



UDC 669.112.227.34.001

マルテンサイト変態研究の最近の動向と課題

清水 謙 一*

A Review of Recent Studies on Martensitic Transformations

Ken'ichi SHIMIZU

まえおき

1976年に日本金属学会が第1回の小規模国際シンポジウム (JIMIS-1) を開催したことは記憶にまだ新しいところであろう¹⁾。そのときの主題は「マルテンサイト変態の新しい観点」であつたが、その主題が採択された理由は、当時世界的な規模でマルテンサイト変態 (以下M変態と略) の研究がそれまで以上に活発になり始めていたこと、および基礎研究に関して我が国が伝統を持っていたことにある。このJIMIS-1がきっかけになつて、そのあと1977年にはソ連のキエフで、1979年には米国のケンブリッジでM変態に関する国際会議 (それぞれICOMAT-77²⁾ および-79³⁾ と呼ばれる) が相次いで開催され、また本1981年8月には米国のピッツバーグでM変態も含む固体内相変態全般に関する国際会議が開催されて、M変態に関する多くの論文発表と活発な討論が行われた。そして明1982年にはベルギーのルーバンでICOMAT-82が開催されることになつている。このようにM変態に関する国際会議が相次いで頻繁に開催されるということは、M変態が鉄鋼材料はもちろんのこと他の多くの金属材料において、物性および機能性と深くかかわっているからであり、そしてM変態に関する研究が世界的にもますます活発になつてきていることの証拠であろう。

以下では、すでに開催されたそれらの国際会議および最近の論文のなかから、筆者が特に興味を持つている問題について研究成果を紹介し、今後の課題などを指摘することにしよう。したがつて、M変態研究のすべてを展望することはできず、近視眼的な記述になる可能性が強い。また鉄鋼材料と直接の関係はないが、最近の話題である形状記憶効果および擬弾性についても述べる。それらについてあらかじめ了解を願つておきたい。

1. M変態における核生成

M変態研究の最終目標は、おそらくM変態がなぜ、どこでいかにして起きるかを知ることであろう。したがつて、M晶核生成の結晶学および熱力学を究明することはM変態における最も重要な研究課題であり、この観点から均一核生成あるいは不均一核生成に関して多くの理論が提案された^{4)~6)}。

しかしながら、それらの古典的核生成理論は、実際の活性化エネルギーの大きさを説明できない、あるいは仮定した数10nmのM晶の核芽の存在が電子顕微鏡の発達した今日においても証明されていない、など幾つかの矛盾点および不備な点を含んでいる。このM晶核生成に関して、最近では2通りの立場から研究が進められている。1つは母相内の既存の転位が分解することによつて生成したM晶核の熱力学的平衡を議論する立場であり、他は母相における格子力学的不安定性を議論する立場である。前者の立場に立つOLSONとCOHEN^{7)~11)}の最近の研究を少し詳しく紹介しよう。

M変態は巨視的には母相格子の線形変換として表現されるので¹²⁾、M変態した部分の全形状変形 P_t はBAINの変形 B 、格子不変変形 P および格子回転 R のマトリックス積、

$$P_t = R B P,$$

として求められる¹³⁾¹⁴⁾。これは

$$R B = P_t P^{-1}$$

とも表現できるが、ここで $R B$ は全格子変形であり、 P^{-1} は格子不変変形 P で相殺されるべき格子変形を表す均一補足変形である。COHENらはそれらの変形のそれぞれを界面転位によつてFig. 1のように表現できるとしている。(a)と(b)における整合的な転位配列はそれぞれ不変面変形 P_t および均一補足変形 P^{-1} をもたらす。それらが一緒になつて全格子変形 $R B$ をもたらす。これに格子不変変形 P をもたらす整非合的な転位配

昭和56年4月28日受付 (Received Apr. 28, 1981) (依頼解説)

* 大阪大学産業科学研究所 理博 (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Yamadaoka, Suita 565)

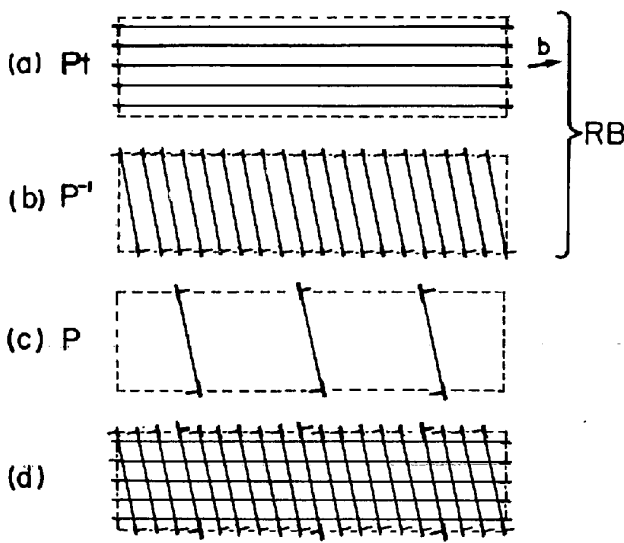


Fig. 1. Interfacial dislocation arrays for a martensite particle¹¹⁾. (a) : Coherency dislocations producing a total shape deformation P_t . (b) : Coherency dislocations producing a homogeneous complementary shear P^{-1} . (c) : Anticoherency dislocations producing a lattice invariant shear P . (d) : Total interfacial dislocation array.

列, (c), が加わつて, M晶核の全界面転位は (d) のようになるというわけである. これらの転位はM晶核を取り囲んでループ状をなし, ループの乗っている面内を動き得る. これらの界面転位をもとにM晶核のひずみエネルギーおよび界面エネルギーを求めて, M晶核の生成エネルギーなどの熱力学的量を計算している. 問題は Fig. 1 のような転位のバーガース・ベクトル \mathbf{b} がいかなるもので, いかにして形成されるかである. COHEN らは鉄合金における fcc(γ) \rightarrow bcc(α') の M 変態が BOGERS と BURGERS¹⁵⁾ の機構によるとし, Bain 変形の収縮軸を $[010]_\gamma$ にしたとき, $\gamma \rightarrow \alpha'$ 格子変形は $(111) [1\bar{2}1]_\gamma$ に沿う 1/3 双晶変形と $(11\bar{1}) [1\bar{2}\bar{1}]$ に沿う 3/8 双晶変形によつて得られるとする. したがつて, Fig. 1 (a) および (b) における整合転位の \mathbf{b} はそれぞれ γ 格子の $a/18 \cdot [1\bar{2}\bar{1}]$ および $a/16 \cdot [1\bar{2}\bar{1}]$ である. 後者は α' 格子の (011) 面上の $a/8 \cdot [011]$ に対応する. bccM 晶核がこれらの整合転位だけで囲まれているとしたときの弾性エネルギーは M 変態が生ずるための化学自由エネルギー変化より大きな量になるので, そのような M 晶核の発生は熱力学的に不可能である. しかし, Fig. 1 (c) のような格子不変変形をもたらすための \mathbf{b} が $a/2 \cdot [011]$ および $a/2 \cdot [\bar{1}10]$ の非整合転位が $(11\bar{1})$ 面上に導入されると M 晶核の発生は可能になる. すなわち鉄鋼における $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態の M 晶核は Fig. 2 のようになつている. したがつて M 晶核の晶癖面は $\{111\}_\gamma$ 面ということになり, 鉄鋼の M 晶の晶癖面として広く知られている $\{225\}_\gamma$ および $\{3, 10, 15\}_\gamma$ は微視的には $(111)_\gamma$ 面で構成されていると COHEN らは考えている. $\{225\}_\gamma$ 晶癖面の

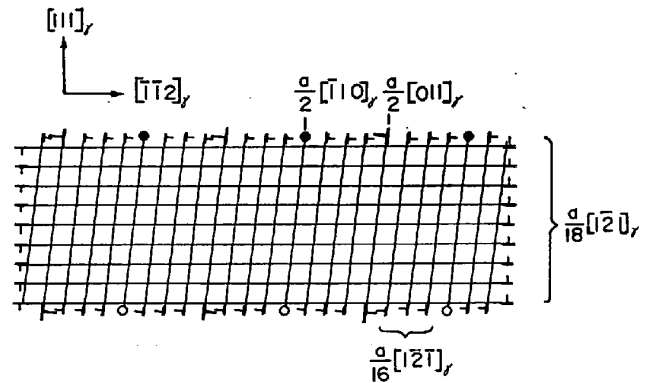


Fig. 2. Schematic interfacial dislocation structure for fcc to bcc transformation nucleus model⁸⁾.

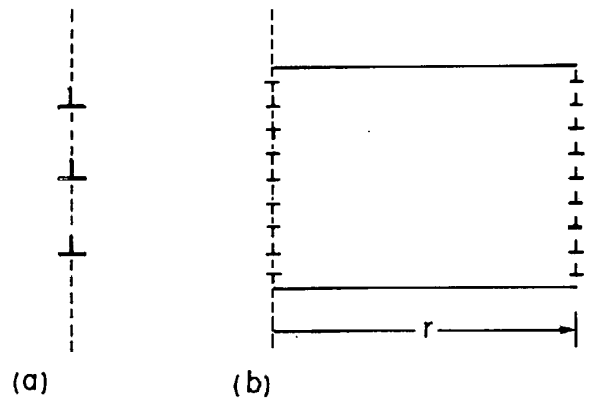


Fig. 3. Defects for a martensite nucleation. (a) : Initial dislocation configuration. (b) : Component of nucleus interfacial structure derived directly from defect dissociation¹¹⁾.

M晶核について同じようなモデルが AHLER ら¹⁶⁾によつても提案されている. 著者ら¹⁷⁾が Fe-Cr-C 合金の核とも思える微小な M 晶核を電子顕微鏡で観察した限りでは, その晶癖面が $\{225\}_\gamma$ であったので, COHEN らの転位モデルの妥当性は今後の研究課題と思われる.

稠密面が晶癖面となるような転位の分解による M 晶核の生成は fcc \rightarrow hcp および bcc \rightarrow 9R 変態についても提案されている^{7)~9)}. ところで Fig. 2 の M 晶核を生成する転位がどこからきたかであるが, COHEN らは母相格子内に既に存在している完全転位が分解することによつて生ずると考えている. Fig. 3 はそのことを示している. (a) は通常の fcc 格子内にある $\mathbf{b} = a/2 \cdot [0\bar{1}1]$ の完全転位を示すが, それらが $\mathbf{b} = a/6 \cdot [1\bar{2}\bar{1}]$ および $a/6 \cdot [\bar{1}\bar{1}2]$ の 2 つの SHOCKLEY 部分転位に分解する際, $a/6 \cdot [1\bar{2}\bar{1}]$ の部分転位の芯が隣り合う 3 つの面に分割されて, $\mathbf{b} = a/18 \cdot [1\bar{2}\bar{1}]$ の転位で囲まれた 3 層の欠陥領域を形成する. このような転位芯の分割はもともと BOGERS と BURGERS¹⁵⁾ によつて考えられたものであるが, $\mathbf{b} = a/2 \cdot [0\bar{1}1]$ の 3 つの完全転位がそのような分解した結果が (b) に示され, 9 層の欠陥領域を形成している. (b) の右側に示した界面は Fig. 2 の M 晶核の界面転位に対

応している。左側の界面は Fig. 3(a) の欠陥に Fig. 2 の左側界面の欠陥を重ね合わせたような双極子構造になっている。

Fig. 3 (b) のような欠陥領域の生成エネルギーを BOLLMANN¹⁸⁾ の実験にもとづいて計算したところ、(a) のような配列の転位が 4~5 ヶ群をなして fcc 母相内に存在するとすれば、鉄鋼の Ms 点で bcc の M 晶核が自発的に生ずることになる。母相の欠陥構造を M 晶核として、その熱力学的平衡を議論した論文は他にもある¹⁹⁾²⁰⁾ が、転位ループの自己エネルギーを考慮していないとか界面エネルギーの評価が異なるなどで結論にかなりの差がある。結晶粒界、小傾角粒界および析出物境界などが Fig. 3(a) のような転位配列をしていれば、転位の分解による M 晶核の生成は可能ということである。上述したモデルは加工誘起変態、バーストの変態、表面での優先変態などもよく説明できると COHEN らは強調している。しかし、前述したように必ずしも実験結果と一致しない点もあるので、界面転位の存在を超高分解能電子顕微鏡で観察するなどの検討が必要であろう。

母相の格子力学的不安定性を議論する立場の研究も最近は数多く発表されている。これらの研究では 2 次相変態における格子のソフトニングの考え方を 1 次相変態としての M 変態にも適用できるとしている。bcc 格子における $(1\bar{1}0)[110]$ シアーに対する剛性率 $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$ (C_{11} および C_{12} は弾性常数) が温度低下とともに零に近づくという格子不安定性に関する ZENER の考え方²¹⁾ が基礎になっている。このソフトニングのために、ある種の欠陥のところで局部的に母相格子が不安定になつて M 晶核が生成するというもので、“phonon nucleation” とも言えるものである²²⁾²³⁾。欠陥の詳細は明らかでないが、局所的な格子の不安定性は必ずエネルギーのスピノーダル点で起きるとする提案もある²⁴⁾。スピノーダル不安定性による M 晶核生成については鈴木と WURTIG²⁵⁾ も考察している。鈴木らは拡散変態におけるスピノーダル分解と同様にぼやけた界面を考えている。高分解能電子顕微鏡で観察しても M 晶界面は非常に鮮明であるから、界面がぼやけていることには問題があるろう。Ms 点よりわずか高温側では別のタイプの相変態(これも M 型のもの)が前駆していることもあるので^{26)~28)}、M 晶核生成に関する研究実験は決して簡単なものでない。今後は Ms 点近傍で 1 K 以下の温度刻みの構造解析および他の物性測定を行うなどして、詳細に検討していく必要があるろう。

2. 鉄鋼内 M 晶の結晶構造

ほとんどすべての鋼あるいは鉄合金の M 晶は bcc または bct 構造である。置換型添加元素の種類および量にかかわらず、C 量あるいは N 量が 0~0.3% の場合の M 晶は bcc、0.3% 以上のものは bct 構造である。そして

bct 構造の正方形度 c/a は C 量あるいは N 量だけの関数で、それら侵入型原子の量と共に増加することはよく知られている⁹⁾。

しかし、Mn, Ni, Re を含む合金鋼および高炭素鋼 (>1.4% C) の M 晶は bct 構造ではなく、bco (o は orthorhombic の頭文字で斜方格子の意味) 構造であることが、ソ連の研究者によつて報告されている²⁹⁾³⁰⁾。C 量が 0.4~1.8%、Mn 量が 13~2.8% の Mn 鋼の単結晶試料を液体窒素に浸したときに生じた M 晶の格子定数を液体窒素の温度で C 量の関数として測定した結果が Fig. 4 (a) である。a, b および c 軸の長さがすべて異なり、炭素量とともに変化している。同じ M 晶の格子定数を室温で測定した結果が (b) である。(a) と (b) との違いは試料の温度が液体窒素温度から室温まで昇温するあいだに C 原子が再配列を起こしたからと説明されている。この再配列の仕方に 2 通りのモデルが提案されている。1 つは生成したままの M 晶内の C 位置が 4 面体位置と 8 面体位置を半々に占めていて、室温への昇温中に 4 面体位置の C 原子が 8 面体位置に移るとするモデルである。他は生成したままの M 晶の x, y, z の 3 主軸に沿う 8 面体位置、 O_x , O_y , O_z に C 原子があるが、 O_x および O_y 位置にあるものが昇温中にすべて O_z 位置に移るとするモデルである。生成したままの M 晶内の C 原子が 4 面体位置と 8 面体位置を半々に占めるとする研究者³¹⁾ と、3 主軸に沿う 8 面体位置を占めるとする研究者³²⁾ の間で今なお論争が続いている。そのいずれであるかは今後のより詳細な研究の成果に待たねばならないが、213K 程度の低温ですら炭素原子の再配列が起きる³⁴⁾ ということは炭素鋼の経年効果による物性の変化と密接に関係するので、早急に解決しておくべき問題であろう。再配列がもう少し進展した形態として、炭素原子の規則化と長周期構造の形成も報告され³⁵⁾、C 原子の挙動解明は興味ある研究テーマの 1 つである。

上述のように C 原子濃度が 0.3% 以下の鉄合金の M 晶の多くは bcc 構造であるが、Fe-Pt および Fe-Pd 合金

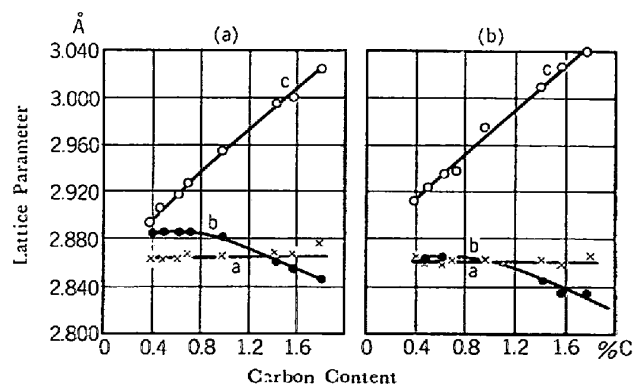


Fig. 4. Martensite lattice parameters, a , b and c , measured at 77K, (a), and 293K, (b), as a function of carbon content in Fe-Mn-C alloys²⁹⁾.

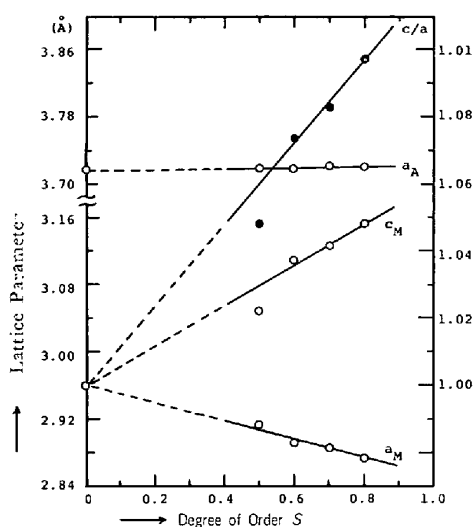


Fig. 5. Degree of order dependency of austenite and martensite lattice parameters in Fe₃Pt alloys³⁶⁾.

では bct 構造の M 晶が見出されている。Fe-Pt 合金は高温の γ 相領域から冷却しただけでは母相が不規則構造の fcc 格子であり、それから生ずる M 晶は bcc 構造である。しかし 923K に保持して規則化処理をほどこすと母相が Cu₃Au 型の規則格子を形成し、それから生ずる M 晶は bct 構造になる。この bct 構造は母相の Cu₃Au 型格子から Bain 変形によつて生じた M 晶の規則構造が正方格子としての対称性を持つために現れたものと考えられる³⁶⁾。したがつて、正方度 c/a は Fig. 5 に示すように規則度とともに増加する。この合金は母相格子の規則度の進行とともに M 変態の様式が非熱弾性型から熱弾性型に変化する³⁷⁾が、それは M 晶が bcc 構造から bct 構造に変わることにも関係し、また熱弾性型変態の出現によつて形状記憶効果³⁸⁾という最近話題の機能的性質が現れる³⁹⁾。また最近では Cu₃Au 型の母相の fcc 格子が Ms 点の近傍で fct 構造をとるといふ報告もある⁴⁰⁾。したがつて前記の bct 構造の M 晶はこの fct 相から生じたものであつて、前述のような fcc 構造の母相から生じて規則格子の対称性だけによつて M 晶が bct 構造になつたと思ふことには問題がないわけではない。今後解決されねばならない課題の 1 つと言えよう。Fe-Ni-Ti 合金は C あるいは N を含有しないけれども、母相内に Ni₃Ti 相を析出させたとき、生成する M 晶は bct あるいは bco 構造になるという報告がある⁴¹⁾。この bct 構造の M 相は Fe-Pt 合金の場合と同様に結晶の対称性にもとづき、bco 構造は母相からの応力を緩和するためのすべりによつて生ずると考えられている。単なるすべりによつて bct 格子が bco の対称性を持つようになることに問題がないわけではない。bco 構造という報告の妥当性も含めて検討すべきように思われる。

ごく最近になつて、母相が規則化していない場合でも母相の fcc 格子が fct 格子に変態し、さらにはそれが

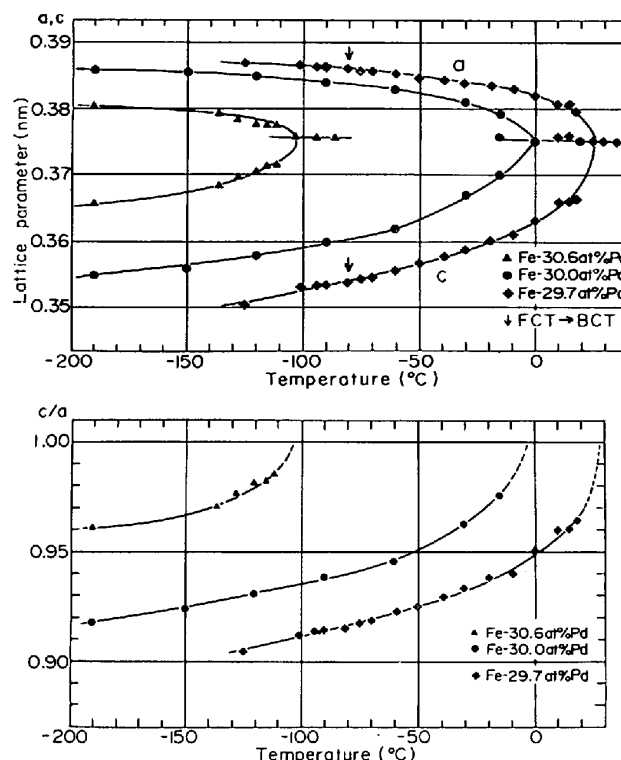


Fig. 6. Temperature dependency of lattice parameters of fct martensites in three kinds of Fe-Pd alloys. The upper figure shows a and c parameters, and the lower c/a ratios⁴²⁾.

bct 格子に変態するという Fe-Pt 合金における同様の現象が Fe-Pd 合金でも見出されている⁴²⁾。この最初の fcc→fct 変態は Mn-Cu および In-Tl 合金などに見出されてきたものと同様の挙動を示す。すなわち、Fig. 6 から分かるように、Ms 点に達したあと温度の低下とともに fct 格子の正方度 c/a がだいに増大するなど 2 次変態としての要素が強く、かつまた温度上昇に対しては可逆的に逆変態して熱弾性型変態の様相を示す。この fcc↔fct 変態に伴つて形状記憶効果を示すことも報告されている⁴³⁾。Fe-Pt および Fe-Pd 合金は共にインバー合金として知られているが、fcc 構造の母相がまず fct 構造に変態する現象には磁気変態が重要な役割を演じているものと考えられる。2 次変態としての磁気変態と 1 次変態としての M 変態が重なつて、変態の様相を複雑にしているものと思われる。いずれにしても、この Mn-Cu, In-Tl, Fe-Pt および Fe-Pd 合金における fcc→fct ならびに Fe-Pd 合金における fcc→fct→bct 変態の詳細説明は今後も興味ある研究テーマの 1 つであろう。

3. M 晶の形態と結晶学

強度と靱性の向上を目指して研究されている鉄鋼材料の場合には特に、個々の M 晶の形態、全体としての形態および晶癖面指数は転位の運動に影響するので、形態な

らびにそれに影響をもたらす因子に関しては非常に多くの研究がある。それらについての詳細は田村ら⁴⁴⁾の解説を参照されたい。鉄鋼材料の M 晶の形態としてはラス状、レンズ状、バタフライ状および薄板状がこれまでに知られているが、これらの形態を左右する因子として、Ms 点の高低⁴⁵⁾、母相の積層欠陥エネルギーの大小⁴⁶⁾、M 晶の結晶構造 (bcc か bct) の違い⁴⁷⁾、変態時の駆動力⁴⁸⁾、母相と M 相の降伏強度⁴⁹⁾、M 晶のすべりあるいは双晶変形に対する臨界剪断応力⁵⁰⁾などがある。しかしながら、それらのどれもが形態の違いを完全には説明できない。Fe-Ni-C 合金を用いて M 晶の形態を詳細に調べた田村ら⁵¹⁾の研究が最もよく形態の変化を説明している。同一組成でも γ 化温度を変えることによつて Ms 点を調節できるので、彼らは C 量と同時に Ms 点をも変化させて Fig. 7 の結果を得た。すなわち Ms 点が高いときは C 量に依らずラス状であり、Ms 点が低下するに従いラス状 \rightarrow バタフライ状 \rightarrow レンズ状 \rightarrow 薄板状の順で形態が変化することを見出した。しかし C 量が多くなると、バタフライ状のものは現れない。このような結果から、田村らは M 晶の形態を左右する本質的因子は Ms 点であろうと結論した。しかし Ms 点が 223 K 程度であるような Fe-Ni-C 合金と Fe-Cr-Ni 合金とを比較した場合、前者の合金には確かにレンズ状あるいは薄板上の M 晶が現れるが、後者の合金ではラス状のものが現れる。したがつて、Ms 点以外にも因子があるように思われ、その因子の解明も今後の課題であろう。M 晶の形態は一種の結晶幾何学であるから、それを支配するのめやはり幾何学的

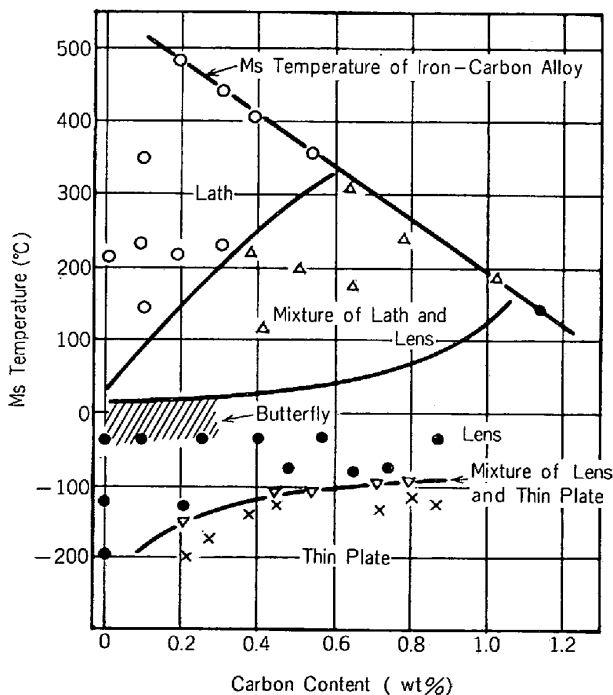


Fig. 7. Relation of martensite morphologies to carbon content and Ms temperature in Fe-Ni-C alloys⁴⁴⁾.

な因子のように思われる。変態の際の母相と M 相の格子定数を温度の関数として詳細に測定するなどの検討が必要であろう。

次いで形態と結晶学に関連した最近の興味ある成果を 2, 3 紹介しよう。従来報告されてきたラス状 M 晶は群をなして生成する場合が多く、塊状 (massive) を呈する。群のなし方でパケット状 (packet) あるいはセル状 (cell) に見える。最近になつて、合金によつては隣り合つて並んだラス状 M 晶の間に γ 相の薄い層が残留することを THOMAS ら⁵²⁾ が見出した。この残留 γ 相は従来見逃されてきたものであるが、微小領域の電子回折法を適用することによつて検出できたことであり、この残留 γ 相はラス状マルテンサイトからなる低炭素合金鋼の破壊靱性に影響をもたらすと、THOMAS らは強調している。さらに彼らは隣り合うラス状 M 晶の方位が互いに回転して、5~6 個ごとに同じ方位の M 晶が繰り返して現れると報告している⁵³⁾。しかしながら WAYMAN らと筆者の研究室とが共同して行つた超高压電子顕微鏡の極微小領域電子回折法による研究によると、同一パケットあるいはセル状をなす M 晶の群はすべて同じ方位であつた⁵⁴⁾。

従来の教科書によると、鉄鋼材料における個々の M 晶は 10^{-7} s 程度の非常な速さで生成すると言われてきた⁶⁾が、冷却速度あるいは焼入れひずみの度合いによつては、レンズ状に見える 1 個の M 晶も最初は薄板状に生成し、それがレンズ状に成長する様子を捉えることができる⁵⁵⁾。Photo. 1 は Fe-Ni-C 合金を用いて、そのことを確認した一連の光学顕微鏡組織である。 γ 相状態で十分焼なましして粗粒化した板状の Fe-30.4%Ni-0.39C 合金 ($M_s \approx 183$ K) 試料の一端を液体窒素に浸してすぐ

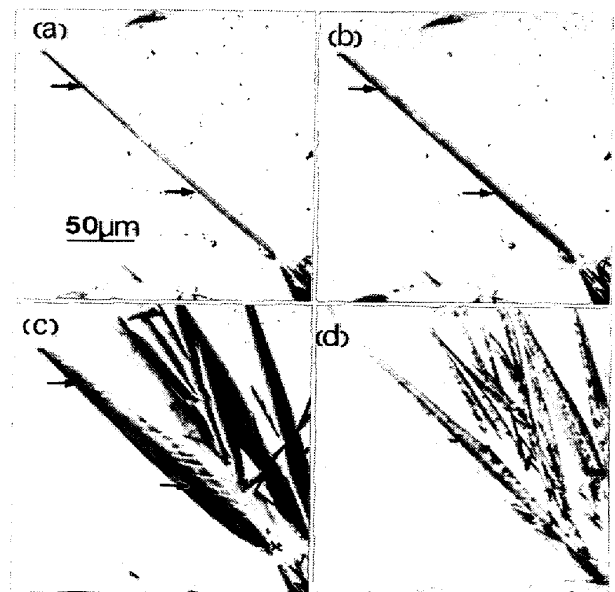


Photo. 1. Series of optical microstructures showing the growth processes of a martensite plate in an Fe-Ni-C alloy⁵⁵⁾.

引き上げ、浸漬部分より上方のある領域を観察したときの組織が (a) である。薄板上のM晶が見える。この試料を再び液体窒素中におわずかに深く ((a)の観察領域は浸らない) 浸漬してすぐまた引き上げ、(a)と同じ場所を観察した組織が(b)である。薄板状M晶の幅が広がって、(a)のときよりもわずかに成長しているのがよく分かる。もう一度同様にさらに深目に試料を液体窒素に浸漬して(この場合も観察領域は浸らない)、またすぐ引き上げて同じ場所を観察した組織が(c)である。(d)はその腐食組織であるが、それを見ると、(a)および(b)における薄板状M晶がレンズ状に成長しているのが分かる。鉄鋼材料におけるレンズ状のM晶と云えども、まず薄板状のものが生成してから最終の形状に成長するのであって、これまでの実験のように1度にその最終形状になるのではない。これまでの実験ではMs点以下の冷却速度が速かつたものと思われる。

Fe-30%Ni合金のM変態は鉄合金における代表的なものとして、これまで最も詳しく研究されてきた。それらの研究によると、M晶は内部双晶を含むレンズ状で、その母相との結晶方位関係は西山のものである。また母相の積層欠陥エネルギーはかなり高く、変形双晶は生成しにくいと考えられてきた。しかしながら水素を強制吸蔵させたFe-32%Ni合金(Ms \approx 223 K)に関する筆者らの最近の研究⁶⁰⁾によると、水素化物の生成によつて生じた応力は試料表面の母相内に変形双晶を生成せしめると同時に、表面から5~10 μ m深さにある母相内には多数の転位を内蔵したバタフライ状のM晶を生成せしめることが分かった。Photo. 2はその変形双晶とバタフライ状M晶を示す電子顕微鏡組織である。なおバタフライ状M晶の母相との結晶方位関係は西山のものではなく、KURDJUMOV-SACHSのものであつた。このバタフライ状M晶は表面を強く加工したときに現れるものに形態が非常に似ている。したがつて、M晶の形態はMs点の高低だけでなく、母相内の応力分布によつても左右されることが分かる。さらにまた、この実験は双晶生成とM変態とがなんらかの関係を持つことを示唆している。事実双晶生成とM変態とは、M変態における構造変化を除けば、ともに剪断変形によつて生成し、生成に際してクリックを発生するなどの共通点を持つている。M晶の成長機構を解明する上で、双晶生成とM変態の相関を知るとは重要であろう。

話は少し変わるが、M相とフェライト相(F相と略)からなるデュアル合金を分析電子顕微鏡で観察したTHOMASらの研究⁶⁷⁾を紹介しよう。Photo. 3は彼らが撮影したデュアル相AISI 1010鋼におけるM相とF相との境界近傍の格子像である。両相の(101)面が明瞭に解像されていて、それらが互いに数度の角度をなしているのがよく分かる。また境界の両側でAl濃度が約0.6%だけ異なることを、(b)に示したように非分散型X線分

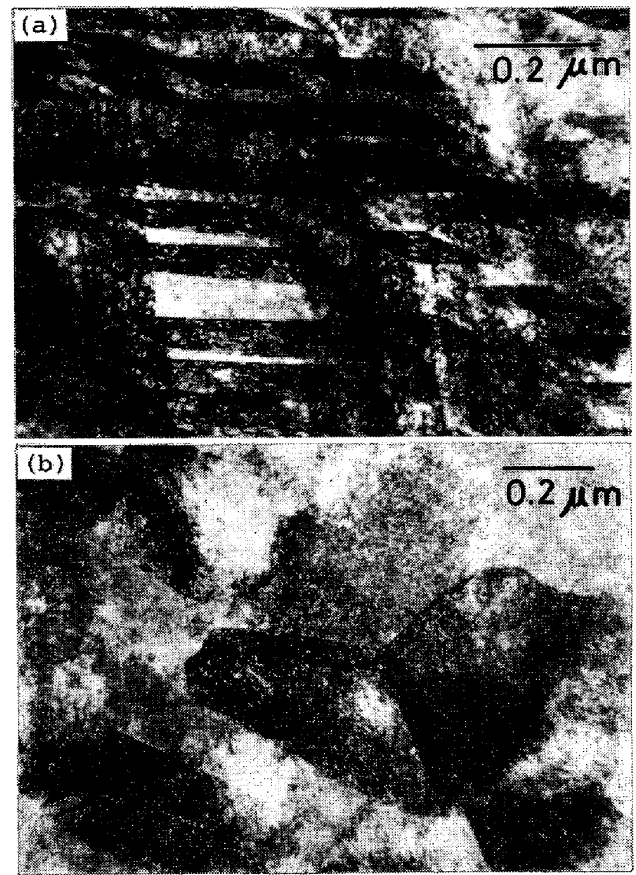


Photo. 2. Electron microstructures showing hydrogen-induced twines, (a), and butterfly martensites, (b), in an Fe-Ni alloy⁵⁶⁾.

光器で検出している。最近の高分解能分析電子顕微鏡は電子線速度分析装置も具備しているので、Be, N および Cなどの低原子番号の元素をも分析可能になつている。原子尺度の形態や構造を知るだけでなく局所的(50~200 Å)な元素分析も可能な高分解能分析電子顕微鏡の導入は、M変態はもちろんその焼もどし機構の解明にも飛躍的な進歩をもたらすであろう。

4. 加工誘起M変態

M変態は晶癖面に沿う剪断変形(不変面変形)によつて進行するから、その剪断変形を助長する方向に応力が負荷されるなら、応力による仕事量だけ変態の駆動力は少なくてすみ、当然変態は促進されてMs点が上昇する。晶癖面に沿う応力が効いているのではなくて、BOGERSとBURGERSの機構におけるような $\{111\}\langle 112\rangle$ シアに対する応力が効くという報告もある⁵⁸⁾⁵⁹⁾。いずれにしてもMs点以上の温度で応力に助けられて起きるそのような変態を応力誘起変態と言い、最近の重要な研究テーマの1つになつている。Fig. 8⁶⁰⁾はFe-Ni-C合金における負荷応力と変態開始温度の関係を示したものである。変態開始温度はMs点を始点として応力とともに増加している。しかし図のM_s点に達すると、初めて母相内で塑性変形が起き、それからM晶が誘起されて

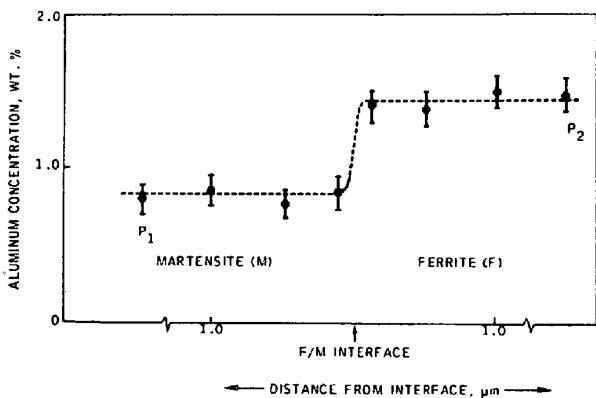
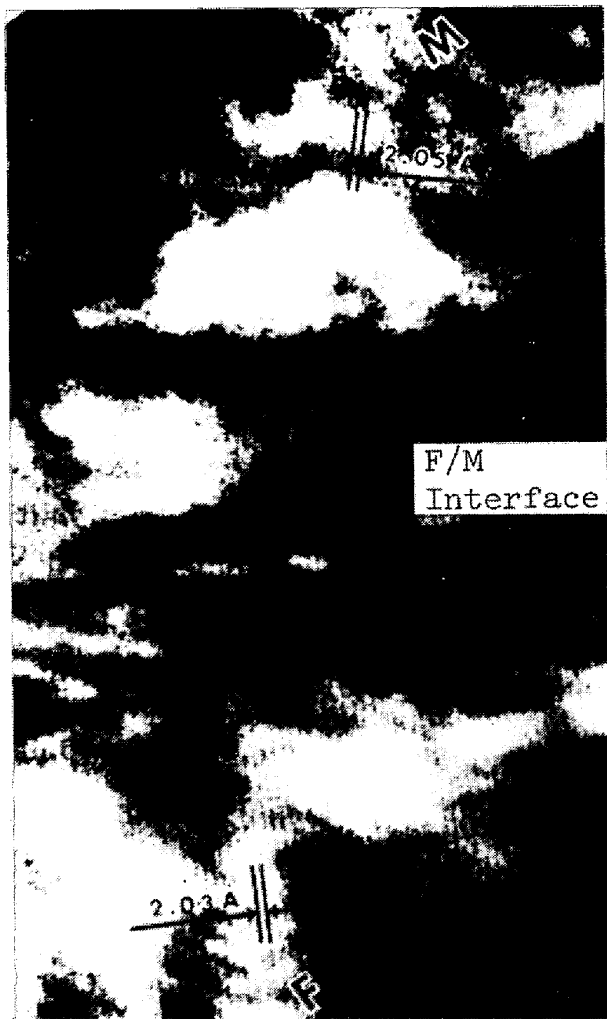


Photo. 3. High resolution analytical electron microscopy of a dual AISI 1010 steel⁵⁷⁾. The upper photograph shows lattice images corresponding to (101) planes in the martensite and ferrite phases, and the lower one aluminium concentrations in the two phases.

いる。これをひずみ誘起変態⁶¹⁾と言うようであるが、ひずみそのものがM晶核の生成に寄与しているのか、またはひずみをもたらず応力が変態を促進しているのかを巡って多くの議論がなされている^{11) 62)}。

応力誘起M晶とひずみ誘起M晶とでは形態が異なると

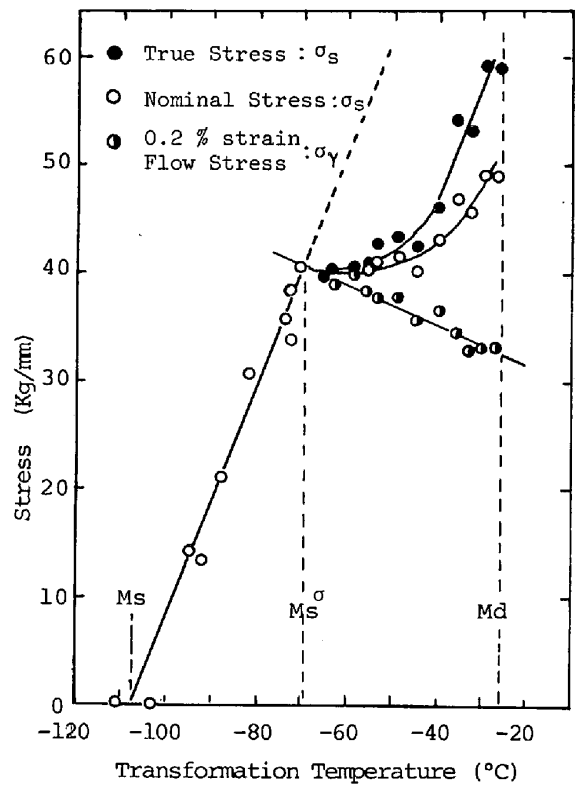


Fig. 8. Applied Stress dependency of deformation-induced martensitic transformation temperature in Fe-Ni-C alloys⁶⁰⁾.

いう報告⁶³⁾もあるが、結晶構造に関してはその両者で異ならず、同じ材料を Ms 点以下に冷却したときの、いわゆる熱誘起M晶と同じである。しかしながら後述するように、形状記憶合金における応力誘起M晶は加工温度によつて形態のみならず結晶構造も異なる⁶⁴⁾。応力誘起あるいはひずみ誘起のいかにかわからず、加工によつてM晶が誘起される最高の温度を Md と定義しているが、鉄鋼材料のそれは To 点に近く、Af 点以上の温度では加工によつてM晶は誘起されない。Ms 点と To (Md) 点との間で加工誘起されたM晶は熱力学的に安定であるから、応力除荷してもM晶はそのまま残留する。ところが形状記憶合金では Af 点以上でも応力誘起変態が起きる。それらのM晶は応力がない状態では熱力学的に不安定であるから、除荷によつて母相に逆変態する。したがつて、M晶生成に伴つて生じた変態ひずみ(数%)は除荷とともに消失する。これを変態擬弾性と呼ぶが⁶⁵⁾、最近話題の形状記憶効果とともに機能性に富む性質として注目を集め、その応用開発が検討されつつある⁶⁶⁾。

鉄鋼材料とは直接関係がないが、参考になると思われるので形状記憶合金における加工誘起変態を簡単に紹介しておこう。Fig. 9 は形状記憶合金として代表的な Cu-14.5 Al-4.5Ni(wt%)合金単結晶を用いて、加工誘起変態の変態応力を加工温度の関数としてプロットしたものである⁶⁷⁾。Fig. 8 の場合と同様に、変態開始点は Ms 点

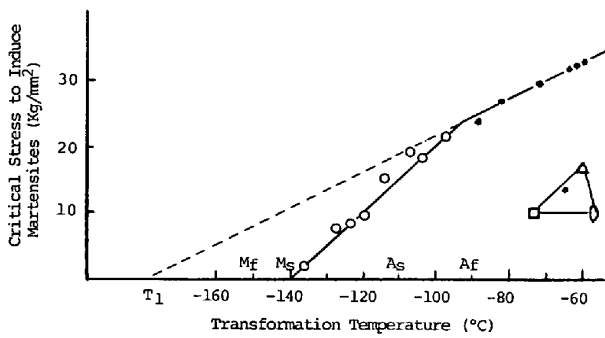


Fig. 9. Critical stress to induce martensite as a function of temperature in a Cu-Al-Ni alloy⁶⁷⁾. The open circles correspond to the $\beta_1 \rightarrow \gamma_1'$ transformation and the closed ones the $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ transformation.

を始点として応力とともに増加し、Af点以上の温度でもM晶が誘起されている。しかし Fig. 8 とは異なつて、Af点近傍で変態応力と加工温度との間の比例関係が変化している。これは、前にも述べたように、Af点の上下の温度で β_1 母相から応力誘起されるM晶が形態と結晶構造において異なるからで、下の温度では γ_1' 相（くさび状の2H型積層構造）が、上の温度では β_1' 相（板状の18R型積層構造）が応力誘起される。

Fig. 8 と Fig. 9 は Ms 点より上の温度での加工誘起M変態について、応力と変態開始温度との関係を示したものであるが、熱弾性型M変態をする多くの形状記憶合金では、Ms点より下の温度でもM相から別の結晶構造のM相が応力誘起される。さらに応力を負荷すると、この応力誘起M相からさらに別の結晶構造のM相が誘起される。このようなM相からM相への相次ぐ変態は筆者ら⁶⁵⁾が最近はじめて見出した現象である。Fig. 10 は Cu-Al-Ni 合金の応力-温度空間における状態図であるが、そのことを示している。ここで β_1 は母相、 γ_1' は Ms 点以下で生成する熱誘起M相、 β_1' および α_1' は応力誘起M相、そして β_1'' は応力下での変態機構上やむを得ず出現する準安定M相であつて、応力負荷によつて $\beta_1 \rightarrow \beta_1' \rightarrow \alpha_1'$ 、 $\beta_1 \rightarrow \gamma_1' \rightarrow \beta_1'' \rightarrow \alpha_1'$ および $\gamma_1' \rightarrow \beta_1'' \rightarrow \alpha_1'$ の相次ぐ応力誘起変態が起きる。M相からM相への変態は鉄鋼材料でも起きうる。低積層欠陥エネルギーを持つ Fe-Mn-C および Fe-Cr-Ni 合金の fcc γ 相は hcp 構造の ϵ' 相にM変態するが、加工あるいはさらに冷却することによつて $\epsilon' \rightarrow \alpha'$ のM変態を起こさせることができる⁶⁸⁾⁶⁹⁾。また前述した Fe-Pd 合金においても、fcc 母相から生じた fct 相を加工すると bct 相に変態する⁴²⁾。しかしこれら鉄鋼材料の場合には、それらの変態が非熱弾性型であるため、 $\alpha' \rightarrow \epsilon'$ 、 $\epsilon' \rightarrow \gamma$ あるいは bct \rightarrow fct の逆変態は可逆的に起こらない（部分的に可逆的な場合もある）。ところが上の Cu-Al-Ni 合金の場合には、 $\beta_1 \rightarrow \beta_1' \rightarrow \alpha_1'$ および $\gamma_1' \rightarrow \beta_1'' \rightarrow \alpha_1'$ などの2段階応力誘起変態が応力除去にともなつて全く可逆的に、それぞれ α_1'

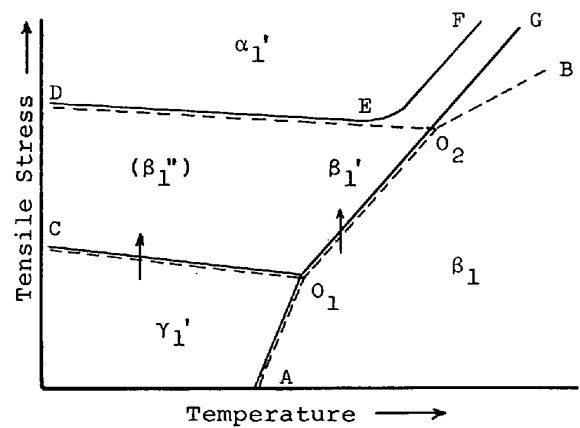


Fig. 10. Schematic phase diagram of a Cu-Al-Ni alloy in stress-temperature coordinate (the one delineated by dotted lines is the predicted one from the phase rule, while that by solid lines is the one deduced by experiments)⁶⁵⁾.

$\rightarrow \beta_1' \rightarrow \beta_1$ および $\alpha_1' \rightarrow \beta_1' \rightarrow \gamma_1'$ と可逆的に元の β 相および γ_1' 相に相次いで逆変態する。したがつて応力誘起変態にともなつて生じた変態ひずみは応力除去とともに完全に消失し、いわゆる変態擬弾性が出現する。すなわち変態擬弾性は母相の状態で応力負荷しても、またM相状態で応力負荷しても出現する。母相状態でのものは多くの形状記憶合金で見出されている⁷⁰⁾。M相状態でのものも Cu-Zn⁷¹⁾ および Ag-Cd⁷²⁾ 合金などで見出されている。なお、Cu-Al-Ni 合金の γ_1' 相から β_1'' 相あるいは α_1' 相が応力誘起されないうちに、応力負荷を中止して除荷すれば、 γ_1' 相バリエーションの配列が之にもとづく変形ひずみは残留する。これを加熱して β_1 母相に逆変態させると、その変形ひずみは消失する。これがいわゆる形状記憶効果で、多くの合金系でも見出されている⁷³⁾⁷⁴⁾。加熱の際の逆変態が変態擬弾性出現の場合と同様に可逆的であるためこの現象が現れる。このようなM変態の可逆性は熱弾性型に特有のもので、母相ならびにM相が規則格子構造を形成して、相境界が整合性を保持しているときに実現される⁷⁵⁾。

変態擬弾性および形状記憶効果は、上の説明からも分かるように、ともに可逆的な逆変態が形状回復の駆動力であつて、その違いは加工温度の差だけである。これらとともに具備する形状記憶合金は多くの機能性を秘めた未来材料の1つとして、基礎と応用の両分野で最近多大の関心を集めている⁷⁶⁾⁷⁷⁾。その実用化にあつた問題点として、繰り返し加熱・冷却および変形にもとづく欠陥の発生と Ms 点変化ならびに形状回復量の減衰、また特に Cu 基形状記憶合金における疲労特性の悪さなどが挙げられている。それらを克服するための基礎資料が学界および産業界において蓄積されつつあり、近い将来にそれらの問題点に対する解答が出されるだろう。

あ と が き

紙数の都合もあつたので、筆者が特に興味を持つ問題に限って、M変態に関する最近の動向を述べた。まえがきでも断わつたように、それら問題点の選択と記述は筆者のひとりよがりな点が多く、参考にならなかつたかも知れない。詳しく述べることができなかつたが、M変態に関する興味ある問題はほかにもたくさんある。その1つは成長の問題である。

前にも述べたように、M変態を研究するものにとつての最終目標は、M晶核がなぜ、どこで、いかにして生成し、それがどのように成長するかを明らかにすることであろう。核生成についての最近の研究動向は紹介したとおりであるが、成長機構については1つの観察事実を紹介しただけで (Photo. 1) 詳しくふれなかつた。この成長問題も核生成と同様にM変態における重要な研究課題である。最後になつたが、今後の課題としてその問題に簡単にふれておく。従来は現象論および弾性論が示すように、変態ひずみエネルギーを極小化するような不変面変形として成長が進行すると、おおざつぱに考えられていただけである。しかし、今後はM相と母相との界面の動きおよびそれともなう不変面変形の起き方について細かに議論する必要がある。そのためには相境界構造とその移動中の挙動、相境界とM相あるいは母相内格子欠陥との相互作用およびM相とM相との境界構造などを、前にも述べたように、超高分解能電子顕微鏡および高分解能分析電子顕微鏡などの最新技術によつて、原子尺度で観察しなければならない。このような観察によつて、界面運動が急速かつ非可逆的な非熱弾性型M変態と、それが温度変化に順応して緩慢かつ可逆的な熱弾性型M変態との本質的な違いも明確にでき、また炭素量あるいは変態温度に依存しているM晶形態の違いも明らかにできる可能性がある。さらには鉄鋼材料における強度と靱性の向上に役立ち、そして形状記憶合金においては記憶能力の減衰あるいは疲労破壊の除去に役立つ基礎資料も得られるだろう。それを期待して本稿を終えることにする。

文 献

- 1) Proc. JIMIS-1, Supplement to Trans. JIM, 17 (1976)
- 2) Proc. ICOMAT-77, Kiev, USSR, (1977)
- 3) Proc. ICOMAT-79, Cambridge, USA, (1979)
- 4) J. H. HOLLomon and D. TURNBULL: Progress in Metal Physics, 4 (1953)
- 5) L. KAWFMAN and M. COHEN: Progress in Metal Physics, 7 (1958), p. 165
- 6) 西山善次: マルテンサイト変態, 基本編, (1971) [丸善]
- 7) G. B. OLSON and M. COHEN: Met. Trans., 7A (1976), p. 1897
- 8) G. B. OLSON and M. COHEN: 同上, 7A (1976), p. 1905
- 9) G. B. OLSON and M. COHEN: 同上, 7A (1976), p. 1915
- 10) G. B. OLSON and M. COHEN: Acta Met., 27 (1979), p. 1907
- 11) G. B. OLSON and M. COHEN: Annual Review of Materials Science, 11 (1981)
- 12) C. M. WAYMAN: "Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations" Macmillan Ser. in Materials Science, (1964), 清水謙一訳 "マルテンサイト変態の結晶学" (1969) [丸善]
- 13) M. S. WECHSLER, D. S. LIEBERMAN, and T. A. READ: Trans. AIME, 197 (1953), p. 1507
- 14) J. S. BOWLES and J. K. MACKENZIE: Acta Met., 2 (1954), p. 129
- 15) A. J. BOGERS and W. G. BURGERS: Acta Met., 12 (1964), p. 255
- 16) M. AHLERS: Scripta Met., 9 (1975), p. 623
- 17) K. SHIMIZU, M. OKA, and C. M. WAYMAN: Acta Met., 18 (1970), p. 1005
- 18) W. BOLLMANN: Acta Met., 9 (1961), p. 972
- 19) K. E. EASTERLING and A. R. THÖLEN: Acta Met., 24 (1976), p. 333
- 20) M. SUEZAWA and H. E. COOK: Acta Met., 28 (1980), p. 423
- 21) C. ZENER: "Elasticity and Anelasticity of Metals", (1948) [University of Chicago Press]
- 22) N. NAKANISHI: Progress in Materials Science, 24 (1979), p. 143
- 23) A. J. PERKINS: Scripta Met., 8 (1974), p. 31
- 24) P. C. CLAPP: Phys. Status Solidi (b), 57 (1973), p. 561
- 25) T. SUZUKI and M. WUTTIG: Acta Met., 23 (1975), p. 1069
- 26) M. MATSUMOTO and T. HOMMA: Proc. JIMIS-1, Suppl. to Trans. JIM, 17 (1976), p. 199
- 27) M. B. SALAMON, M. MEICHLE, C. M. WAYMAN, and C. M. HWANG: Proc. AIP Conf. No. 53 on Modulated Structures, Am Inst. Phys., New York, (197), p. 223
- 28) T. TADAKI, Y. KATANO, and K. SHIMIZU: Acta Met., 26 (1978), p. 883
- 29) L. I. LYSAK, S. P. KONDRAT'YEV, and Yu. M. POLISHCHUK: Fiz. metal. metalloved., 36 (1973), p. 546
- 30) G. V. KURDJUMOV: Fiz. metal. metalloved., 42 (1976), p. 527
- 31) L. I. LYSAK, Ya. N. VOVK, and Yu. M. POLISHCHUK: Fiz. metal. metalloved., 23 (1967), p. 898
- 32) C. SHIGA, F. E. FUJITA, and M. KIMURA: J. Japan Inst. Metals, 39 (1975), p. 1205
- 33) G. V. KURDJUMOV and A. G. KHACHATURYAN: Acta Met., 23 (1975), p. 1077

- 34) P. G. WINCHEL and M. COHEN: *Trans. AIME*, 55 (1962), p. 347
- 35) S. NAGAKURA and M. TOYOSHIMA: *Trans. JIM*, 20 (1979), p. 100
- 36) T. TADAKI and K. SHIMIZU: *Scripta Met.*, 9 (1975), p. 771
- 37) D. P. DUNNE and C. M. WAYMAN: *Met. Trans.*, 4 (1973), p. 147
- 38) C. M. WAYMAN and K. SHIMIZU: *Metal Science J.*, 6 (1971), p. 175
- 39) C. M. WAYMAN: *Scripta Met.*, 5 (1971), p. 489
- 40) M. FOOS, C. FRANTZ, and M. GANTOIS: *Proc. ICOMAT-79*, Cambridge, (1979), p. 485
- 41) L. I. LYSAK, S. P. KONDRAT'YEV, and V. S. TATARCHUK: *Fiz. metal. metalloved.*, 42(1976), p. 344
- 42) R. OSHIMA: submitted to *Scripta Met.* (1981)
- 43) T. SOHMURA, R. OSHIMA, and F. E. FUJITA: *Scripta Met.*, 14 (1980), p. 855
- 44) 牧 正志, 田村今男: *日本金属学会会報*, 13 (1974), p. 329
- 45) P. M. KELLY and J. NUTTING: *Proc. Roy. Soc., London*, 259 (A) (1960), p. 45
- 46) P. M. KELLY and J. NUTTING: *JISI*, 197 (1961), p. 199
- 47) W. S. OWEN, E. A. WILSON, and T. BELL: "High Strength Materials" (1965), p. 167 [John Wiley and Sons Inc., New York]
- 48) J. S. PASCOVER and S. V. RADCLIFFE: *Trans. AIME*, 242 (1968), p. 673
- 49) R. G. DAVIES and C. L. MAGEE: *Met. Trans.*, 2 (1971), p. 1939
- 50) G. THOMAS: *Met. Trans.*, 2 (1971), p. 2373
- 51) M. MAKI, S. SHIMOOKA, M. UMEMOTO, and I. TAMURA: *Trans. JIM*, 13 (1972), p. 400
- 52) M. F. CARLSON, B. V. NARASIMHA, and G. THOMAS: *Met. Trans.*, 10A (1979), p. 1273
- 53) G. THOMAS and B. V. N. RAO: *Proc. ICOMAT-77*, Kiev, (1977), p. 57
- 54) K. WAKASA, C. M. WAYMAN, H. KUBO, and K. SHIMIZU: *Scripta Met.*, 14 (1980), p. 261
- 55) T. KAKESHITA, K. SHIMIZU, T. MAKI, and I. TAMURA: *Scripta Met.*, 14 (1980), p. 1067
- 56) 久保 紘, 清水謙一: *日本金属学会 1981 年春期大会予稿集* (1981), p. 72
- 57) J. Y. KOO, M. RAGHAVAN, and G. THOMAS: *Met. Trans.*, 11A (1980), p. 351
- 58) M. KATO, R. MONZEN, and T. MORI: *Acta Met.*, 26 (1978), p. 605
- 59) A. SATO, M. KATO, Y. SUNAGA, T. MIYAZAKI and T. MORI: *Acta Met.*, 28 (1980), p. 367
- 60) M. TOKIZANE: *Proc. JIMIS-1*, Suppl. to *Trans. JIM*, 17 (1976), p. 345
- 61) G. B. OLSON and M. COHEN: *J. Less Common Metals*, 28 (1972), p. 107
- 62) 田村今男: *日本金属学会会報*, 15(1976), p. 517
- 63) P. C. MAXWELL, A. GOLDBERG, and J. C. SHYNE: *Met. Trans.*, 5 (1974), p. 1305
- 64) K. OTSUKA, K. NAKAI, and K. SHIMIZU: *Scripta Met.*, 8 (1974), p. 913
- 65) K. OTSUKA, H. SAKAMOTO, and K. SHIMIZU: *Acta Met.*, 27 (1979), p. 585
- 66) K. OTSUKA and C. M. WAYMAN: *Rev. on Deformation Behavior of Materials*, Freund, Israel, 11, (1977), 2 p. 81
- 67) K. OTSUKA, C. M. WAYMAN, K. NAKAI, H. SAKAMOTO, and K. SHIMIZU: *Acta Met.*, 24 (1976), p. 207
- 68) K. SHIMIZU and Y. TANAKA: *Trans. JIM*, 19 (1978), p. 685
- 69) P. L. MANGONON, Jr., and G. THOMAS: *Met. Trans.*, 1 (1970), p. 1577
- 70) K. SHIMIZU: *Proc. ICOMAT-77*, Kiev, (1977), p. 150
- 71) T. A. SCHROEDER and C. M. WAYMAN: *Scripta Met.*, 10 (1976), p. 241
- 72) S. MIURA, M. ITO, F. HORI, and N. NAKANISHI: *Proc. JIMIS-1*, Suppl. to *Trans. JIM*, 17 (1976), p. 257
- 73) 大塚和弘: *機械の研究*, 30 (1978), p. 25
- 74) 清水謙一: *日本結晶学会誌*, 23 (1981), p. 90
- 75) K. OTSUKA and K. SHIMIZU: *Scripta Met.*, 11 (1977), p. 757
- 76) 清水謙一: *日本金属学会会報*, 17(1978), p. 5
- 77) C. M. WAYMAN(唯木次男訳): *日本金属学会会報* 19 (1980), p. 323