

名古屋工業大学博士論文
甲第213号(課程修了による)
平成10年3月24日授与

博士論文

組成傾斜時効法を用いた  
合金の相変態に関する研究

1998 年

小林 千悟

# 目次

	page
<b>第1章 序論</b>	1
参考文献	6
<b>第2章 組成傾斜時効法</b>	7
2-1. 緒言	7
2-2. 組成傾斜時効法の内容	8
2-3. 組成傾斜時効法の実験手順	10
2-4. 組成傾斜時効法におけるEDS組成分析	12
2-4-1. 測定方法	12
2-4-2. 濃度プロファイル作成時の注意点	14
2-4-3. 分析精度	16
2-5. 組織形成に及ぼす組成傾斜の影響	21
2-5-1. 背景	21
2-5-2. 評価方法ならびに計算結果	24
(1) エネルギー論的解析	24
(2) 速度論的解析	31
2-5-3. 実験による検証	35
2-6. 結言	37
参考文献	38
<b>第3章 各種相境界線近傍の組織解析</b>	39
3-1. 緒言	39
3-2. Ni-VおよびNi-Mo2元状態図における整合相境界線の決定	41
3-2-1. 緒言	41
3-2-2. 実験方法	42
3-2-3. 実験結果	44
(1) Ni-V 2元状態図の整合相境界線の決定	44
(2) Ni-Mo 2元状態図の整合相境界線の決定	47
3-2-4. 小結	54

3-3. Fe-Al合金における規則・不規則変態線近傍の内部組織解析	55
3-3-1. 緒言	55
3-3-2. 実験方法	57
3-3-3. 実験結果	58
3-3-4. 小結	60
3-4. Fe-Mo合金におけるスピノーダル線近傍の内部組織解析 ならびにc-t図の作製	61
3-4-1. 緒言	61
3-4-2. 実験方法	63
3-4-3. 実験結果	67
3-4-4. 小結	72
3-5. 相境界線近傍の析出粒子サイズと平衡母相濃度との関係	73
3-5-1. 緒言	73
3-5-2. 実験方法	74
3-5-3. 実験結果	77
3-5-4. 理論的考察	85
3-5-5. 小結	92
3-6. 結言	93
参考文献	94

<b>第4章 核生成挙動の解析</b>	<b>96</b>
4-1. 緒言	96
4-2. 析出粒子の最小析出核サイズの決定	98
4-2-1. 実験方法	98
4-2-2. 実験結果	100
(1)Ni-Al合金における最小析出核サイズの決定	100
(2)Cu-Ti合金における最小析出核サイズの決定	109
4-3. 実験結果に対する考察	111
4-3-1. 「臨界核サイズ」と「臨界安定核サイズ」との関係	111
4-3-2. 「臨界核サイズ」と「最小析出核サイズ」との関係	115



4-3-3. 「臨界安定核サイズ」と「最小析出核サイズ」との関係	117
(1) 計算方法	117
(2) 計算結果	122
4-4. 核生成現象の速度論的解釈	128
4-5. 核生成現象理解のための今度の方針	134
4-6. 結言	135
参考文献	136
第5章 総括	138
謝辞	140
発表論文	141

## 第1章 序論

我々人類は科学の名の下に発展を続け、人類がより良い生活を送れるように生活環境を整備してきた。しかし20世紀後半から、エネルギー資源の枯渇、温暖化現象、オゾン層の破壊に代表される自然環境破壊が深刻なものとなり、さらなる人類の発展のためには科学技術の水準を上げ、地球規模の環境の整備ならびに開発を行う必要がある。そのため、科学技術の根底を支えている材料科学のさらなる躍進は急務であるといえる。しかし、材料に対する要請は日々高度化し、新材料の創製は行き詰まりを見せていることも事実である。この状況を打開するためには材料内部で生じる相変態ならびに形成組織の更なる理解が必要である。なぜなら、材料の特性はその内部組織に依存し、内部組織を制御することが直接、材料特性を制御することに相当するからである。相変態によって形成される内部組織は、温度 $T$ 、組成 $c$ ならびに時間 $t$ の3変数により様々な形態を取り、合金の相変態現象や材料の特性などはこれらを変数として分類されている。つまり、この3変数 $T$ - $t$ - $c$ に対する相の安定性、さらには、各相の内部組織の安定性を決定することが材料科学の分野において重要な位置を占めており、相変態現象はこの3変数 $T$ - $t$ - $c$ を軸とした組織の安定性を示す図（以後、組織図とよぶ）から総合的に捕らえるべきである<sup>(1)</sup>。Fig.1-1は、仮想合金における単相から2相状態への変態過程を例にとり、 $T$ - $t$ - $c$ 組織図を模式的に示した図である。3変数 $T$ - $t$ - $c$ の内、温度 $T$ と組成 $c$ を2軸とした相安定図は状態図( $T$ - $c$ 図)として（特に、無限時間後の状態図は平衡状態図として知られている）、また、温度 $T$ と時間 $t$ を2軸とした相安定図は恒温変態曲線図( $T$ - $t$ 図)として数多くの研究がなされている。しかし、組成 $c$ 、時間 $t$ を2軸とした相安定図( $c$ - $t$ 図)に対しては、先の二つの相安定図に劣らず重要であるにもかかわらず、ほとんど研究がなされていない。組成 $c$ 、時間 $t$ を2軸とした相安定図( $c$ - $t$ 図)を研究する際には、組成を連続変数とした内部組織解析手法を利用するのが最も適しているといえる。組成を連続変数として内部組織を解析する手法としては拡散対法が挙げられるが、この拡散対法は比較的マクロな実験であり、これまで、ミクロな内部組織の解析には使用されていない。つまり、組成を連続変数として内部組織を解析する手法はその重要性にも

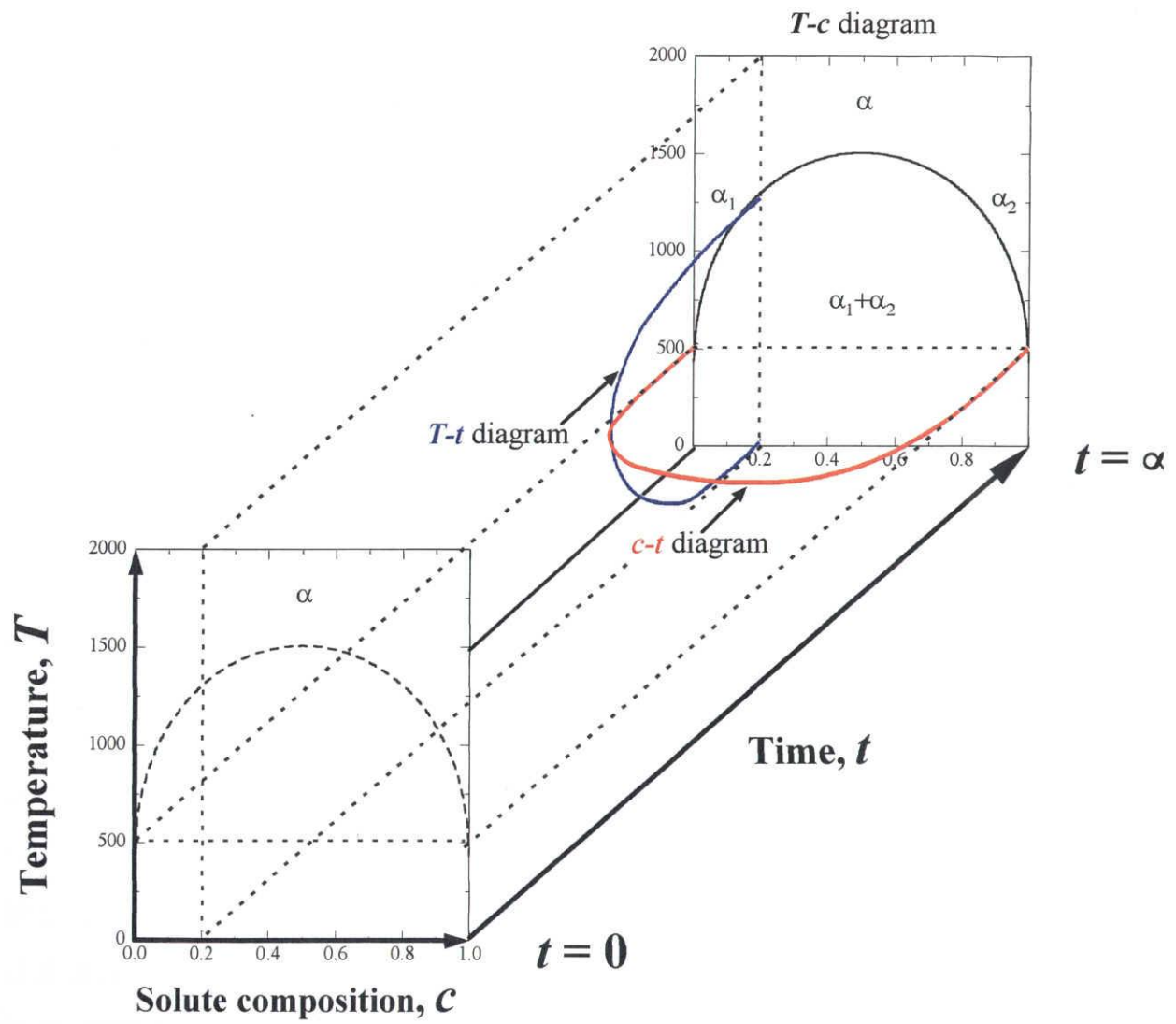


Fig.1-1 A T-t-c system diagram where the microstructural change from single phase to two phase state for hypothetical alloy is schematically illustrated.

かわらず確立されていないのが現状である。

そこで、本研究の目的は、組成を連続変数として内部組織を解析する新手法である、「組成傾斜時効法」を開発し、組成 $c$ 、時間 $t$ を2軸とした相安定図( $c$ - $t$ 図)を効率よく、かつ精度良く作製する方法論を確立することにある。

本研究が提案する新しい内部組織解析手法である「組成傾斜時効法」は、組成傾斜試料を用いる実験手法であり、組成が連続変化する試料を用いることにより、一枚の試料中に、組成の異なる試料に個別に形成される内部組織をあたかも連続的に並べたような組織を形成させ、無数の組成の異なる試料を解析した結果に匹敵する結果を一度に得る高効率な実験手法である。また、相境界組成を含むように組成を連続変化させた組成傾斜試料を用いることにより、相境界近傍の組織解析のような、わずかな組成の制御が必要とされる実験も精度良く行うことができる。さらに、相の境界に限らず、スピノーダル分解機構と核生成・成長型分解機構とを分けるスピノーダル線近傍における組織解析も当然可能であり、本手法は、状態図上における各種の境界近傍の内部組織を詳細に解析する有効な手法であると提言できる。また、各種相境界上で生じると考えられるカオス的な現象をも解析することが可能であり、本手法は様々な方面で適用されうる汎用性の高い手法である。さて、本論文で特に取り上げる現象は、原子の拡散により生じる拡散相変態現象である。拡散相変態は、材料の内部組織を形成する機構の重要な一つであり、大きく分けて相分解と規則化の二つに分類され、さらに相分解はその分解機構としてスピノーダル分解と核生成・成長型分解に分けられる。これらの拡散相変態現象を一つ一つひも解いて行くことは新材料創製の鍵であることは明白であり、本手法を用いてそれぞれの相変態に対する新たな知見を得ることは工学上、非常に意義のあることと考える。

ところで、我々の周りの傾斜材料といえば、古くには鉄鋼における浸炭・浸窒を施した材料に見られ<sup>(2)(3)</sup>、最近では航空宇宙分野からのニーズに答えるべく開発が進められている傾斜機能材料<sup>(4)</sup>などに見られる。また、自然界においても、竹の曲げ強度の秘密が破断面における繊維束の密度の傾斜にあるように、傾斜材料を数多く見出すことができる<sup>(5)(7)</sup>。このように、これまでの傾斜材料の使用用途は材料自身の機械的性質の向上を

目指したものが全てである。本手法はこのような傾斜材料の利用用途を全く別の視点から捕らえ、相変態組織の解析に用いた点で独創的であるといえる。組成傾斜試料を用いることで、従来の組成均一材を用いた実験手法では得ることができなかった組成の変化に伴う組織の変化を効率よく、かつ詳細に解析できるようになった点は特筆できる。

さて、本論文ではこの新しい組織解析手法である「組成傾斜時効法」を以下の順に説明する。まず、2章では、本解析手法である「組成傾斜時効法」の概念ならびに適用上の留意点について述べる。本手法の最大の特徴は組成傾斜試料を用いている点にあり、組成傾斜材の各組成領域において形成される組織が、従来用いられてきた組成均一材において形成される組織に対応しているか明確にしておく必要がある。そこで、この章では組成傾斜の組織形成に対する影響を定量的に評価し、組成傾斜材と組成均一材との相違点などを明らかにしている。また、本手法を用いて組織解析を行う際には、組成傾斜材の組成分布を正確に測定することが重要であるので特に詳細に説明している。

3章、4章では組成傾斜時効法を相変態組織解析に適用した例を挙げ、本手法の有用性を示している。3章2項では、状態図における相境界線の決定を行った結果を示す。ここでは特に、従来の実験手法では決定困難である整合相境界線の決定を行った結果を詳細に述べる。相境界の決定は古くから様々な手法を用いてかなりの数の研究が行われている。なぜなら、それら相境界線で構成される状態図は相変態組織を熱処理などで制御する際の羅針盤的役割を担っているからである。本手法を用いて整合相境界線を詳細に決定できることは、材料開発を行う上でより正確な羅針盤を手に入れることに相違ない。

3章3項では、規則・不規則変態線近傍の組織解析を行った結果を示す。これまで、各組成に対し個別に規則相ドメインのサイズや形状などが調べられているものの、規則相から不規則相へと変態線を挟んで組織がどのように連続的に変化するかを詳細に捕らえた研究はない。そこで、本手法を用いて規則相から不規則相へと組成の変化に伴う内部組織の連続変化を解析している。

3章4項では、相分解機構を2分するスピノーダル線近傍の組織解析を行った結果を示す。相分解機構は、スピノーダル分解機構と核生成・成長型分解機構とに大きく分けることができるが、その境界線であるスピノーダル線近傍で組織がどのように変化する

かを詳細に調べた研究はこれまでない。そこで、本手法によりスピノーダル線近傍における組成変化に伴う組織変化を明らかにしている。

3章5項では、析出粒子の平衡母相濃度と粒子サイズとの関係を実験的に明らかにした結果を示す。これまで、理論的にその両者の関係が示されているものの、実験的に明確に捕らえた実験はない。

4章では相分解機構の1つである核生成・成長型分解機構の内、特に析出物の核生成挙動について解析している。母相から新相が形成される際の核生成機構については、これまで、様々な理論が提案され、また、数多くの実験がなされているにもかかわらず、現時点においても十分に理解されていない。これは、理論・実験の両者に問題があるが、特に、理論の妥当性を評価するための十分な実験結果が得られておらず、理論と実験の両者が上手くかみ合っていないためと考えられる。そこで、本手法を利用して、核生成に対する詳細な実験結果を得ることにより、従来の核生成理論の妥当性を評価するとともに核生成に対する新たな考え方を提案している。

以上、本研究の目的は、相変態現象を総合的に捕らえる上で重要な $c$ - $t$ 相安定図を効率よく、かつ精度良く決定するための新手法である「組成傾斜時効法」を確立し、また、本手法を利用して、相境界近傍における組織解析を精度良く行うことにより、各種相変態現象の更なる理解を行うことにある。

## 参考文献

- (1) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔 : 日本金属学会誌, **53**(1989)651.
- (2) 佐藤 知雄 編 : 「増補3版 鉄鋼の顕微鏡写真と解説」, 丸善株式会社, (1985)
- (3) 内藤 武志 : 「浸炭焼入れの実際」, 日刊工業新聞社, (1980)
- (4) 未踏科学技術協会、傾斜機能材料研究会 編 : 「傾斜機能材料」, 工業調査会, (1993)
- (5) 由井 浩 : 「初歩から学ぶ複合材料」, 工業調査会, (1997)
- (6) 島村 昭治 : 「複合材料のはなし」, 産業図書, (1982)
- (7) 島村 昭治, 宮入裕夫 : 「複合材料」, 実教出版, (1986)

## 第2章 組成傾斜時効法

### 2-1. 緒言

相変態によって形成される内部組織は、温度 $T$ 、組成 $c$ ならびに時間 $t$ の3変数により様々な形態を取り、合金の相変態現象や材料の特性などはそれらを変数として分類されている。つまり、その3変数 $T$ - $t$ - $c$ に対する相の安定性、より詳しくは各相の内部組織の安定性を決定することが材料科学の分野において重要な位置を占めている<sup>(1)</sup>。このことは、材料開発において平衡状態図や恒温変態曲線図が重要な役割を果たしていることから明らかである。平衡状態図とは、時間無限大における、温度 $T$ と組成 $c$ を2軸とした相安定図( $T$ - $c$ 図)を表しており、また、恒温変態曲線図は組成を固定して温度 $T$ と時間 $t$ を2軸とした相安定図( $T$ - $t$ 図)を表している。したがって、温度、組成ならびに時間を連続変数とする研究手段は、材料科学の分野において根幹を成すものである。例えば、温度を連続変数として内部組織を解析する手段としては熱分析が広く知られている。また、組成を連続変数として内部組織を解析する手法としては拡散対法が挙げられるが、この拡散対法は比較的マクロな実験であり、これまで、ミクロな内部組織の解析には使用されていない。

本研究は組成が連続変化する領域を有する合金を熱処理し、形成された内部組織を透過電子顕微鏡を用いて解析することにより、組成傾斜下における内部組織をミクロなスケールで解析し、相変態における種々の現象を明らかにする手法を確立するとともに、その手法の内部組織解析に対する有用性を示すことを目的としている。本章では、従来の実験手法との対比を行い、本手法の有用な点を明らかにし、また、本手法を用いる際に考慮すべき点について詳細に説明する。



## 2-2. 組成傾斜時効法の概念

近年、実験装置の進歩によりナノスケールといったミクロなレベルで内部組織の解析が可能となった。特に直接、ミクロな内部組織を観察することができる透過電子顕微鏡と、その微視的領域の組成分析を行うことができるエネルギー分散型 X 線分光(EDS)分析法<sup>(2)(5)</sup>の併用により、内部組織と組成との対応関係をナノスケールから評価することが可能となった。ところで、従来、組成に対する内部組織の変化をミクロなスケールで解析する際には、組成の異なる試料を数多く作成し供試材としている。その手法では、通常、大量の試料を必要とし極めて非能率的であり、さらに相境界のごく近傍の組織解析といったようなわずかな組成の制御が必要とされる実験は困難であった。一方、本論文で提案する組成傾斜試料を用いた新しい内部組織解析手法である「組成傾斜時効法」は上記の問題を克服した画期的な実験手法である。これを Fig.2-1 を用いて説明する。

Fig.2-1(a)は仮想合金系の平衡状態図で縦軸に温度、横軸は合金組成である。この合金系は図に示すようにある組成範囲に  $\alpha$  相と  $\beta$  相の 2 相分離が存在し、今、その 2 相領域ならびに  $\alpha$  相単相領域との境界線近傍の組織解析を行う場合を想定する。Fig.2-1(b)が従来型の手法である個別に組成の異なる試料を作成し、内部組織を観察した結果で、組成 A、B、C、D の合金を温度  $T_1$  で時効した場合に形成された組織を示しており、黒色が  $\alpha$  相、白色が  $\beta$  相を表している。このように従来の方法は各組成の大まかな組織形態を調べるには適しているが、非常に狭い組成範囲の組織解析を詳細に行うことには適していない。一方、組成傾斜試料を用い内部組織観察を行った結果を Fig.2-1(c)に示す。組成傾斜試料中には組成が A から D まで連続的に変化する領域が存在しており、各組成に対応した内部組織が連続的につながった形態で観察される。図(b)、(c)を比較して明らかなように、図(c)の本手法は組成に対する組織の変化を連続的に捕らえることができ、その連続性ゆえに相境界近傍の内部組織をも見逃すことなく詳細に解析することが可能である。この点が本手法の最大の利点であり、これによって今まで不明瞭であった相境界近傍の相変態挙動を明らかにすることができる。また本手法は、様々な組成に対する内部組織を効率よく解析でき、ある温度における組成  $c$  と時間  $t$  の相安定図( $c-t$  図)を作成する最も有用な手段であるといえる。

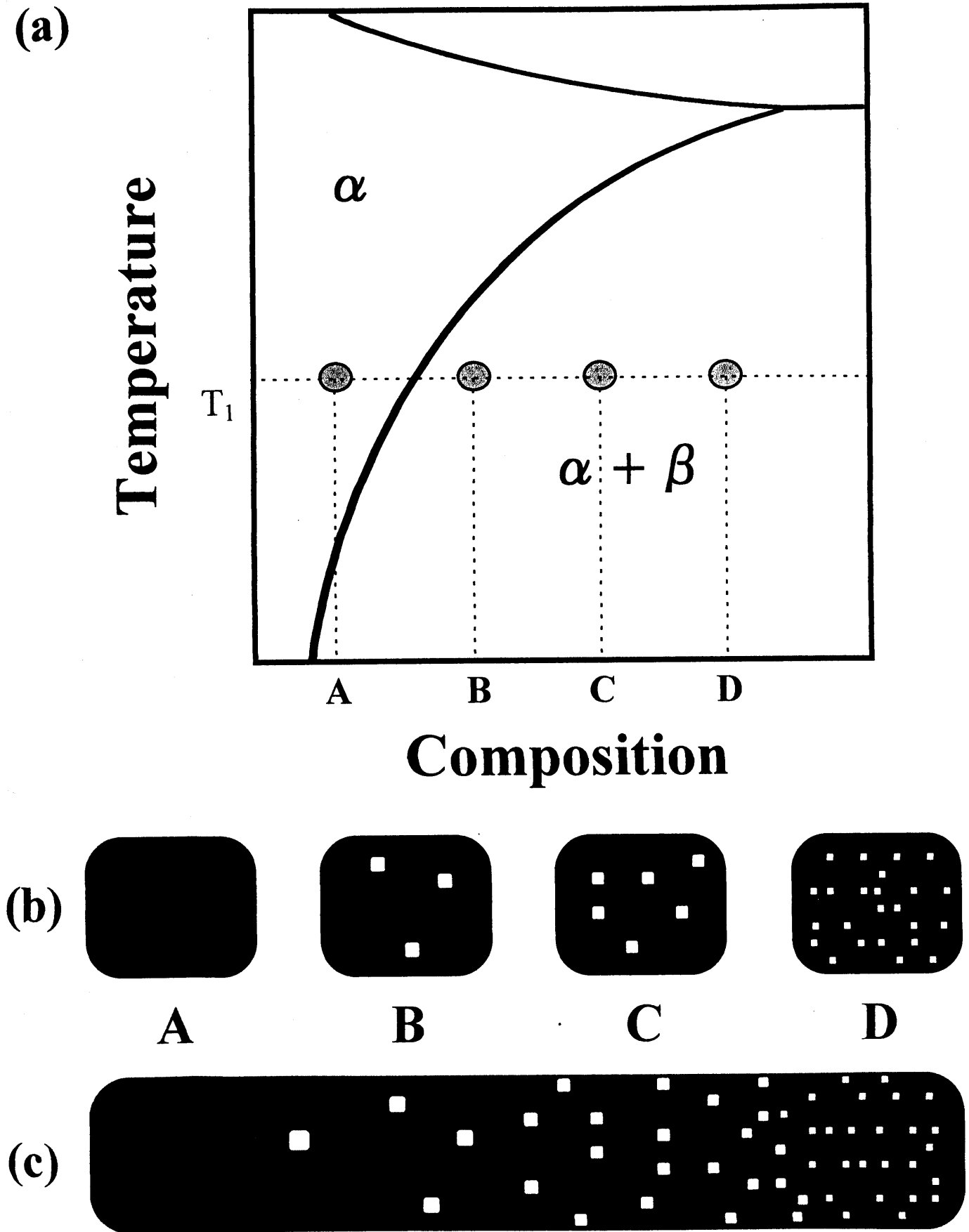


Fig.2-1 (a)Schematic illustration of the hypothesis binary phase diagram. (b)Microstructures of composition homogeneous sample at composition of A,B,C,D indicating figure (a). (c)Microstructure of composition gradient sample whose composition changes from A to D.

### 2-3. 組成傾斜時効法の実験手順

まず初めに、組成が連続変化する領域を有する組成傾斜試料を作製する。組成傾斜試料を作成する方法には、例えば、組成の異なる試料をアーク溶解で接合した後、高温の単相領域で焼きなましを行う方法や、粗大な不連続析出物の不完全な復元処理により作製する方法など数多くあり、合金系や解析する現象に合わせて作製方法を選定する。

Fig.2-2 に具体例を一つ挙げる。これは組成の異なる試料をアーク溶解で接合した後、高温の単相領域で焼きなましを行う方法である。まず、(a)のように組成の異なる試料を重ねあわせ、どちらか一方のみを溶かすことにより接合する。なお、接合する界面は鏡面研磨し清浄にする。接合界面に対し垂直に厚さ約 0.7mm の板状に切り出した後、高温の単相領域で焼きなますことにより接合界面に対し垂直に緩やかな組成傾斜領域を形成させる(b)。ここで、組成傾斜試料を作製する上で注意すべき点は、組織解析を行う領域が接合界面から程よく離れているように、接合する合金組成や焼きなます温度と時間を選定しなければならない。なぜなら、接合した界面付近は欠陥や不純物などが堆積しており、本来その場所の組成で生じる内部組織とは別の組織が生じてしまう可能性が高いからである。なお、他の作製方法に関しては各章にて実際の実験例で説明する。

次に、作製した組成傾斜試料をマクロな組成傾斜が変化しない温度範囲で時効することにより、組成傾斜領域に各組成に対応した微細組織を形成させる。そして、湿式エメリー紙で厚さ約 0.05~0.08mm まで粗研磨した後、ツイングジェット電解研磨装置にて組成傾斜領域を薄膜化する。ここで注意すべき点は粗研磨の際に片減りをしないように気を付け、均一に薄くすることである。特に接合した合金組成の組成差が大きい時には硬度の差も大きく片減りし易いので注意する。また、電解研磨の際にも合金組成により研磨される速度が異なりどちらか一方の合金が優先的に薄くなることが多い。そのような時には、単孔もしくはスリットが空いた白金メッシュを試料にかぶせ適宜薄くしたい領域を選択することにより、観察したい組成傾斜領域だけを薄膜化することが可能である。

次に、形成した内部組織を透過電子顕微鏡にて解析するとともに、エネルギー分散型 X 線分光(EDS)分析法を用いて試料内部の合金組成分布を求め、合金組成と内部組織との対応づけを行う。

以上が、組成傾斜時効法を行う手順の概略であるが、ここで、特に重要な点は試料内部の合金組成分布の求め方であり、この点を疎かにすると本手法では実験結果の不確かさを導いてしまう。そこで、次に項を変えて詳しく説明する。

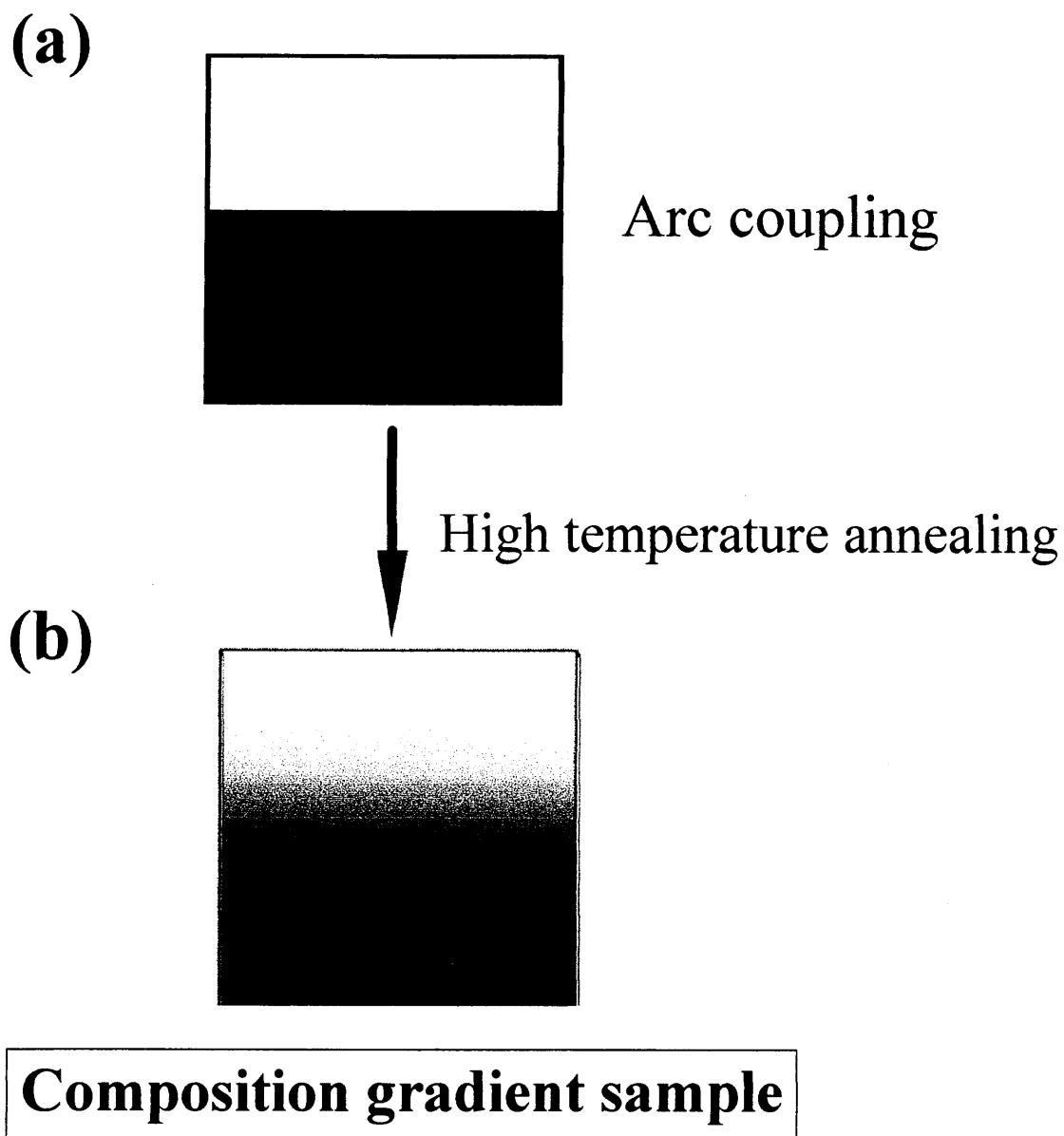


Fig.2-2 Schematic illustration of one typical method how to make a sample having macroscopic composition gradient. (a)As coupled of two compositionally different alloys by arc melting. (b)After annealed in single phase at high temperature of coupled sample that has macroscopically compositional gradient in it.

#### 2-4. 組成傾斜時効法における EDS 組成分析

本手法では、試料中の各位置の濃度を次のように決定する。まず、試料中の各位置における濃度を EDS 組成分析<sup>(2)(5)</sup>により測定し、その測定値を元に最小 2 乗法<sup>(6)(8)</sup>を用いて濃度プロファイルを作製する。そして、その濃度プロファイルから、各位置における濃度を最終的に決定する。したがって、試料中の濃度プロファイルを精度良く作製することは、試料中の濃度を正確に求める上で重要であり、本手法において要となる作業である。なぜなら、各試料における組成の絶対値が正確に求まらなければ、時効条件が異なる試料間の組織の比較はできないからである。

以下に、本手法において EDS 組成分析を行う際の基本的な測定方法と得られた測定値の処理方法について述べる。

##### 2-4-1. 測定方法

試料中の濃度プロファイルは、組織解析を行う領域より広い範囲で求められていなければならない。これは、濃度の測定値を元に最小 2 乗法を用いて決定する濃度プロファイルの信頼区間と関係しており、濃度測定した端の点へ向かうほど決定した濃度プロファイルの信頼性が落ちる<sup>(9)</sup>からである。また、測定点は出来る限り多く取るようにすべきであり、測定点の数が増えると濃度プロファイルの精度が向上する<sup>(9)</sup>。また、測定を行っている時に、組成を 1 点測定するごとに、測定点に対し濃度プロファイルを最小 2 乗法から求め、異常な測定値がないか毎測定後確認する。測定は求めた濃度プロファイルの精度が各実験において必要とされる精度以上になるまで行う必要がある。つまり、EDS 組成分析を行いながら濃度プロファイルを随時作製し、プロファイルの精度を確認する必要がある。濃度測定が終了した後で、あらためて測定点を元に濃度プロファイルを作図すると、濃度プロファイルの精度が必要なレベルにまで達していないことが多い。

ここで、組成均一材と組成傾斜材の組成分析を対比して見ると、測定点数を増やすことにより、組成均一材では、測定により求めた試料の濃度が真の試料濃度に近づき、組成傾斜材では、求めた試料中の濃度プロファイルが試料中の真の濃度プロファイルに近づくことになる。

また、測定を行う際の電子線のプローブ径は、測定する場所の平均組成が得られるように、組織に合わせて適宜そのサイズを変えなければならない。つまり、2 相組織の時には母相と析出相を十分包含したプローブ径に設定する。さらに、これは傾斜材に限ったことではないが Cliff-Lorimer 法<sup>(10)</sup>を用いて k 因子の補正は必ず行う。

## 2-4-2. 濃度プロファイル作製時の注意点

測定値を元に最小2乗法で濃度プロファイルを作製する時に、単純に測定値に対し、1次式やロジスティック曲線などをフィッティングしてはいけない<sup>(9)</sup>。なぜなら、測定した濃度分布は、傾斜材に初めから存在している「マクロな組成傾斜」の一部分であり、測定した濃度分布は拡散方程式から理論的に導き出されるはずのものである。勿論、現実には理論的に濃度プロファイルを決める際に必要な各種パラメータが正確に解らないため、結局、最小2乗法で測定値に対し曲線をフィッティングすることになるが、フィッティングする際のベースとなる関数系は例えば、拡散接合で傾斜材を作った時は、(2-1)式のようになると考えられる<sup>(11)</sup>。なお、(2-1)式を拡散方程式から導出する際に、位置  $x$  に対する濃度の初期条件を  $x \leq 0$  で  $c = c^0$ 、 $x > 0$  で  $c = 0$  と与えている。ここで、(2-1)式の括弧内の第2項は、Gauss の誤差関数と呼ばれるものである。また、 $D, t$  はそれぞれ、相互拡散係数、拡散時間である。

$$c(x, t) = \frac{c^0}{2} \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-x^2} dx \right] = \frac{c^0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2-1)$$

(2-1)式で表現できる濃度プロファイルは、接合界面に対し垂直方向( $x$ 方向)の濃度変化であり、かつ、プロファイルは接合面に対し対称的である。しかし、実際に試料を観察すると、電解研磨の条件により、内部組織を観察する領域は接合界面からある距離だけ離れた場所にあり、かつ接合面に対し斜めの方向に広がっていることがある。観察領域が接合面に対し斜めの方向に広がっていると、距離に対する濃度の変化は、(2-1)式で表される濃度プロファイルを $x$ 方向に引き伸ばしたプロファイルとなる。そのため、現実には、(2-1)式で表される濃度プロファイルを測定値にそのままフィッティングできない。そこで、(2-1)式で表される濃度プロファイルを $x$ 方向に引き伸ばし、そして平行移動することにより測定値にフィッティングする方法が、観察領域の濃度プロファイルを決める最も現実には則した方法であるといえる。これには、(2-2)式のように濃度プロファイルを $x$ 方向に $p$ 倍して $q$ 平行移動することを表す任意パラメータを設定し、その係

数  $p$  と  $q$  を、(2-3)式で表される、濃度プロファイルから求めた濃度  $c_i^{\text{fit}}$  と測定濃度  $c_i^m$  との残差の二乗が、最小となるようにするいわゆる最小2乗法によって決定すればよい。

$$c(x, t, p, q) = \frac{c^e}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\left( \frac{x}{p} - q \right)}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2-2)$$

$$\delta_i^2 = \sum_i (c_i^{\text{fit}} - c_i^m)^2 \quad (2-3)$$

$c_i^{\text{fit}}$ : 濃度プロファイルから求めた濃度、 $c_i^m$ : 測定濃度

以上の方法で、観察領域の組成傾斜を表す濃度プロファイルを得ることができる。本研究では、上記の作業が手早くできるように独自にソフトを開発し、濃度測定の際に濃度プロファイルがすぐに算出できるようにした。



## 2-4-3. 分析精度

さて、前述のような過程で試料中の濃度プロファイルが得られるわけであるが、最小2乗フィッティングにより求めた濃度プロファイル自身の精度はどのような因子に支配されているか次に考察する。

初めは簡単のため、濃度プロファイルが直線でフィッティングできるとして考察する。なお、後で示すように曲線でフィッティングしても同様な傾向をもつ結果が得られる。さて、直線フィッティングにおける、ある注目した位置 $x$ における濃度 $c$ の予測値の分散 $\sigma$ は(2-4)式で与えられる<sup>(9)</sup>。(2-4)式から解るように、測定点数 $n$ が増えるとおおむねその平方根に比例して精度が向上する。これより、出来る限り測定点を増やした方がよいことは明らかである。また残差 $\delta_i$ （濃度プロファイルから求めた濃度と測定濃度との差）の平方和 $\sum \delta_i^2$ を小さくするとその平方根に比例して精度は向上する。そのため、この残差の平方和を小さくするように、最小2乗フィッティングする際の元となる関数を1次式や2次式といろいろと選択してみたくなるが、先にも述べたように、本研究においてはフィッティングする元の関数は、試料を作製する方法によってすでに決まっており、任意には設定できない。つまりその観点からの精度の向上は望めない。また、測定点の集まっている所（各測定位置 $x_i$ の平均値 $\bar{x}_i$ の近傍）から離れた位置の濃度を、濃度プロファイルから決定する場合、決定した値の精度は、 $\bar{x}_i$ からの距離の2乗に比例して悪くなる<sup>(9)</sup>。これより、組織観察する領域を包含するように濃度プロファイルは作製し、重要な観察領域が測定位置の平均位置になるよう作製すると良い。

$$\hat{\sigma}_x = \frac{\sum \delta_i^2}{n-2} \left[ 1 + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x}_i)^2}{\sum (x_i - \bar{x}_i)^2} \right] \quad (2-4)$$

$$\delta_i = (c_i^{fit} - c_i^m)$$

$\hat{\sigma}_x$  : 注目している位置 $x$ における分散の推定値（直線回帰）、 $x$  : 注目している位置、  
 $c_i^{fit}$  : 濃度プロファイルから求めた濃度、 $c_i^m$  : 測定濃度、 $n$  : 測定点数、  
 $x_i$  : 各測定位置、 $\bar{x}_i$  : 測定位置の平均

なお、(2-4)式の右辺括弧内の第2項、3項は、注目している位置 $x$ の、平均位置 $\bar{x}_i$ からのずれの大きさを表し、てこ比 $h_0$ と呼ばれている。

さて、濃度プロファイルより求めた各点の濃度の分析精度は、(2-5)式で表される。(2-5)式は、注目した位置 $x$ における濃度 $c$ の予測値の標準偏差を表している。

$$\sqrt{\hat{\sigma}_x} = \sqrt{\frac{\sum \delta_i^2}{n-2} \left[ 1 + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x}_i)^2}{\sum (x_i - \bar{x}_i)^2} \right]} \quad (2-5)$$

また、信頼区間まで考慮すると、結局、ある位置 $x$ での濃度は(2-6)式で与えられる。

$$c = c^{\text{fit}} \pm t(n-2, \alpha/2) \times \sqrt{\hat{\sigma}_x} \quad (2-6)$$

ここで、 $c^{\text{fit}}$ はフィッティングした濃度プロファイルから求めた濃度である。また、 $t(n-2, \alpha/2)$ は、自由度 $n-2$ 、信頼度 $\alpha$ の学生t分布である。なお、(2-6)式の右辺第2項が実験誤差を表しており、この項は測定点数を増やすことにより小さくすることができる。したがって、実際の測定では、その項が各実験において許される誤差より小さくなるように測定を繰り返し、濃度プロファイルの精度を上げる必要がある。

次に、ある位置 $x_{\text{at}}$ における濃度を求める際に、その場所だけを測定して決定した場合と、位置 $x_{\text{at}}$ とその周囲の $n-1$ 個の点 $x_1, \dots, x_{\text{at}}, \dots, x_n$ の $n$ 個の濃度の測定結果を考慮してフィッティングした濃度プロファイルから、 $x_{\text{at}}$ の濃度を決定した場合とで、どちらがより精度が高い結果であるか考察して見る。

まず、観察領域の真の濃度プロファイルを設定する。今、観察領域は接合界面に対し30度の角度を持った領域とする。すなわち、観察領域の真の濃度プロファイルは、接合面に対し垂直な方向の濃度プロファイルを表す(2-1)式を $x$ 方向に2倍引き伸ばした状態にあるとする。また、接合面は最初想定していた位置より $x$ 方向に1だけずれていたとする。つまり、真の濃度プロファイルは(2-7)式で与えられると設定する。なお、 $c^0, D, t$ は一定値として適当に設定する。

$$c(x) = \frac{c^e}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\left( \frac{x}{2} - 1 \right)}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2-7)$$

さて、各位置  $x_i$  における真の濃度  $c_i^t$  は、(2-8)式で与えられる。

$$c_i^t(x_i) = \frac{c^e}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\left( \frac{x_i}{2} - 1 \right)}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2-8)$$

また、各位置  $x_i$  ( $i = 1 \sim n$ ) における濃度の測定値  $c_i^m$  は、実際の実験における値のばらつきを考慮して、 $x_i$  における真の濃度  $c_i^t$  をその平均値とし、分散  $\sigma$  の正規分布で与えられるとする。

さて、ある注目した位置  $x_{at}$  ( $at$  は、 $1 \sim n$  のいずれかの数) における測定濃度  $c_{at}^m$  と真の濃度  $c_{at}^t$  との差の2乗は(2-9)式で与えられる。

$$(\delta^m)^2 = (c_{at}^m - c_{at}^t)^2 \quad (2-9)$$

次に、各位置における測定濃度を元に濃度プロファイルを先に述べた方法で作製することにより、ある注目した位置  $x_{at}$  におけるフィッティング濃度  $c_{at}^{fit}$  と真の濃度  $c_{at}^t$  との差の2乗は(2-10)式で与えられる。

$$(\delta^{fit})^2 = (c_{at}^t - c_{at}^{fit})^2 \quad (2-10)$$

以上より、それぞれ(2-9)、(2-10)式で与えられる残差の2乗を比較することにより、それぞれの方法で求めた濃度値の精度が比較できる。実際、計算機でこのモデルに基づき

濃度の測定点数 $n$ を変化させて試行実験を行うことにより、Fig.2-4 が得られた。なお、測定値の真の標準偏差 $\sqrt{\sigma}$ は0.5 と設定している。

Fig.2-4 は、注目している位置 $x_{at}$ における濃度を、1 回だけその場所の濃度測定を行い求める方法（試行①）と、濃度プロファイルより求める方法（試行②）の2つの方法から求め、その場所の真の濃度との比較から、それぞれの方法によって求めた値がどれくらいの精度を持っているか示した図である。横軸に、濃度プロファイルを求める時の濃度の測定点数 $n$ 、縦軸にそれぞれの方法によって求めた値の標準偏差を示している。なお、その標準偏差は、上記①、②の試行を計算機で100 回行なって、真の値との残差平方和の平均の平方根を計算して求めた。図中の四角は、組成分析点の一番端の位置の点で上記①②の試行を行なった結果を表しており、円は組成分析点の平均位置の点で①②の試行を行った結果を示している。また、黒印は試行①の1 回だけ測定して求めた場合の結果を示しており、白印は試行②の濃度プロファイルより求めた場合の結果を示している。

まず、黒印で示される試行①の結果に注目して見ると、当然であるが、組成分析点の数や計算した位置に関係なく、計算で設定した各測定点の真の標準偏差の値である0.5の周りに分布している。

一方、白印で示される試行②の結果に注目すると、測定点数が大きくなるにつれて標準偏差の値は小さくなり、試行①の場合に比べて明らかに精度が上がっている。これより、ある位置の濃度を求める際に、その場所の濃度を1 回だけ測定して求めるよりも、濃度プロファイルを元にして求める方が、明らかに真の値に近い値を導き出せるといえる。また、濃度プロファイルから各点の濃度を求める方法を用いる際には、測定点数を増やすことが有効であるといえる。さらに、平均の測定位置の方が端の測定位置より精度が高いことも明らかであり、濃度プロファイルは、観察領域を十分包含し、特に注目する観察領域が作製した濃度プロファイルの中央付近になるように作製する。

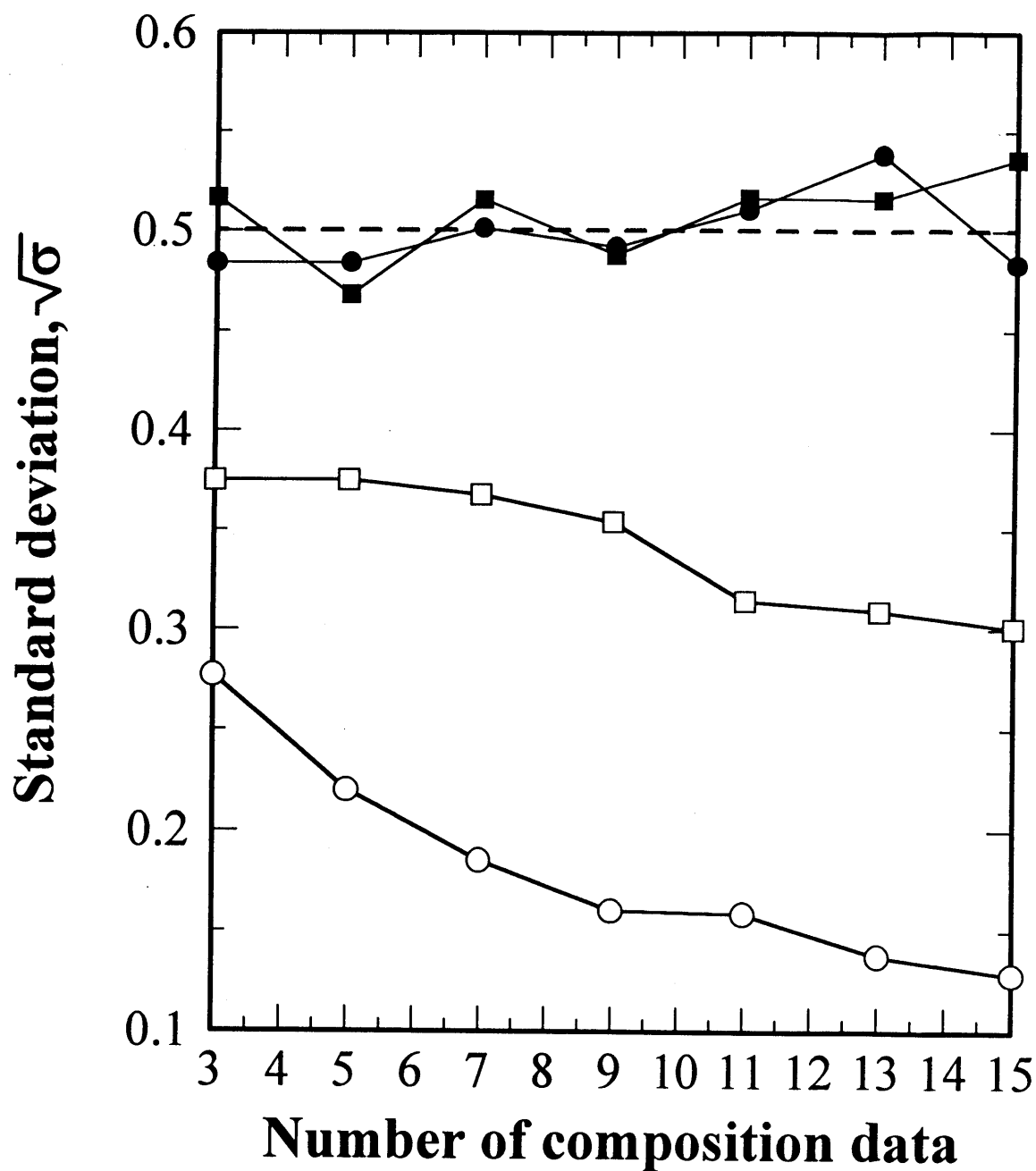


Fig.2-3 The comparison of standard deviation for the various number of composition data. Open and solid circles indicate the standard deviation whose composition is determined from fitting composition profile and by one measurement, respectively, whose analyzed position is the center of composition data points. Open and solid squares represent the standard deviation whose composition is determined from fitting composition profile and by one measurement, respectively, whose analyzed position is the end of composition data points. The true standard deviation for each measurement is 0.5.

## 2-5. 組織形成に及ぼす組成傾斜の影響

### 2-5-1. 背景

本手法の最大の特徴は組成傾斜試料を用いている点にあり、組成傾斜材の各組成領域において形成される組織が、従来用いられてきた組成均一材において形成される組織に対応しているか明確にしておく必要がある。そこで本項では、試料中に存在するマクロな組成傾斜による組織形成への影響を検討する。

マクロ組成傾斜の組織形成に対する影響は大きく分けて以下の2つの可能性が考えられる。第1は、マクロ組成傾斜自身が拡散によって変化し、それが組織形成に影響する点である。この点については、時効温度をマクロな拡散が生じない温度に設定すれば回避できる。実際には、時効前と長時間時効後の試料中のマクロな組成傾斜を測定し、傾斜に変化がないことを確認すれば良い。Fig.2-4はFeとFe-Si合金をアーク溶解にて接合した後、1373Kで3.6ks保持して作製した組成傾斜試料の接合界面に垂直な方向の濃度分布を走査電子顕微鏡SEM(Hitachi-S5000)に付属したEDX分析装置(Horiba-EMAX5770)にて調べた結果(黒四角)と、同一試料を1023Kで2.42Msの長時間時効した後と同様に濃度分布を調べた結果(黒丸)を示している。なお、両者の測定が試料中の同一場所で行えるようにビッカース硬度測定に使う圧痕をマーカーとして利用し、組成分析はSEMによる試料の二次電子像を見ながら行なった。両者を比較して明らかなように、時効によるマクロ組成傾斜の変化はない。このことは、上記の第1の要因に基づく影響はないことを示している。

第2は、マクロな組成傾斜がたとえ変化しなくてもそれが存在すること自体に起因する静的な影響である。すなわち、マクロな組織傾斜が存在すれば、ある領域を考えた場合、その左右で組織の界面エネルギー、弾性歪エネルギーなどが異なり、このことが組織形成に何らかの影響を与えるかということである。

この項では特に、第2の要因のような時間的に変化しないマクロ組成傾斜の、組織形成に及ぼす影響をエネルギー論的ならびに速度論的に定量評価し、組織形成に影響を及ぼさない組成傾斜の限界値を明らかにすることを目的とする。また、さらに、理論的に導かれた限界値に近い組成傾斜を有する組成傾斜試料を作製し、実験的に組成傾斜の組

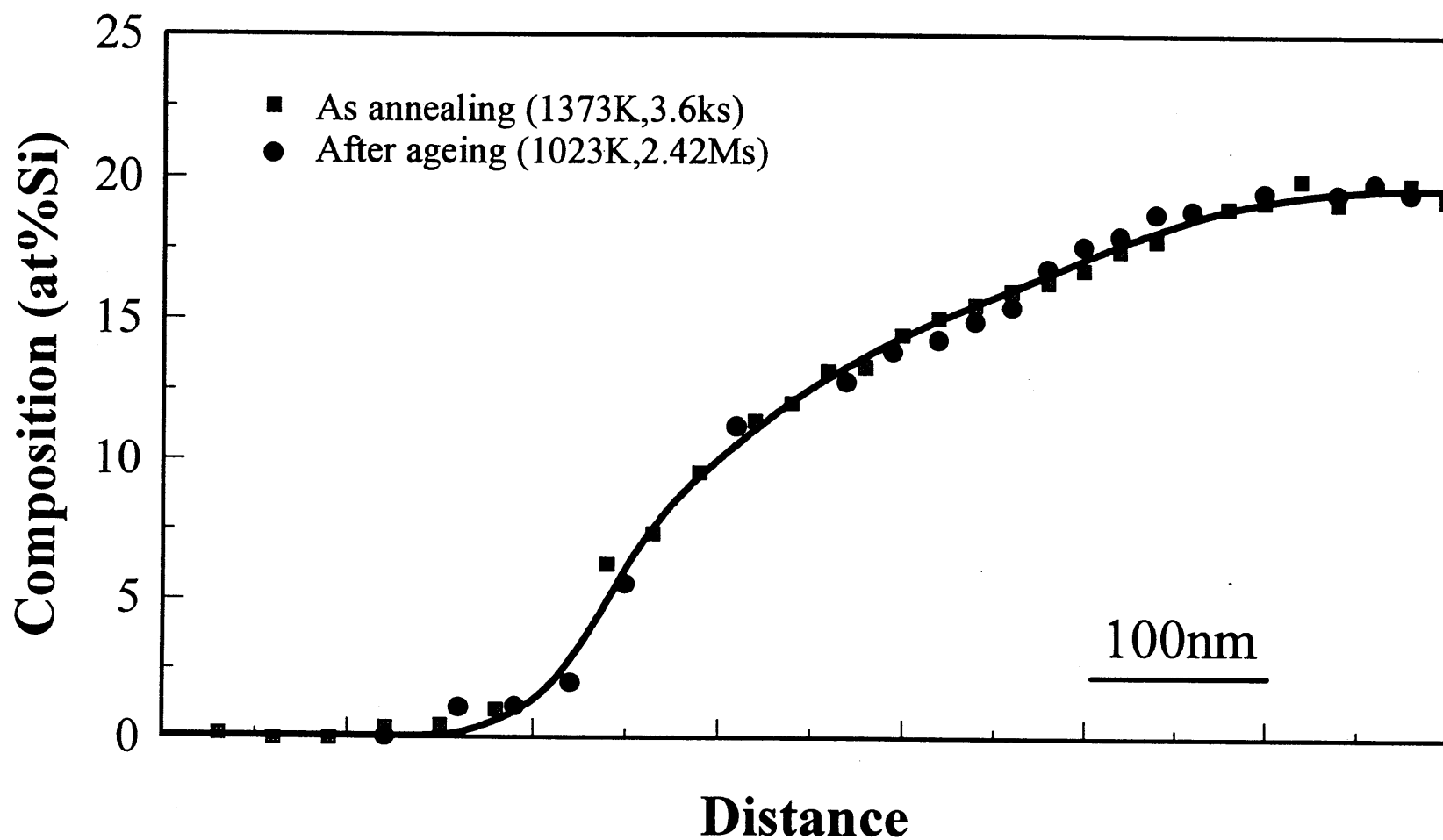


Fig.2-4 The composition profile normal to the coupled interface of Fe-Si compositionally gradient alloy . Black solid squares and circles represent the values of the alloy as annealing and after ageing for a long duration, respectively.

織形成に及ぼす影響を調べ、理論結果の妥当性を評価する。



## 2-5-2. 評価方法ならびに計算結果

## (1) エネルギー論的解析

不均一場の自由エネルギーの定式化は、Cahn と Hilliard<sup>(12)</sup>によりなされており、場の不均一性を考慮した自由エネルギーは、自由エネルギーをオーダーパラメータ（文献(12)では、濃度 $c$ ）ならびにその1階微分（勾配）、2階微分（曲率）などの微分項でテーラー展開することにより表される。本研究では、同様な取扱いを行い、組成傾斜の存在により生じる付加的なエネルギーを評価し、組織形成に及ぼす組成傾斜の影響を検討する。

組成傾斜により生じる付加的なエネルギーとしては、①試料中のマクロな組成傾斜に起因した濃度勾配エネルギー（以後、そのエネルギーをマクロ的濃度勾配エネルギーという）と、②組成傾斜に伴う析出物の体積分率の傾斜に起因した歪エネルギー（以後、組織勾配歪エネルギーという）が考えられる。なお以後、簡単のため、組成均一材は単に均一材、組成傾斜材は傾斜材とし、傾斜材の組成傾斜は1次元方向にのみ存在すると考える。

## ①マクロ的濃度勾配エネルギーの評価

組成傾斜試料の組成傾斜に起因するマクロ的濃度勾配エネルギー  $E_{\text{macro}}^{\text{grad}}$  は、Cahn と Hilliard<sup>(12)</sup>によれば、(2-11)式のように表される。

$$E_{\text{macro}}^{\text{grad}} = \int \kappa \left( \frac{dc}{dx} \right)_{\text{macro}}^2 dx \quad (2-11)$$

$\left( \frac{dc}{dx} \right)_{\text{macro}}$  : 傾斜材に存在するマクロな濃度勾配

$\kappa$  : 濃度勾配エネルギー係数

したがって、試料全体にわたって存在するマクロな濃度勾配  $(dc/dx)_{\text{macro}}$  と、時効によって形成された析出物の界面に形成されるミクロな濃度勾配  $(dc/dx)_{\text{micro}}$  とを、(2-11)式を用いて比較することにより、組成を傾斜させたことにより生じるマクロ的濃度勾配エネ

ルギーの影響を定量的に評価することができる。

組成傾斜時効法において使用する傾斜材のマクロな濃度勾配は、通常、0.5at% /  $\mu\text{m}$  程度<sup>(13)</sup>であり、一方、時効により形成した析出物と母相との界面の濃度勾配は10at% / nm 程度<sup>(14)</sup>であると考えられるので、それぞれの濃度勾配エネルギー項を比較すると(2-12)式のようになる。

$$\frac{\kappa \left( \frac{dc}{dx} \right)_{\text{macro}}^2}{\kappa \left( \frac{dc}{dx} \right)_{\text{micro}}^2} = \frac{\left( \frac{0.5}{1000} \right)^2}{\left( \frac{10}{1} \right)^2} = 2.5 \times 10^{-9} \quad (2-12)$$

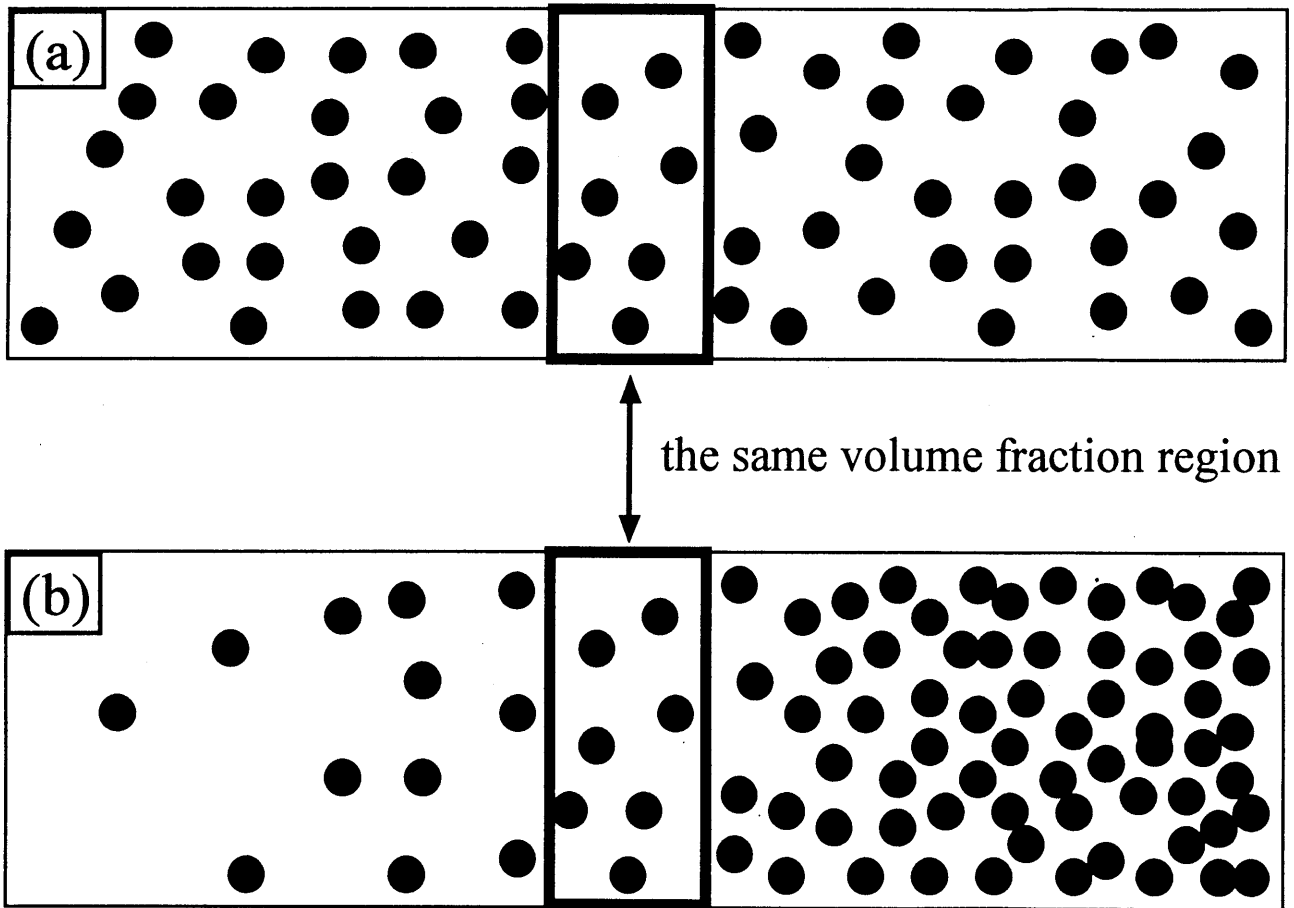
これより、組成傾斜により生じたマクロ的濃度勾配エネルギーの組織形成に対する影響はきわめて小さく無視できると言える。

## ②組織勾配歪エネルギーの評価

Figure 2-5 に均一材ならびに傾斜材中に整合析出物(黒丸)が析出している様子を模式的に示す。今、Fig.2-5 の太枠で示した均一材と傾斜材の析出物の体積分率が等しい領域を想定し、そこに存在している析出物の内部応力を考える。図から明らかなように、均一材中の析出物と傾斜材中の析出物とでは、周囲から受ける応力場の大きさに相違があると考えられる。つまり、均一材に比べ傾斜材中には、析出物の体積分率の変化に起因した付加的な組織勾配歪エネルギー  $E_{\text{str}}^{\text{sgrad}}$  が生じていると推察される。次に、組織勾配歪エネルギーを定量的に評価する。

今、均一材の体積を  $V$  とし、その内部に体積  $\Omega$ 、eigen 歪  $e_{ij}^T$  を有する多数の同一形状の回転楕円体析出物が体積分率  $f$  で均一に析出している場合を想定する。このような場合の均一材中に存在する 1 つの析出物の中の内部応力の平均  $\langle \sigma_{ij} \rangle_{I(H)}$  は、村と森<sup>(15)</sup>によれば、

## 【Compositionally homogeneous alloy】



## 【Compositionally gradient alloy】

Fig.2-5 Schematic illustration of the microstructure of (a)compositionally homogeneous and (b)compositionally gradient alloys. The solid circles show the coherently precipitated particles in the matrix. The bold rectangular indicate the region having the same volume fraction between the compositionally homogeneous and compositionally gradient alloys.

(2-13)式のように表される。

$$\langle \sigma_{ij} \rangle_{I(H)} = \sigma_{ij}^{\infty}(\Omega) - f\sigma_{ij}^{\infty}(\Omega) \quad (2-13)$$

(2-13)式より、1つの析出物の中に存在する内部応力 $\langle \sigma_{ij} \rangle_{I(H)}$ は、右辺第一項の「析出物1つが無限の物体中に存在するときの内部応力 $\sigma_{ij}^{\infty}(\Omega)$ 」と第二項の「周囲の母相から受ける平均の内部応力」との和と考えることが出来る。この(2-13)式を用いて、物体全体に含まれる単位体積当たりの弾性歪エネルギー $E_{str}^{hom}$ は

$$E_{str}^{hom} = -\frac{1}{2V} \int_H \sigma_{ij} e_{ij}^T d\mathbf{x} = -\frac{1}{2} \frac{N\Omega}{V} (1-f) \sigma_{ij}^{\infty}(\Omega) e_{ij}^T = -\frac{1}{2} f(1-f) \sigma_{ij}^{\infty}(\Omega) e_{ij}^T \quad (2-14)$$

と表される。ここで $N$ は析出物の数で、 $f = N\Omega/V$ の関係を用いた。

1つの析出物が無限の母相中に存在する時の単位体積当たりの弾性歪エネルギーは、

$$E_{incl} = -\frac{1}{2} \sigma_{ij}^{\infty}(\Omega) e_{ij}^T \quad (2-15)$$

と与えられることから<sup>(15)</sup>、(2-14)式は結局

$$E_{str}^{hom} = f(1-f)E_{incl} \quad (2-16)$$

となる。

次に傾斜材の場合を考える。先ほど述べたように、傾斜材の体積分率 $f$ の領域における1つの析出物の内部応力の平均は、均一材の場合に比べ、(2-13)式第2項の「周囲の母相から受ける平均の内部応力」が異なっている。つまり、傾斜材中の析出物の有する応力場を評価する場合には、析出物が不均一に存在しているということから生じる付加項を(2-13)式に導入する必要がある。そこで、(2-13)式における $f$ を、注目している場所から

の傾斜方向への距離  $r$  の関数としてテーラー展開し、(2-17)式のようにその不均一性を評価する。なお、 $r$  の奇数乗項はエネルギーの対称性を考慮することにより消え、また、4次項以降は省略されている。

$$f^{\text{inhom}} = f + \frac{1}{2!} r^2 \nabla^2 f \quad (2-17)$$

この(2-17)式を用いて、傾斜材の体積分率が  $f$  の太線領域における単位体積当たりの弾性歪エネルギー  $E_{\text{str}}^{\text{inhom}}$  は(2-18)式で与えられる。

$$E_{\text{str}}^{\text{inhom}} = -\frac{1}{2} \frac{N\Omega}{V} \left( 1 - f - \frac{1}{2} r^2 \nabla^2 f \right) \sigma_{ij}^{\infty}(\Omega) e_{ij}^T = f(1-f)E_{\text{incl}} - \frac{1}{2} r^2 f \nabla^2 f E_{\text{incl}} \quad (2-18)$$

(2-18)式から明らかなように傾斜材の弾性歪エネルギー  $E_{\text{str}}^{\text{inhom}}$  は体積分率の関数として書き表されるので、 $E_{\text{str}}^{\text{inhom}}$  を体積分率  $f$  とその微分項  $(df/dx)$ ,  $(d^2f/dx^2)$ , …… でテーラー展開すると(2-19)式が得られる。ただし、(2-19)式においては微分項の3乗以上の項は無視し、 $\nabla f$  の項はエネルギーの対称性からゼロとした。(積分記号は表現の簡単化のため省略)

$$E_{\text{str}}^{\text{inhom}}(f, \nabla f, \nabla^2 f, \dots) = E_{\text{str}}^{\text{hom}}(f) + \varepsilon_1 \nabla^2 f + \varepsilon_2 (\nabla f)^2 + \dots \quad (2-19)$$

右辺第2項に対してガウスの発散定理を用いることにより(2-19)式は(2-20)式になる。

$$E_{\text{str}}^{\text{inhom}}(f, \nabla f, \nabla^2 f, \dots) = E_{\text{str}}^{\text{hom}}(f) + \varepsilon (\nabla f)^2 \quad (2-20)$$

$$\text{ここで } \varepsilon \text{ は、} \quad \varepsilon = -d\varepsilon_1/df + \varepsilon_2 \quad (2-21)$$

(2-18)、(2-19)式を比較することにより、 $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$  は、それぞれ、次式のように与えられる。

$$\varepsilon_1 = -\frac{1}{2}r^2 E_{\text{incl}} f, \quad \varepsilon_2 = 0 \quad (2-22)$$

したがって、(2-21)式から $\varepsilon$ は次式となる。

$$\varepsilon = \frac{1}{2}r^2 E_{\text{incl}} \quad (2-23)$$

組織勾配歪エネルギー  $E_{\text{str}}^{\text{stgrad}}$  は、その定義より  $E_{\text{str}}^{\text{stgrad}} = E_{\text{str}}^{\text{inhom}} - E_{\text{str}}^{\text{hom}}$  であるから、(2-20)、(2-23)式を用いて、

$$E_{\text{str}}^{\text{stgrad}} = \frac{1}{2}r^2 (\nabla f)^2 E_{\text{incl}} = \frac{1}{2}r^2 \left( \frac{\mathcal{F}}{r} \right)^2 E_{\text{incl}} = \frac{1}{2}(\mathcal{F})^2 E_{\text{incl}} \quad (2-24)$$

となる。但し、 $\mathcal{F}$  は距離  $r$  に対する体積分率の変化量である。

さてここで、組織勾配歪エネルギー  $E_{\text{str}}^{\text{stgrad}}$  の物理的意味を明確化するために、濃度勾配エネルギー  $E^{\text{grad}}$  と対比して見る。

平均場近似（周囲からの影響は均一と見なす近似）における化学的自由エネルギー  $G_c$  の内部エネルギー項  $E_c$  は、(2-25)式で与えられる。また、濃度勾配エネルギー  $E^{\text{grad}}$  は、平均場近似の化学的自由エネルギーの内部エネルギー項を、濃度勾配および曲率でテイラー展開して得られる、いわゆる平均場近似した内部エネルギーからの付加項であり、(2-26)式で与えられる。また、比較のため、均一材の弾性歪エネルギーの式と、組織勾配歪エネルギーの式を再び示す。

$$E_c = c(1-c)\Omega \quad (2-25) \quad , \quad E^{\text{grad}} = \kappa(\nabla c)^2 \quad (2-26)$$

$$E_{\text{str}}^{\text{hom}} = f(1-f)E_{\text{incl}} \quad (2-16) \quad , \quad E_{\text{str}}^{\text{stgrad}} = \varepsilon(\nabla f)^2 \quad (2-24)$$

それぞれ上下の式を比較することにより、各変数には、 $c \leftrightarrow f, \kappa \leftrightarrow \varepsilon, \Omega \leftrightarrow E_{\text{incl}}$  という

対応関係が成り立っている。これより、組織勾配歪エネルギー  $E_{\text{str}}^{\text{stgrad}}$  は、濃度勾配エネルギー  $E^{\text{grad}}$  と同様に、平均場近似の弾性歪エネルギー項を、体積分率勾配および曲率でテイラー展開して得られる、いわゆる平均場近似した弾性歪エネルギーからの付加項であると理解される。

次に、組織勾配歪エネルギー  $E_{\text{str}}^{\text{stgrad}}$  の大きさを定量的に見積もる。実際の傾斜材のマクロな濃度勾配は、通常、 $0.5\text{at}\% / \mu\text{m}$  程度<sup>(13)</sup>であるから2相分離の濃度差を  $10\text{at}\%$  と仮定すれば、マクロな濃度勾配は体積分率の勾配に書き直すと  $0.05 / \mu\text{m}$  となる。今、距離  $r$  を析出粒子間の距離としその値を  $5\text{nm}$  とすると(2-24)式の  $\delta f$  は、 $\delta f = 2.5 \times 10^{-4}$  となる。したがって、例えば体積分率  $f=0.5$  の場所に注目すると、(2-16)式と(2-24)式より、 $E_{\text{str}}^{\text{hom}}$  と  $E_{\text{str}}^{\text{stgrad}}$  との比は、次式のように与えられる。

$$\frac{E_{\text{str}}^{\text{stgrad}}}{E_{\text{str}}^{\text{hom}}} = \frac{\frac{1}{2} (2.5 \times 10^{-4})^2 E_{\text{incl}}}{(0.5 \times (1 - 0.5)) E_{\text{incl}}} = 1.25 \times 10^{-7} \quad (2-27)$$

つまり、組織勾配歪エネルギー  $E_{\text{str}}^{\text{stgrad}}$  は、均一材の弾性歪エネルギー  $E_{\text{str}}^{\text{hom}}$  に比べて、 $10^{-7}$  オーダー小さい値を持つと考えられ、マクロな組成傾斜により生じる組織勾配歪エネルギー  $E_{\text{str}}^{\text{stgrad}}$  は組織形成に影響を及ぼしていないと考えられる。

次に、組織形成に影響を及ぼさないマクロ組成傾斜の限界値を求める。組成傾斜により生じる組織勾配歪エネルギー  $E_{\text{str}}^{\text{stgrad}}$  が、弾性相互作用エネルギー  $E_{\text{int}}^{\text{hom}}$  の1000分の1以下の時に傾斜の影響はないと見なすことにする。弾性相互作用エネルギー  $E_{\text{int}}^{\text{hom}}$  は均一材の弾性歪エネルギー  $E_{\text{str}}^{\text{hom}}$  に比較して5%程度<sup>(16)</sup>であるから、次式が成立する際の組成傾斜がマクロ組成傾斜の限界値である。

$$E_{\text{str}}^{\text{stgrad}} = \frac{1}{20000} E_{\text{str}}^{\text{hom}} \quad (2-28)$$

(2-27)式と同様な条件を用いマクロ組成傾斜の限界値を求めると、 $10\text{at}\% / \mu\text{m}$  と与えられる。以後、この限界値を最大許容傾斜と呼ぶことにする。

## (2) 速度論的解析

以上のようにエネルギー論的考察から、組織形成に影響を与えないマクロ組成傾斜の限界値を求めたが、次に離散型非線型拡散方程式<sup>(17)(18)</sup>を用いて組織の時間発展を調べ、組織形成に及ぼすマクロ組成傾斜の影響を動的に解析した。

まず、最初にエネルギー論的に求めた最大許容傾斜  $10\text{at}\% / \mu\text{m}$  下の組織形成過程を調べ、次に、更に急傾斜な条件下での組織形成を解析し、傾斜の影響を調べる。計算に用いた各パラメータ値は Table2-1 に示されているが、これらの各パラメータは弾性拘束がかなり大きい合金系である Fe-Mo 合金の熱力学的データ<sup>(18)</sup>に対応している。なお、拡散方程式に関する説明は他の論文<sup>(17)</sup>で行われているので、ここでは省略し計算結果のみ提示する。

Fig.2-6 は計算によって求められた組織発展過程で、(a)-(c)は均一材における相分解過程を、(d)-(f)は最大許容傾斜  $10\text{at}\% / \mu\text{m}$  下における相分解過程を示している。マクロ組成傾斜は各図の右から左へ Mo 濃度が単調に減少するように設定しており、また領域全体の平均組成が均一材と等しくなるように設定されている。また、図の上下方向には組成の傾斜はない。初期濃度ゆらぎは計算機の乱数により作製し、その濃度揺らぎはそれぞれの位置における組成を中心に約  $\pm 1\%$  程度とした。なお、全ての計算において乱数発生に際し同一の種(seed)を用い、初期濃度ゆらぎは同一にした。つまり、均一材と傾斜材との初期濃度の違いはマクロ組成傾斜の有無だけである。Mo 濃度は黒さの度合いにて表されている。Fig.2-6 から明らかなように、マクロ組成傾斜が  $10\text{at}\% / \mu\text{m}$  の場合には均一材と傾斜材の組織形成に差は認められない。

次に、最大許容傾斜より 5 倍大きな  $50\text{at}\% / \mu\text{m}$  という急な組成傾斜下における組織発展過程の計算結果を Fig.2-7 に示す。図の見方は Fig.2-6 と同様で、(a)-(c)は均一材における相分解過程を、(g)-(i)は  $50\text{at}\% / \mu\text{m}$  の組成傾斜下における相分解過程を表している。時効初期では組織形態に顕著な差はないが、後期では(c)と(i)の比較から明らかなように、均一材と比較して傾斜材では、マクロ組成傾斜に垂直な方向に析出物の粗大化が生じマクロ組成傾斜の影響が明らかに認められる。

以上より、拡散方程式に基づいて動的に解析しても、最大許容傾斜  $10\text{at}\% / \mu\text{m}$  以下の



組成傾斜であれば組織形成に対する傾斜の影響はないといえる。

Temperature, $T / \text{K}$	773
Average alloy composition, $c_0$ (Mo content)	0.3
Compositional gradient, $\Delta c / \mu\text{m}$ (Mo content)	0, 0.1, 0.5
Elastic stiffness, $C_{ij} / 10^4 \text{MN} \cdot \text{m}^{-2}$ $C_{11}^{Fe}, C_{12}^{Fe}, C_{44}^{Fe}$ $C_{11}^{Mo}, C_{12}^{Mo}, C_{44}^{Mo}$	23.3, 13.5, 11.8 46.3, 16.1, 10.9
Lattice Mismatch, $\eta$	0.083
Calculation Area, $L / 10^{-9} \text{m}$	120
Interaction Distance, $d_1 / 10^{-10} \text{m}$	2.86
Number of Fourier Wave, $N$	$256 \times 256$

Table 2-1 The numerical values used for the calculation of Fe-Mo alloy.

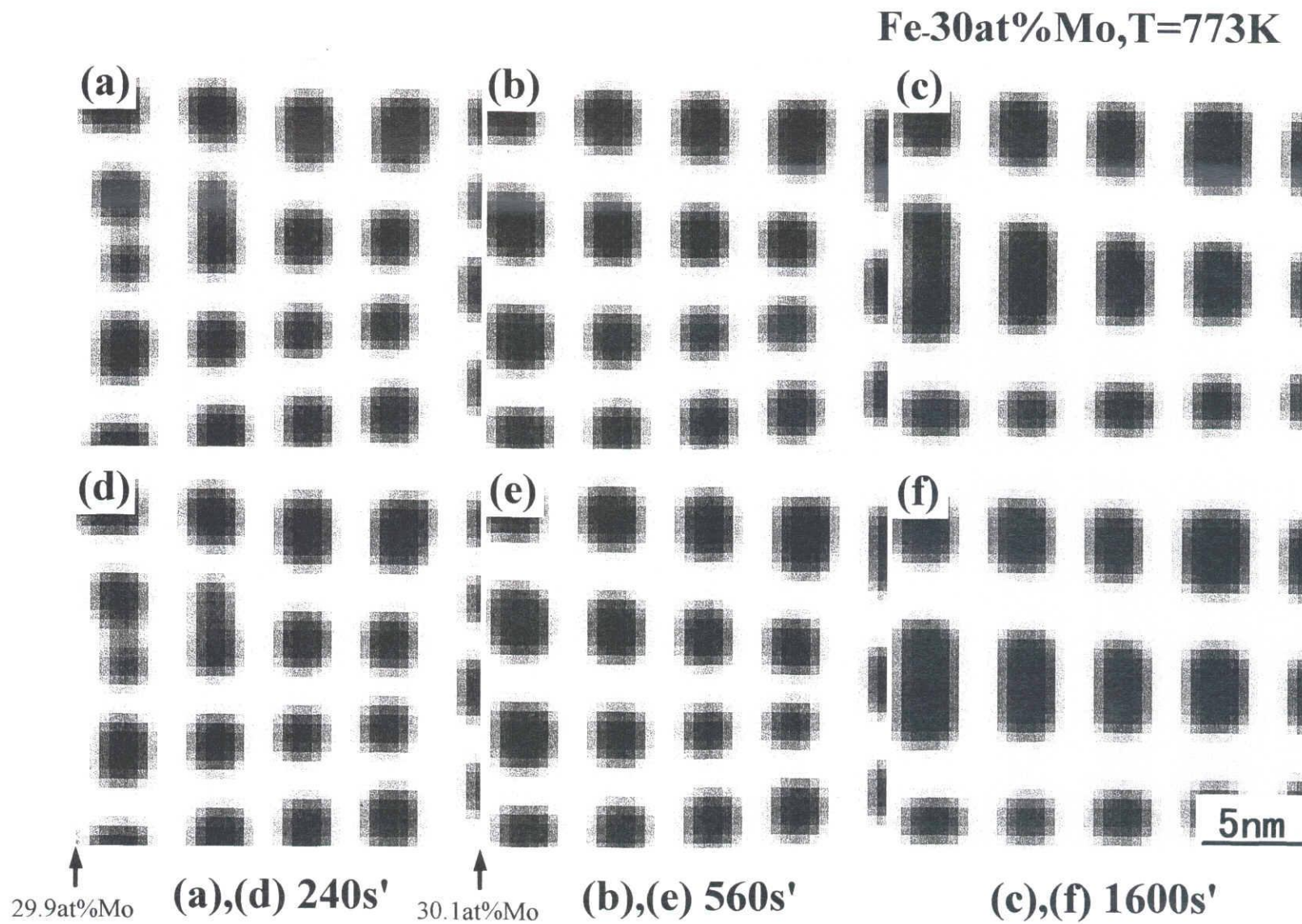


Fig.2-6 The time development of the phase decomposition calculated for the Fe-30at%Mo aged at 773K. (a),(b) and (c) for compositionally homogeneous alloy and (d), (e) and (f) for compositionally gradient alloy whose compositionally gradient is 10at%/μm. The composition of both ends in the compositionally gradient alloy are indicated in (d) with arrows.

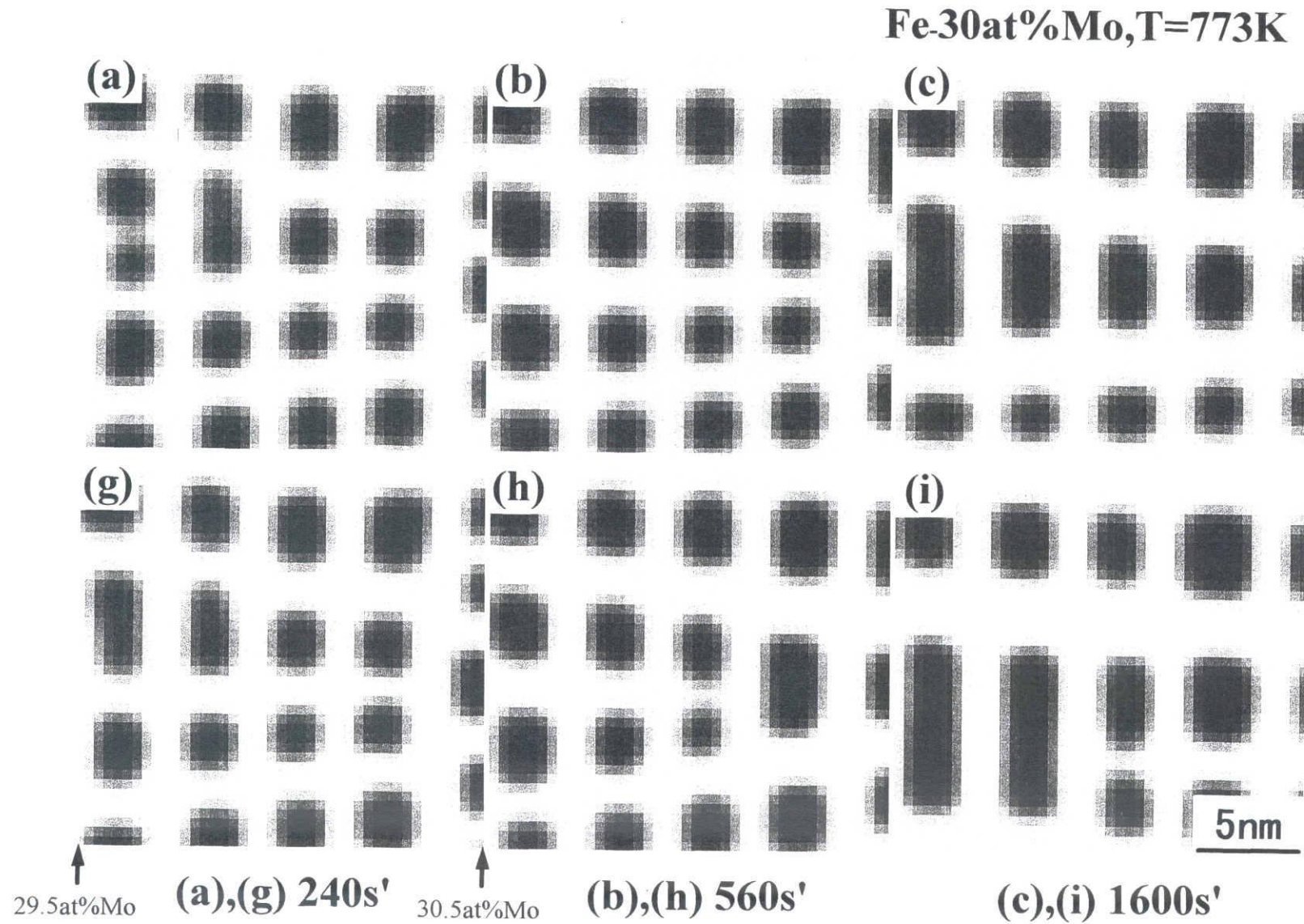


Fig.2-7 The time development of the phase decomposition calculated for the Fe-30at%Mo aged at 773K. (a),(b) and (c) for compositionally homogeneous alloy and (g), (h) and (i) for compositionally gradient alloy whose compositionally gradient is 50at%/μm. The composition of both ends in the compositionally gradient alloy are indicated in (g) with arrows.

### 2-5-3. 実験による検証

Figure 2-8 は、Fe-19.2at%Mo の組成均一材<sup>(19)</sup>と、8.9at%/μm のマクロ組成傾斜を有する Fe-Mo 組成傾斜材の変調構造の時効に伴う波長変化を示している。この場合、組成傾斜材の波長変化は均一材の組成に等しい 19.2at%Mo の領域での値である。縦軸は変調構造組織の波長、横軸は時効時間を表している。なお、Fe-Mo 組成傾斜試料の実験の詳細については、第 3 章 4 項を参照されたい。

図から明らかなように、均一材における結果と傾斜材における結果とは良い一致を示しており、組成の傾斜が最大許容傾斜 10at%/μm 以下であれば、組織形成に対する組成傾斜の影響はないことが実証されている。

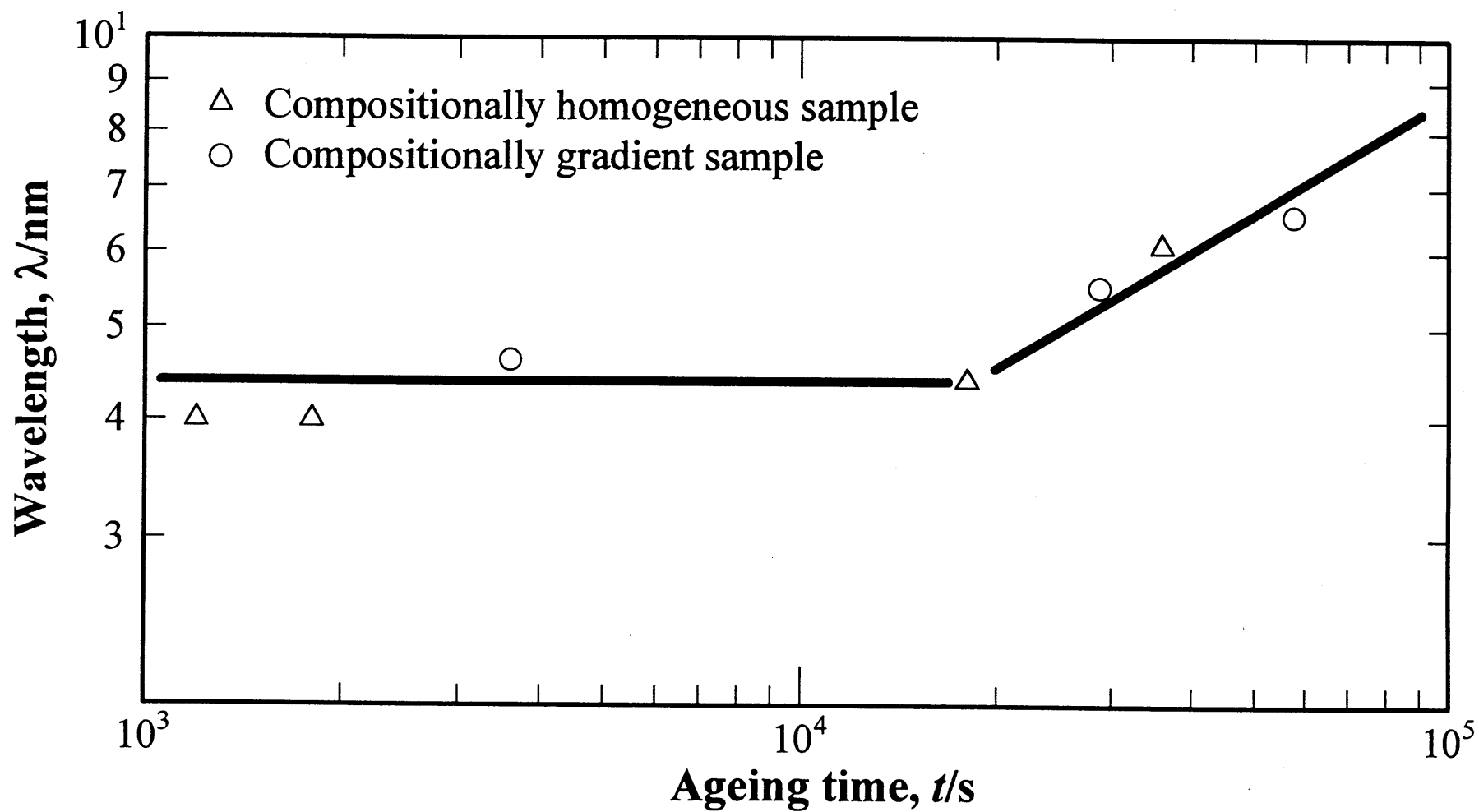


Fig.2-8 Change in wavelength of modulated structure with ageing at 773K for Fe-19.2at%Mo compositionally homogeneous alloy and for Fe-Mo compositionally gradient alloy whose analyzed composition range is Fe-19.2at%Mo.

## 2-6. 結言

組成傾斜試料を用いた新しい組織解析手法である組成傾斜時効法を、従来の実験手法と対比し利点を説明するとともに、組成傾斜時効法を利用する際に考慮すべき点を明らかにした結果、以下の結論を得た。

- (1) 組成傾斜時効法は、組成に対する組織の変化を効率よく解析することができ、かつ、相境界近傍の内部組織をも精度良く解析できる新しい組織解析手法である。
- (2) 微細組織形成に影響を及ぼさないマクロ組成傾斜の限界値を理論的に求めた結果、限界値は $10\text{at\%} / \mu\text{m}$ と与えられた。
- (3)  $8.9\text{at\%} / \mu\text{m}$ の傾斜を有する組成傾斜材と均一材の組織形成過程を実験的に調べた結果、両者に差は認められなかった。これより、理論的に決定した組成傾斜の限界値は妥当であるといえる。



## 参考文献

- (1) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔: 日本金属学会誌, **53**(1989),651.
- (2) 堀田善治, 佐野 毅, 根本 実: 日本金属学会会報, **28**(1989),742.
- (3) Z. Horita, T. Sano, and M. Nemoto: J. Microscopy, **143**(1986),215.
- (4) 竹山太郎, 大貫惣明: 日本金属学会会報, **22**(1983),646.
- (5) 里 達雄: 軽金属, **42**(1992),471.
- (6) 本間 仁, 春日屋伸昌: 「次元解析・最小2乗法と実験式」, コロナ社, (1973).
- (7) 田島 稔, 小牧和雄: 「最小二乗法の理論とその応用 [改訂版]」, 東洋書店, (1996).
- (8) 酒井英行: 「実験精度と誤差 -測定の確からしさとはなにか」, 丸善, (1997).
- (9) 大村 平: 「予測のはなし」, 日科技連出版社, (1993).
- (10) G. Cliff and G. W. Lorimer: J. Microsc., **103**(1975),203.
- (11) 阿部秀夫: 「金属組織学序論」, コロナ社, (1977).
- (12) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: J. Chem. Phys., **28**(1958),258.
- (13) 小林千悟, 墨 武司, 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **60**(1996),22.
- (14) 宮崎 亨, 小山敏幸: 金属, **61**(1991),18.
- (15) 村 外志夫, 森 勉: “破壊力学と材料強度講座-5, 「マイクロメカニックス=転位と介在物」”, 培風館, (1976),141.
- (16) T. Miyazaki and M. Doi: Mater. Sci. Eng., **A110**(1989),175.
- (17) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔: 日本金属学会誌, **60**(1996),553.
- (18) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔, A. M. Mebed, 守屋 健: 日本金属学会誌, **60**(1996),560.
- (19) 小坂井孝生, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **46**(1982),986.

## 第3章 各種相境界線近傍の組織解析

### 3-1. 緒言

状態図(T-c 図)、恒温変態曲線図(T-t 図)、c-t 図を明らかにすることは、材料開発を行う上で重要な位置を占めている。この T-t-c の 3 変数で構成される状態空間のそれぞれの点においてどのような相が安定に存在しうるか、さらにはどのような内部組織が安定であるかを解き明かすことが材料科学の主たる目標のひとつであると言える。

これまで、T-t-c の 3 変数で構成される状態空間のそれぞれの点において、どのような内部組織が安定に存在し得るかについて数多くの研究がなされており、特に無限時間後の状態図である平衡状態図については、データベース化され幅広く利用されている<sup>(1)(2)</sup>。しかし、そのような数多くの研究にもかかわらず、T-t-c 状態空間を形成する各相の境界線近傍における内部組織に関する研究はほとんどなされておらず、特に、相境界線の前後で組織が組成の変化に対してどのように変化するかを系統的に明らかにした研究はない。これは、従来の実験手法では、100 分の数パーセント刻みで組成を系統的に変化させた実験を行うことは不可能であり、相境界線のごく近傍における組織の組成依存性を詳細に捕らえることができなかったためである。

ところが、本研究で提案する新しい内部組織解析手法である「組成傾斜時効法」は、組成が連続変化した組成傾斜試料を用いており、相境界組成を含み無限個の組成の異なる試料を作成し解析した結果に匹敵する結果を 1 枚の試料から得ることができる。本手法を利用することにより、状態図における 1 次・2 次変態の相境界線近傍やさらにはスピノーダル線近傍の組織解析が可能となり、整合相境界線の決定など、従来、実験することがきわめて困難とされていた各種境界線近傍の組織解析ならびに境界線の決定を精度良く行なうことができる。

そこで、本章では、本手法の内部組織解析例として、第 2 項に Ni-V, Ni-Mo 合金における整合相境界線の決定を行った結果を示す。第 3 項には Fe-Al 合金における規則・不規則変態線近傍における組織観察を行った結果を示す。第 4 項には Fe-Mo 合金のスピノーダル線近傍における組織解析結果から c-t 図を決定した結果を示す。そして、第 5 項



には析出粒子の平衡母相濃度と粒子サイズとの関係を実験的に解析した結果について示す。そして、以上の適用例を通して本手法の汎用性ならびに有用性について考察する。

### 3-2. Ni-V および Ni-Mo 2 元状態図における整合相境界線の決定

#### 3-2-1. 緒言

状態図を決定する手法には、まず、古くから用いられている示差熱分析法、電気抵抗測定法、拡散対法などが挙げられるが、これらの方法は直接、内部組織を観察して組織学的に相境界を決定するものではなく、内部組織の変化により生じる二次的な変化（電気抵抗変化など）から相境界を決定する手法であり、内部組織変化とその二次的な変化とが正確に対応していなければ、相境界を正確に定めることは困難である。また、多数の組成の異なる試料を種々の温度で時効し、形成された内部組織を光学顕微鏡や透過電子顕微鏡で観察して、組織学的に相境界を決定する方法があるが、この方法では大量の試料を作製せねばならず非能率的である。さらに個々の試料の組成分析の誤差がそのまま結果に導入される。一方、本手法では組成傾斜試料を用いているため、ある温度における相境界を一つの試料から組織学的に即座に決定でき、また、個々の点の組成分析精度は通常程度であっても、これらの統計的処理によって与えられる切れ目のない連続的な濃度プロファイルの精度は高く、この濃度プロファイルを用いて全ての場所の濃度を精度良く決定することができる。また、本手法では、相境界線の決定と共に、相境界近傍の内部組織の解析も同時にでき、従来の拡散対法よりはるかに多くの情報が得られる。したがって、本手法を用いれば、整合・非整合相境界を組織学的に効率よく決定することができる。特に、整合相境界線を従来の実験手法で精度良く決定するには、100 分の数パーセントの精度で系統的に組成を変えて試料を作成する必要がある、現実的でない。ところが、本手法では組成が連続変化する組成傾斜試料を用いており、系統的に組成を変えた無数の試料を解析した結果に匹敵した結果を得ることができ、整合相境界線をも精度良く決定することができる。

そこで本項では、本手法を利用して、Ni-V および Ni-Mo 合金の整合相境界線の決定を行なった。

## 3-2-2. 実験方法

両合金系の平衡状態図はそれぞれ Pearson 等<sup>(3)</sup>および Massalski<sup>(4)</sup>により Fig.3-1(a),(b)のように決定されている。これらの平衡状態図を参考にして、Ni-34at%V 合金ならびに Ni-20at%Mo 合金をアーク溶解にて溶製し、厚さ約 3mm の板状試料に切り出した後、純 Ni とアーク溶解を利用して接合し、Ni/Ni-34at%V および Ni/Ni-20at%Mo 接合対を作製した。接合界面と垂直に厚さ約 0.5mm の板状に切り出した後不透明石英管中に真空封入し、均一固溶体領域の 1373K に Ni-V 合金では 3.6ks、Ni-Mo 合金では 7.2ks それぞれ加熱保持し氷水中に焼き入れた。この熱処理により接合対界面に幅数百  $\mu$ m 程度の組成傾斜領域が形成された。作製した組成傾斜試料を Ni-V 合金では 873K から 1173K の間で、Ni-Mo 合金では 923K から 1123K の間で等温時効を施し、その後、ツイングジェット電解研磨装置を用いて組成傾斜部を薄膜化した。電解研磨に使用した電解液および使用条件は Table3-1 に示す。組織観察は透過電子顕微鏡 (JEOL 2000FX)を用いて行い、また、組成分析は EDS 分析法を用い検出器として Tracor Northern 社製 TN-5500 を用いた。なお、分析の際には Cliff-Lorimer 法<sup>(5)</sup>を用いて k 因子の補正を行った。また、分析値の相対誤差は Ni-V 系では 0.2at%、Ni-Mo 系では 0.3at%であった。

System	Ni-V	Ni-Mo
Electrolyte	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : CH <sub>3</sub> OH = 1 : 9	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : CH <sub>3</sub> OH = 1 : 9
Temperature (K)	233 ~ 243	248 ~ 258
Voltage (V)	40 ~ 50	50 ~ 60
Current (mA)	100 ~ 120	120 ~ 140
Flow count	5	5

Table 3-1 Condition of electropolishing

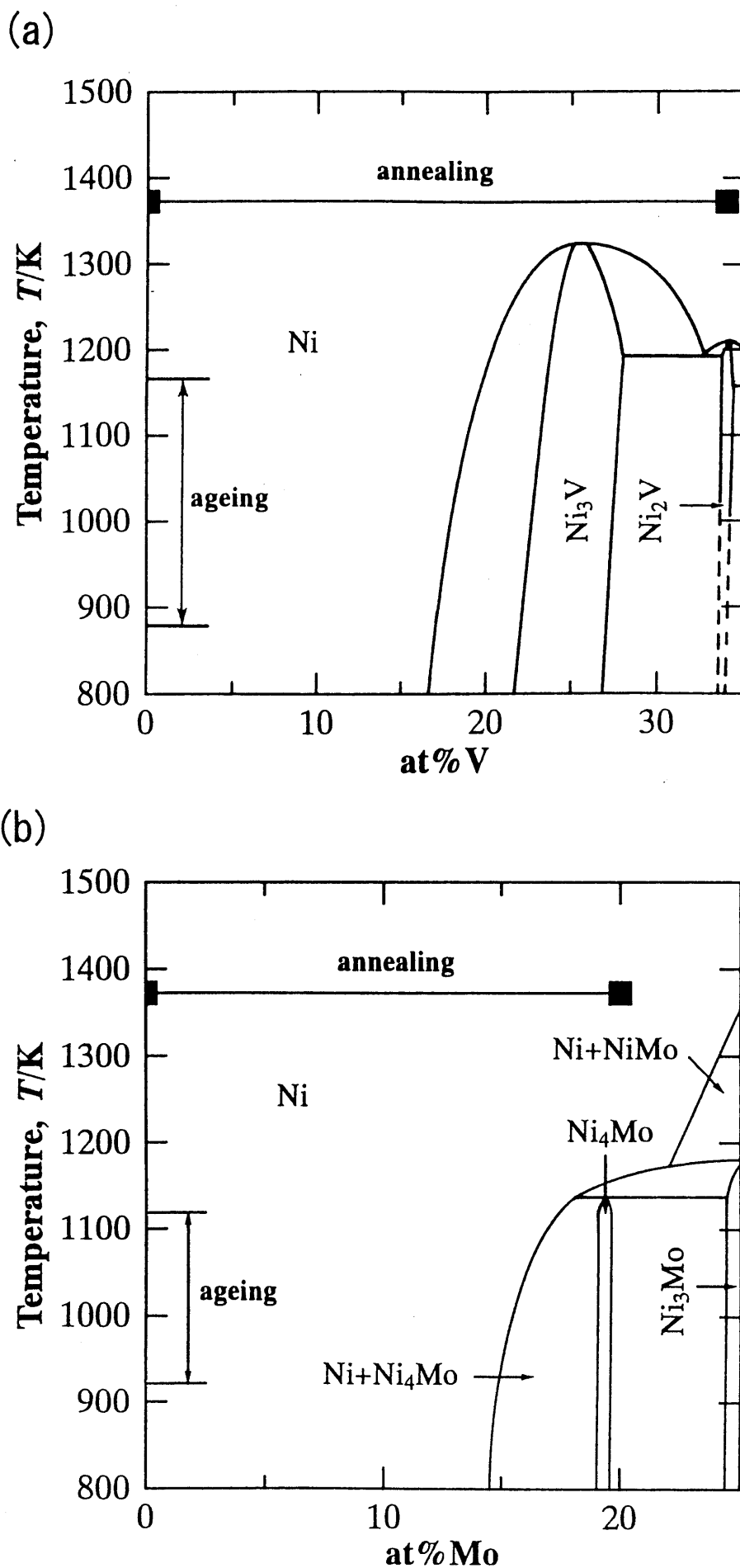


Fig.3-1 (a)Ni-V binary phase diagram proposed by Pearson *et al.*<sup>(3)</sup> and (b)Ni-Mo binary phase diagram by Massalski<sup>(4)</sup>.

### 3-2-3. 実験結果

#### (1) Ni-V 2 元状態図の整合相境界線の決定

Fig.3-1(a)の平衡状態図より、本研究で相境界を決定しようとする組成範囲内では、Ni 相と規則構造を持つ  $\text{Ni}_3\text{V}$  相( $\text{D0}_{22}$  構造)が平衡相として存在しており、以下に  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Ni}_3\text{V})$  相境界について検討した結果を示す。

Fig.3-2 は 873K で長時間時効した組成傾斜試料の析出限界組成近傍の透過電子顕微鏡写真と EDS 分析による組成変化を示している。写真中の赤丸は EDS 分析を行った場所の中心点を示しその分析値は挿入図に記載されている。これより組織写真の左側から右側へと数  $\mu\text{m}$  にわたって V 濃度が連続的に減少していることが明らかである。図の 2 個の矢印を結ぶ線より高 V 濃度側では  $\text{Ni}_3\text{V}$  整合析出物による歪コントラストが均一微細に観察されるのに対し、低 V 濃度側では析出物は認められず、均一固溶体となっている。したがって図中の矢印の位置が  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Ni}_3\text{V})$  整合相境界である。そして、その境界組成は EDS 濃度プロファイルから 15.5at%V と正確に決定できる。

他の温度に対しても同様の解析を行うことができ、これらを状態図に記入すると Fig.3-3 が得られる。本実験の結果は数多くの試料に対する組織学的調査にもとづいて決定された Moreen らの整合相境界線についての結果<sup>(6)</sup>とよく一致している。一方、図中の細い実線は光学顕微鏡や X 線による格子定数測定から求められた Pearson 等の非整合相境界線<sup>(3)</sup>である。Pearson 等の結果に比較して本実験結果は、 $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Ni}_3\text{V})$  相境界線で約 1.5at%V、低組成側にシフトしている。元来、非整合相境界線(細実線)は整合相境界線(太実線)の低組成側に存在する筈であるにもかかわらず、その逆になっているのは平衡状態図の精度の問題と考えられる。

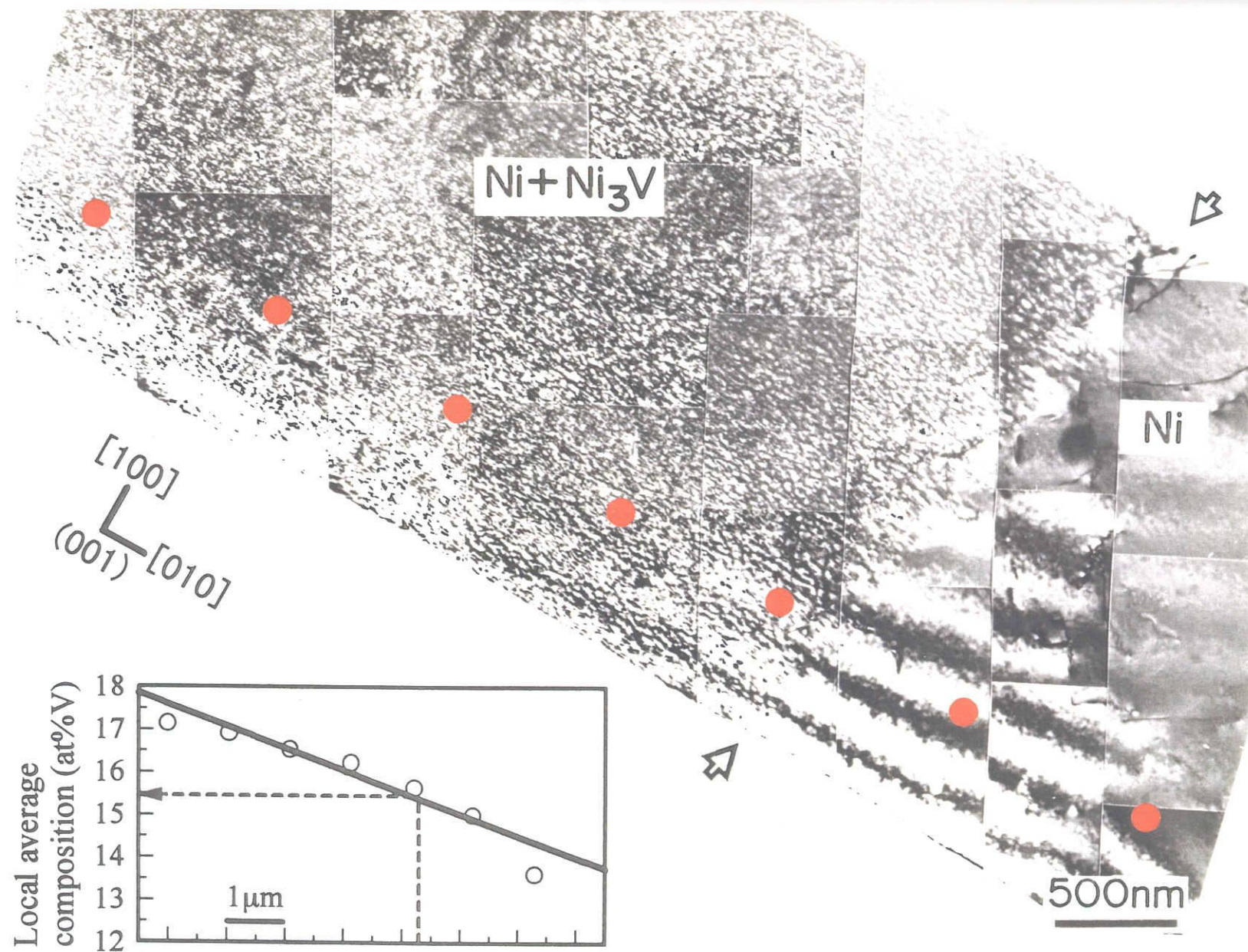


Fig.3-2 Microstructure formed by ageing at 873K for 1.38Ms for the Ni-V compositionally gradient alloy, indicating the coherent precipitation limit to be 15.5at%V. The red solid circles indicate the measuring points for the solute composition, whose values are correspondingly described in the insert.

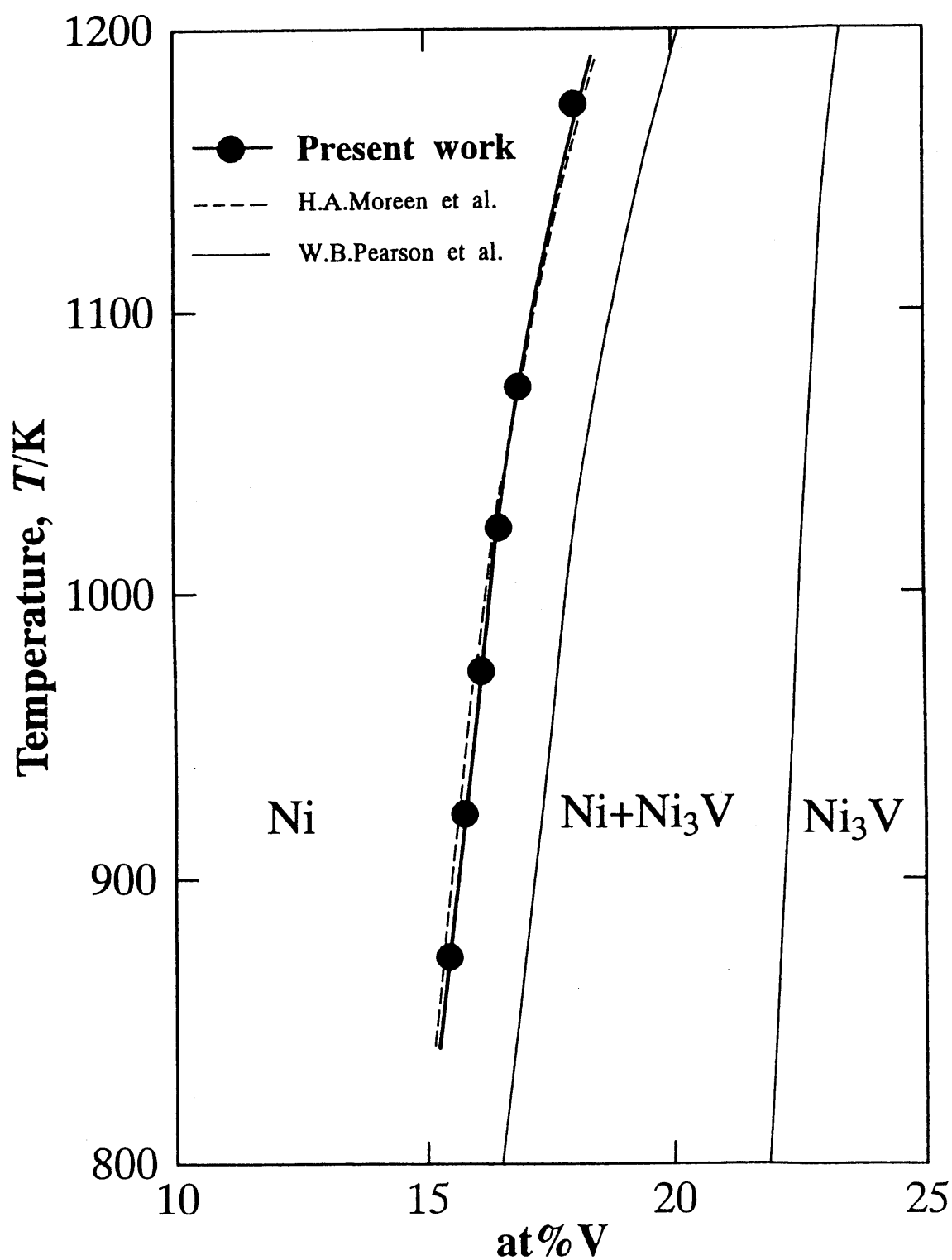


Fig.3-3 A newly proposed coherent precipitation line of Ni-V binary system.

## (2) Ni-Mo 2 元状態図の整合相境界線の決定

Fig.3-1(b)の平衡状態図から明らかなように、本研究で相境界を決定した組成範囲内では Ni 相と規則構造の  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  相(D1a 構造)が平衡相として存在する。 $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Ni}_4\text{Mo})$ 相境界は前出の Ni-V 系と同様に析出物の有無で判断できる。

Fig.3-4 は 923K で長時間時効した Ni-Mo 合金に見られる  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Ni}_4\text{Mo})$ 相境界付近の暗視野像である。濃度プロファイルより、組織写真の右側から左側へと数  $\mu\text{m}$  にわたって Mo 濃度が連続的に減少していることが明らかである。図の 2 個の矢印を結ぶ線より高 Mo 濃度領域では、白く光った立方体形状の  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  整合析出物が観察されるが、Mo 濃度の低い領域では析出物は見られない。それゆえ、濃度プロファイルから境界組成は 13.0at%Mo と決定される。

$(\text{Ni}+\text{Ni}_4\text{Mo})/\text{Ni}_4\text{Mo}$  境界を決定する際には  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  相が(001)面上で 2 つのバリエントを有していることを考慮しなければならない。この点について、Fig.3-5 を用いて説明する。Fig.3-5(a)と(b)は  $(\text{Ni}+\text{Ni}_4\text{Mo})_2$  相組織について異なるバリエントの規則格子反射を用いてそれぞれ撮影した同一視野の  $(\text{Ni}+\text{Ni}_4\text{Mo})$ 組織の暗視野像である。(a),(b)の写真はお互いにコントラストが逆になっていて、相補性を有しているように見えるが、(a)と(b)の両暗視野像を重ねた(c)より明らかなように、両暗視野像で光っていない薄い領域が存在する。この領域が不規則 Ni 相である。つまり、母相の Ni 相が立方体形状の  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  相を囲んだ組織形態となっている。一方、Fig.3-5(d)と(e)は  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  単相の異なる二つのバリエントを撮影したもので、(a),(b)とは異なり、 $\text{Ni}_4\text{Mo}$  相は不定形状である。これは Ni 地相中に存在する  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  析出粒子が地相との格子定数の差に起因する弾性拘束を受け、立方体形状になっているのに対し、 $\text{Ni}_4\text{Mo}$  単相では弾性拘束を受けていないためである。さらに、Fig.3-5(d)と(e)の両暗視野像を重ねた(f)が細い逆位相境界(APB)の部分を除いて全面が光ることよりこの視野中には Ni 相は存在せず、 $\text{Ni}_4\text{Mo}$  単相組織であることが確認できる。このように  $(\text{Ni}+\text{Ni}_4\text{Mo})$ の 2 相組織と  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  単相組織と区別するにはバリエントの異なる 2 種類の写真を比較し、さらに析出粒子の形状を考慮すればよいわけである。

Fig.3-6 に  $(\text{Ni}+\text{Ni}_4\text{Mo})/\text{Ni}_4\text{Mo}$  相境界近くの暗視野像を示す。濃度プロファイルより、組織写真の右側から左側へと数  $\mu\text{m}$  にわたって Mo 濃度が連続的に減少していることが明



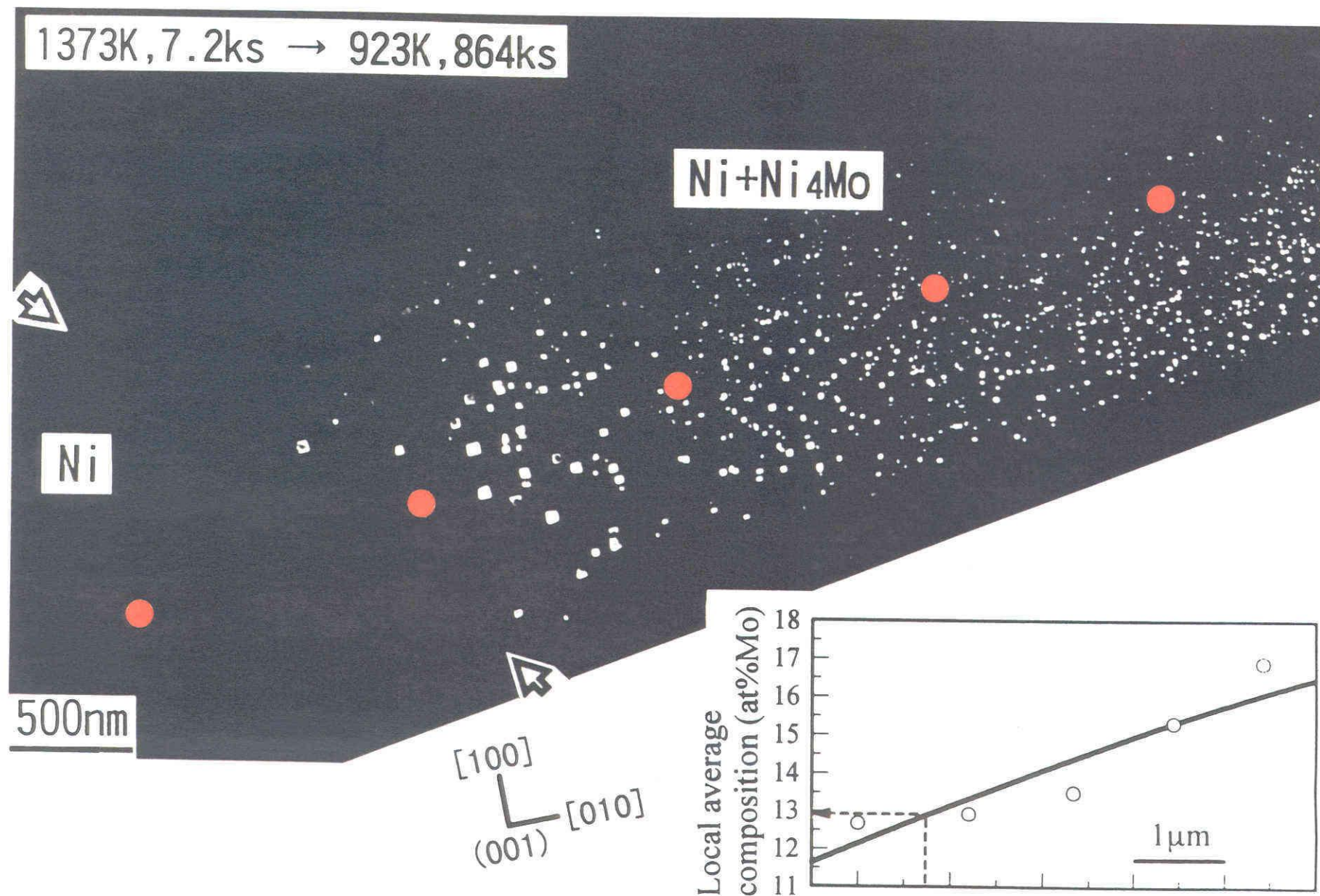


Fig.3-4 Microstructure formed by ageing at 923K for 864ks for the Ni-Mo compositionally gradient alloy, showing Ni<sub>4</sub>Mo particles' precipitation limit to be 13.0at%Mo. The red solid circles indicate the measuring points for the solute composition, whose values are correspondingly described in the insert.



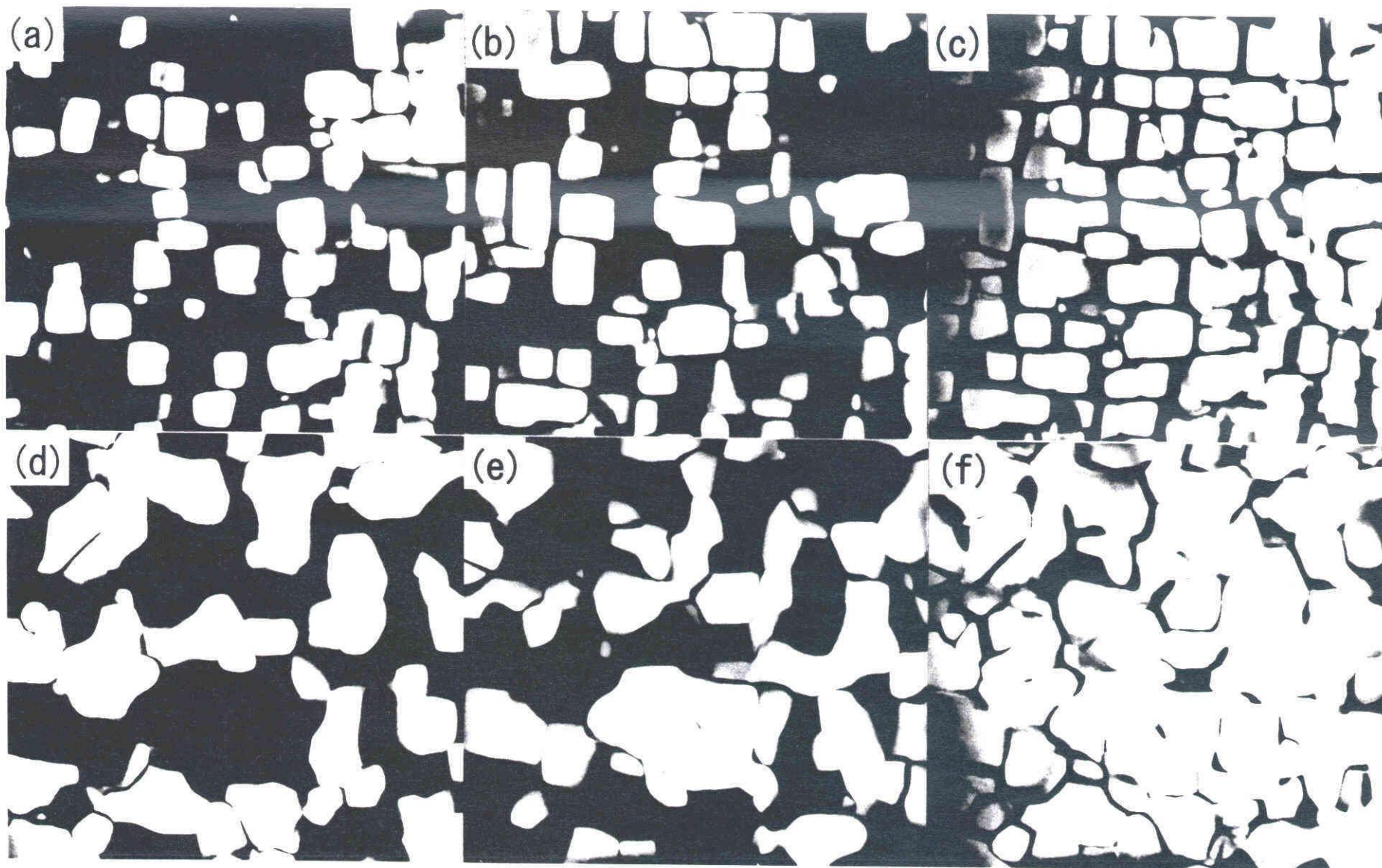


Fig.3-5 (a), (b) 001dark field electron micrographs of (Ni+Ni<sub>4</sub>Mo) two phases region, (a) taken from one D1<sub>a</sub> variant and (b) taken from the other. (c) is made from superimposing (a) on (b). (d), (e) 001dark field electron micrographs of Ni<sub>4</sub>Mo single phase regions, (d) taken from one D1<sub>a</sub> variant and (e) from the other. (f) superimposed microstructure of (d) on (e).



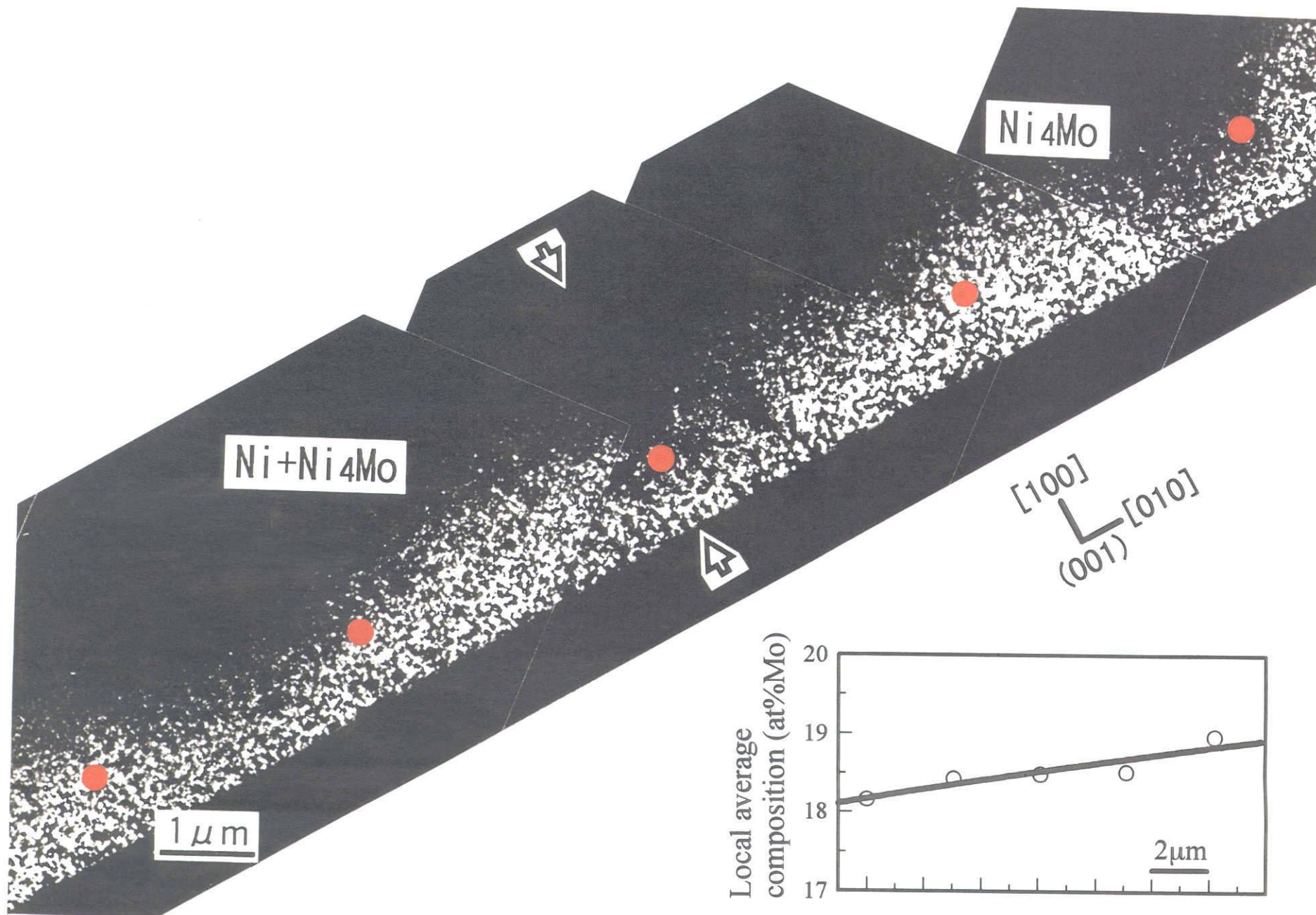


Fig.3-6 Microstructure formed by ageing at 973K for 432ks for the Ni-Mo compositionally gradient alloy. The red solid circles indicate the measuring points for the solute composition, whose values are correspondingly described in the insert.

らかである。写真より、低 Mo 濃度側から高 Mo 濃度側に移行するに従って、析出粒子形状が立方体状から不定形状へ変化している様子が観察される。この形状変化を明確に知るために、組織形態が変化している矢印付近の拡大写真を Fig.3-7 に示す。この写真中には低 Mo 濃度領域と高 Mo 濃度領域をそれぞれ更に拡大して左上と右上に示してある。左上の暗視野像は明らかに(Ni+Ni<sub>4</sub>Mo)の 2 相共存組織を示しており、一方、右上の暗視野像では、Ni<sub>4</sub>Mo 単相組織が観察される。Fig.3-7 を詳細に検討することにより、(Ni+Ni<sub>4</sub>Mo) 2 相領域は矢印の付近まで存在していることが確認でき、境界組成は 18.5at%Mo であると決定される。ところで、(Ni+Ni<sub>4</sub>Mo)<sub>2</sub> 相分離組織と Ni<sub>4</sub>Mo 単相組織の両暗視野像は組織形態の違いが微妙なため、観測者によって境界位置の決定が若干あいまいになる可能性がある。しかしながら決定位置に若干の不確実さが生じて、Fig.3-7 から明らかなように相境界組成はほとんど変化しない。

他の温度においても同様の実験を行い、Ni/(Ni+Ni<sub>4</sub>Mo)相境界および(Ni+Ni<sub>4</sub>Mo)/Ni<sub>4</sub>Mo 相境界を決定した結果を Fig.3-8 の状態図上に示す。図中には Casselton 等<sup>(7)</sup>が X 線による格子定数測定から決定した非整合相境界線、及び Heijwegen 等が拡散対法により求めた非整合相境界線<sup>(8)</sup>、並びに Gust 等が X 線解析により決定した非整合相境界線<sup>(9)</sup>を示してある。これらの実験結果は、Massalski の平衡状態図<sup>(4)</sup>の作成元となっている。本実験結果は、Heijwegen 等、Gust 等の結果とほぼ一致している。また、本実験結果より得られた 2 相領域は多少内側に狭まっているが、これは弾性拘束の影響と考えられる。ここで、Casselton 等の Ni/(Ni+Ni<sub>4</sub>Mo)相境界は本実験結果より高 Mo 側に位置しているが、Frisk による計算状態図<sup>(10)</sup>を考慮すると、本実験結果の方がより妥当であると考えられる。



1373K, 7.2ks  $\rightarrow$  973K, 432ks

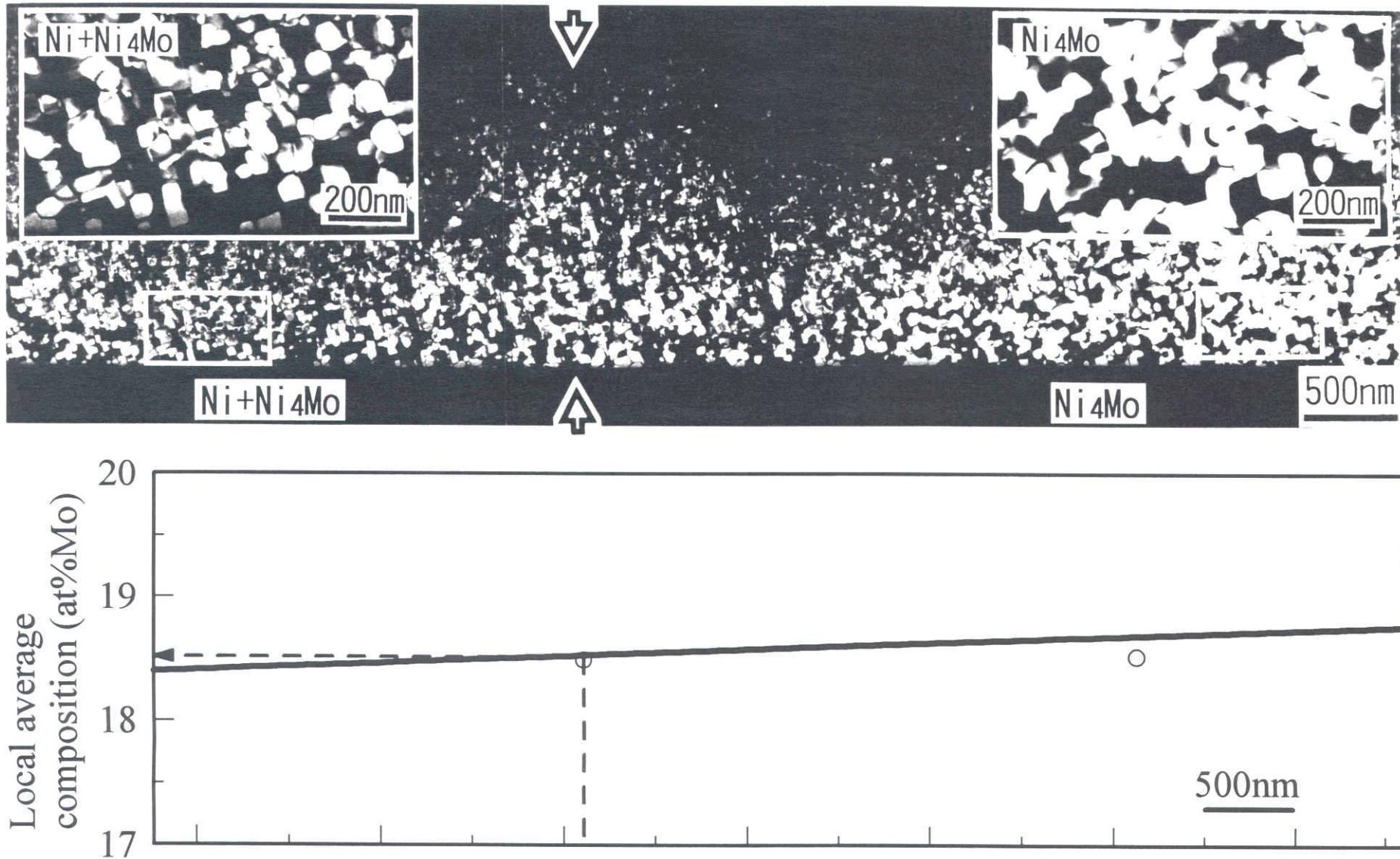


Fig.3-7 An enlarged micrograph in the vicinity of  $(\text{Ni}+\text{Ni}_4\text{Mo})/\text{Ni}_4\text{Mo}$  phase boundary and the solute composition profile, showing the boundary between  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  and  $(\text{Ni}+\text{Ni}_4\text{Mo})$  to be 18.5at%Mo.

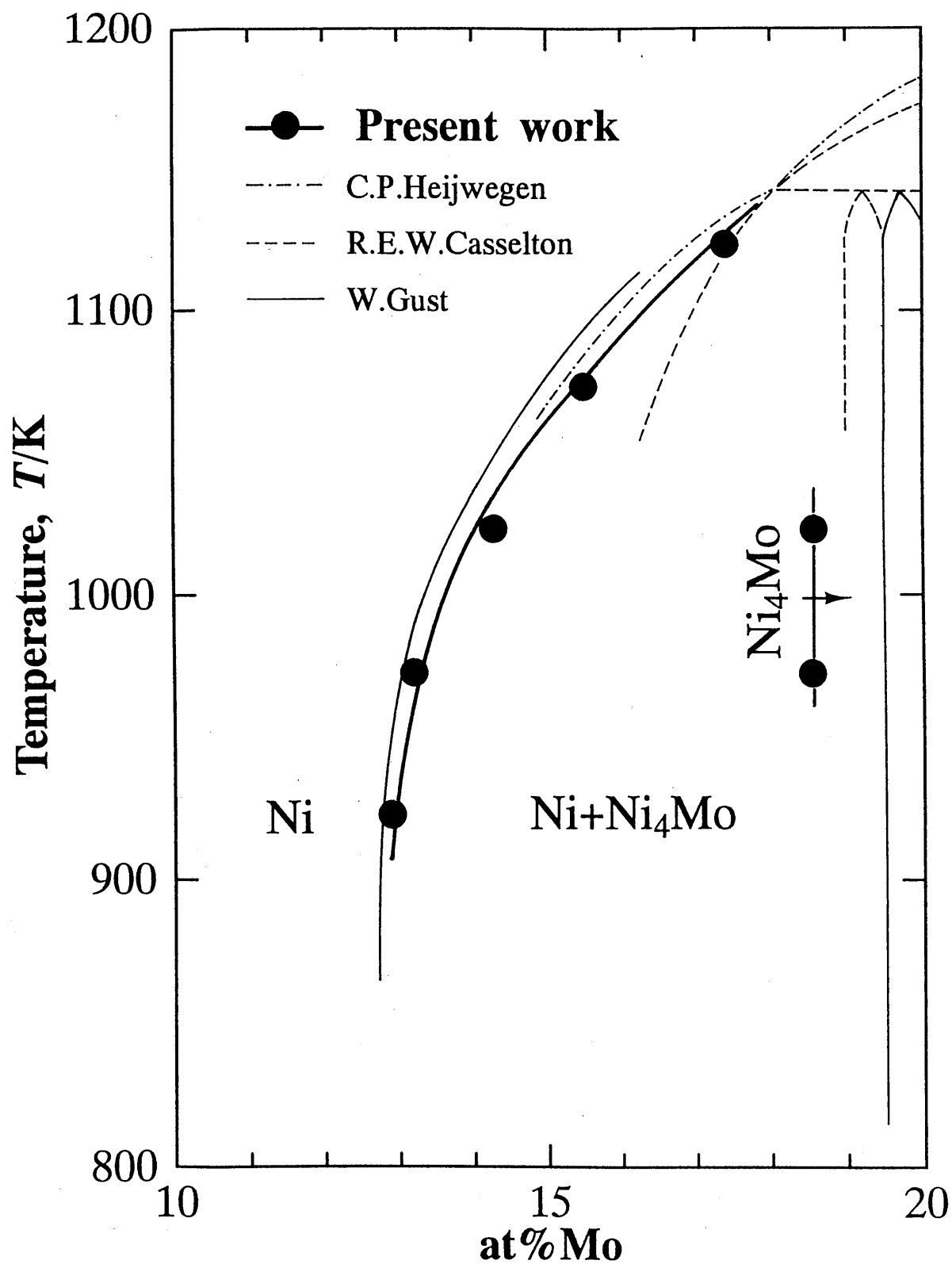


Fig.3-8 A newly proposed coherent phase boundaries of Ni-Mo binary system.

#### 3-2-4. 小結

組成傾斜時効法をNi基2元系合金の整合相境界線の決定に適用し、以下のような結論を得た。

(1) Ni-V 2元系合金に対して本手法を適用したところ、Ni/(Ni+Ni<sub>3</sub>V)整合相境界を少ない試料から精度よく決定することができた。本手法で得られた結果は Moreen 等の組織学的な実験結果ときわめてよい一致を示した。

(2) Ni-Mo 2元系合金に対して本手法を適用したところ、Ni/(Ni+Ni<sub>4</sub>Mo)整合相境界ならびに(Ni+Ni<sub>4</sub>Mo)/Ni<sub>4</sub>Mo 整合相境界を精度よく決定することができた。本手法で決定した整合相境界線は Heijwegen 等、Gust 等の実験結果とほぼ一致し、さらに、弾性拘束の影響により、整合相分解領域が非整合相分解領域よりも、狭まっていることを明らかにした。

以上のことから、組成傾斜時効法は状態図決定法として応用性の高い実験手法であるという結論が導かれた。

### 3-3. Fe-Al 合金における規則・不規則変態線近傍の内部組織解析

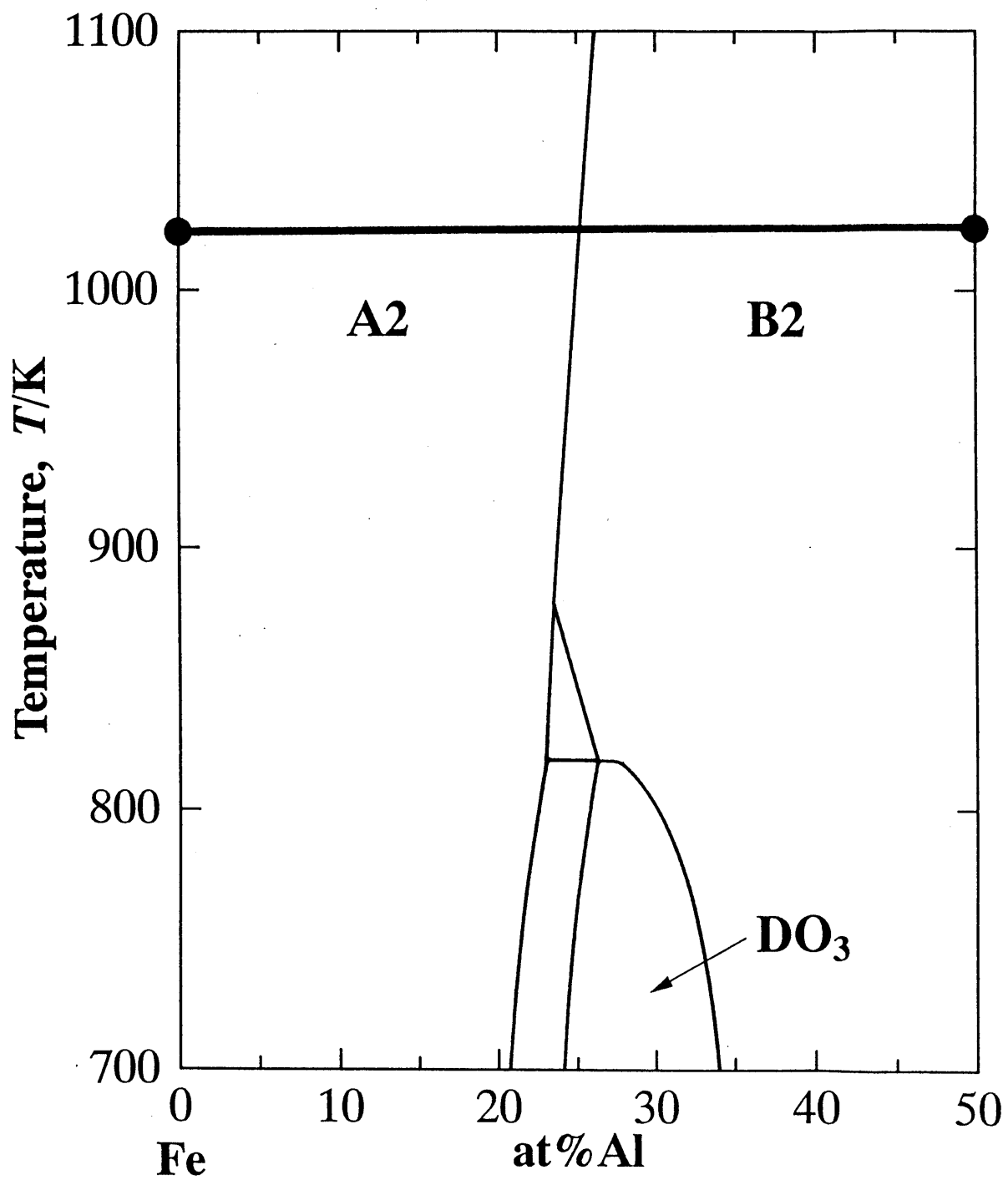
#### 3-3-1. 緒言

2 種類の原子 A, B からなる 2 元合金は、基底状態（絶対零度における相の状態）において、A-A 原子対や B-B 原子対を形成する相分離状態あるいは A-B 原子対を形成する規則化状態のいずれかを安定状態として取る。どちらの状態を系が取るかは、系のエンタルピーによって決まる。絶対零度以上の温度においては、系のエントロピーとエンタルピーとの兼ね合いによって系の状態は決まり、エントロピー支配の時には不規則固溶体の状態になり、エンタルピー支配の時は相分離もしくは規則化した状態が安定となる。エンタルピーならびにエントロピーは、組成ならびに温度などの熱力学的変数によって決定づけられる。つまり、組成や温度を変えることによって系の取り得る状態が変化し、例えば、不規則相から規則相への相変態が生じる。

さて本項では、相変態現象の一つである規則・不規則変態に注目し、熱力学的変数の一つである組成の変化に伴い、不規則相から規則相へどのような組織変化をするかについて解析した。本研究で用いた合金系は Fe-Al 2 元合金であり、その状態図を Fig.3-9 に示す<sup>(11)</sup>。本合金系には Fe-rich 側に不規則相である A2 相と規則相である B2 相との規則・不規則変態線が存在する。本合金系の規則・不規則変態に関しては過去に数多くの研究結果<sup>(12)-(17)</sup>があるが、変態線の近傍で組成の変化に伴い組織がどのように連続的に変化するかを実験的に捕らえた研究はない。

そこで本研究では、A2-B2 規則・不規則変態線の近傍で、組成の変化に伴いどのような組織形態を有するか、視覚的に捕らえることを目的とする。



Fig.3-9 Fe-Al binary phase diagram proposed by Kubaschewski<sup>(11)</sup>.

### 3-3-2. 実験方法

まず、Fe-50at%Al 合金をアーク溶解にて溶製する。次に、溶製した合金を純 Fe の上にのせ、アーク溶解で合金側だけを溶解することにより、Fe/Fe-50at%Al 接合対を作製する。接合界面と垂直に厚さ約 0.5mm の板状に切り出した後、1023K で長時間 (86.4ks) 時効し氷水中に焼き入れる。その後、ツインジェット電解研磨装置を用いて組成傾斜部を薄膜化した。電解研磨に使用した電解液および使用条件は Table3-2 に示す。組織観察は透過電子顕微鏡 (JEOL 2000FX) を用いて行い、また、組成分析は EDS 分析法を用い検出器として Tracor Northern 社製 TN-5500 を用いた。なお、分析の際には Cliff-Lorimer 法<sup>(5)</sup>を用いて k 因子の補正を行った。

System	Fe-Al
Electrolyte	HCl <sub>4</sub> O : CH <sub>3</sub> COOH = 1 : 8
Temperature (K)	289 ~ 291
Voltage (V)	30 ~ 50
Current (mA)	140 ~ 160
Flow count	6 ~ 7

Table 3-2 Condition of electropolishing

### 3-3-3. 実験結果

Fig.3-10 は、1023K で長時間（86.4ks）時効した Fe-Al 組成傾斜試料の A2-B2 規則不規則変態線近傍の内部組織で、透過電子顕微鏡による 100 暗視野像を示している。図中の赤丸は組成分析を行った場所の中心点を表しており分析結果は挿入図に示している。濃度プロファイルより写真の右から左に向かって Al 濃度が緩やかに低下していることが解る。白く光って見える領域が B2 規則相ドメインであり、黒く曲がりくねった線状の領域は APB（逆位相境界）を表している。高 Al 濃度側では、大きな島状の B2 規則相ドメインが APB に囲まれた組織を呈している。Al 濃度の低下に伴い、つまり、組成が規則・不規則変態組成に近づくに従い、APB の密度が増し、B2 相ドメインのサイズが小さくなってゆく様子がはっきりと観察される。このように、合金組成が規則・不規則変態組成に近づくに従い、規則相ドメインのサイズが APB 密度の増加とともに連続的に減少してゆく様子が、本手法を用いることにより初めての的確に捕らえられた。

さらに、本研究で得られた内部組織から、規則・不規則変態線近傍では、APB と規則化したドメインで構成される不均一な組織が長時間時効にもかかわらず存在することが解る。通常、APB のような一種の欠陥は、時効とともに組織内から排除されるはずであり、理論的には APB を組織内から次々と排除して規則相のドメインは時間とともに成長して行くはずである。しかし、Fig.3-10 の組織写真は、規則・不規則変態線近傍では、APB と規則化したドメインで構成される不均一な組織が、時効に対して比較的安定であることを示唆している。

今後、本手法を用いて規則・不規則変態線近傍の規則相のドメインサイズの時効に伴う変化を追究することにより、興味深い結果が得られると考えられる。

また、本実験をその場観察（=*in-situ*:時効温度に試料を保持したまま内部組織を観察する手法）にて行えば、規則・不規則変態線のような二次の相転移線上で生じると考えられる臨界揺らぎ<sup>(18)-(20)</sup>の研究も行うことができる。

以上、本手法を用いることにより規則相から不規則相へと、内部組織の連続変化を詳細に捕らえることができる。

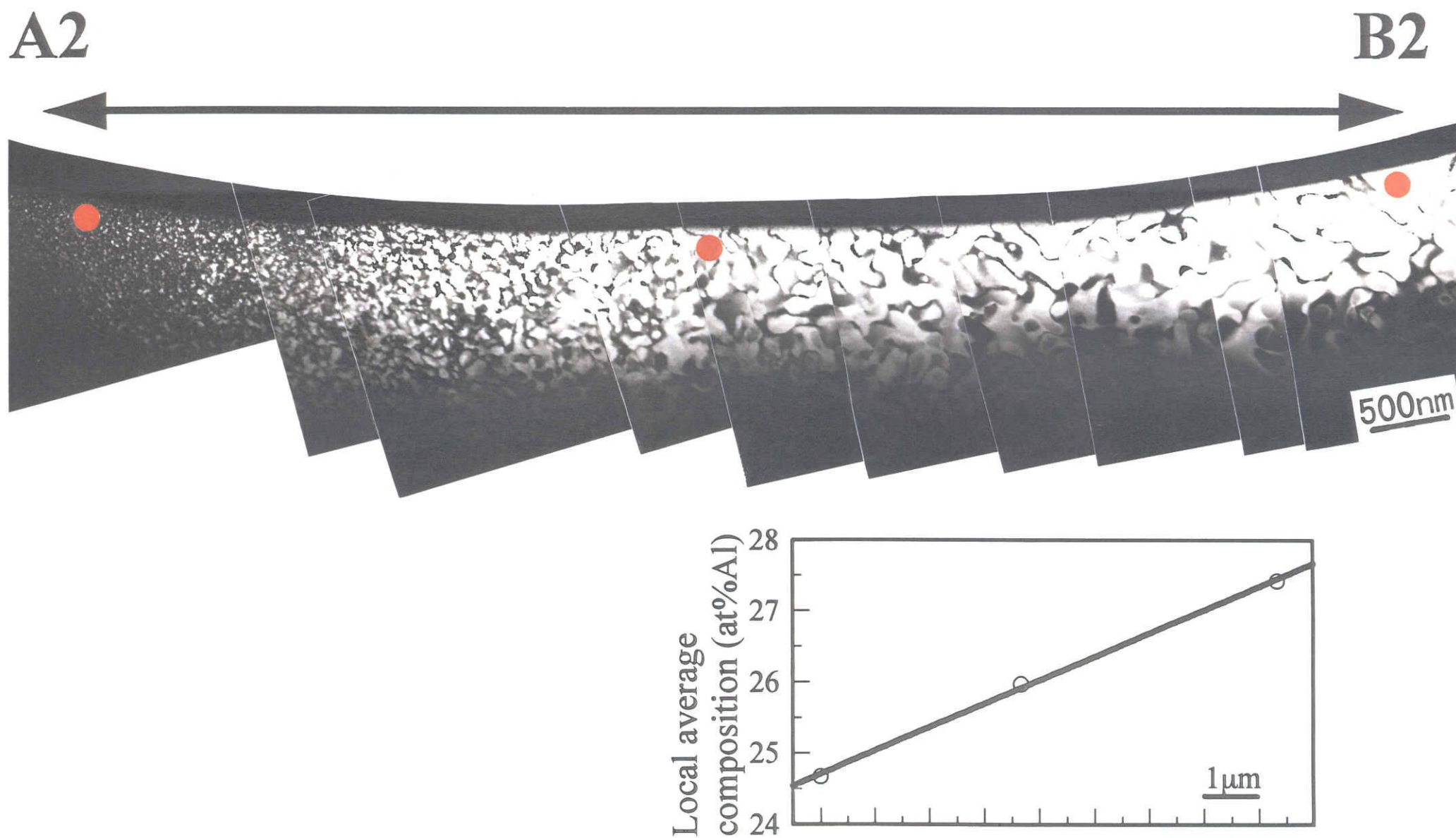


Fig.3-10 A dark field TEM image of the Fe-Al compositionally gradient alloy aged at 1023K for 86.4ks, showing the microstructural change of ordered domain with composition in the vicinity of A2-B2 transition line.

#### 3-3-4. 小結

組成傾斜時効法を Fe-Al 合金における規則・不規則変態線近傍の組織解析に適用した結果、以下の結論を得た。

- (1) 組成の変化に伴う規則相から不規則相への組織変化を連続的に詳細に初めて捕らえることができた。
- (2) 合金組成が規則・不規則変態組成に近づくに従い、規則相ドメインのサイズが APB 密度の増加とともに連続的に減少してゆくことが明らかとなった。

### 3-4. Fe-Mo 合金におけるスピノーダル線近傍の内部組織解析ならびに $c$ - $t$ 図の作成

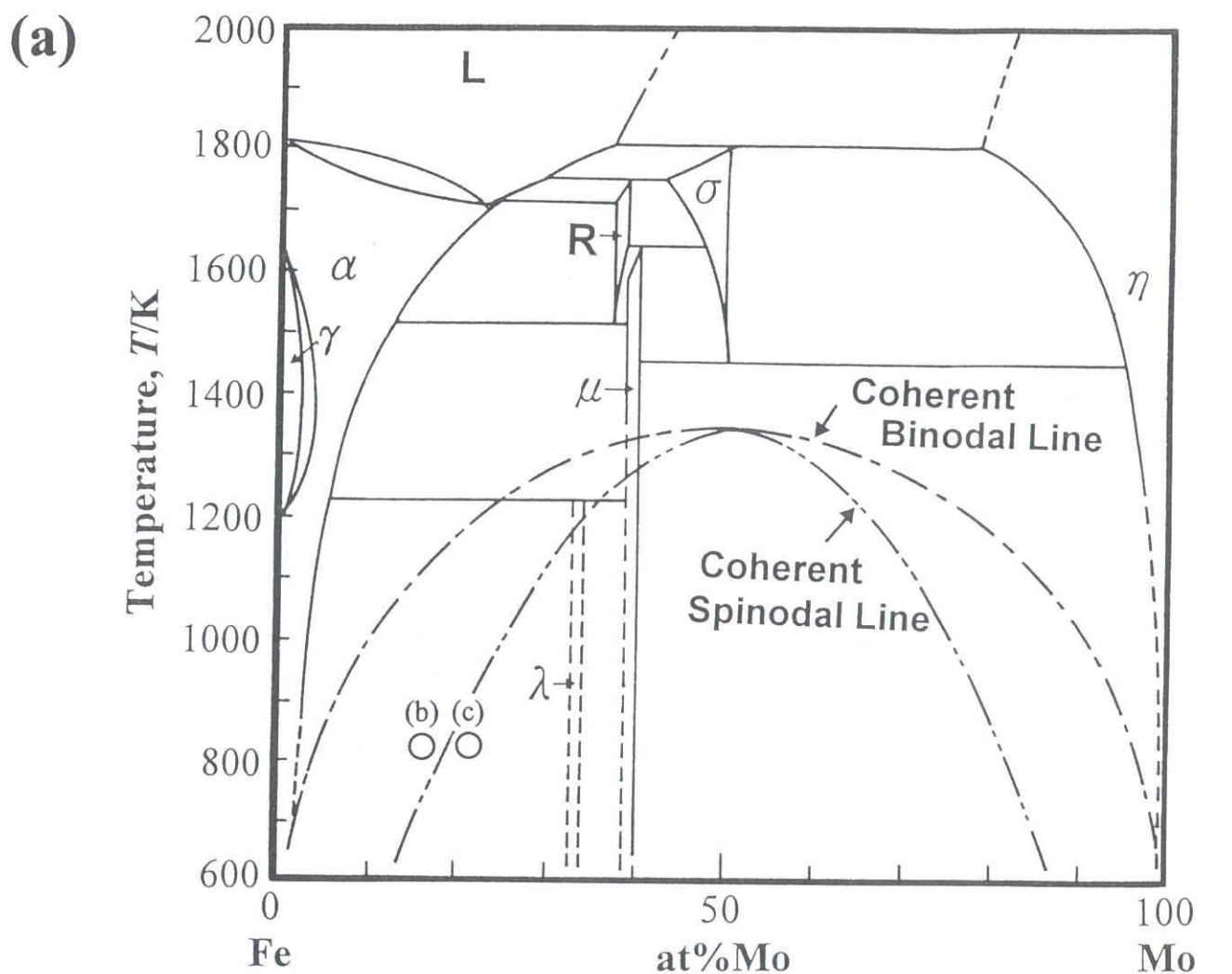
#### 3-4-1. 緒言

合金の相分解機構は、Gibbs の自由エネルギー的考察<sup>(21)</sup>により、スピノーダル分解機構と核生成・成長型分解機構とに大別されている。この内、スピノーダル分解機構に対する理論的考察は、近年の計算機の進歩により、拡散方程式をベースとした速度論的な解析が盛んに行われている<sup>(22)-(32)</sup>。また、スピノーダル分解に対する実験的な研究も活発に行われており、スピノーダル分解が生じる Fe-Mo<sup>(33)(34)</sup>, Fe-Cr<sup>(35)(36)</sup>, Au-Ni<sup>(37)</sup>, Al-Zn<sup>(38)</sup>, Cu-Ti<sup>(39)(40)</sup>, Cu-Ni-Fe<sup>(41)</sup>, Ni-Cu-Si<sup>(42)</sup>など種々の合金系で研究が進められている。

ところで、最近の研究によれば<sup>(43)(44)</sup>、スピノーダル分解機構と核生成・成長型分解機構との境界線であるスピノーダル線を挟んで、組織形態は不連続でなく連続的に移り変わって行くことが理論的に予測されている。しかし、スピノーダル線を挟んで組織形態がどのように連続的に変化するかを実験的に捕らえた研究はこれまでにない。

さて、スピノーダル分解を生じる合金系の一つである Fe-Mo<sub>2</sub> 元合金の状態図を Fig.3-11(a)に示す<sup>(33)(34)</sup>。Fig.3-11(a)の状態図中には、計算によって求められた整合相境界線と整合スピノーダル線<sup>(35)</sup>とを示している。Fig.3-11(a)の状態図上の記号(b)ならびに(c)において観察される典型的な組織を Fig.3-11(b),(c)に示す。このように、スピノーダル線を挟んで形成される組織は不連続的に急激に変化するように見える。しかしこれでは、スピノーダル線を挟んで形成される組織に不連続性はないとする理論的な予測と相反する。

そこで本項では、Fe-Mo<sub>2</sub> 元合金のスピノーダル線近傍で組成の変化に伴い組織がどのように変化するか詳細に捕らえ、組織変化に不連続性があるか否かを明確にすることを目的とする。さらに、本研究により得られた実験結果を元に、各時効時間  $t$ 、合金組成  $c$  に対する相の安定性を表す  $c$ - $t$  図の作製ならびに  $c$ - $t$  図上に相分解機構の区分を行うことにより、本合金系の相分解挙動を  $c$ - $t$  図から総合的に解析することを目的とする。



(b) Nucleation-growth

(c) Spinodal decomposition

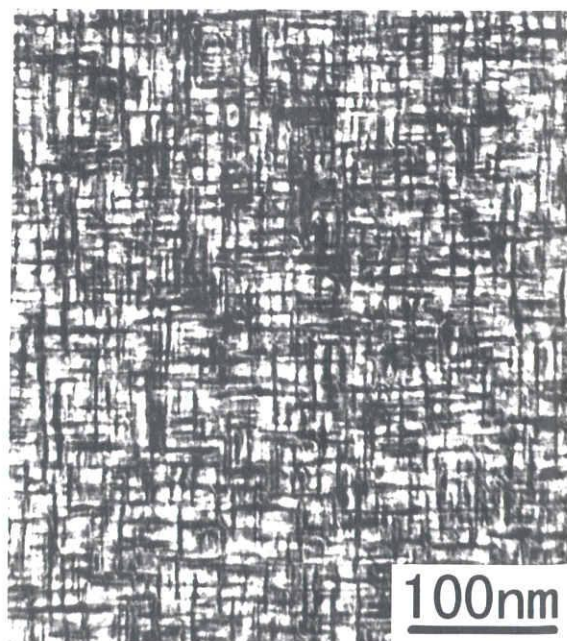
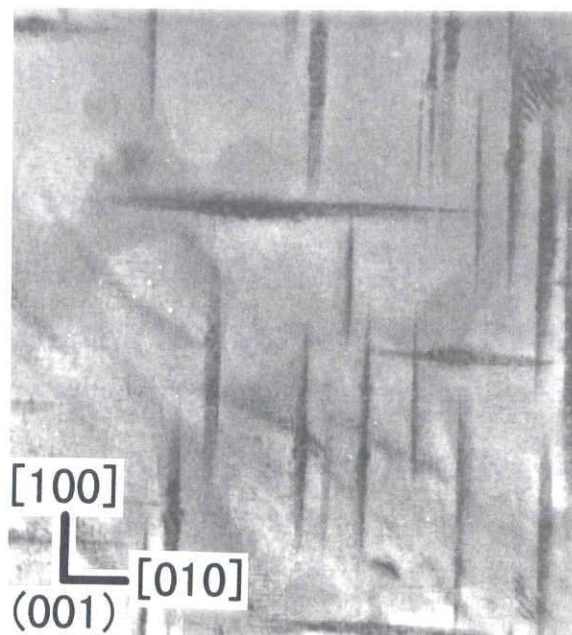


Fig.3-11 (a)Fe-Mo binary phase diagram. (b),(c)Typical microstructures formed by ageing at the condition of (b) and (c) shown in (a). (b) and (c) are correspond to a nucleation-growth region and spinodal decomposition region, respectively.



### 3-4-2. 実験方法

まず 99.95wt%高純度電解鉄と 60wt%フェロモリブデンを組成が Fe-22at%Mo となるように秤量し、Fe-22at%Mo 合金をアーク溶解にて溶製する。厚さ約 1mm の板状試料に切り出した後、熱処理により組成傾斜領域を試料中に形成させる。その熱処理を Fig.3-12 を用いて説明する。図の(a)から(c)は試料中の濃度分布を模式的に示している。まず、(a)  $\alpha$  単相領域である 1693K で 1.8ks 溶体化処理を行う。次に、(b)  $\alpha$  相と R 相との 2 相領域である 1673K で 7.2ks 保持し、溶質原子である Mo が rich な析出物である R 相を析出させた後、(c) 1623K まで炉冷し氷水中へ焼入れする。この炉冷中に析出物が周囲の母相中の Mo 原子を取り込むので、析出物周りに約 12~22at%Mo まで数  $\mu$ m にわたりマクロに組成が変化する組成傾斜領域が形成される。また、Fig.3-13 は作製した組成傾斜試料の内部組織を示す透過電子顕微鏡による明視野像で、図中の赤丸は組成分析を行った場所の中心点を表しており分析結果は挿入図に示している。写真左すみの黒い析出物が 1673K で焼きなました際に析出した R 相である。濃度プロファイルより、溶質原子の Mo 濃度は R 相に向って緩やかに減少していることが明らかである。ところで、時効に伴う組織変化を追究する際には、通常、初めに試料全体を単相状態にするが、本研究では組成傾斜試料を作製した段階で試料内はマクロな 2 相組織 ( $\alpha$  相と R 相) となっている。しかし、注目すべき組成傾斜領域では組成の変化はあるものの、転位の他に析出物などのコントラストは観察されず、すべて  $\alpha$  相単相状態である。そこで、本研究では、組成傾斜試料作製後、改めて溶体化処理を行っていない。作製した組成傾斜試料は 773K で種々の時間等温時効し、氷水中に焼き入れた。その後、試料を湿式エメリー紙で厚さ約 0.1mm まで粗研磨したのち、ツインジェット電解研磨装置を用いて組成傾斜部を電解研磨により薄膜化し透過電子顕微鏡用試料とした。電解研磨に使用した電解液および使用条件は Table3-3 に示す。作製した試料の透過電子顕微鏡観察は、JEOL2000FX を使用し、EDS 組成分析は検出器に Tracor Northern 社製 TN-5500 を用いた。なお、分析の際には、Cliff-Lorimer 法<sup>(5)</sup>を用いて k 因子の補正を行い、分析値の相対誤差は 0.2at%であった。



System	Fe-Mo
Electrolyte	HCl <sub>4</sub> O:CH <sub>3</sub> COOH=1:4~5.5
Temperature (K)	278 ~ 283
Voltage (V)	90 ~ 100
Current (mA)	10 ~ 15
Flow count	3 ~ 4

Table 3-3 Condition of electropolishing

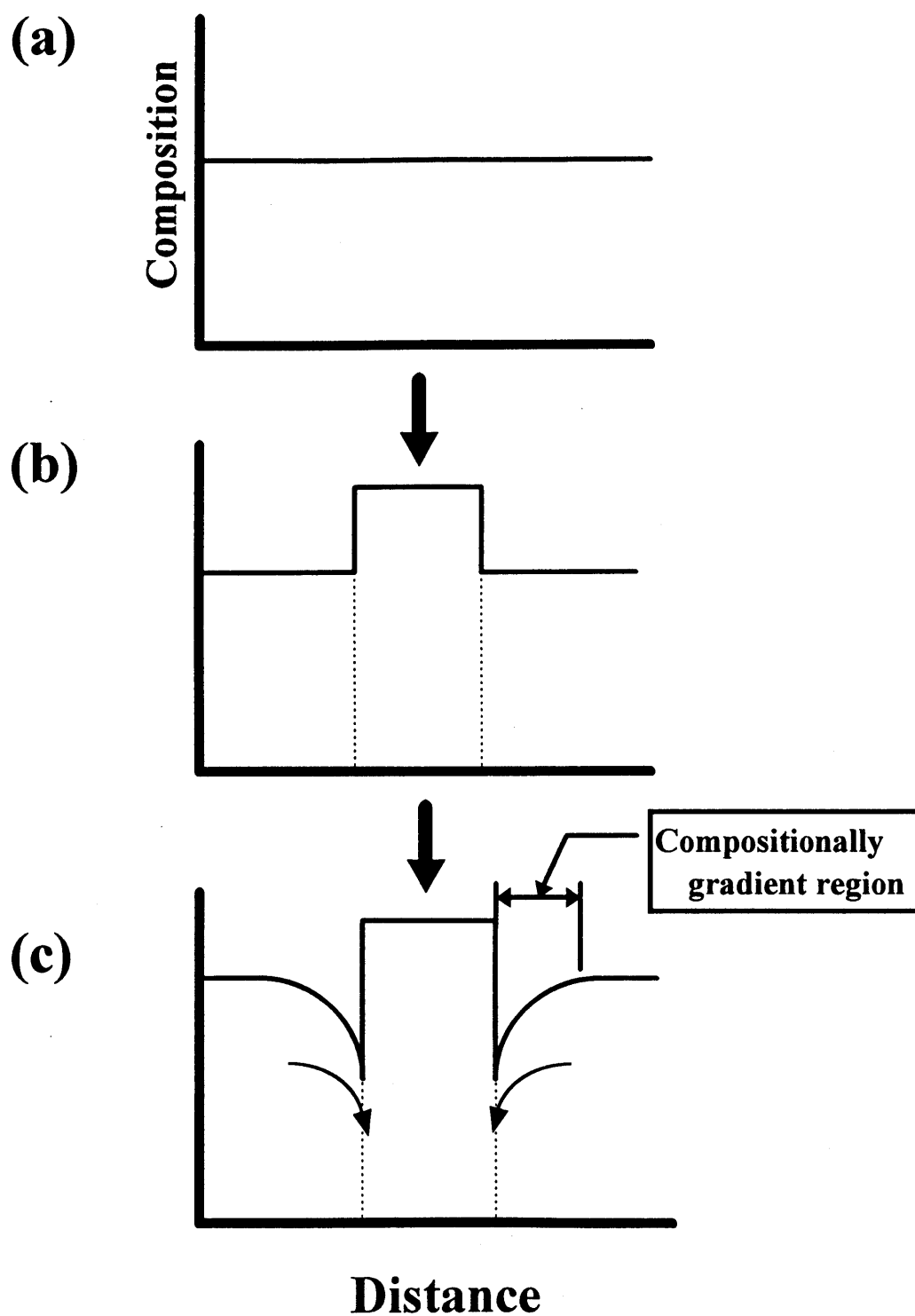


Fig.3-12 Schematic illustration of the changes in concentration profiles (a) as solid solution treatment, (b) after aged at 1673K for 7.2ks, and (c) after cooling to 1623K.

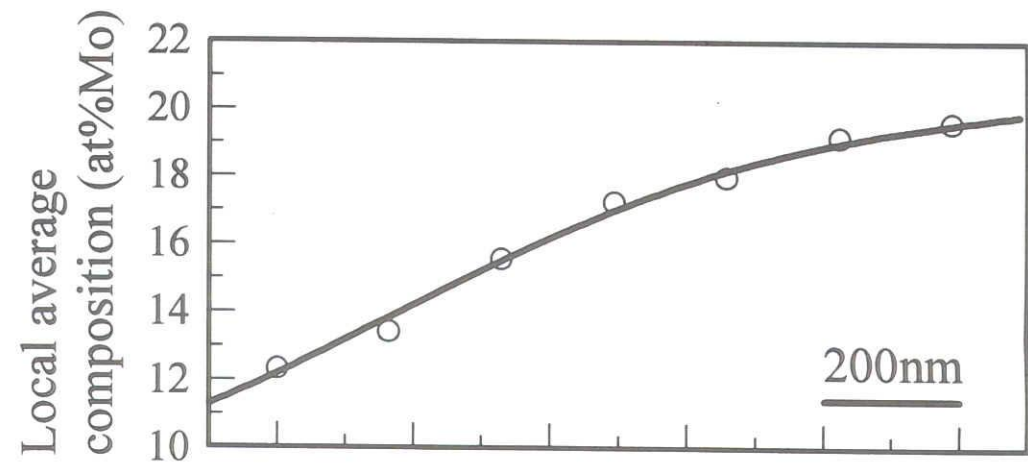
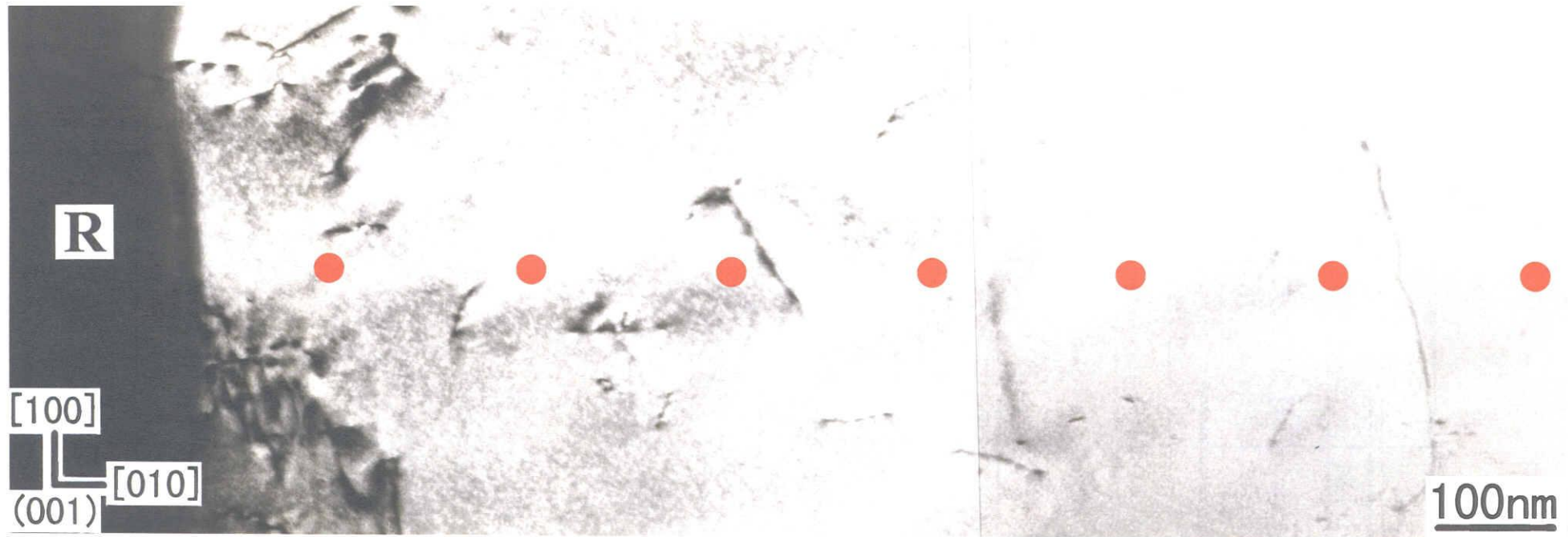


Fig.3-13 Microstructure formed by annealing at 1673K for 1.8ks and then cooling to 1623K in the furnace for the Fe-Mo alloy, showing coarsened R-phase (molybdenum rich phase) precipitated in the matrix. The red solid circles in the photograph show the measuring points of solute composition, whose values are correspondingly indicated in the insert figure. The composition analysis indicates that R-phase absorbed surrounding solute atoms and made compositionally gradient region around it.

### 3-4-3. 実験結果

Fig.3-14 は Fe-Mo 組成傾斜試料を 773K で 10.8ks 時効した際の内部組織で透過電子顕微鏡による明視野像である。図中の赤丸は組成分析を行った場所の中心点を表しており分析結果は挿入図に示している。濃度プロファイルより写真の右から左に向かって Mo 濃度が緩やかに低下していることが解る。また、写真の上部にそれぞれの場所において観察された電子線回折図形の 200 スポットを示している。写真より、高 Mo 濃度側ではスピノーダル分解による {100} 変調構造が観察され、200 スポットの周りにはサテライトが観察される。一方、低 Mo 濃度側では転位のコントラストを除き、析出物によるコントラストは観察されず、単相状態であることが明らかである。図中矢印で示した場所より低組成側では 200 スポットの周りにサテライトが観察されず、矢印で示した場所が明瞭な変調構造が形成される限界の Mo 組成の位置に対応しているといえる。本研究では、サテライトが観察されるような明瞭な周期構造を有した領域をスピノーダル分解領域と呼ぶことにする。つまり、この時効時間におけるスピノーダル分解領域と単相領域とを分ける組成は濃度プロファイルより 19.2at%Mo であると決定できる。

Fig.3-15 は Fe-Mo 組成傾斜試料を 773K で 115.2ks 時効した際の内部組織で透過電子顕微鏡による明視野像である。図の見方は Fig.3-14 と同様であり、濃度プロファイルより Mo 濃度は写真の右から左へ緩やかに低下している。高 Mo 濃度領域では明瞭な周期構造が観察されるものの、200 スポットにはサテライトは観察されず、200 スポットが 2 つに分裂していることが解る。このことは、整合状態を保っていた変調構造組織から格子定数の異なる Mo-rich 相と Fe-rich 相の 2 相組織へと非整合化したことを表している。

この時効時間ではサテライトは観察されないが、明瞭な周期構造はスピノーダル分解によって形成されたとして、明瞭な周期構造が観察される領域をスピノーダル分解領域とする。Mo 濃度の低下に伴い、周期構造は図中の破線矢印の位置で崩れ、それより低組成側ではまばらに板状の析出物が観察される。この組織は核生成・成長型分解機構に特徴的な組織である。また、実線矢印より低 Mo 濃度では析出物によるコントラストは観察されず、単相組織である。写真より、スピノーダル分解組織から核生成成長型分解組織への、組成に伴う組織変化は連続的であり、不連続でないことは明らかである。

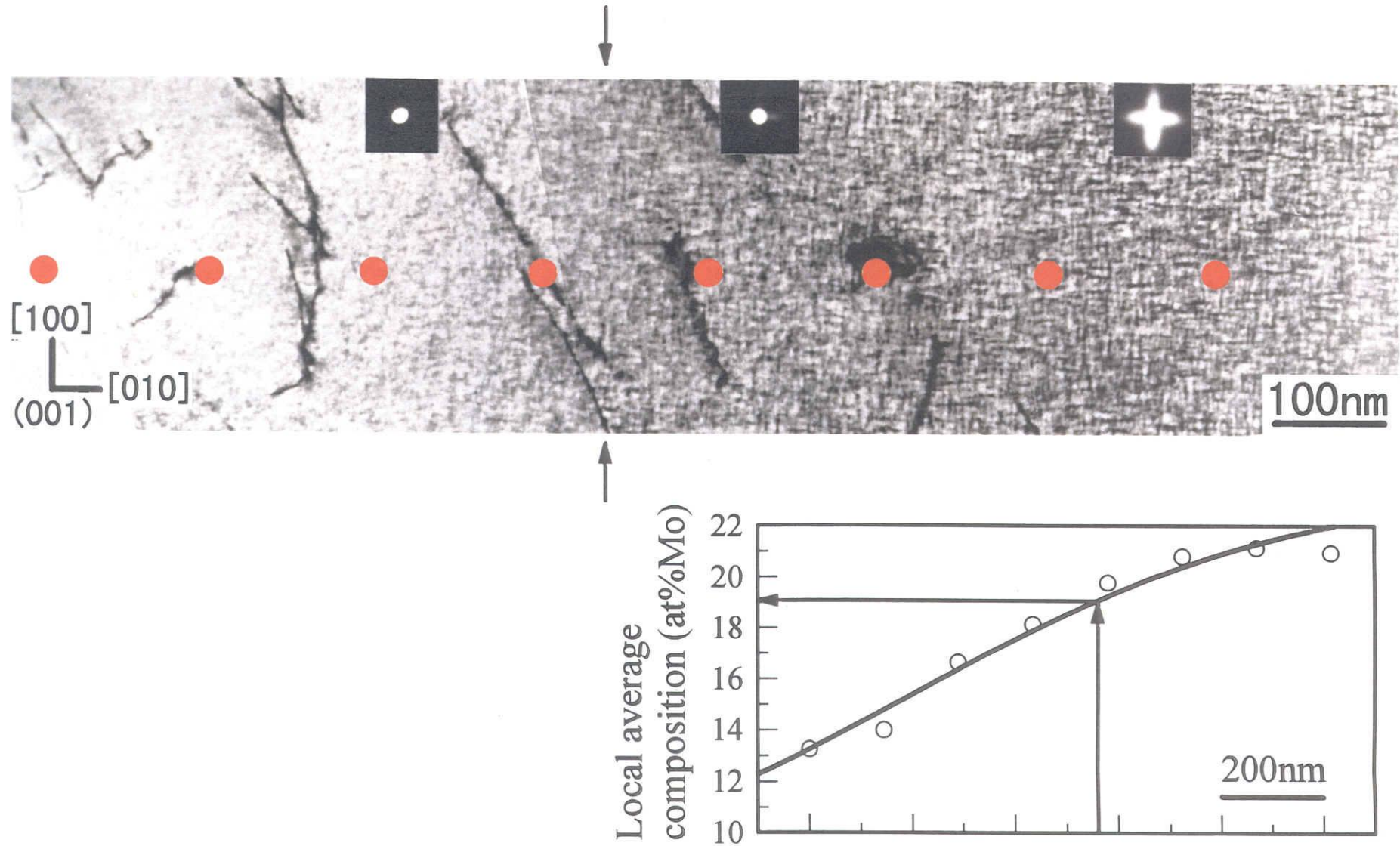


Fig.3-14 Microstructure formed by ageing at 773K for 10.8ks for the Fe-Mo compositionally gradient alloy, showing modulated structure formed by spinodal decomposition. The satellites around the 200 diffraction spot for each region in gradient alloy are shown in the photograph. The satellite disappears at the position with arrows. The red solid circles in the photograph show the measuring points of solute composition, whose values are correspondingly indicated in the insert figure.



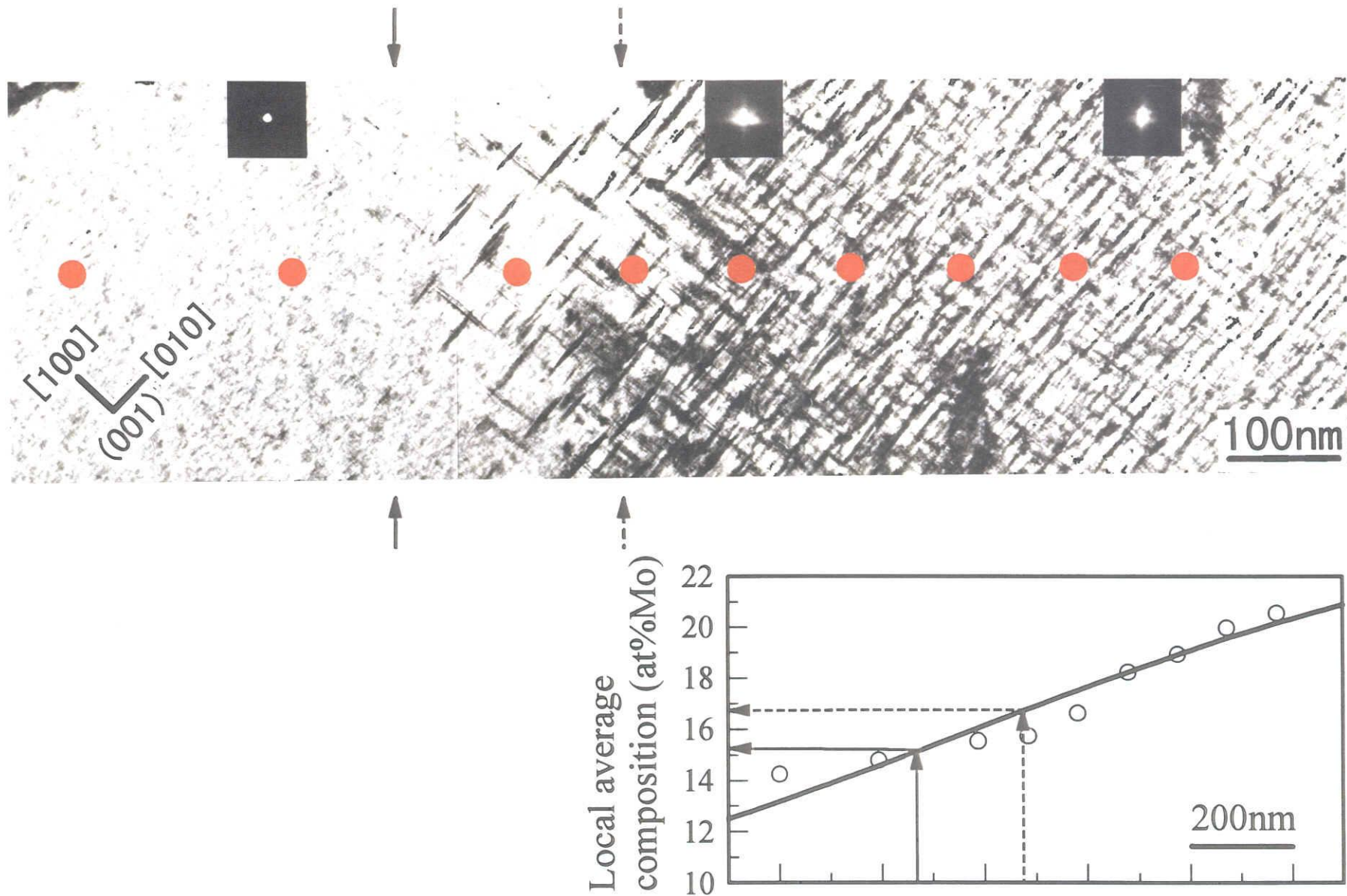


Fig.3-15 Microstructure formed by ageing at 773K for 115.2ks for the Fe-Mo compositionally gradient alloy, showing modulated structure and dispersed plate shape precipitates. The satellites can't be observed at high composition area, but fundamental spot splits into two. The solid arrows indicate the precipitation limit and broken arrows show the position where modulated structure is broken down.

さて、濃度プロファイルより、この時効時間におけるスピノーダル分解領域と核生成・成長型分解領域とを分ける組成は 16.7at%Mo であり、計算によって求められるスピノーダル組成とはほぼ一致している。また、核生成・成長型分解領域と単相領域とを分ける組成は 15.2at%Mo と決定できる。

他の時効時間に対しても同様な実験を行い、各時効時間、各組成に対する相の安定性、つまり、 $c$ - $t$  相安定図を評価することができ、さらに、2 相組織を形成する相分解機構の違いについても区分できる。

Fig.3-16 は Fe-Mo 合金における  $c$ - $t$  相安定図を表したもので、縦軸は時効時間、横軸は組成を示している。図中、塗りつぶし三角ならびにひし形記号は、本研究により得られた各時効時間におけるスピノーダル分解領域ならびに核生成・成長型分解領域が存在する限界組成を示している。それより、単相領域と 2 相領域とを分ける境界は、図中左上がりの曲線で表され、スピノーダル分解領域と核生成・成長型分解領域との境界は縦破線で表される。ここで、スピノーダル分解領域と核生成・成長型分解領域との境界を破線で表した理由は、Fig.3-15 で示したようにスピノーダル分解領域から核生成・成長型分解領域への遷移は連続的であり明確な境界が決定できないからである。ここであえて境界を記したのは、その境界組成が理論から導かれるスピノーダル組成とはほぼ一致しているという興味深い対応関係があるからである。

ところで、図中には、均一組成の試料を用いた従来の方法によって得られた結果<sup>(33)(34)</sup>も合せて示しており、白丸は単相組織、白三角ならびに白ひし形は、それぞれ、スピノーダル分解、核生成・成長型分解により形成された組織が観察されたことを示している。このように、本研究で得られた  $c$ - $t$  相安定図は、従来の実験結果と良い一致を示しており、妥当なものと言える。

また、均一組成の試料を用いた実験では、1 つの試料から図中の 1 点の結果しか得られず、それぞれの組織が存在する領域の境界を決定するにはかなりの労力を必要とするが、本手法では、数少ない試料から効率よく境界を決定できる。

以上、本手法は、 $c$ - $t$  相安定図ならびに相分解機構の区分を効率よく、かつ精度良く評価することができる有用な手法であることが示された。

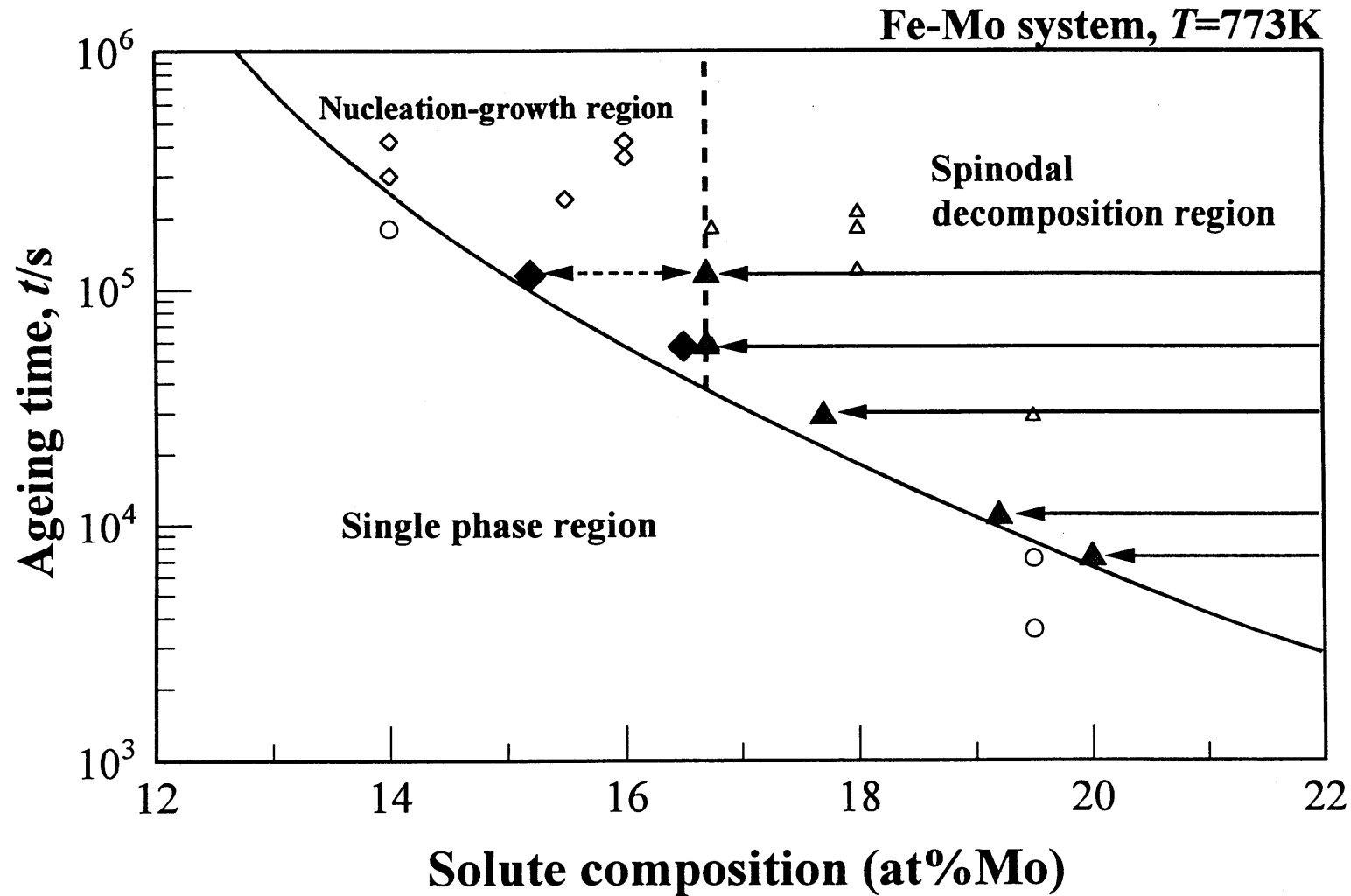


Fig.3-16 c-t diagram of Fe-Mo alloy system. Large solid triangles indicate the minimum composition that modulated structure can be observed for each ageing time. Large solid diamonds show the precipitation limit for each ageing time. The small open circles denote that the single phase is observed in compositionally homogeneous alloys. The small open triangles and diamonds represent that modulated structure and dispersed precipitates are observed in compositionally homogeneous alloys, respectively.



## 3-4-4. 小結

組成傾斜時効法を Fe-Mo 合金のスピノーダル線近傍における組織解析に適用し、c-t 図を実験的に決定した結果、以下の結論を得た。

- (1) スピノーダル線を挟んで、組成の変化に伴い内部組織は連続的に変化することが実験的に明らかとなった。これは、Binder ら<sup>(43)(44)</sup>の理論的予測と一致する結果である。
- (2) Fe-Mo 合金に対する c-t 相安定図ならびに相分解機構の区分を決定した。また、本手法により決定した c-t 相安定図は、均一組成試料を用いた実験結果と完全に一致した。
- (3) 本手法は、従来の実験手法に比べ、c-t 相安定図を効率よくかつ精度良く決定することができる実験手法である。

### 3-5. 相境界線近傍の析出粒子サイズと平衡母相濃度との関係

#### 3-5-1. 緒言

一般に、2 相分離領域の中で、整合析出できる限界組成すなわち溶解度組成が、時効に伴い相境界組成の方へシフトすることは理論的には示されている。しかし、それを実験的に詳細に捕らえた研究はない。この現象を従来の実験手法を利用して解析するには、非常に多くの組成の異なる試料を作成する必要がある、かつ、そのような努力を払ったとしても正確な結果を得ることは困難である。なぜなら、その現象を正確に捕らえるためには、100 分の数パーセントの精度で系統的に組成を変えて試料を作成し解析する必要がある。無論、そのような精度で試料を作成することは不可能である。

ところが、本手法は、組成が連続変化した組成傾斜試料を用いており、相境界を挟んで無限個の試料を作成し組織解析した結果に匹敵する結果を 1 枚の試料から得ることができ、わずかな組成のちがいによる組織の相違を判別できる。したがって、溶解度組成の時効に伴う変化を精度良く調べる事が可能である。

さらに、後述するように、各時効時間における整合析出限界組成に析出した粒子を解析することにより、粒子の平衡母相濃度  $c_e(r)$  と粒子サイズ  $r$  との関係を実験的に導き出すことができる。

これまで、析出粒子サイズと平衡母相濃度との関係は、理論的には Gibbs-Thomson の関係<sup>(45)</sup>として知られているが、この両者の関係を直接、実験的に調べた研究は著者が知る限りない。

そこで、本項では上記、「溶解度組成の時効に伴う変化」ならびに「析出粒子の平衡母相濃度と粒子サイズとの関係」の 2 点について、Cu-Ti 組成傾斜試料を用いて解析した。

## 3-5-2. 実験方法

Cu-Ti 合金の平衡状態図は Massalski<sup>(4)</sup>により Fig.3-17 のように決定されている。この状態図を元に以下の手順で実験を行った。まず、Cu-4at%Ti 合金を高周波真空溶解炉にて溶製し、熱間圧延および冷間圧延の後、厚さ約 1mm の板状試料に切り出す。次に、熱処理により組成傾斜領域を試料中に形成させる。その熱処理を Fig.3-18 を用いて説明する。図の(a)から(c)は試料中の濃度分布を模式的に示している。まず、(a)均一固溶体領域の 1173K で 10.8ks 溶体化処理し氷水中に焼入れ後、(b) 973K で 86.4ks 保持することにより粗大な  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  相を不連続析出させる。(d)は、(b)の状態の試料を透過電子顕微鏡で観察した際の明視野像であり、1 $\mu\text{m}$  程度の間隔で  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  相が不連続析出していることを示している。そして、(c)この試料を再び均一固溶体領域の 1173K で短時間(10~15s)保持し、不完全な復元処理を行う。この熱処理により、不連続析出物のラメラ界面にマクロな組成傾斜領域が形成される。

作製した組成傾斜試料を  $\alpha$  相 (Cu 固溶体) と  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  相との 2 相領域である 873K ならびに 823K で種々の時間等温時効し、傾斜領域に微細組織を形成させる。その後、試料を湿式エメリー紙で厚さ約 0.1mm まで粗研磨したのち、Table3-4 に示す電解研磨条件で試料を電解研磨により薄膜化し透過電子顕微鏡用試料とした。作製した試料の透過電子顕微鏡観察は、JEOL2000FX を使用し、EDS 組成分析は検出器に Tracor Northern 社製 TN-5500 を用いた。なお、分析の際には Cliff-Lorimer 法<sup>(5)</sup>を用いて k 因子の補正を行い、分析値の相対誤差は 0.2at%であった。

System	Cu-Ti
Electrolyte	$\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 3$
Electrode	Ni
Temperature (K)	233 ~ 243
Voltage (V)	5 ~ 15

Table 3-4 Condition of electropolishing

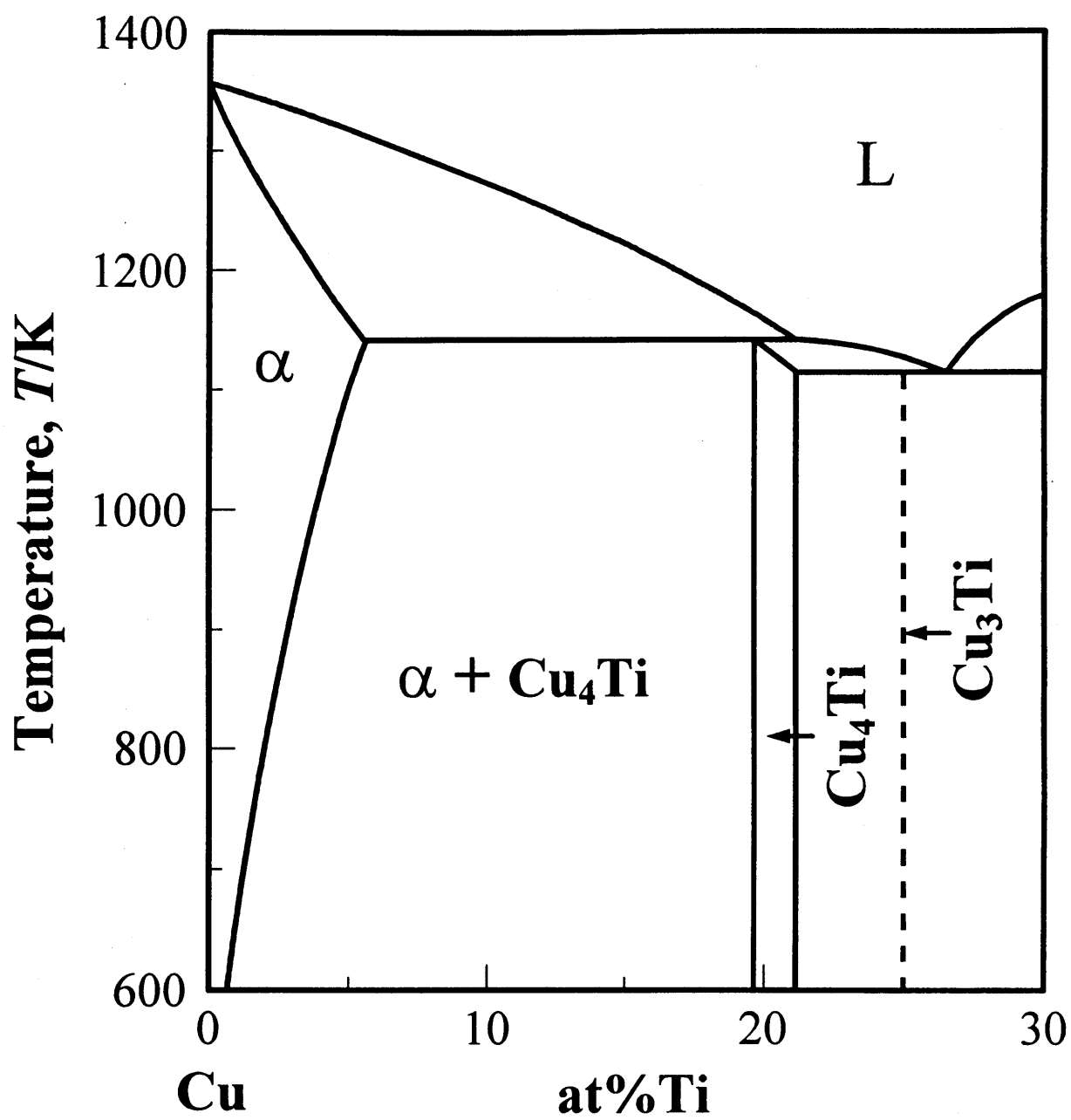


Fig.3-17 Cu-Ti binary phase diagram proposed by Massalski<sup>(4)</sup>.

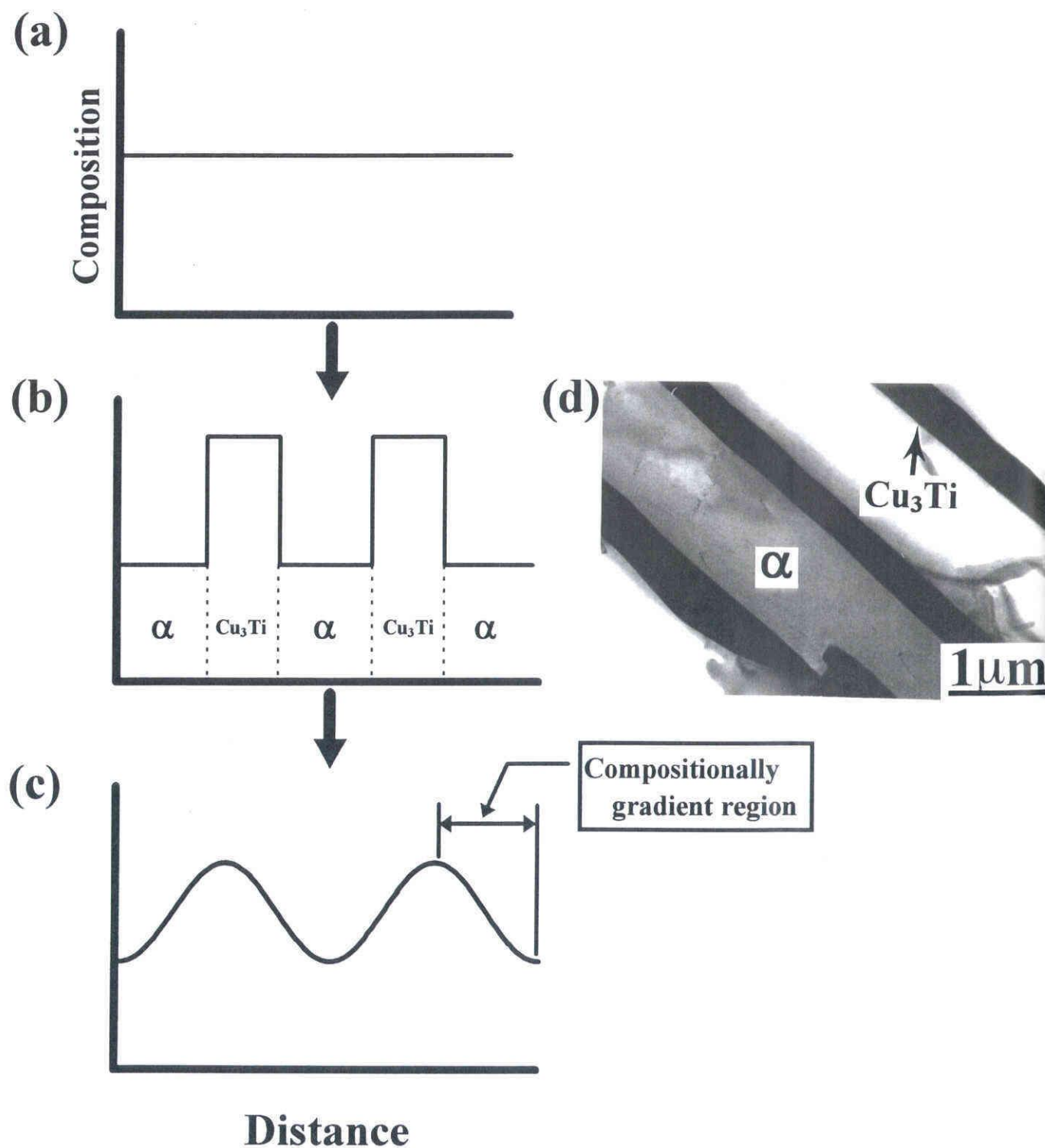


Fig.3-18 Schematic illustration of the changes in concentration profiles (a) as solid solution treatment, (b) after aged at 973K for 86.4ks, and (c) after reversion at 1173K for short duration. A photo (d) shows the microstructure aged at 973K for 86.4ks indicating the coarsen discontinuous precipitation of  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ .

### 3-5-3. 実験結果

Fig.3-17 より、Cu-Ti 合金の低 Ti 合金側には Cu 相(不規則固溶体)と  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  相(規則相、D1a 構造)との 2 相領域が存在するが、本研究では、 $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Cu}_4\text{Ti})$  整合相境界に注目した。

Fig.3-19 は、873K で 30s 時効した Cu-Ti 組成傾斜試料の整合相境界近傍の明視野像である。写真中のバタフライコントラストを有する析出粒子が  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  相であり、母相と整合に析出している。図中の濃度プロファイルより、組織写真の右から左へと数  $\mu\text{m}$  にわたって Ti 濃度が緩やかに減少している。図の 2 個の矢印を結ぶ線より高 Ti 組成側では、整合歪コントラストを有する  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  相が数多く析出しているのに対し、低 Ti 組成側では、析出物を示す歪コントラストは認められず、均一固溶体となっている。つまり、図中の矢印の位置がこの時効時間における整合析出限界点（以後、析出フロントとよぶ）であり、その組成は濃度プロファイルより 2.30at%Ti と決定される。

Fig.3-20 は、Fig.3-19 よりさらに時効した、873K で 60s 時効した Cu-Ti 組成傾斜試料の整合相境界近傍の明視野像である。この時効時間における析出フロントは図の白抜き矢印で示した場所であり、その組成は濃度プロファイルより 2.18at%Ti と決定される。先ほどの 30s 時効した試料の析出フロント組成（2.30at%Ti）に比べ、低組成側つまり相境界側へと移動していることが明らかである。この析出フロントの移動が、組成分析誤差ではないことは他の時効時間に対しても同様な解析を行い、各時効時間に対する整合相境界組成をまとめた Table3-5 より明白である。Table3-5 に示すように、析出フロントは時効に伴い系統的に低組成側へシフトして行く。なお、ここで留意しておかなければならない点は、この析出フロントの時効による移動が、時効中のマクロ濃度の移動に起因するものでは決してないことである。第 2 章 2 項で述べたように、我々は組成傾斜時効法を用いるに際して、試料中のマクロな組成傾斜の存在が析出現象に与える影響について詳細に検討し、時効中にマクロ濃度の変化が生じないことは勿論、析出現象自体にも何ら影響が無い事を理論的にも実験的にも確認している。

本手法により、Fig.3-21 に示すように時効とともに黒丸で示した析出フロント組成は相境界に向かって系統的に移動することが実験的に初めて明らかとなった。この析出フロント組成の移動はわずか 0.2at%であり、従来の実験手法で捕らえることは不可能であ

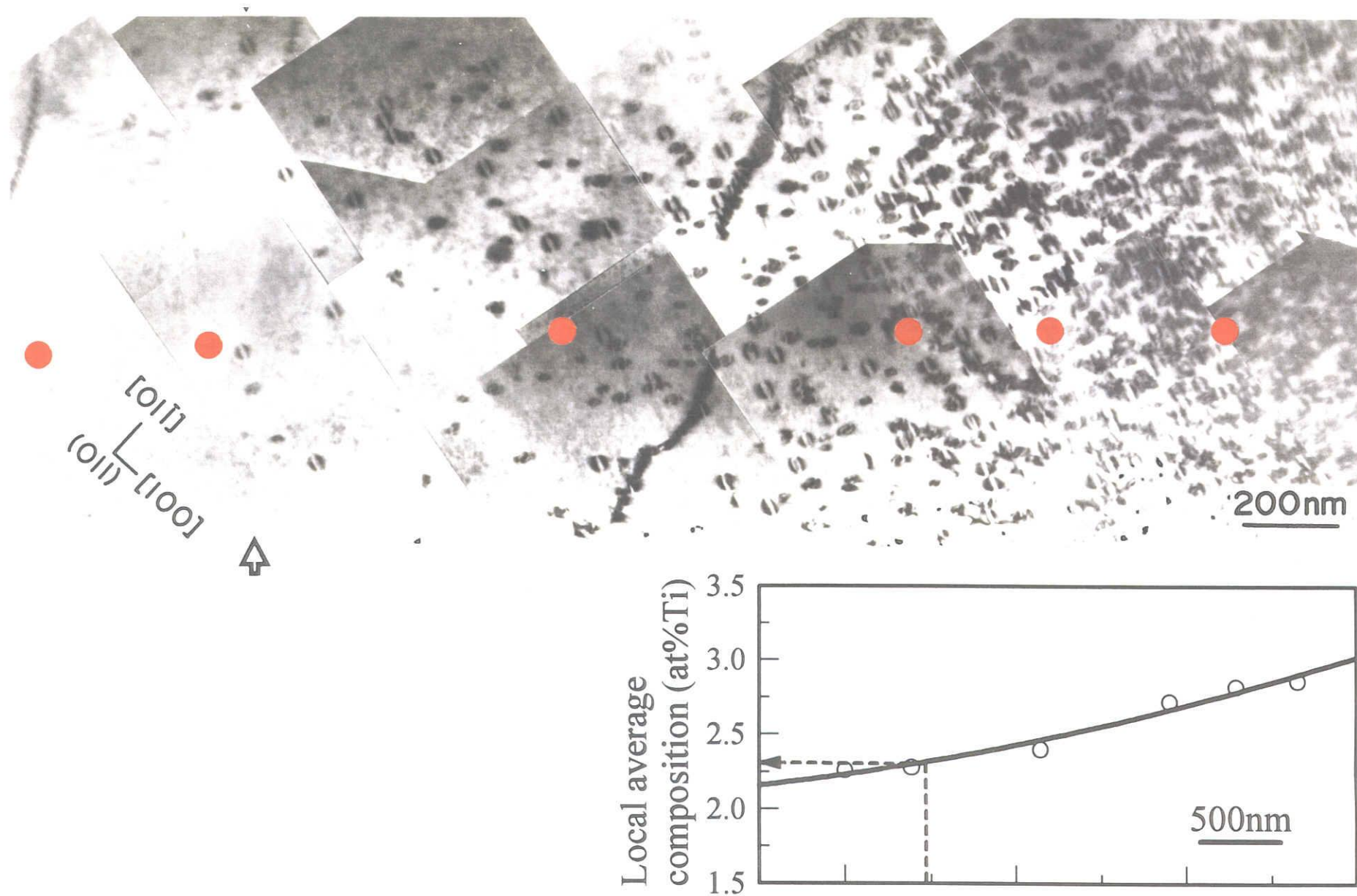


Fig.3-19 Microstructure formed by ageing at 873K for 30s for the Cu-Ti compositionally gradient alloy, showing Cu<sub>4</sub>Ti particles. The red solid circles in the photograph show the measuring points of solute composition, whose values are correspondingly indicated in the insert figure.



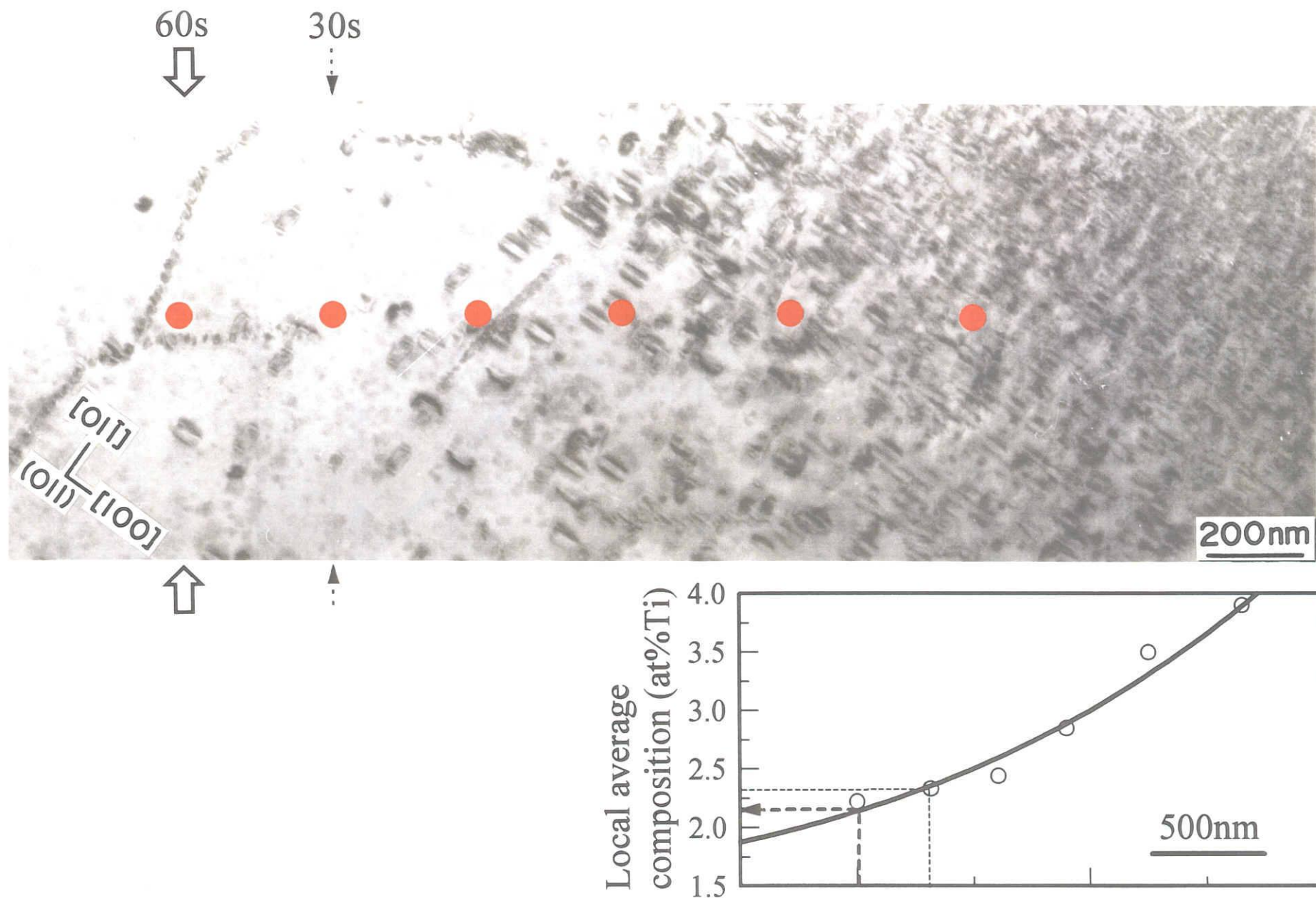


Fig.3-20 Microstructure formed by ageing at 873K for 60s for the Cu-Ti compositionally gradient alloy, indicating that the precipitation front moves toward the lower composition side with longer time ageing.



Ageing time, $t/s$	Coherent solvus composition, $C_{\text{coh}} (\text{at\%Ti})$
5	2.35
10	2.30
15	2.28
20	2.29
30	2.30
60	2.18
120	2.15

Table 3-5 Changes in the coherent solvus composition  $C_{\text{coh}}$  with the ageing time in the Cu-Ti compositionally gradient alloy aged at 873K.

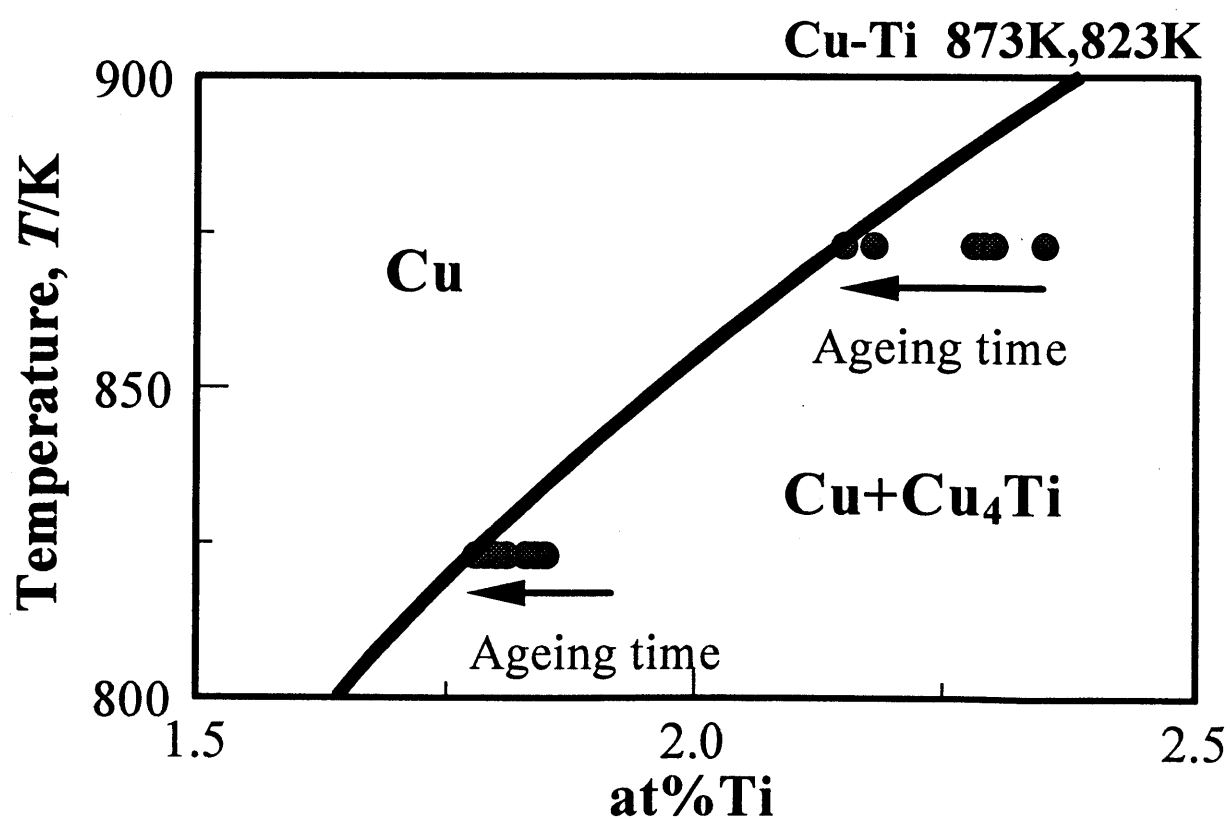


Fig.3-21 The coherent solvus composition  $C_{\text{coh}}$  changes toward lower composition side with ageing and finally reaches coherent phase boundary composition.

るといえる。このように、本手法は非常に高い分析精度で相変態現象を解析できる有用な手法であることが解る。

さらに、Table3-5 の実験結果から、析出粒子に対する平衡母相濃度  $c_e$  と粒子サイズ  $r$  の関係を実験的に導き出すことができる。通常、析出物が母相と平衡する濃度  $c_e$  を実験的に求めるには、析出物と母相との界面における濃度を直接測る必要があるが、そのような、ごく局所領域における濃度を測定することは実質的に不可能である。ところが、Fig.3-22 に示すような考え方に従えば、平衡母相濃度  $c_e$  を間接的に求めることができる。Fig.3-22 の図中上段には、試料全域にわたる平均組成  $c_a$  の変化を示す濃度プロファイルを、中段には内部組織を（黒四角が析出物を表している）、下段には矢印で示した位置①、②における析出物の溶質濃度プロファイルを図形的に示している。析出物の体積分率  $f$  は、この図の記号を用いて、

$$f = \frac{c_a - c_e}{c_p - c_e} \quad (3-1)$$

と与えられる。(3-1)式から解るように、位置②のように析出粒子が多数存在する  $f \neq 0$  の場合には、平衡母相濃度  $c_e$  は合金の平均組成  $c_a$  とは異なるが、位置①の析出フロントのように  $f \approx 0$  の場合には、析出物界面における平衡母相濃度  $c_e$  は、合金の平均組成  $c_a$  とほぼ等しいはずである。したがって、析出フロントにおいては、平衡母相濃度  $c_e$  と析出粒子サイズ  $r$  との間に成立する関係を、実際に実験で求められる平均組成  $c_a$  と析出粒子サイズ  $r$  との関係から求めることができる。

以上より、各時効時間において、析出フロントで観察される粒子のサイズとその位置の合金組成との関係を調べることは、まさに析出粒子サイズと平衡母相濃度との関係を実験的に調べることに他ならない。なお、粒子のサイズを解析する際に、転位を含んでいる粒子は測定から除外した。

本研究により得られた析出粒子の平衡母相濃度とサイズとの関係を解析した結果をTable3-6 に示す。さらに、Table3-6 の結果を元に実験で得られた  $c_e(r)$  と  $1/r$  の関係を図に

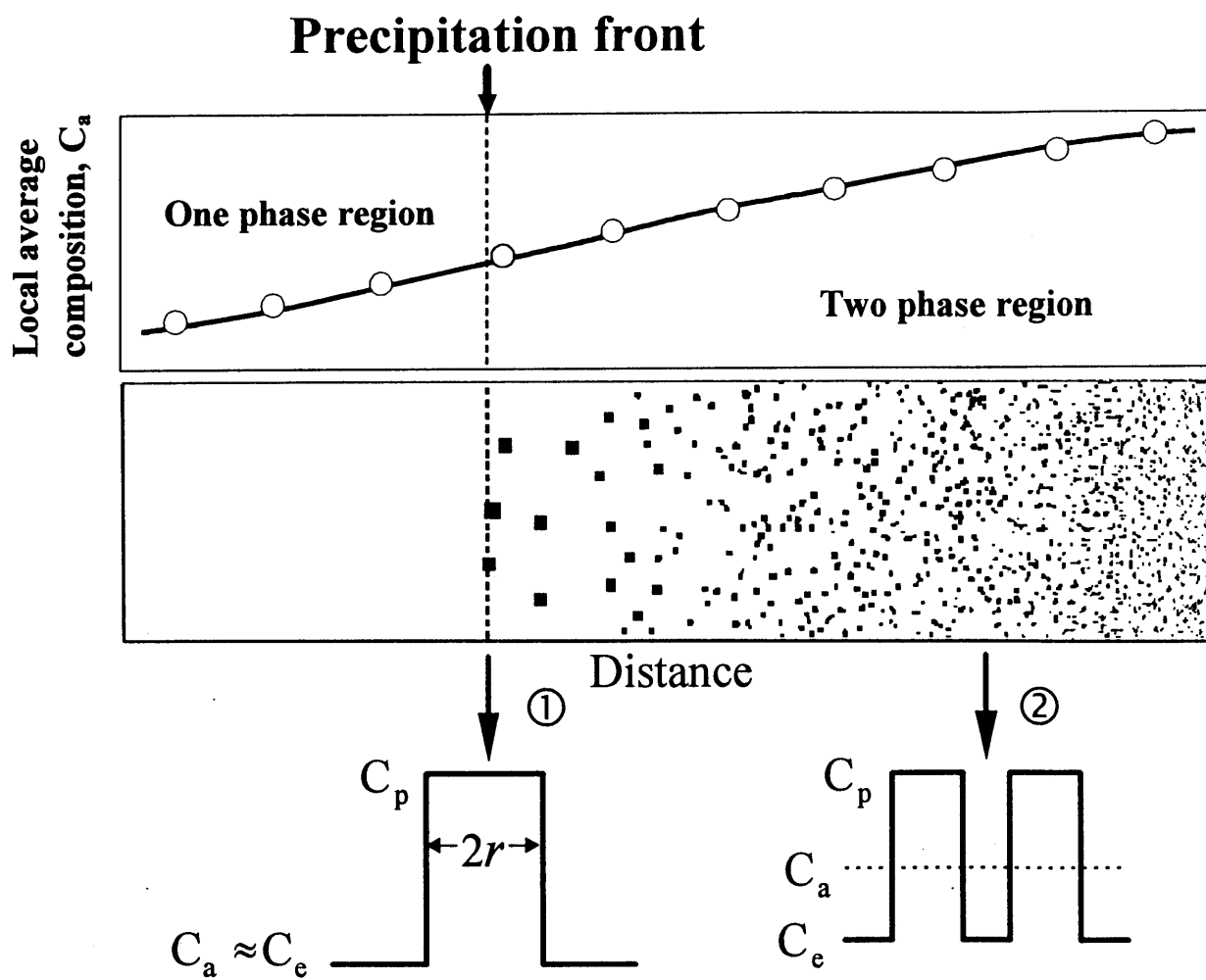


Fig.3-22 A schematic illustration of the principle how to get the relationship between equilibrium solute composition of precipitate at the interface with the matrix,  $C_e$ , and particle radius of precipitate,  $r$ .

Equilibrium composition, $c_e$ (at%Ti)	Particle radius, $r/\text{nm}$
2.35	4.55
2.30	5.20
2.28	5.45
2.29	5.55
2.30	7.50
2.18	11.5
2.15	25.8

Table 3-6 Changes in the equilibrium composition  $c_e$  with the particle radius  $r$  in the Cu-Ti compositionally gradient alloy aged at 873K.

表すと Fig.3-23 となる。なお、Fig.3-23 には時効温度を 823K にして同様な実験を行った結果も合せて示している。Fig.3-23 より、平衡母相濃度  $c_e$  と粒子サイズの逆数  $1/r$  との間には比例関係が成立していることが実験的に明らかとなった。

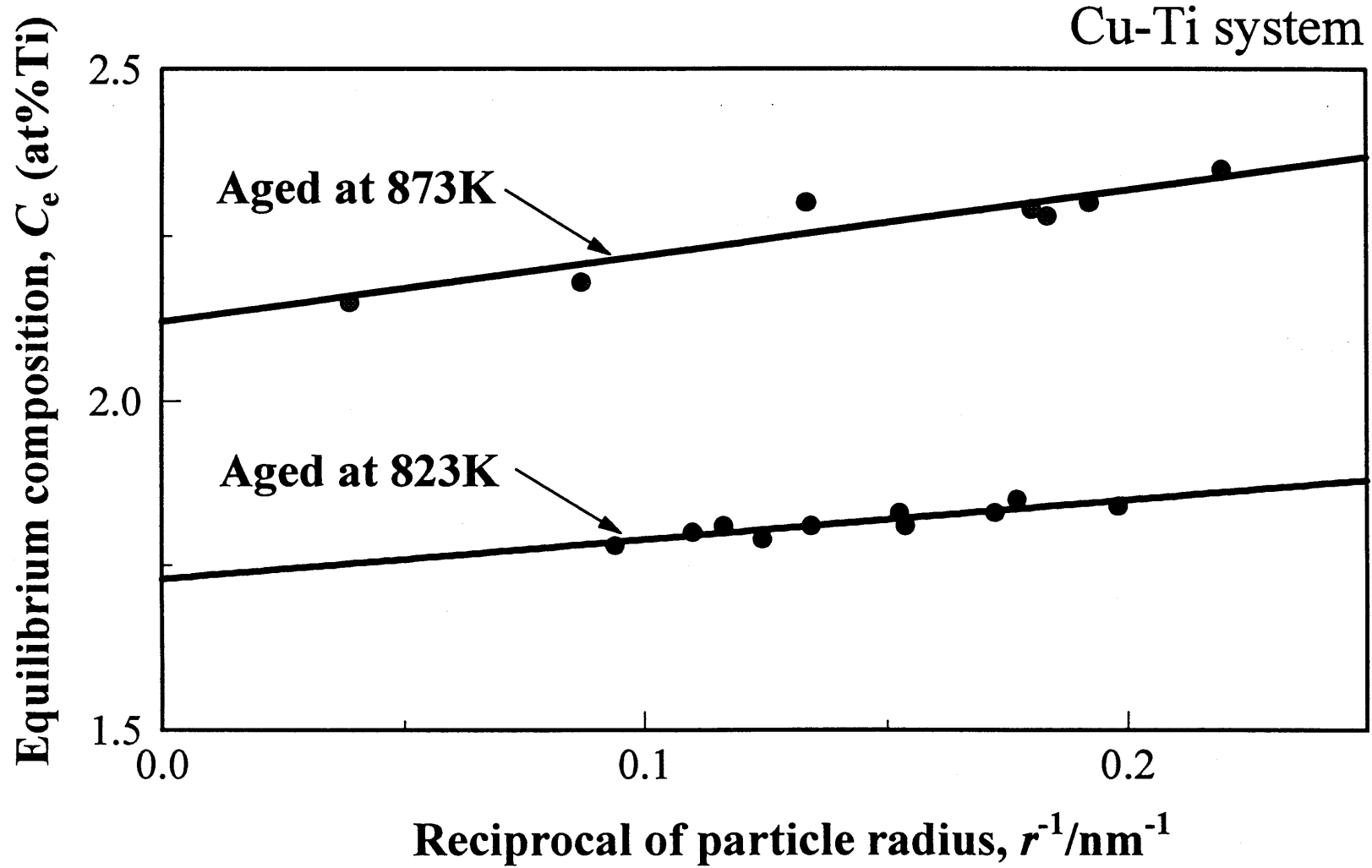


Fig.3-23 Straight relationship between  $C_e$  and  $1/r$  of the  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  precipitates in the Cu-Ti compositionally gradient alloy aged at 873K and 823K.

### 3-5-4. 理論的考察

#### (a). Gibbs-Thomson の関係式

粒子の平衡母相濃度  $c_e(r)$  と粒子サイズ  $r$  との関係を表す理論式として知られているものに、母相と析出粒子との界面における平衡を仮定して両者の関係を導出した、Gibbs-Thomson の関係式<sup>(45)</sup>がある。まず、その式の持つ意味を明確にするために式の導出を行う。

#### (Gibbs-Thomson の関係式の導出)

Gibbs-Thomson の関係式は、析出相と母相が平衡状態にある時の粒子の平衡母相濃度  $c_e(r)$  と粒子サイズ  $r$  との関係を表す式である。

母相と析出相が平衡状態にあるということは、母相の化学ポテンシャル  $\mu_m$  と析出相の化学ポテンシャル  $\mu_p$  が等しい状態にある。つまり、Fig.3-24 に示すように、2 相の界面で、原子が母相から  $dN$  個出て析出相に変化し、逆に析出相から  $dN$  個出て母相に変化したとしても、系のエネルギーが極小値をとり続ける状態である。したがって、析出物の形状を球と仮定して、 $dN$  個の原子の移動により析出物の半径が  $dr$  変化すると考えると、半径が  $dr$  変化したことによって変化する、化学的自由エネルギーと界面エネルギーの絶対値が等しい時にその析出相は母相と平衡しているといえる。なお、析出物の半径が増加する時に化学的自由エネルギーは減少し、界面エネルギーは増加すると考える。

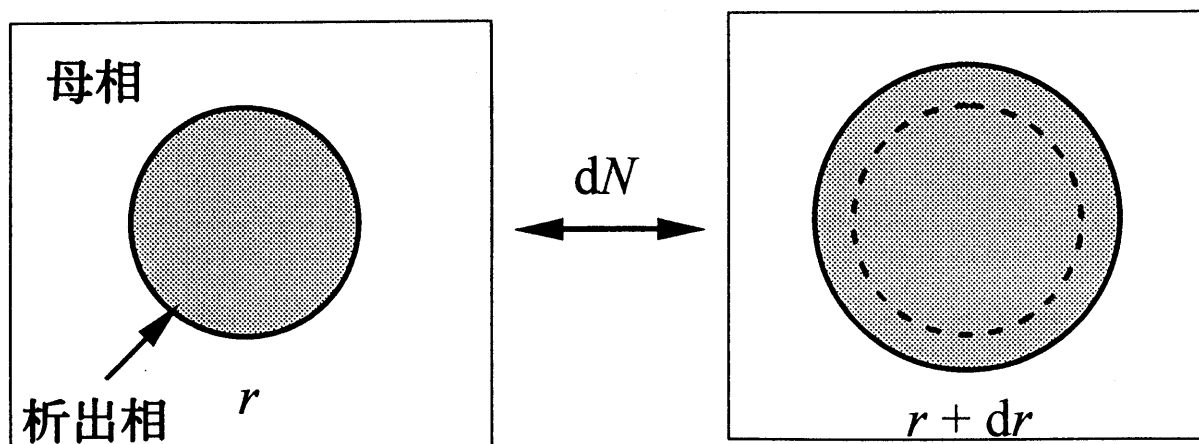


Fig.3-24 Schematic illustration of the condition for equilibrium state of particle.

以上より、(3-2)式が成立する時に、析出相と母相は平衡しているといえる。

$$\Delta E_s = -\Delta G_c \quad (3-2)$$

左辺は析出物の半径が  $dr$  変化した時の界面エネルギー変化、右辺は析出物の半径が  $dr$  変化した時の化学的自由エネルギー変化である。なお、(3-2)式が成立しない時には、 $dN$  個の原子のやり取りにより系のエネルギーは変化し、平衡状態から外れて行く。

さて、界面エネルギー変化  $\Delta E_s$  は次式で表される。 $\gamma_s$  は界面エネルギー密度である。

$$\Delta E_s = 4\pi(r + dr)^2 \gamma_s - 4\pi r^2 \gamma_s = 8\pi r dr \gamma_s \quad (3-3)$$

また、化学的自由エネルギー変化は次式で表される。なお、 $\Delta G_c^{\text{vol}}$  は単位体積あたりの化学的自由エネルギー変化である。

$$\Delta G_c = 4\pi r^2 dr \Delta G_c^{\text{vol}} \quad (3-4)$$

(3-3)式と(3-4)式より、母相と半径  $r$  の球状の析出相が平衡する条件は次式で表される。

$$8\pi r dr \gamma_s = -4\pi r^2 dr \Delta G_c^{\text{vol}} \quad (3-5)$$

よって、(3-5)式より、(3-6)式が導かれる。

$$\Delta G_c^{\text{vol}} = -\frac{2\gamma_s}{r} \quad (3-6)$$

ところで  $\Delta G_c^{\text{vol}}$  は以下の考察により、平衡母相濃度  $c_e(r)$  と関係づけられる。今、考えている系が、希薄溶体で粒子同士の相互作用が無視できるとしよう。大きさ無限大の析

出相と母相との平衡関係（最終平衡状態）は次式で表される。

$$\mu_m(\infty) = \mu_p(\infty) \rightarrow \mu_m^\circ + kT \ln c_m(\infty) = \mu_p^\circ + kT \ln c_p(\infty) \quad (3-7)$$

ここで、 $\mu_m^\circ, \mu_p^\circ$  は、それぞれ母相と析出相の標準状態における化学ポテンシャルであり、 $c_p(\infty), c_m(\infty)$  は、それぞれ大きさ無限大の析出相の濃度とそれと平衡する母相の濃度であり、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。

また、半径  $r$  の球状の析出相と平衡する母相と、大きさ無限大の析出相との化学ポテンシャルの差  $\mu_p(\infty) - \mu_m(r)$  は、(3-7)式を利用すると、

$$\mu_p(\infty) - \mu_m(r) = \mu_m(\infty) - \mu_m(r) = \mu_m^\circ + kT \ln c_m(\infty) - \mu_m^\circ - kT \ln c_m(r) \quad (3-8)$$

よって、 $\mu_p(\infty) - \mu_m(r)$  は、

$$\mu_p(\infty) - \mu_m(r) = -kT \ln \left( \frac{c_m(r)}{c_m(\infty)} \right) \quad (3-9)$$

ここで、(3-9)式を単位体積あたりの変化に換算したものが  $\Delta G_c^{\text{vol}}$  であるので、結局、 $\Delta G_c^{\text{vol}}$  は(3-10)式となる。

$$\Delta G_c^{\text{vol}} = \frac{N_A}{V_m} [\mu_p(\infty) - \mu_m(r)] = -\frac{1}{V_m} RT \ln \left( \frac{c_m(r)}{c_m(\infty)} \right) \quad (3-10)$$

ただし、 $R$  を気体定数、 $V_m$  をモル体積とし、 $N_A$  をアボガドロ数とし、 $R = kN_A$  の関係を用いた。

(3-6),(3-10)式より、(3-11)式の Gibbs-Thomson の関係式が得られる。なおここで、 $c_m(r)$  を  $c_e(r)$ 、 $c_m(\infty)$  を  $c(\infty)$  と表した。



$$c_e(r) = c(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma_s V_m}{rRT}\right) \quad (3-11)$$

$\gamma_s$  は粒子と母相間の界面エネルギー密度、 $V_m$  は析出粒子のモル体積、 $R$  はガス定数、 $T$  は温度、 $c(\infty)$  はサイズ無限大の粒子の平衡母相濃度である。(3-11)式は  $(2\gamma_s V_m)/(rRT)$  が小さい時には(3-12)式に示すような式に近似できる<sup>(45)</sup>。これより、平衡母相濃度  $c_e(r)$  と粒子サイズの逆数  $1/r$  は比例関係にあることが理論的に示される。

$$c_e(r) = c(\infty) \left[ 1 + \left( \frac{2\gamma_s V_m}{RT} \right) \frac{1}{r} \right] \quad (3-12)$$

ところで、Fig.3-23 に示したように、粒子の平衡母相濃度  $c_e(r)$  と粒子サイズの逆数  $1/r$  との間には比例関係が成立することが実験的に求められており、実験で得られた結果は、(3-12)式に示したような Gibbs-Thomson の関係式を表していると考えることができる。

そこで、Fig.3-23 の直線の傾きから、(3-12)式を用いて粒子と母相間の界面エネルギー密度  $\gamma_s$  を算出してみる。モル体積、ガス定数、温度をそれぞれ  $V_m = 7.117 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ,  $R = 8.3145 \text{ J/mol}$ ,  $T = 873, 823 \text{ K}$  と設定すると、(3-12)式から、 $\gamma_s$  は 873K、823K のそれぞれの時効温度に対して、 $\gamma_s = 0.23 \text{ J/m}^2$  (873K),  $\gamma_s = 0.17 \text{ J/m}^2$  (823K) と実験的に決定される。これまで、本合金系における析出粒子 (Cu<sub>4</sub>Ti 相) と母相 (Cu 固溶体) との整合界面における界面エネルギー密度は求められていないが、一般に整合粒子の界面エネルギー密度は 0.01 から 0.15 程度<sup>(45)</sup> であるので本計算結果は、若干大きめの値と考えられる。

## (b) エネルギー論的考察

ところで、粒子の平衡母相濃度  $c_e(r)$  と粒子サイズ  $r$  との関係を表す理論式は、前述の Gibbs-Thomson の関係式の他にも以下の考察により導き出すことができる。

熱力学の第1,第2法則によれば、等温、定圧の条件下では、相変態現象は系のギブス自由エネルギーが低下する方向へと進行する。したがって、例えば Fig.3-25 に示すように、母相から析出相が生成することにより系の自由エネルギーが低下するのであれば、その析出相は安定に析出し得るといえる。さて以下に、エネルギー的に安定に析出できる粒子の、平衡母相濃度  $c_e(r)$  と粒子サイズ  $r$  との関係を求めてみる。

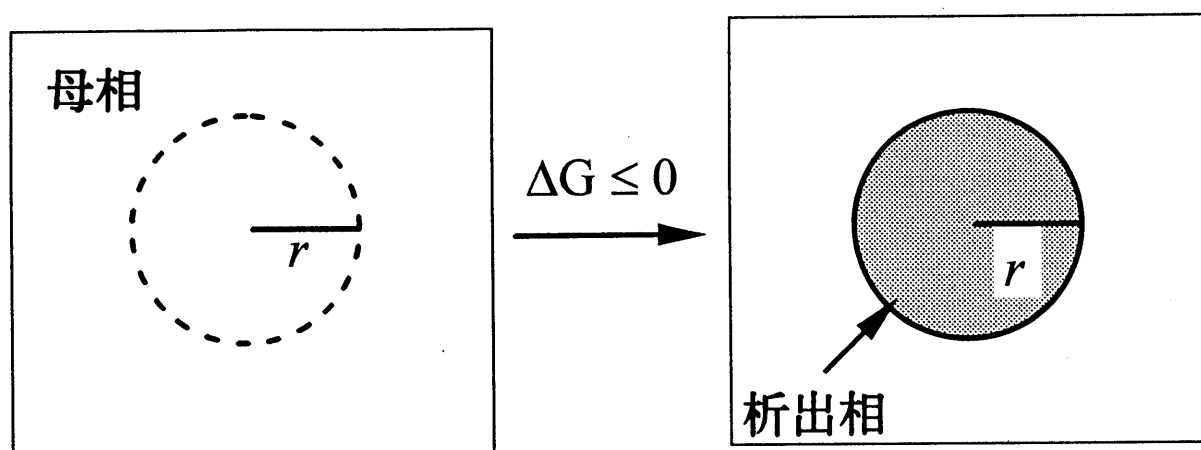


Fig.3-25 Schematic illustration of the condition for stable nucleation energetically.

母相から析出相（半径  $r$  の球を仮定）が生成する際の自由エネルギー変化  $\Delta G$  は、母相と析出相との界面はシャープであると仮定し、弾性歪エネルギーを考慮しなければ、(3-13)式で与えられる。

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_c^{\text{vol}} + 4\pi r^2 \gamma_s \quad (3-13)$$

ここで、 $\Delta G_c^{\text{vol}}$  は、単位体積あたりの母相と析出相との化学的自由エネルギーの差で、

負の値を取り、粒子半径に依存しないとする。 $\gamma_s$ は母相と析出相間の界面エネルギー密度である。(3-13)式第1項は、核の析出による化学的自由エネルギーの減少を表しており、第2項は核が析出したことにより新たに界面が形成される際の界面エネルギーの増加を表している。第1項は半径の3次、第2項は半径の2次の項であるので、2つの項の和は最初増加し、極大に達してから減少し、ある半径以上では、 $\Delta G$ はゼロより小さな値となる。

$r$ の変化に伴い $\Delta G$ がゼロより低下したならば、母相に変わって析出相が安定に析出するといえる。その時の条件を(3-13)式より求めると、(3-14)式となる。なお、本研究では、この(3-14)式を満たす粒子半径を「臨界安定核サイズ」とよぶことにする。

$$\Delta G_c^{\text{vol}} = -\frac{3\gamma_s}{r} \quad (3-14)$$

さらに、 $V_m$ をモル体積とし、(3-15)式が成立することを考慮すれば、

$$\Delta G_c^{\text{vol}} = -\frac{1}{V_m} RT \ln \left( \frac{c_m(r)}{c_m(\infty)} \right) \quad (3-15)$$

(3-14)式は(3-16)式となり、平衡母相濃度 $c_e(r)$ と粒子サイズ $r$ との関係が導き出される。これより、エネルギー的に安定に析出し得る粒子の平衡母相濃度 $c_e(r)$ と粒子サイズの逆数 $1/r$ の間には比例関係が成立することが解る。

$$c_e(r) = c(\infty) \exp \left( \frac{3\gamma_s V_m}{rRT} \right) \approx c(\infty) \left\{ 1 + \frac{3\gamma_s V_m}{RT} \cdot \frac{1}{r} \right\} \quad (3-16)$$

この(3-16)式は(3-11,12)式の Gibbs-Thomson の関係式中の2を3に変えただけで、他は全く同じ式である。

(3-12)式を用いて Fig.3-23 を解析し、界面エネルギー密度を求めたと同様に、Fig.3-23 の直線の傾きと(3-16)式から、粒子と母相間の界面エネルギー密度 $\gamma_s$ を算出することが

できる。モル体積、ガス定数、温度をそれぞれ  $V_m = 7.117 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ,  $R = 8.3145 \text{ J/mol}$ ,  $T = 873, 823 \text{ K}$  と設定すると、(3-16)式から、 $\gamma_s$  は 873K、823K のそれぞれの時効温度に対して、 $\gamma_s = 0.15 \text{ J/m}^2$  (873K),  $\gamma_s = 0.11 \text{ J/m}^2$  (823K) と実験的に決定される。一般に整合粒子の界面エネルギー密度は 0.01 から 0.15 程度<sup>(45)</sup>であり、先ほどの Gibbs-Thomson 式を用いて求めた結果よりも、こちらの理論で求めた方がより現実的な値が得られた。

以上、実験的に得られた平衡母相濃度  $c_e(r)$  と粒子サイズ  $r$  との関係を 2 つの理論により解析してきた。しかし、実験で得られた結果をどちらの理論で解析すべきか明確になっていない。この問題は、次章に述べる「核生成挙動の解析」と相互に関連しているので、そこで更に詳しく検討してゆくことにする。

## 3-5-5. 小結

組成傾斜時効法を Cu-Ti 合金の整合相境界線近傍の組織の解析に適用し、析出粒子の平衡母相濃度と粒子サイズとの関係を実験的に検証した結果、以下の結論を得た。

(1) 時効とともに析出フロント組成は相境界に向かって系統的に移動することが実験的に初めて明らかとなった。この析出フロント組成の移動はわずか 0.2at% であり、本手法は非常に高い分析精度で相変態現象を解析できる有用な手法であることが解った。

(2) 粒子の平衡母相濃度  $c_e(r)$  と粒子サイズ  $r$  との関係を実験的に初めて捕らえ、平衡母相濃度  $c_e(r)$  と粒子サイズの逆数  $1/r$  との間に比例関係が成立することを明らかにした。

(3) エネルギー的に安定に析出できる粒子の平衡母相濃度  $c_e(r)$  と粒子サイズの逆数  $1/r$  との間には比例関係があることが理論的に明らかとなった。

### 3-6. 結言

本章では、本手法を用いて状態図における相境界線ならびにスピノーダル線近傍の組織解析を行い、従来、実験的に検出することがきわめて困難とされていた各種境界線近傍の内部組織を明らかにし、以下の結論を得た。

(1) 本手法は数少ない試料から極めて精度よく状態図を決定できる点で有効な実験手法である。また、組織学的な立場から相境界を決定しているために、平衡状態図のみならず相変態で生じる、準安定組織などあらゆる境界組成を正確に決定できる優れた手法である。したがって、状態図や相変態の研究において、本手法の有用性は極めて高いと言える。

(2) 本手法を規則・不規則変態線近傍の組織の解析に用いることにより、初めて、規則相から不規則相へと組成の変化に伴う組織の連続変化を実験的に明らかにすることができた。これより、本手法は組成の変化に対する組織の変化を的確に捕らえる有用な手法であることが示された。

(3) 本手法を Fe-Mo 合金のスピノーダル線近傍の組織の解析に適用し、スピノーダル組成の前後で組成の変化に伴い組織は連続的に変化することが実験的に明らかとなった。また、各時効時間  $t$ 、合金濃度  $c$  に対する相の安定性を表す  $c$ - $t$  図を効率よく実験的に作製した。作製した  $c$ - $t$  図は均一組成の試料を用いた従来の実験結果と良い一致を示した。これより、本手法は実験的に  $c$ - $t$  図を作成する有効な手法であるといえる。

(4) 本手法を整合相境界近傍の組織解析に適用することにより、固相相変態において初めて、整合相境界組成が系統的に時効とともに移動する現象や、粒子サイズと平衡母相濃度との関係を実験的に解析することができた。これより、本手法はわずかな組成の変化にともなう相変態現象を詳細に解析可能な、有用な手法であることが示された。

## 参考文献

- (1) M.Hansen and K.Anderko : "*Constitution of Binary Alloys*", McGraw-Hill, New York,(1958).
- (2) "*Metals Handbook, Metallography, Structures and Phase Diagrams*, Vol.8, 8th ed.",  
American Society for Metals, Metals park, (1973).
- (3) W.B.Pearson and W.Hume-Rothery : J.Inst.Met., **80**(1952),641.
- (4) T.B.Massalski : "*Binary Alloy Phase Diagrams*" 2nd ed.,ASM International, (1990).
- (5) G.Cliff and G.W.Lorimer : J.Microsc., **103**(1975),203.
- (6) H.A.Moreen R.Taggart and D.H.Polonis : Metall.Trans., **5**(1974),79.
- (7) R.E.W.Casselton and W.Hume-Rothery : J.Less-Common Metals, **7**(1964),212.
- (8) C.P.Heijwegen and G.D.Rieck : Z.Metallkd., **64**(1973),450
- (9) W.Gust,T.Nguyen-Tat and B.Predel : Z.Metallkd., **70**(1979),241.
- (10) K.Frisk : CALPHAD, **14**(1990),311
- (11) O.Kubaschewski : "*Iron-Binary Phase Diagrams*" Springer-Verlag, New York, (1982).
- (12) K.Oki, M.Hasaka and T.Eguchi : Japan. J. Appl. Phys., **12**(1973),1522.
- (13) K.Oki, H.Sagane and T.Eguchi : Japan. J. Appl. Phys., **13**(1974),753.
- (14) S.M.Allen and J.W.Cahn : Acta Metall., **23**(1975),1017.
- (15) W.Köster and T.Gödecke : Z.Metallkd., **71**(1980),765.
- (16) P.R.Swann, W.R.Duff and R.M.Fisher : Metall.Trans., **3**(1972),409.
- (17) H.Okamoto and P.A.Beck : Metall.Trans., **2**(1971),569.
- (18) 鈴木増雄 : 日本物理学会誌, **20**(1965), 792.
- (19) 川崎恭治 : 科学, **37**(1967), 496.
- (20) 鈴木増雄 : 固体物理, **3**(1968), 571.
- (21) J.W.Gibbs : "*Collected Works*", Longmann, Green and Co., New York 1, (1928), 110.
- (22) J.W.Cahn : Acta Metall., **9**(1961),797.
- (23) T.Tsujimoto : Mater. Trans. JIM., **21**(1980),458.
- (24) T.Tsujimoto : Mater. Trans. JIM., **22**(1981),127.

- 
- (25) T.Tsujimoto : Mater. Trans. JIM, **22**(1981),614.
- (26) T.Tsujimoto : Mater. Trans. JIM, **23**(1982),303.
- (27) T.Miyazaki, T.Kozakai, S.Mizuno and M.Doï : Mater. Trans. JIM, **24**(1983),246.
- (28) T.Miyazaki, T.Kozakai, S.Mizuno and M.Doï : Mater. Trans. JIM, **24**(1983),799.
- (29) T.Miyazaki, A.Takeuchi, T.Koyama and T.Kozakai : Mater. Trans. JIM, **32**(1991),915.
- (30) T.Miyazaki, A.Takeuchi, and T.Koyama : J. Mater. Sci., **27**(1992),2444.
- (31) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔 : 日本金属学会誌, **60**(1996),553.
- (32) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔, A.M.Mebed, 守屋 健 : 日本金属学会誌, **60**(1996),560.
- (33) 宮崎 亨, 高岸成典, 森 博太郎, 小坂井孝生 : 日本金属学会誌, **43**(1979), 826.
- (34) 小坂井孝生, 宮崎 亨 : 日本金属学会誌, **46**(1982), 986.
- (35) 今井勇之進, 泉山昌夫, 増本 健 : 日本金属学会誌, **30**(1966), 284.
- (36) D.Chandra and L.H.Schwartz : Meta. Trans., **2**(1971),511.
- (37) O.F.Kimball and J.B.Cohen : Trans. Met. Soc. AIME, **245**(1969),661.
- (38) K.B.Rundoman and J.E.Hilliard : Acta Metall., **15**(1967),1025.
- (39) A.Datta and W.A.Soffa : Acta Metall., **24**(1976),987.
- (40) T.Miyazaki, E.Yajima and H.Suga : Mater. Trans. JIM, **12**(1971),119.
- (41) M.Hillert, M.Cohen and B.L.Avesbach : Acta Metall., **2**(1961),536.
- (42) T.Miyazaki, H.Murayama and H.Mori : Mater. Trans. JIM, **18**(1977),697.
- (43) P.Mirolid and K.Binder : Acta Metall., **25**(1977),1435.
- (44) K.Binder, C.Billotet and P.Mirolid : Z. Phys., **B30**(1978),183.
- (45) J.W.Martin and R.D.Doherty : "*Stability of Microstructure in Metallic System*", Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, (1976),175,178,179.



## 第4章 核生成挙動の解析

### 4-1. 緒言

母相から新相が形成される際の核生成機構については、Becker と Döring の核生成理論<sup>(2)</sup>に代表される古典的核生成理論<sup>(1)(4)</sup>を初めとして、Cahn-Hilliard の核生成理論<sup>(5)</sup>など現在に至るまで非常に多くの理論的研究<sup>(6)(7)</sup>がなされている。しかしながら現時点においても、核生成理論は確立した理論ではなく、あいまいな点が多い。このことは、いくつかの合金系に対して理論と実験結果との比較を行った研究<sup>(8)(9)(10)</sup>を見ても明らかで、理論と実験との1対1の対応が必ずしも得られていない。例えば、文献(10)の Fig.2 の Al-Zn 合金における GP ゾーンの臨界核サイズに対する理論と実験との比較のように、両者が全く一致していない場合もある。これらの不一致の原因は、理論および実験の両面にあると考えられる。これまでの核生成に対する実験は、本研究に比べて、核生成の駆動力が大きく析出核サイズが非常に小さい条件下で行っているため、析出核のサイズを正確に評価することが難しく、また、過飽和度が高い条件下で実験している場合には、核生成のみならず粒子の粗大化現象が同時に生じて、核生成現象だけを正確に解析できていないことが多いと考えられる。このように核生成に対する実験の条件設定にはかなりの困難さがあり、これまで、核生成理論の妥当性を十分評価できる実験例は極めて少ないといえる。

核生成は化学的駆動力によって生じる現象であるから、現象を正確に理解するには、核生成の駆動力を連続的に変化させ、それに対して核生成がどのように変化するかを調べるのが最も良い解析方法であると考えられる。しかしながら、合金組成が固定された通常の合金では、駆動力の連続的な変化を得るには、温度を連続的に変化させる条件下で時効する以外になく、実験的に極めて大きな困難と実験結果に対する曖昧さをもたらす。

ところが、組成傾斜時効法を用いることにより、合金組成を変化させた実験、すなわち核生成の駆動力を変えた実験を行うことができ、核生成現象の本質を捕らえることが可能であると考えられる。

そこで、本章では、組成傾斜時効法を Ni-Al 合金および Cu-Ti 合金の整合相境界線近傍の相分解現象の解析に適用し、実験的に捕らえられる最小の析出核サイズ（以後、最小析出核サイズとよぶ）の合金組成依存性を実験的に明らかにし、従来の核生成理論の妥当性

評価するとともに、エネルギー論的ならびに速度論的立場から核生成現象を捕らえ直し結果について述べる。

## 4-2. 析出粒子の最小析出核サイズの決定

## 4-2-1. 実験方法

Ni-Al 合金の平衡状態図は Willey<sup>(11)</sup>により Fig.4-1 のように決定されている。その状態図を元に以下の手順で実験を行った。まず、Ni-15at%Al 合金をアーク溶解にて溶製する。作製した合金を純 Ni の上にのせ、合金側だけをアークで溶かすことにより Ni/Ni-15at%Al 接合対を作製する。接合界面と垂直に厚さ約 1mm の板状に切り出したのち、不透明石英管中に真空封入し、状態図の均一固溶体領域の 1373K に 3.6ks 加熱保持後、氷水中に焼き入れる。この熱処理により接合界面に幅数百  $\mu$  m 程度の組成傾斜領域が形成される。作製した組成傾斜試料を、2 相領域が存在する 973K で種々の時間等温時効を施し、その後、ツイングジェット電解研磨装置を用いて組成傾斜部を薄膜化する。電解研磨に使用した電解液および使用条件は Table4-1 に示す。組織観察は透過電子顕微鏡 (JEOL 2000FX)を用いて行い、また、組成分析は EDS 分析法を用い検出器として Tracor Northern 社製 TN-5500 を用いた。なお、分析の際には Cliff-Lorimer 法<sup>(12)</sup>を用いて k 因子の補正を行った。また、組成分析値の相対誤差は 0.2at%であった。

System	Ni-Al
Electrolyte	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : CH <sub>3</sub> OH = 1 : 9
Temperature (K)	243 ~ 263
Voltage (V)	50 ~ 90
Current (mA)	300 ~ 400
Flow count	5

Table 4-1 Condition of electropolishing

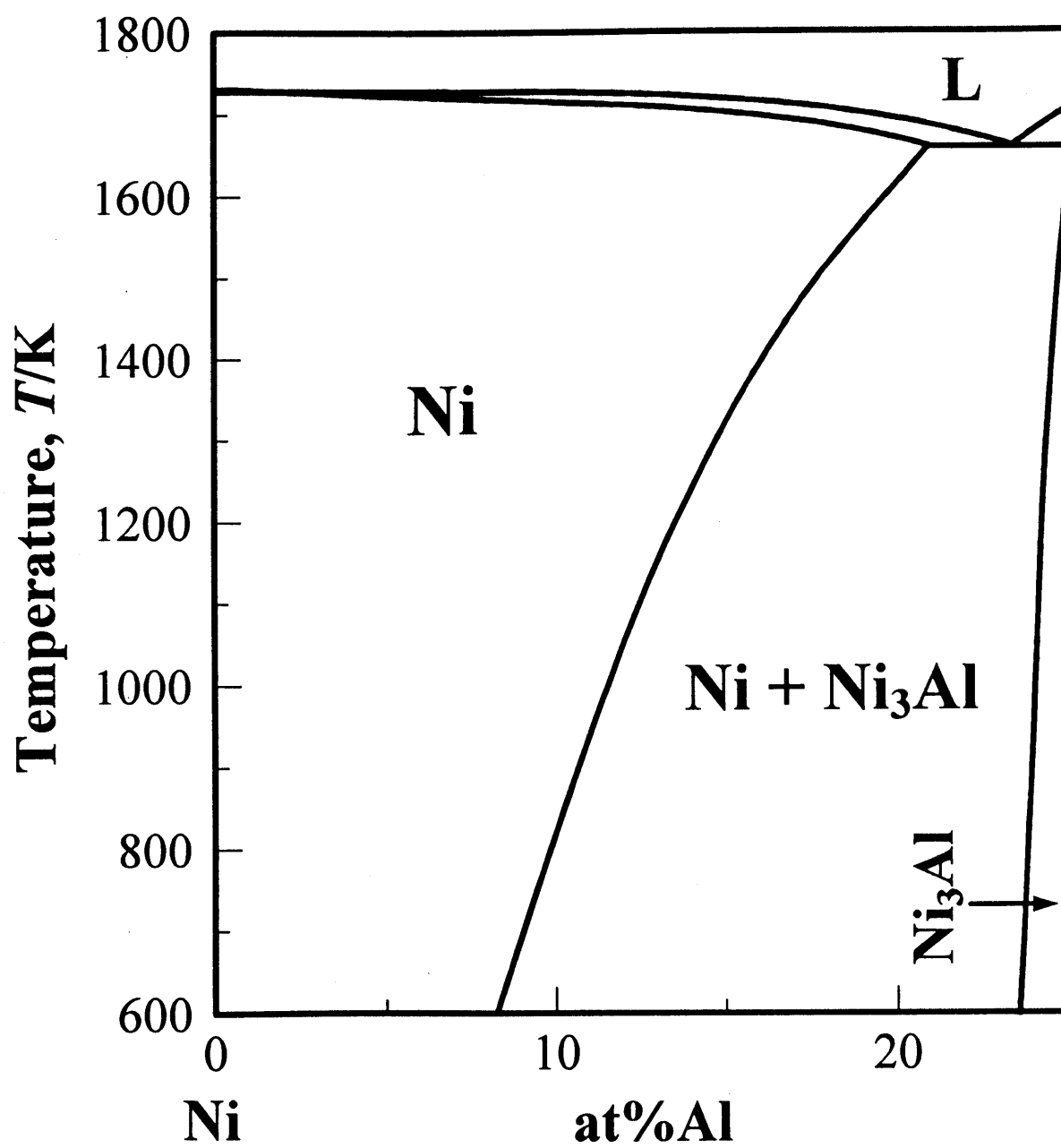


Fig.4-1 Ni-Al binary phase diagram proposed by L.A.Willey<sup>(11)</sup>.

#### 4-2-2. 実験結果

##### (1) Ni-Al 合金における最小析出核サイズの決定

Fig.4-1 に示すように、Ni-Al 合金の低 Al 合金側には Ni 相(不規則固溶体)と  $\text{Ni}_3\text{Al}$  相(規則相、 $\text{L}_{12}$  構造)との 2 相領域が存在するが、本研究では、 $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Ni}_3\text{Al})$  相境界近傍における  $\text{Ni}_3\text{Al}$  相の析出過程に注目した。

Fig.4-2 は、973K で 10.8ks 時効した Ni-Al 組成傾斜試料の整合相境界近傍の内部組織を示しており、透過電子顕微鏡による  $\text{Ni}_3\text{Al}$  相の 100 禁制反射を用いた暗視野像である。白く立方体形状で観察される粒子が  $\text{Ni}_3\text{Al}$  析出粒子であり、母相と整合に析出している。写真中の赤丸は組成分析を行った場所の中心点を表し、その分析結果は右下の挿入図に示している。図中の濃度曲線より、組織写真の右から左へと数  $\mu\text{m}$  にわたって Al 濃度が緩やかに減少していることが明らかである。図の 2 個の矢印を結ぶ線より高 Al 組成側では立方体状に白く光って見える整合な  $\text{Ni}_3\text{Al}$  析出物が数多く析出しているのに対し、低 Al 組成側では析出物は認められず、均一固溶体となっている。つまり、図中の矢印の位置がこの時効時間における整合析出限界点であり、その境界組成は濃度曲線から 12.0at%Al と決定される。

Fig.4-3 は、973K で 86.4ks 時効した Ni-Al 組成傾斜試料の整合相境界近傍の 100 暗視野像である。この時効時間における整合析出限界点は図中の矢印の位置で、その組成は 11.7at%Al である。細破線で示した 10.8ks 時効した Fig.4-2 の整合析出限界組成と比較すると低 Al 組成側にシフトしている。このことより、矢印と破線との間の領域にある粒子は、Fig.4-2 よりさらに長時間の時効により新たに析出した粒子であるといえる。また、写真より、整合析出限界組成近傍に析出した粒子は、析出した粒子の中で最も大きなサイズを有しており、かつ、そのような大きな粒子の周りに小さな粒子が存在していないことが解る。

以上の実験結果を模式図的に表すと Fig.4-4 のようになる。時効の進行に伴い、整合析出限界組成は低組成側にシフトして行くことが明らかとなった。なお、ここで留意しておかなければならないのは、この整合析出限界点（以後、析出フロントとよぶ）の時効による移動が、時効中のマクロ濃度の移動に起因するものでは決してないことである。第 2 章 5 項で述べたように、本論文では試料中のマクロな組成傾斜の存在が析出現象に与える影響について詳細に検討しており、時効中にマクロ濃度の変化が生じないことは勿論、析出

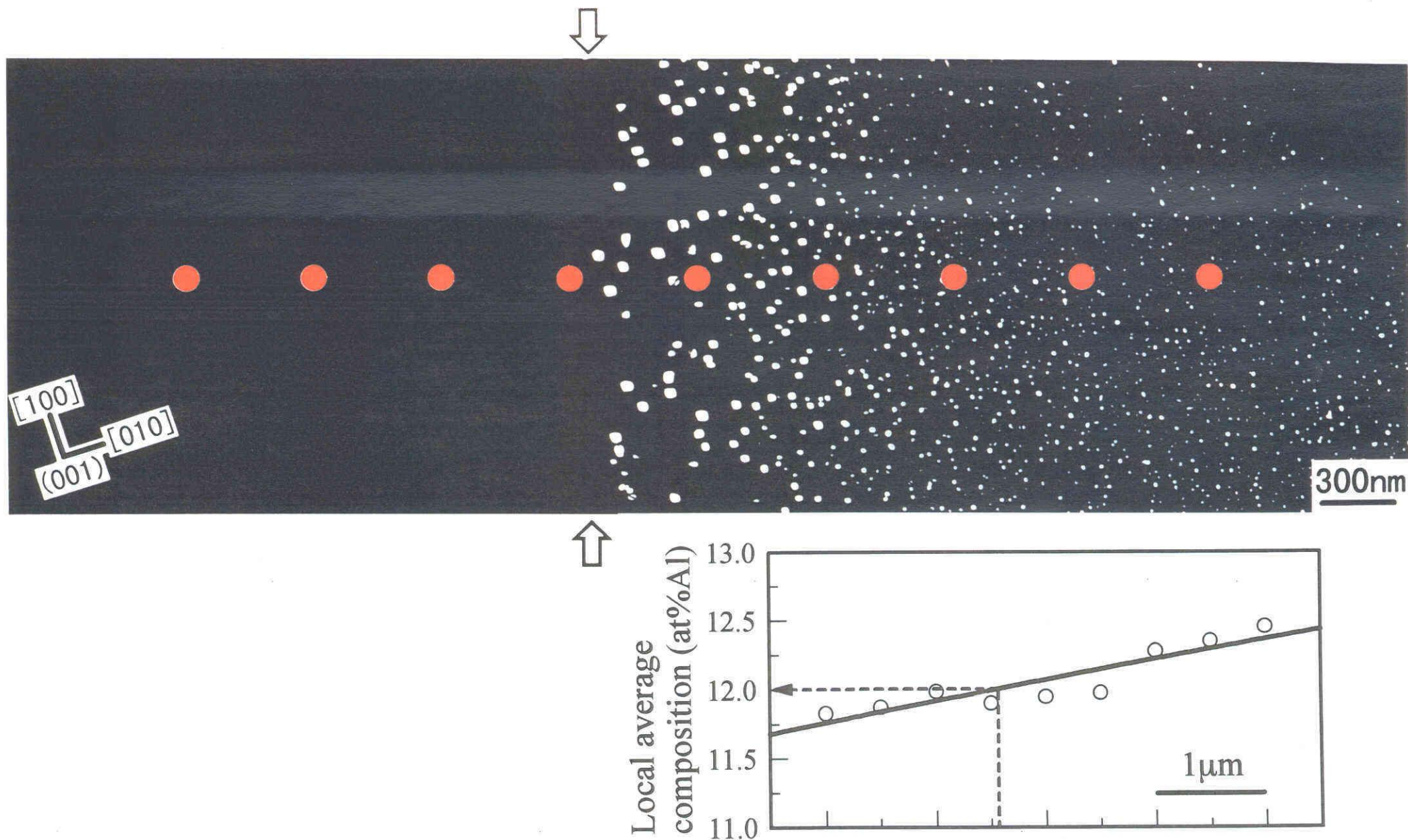


Fig.4-2 The  $\text{Ni}_3\text{Al}$  precipitate particles formed by ageing at 973K for 10.8ks for the Ni-Al compositionally gradient alloy. The red solid circles in the photograph show the EDS measuring points of solute composition, whose values are correspondingly indicated in the insert figure.



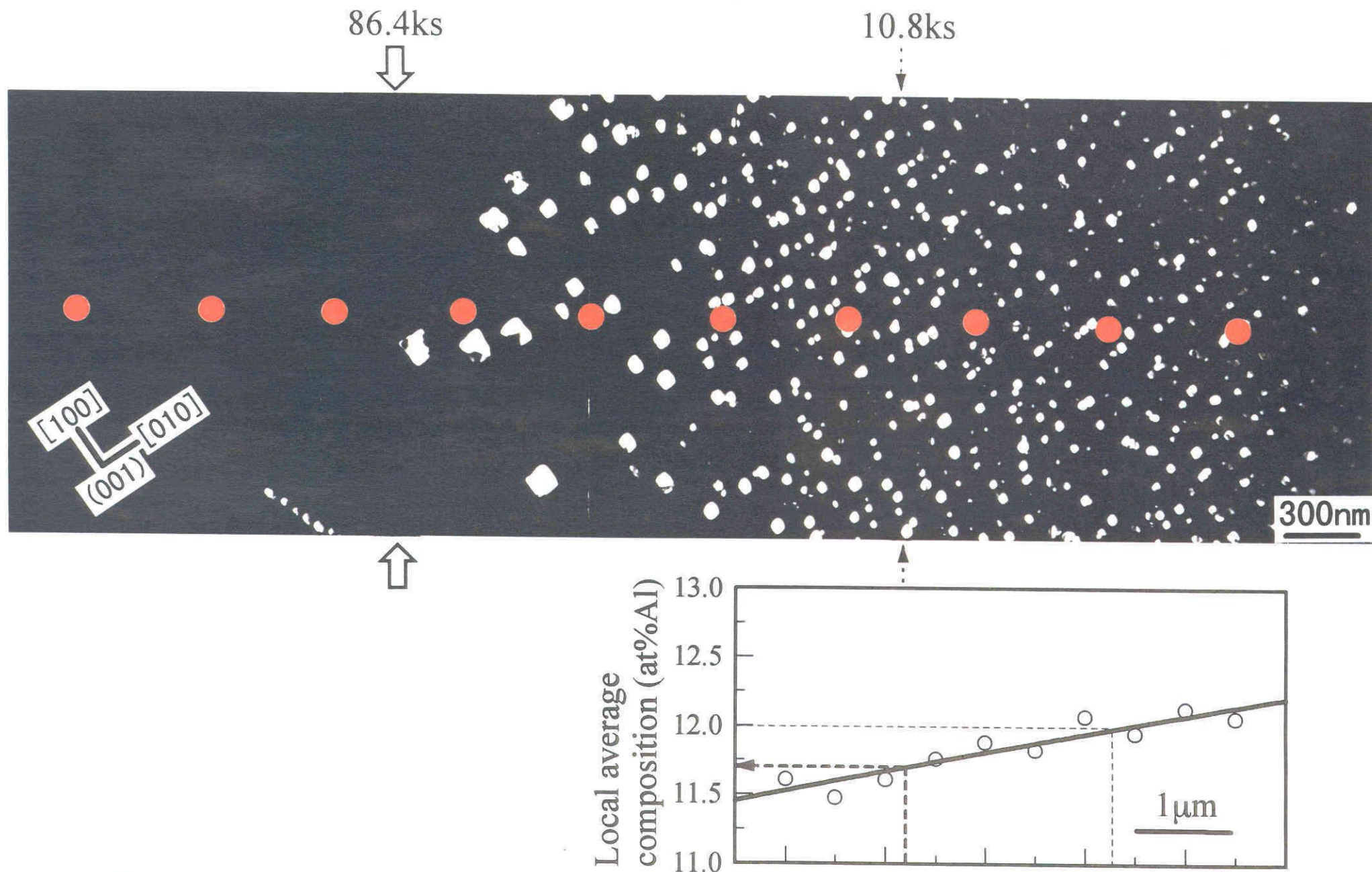


Fig.4-3 Microstructure formed by ageing at 973K for 86.4ks for the Ni-Al compositionally gradient alloy, indicating that the precipitation front moves toward the lower composition side with longer time ageing.

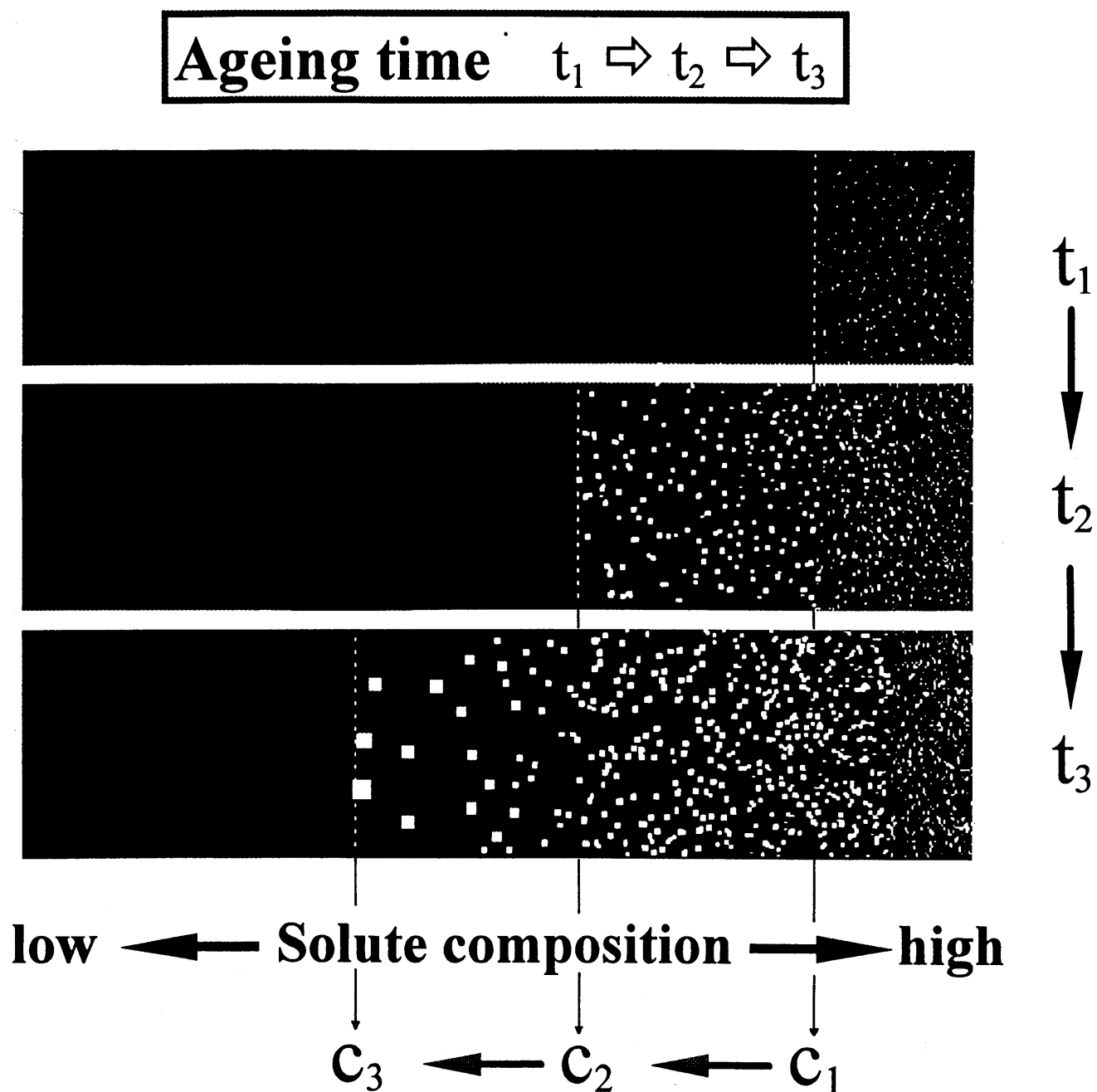


Fig.4-4 A schematic illustration of the microstructure changes as ageing in compositionally gradient alloy. The precipitation front moves toward the lower composition side with ageing.



現象自体にも何ら影響が無いことを理論的にも実験的にも確認している。

さて、Fig.4-4 の析出フロント近傍の粒子に注目しよう。析出フロントより低 Al 濃度領域では析出が生じていないことから、析出フロント近傍の粒子は、それらが存在している場所の合金組成に対する最小析出核サイズを示していると考えることができる。このことを、Fig.4-5,6 の模式図を用いて説明する。Fig.4-5 の図中上段には、試料全域にわたる平均組成  $c_A$  の変化を示す濃度プロファイル、中段には内部組織を、下段には矢印で示した位置①、②における析出物の溶質濃度プロファイルを図形的に示している。析出物の体積分率  $f$  は、この図の記号を用いて、

$$f = \frac{c_A - c_E}{c_P - c_E} \quad (4-1)$$

と与えられる。(4-1)式から解るように、位置②のように析出粒子が多数存在する  $f \neq 0$  場合には、平衡母相濃度  $c_E$  は合金の平均組成  $c_A$  とは異なっているが、位置①のように  $f \approx 0$  の場合には、析出物界面における平衡母相濃度  $c_E$  は、(4-1)式からも明らかなように、合金の平均組成  $c_A$  とほぼ等しくならなければならない。したがって、このような場所においては、平衡母相濃度  $c_E$  と析出粒子サイズとの間の関係を、実験的に求められる平均組成  $c_A$  と析出粒子サイズとの関係から求めることができる。

さらに、核生成の初期過程を示す Fig.4-5 の①のような体積分率がゼロの析出フロントでは、平衡母相濃度  $c_E$  と析出粒子サイズとの間に成立する関係を求めることは、各合金組成における最小析出核サイズ  $R^*$  を決定したことに一致する。すなわち Fig.4-6 に示すように、もし  $R^*$  より小さいサイズの粒子がこの場所に生成しようとしても、 $c_E > c_A$  となり粒子は溶解消滅し、析出物として存在できない。勿論、③のように  $R^*$  より大きい粒子は安定に存在し得るが、それは  $R^*$  のサイズを経過して成長した場合に存在するもので、 $R^*$  のサイズの粒子が存在する以前に  $R^*$  より大きな粒子がいきなり核生成することは考えられない。

以上のことから明らかなように、析出のフロントでは、その場所の平均組成によって一義的に決まる、ある特定サイズの粒子のみが核生成される。Fig.4-4 に示したように、この

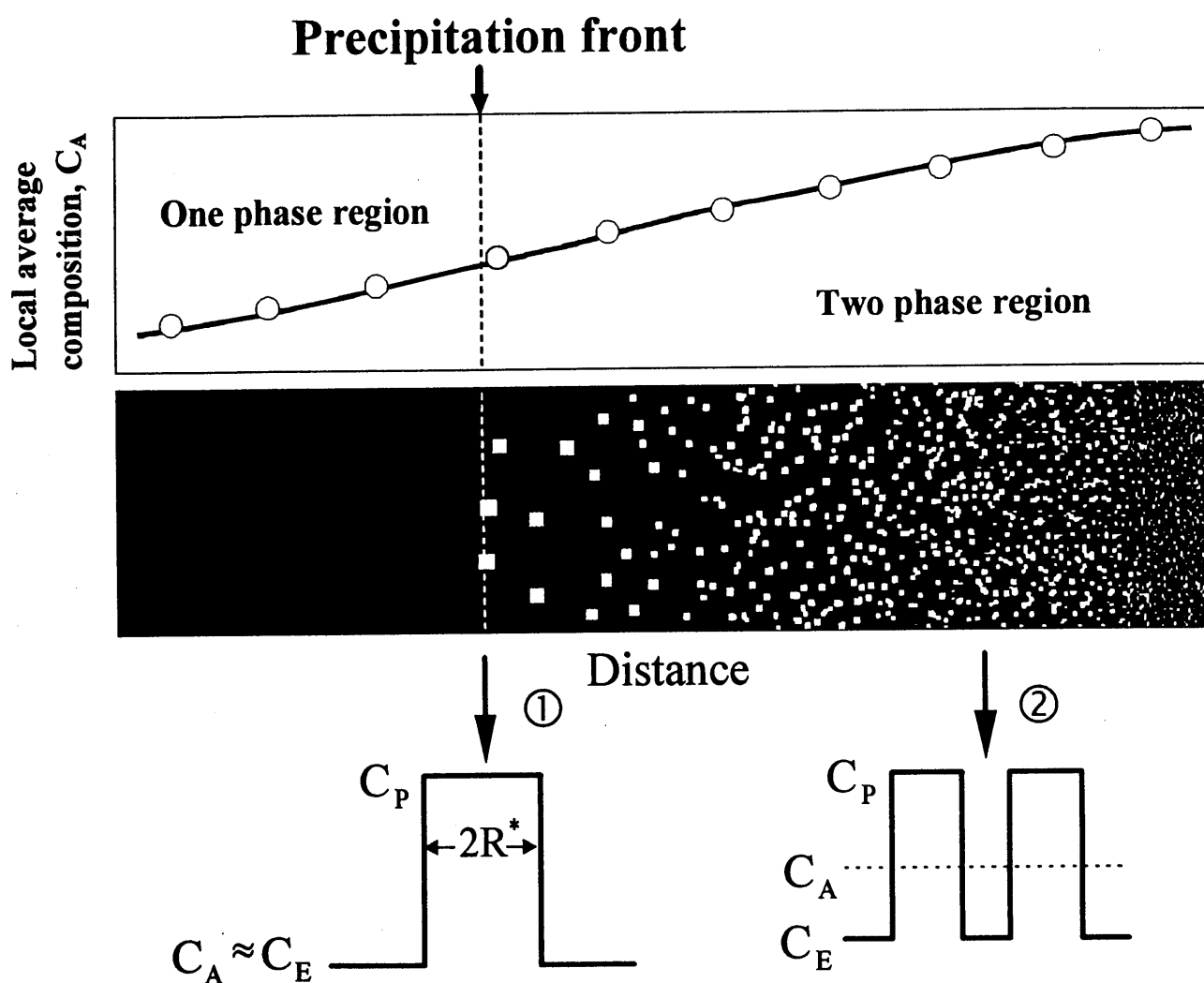


Fig.4-5 A schematic illustration of the principle how to get the relationship between equilibrium solut composition of precipitate at the interface with the matrix,  $C_E$ , and critical nucleus radius of precipitate,  $R^*$

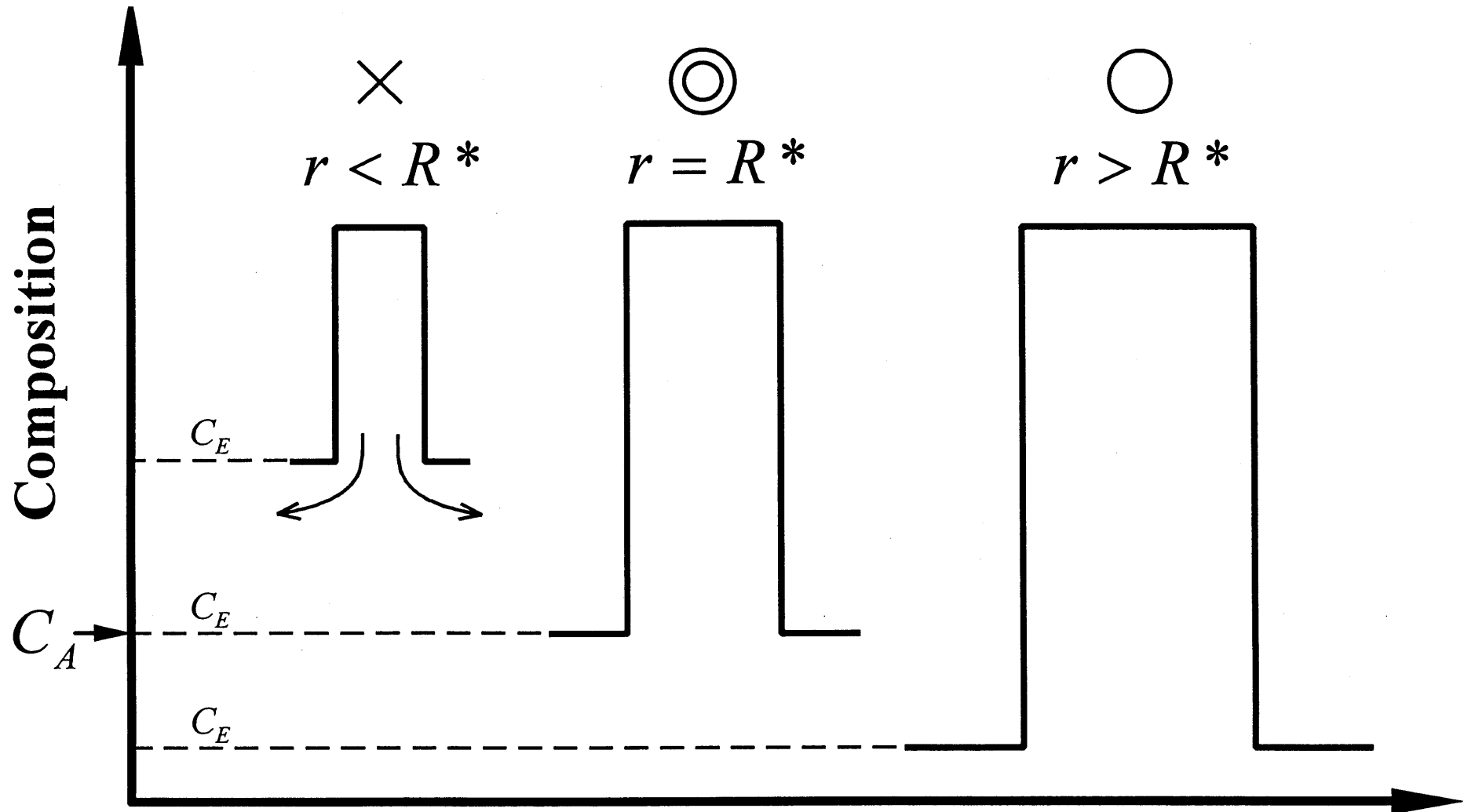


Fig.4-6 Schematic illustration of composition profile of nuclei precipitated in the matrix whose average composition is  $C_A$ .

If the nucleus radius is smaller than critical stable radius  $R^*$ , nucleus is not stable for nucleation and dissolve into matrix.

If the nucleus radius is equal to critical stable radius  $R^*$ , nucleus is stable for nucleation.

If the nucleus radius is larger than critical stable radius  $R^*$ , nucleus is stable for nucleation energetically, but dose not precede the critical stable nucleus nucleation kinetically.

析出フロントは時効によって低濃度側に徐々に移動するが、常にその場所の濃度に応じた特定サイズの核を析出フロントに生成する。

以上より、各時効時間において、析出フロントで観察される粒子のサイズとその位置の合金組成との関係を調べることは、まさに析出核サイズと合金組成との関係を調べることに他ならないことがわかる。なお、粒子のサイズを解析する際に、転位を含んでいる粒子は測定から除外した。

Fig.4-7 は Ni-Al 合金における最小析出核サイズと組成との関係を実験的に求めた図であり、縦軸は析出核の半径を横軸は合金組成を表している。図中の黒丸は各時効時間において析出フロントのごく近傍で観察された粒子のサイズと合金組成との関係を示している。太実線はこれらの測定点の下限にそって描かれたもので、最小析出核サイズと合金組成との関係を示す曲線であるといえる。つまり、この曲線より上側領域は透過電子顕微鏡で観察されるような明瞭な界面を有する安定な析出核が形成される領域、すなわち、核生成領域を示しており、この線の下側では析出核を決して見ることはできない。

また、図中の縦破線は、最終的な整合析出の限界組成すなわち相境界を示しているが、図から明らかなように最小析出核サイズはこの相境界線に近づくに従い急激に大きくなり、数 10nm にも達することが明らかである。また、そのような急激な変化が生じる組成範囲は、相境界からわずか 0.3at%程度の極めて狭い範囲内であり、本手法を用いることにより、初めて捕らえることができたといえる。このように、本手法は非常に高い分析精度で組織解析を行うことができる。

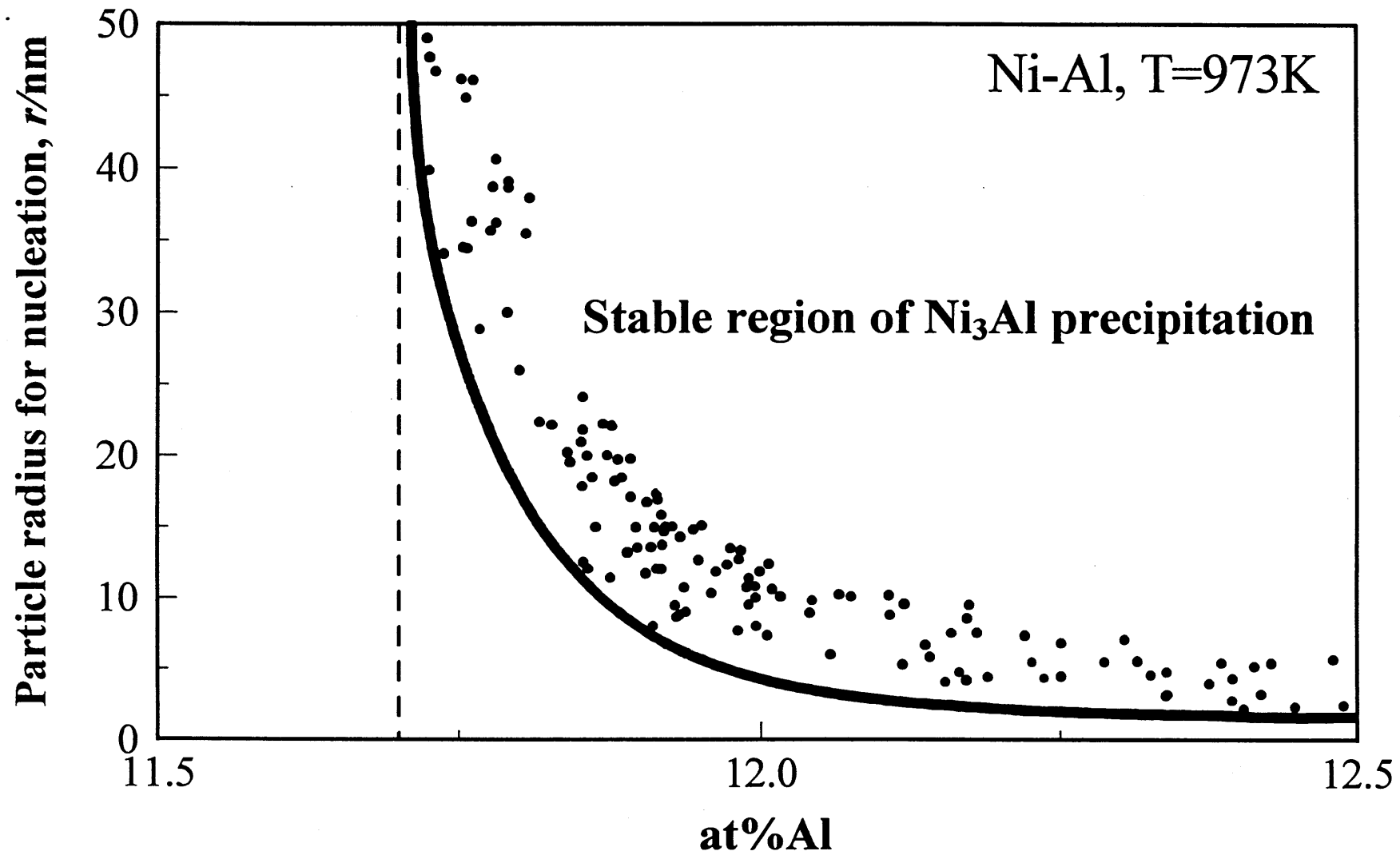


Fig.4-7 A relationship between the minimum particle radius for nucleation and alloy composition for the Ni-Al alloy system aged at 973K. The small solid circles show the radius of particle formed in the vicinity of precipitation front for various ageing conditions. The vertical dotted line indicates the coherent precipitation limit assumed for the infinite radius.

## (2)Cu-Ti 合金における最小析出核サイズの決定

3 章 5 項で説明した Cu-Ti 合金の  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  相の析出粒子サイズと平衡母相濃度との関係を解析した結果は、本章で説明した Ni-Al 合金に関する実験結果と同様な解析を行うことができる。

3 章 5 項の Cu-Ti 合金で得られている実験結果より、析出フロントの粒子のサイズと合金組成との関係、すなわち、最小析出核サイズと合金組成との関係を調べた結果を Fig.4-8 に示す。Fig.4-7 の Ni-Al 合金と同様、最小析出核サイズは、破線で示した整合相境界組成からわずか 0.3at%程度の非常に狭い組成範囲で、急激に大きな値を有し、20 数 nm にも達することが明らかである。

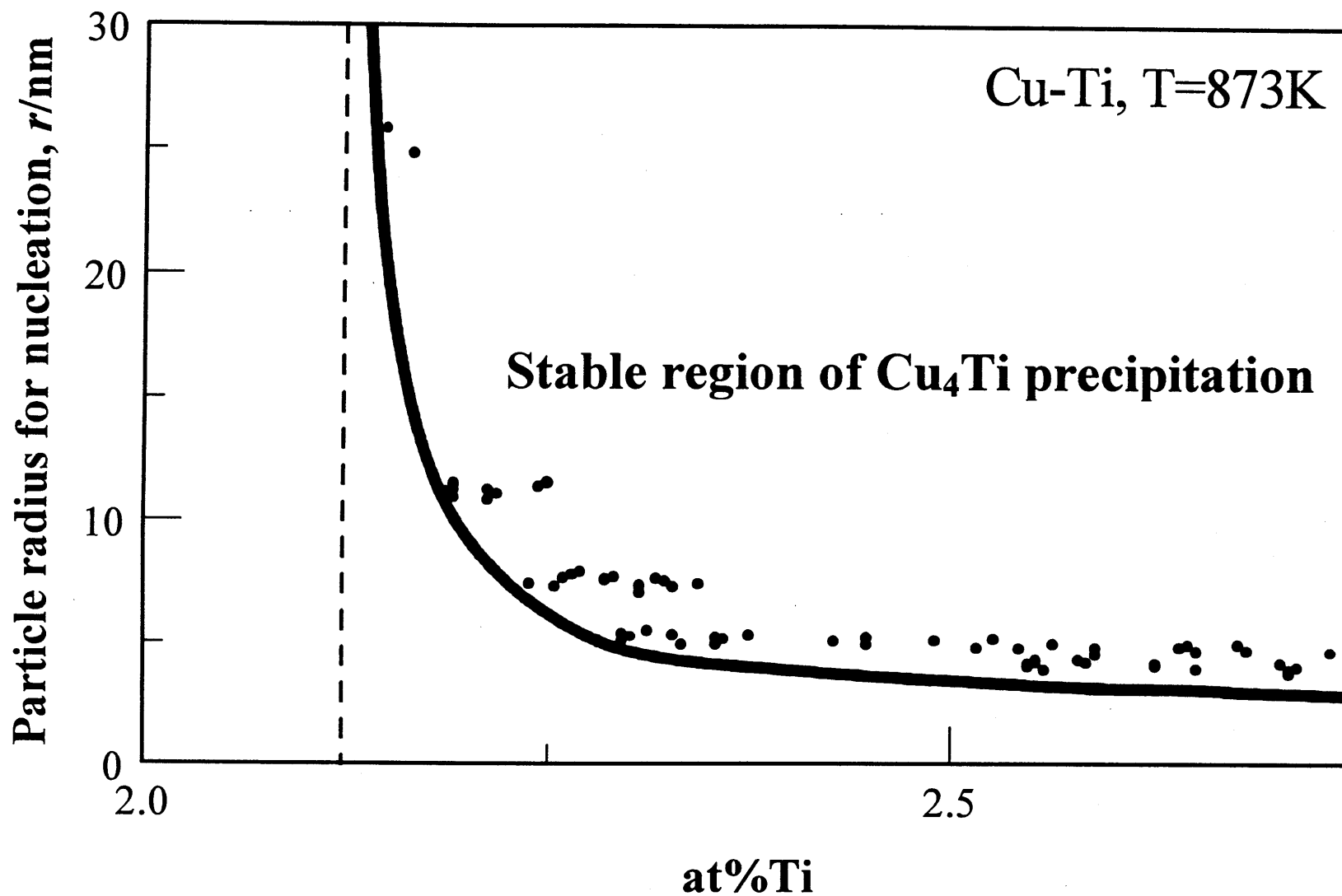


Fig.4-8 A relationship between the minimum particle radius for nucleation and alloy composition for the Cu-Ti alloy system aged at 873K. The small solid circles show the radius of particle formed in the vicinity of precipitation front for various ageing conditions. The vertical dotted line indicates the coherent precipitation limit assumed for the infinite radius.

### 1-3. 実験結果に対する考察

#### 1-3-1. 「臨界核サイズ」と「臨界安定核サイズ」との関係

整合相境界組成近傍の組成にしてわずか 0.3at%程度の範囲で、析出核サイズが急激に増大する現象を実験的に捕らえた研究は、著者の知る限り本研究が初めてである。

様々な組成の均一試料を数多く作成し供試材とする従来の方法では、相境界線近傍の極めて狭い組成範囲内で、組成を 100 分の数%刻みで系統的に正確に変化させることが実際上不可能であり、本現象を捕らえることはできなかった。本研究で用いた組成傾斜時効法は、連続的な組成変化を利用しているため、極めて狭い組成範囲であっても、組成に対する組織の変化を精度良く解析することができ、典型的な核生成挙動を取り出すことを可能としている。

さて本項では、本実験で得られた「最小析出核サイズ」の合金組成依存性を求めた fig.4-7,8 を理論的に考察する。まず、古典的核生成理論が定義する「臨界核サイズ」と、前章の 3-5-4 でエネルギー論的に定義した「臨界安定核サイズ」との関係について明らかにし、さらに、実験結果と理論との比較から、それぞれの理論の妥当性や実験結果の理論的解釈を行う。また、古典的核生成理論における臨界核サイズと Gibbs-Thomson 式との関係についても明らかにする。

まず、臨界核サイズと臨界安定核サイズとの定義の相違を明確に理解するために、古典的核生成理論の一つである Becker の核生成理論を用いて両定義の相互関係を明らかにする。Becker の核生成理論によれば、母相から析出相（半径  $r$  の球を仮定）が生成する際の自由エネルギー変化  $\Delta G$  は次式で表される。

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_c^{\text{vol}} + 4\pi r^2 \gamma_s \quad (4-2)$$

ここで、 $\Delta G_c^{\text{vol}}$  は、母相と析出相との単位体積あたりの化学的自由エネルギーの差で、その値を取り粒子半径に依存せず一定値を取るとする。 $\gamma_s$  は母相と析出相間の界面エネルギー密度である。(4-2)式第 1 項は、核生成による化学的自由エネルギーの減少を表し、第 2 項は核生成の際に新しい界面を形成するために必要な界面エネルギーの増加を表してい



る。第1項は半径の3次、第2項は半径の2次の項であるので2つの項の和は最初増加し、極大に達してから減少する。Fig.4-9は、核の半径 $r$ の変化に伴う $\Delta G$ の変化を表している。古典的核生成理論では、この自由エネルギー変化が極大となる時の核の半径を「臨界核サイズ $r^*$ 」と定義している。臨界核サイズ $r^*$ は、(4-2)式を $r$ に対して一階微分し、ゼロとおいた(4-3)式から求められる。Fig.4-9には、臨界核サイズを記号 $r^*$ で示している。

$$4\pi r^2 \Delta G_c^{\text{vol}} + 8\pi r \gamma_s = 0 \quad (4-3)$$

(4-3)式より、臨界核サイズ $r^*$ は、(4-4)式で表される。

$$r^* = -\frac{2\gamma_s}{\Delta G_c^{\text{vol}}} \quad (4-4)$$

さて、(4-4)式の左辺と右辺の分母を入れかえると、(4-5)式となる。

$$\Delta G_c^{\text{vol}} = -\frac{2\gamma_s}{r^*} \quad (4-5)$$

ここで $\Delta G_c^{\text{vol}}$ は、(4-6)式にて表される((3-10)式参照)。なお、古典的核生成理論では、析出核の平衡母相濃度 $c_m(r)$ は核が析出した場所の平均組成 $c_s(r)$ にほぼ等しいと仮定している。つまり、 $\Delta G_c^{\text{vol}}$ は、平均組成から一義に決まる一定値となる。

$$\Delta G_c^{\text{vol}} = -\frac{1}{V_m} RT \left\{ \ln \frac{c_m(r)}{c_m(\infty)} \right\} = -\frac{1}{V_m} RT \left\{ \ln \frac{c_s(r)}{c_m(\infty)} \right\} \quad (4-6)$$

(4-6)式を(4-5)式に代入して式を変形すると、結局、(4-4)式は(4-7)式になることが解る。

$$c_m(r) = c_m(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma_s V_m}{rRT}\right) \approx c_m(\infty) \left\{ 1 + \frac{2\gamma_s V_m}{RT} \cdot \frac{1}{r} \right\} \quad (4-7)$$

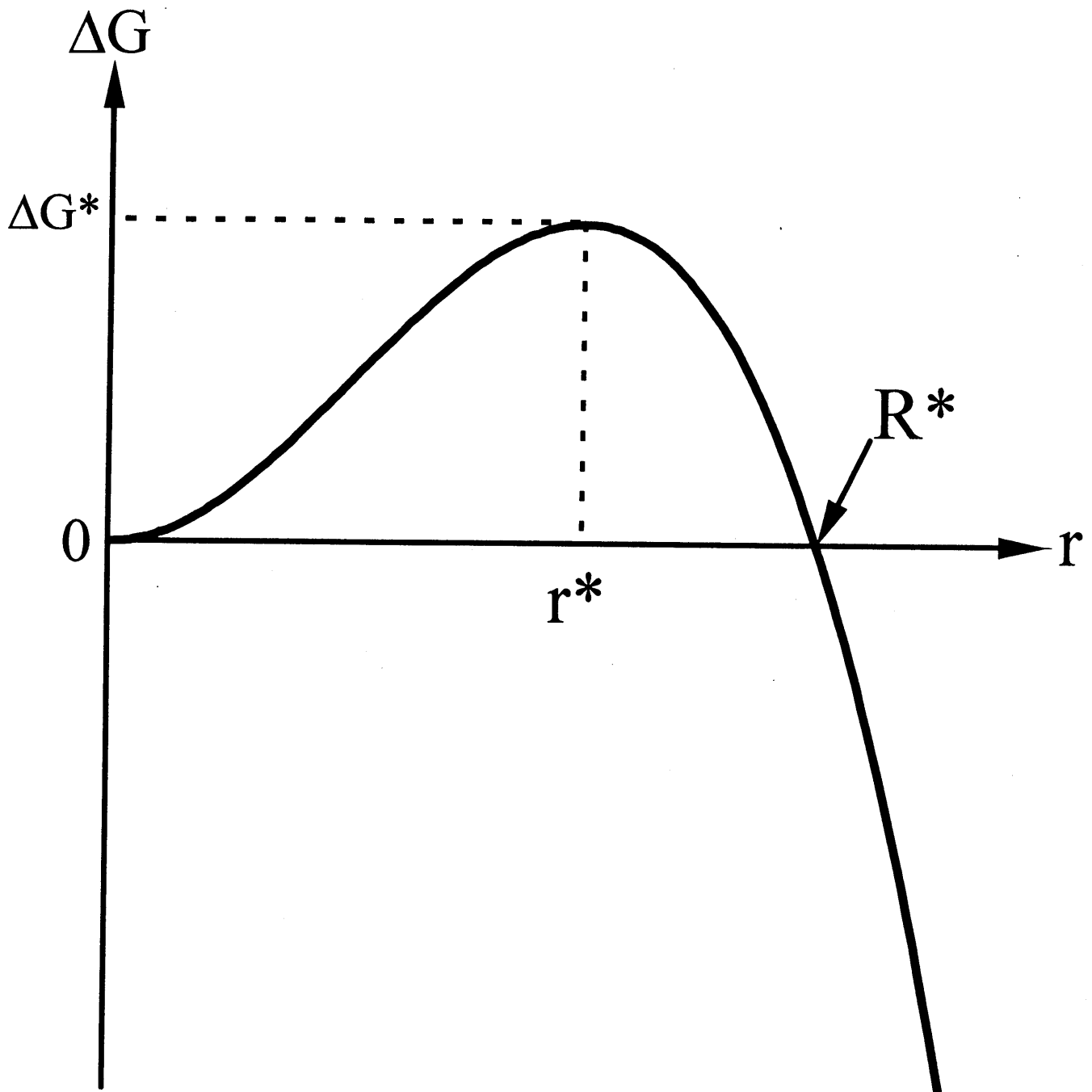


Fig.4-9 A drawing of free energy change as a function of nucleus radius of Becker's nucleation theory. The  $r^*$  and  $\Delta G^*$  represent critical nucleus radius and activation energy for nucleation of Becker's nucleation theory.  $R^*$  shows the critical radius for stable nucleation defined as the free energy change becomes zero for increasing nucleus radius.

(4-7)式は Gibbs-Thomson の式であり、古典的核生成理論の臨界核サイズを表す(4-4)式は、Gibbs-Thomson の式と同等な式であることが解る。さて、Gibbs-Thomson の関係式は系のエネルギーが極小値を取り続けるという平衡の条件から導き出したものであり、一方、臨界核の定義は、系のエネルギーが極大値を有しているという条件から導き出されたものであるから、古典的核生成理論が定義するところの臨界核が生成した状態とは、エネルギー的に最も高く、不安定な状態の核が何らかの理由で生成し、かつ、その核が母相と平衡している状態を示しているといえる。なお、この臨界核の状態は「擬平衡状態」とよばれている。

さて、一方、本研究でエネルギー論的に定義した「臨界安定核サイズ $R^*$ 」は、(4-8)式のように(4-2)式の $\Delta G$ がゼロとなる時の核の半径 $r$ として定義している。Fig.4-9 には、臨界安定核サイズを記号 $R^*$ で示している。

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_c^{\text{vol}} + 4\pi r^2 \gamma_s = 0 \quad (4-8)$$

よって、臨界安定核サイズ $R^*$ は、(4-9)式を満たす。

$$R^* = -\frac{3\gamma_s}{\Delta G_c^{\text{vol}}} \quad (4-9)$$

さて、(4-4)式、(4-9)式を比較すると、古典的核生成理論が定義する「臨界核サイズ $r^*$ 」と本研究でエネルギー論的に定義した「臨界安定核サイズ $R^*$ 」との間には、次式が成立していることが解る。

$$R^* = \frac{3}{2} r^* \quad (4-10)$$

(4-10)式を見て明らかなように、 $R^*$ と $r^*$ の関係は $\Delta G_c^{\text{vol}}$ や $\gamma_s$ に依存していない。

さて、次に、本研究で実験的に捕らえられた「最小析出核サイズ」が、「臨界核サイズ $r^*$ 」と「臨界安定核サイズ $R^*$ 」のどちらの定義の核のサイズに対応しているか考察する。

#### 4-3-2. 「臨界核サイズ」と「最小析出核サイズ」との関係

Fig.4-7 および Fig.4-8 両図に示したように、整合相境界線のごく近傍では最小析出核サイズが数 10nm にも達することが明らかであるが、そのような大きなサイズの核生成が従来の核生成理論では到底説明できないことを以下に述べる。つまり、本研究で捕えられた最小析出核サイズは、従来の核生成理論で定義される臨界核サイズ  $r^*$  ではないことを明らかにする。

従来の核生成理論は、シャープな界面を仮定した古典的核生成理論<sup>(1)-(4)</sup>と粒子界面における濃度勾配を考慮した Cahn-Hilliard の核生成理論<sup>(5)</sup>からなるが、相境界線近傍では、両者は良い一致を示すことが報告されている<sup>(13)</sup>。したがって、ここでは古典的核生成理論<sup>(2)</sup>を用いて、核生成に必要な活性化エネルギーを本実験で得られた最小析出核に対し算出し、その値の妥当性を検討する。なお、古典的核生成理論の活性化エネルギーは、Fig.4-9 の記号  $\Delta G^*$  で示されるエネルギーであり、臨界核サイズ  $r^*$  の核を生成するために必要なエネルギーと定義される。

式(4-11)は Becker の古典的核生成理論における、核生成のための活性化エネルギー  $\Delta G^*$  と臨界核サイズ  $r^*$  との関係を示しているが、これを用いて本実験で得られた最小析出核に対し、核生成のための活性化エネルギーを算出する。ここで、計算は、先の Ni-Al 合金の結果に対し行い、界面エネルギー密度  $\gamma_s$  の値<sup>(14)</sup>は、 $\gamma_s = 0.014 \text{ J/m}^2$  とした。

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi \gamma_s r^{*2} \quad (4-11)$$

さて、 $\Delta G^*$  の活性化状態を経て、実際に核の生成が可能である  $\Delta G^*$  の値は、通常、 $\Delta G^* \approx 10^2 \text{ kJ/mol}$ <sup>(15)</sup> 程度である。ところが、本実験で得られた半径 50nm の析出核に対する  $\Delta G^*$  の値は、(4-11)式によれば  $\Delta G^* \approx 10^5 \text{ kJ/mol}$  にもなり、半径 50nm の核が生成される確率はゼロであると考えられる。しかしながら実験的には、Fig.4-7 に見るように半径 50nm もの大きな析出核が存在しているから、古典論では到底、本実験結果を説明できないことは明らかである。つまり、本研究で得られた最小析出核サイズは、古典的核生成理論が定義した臨界核サイズではありえないことが解る。また、(4-4)式の臨界核サイズを表す式と

(4-7)式の Gibbs-Thomson の式は、析出核に対する考察を行う時には同等な式となり、したがって、Fig.3-23 の析出粒子のサイズと平衡母相濃度との関係を求めた実験結果を(3-12)式の Gibbs-Thomson の式で解析すべきでないことも解る。

### 4-3-3. 「臨界安定核サイズ」と「最小析出核サイズ」との関係

熱力学の第 1、第 2 法則によれば、相変態現象は Gibbs 自由エネルギーが低下する方向へと進行する。したがって、析出した核がエネルギー的に安定に存在し得るためには、核が固溶体中に析出した際に系の Gibbs 自由エネルギーが下がらなければならない。なお、実験は等温、等圧下で行われていると考えている。

そこで、本章の 4-3-1 で述べたように、ここでは、固溶体のある領域が核に変わった時に系のエネルギーが低下し、かつ、そのような条件を満たす核の中で最小サイズの核を「臨界安定核」として定義し、各組成に対する臨界安定核サイズを理論的に求め、実験で得られている各組成に対する最小析出核サイズと比較検討した。

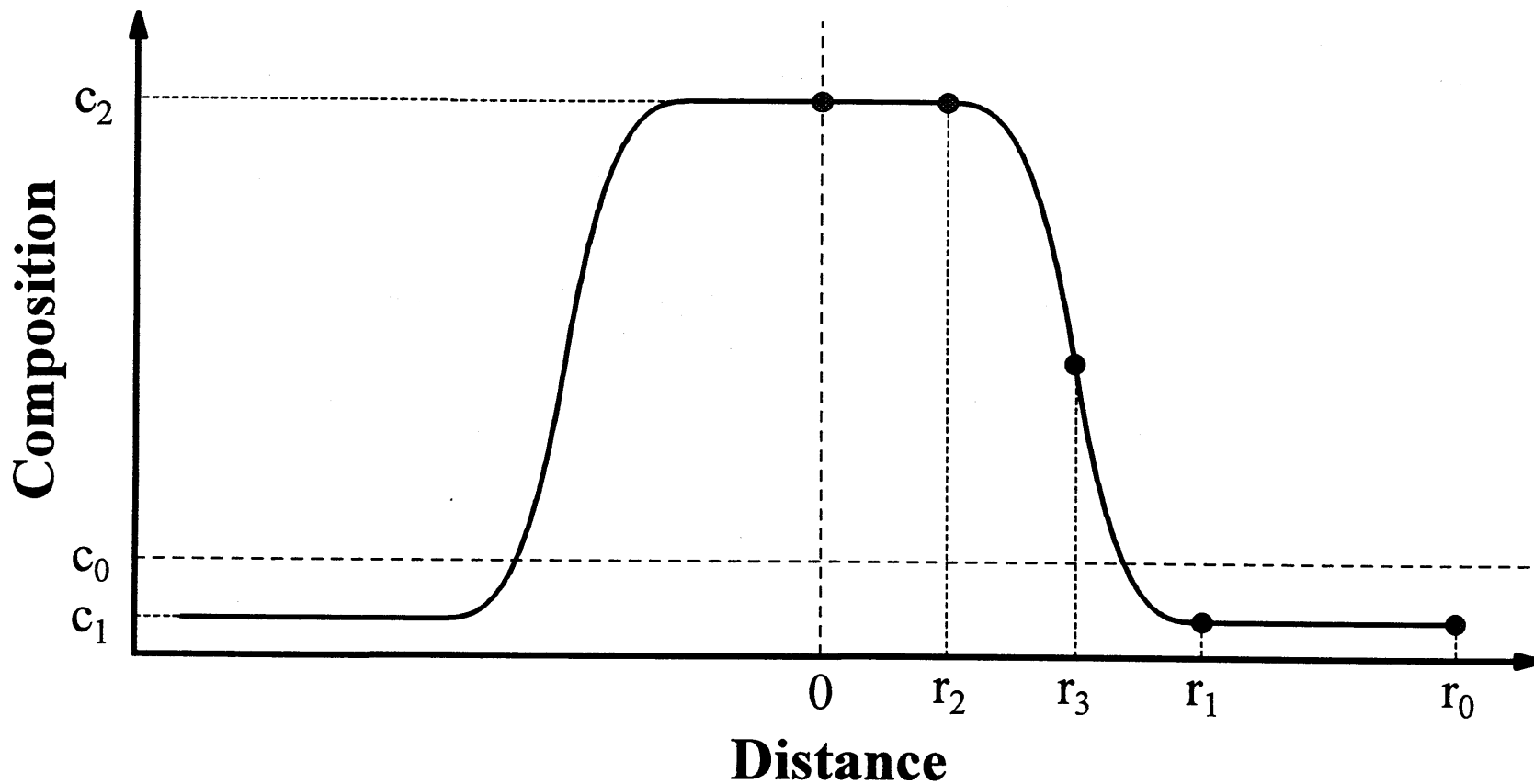
#### (1) 計算方法

母相中に核が 1 つ生成する場合を想定し、その核は球形で、核が有する濃度プロファイルは、3 次元球対称で、Fig.4-10 に示すように同径方向の濃度プロファイルが区分多項式にて表されたとした。このように、区分多項式で濃度プロファイルを書き表すことにより、任意形状の濃度プロファイルを設定することができる。例えば、区分多項式中の変数  $n$  を 1,3,7 と変化させると、濃度プロファイルの濃度勾配部分が Fig.4-11 に示すように変化する。したがって、濃度プロファイルの形状を、 $c_1, c_2, r_1, r_2, n$  の 5 個の変数を順次変えることにより任意に設定できる。なお、 $r_0$  の値は、合金組成  $c_0$  と  $c_1, c_2, r_1, r_2, n$  の 6 個の変数から溶質の収支条件より計算される。

さて、Fig.4-10 に示したような濃度プロファイルを有する核が生成したことによる系の自由エネルギー変化  $\Delta G$  は(4-12)式にて表される<sup>(16)-(18)</sup>。

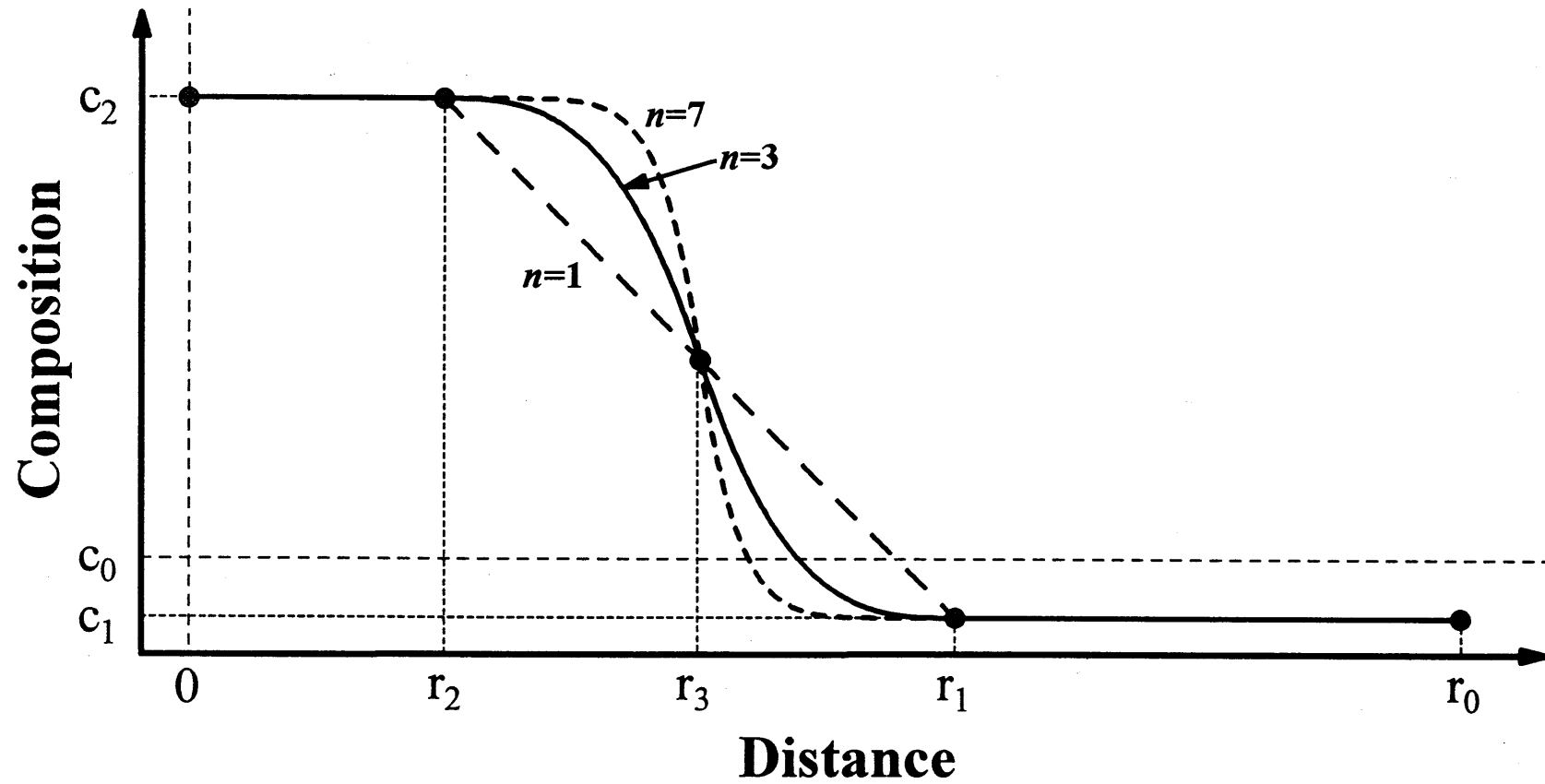
$$\Delta G = \frac{1}{V_0} \int_V \left[ \Delta G_c + \kappa \left( \frac{\partial c(r)}{\partial r} \right)^2 + \eta^2 Y (c(r) - c_0)^2 \right] dv \quad (4-12)$$

$V_0$  は核の形成領域で  $V_0 = (4/3)\pi r_0^3$  にて計算される。また、自由エネルギーの変化  $\Delta G(c_0, c_1, c_2, r_0, r_1, r_2, n)$  は多変数関数となる。ただし、 $c(r)$  は核の中心からの距離  $r$  における溶質濃度である。さらに、本研究では、 $r_1$  の値を核の半径とする。



$$\left\{ \begin{array}{ll} c(r) = c_2 & (0 \leq r \leq r_2) \\ c(r) = -\left(\frac{c_2 - c_1}{2}\right) \left\{ \frac{2(r - r_2)}{r_1 - r_2} \right\}^n + c_2 & (r_2 \leq r \leq r_3) \\ c(r) = c_1 & (r_1 \leq r \leq r_0) \\ c(r) = -\left(\frac{c_2 - c_1}{2}\right) \left\{ \frac{2(r - r_2)}{r_1 - r_2} - 2 \right\}^n + c_1 & (r_3 \leq r \leq r_1) \end{array} \right. \quad (\text{Providing } n \text{ is odd number})$$

Fig.4-10 A schematic illustration of the composition profile used for calculation. The composition profile is represented by above four equation. An arbitrary composition profile can be set as a function of  $c_1, c_2, r_0, r_1, r_2, n$ .



$$\left\{ \begin{array}{ll} c(r) = c_2 & (0 \leq r \leq r_2) \\ c(r) = c_1 & (r_1 \leq r \leq r_0) \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} c(r) = -\left(\frac{c_2 - c_1}{2}\right) \left\{ \frac{2(r - r_2)}{r_1 - r_2} \right\}^n + c_2 \quad (r_2 \leq r \leq r_3) \\ c(r) = -\left(\frac{c_2 - c_1}{2}\right) \left\{ \frac{2(r - r_2)}{r_1 - r_2} - 2 \right\}^n + c_1 \quad (r_3 \leq r \leq r_1) \end{array}$$

(Providing  $n$  is odd number)

Fig.4-11 A change of composition profile with  $n$ . As  $n$  increases, the gradient part of composition profile becomes sharper.



合金組成  $c_0$  の時の臨界安定核サイズ  $R^*$  は、 $r_1, n, r_2, c_1, c_2$  を順次変化させ、(4-12)式から  $\Delta G$  を求め、その  $\Delta G$  が負でかつ  $r_1$  が最も小さいとき、その  $r_1$  の値を臨界安定核サイズ  $R^*$  とする。

さて、本項では、本実験で用いた Ni-Al 合金の臨界安定核サイズの組成依存性を求める。計算に用いる各種パラメータは、次のように設定した。

本計算温度(973K)における母相 (Ni 固溶体) と析出相 ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) との間の化学的自由エネルギーは、Hultgren らの熱力学的データ<sup>(19)</sup>をもとに、両相に対する共通接線を基準に取って、(4-13)式で表される6次式で近似した。

$$G(c) = a_0 + a_1c + a_2c^2 + a_3c^3 + a_4c^4 + a_5c^5 + a_6c^6 \quad (4-13)$$

$$a_0 = -1.12 \times 10^2, a_1 = 1.60 \times 10^5, a_2 = -4.50 \times 10^6, a_3 = 4.87 \times 10^7, \\ a_4 = -2.51 \times 10^8, a_5 = 6.16 \times 10^8, a_6 = -5.81 \times 10^8$$

また、本計算温度における、モル体積、弾性率、格子ミスマッチは次のようにして求めた。モル体積は、室温のモル体積<sup>(20)</sup>と体積熱膨張係数<sup>(21)</sup>から求めた。弾性率は、Hearmon の弾性定数の温度依存性のデータ<sup>(22)</sup>から計算温度に外挿して求めた。ミスマッチは、本合金の各組成(0~15.2wt%)の室温での格子定数を精密に測定した Corey らの値<sup>(23)</sup>から室温における母相ならびに析出相の格子定数を決定し、これと母相、析出相の熱膨張係数<sup>(24)(25)</sup>を用いて計算温度での格子定数を算出することから求めた。また、界面エネルギー密度の値は、Ardell ら<sup>(14)</sup>により求められている値を使用した。計算に用いたパラメータ値を Table 4-2 に示す。これらのパラメータは実験を行った温度に対応したパラメータを用いており、したがって、計算結果と実験結果とを定量的に比較検討できる。

<b>Molar volume, <math>V_M / 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>	<b>2.791</b>
<b>Elastic stiffness, <math>C_{ij} / 10^4 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}</math></b> $C_{11}^{\text{Ni}}, C_{12}^{\text{Ni}}, C_{44}^{\text{Ni}}$	<b>20.21, 14.79, 9.74</b>
<b>Lattice Mismatch, <math>\eta</math></b>	<b>0.0434</b>
<b>Interfacial energy density, <math>\gamma_s / \text{J} \cdot \text{m}^{-2}</math></b>	<b>0.014</b>

Table 4-2 The numerical values used for the calculation of Ni-Al alloy.

## (2) 計算結果

Fig.4-12(a)(b)は、それぞれ、過飽和度が0.65at%Alである相境界から離れた組成であるNi-12.35at%Al合金と、過飽和度が0.05at%Alという相境界のごく近傍の組成である、Ni-11.75at%Al合金において、析出核サイズを変化させた時の析出核内部の濃度プロファイルを計算した結果である。縦軸はAl濃度、横軸は核の中心からの距離を表している。Fig.4-12(a)より、Ni-12.35at%Al合金では、核の半径が3nm以上の時、核はエネルギー的に安定に析出し、それより小さな核は安定に析出できないことが解る。一方、Fig.4-12(b)から、Ni-11.75at%Al合金では、核の半径が22nm以上にならないと核がエネルギー的に安定に析出できないことが解る。したがって、Ni-12.35at%Al合金の臨界安定核サイズは3nm、Ni-11.75at%Al合金の臨界安定核サイズは22nmと決定できる。同様な計算を他の合金組成に対しても行うことによりFig.4-13が得られる。Fig.4-13は、各組成に対する臨界安定核サイズを理論的に決定した結果であり、縦軸は臨界安定核サイズを横軸は合金組成を表している。左上がりの実線が計算により求められた各組成における臨界安定核サイズである。これより、臨界安定核サイズは、縦破線で示した相境界線から離れている時には、ほとんど組成に対して変化せず数nm程度であるが、相境界のごく近傍で急激に大きくなり、数10ナノメートルにも達することが解る。さらに、急激な変化が見られる領域が0.3at%程度と非常に狭い組成範囲であることも解る。この図の左上がりの実線で示される臨界安定核サイズ曲線で仕切られた二つの領域は、曲線の上側領域は、析出した核がエネルギー的に安定に存在し得る領域を示し、下側領域は核がエネルギー的に安定に存在できない領域を表している。

さて、本計算においては核の半径として、Fig.4-10 に示した区分多項式によって定義される濃度プロファイルの $r_1$ の値を設定している。ここで、核の半径を $r_2$ もしくは $r_3$ に設定しても Fig.4-13 の結果はほとんど変わらないことは Fig.4-12 の臨界安定核の濃度プロファイルより明らかである。

次に、Fig.4-13 のエネルギー論に基づき計算した臨界安定核サイズの組成依存性と、本実験で得られた最小析出核サイズの組成依存性とを比較した結果を Fig.4-14 に示す。縦軸は核のサイズを横軸は合金組成を表している。左上がりの実線が計算により求められた各組成における臨界安定核サイズであり、また、左上がりの破線が前項の実験により求めら

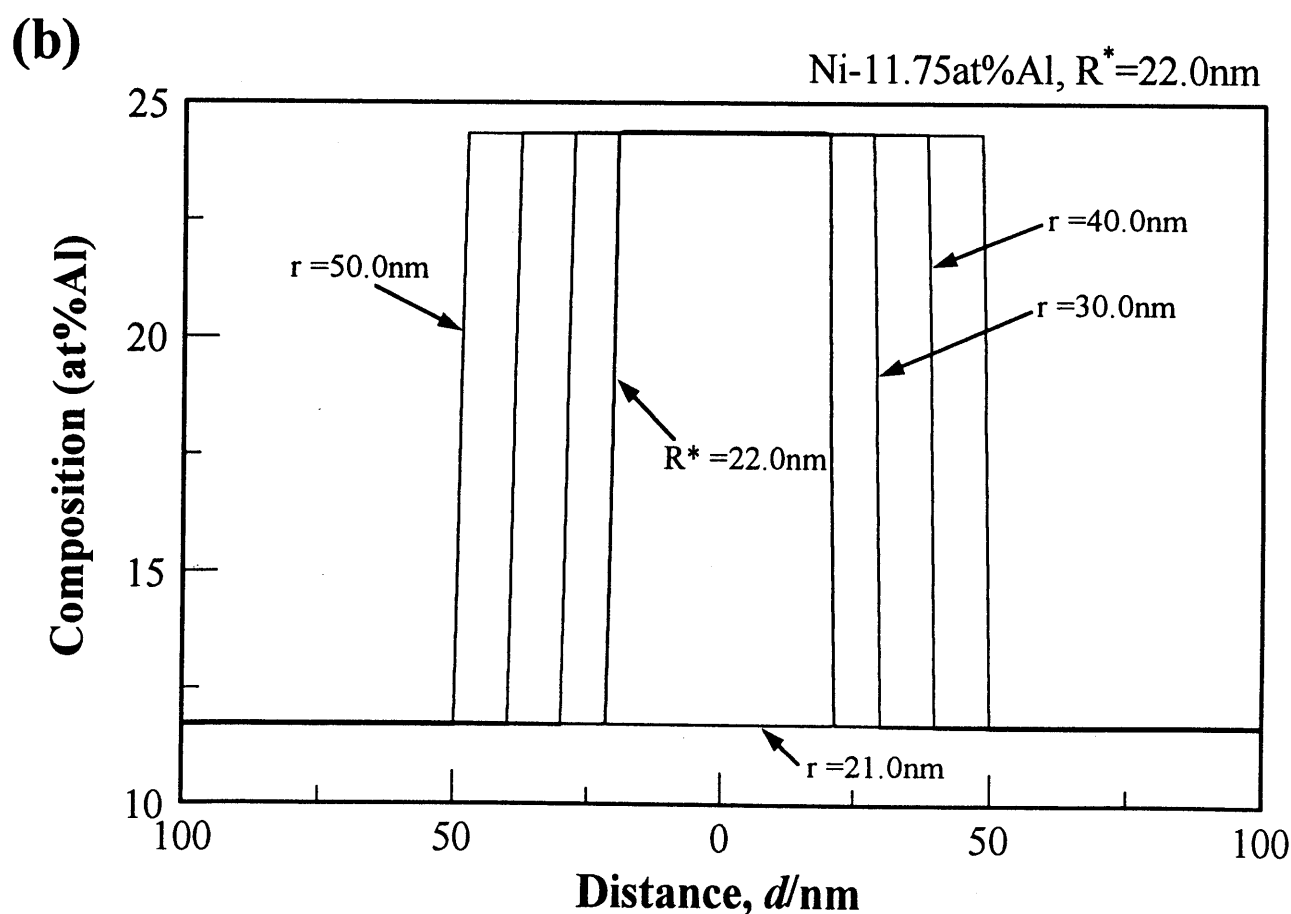
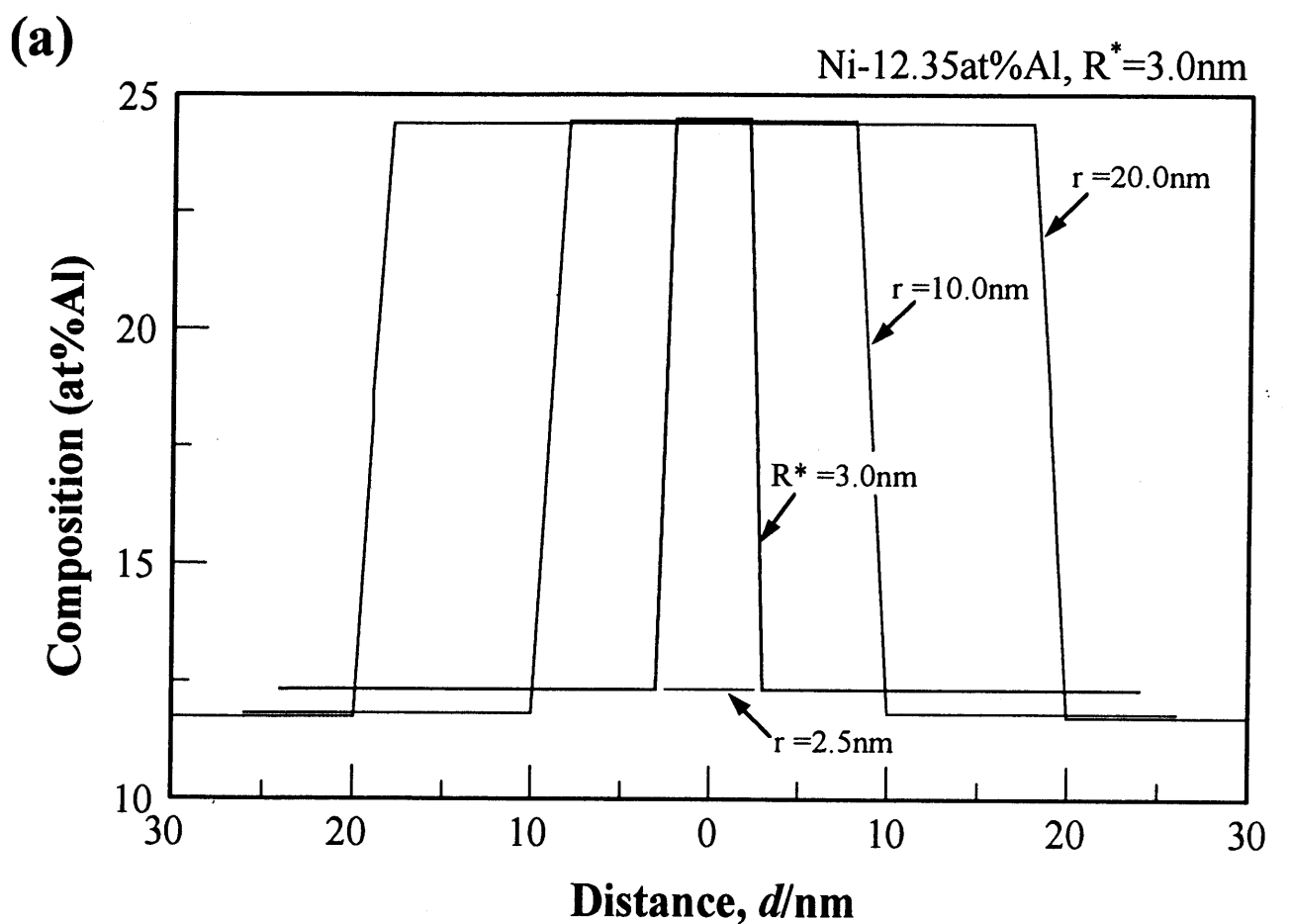


Fig.4-12(a)(b) Composition profiles of various particle radii calculated for (a) Ni-12.35at%Al and (b) Ni-11.75at%Al, showing the critical radius for stable precipitation,  $R^* = 3.0\text{nm}$  for Ni-12.35at%Al and  $R^* = 22.0\text{nm}$  for Ni-11.75at%Al, respectively.

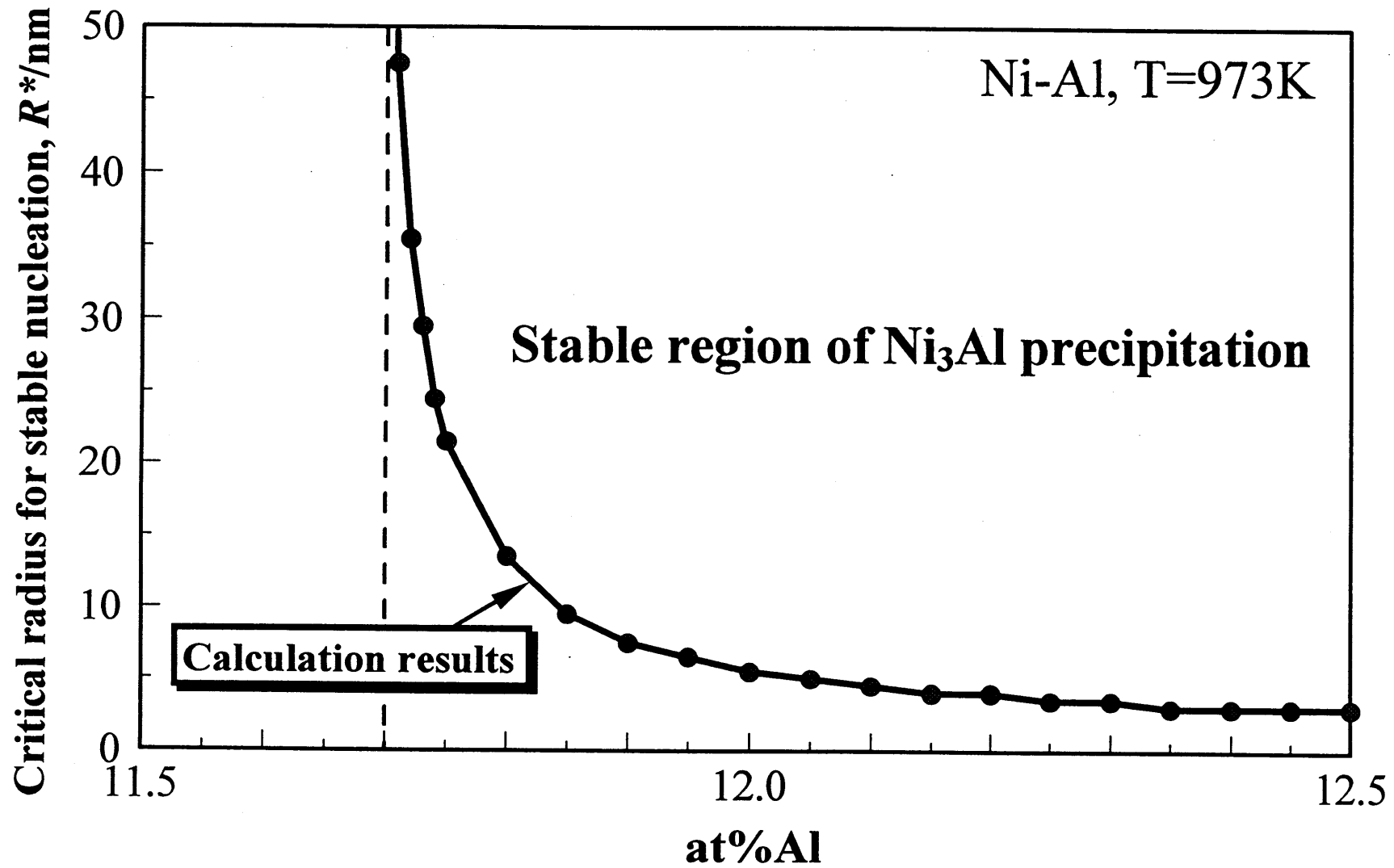


Fig.4-13 A relationship between the critical radius for stable nucleation and alloy composition calculated for  $\text{Ni}_3\text{Al}$  precipitation at 973K. The vertical dotted line indicates the coherent precipitation limit determined by experimental study.

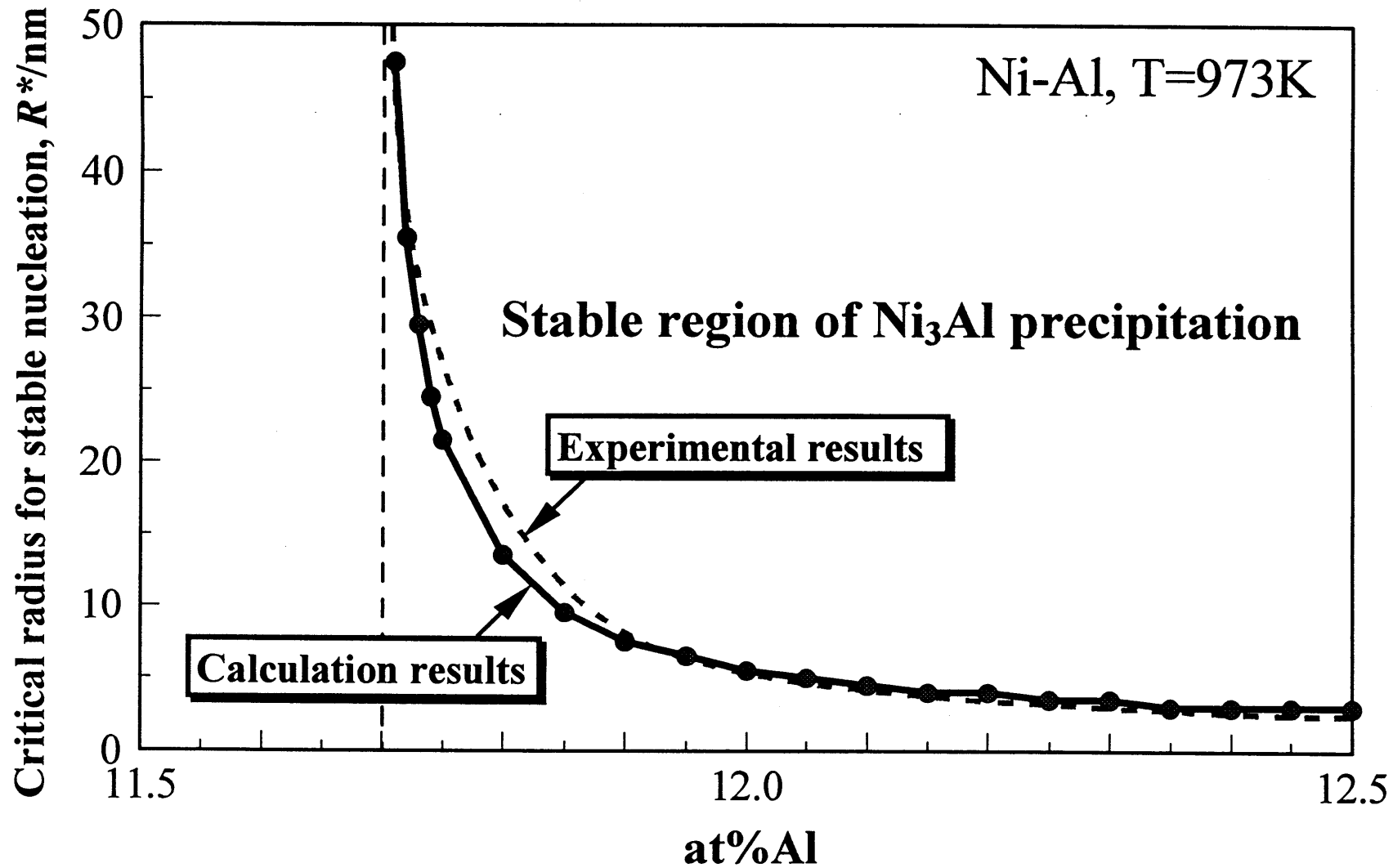


Fig.4-14 A comparison between the calculated critical stable radius (solid curve) and experimentally determined minimum radius (dotted curve) for Ni<sub>3</sub>Al particle nucleation at 973K. These curves show a good agreement with in each other.

れた最小析出核サイズである。両者を比較して明らかなように、両曲線とも縦破線で示した相境界線のごく近傍で急激に大きくなる点や、急激な変化が見られる領域が 0.3at%程度であることなど計算結果は実験結果と良い一致を示している。このことから、本実験で得られた最小析出核とは、エネルギー論的に安定に存在できる最小の核を捕らえたものであったと解釈できる。

また、上記の計算では、より厳密な評価を行うため、母相と析出相との界面の濃度勾配を考慮したエネルギー論的考察から臨界安定核を求めたが、Fig.4-12 の臨界安定核の濃度プロファイルより、シャープな界面を仮定してエネルギー評価を行ったとしてもそれほど大きな誤差はないと考えられる。そこで、Fig.4-7 の最小析出核サイズと合金組成との関係を、3章5項で説明したように、最小析出核サイズの逆数と平衡母相濃度（析出フロントでは合金組成とほぼ等しい）との関係に変換し、(3-16)式を用いて、母相(Ni)と析出相(Ni<sub>3</sub>Al)との界面エネルギー密度 $\gamma_s$ を算出してみる。

$$c_e(r) = c(\infty) \exp\left(\frac{3\gamma_s V_m}{rRT}\right) \approx c(\infty) \left\{ 1 + \frac{3\gamma_s V_m}{RT} \cdot \frac{1}{r} \right\} \quad (3-16)$$

モル体積、ガス定数、温度をそれぞれ  $V_m = 2.791 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ,  $R = 8.3145 \text{ J/mol}$ ,  $T = 973 \text{ K}$  と設定すると、(3-16)式から、界面エネルギー密度 $\gamma_s$ は、 $\gamma_s = 0.013 \text{ J/m}^2$  と実験的に決定される。ところで、本合金系における母相(Ni)と析出相(Ni<sub>3</sub>Al)との整合界面における界面エネルギー密度 $\gamma_s$ は、Ardell ら<sup>(14)</sup>により、Ni<sub>3</sub>Al 析出相の粗大化挙動の実験から、 $\gamma_s^{\text{Ardell}} = 0.014 \text{ J/m}^2$  と決定されている。これより、(3-16)式から得られた界面エネルギー密度の値は妥当なものであるといえる。

以上、本実験で得られた最小析出核サイズは、エネルギー論的に安定に存在できる最小の核を捕らえたものであったと結論づけられる。

ところで、本研究で実験的に得られた最小析出核が、従来の核生成理論における臨界核に相当していなくとも、依然、従来の核生成理論に問題があることは(4-10)式より明らかである。最小析出核サイズが臨界安定核サイズに対応しているとすると、臨界核サイズは最小析出核サイズの3分の2の値に相当する。したがって、実験で得られた最小析出核サ

イズを元にして、相境界近傍における核の生成に必要な活性化エネルギーを古典的核生成理論に基づき求めると、やはり、物理的に考えられないほど大きな値となる。このことは、本質的に従来の核生成理論に問題があることを示しているといえる。

以上、エネルギー論的立場から核生成現象を考察し、本章 2 項の実験で得られた最小析出核サイズの組成依存性を示す曲線の理論的裏付けを行った。これまでの実験ならびに理論的考察から、核が生成する時は、合金組成によって一義的に決まるある特定サイズの核が生成することが明らかとなった。

さらに、従来の核生成理論は、相境界近傍の核生成過程を説明できず、核生成現象を統一的に説明できる理論でないことも明らかとなった。

さて、これまでは、エネルギー論的立場から生成した核に対して考察を行ってきたが、次に明らかにすべき点は、核がどのような過程を経て生成するかという点である。



## 4-4. 核生成現象の速度論的解釈

前項までは、核生成現象をエネルギー論的に捕らえ、析出した核がどのような条件の時に安定に存在しうるかについて考察し、本研究で得られた Fig.4-7,8 の最小析出核サイズ曲線に対する理論付けを行ってきた。ここで、注目すべき実験結果は、相境界線の近傍の最小析出核サイズが数 10nm にも達し、かつ、そのような大きな核が析出する条件の組成領域に小さな核が観察されない点である。このことは、その大きな核が、小さな核から徐々に成長して生じたのではないことを示している。前項までの考察では、エネルギー論的にそのような大きな析出核の生成条件について解析したが、そのような核がどのようにして生成されたかについては言及していない。

そこで本項では、析出最小核サイズ曲線が二分する領域の内、下側の領域である核がエネルギー的に安定に存在できない領域から、どのような過程を経てエネルギー的に安定に存在する領域に移行するか、すなわち、析出核はどのような過程を経て形成されるかについて、速度論的立場から考察する。無論、その点に関する実験的な研究はないため、推測の域を出ることはないが、詳細な理論的考察を行うことにより、今後の実験の指針になると考える。

まず、最初に、「析出核」の定義について明確にしておく。本研究で「析出核」と呼んでいるものは、透過電子顕微鏡で捕らえられるほどの明瞭な界面を有する溶質原子の濃化領域のことを示している。つまり、溶質原子が集合していても、ある程度の明瞭な界面を有していなければ電子顕微鏡で捕らえることはできないので、そのような状態は本研究では「析出核」と呼ばないことにする。

さて、数十ナノメートルにも達する核がそのサイズで核生成する現象を、従来型の理論のような、方々に散在している溶質原子が1つ1つ、ランダムウォークによって、徐々に集まってきて核生成するモデルでは説明できないと考えられる。もし、従来型の理論に従って核生成するならば、必ず、小さな核から大きな核へと変化する過程が実験的に捕らえられるはずである。しかし、実験でそのような過程が観察されることはなかった。

このことから、大きな核を生成するための、まだ知られていない何らかのメカニズムが存在すると推察される。勿論、そのメカニズムは小さな核の生成も同様に説明できるものでなければならない。

まず、核生成が溶質原子の拡散により生じていることは間違いないので、大きな核をそのサイズで生成するには、溶質原子は方々に散在しているのではなく、核が生成する領域に濃化している必要がある。なぜなら、方々に散在している溶質原子を瞬時に集めて、数 10nm にも及ぶ核を生成するような原子の拡散機構は到底考えられないからである。また、その溶質原子の濃化の程度（濃度振幅）は、核と見なされるほどには大きくなく、Fig.4-15(a)に示すように濃度プロファイル的にはつぶれた滑らかな台形状になっていると考えられる。また、核が生成する際に必要な溶質原子が、その濃化領域から供給されることを考えると、その濃化領域は生成する核のサイズよりも大きいと考えられる。

さて、このような溶質原子の濃化領域の形成をこれまで明確にした実験はほとんどないが、Wagner らの Cu-Co 合金の Co 粒子の析出過程に関する研究のなかで、そのような溶質原子の濃化領域の存在が中性子小角散乱実験<sup>(27)</sup>によって示唆されている。また、同グループは、FIM を用いた実験<sup>(28)</sup>により、そのような濃化領域において溶質原子はフラクタル的に数珠状につながった状態にあると述べている。さらに、その濃化領域の大きさは、1~3.5nm の核の生成に対して直径 10nm 程度であることを示している。これより、本研究で得られたような数 10nm の核を生成させるのに必要な溶質原子の濃化領域の大きさは、直径 50nm から 200nm 程度であると見積もれる。

また、このような濃化領域の形成を理論的に説明しようとする試みが最近なされている。Fig.4-16 は、宮崎ら<sup>(29)</sup>により、濃度ゆらぎを考慮した非線型拡散方程式を用いて、初期に均一な濃度場の時間発展を計算した結果であり、先に述べたような溶質原子の濃化領域の形成を示す結果が得られた。なお、計算した合金組成は核生成・成長型分解領域に位置する合金組成である。ここで、溶質濃度を黒さの度合いで表している。(a)から(f)に示すように、時間の経過に伴い、矢印で示した領域に、大きな範囲であるが濃度振幅は核と呼ぶほど大きくない溶質の濃化領域が形成され、核生成のための下地が形成されていることが解る。このように、理論計算によっても核生成の前駆的段階として、溶質原子の濃化現象が生じることが示された。ところで、この計算に用いた非線型拡散方程式は次式で表される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M(c) \left( \frac{\partial \chi}{\partial x} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \{ M(c) \xi(x, t) \} \quad (4-14)$$

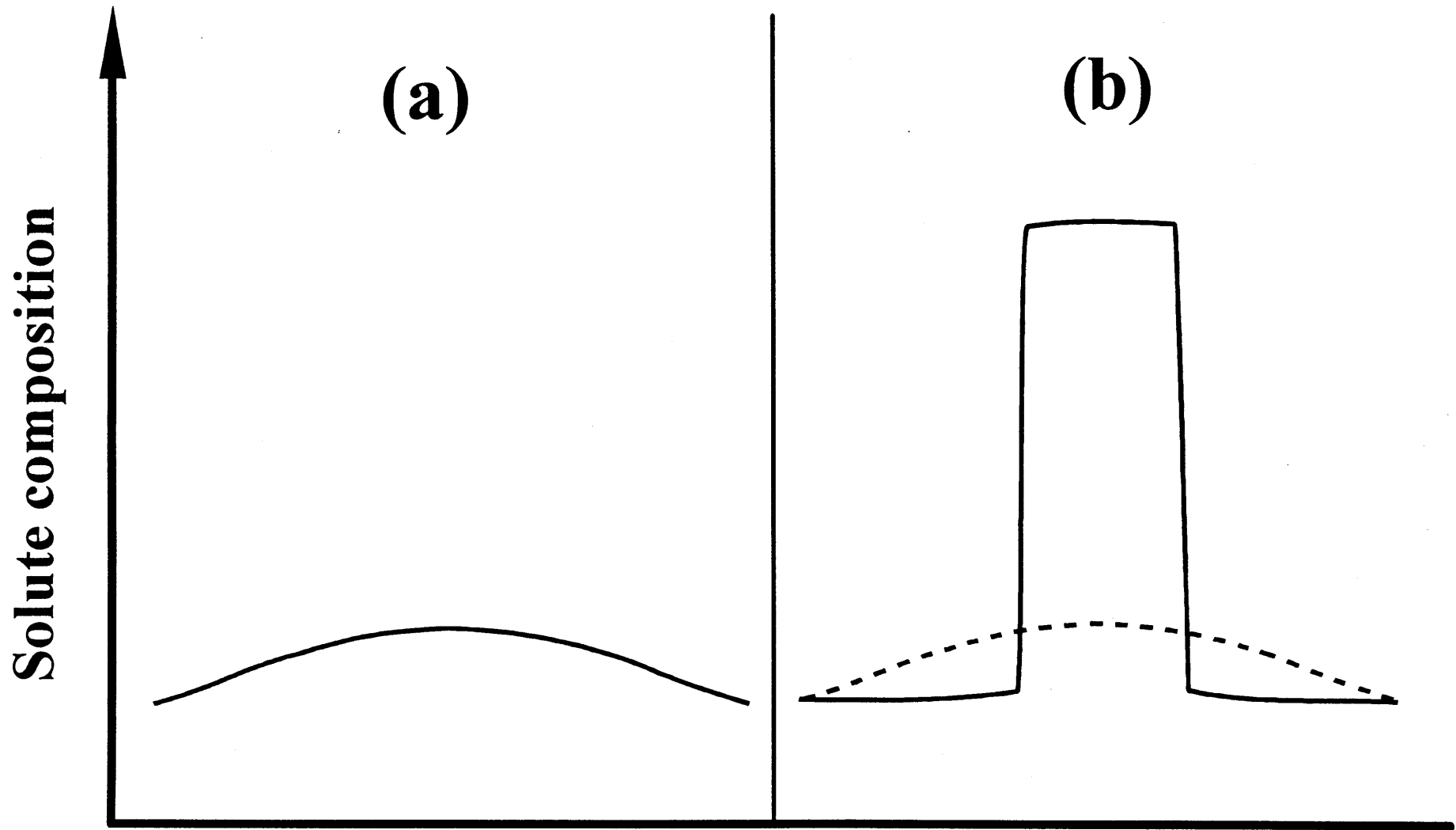


Fig.4-15 Schematic illustrations of composition profile for (a) macroscopically composition fluctuation and (b) nucleus. A macroscopic composition fluctuation plays a precursor stage of nucleation.



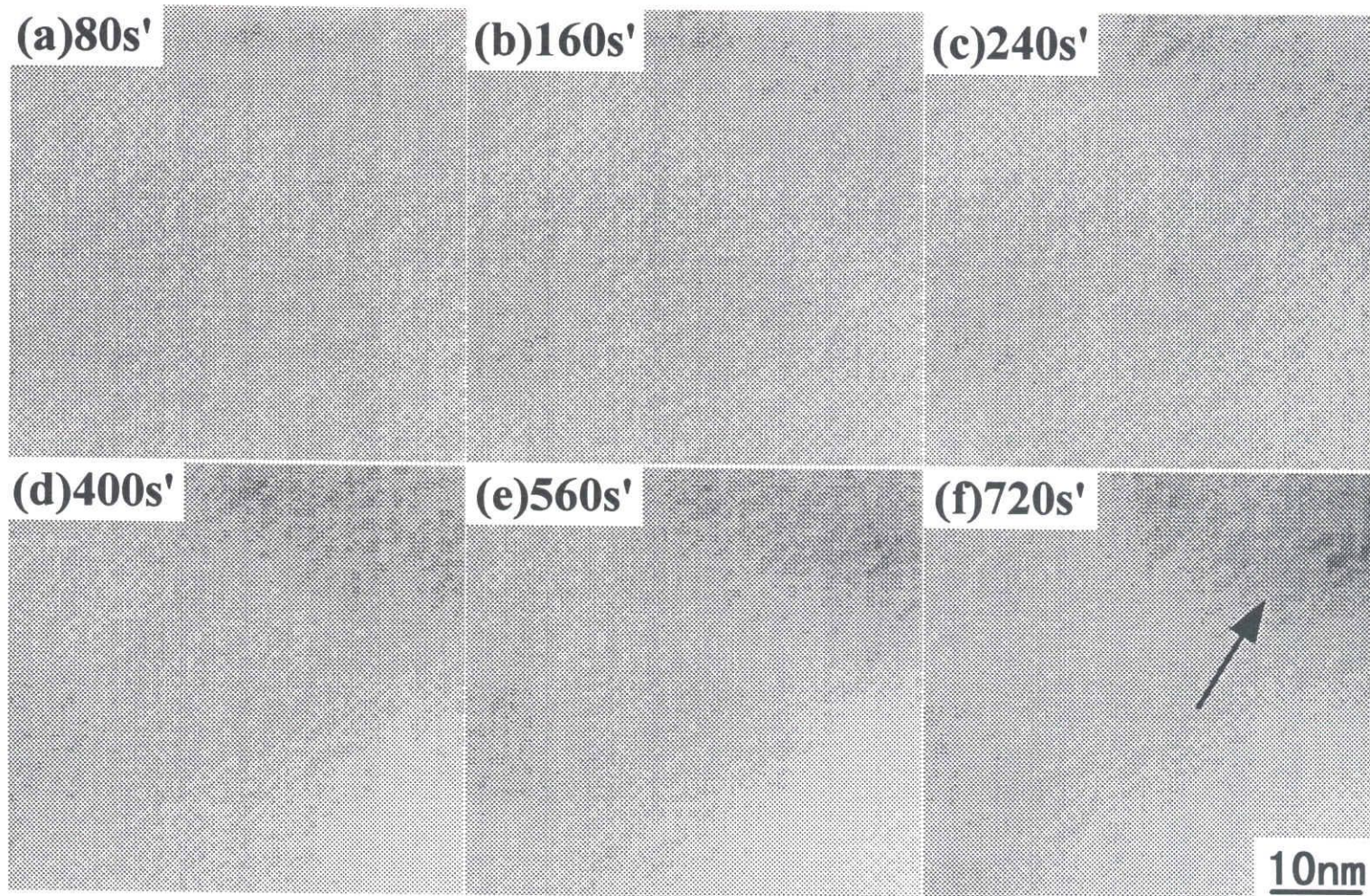


Fig.4-16 The time development of the composition fluctuation calculated for the regular solution alloy whose solute composition is 15at% aged at 1173K. The area indicated with arrow shows a condensation of solute atoms. The condensation area is large in size, but small in amplitude of solute composition. The nucleation happens on the base of that macroscopic composition fluctuation.



ここで、 $c$ はある位置 $x$ の濃度、 $t$ は時間、 $M(c)$ は易動度、 $\chi$ は拡散ポテンシャル、 $\xi$ は熱振動によるランダム力である。右辺第1項は、拡散ポテンシャル場による溶質原子の拡散場を表し、第2項が熱的ゆらぎから生じる拡散場を表している。この計算においてポイントとなる部分は、第2項の熱的ゆらぎから生じる溶質原子の拡散場である。さて、易動度 $M(c)$ は、 $M(c) = M_0 c(1-c)$ の形に表され、 $c(1-c)$ という濃度に対する非線型項が含まれている。この易動度 $M(c)$ が第2項のゆらぎから生じる溶質原子の拡散の項に考慮されているため、 $\xi$ はランダムな力であるが、各位置の組成に依存した拡散流が生じる。従来の計算においてはこの点が考慮されておらず、熱的ゆらぎの項の易動度 $M(c)$ は定数 $M_0$ とされていた<sup>(30)(31)</sup>。その結果、核を生成させるために、しばしば、初期濃度揺らぎをかなり大きく設定する必要があった。ところが、熱的濃度ゆらぎに組成依存性を考慮することによって、そのような大きな振幅の濃度ゆらぎを与えなくとも、濃度ゆらぎの非線型的挙動によって、Fig.4-16に示すような大きな範囲で溶質原子の濃化が生じ、核はそこを土台に形成できる。なお、(4-14)式の第2項の易動度 $M(c)$ に組成依存性を入れない場合には、Fig.4-16に示すようなマクロな濃度の揺らぎは生成されない。

以上、核生成過程の第一段階は、Fig.4-15(a)に示すようなマクロな溶質原子の濃化領域を形成する過程であると推測される。

さて、核生成過程の次の段階は、Fig.4-15(a)の溶質原子が濃化した状態から、Fig.4-15(b)の核が生成した状態へどのように変化するかである。(a)の状態は、溶質原子は十分近くにたくさん存在しているが、まだ濃度の振幅としては小さい状態である。核が生成するには、そこから、(b)のように溶質原子がさらに1個所に集まり、核と見なせるほどの濃度の振幅を持たなければならない。しかし、ここで通常の拡散のように徐々に溶質原子が集まって核になると考えると、やはり、小さな核の状態を経ずに大きな核を生成することは困難である。つまり、溶質原子が集合していてもランダムに溶質原子が拡散するのでは、大きな核をそのサイズで生成することは難しい。しかし、実験では数十ナノメートルにも及ぶ核がはっきりと生成している。よって、実験結果を説明するには、核が生成する時にランダムな拡散ではなく、核が生成する方向への優先的な拡散が生じるような何らかの機構が存在していると考えざるをえない。さて、先ほど述べたように、Wagnerらの実験結果によれば、溶質原子の濃化領域においては、溶質原子はフラクタル的に数珠状につながってい

可能性がある。もし、溶質原子同士がその様な形態を有しているとする、数珠状につながった溶質原子同士はお互いに影響しあうはずであり、エネルギーを下げる方向である質原子がより集合した状態（核生成）へと、優先的な拡散が生じる可能性があると考えられる。すなわち、溶質原子の濃化領域においては、溶質原子が数珠状につながっていることで、その連なった溶質原子同士はお互いに影響し、その溶質原子の集合体がある大きになると、溶質原子はお互いに引き寄せ合い 1 個所に集まった方がフラクタル的につながっているよりもエネルギー的に安定になるため、一斉に溶質原子を集合させようとする向に溶質原子の協力現象的な拡散が生じると考えられる。もう少し粗視化して、濃度場ベルで考えて見ると、そのような方向性を持った拡散が生じるには、先ほどから考えてる Fig.4-15(a)のマクロな濃度のゆらぎ場が有する濃度プロファイルは、そのような方向のある拡散を生じるようなプロファイル形状になっていると考えられる。なぜなら、元の拡散は各位置の拡散ポテンシャルの差によって生じ、その拡散ポテンシャルの差は、濃度場の形状から生じているからである。そのような方向性のある拡散により核が成る状態は、丁度、スピノーダル分解的に核が生成する状態に対応し、小さな核としての状態を経ずに、大きな核の生成が可能となる。勿論、この考え方はあらゆるサイズの生成に対して適用できると考えられる。

以上より、核は、非線型濃度揺らぎにより生成するマクロな溶質原子の濃化領域を土台として、その濃化領域内の溶質原子が効率よく集まるという方向性のある原子の拡散過程から生成すると考えられる。

#### 4.5. 核生成現象理解のための今後の方針

最後に、現時点において、溶質原子の拡散によって生じる合金の核生成現象がどの範囲まで解明されているかについて明確にしておく。

本実験で得られた結果と他の研究者により得られている結果から、核が生成した状態、つまり、エネルギー的に安定な状態にある核に対しては、実験的解析ならびに理論的予測が可能であるといえる。

一方、核が生成してくる過程については、理論・実験ともに明確にできていないといえる。つまり、現時点では、核生成に対する速度論的な領域は推論の域を脱していない。したがって、既存の核生成理論から理論的に活性化エネルギーを求めて、実験の予測を行うと、しばしば誤った結果を導いてしまう。なぜなら、核がどのようにして生成するかの素過程が明確となっていないため、活性化エネルギーを正確に評価することが不可能だからである。しかし、逆に、実験的に得られた核生成頻度や潜伏期に対する結果を元に、核生成過程における活性化エネルギーなどを求めることは、その得られた値の物理的な意味は別として、実用上は有用であることが多く、それらを元に新たな実験結果を予測できることがある。つまり、現状では、理論と実験とを常に比較検討しながら、理論・実験の両輪で研究を進めて行くことが肝要であるといえる。

今後は、理論だけから実験の予測ができるように、どのような状態を経て核が生成するかという核生成の素過程をより明確にしてゆくことが重要となってくる。例えば、核生成において重要な役割を果たすと考えられる「マクロな濃度ゆらぎ」の持つ性質をより詳細に解析して行くことが一つの課題であるといえる。もちろん、核が生成してくる段階は、現象の非線型性が強いと考えられるため完全な理論予測は不可能であると考えられるが、例えば、本項で示したような核の生成過程に対するモデルを数多く考案し、それぞれのモデルに対する活性化エネルギーなどを理論的に評価して、ある程度の誤差範囲で実験結果を予測できるモデルを構築してゆけば、相境界近傍をも含めた全組成範囲にわたる統一的な核生成理論の構築を行うことができると考えられる。

#### 4-6. 結言

本章では、組成傾斜時効法を Ni-Al 合金および Cu-Ti 合金の整合相境界線近傍の相分解現象の解析に適用し、析出粒子の最小析出核サイズの合金組成依存性を実験的に明らかにすると共に、エネルギー論ならびに速度論的立場から核生成理論を捕らえ直した結果、以下の結論を得た。

- (1) 最小析出核サイズは、合金組成が相境界組成から遠く離れている場合は殆ど組成依存性を示さないが、境界組成に近づくにつれて急激に大きくなり、相境界線近傍の析出核サイズは数 10nm にも達した。また、このような析出核サイズの急激な変化は相境界組成から 0.3at%程度の非常に狭い組成範囲で生じた。
- (2) 核が生成する時には、合金組成によって一義的に決まる、ある特定サイズの核が生成することが明らかとなった。
- (3) 核生成現象をエネルギー論的に考察し、実験で得られた最小析出核サイズの組成依存性を評価した結果、実験で捕らえられた最小析出核とは、エネルギー的に安定に存在できる最小サイズの核であることが明らかとなった。
- (4) 核生成現象を理論的に考察した結果、析出核は、非線型濃度揺らぎにより生成するマクロな溶質原子の濃化領域を土台として、その濃化領域内の溶質原子が効率よく集まるという方向性のある原子の拡散過程から生成すると考えられる。

以上の結果は、組成傾斜時効法を用いることにより初めて得られた結果であり、本手法の組織解析に対する有用性を十分に示しているといえる。



## 参考文献

- (1) M. Volmer and A. Weber : Z.Physik.Chem., **119**(1925), 277.
- (2) R. Becker and W. Döring : Ann.Phys., **24**(1935), 719.
- (3) G. Borelius : Ann.Phys., **28**(1937), 507.
- (4) J. N. Hobstetter : Trans.Met.Soc.AIME, **180**(1949), 121.
- (5) J. W. Cahn and J. E. Hilliard : J.Chem.Phys., **31**(1959), 688.
- (6) K. Binder : Rep.Prog.Phys., **50**(1987), 783.
- (7) R. Poduri and L.-Q. Chen : Acta Metall.Mater., **44**(1996), 4253.
- (8) P. Haasen and R. Wagner : Metall.Trans., **23A**(1992), 1901.
- (9) H. I. Aaronson and F. K. LeGoues : Metall.Trans., **23A**(1992), 1915.
- (10) H. Löffler, G. Wendrock and O. Simmich : Phys.Stat.Sol.(a), **131**(1992), 275.
- (11) L. A. Willey : "*Metals Handbook, eighth edition, Vol.8, Metallography, Structures and Phase Diagrams*", American Society for Metals, Metals Park, OH, (1973)
- (12) G. Cliff and G. W. Lorimer : J.Microsc., **103**(1975), 203.
- (13) F. K. LeGoues and H. I. Aaronson : Acta Metall., **32**(1984), 1837, 1855.
- (14) A. J. Ardell and R. B. Nicholson : J.Phys.Chem.Solids, **27**(1966), 1793.
- (15) J. Burke : "*The Kinetics of Phase Transformations in Metals*", Pergamon Press, (1965), 149.
- (16) J. W. Cahn and J. E. Hilliard : J.Chem.Phys., **28**(1958), 258.
- (17) J. W. Cahn : Acta Metall., **9**(1961), 795.
- (18) J. E. Hilliard : in "*Phase Transformation*", Ed. by H. I. Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), 497.
- (19) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley : "*Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*", American Society for Metals, Metals Park, OH, (1961).
- (20) A. J. Ardell and R. B. Nicholson : Acta Metall., **14**(1966), 1295.
- (21) P. K. Rastogi and A. J. Ardell : Acta Metall., **17**(1969), 595.

- 
- (22) R.F.S.Hearmon : in "*Landolt-Börnstein*", New Series, Group III, Vol.11,  
Springer-Verlag, New York, (1978).
- (23) C.L.Corey and B.Lisowsky : Trans.Metall.Soc.AIME, **239**(1967),239.
- (24) R.O.Williams : Trans.Metall.Soc.AIME, **215**(1959),1026.
- (25) A.Taylor and R.W.Floyd : J.Inst.Metals., **81**(1952-53),25.
- (26) C.Wagner : Z.Electrochem., **65**(1961),581.
- (27) W.Wagner : Z.Metallk., **80**(1989),873.
- (28) X.Jiang, W.Wagner and H.Wollenberger : Z.Metallk., **82**(1991),192.
- (29) 宮崎亨, 小山敏幸 : 日本金属学会秋季大会講演概要, **115**(1994),67.
- (30) 竹内 章 : 「博士論文」名古屋工業大学, (1993).
- (31) H.E.Cook : Acta Metall., **18**(1970),297.

## 第5章 総括

本論文では、組成傾斜試料を用いた新しい内部組織解析手法である「組成傾斜時効法」について、その実験手法の概略から実際の相変態現象の解析に至るまで詳細に記述した。

まず、第1章は序論である。2章では、本解析手法である「組成傾斜時効法」の概念ならびに適用上の留意点について述べた。本手法の最大の特徴は組成傾斜試料を用いている点にあり、組成傾斜材の各組成領域において形成される組織が、従来用いられてきた組成均一材において形成される組織に対応しているか明確にしておく必要がある。そこでこの章では、組成傾斜の組織形成に対する影響を定量的に評価し、組成傾斜材と組成均一材との相違点などを明らかにした。また、本手法を用いて組織解析を行う際には、組成傾斜材の組成分布を正確に測定することが重要であるので特に詳細に説明した。

3章、4章では組成傾斜時効法を相変態組織解析に実際に適用した例を挙げ、本手法の有用性を示した。

3章2項では、従来の実験手法では決定困難である整合相境界線の決定を行った結果を示した。本手法は、整合相境界線を精度良く決定することができる有用な手法であることが示された。

3章3項では、規則・不規則変態線近傍の組織解析を行った結果を示した。これまで、各組成に対し個別に規則相ドメインのサイズや形状などが調べられているものの、規則相から不規則相へと変態線を挟んで組織がどのように連続的に変化するかを詳細に捕らえた研究はない。そこで、本手法を用いて規則相から不規則相へと組成の変化に伴い内部組織がどのように連続的に変化して行くかを明らかにした。

3章4項では、相分解機構を2分するスピノーダル線近傍の組織解析を行った結果を示した。相分解機構は、スピノーダル分解機構と核生成・成長型分解機構とに大きく分けることができるが、その境界線であるスピノーダル線近傍で組織がどのように変化するかを詳細に調べた研究はこれまでない。そこで、本手法によりスピノーダル線近傍における組成変化に伴う組織変化を明らかにした。

3章5項では、これまで理論的な解析しかなされていなかった、析出粒子の平衡母相

濃度と粒子サイズとの関係を実験的に明らかにした。

4 章では相分解機構の 1 つである核生成・成長型分解機構の内、特に析出物の核生成挙動を解析した。母相から新相が形成される際の核生成機構については、これまで、様々な理論が提案され、また、数多くの実験がなされているにもかかわらず、現時点においても十分に理解されていない。そこで、本手法を用い核生成に対する新たな実験結果を得て、従来の核生成理論の妥当性を評価するとともに核生成に対する新たな考え方について理論的考察を行なった。

3 章、4 章より、本手法は、従来、解析することが非常に困難とされていた相境界近傍における組織を効率よくかつ精度良く解析できる手法であることが示された。また、本手法は、 $c$ - $t$  相安定図を作製する有用な手法であることが示された。

本論文で確立した「組成傾斜時効法」は、これからますます注目を集める、境界領域における相変態現象を精度良く解析できる実験手法であり、今後、本手法を用いて多くの相変態現象が解明され、本手法が材料科学の発展に貢献できれば、著者の望外の喜びである。

## 謝辞

本研究を遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、当初からご指導とご教授を賜りました名古屋工業大学教授 宮崎 亨博士に対し、深く感謝の意を表します。

また、本論文の審査にあたり、ご多忙中にもかかわらず、有益なご教示を賜りました名古屋工業大学 教授 大橋照男 博士、辻田義治 博士 ならびに土井 稔 博士に感謝いたします。

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、終始有益なご助言と暖かいご激励をいただきました名古屋工業大学助手 小山敏幸博士に対し、厚く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、常に適切なご助言ならびにご教示を賜りました名古屋工業大学助教授 小坂井孝生博士に対し、感謝の意を表します。

さらに、実験に協力された、名古屋工業大学材料工学科 材料物性研究室に在籍した小畠勇二郎氏（現：トヨタ自動車）、墨 武司氏（現：大同特殊鋼）、太田和信氏（現：愛知金属工業）をはじめとする大学院生および学部生のみなさまに心から感謝し、ここに厚くお礼申し上げます。

最後に、著者をこれまで支えてくれました両親ならびに妻 小林好恵に深く感謝いたします。

## 発表論文

### 「論文」

- (1) 「組成傾斜を利用したNi-VおよびNi-Mo整合相境界の決定」  
小林千悟, 墨 武司, 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, 60(1996), 22.
- (2) "A New Characterization Method of the Microstructure Using the Macroscopic Composition Gradient in Alloys"  
T.Miyazaki, T.Koyama and S.Kobayashi : Metall. Mater. Trans., 27A(1996), 945.
- (3) "A New Characterization Method of the Microstructure by Utilizing the Macroscopic Composition Gradient in Alloys"  
T.Miyazaki, T.Koyama and S.Kobayashi : Proc. of Asian Conference of X-ray and Related Investigations(ACXRI 96) 6th-8th June, 1996 at Ipoh(Malaysia), (1996) 21.
- (4) 「組成傾斜時効法を利用した析出粒子の臨界核サイズの決定」  
小林千悟, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, 投稿中
- (5) 「組織形成に及ぼす組成傾斜の影響 – エネルギー論的・速度論的定量評価 –」  
小林千悟, 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, 投稿中
- (6) "Determination of the Critical Nucleus Size of Precipitates by Utilizing the Macroscopic Composition Gradient Method."  
T.Miyazaki, S.Kobayashi and T.Koyama : submitted to Metall. Mater. Trans. A

### 「報文」

- (1) 「組成傾斜時効法（分析電子顕微鏡を利用した新しい物質解析法）」  
小林千悟, 小山敏幸, 宮崎 亨: 名古屋工業大学 計測分析センター年報, 4(1996), 12.