規則相のスピノーダル分解

久 保 紘*

1. は じ め に

一般に合金固溶体は、じゅうぶん高温においては各成分原子は格子点の上でたために配列している。しかしその合金の保持温度を下げていくと、成分原子は拡散により互いの位置を交換し格子点上で特定な配列をするようになる。この配列の仕方には2種類あって、1つは規則格子型、他の1つは相分離型(クラスタリング型)である。そして規則格子型の中にもいろいろな型があることはよく知られている。これらはまとめて合金の相といわれるが、古くは規則相と2相分離相とは相入れない性格を持つものとされていた。それは前者では着目する原子の隣りに異種原子がくる方がエネルギー的に有利であり、後者では同種原子が隣り合わせとなる方が有利という相矛盾する性質を持っているからである。ところが相分離を伴った規則相が相次いで見出されるようになり、両者の共存はありそうもないという概念はもろくも崩れ去った。これは結局最近接原子間の相互作用しか考慮しなかった点に問題があったわけであるが、本書ではこのような背景の下に登場してきた規則相の相分離(スピノーダル分解)について熱力学的説明を中心にした解説を行なう。

それではスピノーダル分解した規則相の組織はどのようなになっているのであろうか。写真1は $\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}$ 合金の透過電子顕微鏡写真であり、2相分離した規則相の典型的な組織を示している⁽¹⁾。この合金は823 K以下で DO_3 型の規則相となるがそれを573 Kで時効すると写真1に示すような組織となる。写真中細かな黒白の格子縞模様は分解してできた濃度変調によるものであり、曲線を描いている黒い紐状のコントラストは合金が全体として規則相を保っていることを示す逆位相境界によるものである。同様な組織は Ni-Mn ⁽²⁾, Ni-Al ⁽³⁾, Cu-Zn ⁽⁴⁾⁽⁵⁾, Fe-Be ⁽⁶⁾⁽⁷⁾合金等で見出されている。また分解に伴う歪の関係で組織は多少異なるが Fe-Al ⁽⁸⁾⁽⁹⁾合

金も規則相を保ったまま分解を起す合金として知られている。この外3元系合金でも Cu-Ag-Au ^{(10)~(12)}, Cu-Ni-Sn ⁽¹³⁾合金等が同様の性質を示すものとして知られている。

写真1 $\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}$ 合金の透過電子顕微鏡写真⁽¹⁾。 DO_3 型規則相がスピノーダル分解している。

熱力学的視点からは相の安定性を論ずることになるが、合金がどのような相を呈するかという問題は古くから興味を持たれ、いろいろなモデルによって検討がなされてきた。古くはBragg-Williams-Gorskyによる規則-不規則変態の理論⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、また新しくは金森等の不等式の方法による0 Kでの相の安定性を論じた理論⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾などがある。一方平衡状態図を理論的に描こうという試みも数多くなされている。そこでは大別すると2つの方法が使われている。1つはKaufman⁽¹⁸⁾および西沢等⁽¹⁹⁾が用いている連続体モデルによるものであり他の1つはLandau⁽²⁰⁾とLifshitz⁽²¹⁾に始まり、Khachaturyan⁽²²⁾ de Fontaine⁽²³⁾、菊地ら⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾によって用いられてきた離散型モデルである。後者の特徴は

* 大阪大学助手；産業科学研究所金属結晶部門
Spinodal Decomposition of Ordered Phases；Hiroshi Kubo(The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Suita)
1980年10月15日受理

規則型とクラスタリング型を同時に取り扱うことができるといふ点にある。従って規則相が規則化したままで 2 相分離する現象を扱う本稿でも熱力学的説明には後者の方法が用いられる。

2. 規則相のスピンノーダル分解の熱力学

(1) 簡単な例——規則度 $S=1$ の B2 型規則相の分解——

まず始めに非常に簡単な例を考えよう。Cu-40 原子 %Zn 合金は高温では不規則な体心立方構造 (BCC) であるがそれを急冷すると急冷中に B2 型 (CsCl 型) の規則相へと変化する。この合金試料を薄膜にし約 373 K に焼戻すとスピンノーダル分解が起って写真 1 と同様な濃度変調組織を呈する。B2 型は 2 つの単純立方格子、即ち BCC 格子の体心位置を結んでできる α 副格子と格子の角の位置にある原子を結んでできる β 副格子とから成り立っている。規則度† $S=1$ の状態を考えると α 副格子に属する格子点はすべて Cu 原子によって占められていることになる。これに対して β 副格子の格子点上には Cu と Zn 原子が組成比 1:4 の割合で存在し、短範囲規則がない場合にはそれら両原子は全くでたらめな配列をしている。従って $S=1$ を保ったまま分解もしくは第 2 規則化 (例えば $B2 \rightarrow DO_3$ 型への変化) を起こす場合には β 副格子上的みで原子が再配列せざるを得ない。即ちこの場合には α 副格子は忘れて β 副格子のみを取り出して考えてよいことになる。すると話しは簡単で結局単純立方格子の不規則固溶体の熱力学を扱えばよいことになる。

結晶中の原子間にはよく知られているように力が働いており、従って結合エネルギー $\nu_{ij}(\mathbf{r})$ が定義できる。ここに i および j は距離 r だけ離れた 2 つの原子の種類を表わしている。この $\nu_{ij}(\mathbf{r})$ を用いて対相互作用エネルギー (場合によっては規則化エネルギーとも呼ばれる) $\omega(\mathbf{r})$ を次のように定義する。

$$\omega(\mathbf{r}) = \nu_{ij}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} [\nu_{ii}(\mathbf{r}) + \nu_{jj}(\mathbf{r})]$$

すると $\omega(\mathbf{r}) > 0$ であればその $\mathbf{r}$ だけ離れた 2 つの原子は同種である方がエネルギー的に有利であり $\omega(\mathbf{r}) < 0$ であれば異種原子が対になった方が有利であることになる。上記の β 副格子からなる単純立方格子の場合には、そこでの最近接原子間の相互作用エネルギーを $\omega(\mathbf{r}_2)$ とし、その他の $\omega(\mathbf{r}) = 0$ と仮定すると $\mathbf{r}_2$ は β 副格子上的での最近接原子間距離、 $\omega(\mathbf{r}_2)$ の符号の正負によってその固溶体が分解するか第 2 規則化をするかが決められる。さて規則相の格子を副格子に分け各副格子上では成

分原子がでたらめな配列をしているというモデルは、Bragg-Williams-Gorsky モデル (B-W-G モデル) と呼ばれるがこのモデルによると化学スピンノーダル T_s はよく知られているように

$$T_s = \frac{12C_0(1-C_0)}{k} \omega(\mathbf{r}_2); C_0 = 2C \text{ for } S=1 \quad (1)$$

ここに C_0 は β 副格子上的での Zn の平均濃度であり $S=1$ では $C_0 = 2C$ である。また $\omega(\mathbf{r}_2)$ は元の B2 型からみると第 2 隣接原子間の対相互作用エネルギーである。ここでは未だ歪エネルギーとか $S=1$ 以外の規則度の場合等の細かな点は考慮しなかったが平衡状態図的な本質は式 (1) によって十分示され得る。 $\omega(\mathbf{r}_2) > 0$ 、即ち β 副格子上で分解が起る場合の定性的な相図 (整合変態温度 - 濃度関係を示す図) を図 1 に示す。 T_s の特徴は (1) 必ず T_{order} より低温にある、(2) 組成比 1:1 で T_s は 0 K となる、ということである。従って 50:50 の組成を持つ B2 型合金は分解できないということが分かる。それではなぜこのような双子山の形となるのだろうか。これは正に熱力学の第 3 法則からの帰結である。即ち $T=0$ K でエントロピーは 0 でなくてはならないから、固溶体は化学量論組成の完全規則相 ($S=1$) となるか純金属に分離するかのどちらかである。図 1 の相図は正に熱力学法則に合致するものである。

以上の記述は規則相の分解の本質は衝いているものの論証の厳密さを欠いている。そこで次の節では少し詳しく熱力学的考察をすることにする。

図 1 B2 型規則相中のスピンノーダル T_{spinodal} の定性的な図⁽⁴⁾。

(2) 2 元系規則合金のスピンノーダル分解

規則 - 不規則変態あるいは相分離の熱力学的取り扱いについては数多くのモデルが提唱されているが、先にも述べたように対相互作用エネルギーを用いるモデルは直感的に分かり易いのに加えて規則型とクラスタリング型の両者を同時に取り扱えるという利点がある。従って本稿でも対相互作用エネルギーを用いるモデルによって説

† 規則度の定義はいろいろあるがここでは Bragg-Williams による規則度 S を用いる。

明を行なうが、もっと厳密さを要する議論では多体の効果、電子系のエネルギーにも言及すべきことはいうまでもない。ここではそこまでの要求はしないので詳しくは他の参考書⁽²³⁾⁽²⁶⁾を参照して頂くことにし一応対相互作用エネルギーによって話しを進めることは妥当であることを認めて頂く。なお対相互作用エネルギーを用いるモデルにより相の安定性を論じたものは多いが、これについても既にいくつかの解説がある⁽²²⁾⁽²³⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。

簡単のためにこの節では BCC 格子を例にとって説明する。A-B 2 元系の置換型合金の場合各成分原子は必ずしも格子点上にいるわけではないが、ここではすべての原子が丁度格子点上にいるものとする。こうすると結晶の中には非常に大きな歪エネルギーが発生することになるが歪エネルギーはある程度きちんと見積ることができるのでその点心配いらない。これについては後述する。各格子点上には A あるいは B 原子がいるわけであるから、各点での溶質濃度は 1 もしくは 0 である。しかし系のエネルギーを一定にしてその合金を十分長い時間放置しておくとして着目する格子点はその間にある特定な割合で A 原子と B 原子によって占有されるであろう。これは原子が拡散による酔歩運動をするためである。即ち系全体として同じエネルギーを持っているにもかかわらず微視的に見ると状態は変っているわけである。従って系のエネルギーを算出するのに各格子点にきちんと原子を配置してもよいし、あるいは多少の誤差に目をつぶれば各格子点で溶質原子は先に述べた時間的平均組成を持つとしてもよいことになる。後者の手法を採用して B2 型規則相中の濃度変調の様子を描くと図 2 のようになる。縦軸は溶質原子濃度を表わしており横軸は原子位置を示している。前節では α 副格子上で分解を考えたが $S \neq 1$ の場合には β 副格子上でも分解が起こるので図には両副格子上での濃度変調が示されている。各副格子上の正弦波で表わされている溶質濃度曲線は分解波と呼ばれるが、

図 2 B2 型規則相中の分解波。α 副格子上で β 副格子上で振幅が異なる。

ここではその分解波の波長が両者で等しく、しかも横軸方向に半波長だけ相対的にずれている状態が描かれている。もちろん一般的な場合には両者で波長が異なってもよい。ところが実は分解波の波長は図に描いてある

ようなたった 1 種類だけの波長が許されるわけではなくて、幾何学的考察からすぐ分かるように原子間隔の整数倍の波長なら何でもよい[†]。即ちいろいろな波長を持った分解波が同時に結晶中に存在することになる。いい換えると、分解による濃度分布の全体としての形はそれら個々の分解波を加え合わせた形となっている。従って図 2 はそのうちの特定な波長 λ_m についてのみ描いた図とすることができる。一方 α と β 副格子上の分解波の横軸方向への相対的なずれは位相差と呼ばれ角度で表わすのが慣習であるが、図では $\pi/2$ (ラジアン) の位相差があることになる。位相差が $\pi/2$ にならねばならない理由は後述する。

分解波の振幅が小さい場合には、混合の自由エネルギーは 2 つの自由エネルギーの和として表わされる。

$$F_m = F_0 + F_p \quad (2)$$

ここに F_0 は各成分原子よりなる純金属から B2 型の規則相合金をつくる際の混合の自由エネルギーであり図 2 において分解が起っていない状態を記述するものである。分解が起った場合、自由エネルギーは F_0 より増加あるいは減少するがその差分が式 (2) の F_p である。結晶が $N = N_1 \times N_2 \times N_3$ 個の単位胞から成っており、溶質原子 B の組成が c である場合、B-W-G モデルによれば F_0 は

$$\begin{aligned} F_0 = & Nc(1-c)\Omega(0) - Nc^2S^2\Omega(a^*) \\ & + \frac{NkT}{2} \{ (1+S)c \ln(1+S)c \\ & + \{1 - (1+S)c\} \ln \{1 - (1+S)c\} \\ & + (1-S)c \ln(1-S)c \\ & + \{1 - (1-S)c\} \ln \{1 - (1-S)c\} \} \quad (3) \end{aligned}$$

と表わされる。ここに $\Omega(0)$ および $\Omega(a^*)$ は後に説明する相互作用エネルギーのフーリエ交換であるがそれらは

$$\begin{aligned} \Omega(0) = & 8\omega^{(1)} + 6\omega^{(2)} + 12\omega^{(3)} + 24\omega^{(4)} + 8\omega^{(5)} + \dots (4-a) \\ \Omega(a^*) = & -8\omega^{(1)} + 6\omega^{(2)} + 12\omega^{(3)} - 24\omega^{(4)} + 8\omega^{(5)} + \dots (4-b) \end{aligned}$$

と与えられる。ここに $\omega^{(n)}$ は n 番目の近接原子間の対相互作用エネルギーであるが取り扱っている系では規則相が安定であるから $\omega^{(1)} < 0$ であり、前節で考察したように副格子上で分解が起るためには $\omega^{(2)} > 0$ でなくてはならない。

規則相の自由エネルギーは式 (3) にみるように規則度 S の関数である。 S は 0~1 の間で任意の値をとることができるが、結晶は最小の自由エネルギーを持つとき最も安定であるので F_0 の S に関する 1 次微分を 0 と置いて S に関する条件式を求めると

[†] 厳密にいうと結晶の幾何学的大きさから最大の波長が決まり、一方熱力学および運動学から最小の波長が決められるが除外される部分はここでは大切でない。

$$\ln \frac{(1-S_0)(1-c(1+S_0))}{(1+S_0)(1-c(1-S_0))} = \frac{-4Q(\alpha^*)}{kT} S_0 c \quad (5)$$

が得られる。上式は平衡状態での S の値 S_0 を決めるものであるが両辺に S_0 が入っており S_0 を c の簡単な解析関数で表わすことはできない。そこで計算機の助けを借りて特定な組成 c に対する S_0 の値を式(5)より求めその値を式(3)に代入して最小の自由エネルギーを求める。すると $\omega^{(1)} < 0$, $\omega^{(2)} > 0$ その他の $\omega^{(n)} \approx 0$ の場合自由エネルギーの組成に対する形は図3ようになる⁽⁸⁾⁽²⁹⁾。規則状態の曲線上では S_0 の値が連続的に変っている点に注意する必要がある。こうして求めた自由エネルギー曲線は上に凸の部分を持っているので規則相は分解して更に自由エネルギーの低い状態になり得る。

スピノードルは自由エネルギー曲線の変曲点と定義されているから⁽³⁰⁾、図3をみると直ちに求められそうであるが F_0 の c に関する2次微分からそれを直接求めることは困難である。それは前にも述べたように S_0 を c の解析関数によって表わすことができないので、 F_0 の式の中の S_0 を消去できず結局 c に関する F_0 の2回微分をとることができないという事情による。そこで逆に分解が起った状態の自由エネルギー F_m を求めてそこからスピノードルを求めてみようというのがこの節の話である。わずかに分解が起った状態、即ち溶質濃度が α 副格子および β 副格子上で各々 $c(1+S_0)$ および $c(1-S_0)$ からわずかにずれた場合を考える。この状態を記述する自由エネルギー F_β はよく知られているように F_0 をテイラー展開することによって得られる。 α および β 副格子上で分解は独立して起ると考えてよいので(各分解波の振幅は両副格子上で独立に成長する)展開に際しての独立変数は2つとなり F_m は次のように与えられる。

$$F_m = [F_0]_{S=S_0} + \left[\sum_{\alpha} \Delta x \left(\frac{\partial F_0}{\partial x} \right) + \sum_{\beta} \Delta y \left(\frac{\partial F_0}{\partial y} \right) \right]_{S=S_0} + \frac{1}{2} \left[\sum_{\alpha} (\Delta x)^2 \left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial x^2} \right) + 2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \Delta x \cdot \Delta y \left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial x \partial y} \right) + \sum_{\beta} (\Delta y)^2 \left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial y^2} \right) \right]_{S=S_0} + \dots \quad (6)$$

$$\Delta x = c(\alpha) - c(1+S) : x = c(1+S)$$

$$\Delta y = c(\beta) - c(1-S) : y = c(1-S)$$

ここに $c(\alpha)$ および $c(\beta)$ は各々格子点 α および β において溶質原子を見出す確率であり S_0 は式(5)より求められる平衡状態での規則度である。 $\sum$ は α 副格子あるいは β 副格子上の格子点すべてに渡って和をとることを意味する。大括弧でくくられた項を1つの項とみなすと上式の第1項は平衡状態での F_0 であり第2項の x および y に関する1次微分の項は $\sum$ のため0となる。従って F_0 以外で最初に現われる項は第3項の2次微分の項である。 Δx および Δy が小さいことを考えて第4

図3 規則相と不規則相における自由エネルギー曲線の違いを示す定性的な図⁽²⁹⁾。

項以上の項を省略すると結局第3項が式(2)の F_β に相当することになる。図2より Δx および Δy は

$$\Delta x = \sum_m (1+S) c W_m^\alpha \sin(2\pi \mathbf{h}_m \cdot \mathbf{r}_\alpha) \quad (7-a)$$

$$\Delta y = \sum_m (1+S) c W_m^\beta \sin(2\pi \mathbf{h}_m \cdot \mathbf{r}_\beta + \delta) \quad (7-b)$$

と与えられる。ここに $\mathbf{h}_m$ は波長分の $1 \text{ cm} (\lambda_m^{-1})$ の大きさを持ち図2の横軸、即ち正弦波の中心線に平行なベクトルで原点から外に向っている。例えば BCC 格子の x 軸方向の波長 a の正弦波では $\mathbf{h}_m \equiv \mathbf{a}^* = \mathbf{a}/a^2$ である。また $\mathbf{r}_\alpha$ は原点から α 副格子上の格子点に向うベクトルであり δ は Δx と Δy 分解波の相対的な位置から入ってくる因子で位相因子と呼ばれるものである。式(7-a)および(7-b)を式(6)の第3項に代入して丁寧に計算すると

$$F_\beta = \sum_m \{ G_m [f_\alpha(0) - 2\{\Omega(\mathbf{h}_m) + \Omega(\mathbf{a}^* - \mathbf{h}_m)\}] + H_m [f_\beta(0) - 2\{\Omega(\mathbf{h}_m) + \Omega(\mathbf{a}^* - \mathbf{h}_m)\}] + 4J_m [\Omega(\mathbf{a}^* - \mathbf{h}_m) - \Omega(\mathbf{h}_m)] \} \quad (8)$$

$$G_m = (1+S)^2 c^2 (W_m^\alpha)^2 \quad (9-a)$$

$$H_m = (1-S)^2 c^2 (W_m^\beta)^2 \quad (9-b)$$

$$J_m = (1-S^2) c^2 W_m^\alpha W_m^\beta \cos(\delta) \quad (9-c)$$

$$\Omega(\mathbf{h}_m) = \sum_r \omega(\mathbf{r}) \cos(2\pi \mathbf{h}_m \cdot \mathbf{r}) \quad (9-d)$$

$$f_\alpha(0) = kT [c(1+S)(1-(1+S)c)]^{-1} \quad (9-e)$$

$$f_\beta(0) = kT [c(1-S)(1-(1-S)c)]^{-1} \quad (9-f)$$

となる。ここに $\Omega(\mathbf{h}_m)$ は丁度数学でいう $\omega(\mathbf{r})$ のフーリエ変換という形になっている。またそこでの $\sum$ はすべての格子点 $\mathbf{r}$ について行なわれる。 $\Omega(\mathbf{a}^* - \mathbf{h}_m)$ も同様に定義されるが、式(9-d)より $\Omega(0)$ および $\Omega(\mathbf{a}^*)$ が式(4-a), (4-b)のように与えられることは明らかである。式(8)には式(9-c)の J_m を通じて位相が入ってくるが J_m は $\delta = \pi$ のとき極小となる。即ち α と β 副格子上の分解波は図2に示したように半波長だけずれている状態が最も安定であるといえる。式(8)を用いてスピノードルを求めるために F_β のうちの λ_m に関する項のみを取り出して、それが描く曲面を描いてみる。 W_m^α を x 軸に、

W_m^β を Y 軸に, そして $F_p(\lambda_m)$ を Z 軸にとるとスピノードル温度以下の温度では $F_p(\lambda_m)$ は図 4 のようになる. 即ち $F_p(\lambda_m)$ の描く曲面は双曲放物面であり $F_p(\lambda_m)=0$ 面と $\overline{OW}_1$ および $\overline{OW}_2$ の 2 つの直線と交わる. この 2 つの直線は $F_p(\lambda_m)=0$ とおくことにより

$$\frac{(1-S_0)W_m^\beta}{(1+S_0)W_m^\alpha} = -B \pm \sqrt{B^2 - AC} \quad (10)$$

$$A = f_\alpha(0) - 2[\Omega(\alpha^* - \mathbf{h}_m) + \Omega(\mathbf{h}_m)] \quad (11-a)$$

$$B = -2[\Omega(\alpha^* - \mathbf{h}_m) - \Omega(\mathbf{h}_m)] \quad (11-b)$$

$$C = f_\beta(0) - 2[\Omega(\alpha^* - \mathbf{h}_m) + \Omega(\mathbf{h}_m)] \quad (11-c)$$

と求まる. 図より明らかなように自由エネルギー曲面は式(10)で表わされる 2 つの直線によって 4 つの領域に分けられる. そのうちの 2 つは凹曲面であり残りの 2 つは凸曲面である. 従って前者の領域に分解した分解波は自由エネルギーを高めるのですぐ消えてしまうが後者の領域に分解した波は自由エネルギーを減少させるためその振幅をますます増大して生長する. 即ちスピノードル分解が起るわけである. 温度を上げて行くと凸の部分は次第に少なくなっていくある特定な温度で遂になくなってしまふ. そしてそれ以上の温度では曲面はすべて凹曲面となってしまう. そこではいかなる方向への分解も自由エネルギーの減少をきたさない. 定義より上述の極限温度が求めるスピノードルであるから式(10)が重根を持つという条件よりスピノードルを求めると

$$T_s = \frac{1}{2k} \{ \Omega(\mathbf{h}_m) + \Omega(\alpha^* - \mathbf{h}_m) \} (A+B) \pm \frac{1}{2k} \{ \{ \Omega(\mathbf{h}_m) + \Omega(\alpha^* - \mathbf{h}_m) \}^2 (A+B)^2 - 16\Omega(\mathbf{h}_m)\Omega(\alpha^* - \mathbf{h}_m)AB \}^{1/2} \quad (12)$$

$$A = (1+S_0)c\{1 - (1+S_0)c\} \quad (13-a)$$

$$B = (1-S_0)c\{1 - (1-S_0)c\} \quad (13-b)$$

となる. 求める T_s は根号の前の符号により 2 つあることになるが平衡状態図としては + の方をとる. また上式は特定な波長 λ_m に対して導出されたものであるから他の波長に対しては異なる T_s の値が求まることになる.

図 4 自由エネルギー曲面. X および Y 軸は各々 α および β 副格子上的振幅 W_m^α および W_m^β に対応している.

最も温度の高いスピノードルは $|\mathbf{h}_m|=0$ であるが⁽³¹⁾⁽³²⁾ その近傍の波長を持つものであればほぼ同じ T_s を与えるから以後は $|\mathbf{h}_m|=0$ として話を進める.

以上のようにして求めた T_s は一見解析的に求まっているように見えるが式の中の S_0 は式(5)によって求められる S を用いねばならずその中に温度が含まれているので実際の計算に際しては(5)と(12)の両式を満足する T_s を求めねばならない. 従ってやはり計算機の助けが必要となる. それでは折角式(12)を苦勞して求めたメリットが無いことになるが定性的な議論をするには式(12)でも大いに役に立つ. 次にそれを示す.

(1) $S_0 \rightarrow 1$ の場合

この場合には式(13-b)の B はほぼ 0 であるから

$$T_s = \frac{2}{k} c(1-2c) [\Omega(0) + \Omega(\alpha^*)] \quad (14)$$

となる. $\Omega(0)$ および $\Omega(\alpha^*)$ を $\omega^{(n)}$ で表わすと $\omega^{(2)}$ の項がまず現われてくる. $\omega^{(3)}$ 以上を 0 とおけば上式は正に式(1)に一致する.

(2) $S_0 \rightarrow 0$ の場合

こうすると式(13-a)と(13-b)の A と B はほぼ等しい値を持つことになり T_s は

$$T_s = \frac{2}{k} c(1-c)\Omega(\alpha^*) \quad (15)$$

となる. この T_s は実は規則化温度 T_0 に一致している. 式(12)による計算結果はもちろん式(14)および(15)を満足する形を与える⁽²⁹⁾⁽³²⁾. 式(12)を用いた計算結果は興味あるスピノードルの形を与えるが本質的には図 1 に示したものと変りない.

一方, 実験によって図 1 に示してあるようなスピノードルを確認した例を図 5 に示す⁽²⁹⁾. 図は Fe-Be 合金の相図であるが図中の曲線は計算によるものであり, $\omega(\mathbf{r}_1)/\omega(\mathbf{r}_2) \simeq -4$ と仮定している. また●印は B2 型の規則相が, ○印は濃度変調を伴った規則相が見い出さ

図 5 Fe-Be 合金の状態図. 図中の曲線は計算による⁽²⁹⁾.

れた点を示している。同様に■印は不規則 BCC が、□印は不規則相で濃度変調を起こした点である。各印につけた英文字は実験者の頭文字である。同様な相図は Fe-Al⁽⁸⁾(35) についても求められており、一部ではあるが Cu-Zn⁽⁴⁾でも調べられている。

3. 規則相の分解と歪エネルギー

前の節で述べたようにイオン半径の異なる2つの成分原子を格子点上にきちんと置くと大きな原子同志は互いに重なってしまい大きな内部応力を生ずる。従って各原子は互いに位置をずらし合って応力緩和をする。固溶体において各原子が(平均)格子点位置からずれている様子を図6に示す。各成分原子の対を考えるとき A-A および B-B 対では、それらが各純金属の格子定数を持てば歪エネルギー0であり A-B 対では B2 型の規則相(S=1)の格子定数を持つとき歪エネルギー0と考えてよい。この状態を基準状態と呼べば図に示した固溶体の各原子対は一般にはその状態からずれており、従って歪エネルギーを持っているといえる。Eshelby によればその歪エネルギーは

$$W_r = Vc(1-c)\eta^2 E / (1-\nu) \quad (16)$$

と与えられる⁽³³⁾。ここに V は結晶の体積、 η は濃度膨張係数と呼ばれるもので $(1/a) \cdot (\partial a / \partial c)$ によって与えられる。 E および ν はそれぞれヤング率およびポアソン比である。固溶体はそれ自体式(16)で与えられる歪エネルギーを持っているわけであるから、分解もしくは規則化して歪エネルギーを下げようとする。ここで明らかにように対ポテンシャル $\omega(\mathbf{r})$ は本来上記の基準状態の格子定数に対して定義されるべきである。すると固溶体の内部エネルギーを表わす式(3)の第1項の $Q(0)$ は本来歪エネルギーを含んだ形で

図6 固溶体における原子の位置。各原子は格子点(点線で示してある)からずれている⁽³⁷⁾。

$$Q(0) \rightarrow Q_0(0) + C(0) \quad (17)$$

$$C(0) = v\eta^2 E / 2(1-\nu) \quad (18)$$

と書き換えられるべきである。ここに v は原子体積であり $Q_0(0)$ は基準状態で定義される対ポテンシャルである。一方分解が起こった場合濃度変化に伴って格子定数も変化するが格子が整合であるためには相隣る面が互いに膨張あるいは収縮して静的に釣り合わなくてはならない。この整合歪エネルギーは式(16)のそれとは逆にスピノーダル分解を阻止する働きをしスピノーダルを低温へと押し下げるものである。不規則相の整合歪エネルギーは Cahn によって見積られているが⁽³⁴⁾、規則相のそれは弾性定数の規則度依存があるので簡単には求められない。しかし分解中規則度が大きく変化しない場合には求めることができ結局歪エネルギーは式(17)と同様な置き換えをすることによって組み込むことができる⁽³²⁾。一般的な場合は話が難しいので簡単な場合について考察する。

(1) $S_0 \rightarrow 1$ の場合

この場合には式(14)の $[Q(0) + Q(\alpha^*)]$ に $[2C(0) - v\eta^2 Y]$ の項が歪エネルギー項として加えられる。ここに Y は弾性定数を用いて

$$Y = (c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12}) / c_{11} \quad (19)$$

と与えられる。ただし、ここでは合金を考えているので $\langle 100 \rangle$ 分解波が最も歪が小さくてすむということを考慮して Y の式を与えている。ところが規則相の $c_{11} - c_{12}$ は一般にかなり小さく結局 $2C(0)$ の項のみが式の中に入ってくる。即ち T_0 を下げる方向に働く因子はほとんどないことになる。このような規則相合金を電子顕微鏡で観察すると回折像には異状は認められないが回折図形には特徴があって、写真2に示すように $\langle 110 \rangle^*$ 方向に強い散漫散乱ストリークが観察される⁽³⁶⁾。これは $c_{11} - c_{12}$ が異状に小さな値を持つことに対応するが逆にこのようなストリークを呈する規則相は上述の理由で分解しやすい

写真2 Cu-38.9 原子%Zn 合金の B₂ 型規則相の電子線回折図形。 $\langle 110 \rangle^*$ 方向に強い散漫散乱が観察される⁽³⁶⁾。

といえる。写真1に示した Cu-Al-Mn 合金もその一例である。

(2) $S_0 \rightarrow 0$ の場合

この場合には式(15)の $\Omega(\alpha^*)$ に $-C(0)$ を加えることになる。即ち図1の T_{order} 近くの T_s は不規則合金の場合と同様 $C(0)$ の効果によって下に押し下げられる。

歪の効果はスビノーダル分解を考慮する際には忘れてはならない因子であるが、もう1つの例を次に示す。Cu-38.9 原子%Zn 規則相合金は前にも述べたように薄膜の状態(厚さ ~ 75 nm (~ 750 Å))でスビノーダル分解するが、それは丁度膜面が(100)面に近い時のみである。これは $\langle 100 \rangle$ 分解波にとって1番大きな抵抗となる膜

面に垂直な歪が緩和され易いためである。写真3はこの例で電子顕微鏡観察による分解組織を示す。写真3(a)では試料の薄い方から順に M, A, B, C の記号が打ってある。このうちMはマルテンサイトであるがAの領域は(b)に見るように大きな波長で1次的に分解した領域である。Cは(c)に拡大組織を示すように通常よく見られる 10 nm (100 Å) 前後の波長で3次的に分解した領域である。またBはAからCへの遷移領域である。このような分解波の波長および分解そのものが膜厚に依存する現象は規則相の分解に特有な現象ではないかもしれないが、先にも述べたように 50 : 50 の組成比近くの B2 型規則相では分解温度が低いために、バルク中での分解が阻止されている場合がある。従ってそのような場合には上述のように薄膜での分解が期待される。なお、膜厚の薄いところで波長が大となることは歪エネルギーとの関連で説明されている⁽⁵⁾。

4. お わ り に

本解説では主として熱力学的視点からの解説を行なったが、それはこの分野での研究がやっとその途についたばかりであって、多くの実験データを駆使した説明が困難なためである。従って今後の研究の発展を期待するものであるが、理論的には B2 型以外の規則相や多元系規則相の分解の熱力学がまず取り上げられるであろう。例えば DO_3 型規則相の分解では B2 型の双子山に対し4つの山が状態図に現われることが期待される。平衡熱力学と同時に分解の速度論を進展させることも急務である。一方、実験との兼ね合いで組織と回折現象の関係を明らかにすることも大切である。いずれにせよ金属組織学的にも今後重要な分野となるであろうスビノーダル分解の一環として実験、理論両面からの発展を期待するものである。

最後に本書を書く機会を与えて下さった東北大学 平野賢一教授および執筆を心よく許して下さい大阪大学 清水謙一教授に感謝します。

文 献

- (1) M. Bouchard and G. Thomas : Acta Met., **23** (1975), 1485.
- (2) P. Coulomb : J. Microsc. Spectrosc. Electron., **2**(1977), 389.
- (3) K. Mukherjee, M. Chandrasekaran and F. Milillo : Shape Memory Effects in Alloys, ed. by J. Perkins, Plenum Press, N.Y., (1975), 77.
- (4) H. Kubo and C.M. Wayman : Met. Trans., **10 A**(1979), 633.
- (5) H. Kubo, I. Cornelis and C. M. Wayman : Acta Met., **28**(1980), 405.
- (6) J. Higgins, R.B. Nicholson and P. Wilkes : Acta Met., **22**(1974), 201.
- (7) 住友芳夫 : 博士論文(大阪大学)。

写真3 (a) Cu-38.9 原子%Zn 合金の透過電顕写真。膜面は(100) β 。試料厚により分解の様子が異なる。(b) 試料の最も薄い領域Aの分解の様子。波長が大きく1次的な分解である。(c) 写真(a)のCの領域。分解は3次的である⁽⁵⁾。

- (8) S. M. Allen and J. W. Cahn : *Acta Met.*, **23** (1975), 1017; **24** (1976), 425.
- (9) K. Oki, H. Sagawa and T. Eguchi : *Proc. order and disorder in Solids*, CNRS Intr. Symp., Paris, (1977), Suppl. J. Physique, **C-7** (1977), 414.
- (10) T. O. Ziebold and R. E. Ogilvie : *Trans. Met. Soc. AIME*, **239** (1967), 942.
- (11) Y. Kanazawa, K. Yasuda and H. Metahi : *J. Less-Comm. Met.*, **43** (1975), 121.
- (12) M. Murakami, D. de Fontaine, J. M. Sanchez and J. Fodor : *Thin Solid Films*, **25** (1975), 465.
- (13) B. Ditchek and L. H. Schwartz : *Acta Met.*, **28** (1980), 807.
- (14) V. Gorsky : *Z. Phys.*, **50** (1928), 64.
- (15) W. L. Bragg and E. J. Williams : *Proc. Roy. Soc.*, **A 145** (1934), 699; **A 152** (1935), 231.
- (16) J. Kanamori : *Prog. Theor. Phys.*, **35** (1966), 66.
- (17) M. Kaburagi and J. Kanamori : *ibid.*, **54** (1975), 30.
- (18) L. Kaufman and H. Bernstein : *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, (1970).
- (19) M. Hasebe and T. Nishizawa : *Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics*, ed. by G. C. Carter, National Bureau of Standards, (1978), 911.
- (20) L. D. Landau : *Soviet Phys.*, **11** (1937), 26; **11** (1937), 545.
- (21) E. M. Lifshitz : *J. Phys. USSR*, **7** (1942), 61; **7** (1942), 251.
- (22) A. G. Khachaturyan : *Progress in Materials Science*, Pergamon Press, **22** (1978), 1.
- (23) D. de Fontaine : *Solid State Physics*, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, **34** (1979), 73.
- (24) R. Kikuchi : *Phys. Rev.*, **81** (1951), 988.
- (25) R. Kikuchi : *J. Chem. Phys.*, **60** (1974), 1071.
- (26) W. A. Harrison : *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, Benjamin, New York, (1966).
- (27) 村上正紀, 村上陽太郎 : 日本金属学会会報, **10** (1971), 215; **12** (1973), 775.
- (28) 鍋木 誠 : 金属物理セミナー, **3** (1978), 295.
- (29) H. Ino : *Acta Met.*, **26** (1978), 827.
- (30) J. E. Hilliard : *Phase Transformations*, ed. by H. I. Aaronson : *Am. Soc. Metals*, (1970), 497.
- (31) D. de Fontaine : *Acta Met.*, **23** (1975), 553.
- (32) H. Kubo and C. M. Wayman : *Acta Met.*, **28** (1980), 395.
- (33) J. D. Eshelby : *Solid State Physics*, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, **9** (1959), 293.
- (34) J. W. Cahn : *Acta Met.*, **9** (1961), 795; **10** (1962), 179.
- (35) S. V. Semenovskaya : *Phys. Status Solidi*, **64** (6) (1974), 291.
- (36) K. Otsuka, C. M. Wayman and H. Kubo : *Met. Trans.*, **9 A** (1978), 1075.
- (37) B. L. Averbach : *Theory of Alloy Phases*, *Am. Soc. Metals*, (1956), 301.

<新刊案内>

結 晶 の 高 温 塑 性

(Plasticité a Haute Température des Solides Cristallins)

舟久保康 監修 小口 醇訳

本書は、パリ第6大学 Poirier 教授によってまとめられた金属および非金属の高温塑性に関する総合的な著書の翻訳である(1976年 Eyrolles より出版)。

内容は、現象論的アプローチ、経験的アプローチおよび物理学的アプローチの3部に分かれているが、前2者は、物理学的アプローチを理解するための伏線となる部分ともいうべきもので、重点は最後の部にある。

ここでは、塑性変形の物理的機構に関する一般論、回復時の律速クリープのモデル、熱活性化されたすべりによる律速クリープのモデル、拡散クリープ、超塑性、固溶体のクリープ、分散相を含む合金のクリープ、非金属結晶のクリープ、地質学における流動などについて、物理学的な面から、これまで提案されている多くの理論および実験事実について、統一的にわかりやすく記述されている。

著者が序文で述べているように、高温変形に関する研究は、基礎および実用の両面から、最近十数年の間

に急速に進展してきており、これからこの方面の研究にたずさわろうとする若い研究者にとって、研究情報が多過ぎ、一つ一つ原著をひもとくことは多くの時間を要するうえ、それぞれの研究目的によって、あるいは研究方法論によって、問題の理解にも困難が多いものである。

こうした事情は、高温変形を実用面に適用しようとする技術者にとっても同様あるいはそれ以上であるといえる。

本書は、そうした意味で、この方面の研究を行っている若い研究者、および応用にかかわる技術者にとって、良き指針を与えるものであろう。監修者、訳者ともにフランス語に練達なうえ、この分野の研究業績も高く、原著者の考え方をわかりやすく伝えることに成功しているように思われる。

ぜひ一読するようお勧めしたい。 (M.M.)

【A5判 328頁 1980年 4,200円(千300円) 養賢堂】