日本金属学会誌 第 46 卷 第 9 号 (1982) 848-855

In-(12~14at%) Pb 合金の時効過程における相変化

小山泰正* 浮穴俊康** 入戸野 修*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 9 (1982), pp. 848-855

Phase Changes during Aging of In-(12~14 at%) Pb Alloys

Yasumasa Koyama*, Toshiyasu Ukena** and Osamu Nittono*

Phase changes during aging of indium-(12-14 at%) lead alloys have been studied by means of X-ray diffractometry and metallographic techniques. These indium alloys, when cooled from a high-temperature phase and then aged at room temperature, show four kinds of phase change depending on the concentration of lead as follows: (a) $fct(c/a > 1) \rightarrow fct(c/a > 1) + fct(c/a < 1)$, (b) $fco \rightarrow fco + fct(c/a < 1) \rightarrow fct(c/a > 1) + fct(c/a < 1)$, (c) $fct(c/a < 1) \rightarrow fco + fct(c/a < 1) \rightarrow fct(c/a > 1) + fct(c/a < 1)$ and (d) $fct(c/a < 1) \rightarrow fct(c/a > 1) + fct(c/a < 1)$. The fco phase is a metastable one and is not expected from a conventional equilibrium phase diagram of the In-Pb alloy system. In a composition range where the fco phase appears, the coexistence of fco and $fct(c/a < 1)$ phases is always found. These phase changes are well explained in terms of thermodynamics, by assuming a free energy-composition curve for each existing phase. When the fco phase precipitates in the fct phase, i.e. in the case of (c), a banded surface relief structure due to $\{110\}_{fct, c/a < 1}$ twins appears. This precipitation is a kind of the Bainite reaction and takes place by a mechanism involving macroscopic cooperative movements of atoms, being quite similar to a martensitic transformation in indium-rich alloys. The features of structural changes during aging are also discussed on the basis of the Landau theory concerning structural phase transformations.

(Received June 4, 1982)

I. 緒 言

Fig. 1 は Heumann と Predel⁽¹⁾によって報告されている In-Pb 合金系の平衡状態図を示す。この状態図からわかるように、合金は Pb 含有量の増加に伴い In 固溶体の軸比が 1 より大きな面心正方晶系の α_1 相 ($fct, c/a > 1$)、軸比が 1 より小さな面心正方晶系の α_2 相 ($fct, c/a < 1$) さらに面心立方晶系の β 相 (fcc) に相変化し、Pb 含有量が (12~

Fig. 1 Equilibrium phase diagram of the indium-lead alloy system.

** 東京工業大学金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

* 東京工業大学大学院, 現在: 新日本製鉄株式会社 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. Present address: Nippon Steel Corp., Hirohata)

14 at%) および (28~36 at%) の合金は室温において、それぞれ ($\alpha_1 + \alpha_2$) および ($\alpha_2 + \beta$) の 2 相共存状態である。従来、この相変化はバンド電子構造やフェルミ面とブリルアン・ゾーン境界との相互作用といった金属電子論の立場から説明されているが、現在でもその詳細は明らかではない。^{(2)~(4)}

著者ら⁽⁵⁾は隣り合う 2 つの相間の境界が温度軸に対して傾斜していることに注目し、既に In-(12~15 at%) Pb および In-(30~36 at%) Pb 合金について、温度変化による相変態挙動の特徴を金属組織学的および結晶回折学的手法によって調べている。その結果、室温から 420 K の温度域での加熱・冷却過程において、前者の合金は単純な $fct(\alpha_2) \rightleftharpoons fct(\alpha_1)$ 相変態ではなく、平衡状態図からは期待されない準安定な面心斜方晶系の m 相 (fco) を中間経由する $fct(c/a < 1) \rightleftharpoons fco \rightleftharpoons fct(c/a > 1)$ 相変態であること、後者は $fcc \rightleftharpoons fct(c/a < 1)$ 相変態を起すことを見出した。また、これらの合金の低温相は $\{110\}_{fcc}$ 変態双晶によるバンド状の表面起伏を示すこと、これらの相変態が顕著な形状記憶効果を有する熱弾性型マルテンサイト変態であることを明らかにした。さらに最近、著者らは X 線および電子線散乱の観察から、これらの相変態がソフト・フォノン・モードの立場から解釈できること⁽⁶⁾、および 2 次相変態の理論

† 下つきの添字は高温相である結晶学の方で標示したことを意味する。以下、同様な記述法に従う。

であるランダム現象論を用いて群論的に十分に評価され得るものであることを明らかにしている⁽⁷⁾.

ところで、上述したように In-Pb 合金には準安定状態と平衡状態が存在することから、室温での時効過程において相変化が予想される。しかるに、この相変化に関係する構造変化およびその特徴が無拡散的なマルテンサイト変態の特徴とどのような関係になっているかについての研究は現在まで行われていない。

本論文では、In-(12~14 at%) Pb 合金の時効過程における相変化を取扱う。はじめに、平衡相の確認を行ない、ついで室温時効に伴う準安定状態から平衡状態への遷移過程における結晶構造変化、組織変化および表面起伏変化を調べ、それらを熱力学的観点から解釈することを試み、さらに時効による相変化の機構を準安定状態として生ずるマルテンサイト変態の機構と対比させて検討を加えた。

II. 試料調製ならびに実験方法

純度 99.99% の In と Pb を用い、既報⁽⁵⁾ の In 基合金の場合と同様な方法で目的組成の合金多結晶材を調製した。本研究では、準安定相と平衡相の存在組成域を考慮して In-12.5, 12.8, 13.3 および 13.5 at% Pb 合金が調べられた。これらの多結晶材を厚さ約 200 μm に圧延し、その後 410 K で 1×10^5 s 焼鈍したものを室温 (298 $\pm$ 5 K) で時効し、各時効時間後の結晶構造変化を X 線ディフラクトメーター法で観測した。CuK α 線による 111, 200, 220 および 311 反射の回折曲線が θ - 2θ 走査方式で測定され、格子定数は 200 回折曲線のピーク角度位置から決定された。回折曲線の角度位置の精密測定のために実験試料と Al の粉末標準試料との回折曲線を同時に観測する方法が採用された。時効に伴う組織変化および表面変化は、粗大な再結晶粒 (4 mm $\times$ 4 mm 以上) を持つ合金材を用い、金属顕微鏡

および微分干渉顕微鏡で調べられた。また、微視的な組織変化を傾斜装置を備えた加速電圧 200 keV の電子顕微鏡 (JEM-200 CX) を用い、電子線回折像および電子顕微鏡像によって観察した。試料の表面研磨および電顕用薄膜作製には、化学研磨液 (H_2O_2 : 45, CH_3COOH : 50, HCl : 1, H_2O : 4) および電解研磨液 (HClO_4 : 10, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$: 10, CH_3OH : 80) を用いた。

III. 実験結果

1. 時効による結晶構造変化

Fig. 2 は In-13.3 at% Pb 合金の時効に伴う 200 回折曲線の変化を示す。Fig. 2(a) は 410 K で 3×10^5 s 保持した後、室温まで徐冷した直後の回折曲線で、 α_2 相 (fct , $c/a < 1$) による 200_{α_2} と 002_{α_2} の 2 本のピークが観察される。時効時間の経過に伴い 200_{α_2} ピークの強度減少が起り、同時にこのピークの両側および 002_{α_2} ピークの低角側に明確な肩が出現し始めており (Fig. 2(b))、その後の時効によりこの肩の強度が増加しピークとなり、結果として回折曲線上には 5 つのピークが観察される (Fig. 2(c))。同時に測定した 111, 220 および 311 反射の回折曲線の解析から、 α_2 相のピークから分裂して出現した 3 つのピークは準安定状態で存在する m 相 (fco) によるものであることがわかった。したがって、この時効時間においてこの合金は α_2 相と m 相の 2 相共存状態にあることがわかる。時効が進行すると、この m 相による 020_m と 200_m のピークは接近し、一致し、最終的には m 相は α_1 相 (fct , $c/a > 1$) に相変化した。Fig. 3 は、Fig. 2 に示した 200 回折曲線の変化から得られた時効過程における各相の格子定数の変化を示す。図から、この合金の時効の進行に伴う相変化は、格子定数の連続的な変化に対応して、 $\alpha_2 \rightarrow m + \alpha_2 \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ であること、時効の際の α_2 相の格子定数、 a および c は時効

Fig. 2 A series of 200 X-ray reflection profiles from an In-13.3 at% Pb alloy polycrystal which was cooled to room temperature and then aged. The crystal immediately after cooling shows 200 reflection profiles corresponding to the α_2 phase. An intermediate phase (metastable fco phase) is clearly observed when aged for 2.6×10^5 s. After the aging of 5×10^6 s, the crystal shows the coexistence of stable α_1 and α_2 phases. (a) 0 ks, (b) 14 ks, (c) 263 ks, (d) 583 ks and (e) 5040 ks.

の進行にかかわらずほとんど変化せず一定であること、さらに m 相の析出は時効直後から徐々に始まり、最終的には平衡相の α_1 相 (軸比 $c/a=1.080$) になることが明らかである。

徐冷した直後が m 相 (fco) である In-12.8at%Pb 合金の時効に伴う 200 回折曲線の変化を Fig.4 に示す。Fig.4 (a) に示される時効前の回折曲線には m 相からの 200_m , 020_m および 002_m の 3 本のピークが観察される。この合金を時効すると 200_m ピークが 2 つに分裂し (Fig.4 (b)), さらに $2\theta=37$ 度の角度位置に新たなピークが出現する (Fig.4 (c))。他の回折曲線との対応から、このピークは α_2 相 (fct , $c/a<1$) によるものであり、合金は $(m+\alpha_2)$ の 2 相共存状態であることが示された。引続く時効により 020_m と 200_m の回折曲線は合体し、 1×10^6 s 後には合金は平衡相、すなわち α_1 相と α_2 相の 2 相共存状態となった (Fig.4 (d))。これらの回折曲線の変化から求めた In-12.8at%Pb

Fig.3 Variation of the lattice spacings with aging time for the In-13.3at%Pb alloy which was shown in Fig.2. The intermediate fco phase begins to appear after aged for about 7×10^3 s, and finally transforms to the stable α_1 phase.

合金の格子定数の変化を Fig.5 に示す。図から、この合金での相変化が $m\rightarrow(m+\alpha_2)\rightarrow(\alpha_1+\alpha_2)$ であることがわかる。また、相変化の際の α_2 相の析出は 10^4 s 後から始まり、その後の時効でこの α_2 析出相の格子定数はほとんど変化しないこと、一方 m 相の格子定数は時効の経過と共に連続的に変化し、その結果として合金が m 相から α_1 相へ相変化する可以看出。

Fig.6 および Fig.7 は、それぞれ In-12.5at%Pb および In-13.5at%Pb 合金での時効時間と格子定数の関係を示す。徐冷直後の準安定相は前者が α_1 相 (fct , $c/a>1$) で、後者は α_2 相 (fct , $c/a<1$) である。両者で準安定相の軸比は異なるが、時効による相変化の挙動の特徴は類似しており、準安定相は中間相を経由することなく直接に平衡相へ遷移する。図から、両合金での時効に伴う α_1 相および α_2

Fig.5 Variation of the lattice spacings with aging time for the In-12.8at%Pb alloy, obtained from the results shown in Fig.4. The metastable fco (m) phase is transformed to the stable α_1 phase after a long period of aging, and finally the crystal shows the coexistence of the stable α_1 and α_2 phases.

Fig.4 Variation of 200 X-ray reflection profiles with aging time for an In-12.8at% alloy which shows the fco phase just after cooling. (a) 0 ks, (b) 25 ks, (c) 522 ks and (d) 1044 ks.

Fig. 6 Variation of the lattice spacings with aging time for an In-12.5at%Pb alloy which shows the α_1 phase just after cooling. The α_2 phase begins to appear after aging of about 2.6×10^5 s.

Fig. 7 Variation of the lattice spacings with aging time for an In-13.5at%Pb alloy which shows the α_2 phase just after cooling. The α_1 phase begins to appear after aging of 7.2×10^5 s.

相の格子定数の変化はほとんど認められないこと、さらに析出相は 10^5 s 程度の時効時間後に初めて出現することがわかる。これらの合金の平衡相を得るための時効時間は約 3.6×10^6 s であった。

2. 時効による組織変化

Photo. 1 は $\alpha_2 \rightarrow (m + \alpha_2) \rightarrow (\alpha_1 + \alpha_2)$ 相変化を起す In-13.3at%Pb 合金の時効に伴う組織変化を示す光学顕微鏡写真である。写真は各時効時間後、表面研磨し、室温で化学腐食して得た組織を示す。Photo. 1(a) は時効開始時のもので、 α_2 相 ($fct, c/a < 1$) のみによる平滑な表面を示す。時効が進行すると針状の析出相が観察され始め (Photo. 1(b))、時効時間の経過とともにその密度を増し (Photo. 1(c))、結晶粒内の種々の領域に生成・成長し、最終的には Photo. 1(d) に見るような結晶粒全面に広がるバンド状組織を呈する。詳細に観察すると、この針状析出相は照射光の関係で灰色(中間色)に見える地の α_2 相に対して黒と白の一对の明瞭なコントラストからなる像として観察され、 α_2 相(母相)との間に一定の晶癖関係を持っていることがわか

る。X線法により、Photo. 1 に示した組織変化は $fct(\alpha_2 \text{ 相}, c/a < 1) \rightarrow fct(\alpha_2 \text{ 相}) + fco(m \text{ 相})$ 相変化に基づくものであることが確認された。

この析出相(m 相)の形態および析出挙動の特徴が、既報のマルテンサイト変態⁽⁵⁾の場合の特徴と類似していることから、この相変化が表面起伏の変化を伴うことが示唆されたので、この点を調べた。**Photo. 2** は In-13.3at%Pb 合金の時効前の α_2 相の状態です。平滑に研磨した後、2ヶ月間 (5×10^6 s) 時効した際に得られた平衡状態の表面写真である。写真はバンド状の表面起伏構造を示し、時効に伴う $\alpha_2 \rightarrow m$ 相変化がマルテンサイト変態、つまり原子の連携移動に基づく変態の特徴を持っていることがわかる。

Photo. 3 はこの表面起伏を生ずる領域の内部微細組織を示す電子顕微鏡写真で、Photo. 3(a) と 3(b) は、それぞれ2ヶ月間室温時効した合金の明視野像および対応する領域からの回折像を示す。ここで電子線の入射方向は $[010]$ である。Photo. 3(a) の明視野像には直交する2つの方向からなるバンド状組織が観察され、それらの境界は必ずしも結晶学的な方向ではなく不規則的であることがわかる。回折像の解析から、このバンド状組織を与える領域の結晶構造は軸比が1より大きな面心正方晶系で α_1 相に対応すること、また、バンド状の組織は面心正方晶系の $\{101\}_{\alpha_1}$ 双晶構造によるもので、写真の場合には一方の領域が $(101)_{\alpha_1}$ 双晶、他方が $(10\bar{1})_{\alpha_1}$ 双晶によるものであることがわかった。

以上の結果を総括すると、In-13.3at%Pb 合金の時効による α_2 相から m 相の析出挙動は既報の $fct(c/a < 1) \rightleftharpoons fco$ マルテンサイト変態⁽⁵⁾の場合と全く同様なものであり、原子の連携運動によって生ずる変態、いわゆるペーナイト変態によるものであると結論できる。

Photo. 4 は In-13.5at%Pb 合金の時効に伴う組織変化を示す。この場合の相変化は $\alpha_2 \rightarrow (\alpha_1 + \alpha_2)$ であり、時効により α_2 相から α_1 相の析出が起る。Photo. 4(a) は時効前の α_2 相のみの平滑な表面を示す。 3.6×10^6 s 間時効した合金は結晶粒界に沿った α_1 相の析出を示すが、In-13.3at%Pb 合金に見られたようなバンド状組織を示さない (Photo. 4(b))。また、この合金の相変化に伴う表面起伏の変化は認められなかった。このことは、 α_2 相からの α_1 相の析出は熱活性化過程によって生ずる通常の拡散変態であることを示唆する。

徐冷した直後が fco マルテンサイト相である In-12.8at%Pb 合金の時効に伴う組織変化を **Photo. 5** に示す。この合金の時効に伴う相変化は $m \rightarrow (m + \alpha_2) \rightarrow (\alpha_1 + \alpha_2)$ であり、 α_2 相が m 相から析出する。Photo. 5(a) は準安定相 fco マルテンサイト相の $\{110\}_{\alpha_2}$ 変態双晶によるバンド状の組織を示す。時効が進行するとバンド状双晶構造の交叉する境界に沿って m 相から α_2 相の析出が起っていることがわかる (Photo. 5(b), 5(c))。また、ここでは例を示さな

Photo.1 Optical micrographs showing an internal structure of an In-13.3at%Pb alloy which was aged for the following periods. (a) start : 0 ks, (b) 3 days : 259 ks, (c) 7 days : 605 ks and (d) 17 days : 1469 ks.

Photo.2 An optical micrograph showing a surface relief structure associated with the precipitation of the fcc (*m*) phase in an In-13.3at%Pb alloy.

いが、 α_2 相の析出が結晶粒界上に起ることもあることがわかった。

最後に In-12.5at%Pb 合金における $\alpha_1 \rightarrow (\alpha_1 + \alpha_2)$ 相変化の際の組織変化が調べられた。その結果、時効前の α_1 相もバンド状組織を示し、その組織変化の特徴は既述した In-12.8at%Pb 合金の場合とほとんど同様であった。

Photo.3 An electron micrograph (a) and corresponding diffraction pattern (b) showing a banded microstructure due to twins parallel to {110} planes. Incident beam direction : [010].

IV. 考 察

1. 相変化の熱力学的考察

格子定数の時効時間による変化の観察から、In-(12~14 at%)Pb 合金では準安定相から平衡相への相変化として

Photo.4 Optical micrographs showing a change in internal structure with aging time for an In-13.5 at%Pb alloy. After a long period of aging, the stable α_1 phase is observed to precipitate preferentially along the grain boundaries. (a) Before aging and (b) after aging.

Photo.5 Optical micrographs showing a change in internal structure with aging time for an In-12.8 at%Pb alloy. The stable α_2 phase is observed to precipitate preferentially along the boundaries between adjacent regions showing a banded structure parallel to a different direction. (a) Start, (b) 3 days : 259 ks and (c) 17 days : 1469 ks.

Table 1 に示す 4 つのタイプの構造変化が見出された。この表で注目すべきことは (b) と (c) のタイプの場合に中間状態として $fco + fct (c/a < 1)$ の準安定な 2 相共存状態が存在することである。ここでは、このような相変化の特徴が熱力学的に説明できることを示す。

Fig. 8 は本研究で得られた結果および準安定状態でのマルテンサイト変態における構造変化、特に準安定相 m 相 (fco) の存在を考慮して作製した室温での組成 - 自由エネルギー曲線のモデルを示す。結晶構造に依存する过剩エンタルピーが原子間ポテンシャルのみによると仮定すると、 α_1 相、 α_2 相および m 相の各結晶格子は軸長が互に僅かに異なっているだけなので、自由エネルギー曲線は類似の形をとることが予想される。したがって Fig. 8 の表示は妥当

であろう。ここで、 α_1 , m および α_2 はそれぞれ $fct (c/a > 1)$, fco および $fct (c/a < 1)$ に対応するエネルギー曲線であり、 $\bar{A}$, $\bar{B}$, $\bar{C}$ および $\bar{D}$ はそれぞれ組成 A, B, C および D での準安定相の状態を示す。E と F, G と H および I と J はそれぞれ α_1 相と α_2 相、 m 相と α_2 相および α_1 相と m 相の 2 相に対するエネルギー曲線の共通接線から求める接点で、同時に対応する状態を示す。したがって、合金がこれら 2 つの接点に対応する組成の間にある合金組成を持つ場合には、合金は接点に対応する合金組成の 2 つの相に分離した方がエネルギー的に安定である。これらの曲線をもとに時効に伴う各相変化は次のように説明される。

はじめに、(a) のタイプの相変化について説明する。組成 A の合金の準安定状態、すなわち高温相から空冷して得

Table 1 Phase changes during aging in In-(12-14 at%) Pb alloys. Phase changes are classified into four types.

Type	Phase Change	Alloy
(a)	$fct(c/a > 1) \rightarrow fct(c/a > 1) + fct(c/a < 1)$	In-12.5 at% Pb
(b)	$fco \rightarrow fco + fct(c/a < 1) \rightarrow fct(c/a > 1) + fct(c/a < 1)$	In-12.8 at% Pb
(c)	$fct(c/a < 1) \rightarrow fco + fct(c/a < 1) \rightarrow fct(c/a > 1) + fct(c/a < 1)$	In-13.3 at% Pb
(d)	$fct(c/a < 1) \rightarrow fct(c/a > 1) + fct(c/a < 1)$	In-13.5 at% Pb

Fig. 8 Free energy-lead concentration curves for the explanation of phase changes during aging. A, B, C and D on the abscissa denote concentrations of lead, (A) 12.5 at%, (B) 12.5 at%, (C) 13.3 at% and (D) 13.5 at%, respectively.

られる状態は、この合金においては拡散が比較的遅いことから、図中の $\bar{A}$ (α_1 相) で与えられる。この合金を室温で時効すると、原子の拡散が進行し徐々に組成変化が起り、合金は平均の自由エネルギーを減少させる。その結果、 $\bar{A} \rightarrow \bar{E}\bar{F}$ の状態遷移が起り、 α_1 相は平衡相である α_1 相と α_2 相の 2 相共存状態へと変化する。

(b) および (c) の相変化も、時効により合金の平均自由エネルギーが減少する方向に相分離すると考えることにより容易に理解できる。この場合、準安定状態は組成 B および C に対応して $\bar{B}$ (m 相) および $\bar{C}$ (α_2 相) となる。時効による状態遷移は、図から $\bar{B}$ (あるいは $\bar{C}$) $\rightarrow \bar{E}\bar{F}$ への直接的な変化でなく、 m 相の存在により中間状態 $\bar{G}\bar{H}$ を経由する $\bar{B}(\bar{C}) \rightarrow \bar{G}\bar{H} \rightarrow \bar{E}\bar{F}$ と表わされる。実際に中間状態 $\bar{G}\bar{H}$ に対応して 2 相 ($m + \alpha_2$) 共存状態が観察されている。

(d) の相変化は、以上と同様な取扱いかから、 $\bar{D} \rightarrow \bar{E}\bar{F}$ の状態遷移に対応していると結論される。また、グラフから I と J の間の組成をもつ合金 (これを $\bar{K}$ 状態で表示するものとする) において、 $\bar{K}$ (α_1 あるいは m) $\rightarrow \bar{I}\bar{J}$ ($\alpha_1 + m$) $\rightarrow \bar{G}\bar{H}$ ($m + \alpha_2$) $\rightarrow \bar{E}\bar{F}$ ($\alpha_1 + \alpha_2$) の状態遷移が予想されるが、本研究では $\bar{I}\bar{J}$ 状態は観察されなかった。これは m 相から α_1 相への結晶構造変化 ($fco \rightarrow fct$) が格子定数の変化という点から連続的であるため⁽⁵⁾、 α_1 相が m 相の特殊な場合に

対応し、両相 (α_1 相と m 相) は実際上同じものになるためと考えられる。

以上の結果をまとめると、In-(12~14 at%) Pb 合金における相変化は準安定な m 相 (fco) の存在を考慮した各相の自由エネルギー曲線を描くことにより矛盾なく説明されることがわかった。

2. 時効過程における析出相の析出機構

In-(12~14 at%) Pb 合金のうち準安定状態が $fct(c/a < 1)$ 構造をもつ合金では、合金組成によって (c) と (d) の 2 つのタイプの相変化を起し、析出相の結晶構造は前者の場合 fco 構造で、後者の場合 $fct(c/a > 1)$ であること、また、後者の場合、析出相は結晶粒界上に現われるが、前者では析出相が表面起伏を伴い、 $\{110\}$ 面を双晶面とする双晶構造からなるバンド状組織を示すことを明らかにした。これらの結果から、時効による $fct(c/a < 1)$ 相からの fco 相の析出は拡散変態であるにもかかわらず、マルテンサイト変態の場合と同様な原子の連携運動によって生ずるので、一種のペイナイト変態であると結論された。ここでは、この析出機構が析出相の構造さらに析出時の構造変化に必要な活性化エネルギーの大きさに依存すると考えられるので、無拡散的なマルテンサイト変態機構と比較・検討しながら熱力学的観点から析出機構を考察した。

$fct(c/a < 1) \rightarrow fco$ 変態および $fct(c/a < 1) \rightarrow fct(c/a > 1)$ 変態における活性化エネルギー⁽⁸⁾を次のようにして評価した。相転移に関するランダウ現象論によると、In 基合金の相変態は点群 $m\bar{3}m$ である立方晶系の点群 O_h の 2 次元既約表現 E_g によって起こる⁽⁷⁾。秩序度は、この表現の基底に対応する自発歪 $\eta_1 = (\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})/\sqrt{3}$ と $\eta_2 = \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$ (ここで ϵ_{xx} , ϵ_{yy} および ϵ_{zz} はそれぞれ x , y および z 軸に沿った歪を表わす) であり、これらのパラメーターを用いると $fct(c/a < 1) \rightleftharpoons fco$ 相変態でのギブス自由エネルギー ($\bar{F}$) は次式のように表わせる⁽⁹⁾。

$$\bar{F} = F_0 + F'(\eta_1) + \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)\eta_1^2 + \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)\eta_2^2 + \frac{1}{4}D(\eta_1)\eta_2^4 + \frac{1}{6}E\eta_2^6.$$

この式では、 η_1 は一定値 (η_1) として取扱われ、 η_2 だけが変数となっている。このことは、 $fct \rightleftharpoons fco$ 相変態を記述する秩序度としては主として η_2 だけであることを意味する。ここで、 F_0 は立方晶系 ($\eta_1 = \eta_2 = 0$) の自由エネルギー、 $F'(\eta_1)$ は正方晶系に対応する η_1 の出現によって生じる自由エネルギーの 3 次以上に対する項、さらに第 3 項の $1/2 \alpha_0(T - T_0)\eta_1^2$ は η_1 の出現による 2 次の項である。 α_0 および T_0 はそれぞれ弾性定数 $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$ の温度係数および $fcc \rightleftharpoons fct$ 相変態で $C' = 0$ となる外挿温度である。 $fct \rightleftharpoons fco$ 相変態に関係した項は、第 4 ~ 第 6 項目までの η_2 で

† ギブスの自由エネルギー曲線 $\bar{F}(\eta_1, \eta_2)$ において 2 つの状態 (fct と fco および fct と fct) の間に存在する極大値に対応する。

展開された3項である。 T_0' は $fct \rightleftharpoons fco$ 相変態で弾性定数 C' が0になる外挿温度, D および E は4次および6次の弾性定数に対応する量である。この取扱いは $\partial F/\partial \eta_2=0$ から求められる自発歪が実測の格子定数から評価され、また、相変態の特徴は T_0' , D および E を用いて評価される。In-13 at%Pb合金の $fct(c/a < 1) \rightleftharpoons fco$ 相変態の場合⁽⁹⁾, 変態温度 T_m は315 K, 変態点での自発歪の大きさは0.033であり、さらに各温度での自発歪の測定値から $T_0'=314$ K, $D=-1.01 \times 10^{10}$ N/m² および $E=6.97 \times 10^{12}$ N/m² が決定された。ここでの取扱いは $\alpha_0=2.50 \times 10^6$ N/m²·degとして行われた⁽⁷⁾。これらの値を用いて計算された $fct(c/a < 1) \rightarrow fco$ 相変態での活性化エネルギーは 10^2 J/m³ $\rightleftharpoons 10^{-8}$ eV/atom程度である。この大きさから見て、この相変態は熱活性化過程ではなく、ほとんど2次変態と看做せるものであることがわかる。

一方、 $fct(c/a < 1) \rightleftharpoons fct(c/a > 1)$ 相変態の場合、ランダウ現象論による取扱いは $T_0'=-\infty$ に対応し、変態の活性化エネルギーを評価することはできない。そこで、ここでは $T_0'=-10^5$ Kの値を仮定することにより活性化エネルギーの大きさの見積りを行った。また、変態点での自発歪 η_2 の値としてはIn-Pb合金の相変態の場合よりも3倍程度大きいIn-13 at%Sn合金の相変態⁽¹⁰⁾の自発歪0.102を用いた。 $D=-9.57 \times 10^{13}$ N/m² および $E=6.88 \times 10^{15}$ N/m² から、活性化エネルギーとして 10^8 J/m³ $\rightleftharpoons 10^{-2}$ eV/atomと見積られ、この値は室温での熱エネルギー(kT)と同程度であることが示された。

このように時効による相変化の際の構造変化に応じてその活性化エネルギーは異なり、したがって析出機構も異なることがわかる。 $fct(c/a < 1) \rightarrow fct(c/a > 1) + fct(c/a < 1)$ 相変化の場合の $fct(c/a < 1) \rightarrow fct(c/a > 1)$ 構造変化に必要な活性化エネルギーは室温での熱エネルギーかあるいはそれ以上となり、その結果 $fct(c/a > 1)$ 相の析出は熱活性化過程で通常の粒界析出の型で起る。一方、 $fct(c/a < 1) \rightarrow fco + fct(c/a > 1)$ 相変化の $fct(c/a < 1) \rightarrow fco$ 構造変化は熱的に活性化される必要はなく、そのため析出は拡散変態であるにもかかわらずマルテンサイト変態のように原子の連携運動によって起るベイナイト変態となることが結論される。言い換えると、 $fct(c/a < 1) \rightarrow fco$ ベイナイト変態は合金中の化学ポテンシャルの差によって駆動される非熱活性化過程の変態であると結論できる。

V. 総 括

In-(12~14 at%)Pb合金の時効過程における結晶構造変化および組織変化をX線ディフラクトメーター法および光学顕微鏡で調べ、得られた結果を基に時効に伴う相変化の挙動を熱力学的に解釈するとともに、時効による析出機構についても考察した。得られた結果を以下に示す。

(1) In-(12~14 at%)Pb合金において、準安定相から平衡相への時効に伴い次の4つの型の相変化が観察される。

(a) $\alpha_1 \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$: In-12.5 at%Pb

(b) $m \rightarrow m + \alpha_2 \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$: In-12.8 at%Pb

(c) $\alpha_2 \rightarrow m + \alpha_2 \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$: In-13.3 at%Pb

(d) $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$: In-13.5 at%Pb

ここで(b)と(c)で示さる中間状態、すなわち $(m + \alpha_2)$ の2相共存は平衡状態図からは予想されないものである。これらの相変化は、準安定相として m 相を考慮して各相についての自由エネルギー・組成曲線を描くことにより説明された。

(2) $\alpha_2 \rightarrow m + \alpha_2$ 相変化における m 相の析出は表面起伏を伴った。これは $\{110\}_{fct}$ 双晶構造によるもので、 m 相の析出がマルテンサイト変態と同様な原子の連携運動を伴うベイナイト変態であることと関連して説明された。

(3) α_2 相からの m 相の析出挙動の特徴を評価するため、ランダウ現象論の立場から $fct(c/a < 1) \rightarrow fco$ 構造変化における活性化エネルギーが見積られた。その結果、このベイナイト変態は結晶内の化学ポテンシャルの差を駆動力とする非熱活性化過程の変態であると結論された。

文 献

- (1) T. Heumann and B. Predel : Z. Metallk., **57** (1966), 50.
- (2) K. Yonemitsu : J. Phys. Soc. Jpn., **21** (1966), 1231.
- (3) V. Heine and D. Weaire : Phys. Rev., **152** (1966), 603.
- (4) G. M. Preece and H. W. King : Acta Met., **17** (1969), 21.
- (5) 小山泰正, 浮穴俊康, 入戸野 修 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 1431.
- (6) 小山泰正, 入戸野 修 : 日本金属学会誌, **45** (1981), 869.
- (7) O. Nittono and Y. Koyama : Jpn. J. Appl. Phys., **21** (1982), 680.
- (8) 小山泰正, 入戸野 修 : 日本金属学会誌, **43** (1979), 696.
- (9) 小山泰正, 入戸野 修, 浮穴俊康 : 日本金属学会講演概要, (1982-4月), 110.
- (10) 入戸野 修, 岩崎仁志, 小山泰正 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 899.