

Title	Fe-Pt, Cu-Zn並びにAu-Cd規則格子合金におけるマルチ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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

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

唯 木 次 男

目 次

第 1 章	序 論	1
1. 1	緒 言	1
1. 2	規則格子合金におけるマルテンサイト変態	4
1. 3	本研究の目的	8
	参 考 文 献	11
第 2 章	Fe ₃ Pt 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	14
2. 1	緒 言	14
2. 2	実 験 方 法	15
2. 3	実 験 結 果 と そ の 考 察	15
2.3.1	光学顕微鏡観察	15
2.3.2	母相及びマルテンサイトの結晶構造	16
2.3.3	マルテンサイトの内部欠陥	20
2.3.4	晶 癖 面	25
2.3.5	結晶方位関係	26
2.3.6	母相の規則領域構造とM _s 点との関係	27
2. 4	結 論	28
	参 考 文 献	30
第 3 章	Fe ₃ Pt 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	31
3. 1	緒 言	31
3. 2	実 験 方 法	32
3. 3	実 験 結 果	33
3.3.1	母相の規則化に伴う変態様式の変化	33
3.3.2	光学顕微鏡観察	34
3.3.3	低温 X 線回折	35
3.3.4	変態に伴う体積変化	39
3.3.5	低温電子顕微鏡観察	41
3. 4	考 察	43
3.4.1	キューリー点とM _s 点との関係	43
3.4.2	マルテンサイトの正方性の原因	44
3.4.3	変態双晶のモード	45
3.4.4	本合金における熱弾性型変態の特徴	45

3. 5	結 論	46
	参 考 文 献	48
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 現象論的考察	49
4. 1	緒 言	49
4. 2	マルテンサイト変態の現象論—W L Rの方法	50
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	50
4.2.2	双晶巾の比	55
4.2.3	晶 癖 面	55
4.2.4	形 状 変 化	56
4.2.5	結晶方位関係	57
4. 3	現象論的計算のための入力データ	58
4. 4	結 果	60
4.4.1	晶癖面及び形状変化の方向	60
4.4.2	双晶巾の比	60
4.4.3	結晶方位関係	61
4.4.4	形状変化及び格子不変変形の大きさ	62
4. 5	考 察	63
4.5.1	両者の変態の結晶学的性質における本質的な相異点	63
4.5.2	Fe—Al—C合金における非熱弾性型マルテンサイト変態との比較	63
4.5.3	変態様式の変化に対する母相の規則化の役割	66
4. 6	結 論	68
	参 考 文 献	69
第 5 章	Cu—Zn 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	70
5. 1	緒 言	70
5. 2	実 験 方 法	71
5. 3	実 験 結 果	72
5.3.1	光学顕微鏡観察	72
5.3.2	電子顕微鏡観察	74
5.3.3	形状記憶マルテンサイト β ₂ ''からの電子回折	76
5.3.4	形状記憶マルテンサイト β ₂ ''の内部欠陥	79
5. 4	考 察	79
5. 5	結 論	81
	参 考 文 献	83

第 6 章	Cu-Zn 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 言	84
6. 2	実験方法	84
6. 3	実験結果	85
6.3.1	β_2'' マルテンサイトの逆格子空間における回折強度分布	85
6.3.2	結晶構造モデル	88
6.3.3	電子回折結果との比較	91
6.3.4	低温 X 線回折	92
6. 4	考 察	92
6.4.1	変則長周期積層構造を持つ形状記憶マルテンサイト	92
6.4.2	B2 \rightarrow M9R 変態における格子不変変形の大きさ	95
6. 5	結 論	96
	追 記	97
	参 考 文 献	98
第 7 章	Au-47.5 at % Cd 合金における変則 2H 及び変則 9R マルテンサイト	99
7. 1	緒 言	99
7. 2	実験方法	100
7. 3	実験結果	101
7.3.1	光学顕微鏡観察	101
7.3.2	電子顕微鏡観察	101
7.3.3	γ_2' マルテンサイトの結晶構造モデル	103
7.3.4	γ_2' マルテンサイトからの制限視野電子回折	105
7.3.5	γ_2' マルテンサイトの内部欠陥	105
7.3.6	稀れに観察された β_2' マルテンサイトの結晶構造	107
7. 4	考 察	109
7. 5	結 論	110
	参 考 文 献	112
第 8 章	Au-50.0 at % Cd 合金における ζ_2' マルテンサイトの形態	113
8. 1	緒 言	113
8. 2	実験方法	113
8. 3	実験結果	114
8.3.1	$\beta_2 \rightleftharpoons \zeta_2'$ 変態の光学顕微鏡観察	114
8.3.2	電子顕微鏡組織	116
8.3.3	$\beta_2 \rightleftharpoons \zeta_2'$ 変態の電子顕微鏡観察	117

8. 4	考 察	121
8.4.1	ζ'_2 マルテンサイトの形態	121
8.4.2	ζ'_2 マルテンサイト内の 2H 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 ζ'_2 マルテンサイトの結晶構造	125
9. 1	緒 言	125
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	130
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 察	134
9.4.1	三方晶 ζ'_2 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	135
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の間には、一対一の対応関係が存在する。これを格子対応と呼ぶ。このため、もし母相がある規則格子構造を持つならば、マルテンサイトもまたある一定の規則格子構造を持つ。鉄合金における両相間の格子対応は特にBainの対応⁽²⁾として良く知られている。

(2) 晶癖面

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

(3) 結晶方位関係

母相とマルテンサイトとの間には一定の結晶方位関係が存在する。鉄合金では、Kurdjumov—Sachsの方位関係⁽³⁾、すなわち $(111)_A // (011)_M^*$ $[\bar{1}01]_A // [\bar{1}\bar{1}1]_M$ 、及び西山の方位関係⁽⁴⁾、すなわち $(111)_A // (011)_M$ $[\bar{1}\bar{1}2]_A // [0\bar{1}1]_M$ 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变面歪で記述されるということを前提とする。ここで、不变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。その不变面がマルテンサイトの晶癖面であると考え、不变面歪は不变面、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。

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

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。

$$E = R P B . \quad \dots\dots\dots (1-2)$$

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マルテンサイト内に存在することが知られ、その仮定が妥当であることが実証された⁽⁵⁾⁽⁶⁾。 P は具体的には観察結果に対応するようにとられるか、あるいは仮定される。いずれにしても P はその変形の大きさを未知数として含む。その大きさは無歪面が存在するように決定される。最後に、このような格子不変変形の導入によって作り出された無歪面を更に無回転の面とするための剛体回転 R が起こるとする。式 (1-2) は WLR 理論による。BM 理論では、晶癖面を全くの不変面とせず、等方的な伸び縮みがあるとして伸張パラメーターと呼ばれるスカラー量 δ を導入する。

$$E = \delta R B P . \quad \dots\dots\dots (1-2)'$$

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、BM 理論では格子不変変形は予め母相で起こるとし、WLR 理論ではマルテンサイトで起こるとする。そのいずれかによって起こる現象は物理的には全く異なるはずであるが、数学的には同等に扱われる。この点にこれらの理論が現象論と呼ばれる理由がある。

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

上述の現象論は、先にも述べたように多くの合金におけるマルテンサイト変態に適用され、それぞれの観察結果をかなり良く説明することが確かめられている。しかし、Fe-C⁽¹⁶⁾、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 { 2 2 5 } 変態 (マルテンサイトがおよそ { 2 2 5 } 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、 M_s 点 (変態開始温度) から M_f 点 (同終了温度) までの変態過程は未変態の母相領域に新たなマルテンサイトが生成する形で進行し、また逆変態の際には逆に母相がマルテンサイト内部に核生成する。つまり、通常の鉄合金などにおいては母相とマルテンサイトとの界面はマルテンサイト生成のある段階で整合性を失っている。一方、これに対してある種の合金では、変態のヒステリシスが上記のおよそ一桁以下と非常に小さく、また一旦生成したマルテンサイトは温度の低下に伴い更に成長し、また温度が上昇すればそれに伴い収縮もする。したがって、このような合金では両相間の界面は変態のどの段階においても整合性を保っている。これら二種類の変態はそれぞれ非熱弾性型及び熱弾性型マルテンサイト変態と呼ばれている。つまり、熱弾性型の変態は変態のヒステリシスが小さく、かつ両相間の界面が整合性を保つという特徴を持ち、非熱弾性型のそれはそれらと対照的な性質で特徴付けられる。

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

$$\Delta F^{P \rightarrow M} = \Delta F_C^{P \rightarrow M} + \Delta F_{NC}^{P \rightarrow M} \quad \dots\dots\dots (1-3)$$

ここで、 $\Delta F_C^{P \rightarrow M}$ 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、 $\Delta F_{NC}^{P \rightarrow M}$ 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 $\Delta F_{NC}^{P \rightarrow M}$ 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 $\Delta F^{P \rightarrow M}$ の極小値に対応する。したがって、温度が低下すれば $\Delta F_C^{P \rightarrow M}$ 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ふわけである。熱弾性型マルテンサイト変態という言葉は、彼らが $\Delta F^{P \rightarrow M}$ の極小値に対応する状態を熱弾性的平衡状態と呼んだことに由来する。

今日、熱弾性型マルテンサイト変態は上記 Cu-Al-Ni 合金の他に、Cu⁽²⁶⁾、Ag⁽²⁷⁾ 及び Au⁽²⁸⁾ を基とするいわゆる貴金属基 β 相合金、Ti-Ni⁽²⁹⁾、Ni-Al⁽³⁰⁾、In-Tl⁽³¹⁾、更に Fe-Pt⁽³²⁾ 合金といった数多くの合金に見い出されている。これらの合金は In-Tl 合金以外はいずれも規則格子合金である。つまり、熱弾性型マルテンサイト変態は規則格子合金において典型的に見られる。したがって、この種の変態は規則格子合金におけるマルテンサイト変態の特徴と考えられている^{(33)~(35)}。それでは何故、規則格子合金におけるマルテンサイト変態が熱弾性型になり得るのだろうか？ この点に関して、大塚ら^{(33)~(35)} はこの種の変態の結晶学的可逆性という観点から興味深い考察を行っている。要するに、熱弾性型変態及びその逆変態は、Cu-Al-Ni 合金について典型的に示されているように⁽²⁵⁾、両相間の界面の移動によって進行する。すなわち、変態は可逆的である。ここで、可逆的とは単にマルテンサイトが母相の結晶構造に戻るだけでなく、結晶方位に関しても元の母相に戻ることを、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エーションが生成するように、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エーションが生成する可能性がある。ただ、母相のバリエーションの中で、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バリエーションの中で、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ふわけである。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 \rightarrow 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こす Ag-Al 合金の母相からの電子回折図形には、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た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。その他、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($< \sim 4\%$)の高々20%程度である⁽⁴⁷⁾。記憶効果に関連して最近では、可逆形状記憶効果⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁸⁾及び逆形状記憶効果⁽⁴⁹⁾といった興味深い現象も見い出されている。前者は次のような現象である。マルテンサイトの状態で強い変形が与えられると、試料は加熱されても母相の形状に完全には戻らない。その代りに、再び冷却されると変形時の形状に近づく。以後、加熱冷却によってそれらの形状が合金によっては100回以上の熱サイクル後も再現される⁽⁵⁰⁾。つまり、材料は母相のみならずマルテンサイトの形状をも“記憶”する。このような現象は、熱弾性型及び非熱弾性型の変態を起こす幾つかの合金で見い出されている。一方、後者は次のような現象である。 M_s 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 合金で見い出されている⁽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%にも達するという事は極めて特異な現象と言える。したがって、現在これらの現象は、合金の機械的性質に関する基礎的な研究対象としてだけでなく、それらの現象を利用した新しい材料の開発という実用的な立場からの研究対象としても深い関心が持たれている。これらの現象のうちのいずれが現われるかは、歪を与える温度とそれぞれの合金における熱弾性型マルテンサイト変態の特性温度との関係に大きく依存する。すなわち、形状記憶効果は、マルテンサイトが安定に存在し得る M_s 点以下の温度で試料に与えられた歪が、試料を A_f 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、 A_f 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 β 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(あるいはバリエーション間の界面)の可逆的移動に起因する擬弾性が現われることが知られている。このような擬弾性はゴム弾性^{*})として上記超弾性と区別されている⁽⁴⁵⁾。しかし、この場合の歪回復の駆動力が何であるかは明らかではない。またゴム弾性はこれまでAu-Cd⁽⁵⁶⁾、In-Tl⁽⁵⁷⁾及びAu-Cu-Zn⁽⁵⁸⁾合金に見い出されているだけであるため、果してそれを熱弾性型マルテンサイト変態を起こす合金に共通する一般的な性質と考えて良いかどうかは問題とされている^(59)**)。形状記憶及び超弾性効果のいずれの場合にも、試料に与えられた見掛け上の塑性歪が単に加熱あるいは応力除荷によって完全に消滅するということが非常に興味深い点であるが、これらの性質は熱弾性型変態の特徴であるところの変態の結晶学的可逆性に本質的に起因すると考えられている⁽³⁹⁾。

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

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

*) 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、Fe₃Pt合金は735℃を規則-不規則転移点として⁽⁶²⁾、それ以上の温度では不規則格子構造のFCC、それ以下ではCu₃Au型(L1₂)規則格子構造を持つ。Cu-Zn β 相合金は約465℃より上の温度で不規則格子構造のBCC、それ以下でCsCl型(B2)規則格子構造を持つ⁽⁶³⁾。更に、Au-Cd β 相合金はほとんど融点近くまでB2型規則格子構造を持つ⁽⁶⁴⁾。これらの合金におけるマルテンサイト変態に関する従来の研究結果とその問題点については次章以降の各緒言において詳述することにして、ここではこれらの合金を取り上げた主な理由を述べる。

まず、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-不規則転移点以下の適当な温度における規則化処理によって、適当な規則度を持つ母相を得ることが容易である上、それによって上述のように変態様式を著しく変化させることが出来る。したがって、Fe-Pt合金は規則格子形成と熱弾性型変態の出現との関連性を追求する上で極めて有力な合金であると言える。しかし、規則度の違いによる非熱弾性型と熱弾性型の変態の結晶学的性質の相異すらまだ十分明らかにされておらず、変態様式の変化に対する母相の規則化の具体的な役割はまだ十分に理解されるに至っていない。

β プラス(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、それまで見いだされた形状記憶マルテンサイトはいずれも彼らの提唱した必要条件を裏付けるかのように、内部に双晶欠陥を有していた⁽³⁴⁾。そこで、Cu-Zn合金の形状記憶マルテンサイトもまた双晶欠陥を持つかどうか、もし持つとすればどのような構造におけるどのような双晶であるかは、形状記憶効果の機構を一般的に理解するためにも重要な問題であった。しかし、Cu-Zn β 相合金のマルテンサイト変態に関する研究は古くから数多くなされて来たものの、問題とする組成付近のマルテンサイトは熱弾性型である上、その存在温度範囲が室温よりかなり低い⁽²⁶⁾という実験上の制約のためか、その結晶構造及び内部欠陥などの結晶学的性質は明らかでなかった。結局、本研究及びそれとは独立になされた武沢と佐藤⁽⁶⁸⁾の研究^{*})によって、そのマルテンサイトは通常の9R型の長周期積層構造とは底面の積層位置が異なっただけの変則9R構造を持ち、内部欠陥は予想された双晶ではなく底面上の積層欠陥であることが初めて明らかにされた。ここで、9Rとは長周期積層構造を表わす Ramsdell記号で、最初の数字は単位胞における積層数、次の文字は逆格子空間における底面に垂直な c^* 軸に関する対称性を表わす。Rは三方対称(Rhombohedral Symmetry)の略である。 β 相合金におけるマルテンサイトは通常2H、3R、9R及び18Rなどの長周期積層構造を持つ⁽¹⁾⁽⁶⁹⁾。ここで、Hは六方対称(Hexagonal Symmetry)の略である。3RはFCCと同等である。なお、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⁾合金にも見いだされた。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 ζ'_2 及び ζ''_2 と呼ばれる二種類の熱弾性型マルテンサイトが存在する^{**})。 β 相合金におけるマルテンサイトは、前述したように、一般に2H、3R、9Rあるいは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 ζ'_2 もその例で、Ölander⁽⁷⁵⁾によって同定されたその構造は2H型の積層構造と見なされる。ところが、 ζ''_2 の構造は最近のX線的研究により、上記積層構造とは全く異質の三方晶とされつつある⁽⁷⁶⁾⁽⁷⁷⁾。ただ、 ζ'_2 の構造は非常に複雑で、第9章で述べるように、これまで幾つかの異なる結果が報告されており、まだその構造は十分確立されるには至っていない。しかし、もしそうだとすれば、 ζ'_2 は β 相合金のマルテンサイトの中ではむしろ例外的な構造を持つことになる。一方、上記の各種積層構造には単に層の積層順序に相違があるだけである。したがって、もし外部

*) 構造に関する両者の研究結果には若干の相異がある。その点については第6章で詳述する。

**) これらのマルテンサイトは従来それぞれ β' 及び β'' と呼ばれた⁽⁷³⁾。本研究では、第7章以降に述べる事情から、Warlimontのマルテンサイト命名法⁽⁷⁴⁾に従い、それらをそれぞれ上記のように呼ぶことにする。

応力が底面上の剪断応力として有効に作用すれば、それらの構造を持つマルテンサイトは互に他のものに容易に変態し得ると考えられる。事実、それらの構造を持つマルテンサイト間の応力誘起変態とその逆変態に基く超弾性が大塚ら⁽⁵⁵⁾によってCu-Al-Ni合金において典型的に見い出されている。Au-49.5 at % Cd合金において最近見い出された超弾性は $\zeta_2' \rightleftharpoons \gamma_2'$ 変態に基くとされている⁽⁷⁸⁾⁽⁷⁹⁾。したがって、 ζ_2' と γ_2' の間にも積層構造を持つマルテンサイト間におけるような単純な対応関係が存在すると思われる。これらの点から察すれば、 ζ_2' の構造もまた一種の長周期積層構造である可能性は少なくない。Au-Cd β 相合金におけるマルテンサイトの結晶構造はこれまで主にX線回折によって調べられて来たが、X線回折で~~は~~一般に、マルテンサイトの多くのバリエーションを含む試料を用いるため、その構造が複雑である場合は特にその回折図形からマルテンサイトの構造を一義的に決定することは容易でない。したがって、 ζ_2' のみならず γ_2' の結晶構造についても、マルテンサイトの単一方位の回折図形を得ることが容易な制限視野電子回折法による~~も~~詳細な検討が必要と考えられる。結晶構造に関する不確定さに加えて、更に ζ_2' と γ_2' との形態的特徴及びそれらの相異点、並びに特に ζ_2' の内部欠陥についてはまだ十分に明らかにされていない。これらの諸点を明らかにすることは、Au-Cd β 相合金におけるマルテンサイト変態を統一的に理解する上で、また変態と超弾性などの特異な機械的性質との関連において興味を持たれる。

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

参考文献 (第 1 章)

- (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, 185(1949), 590.
- (14) E. S. Machlin and M. Cohen: Trans. AIME, 191(1951), 1019.
- (15) P. Krauklis and J. S. Bowles: Acta Met., 17(1969), 997.
- (16) A. B. Greninger and A. R. Troiano Trans. AIME, 140(1940), 307.
- (17) A. J. Morton and C. M. Wayman: Acta Met., 14(1966), 1567.
- (18) P. M. Kelly and J. Nutting: J. Iron Steel Inst., 197(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, 197(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.*, 15(1967), 401.
- (37) H. Kubo, A. Hamabe and K. Shimizu: *Scripta Met.*, 10(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.)*, 10(1953), 350.
- (42) N. Nakanishi, Y. Murakami and S. Kachi: *Scripta Met.*, 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*, 17(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.*, 10(1976), 241.
- (55) K. Otsuka, H. Sakamoto and K. Shimizu: *Scripta Met.*, 10(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.*, 2(1954), 101.
- (58) S. Miura, S. Maeda and N. Nakanishi: *Phil. Mag.*, 30(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.*, 11(1977), 41.
- (61) H. Sakamoto, K. Otsuka and K. Shimizu: *Scripta Met.*, 11(1977), 607.
- (62) A. Kussmann and G. V. Rittberg: *Z. Metallk.*, 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ソポジウム予稿，(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*, 17(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.*, 83A(1932), 145.
- (76) H. M. Ledbetter and C. M. Wayman: *Met. Trans.*, 3(1972), 2349.
- (77) S. Vatanayon and R. F. Hehemann: *Shape Memory Effects in Alloys*, ed. by J. Perkins, Plenum Press, (1975), p.115.
- (78) N. Nakanishi, T. Mori, S. Miura, Y. Murakami and S. Kachi: *Phil. Mag.*, 28(1973), 277.
- (79) S. Miura, T. Mori, N. Nakanishi, Y. Murakami and S. Kachi: *ibid.*, 34(1976), 337.

第2章 Fe₃Pt 合金における非熱弾性型マルテンサイトの電子顕微鏡観察

2.1. 緒 言

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

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

電子顕微鏡による直接観察の主な目的は次の二点にある。一つはマルテンサイトの内部欠陥を明らかにすること、もう一つはマルテンサイトの規則格子構造を明らかにし、鉄合金において通常母相とマルテンサイトの間には存在すると考えられている、いわゆる Bain の格子対応⁽²⁾を直接的に検証することである。Bain の対応 (図 2-3 (a) 参照) によると、そもそも FCC 格子は軸比、 c/a 、が $\sqrt{2}$ 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 $L1_2$ 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 $L1_2$ 型規則格子構造との比較から Bain の対応が果して妥当であるかどうかは直接的に吟味出来る。

2. 2. 実験方法

鉄 (99.99%) と白金 (99.99%) を Fe-25 at% Pt 組成に配合して高周波真空溶解した。溶解前後の重量差は僅かであったので合金組成は配合通りとみなされた。このインゴットを約 800℃ で熱間鍛造した後、1200℃ で 1 週間均一化焼鈍した。その後圧延と焼鈍を繰り返し、最終的に厚さ約 0.2 mm の板状試料を作製した。この板から 3 mm 径の円板を機械的に打ち抜き観察用試片とした。溶体化処理は 1000℃ で 1 時間真空中で行われた。規則化処理は溶体化処理後一旦水焼き入れしてから再び 650℃ に加熱しその温度で 0.5、1、2 及び 24 時間真空中で行われた。電子顕微鏡による観察は主として 0.5 時間規則化処理した試料について行われた。

観察手段は主に電子顕微鏡であったが、 M_S 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ルダーに合わせて 3 mm 径と小さくし、それを P. T. F. E. ホルダー⁽⁷⁾ に挟み込むという方法を採用した。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. ホルダーの形状には一工夫がなされた⁽⁸⁾。液温は約 15℃ に保持された。

使用した電子顕微鏡の加速電圧は 100 kV であった。

2. 3. 実験結果とその考察

2. 3. 1. 光学顕微鏡観察

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

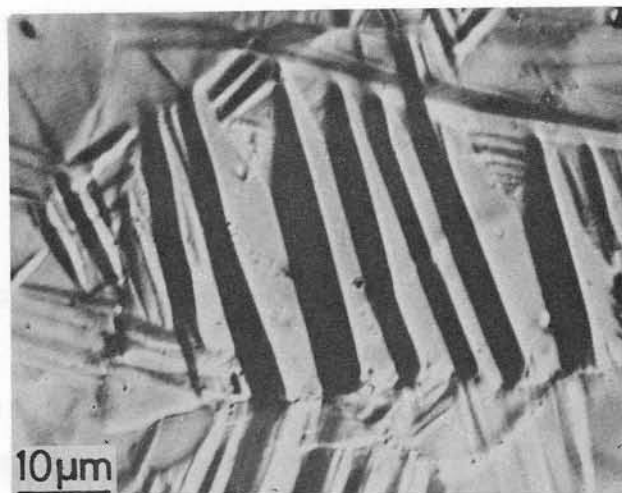


図2-1 Fe_3Pt 合金におけるマルテンサイト変態に伴う表面起伏の光学顕微鏡写真。
650℃で0.5時間規則化処理及び-196℃にサブゼロ処理後、室温で観察。

2.3.2. 母相及びマルテンサイトの結晶構造

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

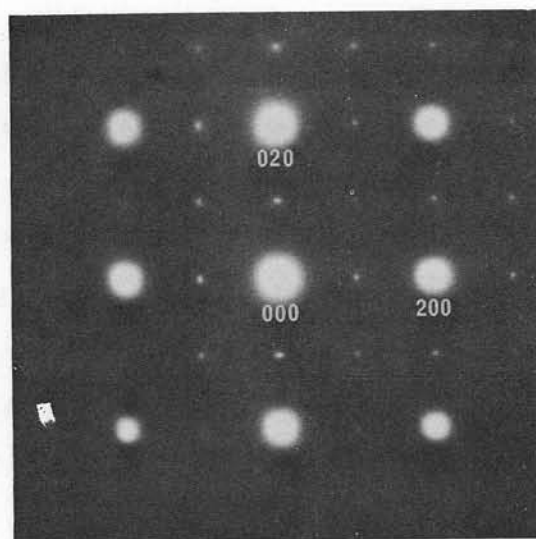


図2-2 残留母相から得られた電子回折図形。[001]方位。

造の $\langle 001 \rangle$ 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 $L1_2$ 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 $L1_2$ 型規則格子構造を持つことが確められたので、ここで、 $L1_2$ 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 $L1_2$ 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、 $[001]_A$ をBain変形の収縮軸に取っている。そうすると、マルテンサイトにおいては(b)に示されたような規則格子の単位胞を取ることが出来る。すなわち、原子の規則配列を

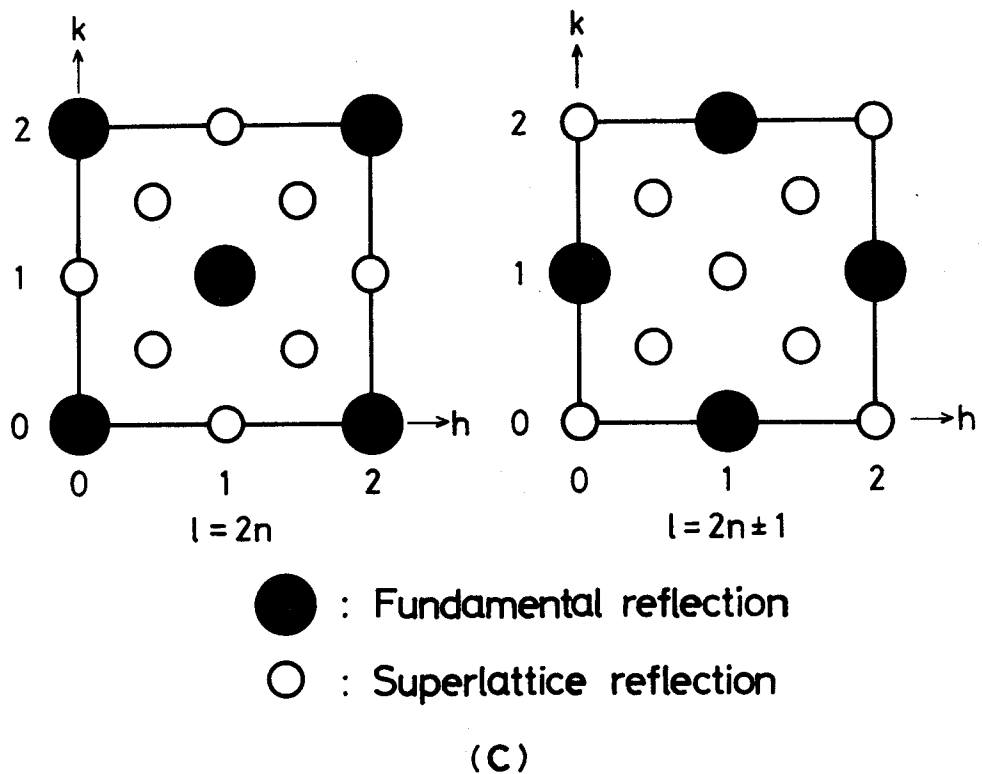
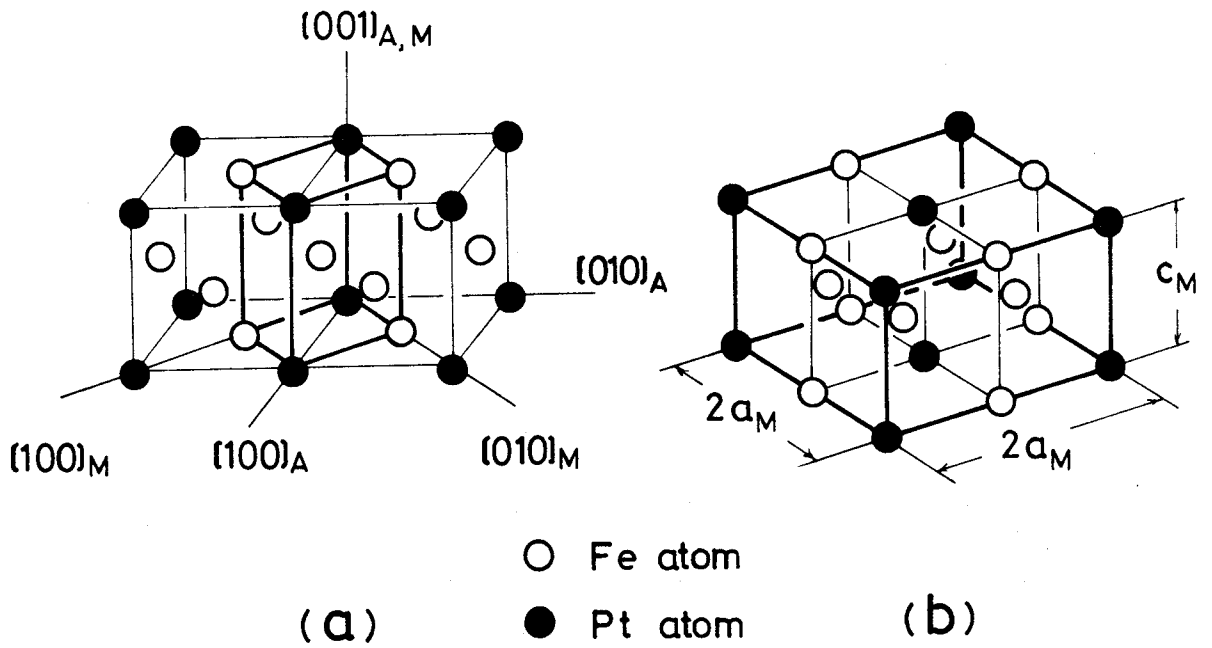


図2-3 (a) FCC→BCC (BCT) 変態におけるBainの対応関係。母相の結晶構造は $L1_2$ 型規則格子構造。(b) マルテンサイトの規則格子構造。(c) (b) の逆格子

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 $a = b = 2a_M$ 及び $c = a_M (= c_M)$ で与えられる底心正方晶である。ここで、各原子の座標は次の通りである。

$$\begin{aligned} \text{Pt} &: 000, \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0. \\ \text{Fe} &: \frac{1}{2} 00, \quad 0 \frac{1}{2} 0, \quad \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}, \quad \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}, \\ &\quad \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

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、

$$\begin{aligned} F &= f_{\text{Pt}} \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{H+K}{2} \right) \right\} \\ &+ f_{\text{Fe}} \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{H+K}{2} \right) \right\} \exp 2\pi i \left(\frac{H}{2} \right) \\ &+ f_{\text{Fe}} \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{H+K}{2} \right) \right\} \exp 2\pi i \left(\frac{H+K+2L}{4} \right) \\ &+ f_{\text{Fe}} \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{H+K}{2} \right) \right\} \exp 2\pi i \left(\frac{3H+K+2L}{4} \right) \\ &..... (2-1) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} F &= \left\{ 1 + (-1)^{H+K} \right\} \left[f_{\text{Pt}} + (-1)^H f_{\text{Fe}} + (-1)^L \left\{ 1 + (-1)^H \right\} \right. \\ &\quad \left. \times f_{\text{Fe}} \exp 2\pi i \left(\frac{H+K}{4} \right) \right] \\ &= \left\{ 1 + (-1)^{H+K} \right\} F_{\text{atom}}. \\ &..... (2-2) \end{aligned}$$

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。

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

H, K が共に偶数及び L が奇数でかつ

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

H, K が共に偶数及び L が奇数でかつ

$$H + K = 4n \pm 2 \text{ の時、 } F = 2 (f_{Pt} + 3f_{Fe}),$$

H, K が共に奇数の時、 $F = 2 (f_{Pt} - f_{Fe}).$

(2-3)

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

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

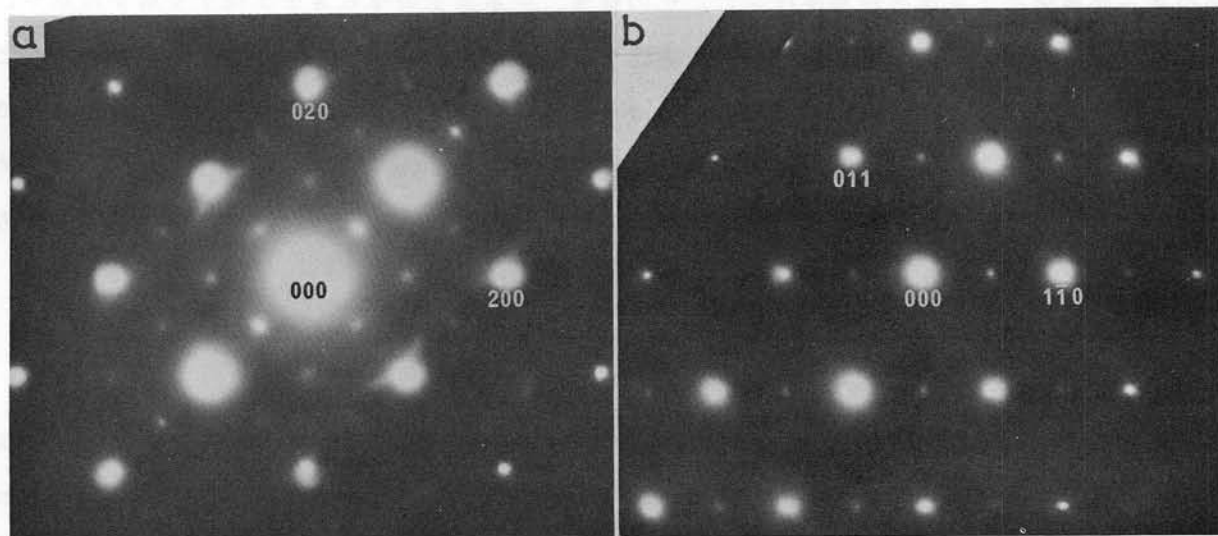


図 2-4 マルテンサイトから得られた電子回折図形。(a) $[001]$ 方位。
(b) $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方位。

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 $\langle 001 \rangle$ 及び $\langle 111 \rangle$ 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 $[001]$

*) TIC1 を標準試料として予め決定された電子顕微鏡のカメラ定数、 $L\lambda$ (L は有効カメラ長、 λ は電子線の波長) 及び $L\lambda = rd$ (r はデバイ半径、 d は面間隔) の関係から求められた本合金の母相及びマルテンサイトの格子定数はそれぞれ $a_A = 3.72\text{\AA}$ 、 $a_M = 2.96\text{\AA}$ であった。なお、Fe-24.5at%Pt 不規則相合金について Efsic と Wayman⁽¹⁾ が X 線回折から得た値はそれぞれ $a_A = 3.725\text{\AA}$ 、 $a_M = 2.967\text{\AA}$ である。

及び $\langle 111 \rangle$ 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 $L1_2$ 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に近いこと、FCC γ 相で $L1_2$ 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 γ 相で $L1_2$ 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、そのことを直接確か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_3AlC 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 $L1_2$ 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 $\langle 311 \rangle$ 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 $\{211\}$ 面に関して鏡面对称の位置関係にある。また、(a)に見られる筋の方向はその $\{211\}$ 面トレースのそれに一致する。これらのことは本合金のマルテンサイトの内部欠陥が $\{211\}$ 面上の双晶欠陥であることを明らかに示している。回折図形に見られるストリークは双晶の薄さに起因する逆格子点の伸び、あるいはまた、双晶界面における歪場によるLaue条件の緩和などによると思われる。

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

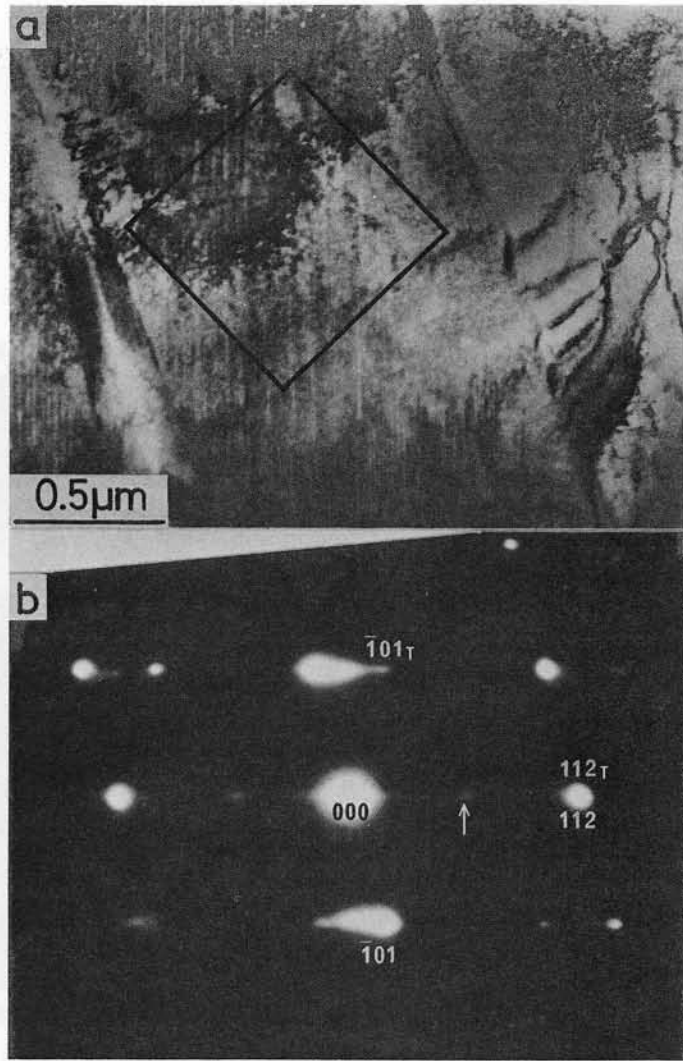


図 2-5 (a) マルテンサイトの電子顕微鏡写真。(b) 黒枠の領域から得られた電子回折図形。 $[\bar{1}3\bar{1}]$ 及び $[1\bar{3}1]$ 晶帯図形から成る。
詳しくは本文参照。

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、 $\langle 311 \rangle$ 晶帯の 12 通りのバリエーションの中から結局 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 $\langle 311 \rangle$ の中から $[\bar{1}3\bar{1}]$ をマルテンサイトマトリックスの晶帯軸として選ばば、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 $[1\bar{3}1]_T^*$ 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角関係に従ってなされている。すなわち、マルテンサイトマトリックスと双晶の座標軸間の変換は双晶面に垂直な軸のまわりの π の回転で表わされる⁽¹²⁾。

図 2-5 の場合は、双晶面が実際に回折条件を満足し、対応する反射が回折図形上に現われているため、その反射と 000 反射との間にある $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$ 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 $\{112\}$ 面であることを知ることが出来た。それでは、双晶面が回折条件を満たさない場合、つまり、双晶面が電子線に対して傾いている場合にもやはり上記と同じ結論を引き出すことが出来るであろうか？ この点を検討するために、そのような場合の具体的な例について実際に解析してみた。図 2-6(a)及び(b)はそれぞれそのような解析に用いられた電子顕微鏡写真及び対

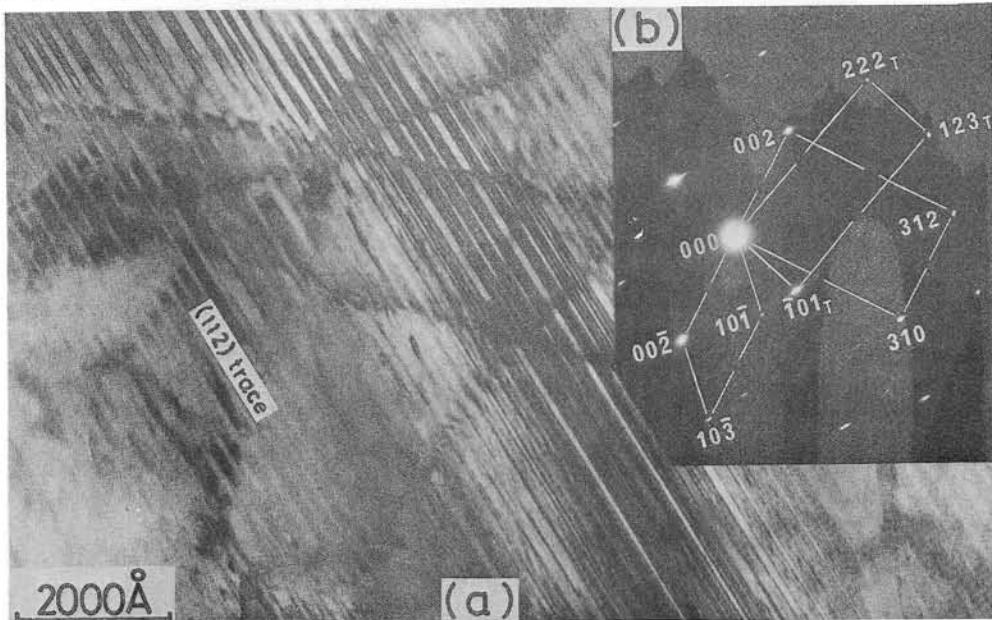


図 2-6 (a) マルテンサイト内の双晶欠陥の電子顕微鏡写真。双晶面は電子線の入射方向に対して傾いている。(b)(a)に対応する電子回折図形。 $[1\bar{3}0]$ 、 $[\bar{1}2\bar{1}]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 晶帯図形から成る。詳しくは本文参照。

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 $\langle 310 \rangle$ 、 $\langle 211 \rangle$ 及び $\langle 100 \rangle$ 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エーションは上記 $\langle 311 \rangle$ のそれと同様にすべてが等価とは限らない。例えば、 $\langle 310 \rangle$ 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 l 指数が0以外の指数を付けることは出来ない。そうすると、その回折図形の晶帯軸は全部で12通りある $\langle 310 \rangle$ 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 l 指数に2を持つ $\{112\}$ 面のそれであることが分かる。その4通りの $\langle 310 \rangle$ の中から仮に $[1\bar{3}0]$ を選べば双晶面は (112) 面となり、双晶側に対する電子線の入射方向はほぼ $[\bar{1}2\bar{1}]_T$ となる。しかし、 $[1\bar{3}0]$ と $[\bar{1}2\bar{1}]_T$ とは完全に平行ではなく、互に約 8° の角度をなす。残りの $\langle 100 \rangle$ 晶帯図形はマルテンサイトマトリックスからのもので、

$[1\bar{3}0]$ 晶帯軸との関係から、その晶帯軸は $[0\bar{1}0]$ と選ばれる。しかし、 $[1\bar{3}0]$ と $[0\bar{1}0]$ 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 l 指数が 2 であることの物理的な意味を二つの観点から考察する。

まず、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 $(1\bar{1}0)$ 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 $l \neq 2$ の面、例えば、 $(\bar{1}21)$ 面上で起きた場合には、図 2-7 (b) に示されているように、 $(\bar{1}21)$ 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 倍格子になってしまう。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だされなかった。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な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、 DO_3 型規則格子を形成する Fe_3Al 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 $\{101\}$ 双晶でも見いだされている⁽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バリエーションが出来、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られる。この場合、その二つのバリエーション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。実験的に確かめられた l 指数に 2

*) $[0\bar{1}0]$ と $[\bar{1}2\bar{1}]_T$ とは互に約 18° の角度をなす。

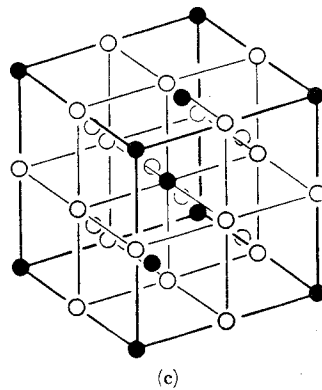
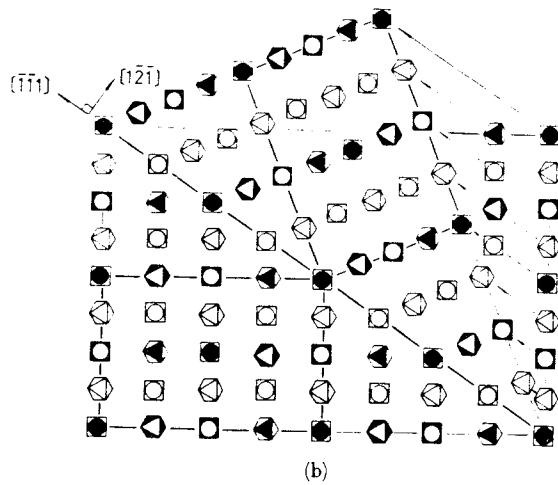
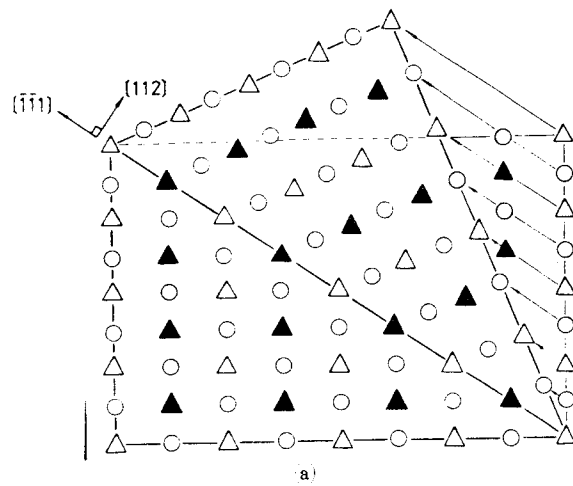


図2-7 底心正方晶規則格子構造を持つマルテンサイトにおける双晶変形。
 (a) $\{112\}$ 面上での双晶変形。(b) $\{\bar{1}21\}$ 面上での双晶変形。(c)(b)における双晶側の規則格子構造。

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

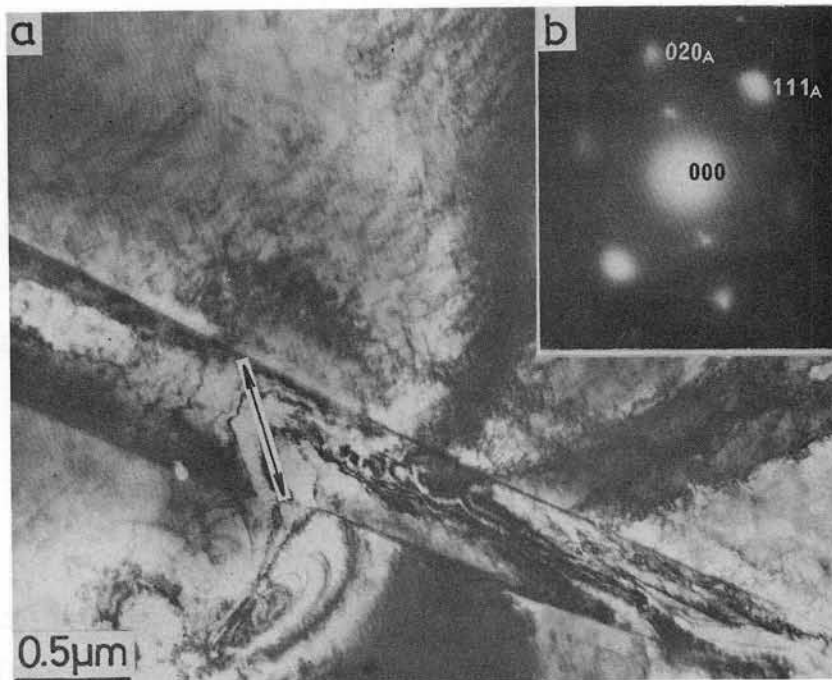


図2-8 マルテンサイトの晶癖面の一面トレース解析に用いた電子顕微鏡写真、(a)と残留母相の結晶方位を示す電子回析図形、(b)の一例。

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(↔)。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)

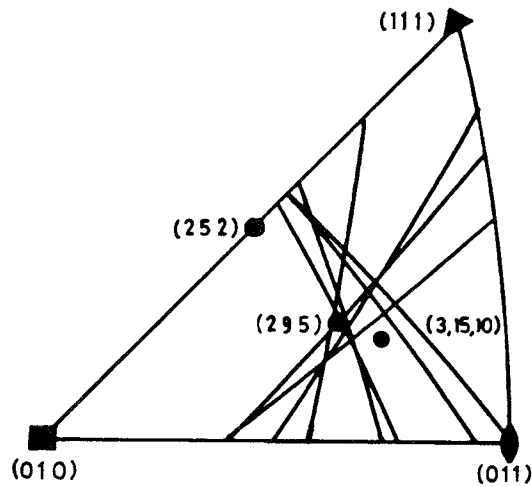


図2-9 晶癖面の一面トレース解析結果。

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 $[\bar{1}01]_A$ 及び $[\bar{1}\bar{1}1]_M$ 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。 $[\bar{1}01]_A$ と $[\bar{1}\bar{1}1]_M$ 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樣でないことから見て、 $[111]_A$ 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かめられた $(111)_A$ と $(011)_M$ に垂直な方向が晶帯軸であって、かつ母相の $\bar{1}01$ 及びマルテンサイトの $\bar{1}\bar{1}1$ 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

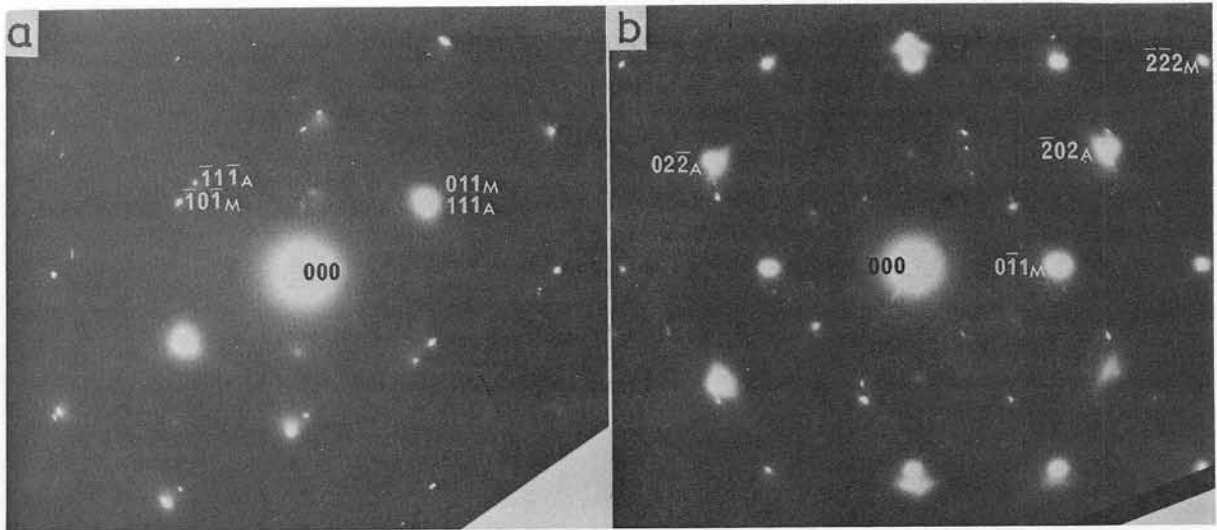


図2-10 母相とマルテンサイトの結晶方位関係を示す電子回折図形。(a) $[\bar{1}01]_A$ 及び $[\bar{1}\bar{1}1]_M$ 晶帯図形から成る。(b) $[111]_A$ 及び $[011]_M$ 晶帯図形から成る。

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、 $[\bar{1}01]_A$ と $[\bar{1}\bar{1}1]_M$ とは互に約 3.5° の角度をなしていることが分かる。結局、両相間の結晶方位関係は次のように表現される。

$$(111)_A \not\parallel (011)_M,$$

$$[\bar{1}01]_A \quad 3.5^\circ \text{ apart from } [\bar{1}\bar{1}1]_M.$$

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

$$(111)_A \quad 0.86^\circ \text{ apart from } (011)_M,$$

$$[\bar{1}01]_A \quad 4.42^\circ \text{ apart from } [\bar{1}\bar{1}1]_M,$$

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およそそれに近い。

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 $\langle 001 \rangle$ 方位の電子回折図形である。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 $\langle 001 \rangle$ 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($\langle 100 \text{ \AA} \rangle$)が観察される。この試料の Ms 点は前述したように約 -50°C である。(c)は650℃で24時間規則化処理した試料についての(b)と同一条件での暗視野像である。ここでは、規則領域

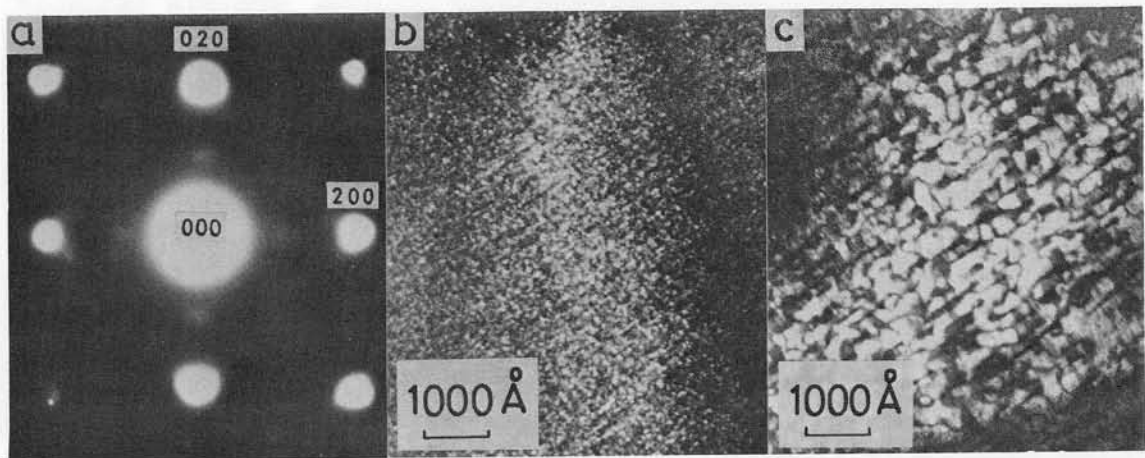


図2-11 (a) 1000℃から水焼き入れした試料における残留母相から得られた電子回折図形。〔001〕方位。(b)引き続き650℃で0.5時間規則化処理した試料における100規則格子反射による暗視野像。〔001〕方位。(c)24時間規則化処理した試料から(b)と同様の条件下で得られた暗視野像。

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

2.4. 結 論

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

- (1) 母相はL1₂型規則格子構造を持つことが電子回折により確められた。
- (2) マルテンサイトの規則格子構造は母相のL1₂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) l指数に2を持たない{211}あるいは{121}面での双晶変形はマルテンサイトの規則格子構造を崩してしまうのに対して、l指数に2を持つ{112}面での双晶変形はその規則格子構造

を崩さないことが示された。このことから、実際に観察された双晶面が後者の{112}面だけであったということは双晶変形に対する規則格子構造の影響としても理解されることが指摘された。

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

(6) 本合金のMs点は母相の規則領域の成長と共に急激に低下した。

参考文献 (第 3 章)

- (1) E. J. Efsic and C. M. Wayman: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (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., 41(1950), 470.
- (7) M. A. P. Dewey and T. G. Lewis: J. Sci. Instruments, 40 (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, 11 (1970), 152.
- (10) T. Tadaki, K. Shimizu and T. Watanabe: Trans. JIM, 12 (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, 185(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 Fe₃Pt 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出した。彼らは、化学量論的な組成では比較的短時間の規則化処理によって M_S 点が液体窒素温度以下に低下してしまうことから、故意に非化学量論的な Fe—24 at%Pt 合金を用いて、変態に及ぼす母相の規則化の影響を低温ステージを取り付けた光学顕微鏡による連続観察及び電気抵抗—温度測定によって系統的に調べた。その結果、規則度の低い母相におけるマルテンサイト変態は通常の鉄合金におけると同様の非熱弾性型であるのに対して、規則度の高い母相におけるそれは変態のヒステリシスが非常に小さい熱弾性型となることが見い出された。彼らは、このような変態様式の著しい変化に伴う変態の結晶学的性質の変化を調べるために、マルテンサイトの晶癖面を非熱弾性型と熱弾性型のものについて二面解析した。しかし、その変化は実験的なばらつきの範囲と見なせる程度のものでしかなかった。そこで、彼らは変態様式の著しい相違にもかかわらず両者の変態の結晶学的性質には顕著な差は認められないとし、規則化に伴う熱弾性型変態の出現に対する主な原因は規則化に伴う変態の化学的駆動力の減少と母相の弾性限の上昇にあるとした⁽²⁾。しかし、ここで注意すべき点は、彼らのそのような結論はマルテンサイトの結晶構造及び両相の格子定数などをサブゼロ温度で直接調べることなく引き出されたということである。したがって、それらの結晶学的性質における重大な変化が見落された可能性がある。

ところで、Fe₃Pt 合金には、マルテンサイト変態及び規則—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—強磁性変態があり⁽³⁾、この磁気変態に関連してキュリー点 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、Fe₃Pt 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、Fe₃Pt 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 at%Pt 組成に配合し、それをアルゴン雰囲気中で高周波溶解してインゴットを作製した。合金組成を Fe_3Pt の化学量論的組成から幾分低濃度側にずらしたのは、Dunne と Wayman の報告⁽¹⁾にも述べられているように、3 : 1 組成では比較的短時間の規則化処理によって M_S 点が液体窒素温度以下に低下してしまい、変態に及ぼす母相の規則化の影響を系統的に調べるのに不便だからであった。溶解前後の重量差は僅かであったので、合金組成は配合通りとみなされた。そのインゴットを約 1000℃ で熱間鍛造した後石英管に真空封入して、1300℃ で 100 時間均一化焼鈍した。それから各種測定用試片を切り出し、それらを再び石英管に真空封入して 1000℃ で 1 時間溶体化処理した。Dunne と Wayman⁽¹⁾ が行った 550℃ での規則化処理では母相の規則化促進に少し時間がかかりすぎるように思われたので、本実験では規則化処理を前回と同様に 650℃ で行った。本実験では電気抵抗-温度測定、光学顕微鏡観察、X 線回折、電子回折、電子顕微鏡観察及び磁気測定を行ったが、これらの実験の目的と方法は次の通りであった。

先ず、Fe-24 at%Pt 合金を 650℃ で規則化処理する場合には、どの程度の処理時間に対して変態挙動がどのように変わるかを予め知る目的で電気抵抗-温度測定を行った。測定には $1 \times 1 \times 20 \text{ mm}^3$ の棒状試料を用いた。精密定電流発生器から発生する微小な一定電流を試料に流しながら、室温から -196℃ までの温度範囲で試料における電圧降下と熱電対からの熱起電力とを X-Y レコーダーに同時記録することにより、いろいろな時間規則化処理された試料の M_S 点及び変態のヒステリシスを測定した。

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

ディフラクトメーターによる低温 X 線回折は母相及びマルテンサイトの結晶構造並びにそれらの格子定数をより正確に知るために、室温から -196℃ の温度範囲で試料低温装置を用いて行われた。用いた試料は $18 \times 13 \times 1 \text{ mm}^3$ の板状のものであった。ターゲットには Co、またフィルターには Fe箔を用いた。

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

の試料傾斜が可能であった。

更に、規則化に伴う母相の T_C の変化を調べるために磁化率-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 $3\text{mm}\phi$ の円板状のものであった。測定は 200°C から -100°C までの温度範囲で最大 1200G 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状態による磁化の変化を検出しにくい。そこで、測定は 200°C からの冷却過程について行われた。試料の全磁化と温度とをX-Yレコーダーに記録した後、いわゆる $1/\chi-T$ 曲線を作製し、 T_C 以上での $1/\chi$ の温度変化をCurie-Weissの法則、すなわち、 $1/\chi \propto T - T_C$ 、に従って直線で近似し、その直線が温度軸を切る点として T_C を求めた。したがって、得られた T_C は漸近キューリー点であった**)。

3.3. 実験結果

3.3.1. 母相の規則化に伴う変態様式の変化

650°C 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-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°C 、 -75°C 、 -124°C 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°C で、変態のヒステリシスはFe-30 at % Ni合金におけると同程度の 450°C である。(b)及び(c)におけるヒステリシスはそれぞれ約 35°C 及び 14°C であるから、それらは不規則相合金におけるその一桁以下になっている。また、彼らによれば、 550°C における規則化処理では、 A_f 点が室温以下に低下するまでにはおよそ100時間の処理時間を要する。しかるに、 650°C における規則化処理では、およそ10時間の処理で A_f 点は室温以下となる。したがって、 550°C における10時間の処理では、まだ約 200°C ものヒステリシスがあると報告されているから⁽¹⁾、(a)におけるヒステリシスもその程度に大きいものと推察される。規則化処理時間が10時間に満たない規則化初期の試料について電気抵抗-温度測定を詳細に行った結果では、3時間の処理によって A_S 点が室温以下に低下する

*) 磁気天秤による磁化率の測定原理は、不均一磁場中に置かれた磁性体には、 $F = m\chi_g H \frac{\partial H}{\partial Z}$ で与えられる大きさの力が働くことに基いている。ここで、 m は試料の質量、 χ_g は単位質量当りの磁化率、 H は磁場の強さである⁽⁶⁾。したがって、その力を測定することによって物質の磁化率を知ることが出来る。

***) これに対して、自発磁化の消失する温度としてのキューリー点は強磁性キューリー点と呼ばれる。漸近キューリー点は一般に強磁性キューリー点より少し高くなる。その理由は、 T_C 付近においては、スピンの短範囲規則が存在するためと考えられている⁽⁶⁾。

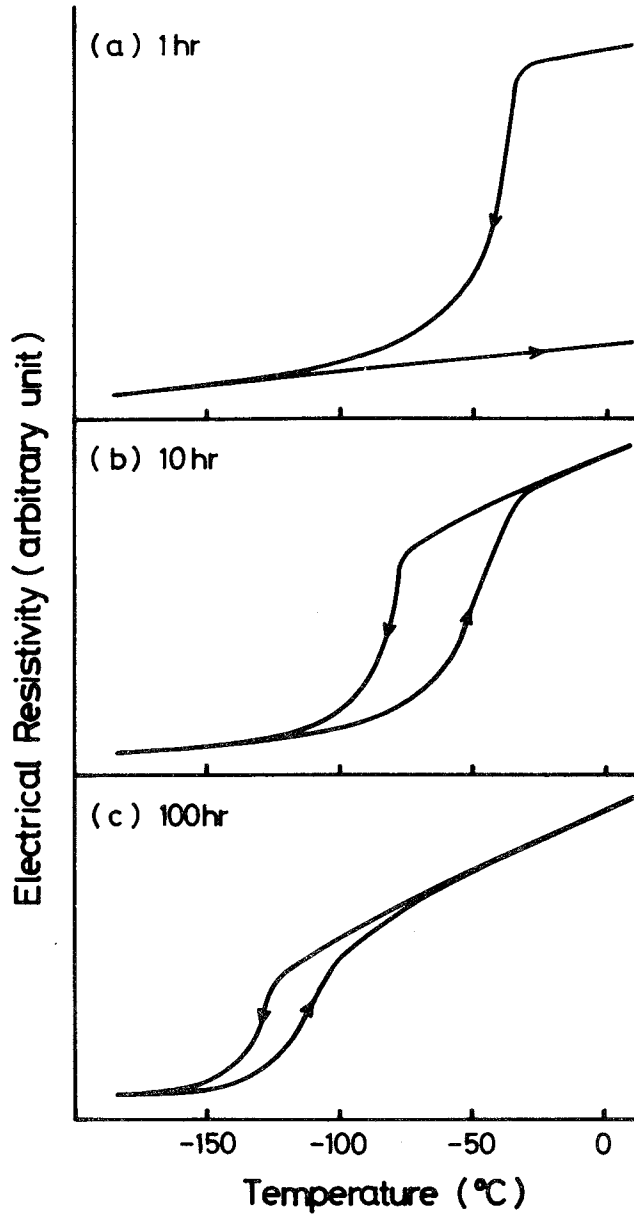


図3-1 Fe-24 at%Pt合金における冷却及び加熱に伴う電気抵抗変化。
 図中に示した時間は650℃での規則化処理時間を表わす。

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

3.3.2. 光学顕微鏡観察

650℃で4時間規則化処理した試料($M_s = -47^\circ\text{C}$)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-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

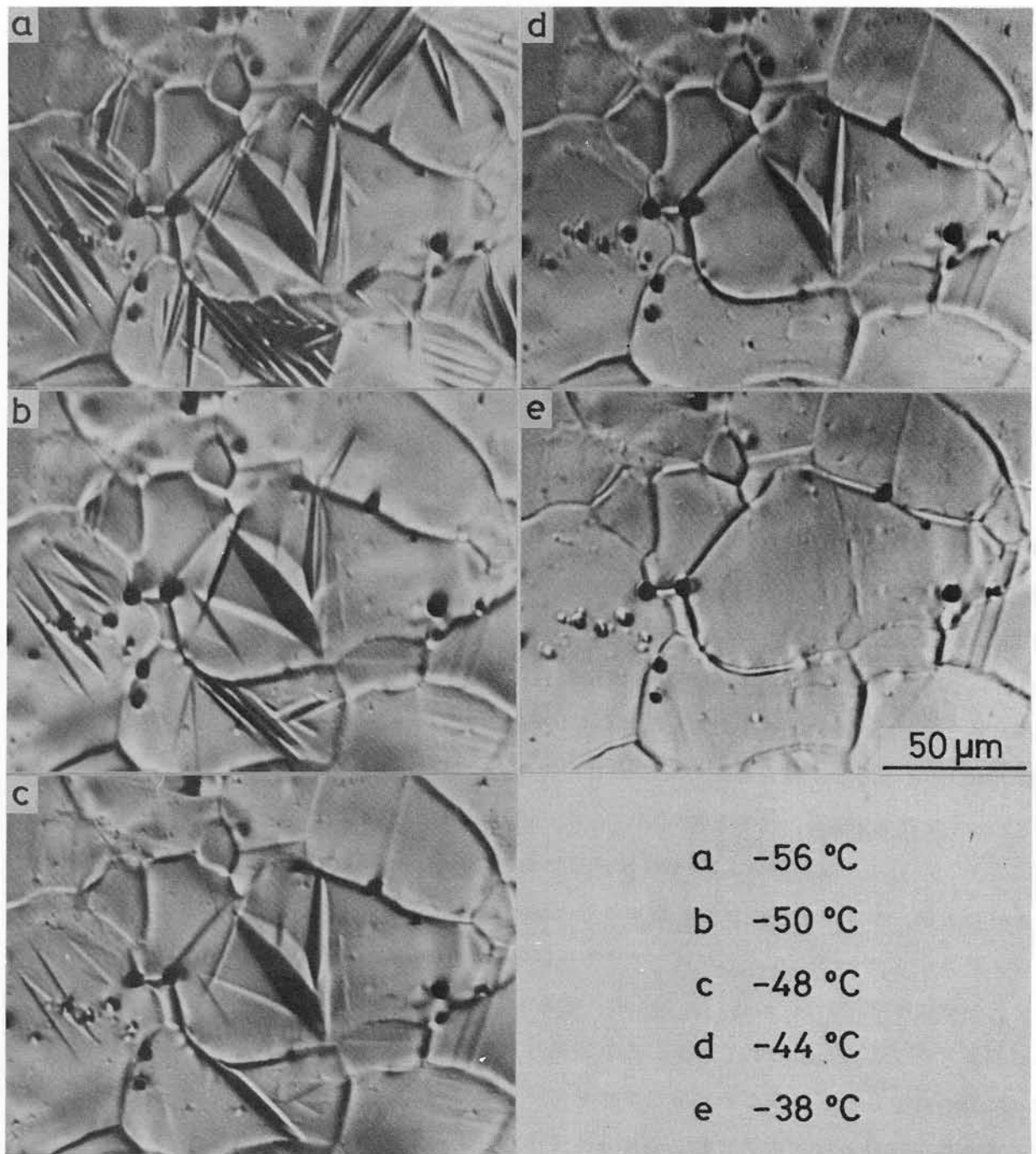


図3-2 加熱に伴う逆変態の様子を示す光学顕微鏡写真。4時間規則化処理した試料。

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10時間規則化処理した試料を -88°C 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°C の場合、ほ

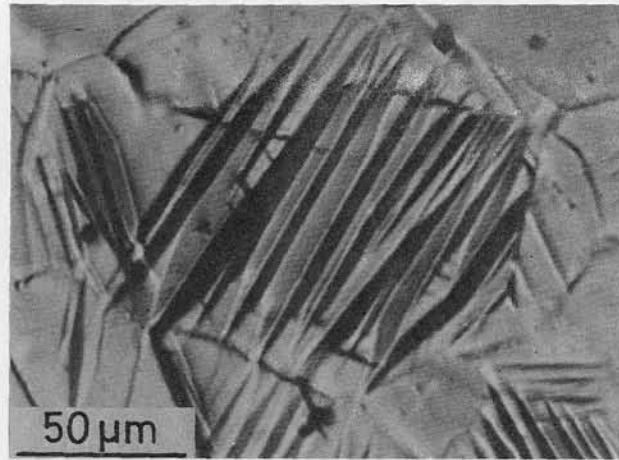
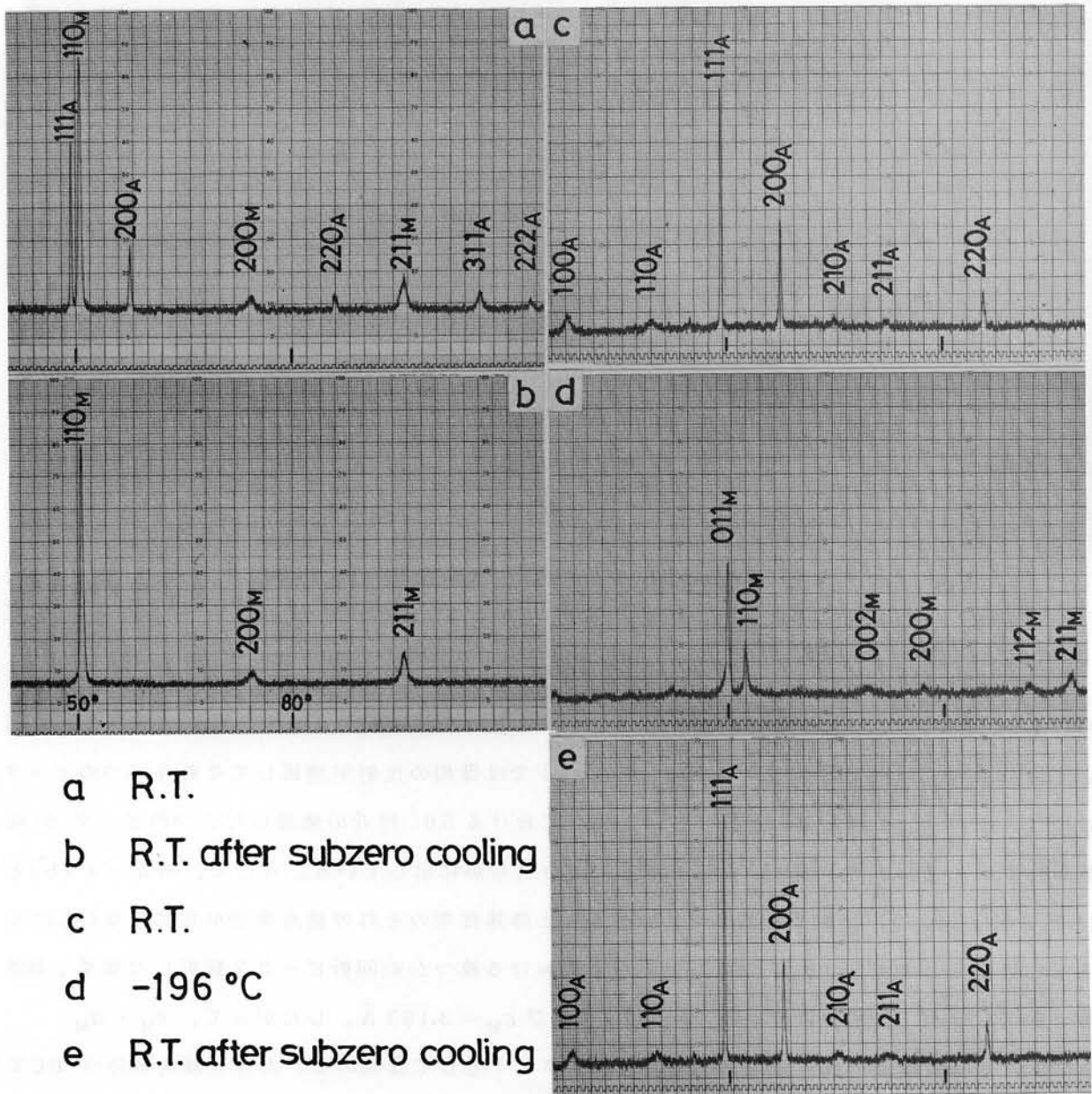


図3-3 典型的な熱弾性型マルテンサイトの光学顕微鏡写真。10時間規則化処理した試料を -88°C に冷却して観察。

ば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°C 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 M_s 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 \AA 及び 2.965 \AA と求められたが、これらはDunneとWayman⁽²⁾の結果とほとんど一致している。(b)はその試料を -196°C 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_s 点は、前述したように、室温よりかなり低い(-75°C)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、 $S = \{P(A/\alpha) - c_A\} / r_{\beta}$ 、で定義される⁽⁷⁾。この式において、 $P(A/\alpha)$ 、 c_A 、 r_{β} はそれぞれ α 席をA原子が占める割合、A原子濃度、 β 席の割合を表わす。AとB原子の割合が3:1のときの S を S_0 と置けば、3:1からずれた組成における S は $S = S_0 c_B / r_{\beta}$ 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準瀨ら⁽⁸⁾が十分規則化した Fe_3Pt 合金についての低温比熱測定から求めたデバイ温度(230°K)を用いて決められた。用いた試料の結晶粒の大きさは平均径 $30\text{ }\mu\text{m}$ 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°C に冷却すると、(d)に示されているように、回折図形は一変する。



- a R.T.
- b R.T. after subzero cooling
- c R.T.
- d $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$
- e R.T. after subzero cooling

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。そのうちの低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、高角側のそれは、母相の111反射に極めて近いため、冷却によって現われたピークであるのか、あるいは母相の111反射がその温度でまだ消えずに残っているのかはこの回折図形だけでは必ずしも明らかでない。そこで、 50° 近傍における回折ピークの温度変化を詳しく調べた。その結果を図3-5に示す。ここで、(a)及び(b)はそれぞれ図3-4(a)及び(c)と同一で、比較のために再び示した。(c)から(e)は(b)における試料を $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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、

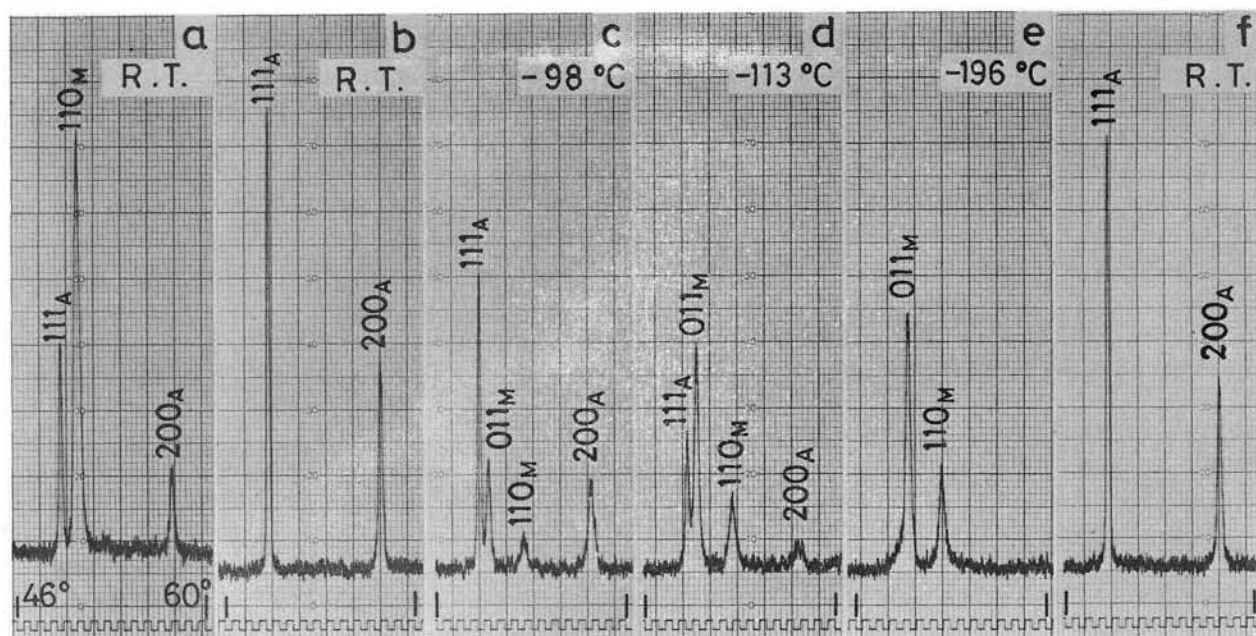


図3-5 X線回折図形の温度変化の詳細。10時間規則化処理した試料。
比較のために、焼き入れ試料についてのX線回折図形を(a)に示す。

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 $a_M = 2.870 \text{ \AA}$ 及び $c_M = 3.153 \text{ \AA}$ 、したがって、 $c_M/a_M = 1.097$ 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°C における格子定数は $a_M = 2.857 \text{ \AA}$ 及び $c_M = 3.176 \text{ \AA}$ 、したがって、 $c_M/a_M = 1.112$ であった。つまり、規則化処理時間が長ければ、マルテンサイトの軸比は更に大きくなることが分かった。なお、100時間規則化処理した試料における母相のSは約0.8と求められた。

図3-6はBCCマルテンサイトの110反射が母相の規則化の進行に伴って二つに分裂していく様子を示す。いずれの回折図形も -196°C で得られたものである。図中に書き込まれた時間は650°C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。

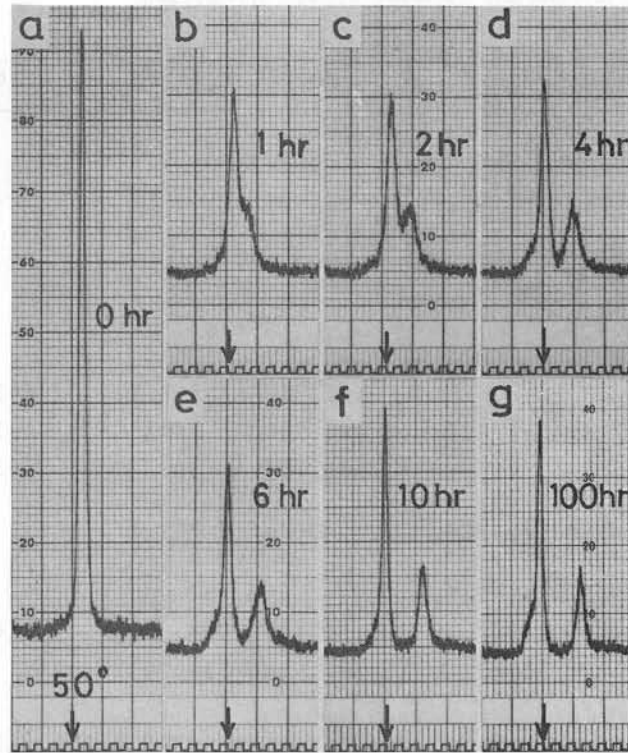


図3-6 マルテンサイトの110反射の分裂過程。図中に示した時間は規則化処理時間を表わす。-196℃で測定。

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-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、 $S \approx 0.7$ 及び $S \approx 0.8$ の場合共に約 $-1.8 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ となり、従来報告された値⁽⁴⁾におよそ一致する。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、 $S \approx 0$ における非熱弾性型マルテンサイト変態に伴う体積変化は室温における両相の格子定数から1.4%と求められる。この値はDunneとWayman⁽²⁾の結果とほとんど同じである。それでは、熱弾性型変態に伴う体積変化はどうなるであろうか？ それを求めるには両相が共存するサブゼロ温度領域における両相の格子定数が必要である。しかし、マルテンサイトには母相における

表3-1 X線回折及び電気抵抗—温度測定から得られた主な結果。

	As-quenched	650°C x 10 hr	650°C x 100 hr
Ms Temperature	42°C*	-75°C	-120°C
Thermal Hysteresis	450°C**	35°C	14°C
Degree of Order	$S \approx 0$	$S \approx 0.7$	$S \approx 0.8$
Lattice Parameter of Austenite	$a=3.718 \text{ \AA}$ at R.T.	$a=3.725 \text{ \AA}$ at R.T. $a=3.730 \text{ \AA}$ -98°C $a=3.734 \text{ \AA}$ -113°C	$a=3.725 \text{ \AA}$ at R.T. $a=3.729 \text{ \AA}$ -126°C $a=3.735 \text{ \AA}$ -136°C
Crystal Structure and Lattice Parameter of Martensite	Disordered BCC $a=2.965 \text{ \AA}$ at R.T.	Ordered BCT ₀ $a=2.870 \text{ \AA}$ $c=3.152 \text{ \AA}$ (c/a)=1.098 at -196°C	Ordered BCT ₀ $a=2.857 \text{ \AA}$ $c=3.176 \text{ \AA}$ (c/a)=1.112 at -196°C
Volume Change during the Transformation	1.4%	0.1% at -98°C -0.3% at -113°C	-0.0% at -126°C -0.5% at -136°C

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

ようなインバー効果はなく、その格子定数は温度に対して正常な変化を示すのみである。しかも、その変化は0.1%以下の小さな変化でしかなかった。そこで、マルテンサイトの格子定数はサブゼロ温度範囲で一定と見なし、各サブゼロ温度における格子定数を-196°C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、 $S \approx 0$ における非熱弾性型変態で1.4%の体積変化が $S \approx 0.7$ 及び $S \approx 0.8$ 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がある。インバー効果の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だ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($S \geq 0.6$)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—温度測定及び光学顕微鏡観察の結果によると、 $S \geq 0.6$ 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、 $\{112\} \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ の他に $\{011\} \langle 0\bar{1}1 \rangle$ 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、 $\{112\}$ 面のバリエーション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 $[\bar{1}10]$ 及び $[1\bar{1}0]_T$ 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°C 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、回折図形上の 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 $\langle 110 \rangle$ 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 $\{112\}$ 面上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 $[\bar{1}10]$ 及び $[1\bar{1}0]_T$ 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 \AA 及び 75 \AA 、(c)では 60 \AA 及び 45 \AA 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_3Pt 合金における熱弾性型マルテンサイト内の双晶界面の歪エネルギーは、そのマルテンサイトの軸比が大きいということが主な原因で、BCCマルテンサイト内のものに比べてかなり小さくなり得る。彼らは、そのような事情のために、前者のマルテンサイトにおいては双晶欠陥が母相-マルテンサイト界面の格子歪を極力弾性的に緩和出来る程に密に入り得ることを示唆している。また、牧とWayman⁽¹²⁾によれば、 Fe-Ni-C 合金におけるマルテンサイトの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。

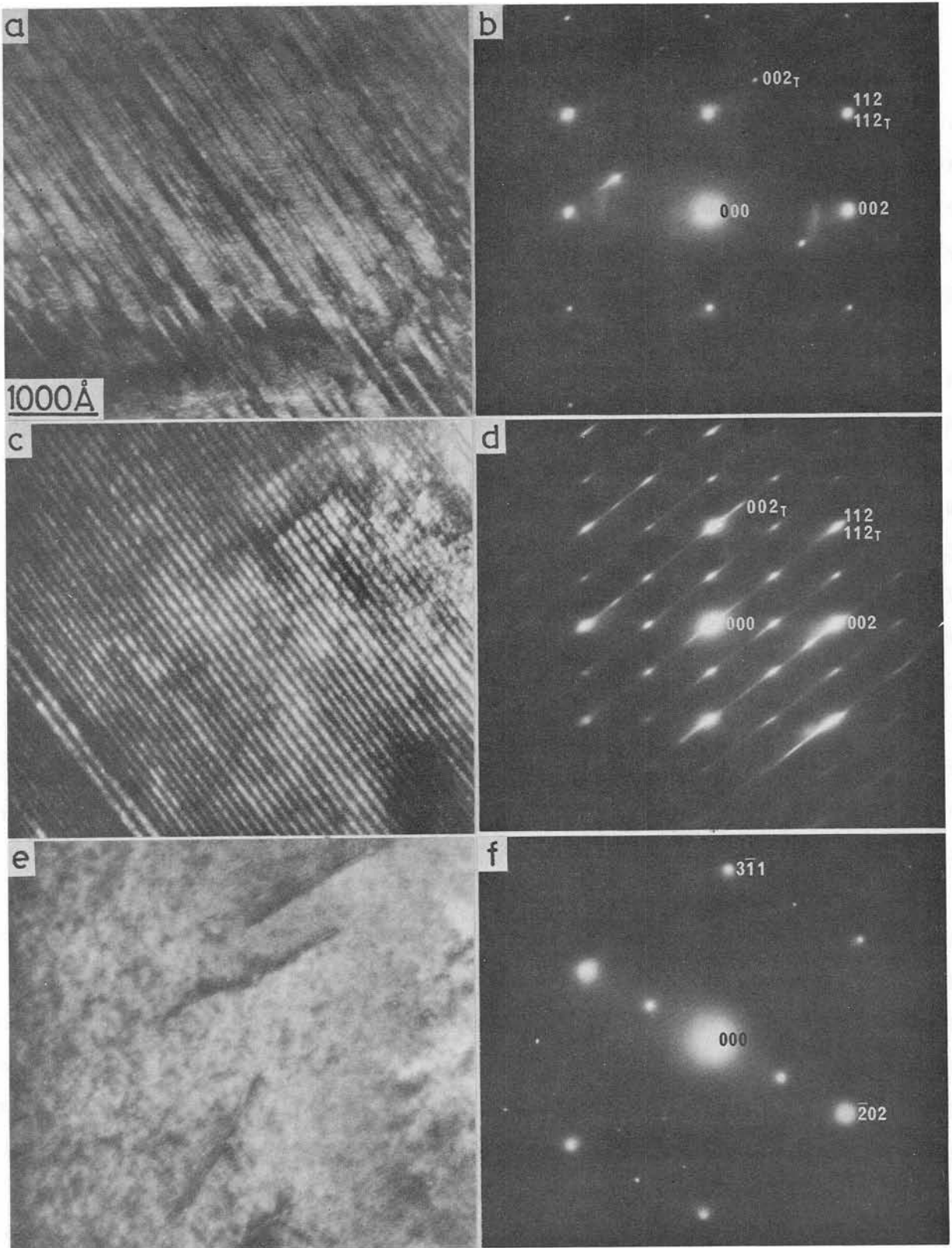
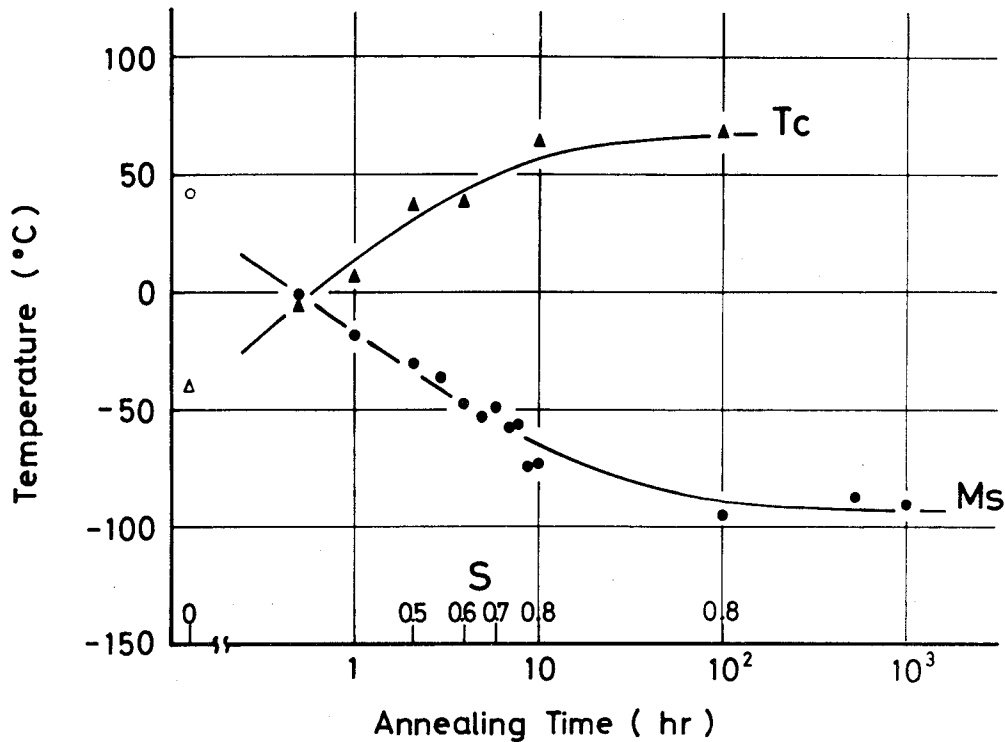


図 3-7 マルテンサイト内部の電子顕微鏡写真と対応する電子回折図形。(a)及び(b)焼き入れ試料。室温で観察。(c)及び(d)10時間規則化処理した試料。 -160°C で観察。(e)及び(f)室温に加熱後、(c)に対応する領域から得られたもの。母相の $[141]$ 方位。

3.4. 考 察

3.4.1. キューリー点と M_S 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氣的性質に基づ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 T_C and M_S as a function of annealing time.

△: T_C extrapolated from the result by Mizoguchi et al.

○: M_S 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10あるいは100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、準瀬ら⁽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℃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($S \geq 0.6$)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からおおよそ100℃と見積られる。したがって、体積変化の小さい熱弾性型マルテンサイト変態の出現には、 $T_C - M_S \geq 100^\circ\text{C}$ であることが本質的に重要であると言える。最近のHerbeuvalら⁽¹³⁾の報告によると、 Fe_3Pt 合金におけるマルテンサイト変態は $S \geq 0.6$ 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 $S \geq 0.6$ 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、 $S \approx 0.7$ あるいは0.8においては負にさえなることはすでに示した通りである。しかし、図3-8の測定に用いた試料を切り出した残りの板状試料についてX線回折を行った結果では、 S の増加に伴う体積変化の著しい減少は見られなかったものの、 $S \approx 0.8$ においても体積変化は正に留まり負にはならなかった。このように、試料毎に結果が若干異なったのは、インゴットにおいて、合金成分が若干不均一であったためと考えられる。実際、図3-8に示された M_S 点は表3-1におけるそれよりも幾分高く、また図3-8の測定に用いた試料の残りから得た母相の格子定数は表3-1に示されたものよりも幾らか小さかった。これらのことは図3-8の測定に用いた試料の白金濃度が表3-1の測定に用いた試料のそれに比べて少し低かったことを示す。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ず程には有効でなかったと考えられる。

3.4.2. マルテンサイトの正方性の原因

母相の規則化に伴ってマルテンサイトの基本格子自身がある程度の正方性を持つようになるだろうということは、前章の図2-3(b)に示された底心正方晶の規則格子構造が見い出された当初から予想されたことであった。実際、Herbeuvalら⁽¹³⁾は Fe_3Pt 合金のマルテンサイトに約2%の正方性を見出した。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 $\langle 001 \rangle$ 方向である⁽⁶⁾。したがって、平行なスピンの持つ鉄原子同士の反撥が原子の規則配列に相乗して、 c 軸方向への伸びを更に助長すると考えられるからである。

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Bainの格子対応によって母相の $\{011\}$ 鏡映面に対応するが、BCT構造における4通りの $\{011\}$ 面はいずれも母相の鏡映面には対応しない。このことは、変態双晶がマルテンサイトの単なる塑性変形の結果としてではなく、むしろ母相-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-温度曲線、図3-1(b)及び(c)、を良く見ると、加熱の際の電気抵抗変化が直線からずれる温度、すなわち A_S 点は M_S 点より幾らか低いことが認められる。つまり、本合金における熱弾性型変態では、逆変態は M_S 点より低い温度で開始する。Fe-Pt合金における熱弾性型マルテンサイト変態がそのような特徴を持つことはDunneとWayman⁽²⁾によって最初に指摘された。彼らによれば、一般に熱弾性型マルテンサイト変態は変態の特性温度間の関係によって次の二種類に分類される。Class I： M_S と M_f との間が狭くかつ $M_S < A_S$ 、Class II： M_S と M_f との間が広くかつ $M_S > A_S$ 。したがって、Fe-Pt合金はClass IIに属するということになる。Class Iに属する合金の例としては例えばAu-Cd合金⁽¹⁶⁾が挙げられる。 A_S が M_S より低くなり得るのはマルテンサイトの生成に伴う弾性歪エネルギーの蓄積が逆変態を助けるからと考えられる⁽²⁾。したがって、Class IIに属する変態は弾性歪エネルギーの蓄積が特に顕著な変態と言える。

KaufmanとCohen⁽¹⁷⁾によれば、Fe-Ni合金などにおける非熱弾性型マルテンサイト変態の場合には、母相とマルテンサイトの化学的自由エネルギーが等しくなる準安定な平衡温度、すなわち、 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 IIに属する熱弾性型変態の場合には、そのような関係がもはや成り立たないことは明らかである。TongとWayman⁽¹⁸⁾はAg-Cd合金における熱弾性型変態もClass IIに属することを見出し、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 IIの場合には $T'_0 = 1/2 (M_f + A_S)$ で定義されるもう一つの 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—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費を考慮しても、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くしてTongとWaymanの説を否定している。

このように、熱弾性型マルテンサイト変態におけるいわゆる 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℃における規則化処理では、4時間以上の処理 ($S \geq 0.6$) 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の約10分の1以下となり、変態は完全な熱弾性型になった。
- (2) $S \approx 0$ 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、 $S \geq 0.6$ 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、 $S \approx 0.8$ では-196℃において、 $a = 2.857 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.176 \text{ \AA}$ 、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、 $S \approx 0.7$ 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氣的性質に起因するインバー効果によることが明らかになった。したがって、本合金における熱弾性型変態の出現には、 T_C が M_S より高いこと、より正確には $T_C - M_S \geq 100^\circ\text{C}$ 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—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。

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) 齊藤英夫, 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*, 17(1976), 69.
- (13) O. Herbeuval, C. Frantz and M. Gantois: *Me'm. Sc. Rev. Met.*, LXXI(1974), 647.
- (14) 大塚和弘, 清水謙一: 日本金属学会報, 11(1972), 12
- (15) 西山善次: マルテンサイト変態基本編, 丸善, (1971)
- (16) D. S. Lieberman: *Inst. Met. Monograph No. 18*, London, 321 (1956).
- (17) H. C. Tong and C. M. Wayman: *Acta Met.*, 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

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

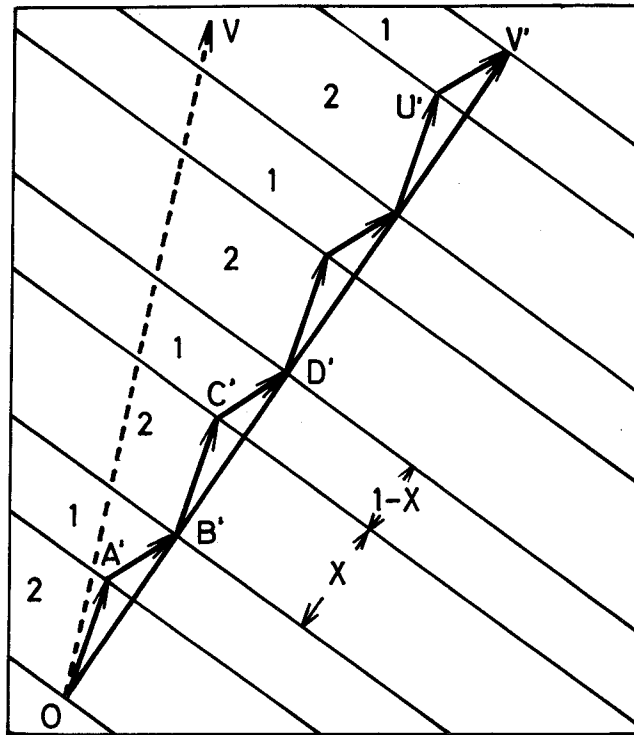


図4-1 マルテンサイト内の双晶欠陥の模式図。Wechslerらによる。

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 $r = \overline{OV}$ 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 $OA'B'C'D' \dots U'V'$ 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、

$$\overline{OV'} = \overline{OA'} + \overline{A'B'} + \overline{B'C'} + \dots + \overline{U'V'} \quad (4-1)$$

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

$$\begin{aligned} r' &= (1-x)M_1 r + xM_2 r \\ &= \{ (1-x)M_1 + xM_2 \} r, \end{aligned} \quad (4-2)$$

と表わされる。ここで、変形 E を

$$E = (1-x)M_1 + xM_2, \quad (4-3)$$

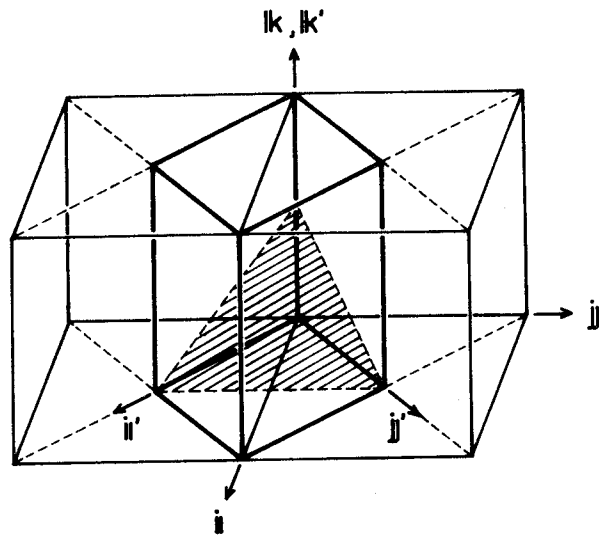
と定義すれば、式(4-1)は

$$r' = E r, \quad (4-4)$$

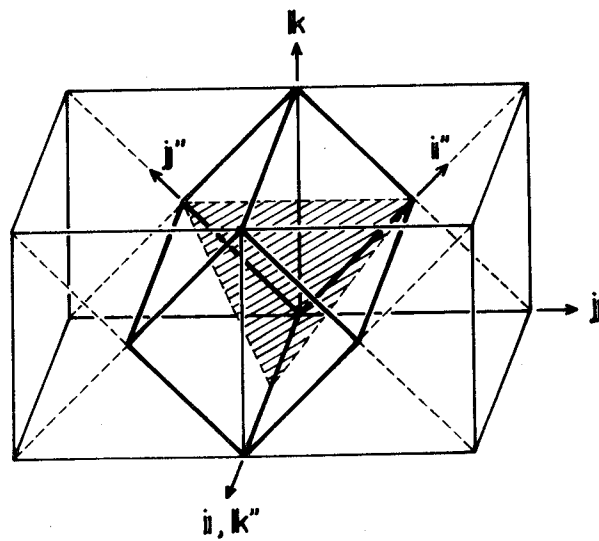
と書かれる。つまり、ベクトル r は巨視的に見れば変形 E によってもう一つのベクトル r' に変換されたと見なされる。この変形 E がこれから求めようとする変態に伴う全形状変化に他ならない。第1章で述べたように、現象論においては、変態に伴う形状変化は不変面歪として記述されるとする。その不変面、すなわち晶癖面はその面内において OV' のような巨視的な意味での直線がその長さ及

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なっているのであるから、全変形の中の一つは母相格子をマルテンサイト格子に変える格子変形でなければならない。そこで、領域 1 における格子変形を先ず考えることにする。母相と領域 1 のマルテンサイトとの格子対応を図 4-2 (a) のように選ぶ。したがって、マ



(a)



(b)

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

ルテンサイトの格子ベクトル $[u_M^1, v_M^1, w_M^1]$ と母相の格子ベクトル $[u_A, v_A, w_A]$ との間
の対応は

$$\begin{pmatrix} u_M^1 \\ v_M^1 \\ w_M^1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_A \\ v_A \\ w_A \end{pmatrix}, \quad \dots\dots\dots (4-5)$$

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^1, k_M^1, l_M^1) 及び (h_A, k_A, l_A) 間の対応は

$$(h_M^1, k_M^1, l_M^1) = (h_A, k_A, l_A) \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \dots\dots\dots (4-6)$$

と表わされる。図 4-2 (a) における ($i j k$) 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

$$T'_1 = \begin{pmatrix} \sqrt{2} a_M / a_A & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} a_M / a_A & 0 \\ 0 & 0 & c_M / a_A \end{pmatrix}, \quad \dots\dots\dots (4-7)$$

と表わされる。($i j k$) 座標系における格子変形を T_1 とすれば、 T_1 は T'_1 を ($i j k$) 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

$$R_1 = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad \dots\dots\dots (4-8)$$

したがって、 T_1 は $T_1 = R_1 T'_1 R_1^*$ (R_1^* は R_1 の転置行列) の関係から、

$$T_1 = \begin{pmatrix} \sqrt{2} a_M / a_A & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} a_M / a_A & 0 \\ 0 & 0 & c_M / a_A \end{pmatrix}, \quad (4-9)$$

と求められる。

次に、領域 2 における格子変形 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バリエーションが出来、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)、($\bar{1}$ 01)及び(0 $\bar{1}$ 1)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

$$\begin{pmatrix} u_M^2 \\ v_M^2 \\ w_M^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_A \\ v_A \\ w_A \end{pmatrix}, \quad \dots\dots\dots (4-10)$$

と表わされる。したがって、逆格子ベクトル (h_M^2, k_M^2, l_M^2) と (h_A, k_A, l_A) との間の対応は

$$(h_M^2, k_M^2, l_M^2) = (h_A, k_A, l_A) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix}, \quad \dots\dots\dots (4-11)$$

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

$$T_2'' = \begin{pmatrix} \sqrt{2}a_M/a_A & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}a_M/a_A & 0 \\ 0 & 0 & c_M/a_A \end{pmatrix}, \quad \dots\dots\dots (4-12)$$

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

$$R_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad \dots\dots\dots (4-13)$$

である。したがって、 T_2 は $T_2 = R_2 T_2'' R_2^*$ の関係より

$$T_2 = \begin{pmatrix} c_M/a_A & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}a_M/a_A & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}a_M/a_A \end{pmatrix}, \quad \dots\dots\dots (4-14)$$

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 E が不変面歪にはならない。したがって、格子変形後の各領域は更に剛体としての回転を起こさなければならない。そこで、領域1及び2の母相に

対する回転をそれぞれ φ_1 及び φ_2 とすれば、各領域における全変形 M_1 及び M_2 は結局

$$\begin{aligned} M_1 &= \varphi_1 T_1, \\ M_2 &= \varphi_2 T_2, \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (4-15)$$

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

$$\begin{aligned} E &= (1-x)\varphi_1 T_1 + x\varphi_2 T_2 \\ &= \varphi_1 \{ (1-x)T_1 + x\varphi T_2 \}, \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (4-16)$$

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

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

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 Kronecker の δ 、 ε_{ijk} は順列記号である。右辺最後の項では、添字 k についての和をとるものとする (Einstein の規約)。

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

今、

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

によって変形 F を定義すれば、 E は

$$E = \varphi_1 F, \quad \dots\dots\dots (4-19)$$

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

式(4-19)は第1章における式(1-2)と一見異なるよう^に思われる。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、

$$\mathbf{E} = \varphi_1 \mathbf{P}_1 \mathbf{T}_1, \quad \dots\dots\dots (4-20)$$

と書かれる。したがって、式(4-19)と式(1-2)は同等であることが分かる。格子不変変形がすべりの場合、そのすべりがもし一定の間隔で導入されるならば、その変形もまた巨視的には一つの剪断変形として記述される。したがって、物理的には本来相異なるすべりと双晶が現象論的には全く等価として扱われている。

4.2.2. 双晶巾の比

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

$$\mathbf{F} = \psi \mathbf{F}_S, \quad \dots\dots\dots (4-21)$$

と書かれる。ここに、 ψ 及び \mathbf{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 \mathbf{F}_S に対して、

$$\mathbf{F}_S = \Gamma \mathbf{F}_d \Gamma^*, \quad \dots\dots\dots (4-22)$$

なる直交行列 Γ が必ず存在する。ここで、 $\mathbf{F}_d = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ で、 λ_i は \mathbf{F}_S の固有値である。式(4-21)及び(4-22)から変形 \mathbf{F} は結局

$$\mathbf{F} = \psi \Gamma \mathbf{F}_d \Gamma^*, \quad \dots\dots\dots (4-23)$$

と表わされる。この式の右辺は \mathbf{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、 \mathbf{F} の純粋な変形は \mathbf{F}_d であることが分かる。形状変化 \mathbf{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、

$$\begin{aligned} \det | \mathbf{F}_d \mathbf{F}_d^* - \mathbf{I} | &= \det | \psi \Gamma (\mathbf{F}_d \mathbf{F}_d^* - \mathbf{I}) \\ &\quad \times \Gamma^* \psi^* | \\ &= \det | \mathbf{F} \mathbf{F}^* - \mathbf{I} | \\ &= 0, \quad \dots\dots\dots (4-24) \end{aligned}$$

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

$$x_1 + x_2 = 1, \quad \dots\dots\dots (4-25)$$

なる関係がある。双晶巾の比 x が決まれば、変形 \mathbf{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

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^* \mathbf{F} &= \Gamma \mathbf{F}_d^* \Gamma^* \psi^* \psi \Gamma \mathbf{F}_d \Gamma^* \\ &= \Gamma \mathbf{F}_d^* \mathbf{F}_d \Gamma^*, \quad \dots\dots\dots (4-26) \end{aligned}$$

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

ところで、式 (4-24) から分かるように、 F 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、もう一つが 1 より小さいか、あるいは λ_i の二つが共に 1 になることである⁽¹⁰⁾。したがって、式 (4-26) から得られる F_d の対角要素が E を不変面歪とするための必要かつ十分条件を満たしているかどうかは吟味されねばならない。もし、 F_d がそのような条件のいずれかを満たしていることが分かれば、その F_d を使って晶癖面は次のようにして求められる。今、 F の主軸を表わす正規直交系 (i_d, j_d, k_d) において、 F_d が作用しても長さが不変なベクトルを r_d とすれば、

$$|r_d|^2 = |F_d r_d|^2, \quad \dots\dots\dots (4-27)$$

したがって、 $r_d = [x_d, y_d, z_d]$ 及び $\lambda_3 = 1$ として、

$$(\lambda_1^2 - 1)x_d^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_d^2 = 0, \quad \dots\dots\dots (4-28)$$

を得る。 $(\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1) < 0$ であれば、式 (4-28) より

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

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 n_d とすれば、(i, j, k) 座標系におけるそれは

$$n = \Gamma n_d, \quad \dots\dots\dots (4-30)$$

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. 形状変化

第 1 章で述べたように、不変面歪は一般に

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

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わらない。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、

φ_1 は q_2 及び 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 u と回転角 φ は Euler の定理

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

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

$$d = En - n, \quad \dots\dots\dots (4-33)$$

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

$$\begin{aligned} a_M i_M^1 &= M_1 \begin{pmatrix} a_A/2 \\ -a_A/2 \\ 0 \end{pmatrix} = a_M \begin{pmatrix} \theta_{11} \\ \theta_{12} \\ \theta_{13} \end{pmatrix}, \\ a_M j_M^1 &= M_1 \begin{pmatrix} a_A/2 \\ a_A/2 \\ 0 \end{pmatrix} = a_M \begin{pmatrix} \theta_{21} \\ \theta_{22} \\ \theta_{23} \end{pmatrix}, \quad \dots\dots\dots (4-34) \\ c_M k_M^1 &= M_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a_A \end{pmatrix} = c_M \begin{pmatrix} \theta_{31} \\ \theta_{32} \\ \theta_{33} \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

の関係を得る。ここで、 θ_{ij} は i_M^1, j_M^1, k_M^1 軸の $(i j k)$ 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 V_A は

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

の θ によって $(i_M^1 j_M^1 k_M^1)$ 座標系のベクトル V_M^1 に変換される。すなわち、

$$V_M^1 = \theta V_A. \quad \dots\dots\dots (4-36)$$

これより

$$V_A = \theta^* V_M^1, \quad \dots\dots\dots (4-37)$$

を得る。したがって、 V_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、

$$V_M^1 = [u_M^1 a_M, v_M^1 a_M, w_M^1 c_M], \quad \dots\dots\dots (4-38)$$

として、また逆格子ベクトルをとるときは、

$$V_M^1 = [h_M^1 / a_M, k_M^1 / a_M, l_M^1 / c_M], \quad \dots\dots\dots (4-39)$$

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

$$\begin{aligned} a_M i_M^2 &= M_2 \begin{pmatrix} 0 \\ a_A / 2 \\ a_A / 2 \end{pmatrix} = a_M \begin{pmatrix} w_{11} \\ w_{12} \\ w_{13} \end{pmatrix}, \\ a_M j_M^2 &= M_2 \begin{pmatrix} 0 \\ -a_A / 2 \\ a_A / 2 \end{pmatrix} = a_M \begin{pmatrix} w_{21} \\ w_{22} \\ w_{23} \end{pmatrix}, \quad \dots\dots\dots (4-40) \\ c_M k_M^2 &= M_2 \begin{pmatrix} a_A \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = c_M \begin{pmatrix} w_{31} \\ w_{32} \\ w_{33} \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

の関係をj得る。ここで、 w_{ij} は i_M^2, j_M^2, k_M^2 軸の (i, j, k) 座標系に関する方向余弦である。したがって、 (i, j, k) 座標系におけるベクトル V_A は

$$w = \begin{pmatrix} w_{11} & w_{12} & w_{13} \\ w_{21} & w_{22} & w_{23} \\ w_{31} & w_{32} & w_{33} \end{pmatrix}, \quad \dots\dots\dots (4-41)$$

の w によって (i_M^2, j_M^2, k_M^2) 座標系のベクトル V_M^2 に変換される。すなわち、

$$V_M^2 = w V_A. \quad \dots\dots\dots (4-42)$$

これより

$$V_A = w^* V_M^2, \quad \dots\dots\dots (4-43)$$

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

4.3. 現象論的計算のための入力データー

実際の計算に用いた両相の格子定数を表4-1に示す。すなわち、計算は $S \approx 0$ 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 $S \approx 0.7$ 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-24at%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
及びその他の関連データ

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 z 軸を収縮軸として、

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{ccc} 1/2 & -1/2 & 0 \end{array} \right]_A &\leftrightarrow \left[\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \end{array} \right]_M, \\ \left[\begin{array}{ccc} 1/2 & 1/2 & 0 \end{array} \right]_A &\leftrightarrow \left[\begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \end{array} \right]_M, \\ \left[\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1 \end{array} \right]_A &\leftrightarrow \left[\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1 \end{array} \right]_M, \end{aligned}$$

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 $(112)_M [\bar{1}\bar{1}1]_M$ 、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、上述の特定のバリエーション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に対して、現象論は前節で示されたように、二つの双晶中の比 x と二つの晶癖面 n を与える。したがって、それらの組み合わせによって現象論の解は全部で4組得られることになる。簡単のために次節の計算結果では、それらのうちの一組の解のみを示す。その解は二つの x のうち小さい方(格子不変変形量がより小さい)に対応し、かつ式(4-29)の右辺が負の晶癖面 $(010)-(011)-(111)$ ステレオ三角形内に入る)に対応するものである。また結晶方位関係については、マルテンサイトマトリックスと母相との間のみを示すことにする。実際、Wechsler⁽¹¹⁾によれば、上述したような格子対応と格子不変変形のモードとの組み合わせの場合、その4組の解は結晶方位関係を除いてすべて結晶学的に等価である。結晶方位関係は晶癖面の二つの解に対しては縮退(いわゆるK-縮退)するが、双晶中の比 x の二つの解に対しては縮退(いわゆるg-縮退)しない。したがって、結晶方位関係には結晶学的に等価でない二つ

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

4. 4. 結 果

4. 4. 1. 晶癖面及び形状変化の方向

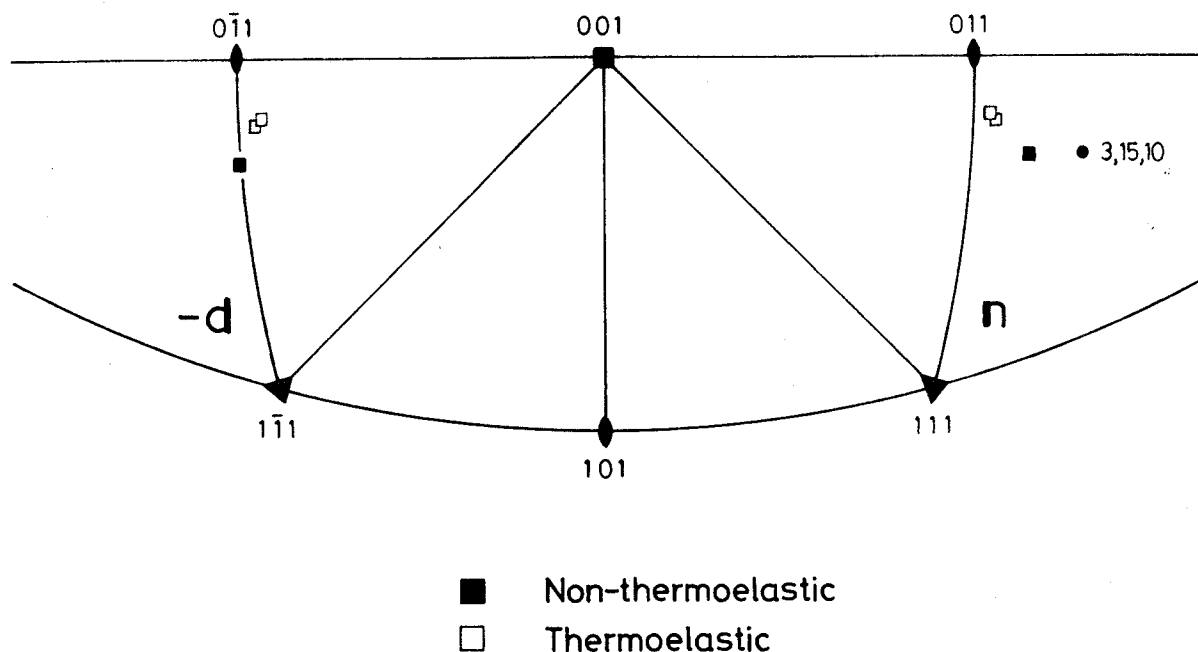


図4-3 晶癖面 (n) 及び形状変化の方向 (d) に関する計算結果のステレオ表示。

図4-3は晶癖面 n 及び形状変化の方向 d についての計算結果を示す。マルテンサイト変態が非熱弾性型から熱弾性型へ変化するに伴って、 n 及び $-d$ はそれぞれ (011) 及び $(0\bar{1}1)$ 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であると思われる。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	$\begin{pmatrix} 0.17275 \\ 0.76633 \\ 0.61878 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.11421 \\ 0.73111 \\ 0.67263 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.10685 \\ 0.72475 \\ 0.68067 \end{pmatrix}$
Directions of the Shape strain	$\begin{bmatrix} -0.19483 \\ 0.68923 \\ -0.69786 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0.12414 \\ 0.67084 \\ -0.73114 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0.11559 \\ 0.66668 \\ -0.73633 \end{bmatrix}$
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か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°
$[\bar{1}01]_A / [\bar{1}\bar{1}1]_M$	3.95°	3.56°	3.48°
$[\bar{1}\bar{1}2]_A / [0\bar{1}1]_M$	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 $P_M = T_1 P_A T_1^{-1}$ の関係がある。これより $g_M = g_A (r^2 + 2) / 2\sqrt{2}r$ を得る($r = c/a$)。一方、 g_M は $g_M = x s$ と表わされる。ここで、 s は(112)双晶の剪断変形量で、 $s = (2 - r^2) / \sqrt{2}r$ で与えられる。したがって、 g_A は $g_A = 2x(2 - r^2) / (2 + r^2)$ から計算される。

さて、形状変化の大きさは変態が熱弾性型になるに従って減少することが知られる。その大きさを晶癖面に垂直な成分と平行な成分とに分解した場合、特に前者における減少は著しい。形状変化の晶癖面に垂直な成分は変態に伴う体積変化に他ならない。したがって、当然のことながら垂直成分の大きさは前章において両相の格子定数を使って得た体積変化と正確に一致する。前章で指摘したように、 $S \approx 0.7$ 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よ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—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—Al—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%Al—6 at% C (Fe—10 wt%Al—1.5% C)合金の母相及びマルテンサイトはそれぞれ図2—3(a)及び(b)に類似した規則格子構造を持つ⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。第1章でも述べたように、原子配列の規則性は熱弾性型マルテンサイト変態の基本的な性質である変態の結晶学的可逆性を保証する重要な因子である⁽¹⁸⁾。したがって、実際には Fe—Al—C合金におけるマルテンサイト変態は熱弾性型ではないが、その合金はその可能性を持つと考えられる。(2) Fe—Al—C合金のマルテンサイトは非常に大きな軸比を持つ正方晶である⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。その軸比は侵入型炭素原子の影響も加わって、Fe—Pt合金の熱弾性型マルテンサイトにおけるそれより更に大きい。(3) Fe—Al—C合金のマルテンサイトの内部欠陥は、Fe—Pt合金のマルテンサイトのそれと同様に、 l 指数に2を持つ特定の $\{112\}$ 面上の双晶で、かつそれはマルテンサイトの端から端まで突き抜けている⁽¹⁶⁾⁽²⁰⁾。(4) Fe—Al—C合金における母相—マルテンサイト界面のトレースの直線性は Fe—Pt合金におけると同様に極めて良い⁽¹⁷⁾。したがって、両者の合金におけるマルテンサイト変態の結晶学的性質を詳細に比較すれば、何故 Fe—Al—C合金における変態が熱弾性型にならないかという、その根本的な原因を知ることが出来る可能性がある。そこで、Fe—Al—C合金における変態の結晶学的性質を現象論に基いて計算し、

Fe-Pt合金の熱弾性型変態のそれと比較してみる。

Fe-18at%Al-6at%C (Fe-10wt%Al-1.5wt%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を表4-5に示す。図4-4、表4-6

表4-5 Fe-Al-C合金とFe-Pt合金に関する現象論的計算のための入力データ及びその他の関連データの比較

	Fe-24at%Pt	Fe-10Al-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 Hysteresis	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。

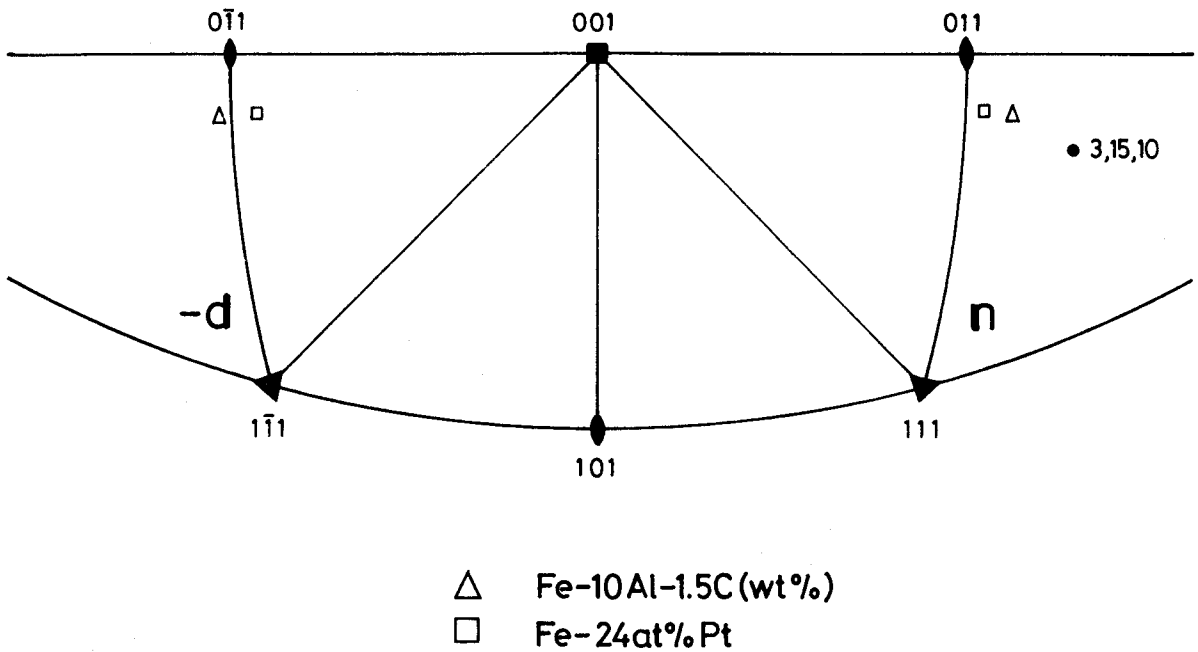


図4-4 非熱弾性型Fe-Al-Cマルテンサイトの晶癖面及び形状変化の方向に関する計算結果と熱弾性型Fe-Ptマルテンサイトのそれらとのステレオグラフ上での比較

表4-6 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	$\begin{pmatrix} 0.10685 \\ 0.72475 \\ 0.68067 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.11028 \\ 0.76095 \\ 0.63937 \end{pmatrix}$
Directions of Shape Strain	$\begin{bmatrix} -0.11559 \\ 0.66668 \\ -0.73633 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0.11898 \\ 0.71410 \\ -0.68985 \end{bmatrix}$
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°
$[\bar{1}01]_A / [\bar{1}\bar{1}1]_M$	3.48°	2.81°
$[\bar{1}\bar{1}2]_A / [0\bar{1}1]_M$	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。

まず、母相の規則化の直接的な役割として考えられることは、大塚と清水⁽²¹⁾が提唱しているように、熱弾性型変態の基本的な性質である変態の結晶学的可逆性を保証することである。B19型マルテンサイト格子からB2型母相格子への逆変態に関する彼らの考察に基いて、Fe₃Pt規則相合金における底心正方晶マルテンサイト格子からL1₂型母相格子への逆変態を考えて見る(図2-3(a)及び(b)参照)。簡単のために、マルテンサイトの基本構造をBCCとする。原子の規則配列を無視すれば、逆変態の際の格子変形にはマルテンサイトのx、y及びz軸をそれぞれ膨張軸とする3通りのものが考えられる。しかし、原子の規則配列を考慮すると、そのうちのx及びy軸を膨張軸とする格子変形では元のL1₂型母相格子が得られないことは明らかである。つまり、逆変態の際の格子変形には、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—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、母相の特異な磁氣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 $T_C - M_S \gtrsim 100^\circ\text{C}$ の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—マルテンサイト界面の整合性に関連しても重要であると考えられる。実際、典型的な熱弾性型変態を起こす Cu—Al—Ni 合金においても、母相—マルテンサイト界面付近の双晶は細分化していることが観察されている⁽²²⁾。本合金の熱弾性型マルテンサイトにおいて、双晶欠陥の密度が高いのは主にマルテンサイトの軸比が大きいことによる双晶欠陥エネルギーの減少に起因すると考えられる⁽²³⁾。マルテンサイトの大きな軸比はもとはと言えば母相における原子の規則配列に起因する。

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

変態様式の変化に対する母相の規則化の役割として、Dunne と Wayman⁽¹⁾ は前述したように母相の弾性限の上昇を挙げている。つまり、彼らによると、規則格子合金の臨界剪断応力は一般に不規則格子合金のそれより高いので、規則化した母相では変態応力による塑性変形がその分だけ起こりにくくなり、したがって、母相—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、このように見えてくると、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*, 239 (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.*, 2(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*, 11 (1970), 152.
- (17) T. Tadaki, K. Shimizu and T. Watanabe: *Trans. JIM*, 12(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*, 16(1975), 105.
- (21) K. Otsuka and K. Shimizu: *Scripta Met.*, 11(1977), 757.
- (22) K. Otsuka, T. Takahashi and K. Shimizu: *Met. Trans.*, 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 β 相合金が顕著な形状記憶効果を示すことは Wayman⁽¹⁾ によって最初に見い出された。彼によれば、39 at% Zn 組成付近の Cu-Zn 合金を約 -100°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。まず、Cu-Zn β 相合金がいわゆる熱弾性型マルテンサイト変態を起こすことは Greninger と Mooradian⁽²⁾ によって1938年に見い出されていた。彼らはおよそ -50°C 付近で現われるバンド状組織をマーキングと称した。そのマーキングは、低温における粉末X線回折によって $c/a = 0.96$ の FCT 構造を持つ新相であると報告された。Pops と Massalski⁽³⁾ は Cu-Zn β 相合金におけるマルテンサイト変態を広い組成範囲にわたって低温における光学顕微鏡などによって詳しく調べた。その結果、彼らは Cu-Zn β 相合金には形態の異なる二種類のマルテンサイトが存在することを見出した。その一つは比較的高いサブゼロ温度で現われ、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 β'_1 及び β'' と称した。 β'_1 及び β'' マルテンサイトはそれぞれ Pops と Massalski が見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エントが出来、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エントからの多数の反射が現われる。更に、マルテンサイト内に存在する格子欠陥によって、ある反射は diffuse になったり、あるいはその位置がずれたりする。そのような回折図形からマルテンサイトの結晶構造を同定することは一般に容易なことではなく、また誤りも犯し易い。さて、佐藤と武沢⁽⁶⁾ は、マルテンサイトの単一バリエ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% Zn 合金マルテンサイトの結晶構造を調べた。その結果、彼らはそのマルテンサイトの構造は 9 R 型の長周期積層構造であること、及びその形態は Pops と Massalski が報告したバンド状マルテンサイトに極めて良く似ていることを明らかにした。生成温度の相違はあるが、形態の酷似性から、それら両者のマルテンサイトは同一のものと考えられる。しかし、もう一方の平行四辺形状のマルテンサイトについては、その Ms 点が室温よりかなり低いことによる実験的な制約のためか、電子顕微鏡による研究は行われなかった。Cornelis と Wayman⁽⁷⁾ は、Cu-Zn β 相合金の形状記憶マルテンサイトの結晶学的性質を明らかにする目的で、Cu-37.8 at% Zn 合金を用いて電子顕微鏡による研究を行った。彼らはマツプ 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 FCT 構造を持ち、その内部欠陥は双晶であると報告した。その当時、合金が完全な形状記憶効果を示すためには、その熱弾性型マルテンサイトの内部欠陥は双晶であることが必要条件の一つとされていた⁽⁸⁾⁽⁹⁾。事実、それまでに見い出された形状記憶合金における熱弾性型マルテンサイトのほとんどは双晶欠陥を持つことが知られていた⁽¹⁰⁾。したがって、彼らの結果は Cu-Zn β 相合金の形状記憶効果を説明するものとしてもっともらしく見えた。しかし、Wayman⁽¹⁾によれば、彼らが調べた Cu-37.8 at% Zn 合金は完全な形状記憶効果を示さない。したがって、その FCT マルテンサイトは Cu-Zn β 相合金における形状記憶マルテンサイトとは別のものである可能性が強い。

以上のような従来の研究状況から、著者らは Cu-Zn β 相合金における形状記憶効果に關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 °C 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す。一度目は 895 °C で 45 秒間保持した後、10% NaOH 水溶液中に焼き入れる。引き続き二度目は同じ温度で 80 秒間保持した後、前と同様に焼き入れる。

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

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

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

各観察用試料の溶体化処理及び電解研磨は次のようにして行われた。先ず、溶体化処理は870℃で5分間大気中で行われた。この熱処理後各試料は-6℃に保持した10% NaOH水溶液中に焼き入れられた。これらの処理を受けた上記合金試料がいずれも形状記憶効果を示すことを予め確めた上で各種実験を行った。電解研磨は250gのりん酸と15g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 $3 \text{ mm } \phi \times 0.5 \text{ mm}$ 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、いわゆるエッジ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 at% 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 at% Zn組成のものである。ここで、(a)から(h)までの写真は試料の同一場所から撮られたものである。先ず、(a)は冷却前の室温における母相の状態に対応する。温度が低下すると、(b)及び(c)から分かるように、先ず細長いバンド状のマルテンサイトがまばらに現われる。これらのマルテンサイトは温度の低下と共に比較的ゆっくりと長さ方向に成長する。更に温度が低下すると、(d)に見られるように、細かい平行四辺形状のマルテンサイトが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。

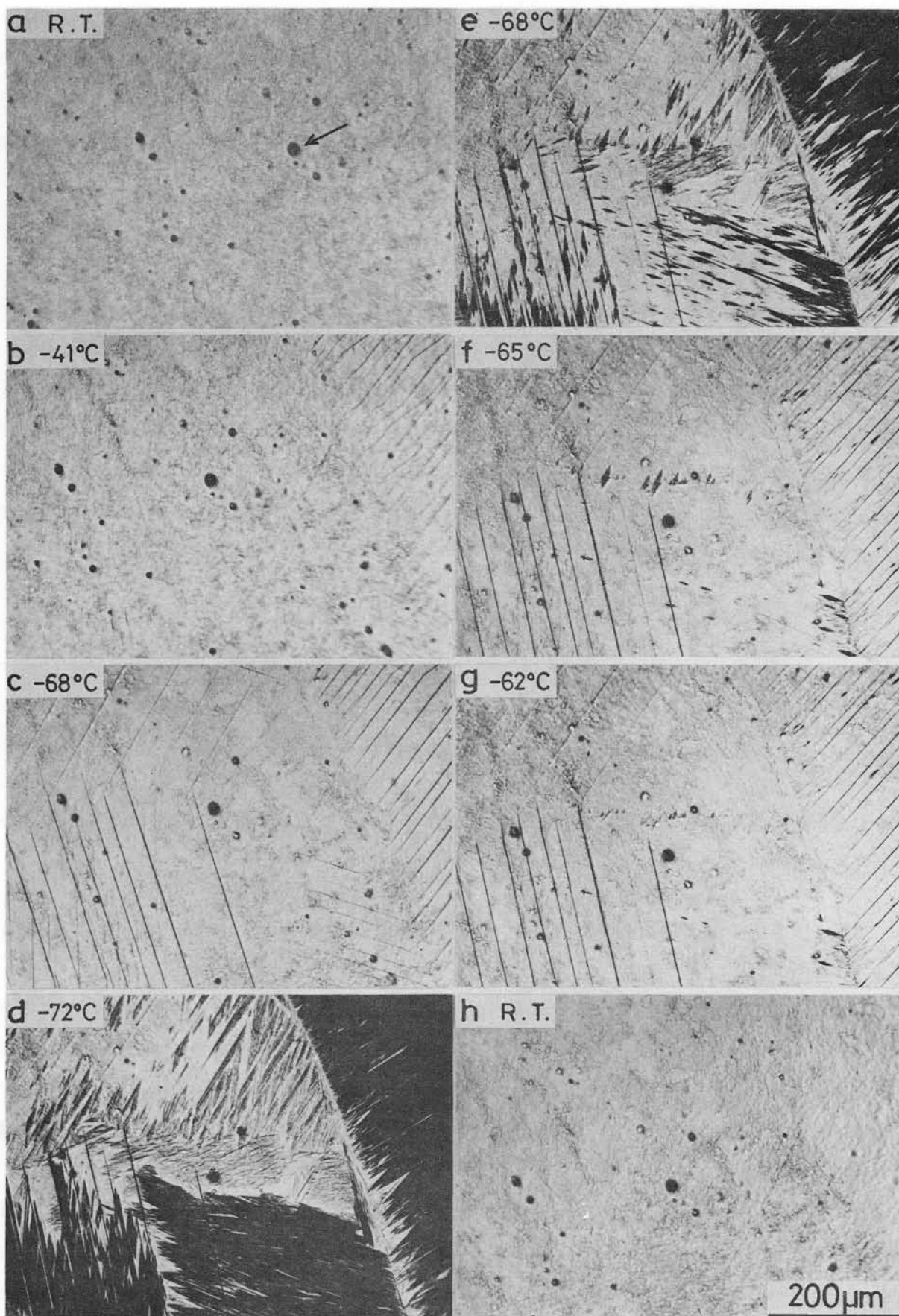


図5-1. Cu-39.1 at% Zn 合金におけるマルテンサイト変態の様子を示す光学顕微鏡写真。

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

5.3.2. 電子顕微鏡観察

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

$$F = \left\{ f_{\text{Zn}} + f_{\text{Cu}} \exp 2\pi i \left(\frac{h+k}{2} \right) \right\} \\ \times \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{l}{9} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{2h}{3} + \frac{2l}{9} \right) \right\} \\ \times \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{h+l}{3} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{2h+2l}{3} \right) \right\}, \dots\dots\dots (5-1)$$

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

$$h + l = 3n \pm 1, \text{ あるいは} \\ 3h + l = 9n \pm 3 \text{ の時,} \dots\dots\dots (5-2) \\ F = 0,$$

と表わされる。したがって、(a)に見られるバンド状 β'_1 は佐藤と武沢が室温で観察した 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 β'_2 は室温までの加熱過程で消滅している。(d)は(c)に対応する電子回折図形である。それは母相 β_2 の $[\bar{3}35]$ 晶帯図形として指数付け出来る。このように、薄膜試料におけるバンド状 β'_2 もまたバルク試料におけると同様に熱弾性型であることが分かる。

(e)は、約 -160°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。ここでは、(a)に見られるようなバンド状とは異なるマルテンサイトが観察される。このマルテンサイトの形態は明確ではない。しかし、その生成温度、形と大きさ、更には(e)に対応する制限視野電子回折図形(f)から判断して、(e)は光学顕微鏡で観察された平行四辺形状の β''_2 マルテンサイトの内部に対応す

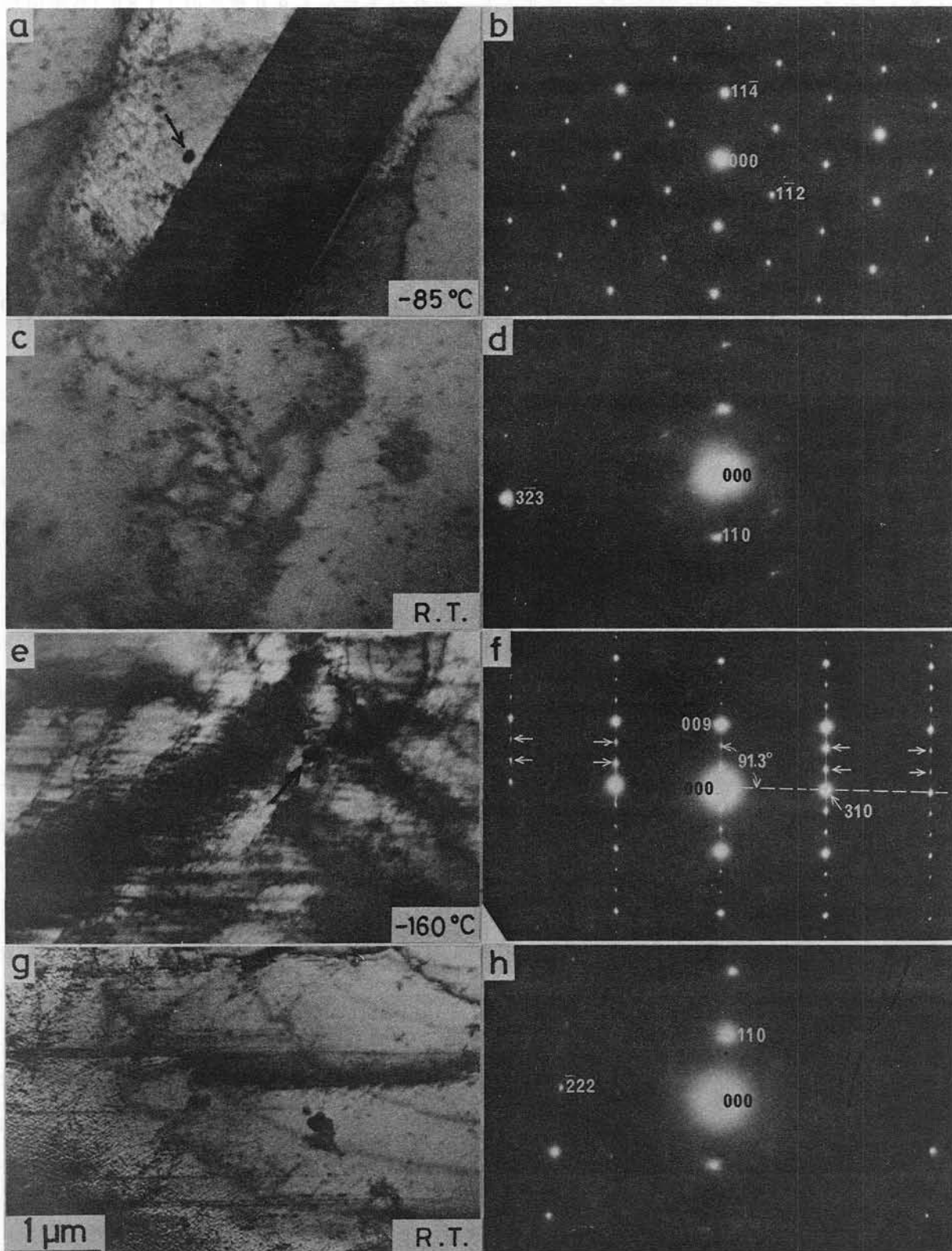


図5-2. β'_2 及び β''_2 マルテンサイトの電子顕微鏡写真と電子回折図形。(a)及び(b) β'_2 マルテンサイト。〔131〕方位。(c)及び(d)室温に加熱後、(a)に対応する領域から得られたもの。母相の〔 $\bar{3}85$ 〕方位。(e)及び(f) β''_2 マルテンサイト。〔1 $\bar{3}0$ 〕方位。(g)及び(h)室温に加熱後、(e)に対応する領域から得られたもの。母相の〔1 $\bar{1}2$ 〕方位。詳しくは本文参照。

ると考えられる。さて、回折図形(f)を一見すると、それはあたかも9R構造の $[1\bar{1}0]$ 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)から明らかのように、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。

5.3.3. 形状記憶マルテンサイト β''_2 からの電子回折

形状記憶マルテンサイト β''_2 が一種の長周期積層構造を持つことは前項で明らかになった。その結晶構造の詳細を知るためには、式(5-1)に示された9R構造の構造因子の例からも分かるように、底面及びそれに垂直な c^* 軸を含むいろいろな方位の回折図形を撮り、それらを系統的に解析する必要がある。というのは、底面に対応する回折図形は底面における原子配列に関する情報をもたらし、また c^* 軸を含む回折図形は底面の積層に関する情報をもたらすので、それら両者の情報を総合することによってはじめて積層構造を一義的に同定することが出来るからである⁽¹³⁾。本実験では、 β''_2 の底面に対応する電子回折図形は得られなかった。それは恐らく、本実験の都合上、試料を薄膜にしてから変態させたことによるものと思われる。しかし、試料低温傾斜ステージを活用することによって、幸いにも c^* 軸を含む $[uv0]$ 方位の回折図形を多数得ることが出来た。そのような回折図形の数例を図5-3に示す。勿論、これらはいずれもバンド状 β'_2 とは異なる β''_2 から得られた制限視野電子回折図形である。ここで注目すべきことは、一見してこれらの回折図形はいずれも9R構造の $[uv0]$ 晶帯図形に酷似しているということである。そこで、先ず電子線の入射点から各反射列に下した垂線の長さとの比をとり、それらを佐藤と武沢によって同定された9R構造の逆格子と比較した。図5-4は c^* 軸方向から見た9R構造の逆格子の底面

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

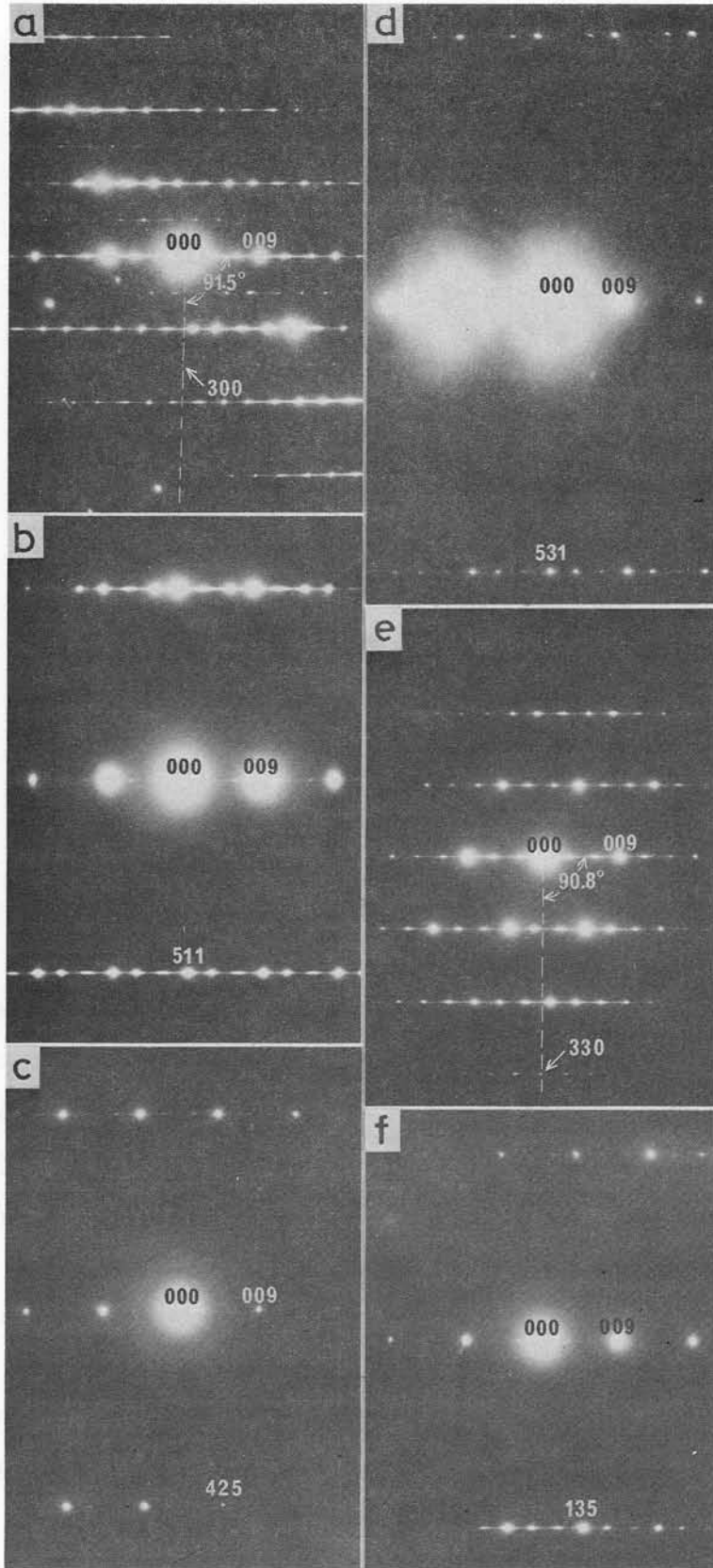


図 5-3. β_2'' マルテンサイトから得られた電子回折図形。(a) $[0\bar{1}0]$ 方位。
 (b) $[1\bar{5}0]$ 方位。(c) $[1\bar{2}0]$ 方位。(d) $[3\bar{5}0]$ 方位。(e)
 $[1\bar{1}0]$ 方位。(f) $[3\bar{1}0]$ 方位。

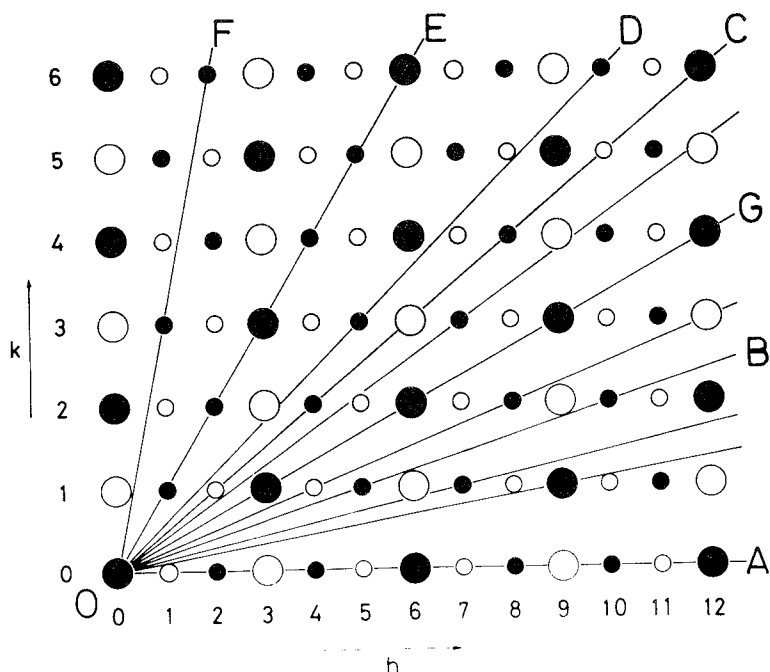


図5-4. c^* 軸方向から見たN9R構造の逆格子。詳しくは本文参照。

上への投影図である。ここで、黒丸と白丸はそれぞれ基本格子及び規則格子反射列を表わす。また、丸の大きさは各反射列における最大強度を定性的に示している。実際に得られた $[u\ v\ 0]$ 晶帯図形は、強度分布における幾つかの異常を無視すれば、いずれも図5-4におけるいろいろな逆格子断面に帰着されることが分かった。すなわち、図5-3における(a)から(f)までの回折図形はそれぞれ図5-4におけるOAからOF逆格子断面に、また図5-2(f)はOG逆格子断面に対応する。したがって、 β_2'' の逆格子は9R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9R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9R構造では 90° 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9R構造を通常の9R (Normal 9R)、 β_2'' に対する結晶構造を変則9R (Modified 9R) と呼ぶことにし、それらをそれぞれN9R及びM9Rと略記する。 β_2'' からの回折図形の指数付けはN9Rに準拠する。

5.3.4. 形状記憶マルテンサイト β_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に垂直である。したがって、その筋は底面上の面欠陥によるものであることが分かる。もし、その欠陥が双晶であるならば、対応する電子回折図形は底面に関する鏡面対称性を示すはずである。しかし、得られた〔 $u\ v\ 0$ 〕晶帯図形はいずれもそのような対称性を持たない。したがって、 β_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-マルテンサイト界面及び双晶界面はいずれもコヒーレントで、応力によって可逆的に動き得る界面である。彼らによれば、形状記憶効果は次のように理解された。部分的あるいは完全にマルテンサイト変態した試料に応力を与えると、マルテンサイト内ではその応力を緩和するように一方の双晶が他方をくって成長する。また、既存の双晶とは別に双晶も新たに形成される。もし、その試料が完全に変態していなければ、同時に母相-マルテンサイト界面の移動も起こる^{*})。このような変形モードによって見掛け上の塑性変形を起こした試料を加熱すると、それらの変形の原因が以下の理由によってすべて逆変態の際に完全に取り除かれるために、試料形状は変形前のものに戻る。すなわち、形状記憶効果が現われるというわけである。その理由とは次のようなことである。すなわち、マルテンサイト内の双晶は前にも述べたように母相の鏡映面に対応する面で起こる。したがって、マルテンサイトでは存在し得た双晶欠陥も母相では存在し得ない。また、熱弾性型変態は結晶学的に可逆的である。つまり、マルテンサイトは単に結晶構造においてのみならず、結晶方位においても元の母相に逆変態する。上記の基本的条件は Ti-Ni, Au-Cd, In-Tl, Cu-Al-Ni 及び Ni-Al などの形状記憶合金においては実際に満たされていた⁽¹⁰⁾。しかし、前節で明らかにされたように、Cu-Zn β 相合金における形状記憶マルテンサイト β_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エーション間の界面の移動、他のバリエーションの生成、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 $\{110\}$ 面に対応する長周期積層構造の底面を表わす⁽¹⁶⁾。母相におい

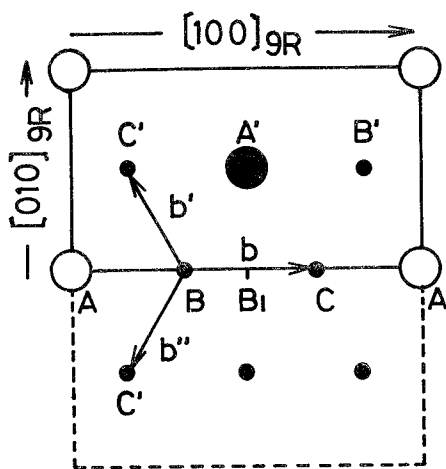


図 5-5. B 2 型母相の $\{110\}$ 面に対応するマルテンサイトの底面。詳しくは本文参照。大塚と Wayman による。

てその底面に平行な B_1 の位置にあった次の原子面は、格子変形が起きた後では、B あるいは C の積層位置に移ると考えられる。何故なら、それらの位置は B_1 から最短距離にある上、もし、その二層目の原子面が他の可能な積層位置 B' あるいは C' に移れば、同種原子同士の結合が増してエネルギー的に不利と考えられるからである。したがって、もし、ある積層構造にとって二層目の原子面が B 位置にあることが正しいとすれば、それが C 位置に来ることによって積層欠陥が形成されることになる。変態の際の格子不変変形としてマルテンサイト内に必然的に導入される積層欠陥はそのような積み重なるの誤りによると考えられる。したがって、このような積層欠陥は逆変態によって完全に消滅する。何故なら、B あるいは C の積層位置は母相ではあり得ず、それらの位置にある原子面は再びそれらから最短距離にある B_1 に戻らざるを得ないと考えられるからである。

積層欠陥の面は一般に底面に限られる。したがって、積層欠陥を持つマルテンサイトの変形においては、底面における新たな積層欠陥の形成が重要な変形モードの一つになると考えられる。そこで、先ず外部応力による新たな積層欠陥の形成が 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 $[0, b_M, 0]$ あるいは $\frac{1}{2}[a_M, b_M, 0]$ である完全転位が外部応力によって母相-マルテンサイト界面などから発生し、発生するや図 5-5 における b 、 b' 及び b'' の Burgers ベクトルを持つ部分転位に分解して積層欠陥が形成されるものとする。新たに形成されたその積層欠陥も既存のそれと同様に母相では存在し得ないから、逆変態によって消滅せざるを得ない。しかし、逆変態の際に部分転位が合体して再び形成される完全転位は母相でも $a_A \langle 100 \rangle$ あるいは $a_A/2 \langle 111 \rangle$ 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'' を変位ベクトルとする積層欠陥は b を変位ベクトルとするそれよりも同種原子同士の結合を増す。したがって、そのような Burgers ベクトルを持つ部分転位への完全転位の分解は規則格子構造を持つマルテンサイトでは起こりにくいと考えられる。このような規則格子における特殊性を考慮して、最近大塚と Wayman⁽¹⁶⁾ が 9R 型マルテンサイトにおける積層欠陥は b なる一つの Burgers ベクトルを持つ部分転位ループの生成及び成長によって形成されるというモデルを提唱している。彼らによれば、9R 型構造は FCC 構造にその底面の三層毎に積層欠陥を規則的に導入すれば生ずると考えた場合の、その規則的に導入される積層欠陥をはじめ、マルテンサイトの格子不変変形としてのもの、更に外部応力によって新たに導入されるもののすべてがそのような部分転位ループの生成及びその成長によって形成される。したがって、彼らのモデルでは、母相-マルテンサイト界面は多くの同一の Burgers ベクトルを持つ部分転位ループから成る。そのような部分転位ループは逆変態と共に収縮して完全に消滅し得る。したがって、いずれの積層欠陥もその生因はどうあれ、逆変態によって完全に消滅するから、完全な形での形状記憶効果が期待されるというわけである。

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

5.5. 結 論

顕著な形状記憶効果を示す 39 at% Zn 組成近傍の Cu-Zn β 相合金におけるマルテンサイト変態を低温における光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察並びに電子回折によって調べ、以下の結果を得た。

- (1) 従来の結果に対応して、バルク試料の光学顕微鏡観察では形態の著しく異なる二種類のマルテンサイト、すなわちバンド状の β'_2 及び平行四辺形状の β''_2 が観察された。いずれも熱弾性型であった。より低温では β''_2 が圧倒的に多いことから、本合金の形状記憶マルテンサイトは β''_2 であると結論された。

- (2) 薄膜試料の電子顕微鏡観察においても、光学顕微鏡観察結果に対応して二種類のマルテンサイトが観察された。どちらもバルク試料におけると同様に熱弾性型であった。
- (3) バンド状 β'_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 β''_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 β''_2 の内部欠陥は双晶ではなく底面上の積層欠陥であることが明らかになった。すなわち、合金が形状記憶効果を示すためには、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, 128(1938), 337.
- (3) H. Pops and T. B. Massalski: Trans. Met. Soc. AIME, 230(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., 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, 28(1969), 137.
- (14) 西山善次: マルテンサイト変態基本編, 丸善, (1971)。
- (15) K. Shimizu and K. Otsuka: Shape Memory Effects in Alloys, ed. by J. Perkins, Plenum Press, (1975), p.59.
- (16) K. Otsuka and C. M. Wayman: Scripta Met., 9(1975), 1017.

第6章 Cu—Zn β 相合金の形状記憶マルテンサイトの結晶構造

6.1. 緒 言

前章では、形状記憶マルテンサイト β_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、他のバリエーションの生成⁽¹⁾⁽²⁾、バリエーション間の界面の移動⁽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撮り、それらにおける回折斑点の相対強度を詳しく調べ、それらの結果を矛盾なく説明し得る一つの結晶構造モデルを提出する。

6.2. 実験方法

β_2'' 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。黒化度測定はマイ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校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100kV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。

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

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

6.3. 実験結果

6.3.1. β_2'' マルテンサイトの逆格子空間における回折強度分布

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

- (1) $h = 3n$ (但し 0 を除く) で、かつ $l = 9n \pm 3$ である反射、例えば 313, 316 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 (l) に見られるように有限の強度で現われる。
- (2) 例えば、(e), (i), (j) 及び (k) に見られるように、ある反射列においては S 反射の M 及び W 反射に対する強度比が N 9 R から期待されるものよりも極端に大きい。
- (3) ある反射列においては、S、M 及び W 反射の配列順序が N 9 R におけるそれと異なっている。例えば、N 9 R においては 511, 514 及び 517 反射の相対強度は M-S-W であるのに対して、(f) 及び (g) から分かるように、M 9 R では S-M-W になっている。同じような相違が (k) における $82\ l$ 反射列及び (l) における $91\ l$ 反射列にも見られる。

図 6-2 は $0\ 0\ l$ 反射列における $l = 9n \pm 3$ の反射、例えば 003, 006 などの反射が多重反射によるものであることを示す。すなわち、(a) は M 9 R の $[1\ \bar{3}\ 0]$ 晶帯図形であって、ここでは各反射列に $l = 9n \pm 3$ の反射、例えば $hk3$, $hk6$ などの反射が現われている。しかし、この方位にある試料を c^* 軸のまわりに回転して得た回折図形 (b) では、003, 006 などの $l = 9n \pm 3$ の反射がほとんど消えている。したがって、それらの反射は多重反射によるもので、M 9 R に固有の反射ではないことが分かる。

図 6-1 の各反射列における S、M 及び W 反射の相対強度をマイ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、 k 指数による反射の区別をしていない。それは、上述したように、 c^* 軸方向に並ぶ反射の相対強度は k 指数には依存しないことが確かめられているからである。

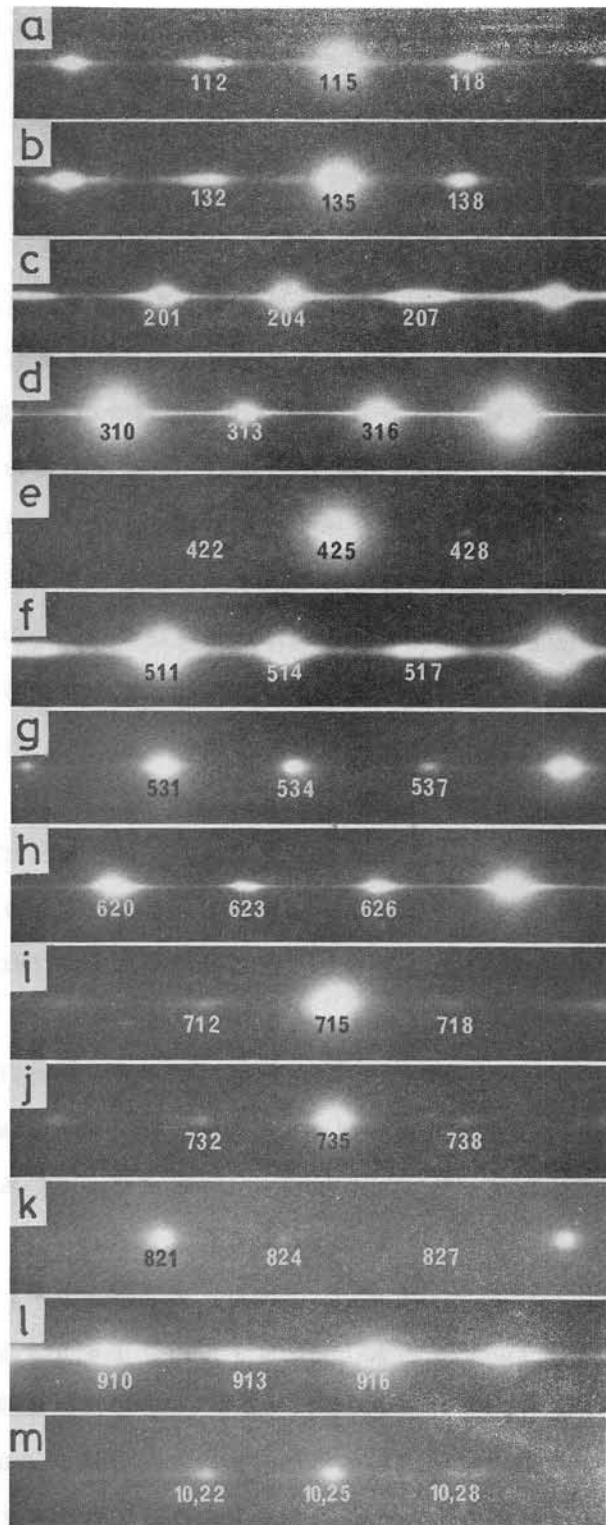


図 6-1. c^* 軸に平行な各反射列における S、M 及び W 反射の配列の様子

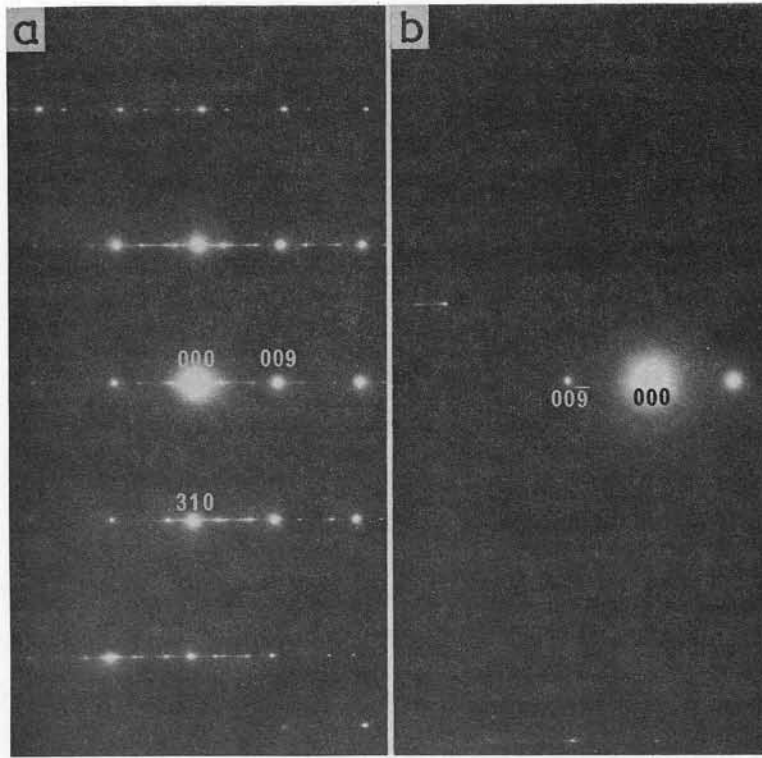


図6-2. $00l$ ($l = 9n \pm 3$) 反射が多重反射によるものであることを示す電子回折図形。詳しくは本文参照。

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	l	normal 9R	modified 9R	observed	h	l	normal 9R	modified 9R	observed
1	2	12.1	7.5	w (12)	6	0	100	100	s (100)
	5	100	100	s (100)		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)	7	2	12.1	5.3	m (4)
	4	100	100	s (100)		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)	8	1	28.3	100	s (100)
	3	0.0	5.9	w (10)		4	100	0.6	m (8)
	6	0.0	10.4	m (22)		7	12.1	0.5	w (1)
4	2	12.1	0.1	w (1)	9	0	100	25.7	m (55)
	5	100	100	s (100)		3	0.0	11.3	w (9)
	8	28.3	0.2	m (1)		6	0.0	100	s (100)
5	1	28.3	100	s (100)	10	2	12.1	55.7	m (62)
	4	100	19.5	m (36)		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其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
 のを表わしている。h 指数が異なる反射列間の相対強度は考慮されていない。

6.3.2. 結晶構造モデル

これまでに明らかにされたように、 β_2'' マルテンサイトの逆格子は 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、
 β_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、Zhdanov の記号では、 $(2\bar{1})_3$ 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。

$$\begin{aligned} \delta_1 &= \delta_{1a} \mathbf{a} + \delta_{1b} \mathbf{b} + \delta_{1c} \mathbf{c} , \\ \delta_2 &= \delta_{2a} \mathbf{a} + \delta_{2b} \mathbf{b} + \delta_{2c} \mathbf{c} \quad \dots\dots\dots (6-1) \end{aligned}$$

ここで、 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 及び \mathbf{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りられている。00l 反射
 列における $l = 9n \pm 3$ の反射が M 9 R に固有な反射でないことは実験的に確かめられている。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 h 指数には依存しないことが実験的に確か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 a 軸方向成
 分のみを持つと言える。底面における原子配列の対称性から見ても、そのようなずれは妥当なもの
 と考えられる。

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

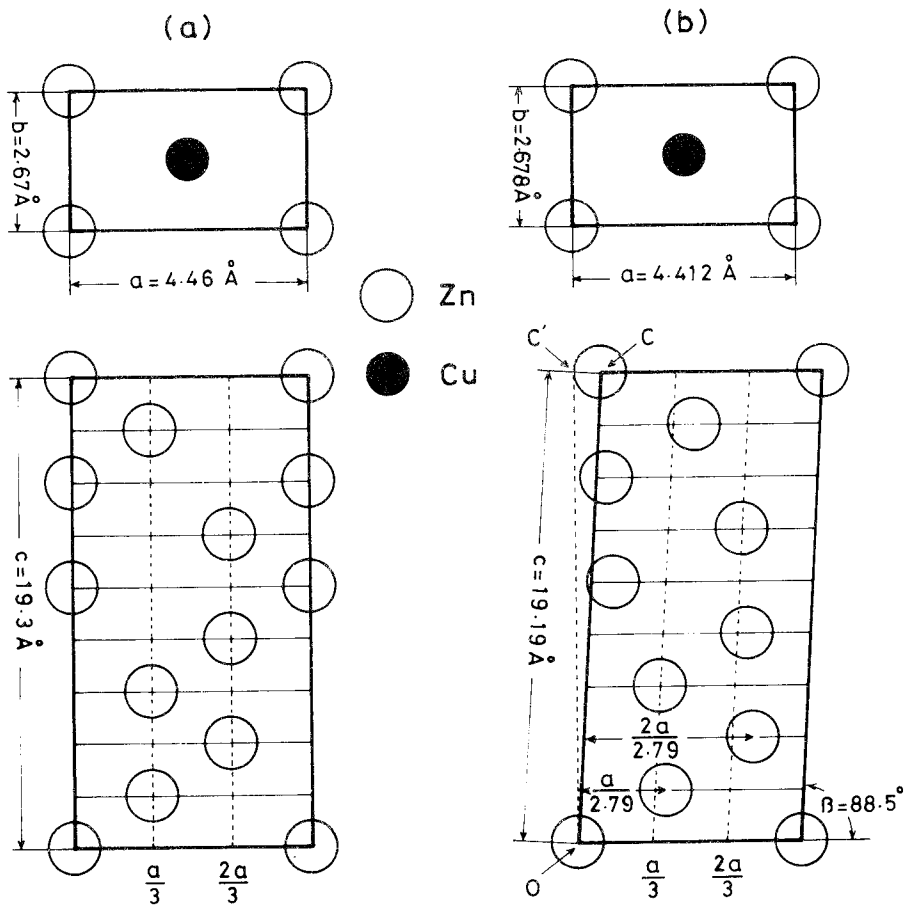


図6-3. 9R型マルテンサイトの結晶構造モデル。

(a) N9R構造モデル。佐藤と武沢による。

(b) M9R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、N9R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N9R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M9R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 $\langle 110 \rangle$ 方向において密着する。
- (2) 第 1 層における各 Zn 原子は第 0 層における一個の Zn 原子と二個の Cu 原子に密着する。
- (3) 層間隔は $OC'/9$ である。ここで、 OC' は図 6-3 に 図示されているように底面に垂直である。

これらの条件は第 1 層の積層位置に関する次のような方程式を与える。

$$\left\{ 2(r_{Cu} + r_{Zn}) \right\}^2 = a^2 + b^2, \\ \left(\frac{b}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2} - x\right)^2 + \left(\frac{OC'}{9}\right)^2 = (r_{Cu} + r_{Zn})^2. \dots\dots\dots (6-2)$$

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 b は β_2'' の格子定数、 x は今求めようとする積層位置である。図 6-3 に示されているように、 x は底面に垂直な OC' 線上から測られる。したがって、もし β_2'' の格子定数が分かれば、積層位置 x は式 (6-2) より求めることが出来る。そこで、後述するように、電子回折結果と対比させながら、 β_2'' の格子定数を低温 X 線回折によってより正確に決定した。その結果は $a = 4.412 \text{ \AA}$ 、 $b = 2.678 \text{ \AA}$ 及び $c = 19.19 \text{ \AA}$ であった。 $OC'/9$ の値は 009 反射から直接 2.132 \AA と求められた。これらの値を使うことによって、 x は 1.639 \AA 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 \AA と求められた。このことは M9R 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、M9R は単斜晶であり、斜方晶の N9R 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、容易に確かめられるように、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 $(2\bar{1})_3$ 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、 β_2'' マルテンサイトの M9R 構造に対する結晶構造モデルは図

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。

$$\begin{aligned}
 F = & \left\{ f_{Zn} + f_{Cu} \exp 2\pi i \left(\frac{h+k}{2} \right) \right\} \\
 & \times \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{2.79} + \frac{l}{9} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{2h}{2.79} + \frac{2l}{9} \right) \right\} \\
 & \times \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{h+l}{3} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{2h+2l}{3} \right) \right\}, \dots\dots\dots (6-3)
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 h+l = 3n \pm 1 \text{ の時、 } F = 0, \text{ 特に、 } h=0 \text{ の時は更に } l = 9n \pm 3 \text{ において} \\
 F = 0, \dots\dots\dots (6-4)
 \end{aligned}$$

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)から容易に確かめられる。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くと、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 a 軸と c 軸とのなす角 β はモデルからは 88.5° と予想された。したがって、 $(00l)$ と $(hk0)$ 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 $[0\bar{1}0]$ 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、 $[0\bar{1}0]$ 晶帯図形から $[100]$ 晶帯図形に移行するに従い、 $00l$ と $hk0$ 逆格子ベクトルのなす角度は 90° に僅かながらも近づく様子が図5-2(f)及び図5-3(e)から窺われる。これらの結果はM9R構造が実際に単斜晶であることを明らかに示している。

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 M 9 R 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

M 9 R 構造をもつ β_2'' マルテンサイトの生成が薄膜固有の現象である可能性も考えられるので、その点を調べるために、粗い粉末試料を用いて低温 X 線回折を行った。その結果を図 6-4 に示す。(a) はサブゼロ処理前の室温における X 線回折図形である。ここでは、母相 β_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 $a = 2,941 \text{ \AA}$ と決定された。(b) は約 -175°C で得た回折図形である。ここでは、母相の反射とは異なる多くの反射が現われている。試料を再び室温に戻せば、(c) に見られるように、それらの反射は完全に消滅し、(a) におけると同様の母相の反射が再び現われる。つまり、光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察結果に対応して、変態は可逆的であることが分かる。光学顕微鏡観察から明らかにされたように、低温では β_2'' が圧倒的に多い。したがって、(b) に見られる回折ピークは β_2'' からのものと考えられる。実際に、(b) から得られた各反射面の面間隔は電子回折から得られたそれらに極めて良く対応する。その比較を表 6-2 に示す。更に、X 線回折から得られた角度 β は 88.43° であって、電子回折から得られた 88.5° とほとんど一致する。両者の結果がこのように良く対応することが分かったので、前述したように、 β_2'' に対する結晶構造モデルを立てる際には X 線回折から得たより正確な格子定数を用いた。表 6-2 に示されているように、電子回折及び X 線回折から得られた面間隔はいずれも原子の剛体球モデルから得られる M 9 R 構造モデルで矛盾なく説明される。これらのことは M 9 R 構造を持つ β_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 M 9 R 構造を持つ β_2'' マルテンサイトであると結論される。

6.4. 考 察

6.4.1. 変則長周期積層構造を持つ形状記憶マルテンサイト

前節で明らかにされたように、Cu-Zn β 相合金における形状記憶マルテンサイト β_2'' は底面の積層位置が通常の $a/3$ 及び $2a/3$ からずれた変則 9 R 構造 (M 9 R) を持つ。その積層位置のずれは底面における原子半径の異なる原子の規則配列に帰着される。したがって、そのような変則長周期積層構造を持つマルテンサイトは他の貴金属基 β 相合金においても存在することが予想される。実際、Cu-Zn-Ga⁽¹⁰⁾ 及び Cu-Au-Zn 合金⁽¹¹⁾ における形状記憶マルテンサイトも M 18 R 構造を持つことが明らかにされた。前者における母相は DO₃ 型、また後者におけるそれはホイスラー型の規則格子構造を持つ。それらの母相から形成されるマルテンサイトにおいても底面の積層位置は、B 2 型

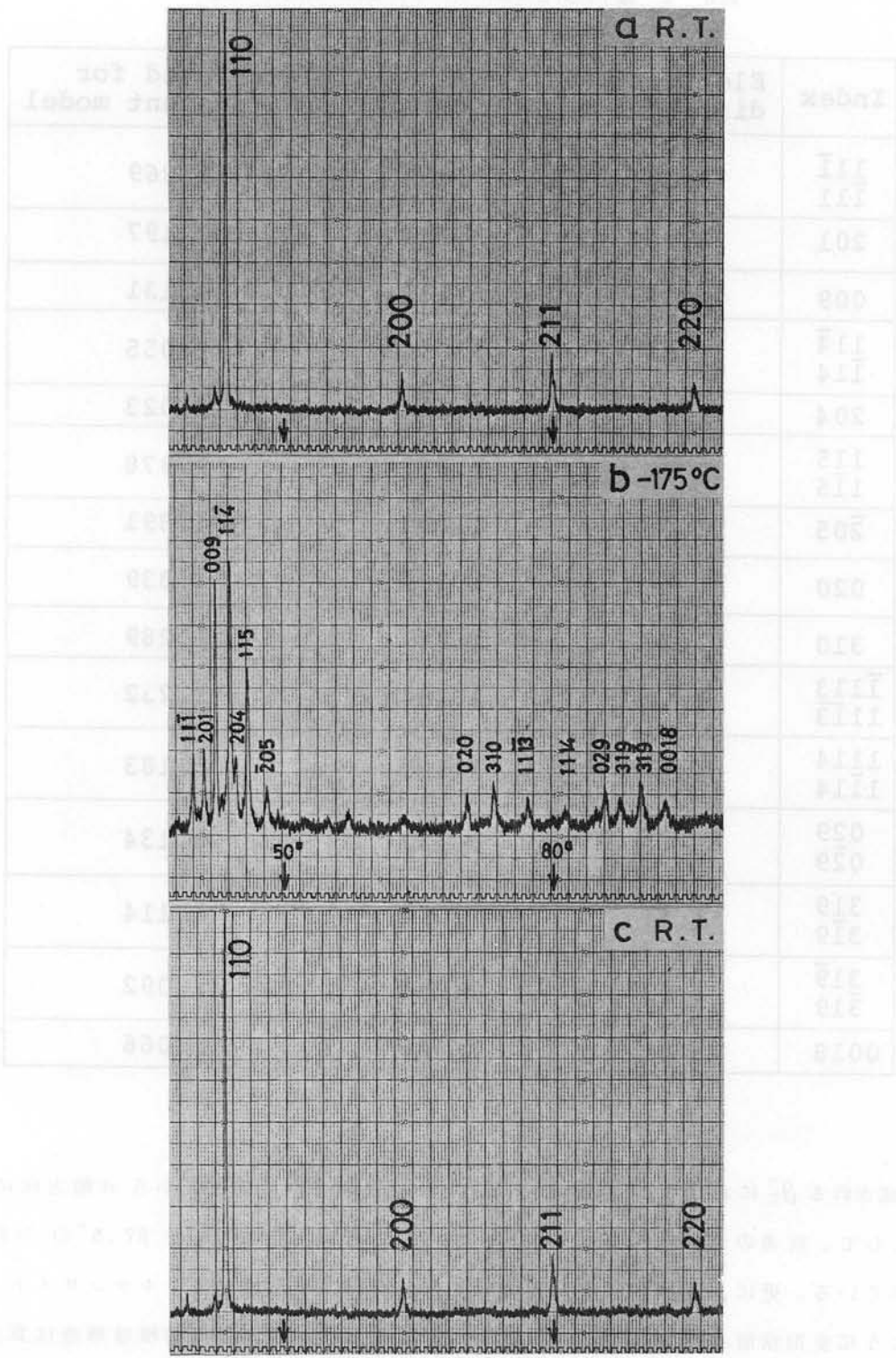


图6-4. X線回折結果

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
$\frac{11\bar{1}}{111}$	2.24	2.264	2.269
201	2.20	2.197	2.197
009	2.13	2.132	2.131
$\frac{11\bar{4}}{114}$	2.03	2.056	2.055
204	2.02	2.026	2.023
$\frac{115}{1\bar{1}5}$	1.95	1.973	1.978
$\bar{2}05$	1.89	1.890	1.891
020	-	1.339	1.339
310	1.29	1.289	1.289
$\frac{\bar{1}113}{11\bar{1}3}$	1.22	1.234	1.232
$\frac{1114}{1\bar{1}14}$	1.17	1.181	1.183
$\frac{029}{0\bar{2}9}$	-	1.132	1.134
$\frac{319}{3\bar{1}9}$	1.11	1.114	1.114
$\frac{31\bar{9}}{319}$	1.09	1.091	1.092
0018	1.06	1.066	1.066

母相から形成される β_2'' におけると同様に、通常の $a/3$ 及び $2a/3$ の位置から a 軸方向に少しずれ、その結果として、前者のマルテンサイトは $\beta = 88.5^\circ$ 、後者のそれは $\beta = 87.5^\circ$ 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 β 相合金における形状記憶マルテンサイトに共通するかなり一般的な性質のように思われる。したがって、そのような積層位置のずれと形状記憶効果との間には、何らかの関連があることが予想される。しかし、それらの間の具体的な関連性については今のところ明らかでない。

ところで、武沢と佐藤⁽¹²⁾も、著者らとは独立に、本合金の β_2'' マルテンサイトについての電子顕微鏡による研究を行い、 β_2'' に対して著者らのものとは少し異なった M9R 構造モデルを提唱し

ている。すなわち、彼らが提唱した M 9 R 構造は β のみならず、 a 軸と b 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 a 軸方向にだけでなく b 軸方向にもずれている。 γ が 90° からずれている訳を彼らは次のように考えている。すなわち、BCC の $\{110\}$ 面がより稠密な面に変化する際、その変化が $\{1\bar{1}2\} \langle \bar{1}11 \rangle$ 剪断変形によって起こる^{*}) とすれば、母相 β_2 の $\{110\}$ 面は原子の規則配列のために完全な稠密面にはなり得ない。それ故、 γ は 90° からずれるというわけである。彼らは以前、Cu-Zn β 相合金の焼き入れ試料中に微細変態生成物を見出し、それに対して 2 H 型の構造モデルを提唱した⁽¹⁴⁾ が、上記の底面はこの構造におけるものと同様である。さて、底面の積層位置の a 軸及び b 軸方向への二次元的なずれは、 γ が 90° でない場合にだけ起こり得るものと考えられる。というのは、底面が図 6-3 に示されたような矩形を保つ限りにおいては、 a 軸に関する原子配列の対称性から見て、 b 軸方向へのずれは不合理と考えられるからである。もし、実際に積層位置のずれが b 軸方向にも成分を持つならば、逆格子における強度分布は h 指数依存を示すはずである。しかしながら、図 6-1 に示した電子回折の結果では、強度分布に h 依存がないことは明らかである。更に、表 6-2 に示したように、電子回折及び X 線回折から得られた反射面の面間隔はいずれも単斜晶で矛盾なく説明される。したがって、本実験結果に関する限りは、積層位置の二次元的なずれを持つ三斜晶 M 9 R 構造モデルは不合理であると言える。

6.4.2. B 2 \rightarrow M 9 R 変態における格子不変変形の大きさ

M 9 R 構造を持つ β_2'' マルテンサイトの内部欠陥は、通常の 9 R あるいは 18 R 構造を持つマルテンサイトのものと同様に、底面に平行な積層欠陥である。一般的に言って、9 R 型構造を持つマルテンサイトにおける底面上の積層欠陥は、前章で述べたように、底面における原子の規則配列があるために $\pm [100]_M$ 方向に平行な Burgers ベクトルを持つ部分転位の運動によって形成されるものに限られるだろう。Burgers ベクトルが $[100]_M$ 及び $[\bar{1}00]_M$ 方向に平行な部分転位の運動はそれぞれ六方晶型 (h type) 及び立方晶型 (c type) の積層欠陥を形成する。BCC から 9 R 型構造への変態においては、現象論的に要求される格子不変変形の大きさはそれら二種類のすべり変形の合成結果と考えられる^{(15)~(17)}。したがって、マルテンサイトの a 軸と c 軸のなす角 β が 90° であるかどうかは格子不変変形の大きさに大きな影響を及ぼすことが予想される。そこで、 $\beta = 88.43^\circ$ の単斜晶マルテンサイトとそれと同じ体積を持つ仮想的な斜方晶 ($\beta = 90^\circ$) マルテンサイトについて、格子不変変形の大きさを実際に WLR 理論を使って現象論的に求めてみた。X 線回折から得た母相と β_2'' の格子定数を用いて計算した結果、その大きさはそれぞれ 0.01 及び 0.04 となり、 $\beta < 90^\circ$ の影響はかなり大きいことが知られた⁽¹⁸⁾。この計算では格子不変変形のモードを $(001)_{\beta_2''} [100]_{\beta_2''}$ に対応する $(110)_{\beta_2} [\bar{1}10]_{\beta_2}$ ととった。単斜晶及び斜方晶のいずれの場合も、得られた格子不変変形の大きさは正であった。したがって、 $\beta = 90^\circ$ の斜方晶マルテンサイト

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

には本来 h type の積層欠陥が相対的に多く導入されていることになる。一方、BCCから $\beta < 90^\circ$ 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様である。したがって、その変態ではそれだけ $[100]_{\beta_2''}$ 方向のすべり変形が不要になり、その結果として格子不変変形の大きさが減少したと考えられる。梶原⁽¹⁷⁾は最近鈴木の方法⁽¹⁹⁾を使ってBCCから9R型構造へのマルテンサイト変態の現象論的な解析を行っているが、彼の結果は上記のものと同様である。すなわち、彼によれば、Cu-Zn β 相合金の β_2'' のように $\beta < 90^\circ$ である場合の格子不変変形の大きさはCu-Al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、9R型構造における格子不変変形は $\pm[100]_M$ 方向に平行なBurgersベクトルを持つ部分転位が運動することによるすべり変形の合成と考えられる。したがって、その大きさが非常に小さいということは必ずしも積層欠陥の密度が低いことを意味するものではない。事実、単斜晶 β_2'' マルテンサイト内に依然として多数の積層欠陥が存在することは前章の図5-2(e)及びその対応する回折図形(f)からも知ることが出来る。その点、佐分利ら⁽¹⁰⁾及び久保と清水⁽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 $\beta < 90^\circ$ であっても、マルテンサイトによって積層欠陥密度にこのような相違が現われるのは、それらの合金における母相及びマルテンサイトの格子定数、あるいは積層欠陥エネルギーの相違によるものと考えられる。

6.5. 結 論

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

- (1) β_2'' の結晶構造は通常の斜方晶9R構造(N9R)が僅かに変形した $\beta = 88.43^\circ$ の単斜晶9R構造(M9R)で、その格子定数は $a = 4.412 \text{ \AA}$, $b = 2.678 \text{ \AA}$ 及び $c = 19.19 \text{ \AA}$ 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 β 相合金のマルテンサイトにも見いだされることが指摘された。
- (4) M9R構造における第1層及び第2層の積層位置は、原子を剛体球とみなせば、 β_2'' の格子定数を使ってそれぞれ $a/2.79$ 及び $2a/2.79$ と求められた。また、その結果として $\beta = 88.5^\circ$ 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。

(5) 薄膜試料についての電子回折結果とバルク状試料についてのX線回折結果との対応が非常に良いことから、M9R構造を持つ β_2'' の出現は薄膜固有の現象ではなく、したがって本合金における形状記憶マルテンサイト β_2'' の結晶構造は上記のM9R構造であると結論された。

追 記

つい最近、佐分利とWayman⁽²⁰⁾は、佐藤と武沢が以前に観察したと同様に、水焼き入れ時に生ずるバンド状マルテンサイトを詳細に調べ、そのマルテンサイトもM9R構造を持つことを明らかにした。そして、Cu-Zn β 相合金のサブゼロ冷却過程で現われるバンド状(β_2')及び平行四辺形状(β_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 β_2' (原論文では β_1' とされている)と呼ばれるべきものと彼らは主張している。本論第5章の図5-2(b)に示したバンド状 β_2' からの電子回折図形は一応佐藤と武沢によるN9R構造で指数付けされた。しかし、その方位の回折図形からは、そのマルテンサイトの構造が確かに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 β_2' もまた、佐分利とWaymanの報告のように、M9R構造を持っていた可能性は否定出来ない。実際、ある結晶構造を持つマルテンサイトが、その生成条件によっては、その異なる側面に対応して異なる形態を持つ場合がある。このような例は、本論第8及び第9章で述べるように、Au-50.0 at% Cd合金の ζ_2' マルテンサ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 β_2' は単なる焼き入れによって生じたものではなく、更にサブゼロ処理をすることによってはじめて現われたものである。このサブゼロ冷却時に現われるバンド状 β_2' については、 c^* 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 β_2' 及び β_2'' として区別しておく。 β_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*, 17(1976), 245.
- (6) S. Miura, T. Mori, N. Nakanishi, Y. Murakami and S. Kachi: *Phil. Mag.*, 34(1976), 337.
- (7) T. A. Schroeder and C. M. Wayman: *Scripta Met.*, 10(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2H及び変則9Rマルテンサイト

7.1. 緒言

前章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 β_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2H型の γ_2' マルテンサイトでは、底面の第1層の積層位置が通常の2H構造(N2H)における $a/3$ からずれている。このことは Ölander⁽¹⁾ によって最初に見出された。それで、今日その構造は Ölander 構造とも呼ばれている。Ölander は Au-47.5 at% Cd合金における高温相及び低温相の結晶構造をX線回折によって調べ、それぞれB2型立方晶及びB19型斜方晶であることを示した。この低温相、すなわちマルテンサイトの斜方晶構造はB2型母相の{110}面に対応する面を底面とする2H型積層構造と見なされる。そこで、彼によって定義されたその斜方晶の結晶軸 a , b , c を通常とられている長周期積層構造の軸の選び方⁽²⁾ に従いそれぞれ b , a , c と取り直せば、その2H型構造における底面の第1層の積層位置は $a/3$ から少しずれた $3a/8$ であることになる。しかし、後に示すように、この積層位置は原子の剛体球モデルから予想されるものとは異なる。粉末試料からのX線回折写真において、400反射(原論文では040反射)が見られないということから、Ölander は第1層の積層位置を $3a/8$ とした。しかし、400反射は本来禁制ではないにもかかわらずその強度が著しく弱いために、フィルム上では見落された可能性も考えられる。一方、Tothと里⁽³⁾ は、電子回折及び電子顕微鏡観察から、Au-Cd β 相合金におけるマルテンサイトを調べ、Au-47.5 at% Cd合金には2H型の γ_2' の他に9R型の β_2' マルテンサイトも存在すると報告した。上述したように、この合金の母相はB2型規則格子構造を持つ。したがって、その β_2' の構造もまた、Cu-Zn β 相合金の β_2'' と同様に、底面の積層位置がずれているM9R構造であることが予想される。しかしながら、彼らは 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 γ_2' と50.0 at% Cd組成付近の ζ_2' である。しかし、これらのマルテンサイトの特に多重バリエーション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%)を所定量ずつ配合し、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鑄込んだ。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 時間均一化处理された。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⁽⁴⁾。したがって、室温ではインゴットの表面に γ'_2 マルテンサイトが出来ているのが観察されるはずである。実際、3 mm ϕ \times 100 mm の丸棒状インゴットの表面には端から端まで一様なマルテンサイト組織が観察された。インゴットの両端で特に組織上の違いがないことから組成の均一性は良いことが知られた。

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

試料の電解研磨には、酢酸と過塩素酸を 9 : 1 に混合した電解液を用いた。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°C に保持した。

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

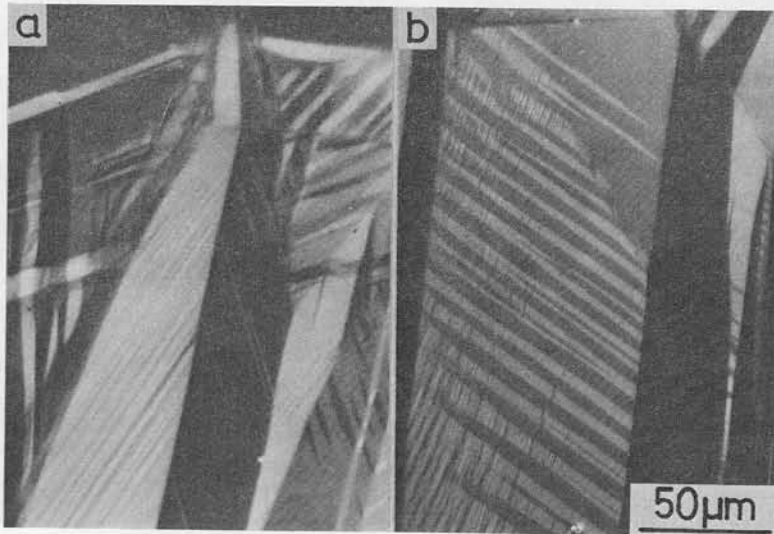


図7-1. Au-47.5 at% Cd合金における γ'_2 マルテンサイトの光学顕微鏡写真。

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

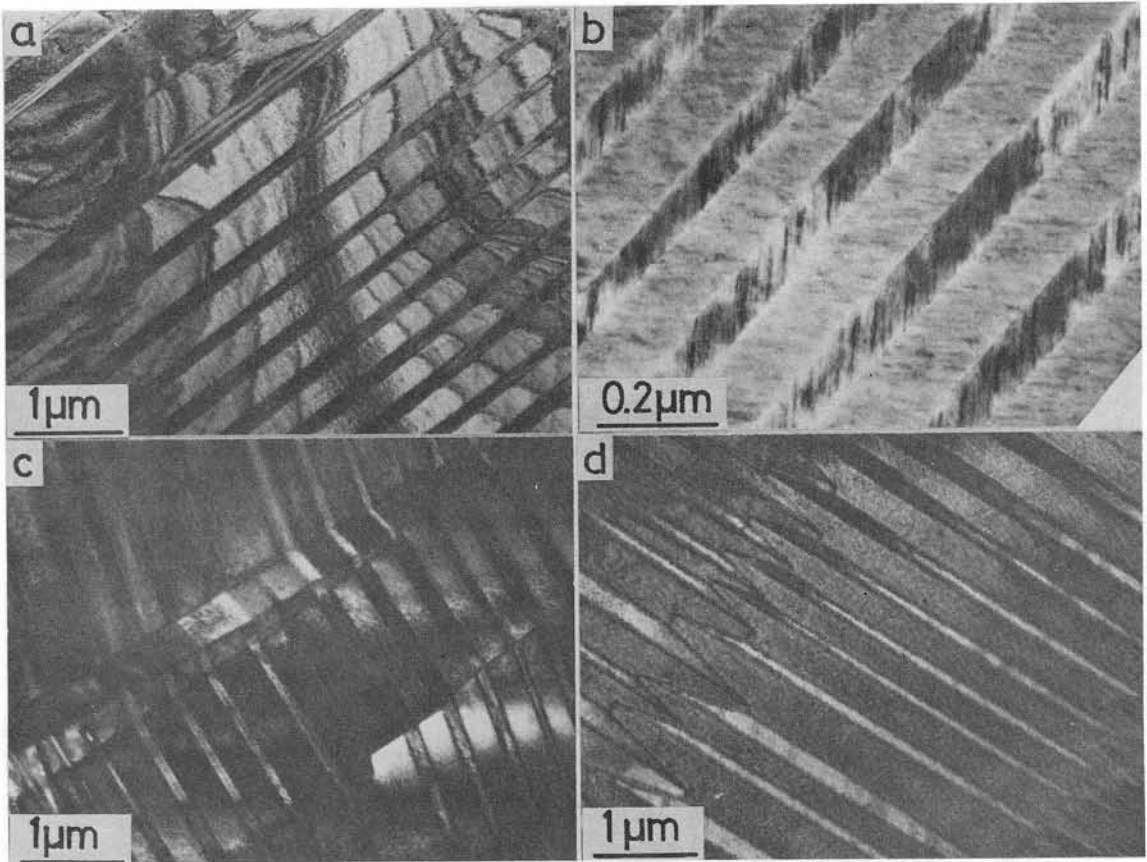


図7-2. γ_2' マルテンサイトの電子顕微鏡写真。

一つのバリエントの内部に多数の平行なバンドが認められる。それらの平行なバンドは、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、細かいバンドは(a)との比較からも分かるように変態双晶であり、また巾の広いバンドはマルテンサイトのバリエントである。屈折した双晶バンドがバリエ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バリエ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、ほぼ平行な二つのバリエントに再配列したものと考えられる。(d)では、各バリエントにおける双晶バンドは平行であるが、それらはバリエント間の境界領域において接続していない。このような組織の生因は明らかではないが、恐らくはやはり周囲からの応力を緩和するための一形態と考えられる。このようなマルテンサイトの再配列は形状記憶効果における外力負荷時にも起こっていて、応力下の重要な変形モードの一つと考えられる。

7.3.3. γ'_2 マルテンサイトの結晶構造モデル

さて、 γ'_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 β 相合金における B2 型母相の {110} 面から受け継がれた γ'_2 マ

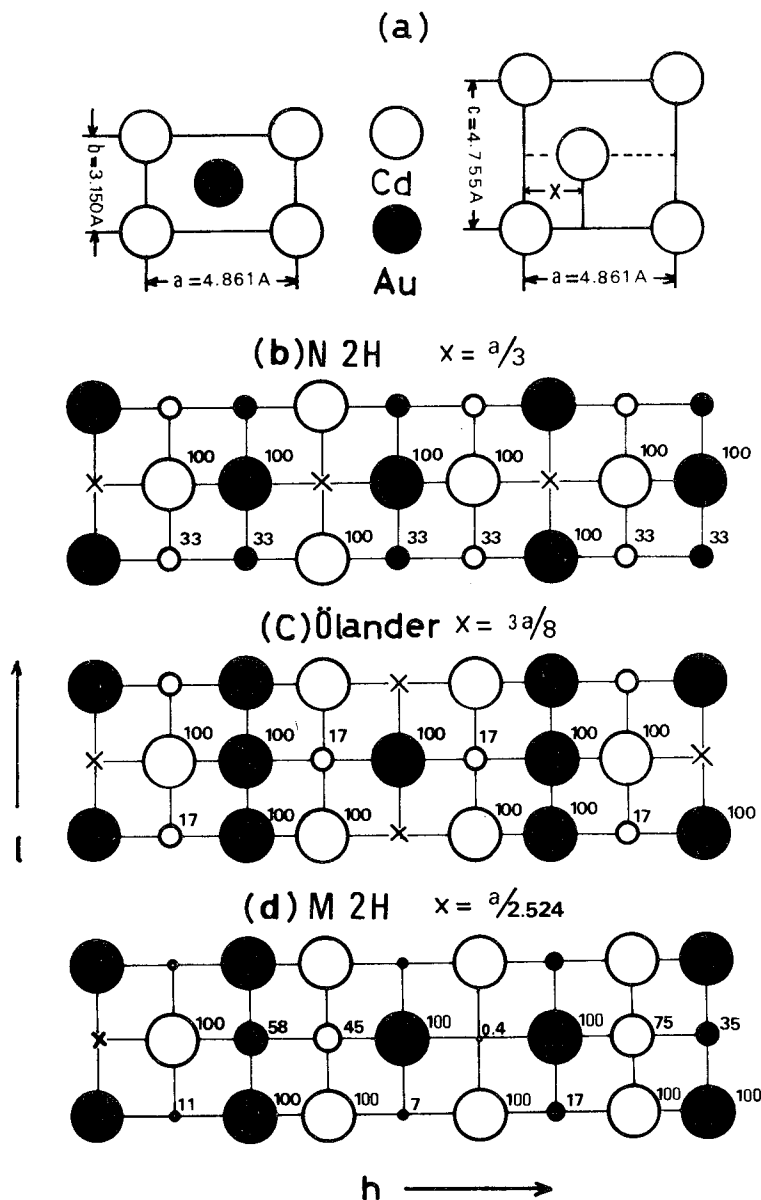


図7-3. 2H型マルテンサイトの結晶構造モデル。(a)実格子。(b)~(d)逆格子。
 $k = 2n$ 逆格子断面。詳しくは本文参照。

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

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

$$\begin{aligned} \{ 2 (r_{\text{Au}} + r_{\text{Cd}}) \}^2 &= a^2 + b^2 \\ (a/2 - x)^2 + (b/2)^2 + (c/2)^2 &= (r_{\text{Au}} + r_{\text{Cd}})^2 \quad \dots\dots\dots (7-1) \end{aligned}$$

ここで、 r_{Au} 及び r_{Cd} はそれぞれAu及びCdの原子半径である。そこで 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 \AA 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。

2H型構造の構造因子は次のように表わされる。すなわち、

$$\begin{aligned} F &= \left\{ f_{\text{Cd}} + f_{\text{Au}} \exp 2\pi i \left(\frac{h+k}{2} \right) \right\} \times \\ &\quad \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(hM + \frac{l}{2} \right) \right\} \quad \dots\dots\dots (7-2) \end{aligned}$$

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

代わるだけで、S及びW反射の配列の仕方は $h = 2n$ 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2H型構造の逆格子における強度分布の相違は図に示した $h = 2n$ 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 h 指数が2以上の反射列に現われる。したがって、実際に γ'_2 から電子回折図形を撮り、各反射列におけるS及びW反射の配列の様子を調べれば、その構造がそれらのうちのどれであるかは容易に判別出来る。しかし、図に示された方位、すなわち $[0\bar{1}0]$ 方位では、多重反射の影響があるために三者を区別することは実際上困難である。したがって、ある反射列における固有のS及びW反射の配列の様子を知るには、他の反射列からの多重回折の影響を余り受けない方位を選ぶことが必要である。

7.3.4. γ'_2 マルテンサイトからの制限視野電子回折

図7-4は γ'_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 γ'_2 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してURISとの比を調べると、(a)、(b)、(c)及び(d)はそれぞれ γ'_2 の $[1\bar{3}0]$ 、 $[1\bar{5}0]$ 、 $[1\bar{4}0]$ 及び $[1\bar{7}0]$ 晶帯図形に対応することが分かる。これらの方位では、 $[0\bar{1}0]$ 方位のものとは異なって現われる反射列が比較的少ない。したがって、それらの方位では多重回折の影響が比較的少ないと考えられる。(a)及び(b)は γ'_2 の結晶構造がN2Hではないことを明らかに示している。すなわち、 $h = 3n$ で、かつ $l = 2n \pm 1$ である反射はN2H構造においては禁制であるが、(a)ではそれらの反射が現われており、またそれらの反射のすべてが多重反射によるものではあり得ない。更に(b)においては、510及び511反射の相対強度はS-Wであって、N2H構造から期待されるW-Sと全く逆になっている。したがって、底面の第1層の積層位置が $a/3$ でないことは確かである。一方(c)及び(d)はその積層位置がÖlanderが提唱した $3a/8$ でもないことを明らかに示している。すなわち、41 l 反射列における $l = 2n$ の反射はÖlander構造では禁制であるが、(c)では実際に現われている。更に(d)においては、710及び711反射の相対強度がS-Wであり、Ölander構造から期待されるW-Sとは全く逆になっている。図7-3(d)との比較から分かるように、それらの回折図形は原子の剛体球モデルから得られるM2H構造によって矛盾なく説明される。したがって、 γ'_2 マルテンサイトの結晶構造はÖlander構造より更に稠密なM2H構造であると結論される。

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 \AA である。

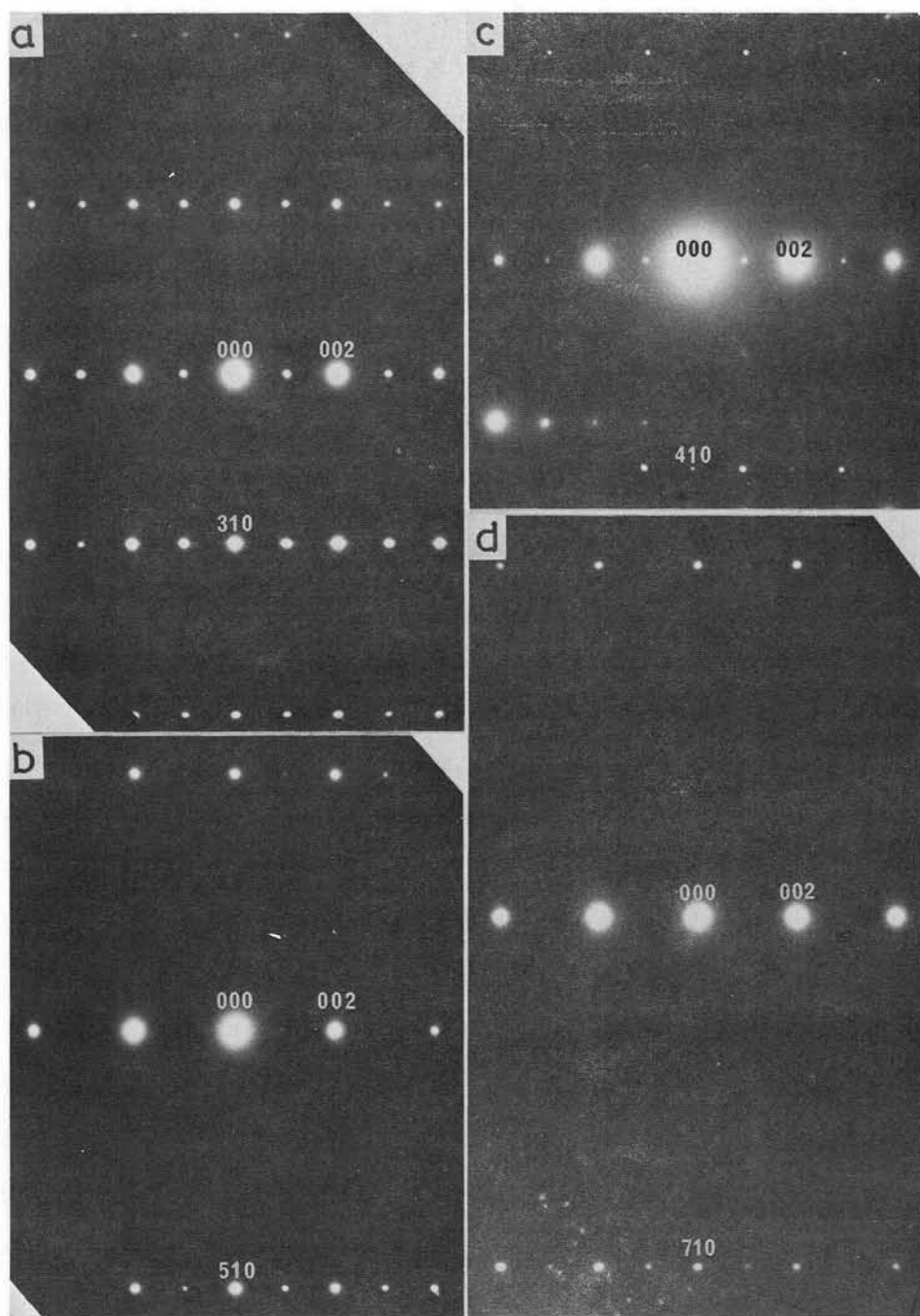


図7-4. γ_2' マルテンサイトから得られた電子回折図形。(a) $[1\bar{3}0]$ 方位。
 (b) $[1\bar{5}0]$ 方位。(c) $[1\bar{4}0]$ 方位。(d) $[1\bar{7}0]$ 方位。

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 $[1\bar{1}0]$ 及び $[\bar{1}10]$ 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

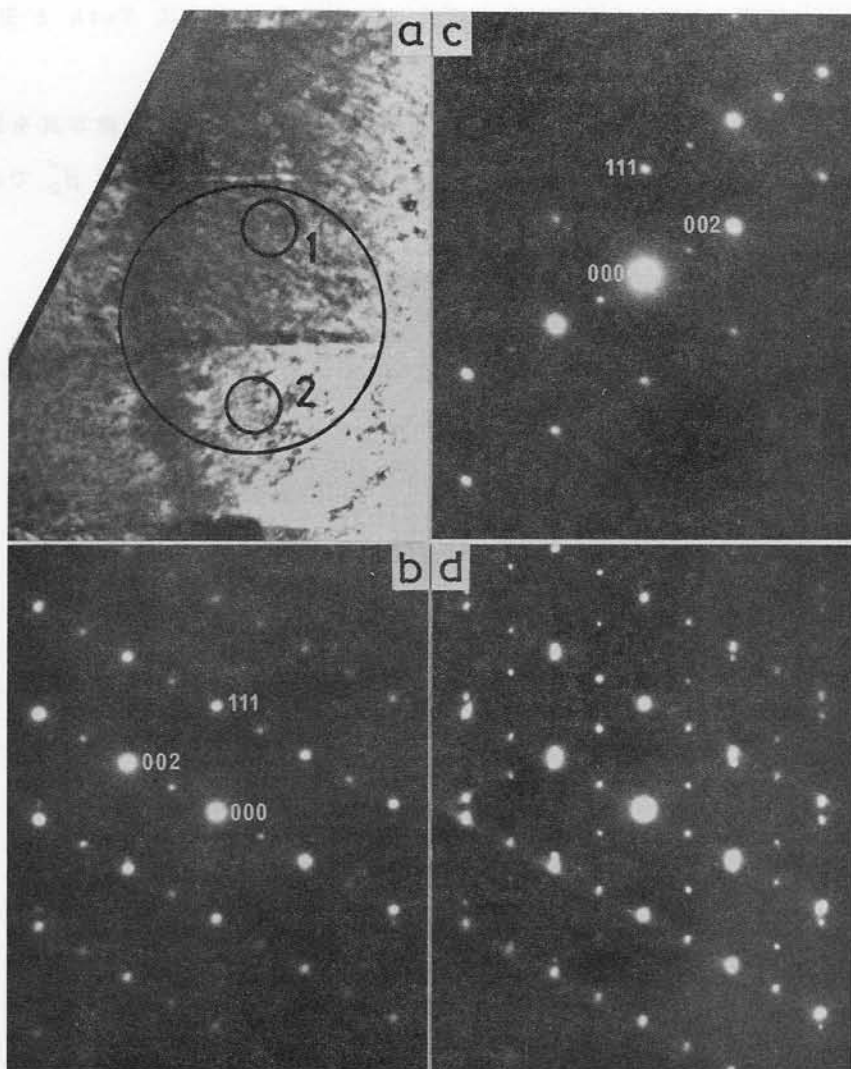


図7-5. (a) γ_2' マルテンサイト内部の電子顕微鏡写真。(b) 領域1から得られた電子回折図形。[110]方位。(c) 領域2から得られた電子回折図形。[110]方位。(d) 領域1と2の界面を含む領域から得られた電子回折図形。小さな円の直径が1000 Åに相当する。

に平行である。したがって、その界面は確かに(111)双晶界面であり、図7-2に示した γ_2' マルテンサイト内の細いバンドは(111)双晶であると言える。この結果は従来のX線回折による結果⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾に一致する。{111}面は六方晶表示では{1011}面になる。{1011}双晶は、今日、2H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 稀に観察された β_2' マルテンサイトの結晶構造

Au-47.5 at % Cd合金における代表的なマルテンサイトは、前述したように、2H型の γ_2' であることは良く知られていることであるが、Tothと里⁽³⁾は、電子回折及び電子顕微鏡観察から、9R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だされた 9 R 型の β'_2 マルテンサイトの電子顕微鏡写真を図 7-6 (a) に示す。ここで、中央部が β'_2 の領域で、その周囲は γ'_2 の領域である。前者が β'_2 であることは黒枠

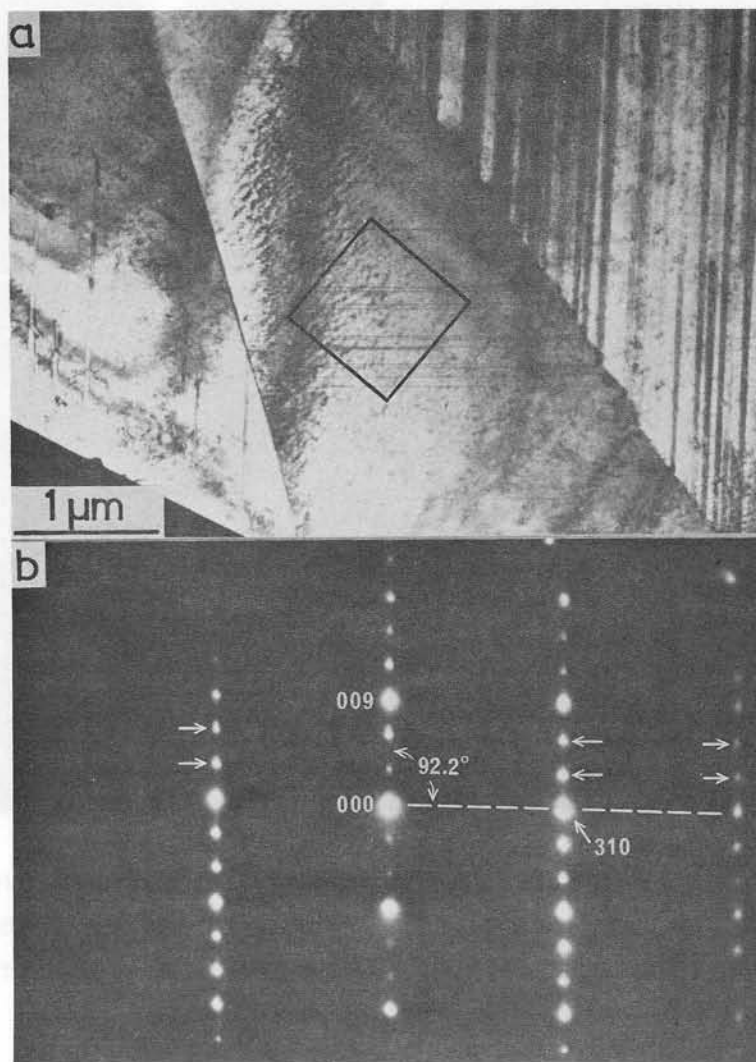


図 7-6. (a) Au-47.5 at % Cd 合金において稀れに観察された β'_2 マルテンサイトの電子顕微鏡写真。(b) 黒枠の領域から得られた電子回折図形。[1 $\bar{3}$ 0] 方位。

の領域から得られた制限視野電子回折図形(b)によって知られる。すなわち、(b)には U R I S を三等分する反射が現われている。 β'_2 の底面を γ'_2 のそれと同等であるとして、電子線の入射点から各反射列へ下した垂線の長さとの比を調べると、(b)は 9 R 型構造の [1 $\bar{3}$ 0] 晶帯図形であることが分かる。しかし、N 9 R 構造では第 6 章で述べたように、矢印で示されたような反射は禁制であり、更に 009 と 310 逆格子ベクトルのなす角は N 9 R 構造では 90° であるのに対して、実際

の角は 90° からずれている。これらのことは、本合金の β'_2 もまた、Cu-Zn β 相合金における β''_2 と同様に M 9 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 $(2\bar{1})_3$ 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 $x = 1.926 \text{ \AA}$ 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 \AA となる。図 6-3(b) における OC' に相当する長さは、 γ'_2 の c 軸の長さを c_γ とすれば、 $OC' = (c_\gamma/2) \times 9$ より 21.40 \AA となる。したがって、 β'_2 の a 軸と c 軸のなす角 β は $\tan \beta = OC'/\delta$ 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

$$\frac{x - \delta/9}{4.861} \times a = \frac{a}{2.665} \quad ,$$

$$\frac{2(x - \delta/9)}{4.861} \times a = \frac{2a}{2.665} \quad ,$$

となる。第 1 層及び第 2 層がこのような積層位置を持つ M 9 R 構造では、(b) において矢印で示されたような反射が有限の強度で現われることは前章の β''_2 におけると同様にして容易に確かめられる。更に、009 と 310 逆格子ベクトルのなす角は上記の単斜晶 M 9 R 構造では 92.18° となるが、これも実測値にほとんど一致する。このように、回折図形(b)は原子の剛体球モデルから得られる M 9 R 構造によって矛盾なく説明される。したがって、本合金においてたまたま見出された β'_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 M 9 R 構造であると結論される。

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

7.4. 考 察

前節では、本合金の γ'_2 マルテンサイトの結晶構造は底面の積層位置が通常の $a/3$ からずれた M 2 H 構造で、その積層位置は Ölander による $3a/8$ よりも更に $a/3$ からずれた $a/2.524$ であることを明らかにした。このような M 2 H 構造は他に Ag-Cd β 相合金の γ'_2 マルテンサイトにも見出されている⁽¹⁸⁾⁽¹²⁾。すなわち、Ag-47 at% Cd 合金における熱弾性型マルテンサイトの結晶構造が Ölander 構造に良く似た斜方晶であることは Masson と Barrett⁽¹⁸⁾ によって最初に明らかにされた。彼らは、X線回折によって、その単位胞における原子位置を表わすパラメーターとして $y = 0.195 \pm 0.005$ の値を得た。彼らによる a と b 軸の選び方を入れ換えると、そのパラメーターは 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、彼らを用いたと同じ組成の Ag-Cd 合金における γ'_2 マルテンサイトについて、X線及び電子回折並びに電子顕微鏡観察を行い、前節に述べたと同様の方法でその底面の

第1層の積層位置が $a/2.60$ であることを明らかにした。したがって、Masson と Barrett が提唱した M2H 構造は原子の剛体球モデルから予想されるものと実験精度の範囲内で同一であると言える。Ag-Cd β 相合金もまた形状記憶効果を示すことが見いだされている^{(19)~(22)}が、その形状記憶マルテンサイトは上記 M2H 構造を持つ γ'_2 で⁽¹²⁾⁽²⁰⁾、またその内部欠陥は、本合金の γ'_2 におけると同様に、{111} 双晶であることが明らかにされている⁽¹²⁾。

Au-Cd 及び Ag-Cd β 相合金における γ'_2 の M2H 構造は BCC から HCP への変態の際の遷移的構造であるところまで考えられて来た⁽²³⁾⁽²⁴⁾。殊に、Masson⁽²⁴⁾ は、Ag-Cd 合金における M2H 構造が強加工によって HCP へ変化することから、その構造は BCC から HCP への変態の際の中間相であるとした。しかしながら、前節に述べた底面の積層位置の導出法から理解されるように、M2H 構造における積層位置は図7-3(a)に示したような底面での最も稠密な構造に対応するものである。つまり、マルテンサイトの底面が母相の {110} 面から受け継がれた原子の規則配列を保持する限りにおいては、M2H 構造は最も稠密な積層構造であると言える。したがって、低温ではこのような構造のマルテンサイトが安定に存在し得ると考えられる。事実、Masson⁽²⁴⁾ は Ag-Cd 合金の M2H 構造を持つ γ'_2 マルテンサイトが液体ヘリウム温度まで安定に存在したと報告している。また、Au-Cd 合金の γ'_2 についても、単なる冷却によってそれ以上の相変態が起きたという報告はこれまでにない。

Ag-Cd 合金における γ'_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 HCP 相が元の B2 型母相に戻るためには、熱活性化過程によらねばならないと考えられるが、実際にはそうであることは Masson⁽²⁵⁾ によって確かめられている。

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 が多重バリエーションで現われる場合、その形態は他の 2H 型マルテンサイトのそれと同様に二つのバリエーション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 Ölander 構造ではなくて、原子の剛体球モデルから予想される M2H 構造によって矛盾なく説明されることが分かった。その第1層の積層位置は $a/2.524$ であった。

- (3) 本合金では極く稀れに観察された β'_2 マルテンサイトの結晶構造もまた Cu-Zn β 相合金の β''_2 のそれに良く似た単斜晶 M 9 R 構造 ($\beta = 87.55^\circ$) であることが明らかになった。その第 1 層及び第 2 層の積層位置はそれぞれ $a/2.665$ 及び $2a/2.665$ であった。
- (4) γ'_2 の格子不変変形としての内部欠陥が $\{111\}$ 双晶であることを電子回折及び電子顕微鏡観察によって確認した。
- (5) 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. Ölander: *Z. Krist.*, 83A(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.*, 16(1968), 413.
- (4) L. C. Chang: *Acta Cryst.*, 4(1951), 320.
- (5) M. S. Wechsler and T. A. Read: *J. Appl. Phys.*, 27(1956), 194.
- (6) B. S. Subramanya, G. S. Baker, D. S. Lieberman and T. A. Read: *J. Aust. Inst. Metals*, 6(1961), 3.
- (7) N. Nakanishi and C. M. Wayman: *Trans. JIM*, 4(1963), 179.
- (8) W. D. Liecke: *Optik*, 18(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.*, 8(1969), 1196.
- (12) T. Tadaki, S. Hamada and K. Shimizu: *Trans. JIM*, 18(1977), 135.
- (13) K. Otsuka, M. Takahashi and K. Shimizu: *Met. Trans.*, 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.*, 26(1955), 473.
- (17) H. K. Birnbaum and T. A. Read: *Trans. AIME*, 218(1960), 662.
- (18) D. B. Masson and C. S. Barrett: *Trans. Met. Soc. AIME*, 212(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.*, 7(1973), 215.
- (22) S. Miura, T. Mori and N. Nakanishi: *Scripta Met.*, 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 at% Cd合金における ζ'_2 マルテンサイトの形態

8.1. 緒 言

50 at% Cd 組成付近の Au—Cd 合金を高温から徐冷しながらその電気抵抗を測定すると、47.5 at% Cd 組成付近の Au—Cd 合金についての電気抵抗—温度曲線とは著しく異なるものが得られる^{(1)~(3)}。すなわち、後者の合金ではおよそ 60°C 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°C 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 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 に対してはその後に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、 ζ'_2 マルテンサイトの晶癖面及び内部欠陥などの結晶学的性質は Chen⁽⁶⁾ によって最初に調べられた。彼によれば、 ζ'_2 は母相の {100} 面に近い晶癖面を持ち、また母相の {110} 面に近い面上での双晶欠陥を持つ。Ahmed⁽⁷⁾ もほぼ同様の結果を報告した。 ζ'_2 の内部欠陥が双晶で、その双晶面が母相の {110} 面に近いということは更に、Birnbaum と Read⁽⁸⁾ 及び Ledbetter と Wayman⁽⁹⁾ によっても報告された。しかし、これらの研究報告のうち、Chen 及び Ahmed によるものは一般には公表されていない。また、後の二つの報告には ζ'_2 の形態に関する具体的な観察結果は示されていない。Toth と 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% Cd 組成付近の Au—Cd 合金は、マルテンサイト状態で変形を受けると、予想される形状記憶効果ではなく擬弾性を示す⁽¹¹⁾。この擬弾性的挙動は応力負荷の際の $\zeta'_2 \rightarrow \gamma'_2$ 変態と除荷の際の $\gamma'_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態によるとされている⁽¹²⁾。このようなマルテンサイト間の相変態に伴う特異な機械的性質を理解するためには、それぞれのマルテンサイトの結晶構造、内部欠陥、形態並びに晶癖面などが正しく把握されていなければならない。しかるに、 ζ'_2 についてのそれらの結晶学的性質は十分に明らかにされてはいない。

そこで著者らは、それらの点を明確にするために、光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察並びに電子回折による $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態に関する詳細な研究を行った。本章では、まず ζ'_2 の形態並びにそれに関連する結果について述べ、 ζ'_2 の結晶構造並びにそれに関連する結果については次章で詳述する。

8.2. 実験方法

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

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

光学顕微鏡観察には、母相の状態（約 50℃）で電解研磨して得た表面の平坦な試料を用いた。 $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態に伴う表面起伏は非常に小さいためか、通常の方法では観察されにくかったが、偏光を用いることによって $\beta_2 \rightleftharpoons \zeta'_2$ 変態の様子を明瞭に観察出来た。

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

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

8.3. 実験結果

8.3.1. $\beta_2 \rightleftharpoons \zeta'_2$ 変態の光学顕微鏡観察

図 8-1 は Au-50.0 at% Cd 合金における $\beta_2 \rightleftharpoons \zeta'_2$ 変態過程の光学顕微鏡観察結果を示す。一連の写真は試料の同一場所から撮られたものである。試料表面は予め母相状態での電解研磨によって平坦にされているので、ここで見られる組織は変態に伴う表面起伏による。(a) は室温における表面組織を示す。本合金の M_s 点は室温より少し高い（約 33℃⁽¹³⁾）ので、室温では、(a) に見られるように、試料のほぼ全面にマルテンサイト組織が観察される。このような組織は偏光を使って初めて明瞭に観察された。したがって、 $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態に伴う表面起伏は非常に小さいと考えられる。さて、(a) における結晶粒 A と B ではマルテンサイト組織が異なっている。すなわち、結晶粒 A ではバンド状の、そして結晶粒 B では平行四辺形状の組織が形成されている。それらの組織がそれぞれ大きな一つのマルテンサイトの内部に対応するのか、あるいはまた一つのバンドあるいは平行四辺形がそれぞれ一つのマルテンサイトのバリエーション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℃ 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、逆変態が起り始めていることが分かる。(c) では逆変態が更に進行し、マルテンサイト領域は島状になっているのが観察される。(d) は約 48℃ における組織で、すでに母相への逆変態が完了したことを示す。(e), (f) 及び (g) は室温までの冷却に伴う組織変化を示している。(e) は約 31℃ における組織である。ここではマルテンサイト領域が再び島状に現われて

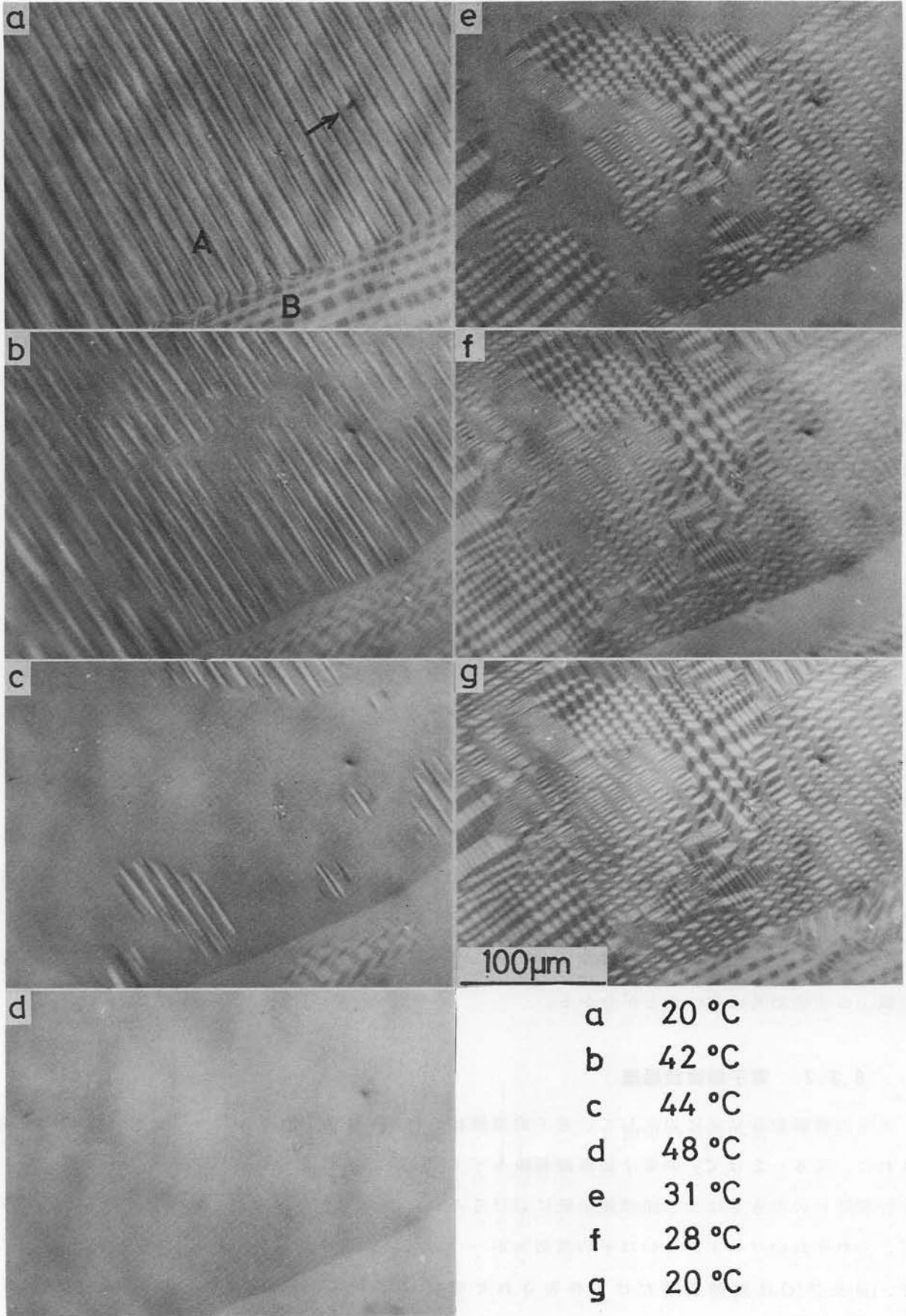


図8-1. Au-50.0 at% Cd合金におけるマルテンサイト変態の様子を示す光学顕微鏡写真。偏光を使用。

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

以上の観察から分かることは、先ず部分的に変態が起きている場合、マルテンサイトが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事、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エ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エントから成ると考えられる。 ζ'_2 マルテンサイトのこのような異なる二つの形態は平行六面体状の ζ'_2 の異なる側面に対応するか、あるいはまた変態応力の緩和の仕方が場所によって異なることによると考えられる。いずれにしても、 ζ'_2 のこのような形態は前章の図7-1との比較から分かるように Au-47.5 at% Cd 合金における γ'_2 の槍型とは明らかに異なっている。

(c)におけるバンドの形態から見て、 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 の晶癖面はバリエ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 のバリエント間の界面が母相の $\{100\}$ 面にほぼ平行であることは次章で示される。したがって、 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A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およそ同程度である。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 のバリエ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

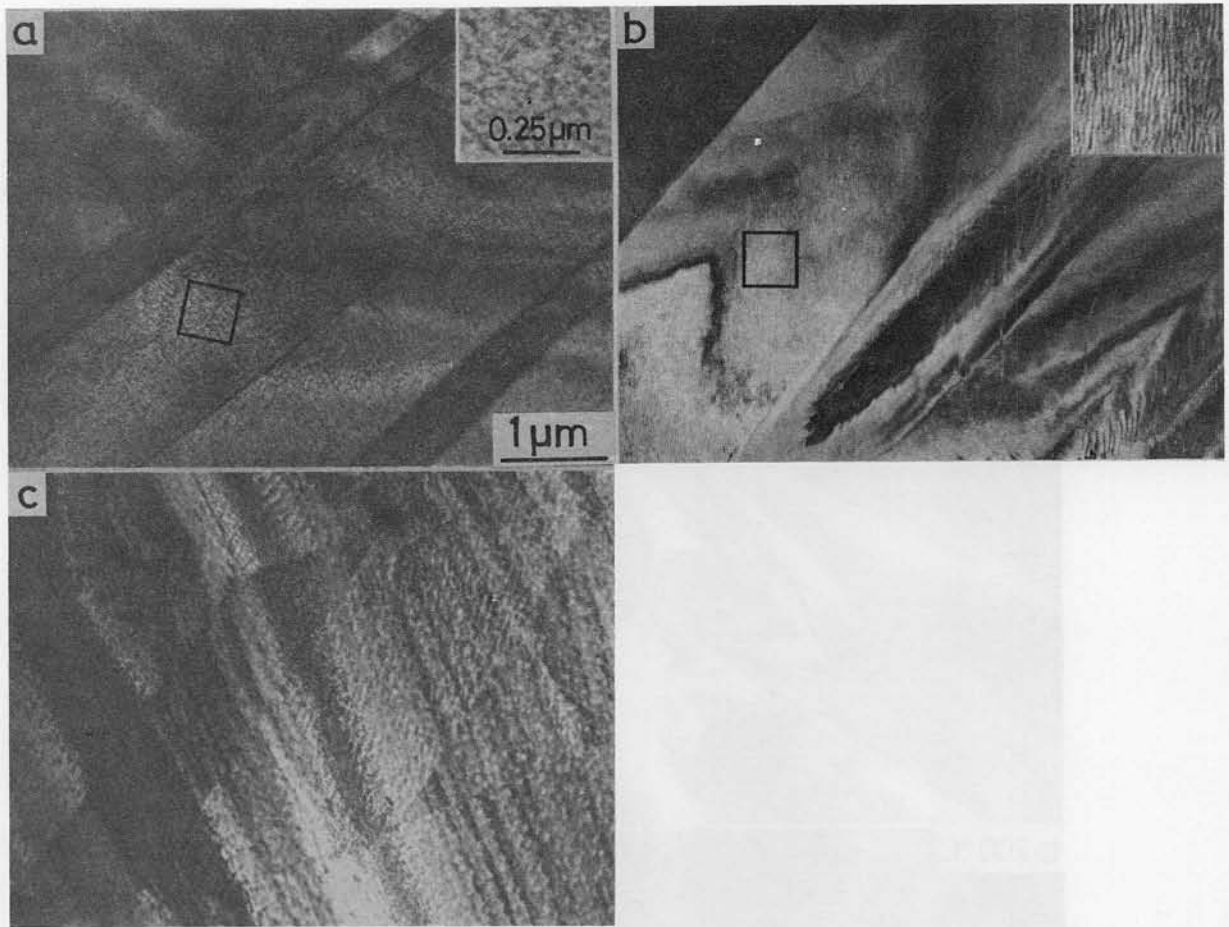


図 8-2. ζ'_2 マルテンサイトの電子顕微鏡写真。(a)及び(c)は電解研磨だけで、(b)は更にイオンエッチして作製された薄膜試料から撮られたもの。

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. $\beta_2 \rightleftharpoons \zeta'_2$ 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(d)に示す。(d)は複雑な様相を呈しているが、良く見るとそれは全く異質

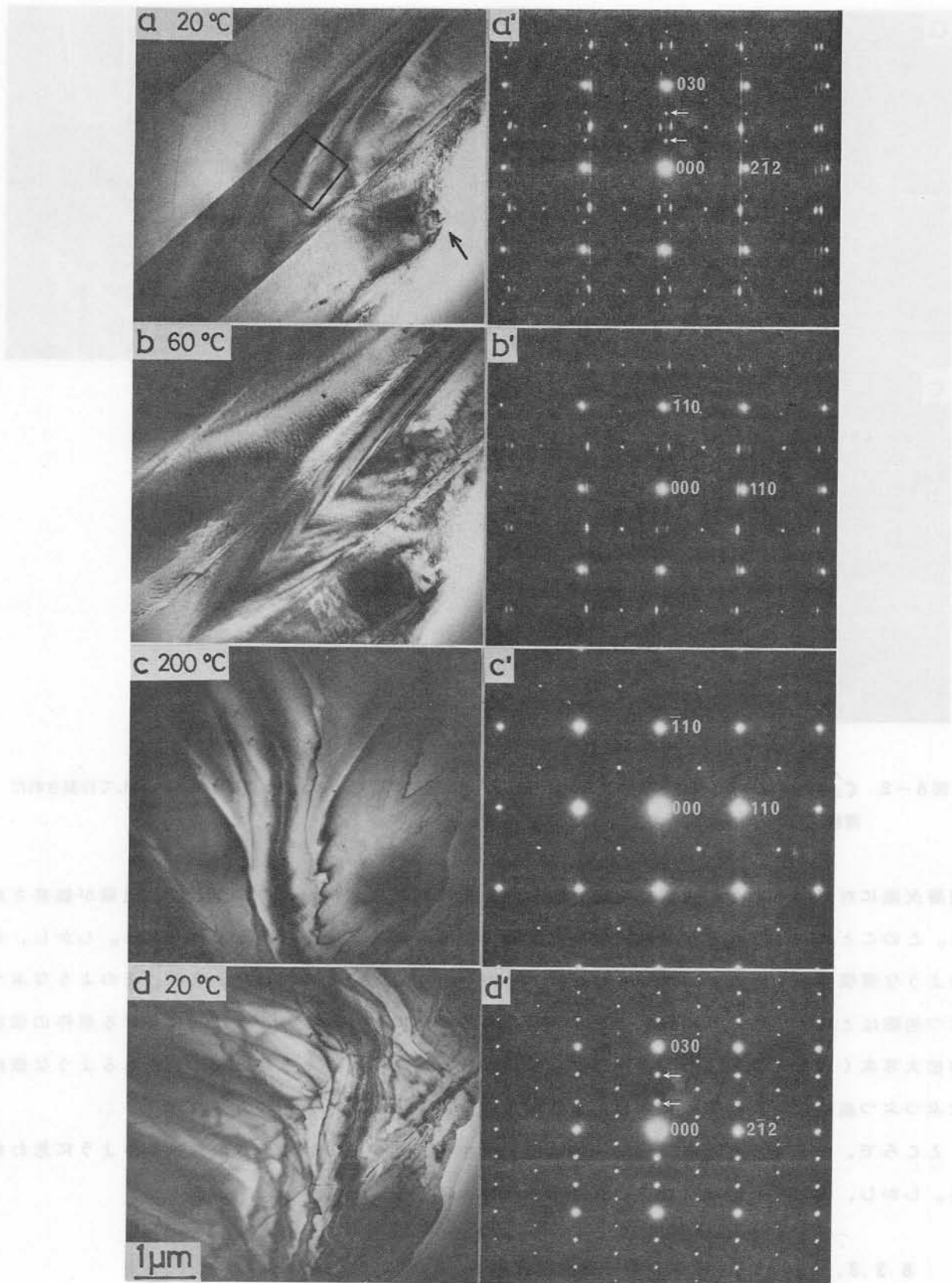


図 8-3. $\beta_2 \leftrightarrow \zeta'_2$ 変態の様子を示す電子顕微鏡写真、(a)~(d)及びそれぞれに対応する電子回折図形、(a')~(d')。詳しくは本文参照。

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 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法はバンド内の筋の方法に垂直である。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、(a) 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 ζ'_2 内の筋状の生成物に対応するものであることが分かった。いずれにしても、 ζ'_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℃ まで加熱した後、再び室温に冷却しながら $\beta_2 \rightleftharpoons \zeta'_2$ 変態の直接観察を行った。

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

{110}面には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°Cにおける(a)及び(a')に対応する電子顕微鏡写真及び電子回折図形である。(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く111逆格子シート⁽¹⁷⁾と<001>方位にあるEwald球との交線に対応するものと思われる。(d)及び(d')はそれぞれ試料を再び室温に冷却して得られた(a)及び(a')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 $1/3$ 反射が単に母相の<001>方位の回折図形に付け加えたように現われているということである。したがって、(d)はもはや単なる母相に対応するものでないことは明らかである。似たような現象はTi-Ni合金⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾においても観察されている。すなわち、(d)はマルテンサイト変態の前駆現象としての異常回折に酷似している。そこで、(d)及び(d')が果してマルテンサイト変態のいわゆる前駆現象に対応するのか、それとも ζ'_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

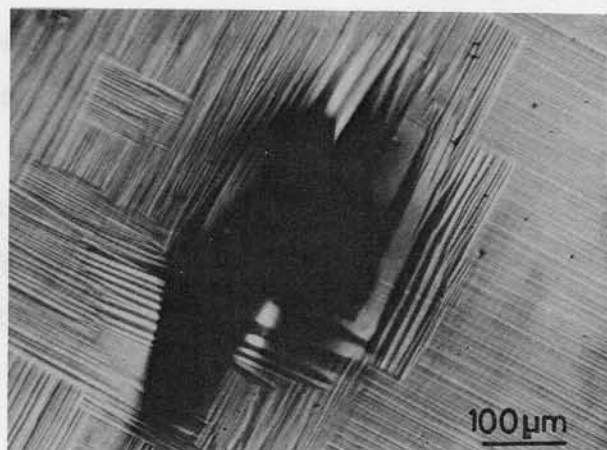


図8-4. 図8-3(d)に対応する薄膜試料の光学顕微鏡写真。

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、薄膜のエッジ付近に再び形成されたバンドは比較的巾が広いということから理解される。

さて、図8-3(d)には特徴的な内部欠陥が観察されない。しかし、その試料の巨視的な観察では、確かにマルテンサイト組織が観察される。したがって、 ζ'_2 マルテンサイトは格子不変変形としての内部欠陥を持たない特異なマルテンサイトであると結論される。

2日様板状生成物は薄膜試料における変態過程では結局現われなかった。したがって、それはバルク試料における変態歪の緩和の結果として二次的に生じたもので、 $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態そのものには直接関係がないと言える。

ところで、薄膜試料を一旦 A_f 点以上に加熱した後再び室温に冷却すれば、図 8-3(d) に示したように、 ζ'_2 マルテンサイトからの純粋な電子回折図形を得ることが出来るということが分かった。このような回折図形は ζ'_2 の構造解析を行う上で極めて好都合である。実際、バンド状及び平行四辺形状 ζ'_2 の結晶構造はそのような回折図形をもとに検討された。この点については次章で詳述する。

8.4. 考 察

8.4.1. ζ'_2 マルテンサイトの形態

ζ'_2 マルテンサイトは、従来、母相の $\{100\}$ 面に近い晶癖面を持ち⁽⁶⁾⁽⁷⁾、また母相の $\{110\}$ 面に近い面上の双晶欠陥を持つ^{(6)~(9)}とされた。もし、図 8-1(c)に見られるような島状領域が一つの 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 のバリエーションから成ると考えれば、前述したように、晶癖面はバリエーション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える。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、 $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態の際の Bain 変形は厳密には無歪面を持たない。ただ、その Bain 歪の絶対値は通常の鉄合金における 10~20% のそれと比べて 1% 以下と極めて小さいことは注目される。したがって、合金成分の僅かな相違あるいは熱処理法の違いなどによって、Bain 変形が無歪面を有するようになることも可能であると考えられる。本実験では、両相の格子定数の精密測定を行っていないので明確なことは言えないが、上述のように考えると、格子不変変形に関する本実験結果と従来のものとの相違は合金成分あるいは熱処理法の微妙な違い

に起因したものと思われる。

8.4.2. ζ'_2 マルテンサイト内の 2H 様生成物の生因

マルテンサイト内に観察される不均一変形には、一般に during-transformation strain を緩和するために起こるものと、post-transformation strain を緩和するために起こるものとの二種類があると考えられている⁽²²⁾。前者の変形がいわゆる格子不変変形であって、晶癖面を不変面とするためにマルテンサイト内に必然的に導入されるものである。マルテンサイトの内部欠陥としての双晶あるいは積層欠陥などはこの種の変形の結果である。これに対して、後者の変形はマルテンサイトの周囲の母相あるいは他のバリエーション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変形の結果に対応すると考えられる。さて、図 8-3(d)及び(d)並びに図 8-4は $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態そのものにはいわゆる格子不変変形が関与しないことを明らかに示している。したがって、 ζ'_2 内の 2H 様生成物はバルク試料における post-transformation strain の緩和の結果と考えられる。2H 様生成物は図 8-3(a)及び(b)から分かるように、母相の{110}面に対応する面を底面を持っている。通常、貴金属基 β 相合金における 2H、9R など長周期積層構造を持つマルテンサイトの底面は母相の{110}面に対応し、そして、それらのマルテンサイトは母相の{110}面上の $\langle \bar{1}10 \rangle$ 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{110} $\langle \bar{1}10 \rangle$ 剪断に対する抵抗を表わす弾性定数 $C' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ が温度の低下に伴い異常減少することは良く知られている⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。本合金の母相の C' もまた M_s 点付近で減少することが Zircinsky⁽²⁶⁾によって示されている。前述したように、 $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態の Bain 歪は極めて小さい⁽⁹⁾ので、 ζ'_2 の結晶構造は母相の B2 型構造と余り変わらない。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。2H 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、2H 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 $\beta_2 \rightarrow \gamma'_2$ 変態のヒステリシスが本合金における $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態のそれより少し大きい⁽¹³⁾ことに良く対応するように思われる。

8.5. 結 論

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

- (1) $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 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 $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態には直接関係がない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, 189(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, 4(1963), 179.
- (4) W. Köster and A. Schneider: Z. Metallk., 32(1940), 156.
- (5) H. M. Ledbetter and C. M. Wayman: Met. Trans., 3(1972), 2349.
- (6) C. W. Chen: Ph. D. Thesis, Columbia Univ., (1954).
- (7) A. H. S. Ahmed: M. S. Thesis, Univ. of Illinois, (1958).
- (8) H. K. Birnbaum and T. A. Read: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), 662.
- (9) H. M. Ledbetter and C. M. Wayman: Acta Met., 20(1972), 19.
- (10) R. S. Toth and H. Sato: Acta Met., 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.1.
- (15) S. Kajiwara: Proc. Int. Symp. Suppl. Trans. JIM, 17(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., 25(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 ζ'_2 マルテンサイトの結晶構造

9.1. 緒 言

Au—50.0 at% Cd 合金の低温相、すなわち 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。彼らは粉末 X 線回折法によってその結晶構造を $c/a = 0.88$ の正方形と同定した。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、幾つかの異なる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
Wilkins(5)	rhombhedrally distorted B2, $\alpha=89.60$ deg, $c/a=0.715$	18
Ahmed(6)	tetragonal, $c/a=0.98$	54
Breedis, et al.(7)	rhombhedrally, $\alpha=89.55$ deg, $c/a=1.24$	54
Toth, Sato(8)	a γ brass structure, close to an ordered version of ζ -AgZn, slightly distorted rhombhedrally, 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)	trigonal or hexagonal $c/a = 0.715$	18
Vatanayon, Henemann(10)		

*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と思われる。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の性質との関連において興味を持たれる。

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

6H型長周期積層構造には、 $6H_1$ (ABCACB)と $6H_2$ (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 $l \neq 6n$ 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、 $00l$ の反射列における 000 と母相の110に対応する反射との間に現われる反射は多重反射による見掛け上のものである。ところが、試料傾斜によって他の反射列を消去して得た(h)には $1/3$ 反射が依然として現われている。したがって、(h)におけるそれら $1/3$ 反射は ζ'_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。

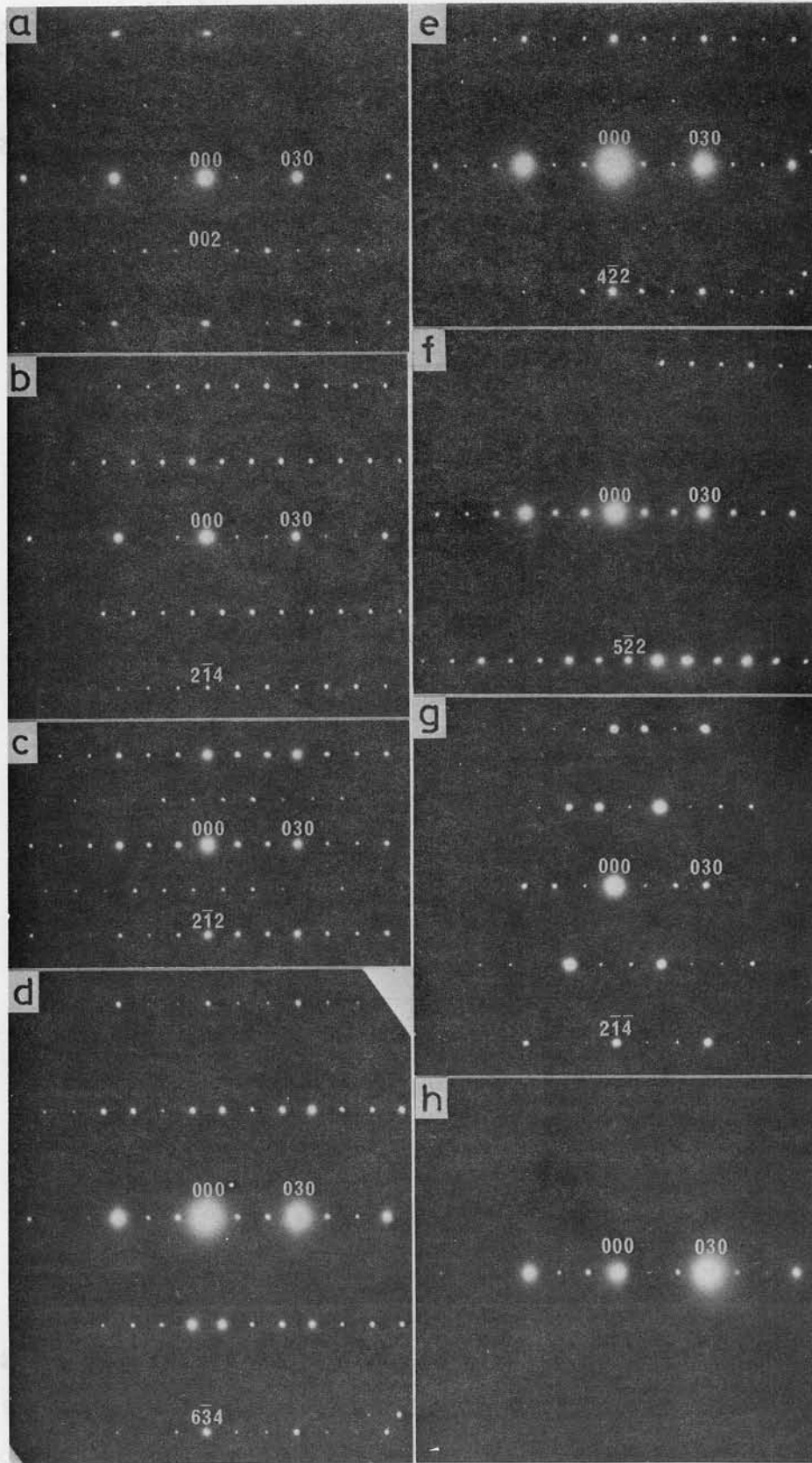


図 9-1. ζ_2' マルテンサイトから得られた電子回折図形。(a) $[\bar{1}00]$ 方位。(b) $[\bar{2}01]$ 方位。(c) $[\bar{1}01]$ 方位。(d) $[\bar{2}03]$ 方位。(e) $[\bar{1}02]$ 方位。(f) $[\bar{2}05]$ 方位。(g) $[201]$ 方位。

9.3.2. 三方晶モデル

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

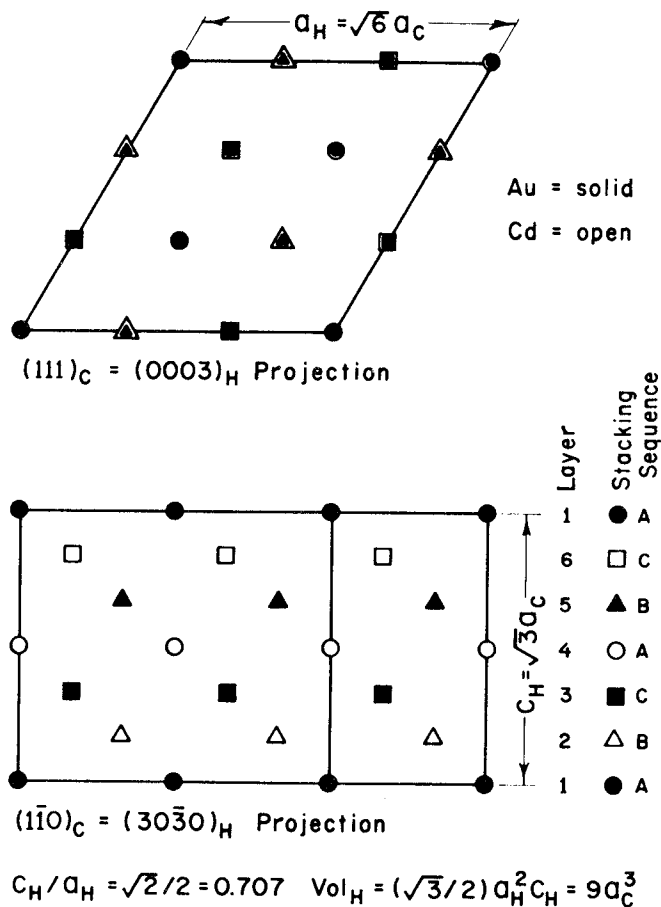


図9-2. Ledbetter と Wayman による ζ'_2 マルテンサイトの三方晶モデル。母相と ζ'_2 マルテンサイトとの格子対応を示す。

示している。すなわち、母相の B 2 格子は $\langle 111 \rangle_a$ を稜とする $\alpha = 109.47^\circ$ 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 $1/\sqrt{2} \approx 0.7071$ 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 Ledbetter と Wayman のそれと同等であることを確めた。更に、彼らはプリセッション法によってその単位胞における原子位置を決定し、 ζ'_2 が実際に三方対称を持つことを示した。彼らによれば、 β_2 から ζ'_2 への変態に伴う原子の shuffling

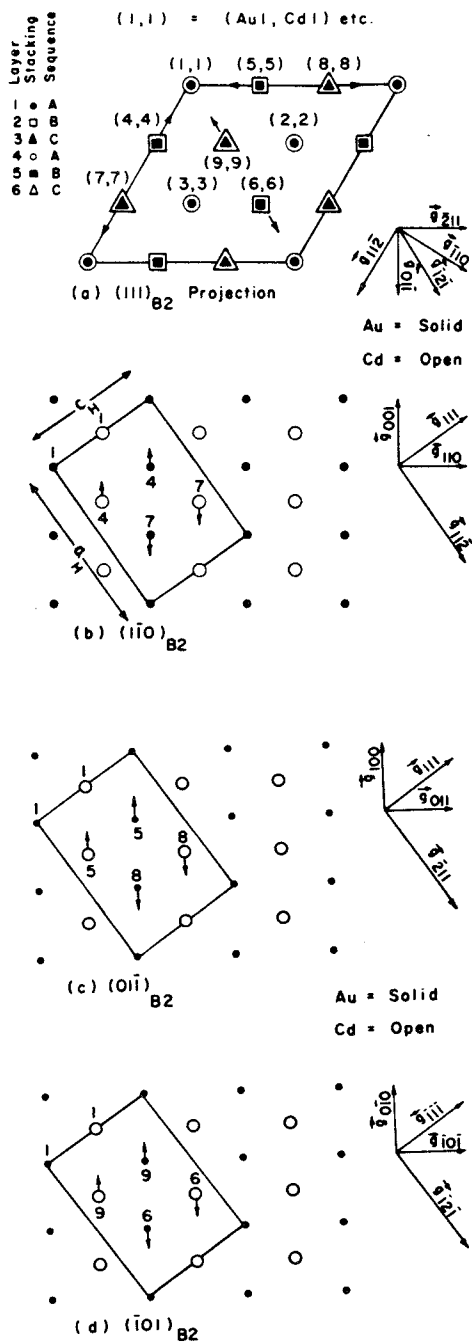


図9-3. Vatanayon と Hehemann による ζ'_2 マルテンサイト
の三方晶モデル。 $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$ 変態に伴う原子の複雑な shuffling の様子を示す。

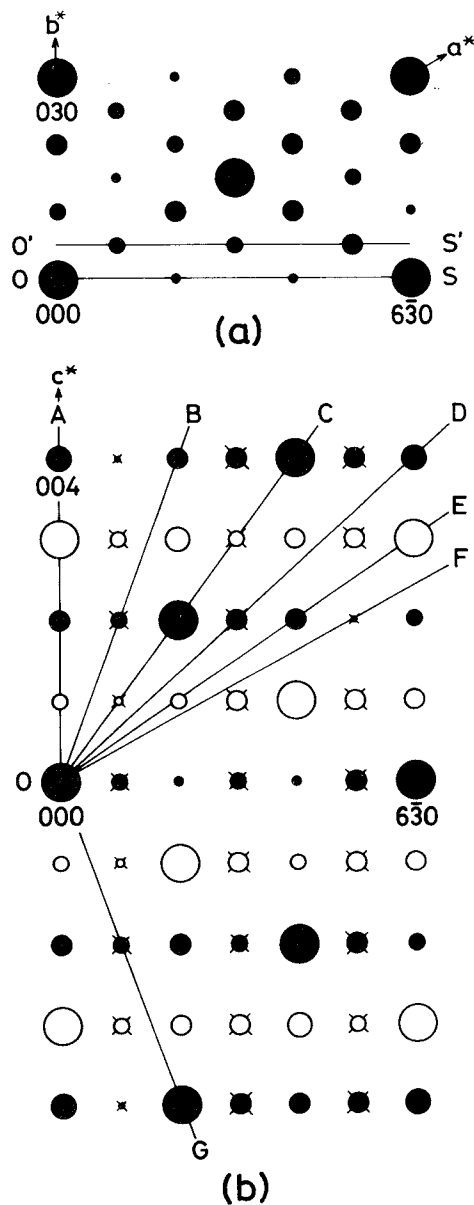


図9-4. 三方晶構造の逆格子。(a) $[001]$ 方位の逆格子断面。
(b) $[1\bar{2}0]$ 方位の逆格子断面。

は、図 9-3 に示されているように、母相のすべての $\langle 100 \rangle$ 方向に起こっていて、通常の長周期積層構造を持つマルテンサイトが形成される場合のものに比べて非常に複雑である。しかし、 ζ'_2 の c 軸は B 2 格子としての六方晶のそれと同様に三回軸を保持している。彼らによって調べられた原子位置に関する結果を表 9-2 に示す。ここで、左欄は母相における六方晶表示での原子位置、

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

Atoms	Initial Positions			Displacements			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
Cd8	0	2/3	5/6	0	0.6/24	-0.6/24	16.6/24	16.6/24	19.4/24
Cd9	1/3	1/3	5/6	-0.6/24	-0.6/24	-0.6/24	7.4/24	7.4/24	19.4/24

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、

$$l = 2n \text{ の時, } F = (f_{\text{Au}} + f_{\text{Cd}}) \{ F(0) + F(1) + F(2) \},$$

$$l = 2n \pm 1 \text{ の時, } F = (f_{\text{Au}} + f_{\text{Cd}}) \{ F(0) - F(1) + F(2) \}. \dots\dots (9-1)$$

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

$$\begin{aligned}
F(0) &= 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{h + 2k}{3} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{2h + k}{3} \right), \\
F(1) &= \exp 2\pi i \left(\frac{7.4h + 4.6l}{24} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{7.4k + 4.6l}{24} \right) \\
&\quad + \exp 2\pi i \left(\frac{16.6h + 16.6k + 4.6l}{24} \right), \\
F(2) &= \exp 2\pi i \left(\frac{16.6h + 7.4l}{24} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{16.6k + 7.4l}{24} \right) \\
&\quad + \exp 2\pi i \left(\frac{7.4h + 7.4k + 7.4l}{24} \right) \dots\dots\dots (9-2)
\end{aligned}$$

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 $[1\bar{2}0]$ 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 (a) 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 ζ'_2 マルテンサイトから得られた電子回折図形には、図 8-3 (a) で見たように、2H 様構造を持つ板状生成物からの diffuse な回折斑点が現われる。その diffuse な回折斑点は、 ζ'_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

$$\begin{aligned} (010)_{\zeta'_2} &\parallel (\bar{1}10)_{\beta_2}, \\ (2\bar{1}2)_{\zeta'_2} &\parallel (110)_{\beta_2}, \\ (1\bar{2}1)_{\zeta'_2} &\parallel (100)_{\beta_2}. \end{aligned}$$

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。

$$\begin{aligned} (001)_{\zeta'_2} &\parallel (111)_{\beta_2}, \\ [1\bar{1}0]_{\zeta'_2} &\parallel [10\bar{1}]_{\beta_2} \text{ あるいは } [100]_{\zeta'_2} \parallel [11\bar{2}]_{\beta_2}. \end{aligned}$$

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、格子対応のバリエーション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、格子対応のバリエーションを次のように指定している。

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_{\zeta'_2}^1 &= \mathbf{a}_{\beta_2}^1 + \mathbf{a}_{\beta_2}^2 - 2\mathbf{a}_{\beta_2}^3, \\ \mathbf{a}_{\zeta'_2}^2 &= -2\mathbf{a}_{\beta_2}^1 + \mathbf{a}_{\beta_2}^2 + \mathbf{a}_{\beta_2}^3, \\ \mathbf{a}_{\zeta'_2}^3 &= \mathbf{a}_{\beta_2}^1 + \mathbf{a}_{\beta_2}^2 + \mathbf{a}_{\beta_2}^3. \end{aligned}$$

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。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{\beta_2} &= \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ -2 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{\zeta'_2}, \\ (hkl)_{\beta_2} &= (hkl)_{\zeta'_2} \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}. \dots\dots\dots(9-3) \end{aligned}$$

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

9.3.5. 隣接する 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

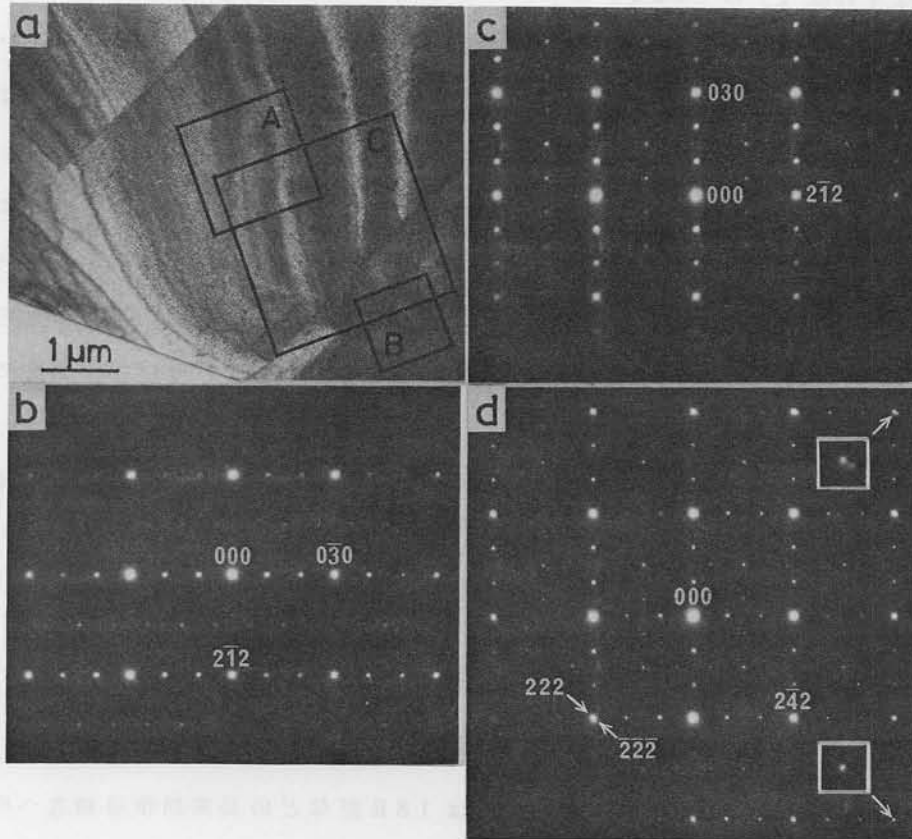


図9-5. バンド状 ζ'_2 マルテンサイト間の結晶学的関係を示す電子顕微鏡写真、(a)と電子回折図形、(b)~(d)。詳しくは本文参照。

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(a)におけると同様に ζ'_2 の 010 逆格子ベクトル方向にストリークを持つ diffuse な反射が現われているのが認められる。それらにおいては、更に 010 と直交する $2\bar{1}2$ 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 $1\bar{2}1$ 逆格子ベクトルを共有し、互に $(1\bar{2}1)$ 面に関して鏡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 $1\bar{2}1$ 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 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 逆格子ベクトルの方向が、僅かではあるが、明らかにずれていることを示している。この僅かなずれは ζ'_2 の $(1\bar{2}1)$ と (111) 面とのなす角及び $(1\bar{2}1)$ と $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面とのなす角の差として説明出来る。すなわち、 $(1\bar{2}1)$ 及び (111) 面は、式(9-3)から知られるように、それぞれ互に直交する母相の (100) 及び (010) 面に対応するが、実際にはそれらは 90° から僅かにずれた 90.43° の角度をなす。したがって、 $(1\bar{2}1)$ と $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面とのなす角は 89.57° となり、それらの角度差は $90.43^\circ - 89.57^\circ = 0.86^\circ$ となる。この値は(d)における実測値 ($\leq 1^\circ$) に良く一致する。一方、(a)と(d)から分かるように、 ζ'_2 の $(1\bar{2}1)$ 面はバンド状 ζ'_2 間の界面に平行である。上述したように、 ζ'_2 の $(1\bar{2}1)$ 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 ζ'_2 は $(1\bar{2}1)$ 面に関して互に鏡対称の方位関係にある結晶学的に等価なバリエーション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エーション間の界面は ζ'_2 の晶癖面にほぼ平行とみなすことが出来た。したがって、上記の結果は ζ'_2 の晶癖面が母相の $\{100\}$ 面にほぼ平行であることを示している。この結果は従来のもの⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽¹²⁾にほぼ一致する。

9.4. 考 察

9.4.1. 三方晶 ζ'_2 マルテンサイトの生成機構

B2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 shuffling においても、B2型母相から三方晶 ζ'_2 へのそれと全く異なっている。長周期積層構造を持つマルテンサイトは母相の $\langle 110 \rangle$ と $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向に沿う膨張及び $\langle 001 \rangle$ 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 $\pm \langle 100 \rangle$ 方向の shuffling によって形成されると、一般に考えられている⁽¹³⁾。したがって、この場合の原子の shuffling は母相における $\{110\} \langle \bar{1}10 \rangle$ 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、B2あるいは DO_3 型の母相から長周期積層構造を持つマルテンサイトへの変態は格子軟化現象と密接に関連すると一部では考えられている⁽¹⁴⁾。これに対して、三方晶の ζ'_2 マルテンサイトは、前述したように、母相の $\langle 111 \rangle$ 方向に沿う膨張と $\langle 11\bar{2} \rangle$ 及び $\langle \bar{2}11 \rangle$ 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 shuffling によって形成される。この場合の shuffling は長周期積層構造への変態のようにある一つの原子面上のある方向に限られるものではなく、母相のすべての $\langle 100 \rangle$ 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 $\frac{2}{3}\{111\}\langle 111\rangle$, $\frac{2}{3}\{\bar{1}\bar{1}0\}\langle 1\bar{1}0\rangle$, $\frac{2}{3}\{01\bar{1}\}\langle 01\bar{1}\rangle$ 及び $\frac{2}{3}\{10\bar{1}\}\langle 10\bar{1}\rangle$ 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、 ζ'_2 と Au-47.5 at% Cd 合金における γ'_2 とでは生成時の原子の shuffling の様子が全く異質の原子変位波によって表わされることになる。したがって、外部応力によって ζ'_2 が容易に γ'_2 に変態した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、2H 様板状生成物が (030) 面のみならず (2 $\bar{1}$ 2) 面上にも形成されている。これらの面はそれぞれ母相の ($\bar{1}$ 10) 及び (110) 面に対応するので、そのことは {110} $\langle \bar{1}$ 10 \rangle 剪断モードに対応する shuffling が本合金においても起こり易いことを示唆している。したがって、 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 ($\bar{1}$ 10) [$\bar{1}$ 10] と (110) [$\bar{1}$ 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 Hehemann⁽¹⁰⁾によって決定された ζ'_2 における原子位置は必ずしも一義的なものとは思われない。というのは、彼らの結果は ζ'_2 の純粋な単結晶 X 線回折図形から得られたものではなく、前章及び本章に示した光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察結果並びに電子回折結果から推察されるように、幾つかのバリエーションからの反射及び 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 B2 型母相からのそれに単に $\frac{1}{3}$ 反射が付け加わっただけのように見える。このような回折図形は、Vatanayon と Hehemann⁽¹⁰⁾が X 線プリセッション法による研究報告において指摘しているように、Ti-Ni 合金におけるマルテンサイト変態前のいわゆるプレマルテンサイト状態からの回折図形⁽¹⁸⁾に非常に良く似ている。実際、大塚ら⁽¹⁹⁾が液体窒素温度まで冷却した Ti-Ni 合金の残留母相と思われる領域から得た電子回折図形は三方晶 ζ'_2 によっても完全に説明されるように思われる。一方、永沢ら⁽²⁰⁾が Cu-Al-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

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、2H、9R及び18Rなどの長周期積層構造を持つマルテンサイトはB2あるいはDO₃型母相から直接生ずるのではなく、三方晶 ζ'_2 を経て形成されることになる。実際、上記Ti-Ni及びCu-Al-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、2Hあるいは18R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)[$\bar{1}10$]と($\bar{1}10$)[$\bar{1}\bar{1}0$]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、

$$\begin{aligned} (001)_{\zeta'_2} // (111)_{\beta_2}, \\ (100)_{\zeta'_2} // (11\bar{2})_{\beta_2}, \end{aligned}$$

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对称の方位関係にあるバリエーションであることが明らかになった。

- (4) バンド状 ζ'_2 間の界面が母相 - マルテンサイト界面にほぼ平行であることから、 ζ'_2 の晶癖面は母相の $\{100\}$ 面にほぼ平行と結論された。

参考文献 (第 9 章)

- (1) W. Köster and A. Schneider: *Z. Metallk.*, 32(1940), 156.
- (2) H. M. Ledbetter and C. M. Wayman: *Met. Trans.*, 3(1972), 2349.
- (3) A. Byström and K. E. Almin: *Acta Chem. Scand.*, 1(1947), 76.
- (4) C. W. Chen: Ph. D. Thesis, Columbia Univ., (1954).
- (5) M. Wilkens: Thesis, Max-Plank Inst. Metallf., Stuttgart, (1955).
- (6) H. S. U. Ahmed: Thesis, Univ. of Illinois, (1958).
- (7) J. F. Breedis, D. S. Lieberman and T. A. Read: unpublished work, (1962), 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.*, A24(1968), 680.
- (10) S. Vatanayon and R. F. Hehemann: *Shape Memory Effects in Alloys*, ed. by J. Perkins, Plenum Press, (1975), p.115.
- (11) H. Sato, R. S. Toth and G. Honjo: *J. Phys. Chem. Solids*, 28(1967), 137.
- (12) H. M. Ledbetter and C. M. Wayman: *Acta Met.*, 20(1972), 19.
- (13) 西山善次: マルテンサイト変態基本編、丸善、(1971)。
- (14) N. Nakanishi: *Shape Memory Effects in Alloys*, ed. by J. Perkins, Plenum Press, (1975), p.147.
- (15) N. Nakanishi, T. Mori, S. Miura, Y. Murakami and S. Kachi: *Phil. Mag.*, 28(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.*, 10(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 Fe_3Pt 規則格子合金及び B2 型規則格子合金の代表的な合金であるところの Cu-Zn 並びに Au-Cd β 相合金におけるマルテンサイト変態の結晶学的性質を光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察、電子回折並びに X線回折によって明らかにすることを目的として行われたものである。本研究の特色は、それらの各種実験手段において、試料冷却あるいは加熱ステージを駆使し、変態の結晶学的性質をサブゼロ温度で直接詳細に調べたことにある。薄膜試料におけるマルテンサイト変態の電子顕微鏡的研究においては、バルク試料におけるそれとの形態上及び構造上の対応に十分留意した。概要は次の通りである。

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

第2章では、僅かに規則化した 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、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。

第3章では、Fe-Pt 合金におけるマルテンサイト変態が母相の規則化に伴って非熱弾性型から熱弾性型へ変化する過程を、24 at% Pt 組成の合金について、650°C での規則化処理時間をいろいろに変えて詳細に調べた結果について述べた。ここでは、 $S \approx 0$ における非熱弾性型マルテンサイトの構造は BCC であったが、規則状態における熱弾性型のその基本格子は置換型の鉄合金におけるマルテンサイトとしては類のない非常に大きな軸比を持つ BCT であることが判明した。その格子定数は、例えば $S \approx 0.8$ では -196°C において、 $a = 2.857 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.176 \text{ \AA}$ 及び $c/a = 1.112$ であった。マルテンサイトが BCC 構造のものから BCT 構造のものへ変化する様子は規則化処理時間に対して連続的であった。また、熱弾性型の変態に伴う体積変化は非熱弾性型の場合のものに比べて著しく小さく、 $S \approx 0.7$ 及び 0.8 ではほとんど 0 あるいは負の値にすらなることが判明した。こ

のように小さな体積変化は強磁性母相の特異な磁氣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 $T_C - M_S \geq 100^\circ\text{C}$ 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-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、 Fe_3Pt 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 5 章では、顕著な形状記憶効果を示す 39 at% Zn 組成近傍の $\text{Cu-Zn } \beta$ 相合金におけるマルテンサイト変態に関して調べた結果について述べた。従来の観察結果に対応して、室温以下へのサブゼロ処理過程で形態の著しく異なる二種類のマルテンサイト、すなわちバンド状 (β_2') と平行四辺形状 (β_2'') のもの、が観察された。いずれも熱弾性型であった。しかし、低温では β_2'' が圧倒的に多いことから、本合金の形状記憶マルテンサイトは β_2'' であると結論された。バンド状 β_2' の結晶構造については、従来室温で観察されて来た焼き入れ応力によって誘起されるバンド状のマルテンサイトのそれと同様の $\text{N}9\text{R}$ 構造と同定された。形状記憶マルテンサイト β_2'' は $\text{N}9\text{R}$ 構造に似た長周期積層構造を持つことが明らかになった。しかし、その逆格子における強度分布は $\text{N}9\text{R}$ におけるそれとかなり異なることが判明した。 β_2'' の内部欠陥は双晶ではなく、底面上の積層欠陥であることが明らかになった。すなわち、合金が形状記憶効果を示すためには、熱弾性型マルテンサイトの内部欠陥が必ずしも双晶である必要はないことが初めて明確に示された。

第 6 章では、 $\text{Cu-Zn } \beta$ 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 9R 構造 ($\text{N}9\text{R}$) が僅かに変形した $\beta = 88.43^\circ$ の単斜晶 9R 構造 ($\text{M}9\text{R}$) であり、その格子定数は $a = 4.412 \text{ \AA}$ 、 $b = 2.678 \text{ \AA}$ 及び $c = 19.19 \text{ \AA}$ であることが判明した。 $\text{M}9\text{R}$ 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 γ_2' について、その形態と結晶構造を詳細に調べた結果について述べた。ここでは、 γ_2' が多重バリエーションで現われる場合、その形態は他の合金における 2 H 型マルテンサイトのそれと同様に、二つのバリエーションが対をなす槍型であることが明らかになった。それぞれの γ_2' の内部には、変態双晶による多数の筋が観察された。 γ_2' から得られた電子回折図形はいわゆる Ölander 構造ではなくて、原子の剛体球モデルから予想される M 2 H 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 ($\beta = 87,55^\circ$) 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、原子の剛体球モデルから、それぞれ $a/2,665$ 及び $2a/2,665$ と求められた。この β_2' の内部欠陥も、他の合金の M 9 R 型マルテンサイトにおけると同様に、底面上の積層欠陥であることが分かった。

第 8 章では、Au-Cd β 相合金におけるもう一つの代表的なマルテンサイトで、かつ本合金の特異な超弾性的性質と密接な関係を持つ、50.0 at% Cd 組成の合金に現われる ζ_2' マルテンサイトについて、その形態、変態挙動及びその内部組織を調べた結果について述べた。ここでは、 ζ_2' はバンド状及び平行四辺形状の異なる二つの形態を持つことが明らかになった。 ζ_2' のこれら二つの異なる形態は平行六面体状のものの異なる側面に対応するか、あるいはまた変態応力の緩和の仕方の場合的な相違によるものと考えられたが、いずれにしても 47.5 at% Cd 組成付近の γ_2' の槍型とは明らかに異なることが分かった。バルク試料において形成された ζ_2' には、母相の {110} 面に対応する面に平行にあたかも格子不変変形としての内部欠陥であるかのような筋が観察された。しかし、この筋は $\beta_2 \rightarrow \zeta_2'$ 変態とは直接関係のない 2 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。結局、 ζ_2' は格子不変変形としての内部欠陥を持たない特異なマルテンサイトであることが判明した。

第 9 章では、Au-50.0 at% Cd 合金の 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、 $(001)_{\zeta'_2} \parallel (111)_{\beta_2}$, $[100]_{\zeta'_2} \parallel [11\bar{2}]_{\beta_2}$ 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 $(1\bar{2}1)$ 面に関して鏡面对称の方位関係にあるバリエーション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-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は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。