マルテンサイト変態

大塚和弘*

マルテンサイト変態(以下 M 変態と略記)は言う迄もなく、固相における典型的な協力現象で、一つ一つの原子の変位は小さいが、ある領域の原子が同一の変位をするため(これ故 M 変態は military transformation または将棋倒し式変態とも呼ばれる)、形状記憶効果や超弾性のような特異な性質を示し、新機能材料開発という観点からも関心を持たれている相変態である。特に日本では、西山-清水の伝統があり、これ迄活発な研究が行われてきた。前回の50周年の特集号では清水⁽¹⁾がそれ迄の総括を行っているので、ここではその後の10年間を対象とする。ただ M 変態と一口に言っても様々な相変態があり、そのすべてに精通することは困難であり、紙数も限られているので独断と偏見を免れないと思うが、その点読者の御海容を御願いしたい。以下対象を8項目に絞って、その成果と期待される発展を紹介する。なお紙数の都合で、引用文献は一部に限らざるをえず、網羅的にはなっていないことを御断りしておく。

1. マルテンサイトの核形成と変態前駆現象

Fisher 等に端を発する M 変態の核形成に関する classical theory は、古いが基本的な問題である。この古典論を Fe 系の M 変態に適用すると、活性化エネルギーが 10^4 eV というとても大きく大きな値が得られるが、現実には M 変態は起きている。この矛盾をどうするかというのが基本的な問題である。この矛盾を解消するためこれ迄種々な考えが提唱されてきた。classical theory では、核はバルクの M と同じ構造を持つと仮定されているが、核形成の過程では必ずしも最終構造を取る必要はなく、エネルギーの低い non-classical path を取るという考え方もあり、Olson-Cohen 理論のように、特別な配列をした母相中の格子欠陥が M の核になるという説、欠陥の周りの応力場が核形成を助けるといった説、

lattice softening のように格子振動の役割を重視した考え方、tweed のような前駆現象の存在によって M 変態が可能になるという考え方など、理論的実験的に種々な考えが展開されてきたが、まだ一般的に広く受け入れられた考え方はない。ひと頃誘電体におけるソフトモードとのからみで、ソフトモードに関心が集まったこともあるが、1次の相変態である M 変態にソフトモードは存在しない(フォノンのエネルギーがゼロになるという厳密な意味でのソフトモード)。また In-Ti⁽²⁾や Na⁽³⁾では、 M_s 点(M 変態開始温度)直上でもフォノンのソフト化は起きていないことが確認されている。すなわち、フォノンのソフト化は必ずしも M 変態にとって必要条件ではないという共通認識はできたと思われる。一方 M 変態の一つの大きな特徴は、変態の際の変態歪の発生にある。このため、Fe 系 M 変態のように変態歪の大きな変態は強い M 変態、歪の小さい変態は弱い M 変態と呼ばれることがある。強い M 変態では、大きな歪効果のために、格子振動の効果が見えないのに対し、弱い M 変態ではこれらが見える可能性がある。実際、Ni-Al の B2-14M(7R)変態⁽⁴⁾、Au-Cd の B2- ζ_2' (trigonal)変態⁽⁵⁾、Ti-Ni-Fe の B2-R 相変態⁽⁶⁾では、構造変化に対応する明確なフォノンのソフト化が観察されており、tweed⁽⁷⁾のような前駆現象も含めて、このような方向からの研究が重要になってくると思われる。ただ、tweed が M 変態にとって不可欠な前駆現象であるか否かについては、議論のあるところである。またこれらの問題とからんで、Ti-Ni-Fe の R 相変態においては、B2-incommensurate(IC)-commensurate(R 相)という順序で変態が起こるというのがこれ迄の定説⁽⁸⁾であったが、最近の電顕による動的観察では⁽⁹⁾、変態の際 B2 相と R 相は共存していて、IC 相は存在しないという結果が得られており、金属の M 変態における incommensurability の問題は重要になってくると思われる。

* 筑波大学教授；物質工学系(〒305 つくば市天王台1-1-1)

Martensitic Transformations; Kazuhiro Otsuka (Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba)

Keywords: martensitic transformations, crystallography, thermodynamics, kinetics, ageing effect, rubber-like behavior, thin films, intelligent materials, computer simulation, bainite transformation

1997年5月8日受理

2. マルテンサイト変態の結晶学と第Ⅱ種双晶

「M 変態の現象論」との矛盾でそれ迄問題となっていた Cu-Al-Ni 合金の $\beta_1(\text{DO}_3)\text{-}\gamma'_1(\text{orthorhombic})$ 変態も、格子不変変形として第Ⅱ種双晶 (K_1 面: irrational) を導入することにより解決したことは、前回の展望でも紹介された⁽¹⁾。その後多くの合金系に対し、「現象論」と実験結果との critical な比較が行われたが、その結果、格子不変変形を正しく選べば、殆どの合金系に対し「現象論」が良く成り立つことが示された⁽¹⁰⁾。その中で特に問題だったのは Au-Cd 合金における $\text{B2-}\zeta'_2(\text{trigonal})$ 変態である。この系では、格子不変変形があるとする説⁽¹¹⁾と格子不変変形はないとする説⁽¹²⁾が対立していたが、その後の詳細な研究により、この系では変態歪が非常に小さいため、両方の変態過程のありうることが理論的実験的に示されて解決した⁽¹³⁾。ところで上述した、irrational な指数を持つ第Ⅱ種双晶の界面構造とはどのようなものであろうか？ Knowles ら⁽¹⁴⁾は、rational な指数を持つ ledge と step からなり、その平均が irrational になる界面を提唱している。しかし実験的には、unique な η_1 軸 (η_1 : rational な双晶シア方向) 方向から高分解能電顕で観察しても ledge や step は観察されず、むしろ本質的に irrational な界面と考える方が妥当であると思われる⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。すなわち、界面がシャープな、第Ⅰ種双晶とは異なって、界面はある幅を持っており、この中で弾性的に歪みながら、双晶方位へと変化しており、これをサポートする解析もある。

M 変態の結晶学のもう一つの側面としては、M の精密構造解析がある。よく知られているように、M 変態に際しては多数の variants が生成するので、単結晶の母相を用いても、M の単結晶を得ることは困難であるが、応力誘起変態の手法を用いて M 単結晶を得ることが可能になり、Ti-Ni⁽¹⁷⁾、Cu-Al-Ni⁽¹⁸⁾、Au-Cd⁽¹⁹⁾ 合金におけるマルテンサイトの精密構造解析が行われた、先に述べた「M 変態の現象論」において問題になるのは変態歪であるので、必要なのは格子定数だけであり、シャッフルも含めた原子の精密な位置は必要ではない。しかし M 相のバンド構造を計算すると、すべての原子の精密な位置が必要になる。すなわち、上述した精密構造解析はこのための準備のできたことを示すものであり、M 相のバンド計算も既に始まっている⁽²⁰⁾。電子論に立脚した M 変態の研究は、これからの発展が大いに期待される領域である。

3. マルテンサイト変態の熱力学とカイネティクス

これ迄 M 変態は一般に athermal (非等温) 変態で、時間依存性を持たず、長時間保持しても M_s 点以上では変態は起こらないと考えられてきた。一方で Fe-Ni-Mn など一部の合金でしか見出されていなかったが、冷却に際して M_s 点をもたず、C 曲線のノーズ温度と呼ばれる適当な温度に長時間保持

すると、ある潜伏期間の後、変態の起こる isothermal (等温) 変態と呼ばれる M 変態もあり、両者は機構的にも全く異なるものと考えられてきた。しかし掛下らは、磁場を印加することによって等温変態も非等温変態に変わり、また静水圧を印加することによって非等温変態も等温変態に変化することを示し、等温変態と非等温変態を統一的に扱う統計熱力学モデルを提唱した⁽²¹⁾。その骨子を簡単に述べれば以下のようになる。変態に必要な駆動力 δ は決まっているとする。次に母相と M 相の自由エネルギー差を ΔG とし、 $\Delta = \delta - \Delta G$ をギャップ・エネルギーと定義する。試料を冷却していった時、 $\Delta = 0$ となれば、その温度で変態は開始し、その温度が M_s 点を与えることになる。0 K まで冷却しても、 $\Delta = 0$ とならない時は M 変態は起こらないことになるが、もし磁場などによって Δ のエネルギーを外部から与えれば、上述した磁場誘起変態が起こることになる。もしこの Δ があまり大きくなくて、熱揺動でこのエネルギーの山を越えれば等温変態が生ずるということになる。この際 M 相の核ができるためには、ある大きさの領域の原子が熱活性化されなければならず、その確率が Δ を含む、ボルツマン因子で与えられると考え、その逆数が潜伏期間を与えると考えられる。いくつかの adjustable parameters を含むが、C 曲線の形や、等温変態 $\leftrightarrow$ 非等温変態の遷移を説明することができた。またこのモデルに従えば、 M_s 点以上で等温変態の起こることが期待されるが、実際 Na⁽³⁾、In-Tl⁽²²⁾、Fe-Ni⁽²³⁾ などでのこの種の等温変態が見出されている。これ迄 M 変態では、結晶学的研究に比べ、熱力学的研究は遅れていただけに、このような新しい観点に立つ、M 変態の熱力学やカイネティクスの発展を大いに期待したい所である。もう少し広い立場からいっても、相変態の時間的发展 (時間依存性) は最近の流れであるので、そういう意味でも今後の発展を大いに期待したい。

4. マルテンサイトの時効効果

Au-47.5 原子% Cd 合金では、ゴム弾性的挙動と呼ばれる奇妙な現象が 1930 年代に見出されているが⁽²⁴⁾、その起源は未解決である。この現象は、M 変態後直ちに變形すると、応力を除荷しても変形したままであるが、M 相状態で適当な時間時効すると、時効とともに降伏応力は上昇し、応力を除荷するだけで元の形に戻ってしまうゴムのような性質である。応力-歪曲線から見ると超弾性と酷似しているが、母相-M 相関の変態が関与せず、純粋に M 相内で起こる現象であるという点で、超弾性とは全く異なる現象である。その後 In-Tl、Cu-Au-Zn、Cu-Zn-Al、Cu-Al-Ni、Au-49.5 原子% Cd など多くの形状記憶合金でも見出されており、かなり多くの形状記憶合金に共通する一般的現象と考えられる。またこれらの合金では M 相での時効に伴って A_s 点 (逆変態開始温度) や A_f 点 (同終了温度) も上昇する時効効果がみられるが、それらの時定数がほぼ同じであることから二つの現象は同根と考えられる。M 相での時効効果は、形状記憶合金の応用の

際アクチュエータの動作点を変化させるので、応用上も重要な問題である。時効に伴う諸種の物性的性質の変化の中で特に重要なものだけ挙げれば以下の通りである⁽²⁵⁾。(i)時効に伴って降伏応力は顕著に上昇する。(ii)時効効果の速さから見て、拡散(恐らく短範囲の)が強く関与している。(iii)時効に伴って平均構造の変化はない。この奇妙な現象に対し、これ迄多くの機構が提唱されたが、実験で得られた上記特徴などと照らし合わせると、それらの殆どは消去され、それらの中で最も可能性の高いと考えられる機構は丸川-土谷⁽²⁶⁾による“short range order(SRO) model”である。彼らは具体的にB2-L1₀変態に対して具体的な解析を行っているが、その基本的な考え方は以下の通りである。母相のB2相では、一つの原子の周りには8個のunlike nearest neighbors(NN)が来るが、L1₀のM相ではNNの数が12個になるので、変態の際4個のlike NNができてしまう。このためM相で、より多くのunlike atomsのNNができるようSROが起ころとするものである。彼らのモデルにもいくつかの問題があるが、その中の重要な点は、SROといいながら、このモデルではlong range orderが壊れてしまうモデルであり、上記実験事実の(iii)に抵触する可能性がある。これに対し最近、任(Ren)ら⁽²⁷⁾は新しいモデルを提唱した。こちらにも“SRO model”であるが、上記(iii)とは抵触しないモデルである。このモデルの骨子は以下の3点を基本とする。(i)この現象は不完全な規則合金で起こる現象であり、焼入または構造的に導入された格子欠陥[空孔およびASD(anti-structural defects)]に着目する。(ii)平衡状態でのこれら格子欠陥の分布はM相の対称性に従う。(iii)(ii)に基づくSROのための拡散は同じsub-latticeの中でだけで起こるものである。この考えによって、これ迄観察された実験結果をよく説明することができ、特定の結晶構造によらない、多くの形状記憶合金に共通の一般的性質として説明することができる。しかし勿論どちらのモデルが正しいかは、実験との厳密な比較によって決められるべき問題であるが、そう遠くない将来に決着のつくことを期待したい。

5. Ti-Ni 合金薄膜

実用的に広く使われているTi-Ni形状記憶合金に対しては、薄膜化してマイクロアクチュエータやマイクロマシンに利用したいという期待から、急冷凝固法を始め⁽²⁸⁾、種々の薄膜作成が試みられ、今日ではマグネトロン・スパッター法を用いて比較的容易にTi-Ni薄膜が得られるようになり、組織および機械的性質に関して活発な研究が行われている^{(29)~(32)}。こうして得られた厚さ数 μm の薄膜の性質はバルク材とはほぼ同じであるが、薄膜の大きな特徴は、アモルファス状態で下地の上に堆積させた後結晶化処理をして試料薄膜とするので、結晶粒が極めて細かく、機械的性質の優れた薄膜が作製できるという点である。もう一つの特徴はアモルファス状態のため、溶質原子を過飽和に固溶することができ

き、時効析出などの熱処理によって組織をコントロールできる点である。特に、Ti過剰側ではTi₂Ni層をGPゾーン状に析出させることによって、機械的性質の非常に優れた薄膜を作製することに関心が集まっている⁽³³⁾⁽³⁴⁾。また結晶化温度より50 K程低温で加熱すると、 $\phi 20\sim 40\text{ nm}$ の同一方位を持つ球状のナノ結晶集合体ができるという興味深い報告もある⁽³⁵⁾。こうして機械的特性に優れた薄膜を作製するのは既に可能になったが、実用化に向けての問題の一つは組成の制御であろう。同一基盤上でも組成は異なるようであるし、Ti-Ni合金の変態点は組成に対し極めて敏感であることを想起すると、これからの大事な問題の一つと思われる。またマイクロマシンへの応用ということになれば、下地は当然Siチップと思われるが、両者の間の熱膨張係数の大きな相違と下地からの拘束をどう回避するかも重要な問題であろう。試験的な応用に関して筆者が知るのはい例のみ⁽³⁶⁾であるが、今後の発展のためには、応用面での発展も大いに期待したい。

6. インテリジェント材料

M変態の応用という観点からすれば、前項と並んで、インテリジェント材料(またはスマート材料)の研究も活発である。インテリジェント材料の定義も狭義から広義迄種々あるが、ここではセンサー機能とアクチュエータ機能を持った材料と簡単に考えることにしよう。とすれば形状記憶合金(SMA)は正に実在するインテリジェント材料に他ならない。特にこれ迄家電製品や自動車の一部として実用に供された形状記憶合金アクチュエータはインテリジェント材の成功例ということもできる。更に最近の傾向としては、SMA-ポリマー、SMA-TiC、SMA-金属といった複合材料がある。SMA-ポリマーは、SMAの逆変態を利用して、弾性定数や剛性を温度可変として、航空機の振動制御に役立てようと言うものであり、SMA-TiCもSMAにTiCを分散させて、弾性率をコントロールしようとしたものである。最後のTi-Ni線とAlの複合材料は、プレストレス・コンクリートの原理でAlの強化を図ったものである⁽³⁷⁾。最近話題の高温形状記憶合金もこの範疇に属するが、紙数の割合で割愛する。

7. コンピュータ・シミュレーションによるマルテンサイト変態の研究

computer simulationの利用は材料科学のあらゆる分野に亘っていて、M変態も例外ではない。特にM変態では二つの流れがあるように思われる。一つはM変態が非常に速い現象であるため、核形成過程等原子レベルでの変態過程を実験的に捉えるのは非常に困難である。このためmolecular dynamicsを用いて、コンピュータ画面上で変態過程を見ることによって研究しようという立場である⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾。もう一つはもう少しメゾスコピックレベルでの話であって、非線型項

を含む拡張した Ginzburg-Landau 方程式をコンピュータで解き、M 変態の時間的发展を解明しようとするもので、既に 3 次元の解析も行われている⁽⁴⁰⁾。更に最近は、もう一つの方法として、実験家が凡用の EAM (Embedded Atom Method) ソフトを利用して、高分解能電顕、電子回折などの実験結果をコンピュータで再現しながら研究を進めていくという新しい方向も模索されている。

8. ベーナイト変態

ベーナイト変態は一般的に M 変態と拡散のからんだ問題と考えられているが、変態初期の核形成期に関して言えば、シアー説、拡散説、折衷説があって今以て決着はついていないようである。従来シアー説の有力な根拠の一つとして表面起伏の観察があったが、最近の atomic site correspondence⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾によれば表面起伏は、シアー過程の専売特許ではなく、拡散型変態でも整合界面を持つ場合には、表面起伏は現れうると考えられるようになってきているので、上記 3 説の区別は一層難しくなっている。一方で、測定法も進歩し、分析電顕のマイクロ分析によれば、ベーナイト変態の初期でも組成の変化が起きていることが明らかになってきている⁽⁴³⁾、電顕の干渉縞の観察からベーナイト変態に伴う歪の測定も可能になってきているので⁽⁴⁴⁾、この基本的な問題の解決されるのも遠くないことを期待したい。本項の説明ならびに 4 項のマルテンサイト時効で述べたように、M 変態と拡散、あるいは M 変態と格子欠陥の係りのような、いわば他分野との境界に位置する問題が、M 変態研究においても一層重要になってくるとと思われる。

以上見てきたように、マルテンサイト変態の分野では、現在急速に進展しつつある問題、現在発展の兆しが見えてきた問題が多数ある。特に今年の 4 月からは、文部省科学研究費補助金重点研究「相変態」もスタートしたし、1998 年 12 月にはアルゼンチンで“International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT-98)”が、1999 年には京都で“International Conference on Solid-Solid Phase Transformations”が本会主催 (JIMIC-3) の下に開かれることが決まっている。読者共々この分野の発展は大いに期待したい。

文 献

- (1) 清水謙一：日本金属学会会報，**26**(1987)，605.
- (2) T. R. Finlayson and H. G. Smith: *Met. Trans.*, **19A**(1988)，193.
- (3) H. Abe, K. Oshima, T. Suzuki and S. Hoshino: *Phys. Rev.*, **49B**(1994)，3739.
- (4) S. M. Shapiro, B. X. Yang, Y. Noda, L. E. Tanner and D. Schryvers: *Phys. Rev.*, **B44**(1991)，9301.
- (5) T. Ohba, S. M. Shapiro, S. Aoki and K. Otsuka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994)，L1631.
- (6) S. K. Satija, S. M. Shapiro, M. B. Salamon and C. M. Wayman: *Phys. Rev.*, **B29**(1984)，6031.
- (7) S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita: *Met. Trans.*, **19A**(1988)，2931.
- (8) M. B. Salamon, M. E. Meichle and C. M. Wayman: *Phys. Rev.*, **31B**(1985)，7306.
- (9) 多見谷 隆，板東義雄，大塚和弘：日本金属学会春期大会講演概要，(1995)，p. 308.
- (10) K. Otsuka: *Materials Science Forum*, **56-58**(1990)，393.
- (11) H. M. Ledbetter and C. M. Mayman: *Acta Met.*, **20**(1972)，19.
- (12) T. Tadaki, Y. Katano and K. Shimizu: *Acta Met.*, **26**(1978)，883.
- (13) S. Aoki, K. Morii, Y. Murakami and K. Otsuka: *Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations* (W. Johnson *et al.* ed.), Pittsburgh, (1994)，p. 779.
- (14) K. M. Knowles and D. A. Smith: *Acta Met.*, **29**(1981)，101.
- (15) T. Hara, T. Ohba, K. Otsuka, Y. Bando and S. Nenno: *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations* (C. M. Wayman *et al.* ed.), (Monterey, 1993)，p. 257.
- (16) M. Nishida, K. Yamauchi, I. Itai, H. Ohgi and A. Chiba: *Acta Met.*, **43**(1995)，1229.
- (17) Y. Kudo, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka: *Acta Met.*, **33**(1985)，2049.
- (18) J. Ye, M. Tokonami and K. Otsuka: *Met. Trans.*, **21A**(1990)，2669.
- (19) T. Ohba, Y. Emura and K. Otsuka: *Mater. Trans.*, **JIM**, **33**(1992)，29.
- (20) 中田芳幸，唯木次男，弘津禎彦：日本金属学会春期大会講演概要，(1995)，p. 308.
- (21) T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi and M. Date: *Mater. Trans.*, **JIM**, **34**(1993)，423.
- (22) H. Abe, M. Ishibashi, K. Ohshima and T. Suzuki: *Phys. Rev.*, **50**(1994)，9020.
- (23) T. Kakeshita, T. Fukuda and T. Saburi: *Scripta Mater.*, **34**(1996)，147.
- (24) A. Ölander: *J. Am. Chem. Soc.*, **56**(1932)，3819.
- (25) Y. Murakami, Y. Nakajima, K. Otsuka, T. Ohba, R. Matuo and K. Ohshima: *Materials Sci. & Eng.*, **A209**(1997)，in press.
- (26) K. Marukawa and K. Tsuchiya: *Scripta Met. et Mater.*, **32**(1995)，77.
- (27) 任 曉兵，石井友弥，大塚和弘：日本金属学会春期大会講演概要，(1997)，p. 81.
- (28) Y. Furuya, M. Matsumoto, H. S. Kimura, K. Aoki and T. Masumoto: *Mater. Trans.*, **JIM**, **31**(1990)，504.
- (29) J. D. Busch, A. D. Johnson, C. H. Lee and D. A. Stevenson: *J. Appl. Phys.*, **68**(1990)，6224.
- (30) S. Miyazaki, A. Ishida and A. Takei: *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations* (Monterey, 1993)，p. 893.
- (31) S. Miyazaki and A. Ishida: *Mater. Trans.*, **JIM**, **35**(1994)，14.
- (32) Y. Kawamura, A. Gyobu, H. Horikawa and T. Saburi: *J. de Phys., Colloque IV*, **C8**, **5**(1995)，683.
- (33) Y. Nakata, T. Tadaki, H. Sakamoto, A. Tanaka and K. Shimizu: *J. de Phys., Colloque IV*, **C8**, **5**(1995)，671.
- (34) S. Kajiwar, T. Kikuchi, K. Ogawa and T. Matsunaga: *Phil. Mag. Lett.*, **74**(1996)，137.
- (35) S. Kajiwar, K. Ogawa, T. Kikuchi, T. Matsunaga and S. Miyazaki: *Phil. Mag. Lett.*, **74**(1996)，395.
- (36) W. Benard, H. Kahn, M. A. Huff and A. H. Heuer: *MRS Proc.* (Boston, 1996)，in press.
- (37) Y. Furuya, A. Sasaki and M. Taya: *Mater. Trans.*, **JIM**, **34**(1993)，224.
- (38) P. C. Clapp, Y. Shao and J. A. Rifkin: *MRS Proc.*, **246**(1992)，3.
- (39) T. Tonokawa, T. Fukushima and T. Suzuki: *Mater. Trans.*, **JIM**, **37**(1996)，1298.
- (40) Y. Wang and A. G. Khachaturyan: *Acta Mater.*, **45**(1997)，759.
- (41) J. M. Howe: *Met. & Mater. Trans.*, **25A**(1994)，1917.
- (42) T. Furuhara, K. Wada and T. Maki: *Met. & Mater. Trans.*, **26A**(1995)，1971.
- (43) T. Tadaki, C. J. Qiang and K. Shimizu: *Mater. Trans.*, **JIM**, **32**(1991)，757.
- (44) K. Marukawa: *Phil. Mag.*, **70A**(1994)，35.