

相分離における格子歪みの影響

名工大工 土井 稔

§ 1. はじめに

よく知られているように、過飽和固溶体は相分離を起こして2相共存の状態になることができる。この相分離によって得られる微細な組織，すなわち2相の共存状態は，例えば析出強化型合金の組織のように，その合金の実用材料としての価値を大きく左右するものであると同時に，マイクロメカニックスの分野の研究対象に適したものである。ところで，こういった2相合金が材料学的に有用な性質をもつのは，2相が整合状態を保って共存している時，つまり第2相粒子の格子面と母相の格子面とがその境界で完全に1対1に対応づけられている状態の時がほとんどである。この場合，両相の格子定数の差すなわちミスフィット ε がほぼ0の時には簡単に1対1の対応がつけられるが， ε が大きくなった場合は図1-aのように，1対1に結び付けようとする時，第2相粒子の周辺が歪んでしまう。すなわち，この領域に整合歪みが生じ弾性エネルギーが蓄えられることになる。一方非整合の場合には図1-bのように両相の格子は結び付いていないので，弾性エネルギーという点では， $\varepsilon \sim 0$ の場合とほぼ同等に扱うことができる。

本報告では，相分離あるいは相分離により得られた2相組織に対して，第2相粒子の周りに存在する弾性エネルギーが及ぼす影響について述べる。

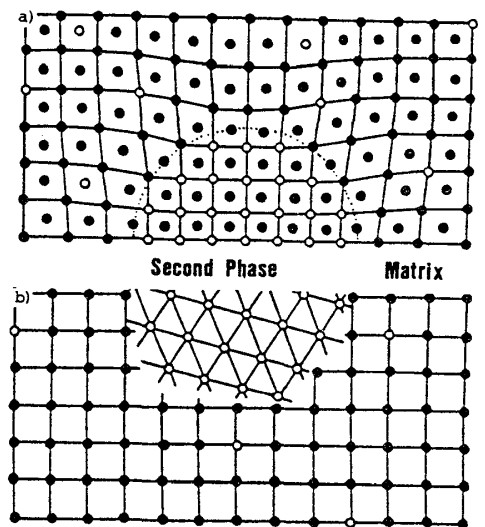


図1. 整合(a)および非整合(b)状態の原子配列の模式図。

§ 2. 相分離に対する弾性エネルギーの影響の重要性

あらゆる現象は，その系のもつ自由エネルギーが減少する方向へと進行する。このことを相分離について示すと次のようになる。いま，2つの成分からなる合金系(2元系)を考え，図2の細線で示すw型をした自由エネルギーの組成依存性をもつ固溶体が α と β の2相に分離する場合を考えると， C_x の組成をもつ固溶体はXで示すエネルギーをもつことになるが，この状態は不安定で， C_A と C_B の組成をもつ α と β (エネルギーは各々 G_A, G_B)に分離することによって，エネルギー曲線の共通接線AB(図の一点鎖線)上の点*までエネルギーが低下することになる。この場合，相分離後のエネルギー G_T は式(1)で表わされる。

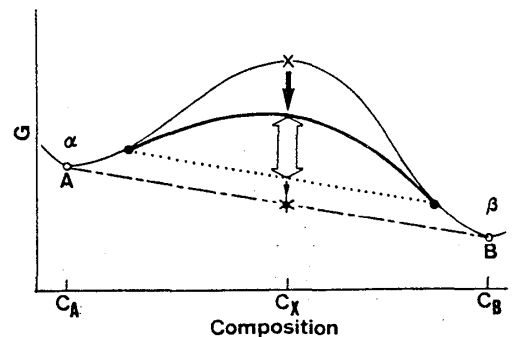


図2. 相分離時のエネルギー変化。

$$G_T = [G_A(C_B - C_x) + G_B(C_x - C_A)] / (C_B - C_A)$$

(1)

以上のような考え方は実は、 $\alpha \cdot \beta$ 両相が非整合の場合など弾性エネルギーを考えずに
すむ時にのみあてはまるのであって、整合な系の相分離を考える場合には、これまで考え
られてきたエネルギーのほかに "coherency energy" を考慮しなければならないとするのが
Williams¹⁾ の提案である。彼の考え方に従えば、整合な系の相分離が起きた後のエネルギ
ーには式(2)で示されるように E_{A+B} が加わる。

$$G_T = [G_A(C_B - C_X) + G_B(C_X - C_A)] / (C_B - C_A) + E_{A+B} \quad (2)$$

従って、エネルギー曲線は図2の太線で示すように上に凸になり、整合な系の相分離によ
るエネルギーの減少は図の太い矢印で示すものになる (Williamsによれば、白又きの矢印
の分が弾性エネルギーで、非整合化により細い矢印の分だけさらに低下するとしている)。

このようなWilliamsの提案をうけて、Cahnらは "coherent equilibrium (整合相平衡)" に
ついて検討を加えている²⁾。彼らは、2元合金の固溶体単結晶が、組成の均質な α と β と
いう整合な2相に分離する場合に、式(3)で示すエネルギーが最小となる時が、整合な相
平衡状態が達成された時であるという考え方を基本として考察を進めた。

$$F = zF_A + (1-z)F_B + F_E \quad (3)$$

ここで、 z は α 相のモル分率、 F_E は整合性に基づくモルあたりの弾性エネルギーで、 F_E は
式(4)で表わされるように $\alpha \cdot \beta$ 両相のミスフィット ε の2乗に比例している (ν はポアソ
ン比、 V はモル体積、 E はヤング率)。

$$F_E = z(1-z)VE\varepsilon^2 / (1-\nu) \quad (4)$$

また、 F_A と F_B は各々 $\alpha \cdot \beta$ 両相のモルあたりの自由エネルギー (組成についての2次関数)
で、さらに式(3)では、界面エネルギーの寄与は無視できるとしている。Cahnらは、各種
の条件の下で式(3)に基づくエネルギー最小の状態を求め、どのような時には2相共存の
状態になり、どのような時には1相状態になるのかを、合金組成を表わすパラメータ w と
弾性エネルギーがどの程度効いているかを表わすパラメータ A (ε^2 の関数で正または0) を
用いて、"field diagram" と呼ぶ図にまとめている。

ところで、相平衡を論ずる場合に常に念頭におかねばならないのは相律である。成分の
数が c 、平衡している相の数が p の時、その系は $f = c + 2 - p$ で表わされる自由度 f を持つとい
うのが相律の教えるところで、これを今問題としている常温・常圧のもとで2相分離した2
元合金にあてはめると $f = 0$ となる。すなわち、 α と β の組成 x と y は体積分率 z すなわち合金
組成 w に依存せず一定となるはずである。ところが、Cahnらが得た結果によれば、 x と y は
各々 $x = 1 - Aw / (4 - A)$ 、 $y = -1 - Aw / (4 - A)$ のように、 w に依存して変化してしまうことになる。
このことは、整合な系の相分離の場合には相律はもはや何の意味ももたないという重要な
ことがらを示唆していると同時に、今迄扱ってきた状態図 (相図) のもつ真の意味について
改めて考え直す必要があるとの問題を提起している。このような結論をCahnらが導き出し
たのは、ミスフィットに基づく弾性エネルギーの寄与を考慮したからに他ならない。

§ 3. 弾性エネルギーが主役を演ずる現象の例

最近になって、析出組織の形成や安定性に対する弾性エネルギーの影響の重要性を示す
実験結果が相次いで出されている。各種のNi基合金中の γ' 析出組織はその好例で³⁻⁶⁾、

各粒子がもつ整合歪み場が重なることによって生じる弾性相互作用の効果を考慮せずして、それら組織を正しく理解することは到底不可能である。なかでも、 γ' 粒子の分裂はその典型的な現象である。図3は、 γ' 析出線直下で時効したNi-12at.%Al合金の透過電子顕微鏡(TEM)写真で、 $\langle 100 \rangle$ 方向に並んだ2枚の γ' 板が下駄の歯状に対をなして点在している。このような γ' 板の対ができたのは、1個の立方体状 γ' 粒子が成長する過程で $\{100\}$ 面の1つに沿って2枚の板に分裂したためである。さらに、1個の粒子が8個の小粒子に分裂することも観察している。

この分裂という現象は、マイクロメカニクスに基づくエネルギー計算を分裂前後について行うことによって、理論的に説明することができる。一般に、析出粒子のエネルギーは式(5)で表わされる。

$$E_{TOTAL} = E_{STR} + E_{SURF} + E_{INT} \quad (5)$$

ここで、第1項はミスフィットに起因する弾性歪みエネルギー、第2項は界面エネルギーである。また、第3項は弾性相互作用エネルギーで、 γ' 粒子が $\langle 100 \rangle$ 方向に隣接した時に負の値をとる。詳細は他の論文³⁻⁵⁾に譲るとして、8個に分裂する場合について得られた結果を示すと図4になる。ここで、横軸は粒子のサイズ、縦軸は分裂前のエネルギー $E^{(1)}$ で規格化したエネルギーである。粒子が小さい時には1個で存在する方が安定であるが、成長するにつれて $E^{(8)} < E^{(1)}$ となり、8個に分裂した方がエネルギー的に安定となることがこの図より分かる。また、1個の粒子が2枚の板に分裂する場合も同様にして理論的に示すことができる。

ここで示した $E^{(1)} \rightarrow E^{(8)}$ という弾性エネルギーの減少に効いているのが弾性相互作用である。従来の考え方に従えば、粒子個々の形を評価する場合 E_{INT} は考慮しないので、分裂に伴う界面増加の

ため E_{SURF} 従って E_{TOTAL} も増えてしまい(図4の $A \rightarrow A''$)分裂は起きないはずである。ところが実際には、個々の形に対しても E_{INT} が大きく寄与しており、粒子が成長するにつれて、分裂時の界面増加によるエネルギーの増加量($A'' - A$)よりも、分裂後の小粒子間に働く弾性相互作用によるエネルギーの低下量が上回るため、 E_{TOTAL} は分裂によって $A \rightarrow A'$ のように低下する。すなわち、 γ' 粒子はエネルギーを下げるために分裂し、安定形状をとることになる。ここで主役を演じている弾性相互作用は、単に分裂という現象のみならず、様々な γ' 相の析出組織の形成に関わっている。

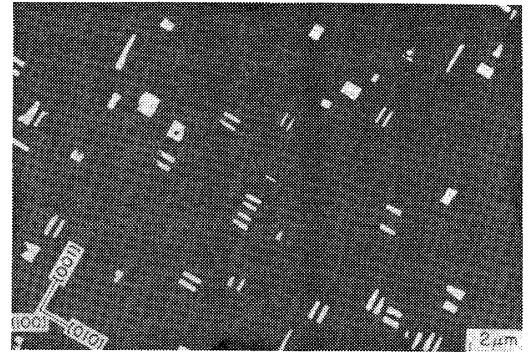


図3. 分裂により生じた下駄の歯状 γ' 析出物を示す電顕写真(Ni-Al).

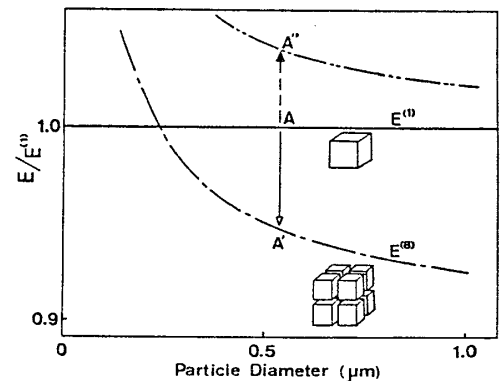


図4. 分裂前と後における γ' 粒子のもつ弾性エネルギーの比較.

4. おわりに

以上みてきたように、格子歪みに起因する弾性エネルギーが相分離に対して与える影響には極めて大きいものがあり、さらに、相分離により形成された組織の安定性に対しても弾性エネルギーは著しい効果をもっている。今後、相分離に対する格子歪みの重要性を認識させる様々な現象が次々と見出されてくる可能性が強く、この方面の知識がさらに深まってゆくものと思われる。

文 献

- 1) R. O. Williams: *Calphad* **8** (1984) 1.
- 2) J. W. Cahn and F. Larché: *Acta Metall.* **32** (1984) 1951.
- 3) T. Miyazaki, H. Imamura and T. Kozakai: *Mater. Sci. & Eng.* **54** (1982) 9.
- 4) M. Doi and T. Miyazaki: *Superalloys 1984*, ed. M. Gell et al. (The Metall. Soc. AIME, Warrendale, PA, 1984) p. 543.
- 5) M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: *Mater. Sci. & Eng.* **67** (1984) 247.
- 6) M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: *Mater. Sci. & Eng.* **74** (1985) 139.