

時効硬化型アルミニウム合金における Guinier–Preston ゾーンの核生成の 原子論的モデリング

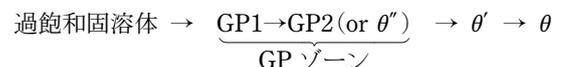
君塚 肇* 三好 宙₁₎** 石井明男₂₎** 尾方成信₃₎**,**

1. はじめに

時効硬化とは、溶体化処理された合金を焼き入れ後、常温または加熱下で保持することにより時間の経過とともに硬度・強度が増加する現象であり、アルミニウム合金を始めとする種々の実用金属材料に対する主要な強化法の一つである。時効硬化中は合金内部で様々な準安定析出物の核形成と消滅が順次に生じ、特定の析出物の成長に伴って硬さは鋭敏に変化する。アルミニウム合金の時効熱処理の過程では、母相中の溶質原子がもとの格子構造を大きく変化させることなく拡散・凝集し、母相と整合した状態において局所的な集合体(クラスター)を形成する。このナノサイズの析出物は発見者の名前から Guinier–Preston (GP) ゾーン⁽¹⁾⁽²⁾と呼ばれている。

時効硬化型合金の強化挙動は、溶質原子が構成するナノ析出物(GP ゾーン等)の種類や数密度、規則度等に大きく依存する。図 1 (a) は、種々の溶質濃度の Al–Cu 合金を 130°C (403 K) で時効処理した際の、時効硬化曲線および合金内部で形成する析出物の種類の時間変化⁽³⁾を表している。Cu 濃度 4.5 wt% (2.0 at%) では、硬化が始まったとき合金内部では GP1 ゾーンの核生成・成長が観察される。GP1 ゾーンは図 1 (b) に示す模式図のように、溶質原子が {100} 面に集積し

た nm サイズの円盤状クラスターである。時間が経過すると GP2 ゾーンが成長し始め、硬さはさらに増加する(図 1 (a))。このとき GP1 ゾーンは見られなくなる。GP2 ゾーンは図 1 (c) に示すように、2 枚の GP1 ゾーンが面外法線方向に 4 原子層分離した位置で配列した構造をもつ。さらに時間が経過すると、半整合析出物である θ' 相(図 1 (d)) が現れ、GP2 ゾーンは見られなくなる。このとき硬さはピークを迎え、その後減少に転じる。多くの実験観察から、Al–Cu 合金の時効処理過程において各析出物が現れる順番は、



(1)

であることが知られている^{(4)–(6)}。ここで、 θ は、Al 母相と異なる結晶格子をもつ平衡相である。一方、図 1 (a) が示すように、Cu 濃度 2.0 wt% (0.9 at%) の合金を時効処理した際には、最初から GP2 ゾーンが核生成・成長し始め、硬さが増加する。その後、 θ' 相が成長し始め GP2 ゾーンは見られなくなる。さらに、同様の溶質濃度の Al–Cu 合金をわずかに高温の 190°C (463 K) で時効処理した場合、Cu 濃度 4.5 wt% では GP2 ゾーンが、2.0 wt% Cu では θ' 相が最初から析出することが確認されている⁽³⁾。

このように、合金内部では組成、処理温度、時効時間等に依存して出現する析出物が変わり、時効硬化挙動は非線形的

* 名古屋大学大学院工学研究科；教授(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

** 大阪大学大学院基礎工学研究科；1) 大学院生、現在：三菱電機(株) 2) 講師 3) 教授

*** 京都大学構造材料元素戦略研究拠点；拠点教授

Atomistic Modeling of Nucleation of Guinier–Preston Zones in Age-Hardenable Aluminum Alloys; Hajime Kimizuka*, Hiroshi Miyoshi**, Akio Ishii** and Shigenobu Ogata**,** (*Department of Materials Design Innovation Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya. **Department of Mechanical Science and Bioengineering, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka. ***Center for Elements Strategy Initiative for Structural Materials (ESISM), Kyoto University, Kyoto)

Keywords: nano-precipitates, Guinier–Preston zones, Al–Cu alloys, multi-body interactions, intercluster interactions, density functional theory, atomistic kinetic Monte Carlo method, classical nucleation theory

2021年4月5日受理[doi:10.2320/materia.60.467]

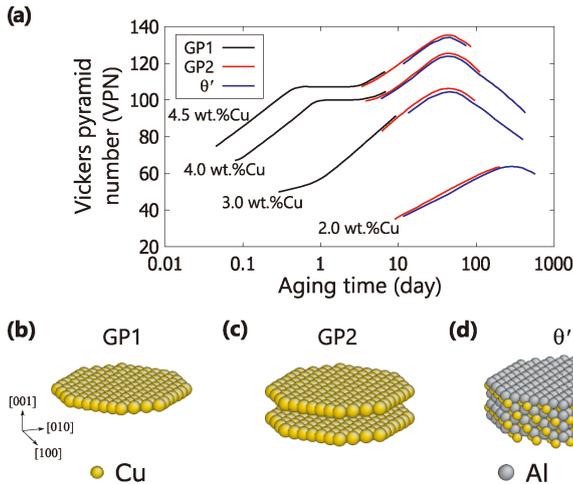


図1 (a) 時効過程における Al-Cu 合金の硬度の変化と析出物の関係 (J. M. Silcock ら⁽³⁾の報告に基づく)。(b-d) 各析出物の原子構造の模式図。

に変化する。そのため、従来から時効硬化型合金の設計・開発には試行錯誤的な実験によるプロセス探索が欠かせない。合金の時効硬化挙動を理解し予測するためには、種々の析出物が合金の力学特性に与える影響を把握することに加えて、析出物の形成メカニズムを解明し、硬化に寄与する析出物の核が優先的に生成する温度・組成の条件を原理・原則から明らかにする必要がある。特に Al-Cu 合金は時効硬化型合金の代表例として古くから精力的に研究が進められ⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾、その硬化挙動や析出物の構造・形態等について豊富な知見が蓄積されているものの、上述のように非線形的な振る舞いを見せる析出現象の微視的メカニズムについては未だ明らかにされていない部分が多い。

筆者らは、第一原理電子状態計算を活用して、合金中のナノ析出物の形成を支配する溶質原子間の相互作用を識別・同定するとともに、溶質原子の規則化・クラスター化の原子描像を明らかにしてきた⁽¹²⁾⁻⁽¹⁶⁾。最近では、原子レベルの速度論と熱力学の詳細情報を採り入れて、置換型合金中のナノ析出物の核生成過程を記述することができるアプローチを構築している⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。本稿では、代表的な時効硬化型アルミニウム合金である Al-Cu 合金を対象に、時効硬化過程において重要な役割を果たす GP ゾーンの核生成過程を原子論的情報に基づいてモデル化するとともに、温度・組成に依存して変化する GP ゾーンの核生成・成長のクライテリアを予測的に獲得した結果について紹介する。

2. 電子状態計算による Al-Cu 合金中の溶質原子間相互作用の解析

(1) 溶質原子間の多体相互作用：GP1 ゾーン形成の駆動力

本解析では、GP1 ゾーンの基本構造を {100} 面上において成長する Cu 単原子層クラスターとみなし、クラスター化の発現要因として母相 Al 結晶中の溶質 Cu 原子間に働く相互

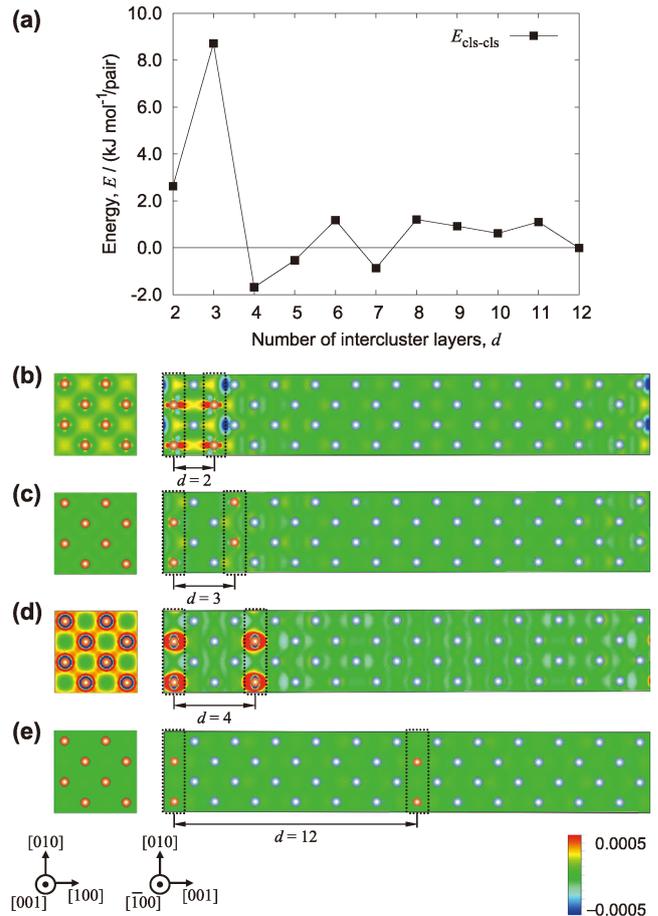


図2 Al 結晶中の 2 枚の Cu 単原子層クラスター ({100} 面) におけるクラスター間相互作用エネルギー ($E_{\text{cls-cls}}$) および差電荷密度。d はクラスター間距離 (層数) を表す。文献 (15) から一部転載 (公益社団法人日本金属学会)。

作用に注目する。Al-Cu 合金の時効過程の初期において、溶質である Cu 原子は Al 結晶中を拡散し、Cu 原子同士が接近する状況が生まれる。この際、Cu 原子間の相互作用により Cu 原子が束縛し合い、{100} 面上に選択的に集積することで GP1 ゾーンを形成する描像を考える。

Al-Cu 系における GP ゾーンの形成に関しては、弾性論に基づく介在物の形状に関する議論 (例えば文献 (19)) から、原子半径の小さい Cu 原子によって誘起される弾性ひずみエネルギーが最小となるよう、最も弾性的に柔らかい {100} 面上に板状に析出するといった解釈が従来よりなされている。一方、現実には、GP ゾーンは単原子～数原子層で構成される原子スケールの不均一構造を持つことから、内在する化学的結合エネルギーの影響と弾性ひずみエネルギーの影響を明確に分離することは本質的に難しい。特に、GP ゾーンの核のようなナノクラスター領域に注目する場合、溶質 Cu 原子が集積することによって顕著な局所ひずみが誘起され、そのひずみエネルギーを緩和するために各原子が変位し、その結果として溶質 Cu 原子周辺の電子構造が変化するというように、化学的相互作用の効果と局所ひずみの効果は相互に連成していると考えるのが自然である。

筆者らは、局所ひずみの効果が加味された形での溶質原子間の多体相互作用を、時効過程の初期において溶質原子の偏析・規則配列化をもたらす主たる駆動力として捉えている。電子状態計算の結果、Al結晶中で2個のCu原子が隣接する場合は第1近接関係がエネルギー的に好まれること、さらにもう1個のCu原子が隣接した3体間では第1近接結合角が90°となる直角三角形の配置が最も大きなエネルギー利得を示すことが明らかとなった⁽¹⁵⁾。この配置は{100}面上でのみ構成可能であるため、時効初期におけるGP1ゾーンの形成過程においては、このような局所配置が多く含まれるように溶質原子が{100}面に集積し、規則化することが予想される。

(2) クラスタ間相互作用：GP2ゾーン形成の駆動力

Al-Cu合金の常温時効過程においてGP1ゾーンが形成・成長した後さらに時効を継続すると、GP1ゾーンの成長は飽和し、その後GP2ゾーンが形成・成長するのに伴いGP1ゾーンの割合は減少に転じる現象が確認されている⁽³⁾⁽²⁰⁾⁻⁽²⁵⁾。時効初期において準安定なGP1ゾーンが前駆的に形成された後、GP1ゾーンに属するCu原子がよりエネルギーの低い配置を求めて脱離・拡散することでCuの再分配が生じ、結果として2枚のGP1ゾーン間に3枚のAl原子層が挟まれた構造を持つGP2ゾーンに遷移すると考える。この際、GP1ゾーン間に働く何らかの相互作用が、GP2ゾーン形成を発現させる鍵になっていると予想する。

電子状態計算により得られた、Al結晶中で2枚のCu単原子層クラスタが近接することによるエネルギー変化(すなわち、クラスタ間相互作用)を図2(a)に、差電荷密度分布を図2(b-e)に示す。図2の(b-e)はそれぞれ、クラスタ間距離 d が2, 3, 4および12層のモデルに対する結果である。図2(e)を参照すると、 $d=12$ の場合は電子の再分配はほとんど見られず、個々のクラスタは化学的に独立した状態にあることが分かる。これは、図2(a)においてクラスタ間相互作用エネルギーがほぼ零に収束していることにも対応している。一方、図2(d)を参照すると、 $d=4$ の場合では、クラスタ内のCu原子間に顕著な電子の局在化が見られる。このことは、2枚のCu単原子層が3層のAl原子層を挟んで存在する場合、クラスタ内のCu原子間における結合の状態が変化し、系のエネルギー変化に影響を与えることを示唆している。実際に、図2(a)を参照すると、 $d=4$ の場合ではクラスタ間相互作用エネルギーは負値を示し、この溶質原子クラスタの規則配置において大きなエネルギー利得が得られることを表している⁽¹⁵⁾。

以上より、GP1ゾーンの基本構造であるCu単原子層クラスタはそのクラスタ間距離に応じてCu原子間の電子状態が変化し、特にAl原子層を間に3枚挟んだ配列においてクラスタ間に引力的な相互作用が発現することが分かった。このようなGP1ゾーン間の相互作用が、GP2ゾーンの形成に影響を与えていると予想される。

3. 動的モンテカルロ法によるAl-Cu合金中のGP1ゾーンの形成過程の解析

時効硬化過程で析出するGPゾーンは準安定構造であり、そのサイズや形態は温度に応じて時間とともに変化する。本節では、Al-Cu合金におけるGPゾーン形成の時間発展を予測的に評価するための理論的アプローチ⁽¹⁷⁾について述べる。

Al-Cu合金等の置換型合金(固溶体)内部には常に一定の割合で空孔が存在し、その空孔を介して原子の移動・拡散が生じる。空孔を介した原子移動の一つ一つは、所要の自由エネルギー障壁を乗り越える原子レベルの事象(イベント)として捉えられる。この原子の移動事象が連続的に生じることで、系の原子配列と自由エネルギーが変化する。この過程で、前節で示したような溶質原子間の引力的な相互作用が駆動力として働くことで、溶質原子が集積し析出物の形成が進行する。そのため、析出物の原子レベルの形成過程を速度論的に評価するためには、連続的に発生する原子の移動事象を記述することが求められる。

原子配置の時間発展を記述する手法には、代表的なものに分子動力学法がある。しかし、本手法で捉えることのできる時間スケールはナノ秒からマイクロ秒のオーダーに限られ、一連の原子拡散過程により生じる過渡的な構造変化を追跡することは高温条件を除くと一般に困難である。そのため本研究では、長時間の時間発展を捉えることが可能な動的モンテカルロ(KMC)法を採用した。KMC法は、統計力学と確率過程論を基礎とした、複数の事象の組み合わせからなる多体系の時間発展を解析するための手段である。本手法を用いることで、一般的な分子動力学法では追跡することが困難な、原子拡散に伴って生じる合金内部の微視的構造変化を捉えることが可能となる。

置換型合金において、空孔を介した原子移動の頻度は $\Gamma_{X,V} = \nu_X \exp(-E_a/k_B T)$ として表される。ここで、 ν_X は最近接関係にある元素Xの原子と空孔Vとの交換過程の頻度因子、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 E_a は交換過程の活性化エネルギーを表す。各状態遷移における平均停留時間は $\Gamma_{X,V}$ の総和の逆数によって対応付けられる。なお、原子拡散過程の活性化エネルギーおよび頻度因子は第一原理計算に基づいた反応経路探索解析によってあらかじめ評価しておく。KMC計算において、[100]、[010]、[001]方向を座標軸とした一辺 $10a_{Al}$ (a_{Al} はAlの格子定数)の立方体セルを解析対象とし、計4000点の面心立方格子サイト上にAl原子を配置した後、そのうち80個をCu原子に、1個を空孔にランダムに置換したものを初期状態とした(Cu濃度は2.0 at%、空孔濃度は0.025 at%に相当)。空孔と最近接原子との交換を有限温度下(250~450 K)において繰り返し、各遷移の平均停留時間を積算することで、Cu原子の配置・分布の時間発展を解析した。なお、系のポテンシャルエネルギーは、2体、3体、および多体項で構成される希薄Al-Cu-空孔系の原子間ポテンシャルモデルを第一原理計算データに基

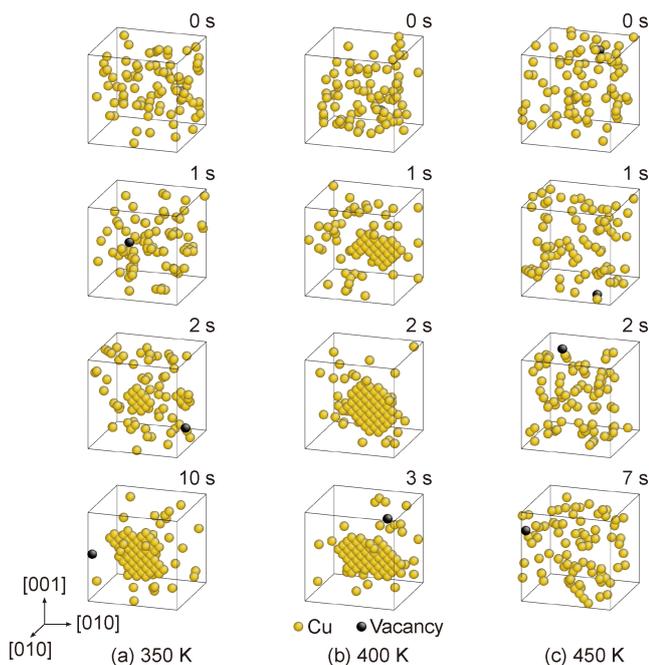


図3 KMC法により得られた(a) 350, (b) 400, (c) 450 KにおけるAl-Cu-空孔系のスナップショット. Cu原子(黄色球)および空孔(黒色球)のみを表示. 文献(17)から転載(Elsevier).

ついて構築することで評価した⁽¹⁷⁾.

KMC計算により模擬したAl-Cu-空孔系の有限温度下における時間発展(スナップショット)を図3に示す. 各温度における熱平衡化過程において, Cu原子は最近接Cu原子と結合して徐々にクラスター化し, 時間経過とともに{100}面に偏析する挙動が確認された. 結果として, Al-Cu合金の高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)像および高角度円環状検出器暗視野走査型透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)像⁽²⁶⁾⁻⁽²⁸⁾において認められるような, GP1ゾーンの構造的特徴を有したCu単原子層クラスターが形成した. Cuクラスターの形成・成長は温度の上昇とともに加速し, 400 Kでは0.4秒後にはクラスターの形成が確認された一方, 450 Kでは7秒間の状態遷移中においてクラスターは形成されなかった. Cuクラスターの核生成までの潜伏時間を特定するため, 図4に示すように, 系内でクラスター化したCu原子の割合を様々な温度において分析した. その結果, Cuクラスターの形成は温度が250 Kから400 Kに上昇するにつれて速く進行するようになるものの, 温度が400 Kを超えると遅くなっていくことが示された. このことは, クラスターが臨界核サイズを超えて成長するための最適温度が存在することを示している.

臨界核サイズに相当するCuクラスターでは, Cu原子がクラスターに付着する頻度と, Cu原子がクラスターから脱離する頻度は釣り合う. この特徴を利用して, GP1ゾーンの形状を有したサイズの異なるCuクラスターをあらかじめ系に埋め込み, KMC計算を様々な温度で実行してサイズの変化を見ることで, Cuクラスターの臨界核サイズの温度依

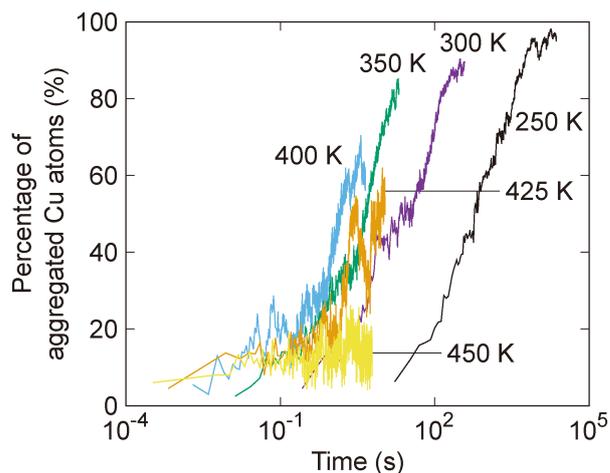


図4 Al-2.0 at% Cu系においてクラスター化した溶質原子の割合の時間変化. 文献(17)から転載(Elsevier).

存性を評価した. 初期構造として, n 個のCu原子からなる1個のクラスターの周囲に, 系のCu濃度が2.0 at%となるように余りのCu原子と1個の空孔(0.025 at%に相当)をランダムに配置した. 各クラスターサイズに対して20ケースの初期構造を用意し, KMC計算の全実行結果からCuクラスターが成長したケースと縮小したケースを計数して両者のケース数が等しくなるクラスターの構成原子数 n (統計量のため非整数)を求め, これを臨界核サイズとした. 本解析の結果, GP1クラスターの臨界核サイズは温度が上昇するにつれて大きくなるものの, 250~450 Kの温度範囲で5~16原子と見積もられた. 従って, GP1ゾーンの核生成は, 原子数個から数十個程度の非常に小さなスケールで生じる現象であることが分かる.

KMC計算によって得られた各温度のCuクラスターの形成過程を確認したところ, 350 Kでは, 空孔の移動に伴って拡散するCu原子が徐々にクラスターの縁に付着して結合することで, クラスターは時間とともに継続的に肥大した. その結果, Cuクラスターは1.1秒で臨界核サイズに達し, その後より大きく成長していった. ここで, クラスターの成長に伴って系のエンタルピーは明確に減少するが, 系のエンタルピーを2体, 3体, および多体の相互作用項に分解したところ, Cu原子の初期の凝集は2体相互作用によって引き起こされる一方, その後のCuクラスターの成長は3体(および多体)相互作用によって支配されることが分かった⁽¹⁷⁾. 400 Kでは, Cuクラスターは0.4秒で臨界核サイズに達し, その後も安定的に成長した. 400 Kにおいて350 Kの場合よりもクラスター形成が速く進んだのは, 温度上昇によって原子拡散が促進されたためである. 一方, 450 Kでは, 7秒後でも臨界核サイズを超えるような大きいクラスターは観察されなかった. これは, この温度条件下では配置のエントロピーの効果が優勢となり, 核生成障壁が上昇して臨界核サイズ未満のクラスターの生存・安定化が妨げられたためである. このように, 400 K以下の温度域ではクラスターの形成はCu

原子間の引力的相互作用(エンタルピー効果)によって駆動され、クラスターの成長速度は主に原子拡散によって支配される。対照的に、400 K以上の温度域では、クラスターの縁に付着したCu原子はエントロピー効果のために脱離しやすい傾向にあることから、クラスターが成長するためには極短時間に臨界核サイズを超えるような局所的な溶質濃度のゆらぎを必要とする。よって、クラスターの成長速度は核生成障壁によって支配される。このようなエンタルピー効果とエントロピー効果の競合は、核生成障壁と原子拡散速度の関係によって決まるクラスター成長の最適温度(すなわち、ノーズ温度)を導くものと考えられる。

4. 古典核生成理論モデルに基づく Al-Cu 合金中の GP ゾーンの核生成挙動の解析

図1に示した通り、Al-Cu合金の時効過程では処理温度と溶質濃度に依存して最初に出現する析出構造が変わり、硬化挙動が変化する。この現象を原理的に理解するためには、各析出物の核生成障壁を明らかにし、それぞれが優先的に析出する温度・濃度条件を定量的に明らかにすることが重要である。核生成障壁は、固溶体中の溶質原子を駆動して臨界核サイズに匹敵するクラスターを形成するために必要な自由エネルギーに対応する。臨界核サイズを超えたクラスターは自発的に成長する傾向があり、臨界核サイズより小さいクラスターは収縮する傾向がある。

本研究では、溶質原子クラスターの成長の温度・濃度依存性を捉えるため、古典核生成理論に基づくモデルを構築した⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。GPゾーン等の溶質原子クラスターの形成自由エネルギーは $\Delta G(n) = \Delta H(n) - T\Delta S(n)$ のように表される。ここで、 $\Delta H(n)$ と $\Delta S(n)$ は、それぞれ n 原子の溶質クラスターの形成エンタルピーと形成エントロピーである。クラスターサイズは、クラスターに含まれる溶質原子の数 $n(n \geq 1)$ として定義される。Bragg-Williams近似に従って、GPゾーン等の板状のクラスターの $\Delta S(n)$ は実質的に以下のように表される⁽²⁹⁾⁻⁽³²⁾。

$$\Delta S(n) = k_B[(n-1) \ln x + \ln W_{\text{rot}}] \quad (2)$$

ここで、 x は溶質濃度、 W_{rot} は、結晶学的に等価な面上に形成される、板状クラスターの回転による独立した配置の数を表している。式(2)の第1項は、 n 原子クラスターの形成による系の配置エンタルピーの減少を、第2項はクラスターの配向に由来するエントロピーの増加を表す。

原子レベルの溶質原子クラスターの核生成過程において平衡状態が仮定されるとき、クラスター成長の反応速度は対応する逆過程(クラスターの分解)と $K^+(n-1)C(n-1) = K^-(n)C(n)$ のように釣り合う。ここで、 $K^+(n)$ は n 個の溶質原子からなるクラスター(n 原子クラスター)に単一原子が付着する頻度、 $K^-(n)$ は n 原子クラスターから単一原子が脱離する頻度である。また、 $C(n)$ は n 原子クラスターの数密度を表す。 $K^-(n) = K^+(n)$ を満たすサイズ n は臨界核サイズ n^* に対応する。このとき、溶質原子の付着と脱離の頻

度が釣り合い、次の関係が成り立つ。

$$\left. \frac{\partial \Delta H(n)}{\partial n} \right|_{n=n^*} = k_B T \ln x \quad (3)$$

この式は、エンタルピー効果とエントロピー効果が釣り合う際のクラスターのサイズ、温度、および溶質濃度の関係を表している。核生成障壁は形成自由エネルギーの極大値に相当することから、 $\Delta G(n^*)$ と書ける。これらに基づいて、温度と溶質濃度に依存したクラスターの形成自由エネルギーを記述するとともに、対象とする温度・溶質濃度における臨界核サイズと核生成障壁を評価した。

まず、第一原理計算結果からパラメータ化された多体原子間ポテンシャル⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾に基づいて、GP1およびGP2クラスターの形成エンタルピー(それぞれ $\Delta H_{\text{GP1}}(n)$ および $\Delta H_{\text{GP2}}(n)$)を評価した(図5)。 n 原子からなるGP2クラスターは、2枚の $n/2$ 原子からなるGP1クラスターで構成されているため、その直径は n 原子のGP1クラスターの直径の $1/\sqrt{2}$ 倍として定義される。これは、GP2クラスターの中心領域にある、配位数が4で構成されるCu原子の数が、同じサイズのGP1クラスターの数よりも少ないことを意味している。図5に示すように、 $\Delta H_{\text{GP1}}(n)$ は、 n が小さい範囲では $\Delta H_{\text{GP2}}(n)$ よりも明瞭に低い値を示している。これは、高い配位数を持つCu原子間に働く多体相互作用がクラスターを安定化させることを表している。 $\Delta H_{\text{GP1}}(n)$ と $\Delta H_{\text{GP2}}(n)$ は n の増加とともに単調減少するが、 $\Delta H_{\text{GP2}}(n)$ は $n=101.0$ 付近で $\Delta H_{\text{GP1}}(n)$ を下回る。結果として、 n が大きい範囲ではGP2クラスターはGP1クラスターよりもエネルギー的に安定となることが分かる。比較のため、クラスター間相互作用エネルギーを含まないGP2クラスターの形成エンタルピー曲線を図5に描いている。クラスター間の相互作用を考慮しない場合のGP2クラスターの形成エンタルピーは、3本の曲線の中で最も高いことは注目し得る。これは、クラスター内に働く多体相互作用よりも、2枚の

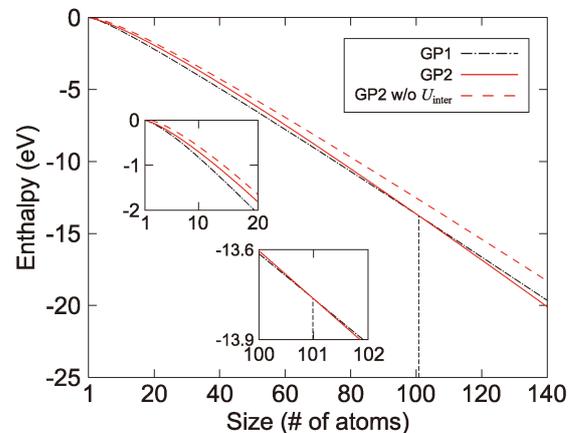


図5 GP1およびGP2クラスターの形成エンタルピーのサイズ依存性。比較のため、クラスター間相互作用(U^{inter})を除いた場合のGP2クラスターの値(点線)を併せて示している。文献(18)から一部転載(Springer Nature)。(オンラインカラー)

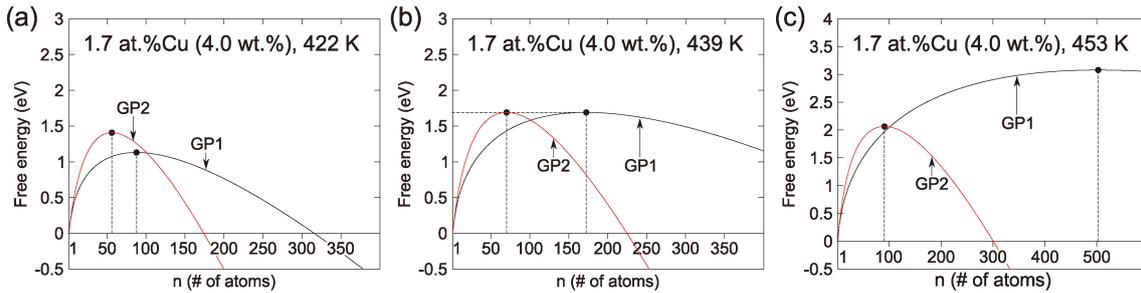


図6 Al-1.7 at% Cu 合金における GP1 および GP2 クラスターの形成自由エネルギー. 文献(18)から一部転載(Springer Nature). (オンラインカラー)

Cu 単原子層間に働くクラスター間相互作用の方が, GP2 ゾーン型のクラスターの安定化に顕著に寄与することを意味する.

GP ゾーンの核生成の優先性を調査するため, GP1 および GP2 クラスターの形成自由エネルギー(それぞれ $\Delta G_{GP1}(n)$ および $\Delta G_{GP2}(n)$) を評価した. 図6(a-c)は, Cu 濃度 1.7 at% (4.0 wt%) における, 様々な温度条件下での $\Delta G(n)$ の結果を表している. GP1 および GP2 ゾーンの核生成障壁(形成自由エネルギーの極大値)は, 温度の上昇とともに増加するものの, 両者の間の大小関係は温度によって明らかに変化する. GP1 ゾーンと GP2 ゾーンの核生成障壁が等しく, 頻度因子がほぼ同じとみなせる場合, 両者は等確率で核生成すると考えられる. 式(3)に基づくと, $n_{GP1}^* = 172.4$ および $n_{GP2}^* = 70.1$ のときのみ $\Delta G_{GP1}(n_{GP1}^*) = \Delta G_{GP2}(n_{GP2}^*)$ の関係が維持される. このとき核生成障壁は 1.69 eV という共通の値を持つ.

また, 本条件を満たす温度と Cu 濃度の組み合わせは, 式(3)に従って変化する. 1.7 at% の場合, 図6(b)で示されているように, 439 K で $\Delta G_{GP1}(n_{GP1}^*)$ と $\Delta G_{GP2}(n_{GP2}^*)$ は等しくなる. これは, 2つの GP ゾーンの核生成速度の関係が 439 K で逆転すること, すなわち GP1 および GP2 クラスターは, それぞれ 439 K より下および上で優先的に核生成することを示している. Hardy⁽³³⁾⁽³⁴⁾ と Hirano⁽³⁵⁾ は, それぞれ時効硬化曲線と熱測定を使用して, Al-1.7 at% Cu 合金の時効過程における GP ゾーンの析出の潜伏時間を調査した. その結果, 彼らは, GP1 ゾーンと GP2 ゾーンの潜伏時間がこの合金では 438~442 K で等しくなることを報告した. この温度は, 本解析の結果である 439 K とよく一致していることは注目に値する.

図6(a-c)では, 2つの GP ゾーンの形成自由エネルギー曲線が $n = 101.0$ で交差していることが分かる. 図6(a)のように, 低温域において n_{GP1}^* が 101.0 より小さい場合, GP1 クラスターは障壁の低さのため優先的に核生成するが, 101.0 のサイズを超える成長過程で GP2 ゾーンに変態すると予想される. 一方, 図6(c)のように, 高温域において n_{GP1}^* が 172.4 より大きい場合, GP2 ゾーンは GP1 ゾーンの前形成なしに直接核生成して成長する可能性がある. なお, 両者の形成自由エネルギー曲線が交差する $n = 101.0$ における GP1

クラスターの直径が約 4 nm であることは興味深い. これは, 報告されている GP1 ゾーンの直径の平均値とおおよそ一致している⁽³⁾⁽²⁰⁾⁻⁽²⁵⁾. 時効過程において GP1 ゾーンの大きさが一時的に飽和する挙動は, $n = 101.0$ での形成自由エネルギーの交差に関係しており, このサイズを超えると GP1 ゾーンは GP2 ゾーンに変態することで再び成長し始めることを示唆している.

図7(a)は, GP1 および GP2 クラスターの核生成障壁の温度と溶質濃度との関係を表したダイアグラムである. 特定の溶質濃度における核生成障壁の温度依存性は, 図7(b-d)のように, このダイアグラムの断面を抽出することによって得られる. 核生成障壁は低温域では温度とともに徐々に増加するものの, 高温域では急激に増加することが分かる. ここで, クロスオーバー温度 (T_c) を GP1 クラスターと GP2 クラスターの核生成障壁が一致する温度として定義する. すなわち, T_c の下では GP2 クラスターよりも GP1 クラスターの方が, T_c の上では GP1 クラスターよりも GP2 クラスターの方が析出しやすくなる. また, T_c は Cu 濃度の増加とともに増加する (0.9, 1.7, および 2.0 at% において, それぞれ $T_c = 374, 439, および 453$ K). さらに, 臨界核サイズは温度の上昇とともに無限大に発散するため, クラスター形成の上限温度 (T^*) が定義できる. 本モデルでは, 形成エンタルピー曲線の傾きの極限 ($n \rightarrow \infty$) をとることで, T^* の値を求めた. 例えば Al-1.7 at% Cu 合金の場合, 図7(c)のように, GP1 および GP2 クラスターはそれぞれ 472 K および 550 K を超えると不安定になり, 縮小・分解する傾向にある.

得られた T^* は, GP ゾーンの生存が許される温度の上限であり, 概念的に GP ゾーンのソルバス温度(溶解度線)に対応する. 図7(b-d)のように, T_c は常に GP1 ゾーンの T^* よりも低い. これは, GP1 ゾーンと GP2 ゾーンのどちらが優先的に核生成するかは, GP1 ゾーンのソルバス温度よりも低い温度域で切り替わることを意味する. この見解を検証するため, 図8のように T_c と T^* の Cu 濃度依存性を実験結果と比較した. 大きなプロットは Al-Cu 合金において時効過程に最初に検出された構造⁽³⁾⁽²⁴⁾⁽³⁶⁾ を, 小さなプロットは GP ゾーンのソルバス⁽³⁷⁾⁻⁽⁴⁰⁾ を表している. 図8から明らかのように, 予測した T_c 曲線が, GP1 ゾーンと GP2 ゾ

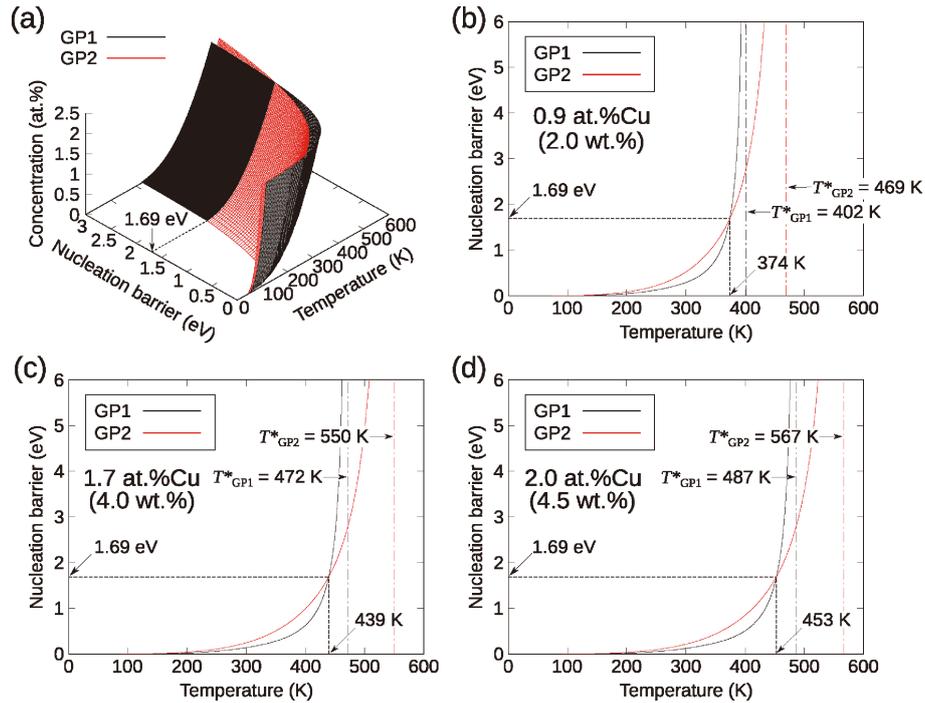


図7 Al-Cu合金におけるGP1およびGP2クラスターの核生成障壁の温度・溶質濃度依存性。(a)は核生成障壁の温度-溶質濃度ダイアグラムを、(b)、(c)、(d)は溶質濃度がそれぞれ0.9, 1.7, 2.0 at%のときのその断面を表す。縦の一点鎖線はGPゾーン形成の上限温度(T^*)である。文献(18)から転載(Springer Nature)。

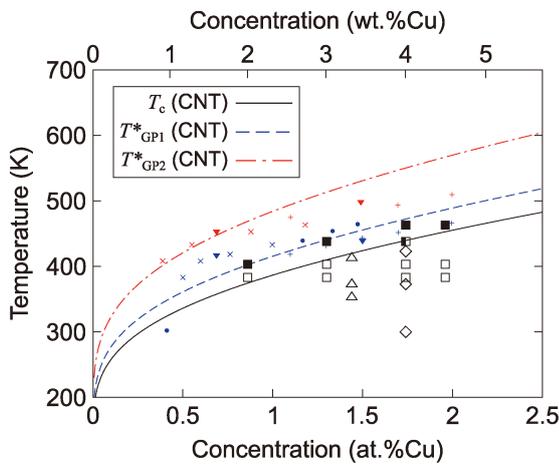


図8 GPゾーン形成のクロスオーバー温度(T_c)と上限温度(T^*)の溶質濃度依存性。 T_c (実線)はGP1およびGP2クラスターの核生成障壁が等しくなる温度を、 T_{GP1}^* (点線)と T_{GP2}^* (一点鎖線)はそれぞれGP1とGP2ゾーンが存在し得る上限の温度を表している。時効過程で最初に検出された析出構造に対する実験データは四角(白抜きはGP1, 黒塗りはGP2)⁽³⁾, 菱形(GP1)⁽²⁴⁾, 三角(GP1)⁽³⁶⁾の記号で、GPゾーンのソルバス温度に対する実験データは加号⁽³⁷⁾, 十字⁽³⁸⁾, 逆三角⁽³⁹⁾, 丸⁽⁴⁰⁾の記号で表されている。文献(18)から転載(Springer Nature)。

の核生成の境界を明瞭に捉えていることは注目値する。さらに、得られたGP1およびGP2ゾーンの T^* は、実験値とよく一致している。このことは、単層および二層のGPゾーン(それぞれGP1およびGP2ゾーン)の核生成の優

先性が、クラスター内およびクラスター間の相互作用の競合に由来した形成エンタルピー曲線の交差に支配されることを示唆している。

5. まとめ

時効硬化型合金におけるナノ析出物の核生成機構を明らかにすることを目的として、溶質原子および空孔間に働く相互作用、ならびに空孔を介した原子拡散過程のエネルギー論を第一原理電子状態計算により非経験的に評価するとともに、多元系を対象とする有効多体ポテンシャルを構築することで、一般的な置換型合金中の溶質原子クラスターの形成の時間発展を記述することができる速度論的解析の枠組みを構築した。事例としてAl-Cu合金を採り上げ、当該合金の時効硬化において重要な役割を果たすGPゾーンの核生成と成長過程の原子描像を明らかにした。さらに、古典核生成理論モデルを活用することでGPゾーンの形成自由エネルギーのサイズ依存性を記述し、温度と溶質濃度によって変化するGPゾーンの臨界核サイズ、核生成障壁を定量評価するとともに、GPゾーンの核生成のクロスオーバー温度と上限温度を実験結果と整合する形で予測した。

本アプローチは経験的パラメータを必要とせず、ナノ析出物の形成における個々の相互作用の寄与を識別しながら、種々の置換型合金における溶質原子の偏析・規則化(クラスター化)の支配因子を同定することができる。現在、Al-Mg-Si系における溶質原子クラスターの析出過程についても適用を進めており、クラスター成長に伴う構造・組成の変化を捉え

るなど、本手法の有効性を確認している。今後、本研究の成果を発展させることで、添加元素の種類による時効硬化型合金のナノ析出物の構造・組織の変化が系統的に解明され、合金設計に対する有用な指針が得られるようになることを期待する。

本研究の遂行にあたり、協力いただいた中上雄史氏(現在：ENEOS 株式会社)に感謝します。本研究は、科学研究費補助金(JP18H05480, JP23109004, JP17H01238)、文部科学省「元素戦略プロジェクト・研究拠点形成型(ESISM)」および公益財団法人軽金属学会の支援を受けて実施しました。ここに謝意を表します。

文 献

- (1) A. Guinier: *Nature*, **142**(1938), 569-570.
- (2) G. D. Preston: *Nature*, **142**(1938), 570.
- (3) J. M. Silcock, T. J. Heal and H. K. Hardy: *J. Inst. Met.*, **82**(1953-54), 239-248.
- (4) H. K. Hardy and T. J. Heal: *Progr. Met. Phys.*, **5**(1954), 143-278.
- (5) J. L. Murray: *Int. Met. Rev.*, **30**(1985), 211-234.
- (6) F. C. Campbell: *Phase Diagrams: Understanding the Basics*, ASM international, Ohio, (2012), Chap. 16.
- (7) S. Koda: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **36**(1986), 525-533.
- (8) S. Koda: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **36**(1986), 594-606.
- (9) T. Sato, S. Kitaoka and A. Kamio: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **38**(1988), 558-578.
- (10) K. Koyama: *Furukawa-Sky Rev.*, **6**(2010), 7-22.
- (11) T. Sato: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **69**(2019), 138-148.
- (12) H. Kimizuka and S. Ogata: *Mater. Res. Lett.*, **1**(2013), 213-219.
- (13) H. Kimizuka, M. Fronzi and S. Ogata: *Scr. Mater.*, **69**(2013), 594-597.
- (14) H. Kimizuka, S. Kurokawa, A. Yamaguchi, A. Sakai and S. Ogata: *Sci. Rep.*, **4**(2014), 7318 (9 pages).
- (15) Y. Nakagami, H. Kimizuka and S. Ogata: *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **80**(2016), 575-584.
- (16) K. Matsubara, H. Kimizuka and S. Ogata: *J. Alloys Compd.*, **657**(2016), 662-670.
- (17) H. Miyoshi, H. Kimizuka, A. Ishii and S. Ogata: *Acta Mater.*, **179**(2019), 262-272.
- (18) H. Miyoshi, H. Kimizuka, A. Ishii and S. Ogata: *Sci. Rep.*, **11**(2021), 4503 (11 pages).
- (19) F. R. N. Nabarro: *Proc. Roy. Soc. A*, **175**(1940), 519-538.
- (20) D. R. James and G. L. Liedl: *Acta Crystallogr.*, **18**(1965), 678-681.
- (21) O. Kawano, T. Hirouchi, H. Yoshida and Y. Murakami: *J. Jpn. Inst. Met.*, **35**(1971), 1001-1007.
- (22) T. Hirouchi, K. S. Liu and Y. Murakami: *J. Jpn. Inst. Met.*, **37**(1973), 1120-1127.
- (23) K. Osamura, N. Otsuka and Y. Murakami: *Philos. Mag. B*, **45**(1982), 583-599.
- (24) T. Sato and T. Takahashi: *Scr. Metall.*, **22**(1988), 941-946.
- (25) S. K. Son, M. Takeda, K. S. Park, M. Mitome, Y. Bando, K. W. Nam and C. Y. Kang: *Mater. Trans.*, **47**(2006), 3001-3006.
- (26) T. J. Konno, M. Kawasaki and K. Hiraga: *Philos. Mag. B*, **81**(2001), 1713-1724.
- (27) S. K. Son, M. Takeda, M. Mitome, Y. Bando and T. Endo: *Mater. Lett.*, **59**(2005), 629-632.
- (28) V. Fallah, A. Korinek, N. Ofori-Opoku, N. Provatas and S. Esmaili: *Acta Mater.*, **61**(2013), 6372-6386.
- (29) T. Kamijo and H. Fukutomi: *Philos. Mag. A*, **48**(1983), 685-693.
- (30) F. E. Fujita: *Mater. Trans.*, *JIM*, **38**(1997), 659-667.
- (31) A. Seko, S. R. Nishitani, I. Tanaka, H. Adachi and E. F. Fujita: *Calphad*, **28**(2004), 173-176.
- (32) S. Nishitani: *Materia Japan*, **46**(2007), 216-219.
- (33) H. K. Hardy: *J. Inst. Met.*, **79**(1951), 321-369.
- (34) H. K. Hardy: *J. Inst. Met.*, **82**(1953-54), 236-238.
- (35) K. Hirano and H. Iwasaki: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **5**(1964), 162-170.
- (36) T. Sato, Y. Kojima and T. Takahashi: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **23**(1982), 461-472.
- (37) R. H. Beton and E. C. Rollason: *J. Inst. Met.*, **86**(1957), 77-85.
- (38) F. Nakamura, K. Furukawa, T. Ebine and J. Takamura: *Philos. Mag. A*, **41**(1980), 307-320.
- (39) K. G. Satyanarayana, K. Jayapalan and T. R. Anantharaman: *Curr. Sci.*, **42**(1973), 6-9.
- (40) R. Baur: *Z. Metallkd.*, **57**(1966), 275-280.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

君塚 肇
1997年3月 早稲田大学大学院理工学研究科修士課程修了
1997年4月 株式会社日本総合研究所 研究技術職
2006年9月 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了
2007年10月 大阪大学大学院基礎工学研究科 准教授
2020年4月- 現職
専門分野：計算材料科学、計算力学
◎電子論・原子論的解析を軸とした材料物性のモデリングと予測に関する研究に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



君塚 肇 三好 宙 石井明男 尾方成信