

Mg-Cd 合金の相変態の電顕観察

広島大 理 物 性 北野保行
木船弘一 小村幸友

I 序

Mg-Cd 合金は、高温では hcp 構造を持つ、全固溶体合金である。一方常温付近では、その組成に応じて、DO₁₉型 (Mg₃Cd, MgCd₃)、及び、B19型 (MgCd) 規則構造が現われることが分っている。その状態図を図1に示した。DO₁₉型、B19型の結晶構造を、図2(a)(b)に、それぞれC軸投影図で示した。又それぞれの格子定数を表1にまとめた。この合金の相変態に伴う変化を、高分解能電顕 (JEOL 200CS) 及び試料加熱ホルダー、テレビカメラ及びビデオ装置を併用し観察を行った。その結果を報告する。

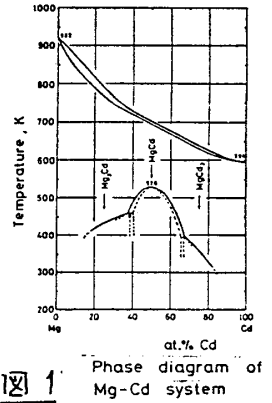


図1 Phase diagram of Mg-Cd system

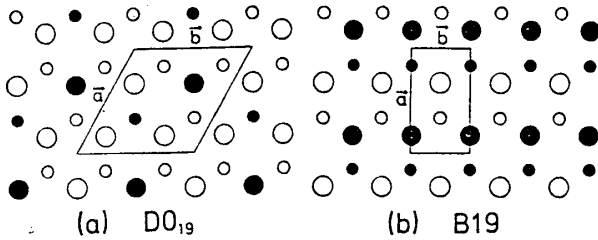


図2 結晶構造

Mg ₃ Cd (DO ₁₉)	MgCd (B19)	MgCd ₃ (DO ₁₉)
a = 0.6313 nm	a = 0.5270 nm	a = 0.6233 nm
	b = 0.3222 nm	
c = 0.5074 nm	c = 0.5005 nm	c = 0.5045 nm

表1 格子定数

II 試料

使用したMg及びCdは、それぞれ99.9%, 99.9999%である。両金属をアルゴン雰囲気中で融点より約50K上で融解した。一様な試料を得るため、インゴットを上下転倒させて数回融解した後、融点の約50K下で約一週間均一化焼金を行った。電顕観察用薄片は、硝酸のアルコール溶液を用いて、電解研磨して得た。観察結果から推察すると、電解研磨によってMg原子がCd原子より、より研磨されやすいようである。

III 観察結果

III-1 Mg₃Cd, MgCd₃ (DO₁₉型 ↔ hcp)

3:1 及び 1:3 の組成を持つこの2つの合金は、図2(a)に示したDO₁₉型結晶構造を持つ。

Mg₃Cd の回折図形の温度変化を、図3(a)~(d)に001ゾーンについて示した。(a)(b)は転移点(3:1の時 T_c ≒ 435K) 以下であり、規則格子反射が現われている。温度の上昇とともに反射強度が、

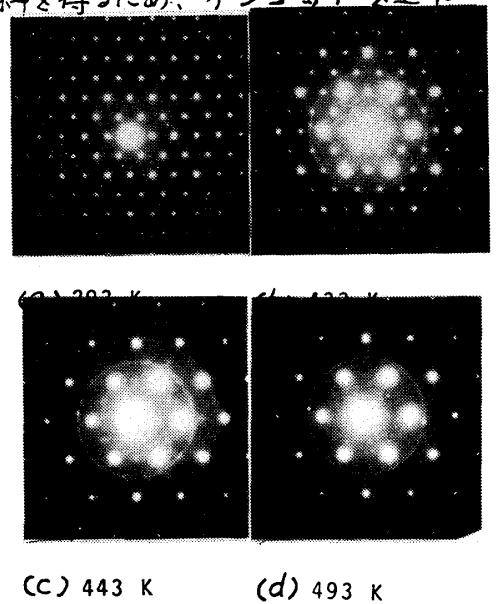


図3 Mg₃Cd の回折図形

弱くなるのが分る。これは、規則度の減少と同時に、組成や温度の不均一性に起因する規則構造を持つ領域の減少が、その原因と考えられる。温度の上昇とともに、転位がはげしく移動し、その数をへらして行く。

図3(c)(d)は、転移温度以上における、同様な回折図形である。規則格子反射は消え、その位置に、散漫散乱が観測される。その強度は、温度の上昇とともに、弱くなっている。

MgCd₃についても同様な回折図形が得られる。

MgCd₃の常温におけるC軸投影の高分解能像と図4(a)(b)に示した。それぞれに対応した計算像と結晶構造を像中に示した。(a)と(b)は焦点はづれ量が-80nmと-60nmであり、厚さ16nmを仮定した。

MgCd₃合金中に、数多くの逆位相境界が観測された。その境界面の指数は、定まっているとは言えないが、{100}にあることが多い。そのシフトベクトルは、面内にあるものとならないものが見出された。

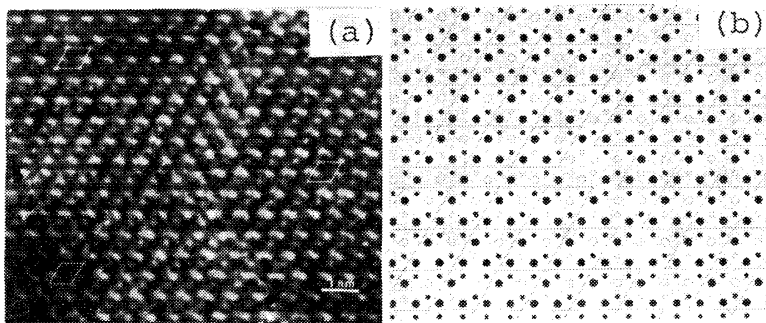


図5 逆位相境界とモデル

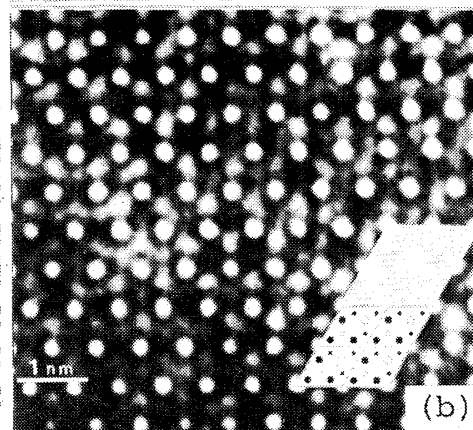
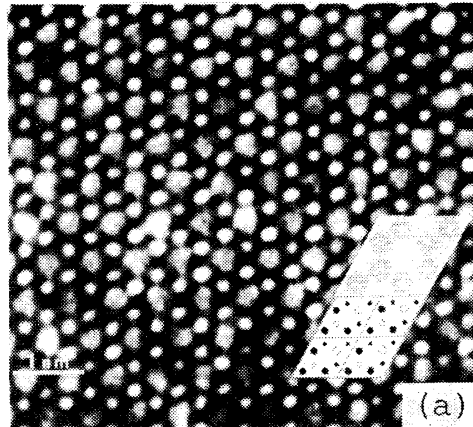


図4 MgCd₃の構造像

図5に3つの逆位相境界のふしの例をあげた。(100)<100>, (110)<010>, (010)<110>が中央に集まっている。

III-2 MgCd (B19型 ↔ hcp)

1:1の組成を持つMgCd合金は、転移温度526K以下で、図2(b)に示したB19型規則構造を持つ。高温不規則相と

くらべると、Mg原子とCd原子が規則配列するだけでなく、a軸方向に数%ちぢみ、b軸方向に、数%のひる。転移温度以下での001ゾーン回折図形と対応する明視野像を図6(a)(b)にそれぞれ示した。結晶粒の特徴ある形及びその並びが

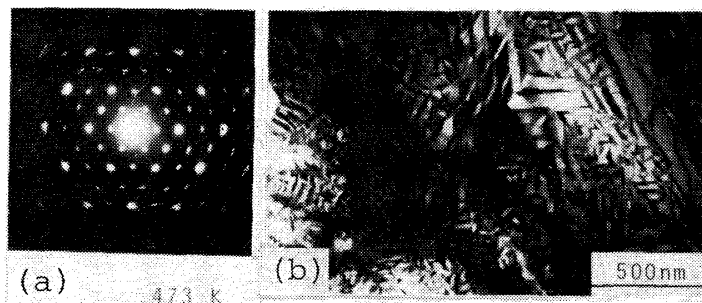


図6 MgCdの回折と明視野像

見られる。常温の同様な写真とくらべると、小さな結晶粒の成長が見られるが、大きな相異はない。

結晶粒組織の特徴を拡大した写真を図7に示した。星形結晶粒の中央にさらに小さな結晶粒が見られる。さらに分解能を上げた写真を図8に示した。結晶粒それぞれが、方向の異なったB19型結晶であることがわかる。又、結晶粒界は、きれいな双晶境界であること、そしてその面が、 $\{310\}$ 及び $\{110\}$ であることが、この像からわかる。これらの特徴的な結晶粒の形及び粒界面は、相転移に伴うひずみのエネルギーが、最小になるように選ばれている、という理論的考察とよい一致を示している。

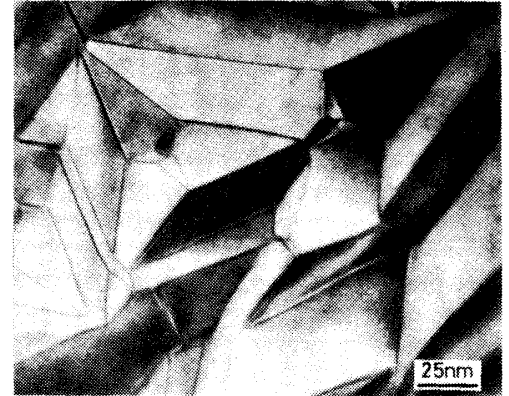


図7 MgCd 結晶組織

結晶粒界面は、 $\{310\}$ 及び $\{110\}$ であるが、前者は reflection twin であり、後者は rotation twin である。両者の高分解能電顕像と、その像から考えられる粒界の原子配列のモデルを図9に示した。図9(a)は、 $\{310\}$ 面の reflection twin boundary であり、9図(b),(c)は、 $\{110\}$ 上の rotation twin boundary である。双晶面の位置の選び方によって、2種類の双晶界面があることが、この写真から分った。それらをそれぞれ(b),(c)に示した。

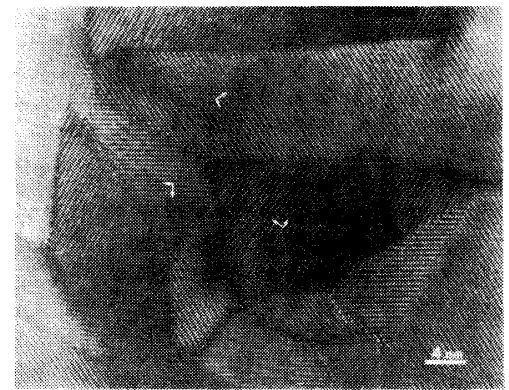


図8 MgCd 高分解像

これらの粒界には多くのステップを観察された。図8にいくつかの例が示されている。このステップによって、結晶にひずみが生ずるが、これを粒界転位の

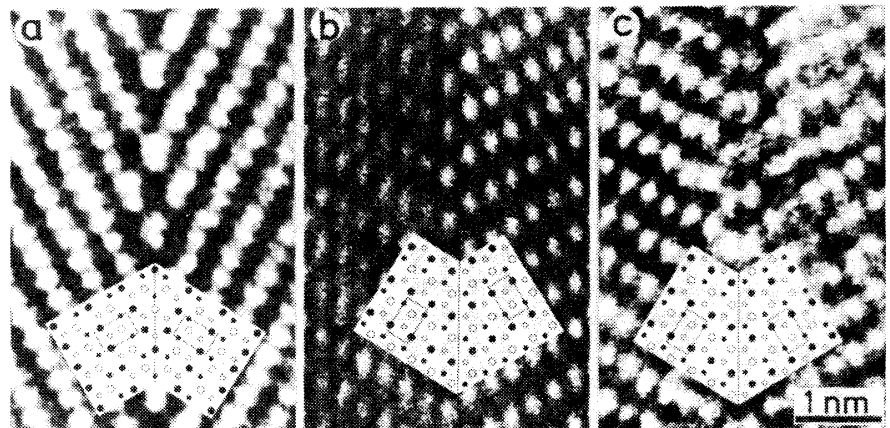


図9 MgCdの双晶界面の像とモデル

一つとみる事ができる。この場合の Burgers Vector は、常に、この粒界面内にあることである。又図9(b),(c)は界面のステップによって交互に現われると云える。

B19型構造を持つたMgCd合金は、転移温度以上で不規則相になり、図10, 図11に示すような回折図形及び明視野像となる。(553K, 653K)

これらの明視野像には、
 図6(b)に見られた、特徴的な
 結晶粒組織はなく、全域が、
 hcp 不規則相になったことを
 示している。このことは、図10
 (a), 図11(a) の回折図形に
 規則格子反射点が、すでにないこ
 とからも分る。この回折図形
 中には、 Mg_3Cd 及び $MgCd_3$
 に見られたものと同様の散漫
 散乱が現われることが分た。
 この散漫散乱が、温度の上昇と
 ともに弱くなって行くことも分る。

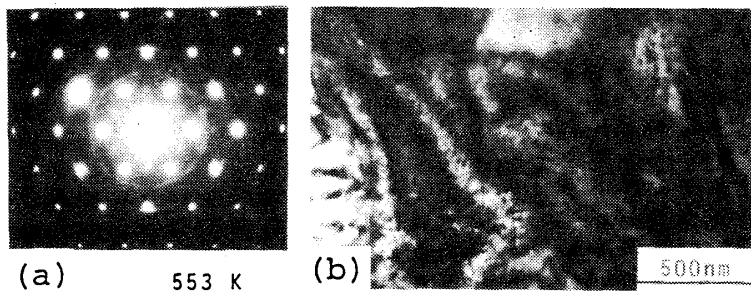


図10 MgCd 不規則相

この試料の温度を下げると、
 再び特徴的な結晶粒組織
 と回折図形が再現されることが
 くりかえし観察された。テレビ

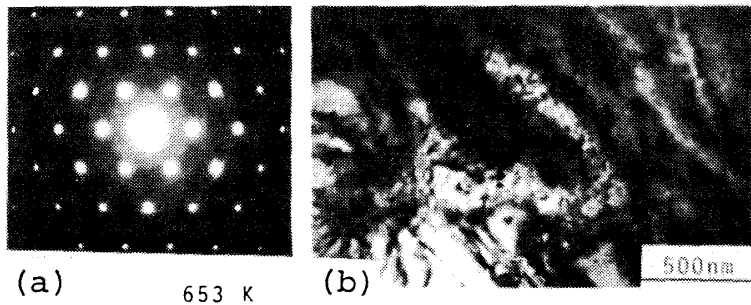


図11 MgCd 不規則相

カメラとビデオ装置を使って、この相転移のその場観察を行った。巨視的な変化を応
 記録することはできたが、変態の微視的的過程を遡るには至らなかった。変態の速
 度が早すぎるためである。

IV 結語

- 以上行ってきた観察をふまえて、次の点を今後の問題として研究を進めるつもりである
1. ビデオ装置のスピードアップを試み、相変態機構の高運動的観察を行う。
 2. 高温hcp相の短範囲規則性の定量的測定を行い、その組成及び温度依存性を知る。
 3. 低温規則相と高温不規則相のつながりを調べ、この合金の相変態の本質を研究する。