

熱活性化過程としてのマルテンサイト変態

筑波大学 物理工学系 鈴木哲郎

1. はじめに

多くの金属合金において見られるマルテンサイト変態は非拡散構造相変態ではあるが、Perovskite 型結晶の非拡散構造相変態では確認されているソフトフォノン⁽¹⁾は全く認められていない。ソフトフォノン機構以外の非拡散構造相変態機構があるものであろうか。そのような機構がなければならぬ事は、次に述べる Green と Cahn⁽¹⁾による巨視的古典的議論から示すことができる。

2. 古典弾性論による変形エネルギー

マルテンサイト変態の一例として、Fe-Ni合金で見られる面心立方格子から体心立方格子への構造相変態を考えて見る。古くから、冶金学者の間で Bain 変形として知られているように、図1に示すように面心立方格子の中には、始から既に変形した体心立方格子が入っていると見る事が出来る。したがって、格子定数 a_f の面心立方格子から格子定数 a_b の体心立方格子への変換は次のような座標 (x_1, x_2, x_3) をもつ格子点の変位 (u_1, u_2, u_3) で $\varepsilon=1$ とおいた時に達成される。

$$u_i = \varepsilon \alpha_{ij} x_j \quad \alpha_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}a_b}{a_f} - 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{2}a_b}{a_f} - 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{a_b}{a_f} - 1 \end{pmatrix} \quad (1)$$

(1)式は面心立方格子の有限変形を表している。例えば 1cm^3 の結晶試料に対して、(1)式で与えられているような一様な有限変形を行うためには、大まかな評価として Fe-Ni の弾性係数を 10^{11}dyne/cm^2 、(1)式による歪みの大きさを ~ 0.1 として $10^{11} \times (0.1)^2 \text{erg} \sim 0.6 \times 10^{21} \text{ev}$ という莫大な変形エネルギーを必要とする。

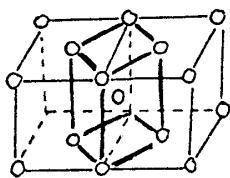


図 1

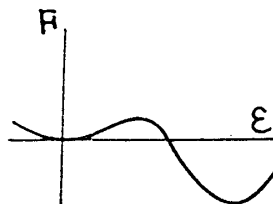


図 2

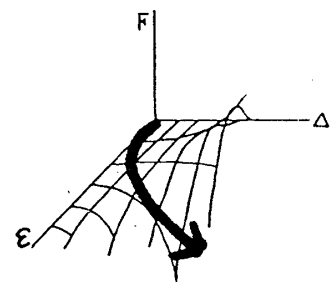


図 3

面心立方格子を体心立方格子に変換するのに、(1)式のように結晶試料全体を一遍に変換せず、変換の空間的ひろがり Δ 、変換の進行度合は ε で指定されるような変位 u_i を考える。

$$u_i = \varepsilon \exp[-(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)/\Delta^2] \alpha_{ij} x_j \quad (2)$$

このように変位が与えられると Lagrange の有限変形歪みを次のように求められる。

$$\eta_{ij} = (1/2) \cdot (\partial u_j / \partial x_i + \partial u_i / \partial x_j + \partial u_k / \partial x_i \cdot \partial u_k / \partial x_j) \quad (3)$$

古典的有形変形弾性論では変形に要するエネルギーは、 C_{ijkl} , C_{ijklmn} , ... を二次、三次... の弾性係数として

$$f = f_0 + 1/2! \cdot C_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + 1/3! \cdot C_{ijklmn} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + \dots \quad (4)$$

で与えられるので、結晶全体を変形させるのに必要なエネルギー F は

$$F = \iiint f dx_1 dx_2 dx_3 \quad (5)$$

で与えられるが、(3)を(4)に入れて η_{ij} を計算して見ると、(5)は次のように、 Δ によらない積分と Δ^3 の積になる。 $F = \Delta^3 \iiint f d\tilde{x}_1 d\tilde{x}_2 d\tilde{x}_3 \quad (\tilde{x}_i = x_i/\Delta) \quad (6)$

F の ε への依存性は複雑であるが、マルテンサイト変態がおこる時には $F(\varepsilon=0) > F(\varepsilon=1)$ でなければならぬ事、一方 $\Delta \rightarrow \infty$ の極限では(2)は結晶試料全体の一樣変形を表していてその場合 F と ε との関係は図2のようにならなければならない事を考えれば、 F は Δ 及び ε の関数として図3のようにならなければならない事が要求される。

図3において、 $\Delta=0, \varepsilon=0$ はマルテンサイト変態の出発点を表し、 $\Delta \rightarrow \infty, \varepsilon=1$ はマルテンサイト変態の終点を表す。図3において、 $\Delta=0, \varepsilon=0$ から出発し、太線で示すような経路をとると、何の変形エネルギー障壁に出会う事なく、面心立方格子から体心立方格子へのマルテンサイト変態が進行して良い事になる。古典的有限変形弾性論を用いて考える限り、ソフトフォノンがなくても面心立方格子から体心立方格子への非拡散構造相変態は何の活性化エネルギーの必要もなくおこって差支えない。

3. 歪み勾配エネルギー

ソフトフォノンによらない非拡散構造相変態は熱活性化エネルギーの必要なく起り得るという結論は、古典的有限変形弾性論を歪み勾配が原子的スケールになるまで拡張適用したために得られた。歪み η_{ij} が原子的スケールで変化する場合には(5)式に歪み勾配による変形エネルギー項 $\propto (\text{grad} \eta)^2$ を付け加えて、(5)式の代りに

$$F = \iiint \{ f + \chi (\text{grad} \eta)^2 \} dx_1 dx_2 dx_3 \quad (7)$$

を用いなければならない。歪み勾配エネルギー項を付け加えると、 F の Δ と ε への依存性は図4のようになり、 $\Delta=0, \varepsilon=0$ から出発し $\Delta \rightarrow \infty, \varepsilon=1$ に至る経路に有限な障壁が現れる。即ち、ソフトフォノンによらない非拡散構造相変態に対して、熱活性化エネルギーが要求される。熱活性化エネルギーの正確な値は歪み勾配エネルギー係数 χ の値に依存し、精密な計算には多大の労力を要するが、大きさの程度は次のように評価される。歪み勾配エネルギーに対する係数の大きさは、弾性係数を

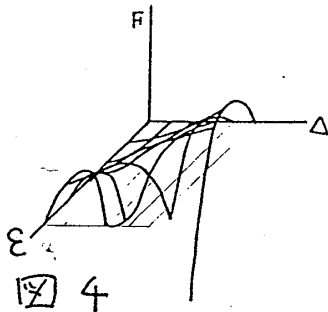


図 4

C , 格子定数を a として

$$\chi \sim a^2 C \quad (8)$$

の程度と見つめられる。図4に現れる障壁のひろがりは大體格子定数 a 程度の大きさをもつ。したがって、図4に現れる障壁の大きさは、上で見つめた一樣変形に必要なエネルギーに $a^3 \text{ cm}^3 / 1 \text{ cm}^3$ をかけたものと評価される。即ち $0.6 \times 10^4 \text{ eV} \times a^3 / 1 \sim 0.016 \text{ eV}$ と評価される。ソフトフォノンによらない非拡散構造相変態に必要な熱活性化エネルギーは精々 0.016 eV 程度であつて、室温或いはそれ以下の温度でこの熱活性化過程は有限な確率をもつて起り得る。

4. 熱活性化過程

マルテンサイト変態がこのような熱活性化過程である実験的証拠があるかと云えば、筆者は1956年 Cech and Turnbull⁽²⁾ によって行われた実験によって与えられていると考える。但し、現在までの所ではこの実験に対する冶金学者の間で確立した解釈⁽³⁾⁽³⁾ は「マルテンサイト変態は格子欠陥によって支配されている構造相変態であることの実験的証拠と云うものである。

熱活性化過程は、空間的に限定された領域で過程がおこる確率は非常に小さく、空間的に離れた領域においての過程の生起は全く独立であるような確率事象である。そのような確率事象がある体積 v 内で1回も起らない確率 q は

$$q = \exp(-\lambda v) \quad (9)$$

で与えられる。 λ は v によらない定数である。したがって、体積 v 内で事象が少なくとも1回起る確率 p は

$$p = 1 - q = 1 - \exp(-\lambda v) \quad (10)$$

で与えられる。図5に示すグラフはCech and Turnbull によって典型的マルテンサイト

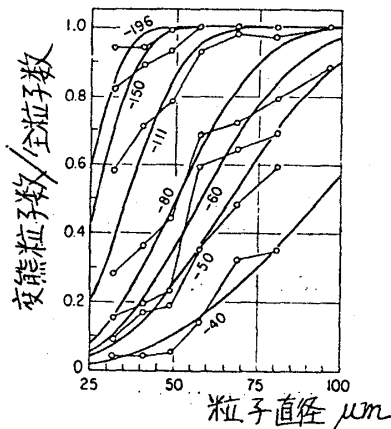


図5

変態をおこすFe-Ni(30.2%)合金微粒子について行われた実験結果を示す。縦軸は、それぞれ与えられた粒子直径の合金微粒子のうちのどれだけの割合が変態したかを示し、横軸は粒子直径を示す。図中の数字は変態温度を示す。一定の温度について見ると大きな粒子の中では必ずマルテンサイト変態がおこっているが、小さな粒子では変態しない粒子の割合が大きくなっている。グラフに書かれた曲線は(10)で粒子直径を r として $v = \frac{4}{3}\pi r^3$ として、実験データに合うように入をえらんで書き入れた(10)に従う曲線である。筆者

は、このCech and Turnbull による実験結果は、マルテンサイト変態が上のような確率事象の性質をそなえた熱活性化過程である事の実験的証拠であると提案したい。

ここで述べた議論は全く現象論であって、熱活性化過程の微視的内容については何も述べていない。具体的な微視的内容としては、筆者は非線型大振幅格子波の生成とその時間的发展⁽⁴⁾⁽⁵⁾を考えたいが、ソフトフォノンによらない非拡散構造相変態はその微視的内容が何でもあっても確率事象としての性質をもたねばならないと考える。

文献

- (1) M. Green and J.W. Cahn : Oral Presentation at the Informal Conference on Martensitic Transformation at M.I.T. organized by W.S.Owen, April 13~16, 1975.
- (2) R.E. Cech and D. Turnbull : Trans. AIME, 206 (1956) 124.
- (3) M. Cohen and G.B. Olson : Proc. ICOMAT, Supplement to Trans. JIM, 17 (1976) 93.
- (4) T. Suzuki : J. Phys. Soc. Jpn, 45 (1978) 860.
- (5) J.A. Krumhansl and J.R. Schrieffer : Phys. Rev. B11 (1975) 3535.