

展望

変位型原子無拡散相変態に関する研究の流れと学界の動き

清水謙一

Ken'ichi Shimizu

金沢工業大学物質応用工学科
高度材料科学研究開発センター 教授

A Prospect of Studies on Displacive and Diffusionless Phase Transformations

1 はじめに

表題の変位型原子無拡散相変態は、耳慣れた言葉でマルテンサイト（以下Mと略）型変態のことであり、約20年前までは原子無拡散型相変態とも言われていた。焼き入れ硬化した鉄鋼内に見い出された微細な組織のMは、母相オーステナイト（以下Aと略）が擬せん断変形して生じた変態生成物である。したがって、Mの組成はAのものと全く同じであり、それ故にM型変態は一時、原子無拡散型相変態とだけ呼ばれていたこともある。しかし、その後A相と変態生成相の組成が同じであってもM型変態とは異なる相変態（例えば、マッシュ変態）もあることなどから、M型変態を明確に表現するには原子無拡散のほかには母相のせん断変形、すなわち変位も表示すべきと言うことになり、M型変態を表題のように呼ぶことになった¹⁾。変位型相変態だけでも良さそうであるが、原子拡散型の相変態として知られているベイナイト変態も変位型であることが最近明らかになり、それが変位型原子拡散相変態²⁾と呼ばれているので、それと区別するためにも変位型と原子無拡散の両方が表示されている。

Mの名が世に出た19世紀末期(1885)から既にほぼ一世紀が経過し、数年内には21世紀を迎えようとしている。その間、M型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きる現象で、材料に固有のMs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・成長することが明確になり、またM型変態の結晶学、組織学、熱力学ならびに速度論もかなり明らかになった。これらの知識をもとに開発された強靱な鉄鋼材料、形状記憶効果や超弾性の機能を持った形状記憶合金などは実際にも広範に利用されている。しかし、何故、何時、何処で、どの様にしてM晶核が生成し、どのように成長したかの原子論的変態機構は明らかになったと言い難い。この本質的な問題を抱えたまま、

M組織の発見後、3世紀目に入ろうとしている。この機会にM型変態についての研究の流れと学界の動きを展望して見るのも意義があるだろう。最近、日本金属学会会報などにも似た表題の解説を書いたので^{3,4)}、本解説では別の視点から従来の研究を概観し、特に鉄鋼のM型変態に及ぼす外力（一軸応力、磁場、静水圧）効果に関する研究の現状と課題を述べよう。

本論に入る前に、M型変態研究の分野で長い間、世界の学界をリードして来られた本邦の西山善次先生とロシアのGeorgy V. Kurdjumov先生がそれぞれ1991年3月12日に89才および1996年7月7日に94才でお亡くなりになったが、お二人の先生のご指導に感謝申し上げるとともに、心よりご冥福をお祈りする。

2 M型変態研究のこれまでの歩み⁵⁾

M型変態の結晶学、組織学、熱力学、速度論、さらにはM型変態後の材料の機械的性質など、M型変態に関係したすべての問題を網羅することは筆者の能力を遙に越えており、また紙数の制約からも不可能である。そこで、以下では変態の結晶学と組織学を中心にして、これまでをMが発見された1895年頃から1925年までの30年間、KurdjumovがM型変態の結晶学に関する最初の論文を発表した1926年から1955年までの30年間、その後の1956年から1985年までの30年間に分けて簡単に振り返って見よう。

2.1 1895年—1925年

この最初の30年間には、鉄鋼を焼き入れて緻密なM組織にすると硬化すること、緻密な組織は面心立方格子(fcc)の母相A晶の中に組成が変わらずに変態した体心立方格子(bcc)あるいは体心正方格子(bct)の微細結晶が散在したものであること、などが明らかになった。この時点でbcc

あるいはbctの変態生成物がMと命名され、AからMへの変態はM型変態と定義された。さらには、M晶核の生成と成長に関する熱力学ならびに各種熱処理時の速度論などがおぼろげながら分かってきた。この期間の最後の1924年にはfcc→bccM型変態に関して有名なBainの機構が提案された。

2.2 1926年—1955年

Bainの機構を検証するための研究が始まり、1926年にはロシアのKurdjumovら(当時はウクライナ・キエフで研究)が炭素鋼Mの炭素過飽和度に関して最初の結晶学的論文を発表したり、本邦でも本多がMの結晶学的研究を開始したのを皮切りに、M型変態は鉄鋼だけでなく他の多くの金属・合金を始め金属間化合物やセラミックスにも見られる一般的な相変態現象であること、そしてそれらの材料のM型変態の結晶学、熱力学、速度論ならびにM組織からなる材料の機械的性質など一通りの知識が次々に明らかになった。例えば、bct M晶のc/a軸比の侵入原子濃度依存性、材料毎に異なるM晶晶癖面の存在、母相とM相の間のKurdjumov-Sachs、西山、庄司—西山、Burgersらの結晶方位関係の存在などの結晶学が明らかにされ、1953年から1954年にかけてはM晶の結晶学的生成機構に関して見事な数学的表示方法の現象論が完成された。さらには、M型変態は応力でも誘起され、Ms温度はクラウジウス・クラペイロンの式に従って応力とともに直線的に上昇すること、M型変態にはM量が温度だけに依存する非等温型と温度と時間の両方に依存する等温型のあること、また一個のM晶が瞬時に生成する非熱弾性型と温度の低下および上昇に従って肉眼でも追跡できる程度の速さでそれぞれ成長および収縮する熱弾性型があること、などの速度論的特徴も明らかになった。このようにして、この期間はM型変態研究が一つの学問分野として確立された時期であり、西山先生やKurdjumov先生ならびに米国のM.Cohen先生らがこの分野の研究をリードしてきたと考えられる。

2.3 1956年—1985年

1956年に実物薄膜試料の透過電子顕微鏡観察法が開発されたこともあって、M晶の微視組織と結晶構造に関して多くの知識が飛躍的に充実した。また、形状記憶効果や超弾性の機能を持つ形状記憶合金ならびに靱性のあるセラミックスが見い出され、それらの機能がM型変態と密接に関係していることが究明された。新素材開発のブームに乗ってそれらの材料の開発は勿論のこと、それらの機能性の基本をなすM型変態の基礎研究も世界的規模で活発になり、以前にも増して多くのことが明らかになった。例えば、現象

論で仮定された格子不変変形の痕跡が転位、積層不整あるいは双晶欠陥の形ですべての材料のM晶中に存在すること、従来複雑とされていた非鉄貴金属合金のM晶の結晶構造が底面を共通の稠密面とする種々な長周期積層構造であることが明らかになった。

この期間に形状記憶効果が熱弾性型M型変態を示す規則格子合金に特有の一般現象であること、およびその発現機構が明らかになった。このユニークな特性は工業や医療の分野で多大の関心を集め、応用利用にも供されている⁶⁾。M相が応力により誘起されることは前述したが、形状記憶合金の場合のそれで生じた変形は応力を除去したときの逆変態で消滅する。これが超弾性である。これらの研究を通してM型変態に及ぼす応力効果および幾つかの形状記憶合金の応力—温度空間の状態図が明らかにされた(後述)。一方、鉄鋼材料においても強靱化のための種々な加工熱処理法が開発され、M組織と加工組織の関係ならびにそれらの強靱性との関係が明らかになった⁷⁾。

他にも多くのことが非常な速さで明らかになる一方で、M型変態研究が世界的規模でも活発になったことを反映して、一連のM型変態国際会議(ICOMAT)が開催されるようになった。第一回が1976年に神戸で開催され、それを契機にして1985年までに第2、3、4回がそれぞれ旧ソ連のキエフ、米国・ケンブリッジ、ベルギー・ルーベンで開催された。

3 M型変態に及ぼす外力効果の最近の研究

先ず最近10年間の国際会議の推移から述べよう。ICOMATの第5回は本邦におけるM型変態研究の隆盛を反映して1986年に再び本邦の奈良で、第6、7、8回はそれぞれオーストラリア・シドニー、米国・モンレイ、スイス・ローザンヌで開催され、第9回は来たる1998年にアルゼンチン・バリロッシュで開催されることになっている。これらとは別に、M型変態を包含する固体内相変態全般についての固体間相変態国際会議もほぼ5年間隔で行われており、第1回が米国・ピッツバーグ(1981年)、第2回が英国・ケンブリッジ(1987年)、第3回が米国・ネマコリンウッドランド(1994年)で開催され、そして第4回が1999年に本邦の京都で開催されることになっている。M型変態を始めとする相変態の研究が世界的な規模でもいかに活発かを伺い知ることが出来るが、本邦の研究者はこれらの国際会議で重要な役割を演じてきた。

さて、最近10年間の研究は、これまでに得られたM型変態の基礎および応用に関する知識がより詳細かつ広範なも

のに発展するとともに、M型変態に及ぼす外力の影響が、一軸応力だけでなく磁場および静水圧のものも系統的に明らかにされたことだろう。一軸応力はその向き（引っ張りあるいは圧縮）や試料の種類に係わらずMs点を高温側に移動させたが、静水圧はM型変態に伴う体積変化が膨張か収縮かによってMs点をそれぞれ低温側あるいは高温側へ移動させ、磁場は一軸応力と同様に試料の種類や磁場の向きに係わらず高温側に移動させることが明らかになった。さらに、これらの外力は非等温型M型変態を等温型に、等温型のものを非等温型に変化させることも明確にされ、M型変態の本質解明に迫りつつある。以下に、M型変態に及ぼす磁場および静水圧の影響に関する研究の現状を簡単に紹介する（詳細はそれぞれ文献8）および9）を参照して頂きたい）。

3.1 磁場の影響

(a) 磁場効果の内容：M型変態は系の化学的自由エネルギーが減少、すなわちM相の化学的自由エネルギーがA相のそれより低くなるために起きる現象であるが、殆どの鉄合金のM相の磁化はA相のそれよりも常に大きいので、磁場はA相の化学的自由エネルギーに比べてM相のそれをより多く減少させて、2相間の平衡温度 T_0 あるいは変態開始温度 M_s を上昇させる。このように自発磁化の差が影響していることは証明されたが、それ以外にもA相の高磁場帯磁率および強制体積磁歪によることが新たに定量的にも確かめられた。

(b) 磁気弾性型M型変態の発現：一軸応力を負荷した時にM品が生成し、除荷した時にそれが消滅して超弾性が発現したように、鉄合金の種類によっては磁場を印加した時にMが生成し、除去した時にそれが消滅する磁気弾性型M型変態が発現する。これは熱弾性型M型変態をする形状記憶合金で発現するので、磁気弾性型M型変態と形状記憶効果を組み合わせた利用法の開発が期待される。

(c) 単結晶における磁場誘起M型変態：純鉄やニッケルの単結晶の磁化に難易方向があることは良く知られているが、磁場誘起M型変態に関する限り、そのような方向性はない。すでに文献8）に掲げたように、磁場を印加せずに M_s 点以下に冷却したFe-Ni合金単結晶内のMは種々な同等の晶癖面に沿って同程度に生成する。しかし、同一合金単結晶の[100]、[110]および[111]方向に平行に磁場を印加した時に生成したMはいずれも磁場方向に長く伸びたものが多い。このことは磁場がM品の形態と組織を制御できることを示しており、今後それを利用した材料特性の制御も可能と考えられる。

(d) 等温型M型変態の非等温型への変化：ノーズ温度が

ほぼ150Kで4.2Kでは全く変態を起こさない（等温型M型変態の）Fe-Ni-Mn合金に4.2Kで強磁場を印加すると、非等温型M型変態におけると同様に、磁化が急激に上昇してM型変態が起きる。すなわち、図1の実線で示された等温型変態のC曲線が磁場印加によって点線のように低温側および短時間側に移動して、時間に依存しない非等温型変態が起きたと考えられる。なお、一軸応力も同様な影響をもたらす。

3.2 静水圧の影響

(a) 静水圧効果の内容：M型変態は膨張あるいは収縮の体積変化を伴う。静水圧はこの膨張に抵抗したり収縮を助長するので、変態を抑圧あるいは促進するはずである。これに関して、従来にもある程度の知識が得られていたが、より広い範囲の静水圧を負荷した実験によってより詳しいことが明らかになった。すなわち、従来は変態の際の体積変化が温度だけの関数として考えられていたが、それ以外に圧力の関数でもあることおよびインバー合金の場合には自発体積磁歪も大きく影響することが明らかになった。インバー合金と非インバー合金の静水圧誘起M型変態は下記の通りである。

(1) 非熱弾性型M型変態を示すインバー合金の場合：この場合は体積変化は膨張で正、したがって化学的自由エネルギー変化は負であり、 M_s 温度は圧力の増加とともに減少するはずである。数種類のインバー合金の自発体積磁歪と格子定数を測定し、それから求めた体積と既知の体積弾性率を用いて M_s と圧力 P との関係を計算した結果、期待通りに減少しており、実測の結果とも非常に良く一致した。

(2) 熱弾性型M型変態を示す非インバー合金の場合：こ

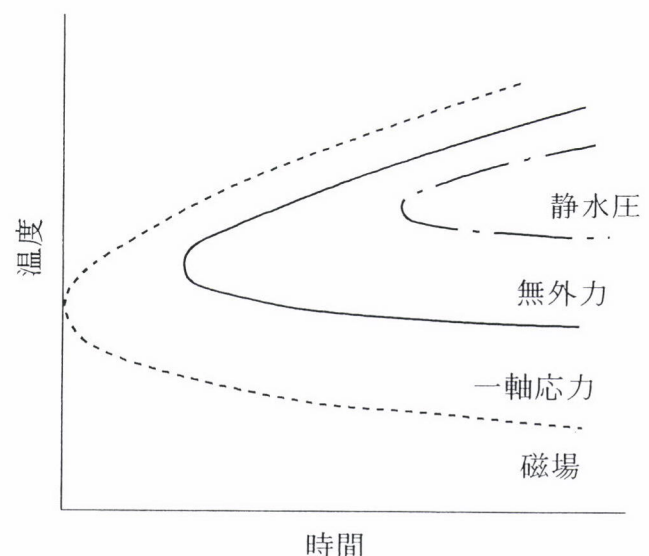


図1 等温変態のノーズ温度および潜伏時間に及ぼす静水圧、一軸応力と磁場の影響⁹⁾

の場合は体積変化の温度と圧力依存性だけを考慮すればよい。この熱弾性型M型変態の体積変化は収縮で負、したがって化学的自由エネルギーは正であるから、Ms温度は圧力の増加とともに上昇するはずである。実測の結果はその通りであり、計算とも非常に良く一致した。

(b) 静水圧誘起M型形態：図2はFe-29.9at%Ni合金の熱誘起、(a)、および静水圧誘起、(b)と(c)、Mの光学顕微鏡組織である。(b)と(c)のMを誘起した時の圧力と温度は図に示したようにそれぞれ0.5と1.5GPaおよび195と108Kである。熱誘起のものの生成温度が213Kなので、(b)と(c)のMはそれぞれ18および105Kだけ低い温度で生成している。しかし、それらの形態はほとんど同じであり、加工誘起Mの形態が生成温度で異なるという以前の観察と異なっている。この差異の原因は分からないが、M晶の成長機構を理解する上で解明されなければならない重要な課題と考えられる。

(c) 等温型M型変態に及ぼす静水圧効果：等温型M型変態を示すFe-Ni-Mn合金に0.5MPaまでの静水圧を負荷しながらC曲線をプロットすると、図1の一点鎖線で模式的に示したように、圧力ゼロの時のそれよりもノーズ温度および潜伏期間はそれぞれ高温側および長時間側に移動し、移動量は圧力の上昇とともに増加する。

Fe-Ni-Mn合金のM型変態は等温型であるとともに非熱弾性型であり、体積変化が正で自由エネルギー変化量は負である。同様に自由エネルギー変化量が負の非等温型および非熱弾性型M型変態に対して静水圧は変態を抑圧しMs温度を低下させた(前頁(a)項の(1))ので、等温型のものに対しても変態を抑圧すると考えられる。すなわち、生成温度は低下し潜伏期間は長くなりそうである。しかし、図1によると潜伏期間は期待通りに長くなるが、ノーズ温度は

逆に高温側にずれている。これは体積変化による効果だけでなく、M晶の核生成確立過程も考慮すれば説明できることが最近になって証明された⁹⁾。

4 今後の課題

最初の項で述べたM型変態の本質的問題の他にも沢山の課題が残されている。その一部は筆者が日本金属学会会報などの解説に書いたので、ここでは本解説で力点を置いた外力効果のうちの鉄鋼に関わる課題について考えてみよう。

まず、一軸応力のM型変態に及ぼす影響に関して鉄鋼と形状記憶合金との違いを比較してみよう。図3の(a)¹⁰⁾と(b)¹¹⁾はそれぞれFe-Ni-CとFe-Ni合金における負荷応力とMs点との関係を示している。いずれの図でも、すでに述べたようにある応力までは応力に比例してMs点は直線的に上昇している(ラウジウス・クラペイロンの関係)。それより上の応力では、(a)では塑性変形が先に起きて右下がりになり、(b)では比例定数は異なるがMsは依然として応力とともに上昇している。炭素原子の有無でこのような違いがある理由、(b)の高応力側で現れたMの種類は不明である。図4(a)⁹⁾はCu-Al-Ni合金の応力-温度空間における模式的な平衡状態図である。これによると、負荷応力とMs温度の間には3種類の比例関係があるが、低温側から $\beta_1 \rightarrow \gamma_1'$ 、 $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ 、 $\beta_1 \rightarrow \alpha_1'$ 変態に対応している。また、母相 β_1 を単に冷却して得られる γ_1' Mに応力を負荷すると、 $\gamma_1' \rightarrow \beta_1'$ の順でMからMへの応力誘起逐次変態が起きる(より詳しいことは原論文を参照)。類似の平衡状態図は図4(b)¹²⁾のように他の幾つかの形状記憶合金でも確かめられている。すなわち、母相を冷却しただけの時に β_1' Mが得られるようなCu-Zn、Cu-Al、Cu-Zn-Ga、Cu-Zn-Al合金の場合

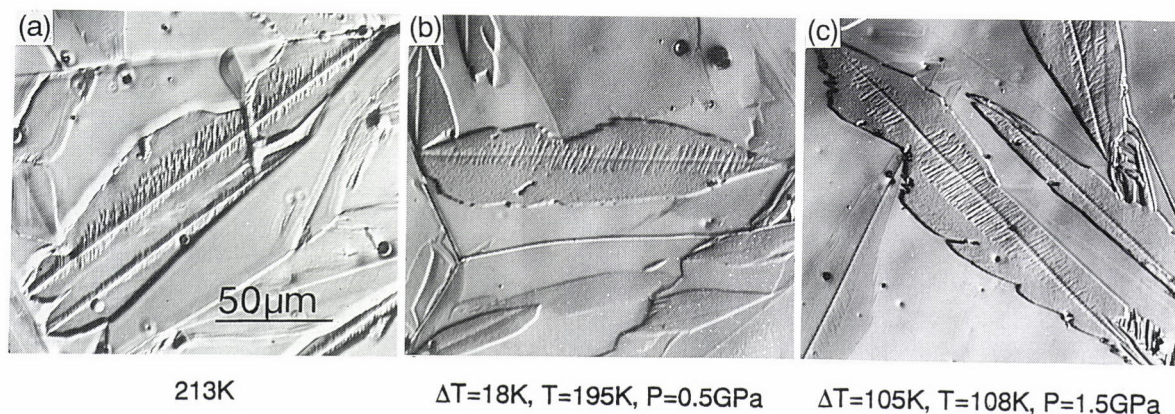


図2 Fe-29.9at%Ni合金における熱誘起マルテンサイト(a)および静水圧誘起マルテンサイト(b)および(c)の光学顕微鏡組織写真。生成温度：T、そのMs温度との差： ΔT 、およびマルテンサイト誘起静水圧：Pが各写真の下に示されている⁹⁾

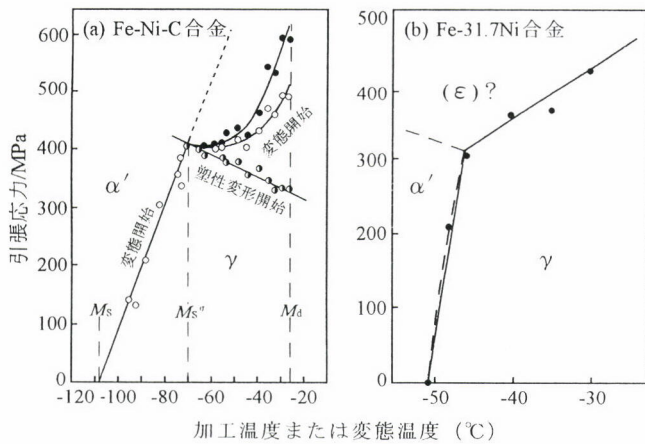


図3 応力誘起変態における変態開始応力と加工温度の関係^{10,11)}

には横の温度軸が点線(1)で、 γ_1' Mが得られるような上述のCu-Al-NiやAg-Cd、Au-Cd合金の場合には実線で、そして ζ_1' Mが得られるようなAu-Cd合金の場合には点線(2)で示されるような平衡状態図になる。その内の幾つかの合金についてはM間の応力誘起逐次変態も確認されている。図3と4を比較すると、図3(b)の高応力側で観察された負荷応力とMsとの比例関係は、母相がfcc構造であること考慮すると、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ (hcp構造)変態によると考えられる。そうだとすると、静水圧を負荷したときの圧力-温度状態図に類似することになる。また、炭素鋼ではその $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態誘起応力よりも塑性変形に対する臨界応力が低いために図3(a)のように塑性変形が先に起きてしまったのかもしれない。この真偽のほどは今後の課題である。

等温型M型変態のTTT線図がC曲線で特徴づけられることはすでに述べたが、同様のC曲線は恒温変態（パーライト変態など）および時効析出変態などの原子拡散と核生成が支配する変態の場合にも観察される。これら拡散変態におけるC曲線の形成は次のように説明されている。すなわち、核発生頻度が溶質原子の拡散速度および核生成に必要な活性化エネルギーに支配される。変態温度直下では拡散速度は早い、活性化エネルギーが大きいために核発生頻度は小さい。一方、あまり温度が下がり過ぎると活性化エネルギーは小さくなるが、拡散速度も小さくなるために核発生頻度は同様に小さくなる。したがって、適度に冷却された温度で核発生頻度が最大になるためにC曲線が形成されるというのである。等温型M型変態で観察されたC曲線は温度の関数である体積効果とM晶核の核生成確立過程で説明された。したがって、細かな内容は異なるかもしれないが、相変態が一次のもので核生成・成長によって進行するものであれば、原則的には原子の変位・無変位および拡散の関与・無関与に係わらずC曲線を形成するのが一般

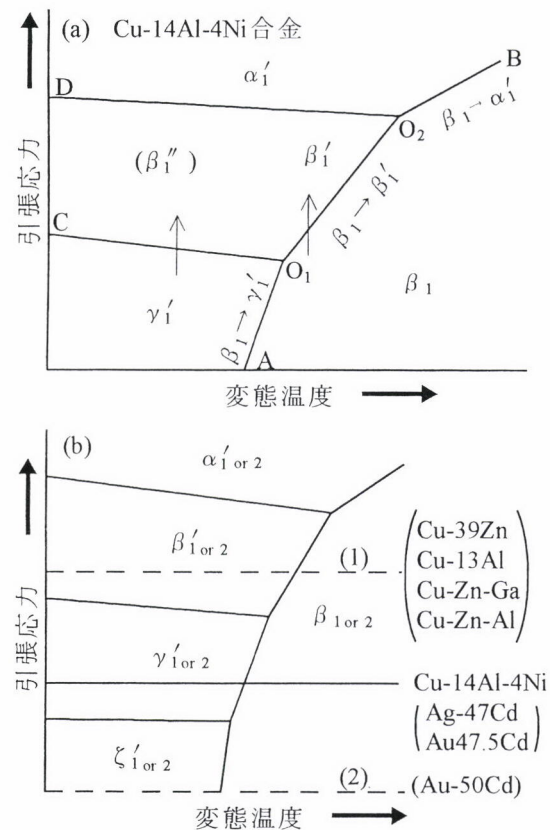


図4 Cu-Al-Ni合金(a)および他の貴金属基合金(b)の応力-温度空間における模式的平衡状態図^{6,12)}

的と考えられる。そして、鉄鋼や他の非鉄金属・合金などで非等温型M型変態が多く観察されるのは、C曲線が温度軸を切り潜伏期間がほとんど無い場合に相当するのかもしれない。このように、等温型マルテンサイト変態が正常なもので、非等温型の方が特異なものとする考えはすでにKurdjumovや西山によっても提案されていた⁵⁾。

そこで、一軸応力、静水圧および磁場が等温型マルテンサイト変態に及ぼしたような影響が同様なC曲線を示す他の恒温変態や時効析出変態などでも観察されるだろうか？一軸応力・磁場および静水圧は等温型M型変態のノーズ温度と潜伏期間をそれぞれ低温側と短時間側、および高温側と長時間側に移動させたが、パーライト変態、ベイナイト変態（フェライトの磁気変態点は780°C）あるいはM晶内のセメントイトの析出（セメントイトの磁気変態点は213°C）に対しても同様な影響を及ぼすのだろうか？このような観点から行われた実験はほとんど無いが、材料開発には必要な資料になると思われる。この種の実験は一部で現在進行中であるが¹³⁾、今後広範に行われることを期待したい。

5 おわりに

変位型原子無拡散相変態としてのM型変態について、そ

の結晶学と組織学を中心にこれまでの研究の流れと学界の動きならびに一軸応力、磁場、静水圧の影響に関する研究の現状と課題を述べた。M型変態に関連する興味ある研究と課題はその他にも沢山ある。また最近、インテリジェント材の開発が課題になっているが、M型変態はそこでも主役を演じていて、M型変態とインテリジェント性との関係が研究の対象になっている。形状記憶効果や超弾性は熱弾性型M型変態が基本となって温度に感応して発現する現象であるから、形状記憶合金はまさに数少ないインテリジェント材そのものである。かくして、形状記憶合金と他の金属あるいはプラスチックとを組み合わせる複合インテリジェント材を作る試みもなされている。これらの興味ある研究については殆ど触れることが出来なかった。機会があったら、それらの研究成果についても述べたいと思う。

変位型原子無拡散のM型相変態の他に変位型原子拡散(ペイナイト変態など)、非変位型原子無拡散(マッシュ変態など)、非変位型原子拡散(パーライト変態など)相変態もあるが、これらの相変態は組織と物性の制御を通して材料の開発および新材料の創製に役立つと考えられる。それ故に「材料組織制御をめざした相変態の微視的機構の解明」に関する研究が文部省科学研究費の重点研究課題として採択され、本年度から活発な研究が展開されようとしている。折しも、本文中でも述べたように、来年の1998年12月にはM型変態国際会議がアルゼンチン・バリロッシュで、再来年の1999年5月には固体間相変態国際会議が京都で開催されようとしている。上述の重点研究とともに時宜を得た企画と言うことができ、本邦のみならず世界的にも相変態の研究は益々盛んになろうとしている。長い間M型変態の研究に携わってきた筆者にとっては誠に喜ばしい限りであり、重点研究と両国際会議が成功することを心から念願して、稿を閉じることにする。

最後になったが、常日頃M型変態などに関して最近の情報を提供して頂いている大阪大学掛下知行助教授、京都大学牧正志教授、筑波大学大塚和弘教授、大阪大学佐分利敏雄教授および大阪女子大学唯本次男教授に感謝の意を表す。また、図面書きを手伝ってくれた金沢工業大学大学院生の伊林誠君にも謝意を表す。

参考文献

- (1) M.Cohen, G.B.Olson and P.C.Clapp: Proc. ICOMAT-79 held at MIT, (1979), 1.
- (2) J.W.Christian: Metall. and Mater. Trans.A, 25A (1994), 1821.
- (3) 清水謙一：日本金属学会会報, 34 (1997), 546.
- (4) 清水謙一：金属, アグネ出版社, 50 (1996), 459.
- (5) 西山善次：マルテンサイト変態基礎編, 丸善出版社, (1972)
- (6) K.Otsuka and K.Shimizu: Intern'l. Metals Review, 36, (1986), 93.
- (7) 田村今男：鉄鋼材料強度学, 日刊工業新聞社, (1869)
- (8) K.Shimizu and T.Kakeshita: ISIJ Int., 29 (1989), 97.
- (9) T.Kakeshita and K.Shimizu: Mater. Trans. JIM, 38 (1997), 668.
- (10) M.Tokizane: Proc. ICOMAT-76 held in Kobe, (1976), 345.
- (11) 細井祐三, 川上義人：鉄と鋼, 49 (1963), 1780.
- (12) K.Shimizu: Proc. ICOMAT-77 held at Kiev, (1977), 150.
- (13) 掛下知行：私信

(1997年9月25日受付)