

氏 名	村 上 勇 一 郎 むら かみ ゆう いち ろう
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 418 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 48 年 1 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Lattice Softening, Phase Stability and Elastic Anomaly of the β-Au-Cu-Zn Alloys (ベータ金—銅—亜鉛合金における格子のソフトニング, 相の安定性および弾性異常)
論文調査委員	(主 査) 教授 可知祐次 教授 山本常信 教授 辻川郁二 教授 高田利夫

論 文 内 容 の 要 旨

貴金属をベースとする体心立方 β 相合金は、一般に高温でのみ安定で、低温では斜方晶構造にマルテンサイト型の転移をする。この転移は温度履歴が小なので Thermoelastic Martensite ともよばれている。この種の合金はゴム状の弾性や形状記憶効果を示すので最近多くの人より多大の興味をもたれている。

申請者は格子力学の立場も取り入れて、この相転移の研究を行なっている。申請者は β 相 Cu-Zn 合金の Cu を Au で置換し、 $\text{Au}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}$ 合金の単結晶について、弾性定数の組成変化、温度変化を超音波厚み共振法で測定し、それに基づいて相の安定性、この合金の異状弾性を追及している。

この合金は高温から、不規則体心立方構造、CsCl 型構造、Heusler 構造、斜方晶マルテンサイト相の 4 相があり、Heusler 斜方晶間の転移はマルテンサイト型であって、転移点は室温付近にある。申請者の主論文は主としてこの転移に関するものである。

すなわち Heusler 相の弾性異方性 $2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ が AuCuZn_2 組成で異常に大きく、 $C' = (C_{11}-C_{12})/2$ の温度変化が正で異常であること、すなわち変態点に向って冷却すると弾性異方性が大きくなり、 C' は小になって、Lattice softening がおこり格子が不安定になることを見出した。これは強誘電体のソフトモードによる転移と類似のものであって、 C' の正の温度変化はゴムの場合と同様にエントロピー弾性であることを示している。また Zener が指摘したように、体心立方格子においては $\langle 110 \rangle$ (110) の格子振動のエントロピーが格子の安定性に重要な役割をもつことを示している。

また C' が転移点近傍で著しく小さいことは、変態点の温度履歴や変態熱の小さいことを説明し、Thermoelastic (熱弾性的) な変態の性質を合理的に説明するものである。さらに、大きな弾性異方性は高温相の Heusler 相のみならず、低温相の斜方晶にも存在することを熱力学的に示している。

次にこの合金の単結晶について stress-strain 曲線をインストロン引張圧縮試験によって求め、この合金の興味ある弾性異常を明らかにしている。すなわち転移点以上では、ゴムの strain-stress diagram と同じく応力による変形は塑性変形の如くイールドを示すが、力を取り除くと元にもどる。これは応力によ

り低温相のマルテンサイト構造が誘起される現象である。この曲線の形は強誘電体の転移点直上の P-E ダブルヒステレシスカーブによく似ている。

一方転移点以下では、stress-strain 曲線は強誘電体の P-E カーブや強磁性体の B-H カーブと同じく角形のヒステレシスループ（強磁性）をえがき、昇温と共に転移点でループは消失する。このループの消失は形状記憶効果に他ならない、

この合金がこのような興味ある弾性を示す理由は、特定の原子面に沿った特定の結晶方向にのみ原子間力が弱くて（弾性異方性）、その方向には原子の変位が容易におこることに基因している。申請者はこの現象がゴム状弾性や形状記憶効果を示す、Thermoelastic martensite 合金に共通の現象であることを指摘している。

参考論文11編はいずれも β 相合金の不規則—規則転移、マルテンサイト変態など相転移に関するもので主論文の先駆となったものである。

論文審査の結果の要旨

近時相転移の問題に関連して、結晶の格子振動の非調和性、ソフトモードの問題が強誘電性の起源と結びついて、格子力学の立場からペロブスカイト型化合物や他の多くの化合物について精力的に調べられている。その結果現象論的に強誘電体と類似な強弾性（Ferroelasticity）の存在が二三の化合物に対して指摘されてきたが、現在まで確認されるに至らなかった。

申請者の論文はかような強弾性体が、金属合金に存在することをはじめて確認したものである。すなわち β 相 $\text{Au}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}$ 合金が Heusler 相から斜方相マルテンサイトへ転移するとき、格子の不安定性が、Heusler 相の弾性定数 $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$ が転移点でほとんど零になることにより誘起されることを発見した。すなわち転移は Heusler 格子の Lattice softening によることを確認した。また転移点直上、直下の単結晶についての stress-strain 曲線に強誘電体の P-E 曲線と形が相似であるダブルヒステレシス曲線、角形ループを見出したことは、この合金が正しく強弾性体であることを立証したものである。またこの合金の転移に伴う奇妙な記憶効果は Lattice softening により簡単に且つ明快に説明される。

申請者の研究は、この種の興味ある合金を開発する基本的原理を明らかにしたのみならず、現象論的に同一の基盤上にある強誘電性の起源を考える上の重要な資料にもなりうると考えられる。格子力学の分野に貢献するところも大である。

参考論文11編は、いずれも β 相合金の相転移に関するもので、主論文の先駆となったもので、いずれも労作である。

以上、要するに、申請者の論文は、合金の相転移の研究において、新しい優れた知見を加え、この分野の進歩に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。