

# 球以外の形状を持つ第二相粒子の粗大化成長

渡 邊 千 尋<sup>1)</sup> 門 前 亮 一<sup>2)</sup>

## 1. はじめに

母相からの第二相粒子は、核形成を経て、溶質原子濃度がほぼ平衡濃度に達するまで成長し、その後、小さな粒子が消滅する一方、大きな粒子はますます成長を続ける。このように、全体として粒子が粗大化する現象を粗大化成長またはオストワルド成長という。粗大化成長は、(i) 母相が平衡濃度近くになっている、(ii) 析出粒子の総体積がほぼ一定となっているという条件下で生じる、系の総界面エネルギーの減少を駆動力とする第二相の成長である。粗大化成長は、析出強化型合金の高温下での機械的性質や、再結晶を支配する因子となるため、多くの合金系で研究が行われてきた。

粗大化成長理論には、二元系合金における LSW 理論と<sup>(1)(2)</sup>、三元系合金における KV 理論が<sup>(3)</sup>、代表的なものとして挙げられる。これらの理論については、次節で詳しく説明する。現在までに、多くの合金系で実験的得られた粗大化データへ LSW 理論や KV 理論を適用し、母相/第二相間の界面エネルギーや溶質原子の拡散係数が見積もられている。LSW 理論、KV 理論共に、孤立球状第二相粒子を想定しているために、現実の材料へ適用する場合には、第二相の体積分率や粒子形状を考慮する必要が生じる。体積分率については、希薄合金の場合には大きな問題にならないが、例えば Ni 基超合金などのように第二相の体積分率が大きい場合には補正が必要であり、多くの研究者によって粗大化理論への体積分率補正が提案されている<sup>(4)-(7)</sup>。その一方で、第二相の形状が球以外となる合金系はかなり多いにも関わらず、これまでに粒子形状についてはほとんど考察されていない。例えば、Speich と Oriani は LSW 理論を棒状粒子へ適用するための拡張を行っているが、粒子の平均サイズの時間依存性のみが取り扱われており、母相中の溶質濃度の時間依存性は

求められていない<sup>(8)</sup>。

最近、筆者らは、第二相の体積分率と母相との整合性の粗大化成長速度への影響<sup>(9)-(16)</sup>、球以外の形状を持つ第二相粒子の粗大化成長に関する研究<sup>(12)(15)(17)-(19)</sup>を行ってきた。その中でも本稿では、第二相が球以外の形状を持つ場合の粗大化成長について紹介する。

## 2. 粗大化成長理論

第二相粒子の粗大化成長速度を取り扱った理論は、Lifshitz と Slyozov<sup>(1)</sup>と、Wagner<sup>(2)</sup>によって初めて提唱され、3人の頭文字を取って LSW 理論と呼ばれている。LSW 理論では、二元系合金中の球状孤立粒子(第二相粒子の体積分率が無視できるほど小さい)を仮定し、次式のように、粒子の平均半径  $\bar{r}$  が時効時間  $t$  の 1/3 乗に比例して増加する事を示した。

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = K(t - t_0). \quad (1)$$

この時、 $\bar{r}_0$  と  $t_0$  は粗大化成長開始時の平均粒子半径および時効時間である。比例定数  $K$  は成長速度定数と呼ばれ、式(2)で表される。

$$K = \frac{8DV_m^2 C_e \gamma}{9RT}. \quad (2)$$

ここで、 $D$  は母相中の溶質の拡散係数、 $V_m$  は第二相粒子のモル体積、 $C_e$  は溶質原子の固溶限、 $\gamma$  は母相と粒子の間の界面エネルギー、 $R$  は気体常数、 $T$  は時効温度である。さらに、LSW 理論は Ardell によって拡張され<sup>(20)</sup>、式(3)のように母相中の溶質濃度  $C$  が時効時間の  $-1/3$  乗に従って減少することが示された。

$$C - C_e = (kt)^{-1/3}. \quad (3)$$

ここで  $k$  は式(4)のように表される速度パラメータである。

$$k = \frac{D}{9V_m} \left( \frac{RT}{\gamma C_e} \right)^2. \quad (4)$$

\* 金沢大学 1) 准教授, 2) 教授; 理工研究域(〒920-1192 金沢市角間町)

Coarsening of Precipitated Particles with Non-spherical Shape; Chihiro Watanabe and Ryoichi Monzen (College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa)

Keywords: coarsening, Lifshitz-Slyozov-Wagner theory, Keuhmann-Voorhees theory, sphere, cuboid, octahedron, rod-shape

2013年5月9日受理[doi:10.2320/materia.52.475]

第二相粒子サイズと溶質濃度の時間変化および、固溶限を実験的に求める事が出来れば、式(1)~(4)を用いて、界面エネルギーと溶質の拡散係数をそれぞれ独立に求めることができる。

近年、3元系合金中の第二相粒子の粗大化成長理論が Kuehmann と Voorhees (KV) によって発表された<sup>(3)</sup>。この KV 理論では、第二相粒子への溶質原子の分配挙動や、第二相を構成する原子の拡散速度が粗大化速度に大きく影響することが示されている。KV 理論においても、LSW 理論と同様に、第二相粒子サイズは時効時間の 1/3 乗に比例し成長する事が求められているが、成長速度定数  $K$  は大きく異なり、以下のように表される。

$$K = \frac{8\gamma V_m}{9A} \quad (5)$$

$A$  は式(6)のように書ける。

$$A = \frac{\Delta C_2}{D_2} (\Delta C_2 G_{22}'' + \Delta C_3 G_{23}'' ) + \frac{\Delta C_3}{D_3} (\Delta C_2 G_{23}'' + \Delta C_3 G_{33}'' ) \quad (6)$$

ここで、添え字の 1 は母相原子を意味し、2 と 3 はそれぞれ第二相粒子を構成する原子を表す。  $\Delta C_i$  は  $\Delta C_i = C_i^P - C_i^M$  ( $i = 2$  または 3) と定義され、  $C_i^P$  と  $C_i^M$  は  $i$  原子のそれぞれ、母相/第二相界面近傍における、第二相中の濃度と母相中の濃度である。  $D_i$  は  $i$  原子の母相中での拡散係数、  $G_{pq}''$  は  $p$  と  $q$  を 2 または 3 とし、  $p$  原子濃度と  $q$  原子濃度の変化による母相の自由エネルギー変化を  $p$  濃度と  $q$  濃度で二回偏微分したものであり、

$$G_{pq}'' = \frac{\partial G}{\partial C_p^M \partial C_q^M} \quad (7)$$

と書ける。ここで  $G$  は母相のギブス自由エネルギーである。さらに、母相中の溶質濃度についても、やはり LSW 理論と同様に、  $t^{-1/3}$  乗に比例して減少し、

$$C_i^M - C_{i,e}^M = k_i t^{-1/3} \quad (8)$$

と表される。ここで  $C_{i,e}^M$  ( $i = 2$  または 3) は  $i$  原子の固溶限であり、速度パラメータ  $k_i$  は、

$$k_i = \frac{(3\gamma V_m)^{2/3} A^{1/3} \Delta C_i}{\Delta C_2 (\Delta C_2 G_{22}'' + \Delta C_3 G_{23}'' ) + \Delta C_3 (\Delta C_2 G_{23}'' + \Delta C_3 G_{33}'' )} \quad (9)$$

である。式(5)~(8)を用いれば、実験的に求めた粗大化データより LSW 理論と同様に、  $\gamma$  を独立に求めることができる。一方で、溶質原子の拡散係数については、式(5)、(6)、(9)より、

$$\frac{k_2}{\Delta C_2} = \frac{k_3}{\Delta C_3} \quad (10)$$

なる関係が成立するために、それぞれを独立に算出することは出来ない。ただし、時効温度  $T$  における溶質原子の拡散係数の差が非常に大きな場合には近似的に求めることが可能である。例えば、  $D_2 \gg D_3$  のような場合では、  $D_2$  は以下のように表される。

$$D_2 \approx \frac{9K^{2/3} \Delta C_2}{4k_2 [\Delta C_2 (\Delta C_2 G_{22}'' + \Delta C_3 G_{23}'' ) + \Delta C_3 (\Delta C_2 G_{23}'' + \Delta C_3 G_{33}'' )]} \quad (11)$$

### 3. 球、立方体、八面体形状を持つ粒子の粗大化成長

母相中に析出した第二相粒子が、その成長に従って、形状を変えるケースは数多くある。代表的な例を挙げると、Ni 基超合金中の  $Ni_3Al$  金属間化合物は時効初期には球であるが、成長に伴ってその形状が立方体状へと変化することがよく知られている<sup>(21)</sup>。また、球-立方体という析出粒子の形状変化は Cu-Co 合金<sup>(12)(14)</sup>、Cu-Co-Cr 合金<sup>(22)(23)</sup>、Al-Sc 系合金など<sup>(9)(13)(18)(24)(25)</sup>、多くの合金系で報告されている。

#### (1) KV 理論の拡張

筆者らは、球以外の形状を持つ第二相粒子適用できるように、KV 理論の拡張を行った。詳細は文献を参照いただき<sup>(17)</sup>、ここでは拡張に関してのポイントを示す。母相中に析出した第二相粒子は 3 次的に点対称な形状を持つこととし、またウルフの定理に従ってその形状が決定されると仮定する<sup>(26)</sup>。3 次的に点対称な形状を持つ粒子上のある微小表面要素の単位法線ベクトルを  $\mathbf{n}$  とし、  $\mathbf{l}(\mathbf{n})$  は対称中心からその表面要素までのベクトル、その界面エネルギーを  $\gamma(\mathbf{n})$  と表す。この時、ウルフの定理より、  $\gamma(\mathbf{n})$  の大きさは、  $\mathbf{l}(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{n}$  で求められる  $\lambda(\mathbf{n})$  に比例する。本稿では今後  $\lambda(\mathbf{n})$  を粒子サイズとして取り扱う。特定の  $\lambda_0 (= \lambda(\mathbf{n}_0))$  に対する界面エネルギーを  $\gamma_0 (= \gamma(\mathbf{n}_0))$  とすると、3 次的に点対称な形状を持つ粒子に対して、一般化された Gibbs-Thompson の式は以下のように書かれる<sup>(27)</sup>。

$$\mu_m(\lambda_0) - \mu_m(\infty) = \frac{2\gamma_0}{\lambda_0} V_m = \frac{2\gamma(\mathbf{n})}{\lambda(\mathbf{n})} V_m \quad (12)$$

ここで、  $\mu_m(\lambda_0)$  は  $\lambda_0$  の距離の曲面と平衡する母相の、また  $\mu_m(\infty)$  は  $\lambda \rightarrow \infty$ 、すなわち平面と平衡する母相の化学ポテンシャルである。

粒子の表面積  $S$  と体積  $V$  は  $\lambda_0$  を用いて、それぞれ  $S = \eta \lambda_0^2$ 、  $V = \omega \lambda_0^3$  と書ける。ここで、  $\eta$  と  $\omega$  は粒子の形状によって決まる定数であり、例えば球の場合では  $\eta = 4\pi$ 、  $\omega = 4\pi/3$  となる。以上を用いて、KV 理論の導出と同様の取り扱いを行えば、3 次的に点対称な形状を持つ粒子へ適用可能な KV 理論が得られ、粒子サイズの時効時間依存性は、

$$\bar{\lambda}(\mathbf{n})^3 = Kt \quad (13)$$

$$K = \left( \frac{\eta}{3\omega} \right) \frac{8\gamma(\mathbf{n}) V_m}{9A} \quad (14)$$

と表される。ここで  $\bar{\lambda}(\mathbf{n})$  は粒子の平均サイズである。また、溶質濃度の時効時間による変化は、KV 理論と同じく式(8)で表され、速度パラメータは式(15)のように示される。

$$k_i = \left( \frac{3\omega}{\eta} \right)^{1/3} \times \frac{(3\gamma V_m)^{2/3} A^{1/3} \Delta C_i}{\Delta C_2 (\Delta C_2 G_{22}'' + \Delta C_3 G_{23}'' ) + \Delta C_3 (\Delta C_2 G_{23}'' + \Delta C_3 G_{33}'' )} \quad (15)$$

ここで、成長速度定数  $K$  と速度パラメータ  $k_i$  を KV 理論のそれらと比較すると、形状因子の  $\eta$  と  $\omega$  に関する項が追加されていることが分かる。当然、粒子形状が球の場合 ( $\eta =$

$4\pi$ ,  $\omega = 4\pi/3$ には, 式(5)と式(14), 式(9)と式(15)は一致する.

## (2) Cu-Co, Cu-Co-Fe, Cu-Fe 合金中の析出粒子の粗大化成長

1~4 mass%程度の Co や Fe を含む Cu-Co, Cu-Fe 合金を溶体化処理後に適切な条件で時効すると, fcc 構造を持つ Co 粒子や Fe 粒子が析出する<sup>(28)(29)</sup>. また, Co と Fe と同時に添加した Cu-Co-Fe 合金では, fcc 構造を持つ Co-Fe 固溶体粒子が析出する. この時, 固溶体粒子の Co と Fe の原子比は, 合金へ添加した Co / Fe 比とほぼ一致する<sup>(15)(30)(31)</sup>. 筆者らは, Co と Fe の合計濃度をおよそ 2 mass% と固定した上で, Co/Fe 比を変化させた 5 種類の合金 (Cu-2 wt% (2.15 at%) Co<sup>(14)</sup>, Cu-1.47 mass% Co (1.58 at%) Co-0.56 wt% (0.64 at%) Fe<sup>(15)</sup>, Cu-1.01 mass% (1.09 at%) Co-1.04 (1.16 at%) mass% Fe<sup>(17)</sup>, Cu-0.63 mass% (0.68 at%) Co-1.33 (1.52 at%) mass% Fe<sup>(17)</sup>, Cu-1.7 mass% (1.93 at%) Fe<sup>(32)</sup>) を作製し, 第二相粒子の粗大化成長を調査した. この節では今後, 合金組成は at% で表し, さらに at% の表記は省略する.

図 1 に, Cu-1.58Co-0.64Fe 合金 (Co : Fe  $\approx$  7 : 3) 中に形成した Co-Fe 粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 明視野像を示す. 時効初期の小さな Co-Fe 粒子 (半径  $\sim$  20 nm) は, ほぼ球状となっているが, 図 1(b) に示すように, 成長に伴って {001} 面に平行な界面を持つ立方体形状へ, その形状が変化する. さらに成長し, およそ 40 nm 以上となると, {111} 面を晶癖面とする八面体形状を取るようになる. このような球-立方体-八面体という形状変化は, Cu-2.15Co 合金でも観察された. しかし, Fe 比の高い, Cu-1.09Co-1.16Fe 合金 (Co : Fe  $\approx$  5 : 5), Cu-0.68Co-1.52Fe 合金 (Co : Fe  $\approx$  3 : 7) および, Cu-1.93Fe 合金では, 球から立方体への変化は見られるものの, 八面体への遷移は観察されない. 図 1 に示したような, 第二相粒子の TEM 像より, 粒子サイズを測定し, 時効時間に対して両対数プロットした一例を図 2 に示す. この時, 粒子サイズは形状が球の場合は半径, 立方体形状の場合は中心から {001} 晶癖面までの距離, 八面体の場合は {111} 晶癖面までの距離とした. また, 立方体, 八面体形状の粒子については, 同体積の球 (等価球) の半径も求めた. 図 2 から, 何れの形状においても, 粒子サイズと時効時間  $t$  の間には直線関係が成立し, その傾きが  $1/3$  となっていることが分かる. すなわち, 粒子の成長は  $t^{1/3}$  乗則に従っている. また, 等価球のデータに注目すると, 粒子形状が変化しても, 球のデータの延長線上に乗っており, 同一直線で整理することができる. これについては後ほど考察する. 図 3 は, 式(13)に従って, 粒子サイズの 3 乗を時効時間に対してプロットした一例である. 時効のごく初期を除いて, 何れのデータも直線で整理することができ, その傾きから球状粒子の成長速度定数  $K_s$ , 立方体形状, および八面体形状の  $K_{001}$ ,  $K_{111}$  がそれぞれ求まる.

時効に伴う比抵抗変化と, Cu 母相への Co と Fe の固溶による比抵抗への寄与を用いて<sup>(33)</sup>, 母相中の Co と Fe の濃度

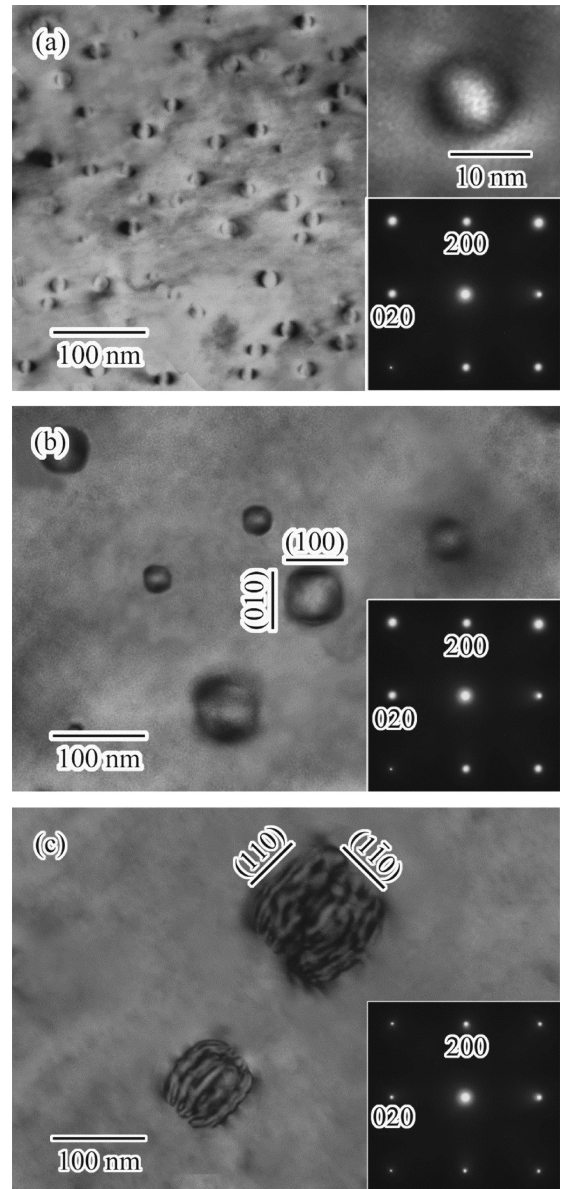


図 1 Cu-1.58 at%Co-0.64 at%Fe 合金を 973 K で (a) 10 分, (b) 9 時間, (c) 150 時間時効後の TEM 明視野像.

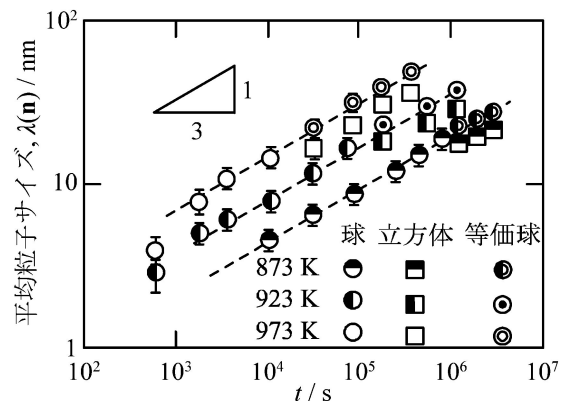


図 2 Cu-1.58 at%Co-0.64 at%Fe 合金を 873, 923, 973 K で時効した際の Co-Fe 粒子サイズの時効時間依存性.

を求めることができる。求めた Co と Fe 濃度を、式(8)に従って、 $t^{-1/3}$  に対してプロットした一例を図4に示す。時効初期には、析出粒子の核形成と成長に伴って溶質濃度は急

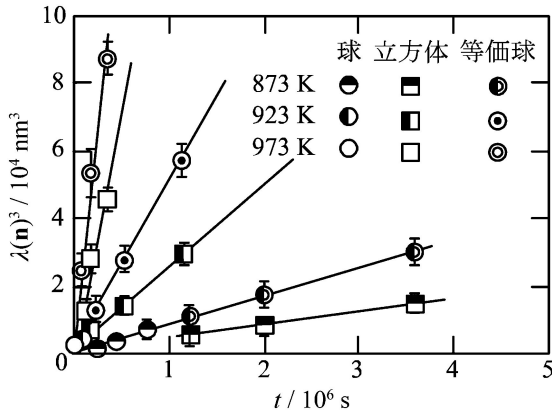


図3 Cu-1.58 at%Co-0.64 at%Fe 合金を873, 923, 973 K で時効した際の Co-Fe 粒子の粗大化曲線。

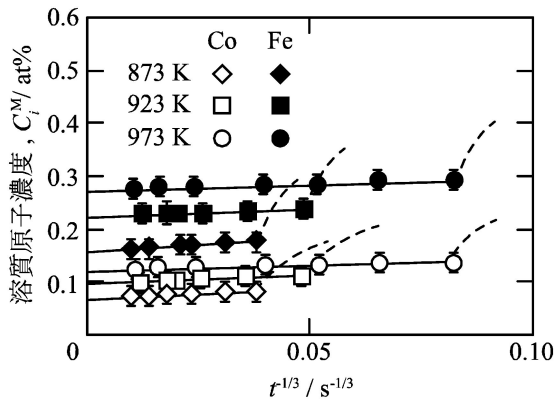


図4 Cu-1.58 at%Co-0.64 at%Fe 合金を873, 923, 973 K で時効した際の母相中の Co と Fe の濃度変化。

激に減少し、その後、拡張した KV 理論から予測される  $t^{-1/3}$  則に従って徐々に減少していることが分かる。これらの直線の傾きより、速度パラメータ  $k_{Co}$  と  $k_{Fe}$  が得られる。また、切片  $t^{-1/3} \rightarrow 0 (t \rightarrow \infty)$  から、溶質原子の固溶限を見積もることができる。得られた固溶限を表1に示す。三元系合金で得られた Co と Fe の固溶限は、二元系合金でそれぞれ得られた値よりも小さくなっている。これは、報告されている Cu-Co-Fe 三元系計算状態図とよく対応している<sup>(34)</sup>。

実験的に得られた、成長速度定数  $K$ 、速度パラメータ  $k$ 、溶質原子の固溶限  $C_{Fe}^M$  と式(14), (15)より、母相/第二相間の界面エネルギー  $\gamma$  を算出することができる。得られた結果を表2に示す。ここで、球状粒子より得られる球界面のエネルギーを  $\gamma_s$ 、立方体状粒子より得られる{001}界面のエネルギーを  $\gamma_{001}$ 、八面体状粒子より得られる{111}界面のエネルギーを  $\gamma_{111}$  とした。得られた界面エネルギーの値はおおよそ 0.15~0.25 J/m<sup>2</sup> の範囲となっている。過去に報告されている Cu 母相と  $\gamma$ -Fe 粒子間の界面エネルギーの値 0.25 J/m<sup>2</sup> と比較すると<sup>(35)</sup>、おおむね妥当な値と判断される。何れの合金でも  $\gamma_s > \gamma_{001}$  となっており、Cu-2.15Co 合金と Cu-1.58Co-0.64Fe 合金においては、 $\gamma_{001} \approx \gamma_{111}$  となった。さらに、 $\gamma_s, \gamma_{001}, \gamma_{111}$  の値は Cu-Co 二元系合金で最も小さく、Fe 濃度が高くなると大きくなる傾向がある。Cu 母相と Co, Co-Fe, Fe 粒子は整合であり、その界面エネルギーが母相と粒子間の界面における原子結合に由来すると考えると<sup>(36)</sup>、Cu と Fe の結合の割合が増えるにつれて、界面エネルギーが増加すると理解される。

第二相粒子の粗大化成長挙動は、その体積分率に影響を受けることはよく知られている。これは、体積分率が大きな場合、粒子間距離が小さくなり、析出粒子へ流れ込む溶質原子の拡散場が重なり合ってしまうことに起因する。現在までに多くの研究者によって LSW 理論への補正が提案されている<sup>(4)-(7)</sup>。また、溶質濃度に関する数学的な取り扱いには LSW

表1 Cu-2.15 at%Co, Cu-1.58 at%Co-0.64 at%Fe, Cu-1.09 at%Co-1.16 at%Fe, Cu-0.68 at%Co-1.52 at%Fe, Cu-1.93 at%Fe 合金中の粗大化データより見積もった Co と Ni の固溶限  $C_{Co,e}^M, C_{Fe,e}^M$ 。

T (K)	$C_{Co,e}^M (10^{-3})$				$C_{Fe,e}^M (10^{-3})$			
	Cu-1.08Co	Cu-1.58Co-0.64Fe	Cu-1.09Co-1.16Fe	Cu-0.68Co-1.52Fe	Cu-1.58Co-0.64Fe	Cu-1.09Co-1.16Fe	Cu-0.68Co-1.52Fe	Cu-1.93Fe
873	4.79	2.50	1.47±0.001	0.68±0.004	1.07	1.47±0.001	1.59±0.01	1.63
923	5.73	2.89	1.60±0.001	0.97±0.004	1.24	1.60±0.001	2.26±0.01	3.06
973	6.45	3.88	2.60±0.001	1.17±0.004	1.66	2.60±0.001	2.73±0.01	5.44

表2 Cu-2.15 at%Co, Cu-1.58 at%Co-0.64 at%Fe, Cu-1.09 at%Co-1.16 at%Fe, Cu-0.68 at%Co-1.52 at%Fe, Cu-1.93 at%Fe 合金中の球状粒子, 立方体状粒子, 八面体状粒子の粗大化データより見積もった球界面, {001}<sub>M</sub>, {111}<sub>M</sub> の界面エネルギー  $\gamma_s, \gamma_{001}, \gamma_{111}$ 。

T (K)	$\gamma_s (Jm^{-2})$					$\gamma_{001} (Jm^{-2})$					$\gamma_{111} (Jm^{-2})$	
	Cu-2.15Co	Cu-1.58Co-0.64Fe	Cu-1.09Co-1.16Fe	Cu-0.68Co-1.52Fe	Cu-1.93Fe	Cu-2.15Co	Cu-1.58Co-0.64Fe	Cu-1.09Co-1.16Fe	Cu-0.68Co-1.52Fe	Cu-1.93Fe	Cu-2.15Co	Cu-1.58Co-0.64Fe
873	0.15	0.20	0.22±0.03	0.24±0.04	0.26	0.12	0.17	0.18±0.03	0.18±0.03	0.21	—	—
923	0.15	0.20	0.23±0.01	0.23±0.04	0.27	0.12	0.16	0.18±0.02	0.18±0.02	0.22	—	—
973	0.14	0.20	0.22±0.04	0.22±0.03	0.23	0.12	0.16	0.17±0.03	0.18±0.02	0.19	0.12	0.18

理論でも KV 理論でも同じなので、LSW 理論への体積分率補正は KV 理論にも適用できる。ところが、体積分率が大きく補正が必要な場合でも、式(2)と(4)、式(5)と(9)、式(14)と(15)から、それぞれ界面エネルギーを導出する際には、体積分率の補正項がキャンセルされる<sup>(37)</sup>。

図2と図3で見られるように、等価球の粗大化成長速度は球のそれと等しく、粒子形状が球から立方体へ変わっても変化しない。さらに、球から立方体を経て八面体へと変化する場合でも、等価球の粗大化成長速度は変化しない。一定の時効温度において、粗大化成長速度は界面エネルギーによって決定されることが示されている<sup>(17)</sup>。等価球の粗大化速度が形状変化によらないことから、今回取り扱った球、立方体、八面体形状の粒子において、

$$\gamma_s = g_{001}\gamma_{001} = g_{111}\gamma_{111} \quad (16)$$

なる関係が成立しなければならない。ここで、 $g_{001}$ と $g_{111}$ は等価球に対する立方体と八面体の表面積比であり、 $g_{001} = 1.24$ 、 $g_{111} = 1.18$ である。表2中の5合金で、15通りの $g_{001}\gamma_{001}$ 、2通りの $g_{111}\gamma_{111}$ について計算を行うと、いずれも $\gamma_s$ とよく一致した。

析出粒子の形状は、界面エネルギーの異方性のみならず、弾性ひずみエネルギーによる影響を受ける場合が数多くある。例えば、Onakaら<sup>(22)(23)(38)</sup>や、SatoとJohnsonは<sup>(39)</sup>、析出粒子の形状は弾性ひずみエネルギーと界面エネルギーの和が最小となるよう決定されることを示している。またOnakaらは、球と立方体と八面体の中間形状を持つ粒子形状を超球を用いて表現し、その弾性ひずみエネルギー密度 $E_n$ を求めている<sup>(40)</sup>。Cu-Co-Fe中のCo-Fe粒子がサイズの増加に伴って、球から立方体を経て八面体へその形状を変化させることを紹介した(図1)。ここで、球、立方体、八面体の孤立粒子の自由エネルギー $G_{t,n}$ は界面エネルギーと弾性ひずみエネルギーの和として、以下のように表すことが出来る<sup>(22)</sup>。

$$G_{t,n} = 4\pi r^2 \gamma_n g_n + \frac{4}{3} \pi r^3 E_n \quad (17)$$

ここで、 $n$ は粒子形状が球の場合はs、立方体の場合は001、八面体の場合には111とする。また $E_n = \Phi C_{44c}^2$ である<sup>(40)</sup>。この時、 $\Phi$ は形状因子であり球の場合2.56、立方体では2.39、八面体では2.67となる<sup>(40)</sup>。 $C_{44}$ はCu母相の剛性率( $7.54 \times 10^{10}$  Pa)、 $\varepsilon$ は析出粒子の静水圧型のミスフィットひずみである。過去に我々は、Cu母相中のCoと粒子 $\gamma$ -Fe粒子の $\varepsilon$ について、時効に伴う試料の寸法変化より、それぞれ $-0.018$ と $-0.016$ と求めている<sup>(16)</sup>。粒子中のCo/Fe原子比と $\varepsilon$ の間に線型関係があると仮定すると、Cu-1.58Co-0.64Fe合金、Cu-1.09Co-1.16Fe合金、Cu-0.68Co-1.52Fe合金において、 $\varepsilon$ は $-0.0174$ 、 $-0.017$ 、 $-0.0166$ とそれぞれ見積もることが出来る。以上より、各合金において、等価球半径 $r$ に対する $G_{t,n}$ の変化を求めた。図5にCu-1.58Co-0.64Fe合金の結果を示す。0< $r$ <7nmの範囲では、 $G_{t,s}$ が $G_{t,001}$ よりも小さい、すなわち球が安定形状と判断される。逆に、 $r > 7$ nmでは立方体が安定と言える。これは、実験的に求められた球から立方体への遷移半径10nmとおおよそ

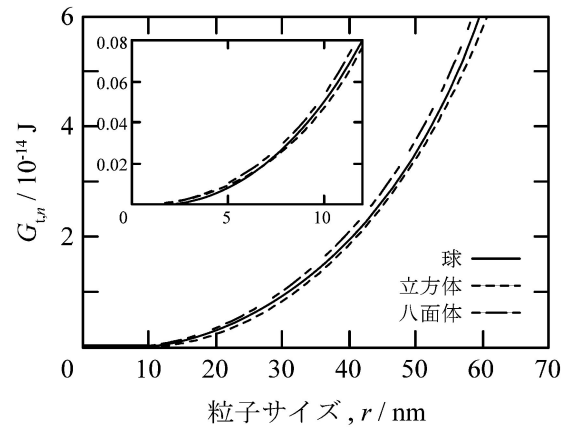


図5 Cu-1.58 at% Co-0.64 at% Fe 合金中の Co-Fe 粒子の界面エネルギーと弾性ひずみエネルギーの和  $G_{t,n}$  と粒子の等価球半径  $r$  の関係。

対応している。この球から立方体への遷移半径は何れ合金においても実験値と対応していた。一方、何れの粒子サイズにおいても  $G_{t,111} > G_{t,s}$ 、 $G_{t,001}$  が成立するため、立方体から八面体への形状変化は説明できない。過去に、Cu母相中におけるCo粒子の球から八面体への形状変化には粒子の磁気的性質が関わっており、磁性ひずみが重要な役割を果たすことが指摘されている<sup>(41)</sup>。そのため、立方体から八面体への形状変化については界面エネルギーと弾性ひずみエネルギーに加えて、磁気ひずみについても考慮する必要があると判断される。

界面エネルギーと同様に、実験的に得られた粗大化データから、式(14)、(15)を利用して、溶質原子の拡散係数を求める事が可能である。しかし、CoとFeのCu母相中での拡散速度に大きな差は無く<sup>(42)</sup>、式(10)の関係が成り立つ。そのため、それぞれの拡散係数を粗大化データのみから独立に求めることは出来ず、ある溶質原子の拡散係数は他の溶質原子の拡散係数の関数として算出される。そこで、Cu中のFeとCoの不純物拡散係数を用いて<sup>(42)</sup>、CoとFeの拡散係数を粗大化データより見積もった。3種類のCu-Co-Fe三元合金中の球状粒子と立方体状粒子の粗大化データより求めた振動数項と活性化エネルギーは、トレーサー法で求められたCu中の不純物拡散における値とよく一致していた。

#### 4. 棒状粒子の粗大化成長

前節では、乱暴な言い方をすれば、‘比較的’球に近い形状の析出粒子を取り扱った。ところが、実際の合金系では、析出粒子が‘球から大きく外れた形状’を持つ場合、すなわち棒状や板状のケースも少なくない。筆者らは、球から大きく外れた形状の一つ、棒状粒子へ適用するためにKV理論の拡張を行った<sup>(19)</sup>。さらに、この拡張したKV理論を用いて、Cu-Ni-Si合金中の棒状 $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si粒子の粗大化成長挙動を調査した。本節では、その概要を紹介する。

### (1) KV 理論の拡張

ここでも詳細については省略するが、拡張する際のポイントを簡単に示す。棒形状を  $l \gg w$  の回転楕円体として表現する。ここで、 $l$  は回転楕円体の長軸長さ、 $w$  は単軸である。棒状粒子への溶質原子の流入は棒先端からのみ起こると仮定すると、拡散流速は Ham によって以下のように求められている<sup>(43)</sup>。

$$\dot{Q} = -\frac{2\pi w D_i A}{C_i^P V_m \ln(2A)} (C_i^M - \hat{C}_i^M) \quad (18)$$

ここで、 $A$  は粒子のアスペクト比で  $A = l/w$  であり、 $\hat{C}_i^M$  と  $C_i^P$  は、それぞれ界面から遠く離れた母相と析出相中の  $i$  原子の濃度である。式(17)では、析出相の形状が変化しないことが求められる。さらに、質量保存則より、 $\dot{Q}$  は粒子の体積変化と等しくなければならないので、

$$\dot{Q} = -\frac{C_i^P - \hat{C}_i^M}{C_i^P V_m} \frac{dV}{dt} \quad (19)$$

が成立する。ここで  $V$  は析出物の体積で、以下のように書ける。

$$V = \frac{2}{3} \pi \left(\frac{w}{2}\right)^2 l = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{w}{2}\right)^3 A \quad (20)$$

式(17)~(19)より、棒状粒子の成長速度  $\dot{w}$  は、

$$\dot{w} = -\frac{4D_i}{w \ln(2A)} \frac{C_i^M - \hat{C}_i^M}{C_i^P - C_i^M} \quad (21)$$

と表せる。さらに、一般化された Gibbs-Thompson の式より<sup>(27)</sup>、

$$\mu_m(w) - \mu_m(\infty) = \frac{4\gamma_w}{w} V_m = \frac{4\gamma_l}{l} V_m \quad (22)$$

が成立する。ここで、 $\gamma_w$  と  $\gamma_l$  はそれぞれ、棒状粒子側面と先端の界面エネルギーである。これらを用いて、KV 理論と同様の取り扱いを行うことで、棒状粒子へ適用可能な KV 理論が導かれる。棒状粒子の単軸の平均サイズ  $\bar{w}$  の 3 乗が以下のように表される。

$$\bar{w}^3 - \bar{w}_0^3 = Kt \quad (23)$$

$$K = \frac{64\gamma_w V_m}{9A \ln(2A)} \quad (24)$$

ここで  $\bar{w}_0$  は粗大化成長開始時の粒子の単軸長さである。母相中の溶質濃度変化は、KV 理論と同様に式(8)で表されるが、速度パラメータは KV 理論のそれと異なり、

$$k_i = \frac{(3\gamma V_m)^{2/3} [A \ln(2A)]^{1/3} \Delta C_i}{\Delta C_2 (\Delta C_2 G_{22}'' + \Delta C_3 G_{23}'' ) + \Delta C_3 (\Delta C_3 G_{33}'' + \Delta C_2 G_{23}'' )} \quad (25)$$

となる。拡張した KV 理論を実際の合金系へ適用するためには、(i)粗大化成長中に粒子形状が変化しないことと、(ii)希薄合金であることの 2 条件が必要となる。

### (2) Cu-Ni-Si 合金中の棒状 $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 粒子の粗大化成長

Cu-2 mass%Ni-0.5 mass%Si を基本組成とする Cu-Ni-Si 系合金はコルソン合金と呼ばれ、比較的良好な強度・導電性バランスを有しているため、電子電気用のコネクタなどに広く利用されている。Cu-Ni-Si 系合金は析出強化型合金でそ

の強化相は斜方晶の  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 相である<sup>(44)</sup>。溶体化処理後の Cu-Ni-Si 合金に適切な条件で時効を施すと、{110} 晶癖面を持つ円盤状  $\delta$  粒子が析出する。さらに時効を続けると、円盤状  $\delta$  粒子は棒状へと成長する。この時、伸長方向は不変線方向と平行な  $\langle 558 \rangle$  方向となることが報告されている<sup>(45)</sup>。

図 6 に、Cu-Ni-Si 合金を溶体化処理後、923 K で 42 h の時効を施した際の TEM 明視野像を示す。図 6(a) に見られるように、 $\delta$  粒子は棒状に成長しており、その成長方向は不変線方向 ( $\langle 558 \rangle$  方向) となっていることが確認できる。また、成長方向から観察すると、棒状  $\delta$  粒子は {110} 晶癖面を保持していることが分かる (図 6(b))。また、棒状粒子は Cu 母相との間に  $[100]_M // [001]_P$ ;  $(011)_M // (010)_P$  の方位関係を有しており、これは過去に報告されている円盤状  $\delta$  粒子と Cu 母相との方位関係と一致する<sup>(44)</sup>。

筆者らは、円盤状  $\delta$  粒子が析出した状態で強圧延を加えた後、焼鈍により Cu 母相に再結晶を生じさせると、 $\delta$  粒子が球状化する事を見いだした。さらに、再結晶処理に続く、長時間の時効でも球形状が保たれることも分かった。図 7 に、再結晶による球状化処理後に 923 K で 42 h の時効を施した試料の TEM 明視野像を示す。図 6 と比較して明らかのように、 $\delta$  粒子は球状となっていることが分かる。

棒状  $\delta$  粒子サイズの時効時間依存性を調査した結果の一例を図 8 に示す。ここで、棒状粒子の長手方向の平均長さを  $\bar{l}$ 、{011}、晶癖面に垂直な方向の平均距離を  $\bar{w}_1$ 、平行な方向を  $\bar{w}_2$  とした。図 8 に見られるように、ある時効時間経過

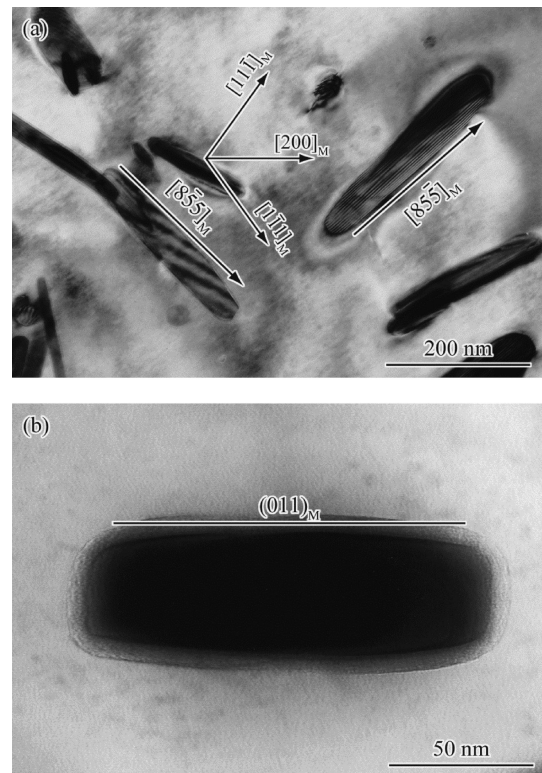


図 6 Cu-1.86 mass%Ni-0.45 mass%Si 合金を 923 K で 42 時間時効した際に観察された棒状  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 粒子。入射ビームは母相の (a)  $[011]$  方向に平行、(b) 棒状粒子の成長方向 ( $[855] (85\bar{5})$ ) に平行。

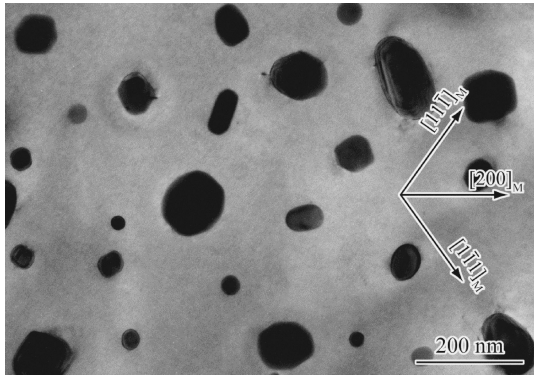


図7 Cu-1.86 mass%Ni-0.45 mass%Si 合金を再結晶処理後、923 K で42時間時効した際に観察された球状  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 粒子。入射ビームは母相の[011]方向に平行。

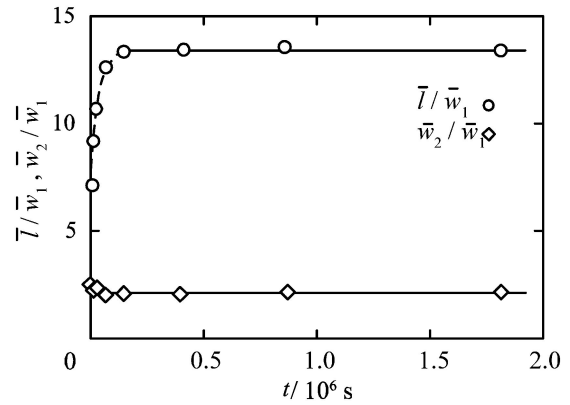


図9 Cu-1.86 mass%Ni-0.45 mass%Si 合金を 923 K で時効した際の棒状  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 粒子のサイズパラメータ、 $\bar{l}/\bar{w}_1$  と  $\bar{w}_2/\bar{w}_1$  の時効時間依存性。

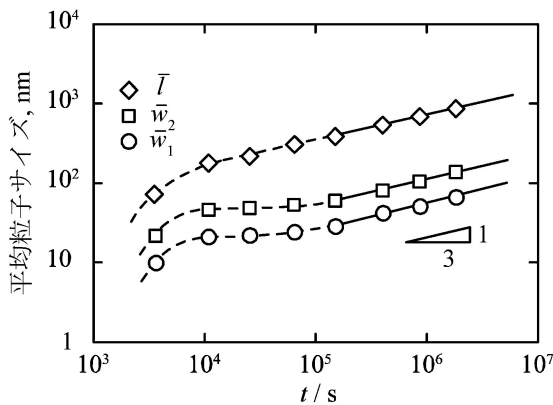


図8 Cu-1.86 mass%Ni-0.45 mass%Si 合金を 923 K で時効した際の棒状  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 粒子サイズの時効時間依存性。

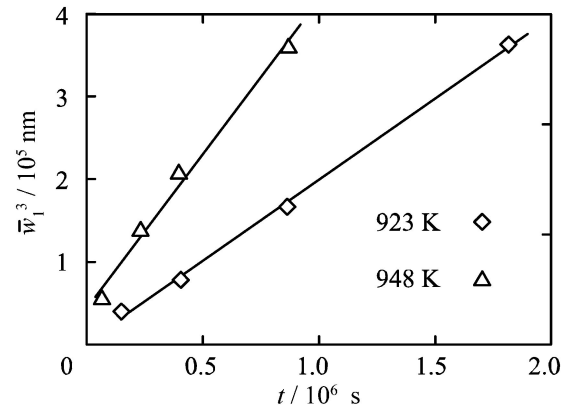


図10 Cu-1.86 mass%Ni-0.45 mass%Si 合金を 923 K, 948 K で時効した際の棒状  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 粒子の粗大化曲線。

後、式(23)から予測される  $t^{1/3}$  則に従って、そのサイズが増加している。また、粒子形状を評価するために、アスペクト比  $A(\bar{l}/\bar{w}_1)$  と  $\bar{w}_2/\bar{w}_1$  の値を時効時間に対して調査した結果を図9に示す。 $\bar{w}_2/\bar{w}_1$  の値は時効の初期の段階から約2となっているのに対して、アスペクト比は時効初期に急激に増加し、42 h ( $1.51 \times 10^5$  s) 後にはほぼ一定の値、13となった。従って、42 h以降で拡張したKV理論が適用可能と言える。アスペクト比が一定となった時効時間以降のデータより得られた棒状  $\delta$  粒子の粗大化曲線を図10に示す。データは直線で整理でき、その傾きより成長速度定数が求まる。

前節と同様に比抵抗変化と、Ni と Si の比抵抗への寄与を用いて<sup>(33)</sup>、母相中の溶質濃度変化を調べた。その結果を図11に示す。溶質濃度変化が  $t^{-1/3}$  乗則に従い始める時効時間は、アスペクト比が一定となる時効時間と一致し、この時効時間を粗大化成長開始時間と判断することができる。図11の直線の傾きと切片より、速度パラメータと溶質原子の固溶限が求められる。得られた固溶限を表3に示す。

再結晶処理によって球状化した  $\delta$  粒子についても、粗大化成長挙動を調査した。粒子サイズ変化と溶質濃度変化の時効時間依存性は、KV理論から予測される  $t^{1/3}$  則と  $t^{-1/3}$  則

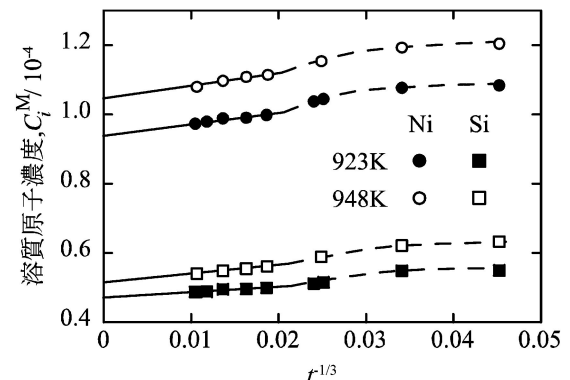


図11 Cu-1.86 mass%Ni-0.45 mass%Si 合金を 923 K, 948 K で時効した際の Cu 母相中の Ni と Si の濃度変化。

にそれぞれ従っていた。棒状粒子の場合と同様に、成長速度定数と速度パラメータを算出した。また、同時に得られる溶質原子の固溶限を表3に示す。棒状粒子と球状粒子の粗大化データから見積もられた固溶限は良く一致していることが分かる。

表3 Cu-1.86 mass%Ni-0.45 mass%Si 合金中の棒状と球状  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 粒子の粗大化データより見積もった Ni と Si の固溶限  $C_{Ni,e}^M$ ,  $C_{Si,e}^M$ .

T [K]	$C_{Ni,e}^M$ [at%]		$C_{Si,e}^M$ [at%]	
	棒	球	棒	球
823	—	0.46	—	0.23
873	—	0.67	—	0.34
923	0.94	0.95	0.47	0.47
973	1.06	1.07	0.53	0.53

表4 Cu-1.86 mass%Ni-0.45 mass%Si 合金中の棒状と球状  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 粒子の粗大化データより見積もったより見積もった  $\{001\}_M$  晶癖面, 棒先端界面, 球界面の界面エネルギー.

T [K]	$\gamma$ (Jm <sup>-2</sup> )		
	$\{110\}_M$	棒先端	球
823	—	—	0.62
873	—	—	0.62
923	0.42	5.46	0.64
973	0.40	5.20	0.63

得られた棒状粒子の粗大化データと式(24)と式(25)から  $\{110\}$  晶癖面の界面エネルギー  $\gamma_w$  が, 球状粒子については式(5)と式(9)から球界面のエネルギー  $\gamma_s$  を算出できる. その結果を表4に示す. また,  $\{110\}$  晶癖面の界面エネルギーと棒状粒子のアスペクト比,  $A \approx 13$ , から式(22)を用いて棒先端の界面エネルギー  $\gamma_1$  も見積もることができる. その結果を表4に併せて示す. 求められた  $\gamma_s$  は, 過去に報告されている Cu 母相中の非整合  $\alpha$ -Fe 粒子の等法的界面エネルギーの値  $0.5 \text{ J/m}^2$  と近い値となっており<sup>(32)</sup>, 非整合 Cu/ $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 界面エネルギーとして妥当と言えよう. 一方で棒先端の界面エネルギー  $\gamma_1$  は非常に大きな値となっている. これは, 粒子形状を回転楕円体として近似しているため, 棒先端の曲率が実際の粒子形状よりも大きく見積もられているためと考えることができる.

$\{110\}_M$  晶癖面における Cu 母相と  $\delta$  粒子の原子マッチングを図12に示す. 晶癖面上の  $[0\bar{1}1]_M$  方向に沿ったミスフィットを  $\delta_{0\bar{1}1M} = (d_{0\bar{1}1M} - d_{100P}) / d_{0\bar{1}1M}$  とする. ここで,  $d_{0\bar{1}1M}$  と  $d_{100P}$  は, それぞれ  $(0\bar{1}1)_M$  と  $(100)_P$  面間隔である. Cu 母相と  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 相の格子定数を用いて,  $\delta_{0\bar{1}1M} = 0.023$  と求められる. 同様に  $\delta_{100M} = -0.029$  と計算される. 以上のように,  $\{110\}$  晶癖面における Cu 母相と  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 相の整合性は高く, このことが表4に示した3つの界面エネルギー中で  $\gamma_w$  が最も小さな値を示したと理解できる.

今回の実験で用いた時効温度の範囲では  $D_{Ni}^{(46)} \ll D_{Si}^{(47)}$  が成立するため, 式(11)を用いて粗大化データより  $D_{Ni}$  を見積もることができる. 得られた結果より算出した  $D_0$  と  $Q$  は, それぞれ  $(2.7 \pm 1.0) \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  と  $222 \pm 3 \text{ kJmol}^{-1}$  となった. この値は, 不純物拡散係数のデータ<sup>(46)</sup>,  $0.62 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  と  $224 \text{ kJmol}^{-1}$  と比較して, おおむね一致している.

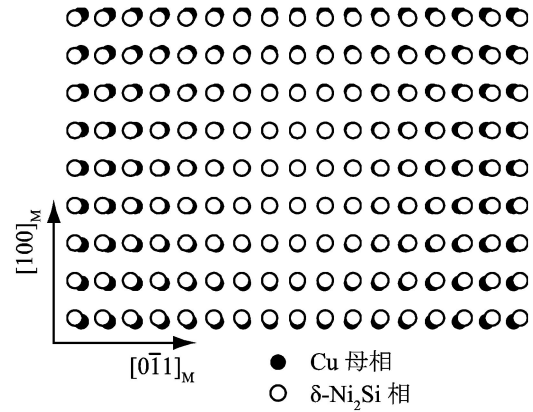


図12  $(011)_M$  晶癖面における Cu 母相と  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 相の原子マッチングを表した模式図.

## 5. 終わりに

本稿では, 筆者らが行ってきた, 球以外の形状を持つ第二相粒子の粗大化成長について紹介した. 拡張した KV 理論を用いることで, 球以外の形状を持つ第二相粒子の粗大化成長を取り扱うことができ, 界面エネルギーや拡散係数といった物性値を独立に求めることが可能であることを説明した. 「粗大化成長とは何とも古いテーマを…」と, 思われた読者もたくさんおられると思う. しかし, 本稿で紹介した粒子形状を含めて, 未解決の問題がまだまだ残されている. 拙稿により少しでも読者の興味を引き起こすことが出来れば幸甚である.

本稿で紹介した研究のほとんどは, 遂行当時, 博士課程に在籍していた渡部大然氏(現在, 古河スカイ株式会社)と共同で行ったものである. 記して謝意を表する.

## 文 献

- (1) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: Phys. Chem. Solids, **19** (1961), 35-50.
- (2) C. Wagner: Z. Elektrochem., **65**(1961), 581-591.
- (3) C. J. Kuehmann and P. W. Voorhees: Metall. Mater. Trans., **27A** (1996), 937-943.
- (4) A. J. Ardell: Acta Metall., **20**(1972), 61-71.
- (5) P. W. Voorhees and M. E. Glicksman: Metall. Trans., **15A** (1984), 1081-1088.
- (6) K. G. Wang, M. E. Glicksman and K. Rajan: Comput. Mater. Sci., **34**(2005), 235-253.
- (7) C. K. L. Davis, P. Nash and R. N. Stivens: Acta Metall., **28** (1980), 179-189.
- (8) G. R. Speich and R. A. Oriani: Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), 623-630.
- (9) C. Watanabe, K. Kondo and R. Monzen: Metall. Mater. Trans., **35A** (2004), 3003-3008.
- (10) 渡部大然, 渡邊千尋, 門前亮一, 田崎和江: 軽金属, **55** (2005), 196-174.
- (11) C. Watanabe, D. Watanabe and R. Monzen: Mater. Trans., **47** (2006), 2285-2291.
- (12) 渡部大然, 東 宏治, 渡邊千尋, 門前亮一: 日本金属学会誌, **71**(2007), 151-157.
- (13) D. Watanabe, C. Watanabe and R. Monzen: Mater. Trans., **48** (2007), 1571-1574.



- (14) D. Watanabe, C. Watanabe and R. Monzen: Metall. Mater. Trans., **39A**(2008), 725-732.
- (15) C. Watanabe, D. Watanabe and R. Monzen: J. Mater. Sci., **43**(2008), 3817-3824.
- (16) D. Watanabe, C. Watanabe and R. Monzen: J. Mater. Sci., **43**(2008), 3946-3953.
- (17) D. Watanabe, C. Watanabe and R. Monzen: Acta Mater., **57**(2009), 1899-1911.
- (18) C. Watanabe, D. Watanabe, R. Tanii and R. Monzen: Philos. Mag. Lett., **90**(2010), 103-111.
- (19) C. Watanabe and R. Monzen: J. Mater. Sci., **46**(2011), 4323-4335.
- (20) A. J. Ardell: Acta Metall., **15**(1967), 1772-1775.
- (21) A. Maheshwari and A. J. Ardell: Phys. Rev. Lett., **70**(1993), 2305-2308.
- (22) T. Fujii, T. Tamura, M. Kato and S. Onaka: Microsc. Microanal., **8**(2002), 1434-1435.
- (23) S. Onaka, N. Kobayashi, T. Fujii and M. Kato: Mater. Sci. Eng. A, **347**(2003), 42-49.
- (24) G. Novotny and A. J. Ardell: Mater. Sci. Eng. A, **318**(2001), 144-154.
- (25) E. A. Marquis and D. N. Seidman: Acta Mater., **49**(2001), 1909-1919.
- (26) G. Wulff: Z. Krst., **34**(1901), 449-530.
- (27) C. A. Johnson: Surf. Sci., **3**(1965), 429-444.
- (28) V. A. Phillips: Trans. Met. Soc. AIME, **230**(1964), 967-976.
- (29) K. E. Easterling and H. M. Mielkk-Oja: Acta Metall., **15**(1967), 1133-1141.
- (30) M. Shigeta and M. Yamamoto: J. Phys. Cond. Matter, **13**(2001), 6359-6369.
- (31) C. Kanno, T. Fujii, H. Ohtsuka, S. Onaka and M. Kato: Philos. Mag., **89**(2009), 747-759.
- (32) R. Monzen and K. Kita: Philos. Mag. Lett., **82**(2002), 373-382.
- (33) 小松伸也 : 銅と銅合金, **41**(2002), 1-9.
- (34) C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: J. Phase Equilib., **23**(2002), 236-243.
- (35) 松浦圭助, 北村 真, 渡辺勝也 : 日本金属学会誌, **41**(1977), 1285-1289.
- (36) R. Becker: Ann. Phys., **32**(1938), 128-140.
- (37) D. J. Chellman and A. J. Ardell: Acta Metall., **22**(1974), 577-588.
- (38) S. Onaka, N. Kobayashi, T. Fujii and M. Kato: Intermetallics, **10**(2002), 343-346.
- (39) S. Satoh and W. C. Johnson: Metall. Trans., **23A**(1992), 2761-2773.
- (40) S. Onaka, T. Fujii and M. Kato: Acta Mater., **55**(2007), 669-673.
- (41) M. Takeda, N. Suzuki, G. Shinohara, T. Endo and J. V. Landuyt: Phys. Status Solidi A, **168**(1998), 27-35.
- (42) 日本金属学会編 : 金属データベース改訂4版, (2004), 20-25.
- (43) F. S. Ham: J. Phys. Chem. Solids, **6**(1958), 335-351.
- (44) S. A. Lockyer and F. W. Noble: J. Mater. Sci., **29**(1994), 218-226.
- (45) 大野 良, 冠 和樹, 深町和彦, 藤居俊之, 尾中 晋, 加藤雅治 : 銅及び銅合金, 第45回講演大会概要集, (2004), 45-46.
- (46) A. Almazouzi, M. P. Macht, V. Naundorf and G. Neumann: Phys. Rev. B, **54**(1996), 857-863.
- (47) J. Mietinen: CALPHAD, **29**(2005), 212-222.

★★  
渡邊千尋

2002年3月 東京工業大学大学院総理工学研究科物質科学創造専攻博士後  
期課程修了

2002年4月 金沢大学工学部助手

2006年6月 金沢大学自然科学研究科講師

2008年4月- 現職

専門分野 : 材料強度学, 材料組織学

©金属材料の各種特性と微視組織の関連性についての研究に従事。透過型電子顕微鏡を用いた、析出組織や転位組織評価を中心に研究を行っている。

★★



渡邊千尋



門前亮一