合金の時効組織に対する自由エネルギー評価*

小山 敏 幸** 宮 崎 亨***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 7 (1989), pp. 643-650

An Estimation of the Free Energy of the Microstructures in Aged Alloys*

Toshiyuki Koyama** and Toru Miyazaki***

It is considered that the free energy of the microstructure ought to be evaluated as the set of many precipitate particles. In the present work, a new method to estimate the total free energy of the microstructure containing a chemical free energy, an elastic strain energy, an interfacial energy and so on was proposed, and then a possibility of prediction to the microstructure development was discussed on the basis of the free energy evaluated. The results obtained are as follows: (1) The interfacial energy of the microstructure varies in parabola with the volume fraction of precipitates f . (2) The sequence of microstructure development during ageing can be predicted by comprehensive evaluations on the free energies of the various modes of microstructure.

(Received January 23, 1989)

Keywords: free energy of microstructure, elastic strain energy, interfacial energy, interparticle distance, microstructure change during ageing, theoretical prediction

I. 緒 言

材料の諸性質は一般にその内部組織に大きく左右されるので、組織制御は材料学における極めて重要な研究課題の一つである。組織制御の手段の一つとして時効析出現象が利用されるが、時効析出過程においてどのような組織が形成されるかは従来、相分解に伴う化学的自由エネルギーの変化を評価することによって推定されてきた。しかし、より詳細に組織変化を記述するためには化学的自由エネルギーのみならず弾性歪エネルギーや界面エネルギーなどの組織形成に伴う付加的なエネルギーをも考慮する必要がある。例えば、相分離組織がスピノーダル分解によって変調構造となるかまだら構造となるかは弾性歪エネルギーの大小や弾性率の結晶学的異方性に依存する⁽¹⁾。また析出物の凝集粗大化現象は界面エネルギーの減少がその駆動力であることは周知のことである。さらに最近の研究では、弾性的に強く拘束された合金系においては、本来なら凝集粗大化すべき析出物が複数個の小さな析出物に徐々に分裂したり⁽²⁾⁻⁽⁴⁾、析出物サイズの均一化が生じて粒子粗大化が遅滞する⁽⁵⁾などの興味ある現象が実験的、理論的に明らかにされつつある。また Johnson らは、この様な弾性拘束系

においては Gibbs の相律さえも成立しないことを簡単な組織モデルを想定し理論的に証明している⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これは弾性歪エネルギーが組織の相平衡にまで影響を及ぼすことを意味している。同様に、Williams⁽⁸⁾や Cahn と Larché⁽⁹⁾によっても最近このことが議論されている。

以上のように、組織の有するエネルギーを評価しその安定性を論じるためには弾性歪エネルギーや界面エネルギーは欠くことが出来ない。しかし、これらのエネルギーに関する従来の議論は主として1個の析出粒子を対象に論じられており、多数の析出物より構成されている実際の合金の組織を表現しているとはいえない。組織の有するエネルギーをより正確に記述するためには、化学的自由エネルギー、弾性歪エネルギー、界面エネルギーなどを析出粒子1個に対してではなく、多くの析出粒子を含む組織全体として評価する必要がある(以下これを組織自由エネルギーと記すことにする)。この組織自由エネルギーを種々の組織形態に対して算出することによって組織の変化過程を予測することも可能となるであろう。

本論文ではまず2元系合金の組織に対する自由エネルギー評価法を示し、ついでその組織自由エネルギーに基づく組織変化の予測を析出相の粗大化過程における非整合化を例に説明する。

* 1986年10月日本金属学会名古屋大会および1987年4月日本金属学会東京大会に発表

** 名古屋工業大学大学院生(Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

*** 名古屋工業大学材料工学科(Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

II. 理論的背景

1. 組織自由エネルギーの概要

Fig. 1 の自由エネルギー図は相分解に伴うエネルギー変化を模式的に示したものである。平均組成 X_0 の過飽和固溶体が組成 X_1 と X_2 の 2 相に相分離した場合自由エネルギーは通常 G_s から G_0 まで減少すると考えられている。しかし実際には 2 相分離したことにより、弾性歪エネルギー (ΔE_{str}) や界面エネルギー (ΔE_{surf}) などの付加的なエネルギーが発生し、組織全体としてはエネルギーは G_0 ではなく G_{system} までしか減少しない。つまり相分離過程で減少するエネルギーは、 $G_s - G_{system}$ のみであり、残りの $G_{system} - G_0$ は相分離以後の析出物の凝集粗大化や非整合化などの組織変化の過程で減少することになる。したがって、組織の持つ全エネルギーすなわち組織自由エネルギー (G_{system}) の減少過程を評価すれば、相分離過程のみならずその後の組織変化の経過に至るまで統一的に説明することが出来ると考えられる。

組織自由エネルギー (G_{system}) は次式のように与えられるであろう。

$$G_{system} = G_0 + \Delta E_{str} + \Delta E_{surf} + \Delta G_{chem} + \Delta E_{int} \quad (1)$$

G_0 は 2 相分離した組織の化学的自由エネルギー、 ΔE_{str} は弾性歪エネルギー、 ΔE_{surf} は界面エネルギー、 ΔG_{chem} は濃度変動に伴う化学的な過剰エネルギーおよび ΔE_{int} は析出粒子間の弾性相互作用エネルギーである。エントロピーが関与しているエネルギーについては記号 G を、エンタルピーのみの場合は記号 E を用いた。本論文では計算の簡単化のため近似的に (1) 式の右边第 4, 5 項 (ΔE_{chem} , ΔE_{int}) を省略し、 G_{system} を G_0 , ΔE_{str} , ΔE_{surf} 3 項のみの和として評価する。

Fig. 1 A schematic drawing of the free energy changes with phase decomposition and microstructure development. The dotted curve is the chemical free energy of the solid solution, ΔE_{surf} is the interfacial energy and ΔE_{str} is the elastic strain energy.

2. 相分離した組織の化学的自由エネルギー (G_0) の評価

2 元系固溶体の 1 mol 当たりの化学的自由エネルギー G はよく知られているように正則溶体近似を用いて次式で表される。

$$G(X_B, T) = G_A(1 - X_B) + G_B X_B + \Omega_{AB} X_B(1 - X_B) + RT[X_B \ln X_B + (1 - X_B) \ln (1 - X_B)] \quad (2)$$

T は絶対温度、 X_B は成分 B の濃度、 G_i は純粋 i 成分 1 mol 当りの化学的自由エネルギー、 Ω_{AB} は AB 最近接原子間の相互作用パラメータ、 R は気体定数である。これより、組成 X_0 の合金が X_1 , X_2 の 2 相に相分離した時の組織 1 mol 当りの化学的自由エネルギー G_0 は次式で与えられる。

$$G_0 = [G(X_1, T)(X_2 - X_0) + G(X_2, T)(X_0 - X_1)] / (X_2 - X_1) \quad (3)$$

3. 弾性歪エネルギー (ΔE_{str}) の評価

多数の回転楕円体析出物を含む組織 1 mol 当りの弾性歪エネルギーは森と村⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾によって式 (4) のように与えられている。

$$\Delta E_{str} = -1/2f(1-f)\sigma_{ij}^I e_{ij}^{T*} V_m \quad (4)$$

f は析出物の体積分率、 e_{ij}^{T*} は eigen 歪で析出物と母相間の格子ミスフィットに相当する。AB 2 元合金に対し A 金属の格子定数を a_A , B 金属の格子定数を a_B とすれば格子ミスフィットは $e^{T*} = \epsilon(X_2 - X_1)\delta_{ij}$, ($\epsilon = (a_B - a_A)/a_A$) で表される⁽¹²⁾。ただし固溶体の格子定数は組成に比例し、歪場は pure dilatation を仮定する。また δ_{ij} はクロネッカーの δ で $i=j$ の時 1, $i \neq j$ の時 0 の値を取る。 V_m は組織 1 mol 当りの体積で、合金組成 X_0 に比例すると仮定することにより次式で与えられる。

$$V_m = M_A/\rho_A(1 - X_0) + M_B/\rho_B X_0 \quad (5)$$

M_i と ρ_i はそれぞれ i 金属の原子量および密度である。 σ_{ij}^I は無限の母相中に存在する 1 個の析出物の内部応力で Eshelby の等価介在物の概念を用いて式 (6) で表される⁽¹³⁾。

$$\sigma_{ij}^I = C_{ijkl}(e_{kl}^e - e_{kl}^T) = C_{ijkl}^*(e_{kl}^e - e_{kl}^{T*}) \quad (6)$$

$$e_{ij}^e = S_{ijkl} e_{kl}^T \quad (7)$$

$$S_{ijkl} = 1/4\pi C_{ijklm} \bar{G}_{ijkl} \quad (8)$$

C_{ijkl} は母相の弾性定数、 C_{ijkl}^* は析出相の弾性定数、そして e_{kl}^e は拘束歪すなわち全歪である。 e_{kl}^T は等価変態歪で式 (6) で定義される。 e_{kl}^e と e_{kl}^T の間には、Eshelby テンソル S_{ijkl} ⁽¹³⁾ を通じて式 (7) の関係がある。ここで $\bar{G}_{ijkl}$ は析出物が回転楕円体の場合その軸比の関数として、Lin と村⁽¹⁴⁾によって既に求められている。したがって C_{ijkl} , C_{ijkl}^* および e_{ij}^{T*} が実験的に与えられれば式 (6) および (7) を連立方程式として解くことにより、 e_{kl}^e と e_{kl}^T を算出することができ、式 (6) を用いて σ_{ij}^I が求まる。これを式 (4) へ代入することによって ΔE_{str} が得られる。

Table 1 The numerical values used for the calculation of the elastic strain energy.

Elastic constants of the matrix	
$C_{11}(\text{MN} \cdot \text{m}^{-2})$	18.0×10^4
$C_{12}(\text{MN} \cdot \text{m}^{-2})$	12.0×10^4
$C_{44}(\text{MN} \cdot \text{m}^{-2})$	9.0×10^4
Elastic constants of the precipitate	
$C_{11}^*(\text{MN} \cdot \text{m}^{-2})$	22.0×10^4
$C_{12}^*(\text{MN} \cdot \text{m}^{-2})$	14.0×10^4
$C_{44}^*(\text{MN} \cdot \text{m}^{-2})$	12.0×10^4
Atomic weight of A metal	
$M_A(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	63.546×10^{-3}
Density of A metal	
$\rho_A(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	8.93×10^3
Atomic weight of B metal	
$M_B(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	58.9332×10^{-3}
Density of B metal	
$\rho_B(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	8.9×10^3

Fig. 2 The change of the elastic strain energy with volume fraction of precipitates for various lattice mismatch ε .

Table 1 に示した弾性定数, A 金属と B 金属の原子量および密度の値を用い, 析出物の形状は球と仮定して析出物の体積分率 f および格子ミスフィット ε による弾性歪エネルギーの変化を求めると Fig. 2 のようになる. 弾性歪エネルギーは式 (4) の $f(1-f)$ の項により f に対して上に凸の 2 次の曲線となる. また σ_{ij}^I が e^{T*} に比例するため弾性歪エネルギーは e^{T*} の 2 乗に比例して増加する. 弾性歪エネルギーは式 (4) より明らかなように析出物のサイズには依存せず, 析出物の体積分率と形状が一定ならば析出物が粗大化しても変化しない. したがって, 時効にともない析出物が凝集粗大化する過程において弾性歪エネルギーは合金によって定まるある一定値を取る.

4. 界面エネルギー (ΔE_{surf}) の評価

析出物を含む組織 1 mol 当りの界面エネルギーは, 析出物の体積分率が低い場合には析出物は互いに離れて存在しているため, それぞれの析出粒子の持つ界面エネルギーの

総和として評価出来る. しかし, 析出物の体積分率の増加にともない析出粒子は互いに接触し界面積は減少して界面エネルギーの低下が生じる. 著者の知る限りこの点を考慮して組織の有する総界面積と析出物の体積分率との関係を定量的に求めた報告は未だ見当たらない. 本研究ではこの析出物間の衝突をも考慮し組織の持つ界面エネルギー (ΔE_{surf}) を以下のように導出した.

界面エネルギーが結晶方位に対して等方的である場合, 組織単位体積中に存在する析出物と母相間の全界面積を A とすれば組織 1 mol 当たりの界面エネルギーは式 (9) で表されるであろう.

$$\Delta E_{\text{surf}} = A(f, L) \gamma_s V_m \quad (9)$$

γ_s は界面エネルギー密度で, 界面が整合である場合は界面を構成している 2 相の濃度差の自乗 $(X_1 - X_2)^2$ に比例し $\gamma_s = \gamma_s^0 (X_1 - X_2)^2$ で与えられる⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾. ここで γ_s^0 は 2 相の濃度差が 1 の時の界面エネルギー密度で定数である. また界面が非整合である場合は γ_s は組成にほとんど依存せず定数 $\gamma_s = \gamma_s^0$ とおかれる⁽¹⁷⁾.

いま, Fig. 3 のような球状析出粒子を析出粒子間距離 L で空間に周期的に分布させた組織を考える. 以下この組織を球状析出物組織と呼ぶことにする. この場合種々の直径を持った球状粒子が母相中に均一かつ周期的に分布しているため, 粒子の体積分率が増加するにつれて, あちこちで粒子は互いに接触し始める. この粒子間の接触に伴う界面積の減少は以下のように評価される. まず, Fig. 4 に示すように半径 r_i の i 粒子と半径 r_j の j 粒子が中心間距離 L で接触している場合を考えると, i 粒子の正味の体積 V_i は半径 r_i の球の体積から図の斜線部の体積 ΔV_{ij} を引いて与えられ, また i 粒子の正味の表面積 S_i は同様に半径 r_i の球の表面積から図の太線部分の表面積 ΔS_{ij} を差引いて得られる. よって, V_i, S_i は次式で与えられる.

$$\begin{aligned} V_i &= 4/3\pi r_i^3 - \Delta V_{ij} \\ &= 4/3\pi r_i^3 - \pi(2/3r_i^3 - r_i^2 x_{ij} + 1/3x_{ij}^3) \end{aligned} \quad (10)$$

Fig. 3 A microstructure model for the estimation of interfacial energy, where spherical precipitates with various particle sizes distribute periodically. L is the distance of the periodicity.

Fig. 4 A schematic illustration of the encountered two particles.

$$S_i = 4\pi r_i^2 - \Delta S_{ij} = 4\pi r_i^2 - 2\pi r_i(r_i - x_{ij}) \quad (11)$$

$$x_{ij} = (r_i^2 - r_j^2 + L^2) / 2L \quad (12)$$

Fig. 3 の球状析出物組織の各粒子において、個々の析出粒子と最近接位置にある前後、左右、上下の6個の粒子との接触を考慮して Fig. 4 と同様な計算を行えば球状析出物組織単位体積当りの界面積 A と析出物の体積分率 f は式(13), (14)でそれぞれ表される. なお, 第2近接以上の粒子間の接触を考慮しなかったのは, 第2近接粒子間で接触が起こり始めるのは大体 $f > 0.75$ であり, $f = 0.5$ 付近から析出相と母相が入れ替わり $A(f) = A(1-f)$ が成立すると仮定したためである.

$$f = 1/V_0 \sum_{i=1}^n \left[4/3\pi r_i^3 - \sum_{j=1}^6 \pi (2/3r_i^3 - r_i^2 x_{ij} + 1/3x_{ij}^3) \psi_{ij}(r_i, r_j) \right] \quad (13)$$

$$A = 1/V_0 \sum_{i=1}^n \left[4\pi r_i^2 - \sum_{j=1}^6 2\pi r_i(r_i - x_{ij}) \psi_{ij}(r_i, r_j) \right] \quad (14)$$

$$\psi_{ij}(r_i, r_j) = 1 \quad (r_i + r_j > L)$$

$$\psi_{ij}(r_i, r_j) = 0 \quad (r_i + r_j < L)$$

ここで V_0 は組織の全体積, n は粒子数, $J=1 \sim 6$ はそれぞれ i 粒子に対する最近接の6個の粒子を表している. 各粒子の半径分布は式(15.1), (15.2)のLSW理論における粒子サイズ分布 $F(\rho)$ (ρ : 析出粒子の平均半径で規格化した各粒子の半径)⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾で与えられ, また析出相と母相は $f=0.5$ を境に入れ替わると仮定して式(13), (14)を数値計算すれば, A は析出物の体積分率 f と最近接析出粒子間距離 L の関数として式(16)で近似的に与えられる.

$$F(\rho) = \frac{4}{9} \left(\frac{3}{3+\rho} \right)^{7/3} \left(\frac{3/2}{3/2-\rho} \right)^{11/3} \exp \left(\frac{-\rho}{3/2-\rho} \right) \quad (\rho < 3/2) \quad (15.1)$$

$$F(\rho) = 0 \quad (\rho > 3/2) \quad (15.2)$$

$$A(f, L) = 10.4 \times 10^9 f(1-f)/L \quad (16)$$

式(16)の妥当性を調べるため, Fe-22~24(at%)Al合金を860(K)付近で時効して得られるA2(α -Fe)相とB2(FeAl)相の2相共存組織を用いてB2相の体積分率に対する界面積の変化を実験的に求めた. この組成付近のFe-Al合金の状態図および組織についての詳しい研究は, すでに江口ら⁽²⁰⁾によって報告されているが, この合金系においてはAl含有量や時効温度のわずかな変化によってA2相とB2相の量比を大きく変化させることが出来る.

Fig. 5はその組織の透過電子顕微鏡200暗視野像で, 明る

Fig. 5 The dark-field electron micrographs taken from the (200) superlattice spot.

- (a) Fe-22.6 at% Al alloy aged at 851 K for 6.0×10^4 s.
- (b) Fe-22.6 at% Al alloy aged at 877 K for 6.0×10^4 s.
- (c) Fe-23.8 at% Al alloy aged at 860 K for 6.0×10^4 s.
- (d) Fe-23.3 at% Al alloy aged at 877 K for 6.0×10^4 s.
- (e) Fe-23.3 at% Al alloy aged at 851 K for 6.0×10^4 s.
- (f) Fe-24.4 at% Al alloy aged at 860 K for 6.0×10^4 s.

Fig. 6 The change of the interfacial area between A2 and B2 phases with the volume fraction of the B2 phase. Solid squares were experimentally obtained and the solid curve is theoretically given by the equation (16).

い部分がB2相，暗い部分がA2相である。写真の(a)から(f)の順にB2相の量が増加していることがわかる。この組織写真を画像解析し，B2相の体積分率 f に対する組織単位体積当りの界面積 A を $L=1$ の場合に規格化して求めた結果がFig. 6の■印である。図中の曲線は式(16)の与える曲線であり実験値とよく一致している。

このようにして求められた式(16)を式(9)に代入することにより，組織1 mol当たりの界面エネルギー ΔE_{surf} を算出することが出来る。Fig. 7(a), (b)は $\gamma_s=0.2$ (J/m²)とした時の球状析出物組織に対する界面エネルギー ΔE_{surf} の f および L に対する依存性をそれぞれ示したものである。

Fig. 7(a)に見るように，界面エネルギーも弾性歪エネルギーと同様 $f(1-f)$ の項により f に対し上に凸の曲線となる。界面エネルギーは弾性歪エネルギーと異なり析出物のサイズに極めて大きく依存する。Fig. 7(b)に示すように，界面エネルギーは L が小さい時急激に変化し， L が増加するにつれてその変化はゆるやかとなる。 L は析出粒子の平均サイズに比例するので，析出粒子が細かい時効初期において界面エネルギーは大きく減少し，析出粒子が成長し粗い組織となった時効後期では界面エネルギーはほとんど変化しなくなる。

5. 組織自由エネルギー(G_{system})の評価

以上より，2相分離した組織の化学的自由エネルギー(G_0)は合金組成 X_0 ，分離する2相の組成 X_1, X_2 および温度 T の関数となり，弾性歪エネルギー(ΔE_{str})は X_0, X_1, X_2 および格子ミスフィット ϵ の関数として，また界面エネルギー(ΔE_{surf})は X_0, X_1, X_2 ，界面エネルギー密度 γ_s および最近接析出粒子間距離 L の関数として表現される。したがって組織自由エネルギー(G_{system})は式(17)のように

Fig. 7 (a) The change of the interfacial energy with the volume fraction of the precipitates for various interparticle distance L , and (b) the change of the interfacial energy with the interparticle distance L for the cases of $f=0.1$ and 0.5 .

$X_0, X_1, X_2, T, \epsilon, \gamma_s, L$ の関数となる。

$$\begin{aligned} G_{\text{system}}(X_0, X_1, X_2, T, \epsilon, \gamma_s, L) \\ = G_0(X_0, X_1, X_2, T) + \Delta E_{\text{str}}(X_0, X_1, X_2, \epsilon) \\ + \Delta E_{\text{surf}}(X_0, X_1, X_2, \gamma_s, L) \end{aligned} \quad (17)$$

いま，合金系，温度および組織形態(析出物の形状，サイズなど)を与えれば T, ϵ, γ_s, L は定まる。それ故 $G_0, \Delta E_{\text{str}}, \Delta E_{\text{surf}}$ そして G_{system} は X_1, X_2 の関数となる。合金組成 X_0 を与え，2相の組成 X_1 および X_2 を独立に変化させて G_{system} を数値計算し，そのうちの最低エネルギーが求める組織自由エネルギーの値である。合金組成 X_0 を変化させて同様に計算を行い各組成に対する G_{system} を図形的に示すとFig. 8の実線のようになる。この場合，組織内で平衡する2相の組成 X_1, X_2 は固溶体の自由エネルギー曲線に共通接線を引いて求められる平衡組成 X_1^*, X_2^* に通常一致せず， X_0, ϵ, γ_s および L の値によって変化する。つまり析出物が有限サイズを持ちさらに弾性的に歪んでいるような状態においては，合金の相平衡は平衡状態図の相平衡と通常一致しないことを意味している。

なお，Fig. 8の点線が均一固溶体の自由エネルギーを示していると同様，実線は均一な組織の有する自由エネルギーを示しており，組織自由エネルギー曲線と呼ぶことにする。

Fig. 8 A schematic drawing of the free energy changes with phase decomposition and microstructure development. The dotted curve shows the free energy of the solid solution. The solid curve is the total free energy of the mixture of the two phases, whose energy level is given on a condition of the minimizing the total free energy.

Ⅲ. 組織自由エネルギー (G_{system}) を用いた 組織変化の記述

球状析出物組織に対して組織自由エネルギー (G_{system}) を定量的に求めた結果を Fig. 9(a), (b) に示す. 計算に用いた各定数の値は Table 1 および Table 2 に示されている. これらの値は通常の合金における一般的な値である. Fig. 9(a) は組織自由エネルギーの合金組成に対する変化を示している. 一番上の点線の曲線は固溶体の自由エネルギーを, 実線の各曲線はそれぞれの L 値に対する組織自由エネルギーを, そして太い実線の曲線は $L \rightarrow \infty$ の時の組織自由エネルギーすなわち合金組成に対する $G_0 + \Delta E_{\text{str}}$ を示している. Fig. 9(b) は図(a)の 20 at% 合金における組織自由エネルギーの L による変化を表したものである. 図中の水平な 3 本の直線はそれぞれ上から 20 at% 合金における固溶体の自由エネルギー (G_s), $L \rightarrow \infty$ の時の組織自由エネルギー ($G_0 + \Delta E_{\text{str}}$) および G_0 のエネルギーレベルに対応している. 実線の曲線は析出相が地相と整合である場合の組織自由エネルギーの変化をまた点線の曲線は析出相が非整合な場合のそれを示している. Fig. 9(a), (b) より以下のことがわかる.

まず, Fig. 9(a) より組織の自由エネルギーが固溶体の自由エネルギーよりも低い値を取る組成範囲は L 値の減少すなわち組織の微細化に伴い中央組成へと狭まっていく. このことより中央組成合金ほど相分解初期に微細な組織が形成され易いことがわかる. また 20 at% 合金に着目すると, $L=2(\text{nm})$ の組織の自由エネルギーは固溶体よりも高く, $L=5(\text{nm})$ に相当する組織の自由エネルギーは固溶体よりも低いことがわかる. これは $L=5(\text{nm})$ の組織は形成され得るが $L=2(\text{nm})$ のそれは形成され得ないことを意味している. このように組織自由エネルギーの計算を行うこ

Fig. 9 (a) The change of system free energy with the alloy composition for the various interparticle distance L , and (b) the change of the free energy with the interparticle distance L for the 20 at% alloy. The solid and dotted curves in (b) show the system free energies on the condition of coherent and incoherent states, respectively.

Table 2 The numerical values used for the calculation

Temperature $T(\text{K})$	600
Interaction parameter $\Omega_{\text{AB}}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	20000
Lattice mismatch ϵ	0.03
Interfacial energy density $\gamma_s(\text{coherent})(\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$	0.2
Interfacial energy density $\gamma_s(\text{incoherent})(\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$	0.6

とによってその組成の合金で形成可能な最も細かい組織を求めることができる.

また Fig. 9(b) からは整合析出物の非整合化サイズを推定することができる. 析出物が整合状態にある組織の場合, 析出物が粗大化すなわち L が増加するに伴い組織自由エネルギーは $L \rightarrow \infty$ の組織自由エネルギー $G_0 + \Delta E_{\text{str}}$ に漸近していくが, 析出物が非整合な組織の場合は $\Delta E_{\text{str}} \neq 0$ と考えられるため G_0 へ漸近する. 整合界面の界面エネルギー密度は非整合界面のそれより小さいから L の値が小さい時は整合組織の方が非整合組織より低いエネルギーを持つ. すなわち, 析出物が細かい時効初期では析出物

は整合である方がエネルギー的に安定であるが、析出物が粗大化した時効後期(L : 大)においては逆に非整合の方が安定となり、この2つの曲線の交点 L_1 より析出物は整合から非整合へと移り得ると考えられる。このように組織自由エネルギーを評価することにより整合析出物の非整合化サイズを予測することも可能である。以上の L に対する組織変化をまとめると Fig. 9(b)において $0 < L < L_0$ の範囲では合金は過飽和固溶体状態を維持し、 $L_0 < L < L_1$ において整合状態の2相組織となり $L_1 < L$ で整合析出物は非整合化すると考えられる。Fig. 9(b)は20 at%合金について求めたものであるが、合金組成を変化させ同様に計算を行うことによって組成に対する組織変化の相違をも明らかにすることが出来る。

IV. 討 論

前述の最近接析出粒子間距離 L は、実際に組織を観察しないと得られない量であり実用性に欠ける。したがってこの L をより汎用的なパラメータである時間 t に変換することが望ましい。一般に拡散支配の組織変化においては式(18)が成立すると考えられる⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

$$L^3 - L_0^3 = kt \quad (18)$$

k は比例定数、 t は拡散時間、 L_0 は $t=0$ の時の析出粒子間距離である。これより、 k の値を何等かの方法によって定めることができれば、式(18)を用いて Fig. 9(b)の横軸 L を時間 t に変換することが出来、時間に対する組織変化を予測することが可能となるであろう。この点については別報⁽²¹⁾で報告する予定である。

以上のような、組織自由エネルギーを用いて各組織間の熱力学的安定性を比較し組織変化を予測する手法を「組織自由エネルギー理論」と呼ぶことにする。本論文で述べた析出物の整合から非整合への変化はこの組織自由エネルギー理論の一応用例に過ぎず、この理論は他に粒界反応型析出、不均一析出、析出物の形状変化など、多くの組織変化に対して適用することが可能である。さらには複数の反応が同時進行している組織変化をも取り扱うことが出来る。これは、この手法がエネルギーという同一の尺度から組織変化を総合的にとらえていることによるものである。最近、弾性的に拘束された系において従来の相平衡理論が必ずしも成立しないことが示唆され⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾問題となっているが、これは従来の相平衡理論には弾性歪エネルギーや界面エネルギー等による拘束条件が含まれていないことが主な原因である。この意味から系の全自由エネルギーを考慮している本論文の組織自由エネルギー理論は、このようなエネルギー的に拘束された系における相平衡の問題に対して有効であると考えられる。

なお、本論文においてエントロピーについては原子の配置エントロピーのみを化学的自由エネルギー G_0 において考慮したのみで、析出物のサイズ分布および位置に関する

エントロピーは省略した。これは組織単位体積当りの析出粒子数は原子数に対してはるかに少なく、したがって前者のエントロピーに比較して後者は十分に小さいと考えられるためである。

V. 結 言

組織の有する全自由エネルギー(組織自由エネルギー)の評価法について述べ、合金の時効に伴う内部組織変化を記述する手法として「組織自由エネルギー理論」を提案し、時効析出過程に見られる組織変化予測の可能性について検討を行った結果以下の結論を得た。

- (1) 多数の析出粒子を含む組織としての界面エネルギーは析出物の体積分率を f として $f(1-f)$ に比例する。
- (2) 組織自由エネルギー理論により析出可能な最小析出物サイズ、整合析出物の非整合化サイズなどを定量的に求めることができる。
- (3) 組織自由エネルギー理論の応用性は極めて広く、時効析出過程に見られる一連の組織変化は組織自由エネルギー理論を用いて総合的に理解出来ると考えられる。

本論文で述べた例はごく基本的なものであり、さらにより複雑な反応に対してもこの手法は十分適用可能と思われる。

最後に研究を進めるにあたり種々と討論して下さいました当研究室の土井 稔助教および小坂井孝生助手に感謝致します。また本研究の一部は文部省科学研究費ならびに軽金属奨学研究資金によったことを記し謝意を表します。

文 献

- (1) T. Miyazaki, T. Kozakai S. Mizuno and M. Doi: Trans. JIM, 24(1983), 799.
- (2) T. Miyazaki, M. Imamura and T. Kozakai: Mater. Sci. Eng., 54(1982), 9.
- (3) M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: Mater. Sci. Eng., 67(1984), 247.
- (4) M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: Mater. Sci. Eng., 74(1985), 139.
- (5) T. Miyazaki, J. Seki, M. Doi and T. Kozakai: Mater. Sci. Eng., 77(1986), 125.
- (6) W. C. Johnson: Metall. Trans. A, 18A(1987), 1093.
- (7) W. C. Johnson and P. W. Voorhees: Metall. Trans. A, 18A(1987), 9.
- (8) R. O. Williams: CALPHAD, 8(1984), 1.
- (9) J. W. Cahn and F. Larché: Acta Metall., 32(1984), 1915.
- (10) 村 外志夫, 森 勉: 破壊力学と材料強度講座「マイクロメカニクス=転位と介在物」, 培風館, (1976).
- (11) 森 勉: 日本金属学会会報, 17(1978), 821, 920, 18(1979), 37.
- (12) J. E. Hilliard: Phase Transformation, Ed. by H. I. Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), p. 497.
- (13) J. D. Eshelby: Elastic Inclusions and Inhomogeneities,

- Progr. Solid Mech., Vol. 2, Ed. by I. N. Sneddon and R. Hill, North-Holland, (1961), 89.
- (14) S. C. Lin and T. Mura: Phys. Stat. Solid., 15(1973), 281.
- (15) R. Becker: Z. Metallkde., 29(1937), 245.
- (16) F. R. N. Nabarro: Proc. Phys. Soc., 52(1940), 90.
- (17) L. E. Murr: *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Addison-Wesley Publishing Company, (1975), 82.
- (18) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: J. Phys. Chem. Solid, 19(1961), 35.
- (19) C. Wagner: Z. Electrochem., 65(1961), 581; 4(1985), 139.
- (20) H. Sagane, K. Oki and T. Eguchi: Trans. JIM, 18(1977), 488.
- (21) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔: 日本金属学会誌, 53(1989), 651.