Osaka University Knowledge Archive

Title	マルテンサイト変態の時間依存性
Author(s)	掛下, 知行; 佐分利, 敏雄
Citation	大阪大学低温センターだより. 1996, 93, p. 11-16
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10094
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

マルテンサイト変態の時間依存性
(Time-dependent Nature of Martensitic Transformation)

工学部　掛下知行、佐分利敏雄（内線7484）
E-mail: kakesita @ mat.eng.osaka-u.ac.jp
saburi @ mat.eng.osaka-u.ac.jp

1．はじめに

いくつかの金属・合金およびセラミックスで見られる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一次の構造相転移”である（以下、マルテンサイトをMと略する)。M変態は固相における一次相転移の物理を明確に出来る現象として、多くの金属学者はもちろんのこと物理学者や数学者などにより今日盛んに研究が行われている。また、Mが構造材料である鋼中で初めて見いだされたことからもわかるように、工業的にも非常に重要な現象として、実用面からも研究の対象となっている。さらに、最近では、機能性として注目を集めている形状記憶効果や擬弾性がM変態との密接な関連において出現することが明かとなり、それらを利用した材料の一部は実用されている。ところで、M変態に関する数多くの研究結果を考慮すると、M変態の結晶学ならびに組織学はほぼ明確にされていると思われる。しかしながら、M変態の核生成・成長に関する基本的な問題、すなわちM変態の平衡および非平衡熱力学ならびに電子論を含む変態の起源に関する問題は、M変態がおそらく非線形性の強い一次相転移のため、多くの研究がなされているにもかかわらず依然未解決のままである。この問題は一次相転移の物理を明確にするという意味で極めて重要であり、単にM変態に限る問題ではないと考えられる。そこで本稿では、M変態の核生成・成長と密接に関連すると考えられるkineticsの問題に関して最近筆者らが行っている研究を紹介する。

2．M変態の時間依存性

M変態をkineticsの観点から分類すると、非等温変態と等温変態の２種類に分けられる。前者は、明確な構造相転移点Msを持ちかつその温度でM変態が瞬時に起きるのに対し、後者は、明確な構造相転移点を持たないが、ある温度である時間（これを潜伏時間と呼ぶ）保持するとM変態が開始する。この両変態について、筆者らが調べたFe-30.3Ni-0.5Mn（at%）の非等温M変態[1]およびFe-24.0Ni-4.0Mn (at%)合金の等温M変態[1]を例に取り、以下に具体的に説明する。

図１(a)に非等温M変態を示すFe-30.3Ni-0.5Mn合金の電気抵抗の温度依存性を示した。この図から、Ms点は、M変態にともなう電気抵抗の急激な減少が瞬時に起きる温度として、この図の矢印で示したように明瞭に求められる。一方、等温M変態を示すFe-24.0Ni-4.0Mn合金の電気抵抗は非等温M変態とは異なり温度とともに減少するのみで上述のような明確なMs点は見られない。しかしながら、ある温度である時間保持するとM変態が開始する。このM変態開始時間と温度の関係を(b)に示した（この図を*TTT*図という。time-temperature-transformation)。特徴的なことは、潜伏時間が153Kで最も短

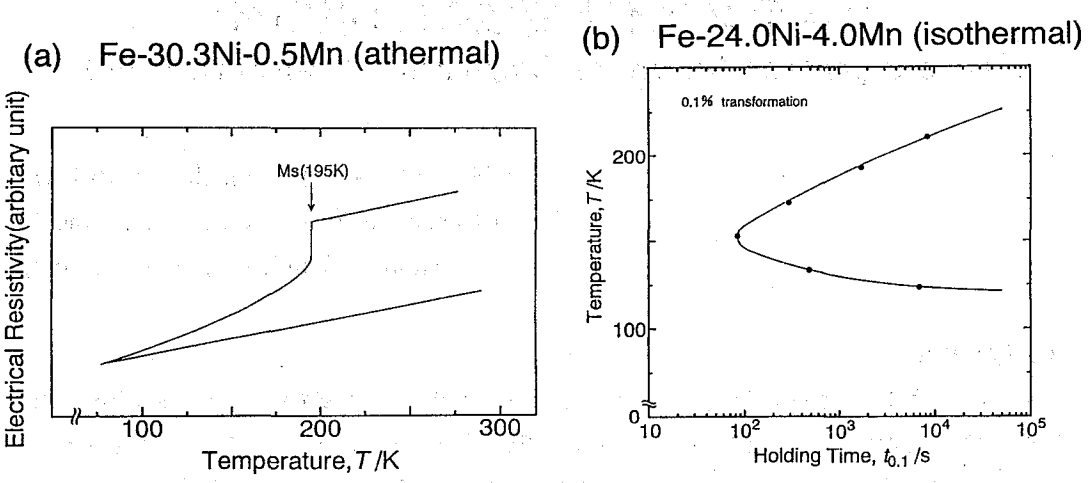

図１　(a)Fe-30.3Ni-0.5Mn合金の電気抵抗の温度依存性.(b)Fe-24.0Ni-4.0Mn合金に生成する等温マルテンサイトの0.1%生成量に対する潜伏時間と保持温度の関係.

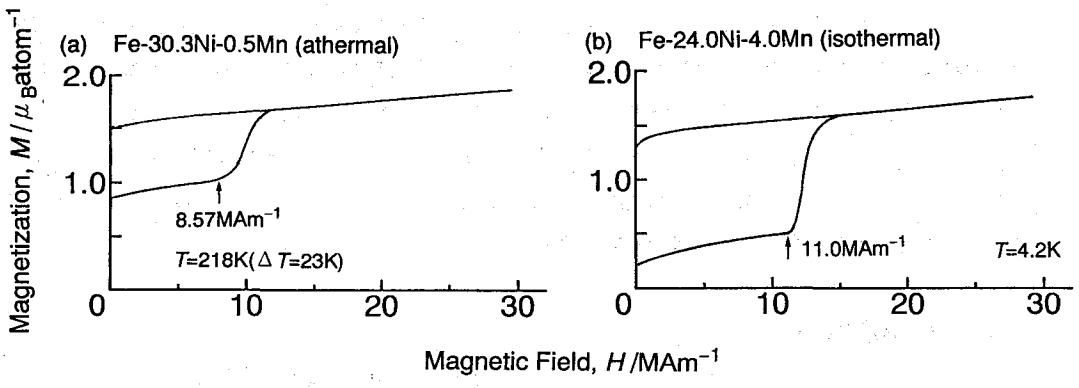

図２　磁化曲線（$M(t)$—$H(t)$）.(a):非等温変態の場合(b):等温変態の場合.

く（この温度をノーズ温度と呼ぶ）それ以上およびそれ以下の温度では長くなり、C曲線を描くことである。この様に等温M変態は非等温M変態と異なり、変態プロセスに時間因子があらわに含まれることである。筆者らは、この時間因子に及ぼす磁場ならびに静水圧の影響を調べた[(1)(2)]。図２(a)(b)に、これら合金に、パルス強磁場を印加して得られた$M(t)$—$H(t)$曲線（磁化曲線）の例を示した。(a)は非等温変態を示す合金、(b)は等温変態を示す合金のものである。(a)から分かるように、磁化曲線上の矢印をつけた磁場でM変態にともなう磁化の急激な増加が瞬時に起きている（変態にともなう磁化変化の時間は約20 μs)。この矢印で示した磁場は温度218KでM変態を誘起するのに必要な磁場すなわち臨界磁場に相当する。この変態挙動は(b)から分かるように等温M変態の場合でも全く同様である

（矢印で示した磁場で瞬時にM変態にともなう磁化の増加が観測される。磁場が印加されていない場合、この温度では24時間以上の等温保持をしてもM変態は観測されない）。この結果は、Ms温度を持たない等温変態が強磁場下ではそれを持つことを示しており、等温変態のプロセスが強磁場下で非等温変態のそれに移行することを示している。

一方、非等温変態を示すFe-31.5Ni-0.5Mn(at%)合金に静水圧を負荷すると[2]、Ms点(146K)は圧力負荷とともに下降し、0.6GPaの圧力負荷では測定温度範囲（50K以上）において認められなかった。ところが、50K以上の温度領域において、0.6GPaの静水圧を負荷して等温保持を行うとマルテンサイト変態がある潜伏時間の後開始した。求めた*TTT*図を図3に示した。この図から、変態はノーズ温度が約87.5Kの等温変態であることが分かる。この結果は、非等温M変態が静水圧下で等温M変態に移行することを示している。

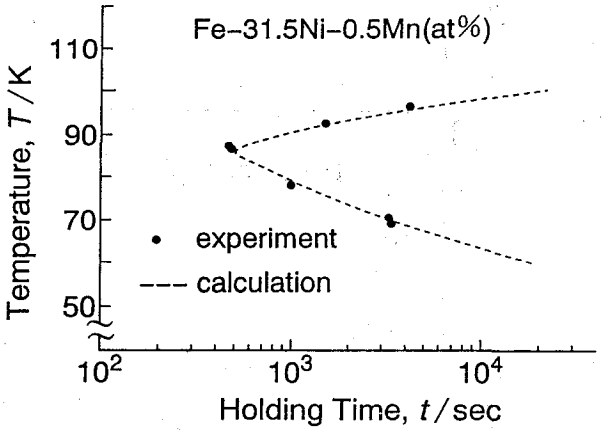

図3　0.6GPaを負荷して得られた潜伏時間と温度の関係.

以上に述べた実験事実は、変態プロセスの起源は両変態とも同じであることを示唆している。したがって、M変態を非等温変態と等温変態に分けることは本質的にはできないと考えられる。そこで以下に筆者らが考えている等温および非等温M変態のプロセスを統一的に解釈する現象論[3]を簡単に紹介する。

3．等温および非等温M変態のプロセスを統一的に解釈する現象論

図4に母相とMの自由エネルギーの温度依存性の模式図を示した。この図でG^pおよびG^mはそれぞれ母相ならびにM相の自由エネルギーを表している。M変態は両相の自由エネルギーが等しくなる温度すなわち熱力学的平衡温度、T_0、で起こるのではなく、それよりさらに過冷された温度Msで起こる。この状況は逆変態においても全く同様である。これはMが母相にできるため母相とMの界面形成ならびに歪などの非化学的エネルギー（ポテンシャルバリアーとも称し、その

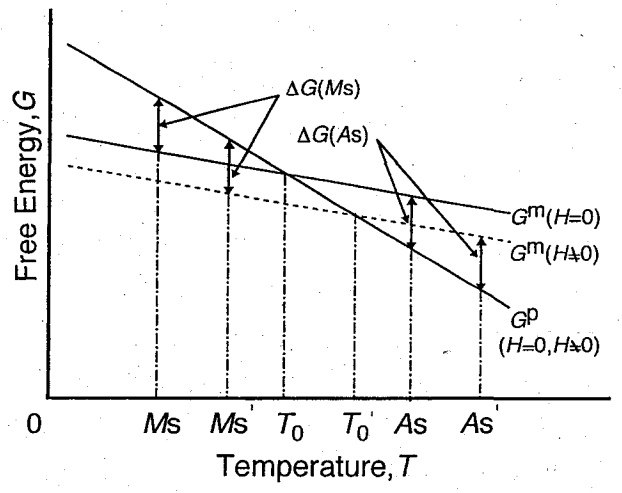

図4　自由エネルギーの温度依存性の模式図

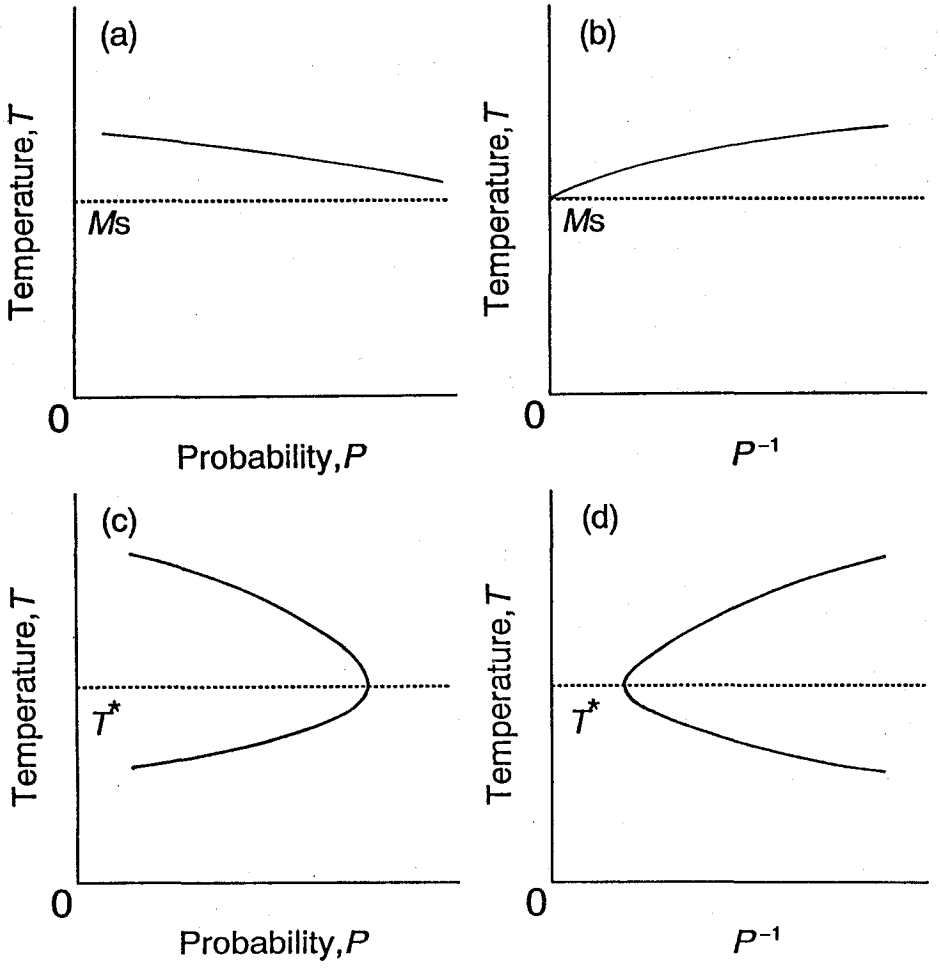

図5　マルテンサイト変態の起きる確率（P）と温度の関係および潜伏時間（P^{-1}）と温度の関係.

大きさをΔとする）の存在に起因すると考えられる。M変態は、粒子（原子、電子）がこのエネルギーを熱活性化により越すことにより起きると仮定する（M変態が起きる確率、Pは$\exp(-\Delta/k_BT)$に比例するとする)。これがM変態の時間依存性の基本となる。すなわち、潜伏時間は粒子がバリアーを越す確率が大きいと短くなると考えられるのでその逆数（P^{-1}）に比例するとして評価することができよう。以上の仮定から、M変態が熱力学的平衡温度で起きないのは、その温度で粒子がバリアーを越す確率が極めて小さいためであり、M変態がMs点で起きるのはその確率が極めて大きくなるためであると解釈できる。これが変態温度Ms点の持つ意味である。また、非等温変態と等温変態の違いは、バリアーを越す確率が極めて高くなる有限温度すなわちMsが存在するか、その確率が極めて低くてMsを持たないかの違いだけである。以上のことを考慮し、等温および非等温変態のプロセスを統一的に解釈する現象論を構築した。その詳細は原論文[3]を参照して頂きたい。この現象論から得られる非等温ならびに等温M変態のTTT図の模式図を図5に示した。(a)は非等温M変態の起こる確率Pの温度依存性を 表したものであり、それは温度の低下と共に単調に増加し、Ms点で最大値を持っている。したがって、潜伏

時間P^{-1}は(b)で示したようにC曲線を描かないことになる。この場合の特徴は、Ms温度より高くかつT_0より低いどの温度でも潜伏時間が存在し、それは温度に依存していることである。これは非等温M変態とされている物質でさえも、Ms温度よりも高い温度で保持すればM変態は開始し得ることを示唆している。事実、非等温M変態を示すFe-31.6Ni（at%）合金[4]をMs温度(177K)より6K高い温度に保持し電気抵抗の時間依存性を調べたところ、図6で示したように約1020sec.でM変態にともなう電気抵抗の急激な減少が観察された。同様な結果が金属Naの相転移においても見いだされている[5]。

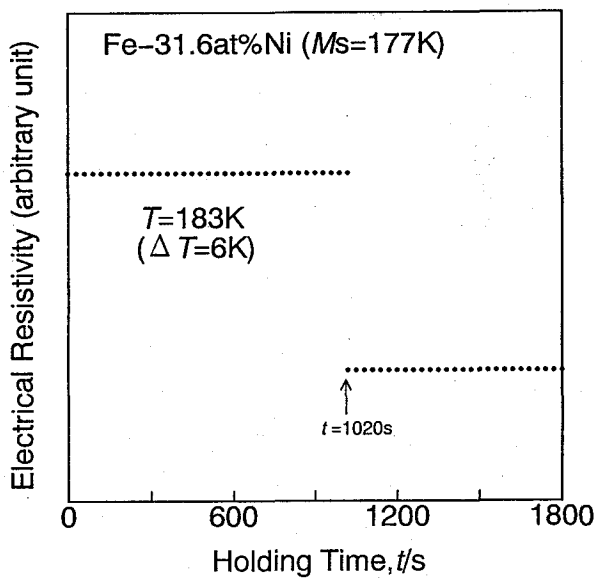

図6　Fe-31.6Ni(at%)合金の電気抵抗の時間依存性.

他方、等温M変態における確率Pは、(c)図に示したように特別な温度T^*（T^*は$dP/dT=d(\Delta/k_BT)/dT=0$の条件を満足し、ノーズ温度に対応する）で最大値を持っている。したがって、P^{-1}は(d)に示したようにTTT図でC曲線を描く。このように構築した現象論は、非等温ならびに等温M変態のプロセスを定性的ではあるが統一的に説明し得る。

またこの現象論は、等温M変態のTTT図に及ぼす定常磁場（臨界磁場以下に磁場を印加する）ならびに静水圧効果についても説明できることが最近の研究[6]で明らかになっている。その結果を図7に示した。合金は等温変態を示すFe-24.0Ni-4.0Mn合金である。▲ならびに■は、それぞれ定常磁場下(3.2MA/m)ならびに静水圧下(0.4GPa)で求めたTTT図の実験値であり、●はそれら外部変数がないときのTTT図の実験値である。この図から分かるように、TTT図はこの理論から再現したもの（図の点線で示した。詳細は論文[6]を参照していただきたい）と同じ挙動をしている。すなわち、静水圧負荷はノーズ温度を上昇させ潜伏時間を長くし、磁場印加は逆にノーズ温度を下降させ潜伏時間を短くする。以上の結果は、提唱した現象論の妥当性を強く支持するものである。しかしながら紹介し

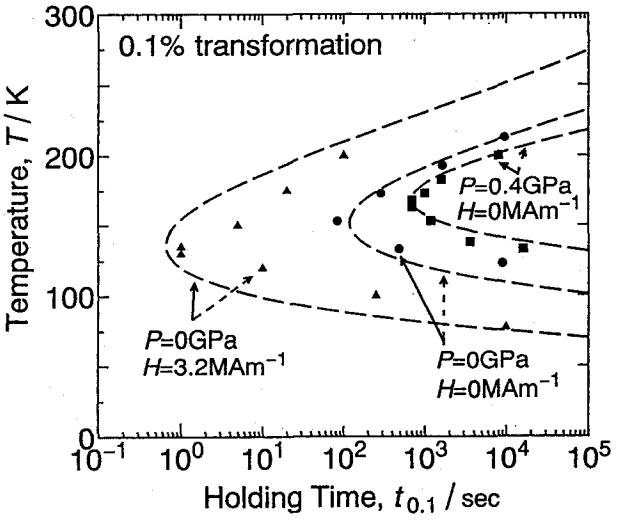

図7　Fe-24.0Ni-4.0Mn合金の磁場および静水圧下でのTTT図.

た時間因子に関する解釈は現象論的なものであり、今後はそれらの問題をもう一歩踏み込んだ解釈、特に電子論的解釈が必要であろう。

謝辞

本解説で紹介した研究を行うにあたって、いろいろと御指導ならびに御助言を賜りました大阪大学名誉教授清水謙一先生（現金沢工業大学教授）に心から御礼申し上げるとともに、いろいろと御支援ならびに御助言を賜りました大阪大学名誉教授伊達宗行先生（現日本原子力研究所東海研究所先端基礎研究センター長）ならびに大阪大学教授遠藤将一先生に厚く御礼申し上げます。

参考文献

(1) T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi and M. Date: Mater. Trans., JIM, 34(1993), 415.

(2) T. Kakeshita, K. Shiba, T. Fukuda, T. Saburi and S. Endo: Mater. Trans., JIM, in preparation.

(3) T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi and M. Date: Mater. Trans., JIM, 34(1993), 423.

(4) 掛下知行、山岸昭雄、遠藤將一：日本金属学会会報　32巻第9号(1993), 591.

(5) H. Abe, K. Ohshima, T. Suzuki, S. Hoshino and K. Kakurai: Phys. Rev. B49, 3739(1994).

(6) T. Kakeshita, T. Yamamoto, K. Shimizu, K. Sugiyama and S. Endo: Mater. Trans., JIM, 36(1995), 1018.