

Fe-Si合金の準安定な規則－不規則転移点付近における相分離過程

九大・総理工： 松村 晶

1. 緒言

Siを10～20 at%含むFe-Si合金は、bcc($Im\bar{3}m$)を基本格子として第1隣接原子間で規則化したB2(CsCl型; $Pm\bar{3}m$)と、さらに第2隣接原子間まで規則化した DO_3 (Fe_3Si ; $Fm\bar{3}m$)の2種類の規則格子を形成する。このときB2は DO_3 の高温相であり、本合金は温度変化に伴って DO_3 -B2間の規則－不規則相転移を行う。図1にFe-Si系の状態図¹⁾を示す。Si組成が14 at%より高いところではB2- DO_3 転移が2次の相転移であるため、これらの相領域が1本の線で区切られている。一方、Si組成が低くなると(B2+ DO_3)の2相領域が出現しており、両相間の転移は1次転移へと変化している。したがって、単相状態にある合金をこの2相領域に保持すると、規則化が相分離を伴って進行し、保存量である濃度と非保存量である規則度が互いに相関をもちながら空間的に変動する挙動が見られる。このような過程はModel-Cとして分類されている²⁾。我々は³⁾以前、Fe-13.8at%Si合金の2相領域内で生ずるB2→(B2+ DO_3)相分離過程を透過電子顕微鏡観察により調べ、約950 Kより低い温度域では合金全体がB2から一旦 DO_3 に規則化した後に相分離が開始すること、さらに950K付近では相分離の途中に細かな規則度変動が見られることを明らかにした。

この結果は、図1中に破線で描いているように、(B2+ DO_3)2相領域内に準安定なB2- DO_3 転移線 T_0 が存在していることを示している。 T_0 付近では規則化の速度式における線形項が消失し、規則度と濃度が非線形項のみでカップリングするため、2相領域の中央付近のスピノーダル領域とは相分離挙動が大きく異なるものと期待される。特に細かな規則度変動と濃度変動の相関に興味をもたれる。そこで、Fe-13.8at%Si合金の T_0 付近930～955 Kの温度範囲におけるB2→(B2+ DO_3)相分離過程

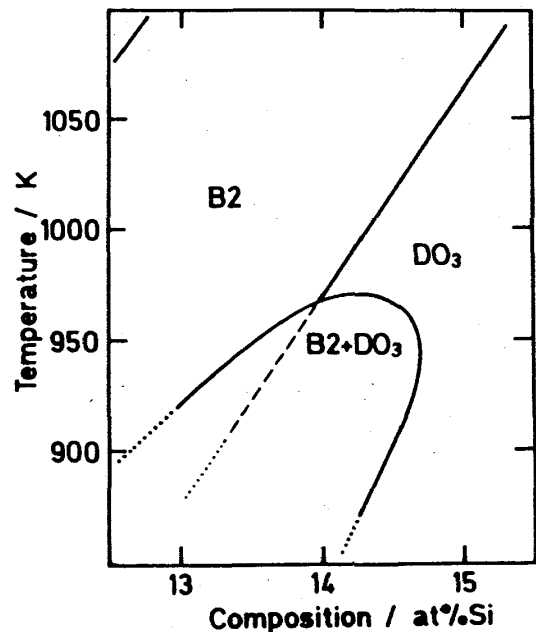


図1：Fe-Si合金の平衡状態図

について、より詳しい実験的検討を行った。本報告ではその結果を述べるとともに、規則度 S と濃度 X の2つの秩序変数の相関を考慮したTDGL方程式⁴⁾を用いて相分離過程の計算機シミュレーションを行った結果についても紹介する。尚、本研究は沖憲典教授と大学院生(現:長崎大歯)の田中康弘氏との共同研究である。

2. 電子顕微鏡観察

Fe-13.8 at%Si合金の3 mm ϕ ディスクを石英管に真空封入し、B2領域である1073 Kで均質・単相化した後、(B2+D0₃)2相領域内である930~958 Kの所定の温度に直接焼き入れてその温度に保持した。電子顕微鏡観察は磁区観察用対物レンズ・ポールピースを装着したJEM-200CX(九大超高压電子顕微鏡室)を用い、加速電圧200 kVで行った。このとき、試料は(011)面方位とし、同じ領域について111ならびに222反射を用いた暗視野像観察を行った。111反射はD0₃相特有の規則格子反射であり、第2隣接原子間の規則度の空間変動に関する情報を与える。一方、222反射は第1隣接原子間の規則化によるものであり、B2, D0₃両相から出現する。しかし、相分離が進行した場合にはB2相の方がD0₃相よりSi組成が低くなり、それに伴って第1隣接原子間の規則度も低下するため、222暗視野像では主に組成変動に対応したコントラストが観察される。

B2単相状態にあったFe-13.8 at%Si合金を950 Kで焼鈍した場合の構造変化を図2に示す。30 s 焼鈍した試料の111暗視野像(a)には全面に微細なコントラストが現れており、第2隣接原子間のD0₃型規則度が細かく変動している様子が観察される。一方、222暗視野像(a')には明確なコントラストは見られず、濃度はほとんど変動していない。(a)では明確な規則ドメイン構造は現れていないが、この温度より20 K 低い930 Kで同じ時間焼鈍した試料には、細かな規則度変動に加えてD0₃相の逆位相境界が観察され、試料のほぼ全域でD0₃規則化が進行していた。したがって、図2の焼鈍温度である950 K付近に、B2-D0₃の準安定転移点 T_0 が存在しているものと考えられる。このようなD0₃型規則度の微細な揺らぎはこの温度域(930~960 K)に特有のものであり、焼鈍温度が T_0 に近く、その転移が2相領域内でも単相領域と同じように2次転移としての性格を持っているために、臨界点揺らぎが発生したのと考えられる。90 s 焼鈍すると規則度揺らぎが少し粗くなっているが、222暗視野像には明確な構造は見られない。しかし、さらに焼鈍して300 s 経過すると、222暗視野像(c')に粗いコントラストが現れ、(c)の111暗視野像にも細かな揺らぎのほかに、長い周期(約100 nm)の規則度変調が $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って出現

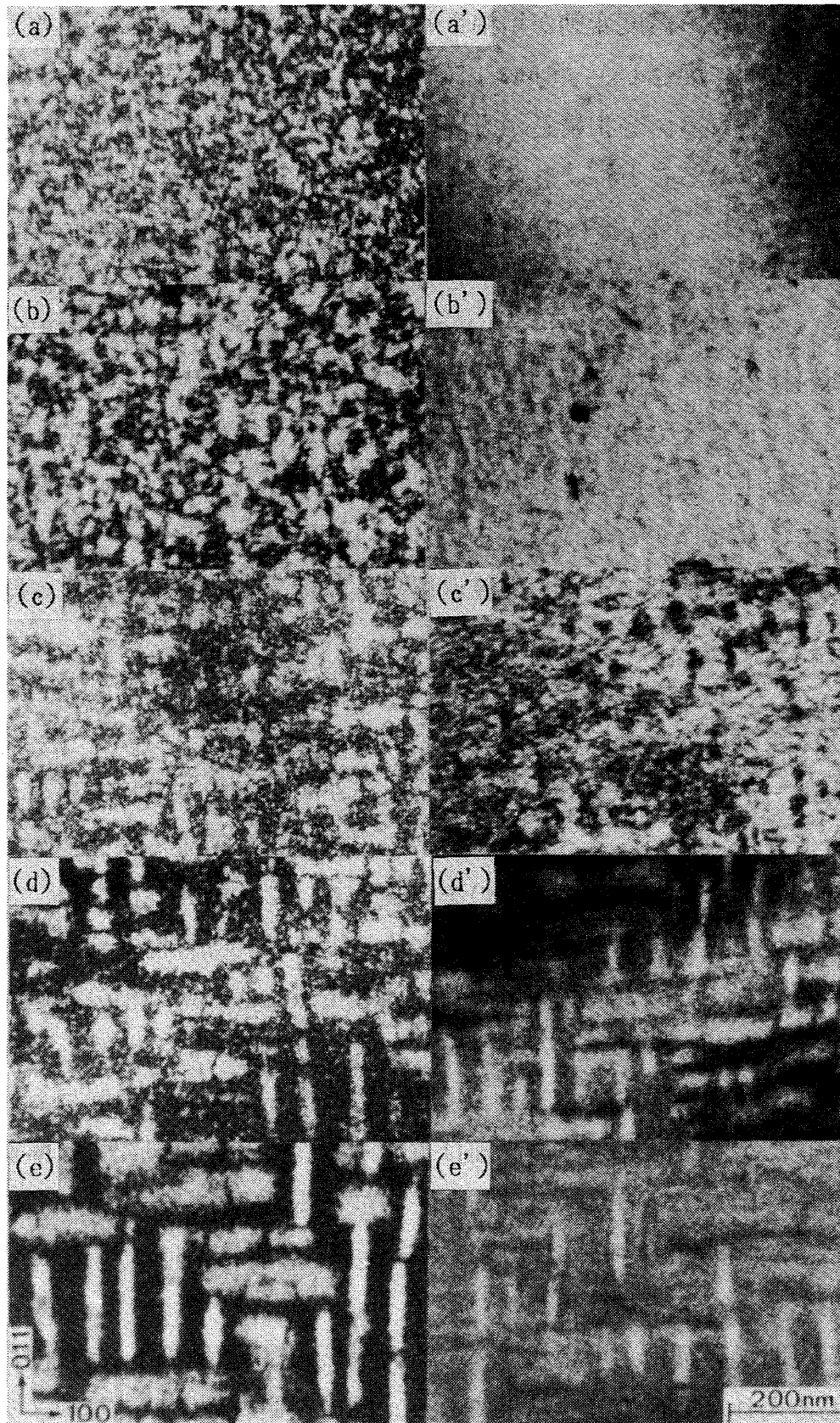


図2 : 950 Kで焼鈍したFe-13.8 at%Si合金の111 (左列) ならびに222 (右列) 暗視野像
(a, a') 30, (b, b') 90, (c, c') 300, (d, d') 600, (e, e') 1800 s.

している。この時期から濃度変動が増幅され、相分離が進行するものと考えられる。その後2相構造が急速に発達し、 $\langle 100 \rangle$ 方向に沿った板状の DO_3 相が形成される様子が(d, d'), (e, e')に観察される。2相構造が方向性をもつのは、弾性的な性質に異方性があり、両相の格子定数が異なることにより発生する格子歪が等方的でないためである⁵⁾。(d), (e)の写真をよく見ると、B2母相や DO_3 ゾーン中で規則度が約10 nm周期で揺らいでおり、また両相の境界は必ずしも明瞭でないことがわかる。またこの間に、組織はほとんど粗大化していないのが特徴的である。以上のように、 T_0 付近の相分離過程では単相間の規則-不規則転移の場合と同様に規則度の臨界点揺らぎが発生し、その影響は後期段階で2相構造が発達した後でも見ることができる。しかも相分離は、原子スケールの小さな低温相の核が発生・成長するのではなく、100 nm程度のかかなり長い周期の規則度・濃度変調の発達により進行するようである。このような T_0 付近での挙動の特徴をより明確にするために、TDGL模型による相分離過程の計算機シミュレーションの結果を以下に述べる。

3. 2つの秩序変数を考慮した相分離過程の計算機シミュレーション

2次の規則-不規則転移をもち、臨界3重点から規則相と不規則相の2相領域が出現する2元合金 $A_{(1-x)/2}B_{(1+x)/2}$ を考え、系の状態を記述する秩序変数として局所的な濃度 $X(r, t)$ と局所的な規則度 $S(r, t)$ を定義する。ここで X は保存量、 S は非保存量である。 X と S が相関を持ちながら時間発展する場合のTDGL方程式は、江口ら⁴⁾によって定式化されている。この方程式を用いた臨界3重点をもつ系の相分離過程の計算機シミュレーションは幾つかの研究グループ⁶⁻⁸⁾により既に行われており、本研究でもそれらの既研究とほぼ同様な手法で、 X と S に関するパターンの時間発展について計算機実験を行った。したがって計算方法の詳細は省略する。但し、本研究では準安定な臨界点付近での挙動に着目しているため、熱的ノイズによる散逸揺動項を常に考慮して計算を進めた。また、弾性歪エネルギーは考慮しておらず、計算結果にはFe-Si合金で見られたような方向性をもつパターンは現れない。

図3は不規則(高温相)単相状態にある合金を、2相領域の T_0 より内側のスピノーダル領域に焼き入れた場合の計算結果である。図の左側の数字は計算のステップ数(時刻)を示し、それぞれの時刻における X , S , S^2 のパターンを左から並べている。ここで、 X のパターンは溶質原子濃度が高いところがより白く、 S ならびに S^2 のパターン

はそれらの値が大きくなるにつれて明るくなるようにプロットしている。すなわち、 S のパターンでは規則ドメインが規則化の位相により黒($S < 0$)もしくは白($S > 0$)で描かれ、不規則相($S = 0$)は灰色となっている。一方、 S^2 のパターンでは電子顕微鏡の111暗視野像と同じように、規則ドメインは明るく、不規則相は暗く観察される。100ステップでは X , S のどちらの秩序変数においても明確なパターンは見られないが、500ステップ経過すると規則化が進行して規則ドメインが現れ始めている。しかし、このとき組成はほとんど均質である。2000ステップ経過するとはっきりとした規則ドメイン構造

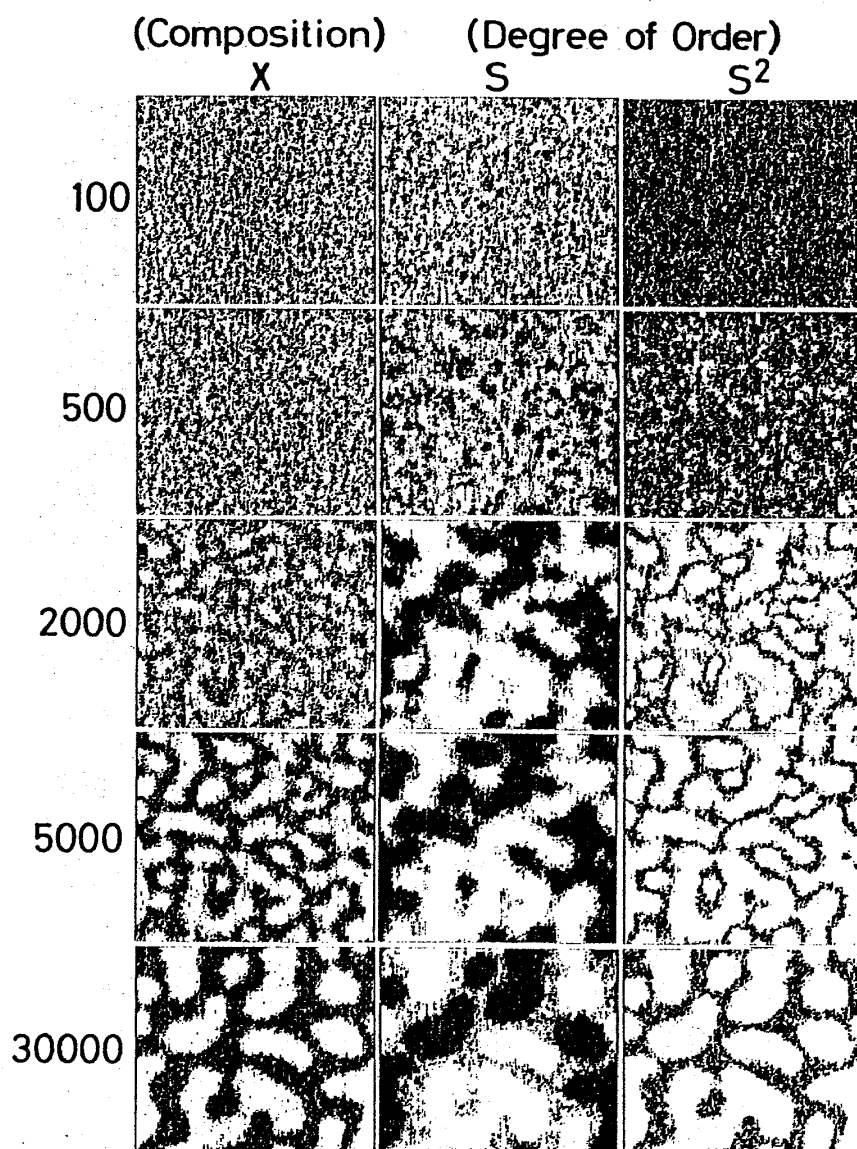


図3：スピノーダル領域での相分離過程のシミュレーション。左よりそれぞれのステップにおける X （濃度）， S （規則度）， S^2 のパターン。

が出現しており、 S^2 のパターンで逆位相境界が黒いコントラストとして観察されている。このとき、 X のパターンには粗い黒白の濃淡が現れており、濃度が揺らぎ始めていることがわかる。5000ステップでは X のパターンもはっきりとした界面を持つ2相構造を呈しており、3つのパターンを比較すると、規則ドメインの逆位相境界に沿って溶媒原子が集まり(溶質原子濃度が低下し)、そこに不規則相が形成されているのがわかる。5000ならびに30000ステップでの S^2 のパターンは、Fe-Al合金で観察された実際の電顕像⁹⁾と良く似ている。このように、不規則状態にあった合金を T_0 より内側のスピノーダル

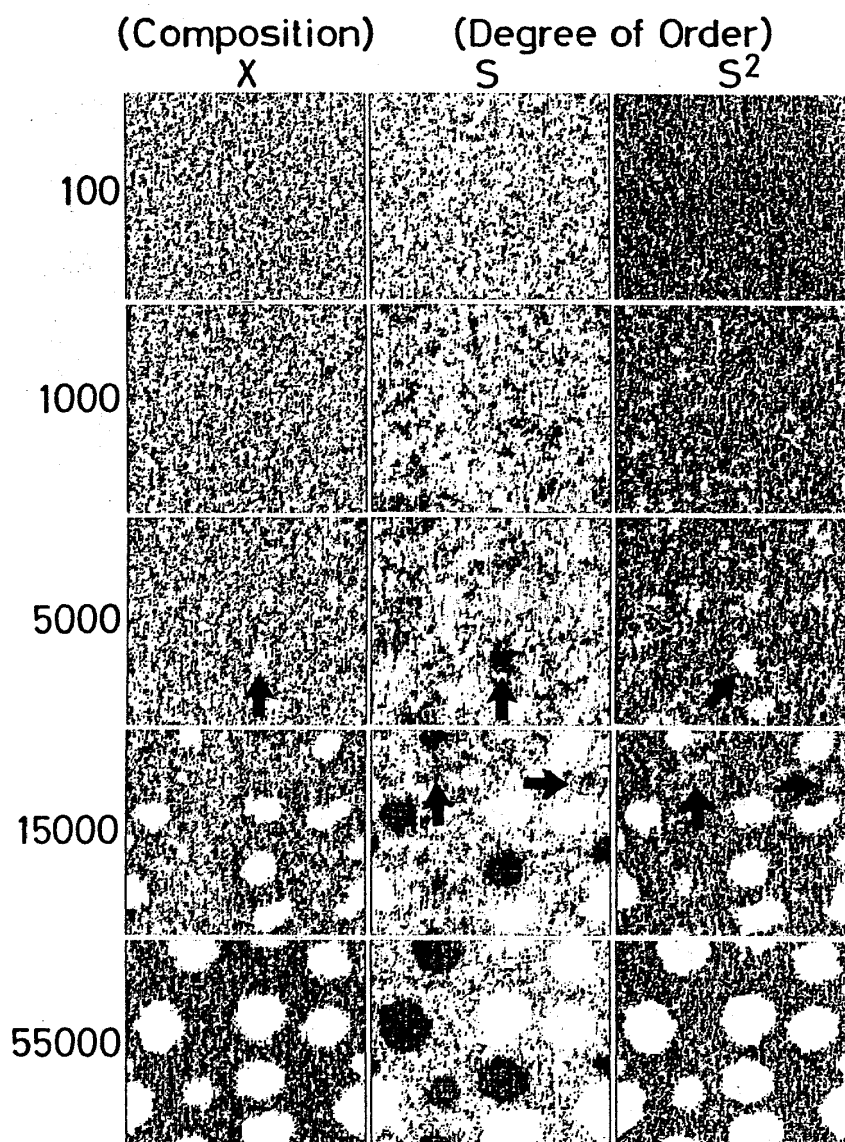


図4：準安定な臨界点での相分離過程のシミュレーション

領域に焼き入れると、まず規則化が合金全体で進行して規則ドメイン構造が出現する。その後、濃度変動が発生して主に逆位相境界に沿って溶質原子が枯渇することにより、そこに不規則相が再び形成される。このような過程は実験で既に確かめられている^{3) 9)}。

T₀での相分離過程の計算結果を図4に示す。1000ステップまでは不定型の規則度揺らぎが現れているだけで、明確な相変化は見られない。5000ステップまでのSおよびS²のパターンを比較すると、焼鈍とともに規則度揺らぎが徐々に粗くなっており、図2の実験で見られた挙動が再現されている。5000ステップのパターンを見ると、矢印で示した規則化領域で溶質原子濃度が高くなっており、規則度と濃度変動のカップリングが局所的に生じているのがわかる。しかし、はっきりした相境界はできていない。15000ステップ経過すると、規則相のドロプレットが出現しており、2相構造が形成されている。しかし、この時刻でも母相には、矢印で示したような規則度揺らぎが現れており、実験結果と良い対応が得られている。Xのパターンと比較すると、これらの母相中の規則度変動は濃度変動を伴っていないことがわかる。以上のように簡単なTDGLモデルにより、定性的であるがFe-Si合金の準安定な臨界点付近で見られた挙動をほぼ再現することができた。そこで、これら2つの計算過程でのXとSの対相関について以下に検討する。

図5は図3, 4の過程におけるXとSの対相関関数G_X, G_Sの経時変化である。スピノーダル領域：(a)では、焼き入れ後まず規則化が進行するために、Sの相関距離が伸びている。2000ステップでのG_S曲線をみると、零点付近での曲率が上に凸となっており、はっきりした規則ドメインが形成されていることを示している。さらに15~30セルの距離範囲でプラトー領域が見られるのが特徴的である。一方、この時刻でのG_X曲線には枯渇帯が現れており、濃度変動が発生していることを表している。しかし、零点付近の曲率は下に凸であり、Xのパターンに明確な界面をもつ構造は現れておらず、規則相と不規則相の2相構造はまだできていないものと考えられる。図3と比較すると、この時期には主に逆位相境界に沿って溶媒原子が集まりつつあり、そのためにG_S曲線にプラトー領域がみられたものと考えられる。5000ステップ以降では、はっきりと2相構造が形成されたことにより、G_X曲線も零点付近で上に凸の曲率をもっている。5000ステップのG_X, G_S両曲線を比較すると、Xの相関距離はSのほぼ半分となっている。これは不規則相が主に逆位相境界上に形成されたためであり、不規則状態からのスピノーダル分解は、規則度変動に伴い第2高調波成分の濃度変動が誘発されることで進行するとした、線形理論による予測⁴⁾が妥当であることを示している。一方、図5(b)のT₀。

での相関関数を見ると、5000ステップまではGX, GSとも零点付近の曲率が下に凸であり、この時刻まではっきりとした界面をもつ相構造は形成されていないことがわかる。この間、濃度の相関関数はほとんど変化していないのに対し、規則度の相関距離は著しく増加しており、臨界点挙動の特徴が明瞭に現れている。その後、5000と15000ステップの間で規則相のドロプレットが形成されることにより、GX, GS曲線が大きく変化している。特に濃度の相関距離がこの時間に急速に増加しているのが特徴的であり、実験

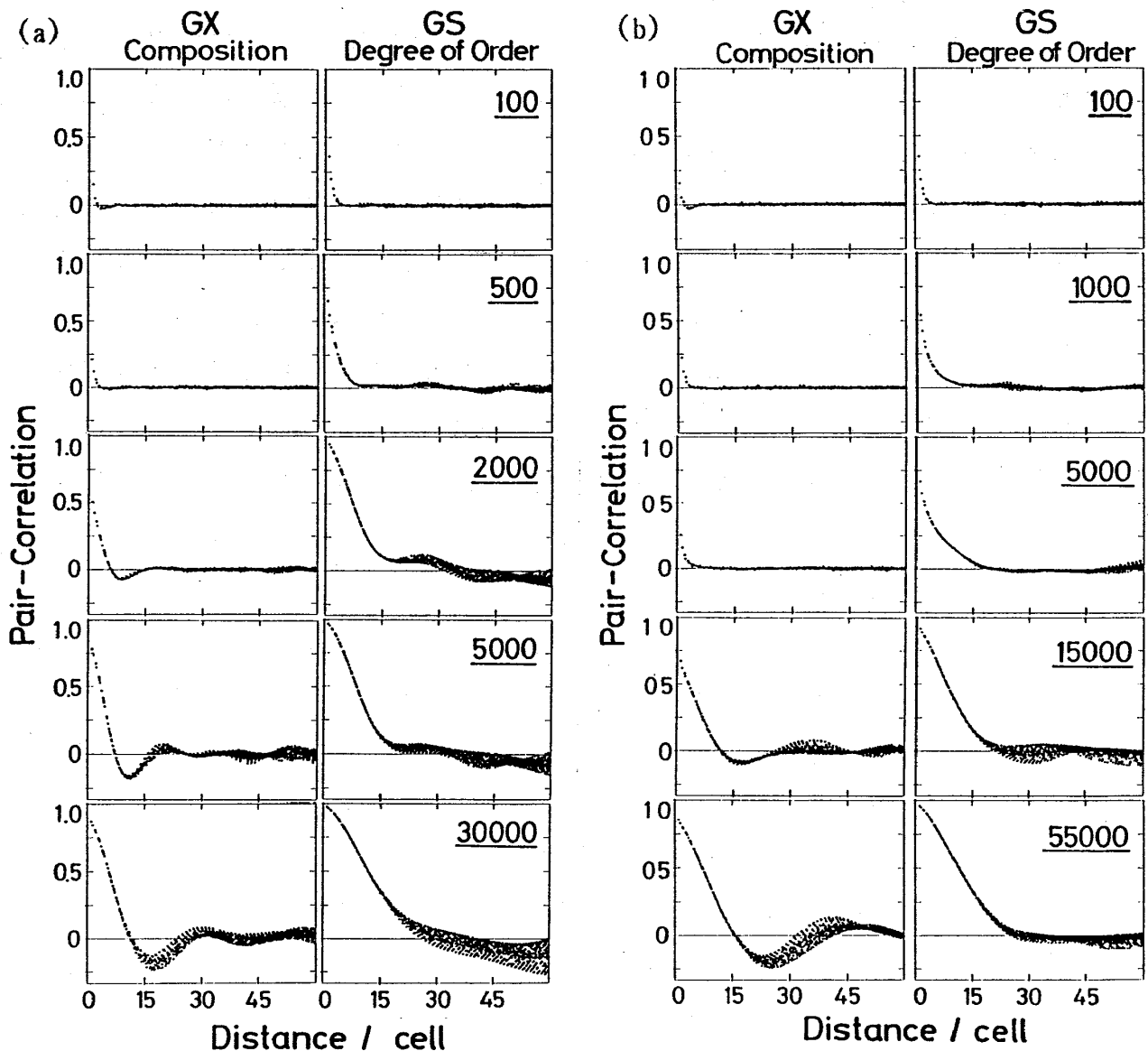


図5：図3, 4のシミュレーションパターンにおける濃度と規則度の対相関関数GX（左列）、GS（右列）。図3：(a), 図4：(b)

で見られたように、規則度変動に加えてかなり長い距離にわたる濃度変動が励起されることによって、ドロプレットが形成されたことを示している。スピノーダル領域の場合と比べて、このときのX, Sの相関距離にはそれほど顕著な差は見られない。

4. まとめ

本研究では、実験と計算機シミュレーションにより、2元系規則合金の準安定な規則-不規則転移点付近での相分離過程の特徴について検討を行った。その結果、2相領域内でも臨界点特有の細かな規則度揺動が現れ、その影響は2相構造が形成された後にも見られることが明らかとなった。また、相分離はこのような規則度変動に加えて、長い周期の濃度変動が発生することにより進行することが示された。今後、計算結果のさらに詳しい解析を行う予定である。最後に、本研究の共同研究者である沖憲典教授と田中康弘氏に感謝の意を表します。

参考文献：

- 1) P.R.Swann, L.Granäs, B.Lehtinen: Metal Sci., 9(1975), 90.
- 2) P.C.Hohenberg, B.I.Halperin: Rev. Mod. Phys., 49(1977), 435.
- 3) S.Matsumura, H.Oyama, K.Oki: "Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter", (eds. S.Komura, H.Furukawa), Plenum (1988), p.315.
: Mater. Trans. JIM, (1989) submitted.
- 4) T.Eguchi, K.Oki, S.Matsumura: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 21(1984), 589.
- 5) H.Yamauchi, D. de Fontaine: Acta Metall., 27(1979), 763.
- 6) T.Ohta, K.Kawasaki, A.Sato, Y.Enomoto: Phys. Lett. A, 126(1987), 93.
- 7) T.Eguchi, H.Ninomiya: "Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter",
(eds. S.Komura, H.Furukawa), Plenum (1988), p. 151.
- 8) A.Chakrabarti, J.B.Collins, J.D.Gunton: Phys. Rev. B, 38(1988), 6894.
- 9) K.Oki, S.Matsumura, T.Eguchi: Phase Transitions, 10(1987), 257.