

氏名(本籍)	おん だ てつ ひこ 音 田 哲 彦 (群 馬 県)		
学位の種類	博 士 (工 学)		
学位記番号	博 乙 第 1,080 号		
学位授与年月日	平 成 7 年 3 月 23 日		
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
審査研究科	工 学 研 究 科		
学位論文題目	合金およびセラミックスにおけるマルテンサイト変態の電子顕微鏡による研究		
主査	筑波大学教授	工学博士	大塚和弘
副査	筑波大学教授	理学博士	浅野肇
副査	筑波大学併任教授	理学博士	板東義雄
副査	筑波大学教授	理学博士	鈴木哲郎
副査	帝京大学助教授	理学博士	大庭卓也

論 文 の 要 旨

マルテンサイト変態は固相中における1次無拡散変態の総称で、ある領域の原子が協力的な変位をすることにより、相変態を行うため、形状記憶効果や超弾性のような興味深い性質を示し、アクチュエータやパイプ継手等新しい機能材料開発との係わりで関心を集めている相変態である。マルテンサイト変態はこれまで主に金属材料で研究されてきたが、強誘電体等セラミックス材料でも同様の変態が観察され、研究の対象が広がりつつある。本研究は、以下に示す各種合金及びセラミックスにおける相変態組織を主に電子顕微鏡の手法を用いて研究し、変態機構の理解を深めようとしたものである。一口に電子顕微鏡技術といっても、通常電子顕微鏡法、高分解能電子顕微鏡法、分析電子顕微鏡法と各種あるが、以下では目的に応じてこれらの最適の手法を駆使し、研究を行っている。

第Ⅰ章は全体に対する緒言であり、マルテンサイト変態、マルテンサイト変態の現象論、双晶変形理論及び電子顕微鏡像のコントラスト理論について、その概要を述べている。

第Ⅱ章は、Ti-Ni合金におけるマルテンサイトの電子顕微鏡による研究成果をまとめたものである。この研究ではマルテンサイト中の双晶の役割と双晶境界構造の解析に焦点を絞って研究を行っている。まず通常電子顕微鏡法を用いて、双晶の種類、幅の比、幅等について詳細な観察及び解析を行い、往來どうり〈011〉第2種双晶が格子不変変形であることを確認すると共に、{111}第1種双晶も多結晶試料では格子不変変形になりうることを指摘している。更に今回初めて{100}複合双晶を見出し、双晶要素を決定すると共に、shuffle機構も明らかにした。次に高分解能電子顕微鏡を用いて非整数指数を持つ〈011〉第2種双晶界面構造の解析を行った。問題は、非整数指数を持つ第2種双晶

界面が、整数界面の ledge と step からなるか否かにある。残念ながら最も有効な η_1 方向（双晶シア方向）からの高分解能像は得られていないが、種々な方向からの観察結果を総合すると、双晶界面に ledge と step は存在しておらず、むしろ界面がある幅をもって弾性的に歪むことにより、非整数界面が実現されていると結論された。

第Ⅲ章は、 $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{20}$ 共晶合金の組成と組織を分析電子顕微鏡と高分解能電子顕微鏡によって明らかにしたものである。 Ti-Ni-Nb 合金は温度ヒステリシスの大きなパイプ継手用形状記憶合金として重要で、最近若者の属する研究室では、 $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{20}$ 合金が共晶組織を持つことを見出したが、組織が細かく X 線マイクロアナライザー法で、共晶組織の組成分析を行うことは不可能であった。本研究では、分析電子顕微鏡の EDS (energy dispersive spectroscopy) 法を用いることにより、共晶組織の α 相 (B2) と β 相 (bcc) の組成を決定することができた。更に通常電子顕微鏡法及び高分解能電子顕微鏡法を用いて、以下の点を明らかにした。両相は $(100) \alpha \parallel (100) \beta$, $(010) \alpha \parallel (010) \beta$, $(001) \alpha \parallel (001) \beta$ という簡単な方位関係を持ち、 $\{011\}$ 面に近い界面をもって lamellar 状に現れる。又界面には 2.6 nm 間隔で misfit dislocations が観察されたが、0-lattice 理論による解析と上記転移の消滅則から misfit dislocations の Burgers vectors を決定することができた。更に高分解能電子顕微鏡によってもこれらの misfit dislocations 及び steps の存在を確認することができた。

第Ⅳ章は強誘電体 PZT に関する研究成果をまとめたものである。PZT は $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ の略で、アクチュエータ用強誘電体として強い関心を集めている材料である。大略 50 at% Pb より上では立方晶—正方晶変態が起こり、これより下の組成領域では立方晶—菱面体晶変態を起こし、正方晶相と菱面体晶相の間には MPB (morphotropic boundary) が存在し、両相間の変態が起こるとされている。一般にセラミックスは圧粉と焼結の過程によって作られるが、これは非平衡相なので、精密な物性研究には単結晶が必要であるが、PZT は単結晶作製が極めて困難なため、これまで単結晶を用いた研究は極めて少ない。著者等は種々な工夫を施すことにより、2-4 mm 角の単結晶作製に成功し、誘電率測定、格子定数測定、電子顕微鏡観察等を行うことができた。又高分解能電子顕微鏡観察より、双晶境界の幅を測定し、数原子程度という結果を得た。これは磁性体の双晶界面の幅よりずっと小さなものであるが、磁性体の場合は、スピンの向きが急激に変わると変換エネルギーが大幅に増すのに、誘電体の場合はそのような制約がないことを考えると適当な結果と考えられる。光学顕微鏡及び電子顕微鏡によるドメインの動的観察の結果、温度の低下に伴ってドメインが細分化していくという興味深い結果がえられた。これは、温度変化に伴う歪エネルギーの増大を阻止するためとして良く理解できる。MPB 境界近傍の組成を持つ試料を用いて、電子顕微鏡内での加熱冷却実験を行ったが、菱面体晶—正方晶変態は観察されなかった。このことは、MPB 境界の傾きが存在しないか、存在しても極めて小さいことを意味している。次に単結晶試料と粉末法による試料を比較したところ以下のような興味深い結果が得られた。キュリー点は単結晶のほうが低く、格子定数の a 軸は高温相、低温相共単結晶のほうが大きいという結果が得られた。前者は両者の自由エネルギーに比較、後者は粒界の拘束という観点から説明された。組織に関しては、一般に粉末法による試料のほうが組織が細かく、かつ複雑であった。その理由は、粒界からの拘束を考慮すれば良く理解できる。

審 査 の 要 旨

上述したように、対象は合金からセラミックス迄多岐に亘るが、通常電子顕微鏡法、高分解能電子顕微鏡法、分析電子顕微鏡法等各種の電子顕微鏡法を十分に駆使して、多くの重要な知見を得ている。総じて合金及びセラミックスにおけるマルテンサイト変態の理解に対して重要な貢献をしたと評価できる。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。