

電子顕微鏡法およびX線回折法を用いた  
マルテンサイトの構造解析

1997年3月

原 徹



# 電子顕微鏡法およびX線回折法を用いた マルテンサイトの構造解析

1997年3月

原 徹



# 電子顕微鏡法およびX線回折法を用いたマルテンサイトの構造解析

## 第1章 緒言

1 はじめに .....	1
2 マルテンサイト変態 .....	2
2-1 熱弾性型マルテンサイト変態 .....	2
2-2 マルテンサイト変態における双晶変形 .....	3
2-2-1 双晶変形の一般論 .....	3
2-2-2 格子不変変形としての双晶変形 .....	5
3 透過型電子顕微鏡法 .....	6
3-1 本研究における電子顕微鏡の位置づけ .....	6
3-2 高分解能電子顕微鏡法 .....	6
3-3 電子回折法 .....	7
3-4 収束電子回折法 .....	7
4 粉末X線回折の解析法 .....	8
4-1 格子定数の精密化 (Pawley法) .....	9
4-2 結晶構造の精密化 (Rietveld法) .....	9
5 分子動力学法 .....	10
6 研究の目的 .....	12
参考文献 .....	14

## 第2章 Ti-Ni合金R相の結晶構造解析

1. 緒言 .....	15
1-1 R相について .....	15
1-2 R相の構造、組織、変態機構について .....	16
1-3 研究の目的 .....	18
2 実験方法 .....	20
2-1 透過型電子顕微鏡用試料の作製および観察条件 .....	20
2-2 X線ディフラクトメータ用試料の作製および測定条件 .....	22
2-3 X線回折データの解析方法および構造モデル .....	22
3 実験結果および考察 .....	23
3-1 透過型電子顕微鏡による組織観察 .....	25
3-2 電子回折図形とその解析 .....	30
3-2-1 運動学的回折理論による解析 .....	30
3-2-2 動力的回折理論による解析 .....	36
3-2-3 透過電顕観察のまとめ .....	43
3-3 粉末X線回折法による構造解析 .....	44
3-3-1 Pawley法による格子定数の精密化 .....	44
3-3-2 Rietveld法による構造の精密化 .....	50



3-3-3	粉末X線回折法による実験結果のまとめ	60
3-4	求めた結晶構造の妥当性に関する考察	61
3-4-1	$\gamma'$ Au-Cdとの構造との関連性	61
3-4-2	P31mに属する構造との比較	64
3-5	収束電子回折の結果との比較	64
4	R相の構造解析の総括	67
	第2章に関する脚注-三方晶系と六方晶系についての本研究での分類	68
	参考文献	70

### 第3章 Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物およびTi<sub>2</sub>(Ni,Cu)<sub>3</sub>合金の相変態

1.	緒言	71
1-1	Ti-Niの析出物について	71
1-2	Ti <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> の相変態	73
1-3	Ti <sub>2</sub> (Ni,Cu) <sub>3</sub> について	74
1-4	目的	74
2	実験方法	75
2-1	合金の作製	75
2-1-1	Ti <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> 析出物	75
2-1-2	Ti <sub>2</sub> (Ni,Cu) <sub>3</sub>	76
2-2	試料の作製	76
2-2-1	光学顕微鏡観察試料の作製	76
2-2-2	透過型電子顕微鏡観察試料の作製	76
2-2-3	X線回折のための試料の作製	77
2-3	電子顕微鏡観察	77
2-4	X線回折	78
2-4-1	測定	78
2-4-2	解析	78
3	実験結果および考察	80
3-1	光学顕微鏡による組織観察	80
3-2	電子顕微鏡による低温相の組織観察	80
3-3	電子回折による低温相の結晶構造モデルの作成	84
3-3-1	電子回折	84
3-3-2	収束電子回折	98
3-3-3	結晶構造の初期モデルの作製	108
3-3-4	電子回折による観察のまとめ	110
3-4	高分解能電顕観察	113
3-5	X線回折	113
3-5-1	格子定数の決定	117
3-5-2	構造の決定	123
3-6	結晶構造解析の結果についてのまとめと考察	127



3-6-1	結晶構造解析の結果のまとめ.....	127
3-6-2	相変態の次数と変態機構について.....	133
3-6-3	Ti <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> との比較.....	134
3-6-4	電顕像シミュレーションとRietveld法との比較.....	134
3-7	低温相中の双晶について.....	134
4	Ti <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> 析出物およびTi <sub>2</sub> (Ni,Cu) <sub>3</sub> の構造解析の総括.....	137
	参考文献.....	139

#### 第4章 $\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイト相中の双晶界面の構造解析

1	緒言.....	140
1-1	$\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイトの結晶構造.....	140
1-2	マルテンサイト中の双晶について.....	140
1-3	$\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイト相の双晶.....	143
1-4	その他の合金の第II種双晶およびその界面構造について.....	147
1-5	分子動力学法の構造解析への応用の試み.....	149
1-6	目的.....	149
2	実験方法.....	150
2-1	透過型電子顕微鏡観察.....	150
2-1-1	$\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイトの試料作製法.....	150
2-1-2	$\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイトの試料作製法.....	150
2-2	分子動力学法について.....	150
3	実験結果および考察.....	153
3-1	電顕観察結果.....	153
3-1-1	第I種双晶界面の観察結果.....	153
3-1-2	第II種双晶界面の電顕観察結果.....	154
3-2	各種双晶の界面構造モデルについて.....	162
3-2-1	界面構造のユニットモデルの提案.....	164
3-2-2	各種双晶の界面構造モデルの作製.....	164
3-2-2-1	.....第I種双晶.....	164
3-2-2-2	.....第II種双晶.....	166
3-3	分子動力学法を用いた計算結果.....	170
3-3-1	$\gamma_1'$ Cu-Al-Ni単結晶の計算.....	170
3-3-2	第I種双晶.....	170
3-3-3	第II種双晶.....	174
3-3-4	計算結果のまとめ.....	177
3-4	第II種双晶の界面構造のまとめ.....	177
4	$\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト中の双晶界面の電顕観察結果.....	178
4-1	$\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト相中の双晶界面の観察.....	178
4-1-1	第I種双晶.....	180



4-1-2	第II種双晶.....	180
4-1-3	界面のユニットモデルによる解釈.....	184
4-1-4	複合双晶.....	184
4-1-5	$\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト中の双晶の電顕観察のまとめ.....	188
5	第I種双晶, 複合双晶界面の構造に関する考察.....	188
6	双晶界面の構造解析の総括.....	192
	参考文献.....	194
	第5章 総括.....	195
	謝辞.....	198
	付録.....	199



## 第1章 緒言

### 1. はじめに

本研究では、熱弾性型マルテンサイト変態を起こす合金系を扱う。熱弾性型マルテンサイト変態は形状記憶効果や超弾性などの特異な特性を発現するための本質的な要因である。つまり、形状記憶効果や超弾性といったマクロ的な機械的特性は、結晶構造の変化とそれに付随した欠陥の導入などの結晶学的なレベルの現象に本質的に起因している。そのため、X線回折や電子回折、電子顕微鏡法といった回折結晶学的手法はマルテンサイト変態の研究だけでなく、それらの合金の応用という側面にとっても欠くことのできない手法であり、これまでも広く応用されてきた。

しかしながら、マルテンサイト相はその性質上非常に複雑な構造や組織を持つために、単結晶の作製が困難なことなどから、正確な結晶構造を知ることすら困難であることなど、結晶学的な側面だけを見ても様々な問題が残されている。とくに最近では、マルテンサイト変態の変態機構に関する議論が活発になってきていることや、それに関連する電子論的な解釈が試みられていることなどから、正確な結晶学的情報が求められている。また、異なるバリエントが自己調整をしていることそのものが機械的性質などに大きく作用するため、バリエント間の界面構造など単結晶では得られない結晶学的情報も重要である。したがって、多結晶体や、異なるバリエントが共存している状態で結晶学的情報を得ることが必要になっている。

一方、実験手法としての回折結晶学的手法や、それらの解析方法は、より多様で精密な解析ができるようにハード・ソフトの両面で常に進歩し続けている。とくに、多結晶体を用いた構造解析の手法に関しては、電子顕微鏡法分野では極微領域の分析法や収束電子回折法も応用の段階に入ってきている。また、粉末X線回折法を用いた多結晶体の構造解析の解析法も著しく発展している。

本研究では、これらの解析方法の進歩を取り入れながら、それらの特徴を生かした視点から、熱弾性型マルテンサイト変態に関する長く未解決であった問題、あるいは、最近になって発見された種類の変態などの結晶学的解析を試みる。とくに、収束電子回折、高分解能電顕、粉末X線回折の解析手法であるPawley法やRietveld法などの最近発展しつつ



ある手法のもつ特徴を組み合わせて応用する。

本章では、熱弾性型マルテンサイト変態の概略と、解決すべき結晶学的問題点を述べ、さらに、本研究で用いた結晶学的情報を得るための解析手法の概要を述べる。解析手法については、一般的に広く使われている手法については記述せず、参考文献を挙げるにとどめる。

## 2. マルテンサイト変態

マルテンサイト変態とは、鋼の中に現れる緻密な組織として見出され、古くから多くの研究がなされてきた。現在では、擬せん断変形を伴う無拡散型相変態を総称してマルテンサイト変態と呼び、鉄鋼だけでなく、一部の合金やセラミクスなどでも現れることが知られている。マルテンサイト変態の特徴をまとめると次のようなものがある。

- ① 原子の拡散を伴わず、ある特定の温度において格子の協同的で一様な擬せん断変形によって一つの結晶構造から他の結晶構造に移り変わる。
- ② 新たに生成した相（マルテンサイト相）は母相に対して特定の境界面（晶癖面；Habit plane）をもって成長し、両相の間に特定の方位関係が成立する。（結晶方位関係）
- ③ 母相からの格子変形があつて、しかも両相が接続しているために、緩和機構として必ず双晶、転位、積層欠陥などの格子欠陥が変態に付随して現れる。（格子不変変形）

熱的に誘起されるマルテンサイト変態の場合では、冷却時のマルテンサイト変態と、加熱時の逆変態において、変態温度にヒステリシスを生じる。変態を特徴づける変態開始温度、変態終了温度、逆変態開始温度、逆変態終了温度をそれぞれ $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ と呼ぶ。

マルテンサイト変態は、(i) 鋼に現れる非熱弾性型マルテンサイト変態、(ii) 貴金属基合金など（いわゆる $\beta$ 相合金）で現れる熱弾性型マルテンサイト変態の二種類に大別することができる。このうち、本研究で扱うのは後者の熱弾性型マルテンサイト変態である。

### 2-1. 熱弾性型マルテンサイト変態<sup>[1][2]</sup>

熱弾性型マルテンサイト変態とは、鋼の中に現れる非熱弾性型マルテンサイト変態と同様に、無拡散の相変態であり、光学顕微鏡組織観察での表面起伏の見え方も比較的よ



く似ている。しかし、非熱弾性型マルテンサイト変態とは異なり、二次的な相変態の様相も示す。熱弾性型マルテンサイト変態は、母相-マルテンサイト相界面が動きやすく、そのため、変態温度ヒステリシスが小さい。例えばFe-30%Niのマルテンサイト変態では、変態温度ヒステリシス( $A_s-M_s$ )は360度程度もあるのに対して熱弾性型マルテンサイト変態の場合は数度である。

熱弾性型マルテンサイト変態は形状記憶効果や超弾性などの特異な特性を発現するための本質的な要因であることが明らかになっている。つまり、形状記憶効果や超弾性といったマクロ的な機械的特性は、結晶構造の変化とそれに付随した欠陥の導入などの結晶学的なレベルの現象に本質的に起因している。マルテンサイト相中には、結晶構造の変化に伴う形状変化に起因する歪を緩和するために、すべりや双晶変形が導入される。

## 2-2. マルテンサイト変態における双晶変形

前項で述べたように、マルテンサイト相には、変態の際におこる結晶構造の変化に伴う形状変化による歪を緩和するために、格子欠陥が必然的に導入される。このようにして導入された格子欠陥を格子不変変形という。熱弾性型マルテンサイト変態では、多くの場合、双晶が格子不変変形として導入される。格子不変変形として導入された双晶はしばしば変態双晶と呼ばれるが、双晶変形の分類としては、変形双晶に属する。格子不変変形として導入される双晶以外にも、マルテンサイト相中には種々の双晶が現れる。多くの場合、変態の際の周囲の拘束のために、導入されるものとして理解されるが、電顕観察の試料の場合には、試料作製中の偶発的な応力のために導入される場合もあると考えられる。それぞれの双晶は第I種双晶、第II種双晶、複合双晶の三種類に分類される。以下に変形双晶の一般的な理論の概要と、双晶を特徴づける双晶要素を定義する。

### 2-2-1. 双晶変形の一般論<sup>[3][4]</sup>

剪断（シア）によって変形双晶が生成する場合を考える。いま、図1-1のように母結晶中に単位球を考える。この単位球の北半球がシアを受けて南半球に対して双晶になるとする。このとき、シアの方向を $\eta_1$ という。母結晶と双晶結晶が接続している双晶面は、シアの前後で無歪・無回転である。この双晶面を $K_1$ という。また、双晶結晶中には、



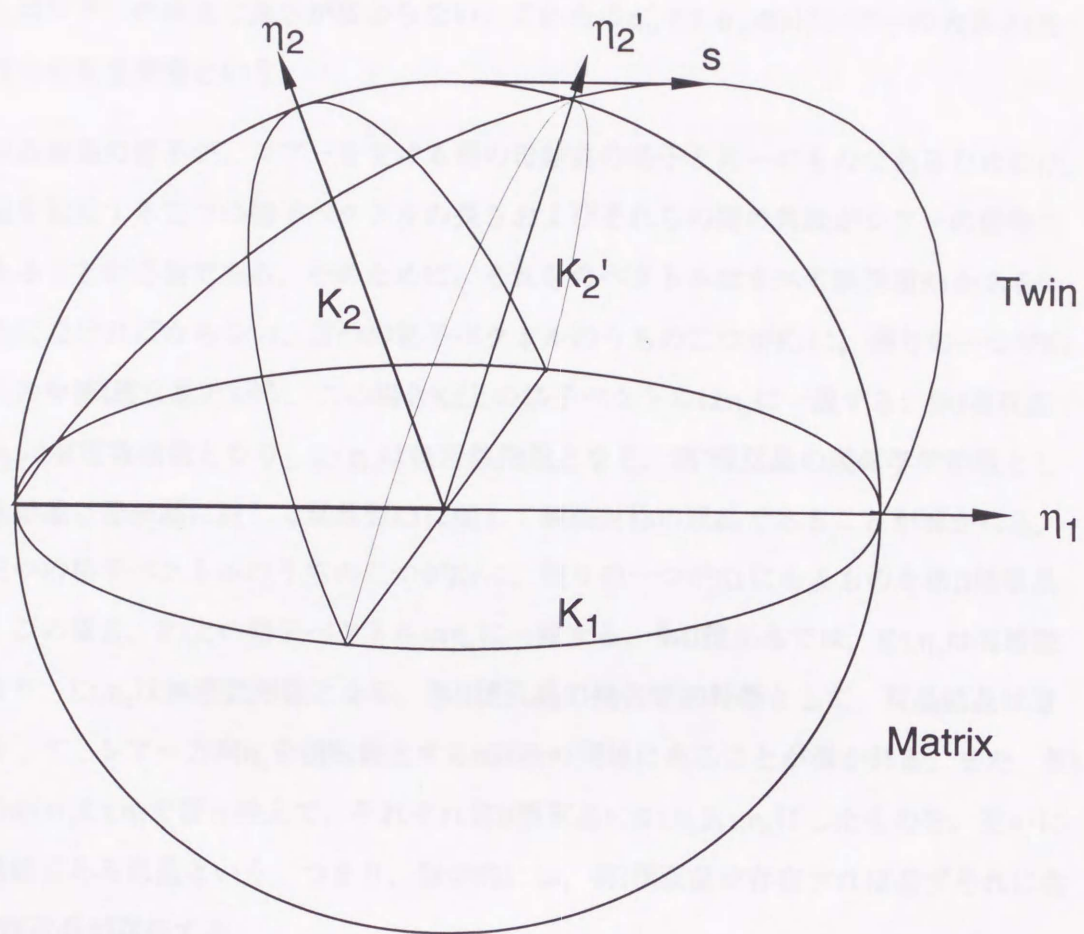


図1-1. 変形双晶の双晶要素を表す双晶楕円体の模式図.



もう一つシアアの前後で無歪の面がある。この面を $K_2$ という。 $K_2$ は、無歪ではあるが無回転ではない。図1-1の紙面をシアア面(plane of shear)というが、この面と $K_2$ との交線を $\eta_2$ という。 $\eta_2$ はシアアの前後で長さが変わらない。これらの $\eta_1, K_1, \eta_2, K_2$ にシアアの大きさ $s$ を加えた五つを双晶要素という。

双晶結晶の格子が、シアアを受ける前の母結晶の格子と同一のものであるためには、その結晶を記述する三つの格子ベクトルの長さおよびそれらの間の角度がシアアの前後で不変であることが必要である。そのために、それらのベクトルはすべて無歪面 $K_1$ かあるいは $K_2$ 面上になければならない。三つの格子ベクトルのうちの二つが $K_1$ に、残りの一つが $K_2$ にあるものを第I種双晶という。この場合 $K_2$ 上の格子ベクトルは $\eta_2$ に一致する。第I種双晶では、 $K_1, \eta_2$ は有理数指数となり、 $K_2, \eta_1$ は無理数指数となる。第I種双晶の幾何学的特徴として、双晶結晶は母結晶に対して双晶面 $K_1$ に関して鏡映対称の双晶であることが導かれる。また、三つの格子ベクトルのうちの二つが $K_2$ に、残りの一つが $K_1$ にあるものを第II種双晶という。この場合、 $K_1$ 上の格子ベクトルは $\eta_1$ に一致する。第II種双晶では、 $K_2, \eta_1$ は有理数指数となり、 $K_1, \eta_2$ は無理数指数となる。第II種双晶の幾何学的特徴として、双晶結晶は母結晶に対して、シアア方向 $\eta_1$ を回転軸とする $\pi$ 回転の関係にあることが導かれる。また、第I種双晶の $K_1, \eta_2, K_2, \eta_1$ を置き換えて、それぞれ第II種双晶の $K_2, \eta_1, K_1, \eta_2$ にしたものを、互いに共役の関係にある双晶という。つまり、数学的には、第I種双晶が存在すれば必ずそれに共役な第II種双晶が存在する。

$K_1, \eta_2, K_2, \eta_1$ のすべてが有理数指数で表される双晶も存在する。この双晶を複合双晶といい、対称性の高い結晶での双晶はほとんどがこのタイプであり、対称性が低いマルテンサイトにおいても複合双晶は存在する。幾何学的には第I種双晶と第II種双晶の両方の特徴を兼ね備えている。つまり $K_1$ に関して鏡映でなくかつ $\eta_1$ に関する $\pi$ 回転の双晶である。

双晶の関係にある結晶の呼称について、本論文においては、ある結晶に対して双晶の関係にある結晶を「双晶結晶(Twin)」, もとの結晶を「マトリクス(Matrix)」と表現する。マルテンサイト変態の際の高温相は「母相(Parent)」で、Matrixという単語は母相に対しては使わない。

## 2-2-2. 格子不変変形としての双晶変形<sup>[5]</sup>



マルテンサイト相中には、上記の三種類の形態の双晶が見られるが、多くの熱弾性型マルテンサイト変態の場合は格子不変変形として双晶が導入されるので、これらのうちの一種類は格子不変変形として導入されたものである。どのタイプの双晶が格子不変変形として導入されたものであるかは、晶癖面を含む領域（母相+マルテンサイト相+マルテンサイトの双晶）からのX線回折と光学顕微鏡観察を併用した二面解析と、マルテンサイト変態の現象論による計算値とを比較することによって決められる。

格子不変変形として導入される双晶は、必然的に導入される双晶であるために、マルテンサイト中に最も多くかつ系統的に存在している。そのため、マルテンサイトの状態での変形機構に直接的な役割を果たしている。

熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金の格子不変変形のタイプは、Au-Cd, Ag-Cd, などはほとんどの場合第I種双晶、Cu-Al-Ni, Ti-Ni, Cu-Snなどは第II種双晶であることが明らかになっている。また、Cu-Zn-Al, Au-Cd, Ti-Ni R-phaseなどは晶癖面兄弟晶同士が自己調整をして形状歪を緩和している。

### 3. 透過型電子顕微鏡法

#### 3-1 本研究における電子顕微鏡の位置づけ

多結晶体の構造解析を行うために、透過型電子顕微鏡法と粉末X線回折法を併用した実験と解析を行った。透過型電子顕微鏡法と粉末X線回折法とは互いに補完的な関係にある手法として用いている。つまり、局部構造の解析には電子顕微鏡を、平均構造の解析にはX線回折を用いる。また、定性的な解析には電子顕微鏡を用い、定量的な解析にはX線回折を用いている。このような補完的な使い分けはごく一般的に認識されているそれぞれの手法の特徴であるが、本研究の場合、両方の手法を平行して用い、それぞれの結果を互いにフィードバックさせながら柔軟に結びつけて解析を行うことを心掛けた。電子顕微鏡は組織観察やEDXによる組成分析の他、高分解能電顕による格子像観察、電子回折および収束電子回折による結晶点群・空間群の決定などを行った。以下にそれぞれの手法の特徴を述べる。

#### 3-2 高分解能電子顕微鏡法<sup>[6][7][8][9]</sup>



本研究においては、結晶構造の判定や界面構造の推定の目的などで、高分解能電顕法も用いた。高分解能電顕法の最も大きな特徴は、局所領域の原子の配列を直接観察できることにある。本研究においては、高分解能電顕観察は、格子像観察と、動力的回折理論（マルチスライス法）を用いた格子像の計算機シミュレーションとを比較することによって、結晶構造モデルの正否を判断することを行った。マルチスライス法については次項でも述べる。また、界面のような局所領域の構造を推定するためにも用いている。しかしながら、非常に局所的な領域を見ていること、定量化が現時点では困難なことなどから、観察における操作や解析には細心の注意が必要である。

### 3-3. 電子回折法<sup>[10][11]</sup>

電子回折図形から結晶構造を判断するために、電子回折の運動学的理論および動力的理論を用いている。どちらの場合も結晶構造のモデルを作成し、回折強度をこれらの理論に基づいて計算し、観察強度と比較する手法を用いている。運動学的理論では、試料中で電子線は一回だけしか散乱されないとし、回折強度は結晶構造因子の二乗に比例するとされる。この近似は少なくとも消衰距離以内の厚さの試料に対しては有効であるが、それ以上の厚さの試料に対しては動力的回折による寄与が大きくなる。動力的回折理論では、試料中での多重散乱を考慮するもので、電子線の波動方程式をたてて固有値を解くBethe法と、試料をポテンシャル層と伝播層に分けてスライスを作成し、仮定した試料厚さの分だけ散乱過程を繰り返し、散乱強度を計算するマルチスライス法などがある。計算機によって散乱強度を計算する場合は、後者のマルチスライス法が多用される。マルチスライス法の計算機プログラムはいくつか市販されており、また、ソースコードが公開<sup>[12]</sup>されているものもある。本研究ではこれらのプログラムを利用した。なお、この手法は高分解能電子顕微鏡法を用いた格子像観察の像シミュレーションにも用い、仮定した結晶構造モデルの良否を判断するために使用した。

### 3-4. 収束電子回折法<sup>[13][14]</sup>

収束電子回折は、試料に平行な電子線を照射するのではなく、角度を持たせて収束させた電子線を照射して電子回折を得る方法である。入射電子線が角度を持つことにより、



回折斑点が広がり、ディスク状になる。その結果、高次ラウエ帯の反射が顕著に起こるようになり、逆格子の三次元的な情報が得られることになる。この方法は、現在では試料膜厚の測定や転位のバーガスベクトルの決定など種々の目的で利用されているが、本研究では、結晶点群・空間群の決定に用いた。この方法の最大の利点は、微小領域の点群・空間群の決定が行えることにある。すなわち、単結晶を作製することが困難な試料や、析出物などの点群・空間群の決定が行えることである。

この方法の手順の詳細は実際に応用に即して述べるが、歴史的には二つの手法がある。一つは、Buxton et al.<sup>[15]</sup>によって確立された手法で、透過電子線のディスク内の高次ラウエ帯の反射の生成に起因する線 (HOLZライン) の対称性と、回折波を正確なブラッグ条件に合わせた状態で観察された対称要素( $\pm$ DP)から回折群を判定していく方法である。もう一つは、通常の電子回折の観察のように、入射電子線の方向を晶帯軸に合わせた状態で、高次ラウエ帯の反射 (HOLZリング)も一枚のフィルム中に記録する方法である。前者の方法では、それぞれの回折条件に合わせた数枚の写真が必要となるが、その際に電子線照射位置がずれてしまう可能性があることと、本研究で扱う試料はHOLZリングが非常に弱く、対称要素を判定しにくいことなどの理由から、本研究では主として後者の方法を用いた。どちらの方法も、解析の本質は同じであり、次のような手順を踏む。

- ① 種々の方位からの収束電子回折図形を観察し、回折図形中の対称要素を求める。
- ② それらの対称要素の組み合わせから、その入射電子線方位における回折群 (あるいは投影回折群) を判定する。
- ③ 入射電子線の方位と回折群の関係から、結晶点群を求める。
- ④ 動力的消滅則を観察し、結晶点群から空間群を導く。

#### 4. 粉末X線回折の解析法<sup>[16]</sup>

粉末X線回折法は、多結晶あるいは粉末試料を直接用いることができ、実験が比較的簡便であるために、相の同定や格子定数の測定などに広く利用されている手法である。単結晶を作製することが困難な試料の構造解析を行うことが必要な場合、粉末X線回折パターンをパターンフィッティング法を用いて解析することが試みられる。パターンフィッティング法は、計算により粉末回折図形をシミュレートし、観察された回折パターンに最小二



乗法を用いてフィッティングしていく方法である。現在広く用いられているパターンフィッティング法は数種類のものがあるが、本研究では、Pawley法とRietveld法を用いている。

#### 4-1. 格子定数の精密化 (Pawley法) <sup>[17]</sup>

Pawley法は、パターン全体のピーク分解を同時に行い、パターンフィッティングを行う方法である。この方法は格子定数の精密測定や、あるいは種々のフィッティングパラメータの値を求めるために用いられる。この方法では、各回折ピークの位置は格子定数によって拘束されるが、各ピークの積分強度は独立変数として扱われる。したがってピーク強度は結晶構造（原子の位置）に影響されない。最終的に求められるバックグラウンド、ピークシフト、ピークプロファイルなどの関数は、Rietveld法においても同じものが用いられるため、Rietveld法で構造の精密化を始めるときのフィッティングパラメータの初期値として用いる。この解析法の初期値としては、格子定数の概略値が必要である。

フィッティングの良否は信頼度因子で判断する。信頼度因子の定義を次に掲げる。

$$R_p = \frac{\sum |y(2\theta_i)_{obs} - y(2\theta_i)_{calc}|}{\sum |y(2\theta_i)_{obs}|}$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i [y(2\theta_i)_{obs} - y(2\theta_i)_{calc}]^2}{\sum w_i y(2\theta_i)_{obs}^2} \right\}^{1/2}$$

$$R_p(\text{peak}) = \frac{\sum |y(2\theta_i)_{obs} - y(2\theta_i)_{calc}|}{\sum y(2\theta_i)_{obs}^*} (= R^p),$$

$$y(2\theta_i)_{obs}^* = y(2\theta_i)_{obs} - b(2\theta_i)$$

ここで、なお、これらの信頼度因子はRietveld法にも用いられる。

#### 4-2. 結晶構造の精密化 (Rietveld法) <sup>[18]</sup>



Rietveld法も、Pawley法と同様にプロファイルフィッティング法に分類される。Pawley法との最も大きな違いは、各ピークの積分強度が結晶構造の関数になっていることである。したがって、Pawley法で精密化されるパラメータに加えて、構造パラメータを精密化するために用いる。この方法の初期値として、各種フィッティングパラメータの値（概略値）が必要である。フィッティングパラメータはグローバルパラメータ、プロファイルパラメータ、構造パラメータに分類される。フィッティングされるパラメータの一覧を表1-1に挙げておく。

Rietveld法においては、単結晶の構造解析の結果との比較から、信頼度因子として次の値も計算される。

$$R_B = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}} \quad (\text{R-Bragg factor})$$

$$R_F = \frac{\sum |\sqrt{I_{obs}} - \sqrt{I_{calc}}|}{\sum \sqrt{I_{obs}}} \quad (\text{R-Structure factor})$$

ただし、積分強度は計算によって求められる強度である。

Rietveld法のプログラムはこれまでに多く開発されている。本研究ではそのうちPFLS<sup>[19]</sup>とRIETAN<sup>[20]</sup>を用いた。用いている関数や最小二乗法の手法などに多少の差があるが、本質的な違いはない。フィッティングするパラメータの記号の違いを表1-1中に示す。

Rietveld法による結晶構造の精密化を行うためには、かなり信頼できる初期構造モデルが必要である。そのために、本研究では、類似した構造を持つと思われる他合金の構造を用いる（第二章）だけでなく、電子回折、収束電子回折、高分解能電顕観察を通じて構造モデルを構築することも行なった（第三章）。

## 5. 分子動力学法<sup>[21][22]</sup>

第4章において、界面構造を推定するために、分子動力学法を用いたプログラムを作成し、使用した。分子動力学法では、原子をニュートン力学にしたがう質点系として扱い、この原子に作用する力の釣り合いを求め、ポテンシャルエネルギーが最も低くなる配列の仕方を求めるものである。この方法は実現が不可能な理想的な系を計算機でシミュ



表1-1. Rietveld法でフィッティングされるパラメータの主なもの.

		PFLS	RIETAN(94)
グローバルパラメータ	バックグラウンド ピークシフト	b1~b4 t1~t3	b1~b8 Z,Ds,Ts
プロファイルパラメータ	格子定数 FWHM ピーク非対称性 ピーク減衰率 選択配向 スケール因子	a,b,c, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ w1,w2,w3 a1,a2 R p1,p2 S	a,b,c, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ U,V,W As X,Xe p1,p2 s
構造パラメータ	原子座標 占有率 等方性熱振動パラメータ	xj,yj,zj gj Bj	xj,yj,zj gj Bj



レートするために用いられることが多いが、本研究においてはこの方法を双晶界面構造の解析のために用いる。結晶粒界の界面構造の分子動力学法によるアプローチは多くなされているが<sup>23)</sup>、実際の観察結果の解釈に用いるということはあまりなされていない<sup>24)</sup>。実際の計算の詳細については第4章で述べる。

## 6. 研究の目的

電子顕微鏡法や、X線回折法は、マルテンサイトの結晶学的研究に、これまでも広く用いられており、欠くことのできない手法となっている。電子顕微鏡法は、組織観察や欠陥の同定などに対して強力なツールであり、また、X線回折法は単結晶を用いた構造解析や、粉末X線回折法による相の同定、格子定数の測定、ラウエ法による結晶方位関係の測定など幅広く利用されている。さらに最近では、熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金において、マルテンサイト変態機構に関する議論が活発に行われており、また、マルテンサイト変態の電子論的な解釈も試みられるようになってきた。これらのことから、より正確なマルテンサイト相の結晶学的情報を得ることが必要になってきている。しかしながら、多くの場合、マルテンサイト相はいくつかのバリエントが自己調整していることなどから、一般にマルテンサイトの単結晶を作製し、構造解析を行うことは困難である。

また、形状記憶合金や超弾性合金として応用する場合、それらの機能を担っているのはマルテンサイトのバリエント間の界面である。バリエント間界面、双晶界面は、それらの界面構造がマルテンサイトの変形機構に直接影響しており、これらの場合は、マルテンサイト相が単結晶ではないことが重要な要素である。

以上の事情から、マルテンサイト相を多結晶体のまま結晶構造に関する情報を得ること、あるいは異なるバリエントが共存している状態のまま構造に関する情報を得ることが必要になっている。

本研究では、熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金のマルテンサイト相に関して、これらのミクロ的な構造に関する情報を得て、マルテンサイト変態に関する理解を深めることを目的とする。

すなわちこのために、最近発達した新しい回折結晶学的手法等、例えば、Pawley法、Rietveld法、収束電子回折、分子動力学法等を積極的に利用して、マルテンサイト変態研究



の発展に寄与しようとするものである。具体的には、これまで長年にわたって未解決だった問題または最近新しく見出された以下の三つの問題を取り上げる。

①Ti-Ni合金のR相の構造解析，②Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物およびTi<sub>2</sub>(Ni,Cu)<sub>3</sub>の構造解析，③ $\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイト中の第II種双晶の界面構造解析 ( $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト中の双晶界面の解析も含む)。

この中①のR相変態は物性的にきわめて興味深く，形状記憶合金の応用上も重要な変態であるにもかかわらずR相の構造はまだ決定されていない。②Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>相は，Ti-Ni系状態図で現れる準安定相であるが，最近になってこの析出相がマルテンサイト変態をすることが見出されたが，その母相もマルテンサイト相の構造も明らかになっていない。③の第II種双晶はマルテンサイト変態の格子不変変形としてその重要性が近年になって認識されるようになったものであるが，その非有理数で表される双晶界面の構造がどのようなものであるかは未解決である。それぞれの問題の詳細については以下の各章で述べるが，以上を一語でまとめれば，これらの重要な問題を，新しい回折結晶学的手法で解明することが本研究の基本課題である。



## 7. 参考文献

- [1] 大塚和弘：材料テクノロジー18，機能性金属材料，3章，形状記憶合金，東京大学出版会，堂山昌男・山本良一編，(1985).
- [2] 藤田英一：金属物理-材料科学の基礎-，12章，アグネ技術センター，(1996)
- [3] 角野浩二：現代金属物理シリーズIV，金属の強さ，第2版，第5章，変形双晶，鈴木秀次監修，アグネ，1990.
- [4] A.Kelly and G.W.Groves, Crystallography and Crystal Defects, Longman, 1970
- [5] K.Otsuka: Proc. Int'l. Conf. on Martensitic Transformation '86, (1986),35.
- [6] 進藤大輔，平賀賢二：材料評価のための高分解能電子顕微鏡法，共立出版，(1996)
- [7] 堀内繁雄：高分解能電子顕微鏡-原理と利用法-，共立出版，(1988)
- [8] J.C.H.Spence: Experimental High-Resolution Electron Microscopy, Oxford,1988
- [9] High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques, P.Buseck, J.Cowley, L.Eyring ed., Oxford, 1988
- [10] P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicolson, D.W.Pashley, M.J.Whelan: Electron Microscopy of Thin Crystals, 2nd. ed., Krieger,(1977)
- [11] 渡辺伝次郎：金属物性基礎講座3，回折結晶学，日本金属学会編，第5章，電子線回折の理論と応用，丸善，(1981)
- [12] J.C.H.Spence and J.M.Zuo:Electron Microdiffraction ,Plenum press, New York, (1992)
- [13] J.A.Eades:Electron diffraction technique I, chapt. 5, J.M.Cowley ed. IUCr-Oxford, (1992).
- [14] 田中通義：実験物理学講座21，電子回折・電子分光，三宅静雄編，共立出版，1991.
- [15] B.F.Buxton, J.A.Eades, J.W.Steeds and G.M.Rackham, Phil. Trans.,281(1976)171.
- [16] 山中高光：粉末X線回折による材料分析，講談社サイエンティフィック，(1993).
- [17] H.Toraya, The Rietveld method, R.A.Young ed., chapt.14, IUCr-Oxford,1993.
- [18] F.Izumi, The Rietveld method, R.A.Young ed., chapt.13, IUCr-Oxford,1993.
- [19] 虎谷秀穂：コンピュータプログラムPFLS(4.0版)操作マニュアル，1988.
- [20] 泉富士夫：Rietveld 解析システムRIETAN使用手引書，1990.
- [21] 上田 顯：コンピュータシミュレーション-マクロな系の中の原子運動-，朝倉書店，(1990)
- [22] コンピュータアナリシスシリーズ7，原子分子モデルを用いる数値シミュレーション，日本機械学会編，コロナ社，(1996)
- [23] 例えばA.G.Crocker and B.A.Faridi, Acta Metall., 28(1980)549.
- [24] 例えば，石田洋一，市野瀬英喜，森 実，電子顕微鏡，(1984),531



第2章 T-N型変換の原理と基礎知識

この章では、T-N型変換の原理と基礎知識について説明する。

2.1 変換の原理

変換の原理は、変換前後の電圧と電流の関係から説明される。変換前の電圧をV、電流をIとすると、変換後の電圧をV'、電流をI'とすると、変換前後の電圧と電流の関係は、V' = V / (1 - \beta) と I' = I(1 - \beta) と表される。ここで、\betaは変換係数である。この変換係数は、変換前後の電圧と電流の比から求められる。変換前後の電圧と電流の比は、変換前後の電圧と電流の比から求められる。変換前後の電圧と電流の比は、変換前後の電圧と電流の比から求められる。

変換係数は、変換前後の電圧と電流の比から求められる。

2.2 変換の基礎知識

- (1) 変換前後の電圧と電流の関係
- (2) 変換前後の電圧と電流の比
- (3) 変換前後の電圧と電流の比

変換の基礎知識は、変換前後の電圧と電流の関係から説明される。

変換の基礎知識は、変換前後の電圧と電流の関係から説明される。変換前後の電圧と電流の比は、変換前後の電圧と電流の比から求められる。変換前後の電圧と電流の比は、変換前後の電圧と電流の比から求められる。変換前後の電圧と電流の比は、変換前後の電圧と電流の比から求められる。変換前後の電圧と電流の比は、変換前後の電圧と電流の比から求められる。変換前後の電圧と電流の比は、変換前後の電圧と電流の比から求められる。



## 第2章 Ti-Ni合金R相の結晶構造解析

### 1. 緒言

#### 1-1. R相について

R相はNi過剰側の二元系Ti-Ni合金および三元系Ti-Ni-Fe、Ti-Ni-Al合金に現れる相で、冷却過程でマルテンサイト相に先立って現れる。当初はR相変態はマルテンサイト変態の前駆的なものだと考えられていたが、最近では、R相変態はマルテンサイト変態と同様の一次の相変態で、マルテンサイト変態と競合する相変態だと理解されている。R相変態はマルテンサイト変態と比較して変態温度ヒステリシスが2°C程度ときわめて小さいこと、変態温度が室温に近いこと、繰り返し熱サイクルに対する疲労特性がマルテンサイト変態の場合と比べてきわめて優れていること、などの理由から形状記憶合金や超弾性合金として工業的にも広く応用されている。

R相を出現させるには以下の四つの方法が知られている。<sup>[1][2]</sup>

- (1) Ni過剰側Ti-Ni合金の中温(500°C程度)での時効処理
- (2) 加工組織の利用
- (3) 第三元素(Fe, Al)の微量添加
- (4) 繰り返し熱サイクル

(1)は、時効処理でなくても溶体化処理後の炉冷でも良い。この処理の場合は、結晶中に微細なTi<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>析出物を生成させることによってR相を出現させる。

以上の四つの条件から示されるとおり、R相を出現させるためには、何らかの方法(上述の方法)でマルテンサイト変態のMsを相対的に下げ、マルテンサイト変態とR相変態を分離する点にキーポイントはある。しかし、実際に工業的に用いられる場合にはさらに、(i)変態温度やヒステリシスの調整、(ii)繰り返し使用における動作温度や発生力の変化を少なくする等の条件も考慮に入れて、組成、熱処理条件を決め、上記(1)から(4)のどの方法を採用するかを決める。熱処理条件については、一般的には冷間加工後500°C付近の温度で時効処理を施すプロセスをとっている<sup>[3]</sup>。とくに、MsとMs'を分離するためには、Fe, Alといった第三元素を添加する方法がもっとも効果がある。たとえば、Fe元素添加の場合には、添加量が増すとそれに伴いマルテンサイト変態点が大きく下がり、R相への変態温度とマルテンサ



イト変態温度は大きく離れる。この方法で、R相変態とマルテンサイト変態とを分離することができたことによって、R相の組織や機械的性質が明らかになり、R相はマルテンサイト変態の前駆現象ではなくてマルテンサイト変態とは独立の、むしろ競合する変態であることが明らかになった。

† 本論文においては、指数のサフィックスB2は、TiNiの母相を意味する。また、サフィックスRは、R相を意味するが、図表中の回折斑点や回折ピークはすべてR相のものであるので、記号はつけない。なお、R相に対する指数はすべて三方晶で格子をとったときの指数である。

## 1-2. R相の構造、組織、変態機構について

1965年にDautovich and Purdy<sup>[4]</sup>によって発見されて以来、R相は「菱面体晶系」（章末脚注参照）に属する結晶構造を持つとされてきた。それ以降しばらくは、R相の単結晶の作製が困難なことなどから、構造に関する詳細な情報は長く欠落したままであった。1975年に、Vatanayon and Hehemann<sup>[5]</sup>は、彼らが求めた $\alpha_2$ 'Au-Cdの構造および彼らが提案したAu-Cd合金の変態機構との関連性、およびX線プリセッションカメラによる測定から、R相の構造は空間群 $P\bar{3}1m$ の三方晶に属すると類推した。R相の構造や組織についての電子顕微鏡による研究もそれ以後活発に行われた。構造に関連したことでは、Goo and Sinclair<sup>[6]</sup>は電子回折と収束電子回折によってその空間群を $P\bar{3}1m$ であるとし、Vatanayon and Hehemannの考え方を支持した。しかし、R相はB2(CsCl)型の構造を持つ母相が $\langle 111 \rangle_{B2}$ にのびた菱面体格子を持つとする考え方は直感的に理解しやすいこと、<sup>[7][11]</sup> R相の結晶構造が把握されていないことなどの理由で、一般的に認知されるまでには至っておらず、現在でもR相は菱面体であるという認識もある。

上記のように空間群までは報告があるものの、構造については全く報告されていないのが現状である。格子定数に関しては、最近になってAiroldi et al.<sup>[8][9]</sup>が粉末X線回折法を用いて精密解析をおこなった報告をしている。彼らによると、Ti50Ni48Fe2において、測定温度-32°Cで $a=0.73321 \pm 0.00003 \text{ nm}$ ,  $c=0.52804 \pm 0.00003 \text{ nm}$ であった。

そのような状況の中で母相からR相への変態機構に関する研究も多く行われてきた。それは、R相の発見当初から最近まで、R相を独立した相とはせずにマルテンサイト変態の



前駆現象だとする考え方もあったからである。そのため、同時期に出された論文でもR相の取り扱いが異なるなどの混乱が起きていた。R相変態がマルテンサイト変態と切り離すことができるようになってからも、変態機構に関する研究は活発に行われたが、R相の結晶構造が明らかでないことが変態機構を論じるうえで大きな障害になっている。変態機構の議論については後述する。

R相の組織についてはHwang et al.の論文<sup>[10][11]</sup>に詳しい。彼らは変態機構の一つのモデルとして電荷密度波(CDW)モデルを提案し、R相変態を起こす前に現れるというインコメンシユレイト相に関連したテーマで論じている。本章で言及する”R相”は、彼らの論文で”コメンシユレイト相”と呼んでいるものにあたる。変態機構に関しては議論の余地があるが、その電顕による組織写真はR相の組織の特徴のほとんどを網羅している。具体的には、一つの母相結晶の四方向の $\langle 111 \rangle_{B_2}$ をそれぞれc軸とする四つのR相バリエントが生成し、それぞれのバリエントは $\{110\}_{B_2}$ を双晶面とする双晶の関係にあるというものである。母相中を単一バリエントのR相が成長するときは針状の組織として成長する。また、R相中には”逆位相状の”(anti-phase like)ドメイン(APD)のコントラストが観察される、などの報告がなされている。このAPD likeなコントラストについては、Goo and SinclairはR相変態の際に導入されるものとして、逆位相境界と区別してDisplacement boundaryと呼んでいる<sup>[12]</sup>。Hwang et al.の論文は、Feを添加した三元系合金で組織などを論じているが、二元系Ti-Ni合金に析出物を生成あるいは転位などの加工組織を導入してR相を出現させ、構造や組織を論じている論文も多い。それらの論文の多くは電子回折図形や組織の解釈を誤っているので注意が必要である。すなわち、微細な析出物を析出させて、R相を出現させる場合は、単一のR相バリエントのみが生成するとは限らない。その状態で制限視野電子回折を観察すると、構造を見誤る可能性が非常に高い。したがって、電顕でR相の観察を行うためにはFeあるいはAl添加の三元系Ti-Ni-Xを用いるのが安全であると言える。

### 母相-R相の変態機構について

R相は発見当初から変態機構に興味が持たれていたが、その後、Au-Cd合金の $\zeta_2$ マルテンサイトの構造との類似性が指摘されてから<sup>[5]</sup>、格子変位波による変態機構が議論された。X線プリセッション法や電子回折でみられた $1/3\langle 110 \rangle_{B_2}$ の超構造反射から、 $1/3\langle 1\bar{1}0 \rangle_{B_2}\langle 110 \rangle_{B_2}$ の変位波が考えられた<sup>[13]</sup>。Ms直上での母相の中性子回折によるフォノン分散関係測定の



実験の結果<sup>[14]</sup>、 $q=1/3[1\bar{1}0]_{B_2}$ 付近でTA2にソフト化が見られ、このフォノンのソフト化が進行して $\omega=0$ に凍結されればR相が生成されると考えられた。しかし現在では、このフォノンのソフト化が変態に関与するものであることは否定されてはいないが、それが変態を引き起こすトリガーになっていると考えるには無理があるとされている。一方、電子回折の結果から、1/3反射と呼ばれる超構造反射は正確な $q=1/3[100]_{B_2}$ からずれているという指摘がなされ<sup>[10][11]</sup>、R相変態は母相→インコメンシュレイト相→コメンシュレイト相の二段変態であると考えられた。つまり、母相からの冷却の過程で、母相はまずインコメンシュレイト相に変態し、さらに温度を下げるとR相の構造に”lock-in”する。それを説明するために、電荷密度波による変態機構が提唱されている<sup>[10][11][15]</sup>。ところが、Shapiro et al.<sup>[16]</sup>のX線回折の実験の結果では、このずれは逆格子空間の各ブリルアンゾーンで繰り返さず、さらに各格子点のまわりで中心対称性を持っていなかった。このことは、超構造反射の起源が格子変位波か電荷密度波かということ以前に、結晶中に一様に存在する波ではないことを示している。このことをもとに、Yamada et al.は、ソフトモードをもった母相に変態のトリガーとしての欠陥が存在する変態機構のモデルを提案した<sup>[17]</sup>。変態機構についての議論は、以上のような経過をたどってきているが、現時点では、統一した見解は得られていない。少なくとも、母相結晶中にある種の $1/3\langle 1\bar{1}0 \rangle_{B_2} \langle 110 \rangle_{B_2}$ の波が起こり、さらにそれにある種のトリガーとなるものが存在することは確かだと思われる。

一方、Au-Cdの変態機構については、Vatanayon and Hehemannが縦波および横波変位波による変態機構を提案し、彼らが求めた $P\bar{3}1m$ に属する結晶構造への変態を説明した。その後、Ohba et al.<sup>[18]</sup>によって応力誘起の手法によって作製した単結晶を用いた構造解析が行われた。その結果、 $\zeta_2$ マルテンサイトの構造はそれまで考えられてきた空間群 $P\bar{3}1m$ に属するものではなく、空間群 $P3$ に属することが明らかになった。彼らは同時に変態機構についても考察を行い、横波変位波による記述を行った。再三にわたって指摘されてきたAu-Cdの $\beta_2 \rightleftharpoons \zeta_2$ 変態とTi-Niの母相 $\rightleftharpoons$ R相変態の類似性を考えると、Ti-Niの場合も変態機構については再考察が必要だと思われる。

### 1-3. 研究の目的

これまで述べてきたように、Ti-NiのR相の結晶構造については、多くの議論があるにもかかわらず、明らかになっているとはいえない。そこで、本研究では、R相の結晶構造



を粉末X線回折法を用いて明らかにすることを目的とする。

さらに、解析手法のマルテンサイト変態への広範な応用についての可能性を検討する。具体的には、Pawley法やRietveld法といった粉末X線回折法による結晶構造解析の新しい手法の応用を試みる。また、収束電子回折の応用に対してもその適用を検討する。



## 2. 実験方法

上述したように、R相は現時点では単結晶の作製が困難なことから、実験には多結晶試料を用いた。実験は、透過電顕による組織観察および電子回折、X線ディフラクトメータによるX線粉末回折を行なった。どちらの実験も室温で行なった。そこで、室温で安定してR相が現れるような試料を作製した。試料作製条件の詳細は次項以降で述べる。なお、変態点の測定には示差走査熱量測定(DSC)を用いた。DSC測定は試料重量を約20mgに統一したうえで、島津製作所製 DT-40を用いて測定した。

### 2-1. 透過型電子顕微鏡用試料の作製および観察条件

透過型電子顕微鏡観察に用いた試料はいずれも50.75at%Ti-47.75at%Ni-1.50at%Feの三元系の合金であるが、試料は二種類用意した。一つはトーキン株式会社製の直径10mmのロッド状のもので、直径方向にスライスして検鏡用試料とした。もう一種類は同じ配合組成でアルゴンアーク溶解をしたものである。試料素材の純度は次の通りである：Ti, 純度99.50%, Ni, 純度99.97%, Fe, 純度99.90%。なお、溶解はアルゴンガス雰囲気中で行い、溶解した合金を均一化するために、5から6回程度上下をひっくり返して溶解した。これらの試料は湿式切断機および放電加工機によって電顕用の直径3mmのディスクに切り出した後、真空中で1000°Cまたは950°Cで3.6ks保持した後氷水中に急冷する溶体化処理を施した。この試料のDSC測定結果から求めた変態点を表2-1(a)に示す。表から明らかなように、1000°Cで熱処理をした試料では、降温時では、室温でほぼ完全にR相に変態しており、また、950°Cで熱処理をした試料は、室温での電顕観察では、母相とR相とが共存していた。

透過電顕用の試料の作製には、試料厚さが0.2mmになるように機械研磨を施した後、Gatan社製のデンプルグラインダModel656を用いて試料中央部をくぼませた。最終研磨には電解研磨を用いた。研磨条件は次の通りである。

電解研磨装置：STRUERS社製 TENUPO III

研磨液：H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(36N, 20vol%)+CH<sub>3</sub>OH(80vol%)

研磨温度：5°C



表2-1. DSCによって測定したR相変態温度とマルテンサイト変態温度

(a)Ti-47.75at.%Ni-1.50at.%Fe

試料	熱処理温度	冷却時				加熱時 (逆変態)	
		Ms'	Mf'	Ms	Mf	As	Af
Ti-47.75Ni-1.50Fe	1000°C	31.3°C	15.2°C	-0.1°C	-14.0°C	17.8°C	41.0°C
Ti-47.75Ni-1.50Fe	950°C	33.8°C	25.0°C	-2.8°C	-18.0°C	21.2°C	40.6°C

(b)Ti-50.23at.%Ni

試料	熱処理温度	冷却時				加熱時 (逆変態)	
		Ms'	Mf'	Ms	Mf	As	Af
Ti-50.23Ni	500°C	50.0°C	44.0°C	11.0°C	-9.0°C	48.0°C	54.0°C



電圧：20V, 電流：0.25A

観察に用いた電子顕微鏡はJEOL, JEM-2000FXIIのサイドエントリータイプの試料ホルダを装備したもので、加速電圧はおもに200kVで観察をおこなった。観察の目的によっては、加速電圧を変えた。観察はすべて室温(22°C)でおこなった。

動力学的回折を考慮した強度計算は、マルチスライス法を用いた。使用したプログラムはMacTempas<sup>[19]</sup>とZuoによって作成されたもの<sup>[20]</sup>である。後者は公開されているFORTRANのソースプログラムを利用した。同じ条件で計算した場合は等しい結果がでたので、以後、どちらのプログラムを用いて計算した結果かは記述しない。

## 2-2. X線ディフракトメータ用試料の作製および測定条件

ピークが良く分離した良い回折図形を得るために、数種類の試料を作製した。電顕用試料と同じ三元系Ti-Ni-Fe合金のサンプルも用いたが、よいX線回折図形は得られなかったため、最終的に古河電工製Ti-50.23at%Niの直径1mmのワイヤ状試料の回折図形を解析に用いた。このサンプルにおいても、熱処理方法、機械研磨の有無、酸研磨の有無、電解研磨の有無、試料ホルダ内でのサンプルの並べ方などを変えて測定を繰り返した。

解析に用いた回折図形のための試料の作製条件は次の通りである。

加工上がりの状態から500°Cで3.6ks時効後炉冷。酸研磨なし、電解研磨なし。

ワイヤの直径方向にスライスし、試料ホルダ内に並べて機械研磨。

この条件で作製した試料のDSC測定による変態点は、表2-1(b)に示す通りで、この試料は室温では完全にR相の状態になっていた。この条件で作製した試料による測定結果が最も良くそれぞれのピークが分離しており、また、析出物によると思われるピークが最も少なかった。

X線回折の測定条件は以下の通りである。

X線ディフракトメータ：島津製作所製 XD-610

電圧：40kV

電流：30mA

スリット：SS（空気散乱防止スリット）：1deg.



DS (発散スリット) : 1deg.

RS (検出スリット) : 0.3mm

スキャンモード : step scan

プリセットタイム : 4sec.

ステップ幅 : 0.02(deg./step)

波長 : 0.15418nm (Cu Target)

分光器 : グラファイト

測定は  $30\text{deg.} \leq 2\theta \leq 100\text{deg.}$  の範囲で、室温で行なった。

### 2-3. X線回折データの解析方法および構造モデル.

データの解析には、それぞれの解析の目的に応じたプログラムを用いた。回折ピークのプロファイル型を決める目的では、プロファイルフィッティング法を用いた。使用プログラムはPROFITである。つぎに、格子定数の精密解析およびRietveld法のフィッティングパラメータの初期値の決定にはPawley法を用いた。使用プログラムはWPPDである。最終的な構造パラメータの精密化のためには、Rietveld法を用いた。使用したプログラムはPFLSである。いずれのプログラムもTorayaによって開発されたもので、広く利用され、信頼できるものである。

構造パラメータの初期値として、三つの構造モデルを作製した。二つは空間群 $P\bar{3}1m$ に属するもので、本論文では、今後それぞれ $P\bar{3}1m(1)$ モデル、 $P\bar{3}1m(2)$ モデルと呼ぶ。 $P\bar{3}1m(1)$ モデルは、Vatanayon and Hehemann<sup>[5]</sup>によってAu-Cd合金の $\zeta_2'$ マルテンサイトの構造モデルとして報告されたものを基にしている。 $P\bar{3}1m(2)$ モデルは、Shapiro et al.<sup>[16]</sup>によって提案されたTi-Ni-Fe合金の母相の散漫散乱の測定から予測される変態機構から導き出される構造を基にしている。一方、三つ目のモデルは空間群 $P3$ に属するものである。この構造モデルはOhba et al.<sup>[18]</sup>によって解析されたAu-Cd合金の $\zeta_2'$ マルテンサイトの構造を基にしている。それぞれの構造初期モデルの座標を表2-2に示す。



表2-2. Rietveld法の解析のための結晶構造の初期モデル. (a) P3モデル. 空間群P3に属するモデル. Ohba et al.が求めた $\zeta_2$ 'Au-Cdのものに準ずる. (b)  $P\bar{3}1m(1)$ モデル. 空間群 $P\bar{3}1m$ に属するモデル. Vatanayon and Hehemannが求めた $\zeta_2$ 'Au-Cdのものに準ずる. (c)  $P\bar{3}1m(2)$ モデル. 空間群 $P\bar{3}1m$ に属するモデル. Shapiro et al. が提案したTi-Niの変態機構に基づくもの.

**(a) P3 model**

Ti	x	y	z
1a	0	0	0.0000
1b	1/3	2/3	0.1510
1c	2/3	1/3	0.0000
3d	0.3333	-0.0192	0.4160
3d	0.6921	0.0253	0.7080
Ni			
1a	0	0	0.5070
1b	1/3	2/3	0.6500
1c	2/3	1/3	0.5060
3d	0.3333	-0.0220	0.9130
3d	0.6667	0.0140	0.2110

**(b)  $P\bar{3}1m(1)$  model**

Ti	x	y	z
1a	0	0	0
2c	1/3	2/3	0
6k	0.3080	0	0.6920
Ni			
1b	0	0	1/2
2d	1/3	2/3	1/2
6k	0.3080	0	0.1920

**(c)  $P\bar{3}1m(2)$  model**

Ti	x	y	z
1a	0	0	0
2c	1/3	2/3	0
6k	0.3047	0	0.3594
Ni			
1b	0	0	1/2
2d	1/3	2/3	1/2
6k	0.3038	0	0.8453



### 3. 実験結果および考察

#### 3-1. 透過型電子顕微鏡による組織観察

Ti-47.75at.%Ni-1.50at.%Fe合金の電顕観察の結果のいくつかの例を以下に示す。以下に示す組織写真及び電子回折図形はすべてトーキン製のロッド状試料から切り出したものであるが、アーク溶解を用いて作製した試料についても顕著な違いは見られなかった。図2-1は典型的なR相の組織で、互いに双晶の関係にある結晶で自己調整している。この写真のようにR相のバリエントは粒界を越えて連続して成長しているように見えることが多い。また、電顕で見える限りでは、R相のバリエントの自己調整は図2-1のようにバンド状の双晶の形態をもって二つのバリエントで行っている場合と、次の図2-2のようにいくつかのバリエントが組み合わさっている場合との二種類がある。図2-2は、母相の単結晶領域が三つのR相バリエントで自己調整している様子である。電子回折図形(a)は拡大像中の領域aおよびa'のバリエントのものであり、同様に電子回折図形(b),(b'),(c)はそれぞれ領域b,b',cに対応している。すべてのバリエントからの回折図形は母相の $\langle 111 \rangle_{B_2}$ に由来しており、いくつかのバリエントが組み合わさって自己調整している様子がわかる。自己調整はすべてこのような双晶の形態で行われるが、その双晶界面は $\{112\}_R$ の複合双晶である。図2-3に双晶界面の格子像を示す。双晶界面はedge-onである。写真左側の双晶界面は、界面付近に多少の歪コントラストは見られるものの非常にシャープな界面である。一方、それと平行に走る写真右側の双晶界面は界面の凹凸が激しく、歪コントラストも分散している。このことから、双晶界面は曲がりやすく、移動しやすいものだと考えられる。

図2-4は母相とR相との境界である。この試料はR相変態温度が室温に近いので、母相とR相とが共存した状態が観察できる。さらに、母相中でのR相の生成や成長も電子線のビームの強弱を変えるだけで、試料冷却ホルダなしで観察できる。図2-4はその一例で、左側が母相、右側がR相である。この母相-R相界面は電子線照射条件を変えるだけで容易に移動する。この界面付近の母相、R相のそれぞれの領域から撮った電子回折図形が(a),(b)である。母相で傾斜条件を合わせているので、R相の方ではon axisからずれている。これは母相とR相との結晶方位関係から、これらの方位が平行からずれているためである。また、この場合の母相-R相界面はかなり湾曲しているが、試料の厚さが一定ではないことが影響していると考えられる。





図 2-1 Ti-47.75Ni-1.50Fe(at.%)におけるR相の形態の電顕観察例. R相は互いに複合双晶の関係にあるバリエントがバンド状に並び, 自己調整を行っている. 各バリエントは粒界を挟んでも繋がっているように見える.



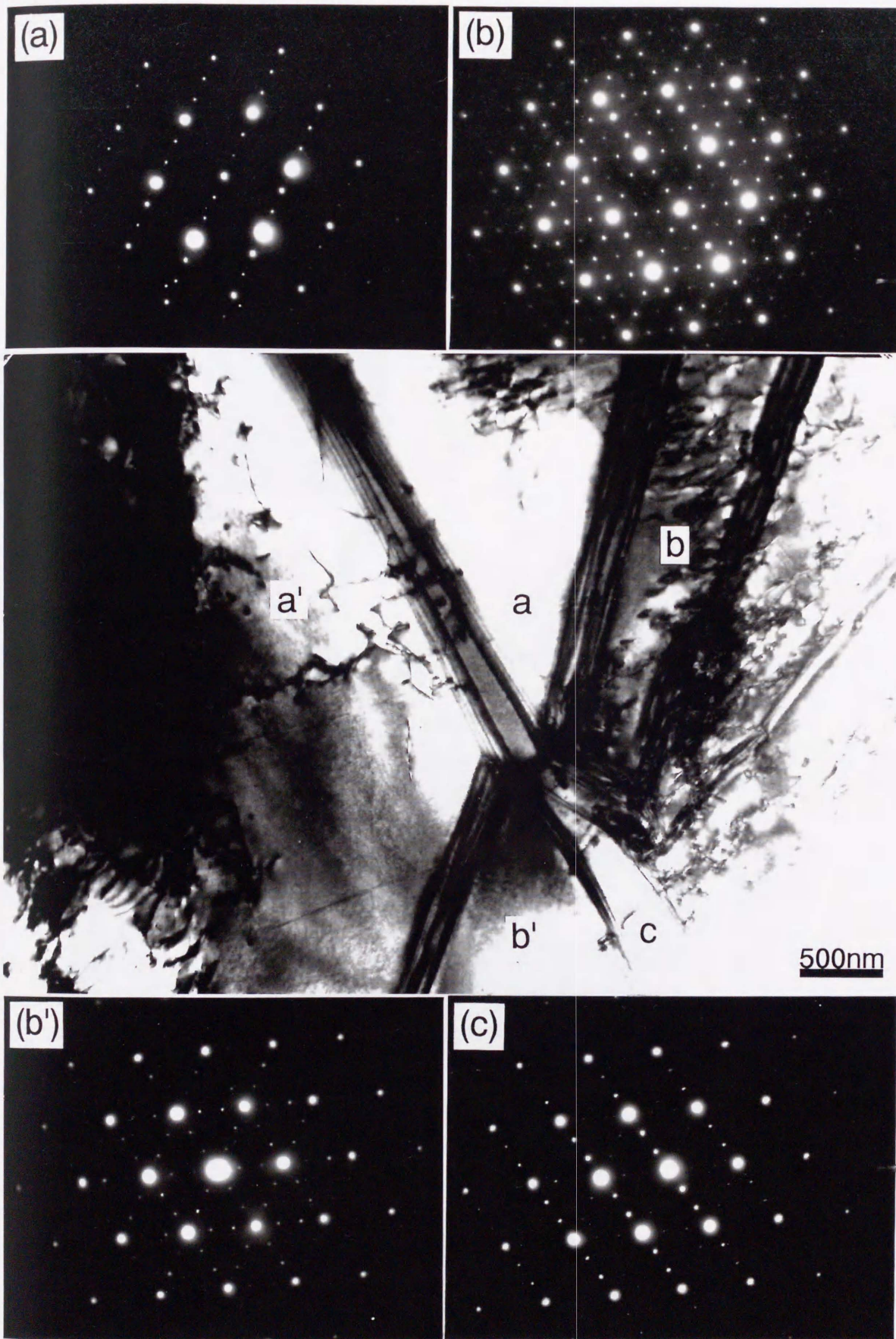


図 2-2 Ti-47.75Ni-1.50Fe(at.%)におけるR相の形態の電顕観察例。R相はいくつかのバリエントが組み合わさって自己調整している。(a),(b),(b'),(c)はそれぞれ像中のa,b,b',cの領域からとった電子回折図形で、すべて母相の $\langle 111 \rangle$ に由来している。



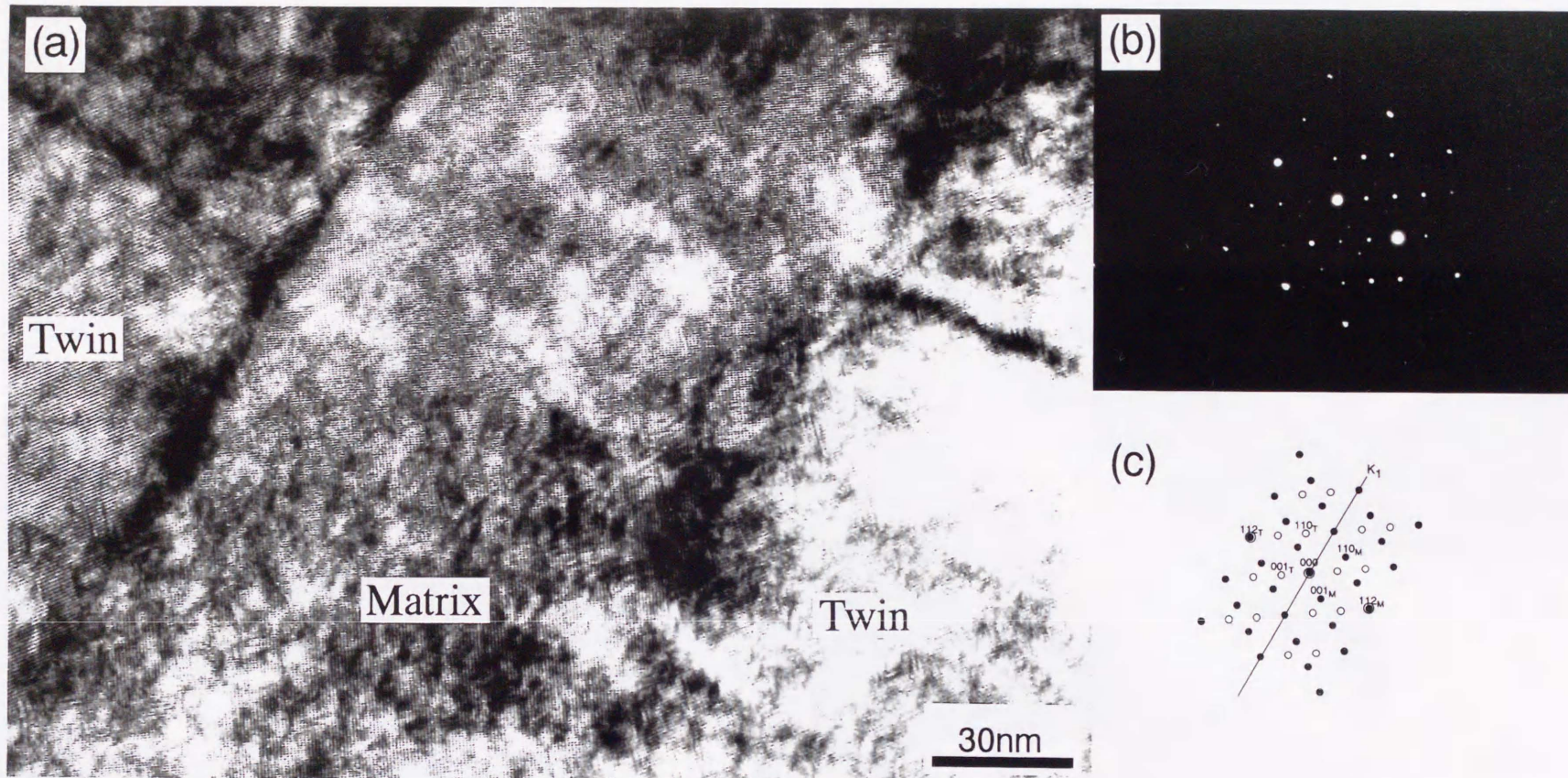


図 2-3 Ti-47.75Ni-1.50Fe(at.%)R相の複合双晶. (a)多波格子像. 双晶界面は  $\{112\}$ で, 入射電子線に対して平行. (b) (a)に対応する電子回折図形. (c) 電子回折図形(b)のキーダイアグラム.



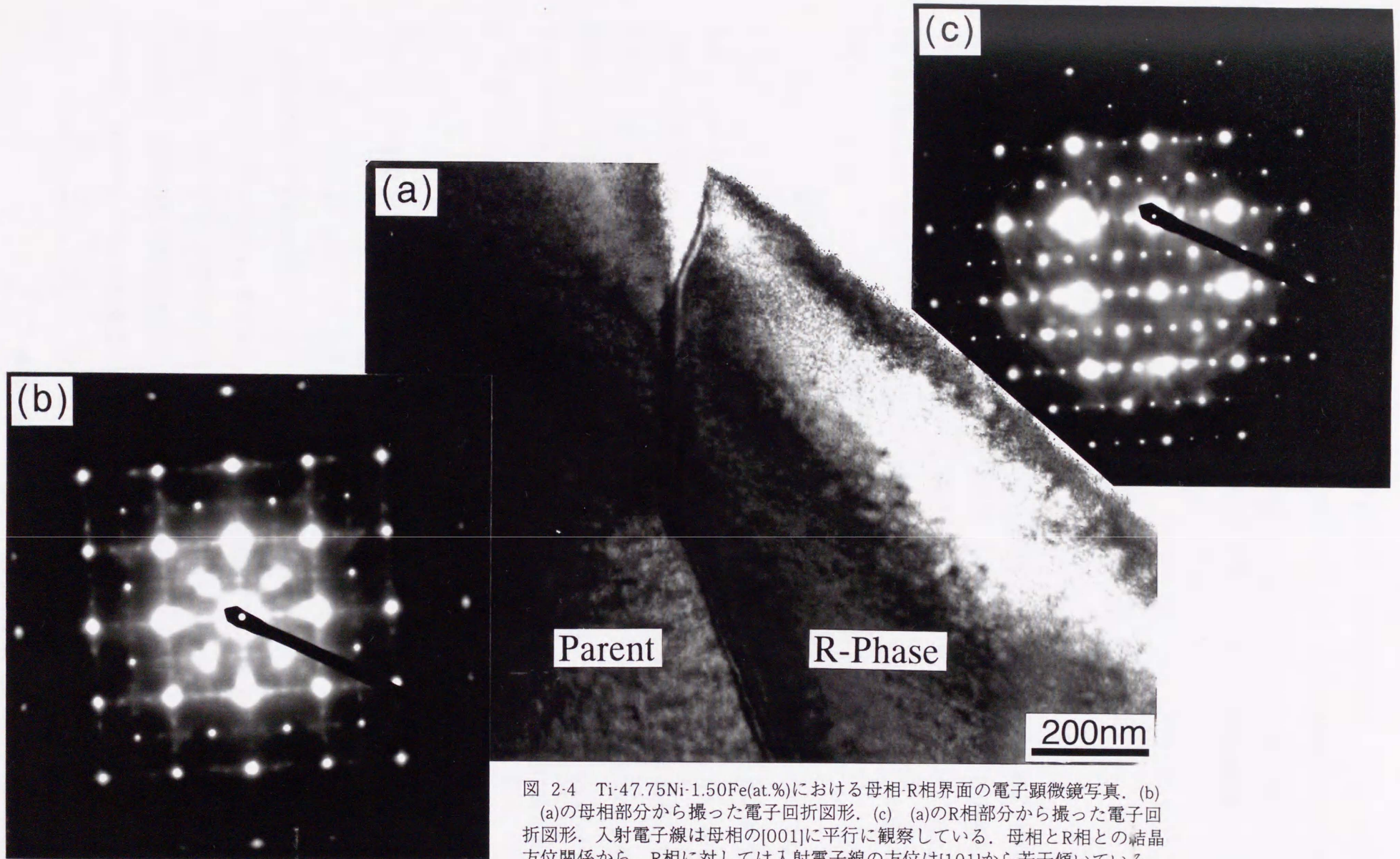


図 2-4 Ti-47.75Ni-1.50Fe(at.%)における母相-R相界面の電子顕微鏡写真. (b) (a)の母相部分から撮った電子回折図形. (c) (a)のR相部分から撮った電子回折図形. 入射電子線は母相の[001]に平行に観察している. 母相とR相との結晶方位関係から, R相に対しては入射電子線の方位は[101]から若干傾いている.



以上、典型的なR相の組織写真をいくつか挙げたが、これらの写真のように、この三元系Ti-Ni-Fe合金のR相においては、転位や顕著な歪コントラストのない単結晶領域から室温で制限視野電子回折をとることは十分可能であった。一方、二元系Ti-Ni合金の場合では、加工組織または微細なTi<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>析出物を導入しないとR相が現れないので、制限視野電子回折でR相の構造を論じるには適当ではない。

### 3-2. 電子回折図形とその解析

観察した16の方位からの電子回折図形を図2-5に示す。すべて、明確に単結晶の領域から撮影した。格子定数はGoo and Sinclair<sup>6)</sup>にしたがい、 $a=0.735$ ,  $c=0.528$ nmの三方晶とし、R相に特有な、“1/3反射”（母相の110の1/3の位置にこの反射が現れるのでこう呼ばれる）を $(010)_R$ として指数付けを行った。すべての電子回折図形で、この格子定数で矛盾なく指数をつけることができた。それぞれの写真の電子線入射方位は図の脚注に示す。

もっとも特徴的な電子回折図形は図2-5(a)の $[001]_R$ に平行に電子線を入射したものである。このパターンでは基本反射である300, 030, 330の三方向にそれぞれの1/3の位置にある、いわゆる1/3反射と呼ばれる100, 010, 110の超構造反射がみられる。この1/3反射が一方向にしか現れない $[20\bar{1}]_R$ の電子回折図形を図2-5(d)に示すが、これが60度ずつ回転して重なったパターンも $[001]_R$ のものと非常に良く似ているので注意が必要である。どちらも母相の $[111]$ に由来するものである。とくに、析出物を導入して生成したR相の場合はR相バリエーションが非常に細かく、四つのバリエーションが自己調整して同時に電子回折図形上に現れることがあり、そのような場合に間違えやすい。

#### 3-2-1. 運動学的回折理論による解析

良く知られているように、電子回折の場合は物質と電子線との相互作用が大きいため、散乱強度による結晶構造の評価という点では、厳密には電子回折の運動学的理論は成り立たない。しかしながら、本実験のように、初期結晶構造モデルの良否を確かめるといふ定性的な目的のためには意味があると考えられる。電子回折の動学的回折理論による取り扱いや、粉末X線回折の解析については次節以降で述べるが、その定性的根拠となるものである。方法としては、初期構造モデルを仮定し、その構造因子を計算して観察結果の



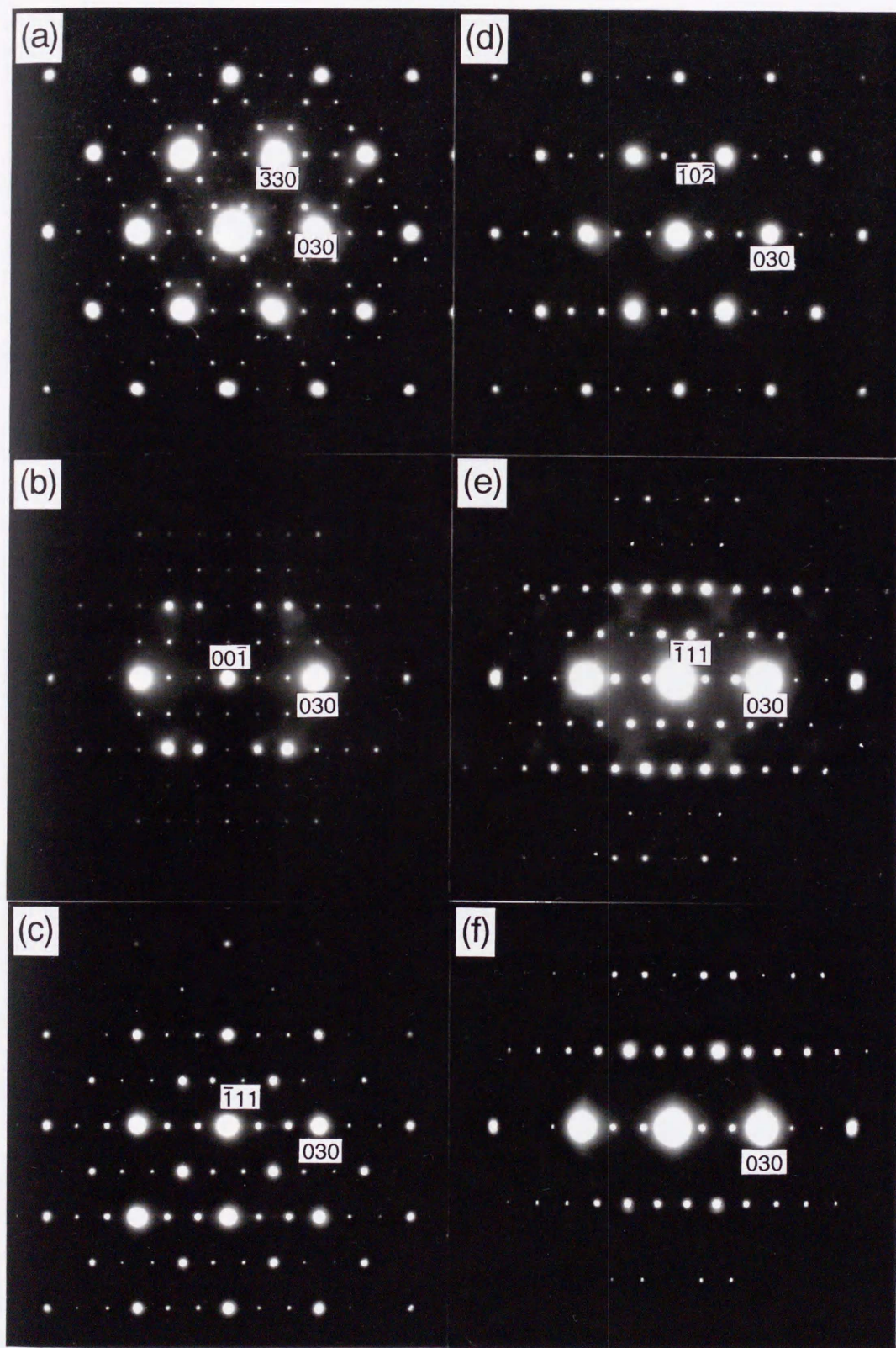


図 2-5 Ti-47.75Ni-1.50Fe(at.%)におけるR相の電子回折図形。入射電子線の方  
位は以下の通り。

(a) [001], (b) [100], (c) [101], (d)  $[\bar{2}01]$ , (e) [111],



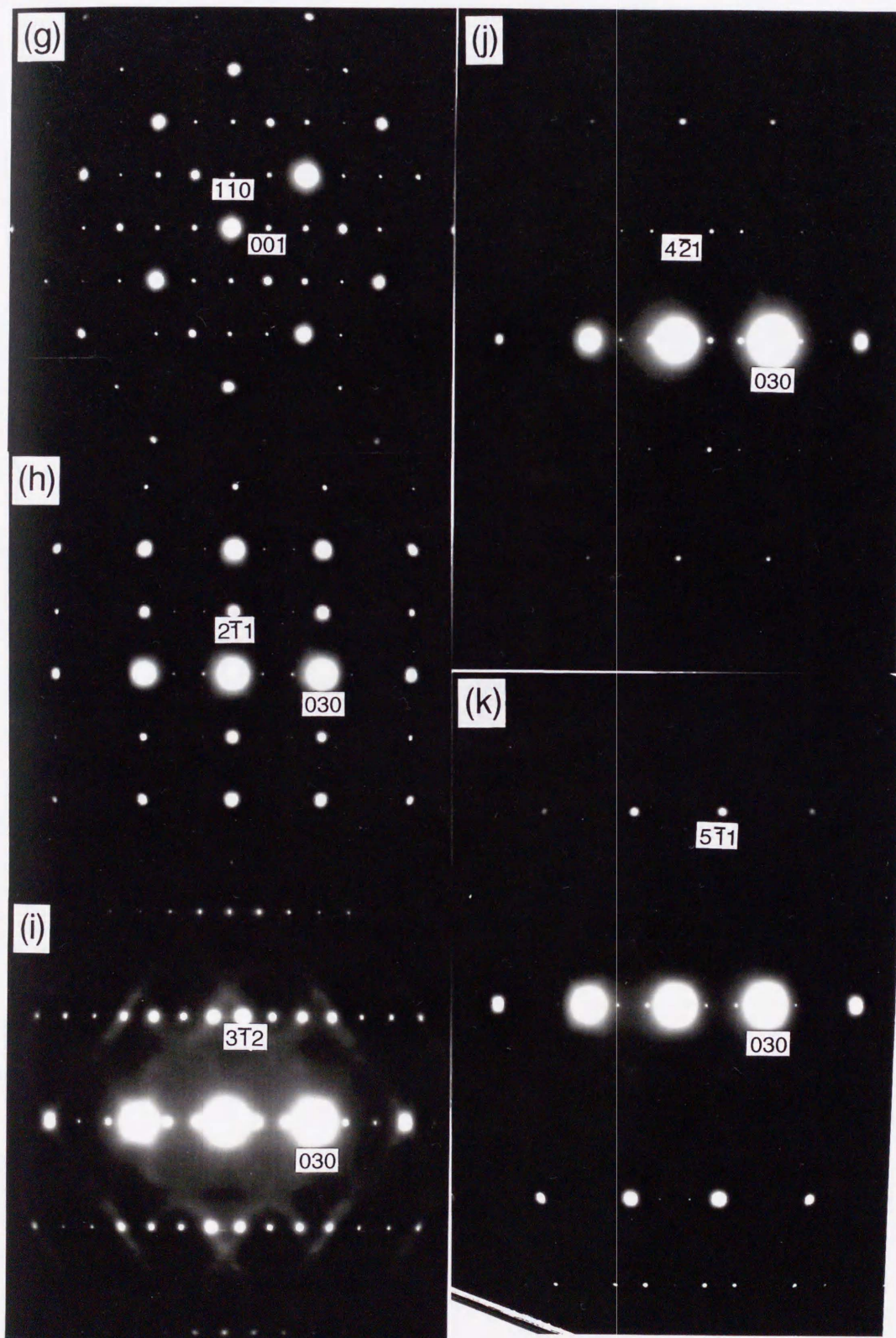


図 2-5 Ti-47.75Ni-1.50Fe(at.%)におけるR相の電子回折図形. 入射電子線の方位は以下の通り. (続き)  
 (g)  $[1\bar{1}0]$ , (h)  $[\bar{1}02]$ , (i)  $[\bar{2}03]$ , (j)  $[\bar{1}04]$ , (k)  $[\bar{1}05]$ .



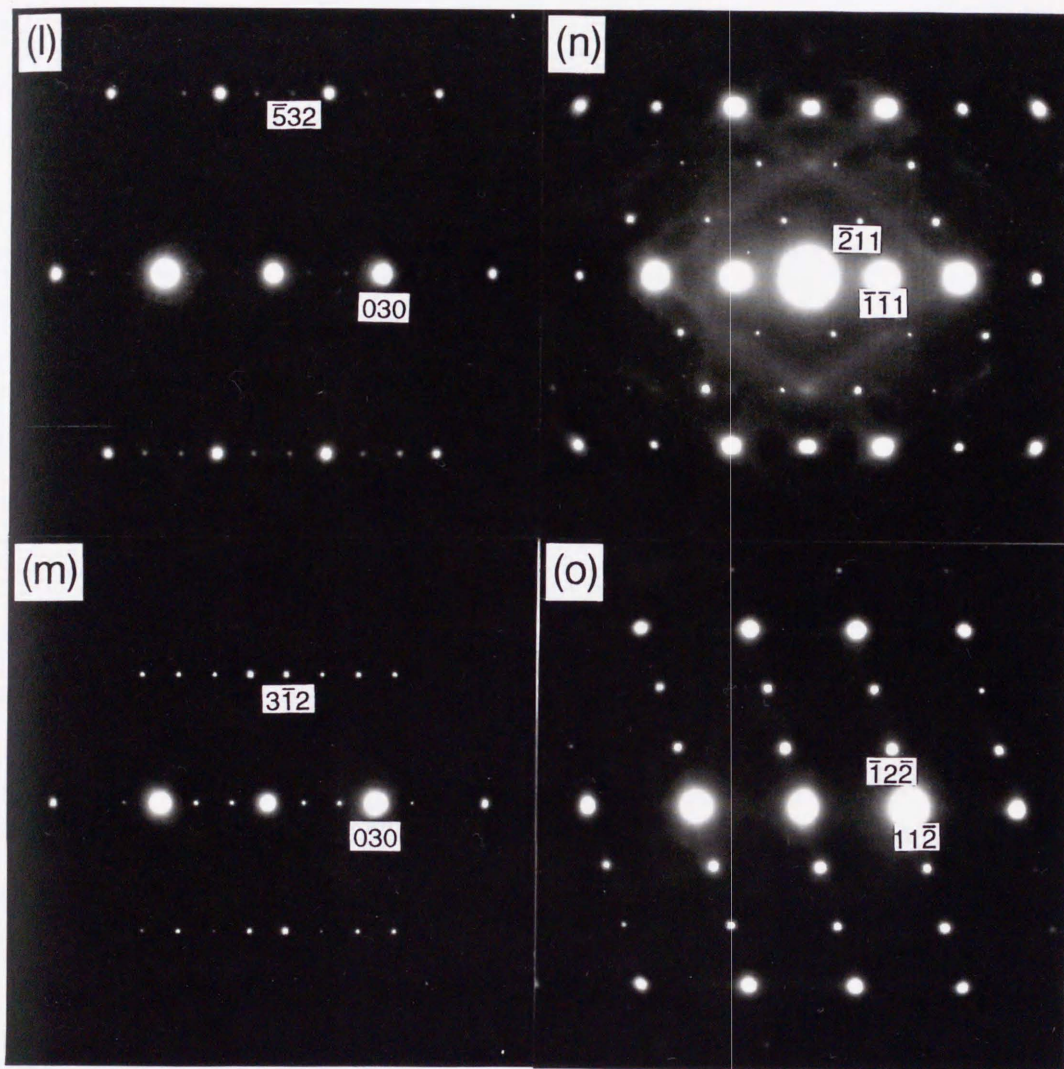


図 2-5 Ti-47.75Ni-1.50Fe(at.%)におけるR相の電子回折図形。入射電子線の方位は以下の通り。(続き)  
 (l)  $[\bar{2}0\bar{5}]$ , (m)  $[\bar{2}0\bar{3}]$ , (n)  $[213]$ , (o)  $[\bar{2}\ \bar{4}\ \bar{3}]$ .



強度比と比較した。

まず、初期構造モデルとして次の二つのモデルを考えた。

(1) 空間群P3に属するモデル(P3 model)

このモデルはOhba et al.によって求められたAu-Cd合金の $\zeta_2'$ マルテンサイト相の構造である。

(2) 空間群 $P\bar{3}1m$ に属するモデル( $P\bar{3}1m(1)$  model)

このモデルは、Vatanayon and HehemannによってAu-Cd合金の $\zeta_2'$ マルテンサイト相の構造に対して提出されたモデルである。前述したように、現在では、Au-Cd合金の $\zeta_2'$ マルテンサイト相に対しては応力誘起の手法によって作製した単結晶を用いたOhba et al.の結果の方が正しいということがわかっている。しかしながら、現在Ti-Niに対してもこのモデルが議論され、空間群が $P\bar{3}1m$ であると報告されているのでこれをそのまま用いることにする。ただし、このモデルを直接Ti-Niに適用すると、TiとNiの原子半径の和が原子間距離よりも近くなってしまうので、そうならないように適宜補正したモデルも別に作製した。また、空間群 $P\bar{3}1m$ に属するモデルはこれらのほかにも三種類作製したが、結果に大きな違いはみられなかったので、ここではVatanayon and Hehemannのオリジナルによるモデルで代表させる。このモデルの原子座標は実験方法の所で掲げたとおりである。(表2-2)

上記のモデルから計算した構造因子の値と観察した電子回折図形の強度とを目測で比較した。その結果の例を図2-6から2-10に示す。これらのすべての図において、図中(a)は観察した電子回折図形、(b)、(c)はそれぞれ空間群P3のモデル(P3 model)から計算したキーダイアグラム、空間群 $P\bar{3}1m$ のモデル( $P\bar{3}1m(1)$  model)から計算したキーダイアグラムを示している。図中(b),(c)のキーダイアグラムの各逆格子点上の円の大きさは構造因子の二乗、つまり計算上の強度に比例している。強度のスケールは任意である。

まず、図2-6は入射電子線の方位は $[001]_R$ である。上述したように、この方位はR相にもっとも特徴的であるとされている方位である。(a)を(b),(c)と比較すると、(b)も(c)もパターンに顕著な違いがみられないことがわかる。(b)において、 $h00$ ,  $k00$ ,  $h\bar{h}0$ の超構造反射は実測よりも小さく見えるが、これらの実測強度は二重回折で理解できる。(c)においても同様である。したがってこのパターンだけからはどちらのモデルがより正しいかを判断するの



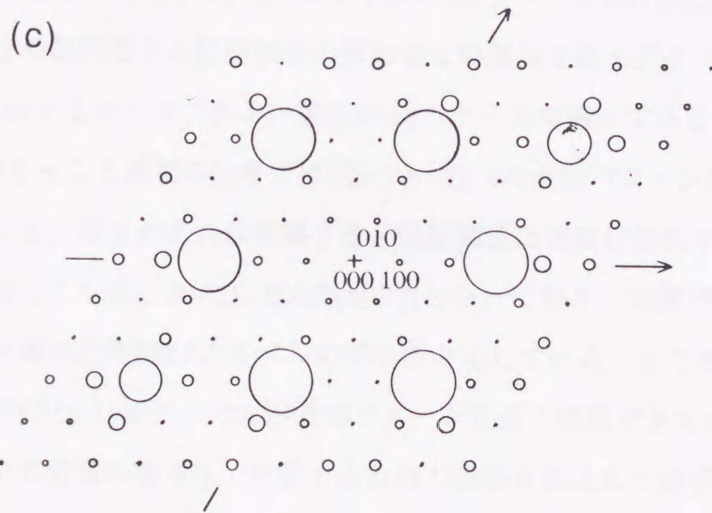
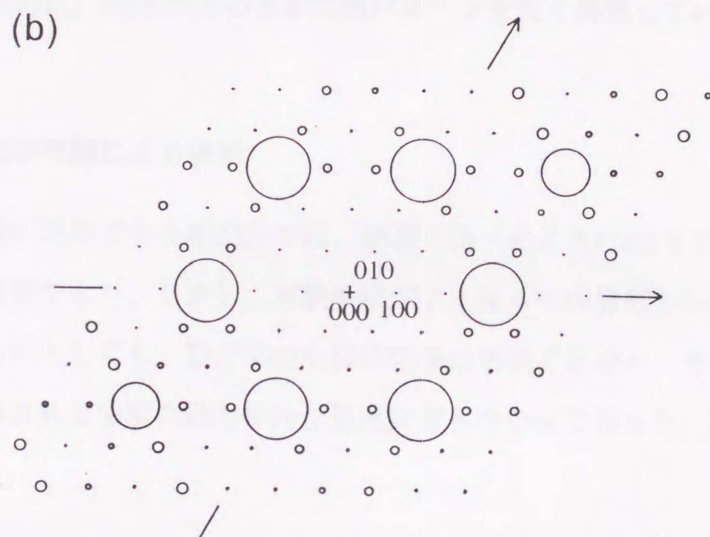
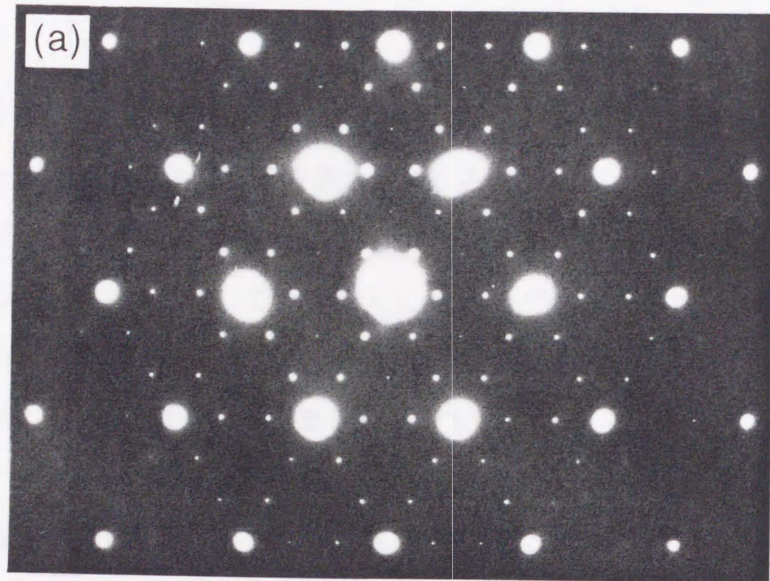


図 2-6 Ti-47.75Ni-1.50Fe(at.%)R相の[001]入射の電子回折図形と、運動学的回折理論を用いた計算による回折強度との比較。(a) 観察結果。(b) P3モデルから計算した強度分布。(c)  $P\bar{3}1m(1)$ モデルから計算した強度分布。



は難しい。

図2-7は入射電子線の方位が $[100]_R$ である。この方位のパターンにおいては二つのモデルの計算によるキータイアグラムに顕著な違いが現れる。パターン全体をみても $P\bar{3}1m$ モデルよりもP3モデルの方がよりよく実測パターンを説明できることがわかるが、もっとも大きな差が現れるのは $hk2(l=2)$ の列で、これを拡大したものが図2-8である。(b)のP3モデルは実測パターンと同様に $I(002) \ll I(012) \ll I(022) \gg I(032)$ となっているが、(c)の $P\bar{3}1m$ モデルはそれが再現できない。図2-9、2-10はそれぞれ電子線入射方位が $[201]_R, [101]_R$ のものである。どちらの場合でも $P\bar{3}1m$ モデルの計算結果において030強度に対して030以外のB2の基本反射に相当する反射の強度が極端に小さくなっているという点で実測パターンと合わない。これらのことから、全体的に、P3モデルの方が実測パターンを良く再現しているといえる。

### 3-2-2. 動力学的回折理論による解析

運動学的回折理論が適用できる範囲内では、前項で述べたようにP3モデルの方がより良く実測パターンを説明できた。しかし、実験手法がフィルムへの撮影という点で、厳密な定量的評価ができないとしても、動力学的な回折効果は無視できない。そこで、上記の二つのモデルから期待される強度の動力学的な強度計算も合わせて行った。計算にはマルチスライス法を用いた。

図2-11にその計算結果の例を示す。(a),(b)はそれぞれP3モデルの $[100]_R, [001]_R$ に平行に電子線を入射した場合の試料厚さと回折強度の計算値との関係を示すグラフで、(c),(d)はそれぞれ $P\bar{3}1m$ モデルに対するグラフである。強度はlogスケールで書いてある。(a)は、図2-7に対応するが、この図をみると最初の $\xi_g$ までは図2-7と図2-8の実測パターン通りの強度の強弱関係が再現されている。厚さがそれ以降増すと、強度関係は複雑に変化する。一方、(c)は、どの試料厚さに対しても常に $I(002) \gg I(012), I(022)$ となっており、実測パターンは全く再現されない。この結果は空間群P3のモデルの妥当性を示している。ところが、(b)と(d)とを比較すると、空間群 $P\bar{3}1m$ のモデルの方が実測パターンを良く説明できているように見える。ただし、この方位の計算の場合は、比較する反射の指数を変えると結果も変わってくる。どちらのモデルでも、どの厚さに対しても、図2-6に図示した強度の強弱関係をほぼ保持する。つまり、動力学的回折を考慮して強度の厚さ依存性をみた場合には、どちらのモデルが妥当かを断定できるほど良い計算結果は得られなかった。その理由については3-4



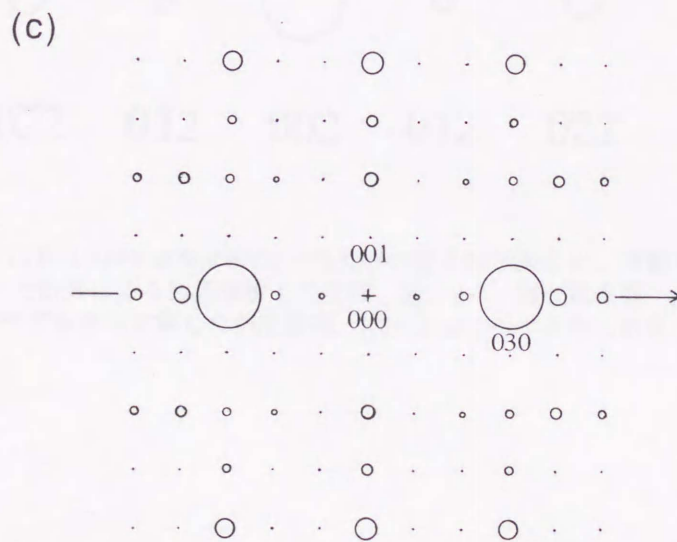
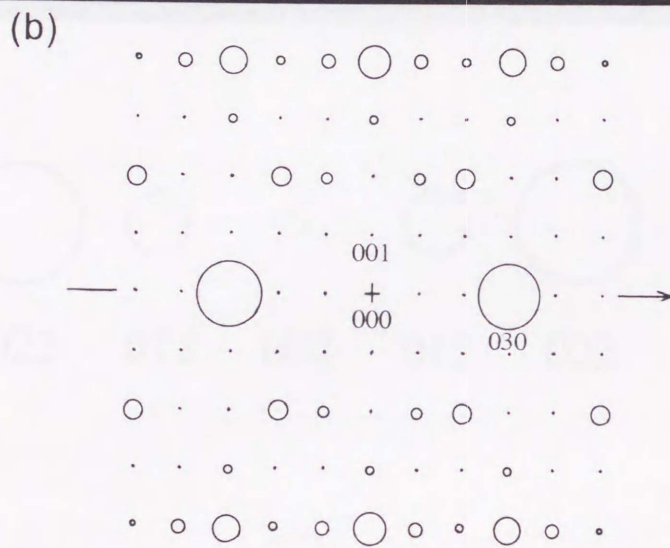
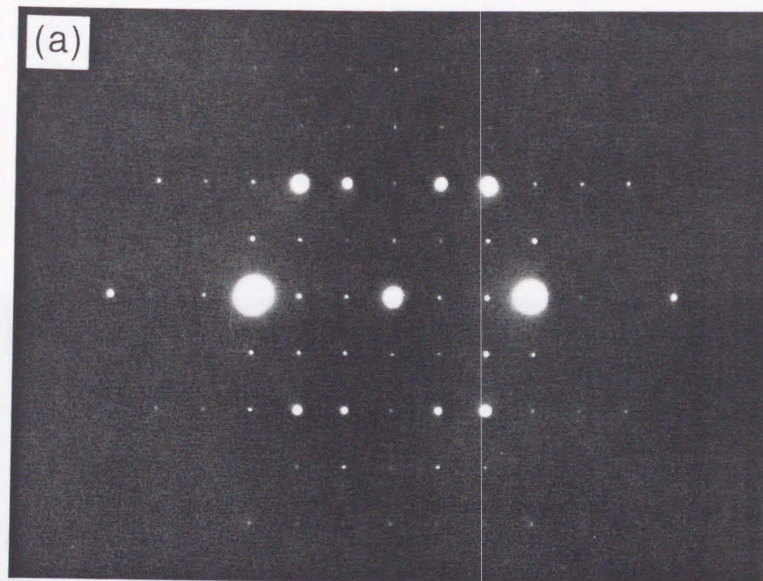


図 2-7 Ti-47.75Ni-1.50Fe(at.%)R相の[100]入射の電子回折図形と、運動学的回折理論を用いた計算による回折強度との比較。(a) 観察結果。(b) P3モデルから計算した強度分布。(c)  $P\bar{3}1m(1)$ モデルから計算した強度分布。



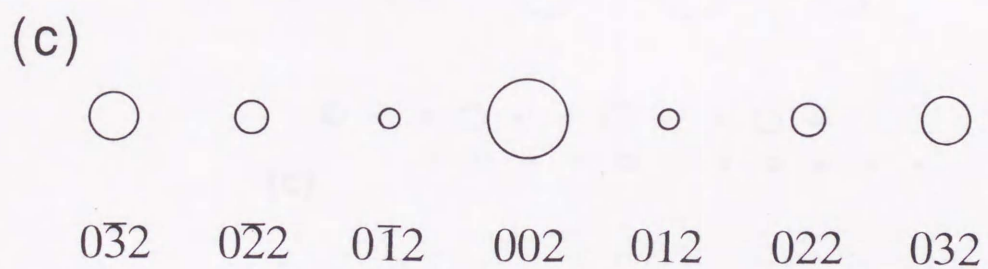
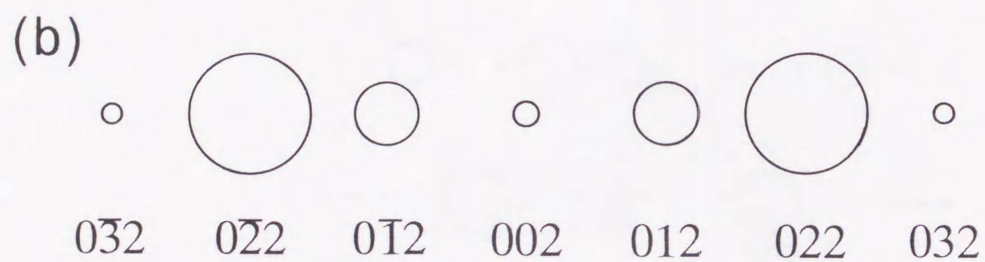
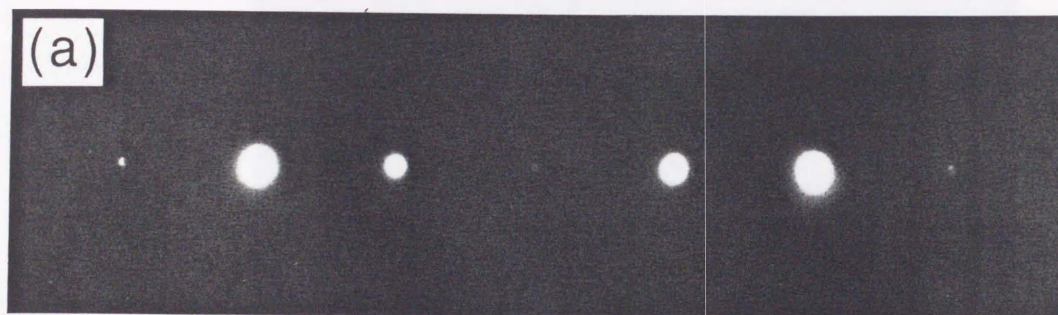


図 2-8 Ti-47.75Ni-1.50Fe(at.%)R相の[100]入射の電子回折図形と，運動学的回折理論を用いた計算による回折強度との比較．図2-8の一部の拡大図．(a) 観察結果．(b) P3モデルから計算した強度分布．(c)  $P\bar{3}1m(1)$ モデルから計算した強度分布．



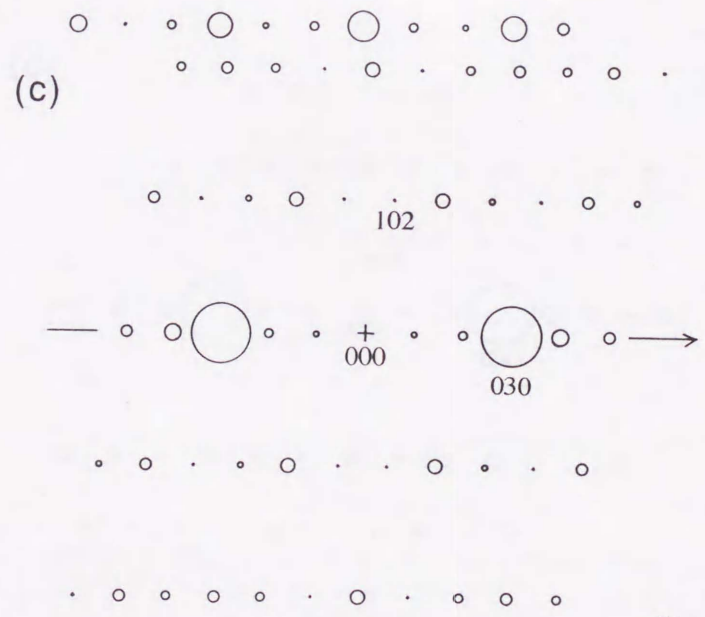
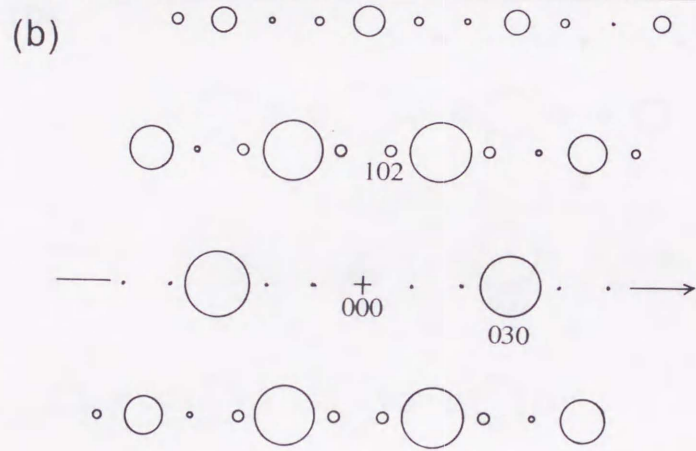
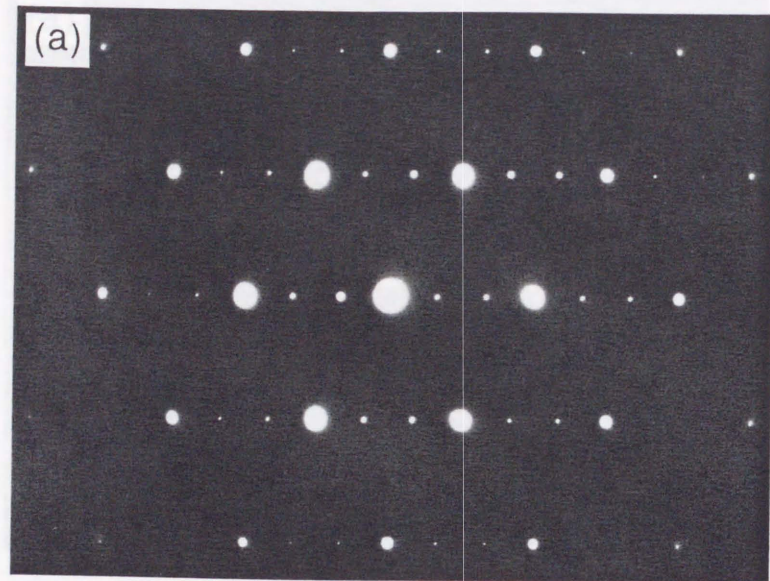


図 2-9 Ti-47.75Ni-1.50Fe(at.%)R相の $[\bar{2}01]$ 入射の電子回折図形と、運動学的回折理論を用いた計算による回折強度との比較. (a) 観察結果. (b) P3モデルから計算した強度分布. (c) P31m(1)モデルから計算した強度分布.



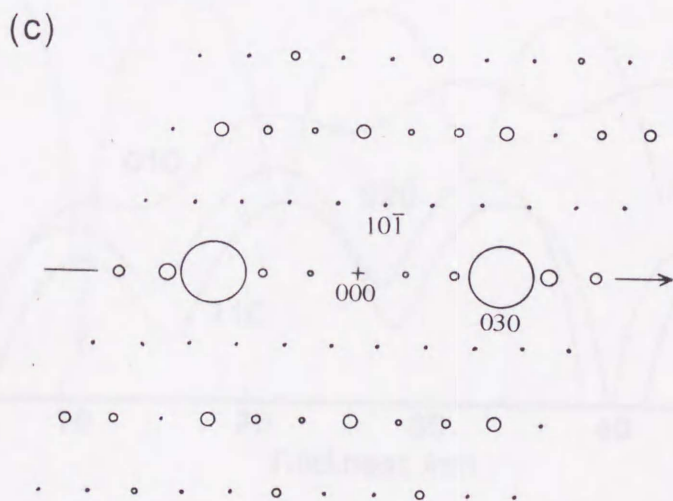
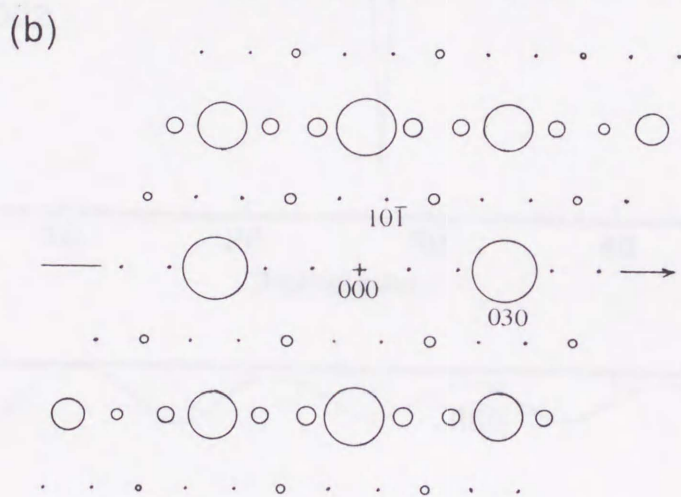
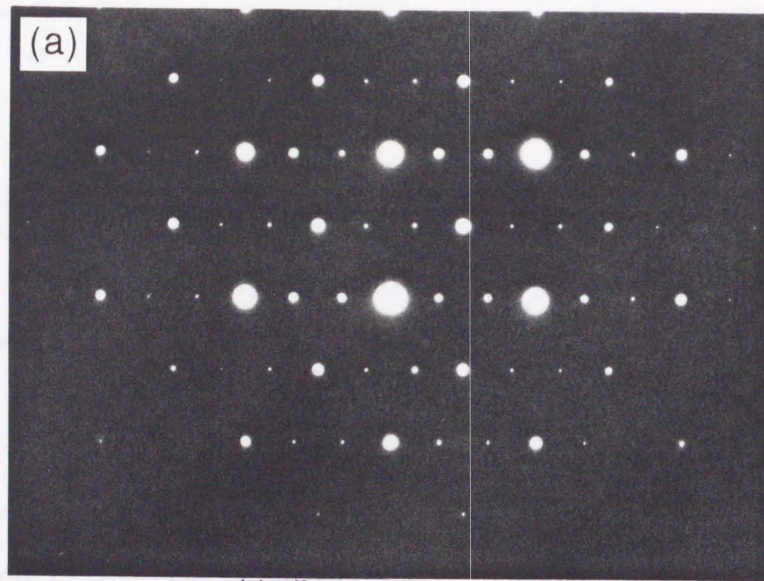


図 2-10 Ti-47.75Ni-1.50Fe(at.%)R相の $[101]$ 入射の電子回折図形と、運動学的回折理論を用いた計算による回折強度との比較. (a) 観察結果. (b) P3モデルから計算した強度分布. (c)  $P\bar{3}1m(1)$ モデルから計算した強度分布.



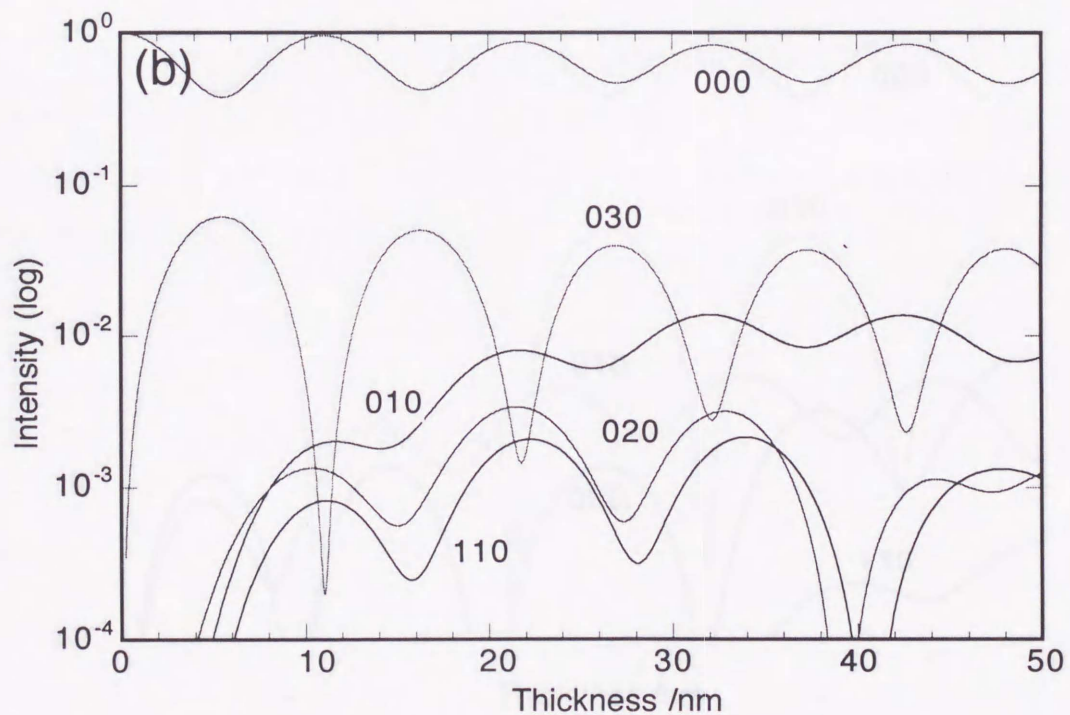
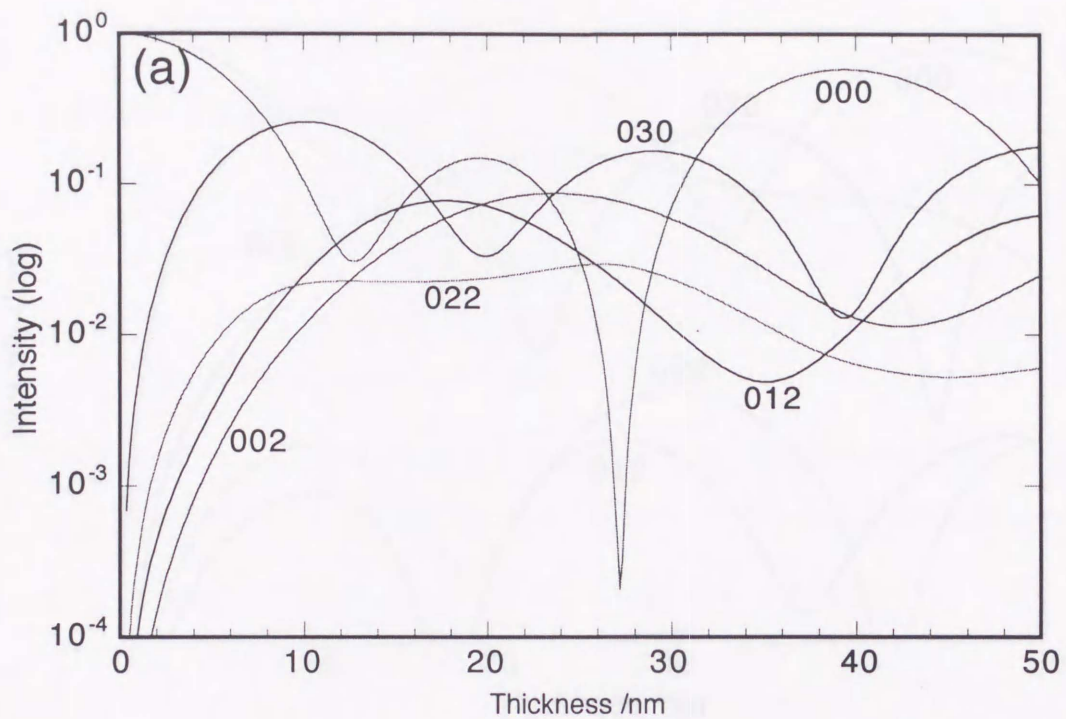


図 2-11 動学的回折理論を用いた回折強度分布の計算値。横軸は試料厚さ、縦軸は回折強度の計算値。入射電子線の強度を1としている。(a) P3モデルを仮定したときの[100]入射の場合。透過電子線(000)と基本反射(030)以外は図2-8と同じ反射。(b) P3モデルを仮定したときの[001]入射の場合。透過電子線(000)と110, 010, 020, 030の各反射の強度分布の試料厚さによる変化。



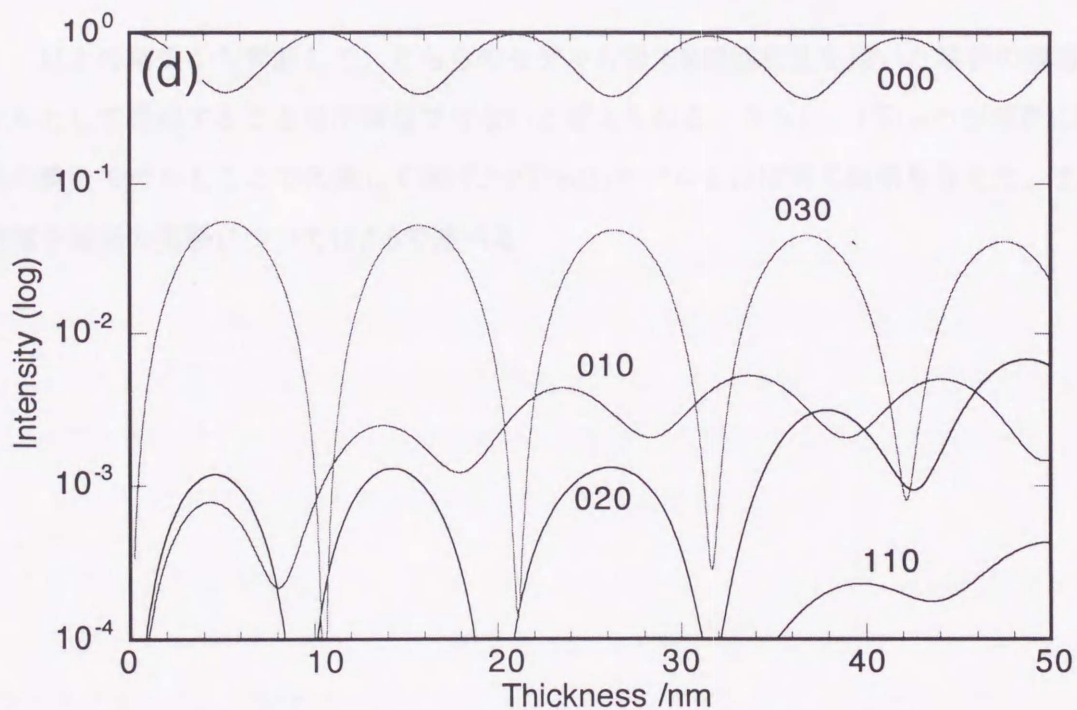
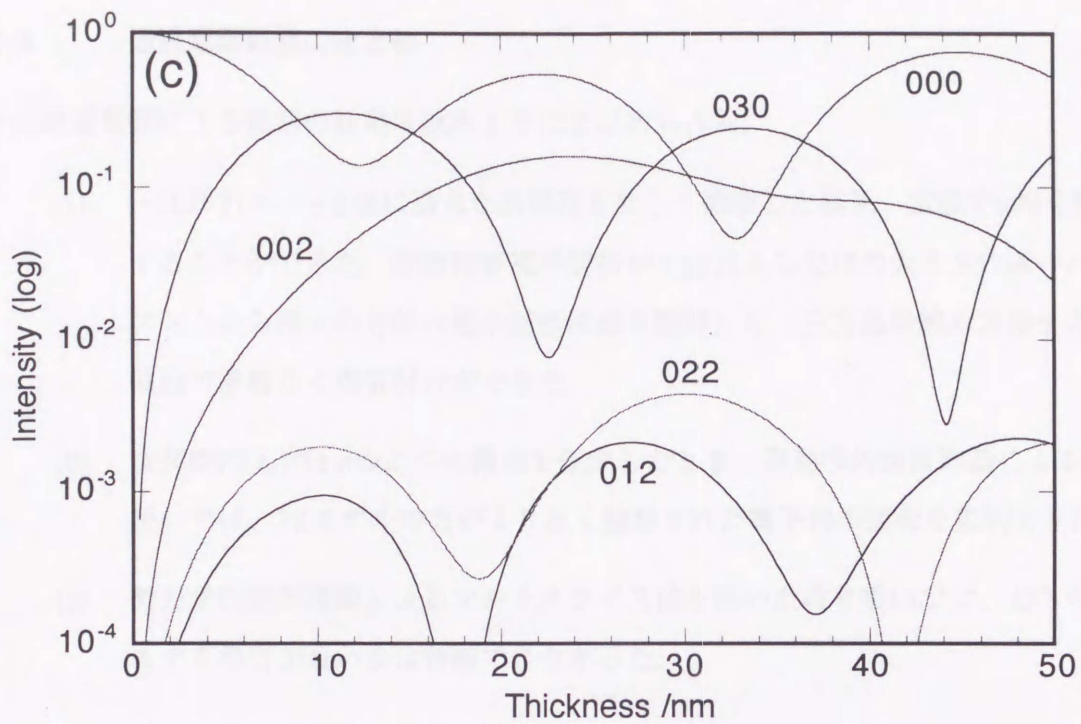


図 2-12 動力的回折理論を用いた回折強度分布の計算値。横軸は試料厚さ、縦軸は回折強度の計算値。入射電子線の強度を1としている。(c)  $P\bar{3}1m(1)$ モデルを仮定したときの $[100]$ 入射の場合。透過電子線(000)と基本反射(030)以外は図2-8と同じ反射。(d)  $P\bar{3}1m(1)$ モデルを仮定したときの $[001]$ 入射の場合。透過電子線(000)と110, 010, 020, 030の各反射の強度分布の試料厚さによる変化。



で考察する。

### 3-2-3. 透過電顕観察のまとめ

以上の透過電顕による観察の結果は次のようにまとめられる。

- (1) 三元系Ti-Ni-Fe合金に適当な熱処理を施して観察した結果、室温でR相を観察することができた。制限視野電子回折が十分行えるだけの大きさの単一バリエーションから種々の方位の電子回折図形を観察した。三方晶単純六方格子の単位胞で矛盾なく指数付けができた。
- (2) 空間群 $P3$ と $P\bar{3}1m$ の二つの構造を仮定したとき、運動学的回折理論による取り扱いでは、 $P3$ モデルの方がより良く観察された電子回折図形を説明できた。
- (3) 動力学的回折理論によるマルチスライス法を用いた取り扱いでは、どちらのモデルの方が良いかは判断できなかった。

以上の結果から判断して、どちらのモデルも粉末X線回折法を用いた解析の構造初期モデルとして採用することは不適當ではないと考えられる。さらに、 $P\bar{3}1m$ の空間群に属する他の構造モデルもここで代表して挙げた $P\bar{3}1m(1)$ モデルとほぼ同じ結果を与えた。また、収束電子回折の実験については3-5で述べる。



### 3-3. 粉末X線回折法による構造解析

粉末X線回折法による測定の結果を以下に示す。図2-13は測定した生データである。ここで、図中に示してある指数はPawley法による計算の過程でつけたものである。測定条件は2-2において述べたとおりで、その詳細のデータを表2-3に示す。

この回折パターンの解析は以下の手順で行った。

- (1) Pawley法を用いて格子定数の精密化とRietveld法の各種フィッティングパラメータの初期値を決める。
- (2) 構造のモデルを作成し、Rietveld法によって構造の精密化を行う。

#### 3-3-1. Pawley法による格子定数の精密化

格子定数を正確に求めるために、Pawley法による計算を行った。計算に際して晶系は三方晶とし、格子定数の初期値は電子回折図形の解析に用いた値とした。

Pawley法による解析の結果を表2-4、図2-14に示す。表2-4はフィッティングパラメータの最終値と精密化された格子定数の値、信頼度因子の結果の表である。図2-14は最終的に得られた値を用いたフィッティングの様子である。図2-14(a)において、◇は実測値、実線は計算値を示し、(b)は計算から求めたピーク位置、(c)は実測値と計算値の差を表している。この図のように、計算値は実測値と良い一致を示し、信頼度因子の値も十分良くなった。表2-5はプログラムが認識したピークの位置とプロファイル形パラメータの値を示す表であり、表2-6はそのピークの指数、多重度因子、面間隔、計算による強度と実測強度を表している。表2-5のピークの番号と表2-6のピークの番号は対応している。

求めた格子定数の値 ( $a=0.73580(13)$ ,  $c=0.52855(15)$ ) を Airoidi et al. の計算 ( $a=0.73321(30)$ ,  $c=0.52804(30)$  nm) と比較すると  $a, c$  とも値が若干大きくなっているが、測定温度に差があること、実測値に若干の差があることと (表2-7)、解析方法が異なることを考えれば良い一致を示しているといえる。

彼らの解析方法とのおもな違いは次の通りである。



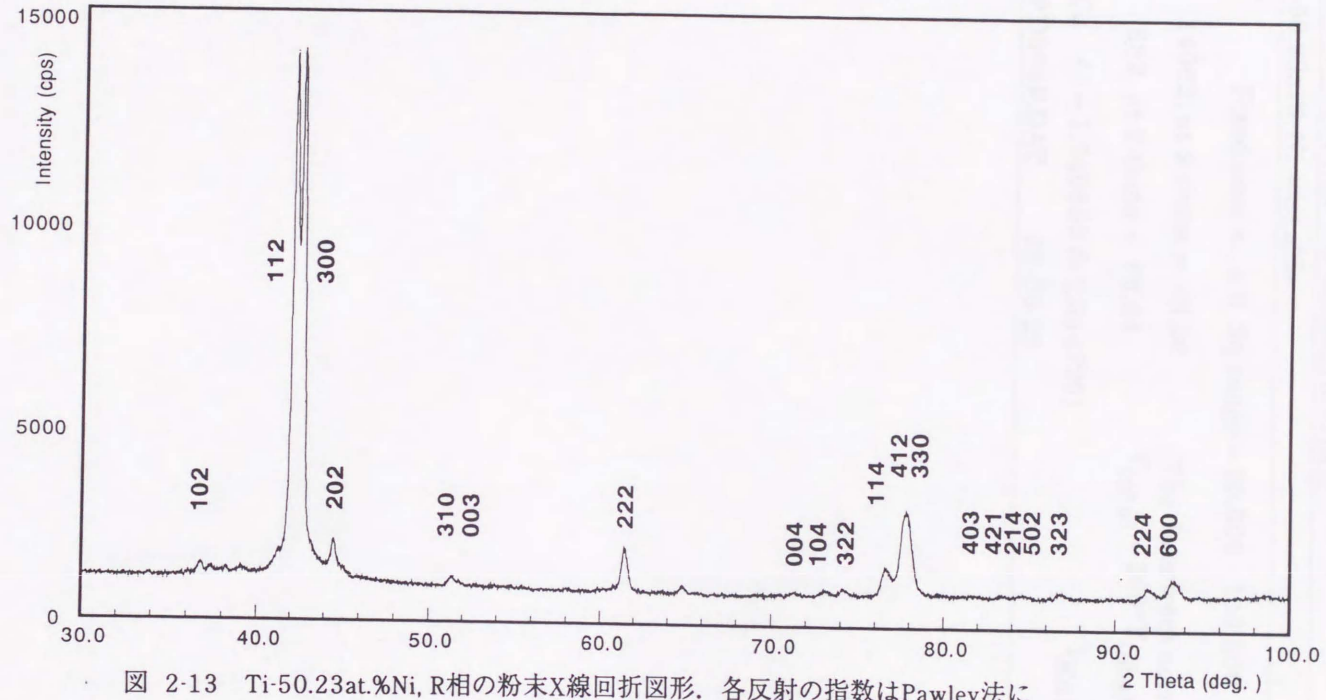


図 2-13 Ti-50.23at.%Ni, R相の粉末X線回折図形. 各反射の指数はPawley法によってつけたものである.



表2-3. Ti-50.23at.%Ni, R相の粉末X線回折の測定データ

Sample: Ti-50.23at% Ni wire side		
Step width = 0.020	Fixed time = 4.0 2 $\theta$ range = 30.000 - 100.000	$Y_{(obs)}$ i points = 3501
$Y_{(obs)}$ max = 14062. at 2-theta = 42.58	(The data were normalized to $Y_{(obs)} = 100 * Y_{(obs)} / Y_{(obs)max}$ )	
$Y_{(obs)}$ min = 682. at 2-theta = 69.64		
Radiation = Cu ( $\lambda = 1.540562$ & $1.544390$ )	$I_{K\alpha 2} / I_{K\alpha 1} = 0.497$	
File name = PD099F.DAT	93-06-22	



Ti-50.23at.%Ni, R-phase  
Pawley method (WPPF)

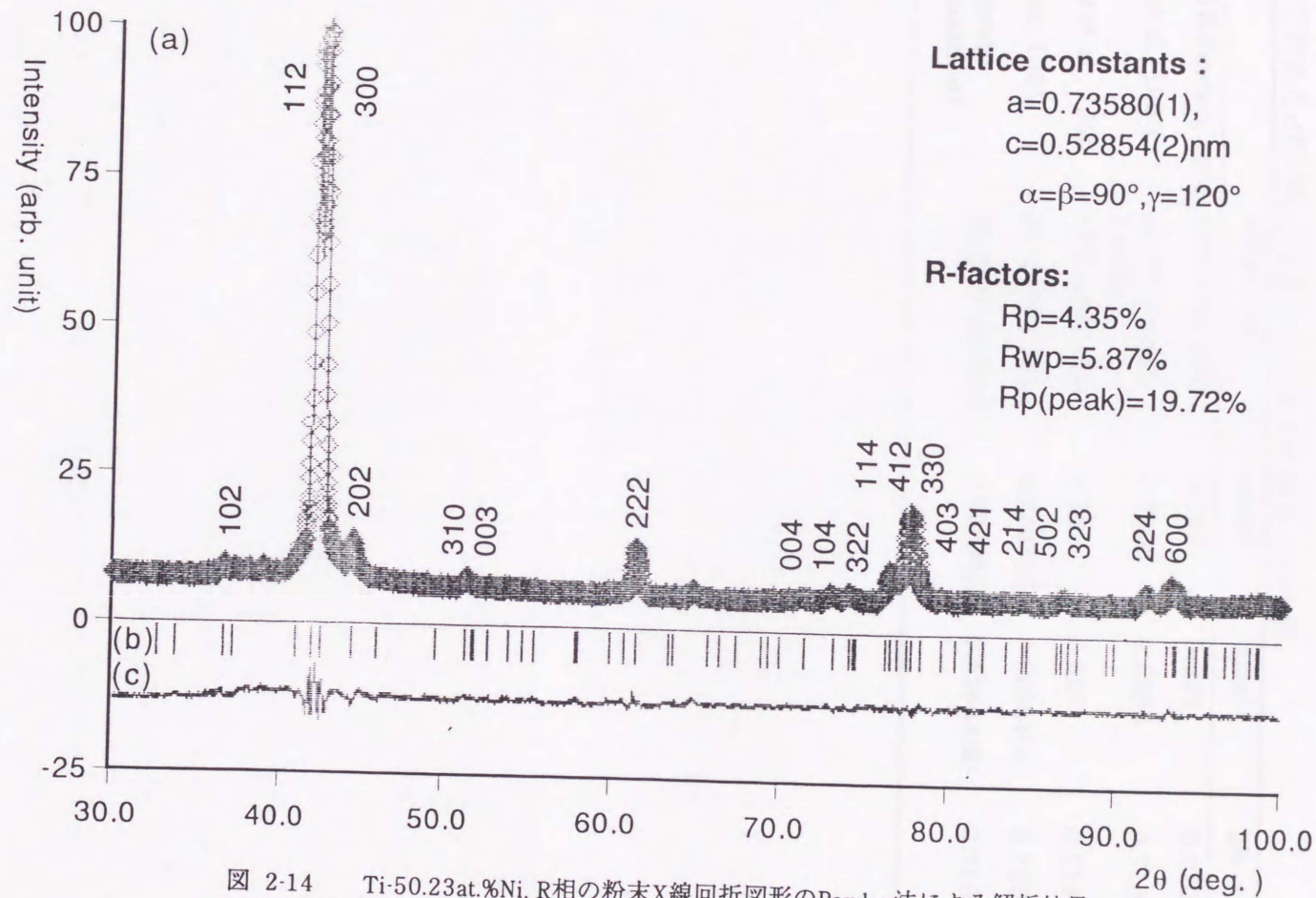


図 2-14 Ti-50.23at.%Ni, R相の粉末X線回折図形のPawley法による解析結果.  
 (a)の◇は測定値, 実線は回折強度の計算値を表す. 各反射の指数はPawley法による解析の結果つけたものである. (b)は計算によるピーク位置, (c)は計算値と測定値との差を表している.



表2-7. 本実験で求めたR相の格子定数のこれまでの報告との比較.

	Alloy(at.%)	a(nm)	c(nm)	c/a	method
(1)	E.Goo and R.Sinclair, 1985 50Ti 47Ni 3Fe	0.738	0.532	0.7209	TEM
(2)	T.Saburi, et al., 1990 50.3Ti 48.2Ni 1.50Fe	0.7355	0.5283	0.7183	XRD
(3)	V.Agafonov et al., 1990 49Ti 48Ni 3Fe	0.732	0.527	0.7199	XRD
(4)	G.Riva et al., 1995 50Ti 48Ni 2Fe	0.73321(3)	0.52804(3)	0.7219	XRD
(5)	<b>Present Study</b> <b>(Pawley method)</b>	<b>0.73580(1)</b>	<b>0.52854(2)</b>	<b>0.7183</b>	<b>XRD</b>



(1) Airoldi et al.の方法では、ピーク位置のみを合わせているが、Pawley法ではパターン全体のバックグラウンドも含めたピークプロファイルのフィッティングをしている。

(2) ピークシフト補正の方法が異なる。

彼らは、surface specimen displacementを考慮して、次の式でピークシフト補正をしている。

$$2\theta_{corr} = 2\theta_{exp} - \Delta(2\theta) = 2\theta_{exp} + 2k \cos \theta_{exp}$$

ここで、kの値は母相の状態で測定を行って求めている。

それに対して、今回用いたPawley法のプログラムWPPFでは、

$$T_{jk}^{calc} = 2 \sin^{-1} \left( \frac{\lambda_k d_j^*}{2} \right) + \Delta T(2\theta) + e$$

$$\Delta T(2\theta) = t_1 + t_2 \tan \theta + t_3 \tan^2 \theta$$

を用いている。ここで、 $T_{jk}^{calc}$ は格子定数から計算されるj番目の回折線のピーク位置、 $\lambda_k$ は特性X線のk番目の成分に対する波長、 $t_1, t_2, t_3$ は最小二乗法で最適化されるパラメータ、eは波長から求められる $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ ピーク間距離に対する補正パラメータであり、 $k=2$ のとき、 $e=0$ である。

上記(1)で記したように、Pawley法ではパターン全体をフィッティングしているにもかかわらず標準偏差の値はAiroldi et al.の結果よりも良い値を示した。このことと、次の二つの理由から、今回の解析方法、結果はアドバンテージを持っていると思われる。

・ Airoldi et al.はkの値を求めるのに結晶構造が把握できている母相を用いたが、その方法は一般的に応用しづらい。

・ Pawley法のピークシフト関数は物理的意味は希薄であるがパラメータの数が多く、より精密な補正ができると考えられること。



しかし、格子定数を決定するという目的だけのためならば、 $k$ の値を正確に決められる条件が整っていれば、彼らの方法がより簡便であることは間違いない。この実験では、構造を決めるためのRietveld法のフィッティングパラメータの初期値の決定という目的もあったので必然的にPawley法を用いたが、目的によって解析方法を選び、工夫して使わなければならないことは言うまでもない。

### 3-3-2. Rietveld法による構造の精密化

上記の二つのモデルに加えて、Shapiro et al.による変態機構から導かれる空間群 $P\bar{3}1m$ に属するモデル( $P\bar{3}1m(2)$ モデル)を加えて、合計三つのモデルを構造の初期モデルとした。 $P\bar{3}1m(2)$ モデルの原子位置の座標は表2-2に示してある。これらの三つのモデルからスタートして、構造をRietveld法によって精密化したときの構造の信頼度因子からモデルの良否を判断し、最終的に構造を決定する。

Rietveld法の計算にはPFLS(4.0)を用いた。プロファイル関数にはスプリット型ピアソンVII関数を適用し、格子定数や、各種フィッティングパラメータの初期値としては、Pawley法の計算結果を用いた。精密化の過程を通して $B$ の値はすべて0.8に固定した。その他の基本的な入力データの一部を表2-8に示す。

また、配向補正は針状試料の $[001]_R$ を仮定し、フィッティングの様子を見ながらほぼ手動で合わせていったが、結果的に、最終的には配向補正を行わなかった。それは次の理由による：① 線引したTi-Niの試料においては線引方向に $\langle 111 \rangle_{B_2}$ が配向することが知られている。つまり、R相の状態ではそれが四種類のバリエーションとなるので四種類の異なる方位の配向補正が必要である。その場合、「等しい結晶構造の四種類の相がある決まった体積比で共存している。」ことを前提とした配向補正をする必要がある。この方法では、パラメータの数が多くなりすぎて計算上も物理的にも非現実的であること。② 結果的にそのような補正をしなくても良いような回折パターンが得られたこと。

以下にそれぞれの構造初期モデルに対する計算結果を以下に示す。

#### (1) P3モデルからの計算結果について

図2-15にRietveld法による精密化の計算の最終的なフィッティングの様子を示す。

図2-15(a)は+が実測値、実線が計算値を表しており、(b)は計算により求めたピーク



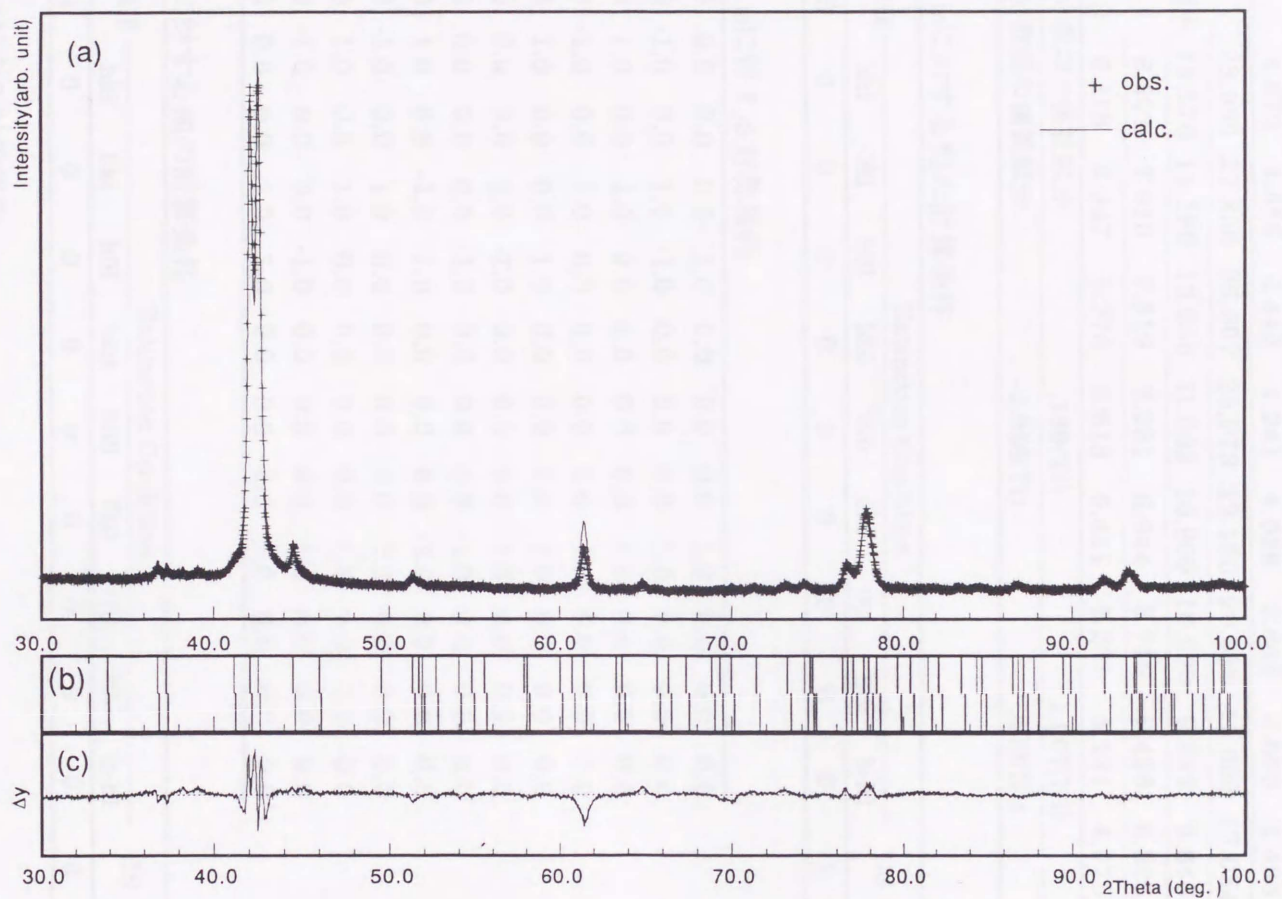


図 2-15 P3モデルを初期値としたRietveld法による解析結果. (a) +は測定値, 実線はRietveld法による精密化の計算結果を示す. (b) 計算による回折ピーク的位置. 上段はCuK $\alpha$ 1, 下段はK $\alpha$ 2に対するもの. (c) 実測値と計算値の差を表す.



表2-8. Rietveld解析のための入力データ

試料中の結晶成分の個数: 1									
原子散乱因子の種類数: 2									
	22.000	21.171	19.410	17.653	16.044	14.572	13.198	11.949	
原子散乱因子	10.852	9.920	9.148	8.518	8.007	7.588	7.240	6.958	
Ti	6.676	6.438	6.200	5.976	5.752	5.531	5.310	5.153	
	4.872	4.658	4.445	4.241	4.038	3.849	3.660	3.488	
	28.000	27.356	25.807	23.973	22.150	20.390	18.696	17.084	
原子散乱因子	15.576	14.196	12.956	11.862	10.909	10.090	9.392	8.846	
Ni	8.301	7.910	7.519	7.231	6.944	6.719	6.495	6.306	
	6.118	5.947	5.776	5.613	5.451	5.291	5.131	4.975	
異常分散項の実数部分				.189(Ti)			1.807(Ni)		
異常分散項の虚数部分				-2.956(Ti)			.509(Ni)		

空間群P31mに対する他の計算条件

NAT	LAUE	Extinction Condition									CS	NSYM
M		hkl	0kl	h0l	hk0	h00	0k0	00l	hhl	h-hl		
6	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	12

空間群P31mに対する対称操作

1	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
2	0.0	-1.0	0.0	1.0	-1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
3	-1.0	1.0	0.0	-1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
4	0.0	-1.0	0.0	-1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	0.0	0.0	0.0
5	-1.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	0.0	0.0	0.0
6	1.0	0.0	0.0	1.0	-1.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	0.0	0.0	0.0
7	-1.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	0.0	0.0	0.0
8	0.0	1.0	0.0	-1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	0.0	0.0	0.0
9	1.0	-1.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	0.0	0.0	0.0
10	0.0	1.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
11	1.0	-1.0	0.0	0.0	-1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
12	-1.0	0.0	0.0	-1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0

空間群P3に対する他の計算条件

NAT	LAUE	Extinction Condition									CS	NSYM
M		hkl	0kl	h0l	hk0	h00	0k0	00l	hhl	h-hl		
10	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3

空間群P3に対する対称操作

1	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
2	0.0	-1.0	0.0	1.0	-1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
3	-1.0	1.0	0.0	-1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0



表2-9. P3モデルを初期値としたRietveld法による解析結果. 構造パラメータおよび最終的に得られた信頼度因子の値.

構造パラメータ

Atom	g	x	y	z
Ti(1a)	1/3	0.0	0.0	0.0
Ti(1b)	1/3	1/3	2/3	0.0838(270)
Ti(1c)	1/3	2/3	1/3	0.0092(260)
Ti(3d)	1.0	0.3353(106)	-0.0047(68)	0.3614(124)
Ti(3d)	1.0	0.6772(86)	0.0105(60)	0.6845(178)
Ni(1a)	1/3	0.0	0.0	0.4571(185)
Ni(1b)	1/3	1/3	2/3	0.5415(142)
Ni(1c)	1/3	2/3	1/3	0.3962(246)
Ni(3d)	1.0	0.3180(82)	-0.0225(56)	0.8540(161)
Ni(3d)	1.0	0.6881(64)	0.0217(51)	0.1606(159)

信頼度因子

R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sup>2</sup> <sub>p</sub>	R(Bragg)	R(F)
6.099%	8.187%	24.017%	15.83%*	23.43%*



位置で上段が $K\alpha_1$ 、下段が $K\alpha_2$ に対するものである。(c)は実測値と計算値との差を表している。測定値はほぼ正確に計算によって再現されており、特に異常なところはみられないので、表2-9の結果をもって最終値とした。表2-9に構造パラメータの最終値、信頼度因子の値を示す。

(2)  $P\bar{3}1m(1)$ モデルからの計算値について

図2-16に最終的なフィッティングの様子を示す。それぞれの表および図の見方についてはP3モデルの場合と同様である。表2-10に構造パラメータの最終値、信頼度因子の値を示す。

(3)  $P\bar{3}1m(2)$ モデルからの計算値について

図2-17に最終的なフィッティングの様子を示す。それぞれの表および図の見方についてはP3モデルの場合と同様である。表2-11に構造パラメータの最終値、信頼度因子の値を示す。

$P\bar{3}1m$ のモデルに関しては、構造パラメータのうち動かせる座標の数がP3の場合と比較して限られているために、解析は比較的順調に進行し、最終的には、グローバルパラメータ、プロファイルパラメータ、構造パラメータのすべてを同時に動かすことができた。求められた信頼度因子の値で判断すると、大きな違いは現れなかったものの、表2-9～表2-11に示すように、P3モデルを初期値として計算した結果がもっとも良かった。

信頼度因子の値は構造の良否を判断できるほどの差がでてこなかったが、フィッティングの様子をさらに詳細にみれば信頼度因子の差以上の違いが現れる。図2-18は、上段が202反射、下段が102と120反射におけるそれぞれのモデルに対するフィッティングの様子を示している。+が実測値、実線が計算値である。配向補正の条件は統一して計算してあるので、この三つのモデルの図は直接比較して良い。この図を見ると、P3モデルでは、どのピークもほぼ良く再現できているのに対して、 $P\bar{3}1m$ のモデルはどちらの場合でも再現できていない。このことは、次の $P\bar{3}1m$ の構造の結晶構造因子の計算でも導かれる。

空間群 $P\bar{3}1m$ に属するモデルの場合、原子のサイトおよびその座標は表2-2に示した



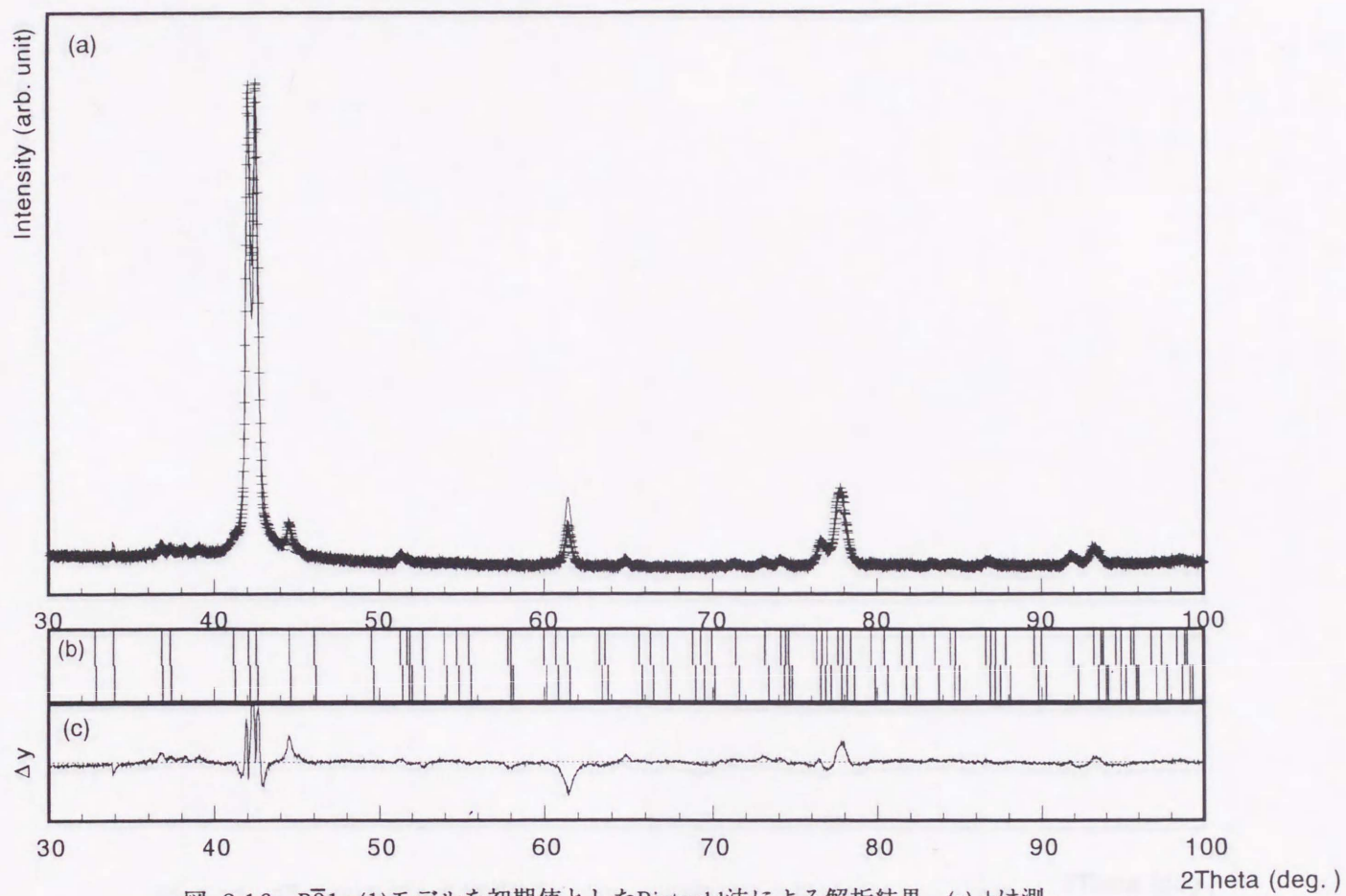


図 2-16  $P\bar{3}1m(1)$ モデルを初期値としたRietveld法による解析結果. (a) +は測定値, 実線はRietveld法による精密化の計算結果を示す. (b) 計算による回折ピークの位置. 上段はCuK $\alpha$ 1, 下段はK $\alpha$ 2に対するもの. (c) 実測値と計算値の差を表す.



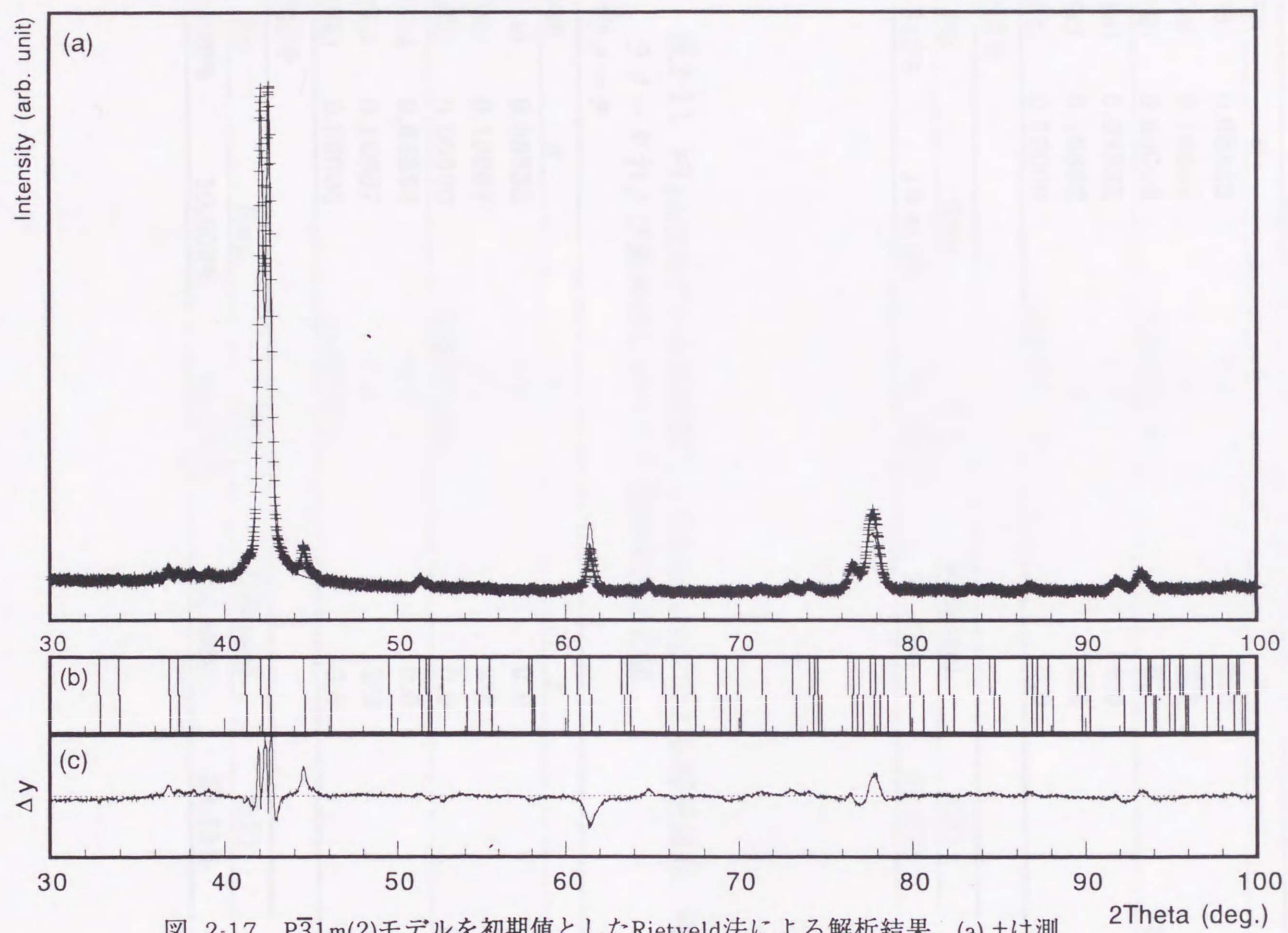


図 2-17  $P\bar{3}1m(2)$ モデルを初期値としたRietveld法による解析結果. (a) +は測定値, 実線はRietveld法による精密化の計算結果を示す. (b) 計算による回折ピークの位置. 上段はCuKα1, 下段はKα2に対するもの. (c) 実測値と計算値の差を



表2-10  $P\bar{3}1m(1)$ モデルを初期値としたRietveld法による解析結果. 構造パラメータおよび最終的に得られた信頼度因子の値.

構造パラメータ

Atom	g	x	y	z
Ti(1a)	0.08333	0.0	0.0	0.0
Ti(2c)	0.16667	1/3	2/3	0.0
Ti(6k)	0.50000	0.3197(16)	0.0	0.6773(21)
Ni(1a)	0.08333	0.0	0.0	0.5
Ni(2c)	0.16667	1/3	2/3	1/2
Ni(6k)	0.50000	0.3121(10)	0.0	0.1958(13)

信頼度因子

Rp	Rwp	R <sup>"</sup> p	R(Bragg)	R(F)
7.540%	10.462%	30.405%	21.41%	28.23%

表2-11  $P\bar{3}1m(2)$ モデルを初期値としたRietveld法による解析結果. 構造パラメータおよび最終的に得られた信頼度因子の値.

構造パラメータ

Atom	g	x	y	z
Ti(1a)	0.08333	0.0	0.0	0.0
Ti(2c)	0.16667	1/3	2/3	0.0
Ti(6k)	0.50000	0.3281(13)	0.0	0.3627(20)
Ni(1a)	0.08333	0.0	0.0	0.5
Ni(2c)	0.16667	1/3	2/3	0.5
Ni(6k)	0.50000	0.3096(7)	0.0	0.8320(18)

信頼度因子

Rp	Rwp	R <sup>"</sup> p	R(Bragg)	R(F)
7.688%	10.609%	31.177%	22.48%	28.53%



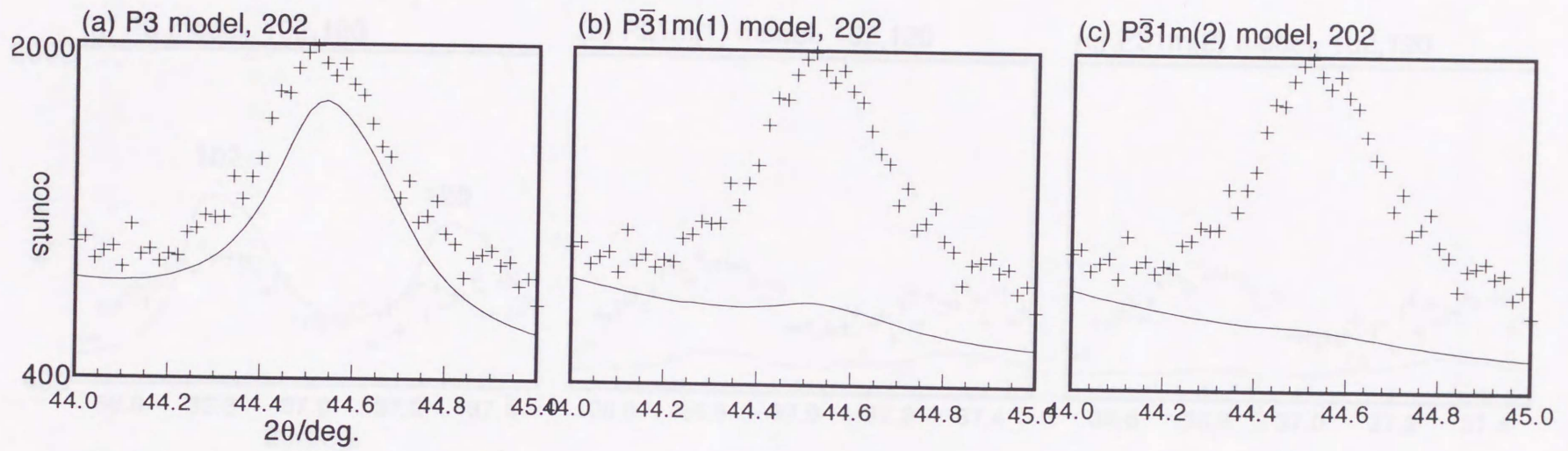


図2-18. 202反射の実測値に対する計算値のフィッティングの様子.  
(a)P3モデル, (b) $\bar{P}31m(1)$ モデル, (c) $\bar{P}31m(2)$ モデル.



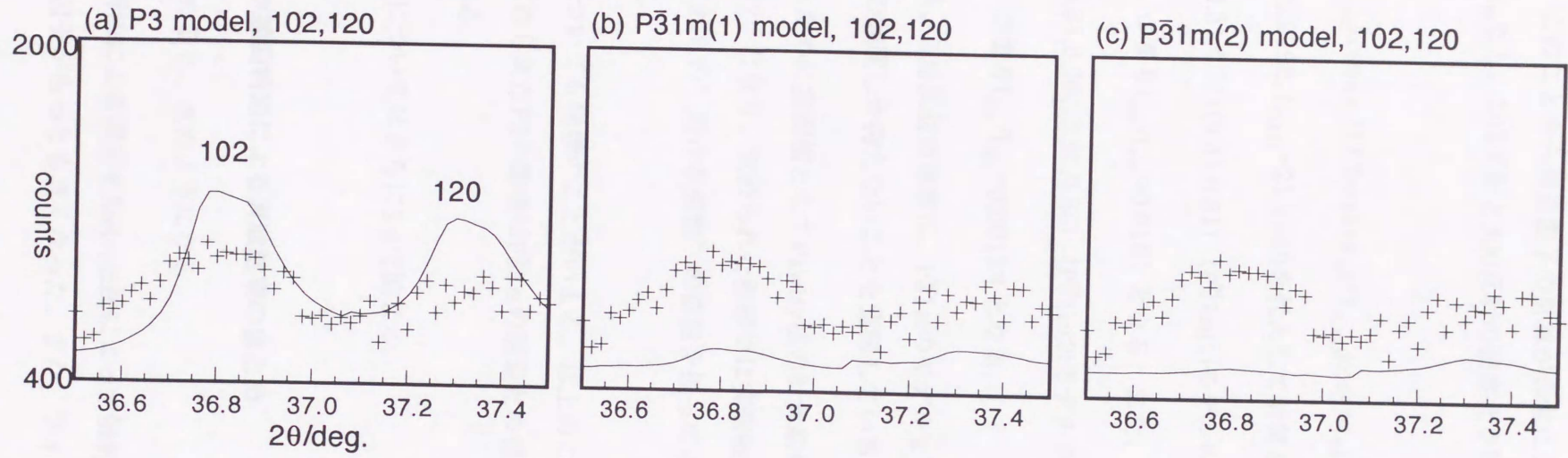


図2-19. 102,120反射の実測値に対する計算値のフィッティングの様子.  
(a)P3モデル, (b) $P\bar{3}1m(1)$ モデル, (c) $P\bar{3}1m(2)$ モデル.



とおりである。これらの座標のうち、任意の値を取りうるものは、TiもNiも6kのサイトのxとzだけである。このことから構造因子の計算が非常にシンプルになる。これらの座標をそれぞれ $x_{Ti}, z_{Ti}, x_{Ni}, z_{Ni}$ とし、202反射と300反射の強度比を計算してみる。

202反射のFは、

$$F_{202} = 2\{f_{Ti,202}[\cos 4\pi z_{Ti}(1+2\cos 4\pi x_{Ti})] + f_{Ni,202}[\cos 4\pi z_{Ni}(1+2\cos 4\pi x_{Ni})]\}$$

となる。 $f_{Ti,202}=15.2398$ ,  $f_{Ni,202}=21.1960$ を代入して計算し、これを、 $F_{300}$ と比較すると、

$(x_{Ti}, z_{Ti}), (x_{Ni}, z_{Ni}) = (0.31, 0.31), (0.31, 0.81)$  ( $P\bar{3}1m(1)$ モデルの初期値近傍) のとき

$F_{202}/F_{300}=0.101$ , つまり  $I_{202}/I_{300}=0.0101$  となる。また、

$(x_{Ti}, z_{Ti}), (x_{Ni}, z_{Ni}) = (0.31, 0.36), (0.31, 0.85)$  ( $P\bar{3}1m(2)$ モデルの初期値近傍) のとき

$F_{202}/F_{300}=0.036$ , つまり  $I_{202}/I_{300}=0.00128$  となる。

このことは、202反射の強度は、 $P\bar{3}1m$ のモデルを考える限り、300反射の強度に対して高々1%程度の強度しか持たないことを意味している。

計算を簡単にするために実測値としてPawley法の計算結果のデータを利用すると、表2-4から、 $I_{202}/I_{300}=0.087$  となり、求められた座標では実測強度を再現できないことが裏付けられる。さらに、これらの”動ける座標”の位置を振ってみても実測の強度比は再現できなかった。

また、102反射についても同様のことがいえる。以上のことから、詳細にフィッティングの様子を見ると、求められたP3の構造は $P\bar{3}1m$ の構造との信頼度因子の差以上に妥当性が高いということがわかる。

この構造の妥当性についてはさらに3-4で論じる。

### 3-3-3. 粉末X線回折法による実験結果のまとめ

以上の結果をまとめると、次のようになる。

粉末X線回折法による測定をRietveld法によって解析した結果、P3の構造モデルでの計算値が、信頼度因子がもっとも良くなった。また、フィッティングの様子を詳細に見る



と信頼度因子以上の差が現れていた。これらのことから、R相は空間群P3に属するといえ、その構造を精密化した。

最終的に得られた構造は表2-9に示したとおりであり、その模式図を図2-20(a)に示す。また、各原子間距離を表2-12に示す。原子間距離はTi (0.147nm) とNi (0.124nm) の原子半径を考えるとどれも不都合な値にはなっていないので、求められた構造は妥当なものだと考えられる。

### 3-4. 求めた結晶構造の妥当性に関する考察

上述したように、電子回折の運動学的散乱理論による取り扱い、粉末X線回折法による実験はどちらもP3の構造モデルを支持した。求めた構造の妥当性は、前節の表2-16に示すように、原子間距離を計算した結果からもいえた。本節ではさらに、 $\zeta_2'$ Au-Cdとの構造との関連性およびこれまで考えられてきた変態機構の観点から求めた構造との比較から妥当性を考察する。

#### 3-4-1. $\zeta_2'$ Au-Cdとの構造との関連性

図2-20に求めた構造の模式図を示す。(a)が今回求めた構造、(b)は $\zeta_2'$ Au-Cdのもので、(c)は $P\bar{3}1m(1)$ モデルを精密化した構造である。(b)においてもっとも特徴的なことは、 $z=0.000$ の面内の一つのAu原子が $z=0.151$ まで押し上げられ、それに伴って $z=0.211$ にある隣接するCd原子が広げられることである。同様のことが $z=0.507$ より上にある原子についてもいえ、同一面内にあったCd原子が $z=0.650$ まで0.143押し上げられている。このことから、変態機構として三つの $\langle 011 \rangle, \langle 0\bar{1}1 \rangle$ の横波変位波の存在が導かれる。(a)の今回求めたR相の構造でも同様な原子の変位が現れている。したがって、同じ変態機構が働いていることが推測できる。ただし、 $z=0.000$ のTi原子のうちの一つが押し上げられる量は $z=0.086$ 、 $z=0.457$ のNi原子が押し上げられる量は0.087であり、Au-Cdの場合の約半分である。同様に、すべての原子の変位量はAu-Cdの場合と比較してきわめて小さくなっている。これは、Ti-Niの場合はAu-Cdの場合に比べて変位波の振幅が小さくなっていると考えれば理解できる。つまり、変態の際の母相の原子位置からの変位はAu-Cdの場合と比較してきわめて小さいものの、Ti-NiR相の基本的な構造は $\zeta_2'$ Au-Cdと酷似しているといえる。



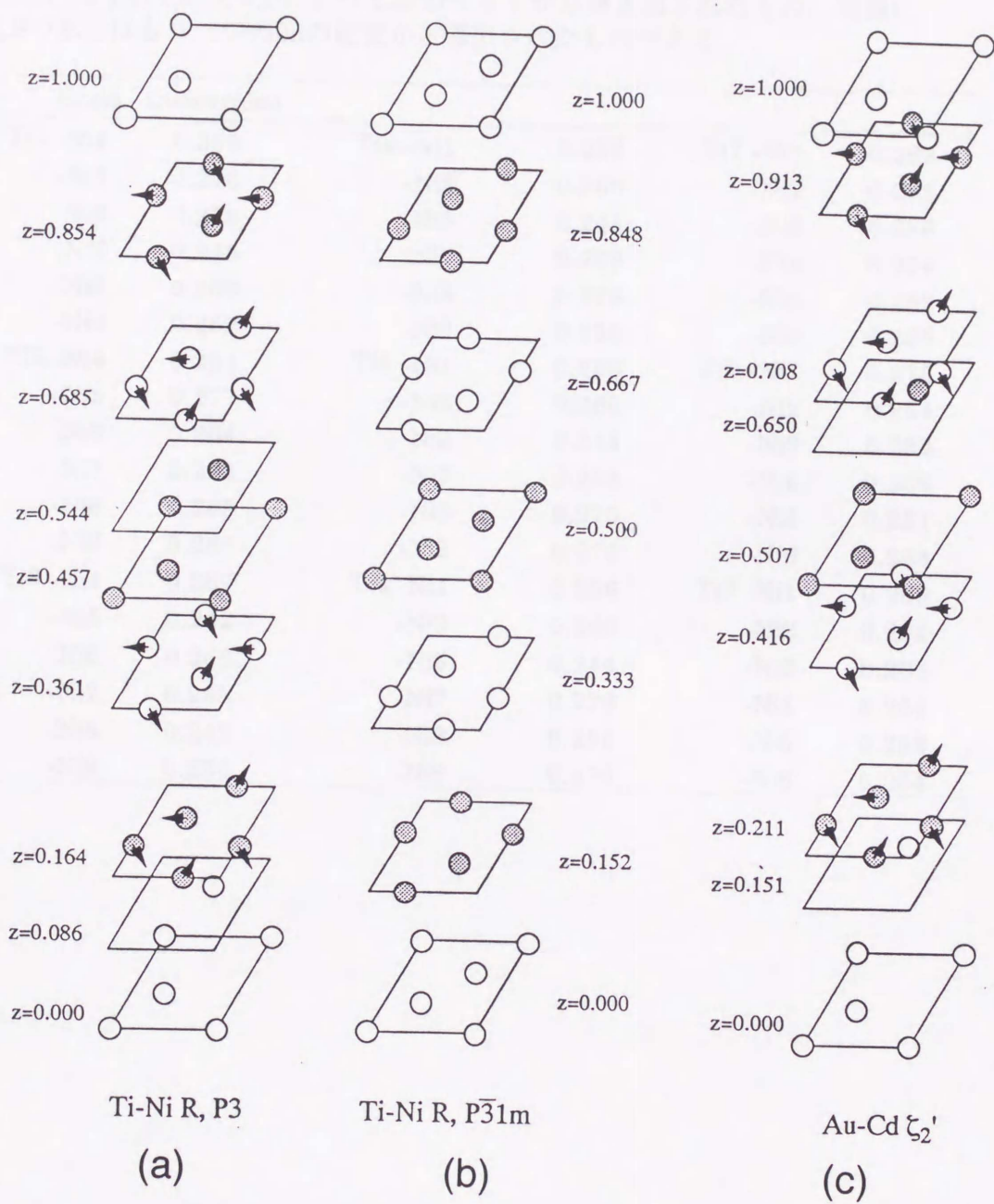


図2-20 結晶構造の模式図. (a) 本研究で求めたTi-Ni, R相のもの. 空間群P3に属する. (b) P $\bar{3}$ 1m(1)モデルの模式図. (c)  $\zeta_2'$  Au-Cdの結晶構造. (Ohba,1992)



表2-15. 最終的に得られた構造における原子間距離. 4,5,6の原子は, 対称操作  $(x,y,z)$ ,  $(-y,x-y,z)$ ,  $(-x+y,-x,z)$  によって3dのサイトから導き出されたもの. 同様に, 7,8,9の原子はもう一つの3dの位置から導出されたものである.

Atoms	Distance(nm)				
Ti1 -Ni4	0.259	Ti4 -Ni1	0.256	Ti7 -Ni1	0.262
-Ni5	0.273	-Ni2	0.260	-Ni2	0.268
-Ni6	0.259	-Ni3	0.244	-Ni3	0.286
-Ni7	0.245	-Ni7	0.269	-Ni4	0.264
-Ni8	0.260	-Ni8	0.276	-Ni5	0.252
-Ni9	0.252	-Ni9	0.255	-Ni6	0.255
Ti2 -Ni4	0.264	Ti5 -Ni1	0.256	Ti8 -Ni1	0.275
-Ni5	0.277	-Ni2	0.260	-Ni2	0.264
-Ni6	0.264	-Ni3	0.244	-Ni3	0.282
-Ni7	0.273	-Ni7	0.255	-Ni4	0.256
-Ni8	0.265	-Ni8	0.270	-Ni5	0.251
-Ni9	0.265	-Ni9	0.276	-Ni6	0.264
Ti3 -Ni4	0.269	Ti6 -Ni1	0.256	Ti9 -Ni1	0.269
-Ni5	0.242	-Ni2	0.260	-Ni2	0.264
-Ni6	0.268	-Ni3	0.244	-Ni3	0.286
-Ni7	0.250	-Ni7	0.276	-Ni4	0.264
-Ni8	0.242	-Ni8	0.255	-Ni5	0.282
-Ni9	0.250	-Ni9	0.270	-Ni6	0.264



### 3-4-2. $P\bar{3}1m$ に属する構造との比較

図2-20(c)は $P\bar{3}1m(1)$ モデルからの計算の結果を示している。この空間群では、a,b,c面にミラーが存在するので、a面、b面付近の原子は必ずこの面上に乗る。それに対して、 $P3$ モデルの結果は、これらの原子は必ずしもa面やb面上に乗る必要はないのだが、ほぼ面上に乗っている結果になった。つまり、z面内での図中の矢印のような変位はほとんどなく、a,b面はミラーに近い状態になっている。このことは一見 $P\bar{3}1m$ のモデルが正しいように思える。しかし、空間群 $P\bar{3}1m$ だと、c面がミラーになっているので、zに対して $\bar{z}$ が必ずでるところが求めた $P3$ の構造だと、c面は全くミラーになっていない。そのことが本研究で求めたR相の構造において $P\bar{3}1m$ からもっとも区別される点になっている。

### 3-5. 収束電子回折の結果との比較

収束電子回折は結晶の微小領域の空間群を決めるにはもっとも適した方法であるといわれている。しかし、上述した結果は、R相の空間群が $P\bar{3}1m$ だとしたGoo and Sinclairの収束電子回折の結果と異なっている。本節では、収束電子回折による観察結果を示し、収束電子回折の結果との比較を行う。

図2-21は $[001]_R$ から撮影した収束電子回折図形である。Goo and Sinclairの論文では図4(b)にあたる。Full whole patternの対称は彼らの言うように $3m$ に見えるが、FOLZの強度は非常に弱く、B-F中にHOLZラインは現れない。そのため、この方向からの回折群を決めることは危険が伴うが、強いて決めれば $3m, \bar{3}m, 6_R mm_R$ で、点群は $\bar{3}m, 3m$ となり、空間群 $P\bar{3}1m$ を支持する。さらに詳細に観察するために、イメージングプレートを用いて撮影した。その写真を図2-22に示す。図2-21とは、観察方位は同じであるが試料は異なる。この写真においてもやはりHOLZリングは判別しにくい。HOLZリングがこの方位から判別しにくいことは、以下の三つの理由が考えられる。

- (1)  $00l$ の逆格子面間隔が比較的広いため、HOLZリングの半径が大きくなり、したがって強度が弱くなる。
- (2) 非弾性散乱の強度が高く、相対的にHOLZリングが弱くなる。
- (3) 結晶性が悪く、HOLZリングがブロードになる。



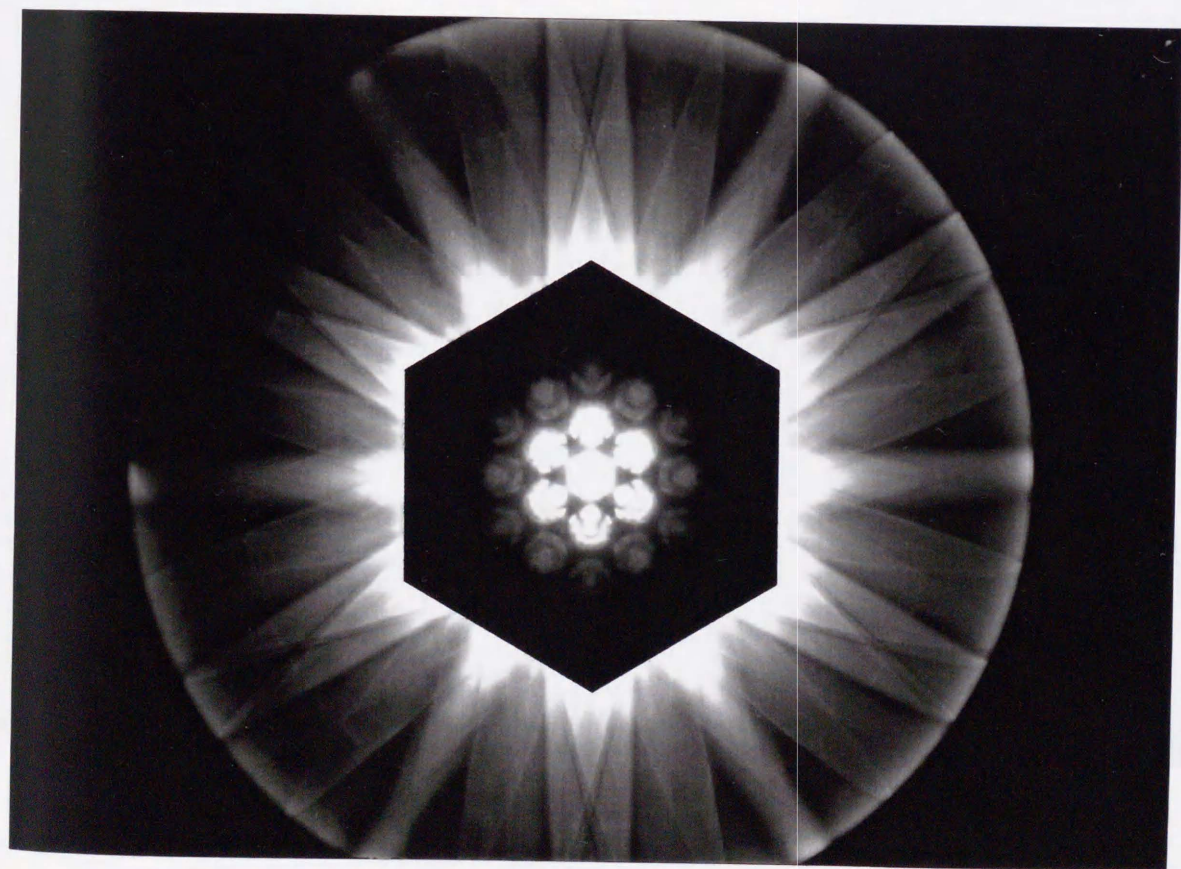
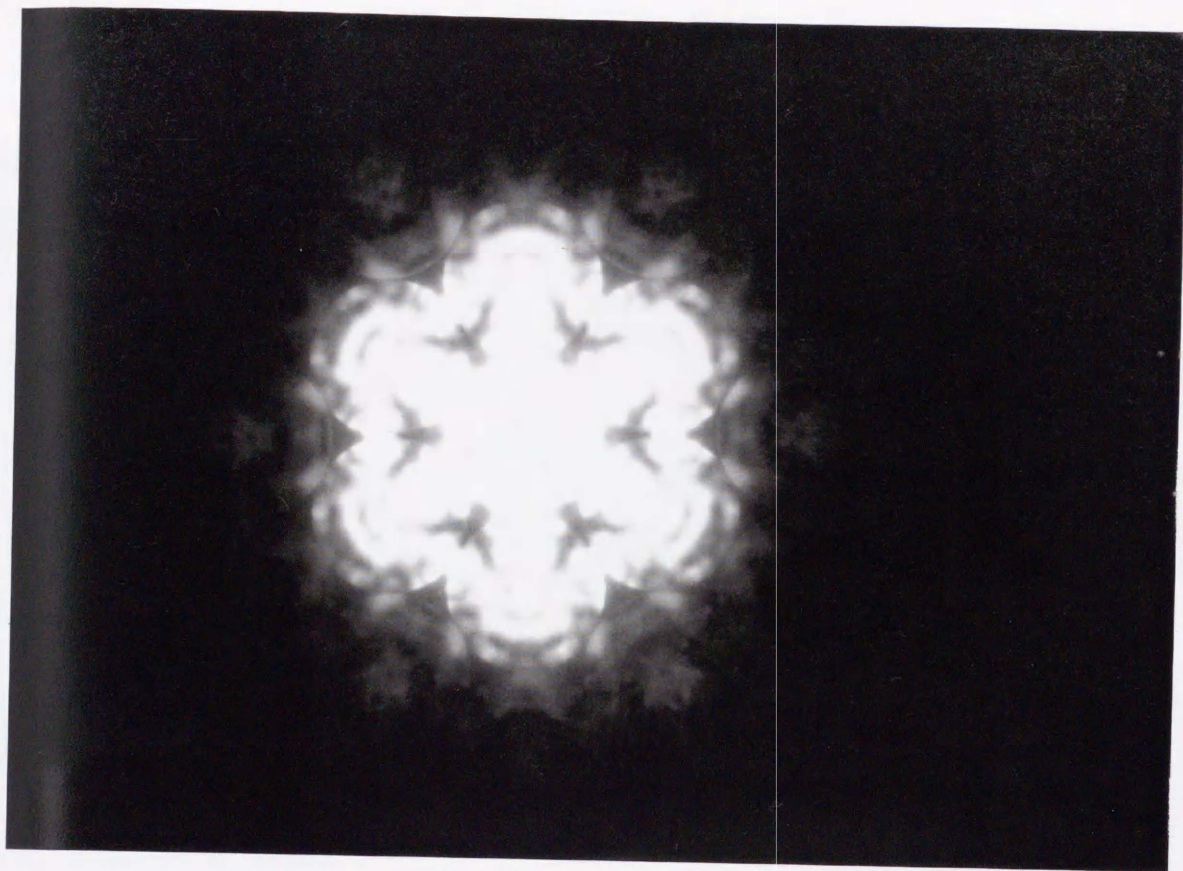


図 2-21 R相の収束電子回折図形. 入射電子線の方位は[001]. 加速電圧 120kVで撮影.



F07/120 kV/20 cm/4 sec

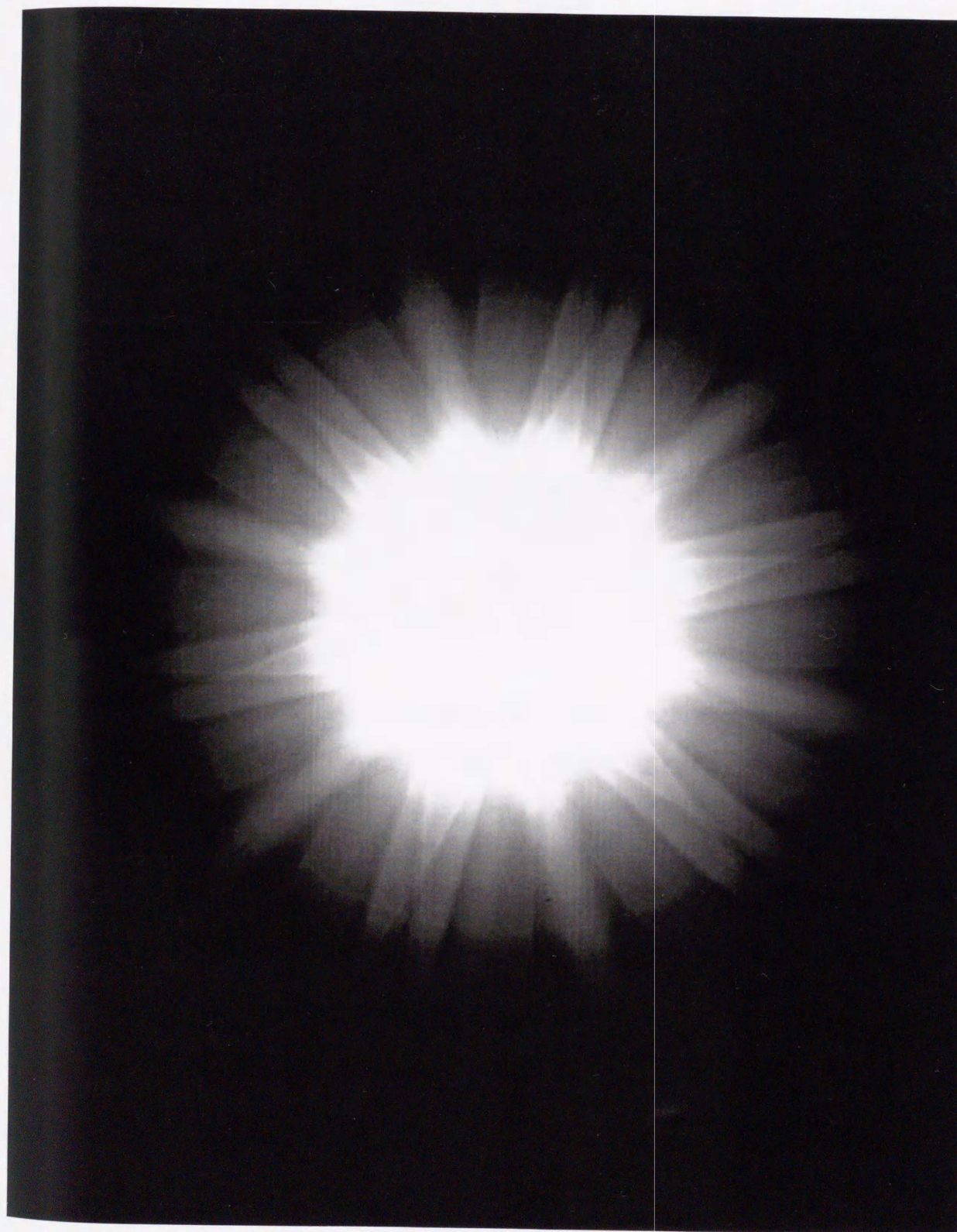


図 2-22 R相の収束電子回折図形. 入射電子線の方位は[001]. 加速電圧 120kVでイメージングプレート(25 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ )を用いて撮影. HOLZリングは対称性を判断できるほど強くは現れない.



今回の場合は、次の理由により、特に(3)が効いていると考えられる。(1)に対しては、Siの[111]は結晶性がよいため逆格子面間隔が同程度にもかかわらずクリアなHOLZリングが観察できること。(2)に対しては、非弾性散乱強度が高くても、結晶性が良ければB-FでHOLZラインが観察できると思われること、である。

また、この方位から見たときに、空間群 $P\bar{3}1m$ を支持するという点については次のような可能性が考えられる。前節で述べたように、求めたP3の構造では、原子はa面、b面にほぼ乗っており、これらの面はミラーに非常に近い状態になっている。したがって、c方向から見たときには、ミラーのある $P\bar{3}1m$ のように見えるということも考えられる。さらに、収束電子回折の観察では、試料厚さによって、本来無いはずの中心対称が存在するように見える場合もあるという報告もあり<sup>[21]</sup>、R相の収束電子回折による空間群決定の結果と今回の粉末X線回折法による結果との矛盾については、さらに検討する必要があると思われる。そのためには結晶性の良い試料を用いて実験を行うことが不可欠であるが、前記したように、R相を出現させるためには結晶中に歪みを導入する必要があるので、本質的な解決は困難だと考えられる。

#### 4. R相の構造解析の総括

Ti-Ni系合金に現れるR相の結晶構造を電子回折および粉末X線回折法によって決定した。その結果、R相の構造は空間群P3に属するものであり、 $\zeta_2'$ -Au-Cdマルテンサイトの構造と類似していることが明らかになった。このことは、変態機構もAu-Cd合金の場合と同様に、三つの $\langle 110 \times 1\bar{1}0 \rangle$ 横波変位波で記述できることを示唆している。しかしながら、 $P\bar{3}1m$ の構造からの変位はAu-Cdの場合に比べて半分程度と小さいことから、空間群P3と $P\bar{3}1m$ との区別がこれまで困難であったと考えられる。



## [第二章に関する脚注]

### 三方晶系と六方晶系についての本研究での分類について

三方晶系と六方晶系については教科書によってはその考え方が違う場合がある。本研究におけるこれらの述語の定義と使い方は以下の通りである。

結晶系は通常7晶系に分類されるが、その記述方法、記名方法は統一されていないのが現状である。ここでは、分類法、記名法はInternational Tables for Crystallography Vol. A<sup>[22]</sup>にしたがい、日本語名は定永両一著 結晶学序説<sup>[23]</sup>にしたがって記述する。

特に、本章のR相に関連する名称で混乱を招く可能性があるのは、Crystal familyがHexagonalに属するものについての用語の定義である。Crystal familyとしてのHexagonalは記号 $h$ で表され、三方晶系 (Trigonal system) と六方晶系(Hexagonal system)が属している。各晶系の定義とその説明を次に示す。

#### (1)三方晶系

$N \geq 3$ の $N$ 回対称軸としては3回対称軸を一本だけ持っている点群の集合をいう。つまり、空間群の国際記号では常に $\bar{3}$ あるいは $\bar{3}$ を持つ。この晶系の中には、格子定数間の関係が互いに異なる二種類のものがある。そのうちの一つは $a=b=c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma \neq \pi/2$ のもので、菱面体格子(rhombohedral lattice)といい、記号Rで表す。もう一つは格子定数間の関係が $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\beta=\pi/2$ ,  $\gamma=3\pi/2$ のもので、この単純単位胞を持つ格子を六方単純格子(hexagonal simple lattice)といい、プリミティブなので記号Pで表す。三方晶系には、 $\bar{3}$ ,  $\bar{3}$ ,  $32$ ,  $3m$ ,  $\bar{3}m$ の5種類の点群が属している。

#### (2)六方晶系

$N \geq 3$ の $N$ 回対称軸としては6回対称軸を一本だけ持っている点群の集合をいう。つまり、空間群の国際記号では常に6あるいは $\bar{6}$ を持つ。そのブラベー格子は六方単純格子に限



られる。六方晶系には $6, \bar{6}, 6/m, 622, 6mm, \bar{6}m2, 6/mmm$ の7種類の点群が属している。

上記のことを考慮し、本論文中では、「 $N \geq 3$ の $N$ 回対称軸としては3回対称軸を一本だけ持っている点群の集合」を”三方晶”という。三方晶の格子は基本的には六方単純格子で、格子定数間の関係が $a=b \neq c, \alpha=\beta=\pi/2, \gamma=3\pi/2$ である。さらにその格子の中で、 $(2a/3+b/3+c/3), (a/3+2b/3+2c/3)$ の位置に格子点 (R-centerまたはR中心という) をとれるものを菱面体格子といい、格子はプリミティブな $a'=b'=c', \alpha'=\beta'=\gamma' \neq \pi/2$  にとる。つまり、菱面体格子は三方晶系に含まれる<sup>[24]</sup>。以上のことより、本論文中では菱面体という名前を晶系の名前には使わない。しかしながら、晶系の名前として菱面体という単語が使われる場合が多い。その場合には記号Rで表される菱面体格子のみを包含しているという意味で使うことが適当だと思われる。

R相の空間群に関して、Goo and Sinclair<sup>[6]</sup>の論文中に以下のような記述がある。「菱面体対称の結晶は必ずしも菱面体格子をとる必要はない。R相の場合では、菱面体対称を持った単純六方格子である。」ここで言っている”菱面体対称”という単語は、”3回対称軸を持つ”という意味だとすれば理解できる。3回対称を持った単純六方格子の結晶とは、すなわち三方晶のことである。

4さらにもう一つ注意しておかなければならないことは、Burns<sup>[25]</sup>が著書で指摘しているように、「どの晶系に属するかを指定しないで、 $a=b \neq c$  で、 $\alpha=\beta=\pi/2, \gamma=3\pi/2$ という軸を六方晶軸とよぶ」ので混乱しないようにしなければならない。つまり、三方晶でも上記のような軸の取り方をすれば、「六方晶軸」といい、格子の名前は「六方単純格子」である。



## 5. 参考文献

- [1] S.Miyazaki and K.Otsuka, *Met. Trans.A*, 17(1986), 53
- [2] 大塚和弘、日本金属学会会報、24(1985), 26
- [3] 轟 恒彦、田村裕一、日本金属学会誌、50(1986), 1
- [4] D.P.Dautovich and G.R.Purdy, *Can. Met. Quart.*, 4(1965), 129
- [5] S.Vatanayon and R.F.Hehemann, *Shape Memory Effects in Alloys*, Ed. by J.Perkins, Plenum Press, New York,(1975),115
- [6] E.Goo and R.Sinclair, *Acta metall.*, 33(1985),1717
- [7] H.C.Ling and R.Kaplow, *Metall. Trans.*, 12A(1981), 2101
- [8] G.Airoldi, G.Carcano, G.Riva and M.Vanelli, *J. de Phys.*,C2(1995),281
- [9] G.Riva, M.Vanelli and G.Airoldi, *Phys. Stat. Sol.*, a148(1995),363
- [10] C.M.Hwang, M.Meichle, M.B.Salamon and C.M.Wayman, *Phil. Mag. A47*(1983),9
- [11] C.M.Hwang, M.Meichle, M.B.Salamon and C.M.Wayman, *Phil. Mag. A47*(1983),31
- [12] E.Goo and R.Sinclair, *Scripta Metall.*, 19(1985), 1257
- [13] G.M.Michal, P.Moine and R.Sinclair, *Acta metall.*, 30(1982),125
- [14] H.Tietze, M Müllner and B.Renker, *J.Phys C17*(1984),L529
- [15] C.M.Hwang and C.M.Wayman, *Metall. Trans.*, 15A,(1984),1155
- [16] S.M.Shapiro, Y.Noda, Y.Fujii and Y.Yamada, *Phys. Rev. B*, 30(1984),4314
- [17] Y.Yamada, *Metall. Trans*, 19A(1988),777
- [18] T.Ohba, Y.Emura and K.Otsuka, *Mater. Trans. JIM*, 33(1992), 29
- [19] MacTempas, Total resolution inc.
- [20] J.C.H.Spence and J.M.Zuo, *Electron Microdiffraction*, (1992),Plenum Press, New York.
- [21] Y.Bando, *Acta Cryst. B39*(1983),185-189.
- [22] *International Tables for Crystallography, Volume A, Table2-1-1*
- [23] 定永両一、結晶学序説、岩波書店、(1986)
- [24] G.Burns and A.M.Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists*, 2nd ed., Academic Press, (1990), Section 2-3f and 3-3f.
- [25] G.Burns, *Solid State Physics*, 日本語訳、バーンズ 固体物理学 1 結晶としての固体、寺内暉・中村輝太郎 訳、東海大学出版会、(1989)



# 第3章 TQM, 新製品開発プロセス, 企業の変革

## 1. 概要

### 1-1. TQMの発展と現状

品質管理の歴史は古く、工業革命の初期から始まっている。TQMは、1980年代後半から1990年代前半にかけて、日本企業から欧米企業へと広がり、現在では世界的に普及している。TQMの核となる考え方は、顧客の要求を満たすこと、プロセスの標準化と継続的改善、そして全社員の参加である。TQMの導入には、経営者のコミットメント、従業員の教育、そして適切なインセンティブ制度が不可欠である。

また、TQMは単なる品質管理の枠を超えて、企業全体の経営戦略と統合されるようになった。顧客中心の経営、サプライチェーンの最適化、そして環境と社会への配慮（CSR）まで、TQMの考え方は企業の変革を促している。

新製品開発（NPD）プロセスにおいても、TQMの考え方は重要な役割を果たしている。従来のNPDプロセスは、開発と製造が分離されていたが、TQMの導入により、開発段階から顧客の声を取り入れ、品質を確保するようになった。また、プロセスの透明化とコミュニケーションの強化により、開発期間の短縮とコスト削減が実現されている。

### 1-2. 新製品開発プロセスの重要性

新製品開発は、企業の競争力を決定する重要な要素である。市場の変化に対応し、顧客のニーズを満たすためには、迅速かつ高品質な新製品の開発が不可欠である。TQMの考え方をNPDプロセスに導入することで、開発の効率化と品質の向上が実現される。



### 第3章 $Ti_2Ni_3$ 析出物および $Ti_2(NiCu)_3$ 合金の相変態

#### 1. 緒言

##### 1-1. Ti-Niの析出物について†

Ni過剰側の二元系Ti-Ni合金を時効すると $Ti_3Ni_4$ ,  $Ti_2Ni_3$ ,  $TiNi_3$ の三種類の析出物が出現することが知られている。これらの析出物の析出過程についてはNishida et al.<sup>[1]</sup>の詳細な報告がある。図3-1に、彼らによって得られたTi-52.0at.%NiについてのTTT図(time-temperature-transformation diagram)を示す。この図からわかるように、 $Ti_3Ni_4$ 析出物はTi-52.0at.%Niにおいては、500℃付近の温度では0.1時間程度の非常に短時間の時効処理でも現れる。この、 $Ti_3Ni_4$ 析出物は二方向性形状記憶効果や全方位形状記憶効果<sup>[2]</sup>といった特殊な機能を付加する起源になっていることで知られている。

また、 $TiNi_3$ は三種類の析出物の中で唯一の安定相である。図3-1のように時効時間が長くなると $Ti_3Ni_4$ や $Ti_2Ni_3$ は分解し、 $TiNi_3$ になる。これらの $Ti_3Ni_4$ <sup>[3]</sup>と $TiNi_3$ <sup>[4]</sup>については結晶構造が明らかになっているが、本研究で扱う $Ti_2Ni_3$ については結晶構造に関する情報はほとんどない。

$Ti_2Ni_3$ 析出物は、 $Ti_3Ni_4$ よりも高い温度あるいは長時間での時効で現れる。Ti-52.0at.%Niの母相を $\beta_0$ とすると、 $\beta_0 \rightarrow \beta_1 + Ti_3Ni_4 \rightarrow \beta_2 + Ti_2Ni_3$ 、あるいは、 $\beta_0 \rightarrow \beta_2 + Ti_2Ni_3$ という反応が起こるとされている。ここで、 $\beta_1, \beta_2$ はそれぞれの析出物が存在するときバランスされた組成の母相の状態の母結晶を表している。この $Ti_2Ni_3$ 析出物を出現させた場合の形状記憶合金あるいは超弾性合金としての機械的性質については、析出させた後の加工が困難なことなどから調べられていないが、組織については光学顕微鏡あるいは電子顕微鏡による観察が行われている<sup>[2]</sup>。その報告によると、 $Ti_2Ni_3$ 析出物は、析出物自身も母相と同様に相変態を起こすとされており、その点において興味を持たれている。

---

† 本論文においては、述語の使い方は次のようにする：

$Ti_2Ni_3$ 析出物に対するTiNiを、母結晶と呼ぶ。母結晶は本研究の場合すべて結晶構造が $B_2$ 型の母相なので、指数の後のサフィックスは $B_2$ と書く。析出物は相変態を示すが、析出物の高温相を表すときはサフィックスH、低温相はLとする。また、低温相中には双晶が現れ



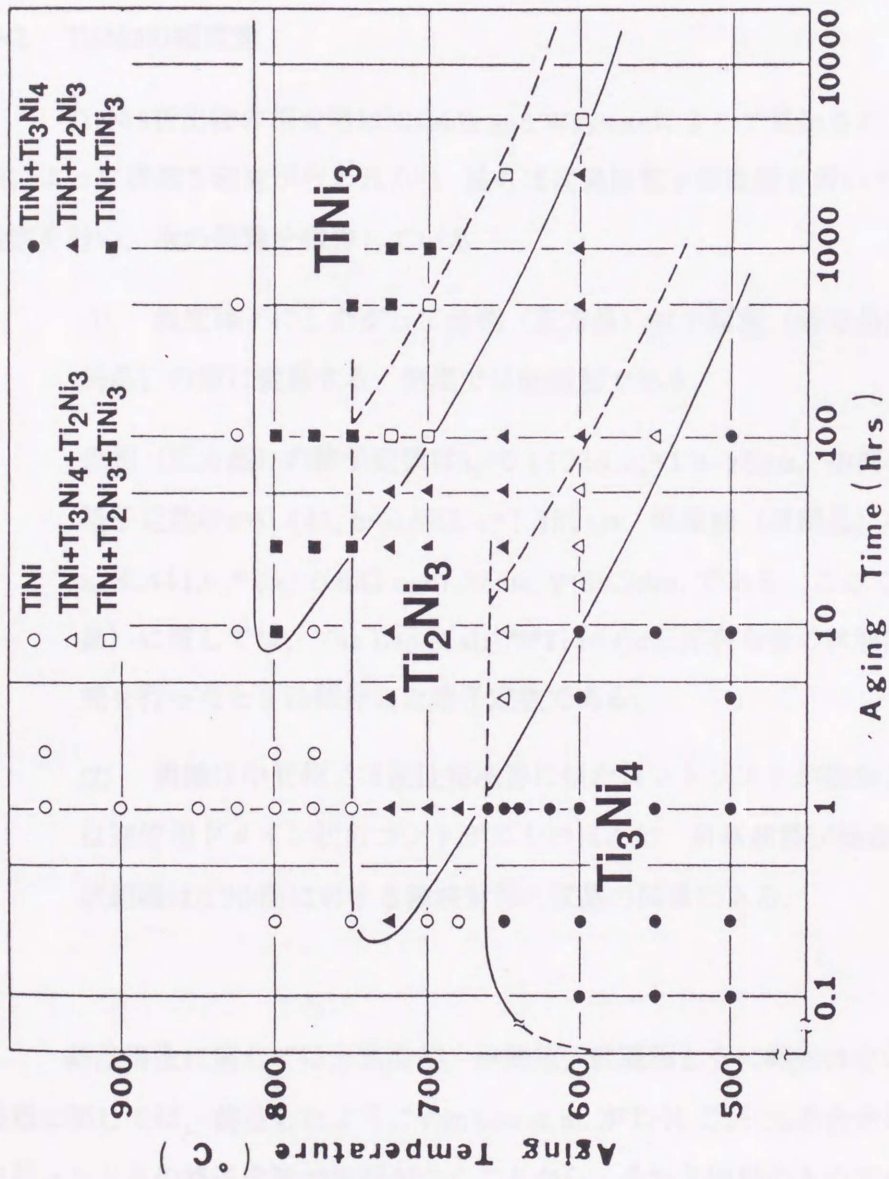


図 3-1 Ti-52.0at.%Ni合金のTTT図. (Nishida et al. (1)による)



るが、それを区別する必要がある場合には、低温相中で双晶の関係にある二つの結晶のうちの片方をマトリクス、それに対して双晶の関係にある結晶を双晶結晶と呼び、サフィックスはそれぞれM, Tとする。なお、電子回折中の回折斑点はすべて低温相のものであり、サフィックスは省略する。

## 1-2. Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>の相変態

Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物の相変態はNishida and Waymanによって見出され、光顕および電顕によって詳細な研究が行われた<sup>15)</sup>。彼らは透過型電子顕微鏡を用いて変態に伴う組織観察を行い、次の結論を報告している。

(1) 温度降下にしたがって母相(正方晶) ⇄ 中間相(斜方晶) ⇄ 低温相(単斜晶)の順に変態する。室温では低温相である。

母相(正方晶)の格子定数は $a_0=0.44028$ ,  $c_0=1.3525\text{nm}$ , 中間相(斜方晶)の格子定数は $a=0.441$ ,  $b=0.882$ ,  $c=1.352\text{nm}$ , 低温相(単斜晶)の格子定数は $a_0=0.441$ ,  $b_0=2a_0=0.882$ ,  $c_0=1.35\text{nm}$ ,  $\gamma=89.3\text{deg.}$ である。ここで、母相(正方晶)に関しては、Van Loo et al.<sup>16)</sup>がTi-Ni-Cu三元系合金の状態図についての研究を行ったときに報告した格子定数である。

(2) 組織は中間相では逆位相境界に似たコントラストが観察され、低温相では逆位相ドメイン状のコントラストのほかに、針状組織が観察される。この針状組織は $\{120\}$ 面に対する鏡映対称の双晶の関係にある。

結晶構造に関しては、高温相、中間相、低温相ともに報告はない。ただし、高温相に関しては、前述したようにVan Loo et al. がTi-Ni-Cu三元系合金についての研究を行ったときの格子定数で説明がつくことから、それと同様のものと推測されている。Van Loo et al. はさらにその構造としてTi<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub><sup>17)</sup>の構造と類似している(Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> type)と述べている。Van Loo et al. が引用しているTi<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>の構造はSchubertによって報告されているもので、正方晶の空間群P4/nmmに属し、格子定数が $a_0=0.313$ ,  $c_0=$



1.395nmのものである。この構造は正方晶なので、相変態をする $Ti_2Ni_3$ に当てはめると高温相に相当する構造だと考えられる。

### 1-3. $Ti_2(Ni,Cu)_3$ について

Van Loo et al. によって指摘されているように、 $Ti_2Ni_3$ はCu添加でより高温まで安定化する。したがって、少量のCuをNiに置換した $Ti_2(Ni,Cu)_3$ は単相の試料が作製できる可能性があり、さらにこの組成でも相変態を起こす可能性がある。Nishida et al.<sup>[8]</sup>

は $Ti_{40}Ni_{60-x}Cu_x$  ( $x=1, 2, 3, 3.5, 5, 10, 30at.%$ ) についての実験を行った。その結果、Cuが3.0~4.0at.%の組成範囲で単相になることが明らかになった。また、電顕による組織観察の結果、 $Ti_2Ni_3$ 析出物と同様に室温で針状組織や逆位相ドメインに似たコントラストが観察された。同時に彼らは $Ti_2(Ni,Cu)_3$ が $Ti_2Ni_3$ 析出物と同様の相変態を示すことを見出した。 $Ti_2(Ni,Cu)_3$ の電子回折図形や組織などは $Ti_2Ni_3$ と類似したものであった。ただし、彼らの報告によると、高温相(正方晶)⇌低温相(斜方晶)の変態のみで、 $Ti_2Ni_3$ のように単斜晶相が存在するとは報告されていない。

### 1-4. 目的

これまで述べてきたように、 $Ti_2Ni_3$ はNi過剰側Ti-Ni合金を時効する事によって析出物として現れるが、この析出物はそれ自身が相変態を示すことがわかっている。また、Cuを3.5at.%添加した $Ti_2(Ni,Cu)_3$ も同様の相変態を起こす。しかし、この相変態の結晶学的特徴は全く明らかになっていない。そこで本研究では、 $Ti_2Ni_3$ 析出物と $Ti_2(Ni,Cu)_3$ 合金の相変態を結晶学的観点から明らかにすることを目的とする。具体的にはそれぞれの相の同定、結晶構造の決定、格子定数の温度変化、などを決定することを目的とする。そのために、電子回折、収束電子回折、X線粉末法を用い、X線粉末法によるデータの解析にはRietveld法を使用する。

局所的な構造(析出物)や二相混合試料(母結晶+析出物)における相変態、とくにマルテンサイト変態へのこれらの新しい手法の応用を試みることも副次的な目的である。



## 2. 実験方法

実験には光学顕微鏡, X線ディフラクトメータ, 透過型電子顕微鏡等を用いた。どの方法の観察においても試料としては次の二種類を作製した。

試料(1) Ni過剰側Ti-Ni合金を時効処理して $Ti_2Ni_3$ を析出させたもの

試料(2) Cuを添加して単相で安定な状態にした $Ti_2(Ni,Cu)_3$ 合金

### 2-1. 合金の作製

試料組成の決定, 溶製方法, 熱処理条件を以下に示す。熱処理はすべて試料を所定の形状に切りだした後に行った。

#### 2-1-1. $Ti_2Ni_3$ 析出物

配合組成が48.0at.%Ti-52.0at.%NiになるようにTi (純度99.5%のスポンジTiをアルゴン雰囲気中でアーク溶解したボタン状Ti) とNi (純度99.97%の電解Ni) を秤量した後, アルゴンアーク溶解によって約15gのボタン状Ti-Niを作製した。均一化のために数回 (5~8回) 上下をひっくり返して再溶解した。

熱処理は以下の手順で行った。

試料を石英管に真空封入した後, 1000℃で3.6ks保持し, 氷水中に焼き入れる溶体化処理を行った。焼き入れる際に石英管は割らずに, 試料を封入したまま氷水中に落とした。その後,  $Ti_2Ni_3$ を析出させるための時効処理を行った。熱処理条件は, Nishida et al.によって報告されている等温変態図(TTT diagram) (図3-1) を参考にして, 700℃で1.8ksから630ksまでの以下の8種類の時効時間で行った。時効処理の後, 石英管を破壊して氷水中に焼き入れた。

・時効時間 : 1.8, 3.6, 36, 90, 180, 270, 360, 630ks.(0.5, 1.0, 10, 25, 50, 75, 100, 175時間)

さらに, これらのアーク溶解による試料とは別に, 高周波真空溶解によるインゴットからも切り出した。組成は同じTi-52.0at.%Niである。この試料は熊本大学で作



製されたものである。熱処理条件は上記のアーケ溶解によるものと同じである。

#### 2-1-2. $Ti_2(Ni,Cu)_3$

実験には単相化が可能な40.0at.%Ti-56.5at.%Ni-3.5at.%Cuを選んだ。合金は熊本大学で作製されたもので、アーケ溶解によって溶製されたものである。熱処理はNishida et al.<sup>17)</sup>による報告を参考にして、次のように行った：切り出した試料を石英管に真空封入し、1000℃で3.6ksの溶体化処理を行った後、真空を破らずに氷水中に焼き入れた。その後、700℃、360ksの時効処理を行い、氷水中に石英管を破壊して焼き入れた。後述するように、電子顕微鏡観察およびX線回折による測定の結果、この熱処理で $Ti_2(Ni,Cu)_3$ の単相化が可能であった。

### 2-2. 試料の作製

試料作製は上記のインゴットから精密切断機で直接それぞれの観察手法に求められる大きさに切断した。Ni過剰側のTi-Ni合金は加工性が悪くなること、不要な歪をできるだけ避けたかったこと、配向性が強くなる可能性があること、の理由で圧延は行わなかった。

#### 2-2-1. 光学顕微鏡観察試料の作製

Ti-Ni析出物の観察、 $Ti_2(Ni,Cu)_3$ 単相試料の観察のどちらについても、光学顕微鏡組織観察のための試料の作製は以下の手順で行った。

時効処理後、樹脂に包埋したものをエメリー紙で研磨し、バフ研磨で表面を鏡面に研磨する。研磨が終了した試料は10vol.%HF+40vol.%HNO<sub>3</sub>+50vol.%H<sub>2</sub>Oで20秒間エッチングした。作業はすべて室温で行った。

#### 2-2-2. 透過型電子顕微鏡観察試料の作製

熱処理が終了した試料をエメリー紙で0.2mmの厚さまで研磨した後、ディンプ



ルグラインダーで試料中央部を窪ませた。Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>を析出させた試料については試料中央部の厚さが10μm以下になるまで薄くした。デンプルを作らないで厚いうちから電解研磨をすると析出物と母結晶の境界付近から研磨が進行し、析出物が抜け落ちるためである。デンプルをつけた後、ツイングレット法で電解研磨を行った。Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>を析出させた試料もTi<sub>2</sub>(Ni,Cu)<sub>3</sub>単相試料も同条件で研磨を行った。研磨条件は次の通りである。

装置：STRUERS 社製 TENUPO III

研磨液：20vol.%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(conq.)+80vol.%CH<sub>3</sub>OH

研磨温度：3～5℃

研磨電圧：20～26V

(研磨電流：電顕試料の大きさの場合約0.25A)

Ti-Ni合金の場合、ツイングレット法で使用する研磨液としてはHClO<sub>4</sub>+CH<sub>3</sub>COOHを用いる場合が多いが、経験的にこの研磨液では析出物が抜け落ちてしまうケースが多いように思われる。そのため本実験においては使用しなかった。

### 2-2-3. X線回折のための試料の作製

Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>を析出させた試料もTi<sub>2</sub>(Ni,Cu)<sub>3</sub>単相試料も熱処理の後エメリー研磨、バフ研磨で表面を鏡面に仕上げた。Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>を析出させた試料については、時効時間360ksの試料のみを用いた。エメリー研磨で表面層を除去した後、上記のエッチングのみを施した。Ti<sub>2</sub>(Ni,Cu)<sub>3</sub>単相試料はエメリー研磨、電解研磨の後、エッチングを施した。X線回折のための試料に対する電解研磨の条件は、陰極をステンレスにしたこと以外の条件はジェット研磨の条件と同じである。

### 2-3. 電子顕微鏡観察

室温での組織観察、低温相の点群・空間群決定、には透過型電子顕微鏡を用いた。点群決定には通常の電子回折、空間群決定には収束電子回折を用いた。使用した



透過型電子顕微鏡はJEOL JEM-2000FX IIで、収束電子回折には加速電圧120kV、組織観察と通常の電子回折には加速電圧200kVで観察を行った。EDX分析はTracor Northan製(High angle type, Be-window)の検出器を使用し、半定量分析は付属のソフトウェア(SQMTF)で行った。

高分解能電顕観察には、宇都宮大学のJEM-2010を加速電圧200kVで用いた。電顕観察は収束電子回折、高分解能電顕観察も含めてすべて室温で行った。

## 2-4. X線回折

### 2-4-1. 測定

測定にはX線ディフラクトメータを使用した。測定条件は次の通りである。

X線ディフラクトメータ：島津製作所製 XD-610

電圧：40kV

電流：30mA

スリット：SS（空気散乱防止スリット）：1deg.

DS（発散スリット）：1deg.

RS（検出スリット）：0.3mm

スキャンモード：step scan

プリセットタイム：4sec.

ステップ幅：0.02(deg./step)

波長：0.15418nm (Cu Target)

分光器：グラファイト

測定は $30\text{deg.} \leq 2\theta \leq 100\text{deg.}$ の範囲で行なった。

温度を変化させた測定のために、自作の加熱ホルダーを使用した。測定温度は $25\text{℃} \sim 100\text{℃}$ であり、 $5\text{℃}$ ごとに測定した。

### 2-4-2. 解析

データの解析には、それぞれの解析の目的に応じたプログラムを用いた。



回折ピークのプロファイル型を決める目的では、プロファイルフィッティング法を用いた。使用プログラムはPROFIT<sup>9)</sup>である。つぎに、格子定数の精密解析およびRietveld法のフィッティングパラメータの初期値の決定にはPawley法を用いた。使用プログラムはWPPD<sup>10)</sup>である。いずれのプログラムも虎谷によって開発されたものである。最終的な構造パラメータの精密化のためには、Rietveld法を用いた。使用したプログラムはPFLS、RIETAN(92)およびRIETAN(94)である。PFLSは虎谷によって開発されたもので、RIETAN(92)およびRIETAN(94)は泉<sup>11)</sup>によって開発されたものである。

Rietveld解析に用いるための結晶構造の初期モデルについては次節で詳述するが、前章のR相の構造解析との違いは、本研究においては構造モデルも全くないところから構築する点である。



### 3. 実験結果および考察

#### 3-1. 光学顕微鏡による組織観察

図3-2にTi-52.0at.%Niの光学顕微鏡による組織観察結果を示す。試料作製条件は前記(2-2-1)したとおりで、時効温度は700℃である。図中のプレート状の網の目がTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物である。図中(a)から(h)はそれぞれ、時効時間が1.8ks, 3.6ks, 36ks, 90ks, 180ks, 270ks, 360ks, 630ksの試料である。どの時効時間についてもTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物は存在し、3.6ks以上の時効では試料のほぼ全面がプレート状の析出物で覆われていたが、時効時間が180ksまでは析出物の体積、大きさともに増加しているが、それ以後はどちらも減少している。これは、時効時間が長くなるとTiNi<sub>3</sub>が析出してきているためと思われる。TiNi<sub>3</sub>は非常に微細なので光顕観察では現れない。Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物のプレートの厚さは、最大でも数μmである。なお、この時効温度では、どの時効時間でもTi<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>の析出は見られない。これらのことは、Nishida et al.<sup>11)</sup>が報告したTTT図(図3-1)とほぼ一致している。この試料は析出物そのものの内部の相変態の観察は光顕ではできなかった。

#### 3-2. 電子顕微鏡による低温相の組織観察

透過型電子顕微鏡を用いて室温でTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物とTi<sub>2</sub>(Ni,Cu)<sub>3</sub>単相試料の組織観察を行った。図3-3に、Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物の形態観察の一例を示す。光顕で観察されたように、析出物そのもののプレートの厚さは約1μm~3μmであった。析出物の内部は転位などもほとんどなく、かなり結晶性は良いが、Nishida et al.によって報告されたように、双晶の関係にあるドメインと逆位相境界のものと似たコントラストが観察された。図3-3では、双晶の関係にあるドメインのコントラストが現れるような傾斜条件で撮影しているため、逆位相境界状のコントラストは見えていない。析出物の領域からのEDX分析結果を図3-4に示す。TiのK線とNiのK線とを用いた半定量分析の結果は42.0at.%Ti-58.0at.%Niで、その分析結果から、この析出物がTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>であることが判断できる。



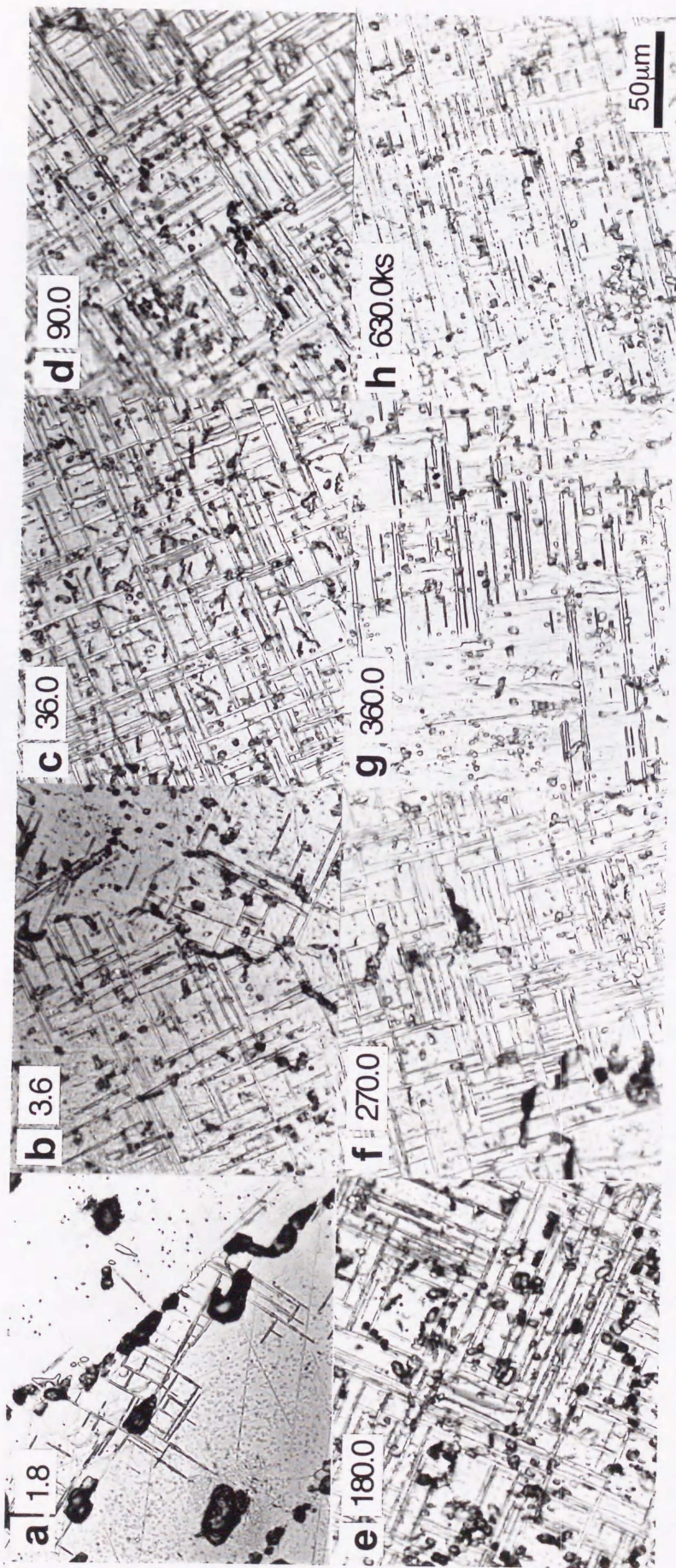


図 3-2 Ti-52.0at.%Ni合金の時効による $Ti_2Ni_3$ 析出物の析出の様子。試料は1000°Cで3.6ks真空中で溶体化処理をした後水中に焼入れした後に700°Cで真空中で時効したもの。時効時間は(a) 1.8ks, (b) 3.6ks, (c) 36.0ks, (d) 90.0ks, (e) 180.0ks, (f) 270.0ks, (g) 360.0ks, (h) 630.0ks.



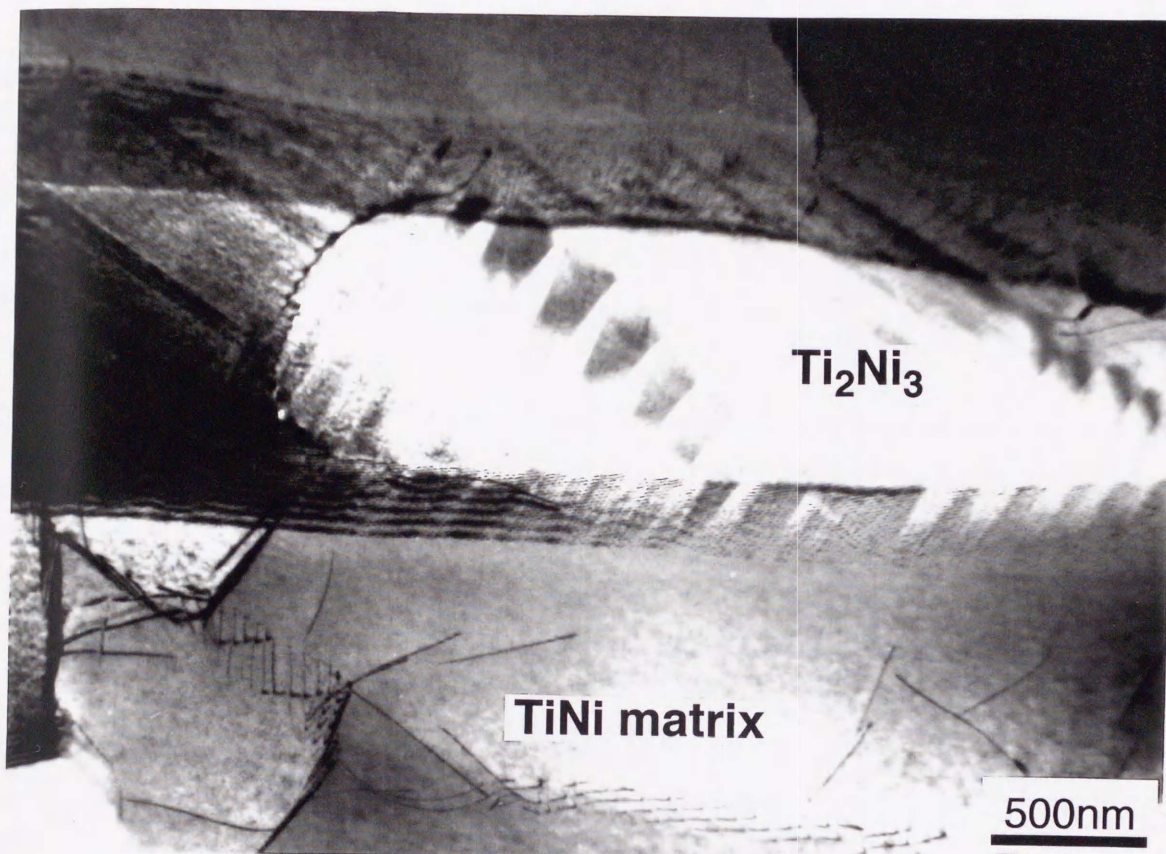


図 3-3 Ti-52.0at.%Niを時効して析出させたTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物中の組織観察。析出物は幅約1 $\mu$ mのプレート状で、析出物内部に双晶が観察される。



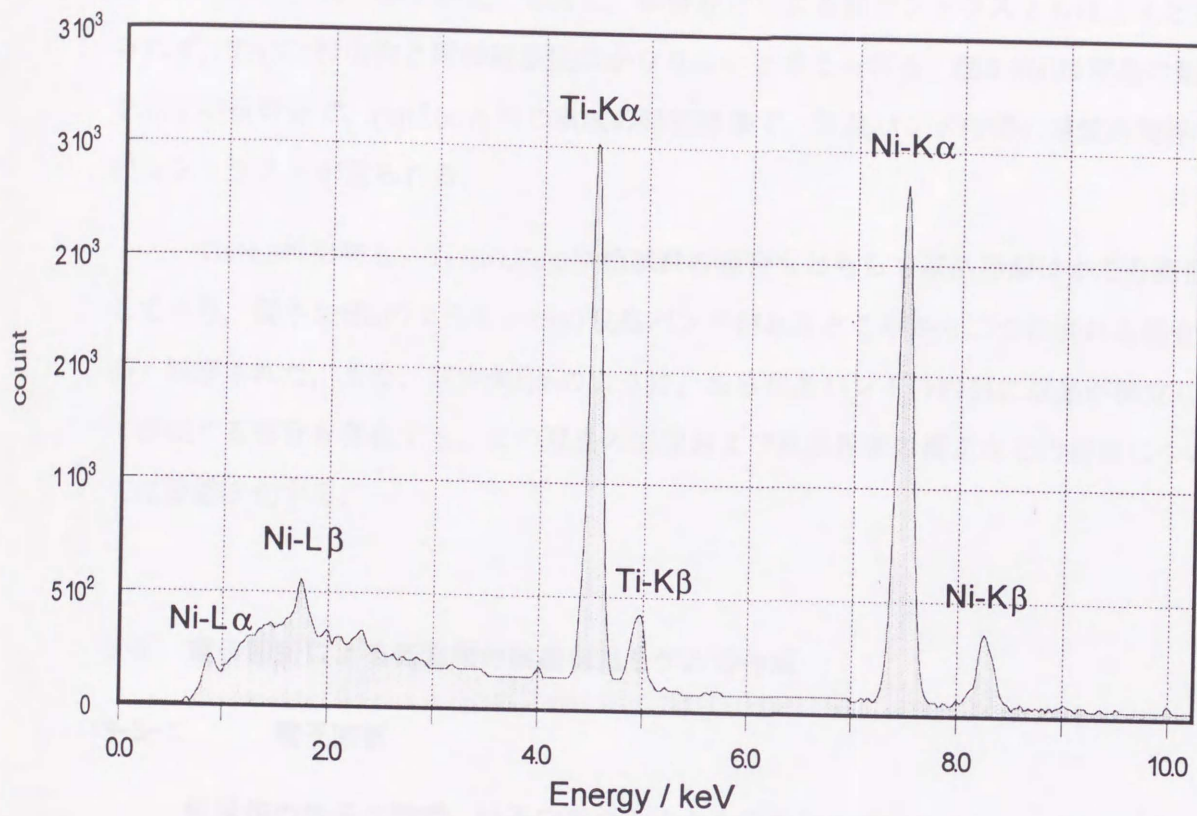


図 3-4 析出物の領域のEDXによる分析結果.



Ti<sub>2</sub>(Ni,Cu)<sub>3</sub>の組織の透過型電子顕微鏡観察の一例を図3-5(a),(b)に示す。観察した範囲内では試料は完全に単相になっており、双晶やドメインの形態もTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物のものと非常に良く似ていた。さらに、転位などによる歪コントラストもほとんど見られず、Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物と同様結晶性はかなりよいと考えられる。図3-5(a)は双晶の形態を示す明視野像で、(b)は(a)と同じ領域の暗視野像で、双晶バンド内部に逆位相境界状のコントラストが見られる。

Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物も、Ti<sub>2</sub>(Ni,Cu)<sub>3</sub>単相試料の場合もどちらも双晶界面はかなり湾曲しており、図中矢印aのように一つの双晶バンドがあるところから二つに分れる場合も多く観察された。また、図中矢印bのように、ある双晶バンドの内部に双晶が孤立して存在する部分も存在する。この双晶の形態および双晶界面の構造などの特徴については後述(3-6)する。

### 3-3. 電子回折による低温相の結晶構造モデルの作成

#### 3-3-1. 電子回折

低温相の格子の種類、格子定数の大まかな値などを求めるために、種々の方位からの電子回折図形を観察した。図3-6(a)~(v)がその観察結果である。ここで、指数付けに用いた格子定数はNishida and Wayman<sup>14)</sup>によって求められた $a=0.441$ ,  $b=0.882$ ,  $c=1.350\text{nm}$ ,  $\gamma=89.3\text{deg.}$  という値ではない。それは、以下の理由による。彼らの求めた格子定数で指数付けすると、 $b^*$ 軸に平行な回折斑点の指数はすべて $k=2n$ になる。つまり、 $k$ の値が奇数になる逆格子点が現れない。したがって、 $b=2a=0.882\text{nm}$  とする必要はない。

そこで、指数付けのための格子定数は、 $a$ と $b$ はほぼ等しいとして、観察した電子回折図形より $a=0.441$ ,  $b=0.432$ ,  $c=1.352\text{nm}$ と求めた。 $\gamma$ はとりあえず $89.3\text{deg.}$  という値を指数付けに用いたが、単位胞のmonoclinicityについては次項で述べる。

これらの写真を観察した方向がわかりやすいようにステレオ投影図上で表したものが図3-7である。さらに、 $(0k0)$ 反射を消さないように結晶を傾斜させたときの電子回折図形(図3-6(a)~(f))を見ると、 $(0k0)$ 反射で $k$ が奇数の時は反射は消滅することがわかる。つまり、(b),(d),(f)における $010$ ,  $030$ ,  $010$ ,  $030$ は二重回折を起こして本



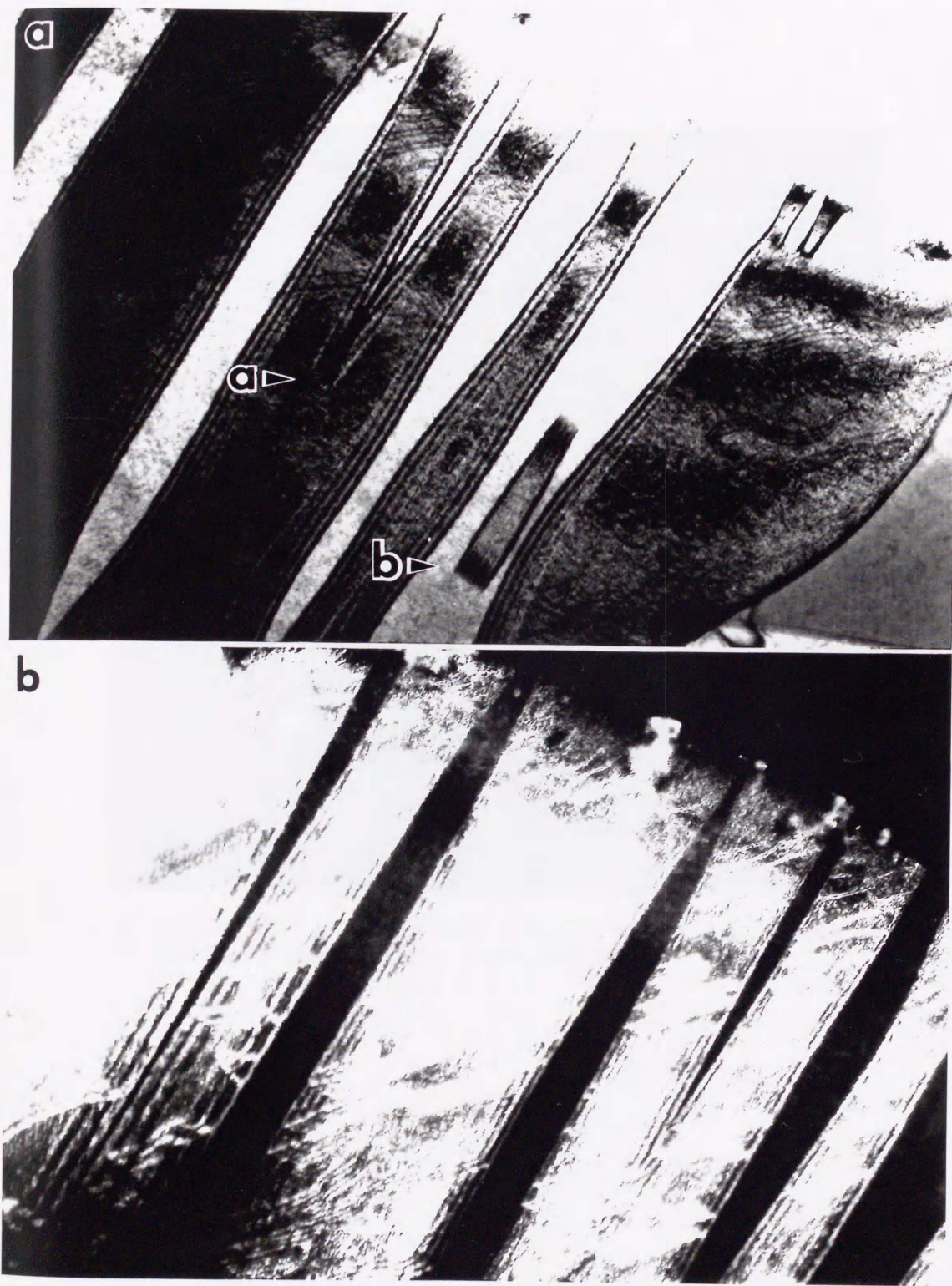


図 3-5  $Ti_2(Ni,Cu)_3$ の組織写真. (a) 明視野像. 内部に双晶が存在する. 詳細は本文参照. (b) (a)と同一視野からの暗視野像. 逆位相境界状のコントラストが観察される.



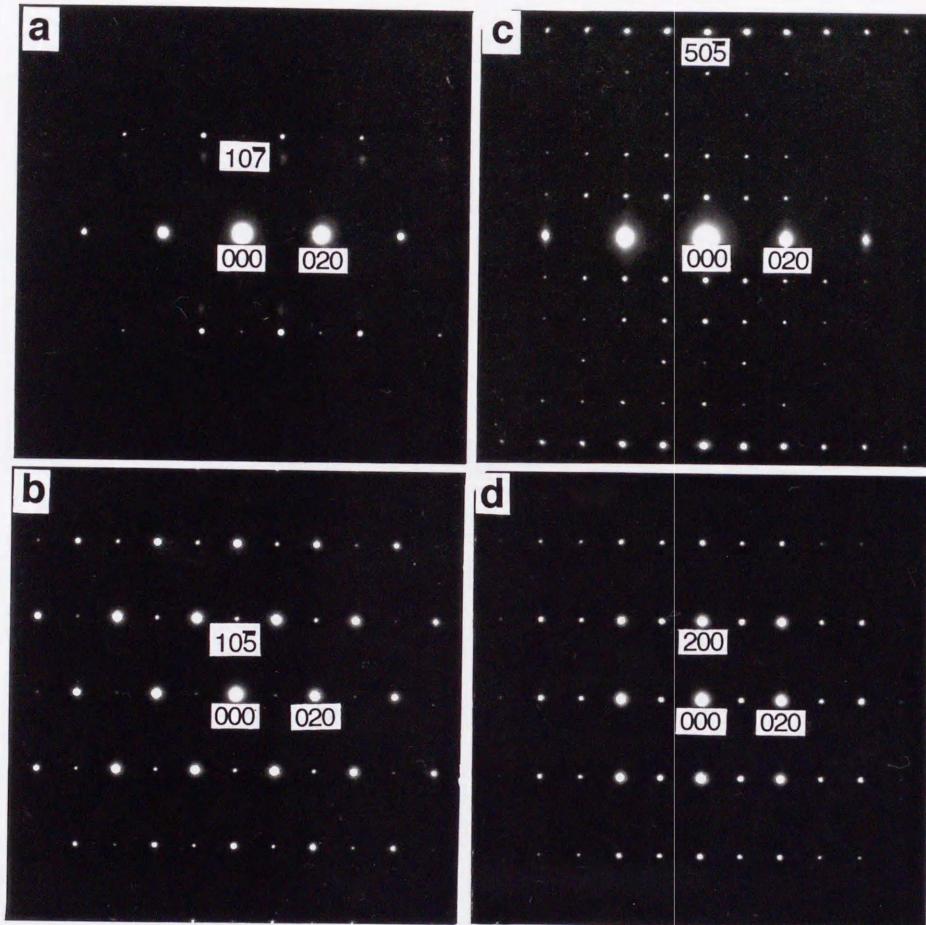


図 3-6  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$ 析出物の電子回折図形. 指数付けは本実験で求めた格子定数の概略値を用いた. 詳細は本文参照. 入射電子線の方位は, (a)  $[701]_L$ , (b)  $[501]_L$ , (c)  $[101]_L$ , (d),  $[001]_L$ .



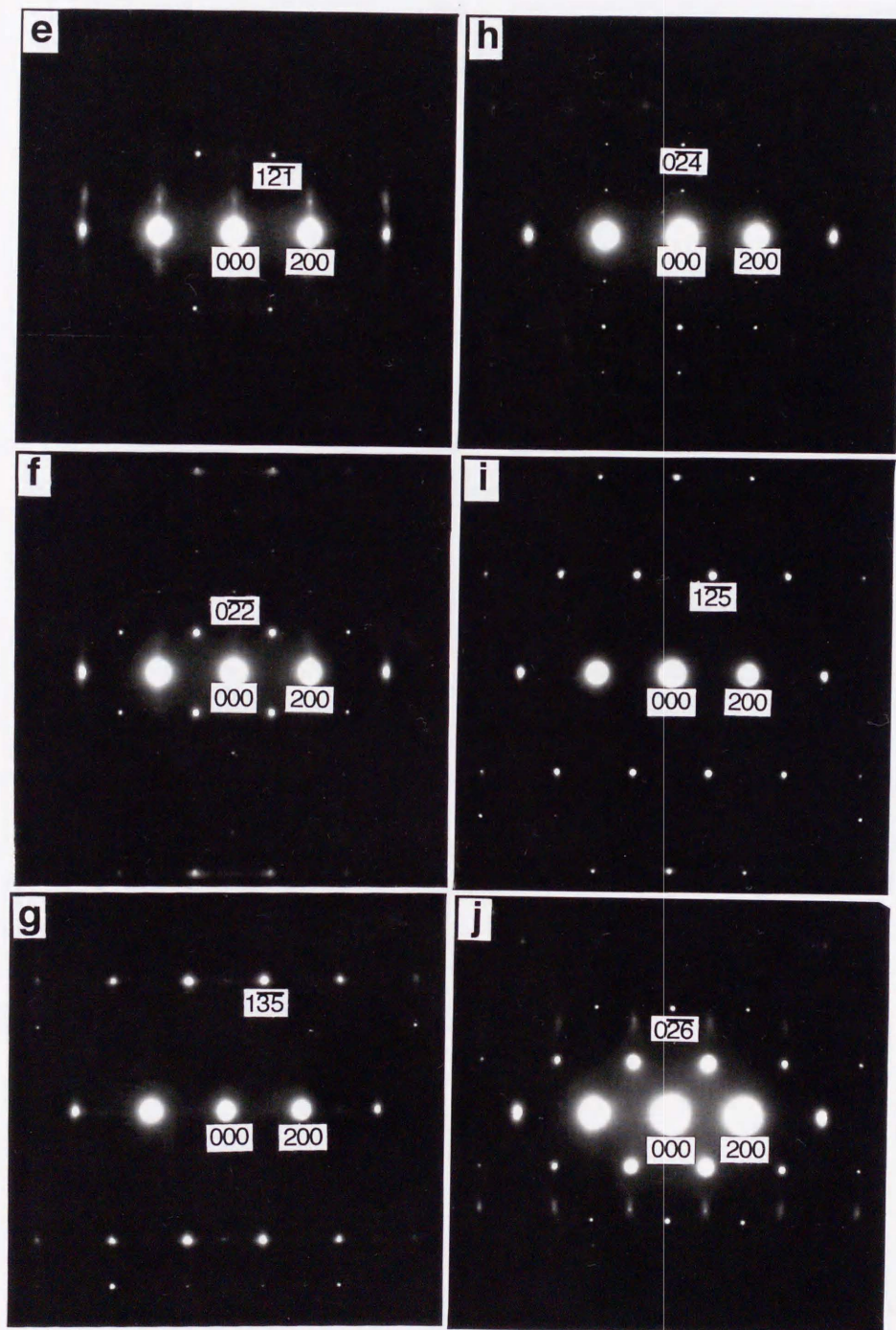


図 3-6 (続き)  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$ 析出物の電子回折図形. 入射電子線の方位は,  
 (e)  $[0\bar{1}2]_L$ , (f)  $[0\bar{1}1]_L$ , (g)  $[0\bar{5}3]_L$ , (h)  $[0\bar{2}1]_L$ , (i)  $[0\bar{5}2]_L$ , (j)  $[0\bar{3}1]_L$ ,



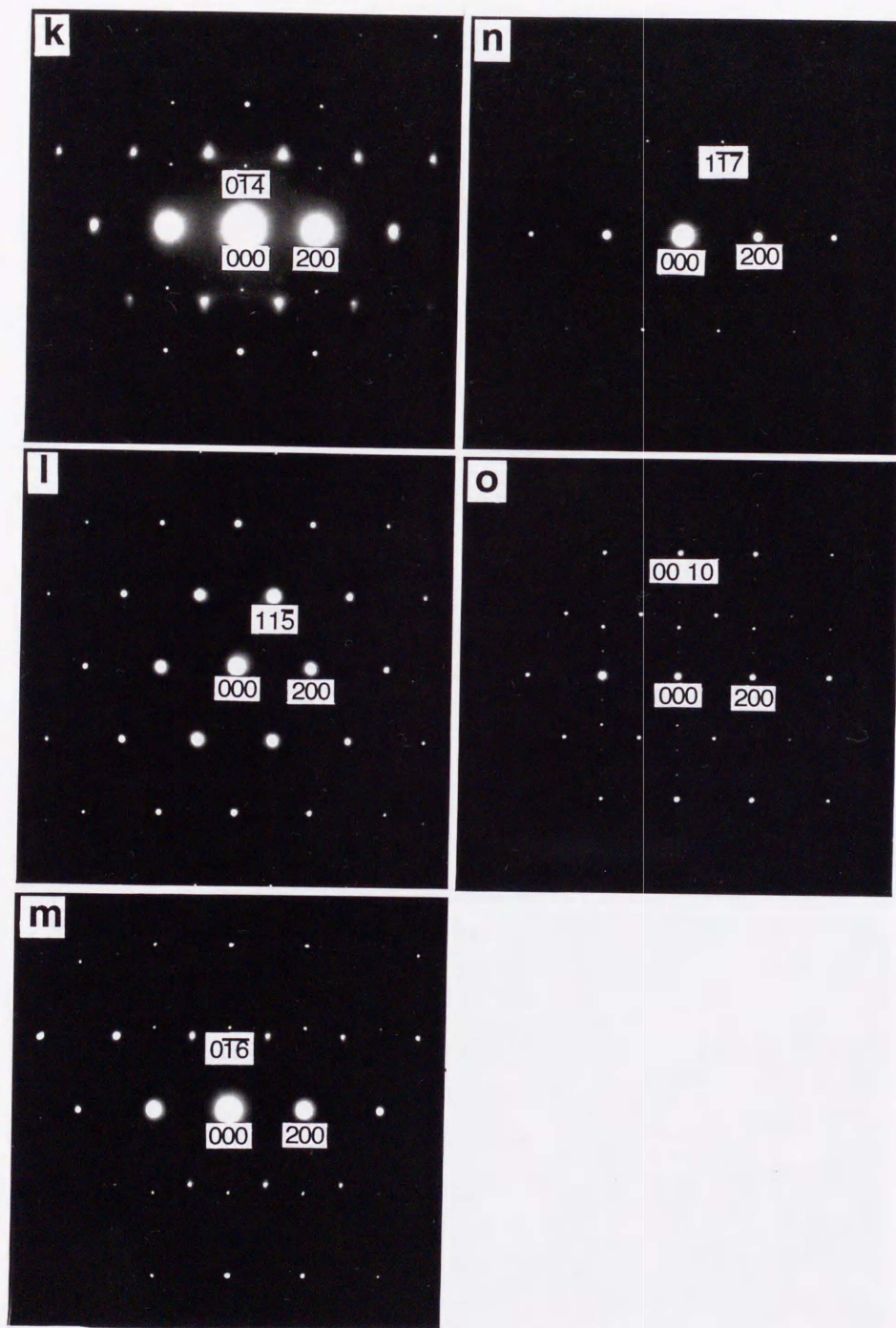


図 3-6 (続き)  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$ 析出物の電子回折図形. 入射電子線の方位は,  
 (k)  $[041]_L$ , (l)  $[051]_L$ , (m)  $[061]_L$ , (n)  $[071]_L$ , (o)  $[0\bar{1}0]_L$ ,



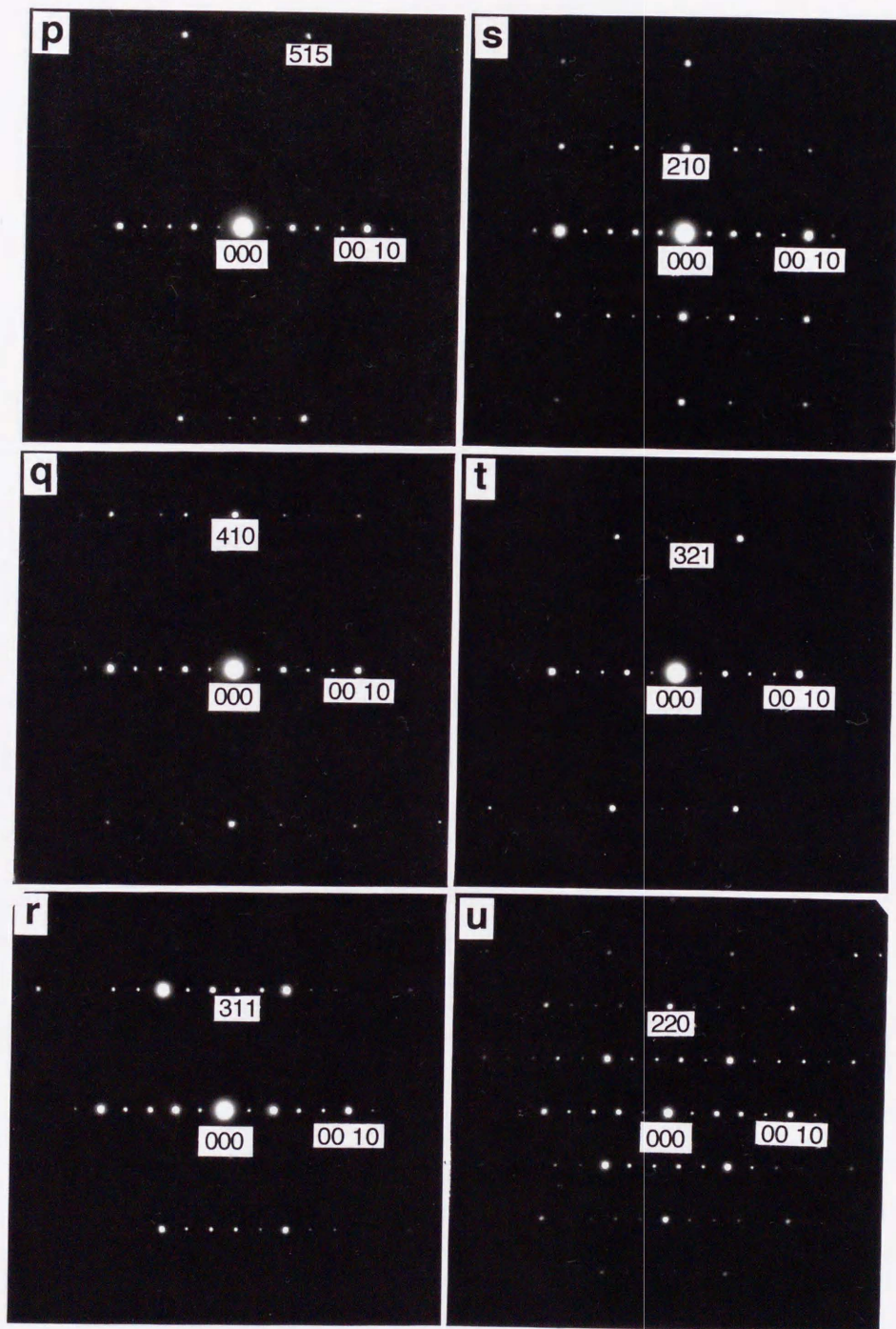


図 3-6 (続き)  $Ti_2Ni_3$ 析出物の電子回折図形. 入射電子線の方位は,  
 (p)  $[1\bar{5}0]_L$ , (q)  $[1\bar{4}0]_L$ , (r)  $[1\bar{3}0]_L$ , (s)  $[1\bar{2}0]_L$ , (t)  $[2\bar{3}0]_L$ , (u)  $[1\bar{1}0]_L$ .



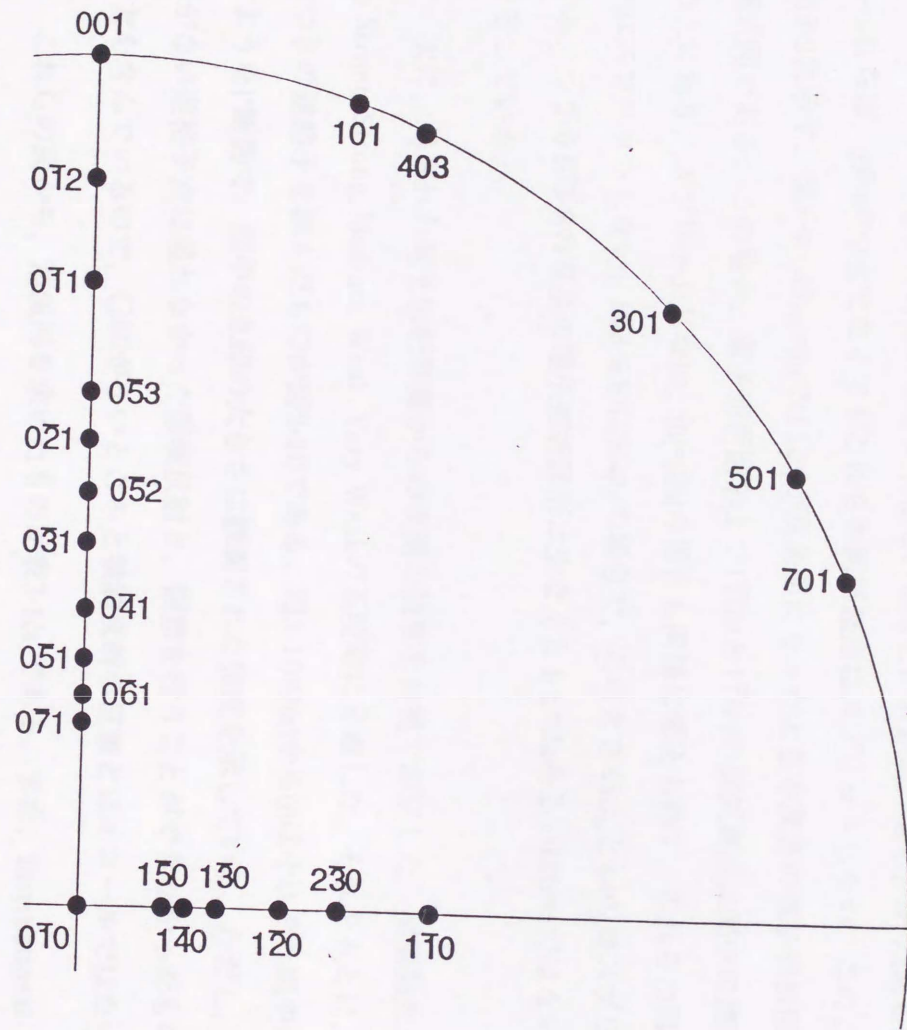


図 3-7 電子回折図形を観察した方位のステレオ投影.



来禁制の位置に反射が現れているといえる。この消滅則は、 $b$ 軸が $2_1$ 螺旋軸になっているか、あるいは $b$ 面が $a$ 軸方向にすべり方向を持つ映進面になっていることを示している。

$b=2a=0.882\text{nm}$ ととる必要はないということは、図3-8に示す双晶の電子回折図形からもわかる。図3-8は低温相での双晶の観察例で、マトリクスについても双晶についても入射電子線の方位は $[001]_L$ である。双晶面の指数は $(110)_L$ で、図中に示すようにマトリクスの回折斑点にはサフィックス $M$ 、双晶結晶の回折斑点には $T$ で示してある。観察結果では、 $4\bar{4}0_M$ と $4\bar{4}0_T$ はスプリットしていることがわかる。もし、 $b=2a$ あるいは $b=a$ ならば、 $\gamma$ 角が90度でなくてもこれらの回折斑点はスプリットしない。このことを図3-9に示す。図3-9(a)は $|a|=|b|$ で $(110)_L$ が双晶面になったときの双晶の電子回折図形の模式図である。この場合、電子回折図形上で $1\bar{1}0_M$ と $1\bar{1}0_T$ の回折斑点は図中の鏡映面の上であり、スプリットしない。 $|b|=2a$ の場合も同様に考えられて、これらの回折斑点はスプリットしない。図3-9(b)は $|a|\neq|b|$ の場合で、このとき $440_M$ と $440_T$ はスプリットする。つまり図3-8の双晶の電子回折図形は少なくとも $b=2a$ あるいは $b=a$ ではないことを表している。

次に、得られた電子回折写真からの実測の強度を目視で測定した。実測強度をVery Strong, Strong, Medium, Weak, Very Weakの五段階に分類した。それをもとに、重み付きの逆格子を組んだものが図3-10である。図3-10の(a)から(j)はそれぞれ図中に示すような $h^*$ 断面で、図中の丸印の大きさは観測された強度を示している。ただし、○印がない逆格子点は現れなかった禁制反射と、観察を行うことができなかったものの両方を含んでいるので、○印がないところと禁制反射の位置とはイコールではない。

これらの図から、消滅則を求めたものが表3-1(a)である。また、International Tables for Crystallography vol.A Table 3-2から抜粋した消滅則の表を表3-1(b),(c)に示す。表3-1(b)はUnique axisが $c$ 軸の単斜晶の表のもので、観察された消滅則に近いものを選んで抜粋してある。しかし、観察された消滅則を満たす空間群は存在しなかった。つまり、観察された消滅則を持つ結晶はUnique axisが $c$ 軸の単斜晶ではあり得ない。ところが、表3-1(c)は斜方晶の表からの抜粋であるが、この消滅則は観察されたものと一致している。これらのことは、この結晶はこれまで言われていたような単斜晶ではなく、斜方晶に属することを示している。



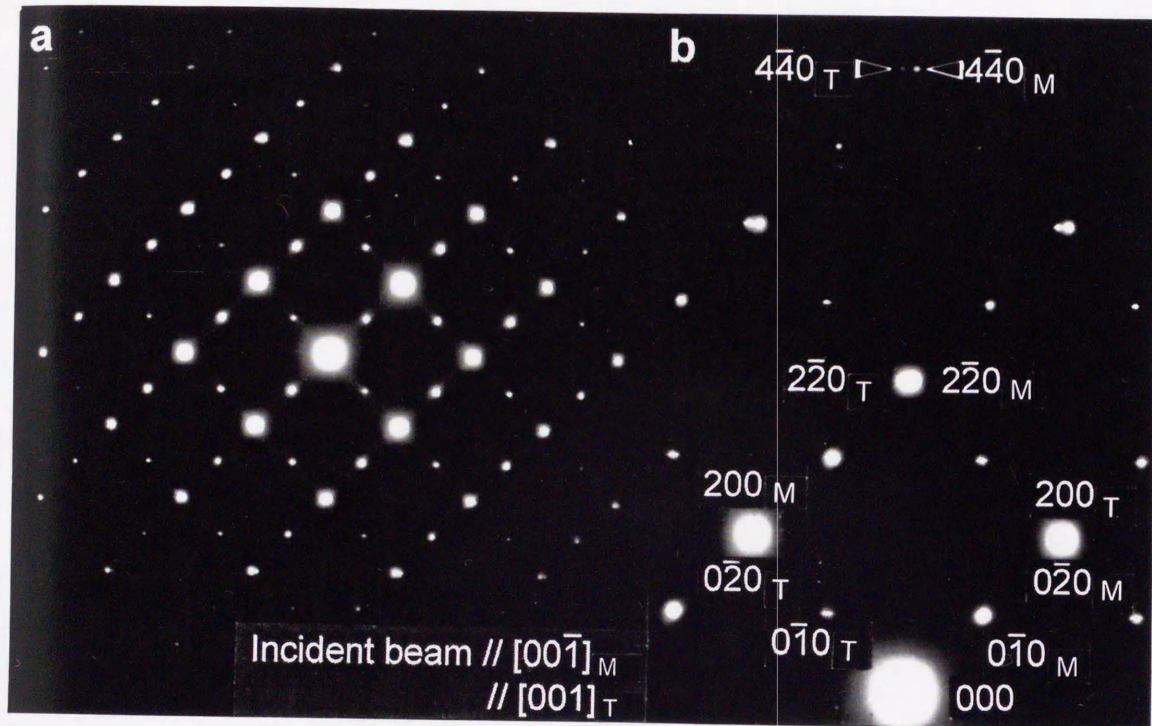


図 3-8  $Ti_2Ni_3$ 析出物における双晶の電子回折図形。  
 入射電子線の方位は $[00\bar{1}]_M$ ,  $[001]_T$ . (b)は(a)を拡大した写真.



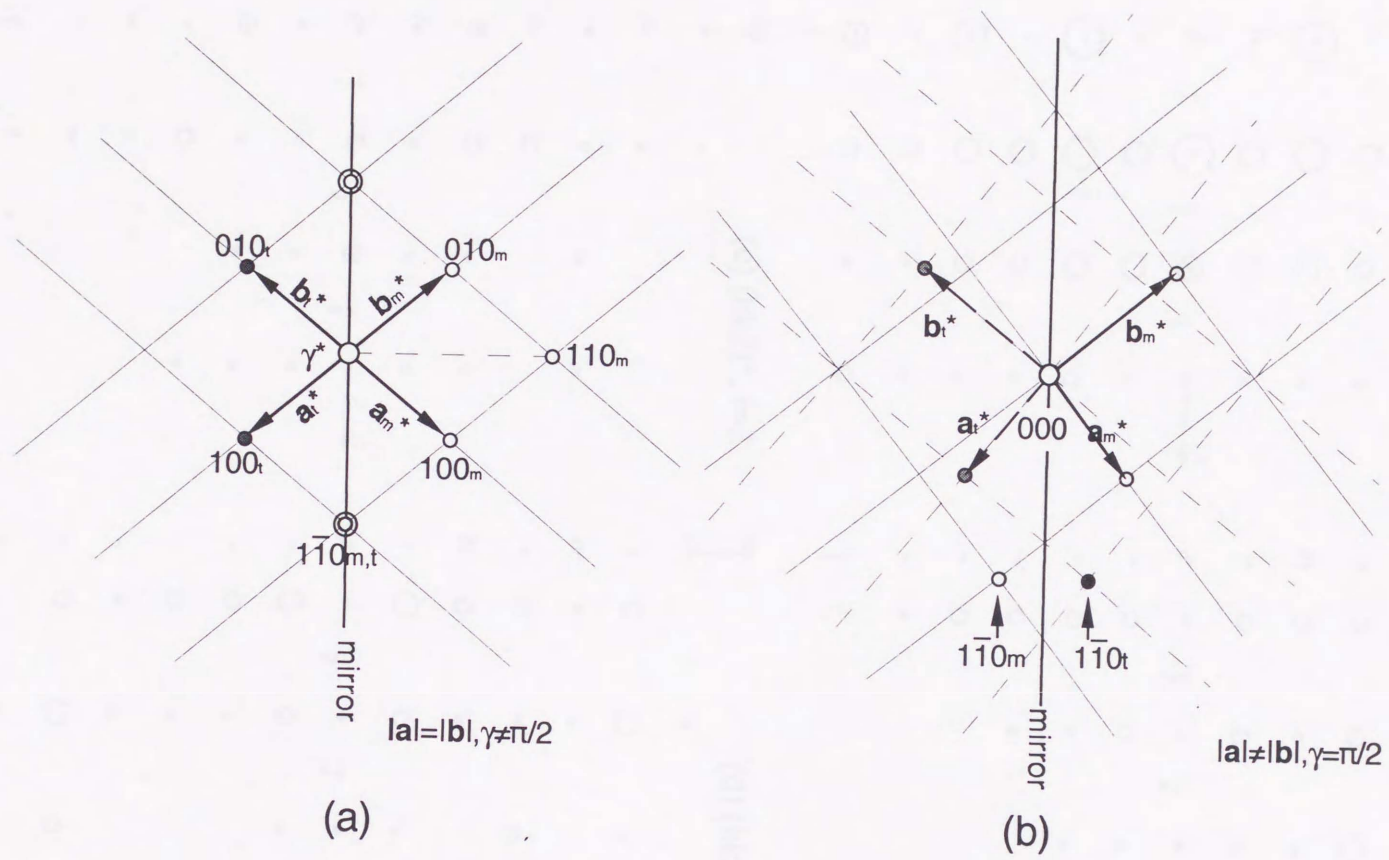


図 3-9 双晶の電子回折図形の模式図。(a)  $|a|=|b|$ の場合.  $\gamma \neq 90^\circ$ でも  $\bar{1}10$ 反射はスプリットしない.  $|b|=2a$ の場合も同様. (b)  $|a| \neq |b|, \gamma = 90^\circ$ の場合.  $\bar{1}10$ 反射はスプリットする.



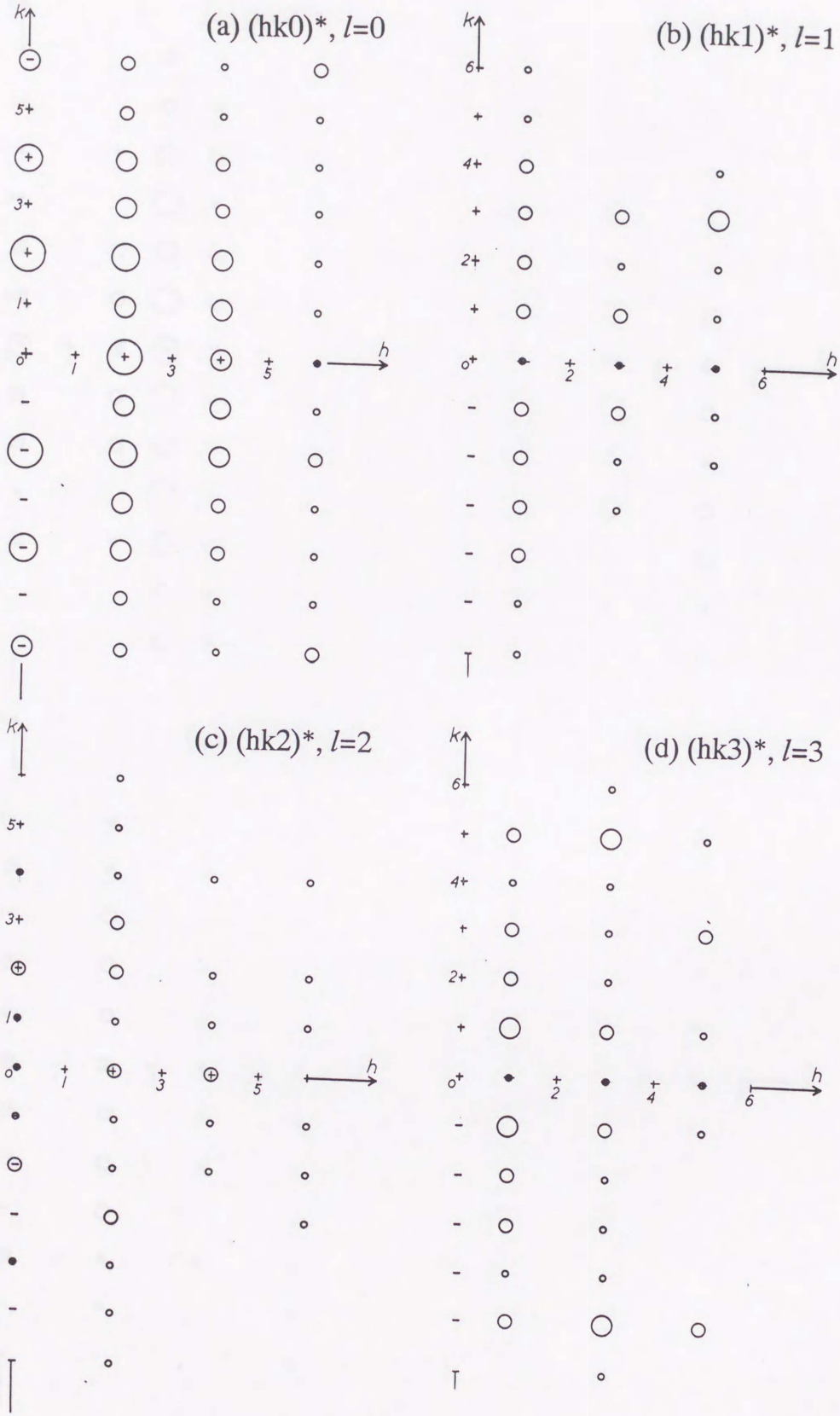


図 3-10 電子回折で観察された回折強度分布. (a)から(k)はそれぞれ $l=0$ から9の面を表している. 円の大きさは強度の目測による実測値.



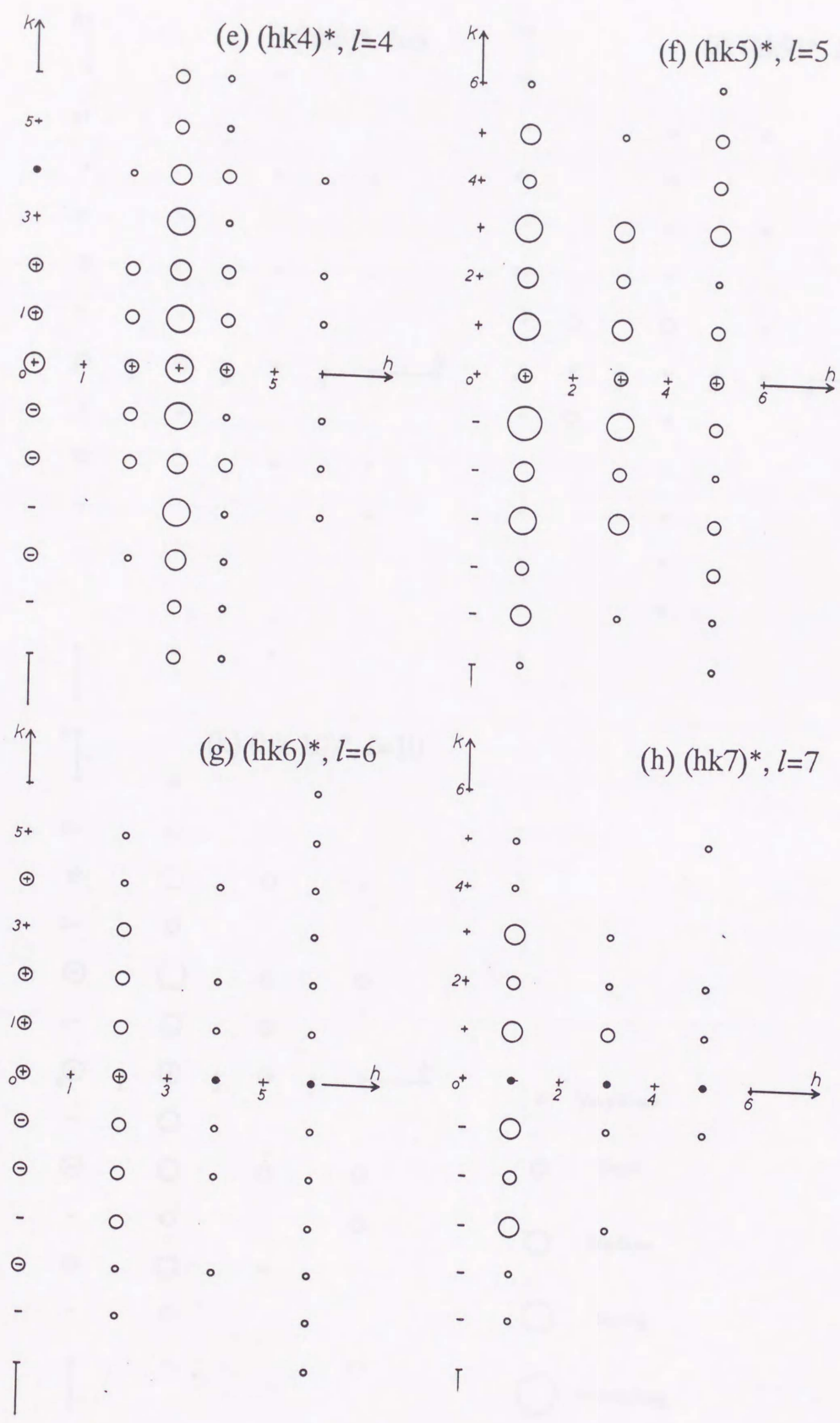


図 3-10 (続き) 電子回折で観察された回折強度分布. (a)から(k)はそれぞれ  $l=0$  から 9 の面を表している. 円の大きさは強度の目測による実測値.



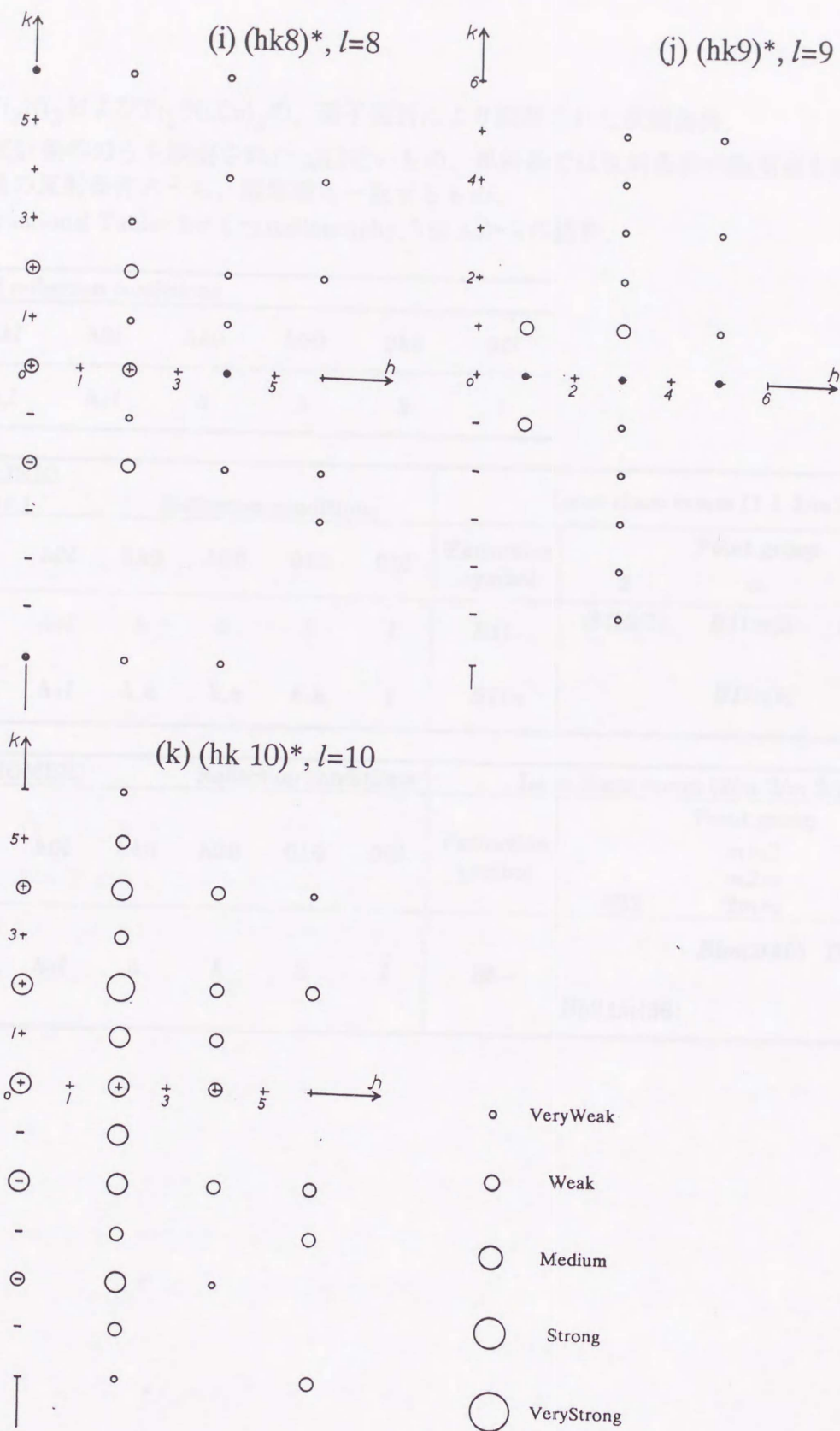


図 3-10 (続き) 電子回折で観察された回折強度分布. (a)から(k)はそれぞれ $l=0$ から9の面を表している. 円の大きさは強度の目測による実測値.



表3-1. (a)  $Ti_2Ni_3$ および $Ti_2(Ni,Cu)_3$ の、電子回折により観測された反射条件.

(b) 単斜晶の反射条件のうち観測された(a)に近いもの. 単斜晶では反射条件の観測値を説明できない. (c) 斜方晶の反射条件のうち、観測値と一致するもの.

(b)と(c)はInternationsl Tables for Crystallography, Vol.Aからの抜粋.

(a) Observed reflection conditions										
$hkl$	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$				
$h+l$	$k,l$	$h+l$	$h$	$h$	$k$	$l$				
(b) MONOCLINIC (Unique axis $c$ )										
Reflection conditions							Laue class $mmm$ (1 1 2/m)			
$hkl$	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$	Extinction symbol	Point group		
$h+l$	$h+l$	$h+l$	$h$	$h$	$h$	$l$		2	$m$	$2/m$
$h+l$	$h+l$	$h+l$	$h$	$h$	$h$	$l$	$B11-$	$B112(5)$	$B11m(8)$	$B112/m(12)$
$h+l$	$h+l$	$h+l$	$h,k$	$h,k$	$h,k$	$l$	$B11n$		$B11n(9)$	$B112/n(15)$
(c) ORTHORHOMBIC							Laue class $mmm$ (2/m 2/m 2/m)			
Reflection conditions							Extinction symbol	Point group		
$hkl$	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$		$mm2$	$m2m$	$mmm$
$h+l$	$k,l$	$h+l$	$h$	$h$	$k$	$l$	$222$	$2mm$		
							$Bb--$		$Bbm2(40)$	$Bbmm(63)$
									$Bb21m(36)$	



さらに、この結晶は、Extinction symbol  $Bb\bar{c}$  で、点群が  $mm2, m2m, 2mm, mmm$  のどれかに属するということがこの表からわかる。実際、 $a^*$  と  $b^*$  の角度を電子回折図形上で計りなおしてみると、誤差の範囲内で直角であることがわかる。

さらに、 $Ti_2(Ni,Cu)_3$  の低温相についても種々の方位からの電子回折図形を観察した。その一例を図3-11に示す。これらの観察と  $Ti_2Ni_3$  の電子回折図形を比べてみると、全く同じ強度分布を持っていることがわかる。このことから、 $Ti_2(Ni,Cu)_3$  は  $Ti_2Ni_3$  析出物と同じ結晶構造を持っていると推測できる。よって、今後はこれらの結晶構造は同一のものとして解析を進める。

### 3-3-2. 収束電子回折

低温相の結晶の点群および空間群を一意に求めるために、収束電子回折を用いた。使用した試料は  $Ti_2(Ni,Cu)_3$  単相試料である。ここまでで、低温相は斜方晶に属することがわかっているので、この段階で斜方晶における空間群、点群、回折群、投影回折群と、電子回折図形中に現れる対称要素との関係を把握しておく必要がある。表3-2は、斜方晶について、観察する電子回折図形の電子線入射方向の違いによって現れる点群と回折群の関係を表している。また、表3-3は回折群・投影回折群とパターン中に現れる対称要素との関係を表している。表3-3の右側はProjectionを見たときのBFとWP中の対称要素から投影回折群を決めるための表で、左側の表は、投影回折群を知った後にさらにFull PatternのBFとWPの対称要素を加味して回折群を決めるための表である。例えば、図3-12は  $[001]_L$  から電子線を入射したときの収束電子回折図形であるが、ProjectionのWPに  $2mm$  が現れている。つまり、BFはこの写真からは判別できないけれども  $2mm$  ということになり、したがって投影回折群は  $2mm1_R$  と一意に決まる。さらに、Full PatternのWPにも  $2mm$  が現れているから、回折群は  $2mm$  かまたは  $2mm1_R$  のどちらかになる。表3-3を見ると、 $[001]_L$  から観察したとき、回折群が  $2mm1_R$  だと点群が  $mmm$  になり、回折群が  $2mm$  だと点群は  $mm2$  になるので、この方位からでは、どちらの点群に属するのかは判断できない。少なくとも、点群  $222$  に属するものではないことが言え、それは上記の通常の電子回折の結果とも一致している。

点群  $mmm$  と点群  $mm2$  の違いが最も良く現れるのは、 $[u0v]$ 、あるいは  $[uv0]$  から観察し



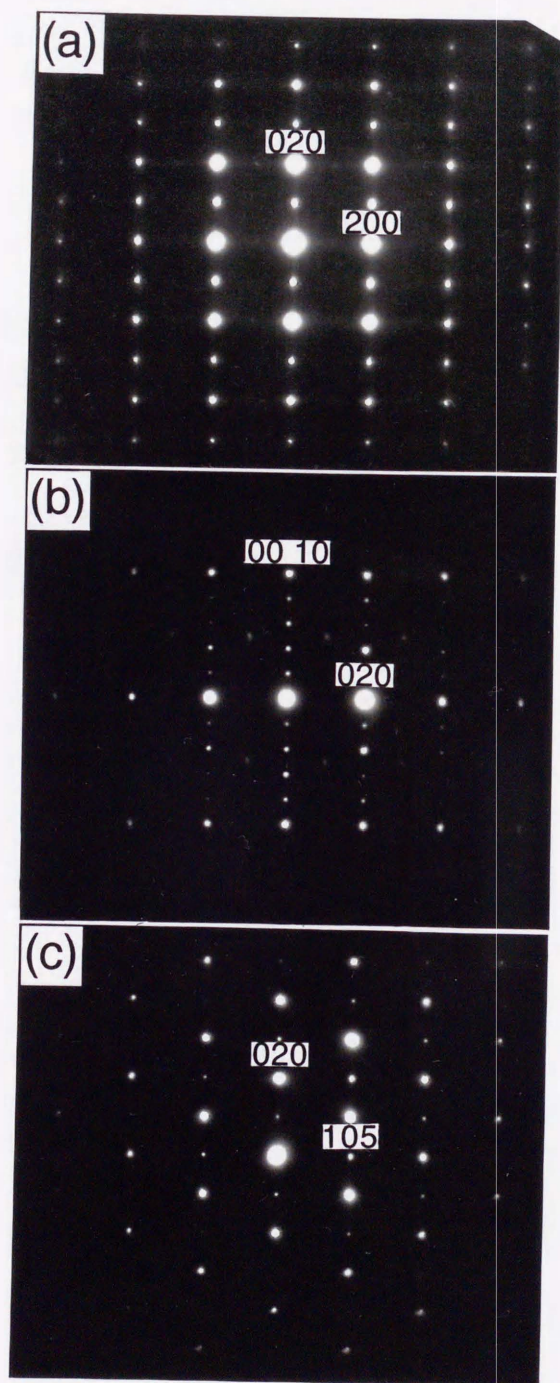


図 3-11  $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})_3$ の電子回折図形の例。入射電子線の方位は(a) $[001]_L$ , (b) $[100]_L$ , (c) $[\bar{5}01]_L$ .



表3-2. 点群と電子線入射方向が与えられたとき現れる回折群. (B.F.Buxton et al., 1976. から斜方晶の部分のみを抜粋)

	[001]	$\langle 100 \rangle$	$[u0v]$	$[uv0]$	$[uvw]$
$mmm$	$2mm1_R$	$2mm1_R$	$2_Rmm_R$	$2_Rmm_R$	$2_R$
$mm2$	$2mm$	$m1_R$	$m$	$m_R$	1
222	$2m_Rm_R$	$2m_Rm_R$	$m_R$	$m_R$	1



表3-3. 回折群・投影回折群と，収束電子回折パターン中に現れる対称要素との関係．斜方晶に関係のある部分のみの抜粋．(J.A.Eades, 1992)\*

Diffraction Groups and Pattern Symmetries				Projection Diffraction Groups and Pattern Symmetries		
diffraction group	bright field	whole pattern	projection diffraction group	projection diffraction group	bright field	whole pattern
1	1	1	1 <sub>R</sub>	1 <sub>R</sub>	2	1
1 <sub>R</sub>	2	1	1 <sub>R</sub>			
2	2	2	21 <sub>R</sub>	21 <sub>R</sub>	2	2
2 <sub>R</sub>	1	1	21 <sub>R</sub>			
21 <sub>R</sub>	2	2	21 <sub>R</sub>			
m <sub>R</sub>	m	1	m1 <sub>R</sub>	m1 <sub>R</sub>	2mm	m
m	m	m	m1 <sub>R</sub>			
m1 <sub>R</sub>	2mm	m	m1 <sub>R</sub>			
2m <sub>R</sub> m <sub>R</sub>	2mm	2	2mm1 <sub>R</sub>	2mm1 <sub>R</sub>	2mm	2mm
2mm	2mm	2mm	2mm1 <sub>R</sub>			
2m <sub>R</sub> m <sub>R</sub>	m	m	2mm1 <sub>R</sub>			
2mm1 <sub>R</sub>	2mm	2mm	2mm1 <sub>R</sub>			

\*J.A.Eades, Convergent-Beam Diffraction, 'Electron Diffraction Techniques Volume 1', Ed. by J.M.Cowley, IUCr-Oxford, 1992



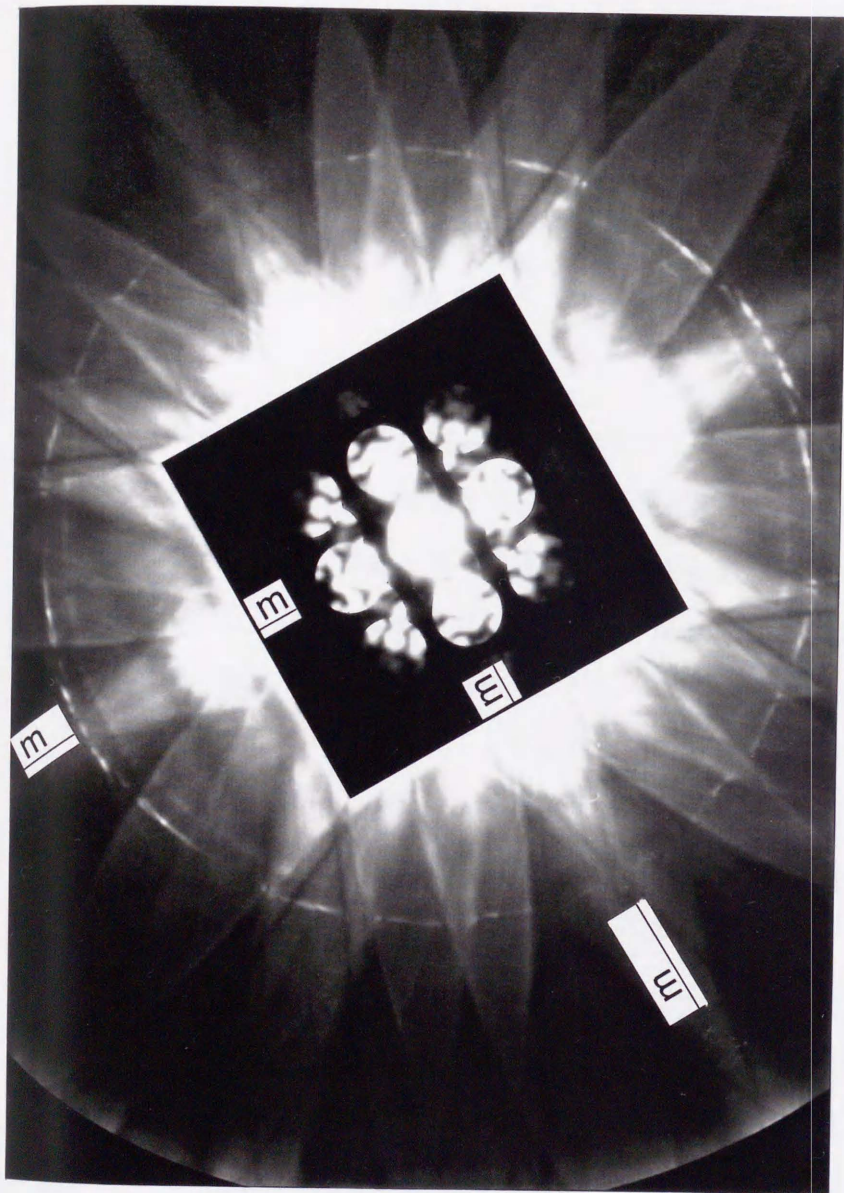


図 3・12  $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})_3$ の収束電子回折図形. 入射電子線の方位は $[001]_c$ .



たときで、mmmか $mm_2$ かの判断だけならばFull PatternのWPだけで判断できる。つまり、それらの方向から見て、 $2_Rmm_R$ が現れていれば、点群はmmmである。それらの観察例を以下に示す。

図3-13は $[\bar{5}01]_L$ から観察したもので、また、図3-14は $[1\bar{1}0]_L$ から観察したものである。図3-12, 3-13, 3-14中に現れている対称要素をまとめたものが表3-4である。それぞれのパターン中に現れる対称要素を、表3-3の対称要素の表より、 $[\bar{5}01]_L$ から観察したときの回折群は $2_Rmm_R$ ということがわかる。また、 $[1\bar{1}0]_L$ から観察した場合も、回折群が $2_Rmm_R$ と求められる。このことから、表3-2を用いて、点群がmmmだと決定できる。さらに、表3-1を見直すと、Extinction symbolが $Bb\bar{1}$ のもので、点群がmmmのものはBbmm一つしか存在しない。したがって、低温相の結晶の空間群はBbmmと決定できる。

以上のように、この場合は、動力学的消滅則を用いた考察をしなくても、点群がわかれば空間群まで一意的に決めることができる。一般的には、動力学的消滅則を適用して点群から空間群を求める場合、映進面と2回螺旋軸との区別は3次元的対称要素をみて判断しなければならない。しかし、図3-15に示すように、この結晶では動力学的消滅則を見るために必要なHOLZライン(HOLZリングではなく)がきわめて観察しにくいので、その判断をすることはできない。さらに、図3-15は、Buxtonらが最初に提案した±DPを撮る方法を用いて $[\bar{5}01]_L$ の方位から観察したものであるが、HOLZラインが現れないために投影回折群までしか決められない。つまりこの結晶の場合はBuxtonの方法ではなく、これまで解析をしてきた方法でしか空間群が決められない。

高温相の結晶構造を、これまで報告されてきたようにSchubertが報告した $Ti_2Cu_3$ の構造に類似したものと仮定すると、今回観察した低温相の構造もそれから無拡散相変態をしたものとして推測することができる。つまり、高温相が正方晶で $a_0=0.31, c_0=1.35$ nm程度のもので、c軸方向に10層周期のものだと仮定すると、高温相の $\langle 110 \rangle_H$ と低温相の $[100]_L$ と $[010]_L$ に対応するものだと考えられる。そこで、低温相の構造を、c軸方向に10層周期のものでB底心のものだと仮定しておく。この場合の格子対応は次の通りである。

$$[100]_L // [1\bar{1}0]_H$$



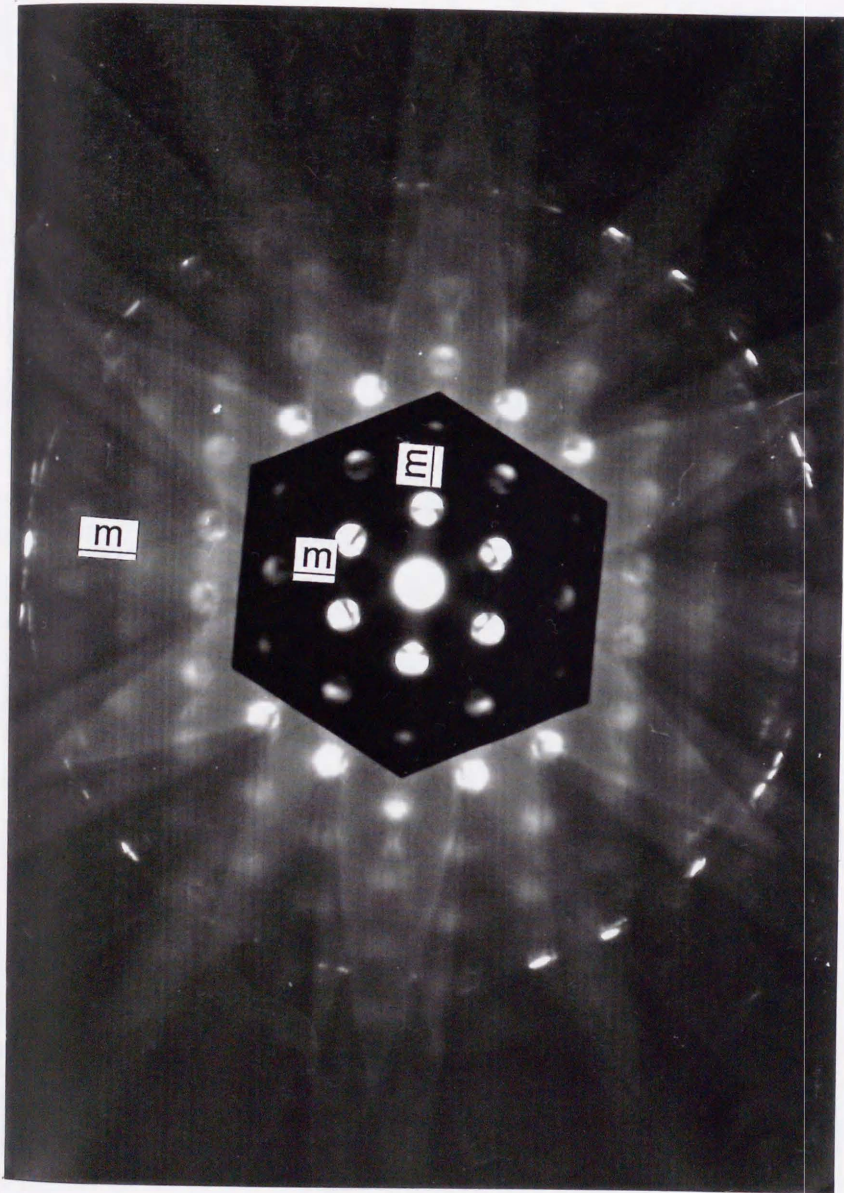


図 3-13  $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})_3$ の収束電子回折図形. 入射電子線の方位は $[501]_c$ .



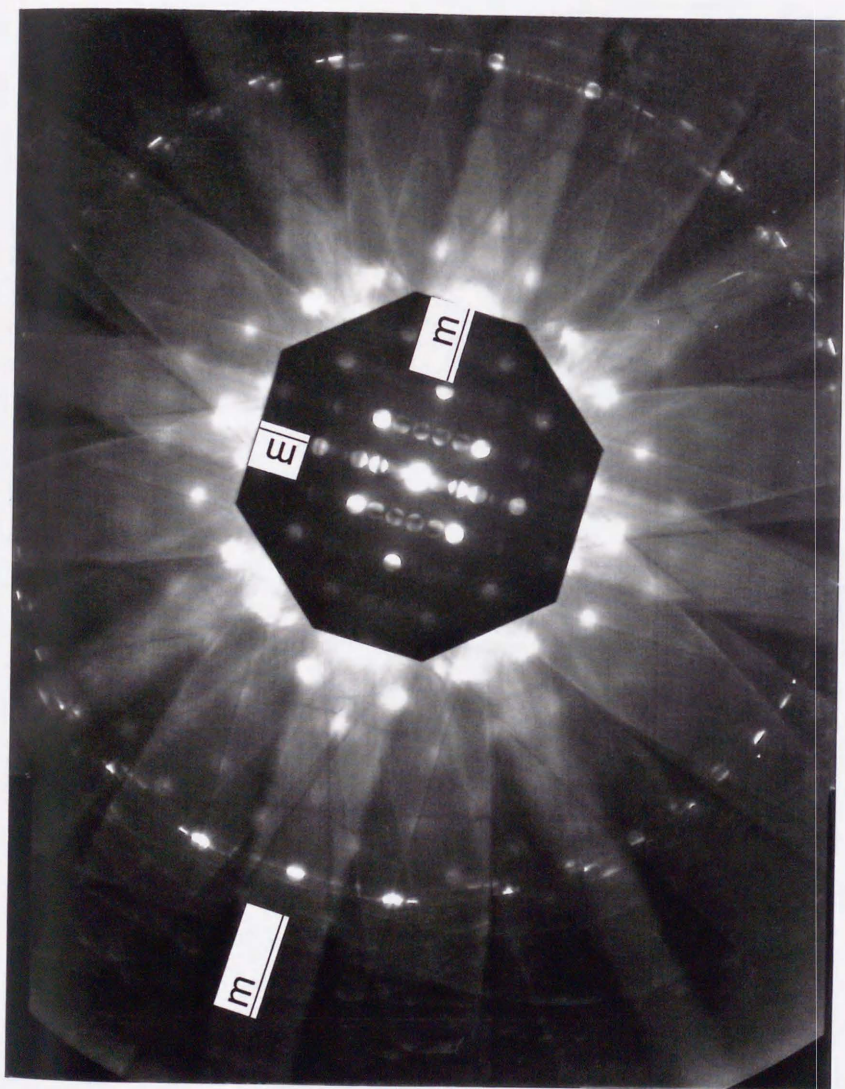


図 3-14 Ti<sub>2</sub>(Ni,Cu)<sub>3</sub>の収束電子回折図形. 入射電子線の方位は[110]<sub>L</sub>.



表3-4. 観察した収束電子回折の方位とパターン中に現れた対称要素, それに対応する投影回折群・回折群

入射電子線の方位 [001], (図3-12)

	B-F	W-P
Full	(2mm)	2mm
Projection	(2mm)	2mm
Projection Diffraction Group	2mm1 <sub>R</sub>	
Diffraction Group	2mm1 <sub>R</sub> or 2mm	

入射電子線の方位 [501], (図3-13)

	B-F	W-P
Full	(m)	m
Projection	2mm	2mm
Projection Diffraction Group	2mm1 <sub>R</sub>	
Diffraction Group	2 <sub>R</sub> mm <sub>R</sub>	

入射電子線の方位 [110], (図3-14)

	B-F	W-P
Full	(m)	m
Projection	2mm	2mm
Projection Diffraction Group	2mm1 <sub>R</sub>	
Diffraction Group	2 <sub>R</sub> mm <sub>R</sub>	



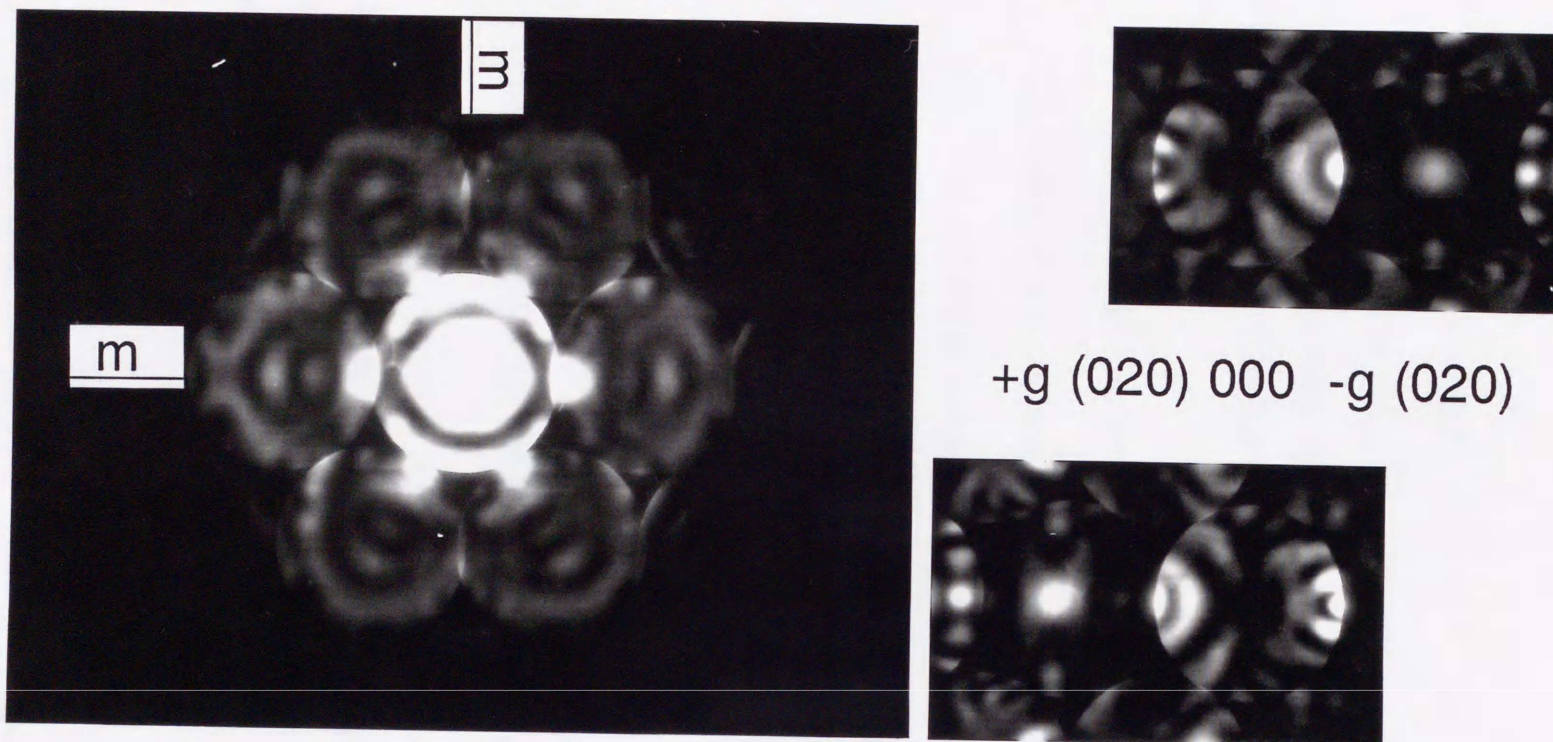


図 3-15  $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})_3$ の収束電子回折図形. Buxtonの方法によるもの. (晶帯軸方位と $\pm\text{DP}$ を撮る方法) 入射電子線の方位は $[\bar{5}01]_c$ .



$[010]_L // [110]_H$

$[001]_L // [001]_H$

ここで、サフィックスLは低温相、Hは高温相を意味している。

### 3-3-3 結晶構造の初期モデルの作製

次節のX線回折による結晶構造の精密化のためには、結晶構造の初期モデルが必要である。上記で求めた低温相の空間群と格子定数の概略値、分析結果、また、高温相はSchubertが求めた $Ti_2Cu_3$ の構造の情報から、次の仮定をして構造の初期モデルを作成した。

- (1) TiとNiの原子数比は2:3である。
- (2) 低温相、高温相ともにc軸方向に10層周期のものである。
- (3) 低温相は空間群Bbmmの斜方晶である。
- (4) 高温相は $Ti_2Cu_3$ と同じであれば空間群 $P4/nmm$ の正方晶である。
- (5) 低温相と高温相との格子対応は前項に記したようになっている。
- (6)  $Ti_2(Ni,Cu)_3$ の場合、Cuは3.5at.%しか含まれていないので無視でき、 $Ti_2Ni_3$ と同じ構造である。

まず、(1)と(2)を考えると、10層で、TiとNiが2:3の割合で含まれているので、c軸をとる向きを無視すれば図3-16のような十種類のモデルが考えられる。

---

+ 上記の条件での構造モデルの数は、c軸方向へのTiとNiの分配の仕方、およびそれが2列あること、原点の取り方が10通りあることから、 $\{5!/(2!3!)\}^2/10=10$ 通りある。  
((c軸方向一列の並び方)×(もう一列のc軸方向の並び方)/(原点をとる位置が10通り))。

---

図3-16は模式的に正方晶の $[100]$ からの投影のように描いてあるがこれが低温相



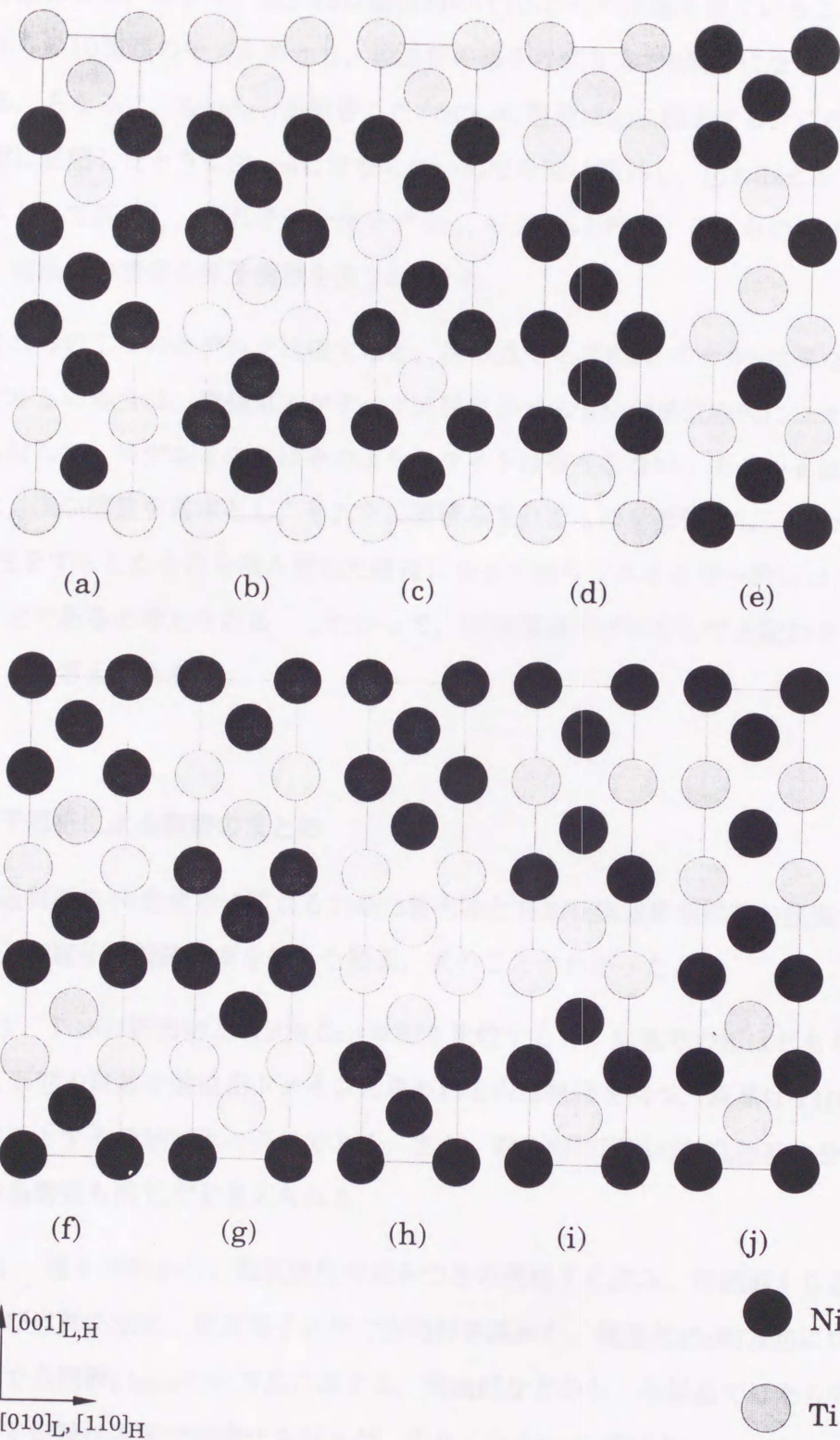


図3-16. 考えられる10種類の構造モデル. これらの図は高温相の[100]投影に相当する. 図中のサフィックスHは高温相, Lは低温相を表す. このうち低温相でBbmmになるのは(b)と(j).



では斜方晶になる。つまり、図3-16は低温相の $\langle 110 \rangle$ からの投影を見ていることになる。これらの10種類のモデルのうち、低温相の格子の取り方でB底心になるのは(j)と(b)である。ちなみに、Schubertが報告した $\text{Ti}_2\text{Cu}_3$ の構造は(c)に相当する。このモデルは低温相に変態したときにBbmmにはならないので今回は除外し、(j)と(b)とを初期構造モデルとして採用し、それぞれ今後モデルa、モデルbと呼ぶ。これらのモデルと、低温相・高温相の構造の原子座標を表3-4に示す。

これらの二つのモデルを比較すると、次の点でモデルaとモデルbは異なっている。モデルbの場合は、隣接原子がすべて同種原子であるNiが単位胞内に二カ所存在するのに対して、モデルaの方はそのようなサイトは存在しない。モデルaは図3-17のように、CsCl構造を基本とし、それを二層積み重ねたものを単位とし、その上に1/2だけ位相をずらしたものを積み重ねた構造になっており、エネルギー的にはこちらの方が安定であると考えられる。したがって、初期構造モデルとして上記のモデルaが適当であると考えられる。

#### 3-3-4 電子回折による観察のまとめ

Ni過剰側Ti-Ni合金中に現れる $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$ 析出物と $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})_3$ 単相試料の室温での電子回折および電子顕微鏡観察を行った結果、次のことがわかった。

- (1)  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$ 析出物と $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})_3$ 単相を比較すると、室温での相はどちらも同じ形態の双晶や逆位相ドメインと思われる内部組織を持つ。双晶は $\{110\}_c$ を双晶面とする鏡映対称の双晶である。また、電子回折図形の散乱強度の分布から結晶構造も同じだと考えられる。
- (2) 電子回折から、散乱強度の重み付きの逆格子を組み、消滅則から晶系および点群を求め、収束電子回折で空間群を求めた。低温相はc軸方向に10層周期で空間群Bbmmの斜方晶に属する。消滅則などから、単斜晶ではあり得ない。格子定数は次節で精密化を行うが、少なくとも $b=2a$ ではない。
- (3) 電子回折および収束電子回折の結果から、室温相の構造モデルを二種類作製した。どちらのモデルでも空間群 $P4/nmm$ の高温相を導くことができるがSchubertの $\text{Ti}_2\text{Cu}_3$ の構造とは異なる。



表3-5. 構造初期モデルの座標, 下線は動ける座標を意味する.

		model (a)			
高温相 P4/nmm	Ti1(2c)	<u>1/4,1/4,0.25</u>		<u>3/4,3/4,0.75</u>	
	Ti2(2c)	<u>1/4,1/4,0.65</u>		<u>3/4,3/4,0.55</u>	
	Ni1(2c)	<u>1/4,1/4,0.05</u>		<u>3/4,3/4,0.95</u>	
	Ni2(2c)	<u>1/4,1/4,0.45</u>		<u>3/4,3/4,0.55</u>	
	Ni3(2c)	<u>1/4,1/4,0.85</u>		<u>3/4,3/4,0.15</u>	
低温相 Bbmm	Ti(8g)	<u>1/4,1/4,0.3</u>	<u>3/4,3/4,0.7</u>	<u>3/4,1/4,0.8</u>	<u>1/4,3/4,0.2</u>
		<u>1/4,1/4,0.7</u>	<u>3/4,3/4,0.3</u>	<u>3/4,1/4,0.2</u>	<u>1/4,3/4,0.8</u>
	Ni1(8g)	<u>1/4,1/4,0.1</u>	<u>3/4,3/4,0.9</u>	<u>3/4,1/4,0.6</u>	<u>1/4,3/4,0.4</u>
		<u>1/4,1/4,0.9</u>	<u>3/4,3/4,0.1</u>	<u>3/4,1/4,0.4</u>	<u>1/4,3/4,0.6</u>
	Ni2(4c)	<u>3/4,1/4,0</u>	<u>1/4,1/4,0.5</u>	<u>1/4,3/4,0</u>	<u>3/4,1/4,0.5</u>
		model (b)			
高温相 P4/nmm	Ti1(2c)	<u>1/4,1/4,0.05</u>		<u>3/4,3/4,0.95</u>	
	Ti2(2c)	<u>1/4,1/4,0.85</u>		<u>3/4,3/4,0.15</u>	
	Ni1(2c)	<u>1/4,1/4,0.25</u>		<u>3/4,3/4,0.75</u>	
	Ni2(2c)	<u>1/4,1/4,0.45</u>		<u>3/4,3/4,0.55</u>	
	Ni3(2c)	<u>1/4,1/4,0.65</u>		<u>3/4,3/4,0.35</u>	
低温相 Bbmm	Ti(8g)	<u>1/4,1/4,0.1</u>	<u>3/4,3/4,0.9</u>	<u>3/4,1/4,0.6</u>	<u>1/4,3/4,0.4</u>
		<u>1/4,1/4,0.9</u>	<u>3/4,3/4,0.1</u>	<u>3/4,1/4,0.4</u>	<u>1/4,3/4,0.6</u>
	Ni1(8g)	<u>1/4,1/4,0.3</u>	<u>3/4,3/4,0.7</u>	<u>3/4,1/4,0.8</u>	<u>1/4,3/4,0.2</u>
		<u>1/4,1/4,0.7</u>	<u>3/4,3/4,0.3</u>	<u>3/4,1/4,0.2</u>	<u>1/4,3/4,0.8</u>
	Ni2(4c)	<u>3/4,1/4,0</u>	<u>1/4,1/4,0.5</u>	<u>1/4,3/4,0</u>	<u>3/4,1/4,0.5</u>



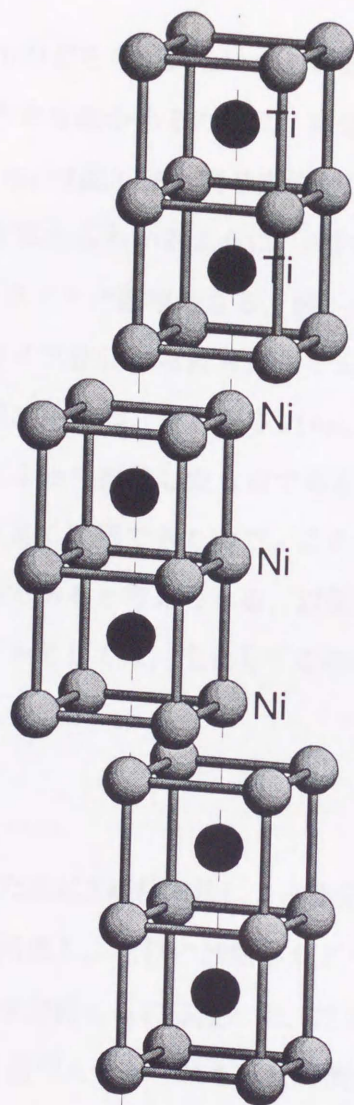


図3-17. モデル(a)の模式図. 二層のB2構造の組が位相をずらして重なった構造になっている.



### 3-4. 高分解能電顕観察

上記の二つのモデルのどちらが正しいか、あるいは、構造の精密化の初期モデルとして妥当であるかどうかを確かめるために、高分解能電顕観察を行った。その結果を図3-18に示す。図3-18(a)は図3-16と同じ方位から観察したもので、室温での低温相の多波格子像である。写真からわかるように、c軸方向に10層の周期からなっており、5層おきに暗いコントラストが観察できる。図3-18(b)に挿入した上記のモデルaを仮定したときのマルチスライス法による計算機シミュレーション像はこのコントラストを良く再現している。図3-18(b)は、試料厚さ11nm、デフォーカス量55.0nmを仮定したもので、MacTempasによって計算したものである。このように、モデルaで、多波格子像のコントラストを良く説明できたので、このモデルは結晶構造の精密化のための初期モデルとして適当であると考えられる。以後のX線回折による結晶構造の精密化のための構造初期モデルとしては、主としてこのモデルaを用いる。

### 3-5. X線回折

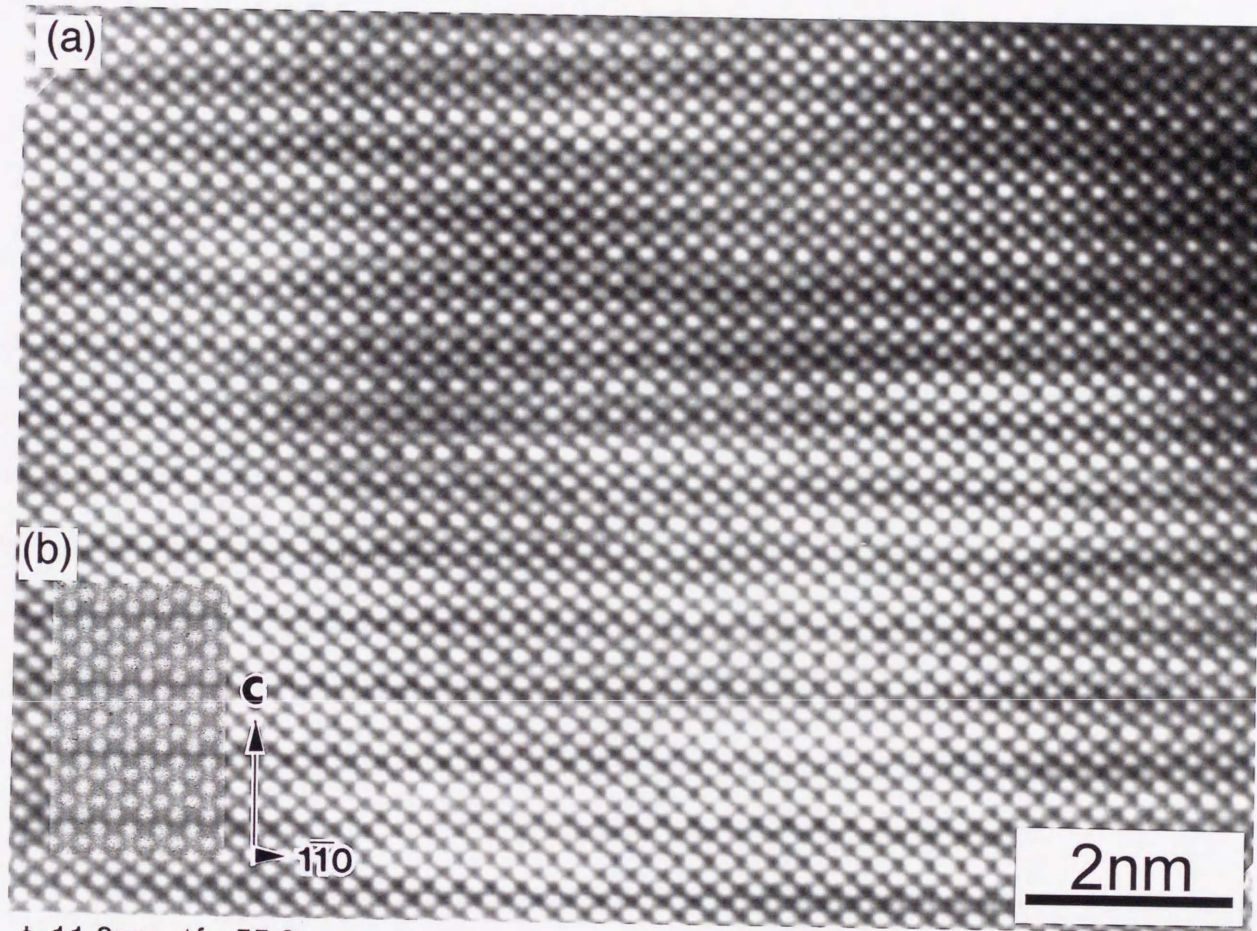
結晶構造を決定するためにX線粉末法による測定を行った。前述(2節)したように、試料は次の二種類を用意し、自作の加熱ホルダーを用いて室温から100℃まで温度を変化させて加熱時・冷却時ともに測定した。室温(25℃)および100℃では、 $30\text{deg.} \times 2\theta \times 100\text{deg.}$ の角度範囲でステップスキャンで測定した。また、その間の温度域は5℃おきに測定し、特徴的なピークが現れる角度範囲のみをステップスキャンで測定した。

試料1：Ti-52.0at.%NiからTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>を析出させたもの。この試料は析出物と、それに対する母結晶の母相を含む。

試料2：Ti<sub>2</sub>(Ni,Cu)<sub>3</sub>単相試料

測定結果の例を図3-19と図3-20に示す。図3-19は試料1のもので、(a)は100℃での測定、(b)は25℃で測定したものである。図中の指数の後のサフィックスBは析出物に対する母結晶の母相(B<sub>2</sub>構造,  $a=0.3015\text{nm}$ )を表し、(a)のHは析出物の高温相、(b)の





$t=11.0\text{nm}$ ,  $\Delta f=-55.0\text{nm}$

$\text{Ti}_2\text{Ni}_3$  precipitates, Incident beam  $//[110]_R$ .

図 3-18  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$ 析出物の高分解能電顕観察. 入射電子線の方位は $[110]_L$ . (b)は, モデルaを仮定した場合のマルチスライス法による計算機シミュレーション. 計算には $t=11.0\text{nm}$ ,  $\Delta f=-55.0\text{nm}$ を仮定.



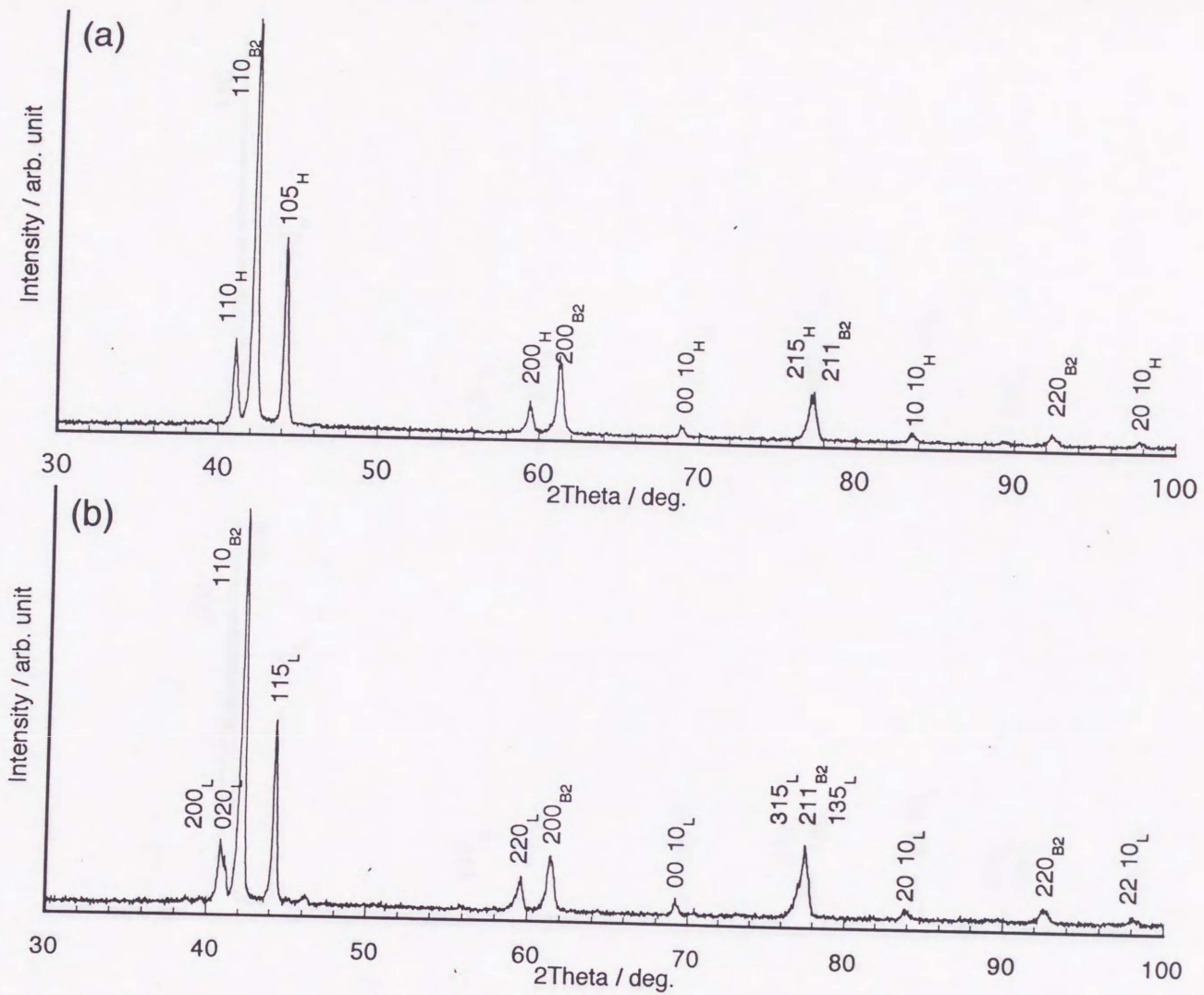


図 3-19 Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>を析出させたTi-52.0at.%Niの粉末X線回折パターン。(a)は高温相を100℃で測定、(b)は低温相を25℃で測定したもの。サフィックスBは母相(B<sub>2</sub>), Hは析出物の高温相, Lは析出物の低温相を示す。



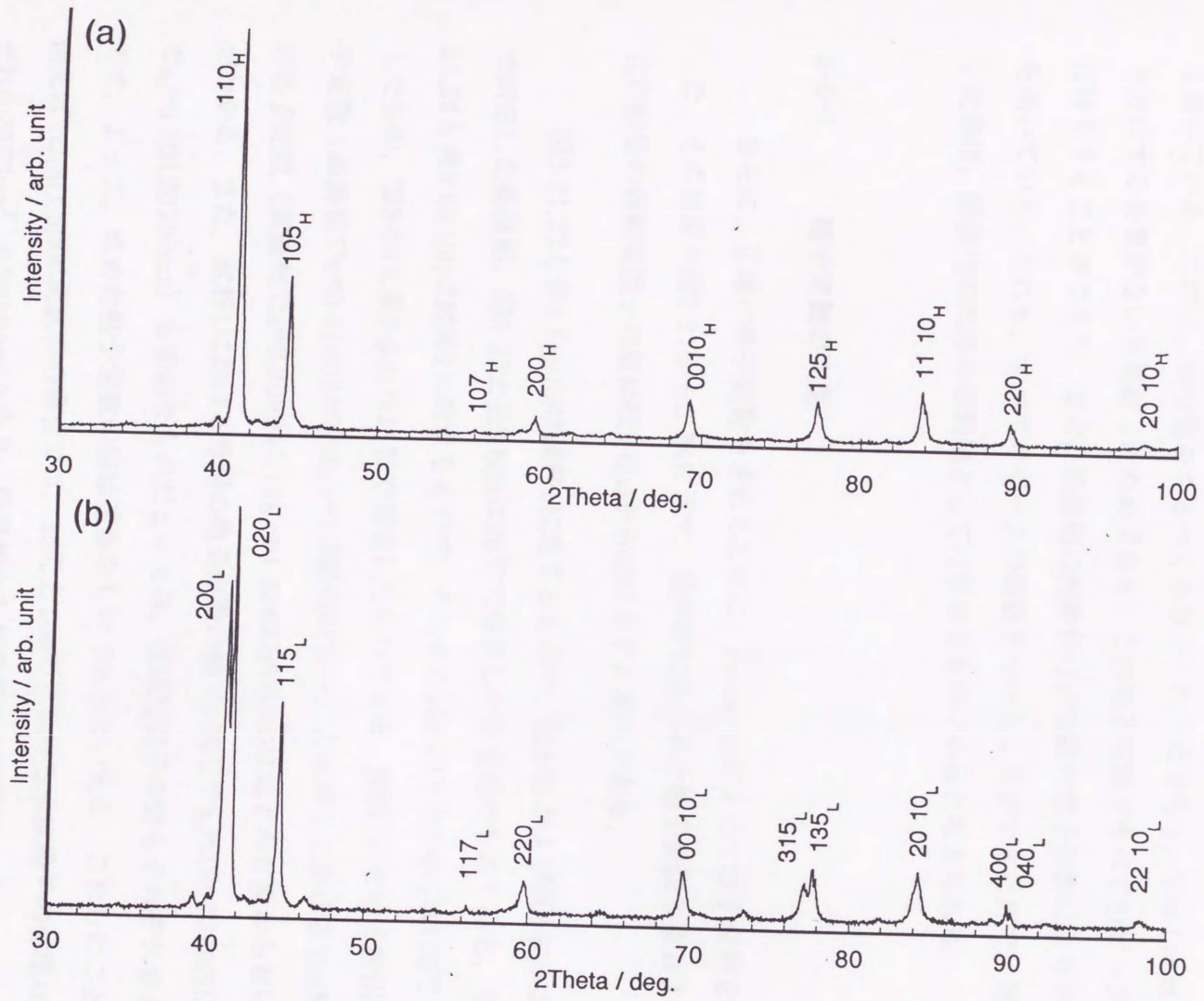


図 3-20  $Ti_2(Ni,Cu)_3$ の粉末X線回折パターン。(a)は高温相を100°Cで測定, (b)は低温相を25°Cで測定したもの。



Lは析出物の低温相を表している。また、図3-20は試料2のもので、(a)は100°Cでの測定、(b)は25°Cで測定したものである。図中の指数の後のサフィックスの意味は図3-19と同様である。高温相の指数付けは、Van Loo et al.が求めた $Ti_2(Ni,Cu)_3$ の正方晶の格子定数( $a=0.44028, c=1.3525$ )ではなく、Schubertが求めた $Ti_2Cu_3$ の正方晶の格子定数を用いている。これは、単位胞をなるべく小さくとるためであり、Van Loo et al.の取り方にする必要がないと判断したためである。この格子定数ですべてのピークの指数付けをすることができた。また、低温相の指数付けは前記の電子回折により求めた値を用いている。これも、すべてのピークの指数をつけることができたので、用いた格子定数は、精密化のための初期値としては妥当なものであると考えられる。

### 3-5-1. 格子定数の決定

さらに、正確に格子定数を求めるために、Pawley法によって格子定数を精密化した。その結果を図3-21から3-24に示す。最終的に得られた格子定数の値および精密化の結果の信頼度因子の値は表3-6(a)から(d)に示すとおりである。

図3-21,22と表3-6(a),(b)は試料1に対するもので、図3-21および表3-6(a)は100°Cで測定した高温相、図3-22と表3-6(b)は25°Cで測定した低温相のものである。図3-23,24と表3-6(c),(d)は試料2に対するもので、それぞれ図3-23と表3-6(c)は100°Cで測定したもの、図3-24と表3-6(d)は25°Cで測定したものである。試料1における析出物の格子定数（高温相で $a=0.3100246(83), c=1.36020(35)nm$ ）と試料2における $Ti_2(Ni,Cu)_3$ の格子定数（高温相で $a=0.309945(11), c=1.35827(58)nm$ ）はほとんど変わらないことがわかる。また、試料1における母相の格子定数の値（100°Cで $a_0=0.301326(5)$ 、25°Cで $a_0=0.301207(6)nm$ ）も妥当なものだといえる。信頼度因子の値もそれぞれ妥当なもので、よって、求めた格子定数の値は適当なものであるといえる。これらのことから、例えば $Ti_2(Ni,Cu)_3$ 単相試料の場合では、25°Cと100°Cにおける単位格子の体積はそれぞれ $0.2553nm^3$ 、 $0.2610nm^3$ となり、低温相から高温相への変態で2.17%の体積変化があることがわかる。

格子定数の温度変化をみるために、温度を5°Cおきに変化（加熱）させながら測定したものが図3-25である。図3-25はピークの分裂が見やすいように $Ti_2(Ni,Cu)_3$ を



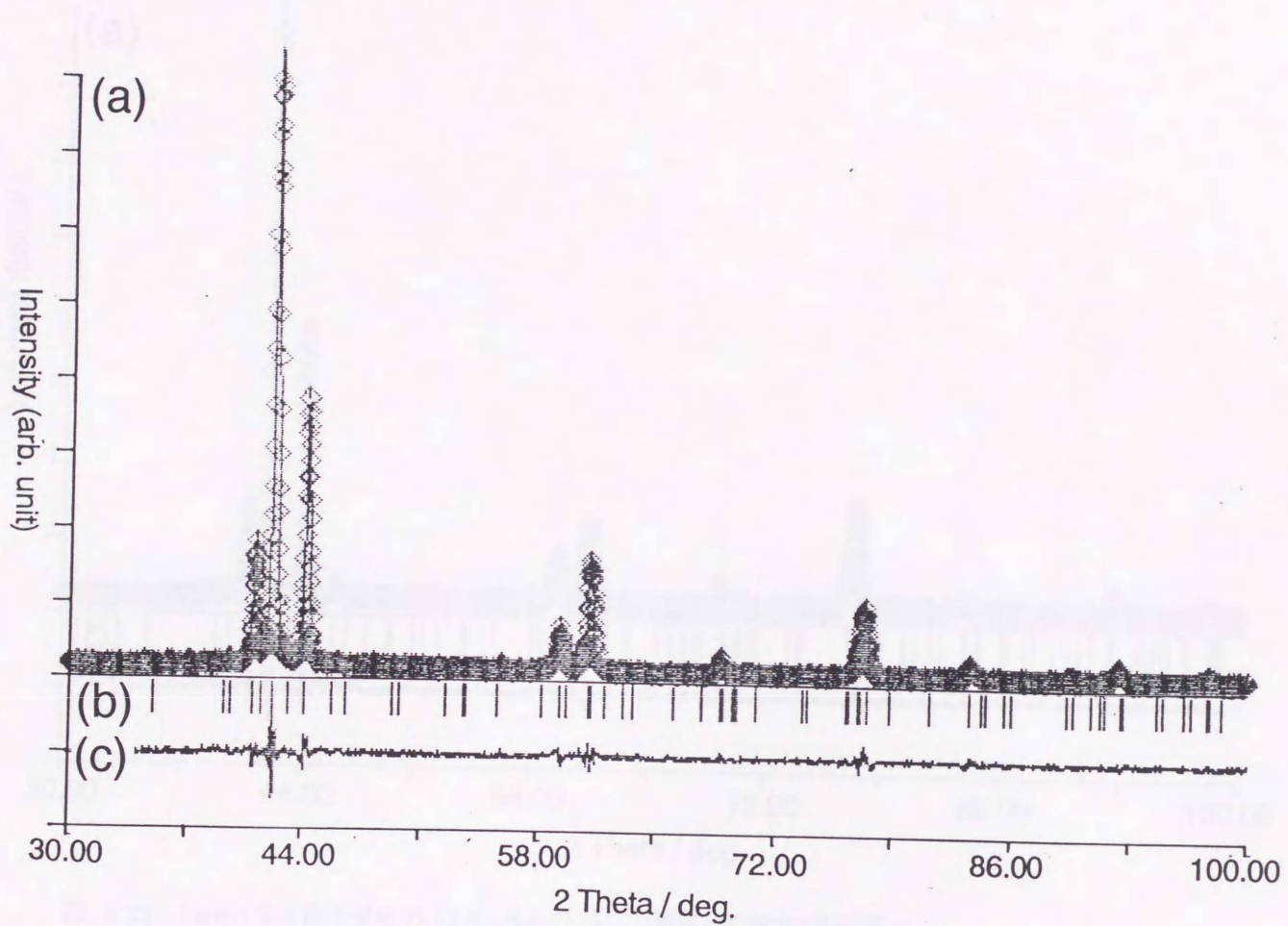


図 3-21 Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>を析出させたTi-52.0at.%Niの100℃で測定した粉末X線回折パターン  
のPawley法による解析結果。(a)の◇は測定値、実線は回折強度の計算値を表す。  
各反射の指数はPawley法による解析の結果つけたものである。(b)は計算による  
ピーク位置、(c)は計算値と測定値との差を表している。



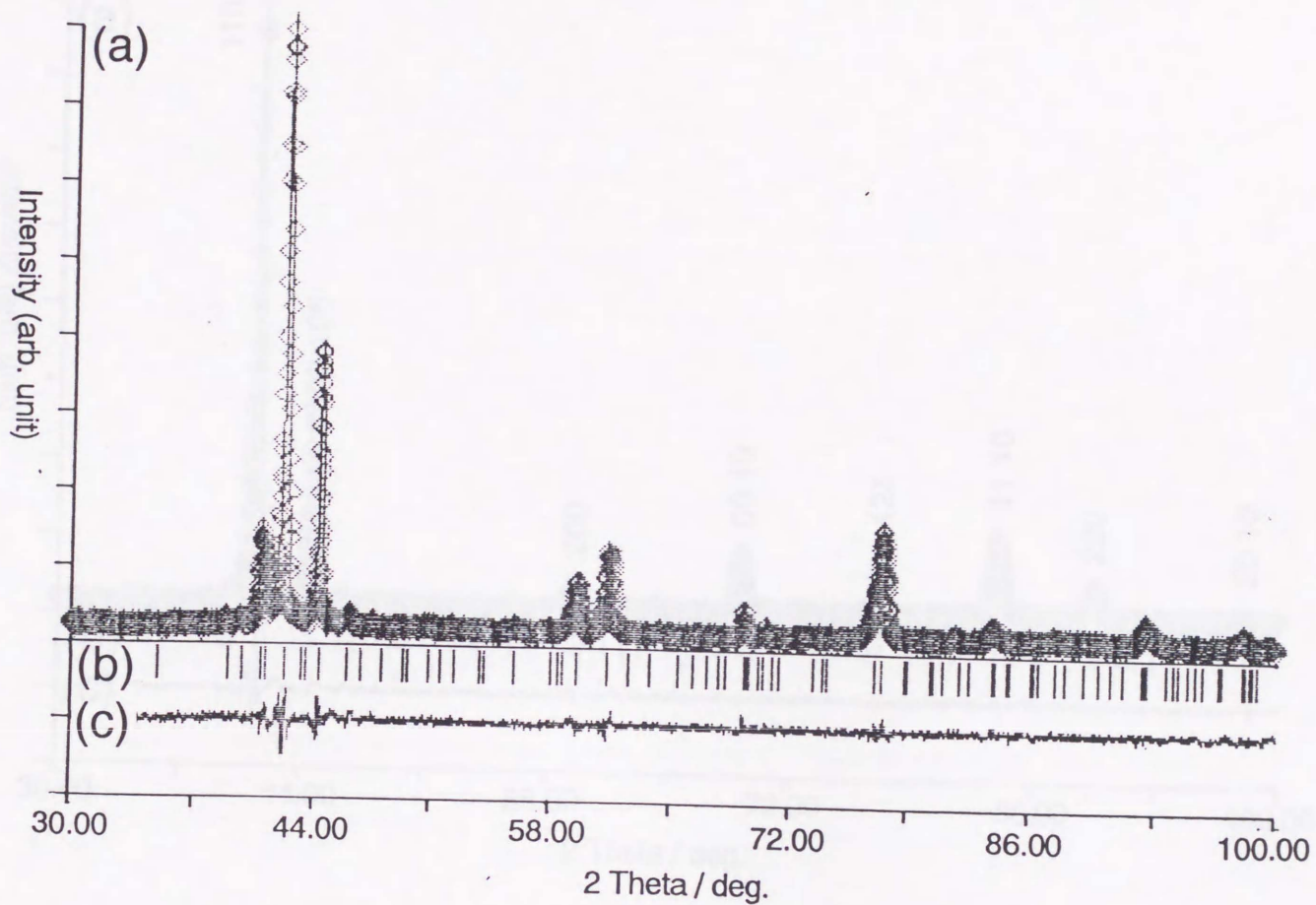


図 3-22  $Ti_2Ni_3$ を析出させたTi-52.0at.%Niの25℃で測定した粉末X線回折パターンのPawley法による解析結果. (a)の◇は測定値, 実線は回折強度の計算値を表す. 各反射の指数はPawley法による解析の結果つけたものである. (b)は計算によるピーク位置, (c)は計算値と測定値との差を表している.



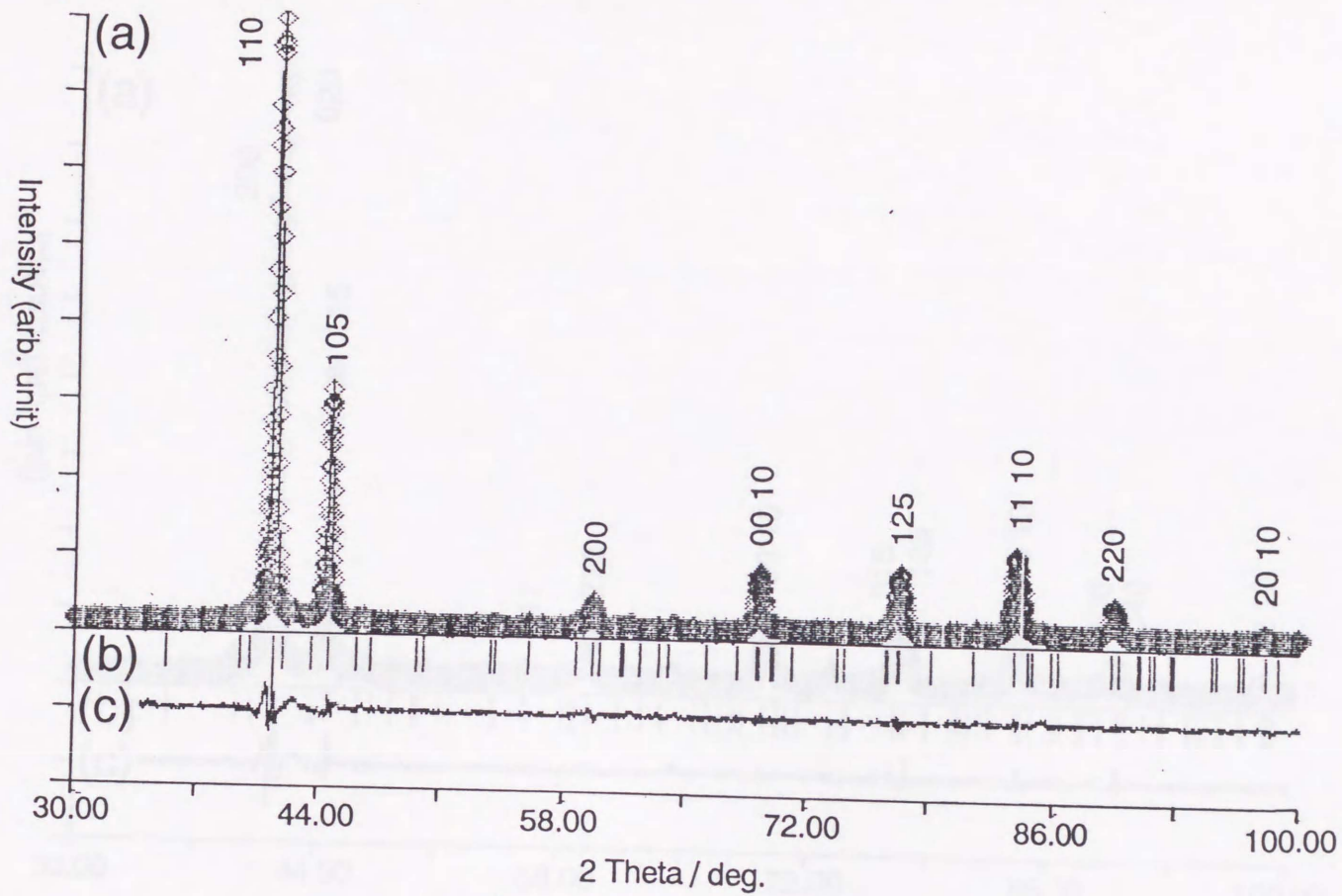


図 3-23  $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})_3$ の $100^\circ\text{C}$ で測定した粉末X線回折パターンのPawley法による解析結果. (a)の $\diamond$ は測定値, 実線は回折強度の計算値を表す. 各反射の指数はPawley法による解析の結果つけたものである. (b)は計算によるピーク位置, (c)は計算値と測定値との差を表している.



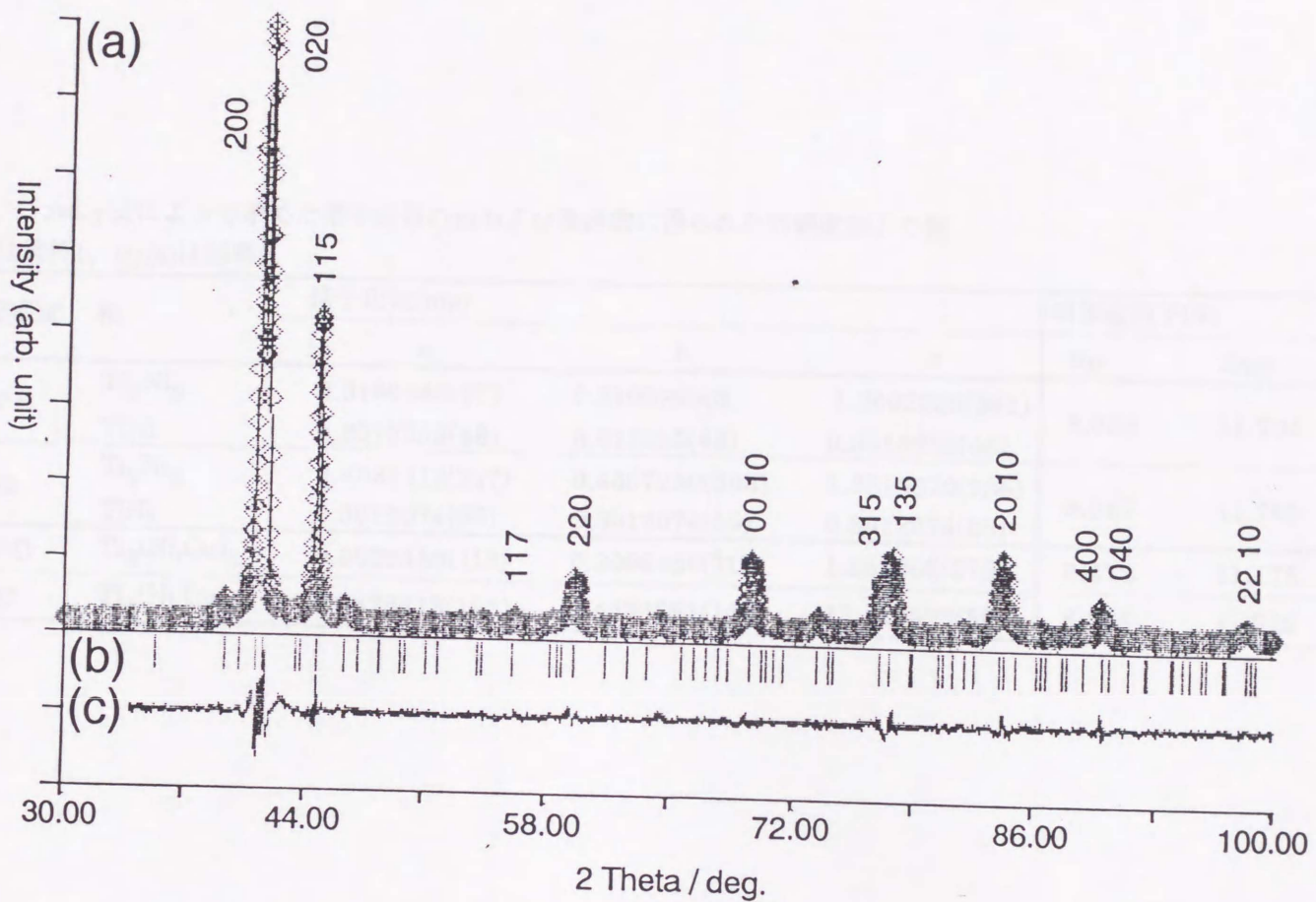


図 3-24  $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})_3$ の $25^\circ\text{C}$ で測定した粉末X線回折パターンのPawley法による解析結果. (a)の◇は測定値, 実線は回折強度の計算値を表す. 各反射の指数はPawley法による解析の結果つけたものである. (b)は計算によるピーク位置, (c)は計算値と測定値との差を表している.



表3-6. Pawley法によって求めた格子定数の値および最終的に得られた信頼度因子の値.

(a),(b)は試料1, (c),(d)は試料2.

測定温度	相	格子定数(nm)			信頼度因子(%)			
		a	b	c	Rp	Rwp	Rp(peak)	
(a)	100°C	Ti <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	0.3100246(83)	0.3100246(8)	1.3602039(351)	8.954	11.724	21.188
		TiNi	0.3013255(48)	3.013255(48)	0.3013255(48)			
(b)	25°C	Ti <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	0.4388112(217)	0.4357250(303)	1.3516670(736)	8.947	11.785	24.293
		TiNi	0.3012074(55)	0.3012074(55)	0.3012074(55)			
(c)	100°C	Ti <sub>2</sub> (Ni,Cu) <sub>3</sub>	0.3099450(113)	0.3099450(113)	1.358266(576)	8.472	11.175	20.932
(d)	25°C	Ti <sub>2</sub> (Ni,Cu) <sub>3</sub>	0.4378413(162)	0.4338361(155)	13.440588(550)	8.395	11.016	19.922



使用したものである。333K付近でピークの分裂が終わり、高温相へ変態していることがわかる。これらの測定結果から格子定数を求めたものが図3-26である。粉末法での測定結果からは、冷却時の変態点は333K付近だと考えられる。ただし、マクロな格子定数を見ているので、変態点は $(M_s+M_f)/2$ を見ていると考えるのが妥当である。この変態温度をNishida et al.によるDSC測定結果(††)と比べると比較的良く一致しているといえる。図3-26からもわかるように、c軸の長さは、a軸、b軸の長さ比べて温度による変化が大きい。また、変態点付近ではa軸の長さともb軸の長さとも非常に接近している。これらの測定の結果から判断すると、測定した範囲内では変態点付近で格子定数の不連続を生じている。この相変態の次数については次節(3-6)で議論する。

---

(††) Nishida et al. による示差走査熱量計による変態点の測定では、 $M_s=122^\circ\text{C}$ ,  $M_f=8^\circ\text{C}$ ,  $A_s=10^\circ\text{C}$ ,  $A_f=122^\circ\text{C}$ である。変態および逆変態開始温度と終了温度との差はどちらも100K以上にもおよぶ。彼らの論文の図から見ると変態、逆変態のピーク温度はそれぞれ $M^*=67^\circ\text{C}$ ,  $A^*=72^\circ\text{C}$ である。

---

### 3-5-2 構造の決定

粉末法によって結晶構造を精密化するために、Rietveld法を用いた計算を行った。精密化のための構造初期モデルとしては3-3-3で記したモデルaを用い、また、比較のためにモデルbに対する計算も行なった。また、測定データはTi-52.0at.%Niから $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$ を析出させたもの(試料1)と $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})_3$ 単相試料(試料2)の両方を用いた。

$\text{TiNi}+\text{Ti}_2\text{Ni}_3$ 析出物の両方の相を含むX線回折パターンの高温相の100°Cでの測定、解析結果を図3-27に示す。図3-27(a)は、+記号が実測値、実線が計算値を表している。図中ピークのサフィックスBとHはそれぞれ母相と析出物(高温相)を意味している。この場合析出物に対する母結晶はTiNi母相(B2)で、析出物は高温相である。(b)はピーク位置の計算値で、上段が母相、下段が $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$ に対するものである。(c)は実測値と計算値との差を表している。計算値は上記モデル(a)を初期値とし、高温相の空間群が $\text{Ti}_2\text{Cu}_3$ と同じ $P4/nmm$ として精密化を行ったものである。また、計算は温度因子



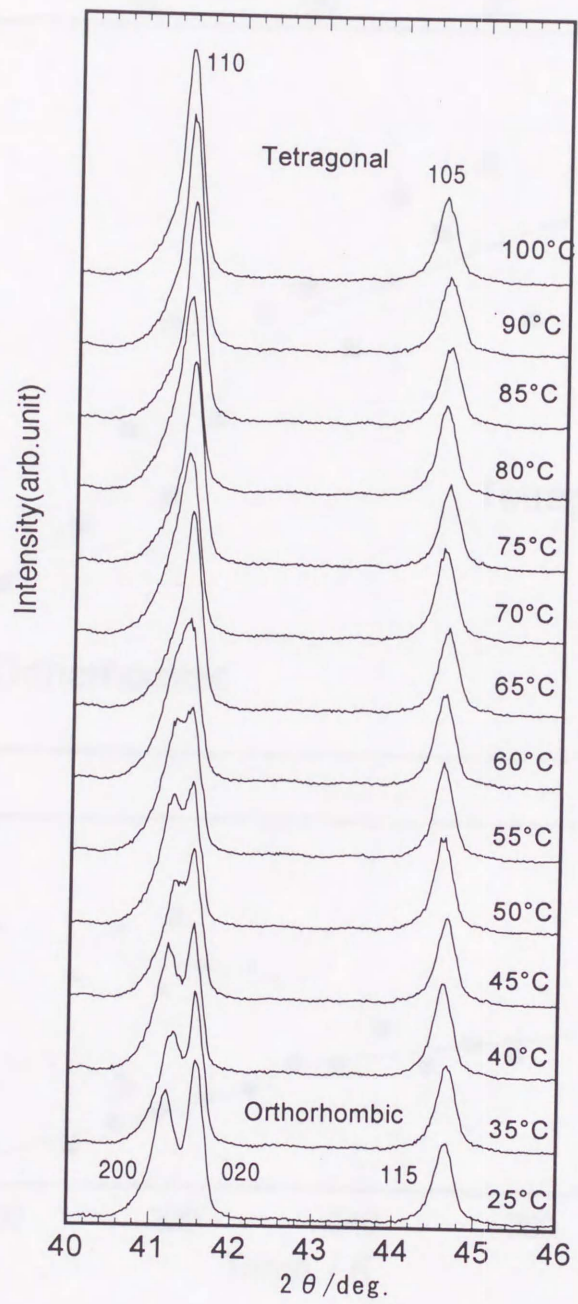


図 3-25  $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})_3$ の粉末X線回折パターンの温度変化. 図は加熱時を示す.



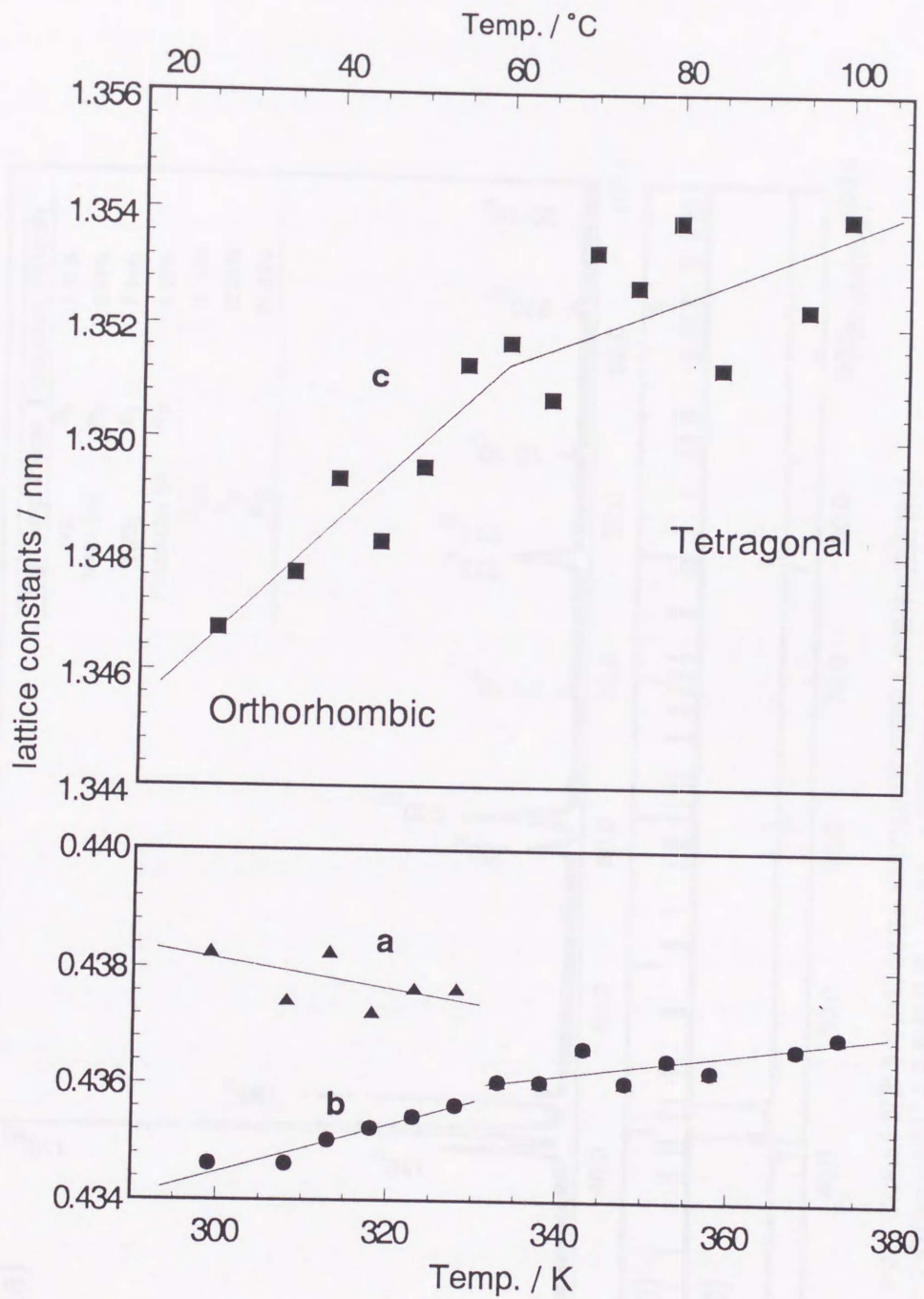


図 3-26 図3-25から求めた格子定数の温度変化.



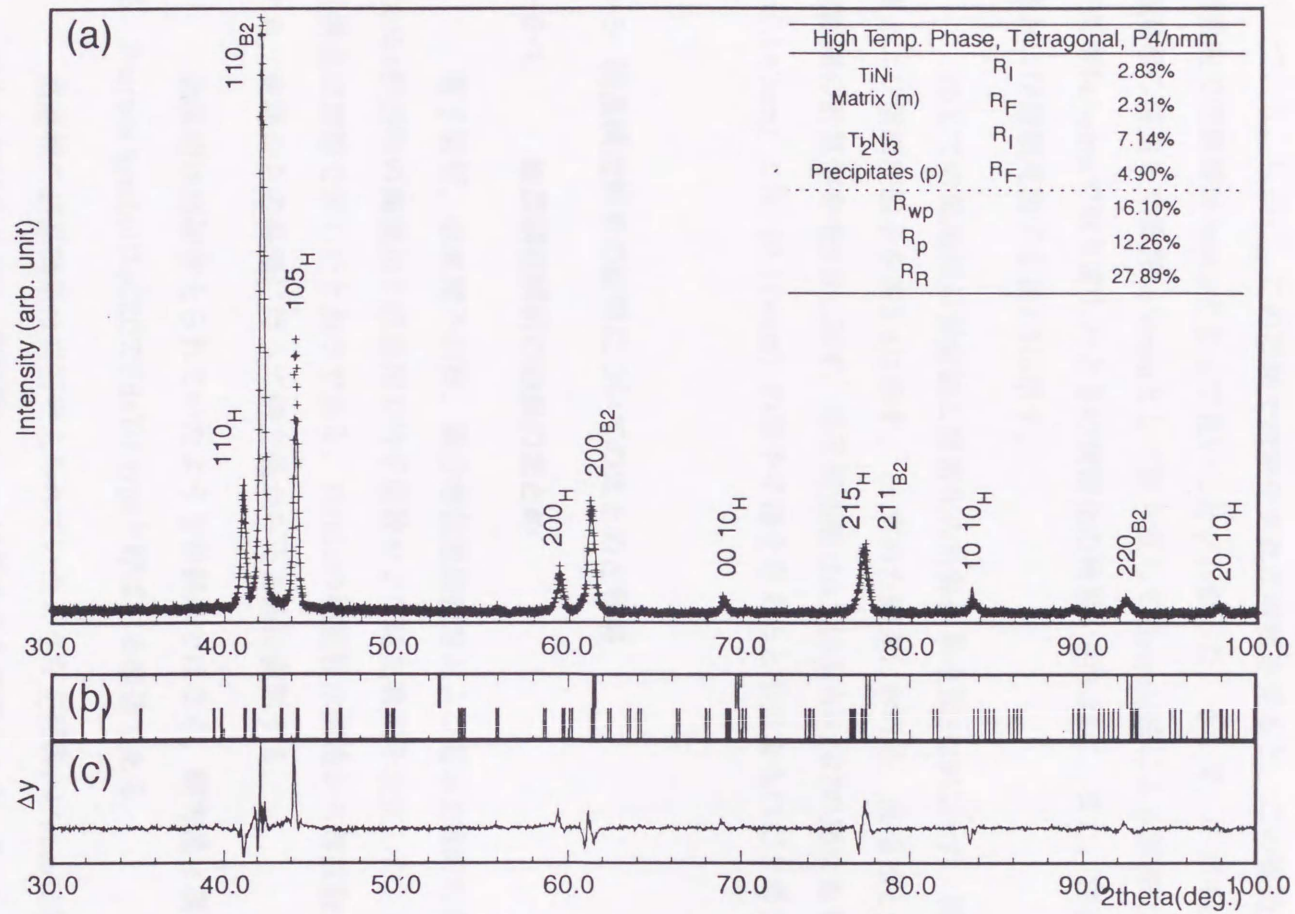


図 3-27 Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>を析出させたTi-52.0at.%Niの100℃で測定した粉末X線回折パターン(Rietveld法による解析結果)。モデルaを空間群P4/nmmとしてとったものを構造初期モデルとした。(a)の+は測定値、実線は計算値を表す。(b)は計算によるピーク位置で上段は母結晶(B2,母相)に対するもの、下段は析出物に対するものである。(c)は測定値と計算値との差を表す。



(Atomic temperature factor:B)の値を0.8に固定し、また、サイト占有率もすべて1.0に固定して精密化を進めた。格子定数および各種フィッティングパラメータのうちのいくつかは前述したPawley法による計算結果を初期値として用いた。最終的に得られた信頼度因子の値を図中の表に示す。母相に対しても析出物に対しても十分に良い値を示している。しかし、この計算で精密化された座標を見ると、この構造は標準偏差の範囲内で空間群I4/mmmととって良いことがわかった。そこで、モデルaから導かれる高温相の構造を空間群I4/mmmとして取り直してRietveld法による精密化をやり直した。空間群I4/mmmで取り直したときの精密化の結果を図3-28に、また、精密化された構造および信頼度因子を表3-7に示す。

25°Cでの低温相の測定値と精密化の計算結果を図3-29に示す。精密化された構造および信頼度因子を表3-8に示す。求めた構造における、高温相と低温相の原子間距離の計算値を表3-9に示す。原子間距離は0.249から0.267の間にあり、Ti (0.147nm) とNi (0.124nm) の原子半径を考えると妥当なものだと考えられる。

### 3-6 結晶構造解析の結果についてのまとめと考察

#### 3-6-1. 結晶構造解析の結果のまとめ

電子回折、収束電子回折、高分解能電顕観察および粉末X線回折を用いて、Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物の高温相と低温相の格子定数および結晶構造を決定した。それぞれの結晶構造は前節で示したとおりである。Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>の相変態は構造から無拡散であると推測でき、室温からの昇温に伴って斜方晶から正方晶に変態する。

低温相は当初考えられていたような単斜晶ではなく、斜方晶に属するものである。Pearson symbolはoC20でPd<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> typeと呼ばれる構造である。

高温相の結晶構造は当初考えられていたような空間群P4/nmmに属するTi<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> typeのものではなく(注)、空間群I4/mmmに属するものであった。Pearson symbolはtI10で、Al<sub>3</sub>Os<sub>2</sub> type と呼ばれるものである。

---

(注) Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>の構造に関しては、Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> type ではなく、本研究で求めたTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>の構造



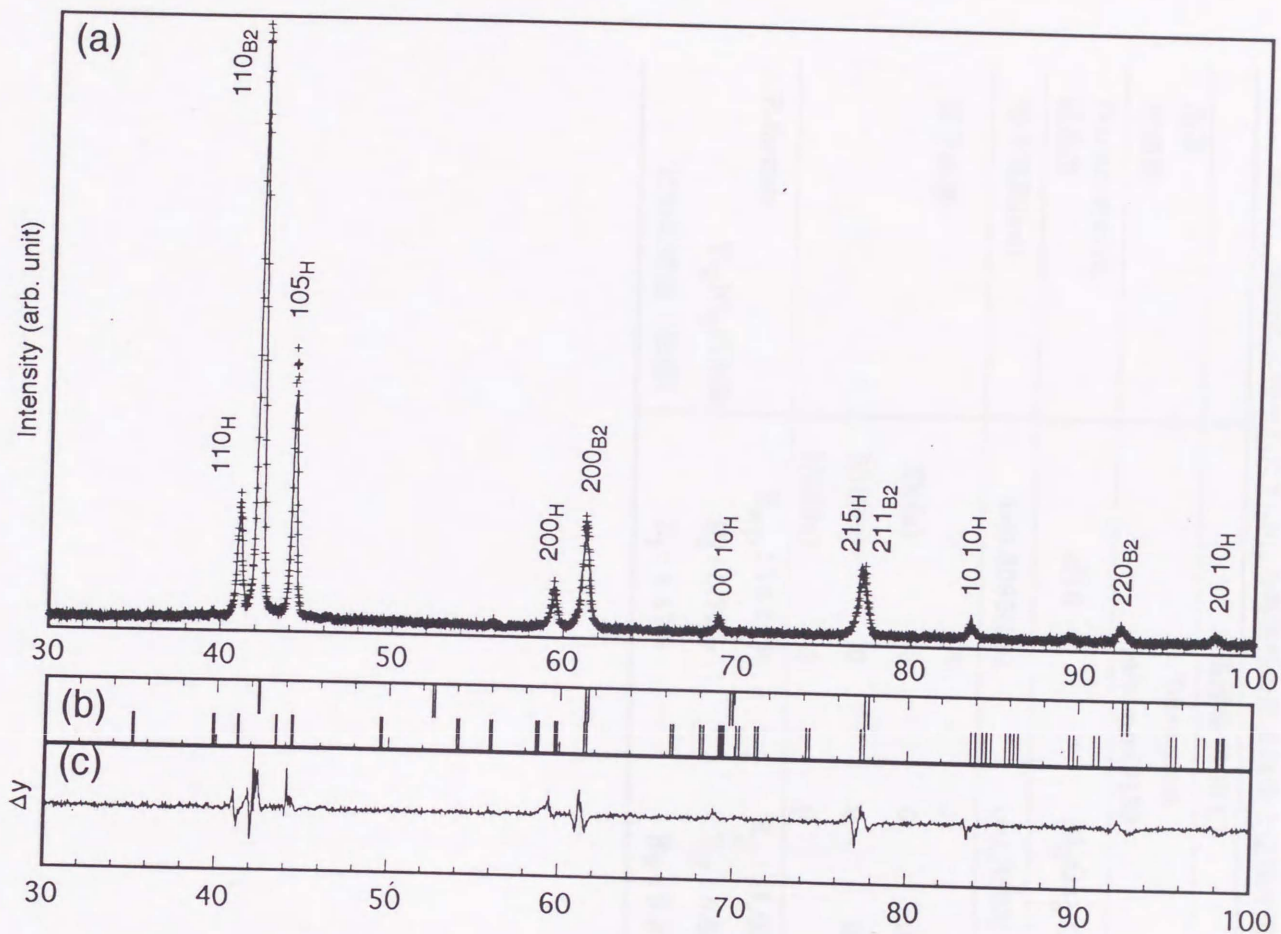


図 3-28  $Ti_2Ni_3$ を析出させたTi-52.0at.%Niの100°Cで測定した粉末X線回折パターンのRietveld法による解析結果。モデルaを空間群I4/mmmとしてとったものを構造初期モデルとした。(a)の+は測定値、実線は計算値を表す。(b)は計算によるピーク位置で上段は母結晶(B2,母相)に対するもの、下段は析出物に対するものである。(c)は測定値と計算値との差を表す。



表3-7. 最終的に得られたTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>の高温相の結晶構造と信頼度因子

	高温相 (100°C)			
晶系 空間群	Tetragonal I4/mmm(#139)			
Pearson symbol, 結晶型	<i>tI</i> 10	Al <sub>3</sub> O <sub>s</sub> <sub>2</sub> type		
格子定数(nm)	a=0.3095(38)	c=1.3585(169)		
原子座標		x	y	z
	Ti(4e)	0	0	0.391(4)
	Ni1(4e)	0	0	0.196(4)
	Ni2(2a)	0	0	0
R-factors	R <sub>wp</sub> : 14.55%	R <sub>p</sub> : 11.03%		
Ti <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> 析出物	R <sub>I</sub> : 6.72%	R <sub>F</sub> : 5.65%		
TiNi母結晶 (母相)	R <sub>I</sub> : 4.41%	R <sub>F</sub> : 3.37%		



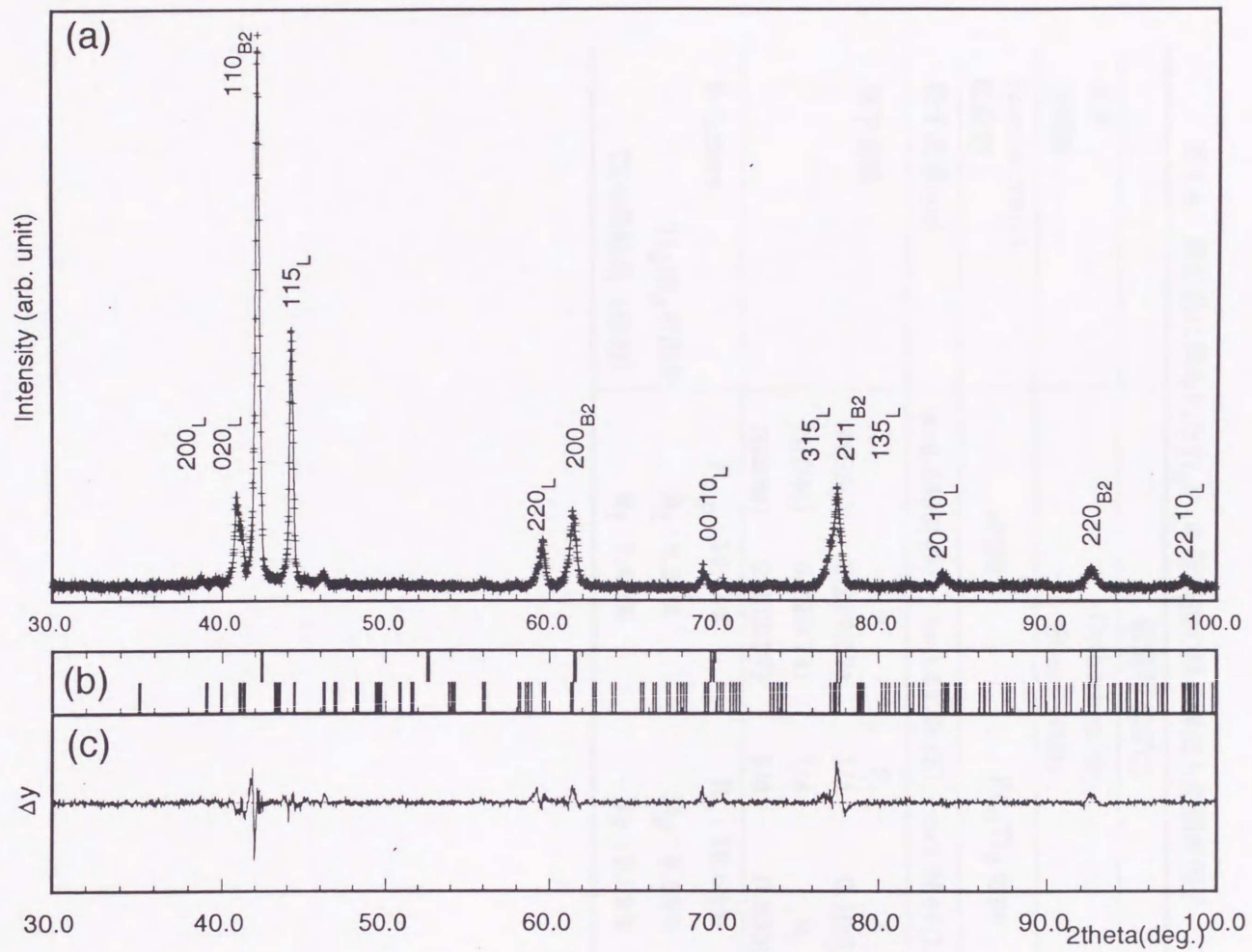


図 3-29  $Ti_2Ni_3$ を析出させたTi-52.0at.%Niの25°Cで測定した粉末X線回折パターンのRietveld法による解析結果。(a)の+は測定値, 実線は計算値を表す。(b)は計算によるピーク位置で上段は母結晶(B2,母相)に対するもの, 下段は析出物に対するものである。(c)は測定値と計算値との差を表す。



表3-8. 最終的に得られたTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>の低温相の結晶構造と信頼度因子

		低温相 (25°C)		
晶系		Orthorhombic		
空間群		Bbmm (#63)		
Pearson symbol, 結晶型		<i>oC20</i>	Pd <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> type	
格子定数(nm)		a=0.4398(49)	b=0.4370(48)	c=1.3544(150)
原子座標		x	y	z
	Ti1(8g)	0.227(57)	1/4	0.106(4)
	Ni1(4c)	0.725(74)	1/4	0
	Ni2(8g)	0.232(37)	1/4	0.300(5)
R-factors		R <sub>wp</sub> : 14.11%	R <sub>p</sub> : 10.64%	
	Ti <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> 析出物	R <sub>I</sub> : 8.24%	R <sub>F</sub> : 8.53%	
	TiNi母結晶 (母相)	R <sub>I</sub> : 7.41%	R <sub>F</sub> : 5.52%	



表3-9.  $Ti_2Ni_3$ の求めた構造における原子間距離

(a) 低温相			(b) 高温相		
原子(1)	原子(2)	距離(/nm)(std.)	原子(1)	原子(2)	距離(/nm)(std.)
Ni(1)	Ti × 2	0.253(2)	Ti	Ni(1) × 4	0.249(4)
	Ti	0.253(2)		Ni(2) × 4	0.264(4)
	Ti	0.254(2)		Ni(1) × 2	0.264(9)
	Ni(1) × 2	0.257(2)		Ti × 4	0.249(4)
	Ni(1) × 2	0.258(2)	Ni(1)	Ni(1) × 4	0.263(7)
Ni(2)	Ti	0.261(3)	Ti	Ti	0.264(9)
	Ti × 2	0.263(2)	Ni(1)	Ni(1)	0.267(7)
	Ti × 2	0.263(2)	Ni(2)	Ti × 8	0.264(4)
	Ti × 2	0.263(2)	Ni(1) × 2	Ni(1) × 2	0.267(7)
	Ti × 2	0.264(2)			
Ti	Ni(1) × 2	0.271(3)			
	Ni(1) × 2	0.253(2)			
	Ni(1)	0.253(2)			
	Ni(1)	0.254(2)			
	Ni(1)	0.261(3)			
	Ni(2)	0.263(2)			
	Ni(2) × 2	0.263(2)			
	Ni(2)	0.264(2)			



と同じAl<sub>3</sub>Os<sub>2</sub> typeであるという報告もある。

従来考えられていたように、斜方晶の構造より下の温度で単斜晶の構造にさらに変態するかどうかについては詳細な実験は行っていない。ただし、Nishida et al.<sup>[4]</sup>の論文中での単斜晶と呼ばれている相の電子回折図形は、上述した室温での低温相の電子回折図形と同様のものである。つまり、彼らの論文中で、単斜晶として解析されている電子回折図形においても、単斜晶ではあり得ない消滅則を与えている。このことから、従来単斜晶と呼ばれていた相が本実験での低温相に相当する斜方晶の結晶系のものだと考えられる。このことから、従来報告されていたような二段変態ではなく、高温相（正方晶）⇌低温相（斜方晶）の一段変態であると考えられる。

なお、Rietveld法による精密化の結果の一覧表を巻末に付録として掲げる。

### 3-6-2. 相変態の次数と変態機構について

従来からTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>の相変態については二次的な一次であるとされている。この相変態はTi-NiのR相変態との組織の類似性が指摘されており、電荷密度波の発生による変態機構が示唆されている。確かに、顕微鏡で表面起伏が観察されること、測定した範囲内では格子定数が不連続に変化すること、DSCでピークが観察される(\*)という報告があることから、きわめて弱いけれども一次の相変態であると考えられる。しかしながら、前章で決定したR相の結晶構造とTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>の構造とは類似性が認められない。したがって、現時点では、変態機構の観点からはR相変態との類似性には言及できない。

---

\* 今回の実験ではTi<sub>2</sub>(Ni,Cu)<sub>3</sub>について示差走査熱量計による測定を行った。その結果、測定した範囲内では変態に伴う吸熱または発熱ピークが認められなかった。しかしながら、Nishida et al.の報告では、非常にブロードなピークが現れているので、今回の実験では、示差走査熱量計の感度などの問題でピークが認められなかったものと思われる。



### 3-6-3. Ti<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>との比較

Ti-Ni合金と同様にTi-Pd合金においてもB2構造の母相からのマルテンサイト変態が起こることは良く知られており、TiPdにおいても形状記憶合金としての応用が検討されている。TiPdの場合は変態点が高いことからとくに高温で動作する形状記憶合金としての用途が期待されている。最近になって、Ti<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>においてもTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>とおなじような相変態が起こることが見出されている<sup>[12]</sup>。本研究で求めたTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>の低温相の構造は、結果的にTi<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>の構造と同じものであった。(Ti<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub> type) このことから、Ti<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>の相変態はTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>と同じものであると推測できる。

### 3-6-4. 電顕像シミュレーションとRietveld法との比較

本研究においては、電子回折および収束電子回折によって空間群を求め、構造モデルを構築した。その構造モデルを仮定した計算機シミュレーション（マルチスライス法）は、高分解能電顕観察の結果を良く説明することができたため、Rietveld法による精密化の初期値とした。一方、Rietveld法による精密化の結果、たとえばNiの原子位置に着目すると、初期構造モデルの(0.25, 0.25, 0.1)は精密化後に(0.23(6), 0.25 0.106(4))となった。最終構造の標準偏差の範囲内に初期構造モデルが含まれるので、今回の実験の場合では、初期構造モデルがかなり良い精度で作製されていたことがわかる。さらに、結晶構造そのものがあまり複雑ではないことなどから、初期構造モデルを用いた電顕像シミュレーションがモデルの良否を判断することができるだけの一致をしたと考えられる。Rietveld法で精密化を行うとき、正しい構造モデルを用いて計算を始めないと順調に信頼度因子が下がらない。そのため、今回の実験のように、電顕観察で、構造モデルを一つ、あるいは二つ程度に絞っておくことができれば、良い結果が得られると思われる。

### 3-7 低温相中の双晶について

図3-3,5の電顕写真と図3-8の電子回折図形で示したように、低温相中には特徴的な双晶が存在する。双晶界面は大きく湾曲しており、界面が曲がりやすいことがわかる。双晶面は $\{110\}_h$ であった。このことと、上記で求めた格子定数から、Bilby-



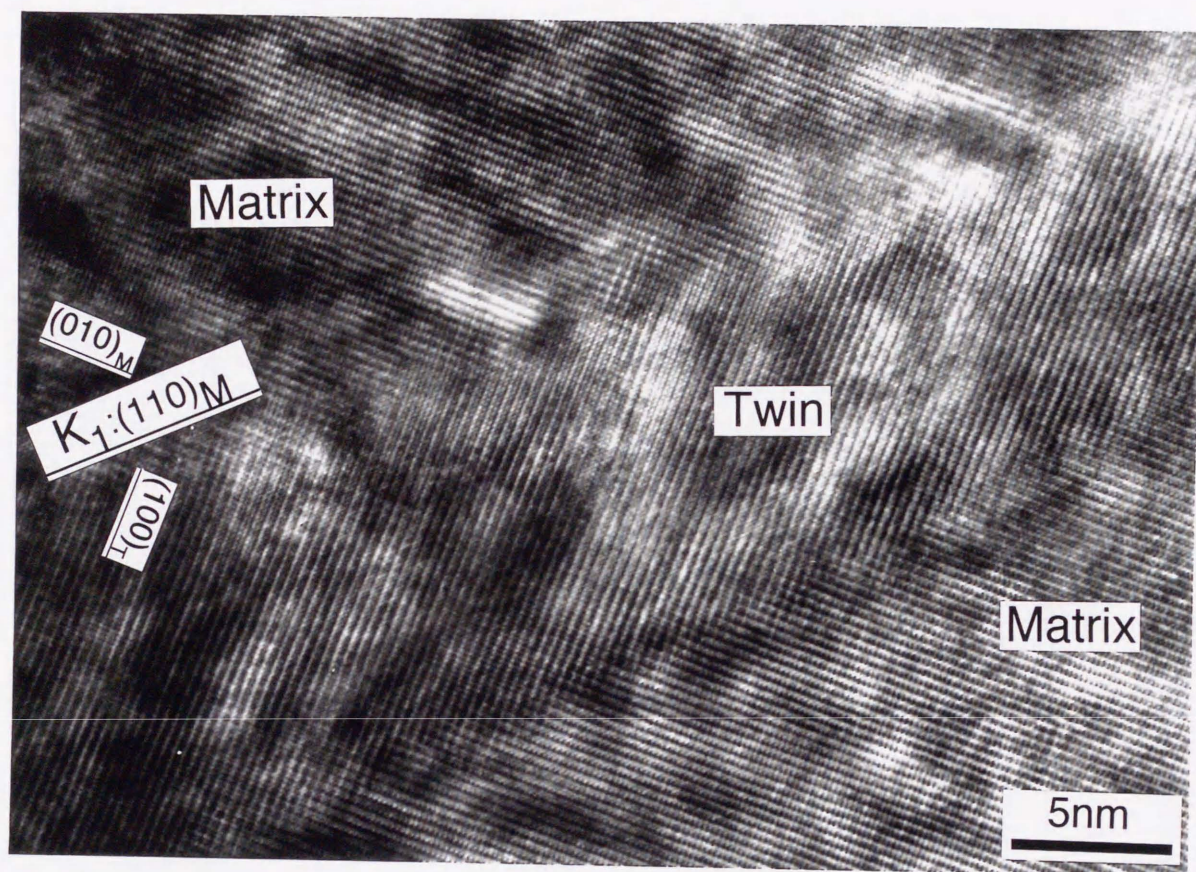


図 3-30 Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物中の双晶の高分解能電顕観察. 入射電子線の方位は  $[00\bar{1}]_M$ ,  $[001]_T$ .



表 3-16 本研究で得られた格子定数を用いて計算したTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>低温相中の双晶の双晶要素.

$\eta_1$	$K_1$	$\eta_2$	$K_2$	s
$\langle \bar{1}10 \rangle$	$\{110\}$	$\langle 110 \rangle$	$\{ \bar{1}10 \}$	0.013



Crockerの双晶理論によって双晶要素を計算した結果、表3-13のようになった。この双晶は複合双晶で、シアアの大きさ $s$ は極端に小さい。このことが、双晶界面が湾曲しやすいことと密接に関連しているものと思われる。双晶界面の構造を知るために高分解能電顕観察を行った結果を図3-30に示す。入射電子線の方位は $[001]_L$ で、この方向から見ると鏡映対称で双晶面は入射電子線に対して平行になる。双晶界面の正確な位置ははっきりせず、界面付近でマトリクスと双晶の両方の結晶の格子縞が重なって見える領域が存在している。次章においても考察するが、このような形態の界面は、複合双晶に良く見られるもので、 $s$ が非常に小さいために界面付近では局部的に格子が歪んで、この場合では正方晶のようになっていると考えられる。

この双晶は、図3-5のように、双晶のバンド内にまた双晶が孤立して現れることがある。このことなどから、格子不変変形として導入されるものではなく、別の場所で生成、成長した異なる方位の低温相同士が出合って双晶になっているものだと考えられる。

#### 4 $Ti_2Ni_3$ 析出物および $Ti_2(Ni,Cu)_3$ の構造解析の総括

$Ti_2Ni_3$ 析出物および $Ti_2(Ni,Cu)_3$ の相変態に関する結晶学的情報を得ることを目的に、電子回折、収束電子回折、粉末X線回折、光学顕微鏡観察などを行った。その結果、次のことが明らかになった。

1.  $Ti_2Ni_3$ 析出物と $Ti_2(Ni,Cu)_3$ 合金とは、組織、相変態の挙動、結晶構造などは同じものである。
2.  $Ti_2Ni_3$ は、室温では低温相で、昇温とともに高温相に変態する。低温相は空間群 $Bbmm$ に属する斜方晶で $Pd_3Ti_2$  type、高温相は空間群 $I4/mmm$ に属する正方晶で $Al_3Os_2$  typeである。それぞれの格子定数および結晶構造は表3-10および表3-11に掲げた通りである。
3. 室温相中には双晶が存在する。表3-13は求めた格子定数から計算した双晶要素である。この双晶は複合双晶で、双晶界面は非常に湾曲しやすく、 $s$ は極端に小さい。
4. 種々の測定を総合して判断すると、 $Ti_2Ni_3$ の相変態は弱い一次の相変態である



と考えられる。また、 $Ti_2Pd_3$ の相変態についても結晶構造が類似しているので、同様のものであると考えられる。

12) M. Hoshino, C.N. Wayman and T. Suzuki, *Metal Trans.*, **11A**, 1145 (1984).

13) M. Hoshino and T. Suzuki, *Scripta Metall.*, **10**, 1061 (1976).

14) T. Suzuki, S. Hasegawa and T. Suzuki, *J. Intermetallic Comp.*, **11**, 111 (1981).

15) C.M. Davis and W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.*, **59**, 126 (1951).

16) M. Hoshino and C.N. Wayman, *Metal Trans.*, **12A**, 1157 (1985).

17) F.J. Van Lier, G.P. Heuser and A.J. Lewandowski, *J. Intermetallic Comp.*, **11**, 111 (1981).

18) K. Schuler, *Z. Metallkd.*, **50**, 196 (1959).

19) M. Hoshino, T. Ueda, T. Suzuki and A. Chiba, *Mater. Sci. Forum*, **10-12**, 1189 (1984).

20) 山口県立大学工学部材料工学科, 山口県立大学工学部材料工学科, 1988.

21) 山口県立大学工学部材料工学科, 山口県立大学工学部材料工学科, 1988.

22) F. Jones, *The X-ray Method*, Chap. 12, ed. by R. A. Creswell, 1966, McGraw-Hill, London.

23) 山口県立大学工学部材料工学科, 山口県立大学工学部材料工学科, 1988.



参考文献

- [1] M.Nishida, C.M.Wayman and T.Honma, Metall. Trans.,17A (1986),1505.
- [2] M.Nishida and T.Honma, Scripta Metall.,18,(1984),1293.
- [3] T.Saburi, S.Nenno and T.Fukuda, J.Less-commom Met.,125,(1986),157.
- [4] D.M.Poole and W.Hume-Rothery, J.Inst. Met.,83(1955),473.
- [5] M.Nishida and C.M.Wayman, Metall. Trans.,18A (1987),785
- [6] F.J.J.Van Loo, G.F.Bastin and A.J.H.Leenen, J.Less-Common Metals, 57(1978),111.
- [7] K.Schubert, Z.Metallkd.,53(1965),197.
- [8] M.Nishida, T.Ueda, Y.Toyama and A.Chiba, Mater. Sci. Forum, 56-58, (1990), 599.
- [9] 虎谷秀穂：コンピュータプログラムPROFIT(1.1版)操作マニュアル,1988.
- [10] 虎谷秀穂：WPPD法を用いたX線粉末回折データ解析システム操作説明書, 1988.
- [11] F.Izumi, 'The Rietveld Method ' chapt.13, ed. by R.A.Young, 1993, IUCr-Oxford university press.
- [12] 西田 稔, 私信.







## 第4章 $\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイト相中の双晶界面の構造解析

### 1. 緒言

#### 1-1. Cu-Al-Ni合金の結晶構造

Cu-Al-Ni合金は典型的なマルテンサイト変態を示す合金として結晶学的側面だけを見ても多くの研究が行われてきた。この合金のマルテンサイトは $\alpha_1'$ ,  $\beta_1'$ ,  $\beta_1''$ ,  $\gamma_1'$ の四種類が存在する。この中で、熱的に生成されるマルテンサイトは $\beta_1'$ ,  $\gamma_1'$ である。本章で扱う $\gamma_1'$ マルテンサイトについては、電子線<sup>[1]</sup>およびX線<sup>[2]</sup>を用いた結晶構造解析が行われ、2H(20)型長周期積層構造の斜方晶の結晶構造をとることがわかっている。格子定数はOtsuka et al.<sup>[1]</sup>によって、電子回折を用いて、Cu-14.2Al-4.3Ni(mass%)について、 $a=0.4382$ ,  $b=0.5356$ ,  $c=0.4222$  (nm), また、Ye et al.<sup>[2]</sup>によってX線回折法を用いて、Cu-13.7Al-4.0Ni(mass%)について $a=0.43872$ ,  $b=0.53358$ ,  $c=0.42219$ (nm), と求められている。結晶構造については表4-1および図4-1のように求められている。

これらの図表からわかるように、この構造は規則格子をとるため、積層の第二層の位置は第一層の $a/3$ の位置からわずかにずれているが、そのずれの量はわずかなので、本研究では特別な場合を除いて、ずれていないものとして扱った。

#### 1-2 マルテンサイト中の双晶について†

熱的に誘起された熱弾性型マルテンサイト変態におけるマルテンサイト相中には、通常数種類の双晶が存在している。それらはいずれも変形双晶の分類の中に含まれるものであるが、そのうち変態に伴う形状歪を緩和するために必然的に導入される双晶のことを格子不変変形として導入された双晶と表現する。どのタイプの双晶が格子不変変形として導入されるかということは母相単結晶を熱誘起でマルテンサイト相を生成させ、母相とマルテンサイト相とマルテンサイト相の双晶との方位関係を見ること、マルテンサイト変態の現象論の解とそれらの実測値とを比較することで調べることができる。格子不変変形として導入された双晶は、熱弾性型マルテンサイトが可逆的であることと本質的に結びついている。したがって、格子不変変形として導入される双晶の界面構造を知ることはマルテ



表4-1.  $\gamma_1$ 'Cu-Al-Niの結晶構造 (Ye et al., 1990)

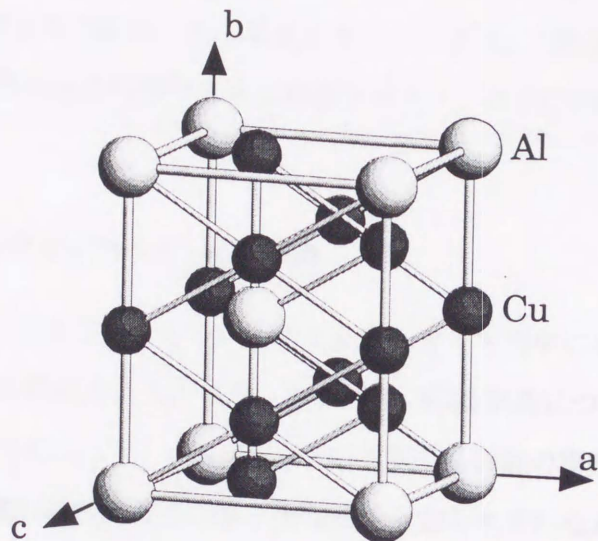
(a) 格子定数:  $a=0.43896(7)$ ,  $b=0.53424(8)$ ,  $c=0.42244\text{nm}$

(b) 空間群: Pnmm (Orthorhombic)

(c) 構造パラメータ

	Atom	Wycoff Notation	x	y	z
Origin at 1	Al	2(a)	$5/6-0.0163(5)$	$1/4$	$1/4$
	Cu1	2(b)	$5/6-0.0160(1)$	$3/4$	$1/4$
	Cu2	4(f)	$1/3-0.0146(1)$	$1/2+0.00056(8)$	$1/4$
Conventional coordinates					
Origin at $1/6, -1/4, -1/4$ from the center of symmetry	Al		$0-0.0163(5)$	0	0
			$1/3-0.0163(5)$	$1/2$	$1/2$
	Cu1		$0-0.0160(2)$	$1/2$	0
			$1/3+0.0160(2)$	0	$1/2$
	Cu2		$1/2-0.0146(1)$	$1/4+0.00056(8)$	0
			$1/2-0.0146(1)$	$3/4+0.00056(8)$	0
		$5/6-0.0146(1)$	$1/4+0.00056(8)$	$1/2$	
		$5/6-0.0146(1)$	$3/4+0.00056(8)$	$1/2$	

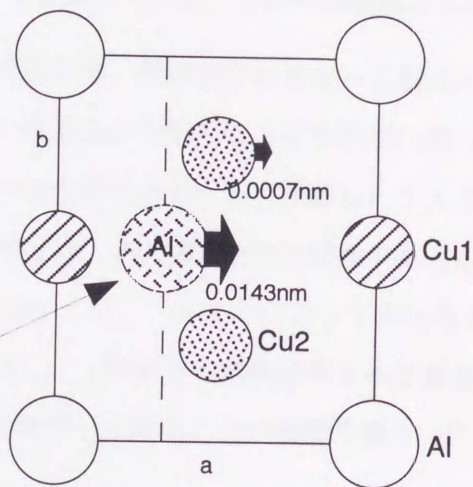




格子定数

$a=0.4382, b=0.5356, c=0.4222\text{nm}$ . (Otsuka et al.,)

$z=1/2$ のAl原子は  
 $1/3, 1/2, 1/2$ の位置から矢  
 印の方向にずれている。



**Cu-27.14Al-3.64Ni (at.%)**  
 $a=0.43896, b=0.53424, c=0.42244\text{nm}$   
 Pnmm, Orthorhombic. (Ye et al., 1990)  
 2H(20)type

図4-1.  $\gamma_1'$  Cu-Al-Ni の結晶構造の模式図[1],[2]



ンサイトの変形機構やマルテンサイト変態機構を論じる上できわめて重要である。

† 本章では、指数の後のサフィックスは次のように記述する：互いに双晶の関係にある二つの結晶のうちの片方をマトリクスとしたとき、その結晶の指数をMで表す。また、それに対して第I種双晶の関係にある結晶をサフィックスI、第II種双晶の関係にある結晶をサフィックスII、複合双晶の関係にある結晶をサフィックスCで表す。

### 1-3. $\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイト相の双晶

表4-2.に掲げたように、 $\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイト相中には第I種双晶、第II種双晶、複合双晶の三種類の双晶が存在する<sup>[3]</sup>。このうち、第I種双晶についてはFukamachi et al.<sup>[4]</sup>による電顕観察をはじめとして、Lovey et al.<sup>[5]</sup>による双晶界面の構造像観察など、多くの観察例がある。一方、第II種双晶は長い間その存在すら知られていなかったが、1986年に、Ichinose et al.<sup>[4]</sup>によってX線回折および二面解析法を用いた実験により見出され、その後Okamoto et al.<sup>[6]</sup>によって実験とマルテンサイト変態の現象論との比較から、第II種双晶が格子不変変形として導入される双晶であることが明らかになった。それにも関わらず、第II種双晶は電子顕微鏡によっては観察されず、上記のOkamoto et al.の報告と矛盾を生じていた。

電子回折で第II種双晶が長い間発見されなかった理由の一つとして、電子回折図形が非常にわかりにくく、第II種双晶は特徴的な方位が非常に限られている<sup>(\*)</sup>ことが挙げられる。そこで、我々は、第II種双晶の幾何学を十分に検討したうえで、方位制御した母相単結晶を熱的にマルテンサイト変態させ、第II種双晶の回転軸である $\eta_1$ 方向を試料面法線方向にした試料を作製し、電顕観察を行った。このことによって本合金では初めて第II種双晶を電子顕微鏡で観察することに成功し、X線回折の実験結果との矛盾を解消した。さらに、多くの方位から多数の第II種双晶を観察した結果、次の結論を得た。<sup>[7]</sup>

- ①  $\eta_1$ 方向から第II種双晶を観察した結果(図4-2)、界面付近に歪によると思われるコントラストが観察された。
- ② 第II種双晶の幅(約2 $\mu\text{m}$ )は第I種双晶の幅(約0.1 $\mu\text{m}$ )と比較して一桁程度広い。

また、本合金の双晶を多く観察した結果、熱的に誘起した $\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイ



表4-2.  $\gamma_1'$  Cu-Al-Niマルテンサイト中の双晶の双晶要素

	$K_1$	$\eta_1$	$K_2$	$\eta_2$	s
{121} 第I種双晶	{121}	$\langle \bar{1}, 0.7953, 0.5907 \rangle$	$\{\bar{1}, 1.5036, 0.5036\}$	$\langle 111 \rangle$	0.261
$\langle 111 \rangle$ 第II種双晶	$\{\bar{1}, 1.5036, 0.5036\}$	$\langle 111 \rangle$	{121}	$\langle \bar{1}, 0.7953, 0.5907 \rangle$	0.261
{101} 複合双晶	{101}	$\langle \bar{1}01 \rangle$	$\{\bar{1}01\}$	$\langle 101 \rangle$	0.074



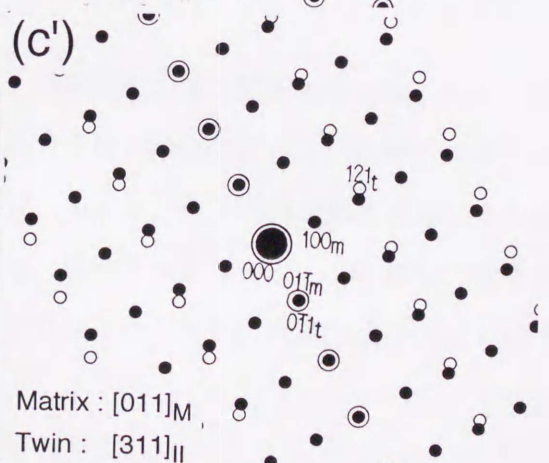
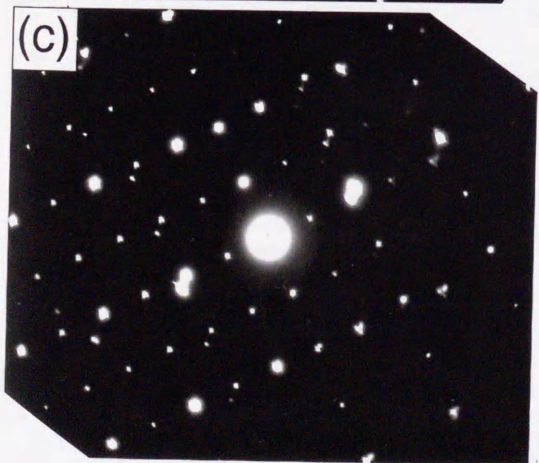
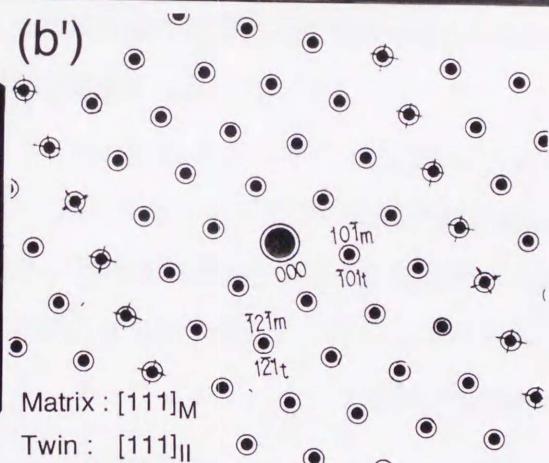
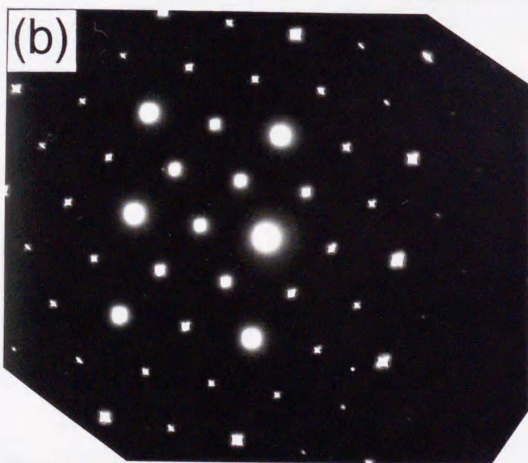
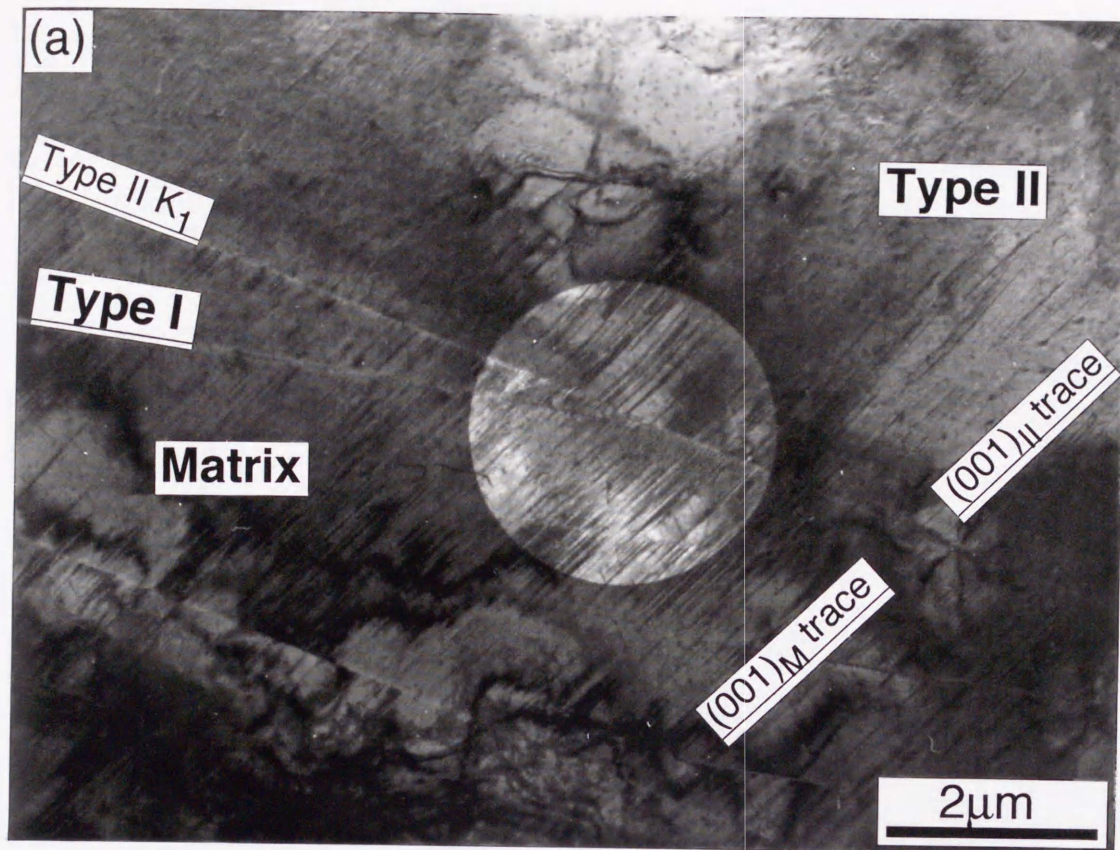


図 4-2 (a)  $\gamma_2'$  Cu-Al-Ni の第II種双晶の電顕写真入射電子線の方位は第II種双晶の  $\eta_1$  である  $[111]_{M,II}$  である。(b) (a) に対応する電子回折図形。(c) 同一視野で  $\eta_1$  から傾斜させた場合に現れる電子回折図形の例。入射電子線の方位は  $[011]_M$   $[311]_{II}$



トについては経験的に次のことがいえる：

- ① 第I種双晶は弾性相互作用の結果生じたものと考えられる。つまり、第II種双晶だけでは緩和できなかった変態に伴う形状歪を緩和するために第II種双晶の双晶バンドの中に生成する。また、電顕試料のエッジ付近でも多く観察されることから薄膜に応力がかかった場合にも生成すると考えられる。
- ② 複合双晶は、観察頻度は少なかった。この双晶は外的な応力が加わったときに生成すると考えられる。

---

(†) 第II種双晶の電子回折図形について<sup>[7]</sup>

第II種双晶に特徴的な電子回折図形を与える方位を考えると、以下の三つの場合に区分できる。これらの中で、第II種双晶であることがただちに解るのは①の場合のみである。

①  $\eta_1$ 方向 (図4-2(a),(b))

第II種双晶において、マトリクスと双晶結晶の両方の晶帯軸が厳密に平行になるのは $\eta_1$ のみである。したがって、「第II種双晶に典型的な電子回折パターン」というのはこの一方位しかない。このとき、双晶結晶からの電子回折図形は入射電子線に対して $\pi$ 回転したもので、マトリクスからの電子回折図形の上に完全に重なったものとなる。ただし、この方位の場合は単結晶領域からの電子回折図形と区別がつかないので、「確かに界面があり、傾斜させると二種類のパターンが出るのに、この方位に持ってくるとパターンが一つになってしまう」という確認の作業が必要。

②  $\eta_1$ に垂直な方向

$\eta_1$ から垂直に近い晶帯軸の場合は、鏡映対称の電子回折図形が現れる。ただし、斜方晶結晶の場合、 $\eta_1$ に厳密に垂直な方位は一般に存在しないので、マトリクスと双晶結晶の晶帯軸は平行にはならない。つまり、電子回折図形の逆格子点の伸びによって鏡映対称の電子回折図形が現れる。注意すべきことは、この場合、電子回折図形中で鏡映となっている面は、双晶面ではないことで、第I種双晶とはこの点で区別ができる。

③ 一般の方位 (図4-2(c))



上記①, ②ではない方位にマトリクスあるいは双晶結晶の晶帯軸を入射電子線に平行にした場合は, もう一方の結晶からの電子回折図形は現れない. しかし, 実際は結晶の湾曲や逆格子点の伸びによって平行に近い晶帯軸の回折図形が現れることが多い. 解析は非常に困難で, 第II種双晶のステレオ投影図の助けを必要とする.

#### 1-4. その他の合金の第II種双晶およびその界面構造について

上記のCu-Al-Ni合金を始め, Ti-Ni合金(B2→B19), Cu-Sn合金などのいくつかの合金では, マルテンサイト変態の際の格子不変変形として第II種双晶が導入されるし, Au-Cd合金( $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'$ )のように, 弾性相互作用の結果, 変形双晶として第II種双晶が導入される場合もある. また, Cu-Zn, Cu-Zn-AlやNi-Alのように, 自己調整の一つの形態として第II種双晶が導入される場合もある. したがって, マルテンサイトの変態挙動および変形挙動を理解するためには第II種双晶界面の構造を知ることは不可欠である. 現在までに, マルテンサイト中の第II種双晶およびその界面構造に関する報告はいくつかなされている. 第II種双晶の界面構造は, 無理数指数で表されるK1面を, 低指数の有理数面の合成によるステップ構造だとする考え方が提示されている. このようなステップ構造による界面構造の解釈については, Christian and Crockerの解説がある<sup>18)</sup>. 彼らはステップ構造を考えることによって双晶転位の観点からの説明を試みている. 図4-3はその解説から引用したものである. 図中, 破線で示された面が平均として無理数指数になるK1面であり, 低指数の有理数指数のステップ面とレッチ面の交線が $\eta_1$ 方向である.

マルテンサイト中の第II種双晶の観察の最も初期のものとしては1981年のKnowles et al.<sup>19)</sup>がある. 彼らはTi-Niマルテンサイト中の第II種双晶を電子顕微鏡を用いて観察し, それが格子不変変形として導入されることを示唆した. 彼らはその後, 高分解能電顕を用いて第II種双晶界面を観察し<sup>110)</sup>, マクロ的に無理数指数で表される第II種双晶界面はミクロ的には低指数の有理数指数面のステップとレッチの合成であるとした. しかし, 界面の原子位置まで含めた構造については言及されていない.

一方, Cu系合金のマルテンサイトでは, Adachi et al.<sup>111)</sup>がCu-Zn-Al 18RマルテンサイトにおいてA:Bペアと呼ばれる晶癖面兄弟晶同士の第II種双晶を観察し, その界面構造を



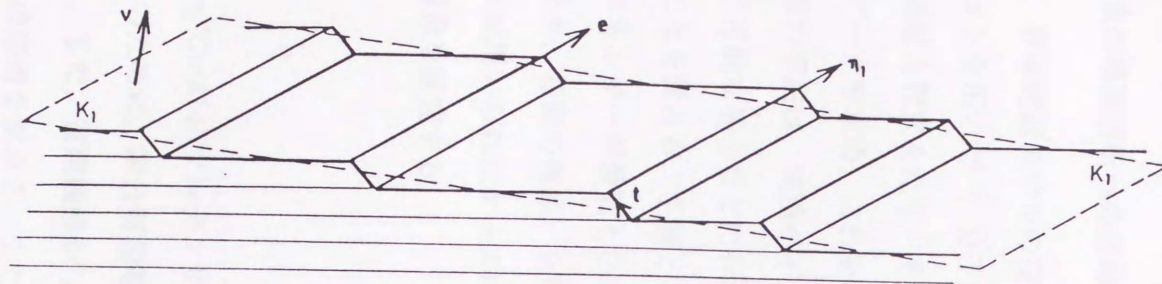


Fig. 20 The structure of a type II irrational twin boundary (bold lines) represented by rational facets parallel to the  $\eta_1$  or  $e$  direction. The resulting steps, which must not be equally spaced, are intrinsic twinning dislocations when the average irrational boundary  $v$  (broken lines) is the exact invariant plane  $K_1$ , but are termed extrinsic when they are associated with a departure from this orientation. The vector  $t$  between neighbouring rational planes (fine lines) is used to define the associated zonal dislocations.

図 4-3 第II種双晶界面がミクロ的には低指数の有理数指数面の合成によるステップ構造をとっていると考えたときの界面構造の模式図。(J.W.Christian (1980)による)



Knowlesらの提唱したステップ構造からの類推で論じている。その後、Ti-Ni についても Nishida et al.<sup>[12]</sup> によって改めて第II種双晶の電顕観察が行われている。また、最近ではTi-Pd合金<sup>[13]</sup>についても第II種双晶界面の格子像観察が行われている。

これらの観察では、界面の構造までは言及されておらず、いまだに、その界面構造が明らかになっているとはいえない。

#### 1-5. 分子動力学法の構造解析への応用の試み

本研究では、界面構造モデルの妥当性を検証するために、分子動力学法を用いた計算機シミュレーションを用いた<sup>[14]</sup>。分子動力学法は、粒子をニュートン力学にしたがう質点系であるとして運動方程式をたて、その運動方程式を数値積分してある時刻における粒子の位置と速度のデータを求め、これを解析して必要な量を計算する手法である。元々このような計算機実験の手法は、実現が不可能な理想化された系の挙動を調べたり、規模が大きすぎて実験が不可能な場合などに行われることが多い。しかし、本研究では、実際の実験と対比させることを試みる。手順としては、双晶界面を含む構造モデルを作製し、全体のポテンシャルエネルギーが最低となるように粒子を動かし、エネルギー的に最も安定な粒子の位置（つまり、界面の構造）を見出すために用いる。結晶粒界の構造を推定するために分子動力学法が用いられたケースは多いが、それらとは異なり、実際の実験結果と対比させて界面の構造を推定する。

#### 1-6. 目的

本研究では、 $\gamma_1'$ -Cu-Al-Niマルテンサイト相の第II種双晶の界面構造を明らかにすることを目的とする。そのために、高分解能電顕による双晶界面の観察を行い、双晶界面の構造モデルを提案する。また、電顕観察から得られた界面構造モデルの妥当性を確かめるために、分子動力学法の応用を試みる。また、 $\gamma_2'$ -Au-Cd マルテンサイトの各種双晶も観察し、同様な界面構造モデルの適用性を検討する。



## 2. 実験方法

### 2-1. 透過型電子顕微鏡観察

#### 2-1-1. $\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイトの試料作製法

Cu-13.7Al-4.0NiとCu-14.2Al-4.0Ni(mass%)のインゴットを1mm厚まで圧延したのから、修正ブリッジマン法によって母相の $\{110\}_{\beta_1}$ を面方位とする単結晶を作製した。この方位の単結晶を作製したのは、 $\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイトの $[111]_{\gamma_1}$ 方向から観察するためである。この方位から観察すると、すべての双晶について双晶界面を電子線に平行にした状態で観察でき、かつ、マトリクスと双晶結晶の両方の格子像を同時に観察できる。特に、第II種双晶の場合はこの方向が双晶の回転軸の方向となる。そして、すべての種類の双晶界面を電子線に平行にした状態で格子像が観察できる唯一の方位である。この単結晶から、0.2mm厚の予備薄板を機械研磨で作製し、放電加工機を用いて直径3mmのディスクを切り出した。その後、溶体化処理(1000°C, 1時間, 真空中)の後氷水中に焼入れして熱的に $\gamma_1'$ マルテンサイト相を誘起した。透過型電子顕微鏡の試料作製は電解研磨法を用いた。低倍観察で通常用いるジェット研磨法には、 $H_3PO_4+CH_3OH$ の電解液を使うが、この液は表面生成物が厚く、高倍観察には向かなかったため、通常の電解研磨法を用いて試料を作製した。用いた電解液は $H_3PO_4+CrO_4$ で、0.1A以下で電解研磨を行った。

使用した透過型電顕はJEM-2000EX, JEM-4000FXであり、どちらも無機材質研究所のものである。

#### 2-1-2. $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイトの試料作製法

この章の後半では、他合金への構造モデルの適用についても考察する。その際に用いた $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイトの試料作製法についても簡単に触れておく。

$\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイトの観察には、Au-47.5at.%Cdの組成の試料を用いた。インゴットは筑波大学で作製されたもので、直径3mmのロッド状の多結晶である。なお、 $\gamma_2'$ AuCdの観察に使用した透過型電顕はJEM-2000FX2である。

### 2-2. 分子動力学法について

界面構造を推定するために、分子動力学法のプログラムを作成した。そのプログラ



ムの概要と、計算に用いた各種定数の値を示す。

二体間のポテンシャルを表す関数として、Lennard-Jonesポテンシャル(L-J,12-6)を仮定した。本来この関数は稀ガス原子に対して用いられるものであるが、本研究では第一段階の近似としてこの形を用いた。それぞれの粒子にはたらく力を求めるには、このポテンシャルを用いた運動方程式を無次元化した式を数値積分すればよい。その方法を次に示す。

まず、粒子間の対ポテンシャル $\phi(r)$ がL-Jのようにエネルギーおよび長さの次元を持つパラメータ $\epsilon_0$ および $\sigma$ を持ち、次式で表されるとする。

$$\phi(r) = \epsilon_0 \psi\left(\frac{r}{\sigma}\right)$$

力 $F_{ij}$ は、 $F_{ij} = -\nabla_i \phi(r_{ij})$ であるから、 $F_{ij}$ の $x$ 成分は

$$X_{ij} = -\frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

で与えられる。 $y, z$ 成分についても同様である。いま、系を、 $N$ 個の粒子からなり、周期境界条件が課されているとした場合には、粒子 $i$ にはたらく力のポテンシャル $\Phi_i$ は

$$\Phi_i = \sum_j \phi(r_{ij}) + \sum'_v \sum_j \phi(r_{i,j,v}) \quad (2)$$

で与えられる。ここで、第二項は周期境界条件を設定したときのイメージセルに対するも

ので、 $\sum'_v \equiv \sum_{v_1=-\infty}^{\infty} \sum_{v_2=-\infty}^{\infty} \sum_{v_3=-\infty}^{\infty}$  ( $v_1=v_2=v_3=0$ の項を除く) を意味している。

(1)と(2)より、粒子 $i$ の運動方程式の $x$ 成分として、次式を得る。

$$m \frac{d^2 x_i}{dt^2} = -\sum_{j(\neq i)} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} - \sum_v \sum_{j=1}^N \frac{d\phi(r_{ij,v})}{dr_{ij,v}} \frac{x_i - (Lv_1 + x_j)}{r_{i,j,v}} \quad (3)$$

ここで、自由境界条件の場合、第二項の計算は除かれる。また、実際の計算では、粒子間距離が $r < r_c$ の部分のみ計算する。



この式を無次元化するために  $s$  を長さの単位とし、 $t$  を時間の単位とする。そして、無次元の量には ' をつけ、座標成分  $x_i$ 、時間  $t$  に対応する無次元量をそれぞれ  $x_i'$ 、 $t'$  とおけば、

$$x_i = x_i' \sigma, \quad t = \tau t'$$

である。

$\frac{d\phi(r)}{dr} = \frac{\epsilon_0}{\sigma} \frac{d\psi(r')}{dr'}$ ,  $\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{\sigma}{\tau^2} \frac{d^2 x_i'}{dt'^2}$  であるから、運動方程式(3)は、

$$\frac{m\sigma^2}{\epsilon_0\tau^2} \frac{d^2 x_i'}{dt'^2} = - \sum_j' \frac{d\psi(r_{ij}')}{dr_{ij}'} \frac{x_i' - x_j'}{r_{ij}'} - \sum_v' \sum_{j=1}^N \frac{d\psi(r_{ij}'v)}{dr_{ij}'v} \frac{x_i' - (L'v_1 + x_j')}{r_{ij}'v} \quad (4)$$

となる。ただし、 $r_{ij}'v = \frac{r_{ij}v}{\sigma}$ ,  $L' = \frac{L}{\sigma}$  である。

$m\sigma^2/\epsilon_0\tau^2 = 1$  とおき、時間の単位  $\tau$  を  $\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon_0}}$  とすると、無次元化された運動方程式は

$$\frac{d^2 x_i'}{dt'^2} = - \sum_j' \frac{d\psi(r_{ij}')}{dr_{ij}'} \frac{x_i' - x_j'}{r_{ij}'} - \sum_v' \sum_{j=1}^N \frac{d\psi(r_{ij}'v)}{dr_{ij}'v} \frac{x_i' - (L'v_1 + x_j')}{r_{ij}'v} \quad (5)$$

となる。この式においては  $m, \epsilon_0, \sigma$  は含まれていないので、 $m, \epsilon_0, \sigma$  が異なった物質でも同じ関数形で表されるならばどちらも運動方程式は(5)になる。

いま、ポテンシャルとして Lennard-Jones 型を用いるとすると、

$$\phi(r) = \epsilon_0 \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^l \right\}, \quad n, l > 3$$

であるから、(3)式は

$$\frac{m\sigma^2}{\epsilon_0\tau^2} \frac{d^2 x_i'}{dt'^2} = \sum_j' \left\{ n \left( \frac{1}{r_{ij}'} \right)^{n+1} - l \left( \frac{1}{r_{ij}'} \right)^{l+1} \right\} \frac{(x_i' - x_j')}{r_{ij}'}$$



となる。ただし、右辺第二項は省略した。  $\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{n\epsilon_0}}$  を時間の単位とすると

$$\frac{d^2 x_i'}{dt'^2} = \sum_j \left\{ n \left( \frac{1}{r_{ij}'} \right)^{n+1} - l \left( \frac{1}{r_{ij}'} \right)^{l+1} \right\} \frac{(x_i' - x_j')}{r_{ij}'^3}$$

が得られる。

数値積分の方法としては、Verletの方法が良く用いられる。この方法では運動方程式から直接粒子の位置の時間発展を求める差分式を作る。時刻  $t+\Delta t$  と  $t-\Delta t$  での粒子の座標  $r_i(t \pm \Delta t)$  を展開し、 $dr_i/dt = v_i$  を用いると

$$r_i(t+\Delta t) = r_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{F_i(t)}{m} + O((\Delta t)^3)$$

$$r_i(t-\Delta t) = r_i(t) - \Delta t v_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{F_i(t)}{m} + O((\Delta t)^3)$$

となる。両式の和と差から次式が導かれる。

$$r_i(t+\Delta t) + r_i(t-\Delta t) = 2r_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{F_i(t)}{m} + O((\Delta t)^4)$$

$$v_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{ r_i(t+\Delta t) - r_i(t-\Delta t) \} + O((\Delta t)^3)$$

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 電顕観察結果

##### 3-1-1 第I種双晶界面の観察結果

第I種双晶の界面の観察結果を図4-4に示す。この写真は  $[111]_{\gamma_1}$  から観察したもので、双晶界面は入射電子線に対して平行である。双晶界面は非常にシャープなもので、直線性も良いことがわかる。写真中の白点は、マルチスライス法による高分解能電顕像シミュレーションによって、Alの原子位置に対応することを確かめてある。



図4-5は第I種双晶界面を別の方位から観察したものである。入射電子線の方位は $[210]_M [210]_I$ で、この方位から観察した場合は双晶界面だけでなく、双方の結晶の基底面も入射電子線に対して平行になる。積層欠陥と第I種双晶界面との相互作用については第5節において考察する。双晶界面は、試料が薄い部分でははっきりしないものになっているが、ある程度の厚さを持った部分では非常に直線性がよいことがわかる。しかし、積層欠陥の存在によって界面がステップになっている部分も存在する。図4-4の写真においては積層欠陥は入射電子線に対して平行にはなっていないので、双晶界面も部分的にステップになっている可能性もある。ただし、この写真の方位においてはそれは観察することができない。

### 3-1-2 第II種双晶界面の電顕観察結果

第II種双晶の界面構造を電顕で観察する際に、まず、界面の見えかたについて考察する必要がある。問題は、第II種双晶の界面がマクロ的には無理数指数で表されることで、先に述べたように界面のステップ構造を考えたときの界面の見えかたについてはKnowles et al.<sup>[10]</sup>は、図4-6のような説明をしている。まず、(a)は、 $\eta_1$ 方向に平行な方向から観察した場合である。このとき、双晶面は観察方向に対して平行である。(b)は、ステップ面かレッチ面のどちらか片方が入射電子線に対して平行な場合である。このとき、平行でない方の面の「影」が見えるはずである。その他の場合(c)では、界面そのものが電子線に対して傾斜しているために、幅を持って見えるはずである。ただしこの場合でも、図のようにステップ構造であることを示すコントラストは観察される。

図4-7のような議論が成り立つかどうかについては次節で考察するが、少なくとも初めて第II種双晶の界面構造に言及したものであり、入射電子線の方位と界面の方位関係を上記の三つに分類することは妥当である。

以上のことを考慮しながら、実際の $\gamma_1$ 'Cu-Al-Niマルテンサイト中の第II種双晶の観察結果を示す。図4-7は、第II種双晶の低倍での観察例である<sup>[7]</sup>。入射電子線の方位は $\eta_1$ で、図4-6(a)に相当する。第II種双晶界面は入射電子線に対して平行になっている。この写真を見ると、第II種双晶界面は非常に直線性が良いコントラストとして観察できる。この方位では、マトリクスに対しても双晶結晶に対しても入射電子線は同じ方位であるから、もし、界面が非常に整合性の良いものであるとすると、界面のコントラストは観察されずに、あたかも単結晶領域のような見えかたをするはずである。つまり、この写真より、第II種双晶



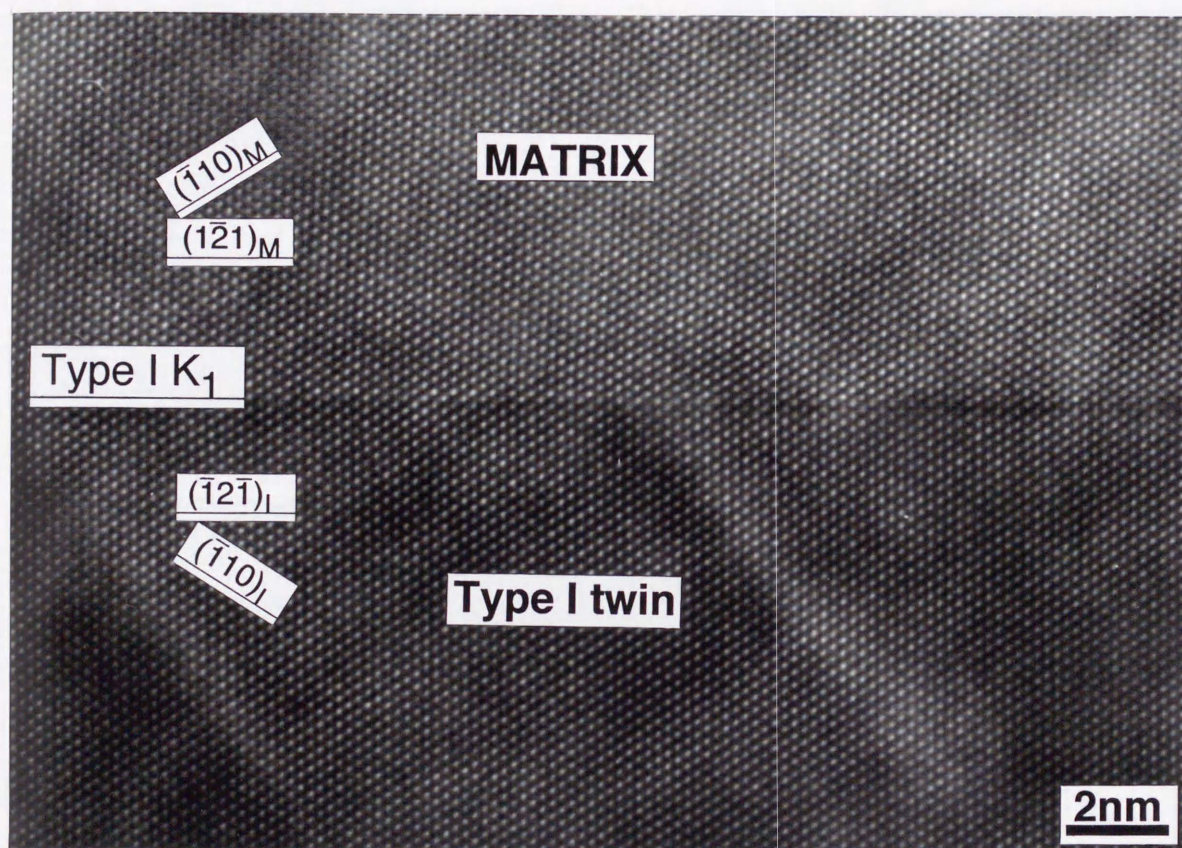


図 4-4 第I種双晶界面付近の多波格子像. 入射電子線の方位は $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_M, [111]_I$ .  
双晶界面は入射電子線に対して平行.



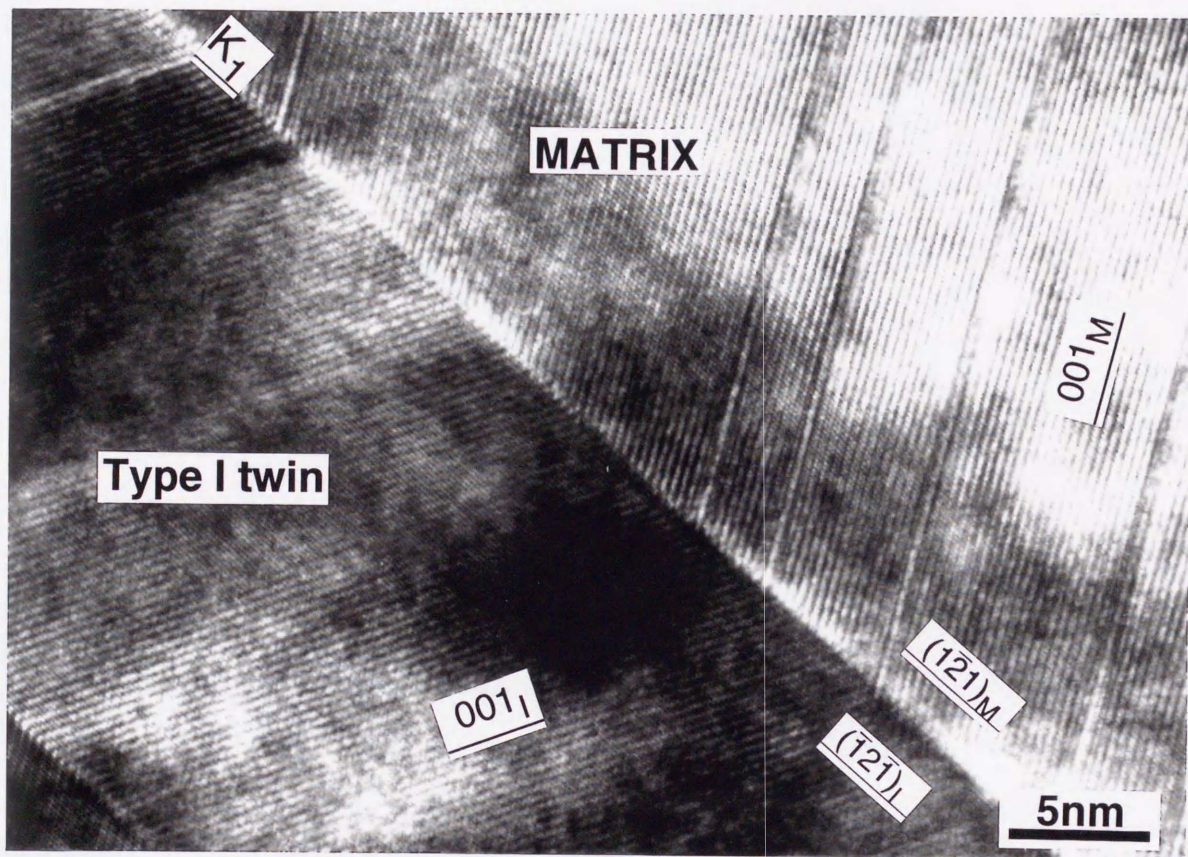
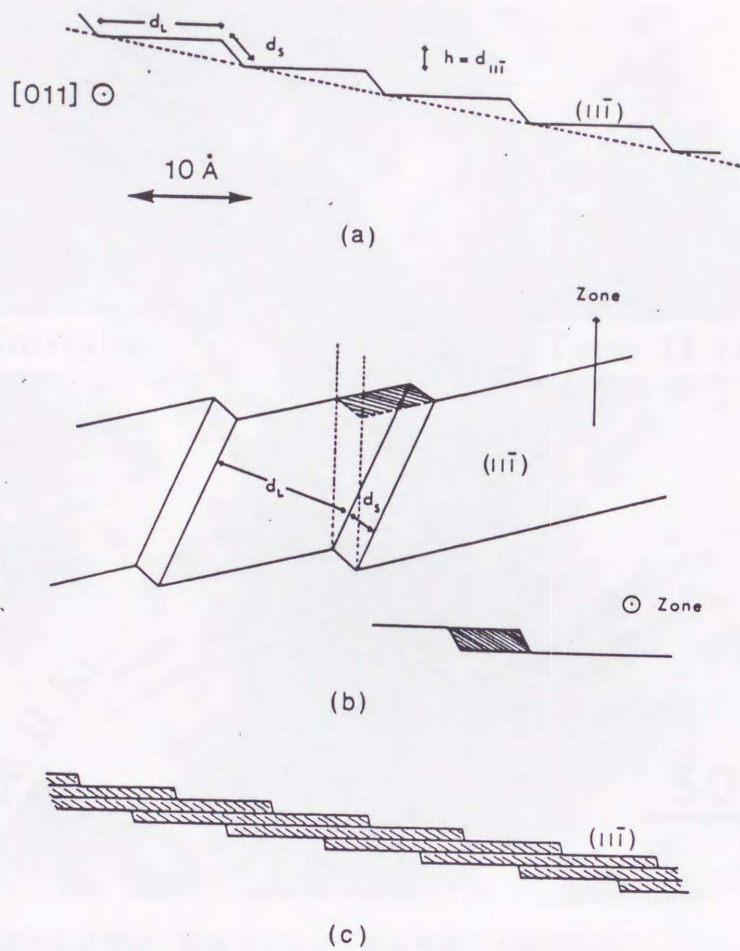


図 4-5 第I種双晶界面付近の多波格子像. 入射電子線の方位は $[210]_M$ ,  $[\bar{2}\bar{1}0]_T$ .  
 双晶界面および基底面は入射電子線に対して平行.



# Ti-Ni B19' martensite



A possible step and ledge structure of the Ni-Ti Type II twin interface viewed from various zones. The indices of the twin interface are  $(0.72054 \ 1 \ \bar{1})$ ,  $10.06^\circ$  away from  $(11\bar{1})$  towards  $(01\bar{1})$ . (a) View looking down  $[011]$ , parallel to the shear direction  $\eta_1$ . (b) View of an isolated step looking down a zone containing the  $(11\bar{1})$  plane common to both twins showing the resulting projected area (shaded) from the step. (c) View of the twin interface looking down a general zone containing  $(11\bar{1})$  with the steps having large projected areas (shaded).

図 4-6 第II種双晶界面がステップ構造をとっているとしたときに、界面は透過型電子顕微鏡でどのように観察されるかということ的概念的に表した図。  
K.M.Knowles,(1982)による。



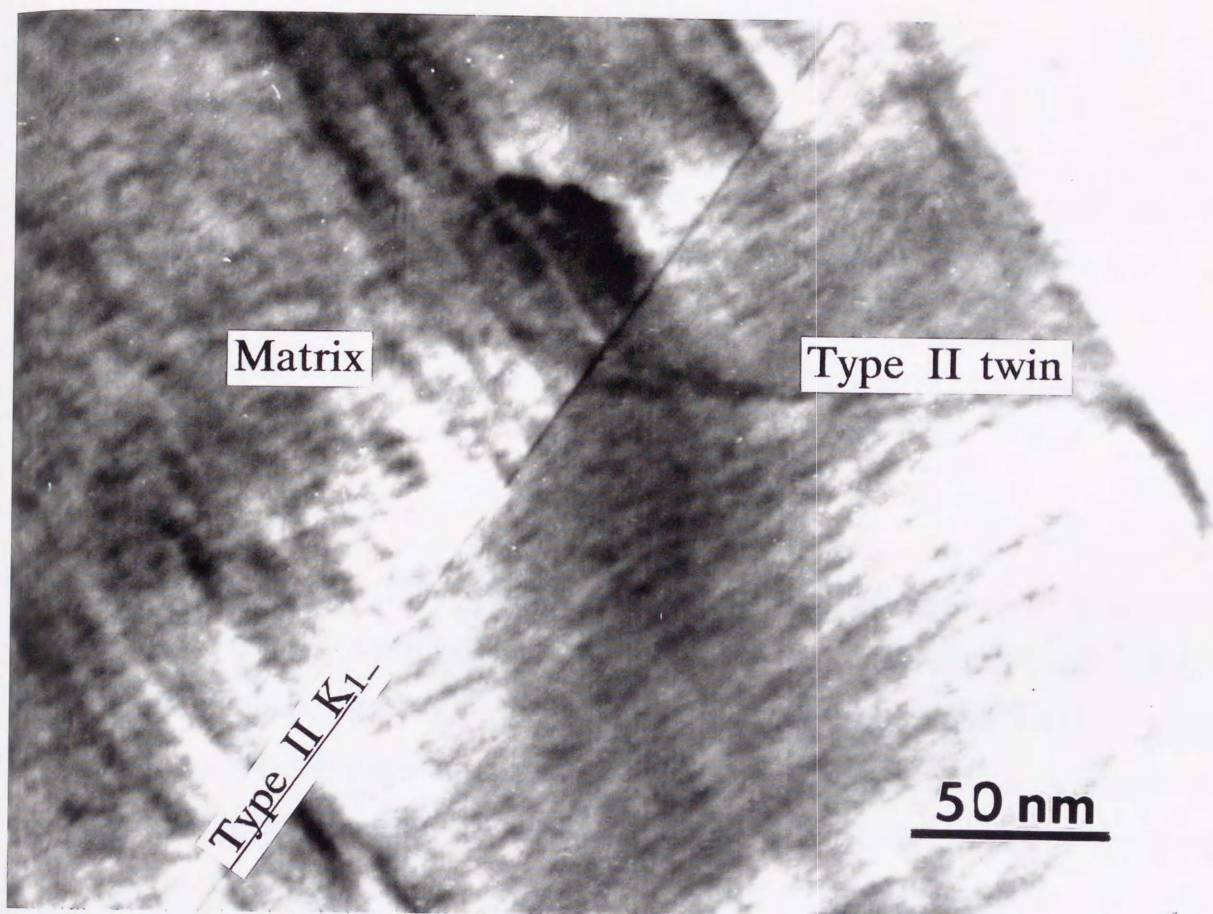


図 4-7 第II種双晶界面の低倍観察. 観察方向は $\eta_1$ . 双晶界面は入射電子線に対して平行である. 界面は直線性はよいが界面付近に歪によると思われるコントラストが観察される.



界面はあまり整合性の良いものではなく、コントラストを形成するような何らかの歪が存在することが示唆される。

---

† 界面の整合性について。

ここでは、「整合性」という言葉を厳密な意味では用いていない。厳密には、「界面の整合性」は、界面での格子点が完全に一致し、転位の導入を必要としないものとして定義されるが、転位の有無といった界面構造まで踏み込まず、コントラストを生じるだけの歪が存在する、という意味である。格子点が界面を挟んで整合している場合でも、歪が存在する。

---

その様子をさらに詳しく観察するために、高分解能電顕観察を行った結果を図4-8に示す。この写真も、入射電子線は $\eta_1$ に平行で、したがって、第II種双晶界面は入射電子線に対して平行である。第II種双晶の回転軸である $\eta_1$ 方向からの高分解能電顕観察は、他の合金を含めてみてもこの観察が初めてである。この方向からの観察においてのみ、マトリクスと第II種双晶の両方の結晶から同時に格子縞が観察できる。双晶界面はこの方向からの観察では、完全に入射電子線に対して平行になっているために、整合性が良ければどこに界面が存在するかが全くわからなくなるはずである。図4-8において界面付近を詳しく観察すると、界面がどこにあるかがはっきりとは認識できず、界面付近では、歪によると思われるコントラストが観察される。格子縞そのものは、双晶界面を横切っても、特に湾曲したり、乱れている様子はない。また、もし、界面が大きな幅（少なくとも十原子層程度）を持ったステップ構造だとすれば、図4-6(a)のような形態が観察されると予想できるが、そのようなステップ状のコントラストも観察されなかった。

第II種双晶界面がステップになっているかどうかを確認する目的の観察では、上記の方位だけでは不十分である。そこで、図4-6(b)に相当する方位からの観察を行った。その結果を図4-9に示す。この方位は、図4-9(a)は、入射電子線の方位がマトリクスの $[11\bar{1}]_M$ で、(b)は第II種双晶の $[001]_{II}$ である。これらの方位は厳密には互いに平行ではない。制限視野電子回折では、マトリクスと双晶の両方の領域からの電子回折図形が同時に観察できるが、格子像を観察しようとする、両方の領域からの二次元格子像は同時には観察できない。



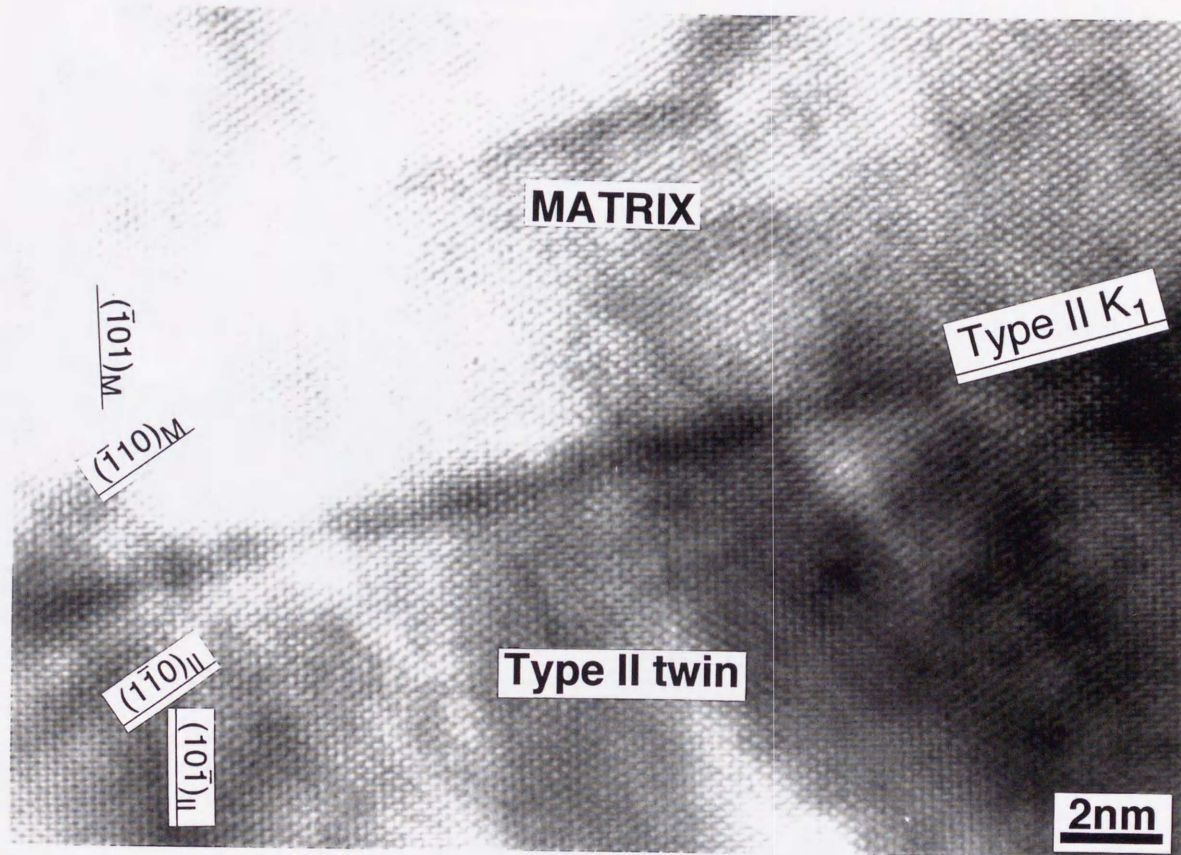


図 4-8 第II種双晶界面の多波格子像観察. 観察方向は $\eta_1$ . 格子縞は界面を挟んでも湾曲することなく連続している. 界面付近には歪によると思われるコントラストが観察される.



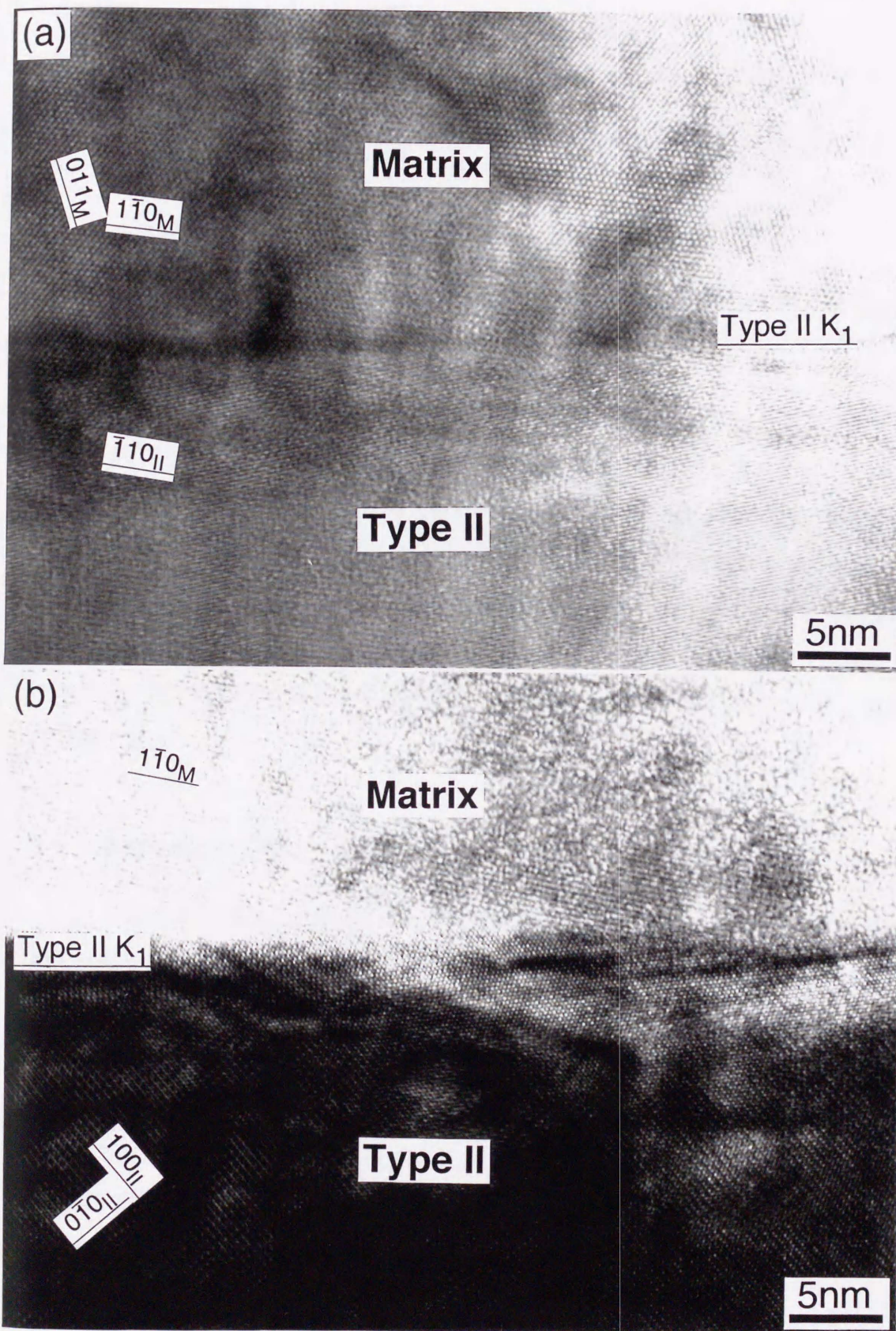


図 4-9 第II種双晶界面の多波格子像観察。観察方向はマトリクスに対して  $[111]_M$ , (b) 双晶結晶に対して  $[001]_{II}$ . (a)と(b)とは互いに平行ではなく、わずかに傾斜している。



そこで、マトリクスのみ(a), あるいは双晶結晶のみ(b)の晶帯軸に入射電子線の方位を合わせて観察したものである。 $(110)_g$ は、界面がステップ構造だとしたときにステップの面になりうる方位であるが、この方位からもステップのコントラストは観察されない。

このような観察を種々の方位から行った。第II種双晶界面の電顕観察の結果をまとめると、次のようになる。

- ① 低倍観察では、界面付近に幅を持ったコントラストが観察される。
- ② 高倍で観察すると、ステップ構造を仮定したときに現れるコントラストは観察されない。

これまで考えてきたような界面のステップ構造を考えると、そのステップの「大きさ」が、問題となる。つまり、低指数の有理数指数面の合成としてステップが導入される場合、そのステップが不規則に導入されればマクロ的に無理数指数の面が実現される。しかしそれは不変面としてのK1面ではないので、十原子層以上にもおよぶ大きなステップとなることは考えにくい。また、上記の電顕観察の結果からは、そのような「大きな」ステップに起因するコントラストは観察されなかった。そこで、その界面が「小さな」ステップから成っていたらどうなるか？ということが問題となる。そのことについては次節以降で検討する。

### 3-2 各種双晶の界面構造モデルについて

本節では第I種双晶と第II種双晶の界面構造について考察する。複合双晶の界面については第5節で考察する。これまで述べてきた高分解能電顕観察の結果から、以下のことがわかった。第I種双晶の界面は本質的に直線性が良い。一方、第II種双晶界面は少なくとも十原子層程度以上の「大きな」ステップにはなっていない。これらのことをもとにして界面の構造モデルを作製した。図4-10がその例で、(a)が第I種双晶のもの、(b)が第II種双晶のものである。第II種双晶はステップの幅が「小さな」界面を仮定している。その構造については3-3-2で述べるが、どちらのモデルも双晶界面のユニットともいえる構造から成り立っていると考えることができることがわかった。考案したこのモデルの説明と特徴を以下に述べる。



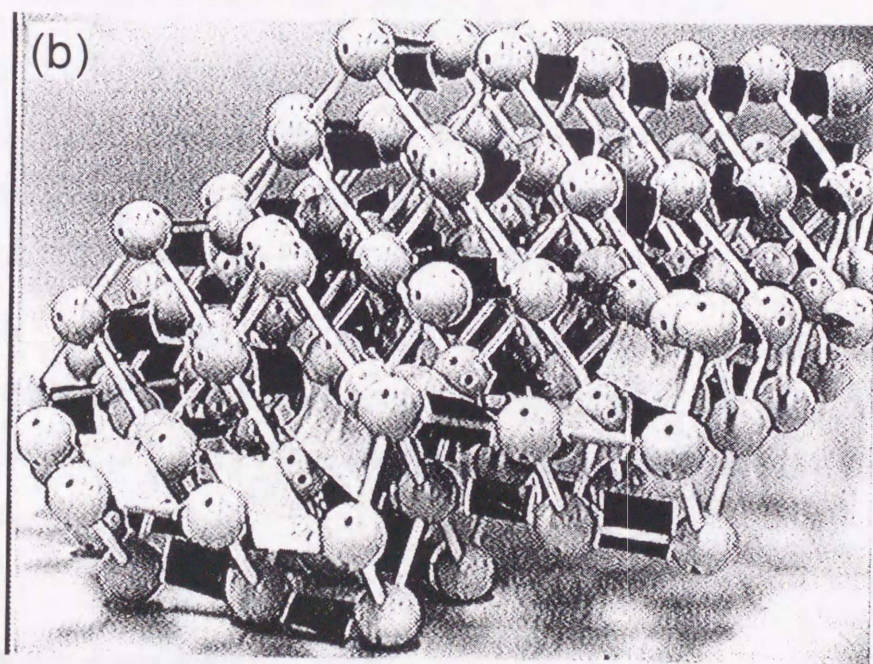
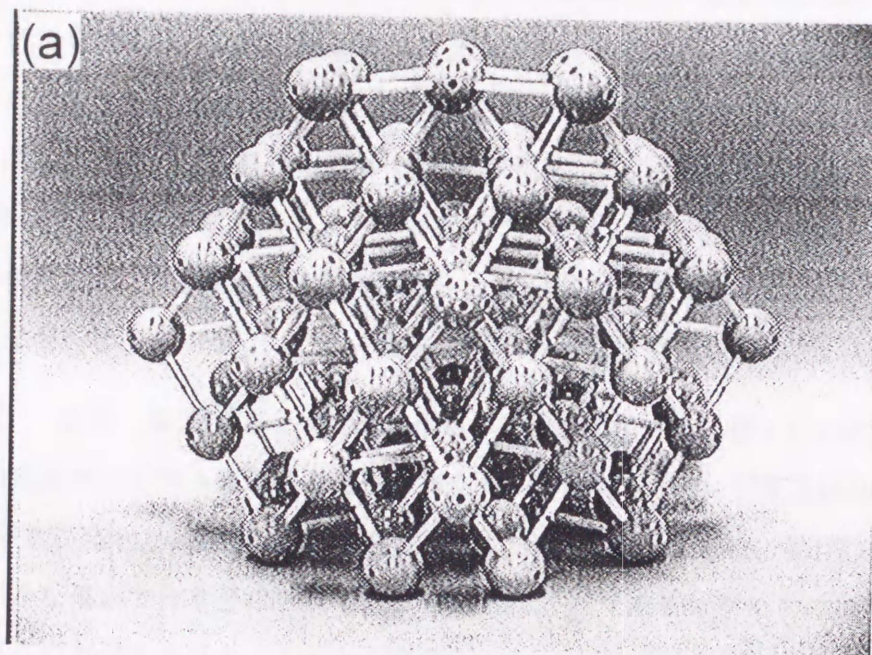


図4-10. 作製した界面構造モデル. (a) 第I種双晶, (b) 第II種双晶



### 3-2-1 界面構造のユニットモデルの提案

$\gamma_1'$  Cu-Al-Niマルテンサイト中の第I種双晶と第II種双晶の最小の単位として図4-11のようなモデルを考える（以後、界面のユニットモデルと呼ぶ）。図の上側がマトリクス、下側がそれに対する双晶結晶であることを表しており、わかりやすくするために格子の外形のみを示している。（各格子点にはAl原子が存在する）これらの図を見ると、第I種双晶と第II種双晶とは双晶界面のユニットのモデルは、それらの方位関係の差—つまり、第I種双晶は鏡映対称で、第II種双晶は回転対称—ということから予想されるよりはるかに小さな違いしかないことがわかる。このモデルは、次のような特徴を持っている。

① まず、第I種双晶と第II種双晶との格子を考えると、図4-11(a)において、上部の固定されたマトリクスの格子に対して、下部の格子の $l_1$ が双晶結晶のa軸になれば第I種双晶(b)、c軸になれば第II種双晶(c)になる。このように、第I種と第II種とがわずかな違いで作り分けられる。このことは、 $\gamma_1'$ マルテンサイトのa軸の長さc軸の長さの差があまりないことから可能となる。 $\gamma_1'$  Cu-Al-Niマルテンサイトの場合、 $a=0.4382$ ,  $c=0.4222$  nmで、その違いはわずかであるから、この双晶界面ユニットにおいては第I種と第II種との違いはほとんどないといってよい。

② マトリクスの格子点を固定したとき、マトリクスの格子の体心に近い位置（ $1/3, 1/2, 1/2$ ）にある格子点は、双晶結晶から見ると格子点のコーナーの位置に相当する。つまり、界面では格子点は片側の結晶の格子のコーナーと、もう一方の結晶の格子の体心の格子点との両方の役割を兼ねている。

このように、第I種双晶と第II種双晶の界面構造の単位は非常に近いものとして考えることができる。ただし、このモデルでは、界面構造については何もいえない。界面構造のモデルを作るには、このモデルを組み合わせる理論から予測される指数の双晶面を作る必要がある。

### 3-2-2 各種双晶の界面構造モデルの作製

#### 3-2-2-1 第I種双晶

まず、第I種双晶界面について考える。 $\gamma_1'$  Cu-Al-Niマルテンサイトの場合、第I種双晶の $K_1$ 面の指数は $\{1\bar{2}1\}_{\gamma_1'}$ であり、 $K_1$ と双晶面とが一致していることが電顕観察より明らかに



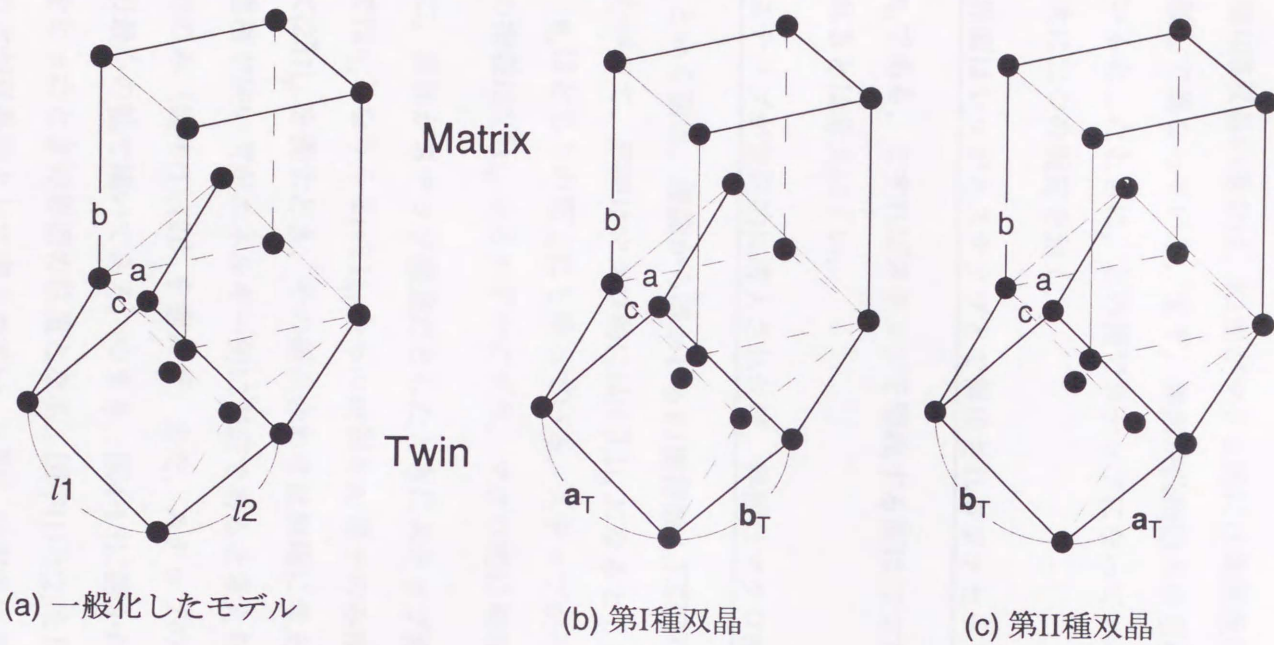


図4-11.  $\gamma_1'$ Cu-Al-Niにおける双晶界面のユニットモデル。(a) 一般化したモデル。(b) 第I種双晶の界面のユニットモデル。(c) 第II種双晶の界面のユニットモデル



わかる。そこで、第I種双晶界面は上記の第I種のユニットモデルを横に並べればよい。その様子を図4-12に示す。このモデルの場合では、双晶界面上にAl原子が乗っている界面モデルができる。

### 3-2-2-2 第II種双晶

第II種双晶の場合は、K1面がマクロ的には無理数指数で表されるという点が第I種双晶と比較して異なっている。まず、界面が低指数の有理数指数面のステップとレッヂからなっているとしたときに、どの面でステップになっているかということを考える。そのために、次に二つの仮定をおく。

① 界面はレッヂとステップとで構成されるファセットであり、その交線は $\eta_1$ である。

交線が $\eta_1$ である、とすればステップを構成する面は二つですむ。界面が三つ以上の面から構成されるとは考えにくい。

② ステップが規則的に導入されれば、界面はマクロ的には、 $\{2\bar{3}1\}_{\eta_1}$ となる。

$\{2\bar{3}1\}_{\eta_1}$ という面は、理論から導かれるK1面指数 $\{1, \overline{1.5036}, 0.5036\}_{\eta_1}$ と $0.11^\circ$ しか離れていない。したがって、界面はマクロ的には $\{2\bar{3}1\}_{\eta_1}$ になるとした。この面を図4-13(5)に示す。この場合、 $\eta_1$ はどちらの面上にも乗っている。ステップが不規則に導入される時、マクロ的な界面の指数は $\{2\bar{3}1\}_{\eta_1}$ からわずかにずれ、マクロ的に無理数指数の面は実現できる。

図4-13に、界面がステップ構造だとしたときにステップ面、レッヂ面がとりうる面を示す。この図では $\eta_1$ となりうる $[111]_{\eta_1}$ からの投影をAl原子のみ描いている。二つの面の組み合わせとして $\{2\bar{3}1\}_{\eta_1}$ を表すとき、その組み合わせは無限に考えられるが、ここでは、なるべく界面の面積が狭い方がエネルギー的に安定であると考えられるので、二つの面が鈍角で交わるもののみ(図中(1), (2))を選んだ。また、ステップの幅は、マクロ的に $\{2\bar{3}1\}_{\eta_1}$ を実現するための最小の幅で描いてある。つまり、図4-13に描かれている線は、最も小さなステップ構造をとったときの界面の位置となる。図中(1)と(2)を比較してみると、Cu原子まで考えると(1)の方が双晶面として考えやすい。 $\{1\bar{2}1\}_{\eta_1}$ は稠密に近い面だからである。また、ステップの部分の界面構造を考えるためには、前述の界面構造のユニットモデルを図4-14の様にずらして並べればよい。この図は、第II種双晶界面が図4-13の(1)のステップをとるとして構成したものである。このようなステップからなる界面を考えたときに、ステップ構造は



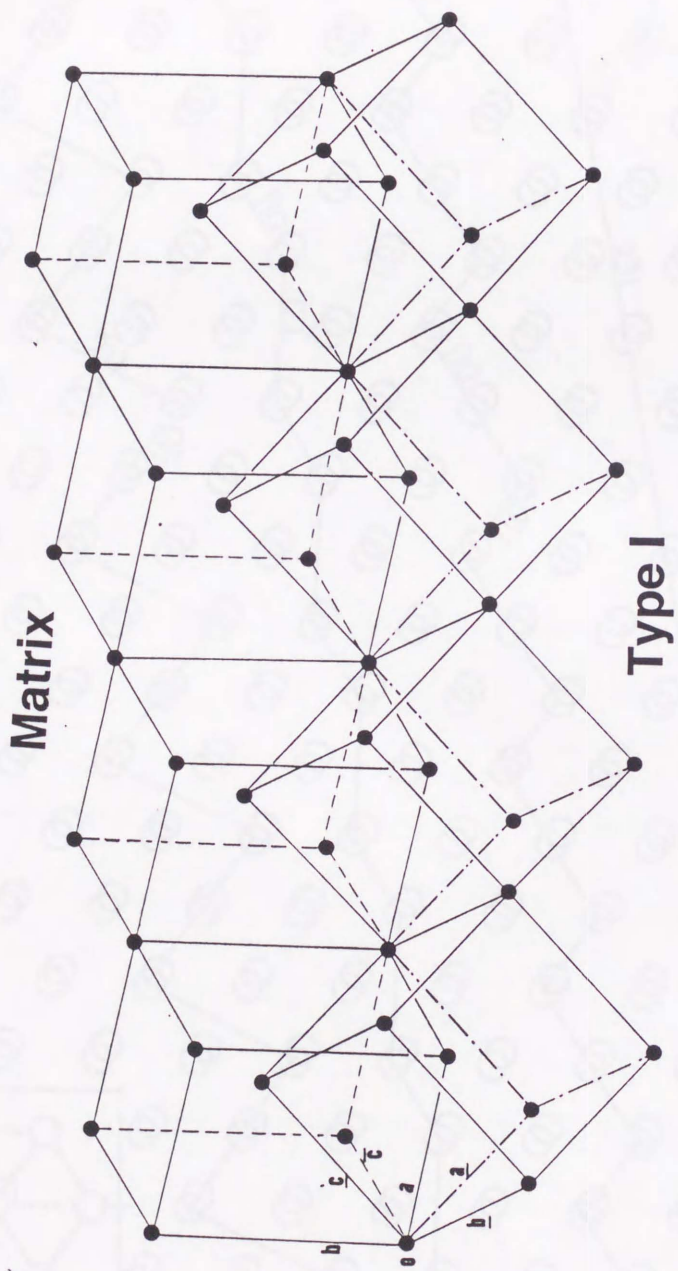


図 4-12 第I種双晶の界面構造モデル



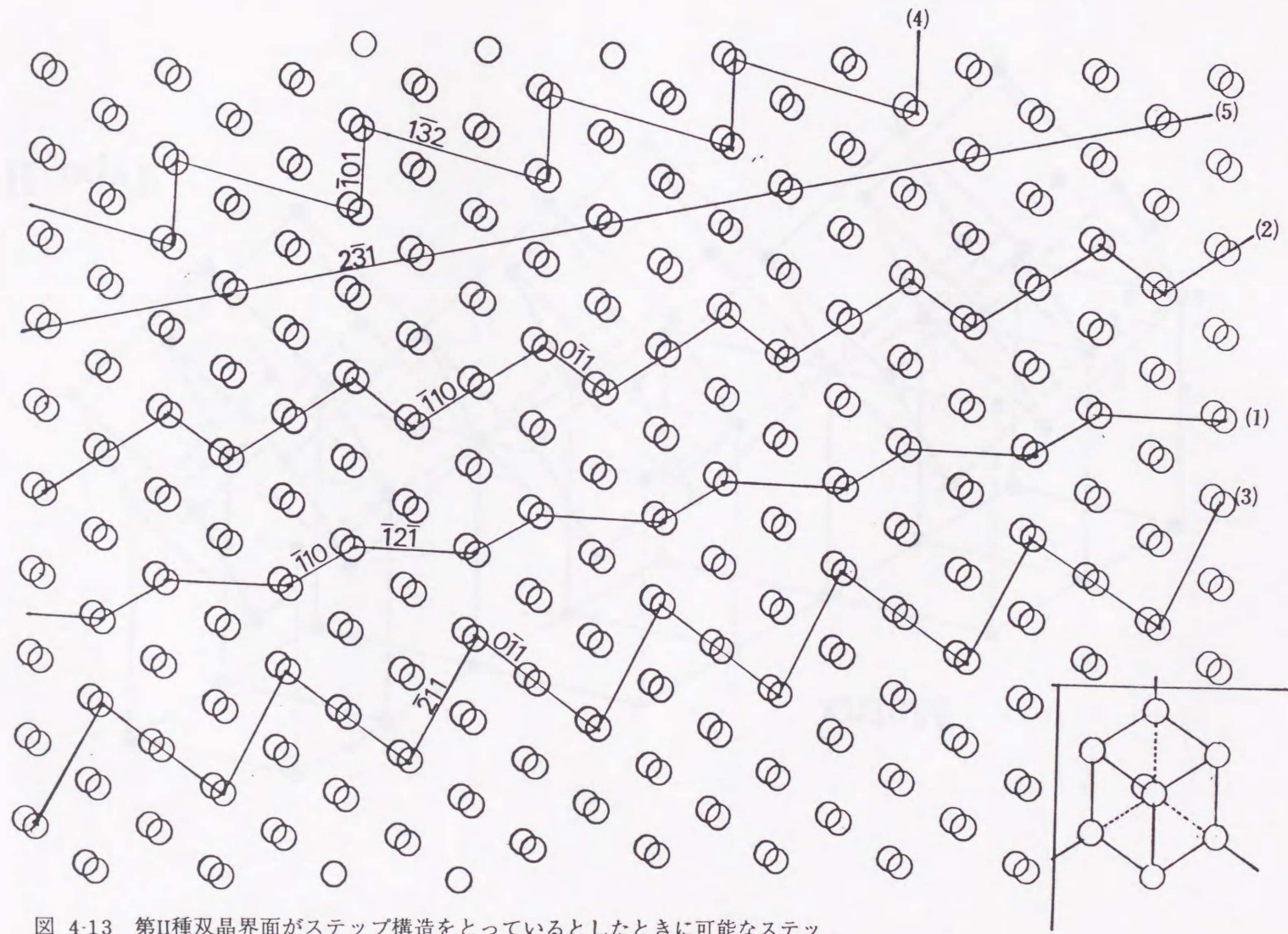


図 4-13 第II種双晶界面がステップ構造をとっているとしたときに可能なステップとレッチの組み合わせ。図は $\gamma'$ -Cu-Al-Niの[111]からの投影で、Al原子のみを示している。界面はステップが規則的に導入されれば(231)となるように記述している。



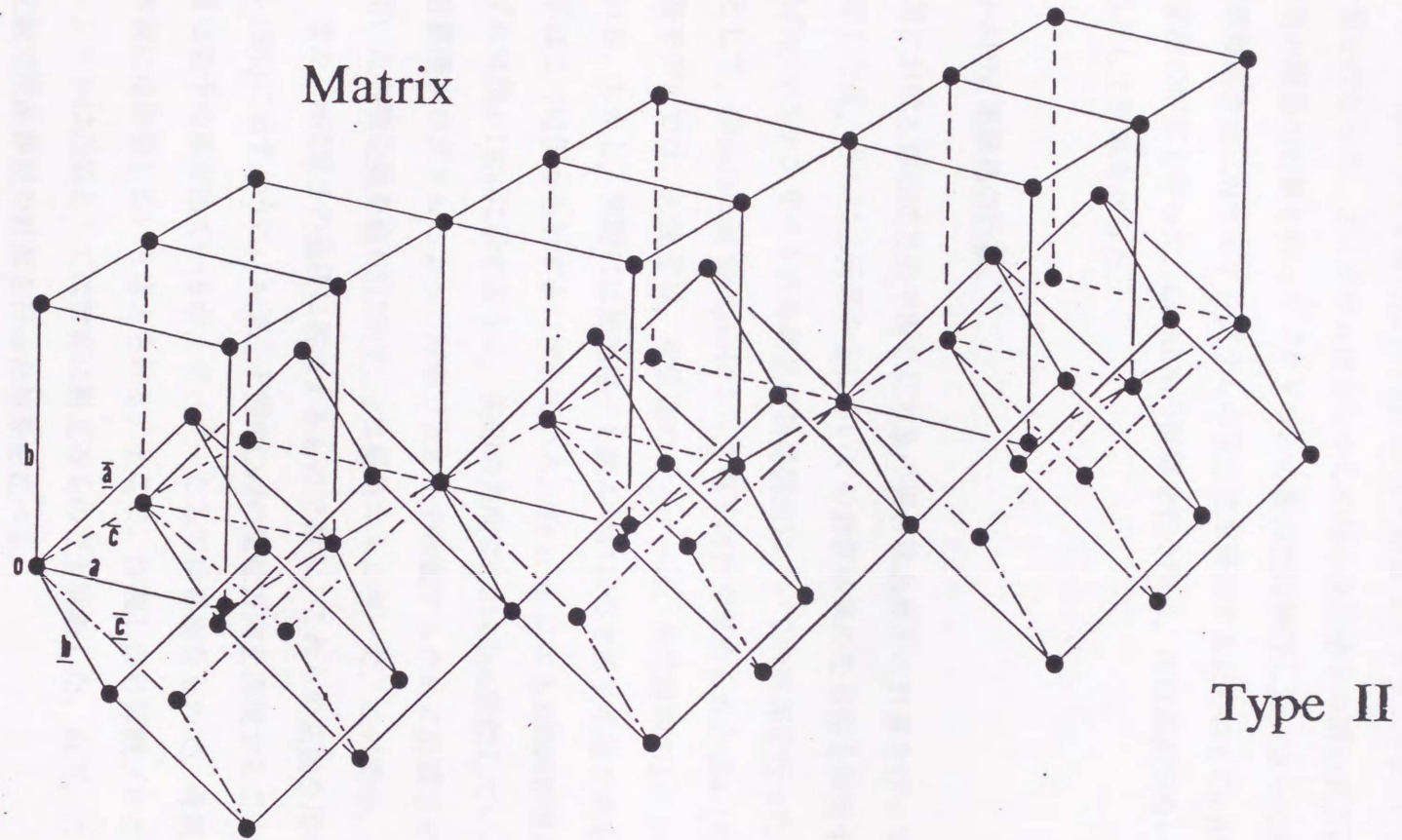


図 4-14 第II種双晶界面を記述する界面構造モデル。図は図4-13(2)となるように図4-11(c)を組み合わせて作製した。



実際にはどうなっているかということを知るために、分子動力学法を用いた計算を行った。

### 3-3 分子動力学法を用いた計算結果

2-2で述べた計算方法を用いた分子動力学法の計算プログラムをFORTRANを用いて作製し、計算を行なった。プログラムはあらかじめ体心立方格子や面心立方格子に対する複合双晶界面の構造の計算を行ってプログラムの妥当性は検証した。さらに次項に示すように、二元系規則合金に対するプログラムの妥当性を確認するために $\gamma_1'$ -Cu-Al-Niマルテンサイトの単結晶の計算を行った。Cu-Al-Niの計算を行う際に、Niは量が少ないので無視してCu-Al二元系として計算を行った。

#### 3-3-1 $\gamma_1'$ -Cu-Al-Ni 単結晶の計算

純金属における体心立方晶や面心立方晶の複合双晶界面の計算を行ってプログラムの動作を確認した後、さらに二元系合金についての計算結果の妥当性を検証するために、Cu-Al二元系の $\gamma_1'$ -マルテンサイトの単結晶の結晶構造についての計算を行った。結晶構造の初期モデルとして、Otsuka and Shimizuによって電子回折で求められた図4-1の構造を用いた。この構造モデルでは、Al原子は、単位胞のコーナーと、単位胞内の $1/3, 1/2, 1/2$ の位置に存在している。しかし、実際には規則格子を組んでいるので原子半径の差を反映して正確にはAl原子はこの位置からわずかにずれている。Ye et al.によるX線精密構造解析の結果では、そのずれは図4-15(a)に示すように、矢印の方向に0.0143nm変位している。この変位が作製した計算機プログラムによって再現できるかを検証するために計算させた。ここでこの計算に用いた各種定数を表4-3に示す。 $\epsilon$ は凝集エネルギーで、この場合、純金属の値を仮定した。また、 $\sigma$ は原子の直径に相当するものである。これらの定数を用いて計算を行った結果、図4-15(b)に示すように、Al原子と図中Cu2の変位方向を再現することができた。また、変位量は若干の差が出ているが、オーダーとしては妥当なもので、今回の目的のための計算の本質には影響しないと考えられる。そこで、作製した計算機プログラムと、適用したポテンシャルは近似としては計算に耐えるものだと判断した。以下、この計算機プログラムと定数で双晶界面の計算を行った結果を述べる。

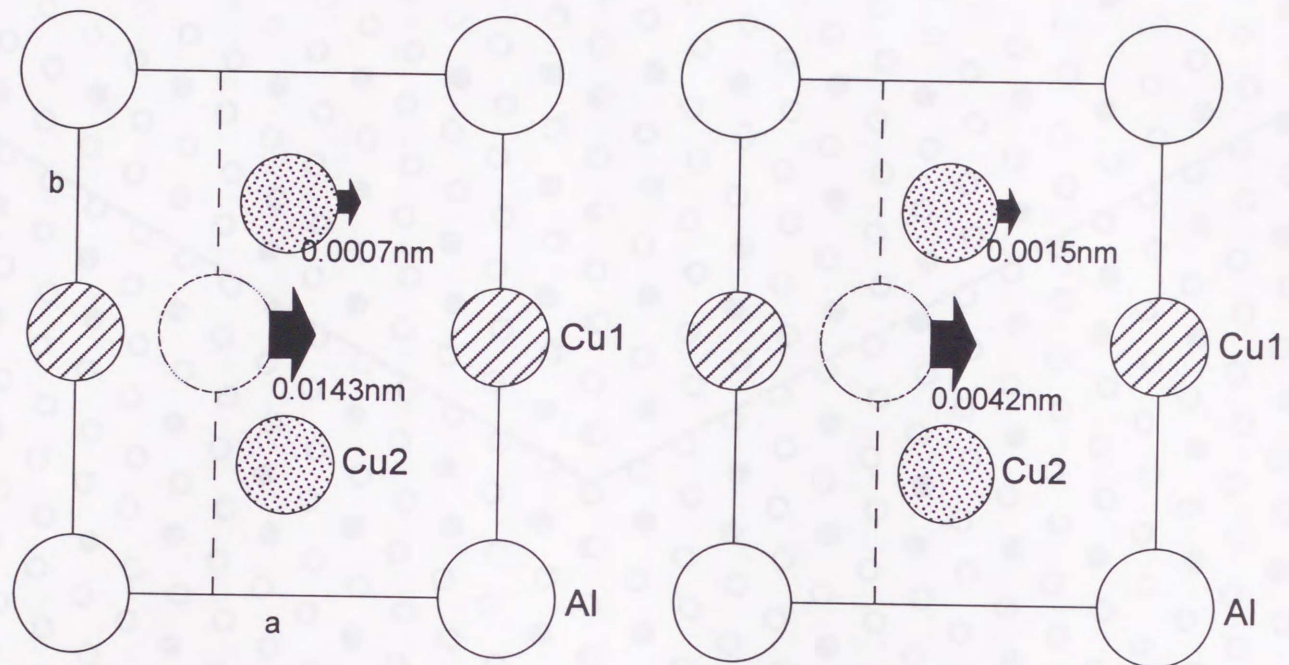
#### 3-3-2 第I種双晶



表4-3.界面構造の計算条件

ポテンシャル	12-6Lennard-Jones potential
仮定した定数	
$\epsilon_{Al}$	3.39 eV/atom
$\sigma_{Al}$	0.26240nm
$\epsilon_{Cu}$	3.49 eV/atom
$\sigma_{Cu}$	0.23820nm
計算方法	
第I種双晶界面	界面上に原子面が乗る場合と乗らない場合の両方のモデルを作成 周期境界条件を設定
第II種双晶界面	「小さな」ステップ構造を仮定したモデルを作成 界面から一定の距離離れた原子を固定





(a) 単結晶を用いた構造解析の結果  
Cu-27.14Al-3.64Ni (at.%)  
 $a=0.43896$ ,  $b=0.53424$ ,  $c=0.42244$ nm  
Pnmm, Orthorhombic. (Ye et al., 1990)  
2H(2O)type

(b) 分子動力学法による計算結果

図4-15. 単結晶を用いた構造解析の結果と分子動力学法による計算結果との比較. 詳細は本文参照.



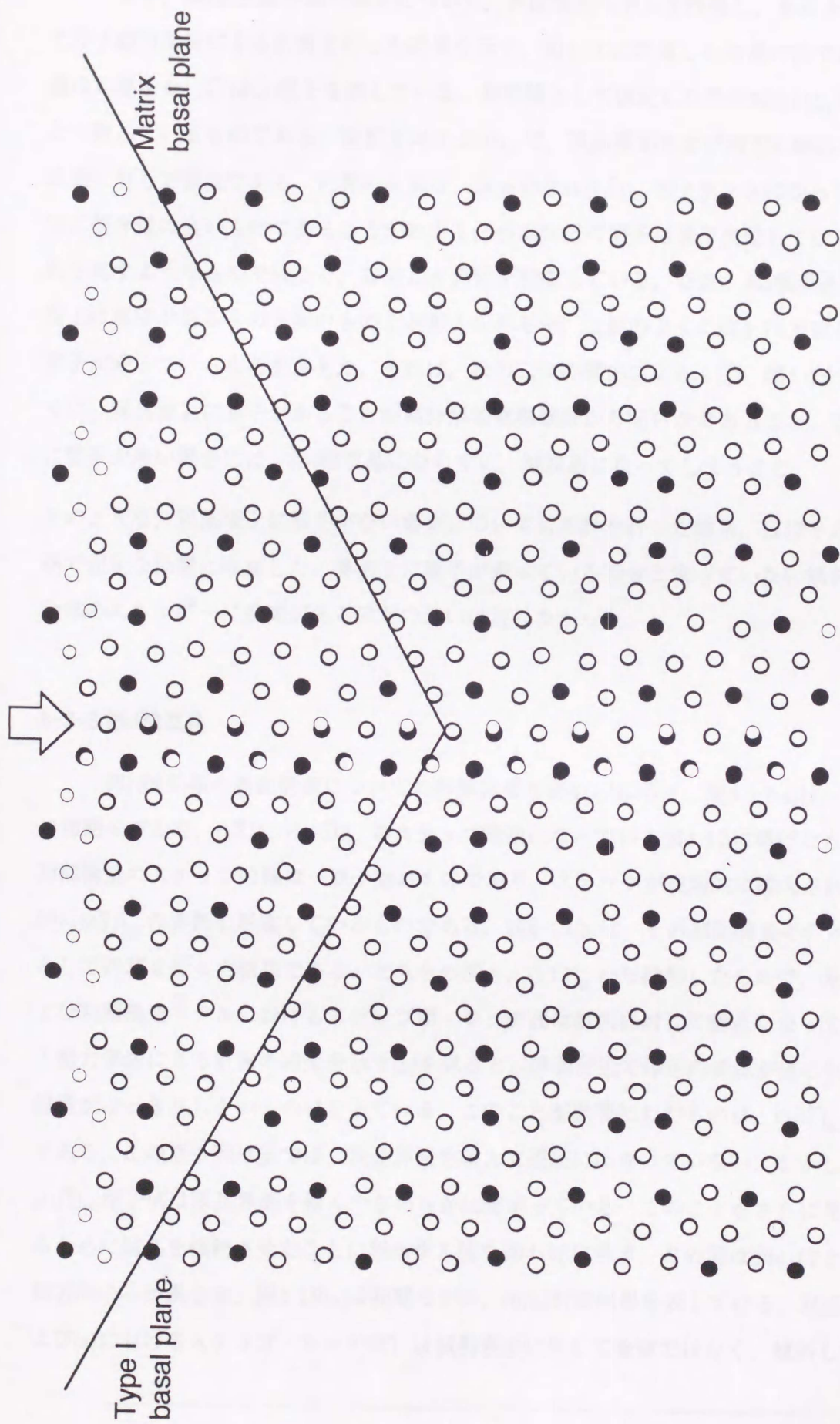


図 4-16 第I種双晶の計算結果,  $[210]$ 方向からの投影図.



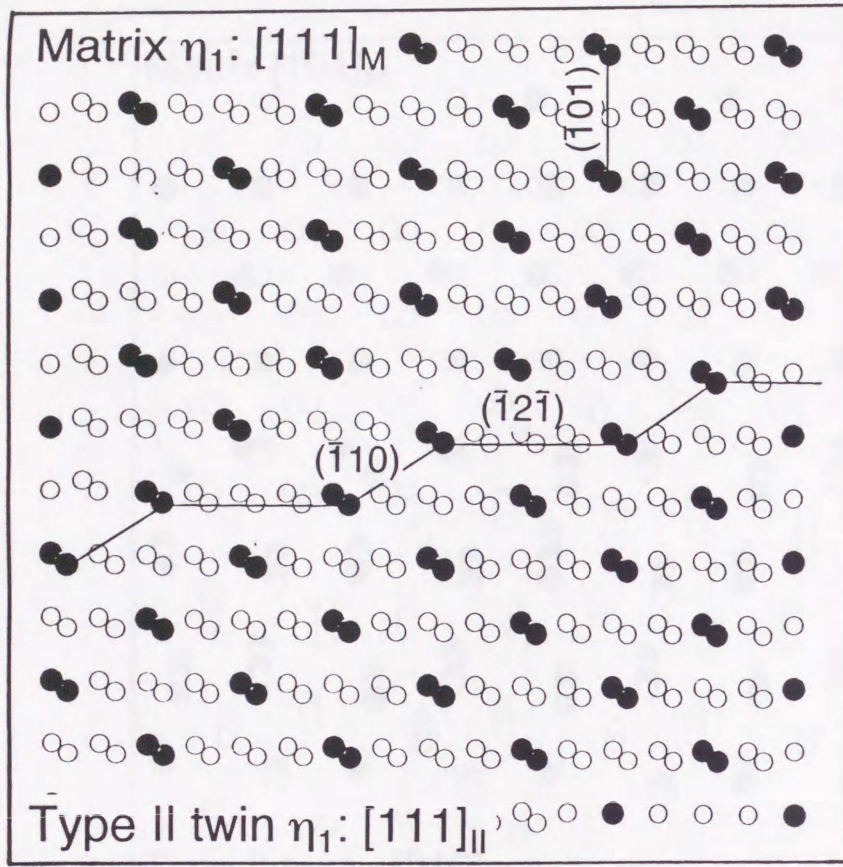
まず、第I種双晶界面の構造について、界面構造モデルを作製し、それを初期値として分子動力学法による計算を行った結果を示す。図4-16は計算した結果の例である。図中●はAl原子を、○はCu原子を表している。初期値として仮定した界面は $\{121\}_{\gamma_1}$ の原子面上と一致しているものである。投影方向は $\langle 210 \rangle_{\gamma_1}$ で、双晶界面および両方の結晶の基底面は紙面に対して垂直である。計算の結果は、双晶界面は $\{1\bar{2}1\}_{\gamma_1}$ でフラットになっており、非常に整合性の良いものであることがわかる。界面付近の原子は若干変位してはいるが原子列を乱すようなものではなく、安定した界面を形成している。なお、第I種双晶界面は双晶面上に原子があるものと無いものとが考えられるが、上記のように図4-15では双晶面上に原子が乗っているものを考えた。それは、次の二つの理由による：① 図4-4や図4-5のように、双晶面上に原子があることが高分解能電顕観察から明らかであること。②双晶面上に原子が無い場合には、第I種双晶にならずに、擬双晶になってしまうこと。

そのような、双晶面上に原子がない場合についても計算を行った結果、ほぼそのままの状態で安定な位置に収束した。界面上に原子が乗っている場合と乗っていない場合とでは系全体のエネルギーに意味があるほどの違いは現れなかった。

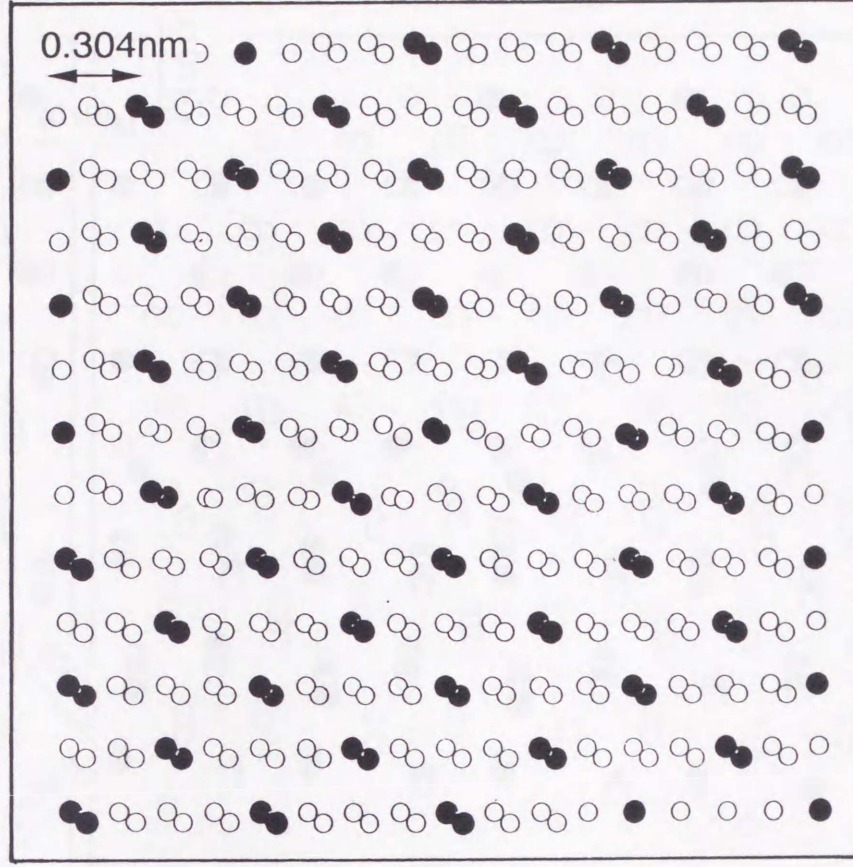
### 3-3-3 第II種双晶

第II種双晶の界面構造についての計算結果を図4-17に示す。図4-17(a)は、界面構造の初期モデルで、 $\{1\bar{2}1\}_{\gamma_1}$ と $\{1\bar{1}0\}_{\gamma_1}$ のステップ構造になっている図4-12に挙げたものである。初期構造のステップの幅は一原子層のものであり、ステップが規則的に導入されてマクロ的に $\{2\bar{3}1\}_{\gamma_1}$ の界面を形成しているものである。図4-17(b)は、その初期構造モデルを出発点として計算を行った結果である。どちらの図も、 $[111]_{\gamma_1}$ から投影したもので、双晶界面および初期構造モデルにおけるステップ面・レッチ面は紙面に対して垂直になっている。分子動力学法による計算の結果を示す(b)を見ると、界面付近で原子の変位が見られ、界面の位置がはっきりしないものになっている。このことが顕著にわかるのは、 $(10\bar{1})_{\gamma_1}$ の原子列である。この原子列は(a)では、双晶界面を挟んで連続にはなっていない。しかし、(b)では、 $(10\bar{1})_{\gamma_1}$ 原子列は双晶界面を挟んでなめらかに繋がっている。このことをさらに見やすくするために結晶を傾斜させたことに相当する図を図4-18に示す。この図は図4-17と結晶の投影方向のみが異なる。図4-18(a)は初期モデル、(b)は計算結果を表している。双晶界面（および(a)におけるステップ・レッチ面）は試料表面に対して垂直ではなく、傾斜している。





(a) 界面構造の初期モデル



(b) 計算結果

図4-17.  $\gamma_1'$ -Cu-Al-Niマルテンサイト中の第II種双晶の界面構造の分子動力学法を用いた計算の結果。投影方向は第II種双晶の $\eta_1$ 。(a) 界面構造の初期モデル。界面はステップ構造を仮定している。双晶界面は紙面に対して垂直。(b) 計算結果。



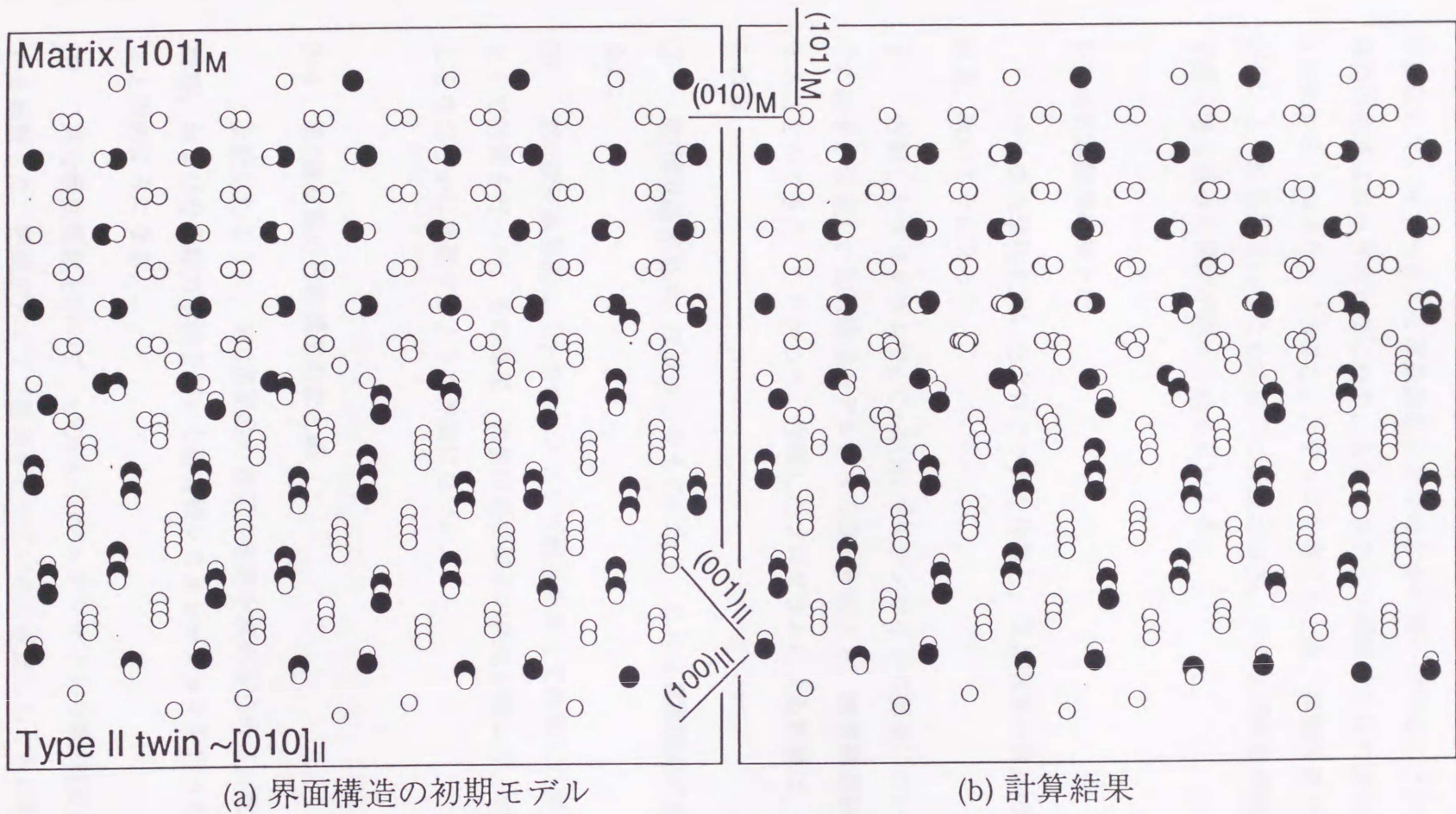


図4-18.  $\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイト中の第II種双晶の界面構造の分子動力学法を用いた計算の結果。投影方向は母結晶の[101]。(a) 界面構造の初期モデル。界面はステップ構造を仮定している。双晶界面は紙面に対して垂直ではない。(b) 計算結果。



(101)原子列を見ると、界面を設定した位置を中心にして $\pm 0.5\text{nm}$ 程度の幅の領域の中の原子が変位して、マトリクスと双晶結晶とをなめらかに繋いでいることがわかる。その結果、界面の位置ははっきりしなくなり、もとのステップ構造はもはや失われてしまっていることがわかる。つまり、「小さな」ステップを考えたとき、界面付近では原子間距離に無理がないような界面を作るために原子の変位がおき、ステップ構造が崩れてしまって、数原子層の幅を持った界面が形成されるといえる。

#### 3-3-4 計算結果のまとめ

分子動力学法を用いたプログラムを作製し、双晶界面の構造の推定を行った。その結果、次のようになった。

- ① 作製したプログラムで $\gamma_1'$ -Cu-Al-Ni マルテンサイトの構造についての計算を行った。その結果、仮定した初期構造モデルからの変位が起こり、精密構造解析の結果をほぼ再現することができた。したがって、作製したプログラムによる計算は、妥当なものだと考えられる。
- ② 第I種双晶界面は、フラットなものになり、これは電顕観察の結果とよく一致している。
- ③ 第II種双晶界面は「小さな」ステップ構造を考えて作製した界面構造モデルを初期値として計算を行った。その結果、界面付近で原子の変位が起こり、マトリクスと双晶結晶とをなだらかに接続するような界面になった。

#### 3-4 第II種双晶の界面構造のまとめ

上記したように、第II種双晶の界面の構造を求めるために、電顕観察、高分解能電顕観察、および分子動力学法を用いた計算機シミュレーションを行った。その結果をまとめると次のようになる。

- ① 高分解能電顕を用いて、 $\gamma_1'$ -Cu-Al-Niマルテンサイトの第II種双晶をユニークな $\eta_1$ 方向から観察した。界面がステップ構造をとっていると仮定したときに期待されるステップ上のコントラストは観察されなかった。また、そのほかの方位からも第II種双晶界面の観察を



行ったが、やはり、第II種双晶界面のステップ構造は観察されなかった。また、界面付近には歪によると思われるバンド状のコントラストが観察された。これらのことから、第II種双晶界面は少なくとも十原子層程度以上の「大きな」ステップからはなっていないと考えられる。

② 第II種双晶界面が「小さな」ステップ構造をとっていると仮定したモデルを作製して、それを初期値として分子動力学法を用いた計算機シミュレーションを行った。その結果、界面付近では、原子の変位が起り、マトリクスと双晶結晶が幅約1nm程度の領域にわたってなだらかに接続しているものになった。この状態では、「小さな」ステップは初期値から変位したために認識できなくなっており、もはやステップとはいえなくなっている。

これらの結果から、第II種双晶界面はステップ構造をとっているというよりはむしろ、双晶界面は遷移領域としてのある程度の幅を持ったものであり、マトリクスから双晶結晶に徐々に変わっているものであると結論できる。

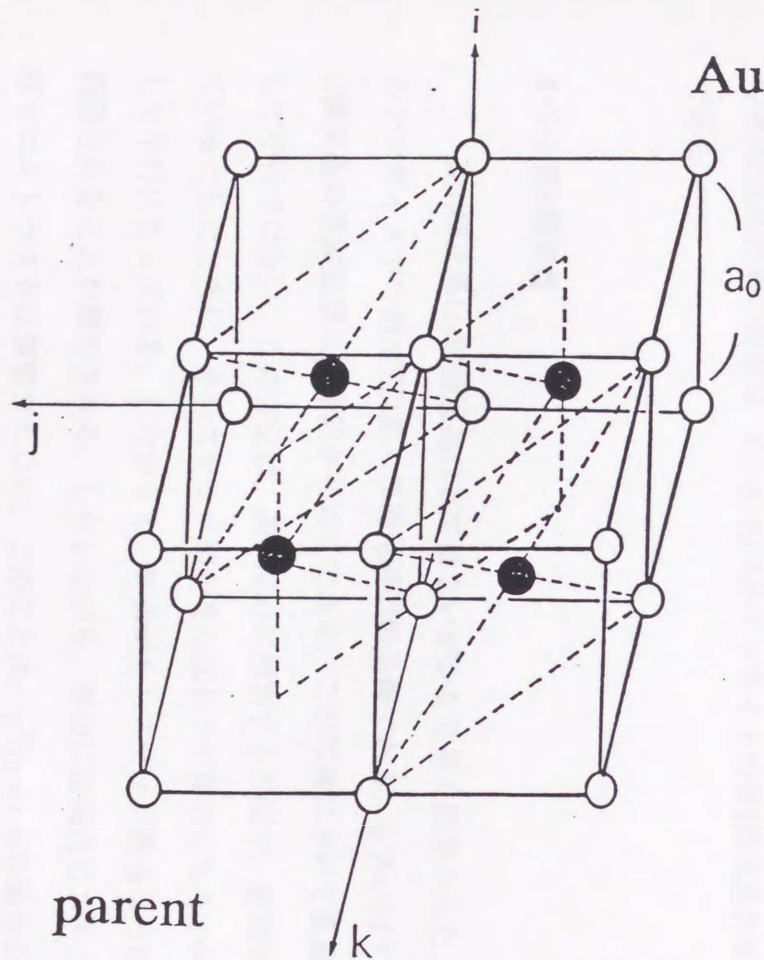
#### 4. $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト中の双晶界面の電顕観察結果

前節で提案した界面構造のユニットモデルの一般性を考察することと、マルテンサイト中の双晶についての知見を得るために、 $\gamma_1'$ Cu-Al-Ni マルテンサイトの他にも、 $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト中の双晶についての電顕観察を行った。

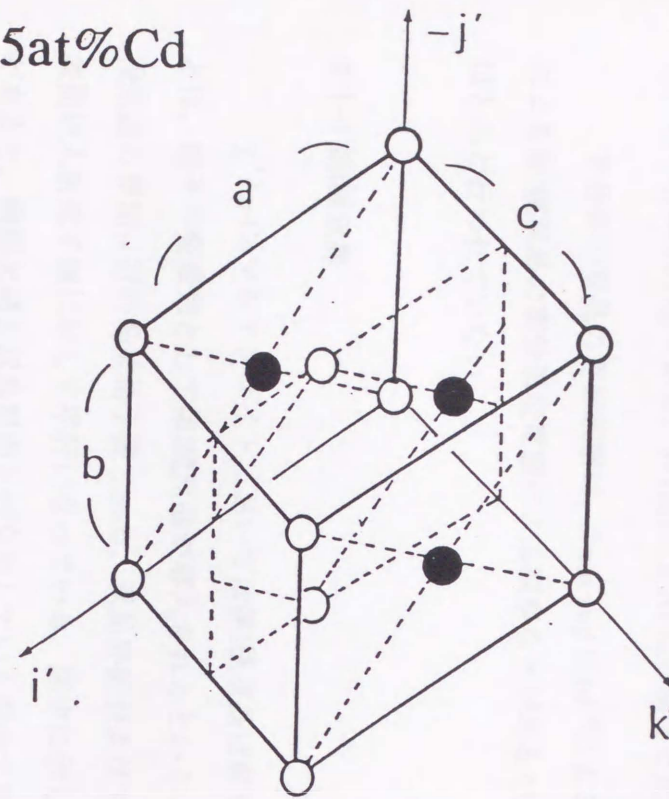
##### 4-1 $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト相中の双晶界面の観察

第I種双晶および第II種双晶の界面構造モデルは他の合金の双晶に適用できるかを考察し、また、第II種双晶界面がステップ構造をとっていないということが一般性があるものかどうかを調べるために、 $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト中の双晶の電顕観察を行った。 $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト相は、晶系は $\gamma_1'$ Cu-Al-Niと同じ斜方晶に属するが結晶構造は異なっている。 $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイトの構造の模式図を図4-19に示す。(a)は母相、(b)はマルテンサイト相である。母相はB2型であり、マルテンサイト相はB19型と呼ばれるものである。図に示すように、マルテンサイト相では、Au原子は、単位胞のコーナーと、a-c面内の面心に近い位置を占めている。また、aの長さとはcの長さは比較的近い。Au-Cdの母相 $\gamma_2'$ マルテンサイ





B2  
 $a = 0.33233 \text{ nm}$   
(Chang et.al.)



Orthorhombic (2H)  
 $a = 0.4859(11)$   
 $b = 0.3151(1)$   
 $c = 0.4766(1) \text{ nm}$   
(Ohba et.al.)

図 4-19  $\gamma_2'$  Au-47.5at.%Cd マルテンサイトの構造の模式図.



ト相の変態においては、ほとんどの場合第I種双晶が格子不変変形として導入されることが報告されている。この点においてCu-Al-Niの母相 $\gamma_1'$ マルテンサイト相の変態とは異なっている。それぞれの双晶の双晶要素を表4-3に掲げる。第I種双晶の $K_1$ は $\{111\}_{\gamma_2'}$ であり、第II種双晶の $\eta_1$ は $\langle 121 \rangle_{\gamma_2'}$ である。sの値はCu-Al-Niの場合と比べて若干小さい。

本合金の双晶の電顕観察は、Toth and Sato<sup>[15]</sup>による組織観察およびKnowles et al.<sup>[16]</sup>による第I種双晶の高分解能電顕による観察などがあるが、試料作製が困難なことなどからほとんど行われていない。

#### 4-1-1 第I種双晶

$\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイトにおいては第I種双晶は最も高い頻度で観察された。このことは、格子不変変形として第I種双晶が導入されるということと矛盾しない。図4-20は、第I種双晶の界面付近の多波格子像である。双晶界面およびマトリクスと双晶結晶の両方の基底面は入射電子線に対して平行になっている。図中に示したように、結晶の中に積層欠陥があると、積層欠陥と双晶界面とが交差している部分で界面がステップ状になることがあるが、広い範囲で見ると第I種双晶界面はおおむねフラットな $\{111\}_{\gamma_2'}$ になっている。これらの第I種双晶界面の特徴は、Cu-Al-Niマルテンサイトの第I種双晶界面の観察結果とほぼ同じである。

#### 4-1-2 第II種双晶

第II種双晶は第I種双晶ほどではないがかなり多く観察された。図4-21は $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト中の第II種双晶の界面付近の格子像である。 $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト中での第II種双晶の電顕観察は、今回が初めてである。この写真において双晶界面は入射電子線に対して平行ではない。この方位は、図4-6(b)に相当する方位で、界面がステップ構造をとっているとしたときに、そのステップ面かまたはレッチ面のどちらか片方が入射電子線に対して平行になっている。したがって、界面がもしステップ構造ならばそのコントラストが観察されることが期待される。しかしながら、界面には明白にステップ構造であることを示すコントラストは観察されない。このことは、 $\gamma_1'$ Cu-Al-Niの場合と同様である。 $\gamma_1'$ Cu-Al-Niの場合は、第II種双晶界面には第I種双晶界面には見られない歪によると思われるコント



表4-3  $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト中に現れる双晶の双晶要素.

	$K_1$	$\eta_1$	$K_2$	$\eta_2$	s
{111} 第I種双晶	{111}	$\langle 1, 1.5975, \overline{0.5975} \rangle$	{1, 0.7736, $\overline{0.5472}$ }	$\langle 121 \rangle$	0.156
$\langle 121 \rangle$ 第II種双晶	{1, 0.7736, $\overline{0.5472}$ }	$\langle 121 \rangle$	{111}	$\langle 1, 1.5975, \overline{0.5975} \rangle$	0.156



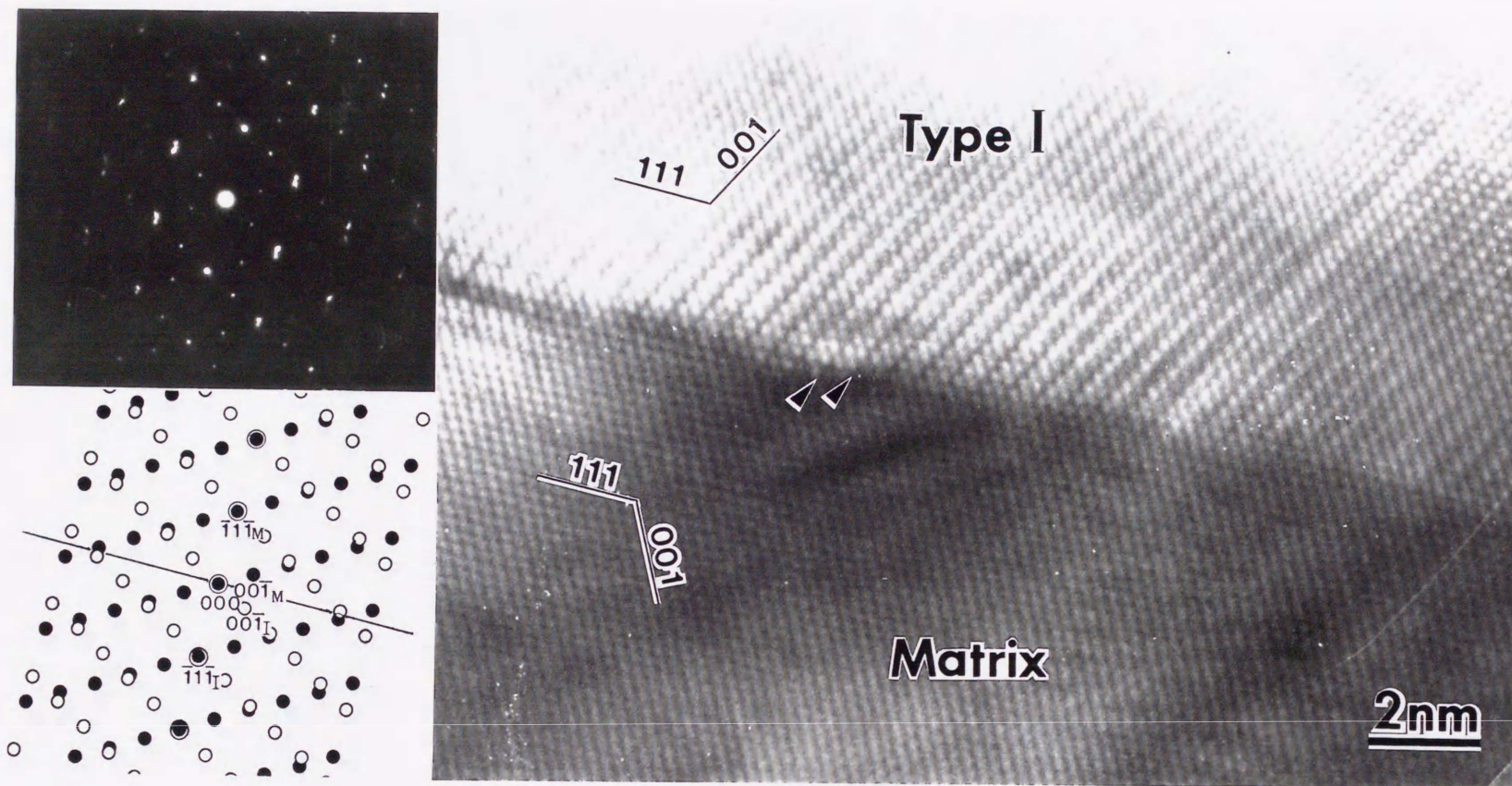


図 4-20  $[\bar{2}]_2$ 'Au-47.5at.%Cd中の第I種双晶界面付近の多波格子像.

incident beam  $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{MATRIX}}$   
 $[110]_{\text{TYPE I}}$



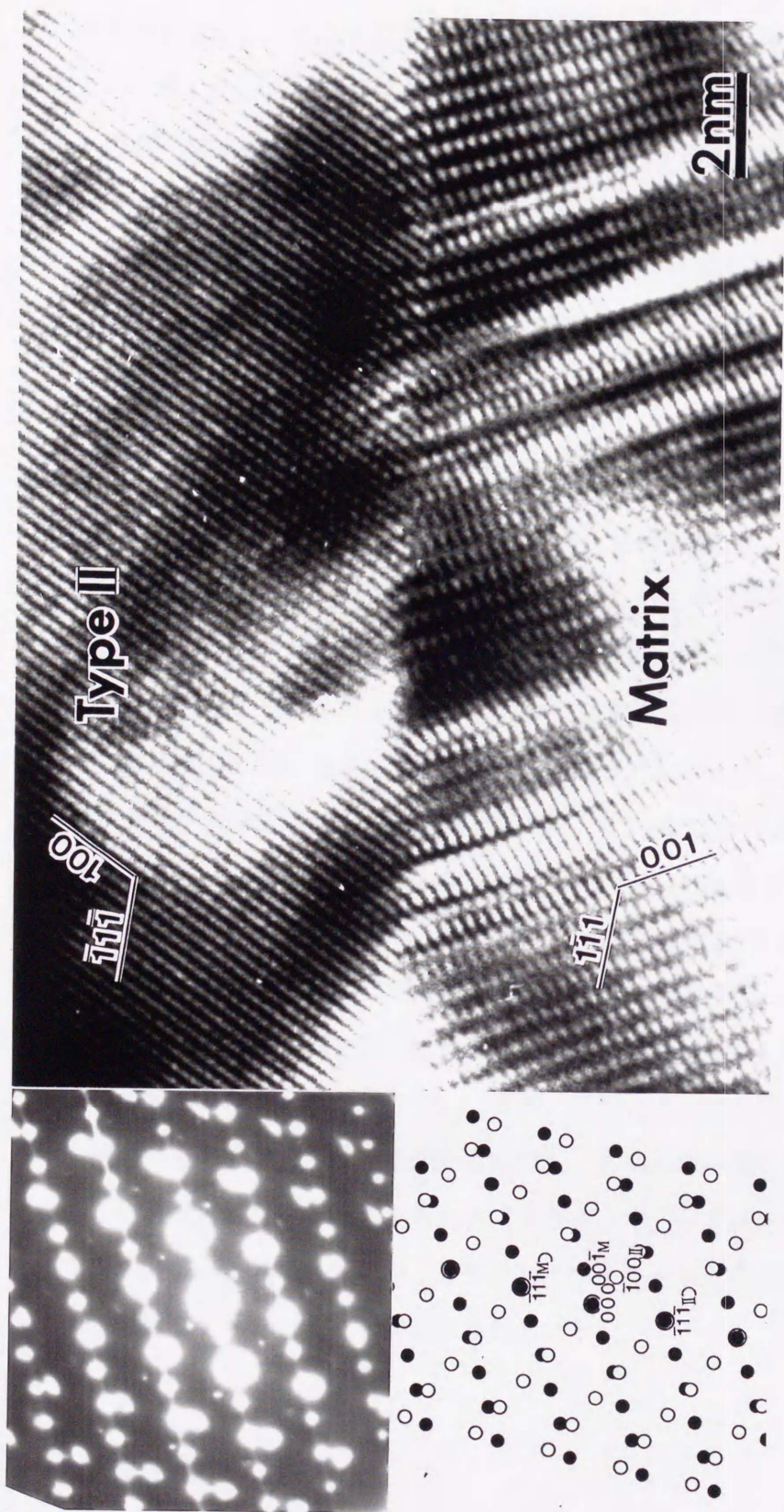


图 4-21  $[110]_{\text{MATRIX}}$  入射束方向の Au-47.5at.%Cd 中の第 II 種双晶界面付近の多波格子像。

incident beam  $[110]_{\text{MATRIX}}$   
 $[011]_{\text{TYPE II}}$



ラストが観察されたが、一方、 $\gamma_2'$ Au-Cdの場合は、第II種双晶界面にも顕著なコントラストは観察されない。このことは界面エネルギーの差が第I種双晶と第II種双晶とであまりないことを示唆している。これは次の図4-23からも推測できる。図4-23は $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイトの自己調整の様子を観察したものである。 $\gamma_1'$ Cu-Al-Niの場合は、第I種双晶の幅は第II種双晶に比べて一桁小さいことを報告したが、 $\gamma_2'$ Au-Cdの場合には、第I種双晶と第II種双晶とで双晶の幅に顕著な差はなく、どちらも同じ程度の幅を持っている。これは、第I種双晶と第II種双晶とで界面エネルギーにあまり差がないという推測と矛盾しない。

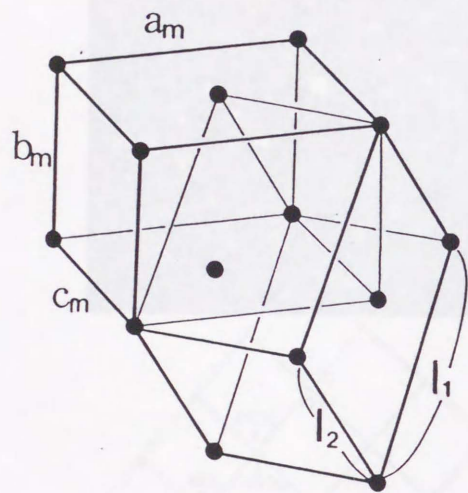
#### 4-1-3 界面のユニットモデルによる解釈

$\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト中の第I種双晶、第II種双晶が、 $\gamma_1'$ Cu-Al-Niのようにわずかな違いで作り分けることができるものであるかどうかを考察するために、 $\gamma_1'$ Cu-Al-Niの場合と同様に界面のユニットモデルを作製した。図4-22がその模式図である。図には簡単のためにCd原子のみを表している。図4-22(a)は第I種双晶、(b)は第II種双晶を表している。ここで、第I種双晶と第II種双晶との違いは、次のようにいえる。図4-22(c)において、図の上側のマトリクスを固定したときの双晶結晶で、 $l_1$ がa軸になれば第I種双晶、c軸になれば第II種双晶となる。aとcの長さは近い( $a=0.4859\text{nm}$ ,  $c=0.4766\text{nm}$ )ので、このような作り分けが可能となる。ここで、図(c)マトリクス中に矢印で示したCd原子は、マトリクス側から見ればa-b面内の面心に近い位置を占めているが、双晶結晶の側から見れば単位胞のコーナーの位置を占め、両方の役割を担っている。これらの特徴は $\gamma_1'$ Cu-Al-Niの双晶界面のユニットモデルの場合と同様に考えられる。つまり、界面付近の原子は、マトリクスの原子位置からも双晶結晶の側での原子位置からも変位し、どちらから見ても無理のない原子間距離を持った位置を占めていると考えられる。したがって、 $\gamma_2'$ Au-Cdの場合も、 $\gamma_1'$ Cu-Al-Niの第II種双晶と同様に、界面付近の原子が変位してマトリクスと双晶結晶とをなだらかに接続している形態をとっていることが推測される。

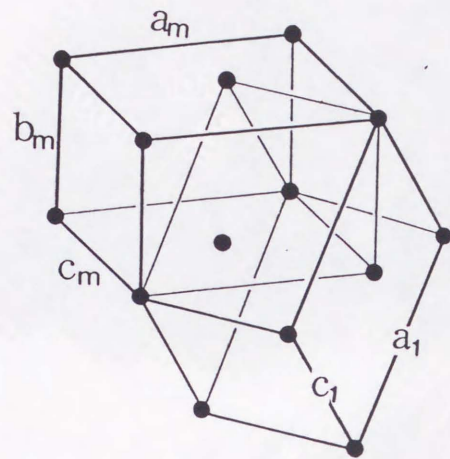
#### 4-1-4 複合双晶

$\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイトの双晶の電子顕微鏡観察を行う過程で、図4-23に示すような複合双晶が観察された。 $\gamma_2'$ Au-Cdにおける複合双晶の観察は本実験が初めてのものである。

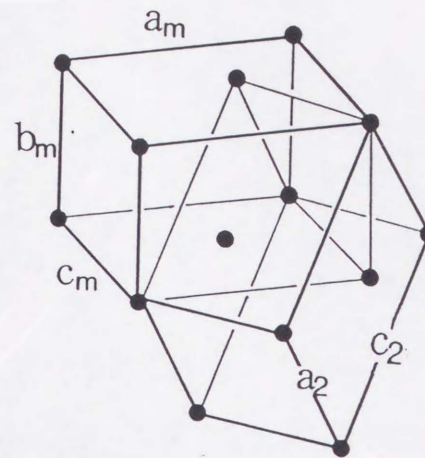




(a)



(b)



(c)

図 4-22  $\beta_2'$ Au-47.5at.%Cdにおける双晶界面のユニットモデル。  
(a) 一般化したモデル. (b) 第I種双晶の界面のユニットモデル. (c) 第II種双晶の  
界面のユニットモデル. どちらもCd原子のみを表している.



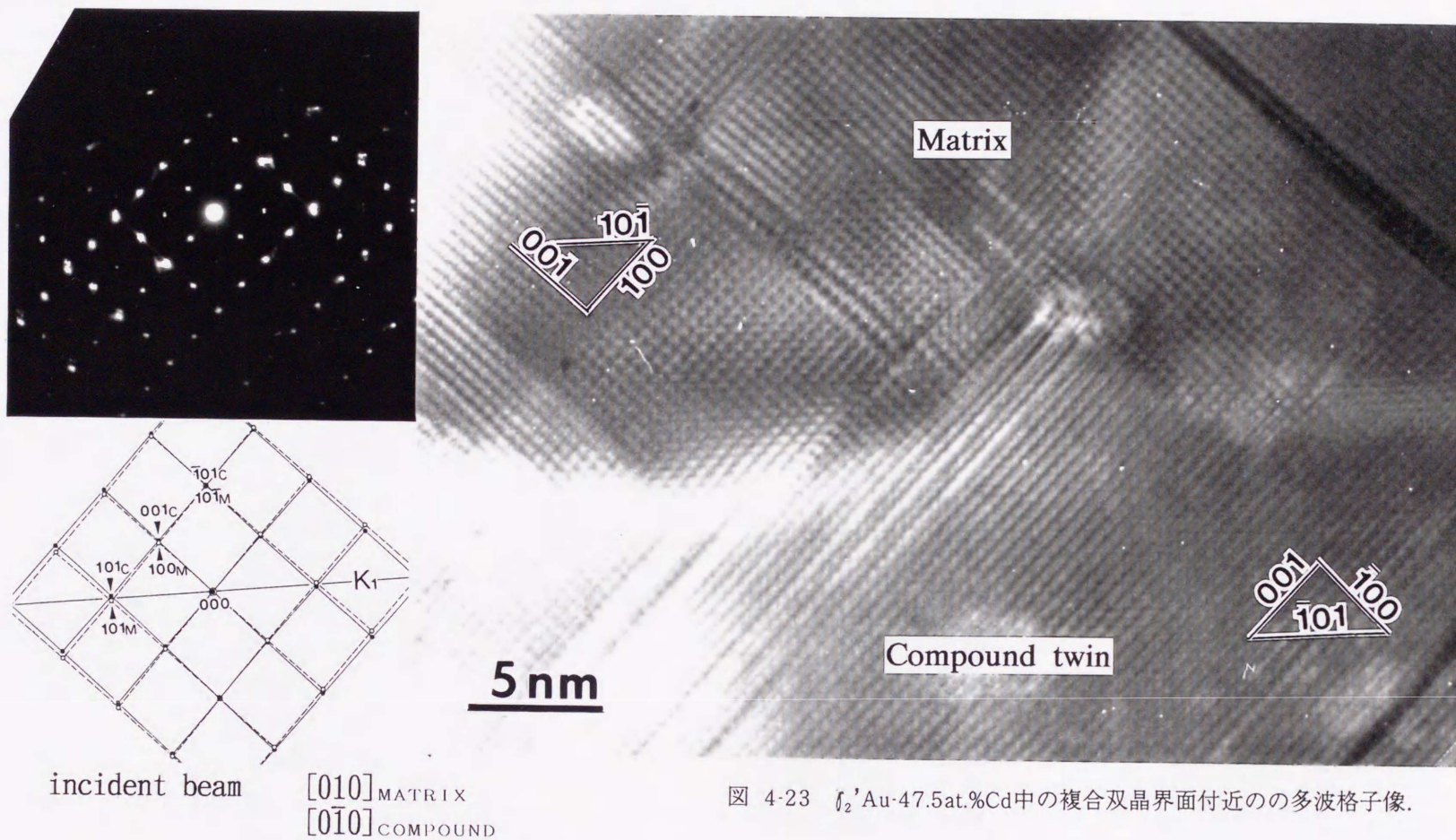


図 4-23  $\delta_2'$ Au-47.5at.%Cd中の複合双晶界面付近の多波格子像.



表4-5  $\gamma_2'$ -Au-Cdマルテンサイト中に現れる複合双晶の双晶要素

	$K_1$	$\eta_1$	$K_2$	$\eta_2$	s
{101}複合双晶	{101}	$\langle 10\bar{1} \rangle$	{10 $\bar{1}$ }	$\langle 101 \rangle$	0.039



電顕で観察した範囲内では、複合双晶の観察頻度は低く、ほとんどの場合が試料のエッジ付近で観察されたことから、試料作製中に導入されたものだと考えられる。双晶面は $\{101\}_{\gamma_2}$ だが、双晶界面はフラットな面にはなっておらず、かなり両方の結晶に入り組んだものになっている。電顕での観察結果と、前述した格子定数を用いて、双晶要素を計算したところ、表4-4のようになった。sの値は非常に小さい。このことは、複合双晶によっては歪をほとんど緩和することができないことを意味しており、したがって出現頻度が小さいと思われる。複合双晶の界面構造については次節で論じる。

#### 4-1-5 $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト中の双晶の電顕観察のまとめ

$\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト中の双晶の電顕観察を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- ① 第I種双晶界面は比較的フラットな面であるが、積層欠陥と双晶界面が交差する部分で双晶界面にステップができる。その結果、界面はマクロ的には湾曲している部分もある。
- ② 第II種双晶双晶界面は $\gamma_1'$ Cu-Al-Niの場合と同様に、界面がステップ構造からなっていることを示すコントラストは観察されなかった。界面付近の歪によると思われるコントラストは $\gamma_1'$ Cu-Al-Niの場合と比較すると小さい。
- ③  $\gamma_1'$ Cu-Al-Niと同様の考え方による双晶界面のユニットモデルが構築できた。したがって、前述した双晶界面のユニットモデルは一般的に成り立つものであると言える。
- ④ 第I種双晶と第II種双晶の双晶の幅は同程度のものであった。このことは $\gamma_1'$ Cu-Al-Niの場合とは異なっている。
- ⑤  $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイトのものとしては初めて複合双晶を観察した。また、それをもとに、複合双晶の双晶要素を計算した。

#### 5. 第I種双晶、複合双晶界面の構造に関する考察

第I種双晶、複合双晶ともに、 $K_1$ 面に対する鏡映の関係にあるという幾何学的特徴を持っている。これらの双晶は、双晶面をedge-onで観察できる方位が多く、電顕像や電子回



折図形が比較的わかりやすいことから、これまでも非常に多くの研究がなされている。マルテンサイト中の第I種双晶についても比較的早い段階から観察が行われ、微視的な特徴も明らかになっている。(例えばAdachi et al.<sup>[17]</sup>, Lovey et al.<sup>[5]</sup>など) 本節では、第I種双晶、複合双晶の界面の特徴を観察結果をもとに明らかにし、界面構造を考察する。

#### ① 第I種双晶

第I種双晶に特徴的なことは、非常に界面がシャープなことである。Cu-Al-Niの場合も $\gamma_2'$ -Au-Cdの場合も第I種双晶界面は母相の $\{110\}_{B_2}$ から導かれ、稠密に近い面である。また、第I種双晶界面は、積層欠陥の導入によって、双晶界面が湾曲できるということである。この例を図4-24に示す。図4-24は $\gamma_1'$ -Cu-Al-Niマルテンサイト中の第I種双晶バンドが消滅する部分を示している。双晶バンドが細くなり始める部分から、多量の積層欠陥が導入されていることがわかる。このとき、積層欠陥はマトリクス側(消滅する側でない方)にも導入される。前述したように、 $\gamma_2'$ -Au-Cdにおいてもこのような界面のステップは観察された。図4-21の矢印の部分がそれを示している。ただし、双晶界面のステップとは無関係な積層欠陥も存在する。

#### ②複合双晶

複合双晶の双晶界面についてはこれまでも多くの観察がなされているように、双晶界面は第I種双晶の場合ほどフラットではない。その一例として、Cu-Al-Niの場合を図4-25に示す。また、Au-Cdの場合は図4-24に、 $Ti_2Ni_3$ の場合を3章図3-30に、TiNi R相の場合を2章図2-3に示してある。どの場合でも基底面が他方の結晶に入り込んだ鋸刃状の界面になっている。とくに、 $Ti_2Ni_3$ の場合には、界面付近で、マトリクスと双晶結晶の両方の格子縞が観察できる領域が存在する。

複合双晶の界面構造については、Adachi et al. のCu-Zn-Alについての高分解能電顕観察とその詳しい解析があり<sup>[17]</sup>、彼らは2Hタイプの積層欠陥が存在するときに $(103)_{2H}$ が界面になってジグザグの界面を形成するとしている。しかし、 $Ti_2Ni_3$ の複合双晶界面などでは、積層欠陥が導入されなくても界面はジグザグ状になる。また、同じCu-Zn-Al合金について、Cook et al.<sup>[18]</sup>も高分解能電顕観察を行っており、やはり同様の観察結果を報告している。彼らは、Cu-Zn-Alでは、その鏡映面となる $(1010)_{18R}$ (または $(2010)_{9R}$ )は互いに平行にはならな



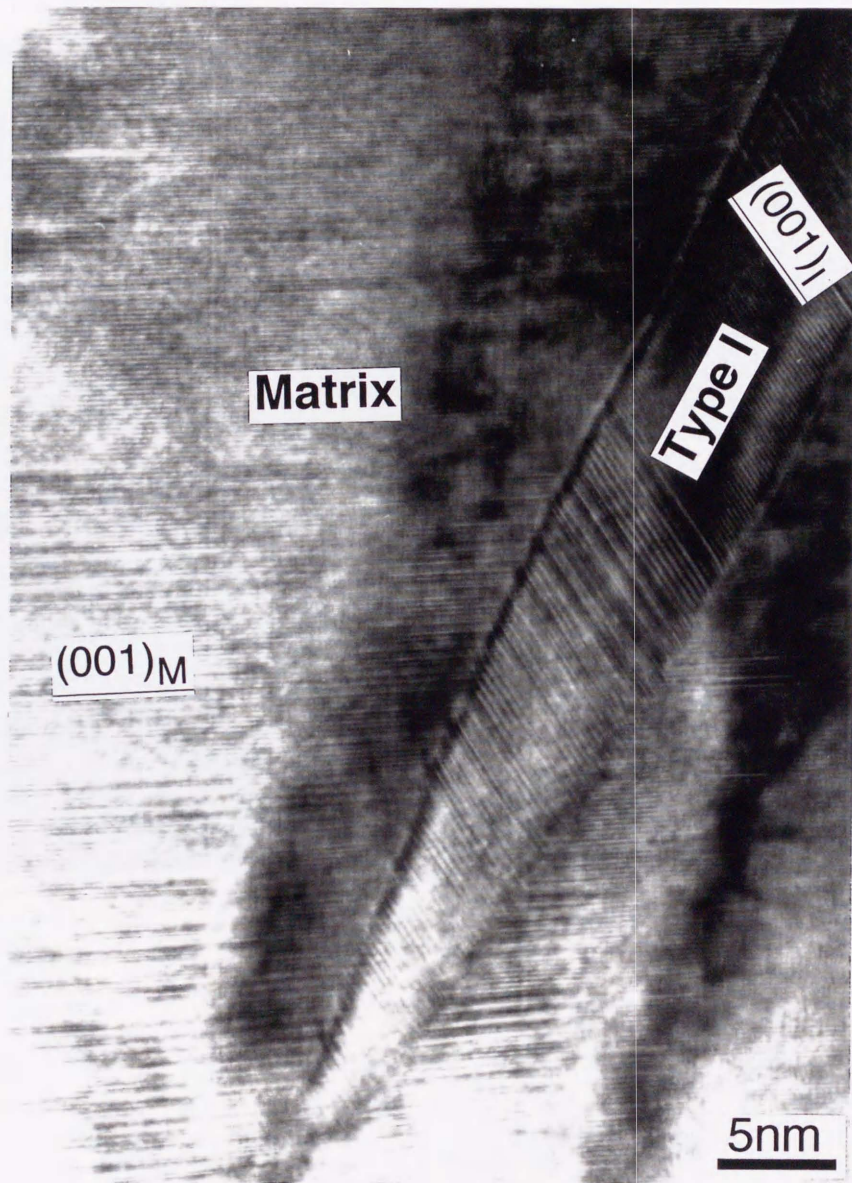


図 4-24  $\gamma'$  Cu-Al-Ni マルテンサイト中の第1種双晶. 積層欠陥を多量に導入しながら双晶バンドが消滅している. 入射電子線の方位は $[210]_M[210]_I$



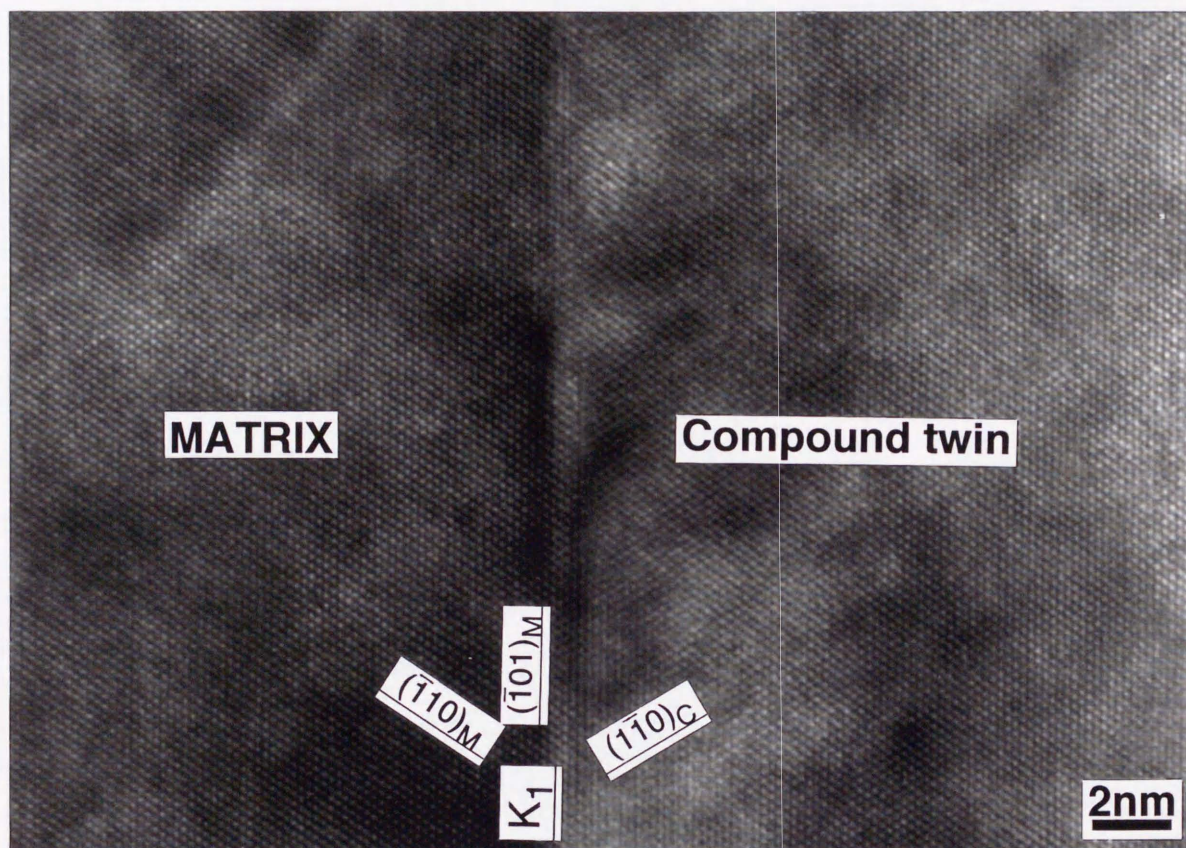


図 4-25  $\gamma_1'$ Cu-Al-Ni マルテンサイト中の複合双晶. 入射電子線の方位は  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_M[111]_C$



いという点にジグザグの双晶面が生成する根拠としている。その点では、今回観察したCu-Al-NiやAu-Cdなどとは異なっているが、これらの複合双晶においても双晶界面の形態は類似している。したがって、界面のジグザグは鏡映面となる面が互いに平行であるかどうかというところに起因するのではなく、シアーの大きさが極端に小さいために、界面付近ではどちらの原子位置を占めていても不自然ではないことによると考えられる。とすれば、双晶面で鏡映になるよりむしろ稠密面をなるべく維持したまま双晶界面になる方がエネルギー的に安定であろうという推測もできる。

## 6. 双晶界面の構造解析の総括

$\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイトにおける第II種双晶の双晶界面の構造を明らかにするために、高分解能電顕観察と分子動力学法を用いた計算機シミュレーションとを併用した実験を行った。その結果、次のことが明らかになった。

- ① 高分解能電顕観察の結果より、第II種双晶界面はこれまで推測されてきたようなステップ構造を示すコントラストは観察されなかった。また、界面付近には歪によると思われるバンド状のコントラストが観察された。これらのことより、第II種双晶界面の構造は、少なくとも十原子層程度以上の幅を持ったステップによる構造をとっていないことが明らかとなった。
- ② ステップの幅が一原子層程度の第II種双晶界面を仮定して、それを初期値として分子動力学法を用いた計算機シミュレーションを行った。その結果、界面付近で原子の変位が起こり、初期値として仮定したステップが崩れ、マトリクスから双晶結晶に1nm程度の幅を持った領域で遷移するような界面となった。

これらのことから、 $\gamma_1'$ Cu-Al-Niの第II種双晶界面は低指数の有理数指数面の合成によるステップからなっているのではなく、ある程度の幅を持って徐々にマトリクスから双晶結晶の原子位置に移行している形態をとっていることが明らかになった。

- ③ 第I種双晶、第II種双晶界面のユニットを記述するモデルを提案した。このモデルでは、第I種と第II種とをわずかな差で作分けすることができる。これらの双晶の作り分けは、結晶構造が規則構造であることと、単位胞の面心あるいは体心の位置に単位胞のコーナーと同種の原子が存在していること、が必要である。



また、双晶界面についても電顕観察を行った。その結果、次のことが明らかになった。

- ④  $\gamma_2'$ Au-Cdの第II種双晶を初めて電顕によって観察した。高分解能電顕観察の結果、第II種双晶界面には、界面がステップ構造をとっているとしたときに期待されるコントラストが観察できなかった。このことから、 $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト中の第II種双晶についても、 $\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイト中の第II種双晶の界面構造と同じように考えることができる。
- ⑤  $\gamma_2'$ Au-Cd マルテンサイト相中に新たに複合双晶を発見し、双晶要素を計算した。
- ⑥ 第I種双晶、第II種双晶の作り分けには、前述した双晶界面のユニットモデルが適用できた。



6. 参考文献

- [1] K.Otsuka and K.Shimizu, *Trans.JIM*, 15(1974),103.
- [2] J.Ye, M.Tokonami and K.Otsuka, *Metall. Trans. A*, 21(1990)2669.
- [3] S.Ichinose, Y.Funatsu and K.Otsuka, *Acta Metall.*, 33(1985),1613.
- [4] M.Fukamachi and S.Kajiwara, *J.Appl. Phys.*,8(1980),L479.
- [5] F.C.Lovey and G.V.Tendeloo, J.V.Landuyt and S.Amelinckx, *Scripta Metall.*, 19 (1985), 1223
- [6] K.Okamoto, S.Ichinose, K.Morii, K.Otsuka and K.Shimizu, *Acta Metall.*,34, (1986), 2065
- [7] T.Hara, T.Ohba, S.Miyazaki and K.Otsuka, *Trans. JIM*, 33(1992),1105.
- [8] J.W.Christian and A.G.Crocker: *Dislocations in Solids*, F.R.N.Nabarro ed., Chapt.11, North-Holland, 1980, p217.
- [9] K.M.Knowles and D.A.Smith, *Acta Metall.*,29(1981),101.
- [10] K.M.Knowles, *Phil. Mag.*, A45(1982),357
- [11] K.Adachi, J.Perkins and C.M.Wayman, *Acta Metall.*,34(1986),2471.
- [12] M.Nishida, K.Yamauchi, I.Itai, H.Ohgi and A.Chiba, *Acta metall. mater.*,43,(1995), 1229.
- [13] M.Nishida, A.Chiba and T.Hara, *Proceedings of Displasive Phase Transformations and Their Applications in Materials Engineering*, (1996), in press.
- [14] 上田 顯, *コンピュータシミュレーション*, 朝倉書店, 1990
- [15] R.S.Toth and H.Sato, *Acta Metall.*, 16(1968),413.
- [16] K.M.Knowles, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 61(1981),413
- [17] K.Adachi and J.Perkins, *Metall. Trans. A*, 16(1985),1551.
- [18] J.M.Cook, M.A.O'keefe, D.J.Smith and W.M.Stobbs, *J. Microscopy*, 129(1983),295.



## 第5章 総括

熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金のマルテンサイト相，あるいはマルテンサイト変態に関する結晶学的情報を得るため，種々の方法を用いた実験・解析を行った。手法は主に透過型電子顕微鏡と粉末X線回折法を用いたが，とくに，それぞれの手法の特徴を生かし，効果的に組み合わせることに留意した。すなわち，局所領域の組織の評価には電子回折，収束電子回折，高分解能電顕法や電子顕微鏡内でのEDX分析などの透過電顕の種々の手法を用い，また，平均構造の定量解析にはPawley法やRietveld法を併用した粉末X線回折法を用いた。これらの手法はどれも，マルテンサイト変態の結晶学的研究の手法としてはこれまで用いられていなかったものである。以下にその結果を要約する。

### 第二章 Ti-Ni合金R相の結晶構造解析

第二章では，Ti-Ni合金R相の結晶構造解析を行った。Ti-Ni合金R相は，単結晶を作製することが現時点では困難なため，これまで結晶構造が明らかでないまま変態機構などが論じられてきた。本研究では，R相の結晶構造を明らかにするために，電子回折および粉末X線回折による実験を行い，多結晶体からの結晶構造解析を試みた。その結果，ほぼすべての実験で空間群がP3に属する構造モデルを支持し，最終的に空間群P3に属するR相の結晶構造を明らかにした。R相の構造は， $\zeta_2'$ Au-Cdマルテンサイト相の構造と類似しており，したがって，その変態機構もAu-Cdのものと同様であると考えられる。空間群P $\bar{3}1m$ に属する構造からのずれは $\zeta_2'$ Au-Cdマルテンサイト相の場合と比較すると約半分程度と小さいことがR相の結晶構造の特徴である。

本研究により，Ti-NiR相の結晶構造が明らかになったことにより，母相からの変態機構を論じることが可能になる。とくに，Au-Cdの $\beta_2 \rightleftharpoons \zeta_2'$ マルテンサイト変態との類似性から， $\beta$ 相合金のマルテンサイト変態の変態機構を統一的に理解できる可能性がでてきた。

### 第三章 Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>析出物およびTi<sub>2</sub>(Ni,Cu)<sub>3</sub>の構造解析

第三章では，Ni過剰側Ti-Ni合金を時効することによって現れるTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>の相変態に注目し，その相変態の結晶構造に関する情報を得るために実験を行った。本研究では，析出物という微細領域の構造を求めるために，電子回折，収束電子回折法および高分解能電顕法を用いて空間群を決定し，結晶構造モデルを作製した。さらに粉末X線回折法の測定デー



タをPawley法とRietveld法で解析し、結晶構造を精密化した。その結果、高温相・低温相の結晶構造を明らかにした。高温相はこれまで考えられていたものとは異なり、正方晶で空間群I4/mmmに属するPd<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>型のもので、低温相はこれまで考えられていた単斜晶ではなく、空間群Bbmmに属する斜方晶のAl<sub>3</sub>Os<sub>2</sub>型のものであることを明らかにした。また、格子定数の温度変化も測定し、それらの実験の結果より、この相変態が一次のマルテンサイト変態であることがわかった。さらに、低温相中で現れる双晶についても高分解能電顕観察を行い、複合双晶であることを明らかにし、双晶要素を計算した。同時に少量のCuを添加して单相化したTi<sub>2</sub>(Ni,Cu)<sub>3</sub>についても、同様の実験を行い、Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>と同様の結晶構造を持ち、同様の相変態をすることを明らかにした。

#### 第四章 第II種双晶の界面構造

第II種双晶はCu-Al-Ni合金の $\beta_1 \rightarrow \gamma_1'$ マルテンサイト変態においては、格子不変変形として導入される双晶である。したがって、マルテンサイトの変態や、変形機構を論じるために、界面構造の解明は不可欠なものであった。そこで、本研究では、マルテンサイト中の第II種双晶界面の構造を求める目的で、電子回折、電顕観察、高分解能電顕観察および分子動力学法を用いた計算機シミュレーションを行った。その結果、 $\gamma_1'$ Cu-Al-Niマルテンサイトの第II種双晶をはじめ観察し、さらに、第II種双晶にユニークな $\eta_1$ 方向からの高分解能電顕観察を行った。 $\eta_1$ 方向からの第II種双晶の観察は他合金を含めても初めてのことである。それらの観察結果をもとに、第II種双晶界面構造を推定した。その過程で、双晶界面を記述するモデルを提案し、第I種双晶と第II種双晶とは原子の配列という点では小さな違いしかないことを明らかにした。第II種双晶界面はこれまで考えられていたような低指数の有理数指数面のステップとレッチからなるシャープな界面ではなく、むしろ母結晶から双晶の原子位置へ双晶界面を挟んで原子が徐々に移行しているbroadな界面であることを明らかにした。

さらに、同様の双晶界面モデルの適用性を確認するために、 $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイトについても観察を行った。その結果、本合金中で初めて第II種双晶の電顕観察を行った。第II種双晶の界面構造については、 $\gamma_1'$ Cu-Al-Niで提案した双晶界面モデルを適用することができ、第I種双晶と第II種双晶とは本質的に大きな違いがないということを明らかにし、それらを作り分けるための結晶構造の特徴について考察した。

また、 $\gamma_2'$ Au-Cdマルテンサイト中で初めて複合双晶を見出し、双晶要素を計算し、複



合双晶の界面構造を考察した。

これまで述べてきたように、本研究では、熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金のマルテンサイト相について、その平均構造の解析、局所構造の解析、界面構造の解析をそれぞれの手法の持つ特徴を組み合わせることによって行なった。用いた手法の多くは、現在までにマルテンサイト相の結晶学的研究に対しては応用されていなかったものであり、それらの手法を用いることによって初めて上記したようなこれまで長年の間未解決であったR相の構造や第II種双晶の界面構造などの問題を解明することができ、さらに、新たに発見された $Ti_2Ni_3$ の相変態についての結晶学的情報を得ることができた。

本研究で明らかになった結晶学的データは、変態機構などの議論の基礎データとなるばかりでなく、今後さらにこれらの手法を応用することによってマルテンサイト変態の結晶学的研究の進歩に寄与するものであると考えられる。



## 謝 辞

本論文をまとめるにあたり，様々な研究の機会を与えていただき，また，終始御指導いただきました筑波大学物質工学系 大塚和弘教授，帝京大学理工学部 大庭卓也助教授に心から感謝いたします。また，無機材質研究所 板東義雄先生，筑波大学物質工学系 宮崎修一助教授，物理工学系 大嶋建一教授には，学生の頃からいろいろと御指導いただき，本論文をまとめるうえでも大変お世話になりました。

熊本大学工学部 西田 稔助教授には，試料や貴重なデータを快く提供して下さっただけでなく，ディスカッションあるいはヒントを与えていただいたり，たいへんお世話になりました。また，筑波大学名誉教授 鈴木哲郎先生には，分子動力学法について様々な御指導をしていただきました。

大阪大学名誉教授 稔野宗次先生，帝京大学理工学部 坂本英和助教授には，実験上の便宜を図っていただいただけでなく，試料を提供してくださったり，あるいはディスカッションをお願いしたり相談に乗って頂きました。

古河電気工業株式会社 鈴木雄一博士には，研究においてだけでなく，様々な点で便宜を図っていただきました。古河テクノマテリアル株式会社 堀川宏氏，古河電気工業株式会社 植木達彦氏，水戸瀬賢悟氏，にも，試料を提供していただくなどの多くの便宜を図っていただきました。

宇都宮大学工学部 石井 清助教授，日本電子株式会社 及川哲夫博士には，最新の透過型電子顕微鏡を快く使わせていただきました。その他，多くの方々に装置を貸して頂いたり，ディスカッションをして頂いたり，大変お世話になりました。この場を借りまして謝意を表します。また，帝京大学理工学部材料科学工学科大庭研の歴代のOBには，実験に直接的に協力していただきました。心から感謝いたします。最後に，筑波大学物質工学系大塚研の歴代のOBおよび帝京大学理工学部材料科学工学科の教員の皆様に謝意を表します。



## 付 録

第2章 Ti-Ni合金R相の結晶構造解析, 第3章  $Ti_2Ni_3$ 析出物および $Ti_2(Ni,Cu)_3$ 合金の相変態, の粉末X線回折パターンのRietveld解析の結果を付表として添付する.

第2章 Ti-Ni合金R相の結晶構造解析では, 解析プログラムとしてPFLSを用い, 第3章  $Ti_2Ni_3$ 析出物および $Ti_2(Ni,Cu)_3$ 合金の相変態では, 解析プログラムとしてRIETANを用いた. それぞれのフィッティングパラメータの意味は表1-1に挙げてある.

- 付表1. 第2章Ti-Ni R相の構造解析におけるP3モデルを初期値としたRietveld法による解析結果. グローバルパラメータ, プロファイルパラメータ (格子定数を含む), 構造パラメータおよび最終的に得られた信頼度因子の値の表.
- 付表2. 第2章 Ti-Ni R相の構造解析におけるP3モデルを初期値としたRietveld法による解析結果. それぞれのピークに対する強度の実測値と計算値の表, それらの差の順で記してある.
- 付表3. 第3章  $Ti_2Ni_3$ を析出させたTi-52.0at.%Niの100℃で測定した粉末X線回折パターンのRietveld法による解析結果. 各種フィッティングパラメータの値の一覧.
- 付表4. 第3章  $Ti_2Ni_3$ を析出させたTi-52.0at.%Niの100℃で測定した粉末X線回折パターンのRietveld法による解析結果. 各反射の指数とプロファイルパラメータの値の一覧.
- 付表5. 第3章  $Ti_2Ni_3$ を析出させたTi-52.0at.%Niの25℃で測定した粉末X線回折パターンのRietveld法による解析結果. 各種フィッティングパラメータの値の一覧.
- 付表6. 第3章 $Ti_2Ni_3$ を析出させたTi-52.0at.%Niの25℃で測定した粉末X線回折パターンのRietveld法による解析結果. 各反射の指数とプロファイルパラメータの値の一覧.



付表1. 第二章Ti-Ni R相の構造解析における P3モデルを初期値とした Rietveld法による解析結果. グローバルパラメータ, プロファイルパラメータ(格子定数を含む), 構造パラメータおよび最終的に得られた信頼度因子の値.

グローバルパラメータ

b1	b2	b3	b4
4.657740	.502521	-56.892750	-7.720929
.057113	.049937	4.661671	1.249846
t1	t2	t3	
-0.160256	0.507031	-0.188398	
0.020137	0.075831	0.063348	

プロファイルパラメータ (格子定数を含む)

a	a	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
7.358612	7.358612	5.284842	90.000000	90.000000	120.000000
.000263	.000263	.000275	.000000	.000000	.000000
w1	w2	w3	a1	a2	R
-.260600	1.058842	-.581860	2.292001	-.553226	.844274
.011468	.050732	.051457	.276809	.065522	.007562
p1	p2	S	OT		
.000000	.000000	.114762	.000000		
.000000	.000000	.000700	.000000		

構造パラメータ

Atom	g	x	y	z	B
Ti(1a)	.33333	.000000	.000000	.000000	.8000
	.00000	.000000	.000000	.000000	.0000
Ti(1b)	.33333	.333333	.666667	.083767	.8000
	.00000	.000000	.000000	.027082	.0000
Ti(1c)	.33333	.666667	.333333	.009217	.8000
	.00000	.000000	.000000	.025980	.0000
Ti(3d)	1.00000	.335315	-.004659	.361446	.8000
	.00000	.010697	.006793	.012426	.0000
Ti(3d)	1.00000	.677232	.010452	.684471	.8000
	.00000	.008627	.005961	.017779	.0000
Ni(1a)	.33333	.000000	.000000	.457054	.8000
	.00000	.000000	.000000	.018458	.0000
Ni(1b)	.33333	.333333	.666667	.541515	.8000
	.00000	.000000	.000000	.014236	.0000
Ni(1c)	.33333	.666667	.333333	.396208	.8000
	.00000	.000000	.000000	.024557	.0000
Ni(3d)	1.00000	.318041	-.022490	.854049	.8000
	.00000	.008210	.005622	.016068	.0000
Ni(3d)	1.00000	.688098	.021712	.160574	.8000
	.00000	.006385	.005074	.015927	.0000

信頼度因子

Rp	Rwp	R <sup>"</sup> p	R(Bragg)	R(F)
6.099%	8.187%	24.017%	15.83%*	23.43%*



付表2. 第二章 Ti-Ni R相の構造解析におけるP3モデルを初期値とした Rietveld法による解析結果. それぞれのピークに対する強度の実測値と計算値, それらの差の順で記してある.

No.	h	k	l	MF	d	2θ1	2θ2	I <sub>o</sub>	I(obs)	I(cal)	I <sub>o</sub> -I <sub>c</sub>	F(cal)	FWHM	Asym
1	2	0	-1	(6)	2.72877	32.763	32.847	0	.001	.034	-.033	11.065	.025	.052
2	2	0	1	(6)	2.72877	32.763	32.847	0	.000	.010	-.009	5.894	.025	.052
3	0	0	2	(2)	2.64243	33.871	33.957	0	.013	.049	-.036	23.988	.090	.226
4	1	0	-2	(6)	2.44091	36.777	36.872	2	.373	.361	.012	40.937	.165	.578
5	1	0	2	(6)	2.44091	36.777	36.872	0	.083	.110	-.027	22.597	.165	.578
6	1	2	0	(6)	2.40867	37.290	37.386	1	.129	.185	-.056	29.737	.174	.627
7	2	1	0	(6)	2.40867	37.290	37.386	1	.143	.202	-.059	31.114	.174	.627
8	1	2	1	(6)	2.19176	41.155	41.262	0	.730	.006	.723	6.169	.234	.909
9	2	1	1	(6)	2.19176	41.155	41.262	0	.656	.008	.649	6.695	.234	.909
10	1	2	-1	(6)	2.19176	41.155	41.262	0	.067	.057	.010	18.360	.234	.909
11	2	1	-1	(6)	2.19176	41.155	41.262	0	.099	.126	-.027	27.333	.234	.909
12	1	1	-2	(6)	2.14627	42.072	42.181	3	.527	.529	-.002	57.315	.246	.957
13	1	1	2	(6)	2.14627	42.072	42.181	88	13.795	14.267	-.472	297.628	.246	.957
14	3	0	0	(6)	2.12425	42.530	42.641	100	15.477	16.069	-.591	319.594	.251	.979
15	2	0	2	(6)	2.03401	44.523	44.639	4	.856	.776	.080	73.796	.274	1.060
16	2	0	-2	(6)	2.03401	44.523	44.639	1	.271	.264	.006	43.088	.274	1.060
17	3	0	1	(6)	1.97099	46.032	46.153	0	.043	.052	-.009	19.759	.290	1.107
18	3	0	-1	(6)	1.97099	46.032	46.153	0	.042	.044	-.002	18.316	.290	1.107
19	2	2	0	(6)	1.83965	49.541	49.672	0	.079	.003	.076	5.030	.323	1.182
20	1	2	-2	(6)	1.78010	51.321	51.458	1	.125	.193	-.068	42.986	.337	1.205
21	2	1	-2	(6)	1.78010	51.321	51.458	1	.168	.291	-.124	52.802	.337	1.205
22	2	1	2	(6)	1.78010	51.321	51.458	0	.020	.023	-.002	14.765	.337	1.205
23	1	2	2	(6)	1.78010	51.321	51.458	1	.114	.230	-.116	46.947	.337	1.205
24	1	3	0	(6)	1.76748	51.715	51.853	0	.076	.141	-.064	37.023	.341	1.210
25	3	1	0	(6)	1.76748	51.715	51.853	0	.025	.045	-.020	21.030	.341	1.210
26	0	0	3	(2)	1.76162	51.901	52.039	0	.025	.051	-.026	38.578	.342	1.211
27	2	2	1	(6)	1.73740	52.681	52.822	1	.157	.215	-.058	46.676	.348	1.218
28	2	2	-1	(6)	1.73740	52.681	52.822	0	.021	.031	-.009	17.628	.348	1.218
29	1	0	-3	(6)	1.69794	54.007	54.152	1	.148	.205	-.057	46.764	.358	1.227
30	1	0	3	(6)	1.69794	54.007	54.152	0	.033	.065	-.032	26.374	.358	1.227
31	1	3	1	(6)	1.67622	54.766	54.914	0	.030	.058	-.028	25.373	.363	1.231
32	3	1	1	(6)	1.67622	54.766	54.914	0	.080	.130	-.050	37.843	.363	1.231
33	1	3	-1	(6)	1.67622	54.766	54.914	0	.001	.001	-.000	3.358	.363	1.231
34	3	1	-1	(6)	1.67622	54.766	54.914	0	.023	.051	-.028	23.789	.363	1.231
35	3	0	2	(6)	1.65561	55.508	55.658	0	.064	.034	.029	19.778	.369	1.233
36	3	0	-2	(6)	1.65561	55.508	55.658	0	.066	.035	.030	20.039	.369	1.233
37	4	0	0	(6)	1.59319	57.889	58.046	0	.056	.005	.051	7.611	.384	1.237
38	1	1	-3	(6)	1.58889	58.060	58.218	0	.035	.043	-.008	23.293	.385	1.237
39	1	1	3	(6)	1.58889	58.060	58.218	1	.103	.204	-.100	50.437	.385	1.237
40	2	0	3	(6)	1.54169	60.020	60.184	0	.134	.063	.071	29.061	.397	1.234
41	2	0	-3	(6)	1.54169	60.020	60.184	0	.031	.066	-.035	29.732	.397	1.234
42	4	0	1	(6)	1.52538	60.730	60.897	0	.068	.050	.018	26.152	.401	1.232
43	4	0	-1	(6)	1.52538	60.730	60.897	0	.012	.028	-.016	19.447	.401	1.232
44	2	2	2	(6)	1.50979	61.426	61.595	0	.156	.120	.036	41.139	.405	1.230
45	2	2	-2	(6)	1.50979	61.426	61.595	22	1.965	3.571	-1.606	224.160	.405	1.230
46	1	3	2	(6)	1.46913	63.322	63.497	0	.027	.043	-.017	25.444	.415	1.222
47	3	1	2	(6)	1.46913	63.322	63.497	0	.024	.038	-.015	23.986	.415	1.222
48	1	3	-2	(6)	1.46913	63.322	63.497	0	.009	.015	-.006	14.888	.415	1.222
49	3	1	-2	(6)	1.46913	63.322	63.497	0	.010	.016	-.006	15.309	.415	1.222
50	2	3	0	(6)	1.46201	63.667	63.843	0	.034	.058	-.024	29.537	.417	1.220
51	3	2	0	(6)	1.46201	63.667	63.843	0	.008	.009	-.001	11.897	.417	1.220
52	1	2	-3	(6)	1.42191	65.686	65.870	0	.044	.031	.013	22.372	.427	1.209
53	2	1	-3	(6)	1.42191	65.686	65.870	0	.055	.066	-.011	32.710	.427	1.209
54	2	1	3	(6)	1.42191	65.686	65.870	0	.032	.052	-.020	28.887	.427	1.209
55	1	2	3	(6)	1.42191	65.686	65.870	0	.052	.088	-.035	37.596	.427	1.209
56	2	3	1	(6)	1.40908	66.362	66.548	0	.015	.006	.009	9.948	.430	1.204
57	3	2	1	(6)	1.40908	66.362	66.548	0	.026	.010	.015	13.090	.430	1.204
58	2	3	-1	(6)	1.40908	66.362	66.548	0	.049	.020	.029	18.045	.430	1.204
59	3	2	-1	(6)	1.40908	66.362	66.548	0	.010	.004	.006	8.254	.430	1.204
60	1	4	0	(6)	1.39065	67.359	67.548	0	.037	.002	.035	5.827	.434	1.198
61	4	1	0	(6)	1.39065	67.359	67.548	0	.048	.003	.045	6.616	.434	1.198
62	4	0	2	(6)	1.36438	68.836	69.031	0	.008	.002	.006	6.315	.441	1.187
63	4	0	-2	(6)	1.36438	68.836	69.031	0	.007	.005	.002	9.538	.441	1.187
64	3	0	3	(6)	1.35601	69.322	69.519	0	.070	.042	.028	27.478	.443	1.183
65	3	0	-3	(6)	1.35601	69.322	69.519	1	.200	.311	-.110	74.668	.443	1.183



付表3. 第三章, Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>を析出させたTi-52.0at%Niの100℃で測定した粉末X線回折パターンのRietveld法による解析結果. 各種フィッティングパラメータの値.

No.	A	$\sigma$	
1	-2.11894	0.135391	Zero-point shift, Z
2	1.53574	0.116727	Specimen-displacement parameter, Ds
3	1.12429	9.739542E-05	Specimen-transparency parameter, Ts
4	62.4915	2.938749E-02	Background parameter, b1
5	-15.1391	7.679839E-02	Background parameter, b2
6	4.17282	0.102632	Background parameter, b3
7	2.33673	0.153041	Background parameter, b4
8	-10.4436	0.236237	Background parameter, b5
9	8.05672	0.266313	Background parameter, b6
10	6.15578	0.296856	Background parameter, b7
11	-3.90758	0.373053	Background parameter, b8
16	1.510780E-03	2.980967E-05	Scale factor, s
17	-0.406527	2.714245E-03	Gaussian FWHM parameter, U
18	0.269323	2.711636E-03	Gaussian FWHM parameter, V
19	-4.001220E-02	6.465436E-04	Gaussian FWHM parameter, W
21	-1.800090E-02	1.938458E-02	Lorentzian Scherrer broadening X
22	-0.129264	1.479601E-02	Anisotropic Scherrer broadening, Xe
23	0.550137	2.306585E-02	Strain broadening, Y
24			Anisotropic strain broadening, Ye
25	0.251855		Asymmetry parameter, As
28	2.724770E-02	9.031038E-03	Preferred-orientation parameter, p1
29	1.54645	5.705791E-04	Preferred-orientation parameter, p2
30	3.01495	3.695910E-02	Lattice parameter, a
31	3.01495	3.695910E-02	Lattice parameter, b
32	3.01495	3.695910E-02	Lattice parameter, c
33	90.0000		Lattice parameter, alpha
34	90.0000		Lattice parameter, beta
35	90.0000		Lattice parameter, gamma
37	1.00000		Ti Occupation factor, g
38	0.000000E+00		Fractional coordinate, x
39	0.000000E+00		Fractional coordinate, y
40	0.000000E+00		Fractional coordinate, z
41	0.800000		Isotropic thermal parameter, B
42	1.00000		Ni Occupation factor, g
43	0.500000		Fractional coordinate, x
44	0.500000		Fractional coordinate, y
45	0.500000		Fractional coordinate, z
46	0.800000		Isotropic thermal parameter, B
47	3.379749E-05	8.305142E-07	Scale factor, s
48	-0.492811	4.272573E-04	Gaussian FWHM parameter, U
49	0.623191	5.679005E-04	Gaussian FWHM parameter, V
50	-0.170030	1.625176E-04	Gaussian FWHM parameter, W
51	0.000000E+00		Scherrer coefficient for Gaussian broadening, P
52	2.08659	4.227753E-03	Lorentzian Scherrer broadening X
53	0.270159	1.936979E-03	Anisotropic Scherrer broadening, Xe
54	-5.99774	9.065668E-03	Strain broadening, Y
55	0.000000E+00		Anisotropic strain broadening, Ye
56	0.219934	1.735691E-03	Asymmetry parameter, As
59	1.53591	0.159241	Preferred-orientation parameter, p1
60	0.442210	1.070526E-02	Preferred-orientation parameter, p2
61	3.09530	3.807868E-02	Lattice parameter, a
62	3.09530	3.807868E-02	Lattice parameter, b
63	13.5846	0.169106	Lattice parameter, c
64	90.0000		Lattice parameter, alpha



65	90.0000		Lattice parameter, beta
66	90.0000		Lattice parameter, gamma
67	0.000000E+00		Overall isotropic thermal parameter, Q
68	1.00000		Ti Occupation factor, g
69	0.000000E+00		Fractional coordinate, x
70	0.000000E+00		Fractional coordinate, y
71	0.391021	3.880300E-03	Fractional coordinate, z
72	0.800000		Isotropic thermal parameter, B
73	1.00000		Ni(1) Occupation factor, g
74	0.000000E+00		Fractional coordinate, x
75	0.000000E+00		Fractional coordinate, y
76	0.196437	4.086000E-03	Fractional coordinate, z
77	0.800000		Isotropic thermal parameter, B
78	1.00000		Ni(2) Occupation factor, g
79	0.000000E+00		Fractional coordinate, x
80	0.000000E+00		Fractional coordinate, y
81	0.000000E+00		Fractional coordinate, z
82	0.800000		Isotropic thermal parameter, B



付表4. 第三章 Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>を析出させたTi-52.0at.%Niの100℃で測定した粉末X線回折パターンのRietveld法による解析結果. 各反射の指数とプロファイルパラメータの値.

No.	Phase	h	k	l	Code	2θ	d	I <sub>obs</sub>	I <sub>cal</sub>	F	POF	FWHM	m
1	2	1	0	3	1	35.088	2.55535	52	50	4.4446	1.288	0.7416	8
2	2	1	0	3	2	35.178	2.55535	26	25	4.4446	1.288	0.7361	8
3	2	0	0	6	1	39.780	2.26411	466	448	32.0071	1.147	0.3970	2
4	2	0	0	6	2	39.883	2.26411	230	221	32.0071	1.147	0.3901	2
5	2	1	1	0	1	41.211	2.18871	20873	20112	163.8190	1.053	0.2373	4
6	2	1	1	0	2	41.318	2.18871	10309	9943	163.8190	1.053	0.2294	4
7	1	1	1	0	1	42.362	2.13189	100000	96323	31.8137	0.264	0.1829	12
8	1	1	1	0	2	42.472	2.13189	49353	47598	31.8137	0.264	0.1823	12
9	2	1	1	2	1	43.401	2.08323	90	82	7.6312	1.115	0.0618	8
10	2	1	1	2	2	43.514	2.08323	43	41	7.6312	1.115	0.0660	8
11	2	1	0	5	1	44.325	2.04190	42112	39394	155.0595	1.356	0.1707	8
12	2	1	0	5	2	44.441	2.04190	20850	19508	155.0595	1.356	0.1723	8
13	2	1	1	4	1	49.504	1.83975	0	43	6.1863	1.169	0.2637	8
14	2	1	1	4	2	49.635	1.83975	0	21	6.1863	1.169	0.2661	8
15	1	1	1	1	1	52.529	1.74068	57	47	2.5336	0.049	0.2469	8
16	1	1	1	1	2	52.670	1.74068	12	23	2.5336	0.049	0.2503	8
17	2	0	0	8	1	53.952	1.69808	6	33	11.9630	1.147	0.3288	2
18	2	0	0	8	2	54.097	1.69808	5	16	11.9630	1.147	0.3304	2
19	2	1	0	7	1	55.871	1.64422	334	251	16.0077	1.314	0.3482	8
20	2	1	0	7	2	56.022	1.64422	199	124	16.0077	1.314	0.3495	8
21	2	1	1	6	1	58.614	1.57363	531	506	25.0066	1.201	0.3686	8
22	2	1	1	6	2	58.774	1.57363	261	250	25.0066	1.201	0.3696	8
23	2	2	0	0	1	59.697	1.54765	6288	6073	130.0067	1.110	0.3746	4
24	2	2	0	0	2	59.861	1.54765	3108	3001	130.0067	1.110	0.3754	4
25	2	2	0	2	1	61.390	1.50898	27	26	5.9655	1.175	0.3815	8
26	1	2	0	0	1	61.458	1.50747	29887	28579	25.0670	0.569	0.4909	6
27	2	2	0	2	2	61.559	1.50898	13	13	5.9655	1.175	0.3821	8
28	1	2	0	0	2	61.627	1.50747	14759	14122	25.0670	0.569	0.4947	6
29	2	2	0	4	1	66.316	1.40831	38	23	5.9755	1.237	0.3853	8
30	2	2	0	4	2	66.503	1.40831	19	11	5.9755	1.237	0.3849	8
31	2	2	1	1	1	68.020	1.37713	144	80	8.5268	1.111	0.3804	16
32	2	2	1	1	2	68.212	1.37713	70	40	8.5268	1.111	0.3797	16
33	2	0	0	10	1	69.086	1.35846	2921	1594	107.5445	1.147	0.3756	2
34	2	1	0	9	1	69.189	1.35669	201	108	13.2760	1.283	0.3750	8
35	2	0	0	10	2	69.282	1.35846	1458	788	107.5445	1.147	0.3745	2
36	2	1	0	9	2	69.385	1.35669	101	54	13.2760	1.283	0.3739	8
37	1	2	1	0	1	69.680	1.34833	503	297	1.9442	0.316	0.6604	24
38	1	2	1	0	2	69.878	1.34833	245	147	1.9442	0.316	0.6651	24
39	2	1	1	8	1	70.078	1.34164	112	62	10.4115	1.215	0.3697	8
40	2	1	1	8	2	70.278	1.34164	56	30	10.4115	1.215	0.3683	8
41	2	2	1	3	1	71.165	1.32379	24	14	3.6571	1.162	0.3616	16
42	2	2	1	3	2	71.369	1.32379	12	7	3.6571	1.162	0.3599	16
43	2	2	0	6	1	74.152	1.27768	304	214	19.8313	1.288	0.3287	8
44	2	2	0	6	2	74.368	1.27768	100	106	19.8313	1.288	0.3257	8
45	2	2	1	5	1	77.294	1.23340	9583	9949	102.3292	1.206	0.2704	16
46	1	2	1	1	1	77.484	1.23085	10053	10442	20.5499	0.121	0.8362	24
47	2	2	1	5	2	77.521	1.23340	4723	4921	102.3292	1.206	0.2648	16
48	1	2	1	1	2	77.713	1.23085	4991	5163	20.5499	0.121	0.8421	24
49	2	1	1	10	1	83.728	1.15422	3432	3448	89.7682	1.218	0.2014	8
50	2	1	1	10	2	83.983	1.15422	1764	1707	89.7682	1.218	0.2154	8
51	2	1	0	11	1	84.372	1.14704	398	387	29.6822	1.261	0.2356	8
52	2	1	0	11	2	84.630	1.14704	200	192	29.6822	1.261	0.2485	8



53	2	2	0	8	1	84.662	1.14385	43	42	9.5027	1.327	0.2500	8
54	2	2	0	8	2	84.922	1.14385	22	21	9.5027	1.327	0.2625	8
55	2	0	0	12	1	85.754	1.13205	33	30	17.4971	1.147	0.3002	2
56	2	0	0	12	2	86.019	1.13205	17	15	17.4971	1.147	0.3117	2
57	2	2	1	7	1	86.237	1.12695	114	100	10.9031	1.240	0.3211	16
58	2	2	1	7	2	86.504	1.12695	55	50	10.9031	1.240	0.3323	16
59	2	2	2	0	1	89.476	1.09436	1559	1406	90.2223	1.053	0.4492	4
60	2	2	2	0	2	89.759	1.09436	746	697	90.2223	1.053	0.4598	4
61	2	2	2	2	1	90.950	1.08042	5	5	3.6970	1.083	0.5042	8
62	2	2	2	2	2	91.240	1.08042	3	2	3.6970	1.083	0.5149	8
63	1	2	2	0	1	92.544	1.06594	7657	6655	17.3184	0.264	1.2825	12
64	1	2	2	0	2	92.842	1.06594	3798	3302	17.3184	0.264	1.2921	12
65	2	2	2	4	1	95.379	1.04161	15	14	6.2156	1.115	0.6667	8
66	2	2	2	4	2	95.692	1.04161	7	7	6.2156	1.115	0.6783	8
67	2	3	0	1	1	96.958	1.02880	9	9	4.9387	1.131	0.7252	8
68	2	3	0	1	2	97.280	1.02880	5	4	4.9387	1.131	0.7372	8
69	2	2	0	10	1	97.959	1.02095	2601	2492	76.5354	1.356	0.7625	8
70	2	2	1	9	1	98.056	1.02020	112	107	11.6364	1.262	0.7662	16
71	2	2	0	10	2	98.287	1.02095	1290	1238	76.5354	1.356	0.7749	8
72	2	2	1	9	2	98.384	1.02020	55	53	11.6364	1.262	0.7786	16
73	2	3	0	3	1	99.938	1.00598	3	3	3.6651	1.175	0.8377	8
74	2	1	1	12	1	100.002	1.00552	38	39	15.2043	1.216	0.8401	8
75	1	2	2	1	1	100.074	1.00498	10	10	1.1766	0.100	1.5263	24
76	1	3	0	0	1	100.074	1.00498	14	14	1.1766	0.569	1.5732	6
77	2	3	0	3	2	100.278	1.00598	0	0	3.6651	1.175	0.8508	8
78	2	1	1	12	2	100.342	1.00552	6	6	15.2043	1.216	0.8532	8
79	1	2	2	1	2	100.415	1.00498	3	3	1.1766	0.100	1.5389	24
80	1	3	0	0	2	100.415	1.00498	4	4	1.1766	0.569	1.5860	6
81	2	1	0	13	1	102.156	0.99007	0	0	12.7937	1.245	0.9242	8
82	2	1	0	13	2	102.510	0.99007	0	0	12.7937	1.245	0.9382	8
83	2	2	2	6	1	102.847	0.98530	0	0	12.7273	1.145	0.9517	8
84	2	2	2	6	2	103.205	0.98530	0	0	12.7273	1.145	0.9661	8
85	2	3	1	0	1	103.802	0.97882	0	0	77.6082	1.098	0.9903	8
86	2	3	1	0	2	104.166	0.97882	0	0	77.6082	1.098	1.0051	8
87	2	0	0	14	1	105.090	0.97033	0	0	14.5407	1.147	1.0432	2
88	2	3	1	2	1	105.325	0.96881	0	0	2.9088	1.136	1.0530	16
89	2	0	0	14	2	105.463	0.97033	0	0	14.5407	1.147	1.0588	2
90	2	3	1	2	2	105.699	0.96881	0	0	2.9088	1.136	1.0687	16
91	2	3	0	5	1	105.990	0.96456	0	0	74.6228	1.217	1.0810	8
92	2	3	0	5	2	106.369	0.96456	0	0	74.6228	1.217	1.0971	8
93	1	3	1	0	1	107.787	0.95341	67	59	14.9124	0.372	1.8680	24
94	1	3	1	0	2	108.178	0.95341	31	27	14.9124	0.372	1.8854	24
95	2	3	1	4	1	109.966	0.94054	0	0	6.4437	1.174	1.2559	16
96	2	3	1	4	2	110.373	0.94054	0	0	6.4437	1.174	1.2747	16
97	2	2	1	11	1	113.413	0.92153	0	0	20.5765	1.272	1.4202	16
98	2	2	2	8	1	113.728	0.91987	0	0	8.5496	1.169	1.4360	8
99	2	2	1	11	2	113.848	0.92153	0	0	20.5765	1.272	1.4419	16
100	2	2	2	8	2	114.166	0.91987	0	0	8.5496	1.169	1.4579	8
101	2	2	0	12	1	114.923	0.91371	0	0	13.4558	1.333	1.4966	8
102	2	2	0	12	2	115.370	0.91371	0	0	13.4558	1.333	1.5197	8
103	2	3	0	7	1	115.455	0.91102	0	0	8.0484	1.255	1.5242	8
104	1	3	1	1	1	115.850	0.90904	0	0	1.0240	0.201	2.2429	24
105	2	3	0	7	2	115.907	0.91102	0	0	8.0484	1.255	1.5479	8
106	1	3	1	1	2	116.306	0.90904	0	0	1.0240	0.201	2.2677	24



付表5. 第三章 Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>を析出させたTi-52.0at.%Niの25℃で測定した粉末X線回折パターンのRietveld法による解析結果. 各種フィッティングパラメータの値.

No.	A	$\sigma$	
1	0.626616	0.148067	Zero-point shift, Z
2	-0.176631	0.131563	Specimen-displacement parameter, Ds
3	-0.488065	2.217278E-04	Specimen-transparency parameter, Ts
4	62.1297	3.294617E-02	Background parameter, b1
5	-8.33555	7.238908E-02	Background parameter, b2
6	1.95674	0.102705	Background parameter, b3
7	2.57914	0.160172	Background parameter, b4
8	-6.70528	0.237292	Background parameter, b5
9	2.57670	0.269247	Background parameter, b6
10	4.77505	0.292662	Background parameter, b7
11	-2.49606	0.355657	Background parameter, b8
16	6.192385E-04	2.369136E-05	Scale factor, s
17	-0.198123	2.996436E-03	Gaussian FWHM parameter, U
18	7.670417E-02	3.068938E-03	Gaussian FWHM parameter, V
19	2.039012E-03	7.463392E-04	Gaussian FWHM parameter, W
20	0.000000E+00		Scherrer coefficient for Gaussian broadening, P
21	-0.256652	2.072063E-02	Lorentzian Scherrer broadening X
22	2.111515E-02	1.707833E-02	Anisotropic Scherrer broadening, X <sub>e</sub>
23	0.860271	2.639390E-02	Strain broadening, Y
24	0.000000E+00		Anisotropic strain broadening, Y <sub>e</sub>
25	0.288901	6.269079E-04	Asymmetry parameter, A <sub>s</sub>
28	0.257391	2.468947E-02	Preferred-orientation parameter, p1
29	1.51949	6.163640E-10	Preferred-orientation parameter, p2
30	3.01453	3.809487E-02	Lattice parameter, a
31	3.01453	3.809487E-02	Lattice parameter, b
32	3.01453	3.809487E-02	Lattice parameter, c
33	90.0000		Lattice parameter, alpha
34	90.0000		Lattice parameter, beta
35	90.0000		Lattice parameter, gamma
36	0.000000E+00		Overall isotropic thermal parameter, Q
37	1.00000		Ti Occupation factor, g
38	0.000000E+00		Fractional coordinate, x
39	0.000000E+00		Fractional coordinate, y
40	0.000000E+00		Fractional coordinate, z
41	0.800000		Isotropic thermal parameter, B
42	1.00000		Ni Occupation factor, g
43	0.500000		Fractional coordinate, x
44	0.500000		Fractional coordinate, y
45	0.500000		Fractional coordinate, z
46	0.800000		Isotropic thermal parameter, B
47	7.327108E-06	4.980328E-07	Scale factor, s
48	0.153304	9.903340E-04	Gaussian FWHM parameter, U
49	-7.471860E-02	9.586607E-04	Gaussian FWHM parameter, V
50	7.066517E-03	2.336230E-04	Gaussian FWHM parameter, W
51	0.000000E+00		Scherrer coefficient for Gaussian broadening, P
52	1.80933	7.318168E-03	Lorentzian Scherrer broadening X
53	0.300885	4.606070E-03	Anisotropic Scherrer broadening, X <sub>e</sub>
54	-4.97506	1.754250E-02	Strain broadening, Y
55	0.000000E+00		Anisotropic strain broadening, Y <sub>e</sub>
56	0.127673	2.006268E-03	Asymmetry parameter, A <sub>s</sub>



59	1.31483	0.156597	Preferred-orientation parameter, p1
60	1.33730	3.160907E-05	Preferred-orientation parameter, p2
61	13.5431	0.170887	Lattice parameter, a
62	4.39800	5.570170E-02	Lattice parameter, b
63	4.37090	5.505491E-02	Lattice parameter, c
64	90.0000		Lattice parameter, alpha
65	90.0000		Lattice parameter, beta
66	90.0000		Lattice parameter, gamma
67	0.000000E+00		Overall isotropic thermal parameter, Q
68	1.00000		Ni (1) Occupation factor, g
69	0.299705	4.911005E-03	Fractional coordinate, x
70	0.231653	3.681740E-02	Fractional coordinate, y
71	0.250000		Fractional coordinate, z
72	0.800000		Isotropic thermal parameter, B
73	1.00000		Ni (2) Occupation factor, g
74	0.000000E+00		Fractional coordinate, x
75	0.725887	7.442208E-02	Fractional coordinate, y
76	0.250000		Fractional coordinate, z
77	0.800000		Isotropic thermal parameter, B
78	1.00000		Ti Occupation factor, g
79	0.106304	4.231273E-03	Fractional coordinate, x
80	0.226903	5.773538E-02	Fractional coordinate, y
81	0.250000		Fractional coordinate, z
82	0.800000		Isotropic thermal parameter, B



付表6. 第三章Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>を析出させたTi-52.0at.%Niの25℃で測定した粉末X線回折パターンのRietveld法による解析結果. 各反射の指数とプロファイルパラメータの値.

No.	Phase	k	l	Code	2θ	d	I <sub>obs</sub>	I <sub>cal</sub>	F	POF	FWHM	m	
1	2	3	1	1	1	35.084	2.55562	158	55	8.3833	1.173	0.5653	8
2	2	3	1	1	2	35.174	2.55562	75	27	8.3833	1.173	0.5614	8
3	2	5	1	0	1	39.022	2.30632	674	534	44.5189	1.010	0.2110	4
4	2	5	1	0	2	39.123	2.30632	304	264	44.5189	1.010	0.2058	4
5	2	6	0	0	1	39.907	2.25719	159	161	35.5404	1.002	0.1448	2
6	2	6	0	0	2	40.010	2.25719	78	80	35.5404	1.002	0.1420	2
7	2	0	2	0	1	41.010	2.19900	11888	12232	316.5851	1.015	0.1549	2
8	2	0	2	0	2	41.116	2.19900	5894	6048	316.5851	1.015	0.1523	2
9	2	0	0	2	1	41.276	2.18545	15464	15735	327.3889	1.269	0.3846	2
10	2	0	0	2	2	41.383	2.18545	7659	7798	327.3889	1.269	0.3808	2
11	1	1	1	0	1	42.368	2.13159	100000	102848	31.8113	0.442	0.1519	12
12	1	1	1	0	2	42.478	2.13159	49354	50806	31.8113	0.442	0.1503	12
13	2	2	2	0	1	43.221	2.09148	61	63	16.8030	1.017	0.1156	4
14	2	2	2	0	2	43.334	2.09148	31	31	16.8030	1.017	0.1142	4
15	2	2	0	2	1	43.476	2.07982	62	62	15.4781	1.258	0.3038	4
16	2	2	0	2	2	43.589	2.07982	31	31	15.4781	1.258	0.3004	4
17	2	5	1	1	1	44.374	2.03978	44706	44126	310.2173	1.125	0.1839	8
18	2	5	1	1	2	44.490	2.03978	22187	21820	310.2173	1.125	0.1815	8
19	2	0	2	1	1	46.173	1.96440	1808	1422	81.5096	1.132	0.1567	4
20	2	0	2	1	2	46.294	1.96440	1044	703	81.5096	1.132	0.1551	4
21	2	1	1	2	1	46.865	1.93701	3	2	2.1656	1.263	0.2215	8
22	2	1	1	2	2	46.988	1.93701	2	1	2.1656	1.263	0.2190	8
23	2	2	2	1	1	48.194	1.88662	0	3	2.7297	1.130	0.1547	8
24	2	2	2	1	2	48.322	1.88662	0	1	2.7297	1.130	0.1562	8
25	2	4	2	0	1	49.377	1.84418	134	21	11.2704	1.016	0.1684	4
26	2	4	2	0	2	49.508	1.84418	55	11	11.2704	1.016	0.1699	4
27	2	4	0	2	1	49.607	1.83616	181	26	11.5003	1.224	0.1711	4
28	2	4	0	2	2	49.738	1.83616	103	13	11.5003	1.224	0.1726	4
29	2	3	1	2	1	50.805	1.79565	30	7	4.3251	1.243	0.1848	8
30	2	3	1	2	2	50.940	1.79565	10	4	4.3251	1.243	0.1863	8
31	2	7	1	0	1	51.565	1.77095	1	0	1.7024	1.007	0.1934	4
32	2	7	1	0	2	51.702	1.77095	0	0	1.7024	1.007	0.1949	4
33	1	1	1	1	1	52.537	1.74044	0	167	2.5333	0.273	0.3138	8
34	1	1	1	1	2	52.678	1.74044	0	83	2.5333	0.273	0.3167	8
35	2	4	2	1	1	53.916	1.69913	0	2	2.6354	1.114	0.2199	8
36	2	4	2	1	2	54.061	1.69913	0	1	2.6354	1.114	0.2215	8
37	2	8	0	0	1	54.131	1.69289	0	42	25.0200	1.002	0.2223	2
38	2	8	0	0	2	54.277	1.69289	7	21	25.0200	1.002	0.2240	2
39	2	7	1	1	1	55.978	1.64134	179	299	33.0051	1.090	0.2431	8
40	2	7	1	1	2	56.129	1.64134	102	148	33.0051	1.090	0.2448	8
41	2	5	1	2	1	58.099	1.58636	458	347	35.1350	1.209	0.2671	8
42	2	5	1	2	2	58.257	1.58636	226	171	35.1350	1.209	0.2688	8
43	2	6	2	0	1	58.555	1.57510	108	83	26.8587	1.013	0.2722	4
44	2	6	2	0	2	58.714	1.57510	52	41	26.8587	1.013	0.2740	4
45	2	6	0	2	1	58.759	1.57010	126	102	27.6375	1.183	0.2745	4
46	2	6	0	2	2	58.920	1.57010	60	51	27.6375	1.183	0.2764	4
47	2	0	2	2	1	59.593	1.55012	9762	8413	250.9628	1.215	0.2840	4
48	2	0	2	2	2	59.756	1.55012	4834	4157	250.9628	1.215	0.2859	4
49	2	2	2	2	1	61.297	1.51103	50	43	13.1226	1.212	0.3036	8
50	2	2	2	2	2	61.466	1.51103	25	21	13.1226	1.212	0.3055	8
51	1	2	0	0	1	61.467	1.50726	25125	21590	25.0641	0.675	0.4874	6
52	1	2	0	0	2	61.636	1.50726	12428	10677	25.0641	0.675	0.4908	6
53	2	6	2	1	1	62.640	1.48182	10	9	6.3190	1.094	0.3191	8



54	2	6	2	1	2	62.814	1.48182	5	4	6.3190	1.094	0.3211	8
55	2	1	3	0	1	63.808	1.45749	3	2	5.0665	1.016	0.3327	4
56	2	1	3	0	2	63.986	1.45749	1	1	5.0665	1.016	0.3348	4
57	2	9	1	0	1	65.506	1.42376	0	0	1.6077	1.006	0.3528	4
58	2	9	1	0	2	65.689	1.42376	0	0	1.6077	1.006	0.3549	4
59	2	4	2	2	1	66.257	1.40942	29	19	9.4558	1.196	0.3617	8
60	2	4	2	2	2	66.443	1.40942	13	9	9.4558	1.196	0.3639	8
61	2	3	3	0	1	67.069	1.39432	13	9	10.1673	1.017	0.3715	4
62	2	3	3	0	2	67.258	1.39432	7	4	10.1673	1.017	0.3737	4
63	2	1	3	1	1	67.712	1.38264	54	34	13.6109	1.092	0.3792	8
64	2	1	3	1	2	67.903	1.38264	26	17	13.6109	1.092	0.3815	8
65	2	7	1	2	1	68.088	1.37591	1	0	1.3605	1.173	0.3838	8
66	2	1	1	3	1	68.090	1.37589	63	43	14.2368	1.275	0.3838	8
67	2	7	1	2	2	68.281	1.37591	0	0	1.3605	1.173	0.3861	8
68	2	1	1	3	2	68.282	1.37589	31	21	14.2368	1.275	0.3862	8
69	2	10	0	0	1	69.328	1.35431	3095	2019	223.4046	1.002	0.3990	2
70	2	9	1	1	1	69.361	1.35375	23	15	9.4455	1.067	0.3994	8
71	2	10	0	0	2	69.525	1.35431	1507	998	223.4046	1.002	0.4014	2
72	2	9	1	1	2	69.558	1.35375	12	8	9.4455	1.067	0.4018	8
73	1	2	1	0	1	69.691	1.34814	405	288	1.9438	0.482	0.6565	24
74	1	2	1	0	2	69.890	1.34814	199	143	1.9438	0.482	0.6606	24
75	2	8	2	0	1	70.091	1.34143	44	30	19.2857	1.011	0.4084	4
76	2	8	0	2	1	70.277	1.33833	62	42	21.4548	1.145	0.4107	4
77	2	8	2	0	2	70.291	1.34143	22	15	19.2857	1.011	0.4109	4
78	2	8	0	2	2	70.477	1.33833	31	21	21.4548	1.145	0.4132	4
79	2	3	3	1	1	70.883	1.32837	5	3	4.3747	1.090	0.4183	8
80	2	3	3	1	2	71.085	1.32837	2	2	4.3747	1.090	0.4208	8
81	2	3	1	3	1	71.252	1.32238	14	9	6.7968	1.264	0.4229	8
82	2	3	1	3	2	71.457	1.32238	7	4	6.7968	1.264	0.4255	8
83	2	5	3	0	1	73.375	1.28928	663	531	84.7330	1.016	0.4499	4
84	2	5	3	0	2	73.588	1.28928	350	262	84.7330	1.016	0.4526	4
85	2	8	2	1	1	73.834	1.28239	23	17	10.6271	1.075	0.4558	8
86	2	8	2	1	2	74.048	1.28239	11	9	10.6271	1.075	0.4585	8
87	2	6	2	2	1	74.143	1.27781	91	73	20.8650	1.173	0.4598	8
88	2	6	2	2	2	74.359	1.27781	44	36	20.8650	1.173	0.4626	8
89	2	5	3	1	1	77.057	1.23660	6337	5267	190.6285	1.082	0.4982	8
90	2	5	3	1	2	77.284	1.23660	3155	2605	190.6285	1.082	0.5013	8
91	2	5	1	3	1	77.415	1.23177	8409	6920	204.5732	1.244	0.5031	8
92	1	2	1	1	1	77.497	1.23068	21781	18300	20.5468	0.330	0.8261	24
93	2	5	1	3	2	77.644	1.23177	4163	3423	204.5732	1.244	0.5062	8
94	1	2	1	1	2	77.725	1.23068	10801	9053	20.5468	0.330	0.8312	24
95	2	0	2	3	1	78.722	1.21457	289	237	54.1745	1.248	0.5209	4
96	2	1	3	2	1	78.877	1.21257	3	2	3.9653	1.168	0.5230	8
97	2	0	2	3	2	78.955	1.21457	142	117	54.1745	1.248	0.5241	4
98	2	1	3	2	2	79.111	1.21257	1	1	3.9653	1.168	0.5262	8
99	2	2	2	3	1	80.230	1.19549	1	1	2.0599	1.247	0.5418	8
100	2	9	1	2	1	80.436	1.19294	0	0	1.6405	1.141	0.5447	8
101	2	2	2	3	2	80.470	1.19549	0	0	2.0599	1.247	0.5452	8
102	2	9	1	2	2	80.677	1.19294	0	0	1.6405	1.141	0.5481	8
103	2	11	1	0	1	81.036	1.18561	1	1	3.8634	1.005	0.5532	4
104	2	11	1	0	2	81.280	1.18561	1	0	3.8634	1.005	0.5566	4
105	2	3	3	2	1	81.885	1.17546	13	11	8.7989	1.164	0.5653	8
106	2	3	3	2	2	82.132	1.17546	6	5	8.7989	1.164	0.5688	8
107	2	7	3	0	1	82.483	1.16845	1	1	3.5308	1.015	0.5739	4
108	2	7	3	0	2	82.732	1.16845	0	0	3.5308	1.015	0.5775	4
109	2	10	2	0	1	83.822	1.15316	2260	1947	180.2059	1.010	0.5935	4
110	2	10	0	2	1	83.998	1.15119	2710	2301	186.5581	1.116	0.5961	4
111	2	10	2	0	2	84.078	1.15316	1132	964	180.2059	1.010	0.5972	4
112	2	10	0	2	2	84.254	1.15119	1332	1139	186.5581	1.116	0.5999	4

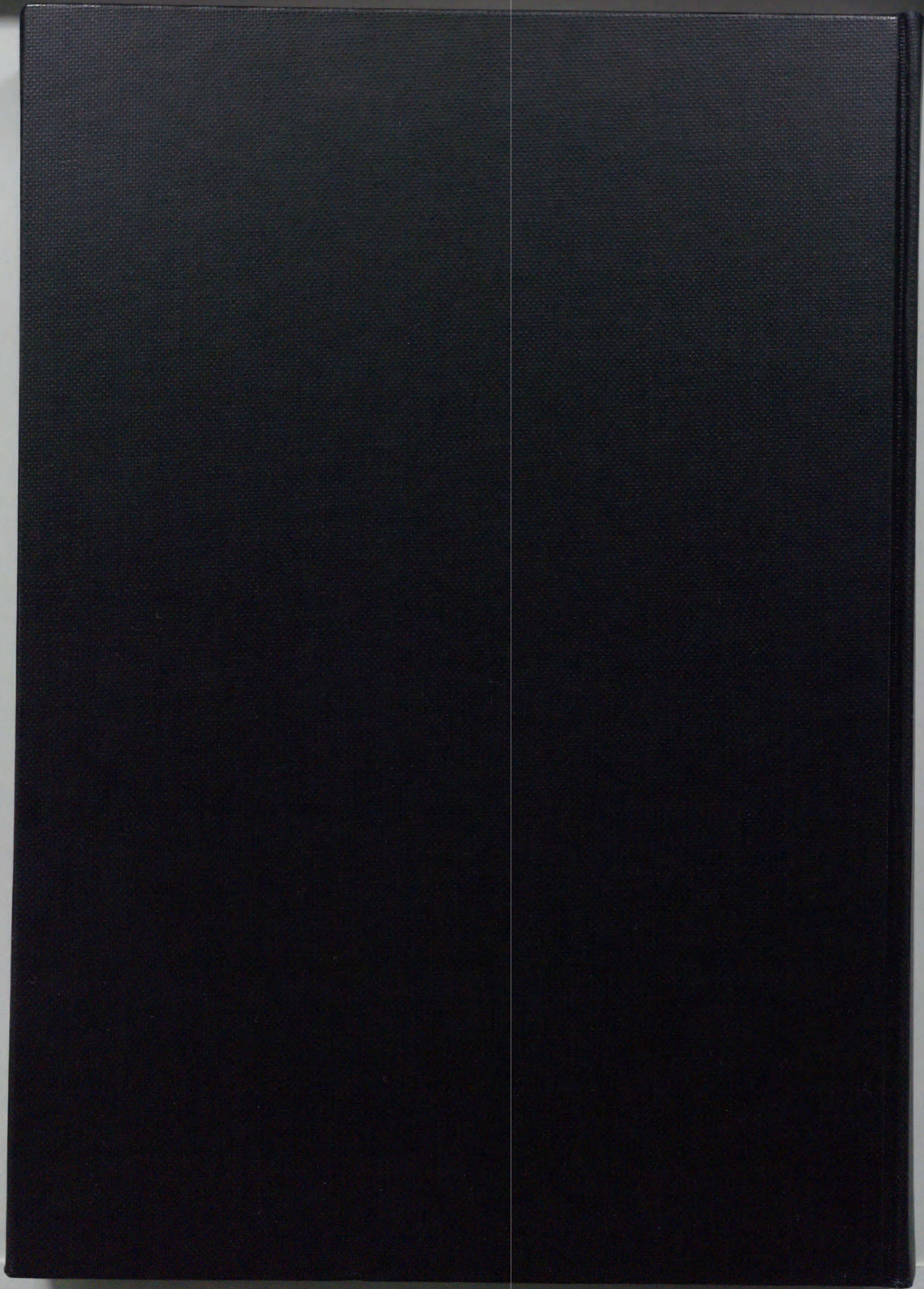


113	2	11	1	1	1	84.624	1.14426	114	96	27.9079	1.051	0.6054	8
114	2	8	2	2	1	84.717	1.14325	48	41	17.3913	1.148	0.6068	8
115	2	4	2	3	1	84.718	1.14324	1	1	2.4748	1.236	0.6068	8
116	2	11	1	1	2	84.883	1.14426	56	48	27.9079	1.051	0.6092	8
117	2	8	2	2	2	84.977	1.14325	23	20	17.3913	1.148	0.6106	8
118	2	4	2	3	2	84.978	1.14324	1	0	2.4748	1.236	0.6107	8
119	2	7	3	1	1	86.060	1.12881	73	62	22.4686	1.073	0.6271	8
120	2	12	0	0	1	86.081	1.12860	45	38	36.4137	1.002	0.6274	2
121	2	7	3	1	2	86.326	1.12881	36	31	22.4686	1.073	0.6311	8
122	2	12	0	0	2	86.347	1.12860	22	19	36.4137	1.002	0.6314	2
123	2	7	1	3	1	86.410	1.12513	77	68	21.9897	1.219	0.6324	8
124	2	7	1	3	2	86.678	1.12513	38	33	21.9897	1.219	0.6365	8
125	2	10	2	1	1	87.392	1.11501	334	270	47.3806	1.061	0.6476	8
126	2	10	2	1	2	87.664	1.11501	158	134	47.3806	1.061	0.6519	8
127	2	5	3	2	1	87.842	1.11045	773	662	71.3150	1.153	0.6547	8
128	2	5	3	2	2	88.117	1.11045	380	328	71.3150	1.153	0.6590	8
129	2	0	4	0	1	88.946	1.09950	784	687	155.7120	1.015	0.6722	2
130	2	0	4	0	2	89.226	1.09950	389	340	155.7120	1.015	0.6766	2
131	2	0	0	4	1	89.646	1.09273	1316	1141	180.1066	1.269	0.6834	2
132	2	0	0	4	2	89.929	1.09273	654	566	180.1066	1.269	0.6880	2
133	2	2	4	0	1	90.429	1.08529	7	6	10.2274	1.016	0.6962	4
134	2	2	4	0	2	90.716	1.08529	4	3	10.2274	1.016	0.7009	4
135	2	2	0	4	1	91.129	1.07877	5	4	7.3862	1.268	0.7077	4
136	2	2	0	4	2	91.419	1.07877	2	2	7.3862	1.268	0.7126	4
137	2	6	2	3	1	92.140	1.06956	2	2	3.7275	1.219	0.7247	8
138	2	6	2	3	2	92.436	1.06956	1	1	3.7275	1.219	0.7297	8
139	2	0	4	1	1	92.506	1.06628	554	459	89.0239	1.069	0.7309	4
140	1	2	2	0	1	92.560	1.06580	8600	7073	17.3154	0.442	1.1921	12
141	2	0	4	1	2	92.804	1.06628	273	228	89.0239	1.069	0.7359	4
142	1	2	2	0	2	92.859	1.06580	4242	3506	17.3154	0.442	1.2002	12
143	2	1	1	4	1	93.534	1.05725	0	0	1.0885	1.279	0.7485	8
144	2	1	1	4	2	93.837	1.05725	0	0	1.0885	1.279	0.7538	8
145	2	2	4	1	1	93.991	1.05330	1	1	3.2023	1.070	0.7565	8
146	2	2	4	1	2	94.297	1.05330	1	1	3.2023	1.070	0.7618	8
147	2	9	3	0	1	94.371	1.05007	2	1	4.9464	1.013	0.7631	4
148	2	9	3	0	2	94.678	1.05007	1	1	4.9464	1.013	0.7685	4
149	2	4	4	0	1	94.883	1.04574	3	2	6.6297	1.017	0.7722	4
150	2	4	4	0	2	95.194	1.04574	1	1	6.6297	1.017	0.7777	4
151	2	11	1	2	1	95.316	1.04214	1	1	3.0763	1.115	0.7799	8
152	2	4	0	4	1	95.586	1.03991	5	4	7.9804	1.258	0.7847	4
153	2	11	1	2	2	95.629	1.04214	1	1	3.0763	1.115	0.7855	8
154	2	4	0	4	2	95.900	1.03991	3	2	7.9804	1.258	0.7904	4
155	2	3	1	4	1	96.511	1.03238	1	1	2.7626	1.272	0.8015	8
156	2	7	3	2	1	96.755	1.03042	1	1	2.9236	1.139	0.8060	8
157	2	1	3	3	1	96.756	1.03041	10	8	7.9756	1.215	0.8060	8
158	2	3	1	4	2	96.831	1.03238	1	1	2.7626	1.272	0.8074	8
159	2	7	3	2	2	97.076	1.03042	1	1	2.9236	1.139	0.8119	8
160	2	1	3	3	2	97.077	1.03041	5	4	7.9756	1.215	0.8119	8
161	2	9	3	1	1	97.951	1.02102	11	9	8.8601	1.063	0.8282	8
162	2	10	2	2	1	98.096	1.01989	3373	2822	153.6843	1.125	0.8310	8
163	2	9	3	1	2	98.278	1.02102	5	4	8.8601	1.063	0.8344	8
164	2	9	1	3	1	98.304	1.01829	15	12	9.9195	1.192	0.8349	8
165	2	10	2	2	2	98.425	1.01989	1671	1402	153.6843	1.125	0.8372	8
166	2	4	4	1	1	98.467	1.01704	3	3	4.8775	1.069	0.8380	8
167	2	9	1	3	2	98.634	1.01829	7	6	9.9195	1.192	0.8412	8
168	2	4	4	1	2	98.798	1.01704	2	1	4.8775	1.069	0.8443	8
169	2	13	1	0	1	98.902	1.01373	2	2	5.7118	1.005	0.8463	4
170	2	13	1	0	2	99.235	1.01373	1	1	5.7118	1.005	0.8527	4
171	2	3	3	3	1	99.753	1.00735	3	2	4.7103	1.212	0.8628	8



172	2	3	3	3	2	100.092	1.00735	1	1	4.7103	1.212	0.8694	8
173	1	2	2	1	1	100.094	1.00484	26	20	1.1763	0.314	1.4149	24
174	1	3	0	0	1	100.094	1.00484	14	11	1.1763	0.675	1.4064	6
175	2	12	2	0	1	100.198	1.00408	20	16	30.7920	1.008	0.8715	4
176	2	12	0	2	1	100.376	1.00278	11	9	31.0864	1.094	0.8750	4
177	1	2	2	1	2	100.434	1.00484	8	6	1.1763	0.314	1.4255	24
178	1	3	0	0	2	100.434	1.00484	4	3	1.1763	0.675	1.4170	6
179	2	12	2	0	2	100.539	1.00408	2	2	30.7920	1.008	0.8783	4
180	2	12	0	2	2	100.718	1.00278	1	1	31.0864	1.094	0.8818	4
181	2	6	4	0	1	102.387	0.98847	0	0	11.3930	1.016	0.9156	4
182	2	13	1	1	1	102.524	0.98752	0	0	26.3678	1.041	0.9185	8
183	2	5	1	4	1	102.528	0.98749	0	0	20.8672	1.259	0.9185	8
184	2	8	2	3	1	102.620	0.98685	0	0	8.2649	1.198	0.9205	8
185	2	6	4	0	2	102.742	0.98847	0	0	11.3930	1.016	0.9230	4
186	2	13	1	1	2	102.880	0.98752	0	0	26.3678	1.041	0.9259	8
187	2	5	1	4	2	102.883	0.98749	0	0	20.8672	1.259	0.9259	8
188	2	8	2	3	2	102.977	0.98685	0	0	8.2649	1.198	0.9279	8
189	2	6	0	4	1	103.105	0.98354	0	0	12.7205	1.243	0.9306	4
190	2	0	4	2	1	103.301	0.98220	0	0	133.7399	1.132	0.9347	4
191	2	6	0	4	2	103.464	0.98354	0	0	12.7205	1.243	0.9381	4
192	2	0	4	2	2	103.661	0.98220	0	0	133.7399	1.132	0.9423	4
193	2	12	2	1	1	103.837	0.97859	0	0	5.2220	1.050	0.9460	8
194	2	0	2	4	1	103.840	0.97857	0	0	149.5239	1.263	0.9461	4
195	2	12	2	1	2	104.201	0.97859	0	0	5.2220	1.050	0.9538	8
196	2	0	2	4	2	104.205	0.97857	0	0	149.5239	1.263	0.9539	4
197	2	2	4	2	1	104.829	0.97203	0	0	8.1969	1.133	0.9674	8
198	2	2	4	2	2	105.200	0.97203	0	0	8.1969	1.133	0.9755	8
199	2	2	2	4	1	105.373	0.96851	0	0	6.3705	1.263	0.9793	8
200	2	14	0	0	1	105.550	0.96737	0	0	11.5277	1.002	0.9832	2
201	2	2	2	4	2	105.747	0.96851	0	0	6.3705	1.263	0.9876	8
202	2	5	3	3	1	105.838	0.96553	0	0	138.7983	1.202	0.9896	8
203	2	14	0	0	2	105.925	0.96737	0	0	11.5277	1.002	0.9915	2
204	2	6	4	1	1	106.059	0.96412	0	0	5.5266	1.065	0.9945	8
205	2	5	3	3	2	106.216	0.96553	0	0	138.7983	1.202	0.9980	8
206	2	6	4	1	2	106.438	0.96412	0	0	5.5266	1.065	1.0030	8
207	1	3	1	0	1	107.809	0.95328	67	60	14.9095	0.525	1.6706	24
208	1	3	1	0	2	108.200	0.95328	31	28	14.9095	0.525	1.6851	24
209	2	9	3	2	1	108.945	0.94648	0	0	5.1897	1.123	1.0613	8
210	2	9	3	2	2	109.345	0.94648	0	0	5.1897	1.123	1.0709	8
211	2	4	4	2	1	109.486	0.94331	0	0	6.5413	1.130	1.0743	8
212	2	11	3	0	1	109.572	0.94281	0	0	7.2203	1.012	1.0764	4
213	2	4	4	2	2	109.890	0.94331	0	0	6.5413	1.130	1.0842	8
214	2	11	3	0	2	109.977	0.94281	0	0	7.2203	1.012	1.0863	4
215	2	4	2	4	1	110.044	0.94009	0	0	7.7089	1.255	1.0880	8
216	2	4	2	4	2	110.452	0.94009	0	0	7.7089	1.255	1.0980	8
217	2	7	1	4	1	111.851	0.92995	0	0	0.7682	1.242	1.1334	8
218	2	7	1	4	2	112.273	0.92995	0	0	0.7682	1.242	1.1444	8
219	2	8	4	0	1	113.308	0.92209	0	0	11.1009	1.016	1.1717	4
220	2	11	3	1	1	113.398	0.92161	0	0	16.8184	1.054	1.1741	8
221	2	8	4	0	2	113.742	0.92209	0	0	11.1009	1.016	1.1833	4
222	2	13	1	2	1	113.778	0.91961	0	0	5.1566	1.095	1.1843	8
223	2	11	1	3	1	113.779	0.91961	0	0	17.9437	1.167	1.1843	8
224	2	11	3	1	2	113.832	0.92161	0	0	16.8184	1.054	1.1858	8
225	2	8	0	4	1	114.072	0.91808	0	0	16.7603	1.224	1.1923	4
226	2	13	1	2	2	114.216	0.91961	0	0	5.1566	1.095	1.1962	8
227	2	11	1	3	2	114.217	0.91961	0	0	17.9437	1.167	1.1963	8
228	2	8	0	4	2	114.512	0.91808	0	0	16.7603	1.224	1.2044	4







inches  
1 2 3 4 5 6 7 8  
cm  
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

