

AuCuZn₂合金のマルテンサイト変態に前駆する異常現象

永澤 耿, 牧田知子, 松尾欣枝, *飯泉 仁
奈良女子大学理学部, *日本原子力研究所

AuCuZn₂合金 β_1 相について中性子線及びX線による研究を行い、マルテンサイト変態に前駆して現れる異常散乱ピークの性質を明らかにし、又(110)[110]TA₁フォノン分散曲線から(110)面間結合力の性質を解析した。得られた結果は、異なる条件下で出現可能なマルテンサイト構造を示唆している。

§1. はじめに

β 相合金のマルテンサイト変態に前駆して、母相 β 相に種々の異常が現われる。これらの前駆現象はマルテンサイトへの変化する過程を暗示し、その変化の方向に向って生じる格子不安定化を反映している。例えば弾性定数 C' や C_5 のソフト化¹⁾は、 β 相とマルテンサイトとの格子関係に対応する異常であり、またフォノン分散の異常や回折異常²⁻⁴⁾は変態機構に直接関連する現象であると考えられる。勿論、前駆状態にある β_1 相が強い非調和性を示していることは言うまでもない。⁵⁾

然しながら、前駆現象の全貌はまだ明らかではなく、また前駆現象間の関連も必ずしも明らかではない。この見地から、我々は β_1 相が安定相として存在するAuCuZn₂合金を選ば、stoichiometryに近い組成の単結晶試料について、前駆現象に關する中性子線及びX線回折の実験を行った。以下に研究結果を述べ、前駆現象の性質について考察する。

§2. 実験方法

本研究では、Au-25Cu-50Zn及びAu-26Cu-48Zn合金の単結晶を用いた。以下、前者を試料I、後者を試料IIと呼ぶ。これらの単結晶を773Kまたは823Kで10分間焼鈍の後徐冷及び氷水中に急冷した場合について、中性子線及びX線による実験を行った。

フォノン分散及び中性子弾性散乱の実験には3軸スペクトロメータDMNSを用いた。入射中性子線のエネルギーは14.8 meVである。フォノン分散の測定はCQ法で、弾性散乱実験はCE法で行った。また、X線回折実験には単結晶全自動回折装置を用いた。線源はMoK α 線で、加速電圧40KV、電流20mAである。測定はFT法で行った。

いずれの試料も β_1 相はHeusler型構造、マルテンサイトは18R型構造で、Ms温度はすべて室温以下である。

§3. 実験結果

Fig. 1は試料Ⅱの室温にエクスTA, フォノン($q \parallel [110]$, $e \parallel [1\bar{1}0]$)の分散曲線である。2/3異常が急冷によって増大されていることが分る。すなわち、試料Ⅰの場合も、ほぼ同様な様相が見られる。

Fig. 2は急冷試料Ⅱの中性子弾性散乱強度分布と室温時効との関係を示したものである。 $q=0$ はBragg点220は、 q_{max} はゾーン境界310に対応する。2/3ピークは時効の影響を受けないが、1/3近傍に、急冷時には現れず、時効によって生長する異常ピークが見られる。急冷試料Ⅰの場合も同じ現象が観察される。

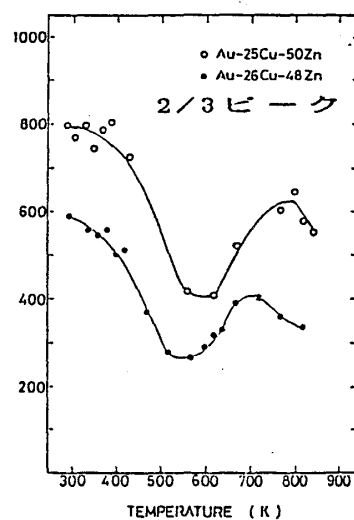
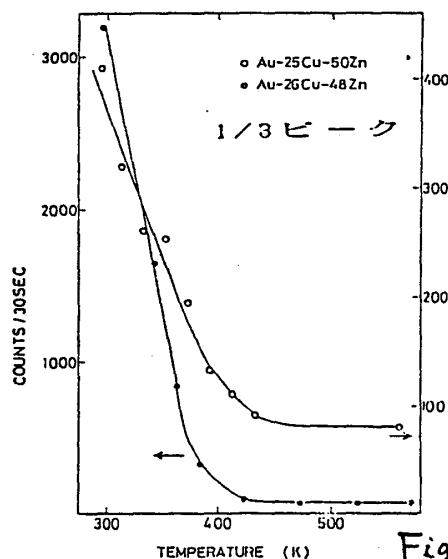
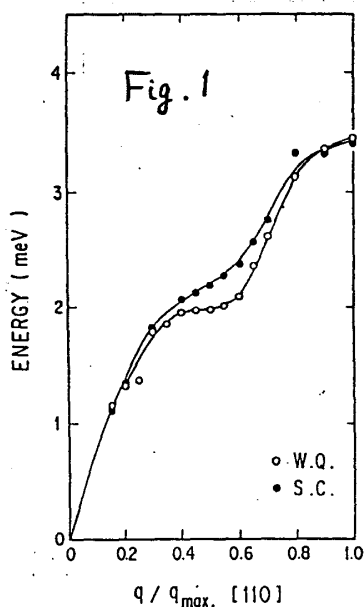
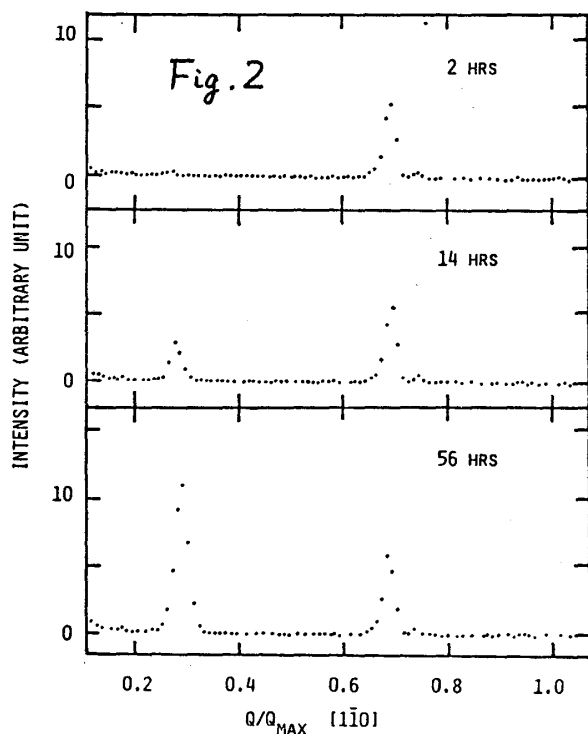


Fig. 3



急冷試料の場合には最初から1/3, 2/3ピークが見られ、時効による変化はない。

Fig. 3は1/3及び2/3ピーク強度の加熱による変化を示したものである。図から明らかのように、1/3ピーク強度は温度の上昇と共に減少し、遂には消失する。同様の残留強度はバックグラウンドである。これに対して2/3ピーク挙動は複雑で、一度極小になった後、再び増加し極大の山を示す。極大付近の温度領域では、CsCl型β相が安定である。

Fig. 4は、急冷後3日間時効した試料ⅡのX線回折実験の結果である。図には、220から400迄、 $L=0.00$ と 0.05 の面上で $[1\bar{1}0]$ 方向にスキャンした強度

分布を示している。2/3ピークの極大は $L=0.00$ の面上にあるが、1/3ピークは 0.05 の面上で極大になる。

§4. 考察

β 相合金のマルテンサイト変態において、多くの場合、バーガースの関係が成り立つ。即ち、 β_1 相の(110)面がマル

テンサイトの積層面となり、[110]をC軸とする特定周期の積層型マルテンサイトになる。このような変態形式の場合、(110)[110]型のTA波が特に重要である。フォノン分散関係で言えばFig. 1に示したようなTA₁分枝がそれである。TA₁分枝から、次式

$$M\omega^2(q) = \sum_{n=1}^N \Phi_n (1 - \cos n\pi q/q_{\max})$$

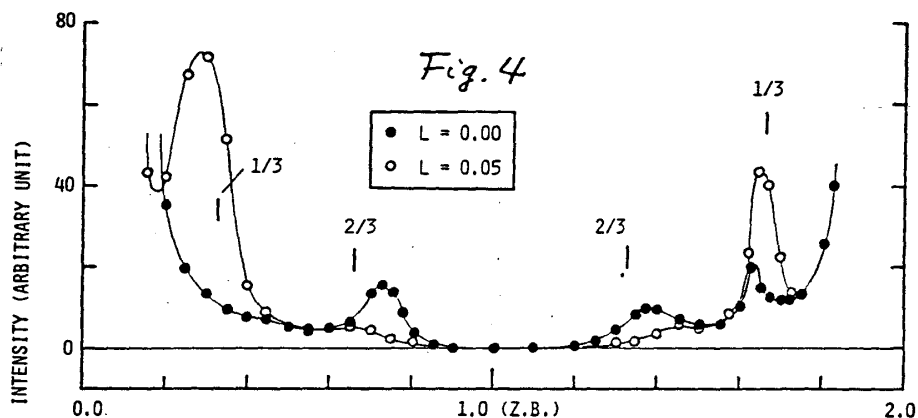
を用いて、(110)面間の力定数 Φ_n を求めることができる⁴⁾。ここで n はオ₂隣接原子面を意味する。急冷試料IIの分散曲線を解析した結果がFig. 5である。 Φ_n の値は表に示した通りで、単位は 10^3 dyne/cm である。比較のためTL⁶⁾及びCu-Al-Ni合金⁴⁾の値も合わせて示してある。

TLはbcc相から2Hマルテンサイトへ変態するが、その変態様式と前駆的に反映

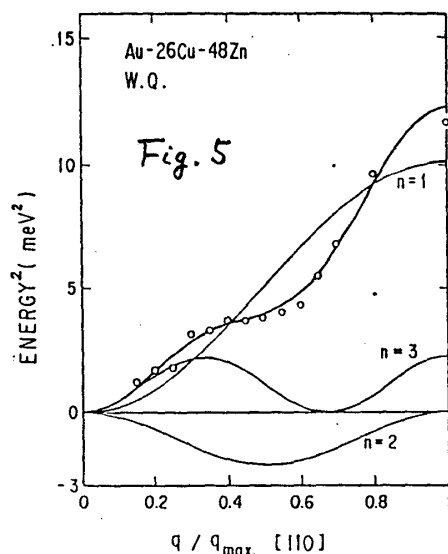
して、オ₂隣接原子面間の結合力が異常に大きくなっている。Cu-Al-Ni合金の場合は、Fe₃Al型 β_1 相から2Hマルテンサイトへと変態するが、対応する Φ_2 は温度降下と共に増加⁴⁾、且つ比較的大きな値をとるものの、 Φ_3 もまた、無視できない大きさである。これは、18Rマルテンサイト指向の前駆現象と考えられる2/3弾性散乱異常の出現⁴⁾に関連する現象である。

一方、急冷試料II(Q)の場合は、 Φ_2 は負で、オ₂隣接原子面間に斥力が働いて、 Φ_3 が正の大きな値になっている。この様相は、急冷・徐冷に拘らず、試料I、IIに共通である。従ってAuCuZn₂合金 β_1 相には、2Hマルテンサイトへの指向性に全くないと言え、この問題については、後でもう一度触れる。

Au-30Cu-47Zn合金 β_1 相に2/3ピークが現れ



	Φ_1	Φ_2	Φ_3
TI	0.55	0.49	-0.14
CuAlNi	2.29	0.40	0.24
II(Q)	1.89	-0.40	0.41



ることは既に知られているが²⁾、最近、同組成の β_1 相に $2/3$ ピークのみならず、 $1/3$ 及ズゾーン境界ピークが見出されている³⁾。またCu-Al-Ni合金 β_1 相でも、 $1/3$ 、 $2/3$ 及ズゾーン境界ピークが観察されている⁴⁾。前者の場合、生成マルテンサイトは $18R$ 構造、後者の場合は $2H$ 構造であるから、異常ピークを β_1 相が指向するマルテンサイトとの関連で考えれば、前者では $2/3$ ピークが、 γ_1 で後者ではズゾーン境界ピークが見られることは理解できる。然し、指向するマルテンサイト構造と無関係であると思われる異常ピークが、何故 β_1 相に混在して現れるのか、という問題に対して、現在迄明快な答はない。

この問題は次のように理解することができ、まず、 β_1 相にはマルテンサイト積層周期に見合った周期をもち、 $[110]$ 方向に伝播する格子変調波が存在すると仮定する。そして、温度変化のみならず、応力変化など外的条件の変化によって出現可能なすべてのマルテンサイト構造に対応する格子変調波が、 β_1 相にすべて本来的に存在すると考える。そうすれば、例えば $6R$ 、 $18R$ ($9R$)及 $2H$ マルテンサイトが出現可能な β_1 相にあっては、対応する格子変調波によって $1/3$ 、 $2/3$ 及ズゾーン境界異常ピークが同時に出現することになる。 γ_1 で、夫々の変調波が指向するマルテンサイトへの経路の内、どれを通過して実際に変態するかは、温度や応力など外的条件の変化によって決まる。実際Cu-Al-Zn合金の場合、冷却によって生じるマルテンサイトは $2H$ であるが、応力誘起マルテンサイトとして $6R$ 、 $18R$ が出現する⁷⁾。そして β_1 相には、 $1/3$ 、 $2/3$ 及ズゾーン境界ピークが観察されている。このようにして、 β_1 相に異なるピークが混在して現れる理由を明かに説明することができる。

試料I、IIについて言えば、冷却によって生じるマルテンサイトは $18R$ であるが、他の条件、例えば応力下では、 $6R$ マルテンサイトが出現するとであろう。 $2H$ マルテンサイトは、試料I、IIでは出現しないが、Au-30Cu-47Zn合金では出現可能である。また、Fig.3から明らかなように、 $CsCl$ 型 β_1 相から直接マルテンサイト変態する条件下では、 $9R$ マルテンサイトのみが現れるであろう。

以上の議論から明らかなように、 $(110)[1\bar{1}0]$ TA₁フォノンの分散関係と異常散乱ピークはマルテンサイト変態の前駆状態に係わる本質的な情報になっており、これら前駆現象の解析により、我々は出現するマルテンサイト構造を予知することができる。詳細については別に報告する。

REFERENCES

- 1) A.Nagasawa, N.Nakanishi and K.Enami: Phil.Mag.A 43(1981)1345.
- 2) M.Mori, Y.Yamada and G.Shirane: Solid State Commun. 17(1975)127.
- 3) R.A.Robinson, G.L.Squirest and R.Pynn: J.Phys.F: Metal Phys. 14(1984)1061.
- 4) Y.Morii and M.Iizumi: J.Phys.Soc.Jpn. 54(1985)2948.
- 5) A.Nagasawa, T.Makita and Y.Takagi: J.Phys.Soc.Jpn. 51(1982)3876.
- 6) M.Iizumi: J.Phys.Soc.Jpn. 52(1983)549.
- 7) 坂本要和: 大阪大学博士論文(1985)