鉄系規則合金の相分離を伴う規則化

松村 晶* 沖 憲典** 江口鉄男**

1. はじめに

いろいろな合金でみられる規則化や相分離は、基本となる結晶格子型をほとんど変化させずに構成原子が再配列する相変態(replacive phase transformation)の代表として、古くから研究がなされている。合金固溶体中での原子間相互作用という点から眺めてみると、2元合金では、異種原子間の引力が強いときは規則化がおき、逆に同種原子間の引力の方が強いときは相分離が生じ易いと考えることができる。そのため相分離と規則化は相反する性格をもつ変態とみなされ、それぞれ別個に研究が進められてきたと言っても過言でない。しかしながら最近、Fe-Al⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾、Fe-Si⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾、Cu-Zn合金⁽⁹⁾⁻⁽¹⁰⁾などの典型的な規則-不規則変態がみられる2元合金において、規則相が相分離したり、不規則相が規則化しながら相分離を行い、その結果最終的には、不規則相と規則相もしくは2種類の規則相が共存する2相状態が熱平衡状態として出現することが明らかにされた。そのため、相分離がおきる条件は規則化の条件と相反するものではなく、どのような原因で規則相が他の相と共存し得るかを探ることは非常に興味深い。さらに、このような2相領域で生ずる相分離を伴う規則化過程は、保存量である濃度と非保存量である規則度が互いに影響しながら進行すると考えられるので、よく知られた相分離型固溶体[†]の相分離過程とは多少異なった様相を呈する可能性がある。このような物理的興味から、実験報告に呼応して、規則相を伴う2相共存状態の安定性⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁸⁾や相分離を伴う規則化過程⁽¹⁹⁾⁻⁽²⁵⁾の熱力学的考察もなされつつあ

る。例えば、久保ら⁽²³⁾⁽²⁴⁾は、Cu-ZnやFe-Si合金で見られるB2型規則相のスピンノーダル分解について、Bragg-Williams近似とde Fontaineの多元系固溶体に関する解析方法⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾を組み合わせることにより説明を試みている。一方、AllenとCahn⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾はFe-Al合金の状態図についてLandauの自由エネルギーモデルに基づく考察を、さらに江口ら⁽²⁵⁾は、それを一般的に定式化し、相分離を伴う規則化過程の速度論的取り扱いを行っている。しかし、この方面の理論的研究は緒についたばかりであり、しかも実際の合金でみられ相変態挙動についての詳細な実験的検討も十分でないため、現在のところ相分離と規則化という2つ素過程の相関について一般的な理解が得られているとは言い難い。本稿では、この現象の物理的な性格を明らかにするために、まずFe-Al合金に焦点を絞り、その実験結果とそれに対する熱力学的考察について概説を行い、その後、筆者らが最近行った他の鉄系合金の実験結果を紹介する。なお、鉄系合金のスピンノーダル分解⁽²⁸⁾ならびに久保らの取り扱いの基本的な考え方⁽²⁹⁾については本誌に解説が行われている。

2. Fe-Al合金の相状態と相変態挙動

図1はいろいろな研究者ら⁽¹⁾⁻⁽³⁾によって調べられた、20~28原子%Alの組成範囲におけるFe-Al系の状態図である。ここで α は不規則bcc相、B2とDO₃はbccを基本としてそれぞれ、第1隣接原子間のみで規則化した規則相、さらに第2隣接原子間まで規則化した規則相である。研究者により多少のずれはあるが、24原子%Alの組成付近ではほぼ三角形をした不規則相と規則B2相の2相領域、それより低温側に $(\alpha + \text{DO}_3)$ の2相領域が存在している。この状態図の特徴としては、

- (i) $(\alpha \rightarrow \text{B2})$ と $(\text{B2} \rightarrow \text{DO}_3)$ の2本の2次転移線が存在する。
- (ii) $(\alpha \rightarrow \text{B2})$ 転移線の端は三重点となっており、そこ

† ここで“相分離”は、規則相も含めて、一般的に合金固溶体が拡散を媒介にして2相に分かれる現象を意味しているが、“相分離型固溶体”は、規則化が関与せず、純粋に相分離だけが進行し得る不規則固溶体の意味で用いる。

* 九州大学助手；総合理工学研究科材料開発工学専攻
 ** 九州大学助教授；総合理工学研究科材料開発工学専攻
 *** 九州大学教授；総合理工学研究科材料開発工学専攻
 Ordering with Phase Separation in Iron-based Alloys; Syo Matsumura, Kensuke Oki, Tetsuo Eguchi (Dept. of Materials Sci. and Technology, Graduate School of Eng. Sci., Kyushu Univ., Kasuga)
 Keywords: order-disorder transition, phase separation, spinodal decomposition, phase diagram, iron alloy, Landau's theory, Bragg-Williams approximation
 1983年10月11日受理

図1 Fe-Al合金のFe側の状態図。それぞれ Okamoto ら⁽¹⁾ (---), Swann ら⁽²⁾ (----), 沖ら⁽³⁾ (—)による。図中2点鎖線(---)は磁気転移線である。

から相分離の2本の1次転移線が伸びている。

(iii) ($B2 \rightarrow DO_3$) 転移線がパイノーダル線と交差する温度を境として、2相領域は($\alpha + B2$)と($\alpha + DO_3$)に分かれている。

の3点が挙げられる。

図2にAl組成が24.7原子%である合金から得られたメスbauer・スペクトルと、そのアイソマーシフト δ の温度変化⁽³⁰⁾を示す。873 K以上の温度におけるスペクトルは、(a)のように鋭い吸収線が1本のみであるが、それ以下の温度((b), (c))では鋭い吸収線のほかに幅広い吸収線が出現しており、この合金の相状態は、873 K以上で常磁性の単相状態、それ以下で常磁性相と強磁性相の2相状態であることがわかる。さらに常磁性相のアイソマーシフト(図2(d)中の白丸)は、950と823 K付近で2度にわたり不連続な変化をしており、それらの温度で常磁性相のFe原子核位置での電子密度が大きく変化、すなわち原子配列が変化することがわかる。このようなメスbauer・スペクトルの温度変化は、Fe-24.7原子%Al合金の平衡相状態が、約950 K以上で常磁性 α 単相、873~950 Kで常磁性B2単相、823~873 Kで(強磁性 α +常磁性B2)2相、873 K以下で(強磁性 α +常磁性 DO_3)2相状態であることを示しており、この結果は図1の状態図とよく対応している。

不規則相もしくはB2型規則単相状態の試料を($\alpha + B2$)2相領域で等温焼鈍したときに見られる組織変化⁽³¹⁾⁻⁽³³⁾を図3に示す。これらの電子顕微鏡写真はB2型規則格子反射である200反射†を用いて結像したものであり、白いコントラストの部分がB2型規則相に対応す

† 反射の指数は DO_3 規則構造の単位胞(8個のbccからなる立方格子)を基準にしている。

図2 Fe-24.7原子%Al合金の高温メスbauer・スペクトル((a)933 K, (b)848 K, (c)798 K)とアイソマーシフトの温度変化(d)⁽³⁰⁾。

る。合金(1)では不規則母相中に球状の規則ドメインが、合金(3)ではその逆に規則母相中に球状の不規則ドメインが形成され、焼鈍とともに成長している。これに対し、合金(2)ではまだら模様の組織が観察される。おそらく、合金(1), (3)では核生成・成長型の分解、合金(2)ではスピノーダルの分解がおこっているものと考えられる。さらに合金(2), (3)では、単相規則状態のときに存在していたと思われる逆位相境界(APB)に沿って不規則相が形成されている。一般に、相分離型固溶体がスピノーダル分解をおこす場合、その過飽和度が高いため、転位などの欠陥上への優先析出はほとんど見られないと言われており、このようなAPB上への顕著な不均一析出は規則相の相分離の特徴と考えられる。そこで本章では、簡単な熱力学的モデルを用いて、このような規則相を伴う2相領域、特にスピノーダル線の特徴を平衡論的立場から明らかにし、その結果を基にFe-Al合金の相変態過程を考えることにする。

3. Landauの現象論に基づくFe-Al系状態図の考察

(1) 自由エネルギーモデルと平衡状態図

Fe-Al合金と同じように、2次の規則-不規則変態を

図3 Fe-23.0原子%Al合金(1), 24.7原子%Al合金(2), 24.9原子%Al合金の等温焼鈍(843 K, 合金(1), (2): 841 K, 合金(3))に伴う組織変化⁽³³⁾. (a) 焼入れ状態, (b) 0.9 ks (合金(1), (2)), 0.6 ks (合金(3)), (c) 6 ks, (d) 60 ks 焼鈍. これらの写真は 200 規則格子反射で結像している.

行う 2 元合金 $A_{(1-x)/2}B_{(1+x)/2}$ をモデルとして考え, この合金は系全体が不規則状態である限りにおいては相分離しないものとする. このような系の単相状態における自由エネルギーは組成 x ($-1 \leq x \leq 1$), 規則度 s に関して, 最も簡単な形として,

$$f(x, s) = -\frac{1}{2}ax^2 - \frac{1}{2}bs^2 + \frac{1}{4}b's^4 + \frac{1}{2}gx^2s^2, \quad (1)$$

で与えられる⁽²⁵⁾. ただし, a, b', g は温度 T に依存する正の係数, b はある温度 T_0 以下で正の値をとるが, 温度とともに連続的に減少し, T_0 以上で負となる係数である. 式(1)で x^4 の項を無視しているのは, 系全体が不規則状態にあると相分離が生じないと仮定したためである. この系は, T_0 以下の温度において,

$$x^2 < b/g \equiv x_0^2(T), \quad (2)$$

なる組成範囲で均一規則化が生じ, そのときの平衡規則度は

$$s_0^2(x, T) = -\frac{g}{b'}(x_0^2 - x^2), \quad (3)$$

となる. すなわち, T_0 は規則化臨界温度, $x_0(T)$ は状態図中で 2 次の規則 - 不規則変態線となる. 式(1)と式(3)より, 平衡規則度をもつ単相状態の自由エネルギー f_0 は

$$f_0(x) = \begin{cases} f_{\text{dis}}(x) = \frac{1}{2}ax^2, & (x^2 > x_0^2) \\ f_{\text{order}}(x) = \frac{1}{2}ax^2 - \frac{g^2}{4b'}(x_0^2 - x^2)^2, & (x^2 \leq x_0^2) \end{cases} \quad (4)$$

と表わされる†. この式(4)の濃度に関する 2 次微係数 $f''_0(x)$ について考えてみよう.

$x_0(T)$ 線は 2 次の規則 - 不規則変態線であるので, $x^2 = x_0^2$ においては $f''_0(x)$ は組成に対して不連続に変化する.

† $f_0(x)$ は全組成範囲で連続かつ微分可能である. また関数 $f_{\text{dis}}(x)$ は全組成範囲で定義されるが, $f_{\text{order}}(x)$ は規則領域内 ($x^2 \leq x_0^2$) でしか意味をもたない.

$$\lim_{x^2 \rightarrow x_0^2 + 0} f''_0(x) = f''_{\text{dis}}(x_0), \quad (5)$$

$$\lim_{x^2 \rightarrow x_0^2 - 0} f''_0(x) = \lim_{x^2 \rightarrow x_0^2 - 0} f''_{\text{order}}(x) \equiv f''_{\text{order}}(x_0), \quad (6)$$

とおくと,

$$f''_{\text{dis}}(x_0) > f''_{\text{order}}(x_0), \quad (7)$$

なる関係が x_0 線上で成立している。係数 a は正であるので $f''_{\text{dis}}(x_0)$ は常に正の値をとるが、 $f''_{\text{order}}(x_0)$ は温度に依存して

$$f''_{\text{order}}(x_0) \geq 0, \quad (b \leq ab'/2g) \quad (8)$$

と変化する。すなわち、温度が低くなると b の値が $ab'/2g$ より大きくなると、 $f_0(x)$ は

$$x_s^2(T) < x^2 < x_0^2(T), \quad (9)$$

なる組成範囲で曲率が負となる。ここで $x_s(T)$ は $f''_0(x)$ が零となるところである。そのため、図4に示すように、 f_0 曲線は組成 x_1 と x_2 で共通接線をもつことができ、系の組成 x が x_1 と x_2 の間にあると熱平衡状態として規則相と不規則相の2相共存状態が出現することになる。模式的な状態図を図5に示す。図1と図5を比較すると、このモデルは、Fe-Al系の α とB2相の相平衡

図4 平衡規則状態のモデル自由エネルギー曲線。

図5 モデル平衡状態図。

をよく再現していることがわかる。そして、2相領域の最上限温度にある三重点(T^*)は、 x_0 線上で規則相(一般的に言えば低対称相)の平衡自由エネルギー f_{order} の濃度に関する2次微係数が零となる点であると理解できる。

一般に2次の規則-不規則変態をおこす規則合金の規則化は非常に速いため、規則度が局所的な濃度変動に追従して、常にその場所の濃度に対する平衡値をとりながら相分離は進行する(平衡規則条件)と仮定すると、2相領域内で式(9)で表わされる組成範囲がスピノーダル領域となり、 x_s 線はスピノーダル線としての意味をもつ。一方、2相領域内の x_0 線上では f''_0 が不連続に変化し $f''_0 = 0$ ではないので、この線はスピノーダル領域の境界であるがスピノーダル線ではない。式(9)がスピノーダル分解がおこり得る指標となるのは、あくまで平衡規則条件が成立する規則ドメインに限られ、この条件が成立しにくい APB 付近や成立しない系の分解にはあてはまらない。図3の合金(2)、(3)において不規則相の APB 上への顕著な不均一析出が見られたのは、このように分解機構が規則度に大きく依存するのが原因である。そのため、式(9)で与えられる領域は“conditional spinodal region”, x_s 線は“conditional spinodal line”と呼ばれている⁽¹⁹⁾。

(2) Fe-Al 系の相変態過程の平衡論的予測

前節で行った Landau の現象論に基づく考察の重要な結果は、

- (i) 規則合金の相分離は規則化により誘発される。
- (ii) 2次転移線上で低対称相の自由エネルギーの濃度に関する2次微係数が零となる点が2本のバイノーダル線との三重点である。
- (iii) 平衡状態図中の2次転移線を2相領域内へ外挿した線は低対称相の濃度ゆらぎに対する不安定境界となる。

ということであった。これらの結果を Fe-Al 系の状態図中にあてはめると、模式的に図6のようなになる。図中で x_0^{B2} , $x_0^{DO_3}$ は $(\alpha \rightarrow B2)$, $(B2 \rightarrow DO_3)$ の2次転移線、 x_s^{B2} と $x_s^{DO_3}$ はそれぞれ B2 と DO_3 相のスピノーダル線である。このような線によって状態図の2相領域は11の領域に分割することができる。ここで興味深いことは、 $(\alpha + DO_3)$ 2相領域内に準安定な $(B2 + DO_3)$ 2相領域(図6中、g, h, i の領域)が存在することである⁽²⁰⁾。 x_s^{B2} 線上では B2 相の自由エネルギーの濃度に関する2次微係数 f''_{B2} は零であり、 DO_3 相は B2 相がさらに規則化

† 不規則状態にあるこのような合金を規則領域内で等温焼鈍すると、規則度は時間とともに零から平衡値まで連続的に変化する。この規則化過程を連続規則化という。

図 6 Fe-Al 系における安定、準安定平衡に関する模式図。

表 1 平衡規則条件における Fe-Al 合金の相分離過程。

初状態 ↓ 終状態	領域	変 態 過 程
$\alpha \rightarrow \alpha + B2$	a	$\alpha \xrightarrow{NG} \alpha + B2$
	b	$\alpha \xrightarrow{CO} B2 \xrightarrow{SD} \alpha + B2$
	c	$\alpha \xrightarrow{CO} B2 \xrightarrow{NG} \alpha + B2$
$\alpha \rightarrow \alpha + DO_3$	d	$\alpha \xrightarrow{NG} \alpha + DO_3$
	e	$\alpha \xrightarrow{CO} B2 \xrightarrow{SD} \alpha + B2 \xrightarrow{CO^*} \alpha + DO_3$
	f	$\alpha \xrightarrow{CO} B2 \xrightarrow{NG} \alpha + B2 \xrightarrow{NG} \alpha + DO_3$
	g	$\alpha \xrightarrow{CO} B2 \xrightarrow{NG} B2 + DO_3 \xrightarrow{NG^*} \alpha + DO_3$
	h	$\alpha \xrightarrow{CO} B2 \xrightarrow{CO} DO_3 \xrightarrow{SD} B2 + DO_3$
	i	$\alpha \xrightarrow{NG^*} \alpha + DO_3$
j	k	$\alpha \xrightarrow{CO} B2 \xrightarrow{CO} DO_3 \xrightarrow{SD} \alpha + DO_3$
		$\alpha \xrightarrow{NG} \alpha + DO_3$

NG : 核生成・成長 CO : 連続規則化

SD : スピノーダル分解

CO* : B2 ドメイン内で $(B2 \xrightarrow{CO} DO_3)$

NG* : B2 ドメイン内で $(B2 \xrightarrow{NG} \alpha + B2 \xrightarrow{CO^*} \alpha + DO_3)$

した低対称相ゆえ、図 6 中の I 点 (x_s^{B2} 線と $x_0^{DO_3}$ 線が交わる点) では、 DO_3 相の自由エネルギーの濃度に関する 2 次微係数 f''_{DO_3} は式 (7), (8) の条件より負である。一方、図中 Q 点 (四重点) では f''_{DO_3} は正であるので、Q と I 点の間にある $x_0^{DO_3}$ 線上のどこかで f''_{DO_3} が零となる点があり、その点の低温側に準安定な $(B2 +$

$DO_3)$ 2 相領域が存在することになる。 DO_3 相のスピンノーダル線 $x_s^{DO_3}$ は、その $(B2, DO_3, B2 + DO_3)$ の三重点から伸びる。平衡規則条件を仮定すると、それぞれの領域での相分離を伴う規則化過程は、いくつかの素過程が順序よく進行していくとみなすことができる。不規則 α 相からの過程を表 1 に示す。B2 や DO_3 相の分解過程はこれらの過程の途中から出発すると考えればよい。このようにして予測された過程の実験的検証は、Allen ら⁽¹⁹⁾⁽²¹⁾により試みられているが、多くの判然としない点が残されており、現在われわれは本合金の相変態過程について再検討を行っているところである。

以上、Landau の現象論に基づく Fe-Al 合金の状態図の考察について述べたが、このモデルでは自由エネルギーを濃度と規則度の多項式で与え、その係数と原子間相互作用の関係については明らかにされていない。そこで次章では、統計熱力学的手法を用いた本合金系の状態図に関する研究について述べ、どのような原子間相互作用により規則相を伴う 2 相領域が出現するか考えることにする。

4. 原子間相互作用と Fe-Al 合金の状態図

近年、有力な統計熱力学の計算方法の確立に伴い、規則合金を対象とした状態図の計算はかなりの進歩をとげている。特に Cu-Au 系を中心とした *fcc* 系合金については実際の状態図に非常によく似た状態図を計算により作成することが可能となり、*fcc* を基本とした規則構造の形成条件が明らかにされつつある⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。ところが、*bcc* 系の規則合金については必ずしも *fcc* 系に比べて成功しているとは言いがたい。図 7 は DO_3 規則構造を形成する 2 元系規則合金について、Bragg-Williams 近似 (B-W 近似)⁽¹¹⁾ と 4 面体近似によるクラスター変分法 (CVM)⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ を用いて計算された例である。どちらも内部エネルギーは第 2 隣接原子間相互作用まで考慮されており、両者の違いは主にエントロピーの計算方法にある。CVM の詳しい内容については、本誌に最近、山内と菊池⁽³⁶⁾が解説を行っているので興味ある読者は参照していただきたい。どちらの状態図においても実験から得られた Fe-Al 系の状態図 (図 1) で見られる $(\alpha + B2)$ 2 相領域は再現されておらず、そのかわりに $(B2 + DO_3)$ 2 相領域が出現している。そのため本合金の規則構造の形成については、更に複雑な原子間相互作用が関与していると考えられる。図 1 を見るとわかるように実験者により状態図が微妙に異なり、 $(\alpha + B2)$ 2 相領域の最上限温度にある三重点が磁気転移点 T_c と一致するかしないかが明確にされておらず、Fe-Al 系の規則相形成に大きく寄与している原子間相互作用については現在のところ 2 通りの考え方がなされている。三重点と T_c が一致するとし、

図7 B-W 近似⁽¹¹⁾ (a) と CVM⁽¹³⁾ (b) により計算された bcc 規則合金の状態図. V_2/V_1 は第1, 第2隣接相互作用の比である.

Fe 原子間の磁気的な相互作用が主に寄与しているという考えと, そうではなく第2隣接より遠距離の原子間相互作用を考慮する必要があるとする考え方である.

相根ら⁽¹⁷⁾は, 前者の考え方に基づき, 第2隣接までの原子間相互作用エネルギーに Fe 原子間の交換相互作用エネルギー項を付け加え, B-W 近似を用いて Fe-Al 合金の状態図について計算を行っている. そこで彼らは, 第1隣接 Fe 原子間の交換相互作用を強磁性的に, 第2隣接 Fe 原子間のそれを反強磁性的に働かせた場合に, $(\alpha + B2)$ 2相領域が再現されると結論している. その計算結果を図8に示す. ここで各相の添字 n と m はそれぞれ常磁性相と強磁性相を表わしている. Semenovskaya⁽¹⁵⁾も, 磁気的な効果が大きな影響をおよぼしているという考えに立ち, 短範囲規則状態における X 線散漫散乱の絶対強度から相互作用エネルギーの値を評価し⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾, 同様な状態図を組み立てている. 相根らと Semenovskaya の取り扱いは, 原子間相互作用エネルギーを実空間で与えているか逆空間表示しているかの違いだけで, 近似などの本質は大きく変わらない. 図8の中には強磁性の B2 相が現われておらず, B2 相は強磁性になるより常磁性となって強磁性 α 相と共存した方が安定であるということを示唆している. しかし, α_m

図8 交換相互作用を考慮して計算された Fe-Al 系状態図⁽¹⁷⁾. 破線はキュリー点, 添字 m と n はそれぞれ強磁性相, 常磁性相を表わす.

図9 Fe-Si 合金の状態図, 実験⁽⁷⁾ (a) と計算⁽¹⁷⁾ (b) により求めた.

相と DO_{3n} 相の共存領域が低温側で広がっている点や, DO_{3n} 相と DO_{3m} 相の共存領域が存在している点など, 実験結果との不一致が見られる.

多少脇道にそれるが, 第1および第2隣接 Fe 原子間の交換相互作用をどちらも強磁性的に働かせて同じように計算を行った例を, 実験で求められた Fe-Si 合金の状態図⁽⁷⁾と併せて図9に示す. 両者の間には本質的な違い

図10 第3隣接相互作用まで考慮して計算された Fe-Al 系状態図⁽¹⁸⁾.

は見られず、良い一致が得られている。

一方、羽坂⁽¹⁸⁾は、磁気的な効果を見逃し、第3隣接までの原子間相互作用を考慮した B-W 近似により、Fe-Al 合金の状態図を計算している。その結果を図10に示す。第3隣接の原子間相互作用を取り入れることにより、相根らの結果と同様に、 $(\alpha + B2)$ 2相領域が出現している。しかし、図10では DO_3 単相領域がかなり狭く、 $(B2 + DO_3)$ 2相領域が存在しており、今までに知られている実験結果と必ずしも一致していない。

このように、Fe-Al 合金の規則相形成ならびに $(\alpha + B2)$ 2相領域の出現に大きく寄与している原子間相互作用については現時点で統一的な理解は得られておらず、今後の研究に期待がもたれる。しかし、これ以上の原子間相互作用を計算に取り入れて本合金系の状態図を組み立てることは、実際の状態図に近づけることを可能にするであろうが、パラメーター操作の色あいが濃くなり、特に $(\alpha + B2)$ 2相領域出現の原因を探るには得策でないように思える。むしろ実験から磁気的性質と相状態の関係を明らかにしていく方が、本合金の相平衡に関する有益な情報を引き出すことができると筆者は考える。

次に他の合金系の実験結果について、若干ではあるが紹介する。

5. 他の Fe 基合金の相分離を伴う規則化過程

(1) Fe-Ga 合金⁽³⁹⁾

Fe-Ga 合金は組成、温度に対して非常に敏感に依存してその構造が変化するため、未だ平衡状態の全容は明らかにされていない⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾。しかし、25原子%Gaより低いGa組成で安定もしくは準安定な $(\alpha + DO_3)$ 2相領

図11 873 K で等温焼鈍した Fe-21.9 原子%Ga 合金の200暗視野像⁽³⁹⁾。(a)0.18 ks, (b)3.6 ks 焼鈍。

図12 873 K で110 ks 焼鈍した Fe-22.5 原子%Ga 合金の111暗視野像。(a), (b)とも試料の同じ領域を観察しているが、回折条件にわずかな違いがある。

域が存在し⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾、そこでは $\alpha \rightarrow (\alpha + DO_3)$ の相分離を伴う規則化現象を観察することができる。図11は Fe-21.9 原子%Ga 合金を 873 K で等温焼鈍した試料の200暗視野像である。 α 母相中に DO_3 ドメインが核生成し、焼鈍とともに成長しているのがわかる。おそらく、この組成ならびに温度は DO_3 の規則領域 $x_0^{DO_3}$ の外側であると考えられる。一方、Ga 組成をわずかに0.6原子%増した22.5原子%Ga 合金を同じ温度で焼鈍すると、一度 DO_3 単相状態となり、その後 APB に沿って α 相が形成される。その様子を図12に示す。Ga 組成の増加により DO_3 の規則領域内に入るが、 DO_3 の規則化が非常に速いうえに規則度のゆらぎに伴う勾配エネルギーが高いため、Fe-Al 合金の場合と異なり、ドメイン内での相分離が進行しにくいと考えられる。

(2) Fe-6原子%Al-9原子%Si 合金⁽⁴³⁾

図9を見て明らかのように、Fe-Si 合金は Fe-Al 合金

と同じように規則相を含む2相領域をもつ合金であり、両者を合わせたFe-Al-Si3元合金においても同様な2相領域が存在し、相分離を伴う規則化が生ずると考えられる。園部ら⁽⁴⁴⁾はFe₈₅(Al_xSi_{1-x})₁₅合金の平衡相を調べ、図13に示す状態図を得ている。その中でFe-6原子%Al-9原子%Si($x=0.4$)合金について見てみると、高温からB2単相、DO₃単相、(α +DO₃)2相状態が平衡状態として現われ、(B2もしくはDO₃) $\rightarrow$ (α +DO₃)の出発状態が異なる2種類の反応が進行することになる。図14はB2(写真a)とDO₃(写真b)単相状態であった試料を、いずれも(α +DO₃)領域である873Kで10ks焼鈍し、200(写真a-1, b-1)および111(写真a-2, b-2)規則格子

図13 Fe₈₅(Al_xSi_{1-x})₁₅合金の状態図。

反射で結像した暗視野像である。111反射はDO₃相特有の規則格子反射である。B2相から出発した場合、B2型規則度は $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って揺らいでいるが、DO₃型規則度のゆらぎは顕著な $\langle 100 \rangle$ 方向への配向を示しておらず、両規則度ゆらぎの空間的な分布は一致していないことがわかる。おそらくB2規則度の高い領域にDO₃相が核生成しているのであろう。一方、DO₃単相状態から出発した場合は、どちらの暗視野像においても $\langle 100 \rangle$ 変調構造が観察されており、B2型とDO₃型両規則度は同じように $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って揺らいでいるものと考えられる。この2種類の反応においてDO₃型規則度の揺らぎ方に違いが見える原因は明らかではなく、3元系の反応については、2元系の議論をそのまま当てはめることはできないため、3元系特有の反応形態である可能性も含めて考察する必要がある。なお本合金系の平衡相については宮崎ら⁽⁴⁵⁾の実験報告がある。

6. おわりに

本稿では、規則相を含む2相領域ならびに相分離を伴う規則化現象がどのような原因で生ずるかということを主眼にして、主にFe-Al合金を中心に鉄系規則合金の実験結果とそれに対する熱力学的考察を紹介した。そのため、平衡状態図や実験との対応が付き易い平衡論に基づく考察のみに限定し、最近行われつつあるこの現象の

図14 873Kで10ks焼鈍したFe-6原子%Al-9原子%Si合金の電子顕微鏡像。出発状態はB2単相(写真a)とDO₃単相(写真b)であり、200反射(写真a,b-1)と111反射(写真a,b-2)で結像している。

速度論的取り扱いについては全く触れなかった。規則合金で見られる相分離を伴う規則化現象の本質は規則化であり、相分離はその規則化によって誘発される。しかし、どのような誘発のされ方をするかを明らかにするためには、ここで述べた平衡論的な考察では不十分であり、不可逆過程の統計熱力学に基づく速度論的考察が是非とも必要である。序論でも述べたように、最近、江口らと久保らはそれぞれ独自に、この現象の速度論を展開している。最後に、これら2つの取り扱いの結果だけを述べることにする。

江口ら⁽²⁵⁾の取り扱いは、2. (1) 節で用いた連続体モデル自由エネルギー、式(1)、に規則度と濃度のゆらぎに伴う勾配エネルギー項を付け加えた Ginzburg-Landau 型の熱力学的ポテンシャルから規則度と濃度の運動方程式を組み立て、その解を求めようとするものである。その結果として、ゆらぎを伴った規則化が生ずると、不規則相からの場合は規則度ゆらぎの2倍の波数をもつ高調の濃度ゆらぎが、規則度の低い規則相の分解の場合は同位相もしくは全くの逆位相の濃度ゆらぎが、どちらも共鳴的に励起されるということが明らかにされている。濃度ゆらぎが規則度ゆらぎに対して共鳴的に応答するのは、相分離型固溶体の相分離臨界温度直上における濃度ゆらぎの波数スペクトルがローレンツ型となる⁽³⁷⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾理由と同じような原因による。

一方、久保⁽²⁴⁾の取り扱いは、離散型モデルを用いて、副格子上でゆらぎを伴う濃度の時間変化を、線型運動方程式の解として求めるという手法である。

両者の取り扱いはそれぞれ一長一短があり、しかも現在のところ両者間の対応づけはなされていない。したがって今後の研究の発展を切望するものである。相分離を伴う規則化過程は、保存量と非保存量が互いに影響をおよぼしながら変化するという、かなり複雑な過程であるので、理論面でいえば、なるべく計算機に頼らずに、簡単なモデルを用いてこの現象の物理的な特徴を更に明らかにしていくことが肝要であろう。一方、実験面では理論との対応をつけるために、種々の実験方法を駆使して規則度と濃度ゆらぎの相関について総合的な検討を行うことが必要である。この方面の研究が進めば、同じように保存量と非保存量が相関をもって進行する相変態、例えば磁気変態が関与した相分離現象やある種の照射誘起相分離などとの関連や類似性が明らかにされるであろう。本稿が今後の研究に何らかの寄与をもたらすことができれば幸いである。

文 献

(1) H.Okamoto and P.A.Beck : Met. Trans., **2** (1971), 569.

- (2) P.R.Swann, W.R.Duff and R.M.Fisher: Met. Trans., **3** (1972), 409.
- (3) K.Oki, M.Hasaka and T.Eguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **12** (1973), 1522.
- (4) S.M.Allen and J.W.Cahn: Acta Met., **23** (1975), 1017.
- (5) W.Köster and T.Gödecke : Z.Metallk., **71** (1980), 765.
- (6) H.Warlimont : Z.Metallk., **59** (1975), 595.
- (7) G.Schlatte and W.Pitsch: Z.Metallk., **66** (1975), 660.
- (8) P.R.Swann, L.Grånäs and B.Lehtinen : Metal Sci., **9** (1975), 90.
- (9) H.Kubo and C.M.Wayman : Met. Trans., **10A** (1979), 633.
- (10) H.Kubo, I.Cornelis and C.M.Wayman : Acta Met., **28** (1980), 405.
- (11) G.Inden : Acta Met., **22** (1974), 945.
- (12) G.Inden : Z.Metallk., **66** (1975), 577, 648 ; **68** (1977), 529.
- (13) N.S.Golosov and A.M.Tolstik: J.Phys.Chem. Solids, **36** (1975), 899, 903.
- (14) N.S.Golosov, A.M.Rolstik and L.Ya.Pudan: J.Phys. Chem. Solids, **37** (1976), 273.
- (15) S.V.Semenovskaya : Phys. Stat.Sol. (b), **64** (1974), 291.
- (16) S.V.Semenovskaya and D.M.Umidov : Phys. Stat. Sol. (b), **64** (1974), 627.
- (17) H.Sagane and K.Oki : Trans. JIM, **21** (1980), 811.
- (18) H.Hasaka: Trans. JIM, **21** (1980), 660.
- (19) S.M.Allen and J.W.Cahn: Acta Met., **24** (1976), 425.
- (20) S.M.Allen and J.W.Cahn: Scr. Met., **10** (1976), 451.
- (21) S.M.Allen : Phil. Mag., **36** (1977), 181.
- (22) V.Paidar : Czech. J. Phys., **B 27** (1977), 50.
- (23) H.Kubo and C.M.Wayman : Acta Met., **28** (1980), 395.
- (24) H.Kubo : J.Phys.Chem.Solids, **44** (1983), 323.
- (25) T.Eguchi, K.Oki and S.Matsumura : Proc. Inter. Conf. Phase Transformations in Solids, Elsevier, New York, 印刷中.
- (26) D.de Fontaine: J.Phys.Chem. Solids, **33** (1972), 297.
- (27) D.de Fontaine: J.Phys.Chem. Solids, **34** (1973), 1285.
- (28) 宮崎 亨 : 日本金属学会会報, **19** (1980), 185.
- (29) 久保 紘 : 日本金属学会会報, **20** (1981), 83.
- (30) K.Oki, A.Yamamura, K.Kudo and T.Eguchi: Trans. JIM, **20** (1979), 451.
- (31) K.Oki, H.Sagane and T.Eguchi : Jpn. J. Appl. Phys., **13** (1974), 753.
- (32) H.Sagane, K.Oki and T.Eguchi : Trans. JIM, **18** (1977), 488.
- (33) K.Oki, H.Sagane and T.Eguchi : J.de Phys., **C-7** (1977), 414.
- (34) D.de Fontaine : Solid State Physics Vol.34, Ed. by H.Ehrenreich, F.Seitz and D.Turnbull, Academic Press, New York, (1979), 73.
- (35) J.M.Sanchez and D.de Fontaine : Phys. Rev., **B21** (1980), 216.
- (36) 山内尚雄, 菊池良一 : 日本金属学会会報, **22** (1983), 399.

- (37) M.A.Krivogla: *Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals*, Plenum, New York, (1969).
- (38) P.C.Clapp and S.C.Moss: *Phys. Rev.*, **142** (1966), 418.
- (39) 園部秋夫, 幸 洋二, 松村 晶, 沖 憲典, 江口鉄男: 日本金属学会講演概要, (1982・4月), 148.
- (40) W.Köster and T.Gödecke: *Z. Metallk.*, **68** (1977), 661.
- (41) J.Bras, J.J.Couderc, M.Fagot and J.Ferre: *Acta Met.*, **25** (1977), 1077.
- (42) 有働公一, 幸 洋二, 沖 憲典, 江口鉄男: 日本金属学会講演概要, (1981・4月), 65.
- (43) S.Matsumura, A.Sonobe, K.Oki and T.Eguchi: *Proc. Inter. Conf. Phase Transformations in Solids*, Elsevier, New York, 印刷中.
- (44) 園部秋夫, 中川雅晴, 松村 晶, 沖 憲典, 江口鉄男: 日本金属学会講演概要, (1983・4月), 72.
- (45) 宮崎 亨, 都築岳史, 小坂井孝生, 藤本靖孝: 日本金属学会誌, **46** (1982), 1111.
- (46) L.D.Landau and E.M.Lifshitz: *Statistical Physics*, Pergamon, London, (1959), 368.
- (47) D.Schwann and W.Schmatz: *Acta Met.*, **26** (1978), 1571.

<新刊案内>

Phase Transformations During Irradiation (照射による相変化)

Frank V.Nolfi, Jr. 編

最近, 高速炉および核融合炉材料の研究・開発に開連し, 材料の重照射研究が盛になってきた。それに伴って新しい現象が見出され, 注目を浴びている。そのような現象のひとつとして, 照射損傷関与の相変態現象がある。つまり, 照射によって誘起されたり変化が加えられる偏析・析出現象である。これはさらに, 照射誘起 (radiation-induced), 照射加速 (radiation-enhanced) および照射改変 (radiation-modified) の3つのカテゴリーに分けられる。いずれにせよ, このように照射によって組織に変化が生ずると, 材料のポイドスエリングや機械的性質等が大きく変わる可能性がある。それ故, 本現象の理解を深め, 学理を究め, さらに合金設計にその影響を反映させることが必要であろう。本書はその線にそって編集されたものである。

すなわち, 本書は, 本現象に関連する素過程, つまり照射誘起偏析の理論, 固溶体相や析出相の安定性, 照射により加速される拡散, 非平衡相の出現, 自己格子間原子と溶質原子との相互作用, 点欠陥の挙動等について解説するとともに, 各合金において生じるそれらの実験例を示し, さらに合金設計におけるこの問題の取扱について述べている。

その目次は次のとおりである。

1. Theory of radiation-induced segregation.
 2. Solid solution stability under irradiation.
 3. Precipitate stability under irradiation.
 4. The interaction of self-interstitial atoms with solute atoms in metals.
 5. Sinks for point defects in metals and alloys.
 6. Effects of irradiation on diffusion in metals and alloys.
 7. Irradiation of alloys containing ordered phases.
 8. Non-equilibrium segregation in irradiated alloys.
 9. Irradiation-induced phase transformations in binary nickel and palladium base alloys.
 10. Implications of radiation-induced segregation and phase instability on alloy design.
- Index.

今後, この現象についての研究はますます進展すると思われるが, わが国でもさらに多くの材料研究者がこの方面の研究にたずさわって欲しい。その第一歩として本書をお薦めするとともに, 核融合炉を含めて原子力工学関係の研究者, 技術者へも広く一読をおすすめしたい。

(S.M.)

[14.5×23cm 363頁 1983年 £38.00 Applied Science Publishers Ltd.]