

# 非等温マルテンサイトと等温マルテンサイトの核生成に関する考察

早川 元造

鳥取大学大学院工学研究科 機械宇宙工学専攻

Discussion on Athermal and Isothermal Martensitic Transformation of Zirconia Based Ceramics

Motozo Hayakawa

Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Graduate School of Engineering, Tottori University, Tottori, 680-8552 Japan

E-mail: [hayakawa@mech.tottori-u.ac.jp](mailto:hayakawa@mech.tottori-u.ac.jp)

**Abstract:** Classification of martensitic transformation into athermal and isothermal transformation sometimes leads confusion, especially to the scientists who are not familiar with the terminology used in the martensite field. Alternative naming is suggested first. Next, athermal and isothermal kinetics observed in zirconia doped with a small amount of yttria is briefly reviewed. Finally, a kinetic model which qualitatively explains both athermal and isothermal transformations are described as one of possible explanations of such peculiar behavior.

**Key Words:** Athermal martensite, Isothermal martensite, Thermally activated martensite, Kinetics of martensitic transformation

## 1. はじめに

マルテンサイト変態とは原子の拡散を伴わず主としてせん断的なひずみによる一次相変態を指す。この分野になじみのない人からすれば、その名前から極めて特殊な変態様式を思い浮かべるかも知れないが、相変態は拡散を伴う変態と拡散を伴わない変態に大別でき、拡散を伴わない変態、即ち無拡散変態の代表的なものがマルテンサイト変態であることからすれば、ごく一般的な相変態様式であることを理解していただけたらと思う。またこの変態様式は実用的な観点からも極めて重要な役割を果たしてきている。先ず第一に鋼の焼き入れ硬化であり、刃物や機械部品の硬化に有史以前から近代産業に至るまで人類が受けてきた恩恵は計り知れない。またその重要性から膨大な研究の蓄積がある。第二に形状記憶合金やその同類である超弾性合金である。これらは1960年代に発見されたが、発見当初から科学および実用の両面から多大の興味を引きつけている。モータや油圧シリンダー等と比較して、単位質量あたりの出力が最も

大きいので小型のアクチュエータや油圧パイプの締結など応用範囲は広い。第三の応用としては、部分安定化ジルコニアとして知られている応力誘起マルテンサイト変態を利用したセラミックスの靱化である。

セラミックス材料は耐熱性、耐食性、高硬度性など構造用材料として有用な特性を持っているにもかかわらず、靱性の欠如により構造用材料としての利用がためられる場合が多かった。そのような状況下で応力誘起マルテンサイト変態により靱化された部分安定化ジルコニアはセラミックスの中で最も高い靱性値を示し、セラミックスの利用拡大に大いに貢献した。私が最も興味を持ちかつ長期間にわたり研究の対象としてきたのも、このジルコニア系のマルテンサイト変態挙動に関するものである。したがって、定年退職までの最終年度の寄稿としては、これまでジルコニアのマルテンサイト変態に関する研究のまとめがふさわしいのかも知れないが、科学研究の恒として、やればやるほど未解決の課題が出現し、きりよくまとめられる状況ではない。ここでは、むしろマルテンサ

イト変態の分野で用いられている「非等温マルテンサイト」と「等温マルテンサイト」の用語に関して日頃気になっていたこと並びにこれら二つの変態様式が同一試料について観察される現象について統一的な解釈の一つの糸口について私見を述べることとした。

## 2. 非等温マルテンサイトと等温マルテンサイトの名称について

一般に、マルテンサイト変態は非等温マルテンサイトと等温マルテンサイト変態に分類される[1]。ここで非等温マルテンサイトは変態量が $M_s$ （マルテンサイト変態開始温度）からの過冷度のみに依存し、冷却速度や保持時間などに依存しない、即ち、時間依存性を示さないものである。一方、等温マルテンサイトは、変態量が温度と時間の両方に依存するものであり、通常T T T線図でC曲線によって表される。変態のキネティクスに関しては、実験結果は確かにこのような二種類に分類できることはとりあえず問題ないとして、それぞれのモードに対する名称はなんとなくすっきりしないところがある。その理由を先ず述べたい。

先ずそれぞれの英語名を示すと、athermal martensite と isothermal martensite である。athermal の“a”は漢字で書けば「非」を表す接頭語であるので、athermal は本来「非熱的」と訳されるべきものであろう。熱と温度は明らかに異なる物理量であるのに、これが「非等温」となっているのがまず引っかけ。ひょっとして等温マルテンサイトという概念が先にあり、「等温マルテンサイトではないマルテンサイト」と云う意味で「非等温マルテンサイト」ができたともとれるが、歴史的に見た場合 isothermal martensite より athermal martensite の発見の方が先であることを考えると、この解釈には無理がある。

日本語の方を少しおいておき、もう一度 athermal という語の起源を考えてみる。マルテンサイト変態の特異性が発見される前には、相変態といえば通常温度と時間に依存する過程、即ち熱活性化過程によるものであったであろう。それに対して、マルテンサイト変態が冷却温度のみに依存し保持時間に依存しない事実は際だった特徴ととらえられ、非熱的、即ち athermal な変態と呼ばれるようになった、と考える。その後、変態の進行が温度と時間に依存するマルテンサイト変態が発見された。拡散をとまなう通常の相変態ではない

にも拘わらず温度と時間に依存する変態挙動は極めて興味深い発見であったに違いない。温度と時間に依存することは明らかに熱活性化過程を含む現象であるので、これは athermal の a をとり、thermal martensite, あるいは、もっとわかりやすく thermally activated martensite と呼ばれるべきもののように思う。しかしながら現実には、このようなモードのマルテンサイト変態は isothermal martensite とよばれている。物理現象としては、明らかに熱活性化を含む現象と含まない現象であり、互いに補完的な現象をであるにもかかわらず、それらの呼称が補完的な語になっていないのが些か気になるところである。私は、この経緯を次のように推察している。

等温マルテンサイトを最初に発見したのは Kurdjumov と Maksimova [2]であるが、彼らはまさに等温保持実験をおこない、その過程でマルテンサイトが核生成・成長することを見いだしている。従来マルテンサイトは連続冷却中に核生成・成長すると考えられていたことを考えると、全く新しい現象であり、continuous cooling ではなく isothermal なマルテンサイトと呼んだのが始まりと推察する。Isothermal は現象の本質ではなくむしろ実験手法である。ここで、“therm”は熱であり温度ではないので iso-temperature, いや equi-temperature とすべきと思われるふしもあるが、isothermal は辞書を見ると occurring at constant temperature とあるので等温保持実験を表す正当な語であり、isothermal martensite の日本語訳も等温マルテンサイトで問題ない。ギリシャ語起源の“therm”は熱・温度の両方の意味を持っているようである。ちなみに、equi-temperature はラテン語起源であるが、成語にはなっていない。

Isothermal と同様に実験条件を表す語として、isobaric (等圧) や isochronal (等時) があるが、これらの反意語は abaric (非等圧), achronal (非等時) である。同様に実験条件としての isothermal (等温) に対しては athermal (非等温) が反意語となる。そうすると、日常的に使用されている athermal martensite の athermal も実験条件を表す語として用いられている可能性もある。即ち、「等温保持ではなく連続冷却によって生じるマルテンサイト変態」であることを示すものであり、最初に述べたように非熱的あるいは非熱活性的マルテンサイトを意味するものでは無いのかも知れない。このように athermal と isothermal を、実験条件を表す語と解釈すれば、これらの語は互いに補完的になっており、かつ対応する日本語である「非等

温」と「等温」は適切な訳であり、全てが整合している。私のかつてな思いこみでなんとなくこれらの名称と定義にひっかかっていたのかも知れない。しかしながら、まだ十分納得出来ない点がある。

等温マルテンサイトは温度と時間に依存する変態、即ち熱活性化過程を含む変態と定義されている。このような変態を誘起するのに等温保持実験をする必要は全くない。熱活性化過程を含む変態挙動はTTT線図上のC曲線によって表されるが、このC曲線を切りさえすればどのような熱処理であっても変態は誘起される。それにも拘わらず、このような変態様式を等温マルテンサイトと呼ぶのは極めて不合理に思える。いわゆるマルテンサイトコミュニティでこのような不整合が問題になることはほとんどないのかも知れないが、自然・人文に拘わらず学問の世界では名称を表す言葉は正確でなければならない。少し異なる分野の人が誤解するような用語は極力避けなければならない。

見かけの現象で分類を行うと、観察の手段が異なると話がかみ合わなくことが往々にして起こる。従って、分類は可能な限り現象の本質に依るのが好ましい。そのような理由で私は、マルテンサイト変態は *thermally activated* と *non-thermally activated martensite* に分類するのが適切であろうと考えている。ちなみに、今年夏に開催されたマルテンサイトに関する国際会議 (ICOMAT08) で、Laughlin et al.[3]はマルテンサイトの分野で用いられている *athermal martensite* と *isothermal martensite* は誤解を招きやすい言葉であり、それぞれ *no thermal activation* および *thermal activation* を意味しているとのべている。

ところで Laughlin は規則-不規則変態の分野で顕著な研究業績がある研究者でありマルテンサイトの分野に深く関わっているわけではない。前述のようにある分野における用語の不整合は他分野の研究者の方が気づきやすいことを示す好例に思える。余談ではあるが、Laughlin は *athermal* (*non-thermally activated*) と *isothermal* (*thermally activated*) 以外に *isothermal* 変態のC曲線が非常に短時間側にシフトして実験上 *athermal* に見えるものとして *anisothermal martensite* を提案していたが、公演後のコーヒタイムに彼が言うところの *anisothermal* は単に早い *isothermal* 変態であるので、分類としてはやはり、*thermally activated* と *non-thermally activated* の二つでよいのではと進言したが、「まあ、そういう考えでもいいかな」ということであった。

### 3. 非等温マルテンサイト (*non-thermally activated martensite*) の核生成はどのようにしておこるのか？

従来の非等温マルテンサイトおよび等温マルテンサイトはそれぞれ非熱活性型 (*non-thermally activated*) マルテンサイトおよび熱活性型 (*thermally activated*) マルテンサイトを意味することとする。一般に熱活性型マルテンサイトの核生成は文字通り母相とマルテンサイトエンブリオの境界を原子あるいは原子の集合が活性化過程により越えてエンブリオが臨界核サイズまで成長することにより起こるものであり、非熱活性型マルテンサイトでは同様の原子あるいは原子の集合の移動が駆動力によっておこると考えられている。このような状況はしばしば図1に示すような図により説明されている。

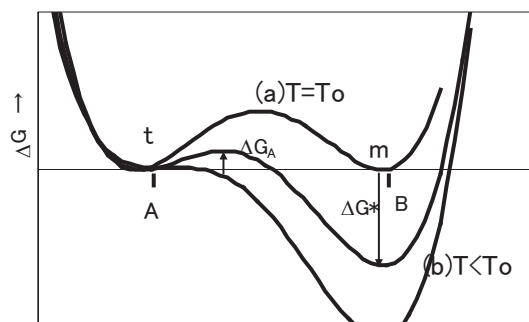


図1. A構造-B構造間の構造パラメータに対する自由エネルギーの模式図および活性化エネルギーと駆動力の定義。

図1の曲線(a)は母相とマルテンサイト相のギブス自由エネルギーが等しくなる温度  $T_0$  における状態を示しており、曲線(b)は  $T_0$  より幾分温度が低くマルテンサイト相の自由エネルギーが母相より低くなった状態を示している。類似の図で横軸は母相とマルテンサイト相間のオーダーパラメータが取られている場合が多いが、不均一核生成モデルを考える限り母相とマルテンサイト相間の連続した構造パラメータに対するエネルギー曲線を描いても意味がない。ここではエンブリオと母相との界面に隣接している一つの原子あるいは原子の集合体の変位あるいは配列パラメータであり、注目している原子あるいは原子の集合体が母相格子状態にある状態をAにとり、マルテンサイト格子状態になった状態をBとしている。縦軸は系の自由エネルギーを示しており、注目している原子あ



るいは原子の集合体がA状態からより安定なB状態に遷移するときエネルギー障壁を越えなければならない状況を示している。このエネルギー障壁は活性化エネルギーであり、A状態とB状態の自由エネルギー差は駆動力に対応する。

熱活性型マルテンサイトはこのエネルギー障壁を熱活性過程により越えることにより核生成が起こることは容易に想像できる。一方、非熱活性型マルテンサイトは駆動力により核生成が起こるといわれており、あたかも原子に力が作用しているように受け取られるが、これは容易に理解できない点がある。まず第1に、なぜ自由エネルギー差が駆動力になるのか必ずしも明らかでない。一般には以下のように説明されている。例として自由エネルギーに $\Delta G$ だけ差がある $\alpha$ 相と $\beta$ 相の界面を考え、この界面が $\Delta x$ だけ移動したときのエネルギー変化は単位面積あたり、 $\Delta G \Delta x$ である。一方この界面移動を単位面積あたり力 $F$ が働いた結果 $\Delta x$ だけ移動したと考えると、その仕事は $F \Delta x$ と表される。両者は等しいので $F = \Delta G$ 。よって、単位体積あたりの自由エネルギー差は単位面積あたりの力に等しい。一見この説明は自明のように見えるが、このような議論が成り立つためには界面に作用している力が保存力でなければならない[4]。すなわち力と変位が常に平衡している必要があるが、原子のつぶつぶが見えるようなスケールでこのような前提が成り立つか否かは必ずしも明らかでない。

第2に、非熱活性型マルテンサイトの核生成についてしばしば以下のような説明を見る。図1において、マルテンサイト相の自由エネルギーがどんどん下がっていくと、A-B間に存在するエネルギー障壁の山が次第に低くなり、ついには消滅し自発的にマルテンサイト変態が起こると云うものである。A点およびB点をそれぞれ母相構造とマルテンサイト構造とすると、このモデルではエネルギー障壁が消滅する前にA点におけるエネルギーの谷が非常に浅くなるので顕著な格子軟化が期待されるが、通常このような極端な格子軟化は観察されない。しかしながら、図1では、母相とマルテンサイト界面に接している1個或いは少数の原子のみを対象としているので、巨視的な格子軟化が起こる必然性はない。従って、この点においては必ずしも不合理とは言えない。しかしながら、駆動力の増大に伴い、単調に活性化エネルギーが下がっていく。このことが果たして実験事実と整合的か否かを検証する事は極めて重要である。もし、熱活性型変態から非熱活性化変態へ遷移するような材料が存在すれば、このような検証実験をするのに好都合である。通常、マルテンサイト

変態は非熱活性型か熱活性型のいずれか一方しか示さないが、両方のモードでマルテンサイト変態する材料が存在する。正方晶ジルコニアはそのような材料であることが近年見いだされたが、その経緯について少し述べておく。

ジルコニアは高温側から立方晶(c)、正方晶(t)、単斜晶(m)の3つの相が存在するが、このうち正方晶から単斜晶への変態はマルテンサイト変態であることが知られている。このことを最初に示唆したのは Wolten[5]であるが、彼は高温X線回折を用いて1000°C近辺で起こる変態・逆変態挙動を詳細に調べた結果、変態・逆変態のヒステリシスが非常に大きいこと、および変態進行中の途中の温度で冷却を中断すると変態も停止し、一定温度保持では変態が進行しないことの2点よりこの変態はマルテンサイト変態であるとしている。従って明示的には athermal martensite とは述べていないが、当然 athermal martensite (non-thermally activated martensite)を意識していたと考えられる。少し後に、Bansal と Heuer[6]は正方晶-単斜晶変態によって結晶表面に生じる幾何学的な表面起伏をマルテンサイト変態の現象論の適用を試みている。これらの実験によりジルコニアの t-m 変態は典型的な非等温マルテンサイトであると一般に考えられるようになった。

一方、1970年代に入り応力誘起マルテンサイト変態により靱化が図られた部分安定化ジルコニア[7]や正方晶ジルコニア多結晶体[8]が発見され、ジルコニアのマルテンサイト変態は一躍注目の的になり、多くの研究がなされた。我々の研究グループがジルコニアのマルテンサイト変態の研究を開始したのもこの頃である。我々の研究に先んじて佐久間ら[9]は主として金属学的研究手法を用いてc-t変態挙動に関して顕著な業績を上げていた。部分安定化ジルコニアが安定立方晶中に析出した準安定正方晶相により靱化を図るのに対して、正方晶ジルコニアでは組織全体が準安定な正方晶ジルコニアからなっているので、マルテンサイトの研究にはより適している。また、部分安定化ジルコニアでは正方晶ジルコニア析出粒の準安定性を主として析出粒子の大きさによって制御しているのに対して、正方晶ジルコニア多結晶体では結晶粒径と安定化剤の量によって制御している。実用されている正方晶ジルコニア多結晶体では専らイットリウムが安定化剤として用いられており、最適な強度・靱性のバランスは3mol%程度とされている。

イットリウム添加正方晶ジルコニア多結晶体はセ

ラミックス材料の中で最も強度・靱性が高いものであるが、その靱化原理から明らかなように、高温では靱化機構が働かないのは当然として、200°C近辺の保持により準安定正方晶が安定状態である単斜晶相へ変態し、靱性が劣化する欠点がある[10]。この等温保持中の正方晶から単斜晶への変態は熱活性（等温）マルテンサイトと考えられている。この変態をベイナイト変態あるいは拡散支配の変態と考える研究者[11,12]もいるが、我々は以下の二つの理由でベイナイトとみなす積極的な理由はなく、むしろ等温マルテンサイト変態と見なす方が合理的と考えている。即ち、①200°C近辺では酸素イオンは十分動いてもカチオンの拡散は起こり得ないため、イオン結晶であるので母相とマルテンサイト相で拡散による組成変化はおこらないはずである。②非等温的に生成したマルテンサイトと等温的に生成したマルテンサイトの結晶構造は同一であり、逆変態温度も殆ど同じである。イットリアを3mol%程度含むジルコニアのt-m変態が等温マルテンサイト変態とすると、純ジルコニアのt-m変態は非等温型マルテンサイトであり、純ジルコニアと3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有ジルコニアの間で非等温型から等温型へ変態様式が遷移する事を示しており、この遷移がどのようにして起こるかは極めて興味深い。

この点を明らかにするために中間組成における変態温度を調べた結果が図2である。非熱活性型と見なされていたマルテンサイトの変態開始温度(Ms)温度はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量と共にほぼ直線的に低下するが、1.75mol%あたりで突然変態がみられなくなり、室温まで正方晶相が持ち来される。1.75mol%でのMsは367°Cであり、2mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>での外挿値は250°C程度であることを考えると、Ms温度が突然室温以下にまで急激に下がることは考えにくい。一方Ms温度の延長線上には等温変態領域が存在することを考えると、低イットリア濃度側で観察されているMsは等温変態のC曲線を横切って変態した温度を示している可能性がある。もしそうであれば、冷却速度依存性を示すはずであると考え、少し早い冷却速度で膨張測定を行うと、実際にMsが若干低下することが見いだされた。しかしながら、セラミックスのバルク試料の冷却速度は金属のように速くすることは困難である。特にジルコニアは熱伝導性が低いので、たとえ水焼き入れしたとしても急冷は困難であるばかりでなく、冷却時に大きな熱応力が生じ、これがマルテンサイト変態を誘起する恐れがある。この問題を回避するために、直径1mm程度の微小球

状試料を作製し、これを高温から水焼き入れすることにより急冷を行い、どの程度高温相を室温まで持ち来すことが可能かを調べた。その結果、少なくとも1.3mol%以上のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むジルコニアの正方晶相は室温までクエンチ可能であることが明らかとなった。さらにこれらの正方晶相は極めて安定度が低いので室温以下の温度へ冷却することにより安定相である単斜晶相へ変態する可能性もある。実際室温までクエンチされた正方晶試料をサブゼロ冷却すると1.5mol%以下のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するジルコニアは液体窒素温度到達までに顕著なバースト変態することが見いだされた。これらのバースト温度は図2に示されているが、その生成温度からこれこそが真の非熱活性型マルテンサイトと考えられる。

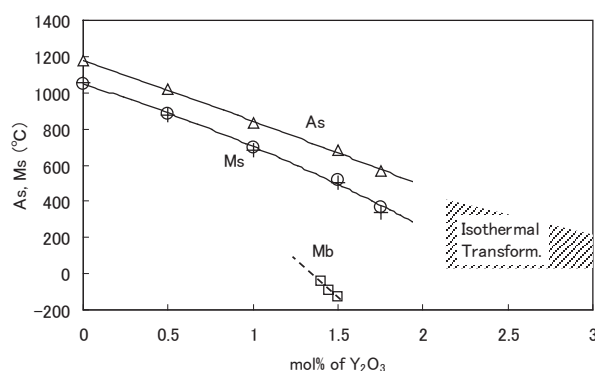


図2. 比較的遅い冷却・加熱実験におけるt相からm相への変態・逆変態温度(Ms, As), 急冷により室温まで持ち来されたt相をサブゼロ冷却した場合のバースト変態温度(Mb), および準安定t相の等温変態温度領域.

金属材料においてマルテンサイト変態の結晶学的様相を明らかにするためには、通常室温で準安定状態の試料を鏡面研磨し、その後サブゼロ冷却により適量のマルテンサイトを生成させ、そのマルテンサイトを室温で観察・測定することにより精緻な解析が可能となるが、イットリア含有ジルコニアにおいても急冷可能な微小試料については、1.3~1.5mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の極めて狭い組成範囲ではあるが、同様の実験手段が利用できることが明らかにされた。

サブゼロ冷却で誘起されるマルテンサイトが真の非熱活性型マルテンサイトとすれば、純ジルコニアでの1000°Cから1.75mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>での400°Cまでの変態温度は熱活性型マルテンサイトのC曲線を横切った結果生じる変態温度と見るのが自然で

ある．このことをより積極的に検証するため，一旦室温まで急冷して得た準安定正方晶試料を種々の温度で等温保持して変態を観察した結果を図3に示す．明らかに TTT 線図においてC曲線を示している．また，サブゼロ冷却による非熱活性化マルテンサイト変態の  $M_s$  線も示してある．図3は 1.45mol%  $Y_2O_3$  についての結果であるが，このように全く同一の試料で熱活性化型マルテンサイト変態と非熱活性化型マルテンサイトが観察された例は極めて希である．

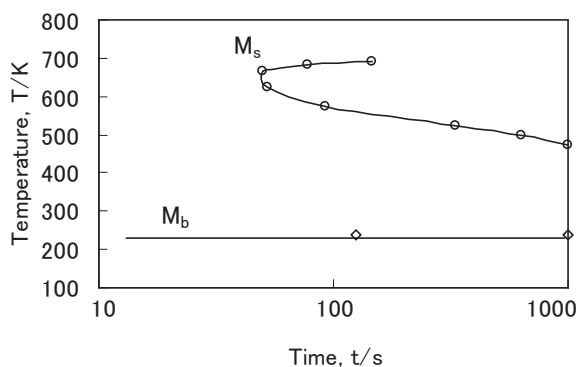


図3．急冷により室温まで持ち来された  $ZrO_2$ -1.45mol%  $Y_2O_3$  試料の等温変態開始曲線およびサブゼロ冷却による  $M_b$  温度．

マルテンサイト変態の核生成機構を論じる上で，従来の非等温マルテンサイト変態と等温マルテンサイトを統一的に論じる試みがなされている．最近掛下ら[13]はFe-Mn-Ni合金における非等温から等温マルテンサイトへの遷移をゆらぎの統計的な解析により説明するモデルを提唱しているが，そこでは非等温マルテンサイトは等温マルテンサイトのC曲線が短時間側にシフトした結果であるとしている．図3に示した実験結果では熱活性化型のC曲線の低温側に非熱活性化型マルテンサイトの  $M_s$  線が存在しており，上記モデルでは説明できない．図3に示すように明らかに異なる曲線によって表される2つの変態キネティクスが統一的なモデルによって説明できる可能性があるか否かは興味深い．

図3に示されるようなキネティクスを表現出来るモデルの可能性を探ってみた．まだ極めて定性的であるが一つの可能なモデルとして掲げておく．

図4は古典的核生成モデルにならって，核生成時の自由エネルギー変化  $\Delta F$  を核のサイズに対してプロットしてのものである． $\Delta F$  は直径  $a$ ，厚さ  $c$

のレンズ状のマルテンサイト核生成に伴う自由エネルギーであり，式(1)で与えられる．

$$\Delta F = \frac{4}{3} \pi k a^3 \Delta g + 2\pi a^2 \gamma \quad (1)$$

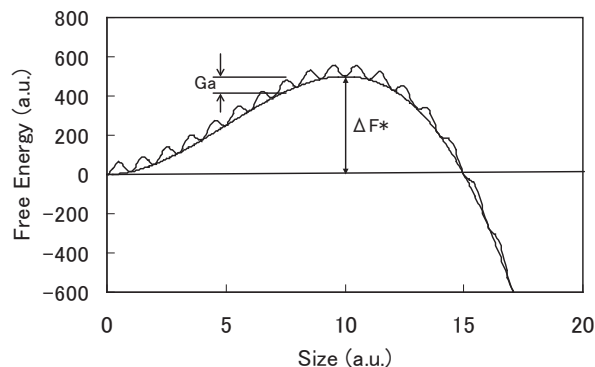


図4．古典的モデルによる核生成障壁を原子あるいは原子集団が活性化過程により越える場合の模式図．

ここで， $k = c/a$  であり， $\Delta g_v$  は母相とマルテンサイト相間の単位体積あたりの化学自由エネルギー差， $\gamma$  は母相と核の単位面積あたりの界面エネルギーである．また，なめらかな  $\Delta F$  曲線に重ね合わされている波状の関数は核に1原子あるいは数個の原子集団が核にくっつくのに必要な活性化エネルギーの山である．核が自発的に成長するためには， $\Delta F$  の最大値  $\Delta F^*$  を幾つかの熱活性化過程のピーク  $G_a$  をジャンプしながら越えていく必要がある．このような過程での核生成速度は次式で表される[14]．

$$v = A \exp\{-G_a / RT\} \exp\{-\Delta F^* / RT\} \quad (2)$$

ここで， $\Delta F^*$  は式(1)の極大値であるので次式で与えられる．

$$\Delta F^* = \frac{2\pi\gamma^3}{3k^2\Delta g_v^2} \quad (3)$$

さらに，母相とマルテンサイト相の化学自由エネルギー差は以下の式により平衡温度  $T_0$  からの過冷度  $\Delta T$  と変態の潜熱  $\Delta H$  を用いて以下の式で近似できる．

$$\Delta g_v = \frac{\Delta H_v}{T_0} \Delta T \quad (4)$$

式(3)に式(4)を代入すると， $\Delta F^* \propto 1/(\Delta T)^2$  なる関係が得られる．ここで  $G_a = \text{const}$  と仮定し，式(2)式より得た核生成速度の逆数を変態開始



時間の目安と考えると、図5に示すようにTTT線図において良く知られたC曲線が得られる。ただし、図5は式(2)において $T_0 = 700\text{K}$ 、 $\Delta F^* = q/(\Delta T)^2$ として係数を適当に選んで計算した結果である。ちなみにC曲線のノーズより高温側の曲線形状は主に $\Delta F^*$ によって支配され、ノーズより低温側の曲線形状は $G_a$ によって支配される。それゆえ、ノーズ以下の部分を用いてArrheniusプロットを得ると、その勾配より活性化エネルギー $G_a$ を求めることができる。もちろん図5は熱活性型の変態を記述しているが、非熱活性型の変態は記述していない。後者のキネティクスを記述するために以下のように考える。

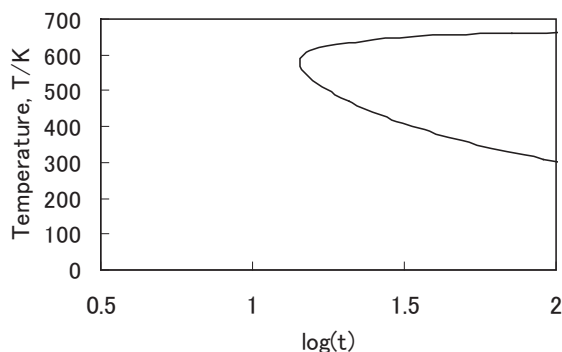


図5.  $G_a$ を一定として式(2)より得た核生成速度から求めたTTT線図. 計算に必要な係数は適当に選ばれている.

低温クリープにおける転位の運動などで良く知られているように、熱活性化過程による反応速度は負荷応力によって速められる。この現象は次式のように有効活性化エネルギーが負荷応力により減少するとして扱われる。

$$G_a^* = G_a - \tau v^* \quad (5)$$

ここで、 $v^*$ は体積の元を持つ係数であるので通常活性化体積とよばれている。 $\tau$ は負荷応力であるが、ここでは駆動力、即ち $\Delta g_v \propto \Delta T$ とみなす。 $v^*$ は転位クリープでは通常一定とみなされるが、マルテンサイトの核生成ではどのように振る舞うかは不明である。しかしながら、高温では界面近傍の原子が一個ずつ熱活性でジャンプするのに対して、低温ではよりまとまった原子の集合としてしか一度に界面を越えることができないことも十分あり得る。そこで些か強引ではあるが、 $\tau v^* = p(\Delta T)^n$ と考えてみる。そうすると(1)式は次式のように書き直すことができる。

$$v = A \exp\{-(G_a - p(\Delta T)^n) / RT\} \exp\{-\Delta F^* / RT\} \quad (6)$$

上式で係数を適当に選び、 $n=3$ とにおいて計算した結果を図5の場合と同様にTTT線図にプロットしたものを図6(a)に示す。 $n$ の値を大きく取るほどC曲線下の湾が深くなり、その下のスイングバック部の温度依存性が小さくなる傾向が見られる。この図より適当な時間間隔を切り取れば

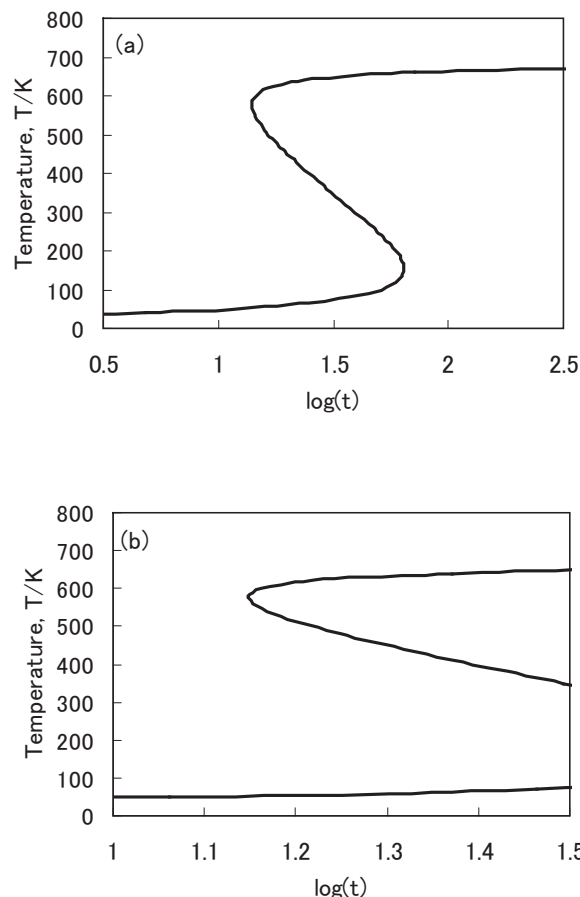


図6. 式(6)より得た核生成速度から求めたTTT線図. (a)は $n=3$ とした場合であるが、より大きな値を用いると、ノーズ下の湾の深さが大きくなる。(b)は(a)から適当な時間間隔を切り取った例で、図3のような実験結果を再現できることを示している。

図6(b)のようになるが、この形状は実測されるC曲線型の等温変態と時間依存性のない非等温変態のMsに類似している。もちろんこの計算結果は幾つかの係数を適当に選んでいるが、仮にこれらの係数をより適切に選ぶことにより実測値を再現することが出来れば、これらの係数自身にそれなりの物理的意義を見いだすことが可能かも知れない。しかしながら他の係数はともかくとして、あまり高い $n$ の値を選んだ場合その値に物理的意義を当てはめるには無理があるように見える。その

ような場合は等温変態とは本質的に異なる機構によりエンブリオから核への成長が起こると考える方が自然であろう。いずれにおいても、エンブリオがどのようにして核に成長するのかが等温および非等温マルテンサイト変態のキネティクスを明らかにする要であることには違いがない。合理的なモデルをたてると共に実験による検証が不可欠である。

#### 4. まとめ

本論文では、最初にマルテンサイト変態の分類として一般に用いられている「非等温マルテンサイト」と「等温マルテンサイト」について語意の観点から日頃から疑問に思っていることを述べてみた。これらはそれぞれ核生成が駆動力により誘起されるものおよび熱活性化過程により誘起されるものを意味するものであり、本来「非熱活性化型マルテンサイト」および「熱活性化型マルテンサイト」と呼ばれるべきものと考えられる。しかしながら、駆動力は自由エネルギー差によって定義されているが、母相とマルテンサイト相間の自由エネルギー差が果たして外部応力のように界面に隣接する原子を押し出す力となるのかについては、より詳細な議論が必要と思える。

少量のイットリアを含有するジルコニアは等温及び非等温変態の両方のモードで変態することが見いだされているが、このような試料は両変態モードを実験的な側面から解明するのに極めて有用な試料である。一つの可能性として古典的核生成理論において活性化体積の概念を導入した例を紹介した。この場合も外部応力 $\sigma$ に相当する力、即ち駆動力が必要となる。この点を自由エネルギー差により正当化することができれば、等温マルテンサイトから非等温マルテンサイト変態への遷移を統一的に説明することの可能性が見えてくる。

#### 参考文献

- [1] 西山善次：マルテンサイト変態，基礎編，丸善株式会社，(1971) p.174.
- [2] G.V. Kurdjumov and O.P. Maksimova: Dokl. Nauk. SSSR, 61 (1948) 83-86.
- [3] D.E. Laughlin, N. Jones, A.J. Schwartz and T.B. Massalski: Presented at ICOMAT08, Santa Fe, NM, USA, June 29-July 05, 2008.
- [4] 数年前にある国際会議から帰りの飛行機の中で偶然大阪大学の掛下知行教授と隣り合わせの席になり，この問題を議論する機会を得たが，後日頂いた回答である。

- [5] G.M. Wolten: J. Amer. Ceram. Soc., 46 (1963) 418-422.
- [6] G.K. Bansal and A.H. Heuer: Acta Metall., 20 (1972) 1281-1289, *ibid* 22 (1974) 409-417.
- [7] R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe: Nature, 258 (1975) 703-704.
- [8] T.K. Gupta, F.F. Lange and J.H. Bechtold: J. Mater. Sci., 13 (1978) 1464-1470.
- [9] 例えば T. Sakuma: Trans. JIM, 29 (1988) 879-893.
- [10] K. Kobaysshi, H. Kuwajima and T. Masaki: Solid State Ionics, 3/4 (1981) 489-493.
- [11] 中西典彦，重松利彦，杉村俊和，沖中秀行：ジルコニアセラミックス，8巻 (1986) 71-85.
- [12] H. Tsubakino, K. Sonoda, R. Nozato: J. Mater. Sci. Let., 12 (1993) 196-198.
- [13] T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi and M. Date: Mater. Trans. JIM, 34 (1993) 423-428.
- [14] M. Fine: Introduction to Phase Transformations in Condensed System, Macmillan, (1964).

(受理 平成 20 年 10 月 31 日)