日本金属学会誌 第 45 巻 第 1 号 (1981) 40~49

対称組成合金の1次元モデルにおける2相分離と析出物の凝集過程

辻 本 得 蔵*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 1 (1981), pp. 40~49

One-dimensional Decomposition and Aggregation of Precipitates in a Symmetric Alloy

Tokuzou Tsujimoto*

Expanding composition variations in supersaturated solid solutions of a symmetric alloy into Fourier series whose component of wavenumber $h\beta$ is denoted by $Q(h)$, we obtain as diffusion equation

$$\partial Q(h)/\partial t = -(h\beta)^2[(D_0 + 2h^2K\beta^2)Q(h) + D_2 \cdot S(h)/3].$$

$D_0/D_2 = -0.0676$ for equilibrium compositions of 0.50 ± 0.45 and K is (gradient energy coefficient) $\times$ (mobility of atoms). $S(h)$ is a function which is obtained by convoluting $Q(h)$ twice. Calculation using this equation depicts all the process of one-dimensional structure change with aging: decomposition by amplification in amplitude of composition variations and aggregation of precipitates, and generation of modulated structure and improvement of the periodicity with aging. The second term acts effectively in a large amplitude of composition variations, and this term gives multiplication of Fourier waves, along with such functions as self-control for amplification of Fourier waves, interference against amplification of other waves, and linkage with other waves.

Composition variations amplifies by virtue of the first term and stops amplifying at the equilibrium composition by virtue of the self-control and the interference effect. The interference gives rise to competition among the Fourier waves. Under the action of the linkage effect at a later stage of aging, the competition progresses through repetition of formation of a pseudo-equilibrium Fourier spectrum and its destruction. Spectra shift to low frequency side by this process, which corresponds to the aggregation process of precipitates. Modulated structure of diffuse periodicity is produced by the action of the first term and the periodicity is improved by the interference and the linkage effect.

(Received July 10, 1980)

I. 緒 言

過飽和固溶体に含まれる組成変動の拡散挙動は Hillert と Cahn によって始めて論じられ、従来の核生成・成長理論とは全く異質であるスピノダル分解理論が発展した⁽¹⁾。しかし Cahn がその挙動を明確に解析し得たのはスピノダル分解のごく初期過程に限られる。一方 de Fontaine⁽²⁾, Swanger ら⁽³⁾, Tsakalakos⁽⁵⁾ はスピノダル分解の計算機によるシミュレーションを行ない、その特徴のいくつかを明らかにした。特に de Fontaine の研究ではスピノダル分解過程のみならず、その後起る析出物の凝集過程も計算の対象となっている。しかし数値解のみを求める研究は組成変動の拡散挙動を支配している因子は何かという点に関して全く解答を与えない。

本報告では複雑さを避けるため対称組成合金を選び、スピノダル分解とそれに続く析出物の凝集過程を調らべる。手法としてはフーリエ変換した拡散方程式を導き、Cahn が無視したフーリエ波の相互作用項がフーリエ波の挙動にどのような影響を与えるかを解析する。そしてこの作用を通じて組成変動の平衡組成における拡大停止、変調構造の整備とその周期の拡大が起こることを示す。

II. 基礎理論

1. 拡散方程式のフーリエ表現

本論文では自由エネルギー, f , が

$$f = \gamma[(c_e - 0.5)^2 - (c - 0.5)^2]^2 \quad (1)$$

で与えられる合金系⁽⁶⁾⁽⁷⁾の平均組成 0.5 の過飽和固溶体に含まれる組成変動の拡散挙動を論じる。ここで γ は常数, c_e は平衡組成における溶質原子濃度である。

Cahn-Hilliard の拡散方程式は波数空間では

$$\partial Q(h)/\partial t = -(h\beta)^2[D_h Q(h) + D_2 S(h)/3] \quad (2)$$

と書ける⁽⁸⁾。ここで $Q(h)$ は波数 $h\beta$ であるフーリエ波の成分であり, h は零を除く整数である。そして $\beta = 2\pi/L$, L は拡散方程式が適用できる領域の大きさである。また

$$\left. \begin{aligned} D_h &= D_0 + 2h^2 K \beta^2, \\ D_0 &= -(c_e - 0.5)^2 \cdot D_2/3, \\ D_2 &= 12\gamma M. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ここで K は(濃度勾配エネルギー) $\times$ (原子の易動度, M) である, $S(h)$ は $Q(h)$ を 2 度たたみ込んだ関数である。これを

$$S(h) = \sum_{h'} \sum_{h''} \sum_{h'''} Q_{h'} Q_{h''} Q_{h'''} \quad (4)$$

と書いてもよい。ここで Q_h は $Q(h)$ を表わす。以下の記

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

述では成分の波数依存性, すなわちフーリエ・スペクトルを強調する時には $Q(h)$ を, また一つのフーリエ波の成分である意味が強い場合には Q_h を用いる.

組成変動が $x=0$ に関して対称的である場合には $h>1$ として $\bar{Q}_h$ でフーリエ・スペクトルを表わしてよい. ここで

$$Q_h = Q_{-h} = \bar{Q}_h / 2. \quad (5)$$

式(2)右辺第 1 項は Q_h に比例するが, 第 2 項は 3 つの成分の積を集めたものに比例する. したがってフーリエ波の挙動は組成変動の振幅が小さい時は主として第 1 項によって規制されるが, 組成変動の振幅の拡大と共に次第に第 2 項がフーリエ波の挙動に対する重要な支配因子となる. 第 2 項は次節で述べる合成作用を通じてフーリエ波間に相互作用をもたらす.

2. 相互作用項の細目

式(4)から分るように式(2)第 2 項は波数 $h'\beta, h''\beta, h'''\beta$ である 3 つのフーリエ波から波数 $(h' + h'' + h''')\beta$ であるフーリエ波が合成されることを意味する. 合成されたフーリエ波の波数はすでに存在するフーリエ波の波数と一致することも, しないこともある. 一致しない場合にはフーリエ波の増殖が起る. 和が h になる h', h'', h''' の組合せを $\{h'h''h'''\}_h$ と書く. 大かっこは 3 つの指数の順序を互換したものを全て含むことを意味する. なお大かっこの中では $-h$ を $\bar{h}$ と表わす.

式(5)が成立する場合に $S(h)/3$ の内容を分類して整理すれば, $l, m, n \neq h, -h$ また $l \neq m \neq n \neq l$ として式(2)は

$$\begin{aligned} \partial Q_h / \partial t = & - (h\beta)^2 \{ Q_h [D_h + D_2 (Q_h^2 + 2 \sum_l Q_l^2)] \\ & + D_2 (Q_h^2 Q_{3h} + 2 Q_h \sum_{l+m=2h} Q_l Q_m) \\ & + D_2 \{ \frac{1}{3} Q_{h/3}^3 + \sum_{2l+m=h} Q_l^2 Q_m + 2 \sum_{l+m=n=h} \sum_m Q_l Q_m Q_n \} \} \quad (6) \\ = & \Delta Q_{ho} + \Delta Q_{hh} + \Delta Q_{hl} + \Delta Q_{hj} + \Delta Q_{hg}. \quad (7) \end{aligned}$$

$Q_h (Q_h^2 + 2 \sum_l Q_l^2)$ は $\{h\bar{h}\bar{h}\}_h$ と $\{h\bar{l}\bar{l}\}_h$ から, 第 2 項は $\{3h\bar{h}\bar{h}\}_h$ と $\{lm\bar{n}\}_h$ から, 第 3 項は $\{h/3 \ h/3 \ h/3\}_h$, $\{llm\}_h$ および $\{lmn\}_h$ から生じたものである.

$\Delta Q_{ho} = - (h\beta)^2 Q_h D_h = R(h\beta) Q_h$ は組成変動の振幅が小さい時のフーリエ波の挙動を与える. $h^2 < h_c^2 = -D_0/2K\beta^2$ であるフーリエ波では $-D_h > 0$ であり, 拡散により $|Q_h|$ は増加する. Cahn によって定義された拡散拡大因子 $R(h\beta)$ は $h_m = h_c/\sqrt{2}$ で最大値をとる. $\Delta Q_{hh} = - (h\beta)^2 D_2 Q_h^3$ は $h\beta$ 波自身による $h\beta$ 波の振幅拡大抑制作用である. これを自己抑制作用とよぶ. $\Delta Q_{hl} = -2(h\beta)^2 D_2 Q_h \sum_l Q_l^2$ は他のフーリエ波による $h\beta$ 波の振幅拡大抑制作用である. これを第 1 種の干渉作用と考える. 本論文ではこれを単に干渉作用と略記する. $\Delta Q_{hj} = - (h\beta)^2 D_2 (Q_h^2 Q_{3h} + 2 Q_h \sum_l Q_l Q_m)$ は第 2 種の干渉作用と考えられる. $\Delta Q_{hg} = - (h\beta)^2 D_2 (Q_h^3/3 + \sum_l Q_l^2 Q_m + 2 \sum_{l+m} \sum_m Q_l Q_m Q_n)$ は $h\beta$ 波以外のフーリエ波による $h\beta$ 波の合成である. ΔQ_{hl} と異なり, ΔQ_{hj} と ΔQ_{hg} が $h\beta$ 波の拡大を助長するか阻害するかはスペクトルの種類による.

3. フーリエ波の増殖と連結関係

フーリエ波がただ一つ存在する場合にこれを単独波とよぶ. 干渉作用以外に他のフーリエ波と相互作用のないフーリエ波を独立波とよぶ. 一組のフーリエ波を考え, そのいずれもが他のフーリエ波から合成されるか第 2 種の干渉作用がある場合にこれを連結関係にあるといい, このような組のフーリエ波を連結波とよぶ.

最も単純な連結関係は $\pm l\beta$ 波と $\pm 3l\beta$ 波の組である. $3l\beta$ 波は $\{lll\}_{3l}$ によって合成され, また $l\beta$ 波は $\{3ll\}_l$ によって合成される. 三つのフーリエ波の間で $\{llm\}_n$ が成立する時は $\{\bar{l}ln\}_m$ と $\{\bar{l}m\bar{n}\}_l$ も常に成立する†. すなわち三つのフーリエ波からなる組のフーリエ波は互に連結関係にある. $\{lmn\}_k$ が成立するような四つの波も互に連結関係にあることが確かめられる. 多くのフーリエ波が存在する場合, 連結関係は $\{llm\}_n, \{lkj\}_i$ のように部分的に重複してもよい. すなわち, この例における $l\beta$ 波のように一つのフーリエ波がいくつかの連結関係に属してよい.

増殖作用を考慮すれば, たとえ初期組成変動が波数 $\pm l\beta$ という単一フーリエ波で表わされたとしても, 分解過程を通じて単独波ではあり得ない. $\{lll\}_{3l}$ の合成作用により $3l\beta$ 波が造られる. $l\beta$ 波と $3l\beta$ 波から $\{l3l\}_{3l}, \{l3l3\}_{3l}$ により $5l\beta$ 波, $7l\beta$ 波が造られる. このようにして $\pm l\beta$ 波からその高調波群 $\pm(2N+1)l\beta$ 波が発生する. 本論文では N は正の整数を表わすこととする. $\pm l\beta$ 波と $\pm(2N+1)l\beta$ 波は重複した連結関係にある.

同様に独立波も分解過程を通じて独立波ではあり得ない. 複数の独立波, 例えば $\pm l\beta, \pm m\beta, \pm n\beta$ 波が存在する場合, それぞれの波の高調波以外に複数の独立波が結合した $(\pm 2l \pm m)\beta, (\pm l \pm m \pm n)\beta$ などの波数の多数の合成波が発生する. このような合成波を結合波と名づける. 例えば $\{lmn\}_{l+m+n}$ のように, 独立波は結合波を介在として連結波となる. 連結波の組から発生する新しい波数の結合波はこれを介在とする新しい連結関係を造る.

初期組成変動を表わすフーリエ波, すなわち初期波の組合せから生じる新しい波数のフーリエ波を 1 次高調波, 1 次結合波とよぶ. これらの波と初期波との組合せから生じるものを 2 次高調波, 2 次結合波とよぶ.

4. 計算機実験法

式(1)において $c_e = 0.5 \pm 0.45$ と選べば $c_s = 0.5 \pm 0.26$, $D_0/D_2 = -0.0676$ となる. ここで c_s はスピノダル組成である. このような対称組成合金過飽和固溶体に含まれるフーリエ波の拡散挙動を反復法による数値計算によりシミュレートした. この際 $D_2 = 10^{-20}$ m²/s, $K = 1.0125 \times 10^{-41}$ m⁴/s を採用した⁽⁵⁾⁽⁹⁾.

III 章では増殖作用を無視した場合のフーリエ波の挙動を示し, IV 章では増殖作用を考慮に入れた議論を展開する. 後に示すように, III 章の取扱いは時効の比較的初期にお

† 例えば $\pm l\beta$ 波を一つのフーリエ波と勘定.

るフーリエ波の挙動に対応し、IV章の取り扱いには特に時効後期のフーリエ波の挙動を論じるのに必要なものである。またV章では初期スペクトルが複雑である一般的な場合を一切の省略なしにとり扱う。

III章では単独波や独立波、単純な連結波が拡散過程を通じてこの状態に留まると仮定するので、計算には式(7)の必要な項のみを考慮の対象とする。IV章とV章の計算にはFig.8に示す場合を除いて式(2)が用いられる。スペクトルの幅は $|\bar{Q}_h| > 10^{-6}$ であるフーリエ波を総て含むように選ぶことを原則としたが、析出物の凝集過程をシミュレートする場合には計算時間を短縮するため $|\bar{Q}_h| > 10^{-4}$ であるフーリエ波のみを含むようにスペクトルの幅を制限した。

III. 増殖作用を無視した場合のフーリエ波の挙動

1. 単独波の挙動

式(7)の ΔQ_{ho} と ΔQ_{hh} を対象として

$$\partial \bar{Q}_h / \partial t = - (h\beta)^2 \bar{Q}_h (D_h + D_2 \bar{Q}_h^2 / 4) \quad (8)$$

式(8)の解は

$$\bar{Q}_h^2 = a / [b + K_0 \exp(2at)]. \quad (9)$$

ここで $a = (h\beta)^2 D_h$, $b = - (h\beta)^2 D_2 / 4$. $\bar{Q}_h$ の初期値を $(\bar{Q}_h)_i$ とすれば $K_0 = [a / (\bar{Q}_h)_i^2] - b$, $\bar{Q}_h^2$ の最終到達値は $-4D_h / D_2$ である。 $-4D_h / D_2 = 4(C_e - 0.5)^2 / 3$ であるから、波数が特に小さいか大きくない限り、単独波は平衡組成近くで拡大を停止する。

2. 独立波の挙動

干渉作用を考慮に入れば、

$$\partial \bar{Q}_h / \partial t = - (h\beta)^2 \bar{Q}_h [D_h + D_2 (\bar{Q}_h^2 + 2 \sum_{l \neq h} \bar{Q}_l^2) / 4] \quad (10)$$

$\bar{Q}_h^2$ と $\bar{Q}_l^2$ が並列に現われることは、フーリエ波が競合することを意味する。他の波数の波による振幅拡大抑制効果が問題としている波による効果の2倍であることは、振幅の大きいフーリエ波は他のフーリエ波の成長を強く抑制することを意味する。この作用のため振幅の小さいフーリエ波は成長速度が遅く、また時効が進んだ段階では振幅が縮小し、ついには消滅する。

Fig.1 の楕円は2つの独立波が存在するとして

Fig.1 Inside the ellipses of $\partial \bar{Q}_h / \partial t = 0$, $|\bar{Q}_h|$ increase with aging time. Two independent Fourier waves attain finally Equilibrium of Class I (points b and d) or Class II (point c).

$$\left. \begin{aligned} \partial \bar{Q}_l / \partial t &= 0 \\ \partial \bar{Q}_m / \partial t &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

の軌跡を示したものである。それぞれの楕円の内部ではそれぞれのフーリエ波は成長する。点c(c_1, c_2, c_3, c_4), 点b(b_1, b_2)および点d(d_1, d_2)において式(11)の2つの関係は同時に成立する。ここでb点とd点は安定平衡であり、c点是不安定平衡である。これを第1種および第2種の平衡状態と名づけよう。第2種の平衡が実現される機会はほとんどないが、c点の近傍では $\partial \bar{Q}_l / \partial t \approx 0$, $\partial \bar{Q}_m / \partial t \approx 0$ であるので擬平衡状態にあるといえる。この状態にあるフーリエ波は長時間にわたって僅かな変化が積み重なった後、やがて急速にb点かd点へ移動する。擬平衡の急速な崩壊を破局とよぶ。多数のフーリエ波が存在する場合には多次元空間で考えなければならなくなるが、一つのhを除いて $\bar{Q}_h = 0$ である第1種の平衡、および全てのhに対して成分をもつ第2種の平衡とその擬平衡が存在するという点では本質的に同一である。

波数が $h_m\beta$, $2h_m\beta/3$, $h_m\beta/3$ である3つ独立波の挙動を計算した例をFig.2に示す。 $\bar{Q}_h$ の初期増加速度は波数の大きい方が大きい。900~1200sでは第2種の擬平衡がほぼ成立しており、全てのフーリエ波の振幅拡大速度は低下する。1050sにおいて $\partial \bar{Q}_{\sqrt{100}} / \partial t$ と $\partial \bar{Q}_{\sqrt{50}} / \partial t$ は僅かに正であるが、 $\partial \bar{Q}_{\sqrt{150}} / \partial t$ は零になるのでこれ以降 $\bar{Q}_{\sqrt{150}}$ は減少する。そして $\bar{Q}_{\sqrt{150}}$ の減少とともに $\bar{Q}_{\sqrt{100}}$ は著しく増加する。この結果 $\sqrt{50}\beta$ 波も1950s程度から縮小に転じる。この場合第2種の平衡からはるかに離れた点で $\sqrt{50}\beta$ 波と $\sqrt{100}\beta$ 波の競合が起こっているため、 $\sqrt{100}\beta$ 波の成長速度はこの競合の影響をほとんど受けない。

連続した波数で表わされる場合のフーリエ波の挙動をFig.3に示す。 $h_m\beta$ に近い波数の波が先に成長するが、結局

Fig.2 Behavior of independent waves. Initial composition variation, $q_i = 0.0045(\cos \sqrt{50}\beta x + \cos \sqrt{100}\beta x + \cos \sqrt{150}\beta x)$ is assumed along with $D_0/D_2 = -0.0676$, $\beta^2 = (10^{18}/9) \text{ m}^{-2}$, $K = 1.0125 \times 10^{-41} \text{ m}^4/\text{s}$, $D_2 = 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ and $h_c^2 = 300$.

Fig.3 Behavior of independent waves. $q_i = 0.01 \sum_{h=1}^{13} \cos h\beta x$ is assumed along with the same values for the other parameters as Fig.2.

競合に負け、第1種の平衡は 10β 波によって達せられる。

フーリエ波の競合力 μ_h は、 $\mu_h = -D_h + D_2 \bar{Q}_h^2/4$ で与えられると考えてよい。 $|\bar{Q}_h|$ が大きくなるための条件は $(|\bar{Q}_h|)_i$ が大きいこと、および h が h_m に近いことである。一方 $-D_h$ は低波数の波に有利に働く。この2つの因子の結果、 $(|\bar{Q}_h|)_i$ の等しい値から出発した場合 $h_s = h_c/\sqrt{3}$ 程度の波数をもつフーリエ波が常に最終的に成長する。

3. 連結波の挙動

$l\beta$ 波と $3l\beta$ 波が存在する時には

$$\left. \begin{aligned} \partial \bar{Q}_l / \partial t &= -(l\beta)^2 \{ \bar{Q}_l [D_l + D_2 (\bar{Q}_l^2 + 2\bar{Q}_{3l}^2)/4] \\ &\quad + D_2 \bar{Q}_l^2 \bar{Q}_{3l}/4 \} \\ \partial \bar{Q}_{3l} / \partial t &= -(3l\beta)^2 \{ \bar{Q}_{3l} [D_{3l} + D_2 (\bar{Q}_{3l}^2 + 2\bar{Q}_l^2)/4] \\ &\quad + D_2 \bar{Q}_l^3/12 \} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

最後の項が連結関係によって付加されたものである。 $\partial \bar{Q}_l / \partial t = 0$ と $\partial \bar{Q}_{3l} / \partial t = 0$ の軌跡をFig.4に示す。 $3l\beta$ 波はけを付した領域内で拡大し得る。 b_1, b_2 点が安定平衡であることは明らかである。このように複数のフーリエ成分を含む安定平衡を第3種の平衡と名づける。

3または4成分が連結関係にあるフーリエ波の組に対する $\partial \bar{Q}_h / \partial t = 0$ の軌跡はFig.4と同様に傾いた楕円体または平面上に伸びた翼をもつ楕円体を与える。そして第1種、第2種の平衡以外に常に第3種の平衡をもたらす。第3種の平衡では常に正負の符号をもつ $\bar{Q}_h$ が組合わさっており、一方同符号の $\bar{Q}_h$ のみから成る象限に存在する複数成分の平衡は必ず第2種となる。第2種の擬平衡とそれに関連したフーリエ波の競合は連結波であっても独立波の場合と大差がない。

あるフーリエ波を媒介として重複した連結関係をもつ2つの連結波の組がある場合、それぞれの組に対して第3種の平衡状態が得られる。しかしこれは多次元空間の中の部分空間における平衡でしかない。連結関係にある全てのフーリエ波に対して $\partial \bar{Q}_h / \partial t = 0$ を満足させる点が真の第3種の平衡である。重複した連結関係をもつ場合には、次章に述べるように第3種の擬平衡、競合、破局を繰り返して真の第3種の平衡に到達するのが通例である。

単純な場合の連結波の挙動をFig.5に示す。初期条件

Fig.4 The $l\beta$ ellipsis of $\partial \bar{Q}_l / \partial t = 0$ in eq. (12) and the $3l\beta$ ellipsis with wings of $\partial \bar{Q}_{3l} / \partial t = 0$.

Fig.5 Behavior of linkage waves. In the series (1) $q_i = 0.0045 \cos 9\beta x + 0.0135 \cos 10\beta x + 0.0045 \cos 11\beta x$ and in the series (2) $q_i = 0.0045 \cos 9\beta x + 0.0225 \cos 10\beta x + 0.0045 \cos 11\beta x$ are assumed along with the same values for the other parameters as Fig.2.

の僅かの差が異なった平衡状態を出現させる。数多くのフーリエ波が存在する場合、いくつかのフーリエ波のみが $|\bar{Q}_h|$ が大きく、他のものはすべて $|\bar{Q}_h|$ が小さい場合が生じる。 $|\bar{Q}_h|$ が大きいフーリエ波を主波とよぶ。Fig.5ではフーリエ波の競合の後、 10β 波が単独主波である第3種の平衡状態に到達した。

IV. 増殖作用を考慮した場合のフーリエ波の挙動

1. 高調波の発生とその役割

波数 $l\beta$ である一つのフーリエ波から出発し、発生する全ての高調波とその連結関係を考慮に入れて計算した結果をFig.6と7に示す。ただし図においては β^2/l^2 を β^2 と考え、 $l\beta$ 波を β 波として表示してある。したがって β^2 としてFig.2の値をとる時、Fig.6では $l = \sqrt{50}$ 、Fig.7では $l = \sqrt{20}$ である。

$l\beta$ が $h_m\beta$ に比べて著しく小さくない場合には、Fig.6のように初期波が直ちに主波となり、高調波は初期波が十分拡大した後に発生する。 $\bar{Q}_l > 0$ の場合の高調波は $h = (4N + 1)l$ に対しては $\bar{Q}_h > 0$ 、 $h = (4N - 1)l$ に対しては $\bar{Q}_h < 0$ である。そして $|\bar{Q}_h|$ の値は h の増加とともに減少するある平衡値に落ちつく。このようなスペクトルを単一交番調和波スペクトル(以下単一交番スペクトルと略記)と名付けよう。単一交番スペクトルの形成は $2\pi/l\beta$ の間隔で生じる組成変動ピークが角型化することを意味する。

Fig. 6 Behavior of harmonic waves. $q_i = 0.01 \cos \beta x$ is assumed along with $\beta^2 = (5 \times 10^{19}/9) \text{ m}^{-2}$, $h_c^2 = 6$ and the same values for D_0 , D_2 , and K as in Fig. 2.

Fig. 7 Behavior of harmonic waves. $q_i = 0.01 \cos \beta x$ is assumed along with $\beta^2 = (2 \times 10^{19}/9) \text{ m}^{-2}$, $h_c^2 = 15$ and the same values for D_0 , D_2 and K as in Fig. 2.

$l\beta \ll h_m\beta$ である時には例えば Fig. 7 のように初期波とそれから発生した高調波の間で競合が起る。まず主波となるのは $h_m\beta$ に近い波数をもつ高調波であるが、時効が続けると激しい破局を生じ主波が低波数のものに代わる。後述する理由でこの現象は主波と初期波が一致するまで繰り返される。

2. 結合波の発生とその役割

Fig. 8 では初期波を 9β と 12β 波とし、この組み合わせから生じる 4 つの 1 次結合波とこれら相互間の連結関係を計

Fig. 8 Effect of connecting waves on the behavior of independent waves. The generation of connecting waves is allowed partly in the solid lines and is forbidden in the dotted lines. $q_i = 0.0045(\cos 9\beta x + \cos 12\beta x)$ is assumed along with the same values for other parameters as in Fig. 2.

算の対象とした。図から分るように結合波の発生により競合は低波数の波に有利になるとともに、弱小波は消滅しなくなる。

Figs. 9 と 10 は初期波を 5β と 8β 波とし、拡散過程で発生する全ての高調波と結合波、および連結関係を含めて計算したものである。Fig. 9 では h_c を小さくとり $-D_0 < 0$ としてあるので 8β 波は時効初期に一たん消滅する。 h_c を大きくすれば 8β 波の消滅という事態はなくなり、ついで Fig. 10 のように 8β 波が最初に主波となる。

Fig. 9 では 8β 波は消滅する前に 5β 波との結合波を造り出す。しかしこれらの結合波も唯一の低波数の結合波である 2β 波を除いては全て消失する。 8β 波が消失した時点では 2β 波は 5β 波およびその高調波とは何ら連結関係がなく完全な独立波である。しかしこの場合 2β 波は成長し、この成長と共に 2β 波と 5β 波の結合波である 8β 波、 12β 波などが造り出される。 8β 波、 12β 波は連結関係を通じて 2β 波の拡大に寄与し、 2β 波の拡大は $\bar{Q}_8$, $\bar{Q}_{12}$ を増加させる。 2β 波の成長と共に β 波などの結合波や 2β 波の高調波、2 次結合波なども発達して来る。やがて 2β 波と 5β 波の間で競合が起り、破局に至る。 2β 波が主波となると 2β 波の高調波は大きい $|\bar{Q}_h|$ をもち、このような成分のみ取り出すとほぼ単一交番スペクトルを形成している。

Fig. 10 には 5β 波と 8β 波の高調波を除く主だったフーリエ波の挙動が示されている。 $|\bar{Q}_h|$ の大きいのは 5β 波と 8β 波、および主としてその 1 次結合波であることが分る。 $\{885\}_{11}$, $\{885\}_{21}$ で形成される 11β 波と 21β 波は 8β 波の衰退と共に振幅が減少し、それに代わって $\{558\}_2$, $\{558\}_{18}$ で形成される 2β 波と 18β 波の振幅が増加する。時効が進むと 1 次以外の結合波が発達するので単純でなくなるが、一応主波の影響が強い結合波の $|\bar{Q}_h|$ が大きくなると考えてよい。

次節で述べるように結合波の一つの役割は連結関係の整備とそれから生じる第 3 種の擬平衡の形成である。これは同時に VI. 2 で述べる規則正しい変調構造の形成と密接に関連している。もう一つの役割は低波数のフーリエ波を生み出すことにより巨大析出物が形成されるまで析出物の凝集過程を押し進めることである。

3. 第 3 種の擬平衡と破局

Fig. 8 の 4~6 ks では厳密には平衡状態でなく、実線で示した全てのフーリエ波の $\bar{Q}_h$ は少しずつ変化している。

Fig.9 Behavior of Fourier waves under no restriction on multiplication. $q_i=0.01(\cos 5\beta x + \cos 8\beta x)$ is assumed along with $\beta^2=(10^{19}/9)\text{m}^{-2}$, $h_c^2=30$, and the same values for the other parameters as Fig.2.

Fig.10 Behavior of Fourier waves under no restriction on multiplication. $q_i=0.01(\cos 5\beta x + \cos 8\beta x)$ is assumed along with $\beta^2=(10^{18}/4.5)\text{m}^{-2}$, $h_c^2=150$, and the same values for the other parameters as in Fig.2.

このような状態を第3種の擬平衡とよぶ。擬平衡となる原因は低波数である6 β 波が成長することにある。フーリエ波の変化速度は $(h\beta)^2$ に比例するから、残りの波の変化は速く、 $\bar{Q}_6$ を固定すれば短時間のうちに平衡値に達する。すなわち $\bar{Q}_6$ を固定した部分空間では第3種の平衡が築かれている。しかし実際には $\bar{Q}_6$ が変化するため全ての波は付随して変化する。

第3種の擬平衡において主波より低波数のフーリエ波の成長が可能であるというのは一般的現象である。Fig.9の2.8 ks から4.3 ks においては5 β 波とその高調波が単一

交番スペクトルを形成しており、 $\bar{Q}_5, \bar{Q}_{15}, \bar{Q}_{25}$ の値に 10^{-6} の変化もない。しかしこの状態で2 β 波は成長し得る。1.5 ks 程度では2 β 波が完全な独立波であることから分るように、低波数のフーリエ波が成長可能な根本的原因是第3種の平衡では干渉作用項 $|4Q_{hl}|$ が十分大きくならないことにある。低波数の波の成長と共に必ず既存の主波との間に競合が起り、やがて破局を経て主波の交代に至る。

擬平衡の崩壊、すなわち破局は競合すべきフーリエ波の成長によって起るから、擬平衡の安定度は競合すべき波の $|\bar{Q}_h|$ の値とその成長速度に依存する。成長速度は近似的に $R(h\beta)$ に比例するから、擬平衡における主波よりはるかに低波数のフーリエ波が成長して競合関係に入ることはない。このため擬平衡と破局は繰り返され、その度ごとに主波の h は僅かづつ、例えば1~3の値づつ減じて行く。そして最終的に可能な最低波数に至る[†]。

第3種の擬平衡では主波は単数であるとは限らない。時効の進行と共に擬平衡における主波が複数から単数へ変化する場合も、その逆の場合も存在する。単独主波の擬平衡の破局に際しては常に激しいスペクトル変化を伴うが、複数主波の場合には単に主波間の $|\bar{Q}_h|$ の逆転というおだやかな破局もある。

第3種の擬平衡は安定平衡が基礎になっているので一度形成されると平衡からのずれに対しては常に復元力が働く。これが擬平衡スペクトルを破局寸前まで維持し続けさせると共に主波の交替を遅らせる。例えばFig.10において8 β 波が主波である期間は、5 β 波と8 β 波がともに独立波であり続けると仮定して行なった計算結果よりはる

[†] 第3種の擬平衡を破局に至らしめる競合を第3種の平衡のある状態と異なった状態の競合と見て、第2種の擬平衡に近い取り扱いが可能であるかも知れない。

かに長い。この原因は 5β 波が成長する時、 $\partial Q_8/\partial t$ を表わす式に含まれる連結項が $\bar{Q}_8$ の低下を防止するように働き、擬平衡スペクトルを維持し続けるからである。これは結局 5β 波の成長の抑制につながり、 8β 波を主波とする状態が引伸ばされることになる。

4. 擬平衡と安定平衡

波数が β で振幅が大きい単独波が存在する時、 $h=2N+1$ である高調波が次々と発生する。一方干渉作用は初期波のみを主波として成長させ他のフーリエ波をすべて消滅するように働く。 $\bar{Q}_h$ の平衡値は D_h の値や主波との連結度の強さによってきまるが、本質的には増殖作用と干渉作用の2つの相反する働きが釣り合ったところが平衡状態である。

β 波を主波とする単一交番スペクトルは最終安定平衡状態であるが、 β 波の成長は $h_m\beta$ 波に比べてはるかに遅く、 $h_m\beta$ 波に近いフーリエ波が先に成長して主波となる。そして低波数の波の存在を無視して粗っぽくいえば、高調波や結合波など単数または複数の主波による増殖作用と主波の干渉作用が釣り合い擬平衡スペクトルが形成される。このスペクトルが擬平衡となる理由は主波より低波数のフーリエ波の成長を押え切れない点にある。そして初期条件が単独波または単独波とその調和波でない限り、低波数のフーリエ波は結合波として常に発生する。このようにして擬平衡と破局は繰り返され、最終的には常に β 波を主波とする単一交番スペクトルに到達する。

V. 一般的な場合のフーリエ波の挙動

1. 初期条件とフーリエ波の挙動

Fig. 7, 9, 10 では時効初期から擬平衡が形成され、スペクトル変化は擬平衡の形成と破局の繰り返しという形態でのみ起った。しかし擬平衡は時効初期から常に形成されるとは限らない。結合波や高調波の発生は $Q_i^2 Q_m$ とか $Q_{h/3}^3$ に比例するから、振幅の大きいフーリエ波ができ

つ結合波や高調波が発達する時間的余裕がある時のみ連結関係は十分に働く。一方フーリエ波は初期には $Q_h D_h$ に比例して成長するから、多くのフーリエ波が存在する場合、連結関係が十分整備されないうちに、すなわち独立波としての色彩が濃いま競合に突入する。初期組成変動は不規則で、多数のフーリエ波の重ね合わせとして表わされると考えるのが一般的である。したがって時効の比較的初期にはIII章で述べた結果が適用され、時効後期にはIV章で述べた結果に従うと考えられる。

フーリエ波の一般の時効挙動は次のようである。時効初期には波数が $h_m\beta$ に近いフーリエ波のみが速い速度で成長する。組成変動の拡大と共に独立波としての競合作用が強くなり、競合力の強いフーリエ波がよく成長するようになる。組成ピークが平衡組成に近づく競合力の弱いフーリエ波は縮小・消滅し、独立波の数が少なくなる。そして個々のフーリエ波の $|\bar{Q}_h|$ の値は大きくなる。このような状態になると結合波が発達し、第3種の擬平衡が形成される。この後は擬平衡と破局の繰り返しによりスペクトルは次第に低波数側へ移行する。

2. 一般的な場合の例

初期条件がある程度数多くのフーリエ波で表わされる場合を Fig. 11 と 12 に示す。主だったフーリエ波や特徴のあるフーリエ波のみが表示してある。ここで局部的初期組成変動を与えた Fig. 11 はやや特異な例に属すると思われる。

Fig. 11 では独立波としての色彩の濃いフーリエ波の競合は1 ks 以前に終わり、それ以降は擬平衡を形成する。結合波である 12β 波が異状に発達しているが、これはフーリエ波の初期成分が総て同符号であるため 12β 波は速い速度で合成されることと、 12β 波は $h_m\beta$ に最も近い波ではあるという特別な事情によっている。 $13\beta \sim 17\beta$ 波も速い速度で合成されるため初期波として存在する波のように考えら

Fig. 11 Behavior of Fourier waves under no restriction on multiplication. $q_i = 0.01 \sum_{h=1}^{11} \cos h\beta x$ is assumed along with same values for the other parameters as in Fig. 2.

Fig.12 Behavior of Fourier waves under no restriction on multiplication. $q_i = 0.01(\cos 5\beta x - \cos 6\beta x + \cos 8\beta x + \cos 9\beta x - \cos 11\beta x)$ is assumed along with the same values for the other parameters as in Fig.2.

れてよいが、 13β 波は独立波としての競合の結果 700 s 程度から縮小に転じる。図には記入されていないが同様な挙動は 600 s 程度における 14β 波、500 s 程度における 15β 、 16β 、 17β 波などに見られる。擬平衡は 1 ks から形成されるが、初期には主波がそれ程明確でなく、また破局も著しくない。明確な主波と激しい破局は 30 ks 以降の擬平衡になって初めて現われる。Fig.3 との対比から擬平衡が形成されれば競合は著しく引伸ばされること、競合は低波数のフーリエ波に著しく有利になることが分る。

Fig.12 では 13β 波を除いて結合波はあまり発達しない。時効初期には初期波は独立波として競合していることは明瞭であろう。 11β 波、 13β 波が縮小に転じた後も 10β 以下の波数の波は成長を続ける。2 ks 以降は擬平衡が形成されていると見られるが、9 ks までは非常に不安定で、また破局の際のスペクトル変化も激しくない。

VI. 2相分離と析出物の凝集過程

1. 組成変動ピークの到達濃度と析出量

フーリエ・スペクトルから次の2つの量が計算できる。

$$\eta = \sum_{h=-\infty}^{\infty} Q_h$$

$$\phi = (\beta/2\pi) \int_{-\pi/\beta}^{\pi/\beta} (c-0.5)^2 dx = \sum_{h=-\infty}^{\infty} Q_h^2$$

$0.5+\eta$ は $x=0$ の位置における溶質原子濃度である。 ϕ は合金の分解量または析出量である。組成変動が完全に角型で、かつ振幅が平衡組成に達しているとするとき $\phi=0.2025$ である。

Fig.11 に示された分解過程では組成変動ピークの一つは常に $x=0$ にあり、かつこのピークの到達濃度は最も高い。図から分るようにフーリエ波の拡大が終り擬平衡が形

成された時点では η はほぼ平衡組成に達しており、また ϕ も一定値となる。通常の意味における2相分離はこの時点で終了しており、その後続くスペクトルの低波数側への移行は析出物の凝集過程に対応する。2相分離が終了した時点における ϕ の値は最終到達値の約半分であり、新しい擬平衡が生じるごとに上昇する。この上昇の主な原因は析出物の大きさの増加とともに濃度勾配をもつ界面領域が相対的に減少すること、いい換えれば $0.5 \pm \eta$ の濃度をもつ領域が増加するためである。一方ピークの到達濃度には大きい変化はないが、析出物の凝集と共に確実に最終到達値 0.95 に近づいて行く。破局に際して ϕ が減少することがあるが、これは析出物の一部が溶解消滅するための過渡的現象である。

Fig.12 に示された分解過程では組成変動ピークは初期には $x=0$ にない。しかし 2 ks 以降は常に $x=0$ にあり、 $0.5+\eta$ はほぼ析出物の到達濃度を与えている。 ϕ の値から見て2相分離は 1 ks で完了している。次節で述べるように、競合による独立波の数の減少と結合波の発達に伴い変調構造は次第に組織の均一性を増して来る。この作用は 1 ks 前後に著しい。

Fig.9 の最初の擬平衡では η, ϕ とも小さい。これは析出物のサイズが小さいため、濃度勾配領域が析出物の中央部にまで及んだことによる。

2. 変調構造の形成

時効過程で何が起きているかという点に関してはフーリエ・スペクトルよりも実空間における組成変動として表示した方がはるかに明瞭である。しかしこれを表示し、組織変化過程に現われる諸現象を整理して提示するにはさらに議論を積み重ねる必要がある。別報にまとめることとしたい。本節と次節ではスペクトル変化から直接得られる知見を中心に変調構造形成と析出物の凝集過程について簡

単に述べる。

1次元変調構造の起源はCahnが指摘したように $h_m\beta$ に近い波数のフーリエ波の成長速度が大きいことにある⁽¹⁰⁾。しかしこれのみでは組織は漠然とした周期性をもつに留まる。規則正しい変調構造が形成されるためには、競合作用と結合波の発達が必要な要件である[†]。

初期組成変動として同符号の成分をもつ複数個のフーリエ波が存在するとしよう。時効初期に波数が $h_m\beta$ に近いフーリエ波が速く成長することにより $h_m\beta$ 波に近い周期の組成変動が形成されるが、同符号の成分が存在する限り $x=0$ における組成変動ピーク濃度は $x=\pm 2N\pi/h_m\beta$ におけるピークに比べて高い。組成変動ピークのこのような格差は競合作用によりフーリエ波の数が減少するにつれ小さくなる。そして単独波となれば変調構造は完全に規則正しい。

第3種の擬平衡においては単独主波が形成する単一交番スペクトル以外のフーリエ成分を必ず含んでいる。さらには主波自身複数であることもある。結合波の一つの役割はこのような状態において組成変動ピークの高さを揃えることにある。この点に関する数学的証明は後報に残されるが、このことはFig.8における擬平衡スペクトルから容易に確かめられる。すなわち 9β 波と 12β 波から成る不十分な変調構造に結合波である 15β 波または 6β 波を加算すれば直ちにピーク高さの揃った変調構造が形成される。Fig.10においても同じことが確認できる。

変調構造の形成過程は次のようである。時効初期には $R(h\beta)$ の大きいフーリエ波の $|\bar{Q}_h|$ が大きくなり、不規則な組成変動から $h_m\beta$ に近い波数の漠然とした周期性が生まれて来る。組成変動の拡大と共に競合による独立波の数の減少、それに続いて結合波の発達が起り、組織の周期性は次第に整備される。不安定擬平衡が形成される頃には組成変動ピークの高さはほぼ均一である。時効後期の安定擬平衡では組成変動はピーク高さ、その間隔とも非常に均一であり、析出物の凝集は非常に起こりにくくなる。変調構造の整備の程度は初期スペクトルにも依存するが、上記のことをまとめていえば、組成変動の振幅の拡大過程で変調構造は次第に整備され、変調構造の波長の増加過程で組織の均一性は顕著になるということができる。

3. 析出物凝集の素過程

Fig.7が意味する特殊な事例を除いて、析出物の凝集は到達濃度が低くかつ寸法の小さい弱小析出物の溶解または合体でおこる。すなわち、発達度が等しい析出物に挟まれた弱小析出物は溶解し、両脇の析出物が成長する。発達度が異なる析出物に挟まれた弱小析出物では、溶解の際に発

達度の低い析出物に吸収されるという色合いがでて来る。そして弱小析出物が2つ存在する場合には弱小析出物同志の合体となる。このように析出物の均等性を保つように凝集過程は進行する。これが析出物の凝集過程においても変調構造が維持される原因である。析出物の対等合体と溶解の特異な例はFig.7の場合である。成分が負である 3β 波を β 波で置き換えることは合体と溶解が同時に起こることに対応する。

長期間にわたる擬平衡は均等な析出物の間に格差が生じる過程である。例えばFig.9では最初に擬平衡が形成された時点で $2\pi/5\beta$ の間隔で存在する析出物間にかすかにのみ不均等さがある。しかし 2β 波の成長はこの不均等さを拡大する。そしてある程度格差が生じるとスペクトルにおける破局に対して弱小析出物の溶解と合体が急速に起る。この事情は複数主波である擬平衡とその破局の場合も同様である。激しい破局を伴う凝集過程の特徴は溶解や合体が拡散領域の各部で一せいに起こることである。一方擬平衡が形成されていない場合、および擬平衡が形成されても不安定で激しい破局を伴わない場合の析出物の凝集は連続的に起る。この場合には拡散領域のある部分で析出物の溶解が完了した時、他の部分では溶解する運命にある析出物が準備されている。すなわち凝集は局所的にかつ頻度多く起る。しかしこのような反応を繰り返すうちに析出物の大きさは次第に揃い、激しい破局を生じる凝集過程に変わる。

VII. 結 言

原子のブラウン運動が関与するかも知れない核生成の部分を除けば、拡散型変態における全ての組織変化は所詮相互拡散を通じて行なわれる。したがって正確に立てられた拡散方程式は実験的に認識されている多くの事実を解としてもっている筈である。このような考えに立って進められた本研究では、拡散方程式が知っているであろう様々な組織変化過程を引き出すために、一切の省略なしに拡散方程式を解析するように努められた。そのため拡散方程式が含んでいる諸因子をとり出す作業とそれに関する記述は複雑になったが、この主因は式(2)第2項が短い表現のうちに多くの働きを含んでいることによって、この項は単純な解として書き下すことは困難であろうけれど、何らかのうまい視点に立てば、拡散の間に起こるべき現象を直観的に見通せるような変形が可能であるかも知れない。

本研究の発端は1975年 Northwestern 大学で行なわれた J.E.Hilliard 教授、当時大学院学生であった T. Tsakalakos 教授との討論にあります。貴重な御意見を頂いたことを感謝します。また本研究では科学技術庁・航空宇宙研究所・計算センターの施設を利用させて頂きました。便宜を与えて頂いたことを感謝します。

† 3次元では非等方弾性エネルギー項が規則正しい変調構造形成に必要な因子として加わる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

文 献

- (1) M. Hillert : Acta Met., **9**(1961), 525.
- (2) J.W. Cahn : Acta Met., **9**(1961), 795.
- (3) D. de Fontaine : *A Computer Simulation of the Evolution of Coherent Composition Variations in Solid Solution*, Ph. D. Dissertation, Northwestern Univ., Evanston, Illinois, USA, (1967).
- (4) L.A. Swanger, P.K. Gupta and A.R. Cooper, Jr. : Acta Met., **18**(1970), 9.
- (5) T. Tsakalakos : *Interdiffusion and Enhanced Elastic Modulus Effect in Composition Modulated Copper-Nickel Thin Foils*, Ph. D. Dissertation, Northwestern Univ., Evanston, Illinois, USA, (1977).
- (6) J.W. Cahn and J.E. Hilliard : J. Chem. Phys., **28**(1958), 258.
- (7) H.E. Cook and J.E. Hilliard : Trans. Met. Soc. AIME, **233**(1965), 142.
- (8) 辻本得蔵 : 日本金属学会誌, **44**(1980), 220.
- (9) J.E. Hilliard : *Phase Transformation*, Ed. by H. I. Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), p. 497.
- (10) J.W. Cahn : Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 166.
- (11) J. Kagawa, T. Miyazaki and H. Mori : Trans. JIM, **18**(1977), 707.
- (12) 小坂井孝生, 宮崎 亨, 森 博太郎 : 日本金属学会誌, **44**(1980), 300.

日本金属学会誌 第 45 巻 第 1 号 (1981) 49~54

テレビ光像装置とそれによる結晶方位の決定

渡 辺 慈 朗*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 1 (1981), pp. 49~54

A Television Image System for Light Figures and Its Application to the Determination of Crystal Orientations

Jirô Watanabé*

An apparatus for producing an image of light figure on a television has been designed and applied for the orientation determination of metal crystals. The apparatus consists of two main parts: one is a light-figure microscope which is provided with an optical system for producing the optical image of light figure and a goniometric mechanism for measuring the orientation angles by the light figure, and the other a television system which converts the optical image into the electrical signal and displays the light figure on television. Full accounts are given of the construction of the apparatus and the procedure and accuracy of the orientation determination with some actual examples. It is shown that a clear-cut light figure can be observed on a television by adjusting properly its contrast and brightness. The orientation work can be conducted without a dark room. The accuracy of the determination of crystal orientations is well within 0.017 rad (1°).

(Received July 19, 1980)

I. 結 論

金属結晶に適当な化学的あるいは熱的腐食を施したのち、低指数結晶表面に細い光束を投射して反射光線をスクリーンに受けると、照射された結晶面の対称性と同一対称性の形をもちしかも腐食条件に特有の像、すなわち光像、が現われる。この光像は腐食によって結晶表面に現出された結晶小面、階段あるいは稜による投射光束の反射ないし散乱によってつくられるもので、それらの構成要素が結晶表面の対称性に対応してエッチ・ピットを構成して配列するので、光像もまたそれと同一対称の形状を示すことになる。このような光像の性質は結晶方位の決定に応用される

とともに腐食によって現出する結晶面についての知識を与える。著者と協同研究者は過去において種々の金属、合金、半導体、酸化物、イオン結晶の光像現象を調べて方位決定のために応用し⁽¹⁾、その方法は手続きが簡単でしかも測定精度はX線回折にくらべて劣らないことを示した⁽²⁾。また、腐食によって現出する結晶面についても興味ある知識を得た⁽³⁾。

しかしながら、従来の光像装置⁽⁴⁾においてはスクリーン上の光像を観察するためには周囲を暗くする必要があった。このために暗室の設置を要するだけでなく、光像の観察や方位角の読み取りのたびに照明燈を点滅しなければならぬなど操作面の不便も避けられない。ところで、最近

* 秋田大学鉱山学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Mining College, Akita University, Akita)