

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、 DO_{19} 型 (Mg_3Cd , $MgCd_3$)、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。 DO_{19} 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。

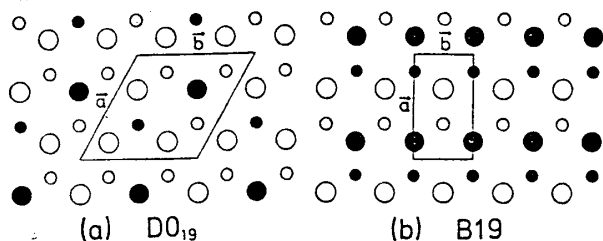
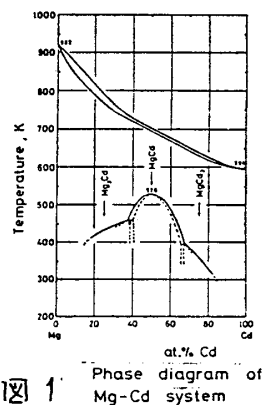


図2 結晶構造

Mg_3Cd (DO_{19})	$MgCd$ (B19)	$MgCd_3$ (DO_{19})
$a = 0.6313 \text{ nm}$	$a = 0.5270 \text{ nm}$	$a = 0.6233 \text{ nm}$
	$b = 0.3222 \text{ nm}$	
$c = 0.5074 \text{ nm}$	$c = 0.5005 \text{ nm}$	$c = 0.5045 \text{ nm}$

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 50 K 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 50 K 下で約一週間均一化焼鈍を行った。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 Mg_3Cd , $MgCd_3$ (DO_{19} 型 $\leftrightarrow$ 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 DO_{19} 型結晶構造を持つ。

Mg_3Cd 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 $T_c \approx 435 \text{ K}$) 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、

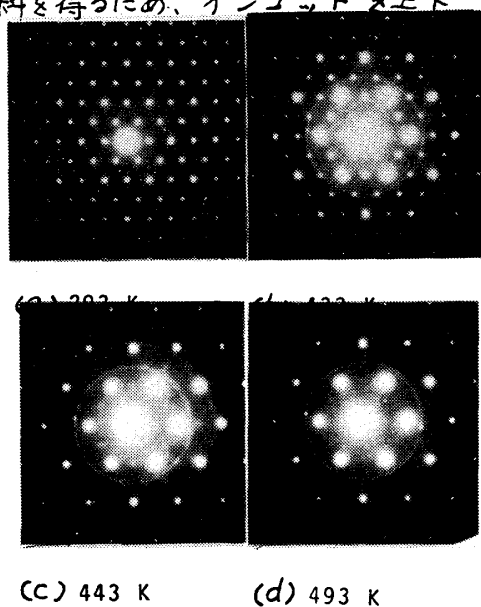


図3 Mg_3Cd の回折図形

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、その数を減らして行く。

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。

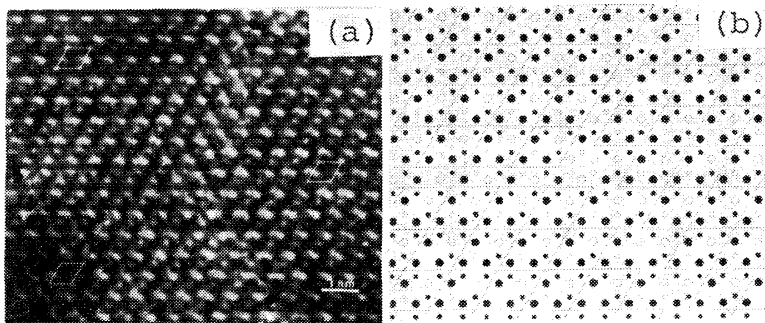


図5 逆位相境界とモデル

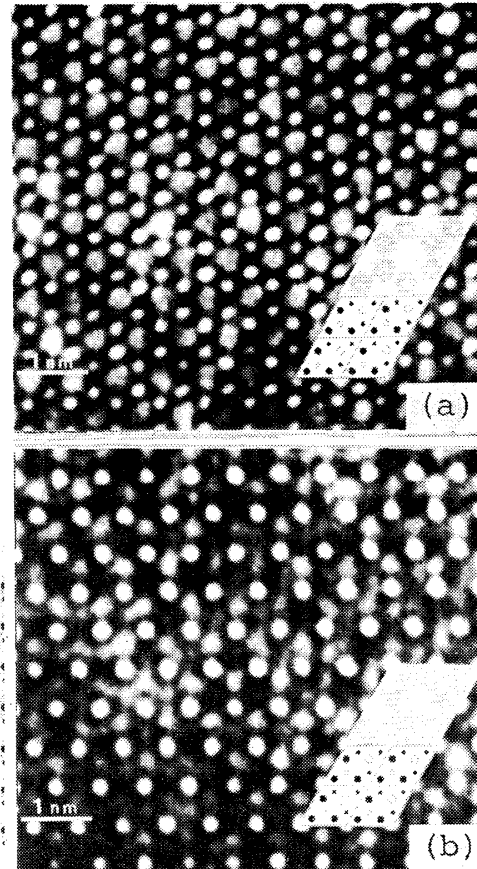


図4 MgCd₃の構造像

図5に3つの逆位相境界のふしの例をあげた。 $(100)\langle 100 \rangle$, $(110)\langle 010 \rangle$, $(010)\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ が、中央に集まっている。

III-2 MgCd (B19型 $\leftrightarrow$ 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

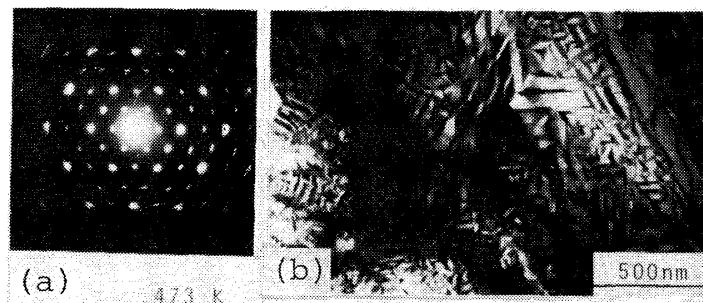


図6 MgCdの回折と明視野像

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る、という理論的考察とよい一致を示している。

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。

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

1つとみることができる。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)

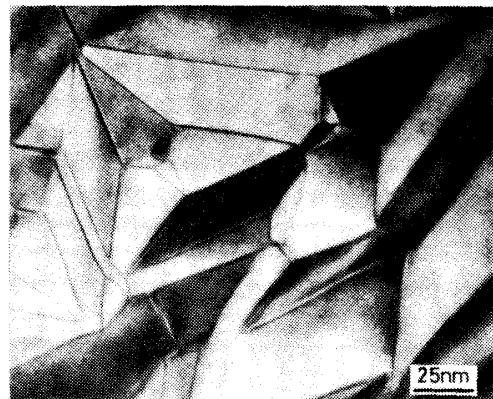


図7 MgCd 結晶組織

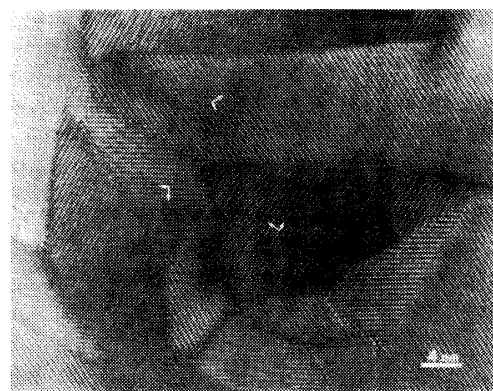


図8 MgCd 高分解像

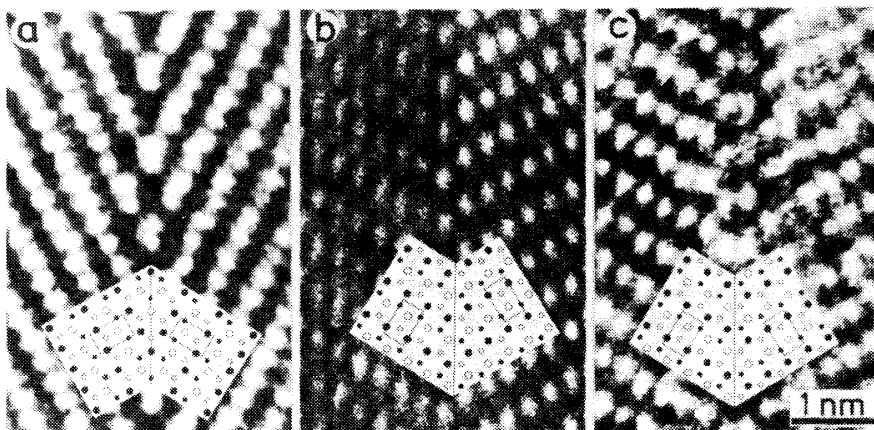


図9 MgCdの双晶界面の像とモデル

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、すべてないことから分る。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った。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。

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

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、変態の微視的過程を追うには至らなかった。変態の速度が早すぎるためである。

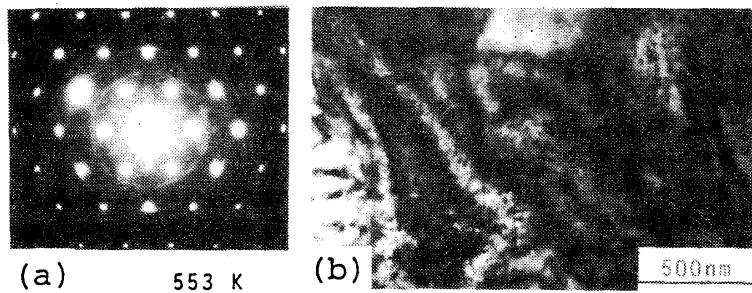


図 10 $MgCd$ 不規則相

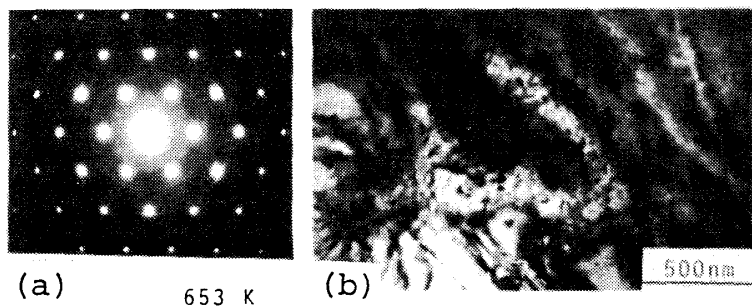


図 11 $MgCd$ 不規則相

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る。この合金の相変態の本性を研究する。