形状記憶合金におけるマルテンサイトの変形機構

足 立 健 治*

1. は じ め に

形状記憶合金の本質的特徴のひとつは、そこで生成されるマルテンサイトの変形が結晶学的に回復可能なモードでなされることにある。この変形歪は、通常金属のように永久塑性すべりではないので、応力除荷と共に回復して擬弾性を示したり、加熱と共に回復して形状記憶効果となって現われる。この小文では、このような形状記憶合金のマルテンサイトの特有の変形挙動を、主に結晶学的観点から概観したい。この問題は、以前に詳細な解説⁽¹⁾がなされているので、ここでは最近の研究を中心に紹介する。また、この主題の前提知識としてマルテンサイトの結晶構造については他文献⁽²⁾⁻⁽⁷⁾を参照されたい。形状記憶合金に関連して、マルテンサイト変態一般⁽³⁾⁽⁴⁾、形状記憶合金一般⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾、擬弾性効果⁽⁸⁾⁽⁹⁾、応力誘起マルテンサイト変態⁽¹⁰⁾、および形状記憶合金の応用⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾⁽¹¹⁾については各文献に適切な解説があるので参照して戴きたい。

2. 形状記憶合金中のマルテンサイトの前変形組織 —— 自己調整組織と双晶界面 ——

形状記憶合金のマルテンサイトの晶癖面は一般に高指数の $(hkl)_p$ 面[†]となるので、母相の立方対称性から、24個の異なる兄弟晶が生成し得る。通常 M_s 温度以下に試料を冷却したときに現われるマルテンサイト組織は、これら24方位の兄弟晶が各々の変態歪を自己調整(self-accommodate)するような組合わせのグループとなって観察される⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

図1は、Cu-Zn-Al合金の18Rマルテンサイト組織

の電顕写真であるが、自己調整が典型的に現われている。マルテンサイト板 A, B, C, D は、その晶癖面がひとつの $\{011\}$ 面近くにあるような4つの兄弟晶であり、通常これらがひとかたまり(プレートグループ)となって現われる。 $\{011\}$ は6面あるので、ひとつの母相結晶は合計6通りのプレートグループで埋められる。ひとつのプレートグループを構成する兄弟相の組合せは6通りあるが、結晶学的に独立なものは3種類であり、これらを A/B, A/C, A/D 型と呼ぶことにする。図1で、AとCは $\{\bar{1}28\}_{18R}$ 面(母相の $\{011\}$ に平行)に鏡映対称、AとDは $(1, 0, 10)_{18R}$ 面(母相の $\{001\}$ に平行)に鏡映対称な、第1種双晶関係^{††}になっている⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。一方AとBの組合せは、 $\langle \bar{1}0, 9, 1 \rangle_{18R}$ 方向(母相の $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ に平行)の回りに π 回転対称な第2種双晶関係^{††}をなす⁽¹⁷⁾。A/B対とA/C対の2種類の双晶ペアは、双晶せん断方向がほぼ逆の組合せなので歪の緩和効率が非常に良く、自己調整組織では兄弟晶は殆どすべてこれらが組となっている。A/D対は自己調整機能はないが、板成長方位を変えたり、A/BとA/Cを橋渡しする機能を持つ。

このような自己調整組織は、基本的に他のマルテンサイトでも同様である。まず $2H^{(14)}$, $3R^{(14)}$, および Fe 系の BCT(BCC)⁽¹⁸⁾の各マルテンサイトは、18Rマルテンサイトの場合と同じく、自己調整は各 $\{011\}$ 回りの4兄弟晶のグループでなされ、A/B, A/C, A/D型の組合せもそのまま存在する。ただし格子不変変形として各兄弟晶内に内部双晶を含むので、各兄弟晶界面は厳密には4種類の結晶の合体界面となり、より複雑になる。一方 Ti-Ni をベースにした系では三角形の組織形態をとるが、Ti-Niの単斜晶マルテンサイトでは $\{001\}$ 極回りの兄弟晶のうち3個がグループとなり⁽¹⁹⁾、Ti-Ni-Cu

* 住友金属鉱山株式会社中央研究所研究員

Deformation Mechanism of Martensites in Shape Memory Alloys; Kenji Adachi (Sumitomo Metal Mining Co., Ichikawa)

Keywords: deformation mechanism, martensite, shape memory alloys, twinning, stacking faults, dislocations, plate group, self-accommodation, pseudoelasticity

1987年4月22日受理

† 母相格子を基準とした Miller 指数を表わす。以後この項では母相を基準とする場合は添字を省略する。

†† 第1種双晶では双晶面 $\{HKL\}$ (K_1)に対して鏡映対称、第2種双晶では双晶せん断方向 $\langle UVW \rangle$ (η_1)の回りに π 回転対称である。これらをそれぞれ $\{HKL\}$ 第1種双晶および $\langle UVW \rangle$ 第2種双晶と表わすことにする。双晶変形についての詳細は文献⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾参照。

図1 Cu-Zn-Al合金の18Rマルテンサイトの自己調整組織と制限視野電子回折パターン⁽¹⁷⁾.

の斜方晶マルテンサイトでは $\{111\}$ 極回りの3個がグループをなす⁽²⁰⁾と報告されている。兄弟晶界面は、前者では $\langle 011 \rangle_M$ または $(001)_M$ 、後者では $\{111\}_0$ の双晶界面をなす。Ti-Niマルテンサイトの内部双晶は $\langle 011 \rangle_M$ 第2種双晶である⁽²¹⁾。Ti-Niの三方晶R相は母相B2格子が $\{111\}$ 方向に僅かにひずんで菱面体構造をとったものであり、兄弟晶の数は4個に縮退している。自己調整はこれら4個でなされ、界面はすべて $\{011\}_R$ または $\{100\}_R$ の複合双晶界面の何れかである⁽²²⁾。In-Tl, Mn-Cu, Fe-PdなどのFCTマルテンサイトでも、晶癖面および兄弟晶界面がほぼ $\{011\}$ であるため兄弟晶の数は縮退しており、自己調整は同じ $\{011\}$ 晶癖面を持ってせ

ん断方向の逆な2個ずつでなされる⁽²³⁾⁻⁽²⁶⁾。兄弟晶界面および内部双晶界面はすべて $\{011\}$ である。

このように形状記憶合金のマルテンサイトにおいては、兄弟晶を結ぶ界面は、プレートグループの合体領域を除いてすべて双晶界面を形成している。また、18R(9R)以外のマルテンサイトは格子不変変形として内部双晶を含む。これらの兄弟晶界面や内部双晶界面はすべて容移動性の双晶界面になっているのが、形状記憶合金マルテンサイトの特徴である。

3. 形状記憶合金マルテンサイトの変形モード

形状記憶合金のマルテンサイトが、外力の印加により

変形できるモードとしては次の 4 つがある：

- (1) マルテンサイト板内部および兄弟晶間の双晶境界の移動。
- (2) 異なる結晶構造のマルテンサイトへの逐次応力誘起マルテンサイト変態。
- (3) 積層欠陥。
- (4) 通常の塑性すべり。

(1)は前項に述べたような兄弟晶内部および兄弟晶間に存在する双晶境界が移動して、外力方向に最も伸び(縮み)を与える方位の兄弟晶を選択的に成長させる過程である。これは結晶学的可逆性を持ち、形状記憶現象に中心的役割を果たす。臨界分解せん断応力(CRSS)は数～数 10 MPa 程度で、境界移動の結果最大 10% 程度の歪量をもたらしてマルテンサイトの単結晶に至るが、結晶方位依存性が著しい⁽¹⁴⁾。(2)は 2H か 18R(9R)の β 相合金にのみ知られる、長周期積層構造に特有のマルテンサイト変態であり、やはり結晶学的可逆性がある。これらも最大 10% 程度の可逆歪を生むが、CRSS は(1)のモードよりほぼ 1 桁高く、また通常は除荷と共に逆変態して擬弾性的にのみ現れる⁽¹⁰⁾⁽²⁹⁾。(3)による変形は長周期最密積層構造のマルテンサイトにおいて部分的に変形に寄与する。

形状記憶合金で可逆性を持つ歪は(1)～(3)の変形モードによるが、これらの主要な変形モードの活動後に(4)のモードが活発になる。この臨界応力値は Ti-Ni で 100 MPa 程度、Cu-Zn-Al(B2 母相)で 200 MPa、Cu-Al-Ni で 600 MPa 程度である⁽⁶⁾。ただしこれ以外に、マルテンサイト変態過程および積層欠陥や兄弟晶間の反応過程に、無視出来ない転位の生成機構が含まれると考えられる。次にこれらの各変形モードについてもう少し詳しく見てみる。

(1) マルテンサイトの双晶変形

(i) マルテンサイトの双晶系と兄弟晶の双晶変形過程

マルテンサイトを変形した時の試料の形状変化はほぼ格子変形に規定されるので、佐分利ら⁽¹⁴⁾は晶癖面によって区別したこれまでの晶癖面兄弟晶に対して、同一の格子対応を持つ兄弟晶を対応兄弟晶と呼んだ。対応兄弟晶は結晶方位がほぼ等しく、与えられた応力に対して同じ伸びを与える兄弟晶であるから、変形挙動を考える際は都合が良い。例えば 2H や 3R マルテンサイトのように晶癖面兄弟晶に含まれる内部双晶が別の対応兄弟晶になっている場合や、3R や FCT マルテンサイトのように格子対応の種類が少ない場合は便利である。

マルテンサイトに外力を加えると、内部双晶 → プレートグループ内の兄弟晶の合体 → プレートグループの異なる兄弟晶の合体の順に変形して、その方向に最も伸び

(縮み)を与える対応兄弟晶の単結晶になる。18R, 2H, 3R マルテンサイトについてこの過程を図 2 に示す⁽¹⁴⁾。ここで、始めに自己調整組織に現れる双晶は、一般的にはマルテンサイトの持つ双晶系のうちの一部である。以下にマルテンサイトの双晶系(表 1)と自己調整組織の変形過程との関係を述べる。

18R(9R)マルテンサイト(Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Zn-Al 等)：Cu-Zn-Al 合金の M18R マルテンサイトにおける双晶系(表 1)のうち、 $\{128\}$ 、 $(1, 0, 10)$ 、 $\langle \bar{1}0, 9, 1 \rangle$ の各双晶はプレートグループ内の兄弟晶をむすぶものであり、容移動性である。図 2(a)に示すようにまず上の 3 種の界面が動いてプレートグループ内の 4 兄弟晶のうちもっとも伸び(縮み)を与えるものが成長し、続いて他のプレートグループに属する兄弟晶へ移行する。 $\{1, 2, 10\}$ と(001)双晶は後者の過程で活動することが観察されている⁽¹⁴⁾⁽³⁶⁾。(101)と $(\bar{1}08)$ 双晶は電子顕微鏡観察と電子回折によって熱的に生成したマルテンサイト中に同定された⁽³⁰⁾もので、単結晶マルテンサイトによる変形双晶の観察はまだなされていないが、それぞれ(001)と $(1, 0, 10)$ 双晶に対して共役関係があり、同様に活動できると思われる。また、 $\{128\}$ や $\{1, 2, 10\}$ 双晶にも共役な双

図 2 (a) 18R, (b) 2H, (c) 3R マルテンサイト兄弟晶の合体過程⁽¹⁴⁾(最近の研究結果⁽¹⁷⁾⁽³⁹⁾を追加した)。

表 1 形状記憶合金マルテンサイトの双晶モードと双晶要素.

K_1	K_2	η_1	η_2	g
18R (Cu-Zn-Al: $a=0.4553$ nm, $b=0.5452$ nm, $c=3.8977$ nm, $\beta=87.5^\circ$)				
{128}	{1, 1.5380, 3.8419}	$\langle 1, 0.7531, 0.0633 \rangle$	$\langle \bar{1}0, 9, 1 \rangle$	0.363 ⁽¹⁴⁾
{1, 2, 10}	{ $\bar{1}$, 1.2901, 3.6107}	$\langle \bar{1}, 0.7586, 0.0517 \rangle$	$\langle 891 \rangle$	0.221 ⁽¹⁴⁾
(001)	(101)	[100]	[$\bar{1}01$]	0.147 ⁽¹⁴⁾
(101)	(001)	[$\bar{1}01$]	[100]	0.147 ⁽³⁰⁾
(1, 0, 10)	($\bar{1}08$)	[$\bar{1}0, 0, 1$]	[801]	0.097 ⁽¹⁴⁾
($\bar{1}08$)	(1, 0, 10)	[801]	[$\bar{1}0, 0, 1$]	0.097 ⁽³⁰⁾
{1, 1.5380, 3.8419}	{128}	$\langle \bar{1}0, 9, 1 \rangle$	$\langle 1, 0.7531, 0.0633 \rangle$	0.363 ⁽¹⁷⁾
2H (Cu-Al-Ni: $a=0.4382$ nm, $b=0.5356$ nm, $c=0.4222$ nm, $\beta=90^\circ$)				
{121}	{ $\bar{1}$, 1.5036, 0.5036}	$\langle 1, 0.7954, 0.5907 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	0.261 ⁽³¹⁾
{ $\bar{1}$, 1.5036, 0.5036}	{121}	$\langle 111 \rangle$	$\langle \bar{1}, 0.7954, 0.5907 \rangle$	0.261 ⁽³²⁾
{101}	{101}	$\langle 101 \rangle$	$\langle 101 \rangle$	0.074 ⁽³¹⁾
3R (FCT) (Ni-Al: $c/a=0.8509$)				
{111}	{ $1\bar{1}\bar{1}$ }	$\langle 11\bar{2} \rangle$	$\langle 112 \rangle$	0.372 ⁽¹⁴⁾
単斜晶 (Ti-Ni: $a=0.2889$ nm, $b=0.4120$ nm, $c=0.4622$ nm, $\beta=96.8^\circ$)				
{11 $\bar{1}$ }	{0.2470, 0.5061, 1}	$\langle 0.5404, 0.4596, 1 \rangle$	$\langle 21\bar{1} \rangle$	0.310 ⁽³³⁾
{111}	{0.6688, 0.3375, 1}	$\langle 1.5117, 0.5117, 1 \rangle$	$\langle 211 \rangle$	0.142 ⁽²¹⁾
{0.7205, 1, $\bar{1}$ }	{011}	$\langle 011 \rangle$	$\langle 1, 0.6358, 0.6358 \rangle$	0.280 ⁽³³⁾
{011}	{0.7205, 1, $\bar{1}$ }	$\langle 1, 0.6358, 0.6358 \rangle$	$\langle 011 \rangle$	0.280 ⁽³⁴⁾
(001)	(100)	[100]	[001]	0.238 ⁽³³⁾
三方晶 (Ti-Ni: $a=89.5^\circ$, $T=T_R-35$ K)				
{011}	{100}	$\langle 100 \rangle$	$\langle 011 \rangle$	0.027 ⁽²²⁾
{100}	{011}	$\langle 011 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	0.027 ⁽²²⁾
FCT (In-Tl: $c/a=1.0356$)				
{011}	{0 $\bar{1}\bar{1}$ }	$\langle 01\bar{1} \rangle$	$\langle 011 \rangle$	0.070 ⁽²³⁾
BCT (Fe-Ni-C: $c/a=1.014$)				
{112}	{ $\bar{1}\bar{1}2$ }	$\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	0.678 ⁽³⁵⁾

晶系が存在するはずであるが、それらは K_1 と η_2 が非整数 (irrational) 指数を持ち K_2 と η_1 が簡単な整数 (rational) 指数を持つ第 2 種双晶である。既に述べたように、{128} 双晶に共役な第 2 種双晶は $\langle \bar{1}0, 9, 1 \rangle$ 双晶である。

2H マルテンサイト (Cu-Al-Ni, Ag-Cd, Au-Cd 等) : 大塚ら⁽³²⁾⁽³⁸⁾ は応力誘起マルテンサイト変態を利用して Cu-Al-Ni 合金の単結晶 2H マルテンサイトを作成し、これに様々の方位から変形を与えて、{101}, {121} 第 1 種双晶および $\langle 111 \rangle$ 第 2 種双晶が活動することを確めた。これらの変形双晶系はすべて、熱的に生成されたマルテンサイト中の双晶系に一致する (表 1)。2H マルテンサイトの内部双晶は電顕観察から {121} と考えられてきたが、最近バルク試料を用いてこれが $\langle 111 \rangle$ の π 回転軸を持つ第 2 種双晶であることが明らかにされた⁽³⁹⁾。これらの変形モードはその Schmid 因子と CRSS に応じて活動し、また結晶方位によっては 2 つ以上の変形モードが連続して起こる。図 3 は、{101} と $\langle 111 \rangle$ 双晶が連続して活動した時の応力-歪曲線である。求められた CRSS は、{101} 双晶では 0.8 MPa と非常に低いが、{121} 双晶では 9 MPa 程度でやや高く、また値にバラ

ツキがある。図 4 は、2H $\rightarrow$ 18R への変態を含めた 2H マルテンサイトの Deformation Map であるが、相次ぐ双晶変形とマルテンサイト変態の結晶方位依存性が一目でわかる⁽³⁸⁾。ただしこれは上述の第 2 種双晶の存在を考慮に入れる前に得られたものなので、多少の修正を要する。

図 3 Cu-Al-Ni 合金の単結晶 2H マルテンサイトの {101} 第 1 種および $\langle 111 \rangle$ 第 2 種双晶変形の応力-ひずみ曲線⁽³²⁾.

† 変形双晶の理論⁽³⁷⁾によれば、 K_1 と K_2 および η_1 と η_2 をそれぞれ置き換えた共役双晶系が幾何学的に常に存在可能である。

図4 Cu-Al-Ni合金の2Hマルテンサイトにおける各種双晶変形と2H→18R変態の結晶方位依存性⁽³⁸⁾。

自己調整したマルテンサイト組織を変形すると、図2(b)のように内部双晶の移動が起こって、マルテンサイトの単結晶化がなされる。これらの素過程で活動するのは何れも上記の3双晶モードのどれかである。ただし、内部双晶を持つ場合の兄弟晶界面は、厳密には4種の結晶が合体する界面であって、その詳細は一般にまだよく知られていない。

3R マルテンサイト (Ni-Al, Ni-Zn-Cu 等) : Ni-Al合金のマルテンサイトを3R単斜晶の替りに $L1_0$ (FCT)正方晶と考えると、母相との格子対応は3通りですむ。図2(c)に示すように、この3通りの対応兄弟晶a, b, cはひとつのプレートグループを形成する4兄弟晶の中にすべて含まれる。ここで、a/cとb/cは{111}双晶を形成し、a/bは{111}双晶に近い方位になっており、cは両方の兄弟晶で約10°方位が異なっている。江南ら⁽⁴⁰⁾の観察によると、晶癖面兄弟晶内の転換b→c, a→c等、および兄弟晶間のaとbの転換は{111}双晶の動きによってなされるが、兄弟晶間のcの合体は格子の回転により、界面が徐々に消滅する形で行われた。3Rマルテンサイトの双晶系は{111}複合双晶しか知られていないので、この構造の双晶変形の容易さは、{111}双晶のせん断歪量 $s = \{2(c/a)^2 - 1\} / \sqrt{2(c/a)}$ や、兄弟晶間のaとbの{111}双晶関係からのずれおよびcの方位差などが大きな要因と考えられるが、これらがすべて結晶のc/aに依存した量であるのは注目される⁽⁴¹⁾。

Ti-Niの単斜晶マルテンサイトおよび三方晶R相 : 自己調整組織が明らかにされた段階であり、変形過程の詳しい報告はまだないが、最密積層構造のマルテンサイトと同様に内部双晶や兄弟晶の食い合いで進行することが報告されている⁽¹⁹⁾。また、マルテンサイト内部には

表1に示す各双晶が見つかったが、それらのCRSSやそれ以外に可能な変形双晶モードがあるかどうかについてはまだ明らかではない。

Fe系の板状BCT(BCC)マルテンサイト : Fe系でも板状マルテンサイトを生成するものでは形状記憶効果がよく現れることが指摘⁽⁴²⁾⁻⁽⁴⁴⁾されているが、その多くは M_s 近傍で応力誘起マルテンサイトによって変形したときのみ大きな形状回復率が得られるもので、マルテンサイト組織が可逆的な双晶界面を持つものは少ない。Fe-Mn-SiのHCP(ϵ)マルテンサイト⁽⁴⁵⁾でも同様である。しかしFe₃Ptでは時効して規則度を上げることににより⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾、またFe-Ni-Co-TiではCoとTiの添加量の制御と、オースエージの度合いを加減することにより⁽⁴⁸⁾、熱ヒステリシスの小さい熱弾性型マルテンサイト変態が得られている。Fe-Ni-Co-Tiでは、マルテンサイト組織を変形した時でも、{112}_{BCT}内部双晶変形および兄弟晶界面の移動が起こって8割程度の形状回復率が得られる⁽⁴⁹⁾。従ってBCTマルテンサイトの変形機構も他の熱弾性型合金と同様に双晶界面の移動によると思われるが、詳しい報告はまだない。

FCT マルテンサイト (In-Tl, In-Cd, Mn-Cu, Fe-Pd 等) : これらの合金のFCC-FCTマルテンサイト変態は2次的変態に非常に近く、マルテンサイトの正方度 c/a が温度と共に大きく変化するという点で、他のマルテンサイトと性格が異なる。内部双晶や自己調整ペアの合体は{011}双晶の活動でなされるが、{011}双晶のせん断量は $s = (c/a) - 1/(c/a)$ であり、正方度が低くなるほど(M_s に近づく程)小さくなる⁽²⁵⁾⁽⁵⁰⁾⁻⁽⁵³⁾。2つの自己調整ペアが衝突する場合、それらが60°交差の関係にあれば、そこに含まれる8通りの方位の結晶の内2個は同方位なので、共通な方位部分の単結晶を交差部分に残して容易に突き抜ける。また、90°交差の関係にある自己調整ペアの衝突においては、交差できずに45°の界面で相接する⁽²³⁾⁽²⁴⁾。{011}双晶界面に平行なBurgers vectorを持つ双晶転位を導入すると格子回転をもたらすことができ、従って双晶の先細りによって局所的な歪の調整を行なうことがある⁽⁵⁴⁾。格子対応はc軸の選び方の3通りしかないから対応兄弟晶は3種類しかないが、まだこの観点からの変形挙動はまとめられていない。

(ii) 双晶変形による結晶学的可逆性の由来

双晶変形を起こしたマルテンサイトを母相に逆変態させると、単一方位の母相に戻る。これは、(1)ひとつのマルテンサイト結晶は順変態時と同じ原子移動のパスを逆戻りして母相に逆変態すること、また(2)双晶変形は常に、熱的に生成する対応兄弟晶のどれかひとつに結晶を反転させるだけでその他の方位には移行させないこと、の2条件が満たされるために実現される。(1)の条件は、規則合金においては格子の規則配列を崩さぬために実現

される⁽⁵⁵⁾。不規則構造の FCT マルテンサイトでは、正
 方位が低く原子シアーも僅かなため、逆変態時の原子移
 動のパスは一義的に決まってしまう⁽⁵⁵⁾。一方 Fe 系の
 BCT マルテンサイトは不規則であってかつ逆変態時の
 格子対応にも等価な 3 種類があり、逆変態時になぜユニ
 ャクな格子対応をとるかについては今後の解明に興味が持
 たれる。(2)の条件は、第 1 種双晶では K_1 面が母相の
 鏡映面に平行であるならば、双晶方位に等価な兄弟晶が
 熱的に生成された 24 種の中に存在するはずである。同
 様に、第 2 種双晶では η_1 方向が母相の 2 回回転対称軸に
 平行となっていれば良い⁽⁵⁶⁾。現象論結晶学による計算
 によれば、18R Cu-Zn-Al マルテンサイトでは最大 6.33°
 以内にこれらの平行関係は合致しており⁽⁵⁷⁾、ずれの分
 は格子回転で補われていると考えられる。逆変態後の組
 織に双晶変形後のマルテンサイト結晶が取り残されてい
 ることは観察されていないので、上の条件はどの形状記
 憶合金でも満たされていると考えて良いだろう。

(iii) 双晶界面のミクロ組織と双晶変形機構

18R(9R), 2H 等のマルテンサイトは多重格子構造
 なので双晶シアーに加えてシャフリングを伴う。大塚
 ら⁽³¹⁾⁽³²⁾は、変形双晶の幾何学理論⁽³⁷⁾を使って Cu-Al-
 Ni の 2H マルテンサイトの双晶変形機構を考察したが、
 これらに含まれるシャフルは、すべて単純で原子移動量
 も僅少である。例えば $\langle 111 \rangle_{2H}$ 第 2 種双晶のシャフル

図 5 $\langle 111 \rangle_{2H}$ 第 2 種双晶のシャフル機構。
 $\{121\}_{2H}$ 面の (a) 偶数層と (c) 奇数層上へ
 の投影図⁽³²⁾。

は図 5 のように解析された。 $\{101\}_{2H}$ や $(1, 0, 10)_{18R}$ 双
 晶はシアーの量もシャフルも小さく、これに比べてはる
 かに簡単である。

双晶変形機構を atomistic に理解するためには、界
 面構造の原子レベルでの解明が不可欠であるが、理論的
 には、例えば Christian⁽⁵⁸⁾⁽⁵⁹⁾が、Bilby-Frank の界

図 6 Cu-Al 合金の (a) (b) $\{121\}_{2H}$ および (c) $\{128\}_{18R}$ 双晶界面の高分解能電顕像⁽⁶⁵⁾。

面転位論や Bollman の O 格子理論をマルテンサイト双晶界面に適用する試みを行なっている。マルテンサイト双晶界面の高分解能電顕観察は、これまでに多数⁽⁶⁰⁾⁻⁽⁶⁵⁾なされている。図 6 はそれぞれ $\{121\}_{2H}$ および $\{\bar{1}28\}_{18R}$ 双晶界面の高分解能像⁽⁶⁵⁾である。両側の結晶中には、2H では ABAB → BCBC などの積層順序のずれた境界が、18R では ABCB の基本単位のずれに伴う積層欠陥がそれぞれ存在し、それらが $\{121\}_{2H}$ や $\{\bar{1}28\}_{18R}$ 境界で合体している。これらの境界面は一般に直線的で整合性も良いが、位相のずれたところでは界面移動に伴って欠陥を残す可能性がある。第 2 種双晶の irrational 界面の構造に対しては、これをそれに近い rational な面に分解しようとする考えがある⁽⁵⁸⁾。Knowles ら⁽⁶²⁾は、Ti-Ni マルテンサイトの $\{0.72, 1, 1\}$ 第 2 種双晶境界面を $\{111\}$ 面の階段と考え、それによると思われるステップを観察した。筆者ら⁽¹⁷⁾は、18R マルテンサイトの $\langle \bar{1}0, 9, 1 \rangle$ 第 2 種双晶の界面は、図 7 に示すように $(1, 0, 10)$ のファセット面を持つステップが規則的に導入されると考えた。このモデルによると、双晶の移動時にはステップ上の原子が η_1 方向 $[\bar{1}0, 9, 1]$ に次々にシアしてステップが $[801]$ 方向に移動し、その結果双晶界面に垂直方向への界面移動が進行する。またこのようなステップが規則的に入る替りにランダムに入ると平均トレースは $\{\bar{1}28\}$ となるので、 $\{\bar{1}28\}$ 第 1 種双晶界面の移動に対しても同様の類推がなされる。

図 7 $\langle \bar{1}0, 9, 1 \rangle_{18R}$ 第 2 種双晶 (A/B 対) の irrational 界面の予想構造⁽¹⁷⁾。

(2) 18R(9R)および 2H マルテンサイトの逐次応力誘起マルテンサイト変態

マルテンサイトからマルテンサイトへの逐次応力誘起変態は、これまで Cu-Al-Ni(2H → 18R → 6R)⁽²⁹⁾, Cu-Zn(9R → 3R)⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾, Cu-Zn-Al(9R → 3R, 18R → 6R, および 18R → 2H)⁽⁶⁸⁾⁻⁽⁷¹⁾, Au-Ag-Cd(2H → 9R)⁽⁷²⁾, Au-Cd(2H → 9R)⁽⁷³⁾⁽⁷⁴⁾ に報告されている。この変形モードの重要性は、大きく可逆的な擬弾性効果を与える

ことである。CRSS は通常、双晶変形のそれより 1 桁高く、その温度依存性は小さい⁽⁷⁵⁾。また Cu-Zn-Al 系のように大きく組成を変えられるものでは、CRSS に顕著な電子濃度依存性が確められている⁽⁶⁹⁾。18R(9R) → 6R(3R)変態は Schmid 因子が (001)双晶と同一であるが、この場合どちらのモードで変形するかはその CRSS、従って組成に依存すると思われる。この変形モードは通常は除荷によって回復するが、(1)母相と界面を接した時、(2)相の安定性が高い時(Cu-Zn-Al では合金の電子濃度が低い時)、(3) β'_1 (9R)マルテンサイトの交差によって交差部が α'_1 (3R)に変態した時、には除荷後も残留する傾向を示す⁽⁷⁶⁾。(3)の α'_1 は特別な方向の内部応力を伴って残留するので 2 方向形状記憶効果の発生源となる⁽⁷⁷⁾。逐次応力誘起マルテンサイト変態の熱力学、結晶学、変態機構、応力方位依存性や機械的性質等の詳細は、文献⁽¹⁰⁾⁽⁷⁵⁾を参照されたい。

(3) 最密積層構造マルテンサイト中の積層欠陥

(i) 底面上の積層欠陥

18R, 2H, 3R 等のマルテンサイトにおいて最も積層欠陥の導入されやすいのはその底面(001)である。この面上で積層欠陥が導入されると一般に格子にせん断変形を与えるが、これが規則的に導入されると 2H/18R(9R)/6R(3R)の構造間の転移が起こる。この時の積層欠陥の変位ベクトルは、底面上を変位して規則構造を崩さない $1/3[100]$ と考えられている⁽²⁹⁾。また、兄弟晶の合体などに必要な局所的格子回転は、後で図 9 にも示されるように底面上の積層欠陥の分布を調節して行なわれていると思われる。

無変形の 18R マルテンサイトに含まれる積層欠陥は、以前に西山ら⁽⁷⁸⁾が α (FCC)型と β (HCP)型に大別してその分布を X 線と電子線回折で定量解析している。最近 Stobbs ら⁽⁶³⁾と Lovey ら⁽⁷⁹⁾は、高分解能電顕で得た多波干渉結晶構造像をシミュレーション像と対比させて解析し、それ以外のタイプの積層欠陥も観察すると共に、これらがすべて最密面に垂直な c 軸方向にも変位成分を持つもの(sequence 型)で、底面上の変位だけで得られるもの(shear 型)ではないことを指摘した。Andrade ら⁽⁸⁰⁾は、積層欠陥の消滅則 $G \cdot R = N$ (G : 反射ベクトル, R : 変位ベクトル, N : 整数)を適用して各種の 2 波反射条件で像を調べ、より広範な領域にわたってもやはり sequence 型の積層欠陥しか見出せなかった。また彼らはこの欠陥の変位ベクトルを、原子の規則配列を回復するため b 軸方位にも $1/2$ 成分を持つ $1/18 \langle \bar{6}91 \rangle$ と解析している。この変位ベクトルは底面上の変位だけでは記述できないので、急冷時の凍結空孔が底面上にクラスターした⁽⁶³⁾という考えもあるが、extrinsic な積み重なりを説明できないし、 A_f 温度以上で時効して空孔

濃度を十分減じた試料についても同様に存在するから、やはり西山らの考え通りマルテンサイト変態時に格子不変変形として導入されたものおよび単なる逆ずれのエラーと思われる。これらが shear 型ではないという結果は、格子不変変形が 18R 格子や FCC 格子を作った後ではなく変態界面のフロントで同時に導入されることを示唆するので、佐分利ら⁽⁸¹⁾や Ahlers の変態機構⁽⁸²⁾を支持するものと考えられる。ところで、Andrade らは試料の変形後も sequence 型のみが観察されると報告している。マルテンサイトを変形する際には当然 glissile な shear 型の積層欠陥が導入されると思われるが、 $1/18 \langle \bar{6}91 \rangle$ の変位ベクトルは sessile であり、またこの変位ベクトルが一義的な決定ではないことも併せて、これらの点は注意深い検討が必要であるように思われる。

(ii) 非底面上の積層欠陥

量は底面上のものよりはるかに少ないが、非底面上にも積層欠陥が観察されている。西山と梶原⁽⁸³⁾は Cu-Al の 18R マルテンサイト中に非底面上の積層欠陥の存在を報告し、大塚ら⁽⁸⁴⁾はこの面を $(\bar{1}28)$ 双晶面とトレース解析した。これは最近他の研究者によっても観察されている⁽⁶⁴⁾⁽⁸⁵⁾⁽⁸⁶⁾。この外に、 (101) 面の積層欠陥⁽³⁰⁾も報告されている。

$\{\bar{1}28\}$ には 2 種類の面があるが、そのうち兄弟晶双晶界面に平行な $(\bar{1}28)$ 欠陥は、部分転位の移動によってできたというよりも、むしろ同種方位の結晶領域の合体面が平面上に配列して積層欠陥状のコントラストを呈したものである。一方 $(\bar{1}28)$ に 101° 傾いたもうひとつの $(\bar{1}28)$ 面にのる積層欠陥はより頻繁に観察され、常に (001) 底面上の積層欠陥と接続して網目模様を形成している。Lovey ら⁽⁸⁶⁾はこれを異なった核生成領域の衝突界面と考え、界面では積層順序の位相がずれていると同時に局部的に BCC 構造への原子位置の緩和が起きているとした。足立と Perkins⁽⁶⁴⁾は、底面上の積層欠陥 $1/3 [100]$ と $1/2 \langle 1/3, \bar{1}/2, 0 \rangle$ が反応して $1/2 \langle 1, \bar{1}/2, 0 \rangle$ の変位ベクトルを持った時の、 $(\bar{1}28)$ へのクロススリップと考えた。同種の欠陥は 2H マルテンサイトでも $\{121\}$ 面に観察されている⁽⁸⁷⁾。これらの欠陥は次項に述べる転位の発生源と関連を持つ可能性がある。

(4) 最密積層構造のマルテンサイトにおける不可逆的格子欠陥の発生源

マルテンサイトの変形過程において、双晶変形や多段階マルテンサイト変態は結晶学的可逆性をもたすが、それを越す強い変形を与えた時には可逆性のない転位が導入される。また、冷却と昇温を繰り返すか負荷と除荷を繰り返してマルテンサイト変態や双晶変形のサイクルを与えるなどの合金系でも転位が徐々に堆積するのが観察される⁽⁸⁸⁾⁻⁽⁹³⁾。このような不可逆的格子欠陥は、(1)

母相/マルテンサイト相境界面、(2)マルテンサイトの底面、(3)マルテンサイト兄弟晶の双晶界面、(4)プレートグループ境界面、の各界面上またはその移動過程に導入されると考えられる。

(i) 強変形時の転位の導入

18R マルテンサイトにやや強い変形を与えると、底面上には、shear 型でもオーダーを保持する $1/3[100]$ ばかりでなく、オーダーを少し低下させるが $|b|$ の等しい $1/2 \langle 1/3, \bar{1}/2, 0 \rangle$ のタイプの部分転位が走ることもあると考えられる。規則反射を使った暗視野像にこのような転位に由来すると思われるコントラストが観察された⁽⁹⁴⁾。また、 $\{\bar{1}28\}$ 面は (001) と同程度に原子パッキングの密な面であるから、試料に強変形を与えた時にこれもすべり面となり、図 8 のように (001) と共に三方向に転位の絡み合いとそれに伴う APB が観察される。さらに、強加工を加えた時には光顕レベルでも波状の変形組織が頻繁に観察されるが、これは異なるマルテンサイトへ変態を起こした領域である(図 8 の左端)。強変形時には、双晶兄弟晶界面にも多量の転位が堆積してこれが平面性を失ってデコボコになり、 A_1 以上に昇温してもこれがピン留め作用をしてマルテンサイトを残留させる⁽⁹⁴⁾。これらの挙動は 2H や 6R(3R)でも同様と思われる。

図 8 Cu-Zn-Al 合金 18R マルテンサイト組織の強加工後の、規則反射による暗視野像⁽⁹⁴⁾。

(ii) 変態や変形に伴う転位の生成モデル

繰り返しマルテンサイト変態を行なった時に母相中に堆積する転位は、 $\{110\}$ 面上で $\langle 111 \rangle$ 方向に伸びた直線的セグメントとして観察されることが多い⁽⁹⁵⁾⁻⁽⁹⁸⁾。この転位の Burgers vector は、Cu-Zn-Al については、各種反射による電顕像とシミュレーション像との比較に

より $1/2\langle 100 \rangle \text{DO}_3$ と決定された^{(93)(95)–(97)}。一方 X 線規則反射の強度変化からは Cu–Al–Ni では $1/2\langle 100 \rangle \text{DO}_3$ または $1/2\langle 111 \rangle \text{DO}_3$ ⁽⁹⁰⁾, Cu–Zn–Al に対しては $1/4\langle 111 \rangle \text{DO}_3$ ⁽⁹²⁾ という結果が得られた。Cu–Zn–Al における不一致の原因は今のところ明らかでない。また、転位の種類と生成量は、母相の規則構造が DO_3 と B2 とで大きく異なることが指摘されている⁽⁹²⁾。転位の生成機構として、以前に梶原と菊池⁽⁹⁸⁾は 3R マルテンサイト内部双晶の $1/6\langle 112 \rangle_{\text{FCT}}$ 双晶転位が変態界面で反応して emissary 転位を発生するモデルを提唱したが、予想される Burgers vector $\langle 110 \rangle$ は最近の観察と合わない。最近 Rios-Jara ら⁽⁹⁷⁾は、前述の Andrade らによって仮定された底面上の積層欠陥部分転位が、18R マルテンサイトの兄弟晶界面や兄弟晶内部で

の反応を起し、これが DO_3 母相に逆変態して $[001]$ 転位として継承された時

の分解が起って最終的に $\langle 001 \rangle$ ペアが残留するというモデルを提唱している。このモデルは同符号のペアが生成することを説明するが、動けない $1/18\langle \bar{6}91 \rangle$ 転位がどのようにして均一な転位分布をもたらすかなど疑問が残る。ペアの同符号性については、Cu–Sn では異符号という報告がある⁽⁹⁹⁾。一方、丸川と梶原⁽⁹⁶⁾は、熱サイクル後の B2 母相の Cu–Zn 中に単独の転位列を観察し、これらの $\langle 100 \rangle$ 型転位の発生原因として、マルテンサイト変態に伴う圧縮応力が $[010]_{9R} (001)_{9R}$ のすべりを誘起したものと考えている。

(iii) プレートグループの境界面

これまではプレートグループ内の双晶界面のみを扱ってきたが、熱的に生成した組織には必然的にプレートグループ同士が相接する界面が導入される。プレートグループ界面は一般に他の兄弟晶界面のように整合性の良い平面的双晶界面をなさず、移動性もない。筆者ら⁽⁵⁷⁾の計算によると、24 種の兄弟晶のどの組合せでも僅かな格子回転で、最密面同士が平行関係になるか、擬双晶的あるいは双晶的方位関係を持つことができる。電顕観察によれば、プレートグループ界面には平面性の良い境界は比較的少なく、各兄弟晶が界面近くで先細りしたジグザグ界面や、マルテンサイト板のせん断成分が衝突した兄弟晶内に双晶を誘起する箇所が多く見られた⁽⁵⁷⁾⁽¹⁰⁰⁾。これらはマルテンサイトの変形に際して、他の双晶変形に追従できずに不可逆要素の発生源となりうる。また、同じ対応兄弟晶ではないにも拘らず、界面を形成せずに徐々に一方から他方へ結晶方位が移行する兄弟晶のペアも見つかった。図 9 はその一例であり兄弟晶 C_1 と B_4 の遷移領域を格子像観察したものである。多量に導入された積層欠陥の端で所々底面の格子縞が折れ曲がっており、

図 9 Cu–Zn–Al 合金の 18R マルテンサイト組織中のプレートグループ境界に見られた無境界結合領域の底面格子像⁽⁵⁷⁾。

格子回転が積層欠陥を調整して行なわれているのがわかる。この兄弟晶の組合せを解析すると、底面はほぼ平行で、格子不変変形方向だけが異なる組合せであることがわかった。このようなペアにおいては、 $(1, 0, 10)_A \parallel (\bar{1}08)_B$, $\{128\}_A \parallel \{1, 2, 10\}_B$, $(001)_A \parallel (101)_B$ のような平行関係があり、これらの面間での転換が遷移領域で起こっていると思われる。このような面(可換面)は原子配列が似ていて、5～数 10 nm 間隔で misfit 転位を導入すれば原子列は半整合になるが、遷移領域では各種の面転換による転位が複雑に分布していると思われる。従ってこのような箇所が変形に伴って不可逆の格子欠陥の発生源となる可能性はおおいにあるだろう。可換面を通して無境界合体する組合せは上の組合せに留まらないが、このようにマルテンサイト組織にしばしば導入される局所的格子回転や可換面の存在は、マルテンサイト格子の本質的な柔らかさや融通性を意味しているように思われる。

4. 双晶擬弾性

マルテンサイトの双晶変形は同結晶相内の変化であるから、変形後の組織は温度を上げて逆変態させなければ通常はそのまま残留するが、応力除去に伴って双晶歪が回復する場合があります。これをゴム弾性、または双晶擬弾性と呼んでいる。マルテンサイト変態による擬弾性(変態擬弾性)に対しては異種相間の自由エネルギーの差が駆動力となっているが、双晶擬弾性における歪回復の駆動力は一見不明瞭である。

Au–Cd^{(101)–(104)}, Au–Cu–Zn⁽¹⁰⁵⁾, Cu–Al–Ni⁽¹⁰⁶⁾, Cu–Zn–Al⁽¹⁰⁷⁾ に見つかっている双晶擬弾性は、マルテンサイト相で時効した後に顕著に出現するという特徴があり、これには何らかの熱活性化過程が関与していることは間違いない。この場合の双晶擬弾性は、時効により始めのマルテンサイト組織が見掛け上安定化する結果であり、時効による逆変態温度の上昇^{(108)–(112)}もこれに密接に関

連した現象と思われる。時効中のマルテンサイト安定化の内容としてこれまで、転位の規則格子中での拡張⁽¹⁰³⁾、双晶のシャフリング過程の進行⁽¹¹³⁾⁽¹¹⁴⁾、溶質原子の双晶界面への偏析⁽¹⁰⁹⁾⁽¹¹⁵⁾、マルテンサイト相の平衡規則配列に向けての原子移動⁽¹⁰⁸⁾⁽¹¹⁰⁾、第 2 近接原子対の不規則ペアの熱平衡化⁽¹⁰⁷⁾、原子の僅かな移動に伴う格子緩和⁽¹¹⁶⁾、等が提唱されている。これらが双晶変形の過程で再び自由エネルギーの高い状態となり、歪回復への駆動力となるわけであるが、現在のところ観察結果をすべて説明するモデルはない。

時効を要しない双晶擬弾性が 2, 3 ある。In-Tl ではマルテンサイト相でも低温の時に限って擬弾性が発現し、しかも時効を要しない⁽⁵⁴⁾⁽¹¹⁷⁾。Tl 原子の c 軸方位への選択的平衡配列状態に起因させる説⁽²⁷⁾が出されているが、In-Tl が低熔点 (430 K 程度) で低温でもかなり原子拡散が容易なことを考慮すると、Au-Cd などの時効を要する双晶擬弾性と本質的には同原因とも考えられる。この外に、曲げ変形でのみ現れる擬弾性が Cu-Al-Ni のマルテンサイト単結晶で発見され、これは原子の拡散とは無関係に、双晶転位による格子回転モデルで良く説明された⁽¹¹⁸⁾。さらに、マルテンサイト相⁽¹¹⁹⁾または母相⁽¹²⁰⁾温度で単結晶に一軸応力サイクルを与えた後も双晶擬弾性が観察されるが、原因は明らかでない。

5. おわりに

形状記憶合金のマルテンサイトの変形の主役は、兄弟晶の合体過程を担う双晶変形である。この過程は現在までにほぼ明確にされたといえるが、それ以外の変形モードについてはまだ不明な部分が多く、ここでは問題点の指摘に留まった感がある。また、双晶変形については原子レベルの変形機構を明らかにするのが今後の重要課題と思われる。形状記憶合金の研究に、この稿が少しの参考にならば幸いである。最後に、この小文を書くにあたってご指導、ご討論を戴いた筑波大学 大塚和弘教授および北海道大学 武沢和義博士に深く感謝致します。

文 献

- (1) K.Otsuka and C.M.Wayman: *Reviews on the deformation behavior of materials*, Freund Publ. House, Israel, (1977), p.98.
- (2) 唯木次男: 日本金属学会会報, 21(1982), 170.
- (3) 西山善次: マルテンサイト変態, 丸善, (1971).
- (4) C.M.Wayman(1964), 清水謙一 訳: マルテンサイト変態の結晶学, 丸善, (1969).
- (5) 日本金属学会会報, 形状記憶合金とその応用特集号, 24 [1](1985).
- (6) 舟久保照康 編: 形状記憶合金, 産業図書, (1984).
- (7) 本間敏夫 他編: 形状記憶合金の応用と開発, SDC, (1986).
- (8) 清水謙一: 文献 (5), p.13.
- (9) K.Otsuka and K.Shimizu: *Metals Forum*, 4(1981), 142.
- (10) 大塚和弘, 床次正安: 日本結晶学会誌, 25(1983), 104.
- (11) C.M.Wayman, 唯木次男 訳: 日本金属学会会報, 19 (1980), 323.
- (12) R.D.Garwood and D.Hull: *Acta Met.*, 6(1958), 98.
- (13) T.Saburi and C.M.Wayman: *Acta Met.*, 27(1979), 979.
- (14) T.Saburi and S.Nenno: *Proc. Int. Conf. on Solid to Solid Phase Transf.*, Pittsburgh, AIME, (1982), 1455.
- (15) S.Kajiwara and Z.Nishiyama: *Jap. J. Appl. Phys.*, 3 (1964), 749.
- (16) L.Delaey and H.Warlimont: *Z. Metallk.*, 57(1966), 793.
- (17) K.Adachi, J.Perkins and C.M.Wayman: *Acta Met.*, 34 (1986), 2471.
- (18) H.Okamoto, M.Oka and I.Tamura: *Acta Met.*, 27 (1979), 1789.
- (19) C.M.Wayman: *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transf.* (ICOMAT-86), Nara, Japan Inst. Metals, (1987), p. 645.
- (20) 佐分利敏雄, 渡辺陽一, 稔野宗次: 日本金属学会講演概要, (1986・10 月), 393.
- (21) O.Matsumoto, S.Miyazaki, K.Otsuka and H.Tamura: 文献(19), p.679.
- (22) S.Miyazaki and C.M.Wayman: 文献(19), p.665.
- (23) J.S.Bowles, C.S.Barret and L.Guttman: *Trans. AIME*, 188(1950), 1478.
- (24) Z.S.Bassinski and J.W.Christian: *Acta Met.*, 2(1954), 448.
- (25) Z.S.Bassinski and J.W.Christian: *J. Inst. Metals*, 80 (1951-52), 659.
- (26) M.Sugiyama, R.Oshima and F.E.Fujita: *Trans. JIM*, 25(1984), 585.
- (27) J.W.Christian: *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press, (1965).
- (28) 成田舒孝: 日本金属学会会報, 24(1985), 984.
- (29) K.Otsuka, H.Sakamoto and K.Shimizu: *Acta Met.*, 27 (1979), 585.
- (30) K.Adachi, J.Perkins and C.M.Wayman, 文献(19), 838.
- (31) K.Otsuka and K.Shimizu: *Trans. JIM*, 15(1974), 109.
- (32) S.Ichinose, Y.Funatsu and K.Otsuka: *Acta Met.*, 33 (1985), 1613.
- (33) K.M.Knowles and D.A.Smith: *Acta Met.*, 29(1981), 101.
- (34) S.P.Gupta and A.A.Johnson: *Trans. JIM*, 14(1973), 292.
- (35) 田村今男, 吉村博文, 茨木正雄, 多賀谷正義: 日本金属学会誌, 27(1963), 206.
- (36) 武沢和義: 北海道大学学位論文, (1984).
- (37) B.A.Bilby and A.G.Crocker: *Proc. Roy. Soc.*, A 288 (1965), 240.
- (38) N.Otani, Y.Funatsu, S.Ichinose, S.Miyazaki and K.Otsuka: *Scripta Met.*, 17(1983), 745.
- (39) K.Okamoto, S.Ichinose, K.Mori, K.Otsuka and K.Shimizu: *Acta Met.*, 34(1986), 2065.
- (40) K.Enami, V.V.Martynov, T.Tomie, L.G.Khandros and S.Nenno: *Trans. JIM*, 22(1981), 357.
- (41) K.Adachi and C.M.Wayman: *Met. Trans.*, 16A (1985), 1581.
- (42) T.Maki and I.Tamura: 文献(19), p.963.
- (43) 牧 正志, 田村今男: 日本金属学会会報, 23(1984), 229.
- (44) S.Kajiwara and T.Kikuchi: *Phil. Mag.*, A 48(1983), 509.
- (45) A.Sato, E.Chishima, K.Soma and T.Mori: *Acta Met.*, 30(1982), 1177.
- (46) D.P.Dunne and C.M.Wayman: *Met. Trans.*, 4(1973), 137, 147.
- (47) M.Umemoto and C.M.Wayman: *Met. Trans.*, 9A (1978), 891.
- (48) T.Maki, K.Kobayashi, M.Minato and I.Tamura: *Scripta Met.*, 18(1984), 1105.
- (49) 古谷精市, 牧 正志, 田村今男: 文献(20), p.383.
- (50) O.Nittono, T.Satoh and Y.Koyama: *Trans. JIM*, 22 (1981), 225.
- (51) K.Shimizu, Y.Okamura and H.Kubo: *Trans. JIM*, 23 (1982), 53.
- (52) R.Oshima: *Scripta Met.*, 15(1981), 829.
- (53) 入野 修, 小山泰正: 日本金属学会会報, 21(1982), 160.
- (54) Z.S.Bassinski and J.W.Christian: *Acta Met.*, 2(1954), 101.

- (55) K.Otsuka and K.Shimizu : Scripta Met., 11(1977), 757.
- (56) K.A.Bywater and J.W.Christian : Phil. Mag., 25(1972), 1249.
- (57) K.Adachi, J.Perkins and C.M.Wayman : Acta Met., in press.
- (58) J.W.Christian : Met. Trans., 13A(1982), 509.
- (59) J.W.Christian : Proc. 1st JIM Int. Symp. on New Aspects of Martensitic Transf., Supplement to Trans. JIM, Vol.21, (1976), p.21.
- (60) M.Fukamachi and S.Kajiwarara : Jap. J. Appl. Phys., 19(1980), 479.
- (61) K.M.Knowles : Proc. Roy. Soc., A 380(1982), 187.
- (62) K.M.Knowles : Phil. Mag., 45(1982), 357.
- (63) J.M.Cook, M.A.O'Keefe, D.J.Smith and W.M.Stobbs : J. Microscopy, 129(1983), 295.
- (64) K.Adachi and J.Perkins : Met. Trans., 16A(1985), 1551.
- (65) F.C.Lovey, G.V.Tendeloo, J.V.Landuyt and S.Amelinckx : Scripta Met., 19(1985), 1223.
- (66) W.Arneodo and M.Ahlers : Acta Met., 22(1974), 1475.
- (67) T.A.Schroeder and C.M.Wayman : Acta Met., 26(1978), 1745.
- (68) 武沢和義, 佐藤博保, 阿部良賢, 佐藤進一 : 日本金属学会誌, 43(1979), 235.
- (69) H.Sato, K.Takezawa and S.Sato : Sci. Rep. RITU, 29A(1981), 85.
- (70) T.Saburi, Y.Inada, S.Nenno and N.Hori : J. de Physique, 43, Suppl. 12(1982), C4-633.
- (71) M.Sade, R.Rapacioli, F.C.Lovey and M.Ahlers : 文献(70), p.C4-647.
- (72) S.Miura, F.Hori and N.Nakanishi : Phil. Mag., 40(1979), 611.
- (73) N.Nakanishi, T.Mori, S.Miura, Y.Murakami and S.Kachi : Phil. Mag., 28(1973), 277.
- (74) H.Sakamoto and K.Shimizu : 文献(70), p.C4-623.
- (75) K.Otsuka and K.Shimizu : 文献(14), p.1267.
- (76) 武沢和義, 足立健治, 佐藤進一 : 日本金属学会誌, 44(1980), 846.
- (77) 武沢和義, 佐藤進一 : 日本金属学会誌, 44(1980), 852.
- (78) Z.Nishiyama, J.Kakinoki and S.Kajiwarara : J. Phys. Soc. Japan, 20(1965), 1192.
- (79) F.C.Lovey, W.Coerne, D.V.Dyck, G.V.Tendeloo, J.V.Landuyt and S.Amelinckx : Ultramicroscopy, 15(1984), 345.
- (80) M.Andrade, M.Chandrasekaran and L.Delaey : Acta Met., 32(1984), 1809.
- (81) T.Saburi and S.Nenno : Scripta Met., 9(1975), 887.
- (82) M.Ahlers : Z.Metallk., 65(1974), 636.
- (83) Z.Nishiyama and S.Kajiwarara : Trans. JIM, 3(1962), 127.
- (84) K.Otsuka, T.Nakamura and K.Shimizu : Trans. JIM, 15(1974), 200.
- (85) M.Andrade, L.Delaey and M.Chandrasekaran : 文献(70), C4-673.
- (86) F.C.Lovey, G.V.Tendeloo, J.V.Landuyt, L.Delaey and S.Amelinckx : Phys. Status Solidi, (a) 86(1984), 553.
- (87) F.C.Lovey, G.V.Tendeloo and S.Amelinckx : Phys. Status Solidi, (a) 85(1984), 29.
- (88) 宮崎修一, 坂本英和 : 文献(5), p.33.
- (89) S.Kajiwarara : 文献(59), p.81.
- (90) Y.Nakata, T.Tadaki and K.Shimizu : Trans. JIM, 26(1985), 646.
- (91) S.Miyazaki, Y.Igo and K.Otsuka : Acta Met., 34(1986), 2045.
- (92) T.Tadaki, M.Takamori and K.Shimizu : Trans. JIM, 28(1987), 120.
- (93) D.Rios-Jara, M.Morin, C.Esnouf and G.Guenin : 文献(70), C4-735.
- (94) K.Adachi and J.Perkins : Met. Trans., 17A(1986), 945.
- (95) D.Rios-Jara, M.Morin, C.Esnouf and G.Guenin : Scripta Met., 19(1985), 441.
- (96) K.Marukawa and S.Kajiwarara : Phil. Mag., 55(1987), 85.
- (97) D.Rios-Jara and G.Guenin : Acta Met., 35(1987), 109, 121.
- (98) S.Kajiwarara and T.Kikuchi : Acta Met., 30(1982), 589.
- (99) N.Kuwano, K.Oki and C.M.Wayman : 文献(19), p.957.
- (100) K.Adachi, J.Perkins and C.M.Wayman : in preparation.
- (101) C.Benedicks : Arkiv for Matematik, Astronomi och Fysik, 27A(1940-41).
- (102) L.C.Chang and T.A.Read : Trans. AIME, 189(1951), 47.
- (103) H.K.Birnbaum and T.A.Read : Trans. AIME, 218(1960), 662.
- (104) N.Nakanishi, T.Mori, S.Miura, Y.Murakami and S.Kachi : Phil. Mag., 28(1973), 277.
- (105) S.Miura, S.Maeda and N.Nakanishi : Phil. Mag., 30(1974), 565.
- (106) H.Sakamoto, K.Otsuka and K.Shimizu : Scripta Met., 11(1977), 607.
- (107) G.Barcelo, R.Rapacioli and M.Ahlers : Scripta Met., 12(1978), 1069, 1075.
- (108) G.Scarsbrook, J.Cook and W.M.Stobbs : 文献(70), C4-703.
- (109) A.Abu-Arab and M.Ahlers : 文献(70), C4-709.
- (110) A.Abu-Arab, M.Chandrasekaran and M.Ahlers : Scripta Met., 18(1984), 709.
- (111) G.Scarsbrook, J.M.Cook and W.M.Stobbs : Met. Trans., 15A(1984), 1977.
- (112) J.V.Humbeeck, J.Janssen, Mwamba-Ngoie and L.Delaey : Scripta Met., 18(1984), 893.
- (113) D.S.Lieberman, M.A.Schemerling and R.S.Karz : Shape Memory Effects in Alloys, J.Perkins ed., Plenum, N.Y., (1975), p.203.
- (114) A.Zangwill and R.Bruisma : Phys. Rev. Letters, 53(1984), 1073.
- (115) S.Miura and N.Nakanishi : 文献(19), p.1015.
- (116) H.Sakamoto and K.Shimizu : 文献(19), p.1003.
- (117) M.W.Burkart and T.A.Read : Trans. AIME, 197(1953), 1516.
- (118) K.Otsuka, H.Sakamoto and K.Shimizu : Scripta Met., 11(1977), 41.
- (119) H.Sakamoto, Y.Kijima and K.Shimizu : Scripta Met., 15(1981), 2811.
- (120) T.A.Schroeder and C.M.Wayman : Acta Met., 27(1979), 405.