

# γ-MnNi合金における相変態の特徴

東京工大・工

入野 修, 佐賀 誠, 西田 敏洋

## §1. ま え が き

Mn-(12-25)at%Ni合金のγ相(面心立方構造, fcc)は高温域(950-1140°C)では安定であるが, 冷却処理により室温付近の温度域で, Ni組成により結晶構造の異なるいくつかの準安定相を示す。粉末X線回折で決定された相図(Fig.1)<sup>(1)</sup>では, 13at%Ni以下の合金は軸比 $c/a < 1$ の面心正方構造(fct)を示し, Mn-(13-18)at%Ni合金は面心斜方構造(fco)を示す。また, Mn-(18-21)at%Ni合金は温度変化により常磁性-反強磁性転移を示し, さらにfcc-fct( $c/a > 1$ )構造相変態を示す。ここで, これら低温相・高温相とも不規則型固溶体であるのが特徴である。Patterson<sup>(2)</sup>はMn基合金(MnCu, MnCr, MnAu)のfcc-fct相変態の類似性から, Mn-(10-30)at%Ni合金の急冷γ相をX線回折で調べ, Mn-(12-25)at%Ni合金は室温でfct相であることを確認したが, fcc-fct( $c/a > 1$ )相変態がマルテンサイト変態であることを証明づける変態に伴う表面起伏を実証することはできなかった。このfcc-fct変態に伴う表面起伏の観察は最近Barceloら<sup>(3)</sup>によって行われている。また, このfcc-fct( $c/a > 1$ )相変態が, In-Tl合金のfcc-fct相変態—変態点に近づくにつれて弾性定数 $C$ が小さくなる, いわゆるスプリーング型の音響モード・フォノンの凍結による2次の相変態(構造相転移)であろうと考えられている—と類似していることから, MnNiC合金系のfcc-fct相変態挙動を明らかにすべく, 弾性定数の温度依存性ならびに格子定数・散漫散乱の温度変化がLowderら<sup>(4)</sup>を中心に中性子回折により調べられている。その結果, 彼らは $Mn_{85}Ni_9C_6$ は $T_c = 175K$ で横波音響モード・フォノン([110]T<sub>1</sub>, 分極ベクトル[110])のソフト化に伴う2次の構造相転移を起こし, 結晶全体が $T_c$ でfccからfctに変わると結論した。しかしながら, 格子定数の温度変化の挙動は必ずしも一様ではなく, また, 変態点で不連続であるなどMnNi合金の場合と必ずしも類似であるとは言い難い<sup>(5)</sup>。一方, MnNi合金が常磁性-反強磁性転移を示すことから, 反強磁性秩序化に伴う磁歪の増大が{101}磁区(双晶)形成に関係するとする実験報告もある<sup>(6)</sup>。この相変態については, この他にヤング率・剛性率・内部摩擦の測定<sup>(1)(7)</sup>

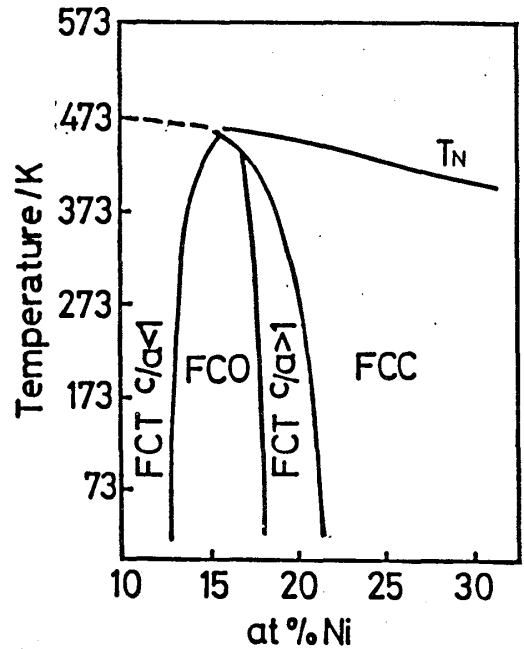


Fig. 1 Phase diagram of the MnNi alloy system (1).

電気抵抗測定<sup>(9)(10)</sup>、比熱測定<sup>(7)</sup>および酸化率測定<sup>(4)</sup>が行われている。しかし、現在のところこの相変態の特徴が明白にされているとは言えない。他の相変態に関しては、互に僅かに異なる結晶格子間に起こる格子変態であり、2次の相変態であろうと推測されるが、それらを実証した研究例は皆無で、さらに各相変態の変態挙動(表面起伏変化など)を結晶学的に、また、形態学的に調べた例はない。著者らは、 $\gamma$ -MnNi合金における準安定相の出現が、In基合金(InTl<sup>(11)(12)</sup>, InCd<sup>(13)</sup>, InPb<sup>(14)</sup>, InSn<sup>(15)</sup>)における準安定低温相の出現と類似しており、また、MnNi合金における変態温度の組成依存性がIn基合金のそれと類似して非常に著しいのが特徴である点に着目し、組成制御よく試料作製ができるならば、In基合金に観察されたような各種の相変態<sup>(16)~(18)</sup>が期待できると考え、以下の実験を行った。

## §2. 試料調製ならびに実験方法

試料合金塊はMn(99.99%)とNi(99.92%)から真空中( $10^{-3}$ Pa), 1300°Cで30分間の溶解を2度繰返して溶製された。溶製後、真空石英管中で950~1000°C, 48hの均質化处理を施し、その後水中急冷し、冷間圧延にて0.2mm厚のMn-(12~25)at%Ni合金薄板を調製した。これらの薄板の正確な組成は実験後化学分析により決定された。各実験開始直前に、試料板を再度950~1000°Cに30分間保持し、水中急冷後、適当な表面研磨処理(電解研磨液:リン酸クロム酸混液)を施し、X線回折用、反射型微分干渉顕微鏡観察用、電子回折・電子顕微鏡観察用および電気抵抗測定用の各試料片とした。格子定数の温度変化は、主として200, 020, 002反射を用い、CuK $\alpha$ 線による $\theta$ -2 $\theta$ X線ディフラクトメータ法(Al220による角度補正)によって測定された。また、電子回折・電顕観察は2軸の高温ステージを備えたJEM200CXを用いて行われた。酸化膜MnOの全くない薄膜表面を得ることは容易でなく、ほとんどの場合に電子回折図形上に酸化膜の回折斑点が観察された。電気抵抗の温度変化の測定は直流四端子法を用いて行われた。本研究では、以上の各測定・観察の結果により、各相変態の変態挙動の特徴を明らかにした。

## §3. 実験結果と考察

(1) Mn-25.5at%Ni合金: 高温域からの冷却でも試料全体はfcc単相のままであり、また、冷却に際し何ら表面起伏を示さない。一方、格子定数の温度変化の測定では、常磁性-反強磁性転移点 $T_N$ に相当する温度付近で、各相に対する温度係数の違いが検出されたが、体積変化は実験精度内では検出されなかった。この温度係数の違いは既に報告されている $T_N$ 点での熱膨張率変化<sup>(6)</sup>あるいはヤング率や剛性率のステップ型の変化<sup>(1)(8)</sup>と関係していると考えられるが、この現象の具体的な解釈は今後の課題である。

(2) Mn-17at%Ni合金: 室温でfcc( $c/a > 1$ )相であり、バンド状の表面起伏が観察され、このfcc-fct相変態はマルテンサイト変態であることがわかる<sup>(3)</sup>。また、電子回折・電顕観察の結果、バンド状構造はInTl合金の場合と類似の{101}双晶構造によることが確認された。X線回折および電子回折で決定された軸比 $c/a$ はそれぞれ $1.014 \pm 0.002$ ,  $1.013 \pm 0.009$ である。電子回折図形には試料表面のMnO薄膜による回折斑点が超格子点

と見誤る程明瞭に観察されたが、X線回折ではそれは検出されなかった。また、この相変態を示す試料の温度変化のその場電顕観察の結果では、 $T_N$  点付近で磁気変態に関連した内部構造の異常は認められず、 $T_N$  点より数度下の温度で構造相変態に伴う fct 相のバンド状 {101} 双晶構造が認められるだけであった。温度上昇で低温相のバンド状双晶構造の像コントラストが連続的に減衰し、ほぼ同一の温度域で消失し全体が fcc 相になった。

(3) Mn-15.2at%Ni 合金: この合金は Fig. 2 の格子定数の温度変化に示すように、温度低下により高温相 (fcc) から fct ( $c/a < 1$ ) 相に、さらにこの fct 相から fco 相 ( $a > b > c$ ) への逐次相変態を示す。また、温度上昇では、変態温度の僅かな履歴を伴った fco-fct-fcc の逆変態が観察される。各々の変態点での体積変化は小さく、実験精度内で連続と見なせる程である。図中の同試料の電気抵抗の温度変化に示すように、fcc-fct 相変態では電気抵抗率の温度係数が違いが認められるが、fct-fco 相変態ではその変化は著しく小さい。この結果は著者らが既に報告している結果と一致している。以上の相変態に対応して室温の fco 相にはバンド状の表面起伏が観察され、電顕像 (Fig. 3) により、それが (011) 面による

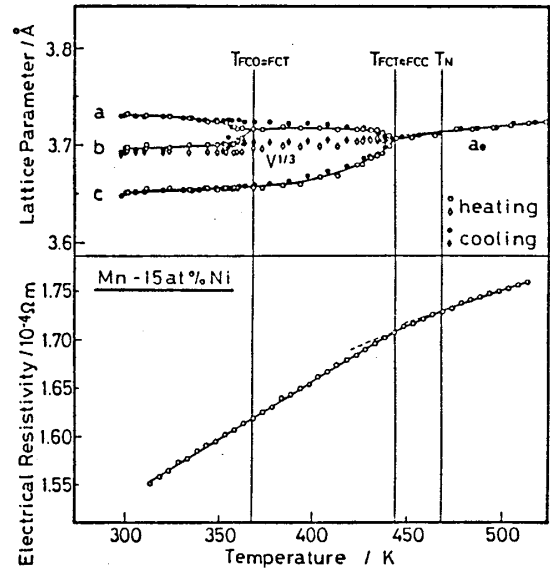


Fig. 2 Lattice parameters and electrical resistivity as a function of temperature for a Mn-15.2at%Ni alloy.

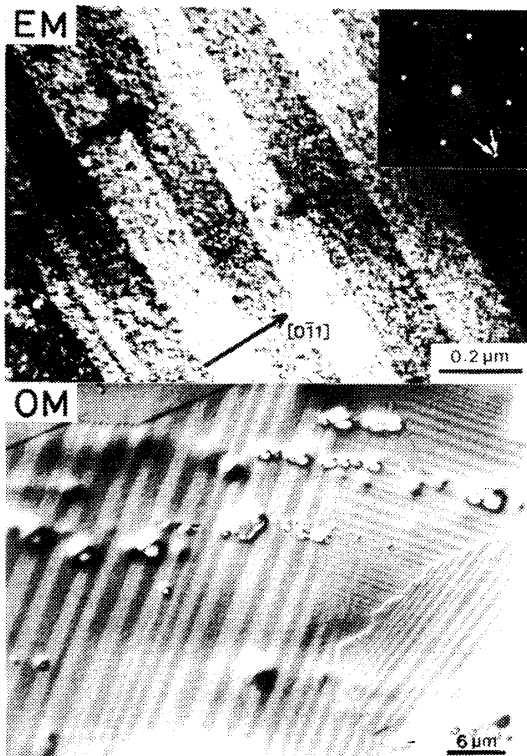


Fig. 3 Electron and optical micrographs for a Mn-15.2at%Ni alloy.

双晶構造であることが確認された。高温相域で表面研磨した試料を温度変化させて、その表面形態を観察した結果、fcc-fct 相変態で出現したバンド状の表面起伏構造は、fct-fco 相変態でも見掛上殆ど変化せず、加熱による逆変態では、室温で観察された fco 相のバンド状表面起伏構造が連続的にその起伏を減少して、ほぼ同一の変態点 (fct-fcc) で全体が一様に消失する様式を呈することがわかった。しかし、fcc-fct 相変態でいくつかの兄弟晶からなる複雑な表面起伏が観察される場所では、上述の可逆的な表面起伏の生成・消失は認められなかった。この可逆的な表面起伏変化を

説明する格子変形として Fig.4 が考えられる。左側の図は結晶系の変化に対応する単位胞の格子変形を示し、右側に単位胞の側面から見た双晶界面に垂直な平面上の原子変位を示す。この格子変形モデルでは fct-fcc 相変態での個々の原子変位が小さいのが特徴である。

(4) Mn-12.2at%Ni合金: Fig.5は格子定数・軸比の温度変化を示す。この相変態様式は著者らの報告した MnCu の場合<sup>(10)</sup>と類似している。この合金の低温相 (fct) には {101} 双晶構造によるバンド状表面起伏が観察され、マルテンサイト変態であることがわかる。電顕像でも双晶内部には格子不変せん断としての内部微細構造は認められなかった。この点は、他の相のバンド状双晶内部についても同様であった。

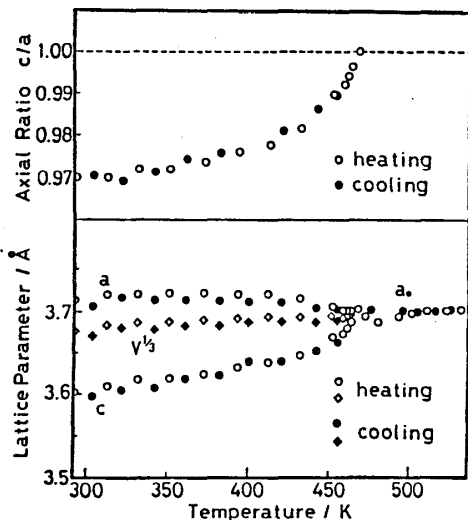


Fig. 5 Lattice parameters and axial ratio as a function of temperature for a Mn-12.2at%Ni alloy.

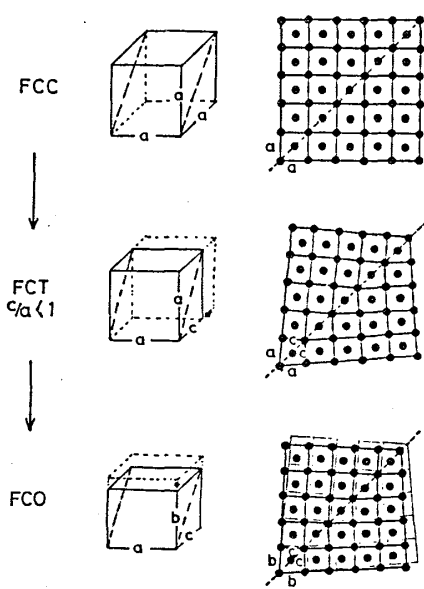


Fig. 4 One possible model of lattice deformations for successive phase transformations fcc-fct ( $c/a < 1$ )-fcc.

#### § 4. まとめ

γMnNi合金の相変態には次の特徴がある:

- (a) 無拡散的な原子の連携移動による格子変態であり、低温相・高温相とも不規則型固溶体である。
- (b) 僅かに異なる結晶格子間に起こる構造相変態であり、変態時の体積変化、変態温度の履歴は小さく、2次あるいは殆ど2次の相変態と見なせるマルテンサイト変態(熱弾性型)と分類される。これらの相変態機構の解明のための研究は今後の課題である。

#### 文献

- (1) N. Honda, Y. Tamji and Y. Nakagawa : J. Phys. Soc. Jpn, 41(1976), 1931.
- (2) W. R. Patterson : trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), 438.
- (3) G. Barcelo, R. D. Lowde and A. P. Miodownik: J. Phys., 43(1982), 345.
- (4) R. D. Lowde, R. T. Harley, G. A. Saunders, M. Sato, R. Scherm and C. Underhill: Proc. Roy. Soc., A374(1981), 87, 115.
- (5) A. Okazaki and R. D. Lowde: Solid State Commun., 43(1982), 503.
- (6) U. Hocke and H. Warlimont: J. Phys., (F), 7(1977), 1145.
- (7) H. Uchishiba : J. Phys. Soc. Jpn, 31(1971), 436.
- (8) H. Matsumoto, S. Sawaya and M. Kikuchi: Trans. JIM, 13(1972), 315.
- (9) T. J. Hicks, A. R. Pepper and J. H. Smith : J. Phys., C1(1968), 1683.
- (10) T. Nishida and O. Nittono : Trans. JIM, 26(1985), 313.
- (11) Z. S. Basinski and J. W. Christian: Acta Met., 2(1954), 101, 148.
- (12) 入野 修, 小山泰正 : 日本金属学会誌, 42(1978), 56.
- (13) 小山泰正, 入野 修 : 日本金属学会誌, 43(1979), 262.
- (14) 小山泰正, 浮穴俊康, 入野 修 : 日本金属学会誌, 44(1980), 1431.
- (15) 岩崎仁志, 入野 修, 小山泰正 : 日本金属学会誌, 45(1981), 667.
- (16) 入野 修, 小山泰正 : 日本金属学会会報, 21(1982), 160.
- (17) O. Nittono and Y. Koyama: Jpn J. Appl. Phys., 21(1982), 680.
- (18) Y. Koyama and O. Nittono : Trans. JIM., 23(1982), 736.
- (19) O. Nittono, T. Satoh and Y. Koyama: Trans. JIM., 22(1981), 225.