日本金属学会誌 第 48 巻 第 9 号 (1984) 881-889

Fe-Pd 合金系の FCC-FCT 熱弾性型マルテンサイト 変態の電子顕微鏡観察*

杉山 昌章** 大嶋隆一郎*** 藤田 英一***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 9 (1984), pp. 881-889

Transmission Electron Microscopy of FCC-FCT Thermoelastic Martensite Transformation in Fe-Pd Alloys

Masaaki Sugiyama**, Ryuichiro Oshima*** and Francisco Eiichi Fujita***

The thermoelastic martensite transformation from fcc to fct exists prior to the non-thermoelastic transformation to bct in Fe-Pd alloys containing about 30 at% palladium. The structure of the fcc austenite is a disordered one, similar to In-Tl and Mn-Cu alloys. The temperature hysteresis and volume change in the fcc-fct transformation are small, and the tetragonality of fct martensite phase increases on cooling. The behavior is like the second order transformation. In this study, the specimens with the M_s temperatures between 300 K and 160 K were prepared, and the internal structures of the fcc austenite and fct martensite were precisely examined before and after the fcc-fct transformation by X-ray analysis and optical and electron microscopy. The results are summarized as follows: (1) $\{110\}$ internal twins were not introduced into a fct martensite in the beginning of the transformation, but rapidly appeared as the tetragonality of a fct martensite increased. (2) Microtwins observed in the *in situ* electron microscopy were identified as internal twins rather than thin fct martensite crystals. (3) A remarkable tweed pattern was observed in the fcc austenite and the fct martensite phase by electron microscopy. The tweed contrast was closely connected with the internal twins, in such a way that the former grew to the latter during the transformation. (4) The directional arrangement of the tweed pattern was perfectly broken by heating up to 200 K above M_s temperature. This change in the tweed pattern was reversible for cyclic heatings and coolings.

(Received April 12, 1984)

Keywords: martensitic transformation, iron-palladium alloys, shape memory effect, electron microscopy, optical microscopy, X-ray diffractometry, transformation mechanism, internal twins, tweed pattern, thermoelastic martensite transformation

I. 緒 言

Pd 濃度が 30 at% 付近の Fe-Pd 合金系には fcc-fct マルテンサイト変態が存在する⁽¹⁾⁽²⁾. この変態の温度履歴は 10 K 以下と小さく熱弾性型マルテンサイト変態に分類され, 良好な形状記憶効果を示す. さらに fct 相は冷却により, 従来の Fe 系合金に多く見られる bct マルテンサイト相へと非熱弾性型マルテンサイト変態を起こす⁽³⁾. 我々は上記の一連の研究により, 変態に伴う体積変化は小さく fct 相の軸比は冷却により連続的に変化すること, fcc-fct 変態に伴い $\{101\}$ 双晶構造の表面起伏バンドが始めは弱いコントラストで出現し, 次第に明瞭になり成長していくこと, およびその過程で容易に双晶反転を起こすことを報

告した⁽⁴⁾. これらの振舞いは, Bowles ら⁽⁵⁾によって見いだされた In-Tl 合金に代表される他の fcc-fct 変態と類似している.

従来, 種々の合金系において報告されている fcc-fct 変態は非常に 2 次転移の様相の強い変態であり, また変態温度近傍では, 弾性定数の減少に代表される格子軟化現象が報告されている⁽⁶⁾. これに基づき, 理論的にはランダウの相転移論の適用や⁽⁷⁾, ソフト・フォノンの立場から⁽⁸⁾の考察が進められている. 一方, 結晶学的研究に関しては, 最近では In 系 2 元合金における小山と入戸野による研究や⁽⁹⁾, Mn-Cu 合金系における Basinski と Christian による研究⁽¹⁰⁾等がある. しかしながら, 表面起伏変化に基づく組織学的研究が多く, 微視的な研究はあまり行なわれて

** 大阪大学大学院生 (Graduated Student, Osaka University, Toyonaka)

*** 大阪大学基礎工学部物性物理工学科 (Department of Material Physics, Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka)

* 1984 年 4 月日本金属学会東京大会に一部発表

おらず少ない。In-Sn 合金⁽¹¹⁾や Mn-Cu 合金⁽¹²⁾⁽¹³⁾等において電子顕微鏡による組織観察が報告されている程度である。何れの場合も fct マルテンサイト晶の内部組織はないとされているが、電子顕微鏡像と光学顕微鏡像の間で観察される fct マルテンサイト晶の大きさが 2 桁も異なり、両者の組織の対応は明確ではない。Fe-Pd 合金系においては、既に著者の一人が内部双晶の存在を報告したが⁽³⁾、本系においても電子顕微鏡像と光学顕微鏡像との対応付けは出来ていない。fcc-fct 変態機構を考える上では、内部双晶等に代表される fct 晶の内部組織の研究は不可欠であり、光学顕微鏡で観察される表面起伏バンドと電子顕微鏡像との対応付けが必要である。

本研究はこの様な立場から、光学顕微鏡像と電子顕微鏡像の一对一の対応付けを行ない、fct マルテンサイト晶の内部組織を明確にすることを目的とした。そのために、 M_s 温度が室温以上である試料を作成し、同じ試料部位に対して光学および電子顕微鏡観察を行ない、その対応付けに成功した。また母相の微細組織⁽⁹⁾についての詳細な観察を行ない、fcc-fct 変態機構について考察した。

II. 実験方法

電解鉄および純度 99.95% の Pd を期待する合金濃度の割合で混合し、アーク溶融後 1373 K で 259.2 ks の均一化焼鈍を行ない、ボタン状インゴットを得た。さらに冷間圧延、1173 K での歪み取り焼鈍を数回繰り返した後氷水中に急冷し、厚さ約 50 μm の箔状試料とした。以後、電子顕微鏡観察試料との対比から、これをバルク試料と呼ぶことがある。試料の一部は共同研究用サンプルとして、田中貴金属工業㈱において高周波溶解されたものである。それらも同様な熱処理を施し、本研究用の試料とした。その後の熱処理および実験過程での各結果において、2 種の試料の状態に差違のないことが確認された。

本実験に用いた試料組成は、それぞれ 29.4, 29.8, 30.6 at%Pd のもので何れも化学分析によって決定した。各試料の相状態、格子定数は X 線回折法により求め、表面起伏変化は光学顕微鏡により観察した。使用した顕微鏡はオリンパス倒立型金属顕微鏡 MG に低温ステージを取付けたものである。この合金の fcc-fct 変態温度は、電気抵抗では顕著な変化が現われないので表面起伏変化から求める方が正確である。

このようにして相変態の基本的特性が明確になった各試料について、透過電子顕微鏡観察を行ないその微細組織および構造の変化を調べた。各試料は酢酸：過塩素酸：メタノール=9:1:1 の混酸中で 273 K, 10 V, 0.4 A の条件で電解研磨を行ない、 $\phi 3\text{mm}$ のメッシュに挟み観察に供した。観察は加速電圧 200 kV の JEM200 CX 電子顕微鏡に取付けた、二軸傾斜型低温ステージおよび高温ステージを用い、123 K~473 K の広い温度範囲に渡って行なった。観察温度は銅-コンスタンタンおよび白金-白金 (13% ロジ

ウム) 熱電対を、それぞれ各ステージの試料部位に取付け測定した。本試料は特に強い強磁性材料であり、傾斜中に対物レンズポールピース内の磁場によって試料が曲がるために、連続的な傾斜実験が出来ない。本実験では磁性体観察用ポールピース (AMG) を併用し、試料位置での磁場を数 T から 0.5 mT 程度まで下げて、傾斜の連続性を確保した。

III. 実験結果

1. 表面起伏変化と X 線回折像

Fe-29.4 at%Pd 合金の室温での光学顕微鏡組織写真を Fig.1 に示す。バンド状の表面起伏としてほぼ全面に観察されるのが、fct マルテンサイトである。これらのトレースは {101} であり⁽⁴⁾、バンド幅は数 μm である。写真上、各粒内で規則的にバンドが折れ曲がって観察されるのは、{111} 焼鈍双晶の存在による。本試料を約 0.017 K/s で加熱していくと、302 K で各バンドは消失した。再び冷却した際には 300 K でバンドの出現が始まり、その変態温度履歴は 2 K の幅しかない。同一結晶粒に注目すれば、繰り返し昇降温過程におけるその変態温度は同一である。しかしながら、結晶粒によって若干の差違があり、約 290 K まで変態の始まらない結晶粒もあった。 M_s 温度は 300 K とする。室温でのこの組成の合金の X 線回折結果を Fig.2 に示す。図はそれぞれ {111}, {200} および {220} 回折ピークである。Fig.2 (b) の Si {220} ピークは測定面に塗布した標準試料の Si 粉末による。図中に示したように、fct 相の正方性に起因する回折線の分離および残留オーステナイトの存在が明確に認められる。上述の光顕観察の結果と較べると、fcc オーステナイトによる回折ピークが明瞭に存在することから、内部よりも表面近傍ではその変態開始温度が数 K 高いように思われる。回折角から求めた格子定数は、残留オーステナイト相が $a_0=0.3750\text{ nm}$, fct マルテンサイト相が $a=0.3796\text{ nm}$, $c=0.3653\text{ nm}$ ($c/a=0.962$) であった。{200} および {220} 回折ピークは明白な 2 相共存状態を示しているが、{111} 回折ピークは全く変化を受けず、その半値幅は標準 Si の単一回折ピークとほぼ同じであり

Fig.1 Optical micrograph showing surface relief of fct martensite in Fe-29.4 at%Pd.

Fig.2 Room temperature X-ray diffraction patterns showing coexistence of fcc austenite and fct martensite of Fe-29.4 at%Pd.

注目に値する。これは fcc 相と fct 相が混在しているのにもかかわらず、両者の間で $\{111\}$ 面間隔が全く変化していないことを示している。

2. fct マルテンサイト晶の内部構造

fct マルテンサイトの内部構造を調べるために、 M_s 温度が 300 K でバルク状態において既に fct 相を含む Fe-29.4 at%Pd 合金の電子顕微鏡観察を行なった。Fig.3 (a) は fct マルテンサイト領域を低倍率で撮影した明視野像である。写真中央部からの制限視野電子回折像を Fig.3 (b) に示す。晶帯は $[011]$ に近く、トレース解析の結果から上下に走る境界の面指数は $\{1\bar{1}1\}$ であり、焼鈍双晶となっていることが確認された。この試料をメッシュに挟んだ状態で光顕観察すると、Fig.4 中の白枠で示すように、電顕で観察した場所の表面起伏が観察され、一対一の対応付けをすることが出来た。双方の焼鈍双晶の幅は $5.6\mu\text{m}$ と一致している。両写真の対応から、Fig.3 の焼鈍双晶内に観察される各バンドが、光顕で表面起伏バンドとして観察された fct マルテンサイトの各兄弟晶であることが分かる。Fig.5 は Fig.3 の中央領域の拡大写真で、矢印で示すように各兄弟晶の中に同じトレースを持つ厚さ約 35 nm の薄い双晶板が伸びてきている。これらの双晶は、初めは存在せず観察中成长してきたもので、電子線照射により生じた熱応力に起因した内部双晶と思われる。また、写真下方には別の方位のバンド組織も観察される。

Fig.3 Transmission electron micrograph (a) showing fct martensite bands and the selected area diffraction pattern (b) of Fe-29.4 at%Pd.

Fig.4 Optical micrograph of electro-polished Fe-29.4 at%Pd specimen for transmission electron microscopy. White framed area corresponds to the electron micrograph of Fig.3.

Fig.5 Thermal stress induced internal twins (indicated by arrows) in fct martensite of Fe-29.4 at%Pd.

Fig.3 の左側の fct マルテンサイト領域の延長上にあたる部分を拡大したものを Fig.6 に示す。写真中矢印で示すように観察中薄い双晶板が成長してきたが、他に顕著な内部双晶は認められない。各 fct 晶の内部にはツード状の微細組織が観察され、回折像には $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びたストリークが現われた。次に、この fct 兄弟晶の境界面指数を決めるために境界が入射電子線と平行になるように試料を傾斜して解析した結果、境界面は $(0\bar{1}1)$ 双晶面であっ

Fig.6 Transmission electron micrograph showing fct martensite bands with mottled substructure in Fe-29.4 at%Pd. Thin plate twin indicated by an arrow was introduced by thermal stress.

Fig.7 Transmission electron micrograph showing the appearance of internal twins in a fct martensite variant at 273 K of Fe-29.4 at%Pd.

Fig.8 Transmission electron micrograph showing fct martensite variants with {011} internal twins in the bulk specimen of Fe-29.4 at%Pd.

た。この試料を冷却していくと、上記の内部双晶を持たない fct マルテンサイト領域から、**Fig.7** に示すように細かい双晶群の出現が観察された。この出現の様子は M_s 温度が室温以下の他の組成の試料において、変態過程のその場観察の時に出現する双晶構造⁽⁴⁾と全く同一のものである。これらの細かい双晶は fct マルテンサイト晶の中から生成したので明らかに内部双晶である。

一方、室温で観察した時からすでに内部双晶の導入されている fct 相領域もしばしば存在した。その一例を **Fig.8** に示す。太いバンド幅は数 μm で光顕で観察した表面起伏バンド幅に対応している。トレース解析の結果、それぞれの fct 晶内の内部双晶は {011} であった。一般に電顕像の場合は、それが投影像であるため双晶面のトレースが入射電子線と直交している場合か、あるいはトレースの投影が試料面と投影面の交線上に一致する場合を除いては、トレースと双晶面の法線ベクトルの投影は直交しない。その際には、{011} 双晶関係にあっても両双晶領域の方位は同系統の方位にはならず、コントラストが異なってくる。**Fig.8** の撮影条件はそのような条件に当たっている。写真中で指数を示した一つの双晶面だけが、正確なトレースを与えている。これらのバルク状態において fct マルテンサイト晶に導入された内部双晶の厚さは、観察した場所によって多少異なるが 35~85 nm 程度であった。

3. 変態過程のその場観察

X線回折によって室温では fcc オーステナイト単相であることが確かめられた Fe-29.8 at%Pd 試料について、低温ステージを用いて電子顕微鏡内その場観察を行なった。この組成での fct マルテンサイトの光顕観察から求めた M_s 温度は 268 K である。約 0.05 K/s の速度で冷却しその変態過程を観察していると、**Fig.9(a)** に示すような薄い双晶領域が M_s 温度を過ぎると粒内或いは粒界から出現してくる。双晶の厚さは約 16 nm である。この時の回折条件は **Fig.9(b)** に示したように $g=002$ を励起した 2 波に近い条件になっている。ストリークを伴った双晶斑点が見られ、この反射による暗視野像が **Fig.9(c)** である。写真

Fig.9 Transmission electron micrographs showing appearance of microtwins at 263 K in thin foil Fe-29.8 at%Pd specimen.

- (a) Bright field image.
 (b) Selected area diffraction pattern.
 (c) Dark field image taken from 002 reflection.

(a), (c) の対応した個所を矢印によって示す。写真(c)上の双晶領域と地の重なった部分には、 $\{002\}$ のトレースを持つ7 nm の微かなモワレのような縞模様が観察された。薄膜で出現したこれらの双晶は、さらに冷却することにより成長するが、120 K まで冷却しても粒内全体を覆うことはなかった。種々の組成の試料での同様な実験においても、必ずしもこれらの双晶が粒内全面を覆うことはなく、前節で述べたバルクでの fct マルテンサイト晶の内部組織とよく対応することから、これらは内部双晶であると結論出来る。後で述べるように、この時地と双晶を含む視野全体は既に fct マルテンサイトに変態していることになる。

Fig.10 はこれらの内部双晶の出現過程を詳細に調べた一連のその場観察電顕組織像である。回折条件は、上記の $g=002$ の条件を保ちながらその軸のまわりでさらに少し回転して2波の状態を強調したことになっている。296 K の母相状態ではツイード組織が観察されているが、約0.05 K/s で冷却していくとそのコントラストが強くなり、突然、黒いコントラストを持った断片状の領域が不均一に出現した。これらは微細な内部双晶群であり、次第に発達してゆく。Fig.10 (b) は2方向の内部双晶が出現した初期の状態である。この時、写真中のトレースAを持つ領域、およびトレースBを持つ領域の先端部分、すなわち双晶領域と地の重なった部分には平行縞が観察された。そのトレースは $\{002\}$ であり、縞の間隔は10 nm であった。これらは双晶と地が作り出したモワレ像であり、後でその解析結果

Fig.10 In-situ electron microscope observation showing the change in microstructure associated with fcc-fct martensitic transformation of Fe-29.8 at%Pd, taken at (a) 296 K, (b) 286 K, (c) 273 K and (d) 230 K, respectively.

を示す。写真(b)の中央付近を拡大したものが Fig.11 であり、内部双晶と地に観察されるツイード組織はよく連結しており、さらに冷却すれば後者は発達してそのまま前者に転化してゆくのが観察される。Fig.10 (b) のトレースAの領域は容易に双晶反転を起こし、(c), (d) に示すようにトレースBを持つ内部双晶によって置き換えられた。写真(d)の双晶コントラストが前の(b)および(c)と若干異なるのは、試料方位が僅かに違うことに因る。しかし $g=002$ を励起した2波の回折条件内にある。この際、トレースBは $\{101\}$ 系統のそれからは少しはずれていたが、電子回折像には他の双晶方位に対応する斑点は見られなかった。従

って、トレースの誤差は試料が傾斜していたことによると思われる。他方、トレースAは $(\bar{1}01)$ とよく一致していた。

その場観察において同一視野で励起条件を変えると、Fig. 12 のような著しいコントラストの変化が起こる。写真上の対応した個所を矢印によって示す。 $g=200$ を励起した際には2方向のトレースを持つ内部双晶が観察され、回折像にはそれに対応するストリークを伴った双晶斑点が出現するが、 $g=1\bar{1}1$ を励起すると写真(c)のようにトレースBのコントラストが消失する。このことは消失した内部双晶の剪断方向が $(1\bar{1}1)$ 面内に含まれ、かつ $(1\bar{1}1)$ 面間隔が変化していないことを示している。これはX線回折法の結果とも一致する。次に試料を加熱し逆変態過程を調べる

と、これらの内部双晶が成長と全く逆の過程を辿って収縮していくのが観察され、その可逆性は非常に良好であった。

4. オーステナイト中で観察される微細組織

本系の fcc オーステナイトの電顕組織像には、ツイード (Tweed) 組織やモットルド (Mottled) 構造と呼ばれる⁽¹⁴⁾微細組織が観察される⁽³⁾⁽⁴⁾。室温で回折条件を変えると、Fig. 13 に示すようにそのコントラストは激しく変化する。試料は Fe-30.6 at%Pd, M_s 温度は 213 K であり、3 枚の写真は何れも同一視野である。入射電子線方向は各々の右上の回折像で示したように $[110]$ に近い。 $g=002$ を励起すると、写真(a)のように $(10\bar{1})$ と $(01\bar{1})$ トレースのツイード組織が観察され、 $g=1\bar{1}1$ を励起すると(b)のように $(01\bar{1})$ トレースの縞が消え、新たに $(1\bar{1}0)$ トレースの弱い縞が観察される。一方、 $g=1\bar{1}1$ を励起すると、(c)のように $(10\bar{1})$ トレースの縞が消失する。この変化は他の組成の試料においても同様に観察され、入射電子線方向よりも励起する g ベクトルに強く依存していた。また前に述べたように、試料が強磁性であるためレンズ磁界によって傾斜中に試料端が曲がってしまい、その傾斜角度の連続性は不確実である。それを避けるために対物用 AMG ポールピースを用いて、傾斜の連続性が保証される条件下で全く同様な実験を行なったが、全く同様な結果が得られた。

Fig. 11 Enlarged photograph of central area of Fig. 10 (b) showing initial state of transformation.

Fig. 12 Disappearance of image contrast of microtwins with trace B of Fe-29.8 at%Pd with change in the excited reflection from 200 to $1\bar{1}1$.

一方、このような微細組織の出現に対応して電子回折像には **Fig. 14** に示すように、縞方向に垂直に強い方向性を持った散漫散乱が観察される。その方向は何れも $\langle 110 \rangle$ である。Fig. 14(c) は (b) の条件から 0.4° 試料を傾斜させた時の 200 反射の変化を示す。写真 (a) はその 200 反射によ

Fig.13 Transmission electron micrographs showing microstructure image contrast change of austenite of Fe-30.6at%Pd associated with variation of excited reflection conditions, as shown at the upper right part of each photograph.

る暗視野像である。さらに温度変化に対する組織変化の結果の一例を、Fe-29.8 at%Pd ($M_s=268$ K) について **Fig. 15** に示す。一連の写真は同一場所を撮ったもので、昇温に伴い 373 K 付近からツイードの方向性は崩れ始め、473 K では写真 (c) のように完全に消失する。再び降温すれば方向性は再現し、(d) のように 323 K では元の (a) と同じ状態に戻る。この様に 473 K までの昇降温変化に対して組織は可逆的な変化を示し、これを繰り返しても可逆性は保たれる。473 K で 3.6 ks 保持してもその可逆性は変化しなかった。他の反射の励起条件下でも、微細組織の可逆的な変化は全く同じ温度依存性を示した。

Fig.14 Tweed pattern of austenite of Fe-30.6at%Pd and the change in diffuse scattering around 200 spot with slightly tilting.

- (a) Dark field image taken from 200 reflection.
(b) Just Bragg condition.
(c) Tilted by 0.4° from condition (b).

IV. 考 察

1. 変態過程と fct マルテンサイト晶の内部構造

前節に述べたように、室温で既に fct マルテンサイト相になっているバルク試料の電子顕微鏡観察から、電顕像と光顕像の一对一の対応付けが出来たことにより、fct マルテンサイト晶に内部双晶の存在する場合と存在していない場合のあることが明らかになった。内部双晶を持たないマ

Fig.15 Change in tweed pattern contrast of austenite of Fe-29.8at%Pd with heating and cooling treatments. (a) 300 K, (b) 438 K, (c) 473 K and (d) 323 K

ルテンサイト領域でも、電子線を絞って局所的な熱応力を与え、或いは冷却することによって、 $\{101\}$ 内部双晶が出現してくる。これらの結果および本系の fct マルテンサイト結果は内部双晶の存在し得ることを明確に示し、また内部双晶を持たないマルテンサイト領域でも Fig.5, Fig.6 で示したように、電子線を絞って局所的な熱応力を与えることにより、まばらに内部双晶が出現してくる、或いは冷却することによって Fig.7 に示したように、多数の $\{101\}$ 内部双晶が出現してくることを明らかにした。これらの結果および本系の fct マルテンサイト相が冷却と共に正方性を連続的に増すこと⁽¹⁾を考え合わせると、変態初期においては正方性が小さく内部双晶は導入されないが、変態が進行して正方性が大きくなるにつれて内部双晶が発生すると結論出来る。

低温ステージによるその場観察においては、冷却に伴い微細かつ断片的な双晶領域が出現してくる。この様な組織変化は Mn-Cu 系合金においても報告されているが⁽¹²⁾⁽¹³⁾、そこでは、変態の結果薄膜効果により薄い双晶板が出現したと解釈されている。我々も Fe-Pd 合金において観察される類似の微細双晶に対して、fct マルテンサイトと見做す立場をとってきたが⁽³⁾、本実験によれば全く同様な形態の双晶がバルクで生じた fct マルテンサイト晶からも生じること、およびそれらが必ずしも全面を覆うことがないことから、内部双晶と考える方が妥当である。この場合の薄膜効果は、内部双晶の厚さがバルクでは 30~60 nm であるのに対して、10~30 nm である所に現れていると言える。

ここで、内部双晶の出現する際の fct 相の軸比について考察する。Fig.10 で示したように、内部双晶の出現した領域と地との重なった部分では、 $\{002\}$ のトレースを持つ 10 nm 間隔の縞模様が観察される。これをコントラストの様子から、正方性の現われた初期の (200) と (002) の格子定数の違いの結果生じた平行モワレ模様であると解釈し、次のようにその時の軸比を算出した。それぞれの面間隔を d_{200} , d_{002} とすれば、平行モワレの間隔 D は

$$D = \frac{d_{200} \cdot d_{002}}{|d_{200} - d_{002}|} \quad (1)$$

として与えられる。軸比 (c/a) とそれぞれの面間隔は、

$$\frac{c}{a} = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (2)$$

という関係を満たすので、(1), (2) より

$$\frac{c}{d} = \frac{1}{1 + d_{200}/D} \simeq 1 - \frac{d_{200}}{D} \quad (3)$$

となる。これより D が比較的大きな値をとる時は、軸比は僅かな fct 相の面間隔の変化には因らず、 $d_{200} = 0.19 \pm 0.01$ nm を代入して、 $c/a = 0.98$ が得られる。これは Fig.12 の電子回折像の双晶斑点の分離量と対応している。この観察から、軸比が 0.98 程度の大きさになった時内部双晶が導入されると結論される。さらに冷却すると、fct 相の軸比が続けて減少するために内部双晶の密度は増していく。そ

の際、内部双晶の長さ方向の成長は観察されたが、厚さの変化は見られなかった。光顕観察から、fct マルテンサイト晶のバンド幅は容易に変化することが分かっているの⁽⁴⁾、厚さの変化しない事実はその場観察されている微細双晶が内部双晶であることを支持している。

2. fcc-fct マルテンサイト変態機構

前節の考察は、fcc-fct 変態初期には内部双晶の導入がないことを明らかにした。それは同時に変態初期の軸比が小さく、変態がかなり 2 次転移的であることを示唆している。従来、fcc-fct 変態機構として Bowles らは⁽⁵⁾、In-Tl 合金の fct 相のバンドの中に下部組織として観察される縞を説明するために、二重剪断変形機構を提唱した。これは fcc 相に第一の剪断として (110) $[\bar{1}10]$ が作用し、引き続き第二の剪断として (101) $[\bar{1}0\bar{1}]$ が作用し、結果として軸比 $c/a < 1$ なる fct 相に移るとするものである。第一の剪断が fct 主バンドを生成し、第二の剪断が下部組織 (内部双晶) を生成するとしている。しかしながら、その後多くの同様な fcc-fct 変態を起こす合金が見つかったのにもかかわらず、これらの二つの剪断の存在を分離して得たという実験的証拠はない。本実験結果においても、変態初期には内部双晶の生じないことを明確に示して、その様な巨視的に双晶構造を生むような剪断変形は受けていないと言える。

近年、小山と入戸野は⁽⁹⁾これらの相変態がフォノンのソフト化と関連していることを考慮して、fcc-fct 変態機構としてフォノン・カップリング機構を提唱した。これは上述した二重剪断の各々を音響型横波フォノンのモードに対応させ、それらが変態点近傍でソフト化し、その中の優勢な幾つかのフォノンの結合・凍結によって原子変位が生じるとしたものである。上述の二重剪断機構との相違は、独立した二つの剪断要素が存在するのではなく、フォノンの結合・凍結の結果一方向に原子変位が起こるとする点である。この様に考えれば、変態時に内部双晶の生じる必要性はない。従ってソフト・フォノンの立場から、本実験結果を矛盾なく定性的に理解することが出来る。しかしながら、フォノンの凍結から実際の原子変位に結びつくまでの微視的機構は明確にされてはいない。

本実験結果は電顕内低温ステージでその場観察されている現象が、fct マルテンサイト晶中の内部双晶の生成過程であることを示した。それは結果として、 M_s 温度の決定を困難とし、この変態が非常に 2 次転移的であることを示唆する。そこで著者らは、いわゆる M_s 温度で巨視的な双晶構造を持つ fct 相が出現する以前に、微小な原子変位が既に生じていると仮定し、次節で現象を定性的に説明する。

3. fcc-fct 変態初期の微小原子変位

fcc オーステナイト中で観察されるソード組織は M_s 温度よりも 200 K 上では完全に方向性を失ない、冷却すれば

再び同様な方向性を持つ。この可逆的な振舞いは、それが析出物や濃度変調などに起因する現象ではないことを示す。また Fig.10, 11 から明らかなように、ツイード組織は出現する内部双晶と密接な関係を持っている。しかしながら本実験結果はまた、この組織が fct マルテンサイト晶中でも観察されることを示したので、必ずしも前駆現象と見做すわけにはいかない。

近年、Robertson と Wayman は⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾、Ni-Al 合金系で観察されるツイード組織を $\langle 110 \rangle \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 静的変位波の存在によって説明しているが、その変位波の起源については明確にしていない。また観察される微細双晶は必ずしもツイード組織と平行ではなく⁽¹⁶⁾、本系の場合とは異なる。そこで M_s 温度より高温で結晶中に既に微小変位領域が存在していると仮定する。それらは $\{110\}$ のトレースを持ち、種々の方向に結晶内ではほぼ均一に存在している。また本系は Fig.2 および Fig.12 に示したように、変態によって面間隔の変化しない一つの $\{111\}$ を持つ。これは二つの $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ が乗る一つの $\{111\}$ が必ず存在することで容易に理解できるが、これにより Fig.13 のツイード組織のコントラスト変化の一部を説明できる。すなわち、地と $(1\bar{1}1)$ を平行に持つ $(01\bar{1})$ トレース領域と、 $(1\bar{1}1)$ を平行に持つ $(1\bar{1}0)$ トレース領域の存在によりツイード組織が形成されていると考えられる。そしてこれらの微小原子変位領域の存在は、fcc-fct マルテンサイト変態時の体積変化が小さく容易にその兄弟晶間の反転が出来ることを考慮すれば、fct マルテンサイト晶自身に受け継がれるとしても問題はない。Fig.9 の内部双晶の暗視野像の中にはツイード組織のコントラストらしきものは見られず、また Fig.11 の中のツイードの各縞が内部双晶に転化してゆくことから、厚さ約 30 nm の内部双晶の中ではツイードが整理されて一つの原子変位の成分になっていると考えられる。

V. 結 論

Fe-Pd 合金系の fcc-fct 熱弾性型マルテンサイト変態について、X線回折、光学顕微鏡および電子顕微鏡を用いて研究した結果を要約すると次のようになる。

- (1) fcc-fct 変態過程を通じて、各々の $\{111\}$ 面間隔に変化は生じない。
- (2) 光学顕微鏡で観察される表面起伏バンドと、電子顕微鏡像の間で一対一の対応付けに成功し、fct マルテンサイト晶の内部構造を明確に調べることが出来た。
- (3) fcc-fct 変態は内部双晶を伴わずに起こり、冷却により fct マルテンサイト晶の正方性が増大するにつれ、

$\{101\}$ 内部双晶が導入されその密度が増していく。

(4) バルク試料と薄膜試料における組織の比較から、薄膜試料でその場観察された微細双晶は fct マルテンサイト晶の内部双晶である可能性の強いことを示した。それ故、変態初期過程はツイード組織のコントラストの増大として観察され、この変態が非常に 2 次転移的であることが示された。

(5) 薄膜試料での内部双晶の出現時には地と重なった領域に $\{200\}$ 平行モアレ模様が観察され、その間隔からその領域での軸比は 0.98 と決定された。

(6) ツイード組織の方向性は昇温と共に崩れ始め、 M_s 温度よりも 200 K 高温では完全に消失した。降温すれば再び方向性は回復し、可逆的な振舞いを示した。

(7) ツイード組織について、結晶中に均一に微小原子変位を起こした領域が存在することによるコントラストとして解釈した。

終りに本研究を遂行するにあたり、試料の一部を提供して頂いた田中貴金属工業株式会社に感謝いたします。

文 献

- (1) T.Sohmura, R.Oshima and F.E.Fujita: Scripta Met., **14** (1980), 855.
- (2) M.Matsui, T.Shimizu, H.Yamada and K.Adachi: J. Magn. Magn. Mat., **15-18** (1980), 1201.
- (3) R.Oshima: Scripta Met., **15** (1981), 829.
- (4) M.Sugiyama, R.Oshima and F.E.Fujita: Trans. JIM, **25** (1984), in press.
- (5) J.S.Bowles, C.S.Barrett and L.Guttaman: Trans. AIME, **188** (1950), 1478.
- (6) D.J.Gunton and G.A.Saunders: Solid State Commun., **14** (1974), 865.
- (7) Y.Murakami: J. Phys. Soc. J., **38** (1975), 404.
- (8) R.C.Clapp: Phys. Status Solidi (b), **57** (1973), 561.
- (9) 小山泰正, 入戸野 修: 日本金属学会誌, **45** (1981), 869.
- (10) Z.S.Basinski and J.W.Christian: J. Inst. Metals, **80** (1951-52), 659.
- (11) 入戸野 修, 岩崎仁志, 小山泰正: 日本金属学会誌, **44** (1980), 899.
- (12) O.Nittono, T.Satoh and Y.Koyama: Trans. JIM, **22** (1981), 225.
- (13) K.Shimizu, Y.Okumura and H.Kubo: Trans. JIM, **23** (1982), 53.
- (14) L.Delaey, A.J.Perkins and T.B.Massalski: J. Mat. Sci., **7** (1972), 1197.
- (15) I.M.Robertson and C.M.Wayman: Phil. Mag., **A48** (1983), 421.
- (16) I.M.Robertson and C.M.Wayman: Phil. Mag., **A48** (1983), 443.
- (17) I.M.Robertson and C.M.Wayman: Phil. Mag., **A48** (1983), 629.