Cu-Ni-X (X = Co, Fe) 合金における特異な不連続析出現象に対する CALPHAD 法およびフェーズフィールド法に基づく理解

後藤 潤大^{1,*} 小山 敏幸² 塚田 祐貴²

¹ 矢崎部品株式会社 技術開発室 材料開発センター

² 名古屋大学 大学院工学研究科 材料デザイン工学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 85, No. 3 (2021), pp. 89-94

© 2021 The Japan Institute of Metals and Materials

Understanding the Anomalous Discontinuous Precipitation in Cu-Ni-X (X = Co, Fe) Alloys Based on CALPHAD Method and Phase-Field Simulation

Jundai Goto^{1,*}, Toshiyuki Koyama² and Yuhki Tsukada²

¹ Advanced Materials R&D Center, R&D Division, YAZAKI Parts Co., Ltd., Susono 410-1107

² Department of Materials Design Innovation Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

The anomalous discontinuous precipitation which is called “Cellular Decomposition (CD)” has been observed in Cu-Ni-X (X = Co, Fe) ternary systems, i.e., the precipitate morphology in cell region is a nanoscale fine fiber, the direction of the fibers does not take specific crystal orientation, and the morphology is wavy. In this study, we elucidated the reason why such an unusual cellular decomposition occurs by means of the Calphad method and phase-field simulations. In particular, we focused on the spinodal decomposition inside the grain before CD. The results showed that the Ni component preferentially segregates at the interface region between precipitate and matrix phase in the two-phase microstructure by spinodal decomposition, and the Ostwald ripening is suppressed due to the low solute solubility of the matrix phase in the Cu-Ni-X (X = Co, Fe) system. Hence, the spinodal microstructure formed inside the grain before CD is trapped into high-energy level, which induces the discontinuous precipitation with high speed grain boundary migration, that provides “Cellular Decomposition”.

[doi:10.2320/jinstmet.J2020037]

(Received August 7, 2020; Accepted November 5, 2020; Published February 25, 2021)

Keywords: phase decomposition, phase diagram, computer simulation, copper-nickel-cobalt alloy, copper-nickel-iron alloy, spinodal decomposition, cellular precipitation

1. 緒 言

不連続析出(セルラー析出, 粒界反応型析出とも呼ばれる)は, 合金の時効中に結晶粒界に生じた析出相が粒界移動を伴って粒内に向かって成長し, ラメラ状あるいはファイバー状に析出相と母相が交互に配列したセル領域を形成する現象である¹⁾. また不連続析出に先行して, 粒内に微細に連続析出が生じる系も多く, その場合には, 粒内の均一微細な連続析出組織を, 粗大な不連続析出組織が掃いてセルが成長する^{1,2)}. つまり多くの不連続析出では, セル内析出相のサイズは粒内析出相(スピノーダル分解組織や GP ゾーン組織)に比べてはるかに粗大である^{1,2)}. またセル内と粒内では構成相が異なっている場合が多く, 例えば Al-Zn 合金では, 粒内は α 相の二相組織(fcc におけるスピノーダル分解組織)で, セル内の析出相は平衡相である β Zn(hcp)で, 母相は α Al(fcc)である²⁾.

さて以前, Miki ら³⁾ならびに Iba ら⁴⁾によって Cu-Ni-X (X = Co, Fe)三成分系の fcc 相において, 特異な不連続析出組

織が報告された. 不連続析出に先行して, 粒内にはスピノーダル分解が生じており, 不連続析出組織内の析出相の形態はファイバー形状で, そのサイズ(ファイバー間隔)は粒内におけるスピノーダル分解の変調構造波長の 2 倍程度と極めて小さい. またセル内の構成相は粒内スピノーダル分解組織と同じ fcc 相の二相でかつその界面は整合である. さらにセル内ファイバーの方向は, 結晶方位とは無関係にセルの成長方向に伸長する(その結果, 粒内の組織が $\langle 100 \rangle$ 変調構造組織であるのに対し, セル内の析出相は特定の結晶方位に配列せず波打った形態をとる). 以上のような組織形成は, 一般的な不連続析出と比べて特異であることから, 不連続析出ではなく, “セル状分解”と区別された⁴⁾.

セル状分解が生じる理由は, 次のように考察されている. Miki ら³⁾は, X 線回折実験による格子定数の測定から, Cu-Ni-Co 合金のスピノーダル分解過程で過飽和度が残存することを確認した. さらに, この過飽和度がセル状分解によって消滅することも明らかにし, 化学的自由エネルギーの減少が, セル状分解の駆動力であると指摘した. 次に Iba ら⁴⁾は, Cu-Ni-Fe 合金におけるセル状分解が, 粒内スピノーダル分解組織の変調構造が明瞭になる(界面エネルギーが増加する)時期に発生していることに着目し, 界面エネルギーの減少が,

* Corresponding author, E-mail: jundai.goto@jp.yazaki.com

セル状分解の駆動力であると指摘した。しかし、これらの研究では、セル状分解の駆動力が何であるかは示されたものの、なぜそれほど大きな過飽和度が残っているのか、またなぜそれほど高い界面エネルギーの状態が粒内における通常の粗大化(オストワルド成長)で解消されないのかについて、理由がわからなかった。

その後、本分野における研究の進展として、Ramanarayan^ら⁵⁾が、フェーズフィールド法によるセル状分解の計算を行っている(Ramanarayan^らはセル状分解を、不連続スピノーダル分解と記している)。この研究では、多結晶粒組織のスピノーダル分解計算において、粒界上での原子移動度および界面移動度を变化させて、セル状分解の出現条件を検討している。結果として、両移動度が極めて大きい場合に、セル状分解組織が出現することが確認され、また不連続析出の速度論に関する理論的な検討もなされている。しかし上記の疑問に対する解は不明なままである。さらに近年、不連続析出分野における最新のレビューがZieba⁶⁾によってまとめられており、当該分野の情報も取り上げられているが、Ramanarayan^ら⁵⁾の研究以降、セル状分解に関する理論的進展はなく、著者らの知る限りにおいても本現象の基本メカニズムに対して、材料学的に納得のいく説明は未だないようである。一方で、Miki^ら³⁾ならびにIba^ら⁴⁾の研究以降、現在までに発展したフェーズフィールド法を用いることで、当時、不明瞭であったセル状分解の微視的起源について、具体的に説明することが可能であると思われる。

そこで本研究では、CALPHAD 法^{7,8)}による状態図計算とフェーズフィールド法⁹⁻¹¹⁾による組織形成シミュレーションを活用し、Cu-Ni-X (X = Co, Fe) 三成分系において、セル状分解を起こす駆動力(過飽和度や界面エネルギー)が生じるメカニズムを理解することを目的とする。

2. 計 算 方 法

2.1 Cu-Ni-X (X = Co, Fe) 三成分系の準安定状態図

計算対象を、Cu-Ni-Co 三成分系および Cu-Ni-Fe 三成分系とする。実験的に観察されている構成相が、スピノーダル分解でも、セル状分解でも、fcc 相のみであるので、状態図については、fcc 相のみを考慮した準安定状態図を計算した。計算手法は、通常の CALPHAD 法^{7,8)}であり、状態図計算ソフトウェアには Pandat¹²⁾を用いた。fcc 相のギブスエネルギーにおける熱力学パラメータについては、NIMS 状態図計算データベース¹³⁾の TDB (Thermodynamic Database) ファイル⁷⁾を用いた。

2.2 スピノーダル分解シミュレーション

本研究の目的は、特異なセル状分解がなぜ生じるのか、その理由の解明である。結果として、スピノーダル分解組織にその原因があることが明らかとなったので(後述)、本解析では、セル状分解を対象としたシミュレーションは行っていない。ここでは Cu-Ni-X (X = Co, Fe) 三成分系におけるスピノーダル分解シミュレーション手法について説明する。計算理論の枠組みは、フェーズフィールド法⁹⁻¹¹⁾であるが、考慮

すべき秩序変数が濃度場のみであるので、本計算のフェーズフィールド法は、通常の Cahn-Hilliard の非線形拡散方程式に基づく相分離シミュレーションに等しく、濃度場の発展方程式は、

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \sum_{j=2}^3 M_{ij} \nabla \left(\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c_j(\mathbf{r}, t)} \right) \right\}, \quad (i = 2, 3) \quad (1)$$

にて与えられる¹⁰⁾。 $c_2(\mathbf{r}, t)$ と $c_3(\mathbf{r}, t)$ は、Cu-Ni-Co 三成分系ではそれぞれ Co と Ni、また Cu-Ni-Fe 三成分系ではそれぞれ Fe と Ni のモル分率であり、位置 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ および時間 t の関数である。また $c_1(\mathbf{r}, t)$ は Cu のモル分率で、 $c_1(\mathbf{r}, t) = 1 - c_2(\mathbf{r}, t) - c_3(\mathbf{r}, t)$ にて与えられる(以下において、式の煩雑さを避けるため $(\mathbf{r}, t)$ の表記は省略する)。 M_{ij} は原子の拡散の易動度で正確には組成と温度の関数であるが、議論を簡単にするため定数とした。 G_{sys} はスピノーダル分解組織の全自由エネルギーで、fcc 相のギブスエネルギーと、濃度勾配エネルギーの和として、空間積分における汎関数形式にて、

$$G_{\text{sys}} = \int_{\mathbf{r}} \left[G_c(c_i, T) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \kappa_c (\nabla c_i)^2 \right] d\mathbf{r} \quad (2)$$

と表現される。fcc 相のギブスエネルギー $G_c(c_i, T)$ は広義の正則溶体近似に基づき、

$$G_c(c_i, T) = \sum_{i=1}^3 {}^0G_i(T)c_i + RT \sum_{i=1}^3 c_i \ln c_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=2}^3 \left\{ \sum_{\nu=0}^N L_{ij}^{(\nu)}(T)(c_i - c_j)^{\nu} \right\} c_i c_j \quad (3)$$

と定義される^{7,8)}。 ${}^0G_i(T)$ は純成分(1: Cu, 2: Co or Fe, 3: Ni)のギブスエネルギーで、絶対温度 T のみの関数である。右辺第 2 項は配置のエントロピーに起因するエネルギー項で(R はガス定数)、また右辺第 3 項は混合の過剰エンタルピー項である。中括弧の部分が正則溶体近似における原子間相互作用パラメータで、CALPHAD 法では式(3)の中括弧の内部に示すように Redlich-Kister(R-K)級数展開^{7,8)}にて表現される(なお R-K 級数展開では、元素記号のアルファベット順に添え字番号が割り振られるが、本研究では Cu の番号を 1 に固定しているので注意されたい)。式(2)の右辺積分内の第 2 項が、濃度勾配エネルギー⁷⁾で、濃度勾配エネルギー係数 κ_c は定数とした。

なおギブスエネルギー内の磁気過剰エネルギー、および弾性ひずみエネルギーについては、本計算ではあえて考慮していない。これらのエネルギーは、後述する本研究の最終結論に本質的に影響しないので、計算を単純化し議論を明確化するため、これらのエネルギーを省略した。

2.3 計算条件

Fig. 1 に、式(3)を用いて計算した、Cu-Ni-Co および Cu-Ni-Fe 三成分系(fcc 相のみ考慮)の 773 K における準安定状態図を示す。式(3)内のパラメータを Table 1 に示す¹³⁾。なお本計算では fcc 相のみ考慮しているので、 ${}^0G_i(T)$ は計算結果に影響しないため⁹⁾、 ${}^0G_i(T)$ は全てゼロと設定した。

Fig. 1 より、三成分系の相分離領域は、Cu-Co および Cu-

Fe 二成分系に存在する二相領域が三成分系にせり出した形をとることがわかる。二相領域内の直線は共役線であり、三成分内の広い領域で fcc 相が、Cu 側と、Co(もしくは Fe)側に相分離することがわかる。Fig. 1 中の丸印がスピノーダル分解シミュレーションを行った組成であり、Miki ら³⁾ならびに Iba ら⁴⁾による実験と同じ Cu-25.6 at%Ni-16.4 at%Co および Cu-35.2 at%Ni-14.4 at%Fe とした。いずれの合金組成も Cu 寄りであるので、母相は Cu 側、析出相が Co(もしくは Fe)側となる。計算状態図から、Cu 側母相には、ほとんど Co(もしくは Fe)は固溶しない。析出相側に、Cu は数%程度固溶する。また Ni 量については、母相よりも析出相側に多く固溶することがわかる。

次にスピノーダル分解シミュレーションの計算条件について説明する。数値計算手法には有限差分法を採用し、二次元計算とした。微細なスピノーダル分解組織が対象であるた

め、計算領域を一辺 50 nm の正方領域として一辺を 100 等分して差分格子を設定した。また境界条件には周期的境界条件を採用した。計算の初期設定としては、過飽和固溶体を想定し、Ni と Co(もしくは Fe)の平均組成を中心に、乱数を用いて ± 1 at% の濃度ゆらぎを、個々の差分格子に与えた。濃度勾配エネルギー係数は、スピノーダル分解における標準的な値として、 $\kappa_c = 5.0 \times 10^{-15}$ [J·m²/mol]を採用した⁹⁾。また易動度 M_{ij} については、無次元量として、 $M_{22} = M_{33} = 1$ および $M_{23} = M_{32} = -0.5$ と設定した¹⁰⁾。なお以上の関係式の詳細および発展方程式の無次元化や数値シミュレーションについては、文献 10)を参照していただきたい。

3. 計算結果・考察

3.1 Cu-Ni-Co 三成分系におけるスピノーダル分解

Fig. 2 に、Cu-25.6 at%Ni-16.4 at%Co 合金(以下、Cu-Ni-Co 合金と記す)の 773 K 等温時効によるスピノーダル分解シミュレーション結果を示す。Fig. 2(a)と(b)は、三成分の局所濃度を RGB 三原色の重み付き平均で示した図であり、Fig. 2(c)と(d)は、それぞれ Fig. 2(a)と(b)と同一箇所における Ni の局所濃度を明暗で示した図である。Fig. 2(a)と(c)が時効初期 $t = 10$ (t は無次元時間)の、Fig. 2(b)と(d)が時効後期で組織がやや粗大化した $t = 140$ での組織である。Fig. 1 の準安定状態図が示すとおり、この相分離は Cu 母相と Co 析出相(Ni を母相よりも多く含む)の分離であり、Cu と Co 間の非常に大きな正の相互作用パラメータが、相分離を駆動していることがわかる。局所濃度場に着目すると、Fig. 2(c)と Fig. 2(d)から、析出相の表面部分に Ni が界面偏析している

Fig. 1 Calculated metastable phase diagrams, (a) Cu-Ni-Co and (b) Cu-Ni-Fe ternary systems at 773 K, where fcc phase is considered only.

Table 1 Numerical values used for the calculation.¹³⁾

Thermodynamic parameters/J·mol ⁻¹	$L_{\text{Cu,Ni}}^{(0)} = 8047.72 + 3.422T$
	$L_{\text{Cu,Ni}}^{(1)} = -2041.30 + 0.99714T$
	$L_{\text{Cu,Ni}}^{(2)} = 0.0$
	$L_{\text{Cu,Co}}^{(0)} = 34598.871 - 4.0110432T$
	$L_{\text{Cu,Co}}^{(1)} = 6405.9417 - 3.6618866T$
	$L_{\text{Cu,Co}}^{(2)} = 4388.6750$
	$L_{\text{Co,Ni}}^{(0)} = -800.0 + 1.2629T$
	$L_{\text{Co,Ni}}^{(1)} = 0.0$
	$L_{\text{Co,Ni}}^{(2)} = 0.0$
	$L_{\text{Cu,Fe}}^{(0)} = 48885.74 - 11.51T$
	$L_{\text{Cu,Fe}}^{(1)} = 12687.16 - 8.01T$
	$L_{\text{Cu,Fe}}^{(2)} = 4054.11$
	$L_{\text{Fe,Ni}}^{(0)} = -12054.355 + 3.27413T$
	$L_{\text{Fe,Ni}}^{(1)} = 11082.1315 - 4.4507T$
	$L_{\text{Fe,Ni}}^{(2)} = -725.805174$

Fig. 2 Two-dimensional simulation result of spinodal decomposition in Cu-25.6at%Ni-16.4at%Co alloy at 773 K for $t = 10$ [(a), (c)] and $t = 140$ [(b), (d)]. The local composition is indicated by RGB color combination in (a) and (c). The composition of Ni component is represented by gray scale contrast in (b) and (d).

ことがわかる (Fig. 2(d) の析出相の表面は明るい灰色となっており、中心部よりも Ni 濃度が高い)。これは、界面部分の化学的自由エネルギーを減少させるために、界面部分の局所濃度が自己調整した結果である¹⁴⁻¹⁶⁾。この物理的描像は次のように説明される。この相分離は基本的に Cu と Co 間の相分離なので、析出相と母相の界面領域では、エネルギーの高い“Cu 原子と Co 原子の結合”が必然的に多数存在する。ここに Ni 原子が濃化し、Cu 原子と Co 原子の結合を Ni 原子が仲介することで、界面部分のエネルギーを減少させているのである (なお、この現象は Fe 合金¹⁴⁻¹⁶⁾においてすでに議論されているが、Cu 合金での報告はない)。さらに時間変化に着目すると、Fig. 2(c) と Fig. 2(d) の比較から、析出相サイズが小さい時効初期の方が、1 個の析出相内に含まれる Ni 濃化領域の割合が高いことがわかる (界面偏析の領域幅は析出相のサイズにあまり依存しないので、析出相のサイズが小さいほど、1 個の析出相内における界面偏析領域の割合は増加する)。これは時効初期ほど、析出相内の Ni 過飽和度が高いことを意味している。以上より、Cu-Ni-Co 合金のスピノーダル分解組織は、Ni の界面偏析現象により化学的自由エネルギーが高い状態に拘束されており、この傾向は、析出相サイズが小さい時効初期ほど顕著であると結論できる。

3.2 Cu-Ni-Fe 三成分系のスピノーダル分解

Fig. 3 に、Cu-35.2at%Ni-14.4at%Fe 合金 (以下、Cu-Ni-Fe 合金) の 773 K 等温時効によるスピノーダル分解シミュレーション結果を示す。Fig. 3(a)-Fig. 3(d) の図の表記は Fig. 2 の場合と同様である。まず局所的な濃度場に着目すると、Cu-Ni-Fe 合金では、Fig. 2 の Cu-Ni-Co 合金の場合ほど Ni の界面偏析は顕著ではない。もちろん、Ni は界面に若干濃縮しているが、Fig. 1 の状態図の計算からわかるように、もともと析出相内の Ni の濃度が、Cu-Ni-Fe 合金の場合の方が高いため、界面濃縮傾向が相対的に弱くなったと推察される。他方、析出相のサイズに着目すると、Fig. 3 の方が Fig. 2 の場

Fig. 3 Two-dimensional simulation result of spinodal decomposition in Cu-35.2at%Ni-14.4at%Fe alloy at 773 K for $t = 10$ [(a), (c)] and $t = 140$ [(b), (d)]. The local composition is indicated by RGB color combination in (a) and (c). The composition of Ni component is represented by gray scale contrast in (b) and (d).

合よりも、全体的に析出相のサイズがやや微細である。これは Cu と Fe の間の相互作用パラメータの値が、Cu と Co の場合に比べて大きいことが理由である (相分離の化学的駆動力が大きいため、より細かい組織が形成される)。

さらに Cu-Ni-Co 合金や Cu-Ni-Fe 合金のもう 1 つの特徴は、オストワルド成長¹⁷⁾による析出相の粗大化速度が小さい点にあると思われる。あらためて Fig. 1 の状態図をみると、両合金ともに Cu 母相側に含まれる Fe 濃度 (また Co 濃度) は非常に低く、Fe や Co は Cu 母相にほとんど固溶しない。この傾向は、Cu-Ni-Co 合金よりも Cu-Ni-Fe 合金の方が顕著である。析出相のオストワルド成長は、析出相近傍における母相の局所平衡濃度が、析出相サイズの関数となることで説明され、母相の局所平衡濃度のサイズ r 依存性: $c(r)$ は、次式のギブス-トムソンの関係式¹⁷⁾で表現される。 $c_m^{(eq)}$ は状態図における母相の平衡濃度、 σ は界面エネルギー密度、および V_m はモル体積である。

$$c(r) = c_m^{(eq)} \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{RT r}\right) \cong c_m^{(eq)} \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{RT r}\right) \quad (4)$$

式 (4) から、サイズ r の小さい析出相近傍では母相局所平衡濃度は高くなり、逆に大きい析出相近傍では低下する。この母相内の濃度差により母相内で溶質原子の正拡散が生じ、オストワルド成長が進行する (つまり、小さい析出相が大きな析出相に吸収されて、組織全体が粗大化していく)。通常式 (4) では、サイズ r 依存性に注目するケースが多いが、ここでは、 $c_m^{(eq)}$ 依存性に着目する。そもそも、ここで議論している合金系の $c_m^{(eq)}$ は、母相内の Fe 濃度 (もしくは Co 濃度) であり極めて小さい (Ni はそれなりに固溶するが、母相 Cu に対して二相分離組織を発現させている成分は Fe (もしくは Co) であり、析出相間の Fe (もしくは Co) の分配が析出相の成長を律速している)。したがって、もともとの $c_m^{(eq)}$ の値自体が小さいということは、式 (4) より、オストワルド成長を駆動する母相内の正拡散の濃度勾配が極めて小さいことを意味す

る。つまりフィックの法則において、粗大化のための拡散流速が非常に小さく、これより粗大化が遅いと結論できる(ほとんど固溶限を持たない化合物の粗大化が遅れる所以である¹⁸⁾)。Fig. 3の析出相の粗大化の時間変化をFig. 2と比較すると、Fig. 2(b)よりもFig. 3(b)において小さい析出粒子が比較的多く生き残っており、Cu-Ni-Fe合金の方が、粗大化が若干遅れているようにみえる。これはCu-Ni-Fe合金の c_m^{eq} が、Cu-Ni-Co合金の c_m^{eq} よりも、やや小さいことが原因と推察される(Fig. 1参照)。

3.3 セル状分解の起源

最後に、両合金におけるセル状分解の起源について考察する。まず、状態図計算および相分解シミュレーションから得られた、本合金系におけるスピノーダル分解組織の特徴は以下のようにまとめられる。

特徴①：析出相と母相の界面にNi成分の界面偏析があり、スピノーダル組織には大きな過飽和度が残存する。

特徴②：固溶限が非常に小さいため、析出相のオストワルド成長が遅い。

一方、Cu-Ni-Co合金のスピノーダル分解組織において過飽和度が残っていることは、Mikiらにより、X線回折実験から確認されている³⁾。さらにMikiらは、セル状分解によって、この過飽和度が消失することもX線回折実験にて明らかにしており、この過飽和度の減少が、セル状分解の駆動力であると提案している。すなわち、この大きな駆動力によって、非常に微細なファイバー状のセル組織が不連続析出によって形成されると考察した。しかし、なぜこれほど高い過飽和度がスピノーダル分解組織内に残っているのかについては不明であった(セル状分解組織も整合であるので、高い過飽和度が、整合スピノーダル分解における整合析出線に起因するものではない点を記しておく⁹⁾)。本計算の特徴①から、この過飽和度の起源が、析出相/母相界面におけるNiの界面偏析にあることが示された(特にこの界面偏析とセル状分解を結びつけたところが、本研究のキーポイントである)。

次にIbaら⁴⁾は、Cu-Ni-Fe合金におけるセル状分解の駆動

力は、界面エネルギーの減少であろうと考察している。この考え方が成り立つためには、スピノーダル分解組織の粗大化がなかなか進まないことが条件であるが(スピノーダル分解組織の粗大化が速ければ、セル状分解しなくとも、組織全体で均一に界面エネルギーを開放できる)、特徴②から、本合金系では、この条件が満足されることが示された。

ここで特徴①が、相分解によるエネルギー減少速度に与える影響について考察する。Fig. 4は、系のエネルギー減少速度への、Niの界面偏析による影響を確認するために、Cu-Ni-Co合金とCu-Co合金の相分解シミュレーションにおける個々のエネルギー(化学的自由エネルギー、濃度勾配エネルギー)の時間変化を比較した結果である。また同じ析出量のもとで両合金を比較するため、Cu-Co合金の組成を、Cu-Ni-Co合金と析出相の体積分率が一致するように設定した。さらにCu-Co合金とCu-Ni-Co合金では、そもそもの化学的駆動力が異なるので、この影響を除くため、各エネルギーをそれぞれの合金の化学的駆動力(平衡状態図における最終二相組織のエネルギーと固溶体状態のエネルギーとの差)で規格化した(Cu-Ni-Co合金およびCu-Co合金の相分離に対する化学的駆動力は、それぞれ-3330 J/molと-1064 J/molである)。Fig. 4の(a)と(b)が、それぞれCu-Co合金およびCu-Ni-Co合金の計算結果で、縦軸は、それぞれの化学的駆動力で規格化したエネルギー、横軸は時効時間(無次元時間)である(なお拡散の易動度については、両合金で同じ値を用いているので、拡散係数による影響はない)。赤、青、および緑の曲線が、それぞれ濃度勾配エネルギー、全自由エネルギー、および化学的自由エネルギーの時間変化を示している(青線は、赤線と緑線の和)。また青点線は、相分離が完了した平衡状態のエネルギーレベルである(本計算では、この位置が-1.0になるように縦軸が規格化されている)。

まずFig. 4(a)とFig. 4(b)において、時効の進行に伴い、全自由エネルギー(青)と化学的自由エネルギー(緑)は連続的に減少し、また勾配エネルギー(赤)は、相分解の初期に一旦上昇して、粗大化過程に入ると減少に転ずることがわかる。重要な点は、Fig. 4(a)とFig. 4(b)で比較すると、Niを含む

Fig. 4 Temporal evolution of normalized energies calculated by two-dimensional simulation of spinodal decomposition in (a) Cu- 34.0 at% Co alloy and (b) Cu- 25.6 at% Ni- 16.4 at% Co alloy at 773 K. Chemical free energy, composition gradient energy and total free energy are indicated by green, red, and blue curves, respectively.

Fig. 4(b)の方が、化学的自由エネルギー(緑)の減少速度がFig. 4(a)に比べて停滞している点である。これは、界面偏析のないCu-Co合金に比較して、Cu-Ni-Co合金では、Niの界面偏析の効果により、平衡状態図の平衡組成に到達し難くなっていることを意味していると考えられる。つまりNiの界面偏析は、エネルギー減少速度の停滞に寄与すると結論できる。

以上を踏まえると、本合金系における相分解によるエネルギー減少過程の特徴は、粒内スピノーダル分解組織がエネルギーの高い状態に拘束されてしまう点であり(過飽和度が残存し粗大化もしにくい)、セル状分解は、この粒内の高いエネルギーを開放するために生じた機構と捉えることができる。

セル状分解における先進粒界(スピノーダル分解組織とセル状分解組織の境界)では、Ni偏析開放によるギブスエネルギー低下と、粒内の微細なスピノーダル分解組織が内包する巨大な界面エネルギー開放を駆動力として、セル形成のための粒界拡散が誘起される。従来、粒界拡散によって、粒界移動速度が上昇することが拡散駆動粒界移動(Diffusion induced grain boundary migration; DIGBM)として知られており¹⁹⁻²¹⁾、特に本現象のそれは、上記の理由により桁違いに速い可能性が高い。一般に不連続析出では、先進粒界の移動速度が速いほどラメラ間隔が減少するので¹⁾、先進粒界の移動速度が極端に速いことが、スピノーダル分解組織並みにセル状分解組織サイズが細かい理由と推察される。さらに不連続析出は、先進粒界の移動を伴う現象で、粒界を通じて結晶格子を再構築しながら析出が進行する現象であるので、セル状分解組織内における析出相の配列に結晶方位依存性が現れないことも理解できる。したがって、セル状分解は、その機構自体は、おそらく通常の不連続析出と同じであるが、その先進粒界の移動速度が極端に速くなった場合と推察される。さらに、それを実現させる条件が、エネルギー的に高い状態で拘束されたスピノーダル分解組織の存在であると結論される。

4. 結 言

Cu-Ni-X (X = Co, Fe) 三成分系におけるセル状分解の起源について、CALPHAD法とフェーズフィールドシミュレーションに基づき検討を行った結果、以下の結論を得た。

(1) Cu-Ni-X (X = Co, Fe) 三成分系のスピノーダル分解において、母相と析出相の界面にNiが界面偏析する現象をみいだした(今回、新たにCu合金にても本現象が計算から確認された)。また両合金のスピノーダル分解組織では、母相の固溶限が小さいことによりオストワルド成長が遅れ、特にCu-

Ni-Fe合金の粗大化速度が、Cu-Ni-Co合金の場合よりも遅くなることが示唆された。

(2) セル状分解が生じる前提条件は、粒内スピノーダル分解組織のエネルギーが高い状態に拘束されてしまうことであるが、上記の現象がその起源であることを提案した(つまりNiの界面偏析により化学的エネルギーが解放されにくく、さらに粗大化が遅れ界面エネルギーも解放されにくいため、粒内スピノーダル分解組織はエネルギーの高い状態にある)。

本研究の一部について、JST SIP(統合型材料開発システムによるマテリアル革命)、および新学術領域研究 ハイエントロピー合金(課題番号 18H05454)にて議論した内容を参考としました。

文 献

- 1) T. Takeyama and N. Kouda: *Goukin no Sekishutsu*, (Maruzen, Tokyo, 1972) pp. 223-256.
- 2) T. Koyama, H. Kawaguchi and T. Miyazaki: *J. Japan Inst. Metals* **54** (1990) 635-641.
- 3) M. Miki and D.E. Laughlin: *Metall. Trans. A* **16** (1985) 1751-1757.
- 4) H. Iba, S. Sagi, T. Sogabe and S. Hori: *J. Japan Inst. Metals* **51** (1987) 1125-1132.
- 5) H. Ramanarayan and T.A. Abinandanan: *Acta Mater.* **52** (2004) 921-930.
- 6) P. Zięba: *Arch. Metall. Mater.* **62** (2017) 955-968.
- 7) T. Abe: *Computational Materials Design - Computational Thermodynamics -*, (Uchida Rokakuho, Tokyo, 2019).
- 8) N. Saunders and A.P. Miodownik (eds.): *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*, (Pergamon, Oxford, 1998).
- 9) T. Koyama: *Computational Materials Design - Calculation of Phase Transformations -*, (Uchida Rokakuho, Tokyo, 2019).
- 10) T. Koyama and T. Takaki: *Introduction to Phase Field Method*, (Maruzen, Tokyo, 2013).
- 11) N. Provatas and K. Elder: *Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering*, (Wiley-VCH, Weinheim, 2010).
- 12) Homepage of CompuTherm LLC.
<https://compuTherm.com/Pandat>
- 13) NIMS Computational Phase Diagram Database. National Institute for Materials Science.
<https://cpddb.nims.go.jp/>, (accessed 2020-05-21).
- 14) T. Koyama and H. Onodera: *Mater. Trans.* **46** (2005) 1187-1192.
- 15) T. Koyama, K. Hashimoto and H. Onodera: *Mater. Trans.* **47** (2006) 2765-2772.
- 16) Y. Sun, Y. Zhao, B. Zhao, Z. Guo, X. Tian, W. Yang and H. Hou: *Calphad* **69** (2020) 101759.
- 17) T. Nishizawa: *Thermodynamics of microstructure*, (ASM International, Materials Park, OH, 2008) pp. 118-119.
- 18) M.E. Glicksman: *Diffusion in Solids*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000).
- 19) M.Y. Wey, T. Sakuma and T. Nishizawa: *Trans. JIM* **22** (1981) 733-742.
- 20) J.W. Cahn, J.D. Pan and R.W. Balluffi: *Scr. Metall.* **13** (1979) 503-509.
- 21) W. Gust, M. Hintz and B. Predel: *J. de Physique Colloques* **46** (1985) 529-536.