

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

第	1	章	Ē,	序		論						· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			• • • • • • • •				1
		1.	1	緒		言					• • • • • • •			• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	• • • • • • • • •		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		· 1
		1.	2	規	則格子	合金に	おけ	るマルテニ	ノサイト	~変態			•••••	••••••	•••••				4
		1.	3	本	研究の	目的			•••••	•••••					• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••••	••••••		8
					参	考	文	锹				• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •				•••••			11
			_	_	/		1	_1 - + t ∃3 X t/1.	T (1		,) a	D声フE	35/14, 44	45 8.49 .					. 11
第	2	茸					おける	非熱弾性	型マル										
		2.		緒		言			••••••										
		2.	2		験方		*****												_
		2.	3	実	験結果	:とその)考察												
		2	. 3. 1		光学顕													••••••	
		2	. 3. 2		母相及	びマル	ノテン	サイトの約	洁晶構造	告 …	•••••	• • • • • • • • •		•••••	•••••		•••••		· 16
		2	. 3. 3		マルテ	ンサイ	トの	内部欠陥			•••••	•••••				•••••	• • • • • • •		· 20
		2	2.3.4		晶癖	面													· 25
		2	. 3. 5		結晶方	位関係	Ŕ ··				•••••					• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••••		26
		2	. 3. 6		母相の	規則領	域構	造とMs点	まとの関	関係 ·			• • • • • • • • •	••••••		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •			· 27
		2.	4	結	ŧ	論		•••••						•••••	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••••			· 28
					参	* 考	文	献	· · · · · · · · · · · · · · · ·	••••••	• • • • • • •		• • • • • • • •		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		•••••	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	. 30
		_	_		.			. D.	人 人1 +3	レッシンクキ	ᄧᄼᅜᅜ	- #II1	1. = 1	11. 2 L i	が能の	任日 坐	45 A4 65	·	. হা
第	3	茸	£	Fe:	₃ Pt ¾	且灰近1	労の .	Fe - Pt											
			1	綰	i	言									*				
		3.	2	実	験方	法													
		3.	3	実	験結														
		;	3. 3. 1					う変態様											
		;	3.3.2																
		;	3.3.3																
		;	3.3.4		変態に	伴う体	本積落	化				•••••		• • • • • • • • •			•••••		39
		;	3.3.5		低温電			察											
		3.	4	老	Ī	察			••••••		•••	· • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••••	•••••					43
		;	3.4.1		キュー	- リー/	気とM	[s 点との]	関係 ·						•••••	••••••	· · · · · · · ·	•••••	. 48
		;	3.4.2		マルラ	・ンサイ	1 トク	正方性の	原因						•••••				44
		;	3.4.3		変態及	双晶の そ	E — 1	· ·······	•••••						•••••				. 45
		;	3.4.4		本合金	えにおり	ナる秀	弹性型変	態の特	徴 …					•••••				48

	3. 5	結 論	46
		参 考 文 献	48
fort.		ひ	
第	4 章	Fe 3 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	4.0
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	4. 1	79 C	
	4. 2	マルテンサイト変態の現象論ーWLRの方法	
	4.2.1		
	4.2.2		
	4. 2. 3		
	4. 2. 4		
	4. 2. 5		
	4. 3	現象論的計算のための入力データー	
	4. 4	結 果	
	4.4.1	1 晶癖面及び形状変化の方向	60
	4. 4. 2		
	4.4.3	8 結晶方位関係	6 1
	4.4.4	4 形状変化及び格子不変変形の大きさ	62
	4. 5	考	63
	4.5.1	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	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. 8	8 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	6 8
		参考文献	. 69
		0.1000人人工以上301分,10.101	. 70
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		
	5. 2	実 験 方法	
	5. 3	実 験 結果	
	5.3.		
	5. 3.		
	5.3.		
	5.3.		
	5. 4	考	
	5. 5	結 論	
		参 老 文 献	83

第	6	章	Cu - Zı	η β相	合金の形状記憶マルテンサイトの結晶構造	84
	6.	1	緒	Ē		84
	6.	2	実験	方法		84
	6.	3	実 験 ;	結果		85
		6. 3. 1	$m{eta}_2''$	マルテ	ンサ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	゠゙゙゙゙゙゙゙゙゙゙゙゙゚゠゙゙゚゚゚゙゚゚゚゚゙゚゚゚゚゚゚゚゚゚゚゚゚	88
		6.3.3	電子	-回折約	告果との比較	91
		6. 3. 4	低温	X線回	到折	92
	6.	. 4	考	察		92
		6.4.1	変則	長周期	情層構造を持つ形状記憶マルテンサイト	92
		6.4.2	В 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	An - 47	7 5 a	t % Cd 合金における変則2H及び変則9Rマルテンサイト	99
213		1	緒	言		99
	7.		実験に			
		3	実験系			
		7. 3. 1		頭微鏡		
		7. 3. 2			親察	
		7. 3. 3			ンサイトの結晶構造モデル	
		7. 3.4	٠.		ンサイトからの制限視野電子回折	
		7. 3. 5	2		ンサイトの内部欠陥	
		7. 3.6	2		シット・ショルス船 された β 2 マルテンサイトの結晶構造	
		4	考		CHARLES TO A LA CONTINUE	
	7.		結			
		Ū			文 献	
			•	<i>></i> ~	Д ни	112
第	8	章	Au-50	.0 a t	% Cd 合金における $oldsymbol{\zeta}_2^{\prime}$ マルテンサイトの形態	113
	8.	1	緒	言		113
	8.	2	実験に	方法		113
	8.	3	実験絲	岩 果		114
		8.3.1	β_2	₹ ζ 2	変態の光学顕微鏡観察	114
		8.3.2	電子	頭微鏡	且織	116
		8.3.3	β_2 .	⊋ ζ' ₂	変態の電子顕微鏡観察	117

	8. 4	考 察	121
	8.4.1	$oldsymbol{\zeta}_2^{\prime}$ マルテンサイトの形態	121
	8.4.2	$oldsymbol{\zeta_2'}$ マルテンサイト内の $2 ext{H様生成物の生因}$	122
	8. 5	結 論	122
		参考文献	124
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 ····································	125
	9. 1	緒 言	
	9. 2	実 験 方 法	126
	9. 3	実 験 結 果	126
	9. 3. 1	制限視野電子回折	126
	9.3.2	三方晶モデル	128
	9. 3. 3	電子回折結果との比較	
	9. 3. 4	結晶方位関係	131
	9. 3. 5	隣接する ζ_2 間の結晶学的関係	133
	9. 4	考	134
	9.4.1	三方晶 $oldsymbol{\zeta}_2^{ \prime}$ マルテンサイトの生成機構 $$	134
	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	
	9. 5	結 論	136
		参考文献	138
第	10章	総 括	139
	謝	辞	143

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ー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ーSachsの方位関係 $^{(3)}$ 、すなわち $(111)_A$ // $(011)_M$ * *) $[\overline{101}]_A$ // $[\overline{11}1]_M$ 、及び西山の方位関係 $^{(4)}$ 、すなわち $(111)_A$ // $(011)_M$ $[\overline{11}2]_A$ // $[0\overline{1}1]_M$ 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。

$$E = I + dn' \qquad \dots \qquad (1-1)$$

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 $^{(14)}$ 。 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E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によって達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R は 定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R は 1-20 に 1-20 は 1-20 は 1-20 に 1-20 は 1-20 は 1-20 に 1-20 に 1-20 に 1-20 に 1-20 は 1-20 に 1-20 に

$$E = \delta R B P$$
.(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と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を P_A 、式(1-2)におけるPを 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、B M 理論では格子不変変形は予め母相で起こるとし、W L R 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、形状変化を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、 ${
m Fe-C}^{(16)}$ 、 ${
m Fe-Cr-C}^{(17)}$

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、非熱弾性型のぞ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 Kurd jumov 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、 $\Delta F^{P o M}$ (P: 母相、M: マルテンサイト)は次のように表わされる。

ててで、 $\Delta F_{\rm C}^{{
m P} o {
m M}}$ 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、 $\Delta F_{
m NC}^{{
m P} o {
m M}}$ 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 $\Delta F_{
m NC}^{{
m P} o {
m M}}$ 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 $\Delta F_{
m C}^{{
m P} o {
m M}}$ の極小値に対応する。したがって、温度が低下すれば $\Delta F_{
m C}^{{
m P} o {
m M}}$ 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 $\Delta F_{
m P} o {
m M}$ 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eta相合金、 $\mathrm{Ti}-\mathrm{Ni}^{(29)}$ 、 $\mathrm{Ni}-\mathrm{Al}^{(30)}$ 、 $\mathrm{In}-\mathrm{Tl}^{(31)}$ 、更に $\mathrm{Fe}-\mathrm{Pt}^{(32)}$ 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 $^{(33)\sim(35)}$ 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。ことで、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

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てす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 態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($<\sim4\%$)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

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Ms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(あるいはバリアント間の界面)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 $Au-Cd^{\left(56
ight)}$ 、 $In-Tl^{\left(57
ight)}$ 及び $Au-Cu-Zn^{\left(58
ight)}$ 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

^{*)} 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 $^{(60)}$ 。

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

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、 Fe_3 Pt 合金は 735 C 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 Cu_3 Au 型(Ll_2)規則格子構造を持つ。Cu-Zn β 相合金は約 465 C より上の温度で不規則格子構造の BCC、それ以下でCsC1 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。

eta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

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 $^{\left(34
ight)}$ 。そこで、 $\mathrm{Cu-Zn}$ 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 eta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 Riamsdell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。 eta相 合金におけるマルテンサイトは通常 $2\,\mathrm{H}$ 、 $3\,\mathrm{R}$ 、 $9\,\mathrm{R}$ 及び $18\,\mathrm{R}$ 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、 3R及び9Rはしばしば、それぞれ1R及び3R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 c_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 t 。 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 18R 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、 O1 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、 c_2 の構造は最近の c_2 級的研究により、上記積層構造とは全く異質の三方晶とされつつある c_2 の構造は最近の c_2 級を引力で述べるように、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、 c_2 は c_2 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。

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 $^{(55)}$ によった $^{(55)}$ によっと $^{(55)}$ によった $^{(55)}$ によっと $^{(55)}$ によった $^{(55)}$ によっと $^$

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)

- (1) 西山善次: マルテンサイト変態基本編, 丸善, (1971)
- (2) E. C. Bain: Trans. AIME, 70(1924), 25.
- (3) G. V. Kurdjumov and G. Sachs: Z. Phys., 64(1930), 325.
- (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.
- (11) J. W. Christian: J. Inst. Metals, 84(1955/56), 386.
- (12) J. S. Bowles and J. K. Mackenzie J. Metals, November, (1952), p.1201.
- (13) A. B. Greninger and A. R. Troiano Trans. AIME, <u>185</u>(1949), 590.
- (14) E. S. Machlin and M. Cohen: Trans. AIME, 191(1951), 1019.
- (15) P. Krauklis and J. S. Bowles: Acta Met., <u>17</u>(1969), 997.
- (16) A. B. Greninger and A. R. Troiano Trans. AIME, <u>140</u>(1940), 307.
- (17) A. J. Morton and C. M. Wayman: Acta Met., 14(1966), 1567.
- (18) P. M. Kelly and J. Nutting: J. Iron Steel Inst., <u>197</u>(1961), 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.
- (26) H. Pops and T. B. Massalski: Trans. AIME, 230(1964), 1662.
- (27) H. C. Tong and C. M. Wayman: Scripta Met., 7(1973), 215.
- (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.
- (30) Y. K. Au and C. M. Wayman: Scripta Met., 6(1972), 1209.
- (31) M. W. Burkart and T. A. Read: Trans. AIME, <u>197</u>(1953), 1516.
- (32) D. P. Dunne and C. M. Wayman: Met. Trans., 4(1973), 137.

- (33) 大塚和弘:学位論文, 東京大学, (1972).
- (34) C. M. Wayman and K. Shimizu: Met. Sci. J., 6(1972), 175.
- (35) K. Otsuka and K. Shimizu: Scripta Met., 11(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ポジウム予稿, (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., $\underline{5}$ (1971), 433.
- (43) D. P. Dunne and C. M. Wayman: Met. Trans. 4(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), 8(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., 8(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., $\underline{11}$ (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., $\underline{42}$ (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., 5(1971), 489.
- (66) K. Otsuka and K. Shimizu: Scripta Met., 4(1970), 469.
- (67) K. Otsuka: Jap. J. Appl. Phys., 10(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, 50(1976), 223.
- (72) H. Kubo and K. Shimizu: Trans. JIM, <u>1</u>7(1976), 330.
- (73) For example, H. K. Birnbaum: Trans. AIME, 215(1959), 786.
- (74) 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., <u>28</u>(1973), 277.
- (79) S. Miura, T. Mori, N. Nakanishi, Y. Murakami and S. Kachi: ibid., 34(1976), 337.

第2章 FeaPt 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 $1200\,^{\circ}$ C 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($10\sim30\,\mu\text{m}\times1\sim2\,\text{mm}$) 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) $_{\text{M}}$ $\{111\}$ $\{111\}$ $_{\text{M}}$ $\{111\}$ $\{111\}$ $\{111\}$ $\{111\}$ $\{111\}$ $\{111\}$ $\{11111\}$ $\{11111\}$ $\{11111\}$ $\{11111\}$ $\{11111\}$ $\{11111\}$ $\{111111\}$ $\{111111\}$ $\{111111\}$ $\{111111\}$ $\{11$

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、t $\sqrt{2}$ 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⁾。 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 $\mathbf{L1}_2$ 型規則格子構造との比較から \mathbf{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 3 mm 径と小さくし、それを P. T. F. E. ホールダー $^{(7)}$ に挟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一工夫がなされた $^{(8)}$ 。 液温 は約 15 $^{\circ}$ に保持された。

使用した電子顕微鏡の加速電圧は100kV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。

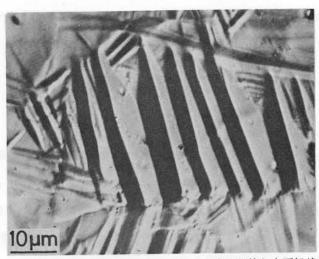


図 2-1 Fe $_3$ Pt 合金におけるマルテンサイト変態に伴う表面起伏の光学顕微鏡写真。 650 $^{\circ}$ Cで 0.5 時間規則化処理及 $^{\circ}$ Cにサブゼロ処理後、室温で観察。

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

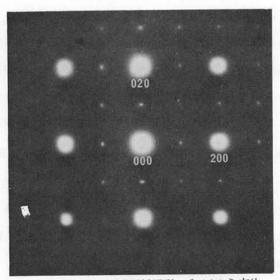
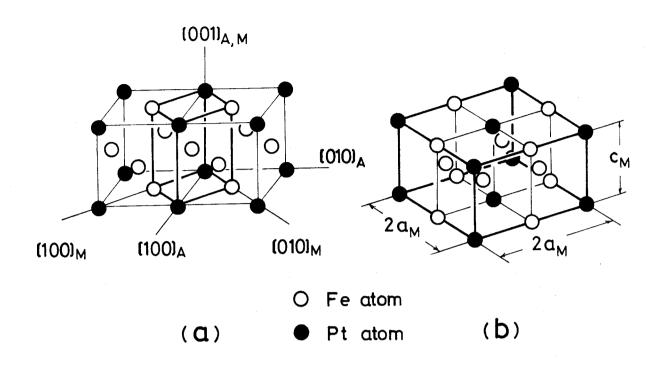
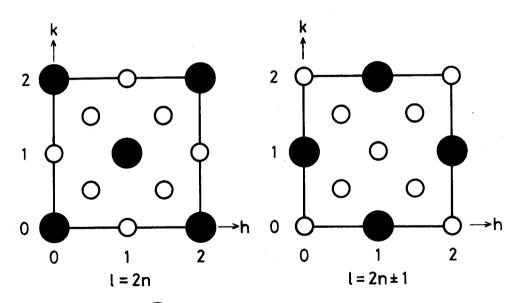


図2-2 残留母相から得られた電子回折図形。〔001〕方位。

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 $_{\rm L}1_2$ 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 Ll_2 型規則格子構造を持つことが確められたので、ここで、 Ll_2 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 Ll_2 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、 $\left[001\right]_A$ 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





: Fundamental reflection

O : Superlattice reflection

(C)

図 2-3 (a) FCC \rightarrow BCC(BCT)変態におけるBainの対応関係。 母相の結晶構造は Ll_2 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=2 a_{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 : 000,
$$\frac{1}{2}$$
 $\frac{1}{2}$ 0.
Fe : $\frac{1}{2}$ 00, 0 $\frac{1}{2}$ 0, $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$.

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、 $f_{
m Pt}$ 及び $f_{
m Fe}$ 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。

$$F = \{ 1 + (-1)^{H+K} \} [f_{Pt} + (-1)^{H} f_{Fe} + (-1)^{L} \{ 1 + (-1)^{H} \}$$

$$\times f_{Fe} \exp 2\pi i (\frac{H+K}{4})]$$

$$= \{ 1 + (-1)^{H+K} \} F_{atom}.$$
......(2-2)

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。

$$H+K=4\,n\pm 1\,$$
 の時、 $F=0$ 、 H 、 K 、 L 共に偶数でかつ $H+K=4\,n$ の時、 $F=2\,(\,f_{
m Pt}\,+\,f_{
m Fe}\,)$ 、 H 、 K 、 L 共に偶数でかつ $H+K=4\,n$ $\pm 2\,$ の時、 $F=2\,(\,f_{
m Pt}\,-\,f_{
m Fe}\,)$,

- H , K が共に偶数及び L が奇数でかつ $H+K=4\,n\,\text{の時、}F=2\,(\,f_{
 m Pt}-f_{
 m Fe}\,)\,,$
- H , K が共に偶数及び L が奇数でかつ $H+K=4\,n\pm2\,$ の時、F=2($f_{
 m Pt}+3f_{
 m Fe}$),
- H , K が共に奇数の時、F=2 ($f_{
 m Pt}-f_{
 m Fe}$).

(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=2n及び $l=2n\pm1$ 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。

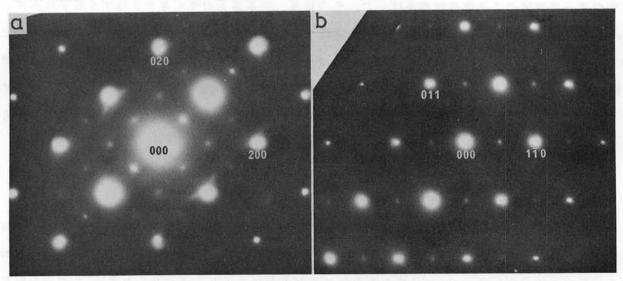


図 2-4 マルテンサイトから得られた電子回折図形。(a)[001]方位。 (b)[$\overline{111}$]方位。

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BCC 構造の <0.01> 及び<1.11> 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 $a_{\rm A}=3.72{\rm \AA}$, $a_{\rm M}=2.96{\rm \AA}$ であった。なお、 ${\rm Fe}-24.5$ at%Pt 不規則相合金について ${\rm Efsic}$ と ${\rm Wayman}^{(1)}$ が ${\rm X}$ 線回折から得た値はそれぞれ $a_{\rm A}=3.725{\rm \AA}$, $a_{\rm M}=2.967{\rm \AA}$ 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 Ll_2 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↑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 1 2 通りの { 2 1 1 } 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

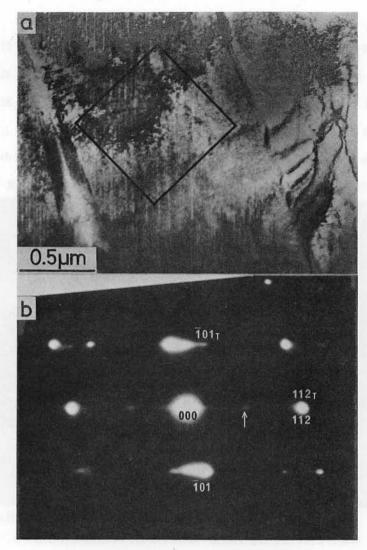


図 2 - 5 (a) マルテンサイトの電子顕微鏡写真。(b) 黒枠の領域から得られた電子 回折図形。[13 1]及び[13 1] 晶帯図形から成る。 詳しくは本文参照。

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 0 0 0 反射との間にある $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 1 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 $\{1$ 1 2 $\}$ 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

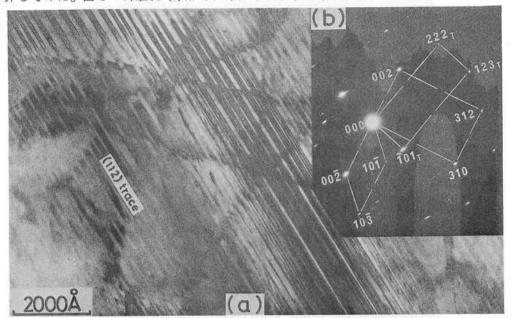


図2-6 (a) マルテンサイト内の双晶欠陥の電子顕微鏡写真。双晶面は電子線の入射方向に対して傾いている。(b)(a) に対応する電子回折図形。[130],[121] [010]晶帯図形から成る。詳しくは本文参照。

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、バンド状組織の中にバ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バリアントは上記<311>のそれと同様にすべてが等価とは限らない。例えば、<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、 $\frac{3}{2}\frac{1}{2}$ 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 1 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) に見られるバ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 1 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 1120 面となり、双晶側に対する電子線の入射方向はほぼ 1211 たなる。しかし、1301 と「1211 」とは完全に平行ではなく、互に約 80 の角度をなす。残りの<100> 品帯図形はマルテンサイトマトリックスからのもので、

[130] 晶帯軸との関係から、その晶帯軸は $[0\overline{1}0]$ と選ばれる。しかし、[130] と $[0\overline{1}0]$ 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 Fe_3Pt 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 $m{l}$ 指数が $m{2}$ 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 eq 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、 $(\overline{1}21)$ 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、DOα型 規則格子を形成するFe3Al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 $m{l}$ 指数に $m{2}$

^{*)} $\begin{bmatrix} 0 \overline{1} 0 \end{bmatrix}$ と $\begin{bmatrix} \overline{1} 2 \overline{1} \end{bmatrix}$ _Tとは互に約18° の角度をなす。

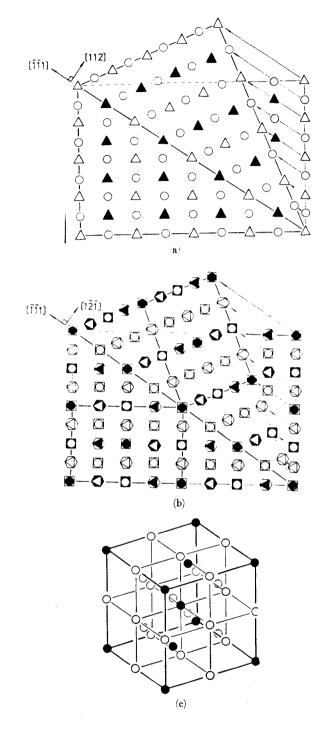


図 2-7 底心正方晶規則格子構造を持つマルテンサイトにおける双晶変形。 (a) (112) 面上での双晶変形。(b) (121) 面上での双晶変形。(c)(b) における双晶側の規則格子構造。

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。

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

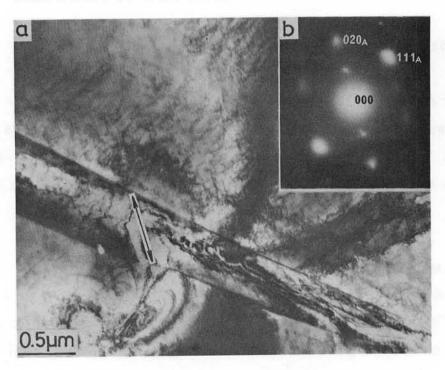


図2-8 マルテンサイトの晶癖面の一面トレース解析に用いた電子顕微鏡写真、 (a) と残留母相の結晶方位を示す電子回析図形、(b) の一例。

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 (\leftrightarrow)。 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)

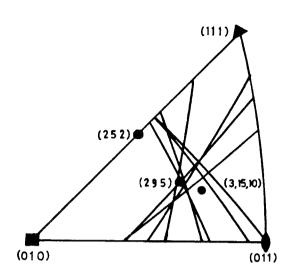
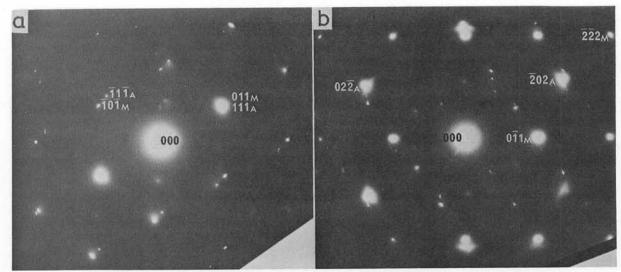


図2-9 晶癖面の一面トレース解析結果。

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 $\overline{1}\overline{1}1$ 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



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 $[\overline{1}\overline{1}1]_M$ 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、 $[\,\overline{1}\,0\,1\,]_A$ と $[\,\overline{1}\,\overline{1}\,1\,]_M$ とは互に約 $3.5\,^\circ$ 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 $(\overline{1}\overline{1}1)_{M}$.

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

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

 $(\overline{1} 0 1)_A 4.42^\circ$ apart from $(\overline{1} \overline{1} 1)_M$,

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 $(<100\,\mathrm{\AA})$ が観察される。この試料の Ms 点は前述したように約 $-50\,\mathrm{C}$ である。 (c) は $650\,\mathrm{C}$ 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

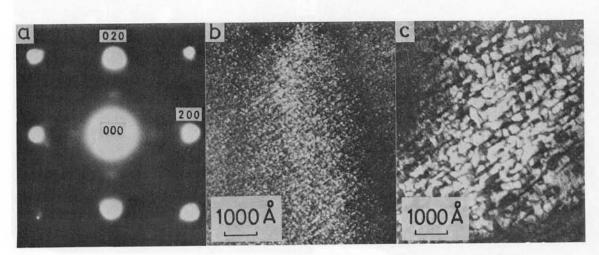


図2-11 (a) 1000 ℃から水焼き入れした試料における残留母相から得られた電子 回折図形。[001]方位。(b)引き続き650 ℃で0.5 時間規則化処理 した試料における100規則格子反射による暗視野像。[001]方位。 (c)24時間規則化処理した試料から(b)と同様の条件下で得られた暗視 野像。

は約500 $^{\circ}$ 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-196 $^{\circ}$ $^{\circ}$ に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、 $^{\circ}$ $^{\circ}$

2.4. 結論

僅かに規則化した Fe_3Pt 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 L1,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) \emph{l} 指数に 2 を持たない $\{2\,1\,1\}$ あるいは $\{1\,2\,1\}$ 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、 \emph{l} 指数に 2 を持つ $\{1\,1\,2\}$ 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, 70(1924), 25.
- (3) C. M. Wayman: Advances in Materials Research, ed. by H. 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, 16(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Ms点が液体窒素温度以下に低下してしまうと 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ー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。

とてろで、 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体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バ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 a t % 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 Fe 3 Pt 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 5 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 $\mathbb C$ 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 $1 \times 1 \times 20$ m_n^2 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 $\mathbb C$ 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 ν 1 -5 -6 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^Φ×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 \overline{U} 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 $^{\circ}$ 00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 $18\times13\times1_{\pi\pi}$ 00板状のものであった。ターゲットには C_0 、またフィルターには F_0 26年いた。

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°

の試料傾斜が可能であった。

更に、規則化に伴う母相の $T_{\rm C}$ の変化を調べるために磁化率-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 $3\,{
m mm}^{\phi}$ の円板状のものであった。 測定は $200\,{
m C}$ から $-100\,{
m C}$ までの温度範囲で最大 $1200\,{
m G}$ 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 $200\,{
m C}$ 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 $1/\chi$ 一 T 曲線を作製し、 $T_{\rm C}$ 以上での $1/\chi$ の温度変化を $T_{\rm C}$ の温度変化を $T_{\rm C}$ 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 $T_{\rm C}$ を求めた。したがって、得られた $T_{\rm C}$ 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で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で、-75で、-124でで、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でで、変態のヒステリシスはFe-30 at 90 Ni 合金におけると同程度の 91 をである。 (b) 及び (c) におけるヒステリシスはそれぞれ約 92 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、93 でにおける規則化処理では、94 点が室温以下に低下するまでにはおゝよそ 94 の時間の処理時間を要する。しかるに、95 のでにおける規則化処理では、なゝよそ 95 におけるにないるから 96 におけるにおけるにおけるにおけるにないる。 また、彼らによれば、95 のとがって、95 のとだける規則化処理では、また約 98 のと推察される。規則化処理時間が 99 におけるにおけるにおけるにない規則化初期の試料について電気抵抗一温度測定を詳細に行った結果では、94 時間の処理によって 95 のと推察される。規則化処理時間が 97 時間に満たない規則化初期の試料について電気抵抗一温度測定を詳細に行った結果では、98 時間の処理によって 98 に対する

^{*)} 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、 $F=m\chi_gH\frac{\partial H}{\partial Z}$ 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 $^{(6)}$ 。

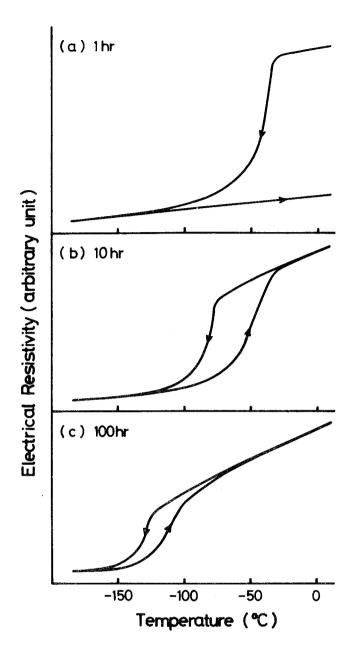


図 3-1 Fe -24 at %Pt 合金における冷却及び加熱に伴う電気抵抗変化。 図中に示した時間は 650 \odot での規則化処理時間を表わす。

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

 $650\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}\,\mathrm{G}\,\mathrm{B}$ 間規則化処理した試料($M_\mathrm{S}=-47\,\mathrm{C}$)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ー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

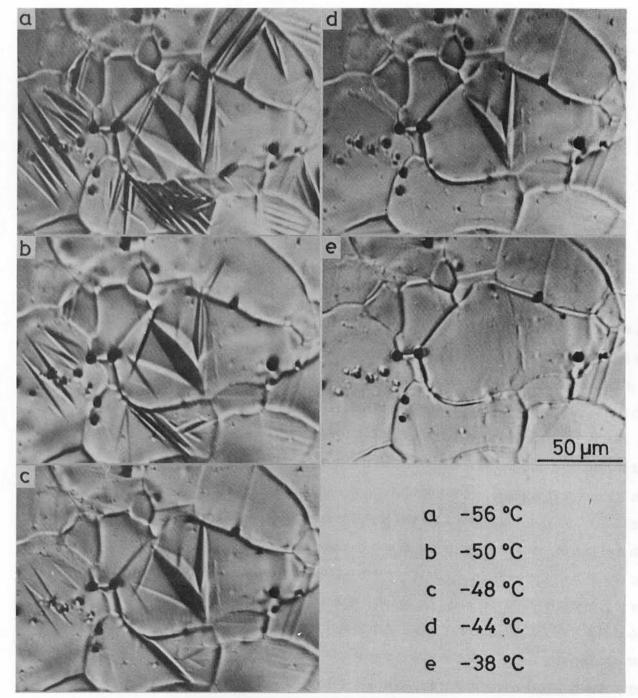


図3-2 加熱に伴う逆変態の様子を示す光学顕微鏡写真。4時間規則化処理した試料。

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 - 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

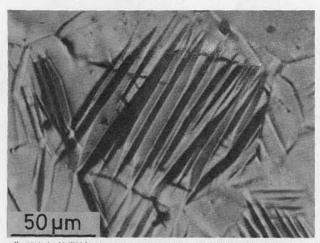


図3-3 典型的な熱弾性型マルテンサイトの光学顕微鏡写真。10時間規則化処理 した試料を-88℃に冷却して観察。

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 — 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、 $S = \left\{P(A/lpha)\right\}$ $-c_{
m A}$ $\}$ $/r_{
m eta}$ 、 で定義される $^{(7)}$ 。 この式において、 $P({
m A}/lpha$)、 $c_{
m A}$ 、 $r_{
m eta}$ はそれぞれlpha 席を ${
m A}$ 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 $S=S_0c_B/r_B$ 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Fe₂Pt 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30μm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。

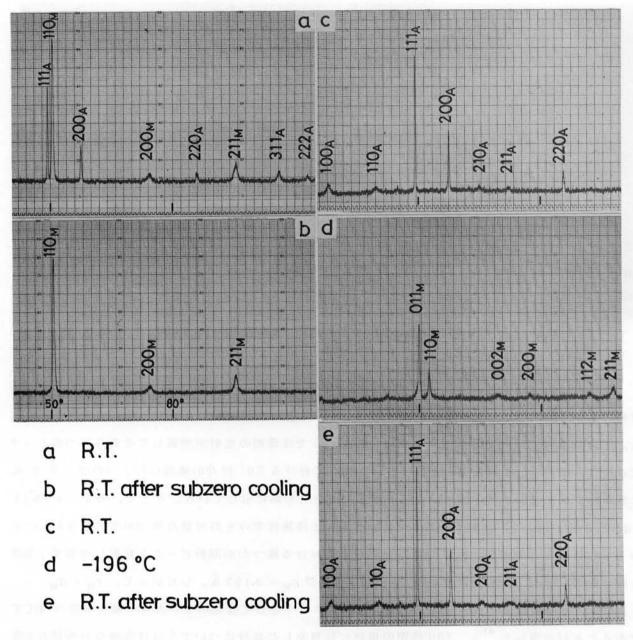


図3-4 X線回折結果。(a)及び(b)焼き入れ試料。(c)~(e)10時間規則化 処理した試料。

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、 $2\theta=50^\circ$ 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1111 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 $\mathbb C$ 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、

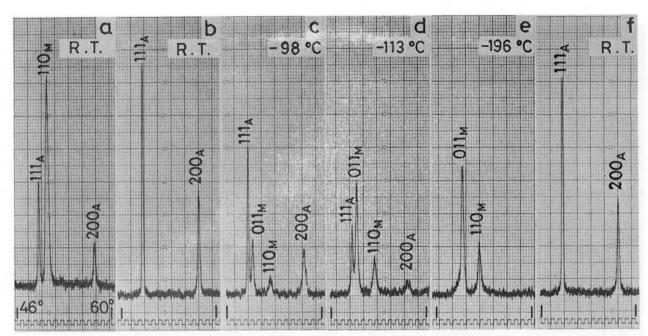


図3-5 X線回折図形の温度変化の詳細。10時間規則化処理した試料。 比較のために、焼き入れ試料についてのX線回折図形を(a)に 示す。

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*)。 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 $a_{\rm M}=3.176$ Å、したがって、 $a_{\rm M}/a_{\rm M}=1.112$ 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 $a_{\rm M}=3.176$ 名と求められた。

図 3-6 は B C C 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 $^\circ$ で得られたものである。図中に書き込まれた時間は 650 $^\circ$ 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。

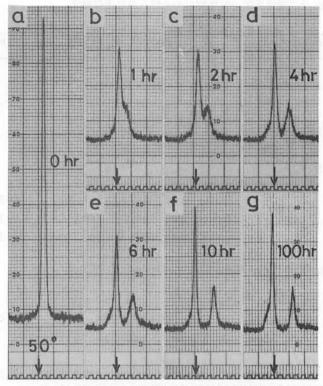


図3-6 マルテンサイトの110 反射の分裂過程。図中に示した時間は規則化処理時間を表わす。-196 でで測定。

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ー効果に他ならない。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、 $S\simeq 0.7$ 及び $S\simeq 0.8$ の場合共に約 $-1.8\times 10^{-5}/\mathbb{C}$ となり、従来報告された値 (4) においよそ一致する。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、 $S \simeq 0$ 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 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

表 3-1 X線回折及び電気抵抗一温度測定から得られた主な結果。

	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 ~ 0	S ~ 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	Disordered BCC	Ordered BCT a=2.870 Å c=3.152 Å	Ordered BCT a=2.857 Å
Lattice Parameter of Martensite	a=2.965 Å at R.T.	c=3.152 Å (c/a)=1.098 at -196°C	c=3.176 Å (c/a)=1.112 at -196°C
Volume Change during	1.4%	0.1% at -98°C	-0.0% at -126°C
the Trans- formation		-0.3% at -113°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 $\gtrsim 0.6$)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 $\gtrsim 0.6$ 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。

3.3.5. 低温電子顕微鏡観察

BCT格子における双晶モードとしては、 $\{112\}$ $<\overline{11}$ 1> の他に $\{011\}$ $<0\overline{1}$ 1> が考えられ 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〕r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 F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 ト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、 Fe_3 Pt 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ー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双晶欠陥は炭素濃度の増加と共に細かく密になる。炭素濃度が増加すれば、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。

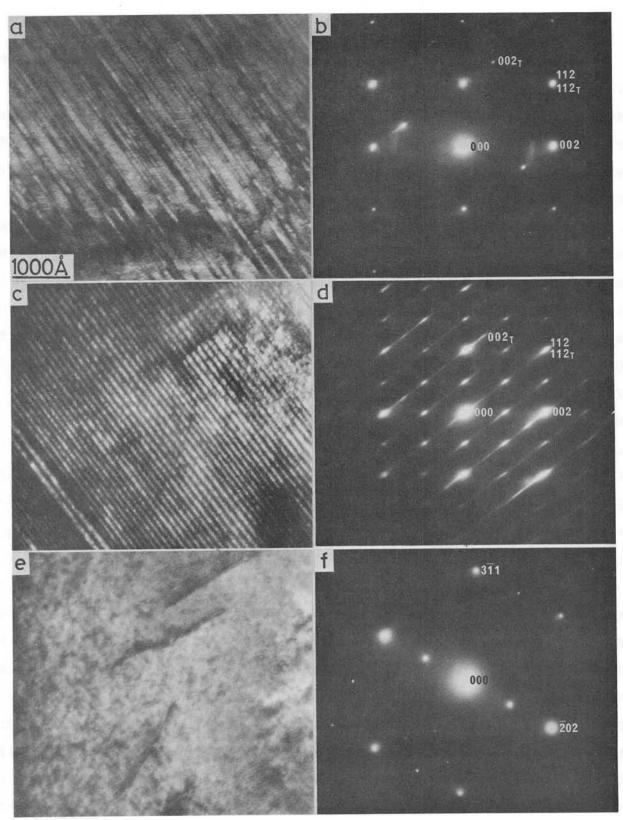
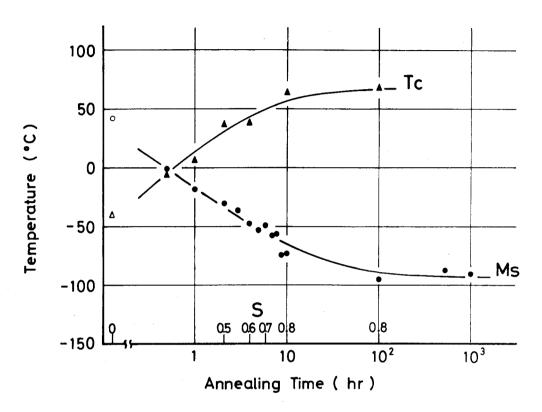


図 3-7 マルテンサイト内部の電子顕微鏡写真と対応する電子回折図形。(a)及び(b)焼き入れ試料。室温で観察。(c)及び(d)10時間規則化処理した 試料。-160℃で観察。(e)及び(f)室温に加熱後、(c)に対応する 領域から得られたもの。母相の[141]方位。

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 : To 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 と 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 1 0 あるいは 1 0 0 時間規則化処理した試料では、 T_C $\gg M_S$ 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、隼瀬ら(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で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 と M_S との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($S \gtrsim 0.6$)において顕著になることが分かっている。 $S \approx 0.6$ における T_C と M_S との差は図 3-8 からおゝよそ 100 でと見積られる。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、 $T_C-M_S \gtrsim 100$ でであることが本質的に重要であると言える。最近のHerbeuval 5 $^{(13)}$ の報告によると、 Fe_3 Pt合金におけるマルテンサイト変態は $S \gtrsim 0.6$ 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 $S \gtrsim 0.6$ 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、X の増加に伴う体積変化の著しい減少は見られたものの、 $X \simeq 0.8$ 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 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

3.4.2. マルテンサイトの正方性の原因

れる。

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 $5^{(13)}$ は Fe_3Pt 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 =000 。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、=0000 を更に助長すると考えられるからである。

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($2-r^2$)/ $\sqrt{2}$ 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 l Bain の格子対応によって母相の $\{011\}$ 鏡映面に対応するが、 l BCT 構造における l 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

十分規則化した試料についての電気抵抗ー温度曲線、図 3-1(b)及 σ (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 σ 点は σ 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 σ 点より低い温度で開始する。Feー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 σ Dunne と σ Wayman σ 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。 σ Class σ この間が狭くかつ σ く σ 、 σ 、 σ に σ を σ の間が広くかつ σ と σ の したがって、 σ を σ の間が広くかつ σ と σ の したがって、 σ を σ の σ と σ に σ な σ と σ の σ と σ の σ と σ に σ の σ と σ な σ の σ と σ の σ と σ の σ と σ の σ と σ の σ の σ と σ の σ と σ の σ と σ の σ と σ の σ の σ と σ の σ と σ の σ の σ と σ の σ の σ と σ の σ と σ の σ の σ と σ の σ の σ と σ の σ と σ の σ の σ と σ の σ の σ と σ の σ と σ の σ と σ の σ と σ の σ の σ と σ の σ と σ の σ の σ と σ の σ の σ と σ の σ の σ の σ と σ の σ の σ の σ の σ の σ と σ の σ を σ の σ の σ の σ の σ の σ を σ の σ の σ と σ の σ を σ の σ を σ の σ の σ の σ の σ を σ の σ を σ の σ を σ を σ の σ の σ を σ の σ の σ の σ を σ の σ の σ の σ の σ を σ の σ σ の σ

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、 T_0 温度は近似的に $T_0=1/2$ (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 『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 『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 T_0 温度は $T_0=1/2$ (M_S+A_f) と表わされるべきであるとし、更に Class 『の場合には $T_0'=1/2$ (M_f+A_S) で定義されるもう一つの T_0 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 T_0 温度は両相 の化

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、母相ーマルテ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 T_0 0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 T_0 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 Cにおける規則化処理では、 4 時間以上の処理($S \gtrsim 0.6$)によって変態のヒステリシ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。
- $S\simeq 0$ 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、 $S\gtrsim 0.6$ 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、 $S\simeq 0.7$ 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パ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 $\gtrsim 100$ $\mathbb C$ 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、 l 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-

ing the state of the specific production of the specific production of the specific particles and the specific particles are supported by the specific particles are s

参考文献(第3章)

- (1) D. P. Dunne and C. M. Wayman: Met. Trans., 4(1973), 137.
- (2) D. P. Dunne and C. M. Wayman: Met. Trans., 4(1973), 147.
- (3) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., McGraw-Hill, Inc., (1958).
- (4) 斉藤英夫,藤森啓安:日本金属学会報, 7(1968), 263
- (5) T. Mizoguchi, M. Akimitsu and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Japan, 34(1973), 932.
- (6) 近角聡信:強磁性体の物理,裳華房,(1966)
- (7) 仁田勇監修: X 線結晶学下, 丸善, (1961)
- (8) M. Hayase, M. Shiga and Y. Nakamura: phys. stat. sol. (b), 46(1971), K117.
- (9) C. L. Magee and R. G. Davies: Acta Met., 20(1972), 1031.
- (10) K. Shimizu: Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 34
 (1977), 9.
- (11) S. Kajiwara and W. S. Owen: Scripta Met., 11 (1977), 137.
- (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, <u>11</u>(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., 22(1974), 887.
- (18) L. Kaufman and M. Cohen: Prog. Met. Phys., 7(1958), 165.
- (19) G. B. Olson and M. Cohen: Scripta Met., 9(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

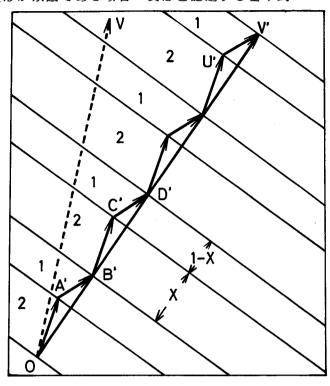


図 4-1 マルテンサイト内の双晶欠陥の模式図。Wechsler らによる。

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 $y=\overline{OV}$ を考える。 \overline{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 $'\cdots$ 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 \overline{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、 $r'=\overrightarrow{OV}$ と置けば、r'は

と表わされる。ここで、変形 圧を

$$\mathbf{E} = (1 - x) \mathbf{M}_{1} + x \mathbf{M}_{2}, \qquad \dots (4 - 3)$$

と定義すれば、式(4-1)は

$$r'=Er$$
,

と書かれる。つまり、ベクトルドは巨視的に見れば変形**E**によってもう一つのベクトルド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 M_1 及び M_2 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ー2(a)のように選ぶ。したがって、マ

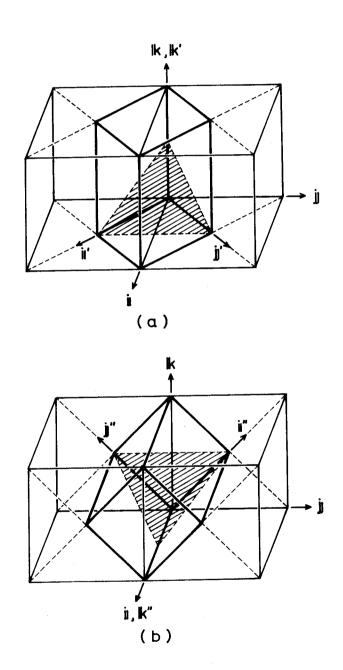


図4-2 母相とマルテンサイトとの格子対応。(a)マルテンサイトマトリックスと 母相との対応。(b)双晶と母相との対応。

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

$$\begin{pmatrix} u_{M}^{1} \\ v_{M}^{1} \\ w_{M}^{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{A} \\ v_{A} \\ w_{A} \end{pmatrix} \qquad \dots$$
 (4 - 5)

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

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,また(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

$$T_{1}^{\prime} = \begin{pmatrix} \sqrt{2} a_{M} / a_{A} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} a_{M} / a_{A} & 0 \\ 0 & 0 & c_{M} / a_{A} \end{pmatrix}, \dots (4-7)$$

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

$$\mathbf{R}_{1} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$
(4-8)

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

$$T_{1} = \begin{pmatrix} \sqrt{2}a_{\mathbf{M}}/a_{\mathbf{A}} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}a_{\mathbf{M}}/a_{\mathbf{A}} & 0 \\ 0 & 0 & c_{\mathbf{M}}/a_{\mathbf{A}} \end{pmatrix}, \tag{4-9}$$

と求められる。

次に、領域 2 における格子変形 T_2 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 z 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

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(l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 π 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

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

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

と表わされることになる。($oldsymbol{i}$ " $oldsymbol{j}$ " $oldsymbol{k}$ ")座標系における格子変形 $oldsymbol{T}_2$ "は、 $oldsymbol{T}_1$ 、と同様に、

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

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

$$\mathbf{R}_{2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}, \qquad \dots (4-13)$$

である。したがって、 $oldsymbol{T}_2$ は $oldsymbol{T}_2=oldsymbol{R}_2oldsymbol{T}_2^*$ の関係より

$$T_2 = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{M}}/a_{\mathbf{A}} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}a_{\mathbf{M}}/a_{\mathbf{A}} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}a_{\mathbf{M}}/a_{\mathbf{A}} \end{pmatrix}$$
(4-14)

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**を**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

対する回転をそれぞれ $oldsymbol{arphi}_1$ 及び $oldsymbol{arphi}_2$ とすれば、各領域における全変形 $oldsymbol{M}_1$ 及び $oldsymbol{M}_2$ は結局

$$egin{aligned} M_1 &= oldsymbol{arphi}_1 \; T_1 \; , \ M_2 &= oldsymbol{arphi}_2 \; T_2 \; . \end{aligned}$$

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

と表わされる。ここで、 $\varphi=\varphi_1^{-1}$ φ_2 である。 φ は領域 1 と 2 のマルテンサイトが(1 1 2) 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_i , は次の公式 (9)

$$\varphi_{ij} = \delta_{ij} \cos \theta + P_i P_j (1 - \cos \theta) - \varepsilon_{ijk} P_k \sin \theta,$$
.....(4-17)

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 K rone cker 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m Eを知るには、式(4- 16)から $m arphi_1$ とm xを知れば良いことが分かる。 今、

$$\boldsymbol{F} = (1-x) \boldsymbol{T}_1 + x \boldsymbol{\varphi} \boldsymbol{T}_2$$
(4-18)

によって変形Fを定義すれば、Eは

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)と一見異なるようが思われる。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,

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 $m{F}$ は

$$\boldsymbol{F} = \psi \, \boldsymbol{F}_{\mathrm{S}}$$
 , \qquad \qqquad \qqqq \qqqqq \qqqq \qqqqq \qqqqq \qqqqq \qqqqq \qqqqq \qqqqq \qqqqq \qqqqq \qqqq \qqqqq \qqqq \qqqqq \qqqq \qqq \qqqq \qqq \qqqq \qqq \qqqq \qqq \qqqq \qqq \qqqq \qqq \qqqq \qqq \qqqq \qqq \qqqq \qqq \qqqq \qq

と書かれる。ここに、 $\frac{1}{2}$ 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 $m{\Gamma}$ が必ず存在する。ここで、 $m{F}_d={
m diag}$ (λ_1 , λ_2 , λ_3) で、 λ_i は $m{F}_{
m S}$ の固有値である。式 (4-21) 及び (4-22) から変形 $m{F}$ は結局

と表わされる。この式の右辺は $m F_d$ 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、m Fの純粋な変形は $m F_d$ であることが分かる。形状変化m 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,

$$\det \ \mid \ F_d \ F_d^* - I \ \mid \ = \ \det \ \mid \ \psi \ \Gamma \ (\ F_d \ F_d^* \ - \ I \)$$

$$\times \Gamma^* \ \psi^* \ \mid \ = \ \det \ \mid \ F \ F^* \ - \ I \ \mid \ = \ 0 \ . \qquad \cdots (4-24)$$

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x1 及びx2 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 $m{F^*F}$ なる対称行列が $m{F}$ 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 $m{F}$ は既知の量であるから、 $m{F}_d$ の対角要素は $m{F^*F}$ の固有値の平方根として、また $m{F}$ の行列要素は $m{F^*F}$ 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は 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-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、

したがって、 \boldsymbol{r}_d = [\boldsymbol{x}_d , \boldsymbol{y}_d , \boldsymbol{z}_d]及び λ_3 = 1 として,

を得る。(λ_1^2-1)(λ_2^2-1)< 0 であれば,式(4-28)より

$$\frac{x_d}{y_d} = \pm \sqrt{\frac{1 - \lambda_2^2}{\lambda_1^2 - 1}} , \qquad \dots (4-29)$$

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 $m{n}_d$ とすれば、($m{i}$ $m{j}$ $m{k}$)座標系におけるそれは

$$\boldsymbol{n} = \boldsymbol{\Gamma} \ \boldsymbol{n}_d$$
,(4-30)

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. 形状变化

第1章で述べたように、不変面歪は一般に

$$E = I + d n'$$
,(4-31)

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 $q_2=F$ q_1 及び $p_2=F$ 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、

 $oldsymbol{arphi}_1$ は $oldsymbol{q}_2$ 及び $oldsymbol{p}_2$ 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 $oldsymbol{u}$ と回転角 $oldsymbol{arphi}$ は Eu l e r の定理

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

から求められる。 $m{u}$ と $m{\varphi}$ が決まれば、 $m{\varphi}_1$ の行列要素は式($m{4}-17$)によって決定される。 これで、形状変化 $m{E}$ は完全に決定されたことになる。そうすると、式($m{4}-31$)の両辺に $m{n}$ を右側から乗ずることにより

$$d = E n - n$$
 (4-33)

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

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

$$a_{\mathrm{M}} j_{\mathrm{M}}^{1} = M_{1} \begin{pmatrix} a_{\mathrm{A}}/2 \\ a_{\mathrm{A}}/2 \\ 0 \end{pmatrix} = a_{\mathrm{M}} \begin{pmatrix} \theta_{21} \\ \theta_{22} \\ \theta_{23} \end{pmatrix}, \dots (4-34)$$

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

の関係を得る。ここで、 $m{ heta}_{ij}$ は $m{i}_{ ext{M}}^1$, $m{j}_{ ext{M}}^1$, $m{k}_{ ext{M}}^1$ 軸の($m{i}$ $m{j}$ $m{k}$) 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 $m{V}_{ ext{A}}$ は

$$\Theta \ = \ \begin{pmatrix} \theta_{11} & \theta_{12} & \theta_{13} \\ \theta_{21} & \theta_{22} & \theta_{23} \\ \theta_{31} & \theta_{32} & \theta_{33} \end{pmatrix} , \qquad \cdots (4-35)$$

の Θ によって($m{i}_{ ext{M}}^{1}m{j}_{ ext{M}}^{1}m{k}_{ ext{M}}^{1}$)座標系のベクトル $m{V}_{ ext{M}}^{1}$ に変換される。すなわち,

これより

を得る。したがって、 $oldsymbol{V}_{ exttt{M}}^{1}$ としてマルテンサイトの格子ベクトルをとるときは、

$$V_{\rm M}^{1} = \left[u_{\rm M}^{1} a_{\rm M}, v_{\rm M}^{1} a_{\rm M}, w_{\rm M}^{1} c_{\rm M} \right],$$
(4-38)

として、また逆格子ベクトルをとるときは、

$$V_{\rm M}^1 = [h_{\rm M}^1/a_{\rm M}, k_{\rm M}^1/a_{\rm M}, l_{\rm M}^1/c_{\rm M}],$$
(4-39)

として、式(4-37)から対応する $oldsymbol{V_{\mathrm{A}}}$ を求めれば、この $oldsymbol{V_{\mathrm{A}}}$ と式(4-5)あるいは式(4-6) から得られた $V_{
m M}^1$ 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、($oldsymbol{i_M}^2 oldsymbol{j_M}^2 oldsymbol{k_M}^2$)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

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

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

$$c_{M} k_{M}^{2} = M_{2} \begin{pmatrix} a_{A} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = c_{M} \begin{pmatrix} w_{31} \\ w_{32} \\ w_{33} \end{pmatrix},$$

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 $V_{\!\scriptscriptstyle A}$ は

 \setminus ω_{31} u_{32} u_{33} u_{3

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。

現象論的計算のための入力データー 4, 3,

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 $S\simeq 0$ 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 $S \simeq 0.7$ 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、

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

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

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

前節で示したように、母相の 2 軸を収縮軸として,

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 $(112)_{M}$ $[\bar{1}\bar{1}]_{M}$ 、すなわち $(101)_{A}$ $[\bar{1}01]_{A}$ 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、二つの双晶巾の比なと二つの晶癖面れを与える。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。その解は二つのなのうちの小さい方(格子不変変形量がより小さい)に対応し、かつ式(4ー29)の右辺が負の晶癖面((010)ー(011)ー(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 g 一縮退)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

の解が存在する。しかし、簡単のために次節では、水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

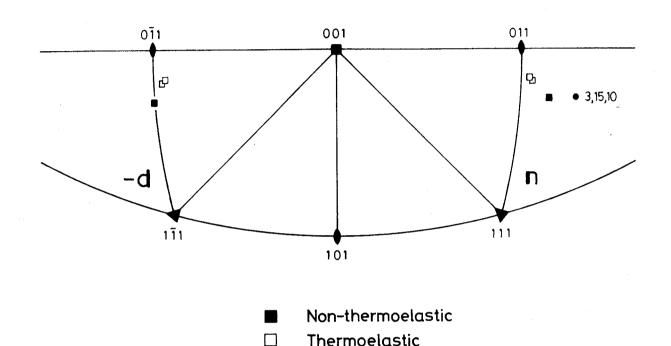


図4-3 晶癖面 (n) 及び形状変化の方向 (d) に関する計算結果のステレオ表示。

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-d はそれぞれ(011) 及び($0\overline{1}1$) 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

表 4-2 晶癖面、形状変化の方向及び双晶巾の比の計算値。

Heat Treatments for Ordering	As-quenched	923K x 36ks	923K x 360ks
Habit plane Normals	$\begin{pmatrix} 0.17275 \\ 0.76633 \\ 0.61878 \end{pmatrix}$	$\left(\begin{array}{c} 0.11421 \\ 0.73111 \\ 0.67263 \end{array}\right)$	$\begin{pmatrix} 0.10685 \\ 0.72475 \\ 0.68067 \end{pmatrix}$
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

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

表 4-3 結晶方位関係に関する計算結果

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 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 $P_M=T_1$ $P_AT_1^{-1}$ 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、 $S\simeq 0.7$ 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

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、母相ー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 - Al - 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 -A1-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 9 MAI -1.5 MC -1.5 CC -1.5

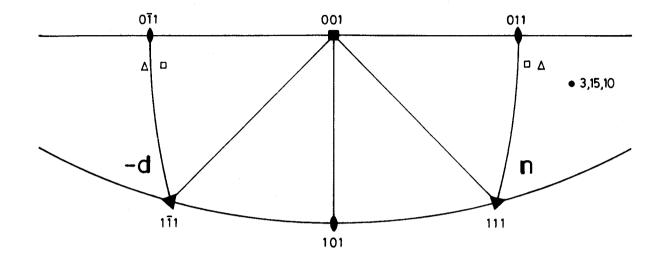
Fe - Pt 合金の熱弾性型変態のそれと比較してみる。

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

表 4-5 Fe -A1 -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 及びその他の関連データーの比較

	Fe-24at%Pt	Fe-10A1-1.5C(wt%)
Heat Treatment for Ordering	923K x 360ks	As-quenched
Degree of Order	0.8	> 0
M _s 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-Al-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-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。



- △ Fe-10Al-1.5C (wt%)□ Fe-24at% Pt
- 図4-4 非熱弾性型 $\mathbf{Fe}-\mathbf{Al}-\mathbf{C}$ 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 $\mathbf{Fe}-\mathbf{Pt}$ 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 4-6 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-10Al-1.5C(wt%)
Heat Treatment for Ordering	923K x 360ks	As-quenched
Habit Plane Normals	$\begin{pmatrix} 0.10685 \\ 0.72475 \\ 0.68067 \end{pmatrix}$	(0.11028 0.76095 0.63937)
Directions of Shape Strain	[-0.11559 0.66668 -0.73633]	-0.11898 0.71410 -0.68985
Relative twin widths	0.33625	0.36209

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

	Fe-24at%Pt	Fe-10Al-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

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、 Fe_3 Pt 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 $L1_2$ 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 $L1_2$ 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には、正変態における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 $T_C-M_S\gtrsim 100\,{\rm CO}$ 関係が満たされる必要がある。このような T_C と 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ー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 ー Al ー Ni 合金においても、 母相ー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ー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、 $^{(25)}$ によれば、 $^{(25)}$ のでの温度で異常減少する。また、 $^{(25)}$ 3~29.5 at $^{(25)}$ 4 組成の規則とも、 $^{(25)}$ 4 は、 $^{(25)}$ 5 ないことない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、母相ー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 -

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) $_{M}$ $[\bar{1}\bar{1}1]_{M}$ 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.
- (7) 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., 34 (1977), 9.
- (15) R. W. Cahn: Il Nuovo Cimento (Suppl.), 10(1953), 350.
- (16) Z. Nishiyama, K. Shimizu and H. Harada: Trans. JIM, $\underline{11}$ (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, 8(1944), 305.
- (20) T. Tadaki and K. Shimizu: Trans. JIM, <u>16</u>(1975), 105.
- (21) K. Otsuka and K. Shimizu: Scripta Met., <u>11</u>(1977), 757.
- (22) K. Otsuka, T. Takahashi and K. Shimizu: Met. Trans., $\underline{4}$ (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, 37(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 eta 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 8 Zn 組成付近の Cu-Zn 合金を約-100 C 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-Zn β 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 $oldsymbol{eta}$ 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 $\left. c/_{lpha} = 0.96 \right.$ の F C T 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 $oldsymbol{eta_1'}$ 及び $oldsymbol{eta'}$ と称した。 $oldsymbol{eta_1'}$ 及び $oldsymbol{eta}^{''}$ マルテンサイトはそれぞれ Pops と Massalski が見い出したバンド状 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 ィ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

に焼き入れ応力によって誘起された Cu-38.7 at 8Zn 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 が報告したベ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 8Zn 合金を用いて電子顕微鏡による研究を行った。彼らはマツンブ 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/α 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

らかにする目的で、Cu-37.8 at 8Zn 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 8Zn 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 $Cu-Zn\beta$ 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 39.3 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 mm 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 $895\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}\,45\,\mathrm{P}$ 間保持した後、 $10\,\mathrm{S}\,\mathrm{NaOH}\,\mathrm{MaoH}\,\mathrm{Maom}\,\mathrm$

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3mm $\phi \times 0.5mm$ の円板 ψ 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と 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 $870 \, \mathrm{C}$ で $5 \, \mathrm{分間大気中で行われた}$ 。この熱処理後各試料は $-6 \, \mathrm{C}$ に保持した $10 \, \mathrm{S} \, \mathrm{Na} \, \mathrm{OH}$ 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 $250 \, \mathrm{g}$ のりん酸と $15 \, \mathrm{g}$ 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 $3 \, \mathrm{mm} \, \phi \times 0.5 \, \mathrm{mm}$ 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 8 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 39.1 a t 8 Zn 組成のものである。ここで、(a)から(b)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、先ず細長いベ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バ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、

^{*)} 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。

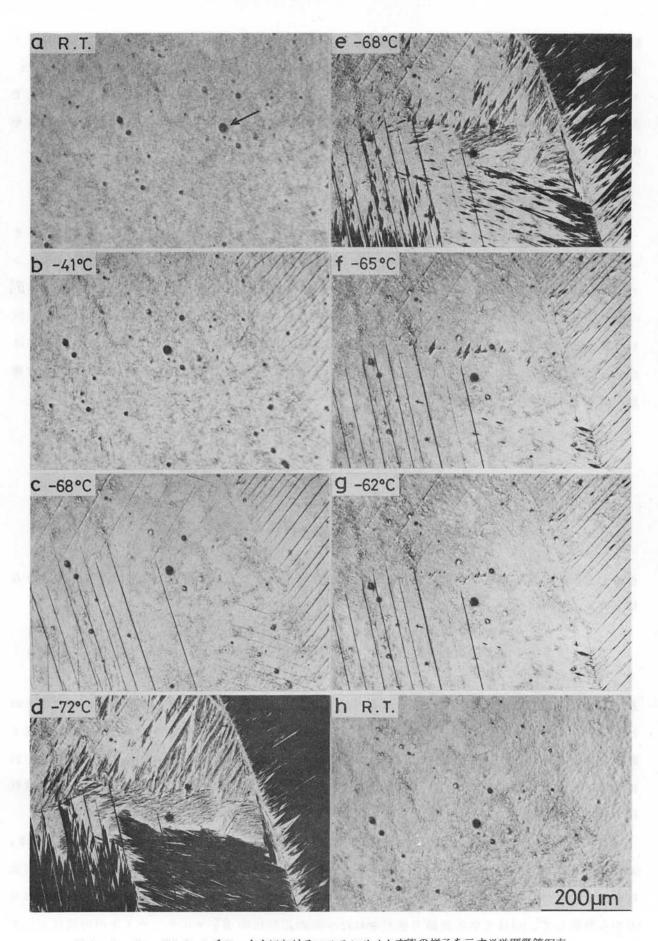


図 5 -1. Cu-39.1 at % Zn 合金におけるマルテンサイト変態の様子を示す光学顕微鏡写真。

続いて最初に出来た eta_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 eta_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 $\mathbb C$ 付近で試料に与えられる変形のほとんどは eta_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 eta_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、

$$F = \left\{ f_{2n} + f_{0u} \exp 2\pi i \left(\frac{h+k}{2} \right) \right\}$$

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

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

を使えば、回折図形(b)は 9 R 構造の〔1 3 1 〕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

と表わされる。したがって、(a) に見られるバンド状 eta_1' は佐藤と武沢が室温で観察した 9 R 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 eta_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 eta_2 の〔 $ar{3}$ $ar{3}$ $ar{5}$ 〕 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 eta_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 C 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。とこでは、(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 $oldsymbol{\beta}_2''$ マルテンサイトの内部に対応す

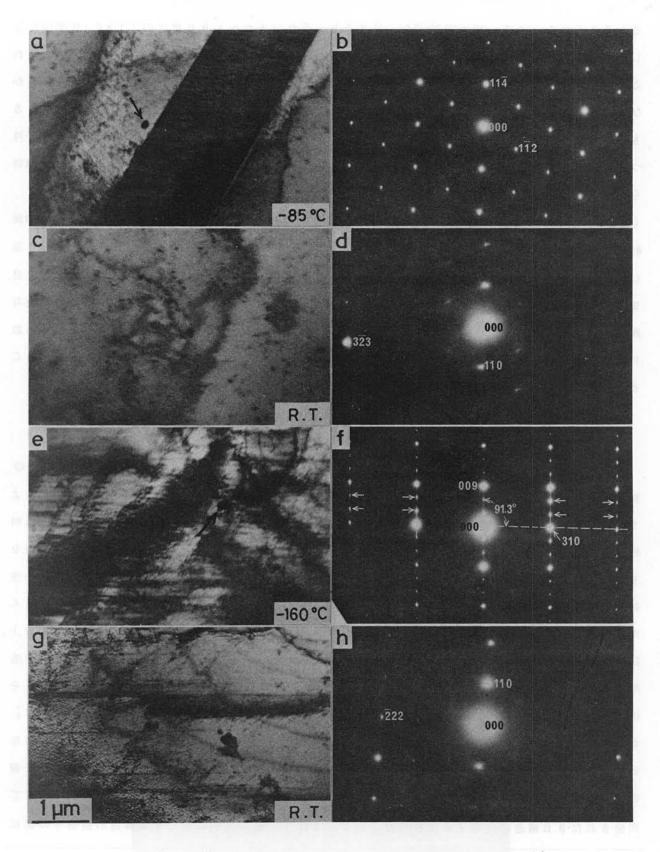


図 5-2. β_2' 及び β_2'' マルテンサイトの電子顕微鏡写真と電子回折図形。(a)及び(b) β_2' マルテンサイト。 [1 3 1] 方位。(c)及び(d)室温に加熱後、(a)に対応する領域から得られたもの。母相の[$\overline{3}$ $\overline{3}$ 5] 方位。(e)及び(f) β_2'' マルテンサイト。 [1 $\overline{3}$ 0] 方位。(g)及び(h)室温に加熱後、(e) に対応する領域から得られたもの。母相の[$\overline{1}$ $\overline{1}$ $\overline{2}$] 方位。詳しくは本文参照。

ると考えられる。さて、回折図形(红)を一見すると、それはあたかも9R構造の〔 $1\bar{3}0$ 〕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9R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、9R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 β_2'' マルテンサイトは通常の9R構造を持つバンド状 β_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 β_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) は(e) 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り、(h) はそれに対応する電子回折図形である。(h) は母相 β_2 の $[1\bar{1}2]$ 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。

${f 5.3.3.}$ 形状記憶マルテンサイト $eta_2^{''}$ からの電子回折

^{*)} 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 DO_3 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。

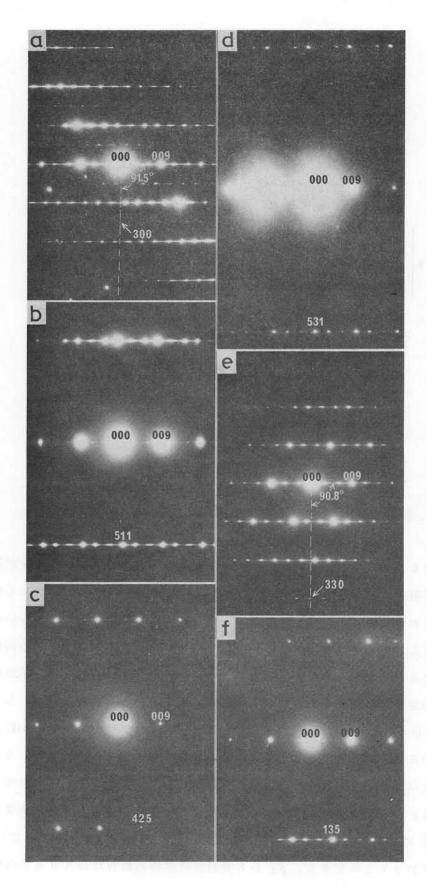


図 5-3. β_2'' マルテンサイトから得られた電子回折図形。 (a) $[0\overline{1}0]$ 方位。 (b) $[1\overline{5}0]$ 方位。 (c) $[1\overline{2}0]$ 方位。 (d) $[3\overline{5}0]$ 方位。 (e) $[1\overline{1}0]$ 方位。 (f) $[3\overline{1}0]$ 方位。

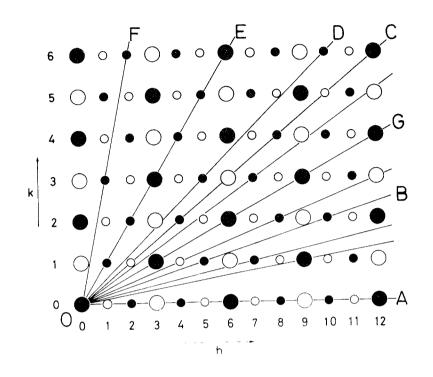


図 5 -4. c^* 軸方向から見た N 9 R 構造の逆格子。詳しくは本文参照。

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〔uv0] 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)及び(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 (Normal 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 $oldsymbol{eta}_2''$ 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〔uv0〕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_2'' の内部欠陥は、 β_2' 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、 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Zn}$ $oldsymbol{eta}$ 相合金における形状記憶マルテンサイト $oldsymbol{eta}_2''$ 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

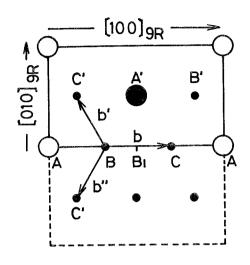


図5-5. B2型母相の{110}面に対応するマルテンサイトの底面。詳しくは本文参照。大塚とWayman による。

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 FCC 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ー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 $a_{A'}$ 2〈111〉の Burgers ベ

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"を変位べ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 9 R型 マルテンサイトにおける積層欠陥は $oldsymbol{b}$ 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 8 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 eta_2' 及び平行四辺形状の eta_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 eta_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 eta_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 $oldsymbol{eta}_2'$ 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 N 9 R 構造であった。
- (4) 形状記憶 マルテンサイト $oldsymbol{eta}_2''$ は N 9 R 構造に似た長周期積層構造(M 9 R)を持つことが明らかになった。すなわち、その逆格子は N 9 R のそれとほぼ同じであったが、強度分布は N 9 R 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 $oldsymbol{eta}_2''$ 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、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.
- (2) 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., $\underline{6}$ (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 $Cu-Zn\beta$ 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 eta_2'' 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 β_2'' 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 機り、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

β″ 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 k V 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面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。

 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. $eta_2^{''}$ 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(uv0) 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 ℓ 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〔uv0] 晶帯図形におけるいろいろなh及び ℓ 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 ℓ 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N9Rの場合と同じである。しかしM9Rの逆格子における強度分布は、次のような点で、N9R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 $n\pm3$ である反射、例えば 3 1 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。

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、 ℓ 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。

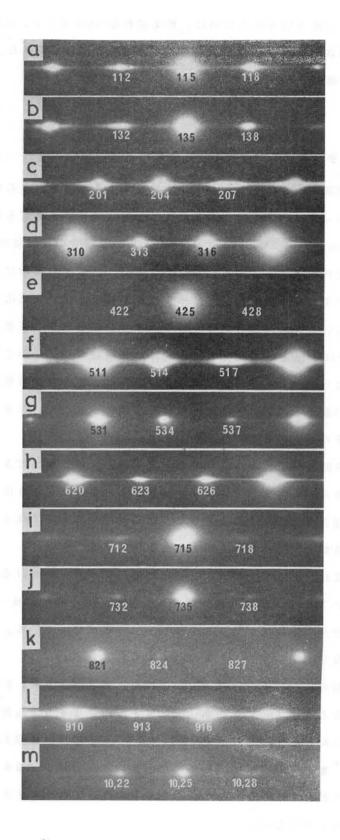


図 6-1. c^* 軸に平行な各反射列における S、M 及びW 反射の配列の様子

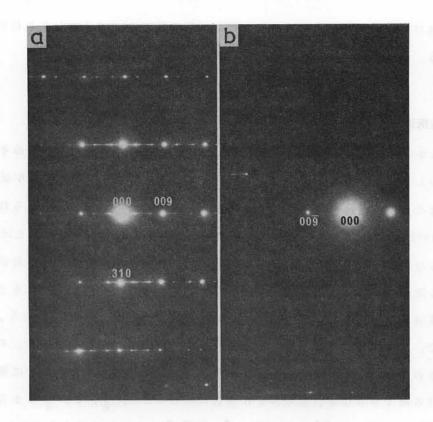


図 6-2. 00l $(l=9n\pm3)$ 反射が多重反射によるものであることを示す電子回折図形。詳しくは本文参照。

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。

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)	100	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)		6	0.0	100	s (100)
	1	28.3	100	s (100)		2	12.1	55.7	m (62)
5	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)

各 U R I S 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。 A 指数が異なる反射列間の相対強度は考慮されていない。

6.3.2. 結晶構造モデル

これまでに明らかにきれたように、 eta_2'' マルテンサイト の逆格子は N 9 R 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 N 9 R 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、 eta_2'' からの電子回折図形には、 N 9 R 構造のマルテンサイトからのものにおけると同様に、各 U R I S を三等分する反射が現われている。このことは、M 9 R 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、 9 R 構造の単位胞であるところの A B C B C A C A B の積層順序は、 Zhd anov の記号では、 $(2\bar{1})$ の繰り返しであるから、 $(2\bar{1})$ 3と表現される。そこで、 M 9 R 構造は N 9 R と同様に $(2\bar{1})$ 3 構造を持つと仮定する。そうすると、 M 9 R と N 9 R 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、 M 9 R 構造における第 1 層の積層位置のN 9 R 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。

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \boldsymbol{\delta}_{1a} \boldsymbol{a} + \boldsymbol{\delta}_{1b} \boldsymbol{b} + \boldsymbol{\delta}_{1c} \boldsymbol{c}$$
,
$$\boldsymbol{\delta}_2 = \boldsymbol{\delta}_{2a} \boldsymbol{a} + \boldsymbol{\delta}_{2b} \boldsymbol{b} + \boldsymbol{\delta}_{2c} \boldsymbol{c}$$
.(6-1)

ててで、 α 、b 及びc はそれぞれ M 9 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、N 9 R構造の場合と同様に取られている。 0 0 l 反射列における $l=9n\pm3$ の反射がM 9 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 ℓ 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、M 9 R における第 1 層及び第 2 層の積層位置のN 9 R におけるものからのずれは α 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 a/3 に積み重なると考えられる。しかし、図 a/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

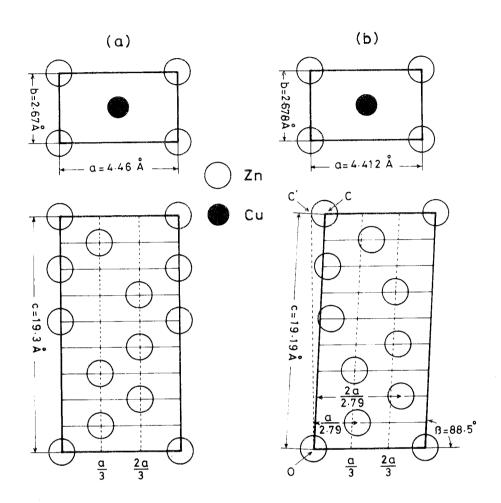


図 6-3. 9 R型マルテンサイトの結晶構造モデル。
(a) N 9 R構造モデル。佐藤と武沢による。
(b) M 9 R構造モデル。

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 a_3 及び $2a_3$ 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 a_3 及び $2a_3$ 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〈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 $OC' \neq 9$ 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。

$$\left\{2\left(r_{\text{Cu}} + r_{\text{Zn}}\right)\right\}^{2} = a^{2} + b^{2},$$

$$\left(\frac{b}{2}\right)^{2} + \left(\frac{a}{2} - x\right)^{2} + \left(\frac{OC}{9}\right)^{2} = \left(r_{\text{Cu}} + r_{\text{Zn}}\right)^{2} \circ \cdots (6-2)$$

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 及びかは 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 A、 b=2.678 A 及び c=19.19 A であった。OC'/9 の値は 009 反射から直接 2.132 A と求められた。 これらの値を 使うことによって、x は 1.639 A 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 2x 及びxであり、結局、第 9 層の積層位置 δ は $\delta=3x-a$ となることがわかる。 δ は 0.505 A 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、 $\tan\beta=OC'/\delta$ 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、 $oldsymbol{eta}_2''$ マルテンサイトのM 9 R構造に対する結晶構造モデル は図

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。

$$\begin{split} F &= \big\{ \, f_{\rm Z\, n} \, + \, f_{\rm C\, u} \, \exp \, 2\pi i \, \Big(\frac{h + \ell}{2} \Big) \big\} \\ &\times \big\{ \, 1 + \exp \, 2\pi i \, \Big(\frac{h}{2 \cdot 79} \, + \frac{l}{9} \, \Big) + \, \exp \, 2\pi i \Big(\frac{2h}{2 \cdot 79} \, + \frac{2l}{9} \, \Big) \big\} \\ &\times \big\{ \, 1 + \, \exp \, 2\pi i \, \Big(\frac{h + l}{3} \Big) + \, \exp \, 2\pi i \Big(\frac{2h + 2l}{3} \, \Big) \big\} \, , \, \dots \, (6 - 3) \end{split}$$

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

$$h+l=3\,n\pm1\,$$
の時、 $F=0$,特に、 $h=0\,$ の時は更に $l=9\,n\pm3\,$ において $F=0$,

となる。この消滅則はN9Rにおけるそれ、(5-2)と一見異なるように思われる。しかし、N9R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N9R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M9R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 α 軸と α 軸と α 軸と α 軸と α 年前月 はモデルからは 88.5° と 予想された。したがって、(00l)と (hk0) 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 $90^\circ-88.5^\circ=1.5^\circ$ 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 [010] 品帯図形からも近ずく様子が図 [010] の に僅かながらも近ずく様子が図 [010] の に僅かながらも近ずく様子が図 [010] の [010] の に [0

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 $\beta_2^{"}$ 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。ことでは、母相 $oldsymbol{eta}$ 2 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 $a=2.941~\mathrm{A}$ と決定された。(b)は約 -175℃で得た回折図形である。ことでは、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 $oldsymbol{eta}_2''$ 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、 $oldsymbol{eta}_2^{\,\prime\prime}$ 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 $oldsymbol{eta}_2^{''}$ 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 $oldsymbol{eta}_2^{\prime\prime}$ 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

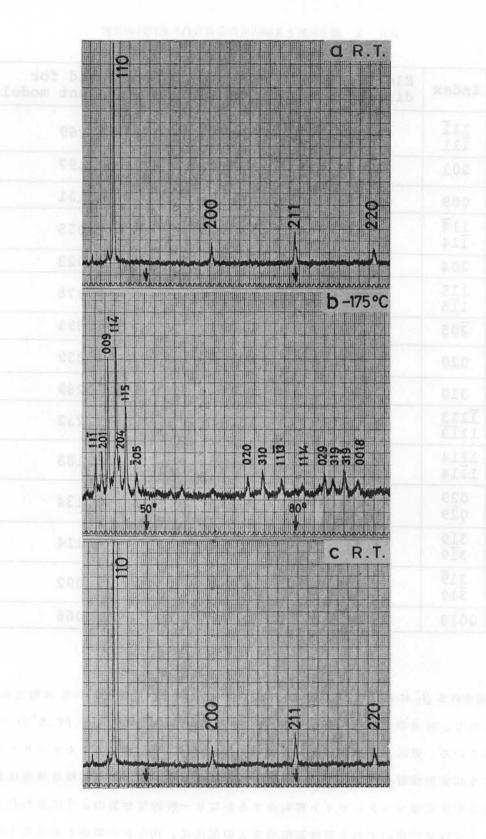


図6-4. X線回折結果

表6-2. 電子回折とX線回折から得られた面間隔の比較

Index	Electron diffraction	X-ray diffraction	Calculated for the present model		
11 <u>1</u> 111	2.24	2.264	2.269		
201	2.20	2.197	2.197		
009	2.13	2.132	2.131		
114 114	2.03	2.056	2.055		
204	2.02	2.026	2.023		
1 <u>1</u> 5 1 <u>1</u> 5	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		
1113 1113	1.22	1.234	1.232		
1 <u>1</u> 14 1 <u>1</u> 14	1.17	1.181	1.183		
0 <u>2</u> 9 0 <u>2</u> 9		1.132	1.134		
3 <u>1</u> 9 3 <u>1</u> 9	1.11	1.114	1.114		
31 9 319	1.09	1.091	1.092		
0018	1.06	1.066	1.066		

母相から形成される eta_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 $eta=88.5^\circ$ 、後者のそれは $eta=87.5^\circ$ 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 eta 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 $^{''}$ ロルテンサイトについての電子顕微鏡による研究を行い、 $^{''}$ 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 M 9 R 構造は β のみならず、 α 軸と δ 軸とのなす角 γ も 90° からずれた 三斜晶である。更に、底面の積層位置は α 軸方向にだけでなく δ 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、B C C 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、 α は 90° からずれるというわけである。彼らは以前、 α に一 α 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 α 日型の構造モデルを提唱した α 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 α 軸及び α 軸方向への二次元的なずれは、 α 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 α の α に示されたような矩形を保つ限りにおいては、 α 軸に関する原子配列の対称性から見て、 α 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 α 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 α 指数依存を示すはずである。しかしながら、図 α 一 α に示した電子回折の結果では、強度分布に α を依存がないことは明らかである。更に、表 α 一 α に示したように、電子回折及び α 級回折から得られた α がないことは明らかである。更に、表 α 一 α に示したように、電子回折及び α 級回折から得られた α を依存がないことは明らかである。更に、表 α 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 α 9 α 8 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

^{*)} 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。

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、 B C C 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 B C C から 9 R 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 $\beta=90^\circ$ の場合のそれと比べて数分の 1 小さい。

上述したように、 9 R 型構造における格子不変変形は \pm [1 0 0] $_{M}$ 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 $\beta_{2}^{\prime\prime}$ 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 $^{(10)}$ 及び久保と清水 $^{(11)}$ 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 \langle 9 0° 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

 ${
m Cu-Zn}$ $oldsymbol{eta}$ 相合金の形状記憶 マルテンサイト $oldsymbol{eta}_2^{''}$ の結晶構造を電子回折及び ${
m X}$ 線回折によって調べ、以下の結果を得た。

- (1) eta_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 $eta=88.43^\circ$ 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) M9R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a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 $oldsymbol{eta}$ 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、 eta_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 eta=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 $oldsymbol{eta}_2^{''}$ 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 $oldsymbol{eta}_2^{''}$ の結晶構造は上記のM9R構造であると結論された。

追 話

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 $oldsymbol{eta}$ 相合金のサブゼロ冷却過程で現われるバンド状($oldsymbol{eta'}_2$)及び平行四 辺形状($oldsymbol{eta}_2^{''}$)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 $oldsymbol{eta}_2'$ (原論文では $oldsymbol{eta}_1'$ 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 $oldsymbol{eta}_2'$ 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N9RであるのかあるいはM9R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 $oldsymbol{eta}_2^\prime$ 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 ${\zeta_2'}$ マルテンサイト 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 $oldsymbol{eta}_2'$ 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、 eta^* 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 $oldsymbol{eta}_2'$ 及び $oldsymbol{eta}_2''$ として区別しておく。 $oldsymbol{eta}_2'$ 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)

- (1) 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, <u>17</u>(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.
- (9) 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., 11(1977), 1023.

第7章 Au-47.5at % Cd 合金における変則2 H及び変則9 R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 $eta_2^{''}$ 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H型積 層構造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 H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 H構造 (N 2 H) における a/3 からずれている。 このことは $\ddot{\mathrm{O}}$ lander $^{(1)}$ 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 B 19 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b, a, c と取り直せば、その2 H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、 \ddot{O} lander 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 eta 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 $oldsymbol{eta}_2'$ 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 \mathbf{B} $\mathbf{2}$ 型 規則格子構造を持つ。したがって、その $oldsymbol{eta}_2'$ の構造もまた、 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Zn}$ $oldsymbol{eta}$ 相合金の $oldsymbol{eta}_2''$ と同様に、底 面の積層位置がずれている M 9 R 構造であることが予想される。しかしながら、彼らは γ_2' 及び β_2' 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 2a/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。

一方、第一章で述べたように、Au-Cd β 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 χ_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 C 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 C 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 M_S 点は約 60 C と報告されている Au0 したがって、室温ではインゴットの表面に Au1 Au2 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、Au2 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、Au3 mm au2 Au3 Au4 Au5 Au6 Au6 Au7 Au8 Au8 Au9 Au

光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察には、3 mm ϕ \times 0.2 mm の円板 ϕ 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 ϕ で 1 時間溶体化処理した。1 Au 1 Au 1

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。 3 mm 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が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 $100\,\mathrm{kV}$ 電子顕微鏡の他に $\mathrm{HU}-650$ 電子顕微鏡をも用いた。後者における加速電圧は $500\,\mathrm{kV}$ であった。 $\mathrm{HU}-650$ 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 $100\,\mathrm{kV}$ 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 $1\sim 2\,\mu\mathrm{m}'$ 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でも、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、 $1\,\mu\mathrm{m}$ 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、 $1\,\mathrm{HU}-650\,\mathrm{e}$ 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 $300\,\mathrm{A}^2$ 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 γ_2 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

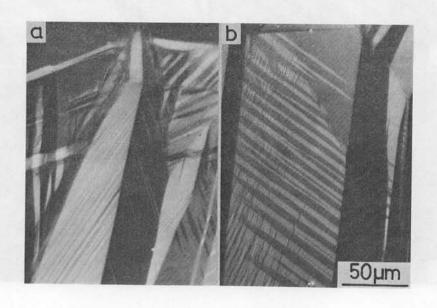


図 7 - 1. Au - 47.5 a t % Cd 合金における γ_2^{\prime} マルテンサイトの光学顕微鏡写真。

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 $^{(12)}$ 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 $^{(12)}$ 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 $^{(12)}$ 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 $^{(12)}$ 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 γ_2' のそれに配似している。これらのマルテンサイトは、内部欠陥として双晶を持つことが観察されている。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。したがって、 γ_2' に見られるような槍型の形態は γ_2' 日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。 γ_2' (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質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

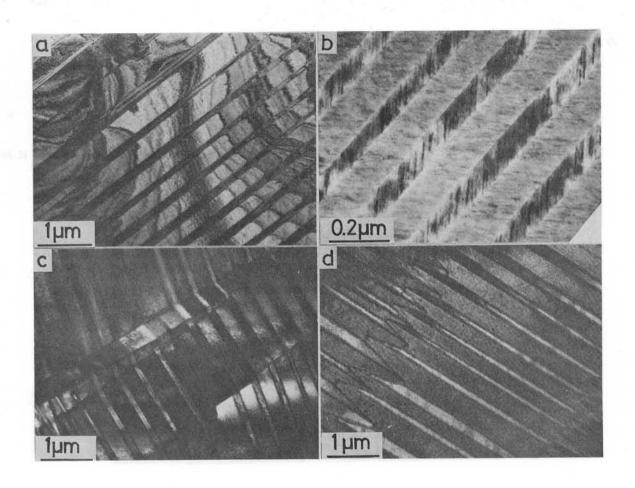


図 7-2. γ_2' マルテンサイトの電子顕微鏡写真。

一つのパリア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、{111}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、各バ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を一下の一つと考えられる。

7.3.3. x2マルテンサイトの結晶構造モデル

さて、 χ_2' 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 eta 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

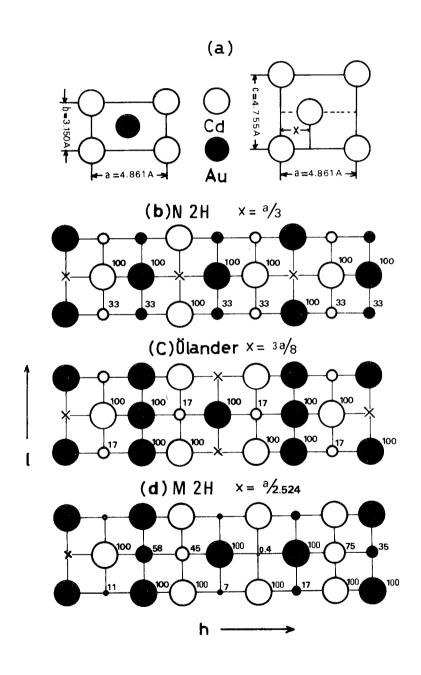


図 7-3. 2 H型 マルテンサイトの結晶構造モデル。 (a) 実格子。 (b)~(d) 逆格子。 $\ell=2$ n 逆格子断面。詳しくは本文参照。

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

 $\ddot{O}1$ and $er^{(1)}$ 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 (N 2 H) 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 H C P となる。いわゆる $\ddot{O}1$ and er 構造は X が $3a/_{8}$ 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 $\beta_{2}^{\prime\prime}$ 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An 原子より少し大きい a ことに留意し、また層間隔を a とすれば、前章に述べたと同様の条件から第 a の積層位置 a に関する次のような方程式を得る。

$$\left\{ 2 \left(r_{Au} + r_{Cd} \right) \right\}^{2} = a^{2} + b^{2}$$

$$\left(\frac{a}{2} - x \right)^{2} + \left(\frac{b}{2} \right)^{2} + \left(\frac{c}{2} \right)^{2} = \left(r_{Au} + r_{Cd} \right)^{2} \cdot \cdots \cdot (7-1)$$

てこで、 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 γ_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 H 型構造の構造因子は次のように表わされる。すなわち、

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

$$\left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(hM + \frac{l}{2} \right) \right\} . \qquad (7-2)$$

てこで、 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 $\mathrm{M}=1/3$, 3/8 及び 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 $\ell=2$ $\ell=2$

代わるだけで、S 及びW 反射の配列の仕方は $\ell=2n$ 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 $\ell=2n$ 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 $\ell=2n$ 指数が $\ell=2n$ といたがって、実際に $\ell=2n$ がの電子回折図形を撮り、各反射列における $\ell=2n$ 及び $\ell=2n$ を撮り、各反射列における $\ell=2n$ 及び $\ell=2n$ を撮がるない。 したがって、実際に $\ell=2n$ がの配列の様子を調べれば、 $\ell=2n$ を撮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 $\ell=2n$ を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 $\ell=2n$ を選ぶことが必要である。

7.3.4。 χ_2^{\prime} マルテンサイトからの制限視野電子回折

図 7-4 は χ_2 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 URISとの比を調べると、(a), (b), (c)及び(d)はそれぞれ γ_2 の〔 $1\overline{3}$ 0〕,〔 $1\overline{5}$ 0〕,〔 $1\overline{4}$ 0〕 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、 $[0\overline{1}0]$ 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 χ_2 の結晶構造が N 2H ではないことを明らかに示している。すなわち、 h=3n で、かつ $l=2n\pm1$ である反射は N 2H 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 $\frac{a}{3}$ でないことは確かである。一方 (c)及 $\mathcal{O}(d)$ はその積層位置が \ddot{O} lander 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、4~1~l 反射列における l=2~nの反射は $\ddot{\mathsf{O}}\mathsf{l}$ ander 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、 \ddot{O} lander 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、 γ_2^\prime マルテンサイトの結晶構造は \ddot{O} lander 構造より更に稠密な M 2 H 構造であると結論され る。

7.3.5。 γ_2' マルテンサイトの内部欠陥

図7-5は γ_2' 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 Λ である。

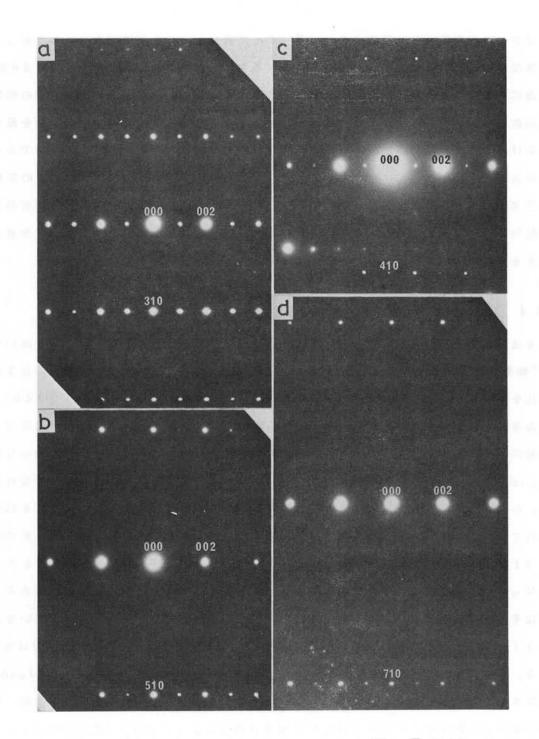


図 7-4. γ_2' マルテンサイトから得られた電子回折図形。 (a) [1 $\overline{3}$ 0]方位。 (b) [1 $\overline{5}$ 0]方位。 (c) [1 $\overline{4}$ 0]方位。 (d) [1 $\overline{7}$ 0]方位。

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 γ_2' マルテンサイトの〔 $1\overline{1}0$ 〕及び〔 $\overline{1}10$ 〕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

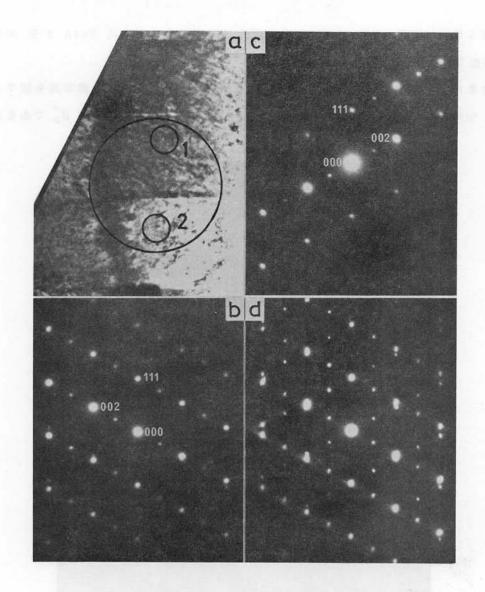


図 7-5. (a) χ_2' マルテンサイト内部の電子顕微鏡写真。(b) 領域 1 から得られた電子回折図形。〔 $1\bar{1}0$ 〕方位。(c) 領域 2 から得られた電子回折図形。〔 $\bar{1}10$ 〕方位。(d) 領域 1 と 2 の界面を含む領域から得られた電子回折図形。小さな円の直径が 1000 Å に相当する。

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 χ_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 $\{10\overline{1}1\}$ 面になる。 $\{10\overline{1}1\}$ 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 $eta_2^{'}$ 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~H 型の γ_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 N 9 R 構造ではない。

本実験でたまたま見い出された 9 R 型の eta_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 eta_2' の領域で、その周囲は χ_2' の領域である。前者が eta_2' であることは黒枠

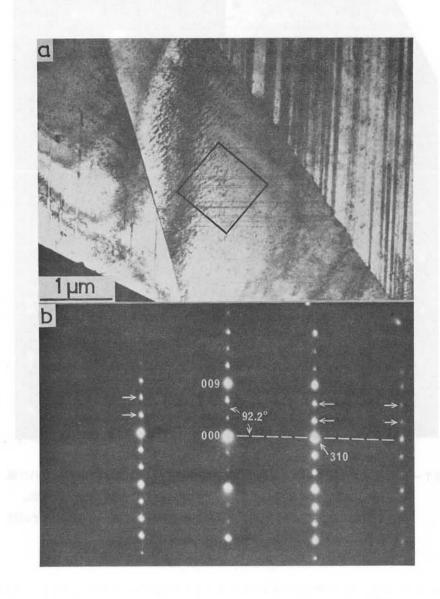


図 7-6. (a) Au-47.5 at % Cd 合金において稀 れて観察された β_2' マルテンサイト の電子顕微鏡写真。(b) 黒枠の領域から得られた電子回折図形。〔130〕方位。

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、 $\mathrm{Cu-Zn}~\beta$ 相合金 における β_2'' と同様に $\mathrm{M}~9\mathrm{R}$ 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($2\overline{1}$) $_3$ 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 A と求められている。したがって、第 9 層の積層位置 δ は $\delta=3x-a$ によって 0. 917 A 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、 $\mathrm{OC}'=({}^c\sqrt{2})\times 9$ より 21. 40 A となる。したがって、 β_2' の a 軸と c 軸のなす角 β は $\tan\beta=\mathrm{OC}'/\delta$ 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 eta_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M9R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 eta_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、 eta_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 eta_2''' 如それと同様に、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 χ_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 \ddot{O} 1 and er 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 2 H 構造は他に Ag - Cd β 相合金の χ_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 β Cd 合金における熱弾性型マルテンサイトの結晶構造が \ddot{O} 1 and er 構造に良く似た斜方晶であることは Mas son 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 とり軸の選び方を入れ換えると、そのパラメーターは 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 χ_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 M 2 H 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 $a_{20}^{(19)}(22)$ が、その形状記憶マルテンサイトは上記 $a_{20}^{(12)}(20)$ 、またその内部欠陥は、本合金の $a_{20}^{(12)}(20)$ におけると同様に、 $a_{20}^{(12)}(20)$ 。

Ag-Cd 合金における χ_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 B 2 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。

- (1) 本合金の代表的なマルテンサイトである γ_2' が多重バリアントで現われる場合、その形態は他の 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った。また、それぞれの内部には変態双晶による多数の筋が観察された。
- (2) γ_2' から得られた電子回折図形は、いわゆる \bullet 1 and \bullet 1 構造ではなくて、原子の剛体球モデルから予想される \bullet 2 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 eta_2' マルテンサイトの結晶構造もまた Cu-Zn eta相合金の eta_2'' のそれに良く似た単斜晶 M 9 R 構造($eta=87.55^\circ$)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) γ_2' の格子不変変形としての内部欠陥が $\{1111\}$ 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) β_2' 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. Olander: 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., 4(1951), 320.
- (5) M. S. Wechsler and T. A. Read: J. Appl. Phys., <u>27</u>(1956), 194.
- (6) 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, $\underline{4}$ (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, 189(1951), 47.
- (11) K. Otsuka and K. Shimizu: Jap. J. Appl. Phys., $\underline{8}$ (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., $\underline{4}$ (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., <u>26</u>(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, 32(1972), 864.
- (20) R. V. Krishnan and L. C. Brown: Met. Trans., 4(1973), 423.
- (21) H. C. Tong and C. M. Wayman: Scripta Met., $\underline{7}$ (1973), 215.
- (22) S. Miura, T. Mori and N. Nakanishi: Scripta Met., $\underline{7}$ (1973), 697.
- (23) Strukturberichte II (1937), 11, cited in ref. (4).
- (24) D. B. Masson: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), 94.
- (25) D. B. Masson: Acta Met., 8(1960), 71.

第8章 Au-50.0 a t % Cd 合金における ϵ_2^{\prime} マルテンサイトの形態

8.1. 緒 言

50~a~t~%~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、47.5at % 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 $^{(1)}\sim(3)$ 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 ζ_2' マルテンサイトに対しては、後者のもの における γ_2^\prime 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、 ζ_2^\prime 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、 🕻 💆 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 $\mathrm{Chen}^{(6)}$ によって最初に調べられた。彼によれば、 $oldsymbol{\zeta}_2'$ 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 里 $^{(10)}$ 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 8 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 $\zeta_2' \to \chi_2'$ 変態と除荷の際の $\chi_2' \to \zeta_2'$ 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 $eta_2 o {\zeta_2'}$ 変態に関する詳細な研究を行った。 本章では、先ず ${\zeta_2'}$ の形態並びにそれに関連する結果について述べ、 ${\zeta_2'}$ 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。

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 $\mathbb C$)で電解研磨して得た表面の平坦な試料を用いた。 $eta_2 o \zeta_2'$ 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 $eta_2
ightharpoonup \zeta_2'$ 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 $10 \, \mathrm{C}$)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 $2 \, \mathrm{kV}$, 25° 及び〈 $5 \, \mu \mathrm{A}$ であった。 また、エッチング処理時間は約 $2 \, \mathrm{時間}$ 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 100 kV であった。

8.3 実験結果

8.3.1. $\beta_2 \stackrel{\checkmark}{=} \zeta_2'$ 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 β_2 ご ζ_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 M_S 点は室温より少し高い (約33 $C^{(13)}$)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、 $\beta_2 \to \zeta_2'$ 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 A_f 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 $\mathbb C$ 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 $\mathbb C$ 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 $\mathbb C$ 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

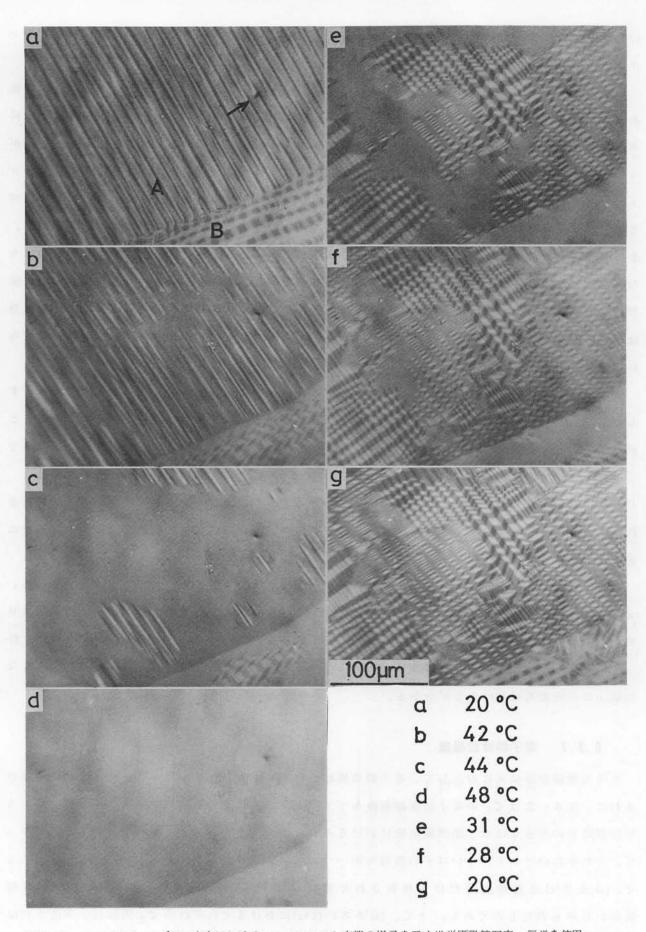


図 8 -1. Au-50.0 a t % Cd 合金におけるマルテンサイト変態の様子を示す光学顕微鏡写真。偏光を使用。

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、マルテンサイトがバ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 $\gamma-1$ との比較から分かるように γ 0 合金における γ 1 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、 ζ_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、 ζ_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 ζ_2' のバリアント間の界面が母相の $\{100\}$ 面にほば平行であることは次章で示される。したがって、 ζ_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、 ζ_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 ζ_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 ζ_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 ζ_2' 内には、双晶または

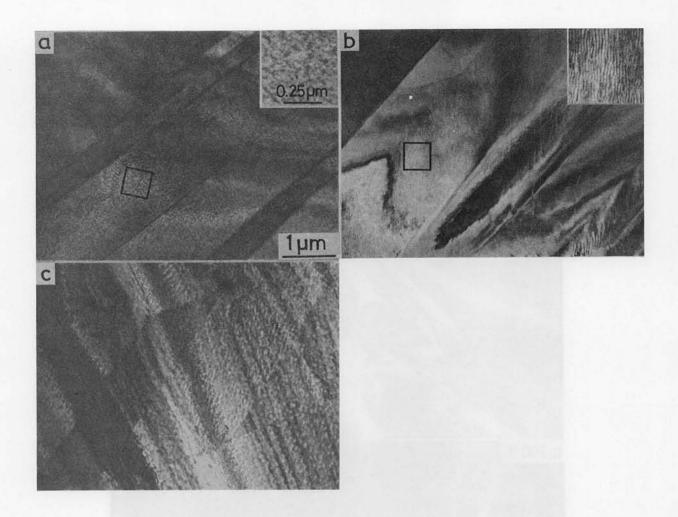


図 8 -2. ζ_2' マルテンサイトの電子顕微鏡写真。 (a) 及び(c) は電解研磨だけで、(b) は更にイオンエッチして作製された 薄膜試料から撮られたもの。

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)に見られるような微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 ζ_2' 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. $eta_2 ightharpoonup \zeta_2$ 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 ζ_2' 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(a)に示す。(a)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

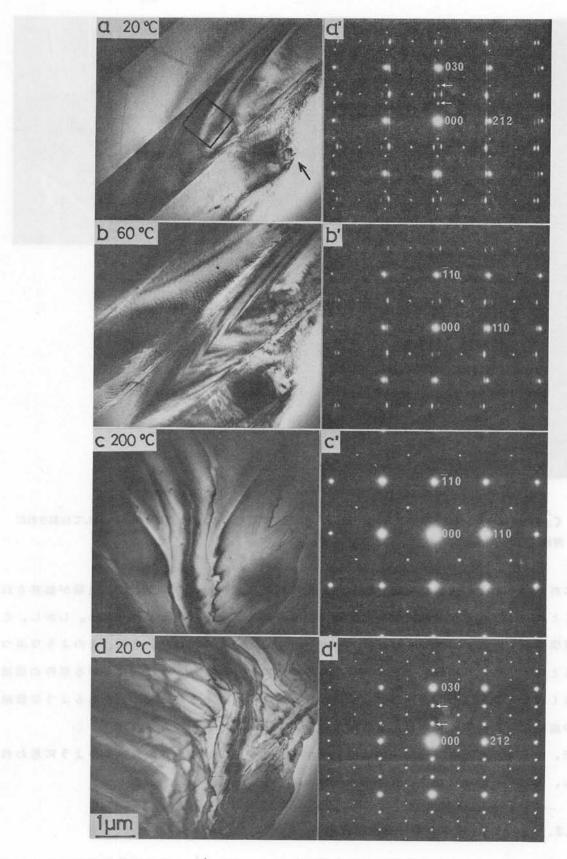


図 8 - 3. β_2 $\stackrel{\checkmark}{=}$ ξ_2' 変態の様子を示す電子顕微鏡写真、(a)~(d)及びそれぞれに対応する電子回折図形、(a')~(d')。詳しくは本文参照。

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 (\uparrow)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、 ζ_2^\prime 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エ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 💪 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、 $oldsymbol{\zeta}_2'$ 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 ζ_2' 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℃() M_s)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(〈M_S)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 $200 \, \mathbb{C}$ まで加熱した後、再び室温に冷却しながら $\beta_2 \neq \zeta_2'$ 変態の直接観察を行った。

図 8-3 (b) 及 σ (b) はそれぞれ約 60 で 撮られた (a) 及 σ (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、 σ を回折斑点から成る回折図形には、もはや特徴的な σ を見かは見られない。その回折図形は、(b) に示されているように、 σ と型 母相の σ の σ を引きる。 σ を 回折斑点から成る回折図形には、 σ を σ の σ の σ の σ に σ を σ の σ の

{ 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、バンド及びバ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〈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 20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 1 21、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 2 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

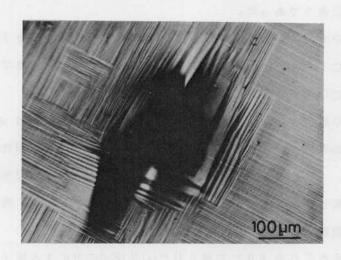


図8-4. 図8-3(d)に対応する薄膜試料の光学顕微鏡写真。

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 ζ_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、 $eta_2
ightarrow oldsymbol{\zeta}_2'$ 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

 ζ_2' マルテンサイトは、従来、母相の $\{1\,0\,0\}$ 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 $^{(6)\sim(9)}$ 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 ζ_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' のバリアントから成ると考えれば、前述したよ うに、晶癖面はバリア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、 ζ_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-50.0 at % 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、 $eta_2
ightarrow igg(\zeta_2')$ 変態の際の eta_2 変態の際の eta_3 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

に起因したものと思われる。

8.4.2. ζ_2^{\prime} マルテンサイト内の 2 H 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、 $oldsymbol{\zeta}_2'$ 内の2H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。 2 H 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2 H、9 R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 $\langle\overline{110}\rangle$ 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 $\{\,1\,1\,0\,\}$ 〈 $\overline{1}\,1\,0$ 〉剪断に 対する抵抗を表わす弾性定数 $C'=rac{1}{2}$ ($c_{11}-c_{12}$)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、 $eta_2 o oldsymbol{\zeta}_2'$ 変態の \mathtt{Bain} 歪は極めて小さい $^{(9)}$ ので、 $oldsymbol{\zeta}_2'$ の 結晶構造は母相の B 2 型構造と余り違わない。したがって、 ζ_2' 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 H 様生成物は ζ_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 $eta_2
ightarrow \gamma_2'$ 変態のヒステリシスが本 合金における $eta_2
ightarrow oldsymbol{\zeta}_2'$ 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) $oldsymbol{eta}_2
ightarrow oldsymbol{\zeta}_2'$ 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

初めて明瞭に観察された。

- (2) ζ_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。 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 γ_2' 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 ζ_2' 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 $\beta_2 \to \zeta_2'$ 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) **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明らかになった。

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, 6(1961), 3.
- (3) N. Nakanishi and C. M. Wayman: Trans. JIM, $\underline{4}$ (1963), 179.
- (4) W. Koster and A. Schneider: Z. Metallk., 32(1940), 156.
- (5) H. M. Ledbetter and C. M. Wayman: Met. Trans., <u>3</u>(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, <u>218</u> (1960), 662.
- (9) H. M. Ledbetter and C. M. Wayman: Acta Met., 20(1972), 19.
- (10) R. S. Toth and H. Sato: Acta Met., 16(1968), 413.
- (11) N. Nakanishi, T. Mori, S. Miura, Y. Murakami and S. Kachi: Phil. Mag., 28(1973), 277.
- (12) S. Miura, T. Mori, N. Nakanishi, Y. Murakami and S. Kachi: Phil. Mag., 34(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, 19(1964), 351.
- (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) 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, 62(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, 17(1976), 153.
- (26) S. Zirinsky: Acta Met., 4(1956), 164.

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

 $\Lambda u-50.0$ at % Cd 合金の低温相、すなわち ζ_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. ζ_2' マルテンサイトの結晶構造に関する従来の研究結果。 Ledbetter と Wayman による。

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, α =89.60 deg, c/a=0.715	18		
Ahmed(6)	tetragonal, c/a=0.98	54		
Breedis, et al.(7)	rhombohedrál, 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 = 0.36 or 1.07	9(powder) 27(single crystal)		
Ledbetter, Wyaman(2) Vatanayon, Henemann(10)	trigonal or hexagonal c/a = 0.715	18		

^{*}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 ζ_2' 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 ζ_2' もまた、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、 ζ_2' 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、 ζ_2' 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。

 ζ_2' 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 v 0 3 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 v 0 3 型方位に相当する幾つかの回折図形を撮り、 c_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 c_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 c_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 c_2' c_2' c_2' は c_2' c_2'

6日型長周期積層構造には、6 H_1 (ABCACB)と6 H_2 (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 $2n \pm 1$ 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、 $6H_1$ 構造における c^* 軸に平行な反射列は l=6n あるいは $l \pm 6n$ の反射から成り、また $6H_2$ 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、 0 0 l の反射列における 0 0 0 0 と母相の 1 1 0 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 C_2 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。

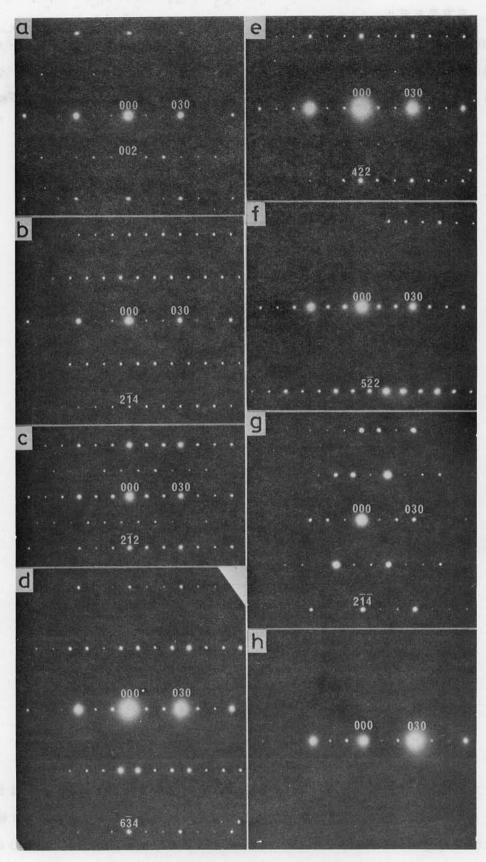


図 9 - 1. ζ_2' マルテンサイトから得られた電子回折図形。 (a) $(\bar{1}\ 0\ 0)$ 方位。 (b) $(\bar{2}\ 0\ 1)$ 方位。 (c) $(\bar{1}\ 0\ 1)$ 方位。 (d) $(\bar{2}\ 0\ 3)$ 方位。 (e) $(\bar{1}\ 0\ 2)$ 方位。 (f) $(\bar{2}\ 0\ 5)$ 方位。 (g) $(\bar{2}\ 0\ 1)$ 方位。

9.3.2。 三方晶モデル

最近、Ledbetter と Wayman $^{(2)}$ は Au-50.0 at g Cd 合金における $^{g'}$ マルテンサイトの結晶構造を $^{g'}$ X線回折によって調べ、その単位胞が $^{g'}$ g

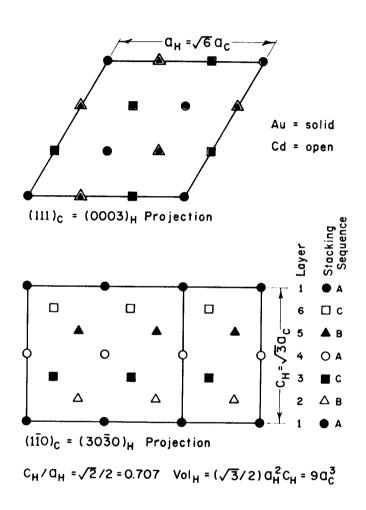


図9-2. Ledbetter と Wayman による ζ_2' マルテンサイトの三方晶 モデル。母相と ζ_2' マルテンサイトとの格子対応を示す。

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 ζ_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、 ζ_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 % 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 Led better 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

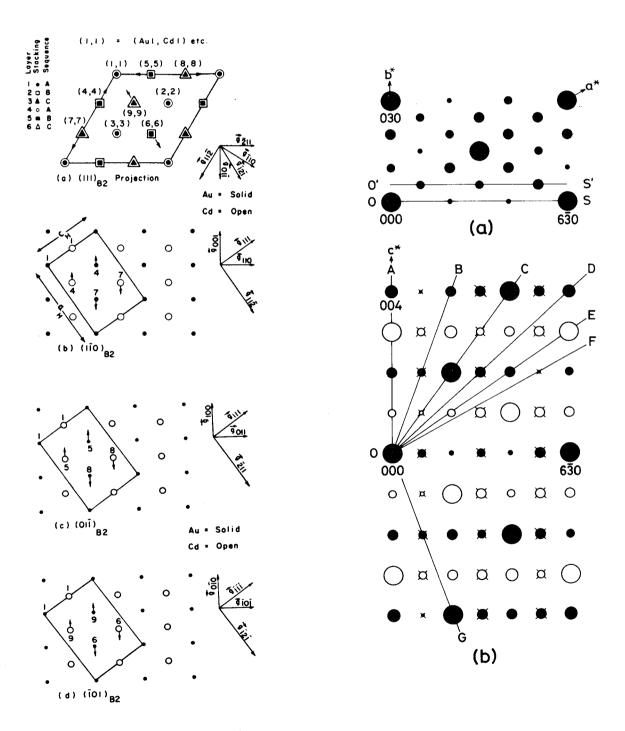


図9-3. Vatanayon と Hehemann による ζ_2' マルテンサイ 図 9-4. 三方晶構造の逆格子。 (a) (001) 方位の逆格子断面。トの三方晶モデル。 $\beta_2 \to \zeta_2'$ 変態に伴う原子の複雑 (b) $(1\overline{2}0)$ 方位の逆格子断面。な shuffling の様子を示す。 -129-

Atoms	Ini	Initial Positions		Displacements		3_	Final Positions		
Au1	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
648	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. $eta_2
ightarrow oldsymbol{\zeta}_2'$ 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、

$$l=2\,n\,$$
 の時, $F=(f_{
m Au}+f_{
m Cd})$ { $F(0)+F(1)+F(2)$ } ,
$$l=2\,n\pm 1\,$$
 の時, $F=(f_{
m Au}+f_{
m Cd})$ { $F(0)-F(1)+F(2)$ } 。 ………(9-1)

ことで、 f_{Au} 及び f_{Cd} はそれぞれ f_{Au} 及び f_{Cd} はそれぞれ f_{Cd} はまた $f_{\mathrm{C$

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

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

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

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

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

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 $|F|^2$ 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〔 $1\overline{2}0$ 〕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 (4) 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

 ζ_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 ζ_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 $oldsymbol{\zeta}_2'$ マルテンサイトから得られた電子回折図形には、図 $8-3(oldsymbol{a})$ で見たように、2 H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、 $oldsymbol{\zeta}_2'$ 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。

$$(0\ 0\ 1)\zeta_2'//(1\ 1\ 1)\beta_2$$
 ,

$$(1\,\bar{1}\,0)$$
 ζ_2' $\#$ $(1\,0\,\bar{1})$ eta_2 あるいは($1\,0\,0$) ζ_2' $\#$ $(1\,1\,\bar{2})$ eta_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。

$$a_{\zeta_{2}}^{1\prime} = a_{\beta_{2}}^{1} + a_{\beta_{2}}^{2} - 2 a_{\beta_{2}}^{3}$$
,
 $a_{\zeta_{2}}^{2\prime} = -2 a_{\beta_{2}}^{1} + a_{\beta_{2}}^{2} + a_{\beta_{2}}^{3}$,
 $a_{\zeta_{2}}^{3\prime} = a_{\beta_{2}}^{1} + a_{\beta_{2}}^{2} + a_{\beta_{2}}^{3}$.

したがって、 ζ_2' 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。

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{\beta_2} = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ -2 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{\zeta_2'}$$

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 $eta_2
ightarrow eta_2'$ 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 ζ_2' 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

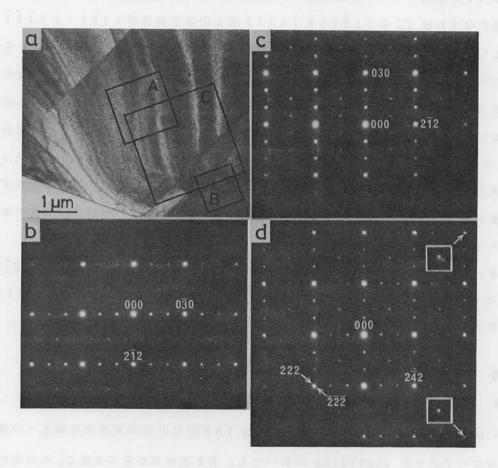


図 9 - 5. バンド状 ζ_2' マルテンサイト間の結晶学的関係を示す電子顕微鏡写真、(a)と電子回折図形、(b)~(d)。詳しくは本文参照。

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(á)におけると同様に ζ_2' 0010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 $2\bar{1}$ 2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 ζ_2' マルテンサイトには、(030)のみならず($2\bar{1}$ 2)面上にも2H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 ζ_2' 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 $1\overline{2}1$ 逆格子ベクトルを共有し、互に $(1\overline{2}1)$ 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 $1\overline{2}1$ 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 $\overline{111}$ 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 C_2' の $(1\overline{2}1)$ と (1111) 面とのなす角及び $(1\overline{2}1)$ と $(\overline{1111})$ 面とのなす角の差として説明出来る。すなわち、 $(1\overline{2}1)$ 及び (1111) 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、 $(1\overline{2}1)$ と $(\overline{1111})$ 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)における実測値 $(\le 1^\circ)$ に良く一致する。一方、(a)と(d)から分かるように、 C_2' の $(1\overline{2}1)$ 面はバンド状 C_2' 間の界面に平行である。上述したように、 C_2' の $(1\overline{2}1)$ 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 C_2' は $(1\overline{2}1)$ 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^{\prime} マルテンサイトの生成機構

B 2 あるいは DO_3 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 \sinh shuffling においても、 B 2 型母相から三方晶 C_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〈 $\overline{1}10$ 〉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 \sinh 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 \sinh shuffling は母相における{110} 〈 $\overline{1}10$ 〉 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 DO_3 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 C_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 9-3 に示したような非常に複雑な原子の \sinh shuffling によって形成される。この場合の \sinh 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。

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 $\{1\overline{10}\}$ $\langle1\overline{10}\rangle$,2/3 $\{01\overline{1}\}$ $\langle01\overline{1}\rangle$ 及び 2/3 $\{10\overline{1}\}$ $\langle10\overline{1}\rangle$ 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、 $oldsymbol{\zeta}_2'$ と $\mathbf{Au-47.5}$ at $\mathbf{\%}$ \mathbf{Cd} 合金における $\mathbf{\chi}_2'$ 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 ζ_2' が容易に γ_2' 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 $\{110\}$ $\langle \overline{1}10 \rangle$ 剪断モードに対応する $\mathrm{shuffling}$ 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、 ζ_2' 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($\overline{1}$ 10)〔 $\overline{1}$ 10〕と($\overline{1}$ 10〕〔 $\overline{1}$ 10〕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 Hehe $mann^{ig(10ig)}$ によって決定された $oldsymbol{\zeta}_2'$ 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、 ζ_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 ζ_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

 ζ_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 $\frac{1}{8}$ 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 ζ_2' によっても完全に説明されるように思われる。 -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 ζ_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 ζ_2' マルテンサイトからのものに極めて良く似てい

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 ζ_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 B 2 あるいは DO_3 型母相から直接生ずるのではなく、三方晶 ζ_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)〔 $\overline{1}10$ 〕と($\overline{1}10$)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 ζ_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 ζ_2' 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、 ζ_2' 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) ζ_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、 ζ_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) ζ_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 ζ_2' は母相の $\{100\}$ 面に対応する $(1\bar{2}1)$ 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' 間の界面が母相ー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 $\{\ 1\ 0\ 0\ \}$ 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., 32(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., $\underline{1}(1947)$, 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), quoted in Ref. (2).
- (8) R. S. Toth and H. Sato: Acta Met., 16(1968), 413.
- (9) W. Wallace, W. D. Hoff and W. J. Kitchingman: Acta Cryst., <u>A24</u>(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., 10(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 Fe3 Pt 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窒意した。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 Fe_3 Pt 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 $L1_2$ 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。

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 $T_C-M_S \gtrsim 100$ 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、 ℓ 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-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。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 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(N 9 R)が僅かに変形した $\beta=88.43^\circ$ の単斜晶 9 R 構造(M 9 R)であり、その格子定数は a=4.412 \mathring{A} 、 b=2.678 \mathring{A} 及び c=19.19 \mathring{A} であることが判明した。 M 9 R 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

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。 M 9 R 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 $\beta=88.5^\circ$ 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、 M 9 R 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 M 9 R 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 χ_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、 χ_2' が多重パリアントで現われる場合、その形態は他の合金における 2H 型マルテンサイトのそれと同様に、二つのパ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 χ_2' の内部には、変態双晶による多数の筋が観察された。 χ_2' から得られた電子回折図形はいわゆる \ddot{O} 1 ander 構造ではなくて、原子の剛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($\beta=87.55°$)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9章では、Au-50.0 at % Cd合金の ζ_2' マルテンサイトの結晶構造について詳しく検討した。

 ζ_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が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、 ζ_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。 ζ_2' からの電子回折図形は母相からのそれにいわゆる 1/3 反射を単に付け加えただけのようなものに見えた。一方、薄膜試料において形成された ζ_2' 内には、特に母相と異なる特徴的な内部組織は観察されなかった。これらのことから、従来マルテンサイト変態の前駆現象と解釈された母相からの異常回折は実は ζ_2' マルテンサイトの生成そのものによる可能性のあることが指摘された。 ζ_2' の結晶構造に関する知見から、 ζ_2' と母相との間には、 $(001)_{\zeta_2'}$ ($(111)_{\beta_2}$), $(100)_{\zeta_2'}$ ($(1112)_{\beta_2}$)の結晶方位関係が成り立っていることが明確に示された。この方位関係は両格子間の格子対応関係そのものであった。隣接する二つのバンド状 ζ_2' は母相の $\{100\}$ 面に対応する (121) 面に関して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。バンド状 ζ_2' 間の界面が母相ー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。

謝辞

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。