日本金属学会誌 第 45 巻 第 6 号 (1981) 551~558

Ni_{3-x}M_xSn (M=Cu, Mn) 合金の状態図とマルテンサイト およびマッシブ変態*

渡部 安広** 村上 勇一郎*** 可知 祐次***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 6 (1981), pp. 551~558

Martensitic and Massive Transformations and Phase Diagram in
Ni_{3-x}M_xSn (M=Cu, Mn) Alloys

Yasuhiro Watanabe**, Yuichiro Murakami*** and Sukeji Kachi***

Phase changes in Ni_{75-x}Cu_xSn₂₅ and Ni_{75-x}Mn_xSn₂₅ alloys were studied by X-ray diffraction, differential thermal analysis and optical microscopy. Four kinds of structures, i.e. DO₁₉-type hexagonal (β_m phase), β -Cu₃Ti(2H)-type orthorhombic (γ_1' phase), DO₃-type cubic (β_1 phase) and Heusler (L2₁)-type cubic (β_3 phase), were observed. Martensitic and massive transformations and ferromagnetism were observed. The results are summarized as follows:

(1) In Ni-Cu-Sn alloy, β_m , γ_1' and β_1 phases appear successively with increase in Cu content at room temperature. In Ni-Mn-Sn alloy, β_m , β_1 , β_3 and β_1 phases appear successively with increase in Mn content at room temperature.

(2) The high temperature β_1 phase undergoes a martensitic transformation to the 2H structure during quenching and a massive transformation to the DO₁₉ structure during slow cooling in a region of Cu(or Mn) content below about 6.5 at% in both alloys. In Ni-Cu-Sn alloy, martensitic transformation is observed in the region of less than 19 at% Cu.

(3) The β_1 phase undergoes a martensitic transformation in the range of electron concentration (e/a^*) from about 10.7 to 11.2 in these alloys (e/a^* represents the average number of d+s+p electrons in the outer shell of an atom).

(Received June 28, 1980)

I. 緒 言

β Ni-Al, β Ni-Zn, Ni₃Sn のような Ni 基合金においてもマルテンサイト変態が起こることが報告されている。

これらの合金の特長は以下のようである。(i) Ni-Al, Ni-Zn などの合金は CsCl (B2) 型立方晶 (β_2 相) から AuCu I 型正方晶 (α_2' 相) へマルテンサイト変態を起こす^{(1)~(4)}。(ii) Ni₃Sn 合金は DO₃ 型立方晶 (β_1 相) から β -Cu₃Ti (2H) 型斜方晶 (γ_1' 相) へマルテンサイト変態を起こす⁽⁵⁾。(iii) いずれの系も自由電子濃度 e/a が約 1.2 以下の領域でマルテンサイト変態を起こし、変態温度 M_s は e/a の増加とともに低くなる⁽⁶⁾。(iv) 規則化エネルギーが非常に大きく、融点直下で既に規則構造を持つ相を生成する^{(5)~(7)}。

Ni₃Sn 合金の高温相である DO₃ 型立方晶 (β_1 相) は徐冷すると DO₁₉ 型六方晶 (β_m 相) へマッシブ変態を起こし、急冷すると 2H 型斜方晶 (γ_1' 相) へマルテンサイト変態を起こすことが、朴ら⁽⁵⁾により詳細に報告されている。マッシブ変態により生じた β_m 相中には電顕観察により $\{10\bar{1}0\}_{hcp}$

面上に多くの面欠陥が見られるので、朴ら⁽⁵⁾は 2H 型構造と DO₁₉ 型構造とは結晶学的に近い関係にあり、DO₁₉ 型六方晶は $\{10\bar{1}0\}$, $a/2 < 12\bar{1}10 \rangle_{hcp}$ のすべりが一層おき入ることにより 2H 型斜方晶へ変態することを示した (Fig. 2 参照)。また Ni₃Sn 合金はマッシブ相が安定相として存在する点⁽⁵⁾で、Cu-Ga などの合金と異なっている⁽⁸⁾。

Ni₃Sn 合金の変態温度は約 900°C と非常に高いので、本研究では Ni 原子を他の原子 (Cu, Mn) で置換し、変態温度を降下させることを試みた。そこで、Ni_{75-x}Cu_xSn₂₅, Ni_{75-x}Mn_xSn₂₅ 3 元合金の状態図とマルテンサイトおよびマッシブ変態を研究し、変態温度および各相の安定性の電子濃度依存性を調べた。

II. 実験方法

合金は純金属 (99.9% Ni, Mn, 99.999% Cu, Sn) をそれぞれの組成になるように配合し、アルミナルツボに入れ、高周波溶解炉を用いてアルゴン雰囲気中で溶解した。この試料を石英管中に真空封入し、950°C で 170 h 焼鈍し、そ

** 京都大学大学院, 現在: 埼玉大学理学部 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto).

Present address: Faculty of Science, Saitama University, Urawa)

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

* 1979 年 10 月日本金属学会名古屋大会に発表

の後2種類の熱処理を別々に行なった。(i) 石英管を割らずに 0°C の氷水中へ急冷する。(ii) 炉冷する。この2種類の熱処理をした試料を電解研磨した後、光学顕微鏡で組織を観察した。

合金の結晶構造は、粉末試料を 950°C から急冷(または徐冷)した後、室温および $300\sim 850^{\circ}\text{C}$ の高温において $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折により調べた。変態温度は示差熱分析および高温におけるX線回折により決定した。示差熱分析に用いた試料の形状は直径4mm、厚さ2mmの円板である。さらに種々の組成をもつ粉末試料を 600°C および 300°C の各温度で170h焼鈍し、X線回折により結晶構造を解析し、平衡状態図を決定した。格子定数の組成依存性は 600°C から急冷した試料を用いて室温で測定した。実験に用いた示差熱分析装置は理学電機製連続高低温示差熱分析装置であり、またX線回折装置は理学電機ロータユニット RU-3L である。

III. 結果および考察

1. Ni-Cu-Sn 系の状態図と相変化

Ni_3Sn 合金のNiを一部Cu原子で置換した3元 $\text{Ni}_{75-x}\text{Cu}_x\text{Sn}_{25}$ 合金の室温における結晶構造の組成依存性をX線回折で調べた結果を Fig.1 に示す。結晶構造はCu濃度 $0\sim 6.5\text{at}\%$ 組成領域では DO_{19} 型六方晶(β_m 相), Cu $6.5\sim 7.5\text{at}\%$ では $\text{DO}_{19}+2\text{H}$ の2相共存, Cu $7.5\sim 18.5\text{at}\%$ では 2H 型斜方晶(γ_1' 相), Cu $18.5\sim 21\text{at}\%$ では $2\text{H}+$

Fig.1 X-ray diffraction patterns of $\text{Ni}_{75-x}\text{Cu}_x\text{Sn}_{25}$ alloys quenched from 600°C measured at room temperature. Three kinds of structures such as DO_{19} -type hexagonal, 2H -type orthorhombic and DO_3 -type cubic are observed. Composition of specimen is shown only by Cu content (at%) in this figure.

DO_3 の2相共存, Cu $21\text{at}\%$ 以上では DO_3 型立方晶(β_1 相)である†。

Ni_3Sn 合金の高温相である β_1 相はCu原子を $21\text{at}\%$ 以上添加することにより安定化し、室温でも安定相として存在する。室温ではCu濃度の増加とともに DO_{19} , 2H , DO_3 型構造が順に現われる。特に室温で β_m 相と β_1 相の中間に γ_1' 相が現われることは興味深い。 DO_{19} , 2H , DO_3 型構造の最密充てん面を Fig.2 に示す。 DO_{19} 型構造の $(0001)_{\text{hcp}}$ 面 (Fig.2(a)) は hcp のプリズム面での $\{10\bar{1}0\}$, $a/2\langle 1\bar{2}10\rangle_{\text{hcp}}$ のすべり (Fig.2(a)の矢印) が一層おきに入ることにより 2H 構造の $(001)_{\text{ortho}}$ 面 (Fig.2(b)) に変態すると考えられる⁽⁵⁾。さらに $(001)_{\text{ortho}}$ 面はマルテンサイト変態により DO_3 型構造の $(110)_{\text{cubic}}$ 面へと変態する。 DO_{19} 型および 2H 型構造はともに ABAB 型のスタッキングを持つ最密構造であり、前者は六方晶(hcp)、後者は斜方晶(歪んだ hcp)である。これらの構造の単位格子については既に多くの報告や解説がある⁽⁵⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。Fig.2 に示した各々の構造の最密充てん面は変態前後でほぼ平行に保たれると考えられる。

次に高温におけるX線回折により、各々の構造が加熱時にどのように相変態するかを調べた。 $\text{Ni}_{18}\text{Cu}_{7}\text{Sn}_{25}$ 合金における高温X線回折の例を Fig.3 に示す。Cu $7\text{at}\%$ 合金の場合、室温では DO_{19} 型+ 2H 型構造の2相共存であるが、加熱とともに DO_{19} 型構造はしだいに 2H 型構造に変化し、さらに 850°C 以上では DO_3 型構造一相となっている。これらの結果から高温相は DO_3 型立方晶であることを確認した。 600 および 300°C で焼鈍した試料の室温におけるX

Fig.2 Close packed planes of DO_{19} , 2H and DO_3 structures. Open and closed circles represent, respectively, Ni and Sn atoms. An arrow in (a) shows $\{10\bar{1}0\}$, $a/2\langle 1\bar{2}10\rangle_{\text{hcp}}$ shear.

- (a) $(0001)_{\text{hcp}}$ plane of the DO_{19} -type structure (hexagonal).
- (b) $(001)_{\text{ortho}}$ plane of the $\beta\text{-Cu}_3\text{Ti}(2\text{H})$ -type structure (orthorhombic).
- (c) $(110)_{\text{cubic}}$ plane of the DO_3 -type structure (cubic).

† Warlimont と Delaey⁽¹⁰⁾ は DO_3 , B2 , L2_1 型構造を持つ相をそれぞれ β_1 , β_2 , β_3 相という記号で示しているため、この報告でもこれを採用した。朴ら⁽⁵⁾ は Ni_3Sn のマッソ相をマッソベータと呼んでいるので、 DO_{19} 型構造を持つ相を β_m と書くことにした。

Fig.3 X-ray diffraction patterns of Ni₆₈Cu₇Sn₂₅ alloy measured as a function of temperature. This alloy has the DO₃-type structure above 850°C.

Fig.4 Phase diagram of Ni_{75-x}Cu_xSn₂₅ alloy. There appear β_m (DO₁₉), γ_1' (2H) and β_1 (DO₃) phases. T_0 represents a mean temperature between A_s (starting temperature of 2H $\rightarrow$ DO₃ transition during heating) and M_s (that of DO₃ $\rightarrow$ 2H transition during cooling). T_0' represents that between temperatures of DO₁₉ $\rightarrow$ 2H (during heating) and 2H $\rightarrow$ DO₁₉ (during cooling) transitions.

線回折, 示差熱分析, 高温 X 線回折の結果から得られた Ni_{75-x}Cu_xSn₂₅ 合金の状態図を Fig.4 に示す。Fig.4 において点線で示した T_0 と T_0' は, それぞれ DO₃ 型と 2H 型, および 2H 型と DO₁₉ 型構造の自由エネルギーが等しくなると考えられる温度である。実験的には, 加熱時と冷却時の示差熱曲線には DO₁₉ $\rightleftharpoons$ 2H $\rightleftharpoons$ DO₃ 変態に対応する二つのピークまたは谷が現われるので, 高温側の加熱および冷却時の 2H $\rightarrow$ DO₃, DO₃ $\rightarrow$ 2H 変態の開始温度の midpoint を T_0 , 低温側の DO₁₉ $\rightarrow$ 2H, 2H $\rightarrow$ DO₁₉ 変態の開始温度の midpoint を T_0' として表わした。示差熱曲線の代表的な例は 3 節で示す。Cu 濃度 6 at% 以下の合金の場合, DO₁₉ 型構造を加熱し

Fig.5 Composition dependence of the lattice parameters measured at room temperature in Ni_{75-x}Cu_xSn₂₅ alloys quenched from 600°C.

た時に現われる 2H 型構造は DO₁₉ から DO₃ 型構造への変態中に準安定状態として現われると考えられる。700°C よりも高温における平衡状態図の詳細は不明であり, DO₁₉ $\rightleftharpoons$ 2H $\rightleftharpoons$ DO₃ 変態の機構についても, 今後さらに研究する必要がある。

室温における Ni_{75-x}Cu_xSn₂₅ 合金の格子定数の組成依存性を Fig.5 に示す。格子定数は, 2H 型構造の a 軸を除き, Cu 濃度の増加とともに大きくなる傾向を示す。格子定数から求めた 1 原子当りの体積の Cu 濃度依存性を調べた結果, DO₁₉ 型から 2H 型構造への相変化にともなう体積変化はほとんどないが, 2H 型から DO₃ 型構造への相変化は約 1.5% の体積収縮をとまうことがわかった。これは DO₃ $\rightleftharpoons$ 2H 変態の温度ヒステリシスが熱弾性型のマルテンサイト変態の場合とくらべて大きいという性質と関係があると思われる。

2. Ni-Cu-Sn 系のマルテンサイトおよびマッシュ変態

Ni₇₁Cu₄Sn₂₅ 合金の光学顕微鏡組織を急冷および炉冷した試料について観察した。Photo.1 は Ni₇₁Cu₄Sn₂₅ 合金を 950°C から急冷した試料(a), および炉冷した試料(b)の光学顕微鏡写真である。急冷した試料ではマルテンサイト組織特有の針状晶が見られ, 炉冷した試料ではマッシュ組織が観察される。この現象は朴ら⁽⁵⁾により報告された Ni₃Sn 合金の場合と同様である。また組織を観察した試料の表面に直接 X 線をあて, X 線回折により結晶構造を解析することによっても, Photo.1(a)の試料は 2H 型構造, (b)の試料は DO₁₉ 型構造であることを確認した。以上の結果, 急冷により DO₃ 型立方晶から 2H 型斜方晶へマル

Photo.1 Optical micrographs of $\text{Ni}_{71}\text{Cu}_4\text{Sn}_{25}$ alloy, (a) quenched from 950 to 0°C (γ' martensite, 2H) and (b) cooled in a furnace (massive phase, DO_{19}).

テンサイト変態が起こり、徐冷により DO_3 型立方晶から DO_{19} 型六方晶へマッシュ変態が起こることがわかった。

Fig.6 は $0.1\sim 0.3\text{ K/s}$ の速度で加熱および冷却した場合の示差熱分析の結果から求めたマルテンサイト変態 ($\text{DO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}$) の開始温度である。 M_s , M_f はそれぞれ冷却時の $\text{DO}_3 \rightarrow 2\text{H}$ 変態の開始および終了温度, A_s , A_f は加熱時の $2\text{H} \rightarrow \text{DO}_3$ 変態のそれらを示す。 Cu 濃度 6 at% 以下の組成で示した点線および 1 点鎖線はそれぞれ加熱時の $\text{DO}_{19} \rightarrow 2\text{H}$ 変態および冷却時の $2\text{H} \rightarrow \text{DO}_{19}$ 変態の開始温度を示す。 A_s と M_s の温度差, $A_s - M_s$ は Cu 濃度の増加とともに大きくなり, Cu 18 at% 組成近くの場合, 約 150°C にもなる。 このことから, $\text{Ni}_{75-x}\text{Cu}_x\text{Sn}_{25}$ 系のマルテンサイト変態は熱弾性型ではないと考えられる。 DO_3 型構造と 2H 型構造の体積変化も, 約 1.5% と大きい。 $\text{Ni}_{63.2}\text{Al}_{36.8}$ ⁽¹¹⁾ や $\text{Ni}_{52-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{48}$ ⁽⁶⁾ 合金の場合には形状記憶効果の存在が報告されているが, $\text{Ni}_{75-x}\text{Cu}_x\text{Sn}_{25}$ 合金はもろいので, 形状記憶効果は観察できなかった。

マルテンサイト相の結晶構造は粉末法による X 線回折図形を解析して, 2H 型斜方晶であることがわかった。 その X 線回折図形は Fig.1 に示したように, Ni_3Sn ⁽⁵⁾ や Cu-Al-Mn⁽¹²⁾ 合金で報告されている 2H 型斜方晶マルテンサイトの X 線回折図形と同じであるので, 結晶構造解析の詳細⁽¹³⁾ については省略する。 2H 型構造の格子定数は Fig.5 に示した。

$\text{Ni}_{75-x}\text{Cu}_x\text{Sn}_{25}$ 合金のマッシュ相の X 線回折図形は Fig.1

Fig.6 Composition dependence of the transformation temperatures in $\text{Ni}_{75-x}\text{Cu}_x\text{Sn}_{25}$ alloy. M_s and M_f represent the starting and finishing temperatures of $\text{DO}_3 \rightarrow 2\text{H}$ transition during cooling, respectively, A_s and A_f , those of $2\text{H} \rightarrow \text{DO}_3$ transition during heating. Dotted and dash-dotted lines represent, respectively, the starting temperature of $\text{DO}_{19} \rightarrow 2\text{H}$ transition during heating and that of $2\text{H} \rightarrow \text{DO}_{19}$ transition during cooling.

に示したように, Ni_3Sn 合金⁽⁵⁾ と同じであり, その結晶構造は DO_{19} 型六方晶である。 その格子定数を Fig.5 に示した。

3. Ni-Mn-Sn 系の状態図と相変化

Ni_3Sn の Ni を Mn で置換して得られた $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{25}$ 合金の結晶構造の組成依存性を X 線回折により調べた。 結晶構造は室温において Mn 濃度 $0\sim 6.5\text{ at\%}$ 組成領域では DO_{19} 型六方晶 (β_m 相), $6.5\sim 9\text{ at\%}$ では $\text{DO}_{19} + \text{DO}_3$ 型構造の 2 相共存, $9\sim 16$ および $32\text{ at\%}$ 以上の組成では DO_3 型立方晶 (β_1 相), $16\sim 32\text{ at\%}$ 組成ではホイスラー (L_{21}) 型立方晶 (β_3 相) である。

各々の組成の合金の変態温度を示差熱分析により調べた。 $\text{Ni}_{74}\text{Mn}_1\text{Sn}_{25}$ 合金における加熱および冷却時の示差熱曲線の例を Fig.7 に示す。 冷却時には明らかに 2 つの発熱ピークが観察されるので, DO_{19} 型から DO_3 型への変態は 2 段階的に起こっていると思われる。 加熱時の吸熱ピークは 2 段階の相変態による 2 つのピークが重なっていると考えられる。 示差熱曲線から決定した加熱および冷却時の DO_{19} 型から 2H 型構造への, および 2H 型から DO_3 型構造へのそれぞれの相変態の開始温度を Fig.8 に示す。 Heumann⁽¹⁴⁾ は加熱時の示差熱分析により Ni_3Sn 合金における DO_{19} 型から DO_3 型への変態温度が約 900°C であることを示した。 今回の研究では, Ni_3Sn 2 元合金においても Fig.7 と同じような示差熱曲線が得られ, Ni_3Sn における T_0 と T_0' の温度差も Fig.4 および 9 に示したように約 30°C である。 そこで Ni_3Sn 合金でも, この相変態は

Fig.7 ΔT -vs- T curves measured by a differential thermal analyzer in $\text{Ni}_{74}\text{Mn}_1\text{Sn}_{25}$ alloy during heating or cooling processes (ΔT : temperature difference).

Fig.8 Composition dependence of the transformation temperatures in $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{25}$ alloy. Full, dotted and dash-dotted lines represent similar meaning with those in Fig.6.

2段階的に起こっていると考えられるが、その結晶学的機構については今後さらに研究する必要がある。

得られた $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{25}$ 合金の状態図を Fig.9 に示す。 T_0 は Fig.8 に示した M_s 温度と A_s 温度の中点、 T_0' は低温側の $\text{DO}_{19} \rightarrow 2\text{H}$ および $2\text{H} \rightarrow \text{DO}_{19}$ 変態の開始温度 (Fig.8 に示した点線と1点鎖線) の中点である。 700°C よりも高温における平衡状態図は不明であるが、 $\text{Ni}_{75-x}\text{Cu}_x\text{Sn}_{25}$ 系の場合と同様に、加熱時に現われる 2H 型構造の相は DO_{19} 型構造から DO_3 型構造への相変態の途中に現われる中間的な準安定相であると考えられる。 $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{25}$ 系の場合、 2H 型構造を持つ相が平衡状態図には現われないという点が、 $\text{Ni}_{75-x}\text{Cu}_x\text{Sn}_{25}$ 系との違いである。そしてさらに Mn 濃度 8 at% 以上の合金では低温で強磁性を示し、強磁性のキュリー温度 T_c は Mn 濃度の増加とともに上昇する。 T_c は磁気天秤を用いて自発磁化の温度依存性を弱い磁場 (約 4000 A/m) 中で測定して決定した。磁気的性質の詳細については別に報告する予定である⁽¹⁵⁾。

600°C から急冷した $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{25}$ 合金の格子定数の組成依存性を室温で X 線回折により測定した。得られた結果を Fig.10 に示す。格子定数は Mn 濃度の増加とともに増

Fig.9 Phase diagram of $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{25}$ alloy. There appear $\beta_m(\text{DO}_{19})$, $\beta_1(\text{DO}_3)$, $\beta_3(\text{L}_{21})$ and β_1 phases at room temperature. T_c represents the Curie temperature of ferromagnetism. T_0 and T_0' have similar meaning with those in Fig.4.

Fig.10 Composition dependence of the lattice parameters measured at room temperature in $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{25}$ alloy quenched from 600°C .

大する傾向を持つが、立方晶構造を持つ相では Mn 濃度 25 at% 組成で極大となる。 DO_{19} 相から DO_3 相への相変化は 2.0% の体積膨張をとまうことがわかった。格子定数の組成依存性の Mn 濃度 16 および 32 at% 組成における折れ曲がりには DO_3 型から L_{21} 型、および L_{21} 型から DO_3 型構造への相変化によると考えられる。これを X 線回折線の強度から解析した。 DO_3 型と L_{21} 型構造の X 線回折図形は互に良く似ているが、わずかに (200) 面と (111) 面からの規則格子反射の強度が異なっている[†]。

† ブラッグ反射角 2θ が 40° よりも高角度側にある 222, 311 などの反射は強度が 200, 111 反射に比較して弱いので測定誤差が大きくなると思われる。そこで 200 および 111 反射の強度を解析して DO_3 型と L_{21} 型構造の判別をした。積分強度は同じ測定を 3~5 回くり返し、その平均値をとった。積分強度の測定誤差は 10% である。

Ni_2MnSn 組成の L_{21} 型構造の単位格子において Fig. 11 に示すように Ni, Mn, Sn 原子が存在する部分格子をそれぞれ α, β, γ とすれば, Ni_3Sn 組成の DO_3 型構造の単位格子においては, Ni 原子は α, β 位置に, Sn 原子は γ 位置にそれぞれ存在する. そこで $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{25}$ 合金の 200 および 111 反射に対する構造因子, F_{200} および F_{111} の組成依存性は次のように計算される.

Fig. 11 Unit cell of the L_{21} -type superlattice, which consists of three kinds of sublattice sites, α, β and γ .

(1) DO_3 型構造の場合

Sn 原子は γ 位置に存在し, Ni および Mn 原子は α および β 位置に同じ確率で存在すると仮定すれば, 次式が得られる.

$$F_{200} = F_{111} = f_{\text{Sn}} - f_{\text{Ni}} - (f_{\text{Mn}} - f_{\text{Ni}})x_m/3.$$

(2) L_{21} 型構造の場合

(a) $x_m \leq 0.25$ の時, Sn 原子は γ 位置に, Mn 原子は β 位置に, Ni 原子は α および β 位置にそれぞれ存在すると仮定すれば, 次式が得られる.

$$F_{200} = f_{\text{Sn}} - f_{\text{Ni}} - 4x_m(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Mn}})$$

$$F_{111} = f_{\text{Sn}} - f_{\text{Ni}} + 4x_m(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Mn}})$$

(b) $x_m \geq 0.25$ の時, Sn 原子は γ 位置に, Mn 原子は β および α 位置に, Ni 原子は α 位置に入ると仮定すれば, 次式が得られる.

$$F_{200} = f_{\text{Sn}} + f_{\text{Mn}} - 2f_{\text{Ni}} + 4(x_m - 0.25)(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Mn}})$$

$$F_{111} = f_{\text{Sn}} - f_{\text{Mn}}$$

ここで x_m は Mn のモル分率, f_i ($i = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Sn}$) は i 原子の原子散乱因子である. この構造因子を用いて 111 反射と 200 反射の積分強度の比, I_{111}/I_{200} , の組成依存性を計算し, 実験から求めた I_{111}/I_{200} と比較して Fig. 12 に示した. Fig. 10 および 12 の結果から, 600°C から急冷された $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{25}$ 合金の立方晶構造を持つ相は Mn 濃度 9~16 at% および 32 at% 以上の領域では DO_3 型構造, 16~32 at% の領域では L_{21} 型の構造を持っていると考えられる. なお化学量論的組成をもつ Ni_3Sn および Ni_2MnSn 合金の立方晶構造は DO_3 型および L_{21} 型であることは既に多くの研究者により報告されている⁽¹⁶⁾. なお L_{21} 型構造を持つ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ 合金の示差熱分析曲線には規則 -

Fig. 12 The normalized intensity of the X-ray diffraction lines, I_{111}/I_{200} , observed in $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{25}$ alloy quenched from 600°C . The calculated value of I_{111}/I_{200} for the DO_3 -type structure (dashed line) and that for the L_{21} -type structure (full line) are also shown in the figure. The L_{21} -type structure is expected to appear in a range of 16~32 at% Mn and the DO_3 -type structure outside this range.

不規則変態に対応すると思われるような吸熱ピークは 800°C の高温まで見られなかった. DO_3 型と L_{21} 型構造の高温における平衡状態図は今のところ不明である. Fig. 10 に示した Mn 25 at% 組成における格子定数の極大は L_{21} 型の規則化と関係があると考えられる.

4. Ni-Mn-Sn 系のマルテンサイトおよびマッシブ変態

$\text{Ni}_{71}\text{Mn}_4\text{Sn}_{25}$ 合金を 0°C の水中へ急冷した場合は DO_3 型から 2H 型構造へマルテンサイト変態が起こり, 徐冷した場合は DO_3 型から DO_{19} 型構造へマッシブ変態が起こることがわかった. $\text{Ni}_{71}\text{Mn}_4\text{Sn}_{25}$ 合金においても光学顕微鏡により組織観察を行なった結果, $\text{Ni}_{71}\text{Cu}_4\text{Sn}_{25}$ 合金の場合 (Photo. 1) と同様に, 急冷した試料では針状組織が, 徐冷した試料ではマッシブ組織が現われることがわかった. マルテンサイト変態は $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{25}$ 系の場合, Mn 濃度約 7 at% 以下の組成でのみ観察される.

5. 立方晶構造を持つ相の安定性の電子濃度依存性

一般に $\beta\text{Cu-Zn}$, $\beta\text{Au-Cd}$ などのいわゆる β 相合金と呼ばれる合金⁽¹⁰⁾は, 弾性定数の異方性 $2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ が大きく, $C' = (C_{11}-C_{12})/2$ の温度勾配が正であるという特長を持っている⁽¹⁷⁾. すなわち弾性定数 C' が, C_{11} や C_{44} と比較して, マルテンサイト型の変態点近くの温度で小さくなること, 立方晶構造を持つ相が不安定になることと関係があると報告されている. 例えば Au-Cu-Zn などの合金⁽¹⁷⁾, Ni-Al ⁽²⁰⁾, Ni-Cu-Zn 合金⁽¹⁸⁾, Ti-V などの遷移金属合金^{(19)~(23)}で弾性定数と立方晶構造を持つ相の安定性の関係が議論されている.

$\text{Ni}_{75-x}\text{Cu}_x\text{Sn}_{25}$ および $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{25}$ 系合金で測定されたマルテンサイト型の変態温度 M_s を電子濃度 e/a^* の関

Fig.13 Starting temperature of the martensitic transformation, M_s , in $Ni_{75-x}Cu_xSn_{25}$ (full line) and $Ni_{75-x}Mn_xSn_{25}$ (dashed line) alloys as a function of electron concentration (e/a^*). M_s of $Ni_{52-x}Cu_xZn_{48}$ (dash-dotted line) and $Ni_{52-x}Mn_xZn_{48}$ (dotted line) alloys^{(6),(18)} is also shown in this figure. e/a^* of $Ni_{75}Sn_{25}$ and $Ni_{52}Zn_{48}$ alloys is 11.0 and 10.96, respectively.

数として示すと Fig.13 のようになる。 e/a^* は外殻にある d および s, p 電子の一原子当りの平均電子数を表わし⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾, 3d 電子を除いた自由電子濃度 e/a と区別して用いられる。以前に志水ら⁽¹⁸⁾により調べられた $Ni_{52-x}Mn_xZn_{48}$, $Ni_{52-x}Cu_xZn_{48}$ 系合金の M_s 温度も比較のため Fig.13 に示した[†]。

$Ni_{75-x}Cu_xSn_{25}$ および $Ni_{75-x}Mn_xSn_{25}$ 系において立方晶構造を持つ相は e/a^* が約 10~11.5 の領域で存在し, 特に e/a^* 約 10.7~11.2 の領域では低温で不安定となり, マルテンサイト変態を起こすことがわかった。

多くの研究者により報告されている遷移金属を含む立方晶構造を持つ合金の弾性定数 $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ ^{(18)~(23)} を電子濃度 e/a^* の関数として図示すると Fig.14 のようになる。Fig.14 に示したように立方晶構造を持つ相における弾性定数 C' は $e/a^* = 6$ で最大となり, $e/a^* = 4$ および 11 で非常に小さくなるのが期待される。実際に $e/a^* = 4$ では Ti-Cr 合金⁽¹⁹⁾において, $e/a^* = 11$ では $Ni_{75-x}Cu_xSn_{25}$ および $Ni_{52-x}Cu_xZn_{48}$ ⁽¹⁸⁾系合金において, 立方晶構造を持つ相はマルテンサイト変態を起こす。したがって弾性定数 C' が $e/a^* = 11$ の近くで極小となり, しかも C_{11} や C_{44} と比較して非常に小さいことが, $e/a^* = 11$ で立方晶構造を持つ相が不安定となることと関係があると予想される。

現在までに研究されて来た β Cu-Zn などの合金⁽¹⁰⁾は主として 3d 電子が閉殻を形成している合金系であり, この場合一般に e/a の減少とともに立方晶構造を持つ相は不安定となる傾向を持っている^{(17),(25)}。今回の研究では $Ni_{75-x}Mn_x$

Fig.14 Elastic constant $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ as a function of electron concentration (e/a^*) in bcc alloys^{(19)~(24)}. C' is minimized when e/a^* of an alloy approaches 4 or 11, where the martensitic transformation has been observed in alloys such as Ti-Cr⁽²⁰⁾, Ni-Cu-Sn and Ni-Cu-Zn⁽⁶⁾.

Sn_{25} 系のようにさらに電子濃度を減少させて 3d バンドにホール⁽²⁴⁾を作る(閉殻構造をくずす)と, 合金は強磁性となり, 立方晶構造を持つ相は再び安定となることが明らかとなった点が興味深い。立方晶構造を持つ相が $e/a^* = 11$ の近くで不安定となる原因を明らかにするため, 合金の電子構造, 弾性定数, 強磁性などの研究を今後さらに行なう必要がある。なおこの報告では立方晶とは bcc, B2, DO₃, L2₁ の構造をまとめて指し示している。

IV. 結 言

$Ni_{75-x}Cu_xSn_{25}$ および $Ni_{75-x}Mn_xSn_{25}$ 合金の相変化を調べた結果, DO₃, L2₁, 2H, DO₁₉ 型の 4 種類の構造が見いだされ, マルテンサイト変態, マッソ変態, 強磁性などが観察された。主な結果は次のようである。

(1) $Ni_{75-x}Cu_xSn_{25}$ 系では室温で Cu 濃度の増加とともに β_m (DO₁₉ 型), γ_1' (2H 型), β_1 (DO₃ 型) 相が現われ, $Ni_{75-x}Mn_xSn_{25}$ 系では Mn 濃度の増加とともに β_m , β_1 , β_3 (L2₁ 型) および β_1 の各相が順次現われる。

(2) Cu または Mn 濃度約 6.5 at% 以下の領域で, 高温側の DO₃ 型構造はマルテンサイト変態により 2H 型構造となり, マッソ変態により DO₁₉ 型構造となる。なお $Ni_{75-x}Cu_xSn_{25}$ 系ではマルテンサイト変態は Cu 濃度約 19 at% 以下の組成でも観察される。

(3) DO₁₉ 型構造は加熱により DO₃ 型構造に変態する。この相変態は DO₁₉ $\rightleftharpoons$ 2H $\rightleftharpoons$ DO₃ の 2 段階的に起こっていると考えられる。

(4) $Ni_{75-x}Mn_xSn_{25}$ 合金は Mn 濃度約 8 at% 以上の組成領域で強磁性を示す。

[†] $Ni_{52-x}Mn_xZn_{48}$ 系の場合, e/a^* 10.6 以下の領域では他の相の析出が見られた。Fig.13 では, 3 元合金の M_s は第 3 元素 (Cu, Mn) を添加することにより, $Ni_{75}Sn_{25}$ ($e/a^* = 11.0$) および $Ni_{52}Zn_{48}$ ($e/a^* = 10.96$) 合金の M_s よりも低くなっている。Cu を添加すると e/a^* は増加し, Mn を添加すると e/a^* は減少する。

(5) $\text{Ni}_{75-x}\text{Cu}_x\text{Sn}_{25}$, $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{25}$ 合金の立方晶構造を持つ相は電子濃度 e/a^* が約 11 の近くで不安定となり、マルテンサイト変態を起こす。

おわりに、この研究の一部は文部省科学研究費総合 A および日本学術振興会基礎化学研究助成金により援助されたので、ここに感謝の意を表する。

文 献

- (1) K.Enami, S.Nenno and K.Shimizu : Trans. JIM, **14**(1972), 161.
- (2) J.L.Smialek and R.H.Heheman : Met. Trans., **4**(1973), 1571.
- (3) S.Chakravorty and C.M.Wayman : Met. Trans., **7A**(1976), 569.
- (4) Y.Murakami and S.Kachi : Trans. JIM, **18**(1977), 423.
- (5) 朴 漢龍, 佐分利敏雄, 稔野宗次 : 日本金属学会誌, **37**(1973), 1128.
- (6) Y.Murakami, S.Kachi and S.Shimizu : *New Aspects of Martensitic Transformation*, Suppl. Trans. JIM, **17**(1976), 147.
- (7) W.W.Liang, Y.A.Chang and S.Lau : Acta Met., **21**(1973), 629.
- (8) T.Saburi and C.M.Wayman : Trans. Met. Soc. AIME, **233**(1965), 1373.
- (9) 平林 真, 岩崎 博 : 規則格子と規則不規則変態, 日本金属学会, (1967), 10.
- (10) H.Warlimont and L.Delaey : Prog. Mater. Sci., **18**(1974), 1.
- (11) A.Nagasawa, K.Enami, Y.Ishino, Y.Abe and S.Nenno : Scripta Met., **8**(1974), 1055.
- (12) 杉野重明, 中西典彦, 三谷裕康 : 日本金属学会誌, **29**(1965), 751.
- (13) 渡部安広 : 京大学理学修士学位論文, (1980).
- (14) T.Heumann : Z. Metallk., **35**(1943), 206.
- (15) 渡部安広, 村上勇一郎, 金井塚唯人, 可知祐次 : 日本金属学会講演概要, (1980・10月), 368.
- (16) J.H.Westbrook : *Intermetallic Compounds*, John Wiley and Sons., (1967).
- (17) N.Nakanishi : Prog. Mater. Sci., **24**(1979), 143.
- (18) S.Shimizu, Y.Murakami and S.Kachi : J. Phys. Soc. Japan, **41**(1976), 79.
- (19) E.S.Fisher and D.Dever : Acta Met., **18**(1970), 265.
- (20) H.Warlimont, G.Haush, A.Prasetyo and F.Reynaud : *New Aspects of Martensitic Transformation*, Suppl. Trans. JIM, **18**(1976), 153.
- (21) J.Ashkenazi, M.Dacorogna, M.Peter, Y.Talmor, E.Walker and S.Stenemann : Phys. Rev., **B18**(1978), 4120.
- (22) D.L.Davidson and F.R.Brotzen : J. Appl. Phys., **39**(1963), 5768.
- (23) F.H.Featherstone and J.R.Neighbours : Phys. Rev., **130**(1963), 1324.
- (24) S.Ishida, Y.Kubo, J.Ishida and S.Asano : J. Phys. Soc. Japan, **48**(1980), 814.
- (25) G.Kunze : Z. Metallk., **55**(1964), 227.