マルテンサイト変態研究に かかわった55年

清水 謙一*

1. はじめに

本学会会報編集委員会から、老・熟年(?)研究者の研究を若い読者を含めた研究者に紹介する企画が委員会で提案されたので、「マルテンサイト(以後 M と略)のことはじめ」と題して「まてりあ」に執筆しないかと勧誘された。若輩と思っていたのに、いつのまにか老・熟年になったのかと自分の年を数え直し、半世紀以上よくも飽きずに同じ課題を研究してきたものと感慨を新たに。日進月歩で科学技術が進んでいる昨今、「M 変態の研究」は古めかしい感じがしないわけでもなく、今更紹介もないだろうと思ったが、日本が世界に先駆けて研究を進めてきた研究分野なので、紹介した方がよいと思い直し、勧誘を受けることにした。思い直したことにはもう一つの理由がある。M 変態は確かに古い課題かも知れないが、鉄鋼材料の強靱性や形状記憶合金の形状記憶能などの機能性の根幹をなす現象であり、更なる研究によってこれらの機能を改質したり新たな機能を付与できる新しさも秘めていて、新材料の創製も可能である。若い研究者にその可能性を追求して欲しいと思ったからである。

55年間に亘った筆者の M 変態研究を先ず紹介するつもりだったが、紙数制限があるので、それは筆者の第47回本学会賞受賞記念講演⁽¹⁾を見て頂き、ここではそれらの研究を始めた経緯あるいは周辺事情を紹介するに止める。

なおまた、M 変態に関する国際会議(ICOMAT)が本年6月に開催された上海のもので11回目になったが、筆者は1回目と5回目の組織委員会委員長を務め、これまでのICOMAT 全てに出席した。全てに出席したのは世界で筆者一人

だけになった。これらの ICOMAT などを通じて世界の M 変態研究者と積極的に交流した経験も紹介し、世界で活躍しようとする若い研究者の参考にして頂ければと思う。

2. 研究者へのいざない(大学卒業と大阪大学への就職)

筆者が東北大学を卒業したのは約55年前の1951年で、就職がままならぬ時期だった。卒業研究は故林 威教授(X-線分光学の権威)の研究室で、良く分からないまま固体バンド内の電子構造を X-線分光法で調べるための実験装置を組み立てていた。卒業も間近に迫った頃、故山田光雄教授(理学部長)を通して林教授から「当物理学教室の先輩で大阪大学産業科学研究所(阪大産研と略)の故西山善次教授が研究補助(当時の助手になる前の身分)を募集しているが、応募するなら推薦する」と言われた。学界や金属のことを全く知らなかった筆者は、阪大産研がどんな研究所か、また西山先生の専門の金属物理学や相変態がどんな内容の学問かも皆目分からず、応募を決めかねていた。しかし、卒業が間近に迫っていたので、折角のチャンスを逃す手はないと、金属物理学と相変態に関する無知は棚に上げて応募することにした。

卒業直前の2月の始め頃と記憶しているが、西山先生の面接を受けるため、生れて初めての大阪を、そして阪大産研がある堺(現在は吹田)を訪ねた。金属のことは何にも知りませんと申し上げたら、西山先生は金属物理学、相変態と M 変態のこと、M 晶を電子顕微鏡(電顕と略)で観察すること、電顕をその年の4月に設置し、その M 晶観察を筆者が担当予定であること、などを平易に説明して下さった。その

* 金沢工業大学教授; 高度材料科学研究開発センター・大阪大学名誉教授
The Past 55 Years Concerned with Studies of Martensitic Transformations; Ken'ichi Shimizu (Advanced Materials Science Research & Development Center, Kanazawa Institute of Technology, Professor, Osaka University, Professor Emeritus, Hakusan)
Keywords: martensitic transformation, sub-structure, electron microscopy, shape memory effect, super-elasticity, magnetic-field inducement, hydrostatic pressure inducement, micro-area analytical electron microscopy
2005年4月26日受理

説明に非常な感動を覚え、55年の長きに亘って M 変態を研究することになった。その場で採用の内諾を頂き、研究者としての未来を夢見つつ仙台に戻った。3 月の大学卒業式の日、式には出席せず学生服のまま日立の工場に、西山研究室の助手だった故長嶋晋一先生(元横浜国立大学教授)と一緒に阪大産研に入荷予定の電顕の検査に行き、始めて電顕を見た。説明を聞いて、電顕による研究に大きく夢を膨らませた。

電顕を実際に見たものの、それで何が観察できるのかを勉強するために、まず就任早々の 1 ヶ月間は東北大学科学計測研究所(現多元物質科学研究所)で電顕学の権威である故日比忠俊教授に電顕学と操作法を指導して頂いた。藤田英一大阪大学名誉教授もそこで電顕操作の修行をしておられて、先生と知己の間柄になった。5 月からは堺の阪大産研で M 変態の勉強を始めたが、幸運にも思わぬ形で一応の成果が得られた。堺は自転車産業が盛んで、西山先生はその振興委員会の委員として自転車用炭素鋼を調査して居られたが、その手伝いをする中で焼き入れ組織の M、焼きなまし組織のパーライト、恒温変態組織のベイナイトなどを勉強することができ、鉄鋼材料の中の重要な現象として M 変態を把握できた。これらの組織の観察には試料表面をバフ研磨か電解研磨して鏡面に仕上げるが、特に電解研磨時の液の選択、条件の設定には苦労を重ねた。実はこの苦労が、数年後に透過電顕法が普及し始めた時、実物薄膜試料を作成するのに大きく役立った。すなわち、電解研磨法で M 組織、パーライト組織、ベイナイト組織の試料から矢継ぎ早に実物薄膜試料を作成し、世界に先駆けてそれらの組織の透過電顕観察に成功することができた。

3. M 品の電顕観察ことはじめ

M 変態の概略を理解できたので、次は M 変態の何を電顕で観察するかを勉強する必要があった。これは M 変態が専門の西山先生や助教授、前出の長嶋先生などの助手の先生や先輩研究者(佐藤進一北海道大学名誉教授、藤田廣志大阪大学名誉教授など)の話を聞いたり、図書室で文献を調べれば済むことで、西山先生が筆者に M 品の電顕観察を託された意図が少しずつ分かってきた。

M 変態における母相オーステナイト(以後、A と略)晶と M 晶の間の典型的な結晶方位関係に Kurdjumov-Sachs の関係および西山の関係がある。前者は A 相の $\{111\}\langle 011 \rangle$ すべり系で、後者は $\{111\}\langle 112 \rangle$ 双晶すべり系で共に単一せん断変形を起す時に成り立つと考えられた。その単一せん断変形面、すなわち M 晶の晶癖面は母相から見て共に $\{111\}$ 面でなければならない。また、変態前に平滑にした表面および表面に付けた引っ掻き線は単一せん断変形量に応じた起伏および屈曲を生じるので、この表面起伏量と屈曲量および晶癖面を正確に測定すれば、結晶方位関係と単一せん断変形機構の妥当性を検証できる。1950 年前後の数年間、Greninger と Troiano および Machlin と Cohen らは晶癖面およびせん断変形量を測定して、晶癖面は $\{111\}$ 面ではなく $\{259\}$ などの非有理数面であり、せん断変形は単一ではなく 2 重であることを明らかにした。この 2 重せん断変形機構を基にして、

図 1 Fe-30 mass%Ni 合金の M 変態に伴う表面起伏のレプリカ電顕写真⁽²⁾。

1953 年から 1954 年にかけて、Wechsler-Lieberman-Read および Bowles-Mackenzie により独自に M 変態の現象論が確立された。しかし、西山先生は現象論が発表される前の 2 重せん断変形機構が提唱された 1950 年頃に、M 品内での微視変形を予測し、金属の分野で利用され始めたばかりの電顕をいち早く購入して観察しようとしたのである。

筆者が研究を始めた 1951 年から 1956 年までは、現在のようない実物薄膜試料の直接観察法がなかったため、レプリカ法によらざるを得なかった。筆者の場合は、Fe-Ni 合金の M 変態時に生成した表面起伏中の微視変形の痕跡をレプリカ法で観察するのであるが、当時はレプリカ法が確立されていなかったため、表面の凹凸を忠実に転写する樹脂の選択および転写方法の検討から研究を開始した。それと平行して、電子線が透過できる厚さの Fe-Ni 合金薄膜を蒸着法で作成し、それを M 変態させて微視変形の痕跡を直接観察することも試みた。しかし、この直接観察法は技術の未熟さと蒸着装置の不備のため、成功しないままに終わった。レプリカ法による観察は一応の成功を収め、Fe-Ni 合金 M 品の表面起伏および白鉄 M 品の腐食組織中に微視変形の痕跡を観察することができ、それを筆者にとって最初の論文として 1956 年に日本電子顕微鏡学会誌に速報で発表した⁽²⁾。図 1 はその論文の中に掲載された筆者にとって思い出深い Fe-30 mass% Ni 合金 M 品表面起伏のレプリカ電顕組織で、それぞれの M 品の中に微細縞が観察されている。微細縞は M 変態現象論における格子不変変形の痕跡で、その変形が M 品内で起きることを示した世界最初のものであるが、この論文の発表までに大学卒業後 5 年もかかってしまった。その間、西山先生が何も言わずに見守って下さったことを心から感謝している。

4. M 品電顕観察のしめくくり

筆者が最初の論文を発表した年に、W. Bollmann および P. B. Hirsh らはそれぞれステンレス鋼およびアルミニウム金属をそれぞれ電解研磨および化学腐食して薄膜試料を作成し、その中の転位などの格子欠陥ならびにその運動を直接観察した。この実物薄膜試料直接観察法は 1949 年に R. D. Heidenreich がすでにアルミニウムおよびその合金で成功し

ていたが、1956年に転位およびその運動が観察されて以降、金属の電顕観察はレプリカ法から直接観察法へ完全に移行した。蒸着法による実物薄膜試料作成とその直接観察を試行した筆者が、もし Heidenreich の論文に目を通していたら、電解研磨による薄膜作成に思いが至ったかも知れないと、論文に目を通さなかった不勉強を現在も悔やんでいる。

実物薄膜試料の作成に遅れをとったものの、Bollmann が薄膜作成に成功した電解研磨法は、自転車用炭素鋼を光学顕微鏡観察した時に試料表面の鏡面仕上げで苦労したので、電顕用薄膜試料作成も比較的簡単に成功できた。炭素鋼、Fe-Ni 合金、Fe-Ni-Co 合金、ステンレス鋼、珪素鋼、高マンガン・ハッドフィールド鋼などの電顕観察用実物薄膜を、それぞれの合金の構成元素および組成に応じて、以前に培った勘で2種類あるいは3種類の酸を適量ずつ混合した電解液を使って作成した。かくしてM、ペイナイト、パーライト、応力誘起変態生成物、応力誘起双晶などを矢継ぎ早に直接観察することができ、それらの結果を次々に論文として発表した。図2⁽³⁾はFe-30.64 mass%Ni合金をサブゼロ冷却してM変態させた試料から実物薄膜を作成して透過観察することに成功した、筆者にとっては最初の透過電顕組織である。図1におけるような微細縞がM晶の内部にも観察されているが、制限視野電子回折図形の解析から{112}面に平行だったので、それらの微細縞は変態の際に導入されたM晶内の積層不整が微細双晶と推定した。この段階ではいずれとも結論できなかったが、暫くして微細双晶と判定できた。最初の論文を発表するまでに長い期間かかったが、これらの矢継ぎ早の論文発表で埋め合わせができたと思っている。

1956年以降、金属微視組織の電顕直接観察は基礎のみならず応用の分野でも必要性が高まり、実物薄膜試料の作成は不可欠の技術になった。筆者が電解研磨法による薄膜作成を国内で最初に手がけたこともあって、文部省科学研究費補助金による総合研究班(西山先生が代表、筆者が幹事)を全国規模で3年間に亘って結成し、薄膜試料作成技術の向上と拡大に貢献することができた。一方、薄膜試料作成法に関する解説を本会⁽⁴⁾、鉄鋼協会、物理学会、電子顕微鏡学会、結晶学会などの各学会誌に執筆依頼されたり、多くの講習会で講師を務めたり、あるいはまた企業数社の研究所で個別指導するなどして東奔西走させてもらった。今では、何時でも何処でも誰でも薄膜試料を容易に作成することができ、原子像す

図2 M変態したFe-30.64 mass%Ni合金実物薄膜試料のTEM電顕写真⁽³⁾。

ら観察可能な超高分解能電顕像が撮れるようになった。今昔の感、一入のものがある。

前述したように、炭素鋼および各種鉄合金のM晶微視組織を矢次ぎ早に電顕観察し、M晶内には転位あるいは微細双晶が必ず存在することを明らかにして、現象論で仮定された格子不変変形を実証することができた。西山研究室ではその他のチタン合金(岡 宗雄鳥取大学名誉教授が担当)および銅合金(物質・材料研究機構の故梶原節雄博士および筆者が担当)のM晶も直接観察し、転位、微細双晶の他に積層欠陥も存在することを証明した。このようにして、金属・合金の種類に関わらず、M変態に伴ってM晶内には必ず転位、積層不整あるいは微細双晶のいずれかの格子不変変形の痕跡が単独あるいは組み合わせって存在することを明らかにした。

M晶微視組織の電顕観察は西山研究室を中心に世界の多くの研究室で活発に行われたが、故 E. C. Bain 博士の生誕80年を記念して1971年にデトロイトで開催された鉄鋼の相変態に関するペインセミナーでは、M晶微視組織もテーマの一つに取り上げられ、筆者が代表して総合講演⁽⁵⁾する荣誉に浴した。このセミナーでの講演者は鉄鋼における各種相変態の研究分野を代表する権威者ばかりで非常な感動を覚えた。例えば故 G. V. Kurdjumov, 故 M. Cohen, 故 R. F. Heheman, H. I. Aaronson, C. M. Wayman, R. W. K. Honeycombe, H. W. Paxton などの先生たちだった。

5. 形状記憶効果と超弾性の研究ことはじめ

西山研究室での筆者のM晶微視組織の電顕観察が一段落した1964年から1966年にかけて、現象論提唱者の一人であるイリノイ大学の故 T. A. Read 教授の研究室に滞在する機会を得た。Read 教授は学科主任で多忙だったため、協同研究者の Wayman 教授(当時は準教授)と一緒に研究することになった。1964年はTi-Ni合金の形状記憶効果が発見された年の翌年で、イリノイ大学でも大きな話題になっていた。それは奇妙な現象と言うだけでなく、Read 教授がAu-Cd合金の形状記憶効果の発見者だったからでもある。形状記憶効果の名称で脚光を浴びたのはTi-Ni合金のものがW. J. Buehler らによって発見されてからのことであるが、1951年にすでにAu-Cd合金でもM変態に関係した奇妙な現象としてRead教授らにより報告されていた。したがって、Read教授とWayman教授を始めとする多くのM変態研究者はTi-Ni合金の形状記憶効果もM変態が関係していると推測して研究を開始していた。筆者も同様に推測して、その合金のM晶微視組織の電顕観察を担当することになった。

鉄鋼などの他の合金と同様に、Ti-Ni形状記憶合金のM晶内にも転位、積層不整あるいは微細双晶が観察されるはずと期待して研究を進めたが、それらの格子欠陥は観察されなかった。格子欠陥の少ない帯状組織が見えただけで、それも長時間観察していると、電子線照射で発熱して逆変態したためか、見えなくなった。今から考えると、その帯状組織はヒステリシスの小さいR相だったと思われる。当時は、Ti-Ni形状記憶合金に前駆現象があることもR相が出現して2段階変態を示すことも不明だったので、帯状組織の本性を明ら

図3 Cu-14.2Al-4.3Ni(mass%)合金の形状記憶効果を示したマクロ写真⁽⁶⁾。

かにできないまま、他の合金のM変態研究にテーマを変えてしまった。もう少しねばって弱いコントラストの帯状組織を解明していたら、R相の第一発見者になったかも知れないと、今も悔しく思っている。

1966年に帰国後も、Ti-Ni形状記憶合金のM変態研究を続けたが、これは大塚和弘筑波大学名誉教授が担当した。彼が用いた合金のMs点は室温よりかなり上だったので、M晶を安定して観察でき、その結晶構造、内部微細組織および成長挙動を明らかにした。彼はまたCu-Al-Ni合金のM変態を別の目的で研究している間に、その合金にも形状記憶効果が発現することを確認するとともに、完全な形状記憶効果が発現するための前提条件を提示した。すなわち、形状記憶合金は規則格子を形成していて、熱弾性型M変態を示さなければならない。これらの条件を基本にして、形状記憶効果のメカニズムも明らかにし、それまで見出されてきた形状記憶合金以外にも多く存在することを示唆した。図3⁽⁶⁾はCu-14.2Al-4.3Ni(mass%)合金の形状記憶効果を実証したマクロ写真であるが、それが発表された当時のScripta Metallurgicaは写真付きの論文を受理できないとして掲載が遅らされたので、筆者らには苦い思い出が残った論文の中のものである。その写真と形状記憶効果の前提条件を提示したこの論文が契機になって、1970年から1975年にかけて続々と多くの形状記憶合金が見出され、1975年のカナダにおける形状記憶合金に関する国際シンポジウムは盛会を極めた。

形状記憶効果はMs点以下の温度での変形とAs点以上の温度への加熱時の逆変態によって形状が元に戻る現象であるが、Ms点以上の温度での変形と徐荷だけでも形状が元にもどる超弾性の発現もCu-Al-Ni合金M変態の詳細な研究から明らかにした。これらの研究は他の合金の形状記憶効果と超弾性に関する研究の原型になった。それまでも超弾性は見出されていたが、形状記憶効果との関連でメカニズムが解明されたのは始めてで、これらの成果はInternational Metals Reviews⁽⁷⁾に解説され、内外で広く引用された。

6. 磁場および静水圧誘起M変態の研究ことはじめ

形状記憶合金の超弾性はMs点以上の温度での応力誘起

M変態による形状変形と徐荷時の逆変態による形状回復がもたらす現象である。この応力誘起M変態における応力の効果を追求している過程で、他の外力である磁場および静水圧のM変態に及ぼす効果についても興味を湧き、掛下知行現大阪大学教授が担当して1983年から研究を開始した。これらの研究には相当高価な強磁場あるいは静水圧の発生装置が必要なため、ソ連の故V. D. Sadovsky先生らのグループが1960年代に研究を始めただけで、他では殆ど研究されなかった。しかし、幸いにも阪大理学部にはそれらの装置の両方が設置されていたので、管理者の伊達宗行名誉教授および遠藤将一名誉教授の協力を得て、研究を遂行することができた。ソ連ではA晶とM晶との自発磁化の差および磁場強度に比例してMs点が上昇すると分かっただけで、他の磁場あるいは静水圧特有の効果はあまり良く解明されなかった。それは実験に供された試料に統一性がなかったからである。そこで、掛下教授らは組成と結晶粒度(単結晶か多結晶)の異なるFe-Ni合金、インバーと非インバー特性を持つFe-Ni-C合金多結晶、不規則格子と規則格子を持つFe-Pt合金多結晶、A時効したFe-Ni-Co-Ti合金多結晶、反強磁性のFe-Mn-C合金多結晶、等温変態あるいは非等温変態を示すFe-Ni-Mn合金多結晶を用いて、磁化、帯磁率、電気抵抗を測定したり組織観察するなどの詳細な実験を開始した。

その結果、磁場誘起M変態における主たる磁氣的因子として、磁場強度は勿論のこと、ソ連で明らかにされたA晶とM晶との自発磁化の差以外に、A晶の高磁場帯磁率、M変態時の体積変化率、強制体積磁歪およびA晶の体積弾性率にもよることなどが明らかになった。

形状記憶合金のM変態が熱弾性型であることはすでに述べたが、それに類似した磁気弾性型M変態が発現することを見出した。この変態は磁場を印加している間だけM晶が生成し、除去するとそれが消滅するのである。M変態時には材料が変形を起こすから、磁場の印加と除去によってM晶の生成と消滅が起きる磁気弾性型M変態は同時に超弾性も惹き起こすことになる。また、単結晶を用いた実験では、数mm長さの試験片の端から端まで磁場印加方向に平行にM晶が優先的に成長する現象も見出した。これについての低倍率光顕観察例を図4⁽⁸⁾に示す。用いた単結晶はFe-31.6at%Ni合金のもので、その大きさは2mm×7mm×0.2mmであり、7mmの長さ方向が<100>、<110>および<111>になるように切り出して、その長さ方向に磁場が印加されている。なお、最上段の図は磁場を印加せずにMs点以下に冷却した時の組織で、M晶の生成には方向性がない。それに対して下段の磁場印加のものでは、結晶の方位にかかわらず磁場印加方向の長さ方向に結晶の端から他の端までM晶が連続して生成している。そのことは中段の図の白枠部を拡大した最下段を見れば良く分かる。磁場が組織および物性に多大の影響を及ぼすであろうことは容易に想像できる。なおまた、一定温度に保持した時に成長するM変態、すなわち等温M変態は磁場を印加することによって、通常非等温変態に変化させることができる。これらの成果は解説⁽⁹⁾に紹介した。

静水圧誘起M変態についても、従来の国外で行われた研

図4 Fe-31.6 at%Ni 合金単結晶の磁場誘起 M 変態を示すマクロ光顕写真⁽⁸⁾。単結晶長さ方向の結晶方位，磁場印加の温度，方向および強さは記入した通り。

究以上の成果を得ることができた。鉄鋼材料の M 変態では体積変化が正，すなわち膨張であり，多くの形状記憶合金のそれは負，すなわち収縮である。したがって，静水圧は鉄鋼材料の M 変態を抑圧し，形状記憶合金のものを助長するはずで，実際にその抑圧と助長を定量的にも証明できた⁽¹⁰⁾。

以上の磁場および静水圧誘起 M 変態の研究は，それに必要な巨大実験設備が同じ大学内に設置されていたから実施できたのであって，このような他大学，他学部あるいは他学科との協同研究は今後も益々必要になると思われる。

7. 極微小領域解析電顕法の開発にもかかわって

1960年代には超高圧電顕法および分析電顕法の開発が活発に検討された。制限視野電子回折法(SAED と略)は，観察中の特定微小領域の結晶構造を同定するための，近代電顕法では不可欠な技法になっている。しかし，対物レンズの球面収差のために，SAED 図形に寄与する試料透過電子は制限視野とは別の離れた領域から回り込んで来るので，中間レンズ像面での制限視野と試料面でのそれとは正確に対応しない。回り込む量は，対物レンズの球面収差係数が小さく，電子線の波長が短く，ブラッグ角が小さいほど少ない。したが

って，球面収差係数の小さい対物レンズは勿論のこと，電子線波長の短い超高圧電顕を使用することが必要である。

筆者が西山先生の後任としてイリノイ大学から帰国した1966年から2, 3年後，研究所としての大型共用設備の予算審議をしていた。その頃でも数億円の巨大設備の設置が普通になっていたが，たまたまその年には適当な巨大設備の申請が他になくて，新米教授の筆者でも申請できた。このような経緯で650 kV 超高圧電顕を設置することができたが，運が良かったと言わざるを得ない。

それまでにも，国内には幾つかの特別仕立ての超高圧電顕(電圧は500 kV と350 kV)が設置されていた。筆者は M 変態に伴う構造変化，特に極微小領域のものを調べることが目的で，回り込みの少ない SAED 図形が得られたら良いので，それが可能な超高圧電顕の設置を業者に依頼した。その結果，極微小領域を制限するために対物レンズが2段，全体で5段レンズ系の650 kV 超高圧電顕が設置された。これが商用超高圧電顕の第1号機となり，5段レンズ系はその後の超高圧電顕の原型になった。この超高圧電顕を使用して，Cu-Fe 合金中の析出 Fe 微粒子の M 変態，18%Ni マルエーシング鋼および Fe-C 合金中の M 晶内に析出した析出物の結晶構造，Cu-Al 合金中の積層欠陥の電子線動力学的効果などについて多くの知見を得た⁽¹¹⁾。M 変態とは関係ないが，最後の電子線動力学的効果についての観察例を図5⁽¹¹⁾に示す。(a)および(b)は Cu-7 mass%Al 合金における一枚の積層不整を同一場所で撮影した TEM 電顕像であるが，5000 nm 径の極微小領域からの制限視野電子回折図形を，(a)では地の部分から，(b)では積層不整の部分から撮っている(視野制限領域が2重露出のために白く見えている)。(c)はそれぞれの像全体からの制限視野回折図形であるが，h00 系列の回折点が見えているだけである。(a)の地の5000 nm 領域からの回折図形(d)では同様に000および200の回折点が見えるだけであるが，(b)の積層不整部の5000 nm 領域からのもの(e)では000および200回折点が，拡大図の(f)から分かるように，電顕像の積層不整と直角方向に三つに分離している。電子線の動力学的効果によると，電子線は結晶に入る時に2つの波に分かれ，積層不整を通過する時はそれぞれが更に2つの波に分かれて，積層不整の下では4つの波が存在する。しかし，結晶を出る時はその内の2つの波が合体して，3つの波が回折図形に寄与する。平行な積層不整が多数存在するときには，通常の TEM 電顕でも3つの波からなる回折点は検出されているが，一枚の積層不整でも検出されたのは，筆者らの実験が最初であろう。なお，結晶の厚さが分かっているならば，三つの回折斑点間の距離から積層不整の電子線に対する傾きを知ることができる。

1970年代には，極微小領域の SAED 図形から結晶構造解析だけでなく，その領域のエネルギー分散 X 線スペクトルから元素分析も可能になり，それ以降の近代電顕法では物質同定の3要素(形態，結晶構造，組成)を全て知ることが可能になった。当時は数 nm 径に絞った電子線を目的微小部に照射して直接視野制限し，その部分の SAED 図形および EDX スペクトルを撮っていた。しかし，当時の電顕鏡体の真空度が良くないため，直ぐに電子線照射部がコンタミネー

図5 Cu-7 mass% Al 合金内の1枚の積層不整を示すTEM電顕写真，(a)と(b)，および5000 nm領域から撮った電子回折図形，(d)と(e)。(c)は(a)および(b)の全視野からの回折図形，(f)は(e)における000回折斑点の拡大図形⁽¹¹⁾。

ジョンを起こすと同時に、電子線をnm領域に絞るためにSAED図形の回折線が広がって、回折図形の解析精度が良くなかった。これらの欠点を除くには、電顕鏡体を超高真空にすると同時に電子線を平行ビームに近付ける必要があった。分析電顕に電界放射型電子銃を搭載すれば、電子線源が小さくなって平行ビームに近づく一方、搭載には電顕鏡体を超高真空にする必要がある。上記の欠点を一挙に解決できる。1980年、幸いにも研究所の大型設備予算を筆者が申請できる順番になっていた。電界放射型電子銃付分析電顕を設置することができた。この電顕も電界放射型電子銃付きのものとしては商用第一号機になった。これを使って数nm径領域からシャープなSAED図形および十分な強度のEDXスペクトルを得ることができ、唯木次男大阪女子大学教授が担当してCu-Zn-Al形状記憶合金ペイナイト晶の成長と組成変化の関係、Ti-Ni形状記憶合金の形状記憶処理で現れる析出物の結晶構造と組成、などについて新知見を得ることができた。この分析電顕では電子線が細束かつ高強度であるため、ALCHEMI(Atom Location by Channelling Enhanced Microanalysis)(中田芳幸いわき明星大学教授担当)法による原子位置の決定に利用することができ、Ti-Ni-X形状記憶合金のX原子がTiあるいはNi原子のいずれと置換するかを明らかにした。以上の分析電顕法は文献⁽¹²⁾に紹介した。電界放射型電子銃を搭載した分析電顕の第一号機を設置してから1,2年後、多くの高分解能分析電顕は電界放射

型電子銃を搭載するようになった。既存の装置で満足することなく、目的の現象を正確に検出できる新しい装置を開発あるいは購入することを常に考えておく必要があるだろう。

8. 著名なM変態研究者との交流

最後に、ICOMATなどを通じて世界の著名なM変態研究者と積極的に交流した経験を紹介するので、参考にして頂ければと思う。すでに述べたように、1964年から1966年にかけて、イリノイ大学のRead教授の研究室に滞在し、Wayman教授とも一緒に研究したのが最初の交流である。当時、彼もM変態にかかわる微視組織を電顕で研究していたが、ある材料から撮ったSAED図形の説明がつかずに困っていた。筆者は滞在中Ti-Ni形状記憶合金とFe-Cr-C合金のM変態を研究することにしたが、暫くの間、説明がつかないSAED図形の解析を手伝った。あまり長くかからずに説明が可能になり、二つの論文を直ちに発表することができた。そんなこともあって、会話の練習をしないまま留学したが、学科では非常に大切に接してくれた。Read教授はその地区のロータリー・クラブの会合などに度々誘って下さり、日本から来た電子回折のスペシャリストと紹介されて大変恐縮した記憶がある。このようなこともあって、1971年のペインセミナーでは、世話役のWayman教授がM晶電顕観察の総合講演者に推薦してくれたものと思う。

ペインセミナーの少し前の同じ1971年、ロシア(当時はソ連)のKurdjumov先生が日本を訪問し、筆者の研究室にも立ち寄り、ソ連でのM変態研究について講演して頂いた。それから間もない1972年だったと思うが、故田中角栄元総理大臣がソ連に赴き、年間10人程度の研究者が交互に訪問できる日ソ学術交流協定に調印して来た。ソ連のM変態研究の現状を実際に視察したいと思い、早速日本学術振興会に応募する一方、Kurdjumov先生に便宜を計ってくれるようお願いした。しかし、第1回目のために日本側の申請者は「長」の肩書きを持つ方々ばかりで、「平」教授の筆者は選にもれた。諦め切れずに、先生に是非訪問したいと申し出たところ、ソ連科学アカデミーが招待してくれることになり、1974年にモスクワおよびキエフを訪問し、論文を通してのみ名前を知っている多くのM変態研究者と討論できた。その後も数回訪問して、ソ連のM変態研究者と交流を重ねた。

2年後の1976年に本学会の第一回小規模国際シンポジウム(JIMIS-1)が「M変態の新しい観点」と題して神戸で開催され、筆者がその組織委員会委員長を務めた。それには大御所の西山、故今井勇之進、Kurdjumov、Cohenの各先生始め世界の代表的なM変態研究者が多数参加した。そのシンポジウムはICOMATの1回目と認定されて現在に至っている。当時として外国研究者の参加が多かったのは、幾つかの努力があったからである。第一は、1974年にソ連を訪問した際、Kurdjumov先生に多くの研究者を神戸に派遣するようお願いしたからで、ソ連から一度に数人も外国の国際会議に出席するのは非常に稀と聞いていたが、Sadovsky、故L. C. Khandros、A. Khachatryanの各先生らが4人も参加した。第2には、1975年に故J. Perkins教授が世話役になっ