2. 物理・鉱物・化学関連の分野より

2.7 高1軸応力下のマルテンサイト相のその場観察

東京大学理学部 床次正安
筑波大学物質工学系 大塚和弘

Masayasu TOKONAMI and Kazuhiro OTSUKA: In Situ Observation of Martensitic Phases under High Uniaxial Stress

Cu-Al-Ni alloys with composition close to Cu_3Al show pseudoelasticity associated with transformations among four martensitic phases, γ_1' , β_1' , β_1'' , α_1' . The crystallographic information was obtained by neutron diffraction techniques using the four-circle neutron diffractometer at Research Reactor Institute of Kyoto University, KUR, Japan. A small tensile jig with a load cell and an extensometer was attached for generating high uniaxial stress. Quadrant slit devices were inserted into the neutron beam path for accurate measurement of diffracting conditions. Strains as second rank tensors were described as a function of hysteresis and stress between 50 and 460 MPa.

1. はじめに

1.1 中性子線の長所

結晶構造解析には、普通はX線が用いられている。中性子線を用いるのは、散乱断面積がX線と違って原子番号順ではないことを利用する場合が多い。実際、周期率表で相隣る元素を区別したり、水素の位置を重水素に置換して決めることが行われている。本研究で、散乱断面積の相違の利用をしない訳ではないが、これは放射光などの波長を選択できるX線源を用いてもできることである¹⁾。この研究では、中性子線の吸収断面積がX線のそれに比べて著しく小さいことを利用したのが特色である。本稿は1977年度上期より5回に渡って京都大学原子炉実験所(KUR)の共同利用に採択されたものの内で、主として1979年下期の実験を中心として報告するものである。

1.2 超弾性変形

熱弾性型のマルテンサイト変態をする合金単結晶の適当な方向に応力を加えると十数%に及ぶ変形が起こり、除荷すると回復する超弾性という現象がある。

負荷時の応力誘起変態と、除荷時の逆変態が、可逆的に行われる為、弾性限よりはるかに大きな見かけ上の塑性歪みが回復するものである。Cu-Al-Ni合金について応力の大きさと方向との関数として格子定数を測定し、結晶構造を決めたので報告する。その一部は、以前本誌のトピックス欄で「合金における多段階応力誘起マルテンサイト変態」と題する解説²⁾で述べたので、KUR-4CNDの計数管の前に挿入した4象限スリットの図と4種のマルテンサイトの結晶構造の図を再掲することになるが、記述の目的と視点が異なるので重複を許されたい。

2. 実験

2.1 Cu-Al-Ni合金単結晶試料

Cu-Al-Ni合金単結晶の応力-歪み曲線は、化学組成・温度・方位の変化によって変動するが、第1図・第6図は、Cu-14.0Al-4.2Ni(wt%)の測定例である。これらは、約 $2 \times 4 \times 100 \text{ mm}$ の棒状の試料の伸長方向に引張応力を加えた時の伸びの割合を示したものである。試料結晶の方位関係は後に記す。

第1図 (Cu,Ni)₃Al単結晶の応力歪み曲線

歪みや応力は状態量であるから試料の太さに依存しないはずであるが、実験に際しては可能な太さに制約がある。試料が細い時には、均一な変形を起こすような様な太さに整形することが困難で、局所に応力が集中して実験中に破断してしまう。試料が太ければ、均一性は容易になるが必要な応力を得る為の絶対量が莫大になって不可能になる。2×4mmというのが、経験的に妥当な太さであった。電子線回折には1μm以下、X線回折には1mm以下の試料を要するので、中性子線の利用が必然であった。

2.2 積分強度の測定

KURの4-circle Neutron Diffractometerに応力印加治具につけた試料を装着した写真を第2図に示す。試料の方位は $\chi = 0$ のときに直立するように置いた。回折強度から構造を決めるのは、通常的全浴法の場合の解析法を準用するが、応力印加の為に棒状の形態を与えたので中性子線束を浴びる部分の体積が方位によって変化するため、積分強度の測定値から結晶構造因子を算出する際に、有効な体積の補正を施さねばならない³⁾。

2.3 側角

KURでは、従来は中性子線による構造的な研究を申請する際には、X線によって格子定数が必要な精度で測定されている試料を用いることを条件としていた。従って、回折線束の方位を正確に求める必要性に乏しく、光学系は、10°ないし30°のソラスリットとビーム幅を制限するスリットの使用で充分であった。しかし、本研究はX線では測定が不可能な高1軸応力下の単結晶のその場観察を目的とするので、高精度の測角を行うことが不可欠となり、4象限スリットを製作して計数管の直

第2図 京大原子炉4CNDにつけた小型引張試験機

第3図 4象限スリットの孔開きボロンカーバイド板

前に挿入することとした。

4象限スリットの素材には研磨用のボロンカーバイド粉末をエポキシ樹脂で固めた板を用いた。厚さ5mmとし、1cm²あたりB原子が 3×10^{22} 個となるように、B₄Cを0.7g/cm²の割合で配合した。なお、¹⁰B(n,α)⁷Liの核反応があるので、硼素の吸収断面積は、実験に用いた1Å前後の中性子線に対して430バーンとされている。

第3図の形状に孔を開けた滑り板Cを、第4図の枠に嵌め、モーターMで駆動して滑らせ、中性子線束の通る窓Wの位置に、接点O(全開)、S(全閉)、B(下半開)、T(上半開)、R(右半開)、L(左半開)の何れかで停止させる。滑り板に貼り付けた摺動抵抗の両端に第4図Bの乾電池の電圧を加え、接点の電位を読み取ることにより位置を知るもの

軸方向から投影した第5図(a)が平板試料を直角に見下ろした図になっている。棒は無応力のとき図の右下から左上にc軸と53°傾いた方向に伸びている。

これを伸長方向に引張ると応力に比例して歪みが増大する弾性変形の部分が先ず観察され、次に応力一定のままで歪みが増大する応力誘起の相変態の部分が現れる。除荷ないし負荷によって、弾性的に振舞ったり、さらに応力誘起の相変態をして他の相に変わるなどの経過を辿り、最終的に除荷すると初期状態に戻る。それらの弾性的ないし超弾性的な変形によって結晶の格子定数や方位は変わって行くが、斜方晶系ないし単斜晶系の2回軸であるb軸方向は、引張方向に対して常に直交した状態を保っていた。

3. 実験結果

3.1 中性子線回折によるその場観察

応力印加治具に内蔵した歪み計と応力計の出力をXYプロッターに記録した図形が第6図である。無応力無歪みの原点で試料全部が γ_1' 相であったが、完全な単結晶ではなく方位の異なる部分が共存していたので、回折実験を行わずにまず張力を印加した。0.05GPaの測定点①に達した時には単結晶であることが視認されたので回折実験を行った。すなわち、040, 320, $3\bar{2}4$ の位置を精密に測角し、12lの線上の強度分布を走査した。前述のように、試料が応力印加治具に装着されているので、入射線ないし回折線が治具に妨害されて測定できない盲の領域が逆空間内にできるため、対称性から言えば等価の逆格子点でも測り易いものとそうでないものが出来る。指数の正負など、実際に測定できた点について記してあることに注意して頂きたい。

次に、張力を増して行き、弾性限の手前の②の点まで変形させ、上記と同様に中性子線で3斑点の位置を決め、12l線上の走査をした。

次に張力を増すと超弾性変形の領域に入り、試料の中央部から相変態を起こして応力が殆ど一定のまま歪みが増大した。相変態が殆ど全域に及ぶと、また弾性的な変形が主になり応力-歪み曲線の傾斜が急増して③に達したところで、次の回折実験を行った。この相は、 β_1'' 相であった。

次に張力を減らしたところ、応力-歪み曲線は

第6図 応力歪み曲線上のその場観察の測定点

②から③への経路を逆行することなく、直線的な急傾斜で④に達した。これは、始めに張力を増して行くときに相変態による歪みも寄与していたのが、除荷の際には相変態が全く起こらずに弾性変形だけが生じていたからである。ここで回折実験を行った。

次に張力を増加させたところ応力-歪み曲線は正確に同一直線上に戻り③を越えた後、次段階の超弾性変形の挙動を示した。⑤で回折実験を行ったところ、12lの強度分布は第5図の α_1' 相から期待される図形に近いものとなった。図形については後述するが、相の名としては β_1'' 相から変わったという意味で α_1' 相と呼んで置く。

除荷して行き、弾性変形部、超弾性変形部を過ぎ、再び弾性変形部に入った⑥と、そこから負荷を増やして弾性的に歪みの増した⑦とで回折実験を行ったが、応力-歪み曲線上でそれぞれに近い④および③と歪みについてはほぼ同様な結果を得ているが、結晶構造は β_1'' 相であった。

β_1'' 相からの高応力相への相変態は、 β_1'' 相からの相変態より若干高い応力で生じた。⑧および⑨での回折図形は⑤におけるものに類似しているが β_1'' 相から得られたという意味で α_1' 相と記すことにする。

各測定点の番号・応力・相の名称に加え、方位や変形に関する諸量を第1表に示す。

3.2 格子定数の応力による変化

γ_1' 相の040, 320, $\bar{3}24$ の反射は, 積層単位の情報しか持たず, 変態後も位置や強度があまり変化しないので, それらの強度極大の位置から, 二層構造が保たれていると仮想した格子定数を決定して第1表のa, b, c, β 欄に示した。

aとbとは何れの相においても積層面内の本当の格子定数であるが, cは γ_1' 相以外では少し違っている。第5図のように積層を示した場合, 最下層の積層単位がAに位置したとき, これと結晶学的に等価でしかもAを占める積層単位まで β_1' 相および β_1'' 相では18層, 理想的な α_1' 相では6層の距離がある。方向がそれらの等価点を繋いで長さが2層分であるベクトルを便宜的にc軸と呼んで, その長さを示し, a軸との間の角を β に示したものである。

軸角 β は, 斜方晶系の γ_1' 相でも, 弾性変形で 90° からずれる。ここで, 応力印加の方向を β が鋭角になる向きに取っている。 γ_1' 相の構造が保たれている①と②では, 軸角の実際の変形量が記録されている。この角は, 測定点③以下では鈍角になっている。このことは格別強調するような問題では無いのであるが, 嘗て第1図の最も応力の高い点で β_1'' 相の精密構造解析を試みた際³⁾には, 実験中に間違いを犯したのではないかと悩んだので別項で詳述する。

3.3 α_1' 相および α_1'' 相の積層順序

第5図の理想的な α_1' 相から期待される12lの強度分布は, γ_1' 相での呼称でlが(2/3±偶数)のところに孤立した高いピークがあり, それを除けば強度が零になっているはずである。ところが, α_1'' 相で観測された強度分布は第7図に示すように, lが(0.72±偶数)のところにやや幅の広い高いピークがあり,

左右非対称に減衰し(0.56±偶数)の辺りに顕著な副極大が見られる。主極大から副極大までの距離は, 主極大同士の間隔, すなわち理想構造での逆格子点の間隔, の約1/12であった。 β_1' 相から変った α_1' 相の強度分布も殆ど同様であるが, 主極大から副極大までの距離が僅かに狭く, 主極大同士の間隔の約1/13であった。

これらの回折図形から両相は理想的な α_1' 相に近い積層順序を有するが, ここでいう α_1' 相では13層に1層, α_1'' 相では12層に1層の割合で統計的に積層不整が残っていることが分かる。

γ_1' 相を基準として考えると, β_1' 相および β_1'' 相はいずれも6層に1個の割合で1/3aの辺りが入った構造で, 理想的な α_1' 相は2層に1個の割合だったものであるが, 実在の α_1' 相および α_1'' 相は γ_1' 相の構造が部分的に残り, それぞれ26層あたり11個, 12層あたり5個の辺りが入ったものである。辺りの割合を第1表のslip欄に示した。

3.4 辺り面の方位

辺り面は積層単位の拡がりの方向の(001)であるから, その法線方向は無応力のとき約53度斜交するように試料を整形してあった。これは張力がどれだけ有効な剪断応力として働くかの目安であるシュミット係数を考慮して選んだものである。各

第7図 α_1'' 相の12l線上の回折強度分布

第1表 各測定点における応力・相・格子定数・辺りの割合と方位

	stress/GPa		a/Å	b/Å	c/Å	$\beta/^\circ$	slip	$\theta/^\circ$	$\psi/^\circ$
1	.05	γ_1'	4.435	5.349	4.230	89.97	0	53.3	21.5
2	.25	γ_1'	4.442	5.323	4.247	89.83	0	53.2	22.4
3	.39	β_1''	4.480	5.285	4.258	90.80	1/6	55.1	47.3
4	.20	β_1''	4.458	5.310	4.251	91.15	1/6	55.1	46.3
5	.42	α_1''	4.499	5.258	4.239	91.20	5/12	58.0	50.1
6	.19	β_1'	4.461	5.314	4.247	91.39	1/6	55.3	46.8
7	.40	β_1'	4.480	5.292	4.267	90.99	1/6	55.4	46.7
8	.46	α_1'	4.505	5.247	4.273	90.85	11/26	58.4	49.5
9	.30	α_1'	4.478	5.270	4.283	91.61	11/26	58.0	48.5

測定点における迂り面の法線と引張方向との交角を第1表の θ 欄に示したが、高応力下では数値が大きくなり、積層面が引張方向に近づいて行くことが分かる。この事実は肉眼観察からも知られていたが、回折実験で定量性の良いデータが得られた。高応力下の伸びをもっと大きいところまで実験するには、その状態での θ が少し小さくなるよう、無応力時の初期値を下げて置いた方が良いかも知れない。

3.5 1軸応力印加に伴う3次元的な変形量

積層単位の形状と迂りの起きている割合が確定できたので、両者を合計して実際の変形を定量的に知ることができた。変形は、試料内部に無応力下で単位球であった領域が応力下で占める楕円体の大きさおよび方向を示すことで記述される。楕円体の長軸、すなわち最大の変形が起こった方向は、引張方向と迂り面の法線との中間になり、低応力では引張方向から著しく離れているが高応力になるに従って引張方向に近づいて来る。

この実験では、斜方晶系の1軸であり、相変態後も単斜晶系の特異軸であったb軸方向に垂直に伸長させたので、楕円体の主軸の一つが常にこれに一致していた。したがって、b軸からの投影図で結晶と引張方向と変形の方角関係が表せ、第8図のよう

になる。ここで、STRUCTUREとして $1\bar{1}\bar{1}$, $3\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, $2\bar{1}\bar{1}$, $11\bar{1}$, $12\bar{1}$ と記したのは、それぞれ γ_1' 相, β_1'' 相, β_1' 相, α_1'' 相, α_1' 相の積層順序を示したもので、測定点の番号、応力、迂り面と引張方向との角 χ 、引張方向と長軸の交角 η 、楕円体の長軸方向の歪み、b軸方向の歪みを、それらに直交する方向の歪みを記した。例えば、測定点⑧では引張方向と約4°傾いた向きに17%伸び、b方向に2%、それらと直角方向に12%縮むという大きな歪みが生じたことがわかる。

ここでは、歪みテンソルが回折実験で完全に決定できることを示した。応力印加の方向を自由に選択できれば、弾性定数の4階のテンソルを決定することが可能であることを示唆したものである。

なお、上では各相での変形の全体を議論したが、それぞれの相の歪みを無応力の状態まで外挿してやれば、弾性変形部分を差し引いた相変態に起因する部分を分離して論じることにも出来る。例えば、最大変形方向の大きさについて言えば、 β_1'' 相, β_1' 相, α_1' 相に固有な変形量は、それぞれ4.6%, 4.6%, 14.0%である。

3.6 軸角 β が鋭角にならない訳

著者達が実験中に誤りでは無いかと錯覚して悩んだ問題に読者を巻き込んで恐縮であるが、共

第8図 引張方向と変形の大きさと方位

同利用実験で与えられた期間内に成果を得るべく努力している最中には馬鹿げた心配もすることに共感して頂きたい。

β_1' 相の理想構造の第5図(c)を着目している軸角の直交性を強調して第9図(a)に再掲するが、構造解析の結果は第9図(b)に模式的に示すように積層単位が少し斜めに重なっている。第5図に戻って説明すると理想構造では、Aの積層単位に続くB'のAl原子は、3個のCu原子の作る三角形の重心の真上に位置することになっている。実在の構造ではB'からC'の位置に向けて少し移動している。無応力下の γ_1' 相の構造をX線で調べた結果も同様であった。これらは、Al原子がCu原子より大きいと考ええると、原子同士を有効に詰め込む為にAの位置のAl原子から遠くなるように逃げているものとして理解できる。原子間の反発をボルン型の2体ポテンシャルで表わして斥力の総和が極値をとるようにシミュレーションを行なってみると、原子の'softness'を $1/3\text{\AA}$ とし、AlがCuより $0.5\text{\AA}$ 大きいとすれば、隣接する層の相互関係と各相の軸率および軸角 β の値が再現できる⁴⁾。 γ_1' 相以外の格子では β が鈍角となるのが必然であった。

一方、応力の印加によって生じた歪みは、相変態を起こした場合には通りの寄与が大変大きいので今着目している角が直角からいずれにずれても大勢に影響が無い。実際に無応力下でc軸方向にあった物質点の移動を追跡するならば、変態に伴ってa軸との交角が著しく鋭角に歪んで行くこと

は明らかである。これを、離散的な逆格子の幾何学的な測定から得られた情報を基に判断する際、変形の量を構造の知識まで使って再構築した後には少しも異常は無いのであるが、相変態の影響を殆ど受けないと考えられる逆格子点だけの挙動に一見逆説的な動きを観察した時点では深刻な問題と感じられたのである。

4. おわりに

本稿で説明した実験では、高い1軸応力を試料に印加しながら結晶学的定数と結晶構造の情報を中性子線回折法で得た。従来、引張試験機等で測定されていた変形量は、変形テンソルの内の応力印加方向の成分だけをとり出していたに過ぎない。応力レベルを変えながら、二次の変形テンソルの全成分を決定したのは、本実験が初めてであると信じる。単結晶の物性は等方的でないから、引張方向と変形方向とは異なって良いことは周知であるが、第8図のように明快に示すことのできたことが嬉しい。別の方向に伸長した一連の試料を準備しておけば、4階のテンソルである弾性定数のすべての成分を確定することができることも理解されたであろう。超音波の測定や、共振の測定が応力下では困難なことを考えると、中性子線回折法の優位が著しいことが分かるであろう。

共同利用申請を採択された京大原子炉実験所および渋谷巖教授・岩田豊勲教授・小谷野信光技官ならびに4象限スリット装置を設計製作された大村彰(阪大産研)、実験に協力された小藤吉郎・堀内弘之・坂本英和(阪大産研)・宮崎修一(筑波大物質)の諸氏と超弾性変形について指導して下さいった清水謙一教授に厚く感謝致します。

文 献

- 1) J. Ye, M. Tokonami and K. Otsuka: Metallurgical Transactions 21A, 2669 (1990).
- 2) 大塚和弘, 床次正安: 日本結晶学会誌 25, 104 (1983).
- 3) K. Otsuka, M. Tokonami, K. Shimizu, Y. Iwata and I. Shibuya: Acta Metallurgica 27, 965 (1979).
- 4) 床次正安, 坂本英和, 大塚和弘: 日本結晶学会年会講演要旨集, 3B-5 (1979).

第9図 軸角 β が鋭角にならない訳