Cu 結晶の(111)面転位ピットの形態変化について

今清水 雄 二* 渡 辺 慈 朗*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 2 (1982), pp. 126-132

Morphology Change of Dislocation Etch Pits on the(111)Surface of Cu Crystals

Yuji Imashimizu* and Jirô Watanabé*

Dislocation etch pits on the (111) surface of Cu crystals have been observed to study the effects of the composition, stirring rate and temperature of etchants and the small addition of Al in Cu. The etchants are Young's solutions containing $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NH_4OH and NH_4Br . The dislocation etch pit morphology strongly depends on the composition of the etchants. It is shown that the pit size varies with the concentration of the etchant and the pit shape varies with the ratio of each components in the etchant. At a ratio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 : \text{NH}_4\text{OH} : \text{NH}_4\text{Br}$ nearly equal to 1~1.5 : 6 : 0.3, the triangular pyramid pits surrounded with $\langle 110 \rangle$ sides are produced, while, off this ratio, the etch pits tend to become more or less rounded. On the other hand, the stirring of the etchant increases the pit size remaining its shape unchanged. Such a tendency is also indicated with an increase of etchant temperature from 260 to 300 K, except a slight rounding of etch pit at 300 K. Moreover, with the addition of Al, the etch pits become small and rounded, though the straight-sided pits are revealed when etched with etchant containing high concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Some discussions about the effects of the etching condition are given in connection with the kink nucleation and motion at the surface steps.

(Received June 13, 1981)

I. 結 言

一般に、低指数の結晶表面に形成される転位ピットの形状は表面と同じ結晶学的対称性を有するが、その形状は腐食液の不飽和度および微量のインヒビター種とその濃度によって敏感に変化することが知られている⁽¹⁾。Ives⁽²⁾ならびに Ives および Baskin⁽³⁾は LiF 結晶の(100)面の転位ピットについて詳細に調べ、ピットの形状は不飽和度に依存するキンクの形成速度とインヒビターによるキンク移動の抑制効果との相対的な大きさによってきまるという考えを提出した。しかし、Hari Babu および Bansigir⁽⁴⁾は NaCl 結晶(100)面の転位ピットの形状変化は必ずしも Ives の考えによって説明できないとし、 $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 方位のステップの安定性の変化がピットの形状変化をもたらすと考えた。この $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ ステップはそれぞれキンク位置に異なる構造をもつ錯体が形成されることによって安定化されると考えられている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

これに対して、金属結晶の転位ピットの腐食条件による形状変化を表面ステップの構造と結びつけて説明しようとする試みは非常に少なく、わずかに行われている Ag 結晶^{(7)~(9)}では Ives の考えが支持されている。本研究では、Cu 結晶の表面ステップの挙動について知見を得ることを目的として、(111)面の転位ピットの形成におよぼす Young

液⁽¹⁰⁾(標準組成： $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 kmol/m³, NH_4OH 6 kmol/m³, NH_4Br 0.3 kmol/m³)の成分濃度、攪拌、温度および合金元素としての Al の効果について調べた。

II. 実 験 方 法

公称純度 99.996% Cu (三菱金属再電解銅)を初材料として高周波誘導加熱単結晶引上装置により、精製アルゴン雰囲気中において軸方位 [111]、直径約 6 mm の単結晶を育成した。これを酸切断機により成長方向に垂直な(111)面に沿って無歪切断し、高さ約 8 mm の円柱を切り出した。つぎに、それを Cu 製ホルダーにパラフィンを用いて埋め込み、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 飽和 conc. HCl を浸したランシャ布上を軽くすべらせることによって化学研磨して、表面を(111)面と 8.7×10^{-3} rad (0.5°) 以内で一致するように仕上げた。表面の方位は光像法⁽¹¹⁾によって測定した。また、上述と同様の方法により Al (純度 99.99%) を添加した 0.5, 1.0, 2.0 at% Al-Cu 結晶の試料も作製した。

転位腐食の手続きは次の通りである。まず、上記の(111)表面を鏡面状態にした結晶試料をテフロン製ホルダーにパラフィンを用いて埋込み直した後、conc. H_3PO_4 液中において 14.4~21.6 ks (4~6 h) 電解研磨を施した。つぎに、蒸留水により十分洗浄し、ついで N_2 ガス気流を吹きつけて

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

† Young⁽¹⁰⁾はこのほかにも適当な転位腐食液を見出しているが、ここでは便宜上上記のものを Young 液と呼ぶことにする。

Fig.1 Schematic diagram of the etching thermostat.

乾燥させたのち、(111)表面上の数ヶ所に直径 $300\ \mu\text{m}$ のガラス球を落下させて転位を導入した。再び軽く電解研磨を施し、蒸留水により十分に洗浄した後、転位腐食を施した。腐食装置を Fig.1 に示した。ビーカー (内径 $43\ \text{mm}$ 、深さ $58\ \text{mm}$) に調整した腐食液 E ($50\ \text{cm}^3$) は恒温槽により一定温度 $300\ \text{K}$ に保持され、一定速度で回転する攪拌子 S により攪拌される (Fig.1(a))。試料 C は直径 $30\ \text{mm}$ 、高さ $23\ \text{mm}$ のテフロン製円柱ホルダー (Fig.1(b)) の柱面部に固定し、恒温槽中の蒸留水のはいつているビーカー (W) に浸漬して腐食液と同温度にしてから、攪拌子により定常的に回転している腐食液に浸漬保持する。一定時間 $10\ \text{s}$ 腐食したのち、すみやかにとり出し、十分洗浄し、 N_2 ガス気流を吹きつけて乾燥させた。腐食液には標準組成が $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ $1\ \text{kmol/m}^3$ 、 NH_4OH $6\ \text{kmol/m}^3$ 、 NH_4Br $0.3\ \text{kmol/m}^3$ の Young 液⁽¹⁰⁾を用い、その成分濃度をかえて実験を行った。なお、攪拌子 S (Fig.1(c)) はアクリル製の直径 $40\ \text{mm}$ の円板の縁に 1 辺が $5\ \text{mm}$ の立方体状の突起を 8 ケつけたものであり、腐食が行われると同一条件下において腐食液面に浮かべたリングの回転速度 R_E を測定した結果、 R_E は攪拌子の回転速度 R_S にほぼ比例し、 $R_S \sim 1, 2, 3\ \text{s}^{-1}$ に対して、それぞれ $R_E \sim 0.2, 0.9, 1.6\ \text{s}^{-1}$ であった。本実験ではこの攪拌子の回転速度を制御することにより攪拌の効果を調べた。実験は通常同一条件の下で 3 回以上行われたが、 NH_4OH 濃度、温度および合金元素 Al の効果を調べる実験については上記の方法と異なり、結晶試料をピンセットにて保持し、 $260 \sim 300\ \text{K}$ の一定温度に保った液中でかく動かすことにより腐食する方法をとり、それぞれ同一条件の下で 2~3 回行った。

Photo.1 は (111) 表面にガラス球を落下させることにより導入したロゼット状の転位ピット群の光学顕微鏡写真である。ロゼットパターンは低倍率下 (対物レンズ倍率 $\times 10$) では正負の刃状転位に対応するそれぞれ黒および白ピット

Photo.1 Rosette pattern on Cu (111) surface produced by dropping small glass spheres $300\ \mu\text{m}$ in diameter and then by etching with Young's standard solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ $1\ \text{kmol/m}^3$, NH_4OH $6\ \text{kmol/m}^3$, NH_4Br $0.3\ \text{kmol/m}^3$ for $10\ \text{s}$. Dark etch pits were examined under various conditions.

Fig.2 Illustration for measurements of the size and shape of etch pits.

列から成っている。本実験ではそのうちの黒ピットについて、偏光干渉顕微鏡 (ユニオン光学 K.K. 製) および多重干渉顕微鏡 (日本光学工業 K.K. 製サーフィスフィニッシュマイクロスコープ) を用いて観察し、その寸法を測定した。Photo.1 および後掲の写真から知られるように、転位ピット

トは直線のあるいは丸味をおびた三角形をなしたくぼみである。そこで、このエッチピットの大きさをあらわす目安として、Fig. 2(a)に示すように三角形の頂点から対辺までの長さ b をとり、また形状をあらわす目安として三角形の中心から辺および頂点までの長さの比 h/h' をとった。 $h/h' = 1.0$ は円形、 $h/h' = 0.5$ は正三角形である。さらに、必要に応じてFig. 2(b)のようにエッチピットの深さ d を測定し、側面傾斜 d/h を求めた。なお、測定には1回の腐食ごとに20~25ヶの黒ピットをえらび、1000倍に引伸ばした写真を用いて寸法を測定して平均値を求め、それを平均して最終決定値とした。

III. 実験結果とその考察

1. Young 液の成分濃度の効果

Young 液を構成する3成分、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 NH_4OH および NH_4Br は Cu 結晶の転位ピット形成の溶解反応に主として次のような役割を果たしていると考えられることができる⁽¹⁰⁾。すなわち、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ は Cu 原子をイオン化する酸化剤として作用し、 NH_4OH は酸化された Cu イオンと錯イオンをつくって溶解を促進する。また、 NH_4Br はそのような Cu 結晶の溶解を適当に抑制するインヒビター剤として作用することにより転位ピットを形成すると考えられる。

Photo. 2 に温度 280 K、攪拌速度 3.3 s^{-1} の下で標準組成の Young 液の $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度のみをいろいろにかえたときの転位ピットの形状変化を示した。この写真からわかるように $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ が 0.1 kmol/m^3 においては全面に小さなエッチピットを生じ、転位ピットは現出しないが、

Photo. 2 Optical micrographs of dark etch pits on Cu (111) surface after 10 s etch at 280 K in solutions containing NH_4OH 6 kmol/m^3 and NH_4Br 0.3 kmol/m^3 but differing amounts (kmol/m^3) of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.4, (d) 0.5, (e) 1.0, (f) 1.5.

0.3 kmol/m^3 ではいく分丸味をおびた三角形の転位ピットが形成され、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度をさらに増すと、ピットは大きくなると同時に直線的な正三角形に近づく。これらの転位ピットの寸法 b および形状パラメーター h/h' を $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度に対してプロットすると Fig. 3 のようになり、上述の $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度の効果がよくわかる。このように $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度の増大は溶解を促進し、また正三角形の辺の方向が $[\bar{1}10]$, $[01\bar{1}]$ および $[10\bar{1}]$ であることから、 $\langle 110 \rangle$ ステップの発達をもたらす効果をもつ。

つぎに、温度 280 K、攪拌子の回転速度 3.3 s^{-1} の一定攪拌条件下で標準組成の Young 液の NH_4Br 濃度のみをかえて腐食したときの転位ピットの多重干渉写真を Photo. 3 に、また、それらの転位ピットの寸法 b 、形状パラメーター h/h' および側面傾斜 d/h と NH_4Br 濃度との関係を Fig. 4 にそれぞれ示した。この結果によれば、 NH_4Br 濃度を 0.05 kmol/m^3 から増していくにしたがって転位ピットは円形に近い形から変化して、 0.3 kmol/m^3 (標準組成)において正三角形に近づき、 0.6 kmol/m^3 以上ではいく分丸味をおびる傾向がみられる。一方、その寸法は NH_4Br 濃度の増加とともに小さくなるが、側面傾斜は 0.3 kmol/m^3 (標準組成)まで急激に増大したのち、一定値に近づく傾向がある。これは LiF 結晶 (100) 面の転位ピットの形態におよぼすインヒビター Fe^{3+} イオン濃度の効果⁽¹¹⁾⁽¹²⁾と同様であり、Cu 結晶 (111) 面の転位ピット形成においては NH_4Br がなんらかの形で $\langle 110 \rangle$ ステップに吸着してその溶解移動を抑制する作用をしていると考えられる。

上述の $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ と NH_4Br の濃度効果はそれぞれ一つの成分濃度のみを変えたときのものであり、したがってそれぞれ単独成分の作用の強さを表わしていると考えられる。そこで、つぎに Young 液の3成分の相対的な濃度比

Fig. 3 Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentrations in the etching solutions (NH_4OH 6 kmol/m^3 , NH_4Br 0.3 kmol/m^3) at 280 K on (a) the size and (b) the shape parameter of dark etch pits on Cu (111) surface. Etch time is 10 s.

Photo.3 Interference micrographs of dark etch pits on Cu (111) surface after 10 s etch at 280 K in solutions containing $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 kmol/m³ and NH_4OH 6 kmol/m³ but differing amounts (kmol/m³) of NH_4Br . (a) 0.05, (b) 0.1, (c) 0.3, (d) 0.6, (e) 1.0, (f) 2.0.

Fig.4 Effect of NH_4Br concentrations in the etching solutions ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 kmol/m³, NH_4OH 6 kmol/m³) at 280 K on (a) the size, (b) the shape parameter and (c) the slope of dark etch pits on Cu (111) surface. Etch time is 10 s.

をかえずにそれぞれの濃度を減少させたらどうなるかを調べた。Photo.4(a)に3成分の濃度をそれぞれ標準組成の1/2に希釈した液によって温度 280 K で 10 s 腐食したときの転位ピットを示した。ピットは標準組成のそれ(例え

Photo.4 Optical micrographs of dark etch pits on Cu (111) surface after 10 s etch at 280 K in solutions containing $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.5 kmol/m³ and NH_4Br 0.15 kmol/m³ but differing amounts (kmol/m³) of NH_4OH . (a) 3, (b) 6.

ば Photo.2(e) 参照) よりも寸法は小さいが、形状は同様の正三角形をなす。このことはピット形状 (h/h') は NH_4OH を含む3成分の作用の強さのバランス、いいかえると濃度比によって支配されていることを示す。もし、そうとすれば NH_4OH 濃度を変えてもピット形状は変化するはずである。Photo.4(b)に1/2希釈液の NH_4OH 濃度を2倍にしたときのピットを示したが予期通りにそれは円形化していることがわかる。この考えにしたがって Figs.3 および 4, ならびに Photo.4 のピット形状の変化をみると、正三角形のピットが形成されるのは3成分の濃度比 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 : \text{NH}_4\text{OH} : \text{NH}_4\text{Br} = 1 \sim 1.5 : 6 : 0.3$ のときであり、それよりも $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ および NH_4Br のいずれか一方が減少し、したがって NH_4OH が増加するとピットは次第に円形化していく傾向を示すことが知られる。

以上の実験事実は Ives のモデル⁽²⁾ に従えば、 NH_4OH の溶解促進作用は $\langle 110 \rangle$ ステップのキンク発生を促進してステップを湾曲化するが、一方、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ による酸化作用はキンクの溶解移動を促進して $\langle 110 \rangle$ ステップを直線化するのに対し、 NH_4Br による抑制作用は $\langle 110 \rangle$ ステップのキンク発生を抑制し、ステップを直線化するとともにその溶解移動を抑制するものと解釈される。そしてこれらの作用のバランスによってピットの形状がきまると考えられる。ただし、高 NH_4Br 濃度ではピットの形状はやや丸味をおびて (Fig.4) おり、 NH_4Br のキンクの溶解移動に対する抑制効果は小さいようであるが、影響をおよぼすことが示唆される。ただ、 NH_4Br による溶解抑制は Hari Babu および Bansigir⁽⁴⁾ によって指摘されているようにキンクの移動よりもむしろ発生に対する抑制による安定化作用であるかも知れないが、本実験結果からは断定できない。また、 NH_4Br の作用としては Br^- イオンがステップに吸着して表面エネルギーを低下させることにより転位位置におけるピット核の形成を促進することが指摘されている⁽¹³⁾。もしそうとすれば、Fig.4 に示したピット側面傾斜の NH_4Br 濃度による増大はピット核形成の促進による転位線に沿う溶解速度の増大によるものとも考えられるが、それを裏付ける証拠は得られておらず、またそれだけでは形状パラメーターの変化を説明できない。

2. 攪拌の効果

Fig.5 に温度 280 K に保持した標準組成の Young 液を種々の攪拌子の回転速度で攪拌しながら腐食したときの転位ピットの寸法および形状パラメータと回転速度との関係を示した。IIにおいて示したように攪拌子の回転速度がはやい程液の回転速度がまし、攪拌は顕著になる。図から分るように転位ピットの寸法は回転速度がますますほぼ正三角形の形状を保ったまま著しく増大しており、転位ピットの形成がイオンの拡散と密接に関係していることがわかる。これは攪拌がはげしくなると拡散層の厚さが小さくなって、反応に与かる各化学種の結晶への供給ないし反応後の結晶からの離脱がそれぞれの量に応じてバランスして促進されるためと考えられる。

Fig.5 Effect of stirring rates of etching solution ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 kmol/ m^3 , NH_4OH 6 kmol/ m^3 , NH_4Br 0.3 kmol/ m^3) at 280 K on (a) the size and (b) the shape parameter of dark etch pits on Cu (111) surface. Etch time is 10 s.

3. 温度の効果

標準組成の Young 液中で試料をかくく動かすことによって腐食した転位ピットの寸法および形状パラメータと腐食温度との関係を Fig.6 に示した。ピットの寸法は温度とともに大きくなる傾向があり、これは温度によるキンク密度の増大⁽²⁾によるものと考えることが出来る。一方、ピットの形状は大部分の温度では正三角形に近いが、ただ 300 K では、Photo.5 のように丸味をおびた特ちょう的な転位ピットが現出する傾向がみられた。これはふつうにはほぼ正三角形のピットを現出する標準組成の Young 液の各成分の作用のバランスが 300 K 以上で失われることを示すものであるが、ただ Photo.5 のピットは 280 K において液組成をかえたときに見られたピット (Photos.2~4 参照)

Fig.6 Effect of temperatures of etching solution ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 kmol/ m^3 , NH_4OH 6 kmol/ m^3 , NH_4Br 0.3 kmol/ m^3) on (a) the size and (b) the shape parameter of dark etch pits on Cu (111) surface. Etch time is 10 s.

Photo.5 An optical micrograph of dark etch pits on Cu (111) surface after 10 s etch at 300 K in Young's standard solution ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 kmol/ m^3 , NH_4OH 6 kmol/ m^3 , NH_4Br 0.3 kmol/ m^3).

とはとくに側面ステップが全く異なる形態を示しており、詳細は不明である。

4. 合金元素 Al の効果

Young 液によって腐食した Cu-Al 結晶の転位ピット形成におよぼす Al の効果は grown-in 転位ピットの 3 次元形態を電顕レプリカ法によって観察することにより調べられている⁽¹⁴⁾。それによると Al 濃度とともにピットは円形状になり、かつ 3 次元形状および側面傾斜はともに小さくなることが知られている。Fig.7 に 280 K の標準組成の Young 液中で軽く動かすことによって腐食した Cu ならびに 0.5, 1.0, 2.0 at% Al-Cu 結晶の (111) 面に形成された fresh 転位のピットの寸法および形状パラメータと Al 濃度との関係を示した。これより転位ピットは Al 濃度の増加とともに寸法は小さくなり、また円形化しており、一様に固溶している Al 原子がピットの形成を抑制することがわかる。

つぎに、Cu-2.0 at% Al 結晶の転位ピットの寸法および形状パラメータと Young 液中の $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度との関係を調べた結果を Fig.8 に示した。すなわち、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Fig.7 Effect of Al concentrations in Cu on (a) the size and (b) the shape parameter of dark etch pits on (111) surface. Etching is performed by a solution containing $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 kmol/m³, NH_4OH 6 kmol/m³ and NH_4Br 0.3 kmol/m³ for 10 s.

Fig.8 Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentrations in the etching solutions (NH_4OH 6 kmol/m³, NH_4Br 0.3 kmol/m³) at 280 K on (a) the size and (b) the shape parameter of dark etch pits on Cu-2.0 at% Al (111) surface. Etch time is 10 s.

IV. 結 言

Cu 結晶(111)面に形成される転位ピットの寸法および形状におよぼす Young 液成分 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NH_4OH , NH_4Br の作用ならびにそれにおよぼす攪拌, 温度および合金元素 Al の影響について調べ, 次の結果を得た.

(1) NH_4OH および NH_4Br を標準組成 (6 および 0.3 kmol/m³) に保ち, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度を 0.1 から 1.5 kmol/m³ まで増すとピットの寸法は大きくなり, 形状は丸味をおびた三角形から $\langle 110 \rangle$ 方向の直線的な辺をもつ三角形に変わる.

(2) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ および NH_4OH を標準組成 (1 および 6 kmol/m³) に保ち, NH_4Br 濃度を 0.05 から 2.0 kmol/m³ まで増すとピットの寸法は小さくなり, 形状は円形から三角形に変化し, 高濃度ではいく分丸くなるが, 側面傾斜は大きくなって, ある一定値に近づく.

(3) 標準組成の $\frac{1}{2}$ 希釈液ではピット寸法は標準組成のそれよりも小さくなるが, 形状はそれと同様のほぼ正三角形を示した. また $\frac{1}{2}$ 希釈液の NH_4OH 濃度を増すとピットは円形化した.

(4) これらよりピット寸法は腐食液成分の濃度に依存し, 形状はそれらの濃度比によってきまり, かつ標準組成比に近いと三角形化し, それよりずれると多かれ少なかれ丸味をおびることが知られた.

(5) 腐食液 (標準組成) の攪拌が著しいほどピットの寸法は顕著に大きくなるが, 形状は殆ど変化しない.

(6) 腐食液 (標準組成) の温度を高くするとピットの寸法はやや大きくなり, 形状は 260~290 K では三角形を保つが, 300 K では丸味をおびたピットが形成される傾向がある.

(7) Cu-Al 結晶の標準組成液によるピットは Al 濃度とともに寸法が小さく円形になる. しかし, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度を増大すると三角形ピットになることがわかった.

最後に本研究の実験に協力された秋田大学鉱山学部学生 日下降寿 (現在: 井上工業 K.K.), 笠原義夫 (現在: 白鷺特殊鋼 K.K.), 武田 勇 (現在: 高崎金属工業 K.K.) の諸氏に対して感謝の意を表します.

文 献

- (1) 例えば, J.J.Gilman, W.G.Johnston and G.W.Sears : J.Appl.Phys., **29**(1958), 747.
- (2) M.B.Ives : J.Phys.Chem.Solids, **24**(1963), 275.
- (3) M.B.Ives and M.S.Baskin : J. Appl. Phys., **36**(1965), 2057.
- (4) V.Hari Babu and K.G.Bansigir : J.Crystal Growth, **2**(1968), 9.
- (5) 森戸延行, 末高 治 : 日本金属学会誌, **36**(1972), 577.
- (6) I.V.K.Bhagavan Raju and K.G.Bansigir : J. Crystal Growth, **8**(1971), 288.

濃度が増大するとピットの寸法は極大をとるが, 形状は円形から直線的な三角形ピットへと変化していることがわかる. このことは Cu-Al 合金結晶では三角形のピットを現出するには $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の濃度比を高くする必要のあることを示しており, Al は $\langle 110 \rangle$ ステップにおけるキンの溶解移動を抑制すると考えられる. また, 腐食を施した Cu-Al 結晶の表面にはしばしば微細な反応生成物が付着しており, そのような反応生成物の形成による溶解抑制の寄与も考えられ, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の高濃度側でピット寸法が減少するのはこのためかも知れない.

- (7) K.Kawabuchi and T.Suzuki: J.Crystal Growth, **8**(1971), 288.
 (8) K.Kawabuchi: J.Crystal Growth, **11**(1971), 92.
 (9) T.Suzuki: J.Crystal Growth, **20**(1973), 152.
 (10) F.W.Young, Jr.: J.Appl. Phys., **32**(1961), 192.
 (11) 山本美喜雄, 渡辺慈朗: 金属物理, **5**(1959), 198.
 (12) M.B.Ives and J.P.Hirth: J.Chem. Phys., **33**(1960), 517.
 (13) L.Jasper and W.Schaarwächter: Z.Metallk., **57**(1966), 661.
 (14) 渡辺慈朗, 菅原茂夫: 日本金属学会誌, **41**(1977), 612; Trans.JIM, **19**(1978), 511.

日本金属学会誌 第 46 巻 第 2 号 (1982) 132-140

2 相分離過程における拡散の駆動力と自由エネルギーの推移

辻 本 得 蔵*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 2 (1982), pp. 132-140

The Motive Force of Diffusion and Change in the Free Energy on the Phase Separation

Tokuzou Tsujimoto*

Computer simulation for diffusion behavior of composition variations has been carried out by an iterative technique using a Fourier transformed diffusion equation. The driving force of diffusion, $\partial\chi/\partial c$, and the free energy, Δf_T , have been estimated from composition profiles. Here,

$$\chi = \mu - 2\kappa(\partial^2 c / \partial x^2) \quad (1)$$

$$\text{and } \Delta f_T = (N_0/2M) [D_0 R(0) - D_1 S(0)/3 + D_2 T(0)/6] + 2\kappa\beta^2 \sum_{h=1}^{\infty} h^2 Q^2(h), \quad (2)$$

where μ is the chemical potential, κ the gradient energy coefficient, M the mobility of atoms, N_0 the number of atoms per unit volume, and D_0 , D_1 and D_2 are the diffusion constants. $Q(h)$ is a Fourier spectrum representing a composition variation, and $R(h)$, $S(h)$ and $T(h)$ are functions obtained by convoluting $Q(h)$ once, twice and three times, respectively.

Diffusion always proceeds so that the free energy of the system may decrease. On the spinodal decomposition in high solute alloys the up-hill diffusion occurs even in the outside region of spinodal by the contribution of the second term in eq. (1) as a result of formation of adequate composition profiles, and it continues until χ becomes constant everywhere. In low solute alloys, the up-hill diffusion occurs at the high solute region in the composition profile and the down-hill diffusion occurs at the low solute region, which yields a uniform matrix and a composition peak. The region of the up-hill diffusion can expand up to the base of the composition peak if an adequate composition profile is formed. Then the solute atoms of the matrix are absorbed by the composition peak, and the latter develops into a nucleus. Otherwise, the composition peak decays out. Low solute alloys including composition variations over a wide region are at high levels of the free energy, and whether the phase separation occurs or not is determined at much higher energy levels than those of critical nuclei in the conventional theory.

(Received July 2, 1981)

I. 緒 言

前報では過飽和固溶体は均一でないという立場に立てばスピノダル分解は勿論、核生成・成長に対応する相分離は単に拡散現象の自然の帰結として理解し得ることを示した^{(1)~(3)}。また析出物の凝集過程も拡散方程式の解として記述し得ることを示した⁽⁴⁾。本報告ではこのような組織変化過程における原子の流れとエネルギーの推移を解析し、

相分離に必然的に付随する核形成、平衡、界面などの概念を拡散という観点から説明する。そして従来の核生成理論と相変態拡散理論を比較検討するとともに、Cahn-Hilliardの拡散方程式が組織変化の駆動力と機構を矛盾なく反映する所以を考察する。

本報告に用いられたモデルおよびそれに関連する量記号は前報と同一である。従って記述に際してはこれらを既知のものとして用いる。ただ本論文ではエネルギーの絶対値

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