

材料の組織形成とその理論—第2回—

～スピノーダル分解，析出粒子の形状と配向～

宮 崎 亨*

3. スピノーダル分解

3.1 スピノーダル分解の概説

スピノーダル分解は比較的濃度の高い合金で生じる典型的な相分解であり，決して特殊な分解機構ではない．金属・合金は原子配列の仕方の数が多く，配置のエントロピーが大きいが，セラミックスや高分子では，分子配列のため，原子配列に制限がありエントロピーが小さい．そのため，これらの物質では，自由エネルギーはエンタルピー主体となり，相分離はスピノーダル型の相分解を生じる場合が多い．そのため，従来からの金属材料のみならず，ガラス，GaAsInPに代表される混晶半導体，セラミックス，高分子材料にいたるまでスピノーダル分解が利用されており，材料科学に携わる者にとっては魅力ある研究課題である．本章では，このようなスピノーダル分解について，まずその概念と自由エネルギー的考え方，さらには非線形な部分をも含めた動力学について概説し，次いで，後半では種々の材料でのスピノーダル分解の例を紹介する．

合金の組成 c_0 がスピノーダル線の内側にある場合には，**図3.1(a)**に示すように，わずかな濃度変動が生じると系の自由エネルギーが G_0 から G_1 へ減少するので，その濃度変動は安定化する．この場合には微少な濃度変動から相分解が開始し，連続的に濃度変動が大きくなって，最終安定組成の c_3 と c_4 に達する．この相分解形式をスピノーダル分解 (spinodal decomposition) と呼ぶ．この型の分解が生じる組成範囲は，自由エネルギー—濃度曲線の2つの変曲点の間，すなわち $\partial^2 G / \partial c^2 < 0$ の領域である．各温度における自由エネルギーの変曲点の軌跡は，**図3.1(b)**の点線のようになり，その内側ではスピノーダル分解が生じるので点線内部をスピ

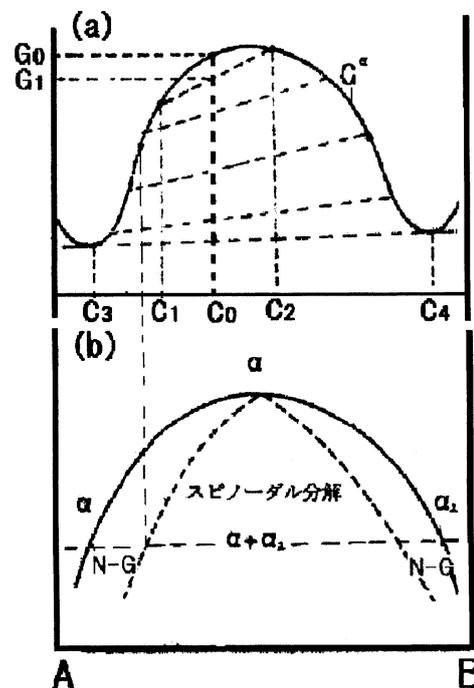


図3.1 スピノーダル分解における自由エネルギー変化と状態図．

ノーダル領域という．実線はバイノーダル線であり，この範囲内では相分解が生じ，実線と点線に囲まれた領域では核形成-成長型(N-G)の分解が生じるとされている．この分解を知るには，スピノーダル分解によって具体的にどのような分解が生じるのか，どのような組織が期待されるか，さらにスピノーダル線を挟んで相分解様式が一変するのか，などを知らなければならない．これを知るためには拡散方程式を解き，スピノーダル分解の動力学を知る必要がある．この問題

* 名古屋工業大学名誉教授(〒470-8555 名古屋市昭和区御器所町)
 The Formation of Microstructure in Materials and Its Theoretical Basis (II)～Spinodal Decomposition, Morphology of Precipitates～;
 Toru Miyazaki (Emeritus Professor, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)
 Keywords: *nonlinear analysis of spinodal decomposition, shape and alignment of precipitates, modulated structure, elastic interaction energy*
 2014年3月27日受理[doi:10.2320/materia.53.419]

は1960年頃 Cahn らを中心に取り上げられて以来、理論的發展が進んだ。次にその取り扱いについて簡単に記述する。

3.2 カーン(Cahn)の線形スピノーダル分解理論

合金の相分解過程は、基本的には式(3.1)のカーンとヒリアード(Cahn-Hilliard)⁽¹⁾の非線形拡散方程式で記述される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \bar{D} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right\} - 2\bar{K} \frac{\partial^4 c}{\partial x^4} \quad (3.1)$$

ここで、 \bar{D} は相互拡散係数、 \bar{K} は勾配エネルギー係数 (gradient energy coefficient) で、 $\bar{K} = M_c(c_0, T)K$ (K は濃度勾配エネルギー係数) である。式(3.1)は非線形方程式なので、その正確な取扱いは解析的にかなり困難であるため、Cahn らは非線形項を無視した線形方程式を導出し、相分解を解析的に取り扱った。その線形方程式から濃度変動量 ($c - c_0$) は、

$$c - c_0 = A(\beta, 0) \exp\{R(\beta)t\} \cos(\beta x) \\ R(\beta) = -MV_m(G_0'' + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} + 2K\beta^2)\beta^2 \quad (3.2)$$

と書き示される⁽¹⁾。ここで $R(\beta)$ は振幅拡大係数と呼ばれ、波数 β に対して図示すると図3.2となる。最大振幅拡大係数 $R(\beta_m)$ を与える波数 β_m は $\partial R(\beta)/\partial \beta = 0$ より、

$$\beta_m = (1/2)[- (G_0'' + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}) / K]^{1/2} \quad (3.3)$$

また、その時の $R(\beta_m)$ は式(3.4)で与えられる。

$$R(\beta_m) = MV_m(G_0'' + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle})^2 / 8K \quad (3.4)$$

さらに、 $R(\beta)$ が正になるか負になるか、つまりその波の振幅が、時効によって、増幅・減衰するかの臨界波数 β_c は式(3.2)より、 $G_0'' + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} + 2K\beta^2 = 0$ 、すなわち、

$$\beta_c = [- (G_0'' + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}) / 2K]^{1/2} \quad (3.5)$$

G_0'' は G_0 の濃度 c による2階微分を意味する。 β_m と β_c の関係は $\beta_m = \beta_c / \sqrt{2}$ である。

式(3.4)および図3.2が意味するところは次のようである。時効前 ($t=0$) に若干の濃度ゆらぎが過飽和固溶体中に存在すれば、これのフーリエ成分である各正弦波は各々の波数 β

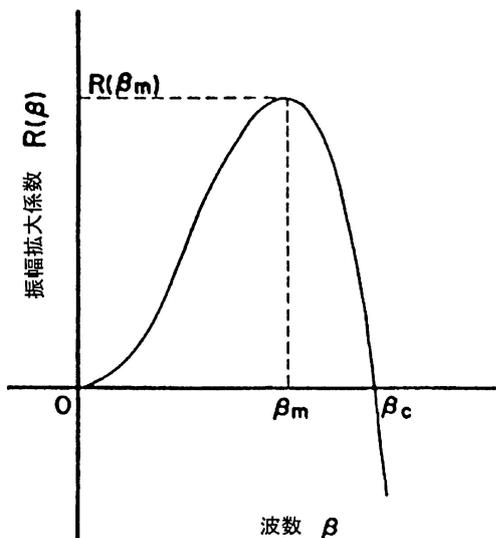


図3.2 スピノーダル分解における振幅拡大係数と波数の関係。

によって定まる $R(\beta)$ を持っており、式(3.4)に従って振幅を増大または減衰する。式(3.4)の G_0'' は変態を促進する化学的駆動項であるが、弾性歪エネルギー項 $2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}$ および界面エネルギー項 $2K\beta^2$ は共に正で分解の阻止項である。このうち $2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}$ は一般に結晶方位依存性を持つ。したがって、弾性係数 $Y_{\langle hkl \rangle}$ の最も低い方向の波のうち、最大の振幅拡大係数 $R(\beta_m)$ を持つ波が時効時間の経過につれてその振幅を指数関数的に増大させ合金組織を支配するようになる。多くの合金では $Y_{\langle 100 \rangle}$ が最低なので、 $\langle 100 \rangle$ 方向に高低濃度域が周期的に並んだ、いわゆる $\langle 100 \rangle$ 変調構造組織になる。一方、 η が小さくて $2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}$ の値が $|G_0''|$ に比較して極めて小さいか、または $2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}$ は大きくとも $Y_{\langle hkl \rangle}$ の方位依存性がほとんど無い等方弾性体の場合には、種々の方位の分解波がほぼ同程度の β_m と $R(\beta)$ を持ち、これらの波が合成されて出来る分解組織には方向性がなく、いわゆる「まだら構造 (mottled structure) になる。

このスピノーダル線形理論は、古典的核生成の世界に新しい観点を与えた点で画期的なものであった。しかしながら、線形理論であったためにスピノーダル臨界組成での相分解が記述できず、もともと連続である相分解機構をスピノーダル線を挟んで、核生成-成長機構とスピノーダル分解の2つの別の機構の如く認識されてきた。しかしこれは線形理論であったため、非線形理論を解くことにより、形成組織はかなり異なるものの、両者は一連の現象である事が認識されている。

3.3 非線形スピノーダル分解理論

Cahn による線形な取扱いは、分解初期の濃度変動の小さい時にしか適用できない。分解後期では省略された非線形項を考慮する必要がある。これに関する研究は Cahn 以後、Khachatryan⁽²⁾ など多くの人たちによって、拡散方程式の非線形項を取り入れた計算が行われている。その際、多くの研究者が固溶体自由エネルギーとして正則溶体近似式を用いている。過飽和固溶体の自由エネルギー-濃度曲線は、合金の種類や温度によって種々な形状を有している。したがって、正則溶体近似では複雑な実際合金の自由エネルギーを表現できず実用性に欠ける。その為、ここでは様々な過去の固溶体エネルギー式を表現できるように高次式が用いられている。この手法は式(3.1)のC-H 拡散方程式をほとんど省略せずに取り扱っており、正確に相分解過程を表すことのできる手法の1つである。

固溶体のエネルギーを一般的に表現するために、式(3.6)のように溶質濃度 c の高次式で自由エネルギー G を表わす⁽³⁾。

$$G = a_n c^n + a_{n-1} c^{n-1} + \dots + a_2 c^2 + a_1 c + a_0 \quad (3.6)$$

式(3.6)によって、どのような自由エネルギーの形状でもほぼ表現することができる。次に、相互拡散係数 \bar{D} と自由エネルギー G との間には、式(3.7)の関係があることを利用して、両者の具体的関係を求める。

$$\bar{D} = M(\partial^2 G / \partial c^2) \quad (3.7)$$

その際、濃度 c を合金の平均組成 c_0 からの組成変動量 q で置き換えた方が都合が良いので、 $q = c - c_0$ とおく。式(3.6)および(3.7)より、 \bar{D} は q の n 次多項式(3.8)となる⁽³⁾。

$$\bar{D}(x, t) = D_0 + D_1 q(x, t) + D_2 q^2(x, t) + \dots + D_n q^n(x, t) \quad (3.8)$$

 $D_i (i = 0, 1, \dots, n)$ は合金の平均組成 c_0 に依存する関数である。式(3.8)は、相互拡散係数 \bar{D} のテーラー展開であり、 \bar{D} が場所 x と時間 t における組成変動量 $q(x, t)$ の関数であることを示している。例として、ここでは組成0.5を中心に左右対象な $n = 6$ の場合の各 D_i の組成依存性を図3.3に示しておく。この場合のスピノーダル組成 c_s は0.17および0.83, バイノーダル組成 c_e は0.02と0.98で、 D_0 はスピノーダル領域で負、バイノーダル領域で正の値を持つ。次に濃度変動 q をフーリエ級数で表現し、Cahnの示した非線形拡散方程式(3.1)と式(3.8)から、式(3.9)に示す非線形拡散方程式のフーリエ表現式が得られる。

$$\begin{aligned} \partial Q(h) / \partial t = & - (h\beta)^2 [(D_0 + 2h^2 K\beta) Q(h) \\ & + (1/2) D_1 R(h) + (1/3) D_2 S(h) \\ & + (1/4) D_3 T(h) + (1/5) D_4 U(h) + \dots] \quad (3.9) \end{aligned}$$

ここで $Q(h)$ は波数スペクトル、 $R(h), S(h), \dots$ は $Q(h)$ の1階、2階…のたたみ込み関数である。なお、上式の[]内の第1項は、Cahnの線形方程式と同等で、すでに存在する濃度フーリエ波が独立に成長、減衰する速度を示している。第2項以後が非線形部分でフーリエ波間の相互干渉による波の合成・消滅の速度を示している。スピノーダル組成 (c_s

= 0.17) では、式(3.9)の[]内の第1項だけでは相分解は生じないが、 D_1 以下の非線形項によって相分解は進行する。更に、第1項が正のN-G組成領域でも、第1項は正であるにもかかわらず、非線形項の働きで相分解する。このことは合金の相分解を統一的に理解する上で重要な点である。式(3.9)を用いて、スピノーダル組成を挟んだ3組成の合金について相分解シミュレーションした結果を図3.4に示す。(b)は丁度スピノーダル組成 $c_s = 0.17$ の合金のもので、Cahnの線形理論では組成ピークは発生しない筈である。しかし、この計算では非線形項を考慮しているため、スピノーダル線上の臨界領域でも核生成過程を計算することができる。(a)はスピノーダル組成よりも外側のいわゆるN-G領域であるが、数は少ないが、濃度ピークが形成されている。実際合金の組織もそのようになっている(前号の図2.2参照)。相分解の駆動力は、線形成分と非線形成分とに分けることができ、それらの組成依存性は図3.5のように示すことができる。ここでは非線形成分として D_1 項を代表として示してある。溶解度間隙(miscibility gap)の中央付近の合金では、駆動力は主に D_0 項で与えられるため、相分解は線形方程式で十分記述できる。しかし、合金組成が減少すると、 D_0 項による駆動力が消滅するとともに、非線形 D_1 項による駆動力が増大してくる。したがって、相分解モードは図3.4(b)に示すようにスピノーダル線付近で両分解機構の重畳したものとなる。

なお、更に析出限界線に極めて近い過飽和度の低い低濃度域では、第4回の第8章で記述するように Gibbs-Boltzmann の自由エネルギーそのものに問題があり、これに基づく拡散方程式にも問題があると考えられる。

3.4 種々の材料におけるスピノーダル分解とその応用

合金 スピノーダル分解により相分解する合金は、これまでにかなりの系で報告されて来ている。それらの中には、すでに実用材料に応用されたものもあるし、また、将来実用の期待されるものも存在する。以下にそれらのいくつかを紹介する。

Fe-Cr-Co 磁石合金は、スピノーダル分解を利用している典型的な合金である。分解によって合金中に均一に形成される FeCo-rich 相と Cr-rich 相とが磁場中時効により方向性をもって分布し、大きな保磁力(約600エルステド)が得られている。スピノーダル分解が磁場の影響を強く受けることを巧みに利用している点では、スピノーダル型磁石合金(アルニコ合金)と同じであるが、ねじ切り、打ち抜き、圧延等の加工性がより優れており実用化されている。その他、スピノーダル分解を利用している永久磁石には、Cu-Ni-Fe, Cu-Ni-Co, Fe-Ni-Al 合金等がある。Fe-Mo 2元合金はスピノーダル分解によって典型的な変調構造を形成して(前号第2章図2.2参照)、ピッカース硬度1100に達する高硬度が得られる。これらに Co, V を添加した Fe-Mo-Co-V 合金において抗張力 400 kg/mm² を越す高強度が得られる⁽⁴⁾。スピノーダル領域を元素添加によって制御することは、超高強度材料

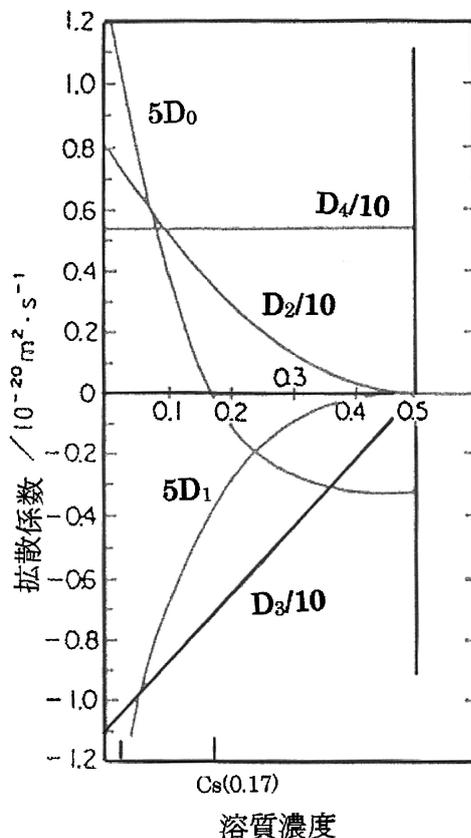


図3.3 拡散係数の組成依存性.

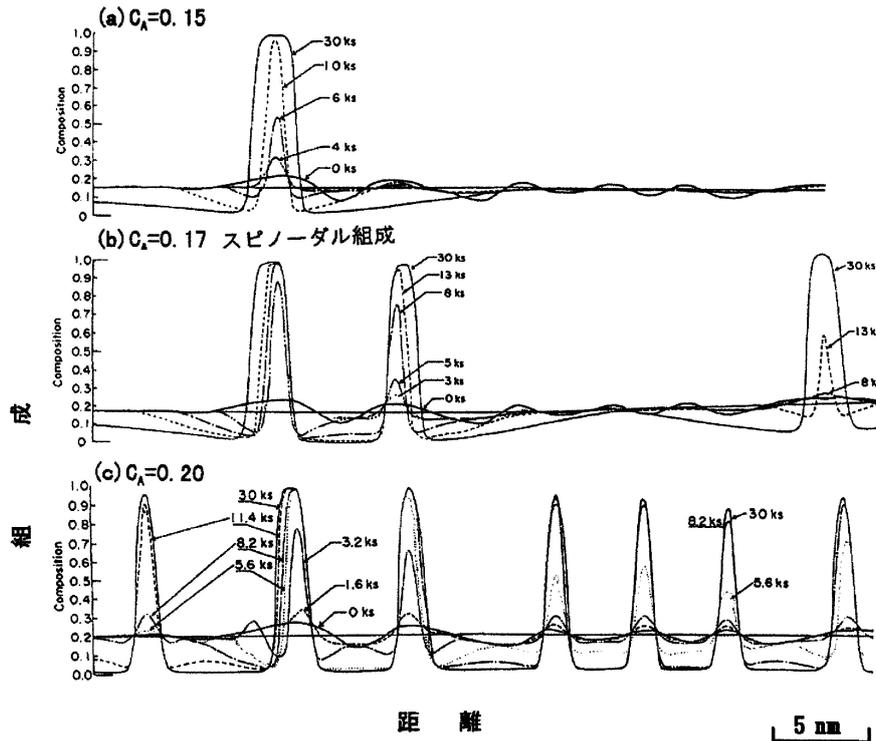


図3.4 非線形拡散方程式に基づく各組成の相分解シミュレーションスピノーダル組成： $c_S=0.17$.

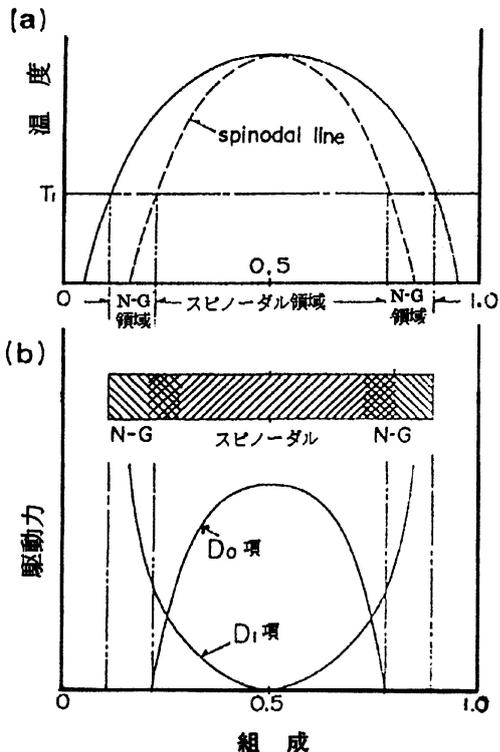


図3.5 相分解モードと駆動力の関係。

開発における1つの指針となり得るであろう。スピノーダル分解による高強度化を利用したものにはIC素子などのリードフレーム材として考えられているCu-Ni-Sn合金がある。ICの高集積化に伴い、リードフレームには高い熱伝導性、

表3.1 種々の合金における粗大化速度指数 m 値 ($\lambda^m = kt$)。

合金	m 値 ($\lambda = kt$)
Cu-Ni-Fe	4~5
Au-60Pt	9.3
Au-40Pt	4.8
Fe-W-Co	6.6
Ni-Cu-Si	4~7

低電気抵抗と共に、強硬化が要求されつつあり、スピノーダル分解型Cu-9Ni-6Sn合金は、高強度形の有力な候補の1つとされ実用化に向けて研究されている。

多くの相分解組織の粗大化は、オストワルド成長により進行するとされているが、スピノーダル分解による変調構造の多くは、表3.1に示すように成長粗大化指数が $m > 3$ で成長が遅く中には殆ど成長しない場合がある。この現象は粒子間弾性相互作用によるもので、実用的に興味深い。この現象の詳細は第3回の5章で解説する。

今までの話では、暗黙のうちに2相分離型の合金に限定されていた。しかしながら、スピノーダル分解は何も相分離型合金にのみ生じるものではない。Fe-Si規則合金は11at% Si付近で低磁歪を示すが、図3.6に示すように、規則相がB2規則相とD0₃規則相とにスピノーダル分解によって2相分離する⁽⁵⁾。また高透磁率合金として有名なセンダスト(Fe-Si-Al)合金においても、規則相の相分離が生じておりスピノーダル分解との関係が興味深い。この他、ホイスラー

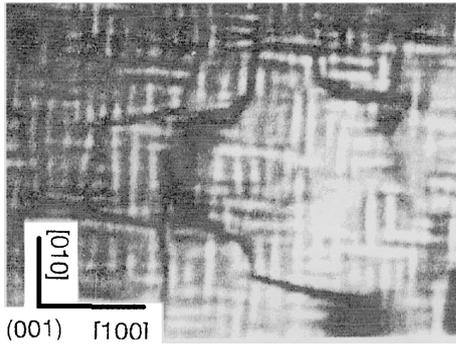


図3.6 Fe-Si-Al合金のB2+DO₃規則相分解.

合金 Cu₂MnAl, Cu-Zn合金, Fe-Al-Co合金などにおいても, 規則相におけるスピノーダル分解の存在が明らかにされている.

【半導体材料】 光通信材料として知られるGaAsInP四元合金には溶解度間隙(miscibility gap)が存在するため, 素子作製過程で2相分離を起こす⁽⁶⁾. その結果, ツイード構造(tweed structure)を形成し, 電子論的に予測される特性が損なわれる. これはスピノーダル分解が材料特性に対し負の効果を及ぼしている例である.

【ガラス】 ガラスのスピノーダル分解については, 古くからSiO₂-CaO-Na₂O(乳白ガラス), SiO₂-Na₂O-B₂O₃(バイコールガラス), SiO₂-Li₂Oなど, 多くの系で研究されており, 分解により生じる微細構造の観察が先に述べたCahnらによる理論的追究の契機になっている. また, この分解は実用上重要であり, 例えばバイコールガラスではスピノーダル分解を巧みに利用している. すなわち分解によりSiO₂ガラス相とNa₂O-B₂O₃ガラス相とに分け, 次に化学処理によって後者を溶解し, 最後に高温で焼結して無孔質の高ケイ酸ガラス, つまりバイコールが得られる. このような実用上の研究, 利用と同時に基礎的な研究が主にX線小角散乱法によりかなり詳しくなされているが, ここでは省略する.

【セラミックス】 セラミックスのスピノーダル分解についての研究は比較的少なく, 基礎的な研究がなされているにすぎない. しかし, 最近のセラミックスブームで注目されている部分安定化ジルコニア(PSZ)においてスピノーダル分解の有無が議論されている.

【高分子材料】 数種の高分子素材を人為的に組み合わせて有用な性質をねらった, いわゆるポリマーブレンドや高分子の共重合体などにおいてもスピノーダル分解による相分離が多くの系で知られている. これらの相分離組織の一例として, PS/PVME系のスピノーダル分解が有るが, 合金などと異なり, 2相間の間隔は数μmとかなり大きく, また歪が小さいために等方性組織を呈している. 小角散乱実験などによる基礎的研究もかなりなされており, Cahnの線形理論との比較検討はもとより, 分解後期の組織成長がスケーリング則に基づいて解析されている.

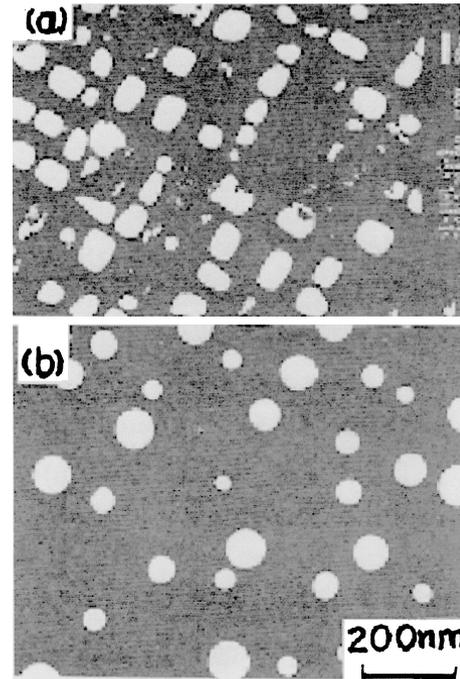


図4.1 格子ミスフィットの差によるγ'の形状と配列変化. η: (a) 0.00563, (b) 0.00151.

4. 析出物の安定形状と配向

ゾーンあるいは析出物には, 球状, 立方体状, 板状などの形状と配向(板状, 棒状粒子が地相のどの結晶方向になるか)が様々になっている. これらは合金の諸特性に大きな影響を与えるので, 組織を制御する上でこれらの原理を知ることがきわめて重要である. ここではこの問題について説明する.

図4.1は, Ni-基合金中のγ'(Ni₃Al)析出粒子であるが, 地相との格子面間隔の差(格子ミスフィット)を変化させることにより, 同じγ'粒子でも, 球状(b)や立方体状(a)の形状になることがわかる. また, 特定の方向に配向・配列している場合やランダムに分布している場合もある.

4.1 析出粒子の安定形状

4.1.1 弾性歪エネルギーの形状依存性

地相とは異なる弾性係数をもつ析出物が, 地相(Ω)中に存在している不均質系(Inhomogeneous System)の弾性歪エネルギーは次式で与えられる⁽⁷⁾⁽⁸⁾.

$$E_{\text{str}}(p) = (1/2) \int_{\Omega} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dv \quad (4.1)$$

σ_{ij} は応力, ε_{ij} は弾性歪, dv は小領域の体積である. 析出粒子の形状を回転楕円体(p :軸比)で近似すると, 上式は析出物の単位体積当たり, 次式のように簡単になる⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾.

$$E_{\text{str}} = -(1/2) f(1-f) \sigma_{ij}^T e_{ij}^T V_m \quad (4.2)$$

σ_{ij}^T は析出粒子の内部応力, e_{ij}^T はアイゲン(eigen)歪で析出相と母相間の格子ミスフィットに相当し, $e_{ij}^T = \varepsilon(c_2 - c_1) \delta_{ij}$, ($\varepsilon = (a_p - a_m)/a_m$)で記述される. δ_{ij} はクロネッカーのデルタである. 内部応力 σ_{ij}^T は次のように求められる. その不均質析出物が作り出している応力場と全く同じ応力場が, 地相

と弾性率の等しい仮想的な析出物(等価介在物)によって作り出されると想定すると次の関係が成立する.

$$\sigma_{ij}^I = C_{ijkl}(e_{kl}^e - e_{kl}^T) = C_{ijkl}^*(e_{kl}^e - e_{kl}^*) \quad (4.3)$$

ここで C_{ijkl} および C_{ijkl}^* はそれぞれ地相と析出相の弾性定数, e_{kl}^e は拘束歪, すなわち弾性歪およびアイゲン歪(概念的には塑性歪の一種とみなすことが出来る)を含んだ全歪であり, e_{kl}^T はこの等式を成立させるような等価介在物のアイゲン歪で, これを等価変態歪と言う. e_{kl}^e と e_{ij}^T の間には, 式(4.4)の関係が導かれている.

$$e_{ij}^e = (1/4\pi)c_{mnlk}\bar{G}_{ijmn}e_{kl}^T \quad (4.4)$$

\bar{G}_{ijmn} は歪分布に関するグリーン関数で, 回転楕円体の軸比 $p(c/a)$ の関数として具体的に与えられている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾. したがって, 式(4.3)と式(4.4)を連立方程式として解くと, e_{kl}^e と e_{kl}^T が求まり, それより σ_{ij}^I が求まる. e_{kl}^e は実験的に求められるので, $E_{str}(p)$ はただちに計算できる.

図4.2は, Ni-Al 合金中の γ' 相についての $E_{str}(p)$ と軸比 p の関係である. 横軸の右半分は棒状を示すが軸比が a/c で表されているので注意されたい. この結果から明らかなように, $a/c=1$ すなわち球状で最大の弾性歪エネルギーを有し, 板あるいは棒状になると減少するが, 板が最も弾性エネルギーを減少させることがわかる. このような関係はこの合金だけでなく, 全ての場合に定性的に成立する.

4.1.2 界面エネルギーの形状依存性

核が形成される初期段階では, ゴーンや析出物の界面は緩やかな濃度分布を有しているが, この段階をすぎると濃度勾配は徐々にシャープになり, その合金系に特定の界面エネルギー γ_s を示すようになる. 析出粒子の形状を回転楕円体で近似すれば, 回転楕円体の界面エネルギー E_{suffr} は, サイズ r と軸比 $p(c/a)$ を用いて次式で示される. γ_s は比表面積当たりの界面エネルギーである.

$$E_{suffr} = S(P)\gamma_s, \quad S(p) = \gamma_s \pi r^2 p^{-(2/3)} [2 + F(p)] \quad (4.5)$$

$$P < 1; \quad F(P) = [2P^2 \sqrt{1-P^2}] \log\{[1 + \sqrt{1-P^2}]/P\}$$

$$P = 1; \quad F(P) = 2$$

$$P > 1; \quad F(P) = [2P^2 \sqrt{P^2-1}] \tan^{-1} \sqrt{P^2-1}$$

ここで, $S(p)$ は楕円体の表面積, r は回転楕円体と同体積の球形粒子の半径である.

4.1.3 析出粒子の安定形状

これらの結果を用いて, 析出粒子の全エネルギー $E_{str}(p) V + E_{suffr}(p)$ を Ni-Al 合金の γ' (Ni_3Al) 相に対して計算すると図4.3のようになる. 図の曲線は $P=1$ の球状粒子を基準として示され, 図中の数字は球状粒子の半径を示している. 粒径が小さい場合には, 界面エネルギーが支配的なので $E_{str}(p) V + E_{suffr}(p)$ が最小になるのは球状であるが, 粒径が大きくなるにつれて棒状ないしは板状となり, 最終的に板状が安定となる. このような傾向は, 特定な結晶面の界面エネルギーが他の結晶面と極端に異なる場合を除き, 一般に多くの析出物に成立するものである. アイゲン歪の小さな析出物では, 大きな粒子径まで球状が安定であるのに対し, Al-Cu

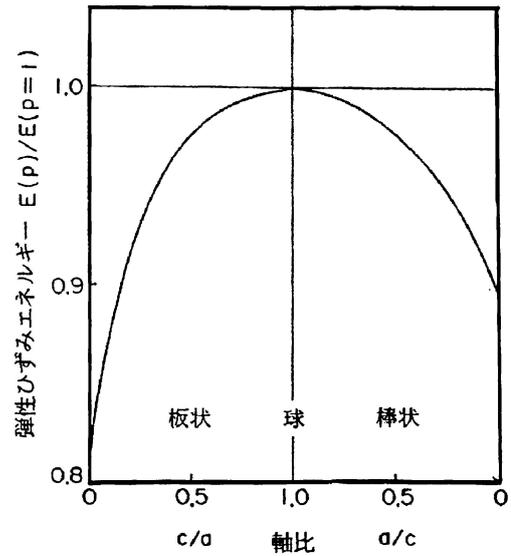


図4.2 析出物の形状による弾性歪エネルギーの変化.

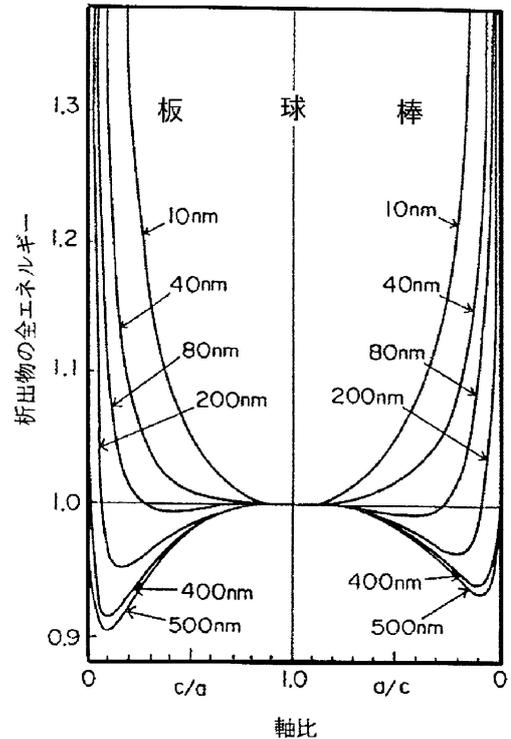


図4.3 Ni-Al 合金中の γ' 粒子の形状と自由エネルギー変化.

や Fe-Mo 合金のようにアイゲン歪が非常に大きな系では, 時効初期の小さな析出粒子の段階ですでに板状が安定である.

4.2 析出粒子の安定形状および非整合化の影響

析出物の形状で注意しなければならないのは, 地相と析出相の界面の非整合化である. 粒径の増大とともに整合界面は非整合化する. このことは次のことから容易にわかるであろう. すなわち, 地相とゴーンの間格子面間隔は溶質濃

度の差によって、一般に若干異なるが、析出粒子径が小さく粒子中に含まれる原子面の数が少ない場合には、界面における原子面の対応すなわち整合を保つことができても、サイズが大きくなって原子面数が増加するとそのくい違いは積算されて、ついには対応が困難になり整合が破れる。このような場合には、一定数の原子面ごとに対応のつかない原子面が存在する。この状態は、そこに刃状転位が存在するのと同様であるから、これを界面転位(interfacial dislocation)と呼んでいる。界面転位が形成される条件は、整合状態での単位表面積当りの弾性歪エネルギーが界面転位のエネルギー($\approx \mu b$, μ : 剛性率, b : バーガーズベクトル)を凌駕することである。

析出粒子の界面エネルギーは、界面における地相との関係によって大きく異なる。一般的に、整合界面の界面エネルギーは、非整合界面のそれに比べて小さく、1/3~1/5倍程度である。また、規則化した整合析出粒子(たとえばNi-Ni₃Al)は、整合界面の1/10程度の界面エネルギーである。表4.1に界面状態の異なるいくつかの界面エネルギー密度を示す。界面エネルギーは正のエネルギーで変態を抑制する作用があるから、析出物の形成初期は地相と整合状態であり、その後、非整合化するのが一般的である。鉄鋼中の炭化物、窒化物のような地相と最終的な結晶構造が異なるものでも、極く初期には鉄の格子中に炭素や窒素原子が集まった整合ゾーンである。酸化物でも同様で、内部酸化によってAg-Al合金中にAl₂O₃粒子が形成される場合も、最初の段階は整合であることが判明している。しかし、このような地相と異なる結晶構造を持つ析出粒子はすぐに非整合化して独自の結晶構造を持つようになる。地相と析出相の結晶構造が同じでも、Au-Ni合金のように、析出相の最終組成にまで到達しない相分解途中の段階で界面の整合が破れ非整合化するものもある。これは、Au-Ni合金の格子ミスマッチ η が極めて大きく、相分解によって形成された2相の格子定数差が大きいため変態が完了しない途中段階で整合歪エネルギーが界面転位形成のエネルギーを凌駕するからである。しかし、このような現象は極端に η が大きき合金系でのみ見られる稀な現象である。

粒子が非整合化すると界面の整合弾性歪は減少するので、

表4.1 界面状態の異なる種々の合金析出粒子の界面エネルギー密度。

合金名	界面状態	界面エネルギー密度(J/m ²)
Cu-fccCo	整合	0.18
Ni-fccNi ₃ Al	整合規則化	0.0142
Fe-FeAl	整合	0.2
Fe-FeAl	非整合	0.6
Ni-Zr	整合	0.200
Ni-Zr	非整合	1.20
Ni-Al-Ti	整合	0.1
Ni-Al-Ti	非整合	0.5

粒子形状や次節の4.3節で記述する粒子の配向、配列に及ぼす界面エネルギーの働きが増加する。その結果、粒子表面が凸凹の不規則形状になり、配向、配列も緩んでくる。

4.3 析出粒子の配向と配列

4.3.1 析出粒子の配向

析出物が棒状や板状の場合には、特定の結晶方向に沿って析出する。析出物の配向を考える上に重要な点は、母相の弾性異方性である。一般に金属は弾性異方性を有しており、立方晶金属の $\langle hkl \rangle$ 方向の弾性率は近似的に次のように与えられる⁽¹¹⁾。

$$Y_{\langle hkl \rangle} = \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{2} \right) \left(3 - \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11} + 2(2C_{44} - C_{11} + C_{12})(u^2v^2 + v^2w^2 + w^2u^2)} \right) \quad (4.6)$$

ここで C_{11} , C_{12} および C_{44} は弾性常数, u, v, w は $\langle hkl \rangle$ 方向の3軸に対する方向余弦である。この式から明らかなように、 $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ が1より大か小かによって弾性率最低の方向が異なる。 A を弾性異方性係数と呼ぶが、 $A > 1$ の場合には $Y_{\langle 100 \rangle}$ が最少で $Y_{\langle 111 \rangle}$ が最大となり、 $A < 1$ のときはその逆となる。Cr, Mo, Wを除く多くの立方晶金属においては、 $A > 1$ であり $\langle 100 \rangle$ 方向が弾性的にソフトである。したがって、析出物の最大歪が $\langle 100 \rangle$ 軸に平行になって応力増加を抑えるように析出物は配向する。回転楕円体の軸比が1である球の場合には、歪が等方的で a 軸と c 軸で歪は等しいが、板状になると c 軸(長軸)方向の歪が a 軸方向のそれより大となる。それゆえ、板面の法線方向が $\langle 100 \rangle$ 方向になるよう板状析出物は配向する。図4.4のNi-Mo合金の板状ゾーンが $\langle 100 \rangle$ 方向に垂直になっているのはこの理由による。

4.3.2 析出粒子間の相対的配列

図4.1に示したように、析出粒子の分布がランダムな場合と特定の方向に配列する場合がある。これは粒子間の弾性相

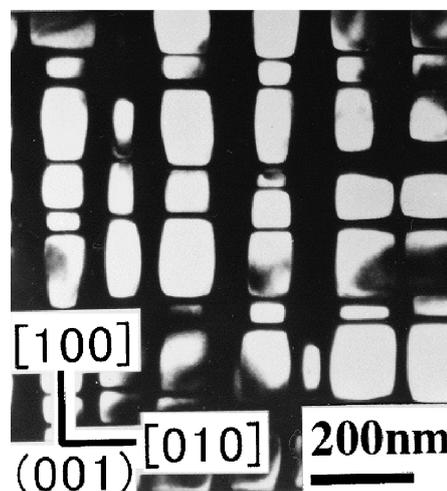


図4.4 Ni-Mo合金中の γ' 粒子の電子顕微鏡暗視野像。

