マルテンサイト変態の前駆現象

—AuCd 合金, TiNi 系合金を中心として—

大庭卓也*

1. はじめに

マルテンサイト変態というと金属学会で御活躍の方々には非常にポピュラーな言葉で、よく御存知のことと思われる。しかしその現状となるとなかなか理解されていないのではなかろうか。またこの分野に新たに参入された方々には長い歴史から多くの蓄積があり、難しく思われるのではないだろうか。実際この研究の歴史は古く19世紀の終わりから行われている。このあたりの詳しい経緯は、清水⁽¹⁾⁽²⁾により詳しくまとめられているので参考にしていただきたいが、鉄鋼の組織の観察から始まり、結晶方位関係、内部欠陥の必要性、さらには結晶構造の変化の仕方へと理解が深まってきている。

応用面では鉄鋼材料の硬化のみならず、形状記憶合金、超弾性合金として利用されており、材料の中で重要な役割を果たしている。線材としての利用だけでなく、近年、薄膜の研究も盛んに行われ、今後の新たな展開も模索している。さらに、最近では熱や応力により誘起されるマルテンサイト相だけでなく、磁場により誘起されるマルテンサイトも話題になっている。

マルテンサイトの結晶学的、物性など基礎的な理解がなされ、応用面での活発な研究がなされる中で、「マルテンサイト変態はなぜ起こるか」という立場からの基礎的な研究も活発に行われている。Clapp⁽³⁾⁽⁴⁾は欠陥の周りの局所的な弾性歪が‘local-soft-mode’の中心になりマルテンサイト変態を起こすと考えた。YamadaはMLR (Modulated Lattice Relaxation)モデルを提唱し、マルテンサイトのエンブリオができ、その周りにひずんだ領域ができることでインコメンシュレイトに現れる前駆現象を説明した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。Landau 流の

現象論的取り扱いで説明したものもある⁽⁷⁾。連続体をもとにしたモデルもいくつか提案されている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。いずれもフォノンのソフト化がキーワードとなっている。Zhao, Harmonら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾はフォノンのソフト化の起源について述べている。最近では電子状態の寄与の重要性が認識され、詳細な電子状態の計算が行われるようになり、電子-格子相互作用、構造の安定性、変態の機構などを電子論をもとに理解しようとしている。この解説記事では主に、なぜ、あるいはどのようにしてマルテンサイト変態が起こるかということについて、解決の糸口になると考えられる変態前駆現象について記すことにする。マルテンサイト変態のより深い理解につながれば幸いである。

ここではB2型(CsCl構造)の母相を持ち、変態のヒステリシスが小さい「熱弾性型」マルテンサイト変態をする合金として知られているAuCd合金とTiNi系合金について述べる。

2. マルテンサイト変態とマルテンサイト相の結晶構造

固体内の変態は大きく分けて、拡散を伴って結晶構造の変わる拡散型の相変態と、拡散を伴わず起こる変位型の変態がある。マルテンサイト変態は変位型の変態の代表的な例として知られている。また一次の相変態(第一種の相変態)の代表的な例としても知られている。

AuCd合金の場合、母相はB2型の結晶構造を持ち、その組成によって二つのマルテンサイト相が知られている。一つはAu-47.5 at% Cd付近に現れるもので γ_2 マルテンサイト相と呼ばれており、斜方晶(orthorhombic)でB19型構造と呼

* 島根大学助教授；総合理工学部物質科学科(〒690-8504 松江市西川津町1060)

Precursor Phenomena of Martensitic Transformation—AuCd Alloys and TiNi Alloy System—; Takuya Ohba (Department of Materials Science, Shimane University, Matsue)

Keywords: AuCd alloys, TiNi alloys, martensitic transformation, precursor phenomena, neutron inelastic scattering, x-ray diffraction

2001年10月12日受理

(a)

(b)

図1 (a) γ_2 相の結晶構造, (b) γ_2 相へ変態するのに必要な(110)[$\bar{1}10$]の動き.

表1 AuCd 合金の母相と γ_2 相, ζ_2 相の空間群, 格子定数.

	母相	γ_2 相	ζ_2 相
空間群	$Pm\bar{3}m$	$Pmma$	$P3$
格子定数	$a = 0.332 \text{ nm}$	$a = 0.4859 \text{ nm}$ $b = 0.3151 \text{ nm}$ $c = 0.4766 \text{ nm}$	$a = 0.8095 \text{ nm}$ $c = 0.5794 \text{ nm}$

ばれる図1(a)のような構造を持つ. B2型の母相がB19型の結晶構造になるには, 図1(b)に示すように様に(110)面で交互に $[\bar{1}10]$ へ変位させる事により, B19型の構造を持つマルテンサイト相ができる⁽¹²⁾. もちろん一次の変態であるので格子定数のとびがある. 母相と γ_2 相の格子定数, 空間群を表1に示す.

もう一つのマルテンサイト相はAu-50 at% Cd 付近に現れ, ζ_2 マルテンサイト相と呼ばれている. この結晶の構造を図2(a)に示す⁽¹³⁾. 母相の $\langle 111 \rangle$ がマルテンサイト相の c 軸になる. 格子定数と空間群を表1に示す. 図2(a)を見ると非常に複雑な構造に見えるが, この結晶構造の特徴的なところは, 1本の3回軸上についている原子が, 三方晶の c 軸(3回軸)の方向へ変位することである. 一見複雑に見えるこの結晶構

(a)

モード A

モード B

モード C

(b)

図2 (a) ζ_2 相の結晶構造, (b) ζ_2 相へ変態する3つの{110} $\langle \bar{1}10 \rangle$ モード.

造も, γ_2 相同様に(110)面の原子変位によって表すことができる. 図2(b)にB2構造の単位胞を4つ並べているが, この中の(110)面が3枚おきに $[\bar{1}10]$ に変位するような原子の動きを考える(Mode A). さらに, これと等価な2つの原子の動き, (101)面の $[\bar{1}01]$, (011)面の $[011]$ を考える(Mode B, Mode C). これらの原子の動きを合成すると $[\bar{1}11]$ 方向の変位を持つ原子が生じ, 立方晶の $\langle 111 \rangle$, つまり三方晶の c 軸方向に動く原子を再現でき, ζ_2 相を作ることができる.

工業的に利用されているTiNi系合金も, AuCd合金で示したような変態の様子を示す. つまり母相はB2構造で, Niの代わりにFeをわずかに添加するとR相といわれるAuCdの ζ_2 相と同様な結晶構造を持つ⁽¹⁴⁾ものに変態する. また, Cuを添加するとB19型の構造へ変態する⁽¹⁵⁾. さらにTiNi系合金の場合には単斜晶(monoclinic)のマルテンサイト相へ直接変態するというパスもある. B2から出発してこれまで述べたAuCd合金と同様な三方晶, 斜方晶の結晶構造をとるマルテンサイト相へと変態する様子を示したものを図3に示す.

図3 B2母相からいろいろなマルテンサイト相へのパスとその空間群。

なお、R相は従来立方晶の $\langle 111 \rangle$ 方向へ歪むことにより菱面体晶(rhombohedral)になると考えられ、R相と名づけられ説明されていたが、構造解析の結果からはこの解釈は適当でない。また、菱面体晶(rhombohedral)と三方晶(trigonal)はともに3回の回転対称を持つことで特徴付けられるが、菱面体晶(rhombohedral)は三方晶(trigonal)にセンターリングをしてできた格子であるので、まったく同一ではないことを付記しておく。

3. 中性子非弾性散乱実験の結果

前節での母相の結晶構造、およびマルテンサイト相の結晶構造へ到る説明を考えると、マルテンサイト変態は単純そのもので、フォノンのソフト化によって変態が起こる理想的な系のように思える。前節で説明した原子の変位は $[\zeta\zeta 0]TA_2$ フォノンのモードに対応する。実際フォノンのソフト化が起こっているかどうかは中性子の非弾性散乱が唯一とされている実験手段である。しかしながら、AuCd合金の場合にはCdが中性子の吸収剤として利用され、通常、実験をするのは不可能である。しかし同位体 ^{114}Cd を用いることによって大幅に吸収を減らすことができ、実験を行うことができた⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

まず、 ζ_2 相を作るAu-49.5 at% Cdについてみてみよう。この場合には、3枚おきに(110)面が動くので、 $[\zeta\zeta 0]TA_2$ モードの $\zeta=1/3$ のフォノンがソフト化することに対応する。図4に $[\zeta\zeta 0]TA_2$ のフォノン分散関係を示す⁽¹⁸⁾。マルテンサイト変態開始温度(M_s)は304 Kであり、 M_s へ近づくとしたがつて $\zeta=0.35$ でのフォノンのエネルギーがソフトになっている様子がわかる。 $\zeta=1/3$ からわずかにずれているのも注目すべき点である。また、 M_s よりも十分高い425 Kでもすでに幾分かソフトになっている様子もうかがえる。さらにこの系の場合には、フォノンのエネルギーが全領域にわ

図4 Au-49.5 at% Cdの $[\zeta\zeta 0]TA_2$ のフォノン分散関係。

図5 Au-47.5 at% Cdの $[\zeta\zeta 0]TA_2$ のフォノン分散関係。

たって2 meV以下であり、著しく低いという点も注目すべきである。

次にAu-47.5 at% Cdについてみてみよう。この場合には(110)面が交互に動くので $[\zeta\zeta 0]TA_2$ フォノンのモードでは $\zeta=1/2$ 、つまりBrillouin zoneの境界でフォノンのソフト化が起こることが期待される。図5に $[\zeta\zeta 0]TA_2$ のフォノン分散関係を示す⁽¹⁶⁾。マルテンサイト変態開始温度 M_s は312 Kである。まずBrillouin zone境界に着目すると、変態点に近づくにしたがつて確かにフォノンのエネルギーは低くなり、ソフト化が起こっている。しかし同時に $\zeta=0.35$ でもフォノンのエネルギーの低下が起こっている。この系でも $\zeta=1/3$ からわずかにずれたところでフォノンのソフト化が見られている。フォノンの測定結果は、 $\zeta=1/3$ 付近も $\zeta=1/2$ もどちらのモードもソフト化が起こっている。つまり、二つのモードが競合していると考えられる。

TiNi系についても中性子の非弾性散乱の実験が行われている。Feを添加したTiNi(Fe)ではR相といわれる結晶構

γ_2' 相になる Au-47.5 at% Cd の場合を考えて見ると, $[1-\zeta, 1+\zeta, 0]$ の $1/2$ の位置に散漫散乱が現れ, それが成長する

とマルテンサイト相になるというストーリーが描けるが、実際に測定すると図8に示すように、やはり1/3の位置付近に散漫散乱が現れる⁽²⁵⁾。この図の1/2のところに着目してみると散漫散乱は現れていない。

この組成では、弾性散乱で観察される[110]の1/3付近に現れる散漫散乱には、時間依存性などのさらにももしろい現象も観察されているが⁽¹⁶⁾⁽²⁵⁾、ここでは特に言及しない。時間依存性についてはベイナイト変態であるという報告もなされている⁽²⁶⁾。

散漫散乱についてまとめて見ると、AuCd合金では異なったマルテンサイト相を得る組成に共通して[110]の1/3に散漫散乱が現れている。この散乱はマルテンサイト相からの反射ではなく、(110)の面間隔の約3倍周期を持った微細な静的な中間生成物ができていると考えられる。

散漫散乱の測定は、以下に述べるAu-49.5 at% CdのBragg反射の積分反射強度が変態温度に近づくにしたがって約10%程度減少することと関連していると考えられる⁽²⁷⁾。図9に200反射の積分反射強度の変化の様子を示してある。Cuの特性X線で測定すると積分反射強度が約10%減少している。これは散漫散乱の原因となるものは体積にして10%程度であることを示唆している。この図ではさらに、Moでの測定では減少が見られない様子がわかる。これはMoとCuのX線の侵入深さの違いにより理解され、これらの微細な中間生成物が表面近傍により多くできていることが推測される⁽²⁷⁾。

TiNi(Fe)合金に関しては、その基礎的興味から以前からこのような実験が行われている。Shapiroら⁽²⁸⁾はR相の構造が決定されていない時期に、(hk0)面の二次元的な観察を行い、1/3に散漫散乱が現れることを報告している。さらにこの散漫散乱はBrillouin zoneの周期性を持っていないことを報告している。R相の結晶構造の決定の後にわれわれも同

様な測定を行った⁽²⁹⁾。その結果は1/3からずれた位置に散漫散乱が観察されている。この散漫散乱は変態点に近づくにしたがって強度が強くなっていき、変態すると急激に強くなる。これらの特徴はAuCd合金にも見られ、共通した特徴といえる。

TiNi(Fe)合金に関しては、最近、エネルギーフィルターを用いた電子顕微鏡を使った詳細な実験も行われ⁽³⁰⁾、さらに実像の情報も得られている。それによると、マルテンサイト変態に前駆した母相の状態では、大きさ10 nm程度の微細なドメイン状のものが観察されている。これらは一方向の(110)の面間隔の約3倍の周期を持ったものであると報告されている。

6. マルテンサイト変態のメカニズム

マルテンサイト変態のメカニズムに関しては、母相とマルテンサイト相の結晶方位関係があり、無拡散であるということ考えると、最初に述べたようなフォノンのソフト化という考え方が自然である。実際、AuCd合金やTiNi合金では、マルテンサイト相の結晶構造を作るようなフォノンのソフト化も観察されているが、それですべてが解決するわけではない。過去の研究に戻って見てみても、マルテンサイト相の結晶構造に対応したフォノンのソフト化の測定されていないものも多くある⁽³¹⁾。Au-47.5 at% Cdの場合、競合関係にあるうち $\zeta=1/2$ が選ばれ、B19構造のマルテンサイト相になる理由はフォノンだけからはない。フォノンは重要な引き金にはなっているが、決定的な要因ではなさそうである。最近AuCd合金に対してバンド計算が行われ⁽³²⁾、フェルミ面のネスティングが存在することが示され、電子系の寄与の重要性が示されている。

さらにAu-47.5 at% CdもAu-49.5 at% Cdも弾性散乱を観察した実験結果では、(110)の面間隔の3倍周期の中間生成物が母相の状態の中に存在していることを示している。TiNi(Fe)でも同様なことが言える。最近の電子顕微鏡観察の結果⁽³⁰⁾は、マルテンサイト変態に前駆して(110)の面間隔の約3倍周期の微細な中間生成物ができ、マルテンサイト相ができているようである。中間状態を経てマルテンサイト変態を起こすという考え方は、FePd系には二つの正方晶が混合した状態があるという報告があり⁽³³⁾、電子顕微鏡により見られるtweed組織⁽³⁴⁾も一種の中間生成物と考えると、共通したものかもしれない。

7. さ い ご に

エネルギー的な議論をすれば、母相とマルテンサイト相を比べるとマルテンサイト相の方がエネルギーが小さくなるから変態が起こるのであるが、そのドライビングフォースは何かと問われると、今の段階で明確な解答はない。

フォノンのソフト化はなぜ起こるのか、中間生成物はなぜできるのか、3倍周期からのずれはなぜか、3倍周期の中間

図9 母相200 Bragg 反射の積分反射強度の温度依存性と波長依存性。

生成物からマルテンサイトになるのにはどのようなメカニズムを必要とするのかなど、今後の更なる研究が期待される。ここでは特に触れなかったが、これらはインキュベーションタイムの問題⁽³⁵⁾、マルテンサイト変態のカイネティックス⁽³⁶⁾にもかかわり、今後解決すべき問題であろう。

最後に、この研究を遂行するに当たり研究室の学生はじめ、多くの方々にご協力いただいた。また、大塚和宏教授(現：産業技術総合研究所)には多くの議論や激励をいただいた。この研究の成果の一部は、日米協力の中性子散乱実験、科研費特定領域研究、池谷科学技術振興財団、材料科学研究助成基金の助成によって得られたものである。この場をかりて感謝の意を表す。

文 献

- (1) 清水謙一：まてりあ, **37**(1998), 655.
- (2) 清水謙一, R. Gotthardt：まてりあ, **39**(2000), 257.
- (3) P. Clapp: Mater. Sci. Eng., **A127**(1990), 189.
- (4) P. Clapp: Phys. Status. Solidi., (**b**) **57**(1973), 561.
- (5) Y. Yamada, Y. Noda and M. Takimoto: Solid State Commun., **55**(1985), 1003.
- (6) Y. Yamada: Proc. of International Conference on Martensitic Transformations, The Japan Institute of Metals, (1986), 89.
- (7) R. J. Gooding and J. A. Krumhansl: Phys. Rev., **39**(1989), 1535.
- (8) F. Falk: Z. Physik., **B51**(1983), 177.
- (9) G. B. Barsch and J. A. Krumhansl: Metall. Trans., **19A**(1988), 761.
- (10) G.-L. Zhao, T. C. Leung, B. N. Harmon, M. Keil, M. Müllner and W. Weber: Phys. Rev., **B40**(1989), 7999.
- (11) G.-L. Zhao and B. N. Harmon: Phys. Rev., **B45**(1991), 2818.
- (12) T. Ohba, Y. Emura, S. Miyazaki and K. Otsuka: Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 12.
- (13) T. Ohba, Y. Emura and K. Otsuka: Mater. Trans., JIM, **33**(1992), 29.
- (14) T. Hara, T. Ohba, E. Okunishi and K. Otsuka: Mater. Trans., JIM, **38**(1997), 11.
- (15) T. Tadaki and C. M. Wayman: Metallography, **15**(1982), 233.
- (16) T. Ohba, S. Raymond, S. M. Shapiro and K. Otsuka: Jpn. J. Appl. Phys., **37**(1998), L64.
- (17) T. Ohba, S. M. Shapiro, S. Aoki and K. Otsuka: Jpn. J. Appl. Phys., **33**(1994), L1631.
- (18) P. Moine, J. Allain and B. Renker: J. Phys. F: Metall. Phys., **14**(1984), 2517.
- (19) S. M. Shapiro, B. X. Yang, G. Shirane, Y. Noda and L. E. Tanner: Phys. Rev. Lett., **62**(1989), 1298.
- (20) H. Tietze, M. Müllner and B. Renker: J. Phys. C: Solid State Phys., **17**(1984), L529.
- (21) X. Ren, K. Taniwaki, K. Otsuka and Y. Morii: J. Phys. Soc. Jpn., **70**(2001), Suppl. A, 280.
- (22) G. R. Barsch, T. Ohba and D. M. Hatch: Mater. Sci. Eng. **A273-275**(1999), 161.
- (23) *Isotropy Subgroups of the 230 Crystallographic Space Groups*, H. T. Stokes and D. M. Hatch: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (1988).
- (24) T. Ohba: Proceedings of International Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99, Kyoto, invited paper, (1999), 815-822.
- (25) T. Ohba, K. Sato and K. Otsuka: Mater. Sci. Forum, **327-328**(2000), 377.
- (26) X. Ren, T. Ohba, S. Yamada, T. Ishii and K. Otsuka: Proceedings of The Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, (1998), 1233.
- (27) T. Ohba, L. Shi, T. Hara, H. Funaki and M. Sato: Mater. Sci. Eng., **312**(2001), 244.
- (28) S. M. Shapiro, Y. Noda, Y. Fujii and Y. Yamada: Phys. Rev., **B30**(1984), 4314.
- (29) T. Ohba and Y. Miyata: Journal de Physique IV, in press.
- (30) D. Shindo and Y. Murakami: Science and Technology of Advanced Materials **1**(2000), 117-124.
- (31) G. Guenin, S. Hautecler, R. P-yann, P. F. Gobin and L. Delaey: Scr. Metall., **13**(1979), 429-430.
- (32) T. Kakeshita, T. Fukuda and T. Saburi: Science and Technology of Advanced Materials, **1**(2000), 63.
- (33) H. Seto, Y. Noda and Y. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn., **59**(1990), 965, 978.
- (34) M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita: Trans. JIM, **10**(1986), 719.
- (35) H. Abe, M. Ishibashi, K. Ohshima, T. Suzuki, M. Wutting and K. Kakurai: Phys. Rev., **50**(1994), 9020.
- (36) T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagichi and M. Date: Mater. Trans., **34**(1993), 423.