文 献

- (1) 例えば P.J.E.Forsyth and D.A.Ryder : *Metal-lurgica*, **63**(1961), 117.
- (2) 横堀武夫, 相沢民王 : 金属学会誌, **38**(1974), 720.
- (3) ASTM S.T.P., No.410(1969), p.12.
- (4) T.Yokobori : *J.Japan Soc. Mech. Engers.*, **74**(1971), No.624.
- (5) D.Broek : *Proc. 2nd Int. Conf. Fract.*, Brighton, (1969), 754.
- (6) G.Birkbeck, A.E.Inekleand and G.W.J.Waldron : *J.Meter. Sci.*, **5**(1971), No.4, 319.
- (7) C.B.Harrison and G.N.Sandor : *Eng. Frac. Mech.*, **3**(1971), 403.
- (8) Lee A.James and Eal B.Schwenk, Jr. : *Metal-lur.Trans.*, **2**(1971), 491.
- (9) P.Shahinian, H.H.Smith and H.E.Watson : *Trans.ASME*, **93**(1971), 976.

Cu-4% Ti 合金の時効過程と拡散に関する新しい理論*

辻 本 得 蔵*

Tokuzou Tsujimoto : A New Theory on Aging Behaviour and Diffusion of a Cu-4% Ti Alloy. An interdiffusion coefficient $\bar{D}$ of an unstable solid solution is changed from the positive sign to the negative sign with increasing solute concentration and decreasing temperature. A new precipitation theory, in which the temperature and composition dependence of $\bar{D}$ plays an important role, is described. It is assumed that spinodal decomposition mechanism and nucleation-growth mechanism operate concurrently even in a spinodal region, and that nuclei grow slowly by methods such as an interfacial reaction or a combination of diffusion and thermal concentration fluctuation in the case of $\bar{D}(c_0) < 0$. Here, c_0 is an average solute concentration of an alloy. From the consideration for solute concentration curves in the growth process of precipitates, it is shown that the 3-phase structure of G.P. zone is held for a long time at the initial stage of aging in the case of $\bar{D}(c_0) < 0$, and that the 3-phase structure begins to transfer easily to a 2-phase structure in the case of $\bar{D}(c_0) > 0$. From the consideration for diffusion rates of solute atoms flowing into a zone, it is shown that the precipitation rate increases with the beginning of the transfer to the 2-phase structure.

The process of the transfer is accompanied by a movement of main diffraction lines and a high rate of increase in integrated X-ray small-angle scattering intensities and Guinier radii of the inner-zone of zone-complexes. In a Cu-4% Ti alloy, the transfer occurs after a long incubation period on aging at the temperatures below 400°C, but the transfer begins immediately after aging at the temperatures above 450°C. The present theory can explain well the experimental results, when the chemical and coherent spinodal temperatures of the alloy are taken to be 425 and 350°C, respectively.

(Received November 27, 1974)

1. 緒 言

不安定固溶体の相互拡散係数 $\bar{D}$ は著しい温度および濃度依存性をもっており、温度を下げるに従いまたは溶質原子含有量を増すに従い、必然的に正から負に変化する。しかし従来の析出理論は $\bar{D}$ が常に正であり、かつその濃度依存性は無視できるという条件下で展開されて来た。それ故従来の理論は、低濃度合金でかつ高温における時効過程にのみ適用できる。最近 Hillert⁽¹⁾, Cahn⁽²⁾⁽³⁾, Hilliard⁽⁴⁾⁽⁵⁾ らは $\bar{D}$ が負である領域の相分離機構、すなわちスピノダル分解理論を開拓した。両理論が適用できる領域は全く対照的であり、またそれぞれの理論が指示する相

分離過程は全く異質のものである。しかし現状では両理論はそれぞれ独立して存在し、 $\bar{D}$ の符号の変化に伴う時効挙動の推移、および $\bar{D}$ の符号が変化する臨界温度における時効挙動に関しては言及しない。

本論文は両理論が示す相分離機構の間に橋をかけようと試みたものである。まずスピノダル分解と核生成は競走反応であり、 $\bar{D} < 0$ の場合も核は成長するという仮定がなされる。次に $\bar{D}$ の濃度依存性を考慮した核生成 - 成長理論が述べられ、 $\bar{D} \approx 0$ に近い温度領域における時効挙動が論じられる。最後にゾーンにおける濃度分布やその成長速度に関する推論の結果が Cu-4% Ti 合金の X 線の研究によって得られる知見^{(6)~(11)}と比較される。

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1973 年 10 月金属学会福岡大会に一部発表

II. 理 論

1. 拡散係数

2元系合金における溶質原子の流量 J は、拡散原子の流入量の和が零である面を基準として

$$J = -NM c(1-c) \left(\partial \mu / \partial x \right) \quad (1)$$

$$= -\bar{D} (\partial c / \partial x) \quad (2)$$

で与えられる⁽⁵⁾。ここで M, N はそれぞれ原子移動度、単位体積中の原子数である。また c は溶質原子の濃度、 μ は溶質原子Bと溶媒原子Aのポテンシャルの差、すなわち $\mu = \mu_B - \mu_A$ である。

μ として微小領域における化学的自由エネルギー f のみを考え、かつ正則溶液近似が成り立つとすれば、

$$\begin{aligned} \mu &= \partial f / \partial c = f' \\ \partial \mu / \partial c &= \partial^2 f / \partial c^2 = f'' \\ &= -2\Omega + RT/c(1-c) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \bar{D} &= NM c(1-c) f'' \\ &= -2NM\Omega c(1-c) + RTNM \end{aligned} \quad (4)$$

ここで Ω は相互作用エネルギー、 R は気体常数である。

焼入れによって生じる不安定固溶体における拡散を考えよう。Fig.1(a)の温度 T_1 における原子配列は全く不規則であり、この状態がそのまま2相分離領域内の温度 T_2 にもたらされたとしよう。この場合における $f, f', f'', \bar{D}$ の組成依存性をFig.1(b), (c)に示す[†]。

Fig.1(b)から判るように、B原子濃度が $0 \sim c_1$ の間では溶質原子濃度が増加する程 μ の値は大きくなる。この組成範囲内で濃度差が生じると、 μ の大きい部分にあるB原子には μ の小さい部分へ押し出そうとする力が働き、B原子は濃度の高い部分から濃度の低い部分へ流れる。これは通常の正拡散(down-hill diffusion) $\bar{D} > 0$ であり、濃度分布を均一化する効果をもつ。

次にB原子濃度が c_1 から c_2 の間ではB原子濃度が大きくなる程 μ の値は低下する。ここで μ の低い方向へB原子を押し出そうとすることは濃度勾配に逆らってB原子を流そうとし、その結果濃度の不均一さが増加することを意味する。これはいわゆる逆拡散(up-hill diffusion) $\bar{D} < 0$ である。

Fig.1(c)から判るように、析出型合金では $\bar{D}$ の値は溶質原子濃度が増加する程低下し、ある濃度 c_1' で $\bar{D} = 0$ に達する。そして溶質原子濃度増加と共にさらに低下し、中央組成 c_0' で最低値となる。一方式(4)から判るように、 $\bar{D}$ の符号は f'' の符号と一致する。 $f'' = 0$ なる温度は化学スピノダル温度 T_s といわれる。Fig.1(a)には $f'' = 0$ の軌跡、すなわち化学スピノダル曲線が記入されている。 $|\bar{D}|$ はスピノダル曲線上で零であり、これより離れる程大きくなる。

次に一定組成における $\bar{D}$ の温度依存性を求めてみよう。式(3)を変形すれば

$$\begin{aligned} f'' &= pT + q \\ &= p(T - T_s) \end{aligned} \quad (5)$$

Fig.1 Some thermodynamic quantities and inter-diffusion coefficient in a regular solid solution at $T_2 (=0.4\Omega/R)$.

(a) Phase diagram and spinodal curves. (b) Free energy f , chemical potential $\mu (=f')$, and energy barrier Δf_n for nucleation. (c) $f'' (= \partial^2 f / \partial c^2)$ and interdiffusion coefficient $\bar{D}$.

[†] M の組成依存性はほとんどないと仮定した。

ここで p, q は常数である。また M の温度依存性は大略

$$M = \text{const.} \cdot [\exp(-Q/RT)]/T \quad (6)$$

と考えられる。ここで Q は拡散の活性化エネルギーである。したがって

$$\bar{D} = \text{const.} \cdot T^{-1} (T - T_s) \exp(-Q/RT) \quad (7)$$

Fig. 2 は、 $Q = 0.8 \text{ eV}$ 、 $T_s = 425^\circ\text{C}$ と仮定して、 $\bar{D}$ の温度依存性を示したものである。スピノダル領域内およびスピノダル温度近傍では $|\bar{D}|$ が小さいことが判る。425°C 以下では $\bar{D}$ は負であるが、 $|\bar{D}|$ は温度低下と共に増大し、極大値を経て再び減少する。負の極大値をとる温度 T_{md} は $\partial \bar{D} / \partial T = 0$ から求まり、 $T_{md} = T_s / (1 + R T_s / Q)$ で与えられる。この例では T_{md} は 376.1°C にある。合金組成が変化すれば T_s が変化し、それに伴い $\bar{D}(T)$ 曲線は低温側、あるいは高温側に移動する。

Fig. 2 Interdiffusion coefficients $\bar{D}$ and $\bar{D}'$ in unstable solid solution of Cu-4% Ti alloy. T_s : chemical spinodal temperature. T'_s : coherent spinodal temperature.

2. スピノダル分解

スピノダル分解においては濃度変動は逆拡散によって連続的に増大する。Cahn, Hilliard の理論においては、化学的自由エネルギーのみでなく、濃度変動によって生じる濃度勾配エネルギー、弾性歪エネルギーも考慮された⁽²⁾⁽⁵⁾。いま正弦波状濃度変動を生じるとし、歪エネルギーの寄与を考慮すれば、

$$\partial \mu / \partial c = f'' + 2\eta^2 Y \quad (8)$$

ここで $\eta = (1/a) \cdot (\partial a / \partial c)$ 、 a は格子常数である。Y は合金の弾性的性質を表す常数であり、等方体では $Y = E / (1 - \nu)$ (E : ヤング、 ν : ポアソン比)。したがって組成により格子常数が異なる場合、 $f'' + 2\eta^2 Y < 0$ にならなければ逆拡散は起らない。 $f'' + 2\eta^2 Y = 0$ になる温度 T'_s は整合スピノダル温度といわれる。整合スピノダル曲線は化学スピノダル曲線に比べて歪エネルギーの寄与だけ低温側にずれる。この場合

$$f'' + 2\eta^2 Y = p(T - T'_s) \quad (9)$$

$$\bar{D}' = \text{const.} \cdot T^{-1} (T - T'_s) \cdot \exp(-Q/RT) \quad (10)$$

Fig. 2 に $T'_s = 350^\circ\text{C}$ とした場合の相互拡散係数 $\bar{D}'$ を示す。

一般に濃度変動は波数ベクトル β の正弦波の重ね合わせとして記述できる。Cahn は拡散方程式を解くことにより、時効時間 t における個々の正弦波の濃度振幅 $A(\beta, t)$ を

$$A(\beta, t) = A(\beta, 0) \exp[R(\beta) \cdot t] \quad (11)$$

で与えた。 $A(\beta, 0)$ は $t = 0$ における正弦波の濃度振幅である。 $R(\beta)$ は振幅拡大係数と呼ばれる量で、

$$R(\beta) = -M\beta^2(f'' + 2\eta^2 Y + 2K\beta^2) \quad (12)$$

K は濃度勾配エネルギー係数で、クラスタリング型合金系では正の値をもつ。式(12)は $R(\beta)$ が最大である波数 β_m と、 $R(\beta)$ の符号を変える波数 β_c の存在を示している。ここで

$$\beta_c^2 = 2\beta_m^2 = -(f'' + 2\eta^2 Y) / 2K = -p(T - T'_s) / 4K \quad (13)$$

$$R(\beta_m) = -M(f'' + 2\eta^2 Y)^2 / 8K \quad (14)$$

$R(\beta_m)$ の温度依存性としては

$$R(\beta_m) \propto \exp(-Q/RT) \cdot (T - T'_s)^2 / T \quad (15)$$

Fig. 3 は $T'_s = 350^\circ\text{C}$ 、 $Q = 0.8 \text{ eV}$ とした場合の $R(\beta_m)$ の値を示したものである。スピノダル分解速度 $R(\beta_m)$ が最大になる温度 T_m と Q 、 T'_s の間には

$$T_m^2 + (T'_s + Q/R) \cdot T_m - T'_s Q / R = 0 \quad (16)$$

の関係がある。この関係を上記の例に適用すると、 T_m として 281.4°C を得る。

Fig. 3 Maximum values in amplification factor $R(\beta_m)$ for spinodal decomposition and of nucleation-growth rates in quenched Cu-4% Ti alloy.

3. スピノダル分解と核生成

Fig. 3 から判るように、スピノダル領域内であっても T'_s に近い温度ではスピノダル分解速度は非常に遅い。一方通常の合金は高温では核生成による析出反応が起ることが当然予想される。したがってスピノダル分解による2相分離と核生成・成長による析出過程の境界の位置、および境界における時効挙動が問題になる。

核生成に関する Borelius の理論によれば、例えば Fig. 1 (b) の組成 c' の合金中に安定な核が形成されるのに必要な

組成のゆらぎに対するエネルギーの障壁は $4f_n$ で与えられる。 $4f_n$ は温度が低下すると減少し、組成 c' の合金に対するスピノダル温度以下では零となる。したがってスピノダル領域内における核生成に対する障壁は、エンブリオの界面を通過する原子のジャンプの活性化エネルギーとエンブリオの界面エネルギーのみとなる。このように考えると、核生成はスピノダル領域においても決して阻害されず、逆に核生成が非常に容易な状態にあると考えられる。そして多分準安定または安定相に対応する組成の核が生成し、これが成長することは、スピノダル分解によるよりも急激にその領域の自由エネルギーの低下をもたらすであろう。

次にスピノダル分解と核生成の差異が問題になろう。Fig. 4 にはスピノダル領域内における時効過程の 2 つの型が示されている。(a) では太線で示したスピノダル分解による正弦的濃度変動に加えて、細線で示した熱的な濃度ゆらぎが重複している。濃度 c_2 に達した領域のうちあるものは核として成長すると考えられる。(b) はスピノダル分解の速度が早く、熱的な濃度ゆらぎは実際上分解過程にほとんど影響をおよぼさない場合で、スピノダル分解の進行のみが示されている。このようにスピノダル分解は逆拡散により生じる濃度変動の振幅の連続的な増加であり、核生成は熱的な濃度ゆらぎの結果生じる局部的な新しい相の形成である。この相はたとえ準安定であっても、一度生成すると単なる濃度変動と異なって容易に消滅しない。またその界面はスピノダル分解による濃度ゆらぎに比べてはるかに明瞭なものである。

Fig. 4 Concentration variation in the spinodal region. Fine line and broad line represent thermal fluctuation and spinodal decomposition, respectively. Predominant decomposition mechanism is nucleation and growth in (a) and spinodal decomposition in (b).

以上述べたように、筆者はスピノダル領域内ではスピノダル分解のみが起り、核生成・成長による相分離は全く進行しないと考える。両者の反応は平行して起る。すなわち並列反応、または競走反応であるとする。次に核生成・成長による分解速度とスピノダル分解速度の比較が問題になる。しかしこの速度を定量的に比較するには複雑な問題が山積していて現状ではできない。Fig. 3 には Cu-4% Ti 合金に対する実験結果に適合するように核生成・成長

速度を記入してある。後に述べるように、300°C 以上で時効した Cu-4% Ti 合金においては、主として核生成・成長により分解が進行する。また 200~260°C における初期時効ではスピノダル分解が優先する。Fig. 3 に示したような核生成・成長とスピノダル分解速度の位置関係は合金によって異なり、それに対応してスピノダル分解が観察される温度範囲も規制される。

4. ゾーンの成長と拡散

(1) ゾーンの形状と拡散係数

核生成機構により固溶体中に Fig. 5(a) に示したようなクラスターと母相における濃度勾配を生じたとしよう。ここで c_1, c_2 は Fig. 1 に示した準安定または安定平衡組成である。今クラスターの界面に流れついた過剰の溶質原子は非常に速い速度でクラスターに吸収され、クラスターの成長にあづかると考えよう。したがってクラスターの界面における母相濃度は常に c_1 に保たれ、かつクラスターの成長速度は単位時間に界面に到達する溶質原子の量によって与えられる。このモデルにおいて、拡散係数が溶質原子濃度にかかわらず常に一定であり、かつ正の値をもつとみなした時の母相における距離-濃度曲線、およびクラスターの成長速度は多くの研究者によって解析された⁽¹²⁾。

Fig. 5 Difference in growth mechanism of zone with values of $\bar{D}(c_0)$. $t_1 < t_2$.

しかし拡散係数 $\bar{D}$ の値† は組成に著しく依存する。 $\bar{D}$ の濃度依存性を考慮する時、濃度 c_0 と c_1 の間の距離-濃度曲線を解析的に得ることは一般に困難となる。しかし c_0 と c_1 の間で $\bar{D}(c)$ の値が正である場合を考えると、概略的には $\bar{D}$ が大きい所では濃度勾配はゆるやかになり、 $\bar{D}$ が小さい所では急になると考えることができる††。

まず組成 c_0 の合金に対して温度を変えて時効する場合

† Fig. 5(a) の場合、拡散係数におよぼす歪エネルギーの影響は複雑であるが、明らかに $\bar{D}'$ とは異なる。

†† 定常流に対しては $d c / d x \propto 1 / \bar{D}$

を考えよう。 $\bar{D}(c_0)=0$ と $\bar{D}(c_0)>0$ の場合の距離-濃度曲線の推定図を Fig.5(c), (d)に示す。ここで $\bar{D}(c)$ は濃度が低下する程大きい(Fig.1(c)参照), すなわち c_1 に近い濃度をもつ領域ほどその部分の濃度勾配はゆるいと考えて作図してある。 $\bar{D}(c_0)=0$ の場合, 濃度が c_0 に近い部分の拡散は非常に遅く, その結果この部分の濃度勾配は非常に急になる。この場合には(c)図に示したように, G.P. ゾーンの3相モデルまたはゾーン・コンプレックスに近い濃度分布が発生すると考えられる。一方 $\bar{D}(c_0)>0$ の場合には, (d)図のように, 溶質原子は非常に遠くからもゾーンへ流れ込む。次に $\bar{D}(c_0)<0$ の場合を考えよう。この場合には, c_0 と c_1 の間に $\bar{D}=0$ なる濃度 c_i (Fig.1(c)参照)が存在する。 c_i と c_1 の間の濃度をもつ領域では正拡散が起るから, その領域の溶質原子はクラスターに向かって流れるが, $\bar{D}<0$ である c_i と c_0 の間の濃度をもつ領域からは溶質原子の補充がほとんどないので(次節参照), その結果 Fig.5(a)で c_i と c_1 の間の濃度をもっていた領域の濃度は急速に c_1 に近い値に低下するだろう。この場合には多分 Fig.5(b)に示したように完全な3相モデルになると思われる。

距離-濃度曲線の形状の時効に伴う変化を Fig.5(b), (c), (d)に点線で示す。 $\bar{D}(c_0)$ が大きい場合には, 母相の溶質原子濃度は急速に減少し2相モデルに移行する。 $\bar{D}(c_0)$ が零に近い場合には, ゾーンは3相モデルの形態を比較的維持したまま成長する。この場合でも, 母相中の最高溶質原子濃度が c_0 より少しでも減少すれば, 母相における溶質原子の拡散は急速に容易になり, (d)図のゾーン成長機構に移行すると考えられる。一方 $\bar{D}(c_0)<0$ の場合には, ゾーンの成長は通常の拡散過程によるとは考え難い。それよりもII.4.(2)で述べるような機構で外周ゾーンと母相の界面の溶質原子が中央ゾーンに吸いとられると想像される。この場合には3相モデルはその形態を完全に維持したまま成長する。しかし, ゾーン・コンプレックスがある程度成長すると, その歪エネルギーが急速に増加するなど, ゾーン・コンプレックスを取り巻く諸種の条件は変化するだろう。このような環境の変化は相互拡散係数の値や, さらにはその符号に影響を及ぼすと思われる。このようにして時効のある段階で $\bar{D}(c_0)$ の符号が負から正に変化し, その結果(b)図の場合でも通常の正拡散によるゾーン成長機構に移行する可能性があると思われる。

以上述べたように, ゾーン・コンプレックスは自然発生的に生成する。そして $\bar{D}(c_0)\leq 0$ の時はこの3相モデルは比較的良好に保持されるが, $\bar{D}(c_0)>0$ の時には時効の進行とともに急速に2相モデルに移行する。別の表現をすれば, 低温時効では母相は焼入れ状態と同じ濃度 c_0 に長時間留まるが, 高温時効では母相濃度は容易に c_0 に減少し, やがてクラスター中の溶質原子濃度 c_2 と平衡する c_1 に達する。母相のこのような濃度変化は, IV.3.で述べるよう

に, 粉末法X線回折像における主回折線の移動として実験的にはあくし得る。

3相モデルから2相モデルへの推移に関する上述の考えは, Al-Zn合金の低温時効に対して得られた Bonfiglioli と Guiniesの実験結果⁽¹³⁾と, 高温時効で得られた Geroldの実験結果⁽¹⁴⁾の差, およびそれから生じたゾーンにおける濃度分布に関する両者の見解の差に統一的な解釈を与えることを可能にする。

(2) 析出速度と拡散

Fig.6のような1次元の拡散モデルを考え, $x=0$ の点は常に c_3 の濃度に保たれていると仮定しよう。このモデルは析出反応において, $x=0$ の位置に到着した過剰の溶質原子は直ちに中央ゾーンへ吸収されるものとし, かつ中央ゾーンの成長を無視したことに対応する。これらの仮定により, ゾーンに流入する溶質原子に対し, 浸炭や脱ガスの際の速度論はそのまま利用できるようになる。そしてこれらに対しては比較的多くの事例が計算されている。

Fig.6 Diffusion in sheet under boundary condition $t=0$ $x>0$ $c=c_0$ and $t>0$ $x=0$ $c=c_3$.

これらの研究結果⁽¹⁵⁾によれば, 脱ガスのように母相の溶質原子が減少する場合には, 溶質原子減少量 U は初期には $t^{1/2}$ に比例し, やがて減少速度は低下する。 $\bar{D}(c)$ が c の増加と共に減少する函数である場合には, $U \propto t^{1/2}$ の関係は最終的に到達する溶質原子全減少量の50%を越えるまで成立する。他の注目すべき結果は, c_0 から c_3 の濃度範囲で $\bar{D}$ が正である限り, $\bar{D}(c)$ の函数形の如何にかかわらず dU/dt は単調に減少する函数であることである。

次に溶質原子濃度 c_0 である不安定均一固溶体と溶媒金属から成る拡散対を考えよう。不安定固溶体の $\bar{D}(c_0)$ は負であるとしよう。従来の拡散理論によれば, この拡散対では正拡散を生じない。すなわち適当に分割された各領域の平均濃度と, その領域にある各原子の化学ポテンシャルのみに着目する運動論による限り, 溶質原子の分布の均一化は起らない。しかし, 熱力学的観点からすれば, 溶質原子の均一化は, この拡散対の自由エネルギーを減少さす。したがって均一化の方向に何らかの反応は進行してよい。

このような反応の一つとして界面反応的な原子移動, たとえば, 拡散対の接合面に近い溶質原子の溶媒金属相へのジャンプが考えられる。この反応により, 溶媒金属相と不安定固溶相の界面は不安定固溶相の方へ移動する。また,

スピノダル分解や熱揺動によって生じる溶質原子の濃度変動は、不安定固溶体内に $\bar{D} > 0$ の部分を生じ、このうち界面に近い領域にある溶質原子は正拡散として溶媒金属相に流れ込むかも知れない。これは濃度変動の助けを借りた正拡散である。また空孔などの欠陥の導入とその熱揺動を考慮した理論は、このような拡散対における溶質原子の均一

化を可能にするかも知れない。このように $\bar{D}(c_0) < 0$ である固溶体を含む拡散対であっても、溶質原子の均一化をもたらす可能性のあるいくつかの機構が考えられるから、 $\bar{D}$ が負である場合、正拡散と同じ効果をもつ原子移動は絶対起らないと断言できるとは筆者は考えない。特に Fig.5(b) のように溶質原子濃度の低い領域で $\bar{D} > 0$ である場合には、熱揺動などを仲介とする拡散機構も充分あり得ると思われる。

しかしいずれにしても、これらの方法による溶質原子の流量 dU/dt は通常の拡散の場合よりも著しく小さいと考えられる。前節においては、 $\bar{D}(c_0) < 0$ の時もゾーンは成長すると仮定したが、もし成長するとすれば、上に述べたような特殊な原子移動の方法によっており、ゾーンの成長速度は遅いと考えられる。

4. (1) ではゾーン・コンプレックスの成長は $\bar{D}(c_0)$ を負から正に変化させ、その結果ゾーンの成長機構は上述の特殊な原子移動の様式から通常の拡散過程へ変化すると推測した。このように成長機構に変化がある場合のみ、 dU/dt の値が不連続に変化する可能性が考えられる。そして現在の例では dU/dt が不連続に増加するという意味での変化点をもつ。

X線小角散乱法によって求まる積分強度とギニエ半径はゾーンへ吸収された溶質原子の量 U に対応する。したがってこの節で考えた溶質原子の流量 dU/dt 、すなわち析出速度は実験的に求めることが可能である。

III. 実験結果

X線小角散乱法と粉末法X線回折により、900°C から焼入れた Cu-4% Ti 合金板状試料の 200~750°C における時効挙動を研究した。得た結果を Fig.7 にまとめる^{(6)~(11)}。図中の記号に対応する粉末法X線回折像とそれから解析されたゾーンにおける濃度分布を Fig.8 に示す。X線小角散

Aging temp. (°C)	Experimental method	Aging time (t) →
200	Small-angle Powder M.	Spinodal decomposition → Particle formation
260		X → ○
300	Small-angle Powder M.	Stage I' → Stage I → Stage II → Stage III
400		X → ○ → △ → ▲
450	Small-angle Powder M.	Stage I' → Stage II → Stage III → Stage IV
550		X → ⊙ → △ → ▲
600	Powder M.	△ → ▲
700		
750	Powder M.	X → No change

Small-angle : Information obtained by small-angle X-ray scattering
Powder M : Information obtained by powder-method X-ray diffraction
Fig.7 Aging behaviours of Cu-4% Ti alloy. Integrated intensities and Guinier radii increase at the rate of stage I' > stage II > stage I, and integrated intensities are constant at stage III and decrease at stage IV.

Fig.8 Correspondence among the symbols in Fig.7, X-ray diffraction patterns by powder-method, and solute concentration distributions. (a) uniform solid solution. (b), (c) 3-phase structure. (d) 2-phase structure. ■ main diffraction line, ▨ side-bands, ▨ α_1 phase, ▨ α_2 phase, ▨ β' phase.

乱法によって求まる積分強度 Q_0 は、一般的には濃度変動量に対応するが、stage I', I, II においては中央ゾーンの量に比例すると考えられる⁽¹⁰⁾。またギニエ半径 R_g は中央ゾーンの大きさの表示であると考えられる⁽⁹⁾。

低温初期時効における小角散乱曲線の時効に伴う変化は、Cahn が提案したスピノダル分解の速度論と大略において一致した、 β_m, β_c の温度依存性(式(13))から求めた整合スピノダル温度 T_s は約 350°C であった。スピノダル分解の時効段階では固溶体中に濃度変動を生じているが、明確な粒子の形態をとらない。240°C で 8 min 程度時効すると明確な界面をもつ粒子が生成し、積分強度増加速度が減少した。サイドバンドを観察するためには、250°C では 32 hr, 300°C では 8 hr 程度の時効を必要とした。

300~550°C では 1 min 時効により積分強度は著しく

増加する。またこの間に界面の明確な粒子が形成される。この過程を stage I' と名付けた。stage I' における積分強度増加量は時効温度が高い程大きい。この時効段階ではサイドバンドは観察されない。stage I' がゾーン・コンプレックス生成反応に対応することは前報⁽⁷⁾で述べた。

stage I と II ではサイドバンドが形成され、時効の進行とともに主回折線に近づく。主回折線は stage I では焼入れ試料と同じ位置に留まるが、stage II では高角度側へ移動する。サイドバンドはある時期に外周ゾーンと中央ゾーンの格子常数を表わす回折線に変質する。これらは準安定相である α_1 相と α_2 相の回折線と考えてよい⁽¹¹⁾。stage II では積分強度およびギニエ半径の時効に伴う増加速度は stage I よりも大きい。

stage III は主回折線が α_1 相回折線と一致した後か、主回折線が高角度側へ移動する途上で消失した後の時効過程である。この時効段階では積分強度は一定である。stage IV では α_2 相は β' 相に変態する。積分強度は時効の進行とともに見かけ上減少した。

300~400°C における時効は stage I' → stage I → stage II の順序で進行したが、450~550°C では stage I' の次にいきなり stage II の時効過程にはいった。600~700°C においては 1 min 時効ですでに stage III の段階にあった。

IV. 考 察

1. Cu-4% Ti 合金の拡散係数

本合金は低温ではスピノダル分解を起す。 $\bar{D}'=0$ なる温度、すなわち T_s は 350°C であった。

一方 300~550°C 時効ではサイドバンドが観察される。IV.2. に述べるように、この時効過程では核生成・成長により相分離が進行すると考える。この場合の運動論を支配するものは $\bar{D}'$ でなく $\bar{D}$ である。IV.3. と 4 ではサイドバンドを伴う時効過程を解析することにより、400°C 以下では $\bar{D}(c_0) < 0$ であり、450°C 以上では $\bar{D}(c_0) > 0$ であると考えられる。したがって T_s は 425°C 程度と推定される。

別報⁽¹⁶⁾で述べた本合金の低温時効における拡散の活性化エネルギー $Q=0.8$ eV を代入することによって求まる $\bar{D}'$ と $\bar{D}$ の温度依存性を Fig.2 に示す。

2. X線サイドバンドを伴う時効過程の相分離機構

サイドバンドを伴う時効過程がスピノダル分解と異なることは、小角散乱曲線の形状やサイドバンドの位置の非対称性を解析することによって指摘できる⁽⁷⁾⁽⁹⁾。

同じ結論は主回折線の移動という現象に着目することによっても達する。この現象を説明するためには、母相の存在と母相の溶質原子濃度の時効に伴う変化を必要とし、Fig.4(b)に示されたような連続的な濃度変動では説明し難い⁽¹¹⁾。したがってスピノダル領域内であっても、主回折線の移動という現象が観察される限り、その時効段階にお

いては核生成・成長という析出機構をとっていると考えて差支えない。

stage I' で得られる積分強度が 260°C 以下の時効で得られる値と比べて著しく大きく、かつ時効温度の上昇と共に増加することが注目される。これは Fig.3 の実線が 281°C 以上で示す傾向と反対であり、スピノダル分解の速度論と一致しない。

以上の結果にもとづき、Cu-4% Ti 合金のサイドバンドを伴う時効過程に対して核生成・成長機構を考える。

3. 主回折線の挙動と拡散係数

粉末法回折像に対応する濃度分布モデルは別の報告で研究された⁽¹¹⁾。それによれば、各種回折像を生じる濃度分布は模式的に Fig.8 により与えられる。主回折線の位置は母相の格子常数、すなわち溶質原子濃度に対応すると考えられた。(b),(c)は3相組織であるが、(d)は2相組織である。(d)の回折像に到達するのに、主回折線が移動して α_1 相回折線と一致する場合と、移動途上で主回折線の強度が低下して消滅する場合がある。

拡散過程の検討により推論された濃度分布曲線 Fig.5 と回折像の解析により求められた濃度分布曲線 Fig.8 を対比して判るように、Fig.5(b),(c)の濃度分布は Fig.8(b)の濃度分布に対応する。また Fig.5(d)は Fig.8(c)に対応する。Fig.8(d)は拡散過程の最終状態である。

II.4.(1)においては、 $\bar{D}(c_0) < 0$ の場合は3相モデルが長時間保持されること、および $\bar{D}(c_0) > 0$ の場合には核生成後直ちに2相モデルに向って母相の濃度は変化を開始することを示した。Cu-4% Ti 合金の時効挙動は 400~450°C を境に変化する。すなわち母相の濃度を表わす主回折線は、400°C 以下の時効では時効後期になってはじめて移動を開始するのに反して、450°C 以上の時効では時効初期から高角度側へ移動を開始する。これは前者では3相モデルが維持されるのに反し、後者では時効初期から2相モデルへの移行が始まっていることを意味する。したがって 400°C 以下では $\bar{D}(c_0) < 0$ であり、450°C 以上では $\bar{D}(c_0) > 0$ であると推論することができる。

350°C 程度の低温時効では主回折線は移動を開始するとすぐに消失するが、これは Fig.5(b)の濃度分布を保ちながら母相を侵食することによりゾーンが成長する時効過程が長いことを意味すると考えられる。一方 600~700°C における時効では非常に急速に主回折線は移動するらしく、實際上2相組織のみが観察された。

本節で述べたように、X線回折像における主回折線の挙動は $\bar{D}$ の濃度依存性を考慮した析出理論とよく一致する。

4. 積分強度およびギニエ半径増加速度と拡散係数

300~400°C 時効では stage I' は stage I に続くが、

450~550°C では stage I' は直ちに stage II に続く。stage II における積分強度増加速度 dQ_0/dt およびギニエ半径増加速度 dR_g/dt は共に stage I より相当量大さい。これはゾーンへ流れ込む溶質原子の流量 dU/dt が stage I に比べて stage II の時効過程で著しく大きいことを意味する。温度による時効挙動のこのような差を理解するためには、時効過程そのものに差があると考えねばならない。この挙動の差に対するものとして、450°C では $\bar{D}(c_0) > 0$ であり、400°C では $\bar{D}(c_0) < 0$ と考えることが可能である。したがって $\bar{D}(c_0) = 0$ は 400°C と 450°C の間にあると推測してよい。これは前節の結果と一致する。

400°C 以下では時効後期に stage I-stage II 遷移が起る。II.4.(2) で述べたように、 $\bar{D}(c_0) > 0$ である場合、 dU/dt の突然の増加は容易に説明し難い。しかしこれらの温度では $\bar{D}(c_0) < 0$ であるとすれば、この遷移を $\bar{D}(c_0)$ の符号の変化に対応づけて考えることができる。

本節で述べたように、析出現象に対して $\bar{D}$ の濃度依存性を考慮した取扱いはサイドバンドを伴う時効過程の運動論をよく説明できる。

5. Cu-4% Ti 合金と他の合金の時効挙動の比較

本論文では、Cu-4% Ti 合金の時効挙動が $\bar{D}$ および $\bar{D}'$ の温度および濃度依存性を考慮することによりいかに統一的に解釈できるかを述べた。これらの結果をまとめると Fig.9 のようになる。核生成-成長による相分離は図に示した全ての温度範囲で起り得るが、時効初期には実線で示した範囲でのみ優勢となる。スピノダル分解は 350°C 以下で起る可能性があるが、その高温側では速度が遅く、核生成-成長機構にとって代られる。

Fig.9 Relation between decomposition mechanisms and interdiffusion coefficients at the early stage of aging in Cu-4% Ti alloy. Prevalent mechanisms are shown by solid lines.

Cu-4% Ti 合金の核生成-成長過程における特徴的な挙動は、3相モデルに対応する濃度分布および2相モデルへの移行過程が550°Cという高温までよく観察されることである。この結果をAl-Zn合金の挙動と比較してみる。BonfiglioliとGuinierは-45°Cで時効した場合⁽¹³⁾、また村上と河野らは常温から100°Cまでの温度で時効した場合⁽¹⁷⁾、Al-Zn合金の積分強度は時効初期には増加するが、やがて一定値となることを見出している。そして積分強度が増加する過程は、3相モデルから2相モデルへ推移する過程⁽¹³⁾、またはスピノダル分解から2相モデルに推移す

る過程⁽¹⁷⁾に対応すると解釈し、積分強度が一定値になると2相モデルへの変化が完了したとみなしている。Al-Zn合金に対するこれらの結果は、Cu-4% Ti合金のstage IIからstage IIIへの移行過程に対応する。

II.4.(2)で述べたように、3相モデルから2相モデルへの推移の速度はゾーン・コンプレックスの外周ゾーンへ流れ込む溶質原子の速度、すなわち相互拡散係数 $\bar{D}$ の値に依存する。 $\bar{D}$ の値はスピノダル温度 T_s に強く影響され、 T_s 近傍では $|\bar{D}|$ は非常に小さい。これらのことを考え合わせる時、Cu-4% Ti合金で3相モデルから2相モデルへの推移が高温で観察された原因は、 T_s 温度が425°Cというように非常に高いことであると結論される。

Cu-4% Ti合金をAl-Zn合金と比べた時、時効挙動が異なる他の点はAl-Zn合金では2相モデルの期間が長く、クラスターの合体が充分長時間にわたって観察されることである。これに反してCu-4% Ti合金では2相モデルの期間は比較的短かく、クラスターはすぐに β' に変態してしまう。この原因はそれぞれの相の安定性に依存していると考えられる。

V. 総 括

本報告では相互拡散係数 $\bar{D}$ の温度および濃度依存性を考慮した析出理論が述べられた。スピノダル領域内では、スピノダル分解と核生成-成長は競走反応であることが示された。核生成-成長の際の濃度分布を解析することにより、 $\bar{D}(c_0) < 0$ のときにはG.P.ゾーンの3相組織が保持されるが、 $\bar{D}(c_0) > 0$ のときには容易に2相組織へ移行を開始することが示された。溶質原子のゾーンへの流入速度は、 $\bar{D}(c_0) < 0$ の場合には小さく、 $\bar{D}(c_0) > 0$ の場合には大きいことが示された。

X線小角散乱法と粉末法X線回折によりCu-4% Ti合金の時効過程を研究した。スピノダル分解は260°C以下の温度で進行し、 T_s は350°Cであること、およびサイドバンドを伴う時効過程は核生成-成長機構によることが示された。積分強度と

ギニエ半径はゾーンへ流入した溶質原子の量を表わし、主回折線の高角度側への移動は3相組織から2相組織への移行過程に対応するとした。425°C以上の時効では主回折線は時効初期から高角度側に移動を始め、積分強度増加速度も大きい。425°C以下では主回折線の位置は固定し、積分強度増加速度は小さい。この挙動の差は、 $\bar{D}(c_0)$ の符号が425°C以下で負であり、425°C以上で正であることに対応すると考えた。400°C以下では、時効後期に主回折線の移動開始と積分強度増加速度の上昇というstage I-stage II遷移が起るが、この現象は $\bar{D}(c_0)$ の符号の変化に対応す

ると考えた。本合金で3相モデルが高温で観察された理由は T_s が高いためと考えられた。

文 献

- (1) M. Hillert : Acta Met., **9**(1961), 525.
- (2) J. W. Cahn : Acta Met., **9**(1961), 795.
- (3) J. W. Cahn : Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 166.
- (4) K. B. Rundman and J. E. Hilliard : Acta Met., **15**(1967), 1025.
- (5) J. E. Hilliard : *Phase Transformation*, Chapter 12, Spinodal Decomposition, ASM, Metals Park, Ohio, (1969), 497.
- (6) 辻本得蔵, 斎藤一男, 橋本健紀 : 金属学会誌, **37**(1973), 18.
- (7) 辻本得蔵, 橋本健紀, 斎藤一男 : 金属学会誌, **37**(1973), 24.
- (8) 辻本得蔵, 斎藤一男 : 金属学会誌, **37**(1973), 173.
- (9) 辻本得蔵, 斎藤一男 : 金属学会誌, **37**(1973), 179.
- (10) 辻本得蔵 : 金属学会誌, **39**(1975), 285.
- (11) 辻本得蔵 : 金属学会誌, 投稿予定.
- (12) 例えば F. S. Ham : J. Phys. Chem. Solid, **6**(1958), 335.
- (13) A. F. Bonfiglioli et A. Guinier : Acta Met., **14**(1966), 1213.
- (14) V. Gerold : Phys. St. Solidi, **1**(1967), 37.
- (15) J. Crank : *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London, (1964), 266.
- (16) 斎藤一男, 辻本得蔵 : 金属学会誌, **35**(1971), 764.
- (17) M. Murakami, O. Kawano, Y. Murakami and M. Morinaga : Acta Met., **17**(1969), 1517.

炭素鋼の減衰能に関する研究*

松 井 啓** 松 野 亮** 高 橋 睦**
菅 野 秀 雄** 畠 山 一 美**

Kei Matsui, Akira Matsuno, Mutsumi Takahashi, Hideo Kanno and Kazumi Hatakeyama : Studies on the Damping Capacity of Carbon Steels. The damping capacity of material is closely related to the control of vibration and noise occurring on the members of various mechanical structures. Therefore, the authors have been studying the characteristics of the damping capacity of carbon steels from a practical viewpoint of reducing the vibration and noise.

This report deals with a research into the influences of the strain-amplitude, the magnetic field and the microstructure upon the damping capacity of annealed and normalized carbon steels at room temperature. The damping capacity was measured by transverse vibration and torsional vibration. The main results obtained were as follows :

(1) The damping capacity of carbon steels in the region of low strain-amplitude was independent of the strain-amplitude and its magnitudes were almost equal, while in the region of high strain-amplitude it was dependent on the strain-amplitude when the carbon content decreased.

(2) The damping capacity of low carbon steels in the amplitude-dependent region considerably decreased in a saturated magnetic field. This is due to the disappearance of the magneto-mechanical hysteresis loss in the pro-eutectoid ferrite.

(3) Within the range of the carbon content lower than about 0.5%, the damping capacity decreased in the order of annealed, globularized and normalized materials owing to the influences of the distribution and the shape of pearlite, but it became nearly equal when the carbon content became higher than 0.5%. By these observations, it may be concluded that the distribution and the shape of pearlite is closely related to the magneto-mechanical hysteresis loss in the pro-eutectoid ferrite.

(4) The observed damping capacity (Q_T^{-1}) of a carbon steel can be separated into two parts, the amplitude independent part (Q_I^{-1}) and the amplitude dependent part (Q_D^{-1}), and Q_D^{-1} can further be separated into two parts, the magneto-mechanical damping capacity (Q_M^{-1}) and the background damping capacity (Q_B^{-1}). This relationship can be expressed as follows :

$$Q_T^{-1} = Q_I^{-1} + Q_D^{-1}$$

$$Q_D^{-1} = Q_M^{-1} + Q_B^{-1}$$

(Received November 28, 1974)

** 東洋工業株式会社 (Toyo Kogyo Co., Ltd., Hiroshima)

* 1973年4月金属学会東京大会に発表