

氏名	宇治原 徹
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	工博 第 1938 号
学位授与の日付	平成 12 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科材料工学専攻
学位論文題目	Nonlinear Effect on Kinetics of Spinodal Decomposition in Alloys 合金におけるスピノーダル分解のカイネティクスに及ぼす非線形性

論文調査委員 (主査) 教授 長村光造 教授 小岩昌宏 教授 牧 正志

論文内容の要旨

本論文は易動度の濃度依存性と、濃度勾配エネルギー係数、特に強磁性合金におけるスピン相互作用による濃度勾配エネルギー係数の濃度依存性が、スピノーダル分解のカイネティクスに及ぼす非線形性について、理論的考察を行ったもので、8章からなっている。

第1章は序論であり、従来までのスピノーダル分解の考え方とその問題点を示し、カイネティクスの考察のために LBM (Langer, Bar-on and Miller) 理論を基礎にする理由を説明し本研究の目的を示している。

第2章ではスピノーダル分解のカイネティクスにおける易動度の濃度依存性の影響を考察するために、LBM 理論の拡張を行った。拡張した LBM (MLBM) 理論について構造因子の時間発展方程式を定式化した。この方程式は基本的には LBM 理論と同一形式の方程式であり、値 MA のかわりに非線形項 \tilde{A} を新たに導入している。この値は拡散係数に相当し、分解速度を示すものである。非線形項 \tilde{A} は易動度の濃度依存性と駆動力の濃度依存性のカップリング効果を含んでおり、それにより、易動度の濃度依存性による非線形効果を表している。

第3章においては、実際に易動度の濃度依存性による非線形効果を調べるために、MLBM 理論を用いて構造因子の時間発展の計算機シミュレーションを行った。その結果、以下のことが明らかになった。第1点は、易動度の濃度依存性を考慮することで、状態図的にはほとんど過飽和がなくても、スピノーダル分解が起こり、比較的初期に濃度ゆらぎの振幅が急激に大きくなることがわかった。一方、易動度の濃度依存性を考慮せずに計算した場合では、この振幅変化は徐々に起こる。第2点は分解過程初期において、濃度の確率分布の分散が急速に大きくなり、分解過程初期に分解速度が大きくなることを示している。第3点として、非線形項 \tilde{A} の濃度依存性が比較的小さいことがわかった。このことは小さな過飽和度でもスピノーダル分解が進行することと整合する結果である。

第4章では、スピノーダル分解のカイネティクスにおける濃度勾配エネルギー係数の濃度依存性の影響を考察するために、LBM 理論の拡張を行った。ここで、値 B を新たに導入した。この値は濃度勾配エネルギー係数 K に相当するものであり、この項は濃度勾配エネルギー係数の濃度依存性と駆動力の濃度依存性のカップリング効果を含んでおり、それにより濃度勾配エネルギー係数の濃度依存性による非線形効果を表している。

第5章では、濃度勾配エネルギーの濃度依存性の要因の一つであるスピン相互作用に注目し、Nishizawa らによって与えられた磁氣的相互作用パラメータの物理的意味を明らかにした。Ising モデルと Weiss の分子場近似を用いて、磁氣的相互作用パラメータを定式化した。その結果この値はスピンによる相互作用の強さがスピンの交換にどの程度寄与するかを示すものであり、スピンの交換を原子の交換に置き変えると、化学的な相互作用パラメータと同じ意味を持つことを明らかにした。

これは磁氣的相互作用パラメータを用いて磁氣的濃度勾配エネルギー係数を定義できることを示しており、実際に FeCr 合金における場合を求めた。この値を用いて、磁氣的濃度勾配エネルギー係数が二相分離構造の界面における影響を考察し

た結果、界面における濃度勾配が Fe リッチ相近辺において緩やかになることを示した。

第 6 章においては、先に求めたスピン相互作用による濃度勾配エネルギー係数の濃度依存性による非線形効果を調べるために、第 4 章において拡張した LBM 理論を用いて、構造因子の時間発展の計算機シミュレーションを行った。

その結果、濃度勾配エネルギー係数の濃度依存性を考慮することで、構造因子のピーク強度の成長速度が大きくなることがわかった。このことは規則的な濃度ゆらぎ構造の形成が、比較的急速に起きることを示している。

第 7 章においては、FeCr 合金のスピノーダル分解における構造変化を、中性子小角散乱強度の時間発展により調べた。試料は Fe 30% Cr と Fe 50% Cr を用い、748 から 823 K で等温時効を行った。その結果を LBM 理論に基づいた速度論的解析を行った。その結果以下のことがわかった。(1) 散乱強度のピーク位置は時間とともに小角側にシフトする。

(2) 拡散係数と同じ次元を持つ非線形項 MA を実験結果より求めた。その結果、MA の絶対値は時間とともに急速に 0 に近づくことがわかった。つまり、分解過程における分解速度の減少は、単に駆動力の減少に伴うものではなく、拡散係数そのものの減少と密接に関連していることがわかった。(3) 実験結果を LBM 理論と MLBM 理論の計算結果と比較した。LBM 理論では MA の絶対値は徐々に減少するが、一方、MLBM 理論では分解過程初期において、非線形項 \tilde{A} は急速に減少する。つまり、実験結果は MLBM 理論によって説明されることを明らかにしている。

第 8 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、易動度および濃度勾配エネルギー係数の濃度依存性が、非線形スピノーダル分解のカイネティクスに及ぼす影響について理論的考察を行ったもので、得られた主な成果は次のとおりである。

1. スピノーダル分解のカイネティクスにおける易動度の濃度依存性の影響を考察するために、LBM (Langer, Bar-on and Miller) 理論の拡張を行い、拡張した LBM (MLBM) 理論を構築し、構造因子の時間発展方程式を定式化した。本理論には易動度の濃度依存性と駆動力の濃度依存性のカップリング効果が含まれており、それにより易動度の濃度依存性による非線形効果が表されている。さらに濃度勾配エネルギー係数の濃度依存性を考慮した構造因子の時間発展方程式を導いた。この場合にも構造因子には駆動力の濃度依存性とのカップリング効果が含まれており、非線形効果が生ずることを明らかにした。

2. 本論文において構築した理論を用いて、構造因子の時間発展の計算機シミュレーションを行った。その結果、易動度および濃度勾配エネルギー係数の濃度依存性のいずれもがスピノーダル分解のカイネティクスに影響することを示した。特に易動度の濃度依存性を考慮することで、状態図的にはほとんど過飽和がなくてもスピノーダル分解が起り、比較的初期に濃度ゆらぎの振幅が急激に大きくなり、さらに時間が経つと濃度の確率分布が 2 つのピークに分離することを示している。徐々に濃度ゆらぎが増加するという今までのスピノーダル分解理論とは著しく異なり、初期過程において系がある適切な状態になったとき、濃度の確率分布が急速に変化し、スピノーダル分解が促進されることを解明した。

3. 濃度勾配エネルギーの濃度依存性の要因の一つであるスピン相互作用に注目し考察を行い、磁氣的相互作用パラメータを用いて磁氣的濃度勾配エネルギー係数を定義できることを示し、FeCr 合金に適用した。その磁氣的濃度勾配エネルギー係数を用いて二相分離構造の界面における影響を考察した結果、界面における濃度勾配が Fe リッチ相近辺において緩やかになることを示した。

4. FeCr 合金のスピノーダル分解における構造変化を、中性子小角散乱強度の時間発展により調べた。実験結果を MLBM 理論の計算結果と比較したところ、分解過程初期において分解速度が急速に減少する傾向や構造因子の時間に関する指数則を説明できることが明らかとなった。その結果スピノーダル分解過程における相分解速度の減少は、単に駆動力の減少に伴うものではなく、拡散係数そのものの減少と密接に関連していることを解明した。

以上要するに、新しい非線形スピノーダル分解理論を構築し、実際の合金に適用し実験事実を合理的に説明したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また平成 12 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。