マルテンサイトの時効効果とゴム弾性的挙動の起源

任 曉 兵* 大塚和弘**

1. はじめに

歴史の非常に古いマルテンサイト変態研究の分野には、60年以上に亘って解決されていない難問がある。それはマルテンサイトを時効することにより、ゴムのような柔らかい擬弾性(数パーセントの擬弾性伸び)が現れる現象、即ち「ゴム弾性的挙動(rubber-like behavior)」である⁽¹⁾。この現象に付随し、逆変態温度が上昇する(マルテンサイトの安定化)現象も生じるが、この現象の原因もよく分かっていない。マルテンサイトのゴム弾性的挙動と安定化現象は共にマルテンサイト時効(=マルテンサイト状態での時効)によるものであるので、同じ起源と思われる。

まず、これ迄の実験結果から見たマルテンサイト時効現象の不思議を紹介する。マルテンサイト時効、ゴム弾性的挙動、安定化現象およびマルテンサイト変態の関係は図1のようにまとめられる⁽²⁾。すべてのマルテンサイト変態の共通点は無拡散と結晶対称性の低下である。つまり、対称性の高い母相(a)が無拡散で対称性の低いマルテンサイト(b)に変態する。変態直後にマルテンサイトを変形すると、マルテンサイトは柔らかい塑性変形を示す(h)。この柔らかい塑性変形の原因は簡単である。マルテンサイト domain(又は variant)(b)に応力をかける時、歪みを緩和するために、domain(b)が新しい domain(c)に変わる。(b)と(c)は双晶関係を持つ同じマルテンサイトであるので、同じ安定性を持っている。したがって、新しい domain(c)には元の domain(b)に戻る回復力はなく、応力を除荷しても(c)のまま残り、マクロ的に塑性変形が現れる(h)。熱弾性型マルテンサイトは(b)から(c)へのような双晶変形は非常に容易なため、マルテンサイトは非常に柔らかく見える。ここまでは何の不思議もない。しかし、マルテンサイト(b)を時効した後(e)、不思議なことが起こる。まず、時効したマルテンサイト(e)が変形される時、歪みを緩和するため生じた新しいマルテンサイト domain(f)は元の domain(e)より不安定になり、(e)に戻る回復力が生じる。この回復力によって、時効したマルテンサイト(e)がゴムのような擬弾性(ゴム弾性的挙動)が現れるし、変形の臨界応力も上昇する(i)。次に、時効したマルテンサ

図1 マルテンサイト変態、時効、ゴム弾性的挙動および安定化の関係⁽²⁾。Pは母相、Mはマルテンサイト相；M'は時効したマルテンサイト、P'は時効したマルテンサイトから逆変態でできた母相。色の違いで示したのは相の違い(例えば、母相とマルテンサイト)、又は状態の違い(例えば、時効する前と時効した後のマルテンサイト、または変形される前と後)である。

イト(e)が母相(d)に逆変態すると、逆変態温度 A_f が上昇し、いわゆるマルテンサイト安定化現象も起こる(g)。時効したマルテンサイトのゴム弾性的挙動と安定化効果は共に時効によるものであるので、これらの現象を明らかにする中心的な問題は：「マルテンサイト時効中、一体何が起きているのか？」である。

恐らく読者は「時効中マルテンサイトの構造が変わっているのではないか？」と思うだろうが、もしこのように予想できる簡単な変化だったら、この問題は決して65年の難問にならなかったであろう。我々のグループはAu-Cdマルテンサイトにおいて、時効中マルテンサイトの平均構造に変化のないことを証明した⁽³⁾⁽⁴⁾。その結果、時効現象は「マルテンサイトの平均構造に変化はないのに、なぜ顕著なゴム弾性的挙動と安定化効果が現れるのか？」という非常に不思議な現象になった。

先程述べたように、マルテンサイトのゴム弾性的挙動は時

* 筑波大学助手；物質工学系(〒305-8573 つくば市天王台1-1-1) ** 筑波大学教授；物質工学系
Origin of Aging Effect and Rubber-like Behavior of Martensite; Xiaobing Ren, Kazuhiro Otsuka(Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba)
Keywords: martensite, aging effect, rubber-like behavior, stabilization, martensitic transformation, short-range ordering, diffusion
1998年2月18日受理

効によるもので、構造変化又は相変態が関与しない擬弾性である。これに対して、相変態(構造変化)に関与して、時効に関係しない擬弾性はよく知られている。形状記憶合金の母相状態で現れる超弾性および金属間化合物の pseudotwin による擬弾性はその例である。この場合には擬弾性の原因は簡単で、応力誘起相変態(前者はマルテンサイト変態、後者は pseudotwin transformation)による自由エネルギーの変化によって変形の回復力が生じることになる。

科学の歴史を見ると、非常に不思議な現象は新しい原理の芽になるケースが多い。後述するように、不思議な時効現象から、結晶点欠陥に関する新しい原理⁽³⁾を引き出すことができ、時効現象そのものも簡単に理解できる。

2. マルテンサイト時効効果の特徴とこれまでの研究

マルテンサイト時効効果(安定化とゴム弾性的挙動を含めて)は今まで、規則合金 Au-47.5Cd(γ_2'), Au-49.9Cd(ζ_2'), Au-Cu-Zn, Cu-Al-Ni と不規則合金 In-Tl で見つかった。共通な特徴は:

(1) 時効効果は時間に依存する。これは時効効果が拡散と関係することを意味する。

(2) 時効効果はマルテンサイトの平均構造の変化に依存しない。つまり、マルテンサイトの平均構造が変わらなくても時効効果が存在する。Au-Cd 合金の精密な実験から、この大抵かつ不思議な特徴が見出された⁽³⁾⁽⁴⁾。

(3) 時効効果はマルテンサイト単結晶(つまり、双晶界面がない)にも現れる⁽⁵⁾。それは時効効果が界面効果ではなく、volume 効果であることを意味する。

(4) 時効効果は点欠陥と密接な関係を持つ。例えば、Au-Cd 合金の quench 材が炉冷材より時効効果は遥かに顕著に現れる⁽⁶⁾。

(5) 時効効果は規則合金か不規則合金かに関係なく、共通な性質である。例えば、不規則合金 In-Tl にもゴム弾性的な挙動が現れる⁽⁷⁾。

マルテンサイト時効効果の正しい機構は上記の共通な特徴を全部説明しなければならない。この一般性要求を考えると、今迄のほとんどのモデルが消えてしまう。その中で、Ahlers らの short range order pair モデル⁽⁸⁾から発展してきた Marukawa らの short range ordering モデル⁽⁹⁾と Suzuki らの点欠陥 pair のモデル⁽¹⁰⁾は可能性のあるものだったが、いずれにも問題点がある。Marukawa モデルは pair probability で表された short range order(SRO)の変化で時効効果の原因を説明した。しかし、周知のように long range order(LRO) parameter(つまり、規則合金の平均構造)も pair probability に依存するので、結局このモデルで定義した SRO が変わるとマルテンサイトの平均構造(LRO)も変わってしまい(これは丸川らの Mont Carlo Simulation の結果からも分かる⁽¹¹⁾)、上記の特徴(2)と矛盾することになってしまう。一方、Suzuki モデルは大量な(〜10%)点欠陥が必要という欠点があり、特徴(2)と相違の可能性もある。

紙数の都合で他のモデルの紹介を省略させていただきたい

が、早期の研究については Otsuka and Wayman のレビュー⁽¹²⁾があり、この後の発展については丸川らの解説⁽¹³⁾がある。又、つい最近までの研究については著者ら⁽²⁾がレビューしたものもあるので、興味のある読者は参考にいただきたい。

3. マルテンサイト時効の起源

我々のグループは Au-Cd 合金においてマルテンサイトの平均構造が時効中に変わらないことを証明したが⁽³⁾⁽⁴⁾、この一見不思議な結果は他の側面から見ると非常に自然である。Au-Cd 合金マルテンサイトは平衡条件で(例えば炉冷)できたもので、分解せず、時効しても平均構造は変化しないので、低温での平衡相であることが分かる。このことから、マルテンサイトの平均構造の変化を要求する時効モデルを簡単に否定することができる。

時効効果が種々な構造の異なるマルテンサイトに現れる事実は、時効効果がマルテンサイト変態の共通な特徴「結晶対称性の変化(無拡散的に)」に結び付いていることを示唆する。勿論、時効中で点欠陥(金属間化合物の場合は anti-site defect と空孔)の拡散はもう一つの共通な特徴である。この二つ共通な特徴を用いて、さらに時効中、平均構造が変化しないという条件(平衡相の要求)を考えて、時効効果は我々が最近提案した symmetry-conforming short-range order(SC-SRO)原理⁽³⁾からよく説明できる。つまり、平衡時、結晶中の点欠陥の SRO 配列の対称性(つまり、Warren-Cowley SRO parameter の空間対称性)が結晶の対称性(原子に対して)に従うという性質である。この原理からゴム弾性的挙動と時効安定化効果のすべてを理解できる(図 2)。対称性の高い母相で、点欠陥の SRO は高い(正方)対称性を持っている(図 2(a))。マルテンサイト変態が起こると、無拡散のため高い対称性を持つ SRO が対称性の低いマルテンサイトに引き継がれる(図 2(b))。この高い対称性の SRO はマルテンサイト(低い結晶対称性)にとっては不安定なので、時効すると SRO がマルテンサイトの結晶対称性になるまで再配列する(図 2(c))。点欠陥の再配列は、平均構造を崩さないために(平衡相の要求)同じ sublattice 間で起こる。この状態のマルテンサイトが変形されると新しい domain(twin)が生じて、元の domain の SRO 配列も新しい domain に引き継がれる(図 2(d))。しかし、新しい domain の結晶方位が異なるので、元の SRO 配列は新しい domain では不安定になる。したがって、外力をはずすと元の domain(図 2(c))に戻り、マクロ的に RLB が現れる。同じようにマルテンサイトの安定化現象も同じ原理で容易に説明できる。つまり、時効したマルテンサイトの SRO 配列の対称性はマルテンサイトの結晶対称性になっている(図 2(c))。このマルテンサイトが逆変態すると無拡散のためマルテンサイトの対称性を持つ SRO が母相に引き継がれる(図 2(f))。正方母相にとってはこの SRO は不安定なので、逆変態する際に余計なエネルギーが必要となる。したがって、逆変態温度が上がる。

SC-SRO 原理から、disordered 合金(e.g., In-Tl)マルテン

図2 マルテンサイトにおけるゴム弾性的挙動と安定化のメカニズム⁽³⁾. P:母相; M:マルテンサイト相. SRO parameter は P_i^B (又は P_i^A) で表される. P_i^B (又は $P_i^A = 1 - P_i^B$) は A 原子が O-site を占める時 B 原子 (又は A 原子) が i-site ($i=1, 2, \dots, 8$) を占める条件付き確率である. P_i^B と $P_i^A (=1 - P_i^B)$ の相対値は青と緑の面積で表される.

表1 時効の速さと M_s/T_m の関係⁽²⁾.

合金	Ti-Ni	Cu-Al-Ni	Cu-Zn-Al	Au-Cd	In-Tl
M_s/T_m (K/K)	~0.19	~0.23	~0.27	~0.34	0.50~0.79
室温でゴム弾性が現れるまで必要な時間	~ ∞ (時効効果なし)	~10ヵ月	~5 h	~0.5 h	<1 s

サイトのゴム弾性も理解できる. この場合には, 上記のような点欠陥の再配列は唯一な sublattice で起こる.

以上の議論から分かった大事なことは, 時効効果は点欠陥の存在によるものである. したがって, 時効効果は点欠陥濃度に依存するはずである. この点も最近我々のグループによって明らかになった. 例えば, off-stoichiometry (点欠陥が多い) の Au-49.5Cd 合金は stoichiometry (点欠陥が少ない) の Au-50.0Cd 合金より時効効果が大きい⁽⁶⁾. quench 材 (点欠陥が多い) は炉冷材 (点欠陥が少ない) より時効効果が大きい⁽⁶⁾.

時効現象の解明は形状記憶合金の応用と開発にも重要な意味を持っている. 形状記憶合金の応用上では, 時効効果は一般に望ましくない効果である. 先程述べたように, 時効は点欠陥の SRO 拡散によるものである. マルテンサイト中の拡散を止めれば, 時効効果が消えるはずである. 表1⁽²⁾から分かるように, マルテンサイト中の拡散速度は M_s/T_m (T_m は合金の融点) に依存する. 時効効果を完全に止めるために, M_s/T_m は0.2以下が必要である. それは時効効果のない形状記憶合金の設計基準になる.

4. ま と め

西山先生から始まった日本のマルテンサイト変態研究も既に約六十数年を経たが, この歴史と同じ長さを持つマルテンサイトの時効問題には意外に簡単な解があり, それは点欠陥の SRO の対称性が結晶対称性に従う傾向によるとするものであった. この SRO の対称性原理は結晶点欠陥の一般的な性質と考えられる. つい最近, SRO の対称性原理を証明する初期的な実験データを得た⁽¹⁴⁾. 時効効果の解明につれて,

我々は時効効果を防止する指針を提案し, 形状記憶合金の応用と設計にも役に立つことを示した.

SC-SRO 原理は金属, 合金だけではなく, 幅広い結晶にも応用できると期待される. 例えば, この原理から, 強誘電体の擬弾性および繰返し放電 (repeatable flash) という面白い挙動も理解でき[†], Zener ordering⁽¹⁵⁾ の本質 (点欠陥の SRO 対称性が応力による結晶の対称性の変化に従う) もよく理解できる. この原理はこれからも更に種々な問題に応用できると期待している.

最後に, いつも討論の相手をしていただいている鈴木哲郎先生, 大庭卓也さん, 村上恭和さんを始め, この研究に参加してくれた学生の皆さんに深く感謝をいたします. 尚本研究は科研費重点領域研究「相変態」(1997-9)の一環として行われたものであることを付記します.

文 献

- (1) A. Ölander: J. Am. Chem. Soc., **56**(1932), 3819.
- (2) X. Ren and K. Otsuka: Phase Transitions, (1998), accepted for publications.
- (3) X. Ren and K. Otsuka: Nature, **389**(1997), 579.
- (4) T. Ohba, K. Otsuka and S. Sasaki: Mater. Sci. Forum, **56-58**(1990), 317.
- (5) Y. Murakami, Y. Nakajima, K. Otsuka and T. Ohba: J. de Phys. III, **5**, C8(1995), 1071.
- (6) Y. Murakami, Y. Nakajima, K. Otsuka, T. Ohba, R. Matsuo and K. Ohshima: Mater. Sci. Eng., **A237**(1997), 87.
- (7) Z. S. Basinski and J. W. Christian: Acta Met., **2**(1954), 101.
- (8) M. Ahlers, G. Barcelo and R. Rapacioli: Scripta Metall. **12**(1978), 1075.
- (9) K. Marukawa and K. Tsuchiya: Scripta Metall., **32**(1995), 77.
- (10) T. Suzuki, T. Tonokawa and T. Ohba: J. de Phys. III, **5**, C8(1995), 1065.
- (11) 丸川健三郎, 新井裕司, 土谷浩一: 日本金属学会秋期大会講演概要, **119**(1996), 174.
- (12) K. Otsuka and C. M. Wayman: Review on the Deformation Behavior of Materials, **2**(1977), 81.
- (13) 丸川健三郎, 土谷浩一: まてりあ, **34**(1995), 1179.
- (14) 任 曉 兵, 奥西栄治, 大塚和弘: 日本金属学会秋期大会講演概要, **121**(1997), 369.
- (15) C. Zener: Phys. Rev., **71**(1947), 34.

[†] L. E. Cross: private communications, (1998年1月6日). マルテンサイトのゴム弾性的挙動と似た現象は強誘電体にもあり, 同機構で説明できると述べている.