

## 16. 弾性場における合金の相分離の実験

名古屋工業大学材料工学科

宮崎 亨

## 1. はじめに

最近、固体の相分解によるパターン形成過程において弾性歪が重要な役割を果たすことが報告されている。合金中の整合析出物の粗大化現象もその代表的事例の1つである。相分解完了後の析出粒子の凝集粗大化はオストワルド成長として広く知られており、この現象に対する従来の理論的取り扱いでは、粒子の凝集は界面エネルギーを減少させるように生じるものと考えられてきた。しかし最近、析出粒子の粗大化に弾性歪エネルギーが大きな役割を果たすことが実験と理論の両面から明らかにされつつある。例えば弾性歪拘束による特異な現象として、時効にともない析出粒子が拡散によって複数の粒子に分裂する現象<sup>(1)-(3)</sup>や時効の進行に従い多数の析出物のサイズが均一化する現象<sup>(4)-(7)</sup>また析出物がコロニーを形成して不均一に分布する現象<sup>(8)</sup>等が挙げられる。これらの現象に対する理論的追求もJohnson<sup>(7)</sup>あるいは我々<sup>(9)(10)</sup>をはじめ、Larche<sup>(11)</sup>や川崎<sup>(12)</sup>によってなされつつある。

本稿ではまず、弾性歪拘束下における析出物の特異な粗大化挙動の実験結果について示し、続いてそのような独特な構造が生じる必然性についてエネルギー解析に基づき検討を行う。

## 2. 時効に伴う析出物の凝集粗大化挙動の実験結果

本章ではまず始めに、析出物の粗大化挙動の1例として弾性拘束の弱い合金系に関する結果を示し従来の粒子粗大化に関する認識について言及する。続いて特異な現象の見られる弾性拘束の強い合金系に関する結果を示し、組織形成に対する弾性歪エネルギー、特に弾性相互作用エネルギーの重要性について説明する。

## 1) 弾性拘束の弱い合金系における析出物の粗大化挙動

図1はNi-Al-Cr合金のNi<sub>3</sub>X型析出物である $\gamma'$ 粒子の時効に伴う凝集粗大化過程を示した透過電子顕微鏡(TEM)観察結果である。写真中の白い粒子が $\gamma'$ 粒子でその周囲の暗い部分はdisorderのfcc構造を持つ $\gamma$ 相である。この2相間の格子のミスマッチは約0.008%とかなり小さく、弾性拘束はほとんど存在しないため、 $\gamma'$ 粒子の形状は球形であり、また図1(a)から(b)への粗大化は典型的な界面エネルギー支配の挙動

を示す。図2 (a)は時効時間の進行に伴う $\gamma'$ 粒子の平均半径 $\bar{r}$ の増加を両対数にて表示したもので、(b)は $\gamma'$ 粒子の平均半径 $\bar{r}$ で規格化した場合の各 $\gamma'$ 粒子のサイズ分布の広がりを示す標準偏差 $\sigma$ の値を時効時間に対して記入したものである。まず、(a)より $\gamma'$ 粒子の平均半径 $\bar{r}$ は時効時間 $t$ の1/3乗に比例して増加していくことがわかる。また(b)より粒子サイズ分布の標準偏差は時間に対してほとんど変化せず組織は空間的に自己相似性を維持しながら粗大化し、サイズ分布に関するスケール則が成立していることがわかる。以上の結果は従来のLSW理論<sup>(13)(14)</sup>の主張に一致している。しかし $\sigma$ の値自体はLSW理論の $\sigma$ 値(0.215)よりもかなり大きな値となっている。この不一致はLSW理論が析出物の体積分率の効果を考慮にいていないことが原因であり、この点を修正した最近の理論<sup>(15)(16)</sup>、例えば川崎による理論計算<sup>(16)</sup>を本合金に適用すれば $\sigma$ 値は約0.26となり本実験結果は理論と良く一致する。

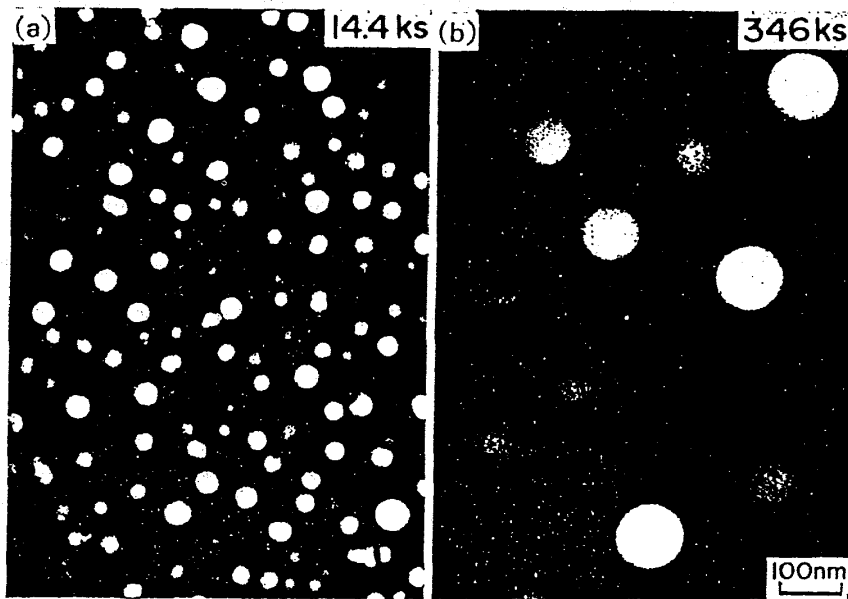


図1 1073K時効におけるNi-Cr-Al合金の $\gamma'$ 析出粒子の成長過程

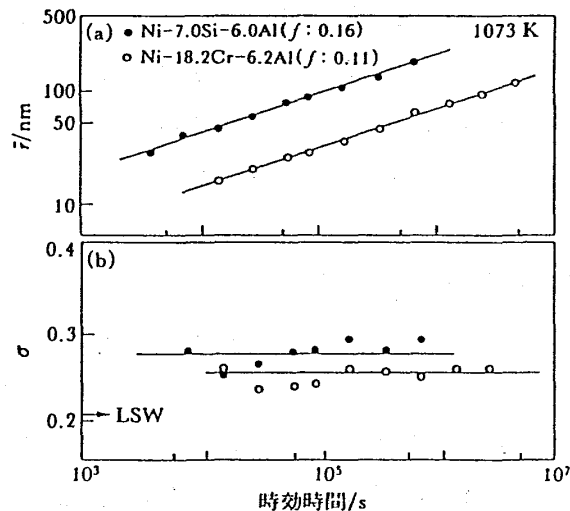


図2 弾性拘束が弱い系における $\gamma'$ 析出粒子の成長挙動

## 2) 弾性拘束の強い合金系における析出物の粗大化挙動

(i) 析出粒子サイズの均一化<sup>(4)-(7)</sup>

図3はNi-Mo合金のNi<sub>4</sub>Mo析出物の透過電子顕微鏡写真である。写真中濃い部分がNi<sub>4</sub>Mo析出物である。このNi<sub>4</sub>Mo析出物と地相の格子ミスマッチは約1.3%と比較的大きな値を持つため、析出粒子の形状は図3のように立方体状となる。立方体状粒子の平均サイズ $\bar{r}$ は一辺の1/2の長さの平均で表す。

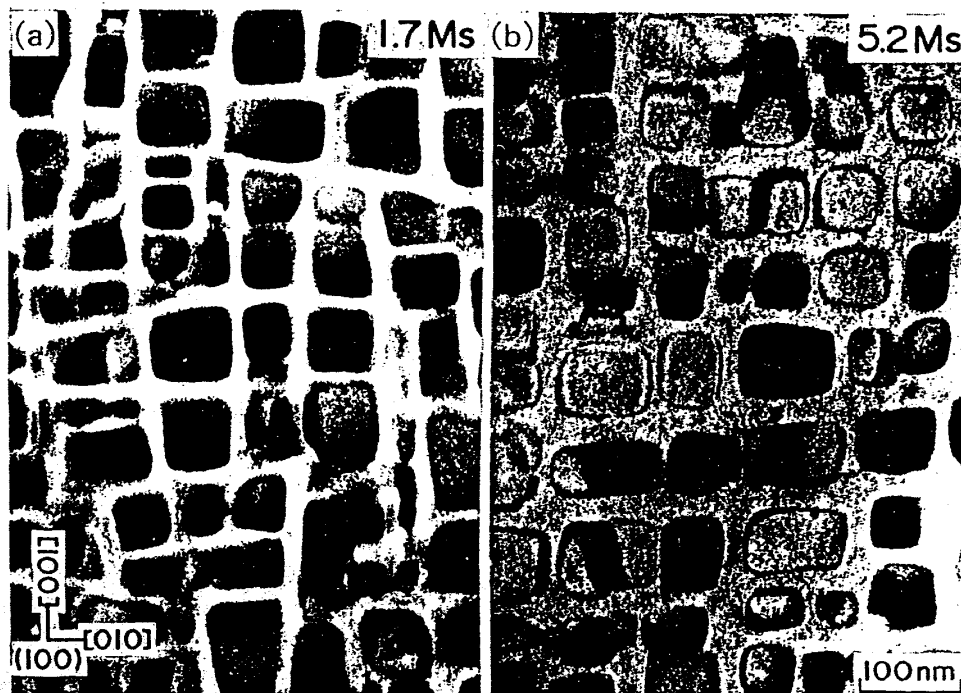


図3 973K時効におけるNi-Mo合金のNi<sub>4</sub>Mo析出粒子の成長過程

Ni-Mo合金のNi<sub>4</sub>Mo析出粒子の粗大化挙動について、平均サイズ $\bar{r}$ と時効時間 $t$ の関係は図4(a)のようになり、時効初期には $t^{1/3}$ に比例して $\bar{r}$ は増加するが、時効後期において次第に粒子成長速度は減少し、ついにはほとんど停止してしまう。また、析出粒子のサイズ分布の標準偏差 $\sigma$ は、図4(b)に示すように時効の進行に伴い徐々に小さくなっていく。このことは析出粒子が粗大化するにつれて、個々の粒子のサイズが揃ってくることを意味している。つまり粒子サイズの均一化が生じる。これと同様な現象はNi-Cu-Si合金の $\gamma'$ 析出物の粗大化過程においても観察される。図5(a)(b)にNi-Cu-Si合金の $\gamma'$ 析出粒子の時効に伴う平均サイズの変化およびサイズ分布の標準偏差の変化を示す。図中の■と□はそれぞれ合金組成が異なり、 $\gamma'$ 析出物の体積分率 $f$ が大きい場合と小さい場合に対応している。これより全体的な析出粒子の粗大化挙動はほぼ図2と同じであるが、析出物の体積分率 $f$ が大きい方がより短時間で粒子の均一化が進行しめることがわかる。これは析出粒子の体積分率が高くなり、粒子間の距離が、体積分率が低い場合に比較して相対的に近づいた事により、析出粒子間の弾性相互作用が強く作用したためと理解することが出来る。

このように弾性拘束が強く弾性歪エネルギーが支配的な合金系では、成長速度に

関する $t^{1/3}$ 則および粒子サイズ分布に対するスケール則の両方とも成立せず、LSW理論あるいはその修正理論はほとんど適用出来ない。

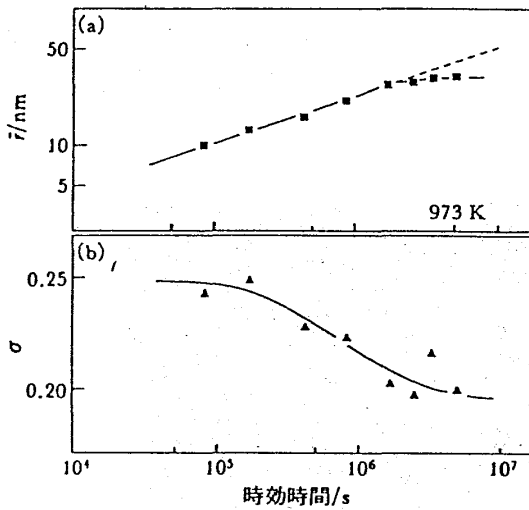


図4 Ni-Mo合金の $Ni_4Mo$ 析出粒子の成長挙動

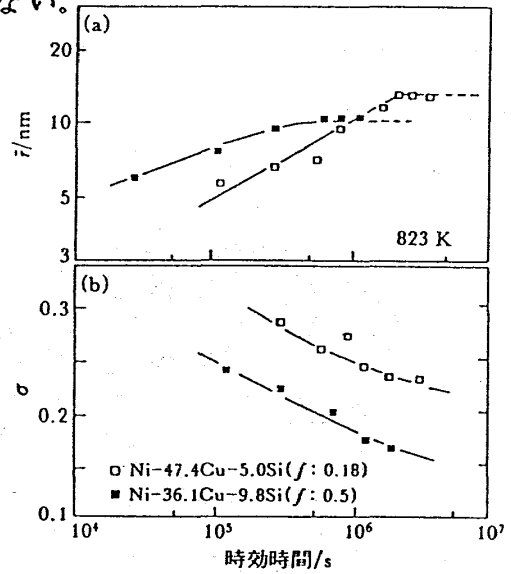


図5 Ni-Cu-Si合金の $\gamma'$ 析出粒子の成長挙動

(ii) 析出粒子の分裂現象<sup>(1)-(3)</sup>

Ni-Al合金やNi-Si合金などの比較的弾性拘束の強い合金を $\gamma'$ 析出物の析出線直下において時効すると析出粒子が拡散によって徐々に分裂していく現象が観察される。図6 (a)(b)はそれぞれNi-Al合金とNi-Si合金の時効組織である。まず(a)Ni-Alでは $\langle 100 \rangle$ 方向へ下駄の歯状に並んだ2枚の $\gamma'$ 析出粒子の組が至るところに観察される。また、(b)Ni-Si合金では8個の $\gamma'$ 析出粒子からなる粒子群が観察される。写真では $\gamma'$ 析出粒子は4個に見えるが実は $\langle 100 \rangle$ 方向に8個並んでいる。これら2枚の板ないし8個の立方体からなる粒子群は1個の立方体状粒子が粗大化する過程で拡散により、徐々に $\{100\}$ 面に沿って分裂することによって形成されたものである。

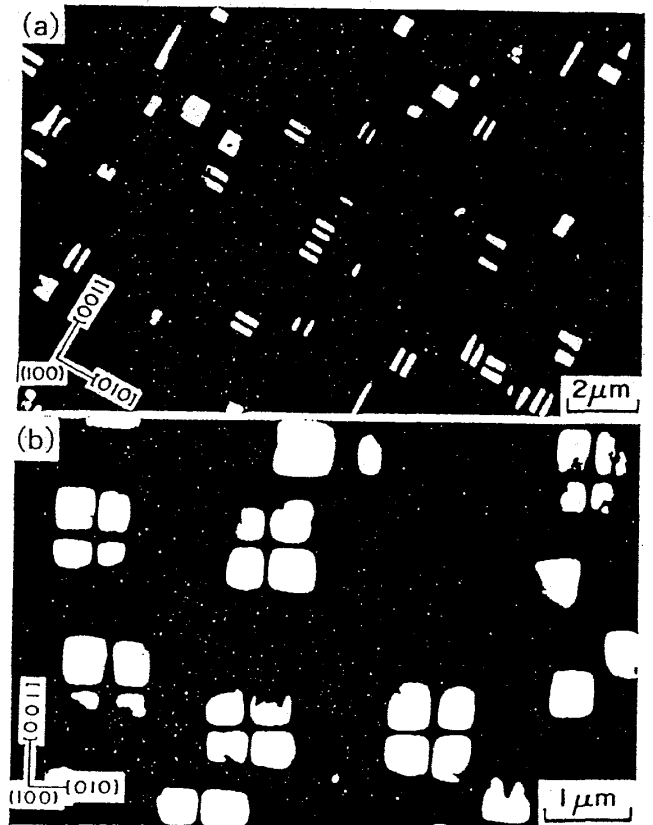


図6  $\gamma'$ 析出粒子の分裂によって形成された組織 (a)Ni-Al, (b)Ni-Si

ところで1個の析出粒子が複数の粒子へ分裂すれば、明らかに粒子の全界面積は増加し、系の持つ界面エネルギーは増大する。したがって従来の粒子成長理論のように成長の駆動力として界面エネルギーの減少のみを考慮するだけでは以上のような析出物の分裂現象は説明できない。しかし界面エネルギー以外に弾性歪エネルギー、特に析出粒子間の弾性相互作用エネルギーを考慮することによって、この分裂現象は矛盾なく説明することが出来る。この点に関する詳細については次章において説明する。

### 3. 析出粒子粗大化に関する組織分岐理論 (Bifurcation Theory) <sup>(9)</sup> <sup>(10)</sup>

時効に伴う析出粒子の粗大化現象は固体内反応であるため当然ながら弾性拘束が生じる。したがって時効組織の安定性を把握するためには、界面エネルギーのみならず弾性歪エネルギーさらには析出粒子間弾性相互作用エネルギーをも考慮しなくてはならない。(本来弾性相互作用エネルギーは弾性歪エネルギーの一部であるが、析出粒子の粗大化現象では弾性相互作用エネルギーが重要な役割を果たしているため、本論文では特にこの項を弾性歪エネルギーと分けて評価する。)

本章では系の有する全自由エネルギー ( $E_{total}$ ) を弾性歪エネルギー ( $E_{str}$ )、弾性相互作用エネルギー ( $E_{int}$ ) および界面エネルギー ( $E_{surf}$ ) の総和として評価し、この全自由エネルギー最小の条件下において時効組織の安定性について考察を行い、析出粒子成長に関する新しい理論として組織分岐理論 (Bifurcation Theory) を提案する。なお個々のエネルギー ( $E_{str}$ ,  $E_{int}$ ,  $E_{surf}$ ) の具体的な評価法については論文 (9) を参照されたい。

#### 1) 組織を規定するパラメータ

まずここでは組織形態を規定するパラメータについて説明する。時効組織内には通常、多数の析出物が存在するため、組織の有する自由エネルギーを正確に評価するには、多体問題として取り扱わなくてはならない。しかしその様な計算を行うには膨大な計算時間が必要であり実質的に不可能である。そこで最も簡単なモデルとして非等方弾性体中に地相と弾性係数の異なる2個の球状析出粒子AとBが距離Lの間隔で存在している場合を考える。A粒子とB粒子の体積をそれぞれ  $V_A$ ,  $V_B$  とし、両粒子の体積の和 ( $V = V_A + V_B$ ) は一定とする。この時A粒子とB粒子の相対的なサイズの変化を表すパラメータRを次式で定義する<sup>(7)</sup>。

$$R = (r_A - r_B) / (r_A + r_B) \quad (1)$$

ここで $r_A$ と $r_B$ はそれぞれA粒子とB粒子の半径を表し、 $R$ の変域は $-1 \leq R \leq 1$ となる。 $R=0$ はA粒子とB粒子が同じサイズの状態を表し、 $R$ が0から1へ増加するに連れてA粒子は大きくかつB粒子は小さくなり、また $R$ が0から-1へ減少するにしたがいA粒子は小さくかつB粒子は大きくなる。そして $R=1$ および-1ではそれぞれA粒子のみおよびB粒子のみが存在する状態となる。

いま、上記の2粒子組織が距離 $L$ で周期的に並んでいる場合を考えると析出物の体積分率 $f$ は次式にて与えられる。

$$f = V / (2L^3) \quad (2)$$

また $V$ はA粒子とB粒子の体積の総和として(3)式にて与えられるので、 $f$ は(4)式で表される。

$$\begin{aligned} V &= (4\pi/3)(r_A^3 + r_B^3) \\ &= 2(4\pi/3)\bar{r}^3 \end{aligned} \quad (3)$$

$$f = \pi / (6d^3) \quad (4)$$

ここで $d$ は粒子の平均直径( $2\bar{r}$ )で規格化した粒子間距離 [ $d = L / (2\bar{r}^3)$ ] である。(4)式より $f$ は $d$ によって一義的に定まり、さらに $f$ と $d^3$ は反比例することがわかる。

## 2) 組織安定性に関する組織分岐図(Bifurcation Diagram)<sup>(9)</sup>

以下、組織分岐理論に基づき実際に組織形態の安定性を計算した例を示す。計算はCu-Co2元系においてfccのCu地相中にfccのCo析出物が分布している場合を想定して行った。まず<100>方向に並んだ一組の球状析出物について、規格化した粒子間距離 $d$ の増加に伴う弾性相互作用エネルギー( $E_{int}$ )の変化を図7に示す。なお縦軸の弾性相互作用エネルギーは析出物1個の有する弾性歪エネルギー( $E_{inc}$ )で規格化されている。図中の複数の曲線はそれぞれ図中に示した $R$ の値を持つ2粒子の場合に対応している。これよりいずれの $R$ 値においても2粒子がわずかに離れて位置しているときに弾性相互作用エネルギーは最小の値を取ることがわかる。さらに、その最小値は $R$ が0、すなわち二つの粒子が同一サイズを有する時に最も小さくなる。

次に2粒子の平均サイズを100nmと固定したときの、パラメータ $R$ に対する両粒子の有する全自由エネルギー変化を図8に示す。図中の3つの曲線はそれぞれ $d=1, 1.1, 1.6$ および2.5の場合に対応している。これより $d$ が大きくなり2粒子が離れているときには、 $R=0$ が最もエネルギー的に不安定であるが、 $d$ が減少し2粒子が近づくとつれて $R=0$ の

付近がくぼみ始め  $d=1.1$  では  $R=0$  の時が最もエネルギー的に安定となる。さらに全自由エネルギー ( $E_{total}$ )、パラメータ ( $R$ ) および 2 粒子間の相対的距離 ( $d$ ) を 3 軸に取り  $R$  および  $d$  に対する全自由エネルギー変化を模式的に表現すると図 9 が得られる。  $d^3$  と  $f$  は反比例するため  $d$  の減少する方向は  $f$  の増加する方向に対応している。図中の破線はエネルギー曲面の尾根の部分を示しており、この尾根によって区別される 2 種類の領域をそれぞれ Region I (領域 I) および Region II (領域 II) (影の部分) と呼ぶことにする。まず、領域 I では  $R=1$  もしくは  $R=-1$  でエネルギー最小となるため、組織は系のエネルギーを減少させるように黒矢印の方向へ変化する。つまり片方の粒子が他方の粒子を吸収して粗大化する。一方、領域 II では  $R=0$  の位置に向かってエネルギーが減少する部分が現れ、白抜ききの矢印の方向へ組織は変化することが出来、析出粒子サイズの均一化が生じ得る。このようなエネルギーの谷が出来理由は、粒子均一化に伴う弾性相互作用エネルギーの減少量が界面エネルギーの増加量を上回ったためである。さらに  $f$  が増加するにつれて、すなわち  $d$  が減少するにしたがい  $R=0$  のエネルギーレベルはますます低下し、ついには  $R=\pm 1$  のエネルギーレベルを下回る程になる。

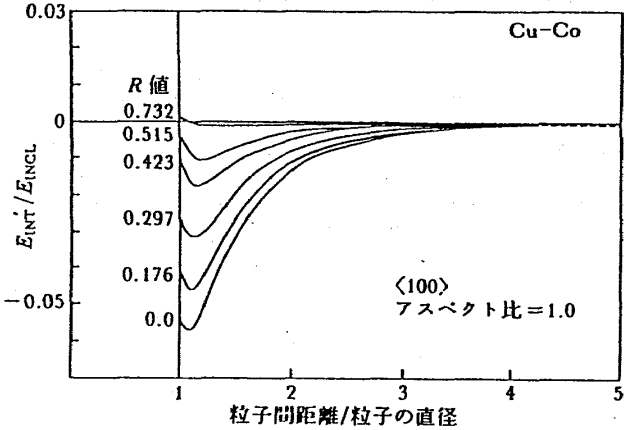


図 7 R を変えた時の弾性相互作用エネルギーの析出粒子間距離依存性

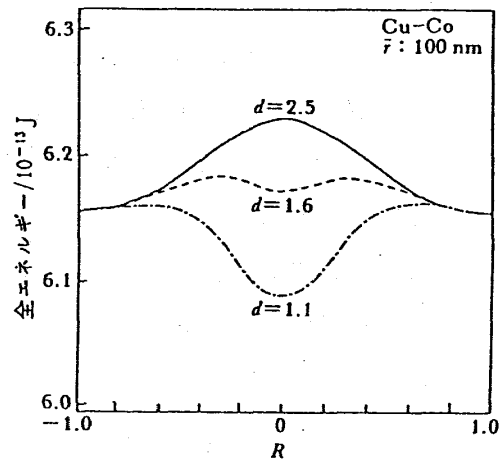


図 8 析出粒子間距離  $d$  を変えた時の 2 体粒子が持つ全自由エネルギーの  $R$  依存性

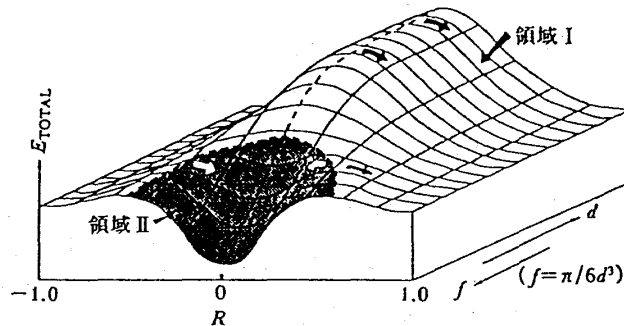


図 9 析出粒子間距離  $d$  または体積分率  $f$ 、および  $R$  が変化するときの全自由エネルギー変化の模式図

図9を上から見た図が析出粒子の安定性に関する分岐図(Bifurcation Diagram)であり、図10(a)(b)(c)に異なる平均粒子サイズ $\bar{r}$ で分岐図を算出した結果を示す。縦軸はパラメータ $R$ 、横軸は規格化された粒子間距離 $d$ である。図中の実線が図9の尾根に対応しており、尾根が枝分かれている3重点をBifurcation Pointと呼ぶ。また図中の矢印はエネルギーの減少する方向を示している。図10(a)(b)(c)はそれぞれ平均粒子サイズ $\bar{r}$ が20(nm), 50(nm)および100(nm)の場合に相当し、 $\bar{r}$ が増加するに連れて領域IIが拡大していくことがわかる。これは析出粒子の粗大化に伴い弾性相互作用エネルギーに対して相対的に界面エネルギーが減少したことによるものである。また $d$ の値が小さくなるに連れて、2粒子の間隔は狭まり図7に示したように弾性相互作用エネルギーはより低下するため領域IIは広がる傾向を示す。

図10は平均粒子サイズ $\bar{r}$ を固定し粒子間距離 $d$ に対する組織安定性を示したものであるが、これに対し $d$ を固定し平均粒子サイズ $\bar{r}$ の増加に伴う組織安定性を分岐図にて表すと図11が得られる。図11は $f=1/2$ , すなわち $d=(\pi/3)^{1/3}$ の場合である。これより析出粒子が粗大化するにつれて領域IIが拡張していくことがわかる。つまり析出粒子サイズの均一化は粒子サイズが大きくなった時効後期に生じやすい。さらに図10と図11を組み合わせて $R, d$ および $\bar{r}$ を3軸に持つ立体図を描くと図12が得られる。図12における領域IIは $\bar{r}$ が大きく、 $d$ が小さく( $f$ が大きく)、 $R$ が0に近い領域に広がっている。この領域は当然ながら弾性相互作用エネルギーが支配的である領域に相当している。弾性相互作用エネルギーの効果は2相間の格子ミスマッチ $\delta$ が大きい程顕著に作用し、したがって領域IIは $\delta$ が大きいほど広がる。先に示した弾性拘束の弱い合金の場合、格子ミスマッ

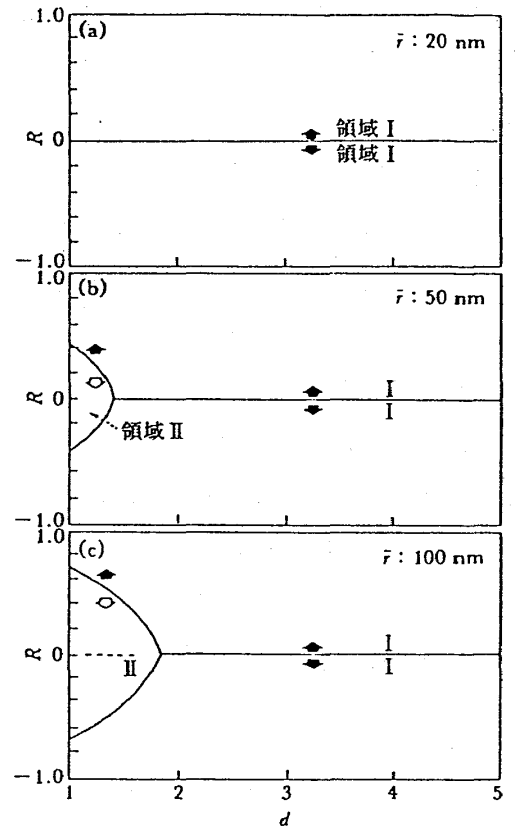


図10 析出粒子間距離 $d$ の変化に関する分岐図

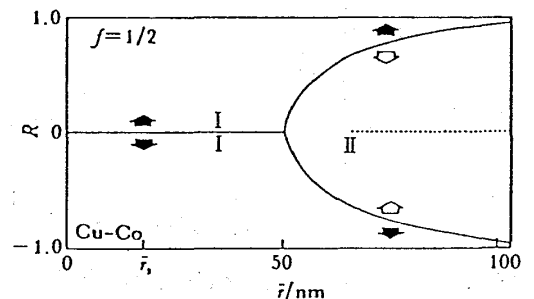


図11 粒子サイズ $\bar{r}$ の変化に関する分岐図

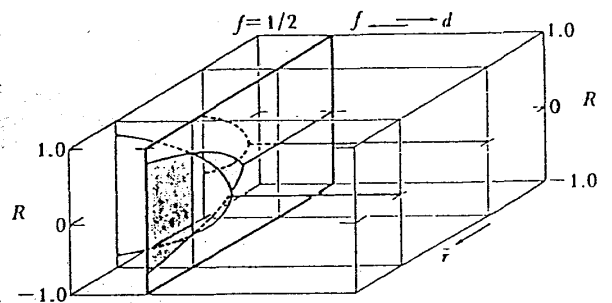


図12 3次元分岐図の模式図



チ $\delta$ の値は小さく、したがって領域IIは狭いため析出粒子はかなり大きくならなければ領域IIに入ることはない。つまり図1のNi-Cr-Al合金の場合、 $\delta$ が極めて小さいため実験で認められた粒子粗大化過程は領域Iにおける粗大化挙動を示していると解釈できる。一方、図3のNi-Mo合金の場合、 $\delta$ が比較的大きいため時効後期において領域IIに入り、析出粒子サイズの均一化が生じ、その結果粒子成長速度が遅滞したと理解する事が出来る。また図6の析出粒子の分裂現象は図11において、既に領域IIの析出粒子サイズ $\bar{r}$ に到達した一個の粒子が $R=1$ (もしくは $-1$ )から $R=0$ へジャンプした場合に相当する。このような現象が生じる必然性は以下のように説明できる。弾性相互作用エネルギーによって系のエネルギーを減少させるには図7に見るように析出粒子をかなり近づける必要がある。しかし図6の析出物の体積分率はかなり小さく析出粒子間距離が大きいため、遠くの析出粒子を原子の拡散によって近くに持って来るためにはかなりの長時間を要する。したがって遠くの粒子を近くまで運んでくるよりも自分自身が分裂した方がより短時間でエネルギーを減少させることが出来る。その結果、析出物の体積分率が小さい場合には析出粒子は自ら分裂し、対を作ることによってエネルギーを減少させていると考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では固体中の析出粒子の粗大化現象を扱い、実験とエネルギー計算により、弾性相互作用エネルギーが組織のパターン形成に重要な役割を果たすことを示した。さらに組織形態の安定性は組織分岐理論(Bifurcation Theory)によって矛盾なく説明されることが示された。この理論が示唆する組織の均一化現象は、実用的にも極めて重要な意義を有している。しかしこの理論はエネルギー論であるため、Kineticsに関する情報はなんら得られない。弾性歪拘束下での粒子成長のKineticsについては最近、川崎ら<sup>(12)</sup>によって精力的に研究されており、弾性相互作用エネルギーが等方弾性論に基づき評価されている等の問題点はあるものの、粒子成長の遅滞化現象が理論的によく再現されている。

固体の相分解によって生じる組織形態はそれが固体反応であるが故に必ず弾性拘束を受ける。さらにこの弾性応力は長範囲力であるため必然的に応力間に相互作用が生じる。本論文において示した析出粒子の特異な粗大化挙動は全て弾性相互作用エネルギーに起因するものであり、固体中のパターン形成を正確に理解するためには空間的な応力の相互作用を正しく評価する必要がある。

#### 参考文献

- (1) T. Miyazaki, H. Imamura and T. Kozakai: Mater. Sci. & Eng., 54(1982), 9.

研究会報告

- (2) M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: *Mater. Sci. & Eng.*, 67(1984), 247.
- (3) M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: *Mater. Sci. & Eng.*, 74(1985), 139.
- (4) M. Doi, T. Miyazaki, S. Inoue and T. Kozakai: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*, Ed. by S. Komura and H. Furukawa, Plenum Press, New York, (1988), 287.
- (5) M. Doi and T. Miyazaki: *Superalloys 1988*, Ed. by S. Reichman et al., The Metall. Soc., Warrendale, (1988), 663.
- (6) 土井 稔, 宮崎 亨: 日本金属学会会報, 28(1989), 467.
- (7) W. C. Johnson and J. W. Cahn: *Acta Metall.*, 32(1984), 1925.
- (8) M. Doi, M. Fukaya and T. Miyazaki: *Philos. Mag. A*, 57(1988), 821.
- (9) T. Miyazaki, K. Seki, M. Doi and T. Kozakai: *Mater. Sci. & Eng.*, 77(1986), 125.
- (10) T. Miyazaki, M. Doi and T. Kozakai: *Solid State Phenomena*, 3/4(1988), 227.
- (11) F. C. Larche: *Solid State Phenomena*, 3/4(1988), 205.
- (12) K. Kawasaki and Y. Enomoto: *Physica A*, 150(1988), 463.
- (13) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: *J. Phys. & Chem. solids*, 19(1961), 35.
- (14) C. Wagner: *Z. Elektrochem.*, 65(1961), 581.
- (15) P. W. Voorhees and M. E. Glicksman: *Acta Metall.*, 32(1984), 2001.
- (16) Y. Enomoto, M. Tokuyama and K. Kawasaki: *Acta Metall.*, 34(1986), 2119.