# 規則相の規則度ならびに濃度変動に対する不安定性
# －規則化とスピノーダル分解－

九州大学総理工　松村　晶、　沖　憲典、
福岡大学理学部　江口　鉄男

## 1．はじめに

近年，２次の規則－不規則転移を示すいくつかの２元合金において，規則化と相分離が同時に進行する例が見いだされている[(1),(2)]。例えば、Fe-Al 合金の組成３：１付近の状態図には不規則相と規則B2相の共存領域が存在し、単相状態の合金がこの２相領域の温度で焼鈍された場合に、規則化が相分離を伴って進行する状況が電子顕微鏡により観察されている[(1)(4)]。このとき、共存領域の中央付近の組成では規則化と相分離がスピノーダル的に、単相領域との境界付近では核生成－成長的に進行する。この実験結果は規則相が濃度変動に対して不安定になることを示唆しており、規則相の安定性や規則化過程は規則度のみならず濃度変動も考慮して議論する必要がある。筆者らは、規則化過程を規則度Ｓ（非保存量）と濃度Ｘ（保存量）の２つの秩序変数が時刻ｔと場所ｒの関数として相関をもちながら変化する不可逆過程とみなし、Ginzburg-Landau 型熱力学ポテンシャルＦ［{X},{S}］を基にして、規則化の速度方程式の導出を行ない、濃度変動が規則化により誘発され得ることを明らかにした[(3)]。本研究では、この速度式の解について更に検討し、規則相の安定性と規則化および相分離過程についてより一般的な結論を導き出す。

## 2．自由エネルギーモデルと速度式[(3)]

２元合金$A_{(1-x)/2}B_{(1+x)/2}$が２次の規則－不規則転移をもち、不規則状態では相分離をしないとして、合金系の熱力学ポテンシャルＦと自由エネルギー密度ｆをそれぞれ

$$F[\{X\},\{S\}] = \int\{\ f(X,S) + \frac{H}{2}(\nabla X)^2 + \frac{K}{2}(\nabla S)^2\ \}d\boldsymbol{r}\ ,$$

$$f(X,S) = \frac{1}{2}aX^2 - \frac{1}{2}bS^2 + \frac{1}{4}b'S^4 + \frac{1}{2}gX^2S^2\ , \tag{1}$$

$$H,K > 0;\ a,b',g > 0;\ b \lesseqgtr 0 \quad \text{for} \quad T \gtrless T_o;\quad 2gb \lesseqgtr ab' \quad \text{for} \quad T \gtrless T_t$$

と仮定する。(1) 式により描いたモデル平衡状態図の一例を図１に示す。温度$T_0$以下では$x^2<x_0^2$ の組成範囲で規則領域が、更に$T_t$以下の温度では$x_1^2<x^2<x_2^2$で規則相と不規則相の共存領域が出現している。ここで $x_0^2= b/g$; $x_1^2= ab'/2g$ ; $x_2^2= (x_0^2+x_1^2)^2/4x_1^2$ である。図１で $x_S$ の線は平衡規則条件$[S^2=S_\epsilon^2= (x_0^2-X^2)g/b']$を仮定したときのconditional spinodal線であり $x_S^2= (x_0^2+2x_1^2)/3$ となる。平衡規則条件での議論[(4)-(6)] は現在までに多くなされている。以下の取り扱いではこの条件は仮定しない。濃度$X(r,t)$と規則度$S(r,t)$の時間変化は、それぞれの速度定数$L,M$ と化学ポテンシャル$\mu$を用いて、

$$\frac{\partial X}{\partial t} = L\nabla^2\left(\frac{\delta F}{\delta X} - \mu\right) \quad ; \quad \frac{\partial S}{\partial t} = -M\frac{\delta F}{\delta S} \quad . \tag{2}$$

$$L,\ M > 0$$

と表わす。特別の場合として、(1),(2) 式から、$S \equiv 0$ のときCahnの一般化された拡散方程式[7]が、$X \equiv x$ とすると均質規則化についての速度方程式[8]が導出される。

## 3．均一規則状態からの規則化およびスピノーダル分解

初期状態として一様に規則化した状態（規則度 $s_0$)を考える。その状態からの濃度と規則度の変動、$\xi(\mathbf{r},t)$ と $\sigma(\mathbf{r},t)$ 、が微小量であるとして、(2) 式に含まれる非線形項を無視すると、$\xi$と$\sigma$ の運動方程式

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \{L(a+gs_o^2)\nabla^2 - LH\nabla^4\}\xi - 2Lgxs_o\nabla^2\sigma \quad ,$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -2Mgxs_o\xi + \{Mb'(s_e^2 - 3s_o^2) + MK\nabla^2\}\sigma + Mb'(s_e^2 - s_o^2)s_o \quad . \tag{3}$$

を得る。但し、$\xi(\mathbf{r},t) \equiv X(\mathbf{r},t) - x$ ; $\sigma(\mathbf{r},t) \equiv S(\mathbf{r},t) - s_0$, $s_e^2$[ $\equiv(x_0^2-x^2)g/b'$ ]は組成 $x$の合金の平衡規則度 $s_e$ の二乗である。(3)式の解は

$$\xi(\boldsymbol{r},t) = \xi_o\exp[\,-\gamma(p^2)t\,]\ \exp(\,i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\,) \quad ,$$

$$\sigma(\boldsymbol{r},t) = \sigma_o\exp[\,-\gamma(p^2)t\,]\ \exp(\,i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\,) - \frac{s_e^2 - s_o^2}{s_e^2 - 3s_o^2}\cdot s_o \quad . \tag{4}$$

という形で求められる。固有値 $\gamma(p^2)$とそれに対する固有ベクトル$\xi_0/\sigma_0$は

$$\gamma_\pm(p^2) = \frac{1}{2}\{\ \phi(p^2) \pm \sqrt{\phi^2(p^2) - 4LMp^2\varepsilon(p^2)}\ \} \quad , \tag{5}$$

$$\frac{\xi_0}{\sigma_0}(p^2)_\pm = \frac{1}{2Mgxs_o}\cdot[\ \gamma_\pm(p^2) - MKp^2 - Mb'(3s_o^2 - s_e^2)\ ]. \tag{6}$$

$$\phi(p^2) \equiv LHp^4 + \{L(a+gs_o^2) + MK\}p^2 + Mb'(3s_o^2 - s_e^2) \quad ,$$

$$\begin{aligned}\varepsilon(p^2) &\equiv \{Hp^2+(a+gs_o^2)\}\{Kp^2+b'(3s_o^2-s_e^2)\} - 4g^2x^2s_o^2 \\ &= KH(p^2 - p_l^2)(p^2 + q_l^2) \quad .\end{aligned} \tag{7}$$

$$p_l^2 \equiv [\ \sqrt{\zeta(s_o^2)-4KH\omega(s_o^2,x^2)} - \zeta(s_o^2)]/2KH \quad , \tag{8}$$

$$q_l^2 \equiv [\ \sqrt{\zeta(s_o^2)-4KH\omega(s_o^2,x^2)} + \zeta(s_o^2)]/2KH \quad ,$$

$$\zeta(s_o^2) \equiv K(a+gs_o^2) + Hb'(3s_o^2 - s_e^2) \quad ,$$

$$\omega(s_o^2,x^2) \equiv b'(3s_o^2 - s_e^2)(a + gs_o^2) - 4g^2x^2s_o^2 \quad . \tag{9}$$

となる。(4)式は、波数 $p$をもつ正弦波型の微小な濃度および規則度変動が、互いに、固有ベクトル$\xi_0/\sigma_0$ で表わされる相関をもち、時間に対し$\gamma(p^2)$を係数として指数関数的

に減衰あるいは増幅することを表わしている。 両変動の相関には２つのモードがあり、そのうち$(\xi_0/\sigma_0)_+$ モードは溶質原子濃度の低い領域に高い規則領域を作ろうとする運動で必ず$\gamma_+(p^2) > 0$ となり時間とともに減衰、消滅する。一方、$(\xi_0/\sigma_0)_-$ モードは溶質原子濃度の高い領域と規則度の高い領域が合致するモードである。このモードに対する固有値 $\gamma_-(p^2)$ の規則度ならびに波数依存性について以下に検討する。

<u>(i) 均質規則化($p^2=0$)について</u>: (5)式より、初期規則度が $s_0^2 < s_e^2/3$のとき、$\gamma_-(0) = Mb'(3s_0^2 - s_e^2) < 0$ となり、均質規則化が期待される。このときの固有ベクトルは$(\xi_0/\sigma_0)_-|_{p=0} = 0$ であり、(4)式は濃度の保存則を満足している。一方、$s_0^2 > s_e^2/3$ の場合は $\gamma_-(0) = 0$ となる。

<u>(ii)濃度－規則度ゆらぎ($p^2 > 0$)について</u>: $n \equiv s_0^2/s_e^2$ とおき、初期規則状態を区別して検討を行なう。 n が非常に小さい場合、$\gamma_-(p^2) \simeq Mb'(3s_0^2 - s_e^2) + MKp^2 - \Delta(p^2)$; $\Delta(p^2) \equiv 4LMg^2x^2s_0^2p^2/\{\phi(p^2) - 2Mb'(3s_0^2 - s_e^2) - 2MKp^2\}$ と近似でき、$\gamma_-(p^2)$は、図２の曲線"I" に示すように、$p^2$について単調に増加し、$0 \leq p^2 < p_1^2$ の波数範囲で負の値をとる[ $p_1^2 \simeq -b'(3s_0^2 - s_e^2)/K - 4g^2x^2s_0^2/\{K(a + gs_0^2) - Hb'(3s_0^2 - s_e^2)\}$]。このとき、$\gamma_-(p^2)$が $p^2=0$で最小値をとることより、均質規則化が最も支配的に進行する。(領域Ｉ); しかし、規則度が上昇し、$n > n_c$ [$\equiv 1/\{3 + 2(La/MK)\cdot x^2/x_1^2\}$]となると、$x \neq 0$ の場合、$\partial\gamma_-/\partial p^2|(p^2=0) < 0$ となり、$\gamma_-(p^2)$ は $p^2 = 0$ で最小値をとらず、ゆらぎ($p^2 \neq 0$)の増幅が顕著になることが期待される。ここで $x_1^2$ は前述の定義と同じであり、$T_t$以下の温度では規則領域側のバイノーダル線を表わす。(領域II); 更に規則度が増し、$n > 1/3$ のときは、$\partial\gamma_-/\partial p^2|(p^2=0) = LM\,\omega(n,x^2)/\phi(0)$ と表わされる。$n_{cs} = \{x_0^2 - 6x_1^2 + 3x^2 + \sqrt{(x_0^2 - 6x_1^2 + 3x^2) + 24x_1^2(x_0^2 - x^2)}\}/6(x_0^2 - x^2)$ とすると、$\omega(n,x^2) \lessgtr 0$ for $n \lessgtr n_{cs}$; $\gamma_-(0) = 0$, $\phi(0) > 0$ であるため、$1/3 < n < n_{cs}$ の場合、$0 < p^2 < p_1^2$ [$\simeq -\omega(n,x^2)/\{K(a + gs_0^2) + Hb'(3s_0^2 - s_e^2)\}$]で $\gamma_-(p^2) < 0$ となり、規則相のスピノーダル分解が期待される。このとき、$\gamma_-(p^2)$ が最小値となる優先波数 $p_m$は $p_m^2 \lesssim p_1^2/2$であり、不規則相の場合(7)との類似性がみられる。また、$n = 1$ としたとき、$\omega(n=1,x^2) < 0$ となる組成範囲は $x_s^2 < x^2 < x_0^2$であり、平衡規則条件を仮定したときのスピノーダル範囲と一致する。(領域III:$1/3 < n < n_{cs}$;領域IV: $n > n_{cs}$) 領域I-IVにおける $\gamma_-(p^2)$ の $p^2$ 依存性を図２に模式的に示す。また、図１の平衡状態図をもつ合金系の種々の組成における $s_c$, $s_{cs}$, $s_e$ ($s_c^2 = n_c s_e^2$, $s_{cs}^2 = n_{cs} s_e^2$)の温度依存性を図３に示す。図中の $s_{eo}$は２相領域における相分離後の規則相の平衡規則度である。$x = 0$ の場合は、どの温度においても $n_c = n_{cs} = 1/3$ となり、領域I,IVのみで均質規則化しか期待できない。$x^2 > 0$ では、低温側に領域II,IIIが出現し、スピノーダル分解的な挙動が見られるようになる。平衡状態が規則単相の場合($x = 0.15$; 図１参照)でもスピノーダル領域(領域II,III)は出現している。組成が化学量論組成($x = 0$)からずれるとA,B 原子の過不足が生じ、系全体が完全な規則構造をとることができなくなる。そのため、温度が低くなり強い規則化の性質をもつようになると、濃度ゆらぎをおこし、局所的に規則度の高い領域を作る傾向が生ずるものと考えられる。

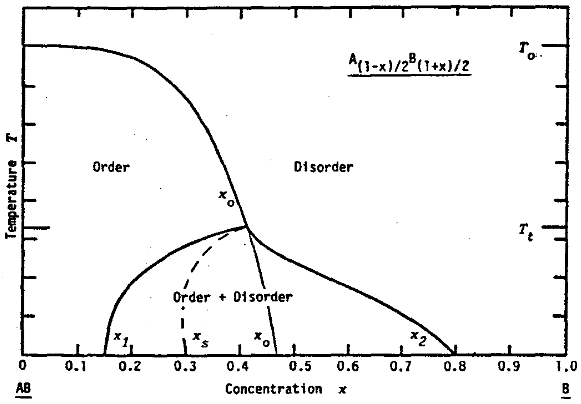


図１： モデル平衡状態図.

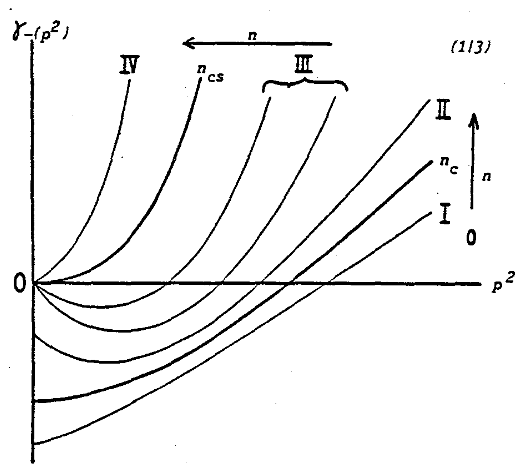


図２： 種々の規則状態における
固有値 $\gamma_{-}(p^2)$ の 波数依存性.

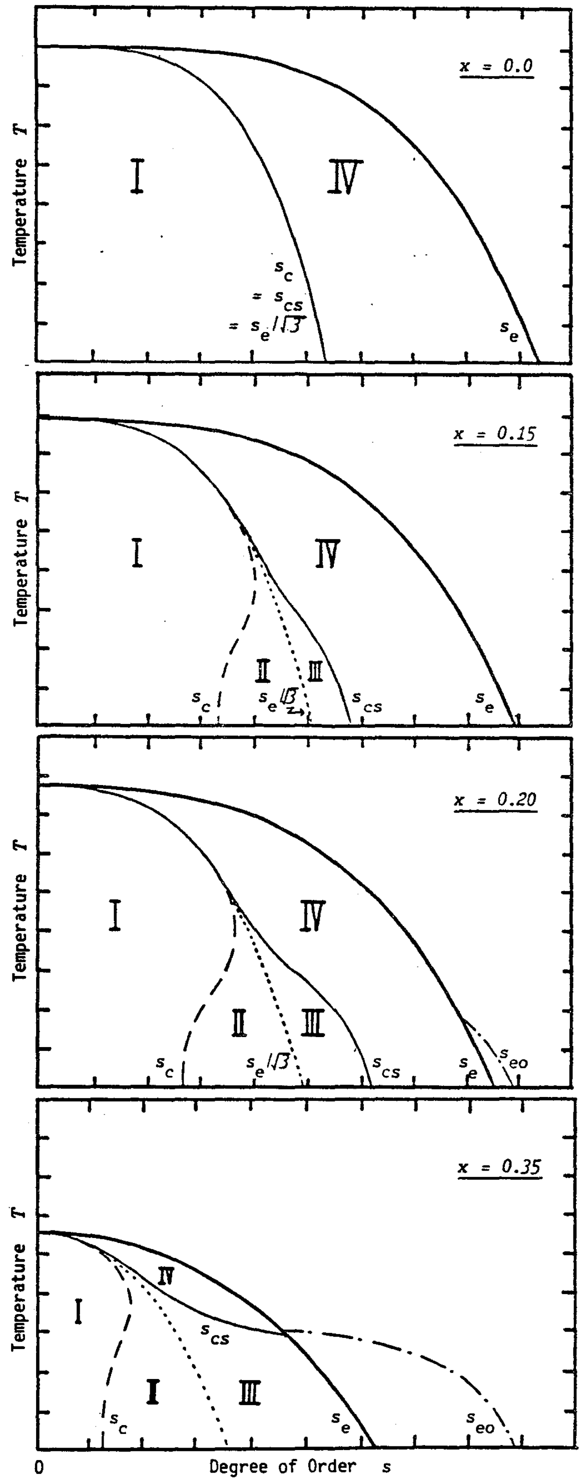


図３： 図１の平衡状態図をもつ合金系の各組成での規則相の不安定性( x = 0, 0.15, 0.2, 0.35 ).
領域 I：均質規則化；II & III ：スピノーダル分解；
IV: 非線形領域. ( MK/La = 0.5 の場合) .

**参考文献**


(1) K.Oki, H.Sagane, T.Eguchi: J. de Phys., C-7(1977), 414.
松村 晶、沖 憲典、江口鉄男：日本金属学会会報、23(1984), 87.

(2) W.A.Soffa, D.E.Laughlin: Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformations, ed . by H.I.Aaronson et.al., AIME (1982), 159.

(3) T.Eguchi, K.Oki, S. Matsumura: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 21(1984), 589.

(4) S.M.Allen, J.W.Cahn: Acta Met., 24(1976), 425.

(5) V.Paidar: Czech. J. Phys. B, 27(1977), 50.

(6) J.D.Gunton, M.S.Miguel, P.S.Sahni: Phase Transitions and Critical Phenomena Vol.8, ed. by C.Domb, J.L.Lebowitz, Academic Press(1983), 267.

(7) J.W.Cahn: Acta Met., 9(1961), 795.

(8) 田原良信、森久美子、沖 憲典、江口鉄男：日本金属学会誌、42(1978), 1145.