マルテンサイト変態

清水 謙 一*

1. はじめに

本年は日本金属学会創立 50 周年にあたるが、丁度 50 年前のマルテンサイト (以下、M と略) 変態研究は、Kurdjumov と Sachs および西山が母相 - M 相間の結晶方位関係に関する先駆的論文を発表してからそれぞれ 7 年および 3 年目だったので、それらの関係ならびにそれらをもとに彼等が提唱した変態機構の妥当性に関して行われていた。ちなみに、その 1937 年には Mehl と Derge による結晶方位関係の論文が発表されている。一方、本邦では 1973 年の本学会第 1 回 (講演総数 26)、第 2 回 (講演総数 31) 大会ならびに本学会誌第 1 巻には、そのような発表がほとんどない。しかし、50 年後の本年 4 月の第 100 回 春期大会においては、講演総数が、705 件に、M 変態に関するそれは 36 件 (最近数年間は毎大会とも 40~60 件) にも及んでいる。この数字からみても本邦における M 変態研究がいかに活発になったかが分かるだろう。この進展ぶりは世界的にみても顕著であり、世界におけるこの分野の学界をリードするまでにいたって、最近 10 年間に 2 度もの M 変態国際会議 (ICOMAT) が本邦 (1976 年には神戸、1986 年には奈良) で開催されている。これは先輩諸先生方の優れた業績によって確立された伝統があるからである。

ところで、結晶方位関係に関する前掲の 2 つの先駆的論文からも分かるように、50 年前の M 変態研究は鉄系合金に関するものが多かった。しかし、現在ではそのほかに、非鉄合金、金属間化合物などに関しても研究され、M 変態を利用した形状記憶合金や強靱性セラミックスなどの機能材も開発されて、M 変態研究は広範囲にわたりますます活発に行われている。

* 大阪大学教授 ; 産業科学研究所

Recent Advances and Future Problems in Studies on Martensitic Transformations: Ken'ichi Shimizu (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka Univ., Ibaraki, Osaka)

Keywords: martensitic transformation, nucleation and growth mechanism, crystallography, thermodynamics, shape memory effect, pseudoelasticity, stress induced transformation, hydrostatic pressure induced transformation, magnetic field induced transformation
1987 年 2 月 18 日受理

筆者の力不足と紙数の制約のため、それら M 変態研究のすべてを網羅することはできない。以下には昨年 8 月奈良で開催された ICOMAT-86 で発表された論文のなかから、筆者が特に興味をもつ幾つかの問題を取りあげ、その 50 年間の進展過程を簡単にふり取り、今後の課題を独断と偏見で展望する。なお、それらの問題の多くは ICOMAT-86 のプロシーディングスに掲載されているので、それを見て頂くとして、個々の論文の引用は最小限にさせて頂きたい。

2. M 変態の起源と核生成

M 変態研究の最終目標は、おそらく M 変態がなぜ、どこで、いかにして起きるかを知ることであろう。したがって、M 変態の起源ならびに M 晶核の生成と成長の機構を究明することが M 変態研究における最も重要な課題である。M 相の自由エネルギーが母相のそれより低くなることによって M 変態が起きることは明白であるから、当初はもっぱら熱力学的な観点から核生成が検討された。しかし、それらの古典的核生成理論は実測の活性化エネルギーを説明できず、また仮定した数 10 nm の M 晶の核芽が電顕観察技術の発達した今日においても見い出されていない。そこで最近では、母相内の既存の転位が分解することによって M 晶核が生成するとして、その熱力学的平衡が議論されている。一方、母相の格子力学的不安定性が M 晶核の生成をもたらすとして、格子力学の立場からも検討が進められている。

ここで、この問題に関する最近の 2 つの研究を紹介する。とくに 1970 年以降、幾つかの合金の M 変態に前駆して母相の弾性定数、電気抵抗、回折図形などに異常が観察されている。その前駆現象がフォノン凍結相あるいは電荷密度波 (CDW) 相の生成によるとの報告があるが、山田ら⁽¹⁾は、bcc 晶の β 相合金の場合、横波音響波のフォノン分散関係に落ちこみを有する母相中に変調格子緩和を伴った M 相構造の核芽がランダムに生成し、それが前駆現象としての異常をもたらす、その核芽が温度の低下に伴って M 相へ成長するとしている。しかし、核芽から M 相に進展する描像には実験的裏付けがない。そ

図1 Ti-40.5Ni-10.0Cu(原子比)合金における M 相核の生成・成長過程の電顕 *in situ* 観察。
(佐分利ら(ICOMAT-86)による)

の実証は今後の大きな課題となろう。

佐分利ら⁽²⁾は M_s 点が 303 K の Ti-40.5Ni-10.0Cu(原子比) 3 元合金を用いて、電顕内で試料温度を 303 K 近傍で変化させ、M 相の生成・成長ならびに消滅を *in situ* 観察した。M 相核は一般に介在物と母相の界面、結晶粒界、試料表面の階段および転位などのひずみが集中した場所に生成するが、図 1 は介在物(Ti_4Ni_2O) (I) と母相の界面(N)で生成・成長した例を示している。M 相(M)はかなり初期からレンズ状をしていて、その周辺部が薄膜試料の表面に達して形成した直線トレースを解析した結果、現象論から予測される晶癖面{344}に良く一致していた。すなわち、晶癖面は最初から非有理数のもので、成長するにしたがって初期の稠密面からそれに変化したというような事実ではなかった。初期の M 相核の晶癖面を稠密面とする転位分解による核生成機構は検討を要するだろう。しかし、図 1 の倍率程度では真の核生成段階を観察したことにはならないとの反論もありうるので、より高倍率で格子像あるいは構造像的に観察することが今後必要だろう。

3. M 変態の結晶学

Kurdjumov と Sachs および西山は、彼等の見出した結晶方位関係をもとに、単純せん断の変態機構を提唱したが、晶癖面の非有理数性は説明できなかった。そこに台頭してきたのが現象論であって、'50 から '70 年にかけては、各種合金における M 変態の現象論による解析とその実測との比較、ならびに現象論のなかで仮定された格子不変変形の電顕による実証が活発に行われた。筆者が M 変態研究を始めたのはその頃で、Fe-Ni 合金 M 相内に格子不変変形の痕跡としての微細縞を初めて観察できたことが筆者には懐しい。現象論はどのような

現象がいかにして起きたかを物理的に記述した理論ではないが、現象論による解析は実測とかなりの程度に一致し、それ自体が数学的にも体系化されているので、現在も M 変態およびそれに伴う変形量(とくに形状記憶量など)の解析などに利用されている。

ここで、この種の研究の最近の成果を紹介する。Cu-Al-Ni 合金の γ'_1 M 相は 2H, $(1\bar{1})$ 、型積層構造を有し、表 1 に示したタイプ I と II の双晶系がある。以前に、タイプ I の双晶を格子不変変形として現象論による解析を行ったが、その結果は実測のものをすべて完全に説明できなかった。しかし、タイプ II の双晶を用いたわれわれの最近の解析⁽³⁾によると、計算と実測の結果がすべてにおいてほとんど一致していた。このことはタイプ II の双晶が M 相内に導入されることを常に考慮する必要があることを示している。事実、大塚ら⁽⁴⁾は、Ti-Ni 合金の M 相の結晶構造を明確にするとともに、その M 変態の結晶学を現象論によって解析して、 $\{0.72053, 1, 1\} <01\bar{1}\rangle$ をエレメントとするタイプ II の双晶を仮定したとき、実測のものより良く一致したと報告している⁽⁵⁾。

ところで、彼等が明確にした M 相の結晶構造は、 $P2_1/m$ の空間群に属する単斜晶($a = 0.2898$, $b = 0.4108$, $c = 0.4646$ nm, $\beta = 97.78^\circ$)である。この結晶構造はその合金に形状記憶効果が見出されたとき(1964 年)以来の問題であったが、上記の構造は R 因子が 4.5%

表 1 Cu-Al-Ni 合金 M 相の双晶エレメント。

	Type I	Type II
K_1	{121}	$\{\bar{1}, 1.5036, 0.5036\}$
η_1	$\langle\bar{1}, 0.7954, 0.5907\rangle$	$\langle 111 \rangle$
K_2	$\{\bar{1}, 1.5036, 0.5036\}$	{121}
η_2	$\langle 111 \rangle$	$\langle\bar{1}, 0.7954, 0.5907\rangle$
s	0.261	0.261

と非常に小さいので、その問題は解決されたといつてよいだろう。

4. M 変態の多様性と M 相間の変態

もともと M 変態は焼き入れ硬化した鋼のなかに見い出された現象であるから、1970 年頃までは、鉄系合金の $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}(\text{bct})$ 変態が研究の主流を占め、貴金属基合金の基本的には $\text{bcc}(\beta)$ 相 $\rightarrow$ fcc あるいは hcp への M 変態についての研究はそれほど多くなかった。しかし、形状記憶合金の M 変態研究が活発になった 1970 年以降には、同一組成の合金においてすら数種類の異なる結晶構造の M 相があり、温度および応力によっては同一母相から異なる M 相が生成したり、それらの M 相間で M 変態が起きるなど、鉄系合金の研究では知られなかった多くのことが明らかになった。ここでは Ti-Ni 合金における体心立方晶 (β 相) $\rightarrow$ 菱面体晶 (R 相) $\rightarrow$ 単斜晶 (M 相) 変態ならびに Fe-Pd および Fe-Pt 合金における $\text{fcc} \rightarrow \text{fct} \rightarrow \text{bct}$ 変態に関する最近の研究を紹介する。

溶体化処理後に水焼き入れしただけの Ti-Ni 合金 (約 50:50 原子比) では、母相から単斜晶の M 相に直接変態するが、焼き入れ後 673 K で時効すると、母相は不整合相 (前述の前駆現象に対応) から菱面体晶の R 相を経由して通常の M 相に変態する。この β 相 $\rightarrow$ R 相変態は β 相 $\rightarrow$ M 相変態とその逆変態を繰返すか、鉄元素を添加しても出現する。図 2⁽⁶⁾ は R 相変態が起きる合金の電気抵抗と温度の関係を示している。電気抵抗は矢印のように変化しながら、 T'_R で不整合相⁽⁷⁾に、そして R 相を経て M_s 点で M 相に変態する。逆変態時には、約 30 K のヒステリシスを示しながら A_f 点で M 相から R 相に、そして僅か 1~2 K のヒステリシスを示して T_R で不整合相を経て母相に変態する。前項で述べたこの合金の M 変態結晶学は母相から M 相へ直接変態するときのものであるが、上述の 2 段階変態の結晶学についても明確にしておく必要があろう。

図 2 Ti-Ni-Fe 合金における R 相変態ならびに M 相変態に伴う電気抵抗変化。
(宮崎, 大塚 (Phil. Mag., (1984)) による)

50.5Ni (原子比) 以上を含む合金の R 相変態は微細析出物の生成によって母相の組成が変化したために出現したものである。最近⁽⁸⁾, その析出物の組成は Ni_4Ti_3 であり, $a = 0.670 \text{ nm}$, $\alpha = 113.8^\circ$ の菱面体晶と同定されたが, それが A_f 点以上で擬弾性を, そして全方位形状記憶効果⁽⁹⁾を出現させることに, また形状回復時の逆変態応力を高くすることに役立っている。R 相変態を利用した形状記憶効果はヒステリシスが小さくて実用的にも重要であるため, R 相変態とそれに伴う特性に関しては活発な研究が展開されている。

一般の鉄系合金とは異なり, Fe-Pd (不規則格子) および Fe-Pt (規則格子) 合金では $\text{fcc} \rightarrow \text{fct} \rightarrow \text{bct}$ の 2 段階変態が起きる。fct 格子の出現はそれら合金のインバー特性に由来し, $\text{fcc} \rightarrow \text{bct}$ 変態の中間段階ではなく独立の M 相であると大嶋ら⁽¹⁰⁾は考えている。両合金とも $\text{fcc} \rightarrow \text{fct}$ 変態は可逆的な熱弾性的挙動をするが, 相次ぐ $\text{fct} \rightarrow \text{bct}$ 変態は前者の合金で非熱弾性的であるのに対し, 後者の合金では熱弾性的である。fct 相が独立の M 相であるとして, その 2 段階変態におけるそれぞれの結晶方位関係, 晶癖面, 格子不変変形などを解析し, 実測のものと比較することも今後は必要だろう。

fct 相の存在はインバー特性に由来するというだけでなく, 一般の $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}(\text{bct})$ 変態においても本質的役割を演じていて, c/a 比およびその存在温度範囲が小さいだけのこともかも知れない。現に M 相の c/a 比の異常はこれまで問題とされてきた炭素含有合金だけでなく, Fe-Ni 合金においても観察されている。多くの鉄系合金の M_s 点直上で種々な異常を詳細に調べてみる必要があろう。

5. 貴金属基合金の M 相の異常

貴金属基 β 相合金の M 変態研究は, 電顕による微細組織の観察とその制限視野回折法による結晶構造解析が可能になった 1955 年頃から活発になり, またそれらの合金に形状記憶効果や擬弾性が見い出され始めた 1970 年頃からは, 鉄系合金以上に活発になった。Cu-Al 合金の β_1 母相 (DO_3 型構造) から生成する β'_1 M 相が $18R$, $(2\bar{1})_6$, 型積層構造をもつことは現在は衆知の事実であるが, その同定が制限視野回折法によって行われていた 1965 年頃には 22 層周期の構造も提案されるなど, 日米欧の研究者間でホットな論争も行われた。現在では, 長い間不明とされていた多くの他の貴金属基 β 相合金 M 相の結晶構造および変態の結晶学も同様にして明らかにされている。しかし, Au-Cd 合金に関してはいまだに不明の点が多い。図 3 は中西ら⁽¹¹⁾による Au-47.5Cd (原子比) 合金単一兄弟晶 M 相の応力-ひずみ線図であるが, (a) は M 相生成後 60 s, (b) は 7.2 ks そして (c) は 50.4

図3 室温時効した Au-47.5Cd(原子比)合金内の単一兄弟晶 M 相の応力-ひずみ線図。(中西ら(Phil. Mag., (1973))による)

ks 室温時効したあとのものであり、いずれも 2 段階に変形が進行している。1 段階目は M 相内の双晶界面移動、2 段階目は最近の研究によると γ_2 M 相(斜方晶構造)から β_2' M 相(18R, $(1\bar{1}3)3$, 積層構造)⁽¹²⁾への応力誘起変態による。2 段階目の変形は時効に関係なく擬弾性挙動を示すが、1 段階目のものは時効時間が短いときは応力除去に際してひずみを残し(加熱すると形状記憶効果により消失)、長くなるにしたがい擬弾性挙動を示す。この室温時効による変化は高温相から冷却中に導入された原子空孔が再配列するためとか、M 相生成後に原子がより安定な位置に移動するためと考えられている。今後の課題であろう。

なおまた、この Au-47.5Cd 合金では、高温相から徐冷すると γ_2 M 相が生成するが、急冷すると ζ_2' (三方晶構造) M 相が生成する。この冷却速度による変態様式変化の原因究明も大きな課題である。

他の貴金属基 β 相合金のうち形状記憶合金として実用化されつつある Cu-Zn-Al および Cu-Al-Ni 合金においても M 相の時効に伴って規則度の変化などが観察されているが、Au-Cd 合金の場合と同様の理由によるのかも知れない。形状記憶合金の安定性という実用的観点からも早急な検討が望まれる。

6. M 変態における応力、静水圧、磁場効果

1 軸応力および静水圧の M 変態、とくに M_s 点に及ぼす影響については本学会創立以前から問題とされていた。1950 年代に入って Patel と Cohen⁽¹³⁾がそれを理論的に解析し、1 軸応力はその向きや合金の種類にかかわらず M_s 点を上昇させ、静水圧は M 変態時の体積変化が正の合金の M_s 点を降下させ、それが負の合金の M_s 点を上昇させることを示し、実験的にも証明した。最近の研究によれば、1 軸応力は M_s 点の上昇だけでなく、前述したように、負荷温度によっては形態と結晶構造の

異なる M 相を誘起し、またそれら M 相間にも変態を次々に誘起し、さらにはそれら M 相の結晶構造にも微妙な変化をもたらすことなどが明らかになった。ここでは静水圧および磁場効果に関する最近の研究を紹介する。

Patel と Cohen によると、鉄系合金の M_s 点は静水圧の大きさに比例して降下する。しかし、最近のわれわれが得た図 4⁽¹⁴⁾では、静水圧の小さいうちはほぼ比例して降下するが、大きくなると急激に降下して、彼等の理論式から予測されるものの 2 倍以上も変化している。彼等の理論式にはない他の因子を考える必要があることとなる。今後の課題だろう。

図4 Fe-29.9Ni および Fe-24.6Ni-1.8C(いずれも原子比)合金における静水圧と M_s 点の関係。(掛下ら(1987)による)

M 変態に及ぼす磁場効果は比較的最近になってソ連の研究者により研究され始めた。しかし、合金の組成、結晶粒径と方位、インバー特性、規則度を変えて系統的に行ったわれわれのごく最近の研究によると、磁場効果としては、彼等が提唱した M 相と母相の間の磁気モーメント差(Zeeman 効果)だけでなく、高磁場帯磁率の効果ならびにインバー合金においては強制体積磁わいにもとづく擬静水圧(等方的膨張)の効果にもよることが明らかになった⁽¹⁵⁾。

時効した Fe-Ni-Co-Ti 合金の M 変態は熱弾性型になり、それに伴って形状記憶効果が出現することを牧ら⁽¹⁶⁾は見い出した。数少ない鉄系形状記憶合金として注目されている。この合金に A_f 点以上で磁場を印加すると、磁場印加中だけ M 変態が誘起され、磁場を除去するとそれが消失する“磁気弾性 M 変態”⁽¹⁷⁾が起きることをわれわれは見い出した。この合金は A_f 点以上の外部応力に対しても同様の挙動の擬弾性を示すので、それらの特性を機能的に利用できる可能性があり、今後の応用が期待される。

7. お わ り に

上で取りあげた問題は M 変態研究の一部にしか過ぎない。このほかにも等温変態、ベイナイト変態、オメガ変態、焼き戻しと炭化物析出、細細構造と機械的性質の関係、さらにはセラミックスや超電導材における M 変態機構などの興味ある問題が数多くある。また実験手段においても多様になってきた。これまでは X 線回折、光顕、電顕、熱分析、機械試験が主体だったが、最近では中性子線回折、アコースティックエミッション、メスパワー、NMR、EXAFS による研究も行われている。とくに後者の 3 つの測定では隣接原子間の情報が得られるので、M 変態前駆現象などにおける微小な原子変位を知る上で有力な武器になるだろう。それらの可能なあらゆる実験手段を駆使することにより、M 変態の起源および核生成と成長機構などの上述の問題に関して、より確実な結論が得られるものと思う。本学会創立 50 周年以降のそのような研究に期待して稿を閉じる。

文 献

(1) Y. Yamada : Proc. ICOMAT-86, Nara, (1986), p.89.

- (2) T. Saburi and S. Nenno : *ibid.*, (1986), p.671.
- (3) K. Okamoto, S. Ichinose, K. Morii, K. Otsuka and K. Shimizu : *Acta Met.*, **34**(1986), 2065.
- (4) Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka : *Acta Met.*, **33**(1985), 2049.
- (5) K. Otsuka and S. Miyazaki : *Proc. SMA-86*, Guilin, (1986), p.73.
- (6) S. Miyazaki and K. Otsuka : *Phil. Mag.*, **A 50**(1984), 393.
- (7) C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon and C. M. Wayman : *Phil. Mag.*, **A 47**(1983), 9, 31, 177.
- (8) T. Tadaki, Y. Nakata and K. Shimizu : *Trans. JIM*, **27**(1986), 731.
- (9) M. Nishida and T. Honma : *Scripta Met.*, **18**(1984), 1293, 1299.
- (10) M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita : *Trans. JIM*, **27**(1986), 719.
- (11) N. Nakanishi, T. Mori, S. Miura, Y. Murakami and S. Kachi : *Phil. Mag.*, **28**(1973), 277.
- (12) H. Sakamoto and K. Shimizu : *Scripta Met.*, **20**(1986), 1349.
- (13) J. R. Patel and M. Cohen : *Acta Met.*, **1**(1953), 531.
- (14) 掛下知行, 清水謙一, 遠藤将一, 赤浜裕一, 藤田英一 : 日本金属学会講演概要, (1987・3月), p.223.
- (15) T. Kakeshita and K. Shimizu : *Proc. ICOMAT-86*, Nara, (1986), p.230.
- (16) T. Maki, K. Kobayashi, M. Minato and I. Tamura : *Scripta Met.*, **18**(1984), 1105.
- (17) T. Kakeshita, K. Shimizu, T. Maki, I. Tamura, S. Kijima and M. Date : *Scripta Met.*, **1**(1985), 973.