度には明らかな組成依存性が認められる。

(4) 析出粒子の成長速度はマトリックス中に溶質原子がまだ少し過飽和に残っている段階から $t^{1/3}$ 則を満足する。

この成長速度に明らかな組成依存性は認められない。

最後に、本研究は古賀重信氏(現在:新日本製鉄株式会社)の先鞭のもとに行われ、また成重真治氏(現在:㈱日立製作所)の実験データの一部を参照したので、ここに厚く感謝の意を表します。

文 献

- (1) E. Kneller: "Fine Particle Theory", *Magnetism and Metallurgy*, Ed. by A. E. Berkowitz and E. Kneller, Academic Press, (1969), Chapter 8.
- (2) J. J. Becker: Trans. AIME, **209** (1957), 59.
- (3) J. D. Livingston: Trans. Met. Soc. AIME, **215** (1959), 566.
- (4) K. Krop, J. Mizia and A. Korbel: Acta Met., **15** (1967), 463.
- (5) A. Knappwost und H. Förster: Z. Phys. Chem. N. F., **61** (1968), 153.
- (6) H. Förster und A. Knappwost: Z. Phys. Chem. N. F., **66** (1969), 215.
- (7) R. A. Oriani: Acta Met., **12** (1964), 1399.
- (8) A. J. Ardell: Acta Met., **20** (1972), 61.
- (9) 磁気測定, 物理測定技術 第3巻, 飯田修一他 編, 朝倉書店, (1967), p. 75.
- (10) H. Böhm: Z. Metallk., **52** (1961), 564.
- (11) *American Institute of Physics Handbook*, Ed. by D. E. Gray, McGraw-Hill, (1972), p. 5-144.
- (12) M. Ernst, J. Schelten and W. Schmatz: Phys. Status Solidi(a), **7** (1971), 469.
- (13) M. F. Ashby and L. M. Brown: Phil. Mag., **8** (1963), 1083.
- (14) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: J. Phys. Chem. Solids, **19** (1961), 35.
- (15) C. Wagner: Z. Electrochem., **65** (1961), 581.

日本金属学会誌 第45巻 第7号(1981)667~675

In-Sn 合金のマルテンサイト変態の結晶学的研究

岩崎 仁志* 入戸野 修** 小山 泰正***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 7 (1981), pp. 667~675

Crystallographic Study of the Martensitic Transformation in Indium-Tin Alloys

Hitoshi Iwasaki*, Osamu Nittono** and Yasumasa Koyama***

The $fcc(\beta, c/a < 1) \rightleftharpoons fct(\alpha', c/a > 1)$ phase transformation in indium-rich tin solid solutions has been studied by means of X-ray and electron diffraction, with supplement of metallographic observations. The $\beta \rightleftharpoons \alpha'$ phase transformation is of the diffusionless (martensitic) kind, and takes place with a mechanism involving cooperative atomic movements. The atomic movements of the phase transformation can be explained by considering a coupling of two predominant TA_1 phonon modes with low frequencies, as in the cases of the In-Tl, In-Cd and In-Pb alloys. After the reverse transformation ($\alpha' \rightarrow \beta$) upon heating, the orientations of the reverted β phase crystal do not always agree with the original ones of the initial β phase (matrix) crystal, i.e. the $\beta \rightleftharpoons \alpha'$ phase transformation is not always crystallographically reversible. It was also found that the indium-tin alloys are slightly decomposed during heating for the reverse transformation; the decomposition process depends strongly on the grain size. The behavior of forward and reverse transformations is quite similar to that of the burst type in Fe-Ni alloys, although for the latter a decomposition process does not interfere with the transformation. It is concluded that the partial shape recovery is mainly associated with an imperfect crystallographical reversibility and also that a gradual decrease in shape memory effect, which was observed after keeping at room temperature for a long period of time, is related with the intermediate stage of $\alpha' \rightarrow (\alpha + \beta)$ decomposition. The imperfect crystallographical reversibility may result from the large atomic displacements of the phase transformation.

(Received March 3, 1981)

* 東京工業大学大学院, 現在: 東京芝浦電気株式会社 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. Present address: Toshiba Corporation, Tokyo)

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

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

I. 緒 言

前報⁽¹⁾では、In-(12.9~15 at%)Sn 合金を徐冷した場合、室温で α 相 ($fct, c/a > 1$) と β 相 ($fct, c/a < 1$) が共存すること、しかし急冷処理を施すことにより β 相から α' 相へマルテンサイト変態し、これに関連して変態双晶や形状記憶効果が認められること、さらに α' 相は準安定相で室温に長時間放置すると $(\alpha + \beta)$ 2 相共存状態となり、形状記憶効果は次第に減少し、最終的には消失することを明らかにした。

ところで、著者らの一連の研究^{(2)~(5)}から、In-(18~30 at%)Tl 合金と In-(4.0~5.5 at%)Cd 合金の $fcc \rightleftharpoons fct$ ($c/a > 1$) 相変態、In-(28~35 at%)Pb 合金の $fcc \rightleftharpoons fct$ ($c/a < 1$) 相変態および In-(12~16 at%)Pb 合金の fct ($c/a < 1$) $\rightleftharpoons fco \rightleftharpoons fct$ ($c/a > 1$) 相変態は原子の拡散なしに起り、逆変態過程に伴い形状記憶効果が認められ、また、それらの相変態の際の体積変化 ΔV および変態温度の履歴 ΔT が非常に小さいことから熱弾性型マルテンサイト変態に分類されることが明らかになった。一方、In-Sn 合金の相変態の場合⁽¹⁾、体積変化率 $\Delta V/V$ は約 0.7% で、 ΔT は (29~40) K であり、他の In 基 2 元合金の場合のそれぞれの値よりは大きい、一般の熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金[†](たとえば、Au-Cd 合金で $\Delta T \approx 15$ K, Cu-Al-Ni 合金で 35 K) の場合と比較すると同じ程度かあるいは幾分大きい程度である。また、In-Sn 合金の相変態の変態様式は burst 的であり、逆変態で表面起伏が複雑に変化したり、さらに形状記憶効果が不完全であるなど Fe-Ni 合金のような、いわゆる非熱弾性型マルテンサイト変態に類似する特徴も観察される。このような特徴は、順変態および逆変態における結晶学的方位関係を調べることにより説明されると考えられる。

本研究では、In-Sn 合金の fct ($c/a < 1$) $\rightleftharpoons fct$ ($c/a > 1$) 相変態における表面起伏の変化、結晶構造の温度変化および結晶方位の対応関係などを詳細に調べ、相変態機構および形状記憶機構について考察した。

II. 試料調製ならびに実験方法

本研究では、多くの観察および測定を室温 (293 K) で行うことを考慮して、 M_s 点と A_s 点の中間に室温が位置する In-13.4 at%Sn 合金 ($M_s \approx 278$ K, $A_s \approx 318$ K)⁽¹⁾ を用いた。前報⁽¹⁾と同様な方法により合金塊 (全量約 20 g) を調製し、これを圧延して薄板試料 (厚さ 1 mm 以下) とした。これを 413 $\pm$ 1 K で約 1.7 M_s (20 d) 焼鈍した後、特に粗大な結晶粒 (3 $\times$ 3 mm² 以上) を選んで表面構造観察および X 線回折用の単結晶試料とした。化学研磨には混合溶液 (HNO₃: 20, HF: 10, HBr: 1) を使い、電子回折用あるいは電顕観察用の薄膜は、化学研磨後両面イオンエッチング法 (Ar イオン使用、加速電圧: 1~4 kV, 電流: 10~30 μ A) で作製した。

[†] ここでは、清水謙一、大塚和弘: 金属, 49 (1979), 13 表 1 の値を示す。

相変態過程における結晶構造の変化については、CuK α 線による X 線ディフラクトメータ法で板状多結晶試料 (厚さ 0.3 mm 以下) を用いて調べた。相変態点近傍における測定には加熱炉を用い、昇降温速度 0.03 K/s で加熱・冷却し 5 K ごとに逐次測定した。この温度域での長時間保持は平衡相の析出を引起すので、200 および 002 反射のみを計測し各温度における測定時間 (300~600 s) を短縮した。相変態前後の結晶方位の測定は、厚さ 0.3 mm の粗大結晶粒 (3 $\times$ 3 mm²) 試料を用い室温での透過ラウエ法で行なった。ラウエ写真の撮影時間は 3.6 ks (1 h) 以内である。電子線回折法による熱散漫散乱の観察は電子顕微鏡の傾斜装置を用い、加速電圧 200 kV で行なった。

III. 実験結果

1. 逆変態に伴う表面起伏の変化

逆変態過程を光学顕微鏡下で連続観察した結果、表面起伏の変化は burst 的であるが、その挙動は一様でなく、大別すると、既存の {110} 表面起伏が完全消失する場合、元の表面起伏とはほぼ同方向に弱い表面起伏を生ずる場合、さらに、元の表面起伏の他に新たな方向の表面起伏を生ずる場合があることがわかった。しかし、一般には逆変態後に表面起伏が結晶粒全面にわたって完全消失する例は少なく、他の 2 者の場合の方が頻度高く観察された。

Photo. 1 は逆変態後に元の表面起伏とはほぼ同じ方向に表面起伏を示す試料結晶の例である。後述するラウエ写真撮影の関係上、この場合の写真撮影温度は室温である。Photo. 1 (a) は 413 K から室温に徐冷し、化学研磨した β 相の状態の試料表面を示す。この試料を 403 K で 1.8 ks (0.5 h) 保持後、179 K に急冷した直後の α' 相の表面構造を Photo. 1 (b) に示す。{110} 双晶によるバンド状起伏が左上から右下に走っているのが観察される。一般に In-Sn 合金の急冷相 (α' 相) のバンド構造は、In-Tl 合金や In-Cd 合金の変態双晶構造と比較すると微細であり、また、1 つの結晶粒内では一般に一方のみバンド構造が観察される。たまたま同一結晶粒内で 2 方向の起伏が観察される場合でも、それらの方向の起伏が互に交叉しているような領域は認められなかった。電顕観察の結果⁽¹⁾は主バンド内部に何ら微細な双晶構造などは存在しないことを示した。これらの特徴は、同じ fct ($c/a < 1$) $\rightleftharpoons fct$ ($c/a > 1$) 相変態を示す In-(12~16 at%)Pb 合金の場合⁽⁵⁾と類似している。この試料を 343 K の高温相に 300 s (5 min) 保持して逆変態を完了させた後、冷却し室温で撮った表面写真が Photo. 1 (c) である。弱い表面起伏が観察されるが、これは写真撮影のために室温まで冷却したときに生じたものではなく、逆変態後に元の表面起伏の方向とはほぼ同じ方向に新に生じた表面起伏である^{††}。これは後述する X 線ラウエ解析の結果からも確認された。この試料表面を化学研磨した状態を Photo. 1 (d) に示す。表面は平滑であり、問題の表面起

^{††} 観察上は、恰も元の表面起伏が連続して残っているように見えるが、表面起伏が一度完全に消失する場合もあるので、このような記述をした。

Photo.1 A series of optical micrographs showing the change of the surface structure for an In-13.4at%Sn alloy. (a) a smooth surface of the β phase crystal. (b) a banded surface structure due to the $\{110\}$ transformation twins of the α' phase crystal. (c) taken just after the $\alpha' \rightarrow \beta$ reverse transformation, showing a faint banded structure. Another banded relief is newly formed on the lower left side. (d) taken after chemical polishing. The surface relief disappeared, except the newly formed one.

伏は観察されない。ところで、Photo.1(c)と1(d)において、写真の左下の部分に別の方向の表面起伏が観察される。これは化学研磨によっても消失せず、また、逆変態後にのみ観察されることから、逆変態後に生じた新たな方向の表面起伏であることがわかる。

逆変態に際して他の方向の新しい表面起伏を誘起して変化する場合の典型例を **Photo.2** に示す。Photo.2(a)は β 相の状態では結晶表面を平滑に化学研磨した後、179 K に急冷した直後の表面写真である。一方向に走る $\{110\}$ 双晶バンド構造が観察される。同試料を 0.1 K/s の昇温速度で加熱し 373 K で撮った表面写真が Photo.2(b) である。新たな方向(T2)に走る表面起伏バンド構造は 321 K で burst 的に生成し、その後の加熱でも形態そのものはほとんど変

化しなかった。他の結晶粒内における表面起伏の変化の様子も同様に burst 的であったが、変化の起こる温度は結晶粒の大きさに大きく依存し、小さな結晶粒ほどそのバラつきも大きく約 5 K の温度範囲に広がっていた。表面起伏構造を詳細に観察すると、新に生成した表面起伏バンドは、元の表面起伏の方向に走る各バクアントと交叉してジグザグに屈曲することなく貫通し、かなりの長さにわたって直線的である。

2. 結晶構造の温度変化および経時変化

はじめに加熱過程の結果を示す。**Fig.1** は急冷相(α' 相)から β 相(fct , $c/a < 1$)への逆変態に伴う X 線回折線の温度変化を示す。多結晶試料を 403 K で 3.6 ks 保持した後

Photo.2 (a) is an optical micrograph showing a banded surface relief running in a single direction (T1) in the α' phase crystal. (b) is an optical micrograph taken after the $\alpha' \rightarrow \beta$ reverse transformation. Another set of surface relief bands are observed in a different direction (T2).

Fig.1 A series of 200 X-ray reflection profiles ($\text{CuK}\alpha$) from an In-13.4 at% Sn alloy on heating. (a) taken just after quenching, the α' phase only. (b) 318 K, $\alpha' > \beta$. (c) 323 K, $\beta > \alpha'$. (d) 343 K, the β phase only. This result shows that no metastable phase is appreciated during the reverse transformation from the α' phase to the β one.

179 K に急冷し、室温 (293 K) に戻して測定した X 線回折線が Fig.1(a) である。これは α' 相単相のみによるもので β 相の回折線は全く観察されない。Fig.1(b) は 318 K で測定した X 線回折線、 α' 相のピークの他にすでに 308 K から検出され始めていた β 相の X 線回折線がこの温度で明瞭になる。一方、この温度までは試料結晶表面には何ら表面起伏の異常は認められなかった。Fig.1(c) は 323 K での

X 線回折線、多量の β 相と少量の残留 α' 相によるものである。これに対応して、この温度域 (318~323 K) では新しい方向の結晶表面起伏の生成が著しかった。Fig.1(d) には β 相単相による回折線だけが観察され、逆変態が既に完了したことがわかる。以上の結果は、 α' 相から β 相への逆変態過程には In-(12~16 at%) Pb 合金の相変態の場合⁽⁵⁾に見られたような中間相の存在温度域はないか、あるいはあったとしても非常に狭い温度範囲であろうことを示す。Fig.2 は Fig.1 から求めた格子定数 a と c 、体積の 3 乗根 $V^{1/3}$ および軸比 c/a の温度変化を示す。相変態点におけるそれぞれの値のとりかは、In-Tl 合金や In-Cd 合金の場合⁽³⁾⁽⁴⁾に比較して大きいのが特徴である。

Fig.2 Variation of the lattice spacings, the axial ratio and the cubic root of the unit cell volume with temperature for the In-13.4 at% Sn alloy.

ここで高温相 (β 相) から α' 相への急冷過程における結晶構造変化の結果を述べる。実際には連続観測ができなかったもので、403 K で 3.6 ks 保持した試料を (1) M_s 点 (278 K) 直上の 283 K に急冷した直後、および (2) M_s 点直下の 273 K に急冷した直後の 2 つの場合について、室温で X 線回折線の測定 (測定時間は急冷後 1 ks 以内) を行なった。室温での測定に際しては、試料温度を室温まで戻す過程および測定中に、検出される程度の析出が生じないことを予め確認した。その結果、(1) の場合には β 相単相が、また、(2) の場合には多量の α' 相と少量の残留 β 相が観察された。このことは急冷過程でも中間相が存在しないことを示す。また、上述の条件で急冷した試料における β 相および α' 相の格子定数の値は、実験誤差の範囲で Fig.2 の結果から求めたそれぞれ β 相および α' 相の値と等しかった。

ついて室温における組織および結晶構造の経時変化の結

果を述べる。粗大結晶粒(径1 mm 以上)を持つ試料(厚さ1 mm 程度)の場合、403 K で864 ks(10 d)保持後室温まで徐冷(8.3×10^{-3} K/s)しそのまま放置すると、173 ks(2 d)後にかすかに検出できる程度の微量の析出相が観察され始め、さらに3.46 Ms(40 d)放置したところ **Photo.3** に示す腐食組織が観察された。一方、同様な熱処理を施した微小結晶粒(径0.2 mm 以下)の多結晶試料(厚さ0.3 mm 以下)に関するX線回折の結果は、室温に43 ks(約12 h)放置したときは明らかに β 相だけの回折線を与えるが、86 ks(約1 d)後にはかすかに α 相のピークが検出され始め、さらに時間の経過とともにピーク値が増大することを示した。以上の結果は、結晶粒の小さな試料結晶ほど、また、薄い試料結晶ほど平衡相の析出が短時間のうちに起こり易いことを意味する。同様に、急冷処理した試料の経時変化の結果も、平衡相の析出に関しては徐冷した試料の場合とほぼ同

Photo.3 An optical micrograph showing an etched surface structure of an In-13.4 at% Sn alloy which was aged at room temperature for 3.46 Ms after slow cooling from 403 K to room temperature. An equilibrium α phase is observed to precipitate along the grain boundaries.

じ傾向を示すことがわかった⁽⁶⁾。これらの結果を合すると、いずれの熱処理を施した試料の場合にも、状態図から期待される平衡相が十分に検出できる程度に析出するためには、少なくとも86 ksを要することがわかった。このことは、室温での各種の測定に要する時間が短時間(約3.6 ks以内)ならば、また、比較的大きな結晶粒の試料を用いるならば平衡相の析出による影響は無視できることを示唆する。

3. 低温相と高温相の格子対応

ここでは、相変態における各相の間の格子対応関係をX線透過ラウエ法で調べた結果を述べる。**Photo.4**(a), 4(b)および4(c)は、**Photo.1**(a)で丸印で示した領域から得た、それぞれ徐冷状態(**Photo.1**(a))、急冷状態(**Photo.1**(b))および逆変態直後の状態(**Photo.1**(c))に対応する透過ラウエ写真である。**Fig.3**は**Photo.4**(a)と4(b)の結果をまとめた極点図を示す。ステレオ解析の結果は、急冷相(α' 相)は双晶関係にある2つの兄弟晶(バリエント)からなり、その双晶面は β 相における $(110)_\beta$ に対応することを示す。また、双晶面の指数については、**Photo.1**(b)に観察される表面起伏の方向と垂直な方向に $(110)_\beta$ 極点に乗ることからも確認された。以上のことから、 β 相は急冷によって α' (α)相に相変態し、その際変態双晶面 $(110)_\beta$ を介して2つの兄弟晶が存在することがわかった。また、他のいくつかの観察から $\{101\}_\beta$ タイプの双晶構造は存在しないこともわかった。一方、逆変態後の β 相のラウエ写真(**Photo.4**(c))をステレオ解析した結果、その平均結晶方位は変態前の β 相の結晶方位と同じであった。このことは、逆変態によって結晶方位は可逆的に元の結晶方位に戻ることを示す。しかしながら、詳細に観察すると、**Photo.4**(c)ではラウエ斑点が僅かながら2つに分離している。他のいくつかの実験から、このようなラウエ斑点の分裂は逆変態後の試料表面に弱い表面起伏バンド構造が観察される場合の特徴であり、

Photo.4 X-ray Laue photographs corresponding to various states of the crystal portion which was indicated by the circle in **Photo.1**(a).

(a) taken after slow cooling from 413 K to room temperature, corresponding to the β phase.

(b) taken just after quenching, corresponding to the α' phase.

(c) taken after the $\alpha' \rightarrow \beta$ reverse transformation, corresponding to the β phase.

斑点の分裂の様子は試料ごとに異なっていることがわかった。

次に逆変態により元の表面起伏の方向の他に新しい方向にも表面起伏バンドが出現する場合の結果を述べる。Fig. 4 のステレオ極点図は Photo. 2(b) で示した結晶領域から得た逆変態後のラウエ写真の解析結果である。この場合、ここでは写真を示さないが、逆変態後のラウエ斑点は、先の Photo. 4(c) の斑点と比較して、形状そのものが大きく歪み、したがって試料にかなり大きな逆変態歪が存在していることがわかる。これらの斑点を用いた方位解析の精度は $\pm 3 \times 10^{-2}$ rad (約 2°) である。ステレオ解析の結果、ラウ

エ写真の回折図形は逆変態後に新に生成した表面起伏が $(011)_\beta$ を双晶面とする 2 つの兄弟晶に起因すると考えると十分よく説明されることがわかった。このことは表面起伏のトレース (T2) に垂直な方向に $(011)_\beta$ 極点が一致することからも確認される。

4. 温度散漫散乱の強度分布

Photo. 5 は変態前の β 相合金薄膜から得た 295 K での電子線回折図形である。電子線の入射方向は、それぞれ Photo. 5(a) の場合が $[11\bar{1}]$ 方向に、Photo. 5(b) の場合が $[33\bar{2}]$ 方向に平行である。いずれの結晶方位においても、逆格子点を結び、散乱ベクトルに垂直な方向に著しい熱散漫散乱 (TDS) が観察される。TDS ストリークの交点が恰も逆格子点であるかのように見える程、強い TDS が存在していることがわかる。これらの TDS は、他の In 基合金の場合⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁷⁾と同様に逆格子空間に $\{110\}$ で指数付けできる面上の 2 次元的な強度分布を持っている。また、急冷直後の α' 相合金薄膜についてもほぼ同様な TDS の強度分布が観察された。これらの事実は、In-Sn 合金の場合にも相変態点近傍で低振動数の音響型横波フォノン (TA_1) の存在が顕著であることを意味し、この解析によって相変態における原子変位についての情報を得ることができる^{(8)~(10)}。

Fig. 3 Stereographic projection showing the crystallographic relation between the α' and the β phases, analyzed from the Laue photographs shown in Photo. 4 (a) and 4 (b). Projection for the β phase crystal ($c/a=0.92$).

Fig. 4 Stereographic projection of the β phase crystal which was retransformed from the α' phase. Indicated on projection are the normals to the traces of the $\{110\}$ twins shown in Photo. 2(b), (T1) and (T2).

Photo. 5 Electron diffraction patterns from a single variant in an In-13.4 at% Sn alloy. Electron incidences are nearly parallel to the $[11\bar{1}]$ direction for (a) and the $[33\bar{2}]$ direction for (b), respectively. These patterns show non-radial diffuse scattering (TDS) which is associated with lattice vibrations.

IV. 考 察

In-Sn 合金におけるマルテンサイト変態は、高温相と低温相で結晶の対称性(4/m mm)そのものは変化しない相変態である。その変態様式は他の In 基合金の熱弾性型マルテンサイト変態の挙動とは異なり、逆変態に際し表面起伏が消失または弱まる場合の他に、新しい方向にも表面起伏を生ずる場合がある。ここで各相の結晶方位の対応関係から $\beta \rightleftharpoons \alpha'$ (α) 相変態の変態機構を考察する。

著者らは⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁷⁾In 基合金には{110}面上に2次元的な強いTDSが観察されることなどから、低振動数の音響型横波フォノン({110}面上の<110>方向への一様な原子の連携移動に対応する)のうちで優勢な2つのフォノンのカップリングを考えることによってIn基合金における相変態の際の原子変位が十分に説明できることをすでに示した。In-Sn 合金においても強いTDSが観察されていること、また、立方格子が僅かに歪んだ格子間に起こる相変態であることなどから、In-Sn 合金の相変態の場合も、他のIn基合金の場合と同様に同様な取扱い、つまり1つのTA₁フォノンに対応して1つのせん断変位を対応させることによって、相変態における原子変位が記述できであろうと考えた。

実際の取扱いにおいては、相変態の際の原子変位が最小になるように、振幅の等しい2つのTA₁フォノンが結合すること(カップリング)を仮定する。例えば、カップリング・フォノン{(波数ベクトル $\mathbf{q}=0//[110]$, 変位ベクトル $\mathbf{e}//[1\bar{1}0]) + (\mathbf{q}=0//[011]$, $\mathbf{e}//[0\bar{1}1])$ }を考えると、実際の原子変位は $\{(110)[1\bar{1}0]2\epsilon + (011)[0\bar{1}1]2\epsilon\}$ (2ϵ は微小せん断量に対応する)で表現され、結果としてFig.5に示される軸対応が得られる。つまり、初めのβ相における結晶軸表示を $(a, b, c) = (1+\epsilon, 1+\epsilon, 1-2\epsilon)_\beta$ とすると、相変態による結晶軸変化は $(1+\epsilon, 1+\epsilon, 1-2\epsilon)_\beta \rightarrow (1+2\epsilon, 1-\epsilon, 1-\epsilon)_{\alpha'}$ (バリエントA1)となり、原子の変位は恰もa軸方向にεの伸長変位、b軸方向に2εの収縮変位およびc軸方向にεの伸長変位を起こしたかのように記述される。一方、軸比 c/a は $(1-2\epsilon)/(1+\epsilon) = 1-3\epsilon < 1$ から $(1+2\epsilon)/(1-\epsilon) = 1+3\epsilon > 1$ と変化する。同様に他の種類のカップリング・フォノンでは、軸対応として $(1+\epsilon, 1+\epsilon, 1-2\epsilon)_\beta \rightarrow (1-\epsilon, 1+2\epsilon, 1-\epsilon)_{\alpha'}$ (バリエントB1)が結果し、これがバリエントA1と合せて2つの兄弟晶をなす。この場合の双晶面は(110)であり、実際に急冷相(α'相)には(110)双晶による表面起伏が観察された(Photo.1(b))。ところで、急冷相(α'相)には{101}_βタイプの双晶は観察されなかった。この事実は、 $(1+\epsilon, 1+\epsilon, 1-2\epsilon)_\beta \rightarrow (1-\epsilon, 1-\epsilon, 1+2\epsilon)_{\alpha'}$ で示される軸対応が大きな原子変位(たとえば、 $\{(101)[1\bar{0}1]4\epsilon + (011)[0\bar{1}1]4\epsilon\}$ で表現される原子変位)を必要とするため、実際の急冷の際には起こらなかったことを示すものと考えられる。

一方、加熱時における逆変態過程でも同様な取扱いで原

Fig.5 The lattice correspondence in the $\beta \rightleftharpoons \alpha'$ phase transformation. The axial lengths are expressed along the a, b and c directions, respectively. 2ϵ denotes a small shear angle which corresponds to a cooperative atomic movement of the phase transformation. The variants marked with the prime (') result from larger atomic displacements than those in the other variants.

子変位を考えると、Fig.5に示すように、バリエントA1 $(1+2\epsilon, 1-\epsilon, 1-\epsilon)_{\alpha'}$ は $(1+\epsilon, 1-2\epsilon, 1+\epsilon)_\beta$ (B)あるいは $(1+\epsilon, 1+\epsilon, 1-2\epsilon)_\beta$ (C)に軸変化する。この2つの兄弟晶(BとC)は互に(011)双晶関係にあるものである。また、バリエントB1 $(1-\epsilon, 1+2\epsilon, 1-\epsilon)_{\alpha'}$ についても同様に逆変態後に、 $(1+\epsilon, 1+\epsilon, 1-2\epsilon)_\beta$ (C)あるいは $(1-2\epsilon, 1+\epsilon, 1+\epsilon)_\beta$ (A)に軸変換することができる。また、Fig.5には、主軸(この場合、結晶対称性が4/m mmなのでc軸)の方向が保存される相変態、つまり $(1+2\epsilon, 1-\epsilon, 1-\epsilon)_{\alpha'}$ (A1) $\rightarrow$ $(1-2\epsilon, 1+\epsilon, 1+\epsilon)_\beta$ (A')および $(1-\epsilon, 1+2\epsilon, 1-\epsilon)_{\alpha'}$ (B1) $\rightarrow$ $(1+\epsilon, 1-2\epsilon, 1+\epsilon)_\beta$ (B')という軸変換も示されている。この軸変換は原子変位が大きい場合に対応している。以上のような結晶軸の対応関係から期待される逆変態後の表面起伏の模式図をFig.6に示す。Fig.6(a)は、α'相の2つのバリエント(A1とB1)が共に元のβ相 $(1+\epsilon, 1+\epsilon, 1-2\epsilon)_\beta$ と同じ軸表示を持つバリエントC $(1+\epsilon, 1+\epsilon, 1-2\epsilon)_\beta$ に逆変態した場合に対応し、このときは表面起伏は消失することが期待される。実際に、逆変態後に表面起伏が消失した領域が局所的ながら稀に見出される。本論文に示した写真ではPhoto.2(b)は突如と承知した領域でそのような場合が観察される。しかしながら、大部分の結晶領域では弱い表面起伏が観察される場合が多かった。これは、In-Sn合金の相変態の変態様式がburst的であり、相変態時の体積変化率が大きく、相変態における原子変位が他のIn基合金の相変態の場合よりも大きいことに起因すると

Fig.6 Surface configurations expected from the lattice correspondence shown in Fig.5.

考えられる。この点をもう少し詳しく説明する。Fig.5で表示された軸対応関係は広義の Bain 変形、換言すると相変態前後における結晶軸の微小な回転変位を無視した取扱から導出されたものであり、厳密には結晶軸の絶対的方位に関する情報を含んでいない。一方、相変態時の原子変位が大きい場合には、原子のせん断変形によって結晶軸の微小回転などが誘起される。したがって、バリエーション A1 から逆変態で生成するバリエーション C とバリエーション B1 から生成するバリエーション C とは互に僅かに異なる結晶学的方位を持ち、平均の界面として元の α' 相の (110) に沿った弱い表面起伏を示すことになる。この表面起伏が小さい、したがって方位差が僅かであることは化学研摩によって容易に平滑に研摩されることから明らかである。このような元の母相の結晶方位に完全には戻らない例は、変態温度ヒステリシス ΔT (~ 400 K) が大きく、変態様式が burst 的である Fe-30%Ni 合金^{(11)~(14)}などでは普通に見られている特徴である。

ここで逆変態後に新たな方向に表面起伏を出現する場合について考察する。Fig.6(b)は相変態時に最小の原子変位のみを仮定したときに期待されるバリエーション間の表面起伏の形態を示す。すなわち、A1 から2つのバリエーション C と B、また、B1 から C と A のバリエーションが結果する場合に対応する。B と C が (011) 双晶関係にあり、A と C が (101) 双晶関係にあるので、逆変態後に出現する表面起伏は、元の α' 相の (110) 双晶起伏の方向に対してジグザクと屈曲することになる。また、この場合には、バリエーション A と B は互に (110) 双晶関係にあるので、全体としてかなり複雑な表面起伏構造になることが予想される。しかしながら、本実験では Fig.6(b)に対応する表面起伏構造は観察できなかった。実際に観察された例は、Fig.6(c)あるいは Fig.6(d)で図示されるようなものであった。ここで、Fig.6(d)は α' 相における各バリエーション A1 および B1 が、それぞれバリエーション C と B およびバリエーション C と B' に逆変態して、それらが (011) 双晶関係になっている場合に対応す

る。In-Sn 合金の相変態の変態様式は burst 的であることから、Fig.6(b)で図示するような原子変位の小さな変態過程を経て相変態する方式をとらず、一度生成した表面起伏 (β 相) を長手方向に直線的に成長させることにより、バリエーション B1 からバリエーション B' への逆変態を起こさせ、相変態時の大きな変態歪を緩和したものと考えられる。このような逆変態挙動は、他の In 基合金の場合よりもむしろ非熱弾性型マルテンサイトの変態を示す Fe-Ni 合金の場合⁽¹²⁾⁽¹³⁾の特徴に類似している。

最後に、逆変態過程に付随して観察された不完全な形状記憶挙動⁽¹⁾の原因について述べる。形状記憶効果を調べた多結晶試料片は厚さが 0.15 mm のものであった。本実験の結果は、試料厚が薄いほど、また、結晶粒が小さいほど急冷後の室温放置で短時間のうちに平衡相の析出が起こり易いことを示した。したがって、形状記憶挙動を調べた試料片では、検査時にすでに形状回復には関与しない領域が存在することが考えられるが、これに起因する形状記憶の不完全性は2次的であろう。不完全な形状記憶の主な原因は、Fig.5で示したように、急冷相の結晶方位が逆変態後に必ずしも元の母相の結晶方位に戻らない場合があることによると考えられる。すなわち、逆変態後に母相の結晶方位 ($1+\epsilon, 1+\epsilon, 1-2\epsilon$) と同じ方位に戻るのはバリエーション C だけで、他のバリエーションは全て母相と異なる結晶方位のものである。このような場合には、加熱過程で逆変態によって元の母相と全く同じ結晶方位に戻るの、試料結晶の一部分であって、それに対応する量だけ形状回復が期待され、全体としてみると不完全な形状記憶になることが理解できる。

V. 総 括

In-Sn 合金の $fct(c/a < 1) \rightleftharpoons fct(c/a > 1)$ 相変態過程における表面起伏構造の変化、結晶構造の温度変化および結晶方位の対応関係を光学顕微鏡法および X 線・電子線回折結晶学の方法で調べ、相変態機構および形状記憶機構について考察した。主な結果を以下に示す。

(1) In-Sn 合金における $\beta \rightleftharpoons \alpha'$ 相変態は原子の連携運動 (せん断変位) によって起こるマルテンサイトの (無拡散) 変態である。相変態の際の各相の格子対応は、他の In 基合金の相変態の場合と同様に、低振動数の音響型横波フォノンのうちで優勢な2つのフォノンのカップリングを考えることによって説明できる。

(2) 逆変態過程における表面起伏の変化は burst 的で、その挙動は様でなく、逆変態後に全く表面起伏を示さない場合、元の α' 相の表面起伏と同じ方向に弱い表面起伏を示す場合、さらに元の表面起伏の他に新たな方向の表面起伏を生ずる場合に大別され、一般には後2者の場合が多く観察される。

(3) 相変態前後の結晶方位の可逆性については、逆変態

後に変態前の母相(β 相)の結晶方位とほぼ同じ結晶方位に戻る場合と異なる結晶方位に戻る場合がある。この格子対応関係から表面起伏構造が十分説明できる。また、完全には元の母相の結晶方位に戻らないのは、In-Sn 合金の相変態様式が burst 的であり、相変態における原子変位が大きいためであるとして説明される。

(4) 加熱過程で観察された不完全な形状回復の主な原因は、急冷相の結晶方位が逆変態後に必ずしも元の母相の結晶方位に戻らないことにある。また、急冷後室温に放置しておくで次第に形状記憶効果が弱まるという事実は、平衡相の析出・成長と関連して説明できる。

最後に本研究の費用の一部は文部省科学研究費補助金によった。ここに謝意を表します。

文 献

- (1) 入戸野 修, 岩崎仁志, 小山泰正: 日本金属学会誌, **44**(1980), 899.
- (2) 入戸野 修, 小山泰正: 日本金属学会誌, **42**(1978), 56.
- (3) 小山泰正, 入戸野 修: 日本金属学会誌, **43**(1979), 262.
- (4) 小山泰正, 入戸野 修: 日本金属学会誌, **43**(1979), 696.
- (5) 小山泰正, 浮穴俊康, 入戸野 修: 日本金属学会誌, **44**(1980), 1431.
- (6) 岩崎仁志: 修士論文(東京工業大学, 1981).
- (7) 小山泰正, 入戸野 修: 日本金属学会誌, 投稿中.
- (8) G.Honjo, S.Kodera and N.Kitamura: J.Phys. Soc. Jpn., **19**(1964), 351.
- (9) K.Komatsu and K.Teramoto: J.Phys. Soc. Jpn., **21**(1966), 1152.
- (10) Y.Kashiwase, Y.Kainuma and Y.Matsuoka: J.Phys. Soc. Jpn., **35**(1973), 573.
- (11) Z.Nishiyama: Sci. Rep. Tôhoku Univ. Series I, **23**(1934), 637.
- (12) S.Kajiwarra: Phil. Mag., **39**(1979), 325.
- (13) S.Kajiwarra: Phil. Mag., **41**(1980), 403.
- (14) H.Kessler and W.Pitsch: Arch. Eisenbütt. Wes., **38**(1967), 321.

日本金属学会誌 第 45 巻 第 7 号(1981)675~682

X線小角散乱法による Al-Ag および Al-Zn 合金の 初期時効に関する研究

山 口 浩 一* 西 川 精 一**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 7(1981), pp. 675~682

Study on Initial Stage of Aging in Al-Ag and Al-Zn Alloys by Small Angle X-Ray Scattering

Koichi Yamaguchi* and Seiichi Nishikawa**

The decomposition of super saturated solid solution of aluminum alloys is generally considered to occur very rapidly even at room temperature, and so the techniques of quenching and handling a specimen bring important effects on experimental results. In the present study, a cryostat for small angle X-ray scattering has been improved in order to set a quenched specimen into the apparatus within a few seconds under 200 K. The aging processes at the vicinity of 273 K in Al-2.4 at%Ag and Al-9.4 at%Zn alloys are investigated. At an early stage of aging an increase in the integrated intensity of diffuse scattering is observed. The relation of Porod's approximation can not be applied to this stage, and a linear relation between logarithms of intensity and aging time is obtained by Rundman's method. The above results show that a spinodal decomposition occurs at this stage. The spinodal temperatures of the two alloys are 413 K and 333 K, respectively. A transient stage is observed before the normal spinodal decomposition by Cahn's theory, at which the intensity of diffuse scattering increases over the whole range of scattering angle. The transient phenomenon is considered as the results of complex interactions among the concentration fluctuations before and after aging and the rapid decay of quenched-in vacancies. The initial stage of aging of these alloys is concluded to be subdivided into the three stages; the first is a transient stage, the second is a spinodal stage, and the third is a stage of reaction saturation.

(Received April 30, 1981)

* 東京大学大学院。現在: 京都セラミック株式会社総合研究所(Graduate School, University of Tokyo, Tokyo. Present address: Central Research Laboratory, Kyoto Ceramic Co., Ltd., Kokubu, Kagoshima)

** 東京大学生産技術研究所(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)