

特別講演

UDC 669.112.227.346.2 : 548 : 539.2

マルテンサイト変態に関する最近の話題\*

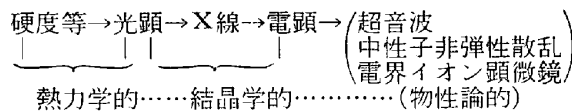
西山善次\*\*

Recent Topics on the Martensitic Transformation

Zenji NISHIYAMA

1. はじめに

最近の話題に入る前にマルテンサイト変態の本性に関してこれまでの研究でどこまで分かったかの概要を述べておこう。この問題の研究は古くから行なわれ多くの事実が明らかにされているが、それに使われたミクロ的な実験法の変遷を模式的に書くと、



これと平行して、その他の物理的および化学的方法も用いられたが、それに基づく初期の反応速度論はミクロな現象を無視した核発生などを仮定していたにすぎないために満足すべき発展をしていない。これに反してX線および電子顕微鏡による研究の結晶学的な成果は劃期的なものであつた。

まず第一に、マルテンサイトとその母相たるオーステナイトとの間に一定の結晶方位関係があり、試料の表面に幾何学的な起伏が現われることなどの事実から、マルテンサイトは原子の連携運動(格子シア)によつて生ずるものということが一般に認められるようになった。

原子の連携的運動による当然の帰結としてマルテンサイト結晶内には格子不変変形が起らざるを得なくなり、そのために多くの格子欠陥が残ることになるが、それは電子顕微鏡によつてみごとに観察された。マルテンサイト変態が原子の連携運動によつて行なわれるならばマルテンサイトと残留した母相との境界では原子配列が連結しなければならないから、その界面すなわち晶癖面は変態に際して無歪で無回転のはずである。それは変態による格子均一シアに適当な格子不変変形を伴わせることによつて実現できる。この考えがマルテンサイト結晶の晶癖に関する現象論であつて、晶癖面の指数、結晶方位関係などの実験的事実をかなりよく説明することができた。

かくしてマルテンサイトの結晶学的本性が明らかにな

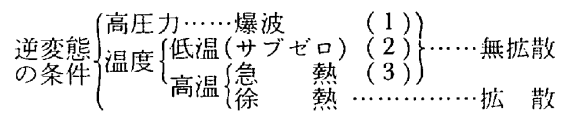
つたために、応力によつて生ずるマルテンサイト変態、変態点、ひいては加工および熱処理によるオーステナイトの安定化の問題などが理解しやすくなつたわけである。

それでは最近はどんな方面に注目して研究されているであろうか、それは矢張りかなり多方面にわたつているが、ここでは数種のトピックについてだけ述べることにする。

2. マルテンサイトの逆変態

最近、合金鋼などにおいて、焼入れ後焼もどす際にマルテンサイトからオーステナイト( $\gamma$ )になる、いわゆる逆変態がしばしば問題になつている。しかしそこで議論されているものの多くは逆変態で生ずる $\gamma$ の核発生の場所および $\gamma$ 結晶粒の大きさ成長形態などの機械的性質に関連をもつものであつて、合金の成分および加工熱処理などにどのように影響されるかである。すなわち、逆変態そのものの本性よりもむしろ焼もどしの問題であつて、内容の大部分は本講演の範囲外になるので、それをここで詳述するのは割愛し、マルテンサイト変態的ということに関連する部分だけに注目しよう。

同じく逆変態といつてもそれが起こる温度および圧力によつて一様ではない。その条件を分類すると



この中で、高温において徐熱する場合には原子の拡散が行なわれるために、逆変態すなわちオーステナイト化はいわゆる nucleation and growth によつて起こる。しかし、その他の場合には現象が無拡散で進行する可能性があり、そのときはマルテンサイトの起こることも期待される。そのときにできた $\gamma$ 晶に対して $\gamma'$ という記号がよく使われている。

2.1 高圧荷重による逆変態

鉄の $A_3$ 変態点は圧力とともに低下する。そのことが

\* 昭和50年6月日本鉄鋼協会九州支部主催第9回湯川正夫記念講演会にて講演

\*\* 大阪大学名誉教授 新日本製鉄(株)基礎研究所



B: 液体窒素に冷却してマルテンサイト変態したときの  $\gamma$ - $\alpha'$  境界  
C: 次に室温に上げて逆変態してからの  $\gamma$ - $\alpha'$  境界

写真1 逆変態した後のマルテンサイトの周囲の転位  
(Fe-27%Pt の透過電顕像)

原因で、純鉄でも kbar のオーダーの爆発荷重によつて  $\gamma$  に逆変態するときにはマルテンサイト的に行なわれ、それを常圧にもどすときにも正変態がまたマルサイト的に起こる。そのために普通のマルテンサイトと同様あるいはそれ以上に多数の格子欠陥を残す。もちろん表面起伏も生ずる。合金鋼に至つては変態点が低いのでマルテンサイト的逆変態はあまり高くない圧力で起こる。Fe-32% Ni 合金では常温で 90% の  $\gamma$  がマルテンサイト  $\gamma'$  として得られる。このことに関する詳細は筆者の著書<sup>1)</sup>にも述べておいたのでここでは省略する。

## 2.2 低温における逆変態

常圧のもとにおいても  $A_s$  点の温度が低い合金では  $\alpha'$  を  $A_s$  以上にあげるときに  $\gamma'$  が生ずる。梶原<sup>2)</sup>は Fe-27 at%Pt 合金についてこの問題を扱つた。この合金の  $M_s$  点は  $-80^\circ\text{C}$ 、 $A_s$  点は  $-30^\circ\text{C}$  であるから急熱急冷の必要がなく実験が容易である。始め液体窒素に冷却して得られたものの電子顕微鏡組織は内部双晶をもつ  $\alpha'$  と残留  $\gamma$  との混合になつていて、これを室温にあげると、写真1に示すように、 $\gamma$ - $\alpha'$  界面 B が C までバックし、その後多くの転位を残す。すなわちその  $\gamma$  は  $\gamma'$  になつてい\*。

\* この合金は熱処理によって規則格子 Fe<sub>3</sub>Pt となるが、逆変態した  $\gamma$  に多くの転位が残るのは規則化があまり進んでいない場合である。

## 2.3 急熱のときに起こる高温逆変態

この問題も、一部は筆者の著書<sup>1)</sup>に述べてあるように、原子の拡散する時間的余裕がないほど急速に熱すれば、かなりの高温でも逆変態がマルテンサイト的に起こる可能性があると考えられる。通常  $\alpha$  と  $\gamma$  の自由エネルギーの等しい温度  $T_0$  として  $(1/2)(M_s + A_s)$  をとつているのは  $A_s$  点における逆変態がマルテンサイト的だと考えての上である。それは、 $\alpha \rightarrow \gamma$  の駆動力と  $\gamma \rightarrow \alpha$  の駆動力を等しくおいていることになるので  $A_s$  点における変態もマルテンサイト的でなければならないからである。それゆえ  $(1/2)(M_s + A_s) = T_0$  とするのはすべてが低温で起こるかあるいは急熱急冷の場合である。特に変態点の高い合金では温度の変化速度を早くしなければならぬ。

井口<sup>3)</sup>は鉄 (0.02% C) を急速加熱する際の変態温度を測定し、つぎのような結果を得ている。すなわち、変態終了点は加熱速度とともに上昇して  $1100^\circ\text{C}$  にも達するけれども、変態開始点は少し上昇するだけで、加熱速度  $10^\circ\text{C}/\text{sec}$  においても  $950^\circ\text{C}$  であつて  $A_s$  点よりも  $40^\circ\text{C}$  しか高くない。このことは今の場合の逆変態にはマルテンサイト的要素は僅かでマッシュ変態的要素が多いということを示すものであろう。

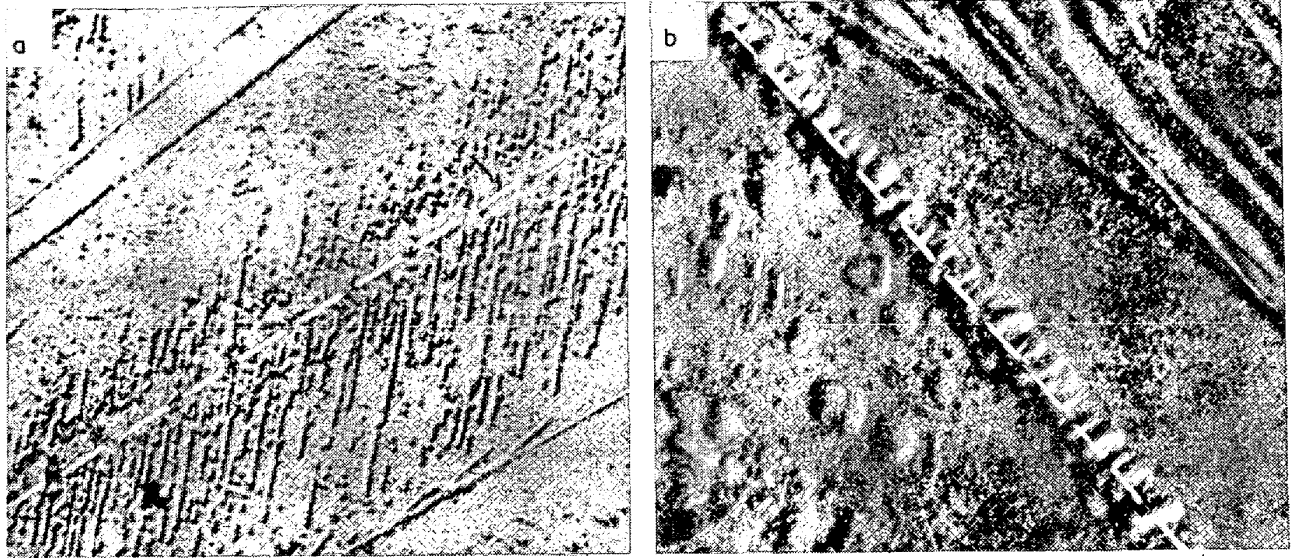
## 2.4 中温度における逆変態

合金鋼の場合は変態点があまり高くないので急熱でなくとも逆変態にはマルテンサイト的要素はいつてくる。たとえば、APPLE と KRAUSS<sup>4)</sup> は、 $M_s$  点が室温以下で大体同じになるように成分を変えた数種の (0.004~0.6) %C-(32~22) %Ni の鋼を用い、加熱速度を  $3\sim 28000^\circ\text{C}/\text{sec}$  の範囲に変えて研究している。その結果、 $A_f$  点\*の温度は 0.004% C 32% Ni 鋼では加熱速度によらず一定 ( $370^\circ\text{C}$ ) であるが、炭素量がそれほど少なくないものでは、すべて加熱速度のおそい方が  $A_f$  点は低かつた。それでもなお  $425\sim 515^\circ\text{C}$  で加熱中に炭化物の析出があつた。そのときに生じた  $\gamma$  粒子の形状は丸みをおび等方的で、熱活性化の影響の大きく入つていたことがわかつた。ところが加熱速度を大きくしたときは、 $A_f$  点は高く  $440\sim 550^\circ\text{C}$  になつたけれども、表面起伏が明瞭に現われ、生成結晶の形状も板状あるいは針状 (acicular) であつて、マルテンサイト的に変態した  $\gamma'$  であることを明確に示していた。

$M_s$  点の温度が常温付近にある鋼でも、 $A_s$  点はかなり高く  $400^\circ\text{C}$  以上にも達するのが普通である。したがつて、その場合に生じた  $\gamma$  の電顕観察\*\*はまだ十分行なわれてはいないが、GORBACH ら<sup>5)</sup>は Fe-30% Ni をレプリカ法で電顕観察し、つぎのようなことを報告している。まず、この合金の  $A_s$  点  $450^\circ\text{C}$  よりも  $60^\circ\text{C}$  低い温度で

\*  $A_s$  点の温度は精度よく測れなかつた。

\*\* 根本<sup>4)</sup>は超高圧電子顕微鏡によって鋼のオーステナイト化過程の動的観察を行なっている。しかし  $\gamma'$  と直接には関係がない。



(a) 390°C, ×17000 (b) 460°C, ×14000  
写真2 加熱によるマルテンサイト晶の変化

(GORBACH, IZMAYLOV, PANPANZA<sup>5)</sup>)

(Fe-30%Ni のレプリカ電顕像)

の加熱によつて、写真2(a)のように、マルテンサイト晶内の微細双晶の数が次第にへり双晶間の間隔が広くなるとともに双晶の長さも短くなる。すなわち、detwinningが起る。また  $A_s$  点より  $10^\circ\text{C}$  高い温度で加熱するときは、マルテンサイト晶内の各所から  $\gamma$  の核が生ずる。その頃はもちろん内部双晶は全く消えて写真2(b)のようになっていゝ。逆変態が進行すると、遂には元の  $\gamma$  と同じ結晶方位の  $\gamma$  になる。

低合金鋼の場合には変態点がまだかなり高いので、加熱が超急速でないかぎり逆変態には熱活性化要素が強くなつてくるが、それでもなお  $\gamma$  核発生の時期にはマルテンサイトの要素があると考えられている。たとえば、関野と森<sup>6)</sup>は  $60\text{ kg/mm}^2$  級の高張力鋼など AlN を含む4種の鋼を用いて、 $250^\circ\text{C/sec}$  の速度で  $850\sim 1100^\circ\text{C}$  まで加熱した場合を研究し、前以つて溶体化(焼入)をしておいて急速加熱して焼入れたものには、溶体化のときの元の  $\gamma$  粒界に、写真3に見られるように粒状のもの(内部は  $\alpha'$  になつていゝ)が現われた。この粒状物はその形態より拡散律速によつて生じた  $\gamma$  粒子であつたと推測される。一方、元の  $\gamma$  粒の内部域は針状晶で満たされている。これはその形態からマルテンサイトの生じた  $\gamma'$  であつたものと思われる(その後  $\alpha'$  に変つていゝ)。なお微細析出物 AlN の存在は逆変態をマルテンサイトのならしめるのに助けとなつていゝ。

また、松田と岡村<sup>7)</sup>も低炭素 Ni-Mo 鋼によつて研究し、写真3と同様なことを認めていゝが、9%Ni 鋼においてつぎのような事実も観察してゝ。

写真4(a)は 9%Ni 鋼を  $1300^\circ\text{C/hr}$  加熱水焼入後  $600^\circ\text{C}$  1hr 焼もどし空冷したものの電顕写真で、針状の結晶があちこちと同方向に並んでいゝのを示してゝ。



(AlN を含む Si-Mn 鋼を溶体化焼入後  $250^\circ\text{C/sec}$  で  $850^\circ\text{C}$  まで加熱後焼入) ×400  
粒界の粒状組織: 拡散律速で生じた  $\gamma$  を経由したもの  
粒内の針状組織: マルテンサイト的に生じた  $\gamma'$  を経由したもの

写真3 急速加熱によつて起きた逆変態

(関野, 森<sup>6)</sup>)

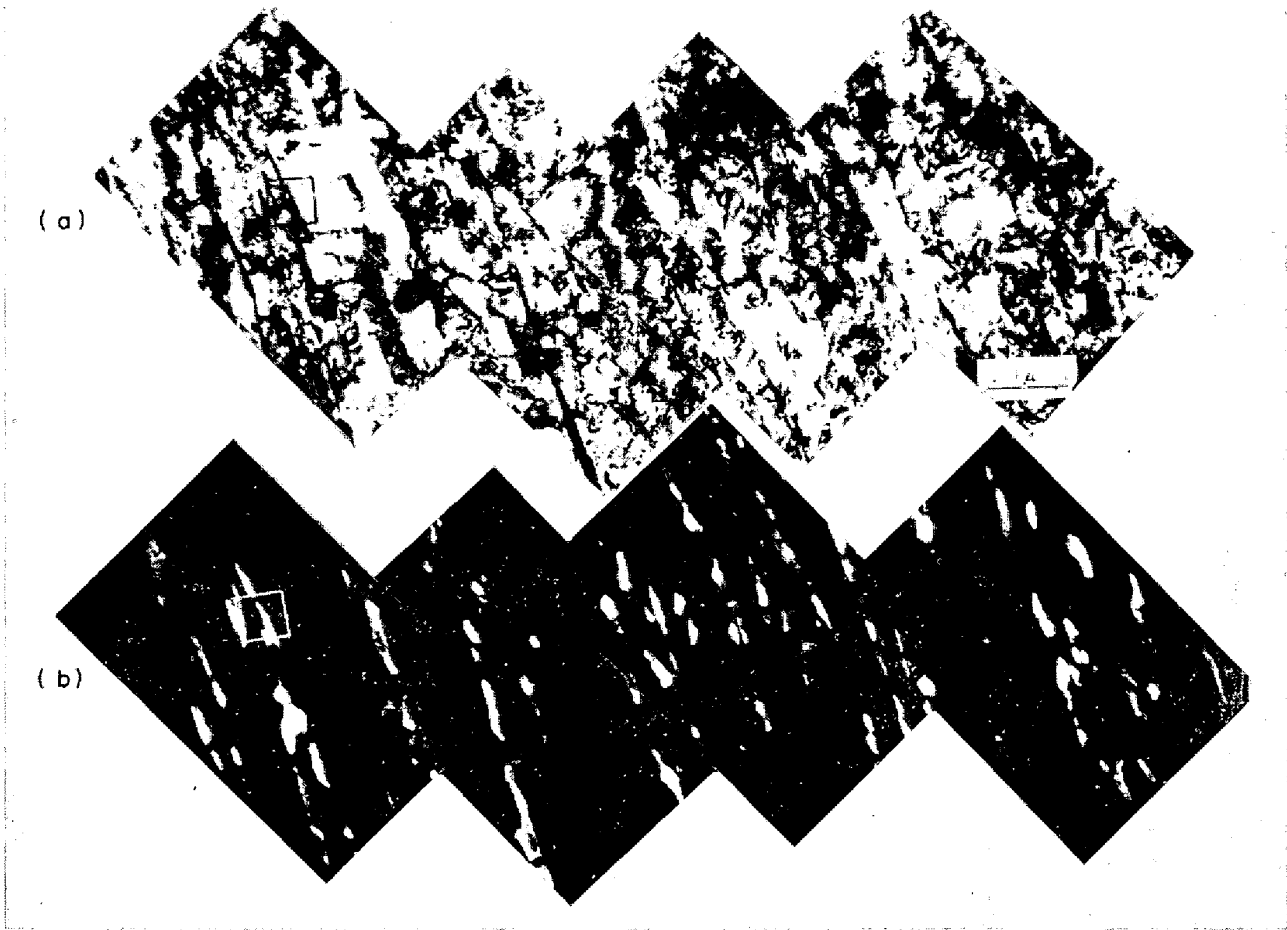
これらの結晶は写真(b)の  $(02\bar{2})_\gamma$  暗視野像の示す通り  $\alpha$  とは Kurdjumov-Sachs の関係をもつてすべて同一方位である。これらのことはこの  $\gamma$  は  $\gamma'$  を経由してゝ可能性を示すものである。

マルテンサイトのできる  $\gamma'$  はボロンの添加によつて一層生じやすい。山本と井上<sup>8)</sup>はこの問題をさらに追究し、窒素を加えるとこのボロンの効果が削減されることを明らかにした。

この他にも最近研究されたもの<sup>9)-12)</sup>もあるが省略する。

### 3. マルテンサイトより他のマルテンサイトへの変態

前節で述べた  $\alpha' \rightarrow \gamma'$  も正しくマルテンサイトよりのマルテンサイト変態であつた。ただし、その場合は加熱中に焼もどし効果が入らないように急熱するか変態点の



(溶体化焼入後 600°C に 1hr 加熱空冷)

(a) 明視野像 (b) 暗視野像 ((022)  $\gamma$  による)

写真 4 逆変態で生じた針状  $\gamma'$  の電顕像 (9%Ni 鋼) (松田, 岡村<sup>7)</sup>)

低いことが必要であつた。

つぎの例は非鉄合金によるものであるが、変態点が低く変態の内容が捕えやすく興味のある現象を呈するのでここに取り上げてみよう。

それは熱弾性をもつ Cu-Al-Ni 合金の  $\beta_1'$  マルテンサイトより  $\gamma_1'$  マルテンサイトへの変態で、大塚ら<sup>13)14)</sup>によつて研究されたものである。この合金はただ冷却だけでは  $\beta_1$  相 (DO<sub>3</sub>型) から  $\gamma_1'$  (2H型) へマルテンサイト変態をする。その変態点は、Cu-14.5%Al-4.4%Niの成分では、つぎのような値である。

$$M_s = -140^\circ\text{C}, M_f = -150^\circ\text{C}, A_s = -109^\circ\text{C},$$

$$A_f = -90^\circ\text{C}$$

ところが、応力による変態では  $\gamma_1'$  の他に  $\beta_1'$  (9R型) マルテンサイトもできる。そのいずれが生ずるかは応力を加えるときの温度に依存する。そして応力-歪曲線にはつぎに示すように興味ある異常性がある。図1は  $\beta_1$  単結晶を伸ばした場合でそのことがみられる。この中で (a) は  $M_s$  と  $A_s$  の間の温度でのもので顕著な降伏点を示してピークが現われ、その後の伸びが大きく、荷重を除去しても伸びきりである。この伸びの間には冷却だ

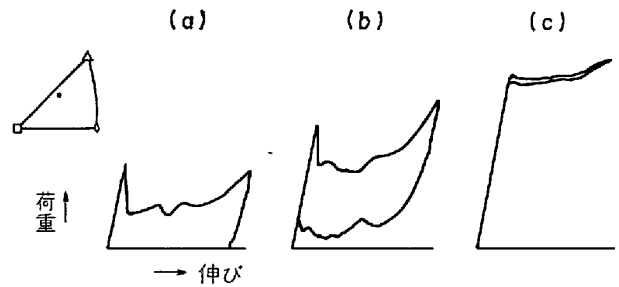


図1 Cu-Al-Ni  $\beta_1$  単結晶を引張つたときの応力-歪曲線

(a) 試験温度:  $M_s \sim A_s$ ,  $\beta_1 \rightarrow \gamma_1'$

(b)  $A_s \sim A_f$ ,  $\beta_1 \rightarrow \gamma_1' \rightarrow \beta_1$

(c)  $A_f$  以上,  $\beta_1 \rightarrow \beta_1' \rightarrow \beta_1$

(大塚, 坂本, 清水<sup>13)</sup>)

ひで生ずるものと同一バンド状の  $\gamma_1'$  が生ずる。したがつてこの伸びは温度を  $A_f$  点以上に上げるともどる。

試験温度を少し高くして  $A_s$  と  $A_f$  の間にすれば、図 (b) のように降伏点が上昇するだけでなく、除荷したときの伸びがほとんど完全にもどる。しかし、もどるとき応力が低いので、往復の曲線に大きい履歴現象が現わ

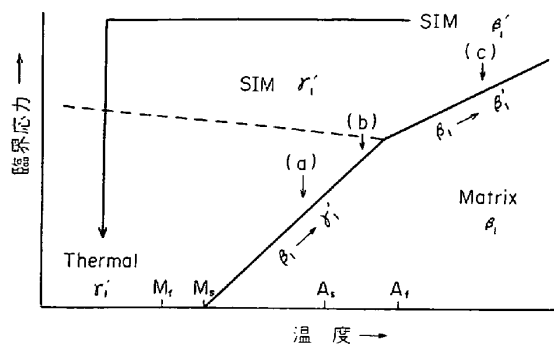


図2 Cu-Al-Ni  $\beta_1$  単結晶が  $\beta_1 \rightarrow \gamma_1'$  および  $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$  変態するときの温度と臨界応力との関係 (大塚, 坂本, 清水<sup>14)</sup>)

れる。この伸びの間に生ずる変態生成物も  $\gamma_1'$  であり、除荷後は  $\beta_1$  にもどっている。

試験温度が  $A_r$  点以上のときは、図(c)のように、降伏点はさらに高くなるがピークがなく伸びは依然として大きい。この場合の変態生成物は、試験温度が  $A_r$  以下の場合とは異なり、針状の  $\beta_1'$  (9R型) で、変態終了時には  $\beta_1'$  単結晶となる。除荷に際しては履歴現象なしに逆変態し、遂には元の長さの  $\beta_1$  単結晶にもどる。

以上の応力誘起変態にはそれぞれ図2に示すような臨界応力がある。なお走査電子顕微鏡でマルテンサイトと地との境界を調べたところによると、 $\gamma_1'$  の境界は弾性歪が大きく、これに反して  $\beta_1'$  のものは小さかつた。履歴現象が  $\gamma_1'$  のとき大きく  $\beta_1'$  のとき小さかつたのはこのためと考えられる。

つぎに図3の応力-歪曲線において、最初  $\beta_1$  単結晶を  $49.2^\circ\text{C}$  ( $A_r$  点以上) で引張り  $\beta_1'$  単結晶になった状態Cにおいて応力をかけたまま液体窒素の温度まで下げ

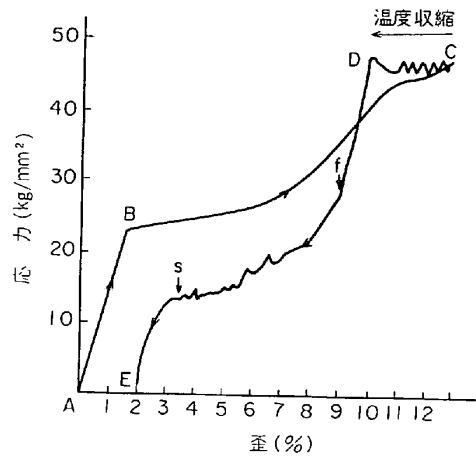


図3 Cu-Al-Ni (最初単結晶) の応力-歪曲線  
ABC:  $49.2^\circ\text{C}$  ( $A_r$  以上)にて引張,  $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$   
CD: 液体窒素に冷却, 構造変化なし  
DISE: 除荷,  $\beta_1' \rightarrow \gamma_1'$  (大塚, 坂本, 清水<sup>14)</sup>)

(D)でも構造上の変化は起きなかつたが、応力を減ずると  $\gamma_1'$  への変化が起こり、応力0のE点ではほとんど  $\gamma_1'$  の単結晶となつた。すなわち、1つのマルテンサイトより他のマルテンサイトに変わつたわけである。 $\beta_1' \rightarrow \gamma_1'$  変態の臨界応力を低温を各温度についてプロットすると図2の点線のようなになる。

写真5はこれらの経過中のマクロ写真である。この写真で、(a)は図3のD点に対応する  $\beta_1'$  単結晶である。(b)~(d)はS点を少し過ぎたあたりのもので、つかみ近くの断面積の大きい場所にバンド状の  $\gamma_1'$  が生じた様子を示している。(e)は試片の平行部まで  $\gamma_1'$  が成長したところ、(f)は応力0で  $\gamma_1'$  単結晶になつたものを示す。

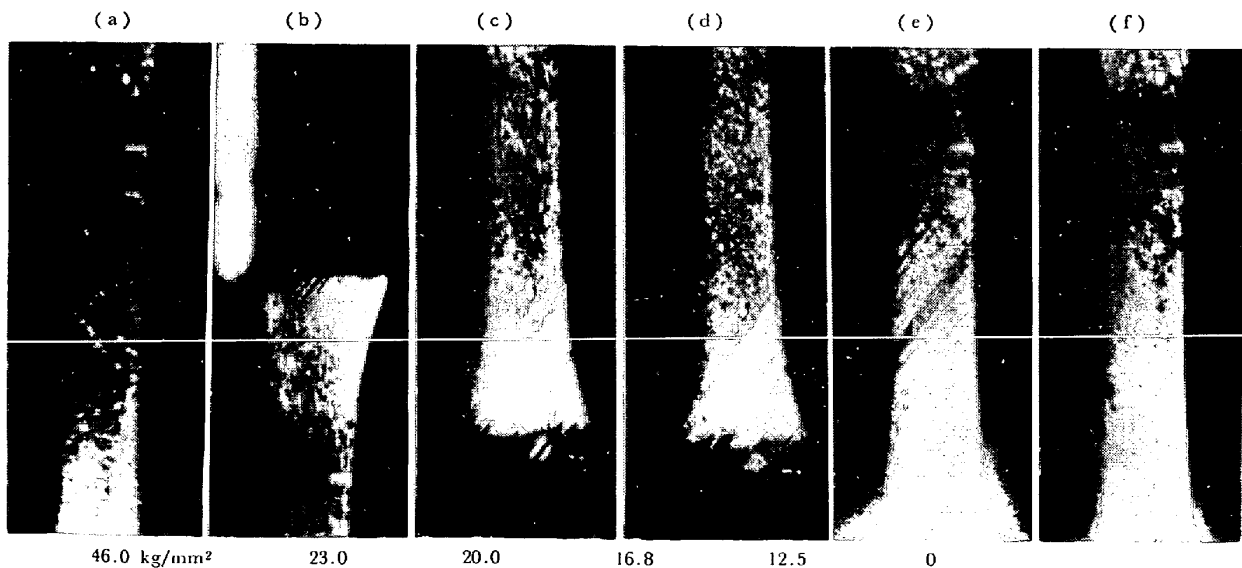


図3の応力歪曲線との対応は………  
(a) D  $\beta_1'$  単結晶  
(b)~(c) S以後  $\gamma_1'$  バンド状に生ず  
(d) E  $\gamma_1'$  単結晶  
(e) (f)

写真5 Cu-Al-Ni (最初単結晶)の応力負荷による変化 (大塚, 坂本, 清水<sup>14)</sup>)

#### 4. 熱弾性マルテンサイトと形状記憶効果

普通の鋼の場合には  $M_s$  点と  $A_s$  点の温度の開きが大きく数百度にも達することはよく知られているとおりであるが、その開きの小さい合金もある。その場合のマルテンサイトは特殊の性質\*もあるのをこれを熱弾性マルテンサイトと称して一般の注目をあびている。これについても以前に述べた\*\*がその他にも多くの解説<sup>15)16)</sup>および研究報告<sup>17)18)</sup>がある。

熱弾性マルテンサイトは最初 Cu-Al-Ni 合金について見い出されたものであるが、その後、TiNi, Cu<sub>3</sub>Al, Cu-40%Zn, Cu<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>Zn, In-Tl, Au-Cd, Ag-Cd<sup>17)</sup> Ag-Zn<sup>18)</sup>, Ni-Al<sup>19)~21)</sup>, Fe<sub>3</sub>Pt のなどの合金にもあることがわかった。

最近注目をあびている形状記憶効果 (shape memory effect) は主として熱弾性マルテンサイト変態をする合金にあるもので、その解説<sup>22~24)</sup>もよくなされている。

形状記憶効果に関する研究は各所で行なわれ、すでに TiNi<sup>25)</sup>, Cu-Al<sup>26)</sup>, Cu-Al-Ni<sup>27)</sup>, Cu-Sn<sup>28)29)</sup>, Cu-Cd<sup>30)</sup>, Au-Cu-Zn<sup>30)31)</sup>, AgZn<sup>32)</sup>, Fe-Ni<sup>33)</sup>, 304 ステンレス鋼<sup>34)</sup>, Cr-Mn-N オーステナイト・ステンレス鋼<sup>34)</sup> などについての報告がある。

つぎにこの効果の概略を述べる。模式的に書いた図 4 (a) によつて説明すると、高温からある温度 (多くは常温付近) まで冷却したままの状態ではまだ母相状態 P にある試料 (1) を用意しておく。これを  $M_s$  以下に冷却してマルテンサイト M (2) にし、少し曲げて M (3) の形にする。つぎに、これを熱して母相の状態 P に返す、そのとき (4) のように形まで最初の (この図ではまっすぐな) 状態にもどるといふ現象がある。これは最初の形状 (1) を記憶していたことになる、というのでこれを形状記憶効果という。マルテンサイトに関連のある記憶効果だから特別な言葉を作り Marmem と称してはどうかという提案がなされている<sup>22)</sup>。

形状記憶効果をしらべる操作のとき曲げるのをあまり大きくすれば完全には元にもどらない。図の (b) において、M (3) のように大きく曲げておくと、つぎに熱して母相構造に返しても形は完全にもどらずに、(4) のように曲げが残る。しかし再び  $M_s$  点以下に冷却すると、改めて応力を加えなくとも自分で曲げが進み、(5) のように (3) とほぼ同じ形にもどる、というような挙動をする合金がある。この場合はマルテンサイト (3) の形状を記憶していたことになる。その後も加熱冷却をくりかえすときに全く可逆である。それゆえ、この現象は可逆記憶効果といわれている。

このような可逆効果のあることが指摘されたのは極く

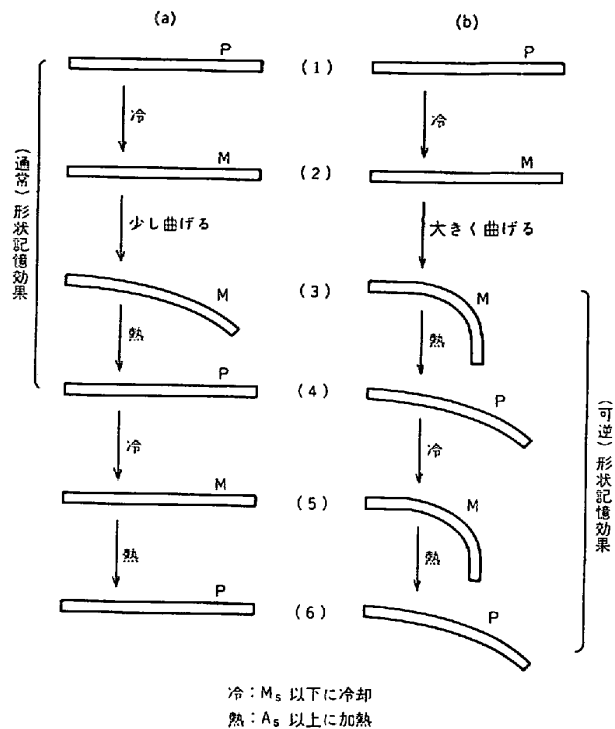


図 4 形状記憶効果の説明図

最近で、永沢ら<sup>36)</sup>によつて Ni-51.0 at%Ti, Cu-39.3 at%Zn, Ni-36.8 at%Al について、佐分利ら<sup>37)</sup>によつて Cu-20.4 at%Zn-12.5 at%Ga 合金について観察されている。

以上のような記憶効果の起こる原因についても前記記載の文献に説明されているが、その他<sup>38)39)</sup>でも検討されている。それらを総合すると大体つぎのように解釈されるようである。

記憶効果を現わすのには、もちろん変態点が再結晶温度よりも低いことを必要とするけれども、その他に、マルテンサイトに内部双晶が生ずる場合とか、規則格子合金の場合というような何らかの条件が必要だと考えられている。その考えによると、内部双晶が生ずる場合の記憶効果の原因としてはつぎのように考えられている。すなわち、内部双晶があると、曲げて大きい歪を与えても一方の方位の内部双晶が他の方位に反転して応力は大部分は緩和されている。それゆえ多少の弾性応力を内蔵するだけで、その他の不規則な塑性変形を起こしていない状態にすることができる。それが図 4 (a) の M (3) の状態である。これを  $A_s$  点以上に加熱して母相にもどすときには、前に反転した双晶が内蔵していた弾性応力のために元の方位にもどる。それと同時に母相への変態変形が全く逆のコースをとることになるので、結局最初の直すぐな P (1) の形にもどる。また、双晶方位に近く互に食い合いしやすい兄弟晶 (variant) が隣接しているときにも内部双晶のある場合と同じようなことが起こる。

\* 地の結晶格子とマルテンサイト晶のそれとの境界が coherent で応力によって移動しやすい。

\*\* 筆者の著書<sup>1)</sup> p. 199 参照。

規則格子合金のときにはマルテンサイトに内部双晶ができなくともよい。その場合には、曲げるときの塑性変形にはすべりが起こり、そのすべつた面の所に不規則配列の部分が生じてエネルギーの高い状態になる。それで逆変態させるときには、元の通りに規則化してエネルギーを下げるように元と逆の方向のすべりをする。そのために結局元の直すぐな P (1) の形にもどる。

可逆形状記憶効果については内部双晶ができる場合にはつぎのように説明することができる。図 (b) の M (3) では変形が大きく、一方の方位の内部双晶が反転するだけでは不十分でそれ以上の塑性変形を考えると考えられる。そのような余分な塑性変形は、加熱して母相に帰るとき形状は完全には元にもどらない。したがって少し曲げが残り P (4) の状態になる。しかし、この状態の中には M (3) になすときに反転した内部双晶が元の方位にもどつたものもあり、これには応力を内蔵する。したがってこれを冷却してマルテンサイトになすときには、前の方位の双晶ができるため、M (3) と同じ形の M (5) の状態になる。このようにして M → P → M の熱サイクルだけで形状の可逆変化が起こる。また強加工されたマルテンサイトには安定化した部分が生じ A<sub>r</sub> 点が高くなっている場合もあるなどするので簡単な説明では不十分な場合もある。

形状記憶効果にはつぎのような NiTi 合金を用いた実用例がある。宇宙船内では空間が狭いのでアンテナが問題である。そこでアンテナを形状記憶効果のある材料で作作り、最初マルテンサイトの状態で曲げて小さく閉じこめておく。地球をはなれた後に必要なときになつて、アンテナを太陽光線の熱によつて母相の状態にもどし、記憶効果によつて開くようにしておくのである。

### 5. ソフトフォノンモードとマルテンサイト変態

マルテンサイト変態が起きるためには、そのときの温度が新旧両相の自由エネルギーが等しくなる温度よりも、冷却の場合には低く加熱の場合には高く、いわゆる過冷あるいは過熱されていて、変態するとエネルギーが余分になるようになっていなければならない。そのエネルギーすなわち反応の駆動力は、マルテンサイト晶の粒界や格子欠陥のエネルギーなどに使われている。またしばしば変態のときに局部的に温度上昇することもあるので活性化エネルギーを要していたことがわかる。

ところで、マルテンサイトに関する従来の熱力学では変態における結晶構造の変化がどのような動的機構によつて起こるかについては一応棚上げにして種々の問題を取扱つてきた。したがって理論の展開には限度があつたのは止むを得ない。より以上の発展にはまず棚上げされていた動的機構の究明が必要である。

原子配列およびその対称性の変化を含むマルテンサイト変態では拡散現象でない原子の移動が必要である。その移動は熱振動となんらかの関連のあることが十分考えられる。従つて変態の駆動力の働く機構は格子振動の研究によつて究明されようである。

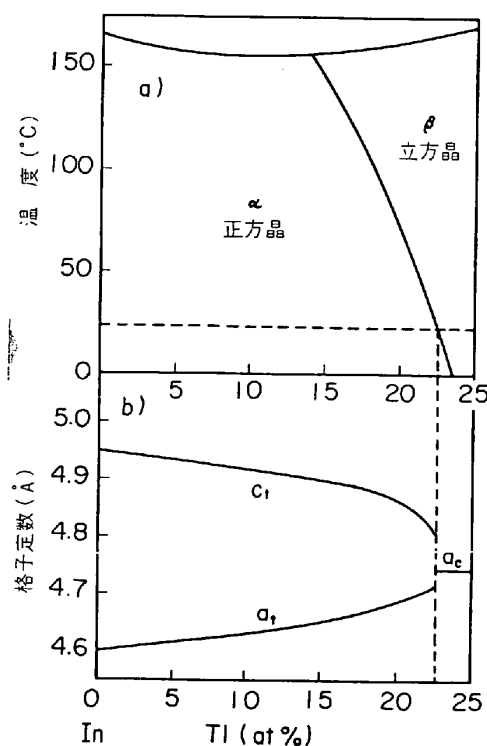
一方、一般の格子振動に関する物性論的研究は最近著しく進歩してきているので、これが変態の機構究明に糸口を与えるように思われる。そこで登場してきたのがソフトフォノンである<sup>39A, B)</sup>。

#### 5.1 ソフトフォノンモード

格子振動を量子力学的に取扱いフォノンと称しているが、もちろん 2 原子間\* の作用によるポテンシャル・エネルギーに基づくものである。よく知られているように結晶内の振動は、ある原子が隣接の原子と逆の位相で振動するモードと、連続弾性体としての音波のように同位相的に振動するモードに大別される。前者を光学的分枝と称し常に振動数が大きい。後者を音響的分枝と称して、振動数は小さく波数と大体比例するので波数 0 の近くではその振動のエネルギーが極めて小さく熱的に容易に励起される。そこでこれを soft phonon mode と称している。これを調べることで変態の動的機構を究明することの最初の手がかりになる可能性がある。

#### 5.2 二次変態的マルテンサイト変態におけるソフトフォノンモード

二次変態をする合金で代表的なのは In-Tl 合金で



(a) 状態図の一部  
(b) 24°C における格子定数

図 5 In-Tl 合金の状態図と格子定数

\* くわしくいえば格子内に含まれた多くのイオンや電子の間

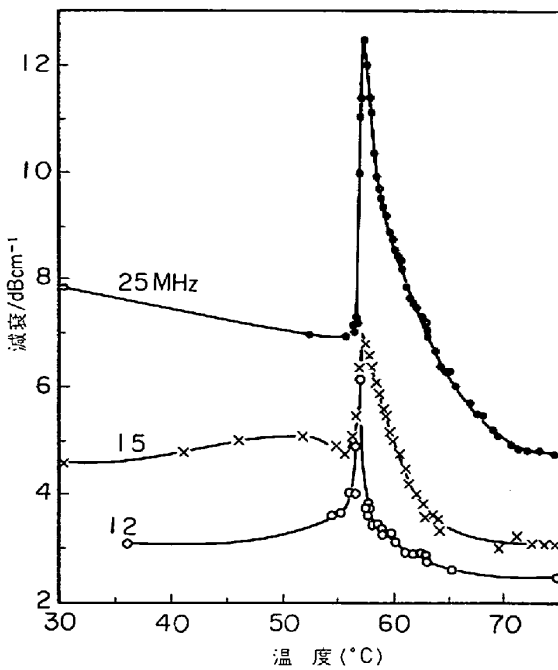


図6 In-21at%Tl合金のマルテンサイト変態点近くでの[110]方向に伝播する超音波縦波の減衰 (PACE, SAUNDERS<sup>41)</sup>)

ある。この合金は図5(a)に示すような状態図をとり、14~25 at%Tl間では面心立方晶のβ相から面心正方晶のα相への変態があるが、図の(b)の格子定数から十分推測されるように、β→αは二次変態的である。にも拘らず得られたβ相は内部双晶で満たされ、表面起伏を現わすなどマルテンサイトとしての特徴を持つことは以前から知られており\*、最近でもこれに関して研究発表<sup>40)</sup>がなされている。

この合金のβ相は変態点に近づくとソフトフォノンをもつようになることがつぎの研究によつてわかる。PACEら<sup>41)</sup>は超音波を用いて図6を得た。この図は21at%Tl合金に[110]方向の縦波を入れた場合のもので、横軸に温度、縦軸に超音波の減衰定数を、3種の周波数についてえがいてある。これらの曲線は変態点の上15°あたりから減衰が大きくなり変態点直上ではそれが著しく、母相にソフトフォノンが起き得ることが推測される。そのことは弾性定数によつて一層よくわかる。図7は、横軸に合金の成分、縦軸に超音波の音速から求めた剛性率 $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ をとつたものである。なお、これには前にNOVATNYら<sup>42)</sup>が音波によつてβ相について求めたもの(O印)も追加してある。それらを総合すると、常温付近に変態点をもつ成分の合金において剛性率が極めて小さい値を示している\*\*。これは(110)面にそい[110]の方向へのshearに対して軟化していることを意味し、それによるソフトフォノンモードの存在を示す。なお図

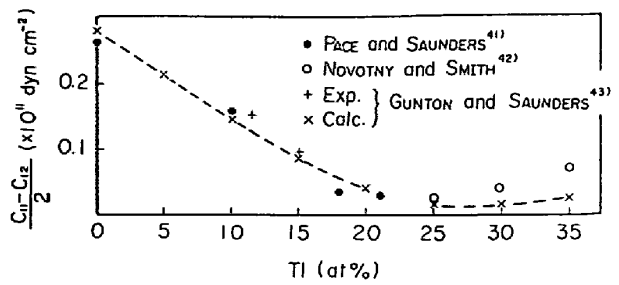


図7 In-Tl合金の成分と300°Kにおける $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ の値との関係 (GUNTON, SAUNDERS<sup>43)</sup>)

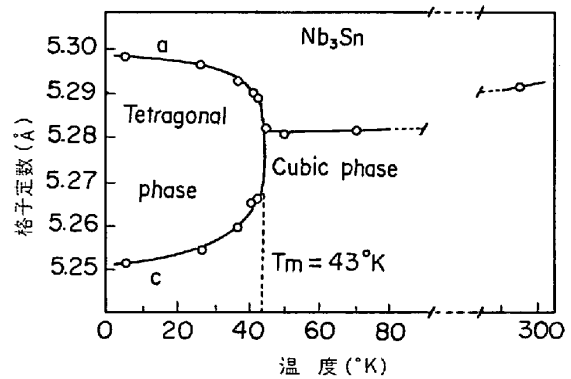


図8 Nb₃Sn単結晶の格子定数の温度依存性 (MAILFERT, BATTERMAN<sup>46)</sup>)

7で×印の点は、GUNTON<sup>43)</sup>らが理論的に電子とフォノンの相互作用から計算して求めたもので、これと実験値との一致がよいことは変態がソフトフォノンモードによるものとする考えの妥当なことを示すものである。

InにCd, Sn, HgあるいはPbを加えた合金にもIn-Tl合金に類似した現象があり、これらに対しても最近<sup>44)45)</sup>検討が加えられている。

二次的変態をするものに超伝導合金がある。まずNb₃Sn合金は18°Kという比較的高い超伝導転移温度をもっているが、それよりも高い45°Kにβタングステン型の立方晶から正方晶への変態がある。温度に対する格子定数の変化は図8<sup>46)</sup>のようになるのでこの変態は二次的といえる\*。もつとも正方晶の軸比a/cは1.0042である<sup>49)50)</sup>から立方晶からの格子の変形は極めて小さい。

このNb₃Sn合金にもソフトフォノンモードがある。KELLERら<sup>51)</sup>が超音波法で測定して得た図9から剛性率 $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ を求めると、変態点においてはほとんど0となり、そこでは全く軟化していることがわかる。これに対してPYTTE<sup>52)</sup>は電子とフォノンの相互作用による理論的検討を加えている。なおこれらの格子軟化は超伝導転移とは関係がない。

この合金に似たNb₃Sb合金については、SHIRANEら<sup>53)</sup>が中性子非弾性散乱によつて研究している。図10は、

\* 筆者の著書<sup>1)</sup> p. 80

\*\* C<sub>44</sub>に比べると二桁位小さい<sup>42)</sup>。

\* 一次変態だという人もある<sup>47)48)</sup>。



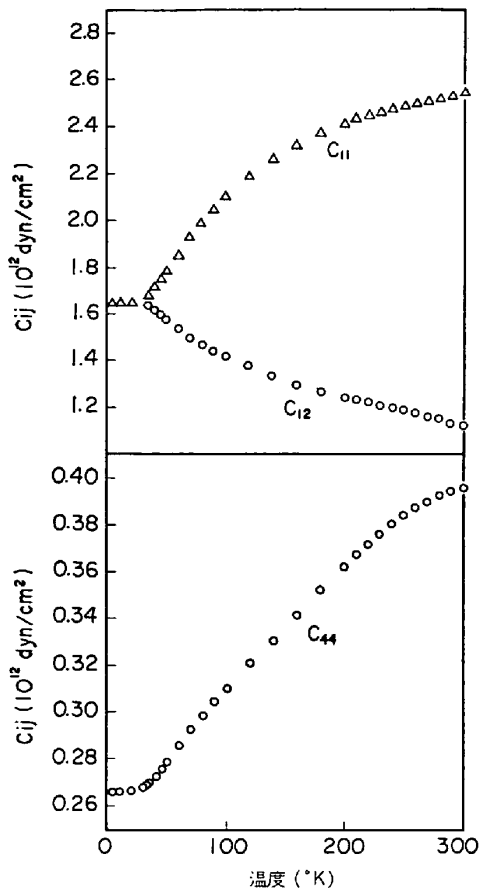


図9 Nb<sub>3</sub>Sn の弾性定数 (KELLER, HANAK<sup>51</sup>)

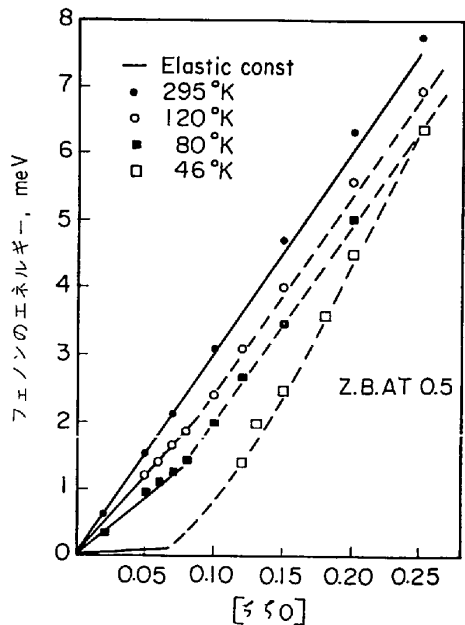


図10 Nb<sub>3</sub>Sb 内での [110] 方向に偏ったフォノンの波数ベクトルとフォノンのエネルギーとの関係 (SHIRANE, AXE<sup>53a</sup>)

横軸に [110] 方向の波数ベクトルの大きさを、縦軸にフォノンのエネルギーを、4種の温度におけるものについてプロットしてある。この図から変態点の近くの 46°K のものにソフトモードが認められる。この研究の後、かれらは Nb<sub>3</sub>Sn についても研究し、<sup>55b</sup>Nb<sub>3</sub>Sb と同様にソフトフォノンモードの存在を確認した。

V<sub>3</sub>Si 合金<sup>54</sup>-<sup>56</sup>)も V<sub>3</sub>Ga 合金<sup>57</sup><sup>58</sup>)も、それぞれ20°K および 50°K 付近で二次的変態をするが、同じような現象が期待される。

5.3 熱弾性マルテンサイト変態における格子軟化

b.c.c. 合金よりの変態は多くは熱弾性マルテンサイト変態をする。一方、b.c.c. 合金の 1/2(C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>) の値は著しく小さい。このことは ZENER が注目して以来よく知られていることである。b.c.c. がホイスラー型の規則格子になった AuCuZn<sub>2</sub> 合金でも、今の問題に関して研究が行なわれているので、これを取上げてみよう。

AuCuZn<sub>2</sub> 合金では M<sub>s</sub> 点と A<sub>s</sub> 点の開きが比較的小さくいずれも常温付近にある。この付近の弾性定数 1/2(C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>) は中西ら<sup>59</sup><sup>60</sup>) が超音波法で測定したところによるとやはり小さい。また山田ら<sup>61</sup>) が中性子非弾性散乱によつても [110] 方向に伝播し [110] 方向に偏った音響波の起きることがわかったが、温度依存性をしらべてみると、波数ベクトルが 0 の近くよりも、むしろ  $\frac{3}{2}\sqrt{2}a^*$  (a\* 格子定数の逆数) の所のものに、転移点での異常があつた。それを凍結した状態がマルテンサイトの構造になつているのである。

LIVINGSTON ら<sup>62</sup>) は Au-47.5at%Cd 合金の単結晶を用いて、磁場における横方向の電気抵抗を測定し、図11の結果を得た。すなわち、磁場のないときには変態点の前に何らの変化もないのに、磁場をかけると変態点の上 10°C 付近から異常増加が現われ、ピークを示す。そのピークの高さは磁場が強いほど大きい。

この合金を変態点以上の温度で保持すれば安定化して変態点は下がるが、磁場による電気抵抗の異常増加の温

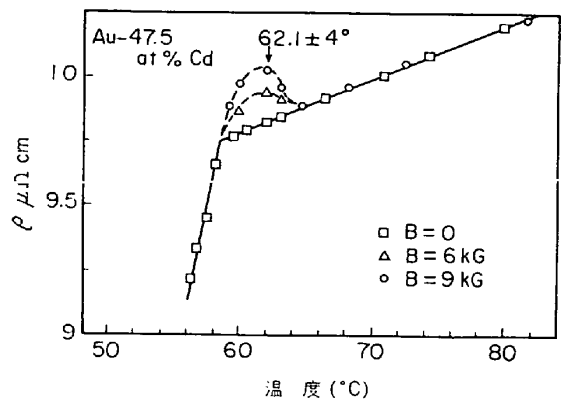


図11 Au-47.5 at%Cd の M<sub>s</sub> 点近くでの電気抵抗に及ぼす磁場の影響 (LIVINGSTON, MUKHERJEE<sup>62</sup>)

度域も同時に下がる。また異常増加を示す温度域で電子回折図形をとつてみると、 $\langle 110 \rangle$  と  $\langle 112 \rangle$  方向に diffuse streak が認められる。研究者らの解釈では、これらの結果は局在歪によるもので変態前の atomic shuffling にもとづく解釈されている。これもソフトフォノンに関係がありそうである。

b.c.c.  $\rightarrow$  2H マルテンサイト\* 変態におけるソフトフォノンモードに関しては LANDAU の理論を使つて群論的検討がなされている<sup>65)</sup>。

#### 5.4 オメガ変態とソフトフォノンモード

オメガ変態については別に記載した<sup>64)</sup>のでここでは詳細は述べないが、この変態は Ti, Zr, Hf を主成分とする b.c.c. 合金に見られ、時効の初期現象にもなっている。変態して生ずる  $\omega$  相の構造は、b.c.c. 格子の中で波長  $\frac{1}{2}d_{111}$  の縦波が凍結したようになっているのである。しかし、Moss ら<sup>65)</sup> が中性子非弾性散乱によつてフォノン分散関係を Zr-20%Nb 合金について調べた結果、そのようなモードは観察されなかつた。ただ波数ベクトル 0 の近くには認められた。それゆえ、この変態は母相や生成相の原子配列に直接には関係のないモードによつて起こることがわかる。

#### 5.5 変態前における格子振動の電顕観察

CORNELIS ら<sup>66)</sup>は、マルテンサイト変態のときに電顕像をみていると、変態直前に像が 100 Å 程度の大きさの donaim の綱目をなしてゆれるのを特殊な装置を使つて観察した。用いた合金は

Fe-32%Ni	Cu-39.5%Zn
Fe-6%Mr-1%C	Cu-38%Zn-1%Sn
Fe-8%Cr-1%C	Cu-50at%Au (規則格子変化)
Fe-3%Mn-3%Cr-1%C	Ag-46%Gd

である。これは変態前に結晶格子が不安定になっているために起きたものと解釈されている。これに対しては種々の検討が行われている<sup>66A)B)</sup>。

### 6. マルテンサイト変態のいわゆる前駆現象

前記のソフトフォノンモードは、 $M_s$  点の上の温度から認められて変態の引きがねになると考えられるので、確かに変態の前駆現象であるが、それに似たもので前駆現象として最近話題になつている 2 つの問題についても検討してみよう。

#### 6.1 TiNi の場合

この合金は熱弾性マルテンサイト変態をするものであるが、変態する前に母相の B2 型格子に僅かの変化がある。電子回折図形では、原点から B2 型格子による回折斑点までの距離の  $1/3$  の所に余分の斑点が現われる\*\*。その本性については前に述べたことがあるが\*\*\*、

\* b.c.c.  $\rightarrow$  h.c.p. もこれに含まれる。

\*\* 中性子回折ではわずかに正方晶に歪んでいるのがわかる という報告<sup>67)</sup>もある。

\*\*\* 筆者の著書<sup>1)</sup>の p. 76

その後も多くの人に注目され研究が行なわれている。

WANG ら<sup>68)</sup>および SANDROCK ら<sup>69)</sup>はこの合金の電気抵抗を変態点付近で測定した。それによると、ただ高温から冷却するときは特別なことはないが、一度マルテンサイト変態を部分的に行なわせたのち、ある温度まで加熱したものは、冷却に際し温度低下とともに抵抗が増加し変態が始まると減少するので、 $M_s$  点で抵抗値にピークが現われる。この変態点の上下にまたがる熱サイクルを繰返すとピークの値は増加する。回折図形では上記の  $1/3$  斑点のほか  $\{111\}$  逆格子面をなす streak が現われる。この異常現象に対する説明として、変態点に近づくと弾性率が低下し、それによつて異常な  $\{110\}$   $\langle \bar{1}10 \rangle$  格子振動が現れるために起こると考え、この振動モードは生成されるマルテンサイトの構造と関係があるとした。DELAEY ら<sup>70)</sup>は一般の貴金属合金の  $\beta$  相の変態の場合にもほぼ同様なことが考えられるとして、形状記憶効果と関連させて理論を進めた。

ところが WAYMAN ら<sup>71)</sup>はこの問題を追及しやや違つた解釈を下している。図 12 はかれらによるもので、 $-100^\circ\text{C}$  と  $+170^\circ\text{C}$  の間で熱サイクルを施したときの電気抵抗曲線である。冷却に際し  $M_s$  点でピークが現われ、サイクルを増すほどピーク値は高い。しかし、ピークに達する前に冷却を加熱に転ずると、前の冷却曲線と全く一致したコースをとり可逆である。またピーク値を増加せしめるための加熱温度は  $A_f$  より高くしなければならぬが、その程度は  $A_f - A_s$  位で、それより高くするとピークを示さなくなる。以上の事実、特に完全にマルテンサイトにしてからの加熱ではピークが現われないうことなどから、ピークは磁気的あるいは電子的規則化による伝導電子の散乱に基づくものであつて、変態の予備段階というのではない。一度マルテンサイト変態させることは母相を安定化して  $M_s$  点を低下させることに役立つにすぎない。異常現象がたまたま  $M_s$  点の低下によつて現われたのであるという説明がなされている。

その後、SANDROCK<sup>72)</sup>は  $M_s$  点以上で電気抵抗の可逆な範囲について検討し、その範囲ではあたかも Ti 合金などに見られるように  $\beta$  相からのオメガ変態に類似していることを指摘している。

なお TiNi のマルテンサイトの形態には板状のものと波状のものとの 2 種類あるが、波状のものが上記のような規則化として電気抵抗にピークを示すものと考えられている<sup>73)</sup>。

#### 6.2 Fe-Ni 合金の場合

我々が最も関心の深いのは一次変態をする鉄合金のマルテンサイト変態である。その場合でも前駆現象らしいものが観察されたという次のような報告がある。

ALER ら<sup>74)75)</sup>は Fe-30%Ni 合金 ( $M_s=25^\circ\text{C}$ ) の  $\gamma$  単結晶を用い超音波法によつて弾性異方性を測定した結果温度が降下するにつれて、図 13 に示すように、 $100^\circ\text{C}$

あたりから  $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$  が徐々に減少するのを見たが、二次的変態に見られたように著しく小さくはならなかつた。またこの合金の磁気変態のキュリー点が  $95^{\circ}\text{C}$  であるから  $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$  の減少については磁気変態との関係を考慮しなければならぬのではあるまいか。

また、HAUSCH ら<sup>76)</sup>も Fe-(30~50)%Ni の  $\gamma$  単結晶を使って同じく超音波で測定したが、弾性定数の変化は磁気変化に基づくことが明らかになつただけで、特に  $M_s$  点に近づいての異常性とは認め難い結果であつた。

LIVINGSTON ら<sup>62)</sup>も Fe-29.7at%Ni 合金について磁場電気抵抗を測定し、図 14 に示すように変態点の上で異常増加するのを見た。しかし、これもやはり磁気変態に係るものである。

さらに、鈴木(哲)ら<sup>77)</sup>は磁気変態点の影響のない成分の Fe-28%Ni 合金の多結晶試料を用い超音波法によつて共鳴周波数の温度による変化を測定し、図 15 を得た。これを見ると  $M_s$  ( $\cong 0^{\circ}\text{C}$ ) の直上から共鳴周波数の急激な減少が見られる。研究者はこれを弾性定数の異常によるものと考えている。しかし、図に見られる周波数の減少が始まるのは  $M_s$  点より僅かに数度高い所である。この程度の現象はこれまでほとんどすべての物理的性質に見られたこととして片付けられていたことであつて、変態点の上からソフトフォノンが起きていることの証明になるかどうかは

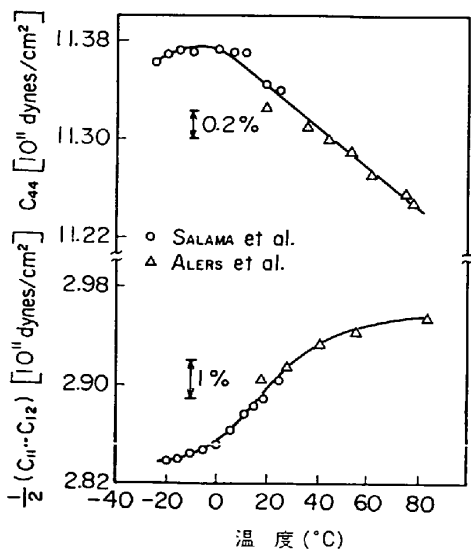


図13 Fe-30%Ni の弾性定数  $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$  と  $C_{44}$  の温度依存性  
 $M_s$  点:  $-25^{\circ}\text{C}$ , 磁気キュリー点  $+95^{\circ}\text{C}$   
 (SALAMA, ALERS<sup>75)</sup>)

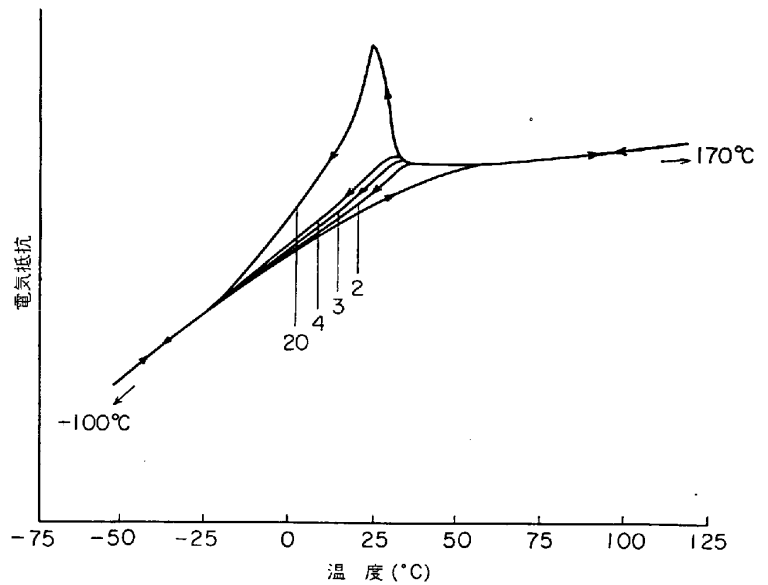


図12 TiNi の電気抵抗に及ぼす熱サイクル( $-100^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ )の影響 (曲線に付記した数字は熱サイクルの回数)  
 (WAYMAN, CORNELIS, SHIMIZU<sup>71)</sup>)

まだ疑問の余地がある。

以上述べたように、一次変態によるマルテンサイト変態では、二次変態で見られたようなソフトフォノンで明確に説明できているものがない。しかし、変態は原子の位置の変化であるから、変態の動的機構はソフトフォノンに似たものが引きねがになるはずである。このようにして、以前はマルテンサイトの生成には最初 embryo から出発するという考えがあつたが、最近では次第にフォノンによつて核生成をするという考えになりつつある<sup>78)</sup>。

## 7. む す び

以上で最近話題になつている数個の項目について述べ

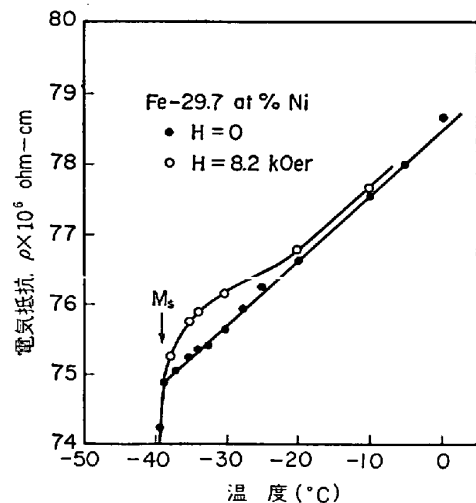


図14  $M_s$  点近くを徐冷するときの Fe-29.7 at% Ni の電気抵抗に及ぼす磁場の影響  
 (LIVINGSTON, MUKHERJEE<sup>62)</sup>)

\* 母相が f.c.c. 構造であるから  $1/2(C_{11}-C_{12})$  に注目するのはあまり意味がなさそうである。

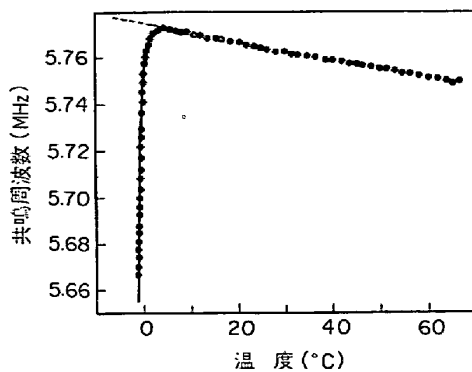


図15 Fe-28%Ni(多結晶)における縦波超音波共鳴周波数の変態点近くでの変化 (鈴木(哲), WUTTIG<sup>77)</sup>)

たのであるが、たがいに関係のうすいものを羅列したのであるから、それらに共通の結論というものはない。また今後の研究はどのように発展するかの予言もまたむづかしい。ただ筆者なりの希望を述べれば、一つはマルテンサイト変態の引きがねの究明で、それはやはりフォノンであろう。ただし、ソフトとは限る必要はない。特に一次変態の場合はそうである。その追及には格子欠陥と局在フォノンとの相互作用に関する物性論的検討もさることながら、実験的には超音波および中性子非弾性散乱による研究、あるいは電子顕微鏡とともに電界イオン顕微鏡の一層の活用が望ましい。

これから研究されることを望む問題は、今回の話題にしなかつた所にもある。その一つとして、無拡散変態にマルテンサイト変態とマッシブ変態とがあるとされているが、マッシブ変態に対しても動的ミクロ挙動が明確にされ、然る後その kinetics が確立されたらと思う。ただマッシブ変態は生起温度が高いための実験的困難を伴うので夢のような話かも知れない。しかし、それはベイナイトその他の温度効果を受ける複雑な現象の究明にもつながるといふ重要性をもっている。

終りに、この小文の原稿を読んで御意見を下さつた大阪大学産業科学研究所清水謙一教授に感謝する。

#### 文 献

- 1) 西山善次: 「マルテンサイト変態(基本編)」, (1971), 丸善, p. 139
- 2) S. KAJIWARA and W. S. OWEN: *Met. Trans.*, 4(1973), p. 1988
- 3) 三輪敬之, 井口信洋: 日本金属学会誌, 37(1973), p. 945
- 4) G. A. APPLE and G. KRAUSS: *Acta Met.*, 20(1972), p. 849
- 4A) 根本実: 鋼の逆変態討論会(1974)
- 5) V. G. GORBACH, Ye. A. IZMAYLOV, and I. S. PANPANZA: *Fizika Metal.*, 34(1972), p. 1238
- 6) S. SEKINO and N. MORI: *Proc. Int. Conf. on Sci. Techn. Iron and Steel*, (1971), Part II, p.

1181

- 7) 松田昭一, 岡村義弘: 鉄と鋼, 60(1974), p. 226  
*Trans. ISIJ*, 14(1974), p. 363
- 8) 山本広一, 井上 泰: 日本鉄鋼協会(1974)春期講演会, S230
- 9) I. N. ROSHCINA and V. I. KOZLOVSKAYA: *Fizika Met.*, 31(1971), p. 589
- 10) H. SMITH and D. R. F. WEST: *J. Mat. Sci.*, 8(1973), p. 1413; *Metals Techn.*, 1(1974), p. 37
- 11) T. N. DURLU and J. W. CHRISTIAN: *Metal Science*, 8(1974), p. 1
- 12) S. F. DIRNFELD, B. M. KOREVAAR, and F. VAN'T SPIJKER: *Met. Trans.*, 5(1974), p. 1437
- 13) K. OTSUKA, K. NAKAI, and K. SHIMIZU: *Scripta Met.*, 8(1974), p. 913
- 14) 大塚和弘, 坂本英和, 清水謙一: 日本金属学会(1975)春期講演概要, p. 27; *Scripta Met.*, 9(1975), p. 491
- 15) 中西典彦: 日本金属学会会報, 11(1972), p. 435
- 16) L. DELAEY, R. V. KRISHNAN, H. TAS, and H. WARLIMONT: *J. Mat. Sci.*, 9(1974), p. 1521, p. 1536
- 17) H. C. TONG and C. M. WAYMAN: *Acta Met.*, 22(1974), p. 887
- 18) J. D. AYERS and C. P. HERRING: *J. Mat. Sci.*, 6(1971), p. 1325
- 19) Y. K. AU and C. M. WAYMAN: *Scripta Met.*, 6(1972), p. 1209
- 20) J. L. SMIALEK and R. F. HEHEMANN: *Met. Trans.*, 4(1973), p. 1571
- 21) S. MIURA, S. MAEDA, and N. NAKANISHI: *Phil. Mag.*, 30(1974), p. 365
- 22) 大塚和弘, 清水謙一: 生産と技術, 23(1971), p. 24; 熱処理, 12(1972), p. 107
- 23) C. M. WAYMAN and K. SHIMIZU: *Metal Science J.* 6(1972), p. 105
- 24) 永沢 耿: 日本金属学会会報, 10(1971), p. 47; 日本結晶学会誌, 13(1971), p. 29
- 25) B. A. APAEV and B. I. VORONENKO: *Metal Sci. Heat Treatm.*, 15(1973), p. 24
- 26) A. NAGASAWA and K. KAWACHI: *J. Phys. Soc. Japan*, 30(1971), p. 296
- 27) K. OTSUKA: *Jap. J. Appl. Phys.*, 10(1971), p. 571
- 28) I. A. ARBUZOVA, Yu. N. KOVAL', V. V. MARTYNOV, and L. G. KHANDROS: *Fizika Metal.*, 35(1973), p. 1278
- 29) 三浦 精, 森田保治, 中西典彦: 日本金属学会(1974), 秋季講演会, H.I. (18), p. 169
- 30) N. NAKANISHI, Y. MURAKAMI, and S. KACHI: *Physics Letters*, 37A(1971), p. 61
- 31) 三浦 精, 前田 周, 中西典彦: 日本金属学会(1974)秋季講演会, H. I. (19), p. 169; *Phil. Mag.*, 3(1974), p. 565
- 32) I. CORNELIS and C. M. WAYMAN: *Scripta Met.*,

- 8(1974), p. 1321
- 33) A. NAGASAWA: *J. Phys. Soc. Japan*, 30(1971), p. 1505
- 34) K. ENAMI, S. NENNO, and Y. MINATO: *Scripta Met.*, 5(1971), p. 663
- 35) V. V. F. KUTUMBARAO and P. RAMA RAO: *Scripta Met.*, 6(1972), p. 1103
- 36) A. NAGASAWA, K. ENAMI, Y. ISHINO, Y. ABE, and S. NENNO: *Scripta Met.*, 8(1974), p. 1055
- 37) 佐分利敏雄, 稔野宗次, 加藤信一郎: 日本金属学会 (1974) 秋季講演会, H. I. (17), p. 168
- 38) C. M. WAYMAN: *Scripta Met.*, 5(1971), p. 489
- 39) J. PERKINS: *Scripta Met.*, 8(1974), p. 1469; 9(1975), p. 121
- 39A) 山田安定: 固体物理, 6 (1971), p. 721; 日本金属学会会報, 13(1974), p. 841
- 39B) 鈴木哲郎, 小島謙一: 日本金属学会会報, 12(1973), p. 861
- 40) J. T. A. POLLOCK and H. W. KING: *J. Mat. Sci.*, 3(1968), p. 372
- 41) N. G. PACE and G. A. SAUNDERS: *Proc. Roy. Soc. Lond.* A226(1972), p. 521
- 42) D. B. NOVOTNY and J. F. SMITH: *Acta Met.*, 13(1965), p. 881
- 43) D. J. GUNTON and G. A. SAUNDERS: *Solid State Communications*, 12(1973), p. 569
- 44) Y. MURAKAMI and S. KACHI: *Trans. JIM*, 16(1975), p. 29
- 45) K. YONEMITSU: *J. Phys. Soc. Japan*, 21(1966), p. 1231
- 46) R. MAILFERT, B. W. BATTERMAN, and J. J. HANAK: *Physics Letters*, 24A(1967), p. 315
- 47) H. W. KING, F. H. COCKS, and J. T. A. POLLOCK: *Physics Letters*, 26A(1967), p. 77
- 48) H. W. KING: *Inst. Met. Monogr.* No. 33(1969), p. 192
- 49) S. A. MEDVEDEV, K. V. KISELEVA, and V. V. MILSHAILOV: *Soviet Phys. Solid State*, 10(1968), p. 584
- 50) L. J. VIELAND: *J. Phys. Chem. Solids*, 33(1972), p. 581
- 51) K. R. KELLER and J. J. HANAK: *Phys. Rev.*, 154(1967), p. 628
- 52) E. PYTTE: *Phys. Rev. Lett.*, 25(1970), p. 1176
- 53) G. SHIRANE and J. D. AXE: *Phys. Lett.*, 27(1971), p. 1803; *Phys. Rev.*, 8(1973), p. 1965
- 54) B. W. BATTERMAN and C. S. BARRETT: *Phys. Rev.*, 145(1966), p. 296
- 55) J. L. BIRMAN: *Phys. Rev. Lett.*, 17(1966), p. 1216
- 56) P. W. ANDERSON and E. I. BLOUNT: *Phys. Rev. Lett.*, 14(1965), p. 217
- 57) E. NEMBACH, K. TACHIKAWA, and S. TAKANO: *Phil. Mag.*, 21(1970), p. 869
- 58) R. VISWANATHAN: *Mat. Res. Bull.*, 9(1974), p. 277
- 59) N. NAKANISHI, Y. MURAKAMI, and S. KACHI: *Scripta Met.*, 5(1971), p. 433
- 60) Y. MURAKAMI: *J. Phys. Soc. Japan*, 33(1972), p. 1350
- 61) 山田安定, 森 晶弘, J. D. AXE, 白根元: 日本物理学会 (1973) 秋季講演会, 220-N-10, p. 167
- 62) H. LIVINGSTON and K. MUKHERJEE: *J. Appl. Phys.*, 43(1972), p. 4944
- 63) K. NAGASAWA: *Phys. Letters*, 45A(1973), p. 265
- 64) 西山善次: 日本金属学会会報, 14(1975), p. 499
- 65) S. C. MOSS, D. T. KEATING, and J. D. AXE: *Material Research Bulletin, Proc. Conf. on Phase Transition and Appl. Materials Science* (1973), p. 179
- 66) I. CORNELIS, R. OSHIMA, H. C. TONG, and C. M. WAYMAN: *Scripta Met.*, 8(1974), p. 133
- 66A) E. I. ESTRIN, A. V. SUYAZOV, and M. P. USIKOV: *Scripta Met.*, 9(1975), p. 485
- 66B) C. M. WAYMAN, I. CORNELIS, R. OSHIMA and H. C. TONG: *Scripta Met.*, 9(1975), p. 489
- 67) 武井広見, 松本 実, 本間敏夫: 日本金属学会 (1974) 春期講演, p. 93
- 68) F. E. WANG, S. F. DESAVAGE, W. J. BEUHLER, and W. R. HOSLER: *J. Appl. Phys.*, 32(1968), p. 2166
- 69) G. D. SANDROCK, A. J. PERKINS, and R. F. HEHEMANN: *Met. Trans.*, 2(1971), p. 2769; R. F. HEHEMANN and G. D. SANDROCK: *Scripta Met.*, 5(1971), p. 801
- 70) L. DELAHEY, J. VAN PAEMEL, and T. STRUYVE: *Scripta Met.*, 6(1972), p. 507
- 71) C. M. WAYMAN, I. CORNELIS, and K. SHIMIZU: *Scripta Met.*, 6(1972), p. 115
- 72) G. D. SANDROCK: *Met. Trans.*, 5(1974), p. 299
- 73) S. R. ZIJLSTRA, J. BEIJER, and J. A. KOSTERMANN: *J. Mat. Sci.*, 9(1974), p. 145
- 74) G. A. ALERS, J. R. NEIGHBOURS, and H. SATO: *J. Phys. Chem. Solids*, 13(1960), p. 40
- 75) K. SALAMA and G. A. ALERS: *J. Appl. Phys.*, 39(1968), p. 4857
- 76) H. HAUSCH and H. WARLIMONT: *Acta Met.*, 21(1973), p. 401
- 77) T. SUZUKI and M. WUTTIG: *Met. Trans.*, 3(1972), p. 1555
- 78) J. PERKINS: *Scripta Met.* 8(1974), p. 31