研究論文

Al-Cu 合金における G.P. ゾーン形成の
駆動エネルギー

上城 太一*・小松原俊雄**・佐藤 至孝***

Driving force for G.P. zone formation in an Al-Cu alloy

Taichi KAMIJO*, Toshio KOMATSUBARA**
and Michitaka SATO***

The increase in free energy accompanying the formation of G.P. zone in an Al-2 at% Cu alloy was discussed in terms of the changes in binding enthalpy, configurational entropy and strain energy. As far as the driving force for precipitation is derived from the decrease in binding enthalpy of the system, segregation of copper atoms to (100) planes in the aluminum lattice against the decrease in configurational entropy, can not take place at temperatures higher than about -100°C . Since the change in free energy shows a monotonous increase according to the increase in the radius of G.P. zone, the preferential formation of platelet-type precipitates does not occur at a normal aging temperature. The amounts of strain energy around G.P. zones and solute copper atoms were evaluated by a finite element method, and it is shown that the strain energy of copper atom is largest in a solid solution. While the strain energy around G.P. zones increases approximately in proportion to their radii, a strain energy of copper atom or a total strain energy of the system decreases progressively with respect to the growth of platelets. Therefore, the G.P. zone in an Al-Cu alloy is formed mainly through the relaxation of strain energy around solute copper atoms.

Keywords: driving force, G.P. zone, aluminum-copper alloy, binding enthalpy, strain energy, finite element method

(Received February 20, 1987)

1. 緒 言

Volmer と Weber¹⁾ ならびに Becker と Döring²⁾ によって提唱された凝結における核生成の古典論は、固体間の相転移にも広く適用され、核生成に伴う自由エネルギー変化の計算の基礎を与えている。古典論では新相と母相の密度が異なる場合に生ずる体積ひずみは、核生成を困難にする因子であるとして一般に取り扱われている。Al-Cu 合金では銅原子がアルミニウム原子に比べて 12% 程度小さい関係から、G.P. ゾーンはそのまわりに大きなひずみ場を持っている。Nabarro³⁾によれば、非整合な回転楕円体の析出物では、ひずみエネルギーは球状のとき最大で薄い板状のとき最小になる。この関係は整合な析出物の場合にも成り立つと予想される。このよ

うな関係からひずみエネルギーを最小にするように銅原子が面状に配列すると考えられている。面状および薄い板状の析出物は界面エネルギーが球状のそれに比べて相対的に大きく、その上ひずみエネルギーの増加があれば、析出が困難になるはずである。アルミニウム合金における G.P. ゾーンはいずれも数百個の溶質原子からなっており、ひずみエネルギーの大小による析出の困難さの違いは認められない。このことは、古典論の立場とは逆にひずみエネルギーが G.P. ゾーン生成の駆動力となっていることを示唆している。すなわち、G.P. ゾーンが形成され成長すれば、そのまわりにひずみが作られ、それが大きくなるにつれてひずみエネルギーが増加する。しかし、系全体あるいは銅原子 1 個あたりで考えると、G.P. ゾーンの成長につれてかえってひずみエネル

* 横浜国立大学工学部生産工学科 (横浜市)。Yokohama National University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering and Materials Science (Yokohama).

** スカイアルミニウム株式会社技術センター研究部 (深谷市)。Sky Aluminum CO., LTD. (Fukaya).

*** (株)ブリヂストンタイヤ製品開発第一本部 (東京都)。Bridgestone CO., LTD. (Tokyo).

ギーが減少する可能性がある。

そのような観点から、本論文では、まず2章でひずみエネルギーを無視した場合における、G.P. ゾーンの形成に伴う系の自由エネルギー変化について考察する。次に3章で、固溶している銅原子のまわりのひずみエネルギー、およびG.P. ゾーンのまわりのひずみエネルギーを有限要素法を用いてそれぞれ評価する。それによって銅原子1個あたりのひずみエネルギーあるいは系の全ひずみエネルギーは、銅原子が固溶している時が最も大きく、G.P. ゾーンで析出していくに従って減少することを示す。以上の結果から、Al-Cu合金におけるG.P. ゾーンの形成が固溶銅原子のまわりのひずみエネルギーの解放を駆動力として行われることを理論的に明らかにする。

2. 面状G.P. ゾーンの形成に伴うエンタルピー変化と自由エネルギー変化について^{4),5)}

アルミニウムの α 固溶体の固溶度は、温度の低下につれて減少する。これは低温では、系の自由エネルギーの大きさに及ぼす配置エントロピーの寄与が小さいからである。配置エントロピーから見れば、溶質原子の析出は系の自由エネルギーを増加させる。したがって、ひずみエネルギーを無視した場合、一般にAB 2元素正則溶体では、AB結合がAAとBB結合に変わることによるエンタルピー低下が析出の駆動力になる。2つのAB結合の分解によるBB結合の形成に伴うエンタルピー変化を示す相互作用エンタルピーを ΔV とおくと、 ΔV は(1)式で与えられる。

$$\Delta V = 2V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB}) < 0 \quad (1)$$

ここで $-V_{AA}$ 、 $-V_{BB}$ および $-V_{AB}$ はそれぞれAA、BBとAB結合のポテンシャルエネルギーである。組成 C_α の面心立方格子を有する2元系合金の母相から、組成が C_β で構造の等しいバルクの新相が形成された時の新相の1原子あたりのエンタルピー変化 $\Delta H_{1\beta}$ は(2)式で与えられる。

$$\Delta H_{1\beta} = 6\Delta V(C_\beta - C_\alpha)^2 \quad (2)$$

$C_\beta = 1$ 、すなわち新相が純粋のB原子からなる球状の原子集団であると仮定しよう。新相を構成するB原子数を n 、BB結合の数を b とすると、B原子1個あたりのBB結合の数 b/n は、 n が2, 3, 4, 5, 6……と増すにつれて、0.5, 1, 1.5, 1.6, 1.8……のように増加する。13個のB原子からなる球状の配列では、 b/n は2.77であり、 n が非常に大きくなると6に近づく。 b/n と n との関係は、滑らかな曲線にはならないが、 $2 \leq n \leq 500$ の範囲では(3)式によって近似することができる。

$$b/n = 0.36 \ln(n) + 2.77(n-1)/(n+5) \quad (3)$$

一方、B原子が母相の(100)面に沿って配列する場合には、 b/n は n が2から6に増すにつれて、0.5, 0.67, 1, 1.17というように徐々に増加する。 n が非常に大きくなっても b/n は2つになるにすぎず、球状配列の場合の1/3である。このように面状の析出は結合エンタルピーの低下の面からは非常に不利である。 n 個のB原子からなる新相の原子集団が形成されたときのエンタルピー変化 ΔH_n は(4)式で与えられる。

$$\Delta H_n = \Delta V(C_\beta - C_\alpha)^2 b \quad (4)$$

1個のB原子の配置エントロピーへの寄与 S_{1B} は合金の組成を2at%と仮定したので $-k \ln(0.02)$ である。B原子の集団の配置エントロピーへの寄与が固溶しているB原子のそれ S_{1B} に等しいと仮定すると、新相の成長による配置エントロピーの減少は、B原子を1個ずつ系外に取り出した場合のそれに等しい。それゆえ、 n 個のB原子からなる新相の形成によるエントロピー変化を ΔS_n とし、横軸に原子数 n 、縦軸に $-T\Delta S_n$ を取ると、 $-T\Delta S_n$ と n との関係は、(5)式

$$\Delta S_n = -S_{1B}(n-1) \quad (5)$$

が成り立つので、 $n=1$ を通る右上がりの直線になる。組成0.02Bの母相から純粋のB原子からなる新相が生まれる場合にはエンタルピー変化 ΔH_n は

$$\Delta H_n = 0.96 \Delta V b$$

と書ける。したがって、 n 個のB原子からなる球状の新相の形成に伴う系の自由エネルギー変化 ΔG_n は(6)式のように記述できる。

$$\Delta G_n = 0.96 \Delta V n \{0.36 \ln(n) + 2.77(n-1)/(n+5)\} - kT \ln(0.02) \times (n-1) \quad (6)$$

結合エンタルピーと配置エントロピーの間には関連性はない。ここでは $\Delta V/S_{1B} = 100$ と置いて、50°Cで新相が成長した場合のエンタルピー変化 ΔH_n エントロピー項の変化 $-T\Delta S_n$ および系の自由エネルギー変化 ΔG_n の n による変動をFig. 1⁴⁾に示す。ここで黒丸はBB結合の数を数えることによって求めたものである。 ΔH_n は n が小さい時には下り勾配が小さい。それゆえ、 ΔG_n は析出の初期には増加するが、最大値を示した後減少し、負の値に変わる。

合金のB濃度を2at%とすれば、 S_{1B} は $3.371 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$ である。そこで ΔV を $3.371 \times 10^{-2} \text{ eV}$ と置いて、7°Cから227°Cに至る種々の温度における成長可能な新組の臨界サイズ n^* 、臨界核の形成による系の自由エネルギー変化 ΔG^* ならびに臨界核の存在確率 p^* を計算した値をTable 1⁵⁾に示す。

ΔV が0.03371 eVの場合には、このように室温付近の27°Cでは核の臨界サイズはB原子6個からなる原子集団である。そして327°C以上ではエンブリオに含まれるB原子数 n に対する自由エネルギー変化 ΔG_n の変動が

Fig. 1 Variations with n of the changes in enthalpy, entropy and free energy of a system accompanying the growth of a spherical new phase at 50°C .

Table 1 Calculated values of the number of atoms in the critical nucleus, n^* , the free energy change of a system due to nucleation, ΔG^* , and the concentration of nuclei, p^*

T/K	$\theta/^{\circ}\text{C}$	n^*	$\Delta G^*/\text{eV}$	p^*
280	7	5	0.1045	2.63×10^{-4}
300	27	6	0.1359	1.04×10^{-4}
320	47	8	0.1751	3.49×10^{-5}
340	67	9	0.2255	9.08×10^{-6}
360	87	12	0.2915	1.66×10^{-6}
380	107	16	0.3802	1.81×10^{-7}
400	127	24	0.5064	8.31×10^{-9}
420	147	36	0.6976	8.51×10^{-11}
440	167	60	1.007	5.82×10^{-14}
460	187	103	1.535	3.03×10^{-19}
480	207	180	2.462	2.84×10^{-28}
500	227	323	4.107	7.98×10^{-44}

単調増加になる。それゆえ、Table 1 から明らかなように 200°C を越えると臨界核の形成が急激に困難になる。

一方、B 原子が面状に配列する場合には、 $\Delta V = 0.03371 \text{ eV}$ とすると、 -73°C 以上で n に対する ΔG_n の変動が単調増加に変わる。そのため、臨界核の大きさ n が 6 個になる時効温度は -100°C 以下になる。逆に、例えば $b/n = 1.5$ となる $n = 16$ の G.P. ゾーンが臨界の大き

さになる温度を 20°C にするには、 ΔV を 0.060 eV 程度に高めることが必要である。しかし、 ΔV を 0.060 eV にすると、球状の配列では B 原子 4 個よりなるピラミッド結合が時効温度 180°C での臨界核となる。このような関係から、結合エンタルピーの減少のみを析出の駆動力、配置エントロピーの減少を析出の阻害因子と考えるならば、母相の (100) 面に沿って溶質原子が面状に配列した G.P. ゾーンが形成される必然性はまったくない。

3. G.P. ゾーンおよび固溶銅原子のまわりのひずみエネルギーの有限要素法による解析

アルミニウムの母相の (100) 面に沿って銅原子が析出すれば、そのまわりに引張り応力場が形成される。このような G.P. ゾーンのまわりの応力場ならびに固溶銅原子のまわりの応力場を、平面ひずみ問題として有限要素法を用いて解析し、ひずみエネルギーを計算した。用いたプログラムは有限要素法平面ひずみユニット法プログラムを一部修正したものである。ユニット内の要素分割には複合材料の応力解析用モデル⁶⁾を参考にした。すなわち、G.P. ゾーンのまわりの応力場には繊維強化材の繊維近傍での応力分布、固溶銅原子のまわりの応力場には粒子強化材のガラス球のまわりの応力分布の解析における要素分割法をそれぞれ適用した。

ひずみエネルギーの計算は以下のような前提のもとに行った。すなわち、Al-4 mass% Cu (1.74 at%) 合金中に単位体積あたり $2.35 \times 10^{23}/\text{m}^3$ 個の G.P. ゾーンが形成される。1 個の G.P. ゾーンを含む G.P. ゾーンユニットの大きさは一辺が $161.6 \text{ \AA}$ の立方体でその中に 4454 個の銅原子が含まれている。銅原子がすべて固溶している状態におけるユニット分割は一辺が $9.82 \text{ \AA}$ の立方体である。このユニットの大きさは銅原子が G.P. ゾーンとして析出するにつれて大きくなる。アルミニウムと銅原子の半径を $1.43 \text{ \AA}$ と $1.28 \text{ \AA}$ 、ポアソン比 0.32 としてヤング率を $7.2 \times 10^9 \text{ kg/m}^2$ と仮定する。強制変位量は固溶銅原子のまわりのひずみエネルギーの計算には半径差の $0.15 \text{ \AA}$ 、G.P. ゾーンのまわりのそれでは G.P. ゾーン面に垂直な方向にのみ $0.22 \text{ \AA}$ の強制変位を与えることにする。

計算結果を Fig. 2~Fig. 4 に示す。Fig. 2 は固溶銅原子のまわりのひずみエネルギーを G.P. ゾーンに含まれる銅原子数の関数として示したものである。固溶銅原子が減少するにつれてユニットが大きくなり、応力の緩和がゆるやかになる。そのため固溶銅原子 1 個あたりのひずみエネルギーは、G.P. ゾーンの成長につれて少し減少している。G.P. ゾーンのまわりのひずみエネルギーは Fig. 3 に示すように、G.P. ゾーンが成長するにつれてほぼ直線的にその半径に比例して増加する。しかし銅

Fig. 2 The strain energy of a copper atom in a solid solution.

Fig. 3 The relationship between the strain energy of G.P. zones and zone diameters.

原子1個あたりのひずみエネルギーあるいは系全体のひずみエネルギーは Fig. 4 に示すように、G.P. ゾーンが成長につれて減少する。これは、G.P. ゾーンに含まれている銅原子1個あたりのひずみエネルギーがG.P. ゾーンの成長に伴って減少すること、ならびにそれが固溶銅原子のまわりのひずみエネルギーより小さいことに起因する。このように合金に含まれている銅原子1個あたりまたは系全体のひずみエネルギーが、G.P. ゾーンが形成されそれが成長するにつれて減少するという結果は、ひずみエネルギーがG.P. ゾーンの形成を促進させる因子であることを明確に示している。

Gerold⁷⁾のモデルに基づいて、2層および3層の銅原子面を有する θ'' のまわりのひずみエネルギーについても解析した。その結果その中に含まれる銅原子1個あたりのひずみエネルギーはG.P. ゾーンのそれより大きい

Fig. 4 Variation of the strain energy of a copper atom in a system with the growth of a G.P. zone.

が、固溶銅原子のまわりのひずみエネルギーより小さいこと、ならびに θ'' の成長につれて減少することがわかった。しかしこのような解析では、 θ'' の構造がアルミニウム原子面3層をはさんで銅原子面が配列する必然性は明らかにできない。G.P. ゾーンから θ'' への遷移も説明することが困難である。G.P. ゾーンが大きく成長しユニット壁に近づき、G.P. ゾーンと隔壁との間の相互作用が大きくなると、1層から多層の構造に変化するのではないかと考えられる。また強制変位を半径方向にも与えたモデルについても計算を行ったが、ほぼ同様の結果が得られた。

4. 考 察

面状あるいは板状の析出物の形成に関しては、次のような考え方⁸⁾が広く受け入れられている。

- (1) 面状および板状の析出物が実際に多く形成される。
- (2) 面状であれば体積自由エネルギー変化は、析出物の半径 r の2乗に比例して減少する。
- (3) したがって全自由エネルギー変化 ΔG も面状の場合には r^2 に比例して単調に減少する。
- (4) 核生成の遅滞あるいは析出における潜伏期の存在に対しては、臨界核を考えなくても、説明を与えることができる。

以上が面状の析出物形成理論の骨子かと思われるが、ひずみエネルギーの析出に対する積極的な寄与を無視している限り、この考え方は明らかに間違っている。

Fig. 5 Variations of the free energy change ΔG^s and ΔG^p associated with the formation of spherical and platelet type precipitates, respectively, being shown as functions of the number of atoms n contained in a new phase (A), and the radius r of a new phase (B).

球状と面状の析出物の形成による自由エネルギー変化を ΔG^s と ΔG^p とし、析出物に含まれる原子数 n に対して両者をプロットすれば、Fig. 5-(A) のように面状の析出物は界面エネルギーが大きいので、 ΔG^p 対 n の曲線は ΔG^s 対 n の曲線の上側に常にある。 ΔG^s が最大値 ΔG^{s*} を取る時の ΔG^p を ΔG^{p*} とすれば、必ず $\Delta G^{p*} > 0$ である。それゆえ、 ΔG^p を半径 r に対してあらためてプロットしてみれば、 ΔG^p が半径 r の 2 乗に比例して単調に増加することは自明であろう。すなわち、面状の析出物の形成に伴う自由エネルギー変化が r に対して単調減少になることは一般にない。 ΔG^p が r の増加と共に単調に減少するとみなし得る例外は、溶質原子対あるいは溶質原子の 3 角結合のようなごく小さな溶質の結合体が安定な存在となる場合だけである。換言すれば、臨界半径 r が原子半径程度に小さくなった場合だけである。溶質原子対や溶質原子の 3 角結合のような小さな集団は、どんなに小さな部分系を取ってみても高い頻度で存在するから、この時には球状の析出物の形成においても、明瞭な核生成の障害はみられない。自由エネルギー変化の最大値 ΔG^{p*} がきわめて小さくなり、核生成の障害としての意味を持たなくなる。

このような関係から、体積自由エネルギー変化 $\Delta G_v < 0$ あるいは結合エンタルピー低下を析出の駆動力としている限り、面状の析出物が球状の析出物に代わって形成されなければならない必然性はまったくない。したがって、面状析出の成因には、系の自由エネルギーに及ぼすひずみエネルギーの寄与を考えることが是非とも必要

である。

本研究では、周期性及び異方性を有する結晶におけるひずみエネルギーの評価に、等方性の連続体の弾性力学に基づく有限要素法を用いた。また強制変位の与え方その他、この手法に改善の余地があり、得られた結果の定量性には問題があろう。たとえば、Al-4 mass%Cu 合金では、127°C 付近の時効で G.P. ゾーンが容易に形成される。この温度では 1 個の銅原子が析出し、配置エントロピーが減少すると、0.1435 eV の自由エネルギーの増加がある。本解析結果では、固溶銅原子のまわりのひずみエネルギーは 0.049 eV になっている。しかも、G.P. ゾーンを形成した時、固溶銅原子のまわりに存在するひずみエネルギーがすべて解放されるわけではないから、0.049 eV という値は期待される数値より 1 桁小さいと考えられる。したがって、本解析でひずみエネルギーが過大に評価されたという事実はない。

固溶している銅原子が凝集した時、銅原子 1 個あたり、あるいは系全体のひずみエネルギーは増加する場合と減少する場合があるであろう。先に指摘したように非整合な回転楕円体の析出物では、ひずみエネルギーが球状のとき最大で薄い板状のとき最小になるという関係は、整合な析出物の場合にも成り立つであろう。そして銅原子が面状に配列した時のみ系の全ひずみエネルギーが減少すると予想される。

溶質原子の球状析出は結合エンタルピーの面からは有利であるが、ひずみエネルギー増加の自由エネルギー変化への寄与の方が相対的に大きければ、球状の G.P. ゾーンは形成されない。本研究で明らかになったように、Al-Cu 合金における面状の G.P. ゾーンでは、銅原子 1 個あたりのひずみエネルギーが固溶状態でのそれよりも小さくその成長によって減少する。結合エンタルピーの低下が析出の駆動力としては不十分であるから、Al-Cu 合金における G.P. ゾーンの形成は、固溶銅原子のまわりのひずみエネルギーの解放を主な駆動力として生ずると結論できる。

5. 結 言

アルミニウム-銅合金においては面状の G.P. ゾーンが形成される理由を明らかにするため、G.P. ゾーンの形成に伴う自由エネルギー変化を、結合エンタルピー変化、配置エントロピー変化およびひずみエネルギー変化の 3 つの面から検討し、以下の知見を得た。

(1) 系の結合エンタルピーの低下を駆動力としている限り、アルミニウムの格子の (100) 面への銅原子の偏析は、大略 100°C 以上の温度では系の配置エントロピーの減少すなわち系の自由エネルギーの増加に逆らって生ずることはない。通常の時効温度では自由エネルギー変

化は面状析出物の半径の増加に対し単調増加になるから面状析出物が球状析出物に代わって優先的に形成されることはない。

(2) 固溶銅原子および G.P. ゾーンのまわりのひずみエネルギーを有限要素法によって評価した。その結果、銅原子 1 個あたりのひずみエネルギーは固溶体の状態において最も大きいことがわかった。G.P. ゾーンのまわりのひずみエネルギーは大略その半径に比例して増加するが、銅原子 1 個あたりのひずみエネルギーすなわち系全体のひずみエネルギーは銅原子が G.P. ゾーンとして析出しそれが成長するにつれて徐々に減少する。

(3) 駆動エネルギーとしての結合エンタルピーの減少は面状析出物を作るのに十分は大きくないので、Al-Cu 合金における G.P. ゾーンの形成は、固溶銅原子のまわりのひずみエネルギーの解放を主な駆動力として行

われると考えられる。

この研究が軽金属奨学会の教育研究資金によって支えられましたことを心より感謝致します。

参 考 文 献

- 1) M. Volmer and A. Weber: *Z. Phys. Chem.*, **119** (1926), 277.
- 2) R. Becker and W. Döring: *Ann. Phys.*, **24** (1935), 719.
- 3) F. R. N. Nabarro: *Proc. Roy. Soc. A*, **179** (1940), 519.
- 4) T. Kamijo and H. Fukutomi: *Phil. Mag. A*, **48** (1983), 685.
- 5) T. Kamijo and H. Fukutomi: *Phil. Mag. A*, **50** (1984), 319.
- 6) 座古勝等：有限要素法，実教理工学会書，206.
- 7) V. Gerold: *Z. Metallk.*, **45** (1954), 593.
- 8) 藤田英一：金属の物理的性質（1968），281.