断変形量 xs (sは双晶の剪断変形量)を持つ均一な剪断変形 P_1 として表わされる。 この P_1 を用いれば、式(4-19)はまた、

- 54 -

$$\boldsymbol{E}=\boldsymbol{arphi}_{1} \boldsymbol{P}_{1} \boldsymbol{T}_{1}$$
 ,

(4-20)

と書かれる。したがって、式(4-19)と式(1-2)は同等であることが分かる。格子不変変形 がすべりの場合、そのすべりがもし一定の間隔で導入されるならば、その変形もまた巨視的には一 つの剪断変形として記述される。したがって、物理的には本来相異なるすべりと双晶が現象論的に は全く等価として扱われている。

4.2.2. 双晶巾の比

一般に、任意の行列は直交行列と対称行列の積として表わされる。したがって、変形Fは

と書かれる。ここに、~~及び F_s はそれぞれ直交行列及び対称行列である。また一般に、対称行列 は常に対角化され得る。すなわち、対称行列 F_s に対して、

なる 直交行列 Γ が必ず存在する。ここで、 $F_d = diag(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ で、 $\lambda_i \ tF_S$ の固有値である。式(4-21)及び(4-22)から変形 Fは結局

と表わされる。この式の右辺は F_d を除けば、すべて単なる回転で表わされている。したがって、Fの純粋な変形は F_d であることが分かる。形状変化Eが不変面歪となるためには、固有値 λ_i のうち少なくとも一つは1でなければならない $^{(6)(10)}$ 。この条件は式(4-23)を使うと,

と表わされる。式(4-18)から分かるように、Fは未知数としてxを含む。したがって、式(4 -24)は双晶巾の比xに関する方程式である。これからxを求めることは一般に困難である。しか し、電子計算機による数値解法を用いれば、式(4-24)を解くことは容易である。式(4-24) を満足するxの実数解は一般に二つ存在する。それらを x_1 及び x_2 とすれば、それらの間には

なる関係がある。双晶巾の比xが決まれば、変形Fは式(4-18)によって完全に決定される。

4.2.3. 晶 癖 面

式(4-23)から

なる関係を得る。これは**F^{*}F**なる対称行列が**Γ**なる直交変換によって対角化されることを意味す る。ここで、変形**F**は既知の量であるから、**F**_dの対角要素は**F^{*}F**の固有値の平方根として、また **Γ**の行列要素は**F^{*}F**の固有ベクトルによって完全に決められる。

ところで、式(4-24)から分かるように、 $F \ i F_d$ の対角要素のうちの少なくとも一つが1に なるように決定されている。したがって、式(4-26)より求められる F_d の対角要素のうちの少 なくとも一つは当然1になっているはずである。しかし、 λ_i のうちの一つが1であるということは 形状変化 Eが不変面歪であるための必要条件であって、十分条件ではないことに注意する必要があ る。その必要かつ十分条件とは λ_i のうちの一つが1で、残りの一つが1より大きく、もう一つが1 より小さいか、あるいは λ_i の二つが共に1になることである⁽¹⁰⁾。したがって、式(4-26)か ら得られる F_d の対角要素が Eを不変面歪とするための必要かつ十分条件を満たしているかどうかは 吟味されねばならない。もし、 F_d がそのような条件のいずれかを満たしていることが分かれば、 その F_d を使って晶癖面は次のようにして求められる。今、Fの主軸を表わす正規直交系(i_d j_d k_d)において、 F_d が作用しても長さが不変なベクトルを r_d とすれば、

を得る。これは不変面、すなわち晶癖面を表わす方程式である。右辺の符号に応じて二つの晶癖面 が得られる。その晶癖面の法線をn_dとすれば、(i j k)座標系におけるそれは

より求められる。 λ_i のうちの二つが 1 であるとき、例えば $\lambda_2 = \lambda_3 = 1$ のときは、 晶癖面は x_d = 0 の面、すなわち $y_d - z_d$ 面ただ一つになる。

4.2.4. 形状変化

第1章で述べたように、不変面歪は一般に

と表わされる。ここで、dは不変面歪の方向を表わすベクトルである。dを求めるには、式(4-19)から分かるように、 φ_1 を知らねばならない。この φ_1 は次のようにして求められる。今、晶 癖面上の二つのベクトル q_1 及び p_1 を $q_1 = i \times n$ 及び $p_1 = j \times n$ ととる。これらは変形Fによっ てそれぞれ $q_2 = F \quad q_1$ 及び $p_2 = F \quad p_1$ となる。 q_2 及び p_2 は晶癖面上のベクトルであるから、 その大きさは元と変らない。しかし、その方向はFの作用によって変えられている。したがって、 $m{arphi}_1$ は $m{q}_2$ 及び $m{p}_2$ を同時にそれぞれの元の方向に戻す回転として規定される。その回転の 回転軸 $m{u}$ と回転角 $m{arphi}$ は Euler の定理

$$\frac{(q_1 - q_2) \times (p_1 - p_2)}{(q_1 - q_2) \cdot (p_1 + p_2)} = \tan\left(\frac{\varphi}{2}\right) u, \qquad \dots \qquad (4-32)$$

から求められる。uと φ が決まれば、 φ_1 の行列要素は式(4-17)によって決定される。 これで、 形状変化 Eは完全に決定されたことになる。そうすると、式(4-31)の両辺にnを右側から乗ず ることにより

を得る。これから形状変化の大きさ及び方向が知られる。

4.2.5. 結晶方位関係

図 4 - 2 (a) 及び (b) における (*i*'*j*'*k*') 及び (*i*"*j*"*k*")座標系は変態によって母 相の (*i j k*)座標系に対して回転する。それらの回転が領域 1 及び 2 のマルテンサイトと母相との間の 結晶方位関係を与える。先ず、領域 1 について考える。領域 1 のマルテンサイトにおける正規直交 系を ($i_M^1 j_M^1 k_M^1$)とすれば、図 4 - 2 (a) から

$$a_{\rm M} \, i_{\rm M}^{1} = M_{\rm I} \begin{pmatrix} a_{\rm A} < 2 \\ -a_{\rm A} < 2 \\ 0 \end{pmatrix} = a_{\rm M} \begin{pmatrix} \theta_{11} \\ \theta_{12} \\ \theta_{13} \end{pmatrix} ,$$

$$a_{\rm M} \, j_{\rm M}^{1} = M_{\rm I} \begin{pmatrix} a_{\rm A} < 2 \\ a_{\rm A} < 2 \\ 0 \end{pmatrix} = a_{\rm M} \begin{pmatrix} \theta_{21} \\ \theta_{22} \\ \theta_{23} \end{pmatrix} , \qquad (4-34)$$

$$c_{\rm M} \, k_{\rm M}^{1} = M_{\rm I} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a_{\rm A} \end{pmatrix} = c_{\rm M} \begin{pmatrix} \theta_{31} \\ \theta_{32} \\ \theta_{33} \end{pmatrix} ,$$

の関係を得る。ここで、 θ_{ij} は i_M^1 , j_M^1 , k_M^1 軸の(ijk)座標系に関する方向余弦である。そうすると、母相におけるベクトル V_A は

の Θ によって($i_{M}^{1} j_{M}^{1} k_{M}^{1}$)座標系のベクトル V_{M}^{1} に変換される。すなわち,

これより

-57-

を得る。したがって、V¹としてマルテンサイトの格子ベクトルをとるときは、

 $V_{M}^{1} = \begin{bmatrix} u_{M}^{1} a_{M}, v_{M}^{1} a_{M}, w_{M}^{1} c_{M} \end{bmatrix},$ (4-38) として、また逆格子ベクトルをとるときは、

$$V_{\mathbf{M}}^{1} = \left[h_{\mathbf{M}}^{1} / a_{\mathbf{M}}, \boldsymbol{k}_{\mathbf{M}}^{1} / a_{\mathbf{M}}, l_{\mathbf{M}}^{1} / c_{\mathbf{M}} \right]$$

として、式(4-37)から対応する V_A を求めれば、この V_A と式(4-5)あるいは式(4-6)から得られた V_M^1 に対応する母相における方向あるいは面との内積をとることによって結晶方 位 関係が決定される。領域2については、($i_M^2 j_M^2 k_M^2$)座標系を領域2のマルテンサイトの正規直交系とすれば、図4-2(b)より先ず

$$a_{\rm M} i_{\rm M}^2 = M_2 \begin{pmatrix} 0 \\ a_{\rm A}/2 \\ a_{\rm A}/2 \end{pmatrix} = a_{\rm M} \begin{pmatrix} w_{11} \\ w_{12} \\ w_{13} \end{pmatrix} ,$$

$$a_{\rm M} j_{\rm M}^2 = M_2 \begin{pmatrix} 0 \\ -a_{\rm A}/2 \\ a_{\rm A}/2 \end{pmatrix} = a_{\rm M} \begin{pmatrix} w_{21} \\ w_{22} \\ w_{23} \end{pmatrix} , \qquad (4-40)$$

$$c_{\rm M} k_{\rm M}^2 = M_2 \begin{pmatrix} a_{\rm A} \\ 0 \end{pmatrix} = c_{\rm M} \begin{pmatrix} w_{31} \\ w_{32} \\ w_{32} \end{pmatrix} ,$$

igvee 0 $igvee w_{33}$ $igvee w_{33}$, の関係を得る。ここで、 w_{ij} は i_{M}^{2} , j_{M}^{2} , k_{M}^{2} 軸の(i j k)座標系に関する方向余弦である。 したがって、(i j k)座標系におけるベクトル V_{A} は

これより

を得る。したがって、式(4-43)及び領域2のマルテンサイトと母相との格子対応、式 (4-10)及び式(4-11)を使えば、前と同様にして領域2のマルテンサイトと母相との間の結晶方位関係を得ることが出来る。

4.3. 現象論的計算のための入力データー

実際の計算に用いた両相の格子定数を表4-1に示す。すなわち、計算はS~0の不規則相合金 における典型的な非熱弾性型マルテンサイト変態並びにS~0.7及び0.8の規則相合金における典 型的な熱弾性型のそれについて行われた。母相とマルテンサイトマトリックスとの間の格子対応は、

-58-

l	1		
Heat Treatments for Ordering	As-quenched	923K x 36ks	923K x 360ks
Degree of Order	0	0.7	0.8
M _s Temperature	315K [*]	198K	153K
Thermal Hysteresis	450K [*]	35K	14K
Lattice Parameter of Austenite	0.3718 nm at R. T.	0.3734 nm at 160K	0.3735 nm at 137K
Lattice Parameter of Martensite	0.2965 nm at R. T.	a = 0.2870 nm c = 0.3152 nm c/a = 1.098 at 77K	a = 0.2857 nm c = 0.3176 nm c/a = 1.112 at 77K

表 4 - 1 Fe-24 at % Pt 合金におけるマルテンサイト変態についての現象論的計算のための入力データー 及びその他の関連データー

* These values were determined by Dunne and Wayman (1)

前節で示したように、母相のを軸を収縮軸として、

 $\begin{bmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \end{bmatrix}_{A} \iff \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}_{M} ,$ $\begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \end{bmatrix}_{A} \iff \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}_{M} ,$ $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{A} \iff \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{M} ,$

ととられた。また、マルテンサイトの格子不変変形のモードは $(112)_{M}$ [$\overline{1}\overline{1}$]_M、すなわち (101)_A[$\overline{1}$ 01]_Aとしてプログラムに組み込まれた。

母相とマルテンサイトとの一対の格子定数と、上述の特定のバリアントの格子対応及び格子不変 変形から成る一組の入力データーに対して、現象論は前節で示されたように、二つの双晶巾の比*x* と二つの晶 癖面 n を与える。したがって、それらの組み合わせによって現象論の解は全部で4組得 られることになる。簡単のために次節の計算結果では、それらのうちの一組の解のみを示す。その 解は二つの x のうちの小さい方(格子不変変形量がより小さい)に対応し、かつ式(4-29)の右 辺が負の晶 癖面((010)-(011)-(111)ステレオ三角形内に入る)に対応するものである。 また結晶方位関係については、マルテンサイトマトリックスと母相との間のもののみを示すことに する。実際、Wechsler⁽¹¹⁾によれば、上述したような格子対応と格子不変変形のモードとの組み 合わせの場合、その4組の解は結晶方位関係を除いてすべて結晶学的に等価である。結晶方位関係 は晶癖面の二つの解に対しては縮退(いわゆるK-縮退)するが、双晶巾の比 x の二つの解に対し ては縮退(いわゆるg-縮退)しない。したがって、結晶方位関係には結晶学的に等価でない二つ

-59-

の解が存在する。しかし、簡単のために次節では、xの小さい方に対応する解のみを示す。

4.4. 結果

4.4.1. 晶癖面及び形状変化の方向



図4-3 晶癖面(**n**)及び形状変化の方向(**d**)に関する計算結果のステレオ表示。

図4-3 は晶癖面 n 及び形状変化の方向 d についての計算結果を示す。マルテンサイト変態が非熱 弾性型から熱弾性型へ変化するに伴って、 n 及びー d はそれぞれ(011)及び(011)極に近づく 傾向が見られる。しかし、それらの変化はいずれも高々6°にも満たない。 したがって、そのよう な変化は実験的にはばらつきの範囲に入ってしまう程度のものと思われる。実際、前述したように、 Dunne と Wayman⁽¹⁾ は二面解析によって非熱弾性型及び熱弾性型マルテンサイトの晶癖面を測定 したが、その相違は無視出来る程度であったと報告している。

4.4.2. 双晶巾の比

表4-2は双晶巾の比xについての計算結果を示す。表にはxの値と共に、図4-3における晶癖 面及び形状変化の方向の数値解が示されている。これから分かるように、xは変態が非熱弾性型か ら熱弾性型へ変化するにつれて少し減少する傾向を持つ。一方、前章で述べた双晶巾に関する測定

- 60 -

Heat Treatments for Ordering	As-quenched	923K x 36ks	923K x 360ks
Habit plane Normals	$\left(\begin{array}{c} 0.17275\\ 0.76633\\ 0.61878 \end{array}\right)$	$\left(\begin{array}{c} 0.11421\\ 0.73111\\ 0.67263 \end{array}\right)$	$\left(\begin{array}{c} 0.10685\\ 0.72475\\ 0.68067 \end{array}\right)$
Directions of the Shape strain	-0.19483 0.68923 -0.69786	-0.12414 0.67084 -0.73114	[-0.11559 0.66668 -0.73633]
Relative twin Widths	0.37148	0.34090	0.33625

表4-2 晶癖面、形状変化の方向及び双晶巾の比の計算値。

結果では、非熱弾性型マルテンサイト及び熱弾性型のそれの*x*はそれぞれおよそ 0.3 及び 0.4であっ た。したがって、計算結果は実験結果とむしろ逆の傾向を示しているように思われる。しかし、マ ルテンサイトの双晶巾には晶癖面におけると同様に、かなりのばらつきがあることが指摘されてい る⁽¹²⁾⁽¹³⁾。したがって、そのような相違は双晶巾のばらつきによるものと考えられる。つまり、 計算結果に見られるような僅かな変化を実験的に確めることは極めて難しいと考えられる。

4.4.3. 結晶方位関係

Heat Treatment for Ordering	As-quenched	923K x 36ks	923K x 360ks
(111) _A / (011) _M	0.65°	0.49°	0.48°
[Ī01] _A / [ĪĪ1] _M	3.95°	3.56°	3.48°
[ĪĪ2] _A / [0Ī1] _M	1.35°	0.46°	0.38°

表4-3 結晶方位関係に関する計算結果

表4-3は結晶方位関係についての結果を示す。表には、通常比較される面及び方向同士の角度 関係が示されている。非熱弾性型変態における結晶方位関係は、これまで実験的及び現象論的に明 らかにされているように、おゝよそいわゆるG-T関係であると言える。熱弾性型変態におけるそ れはまだ実験的には調べられていないが、計算結果によれば、それはいわゆるN関係に極めて近い

- 61 -

と言える。しかし、結晶方位関係がN関係であることと、変態が熱弾性型であることとの具体的な 関連性については今のところ分からない。

4.4.4. 形状変化及び格子不変変形の大きさ

表4-4 形状変化及び格子不変変形の大きさに関する計算結果

Heat Treatment for Ordering	As-quenched	923K x 36ks	923K x 360ks
Magnitude of Total Shape Strain	0.2284	0.1694	0.1619
Normal Component	0.0143	-0.0026	-0.0049
Parallel Component	0.2280	0.1694	0.1618
Magnitude of Lattice Invariant Shear	0.2477	0.1690	0.1586

表 4 - 4 は形状変化及び格子不変変形の大きさについての結果を示す。ここで、母相を基準とした格子不変変形の大きさは双晶巾の比*x*から次のように計算される。 P_A 及び P_M をそれぞれ母相及びマルテンサイトを基準とした格子不変変形とすれば、それらはそれぞれ $P_A = I + g_A d_A n'_A$ 及び $P_M = I + g_M d_M n'_M$ と表わされる。ここで、 $g_{A,M}$ 、 $d_{A,M}$ 及び $n'_{A,M}$ はそれぞれ母相あるいはマルテンサイトにおける格子不変変形の大きさ、方向及び面を表わす。前々節における格子変形 T_1 を使えば、 P_A と P_M との間には $P_M = T_1 P_A T_1^{-1}$ の関係がある。これより $g_M = g_A (r^2 + 2) / 2\sqrt{2}r$ を得る(r = c/a)。一方、 g_M は $g_M = x$ Sと表わされる。ここで、sは(112)双晶の剪断変形量で、 $s = (2 - r^2) / \sqrt{2}r$ で与えられる。したがって、 g_A は $g_A = 2x(2 - r^2) / (2 + r^2)$ から計算される。

さて、形状変化の大きさは変態が熱弾性型になるに従って減少することが知られる。その大きさ を晶癖面に垂直な成分と平行な成分とに分解した場合、特に前者における減少は著しい。形状変化 の晶癖面に垂直な成分は変態に伴う体積変化に他ならない。したがって、当然のことながら垂直成 分の大きさは前章において両相の格子定数を使って得た体積変化と正確に一致する。前章で指摘し たように、 S ~ 0.7 及び 0.8 における熱弾性型変態に伴う体積変化は貴金属基β相合金における 典 型的な熱弾性型変態に伴うそれ⁽¹⁴⁾と同程度に小さい。したがって、垂直成分におけるそのような 著しい減少は変態様式の変化にとって本質的な意味を持つと考えられる。平行成分、すなわち形状

-62-

変化の剪断成分もかなり減少するが、その減少は垂直成分のそれ程顕著ではなく、両者の変態を区別する程ではないと思われる。格子不変変形の大きさもまた変態が熱弾性型になるにつれて減少する。そのような減少は格子不変変形の大きさのx及び c/a 依存性から容易に理解される。しかし、その減少も両者の変態を区別する程のものではないと思われる。

4.5. 考 察

4.5.1. 両者の変態の結晶学的性質における本質的な相異点

マルテンサイトが熱弾性的挙動を示すには、母相-マルテンサイト界面の整合性が変態の全過程 にわたって保持されることが前提となる。そのためには、変態に伴う体積変化が小さいことが必須 の条件である⁽¹⁵⁾。前節では、非熱弾性型から熱弾性型への変態様式の変化に伴う変態の結晶学的 性質の変化の中で、特に顕著な変化は形状変化の晶癖面に垂直な成分の大きさの減少であることが 示された。その垂直成分が変態に伴う体積変化に他ならない。したがって、垂直成分の大きさが熱 弾性型変態の場合に著しく小さいということはマルテンサイトが熱弾性的性質を持つための物理的 な要請に合致した極めて合理的な結果と言える。それ故、両者の変態に伴う結晶学的性質の相違の 中で、最も本質的と考えられるものは形状変化の晶癖面に関する垂直成分の大きさにあると言える。 このことはFe - Pt 合金における熱弾性型の変態とFe - A1 - C 合金における非熱弾性型のそれと の結晶学的性質を比較すれば更に明らかになる。その比較については次項で述べる。

4.5.2. Fe - Al - C合金における非熱弾性型マルテンサイト変態との比較

Fe - AI - C 合金におけるマルテンサイト変態は非熱弾性型ではあるが、Fe - Pt 合金における熱弾性型変態と次のような幾つかの類似点を持っている。すなわち、(1)Fe - 18 at %A1-6 at %C (Fe - 10 wt %A1 - 1.5%C)合金の母相及びマルテンサイトはそれぞれ図 2 - 3 (a)及び (b) に類似した規則格子構造を持つ⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。第1章でも述べたように、原子配列の規則性は熱弾性型マルテンサイト変態の基本的な性質である変態の結晶学的可逆性を保証する重要な因子である⁽¹⁸⁾。 したがって、実際にはFe - A1 - C 合金におけるマルテンサイト変態は熱弾性型ではないが、その 合金はその可能性を持つと考えられる。(2)Fe - A1 - C 合金のマルテンサイトは非常に大きな軸比 を持つ正方晶である⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。その軸比は侵入型炭素原子の影響も加わって、Fe - Pt 合金の熱弾性型 マルテンサイトにおけるそれより更に大きい。(3)Fe - A1 - C 合金のマルテンサイトの内部欠陥は、 Fe - Pt 合金のマルテンサイトの端から端まで突き抜けている⁽¹⁶⁾⁽²⁰⁾。(4)Fe - A1 - C 合金における 母相 - マルテンサイトの端から端まで突き抜けている⁽¹⁶⁾⁽²⁰⁾。(4)Fe - A1 - C 合金における 母相 - マルテンサイト界面のトレースの直線性はFe - Pt 合金におけると同様に極めて良い⁽¹⁷⁾。 したがって、両者の合金におけるマルテンサイト変態の結晶学的性質を詳細に比較すれば、何故 Fe - A1 - C 合金における変態の結晶学的性質を詳細に比較すれば、何故 可能性がある。そこで、Fe - A1 - C 合金における変態の結晶学的性質を現象論に基いて計算し、

-63-

Fe-Pt合金の熱弾性型変態のそれと比較してみる。

Fe — 18 at %Al — 6 at % C (Fe — 10 wt %Al — 1.5 wt % C) 合金におけるマルテンサイト 変 態の結晶学的性質を現象論的に計算するための入力データーを表4-5に示す。図4-4、表4-6 Fe-Al-C合金とFe-Pt合金に関する現象論的計算のための入力データー

	Fe-24at%Pt	Fe-10A1-1.5C(wt%)
Heat Treatment for Ordering	923K x 360ks	As-quenched
Degree of Order	0.8	> 0
M Temperature	153K	> R. T.
Thermal Hyseteresis	14K	-
Lattice Parameter of Austenite	0.3735 nm at 137K	0.367 nm at R. T.
Lattice Parameter of Martensite	a = 0.2857 nm c = 0.3176 nm c/a = 1.112 at 77K	a = 0.280 nm c = 0.319 nm c/a = 1.14 at R. T.

及びその他の関連データーの比較

表 4 - 5

及び表4-7はそれらの計算結果をステレオ三角形の中に図示あるいは表示したものである。それ らの中には比較のために、Fe-Pt 合金における典型的な熱弾性型変態の結晶学的性質をも図示あるいは 表示してある。これらの結果から分かることは、形状変化の晶癖面に関する垂直成分、すなわち変 態に伴う体積変化以外、両者の結晶学的性質の間には特に顕著な相違が見られないということであ る。表4-4及び4-7から分かるように、Fe-Al-C合金における体積変化はFe-Pt合金の 非熱弾性型変態の場合のそれと同程度に大きい。したがって、Fe – A1 – C 合金における マルテン サイト変態がFe-Pt 合金における熱弾性型のそれと多くの類似点を持っているにもかかわらず、 熱弾性型にはならない根本的な原因は変態に伴う体積変化の大きさにあると言える。ただ、 Fe-AlーC合金は高濃度の炭素原子を含む。したがって、炭素原子のマルテンサイト変態中あるいは 変態後の挙動にも問題があると思われるが、その点については今のところ未知である。





図4-4 非熱弾性型Fe-Al-Cマルテンサイトの晶癖面及び形状変化の方向に関する 計算結果と熱弾性型Fe-Ptマルテンサイトのそれらとのステレオグラフ上で の比較

表 4 一 6	Fe-Al-C合金についての晶癖面、	形状変化の方向及び双晶巾の比の計算値とFe-Pt合金
	についてのそれらとの比較	

	Fe-24at%Pt	Fe-10A1-1.5C(wt%)
Heat Treatment for Ordering	923K x 360ks	As-quenched
Habit Plane Normals	$\left(\begin{array}{c} 0.10685\\ 0.72475\\ 0.68067 \end{array}\right)$	$\left(\begin{array}{c} 0.11028\\ 0.76095\\ 0.63937 \end{array}\right)$
Directions of Shape Strain	-0.11559 0.66668 -0.73633	$\begin{bmatrix} -0.11898\\ 0.71410\\ -0.68985 \end{bmatrix}$
Relative twin widths	0.33625	0.36209

-65-

	Fe-24at%Pt	Fe-10A1-1.5C(wt%)
Heat Treatment for Ordering	923K x 360ks	As-quenched
(111) _A / (011) _M	0.48°	0.21°
[Ī01] _A / [ĪĪ1] _M	3.48°	2.81°
[ĪĪ2] _A / [0Ī1] _M	0.38°	0.60°
Magnitude of Shape Strain	0.1619	0.1405
Normal Component	-0.0049	0.0125
Parallel Component	0.1618	0.1400
Magnitude of Lattice Invariant Shear	0.1586	0.1537

表 4 - 7 **Fe** - Al - C 合金についての結晶方位関係、形状変化及び格子不変変形の大きさに関する 計算結果と**Fe** - Pt 合金についてのそれらとの比較

4.5.3. 変態様式の変化に対する母相の規則化の役割

非熱弾性型変態と熱弾性型のそれとの結晶学的性質における最も本質的な相異点が明らかにされ たところで、これまで報告されている結果も含めて変態様式の変化に対する母相の規則化の具体的 な役割について最後に考察する。

先ず、母相の規則化の直接的な役割として考えられることは、大塚と清水⁽²¹⁾が提唱しているように、熱弾性型変態の基本的な性質である変態の結晶学的可逆性を保証することである。B19型マルテンサイト格子からB2型母相格子への逆変態に関する彼らの考察に基いて、Fe₃Pt規則相合金における底心正方晶マルテンサイト格子からL1₂型母相格子への逆変態を考えて見る(図2-3(a)及び(b)参照)。簡単のために、マルテンサイトの基本構造をBCCとする。原子の規則配列を無視すれば、逆変態の際の格子変形にはマルテンサイトの*x、* y及び*z*軸をそれぞれ膨張軸とする3通りのものが考えられる。しかし、原子の規則配列を考慮すると、そのうちの*x*及び y 軸を膨張軸とする格子変形では元のL1₂型母相格子が得られないことは明らかである。つまり、逆変態の際の格子変形の収縮軸を膨張軸とするものだけが許されることが分かる。
母相ーマルテンサイト界面が整合性を保持するための基本的な条件である変態に伴う体積変化の 減少は、直接的には前述したように、母相の特異な磁気的性質に基くインバー効果によってもたら される。しかし、インバー効果がマルテンサイト変態に効果的に関与するには $T_C - M_S \gtrsim 100$ Cの 関係が満たされる必要がある。このような $T_C \ge M_S$ との関係は実際に母相の規則化の進行によって実 現される。

熱弾性型マルテンサイトの双晶欠陥が非熱弾性型マルテンサイトのそれと比べて細かく密である という観察結果は母相-マルテンサイト界面の整合性に関連しても重要であると考えられる。実際、 典型的な熱弾性型変態を起こすCu - Al - Ni 合金においても、 母相-マルテンサイト界面付近の 双晶は細分化していることが観察されている⁽²²⁾。本合金の熱弾性型マルテンサイトにおいて、双 晶欠陥の密度が高いのは主にマルテンサイトの軸比が大きいことによる双晶欠陥エネルギーの減少 に起因すると考えられる⁽²³⁾。マルテンサイトの大きな軸比はもとはと言えば母相における原子の 規則配列に起因する。

マルテンサイトが熱弾性的挙動を示すためには、変態に要する化学的駆動力も小さいことが必要 であろう⁽²⁴⁾。母相の規則化に伴う変態のヒステリシスの大巾な減少が明らかにその化学的駆動力 の減少を示している。化学的駆動力の減少は前述したような母相の規則化に伴う母相-マルテンサ イト界面の性質の変化から期待されることである。一方、Hausch⁽²⁵⁾によれば、Fe - 28 at % Pt 不規則相合金のオーステナイトの弾性定数 c_{44} , C'=1/2 ($c_{11}-c_{12}$)及び $C_L=1/2$ (c_{11} + c_{12} +2 c_{44})はT_C付近からそれ以下の温度で異常減少する。また、25.3~29.5 at %Pt 組成 の規則及び不規則相合金のオーステナイトのヤング率もT_C付近からそれ以下の温度で異常減少 す る。彼によれば、そのような弾性定数の異常減少は純粋にオーステナイトの磁気的性質に起因する。 その原因はともかくとして、もし本合金においてもそのような弾性定数の異常減少が起こり、それ がマルテンサイト変態に関与するならば、変態に伴う歪エネルギーは著しく減少し、したがって、 変態の化学的駆動力は小さくなると考えられる。オーステナイトの弾性定数の異常減少がマルテン サイト変態に関与するには、T_C > M_S であることが必要と考えられるが、実際にその関係は母相の 規則化によって達成される。

変態様式の変化に対する母相の規則化の役割として、 Dunne と Wayman⁽¹⁾は前述したように母 相の弾性限の上昇を挙げている。つまり、彼らによると、規則格子合金の臨界剪断応力は一般に不 規則格子合金のそれより高いので、規則化した母相では変態応力による塑性変形がその分だけ起こ りにくくなり、したがって、母相一マルテンサイト界面は整合性を保ち易いというわけである。し かし、規則化した母相では、上述したように、 T_C 点以下の M_S 点付近の温度領域で弾性定数の異常 減少が起こる。したがって、他の規則格子合金との類推から、規則化によって弾性限が上昇すると 単純に考えることは Fe - Pt 合金に関しては問題があると思われる。

以上、変態様式の変化に対する母相の規則化の役割について考察したが、このように見てくると、 Fe-Pt 合金におけるマルテンサイト変態の非熱弾性型から熱弾性型への変化は母相における規則-

-67-

不規則変態及び磁気変態の相乗作用によってもたらされると言える。

4.6. 結 論

Fe₃Pt 不規則相合金における非熱弾性型マルテンサイト変態とその規則相合金における熱弾性型のそれとの結晶学的性質の相違を現象論的に調べ、次の結論を得た。

(1) 両者の変態におけるマルテンサイトの晶癖面及び形状変化の方向の相違は高々6°で、実験的にはばらつきの範囲に入ってしまう程度のものであった。

(2) 双晶巾の比*x*は変態が熱弾性型となるに従い、僅かに減少するだけであった。一方、格子不 変変形の大きさは、*x*の減少に加えて、マルテンサイトの*c/a*の増加に伴う(112)_M[1]1]_M 双晶剪断変形量の減少によってかなり減少した。

(3) 結晶方位関係は非熱弾性型変態では以前から認められていたようにG-T関係に近かったが、 熱弾性型変態ではほぼN関係となった。

(4) 形状変化の大きさは変態が熱弾性型となるに従いかなり減少したが、特にその晶癖面に垂直な成分、すなわち変態に伴う体積変化の減少は著しいことが分かった。

(5) 体積変化の著しい減少は変態が熱弾性型になるための物理的な要請に合致するものであって、 したがって、それは非熱弾性型と熱弾性型の変態の結晶学的性質の相違の中で最も本質的なものと 結論された。

(6) 上記の結論はFe-Al-C合金における非熱弾性型変態の結晶学的性質とFe-Pt合金における熱弾性型変態のそれとを比較することによって裏付けられた。

参考文献(第4章)

- (1) D. P. Dunne and C. M. Wayman: Met. Trans., 4(1973), 147.
- (2) E. J. Efsic and C. M. Wayman: Trans. Met. Soc. AIME, <u>239</u> (1967), 873.
- (3) T. Tadaki and K. Shimizu: Trans. JIM, 11(1970), 44.
- (4) T. Tadaki and K. Shimizu: Scripta Met., 9(1975), 771.
- (5) T. Tadaki, K. Katsuki and K. Shimizu: Proc. of the First JIM Int. Symp. Suppl. Trans. JIM, 17(1976), 187.
- (6) M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Read: Trans. AIME, 197(1953), 1503.
- J. S. Bowles and J. K. Mackenzie: Acta Met., <u>2</u>(1954), 129, 138, 224.
- (8) 大塚和弘:学位論文,東京大学,(1972).
- (9) C. M. Wayman: Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations, McGraw-Hill Inc., (1964).
- (10) B. A. Bilby and J. W. Christian: Inst. Met. Monograph No. 18, 121(1955).
- (11) M. S. Wechsler: Acta Met., 7(1959), 793.
- (12) K. Otsuka and K. Shimizu: Trans. JIM, 15(1974), 103.
- (13) T. Maki and C. M. Wayman: Proc. of the First JIM Int. Symp. Suppl. Trans. JIM, 17(1976), 69.
- (14) K. Shimizu: Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., <u>34</u> (1977), 9.
- (15) R. W. Cahn: Il Nuovo Cimento (Suppl.), 10(1953), 350.
- (16) Z. Nishiyama, K. Shimizu and H. Harada: Trans. JIM, <u>11</u> (1970), 152.
- (17) T. Tadaki, K. Shimizu and T. Watanabe: Trans. JIM, <u>12</u>(1971), 386.
- (18) C. M. Wayman and K. Shimizu: Met. Sci. J., 6(1972), 175.
- (19) Z. Nishiyama and M. Doi: J. Japan Inst. Metals, <u>8</u>(1944), 305.
- (20) T. Tadaki and K. Shimizu: Trans. JIM, <u>16(1975)</u>, 105.
- (21) K. Otsuka and K. Shimizu: Scripta Met., <u>11</u>(1977), 757.
- (22) K. Otsuka, T. Takahashi and K. Shimizu: Met. Trans., <u>4</u> (1973), 2003.
- (23) S. Kajiwara and W. S. Owen: Scripta Met., 11(1977), 137.
- (24) J. W. Christian: Theory of Transformation in Metals and Alloys, Pergamon Press, (1965).
- (25) G. Hausch: J. Phys. Soc. Japan, <u>37</u>(1974), 819, 824.

第5章 Cu—Zn β 相合金の形状記憶マルテンサイトの低温電子顕微鏡観察

5.1.緒 言

Cu-Zn β 相合金が顕著な形状記憶効果を示すことは Wayman⁽¹⁾によって最初に見い出された。 彼によれば、39 at % Zn 組成付近の Cu-Zn 合金を約-100℃ 近傍におけるマルテンサイト状 態で変形した後室温に加熱すると、試料形状は変形前のそれに完全に戻る。本章及び次章では、そ の形状記憶効果と密接に関係するマルテンサイトの結晶学的性質を明らかにする。

Cu-Zu 月相合金におけるマルテンサイト変態の研究はこれまでに数多く行われて来た。それら のうちの主な研究結果を以下に概観する。先ず、Cu-Zn β 相合金がいわゆる熱弾性型マルテンサイ ト変態を起こすことは Greninger と Mooradian⁽²⁾によって1938年に見い出されていた。 彼らはおよそ-50℃ 付近で現われるバンド状組織をマーキングと称した。そのマーキングは、低 温における粉末X線回折によって ^c/_a = 0.96のFCT構造を持つ新相であると報告された。 Pops と Massalski ⁽³⁾は Cu-Zn β 相合金におけるマルテンサイト変態を広い組成範囲にわた って低温における光学顕微鏡などによって詳しく調べた。その結果、彼らは Cu - Zn β相合金には 形態の異なる二種類のマルテンサイトが存在することを見い出した。その一つは比較的高いサブゼ 口温度で現われ、比較的ゆっくりと長さ方向に成長するバンド状のマルテンサイトであった。もう 一つはより低温でバースト的に現われる平行四辺形状のものであった。どちらも室温への加熱過程 で消滅した。Kunze⁽⁴⁾は、39.4 at % Zn 組成の Cu-Zn合金についての低温 X 線回折による詳 細な研究から、マルテンサイトには結晶構造の異なる二種類のものが存在すると報告した。その一 つは比較的高いサブゼロ温度で生成する単斜晶マルテンサイトであった。もう一つはより低温で生 成する三斜晶のものであった。彼はそれらのマルテンサイトをそれぞれ eta_1' 及びeta''と称した。 eta_1' 及び β'' マルテンサイトはそれぞれ Pops と Massalski が見い出したパンド状及び 平 行四辺形状のそれらに対応するように思われる。しかし、Kunze が提唱したそれらのマルテンサ イトに対する結晶構造モデルは一般には受け入れられていない。それは、Masson と Govila⁽⁵⁾ が指摘しているように、彼自身の得た X線回折データがそれらのモデルで十分には説明されなかっ たからである。マルテンサイトの構造に関するこのような不確定さは次のような事情によるものと 思われる。すなわち、X線回折法では用いる試料がたとえ母相の状態では単結晶であったとしても、 変態が起これば一般にマルテンサイトの多数のバリアントが出来、それらが回折に寄与する。した がって、得られる回折図形には多数のバリアントからの多数の反射が現われる。更に、マルテンサ イト内に存在する格子欠陥によって、ある反射は diffuse になったり、あるいはその位置がずれ たりする。そのような回折図形からマルテンサイトの結晶構造を同定することは一般に容易なこと ではなく、また誤りも犯し易い。さて、佐藤と武沢(6)は、 マルテンサイトの単一バリアントから の回折図形を得ることが容易な制限視野電子回折法を利用することによって、室温に焼き入れた際

-70-

に焼き人れ応力によって誘起された Cu-38.7 at % Zn 合金マルテンサイトの結晶構造を調べた。 その結果、彼らはそのマルテンサイトの構造は9R型の長周期積層構造であること、及びその形態 は Pops と Massalski が報告したバンド状マルテンサイトに極めて良く似ていることを明らかに した。生成温度の相違はあるが、形態の酷似性から、それら両者のマルテンサイトは同一のものと 考えられる。しかし、もう一方の平行四辺形状のマルテンサイトについては、その Ms点が室温よ りかなり低いことによる実験的な制約のためか、電子顕微鏡による研究は行われなかった。 Cornelis と Wayman⁽⁷⁾は、 Cu-Zn β 相合金の形状記憶マルテンサイトの結晶学的性質を明 らかにする目的で、 Cu-37.8 at % Zn 合金を用 いて電子顕微鏡による研究を行った。彼らはマッ シブα相の生成を極力抑えるために特殊な熱処理^{*)}を行って室温で得たマルテンサイトは c/aが約

0.98 の F C T 構造を持ち、その内部欠陥は双晶であると報告した。その当時、合金が完全な形状記憶効果を示すためには、 その 熱弾性型 マルテンサイトの内部欠陥は双晶であることが必要条件の一つとされていた⁽⁸⁾⁽⁹⁾。事実、それまでに見い出された形状記憶合金における熱弾性型 マルテンサイトのほとんどは双晶欠陥を持つことが知られていた⁽¹⁰⁾。 したがって、彼らの結果は Cu - Zn β 相合金の形状記憶効果を説明するものとしてもっともらしく見えた。しかし、Wayman⁽¹⁾によれば、彼らが調べた Cu - 37。8 at % Zn 合金は完全な形状記憶効果を示さない。したがって、そのF C T マルテンサイトは Cu - Zn β 相合金における形状記憶 マルテンサイトとは別のものである可能性が強い。

以上のような従来の研究状況から、著者らは Cu-Zn β 相合金における 形状記憶効果に関与す るマルテンサイトを低温における電子顕微鏡観察並びに電子回折によって直接的に調べ、その結晶 学的性質を明らかにする目的で研究を行った。本章では、その研究結果のうち、電子顕微鏡観察か ら得た結果と電子回折から得た結果の一部について述べ、電子回折図形の詳細な解析とそれから得 られる形状記憶マルテンサイトの結晶構造モデルについては次章で述べることにする。

5.2. 実験方法

本実験に用いた38.8, 39.1 及び39.8 at % Zn 組成(化学分析組成)の三種類の板状試料は Wayman (Prof. Univ. of Illinois) から提供された。これらの板状試料はそれぞれの組 成のインゴットを 850℃で70時間均一化処理した後約1 mm厚まで熱間圧延し、更に約0.5 mm厚ま で冷間圧延して得られたものであった。

圧延試料の集合組織は電子顕微鏡観察にとって不都合となることがある。というのは、得られる 結晶粒の方位が限られてしまうからである。そこで、本実験では上記圧延試料の他に 38.9 at %Zn 組成のインゴットを作製し、その長さ方向に対していろいろな角度を付けて切り出した厚さ約 0.5 ■ の板状試料をも用いた。そのインゴットは99.99%の銅と亜鉛を石英管にアルゴン封入し、

^{*)} 短時間の熱処理と焼き入れを二度繰り返えす。一度目は895℃で45秒間保持した後、10% NaOH 水溶液中に焼き 入れる。引き続いて二度目は同じ温度で80秒間保持した後、前と同様に焼き入れる。

1000℃で溶解して得られた。組成の均一化を図るために、溶解中は石英管を振り、また溶解を2 回行った。均一化処理は石英管にアルゴン封入後、850℃で48時間行われた。これらの熱処理に よる全重量損失は無視出来る程度であった。

前節で述べた事情から、本研究は低温における電子顕微鏡観察及び電子回折を主な実験手段とした。しかし、形状記憶効果は合金のバルクとしての性質であるから、電子顕微鏡観察から得られる 薄膜試料に関する、しかも局所的な領域からの情報とバルク試料に関するそれとの対応には十分な 配慮が必要である。そこで、本研究ではサブゼロ処理に伴うバルク試料における組織変化を把握す るために、先ず低温光学顕微鏡観察を行った。用いた試料は10×10×0.5mm の板状のものであった。 試料の冷却には3.2節で述べた試料低温ステージを用いた。

電子顕微鏡観察用試料は板状試料から放電加工機によって打ち抜かれた 3 mm ^Φ × 0.5 mm の円板 のものであった。電子顕微鏡用試料低温ステージ及び実験条件についてはすでに述べているのでこ こではそれらの説明を省略する。

各観察用試料の溶体化処理及び電解研磨は次のようにして行われた。先ず、溶体化処理は 870℃ で5分間大気中で行われた。この熱処理後各試料は一6℃に保持した 10% NaOH 水溶液中に焼き 入れられた。これらの処理を受けた上記合金試料がいずれも形状記憶効果を示すことを予め確めた 上で各種実験を行った。電解研磨は 250 g のりん酸と 15 g のクロム酸の混合液を電解液として室 温で行われた。電子顕微鏡観察用の 3 mm ^Φ × 0.5 mmの円板状試料はステンレス線の輪に保持して研 磨された。この方法によると、いわゆるエッヂ効果が著しく緩和された⁽¹¹⁾。

5.3. 実験結果

5.3.1. 光学顕微鏡観察

図 5 - 1 は顕著な形状記憶効果を示す 39 a t % Zn 組成付近の Cu - Zn β 相合金におけるマルテ ンサイト変態の様子を典型的に示す光学顕微鏡写真である。試料は 89・1 a t % Zn 組成のものであ る。ここで、(a)から(h)までの写真は試料の同一場所から撮られたものである。先ず、(a)は冷却前の 室温における母相の状態に対応する。温度が低下すると、(b)及び(c)から分かるように、先ず細長い バンド状のマルテンサイトがまばらに現われる。これらのマルテンサイトは温度の低下と共に比較 的ゆっくりと長さ方向に成長する。更に温度が低下すると、(d)に見られるように、細かい平行四辺 形状のマルテンサイトがパースト的に現われて試料全面を覆う。すなわち、Pops とMassalski⁽³⁾ の観察結果に一致して、本合金には形態の異なる二種類のマルテンサイトが存在することが分かる。 そこで、以後前者のマルテンサイトを β'_2 、後者のそれを β''_2 と名付けることにする^{*)}。室温への 昇温過程では、(e)から(g)までの写真から分かるように、先ず後で出来た β''_2 が先に母相に逆変態し、

-72-

^{*)} この命名の仕方は基本的には Warlimont⁽¹²⁾の命名法に従うが、記号 "をここでは Warlimont のそれとは 異なる意味で用いている。すなわち、彼の"は二種類のマルテンサイトの混在を表わすが、ここでは単一のそれを表 わす。



図5-1. Cu-39.1 at % Zn 合金におけるマルテンサイト変態の様子を示す光学顕微鏡写真。

続いて最初に出来た β'_2 が逆変態する ((h))。 いずれのマルテンサイトもその変態のヒステリシス は小さく、熱弾性型であることは明らかである。(d)から知られるように、より低温においては β''_2 マルテンサイトが圧倒的に多い。したがって、本合金の形状記憶効果において、約-100℃付近で 試料に与えられる変形のほとんどは β''_2 が担っていると考えられる。 すなわち、本合金における形 状記憶マルテンサイトは β''_2 であると言える。

5.3.2。 電子顕微鏡観察

上述した光学顕微鏡観察結果に対応して、薄膜試料の電子顕微鏡観察においても二種類のマルテ ンサイトが観察された。その結果を図 5 - 2 に示す。(a) は約 - 85 C において観察された マルテン サイトの電子顕微鏡写真である。このマルテンサイトの形態は光学顕微鏡で観察された バンド状 β'_2 のそれに良く対応する。このマルテンサイトからの制限視野電子回折図形を(b)に示す。この回折図 形は佐藤と武沢⁽⁶⁾によって同定された 9 R型の長周期積層構造からのものとして矛盾なく指数付け 出来る。すなわち、彼らの得た格子定数、a = 4.46 Å, b = 2.67 Å, c = 19.3 Å 及び 9 R構 造(図 6 - 3(a)参照)の構造因子、

$$F = \{ f_{2n} + f_{Cu} \exp 2\pi i \left(\frac{h+k}{2}\right) \}$$

$$\times \{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{l}{9}\right) + \exp 2\pi i \left(\frac{2h}{3} + \frac{2l}{9}\right) \}$$

$$\times \{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{h+l}{3}\right) + \exp 2\pi i \left(\frac{2h+2l}{3}\right) \}, \dots (5-1)$$

を使えば、回折図形(b)は9R構造の〔131〕晶帯図形であることが分かる。なお式(5-1)から 得られる消滅則は

 $h + l = 3 n \pm 1$, あるいは $3 h + l = 9 n \pm 3$ の時、 F = 0.

と表わされる。したがって、(a)に見られるバンド状 β'_1 は佐藤と武沢が室温で観察した9R 構造の バンド状マルテンサイトと同一であると言える。(c)は(a)と同じ領域から室温において撮られた電子 顕微鏡写真である。バンド状 β'_2 は室温までの加熱過程で消滅している。(d)は(c)に対応する電子回 折図形である。それは母相 β_2 の〔 $\overline{3}$ 35〕晶帯図形として指数付け出来る。このように、 薄膜試料 におけるバンド状 β'_2 もまたバルク試料におけると同様に熱弾性型であることが分かる。

(e)は、約-160℃において、(a)とは異なる領域から撮られた電子顕微鏡写真である。ここでは、
 (a)に見られるようなバンド状とは異なるマルテンサイトが観察される。このマルテンサイトの形態は明確ではない。しかし、その生成温度、形と大きさ、更には(e)に対応する制限視野電子回折図形
 (f)から判断して、(e)は光学顕微鏡で観察された平行四辺形状のβ²₂マルテンサイトの内部に対応す



図 5 - 2. β[']₂ 及び β^{''}₂ マルテンサイトの電子顕微鏡写真と電子回折図形。(a)及び(b) β[']₂ マルテンサイト。 〔131〕方位。(c)及び(d)室温に加熱後、(a)に対応する領域から得られたもの。母相の〔335〕 方位。(e)及び(f) β^{''}₂ マルテンサイト。〔130〕方位。(g)及び(h)室温に加熱後、(e) に対応する 領域から得られたもの。母相の〔112〕方位。詳しくは本文参照。

ると考えられる。 さて、 回折図 形(力を一見すると、それはあたかも 9 R 構造の〔130〕晶帯図 形と して説明されるように思われる。しかし、その回折図形における強度分布は 9 R 構造におけるそれ とは全く異なっている。すなわち、矢印で示された弱い回折斑点は、消滅則(5 - 2)から明らか なように、 9 R 構造からは期待されない反射である。また、それらの反射がすべて多重反射による ものではあり得ない。したがって、より低温で現われた $\beta'_2 マルテンサイトは通常の 9 R 構造を持$ $つバンド状 <math>\beta'_2$ と区別されねばならない。しかし、 β''_2 もまた一種の長周期積層構造を持つことは明 らかである。何故ならば(f)において、いわゆる Unit Reciprocal Interlayer Spacing (URIS)*)を三等分するところにそれぞれ弱い回折斑点が現われているからである。 これらの反 射が存在することはその構造が母相の { 110 } 面に対応する面間隔の少なくとも三倍以上の繰り返 し周期を持つことを示している。(g)及び(h)から分かるように、この $\beta''_2 マルテンサイトもまた室温$ までの加熱過程で消滅する。すなわち、(g)(e)と同じ領域から室温において撮られた電子顕微鏡穿 $真であり、(h)はそれに対応する電子回折図形である。(h)は母相 <math>\beta_2$ の〔112〕晶帯図形として指数 付け出来る。したがって、薄膜試料における β''_2 もバルク試料におけると同様に熱弾性型であるこ とが分かる。

5.3.3. 形状記憶マルテンサイト $\beta_2^{''}$ からの電子回折

形状記憶マルテンサイト $\beta_2'' が一種の長周期積層構造を持つことは前項で明らかになった。その$ 結晶構造の詳細を知るためには、式(5 - 1)に示された 9 R構造の構造因子の例からも分かるよ $うに、底面及びそれに垂直な <math>c^*$ 軸を含むいろいろな方位の回折図形を撮り、 それらを系統的に解 析する必要がある。というのは、底面に対応する回折図形は底面における原子配列に関する情報を もたらし、また c^* 軸を含む回折図形は底面の積層に関する情報をもたらすので、 それら両者の情 報を総合することによってはじめて積層構造を一義的に同定することが出来るからである⁽¹³⁾。本 実験では、 β_2'' の底面に対応する電子回折図形は得られなかった。それは恐らく、本実験の都合上、 試料を薄膜にしてから変態させたことによるものと思われる。しかし、試料低温傾斜ステージを活 用することによって、幸いにも c^* 軸を含む〔*u* v 0〕方位の回折図形を多数得ることが出来た。そ のような回折図形の数例を図5 - 8 に示す。勿論、これらはいずれもバンド状 β_2' とは異なる β_2'' から得られた制限視野電子回折図形である。ここで注目すべきことは、一見してこれらの回折図形はいずれも 9 R構造の〔*u*v 0〕晶帯図形に酷似しているということである。そこで、先ず電子線の入射点から各反射列に下した垂線の長さとURISとの比をとり、それらを佐藤と武沢によって $同定された 9 R構造の逆格子と比較した。図5 - 4 は <math>c^*$ 軸方向から見た 9 R構造の逆格子の底面

^{*)} URISはもともと里ら⁽¹³⁾がFCCの{111}面を底面とするいろいろな長周期積層構造を解析する際に導入した 用語で、逆格子における原点と α 固溶体の111反射に対応する逆格子点との間の距離として定義される。 β 相合金に おけるマルテンサイトの長周期積層構造の底面はB2型あるいは DO3型母相の{110}面に対応する⁽¹⁴⁾から、こ こでは、それを逆格子の原点と母相 β_2 の110反射に対応する逆格子点との間の距離として定義する。



図 5-3. β["]₂ マルテンサイトから得られた電子回折図形。(a)〔0 ī 0 〕方位。 (b)〔1 5 0〕方位。(c)〔1 2 0〕方位。(d)〔3 5 0〕方位。(e) 〔1 ī 0〕方位。(f)〔3 ī 0〕方位。



図5-4. c* 軸方向から見たN9R構造の逆格子。詳しくは本文参照。

上への投影図である。ここで、黒丸と白丸はそれぞれ基本格子及び規則格子反射列を表わす。また、 丸の大きさは各反射列における最大強度を定性的に示している。実際に得られた〔*4 v 0* 〕晶帯図 形は、強度分布における幾つかの異常を無視すれば、いずれも図5 - 4 におけるいろいろな逆格子 断面に帰着されることが分かった。すなわち、図5 - 3 における(a)から(f)までの回折図形はそれぞ れ図5 - 4 における O A から O F 逆格子断面に、また図5 - 2 (f) はO G 逆格子断面に対応する。し たがって、 β_2'' の逆格子は 9 R 構造のそれとほとんど同一であると結論される。しかし、厳密には β_2'' の逆格子における強度分布の異常の他に、その逆格子そのものも、図5 - 2 (f)、図5 - 3 (a)及 O(e)に示されているように通常の 9 R 構造のそれとは異なっている。すなわち、それらの回折図形 中に示された角度は通常の 9 R 構造では 9 0° でなければならない。これらの異常については次章 で詳細に検討する。上記の事情から、以後これまでの β_2' に対する 9 R 構造を通常の 9 R (Nor mal 9 R)、 β_2'' に対する結晶構造を変則 9 R (Modified 9 R)と呼ぶことにし、それらをそ れぞれ N 9 R 及び M 9 R と略記する。 β_2'' からの回折図形の指数付けは N 9 R に準拠する。

5.3.4. 形状記憶マルテンサイト $\beta_2^{\prime\prime}$ の内部欠陥

図 5 - 2(e)において、コントラストは余り明瞭でないが、横方向に細かい多数の筋が認められる。 これらの筋の方向は対応する回折図形(f)におけるストリークの方向に垂直である。したがって、そ の筋は底面上の面欠陥によるものであることが分かる。もし、その欠陥が双晶であるならば、対応 する電子回折図形は底面に関する鏡面対称性を示すはずである。しかし、得られた〔*u* v 0〕晶帯 図形はいずれもそのような対称性を持たない。したがって、 β^{*u*} の内部欠陥は、 β^{*u*} のそれと同様に、 底面上の積層欠陥であると結論される。

5.4. 考察

合金が完全な形状記憶効果を示すためには、与えられた見掛け上の塑性変形にすべりが関与して はならない。何故なら、すべりによる変形は一般に非可逆的だからである。それ故、大塚と清水⁽⁸⁾⁽⁹⁾ は形状記憶効果においてはすべりに代わる可逆的な変形モードが必要であり、そのためには整合性 の良い界面の存在が必須であると考えた。そして、合金が完全な形状記憶効果を示すための最も基 本的な条件として次の二つを以前に提唱した。(1):マルテンサイトは熱弾性型であること。(2):マ ルテンサイトの格子不変変形は双晶であること。熱弾性型変態における母相ーマルテンサイト界面 及び双晶界面はいずれもコヒーレントで、応力によって可逆的に動き得る界面である。彼らによれ ば、形状記憶効果は次のように理解された。部分的あるいは完全にマルテンサイト変態した試料に 応力を与えると、マルテンサイト内ではその応力を緩和するように一方の双晶が他方をくって成長 する。また、既存の双晶とは別に双晶も新たに形成される。もし、その試料が完全に変態していな ければ、同時に母相-マルテンサイト界面の移動も起こる*)。このような変形モードによって見掛 け上の塑性変形を起こした試料を加熱すると、それらの変形の原因が以下の理由によってすべて逆 変態の際に完全に取り除かれるために、試料形状は変形前のものに戻る。すなわち、形状記憶効果 が現われるというわけである。その理由とは次のようなことである。すなわち、マルテンサイト内 の双晶は前にも述べたように母相の鏡映面に対応する面で起こる。したがって、マルテンサイトでは 存在し得た双晶欠陥も母相では存在し得ない。また、熱弾性型変態は結晶学的に可逆的である。つ まり、マルテンサイトは単に結晶構造においてのみならず、結晶方位においても元の母相に逆変態 する。上記の基本的条件は Ti-Ni, Au-Cd, In-Tl, Cu-Al-Ni 及び Ni-Al などの形状 記憶合金においては実際に満たされていた⁽¹⁰⁾。 しかし、前節で明らかにされたように、 Cu-Zn β 相合金における形状記憶マルテンサイト eta_2'' の内部欠陥は双晶ではなくて、底面上の積層欠陥で ある。したがって、彼らが提唱した基本的条件のうちの(2)は必ずしも必要ではないことになる。そ れでは一体、マルテンサイトが内部欠陥として積層欠陥を持つ場合、形状記憶効果はどのように理

^{*)} この他にマルテンサイトのバリアント間の界面の移動、他のバリアントの生成、更にマルテンサイトから別の結晶構 造のマルテンサイトへの相変態が観察されている⁽¹⁵⁾。いずれも除荷あるいは加熱の際に回復可能な変形をもたらす。

解されるだろうか?

図 5 - 5 は B 2 型 母 相 の { 1 1 0 } 面 に 対 応 す る 長 周 期 積 層 構 造 の 底 面 を 表 わ す ⁽¹⁶⁾。 母 相 に お い



図 5-5. B 2 型母相の { 110 } 面に対応するマルテンサイトの底面。詳しくは 本文参照。大塚と Wayman による。

てその底面に平行な B₁の位置にあった次の原子面は、格子変形が起きた後では、 B あるいは C の 積層位置に移ると考えられる。何故なら、それらの位置は B₁から最短距離にある上、もし、その 二層目の原子面が他の可能な積層位置 B'あるいは C'に移れば、同種原子同士の結合が増してエネ ルギー的に不利と考えられるからである。したがって、もし、ある積層構造にとって二層目の原子 面が B 位置にあることが正しいとすれば、それが C 位置に来ることによって積層欠陥が形成される ことになる。変態の際の格子不変変形としてマルテンサイト内に必然的に導入される積層欠陥はそ のような積み重なりの誤りによると考えられる。したがって、このような積層欠陥は逆変態によっ て完全に消滅する。何故なら、 B あるいは C の積層位置は母相ではあり得ず、それらの位置にある 原子面は再びそれらから最短距離にある B₁ に戻らざるを得ないと考えられるからである。

積層欠陥の面は一般に底面に限られる。したがって、積層欠陥を持つマルテンサイトの変形においては、底面における新たな積層欠陥の形成が重要な変形モードの一つになると考えられる。そこで、先ず外部応力による新たな積層欠陥の形成が F C C 金属におけるような完全転位の分解によって引き起こされるものと考えて見る。すなわち、 Burgers ベクトルが底面上の〔0, δ_M ,0〕あるいは $\frac{1}{2}$ 〔 a_M , b_M ,0〕である完全転位が外部応力によって母相-マルテンサイト界面などから発生し、発生するや図5-5におけるb,b'及びb''の Burgers ベクトルを持つ部分転位に分解して積層欠陥が形成されるものとする。新たに形成されたその積層欠陥も既存のそれと同様に母相では存在し得ないから、逆変態によって消滅せざるを得ない。しかし、逆変態の際に部分転位が合体して再び形成される完全転位は母相でも a_A 〈100〉あるいは $a_{4/2}$ 〈111〉の Burgers ベ

- 80 -

クトルを持つ転位として存在し得る。したがって、このような場合には、逆変態による完全な形状 回復は期待されず、形状記憶効果は完全な形では起こらないことになる。そこで、もし拡張すべき 完全転位が母相内に予め存在する転位であるとするならば、問題は解決されるように思われる。た だ、その場合、変形に寄与し得る転位は母相に存在するもののうち、マルテンサイトの底面に引き 継がれるものに限られるだろう。

上述した完全転位の分解を前提とする考え方には実は基本的なところに問題がある。というのは、 上の議論では図5-5におけるb,b'及びb'の Burgers ベクトルをすべて 等価と見なした。し かし、底面における原子の規則配列を考慮すれば、それらは実際には等価ではない。すなわち、b' 及び b″を変位ベクトルとする積層欠陥はbを変位ベクトルとするそれよりも同種原子同士の結合 を増す。したがって、そのような Burgers ベクトルを持つ部分転位への完全転位の分解は規則 格子構造を持つマルテンサイトでは起こりにくいと考えられる。このような規則格子における特殊 性を考慮して、最近大塚と Wayman⁽¹⁶⁾が9R型マルテンサイトにおける積層欠陥は**b**なる一つ の Burgers ベクトルを持つ部分転位ループの生成及び成長によって形成されるというモデルを提 唱している。彼らによれば、9R型構造はFCC構造にその底面の三層毎に積層欠陥を規則的に導 入すれば生ずると考えた場合の、その規則的に導入される積層欠陥をはじめ、マルテンサイトの格 子不変変形としてのもの、更に外部応力によって新たに導入されるもののすべてがそのような部分 転位ループの生成及びその成長によって形成される。したがって、彼らのモデルでは、母相ーマル テンサイト界面は多くの同一の Burgers ベクトルを持つ部分転位ループから成る。そのような部 分転位ループは逆変態と共に収縮して完全に消滅し得る。したがって、いずれの積層欠陥もその生 因はどうあれ、逆変態によって完全に消滅するから、完全な形での形状記憶効果が期待されるとい うわけである。

このような大塚と Wayman の部分転位モデルによって、 マルテンサイトの内部欠陥が積層欠陥 である場合の形状記憶効果に関する問題は一つの解決を見たように思われる。今日では、したがっ て、形状記憶効果はマルテンサイトの格子不変変形の種類を問わず、熱弾性型マルテンサイト変態 を起こす合金に共通する性質ととらえられるに至っている。

5.5.結論

顕著な形状記憶効果を示す 39 at % Zn 組成近傍の Cu - Zn β 相合金におけるマルテンサイト変 態を低温における光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察並びに電子回折によって調べ、以下の結果を得た。 (1) 従来の結果に対応して、バルク試料の光学顕微鏡観察では形態の著しく異なる二種類のマルテ ンサイト、すなわちバンド状の β[']2 及び平行四辺形状の β^{''}2 が観察された。 いずれも熱弾性型で あった。より低温では β^{''}2 が圧倒的に多いことから、本合金の形状記憶マルテンサイトは β^{''}2 で あると結論された。

- (2) 薄膜試料の電子顕微鏡観察においても、光学顕微鏡観察結果に対応して二種類のマルテンサイトが観察された。どちらもバルク試料におけると同様に熱弾性型であった。
- (3) バンド状 β2 の結晶構造は従来室温で観察されていた、焼き入れ応力によって誘起されるバンド状のそれとほとんど同じN9R構造であった。
- (4) 形状記憶マルテンサイト β["]₂ はN9R構造に似た長周期積層構造(M9R)を持つことが明らかになった。すなわち、その逆格子はN9Rのそれとほぼ同じであったが、強度分布はN9Rにおけるそれとかなり異なることが分かった。
- (5) 形状記憶マルテンサイト β2の内部欠陥は双晶ではなく底面上の積層欠陥であることが明らかになった。すなわち、合金が形状記憶効果を示すためには、マルテンサイトの内部欠陥が双晶であることは必ずしも必要でないことが初めて明確に示された。

参考文献(第5章)

- (1) C. M. Wayman: Scripta Met., 5(1971), 489.
- A. B. Greninger and V. G. Mooradian: Trans. AIME, <u>128</u>(1938), 337.
- (3) H. Pops and T. B. Massalski: Trans. Met. Soc. AIME, <u>230</u> (1964), 1662.
- (4) G. Kunze: Z. Metallk., 53(1962), 329, 396, 565.
- (5) B. Masson and R. K. Govila: Z. Metallk., 54(1963), 293.
- (6) S. Sato and K. Takezawa: Proc. Int. Conf. Suppl. Trans. JIM, 9(1968), 925.
- (7) I. Cornelis and C. M. Wayman: Acta Met., 22(1974), 291.
- (8) K. Otsuka and K. Shimizu: Scripta Met., 4(197), 469.
- (9) K. Otsuka: Jap. J. Appl. Phys., 10(1971), 571.
- (10) C. M. Wayman and K. Shimizu: Metal Science J., <u>6</u>(1972), 175.
- (11) 大塚和弘,唯木次男:電子顕微鏡試料技術集,日本電子顕微鏡学会関東支部編, 誠文堂新光社,(1970)。
- (12) H. Warlimont: Special Rep. No. 93, Phys. Propert. of Martensite and Bainite, p.58, The Iron and Steel Institute, (1965).
- (13) H. Sato, R. S. Toth and G. Honjo: J. Phys. Chem. Solid, <u>28</u> (1969), 137.
- (14) 西山善次:マルテンサイト変態基本編,丸善,(1971)。
- (15) K. Shimizu and K. Otsuka: Shape Memory Effects in Alloys, ed. by J. Perkins, Plenum Press, (1975), p.59.
- (16) K. Otsuka and C. M. Wayman: Scripta Met., 9(1975), 1017.

第6章 Cu-Zn β相合金の形状記憶マルテンサイトの結晶構造

6.1. 緒 言

前章では、形状記憶マルテンサイト β² の内部欠陥は従来形状記憶効果にとって必須と考えられ た双晶ではなくて底面上の積層欠陥であることが明らかにされ、積層欠陥を持つマルテンサイトに おける形状記憶効果の発現機構について詳しく述べた。しかし、形状記憶効果に関与している回復 可能な変形はマルテンサイトの格子不変変形に関連する変形モードによるものばかりではない。特 に、変態が完了した試料においては、新たな双晶や積層欠陥の生成に関連した変形モードの他に、 他のバリアントの生成⁽¹⁾⁽²⁾、バリアント間の界面の移動⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾、既存のマルテンサイトから 別の結晶構造を持つマルテンサイトへの変態に関連した変形モード^{(4)~(7)}もあることが 観察され ている。したがって、形状記憶効果の機構を理解するためには、単にマルテンサイトの内部欠陥だ けではなく、更にその結晶構造をも明確にすることが必要である。

本章では、前章に示した β² マルテンサイトからの電子回折図形に加えて更に多くの回折図形を 撮り、それらにおける回折斑点の相対強度を詳しく調べ、それらの結果を矛盾なく説明し得る一つ の結晶構造モデルを提出する。

6.2. 実験方法

β² マルテンサイトの結晶構造を明らかにするために、 5.2 節に述べた実験方法によって更に多 くの電子回折図形を撮り、電子線フィルムの黒化度測定から回折斑点の相対強度を求めた。黒化度 測定はミクロフォトメーターによって行われた。黒化度から反射強度を求めるため、 黒化度 と電 子線強度間の関係を示す較正曲線を予め次のようにして作製した。 すなわち、電子線フィ ルムを実際に 100 kV で加速した一定強度の電子線で感光させ、その露出時間とフィルム の黒化度との関係をグラフにした。本実験では、電子回 折図形を撮る際に試料を振ったり はしなかった。したがって、得られた回折図形はいずれも逆格子の原点を含むある逆格子断而 を表わしているだけである。このような回折図形から得られる反射強度は反射の積分強度ではない ので、得られる回折斑点の相対強度は近似的なものである。黒化度測定は *c** 軸を含む回折図形に ついてのみ行われた。

前にも述べたように、形状記憶効果は合金のバルクとしての性質である。そこで、薄膜試料中に 生じたマルテンサイトの結晶構造とバルク試料中に生じたマルテンサイトのそれとの対応を調べる ために、本実験では、更にバルク状試料についての低温X線回折をも行った。X線回折には粗い粉 末試料を用いた。粗い粉末は板状試料をヤスリで削って得た削り粉を200メッシュ(穴径74μm)のふる いにかけて細かい粉末を取り除いたものであった。粉末試料の熱処理は870℃で8分間石英管にアルゴン封 入して行われた。-6℃の10%NaOH水溶液中に焼き入れの際には石英管を割って焼き入れを速めた。

-84-

焼き入れ時に生じた酸化皮膜を取り除くために、粉末試料を200メッシュの金属網に入れて軽く電解研磨した。X線回折用試料低温装置は3.2節で述べたものと同一であった。ターゲットには Cu,フィルターには Ni 箔を用いた。

6.3. 実験結果

6.3.1. β_2'' マルテンサイトの逆格子空間における回折強度分布

前章の図5-2(f)及び図5-3に示したような〔*u* v 0〕晶帯図形に見られるストリークは*c** 軸に平行である。したがって、各ストリーク上の反射は同じ h 及び k 指数を持つ。それらの反射の 強度は、定性的に Strong (S), Medium (M) 及び Weak (W)の三段階に分類出来る⁽⁸⁾。これ らS、M 及び W 反射の配列の様子を、いろいろな〔*u* v 0〕晶帯図形におけるいろいろな h 及び k 指数を持つ反射列について詳しく調べた。図 6-1 はその結果を示す。図に示した各反射列は多重 反射の影響が比較的少ない方位から得られたものである。ここで、S、M 及び W 反射の配列に関し て見れば、例えば、(a)と(b)、(f)と(g)及び(i)と(j)の間には相違がない。このことは S、M 及び W 反射 の配列順序が k 指数によらないことを意味する。このような強度分布の特徴は N 9 R の場合と同じ である。しかし M 9 R の逆格子における強度分布は、次のような点で、N 9 R の逆格子におけるそ れとは全く異なる特徴を持っている。

- (1) h = 3 n (但し 0 を除く) で、かつ l = 9 n ± 3 である反射、例えば 3 1 3, 3 1 6 などの反射 は N 9 R では禁制であるが、 M 9 R では、(d), (h)及び(1)に見られるように有限の強度で現われる。
 (2) 例えば、(e), (i), (j)及び(k)に見られるように、ある反射列においては S 反射の M 及び W 反射に 対する強度比が N 9 R から期待されるものよりも極端に大きい。
- (3) ある反射列においては、S、M及びW反射の配列順序がN9Rにおけるそれと異なっている。 例えば、N9Rにおいては 511,514及び 517反射の相対強度はM-S-Wであるのに 対して、(f)及び(g)から分かるように、M9RではS-M-Wになっている。同じような相違が(k)における 82 / 反射列及び(1)における 91 / 反射列にも見られる。

図 6 - 2 は 0 0 l 反射列における $l = 9n \pm 3$ の反射、例えば 0 0 3,006 などの反射が多重 反射によるものであることを示す。すなわち、(a)は M 9 R の $[1\bar{3}0]$ 晶帯図形であって、ここで は各反射列に $l = 9n \pm 3$ の反射、例えば $h \ell 3$, $h \ell 6$ などの反射が現われている。しかし、こ の方位にある試料を c^* 軸のまわりに回転して得た回折図形(b)では、 0 0 3,006 などの l =9 $n \pm 3$ の反射がほとんど消えている。したがって、それらの反射は多重反射によるもので、M 9 R に固有の反射ではないことが分かる。

図 6 - 1の各反射列における S、M 及びW 反射の相対強度をミクロフォトメーターによる黒化度 測定によってより定量的に求めた結果を表 6 - 1に示す。表では、 ℓ 指数による反射の区別をして いない。それは、上述したように、 c^{*}軸方向に並ぶ反射の相対強度はℓ 指数には依存しないこと が確められているからである。







図 6-2. 00 l ($l = 9n \pm 3$) 反射が多重反射によるものであることを示す電子回折図形。詳しくは本文参照。

h	e	normal 9R	modified 9R	observed	h	e	normal 9R	modified 9R	observed
-	2	12.1	7.5	w (12)		0	100	100	s (100)
1	5	100	100	s (100)	6	3	0.0	20.8	w (18)
	8	28.3	14.4	m (17)		6	0.0	70.6	m (34)
2	1	28.3	89.0	m (46)		2	12.1	5.3	m (4)
	4	100	100	s (100)	7	5	100	100	s (100)
	7	12.1	23.5	w (14)		8	28.3	4.5	w (3)
3	0	100	100	s (100)		1	28.3	100	s (100)
	3	0.0	5.9	w (10)	8	4	100	0.6	m (8)
	6	0.0	10.4	m (22)	1.00	7	12.1	0.5	w (1)
4	2	12.1	0.1	w (1)		0	100	25.7	m (55)
	5	100	100	s (100)	9	3	0.0	11.3	w (9)
	8	28.3	0.2	m (1)	12	6	0.0	100	s (100)
5	1	28.3	100	s (100)		2	12.1	55.7	m (62)
	4	100	19.5	m (36)	10	5	100	100	s (100)
	7	12.1	9.4	w (4)		8	28.3	18.3	w (11)

表 6-1. c*軸に平行な各反射列における S、M 及びW 反射間の相対強度の実測値と計算値との比較。

各 URISにおける相対強度はその中で最も強い反射の強度を 100として規格化したときのものを表わしている。 h 指数が異なる反射列間の相対強度は考慮されていない。

632. 結晶構造モデル

これまでに明らかにされたように、 β''_2 マルテンサイトの逆格子はN9R構造のそれとほとんど 同一である。しかし、その c^* 軸方向の強度分布はN9Rにおけるそれとはかなり異なっている。 このような相違はそれらの結晶構造における底面の積層位置の相違によると考えられる。しかし、 β''_2 からの電子回折図形には、N9R構造のマルテンサイトからのものにおけると同様に、各UR ISを三等分する反射が現われている。このことは、M9R構造においても、底面の積層の仕方に 三層毎の繰り返し周期があることを示唆する。すなわち、9R構造の単位胞であるところのABC BCACABの積層順序は、Zhdanovの記号では、(21)の繰り返しであるから、(21)₃と表 現される。そこで、M9R構造はN9Rと同様に(21)₃構造を持つと仮定する。そうすると、M 9RとN9R構造の底面の積層位置の違いは第1層及び第2層の積層位置の違いに帰着する。今、 M9R構造における第1層の積層位置の違いは第1層及び第2層の積層位置の違いに帰着する。今、 M9R構造における第1層の積層位置のN9R構造におけるもの,($\frac{1}{3}$, 0, $\frac{1}{9}$)からのずれを δ_1 、 同様に第2層についてのそれを δ_2 とすると、 δ_1 及び δ_2 は一般に次のように表わされる。

ここで、*a*、*b*及び*c*はそれぞれ M9 R構造における *a*、*b*及び*c*軸方向の並進ベクトルを表わす。 これらは、図 6 - 3に示されているように、N9 R構造の場合と同様に取られている。00 *l* 反射 列における *l* = 9*n* ± 3 の反射が M9 R に固有な 反射でないことは実験的に確められている。した がって、式(6-1)において、 $\delta_{1c} = \delta_{2c} = 0$ である。更に、 $\delta_{1b} = \delta_{2b} = 0$ である。何故なら、 S、M及びW反射の配列順序は *k* 指数には依存しないことが実験的に確められているからである。 結局、M9 R における第 1 層及び第 2 層の積層位置の N9 R におけるものからのずれは *a* 軸方向成 分のみを持つと言える。底面における原子配列の対称性から見ても、そのようなずれは妥当なものと 考えられる。

さて、底面の積層位置のずれが a 軸方向の成分だけを持つのは次のような理由によると考えられ る。もし、底面が同じ原子から成るならば、その底面は正確な六角形をなすはずである。その場合 には、第1層及び第2層はそれぞれ最稠密積層位置の a/3 及び 2a/3 に積み重なると考えられる。 しかし、図 6 - 3 に示されているように、底面が異なる原子半径を持つ原子から成り、かつそれら



図 6 - 3. 9 R型マルテンサイトの結晶構造モデル。
 (a) N 9 R構造モデル。佐藤と武沢による。
 (b) M 9 R構造モデル。

の原子が規則配列している場合には、その底面は正六角形をなさないであろう。したがって、 稠密 な積層位置は $\frac{a}{3}$ 及び $\frac{2g}{3}$ からずれると考えられる。にもかかわらず、 N 9 R 構造における第 1 層及び第 2 層の積層位置はそれぞれ $\frac{a}{3}$ 及び $\frac{2a}{3}$ であるから、その構造はもはや最稠密な構造 であるとは言えない。低温では一般に稠密構造が安定であるから、低温で生ずるマルテンサイトは N 9 Rより更に稠密な積層構造を持つことが期待される。そのような マルテンサイトが M 9 R 構造 を持つ β_2'' であると考えられる。 底面が図 6 - 3 に示されたような原子の規則配列を持つ場合の稠密な積層位置は、原子を剛体球 とみなせば、計算によって知ることが出来る。それは次のような条件から求められる。すなわち、 Zn 原子が Cu 原子より少し大きい⁽⁹⁾ ことに留意すれば、

(1) Cu と Zn 原子は互にく110)方向において密着する。

(2) 第1層における各Zn原子は第0層における一個のZn原子と二個のCu原子に密着する。

(3) 層間隔は OC' / 9 である。ここで、 OC'は図 6 - 3 に 図示 されているように底面に垂直である。

これらの条件は第1層の積層位置に関する次のような方程式を与える。

ここで、 r_{Cu} 及び r_{Zn} はそれぞれ Cu 及び Zn 原子の原子半径、*a* 及び*b* は β''_2 の格子定数、 *x* は今求めようとする積層位置である。図 6 - 3 に示されているように、*x* は底面に垂直な OC' 線上から測られる。したがって、もし β''_2 の格子定数が分かれば、積層位置*x* は式(6-2)より 求めることが出来る。そこで、後述するように、電子回折結果と対比させながら、 β''_2 の格子定数 を低温 X線回折によってより正確に決定した。その結果は *a* = 4.412 Å、*b* = 2.678 Å 及び *c* = 19.19 Å であった。 OC'/9 の値は 0 0 9 反射から直接 2.132 Å と求められた。 これらの値を 使うことによって、*x* は 1.639 Å と求められた。各層間の積層の関係 は第 0 層と第 1 層との間の 関係と全く同等であると考えられる。したがって、例えば第 2 層及び第 3 層の積層位置はそれぞれ 2 *x* 及び*x* であり、結局、第 9 層の積層位置 δ は δ = 3*x*-*a* となることがわかる。 δ は 0.505 Å と求められた。このことは M 9 R 構造における *a* 軸と*c* 軸のなす 角 *β* が 90° ではないことを意味 する。すなわち、図 6 - 3 (b)から分かるように、 tan *β* = OC'/ δ の関係から *β* は 88.49°となる。 したがって、M 9 R は単斜晶であり、斜方晶の N 9 R とは本質的に異なることが分かる。 単斜晶格 子における第 1 層及び第 2 層の積層位置はそれぞれ

$$\frac{x - \delta_{9}}{4.412} \times a = \frac{a}{2.79} ,$$
$$\frac{2(x - \delta_{9})}{4.412} \times a = \frac{2a}{2.79} ,$$

と求められた。第3層及び第6層の積層位置はそれぞれ $x - (3\delta/9)$ 及び $2x - (6\delta/9)$ と表わされる。したがって、容易に確められるように、それらはそれぞれ正確にa/3及び2a/3になっている。このことは $(21)_3$ 構造から当然期待されることでもある。

結局、原子を剛体球と見なせば、 $eta_2'' マルテンサイトのM9R構造に対する結晶構造モデル は図$

-90 -

6-3(b)に示したようなものになる。

6.3.3. 電子回折結果との比較

前項の結果から、M9R構造の構造因子は次のように表わされる。

ここで、 f_{Zn} 及び f_{Cu} はそれぞれ Zn及びCu原子の原子散乱因子である。式(6-3)から得られる消滅則は

となる。この消滅則はN9 Rにおけるそれ、(5-2)と一見異なるように思われる。しかし、N9 Rで許される反射以外に余分な反射が現われないことは消滅則(6-4)から容易に確められる。 式(6-3)を使って得られる反射強度が表 6-1の第2欄に示されている。第1欄には、比較の ために、式(5-2)を使って得られるN9 Rにおける各反射の強度を示す。いずれも第3欄にお ける実測強度値と同様に、各URISにおける最も強い反射の強度を100とし規格化してある。 また、異なる h指数を持つ反射列間の相対強度は第3欄におけると同様に考慮されていない。 6.2 節の実験方法で述べたように、本実験におけるような電子回折から得られる相対強度は精確さを欠 くので、異なる h指数を持つ反射列間の相対強度の数値の比較は大して意味をなさない。むしろ、 各 URISにおける三種類の反射の強度の大小関係に注目して比較すべきである。そのような比較 を実測強度と構造因子から求めた計算強度とについて行うと、図 6-3(b)に示されたM9 R構造モ デルは実測された強度分布の特徴をすべて矛盾なく説明し得ることが分かる。

前項で示したように、M9R構造は本質的に単斜晶となる。そのa軸とc軸とのなす角 β はモデ ルからは 88.5°と予想された。したがって、(00l)と(h & 0)面とのなす角度は、N9R構 造の場合とは異なり、90°からずれているはずである。ずれの最大値は〔010〕晶帯図形におい て観察されるはずで、その値は90°-88.5°=1.5°になることが期待される。事実、前章に示し た図5-3(a)では、009と300逆格子ベクトルのなす角度が 91.5°となっている。更に、 〔010〕晶帯図形から〔100〕晶帯図形に移行するに従い、00l と h & 0逆格子ベクトル のな す角度は 90°に僅かながらも近ずく様子が図5-2(f)及び図5-3(e)から窺われる。 これらの結 果はM9R構造が実際に単斜晶であることを明らかに示している。

-91-

このように、原子の剛体球モデルから、より稠密な積層構造として得られたM9R構造は β["]₂マ ルテンサイトからの電子回折図形を強度のみならず回折斑点の位置に関しても矛盾なく説明出来る ことが分かった。

6.3.4. 低温 X 線回折

M9R構造をもつ β_2'' マルテンサイトの生成が薄膜固有の現象である可能性も考えられるので、 その点を調べるために、粗い粉末試料を用いて低温 X 線回折を行った。その結果を図 6-4 に示す。 (a)はサブゼロ処理前の室温における X線回折図形である。ここでは、母相 β2からの回折ピークだ けが現われている。この回折図形から、母相の格子定数はa = 2.941 Å と決定された。(b)は約 -175℃で得た回折図形である。ここでは、母相の反射とは異なる多くの反射が現われている。試 料を再び室温に戻せば、(c)に見られるように、それらの反射は完全に消滅し、(a)におけると同様の 母相の反射が再び現われる。つまり、光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察結果に対応して、変態は可逆 的であることが分かる。光学顕微鏡観察から明らかにされたように、低温では $eta_2^{\prime\prime}$ が圧倒的に多い。 したがって、(b)に見られる回折ピークは β_2'' からのものと考えられる。実際に、(b)から得られた各 反射面の面間隔は電子回折から得られたそれらに極めて良く対応する。その比較を表 6-2 に示す。 更に、X線回折から得られた角度 β は88。43°であって、電子回折から得られた88、5°とほとん ど一致する。両者の結果がこのように良く対応することが分かったので、前述したように、 eta_2'' に 対する結晶構造モデルを立てる際には X 線回折から得たより正確な格子定数を用いた。表 6 - 2 に 示されているように、電子回折及びX線回折から得られた面間隔はいずれも原子の剛体球モデルか ら得られる M 9 R 構造 モデルで矛盾 なく説明される。これらのことは M 9 R 構造を持つ $\beta_2^{''}$ の生成 が薄膜試料に固有な現象ではなく、バルク試料においても実現されていることを明らかに示してい る。したがって、本合金における形状記憶効果と密接に関係したマルテンサイトはM9R構造を持 つ β 2 マルテンサイトであると結論される。

6.4.考察

6.4.1. 変則長周期積層構造を持つ形状記憶マルテンサイト

前節で明らかにされたように、 $Cu - Zn \beta$ 相合金における形状記憶マルテンサイト β''_2 は底面の 積層位置が通常の a'_3 及び $2a'_3$ からずれた変則9R構造(M9R)を持つ。その積層位置のず れは底面における原子半径の異なる原子の規則配列に帰着される。したがって、そのような変則長 周期積層構造を持つマルテンサイトは他の貴金属基β相合金においても存在することが予想される。 実際、 $Cu - Zn - Ga^{(10)}$ 及びCu - Au - Zn合金 $^{(11)}$ における形状記憶マルテンサイトもM18R構 造を持つことが明らかにされた。前者における母相はDO3型、また後者におけるそれはホイスラー 型の規則格子構造を持つ。それらの母相から形成されるマルテンサイトにおいても底面の積層位置は、B2型



図6-4. X線回折結果

Index	Electron diffraction	X-ray diffraction	Calculated for the present model
$\frac{11\overline{1}}{111}$	2.24	2.264	2.269
201	2.20	2.197	2.197
009	2.13	2.132	2.131
$\begin{array}{c} 11\overline{4} \\ \overline{1}14 \end{array}$	2.03	2.056	2.055
204	2.02	2.026	2.023
115 115	1.95	1.973	1.978
205	1.89	1.890	1.891
020	-	1.339	1.339
310	1.29	1.289	1.289
Ī113 1113	1.22	1.234	1.232
1114 1114	1.17	1.181	1.183
029 029	-	1.132	1.134
319 319	1.11	1.114	1.114
319 319	1.09	1.091	1.092
0018	1.06	1.066	1.066

表 6 - 2. 電子回折とX線回折から得られた面間隔の比較

母相から形成される β_2'' におけると同様に、通常の a_3 及び $2a_3$ の位置から a 軸方向に少しずれ、 その結果として、前者のマルテンサイトは $\beta = 88.5$ °、後者のそれは $\beta = 87.5$ °の 単斜晶になる と報告されている。更に、Au-Cd 及び Ag-Cd 合金における形状記憶マルテンサイトもまた次章 で述べるように変則積層構造を持つ。このように見てくると、変則長周期積層構造は貴金属基 β 相 合金における形状記憶マルテンサイトに共通するかなり一般的な性質のように思われる。したがっ て、そのような積層位置のずれと形状記憶効果との間には、何らかの関連があることが予想される。 しかし、それらの間の具体的な関連性については今のところ明らかでない。

ところで、武沢と佐藤 $^{(12)}$ も、著者らとは独立に、本合金の eta_2'' マルテンサイトについての電子 顕微鏡による研究を行い、 eta_2'' に対して 著者らのものとは少し異なったM9R構造モデルを提唱し ている。すなわち、彼らが提唱した M9R 構造は β のみならず、a 軸とb 軸とのなす角 γ 6 90° からずれた三斜晶である。更に、底面の積層位置はa 軸方向にだけでなくb 軸方向にもずれている。 γ が90°からずれている訳を彼らは次のように考えている。すなわち、BCCの {110} 面がより稠密な面に変化する際、その変化が {112} 〈111〉剪断変形によって起こる^{*)}とすれ ば、母相 β_2 の {110} 面は原子の規則配列のために完全な稠密面にはなり得ない。 それ故、 γ は90°からずれるというわけである。彼らは以前、Cu-Zn β 相合金の焼き入れ 試料中に微細変 態生成物を見い出し、それに対して2 H型の構造モデルを提唱した⁽¹⁴⁾が、上記の底面はこの構造 におけるものと同様である。さて、底面の積層位置のa 軸及びb 軸方向への二次元的なずれは、 γ が90°でない場合にだけ起こり得るものと考えられる。というのは、底面が図 6 - 3 に示されたよ うな矩形を保つ限りにおいては、a 軸に関する原子配列の対称性から見て、b 軸方向へのずれは不合 理と考えられるからである。もし、実際に積層位置のずれがb 軸方向にも成分を持つならば、逆格子における 強度分布は ℓ 指数依存を示すはずである。しかしながら、図 6 - 1 に示した電子回折の結果では、強度分布に ℓ 依存がないことは明らかである。更に、表 6 - 2 に示したように、電子回折及びX線回折から得られた反射 面の面間隔はいずれも単斜晶で矛盾なく説明される。したがって、本実験結果に関する限りは、積層 位置の二次元的なずれを持つ三斜晶M9 R 構造モデルは不合理であると言える。

6.4.2。 B2→M 9R変態における格子不変変形の大きさ

M9R構造を持つ $\beta_2'' マルテンサイトの内部欠陥は、通常の9Rあるいは 18R構造を持つマル$ テンサイトのものと同様に、底面に平行な積層欠陥である。一般的に言って、9R型構造を持つマルテンサイトにおける底面上の積層欠陥は、前章で述べたように、底面における原子の規則配列があるために±〔100〕M方向に平行な Burgers ベクトルを持つ部分転位の運動によって形成されるものに限られるだろう。Burgers ベクトルが〔100〕M及び〔100〕M方向に平行な部分転位の運動はそれぞれ六方晶型(htype)及び立方晶型(ctype)の積層欠陥を形成する。BCCから9R型構造への変態においては、現象論的に要求される格子不変変形の大きさはそれら二種類のすべり変形の合成結果と考えられる^{(15)~(17)}。したがって、マルテンサイトのa軸と*c*軸のなす角 βが90°であるかどうかは格子不変変形の大きさに大きな影響を及ぼすことが予想される。そこで、β=88.48°の単射晶マルテンサイトとそれと同じ体積を持つ仮想的な斜方晶(β=90°)マルテンサイトについて、格子不変変形の大きさを実際にWLR理論を使って現象論的に求めてみ $た。X線回折から得た母相と<math>\beta_2''$ の格子定数を用いて計算した結果、その大きさはそれぞれ 0.01 及び 0.04 となり、β < 90°の影響はかなり大きいことが知られた⁽¹⁸⁾。 この計算では格子不変 変形のモードを(001) β_2'' [100] β_2'' に対応する(110) $\beta_2(\overline{110})\beta_2$ とこれ。単斜晶及び斜方晶のいずれ の場合も、得られた格子不変変形の大きさは正であった。したがって、 β =90°の斜方晶マルテンサイト

*) この機構はBCCからHCPへのマルテンサイト変態に対して Burgers⁽¹³⁾が提唱したものである。

-95-

には本来 h type の積層欠陥が相対的に多く導入されていることになる。一方、 BCCから β 〈 90°の単斜晶構造へのマルテンサイト変態は、現象論的には、斜方晶マルテンサイトが一定密度の h type の積層欠陥を予め含んでいるとした場合のものと同等である。したがって、その変態では それだけ〔100〕 β'_2 方向のすべり変形が不要になり、その結果として格子不変変形の大きさが減 少したと考えられる。梶原⁽¹⁷⁾は最近鈴木の方法⁽¹⁹⁾を使ってBCCから9R 型構造へのマルテン サイト変態の現象論的な解析を行っているが、彼の結果は上記のものと同様である。すなわち、彼 によれば、Cu - Zn β 相合金の β'_2 のように β 〈 90°である場合の格子不変変形の大きさは Cu - A1 合金の β'_1 のように β = 90°の場合のそれと比べて数分の1小さい。

上述したように、9R型構造における格子不変変形は±〔100〕M 方向に平行な Burgers ベクトルを持つ部分転位が運動することによる すべり変形の合成と考えられる。したがって、その大きさが非常に小さいということは必ずしも積層欠陥の密度が低いことを意味するものではない。事実、単斜晶 β'_2 マルテンサイト内に依然として多数の積層欠陥が存在することは前章の図5 - 2(e)及びその対応する回折図形(f)からも知ることが出来る。その点、佐分利ら⁽¹⁰⁾及び久保と清太⁽¹¹⁾がそれぞれ報告している Cu - Zn - Ga 及び Cu - Au - Zn 合金の単斜晶マルテンサイトからの電子回折図形においては、 c^* 軸方向のストリークが比較的弱いことが注目される。恐らく、それらのマルテンサイトにおいては格子不変変形の大きさが小さいと同時に、積層欠陥の密度そのものも比較的低いと思われる。同じように β < 90°であっても、マルテンサイトによって積層欠陥密度にこのような相違が現われるのは、それらの合金における母相及びマルテンサイトの格子定数、あるいは積層欠陥エネルギーの相違によるものと考えられる。

6.5. 結 論

Cu-Zn β 相合金の形状記憶マルテンサイト β_2'' の結晶構造を電子回折及び X 線回折によって調べ、以下の結果を得た。

- (1) β["]₂の結晶構造は通常の斜方晶 9 R 構造(N 9 R)が僅かに変形したβ = 88.43°の単斜晶 9 R 構造(M 9 R)で、その格子定数は a = 4.412 Å, b = 2.678 Å 及び c = 19.19 Å であった。
 (2) M 9 R 構造における第1層及び第2層の積層位置はそれぞれ通常の ^a/₃ 及び ^{2a}/₃から少しず
- れていることが分かった。そのずれはα軸方向の成分のみを持っていた。
- (3) そのような積層位置のずれは底面における原子半径の異なる原子の規則配列に帰着された。したがって、積層位置にずれがある変則積層構造は他の貴金属基β相合金のマルテンサイトにも見い出され得ることが指摘された。
- (4) M9R構造における第1層及び第2層の積層位置は、原子を剛体球とみなせば、β["]₂の格子定数を使ってそれぞれ ^a/2.79 及び ^{2a}/2.79 と求められた。また、その結果としてβ = 88.5° が導かれた。これらの値は電子回折及びX線回折図形を極めて良く説明することが分かった。

(5) 薄膜試料についての電子回折結果とバルク状試料についてのX線回折結果との対応が非常に良いことから、M9R構造を持つ β["]₂の出現は薄膜固有の現象ではなく、したがって本合金における形状記憶マルテンサイト β["]₂の結晶構造は上記のM9R構造であると結論された。

追

つい最近、佐分利と Wayman⁽²⁰⁾は、佐藤と武 沢が以前に観察したと同様に、水焼き入れ時に 生ずるバンド状マルテンサイトを詳細に調べ、そのマルテンサイトもM9R構造を持つことを明ら かにした。そして、 Cu – Zn β 相合金のサブゼロ冷却過程で現われる バンド状(β_2)及び 平行 四 辺形状(β["])のマルテンサイトは形態上は著しく異なっているが、構造上は本質的に異なるもの ではなく、したがって両者は区別される必要はなく、共に eta_2' (原論文では eta_1' とされている)と 呼ばれるべきものと彼らは主張している。本論第5章の図5-2(b)に示したバンド状 β_2' からの電 子回折図形は一応佐藤と武沢によるN9R構造で指数付けされた。しかし、その方位の回折図形か らは、そのマルテンサイトの構造が確かにN 9 R であるのかあるいは М 9 R であるのかを厳密に区 別することは難しい。したがって、図 5 - 2 (a)のバンド状 eta_2' もまた、佐分利と Wayman の報告 のように、M9R構造を持っていた可能性は否定出来ない。実際、ある結晶構造を持つマルテンサ イトが、その生成条件によっては、その異なる側面に対応して異なる形態を持つ場合がある。この ような例は、本論第8及び第9章で述べるように、Au – 50.0 at % Cd 合金の ζ'_2 マルテンサィト についても見い出されている。ただ、本実験で観察したバンド状β'2 は単なる焼き入れによって生 じたものではなく、更にサブゼロ処理をすることによってはじめて現われたものである。このサブ ゼロ冷却時に現われるバンド状 eta_2' については、 ε^* 軸を含むいろいろな回折図形を撮るなどの詳 細な検討を行っていない。したがって、冷却によって生成するバンド状と平行四辺形状のマルテン サイトの結晶構造が、佐分利と Wayman が言うように、 果して本当に同じかどうかは前者につい てもサブゼロ温度で直接詳細に調べた上でなければ結論を下すことは出来ないだろう。それでここ では一応従来通り、両者をそれぞれ eta_2' 及び eta_2'' として区別しておく。 eta_2' の正確な結晶構造の同 定については今後の課題とする。

参考文献(第6章)

- L. Delaey, R. V. Krishnan, H. Tas and H. Warlimont: J. Mat. Sci., 9(1974), 1521.
- (2) K. Shimizu and K. Otsuka: Shape Memory Effects in Alloys,ed. by J. Perkins, Plenum Press, (1975), p.59.

 (3) 武沢和義、進藤卓嗣、佐藤進一:日本金属学会講演概要, 1975年4月,p。26

- (4) C. Rodriguez and L. C. Brown: Shape Memory Effects in Alloys, ed. by J. Perkins, Plenum Press, (1975), p.29.
- (5) H. Sakamoto, K. Shimizu and K. Otsuka: Proc. of the First JIM Int. Symp. Suppl. Trans. JIM, 17(1976), 245.
- (6) S. Miura, T. Mori, N. Nakanishi, Y. Murakami and S. Kachi: Phil. Mag., 34(1976), 337.
- (7) T. A. Schroeder and C. M. Wayman: Scripta Met., <u>10</u>(1976), 241.
- (8) Z. Nishiyama, J. Kakinoki and S. Kajiwara: J. Phys. Soc. Japan, 20(1965), 1192.
- C. S. Barrett and T. B. Massalski: Structure of Metals, 3rd ed., McGraw-Hill, Inc., (1966).
- (10) T. Saburi, S. Nenno, S. Kato and K. Takata: J. Less Comm. Metals, 50(1976), 223.
- (11) H. Kubo and K. Shimizu: Trans. JIM, 17(1976), 330.
- (12) 武沢和義,佐藤進一:熱弾性型マルテンサイトと形状記憶効果シンポジウム予稿, p.23,1974年6月.
- (13) W. G. Burgers: Physica, 1(1934), 561.
- (14) 武沢和義,佐藤進一:日本金属学会誌, 37(1973), 793.
- (15) H. Kubo and K. Hirano: Acta Met., 21(1973), 1669.
- (16) T. Saburi and S. Nenno: Scripta Met., 9(1975), 887.
- (17) S. Kajiwara: Trans. JIM, 17(1976), 435.
- (18) T. Tadaki and K. Shimizu: unpublished work, (1976).
- (19) H. Suzuki: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A6(1954), 30.
- (20) T. Saburi and C. M. Wayman: Scripta Met., <u>1</u>1(1977), 1023.

第7章 Au-47.5at % Cd 合金における変則2H及び変則9Rマルテンサイト

7.1.緒言

前童で明らかにしたように、Cu-Zn β相合金の9R型長周期積層構造を持つ形状記憶マルテン サイト $\beta_2^{''}$ においては、底面の積層位置が通常の $a_{/3}$ 及び $2a_{/3}$ の位置からずれている。 このよ うな積層位置のずれは底面における原子の規則配列に帰着された。したがって、同様の事は日型積 層構告においても起こり得ることが予想される。実際、形状記憶合金として良く知られている Au - 47.5 at % Cd 合金における 2 日型の γ2 マルテンサイトでは、底面の第1層の積層位置が通常 の2日構造(N2H)における a_{3} からずれている。このことは Ölander ⁽¹⁾によって最初に見 い出された。それで、今日その構造は Ölander 構造とも呼ばれている。 Ölander は Au-47.5 at% Cd 合金における高温相及び低温相の結晶構造をX線回折によって調べ、それぞれB2型立 方晶及び B19型斜方晶であることを示した。この低温相、すなわちマルテンサイトの斜方晶構造 は B2型母相の {110} 面に対応する面を底面とする2H型積層構造と見なされる。そこで、彼に よって定義されたその斜方晶の結晶軸 a, b, cを通常とられている長周期積層構造の軸の選び方⁽²⁾ に従いそれぞれり, a, cと取り直せば、その2H型構造における底面の第1層の積層位置は a/3 から少しずれた 3a/8 であることになる。しかし、後に示すように、この積層位置は原子の剛体球 モデルから予想されるものとは異なる。粉末試料からのX線回折写真において、400反射(原論文 では 040 反射)が見られないということから、Ölander は第1層の積層位置を^{3a}/8とした。 しかし、 400 反射は本来禁制ではないにもかかわらずその強度が著しく弱いために、フィルム上 では見落された可能性も考えられる。一方、Toth と 里⁽³⁾は、 電子回折及び電子顕微鏡観察から、 Au-Cd β 相合金におけるマルテンサイトを調べ、 Au-47.5 at % Cd 合金には 2 H型の γ'_2 の他 に 9 R 型の β'_2 マルテンサイトも存在すると報告した。上述したように、この合金の母相は B 2 型 規則格子構造を持つ。したがって、その eta_2' の構造もまた、 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Zn}\;eta$ 相合金の eta_2'' と同様に、底 面の積層位置がずれている M9R構造であることが予想される。しかしながら、彼らは γ2及びβ2 のいずれのマルテンサイトにおいても底面の積層位置は通常の ^{*a*}/3 あるいは ^{2*a*}/3 であるとして、 それらの位置に関する詳細な検討を行わなかった。

ー方、第一章で述べたように、 $Au - Cd \beta$ 相合金において形状記憶及び擬弾性効果との関連から注目されている代表的なマルテンサイトは 47.5 at % Cd 組成付近の γ'_2 と 50.0 at % Cd 組成付近の ζ'_2 である。しかし、これらのマルテンサイトの特に多重バリアントの場合の形態上の相違は明らかでない。

そこで、本章では Au-47.5 at % Cd合金におけるマルテンサイトを電子回折、電子顕微鏡観察 並びに光学顕微鏡観察によって調べそれらの結晶構造及び形態を明らかにする。

7.2. 実験方法

Au-47.5 at % Cd 合金を次のようにして作製した。先ず、高純度の金(99.999%)とカドミウム(99.9999%)を所定量づつ配合し、13 mm ϕ の石英管にアルゴン封入後950℃で溶解した。 組成の均一化を図るために溶解を二度行った。また溶解中は十分攪拌を行った。最終的には、その 13 mm ϕ の石英管に予め接続された 3 mm ϕ の石英管に溶融した合金を鋳込んだ。 3 mm ϕ のインゴットは再び石英管にアルゴン封入され、500℃で100時間均一化処理された。配合時の全重量と上述した熱処理後のそれとの差は 0.1%以下であったので、組成は配合通りと考えて実験を進めた。 Au - 47.5 at % Cd 合金の Ms 点は約 60℃と報告されている⁽⁴⁾。したがって、室温ではインゴットの表面に $\chi_2' マルテンサイトが出来ているのが観察されるはずである。実際、3 mm <math>\phi$ ×100mmの丸棒状インゴットの表面には端から端まで一様なマルテンサイト組織が観察された。インゴットの 両端で特に組織上の違いがないことから組成の均一性は良いことが知られた。

光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察には、3 mm $\phi \times 0.2$ mmの円板 が試料を用いた。これらの試料を石 英管にアルゴン封入し、500℃で1時間溶体化処理した。Au-47.5 at % Cd 合金は、焼き入れす ると、Au-50 at % Cd 合金に特徴的な $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態を起こすという報告が幾つかなされている^{(5)~(7)}。 ここでは、典型的な γ'_2 の結晶構造並びにその形態を調べるのが主な目的であるから、溶体化処理 後は焼き入れをせずに 100℃まで約 1°/min の冷却速度で徐冷し、その後室温まで空冷した。

試料の電解研磨には、酢酸と過塩素酸を9:1に混合した電解液を用いた。3mm^Φの円板状試料 を白金線の輪に保持し、Bollman 法によって研磨 した。 電解研磨中は液温を約 15℃に保持した。

実験手段は光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察並びに電子回折であったが、これらはいずれも室温で 行われた。電子顕微鏡観察には通常の 100 kV 電子顕微鏡の他に HU-650 電子顕微鏡をも用い た。後者における加速電圧は 500 kV であった。 HU-650 電子顕微鏡を用いた理由は次の通りで ある。 γ'_2 マルテンサイトにおける底面の積み重なり方に関する詳細な情報を得るには、 c^* 軸を 含む単一方位の回折図形を得ることが望まれる。しかるに、 γ'_2 は次節でも明らかにされるように 内部欠陥として双晶を持つ。したがって、そのようなマルテンサイトから単一方位の回折図形を得 るには、双晶の一方の領域を視野制限するのが手取り早い。ところが、通常の 100 kV 電子顕微鏡 では、対物 レンズの球面収差及び電子線の加速電圧の低さのために、まわり込みの少ない意味のあ る制限視野電子回折図形が得られる最小の制限視野の大きさは 1 ~ 2 µm とされている ⁽⁸⁾。したが って、実際には制限視野の大きさをそれ以下に小さくすることは出来ても、周囲の領域からの回折 の寄与は取り除かれないことになる。 γ'_2 におけるマルテンサイトマトリックス及び双晶領域の巾 はマルテンサイト毎にかなり異なり必ずしも一定しないが、本実験では、 1 µmに満たないことも しばしば観察された。そのような場合でも、HU-650を用いれば γ'_2 の単一方位の回折図形を得 ることが容易である。というのは、この電子顕微鏡では、最小約 300 Λ^2 の微小領域からまわり込 みの少ない意味のある制限視野電子回折図形を得ることが可能だからである⁽⁹⁾。

7.3. 実験結果

7.3.1。 光学顕微鏡観察

図7-1は本合金の γ2 マルテンサイトの形態を示す光学顕微鏡写真である。単結晶試料におけ



図 7 - 1. Au - 47.5 at % Cd 合金における γ'_2 マルテンサイトの光学顕微鏡写真。

る単一界面型変態の場合⁽¹⁰⁾と異なり、多結晶試料における多重バリアントの場合の γ'_2 は、(a)に見られるように、二つのバリアントが対になってほぼ槍型を形成している。更に、それぞれのマル テンサイトの内部には、変態双晶によるものと思われる多数の平行な筋が認められる。このような 形態は Cu – A1 – Ni 合金における γ'_1 ⁽¹¹⁾ 及び Ag – Cd 合金における γ'_2 ⁽¹²⁾ のそれに酷似してい る。これらのマルテンサイトはいずれも本合金における γ'_2 のそれと同様に 2 日型構造を持ち、内 部欠陥として双晶を持つことが知られている。更にまたこれらの合金においては、ある条件下では 単一界面型変態の起こることが観察されている⁽¹³⁾(14)</sup>。したがって、(a)に見られるような槍型の形 態は 2 日型マルテンサイトの多重バリアントの場合に共通する特徴と考えられる。さて、本合金で は試料を室温まで冷却する間に変態が完了する。したがって、初めに出来たマルテンサイトはその 周囲に後で生ずるものから変態応力の作用を受けていると考えられる。(b)はそのような応力の作用 によって起きたと思われるマルテンサイトの再配列を示している。つまり、中央の大きなバンド状 領域は周囲にまだ母相が残っていた段階では恐らく単一バリアントの領域であったと考えられる。

7.3.2. 電子顕微鏡観察

図7-2は電子顕微鏡観察結果を示す。図7-1(a)における光学顕微鏡組織に対応して、(a)では

-101 -



図7-2. イ2マルテンサイトの電子顕微鏡写真。

ーつのバリァントの内部に多数の平行なパンドが認められる。それらの平行なパンドは、後で電子 回折によって明らかにされるように、 { 1 1 1 }変態双晶である。双晶のそれぞれの中には、試料方 位によっては(b)に示したように細かい筋が観察される。これらの筋はマルテンサイトの底面上の積 層欠陥であることが電子回折によって知られる。これらの結果は Toth と 里⁽³⁾による観察結果と も一致する。(c)は図 7 - 1 (b)に対応すると考えられる。ここで、細かいパンドは(a)との比較からも 分かるように変態双晶であり、また巾の広いパンドはマルテンサイトのパリアントである。屈折し た双晶パンドがパリアント間の界面で接続しているということは初めその領域は単一のパリアント であったことを示唆する。すなわち、隣接する領域における相次ぐマルテンサイトの生成に伴う応 力によって、ほぼ平行な二つのパリアントに再配列したものと考えられる。(d)では、各パリアント における双晶パンドは平行であるが、それらはパリアント間の境界領域において接続していない。 このような組織の生因は明らかではないが、恐らくはやはり周囲からの応力を緩和するための一形 態と考えられる。このようなマルテンサイトの再配列は形状記憶効果における外力負荷時にも起こ っていて、応力下の重要な変形モードの一つと考えられる。
7.3.3. γ₂マルテンサイトの結晶構造モデル

さて、 γ₂ からの制限視野電子回折図形からそのマルテンサイトにおける底面の積層位置を明ら かにしようとするわけであるが、その前に、予めその積層位置として考えられる幾つかの位置を想 定し、それぞれの場合における逆格子空間の強度分布を調べておく。

図 7 - 3 (a)の左図は Au-Cd β 相合金における B 2 型母相の { 110 } 面から受け継がれた γ_2' マ



ルテンサイトの底面を表わす。右図はその底面の積層の様子を示している。図に示した格子定数は

Ölander⁽¹⁾によってX線回折から求められた値である。但し、彼の*a*,*b*,*c*軸の取り方とは異なって、ここでは通常とられている長周期積層構造の軸の選び方⁽²⁾に従い それらをそれぞれ*b*, *a*,*c*軸に取り変えてある。Xは第1層の積層位置を表わす。Xが^{*a*/₃の時、その構造は通常の2 H(N2H)となる。ここで、特に底面における原子配列の規則性がなければ、その構造はHCP となる。いわゆる Ölander 構造はXが³²/₈である場合に対応する。それでは、原子を剛体球と みなした場合の第1層の稠密な積層位置はどうなるだろうか? それは Cu-Zn β 相合金の β_2'' に おける底面の積層位置を求めた時とほぼ同様にして求められる。すなわち、今の場合、 Cd 原子が Au 原子より少し大きい⁽¹⁵⁾ことに留意し、また層間隔を^C/₂とすれば、前章に述べたと同様の条 件から第1層の積層位置*x*に関する次のような方程式を得る。}

$$\{ 2 (\mathbf{r}_{Au} + \mathbf{r}_{Cd}) \}^{2} = a^{2} + b^{2}$$

$$(a_{2} - x)^{2} + (b_{2})^{2} + (c_{2})^{2} = (\mathbf{r}_{Au} + \mathbf{r}_{Cd})^{2} \dots (7 - 1)$$

ここで、 r_{Au} 及び r_{Cd} はそれぞれ Au 及び Cd の原子半径である。そこで r'_2 の格子定数として図 7 - 3(a)に示した値を用いれば、xは式(7-1)から 1.926 A と求められる。したがって、図 7 - 3(a)に示された X として

$$X = \frac{x}{a} \times a = \frac{a}{2.524} ,$$

を得る。

2日型構造の構造因子は次のように表わされる。すなわち、

$$F = \{ f_{Cd} + f_{An} \exp 2\pi i \left(\frac{h + k}{2} \right) \} \times \{ 1 + \exp 2\pi i \left(hM + \frac{l}{2} \right) \} .$$

ここで、 f_{Cd} 及び f_{Au} はそれぞれ Cd 及び Au の原子散乱因子、M は第1層の積層位置座標を 表わす。したがって、上記三種類の2日型構造の逆格子における強度分布はそれぞれ $M = \frac{1}{3}$, $\frac{3}{8}$ 及び $\frac{1}{2.524}$ とおいて $|F|^2$ を計算することによって求められる。図7-3(b), (c)及び(d)はそ の結果を示す。これらはそれぞれ $\ell = 2$ n 逆格子断面における強度分布を示している。ここで、白 丸、黒丸及び×印はそれぞれ規則格子、基本格子及び禁制反射を表わす。図中に示された数字は、 c^* 軸に平行な各反射列において、最も強い反射を 100 として規格化したそれぞれの反射の相対的 な強度を表わす。ただし、 h 指数が異なる反射列間の相対的強度は考慮されていない。以後、各 U R I S における強い反射をS、弱い反射をWと呼ぶことにする。式(7-2)から知られるように c^* 軸に平行な各反射列における S 及びW反射の配列の仕方は ℓ 指数に依存しない。したがって、 $\ell = 2n \pm 1$ 逆格子断面では、 $\ell = 2n$ 断面における規則格子反射列と基本格子反射列とが単に入れ

-104-

代わるだけで、 S 及びW反射の配列の仕方は *ℓ* = 2*n* 断面におけると同様である。したがって、積 層位置が異なる 三種類の 2 H 型構造の逆格子における強度分布の相違は図に示した *ℓ* = 2*n* 断面に おける相違に集約することが出来る。(b),(c) 及び(d)の比較から明らかなように、三者間の特徴的な 相違は *h* 指数が 2 以上の反射列に現われる。したがって、実際に γ'_2 から電子回折図形を撮り、各 反射列における S 及びW反射の配列の様子を調べれば、その構造がそれらのうちのどれであるかは 容易に判別出来る。しかし、図に示された方位、すなわち〔010〕方位では、多重反射の影響があ るために三者を区別することは実際上困難である。したがって、ある反射列における固有の S 及び W反射の配列の様子を知るには、他の反射列からの多重回折の影響を余り受けない方位を選ぶこと が必要である。

7.3.4。 γ[′]₂ マルテンサイトからの制限視野電子回折

図7-4は γ, マルテンサイトから得られた電子回折図形である。これらの回折図形はいずれも χ_2^{\prime} の c^* 軸を含む単一方位のものである。電子線の入射点から各反射列へ下した垂線の長さとUR ISとの比を調べると、(a), (b), (c)及び(d)はそれぞれ γ_2' の〔130〕,〔150〕,〔140〕及び [170] 晶帯図形に対応することが分かる。これらの方位では、〔010〕方位のものと異なって現 われる反射列が比較的少ない。したがって、それらの方位では多重回折の影響が比較的少ないと考 えられる。(a)及び(b)は γ' の結晶構造が N2Hではないことを明らかに示している。すなわち、 h = 3 n で、かつ l = 2 n ± 1 である反射は N 2 H 構造においては禁制であるが、(a)ではそれらの反 射が現われており、またそれらの反射のすべてが多重反射によるものではあり得ない。更に(b)にお いては、 510 及び 511 反射の相対強度は S-Wであって、 N2H構造から期待されるW-Sと 全く逆になっている。したがって、底面の第1層の積層位置が^{*a*}/8でないことは確かである。一方 (c)及び(d)はその積層位置がÖlanderが提唱した^{3a}/8でもないことを明らかに示している。すな わち、 41 l 反射列における l = 2 n の反射は Ölander 構造では禁制であるが、(c)では実際に現 われている。更に(d)においては、710及び711反射の相対強度が S-Wであり、Ölander 構 造から期待されるW-Sとは全く逆になっている。図7-3(d)との比較から分かるように、それら の回折図形は原子の剛体球モデルから得られる M2H構造によって矛盾なく説明される。したがっ て、γ2 マルテンサイトの結晶構造はÖlander構造より更に稠密なM2H構造であると結論され 3.

7.3.5。 γ[′]₂マルテンサイトの内部欠陥

図7-5は γ₂ マルテンサイト内の細いバンド状組織が {111} 双晶によるものであることを明らかに示す。すなわち、(a)はそのようなバンド状組織の一部に対応する電子顕微鏡写真である。ここで、小さな円は制限視野電子回折を行った場所を示す。円の直径は写真上で約1000 Åである。

-105-



図 7-4. γ₂ マルテンサイトから得られた電子回折図形。(a) [130]方位。 (b) [150]方位。(c) [140]方位。(d) [170]方位。

領域1及び2から得られた電子回折図形をそれぞれ(b)及び(c)に示す。これらはそれぞれ γ2 マルテ ンサイトの〔110〕及び〔110〕晶帯図形に対応する。(d) はそれら二つの領域を含む大きな円 で示された場所から得られた回折図形で、(b)と(c)との重ね合わせになっている。(d)ではそれぞれの 晶帯に属する 111 反射が丁度重なり、また他の回折斑点は互にその(111)面に関して鏡面対称 の位置にあることが分かる。一方、(a)における領域1と2を境する界面はその(111)面トレース



図 7 - 5. (a) y 2 マルテンサイト内部の電子顕微鏡写真。(b) 領域 1から得られた電子回折図形。〔110〕方位。(c) 領域 2 から得られた電子回折図形。
 〔10〕方位。(d) 領域 1 と 2 の界面を含む領域から得られた電子回折
 図形。小さな円の直径が 1000 Å に相当する。

に平行である。したがって、その界面は確かに(111)双晶界面であり、図7-2に示した γ_2 マルテンサイト内の細いバンドは(111)双晶であると言える。この結果は従来のX線回折による結果(16)(17)に一致する。{111}面は六方晶表示では{1011}面になる。{1011}双晶は、今日、2日型マルテンサイトにおける変態双晶として確立されている⁽²⁾ものである。

7.3.6 稀れに観察された β'_2 マルテンサイトの結晶構造

 $Au - 47.5 at \% Cd 合金における代表的なマルテンサイトは、前述したように、2 日型の <math>\gamma'_2$ であることは良く知られていることであるが、 To th と $\mathbb{P}^{(3)}$ は、電子回折及び電子顕微鏡観察から、9 R 型の β'_2 も本合金には存在すると報告している。実際に、本実験においてもそのようなマルテ

ンサイトが極く稀れに観察された。しかし、その構造は以下に示すように Toth と里 が提唱したようなN9R構造ではない。

本実験でたまたま見い出された 9 R 型の β'_2 マルテンサイトの電子顕微鏡写真を図 7 - 6 (a)に示 す。ここで、中央部が β'_2 の領域で、その周囲は γ'_2 の領域である。前者が β'_2 であることは黒枠



図 7 - 6. (a) Au - 47.5 at % Cd 合金において稀 れて観察された β'_2 マルテンサイト の電子顕微鏡写真。(b) 黒枠の領域から得られた電子回折図形。〔130〕方位。

の領域から得られた制限視野電子回折図形(b)によって知られる。すなわち、(b)にはURISを三等 分する反射が現われている。 β'_2 の底面を γ'_2 のそれと同等であるとして、電子線の入射点から各 反射列へ下した垂線の長さとURISとの比を調べると、(b)は9R型構造の[130]晶帯図形である ことが分かる。しかし、N9R構造では第6章で述べたように、矢印で示されたような反射は禁制で あり、更に 009 と 310 逆格子ベクトルのなす角は N9R構造では 90°であるのに対して、実際 の角は 90° からずれている。これらのことは、本合金の β'_2 もまた、 Cu - Zn β 相合金 における β''_2 と同様に M 9R 構造を持つことを示唆している。そこで、 β'_2 の底面及び層間隔を γ'_2 におけ るそれらと同一であるとして、第6章で述べたと同様にして原子の剛体球モデルに基いて(21)₃ 構造を組み立てて見る。底面の第1層の積層位置は 7.3.3 項において x = 1.926 Å と求められて いる。したがって、第9層の積層位置 るは $\delta = 3x - a$ によって 0.917 Å となる。 図 6 - 3(b)に おける OC' に相当する長さは、 γ'_2 の c 軸の長さを c_γ とすれば、 OC' = (${}^{c}\sqrt{2}$)×9 より 21.40 Å となる。したがって、 β'_2 の a 軸と c 軸のなす角 β は $\tan \beta = 0$ C'/ δ より $\beta = 87.55^\circ$ と求められる。このような単斜晶における底面の第1層及び第2層の積層位置はそれぞれ

$$\frac{x - \delta_{9}}{4.861} \times a = \frac{a}{2.665}$$
$$\frac{2(x - \delta_{9})}{4.861} \times a = \frac{2a}{2.665}$$

となる。第1層及び第2層がこのような積層位置を持つM9R構造では、(b) において矢印で示され たような反射が有限の強度で現われることは前章の β_2'' におけると同様にして容易に確められる。 更に、009と310逆格子ベクトルのなす角は上記の単斜晶 M9R構造では92.18°となるが、 これも実測値にほとんど一致する。このように、回折図形(b)は原子の剛体球モデルから得られるM 9 R構造によって矛盾なく説明される。したがって、本合金においてたまたま見い出された $\beta_2' マ$ ルテンサイトの結晶構造もまた底面の積層位置がずれている単斜晶 M9R構造であると結論される。

(a)において、 β'_2 マルテンサイト内に見られる筋の方向は対応する回折図形(b)における c^* 軸方向のストリークに垂直である。したがって、 β'_2 の内部欠陥は、Cu-Zn β 相合金の β''_2 のそれと同様に、底面上の積層欠陥であると言える。

7。4。考察

前節では、本合金の γ'_2 マルテンサイトの結晶構造は底面の積層位置が通常の a'_3 からずれた M 2 H 構造で、その積層位置は Ölander による $3a'_8$ よりも更に a'_3 からずれた $a'_{2.524}$ である ことを明らかにした。このような M 2H 構造は他に Ag - Cd β 相合金の γ'_2 マルテンサイトにも見 い出されている (18)(12)。 すなわち、 Ag - 47 at % Cd 合金における熱弾性型マルテンサイトにも見 晶構造が Ölander 構造に良く似た斜方晶であることは Masson と Barrett (18)によって最初に明 らかにされた。彼らは、X 線回折によって、その単位胞における原子位置を表わすパラメーターと して $y = 0.195 \pm 0.005$ の値を得た。彼らによる a と b 軸の選び方を入れ換えると、そのパラメ - ターは 2 H 型構造における第 1 層の積層位置が $a'_{2.50} \sim a'_{2.63}$ の範囲にあることを意味する。 一方、最近著者ら (12) も、彼らが用いたと同じ組成の Ag - Cd 合金における γ'_2 マルテンサイトに ついて、X 線及び電子回折並びに電子顕微鏡観察を行い、前節に述べたと同様の方法でその底面の 第1層の積層位置が $a_{2,60}$ であることを明らかにした。したがって、Masson と Barrett が提唱した M2H構造は原子の剛体球モデルから予想されるものと実験精度の範囲内で同一であると言える。Ag-Cd β相合金もまた形状記憶効果を示すことが見い出されている $^{(19)}$ ~ $^{(22)}$ が、その形状記憶マルテンサイトは上記 M2H構造を持つ γ'_2 で $^{(12)(20)}$ 、またその内部欠陥は、本合金の γ'_2 におけると同様に、 {111}双晶であることが明らかにされている $^{(12)}$ 。

 $Au-Cd 及び Ag-Cd \beta 相合金における <math>\gamma'_2$ の M 2H 構造は B C C から H C P への変態の際の遷移的構造であるとこれまで考えられて来た⁽²³⁾(24)</sup>。 殊に、Masson⁽²⁴⁾は、Ag-Cd 合金における M 2H 構造が強加工によって H C P へ変化することから、その構造は B C C から H C P への変態の際の連の際の中間相であるとした。しかしながら、前節に述べた底面の積層位置の導出法から理解されるように、 M 2H 構造における積層位置は図 7 - 3(a)に示したような底面での最も稠密な構造に対応するものである。つまり、マルテンサイトの底面が母相の { 110 } 面から受け継がれた原子の規則配列を保持する限りにおいては、 M 2H 構造は最も 稠密な積層構造であると言える。したがって、低温ではこのような構造のマルテンサイトが安定に存在し得ると考えられる。事実、 Masson⁽²⁴⁾は Ag-Cd 合金の M 2H 構造を持つ γ'_2 マルテンサイトが液体へリウム温度まで安定に存在したと報告している。また、Au-Cd 合金の γ'_2 についても、単なる冷却によってそれ以上の相変態が起きたという報告はこれまでになされていない。

Ag-Cd 合金における y'_2 をサブゼロ温度で、あるいはその母相を室温で強加工すると、HCP 相が得られたと Masson⁽²⁴⁾ は報告している。強加工によるHCP相の生成は、彼の指摘にもある ように、加工による合金の不規則化に起因すると考えられる。何故なら、もし図 7 - 3(a)に示した ような底面における原子の規則配列がなくなれば、平均構造としての底面は理想的な稠密面になる と考えられ、したがって第 1 層の積層位置は ^{*a*}/₃ になると考えられるからである。このようなHC P相が元のB2型母相に戻るためには、熱活性化過程によらねばならないと考えられるが、実際に そうであることは Masson⁽²⁵⁾ によって確められている。

7.5. 結論

Au-47.5 at% Cd 合金のマルテンサイトを光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察並びに電子回折によって調べ、以下の結果を得た。

- (2) ア2 から得られた電子回折図形は、いわゆる Ölander 構造ではなくて、原子の剛体球モデルから予想される M2 H構造によって矛盾なく説明されることが分かった。その第1層の積層位置は ^a/2,524 であった。

- (3) 本合金では極く稀れに観察された β'_2 マルテンサイトの結晶構造もまた Cu-Zn β相合金の β''_2 のそれに良く似た単斜晶 M 9 R 構造($\beta = 87.55^\circ$)であることが明らかになった。その第 1 層及び第 2 層の積層位置はそれぞれ $a'_{2.665}$ 及び $2a'_{2.665}$ であった。
- (4) 𝑔2 の格子不変変形としての内部欠陥が { 111 } 双晶であることを電子回折及び電子顕微鏡観察によって確認した。
- (5) β₂ の内部欠陥は他の M 9 R 構造を持つマルテンサイトにおけると同様に底面上の積層欠陥で あった。

参考文献(第7章)

- (1) A. Ölander: Z. Krist., <u>83A</u>(1932), 145
- (2) 西山善次:マルテンサイト変態基本編,丸善,(1971).
- (3) R. S. Toth and H. Sato: Acta Met., <u>16</u>(1968), 413.
- (4) L. C. Chang: Acta Cryst., <u>4</u>(1951), 320.
- (5) M. S. Wechsler and T. A. Read: J. Appl. Phys., <u>27</u>(1956), 194.
- B. S. Subramanya, G. S. Baker, D. S. Lieberman and T. A.
 Read: J. Aust. Inst. Metals, <u>6</u>(1961), 3.
- (7) N. Nakanishi and C. M. Wayman: Trans. JIM, <u>4</u>(1963), 179.
- (8) W. D. Liecke: Optik, <u>18</u>(1961), 278.
- (9) A. Koreeda, H. Okamoto and K. Shimizu: Rev. Sci. Instr., 42(1971), 1676.
- (10) L. C. Chang and T. A. Read: Trans. AIME, <u>189</u>(1951), 47.
- (11) K. Otsuka and K. Shimizu: Jap. J. Appl. Phys., <u>8</u>(1969), 1196.
- (12) T. Tadaki, S. Hamada and K. Shimizu: Trans. JIM, <u>18</u>(1977), 135.
- (13) K. Otsuka, M. Takahashi and K. Shimizu: Met. Trans., <u>4</u> (1973), 2003.
- (14) L. Delaey, R. V. Krishnan, H. Tas and H. Warlimont: J. Mat. Sci., 9(1974), 1521.
- (15) C. S. Barrett and T. B. Massalski: Structure of Metals, McGraw-Hill, Inc., (1966).
- (16) D. S. Lieberman, M. S. Wechsler and T. A. Read: J. Appl. Phys., 26(1955), 473.
- (17) H. K. Birnbaum and T. A. Read: Trans. AIME, <u>218</u>(1960), 662.
- (18) D. B. Masson and C. S. Barrett: Trans. Met. Soc. AIME, <u>212</u> (1958), 260.
- (19) A. Nagasawa: J. Phys. Soc. Japan, <u>32</u>(1972), 864.
- (20) R. V. Krishnan and L. C. Brown: Met. Trans., <u>4</u>(1973), 423.
- (21) H. C. Tong and C. M. Wayman: Scripta Met., <u>7</u>(1973), 215.
- (22) S. Miura, T. Mori and N. Nakanishi: Scripta Met., <u>7</u>(1973), 697.
- (23) Strukturberichte II (1937), 11, cited in ref. (4).
- (24) D. B. Masson: Trans. Met. Soc. AIME, <u>218</u>(1960), 94.
- (25) D. B. Masson: Acta Met., <u>8</u>(1960), 71.

第8章 Au-50.0 at % Cd 合金における ζ_2 マルテンサイトの形態

8.1.緒言

50 at % Cd 組成付近の Au-Cd 合金を高温から 徐冷しながらその電気抵抗を測定すると、47.5 at % Cd 組成付近の Au - Cd 合金についての電気抵抗 - 温度曲線とは著しく異なるものが得られる^{(1)~(3)}。 すなわち、後者の合金ではおよそ 60℃において約 20%程度の電気抵抗減少が起こるのに対して、 前者のものでは約30℃において同程度の電気抵抗の増加が起こる。このような著しい相違はそれ らの合金におけるマルテンサイト変態には性質の相異なるマルテンサイトが関与していることを示 唆する。実際、前者の合金における低温相、すなわち 💪 マルテンサイトに対しては、後者のもの における γ₂ に対してとは異なった結晶構造が提唱された⁽⁴⁾。しかしながら、 ζ₂ に対してはその 後も幾つかの異なった結晶構造が次々と提出され⁽⁵⁾、今日、その構造はまだ十分確立されるまでに 至っていない。 この点については次章においてもう少し詳しく述べる。一方、 く2マルテンサイトの 晶癖面及び内部欠陥などの結晶学的性質は Chen $^{(6)}$ によって最初に調べられた。彼によれば、 ζ_2' は母相の {100}面に近い晶癖面を持ち、また母相の {110}面に近い面上での双晶欠陥を持つ。 $Ahmed^{(7)}$ もほぼ同様の結果を報告した。 ζ'_2 の内部欠陥が双晶で、その双晶面が母相の $\{110\}$ 面に近いということは更に、 Birnbaum と Read⁽⁸⁾及び Ledbetter と Wayman⁽⁹⁾ によっても 報告された。しかし、これらの研究報告のうち、 Chen 及び Ahmed によるものは一般には公表さ れていない。また、後の二つの報告には ζ_2' の形態に関する具体的な観察結果は示されていない。 Toth と $\mathbb{P}^{(10)}$ は ζ'_{2} を初めて電子顕微鏡によって観察し、その形態は spike-like であること を示した。しかしながら、彼らの研究では電子顕微鏡によって観察された微視的な組織とその巨視 的な形態との関連及び ζ'_2 の内部欠陥については明らかにされなかった。

ところで、第1章で述べたように、50 at % Cd 組成付近の Au - Cd 合金は、 マルテンサイト状態で変形を受けると、予想される形状記憶効果ではなく擬弾性を示す⁽¹¹⁾。 この擬弾性的挙動は応力負荷の際の $\zeta'_2 \rightarrow \gamma'_2$ 変態と除荷の際の $\gamma'_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態によるとされている⁽¹²⁾。 このようなマルテンサイト間の相変態に伴う特異な機械的性質を理解するためには、それぞれのマルテンサイトの結晶構造、内部欠陥、形態並びに晶癖面などが正しく把握されていなければならない。しかるに、 ζ'_2 についてのそれらの結晶学的性質は十分に明らかにされてはいない。

そこで著者らは、それらの点を明確にするために、光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察並びに電子回 折による $\beta_2 \rightarrow \zeta_2'$ 変態に関する詳細な研究を行った。本章では、先ず ζ_2' の形態並びにそれに関 連する結果について述べ、 ζ_2' の結晶構造並びにそれに関連する結果については次章で詳述する。

8.2. 実験方法

50.0 at % Cd 配合組成の Au-Cd 合金インゴットを7.2 節で述べたと同様の方法で作製した。

-113-

このインゴット及びそれから切り出した各種観察用試料の熱処理法も前と同様であった。

光学顕微鏡観察には、母相の状態(約50℃)で電解研磨して得た表面の平坦な試料を用いた。 $\beta_2 \rightarrow \zeta_2'$ 変態に伴う表面起伏は非常に小さいためか、通常の方法では観察されにくかったが、 偏 光を用いることによって $\beta_2 \rightleftarrows \zeta_2'$ 変態の様子を明瞭に観察出来た。

電子顕微鏡観察には、マルテンサイトの状態(約10℃)で電解研磨して得た薄膜試料を用いた。 そのうちの一部の薄膜試料については更にアルゴンイオンによるエッチングを行った。その目的は 電解研磨によって生じたと思われる表面皮膜を取り除くことであった。エッチングの際にはイオン 照射による合金結晶の損傷を極力抑制するために、イオンの加速電圧、イオンビームの試料面に対 する入射角及び試料電流に留意した。実際の条件はそれぞれ2kV,25°及びく5 μA であった。 また、エッチング処理時間は約2時間であった。

光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察は室温から約200℃の温度範囲で行われた。前者の場合の試料加熱は簡単な加熱台を取り付けることによって行われた。後者の場合の試料加熱には試料加熱傾斜ス テージを用いた。電子顕微鏡の加速電圧は100kVであった。

8.3 実験結果

8.3.1. $\beta_2 \neq \zeta_2'$ 変態の光学顕微鏡観察

図 8 – 1 は Au – 50.0 at % Cd 合金における $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態過程の光学顕微鏡観察結果を示す。 一連の写真は試料の同一場所から撮られたものである。試料表面は予め母相状態での電解研磨によ って平坦にされているので、ここで見られる組織は変態に伴う表面起伏による。(a)は室温における 表面組織を示す。本合金の M₈ 点は室温より少し高い(約38 C⁽¹³⁾)ので、室温では、(a)に見られ るように、試料のほぼ全面にマルテンサイト組織が観察される。このような組織は偏光を使って初 めて明瞭に観察された。したがって、 $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態に伴う表面起伏は非常に小さいと考えられる。 さて、(a)における結晶粒AとBではマルテンサイト組織が異なっている。すなわち、結晶粒 A では バンド状の、そして結晶粒 B では平行四辺形状の組織が形成されている。それらの組織がそれぞれ 大きな一つのマルテンサイトの内部に対応するのか、あるいはまた一つのバンドあるいは平行四辺 形がそれぞれ一つのマルテンサイトのバリアントであるのかを知るには、母相とマルテンサイトの 共存状態を観察する必要がある。そこで、この試料を Af 点以上に加熱し、再び室温に冷却しなが ら組織変化を観察した。

(b),(c)及び(d)は加熱に伴う組織変化を示している。(b)は約 42℃における組織を示す。ここでは 平坦な母相の領域が所々に現われ、逆変態が起こり始めていることが分かる。(c)では逆変態が更に 進行し、マルテンサイト領域は島状になっているのが観察される。(d)は約 48℃における組織で、 すでに母相への逆変態が完了したことを示す。(e),(f)及び(g)は室温までの冷却に伴う組織変化を示 している。(e)は約31℃における組織である。ここではマルテンサイト領域が再び島状に現われて

-114 -



図 8 - 1. Au = 50.0 at % Cd 合金におけるマルテンサイト変態の様子を示す光学顕微鏡写真。偏光を使用。

いるのが観察される。(f)では変態が更に進行し、そして室温では(g)に見られるように再びマルテン サイト組織が試料の全面をおおっている。

以上の観察から分かることは、先ず部分的に変態が起きている場合、マルテンサイトがパンド状 あるいは平行四辺形状組織を持つ島状領域として存在するということ、またその島状領域は一般に 不規則な外形を持ち、母相との境には明確な結晶学的界面が存在しないということである。したが って、一つのバンドあるいは平行四辺形そのものがそれぞれ一つの ζ_2 マルテンサイトのバリアン トに対応すると考えられる。どちらの形態のマルテンサイトも同じ結晶構造を持つことは後に述べ る電子顕微鏡観察及び電子回折結果より確められた。したがって、バンド状領域は ζ_2 の二つの、 また平行四辺形状領域は四つのバリアントから成ると考えられる。 ζ_2 マルテンサイトのこのよう な異なる二つの形態は平行六面体状の ζ_2 の異なる側面に対応するか、あるいはまた変態応力の緩 和の仕方が場所によって異なることによると考えられる。いずれにしても、 ζ_2 のこのような形態 は前章の図7-1との比較から分かるように Au-47.5 at % Cd 合金における γ_2 の槍型とは明ら かに異なっている。

(c)におけるバンドの形態から見て、 く2 の晶癖面はバンドの長さ方向に平行な母相との界面とす るのが妥当と考えられる。そうすると、く2 の晶癖面はバリアント間の界面にほぼ平行であること が分かる。バンド状 く2 のバリアント間の界面が母相の { 100 } 面にほぼ平行であることは次章で 示される。したがって、 く2 の晶癖面は母相の { 100 } 面に近いと結論されるが、この結果は Chen⁽⁶⁾の結果にほぼ一致する。 しかしながら一方、個々のマルテンサイト内には、従来報告さ れたような双晶欠陥に対応する微細組織は観察されない。そこで、 く2 の内部欠陥については更に 電子顕微鏡観察によって検討する。

ところで、(a)と(g)とではマルテンサイト組織が明らかに異なっていることに気付く。すなわち、 (a)における結晶粒Λではほとんどのマルテンサイトがバンド状のものであったが、一度逆変態させ てから再び変態させると、(g)に見られるように、その結晶粒ではほとんど平行四辺形状のものに変わ っている。したがって、本合金には Cu-Zn⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ 及び Fe-Pt⁽¹⁶⁾合金などで観察されたような 組織上の記憶効果はないことが分かる。

8.3.2 電子顕微鏡組織

光学顕微鏡観察結果に対応して、電子顕微鏡観察においても二種類のマルテンサイト組織が観察 された。図8-2はく2の電子顕微鏡組織を示す。(a)及び(b)に見られるバンド並びに(c)に見られる 平行四辺形の大きさは光学顕微鏡組織におけるそれらの大きさとおゝよそ同程度である。したがっ て、それぞれのバンドあるいは平行四辺形が一つのく2のバリアントに対応すると言える。ここ で、(a)及び(c)は電解研磨だけで作製された薄膜試料から、(b)は更にイオンエッチした薄膜 試料から得られたものである。さて、(a)あるいは(c)におけるそれぞれのく2 内には、双晶または



積層欠陥に対応するような組織は観察されない。その代わりに何かぶつぶつとした組織が観察され る。このことは(a)における黒枠の領域の拡大写真(右肩に挿入)から明瞭に知られる。しかし、こ のような薄膜試料を一度アルゴンイオンでエッチングすると、(b)に示したように、そのようなぶつ ぶつ組織はとれて、代わりに波状の筋が観察されるようになる。このことは(b)における黒枠の領域 の拡大写真(右肩に挿入)から明瞭に知られる。したがって、(a)あるいは(c)に見られるような徴細 なぶつぶつ組織は電解研磨中に生じたある種の表面皮膜によるものと考えられる。

ところで、一見すると(b)に見られる筋は 52 マルテンサイトのいわゆる内部欠陥のように思われる。しかし、実はそうではないことを次項で明らかにする。

8.3.3. $\beta_2 \stackrel{?}{=} \zeta'_2$ 変態の電子顕微鏡観察

図 8 - 3 (a)はイオンエッチした薄膜試料から得られたバンド状 52 の電子顕微鏡写真のもう一例 である。それぞれのバンドには図 8 - 2 (b)におけると同様の筋が観察される。黒枠の領域から撮っ た制限視野電子回折図形を(d)に示す。(d)は複雑な様相を呈しているが、良く見るとそれは全く異質



図 8 - 3. β₂ ≓ ζ[']2 変態の様子を示す電子顕微鏡写真、(a)~(d)及びそれぞれに対応 する電子回折図形、(a)~(d)。詳しくは本文参照。

な二組の回折図形と多重反射から成っていることが分かる。すなわち、その一つは sharp な回折 斑点から成るもので、000と母相の110反射に対応する反射との間を三等分する特徴的な反射 (↑)を含んでいる。この回折図形は、すぐ後で明らかにされるように、 62 そのものからのもの である。その解析については次章で詳しく述べる。もう一つはストリークを伴った diffuse な回 折斑点から成るもので、そのストリークの方向はバンド内の筋の方向に垂直である。したがって、 diffuse な反射の組はその筋の存在と密接に関連していることが分かる。結局、(d)は対応する領 域が明らかに二相から成っていることを示す。このような回折図形はイオンェッチしない薄膜試料 からも常に得られた(図9-5参照)。当初、 diffuse な回折斑点は図8-2(a)及び(c)に見ら れるようなぶつぶつ組織に起因すると思われた。しかし、イオンエッチした試料との比較から、そ のようなぶつぶつ組織は電解研磨中に生じた表面皮膜によるコントラストであることが分かり、結 局 diffuse な回折斑点は $\boldsymbol{\zeta}_2'$ 内の筋状の生成物に対応するものであることが分かった。いずれに しても、 52 から得られた回折図形が余分な回折斑点を含むということはその構造解析を行う上で 甚だ不都合である。しかも、電子顕微鏡組織を見る限りにおいては、図 8 - 2 (b)あるいは図 8 - 3 (a)に見られるような 💪 内の筋は格子不変変形としての内部欠陥のように思われる。そこで、その ような第二相の生成を制御するために、試料の熱処理法を変えてその生成の様子を調べた。実際に 行った熱処理法は次の三通りであった。

(1) 溶体化処理後0℃の水に焼き入れる(焼き入れと同時に石英管を割る)。

(2) 溶体化処理後100℃(〉Ms)で100時間保持し、しかる後に室温まで空冷する。

(3) 8.2節で述べた所定の熱処理後室温(<< Ms)に約2週間放置する。

しかしながら、いずれの熱処理によっても ζ'_2 から得られた回折図形には diffuse な回折斑点が 現われていて、また熱処理の違いによる上記生成物の粗大化あるいは微細化などの変化は特に認め られなかった。そこで、 ζ'_2 内の筋状の生成物が変態のどのような段階で形成されるかを直接調べ るために、薄膜試料を電子顕微鏡内で室温から約 200℃まで加熱した後、再び室温に冷却しながら $\beta_2 \stackrel{\sim}{\leftarrow} \zeta'_2$ 変態の直接観察を行った。

図8-3(b)及び(b)はそれぞれ約60℃で撮られた(a)及び(a)に対応する電子顕微鏡写真及び電子回 折図形である。加熱に伴って、バンド間の界面は少し不明瞭になっている。しかし、それぞれのバ ンド内にはまだ筋が観察される。対応する回折図形は(a)と同様に二種類の回折図形から成っている。 しかし、sharp な回折斑点から成る回折図形には、もはや特徴的な1/3反射は見られない。その 回折図形は、(b)に示されているように、B2型母相の〈001〉晶帯図形として指数付け出来る。し たがって、試料は基本的には母相に逆変態していることが知られる。一方、diffuse な回折斑点 から成る回折図形に注目すれば、ストリークを伴った各反射列にはURISを二等分する反射が現 われていることが分かる。また、そのストリークの方向は母相の 110 逆格子ベクトルに平行であ る。したがって、(a)及び(b)に見られる筋状の生成物は2日様構造を持つこと、またそれは母相の

-119-

{110}面にほぼ平行な板状であることが分かる。(c)及び(c)はそれぞれ約200℃における(a)及び(d) に対応する電子顕微鏡写真及び電子回折図形である。(c)では、パンド及びパンド内の筋が共に消滅 している。このことに対応して、(c)にはB2型母相からの回折斑点のみが現われており、試料は完全 に母相に逆変態したことが分かる。ここで、110逆格子ベクトル方向のdiffuseなストリーク は〈111〉方向の原子の熱振動に基づく111逆格子シート⁽¹⁷⁾と〈001〉方位にあるEwald 球 との交線に対応するものと思われる。(d)及び(d)はそれぞれ試料を再び室温に冷却して得られた(a)及 び(d)に対応する電子顕微鏡写真及び電子回折図形である。注目すべきことは、(c)と(d)とでは、特に 組織上の相違がないにもかかわらず、(d)には特徴的な¹/8反射が単に母相の〈001〉方位の回折図 形に付け加えたように現われているということである。したがって、(d)はもはや単なる母相に対応 するものでないことは明らかである。似たような現象はTi-Ni合金⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾においても観察され ている。すなわち、(d)はマルテンサイト変態の前駆現象としての異常回折に酷似している。そこで、 (d)及び(d)が果してマルテンサイト変態のいわゆる前駆現象に対応するのか、それともく2 マルテン サイトの出現そのものに対応するのかを調べるために、今まで観察して来た薄膜試料を電子顕微鏡 内から取り出して光学顕微鏡観察を行った。

図8-4はその結果を示す。ここでは、図8-1に示したようなバンド状組織が全面に観察され



図8-4. 図8-3(d)に対応する薄膜試料の光学顕微鏡写真。

る。これから、その試料においてはマルテンサイト変態が完了していることは明らかである。した がって、図8-3(d)及び(d)は正に く2 マルテンサイトの出現に対応したものと言える。ただ、図8 -3(d)においては(a)におけるようなバンド界面が見られない。このことは、図8-4から分かるよ うに、薄膜のエッヂ付近に再び形成されたバンドは比較的巾が広いということから理解される。

さて、図8-3(d)には特徴的な内部欠陥が観察されない。しかし、その試料の巨視的な観察では、 確かにマルテンサイト組織が観察される。したがって、 ζ'_2 マルテンサイトは格子不変変形として の内部欠陥を持たない特異なマルテンサイトであると結論される。 2 日様板状生成物は薄膜試料における変態過程では結局現われなかった。したがって、それはバ ルク試料における変態歪の緩和の結果として二次的に生じたもので、 $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態そのものには 直接関係がないと言える。

ところで、薄膜試料を一旦 A_f 点以上に加熱した後再び室温に冷却すれば、図8-3(d)に示した ように、 ζ'_2 マルテンサイトからの純粋な電子回折図形を得ることが出来るということが分かった。 このような回折図形は ζ'_2 の構造解析を行う上で極めて好都合である。実際、バンド状及び平行四 辺形状 ζ'_2 の結晶構造はそのような回折図形をもとに検討された。この点については次章で詳述す る。

8.4.考察

8.4.1. *ζ*² マルテンサイトの形態

 ζ² マルテンサイトは、従来、母相の {100} 面に近い晶癖面を持ち⁽⁶⁾⁽⁷⁾、また母相の {110} 面に近い面上の双晶欠陥を持つ^{(6)~(9)}とされた。もし、図 8-1(c)に見られるような島状領域が 一つの く2 マルテンサイトで、その中のバンド状組織が内部欠陥としての双晶であるとすれば、島 状領域の外形は一般に不規則であるから、その晶癖面は定まらないことになる。更に、そのバンド 界面は、次章で明らかにされるように、母相の {100} 面にほとんど平行で、従来報告されたよう な { 110 } 面とは程遠い。そこで、島状領域は ζ'_2 のパリアントから成ると考えれば、前述したよ うに、晶癖面はバリァント間の界面にほぼ平行とみなされるから、結局それは母相の {100}面に ほぼ平行であることになり、従来の結果に一致する。しかし、そうだとすると今度は、前節で明ら かにされたように、 ζ'_2 には格子不変変形としての内部欠陥が存在しないことになる。一般のマル テンサイトは内部欠陥として双晶、積層欠陥あるいは転位を含んでいるので、内部欠陥の存在はマ ルテンサイトの重要な特徴の一つと考えられている⁽²⁰⁾。したがって、**く**2はその点において特異 なマルテンサイトであると言うことが出来る。しかし、内部欠陥を含まないマルテンサイトの生成 は現象論的には不可能ではない。すなわち、もし変態の際の Bain 変形そのものが無歪面を持つな らば、更に格子不変変形を導入しなくとも晶癖面は存在し得るからである。実際、内部欠陥を含ま ないマルテンサイトが Bywater と Christian⁽²¹⁾ によって Ti-Ta 合金に見い出されている。 しかし、 Ledbetter と Wayman⁽⁵⁾によって決定された Au-50.0at % Cd合金における母相と マルテンサイトの格子定数によれば、 $\beta_2
ightarrow \zeta_2'$ 変態の際の Bain 変形は厳密には無歪面を持たな い。ただ、その Bain 歪の絶対値は通常の鉄合金における 10~20%のそれと比べて1%以下と 極めて小さいことは注目される。したがって、合金成分の僅かな相違あるいは熱処理法の違いなど によって、 Bain変形が無歪面を有するようになることも可能であると考えられる。本実験では、 両相の格子定数の精密測定を行っていないので明確なことは言えないが、上述のように考えると、 格子不変変形に関する本実験結果と従来のものとの相違は合金成分あるいは熱処理法の微妙な違い

-121 -

8.4.2. ζ[']₂マルテンサイト内の 2H様生成物の生因

マルテンサイト内に観察される不均一変形には、一般に during-transformation strain を緩和するために起こるものと、 post-transformation strain を緩和するために起こるも のとの二種類があると考えられている⁽²²⁾。前者の変形がいわゆる格子不変変形であって、晶癖面 を不変面とするためにマルテンサイト内に必然的に導入されるものである。マルテンサイトの内部 欠陥としての双晶あるいは積層欠陥などはこの種の変形の結果である。これに対して、後者の変形 はマルテンサイトの周囲の母相あるいは他のバリアントから受ける拘束を緩和するために、そのマ ルテンサイト内に付加的に導入されるものである。前章の図7-1(b)、図7-2(c)及び(d)に示され たようなマルテンサイトの再配列並びにある種の鉄合金のマルテンサイトに見られている { 112 } 双晶 以外の { 011 } 双晶⁽²³⁾などはこの種の付加的変形の結果に対応すると考えられる。さて、図 8-3(d)及び(d) 並びに図 8-4は $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態そのものにはいわゆる格子不変変形が関与しない ことを明らかに示している。したがって、 ζ_2' 内の 2 H 様生成物はバルク試料における posttransformation strainの緩和の結果と考えられる。2H様生成物は図8-3(a)及び(b)から 分かるように、母相の {110}面に対応する面を底面に持っている。通常、貴金属基β相合金にお ける2H、9Rなど長周期積層構造を持つマルテンサイトの底面は母相の{110}面に対応し、そ して、それらのマルテンサイトは母相の {110} 面上の 〈110〉方向の剪断と逆ずれによって形成 されると考えられている⁽²⁰⁾。また、このような変態が起こる前の母相の { 1 1 0 } < 1 1 0 > 剪断に 対する抵抗を表わす弾性定数 $C'= \frac{1}{2}$ ($c_{11}-c_{12}$)が温度の低下に伴い異常減少することは良く 知られている $^{(24)(25)}$ 。本合金の母相のC'もまた M_s 点付近で減少することが Zirinsky $^{(26)}$ に よって示されている。前述したように、 $\beta_2 \rightarrow \zeta_2'$ 変態の Bain 歪は極めて小さい $^{(9)}$ ので、 ζ_2' の 結晶構造は母相の B2型構造と余り違わない。したがって、 52 マルテンサイトにおいても母相の $\{110\}$ 面に対応する面での剪断に対する抵抗は小さいと思われる。 2 H 様生成物は、 ζ'_2 のその ような性質のために、 post-transformation strain によって容易に形成されたものと考え られる。図8-3から分かるように、2日様生成物はく2が母相に逆変態するよりも少し高い温度 で消滅している。このことは Au-47.5 at % Cd 合金における $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'$ 変態のヒステリシスが本 合金における $\beta_2 \rightarrow \zeta_2'$ 変態のそれより少し大きい (13)ことに良く対応するように思われる。

8.5.結論

Au-50.0 at % Cd 合金における マルテンサイト変態を光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察並びに電子回折によって調べ、以下の結果を得た。

(1) β2 → ζ2 マルテンサイト 変態に伴う表面起伏は非常に小さく、偏光を用いることによって

-122-

初めて明瞭に観察された。

- (2) く2 マルテンサイトはバンド状あるいは平行四辺形状の形態を持っていた。く2 のこれら二つの異なる形態は平行六面体状のものの異なる側面に対応するか、あるいは変態応力の緩和の仕方の場所的な相違によるものと考えられるが、いずれにしても、 Au-47.5 at % Cd 合金の y2 マルテンサイトの槍型とは明らかに異なっていた。
- (3) バルク試料において形成される ζ² 内には、母相の { 110 } 面に対応する面に平行にあたかも 格子不変変形としての内部欠陥のように思われる筋が観察された。しかし、この筋は β₂ → ζ² 変態には直接関係がない2 H様板状生成物の存在によるものであることが示された。
- (4) **く**² は格子不変変形としての内部欠陥を持たない特異なマルテンサイトであることが明らかになった。

-4

参考文献(第8章)

(1)	L. C. Chang and T. A. Read: Trans. AIME, <u>189</u> (1951), 47.							
(2)	B. S. Subramanya, G. S. Baker, D. S. Lieberman and T. A.							
	Read: J. Aust. Inst. Metals, <u>6</u> (1961), 3.							
(3)	N. Nakanishi and C. M. Wayman: Trans. JIM, $\underline{4}(1963)$, 179.							
(4)	W. Köster and A. Schneider: Z. Metallk., <u>32(1940)</u> , 156.							
(5)	H. M. Ledbetter and C. M. Wayman: Met. Trans., 3(1972),							
	2349.							
(6)	C. W. Chen: Ph. D. Thesis, Columbia Univ., (1954).							
(7)	A. H. S. Ahmed: M. S. Thesis, Univ. of Illinois, (1958).							
(8)	H. K. Birnbaum and T. A. Read: Trans. Met. Soc. AIME, 218							
	(1960), 662.							
(9)	H. M. Ledbetter and C. M. Wayman: Acta Met., 20(1972), 19.							
(10)	R. S. Toth and H. Sato: Acta Met., <u>16</u> (1968), 413.							
(11)	N. Nakanishi, T. Mori, S. Miura, Y. Murakami and S. Kachi:							
	Phil. Mag., <u>28</u> (1973), 277.							
(12)	S. Miura, T. Mori, N. Nakanishi, Y. Murakami and S. Kachi:							
	Phil. Mag., <u>34</u> (1976), 337.							
(13)	S. Vatanayon and R. F. Hehemann: Shape Memory Effects in							
	Alloys, ed. by J. Perkins, Plenum Press, (1975), p.115.							
(14)	C. M. Wayman: ibid., p.l.							
(15)	S. Kajiwara: Proc. Int. Symp. Suppl. Trans. JIM, <u>17</u> (1976),							
	81.							
(16)	M. Umemoto and C. M. Wayman: ibid., p. 193.							
(17)	G. Honjo, S. Kodera and N. Kitamura: J. Phys. Soc. Japan,							
	<u>19</u> (1964), 351.							
(18)	G. D. Sandrock, A. J. Perkins and R. F. Hehemann: Met.							
	Trans., <u>2</u> (1971), 2769.							
(19)	K. Otsuka, T. Sawamura and K. Shimizu: phys. stat. sol.							
	(a), <u>5</u> (1971), 211.							
(20)	西山善次 :マルテンサイト変態基本編、丸善、(1971)。							
(21)	K. A. Bywater and J. W. Christian: Phil. Mag., <u>25</u> (1972),							
	1249.							
(22)	K. Shimizu and Z. Nishiyama: Met. Trans., $3(1972)$, 1055.							
(23)	M. Oka and C. M. Wayman: Trans. ASM, <u>62</u> (1969), 370.							
(24)	N. Nakanishi: Shape Memory Effects in Alloys, ed. by J.							
	Perkins, Plenum Press, (1975), p.147.							
(25)	H. Warlimont, G. Hausch, A. Prasetyo and F. Reynaud: Proc.							

Int. Symp. Suppl. Trans. JIM, <u>17(1976)</u>, 153.

S. Zirinsky: Acta Met., 4(1956), 164. -124-(26)

第9章 Au-50.0at%Cd 合金における c_2' マルテンサイトの結晶構造

9.1 緒 言

Au-50.0 at % Cd 合金の低温相、すなわち $\zeta'_2 マルテンサイト$ は Köster と Schneider⁽¹⁾ によって最初に見い出された。彼らは紛末X線回折法によってその結晶構造を $c_{a} = 0.88$ の正方 晶と同定した。しかし、 ζ'_2 の構造はその後も多くの研究者達によって研究され、幾つかの異なっ た結果が報告されて来た。それらの結果を表 9 – 1⁽²⁾に示す。表から分かるように、 ζ'_2 の構造は

表9-1. く2マルテンサイトの結晶構造に関する従来の研究結果。

Reference	Crystal Structure	Atoms per Unit Cell
Köster, Schneider(1)	bct, c/a=0.88	6*
Bystrom, Almin(3)	none proposed, but not bct	
Chen(4)	tetragonal, c/a=0.98	54
Wilkens(5)	rhombohedrally distorted B2, $\alpha = 89.60 \text{ deg}, \text{ c/a} = 0.715$	18
Ahmed(6)	tetragonal, c/a=0.98	54
Breedis, et al.(7)	rhombohedral, α=89.55 deg, c/a=1.24	54
Toth, Sato(8)	a γ brass structure, close to an ordered version of ζ -AgZn slightly distorted rhombohed rally, not incompatible with a hexagonal interpretation) , -
Wallace, et al.(9)	trigonal or hexagonal, c/a	9(powder) 27(single crystal)
Ledbetter, Wyaman(2) Vatanayon, Henemann(10)	trigonal or hexagonal c/a =0.715	18

Ledbetter とWayman による。

*Represents nearest interger deduced from lattice parameters on basis of zero volume change.

研究者によって多種多様であり、その構造はかなり複雑であることが窺える。しかしながら、前章 で示した くっからの電子回折図形、図8-3(d) において、000 反射と母相の 110 反射に対応す る反射との間を三等分する特徴的な反射が現われているということは くっとまた、通常の貴金属基 β相合金のマルテンサイトと同様に、ある種の長周期積層構造を持つ可能性を示唆しているかのよ うに思われる。実際にそうであるかどうかは、第1章で述べたように、他の貴金属基β相合金にお けるマルテンサイトとの関連並びに本合金の持つ超弾性的性質との関連において興味が持たれる。 本章では、くっに関しては従来余り行われなかった制限視野電子回折によって、くっの結晶構造 を詳細に検討した結果について述べる。

9.2. 実験方法

合金試料の作製法、熱処理法及び実験条件は7.2節及び8.2節に述べたと同様であった。

ζ² マルテンサイトに対する幾つかの結晶構造モデルについての逆格子における強度分布、面間 隔及び面間角度の計算は大型電子計算機によって処理された。

9.3. 実験結果

9.3.1. 制限視野電子回折

前章の図 8 - 3 (d)に見られる $\frac{1}{3}$ 反射に似た反射は 9 R あるいは 18 R 型構造を持つマルテンサ イトから得られる c^* 軸を含む〔 $u \circ 0$ 〕型方位の電子回折図形にも現われる。そこで、通常の長 周期積層構造の解析におけると同様に、〔 $u \circ 0$ 〕型方位に相当する幾つかの回折図形を撮り、 ζ'_2 の構造が果たしてどのような積層構造として理解され得るかを検討した。図 9 - 1 は ζ'_2 から実際 に得られた幾つかの方位の電子回折図形である。ここで、(c),(d),(e),(f)及び(h)は一つの ζ'_2 マル テンサイトの同一場所から試料をそのマルテンサイトの c^* 軸に相当する軸のまわりに傾斜して得 られたものである。各回折図形中に示した反射指数については後述する。さて、図 9 - 1 に示した 電子回折図形はいずれも $\frac{1}{3}$ 反射を含む反射列に垂直な面に関して鏡面対称であることに気が付く。 したがって、 ζ'_2 は 9 R構造などのような R型ではなく、むしろ H型の積層構造を持つと考えられ る。もしそうならば、(b),(c),(d)及び(g)の回折図形は母相の 110 反射に対応するマルテンサイト の反射(030 と指数付けされている反射)の l指数が6であることを示している。そこで、 ζ'_2 に対して 6 H型の積層構造モデルを立てて実験結果と比較して見た。

6 日型長周期積層構造には、6H1 (ABCACB)と6H2(ABCBCB)の二種類のものが 考えられる⁽¹¹⁾。しかしながら、いずれの構造の逆格子においても、実際に観察されているような l指数が2nあるいは2n±1の反射から成る c^{*}軸に平行な反射列は存在しない。すなわち、 6H1構造におけるc^{*}軸に平行な反射列はl=6nあるいはl キ 6nの反射から成り、また6H2 構造におけるそれはl=6nあるいはl=nの反射から成る。更に、このような積層構造モデルの 決定的な難点は(h)の回折図形を説明出来ないことである。すなわち、通常の積層構造において、 00lの反射列における000と母相の110に対応する反射との間に現われる反射は多重反射に よる見掛け上のものである。ところが、試料傾斜によって他の反射列を消去して得た(h)には1/3反 射が依然として現われている。したがって、(h)におけるそれら1/3反射は ζ2に固有のものである と考えられる。また、底面の積層位置がずれている変則型の積層構造であるとしても、図9-1を すべて矛盾なく説明し得るモデルは存在しなかった。

結局、母相の {110}面に対応する面を底面とする通常のどのような長周期積層構造によっても 図 9 - 1 を矛盾なく説明することは出来ず、したがって ζ_2' の構造は単純な積層構造ではないと結 論される。



図 9 - 1. *く*² マルテンサイトから得られた電子回折図形。(a) (100) 方位。(b) (201) 方位。 (c) (101) 方位。(d) (203) 方位。(e) (102) 方位。(f) (205) 方位。(g) (201) 方位。

9.3.2。 三方晶モデル

最近、Ledbetter と Wayman⁽²⁾ は Au-50.0 at % Cd 合金における ζ'_2 マルテンサイトの結晶構造を X線回折によって調べ、その単位胞が a = 8.1083 Å及び c = 5.7984 Å ($c'_a = 0.7151$)の六方晶であると報告している。 図 9 - 2 は彼らが提唱したその六方晶と母相との間の格子対応を



 $C_{\rm H}/d_{\rm H} = \sqrt{2}/2 = 0.707$ $Vol_{\rm H} = (\sqrt{3}/2)d_{\rm H}^2C_{\rm H} = 9d_{\rm C}^3$

図 9-2. Ledbetter と Wayman による ζ'_2 マルテンサイトの三方晶 モデル。母相と ζ'_2 マルテンサイトとの格子対応を示す。

示している。すなわち、母相の B 2 格子は〈1 1 1〉*a* を陵とする $\alpha = 109.47^{\circ}$ の三方晶と同等であ るが、 図 9 - 2 はその三方晶を六方晶の単位胞として表わしたものである。母相の B 2 格子はその 六方晶の軸比が $1/\sqrt{2} \simeq 0.7071$ であることに相当する。彼らによれば、 ζ'_2 はその c 軸方向に 約 1 %の膨張及び a 軸方向に約 0.2 %の収縮、更に僅かな原子の shufflingによって形成される。 その僅かな格子変形によって、その六方晶の軸比は $1/\sqrt{2}$ から少しずれる。その結果、その格子は 立方対称を失って三方晶となる。しかし、彼らは**く**2の単位胞における実際の原子位置を調べてい ないので、**く**2が果たして三方対称を持つかどうかは彼らの研究では明らかでない。

一方、 Vatanayon と Hehemann⁽¹⁰⁾ は同じく Au-50.0 at \mathscr{S} Cd 合金における ζ'_2 の結晶構 造をX線回折によって調べ、その単位胞が Ledbetter と Wayman のそれと同等であることを確 めた。 更に、 彼らはプリセッ ション法によってその単位胞における原子位置を決定し、 ζ'_2 が 実際に三方対称を持つことを示した。彼らによれば、 β_2 から ζ'_2 への変態に伴う原子の shuffling





図 9-3. Vatanayon と Hehemann による ζ'_2 マルテンサイ 図 9-4. 三方晶構造の逆格子。(a) 〔001〕方位の逆格子断面。 トの三方晶モデル。 $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2 変態に伴う原子の複雑$ (b) 〔120〕方位の逆格子断面。 な shuffling の様子を示す。 -129-

は、図9-3に示されているように、母相のすべての〈100〉方向に起こっていて、通常の長周期 積層構造を持つマルテンサイトが形成される場合のものに比べて非常に複雑である。しかし、 く2 の c 軸は B 2 格子としての六方晶のそれと同様に三回軸を保持している。彼らによって調べられた 原子位置に関する結果を表 9-2に示す。ここで、左欄は母相における六方晶表示での原子位置、

Atoms	Initial Positions			Displacements			Final Positions		
Aul	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Au2	1/3	2/3	0	0	0	0	1/3	2/3	0
Au3	2/3	1/3	0	0	0	0	2/3	1.3	0
Au4	1/3	0	2/3	-0.6/24	0	0.6/24	7.4/24	0	16.6/24
Au5	0	1/3	2/3	0	-0.6/24	0.6/24	0	7.4/24	16.6/24
Au6	2/3	2/3	2/3	0.6/24	0.6/24	0.6/24	16.6/24	16.6/24	16.6/24.
Au7	2/3	0	1/3	0.6/24	0	-0.6/24	16.6/24	0	7.4/24
Au8	0	2/3	1/3	0	0.6/24	-0.6/24	0	16.6/24	7.4/24
Au9	1/3	1/3	1/3	-0.6/24	-0.6/24	-0.6/24	7.4/24	7.4/24	7.4/24
Cd1	0	0	1/2	0	0	0	0	0	1/2
Cd2	1/3	2/3	1/2	0	0	0	1/3	2/3	1/2
Cd3	2/3	1/3	1/2	0	0	0	2/3	1/3	1/2
Cd4	1/3	0	1/6	-0.6/24	0	0.6/24	7.4/24	0	4.6/24
Cd5	0	1/3	1/6	0	-0.6/24	0.6/24	0	7.4/24	4.6/24
Cd6	2/3	2/3	1/6	0.6/24	0.6/24	0.6/24	16.6/24	16.6/24	4.6/24
Cd7	2/3	0	5/6	0.6/24	0	-0.6/24	0	0	19.4/24
Cd8	0	2/3	5/6	0	0.6/24	-0.6/24	16.6/24	16.6/24	19.4/24
Cd9	1/3	1/3	5/6	-0.6/24	-0.6/24	-0.6/24	7.4/24	7.4/24	19.4/24

表 9-2. $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態前後の原子位置。 Vatanayon と Hehemann による。

中欄は各原子の変位ベクトル、そして右欄は **ζ**² における最終的な各原子の位置を表わしている。 このような構造はもはや単純な積層構造ではない。

前項で述べたように、 ζ'_2 から得られた電子回折図形、図 9 - 1 は通常の単純な積層構造では説明出来ない。そこで、それらの回折図形が上記三方晶によって説明され得るかどうかを検討した。 その結果を次項で述べる。

9.3.3. 電子回折結果との比較

表 9 - 2 に示された原子位置を用いると、その三方晶構造の構造因子は次のように表わされる。 すなわち、

$$l = 2 n \mathcal{O} \oplus, F = (f_{Au} + f_{Cd}) \{ F(0) + F(1) + F(2) \},$$
$$l = 2 n \pm 1 \mathcal{O} \oplus, F = (f_{Au} + f_{Cd}) \{ F(0) - F(1) + F(2) \}, \dots, (9-1)$$

ここで、 f_{Au} 及び f_{Cd} はそれぞれ Au及び Cd の原子散乱因子、また F(0), F(1)及び F(2)はそれぞれ次のように定義される指数 h, k, l (六方晶の三軸表示)の関数である。

$$F(0) = 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{h+2k}{3}\right) + \exp 2\pi i \left(\frac{2h+k}{3}\right),$$

$$F(1) = \exp 2\pi i \left(\frac{7.4h+4.6l}{24}\right) + \exp 2\pi i \left(\frac{7.4k+4.6l}{24}\right) + \exp 2\pi i \left(\frac{16.6h+16.6k+4.6l}{24}\right),$$

$$F(2) = \exp 2\pi i \left(\frac{16.6h+7.4l}{24}\right) + \exp 2\pi i \left(\frac{16.6k+7.4l}{24}\right) + \exp 2\pi i \left(\frac{16.6k+7.4l}{24}\right)$$

$$+ \exp 2\pi i \left(\frac{7.4h+7.4k+7.4l}{24}\right) - \dots (9-2)$$

したがって、上記三方晶構造の逆格子における回折強度分布は | F1²を計算することによって得ら れる。図 9 - 4 はその結果を定性的に図示したものである。ここで、(a)及び(b)は三方晶構造のそれ ぞれ〔001〕及び〔120〕方位の逆格子断面における強度分布を表わしている。黒丸及び白丸はそ れぞれ基本格子及び規則格子反射、また(b)における×印は(a)におけるO'S'断面上の逆格子点を表 わす。丸の大小は相対強度を定性的に示している。

さて、その三方晶構造の逆格子と実際に得られた電子回折図形とを詳細に比較検討した。その結 果、図9-1に示した回折図形は三方晶構造の *b** 軸を含む方位のものとして、逆格子点の位置に 関してのみならず、定性的にではあるが、回折強度に関しても矛盾なく説明出来ることが判明した。 すなわち、図9-1(a),(b),(c),(d),(e),(f)及び(g)の回折図形はそれぞれ図9-4(b)におけるOA, OB, OC, OD, OE, OF及びOG逆格子断面に対応する。OBとOG断面にそれぞれ対応す る図9-1(b)と(g)との回折図形において、強度分布が実際に異なるということは *ζ*² マルテンサイ トが三方対称を持つことを示している。

結局、電子回折の結果から、 ζ'_2 の結晶構造は母相の $\{110\}$ 面に対応する面を底面とする通常の単純な長周期積層構造ではなく、最近 Ledbetter と Wayman 及び Vatanayon と Hehemannが提唱した、母相の $\{111\}$ 面に対応する面を(001)面として複雑な原子の shufflingを伴った三方晶であることが確められた。前章の図 8 – 3(d)及び(d)並びに図 9 – 1に示した電子回折図形はすべてその三方晶構造によって指数付けされている。

9.3.4. 結晶方位関係

く2 マルテンサイトの結晶構造が三方晶であることが判明したところで、前章に示した実験結果 に逆のぼり、三方晶く2 と母相との間の結晶方位関係について検討する。

バルク試料中で生じた く2 マルテンサイトから得られた電子回折図形には、図8-3(a)で見たように、2H様構造を持つ板状生成物からの diffuse な回折斑点が現われる。その diffuse な回 折斑点は、く2 が母相に逆変態した後でも、余り高くない温度範囲では消えずに残っている。した がって、その diffuse な斑点を基準にすれば、 ζ'_2 と母相との間の結晶方位関係に関する知見を 得ることが出来る。実際、図 8 - 3(a)と(b)とから、両格子間にはほぼ次のような面に関する平行関 係が成り立っていることが知られる

これらの平行関係は次のような結晶方位関係として表現出来る。

$$(001) \zeta'_{2} / (111) \beta_{2}$$

 $(1\bar{1}0)\zeta_{2}' / (10\bar{1})\beta_{2}$ あるいは $(100)\zeta_{2}' / (11\bar{2})\beta_{2}$ 。

この方位関係は図 9 - 2 あるいは図 9 - 3 に示した母相と ζ'_2 との間の格子対応関係そのものであ る。この結果は Ledbetter と Wayman (12)のX線回折結果に一致する。ただ、格子対応のバリア ントの選び方が両者の間で異なっている。ここでは、Vatanayon と Hehemann (10)に従って、格 子対応のバリアントを次のように指定している。

$$a \frac{1}{\zeta_{2}} = a \frac{1}{\beta_{2}} + a \frac{2}{\beta_{2}} - 2 a \frac{3}{\beta_{2}} ,$$

$$a \frac{2}{\zeta_{2}} = -2 a \frac{1}{\beta_{2}} + a \frac{2}{\beta_{2}} + a \frac{3}{\beta_{2}} ,$$

$$a \frac{3}{\zeta_{2}} = a \frac{1}{\beta_{2}} + a \frac{2}{\beta_{2}} + a \frac{3}{\beta_{2}} .$$

したがって、 52 における方向及び面に平行な母相におけるそれぞれの方向及び面は次のような関係から知られる。

母相とマルテンサイトとの間の格子対応そのものが両相間の結晶方位関係となるようなマルテンサイト変態は他に余り例がない。このような特殊性は $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態に伴う格子歪が極めて小さい⁽²⁾ ことによると思われる。

9.3.5. 隣接する 52間の結晶学的関係

図 9 - 5 はバルク試料内に生成したバンド状の ζ'_2 マルテンサイトの電子顕微鏡写真、(a)、並びにそのそれぞれの黒枠領域に対応する制限視野電子回折図形、(b),(c)及び(d)を示す。この薄膜試料は電解研磨だけで作製されたので、(a)においても前章の図 8 - 2(a)におけると同様に細かいぶつ



図 9 - 5. バンド状 **ζ**² マルテンサイト間の結晶学的関係を示す電子顕微鏡写真、(a)と電子回折図形、(b)~(d)。詳しくは本文参照。

ぶつ組織が観察される。このような試料から得られた電子回折図形は一般にイオンエッチした試料 から得られたもの程鮮明でなかった。それは表面皮膜による電子の非干渉性散乱の影響があったた めと考えられる。しかし、(b)及び(c)においても、弱いながらも図8-3(g)におけると同様に く2の 010 逆格子ベクトル方向にストリークを持つ diffuse な反射が現われているのが認められる。 それらにおいては、更に010 と直交する 212 逆格子ベクトル方向にストリークを持つもう一 組の diffuse な反射も現われている。したがって、(a)における各バンド状 く2 マルテンサイトに は、(030)のみならず(212)面上にも2日様板状生成物が形成されていると考えられる。しか し、そのような生成物の存在に対応するコントラストは(a)ではぶつぶつとした表面皮膜のために明 らかでない。

さて、(a)における二つのバンド状 52の界面を含む領域から撮った電子回折図形(d)に注目しよう。

(d) は(b)と(c)の重ね合わせに対応する。(d)から分かることは(b)と(c)の回折図形が 121 逆格子ベクト ルを共有し、互に(121)面に関して鏡面対称の関係にあるということである。すなわち、右下の 矢印で示した部分の拡大図(右下の白枠)は(b)及び(c)における 121 逆格子ベクトルの方向が正確 に一致することを示し、また右上に矢印で示した部分の拡大図(右上の白枠)は(b)における 111 と(c)における 111 逆格子ベクトルの方向が、僅かではあるが、明らかにずれていることを示して いる。この僅かなずれは ζ'_2 の(121)と(111)面とのなす角及び(121)と(111)面との なす角の差として説明出来る。すなわち、(121)及び(111)面は、式(9-3) から知られる ように、それぞれ互に直交する母相の(100)及び(010)面に対応するが、実際にはそれらは 90°から僅かにずれた 90.43°の角度をなす。したがって、(121)と(111)面とのなす角は 89.57°となり、それらの角度差は 90.43°- 89.57°= 0.86°となる。この値は(d)における実鋼 値(\leq 1°)に良く一致する。一方、(a)と(d)から分かるように、 ζ'_2 の(121)面はバンド状 ζ'_2 間の界面に平行である。上述したように、 ζ'_2 の(121)面は母相の(100)面に対応する。した がって、隣接する二つのバンド状 ζ'_2 は(121)面に関して互に鏡面対称の方位関係にある結晶学 的に等価なバリアントであると結論される。

前章の図 8 - 1 (c)によると、バンド状 ζ'_2 マルテンサイトのバリアント間の界面は ζ'_2 の晶癖面にほぼ平行とみなすことが出来た。 したがって、上記の結果は ζ'_2 の晶癖面が母相の { 100 } 面にほぼ平行であることを示している。この結果は従来のもの ⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽¹²⁾にほぼ一致する。

9.4.考察

9.4.1. 三方晶 ζ'_2 マルテンサイトの生成機構

B 2 あるいは DO₃ 型 母相から 2H、 9R あるいは 18R 型 などの 長周期積層 構造への構造変化は、 格子変形のみならず原子の shuffling においても、 B 2 型母相から三方晶 ζ_2' へのそれと全く異 なっている。長周期積層構造を持つマルテンサイトは母相の〈110〉と〈110〉方向に沿う膨張及 び〈001〉方向に沿う収縮とから成る格子変形並びにこの格子変形によって生じた母相の{110} 面に対応するマルテンサイトの底面に平行な±(100)方向の shuffling によって形成される と、一般に考えられている⁽¹³⁾。したがって、この場合の原子の shuffling は母相における {110}〈110〉 剪断モードに対応すると考えられる。貴金属基β相合金の母相におけるいわゆ る格子軟化現象はこの剪断変形に対する抵抗を表わす弾性定数 $C = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12})$ が温度の低 下と共に減少するということに対応している。それ故に、B 2 あるいは DO₃型の母相から長期積 層構造を持つマルテンサイトへの変態は格子軟化現象と密接に関連すると一部では考えられている⁽¹⁴⁾。 これに対して、三方晶の ζ_2' マルテンサイトは、前述したように、母相の〈111〉方向に沿う膨張 と〈112〉及び〈211〉方向に沿う収縮並びに図 9 - 8 に示したような非常に複雑な原子の shuffling によって形成される。この場合の shuffling は長周期積層構造への変態のようにあ る一つの原子面上のある方向に限られるものではなく、母相のすべての〈100〉方向に起こる。

-134-

Vatanayon と Hehemann (10)によれば、そのような shuffling は母相における 2/3 {111} 〈111〉, 2/3 {110} <110>, 2/3 {011} <011>及び 2/3 {101} <101 >の四つの縦波の原子変位波の合成に よって表わされ得る。したがって、この場合の原子変位はいわゆる格子軟化現象とは直接的には結 び付かない。しかしながら、もしそうだとすると、 ζ_2' と Au-47.5 at % Cd 合金における γ_2' と では生成時の原子の shufflingの様子が全く異質の原子変位波によって表わされることになる。 したがって、外部応力によって 💪 が容易に 🖌 に変態しまた応力除荷によって容易にその逆変態 が起こるという中西ら⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾の報告は、 Cu-Al-Ni合金におけるマルテンサイト間の応力誘起 変態の場合⁽¹⁷⁾とは異なって、理解しにくいことになる。一方、バルク試料内に生成した ζ_2' マル テンサイトには、図9-5から分かるように、2日様板状生成物が(030)面のみならず(212) 面上にも形成されている。これらの面はそれぞれ母相の(110)及び(110)面に対応するので、 そのことは{110} 〈110〉剪断モードに対応する shuffling が本合金においても起こり易い ことを示唆している。したがって、 52 における複雑な原子変位はそのような剪断モードと全く無 縁というわけではなく、例えば(110)〔110〕と(110〕〔110〕の剪断モードに対応する shuffling の合成として理解される可能性があるように思われる。 更に、 Vatanayon と Hehemann⁽¹⁰⁾によって決定された **ζ**² における原子位置は必ずしも一義的なものとは思われない。とい うのは、彼らの結果は **ζ**²の純粋な単結晶 X線回折図形から得られたものではなく、前章及び本章 に示した光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察結果並びに電子回折結果から推察されるように、幾つかの バリアントからの反射及び2H様生成物からの反射が同時に現われた回折図形における強度測定か ら得られたものと思われるからである。幾つかの反射の接近あるいは重なりは反射強度の測定上問 題になると考えられる。

したがって、く2 マルテンサイトの結晶構造及びその生成機構に関しては更にく2 の単結晶X線 回折図形を得るなどして詳細に検討する必要があると考えられる。

9.4.2. ζ'_2 マルテンサイトといわゆるプレマルテンサイトとの類似性

く2 マルテンサイトからの電子回折図形はあたかも B 2 型母相からのそれに単に 1/3 反射が付け 加わっただけのように見える。このような回折図形は、Vatanayon と Hehemann⁽¹⁰⁾がX線プリ セッション法による研究報告において指摘しているように、Ti-Ni 合金におけるマルテンサイト 変態前のいわゆるプレマルテンサイト状態からの回折図形⁽¹⁸⁾に非常に良く似ている。実際、大塚 ら⁽¹⁹⁾が液体窒素温度まで冷却した Ti-Ni 合金の残留母相と思われる領域から得た電子回折図形 は三方晶 く2 によっても完全に説明されるように思われる。一方、永沢ら⁽²⁰⁾が Cu-A1-Zn 合金 におけるマルテンサイト変態に前駆する異常回折として報告している電子回折図形もまた三方晶 く2 からのある方位のものに酷似していることは注目に値する。これまでプレマルテンサイトと考えら れた母相状態からの回折図形が本合金の三方晶 く2 マルテンサイトからのものに極めて良く似てい

-135-

るということは変態前の母相と思われた領域が実は **ζ**² そのもので、ただその生成に伴う表面起伏 が小さいこと及び **ζ**² には内部欠陥がないことなどの特異的な事情のために、その存在が見落され ていた可能性があることを示唆しているように思われる。実際、本実験においては、 **ζ**² の生成に 伴う組織上の変化は注意深い光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察によって初めて明瞭に確認された。し たがって、いわゆるプレマルテンサイトの問題は上述の観点から再検討される必要があると考えら れる。

もし、プレマルテンサイトと考えられていた母相が実際には **ぐ**² マルテンサイトそのものである とすると、 2 H、 9 R 及び 1 8 R などの長周期積層構造を持つマルテンサイトは B2 あるいは DO3 型母相から直接生ずるのではなく、三方晶 **ぐ**² を経て形成されることになる。実際、上記 Ti-Ni 及び Cu-A1-Zn 合金では異常回折が現われた後更に低温に冷却した時に、 2 H あるいは 18 R 型 構造を持つマルテンサイトへの変態が見い出されている。このような変態過程は次のように理解さ れるだろう。つまり、熱振動が活発な比較的高温においては、例えば母相の(110)〔110〕と (110)〔110〕の剪断モードに対応する原子の shuffling が 同時に起き、それらの合成とし て三方晶 **ぐ**² が形成されるのに対して、低温ではそのうちの一つのモードに対応する shuffling だけが進行することによって通常の長周期積層構造を持つマルテンサイトが形成される。

三方晶 ζ₂ と通常の長周期積層構造を持つマルテンサイトが実際どのような関係にあるのかはβ 相合金におけるマルテンサイト変態の機構にかかわる重要な問題であり、ζ₂ における原子位置の 精密な決定と共に今後の重要な研究課題である。

9.5. 結 論

本実験で得られた結果を以下に要約する。

 (1) く2 からの電子回折図形は、逆格子点の位置に関してのみならず定性的にではあるけれども回 折強度に関しても、最近の三方晶モデルによって矛盾なく説明されることが分かった。したがっ て、く2 の結晶構造は通常の貴金属基β相合金におけるマルテンサイトのような母相の{110} 面に対応する面を底面とする単純な積層構造ではなく、母相の{111}面に対応する面を(001) 面として僅かな格子変形と複雑な原子変位によって形成される三方晶であると結論された。
 (2) く2 と母相との間の結晶方位関係として、

の関係を得た。この関係は Ledbetter と Wayman による両格子間の格子対応関係そのものであった。

(3) 隣接する二つのバンド状 52 は母相の {100}面に対応する (121)面に関して互に鏡面対称の方位関係にあるバリアントであることが明らかになった。

(4) バンド状 **ζ**² 間の界面が母相-マルテンサイト界面にほぼ平行であることから、**ζ**² の晶癖面は母相の { 100 } 面にほぼ平行と結論された。

参考文献(第9章)

- (1) W. Köster and A. Schneider: Z. Metallk., <u>32</u>(1940), 156.
- (2) H. M. Ledbetter and C. M. Wayman: Met. Trans., <u>3</u>(1972), 2349.
- (3) A. Byström and K. E. Almin: Acta Chem. Scand., 1(1947), 76.
- (4) C. W. Chen: Ph. D. Thesis, Columbia Univ., (1954).
- (5) M. Wilkens: Thesis, Max-Plank Inst. Metallf., Stuttgart, (1955).
- (6) H. S. U. Ahmed: Thesis, Univ. of Illinois, (1958).
- (7) J. F. Breedis, D. S. Lieberman and T. A. Read: unpublished work, (1962), guoted in Ref. (2).
- (8) R. S. Toth and H. Sato: Acta Met., <u>16</u>(1968), 413.
- (9) W. Wallace, W. D. Hoff and W. J. Kitchingman: Acta Cryst., A24(1968), 680.
- (10) S. Vatanayon and R. F. Hehemann: Shape Memory Effects in Alloys, ed. by J. Perkins, Plenum Press, (1975), p.115.
- (11) H. Sato, R. S. Toth and G. Honjo: J. Phys. Chem. Solids, 28(1967), 137.
- (12) H. M. Ledbetter and C. M. Wayman: Acta Met., 20(1972), 19.
- (13) 西山善次:マルテンサイト変態基本編、丸善、(1971).
- (14) N. Nakanishi: Shape Memory Effects in Alloys, ed. by J. Perkins, Plenum Press, (1975), p.147.
- (15) N. Nakanishi, T. Mori, S. Miura, Y. Murakami and S. Kachi: Phil. Mag., <u>28</u>(1973), 227.
- (16) S. Miura, T. Mori, N. Nakanishi, Y. Murakami and S. Kachi: Phil. Mag., 34(1976), 337.
- (17) K. Otsuka, H. Sakamoto and K. Shimizu: Scripta Met., <u>10</u> (1976), 983.
- (18) G. D. Sandrock, A. J. Perkins and R. F. Hehemann: Met. Trans., 2(1971), 2769.
- (19) K. Otsuka, T. Sawamura and K. Shimizu: phys. stat. sol. (a), 5(1971), 211.
- (20) A. Nagasawa, A. Gyobu, K. Enami, S. Nenno and N. Nakanishi: Scripta Met., <u>10</u>(1976), 895.
第10章 総 括

規則格子合金におけるマルテンサイト変態は一般に熱弾性型であり、またこの種の変態に密接に 関連してそれらの合金が形状記憶及び擬弾性効果といった特異な機械的性質を示すという点で注目 される。熱弾性型変態の要因及び上記の特異な現象の機構を解明していくためには、それらの合金 におけるマルテンサイトの形態、結晶構造、内部欠陥及び晶癖面など、変態の結晶学的諸性質を明 らかにすることが不可欠である。このような観点から、本研究は鉄合金の中では唯一つの熱弾性型 変態を起こす Fe3Pt 規則格子合金及び B2 型規則格子合金の代表的な合金であるところの Cu-Zn 並びに Au-Cd β相合金におけるマルテンサイト変態の結晶学的性質を光学顕微鏡及び電子顕 微鏡観察、電子回折並びにX線回折によって明らかにすることを目的として行われたものである。 本研究の特色は、それらの各種実験手段において、試料冷却あるいは加熱ステージを駆使し、変態 の結晶学的性質をサブゼロ 温度で直接詳細に調べたことにある。薄膜試料におけるマルテンサイト 変態の電子顕微鏡的研究においては、バルク試料におけるそれとの形態上及び構造上の対応に十分 留意した。概要は次の通りである。

第1章では、規則格子合金におけるマルテンサイト変態の結晶学的研究の意義及び本研究の目的 について述べた。

第2章では、僅かに規則化した Fe3Pt 合金における非熱弾性型マルテンサイト変態について、 本合金系に関してはそれまで一度も行われなかった電子顕微鏡観察によって調べた結果について述 べた。ここでは、マルテンサイトの規則格子構造は母相の L12型規則格子の Bain 変形から予想 されるものに一致することが明らかになった。このことは鉄合金における母相とマルテンサイトと の格子対応として仮定されて来た Bainの対応関係が妥当なものであることを初めて直接的に実証 した。また、マルテンサイトの内部欠陥は母相の鏡映面に対応する面、すなわちマルテンサイトの *l* 指数に2を持つ特定の{112}面上の双晶であることが明らかになり、変態双晶に対する現象論 の仮定が実証された。更に、そのような双晶モードの物理的な意味について考察した。

第3章では、 Fe-Pt 合金におけるマルテンサイト変態が母相の規則化に伴って非熱弾性型から熱弾性型へ変化する過程を、24 at % Pt 組成の合金について、650℃での規則化処理時間をいろいろに変えて詳細に調べた結果について述べた。ここでは、 $S \simeq 0$ における非熱弾性型マルテンサイトの構造はBCCであったが、規則状態における熱弾性型のそれの基本格子は置換型の鉄合金におけるマルテンサイトとしては類のない非常に大きな軸比を持つBCTであることが判明した。その格子定数は、例えば $S \simeq 0.8$ では -196℃において、a = 2.857 Å、c = 8.176 Å及び c/a = 1.112 であった。マルテンサイトがBCC構造のものからBCT構造のものへ変化する様子は規則化処理時間に対して連続的であった。また、熱弾性型の変態に伴う体積変化は非熱弾性型の場合のものに比べて著しく小さく、 $S \simeq 0.7$ 及び 0.8 ではほとんど 0 あるいは負の値にすらなることが判明した。こ

のように小さな体積変化は強磁性母相の特異な磁気的性質に起因するインバー効果によることが 明らかにされた。したがって、本合金における熱弾性型変態の出現には T_C が M_S より高いこと、 より正確には T_C − M_S 之 100℃であることが本質的に重要であることが指摘された。熱弾性型マ ルテンサイトの内部欠陥は {011}面上の双晶ではなく、非熱弾性型マルテンサイトのそれと同様 に、 / 指数に2を持つ特定の {112}面上の双晶であった。このことは変態双晶がマルテンサイト の単なる塑性変形の結果としてではなく、むしろ母相-マルテンサイト界面を無歪かつ無回転とす るために必然的に導入されるものであることを示唆した。更に、熱弾性型マルテンサイトの双晶欠 陥は、非熱弾性型マルテンサイトのそれに比べて、細かくかつ密であることが判明した。

第4章では、Fe₃Pt 不規則相合金における非熱弾性型マルテンサイト変態とその規則相合金に おける熱弾性型のそれとの結晶学的性質の相違を現象論的に考察した。その結果、両者の変態の結 晶学的性質の相違の中で、形状変化の大きさの晶癖面に垂直な成分、すなわち変態に伴う体積変化 における相違が最も著しいことが明らかになった。熱弾性型の変態に伴う非常に小さな体積変化は 変態が熱弾性型になるための物理的な要請に合致するものであり、したがって上記の相異点は両者 の変態の結晶学的性質の相違の中で最も本質的なものと結論された。この結論は更に、Fe-A1-C合金における非熱弾性型変態の結晶学的性質と Fe-Pt 合金における熱弾性型変態のそれとを比 較することによって裏付けられた。更に、本合金における熱弾性型変態の出現に対する母相の規則 化の具体的役割について詳しく考察した。

第5章では、顕著な形状記憶効果を示す 39 at % Zn 組成近傍の Cu - Zn β 相合金 におけるマル テンサイト変態に関して調べた結果について述べた。従来の観察結果に対応して、室温以下へのサ ブゼロ処理過程で形態の著しく異なる二種類のマルテンサイト、すなわちバンド状 (β'_2)と平行四 辺形状 (β''_2)のもの、が観察された。いずれも熱弾性型であった。しかし、低温では β''_2 が圧倒的 に多いことから、本合金の形状記憶マルテンサイトは β''_2 であると結論された。バンド状 β'_2 の結 晶構造については、従来室温で観察されて来た焼き入れ応力によって誘起されるバンド状のマルテ ンサイトのそれと同様の N 9R 構造と同定された。形状記憶マルテンサイト β''_2 は N 9R 構造に似 た長周期積層構造を持つことが明らかになった。しかし、その逆格子における強度分布は N 9 R に おけるそれとかなり異なることが判明した。 β''_2 の内部欠陥は双晶ではなく、底面上の積層欠陥で あることが明らかになった。すなわち、合金が形状記憶効果を示すためには、熱弾性型マルテンサ イトの内部欠陥が必ずしも双晶である必要はないことが初めて明確に示された。

第6章では、Cu-Zn β 相合金における形状記憶マルテンサイト β_2'' の結晶構造を詳細に調べた結果について述べた。ここでは、 β_2'' の結晶構造は通常の斜方晶 9 R構造(N9R)が僅かに変形した $\beta = 88.43^{\circ}$ の単斜晶 9 R構造(M9R)であり、その格子定数はa = 4.412 Å、b = 2.678 Å及び c = 19.19 Å であることが判明した。M9R構造における底面の第1層及び第2層の積層位置はそれぞれ通常の a_{3} 及び $2a_{3}$ から少しずれていること、及びそのずれはa軸方向の成分の

-140-

みを持つことが明らかになった。積層位置のずれは底面における原子半径の異なる原子の規則配列 に帰着された。したがって、積層位置にずれがある変則積層構造は他の貴金属基β相合金のマルテ ンサイトにも見い出される可能性のあることが指摘された。 M9R構造における第1層及び第2層 の積層位置は、原子を剛体球と考えれば、 β_2'' の格子定数を使ってそれぞれa/2.79及び2a/2.79と求められ、その結果として $\beta = 88.5°$ が導かれた。これらの値は電子回折及びX線回折図形を 極めて良く説明することが分かった。薄膜試料についての電子回折結果とバルク状試料についての X線回折結果との対応が非常に良いことから、M9R構造を持つ β_2'' の出現は薄膜固有の現象では なく、したがって本合金における形状記憶マルテンサイト β_2'' の結晶構造は上記のM9R構造であ ると結論された。

第7章では、Au - Cd β 相合金における代表的なマルテンサイトの一つ、47.5 at % Cd 組成の合金に現われる形状記憶マルテンサイト γ'_2 について、その形態と結晶構造を詳細に調べた結果について述べた。ここでは、 γ'_2 が多重 バリアントで現われる場合、その形態は他の合金における 2 H型マルテンサイトのそれと同様に、二つのバリアントが対をなす槍型であることが明らかになった。それぞれの γ'_2 の内部には、変態双晶による多数の筋が観察された。 γ'_2 から得られた電子回折図形はいわゆる Ölander 構造ではなくて、原子の副体球モデルから予想される M 2H構造によって矛盾なく説明されることが判明した。その第1層の積層位置は $a'_{2,524}$ であった。本合金では極く稀れに観察された9 R型の β'_2 マルテンサイトの結晶構造もまた Cu - Zn β 相合金の β''_2 のそれに良く似た単斜晶 M 9 R 構造(β = 87.55°) であることが明らかになった。その第1層及び第2層の積層位置は、原子の剛体球モデルから、それぞれ $a'_{2.665}$ 及び $2a'_{2.665}$ と求められた。この β'_2 の内部欠陥も、他の合金の M 9 R型マルテンサイトにおけると同様に、底面上の積層欠陥であることが分かった。

第8章では、Au - Cd β 相合金におけるもう一つの代表的なマルテンサイトで、かつ本合金の特 異な超弾性的性質と密接な関係を持つ、50.0 at % Cd 組成の合金に現われる ζ'_2 マルテンサイト について、その形態、変態挙動及びその内部組織を調べた結果について述べた。ここでは、 ζ'_2 は バンド状及び平行四辺形状の異なる二つの形態を持つことが明らかになった。 ζ'_2 のこれら二つの 異なる形態は平行六面体状のものの異なる側面に対応するか、あるいはまた変態応力の緩和の仕方 の場所的な相違によるものと考えられたが、いずれにしても 47.5 at % Cd 組成付近の γ'_2 の槍型 とは明らかに異なることが分かった。バルク試料において形成された ζ'_2 には、母相の { 110 } 面 に対応する面に平行にあたかも格子不変変形としての内部欠陥であるかのような筋が観察された。 しかし、この筋は $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態とは直接関係のない 2 日様板状生成物の存在によるものであるこ とが示された。結局、 ζ'_2 は格子不変変形としての内部欠陥を持たない特異なマルテンサイトであ ることが判明した。

第9章では、Au-50.0 at % Cd 合金の ζ2マルテンサイトの結晶構造について詳しく検討した。

-141-

辞

謝

本研究を遂行するにあたり、終始御懇切な御指導と御鞭撻を賜わ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。

本研究に関して、幾多の有益な御教示を賜わりました大阪大学工学部教授、稔野宗次先生、藤田広志先生並びに堀茂徳先生に心から感謝の意を表します。

日頃から種々有益な御助言を頂き、また討論して頂いている大阪大学産業科学研究所助教授、大塚和弘先生はじめ清水研究室の皆様にこの機会に心から御礼申し上げます。

共同研究者として本研究の遂行に御援助頂きました清水研究室の卒業生、所雅美氏、勝木賢氏並 びに片野幸雄氏に心から感謝致します。

最後に、本研究における電子計算機による計算はすべて大阪大学大型計算機センターの NEAC 2200, Model 700 によって行われたことを付記します。