

マルテンサイト変態の核生成に関する一考察と 鉄基形状記憶合金に現れる巨大弾性的ひずみと臨界点*

掛 下 知 行**

1. はじめに

マルテンサイト変態は“原子の拡散を伴わずにその連携的な運動により引き起こされる1次の相変態である”(1)。マルテンサイト変態(以下M変態と略す)は固相における1次相転移の物理を明確にできる現象として、金属学者・物理学者・数学者らにより盛んに基礎研究が行われている。また、M変態は、鉄鋼材料の強化・形状記憶効果・擬弾性などにおいて極めて重要な役割を果たしている(2)(3)ため、応用の観点からも多くの研究がなされている。さらに、近年では磁場誘起M変態に伴う磁気熱量効果を用いた新たな冷凍技術の開発が、欧州を中心に盛んに研究されている(4)。

これまでのM変態に関する研究を俯瞰すると、M変態の結晶学は非常に良く理解されているように思われる(5)-(8)。しかしながら、M変態の本質に関して幾つか解決されていない問題がある。その一つが、M変態の起源すなわち核生成の問題である。この問題については、これまでに多くの研究がなされ様々なモデルが提唱されているが、いまだ明確ではない。本稿では、著者らのこれまでにやってきたM変態のカイネティクスに関する研究を基に、M変態核生成の一つの解釈を紹介する。また、もうひとつの問題として、1次のM変態が、気相-液相変態で現れる臨界点を有し、連続変態(2次相変態)となり得るかという問題がある。しかしながら、固相-固相変態であるM変態については、そのような報告はこれまでになされていない。著者らは最近、鉄基形状記憶合金においてこの臨界点の存在を示す結果を見出したので、併せて紹介する。

2. マルテンサイト変態の核生成についての一考察

M変態は多くの1次相変態と同様に、核生成・成長により進行することは良く知られているが、M相の核がどのようなものであるかは、未だ十分に明らかになっていない。電子顕微鏡などの手法により核生成の初期段階をとらえる試みを行った研究は多くあるが(9)-(12)、観察されたものが初期段階の核であるのかそれともかなり成長してしまった微細のM相であるのかは、必ずしも定かでない。これは、M変態の進行が極めて速く、核生成初期段階の観測が技術的に困難なことを一因としている。この困難を克服するために、近年では、核生成段階をシミュレーションにより調査している研究も多くあるが(13)(14)、実験的な検証は十分ではない。著者らは、少し見方を変え、核を直接観察するのではなく、相変態に及ぼす静水圧、応力ならびに磁場などの外場効果を調べることで、M変態の核生成についての考察を展開してきた。

(1) 非等マルテンサイト変態と等温マルテンサイト変態

M変態はカイネティクスの観点から非等温変態と等温変態とに区別される。鉄鋼材料や形状記憶合金におけるM変態の多くは、非等温変態である。非等温変態においては、M相の生成は変態開始温度(M_s)で瞬時に起き、その生成量は温度のみに依存すると解釈されている(図1左)。一方、等温変態においては、M変態開始までに有限の時間を有しかつその時間は温度に依存することが知られている(図1右)。すなわち、M相の生成量は温度と時間に依存することになる。特徴的なことは、変態に要する潜伏時間が最も短い温

* 2015年3月18日、東京大学駒場Iキャンパスにおける本会第156回春期講演大会において講演

** 大阪大学教授；大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)

An Interpretation on Nucleation of Martensitic Transformation and Giant Elastic-like Strain and Critical Point in Some Iron-based Shape Memory Alloys; Tomoyuki Kakeshita (Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: martensitic transformation, kinetics, thermal activation, nucleation, free energy, time-temperature-transformation diagram

2014年11月25日受理[doi:10.2320/materia.54.218]

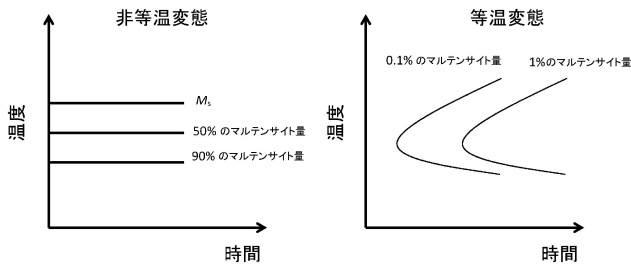


図1 非等温変態と等温変態における TTT 概念図。

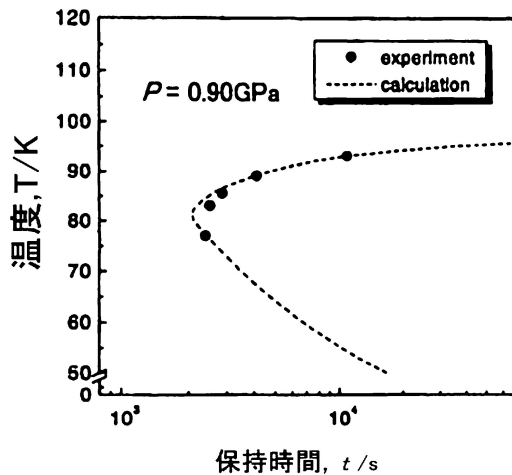


図2 大気圧下において、有限温度 ($M_s = 153$ K) で非等温的にマルテンサイト変態する Fe-31.7Ni (at%) 合金に 0.9 GPa の静水圧下を加えた際に得られる TTT 図。等温変態の特徴であるノーズを有する C 曲線が現れる。

度、すなわちノーズ温度が存在することである。

著者らは幾つかの鉄基合金を用いて、その非等温 M 変態と等温 M 変態に及ぼす磁場ならびに静水圧の影響を調査し、次の2つの重要な結果を得た。そのひとつは、非等温変態する鉄基合金に静水圧を負荷すると、変態開始温度 (M_s) が低下し、ある負荷圧力で M_s は消失する。この M_s が消失した合金は、その圧力下で図2に示すように等温変態を示すということである⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。もうひとつは、等温変態する合金において、パルス磁場を印加すると、図3に示すように変態が瞬時に起きる非等温変態へと移行することである⁽¹⁷⁾。これらの結果は、非等温変態と等温変態の違いは本質的なものではなく、これら2つの変態は、本来、統一的に考えることができることを示している。著者らはこの違いを与える本質は、熱活性化にあると推論した。すなわち、M 変態は熱活性化過程で起きることが基本であるとした。こう考えるなら、M の生成量は必然的に温度と時間に依存することになる。この考えによれば、非等温変態はその時間が極めて短い場合であるとして解釈できる。そこで、この考えに基づいた M 変態モデルの構築を行い、その妥当性を実験により確認することとした⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。さらに、これらの結果を考慮して M 変態の核生成、特にその大きさについて考察し

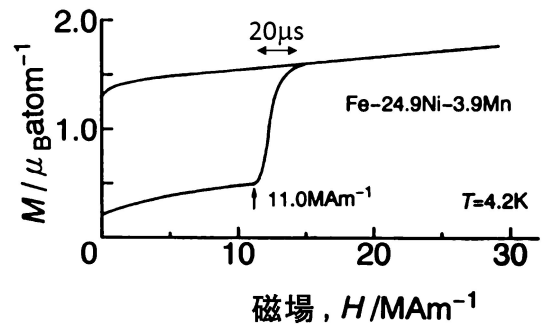


図3 等温変態を示す Fe-24.9Ni-3.9Mn (at%) 合金に 4.2 K でパルス磁場を印加すると、矢印で示した磁場強度において瞬時にマルテンサイトが生成する。

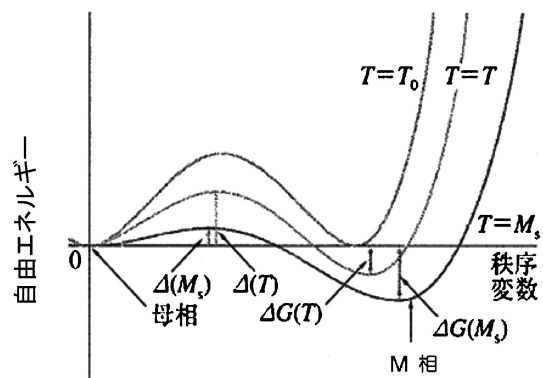


図4 ポテンシャルバリアとその温度依存性の概念図。

た。以下にそれらの結果について述べる。

(2) マルテンサイト変態の核生成モデル

図4は1次の相変態で良く知られている自由エネルギーと秩序変数(反応座標と呼ばれる)の関係を示した模式図である。M 変態の場合、この秩序変数としてひずみを考えてよいであろう。この図から、母相と M 相の間にはポテンシャルバリア(活性化エネルギーに対応する)が存在することがわかる。著者らは M 変態生成モデルの構築の際に次の2つの仮定を設けた。1つ目の仮定として、M 変態は母相中に生成された核に相当するクラスターがこのポテンシャルバリアを熱活性化により越えることで変態が開始するとした。2つ目の仮定は、このポテンシャルバリアの大きさに関するものである。すなわち、このポテンシャルバリアは、M 相と母相との界面形成やそれぞれの相における弾性ひずみ等に由来するものではあるが、その定量的な評価は一般的に難しい。このことと、上記したようにいわゆる等温変態にノーズ温度が存在することから、M 変態のポテンシャルバリアは温度依存性があると考え、その大きさ $\Delta(T)$ を次式で表されるものと仮定した⁽¹⁸⁾。

$$\Delta(T) = \delta - \Delta g(T) \quad (1)$$

ここで、 δ は母相とM相との熱力学的平衡温度 T_0 における1モルあたりのポテンシャルバリアの大きさであり、 $\Delta g(T)$ は、温度 T における1モルあたりの母相とM相との自由エネルギー差である。

これら2つの仮定を考慮して、M変態の核生成に対する確率モデルを構築した。すなわち、M変態は m^* 個の原子からなるクラスターがポテンシャルバリアを乗り越えることにより進行するとしたもので、その確率 P は次式のように表すことができる⁽¹⁸⁾。

$$P = A \exp\left(\frac{-m^*\Delta}{N_A k_B T}\right) \cdot \exp\left\{-B \exp\left(\frac{-\Delta}{N_A k_B T}\right)\right\} \quad (2)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 N_A はアボガドロ数、 A, B はパラメータである。導出の詳細は原著論文⁽¹⁸⁾を参考していただきたい。また、この式を考慮すると、 TTT 曲線における潜伏時間は P^{-1} で表されることになる。次に、導出した式の妥当性を確認するために、この式から予想されるM変態挙動を実験で確認をすることとした。予想される挙動は以下の通りである。

- ① いわゆる明瞭な M_s 点を有する合金においても、 M_s 以上の温度において等温保持すると、M変態が起きる。
- ② いわゆる等温変態を示す合金に磁場を印加すると、ノーズ温度が下降し、潜伏時間が磁場を印加してない場合に比べて短時間側に移行する。一方、静水圧負荷の場合には、ノーズ温度が上昇し、潜伏時間が静水圧を負荷しない場合と比べて長時間側に移行する。

まず予想①を確認するために、いわゆる非等温変態を示す3種類のFe-Ni合金を用いて、 M_s より ΔT だけ高い温度で等温保持し、変態の確認を電気抵抗で調査した⁽²⁰⁾。その結果を図5に示したが、この図からわかるように潜伏時間が確かに存在する。また、式(2)を用いて計算した潜伏時間(図の点線)は、実験結果を良く再現している。

次に予想②を確認するため、いわゆる等温変態を示すFe-24Ni-4Mn(at%)合金を用いて、磁場下ならびに静水圧下での TTT 図を作成した⁽²¹⁾。その結果を図6に示した。この

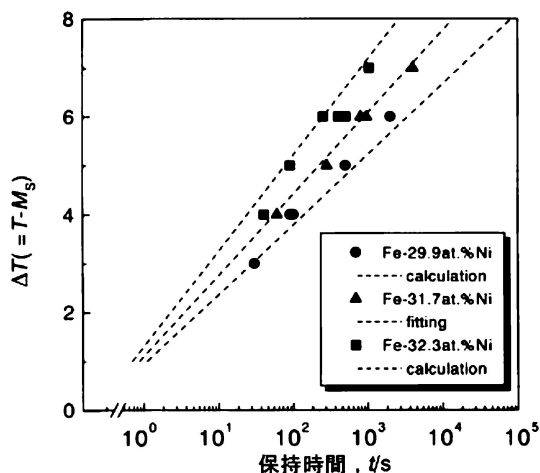


図5 M_s を有するFe-Ni系合金における TTT 図。

図からわかるように確かにノーズ温度ならびに潜伏時間の挙動は、予想した挙動と一致している。式(2)を用いて計算した TTT 図は(図の点線)は、実験結果による TTT 図を良く再現している。

以上のことから、構築したモデルは妥当性があると結論づけた。

(3) 形状記憶合金における等温マルテンサイト変態

上記の2(1), 2(2)ではFe基合金を中心としてその核生成が熱活性化過程を経由することを述べてきたが、M変態はすべて熱活性化過程で起きると考えているので、形状記憶合金におけるM変態も熱活性化過程を経由すると考えられる。これに関する最近の研究を以下に紹介する。

著者らは、いわゆる非等温変態を示す幾つかの形状記憶合金を用いて、これらの M_s 以上の温度での等温保持を行った。その結果、Cu-29.1Al-3.6Ni(at%)合金のD0₃-2H変態⁽²²⁾をはじめとして、Ti-51.2Ni(at%)合金のB2-B19'変態⁽²³⁾、Ni₄₅Co₅Mn_{36.5}In_{13.5}(at%)のL2₁-4H変態⁽²⁴⁾において、変態開始には有限な潜伏時間を有することを確認した。

図7はTi-51.2Ni(at%)合金における例であり(M_s 温度より約5K上の温度で保持する)、等温保持中に矢印で示した保持時間後に変態が開始していることがわかる。

最近になり筆者らは、Ni₄₅Co₅Mn_{36.5}In_{13.5}(at%)形状記憶合金は、M変態のカイネティクスを研究するのに極めて有効な合金であることを見出した。以下にその理由を述べる。

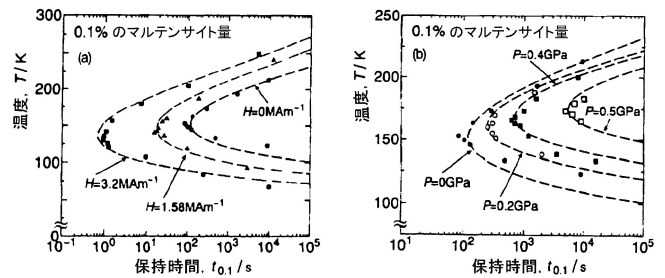


図6 Fe-24Ni-4Mn(at%)合金の TTT 図。(a) 磁場効果と (b) 静水圧効果⁽²¹⁾。

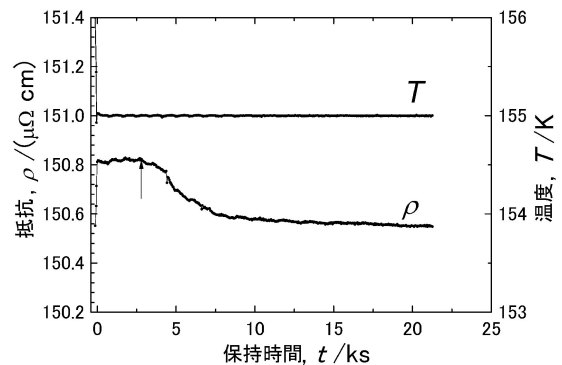


図7 Ti-51.2Ni(at%)合金を155K ($>M_s$)で等温保持した際の電気抵抗の時間依存性⁽²³⁾。

この合金はいわゆる上記したように非等温変態を示し、明確な M_s 点を有する。この合金では、母相(P相)の磁化はM相の磁化よりも大きい⁽²⁵⁾。そのため、磁場を印加すると母相が安定になり、ある磁場以上で、変態が抑制されることになる。すなわち、 M_s 点が消失する。この様子は、多くのFe基合金に磁場を印加した場合とは逆であるが、Fe基合金に静水圧を負荷した場合と同様である。先に述べたように、変態が抑制された場合には、いわゆる等温変態が出現することが期待され、 TTT 図上に明確なC曲線が現れると予想される。この意味で、この合金系はとても興味深い。そこで、この $Ni_{45}Co_5Mn_{36.5}In_{13.5}$ (at%) 形状記憶合金を用いて、磁場下での保持実験を行った結果を図8に示す⁽²⁶⁾。この図からわかるように、磁場下では明瞭なC曲線が得られる。また、 TTT 曲線は磁場強度の増加に伴い長時間側に移動することがわかる。この様子は、図6で示したFe-24Ni-4Mn(at%)合金の場合と異なる。これは、Fe-24Ni-4Mn(at%)合金では、母相P相の磁化がM相に比べて小さいのに対し、 $Ni_{45}Co_5Mn_{36.5}In_{13.5}$ (at%)合金では逆になっていることに起因する。

以上のことから、形状記憶合金におけるM変態でも時間因子を含んでおり、筆者らの考えの妥当性がさらに確かめられたことになる。

(4) マルテンサイト相の核の大きさ

ここでは、上述した式(2)における m^* の値(クラスターの大きさに相当する)から、M相の核について考察する。先に述べたように、 m^* の値はM相の核を構成する原子数に対応するとしている。したがって、 m^* の値から、核サイズを推定することができる。これまでに述べた TTT 曲線の式(2)による解析から、Fe-Ni系ならびにFe-Ni-Mn系合金について核のサイズは、立方体として見積もると、およそ $(1.5 \text{ nm})^3$ から $(2 \text{ nm})^3$ という値になる⁽¹⁸⁾。一方、 $Ni_{45}Co_5Mn_{36.5}In_{13.5}$ (at%)合金では $(5 \text{ nm})^3$ という値が見積もられる⁽²⁶⁾。このサイズは、ほぼ nm の大きさなので、現在の電子顕微鏡の技術で観察可能と思われるが、速い振動による揺らぎのため難しいかもしれない。また、核サイズを考慮する

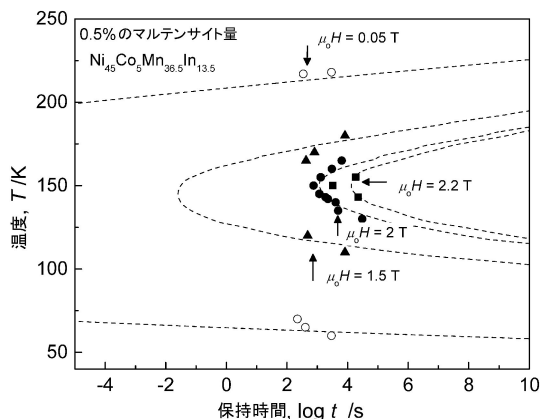


図8 $Ni_{45}Co_5Mn_{36.5}In_{13.5}$ 合金の TTT 図⁽²⁶⁾。

と、M変態の核生成に量子効果を考慮すべきであるとともに揺らぎの効果も無視できなくなるのではないかと考えられる。こう考えると、そもそも本稿で述べてきたこと自体に問題があるとも言える。今後この問題の解明が期待される。さらに、平衡温度におけるポテンシャルバリア δ の値は、Fe-Ni系合金では 1600 J/mol 程度であり⁽¹⁸⁾、 $Ni_{45}Co_5Mn_{36.5}In_{13.5}$ (at%)合金ではその1/30程度となり⁽²⁶⁾、系に依存する。系の違い以外に、このポテンシャルバリアの大きさは、サイズ効果があるようである。例えば、Fe-30.5Ni(at%)合金のバルク状態ではいわゆる明瞭な M_s 点をもつが、5 mm以下の単結晶粉末にすると M_s 点が消失しいわゆる等温変態を示す。その TTT 曲線からポテンシャルバリア δ の値を算出すると 2020 J/mol となり、バルク試料の約1.3倍の大きさになっている⁽²⁷⁾。このようなサイズ効果が表れる要因としては、微粉末において、核生成を促進する格子欠陥が消失したためと考えられる。

(5) 正変態と逆変態の相違

筆者らの考えによれば、母相からM相への正変態のみならず、M相から母相への逆変態もまた、時間依存性を有することになる。事実、Cu-29.1Al-3.6Ni(at%)合金のD0₃-2H変態⁽²²⁾ならびに、Ti-51.2Ni(at%)合金のB2-B19'変態⁽²³⁾においてこのことを確認している。ここで、式(2)から予想される逆変態における時間依存性について述べる。式(2)から時間依存性は、 $\Delta(T)/k_B T$ の温度依存性に依存することになる。そこで、Fe-Ni合金の自由エネルギーを用いて、 $\Delta(T)$ の評価を行い、逆変態の TTT 図の計算と比較のために正変態の TTT 図の計算を行った。その結果を図9に示す。図に示したA, B, Cは正変態の TTT 図であり、Dは逆変態のそれである。この図より、逆変態を表す TTT 図もまた、時間軸から傾いており、逆変態が潜伏時間を経て進行

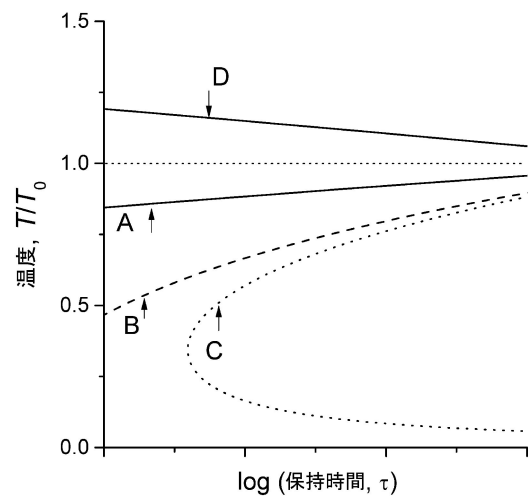


図9 正変態(A, B, C)ならびに逆変態(D)の TTT 曲線。Aは $T/T_0 \sim 0.8$ 付近で、 Δ がほぼゼロとなる場合、Bは $T/T_0 \sim 0.4$ で Δ がほぼゼロとなる場合、Cは $T/T_0 = 0$ まで Δ がゼロとならない場合。

することが理解できる。

しかしながら、正変態と逆変態の TTT 曲線には大きな相違が生じる。すなわち、正変態では、 $\Delta(T)$ の低温における温度依存性が高温のそれと異なり温度に対する変化が小さいことを反映して、最終的にはノーズをもつ TTT 曲線(C)へと変化する。逆変態では、 $\Delta(T)$ の温度依存性が T にほぼ比例しているため、ノーズが現れない。このように、正変態・逆変態ともに時間依存性を本質的に有するが、その挙動には大きな差が生じる。また、図9から想定されるように、等温逆変態の検出は、等温正変態の検出に比べて、潜伏時間の温度依存性が極めて小さいため、測定には精度ある実験が望まれる。

3. 鉄基形状記憶合金に現れる巨大ひずみと臨界現象

(1) 弾性的な巨大ひずみの出現

この節では、1次のM変態が、気相-液相変態で現れる臨界点を有し、連続変態(2次相変態)となり得るかという問題について筆者らの実験結果をもとに考察する。この臨界点の存在を有する系として可能性があるのは、形状記憶合金であるFe-Pd合金および規則度の高い Fe_3Pt が挙げられる。その考えに至った理由を以下に述べる。これらの合金は、FCC母相からいわゆるFCT M相に変態することは良く知られている(Fe_3Pt は規則度を無視した場合)⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。この変態の特徴は図10に示すように⁽³⁰⁾、変態点における格子定数の変化が小さく、すなわち体積変化が小さく、かつ、変態点以下で格子定数が連続的に変化することである。また、変態に伴う潜熱も小さい。さらに特徴的なことは、これら合金の母相の弾性定数 $c' = (c_{11} - c_{12})/2$ がM変態温度に向かって零に近づくことが報告されている⁽³¹⁾。この格子軟化は、逆格子の原点である Γ 点に異常があることを示唆しており、第一原理に基づいたバンド計算から、図11に示すようにバンド・ヤーン・テラー効果によるものと理解されている⁽³²⁾。したがって、これら合金は、弱い1次変態であることを示している。筆者らは、これらの事実ならびに気相-液相変態に圧力を負荷すると臨界点が現れることを考慮し、Fe-

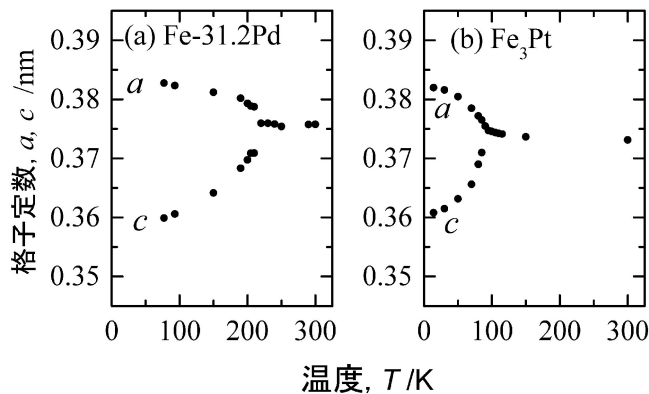


図10 Fe-31.2Pd(at%)合金ならびに Fe_3Pt における格子定数の温度依存性⁽³⁰⁾。

31.2Pd(at%)合金および規則度の高い Fe_3Pt に応力を負荷すると臨界点が存在する可能性がある」と推論した。すなわち、応力負荷によりM変態に伴うひずみならびにエントロピー変化がゼロになり、連続変態(2次相変態)に移行すると考えた。また、 c' が変態点近傍でゼロに近づくならば、この弾性定数が寄与する $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ に応力を負荷すると、応力が小さくても大きなひずみが得られると予想できる。そこで、本節ではこれらの予想を確かめるために、Fe-31.2Pd(at%)合金および規則度の高い Fe_3Pt のM変態に及ぼす応力効果を調査した。

図12は、Fe-31.2Pd(at%)合金(M_s は約230 K)⁽³³⁾⁽³⁴⁾ならびに規則度が0.75の Fe_3Pt (M_s は約90 K)⁽³⁵⁾の応力-ひずみ曲線である。圧縮方向は $[001]$ である。この図からわかるように温度の低下とともに極めて大きな弾性的変形を示す。この弾性的変形の最大値は、いずれの合金においても、図13に示すように変態温度付近においてはほぼ6%以上になる。また、そのヒステリシスは、温度が高くなるとともに小さくなる。この弾性的変形は、応力下での中性子回折の実験⁽³⁶⁾から、応力負荷に対して構造変化が連続的に起きるためであることを確認している(正方晶度が変化する)。以上の結果は、

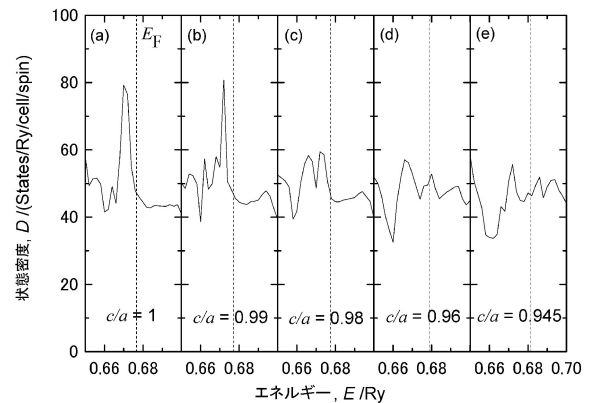


図11 Fe_3Pt における電子状態密度(DOS)の軸比(c/a)依存性⁽³²⁾。フェルミエネルギー E_F 直下にあるピークが正方晶ひずみを与えることにより2つに分離することで、系のエネルギーを低下させている。

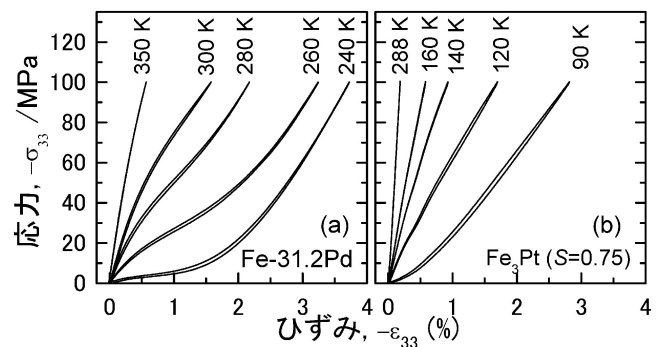


図12 Fe-31.2Pd(at%)合金⁽³⁴⁾ならびに Fe_3Pt ⁽³⁵⁾における応力-ひずみ曲線の温度依存性。

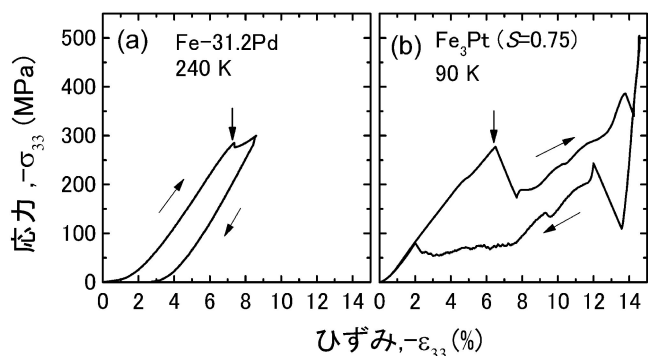


図13 Fe-31.2Pd (at%) 合金⁽³³⁾ならびに Fe₃Pt⁽³⁵⁾における M_s 温度直上における応力-ひずみ曲線。

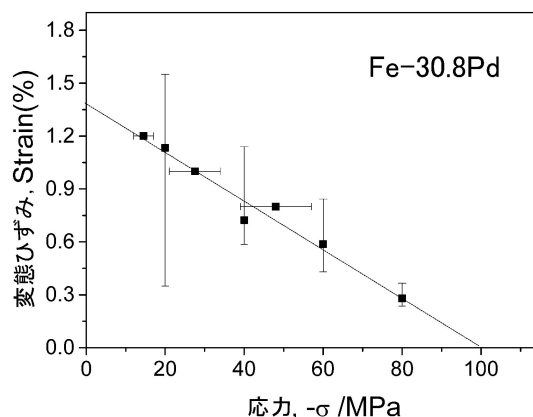


図14 Fe-30.8Pd (at%) 合金の[001]圧縮応力下における変態ひずみの応力依存性⁽³⁷⁾。

筆者らが予測した通りになっており、臨界点の存在の可能性を強く示唆している。この考察をする前に、弾性変形以上の応力を負荷した場合の挙動について以下に述べる。図13からわかるように、いずれの合金もほぼ300 MPa 付近で降伏する(矢印)。この降伏に関しての情報を得るために電子顕微鏡による組織観察を行った結果、Fe-31.2Pd(at%)では、降伏により{111}変形双晶が導入されていることがわかった⁽³³⁾。したがって、降伏後に生じたひずみは、応力除荷時に回復しない。一方、Fe₃Ptにおいては、降伏に際して bct マルテンサイトへと応力誘起変態し、降伏後に生じたひずみは、応力除荷時に逆変態することにより、ほぼ完全に回復する(ほぼ14%)。以上の結果から、このような大きな弾性変形が実現可能であるのは、すべり変形を生じる応力が両合金とも高いことが推論される。事実、これら合金のすべり変形に関与する弾性定数(c_{44})は、 c' とは異なり変態点近傍でも高い値を保持していることを確認している。このため、本系で観測された6%もの巨大な弾性変形が実現可能となったと理解できる⁽³³⁾。

(2) 臨界現象の出現

この節では、臨界点の存在について考察する。そのために、Fe-31.2Pd(at%)合金の応力-歪曲線の挙動について説明する。はじめに、図12(a)に示した変態点近傍の240 Kで圧縮した応力-ひずみ曲線であるが、この図から約1.2%程度のステージ(応力がほぼ一定の領域)がみられる。これは1次のM変態による格子定数の変化に由来しているものであり、ステージの幅は変態ひずみと呼ばれている。このステージは、280 Kの場合にはほとんど見られない。すなわち、変態歪は応力の増加にともない減少していることがわかる。また、先に述べたように、このステージ領域を与える以上の応力負荷で観察される弾性的変形は、応力下でのX線回折の実験から、応力負荷に対して構造変化が連続的に起きるための変形であることを確認している(正方晶度が変化する)。このステージの出現の応力ならびに温度の関係を詳細に調べるために、Fe-31.2Pd(at%)と同様の変態を示すFe-30.8Pd(at%)合金に[001]方向から応力を負荷し、変態ひずみの大きさと負荷

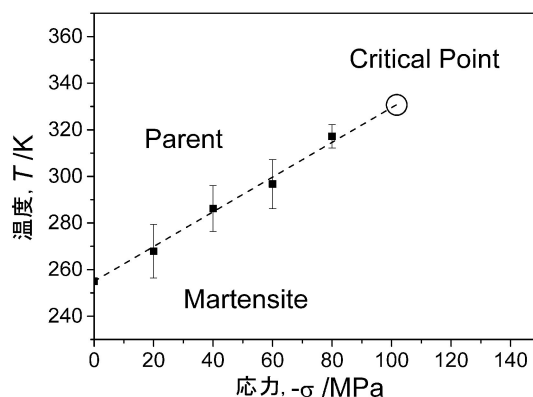


図15 Fe-30.8Pd (at%) 合金の[001]圧縮応力下における温度-応力相図⁽³⁷⁾。母相とマルテンサイトの相境界には臨界点が現れる。

応力の関係を調査した。その結果を図14に示す。この図から、変態ひずみは応力の増加とともに減少し、およそ100 MPaの応力負荷により変態ひずみが消失していることがわかる。このような変態ひずみの消失は、気相-液相間の相変態における体積変化の消失と酷似しており、本系のM変態においても臨界現象が現れていると解釈することができる。求めた M_s と臨界点を図15に示す。臨界点は、温度約330 Kで応力約100 MPaである。

次に、なぜこのような臨界現象がTi-Ni系やCu系などの従来から良く研究されている形状記憶合金では見つからず、Fe-Pd系の形状記憶合金で見出すことができたのかについて考察する。一つの重要な理由として、Fe-Pd系合金では[001]圧縮応力下における母相の構造とM相の構造が同じ対称性を有していることが挙げられる。すなわち、Fe-Pd系合金のM相は $c/a < 1$ の正方晶の構造を有しており、これは母相を[001]方向から圧縮した格子と同じである。また、このMに関しては、超格子反射が現れないことより、原子のシャッフリングは生じていないと考えられる。したがって、M相の構造は基本的には母相を弾性的に[001]方向から圧縮した構造と同じということになる。このような場合、母相か

