

パルス冷中性子小角散乱による合金相分離初期過程の研究

——特に中心組成の $\text{Fe}_{50}-\text{Cr}_{50}$ について——

東北大・理 古坂道弘、石川義和、 東北大・工 山口貞衛

我々は中心組成 (critical concentraton) の合金 $\text{Fe}_{50}-\text{Cr}_{50}$ による相分離初期過程の測定を行ったが、それは以下のような理由からである。

合金の相分離過程は従来のような冶金学的興味からだけではなく、非平衡現象の一つとして統計力学的観点から見直されつつある。特に相分離後期過程に対しては動的スケーリング則が提唱され、実験的にもそれが確かめられるなど、非常に進歩してきている。しかし、相分離初期過程については十分精度の高い実験が成されているとは言えない状態にある。我々は FeCr , AlZn 合金を用いて初期過程の測定を行い、後期過程とは本質的に異なる事を示した。その測定は図1の白丸で示すように中心組成 (相分離曲線のピークに当たる組成) からはずれた所にある試料を用いて行われた。その結果、初期過程では q が $I(q)$ のピークよりも大きいところで $I(q) \sim q^{-2}$ の依存性を持ち、その時には動的スケーリング則が成立しないことが見いだされた。また q^{-2} の依存性は LBM (Langer, Bar-on and Miller) 理論で説明できることが示された。これに対し、後期過程では動的スケーリング則が成立し、その時には q の大きいところで $I(q) \sim q^{-4}$ 依存性があることが見いだされた。

またスピノーダル線から余り離れない限りはその内側の組成、温度で焼鈍した時と、その外側の組成、温度で焼鈍した時とは図2のa), b) で示すように、定性的にはほぼ同じ形の小角散乱が得られた。これは後で示すように LBM の理論で説明ができる。

そこでスピノーダル線から離れた系、つまり、中心組成のものについてはどのような変化があるか興味が持たれた。たとえば中心組成の場合には Cahn の理論が成立するのではないかという予想もある。

LBM による数値計算の結果 (図3) をみても、中心組成のもの ($x_0 = 0$) とスピノーダル線上のも

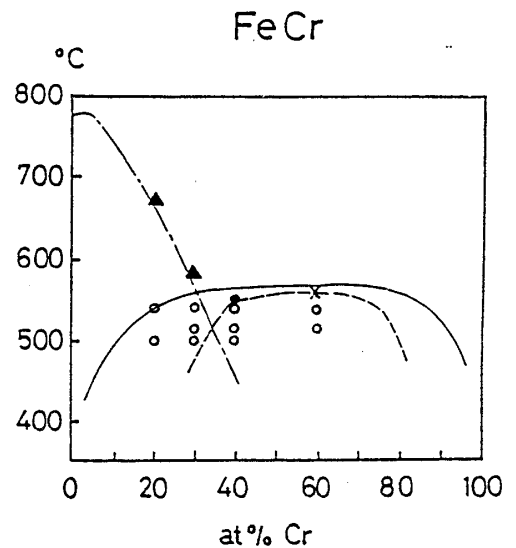


図1(a) FeCr の相図。

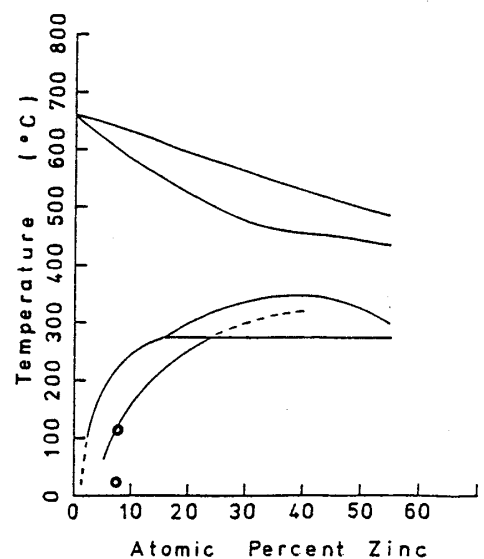


図1(b) AlZn の相図。

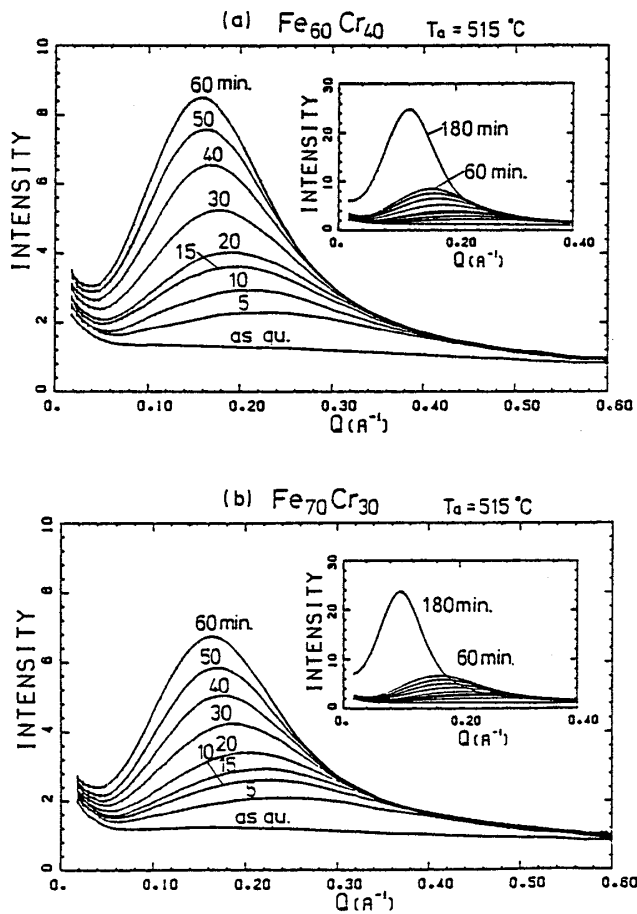


図2 $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{40}$ と $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{30}$ の小角散乱の時間変化。

た、 $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ の合には σ 相が析出してしまいう可能性があると言われていた。しかもこれ以外の合金では弾性歪みが大きく、相分離の初期過程を研究するには向いていないと考えられている。そこで、 $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ の試料では少なくとも相分離初期過程ではシグマ相が析出しないであろうとの予想のもとに測定を行った。試料は99.99%のFeと99.999%のCrからアーク溶解で作成した。測定は高エネルギー研パルス中性子源(KENS)に設置された小角散乱装置(SAN)を用いて行った。SANは一度に測定できる q の範囲が原子炉に設置されたものと比較して広いため、このような非平衡系の測定に向いている。 $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ について515℃で時効した結果を図4に示す。中心

の($x_0 = 1/3$)とでは定性的に異なった様相を示している。

しかしながら合金系で中心組成の相分離を測定するのは非常に困難であり、理論と比較できるデータは殆ど無い状態である。たとえば、 $\text{Al}_{61}\text{Zn}_{39}$ の場合には、通常のいかなる方法をとっても、焼き入れする過程で既に相分離がかなり進行してしまう。我々は $\text{Fe}_{40}\text{Cr}_{60}$ でも実験を行ったが原子の拡散速度が遅いために粒界が成長できず、as quenchedの状態から強い小角散乱が出てしまい、定量的な測定ができなかった。ま

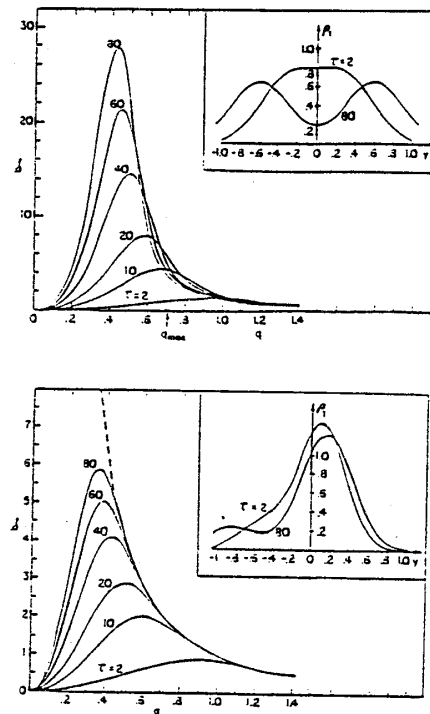


図3 LBMの計算の結果
上：中心組成のもの、下：スピノーダル線の直上。

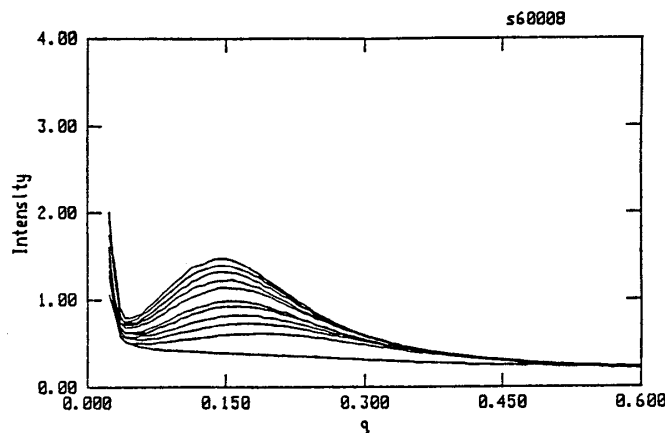


図4 Fe₅₀-Cr₅₀の小角散乱の時間変化。

515℃での時効。5分～100分。

組成をはずれているFe₇₀-Cr₃₀やFe₆₀-Cr₄₀と定性的には同じであることが分かる。相分離の速度はFe₇₀-Cr₃₀と比較して数倍遅い。また、 q の大きさを1.2分の1にし、強度を適当に合わせるようなスケーリングをして、比較してみるとほぼFe₆₀-Cr₄₀等の結果と非常に良く一致することから散乱関数の形までほぼ同じであることが明らかになった。

このような結果は、推定の段階ではあるがLBMの理論で

一応以下のように説明をつけることが可能であるように思われる。LBMの理論によれば運動方程式は

$$\frac{\partial S(q,t)}{\partial t} = -2MKq^2 \cdot [(q^2 + A/K) \cdot S(q,t) + k_B T] \quad (1)$$

となる。 M は移動度、 K は傾斜エネルギー係数、 k_B はボルツマン定数である。ここで A は自由エネルギー f の組成 c_0 に対する微分を使って、

$$A(t) = \frac{\partial^2 f}{\partial c_0^2} + \frac{\partial^3 f}{\partial c_0^3} S_3(q,t) + \frac{\partial^4 f}{\partial c_0^4} S_4(q,t) + \dots \quad (2)$$

と表される。 S_n は2点間の高次の相関関数である。この式の最初の項だけをとれば線形になり、Cookの式になる。さらに(1)式の熱的ゆらぎを表す $k_B T$ を除くといわゆるCahnの理論に帰着する。

さて、スピノーダル線の近傍では $f'' \sim 0$ であり、(2)式の第一項は無視でき、非常に早い段階から3次以上の項が主たる項になって来る。3次以上の項の組成変化はスピノーダル線の近くではそれほど大きくはないと考えられるので、両者が、似た振舞いをして不思議はない。

中心組成の場合には、一見LBMの理論と食い違っているように見えるが、次のように考えることにより、説明できるのではないかと考えている。LBMは粗視化された自由エネルギーを平均場近似にもとずいてスケーリングしており、次のように表し

ている。

$$f(X) = \frac{k_B T}{a^3} f_0 \phi\left(\frac{X}{X_s}\right) \quad (4)$$

ここで X はスケールされた組成で、中心組成 c_{sym} を使って、

$$X = c - c_{sym} \quad (5)$$

と表される。 X_s は自由エネルギーが極小を取る組成、 a は粗視化の長さである。 ϕ は無次元化された自由エネルギーで、

$$\phi(0) = \phi'(0) = 0 \quad (6)$$

$$\phi''(0) = -1 \quad (7)$$

を満たす関数である。ここで問題になるのは f_0 という規格のための定数である。 f_0 が大きい場合には自由エネルギーのポテンシャルが深くなった事に対応し、熱的エネルギー $k_B T$ は相対的にあまり重要でなくなる。これに対して f_0 が小さい場合には自由エネルギーのポテンシャルが浅くなったことに対応し、より熱的ゆらぎが重要になる。そして、この場合には散乱関数 $S(q, t)$ は熱的ゆらぎに支配され、組成依存性は小さくなると考えられる。

$FeCr$ の場合には $AlZn$ に比較して f_0 は1桁以上小さく、1.5程度であろうとの報告がある。またスピノーダル線の形をみても中心組成付近で組成依存性のあまりない平らな形をしているので、 f_0 が小さいと考えられる。したがって、 $FeCr$ の場合には熱的ゆらぎが支配的であるため、 $S(q, t)$ の組成依存性が小さくなっているものと考えられる。また LBM は図3では $f_0 = 5.8$ で計算しており、 $FeCr$ の場合にはこの数分の一であろうと思われるので、この推測はそれほど間違っていないと考えられる。

$AlZn$ の場合には、 $FeCr$ よりも早い時期に動的スケールリングを満たすようになるのも、 $AlZn$ の方が f_0 が大きく、したがって "driving force" が大きいこととして理解できる。今後は f_0 が大きい物質で中心組成で測定できる物質を探し $FeCr$ とどう違うかを比較する必要があると思われる。