変位型原子無拡散相変態研究の 現状と課題

清水 謙 一*

1. はじめに

M. Osmond が A. Martens の見出した焼き入れ鋼のなかの緻密な顕微鏡組織に対して彼の功績を顕彰して「マルテンサイト」と名付けたのが1895年である。また本邦において本多光太郎がマルテンサイト(以下 M と略す)変態の結晶学研究に着手したり、旧ソ連の G. V. クルジュモフが M 変態の結晶学に関する最初の論文を発表したのが1925~6 年である。本年はそれらの意義ある年から数えてそれぞれ102年目および72年目になる。当初の M 変態研究は一部の研究者が細々と行っていたが、M 変態が鉄鋼材料の強靱性や形状記憶効果などの機能性と深く関わっていることが明らかになった昨今は、多数の研究者による活発な研究が展開されている。それは最近 M 変態国際会議がほぼ 3 年毎に開催されていることから分かる。このようにして M 変態の結晶学や速度論の基礎は勿論のこと、鉄鋼の強靱性や形状記憶効果などの応用面でも多くのことが明らかになった。それら M 変態研究の発展過程で、母晶と M 晶との間の K-S 関係および N 関係で知られる M 変態研究の世界的大御所、G. V. クルジュモフ先生(1996年没)と本邦の西山善次先生(1991年没)が果たされた役割は誠に大きい。お二人の先生が多数の立派な業績を残されたことは勿論であるが、多くの弟子研究者もそれぞれに業績を挙げるといように素晴らしい伝統を造られたからである。そのお二人の先生が他界されてしまった。誠に残念である。ご冥福と M 変態研究の発展を祈りながら、M 変態研究の今後の課題などを独断と偏見で展望することにする。

2. M 変態研究に関する学界の動き

上述したように、M 変態の研究が始まった当初は研究者の数も多くなく、本学会の場合には格子欠陥のセッションで細々と研究発表が行われていたに過ぎない。それが現在では春秋 2 回の年会において一つのセッションで 3 日間にわたって研究発表が行われるほどに研究者数も増え、活発な研究が展開されている。このような背景もあって、1976年には本学会の第一回小規模国際シンポジウム(JIMIS-1)として M 変態国際会議が神戸で盛会のうちに開催され、それを機にその後ほぼ 3 年毎に M 変態国際会議がキエフ、米国ケンブリッジ、ベルギー・ルーベン、奈良、シドニー、米国モントレイ、ローザンヌで開催され、来年はアルゼンチン・バリロッシュで開催されることになっている。これらの国際会議はクルジュモフ先生、西山先生そして米国の M. コーエン先生を始めとする強固なマルテンサイト・コミュニティが後援になっていたこともあり円滑に運営されてきた。どの会議でも活発な討論が展開されて M 変態研究の発展に大きく寄与してきた。

一方、析出変態、M 変態ならびに規則-不規則変態など相変態全般に関する国際会議が1981年に米国カーネギー・メロン大学で第一回目が、その後英国ケンブリッジ大学および米国ペンシルバニアのネマコリン・ウッドランドでも開催され、そして再来年(1999)は本邦の京都で第 4 回目が開催されることになっている。勿論、M 変態はこれらの国際会議においても中心的な研究テーマになっている。

これらに加えて最近では、形状記憶合金の基礎と応用に関する国際会議あるいはシンポジウムが欧米あるいは中国など

* 金沢工業大学教授；物質応用工学科・大阪大学名誉教授(〒921 石川県野々市町扇が丘7-1)

Present Studies and Future Problems on Displacive and Diffusionless Phase Transformations; Ken'ichi Shimizu (Department of Materials Science and Engineering, Kanazawa Institute of Technology, Nonoichi-machi, Ishikawa. Professor Emeritus at Osaka University)

Keywords: martensitic transformation, nucleation, growth, crystal structure, lattice invariant shear, uniaxial stress, magnetic field, hydrostatic pressure, other transformations

1997年 3 月 5 日受理

で時々開催されている。M 変態は形状記憶効果の基本であるから、これらの会議においては M 変態が当然ながら中心課題となり、本邦からも多くの研究者が参加している。

以上の記述からも分かるように、M 変態、相変態ならびに形状記憶合金のほとんどの国際会議やシンポジウムにおいて本邦の研究者が深く関わってきた。このことは世界の学界も認めるところであり、本邦の研究者はそれらの研究分野の発展に多大の貢献をしてきたのである。

3. M 変態に関する研究の現状と課題

M 変態研究の最終目標は何故、何時、何処で、どのようにして M 晶核が生成し、どのように成長するかを知ること、それらについての研究は沢山ある。これまでに M 変態は系の化学的自由エネルギーを低下させるために起こる現象で、材料に固有の M_s 温度に達すると、結晶粒界などの格子欠陥の近くで核生成・成長することなど、結晶学および速度論に関して多くの知見が得られてきたが、上の最終目標に対する完全な解答はまだ得られていない。「マルテンサイト」という言葉が世に出て一世紀を経たにもかかわらず未解答なのは、的確な解答を出すに必要な実験が非常に困難で、データ不足なためと思われる。以下、今後の課題などについて述べるが、ページ数が限られているので、オリジナルの多くの参考文献は省略し、著者らの他の解説を参考にしていただきたい。

(1) M 晶の核生成

母晶の中のかなりの大きさの領域が M_s 点で一瞬にして別の結晶構造の M 晶に変態するとは考えにくいので、もともと小さな M 晶核が潜在する、またはフォノンが凍結したり電荷密度波が生成して M 晶核が生じると考えるのは当然であろう。前者の場合、本当に M 晶の結晶構造を持った核なのか、フォノンと格子欠陥との相互作用で M 晶核ができたのか、あるいはまた転位の特殊な配列が M 晶核を形成したのか問題である。この M 晶核生成の実験的研究では佐分利ら⁽¹⁾の電子顕微鏡その場観察の結果が依然光っている。この観察によると、電子線照射度が変化してフォノンと転位の相互作用が特定状態になった時に M 晶核が生成したと思われるが、結晶構造変化と原子変位の関係を含めてより原子レベルの高分解能観察も今後必要であろう。

(2) M 晶の結晶構造

(a) 鉄基合金 鉄合金および鋼の M 晶の結晶構造は一部を除いてあまり問題は無いが、最近以下のような問題が出ている。fcc→fct 型 M 変態を起こす Fe-Pd 合金では、変態に先立って母相の TEM 像にツイード模様や回折異常が現れたり、2 種類の fcc 格子が生成する⁽²⁾。また、銅中に析出した超微細な ϵ -Fe は室温でも母相と同じ fcc であるが、バルク試料を冷却するとその fcc Fe 微粒子は薄膜試料の場合のように直接 bcc には変態せず、いったん fct に変態する⁽²⁾。一方、バルク状態で fcc から bcc に M 変態する Fe-Ni 合金の

超微粒子は 77 K でも変態を起こさない⁽²⁾。同じ微粒子でも母相内に埋め込まれた状態では fcc→fct 変態を起こすのに、母相のない状態では何らの変態も起こさない。この違いの原因を今後明らかにする必要があるであろう。

(b) 非鉄合金 未知のものが多かった非鉄合金の M 晶結晶構造は、1960年代に入って電子顕微鏡の制限視野回折法で M 晶の単結晶回折図形が撮れたり、大きな単結晶 M 晶を作れるようになってからは、次々と明らかにされた⁽²⁾。

これまで長い間懸案であった Ti-Ni 合金の B19' M 晶および R 相の結晶構造も最近になり決着をみた⁽¹⁾⁽²⁾。R 相からの回折斑点は B2 母相からの回折斑点の 1/3 のところに現れるが、R 相が出現する前に incommensurate phase が生成して、1/3 から僅かずれたところにも斑点が現れる。この incommensurate phase については統一した結論はまだ得られていない。今後の課題だろう。なお、Ti-Ni 系合金では Ti-Pd や Ni-Al などの高温用形状記憶合金が開発されたり、Cu や Nb などの第 3 元素を添加して形状記憶特性を改善する研究が多くなっているが、それらの合金の M 晶の Ti あるいは Ni 原子と添加元素原子との置換も含めた精密な結晶構造に関しては、まだ問題が残されている。今後、分析電子顕微鏡の ALCHEMI 法⁽²⁾も利用した詳細な研究が必要であろう。

次いで、Au-47.5 原子% Cd 合金の 2H 型積層構造の γ_2 M 晶および Au-49.5 原子% Cd 合金の三斜晶の ζ_2 M 晶も懸案であったが、最近になって精密に決定された⁽²⁾。前者の合金は M 晶が生成した直後には形状記憶効果を示し、一昼夜ほど常温時効した後にはゴム状挙動と呼ばれる超弾性を発現するようになる。この変化は結晶構造の僅かな変化に由来するとも言われているが、組成の局部的変化も含めて今後の課題であろう。

Cu-Al-Ni 合金の M 晶の結晶構造も最近になって精密に決定された⁽²⁾が、Cu-Zn-Al および Cu-Au-Zn 合金のものはそれぞれ M9R および M18R 型の長周期積層構造のものというだけで、まだ精密に決定されていない。今後の課題であろう。

(3) 格子不変変形と M 晶の形態

大塚の解説⁽³⁾によると、一部の鉄基合金ならびに貴金属基合金では、M 晶の格子不変変形を双晶界面が有理数の双晶変形(タイプ I)としたとき、計算と実測の晶癖面がほぼ完全に一致した。ところが、他の一部の合金の M 晶の晶癖面は、格子不変変形をタイプ I の双晶変形とすると計算と実測が一致せず、それを双晶変形において双晶界面以外に生ずるもう一つの不变面が有理数のタイプ II の双晶変形とするとほぼ完全に一致した。母相が DO_3 型規則構造のときはタイプ I の双晶が、B2 のときはタイプ II の双晶が起きると説明されているが、どちらのタイプかは双晶界面における原子配列とひずみの違いは勿論、母晶と M 晶との整合度や周囲の母晶から M 晶への拘束効果もあると考えられる。今後の課題であろう。

(4) 外力の M 変態に及ぼす効果

(a) 一軸応力効果 一軸応力は M_s 点より高い温度でも

M変態を誘起し、形状記憶合金の場合は変態擬弾性あるいは超弾性を発現させることができ、さらにまた別の結晶構造のM晶をも誘起して多段階の変態擬弾性を発現させることができる⁽⁴⁾。これらの関係を示す温度-応力空間の状態図が詳しく調べられ、熱力学的にも検討された⁽⁴⁾。これらの応力誘起M晶は熱誘起のものとは異なって、臨界分解せん断応力が最大の一種類のM晶兄弟晶だけが誘起されるが、熱誘起M晶と同様の結晶方位関係や晶癖面を示すのか、また母相から応力誘起されたM相と別の結晶構造のM相から応力誘起されたものとが結晶学的に全く同じかどうかは問題である。

ごく最近になり、一軸応力は磁場印加の場合と同様に、等温変態のノーズ温度を低温側へ、そしてノーズ温度で変態が開始するまでの潜伏時間を短くすることが明らかになったが、非等温変態および等温変態に及ぼす一軸応力および磁場効果が結晶学的にも速度論的にも全く同じかどうかは確かめてみる必要があろう⁽¹⁾。

(b) 磁場効果 磁場はMs点より高い温度でもM変態を誘起すること、そして特にインバー合金において顕著であること、熱弾性型M変態を示す鉄合金のあるものは磁場を除去すると磁場誘起M晶が逆変態により消滅して磁気弾性型M変態を発現すること、かなり大きな単結晶試料でも磁場を印加すると試料の端から他の端まで突き抜けたM晶が生成することなどが最近明らかにされた⁽⁵⁾。また、等温M変態を示す合金に磁場を印加すると直ちにM変態が誘起されて非等温型になることが分かった。すなわち、等温変態と非等温変態とは駆動力が違うだけで、その駆動力の差を磁場印加で補えば、材料の種類を問わず非等温変態を起こさせることができる。M晶の核生成に関して統計熱力学的手法を取り入れた現象論によってその同等性が示された⁽¹⁾。その現象論によると、磁場は一軸応力と同様に等温変態のノーズ温度を低温側に移動させ、そしてノーズ温度で変態を開始するまでの潜伏時間を短くするが、これらは実験的にも確かめられた。

(c) 静水圧効果 M変態は膨張あるいは収縮を伴うが、静水圧は膨張に抵抗し収縮を助長するので、変態を抑圧または促進するはずである。筆者のグループの系統的な研究により多くの新しい知見を得た⁽¹⁾。通常のM変態を示す合金で静水圧が低いときには、静水圧に比例してMs点が降下したり(M変態が膨張を伴う鉄合金の場合)上昇する(M変態が収縮を伴う非鉄合金の場合)が、インバー合金の場合には異常な加速度的降下があった。また、等温変態に対しては、静水圧が一軸応力や磁場の場合とは異なってノーズ温度を高温側に、そしてノーズ温度においてM変態を開始するまでの潜伏期間を長くすることが分かった。これらのことも先に述べた統計熱力学的手法を取り入れた現象論によって良く説明することができた。外力のM変態との関わり方は、たとえば一軸応力は晶癖面に平行なせん断変形と、静水圧は晶癖面に垂直な膨張あるいは収縮と、という具合に異なっているので、生成したM晶が結晶学的に全く同等かどうかは検討してみる必要があるだろう。

(5) ペイナイト変態などの他の変態との関連

構造相変態は原子の変位性と拡散性によって特徴付けられている。上述してきたM変態は変位性と無拡散性を合わせ持つ変位型無拡散変態と定義されている。一方、ペイナイト変態は最近になり変位性と拡散性を合わせ持つ変態として定義されているが、その度合いおよびそれらがどのような機構で行われているかが問題である⁽¹⁾⁽²⁾。

M変態とペイナイト変態の上述の定義からみて、非変位で無拡散の変態様式も考えることができる。恐らく、それがマッソ変態あるいはオメガ変態と呼ばれているものと考えられる。さらには非変位で拡散が関与した変態様式もあり、それがいわゆる拡散析出変態と呼ばれているものと思われる。ペイナイト変態がそうであるように、変位性と拡散性ならびにそれらの度合いがどの程度かを明確に示すことは非常に困難であろう。従来のこの種の研究は高分解能電子顕微鏡を用いて行われてきたが、試料を薄くしなければ観察できないことと局部観察のために結果に多様性のあることが何時も問題にされてきた。薄膜効果なしに高分解能で観察できる実験手法の開拓も含めて今後の大きな課題であろう。

4. お わ り に

以上の他にも、一部の鉄鋼のM晶の斜方晶構造、M晶内の炭素原子位置、バルク材と薄膜材におけるM変態の同等性などの問題もあり、また上述の一部の課題に関しても詳しい議論はできなかった。しかし、M変態研究の最終目標は勿論のこと、まだまだ研究する課題が沢山あることは分かっていただけたと思う。第2項でも述べたように、本邦のM変態研究者は故西山善次先生を始めとしてM変態、相変態および形状記憶合金の研究分野で多大の貢献をしてきた。この伝統のもとで、それらの課題を解決していただきたいと念願する次第である。M変態はもはや古い研究分野であるかのようにも一部で言われているが、組成や熱処理を制御した相変態を利用することによって様々な機能性を材料に付与することが可能であるから、M変態にはまだまだ研究することがある。我田引水になるが、本年度から文部省科学研究費補助金重点領域研究に「相変態」が採択され、また来年(1998)および再来年(1999)にはそれぞれM変態および相変態の国際会議が開催されることでもあるから、最近研究を始めた若い方々に相変態の研究を強くお勧めしたい。それを熱望して稿を閉じる。

文 献

- (1) 清水謙一：金属(アグネ)，66，No. 6(1996)，p. 459.
- (2) K. Shimizu and T. Tadaki: Mater. Trans. JIM, 33(1992)，1.
- (3) K. Otsuka: Proc. ICOMAT-89, Sydney, Trans. Tech. Publ., (1989)，p. 393.
- (4) K. Otsuka and K. Shimizu: Intern'l. Metals Rev., 31(1986)，93.
- (5) K. Shimizu and T. Kakeshita: ISIJ Intern'l., 29, (1988)，241.