

AuMnのB2→正方晶マルテンサイト変態 の電子顕微鏡観察

東北大・理 寺崎 治, 渡辺 伝次郎

1. はじめに

AuMn相の結晶構造および磁気構造に関する研究は、主に Bacon 達¹⁾, Smith 達²⁾ および Morris 達³⁾ の英国研究者によって行なわれてきた。高温でCsCl型(B2)構造をもつβ相は温度が下がると正方晶へマルテンサイト変態することが知られている。Morris 達による相図を図1に示す。この相図の特徴は次の通りである。

① 約50at.%Mnを境にして、Mn不足側では $c/a < 1$ の t_1 相、Mn過剰側では $c/a > 1$ の t_2 相をとる。

② Mn過剰側では、温度の増加と共に室温の t_2 相から t_1 相を経てcubic β相に変化する。

これまで格子歪み $\varepsilon \equiv 1 - (c/a)$ の値の組成依存性については報告がなく、Finbow 達⁴⁾が48.1at.%Mn合金についてその温度変化を報告したのみである。それによれば、中性子磁気散乱ピーク強度から求めたmagnetic order parameterの2乗と ε の温度変化が良く一致し、変態は比較的二次に近い一次である。またマルテンサイト変態温度(T_M)はNéel温度(T_N)とほぼ同じ値で同様な組成依存性を示し、約50at.%Mn組成で最大値をとる。これらのことから、β→正方晶の変態の原因が磁性と格子歪みの結合にある様に見える。しかし ε の値が 4×10^{-2} 程度でこの種の機構にしては大きいこと、Baconが与えた t_2 相の磁気構造がb軸をuni-axisとする等の難点が多く、このマルテンサイト変態の起源を統一的に説明するモデルはない。ところでMn濃度の増加にともない、約50at.%Mnの組成で $t_1 \rightarrow t_2$ と移行するのがあるから、単純にはこの組成変化で t_1 相の c/a が増加して1に近づき t_2 相へつながると予想される。

一方、Morris 達はβ相を急冷出来ないと報告しているが、変態速度の緩急は ε の絶対値の大きさによると単純に考えられる。ところでこの値が多量の合金マルテンサイトと比べて $\sim 4 \times 10^{-2}$ と小さい(A15型化合物の 10^{-3} に比べれば大きい)ので最近の急冷技術でβ→正方晶変態の過程がstaticに急冷出来るのではないかと考えられる。本研究では、非常に高速で急冷した試料について電子顕微鏡観察を行なった。その結果、52at.%Mn合金のEM像に奇妙なコントラストを観察した。

今回はこれらの観察結果及びbulk試料について測定した ε の組成依存性の結果について報告する。

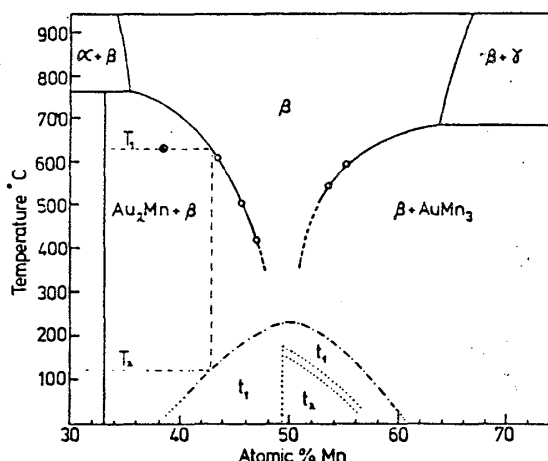


図 1

2. 試料作製および実験方法

適量のAuとMnをプラズマ炉あるいはアーク炉で溶解後 800~1000°C で一様化熱処理を行ない bulk 試料を作製した。52 at.% Mn 合金についてはその後 single roller melting-spinning 装置 (3000 r.p.m., 1.5 kg/cm² Ar) を用いて液相から急冷し、薄いリボン状試料を作製した。電子顕微鏡観察には、bulk 試料ではジェット電解研磨後、イオンシニングにより作製した薄片試料を用いた。急冷リボンはイオンシニングにより薄片試料とした。X線解析にはギニエカメラを用いた。

3. 実験結果

3-1 bulk 試料のX線解析

試料を封入した石英管を 800°C に加熱後水中で割、急冷した bulk 試料は全て t_1 あるいは t_2 の正方晶にマルテンサイト変態している。X線回折により測定した a , c , c/a の組成依存性を図2に示す。これらの結果によれば、 t_1 相あるいは t_2 相における室温での c/a の値は組成に殆んど依らない。しかし、 t_1 相における T_N が図1の T_M で与えられ、かつ、 ε の値が Finbow 達が述べたように $S=2$ の Brillouin 函数で与えられると仮定して求めた c/a の OK への外挿値 (c/a)₀ は図3のように Mn 濃度と共に増加する。しかし、40 at.% Mn では ε が約 0.16 と極めて小さな値となり、格子歪みが磁気秩序により誘起されるとする仮定を疑わせるものとなる。

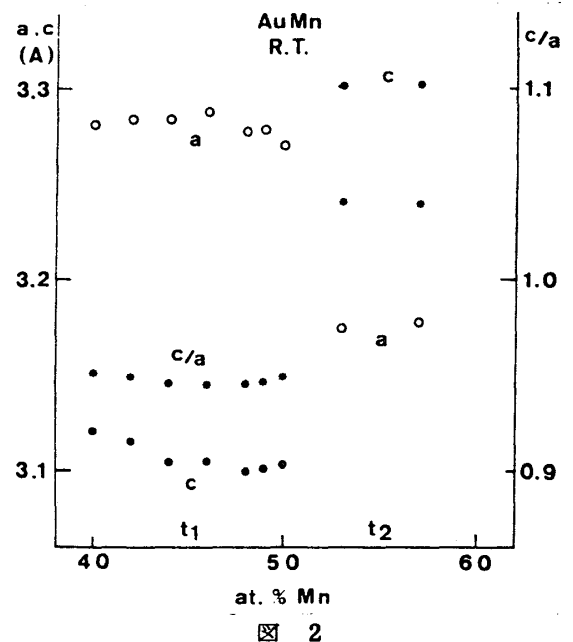


図 2

t_1 および t_2 相のない領域にわたって bulk 試料からヤスリかけをして作った粉末はすべて f.c.c. 相を呈すが、これは室温で数日のうちに正方晶へと変態する。

f.c.c. 相を呈した時の格子定数 (黒丸) と A1 領域での格子定数 (白丸) の組成依存性を図4に示す。f.c.c. 相の回折線は当然のことながら広く、規則格子線は観測されない。

f.c.c. 相の格子定

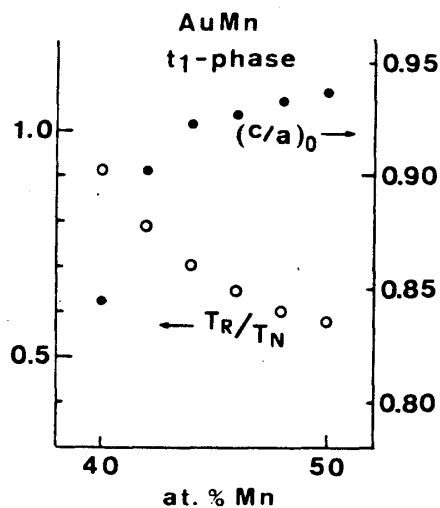


図 3

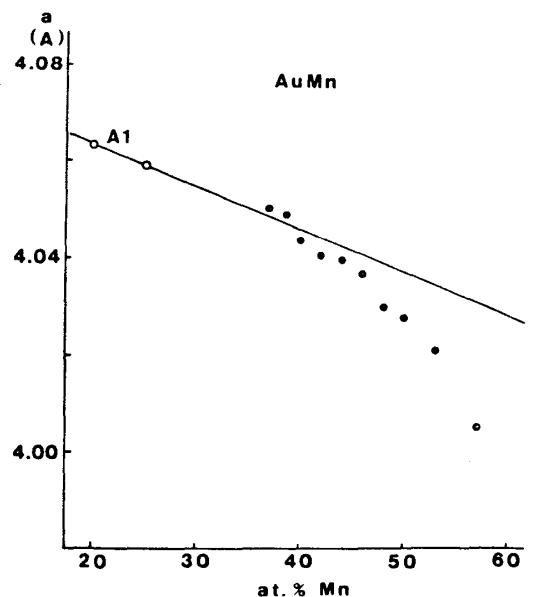


図 4

数は約45at.%Mn付近までA1相から外挿した直線(図4)とほぼ一致し、この組成を超え、ここからずれ始める。小さな歪み量で自由エネルギー極小値が正方晶からf.c.c.相に変化し、f.c.c.→正方晶の活性化エネルギーは室温に比べて余り高くないと考えられる。

3-2 電子顕微鏡観察

図5に液相から急冷した52at.%Mn合金の $\langle 001 \rangle$ 入射のEM像を示す。像の右上部には線状のコントラスト(line contrast, 以下LCと略す)を示す領域があり、左下部には双晶形成の準備段階と思われるコントラストを示す領域がある。mottled, tweedあるいは双晶等のコントラストはLCを示す領域の外にのみ存在する。図6の電子回折図形は殆んどLCの部から寄っており、双晶の存在を示す回折図形にはなっていない。図中の矢印はh, kあるいはl方向のうち2組を表わしており、図5と方位関係とをそろえてある。図5の右上部を拡大して図7に示す。このLCは $\{100\}$, $\{110\}$ に平行で、規則的に配列している。LCの交叉した場所の高分解能EM像を図8に示す。

LCの近くでのみ線分を示した方向に格子縞が見え、それらはほぼLCに平行である。以上のことから、LCは $\{200\}$, $\{110\}$ Bragg 反射を正確に満足している場所を示す跡であることがわかる。また、このことは $\{200\}$, $\{110\}$ 反射を用いた暗視野像でも確かめられた。LCが図7の分布をとるためには結晶が規則的に湾曲していることが解釈される。LCの領域は、急速な冷却により β 相から正方晶に変態する途中の状態にquenchされ、 $c/a \neq 1$ による歪みを連続的かつ周期的に結晶を変形させることで緩和している状態に相当し、それが室温で長時間保持されていると考えられる。

次に双晶境界のEM像について述べる。通常の冷却法で作製したbulk試料のEM像では、双晶関係にある各ドメインが非常に発達し、 $\{011\}$ を双晶面にもちこんで不連続性を示す。この例として図9に β 相から得た高分解能EM像を示す。縦方向の $\{011\}$ 面は全域で直線性を示すのに対し、 $\{0\bar{1}1\}$ に平行な横方向の直線は矢印の位置で折れ曲がっている。液相から急冷して作製した合金の比較的厚い領域で観測される双晶境界の例を図10に示す。矢印で示した垂直方向は $\{011\}$ に相当し、この矢印とは反対側の線分は $\{0\bar{1}1\}$ を表わしている。 $c/a \neq 1$ のため僅か傾いた両者は、中間で連続的に変化しながらつながっている。内部双晶境界も連続的に変化している様に見える、更に下部の線分を示したように $\langle 001 \rangle$ に僅か傾いた方向に周期的なコントラストも観測される。これらの解釈は複雑でその詳細は次回に報告する。

REFERENCES

- (1) G.E.Bacon & R.Street; Proc.Phys.Soc., 72 (1958), 470.
G.E.Bacon; Proc.Phys.Soc., 79 (1962), 938.
- (2) J.H.Smith & P.Gaunt; Acta Met., 9 (1961), 819.
- (3) D.P.Morris & R.P.Preston; Proc.Phys.Soc.Lond., 69 (1955), 849.
D.P.Morris & J.G.Morris; Acta Met., 26 (1978), 547.
- (4) D.Finbow & P.Gaunt; Acta Met., 17 (1969), 41.
D.Finbow, P.Makhurane & P.Gaunt; J.Phys.Chem.Solids, 31 (1970), 179.

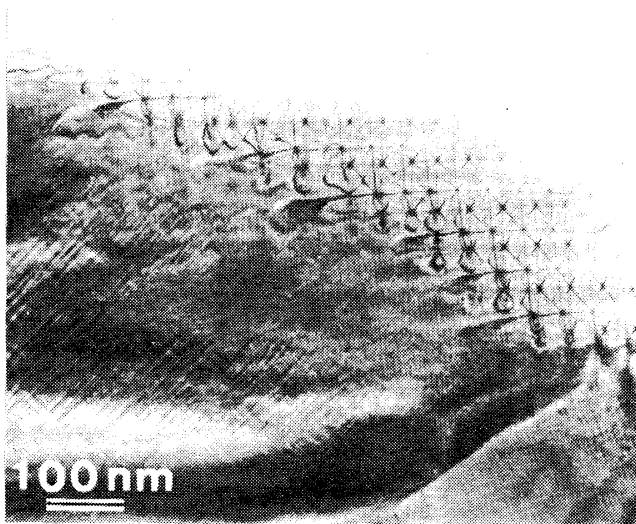


图 5

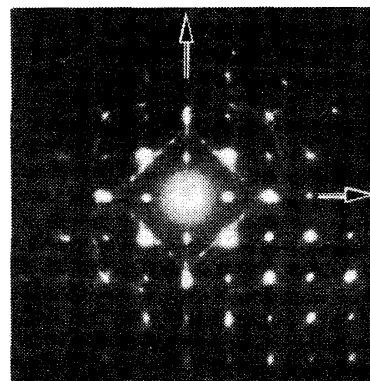


图 6

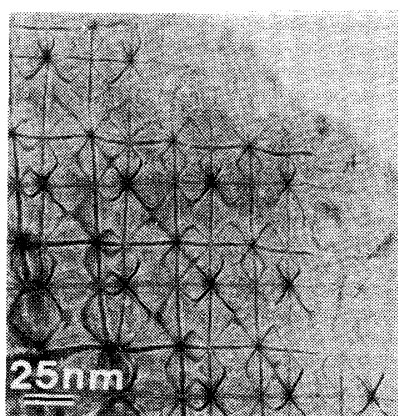


图 7

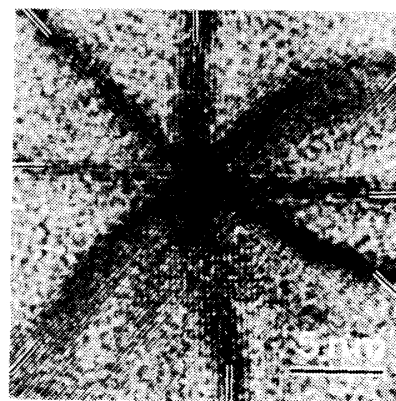


图 8

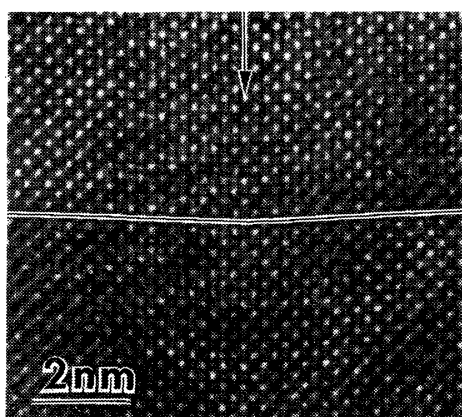


图 9



图 10