- (13) S. Valentiner : Z. Metallk., **32**(1940), 31.
- (14) C. G. Fink, E. R. Jette, S. Katz and F. J. Schnettler : Tr. Electrochem. Soc., **88**(1945), 229.
- (15) F.N. Rhines, W.M. Urquhart and H.R. Hoge : Trans. ASM, **39**(1947), 694.
- (16) M. Hansen : *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958).
- (17) R.M. Sreaton and R.B. Ferguson : Acta Cryst., **7**(1954), 364.
- (18) T. Heumann and O. Alpaut : J. Less-Common Metals, **6**(1964), 108.
- (19) O. Alpaut and T. Heumann : Acta Met., **13**(1965), 543.
- (20) E. A. Shunk : *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill, New York (1969).
- (21) L. Kaufman and M. Cohen : Prog. Met. Phys., **7**(1958), 65.
- (22) L. Kaufman and M. Cohen : Trans. AIME, **206**(1956), 1393.
- (23) L.C. Chang and T.A. Read : Trans. AIME, **491**(1951), 47.
- (24) Z.S. Basinski and T.W. Christian : Acta Met., **2**(1954), 101, 148.
- (25) B. Predel : Z. Metallk., **55**(1964), 117.

日本金属学会誌 第 44 巻 第 8 号 (1980) 907~914

Li 元素を含む In-Tl 合金単結晶の $fcc \rightleftharpoons fct$ 相変態の X 線による研究

小 山 泰 正* 入 戸 野 修**

X-ray Study on $fcc \rightleftharpoons fct$ ($c/a > 1$) Phase Transformation in In-Tl Alloy
Single Crystals Containing Li

Yasumasa Koyama* and Osamu Nittono**

The structural change of the $fcc \rightleftharpoons fct$ transformation in In-20.5at%Tl-0.5at%Li and In-20.7at%Tl-0.7at%Li ternary alloy single crystals has been studied by means of the X-ray diffraction profile method and X-ray diffraction topography supplemented by optical microscopy. The alloys transform from the fcc phase to the fct phase on cooling. Since the etched surfaces of these tetragonal alloys always show a banded structure parallel to $\{101\}$ planes, the $fcc \rightarrow fct$ transformation takes place with a mechanism involving macroscopic shear, as in the analogous In-Tl binary alloys. The measurements of X-ray diffraction curves at various temperatures show that the axial ratio (c/a) of the tetragonal structure greatly decreases toward unity near the transformation temperature, and that a metastable two-phase field is defined over a temperature range which is about 15 K both on cooling and heating. Since no evidence for diffusion is obtained, the $fcc \rightleftharpoons fct$ transformation is of martensitic type. The temperature hysteresis in the transformation (A_s-M_s) is too small to be appreciated by the diffraction methods. On cooling the fct region grows without distinct crystallographic relation with the surrounding fcc region. On the other hand, on heating the fcc phase nucleates and grows along the twin boundary. Some features of the transformation behavior are presented and compared with those in the In-Tl binary alloy. The effect of adding Li on the transformation is discussed on the basis of both thermodynamics in the martensitic transformation and pseudo-potential approximation. It is shown that the transformation behavior is of second-order like rather in the ternary alloy than in the binary alloy.

(Received February 21, 1980) J. Japan Inst. Metals, Vol. 44, No. 8 (1980), pp. 907~914

I. 緒 言

In-(18~30)at%Tl 合金は低温相・高温相とも不規則構造でありながら形状記憶効果を示すことが知られている⁽¹⁾
(2). この合金の fcc (高温相) $\rightleftharpoons fct$ (低温相, $c/a > 1$) の相変

態は、変態の際の体積変化および変態温度履歴が非常に小さいことから、一般には熱弾性型マルテンサイト変態に分類されている⁽³⁾。この合金の機械的性質については、既に形状記憶挙動⁽¹⁾⁽²⁾をはじめ、超弾性や強弾性挙動⁽⁴⁾⁽⁵⁾およ

* 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

** 東京工業大学金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

び弾性定数の温度依存性⁽⁶⁾⁽⁷⁾などが研究されて来ている。

この合金の相変態の際の構造変化については Guttman⁽⁸⁾および Basinski と Christian⁽⁹⁾が相変態に伴う表面起伏の温度変化を光学顕微鏡で直接観察し、結晶試料片に適切な温度勾配をつけて冷却させた場合には、変態が単一界面の移動によって進行することを明らかにしている。また、著者ら^{(10)~(12)}は、結晶の表面および内部に起こる局所的な構造変化、あるいは結晶方位変化を敏感に検出できる X 線回折トポグラフィ (X 線回折顕微鏡法) を活用して、相変態点近傍の温度変化 (加熱および冷却) に伴う構造変化を逐次観察し、彼らの結果を確認すると共に *fcc*→*fcc* 逆変態過程における結晶構造変化を明らかにし、さらにそれと形状記憶挙動との関係について考察している。一方、Moore らは⁽¹³⁾In-Tl 合金に Li 元素を加えた三元合金多結晶を作製し、その相変態を調べている。彼らはこの合金の低温相を光学顕微鏡で観察し、Li 元素を含む合金では In-Tl 2 元合金の相変態とは違って明瞭な双晶構造を示さないこと、また、X 線ディフラクトメータ法で 200 反射プロファイルの温度変化を測定し、これを *fcc* 相の 200 反射と *fcc* 相の 200 および 002 反射とに分離解析することにより、軸比 *c/a* を求め、これが相変態点近傍で著しく減少していることを明らかにしている。

しかしながら、この合金の加熱および冷却過程において実際にどのような結晶学的変化が起こっているかについては明らかにされていない。そこで、本研究では In-Tl-Li 3 元合金単結晶を作製し、X 線反射曲線法および X 線回折トポグラフィを用いて相変態の際の場所的な結晶構造変化を直接観察し、Moore らの多結晶試料による結果を検討した。また、著者らによって観察されている In-Tl 合金の相変態の特徴との比較を行ない、*fcc*⇌*fcc* 相変態に及ぼす Li 元素の添加の効果を考察した。

II. 実験方法

1. 試料結晶調製

化学研摩によって表面被膜を十分に除去した In (純度: 99.999%), Tl (99.99%) および Li (99%) を素材として総量が約 20 g になるように目標組成 (10 種類) に秤量し、真空度 10^{-3} Pa の封入管中において 773 K で十分に均質化攪拌しながら溶解して合金塊を得た。これらの合金塊のうち溶解後の質量損失が 0.1% 以下のものを選んで、ブリッジマン法によって単結晶を育成した。単結晶全体が均一な組成と見做せるものは、In-20.5 at% Tl-0.5 at% Li 合金 (*e/a* = 2.990) および In-20.7 at% Tl-0.7 at% Li 合金 (*e/a* = 2.986) の 2 つであった。これらの単結晶から放電加工によって所定の結晶方位の結晶片 (厚さ 2~4 mm) を切断し、化学研摩および電解研摩した後、封入管中で 413 ± 1 K に 1 週間 (約 600 ks) 保持したものをゆっくり冷却 (冷却速度: 5.6×10^{-3} K/s) して試料結晶片とした。化学研摩液

および電解研摩液としては、CP-4 (HF: 1, HNO₃: 2, CH₃COOH: 1, H₂O: 12) あるいは HNO₃ (50% 水溶液) を用い、いずれも室温 (298 K) 中で研摩した。

2. X 線反射曲線法による観察

加熱および冷却過程における格子定数の温度変化を調べるために、各温度における X 線反射曲線 (ロッキング・カーブ) のプロファイルおよびピーク位置 (回折角度) を調べた。X 線反射曲線は X 線トポグラフ装置を用い、試料結晶を $4.0' (1.16 \times 10^{-3} \text{ rad})$ ずつ回転させながら、各角度位置での X 線反射強度を測定することにより求められた。特性 X 線としては自然幅の小さな CuK α 線 (45 kV, 3 mA, 見掛焦点: $100 \times 100 \mu\text{m}^2$) を用いた。*fcc* 相と *fcc* 相の反射曲線を十分に分離するためにはブラック角が大きいことが望ましいが、本研究では用いた加熱装置の幾何学的条件の制約のため、ブラック角が $35^\circ (0.611 \text{ rad})$ 以上の反射は用いることができなかった。したがって、311 反射 ($\theta_B \approx 33^\circ 44' \approx 0.5885 \text{ rad}$) が用いられた。試料結晶としては、低温相 (*fcc*) で 2 つのバリエーション (兄弟晶、双晶) からなるような部分を選び、結晶回転によって両方のバリエーションからの 311 反射が引続いて励起されて来るような表面方位 (本研究では (311) 面と約 $14^\circ (0.244 \text{ rad})$ をなす方位) に放電切断した単結晶片を用いた。この試料結晶はそのまま X 線トポグラフ観察にも用いられた。試料の温度変化は前報の研究⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾と同じ加熱装置、温度制御器を用いて行なわれた。観測中の温度変動は $363 \text{ K} \pm 0.1 \text{ K}$ 程度に抑えられた。

3. X 線回折トポグラフィによる観察

各温度で高分解能の X 線トポグラフを撮るためには、撮影中の温度揺動を最少限に抑える必要がある。そこで、本研究では結晶表面から傾いた反射面 (非対称反射面) を用いることにより、入射 X 線束 (幅 $200 \sim 400 \mu\text{m}$) に照射される表面積を大きく (約 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) できる、したがって結晶を走査 (トラバース) させなくても大きな視野からの情報が得られる幾何学的配置による表面反射法 (反射 Berg-Barrett 法)⁽¹⁰⁾を活用した (Fig. 1)。用いた X 線カメラおよび温度制御系は X 線反射曲線の測定の場合と同様である。トポグラフ像の位置 (空間) 分解能は、イルフォード

Fig. 1 Experimental arrangement of the reflection Berg-Barrett method. When the diffracting plane is inclined to the crystal surface (asymmetric case), the special width of the diffracted beams is increased in comparison with that in the symmetric case.

Photo.1 (a) is an optical micrograph and (b) is a corresponding Laue photograph of an In-20.7 at% Tl-0.7 at% Li alloy single crystal. The etched surface shows a banded structure due to $\{101\}$ transformation twinning. Wide bands are often observed to be separated into several narrow bands, as indicated by the arrows.

L4 タイプの原子核乾板(膜厚 $25 \mu\text{m}$)の使用で約 $5 \mu\text{m}$ であった。乾板上のトポグラフ像は光学顕微鏡で 20~150 倍に拡大して観察された。

III. 実験結果

1. 室温での双晶構造

Photo.1(a)は In-20.7 at% Tl-0.7 at% Li 合金単結晶を (010) 面に平行 ($\pm 0.5^\circ$ ($\pm 8.7 \times 10^{-3} \text{ rad}$)) に切出し、 HNO_3 水溶液で過剰腐食した後撮った表面光学写真である。In-Tl 2 元合金の低温相と同様にバンド構造が観察される。しかし表面起伏はかなり小さく、また、バンドの枝分れ(矢印の部分)が数多く見られるのが特徴である。Photo.1(b)は 1(a)と同じ領域から得られたラウエ写真である。双晶構造に特有なラウエ斑点の分裂が認められる。このラウエ斑点図形の解析から、双晶面は $\{101\}$ 面であることがわかった。Photo.2(a)と 2(b)は In-20.5 at% Tl-0.5 at% Li 合金単結晶のそれぞれ Photo.1 と同様にエッチした表面写真と X 線トポグラフである。トポグラフ像は一方の双晶(バリエント)で 311 反射の回折条件を満足させて撮影してあるので、黒白のバンド像になっている。白いバンド部分はもう一方の双晶部分に対応するので、このことからバンドの表面傾斜は 1 つおきに同じであることがわかる。表面光学写真に見られる双晶と結晶表面との境界は、この合金での表面研磨が良好でない点を考慮しても、In-Tl 2 元合金の場合⁽¹⁰⁾に較べて不規則である。したがって、表面方位の微小変化を高感度に記録しているトポグラフ像では、境界線の不規則性が著しく強調されて映っている。一般に Li 元素の添加が多くなると単結晶を構成するサブグレインの大きさが小さくなる傾向を示したため、Li 元素の多く含まれている合金単結晶はトポグラフにおけるバンド像の輪郭の不規則性が著しかった⁽¹⁰⁾。

2. X 線反射曲線の温度変化

冷却および加熱過程(速度: $\pm 3.3 \times 10^{-3} \text{ K/s}$)における

Photo.2 (a) is an optical micrograph and (b) is a corresponding 311 X-ray topograph of an In-20.5 at% Tl-0.5 at% Li alloy single crystal. The topograph shows a banded image because one variant of the twinned crystal is in the Bragg condition. The irregularity of outline of the twin boundary is emphasized on the topograph rather than on the optical micrograph.

X 線反射曲線の温度変化を In-20.5 at% Tl-0.5 at% Li 合金単結晶について調べた。

Fig. 2 は高温相 (fcc) から低温相 (fct) へ冷却した際の各温度での X 線反射曲線を示す。各温度での反射曲線は所要時間 60 s 以内で測定された。Fig.2(a)は 369 K における

Fig.2 A series of 311 X-ray reflection profiles ($\text{CuK}\alpha$) from an In-20.5at%Ti-0.5at%Li alloy single crystal on cooling. (a) 369 K. (b) 363 K, just after the $\text{fcc} \rightarrow \text{fct}$ transformation. X-ray intensity diffracted from the two variants in the fct phase is observed faintly. (c) 359 K. (d) 355 K. (e) 348 K, showing no peaks from the fcc phase. (f) 323 K.

fcc 単相による 311 反射曲線である。363 K では低温相 (fct) の出現のために fcc 相による反射曲線の上に fct 相を構成する 2 つのバリエントからの反射曲線が重なっている。矢印は 2 つのバリエントからの反射曲線のピーク位置を示す。359 K, 355 K および 348 K と温度が低下するに伴い fct 相による反射曲線のピーク値 (反射強度) の増大が認められた。しかしながら, fcc 相および fct 相の各バリエントに対する反射曲線のピーク位置にはほとんど変化が認められなかった。実際には温度低下による格子定数の収縮のためにピークのシフトが考えられるが, 本測定ではほとんど無視できる程度 ($\leq 1' (3 \times 10^{-4} \text{ rad})$) であった。348 K では fct 相による反射曲線のみが観察され, fcc 相による反射曲線は現われていないので, この温度では fcc 相が消失してしまったことがわかる。以上の事実は, $\text{fcc} \rightarrow \text{fct}$ 相変態の冷却過程において, fct 相と fcc 相の 2 相が共存する温度域 ($\sim 15 \text{ K}$) が存在することを示す。さらに, 温度を 348 K から 323 K に低下させると fct 相の 2 つのバリエ

† 高次反射にもかかわらず反射曲線に $\text{K}\alpha_1$ と $\text{K}\alpha_2$ による分離 (約 $5' (1.5 \times 10^{-3} \text{ rad})$) が観測されていないのは, 結晶の回転軸から傾いた格子面による非対称反射を用いているためである。つまり, 反射 X 線束それ自身の空間幅が大きくなり, スリットを全開したカウンタ (試料から 10 cm の距離) では 2 本の特性 X 線が分離せず, 同時に計測されたためである。しかし本研究では図に見るように支障はない。

ントに相当する反射曲線のピーク間の角度差の増大が観測された。

Fig.3 は低温相 (fct) から高温相 (fcc) へ加熱した際の各温度での X 線反射曲線を示す。各温度における反射曲線の変化は, 冷却の場合とは全く逆の過程を経て起こっていることがわかる。

Fig.4 は fct 相の 2 つのバリエントからの反射曲線のピーク位置の差 (角度差 $\Delta\theta$)†† を冷却および加熱過程における各温度に対して示す。結晶の温度が上昇するにつれて a 軸が増加し, c 軸が減少するのでこれに対応して $\Delta\theta$ が減少している。298 K での軸比 c/a は 1.04 であり, 350 K では軸比 $c/a \approx 1.01$ であった。2 相共存温度域では fcc 相お

Fig.3 A series of 311 X-ray reflection profiles ($\text{CuK}\alpha$) from the same crystal shown in Fig.2 on heating. (a) 358 K (fct), (b) 368 K ($\text{fcc} + \text{fct}$), (c) 378 K ($\text{fcc} + \text{fct}$) and (d) 393 K (fcc).

Fig.4 Temperature dependence of the angular difference ($\Delta\theta$) between two peaks from the two variants in the fct phase. The decrease in $\Delta\theta$ corresponds to the decrease in the axial ratio (c/a). $\Delta\theta$ hardly changes in the two-phase field.

†† この $\Delta\theta$ は各々のバリエントにおける (311) 面の入射線に対する幾何学的配置と面間隔, したがって軸比 c/a に関係している。本実験では用いた (311) 面の幾何学的因子から来る誤差のため, 軸比 c/a の温度変化は前報⁽¹²⁾のように厳密には測定できなかった。

よび fct 相の 2 つのバリエントからの反射曲線のピーク位置が変化しないから、 fcc 相および fct 相には著しい組成変化、したがって拡散は起こっていないことがわかった。そこで、この温度域における反射曲線を解析することにより、各温度における fcc 相と fct 相の存在割合を求め、その結果を Fig.5 に示す。冷却および加熱過程において、 fcc 相の量の減少および増加はほぼ直線的であるのが特徴である。通常のマルテンサイト変態で用いられているような定義で M_s , M_f , A_s および A_f 点を求めると(測定誤差: ± 0.2 K), それぞれ 363 K, 350 K, 363 K および 379 K であった。

Fig.5 Temperature dependence of the ratio of the fcc volume to the total volume, obtained by the analysis of the observed X-ray profiles. The ratio changes proportionally to the temperature in the two-phase field both on heating and cooling. The transformation temperatures in the In-20.5 at%Li alloy single crystal are defined as follows; M_s : 363K, M_f : 350 K, A_s : 363 K and A_f : 379 K.

3. 冷却および加熱過程における構造変化

Fig.6 は In-20.5 at%Tl-0.5 at%Li 合金を fcc 相から fct 相へ冷却した際の X 線反射曲線および X 線トポグラフ観察を基にまとめて描いた構造変化の模式図である。高温では fcc 単相であるため、X 線トポグラフは一樣な強度の像を与えたが、363 K 以下になると低温相(fct)が生成・成長して来るため、 fct 相の領域に対応する像を与えた。

Photo.3(a) は 359 K における fcc 相の反射曲線で結像したトポグラフ像である。Fig.2(c) で見たように fcc 相と fct 相の 1 つのバリエントによる反射曲線のピーク位置が近接しているため、 fct 相による像が一部の領域に映っている。一方、Photo.3(b) は fct 相のもう一方のバリエントによる反射曲線で結像したトポグラフ像である。いずれの場合にも、 fct 相が fcc 相(母相)に対して必ずしも明確な結晶学的界面を持たずに成長している様子がわかる。さらに温度を下げた場合には、Fig.6(c) に見るように一部に fcc 相を島状に残留して固りが fct 相に変態している場合も観察された。このような構造変化の様子を金属顕微鏡(倍率 100 倍)による表面起伏の観察から確認することを試

Fig.6 Microscopical change of the $fcc \rightarrow fct$ transformation on cooling in the In-Tl-Li alloy (diagrammatic only). (a) before transformation (fcc). (b) and (c) partially transformed ($fcc + fct$). The fct region grows without distinct crystallographic relation with the surrounding fcc region. (d) after transformation (fct). (e) cooled after transformation. The boundary between the two variants is observed distinctly.

Photo.3 Positional correspondence between fcc and fct phases in the two-phase field on cooling. (a) and (b) are 311 X-ray topographs taken from the fcc phase and from the variant I in the fct phase, respectively. Arrows indicate the corresponding positions.

みたが、表面起伏が極めて小さかったので成功しなかった。変態直後の 348 K では fct 相による反射曲線のみが観察される状態であるにもかかわらず、変態双晶によるバンド像が明瞭なコントラストを与えなかった。これは兄弟晶(バリエント)間の方位角の違い(シアア角に対応する)が小さく、つまり c/a の値が 1 に極めて近いためと説明できる。室温まで冷却すると既に示したように(Photo.2(b))明瞭なコントラストを与えるバンド像を示すようになることから、 fcc 相が完全に消失してから室温に冷却されるまでの間に fct 相の兄弟晶(双晶)間のシアア角、したがって軸

比 c/a の値が次第に大きくなっていることがわかる。この事実は Fig.4 に示した二つのピーク間距離の増加と対応する。

Fig.7 は $fct \rightarrow fcc$ 逆変態の加熱過程における構造変化を示す模式図であり、Photo.4(a) と 4(b) はそれぞれ Fig.7(b) に対応する fct 相(双晶の一方)および生成相(fcc 相)のトポグラフ像である。加熱するとバンド境界に沿って fcc 相が生じ、それが温度上昇で結晶全体に成長した。したがって、2 相共存の温度域は高温相(fcc)の生成および

Fig.7 Microscopical change of the $fct \rightarrow fcc$ transformation on heating in the In-Tl-Li alloy (diagrammatic only). (a) before transformation (fct). (b) and (c) partially transformed ($fct + fcc$). The fcc phase nucleates and grows along the twin boundaries. (d) after transformation (fcc).

Photo.4 Positional correspondence between fct and fcc phases in the two-phase field on heating. (a) and (b) are 311 X-ray topographs taken from the variant I and from the fcc phase, respectively. Arrows indicate the corresponding positions.

成長に関係しているといえる。さらに温度を上げて 413 K にすると結晶全体が均質な fcc 単相になった。X線トポグラフには、かなり高温でもかすかなバンド像が観察されていたが、 fct 相による反射曲線は認められなかったので、これは高温保持によって双晶境界部分に優先的に生じた僅かな表面酸化物によるものであると解釈した。以上の加熱過程における構造変化は In-Tl 2 元合金の場合⁽¹⁰⁾と類似していた。

IV. 考 察

ここでは、In-Tl 合金の $fcc \rightleftharpoons fct$ 相変態に及ぼす Li 元素の効果について考察する。

Moore らは⁽¹³⁾低温相において稀にしかバンド構造が観察されないことから、この合金の相変態がせん断過程ではないと考え、加熱過程の構造変化として 2 つの可能性を示した。1 つは In-Tl 2 元合金と同様に fct 相が準安定な 2 相共存領域を経て fcc 相へ変態する場合であり、もう 1 つは fct 相の軸比 c/a が連続的に減少して fcc 相へ変態する場合である。しかしながら、彼らは X 線ディフラクトメーター法による多結晶試料からの 200 反射プロファイルを解析したため、精度不足でどちらの過程が判定できず、光顕観察の結果を重視し、後者であろうと推論した。一方、本研究の結果では、 $fct \rightarrow fcc$ 逆変態は In-Tl 2 元合金と同様に準安定な 2 相共存温度域を経て進行する無拡散変態であることがわかった。したがって、Li 元素を含む In-Tl 合金の相変態も原子のシア運動によって起こっていると結論した。

ついで、In-Tl 合金および In-Tl-Li 合金の $fcc \rightarrow fct$ 相変態(冷却過程)の構造変化の特徴を比較する。In-Tl 合金では、結晶片に僅かな温度勾配 (5×10^2 K/m) が存在するときだけ稀に熱安定化の状態が実現し変態界面が一時停止することがあったが、一般には結晶粒界の一部から低温相(fct)の発生によるバンドが形成されると、そのバンドに隣近して次々に新しいバンドが形成され結晶全体に双晶によるバンド構造が形成される⁽¹⁰⁾。一方、Li 元素を含む合金では、 fct 相の発生、成長は明確な晶癖を持たず、広い温度域(~ 15 K)にわたって相変態が起こった。この種の変態様式は Au-50.0 at% Cd 合金の $\beta_2 \rightleftharpoons \zeta'_2$ 変態にも見出されている⁽¹⁴⁾。このような変態様式は Li 元素の添加によって引き起こされた軸比 c/a の変化と関係づけて次のように説明できる。

熱弾性型マルテンサイト変態において低温相(マルテンサイト相)の成長に伴う自由エネルギー変化 ΔG は

$$\Delta G = v(\Delta G_{ch.} + \Delta G_{el.}) + S \cdot \sigma$$

で表わされる⁽¹⁵⁾。ここで、 v, S は変態に関与した領域のそれぞれ体積および表面積、 $\Delta G_{ch.}, \Delta G_{el.}$ はそれぞれ化学自由エネルギー変化および弾性エネルギー変化、 σ は表面エネルギーを表す。この ΔG の評価を上述した 2 合金につ

いて行なう。以下では変態に伴う歪はすべて弾性エネルギーの変化によってのみ受止められるとして取扱う。変態に伴う体積変化は極めて小さい ($\Delta V/V \leq 10^{-3}$) のでこの取扱いは妥当であるといえよう。 $\Delta G_{ch.}$ は高温相と低温相の化学自由エネルギー変化量、つまり変態の駆動力に対応するものである。ところで、変態の駆動力の大きさは ΔS_0 を $\Delta G=0$ となる温度でのエントロピー変化であるとして $\Delta S_0 \times |M_s - A_s|/2$ で評価することができる。In-Tl 合金の場合の $|M_s - A_s| = 2 \sim 5 \text{ K}^{(10)}$ に較べて In-Tl-Li 合金の場合には $|M_s - A_s| < 0.2 \text{ K}$ であるから、 $\Delta G_{ch.}$ の大きさは後者に対してかなり小さいものであることが推測される。 $\Delta G_{el.}$ については、In-Tl 合金では変態点近傍での軸比は $c/a \geq 1.02$ であるので、 fcc 相(母相)中に fct 相が存在する場合には両相が特定な晶癖面 $\{101\}$ で整合性を保って存在した方が界面近傍における弾性エネルギーを減少させ、したがって系全体のエネルギーを減少させると考えられる。これに対して Li 元素を含む合金では変態点近傍での軸比 c/a は極めて 1 に近く ($c/a \leq 1.01$) なるので、特定な晶癖面で整合する必要はなく、また、弾性エネルギー(これは $(1-c/a)^2$ に比例する)も前者の場合に較べて $(1-1.01)^2/(2-1.02)^2 = 1/4$ 以下と小さい。このように各項のエネルギー値が小さい場合には、相変態に関与した表面積に関するエネルギー項(S_0)による効果も現われて来て、結局は相変態様式を特徴づけていると考えられる。X 線トポグラフィ観察の結果および Fig. 5 で示された冷却過程における fct 相の生成の割合の温度依存性はこの考察を裏付けるものである。

ここで、In-Tl-Li 合金の相変態の様相を化学自由エネルギーと温度との関係から定性的に検討してみる。一次の相変態の場合の類推から、In-Tl 合金の熱弾性型マルテンサイト変態における自由エネルギーの変化は Fig. 8 のよ

Fig. 8 Free energy change near the transformation temperature.

——: fcc phase in both In-Tl and In-Tl-Li alloys, - - - -: fct phase in the binary alloy, — · — ·: fct phase in the ternary alloy. The inclination of the free energy curve of the fct phase in the ternary alloy was considered to be slightly different from that of the fct phase in the binary alloy, because the transformation behavior was of second-order in the ternary alloy rather than in the binary alloy.

うに図示されよう。ここでは、自由エネルギー曲線の温度軸に対する傾斜が Fe-C 合金などの変態に比較してあまり大きくないのが特徴である。In-Tl-Li 合金に対しては、相変態の際の駆動力が小さいことを考慮して、低温相 (fct 相) のエネルギー曲線(一点破線)の変態点近傍での傾斜は fcc 相(高温相)の傾斜に近くなっているとして図示してある。ただし、この場合、両合金の高温相の自由エネルギー変化は同じと近似してある。実際の場合、In-Tl-Li 合金では、前述した表面エネルギー効果のために試料の場所で fct 相の化学エネルギーは異なることが期待されるから、エネルギー曲線は僅かにシフトし、結果として変態点は場所的に異なることになる。こうした事情が、実際にはかなりの温度域で 2 相共存という形で観察されているものと思われる。

結局、In-Tl 合金への Li 元素の添加は fcc 相から軸比 c/a が 1 に極めて近い fct 相への相変態を起こさせ、また、変態様式を決定しているといえる。ここではこのような相変態について電子論的な観点から簡単に考察する。松尾と片田⁽¹⁶⁾は In-Tl 合金に Sn および Cd 元素を 2~4 at% 添加した合金多結晶についてその軸比 c/a と組成依存性を調べ、これらの挙動が擬ポテンシャル法によって定量的に解析できることを示した。彼らはこれらの合金の不規則状態における全エネルギー(構造依存エネルギー) U_T を Δ で示されるエネルギー項を導入することによって、

$$U_T = U_{BS} + U_{EW} + \Delta$$

で評価できている。ここで U_{BS} は電子のバンド構造エネルギー、 U_{EW} はいわゆる静電的なエワルド・エネルギーであり、 Δ は隣接するイオン芯の重なり合いによる交換反発作用および原子容の違い ($\Omega(\text{In}) = 175.3 \text{ a.u.}$, $\Omega(\text{Tl}) = 193.6 \text{ a.u.}$)⁽¹⁷⁾ に起因する歪から来る、いわゆるサイズ効果に関係するエネルギーである。この全エネルギーの評価を著者らの系(In-Tl-Li)について検討する。この場合、Li 元素の添加による軸比 c/a の変化は $U_{EW} (> 0)$, $U_{BS} (< 0)$ および $\Delta (> 0)$ との釣り合いから議論されることになる。微量な Li 元素 ($< 1 \text{ at\%}$) の添加による効果は、軸比 c/a が 1 から僅かしか偏倚していない結果から考えて U_{EW} の値をほとんど変化させないと考えられる。また、 $\Omega(\text{Tl}) > \Omega(\text{Li}) = 144.9 \text{ a.u.}$ ⁽¹⁷⁾ であり、かつ Li 元素が微量であることを考慮すると Δ の値の変化は僅かなものであろう。In-Tl 合金に Li 元素を添加することは合金の平均電子濃度を減少させることに対応するから、本実験における Li 元素の添加は主として U_{BS} の値を変化させているものと考えてよいだろう。松尾と片田⁽¹⁶⁾の計算結果も第 3 元素の添加は U_{BS} に著しい変化を与えており、また、Gunton と Saunders⁽¹⁸⁾ も In-Tl 合金の音響横波(AT)分枝の Tl 濃度による変化を U_{BS} 中の形状因子に Tl 濃度依存性を仮定することによって十分に説明できるとしてい

† a.u. = atomic unit, $1 \text{ a.u.} = 1.48 \times 10^{-31} \text{ m}^3$.

る。 U_{BS} の低下と前述した原子のシアー運動とが関与していることを考慮すると、In-Tl-Li 合金の相変態の微視的な起源は、結晶の様なせん断変形によってちょうどフェルミ面付近で縮退が解け、低い準位に電子を收容して電子エネルギーを有効に下げることにあると考えられる。これは本質的には Nb_3Sn などのバンド電子のヤーン・テラー効果⁽¹⁹⁾に基づく相変態と類似している。

V. 総 括

微量の Li 元素を添加した In-Tl 合金の $fcc \rightleftharpoons fct$ 相変態の過程を X 線反射曲線法および X 線トポグラフィを用いて逐次観察し、また、In-Tl 2 元合金の相変態の特徴との比較から相変態様式に及ぼす Li 元素の効果について考察した。その結果を要約すると以下ようになる。

(1) In-Tl-Li 合金の低温相は fct 相で {101} 双晶によるバンド構造が観察されたので、この $fcc \rightarrow fct$ 相変態も本質的には In-Tl 合金と同様に原子のシアー運動によって起こっていることを明らかにした。

(2) Li 元素を含む合金の $fcc \rightleftharpoons fct$ 相変態では、冷却および加熱の両過程に 2 相共存温度域が存在した。この温度域では fcc 相および fct 相の組成変化は認められず、ほとんど拡散なしに $fcc \rightleftharpoons fct$ 相変態が起こり、各相の存在割合は温度に対して直線的に変化した。

(3) fcc 相から fct 相への変態(冷却)過程では fct 相が fcc 相に対して明確な結晶学的晶癖面を持たずに生成・成長することを明らかにし、このような変態様式は変態点での fct 相の軸比 c/a が 1 に極めて近いことと関連して自由エネルギーの観点から説明できることを示した。また、この相変態について電子論的に検討し、変態の微視的な起源について考察した。

(4) fct 相から fcc 相への逆変態(加熱)過程での 2 相共存温度域では、 fcc 相が fct 相の双晶界面に局所的に生

成し、これが {101} 界面に沿って成長することによって結晶全体が fcc 単相になることを明らかにした。これは In-Tl 合金の逆変態様式と本質的には同じものであった。

最後に本研究の費用の一部は科学研究費補助金によって、ここに謝意を表します

文 献

- (1) A. Nagasawa : J. Phys. Soc. Jpn., **30**(1971), 1200.
- (2) A. Nagasawa : Phys. Status Solidi, (a) **8**(1971), 531.
- (3) 西山善次 : マルテンサイト変態(基本編), 丸善, (1974), 80.
- (4) M. W. Burkart and T. A. Read : Trans. AIME, **197**(1953), 1516.
- (5) S. Miura, M. Ito, K. Endo and N. Nakanishi : *New Aspects of Martensitic Transformation*, supplement to Trans. JIM, **17**(1976), 221.
- (6) D. B. Novotony and J. F. Smith : Acta Met., **13**(1965), 881.
- (7) N. G. Pace and G. A. Saunders : Proc. Roy. Soc. Lond., **A326**(1972), 521.
- (8) L. Guttman : Trans. AIME, **188**(1950), 1472.
- (9) Z. S. Basinski and T. W. Christian : Acta Met., **9**(1954), 101, 148.
- (10) 入戸野 修, 小山泰正 : 日本金属学会誌, **42**(1978), 56.
- (11) 小山泰正, 入戸野 修 : 日本金属学会誌, **43**(1979), 262.
- (12) 小山泰正, 入戸野 修 : 日本金属学会誌, **43**(1979), 696.
- (13) A. Moore, J. Graham, G. K. Williamson and G. V. Raynor : Acta Met., **3**(1955), 579.
- (14) T. Tadaki, Y. Katano and K. Shimizu : Acta Met., **26**(1978), 883.
- (15) 鈴木秀次 : 金属の物理的性質, 日本物理学会編, (1968), p. 394.
- (16) Y. Matsuo and K. Katada : Acta Met., **21**(1973), 829.
- (17) A. O. E. Animalu and V. Heine : Phil. Mag., **12**(1965), 1249.
- (18) D. J. Gunton and G. A. Saunders : Solid State Commun., **12**(1973), 569.
- (19) E. Pytte : Phys. Rev. Lett., **25**(1970), 1176.