Cu-Al-Mn 3 元系合金のマルテンサイト変態について*

杉野 重明** 中西 典彦*** 三谷 裕康****

Shigeaki Sugino, Norihiko Nakanishi and Hiroyasu Mitani: On the Martensite Transformations in Cu-Al-Mn Ternary Alloys. Effects of the Mn addition on the phase transformations of β Cu-Al alloys were studied by means of specific heat measurements and X-ray investigations. It was found that two types of martensite, β' and γ' , were formed in Cu-11.8% Al-4% Mn alloy. Only β' martensite is observed in a quenched specimen, and both β' and γ' martensites are formed in a slowly cooled specimen. In the course of cooling the β phase, the occurrence of an ordering transformation, $\beta \rightarrow \beta_1$, resulted in an alteration in the concentration of the β phase. It is thought that the β' martensite is formed in the Al-poor β phase and the γ' in the Al-rich region. Several structures were supposed for the β_1 phase which appeared in Cu-Al-Mn alloys.

The crystal structure of the γ' martensite formed in an alloy containing 12.5% Al and 4% Mn was determined to be orthorhombic with lattice parameters of $a=4.45 \text{ \AA}$, $b=5.30 \text{ \AA}$ and $c=4.24 \text{ \AA}$.

(Received December 24, 1964)

I. 緒 言

共析 Cu-Al 合金の相変態に関する研究は大日方による報告以来多数の研究者により行なわれてきた^{(1)~(5)}。その結果を要約するとつぎのようである。 β 相を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上の速度で冷却すると $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ なる共析分解は阻止され、 $\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'$ で示される変態が進行する。 β_1 相は $b.c.c.$ の Cu_3Al 構造をもつ規則格子であり、 β' 相はマルテンサイトである。ここで注目すべきことは β_1 と β' との間には変態の可逆性 $\beta_1 \rightleftharpoons \beta'$ が認められることである。しかしながら、 β_1, β' はあくまでも準安定相であつて、加熱-冷却処理を繰返すことにより漸次 $\alpha + \gamma_2$ に分解する。また規則化変態 ($\beta \rightarrow \beta_1$) の T_c (約 530°C) 以下約 400°C 以上の温度範囲では、 β_1 規則格子により β 相中の Al 濃度が拘束され、 β 相の連続徐冷および恒温保持過程、あるいは β' マルテンサイトの恒温焼戻過程において、 Cu_3Al 組成 (12.4 wt% Al に相当) より Al 濃度の低い合金では α 、高い合金では γ_2 を析出して β_1 領域が拡大する⁽⁶⁾。

このように Cu-Al 2 元系合金については詳細な研究があるが、Cu-Al-Mn 3 元系合金に関しての報告は少ない。

太郎良⁽⁵⁾は 8~13% Al, 2~10% Mn を含む Cu-Al-Mn 系合金について実験を行なつた結果、Mn 添加の影響をつぎのごとく報じている。(1) Mn は共析温度を低下せしめる。(2) 共析分解が著しく阻止される。(3) $\beta_1 \rightarrow \beta'$ 変態温度 (M_s) を低下させる。またかれは 2~6% Mn を含有する合金に現われる準安定中間相の変化を $\beta \rightleftharpoons \beta_1 \rightleftharpoons \beta'_a \rightleftharpoons \beta'_b \rightarrow \beta'$ として表わしている。ここで β' , β'_a および β'_b は Cu-Al 2 元系合金の β' マルテンサイトと同じく、いずれもマルテンサイトであつてその相違は結晶型の相違ではなく、もつとミクロなものと説明している。

ところで、3 元系合金においても 2 元系における同じく規則化変態により β 相内で Al および Mn 濃度の変化が生じ、その後のマルテンサイト変態に何らかの影響をおよぼすものと予想される。事実 Cu-Al-Ni 系合金において $\beta \rightarrow \beta_1$ 変態の結果として、同一試料中に β' および γ' 2 種類のマルテンサイトが生成することが報告されている⁽⁷⁾。したがつて太郎良のいう β'_a および β'_b の相違はミクロなものではなく、濃度の異なる 2 種類のマルテンサイトではないかという疑問が生じる。本実験はこの疑問点を解決し、さらに Cu-Al-Mn 3 元系合金の相変態の様相を一層明確にするために行なわれたものである。

II. 試料および実験方法

本実験に用いた試料はいずれも砂型鑄造材であり、その組成を Table 1 に示す。

Table 1 Compositions of alloys. (wt%)

Al	Mn
11.0	2
11.0	4
11.8	2
11.8	4
12.5	2
12.5	4

(7) D. Hull and R. D. Garwood: J. Inst. Metals, **86** (1957~8), 485.

** 大阪府立大学工学部 金属工学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture, Osaka)

*** 京都大学 理学部 化学教室 (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, Kyoto)

**** 大阪大学工学部 冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka)

* 1963 年 10 月名古屋大会に発表; Cu-Al-Mn 3 元系合金の相変態に関する研究 (第 1 報)

(1) 大日方: 旅順工大紀要, **2** (1929), 205; **3** (1930), 87; **3** (1931), 285.

(2) G. Wassermann: Metallwirtsch., **13** (1934), 133.

(3) G. Kurdjumov and T. Stelletzky: *ibid.*, **13** (1934), 304.

(4) A. B. Greninger: Trans. AIME, **133** (1939), 206.

(5) 太郎良: 本誌, **8** (1944), 143; **13** (1949), 3 号, 9 号.

(6) 三谷, 中西: 本誌, **24** (1960), 748, 752; **25** (1961), 639, 742, 746.

素材を真空中 950°C で 20 hr 均質化焼鈍し、その後切削により比熱測定用試片を作成した。試片の形状は、直径 19 mm 高さ 25 mm の円柱で、中心に直径 4 mm 深さ 19 mm の孔をあけた。試片を 950°C で 2 hr 溶体化処理した後種々なる冷却速度で常温まで冷却し、約 3°C/min の速度で加熱しながら Smith の方法⁽⁸⁾により比熱測定を行なった。各個の試片に対する熱処理条件は図中に示したが、その際 W.Q. は水中への焼入処理を表わす。A.C. は空中放冷、F.C. は炉中冷却を意味し、500°C 付近の冷却速度はそれぞれ約 100°C/min, 5°C/min であった。

X線回折用試料はヤスリで粉末にし、200 mesh の篩にかけた後アルゴン気流中で所定の熱処理を行なった。

III. 実験結果

1. 焼戻比熱曲線について

(1) 2% Mn 系合金

水焼入処理した 2% Mn 系試料の焼戻比熱曲線を Fig.1

Fig.1 Specific heat vs. temperature curves for water quenched alloys containing 2% Mn.

に示す。(A) 曲線は 2% Mn, 11% Al 試料のものであるが、445°C をピークとする $\beta' \rightarrow \beta_1$ 変態による吸熱、515°C の $\beta_1 \rightarrow \beta$ による鋭い吸熱ピークおよび 540°C に $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$ 変態に伴う吸熱変化が認められる。これら吸熱変化の他に、250°C を中心として Cu-Al 2 元系 亜共析組成合金に見られたのと同じ発熱現象が存在する。Al 11.8% 試料については、(B) に示すごとく $\beta' \rightarrow \beta_1$ 変態に伴う吸熱が (A) よりも低温側にずれ、250°C の発熱が (A) よりも減少している。12.5% Al 試料の結果を示す (C) 曲線では $\beta' \rightarrow$

(8) C.S. Smith: Trans. AIME, **133** (1939), 236.

β_1 変態温度がさらに低温側に移動し、 $\beta_1 \rightarrow \beta$ 変態による吸熱量が (A) (B) よりも増大している。250°C 付近の発熱現象はもはやこの組成では存在しない。

Fig.1 に見られるごとく、Mn 量 2% 一定とした場合、 $\beta' \rightarrow \beta_1$ 変態温度 (以後これを As と称する) は Al 濃度の増加にしたがい低下することが明白である。515°C における $\beta_1 \rightarrow \beta$ 変態による吸熱は、2 元系合金の場合 $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$ または $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ 変態による発熱と重なって、あまり顕著には観察されなかつたのであるが、Mn を含有する場合は鋭いピークを示す。この事実は Mn 添加により β または β_1 から $\alpha + \gamma_2$ への共析分解が非常に遅いことを示すに他ならない。2% Mn 系合金の共析温度は 540°C で 2 元系合金より約 25°C 低下し、また $\beta_1 \rightarrow \beta$ 変態温度は 515°C で 2 元系の場合と一致している。

(2) 4% Mn 系合金

Fig.2 に 11% Al, 4% Mn 試料の結果を示す。(A) は水焼入処理のもので、250°C の発熱、415°C の $\beta' \rightarrow \beta_1$ 変態による吸熱ピークおよび 510°C の $\beta_1 \rightarrow \beta$ に伴う吸熱が

Fig.2 Specific heat vs. temperature curves for Cu-11% Al-4% Mn alloy after various heat treatments.

認められる。空冷試料では (B) のごとく $\beta' \rightarrow \beta_1$ 変態の吸熱ピークが低温側約 380°C に移動している。(C) に示した炉冷の場合は、常温から約 500°C までは全然変化は認められず、510°C に $\beta_1 \rightarrow \beta$ 変態による吸熱のみが観察される。すなわち炉冷では、マルテンサイト変態がなく、常温でも β_1 相のままであったことがわかる。

Photo.1 に示すごとく、この試料の顕微鏡組織にはきわめて多量に α 相の析出が認められる。初析 α の析出により β 相中の Al および Mn 濃度が高くなり、ひきつづき $\beta \rightarrow \beta_1$ 変態が起る。この β_1 相から生ずるマルテンサイトの Ms は常温以下であつて、結局常温までの炉冷では β_1

状態にとどまつたものと考えられる。

11.8% Al, 4% Mn 試料の結果を Fig.3 に示した。ここ

ものを一応 γ' マルテンサイトと呼ぶことにする。空冷組織は β' と γ' の混合組織である。すなわち Fig.3 の 170°C

Photo.1 11% Al-4% Mn alloy. Furnace cooled. ($\times 600$)

Photo.2 11.8% Al-4% Mn alloy. Water quenched. ($\times 400$)

Fig.3 Specific heat vs. temperature curves for Cu-11.8% Al-4% Mn alloy after various heat treatments.

で特筆すべきことは、(B) (C) 曲線に見られる 170°C をピークとする吸熱変化である。385°C 付近の $\beta' \rightarrow \beta_1$ 変態による吸熱変化は β 相からの冷却速度が遅いほど少なく、逆に 170°C の吸熱変化は冷却速度が遅いほど顕著となる。これら 3 種の試料の顕微鏡組織は Photo.2~4 に示すごとく、析出物は全く認められず、いずれもマルテンサイト組織を呈しているが、その外観は著しく異なっている。水焼入組織は 2 元系合金の β' マルテンサイトと類似の様相を示す。炉冷したものは 2 元系の γ' マルテンサイトに類似せる組織である。2 元系合金における γ' マルテンサイトの特徴は、巾広い 1 枚のマルテンサイト plate 中に 2 次的構造として双晶を含むことであるが、Photo.4 にも全く同様の特徴が認められる。後に X 線回折により確認するけれども、Cu-Al-Mn 3 元系合金においてこのような組織の

Photo.3 11.8% Al-4% Mn alloy. Air cooled. ($\times 400$)

Photo.4 11.8% Al-4% Mn alloy. Furnace cooled. ($\times 400$)

付近における吸熱変化は、顕微鏡観察の結果を参照して、 $\gamma' \rightarrow \beta_1$ 変態を表わすものと推察する。 $\beta_1 \rightarrow \beta'$ (γ') 変態温度 (M_s) および $\beta' (\gamma') \rightarrow \beta_1$ 変態温度 (A_s) は Al および Mn 濃度の増加とともに低下する故、 γ' マルテンサイトは β' よりも Al および Mn を多量に含有すべきものである。

Cu-Al 2 元系合金を β 相から急冷した場合、Al 濃度が 12.9% 以下の合金では β' マルテンサイト、13.1% Al 以上では γ' マルテンサイトのみがえられ、その中間組成で

は β' と γ' の混合組織となるが⁽⁴⁾, Cu-Al-Mn 系合金では同一組成試料でも熱処理の相違により異なる型式のマ

Fig. 4 Specific heat vs. temperature curves for Cu-12.5% Al-4% Mn alloy after various heat treatments.

ルサイトが生成することが明らかとなった。これと同様の現象が Cu-Al-Ni 系合金においても認められている⁽⁷⁾。この現象が如何なる原因にもとづくものであるかは後に考察する。

つぎに Fig. 4 に 12.5% Al 4% Mn 試料の 焼戻比熱曲線を示す。この組成合金は他のものとは異なり、水焼入処理したものでも 85°C をピークとする $\gamma' \rightarrow \beta_1$ の吸熱変化を顕わし、 $\beta' \rightarrow \beta_1$ 変態に対応する吸熱が存在しない。Photo. 5

Photo. 5 12.5% Al-4% Mn alloy. Water quenched. ($\times 400$)

は水焼入試料に生ずる γ' マルテンサイトの組織である。空冷の場合は水焼入とはほとんど同一であり炉冷試料では多量の γ_2 析出により β 相中の Al および Mn 濃度が若干低下するため $\gamma' \rightarrow \beta_1$ 変態のピークが高温側にずれ、吸熱量も減少している。Fig. 3 および Fig. 4 を比較すれば、 $\gamma' \rightarrow \beta_1$ 変態に伴う吸熱の温度範囲が試料の組成により異なる

点が注目される。ここではいずれも γ' マルテンサイトとして説明したが、これらの γ' マルテンサイトは当然その Al および Mn 濃度が異なるものと想像される。

2. X 線 回 折 の 結 果

各種組成合金の焼戻比熱測定の結果から、本合金では β' および γ' 2 種類の マルテンサイトが生成することがほぼ明らかとなったのでこれを確かめるべく、粉末試料に種々なる熱処理を施したものにつき、X 線回折図形を求めた結果を Fig. 5, 6 に示す。Fig. 5 は各組成合金を水焼入した場

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of water quenched specimens of various compositions.

合の図形である。同図(A)は 12.18% Al-Cu 2 元系合金の β' マルテンサイトによる回折図形であり、比較の便に供した。(B)は 11% Al, 4% Mn 試料によるもので(A)と類似の形状を示す。ただし特定の回折線が 2 つにわかれているのが認められる。つぎに(E)は 12.5% Al, 4% Mn 試料の γ' マルテンサイトの粉末図形であるが、これは 2 元系合金の β' および γ' いずれとも異なつた形状を示す。Al および Mn 組成が(B)と(E)の中間のものは Fig. 5(C) (D)に示すごとく、(B)と(E)を重ね合せた図形となる。すなわち(C) (D)は β' と γ' の混合相からえられた図形と見なされる。同図(E)に示した回折図形を基にして、12.5% Al, 4% Mn 試料で得られた γ' マルテンサイトの結晶構造の解析を試みたが、その結果は後述する。

4% Mn 系合金の炉冷試料による粉末図形を Fig. 6 に示す。11% Al, 4% Mn 試料では β_1 相による回折線強度が

最も強く他に α と少量の γ' マルテンサイトの回折線が認められる。すなわち常温で未分解の β_1 相が存在すること

Fig.6 X-ray diffraction patterns of furnace cooled specimens containing 4% Mn.

が明らかとなる。この試料を 0°C 以下に保持しマルテンサイト化した後再び回折図形をとれば、 β_1 回折線の強度が減少し、 γ' 相による回折線強度が増大する。11.8% Al, 4% Mn 試料は炉冷することにより、水焼入試料で認められた β' マルテンサイトによる回折線がなくなり、 γ' による回折線が強くなる。一部 α および β_1 による回折線も存在する。12.5% Al, 4% Mn 試料では γ_2 と微量の α の析出が認められるが大部分は γ' である。以上のX線回折の結果は、粉末試料では bulk 試料に比較して拡散変態が促進されるということと、粉末試料の冷却速度が bulk の場合のそれと若干異なる点（水焼入処理では bulk 試料の方が冷却速度大で、炉冷の場合は粉末試料の方が大）を考慮すれば、焼戻比熱曲線の結果とよく一致する。

3. γ' マルテンサイトの結晶構造について

12.5% Al, 4% Mn 合金を 900°C より水焼入して得た γ' マルテンサイトによる粉末図形を Fig.5(E)に示した。この図形は2元系合金の β' および γ' マルテンサイトのいづれとも異なっているが、2元系 β' の回折図形に認められたと同じく低角度側に規則格子線が認められる故、この γ' も規則構造をもつ。すなわち $\beta_1 \rightarrow \gamma'$ 変態に際し β_1 相はその規則的な原子配列をくずさないように γ' に変態すると考えられる。 β_1 相は Fe_3Al 型の規則構造をもち、 γ' 相は一応 $h.c.p.$ に類似の構造をもつ⁽⁹⁾と考えられる故、 $\beta_1 \rightarrow \gamma'$ 変態に関して Burgers の関係⁽¹⁰⁾を適用して解析した。Fig.7(A)は $b.c.c. \rightarrow h.c.p.$ 変換の関係を示したものである。紙面は β_1 相の (110) を表わしているが図のごと

く単位格子をとれば $h.c.p.$ に変換できる。 γ' 相が一応 $h.c.p.$ であると仮定して解析した結果、(10 $\cdot$ l) 回折線は

Fig.7 Crystallographic illustration for $b.c.c. \rightarrow$ orthorhombic transformation.

(A) $b.c.c. \rightarrow h.c.p.$
(B) orthorhombic lattice

$h.c.p.$ 本来の位置と高角度側との2つのピークに分れ、(11 $\cdot$ l) 回折線は $h.c.p.$ 本来のピークを中心として両側に分れることが見出され、(00 $\cdot$ l) 回折線は本来の位置からずれないことが判明した。回折線がこのような分け方をするのは $h.c.p.$ の a_1 と a_2 が異なるために起る現象である。すなわち γ' 相は斜方晶構造であると考えられる。Fig.7(B)

Table 2 Comparison between the observed and calculated values, using parameters of the orthorhombic lattice. (Main lines).

Hexagonal indices	Orthorhombic indices	d (calc)	d (obs)	2θ (calc)	2θ (obs)
(10 $\cdot$ 0)	{ (120) (200)	2.2783 2.2272	2.2788 2.2264	39.52 40.47	39.51 40.48
(00 $\cdot$ 2)	(002)	2.1213	2.1204	42.58	42.60
(10 $\cdot$ 1)	{ (121) (201)	2.0072 1.9719	2.0068 1.9729	45.13 45.99	45.14 45.96
(10 $\cdot$ 2)	{ (122) (202)	1.5525 1.5360	1.5522 1.5359	59.49 60.20	59.50 60.20
(11 $\cdot$ 0)	{ (040) (320)	1.3257 1.2955	1.3256 1.2955	71.05 72.96	71.05 72.96
(10 $\cdot$ 3)	{ (123) (203)	1.2015 1.1938	1.2012 1.1940	79.75 80.36	79.77 80.35
(20 $\cdot$ 0)	{ (240) (400)	1.1391 1.1136	1.1393 —	85.09 87.53	85.07 —
(11 $\cdot$ 2)	{ (042) (322)	1.1242 1.1056	1.1245 1.1058	86.50 88.32	86.47 88.30
(20 $\cdot$ 1)	{ (241) (401)	1.1002 1.0771	1.1012 1.0762	88.87 91.30	88.77 91.40
(00 $\cdot$ 4)	(004)	1.0607	1.0610	93.13	93.10

Table 3 Comparison between the observed and calculated values. (Ordered lines)

Hexagonal indices	Orthorhombic indices	d (calc)	d (obs)	2θ (calc)	2θ (obs)
(1/20 $\cdot$ 0)	(100)	4.4543	4.4467	19.92	19.95
(1/41/2 $\cdot$ 0)	(110)	3.4106	3.4138	26.10	26.08
(1/41/2 $\cdot$ 1)	(011)	3.3128	3.3163	26.89	26.86
(1/20 $\cdot$ 1)	(101)	3.0721	3.0711	29.04	29.05
(1/41/2 $\cdot$ 1)	(111)	2.6582	2.6558	33.69	33.72
(1/21 $\cdot$ 0)	(020)	2.6513		33.78	
(1/20 $\cdot$ 2)	(102)	1.9152	1.9125	47.43	47.50
(1/41/2 $\cdot$ 2)	(112)	1.8013	1.8027	50.63	50.59
(1/21 $\cdot$ 0)	(220)	1.7053	1.7054	53.70	53.70
(1/21 $\cdot$ 2)	(022)	1.6564	1.6578	55.42	55.37
(1/21 $\cdot$ 1)	(221)	1.5823	1.5838	58.26	58.20

は $h.c.p. \rightarrow$ Orthorhombic lattice 変換の関係を示す。

Table 2 および 3 は斜方晶の格子常数 a, b, c を試験法に

(9) I. Isaitschew, E. Kaminsky and G. Kurdjumov: Trans. AIME, **128** (1938), 361.

(10) W.G. Burgers: Physica, **1** (1934), 561.

より決定し、計算により求めた d および 2θ の値と実測値との比較を示したものである。Table 2 は主回折線について、Table 3 は規則格子線についての比較であるが、いずれの場合も非常によく一致している。以上の結果から、12.5% Al, 4% Mn 試料に生ずる γ' マルテンサイトの結晶構造は $a=4.45 \text{ \AA}$, $b=5.30 \text{ \AA}$, $c=4.24 \text{ \AA}$ なる斜方晶であると結論出来る。

IV. 考 察

焼戻比熱測定および X 線回折の結果から、11.8% Al, 4% Mn 合金には β' および γ' 2 種類のマルテンサイトが生成することが判明した。これら二つのマルテンサイトの As が異なるということは、それぞれの母相となる β (または β_1) 相の濃度が異なっていることを示す。すなわちマルテンサイト変態にさきだち、 β 相内で局所的な濃度変化 (広い意味での phase separation) が起ると考えられる。また γ' マルテンサイトの生成量が冷却速度の小なるものほど大であることを考慮すれば、 β 相内での濃度変化には何らかの拡散変態が関与しているものと考えざるを得ない。しかも炉冷試料に析出物が認められないのであるから、初析の析出などによる濃度変化ではない。以上のような観点より著者は $\beta \rightarrow \beta_1$ 変態が γ' 相の生成に寄与していると考ええる。すなわち Cu-Al 2 元系合金で認められた β_1 相による Al 濃度拘束性と同様の現象が Cu-Al-Mn 3 元系合金にも存在する。Cu-Al-Mn 3 元系には磁性合金として有名な Cu_2MnAl 規則格子 (Heusler 合金: Al 12.9%, Mn 26.3% に相当) が存在するが、本実験に用いた組成の試料ではこのような規則格子の形成は不可能と思われる故、この場合の規則格子 β_1 は Cu_3Al を基本としたもので、その Cu が占める格子点の一部を Mn が置換した構造と考えられる。 Cu_3Al 単位格子は Cu 12 個 Al 4 個 合計 16 個の帰属原子をもつ。そこで Mn を含む β_1 として、12 個の Cu 原子の中 $1/2$ 個または 1 個を Mn で置換した $\text{Cu}_{23}\text{MnAl}_8$ および $\text{Cu}_{11}\text{MnAl}_4$ なる構造を仮定してみよう。これらの構造はそれぞれ Al 12.46%, Mn 3.17% および Al 12.52%, Mn 6.37% に相当し本実験に用いた組成範囲で出現しうるものと推定される。しかしながら Mn 原子が規則格子のどの位置を占めるかはわからない。このような規則格子領域は試料本来の組成 (11.8% Al, 4% Mn) よりも Al 濃度が高く、場合によつては Mn 濃度も高いと考えられる。したがつてこの β_1 領域から生成するマルテンサイトの Ms は低く、 γ' マルテンサイトとなる。一方このような規則化領域の周辺部では当然 Al 濃度 (場合によつては Mn 濃度も) が減少する。したがつて不規則領域から生成するマルテンサイトは Ms が高い β' である。 β 相からの冷却速度が大で規則領域が生成しない場合は β' になる部分が多く、徐冷により $\beta \rightarrow \beta_1$ 変態を十分進行させた場合は γ' の生成量が多くなる。Cu-Al 2 元系合金の場合、規則化領域はしばしば α または γ_2 の析出を伴なつて拡大したが、11.8% Al,

4% Mn 合金では析出を伴わずに β_1 領域の成長が起り得ることは興味ある現象である。これは β_1 領域とそうでない領域とにおける Al および Mn 原子の分配の相違に関係するものと思われる。

γ' マルテンサイトの Ms はその母相である β_1 相の濃度により決定され、それにしたがつて As も決まる故、 β_1 相として種々なる構造を考えれば、それぞれの β_1 に対する Ms および As は当然異なる。このように考えると焼戻比熱曲線に現われる $\gamma' \rightarrow \beta_1$ 変態温度が試片の組成により相違することが理解出来る。

Hull と Garwood⁽¹¹⁾ は Cu-Al-Ni 3 元系合金 (12.8% Al, 7.7% Ni) においては、 Cu_3Al 規則格子生成により β 相が Al 濃度の低い領域 (規則領域) と高い領域 (不規則領域) とに分れ、規則領域からは β' マルテンサイト、不規則領域からは γ' が生成すると論じている。この考え方は基本的には筆者らの考え方と同一であるが、かれらの実験では、 γ' マルテンサイトの Ms が β' の Ms より高いという結果が得られており、この点については問題があるように思われる。

つぎに X 線解析の結果について若干考察する。Cu-Al 2 元系 β' の結晶構造は西山と梶原⁽¹²⁾ により規則的に積層不整を含んだ面心立方晶 (結局単位格子は単斜晶または斜方晶と記述できる) とされている。Fig. 5(A) (B) を比較すれば 3 元系 β' もこれと類似の構造であることがわかる。2 元系 γ' は *h.c.p.* (軸比 a/b が $\sqrt{3}$ である特殊な斜方晶) であるが、3 元系 γ' は a/b の値が $\sqrt{3}$ より若干ずれたものである。最近の研究⁽¹²⁾ により Cu-Al-Ni 系合金の γ' も本実験で得られた Cu-Al-Mn 系 γ' とほとんど同一の構造であることが判明している。

V. 結 言

2~4% Mn を含む Cu-Al-Mn 3 元系合金の相変態は、基本的には Cu-Al 2 元系の場合と同様に取扱うことができる。本実験では焼戻比熱曲線に現われる低温側吸熱現象を、 β 相内での Mn を含む β_1 規則格子生成による Al および Mn 濃度の偏倚の結果生ずる γ' マルテンサイトに関連するものと解釈した。しかしながら Mn 原子が規則格子のどの格子位置を占めるかは全く不明であり、その他本合金は非常に複雑な変態様相を示す (たとえば、11.8% Al, 4% Mn 合金の β 相を 300°C 付近まで徐冷した後水焼入した試片を焼戻すと低温側で見られるべき $\gamma' \rightarrow \beta_1$ 変態による吸熱が認められない) ので、これらの点について追究する必要がある。本実験では添加 Mn 量を 4% までにとどめたが、さらに Mn 量を多くした場合の挙動が 2 元系合金の場合と同様に論ずることができるかどうかという点も興味深い。また相変態の様相と空孔との関連についても当然考慮せねばならないのであるが、今後の研究にゆずることとした。

おわりに、本実験に関し、熱心なる御協力をいただいた尾瀧止美也工学士に深く感謝いたします。

(11) Z. Nishiyama and S. Kajiwaru: Japanese J. Appl. Phys., **2** (1963), 478.

(12) M. J. Duggin and W. A. Rachinger: Acta Met., **12** (1964), 529.