

# 材料の組織形成とその理論—第5回—

## ～析出線近傍での核生成～

宮 崎 亨\*

### 8. 析出線極近傍の核生成と問題点

#### 8.1 ま え が き

今まで、組織形成に関連する様々な現象をとりあげてきた。しかしながら、なお研究がほとんど進展していない分野がある。それは純金属に近い希薄合金の析出挙動、合金・材料の析出線や相境界線の極近傍での組織変化、相境界での組織の移り変わりに関する詳細な研究が実験・理論共にほとんど行われていないことである。このことは、単に実験がなされていない、と言うだけではなく、以下のような大切な事を見過ごしている可能性がある。

相変態は、内的、外的条件等により、系に含まれる各相の自由エネルギーのどれかが優勢になり、さまざまな相の出現を促すものであるが、相境界線近傍では、各相の自由エネルギーの優劣がほとんどない。そのため、現象が複雑になり、予想外のことが生じる可能性がある。従来、複雑な現象内の典型的な現象に研究者が注目を払い、それを線形化して理解することは広く行われてきた。しかしながら、相変態、特に相境界近傍での現象は非線形部分を多く含んでいる可能性があるため、線形理論に基づいた従来の処理は、しばしば不十分な結果を与える可能性が考えられる。今まで、あまり研究されて来なかった相変態の臨界現象を理解するためにも、相境界近傍での現象の移り変わりに視点を当てた実験的、理論的取り扱いが必要である。

最近、相変態の新しい解析法として、巨視的組成勾配法 (Macroscopic Composition Gradient Method, MCG 法)<sup>(1)</sup>が提案された。これは、合金中へ導入されたマクロな組成勾配の利用により、組成の異なる合金の構造変化を、組成変化を

軸にして、分析電子顕微鏡を用いて連続的に観察する新しい実験方法である。この方法では、通常、相変態の境界線を跨ぐように、マクロな組成傾斜を導入することもできるので、相境界での構造・組織変化を、組成を緩やかに連続的に変化させながら、調査することができる。つまり、合金中のマクロな濃度分布を変化させることなくミクロな局所的な原子拡散を生じさせ、核形成などの相変態を生じさせる方法である。この方法により、ミクロな相変態の様子を組成に対して連続的に観察することができ、組成軸に沿った実験を行うことが可能となる。このMCG法を用いて驚くほど多くの未知の実験結果が得られている。その詳細は文献(1)(2)を参照されたい。ここでは、そのうちの析出核臨界サイズの合金組成依存性および核生成時間についての実験結果を示す。この手法を用いることにより、初めて得られた成果である。

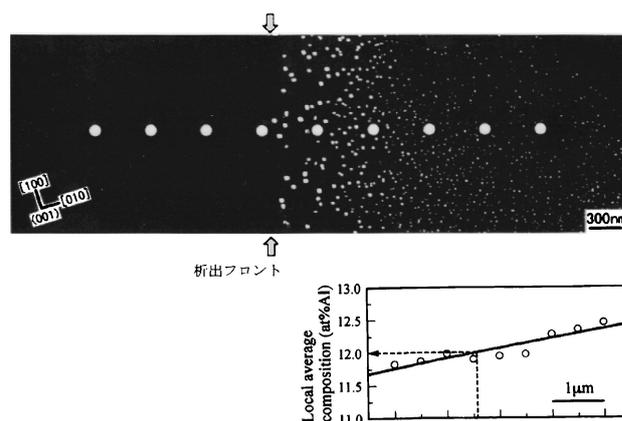


図8.1 Ni-Al 組成傾斜合金 (973 K, 10.8 ks 時効) の電子顕微鏡100暗視野像。

\* 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 (V) ~Nucleation Very Close to the Precipitation Line~; Toru Miyazaki (Emeritus Professor, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)  
 Keywords: macroscopic composition gradient method, nucleation near the precipitation line, theoretical difficulty in nucleation very close to the solubility line, Gibbs-Thomson's relation  
 2014年3月27日受理 [doi:10.2320/materia.53.621]

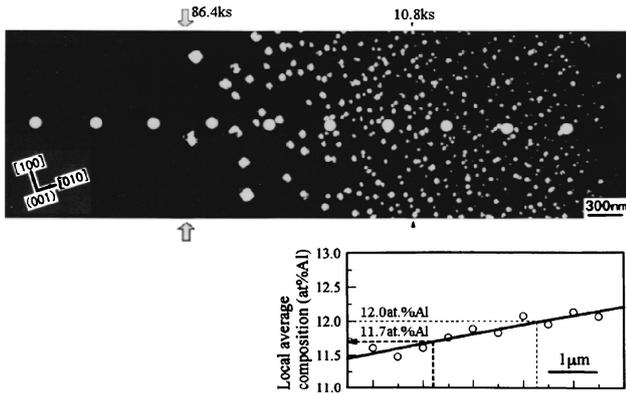


図8.2 Ni-Al 組成傾斜合金 (973 K, 86.4 ks 時効) の電顕 100暗視野像。

## 8・2 組成傾斜合金の組織

図8.1は、Ni-Al 組成傾斜合金を、973 K で 10.8 ks 時効した時の内部微細組織で、透過電顕の100暗視野像である。白く光っている粒子が  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) 析出粒子である。写真中の灰色の丸印は EDS 組成分析の点で、その位置における局所平均組成は図8.1の挿入図に示されている。挿入図内の実線は、測定データに基き誤差関数の最小二乗法を用いて決定した濃度曲線である。Al 濃度は図の右から左にかけて数  $\mu\text{m}$  に渡って連続的に減少している。高 Al 濃度側では細かな整合  $\gamma'$  粒子が多数存在するが、濃度の低下に伴い粒子数は減少し、ついには粒子は見られなくなる。つまり、写真上下の2個の矢印を結ぶ直線が 973 K, 10.8 ks 時効における整合析出限界濃度“析出フロント”であり、この組成は挿入図から 12.0 at%Al と求められる。さらに時効すると、析出フロントは Al 低濃度側へ移動する。図8.2は、86.4 ks 時効した試料の内部組織で、析出フロントは 11.7 at%Al である。10.8 ks 時効における析出フロント位置の組成 (12.0 at%Al) は、この図では写真上下の小さな矢印位置に対応する。これより、析出フロントが時効の進行に伴い低 Al 濃度側へ移動していることは明らかである。したがって、図8.2の大矢印 (86.4 ks) と小矢印 (10.8 ks) の間に観察される析出粒子は 10.8 ks 以降の時効によって出現した粒子である。なお、析出フロントの移動は試料全体のマクロ的な組成傾斜自体の移動によるものでなく、析出核生成のための潜伏期 (Incubation period) の組成依存性 (濃度の低い合金ほど析出のための化学的駆動力が少ない) に起因するものである。

ここで注目しておかなければならないのは、析出フロントの粒子が最も大きく、周辺にこれより小さい粒子が見られないことである。したがって、フロントにある大きな粒子は、小さな粒子が最初形成されそれが成長したものではありません。つまり、析出線の極く近傍では巨大な核が最初から形成されるということである<sup>(1)</sup>。

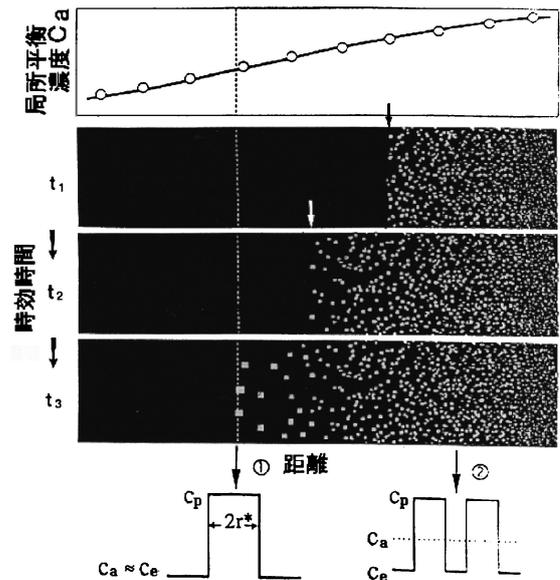


図8.3 組成傾斜合金の組織から析出核の平衡溶質濃度  $C_e$  を求める方法。

## 8・3 析出線近傍における核安定性の評価

析出粒子の安定性は、粒子の周囲の溶質濃度  $C_a$  と粒子界面における平衡溶質濃度  $C_e$  の関係によって決まる事はよく知られており、析出核生成や粒子の安定性を考える上で、基本となる重要な数値である。図8.1および図8.2に示した組織から、 $C_a$  および  $C_e$  を各粒子について実験的に直接求める事ができる。この手法を図8.3を用いて説明する。図は上段よりそれぞれ、組成傾斜領域の局所濃度  $C_a$ 、組成傾斜試料内の相分解組織の模式図および析出フロント組成①とそれより高組成域②における析出粒子の濃度プロファイルの模式図である。析出粒子の体積分率  $f$  は次式で与えられる。

$$f = (C_a - C_e) / (C_p - C_e) \quad (8.1)$$

$C_p$  は析出相の溶質濃度、 $C_e$  は界面における平衡溶質濃度である。ここで、時効時間  $t_3$  の組織について考えよう。高濃度域で析出粒子が多数析出している場合には、プロファイル②のように、局所平均組成  $C_a$  と析出粒子界面における平衡溶質濃度  $C_e$  は異なっている。しかしながら、析出フロントでは、析出粒子の体積分率  $f \approx 0$  であり、式(8.1)から  $C_a \approx C_e$  となる。 $C_a$  は図8.3の最上図に示す様に、実験的に測定することができ、また析出フロントにおける粒子サイズ  $r$  も写真から測定可能なので、析出フロントの粒子にのみ着目すれば、粒子サイズ  $r$  と  $C_e$  ( $\approx C_a$ ) の関係を導くことができる。時効時間を変えることによりフロント粒子のサイズを変えて、この操作を繰り返せば一連の粒子核サイズについてこの関係を求めることができる。

以上の考えに基づき、Ni-Si 合金における臨界析出核サイズの組成依存性を実験的に測定した結果が図8.4である。縦軸は臨界サイズ  $r$  で、横軸は析出フロント位置における Si 濃度である。図中の多くの黒丸は、個々の時効時間における

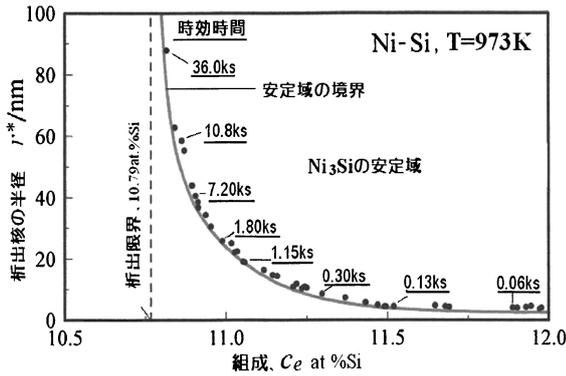


図8.4 析出核サイズ、核界面の平衡溶質濃度および核の生成時間の関係。

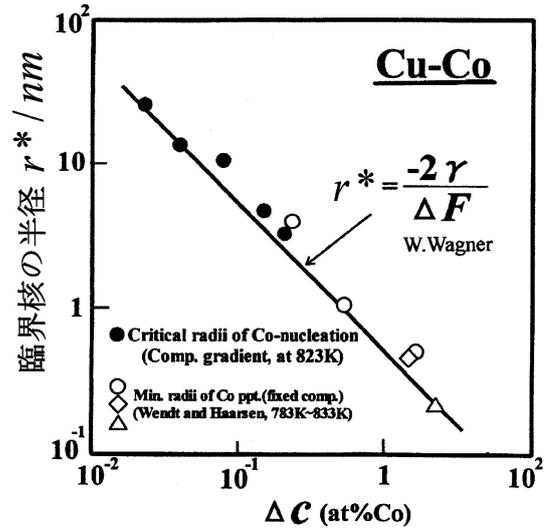


図8.5 Cu-Co 合金における過飽和度  $\Delta c$  と Co 核サイズ  $r^*$  の関係。

表8.1 Cu-Ti 合金中の  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  析出核サイズ  $r^*$  (nm) および核生成時間  $t$  (sec) の溶質過飽和度  $\Delta c_e (=c_e - 2.12 \text{ at}\%)$  の影響。(時効温度  $T=873 \text{ K}$ )。

$\Delta c_e$ (at%Ti)	$r^*$ (nm)	$t$ (sec)
0.755	3.00	3
0.615	4.55	5
0.501	4.70	10
0.205	5.01	15
0.125	7.50	20
0.065	15.3	30
0.050	26.0	60

析出フロントに位置する粒子の半径である。実線は測定点の下限を結んだ線で、これが最小の析出核サイズと合金組成の関係を示したものである。この曲線より上側は析出粒子が熱力学的に安定に存在できる領域であり、この曲線より下側は粒子の不安定領域である。図8.4の黒丸印の粒子は、小さい粒子が最初形成されその後成長粗大化したものではなく、或る時効時間後に突如核生成する<sup>(1)</sup>。驚くべきことに、半径 100 nm に近いサイズの大きな析出核が溶解度線の極く近い組成でいきなり出現することが多くの合金で実験的に捉えられている。表8.1は Cu-Ti 合金における溶質過飽和度、 $\text{Cu}_4\text{Ti}$  粒子の臨界核サイズおよび核の形成時間を示している。図8.4と同様な結果を示している。

図8.5は Cu-Co 通常合金および Cu-Co MCG 合金についての過飽和度  $\Delta c$  と Co 核サイズ  $r^*$  との関係<sup>(3)</sup>を示している。通常合金についてはハーゼンとワグナー (Haarsen & Wagner)<sup>(4)(5)</sup>によって苦心の結果、実験的に求められた核サイズであるが、その最低濃度の限度は  $\Delta c = 0.3\% \text{Co}$  であった。この原因は、通常の合金では各試料の濃度を正確に決定できないからである。つまり、幾つかの低濃度合金を個別に作成しても、各試料を0.01%程度の精度で濃度決定ができないからである。それに対して、黒丸の MCG 合金では連続

的な滑らかな濃度変動を利用しているため、各場所の濃度を遙かに正確に決定できる。そのため、図中の黒丸は 0.01 at% 付近まで測定されている。図中の実線は式(8.2)によって理論的に引かれた  $\Delta c$  と  $r^*$  の両対数プロットで、極低濃度まで式(8.2)が成立していることが明らかである。

$$r^* = -2\gamma / \Delta F \quad (8.2)$$

これは、組成傾斜時効法という新しい解析手法の開発によって、初めて可能になったもので、核生成研究やその他の臨界現象を理解する上に、新しい道を開くものであろう。

#### 8.4 析出線近くの巨大核の形成と問題点

図8.4や表8.1に示したように、析出線の極く近傍では半径 50 nm に及ぶ巨大な核が形成される。この巨大核は、図8.5に示すように、熱力学的に与えられる低濃度域における核サイズに一致している。しかし、このような巨大核がどのようにして形成されるのかについては、説明が困難である。仮に、半径 50 nm の核を形成するためのエネルギー障壁は、どのような核生成理論(第1回2章参照)でも、 $10^8 \text{ KJ/mol}$  程度であり、通常の核生成の活性化エネルギー約  $10^2 \text{ KJ/mol}$  に比較して極端に大きい。核生成は熱揺動によって形成されると考えられているが、このような大きなエネルギー障壁を熱揺動で越す確率は 0 である。核形成のためのエネルギー障壁の大きさは、核を構成する原子数に比例する(2章の式(2.2)参照)ので、数 nm 以下の小さな核なら熱揺動によって生成できるかもしれないが、 $10^6$ 個以上の原子からなる半径 50 nm もの巨大核を熱揺らぎでエネルギー障壁を越して安定化することなど不可能である。現行のギブス-ボルツマン (Gibbs-Boltzmann)の自由エネルギー式を用いる限り、スピノーダル組成より外側の組成では核生成に対するエネルギー障壁が存在するので、核生成時にこの障壁を避けることはできない。したがって、ギブス-ボルツマンの自由エネルギー式を用いる限り、いかなる核生成モデルを用いても、巨大核

