

# Ag-Zn-Al 合金のマルテンサイト変態に 及ぼす合金規則度の影響

## 学位論文内容の要旨

合金の形状記憶効果がマルテンサイト変態に伴って生じる現象であることは、よく知られている。貴金属基合金は形状記憶材料としての実用化が期待されている合金であるが、その動作温度は時効処理によって著しく変化する。このような動作温度変化すなわちマルテンサイト変態温度の変化は合金の微細組織の変化によって生じるものであるが、その変化を定量的に評価することは実用上極めて重要な問題である。この変化を与える原因として合金規則度が重要であることはしばしば指摘されているが、いずれの合金系においても規則度の影響を調べた研究は非常に少ない。規則度の制御が難しかったことがその原因と考えられる。規則度の影響を系統的に調べるためには、高温の不規則状態を室温にまで凍結でき、なお且つ時効により徐々に規則化が進行するような合金系を使うことが望まれるが、本研究の予備実験においてAg-Zn-Al三元系合金がこの目的に非常に適したものであることを見出した。本論文の目的は、この合金における規則状態変化の詳細について調べ、この変化が変態温度に与える影響を定量的に明らかにすることである。

本論文は、6章から構成されている。以下、各章についての概要を述べる。

第1章では、合金の規則・不規則相転移およびマルテンサイト変態に関連する現象・背景などを紹介し、本研究における目的を明確にした。そして、後の章における実験結果・考察のための準備として、これまでに確立されている熱力学的計算法を整理した。

第2章では、Ag-Zn二元系合金 $\beta$ 相の規則化過程について調べた。この合金では、AgとZnの原子散乱因子の差が大きいため、温度変化および時間変化に伴う規則構造ドメインの微細構造変化を、電子顕微鏡により克明に追跡することができた。また、時効に伴う電気抵抗の変化を測定し、その結果と併せて規則化温度を精度よく求めることができた。

第3章では、電子顕微鏡観察及び電気抵抗測定により、Ag-Zn-Al三元合金の $\beta$ 相における長距離規則構造およびその規則化過程を調べた。その結果、不規則bcc相は時効により二段階の規則化を示すことが明らかとなった。電子線回折法による解析の結果、第一段目の規則化によって生成する規則相の構造は、他の貴金属基合金で見られるB2構造や $DO_3$ 構造( $L2_1$ 構造)とは異なり、 $C11_b$ 型構造であることが判った。この構造は $Ag_2(Zn,Al)$ を化学量論組成とする正方晶である。第二段目の相転移によって生成する規則相の構造は $C11_b$ 構造が更に規則化したもので、 $Ag_5Zn_2Al$ を化学量論組成とする斜方晶である。この構造は本研究で初めて

発見されたものであるが、これをC11<sub>0</sub>構造と名付けた。bcc相からC11<sub>0</sub>相への規則構造変化の際には、立方晶の対称性を崩す格子定数変化は認められなかったが、C11<sub>0</sub>構造からC11<sub>0</sub>\*構造への規則構造変化の際には大きな格子定数変化が生じた。このとき、C11<sub>0</sub>\*相中には多量の双晶が発生した。双晶生成に伴う剪断歪の大きさを電子顕微鏡干渉縞法により測定することができ、格子定数変化からの推定値とほぼ等しい値であることを確認した。また、C11<sub>0</sub>\*相生成の初期段階には、立方晶から斜方晶への変態歪に関連して電子顕微鏡像に様々な歪変調組織が観察された。

第4章では、電子線回折により不規則相における短距離規則構造について調べた。規則化温度が室温またはそれ以下であるような合金では室温においても不規則状態となるが、このような場合、電子線回折図形に円形状の散漫散乱が現れた。これは、逆格子空間の回折強度分布としては、C11<sub>0</sub>構造の規則反射格子点を通る球形であった。解析の結果、この散漫散乱はC11<sub>0</sub>型構造と関連した短距離規則構造によるものであると推測できた。

第5章では、C11<sub>0</sub>構造の規則状態変化がマルテンサイト変態の変態温度に及ぼす影響を、主として電気抵抗測定により調べた。まず、不規則母相を規則化温度以下で適当な時間時効して規則状態を調節し、そのときの変態温度を測定した。その結果、長距離規則化が進行するにつれて変態温度は低下する事が明らかとなった。また同時に、規則化に伴って試料の電気抵抗が低下することが判った。長距離規則化に伴う抵抗変化量とマルテンサイト変態温度変化量の間には比例関係が成立していた。この結果を使って、マルテンサイト変態温度と長距離規則度との関係を定量的に表現した。一方、Bragg-Williams-Gorsky近似を用いた熱力学的計算に基づいて、規則度と変態温度との関係を求め、実験結果をよく説明できる結果を得た。

次に、室温で短距離規則構造による散漫散乱が認められた合金を用いて、規則化温度以上の種々の温度で時効し、短距離規則度変化に伴う変態温度の変化を調べた。その結果、短距離規則度の低下により変態温度が上昇することが判った。この場合も電気抵抗変化と変態温度変化の間には比例関係が成立した。但し、その比例定数は、長距離規則度変化の場合の約2倍であった。

第6章では、本論文で得られた結果を総括している。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 丸 川 健三郎  
副 査 教 授 前 晋 爾  
副 査 教 授 堤 耀 広

学 位 論 文 題 名

## Ag-Zn-Al 合金のマルテンサイト変態に 及ぼす合金規則度の影響

合金の形状記憶効果がマルテンサイト変態に伴って生じる現象であることは、よく知られている。貴金属基合金は形状記憶材料としての実用化が期待されている合金であるが、その動作温度は時効処理によって著しく変化する。このような動作温度変化すなわちマルテンサイト変態温度の変化は合金の微細組織の変化によって生じるものであるが、その変化を定量的に評価することは実用上極めて重要な問題である。この変化を与える原因として合金規則度が重要であることはしばしば指摘されていたが、いずれの合金系においてもその影響を系統的に調べた研究はなかった。規則度の制御が難しかったことがその原因と考えられる。規則度の影響を調べるには、高温の不規則状態を室温にまで凍結でき、なお且つ時効により徐々に規則化が進行するような合金系を使うことが望まれるが、本研究の予備実験においてAg-Zn-Al三元系合金がこの目的に非常に適したものであることを見出している。本論文では、この合金系において、その規則構造について調べるとともに、合金規則化が変態温度に与える影響を定量的に明らかにしている。

以下に本論文の要旨を示す。

第1章は序論であり、合金の規則-不規則相転移およびマルテンサイト変態に関する知識を整理するとともに、本研究の背景と目的を明かにしている。

第2章では、Ag-Zn二元系合金 $\beta$ 相の規則化過程について調べている。この合金の規則構造ドメインの温度変化を電子顕微鏡により克明に調べるとともに、試料電気抵抗と時効温度との関係を測定し、これらの結果を併せて規則化温度を精度よく求めている。

第3章では、電子顕微鏡観察及び電気抵抗測定により、Ag-Zn-Al三元合金の $\beta$ 相における長距離規則構造およびその規則化過程を調べている。その結果、この合金の不規則bcc相が時効により二段階の規則化を示すことを明らかにしている。この構造変化について電子線回折法による解析を行い、第一段目の規則化によって生成する規則

相の構造が、組成比 2 : 1 を基本とする C11b 型構造であること、さらに第二段目の規則化によって生成する規則相は C11b 構造が更に規則化したもので、組成比 6 : 2 : 1 を基本とする斜方晶の構造であることを見出している。この後者の構造は本研究で初めて発見されたものであり、著者はこれを C11b\* 構造と名付けている。bcc 相から C11b 相への規則構造変化の際には、立方晶の対称性を崩す格子定数変化は認められなかったが、C11b 構造から C11b\* 構造への変化の際には大きな格子定数変化が生じた。

第 4 章では、電子線回折により不規則相における短距離規則構造について調べている。規則化温度が室温またはそれ以下であるような合金では室温においても不規則状態となるが、このような場合、電子線回折図形に円環状の散漫散乱が現れた。この散漫散乱について回折強度解析を行い、これが C11b 型構造と関連した短距離規則構造に起因するものであることを明らかにした。

第 5 章では、C11b 構造の規則状態変化がマルテンサイト変態の変態温度に及ぼす影響を、主として電気抵抗測定により調べている。まず、不規則母相を規則化温度以下で適当な時間時効して規則状態を調節し、そのときの変態温度を測定した。その結果、規則化が進行するにつれて変態温度が低下する事が明らかとなった。また同時に、規則化に伴って試料の電気抵抗が低下することが判った。規則化に伴う抵抗変化量とマルテンサイト変態温度変化量との間の相関について調べ、両者の間には比例関係が成立していることを見出した。さらに、この結果を使って、マルテンサイト変態温度と長距離規則度との関係を定量的に表現した。一方、Bragg-Williams-Gorsky 近似を用いた熱力学的計算に基づいて規則度と変態温度との関係を求め、実験結果をよく説明できる結果を得た。

第 6 章では、本論文で得られた結果を総括している。

以上のように、本論文は Ag-Zn-Al 合金を用いて、その規則構造を明らかにするとともに、マルテンサイト変態に及ぼす合金規則度の影響を詳細かつ定量的に調べており、応用物理学、金属物性学の進歩に寄与するところ大である。

よって、著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。