Cu-Al 合金における $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ マルテンサイト変態の現象論的解析*

久保 紘** 平野 賢一***

Hiroshi Kubo and Ken-ichi Hirano: The Crystallography of Martensitic Transformation from β_1 to β_1' in Cu-Al Alloy. Theoretical analysis of martensitic transformations from cubic to long period stacking order structures is presented and applied to the martensitic transformation from β_1 (ordered structure of Fe_3Al type) to β_1' (18 R structure) in Cu-Al alloy. The theoretical analysis has shown that the habit plane normal, the direction and amount of shape deformation in the transformation from cubic to the structure with long period stacking order are the same as those in the transformation from cubic to a hypothetical *fcc* or *fcc'* structure (the structure with long period stacking order from which the regularly arrayed stacking faults are removed), if the stacking faults lie in the basal planes of the martensite with long period stacking order. Thus, the habit plane normal, and the direction and amount of the shape deformation in the transformation from β_1 to β_1' in Cu-Al alloy can be estimated by the phenomenological theory that regards the transformation as that from the *bcc* to the *fcc* structure. The theoretical results are in good agreement with the available experimental data.

The martensite with long period stacking order of the *R* type has two kinds of stacking faults which are called the cubic and hexagonal type. The phenomenological theory predicts that there should be a linear relationship between α and β which represents the stacking fault probabilities of the cubic and hexagonal type, respectively. In the case of β_1' in Cu-Al alloy, the theoretical value of $(1-\alpha)/(1-\beta)$ is 1.141, corresponding to the experimental value, 1.227.

(Received December 15, 1972)

I. 緒 言

Al を 10~15 wt% 含む Cu-Al 合金の β 相 (*bcc* 構造) は、焼入れによってマルテンサイト変態をする^{(1)~(4)}。生成するマルテンサイトの結晶構造は Al の組成によって異なり、11 wt% 以下の Al 濃度では 3 R (*fcc*)⁽⁵⁾、11~13 wt% Al 濃度では 18 R^{(6) (7)}、13~15 wt% Al 濃度では 2 H (*hcp*) 構造である^{(5) (8)}。

Cu-11~13 wt% Al 合金において生成する 18 R 構造を持つマルテンサイト (β_1') は、*fcc* の最密面の 3 層ごとに積層不整が入ったものともみなすことができる。しかしながら、この規則的に配列した積層不整は格子変形の過程において導入されたものであり、積層不整というよりは結晶構造の一部と見なされるべきであって、格子不変せん断変形によって導入されたものではない。これらの規則的に配列

した積層不整以外に、不規則に分布した積層不整が多数観察されているが^{(6) (7)}、これらがマルテンサイト変態に伴う格子不変せん断変形によって導入されたものであろう。

Swann と Warlimont⁽⁵⁾ は、Cu-Al 合金の Fe_3Al 型規則相 (β_1) から 18 R 構造へのマルテンサイト変態を、*bcc'* から *fcc* へのものとして、Wechsler-Lieberman-Read 理論⁽⁹⁾ を適用した。しかし、その結果では、積層不整密度に関しては理論値と実験値とのあいだにより一致を得ることはできなかった。この原因は先にも述べたように、規則的に配列した積層不整を格子不変せん断変形によって導入されたものとみなしてしまったためである。ところが晶癖面に関しては、現象論的計算結果と実験結果とはよく一致している。この結果は晶癖面に関しては、たとえ変態が *bcc* から 18 R 構造へのものであっても、それを *bcc* から

** 東北大学工学部、現在：大阪大学産業科学研究所 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai. Present address: The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Suita)

*** 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1971 年 10 月金属学会金沢大会に一部発表

- (1) V. Gawranek, E. Kaminsky and G. Kurdjumov: *Metallwirtschaft*, **17** (1935), 370.
- (2) 三谷裕康, 中西典彦: 金属学会誌, **22** (1958), 208; **23** (1959), 48; **24** (1960), 748; **25** (1961), 639.
- (3) 中西典彦: *Trans. JIM*, **2** (1961), 37.

(4) J. Jellison, E. P. Klier: *Trans. Met. Soc. AIME*, **233** (1965), 1694.

(5) P. R. Swann and H. Warlimont: *Acta Met.*, **11** (1963), 511, 1099.

(6) 西山善次, 梶原節夫: *Japan J. Appl. Phys.*, **2** (1963), 478.

(7) R. S. Toth and H. Sato: *Acta Met.*, **15** (1967), 1397.

(8) H. Sato, R. S. Toth and G. Honjo: *Acta Met.*, **15** (1967), 1381.

(9) M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Read: *Trans. AIME*, **197** (1953), 1503.

† Fe_3Al 型規則格子は、原子の規則配列を無視すれば、*bcc* である。

fcc への変態とみなして現象論による計算ができることを示唆している。

本論文の目的は、Cu-11.9 wt% Al 合金の β_1 から β'_1 へのマルテンサイト変態を取り上げて、現象論の立場からこの問題に対する検討を行うことである。

II. $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ マルテンサイト変態の行列代数学による取り扱い

1. $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ 変態と *bcc* $\rightarrow$ *fcc* 変態との関係

Cu-11.9 wt% Al 合金は、焼入れによって 18 R 構造を持つマルテンサイト (β'_1) を生成するが⁽⁶⁾⁽⁷⁾、マルテンサイト変態に先立って、母相は不規則相の *bcc* (β) から Fe_3Al 型の規則相 (β_1) へと変化する⁽⁴⁾。Fig. 1(a) は、この β_1 の $(110)_{\beta_1}$ 面の積み重なりを $[00\bar{1}]_{\beta_1}$ 方向からみた図であるが、 $(110)_{\beta_1}$ 面に着目すると β_1 は A_1, B_1 の 2 種類の原子層が交互に積み重なったものとみなすことができる。Fig. 1(b) は、Fig. 1(a) より変態してできた Al_3Ti 型格子 (α) で $(111)_\alpha$ 面の積み重なりを $[\bar{1}10]_\alpha$ 方向からみた図である。Fig. 1(c) も α と同様に Fig. 1(a) より変態してできた 18 R 構造 (β'_1) を示しており $(001)_{\beta'_1}$ 面の積み重なりを $[010]_{\beta'_1}$ 方向から見た図である。Fig. 1(b) と (c) より解るように、18 R 構造は *fcc* の最密面の 3 層毎に積層不整が導入された構造ともみなすことができる。

Fig. 1 (a) Stacking of $(110)_{\beta_1}$ planes in the structure of Fe_3Al type viewed from $[00\bar{1}]_{\beta_1}$ direction
(b) *fcc* structure (Al_3Ti type) produced by homogeneous shear in the $[1\bar{1}0]_{\beta_1}$ direction on distorted $(110)_{\beta_1}$ planes
(c) 18 R structure produced by shuffling at every third layer on the basal planes of the *fcc* structure

Fig. 1 に示した β_1 から β'_1 への格子変形は、現象論的には次のような三つの過程に分けて考えると都合がよい。

- (i) $[001]_{\beta_1}$ 方向に沿った収縮と $[\bar{1}10]_{\beta_1}$ および $[110]_{\beta_1}$ 方向への膨張。
- (ii) 全ての $(110)_{\beta_1}$ 面上での $[\bar{1}10]_{\beta_1}$ 方向へのシア。
- (iii) $[\bar{1}10]_{\beta_1}$ 方向への $(110)_{\beta_1}$ 面上の 3 層毎の逆ずれ (シヤフリング)。

(i) の過程は、直交する 3 軸方向に沿った歪みであるから、それらの歪みの主軸を基底ベクトルとする座標系を基準に

すれば、それは次のような対角行列で表わすことができる。

$$C = [\text{diag} : \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3] \quad (1)$$

ただし、 λ_1, λ_2 および λ_3 はそれぞれ $[\bar{1}10]_{\beta_1}$, $[001]_{\beta_1}$ および $[110]_{\beta_1}$ 方向に沿った歪みの大きさを表わしている。

(ii) のシアを表わす行列は

$$H_1 = I + h_1 d p' \quad (2)$$

となる。ここに I は単位行列、 h_1 はシアによる歪みの大きさ、 d はシア方向を表わす列ベクトル、 p' はシア一面を表わす行ベクトルである。シアとシヤフリングとは、向き方向が逆になるだけであるから (iii) の過程を表わす行列は (2) 式と同じ形となる。すなわち、シヤフリングを表わす行列を H_2 とすれば、それは (2) 式において d を $-d$ とし、 h_1 を h_2 とおきかえたものに等しい。上記のように β_1 から β'_1 へのマルテンサイト変態の格子変形は、(i) + (ii) + (iii) の結果として与えられたものであるが、(ii) および (iii) が (i) より先に起こるとした方が計算が簡単になる。その場合には格子変形を表わす行列 B_0 は

$$B_0 = T^{-1} C T H_1 H_2 \quad (3)$$

と表わされる。ここに T は座標変換を表わす行列であるがそれは $[\bar{1}10]_{\beta_1}$, $[001]_{\beta_1}$ および $[110]_{\beta_1}$ 軸を、それぞれ $[100]_{\beta'_1}$, $[010]_{\beta'_1}$ および $[001]_{\beta'_1}$ 軸に変換するものである。

Fig. 2 は (i), (ii) および (iii) の過程によって、母相を表わす単位球がどのように変化するかを示したものである。すなわち、母相を表わす単位球 $O(A_0B_0C_0D_0)$ は、(i) の過程によって生ずる歪みのため、3 軸異方の楕円体 $ABCD$ へと変化した後、さらに (ii) + (iii) の過程によって $A'B'C'D'$ へと変化する。ここで格子変形による歪みの主軸 $\bar{s}_i$ ($i=1\sim 3$) が $[001]_{\beta_1}$ 軸の回りに回転したものとになっていること、および楕円体 $A'B'C'D'$ が 3 軸異方であることは、行列代数学による計算を非常に複雑にしてしまう。これを解決するため、格子変形を別の軸系からみることによって、 B_0 をより簡単にするを試みる。このため、Fig. 1(b) に示されている結晶構造が、原子の規則配列を無視すれ

Fig. 2 Section in the plane of homogeneous shear and shuffling. The unit sphere $A_0B_0C_0D_0$ is distorted into the first ellipsoid $ABCD$ by pure deformation and $A'B'C'D'$ by lattice deformation for 18 R structure

ば, *fcc* 構造を有していることに着目する. すなわち (i) + (ii) の過程は, 母相の Fe_3Al 型格子 (原子の規則配列を無視すれば *bcc*)[†] から Al_3Ti 型格子 (原子の規則配列を無視すれば *fcc*)[†] を生成する過程である. この *bcc*→*fcc* 変態は, Fig. 3 に示すように母相を表わす単位球を, 3 軸異方の楕円体 ABCD へと変えるものであるが, この ABCD は (ii) の過程によるシアを伴っている点で Fig. 2 の ABCD とは異なっている. Fig. 4 は x_1, x_2, x_3 軸によって表わされる Fe_3Al 型の母相を示したものであるが, この母相の中に太い線で示したような格子対応 (Bain の対応) をとれば, それらの直交する 3 軸方向への歪みによって母相の *bcc* から生成相の *fcc* をつくることができる. その場合の変形行列は母相の単位胞に固定された座標 (A 基底と呼ぶ) からみれば次のようになる.

Fig. 3 Change of the unit sphere accompanied with the transformation from *bcc* to *fcc*. The unit sphere $A_0B_0C_0D_0$ which represents the parent structure is distorted into the ellipsoid ABCD by axial distortions along $[100]_{\beta_1}$, $[010]_{\beta_1}$ and $[001]_{\beta_1}$ directions which produce the *fcc* structure

Fig. 4 Lattice correspondence between β_1 (light line) and the structure of Al_3Ti type (heavy line)

[†] 議論を簡潔に進めるために, 以後は原子の規則配列を無視した表示法 (*fcc* および *bcc*) を用いる. このことによって理論の一般性は失われない.

$$\mathbf{B} = [\text{diag} : \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3] \quad (4)$$

このように (i) と (ii) の方法によっても, あるいは Fig. 4 に示した格子対応と歪みによっても *bcc* から *fcc* をつくることのできる. すなわちこれら両者の方法は, 現象論的には同等のものである. 母相と生成相との格子対応を Fig. 4 に示したようにとれば, (4) 式における $\mathbf{B}$ は

$$\mathbf{B} = \mathbf{T}^1 \mathbf{C} \mathbf{T} \mathbf{H}_1 \quad (5)$$

と表わされる. (5) 式を用いれば, 全形状変化を表わす行列 $\mathbf{P}_1$ は

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{R} \mathbf{B} \mathbf{H}_2 \mathbf{S} = \mathbf{R} \mathbf{B}_0 \mathbf{S} \quad (6)$$

と表わされる. ここに $\mathbf{R}$ は剛体回転を表わす直交行列であり, $\mathbf{S}$ は格子不変せん断変形を表わす行列である. 18 *R* 構造を持つマルテンサイトでは, 格子不変せん断変形の面と方向は Fig. 1 (b) および (c) に示したシアとシャフリングの面と方向に一致している. したがって格子不変せん断変形を表わす行列 $\mathbf{S}$ は, シアあるいはシャフリングを表わす行列 $\mathbf{H}_i$ ($i=1, 2$) と同じ形で書き表わすことができる.

$$\mathbf{S} = \mathbf{I} + g \mathbf{d} \mathbf{p}' \quad (7)$$

ここに g は格子不変せん断歪みの量を表わす未知数である. g の大きさは, $\mathbf{B}_0 \mathbf{S}$ によって変形してできた楕円体の主軸歪の一つが丁度 1 であるという条件から求められる. これは Fig. 2 において $\mathbf{B}_0$ によって変化した楕円体 $A'B'C'D'$ が, さらに $\mathbf{S}$ によって母相を表わす単位球 $A_0B_0C_0D_0$ に接することを意味している. 一方, Fig. 3 における楕円体 ABCD も格子不変せん断変形量 g の外にシャフリング量 h_2 だけ $[\bar{1}10]_{\beta_1}$ 方向に迂りを起こさせれば, 単位球 $A_0B_0C_0D_0$ に接することができる. この迂りを表わす行列を $\mathbf{P}$ とすれば

$$\mathbf{P} = \mathbf{H}_2 \mathbf{S} = \mathbf{I} + (g - h_2) \mathbf{d} \mathbf{p}' \quad (8)$$

となる. (8) 式を用いれば (6) 式は

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{R} \mathbf{B} \mathbf{P} \quad (9)$$

という形に書き換えることができる. (9) 式は *bcc*→18 *R* 構造マルテンサイトの現象方程式として導いたものであるが, (8) 式に示されているように, $\mathbf{P}$ に格子不変せん断歪み ($\mathbf{S}$) とシャフリング ($\mathbf{H}_2$) という二つの役割を受け持たせている. ところが (4) 式で定義したように $\mathbf{B}$ は *bcc*→*fcc* 変態の格子変形を表わす行列であり, しかも $\mathbf{P}$ は (8) 式に示したように格子不変せん断変形を表わす行列と同じ形に書くことができるから, $(g - h_2)$ をまとめて格子不変せん断変形を表わす未知数と考えれば (9) 式は *bcc*→*fcc* 変態を表わす式に他ならない. したがって, $\mathbf{R}, \mathbf{B}$ および $\mathbf{P}$ の値は, Bowles-Mackenzie 理論⁽¹⁰⁾ あるいは Wechsler-Lieberman-Read 理論⁽⁹⁾ を用いて比較的簡単に求めることができる. (6) 式と (9) 式より

$$\mathbf{B}_0 \mathbf{S} = \mathbf{B} \mathbf{P} \quad (10)$$

であるから, $\mathbf{B} \mathbf{P}$ を常に一つの行列として用いる計算では

(10) J. S. Bowles and J. K. Mackenzie : Acta Met., 2 (1954), 129, 138, 224.

たとえ変態が $bcc \rightarrow 18R$ 構造へのものであっても、それは $bcc \rightarrow fcc$ 変態へのものとみなして計算することができる。例えば晶癖面、形状変形方向および大きさなどは (10) 式を用いて (すなわち $bcc \rightarrow 18R$ 構造変態を $bcc \rightarrow fcc$ 変態とみなして) 計算することができる。しかし、母相と生成相の格子方位関係および格子不変せん断歪みの量は、 $bcc \rightarrow fcc$ 変態と $bcc \rightarrow 18R$ 構造変態とは異なった取り扱いをしなくてはならない。

先にも述べたように、 $\mathbf{P}$ の中には未知数 ($g-h_2$) が含まれているが、この値は Fig. 3 において、楕円体 ABCD を元の単位球 O に接するように $(110)_{\beta_1}$ 面上で $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta_1}$ 方向に迂らせる量として与えられる。したがって $bcc \rightarrow 18R$ 構造変態における格子不変せん断歪量 g は、 $bcc \rightarrow fcc$ 変態における格子不変せん断歪量に h_2 の値を加えることによって与えられる。

母相とマルテンサイトとの方位関係を与える行列は、 $bcc \rightarrow fcc$ 変態では $\mathbf{RB}$ であるが $bcc \rightarrow 18R$ 構造の場合には

$$\mathbf{D} = \mathbf{RB}_0 \quad (11)$$

である。(11) 式は、 $bcc \rightarrow fcc$ 変態の格子の方位関係を与える行列 $\mathbf{RB}$ に $\mathbf{H}_2$ を後から乗じただけであるから、計算はそれ程、複雑にならない。

以上のように、 $bcc \rightarrow 18R$ 構造のマルテンサイト変態は $bcc \rightarrow fcc$ のマルテンサイト変態とみなすことによって現象論の計算を簡単にすることができる。しかし注意しないといけないことは、 $18R$ 構造の場合、格子変形の一部を占めているシアアとシャフリングの面と方向が、たまたま格子不変せん断変形の面と方向に一致しているから⁽⁶⁾⁽⁷⁾ (11)~(14) 上記のような結論が得られたということである。さらに Cu-Al 合金の場合、 $18R$ 構造が理想的な最密構造

を持っているということも計算を簡単にしている原因となっている。

2. $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ 変態への現象論の適用

Cu-11.9 wt% Al 合金の母相および $18R$ 構造の格子定数を Table 1 に示す。Cu-11.9 wt% Al 合金では、母相が Fe_3Al 型であるために、単位胞を表わす格子定数 a_b は不規則相の格子定数の 2 倍になっている⁽¹⁵⁾。したがって、この規則相を受け継いでできる $18R$ 構造においても、 b_o および c_o 軸の長さは不規則相の格子定数の 2 倍である⁽⁶⁾⁽¹⁶⁾。 $18R$ 構造は理想的な最密構造を持っているから、 $a_o : b_o : c_o = \sqrt{3} : 2 : 18\sqrt{\frac{2}{3}}$ であり、したがって、Fig. 1 (b) で考えた仮想的な fcc の格子定数は

$$a_f = \frac{\sqrt{2} b_o}{2} = 3.672 (\text{\AA})$$

となる。 a_f および母相の格子定数 a_b の値を用いれば、(4) 式における ζ_1 と ζ_2 は次のように与えられる。

$$\zeta_1 = 1.2618, \quad \zeta_2 = 0.8924$$

これらの値を用いて計算した晶癖面、形状変化方向および大きさ等の値が Table 2 に示してある。格子不変せん断歪みの大きさ g は、 g に関する 2 次方程式を解くことによって二つの値が得られるが⁽⁹⁾、迂り量が少ない方がエネルギー的に有利であるから、 g の小さい方の値を採用した。母相と生成相との方位関係を与える行列 $\mathbf{D}$ は

Table 1 Lattice constants of the parent phase, a_b , and martensite with $18R$ structure, a_o, b_o, c_o , in Cu-11.9 wt% Al alloy

$\text{\AA}$	a_b	a_o	b_o	c_o	References
Cu-11.9 wt% Al	5.840	4.494	5.194	38.19	(6), (15), (16)

Table 2 Comparison of the theoretical predictions with the experimental results

	Experimental value	Reference	Theoretical value	Discrepancy
Habit plane normal (ν)	0.7071 -0.2079 -0.6759	(19)	0.7377 -0.1720 -0.6529	3°1'
Direction of shape deformation (I)			0.6703 -0.1562 0.7254	
Magnitude of shear (g)	-0.011	(14)	-0.0090	1'
Orientation relationship	$[\bar{1}\bar{1}1]_{\beta_1} // [\bar{2}10]_{\beta'_1}$ $(110)_{\beta_1} - 4^\circ 49' - (001)_{\beta'_1}$ $(10\bar{1})_{\beta_1} // (12\bar{8})_{\beta'_1}$	(17)	$[\bar{1}\bar{1}1]_{\beta_1} - 49' - [\bar{2}10]_{\beta'_1}$ $(110)_{\beta_1} - 4^\circ 36' - (001)_{\beta'_1}$ $(10\bar{1})_{\beta_1} - 18' - (12\bar{8})_{\beta'_1}$	49' 13' 18'

- (11) 平林 真, 井野のり子, 平賀賢二: J. Phys. Soc. Japan, **22** (1967), 1509.
 (12) R.S. Toth and H. Sato: Acta Met., **16** (1968), 413.
 (13) 佐藤進一, 武沢和義: Proc. Intern. Conf. on Strength of Metals and Alloys, Tokyo, (1967), Trans. JIM, **9** (1968), Suppl., 925.

- (14) 西山善次, 柿木二郎, 梶原節夫: J. Phys. Soc. Japan, **20** (1965), 1192.
 (15) 太郎良 績: 金属学会誌, **13** (1949), No. 9, 1.
 (16) 中西典彦: Trans. JIM, **2** (1961), 792.

$$D = \begin{pmatrix} 1.1213 & -0.0219 & -0.1028 \\ -0.0317 & 1.0016 & 0.0240 \\ 0.1264 & -0.0286 & 0.8887 \end{pmatrix}$$

と表わされる。この D を用いれば簡単な指数を持つ母相と生成相との間の方位関係を知ることができる。例えば Fig. 1 に示した格子対応を用いれば、母相の $(110)_{\beta_1}$ 面はマルテンサイトの $(001)_{\beta'_1}$ 面に変化することが解る。一方、 D を用いれば、マルテンサイトの $(001)_{\beta_1}$ 面は母相からみて、 $(1.0994, 0.9699, 0)_{\beta_1}$ の指数を持つ面であることが解る。したがって $(110)_{\beta_1}$ 面との角度は $4^\circ 36'$ と計算される。Fig. 5 には、このようにして求めた母相と生成相の最密面および最密方向の関係が示してある。括弧をつけてない数値は実験値⁽¹⁷⁾ であるが、それは $18R \rightarrow bcc$ という逆変態より求めた値であるから注意を要する。

Fig. 5 Orientation relationship between β_1 and β'_1 lattices in Cu-11.9 wt% Al alloy. Values in parentheses are due to theoretical predictions

III. 考 察

1. $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ 変態と $bcc \rightarrow fcc$ 変態との関係

上述のマルテンサイトの現象論によって得られた重要な結論の一つは、 $18R$ 構造 (一般には R 型の長周期積層構造)†を持つマルテンサイトの晶癖面、形状変形方向および大きさが、最密面の積み重なり方が異なる fcc マルテンサイトのものに一致するということである。しかし、このような結論を得るためには二つの条件が前提とされた。その一つは、 $18R$ 構造の格子不変せん断歪みの向き面および方向が、格子変形の一部であるシアとシャフリングの面および方向に一致するということであり、他の一つは長周期積層構造が理想的な最密構造を持っているということである。このうち後者の条件は、 fcc を fcc と置き換えることによって多少、緩和することができるが、前者の条件は本質的なものであって緩和することはできない。しかし

第一の条件が成立しさえすれば、 $18R$ 構造に限らず最密積層構造であれば、その晶癖面、形状変化方向および大きさは fcc (あるいは fcc) のものと一致することが示される。Cu-Al 合金では 11 wt% Al 以下の合金は fcc 構造マルテンサイト⁽⁵⁾、11~13 wt% Al では $18R$ 構造マルテンサイトであるが⁽⁶⁾⁽⁷⁾、上に述べた理由によってそれらは同じ晶癖面を持つ可能性がある。薄膜にしてからマルテンサイト変態させたものでは、1 個のマルテンサイトが薄膜の厚い方から $18R$ 構造 $\rightarrow hcp$ 相††へと変化するが⁽¹⁸⁾、その場合上に述べた理由によって晶癖面は同一であってもよい。晶癖面、形状変形方向および大きさが等しいということは、変態に伴う弾性歪みのエネルギーが等しいということである。したがって変態に伴う自由エネルギーを考慮すれば解るように、 bcc から fcc マルテンサイトへ変態するか $18R$ 構造マルテンサイトへ変態するかは、結晶構造自身の安定性と (母相が規則相であるか否かも考慮した上で) 積層不整の導入のし易さに依存していると考えられる。

2. 実験値と理論値の比較

Swann と Warlimont⁽⁵⁾ は、Cu-Al 合金の $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ 変態を $bcc \rightarrow fcc$ 変態とみなして、現象論による計算を行っている。その結果、晶癖面については実験結果との間によい一致を得ている。我々の計算でも $\zeta_i (i=1 \sim 3)$ の値は彼等とほとんど同じであるから、晶癖面のベクトルを表わす数値は彼等が得た値とほとんど同じである。Table 2 には Greninger⁽¹⁹⁾ によって実験的に求められた晶癖面の平均値が理論値と共に示されている。ただし実験結果は基本ステレオ三角形内にプロットされているだけであるから、Table 2 における晶癖面の平均値を表わすベクトルは、有効数字が 3 桁であり、4 桁目はそれが単位ベクトルになるように調整してある。実験値のばらつきは、 4° 位であるから晶癖面に関する理論値と実験値とは、実験誤差の範囲で一致していることが解る。

格子不変せん断歪みの量 g と積層不整の存在確率を表わすパラメーター α および β との間には

$$\left. \begin{aligned} g &= \frac{2(1-\alpha)}{9(2\alpha+1)} \\ \alpha &= \frac{1-\beta}{1-\beta} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

なる関係がある⁽²⁰⁾。計算によれば、 $g = -0.0090$ であるから α と β との間には、次の直線関係を表わす式が成立する。

$$\beta = 0.8767\alpha + 0.1251 \quad (13)$$

一方、実験的には西山、柿木および梶原⁽¹⁴⁾が電子線回折によって、 α と β の値を求めている。Fig. 6 は彼等によ

(17) 梶原節夫, 西山善次: Japan J. Appl. Phys., **3** (1964), 749.

† R 型でなくても $(001)_0$ 面上に積層欠陥を持つ最密積層構造であればよいが、 H 型は $(001)_0$ 面以外の面上に双晶欠陥を持つ場合が多いので、 R 型だけを対象とした。

(18) 梶原節夫, 藤田広志: J. Phys. Soc. Japan, **21** (1966), 400.

(19) A. B. Greninger: Trans. AIME, **133** (1939), 204.

(20) 久保 紘, 平野賢一: Acta Met; 投稿中.

†† この場合、 hcp 内の欠陥は $(001)_{hcp}$ 面上にある。

Fig. 6 Stacking fault probabilities of martensite with 18R structure in Cu-11.9 wt% Al alloy. Solid circles represent the experimental values by Nishiyama et al.⁽¹⁴⁾. Straight line AB and CD indicate the theoretical and experimental relations between α and β , respectively.

て求められた α と β の値をプロットしたものであるが、各点は大体、1本の直線の近くに分散する形となっている。最小自乗法によって求めた直線 CD は、理論的に求められた直線 AB とほぼ一致している。このことから 18R 構造マルテンサイトの場合のように立方晶型積層不整と六方晶型積層不整が存在する場合には、積層不整の存在する確率 α と β の値はマルテンサイト晶毎に異なるけれども、 α と β との間には直線関係が存在するということが解る。Table 2 には直線 CD の傾きと定数項より求められた g の値が示してある。そこで g の値は、理論値、実験値ともに負であるがこれは(12)式より解るように $\beta > \alpha$ であることを意味している。

(11)式の $\mathbf{D}$ を用いて母相とマルテンサイトとの方位関係を決定する場合には、例えば $(001)_{\beta'_1}$ 面は母相の $(110)_{\beta_1}$ 面から変化したものであるというように、格子の対応を Fig. 1 より推測しなくてはならない。ところが、 $(10\bar{1})_{\beta_1}$ 面と $(12\bar{8})_{\beta'_1}$ 面との方位を求めようとしても、 $(10\bar{1})_{\beta_1}$ 面がマルテンサイトのどの面に変化するものであるかは Fig. 1 をみただけでは簡単には推測できない。したがって、このような母相とマルテンサイトとの間の格子対応を与える行列

† 斜方晶で表わした面の間の角度計算は、立方晶の場合より複雑であるから、 $\mathbf{J}^{-1}$ を用いて $(12\bar{8})_{\beta'_1}$ 面を母相の座標系からみた方が計算は簡単になる。

$\mathbf{J}$ を知ることができれば都合がよい。マルテンサイトの基底(O基底)からみたベクトル $\mathbf{v}_0$ が、母相からみると $\mathbf{v}_b$ である場合、 $\mathbf{v}_b$ と $\mathbf{v}_0$ とは

$$\mathbf{v}_b = \mathbf{J} \mathbf{v}_0 \quad (14)$$

によって関係づけられる。ここに $\mathbf{J}$ の各列は母相からみたマルテンサイト相の基底ベクトル $\mathbf{a}_0$, $\mathbf{b}_0$ および $\mathbf{c}_0$ を表わしているが、これらはそれぞれ母相の $\frac{1}{2}[110]_{\beta_1}$, $[001]_{\beta_1}$ および $[450]_{\beta_1}$ ベクトルが変態によって変化したものである。(11)式の行列 $\mathbf{D}$ を左側から作用させることによって変態後のベクトルの値が求められるから $\mathbf{J}$ は

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} -0.5716 & -0.1028 & 4.3756 \\ 0.5167 & 0.0240 & 4.8813 \\ -0.0775 & 0.8888 & 0.3625 \end{pmatrix}$$

となる。この $\mathbf{J}$ を用いれば $(10\bar{1})_{\beta_1}$ 面は $(0.4941, 0.9915, -4.0130)_{\beta'_1}$ 面となる†。したがって $(12\bar{8})_{\beta'_1}$ 面との角度は容易に求めることができる。Table 2 に示してある理論による方位関係は、このようにして求めたものであるが、それらは実験結果とよく一致している。

IV. 結 言

Cu-Al 合金の 18R 構造を持つマルテンサイトについて、現象論による計算を行ない次のような知見を得た。

(1) 格子不変せん断変形の面、および方向が格子変形の一部であるシアーおよびシャフリングの面および方向に一致する場合には、たとえ変態が $bcc(fcc) \rightarrow$ 長周期積層構造へのものであっても、それは $bcc(fcc) \rightarrow fcc$ への変態とみなして現象論の計算をすることができる。ただし、母相とマルテンサイトの間方位関係および格子不変せん断変形の大きさを求める場合には、追加的な因子を考慮しなくてはならない。また R 型構造の稠密面の積み重なりが理想的でない場合には、変態を $bcc(fcc) \rightarrow fct$ へのものとみなす必要がある。

(2) Cu-Al 合金の 18R 構造マルテンサイトについて計算した結果、晶癖面、母相とマルテンサイトの格子の方位関係、格子不変せん断歪みの量は実験誤差の範囲で実験結果とよく一致している。

(3) 格子不変せん断歪みについては、立方型および六方型の積層不整の存在確率を表わすパラメーター α および β の間に $(1-\alpha)/(1-\beta) = 1.141$ の関係が成立する。この値は実験値より最小自乗法を用いて求めた関係式 $(1-\alpha)/(1-\beta) = 1.227$ に、ほぼ等しい。