

# 金属材料の相転移物性と格子力学不安定性

## Correlation between Phase Transition Properties and Lattice-dynamical Instabilities in Metallic Materials

森口晃治\*  
Koji MORIGUCHI

寺崎秀紀  
Hidenori TERASAKI

富尾悠索  
Yusaku TOMIO

### 抄 録

相転移は、ある特徴的な安定性や剛性を有した相が、熱、応力、化学ポテンシャルや光といった“外力”に対して、比較的大きく壊れる応答現象として捉えることができる。経験的ポテンシャルや電子構造計算を利用し、Bainパス、PALI歪(Physically Allowed Lattice-Invariant)や一般化積層欠陥エネルギー曲面(generalized stacking fault energy surface)の概念から、典型的な一次の相転移(融解やマルテンサイト変態)と格子歪エネルギー論の相関を系統的に調査した研究を紹介した。様々な原子シミュレーションで見出された弾性、エネルギー、及び格子力学的不安定性と一次相転移挙動の相関関係を概念的に議論し、これらの経路に沿った格子力学的不安定性が、鉄鋼材料でのマルテンサイト変態の理解にも重要な知見を与えることを述べた。さらに、本理論研究に関連する実験研究として、超音波パルス法を利用した冷却過程における、鋼のマルテンサイト変態過程の弾性物性その場測定に関する研究について紹介した。多結晶の鋼合金で確認されたオーステナイトの相安定性と弾性率との間の相関を、上記の理論的概念に基づいて議論した。

### Abstract

Phase transitions can be regarded as response phenomena in which a phase having certain characteristic stability and rigidity is broken against relatively large “external forces” such as heat, stress, chemical potential and light. In this article, we report on the systematic investigation into correlations between the typical first-order phase transitions (such as melting and/or martensitic transformation) and the energetics as a function of lattice strains using the concepts of the Bain path, the physically allowed lattice-invariant (PALI) strain, and the generalized stacking fault (GSF) energy surface, within the framework of empirical potential and/or electronic structural descriptions. We discuss the conceptual relations of the first-order phase transition behaviors with elasticity, energetics, and lattice-dynamical instabilities found in our various atomistic simulations and show that the lattice-dynamical instabilities along these paths might also be useful information even for understanding the martensitic transformation in steels. In relation to these theoretical concepts, our in-situ experimental studies on the elastic moduli in steel alloys measured during the cooling cycle using the ultrasonic pulse sing-around method have been also reported. The correlations between elastic modulus and austenite stability found in polycrystalline steel alloys are discussed based on the theoretical concepts above.

### 1. はじめに

構造材料や機能材料といった工学的な分類を問わず、材料は一般的に熱、応力、化学ポテンシャルや光のような様々な“外力”やその変化に対し応答現象を示す。相転移(phase transition)や相変態(phase transformation)は、ある特徴的な安定性(stability)や剛性(rigidity)を有した物理状態の集

合(phase)が、“外力”に対して比較的大きく壊れる応答現象(rigidity catastrophe)として捉えることもできる<sup>1,2)</sup>。相転移の臨界点は、着目相の“外力”に対する相安定性を測る定量指標となるため、材料やプロセス開発にも重要な物性値となり、例えば凝固現象において重要な融点は、工業的な固体材料においても高温耐性を定性的に表す指標としてしばしば利用される。

\* 先端技術研究所 数理科学研究部 上席主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

一方、加工熱処理プロセスで生じる複雑な金属組織変化に対する精密なシミュレーションやコンピュータ制御が可能となれば、製品ユーザーからの要求性能に合致したトータルコストミニマム製品の安定供給も容易になることが考えられるため、コンピュータを用いた材質予測技術への期待は高い。Phase-Field (PF) 法に代表される Ginzburg-Landau タイプのメソスコピック系の動力学シミュレーションの普及は<sup>3,4)</sup>、外力応答を介する組織化現象あるいはその他の非平衡現象の本質的な理解だけでなく、これまでの実験知見を蓄積伝承する理論枠組みとしても有望そうで、新日鐵住金(株)においても様々な分野での応用が試行されている<sup>5-10)</sup>。

PF 法の数理的枠組みは、予め人為的にモデル化した秩序変数の張る自由エネルギー汎関数空間の最適化問題として位置づけられ、変分原理を利用して導出される時間発展方程式内の種々の変数は、漸近解解析を通じて測定物性値と対応づけが可能となる<sup>4)</sup>。本質的に複数の時間発展方程式を考慮するため、PF 法では競合現象が自然に観測され、相変態現象に重要な転移点や界面移動速度に対する形状効果 (Gibbs-Thomson 効果や Laplace 効果)、これらに起因する Mullins-Sekerka 不安定性、動的過冷効果等が自然な形で定式化に内在される<sup>4)</sup>。また、PF 法の考察対象の自由エネルギー密度空間には、ミクロ理論から見ると相転移に関する非常に興味深い物理情報が内在されているとともに、モデリング過程で予期した緩和過程以外の応答現象が実際には顕在化する場合もある<sup>1,2)</sup>。

代表的な一次相転移となる融解現象 (固液相転移) では、“固体の融解の本質とはいかなるものか” という科学的な基本問題が現在でも存在する。この問題に対して、融解前の固体相 (反応初期相) の物性に着目し、固体物性論の立場から相転移の本質に迫ろうという思想は古く、前世紀初頭の Lindemann<sup>11)</sup> や Born<sup>12)</sup> の仕事に遡る。彼らは、それぞれ、Lindemann criterion あるいは Born criterion と今日呼ばれる、“相転移は連続反応 (successive reactions) である” とする Ostwald の Step Rule 的基準概念<sup>13)</sup> を固液相転移に対し提案している。

前者は、固体における原子振動の振幅がある閾値に達することが融解現象につながるとするもの<sup>11)</sup>、後者は、融解現象には固体の弾性物性が関与し剛性率 (shear modulus) あるいはその異方性がゼロとなる点が融点であるとするものである<sup>12)</sup>。相転移反応の初期状態の energetics (あるいは instability) と相転移物性の相関を捉えようとするこのような思想は、ミクロ理論からの直接的導出が少々面倒な転移温度のような物理量をあからさまに求めることなく、材料のトレンドを把握する指導原理のようなものにもなり得るため、材料設計という観点からも有用となる。

本稿では、金属結晶材料が有する熱力学相安定性 (thermodynamic stability) と格子力学不安定性 (lattice-dynamical

instability) が、ミクロ的観点からはどのようにつながるのかを理解する目的で行ってきた著者達の相転移に関する理論研究<sup>1,2)</sup>を、文献2)に述べなかった概念や計算解析も新たに含め概説する。さらに、これらの理論研究に関連する実験研究として、銅のマルテンサイト変態過程の弾性物性その場測定に関する研究<sup>14-17)</sup>について紹介する。

## 2. 金属材料の相安定性と格子歪エネルギー論

図1に、相転移の反応経路に付随するエネルギーダイアグラムを模式的に示す。相転移は典型的な協同現象 (cooperative phenomenon) であり、原子や分子といった材料や物質を構成する個々の要素間の相互作用が協力的に働くことにより、孤立した要素の性質とは異なる新しい性質が現れる現象である。反応経路に沿ってその進行度を記述する抽象的な座標系は、反応座標 (reaction coordinate) と呼ばれる。着目する反応を記述する適度な反応座標とそれに付随するエネルギーダイアグラムが何かしらの方法で見つければ、反応経路のエネルギー障壁が近似的にでも類推できるため、初期状態の相対的な安定性、外力に対する系の安定性、剛性や反応速度といったものが議論できるようになる。

ところが、典型的な協同現象である相転移反応では、実は、多くの系で実際の反応経路が複雑すぎて分からない、もしくは反応座標系を理論的にどう取り扱えば良いかが分からないという困難さにしばしばぶつかる。上述の Lindemann<sup>11)</sup> や Born<sup>12)</sup> の仕事の本質的な重要性の一つは、この未知な反応経路もしくは反応座標を理解するために、反応初期相だけの考察からそのエネルギーダイアグラムを推定するルートを拓いたことが挙げられる。本章では、弾性物性あるいはもう少し大きな枠組みでの格子歪エネルギー論が、系の熱力学相安定性に関する物性と、ミクロ的観点からはどのようにつながるのかを著者達の理論研究<sup>1,2)</sup>をベースに概説する。

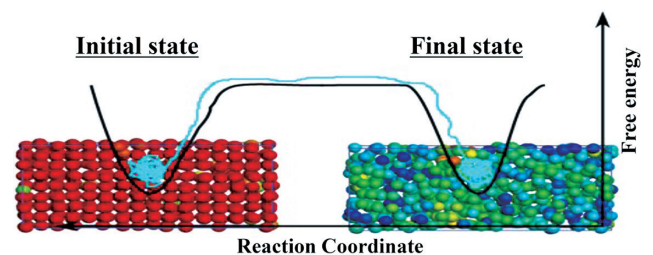


図1 相転移の反応経路に付随するエネルギーダイアグラムの模式図

Schematic free-energy diagram as a function of reaction coordinate during phase-transition

The reaction path is not always comprehensible for the corresponding transition. If we find out the true reaction path as nearly as possible, the stability of initial state (or phase stability) can be estimated from the curves of free energy. The approximate curves of free energy near the initial state along the corresponding reaction coordinate might be described by the lattice strain energetics which represents the initial reaction for the transition.

2.1 結晶格子の弾性物性と相安定性の相関

本節ではまず、微小歪に対する応答現象である弾性物性と熱力学的な相安定性の相関を振り返る<sup>2)</sup>。一次相転移は一般的に着目相の原子間結合を大なり小なり変化させるものであるから、当該相の相安定性も原子間結合の強さに依存しそうである。また、原子間結合が強い系では、周囲からの歪摂動に対して、基底状態からの全エネルギーが急峻に増加するため、微小歪に対する抵抗指標となる弾性定数は一般的に大きくなりそうである。したがって、結晶における弾性物性と相安定性に何かしらの相関が現れそうなことは直感的にも想像される。

実測値からこの種の相関を整理しようという試みは多くあり、例えば、Fine 等<sup>2)</sup>は多くの立方晶金属系において融点  $T_M$  と弾性定数  $C_{11}$  に対して線形関係が見られることを指摘している<sup>18)</sup>。小規模な単位格子系の弾性定数は、現在では第一原理計算でも簡便に評価できるので、遷移金属系の fcc 格子の計算結果を利用した弾性定数  $C_{11}$  と融点  $T_M$  との関係を図 2 に示す。Fine 等が指摘するように両者には比較的良好な線形相関が見られるのが分かる<sup>2)</sup>。

4d 遷移金属系における fcc 及び bcc の構造エネルギーの第一原理計算値を図 3(a) に示した (hcp 構造をエネルギー基準にして表示)。遷移金属系では、結晶構造の相対的安定性については、d 電子の占有数 ( $n_d$ ) が本質的な役割を担い、周期律表の左側から基底状態の結晶構造が hcp → bcc → hcp → fcc → hcp と推移する (磁性による 3d 遷移金属系の例外はある)。また、その電子論的な起因として、バンド底からの結合・反結合状態境界の相対位置が結晶構造に依存することで生ずる、格子間のエネルギー競合安定性に由来することがカノニカルバンド解析 (原子核の個性を排除したバンド理論解析) からも示唆されている<sup>19)</sup>。

図 3(b) には、fcc 及び bcc 格子の剛性率  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$  の計算結果を掲げた。本図における剛性率の負値は、当該

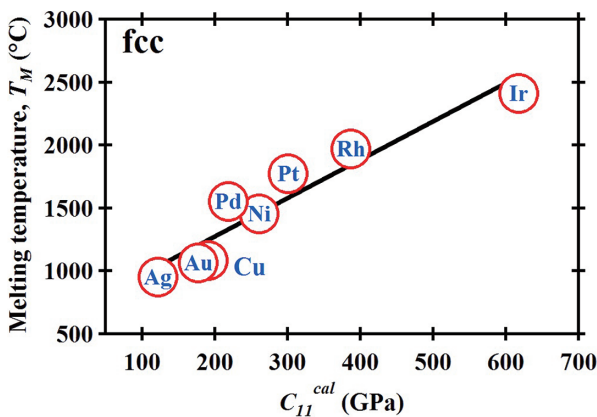


図 2 fcc 遷移金属における熱力学融点 ( $T_M$ ) と弾性定数 ( $C_{11}$ ) の関係<sup>2)</sup>  
Thermodynamic melting points ( $T_M$ ) as a function of  $C_{11}^{cal}$  for fcc transition metals  
The  $C_{11}^{cal}$  are evaluated using the first-principles calculations<sup>2)</sup>.

歪による断熱ポテンシャル曲線が上に凸となる弾性不安定性 (elastic instability あるいは Born instability) と呼ばれる格子力学不安定性が出現することを物理的には意味する。bcc 格子の相安定領域では fcc 格子 (最密格子) の弾性不安定性が出現し、逆に fcc (最密格子) の相安定領域では bcc の弾性不安定性が出現することが分かるだろう。ここで述べた bcc と fcc (最密格子) 間の相反性は、種々の理論解析からかなり普遍性の高いものであることが指摘されており<sup>20,21)</sup>、また次節以降で詳述するように Bain 変形に関するエネルギー曲線の振る舞いからも理解することができる。このように、結晶の相安定性は剛性率のような弾性物性とも密接に関わっており、逆に弾性物性を詳細に考察することは相安定性の本質的な理解にもつながる可能性がある訳である。

融解現象のような着目固体相の高温側の相安定性も剛性率が密接に関わってくる。液相は流動性を有するため“剛性率が消滅した相”と定義しても良さそうなので、こちらの方が上述の結晶安定性と弾性物性の相関よりも直観的には理解しやすいかもしれない。図 4 に、Al 系の EAM ポテンシャル (Embedded Atom Method) を利用した圧力一定 (NPT) アンサンブルの分子動力学法による昇温過程の固液相転移の様子を示す<sup>1)</sup>。実際の融解現象は、表面あるいは

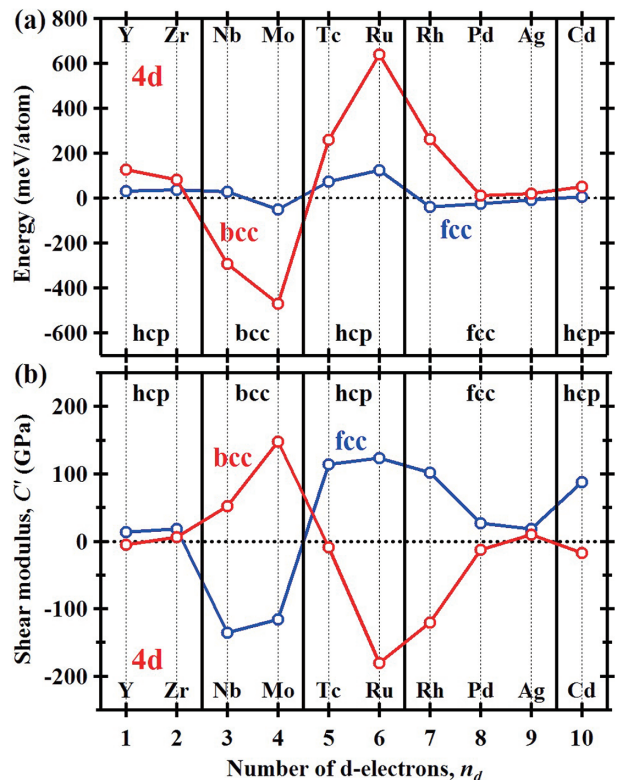


図 3 (a) hcp を基準とした 4d 遷移金属系の fcc 及び bcc の格子エネルギーと (b) 剛性率  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$  の第一原理計算による理論計算値<sup>2)</sup>  
(a) Lattice energy increments from hcp structure and (b) shear moduli of  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$  calculated for fcc and bcc in the 4d transition metals based on the first-principles calculations<sup>2)</sup>.

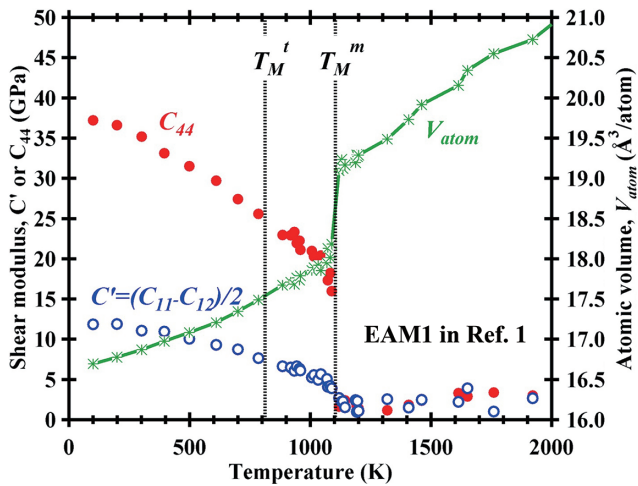


図4 AI系のEAMポテンシャル(Embedded Atom Method)を利用した圧力一定(NPT)アンサンブルの分子動力学法による昇温過程の固液相転移時の原子体積( $V_{atom}$ )及び剛性率( $C'$ ,  $C_{44}$ )の変化<sup>1)</sup>

Typical example of the temperature dependence of the atomic volume ( $V_{atom}$ ) and shear moduli ( $C'$  and  $C_{44}$ ) based on the NPT molecular-dynamics simulations based on the Embedded Atom Method<sup>1)</sup>.

$T_M^t$  and  $T_M^m$  denote the equilibrium (thermodynamic) and mechanical melting points, respectively.

欠陥を基点とする典型的な不均一核形成をきっかけとする相転移であるため、欠陥を含まない完全結晶の分子動力学法では、熱力学融点(Thermodynamic melting point:  $T_M^t$ )で融解現象を起こさず、かなりの過熱状態(super-heating)が通常観測される。

ある温度で原子体積や剛性率に不連続性が観測されるが、この温度を機械的融点(Mechanical melting point:  $T_M^m$ )と呼び、これが固体の過熱状態の限界温度となる。緒言に述べたLindemann criterion<sup>11)</sup>あるいはBorn criterion<sup>12)</sup>に関しては、熱力学融点( $T_M^t$ )ではなく機械的融点( $T_M^m$ )において同時に満たされる転移基準であることが、Lennard-Jonesポテンシャルを利用した精密な分子動力学解析によって指摘されている<sup>23)</sup>。いくつかのAI系のEAMポテンシャルを利用した著者達の分子動力学解析では、 $T_M^t$ と $T_M^m$ 間にはかなりの精度での線形性が観測されている<sup>1)</sup>。したがって、温度上昇に伴う剛性率低下の振る舞いが物質間でそれほど異ならないならば、結晶の高温側の相安定性についても、剛性率の大きさと良い相関がある程度見出されることが示唆される。

## 2.2 Bain歪とPALI歪のエネルギー論：相反格子間の相安定性と弾性不安定性

本節では、様々な金属材料に重要なfcc-bcc間の相安定性が、相反格子の弾性不安定性という格子力学不安定性に密接に関与することを、Bain歪やその拡張概念であるPALI歪(Physically Allowed Lattice-Invariant strain)のエネルギー論から概説する<sup>1,2)</sup>。

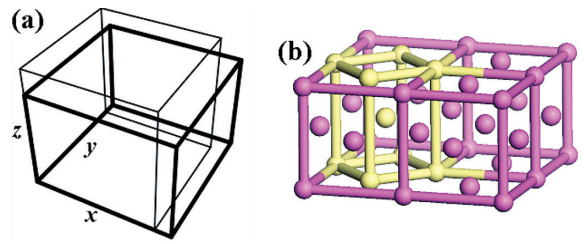


図5 (a) Bain歪と(b)格子対応(fcc→bccマルテンサイト変態における格子対応) Schematic illustrations of (a) the lattice deformation under Bain strain and (b) the body centered tetragonal (bct) crystal structure inside fcc one

固体の高温相安定性に関しては、材料学的側面から興味深い知見がいくつかの第一原理計算解析から報告されている<sup>23,24)</sup>。Willis等は、局所密度近似(LDA)の枠組みの第一原理計算から、立方晶遷移金属系のBain歪のenergeticsと剛性率( $C'=(C_{11}-C_{12})/2$ )の相関を解析し、例えば基底状態がfcc格子の場合 $\Delta E=E_{bcc}-E_{fcc}$ ( $E$ は全エネルギー)が大きいほど、剛性率 $C'$ が大きそうだと指摘した<sup>23)</sup>。この様子は、前節の図3に示した計算結果にも表れているのが分かる。同様な考察は、米国海軍研究所のMehl等によってもされており、彼等は上述したBorn criterionの絡みから、 $\Delta E$ が融点と相関がありそうなことも指摘している<sup>24)</sup>。

Bain変形とは、鋼のマルテンサイト変態のモデルとして1924年にBainが提案した<sup>25)</sup>、図5(a)に示すような立方晶のtetragonalな歪変形である。弾性論が適用できる微小歪下では、立方晶の歪エネルギーは、

$$E_{str} = \frac{1}{2} C_{11}(e_{11}^2 + e_{22}^2 + e_{33}^2) + C_{12}(e_{11}e_{22} + e_{22}e_{33} + e_{33}e_{11}) + \frac{1}{2} C_{44}(e_{12}^2 + e_{23}^2 + e_{13}^2) \quad (1)$$

と書けるので<sup>26)</sup>、図5(a)の歪に相当する、

$$e_{11} = e_{22} = \frac{e}{2\sqrt{3}}, e_{33} = -(e_{11} + e_{22}), \text{ other } e_{ij} = 0 \quad (2)$$

を式(1)に代入すれば、

$$E_{str} = \frac{1}{2} C' e^2, \left( \because C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \right) \quad (3)$$

となり、Bain変形パス(Bain path)における微小歪領域のエネルギーポテンシャル曲線の曲率が直接的に剛性率 $C'$ を与えることが導かれる。

図5(b)に、fcc結晶格子の原子模型を示した。fcc格子は、少し別の見方をすると白色原子で示すようなbct格子で形成されている様子が分かる。この格子に図5(a)のような変形を施すと、ある歪量(変形量)で内在するbct格子がbcc格子に一致することがイメージできるだろう。これが、Bainが最初にイメージした鋼のマルテンサイト変態過程の反応パスである<sup>25)</sup>。実際の鋼のマルテンサイト変態では、母相(fcc相)との間でいくつかの特徴的な結晶方位関係(orientation relationship)が観測され、Bainパスは現実のfcc-bcc

相転移パスを必ずしも表現するものでないことが今日では分かっているが<sup>27-29)</sup>、エネルギー論的なトレンド把握の利便性や概念構築場面での理論的有用性のため、現在でも様々な理論研究に利用されている重要コンセプトとなっている<sup>21)</sup>。

剛性率  $C'$  のような観測可能な物理量を含む Bain パスのような概念は、基底状態の周囲に存在するエネルギー障壁や剛性を実験的、理論的に議論する場面で有用な知見を与えるため、今日ではその概念的拡張がなされている。その一つが、Boyer が提唱した PALI 歪となる。PALI 歪では、fcc に対するより一般的な斜方歪 (orthorhombic strain) における格子基底ベクトルの変化を、次のような行列乗算で表現する。

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & a & a \\ a & 0 & a \\ a & a & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (1+b)^{-\frac{1}{3}} & 0 & 0 \\ 0 & (1+b)^{-\frac{1}{3}} & 0 \\ 0 & 0 & (1+b)^{\frac{2}{3}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & c & 0 \\ c & 1 & 0 \\ 0 & 0 & (1-c^2)^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix} \quad (4)$$

式(4)で定義される PALI 歪下での格子変形の様子を図 6 に模式的に示す。PALI 歪では、式(3)に示した Bain 歪と同様に、微小歪極限で立方晶系の観測可能な弾性定数と次の関係があることが導かれる。

$$B_0 = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}, C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \\ = \frac{3}{4V} \frac{\partial^2 E}{\partial b^2}, C_{44} = \frac{1}{4V} \frac{\partial^2 E}{\partial c^2} \quad (5)$$

図 7 に、PALI 歪下でのエネルギー ( $E$ ) の等高線マップ例を示す。Boyer<sup>30)</sup> が見出した PALI 歪は、しばしば magic strain と呼ばれ<sup>31)</sup>、式(4)の格子基底ベクトルの変換に対

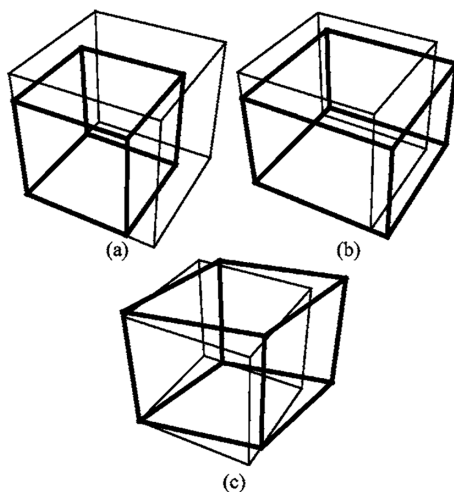


図 6 式(4)で定義される PALI 歪下での格子変形の様子 Schematic illustrations of lattice deformations under the PALI strain defined by Eq.(4). (a) Change in the lattice constant  $a$  produces a stress proportional to the bulk modulus  $B_0$ , (b) Change in  $b$  produces a stress proportional to  $C_{11} - C_{12}$ , and (c) Change in  $c$  produces a stress proportional to  $C_{44}$ .

して fcc 構造が別の fcc 構造自身に変換されるため、図 7(a) に示す等高線マップ上の fcc 構造 (○点) としては、歪パラメータ  $b$  及び  $c$  に対して 3 種類の選択肢が存在することになる。微小歪極限で観測可能な弾性定数の情報を顕わに含み、格子自己変換を記述する PALI 歪の概念は、どんな格子系でも導出が可能であることが Van de Waal によって一般化されている<sup>32)</sup>。

図 7(b) の  $c=0$  の断面曲線がいわゆる古典的な意味での Bain パスエネルギー曲線であり、 $b=0$  が fcc 格子に、 $b=1/\sqrt{2}-1$  が bcc 格子に相当することになる。Bain パスのエネルギー曲線は、fcc (bcc) 格子が基底状態の場合、bcc (fcc) 格子で極大値を示す。上述したように基底状態 (図 7(右図) では fcc 格子:  $b=0$ ) 近傍の曲率が厳密に剛性率  $C'$  を与えるため、この曲率が大きいほど相反格子 (bcc 格子:  $b=1/\sqrt{2}-1$ ) の極大値は大きくなりそうで、先の Willis 等の指摘<sup>29)</sup> は非常にもっともらしいことが、Bain パスのエネルギー曲線からも理解できる。

また、bcc 格子近傍のエネルギー曲線は上に凸の曲線になっており、相反格子においてなぜ剛性率  $C'$  が負値を取り (図 3(b)) 弾性不安定性 (Born 不安定性) が発現するのも、このエネルギー曲線から幾何学的に理解される。これは bcc-fcc 間の相対的な結晶安定性が、相反格子の弾性不安定性に本質的に由来することを示唆している。本節で示した相反格子間の相安定性と弾性不安定性の関係は、多くの bcc-fcc (より一般的には最密格子) 金属系で成立する普遍性を有する相関であることが、Grimvall 等により米国物理学会誌に総合報告されていることを言及しておく<sup>21)</sup>。

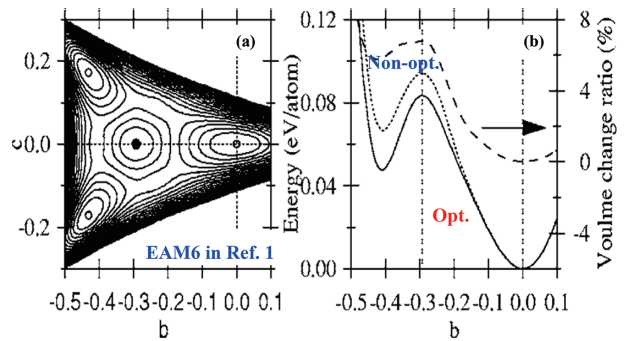


図 7 (左図) PALI 歪下でのエネルギー  $E$  の等高線マップと (右図)  $c=0$  断面のエネルギー曲線の例<sup>1)</sup>

Contour plots of the total energy in the PALI strain (left panels) and energy plots along the  $c=0$  line (right panels) computed by allowing for volume relaxation for EAM6 in Ref.1).

The contours are shown in every 0.01 eV/atom. In right panels, we also show the volume change under distortion by the dashed line. The energy plots via non-optimization of volume are also depicted by the dotted line. Energy is measured from the total energy of the equilibrium fcc structure based on the corresponding potential. The saddle point ● corresponds to the bcc structure, while the fcc structure is located at the open circle points ○.

2.3 相転移温度と格子力学不安定性

結晶固体を Bain 変形のように大きく歪ませると、通常、その結晶には当該歪エネルギー曲線には顕に見えなかった別のモードのフォノン不安定性 (phonon instability) や弾性不安定性 (elastic instability) といった格子力学不安定性が出現してしまう場合がある<sup>1)</sup>。Mishin 等の提出した EAM モデル<sup>33)</sup>を利用して解析した、Bain 変形下における fcc-Al 系での格子力学不安定性の例を図 8 に示す<sup>1)</sup>。

外部からある程度の歪外力を受けると、当該結晶には Brillouin ゾーン内の  $[1/2\ 1/2\ 1/2]$  点でフォノン周波数が小さくなるソフトモードが観測され (図 8(b)), さらに大きな歪摂動を受けると、まず、ゾーン中心 ( $\Gamma$  点) から遠い所で周波数が複素数になるフォノン不安定性 (phonon instability) が誘起される (図 8(c))。歪量  $b$  がさらに増加すると、今度は Brillouin ゾーン中心 ( $\Gamma$  点) 近傍でも、周波数が複素数になる長周期の弾性不安定性 (elastic instability) が顕在化する (図 8(d))。結晶格子は、実はそれほど大きな歪には耐えられず、自発的な変形がこの格子力学不安定性によって一般的に誘起される。

図 9(a)内に示した点 (●及び○) は、いくつかの EAM-Al モデルに対して図 8 と同様な解析を行った場合に得られる、Bain 変形下でフォノン不安定性や弾性不安定性が発生するポテンシャル空間での位置である。このエネルギー位置と熱力学融点には強い線形性がありそうなことが、我々の解析からは見出されている (図 9(b))<sup>1)</sup>。固液相転移には、

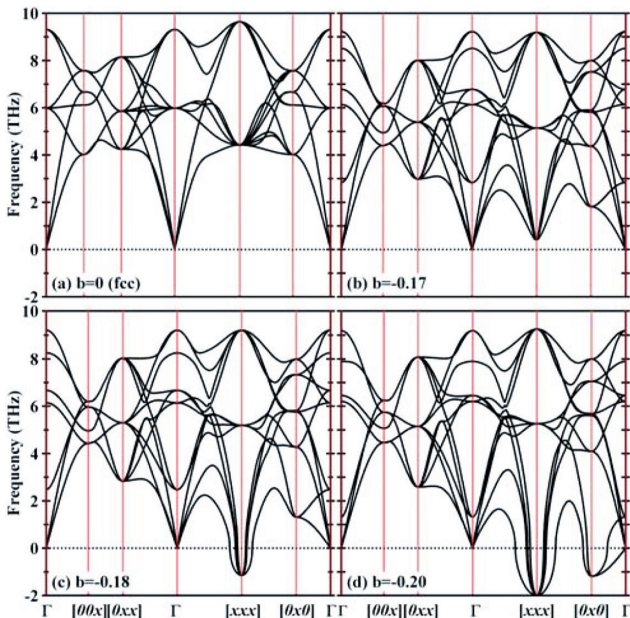


図 8 Bain 歪下でのフォノン分散曲線<sup>1)</sup>

Phonon dispersion curves<sup>1)</sup> as a function of strain parameter,  $b$ , along the Bain path (see also Fig. 7) for an EAM-Al model<sup>33)</sup>

These calculations are carried out using the conventional cell of the face-centered tetragonal (fct) structure. The negative values are used to plot imaginary frequencies for convenience.  $x$  denotes the value of  $1/2$  in units of reciprocal unit vectors.

固体の energetics だけでなく格子力学的な instability が重要なステップ要素であることを示唆する結果である。さらに興味深いのは、この変形下で現れる最初のフォノン不安定性が (例えば図 8(c)), fcc 結晶における Heidenreich-Shockley の部分転位や双晶方位のバリエーションとして知られる  $\langle 112 \rangle$   $\{111\}$  方位となることである (図 10)。つまり、ある歪下で、原子群は障壁を感じずにこの方位に対して自発変位が可能

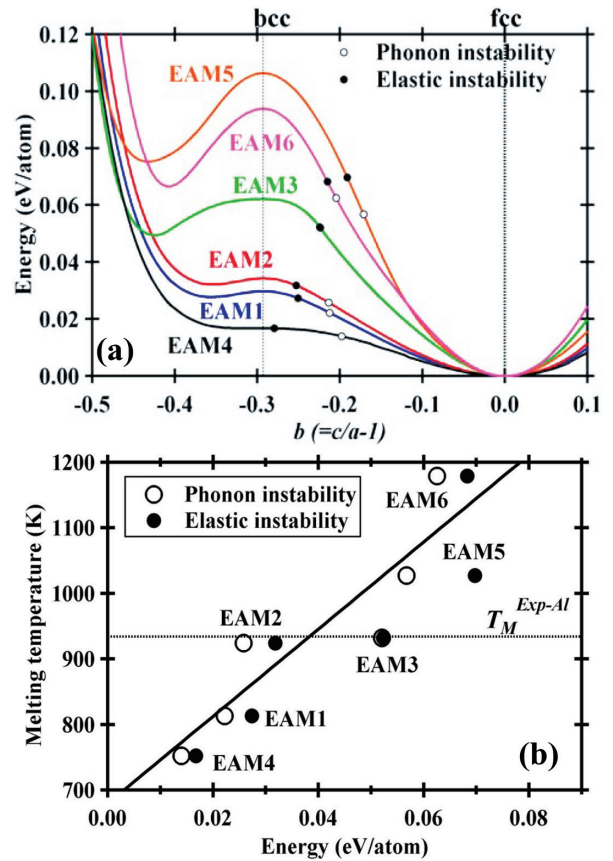


図 9 (a) Al-EAM モデルによる Bain パスエネルギー曲線と (b) 融点及び格子力学不安定性の関係<sup>1)</sup>

(a) Typical examples of energy curves along the Bain path calculated using some EAM models of Al<sup>1)</sup> We also show the location of instabilities for each potential model in the energy curve along the Bain path. (b) Relation between the thermodynamic melting temperatures and the energy locations of phonon (○) and/or elastic instabilities (●) in (a)

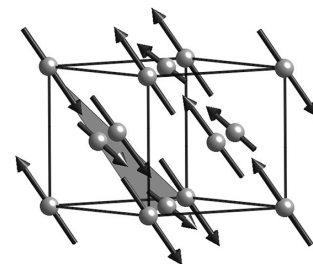


図 10 Bain 歪下で現れる最初のフォノン不安定性モード<sup>1)</sup> Schematic of the phonon instabilities first appeared under strain along the Bain path<sup>1)</sup> The unstable mode corresponds to the displacements in approximately the  $\langle 112 \rangle$   $\{111\}$  directions.

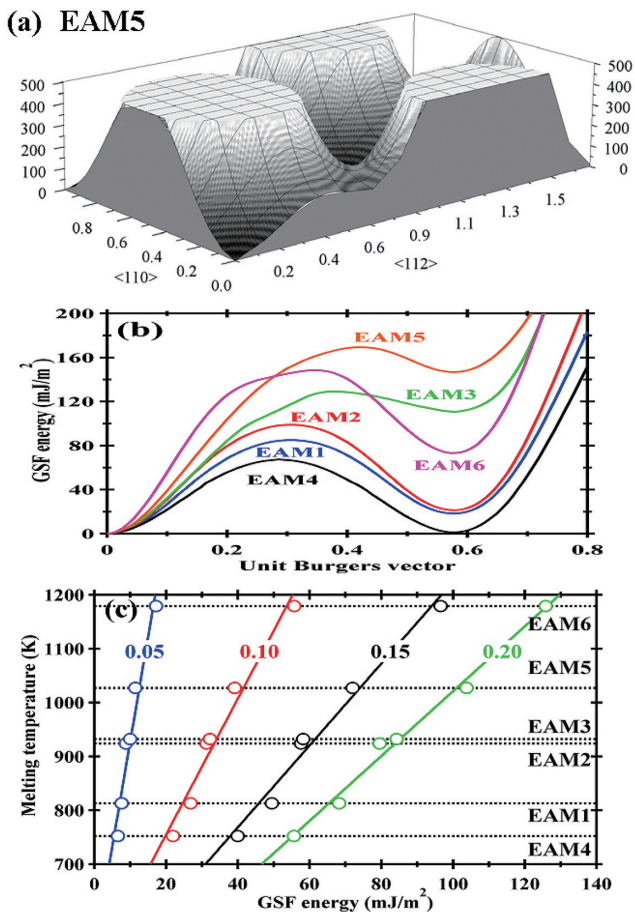


図 11 Al系 EAM ポテンシャルを利用した (a) 一般化積層欠陥エネルギー ( $\gamma$  surface) の例, (b) (111) 面  $\gamma$  surface の  $\langle 112 \rangle$  方向へのエネルギー断面曲線及び (c)  $\gamma$  surface の  $\langle 112 \rangle$  方位曲線の立ち上がり部分と熱力学融点との相関

(a) Example of  $\gamma$  surface for displacements along a (111) plane in fcc-Al with the equilibrium lattice constant ( $a_0$ ). The energy and displacement units are in  $\text{mJ}/\text{m}^2$  and in the unit Burgers vector,  $|b|=|a_0[101]/2|$ , respectively. The energy surfaces exceeding the value of  $500\text{mJ}/\text{m}^2$  are truncated. The corners of the plane and its center correspond to identical equilibrium configurations, i.e., the ideal fcc lattice.

(b) Projections of the  $\gamma$  surfaces on the  $\langle 112 \rangle$  direction calculated using some EAM-Al potentials

(c) Relation between the thermodynamic melting temperatures and the GSF (Generalized Stacking Fault) energies along the  $\langle 112 \rangle$  direction, where the internal figures of 0.05, 0.10, 0.15, and 0.20 show the displacement values expressed by the unit Burgers vector

All these figures are reproduced from the original data in Ref. 1).

となる。これは、fcc 結晶の融解現象が、結晶内の転位 (dislocation) の発生のしやすさに関与することを示唆している。

これを、定量的に議論するために、一般化積層欠陥エネルギー (Generalized Stacking Fault Energy (GSFE) or  $\gamma$  surface) と融点との相関を解析した結果を<sup>1)</sup>、本節の最後に言及する。 $\gamma$  surface とは着目したすべり面に隣接する平行原子面間の相対的な“ずれ”によって生じるエネルギーポテンシャル曲面で、Vitek によってその基礎概念が導入された (図

11(a)<sup>34)</sup>。Al 系 EAM ポテンシャルを利用した (111) 面  $\gamma$  surface の  $\langle 112 \rangle$  方向へのエネルギー断面曲線を図 11(b) に示す。この曲線における最初のエネルギー極大値は、unstable stacking fault energy と呼ばれ、結晶内の転位生成の抵抗指標となる重要な材料物性値であることが Rice によって指摘されている<sup>35)</sup>。次に現れるエネルギー極小値が、通常の積層欠陥エネルギー (stable stacking fault energy) となる。

図 11(c) は、 $\gamma$  surface の  $\langle 112 \rangle$  方位曲線の立ち上がり部分に、熱力学融点との強い線形相関が量的に見出されることを示したものである<sup>1)</sup>。固液相転移では、かなり旧くから結晶内の転位発生が、固体の融解現象に重要な因子ではないかという思想があった (Dislocation-mediated melting)<sup>36-38)</sup>。本節に概説した計算解析結果は<sup>1)</sup>、融解現象が固体相側から見ると、やはり転位誘起型の一次相転移<sup>36-38)</sup>であることを示唆していると考えられる。

### 3. 鉄の Bain 歪エネルギーとマルテンサイト変態

前章では Bain 歪あるいは PALI 歪のエネルギー論から、bcc-fcc のような相反格子の存在、これらの熱力学的安定性と格子力学不安定性の関係を述べた。鋼のような鉄基合金では、マルテンサイト変態 (fcc $\leftrightarrow$ bct) や  $\gamma\leftrightarrow\alpha$  変態 (fcc $\leftrightarrow$ bcc) のような相反格子間の相転移が実際に存在する。この疑問に答えるため、本章では、鉄 (Fe) の Bain パスエネルギーが磁性 (スピン分極) の存在でどんな変化を受けるかを、バンド強磁性モデル (Stoner model) の枠組みから概説した後<sup>2)</sup>、著者たちの鋼系マルテンサイト変態に関する関連実験研究を紹介する<sup>14-17)</sup>。

#### 3.1 バンド強磁性モデルから見た鉄の Bain 歪エネルギー：磁性の影響

鉄や鉄基合金は、最も歴史の長い構造材料であり、産業上も重要な地位を占める金属材料であるが、ミクロな物理的観点からは、相安定性や格子力学安定性に対して未解明な部分が多い物質系でもある。これは、主に、Fe 元素の固体相におけるスピン構造の複雑さに由来している。特にやっかいなのが fcc 格子近傍の安定性で、その原子体積に依存して、非磁性 (non-magnetic: NM)、強磁性 (ferromagnetic: FM)、反強磁性 (anti ferromagnetic: AF) やスピンスパイラル (spin-spiral: SS) のような不整合磁性状態 (non-collinear: NC) が、数 mRy/atom (1Ry=13.6eV) 程度のエネルギー差で混在あるいは縮退する物質系であることが知られている<sup>39)</sup>。

ただし、強磁性 (FM) 及び非磁性状態 (NM) における bcc-fcc の格子力学的な相反性 (2.2 節参照) については、密度汎関数法 (Density Functional Theory: DFT) の枠組みでのフォノン分散曲線の解析から確かめられている<sup>40,41)</sup>。Hsueh 等は、bcc-Fe に対して、磁気モーメントを固定した第一原理計算 (fixed-spin-moment calculations) を行い、磁気モーメントが  $\mu=2.2$  程度の FM 状態では格子力学安定性を有す

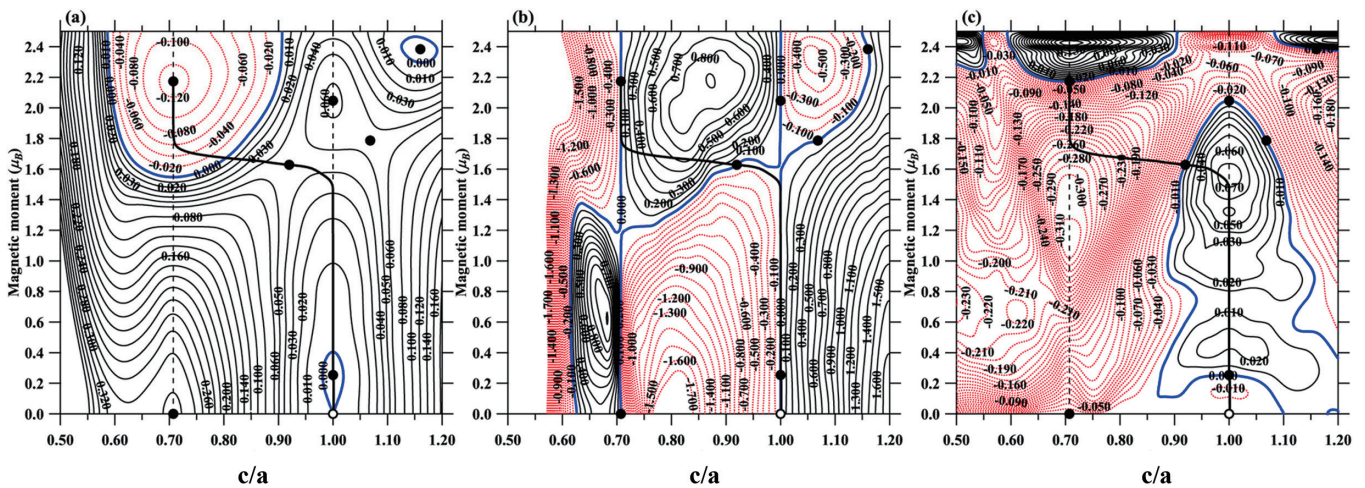


図 12 固定磁気モーメント計算による鉄系の Bain 変形エネルギー及びその微分場の二次元等高線マップ

Two dimensional contour plots of (a) Total energy surface  $E(\mu, c/a)$  (in eV/atom), the energetic field surfaces for (b)  $(\partial E / \partial(c/a))\mu$ , and (c)  $(\partial E / \partial\mu)_{c/a}$  as a function of magnetic moment ( $\mu$ ) and Bain-path shear parameter ( $c/a$ ) along with the atomic volume optimization

The energy contour lines in (a) are labeled relative to the total energy for NM-fcc with the GGA equilibrium atomic volume ( $V_{EO}^{NM-fcc} = 10.15 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ ). The zero line in each contour is drawn by the thick blue line. The red dotted lines and the black solid ones indicate the negative and positive values, respectively. The black circles show the configurations becoming the local minimum and/or the saddle points in the energy map of (a), which satisfy the condition of  $(\partial E / \partial(c/a))\mu = (\partial E / \partial\mu)_{c/a} = 0$ . The thick solid line depicted in each contour is the hypothetical reaction coordinate (RC), which has been numerically searched by the steepest-descent method from the saddle point of  $(\mu, c/a) = (1.63, 0.92)$ . For reference, the bcc and fcc configurations are shown by the vertical broken lines ( $c/a = 1/\sqrt{2}$  and 1) and the location of NM-fcc is denoted by the open circle.

るが、NM 状態に近い所では弾性不安定性 ( $\Gamma$  点近傍に複素周波数) が現れることを報告している<sup>40)</sup>。一方、fcc-Fe に対しては、Zhang が同様な理論解析から、bcc 格子とは相反するように NM 状態近傍では格子力学安定性を有するが、 $\mu = 2.0$  程度の FM 状態では弾性不安定性 ( $\Gamma$  点近傍に複素周波数) が現れることを指摘している<sup>41)</sup>。

彼らが指摘している格子力学不安定性は<sup>40, 41)</sup>、Fe 系の Bain 変形のエネルギーマップを固定磁気モーメント計算で導出することにより、視覚的に理解することができる。その様子を、図 12 に示す。図 12(a) は、磁気モーメントを非磁性状態 ( $\mu = 0$ ) から強磁性状態 ( $\mu = 2.5$ ) まで変化させた時の、Bain 変形のエネルギー曲面を示したものである (eV/atom 単位: NM-fccFe (○) をエネルギー基準にとっている)。強磁性状態では磁気体積効果 (magnetovolume effect) が凝集物性にも大きな影響を与えるため、本解析では、Bain パス変数 ( $c/a$ ) を固定して原子体積を最適化するテクニックを利用して、全エネルギーマップを導出している (50 × 50 点計算)。また、多体電子相関には、GGA (Generalized Gradient Approximation) を利用している。図 12 内の縦破線で示す  $c/a = 1/\sqrt{2}$  が bcc 構造、and  $c/a = 1$  が fcc 構造に対応する。図 12(b) 及び(c) は、それぞれ、Bain 変形変数 ( $c/a$ ) 及び磁気モーメント ( $\mu$ ) に対する全エネルギー  $E$  の微分場マップとなる ( $(b) (\partial E / \partial(c/a))\mu$ , (c)  $(\partial E / \partial\mu)_{c/a}$ )。それぞれの等高線マップに対し、赤線は負値、黒線は正值、青太線はゼロ値を示す。また、図内の●は、 $(\partial E / \partial(c/a))\mu = (\partial E / \partial\mu)_{c/a} = 0$  の条件を満たし、エネルギー極小値もしくは極大値 (鞍点) とな

る点となる。本理論解析の枠組みの基底状態は、図 12(a) の左上方に位置する●点の  $(\mu, c/a) = (2.2, 1/\sqrt{2})$  に位置する強磁性 bcc である<sup>42)</sup>。

図 12(b) に注目すると、bcc 及び fcc の磁気モーメントに対する弾性不安定性領域が明瞭に分かる。bcc ( $c/a = 1/\sqrt{2}$ ) では、 $\mu < 1.2$  の低スピン領域で、図 7 (右図) に対応する Bain 曲線が上に凸となる弾性不安定性 ( $C'$  不安定性: 2.2 節参照) が現れている。一方、fcc ( $c/a = 1$ ) では、 $\mu > 1.6$  の高スピン領域で弾性不安定性が現れることになる。これらの結果は、上述のフォノン分散からの格子力学不安定性解析<sup>40, 41)</sup> を完全に支持する。著者たちの予備計算では、高スピン側にもどうやら弾性不安定性の閾値があるようで、bcc は ( $\mu < 1.2, \mu > 4.0$ )、fcc は ( $1.6 < \mu < 3.5$ ) の領域で弾性不安定性が現れる。

磁気モーメントが  $1.2 < \mu < 1.6$  の領域は物理的に興味深く、bcc 及び fcc が共にエネルギー的に浅い極小値をとり (格子力学安定性を両相が有する、図 13(a):  $\mu = 1.4$  参照)、両者間のエネルギー障壁がほとんど消滅してしまう領域となる。スピン分極を制御しなくてはいけなさそうな鉄系では実現が困難であるかもしれないが、塑性変形が転位運動によらない特異な変形モードを示すチタン合金系のゴムメタルは、このような bcc-最密構造 (fcc や hcp) の格子力学的な相反性が崩れる領域 (Ti 系では bcc と hcp の組成境界近傍) で探索が行われた材料系である<sup>43, 44)</sup>。

図 12 のそれぞれのマップに表示した黒太線は、鞍点となる  $\varphi = (\mu, c/a) = (1.63, 0.92)$  を出発点とし、勾配  $\nabla\varphi$  を利用



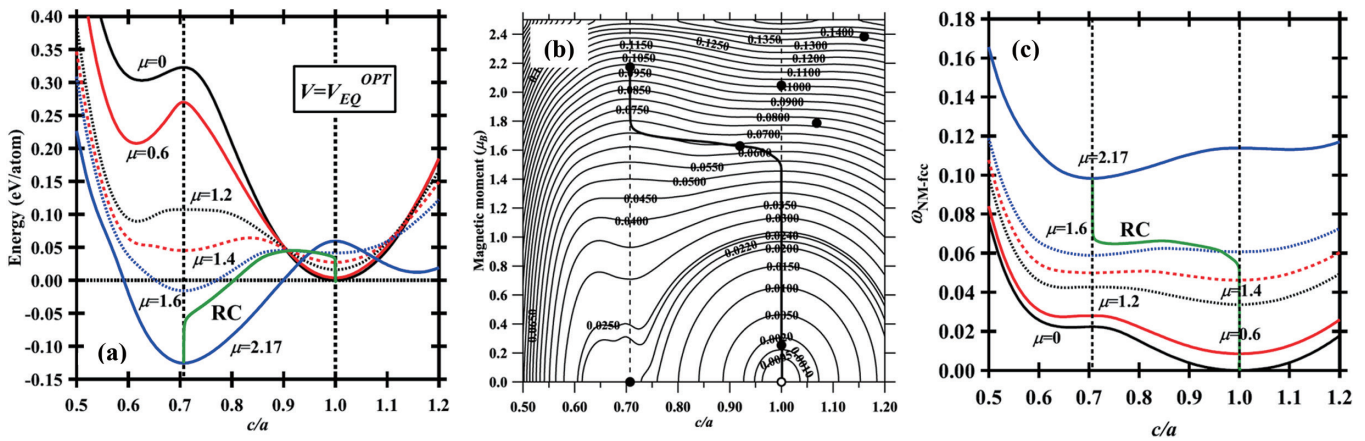


図13 (a) 図12(a)におけるいくつかの $\mu = \text{const.}$ の断面曲線, (b) 磁気モーメント ( $\mu$ ) と Bain 歪変数 ( $c/a$ ) に対する原子体積曲面 ( $\omega_{NM-fcc}(\mu, c/a)$ : 非磁性 fcc の原子体積を基準にした体積膨張率), (c) (b) の  $\mu = \text{const.}$  の断面曲線 (a) と (c) 内の緑線は仮想反応経路 (RC)

(a) Calculated total energies as function of  $c/a$  for the systems with the optimized atomic volume projected on the lines of  $\mu = \text{const.}$  in Fig. 12(a). Energy is measured from the total energy for the equilibrium NM-bcc with  $V = V_{EQ}^{NM-fcc}$ .  
 (b) Optimized volume surface ( $\omega_{NM-fcc}(\mu, c/a)$ ) as a function of magnetic moment ( $\mu$ ) and Bain-path shear parameter ( $c/a$ ). The atomic volume is plotted by the increment ratio based on the volume for the equilibrium NM-fcc state.  
 (c) Atomic volume curves as a function of  $c/a$  projected on the lines of  $\mu = \text{const.}$  in (b). The thick green lines depicted in (a) and (c) are the hypothetical reaction coordinates (RC).

して最急降下法 (steepest descent method) によって, fcc  $\rightarrow$  bcc 間の仮想的な反応座標 (RC: reaction coordinate) を求めたものである。“仮想的な”の意味は, 磁気モーメント ( $\mu$ ) 及び Bain 歪変数 ( $c/a$ ) の物理的な緩和速度が恐らく異なるため, 実際の反応系ではこの経路を通らない可能性もあるからである。図13(a)には, 図12(a)におけるいくつかの  $\mu = \text{const.}$  の断面曲線を示した。参考までに, 上述の手続きで得られる RC の経路も示している。

この解析の枠組みで得られる fcc  $\rightarrow$  bcc の RC のエネルギー障壁は約 50 meV/atom であり, bcc  $\rightarrow$  fcc のそれは約 180 meV/atom 程度となる。図13(a)からも, 磁気モーメントの増大につれて, fcc 格子がエネルギー的に不安定になり, bcc 格子のエネルギー的安定性が顕在化する様子が見て取れる。また, 磁気モーメントの小さい所では, bcc 格子近傍のエネルギー曲線が上に凸となる弾性不安定性 (Born instability) が現れ, 逆に磁気モーメントの大きい所では fcc 格子近傍に弾性不安定性が現れることが分かるだろう。このように, 鉄あるいは鉄基合金では, bcc-fcc 格子間の熱力学的安定性や弾性不安定性に関しては, 磁性相互作用が本質的役割を担う。

図13(b)及び(c)は, 磁気モーメント ( $\mu$ ) の増大に伴う磁気体積効果の振る舞いを示したものである。 $\omega_{NM-fcc}$  は, 非磁性 fcc の原子体積を基準にした体積膨張率を示す。磁気体積効果とは, 磁性体の磁気的性質とその体積が相互作用を及ぼし合いながら変化する現象を指し, 非磁性 fcc  $\rightarrow$  強磁性 bcc の転移でおよそ 10% 程度の体積膨張を示すことになる。本枠組みでは, いわゆるバンド強磁性理論である Stoner モデル<sup>45)</sup> を考察の前提としているが, 上述の手続きで得られる RC における fcc  $\rightarrow$  bcc 反応は, 局所磁場変化等

による強磁性化で fcc の格子力学不安定性が促され, 格子力学安定性を有する強磁性 bcc に転移するという描像が得られる。

Stoner モデルの枠組みでは, 上述の Bain パスにおける格子力学不安定性発現の要因を, 歪摂動による電子構造の変化から考察することが可能となる。図14に, 格子力学安定性, 不安定性が現れる磁気モーメントを有する bcc ((a)  $\mu = 1.00$ : 不安定, (b)  $\mu = 1.40$ : 安定) 及び fcc ((c)  $\mu = 1.40$ : 安定, (d)  $\mu = 1.85$ : 不安定) に対して, 微小な Bain 歪摂動を付加した場合の Fermi レベル近傍の電子構造変化の例を示す (左図: Majority spin, 右図: Minority spin)。黒線が歪摂動のない場合, カラーの線が微小な Bain 歪摂動を与えた場合のバンド分散となる。図14(a)及び(d)のように, 歪摂動に対してフェルミ面の形状が大きく変化してしまうような系では格子力学不安定性が顕在化し, 図14(b)及び(c)のように, 歪摂動に対してフェルミ面の形状が不敏感な場合は格子力学安定性を有するという解釈ができそうである。

本節の最後に, 純鉄の高温で見られる  $\delta$ -bcc 相の格子力学安定性について簡単に触れておく。非磁性 ( $\mu = 0$ ) の bcc は, 上述のように弾性不安定性を有してしまうので, キュリー点を越えた高温で熱力学安定相として現れる  $\delta$ -bcc をバンド非磁性相として取扱ってしまうのは, 物理的にまずいのではないかという問題である。Stoner モデルの記述限界を超える重要な自由度に磁気スピンの空間揺らぎ (specific spin configuration) がある。近年, 常磁性状態 (paramagnetic states) を記述するために, スピン空間揺らぎを近似的に取り扱う方法がいくつか開発され, 常磁性 bcc では Bain パスエネルギーに弾性不安定性が現れない場合があり<sup>46)</sup>, 有限

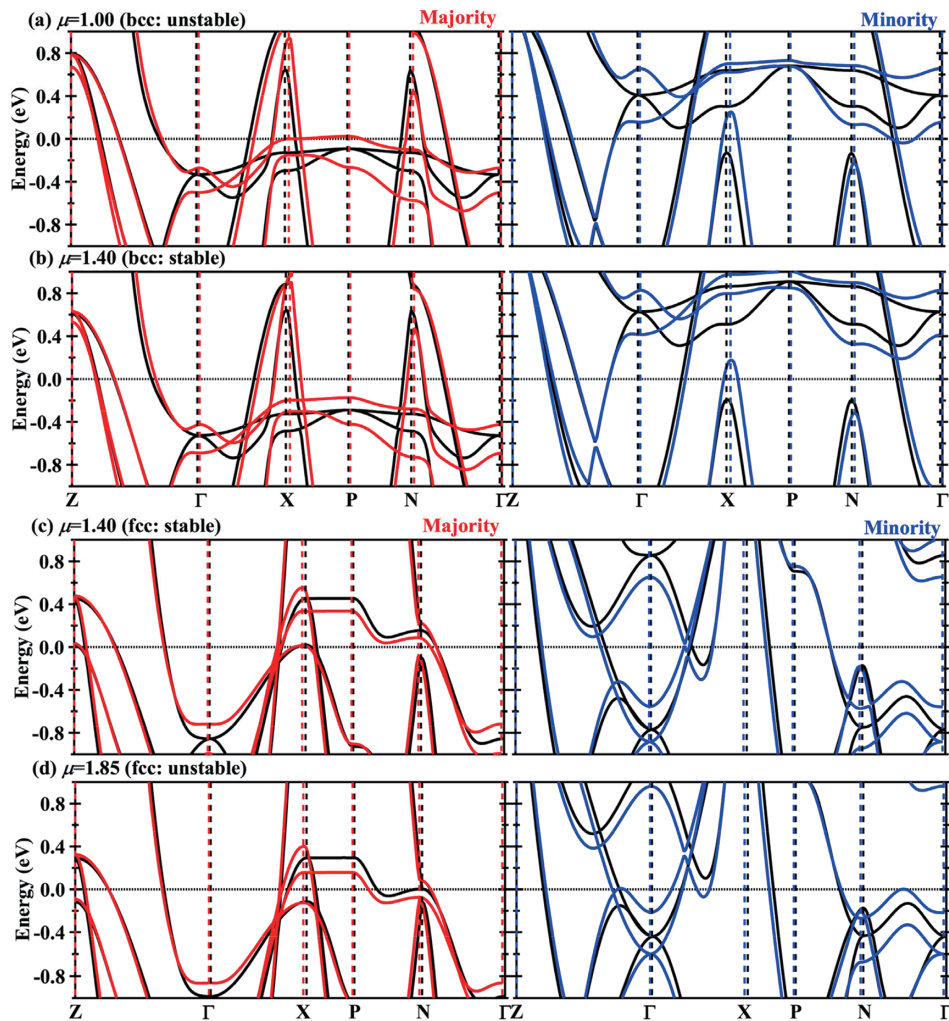


図 14 Bain 歪摂動による Fermi レベル近傍の電子構造の変化

Electronic band structure response around the Fermi level perturbed by the small Bain-path distortion

We show the responses for (a)  $\mu=1.00$  in bcc with the lattice-dynamical instability, (b)  $\mu=1.40$  in bcc with the stability, (c)  $\mu=1.40$  in fcc with the stability, and (d)  $\mu=1.85$  in fcc with the instability

The left and right panels show the band dispersions in majority and minority spin states, respectively. The black and color lines depicted in each panel indicate the electronic structure unperturbed and perturbed by the small Bain-path distortion, respectively.

温度 ( $T=900^{\circ}\text{C}$ ) の常磁性 bcc のフォノン分散でもフォノン不安定性が現れないことが確かめられている<sup>47)</sup>。

### 3.2 Bain パスエネルギーとマルテンサイト変態過程の弾性物性その場測定

鋼の相変態温度に対する元素組成の依存性については、研究の歴史も永く様々な経験式が提出されている。例えば、マルテンサイト変態開始温度に関するものとしては、下記のようなものがよく知られる<sup>48)</sup>。

$$M_s(\text{K, at\%}) = 818 - 71\text{C} + \text{A1} + 7\text{Co} - 14\text{Cr} - 15\text{Cu} - 23\text{Mn} - 8\text{Mo} - 6\text{Nb} - 13\text{Ni} - 4\text{Si} + 3\text{Ti} - 4\text{V} + 0\text{W} \quad (6)$$

上式は、熱力学的にはオーステナイト相 (fcc 相) の低温側の相安定性を示す指標となるものであるが、変態温度に対する元素の重み係数や±符号についての原子レベルの物理的な意味や機構についてはほとんど分かっていない。前節で述べたように、鉄基合金では、高温で格子力学安定性を

有する fcc 状態が、低温化に伴う磁気相互作用によって bcc 状態の格子力学不安定性が消滅し、ある温度で相変態に至るものであろうことが定性的には予想される。しかしながら、これまでこのような格子歪エネルギー論の観点から、鋼のマルテンサイト変態過程の実験的考察を行おうとする研究の試みは少なかったように思われる。

図 15 に、非磁性 Fe(NM-Fe) における Bain パスエネルギー曲線に対する不純物の効果 ((a) 炭素<sup>17)</sup>, (b) アルミニウム) を示す (計算方法は文献 17) を参照)。炭素濃度の増加につれて、bcc のエネルギー的な不安定性は単調に増大し (図 15(a)), アルミニウムでは bcc のエネルギー的な不安定性が単調に減少していく様子 (図 15(b)) が見て取れる。図 15 (c) には、bcc と fcc の全エネルギー差 ( $\Delta E \equiv E_{\text{NM-bcc}} - E_{\text{NM-fcc}}$ ) の不純物濃度依存性を示した。炭素元素は bcc に対する fcc 構造の相対的安定性を高め、逆にアルミニウムは fcc の相対的安定性を低下させる元素である様子がうかがえる。

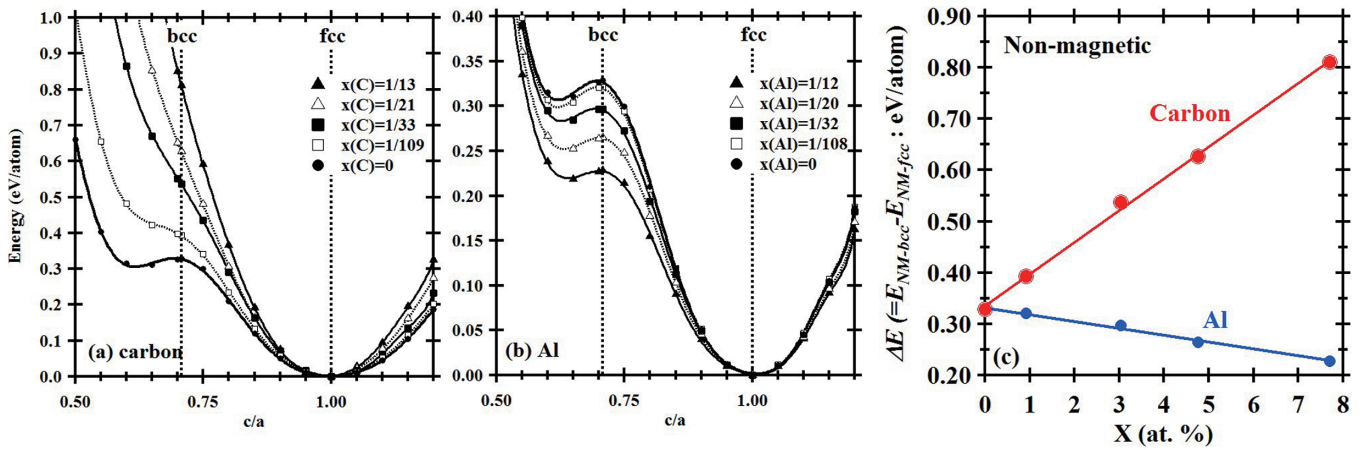


図 15 非磁性 Fe の Bain パスエネルギー曲線に対する不純物の効果 ((a) 炭素<sup>17)</sup>, (b) アルミニウム), (c) bcc と fcc の全エネルギー差 ( $\Delta E \equiv E_{NM-bcc} - E_{NM-fcc}$ ) の不純物濃度依存性  
炭素は fcc の相対的安定性を高め、逆にアルミニウムは fcc の相対的安定性を低下させる。

Impurity effects of (a) carbon<sup>17)</sup> and (b) aluminum on the Bain-path energy curves in non-magnetic Fe (NM-Fe), (c) Structural energy difference between NM-bcc and NM-fcc ( $\Delta E \equiv E_{NM-bcc} - E_{NM-fcc}$ ) as a function of impurity contents

The Energetic stability of fcc is monotonously increased and decreased with the contents of carbon and aluminum, respectively, which qualitatively agree with the physical meaning for the plus-minus sign of the coefficients of C and Al in Eq. (6).

さらにこの効果は、それぞれの濃度に対して線形的に効くことが垣間見える。オーステナイト相 (fcc 相) の低温側の相安定性を示す指標となる式(5)において、炭素やアルミニウムの重み係数や±符号の物理的な意味を定性的には再現する結果となる。

2.2 節で述べたように、Bain 変形のエネルギー曲線には、定量的に剛性率の振る舞いがのる。したがって、変態過程の fcc 格子の剛性率の元素依存性がある場合測定できれば<sup>14)</sup>、オーステナイト相 ( $\gamma$  相) の相安定性の指標となる変態前の当該エネルギー曲線の一端は垣間見ることができると可能性がある。そこで、著者たちは fcc の相対的安定性を顕著に高める炭素元素に着目し、炭素量を変化させた合金鋼を準備し、オーステナイト化後、マルテンサイト変態するまでの弾性率を、超音波パルス法を用いて直接その場測定する実験を行った<sup>15-17)</sup>。

実験の詳細は、原著文献<sup>15-17)</sup>に譲り、その概要を図 16 に示す。本実験では、図 16 の上方に示すように、炭素量を変化させた 5 段階の 9Ni 鋼を準備し、850℃でオーステナイト化後、200℃まで 2℃/s、140℃まで 1℃/s の冷却過程での弾性率測定を行った。また、相変態温度 ( $M_s$  点もしくは  $B_s$  点) は、熱膨張測定により決定している。組織学的には、T1 及び T2 はベイナイト、T3-T5 はマルテンサイトであることが確かめられている<sup>49)</sup>。

図 16(a) が、T1、T3 及び T5 の試料に対する 400℃ から相変態温度までの剛性率の変化である。本系のその場測定で観測される弾性物性は、形状記憶合金系のマルテンサイト変態でしばしば観測される格子力学不安定性 (ソフトモードや剛性率軟化) やその予兆的な振る舞い<sup>50,51)</sup>は観測されず、温度低下に対して剛性率は単調に増加する。相変

態温度 ( $M_s$  点あるいは  $B_s$  点) 近辺の剛性率の温度依存性は、むしろ高温側からの外挿直線より高剛性率側に推移し、過剰な剛性率の上昇 (Excess shear modulus) が観測され<sup>15-17)</sup>、低温化に伴うオーステナイト (fcc) の格子力学不安定性を妨げているような振る舞いを示す。

図 16(b) には、炭素濃度に対する変態点の推移と変態点における剛性率の変化を示した。両者には明瞭な逆相関があることが分かる。剛性率が相安定性と相関があるという Bain パスエネルギー論 (図 16(a)) の実験的な検証となる結果である。本系における変態点と剛性率の関係を図 16(c) に示す。両者には強い線形相関が本研究からは観測されている。炭素原子による Bain 変形のエネルギー曲線の曲率変化が、オーステナイト相の低温側の安定性に重要な素過程となっていることが垣間見える結果である。最近の著者達の研究では、炭素元素によるこの剛性率の変化が、マルテンサイト変態過程における緩和過程に影響を及ぼし、マルサイト組織の結晶学的なバリエーション選択側にも影響を与える可能性があることが実験的に示唆されている<sup>49)</sup>。

#### 4. まとめ

本稿では、結晶固体が持つ弾性のような力学物性が、熱力学相安定性に関する物性と、ミクロの観点からどのようにつながるのかを、著者達の理論研究もベースに概説し、これらの理論研究に関連する実験研究として、鋼のマルテンサイト変態過程の弾性物性その場測定に関する研究について紹介した。結晶固体の相変態現象は、当該結晶の格子力学不安定性 (結晶が力学的に不安定となりその構造を保てなくなる現象) に関与することが多いと思われるが、電子論的な複雑性を有する鉄鋼材料を、このような物質科学

Specimen	C (Mass Percent)	Si (Mass Percent)	Mn (Mass Percent)	Ni (Mass Percent)	Fe
T1	0.016	0.25	1.0	9.03	bal.
T2	0.1	0.27	1.0	9.28	bal.
T3	0.2	0.25	1.0	8.98	bal.
T4	0.31	0.26	1.0	9.25	bal.
T5	0.45	0.25	1.0	9.03	bal.

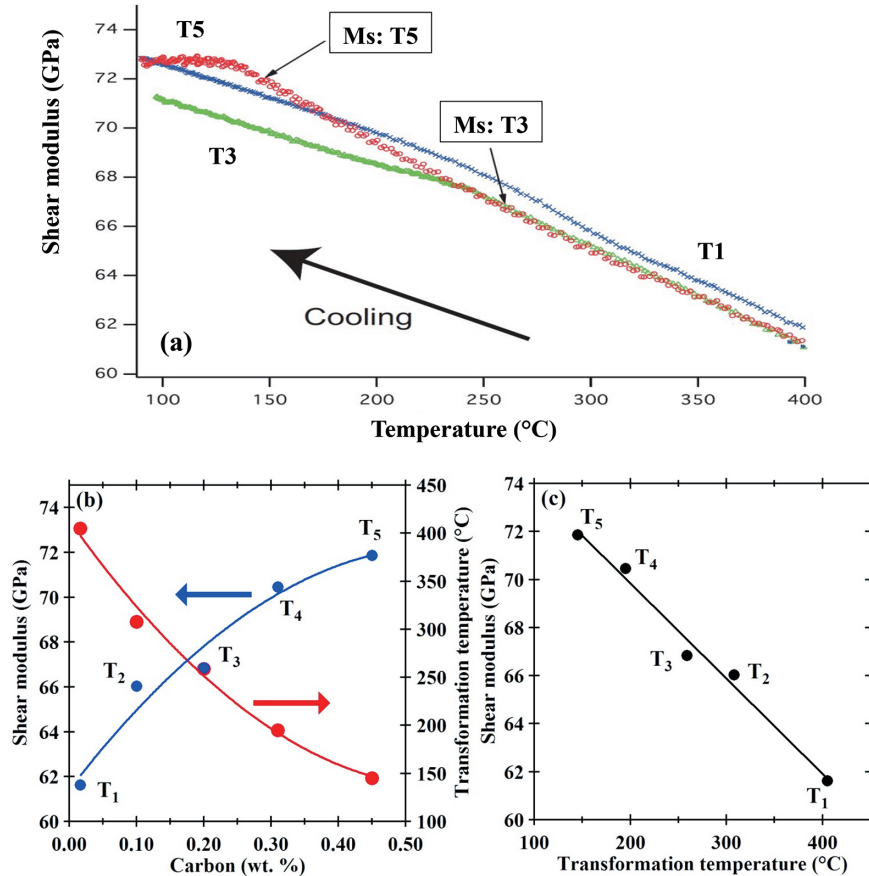


図 16 超音波パルス法による鉄鋼マルテンサイト変態過程の弾性物性その場測定<sup>15-17)</sup>

Top panel shows the chemical composition for each specimen analyzed in the experiments<sup>15-17)</sup>

(a) Shear modulus measured in T1, T3, and T5 steels in the course of cooling cycle<sup>15,16)</sup>

The arrows indicate the locations of transformation temperature measured by dilatation method for T3 and T5.

(b) Shear modulus at the (Martensitic:  $M_s$  and/or Bainitic:  $B_s$ ) transformation temperature (left) and the corresponding transformation temperature (right) as a function of carbon contents<sup>15-17)</sup>

(c) Shear modulus at the  $M_s$  and/or  $B_s$  temperature as a function of corresponding transformation temperature<sup>15-17)</sup>

的な観点から考察する研究はまだ途についたばかりと思われる。

近年、材料物性研究に対しても人工知能、機械学習の有用性が認められつつある。その目的は基本的に大量のデータから本質的な法則を抽出することである。この営みは、実は、これまでの自然科学そのものの営みとも言えなくもない。本稿に述べた研究は、どちらかと言えば固体物理学を頼りにした古典的な人間データマイニングの色彩が強いアプローチ法であった。もうしばらくは、両者が相補的な役割を演じていくことになるのであろうが、エネルギー論に基づく計算材料科学研究は、一見異なる概念に見える現象や物理を、しばしば合理的に結び付けてくれるという大きな興奮がある研究でもある。“素材としての鉄鋼材料

の可能性を極限まで引き出す”ためには、“当該材料を科学的に良く知る”ことがいつの時代でも重要であろう。先端的な実験研究の知見をベースにし、人間とコンピュータの相補性に裏打ちされた計算材料科学が、そこに貢献できることを願いつつ本稿を終わる。

#### 謝辞

本技術論文は、新日鐵住金化学(株)五十嵐正晃博士、富山県工業技術センター山岸英樹博士、大阪大学名誉教授小溝裕一博士との共同研究成果を含んでおり、関係各位に深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) Moriguchi, K., Igarashi, M.: Correlation between Lattice-strain Energetics and Melting Properties: Molecular Dynamics and Lattice Dynamics Using EAM Models of Al. *Phys. Rev. B*. 74, 024111 (2006)
- 2) 森口晃治, 五十嵐正晃: 金属材料の相転移性と格子歪エネルギー. *スマートプロセス学会誌*. 2 (3), 102 (2013)
- 3) Raabe, D.: *Computational Materials Science*. Weinheim, Wiley-VCH, 1998
- 4) Provatas, N., Elder, K.: *Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering*. Berlin, Wiley-VCH, 2010
- 5) 小薄孝裕, 森口晃治, 小川和博: マルチフェーズフィールド法を用いたオーステナイト系ステンレス鋼凝固組織形態の予測. *溶接学会全国大会講演概要*. 2009s, 316 (2009)
- 6) 小薄孝裕, 森口晃治, 関彰, 平田弘征, 小川和博: フェーズフィールド法を用いたCr系炭化物の晶出を伴う高P添加溶接金属の凝固割れ防止機構の解明. *溶接学会全国大会講演概要*. 2012s, 114 (2012)
- 7) Kaido, H., Moriguchi, K.: Simulation Studies on Cottrell Locking Using Phase-field Method. *Proceedings Book of the 3rd International Symposium on Steel Science. ISSS-2012, 2012*, p. 187
- 8) 諏訪嘉宏: Phase-field 法による粒成長シミュレーション. *新日鉄技報*. (392), 19 (2012)
- 9) 関彰, 澤田正美, 森口晃治, 白井善久: フェーズフィールド法によるチタンおよびステンレス鋼の結晶粒成長シミュレーション. *新日鉄住金技報*. (396), 43 (2013)
- 10) 諏訪嘉宏: サブグレイン成長モデルとフェーズフィールド法を組み合わせた再結晶挙動予測. *新日鉄住金技報*. (404), 18 (2016)
- 11) Lindemann, F.: *Z. Phys.* 11, 609-612 (1910)
- 12) Born, M.: *J. Chem. Phys.* 7, 591-603 (1939)
- 13) Ostwald, W.: *Z. Phys. Chem.* 22, 289-330 (1897)
- 14) Terasaki, H., Yamagishi, H., Moriguchi, K., Tomio, Y., Komizo, Y.: Experimental Determination of Elastic Modulus during Martensitic Transformation of Low Transformation Temperature Steel. *ISIJ International*. 51, 1566-1568 (2011)
- 15) Terasaki, H., Yamagishi, H., Moriguchi, K., Tomio, Y., Komizo, Y.: Correlation between the Thermodynamic Stability of Austenite and the Shear Modulus of Polycrystalline Steel Alloy. *Journal of Applied Physics*. 111, 093523 (2012)
- 16) Terasaki, H., Yamagishi, H., Moriguchi, K., Tomio, Y., Komizo, Y.: Erratum: Correlation between the Thermodynamic Stability of Austenite and the Shear Modulus of Polycrystalline Steel Alloy. *J. Appl. Phys.* 111, 093523 (2012); *Journal of Applied Physics*. 112, 079901 (2012)
- 17) 寺崎秀紀, 森口晃治, 山岸英樹, 小溝裕一, 富尾悠索: 鉄鋼マルテンサイト変態に関する過剰剛性率に関する研究. *スマートプロセス学会誌*. 2, 128 (2013)
- 18) Fine, M.E., Brown, L.D., Marcus, H.L.: *Scr. Metall.* 18, 951-956 (1984)
- 19) Andersen, O.K., Madsen, J., Poulsen, U.K., Jepsen, O., Kollár, J.: *Physica B+C*. 86-88, 249-256 (1977)
- 20) Mehl, M.J., Aguayo, A., Boyer, L.L., de Coss, R.: *Phys. Rev. B*. 70, 014105 (2004)
- 21) Grimvall, G., Magyari-Küpe, B., Ozoliņš, V., Persson, K.: *Rev. Mod. Phys.* 84, 945-986 (2012)
- 22) Jin, Z.H., Gumbsch, P., Lu, K., Ma, E.: *Phys. Rev. Lett.* 87, 055703 (2001)
- 23) Wills, J.M., Eriksson, O., Soderlind, P., Boring, A.M.: *Phys. Rev. Lett.* 68, 2802-2805 (1992)
- 24) Mehl, M.J., Boyer, L.L.: *Phys. Rev. B*. 43, 9498-9502 (1991)
- 25) Bain, E.C.: *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* 70, 25-35 (1924)
- 26) Kittel, C.: *キッテル固体物理学入門*. 第8版. 丸善, 2005
- 27) 森戸茂一: ラスマルテンサイトの階層組織におよぼす固溶元素の影響. *スマートプロセス学会誌*. 2, 110 (2013)
- 28) Cayron, C.: One-step Model of the Face-centred-cubic to Body-centred-cubic Martensitic Transformation. *Acta Cryst.* A69, 498-509 (2013)
- 29) Cayron, C.: Continuous Atomic Displacements and Lattice Distortion during fcc-bcc Martensitic Transformation. *Acta Materialia*. 96, 189-202 (2015)
- 30) Boyer, L.L.: *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* 45, FC29 (1989)
- 31) Mehl, M.J., Aguayo, A., Boyer, L.L., de Coss, R.: *Phys. Rev. B*. 70, 014105 (2004)
- 32) de Waal, B.W.V.: *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* 46, FC17 (1990)
- 33) Mishin, Y., Farkas, D., Mehl, M.J., Papaconstantopoulos, D.A.: *Phys. Rev. B*. 59, 3393-3407 (1998)
- 34) Vitek, V.: *Cryst. Lattice Defects*. 5, 1-34 (1974)
- 35) Rice, J.R.: *J. Mech. Phys. Solids*. 40, 239-271 (1992)
- 36) Nelson, D.R., Halperin, B.I.: *Phys. Rev. B*. 19, 2457 (1979)
- 37) Dash, J.G.: *Rev. Mod. Phys.* 71, 1737-1743 (1999)
- 38) Burakovsky, L., Preston, D.L., Silbar, R.R.: *Phys. Rev. B*. 61, 15011 (2000)
- 39) Tsetseris, L.: *Phys. Rev. B*. 72, 012411 (2005)
- 40) Hsueh, H.C., Crain, J., Guo, G.Y., Chen, H.Y., Lee, C.C., Chang, K.P., Shih, H.L.: *Phys. Rev. B*. 66, 052420 (2002)
- 41) Zhang, W.: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 323, 2206-2209 (2011)
- 42) Leung, T.C., Chan, C.T., Harmon, B.N.: *Phys. Rev. B*. 44, 2923 (1991)
- 43) Saito, T., Furuta, T., Hwang, J.H., Kuramoto, S., Nishino, K., Suzuki, N., Chen, R., Yamada, A., Ito, K., Seno, Y., Nonaka, T., Ikehata, H., Nagasako, N., Iwamoto, C., Ikuhara, Y., Sakuma, T.: *Science*. 300, 464 (2003)

- 44) 古田忠彦 ほか：日本金属学会誌. 70, 579 (2006)
- 45) Ashcroft, N.W., Mermin, N.D.: Solid State Physics. Philadelphia, Saunders College, 1987
- 46) Okatov, S.V., Kuznetsov, A.R., Gornostyrev, Y.N., Urtsev, V.N., Katsnelson, M.I.: Phy. Rev. B. 79, 094111 (2009)
- 47) Kürmann, F., Dick, A., Grabowski, B., Hickel, T., Neugebauer, J.: Phys. Rev. B. 85, 125104 (2012)
- 48) Palumbo, M.: Calphad 32, 693-708 (2008)
- 49) Terasaki, H., Moriguchi, K., Tomio, Y., Yamagishi, H., Morito, S.: Metall. and Mat. Trans. A. 48, 5761 (2017)
- 50) Wuttig, M., Liu, L., Tsuchiya, K., James, R.D.: Journal of Applied Physics. 87, 4707 (2000)
- 51) Xiao, F., Fukuda, T., Kakeshita, T.: Acta Materialia. 61, 4044-4052 (2013)



森口晃治 Koji MORIGUCHI  
先端技術研究所 数理科学研究部  
上席主幹研究員 博士(工学)  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



富尾悠索 Yusaku TOMIO  
和歌山製鉄所 カスタマー技術部  
主幹研究員 博士(工学)



寺崎秀紀 Hidenori TERASAKI  
熊本大学 工学部  
教授 博士(工学)