

OVERVIEW: 合金の相分離過程

東北大学工学部, 金属材料工学科

平野 賢一

まづがき: 合金の相分離現象には共晶, 共析, 析出など種々あるがここで取り扱うのは二元系合金における析出である。高温で単相固溶体の状態を有する合金において溶媒に対する溶質の固溶度が温度の低下とともに減少するような場合にはこの合金を冷却すると第2相の粒子が析出して二相共存状態となる。このような析出現象が起こるためには原子の拡散が必要であるが、一般に金属中の原子の拡散速度は温度降下によって急激に減少するため、高温の単相固溶体を急冷(多くの場合、室温の水の中に焼入れる)することによって高温の状態を低温(例之は室温)まで持ち来し、そのままの状態を保持することができ、このようにして得られる過飽和固溶体を原子の拡散を許すような温度で保持すると析出が起こって二相共存状態になる。このように母相から析出相が分離する過程は合金の実用的性質(例之は強度)に大きな影響を及ぼすため古くから盛んに研究され、金属材料学における最も重要な分野の一つになっている。合金の析出過程は一般には単純ではなく種々の中間状態を経る場合が多い。図1は典型的な例を示したものである。ここでG. P. ゾーンと名付けられているのは溶質原子が母相の格子点に占めるから集合したものであり、その形状も針状、板状、球状のものなど合金によっていろいろあることが知られている。また特定の合金の高温相を特定温度以下まで急冷すると核生成・成長を伴わないで合金固溶体が急激に相分離して溶質濃度の高い部分と低い部分とが交互に並んで微細な縞模様の状態を形成する場合がみられスピノーダル分解と呼ばれている。

スピノーダル分解と核生成・成長による相分解とは対立するものとして古くから取り扱われてきたが、これは両者の差異が極めて大きいと思われるような実験結果が多く示されているためであろう。

拡散方程式による速度論的解析によって両者が同一方程式によって取り扱えることは有名なCahn & Hilliardの最初の論文(1958)においてすでに示されており、その後の理論は両者を統一的に理解しようとする方向にあるようである。

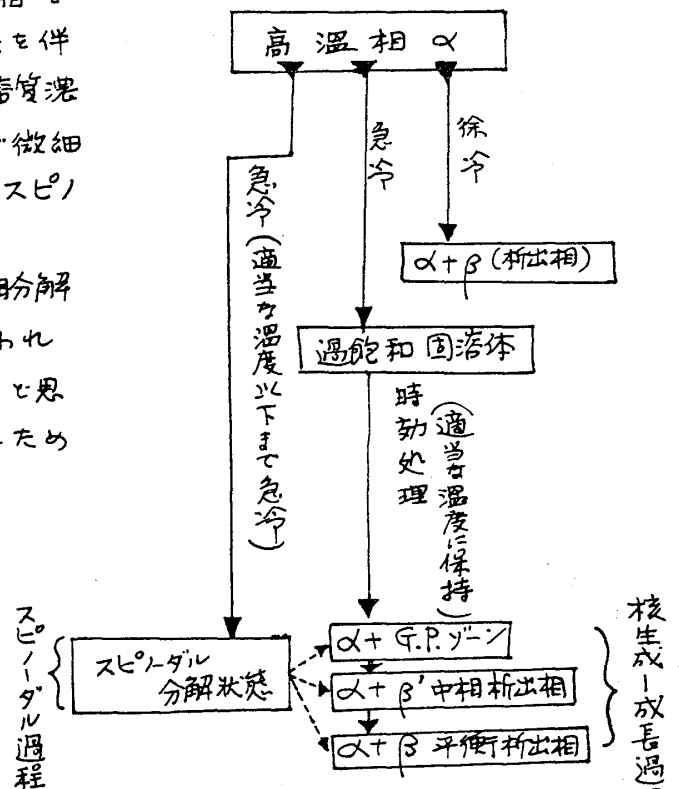


図1 合金の析出過程

合金の相分離理論の発展: 合金の相分離過程を速度論的に取り扱うための拡散方程式として最も重要かつ有用とされているのは Cahn-Hilliard の式と呼ばれているものである。これは相分離を組成変調でおきかえ、組成変調の形成による自由エネルギーの変化に濃度勾配による附加エネルギーを考慮したものである。臨界析出核を規定してその形成による自由エネルギー変化を最小とするようにするとオイラー方程式が与えられるので、それを核の周辺の境界条件に対して解くことにより核の周りの濃度分布が求められるのである。この取り扱いは過飽和固溶体の組成や温度によって古典的核生成による核に類似した濃度プロファイルをもつものと、スピノーダル分解による変調構造に近いような散漫な濃度プロファイルをもつものの両方を導き出すことができるものである。

さらにこのモデルでは濃度勾配附加エネルギー項を有する非線型拡散方程式を導き出すことができる、それより変調構造の濃度波長を求めることができる、スピノーダル分解の取り扱いに成功した最初の理論といえることができる。しかしこの理論では結晶格子の不連続的構造を無視して濃度を位置の連続関数として取り扱っているため原子間隔にくらべて十分に長い波長だけに適用できるという制限がある。このためこの理論は連続体モデルの理論と呼ばれている。

Cahn-Hilliard の連続体モデルの理論の欠点を改良したのが Cook-de Fontaine-Hilliard による離散型モデルの理論 (2) である。この理論ではより精密に変調構造の濃度波長と濃度振幅増幅因子の関係を求めることができスピノーダル分解の実験結果を説明することができるばかりか、濃度波長が極端に小さい場合、例えば 2 原子間隔である場合の変調構造、すなわち規則格子の形成過程をも取り扱うことができる。しかしこの理論によってオイラー方程式による臨界核の濃度プロファイルを求めることは困難である。

このため Aaronson ら (3) は Cook らの離散型モデル理論を濃度勾配エネルギー項に適用し、一方で自由エネルギー変化項 (化学項) に連続体モデルを適用するという混合モデルによって核の周辺の濃度プロファイルを求めたが、結果は Cahn-Hilliard の連続体モデルによるものと殆んど同じである。

上記の理論は何れも数学的困難性のため、大きな仮定のもとに限られた条件に対してのみ適用できるという欠点がある。この問題の解決を拡散方程式のフーリエ表示によって成功できることが Tsujimoto (4) に示され、Miyazaki ら (5) によってさらに発展されているのは注目すべきである。

あとがき: 合金の相分離過程に関する理論的取り扱いにおいて残されている問題は過飽和固溶体中に存在する熱的な濃度のゆらぎの影響をどのように取り入れるか、異相界面の形状や界面偏析の影響をどのように取り扱えばよいか、などであろう。実験的には小角散乱法、電顕格子像法、アトムプローブ・フィールド・イオン顕微鏡など最近の進歩は著しいが、析出の臨界核の存在を実験的に証明した例はまだ無いようである。また G.P. ザーンの生因についてもまだ結論は得られていない。

参考文献

- (1) J.W.Cahn and J.E.Hilliard: J.Chem.Phys., 28 (1958) 258.,
J.W.Cahn and J.E.Hilliard: J.Chem.Phys., 31 (1959) 688.,
J.W.Cahn : Acta Met., 9 (1961) 795.
- (2) H.E.Cook, D. deFontaine and J.E.Hilliard: Acta Met., 17(1969) 765.
- (3) F.K.LeGoues, Y.W.Lee and H.I.Aaronson: Acta Met., 32 (1984).1837.
- (4) T.Tsujimoto: Decomposition of Alloys: the early stages, Ed. by
P.Haasen et al.Pergamon Press 1984, p.33.
- (5) T.Miyazaki, T.Kozakai and M.Doi: ibid.,p.27.