金属材料の相転移物性と格子歪エネルギー

Correlation Between Phase Transition Properties and Lattice-strain Energetics in Metallic Materials

森 口 晃 治*・五十嵐 正 晃**
Koji MORIGUCHI and Masaaki IGARASHI

Key Words: Phase Transition, Friedel Model, Bain Path, Lattice-strain Energetics, Dynamical Instability

1. はじめに

相転移温度は、着目相の相安定性を測る定量指標となるため、工業的な材料やプロセス開発には最も重要な物性値の一つである。例えば、凝固現象において重要な物性値となる融点は、工業的な固体材料においても高温耐性を定性的に表す重要な指標としてしばしば利用されている。

代表的な一次相転移となる融解現象（固液相転移）では、“固体の融解の本質とはいかなるものか”という基本的な問題が現在でも存在する。この問題に対して、融解前の固体相に着目し、固体物性論の立場から融解現象の本質に迫ろうという思想は古く、前世紀初頭の Lindemann¹⁾ や Born²⁾ の仕事に遡る。彼らは、それぞれ、Lindemann criterion あるいは Born criterion と今日呼ばれる、「相転移は連続反応 (successive reactions) である」とする Ostwald の Step Rule 的基準概念を³⁾、固液相転移に対し提案した。前者は、固体における原子振動の振幅がある閾値に達することが融解現象につながるとするもの¹⁾、後者は、融解現象には固体の弾性物性が関与し剛性率 (shear modulus) あるいはその異方性がゼロとなる点が融点であるとするものである²⁾。相転移前の相の状態の energetics（あるいは instability）と相転移物性の相関を捉えようとするこのような思想は、ミクロ理論からの直接的導出が難しい転移温度のような物理量をあからさまに求めることなく、材料のトレンドを把握する指導原理のようなものにもなり得るため、材料設計という観点からも有用となる。

本稿では、結晶固体が持つ弾性物性が、熱力学相安定性に関する物性と、ミクロ的観点からはどのようにつながるのかを著者達の理論研究⁴⁾もベースに概説し、鋼のマルテンサイト変態過程の弾性物性その場測定実験の研究報告に橋渡ししたい。

2. 遷移金属における Friedel モデル

本節では、遷移金属系の凝集物性の周期律表のトレンドを概観するのに有用な Friedel モデル⁵⁾を紹介する。

遷移金属の凝集力や原子間結合に関わる物性は、合金系も含め考察対象系の原子 1 個当たりの d 電子数 (n_d) で整理できることが多い。その一例として、結晶の融点と d 電子数の関係を Fig. 1 に示す。3d 遷移金属系では磁性に由来する例外もあるものの、概ね d 電子数が $n_d = 5$ 程度で融点が高くなる放物線的な振る舞いを示すことが分かる。この挙動に対するシンプルで明快な物理を与えたものが Friedel モデルとなる。

Friedel モデルでは、遷移金属に対して Fig. 2(a) に示す矩

Fig. 1 Melting temperatures⁶⁾ as a function of number of d-electrons (n_d) for transition metal series.

* 新日鉄住金(株) 技術開発本部 鉄鋼研究所 (〒 660-0891 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8)

Steel Research Laboratories, Technical Research & Development Bureau, Nippon Steel and Sumitomo Metal Corporation (1-8 Fuso-cho, Amagasaki, Hyogo, 660-0891 Japan)

** 新日鉄住金(株) 技術開発本部 フェロー (〒 660-0891 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8)

Technical Research & Development Bureau, Nippon Steel and Sumitomo Metal Corporation (1-8 Fuso-cho, Amagasaki, Hyogo, 660-0891 Japan)

Fig. 2 Friedel Model. (a) Rectangular DOS and (b) Bond energy (E_{bond}) as a function of n_d .

形の電子状態密度 (Density of States: DOS) を仮定し系の凝集機構を考察する。ここで、孤立原子状態で縮退している5つのd軌道単位 ($E_d^{atom} = W/2$) が⁸⁾、結晶固体のような凝縮系の形成で、バンド幅 W を持つ電子バンドに分裂したとする。スピン分極を考慮しなければ5つのd軌道単位には10個の電子を占有させることが可能なので、矩形モデルを利用するFriedelモデルにおけるDOSの高さ $D(E) = 10/W$ となる。この時、系の電子数 n_d とフェルミレベル E_F は、

$$n_d = \int_0^{E_F} D(E) dE = \frac{10}{W} E_F \quad (1)$$

の関係で結ばれる。凝縮系の形成による孤立原子状態からの全エネルギーの利得を E_{coh} とすれば、

$$\begin{aligned} E_{coh} &\equiv \int_0^{E_F} D(E) E dE - n_d E_d^{atom} \\ &= -\frac{W}{20} n_d (10 - n_d) \equiv -E_{bond} \\ (\because D(E) &= \frac{10}{W}, E_F = \frac{W}{10} n_d) \end{aligned} \quad (2)$$

と書かれる。 E_{coh} の負値で定義した E_{bond} が凝集エネルギーであり、系の原子間結合強さの指標となる。Friedelモデルの重要な帰結は、“遷移金属合金系では凝集力や原子間結合に関わる物性は、dバンドへの電子占有数が本質的に決めてしまう”ということである。

Fig. 2(b)に E_{bond} と n_d との関係を示す。系の原子間結合は、d電子の数が5個の場合に最も強く、さらにバンド分裂幅 W が大きいほど E_{bond} の最大値が大きくなることが分かる。 $n_d < 5$ のdバンド状態が結合単位 (bonding state) に相当する電子バンドであり、この領域では電子占有に伴って原子間結合力が增大するが、 $n_d > 5$ では反結合単位 (anti-bonding state) への電子占有となるため結合力が減少すると、電子論的には説明される。また、遷移金属系では周期律表の下側

にいくにつれ、実際のバンド幅も増大することが良く知られている⁷⁾。Fig. 1において、タングステン (W 元素) が、何故、融点が高いのかは、このシンプルなFriedelモデルから明瞭に説明される訳である。

Friedelモデルは、上述のバルク凝集物性だけでなく、表面エネルギーや化学反応性の考察にも有用である。遷移金属合金系では、フェルミレベル近傍の電子状態が局在性の強いdバンドから成るため、構成原子間には“ボンドの形成”という概念が成立する。バルク状態で強い原子間結合を有する $n_d = 5$ 付近の元素系では、その表面では強いボンドが途切れる原子 (ダングリングボンド) が存在するため、化学的に活性となり表面エネルギーが高くなる。したがって、表面エネルギーの周期律表推移についても、Fig. 2(b)と同様な n_d に対して放物線の振る舞いとなることが予想される。実際に、第一原理計算によっても、Friedelモデルから予測されるFig. 2(b)に示すような表面エネルギーの周期律表推移が観測されている⁸⁾。遷移金属合金では、高強度 (原子間結合力の増大) と耐食特性 (耐表面化学反応性) の両立が難しいという物理的な根拠である。

銅やNi基合金のような合金系は、母相のd電子数が $n_d > 5$ の合金系であるため、dバンドの電子占有数を増加させる元素 (電子ドナー元素: 鉄鋼材料では耐食性元素と称される) には、表面エネルギーを下げる局所駆動力が働き、かなり強い表面偏析がしばしば観測される。この電子ドナー元素の表面偏析現象が、(母相金属表面が本来有する) 腐食反応を担う化学種を活性にする解離触媒効果を抑える場合があり、これを利用した材料開発が行われメタルダスティング耐食合金材料として実用化されている⁹⁾。金属組織だけでなく結晶構造までも、ある意味で“野篁坊”にしてしまったようなFriedelモデルが、実用材料の開発コンセプトの創出にも活用できるという一例である。

3. 結晶格子の弾性物性と相安定性

本節では、微小歪に対する応答現象である弾性物性と熱力学的な相安定性の相関を概観しておく。

原子間結合が強い系では、周囲からの歪摂動に対して、基底状態からの全エネルギーが急峻に増加するため、微小歪に対する抵抗指標となる弾性定数は一般的に大きくなりそうである。また、一次相転移は一般的に着目相の原子間結合を大なり小なり変化させるものであるから、当該相の相安定性も原子間結合の強さに依存しそうではある。したがって、結晶における弾性物性と相安定性に何かしらの相関が現れそうなことは直感的にも想像される。

実測値からこの種の相関を整理しようという試みは多くあり、例えば、Fine等¹⁰⁾は多くの立方晶金属系において融点 T_M と弾性定数 C_{11} に対して線形関係が見られることを指摘している¹⁰⁾。単位格子の小さい系の弾性定数は、現在では第一原理計算でも簡便に評価できるので、遷移金属系のfcc

Fig. 3 Thermodynamic melting points (T_M) as a function of C_{11}^{cal} for fcc transition metals. The C_{11}^{cal} are evaluated using the first-principles calculations.

格子の計算結果を利用した弾性定数 C_{11} と融点 T_M との関係を Fig. 3 に示す。Fine 等が指摘するように両者には比較的良好な線形相関が見られるのが分かる。

Fig. 4(a) には、4d 遷移金属系における fcc 及び bcc 構造の格子エネルギーの第一原理計算値を示した (hcp 構造をエネルギー基準にして表示)。遷移金属系では、周期律表の左側から基底状態の結晶構造が hcp $\rightarrow$ bcc $\rightarrow$ hcp $\rightarrow$ fcc $\rightarrow$ hcp と推移する (磁性による 3d 遷移金属系の例外はある)。第一原理計算による全エネルギーの解析からも、この結晶構造安定性の周期律表推移が再現されることが分かる。遷移金属系における安定な結晶構造がこの順で周期律表を推移するのは、電子状態密度 (DOS) の具体的な形が結晶格子で決定されるため、前節に述べた結合・反結合状態境界のバンド底からの相対位置が、結晶構造に依存することで生ずる格子間競合安定性に由来することが、Andersen 等のカノニカルバンド解析 (原子核の個性を排除したバンド理論解析) から分かっている¹¹⁾。遷移金属系では、結晶構造の安定性 (相安定性) についても、d 電子数 (n_d) が本質的な役割を担うのである。

Fig. 4(b) には、fcc 及び bcc 格子の剛性率 $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ の計算結果を掲げた。本図における剛性率の負値は、当該歪による断熱ポテンシャル曲線が上に凸となる弾性不安定性 (elastic instability あるいは Born instability) と呼ばれる格子力学不安定性が出現することを物理的には意味する。bcc 格子の相安定領域では fcc 格子 (最密格子) の弾性不安定性が出現し、逆に fcc (最密格子) の相安定領域では bcc の弾性不安定性が出現することが分かるだろう。ここで述べた bcc と fcc (最密格子) 間の弾性不安定性の相反性は、種々の理論解析からかなり普遍性の高いものであることが指摘されており¹²⁾¹³⁾、また次節で後述するように Bain

Fig. 4 (a) Lattice energy increments from hcp structure and (b) shear moduli of $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ calculated for fcc and bcc in the 4d transition metals.

変形に関するエネルギー曲線からも幾何学的に理解することができる。このように、結晶の相安定性は剛性率のような弾性物性とも密接に関わっており、逆に弾性物性を詳細に考察することは相安定性の本質的な理解にもつながる可能性がある訳である。

結晶格子間の相安定性と剛性率の相関を前述したが、融解現象のような着目固体相の高温側の相安定性も剛性率が密接に関わってくる。液相は流動性を有するため、“剛性率が消滅した相”と定義しても良さそうなので、こちらの方が上述の結晶安定性と弾性物性の相関よりも直感的に理解しやすいかもしれない。Fig. 5 に、Al 系の EAM ポテンシャル (Embedded Atom Method) を利用した圧力一定 (NPT) アンサンブルの分子動力学法による昇温過程の固液相転移の様子を示す⁴⁾。実際の融解現象は、表面あるいは欠陥を基点とする典型的な不均一核形成をきっかけとする相転移であるため、欠陥を含まない完全結晶の分子動力学法では、熱力学融点 (Thermodynamic melting point: T_M') で融解現象を起こさず、かなりの過熱状態 (super-heating) が通常観測される。ある温度で原子体積や剛性率に不連続性が観測されるが、この温度を機械的融点 (Mechanical melting point: T_M^m) と呼び、これが固体の過熱状態の限界温度となる。緒言に述

Fig. 5 Typical example of the temperature dependence of the atomic volume (V_{atom}) and shear moduli (C' and C_{44}) based on the molecular-dynamics simulations⁴⁾. T_M^t and T_M^m denote the equilibrium (thermodynamic) and mechanical melting points, respectively.

べた Lindemann criterion¹⁾あるいは Born criterion²⁾に関しては、Lennard-Jones ポテンシャルを利用した精密な分子動力学解析から、熱力学融点 (T_M^t) ではなく機械的融点 (T_M^m) において同時に満たされる転移基準であることが Jin 等によって指摘されている¹⁴⁾。いくつかの AI 系の EAM ポテンシャルを利用した著者達の分子動力学解析では、 T_M^t と T_M^m 間には、かなりの精度での線形性が観測されている⁴⁾。したがって、温度上昇に伴う剛性率低下の振る舞いが物質間でそれほど異ならないならば、結晶の高温側の相安定性についても、剛性率の大きさと良い相関がある程度見出されることが示唆される。

4. Bain 変形のエネルギー曲線：相反格子間の相安定性と弾性不安定性

本節では、様々な金属材料に重要な fcc-bcc 間の相安定性が、相反格子の弾性不安定性という格子力学不安定性に密接に関与することを、Bain 変形のエネルギー論から概説する。

固体の高温相安定性に関しては、材料学的側面から興味深い知見がいくつかの第一原理計算解析から指摘されている^{15), 16)}。Willis 等は、局所密度近似 (LDA) の枠組みの第一原理計算から、立方晶遷移金属系の Bain 変形の energetics と剛性率 ($C' = (C_{11} - C_{12})/2$) の相関を解析し、例えば基底状態が fcc 格子の場合 $\Delta E = E_{bcc} - E_{fcc}$ (E は全エネルギー) が大きいほど、剛性率 C' が大きそうだと指摘した¹⁵⁾。この様子は、前節の Fig. 4 の計算結果にも表れているのが分かる。同様な考察は、米国海軍研究所の Mehl 等によってもされており、彼等は上述した Born criterion の絡みから、

Fig. 6 Schematic illustrations of (a) the lattice deformation under Bain strain and (b) the body centered tetragonal (bct) crystal structure inside fcc one.

ΔE が融点と相関がありそうなことも指摘している¹⁶⁾。

ところで、Bain 変形とは、鋼のマルテンサイト変態のモデルとして 1924 年に Bain が提案¹⁷⁾した Fig. 6(a) に示すような立方晶の tetragonal な歪変形である。弾性論が適用できる微小歪下では、立方晶の歪エネルギーは、

$$E_{str} = \frac{1}{2} C_{11} (e_{11}^2 + e_{22}^2 + e_{33}^2) + C_{12} (e_{11}e_{22} + e_{22}e_{33} + e_{33}e_{11}) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{12}^2 + e_{23}^2 + e_{13}^2) \quad (3)$$

と書けるので⁶⁾、Fig. 6(a) の歪に相当する、

$$e_{11} = -e_{33} = \frac{1}{2} e, \text{ other } e_{ij} = 0 \quad (4)$$

を式 (3) に代入すれば、

$$E_{str} = \frac{1}{2} C' e^2, \quad (\because C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}) \quad (5)$$

となり、Bain 変形パス (Bain path) における微小歪領域のエネルギーポテンシャル曲線の曲率が剛性率 C' を与えることが導かれる。

さて、Bain パスの変形歪をもっとずっと大きくしていくと何がおきるだろうか。Fig. 6(b) に、fcc 結晶格子の原子模型を示した。fcc 格子は、少し別の見方をすると薄色原子で示すような bct 格子で形成されている様子が分かる。この格子に Fig. 6(a) のような変形を施すと、ある歪量 (変形量) で、内在する bct 格子が bcc 格子に一致することがイメージできるだろう。これが、Bain が最初にイメージした鋼のマルテンサイト変態過程の反応パスである¹⁷⁾。Bain パスは現実の fcc-bcc 相転移パスを必ずしも表現するものではないことが今日では分かっているが、エネルギー論的なトレンド把握の利便性や概念構築場面での理論的有用性のため、現在でも様々な理論研究に利用されている重要コンセプトとなっている¹³⁾。実際の鋼のマルテンサイト変態では、

Fig. 7 Typical examples of energy curves along the Bain path calculated using some EAM models of Al⁴⁾. We also show the location of instabilities for each potential model in the energy curve along the Bain path.

母相（fcc 相）との間でいくつかの結晶方位関係（orientation relationship）が観測され¹⁸⁾、かなり複雑な変態パスを通るようだが、この辺りの前線研究については森戸氏が本特集号で解説されるだろう。

fcc 格子が基底状態となるいくつかの Al 系 EAM ポテンシャルを利用した、典型的な Bain パスのエネルギー曲線を Fig. 7 に示す⁴⁾。横軸は、底面（xy 面）の格子定数（ a ）と変形歪（Fig. 6）で変化する z 軸方向の格子定数（ c ）を利用して算出される歪量 $b (=c/a-1)$ である。 $b=0$ が fcc 格子に、 $b=1/\sqrt{2}-1$ が bcc 格子に相当することになる。Bain パスのエネルギー曲線は、fcc (bcc) 格子が基底状態の場合、bcc (fcc) 格子で極大値を示す。上述したように基底状態（Fig. 7 では fcc 格子： $b=0$ ）近傍の曲率が厳密に剛性率 C' を与えるため、この曲率が大きいほど相反格子（Fig. 7 では bcc 格子： $b=1/\sqrt{2}-1$ ）の極大値は大きくなりそうで、先の Willis 等の指摘¹⁵⁾は非常にもらしいことが、Fig. 7 のエネルギー曲線からも見て取れる。また、bcc 格子近傍のエネルギー曲線は上に凸の曲線になっており、相反格子においてなぜ剛性率 C' が負値を取り（Fig. 4(b)）弾性不安定性が発現するのかも、このエネルギー曲線から幾何学的に理解できるだろう。これは bcc-fcc 間の相対的な結晶安定性が、相反格子の弾性不安定性に本質的に由来することを示唆している。本節で示した相反格子間の熱力学的安定性と弾性不安定性の関係は、多くの bcc-fcc（より一般的には最密格子）金属系で成立する普遍性の高い相関であることが、ごく最近 Grimvall 等により米国物理学会誌に総合報告されていることを付け加えておきたい¹³⁾。

5. 格子力学不安定性と相転移温度

前節では、Bain 変形のエネルギー曲線から、bcc-fcc の

Fig. 8 Phonon dispersion curves⁴⁾ as a function of strain parameter, b , along the Bain path (see also Fig. 7) for an EAM-Al model¹⁹⁾. These calculations are carried out using the conventional cell of the face-centered tetragonal (fct) structure. The negative values are used to plot imaginary frequencies for convenience. x denotes the value of $1/2$ in units of reciprocal unit vectors.

ような相反格子間の熱力学的安定性と弾性不安定性の関係を述べた。本節では、もう少し一般的に格子力学不安定性と相転移温度の関係を概説する。

結晶固体を Bain 変形のように大きく歪めると、通常、その結晶には当該歪エネルギー曲線には顕に見えなかった別のモードのフォノン不安定性 (phonon instability) や弾性不安定性 (elastic instability) といった格子力学不安定性が出現してしまう場合がある。Mishin 等の提出した EAM モデル¹⁹⁾を利用して解析した、Bain 変形下における fcc-Al 系での格子力学不安定性の例を Fig. 8 に示す⁴⁾。外部からある程度の歪摂動を受けると、当該結晶には Brillouin ゾーン内の $[1/2\ 1/2\ 1/2]$ 点でソフトモードが観測され（Fig. 8(b)）、さらに大きな歪摂動を受けると、まず、ゾーン中心（ Γ 点）から遠い所で周波数が複素数になるフォノン不安定性 (phonon instability) が誘起される（Fig. 8(c)）。歪量 b がさらに増加すると、今度は Brillouin ザーン中心（ Γ 点）近傍でも、周波数が複素数になる弾性不安定性 (elastic instability) が顕在化する（Fig. 8(d)）。結晶格子は、実はそれほど大きな歪には耐えられず、自発的な変形がこの格子力学不安定性によって誘起される可能性がある訳である。

Fig. 7 内に示した点（●及び○）は、いくつかの EAM-Al モデルに対して、Bain 変形下でフォノン不安定性や弾性不安定性が発生するポテンシャル空間での位置である。このエネルギー位置と熱力学融点には強い線形性がありそう

Fig. 9 Relation between the thermodynamic melting temperatures and the energy locations of phonon (○) and/or elastic instabilities (●)⁴⁾.

Fig. 10 Schematic of the phonon instabilities first appeared under strain along the Bain path⁴⁾. The unstable mode corresponds to the displacements in approximately the $\langle 112 \rangle \{111\}$ directions.

なことが、我々の解析からは見出されている (Fig. 9)。固液相転移には、固体の energetics だけでなく格子力学的な instability が重要なステップ要素であることを示唆する結果である。

より興味深いのは、この変形下で現れる最初のフォノン不安定性が、fcc 結晶における Heidenreich-Shockley の部分転位や双晶方位のバリエーションとして知られる $\langle 112 \rangle \{111\}$ 方位となることである (Fig. 10)。つまり、ある歪下で、原子群は障壁を感じずにこの方位に対して自発変位が可能となる。これは、fcc 結晶の融解現象は、結晶内の転位 (dislocation) の発生のしやすさに関与することを示唆している。

これを、定量的に議論するために、一般化積層欠陥エネ

Fig. 11 (a) Example of γ surface for displacements along a $\langle 111 \rangle$ plane in fcc-Al with the equilibrium lattice constant (a_0). The energy and displacement units are in mJ/m^2 and in the unit Burgers vector, $|b|=a_0 [101]/2$, respectively. The energy surfaces exceeding the value of $500 \text{ mJ}/\text{m}^2$ are truncated. The corners of the plane and its center correspond to identical equilibrium configurations, i.e., the ideal fcc lattice. (b) Projections of the γ surfaces on the $\langle 112 \rangle$ direction calculated using some EAM-Al potentials. (c) Relation between the thermodynamic melting temperatures and the GSF energies along the $\langle 112 \rangle$ direction, where the internal figures of 0.05, 0.10, 0.15 and 0.20 show the displacement values expressed by the unit Burgers vector. All these figures are reproduced from the original data in Ref. [4].

ルギー (Generalized Stacking Fault Energy (GSFE) or γ surface) と融点との相関を解析した結果を⁴⁾、本節の最後に言及しておこう。 γ surface とは着目したすべり面に隣接する平行原子面間の相対的な“ずれ”によって生じるエネルギーポテンシャル曲面で、Vitek によってその基礎概念が導入された (Fig 11(a))²⁰⁾。Al 系 EAM ポテンシャルを利用した $\langle 111 \rangle$ 面 γ surface の $\langle 112 \rangle$ 方向へのエネルギー断面曲線を Fig. 11(b) に示す。この曲線における最初のエネルギー極大値は、unstable stacking fault energy と呼ばれ、結晶内の転位生成の抵抗指標となる重要な材料物性値であることが Rice によって指摘されている²¹⁾。次に現れるエネルギー極小値が、通常の積層欠陥エネルギー (stable stacking fault energy)

となる。Fig. 11(c) は、 γ surface の $\langle 112 \rangle$ 方位曲線の立ち上がり部分に、熱力学融点との強い線形相関が定量的に見出されることを示したものである⁴⁾。固液相転移では、かなり旧くから結晶内の転位発生が、固体の融解現象に重要な因子ではないかという思想があった (Dislocation-mediated melting)²²⁾。本節に概説した解析結果は⁴⁾、融解現象が、固体相側から見ると、やはり転位誘起型の一次相転移²²⁾である可能性が高いことを示唆していると考えられる。

6. 鉄の Bain パスエネルギー：磁性の影響

4 節では、Bain 変形のエネルギー曲線から、bcc-fcc のような相反格子の存在、これらの熱力学的安定性と弾性不安定性の関係を述べた。しかしながら、鋼のような鉄基金合金では、マルテンサイト変態 (fcc $\rightarrow$ bcc) や $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態 (fcc $\rightarrow$ bcc) が実際に存在する。この疑問に答えるため、本稿の最終節では、鉄 (Fe) の Bain パスエネルギーが磁性 (スピン分極) の存在で、どんな変化を受けるかを概説する。

鉄や鉄基金合金は、最も歴史の長い構造材料であり、産業上も重要な地位を占める金属材料であるが、ミクロな物理的観点からは、相安定性や格子力学安定性に対して未解明な部分が多い物質系でもある。これは、主に、Fe 元素の固体相におけるスピン構造の複雑さに由来している。特にやっかいなのが fcc 格子近傍の安定性で、その原子体積に依存して、非磁性 (non-magnetic: NM)、強磁性 (ferromagnetic: FM)、反強磁性 (anti ferromagnetic: AF) やスピンスパイラル (spin-spiral: SS) のような不整合磁性状態 (non-collinear: NC) が、数 mRy/atom (1 Ry = 13.6 eV) 程度のエネルギー差で混在する物質系であることが知られている²³⁾。

ただし、強磁性 (FM) 及び非磁性状態 (NM) における bcc-fcc の格子力学的な相反性 (4 節参照) については、密度汎関数法 (Density Functional Theory: DFT) の枠組みでのフォノン分散曲線の解析から確かめられている^{24,25)}。Hsueh 等は、bcc-Fe に対して、磁気モーメントを固定した第一原理計算 (fixed-spin-moment calculations) を行い、磁気モーメントが $\mu = 2.2$ 程度の FM 状態では格子力学安定性を有するが、NM 状態に近い所では弾性不安定性 (Γ 点近傍に複素周波数) が現れることを報告している²⁴⁾。一方、fcc-Fe に対しては、Zhang が同様な理論解析から、bcc 格子とは相反するように NM 状態近傍では格子力学安定性を有するが、 $\mu = 2.0$ 程度の FM 状態では弾性不安定性 (Γ 点近傍に複素周波数) が現れることを指摘している²⁵⁾。

彼らが指摘している格子力学不安定性は^{24,25)}、Bain 変形のエネルギー曲線を固定磁気モーメント計算で導出することにより、幾何学的に理解することができる。その様子を、Fig. 12 に示す。この図は、磁気モーメントを非磁性状態 ($\mu = 0$) から強磁性状態 ($\mu = 2.0$ 程度) まで変化させた時の、Bain 変形のエネルギー曲線を示したものである。ただし、原子体積は非磁性状態の fcc 格子の平衡体積に固定してい

Fig. 12 Bain path energetic curves as a function of spin moment (μ) for iron, which have been evaluated using the fixed-spin-moment calculation technique within the generalized gradient approximation (GGA).

る。また、エネルギーの原点も、非磁性状態の fcc 格子のエネルギーにとっている。磁気モーメントの増大につれて、fcc 格子がエネルギー的に不安定になり、bcc 格子のエネルギー的安定性が顕在化する様子が見て取れる。また、磁気モーメントの小さい所では、bcc 格子近傍のエネルギー曲線が上に凸となる弾性不安定性 (Born instability) が現れ、逆に磁気モーメントの大きい所では fcc 格子近傍に弾性不安定性が現れることが分かるだろう。このように、鉄あるいは鉄基金合金では、bcc-fcc 格子間の熱力学的安定性や弾性不安定性に関しては、磁性相互作用が本質的役割を担う。

ところで、鋼の相変態温度に対する元素組成の依存性については、研究の歴史も永く様々な経験式が提出されている。例えば、マルテンサイト変態開始温度に関するものとしては、下記のようなものがよく知られる²⁶⁾。

$$\text{Ms (K, at. \%)} = 818 - 71\text{C} + \text{Al} + 7\text{Co} - 14\text{Cr} - 15\text{Cu} - 23\text{Mn} - 8\text{Mo} - 6\text{Nb} - 13\text{Ni} - 4\text{Si} + 3\text{Ti} - 4\text{V} + 0\text{W} \quad (6)$$

上式は、熱力学的にはオーステナイト相 (fcc 相) の低温側の相安定性を示す指標となるものであるが、変態温度に対する元素の重み係数や±符号についての原子レベルの物理的な意味や機構についてはほとんど分かっていない。本節で述べたように、鉄基金合金では、高温で格子力学安定性を有する fcc 状態が、低温化に伴う磁気相互作用によって bcc 状態の格子力学不安定性が消滅し、ある温度で相変態に至るものであろうことが定性的には予想される。しかし

ながら、これまでこのような格子歪エネルギー論の観点から、鋼のマルテンサイト変態過程の実験的考察を行おうとする研究の試みは少なかつたように思われる。

4節で述べたように、Bain変形のエネルギー曲線には、定量的に剛性率の振る舞いがのる。したがって、相反格子となるbcc状態の隠れた格子力学不安定性の消滅過程の観測は困難かもしれないが、変態過程のfcc格子の剛性率の元素依存性がその場測定できれば²⁷⁾、オーステナイト相(γ 相)の相安定性の指標となる変態前の当該エネルギー曲線的一端は垣間見ることができるとも思われる。本稿に関連したトピックス研究であるマルテンサイト変態過程の弾性物性その場測定に関する論文では、炭素原子によるBain変形のエネルギー曲線の曲率変化が、オーステナイト相の低温側の安定性に重要な素過程となっていそうな旨が示される。

7. おわりに

本稿では、結晶固体が持つ弾性のような力学物性が、熱力学相安定性に関する物性と、ミクロ的観点からどのようにつながるのかを、著者達の理論研究もベースに概説した。2節では、遷移金属系の凝集物性の周期律表のトレンドを概観するのに有用なFriedelモデルを紹介し、金属組織だけでなく結晶構造までも、ある意味で“野篁坊”にしてしまった本モデルが、実用材料の開発コンセプトの創出にも活用できる場面があることを述べた。3節で、結晶格子の弾性物性と相安定性の相関を概観した後、4節では、比較的新しい概念であるbcc-fcc格子間に存在する弾性不安定性の相反性について記述した。この辺りは、仮想格子におけるフォノン・弾性不安定性に関する正確な原子レベル計算が可能になった1990年以降の理論知見の貢献が大きい。5節では、4節の話題を拡張し、固液相転移温度がフォノン不安定性とどのようにつながるかを詳述した。著者達の計算解析から得られた γ surfaceと融点の関係にも言及し、結晶材料の相変態現象が、転位(dislocation)の発生という概念にも絡む場面がありそうな旨を述べた。6節では、鉄(Fe)のBainパスエネルギーが磁性(スピン分極)の存在でどんな変化を受けるかを概説し、鉄あるいは鉄基合金ではbcc-fcc格子間の熱力学的安定性や弾性不安定性に関しては、磁性相互作用が本質的役割を担うことを述べた。

結晶固体の相変態現象は、当該結晶の格子力学不安定性(結晶が力学的に不安定となりその構造を保てなくなる現象)に関与することが多いと思われるが、電子論の複雑性を有する鉄鋼材料を、このような観点から考察する実験研究はまだ途についたばかりと思われる。添加元素の削減、省略や代替を図る指導原理の解明や元素機能の更なる発揮は、今後の鉄鋼材料開発における最重要課題でもある。先端的な実験科学と計算科学の融合によって、今後も元素機能の基礎的解明がますます進展することを期待しつつ本稿を終わりたい。

謝辞

Fig. 3及びFig. 4の計算解析は、佐藤悠氏(当時：大阪大学工学部三回生)が、住友金属工業(現：新日鐵住金)における2011年度夏季インターンシップの実習中に行ったものです。本稿執筆にあたり、同氏に感謝の意を表します。

引用文献

- 1) F. Lindemann, Z. Phys, 11 (1910), 609-612.
- 2) M. Born, J. Chem. Phys. 7 (1939), 591-603.
- 3) W. Ostwald, Z. Phys. Chem. 22 (1897), 289-330.
- 4) K. Moriguchi and M. Igarashi, Phys. Rev B 74 (2006), 024111.
- 5) J. Friedel, “The Physics of Metals I, Electrons”, ed. by J. M. Ziman, Cambridge University Press, 1969.
- 6) C. Kittel, “キッテル固体物理学入門第8版”, 丸善, (2005).
- 7) 山下次郎, 固体電子論, 朝倉書店, (1973).
- 8) A. V. Ruban, H. L. Skriver and J. K. Nørskov, Phys. Rev. B 59 (1999) 15990-16000.
- 9) 西山佳孝, 森口晃治, 岡田浩一, 小薄孝裕, 栗原伸之佑, までりあ 52 (2013)23-25.
- 10) M. E. Fine, L. D. Brown and H. L. Marcus, Scr. Metall. 18 (1984), 951-956.
- 11) O. K. Andersen and J. Madsen and U. K. Poulsen and O. Jepsen and J. Kollár, Physica B+C 86-88 (1977), 249-256.
- 12) M. J. Mehl, A. Aguayo, L. L. Boyer and R. de Coss, Phys. Rev. B 70 (2004), 014105.
- 13) G. Grimvall, B. Magyari-Köpe, V. Ozoliņš, K. Persson, Rev. Mod. Phys. 84 (2012), 945-986.
- 14) Z. H. Jin, P. Gumbsch, K. Lu and E. Ma, Phys. Rev. Lett. 87 (2001), 055703.
- 15) J. M. Wills, O. Eriksson, P. Soderlind and A. M. Boring, Phys. Rev. Lett. 68 (1992), 2802-2805.
- 16) M. J. Mehl and L. L. Boyer, Phys. Rev. B 43 (1991), 9498-9502.
- 17) E. C. Bain, Trans. Am. Inst. Min., Metall. Pet. Eng. 70 (1924), 25-35.
- 18) S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi, T. Maki, Acta Materialia 51 (2003), 1789-1799.
- 19) Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B 59 (1998), 3393-3407.
- 20) V. Vitek, Cryst. Lattice Defects 5 (1974), 1-34.
- 21) J. R. Rice, J. Mech. Phys. Solids 40 (1992), 239-271.
- 22) J. G. Dash, Rev. Mod. Phys. 71 (1999), 1737-1743.
- 23) L. Tsetseris, Phys. Rev. B 72 (2005), 012411.
- 24) H. C. Hsueh, J. Crain, G. Y. Guo, H. Y. Chen, C. C. Lee, K. P. Chang and H. L. Shih, Phys. Rev. B 66 (2002), 052420.
- 25) W. Zhang, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011), 2206-2209.
- 26) M. Palumbo, Calphad 32 (2008), 693-708.
- 27) H. Terasaki, H. Yamagishi, K. Moriguchi, Y. Tomio and Y. Komizo, J. Appl. Phys. 111 (2012), 093523; *ibid* (2012), 079901.