合金の相分解および析出現象の基礎

里 達雄*

Phase decomposition and precipitation phenomena in alloys

Tatsuo SATO*

1. はじめに

合金の諸特性は合金の巨視的および微視的組織と密接に関連しており、特に、微視的組織の制御において相変態・析出現象は主要な位置を占めている。アルミニウム合金においては1906年 A. Wilm¹⁾によって時効硬化現象が初めて見出され、その後硬化機構の解明、析出現象の究明が精力的に進められ、新しい合金の開発がこれらを基礎に次々に行われてきた。相分解あるいは析出現象は自由エネルギーの低下を駆動力とし、原子の拡散を伴う相変態現象として基礎的に重要であり、相分解・析出に伴う自由エネルギー変化の評価、相分解の速度論的解析(kinetics)、相分解組織の微視的解析などが多岐にわたって展開されてきた。相分解(decomposition)と析出(precipitation)を明確に区別することはできないが、相分解は濃度勾配をもちながら組成が連続的に変化する場合を含むのに対し、析出は明確な界面に囲まれ、一定の組成をもつ相の出現を意味すると考えることができる。相分解・析出が何を駆動力とし、また、何を律速過程として進行するのか、その結果、どのような組織・構造が形成され、それらの反応が温度および時間にどのように依存するのかを解明することが従来主要な研究対象となっており、今後もこのような観点からの解明が進展するものと考えられる。これまでの研究において、合金固溶体の自由エネルギーと合金組成の関係が定量的に記述され、大別すると核生成・成長およびスピノーダル分解による相分解の二つの様式が存在することが明らかにされている²⁾。前者の析出相の核生成には均一核生成と不均一核生成とがある。均一核生成を記述する核生成理論はこれまでにいくつか提唱され、代表的なものとして、Volmer, Weberの古典的核生成理論³⁾はじめ、Becker⁴⁾、Borelius⁵⁾ならびにHobstetter⁶⁾の核生成理論などがよく知られている。これらは基本的には、古典的核生成理論

が基礎となっており、臨界核サイズおよび障壁エネルギーの概念を最大の特徴としている。臨界核サイズよりも小さいエンブリオの組成およびサイズをどのように取扱うかによって上述の複数の理論が存在する。これらを基礎に、均一核生成速度を記述する関係式が明らかにされている。また、不均一核生成としては自由表面、界面、粒界、粒界エッジ、粒界コーナおよび転位線への核生成があり、均一核生成と同様に取扱われるが、界面エネルギーの減少に起因する核生成の起こりやすさが評価されている。不均一核生成では均一核生成に比べ障壁エネルギーが小さくなり、これをもとに不均一核生成速度が求められている²⁾。

一方、スピノーダル分解では析出相の界面にゆるやかな濃度勾配が存在し、これによる濃度勾配エネルギーの寄与を考慮した拡散方程式をもとに相分解が論じられ、線形拡散方程式の解に基づいたCahn-Hilliardの理論^{7),8)}がよく知られている。この理論によれば、スピノーダル分解では臨界核サイズや障壁エネルギーは存在せず、濃度ゆらぎが自発的かつ連続的に発達して相分解が進行し、特定の波長の濃度ゆらぎが最も速く発達している。上述の相分解の二つの様式はまったく相異なるものとして従来理解されている。さらに、初期の相分解に続いて起こる析出相の成長挙動に対しても定量的解析が行われており、界面反応律速型成長および拡散律速型成長およびそれらの反応速度式が求められている。

これらの相分解の自由エネルギー変化、核生成・成長現象などに関してはすでに本誌の軽金属基礎講座に鈴木ら⁹⁾により詳述されており、本講座で繰返すことはしない。ぜひ参照されたい。本講座においては、相分解・析出現象に関する基礎部分を概観し、主に鈴木らの講座では触れられていない事項ならびにそれ以降に進展した事項を中心に解説する。なお、個々のアルミニウム合金やマグネシウム合金についても多くの興味ある研究が行わ

* 東京工業大学工学部 (東京都)。Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku Tokyo)。

受理日：平成8年5月7日

れてきているが、紙数の関係でそれらには触れないこととし、特に新しい合金についてのみ簡単に紹介する。

2. 相分解・析出の駆動力（ギブス自由エネルギー変化）

2.1 混合の自由エネルギー

いま、純金属 A および B を混合して A-B 二元合金としたときの混合前後のギブス自由エネルギーの変化を考える。A, B のモル分率をそれぞれ C_A および C_B ($C_A + C_B = 1$) とし、純金属 A および B の温度 T における自由エネルギーをそれぞれ G_A および G_B とすると、混合前の自由エネルギー G_1 は、

$$G_1 = C_A G_A + C_B G_B \quad (1)$$

と表される。一方、混合後の自由エネルギー G_2 は、

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{\text{mix}} \quad (2)$$

と表される。ここで、 ΔG_{mix} は一般に混合の自由エネルギー変化とよばれるもので、混合のエンタルピー変化 ΔH_{mix} およびエントロピー変化 ΔS_{mix} を用いると、

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (3)$$

と表される。すなわち、混合によって ΔG_{mix} の自由エネルギー変化が生じることになる。したがって、 ΔG_{mix} の正負に依存して混合後の相安定性が決まることになる。

2.2 理想溶体

式(3)において、 $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ の場合を理想溶体という。一方、混合のエントロピー ΔS_{mix} はよく知られているように A, B 原子の混合における原子配置の場合の数と考慮すると、

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(C_A \ln C_A + C_B \ln C_B) \quad (4)$$

となる。したがって、理想溶体の場合の ΔG_{mix} は、

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT(C_A \ln C_A + C_B \ln C_B) \quad (5)$$

で与えられる。ここで式(5)より、常に $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ となっており、理想溶体では混合により固溶体状態が常に安定となっている。

2.3 正則溶体

$\Delta H_{\text{mix}} = \Omega C_A C_B$ で与えられる場合を正則溶体という。ただし、 $\Omega = N_A z \epsilon$ で表され、原子間の結合エネルギーに関係する因子である。ここで、 N_A はアボガドロ数、 z は配位数を示す。また、 ϵ は相互作用パラメータとよばれ、 ϵ_{AB} , ϵ_{AA} および ϵ_{BB} を A-B, A-A および B-B の結合エネルギーとすると、

$$\epsilon = \epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2 \quad (6)$$

と表される。 $\epsilon = 0$ の場合は $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ となり理想溶体に対応する。以上より、正則溶体の場合の ΔG_{mix} は、

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Omega C_A C_B + RT(C_A \ln C_A + C_B \ln C_B) \quad (7)$$

図1 A-B 合金の混合の自由エネルギー変化 ΔG_{mix} に二つの極小値が存在する場合で、固溶体は相分解する
 ΔH_{mix} および ΔS_{mix} は混合のエンタルピーおよびエントロピーを、また、 C_B は B の組成を示す

で与えられる。ところで、固溶体状態となった A-B 合金の安定性を式(7)をもとに考えた場合、次のことがいえる。① $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ では常に $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ となり、固溶体状態がいずれの温度でも安定である。② $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ では高い温度では $T \Delta S_{\text{mix}} > \Delta H_{\text{mix}}$ となり、 $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ となるため固溶体状態が最小の自由エネルギーを与え、安定である。一方、低い温度では $T \Delta S_{\text{mix}}$ が小さく、 ΔG_{mix} は二つの極小をもつ曲線となる（図1）。したがって、この場合は組成によって固溶体状態より二相に分離した方が自由エネルギーが小さくなる。すなわち、固溶体は相分解することになる。このように、自由エネルギーの観点から、固溶体状態よりも二相に分離した方がより安定となる場合があることが理解できる。

ところで、相互作用パラメータ ϵ が 0 でない場合、 ΔH_{mix} をできるだけ減少させるために原子の配列はランダムではなくなる。すなわち、① $\epsilon < 0$ の場合：A-B 結合の数が増大する。すなわち、オーダーリング（規則化）が起こる。② $\epsilon > 0$ の場合：A-A および B-B 結合の数が増大する。すなわち、クラスタリング（集合化）が起こる。ただし、温度が上がるとエントロピーの寄与が大きくなるために、オーダーリングあるいはクラスタリングの程度は温度とともに減少する。また、実際の固溶体では A, B 原子のサイズが異なるため、原子配列に依存して弾性ひずみエネルギーが発生し、上述の効果はより複雑となる。また、原子間の結合エネルギーが大きい場合は、A, B とは結晶構造の異なる金属間化合物を作りやすくなる。このような場合の自由エネルギー対組成曲線は図2のようになる。

12

図2 α 相および β 相に対する自由エネルギー—組成曲線図
 C_0 は C_α および C_β に相分解する

図3 A-B合金の溶解度ギャップおよびスピノーダル線

3. 相分解・析出現象の動力学

状態図中に図3に示すような溶解度ギャップが存在する場合、溶解度ギャップ内に保持された固溶体は相分解する。このときの相分解挙動は溶解度ギャップ内における過飽和度あるいは過冷度に依存して変化する。すなわち、①過飽和度が小さいとき（または、過冷度が小さいとき）は析出相はほぼ初期から平衡状態の組成をもち、不均一にランダムに分布する、②過飽和度が大きいとき（または、過冷度が大きいとき）は組成差の大きい相が均一に分布し、次第に組成差が増大し平衡組成にいたる、の二つの場合に大別される。①は通常、核生成・成長モデルによって、また、②はスピノーダル分解モデルによって説明される。これらの相分解モデルを記述する動力学は次のように分けて考えることができる。①析出相の形成に際し、各原子が析出相に入り込む速さと析出相から離れる速さから析出速度を微視的に記述する場合（クラスタモデル）と、②合金内での溶質原子の全体的な拡散に着目し、析出速度を巨視的に記述する場合（拡散モデル）であり、以下にそれらについて概略を述べる。

3.1 クラスタモデル

原子の安定な配列は各原子間の結合エネルギー（相互作用エネルギー）の大きさに依存する。Gibbsの取扱いは自由エネルギーに対する負の効果として新しい析出相の体積に比例する量を考え、一方、正の効果として新しい析出相の表面積に比例する量を考えた。これをもとに、VolmerとWeberは古典的核生成理論³⁾を初めて提案した。Becker⁴⁾はその後、この理論を二元系に対する核生成に初めて適用した。クラスタモデルにおける相分

解の進行過程は次式で記述される¹⁰⁾。すなわち、

$$\frac{\partial P(n, t)}{\partial t} = - \sum_n [W(n \rightarrow n') P(n, t) + W(n' \rightarrow n) P(n', t)] \quad (8)$$

ここで、 $P(n, t)$ は対象とする変数、例えば、クラスタサイズが時間 t において n となる確率を示し、 $W(n \rightarrow n')$ および $W(n' \rightarrow n)$ はクラスタサイズが単位時間に n から n' および n' から n に変化する確率を示している。古典的核生成理論では、2原子間のみの反応ならびに臨界クラスタサイズを考え、核生成速度 I をよく知られているように次式で与えた³⁾。

$$I = I_0(T) \exp \{ - (\Delta G^* + \Delta G_D) / kT \} \quad (9)$$

ここで、 $I_0(T)$ は温度に依存する係数、 ΔG^* は臨界核生成のための障壁エネルギー、 ΔG_D は拡散のための活性化エネルギー、 k はボルツマン定数を示す。この古典的核生成理論では臨界核の概念が最も基本になっている。また、核は平衡相と同一組成をもつと仮定されており、したがって、析出相/母相界面は不連続に変化し、急峻となっている（図4(a)）。

3.2 拡散モデル

一方、Hillert¹¹⁾、CahnおよびHilliard^{7),8)}は析出相/母相界面において、組成が連続的に変化するを考えた（図4(b)）、これに対応する自由エネルギー変化を与えた。すなわち、相分解の巨視的記述を与えた。Hillertは一次元を考え、CahnおよびHilliardは三次元に拡張した。このモデルの特徴は、化学ポテンシャルの勾配が溶質原子の拡散の駆動力であるとして取扱っていることである。濃度勾配を考慮した一般的な拡散方程式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = M [\nabla \cdot (\nabla^2 G / \partial C^2 \nabla C) - 2K \nabla^4 C] \quad (10)$$

で与えられる。ここで、 M は易動度、 K は濃度勾配エネルギーを示す。なお、式(10)では、 M および K は組

図4 相分解・析出に伴う溶質濃度プロファイルの変化
(a)核生成・成長挙動, (b)スピノードル分解挙動 (濃度ゆらぎの発達)

成には依存しないと仮定されている。さらに, Cahn¹²⁾は解析的に解くために, 相互拡散係数を定数と仮定し,

$$\partial C / \partial t = M [(\partial^2 G / \partial C^2 \nabla^2 C) - 2K \nabla^4 C] \quad (11)$$

を得た。これは, 線形拡散方程式とよばれるものである。この式の解の代表的なものとして,

$$C - C_0 = \exp \{R(\beta)t\} \cos(\beta \cdot r) \quad (12)$$

$$R(\beta) = -M\beta^2(\partial^2 G / \partial C^2 + 2K\beta^2) \quad (13)$$

($R(\beta)$: 振幅拡大係数, β : 濃度変動の波数ベクトル) が得られる。すなわち, 濃度は周期的に変動することになる。この濃度変動の中で最大成長速度をもつ濃度ゆらぎの波長 λ_m は,

$$\lambda_m = 2\pi[-4K/(\partial^2 G / \partial C^2)]^{1/2} \quad (14)$$

で与えられる。式(14)よりわかるように $\partial^2 G / \partial C^2 < 0$ で

なければ成立しない。すなわち, 図3の溶解度ギャップ内のスピノードル線の内側の領域でのみ当てはまることになる。また, スピノードル線上, すなわち, $\partial^2 G / \partial C^2 = 0$ では λ_m は無限大になってしまう。

さて, ここで注意すべきことは上述のクラスタモデルおよび拡散モデルのいずれの場合もスピノードル線に近づけば式は発散し, 相分解を記述することができなくなることである (non-theory region)。このように, 従来, 相分解は2種類の機構で記述され, 前者は核生成・成長機構, 後者はスピノードル分解機構とよばれ, 両者はまったく異なる相分解現象として理解されてきた。しかしながら, 3.3および3.4節で述べるように, これは解析に用いた種々の近似による区別であり, 現実の相分解現象においては両者は連続的と考えるべきである。

3.3 相分解および析出のシミュレーション

最近では, コンピュータの性能が飛躍的に向上してきたため, 相分解現象について動力学をもとに各種のコンピュータシミュレーションが試みられ, 新しい知見が得られている^{13)~25)}。シミュレーションの手法は大別すると, ①原子1個1個に着目してミクロな原子移動の過程を確率的に記述し, 相分解をシミュレートするもの (モンテカルロシミュレーション), ②原子の集団に着目し, 拡散方程式をもとに相分解をシミュレートするもの (拡散方程式シミュレーション) とがある。以下に, これらの例を紹介する。

(1) モンテカルロシミュレーション

これはマルコフの確率過程として個々の原子を移動させるものであり, 原子配列の発展過程が直接的に観測される。例えば, 池田ら¹⁹⁾はAl-Zn二元合金を想定し, ゾーンの形成過程をシミュレートしている。彼らは現実の合金に近づけるため空孔を導入している。図5に, 2

図5 2次元正方格子における溶質原子クラスタの生成・成長過程のシミュレーション結果¹⁶⁾
(a), (b), (c)の順に時間が経過する
白丸: 溶媒原子, 黒丸: 溶質原子, 空隙: 原子空孔

図6 クラスタのサイズおよび数の時間変化のシミュレーション結果¹⁶⁾
空孔濃度 C_v を2種類変えてある, f_1 : 単独に存在する溶質原子数, M_0 : 全溶質原子数, $\bar{n}$: クラスタの平均サイズ, Y : クラスタの数

次元正方格子における溶質原子クラスタの成長過程のシミュレーション例を示す¹⁶⁾。時間の経過とともにクラスタが形成される様子が示され, また, 空孔がクラスタに捕獲されている場合も観察される。空孔濃度を変えて同様のシミュレーションを行ったときのクラスタのサイズおよび数の時間 (ここではステップ数) 依存性は図6に示されるようになる。時間とともにクラスタサイズは増大し, クラスタ数は時間とともに増加後, 最大を経て減少する様子が明確に示され, さらに, これらの変化は空孔濃度が高い方が速いことも示されている。

相分解に関しては以下のような重要な知見が得られている。Al-4.5at%Zn の $0.32T_c$ および $0.47T_c$ の温度で時効したときの構造関数 $S(k)$ (溶質原子間の空間的配置に関する2体相関関数をフーリエ変換したものであり, 濃度分布に周期性がある場合は極大を示す。 k : 散乱ベクトル) の時間変化を図7に示す¹⁹⁾。ここで, T_c は溶解度ギャップの臨界温度であり, 623 K としている。 $0.32T_c$ および $0.47T_c$ とも溶解度ギャップの内側でスピノーダル線の外側の領域であるが, $0.32T_c$ はスピノーダル線に近い。図7に示すように, $0.32T_c$ では時間の進行に伴い, 構造関数に極大が現れており, スピノーダル線の外側の領域であっても, スピノーダル線に近いところでは, 粒子がある程度規則的に配列し, スピノーダル分解に類似の相分解が進行することが示唆されている。すなわち, スピノーダル線の外側と内側で相分解過程に明確な相違はなく, 核生成・成長機構からスピノーダル分解へと連続的に変化するものと考えられる。ま

図7 Al-4.5%Zn 合金を $T=0.32T_c$ および $T=0.47T_c$ で時効したときの相分解組織の構造関数 $S(k)$ ¹⁹⁾

た, 相分解の中期および後期段階で構造関数のスケーリング則が成立する。さらに, 相分解過程に対する弾性相互作用の効果をも考慮したシミュレーションによって, ゾーンの成長挙動および成長方向に関する知見を得るのにもシミュレーションが有効であることが示されている。以上のように, モンテカルロシミュレーションにより過飽和固溶体の相分解初期過程におけるクラスタあるいはゾーンの形成挙動を原子的スケールで検討することが可能であり, その結果, 核生成・成長領域とスピノーダル分解領域において相分解過程がまったく異なるのではなく, 連続的に変化することが明らかにされている。

(2) 拡散方程式シミュレーション

拡散方程式を解析的または数値的に解くことにより, 相分解現象をシミュレートすることができる。特に, 非線形拡散方程式をもとに, 相分離に伴う核生成・成長, 平衡組成, 界面の問題を検討することが可能である。3.2節で述べたように, Cahn と Hilliard が非線形拡散方程式を提案し, Cahn は相互拡散係数を定数と仮定するいわゆる線形理論で相分解過程を解析し, スピノーダル分解について論じた。また, Langer²⁶⁾, Tsakalakos²⁷⁾ ならびに Swager ら²⁸⁾ も拡散方程式をできるだけ正確に評価することを考慮して解析を行っている。一方, 辻本^{29)~34)} は非線形拡散方程式をフーリエ表現により, 正確に解く手法を見出した。さらに宮崎ら^{17), 22), 23)} により広範囲の計算領域に拡張され相分解の発展過程について興味ある結果が得られている。例えば, Al-Zn 合金に適用した結果が以下のようなものである²³⁾。ここで, 相分解に伴う組成変動量 $q(x, t)$ は

$$q(x, t) = C_B(x, t) - C_0 \\ = \sum_{h=-\infty, h \neq 0}^{\infty} Q_h(t) \exp(ih\beta x) \quad (15)$$

と表される。ただし, $Q_h(t)$ は時間 t における各フーリエ波 h の振幅を示す。また, 1次元非線形拡散方程式は,

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) - 2 \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial^3 C_B}{\partial x^3} \right) \quad (16)$$

で与えられる。ここで、

$D = M(C_B) (\partial G / \partial C_B)$: 相互拡散係数,

$K = M(C_B) \kappa(C_B, T)$: 濃度勾配エネルギー係数,

$\kappa(C_B, T) = \kappa_0 [\Omega(C_B, T) + \{\partial \Omega(C_B, T) / \partial C_B\} C_B]$,

$\kappa_0 = \lambda^2 / 2$, $\lambda^2 = 11 r_a^2 / 7$, r_a : 原子間距離,

である。また、系の自由エネルギー G は正則溶体近似により、次式で与えられている。

$$G = \Omega(C_B, T) C_A C_B + RT (C_A \ln C_A + C_B \ln C_B) \quad (17)$$

ただし、 $\Omega(C_B, T) = A_0(T) + A_1(T) (C_A - C_B)$ は原子間相互作用パラメータであり、 $A_0(T)$, $A_1(T)$ は $\Omega(C_B, T)$ の組成に対するテーラー級数の係数を示す。図8は式(17)で与えた自由エネルギーを用いて得た溶解度ギャップである²²⁾。さらに二つの組成 $C_0 = 0.5$ および $C_0 = 0.3$ について相分解過程を計算することにより図9および図10に示すような濃度プロファイル変化が得られる²²⁾。縦軸が組成、横軸は距離を示している。両方の組成の場合とも $t=0$ である初期濃度を与えてある。図10においては、時間の経過とともに相分解が進行し、波長の短い微細な周期構造が形成されることがわかる。これらの周期構造の溶質濃度は平衡組成 C_{eq1} および C_{eq2} で停止する。一方、図9の $C_0 = 0.3$ では図10の $C_0 = 0.5$ に比べ、濃度ピーク数が減少し、溶質ゾーンの間隔が大きくなっている。また、濃度ピークが矢印で示すように、一時的に増大して最終的に消滅する、いわゆる、競合成長も実現されている。また、図11は同様の手法を Al-22 at% Zn 合金に適用したものであり、相分解の特徴的な

図8 正則溶体近似の自由エネルギー (式(17)) により与えられる溶解度ギャップおよびスピノード線²²⁾

挙動がよく再現されている²³⁾。このように、非線形拡散方程式を正確に評価し、シミュレーションすることにより、現実には起こっている相分解挙動ならびに組織形成過程をかなり定量的に解析・予測し得ることが示される。さらにここでも、核生成・成長とスピノード分解の間に不連続性がないことが確認されている。最近では弾性ひずみの効果を取入れた解析やより現実に近い離散型非線形拡散方程式を用いた相分解シミュレーションも試みられ、新たな展開が期待されている。

3.4 相分解初期過程

相分解過程の典型的な例として X 線小角散乱法

図9 $C_0 = 0.3$, $T_A = 1173$ K における相分解の濃度プロファイル変化²²⁾

図10 $C_0 = 0.5$, $T_A = 1173$ K における相分解の濃度プロファイル変化²²⁾

図11 Al-22 at% Zn 合金を 398 K で時効したときの濃度プロファイル変化²³⁾

図12 Al-Zn 合金の GP ゾーンの準安定溶解度ギャップ³⁶⁾
 プロットは各研究者のデータを、また、破線は計算により求めたものを示す

(SAXS) を用いて解析した Al-Zn 合金の結果がある³⁵⁾。図12に Al-Zn 合金の GP ゾーンの準安定溶解度ギャップを示す³⁶⁾。積分強度 Q および慣性半径 R_g の時間依存性をそれぞれ図13および図14に示す。その結果、GP ゾーンの形成を伴う相分解が3段階のステージⅠ、ステージⅡおよびステージⅢの過程で進行することを示している。ステージⅠでは GP ゾーンの体積率が増加しながら成長が起こる段階で、GP ゾーンのサイズは時間 t の約 $1/2$ 乗に依存して増大する。続くステージⅡでは体積率がほぼ一定となり、GP ゾーンのサイズは t の約 $1/3$ 乗に依存して増大する段階である。さらに、ステージⅢでは体積率は一定で、GP ゾーンサイズの増加が緩慢となる段階である。相分解モードが古典的に知られているように核生成・成長からスピノダル分解へと劇的に変化することは少なくとも測定範囲ではないことを示している。また、GP ゾーンのサイズが t の $1/3$ 乗に依存して成長する段階は6で後述するオストワルド成長の段階に対応する。

4. 相分解・析出の反応速度

4.1 焼入れ原子空孔

熱平衡濃度の原子空孔による拡散（体拡散）については本連載講座ですでに述べられている³⁷⁾ので、ここでは焼入れられた合金の析出速度に大きな影響を及ぼす焼入れ過剰空孔について述べる。

合金 A-B 中の熱平衡空孔濃度 C_v は

$$C_v = C_s \exp(-E_f/kT) \cdot \exp(E_B/kT) \quad (18)$$

で与えられる。ここで、 C_s ：エントロピー項を含む定数、 E_f ：原子空孔形成エネルギー、 E_B ：A-B 間の結合

図13 Al-Zn 合金を274 Kで時効したときの積分強度 Q の変化³⁵⁾

図14 Al-Zn 合金を274 Kで時効したときの GP ゾーンの慣性半径 R_g の変化³⁵⁾

エネルギーである。式(18)より C_v は温度 T が高いほど大きくなることわかる。合金を高温で溶体化処理後焼入れると、高温で存在する多数の空孔が残存し、いわゆる凍結過剰空孔が導入される。これらの空孔は溶質原子の拡散を促進し、通常の拡散に比べ、約 10^8 倍も速い拡散が実現される。これらの空孔は一部分は結晶粒界や表面に移動し消滅するが、大部分は転位ループやヘリカル転位をつくるのに使われる。これに伴い、過剰に存在していた空孔量は減少する。焼入れ直後の過剰空孔に促進された相分解は fast-reaction、続いて過剰空孔が減少した段階の相分解は slow-reaction とよばれる。微量に添加された元素は空孔と結合する場合があります、この場合は拡散を促進する有効な空孔量が減少するため相分解が遅滞し、いわゆる捕獲 (trapping) 効果が現れ、時効析出に著しく影響する。また、焼入れ凍結空孔によって形成された転位ループやヘリカル転位は析出の異質核として作用し、析出速度および析出相の分布状態などに影響を与える。

図15 相分解・析出の反応速度の二つの型を示す模式図

(a) 焼入れ過剰空孔による fast-reaction および slow-reaction 型 (Turnbull の式), (b) 核生成・成長型 (Johnson-Mehl-Avrami の式)

表1 Johnson-Mehl-Avrami の式における種々の析出に対する指数 n の値

析出の種類	n の値	
	初期段階	後期段階
均一析出	4	4
異質核上析出	3	3
不均一析出	3~4	3~4
粒界上析出	4	1
粒界エッジ上析出	4	2
粒界コーナ上析出	4	3

4.2 相分解・析出の反応速度式

アルミニウム合金の場合、焼入れ直後の相分解初期においては4.1節で述べたように焼入れ過剰空孔により反応が促進され、特に母相に整合な溶質クラスターやGPゾーンが急速に形成される fast-reaction およびそれに続く slow-reaction の反応が存在する (図15)。これらの反応においては反応速度は過剰空孔量の最も多い時間 $t=0$ のとき最大となり、時間 t の経過とともに急速に減少する。Turnbull³⁹⁾はこのような速度変化が次式で記述できることを示した。すなわち、反応分率 $f(0 \leq f \leq 1)$ の時間依存性は、

$$f = 1 - (1 + bt)^{-1/3} \quad (19)$$

で与えられる。ここで、 b は溶質原子の拡散係数を含んだ定数である。式(19)は図15に示すように後述の Johnson-Mehl-Avrami の式^{39)~42)}で示される S 字型の曲線と対比される。式(19)では、時間 $t=0$ において核生成

図16 核生成・成長型における反応率の時間依存性 (a) および $\ln \{1/(1-f)\} - t$ プロットで得られる直線関係 (b)

がすべて終了し (核がすでに存在するか、または、臨界核サイズが1原子の大きさであると仮定する)、続いて大きな粒子が小さな粒子を食って成長する競合成長により析出が進行すると考えられている。したがって、反応はゾーンと母相の界面エネルギー σ を駆動力として進行し、

$$df = -\sigma dA \quad (20)$$

で与えられる。 A は単位モルあたりの界面の面積である。ここで、さらに $A \propto 1/\bar{r}$, $d\bar{r}/dt \propto (1/\bar{r})^2$ を式(20)に代入し ($\bar{r}$: 平均粒子半径), 積分することにより、式(19)が得られる。また、式(19)の定数 b は時効温度に依存する ($b = b_0 \exp(-Q_p/RT)$; b_0 : 定数, Q_p : 相分解反応の活性化エネルギー)。したがって、 b を時効温度に対して Arrhenius プロットすることにより相分解反応の活性化エネルギー Q_p を求めることができる。

一方、焼入れ過剰空孔が少ないか、または、消滅する条件での相分解では核生成・成長の反応率の時間依存性はよく知られているように Johnson-Mehl-Avrami の式で記述される^{39)~42)}。すなわち、

$$f = 1 - \exp(-K_0 t^n) \quad (21)$$

で与えられる。 n は 1~4 程度の範囲で変化し、同一の機構で反応が進行する限り、 n は同一となる。一方、 K_0 は核生成・成長に依存し、したがって、温度には敏感で

12

ある。種々の相分解または析出現象における n の値は表 1 のようになることが知られている。析出反応が式 (21) に従うかどうか、また、従っている場合の n の値の決定は式 (21) を、

$$\ln \ln \{1/(1-f)\} = \ln K_0 + n \ln t \quad (22)$$

と変形し、 $\ln \{1/(1-f)\}$ と t を両対数プロットすることにより、その直線性および直線の勾配から求めることができる (図 16)。

5. 規則化と相分解

通常、合金の規則化と相分解は 2.3 節で述べたように相反する現象だと考えられてきた。すなわち、相互作用パラメータ ε が正か負によって規則化する場合と相分解によってクラスタが生成する場合がおこると考えられている。しかしながら、最近、規則化と相分解が相反するものではなく相互に関連し合っ起こる場合があることが指摘されている。アルミニウム合金においては Al-Li 合金が代表的な例として挙げられる。Al-Li 合金では $L1_2$ 型規則構造 (規則 fcc 構造) をもつ δ' -Al₃Li 相が準安定相として形成される。Al-Al, Al-Li, Li-Li の原子間相互作用を準安定状態図が再現できるように決定し、これらをもとに規則化および相分解に対応する自由エネルギーが評価されている。Khachaturyan ら⁴³⁾は、規則度パラメータ η と相分解による母相および析出相の濃度に依存する自由エネルギーの記述を与えた。自由エネルギー-濃度曲線の一例を α 相および δ' 相に対して模式的に図 17 に示す。例えば、 C_0 の組成の合金は最終的には C_α と $C_{\delta'}$ に相分解するものの途中の過程では以下に述べるような大きな特徴がある。 C_0 の組成の合金は焼入れ時は α 相となっており、自由エネルギーは A 点で表される。続いて、 α 相 (不規則相) は相分解を起こす代わりに、規則構造である B 点に到達する。この現象は、組成の変動がまったくなく、不規則状態から規則状態に変化することから、Congruent-ordering とよばれている。ここで、規則構造内の Li 濃度は化学量論組成 (25 at%Li) より低い状態にある。続いて、点 B の規則構造状態のものは組成分離を起こし、Li 濃度の高い領域 (Li-rich 領域) と Li 濃度の低い領域 (Li-poor 領域) とができる。このときの組成分離は不規則の過飽和固溶体の相分解と同様に、核生成・成長機構およびスピノーダル分解機構が働きうる。時間の経過とともに相分解は進行し、より濃度の高い領域と低い領域ができる。これとともに各領域の規則度 η も Li 濃度に依存して次第に変化する。続いて Li-poor 領域では図 17 に示すように不規則状態より高いエネルギー状態 (点 C) に至る。したが

図 17 Al-Li 合金における α 相および δ' 相に対する自由エネルギー-組成曲線⁴³⁾
規則化と相分解の過程は本文参照

って、この領域は再び不規則化し、さらに、Li 濃度が低下し C_α (点 D) に至る。一方、Li-rich 領域は Li 濃度が増大し、 $C_{\delta'}$ (点 E) に至る。すなわち、過飽和固溶体は Congruent-ordering によって一様に規則化し、次いで、相分解により二相へ分解する。規則化によって次の段階の相分解が引き起こされたことになる。しかし、これらの変化は急速に進展するので、実験的に検証することは容易ではない。図 18 は Chen ら⁴⁴⁾が放射光を使って、小角散乱強度と 100 規則格子反射強度を同時にその場測定した結果を示す。これよりわかるように、小角散乱強度よりも規則格子反射強度の上昇が速く、相分解に先だって、規則化が起こることが示される。これらの規則化と相分解の挙動は、準安定状態図によって説明され、組成および温度によって様々に変化する。

6. 析出粒子の成長・粗大化

析出粒子の成長粗大化は相分解の後期段階に界面エネルギーの減少を駆動力として体積率がほぼ一定の条件で大きな粒子が小さな粒子を食って全体の平均サイズが増大する現象である。溶質原子の移動速度は母相中の原子の拡散速度および界面での反応速度に依存している。通常は、主として母相中の拡散に律速されている。拡散律速の成長・粗大化速度式は Lifshitz と Slyozov⁴⁵⁾および Wagner⁴⁶⁾によって提案され、一般に LSW 理論として知られている。LSW 理論は半径 r の粒子と平衡する母相濃度 C_r が Gibbs-Thomson の式で与えられることをもとに展開されている。すなわち、Gibbs-Thomson の式は、

$$C_r - C_e = (2\sigma C_e V_m) / (rRT) \quad (23)$$

図18 Al-12 at%Li 合金を453 K (180°C) で時効したときの規則格子反射 (XRD) および小角散乱強度 (SAXS) の時間依存性⁴⁴⁾
XRD の変化が SAXS の変化に先行している
XRD: 左側のスケール, SAXS: 右側のスケール

で与えられる。ここで、 C_e : 無限大の大きさの粒子サイズと平衡する母相濃度、 σ : 粒子/母相界面の界面エネルギー、 V_m : 析出粒子のモル体積、 R : ガス定数、 T : 絶対温度を示す。これより、次式の関係が導かれる。

$$dr/dt = \{(\alpha D V_m)/r\} (1/r^* - 1/r) \quad (24)$$

ただし、 $\alpha = (2\sigma C_e V_m)/(RT)$ 、 D : 母相中の溶質原子の拡散係数、 r^* : 臨界サイズ (すなわち、 $r > r^*$ では $dr/dt > 0$ 、 $r < r^*$ では $dr/dt < 0$) を示す。式(24)より以下の関係が得られる。

(a) 平均サイズ $\bar{r}$ の変化

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = k(0)t \quad (25)$$

ここで、 $k(0)$ は粗大化速度定数とよばれ、LSW 理論では、

$$k(0) = \{8\sigma C_e D V_m^2\}/(9RT) \quad (26)$$

$\bar{r}_0$: 粗大化開始時の半径

で与えられる。

(b) 母相中の濃度 C

$$C - C_e \simeq (k_c t)^{-1/3} \quad (27)$$

ここで、

$$k_c = \{D/(9V_m)\} (RT/\sigma C_e)^2 \quad (28)$$

である。

(c) 粒子サイズ分布 $g(u)$

時間 t において、単位体積中に r と $r+dr$ の間に存在する粒子数を考慮すると、粒子サイズ分布関数 $g(u)$ は

$$g(u) = \{(4u^2)/9\} \{3/(3+u)\}^{7/3} \{(-3/2)/(u-3/2)\}^{11/3} \exp\{u/(u-3/2)\}; u < 3/2 \\ g(u) = 0; u \geq 3/2 \quad (29)$$

で与えられる。ただし、 $u = r/\bar{r}$ として規格化されている。また、 $g(u)$ も次式により規格化されている。すなわち、

$$g(u) du = n(r, t) dr / Z(t) \quad (30)$$

$$Z(t) = \int_0^\infty n(r, t) dr \quad (31)$$

としてある。ここで、 $Z(t)$ は単位体積中の粒子の総数、 $n(r, t)$ は $r \sim r+dr$ のサイズの粒子数を示す。

以上が LSW 理論の要点である。ところで、LSW 理論では粒子の体積率 f はきわめて小さく ($f \simeq 0$)、また、時間に対して変化しないと仮定しており、また、Wagner は C も時間に依存しないとしている。しかしながら、実際は f はある有限の大きさをもっており、また、 f も C も時間に依存して変化する。粒子が球状であることおよび状態図におけるレバールールを使えば、

$$Z(t) \simeq 3f_e / (4\pi \bar{r}^3) - 3\alpha(1-f_e) / (4\pi \Delta C \bar{r}^4) \quad (32)$$

が得られる。ただし、 $\Delta C = C_p - C_e$ 、 $f_e = (C_0 - C_e) / \Delta C$: 平衡の体積率、 C_0 : 初期溶質濃度、 C_p : 析出相の濃度である。また、式(25)を用いると、式(32)は、

$$Z(t) \simeq \{3f_e / 4\pi k(0)\} t^{-1} - [3\alpha(1-f_e) / \{4\pi \Delta C k(0)^{4/3}\}] t^{-4/3} \quad (33)$$

と表される。通常、 $Z(t) \propto t^{-1}$ の関係が知られているが、これは、 f が時間 t に依存しないとした場合である。また、式(33)を、

$$Z(t)t \simeq \{3f_e / 4\pi k(0)\} - [3\alpha(1-f_e) / \{4\pi \Delta C k(0)^{4/3}\}] t^{-1/3} \quad (34)$$

のように変形し、 $Z(t)t$ を $t^{-1/3}$ に対してプロットすれば直線関係が得られる。

上述のように、LSW 理論では粒子の体積率 f がほぼ 0 と仮定されており、 f がある有限の値であるときの粗大化現象の解析が必要である。すなわち、例えば、粗大化速度定数ならびに粒子サイズ分布の体積率依存性を明らかにすることが重要である。粗大化現象の体積率依存性を解析する理論には種々のものがあり、多くは拡散場の幾何学を考慮したものである。各理論では粗大化速度が、

$$d\bar{r}^3/dt = F(\rho) \quad (35)$$

で与えられ、モデルによって F が異なる。ただし、 $\rho = r/r^*$ である。LSW 理論の場合は、

$$F(\rho) = 3\alpha D V_m (\rho - 1) \quad (36)$$

となっている。各モデルを対比すると以下のようである。①いずれのモデルの場合も $\bar{r}^3$ は t に直線的に依存する。すなわち、 $t^{1/3}$ 則は体積率 f には依存しない。②粗大化速度定数は f に依存する (すなわち、 $k(f)$)。図 19 には LSW 理論の粗大速度定数 $k(0)$ に対する $k(f)$ の

図19 粗大化速度定数の比 $k(f)/k(0)$ の各粗大化モデルにおける粒子体積率 f 依存性⁴⁷⁾

As : Asimov モデル⁴⁸⁾, Ar : Ardell モデル⁴⁹⁾, DNS : Davies-Nash-Stevens モデル⁵⁰⁾, BW : Brailsford-Wynblatt モデル⁵¹⁾, VG : Voohees-Glicksman モデル^{52), 53)}, MR : Marqusee-Ross モデル⁵⁴⁾, TK : Tokuyama-Kawasaki モデル⁵⁵⁾, ETK : Enomoto-Tokuyama-Kawasaki モデル⁵⁶⁾

比を各モデルについて示す^{47)~55)}。いずれの場合も $k(f) > k(0)$ となっている。Ardell のモデル⁴⁹⁾は f 依存性が最大で、DNS モデル⁵⁰⁾は最小となっている。また、VG^{52), 53)}, MR⁵⁴⁾ および TK⁵⁵⁾ モデルは $f=0.3$ まではほとんど同一となっている。③サイズ分布の広がり（標準偏差）および偏り度が異なる。図20に示すように Ardell のモデルは分布が最も広がっている。 f が増大すると偏り度は正（右側への偏り）となるが、DNS モデルでは対称に近づいてくる。いずれのモデルが粗大化速度を的確に説明しているのかは十分検証されておらず、また、

合金系によっても粗大化機構は異なる可能性がある。アルミニウム合金においては、最近 Al-Li 合金の δ' 相の粗大化について実測ならびに理論的予測との対比が行われ、測定した範囲では DNS モデル⁵⁰⁾が最もよく実測値と一致することを示している⁵⁷⁾。

7. 新しい合金系の相分解現象

従来合金や実用合金とは別に最近では種々の合金が開発され、組織制御の観点から相分解・析出現象の解析が重要となっている。軽金属材料関係では以下の例がある。

7.1 急凝固合金

粉末冶金合金 (P/M 合金)、アモルファス合金あるいはナノクリスタル合金などがある。これらの合金では通常の合金に比べ、溶質濃度が非常に高かったり、結晶粒が著しく微細であったり、格子欠陥が多数導入されたりする場合が多いので、通常の合金とは異なる相分解・析出挙動が観察されている。例えば、Al-Cu 合金では、GP ゾーン生成が著しく抑制されたり、きわめて微細な周期構造が形成される⁵⁸⁾。また、ナノクリスタル合金ではアモルファス中にきわめて微細で、欠陥の少ない微結晶が形成される⁵⁹⁾が、どのような機構でこれらが形成され、成長するのかは今後の詳細な検討が必要である。

7.2 金属基複合材料

時効性アルミニウム合金を母相とするアルミニウム基複合材料の時効析出現象については多数の研究が行われている。例えば、 Al_2O_3 や SiC の粒子、ウィスカなどを強化材とする Al-Mg-Si 合金⁶⁰⁾, Al-Cu-Mg 合金⁶¹⁾, Al-Li-Cu 合金複合材料⁶²⁾について報告がある。複合材料においては、強化材と母相の界面における反応が製造時あるいは熱処理時に起こるために、母相中の溶質濃度

図20 各粗大化モデルにおける粒子サイズ分布 $g(u)$ およびその体積率 f 依存性⁴⁷⁾

(a) $f=0.1$, (b) $f=0.35$ (DNS は $f=0.4$), (c) DNS モデルでの f 依存性

が変化し、時効挙動が変化することが知られている。また、強化材と母相の熱膨張率に差があるために、焼入れ時などに多数の転位が導入され、析出の速度や核生成挙動が異なることも報告されている。これらは、析出強化の観点からは正に寄与する場合と負に寄与する場合がある。

7.3 Al-Li 系合金

Al-Li 系合金は比強度ならびに比弾性率がきわめて高く、大きな析出強化が起こることから軽量構造用合金として注目され、また、学問的観点からも興味深い相分解・析出現象を呈する⁶³⁾ことから、研究が行われている。Al-Li 二元合金の相分解初期過程については5で述べたように、規則化と相分解が相互に関連して起こる興味深い現象が存在し、また、母相と δ' 相のミスフィットが小さいことから δ' 相は球状であり、また、体積率を広範囲に変化させ得ることから、成長・粗大化機構の解析に最適の合金系となっている。また、Al-Li-Cu 系合金では T_1 相の析出挙動が微細添加元素に大きく影響され、析出相の異質核生成現象の解明に適しており、この点に関して今後の研究が必要である。

7.4 Al-Mg-Si 合金

従来合金であるが、 Mg_2Si 組成に対して過剰Siを含む場合には複雑な時効析出過程を呈し、また、複数の中間相が析出することが最近明らかにされ、時効析出現象の解明に新たな問題を提示している。すなわち、Matsudaら^{64),65)}の高分解能電顕および分析により、初期の析出物中の原子配列、結晶構造は複雑に変化すること、また、中間相には従来知られている β' - Mg_2Si 相のほかにタイプA(最密六方構造)、タイプB(斜方晶構造)およびタイプC(最密六方構造)の中間相の存在が報告されている。これらは組成もそれぞれ異なっている。また、Al-Mg-Si合金は二段時効の負の効果が存在する合金としても知られており、その機構についても最近新たな興味をもたれており、今後のより詳細な研究が望まれる。

7.5 Mg-R.E. 合金

多くのマグネシウム合金において、相分解・析出現象が起こり、これを利用して合金組織および合金特性を改善することが行われている。代表的なマグネシウム合金はAlとZnを含むAZ系合金であり、Mg-Al二元合金、Mg-Zn二元合金、Mg-Al-Zn三元合金の基本的な析出現象、粒内析出、粒界析出が調べられている。最近、耐熱性Mg-R.E.(R.E.:希土類元素)合金の時効析出現象および析出組織が研究されている。特に、WE系合金として知られるMg-Y-Nd合金の時効析出過程および組織が調べられている。析出過程においてはMg母相に

整合な DO_{19} 型構造が初期に形成される。すなわち、Mg-Y-Nd合金においては443~523 Kで時効すると、

の過程で相分解が起こる^{66),67)}。これらの相分解における構造変化は電顕組織、電子回折パターン、高分解能電顕像により調べられ、ほぼ明らかにされている。しかしながら、各析出相の核生成現象、変態過程ならびに高温変形とこれらの析出組織の関係などについては不明な点が多く、今後の検討が必要である。

8. おわりに

合金の相分解および析出現象について駆動力、動力学、反応速度、規則化と相分解、粒子の成長・粗大化および相分解・析出が関与する新しい合金系の例について概説した。この分野は組織形成機構ならびに組織制御の点から重要であり、これまで多くの研究が行われてきた。紙数の関係でそれらの詳細については割愛せざるを得なかった。相分解・析出現象あるいは核生成現象については現在も活発な実験的・理論的検討が行われており、今後の展開が期待される。

参 考 文 献

- 1) A. Wilm: Metallurgie, **8** (1911), 225.
- 2) J. W. Christian: The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford (1975).
- 3) M. Volmer and A. Weber: Z. Phys. Chem., **119** (1925), 277.
- 4) R. Becker: Ann. Phys., **32** (1938), 128.
- 5) G. Borelius: Ann. Phys., **38** (1937), 507.
- 6) J. N. Hobstetter: Trans. AIME, **180** (1949), 180.
- 7) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: J. Chem. Phys., **28** (1958), 258.
- 8) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: J. Chem. Phys., **31** (1959), 688.
- 9) 鈴木 寿, 菅野幹宏: 軽金属, **31** (1981), 277.
- 10) L. Farkas: Z. Phys. Chem., **125** (1927), 236.
- 11) M. Hillert: Acta Met., **9** (1961), 525.
- 12) J. W. Cahn: Acta Met., **9** (1961), 795.
- 13) K. Binder and H. Muller-Krumbhaar: Phys. Rev., **B9** (1974), 2328.
- 14) Amit Sur, J. L. Lebowitz, J. Marro and M. H. Kalos: Phys. Rev., **B15** (1977), 3014.
- 15) J. L. Lebowitz, J. Marro and M. H. Kalos: Acta Met., **30** (1982), 297.
- 16) 池田英幸, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **47** (1983), 91.
- 17) T. Miyazaki, T. Kozakai, S. Mizuno and M. Doi: Trans. JIM., **24** (1983), 246.
- 18) 池田英幸, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **48** (1984), 8.
- 19) 池田英幸, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **49**

12

- (1985), 423.
- 20) 森 福孝, 三浦維四: 日本金属学会誌, **49** (1985), 832.
 - 21) 池田英幸, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **54** (1990), 1171.
 - 22) 竹内 章, 小山敏幸, 小坂井孝生, 宮崎 享: 日本金属学会誌, **54** (1990), 1177.
 - 23) 竹内 章, 小山敏幸, 守屋 健, 宮崎 享: 日本金属学会誌, **56** (1992), 1242.
 - 24) 池田英幸, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **59** (1995), 694.
 - 25) J. K. Lee: Met. Trans. A, **22A** (1991), 1197.
 - 26) J. S. Langer, M. Bar-on and H. D. Miller: Phys. Rev., **A11** (1975), 1417.
 - 27) T. Tsakalakos: Scripta Met., **15** (1981), 255.
 - 28) L. A. Swanger, P. K. Gupta and A. R. Cooper, Jr.: Acta Met., **18** (1970), 9.
 - 29) 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **44** (1980), 220.
 - 30) 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **44** (1980), 1031.
 - 31) T. Tsujimoto: Trans. JIM., **21** (1980), 458.
 - 32) T. Tsujimoto: Trans. JIM., **22** (1981), 127.
 - 33) T. Tsujimoto: Trans. JIM., **22** (1981), 614.
 - 34) T. Tsujimoto: Trans. JIM., **23** (1982), 303.
 - 35) 奥田浩司, 長村光造: 日本金属学会誌, **49** (1985), 825.
 - 36) 里 達雄, 小島 陽: 日本金属学会会報, **18** (1979), 669.
 - 37) 藤川辰一郎: 軽金属, **46** (1996), 202.
 - 38) D. Turnbull: Solid State Physics, Academic Press, **3** (1956), 226.
 - 39) W. A. Johnson and R. F. Mehl: Trans. AIME, **135** (1939), 416.
 - 40) M. Avrami: J. Chem. Phys., **7** (1939), 1103.
 - 41) M. Avrami: J. Chem. Phys., **8** (1940), 212.
 - 42) M. Avrami: J. Chem. Phys., **9** (1941), 177.
 - 43) A. G. Khachaturyan, T. F. Lindsey and J. W. Morris, Jr.: Met. Trans. A, **19A** (1988), 249.
 - 44) M. S. Yu and H. Chen: Kinetics of Ordering Transformations in Metals, Ed. H. Chen and V. K. Vasudevan, The Minerals, Metals & Materials Society, (1992), 307.
 - 45) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: J. Phys. Chem. Solids, **19** (1961), 35.
 - 46) C. Wagner: Z. Elektrochem., **65** (1961), 581.
 - 47) A. J. Ardell: Phase Transformations '87. Ed. G. W. Lorimer, The Institute of Metals, (1988), 485.
 - 48) R. Asimov: Acta Met., **11** (1963), 72.
 - 49) A. J. Ardell: Acta Met., **20** (1972), 61.
 - 50) C. K. L. Davies, P. Nash and R. N. Stevens: Acta Met., **28** (1980), 179.
 - 51) A. D. Brailsford and P. Wynblatt: Acta Met., **27** (1979), 489.
 - 52) P. W. Voorhees and M. E. Glicksman: Acta Met., **32** (1984), 2013.
 - 53) P. W. Voorhees and M. E. Glicksman: Met. Trans. A, **15A** (1984), 1081.
 - 54) J. A. Marqusee and J. Ross: J. Chem. Phys., **80** (1984), 536.
 - 55) M. Tokuyama and K. Kawasaki: Physica, **123A** (1984), 386.
 - 56) Y. Enomoto, M. Tokuyama and K. Kawasaki: Acta Met., **34** (1986), 2119.
 - 57) 神尾彰彦, 里 達雄, 高木康夫: 軽金属学会第80回大会講演概要, (1991), 65.
 - 58) 里 達雄, T. T. Long, 手塚裕康, 神尾彰彦, 高橋恒夫: 日本金属学会誌, **49** (1985), 591.
 - 59) 井上明久, 増本 健: 軽金属, **42** (1992), 299.
 - 60) 池野 進, 川島一浩, 松田健二, 穴田 博, 多々静夫: 軽金属, **40** (1990), 501.
 - 61) 池野 進, 堀江克彦, 松田健二, 上谷保裕, 穴田博, 多々静夫: 軽金属, **43** (1993), 465.
 - 62) 洪 性吉, 手塚裕康, 神尾彰彦: 軽金属, **43** (1993), 82.
 - 63) T. Sato and A. Kamio: Mater. Trans. JIM., **31** (1990), 25.
 - 64) K. Matsuda, S. Tada, S. Ikeno, T. Sato and A. Kamio: Scripta Met. Mater., **32** (1995), 1175.
 - 65) K. Matsuda, S. Ikeno, T. Sato and A. Kamio: Scripta Met. Mater., **34** (1996), 1797.
 - 66) M. Ahmed, G. W. Lorimer, P. Lyon and R. Pilkington: Magnesium Alloys and Their Applications, Ed. B. L. Mordike and F. Hehmann, (1992), 251.
 - 67) 里 達雄, 高橋 功, 神尾彰彦: 軽金属, **42** (1992), 804.