時効・析出現象

宮 崎 亨*

1. はじめに

時効析出現象は材料科学の最も基本的な研究分野の1つであり、金属のみならず半導体、セラミックスあるいは高分子等の材料開発研究にとって避けて通れない課題であるため、理論、実験両面の最近の進歩には極めて大きなものがある。このような多方面にわたる膨大な研究を紹介することは紙面の制約もあり到底不可能である。したがって、ここでは特定な分野のしかも理論面あるいは基礎的な実験に限って、最近の進展の状況を紹介したい。

2. 相分解の動力学

この分野における現在の活発な研究は過去二十数年の研究と一体をなしているのをそれらを含めて簡単に振り返ってみよう。1959年のCahnとHilliardによる“ゆらぎを持つ系の自由エネルギー”に関する論文⁽¹⁾に始まる不均一系に関する一連の研究、とりわけCahnのスピノーダル分解の研究⁽²⁾は相分解の動力学のあけぼのと言って良いであろう。これらは物質の内部構造を連続的とみなすいわゆる連続体理論と言われるものである。一方、Landau⁽³⁾とLifshitz⁽⁴⁾に始まりCook⁽⁵⁾や、de Fontaine⁽⁶⁾によって進展して来たいわゆる離散型格子モデルでは個々の原子配列を問題とする規則化を取り扱うことができる。菊池ら⁽⁷⁾によって発展して来たクラスター変分法は固溶体のエネルギーを正確に記述する手法として極めて優れたものである。しかしこれらの違いはその系の自由エネルギーの記述の問題であって、相分解の動力学の観点からは拡散方程式をどのように解くかに焦点がある。

連続体理論のCahn-Hilliardの拡散方程式は式(1)に示されるように非線形微分方程式である故にこれを

$$\partial c / \partial t = \partial (\tilde{D} \cdot \partial c / \partial x) / \partial x - 2K (\partial^4 c / \partial x^4) \quad (1)$$

* 名古屋工業大学教授；工学部材料工学科

Recent Progress of Precipitation Phenomena ; Toru Miyazaki (Faculty of Eng., Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

Keywords : phase decomposition, spinodal decomposition, small angle scattering, scalling, Ostwald ripening, diffusion equation

1987年3月2日受理

解析的に解くことは困難で、そのために種々の仮定の下に解かれて来た。その最初のものがよく知られたCahnの線形スピノーダル分解の理論⁽²⁾である。この理論は式(1)の線形部のみ取り出されているために、スピノーダル領域でのしかも相分解の初期にしか成立しない。このCahnの理論は画期的であったために、スピノーダル分解の概念が一般的に定着したが、一方それと同時にスピノーダル分解が核形成・成長型分解とは不連続的に区分されるべきものとの線形理論に起因する考えも定着してしまった。

線形スピノーダル分解の最初の実験的検証がRundmanとHilliard⁽⁸⁾によるAl-Zn合金のX線小角散乱実験で成功したかに見えた。しかしこれは論争を呼び、最終的に、線形スピノーダル分解ではなく、粗大化過程に対応することがわかっている。小角散乱の強度はCahnの理論における振幅拡大係数と結びつけられるので、その後、X線および中性子小角散乱の実験的研究が主としてAl-Zn合金に対して行われ、現在もより精度よく行われつつある⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。これらの研究によれば、時効の相当初期においても線形理論は成立していない。小角散乱の構造関数は時効時間につれて当然変化するが、あるユニバーサルな関数によってスケールして、時間に依存しない構造関数を求めることが行われている。スケーリング関数としては、RikvoldとGunton⁽¹²⁾や古川⁽¹³⁾らによって与えられている。これらはいずれもスピノーダル分解に関して報告されているが、長村ら⁽¹⁴⁾や好村ら⁽¹⁰⁾はAl-Zn合金の核形成・成長領域においてもスケーリング則が成立するとしている。図1は古川の関数を用いてスケールされたAl-Zn合金の小角散乱の結果である。相分解に関する実験的研究のうち、高分解電子顕微鏡⁽¹⁵⁾およびアトムプローブFIM(AP-FIM)⁽¹⁶⁾の応用は注目される。特にHillとRalph⁽¹⁷⁾は時効したNi-Al合金のAl濃度分布をAP-FIMで求め、これを1次元フーリエ変換してその組織の持つスペクトル分布を算出した。彼らはそれをCahnの線形理論で解析し、この合金がスピノーダル分解しているとした。この実験結果そのものについては異論⁽¹⁸⁾があるが、その手法は今後注目されるであろう。

相分解の非線形性をどのように解析理論に取り入れる

図1 スケールされた Al-10 原子%Zn 合金の小角散乱の構造関数⁽¹⁰⁾.

かには多くの努力が払われて来た。Tsakalakos⁽¹⁹⁾は、Miscibility Gap の中央組成の合金にしか適用できないが、高次の非線形項を取り入れ溶質ゾーンの濃度プロファイルが時効の進行にともなって正弦波から矩形的になることを示した。Langer⁽²⁰⁾⁽²¹⁾は拡散方程式の非線形項を平均場近似を用いて取り扱い、より大きな濃度変動にも適用できる振幅拡大係数を求めている。彼はさらに自由エネルギーの導関数の高次項および熱振動項も含めた取り扱いをしており、優れた成果と評価されている。彼の求めた振幅拡大係数 $R(\beta, t)$ は式(2)のように与えられる。

$$R(\beta, t) = -(M/N_v) \{ (\partial^2 f / \partial c^2) + (\partial^4 f / \partial c^4) (U(t)/2) + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} + 2K\beta^2 \} \beta^2 \quad (2)$$

$\partial^4 f / \partial c^4$ はスピノーダル範囲では常に正である。 $U(t)$ は濃度振幅に比例する量で相分解の初期ではほぼ零で、 $R(\beta, t)$ は Cahn の線形理論と一致するが、分解が進行すれば $\partial^4 f / \partial c^4$ 項は増加して $R(\beta, t) > 0$ であった波も徐々に消滅波に移行する。Langer はこの式に基づいて、図2に示すように Al-Zn の小角散乱スペクトル変化を計算し、それが Rundman らの実験結果とよく一致することを示している。この場合には線形理論で期待されるいわゆるクロスオーバー点は見られない。

式(1)を何等の省略もなく正確に解く手法を提案したのは辻本⁽²²⁾である。彼は非線形拡散方程式をフーリエ表現し、スピノーダル領域や N-G 領域での1個のゾーンが形成される過程を詳細に検討した。辻本の取り扱いには Langer⁽²¹⁾のそれと異なり熱揺動項を含まないの

図2 式(2)に基づいて計算された Al-22 原子%Zn 合金の小角散乱スペクトル⁽²⁰⁾ (423 K 時効). 図の小枠内の図は Rundman の実験結果.

で、相分解初期特に Miscibility Gap の端の低濃度合金の初期過程の解析には問題がある。この方法は宮崎ら⁽²³⁾によって、実際の合金の相分解に適用できるよう計算領域が拡張され、また2次元拡散も計算可能となっている。図3にスピノーダル分解の電算機シミュレーションの例を示す。これらの研究結果から相分解の進行によって、フーリエ波間の相互作用による成分波の合成と消滅、すなわち拡散方程式の非線形項の働きが重要であることが明らかにされている。現在では、数十個のゾーンを含む広い領域の計算が可能⁽²⁴⁾となっているが、このことは理論的に作られた相分解組織と実際の合金組織について、小角散乱等による比較検討が可能になりつつあることを意味している。

連続体理論では原子間距離に比較して十分長いフーリエ波でないと取り扱えない。そのため、規則化のように格子間隔程度の濃度波で表現される現象は離散型格子モデルに基づく拡散方程式に依らなければならない。これは Cook ら⁽⁵⁾によってすでに与えられているがここでは省略する。最近、LeGoues と Aaronson⁽²⁵⁾は連続体と離散型格子理論を結合して、核形成を計算しているが、注目される。

電算機の発達には相分解の研究にシミュレーションと言う強力な手法を持ち込んだ。特に離散型格子モデルによる相分解のシミュレーションは Binder⁽²⁶⁾,

図3 1次元非線形拡散方程式に基づいて計算された相分解シミュレーション⁽²³⁾。数字は時効時間。

Heerman⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾, Gahn⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾, 池田⁽³¹⁾その他多くの人達によって行われており、これらの結果から N-G 領域からスピノーダル領域への連続性や、Miscibility Gap 近くの低濃度合金では古典的核形成理論がほぼ成立すること等多くの成果があがっている。離散型格子モデルによるこの方法は物理的にかなり厳密であり、計算結果は実験結果と同様に信頼のあるものとの認識ができつつある。勿論現時点では、計算速度の関係から取り扱える計算領域が小さく、実際の合金の挙動と比較することは若干問題もあるが、これは電算機の発達が解決してくれるであろう。

3. 規則相の相分離

規則化と相分離は最近接原子間の相互作用のみを考えると相反する現象であるが、第2, 第3の近接原子間の相互作用を考慮することにより、矛盾なく説明される。この現象には Fe-Al⁽³²⁾⁽³³⁾, Fe-Si⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾, Cu-Zn⁽³⁶⁾, Cu-Mn-Al⁽³⁷⁾やいくつかの Fe 基 3 元合金⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾で見い出されている。図4に一例として Fe-Si-Al 合金における相

図4 Fe-11 原子%Si-0.5 原子%Al 規則合金中の B2+DO₃ の相分解(823 K-951.6 ks 時効)。明るい棒状部: DO₃, 灰色部: B2, 黒色部: 逆位相境界。

分離を示す。この現象に関する自由エネルギー的検討は、基本的には離散型格子モデルに基づいて取り扱われるべきもので、Inden⁽⁴⁰⁾, 井野⁽⁴¹⁾や久保⁽³⁶⁾によって行われている。不規則固溶体の自由エネルギーに、比熱に基づく規則化の過剰自由エネルギーや磁気過剰自由エネルギーを加算する西沢⁽⁴²⁾の連続体的方法は実用的に重要で、すでに 3 元系規則合金の相分解への応用もなされている⁽³⁸⁾。規則相の相分離の動力学は江口⁽⁴³⁾や久保⁽⁴⁴⁾によって検討されている。この分野の研究は、現象の発見が比較的新しいため、理論的研究もまたこの現象の材料開発への応用も今後の問題であろう。

4. 凝集粗大化

相分離によって形成された組織は、その後粗大化して行くが、この現象はいわゆるオストワルド成長(Ostwald Ripening)として知られており、その理論的取り扱いには LSW 理論が基本となっている。この理論によれば、組織の自己相似性から粒子サイズ分布は粗大化過程を通して不変で、一定の標準偏差($\sigma = 0.2149$)や対称度($K_s = -0.911$)を有することになる。しかしながら実験結果によれば、標準偏差はもっと大きな値で、しかも粗大化につれてその値は変化し、単純なスケールリングができないことが知られている。そのためこの理論の修正は以前より数多くなされてきた。元来、この LSW 理論は、(1)析出物の体積比が極限的に小さく、しかも(2)弾性的な拘束のない場合の理論である。(1)については Ardell⁽⁴⁵⁾や Brailsford と Wymblatt⁽⁴⁶⁾による現象論的修正や、Margusee⁽⁴⁷⁾, 円谷⁽⁴⁸⁾による優れた検討がなされて来た。また、Voorhees と Glicksman⁽⁴⁹⁾は多数の粒子の存在下における拡散を解く方法を提案し、それを用いて粒子の粗大化をシミュレーションし、体積比 $f = 0$ における粒子分布が LSW 理論ときわめてよく一致することを示している。最近、川崎⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾は析出物の競合成長と析出物間のいわゆるエンカウンターの効果を考慮して、粗大化に対する体積比の影響を理論化した。彼らに

よれば、表 1 に示すように、析出物の体積比 Q が増加すれば標準偏差 σ は大きく、対称度 K_s は絶対値で小さくなる。このことは、 Q の増加につれて析出物のサイズ分布は拡大し、左右対称性が良くなることを意味しており、これは従来の実験結果をよく説明している。

このように析出物の体積比の問題はほぼ解決したが、もう一方の弾性歪の問題はまだ研究が緒についたばかりである。従来オストワルド成長に対する応力の効果としては、Oriani⁽⁵²⁾ や Li⁽⁵³⁾、最近では新井⁽⁵⁴⁾ による体積拘束条件から発生する応力を問題として来た。しかし、次節で述べるように弾性歪の効果はもっと複雑で大きいものである。

表 1 オストワルド成長に対する析出物の体積比 Q の効果 (川崎ら⁽⁵¹⁾ による). σ : 粒子サイズ分布の標準偏差, K_s : 対称度.

Q	σ	K_s
0.0	0.2149	-0.911
0.001	0.2193	-0.872
0.01	0.2347	-0.743
0.02	0.2396	-0.723
0.03	0.2437	-0.688
0.04	0.2502	-0.665
0.05	0.2520	-0.641
0.06	0.2557	-0.623
0.07	0.2590	-0.614
0.08	0.2625	-0.586
0.09	0.2651	-0.574
0.10	0.2674	-0.557
0.20	0.2835	-0.489
0.30	0.2944	-0.465

5. 弾性歪エネルギーの効果

相変態に対する弾性歪の影響は古くて新しい研究テーマである。以前より外力による析出物の結晶学的配向や、析出速度に対する影響は研究されて来たが、最近になって基本的に重要な提案が行われつつある。Williams⁽⁵⁵⁾ は相分解によって必然的に発生する弾性歪エネルギーを考慮して相平衡を論じ、さらに Cahn⁽⁵⁶⁾ はそれを状態図的に表示し、状態図が相分解の進行につれて変化して一義的に決まらないことを示した。これは弾性拘束を受けやすい固相の相平衡にとって、非常に重要な意味を持っているが、ここでは紙面の関係で省略する。

Johnson ら⁽⁵⁷⁾⁽⁵⁸⁾ や宮崎ら⁽⁵⁹⁾ は、析出物の体積比が高く析出物と地相との格子面間隔の差が大きい場合には析出物の有する弾性歪場間の相互作用の効果により、析出物はサイズが均一化し、不均一化によって粗大化するオストワルド成長とは逆の変化を示すことを明らかにした。このような場合には析出物の粗大化はほぼ停止するが、これは材料学的に興味ある現象である。また、弾性歪エネルギーの大きな合金系では 1 個の析出物が徐々に拡散によって 2 個や 8 個に分裂して逆に小さくなる現象

も見い出されている⁽⁶⁰⁾。これらの現象はいずれも粒子間の弾性相互作用エネルギーの効果である。このように、弾性的に強く拘束された系における析出物の挙動は大変複雑で、LSW 理論で想定されている自己相似性は到底期待できず、それゆえに単純なスケールリングは不可能であろう。

6. おわりに

時効、析出の研究は多岐にわたっており、すべての分野を紹介することはほとんど不可能である。本稿においても、実用上重要な中間相や安定相の析出あるいは不連続析出等に全く触れることができなかったし、また現在活発に開発研究されている種々の材料の各論についても省略せざるを得なかった。

最後に一言、今後の材料科学の研究において重要なのは、非線形現象の解明であると考ええる。従来の材料科学における理論の多くが線形理論であるため、おおよそは正しいが定量的には正確に説明できないと言うことが非常に多かった。非線形現象は基本的にその系を構成している因子の複雑な相互作用に起因するものである。それだけに本稿でも示したように、時として線形理論の予測とは別のことが生じる場合がある。いわゆる現象の分岐 (Bifurcation) である。非線形現象の解析的取り扱いには一般に難しい。しかしこの困難は電算機によって解決されつつある。非線形現象を考慮することにより、新しい現象を見出す可能性があるのみならず、材料学の定量化がより進展するものと考ええる。

文 献

- (1) J.W.Cahn and J.E.Hilliard: J. Chem. Phys., 31(1959), 688.
- (2) 例えば, J.W.Cahn: Acta Met., 9(1961), 795.
- (3) L.D.Landau: Soviet Phys., 11(1937), 26; 11(1937), 545.
- (4) E.M.Lifshitz: J.Phys. USSR, 7(1942), 61; 7(1942), 251.
- (5) H.E.Cook and D.de Fontaine: Acta Met., 17(1969), 915; 18(1970), 189.
- (6) D.de Fontaine: Solid State Physics, Ed. by H. Ehrenreich, F.Seitz and D.Turnbull, Academic Press, 34 (1979), 73.
- (7) R.Kikuchi: J. Chem. Phys., 60(1974), 1071.
- (8) R.B.Rundman and J.E.Hilliard: Acta Met., 15(1967), 1025.
- (9) H.E.Cook: Acta Met., 18(1970), 297.
- (10) S.Komura, K.Osamura, H.Fujii and T.Takeda: Phys. Rev., B31(1985), 1278.
- (11) P.Guyot and J.P.Simon: Proc. Inter. Conf. Solid-Solid Phase Transformations, Ed. by H.I.Aaronson, Met. Soc. AIME, (1983), 325.
- (12) P.A.Rikvold and J.D.Gunton: Phys. Rev. Lett., 49 (1982), 286.
- (13) H.Furukawa: Phys. Rev., A 23(1981), 1535; Physica, A 123(1984), 497.
- (14) 長村光造, 奥田浩司: 日本金属学会誌, 47(1983), 462.
- (15) 例えば, H.Yoshida: Decomposition of Alloys: the early stages, Ed. by P.Haasen, V.Gerold, R.Wager and M.F.Ashby, Pergamon Press, (1984), 191.

- (16) 例えば, K.Hono and K.Hirano : Scripta Met., 18(1984), 945.
(17) S.A.Hill and B.Ralph : Acta Met., 30(1982), 2219.
(18) H.Wendt and P.Haasen : Acta Met., 32(1983), 1855.
(19) T.Tsakalakos : Scripta Met., 20(1986), 471.
(20) J.S.Langer : Acta Met., 21(1973), 1649.
(21) J.S.Langer, M.Bar-on and H.D.Miller : Phys. Rev., A 11(1975), 1417.
(22) T.Tsujimoto : Trans. JIM, 21(1980), 458 ; 22(1981), 127, 217, 614 ; 23(1982), 303.
(23) T.Miyazaki, T.Kozakai S.Mizuno and M.Doi : Trans. JIM, 24(1983), 246, 799.
(24) 弦間喜和, 小坂井孝生, 宮崎 亨 : 日本金属学会講演概要, (1987・4月).
(25) F.K.LeGoues, Y.W.Lee and H.I.Aaronson : Acta Met., 32(1984), 1837, 1855.
(26) K.Binder : Phys. Rev., B15(1977), 4425 ; B8(1983), 3423.
(27) D.W.Heerman and W.Klein : Phys. Rev., B27(1983), 1732.
(28) D.Stauffer, A.Coniglio and D.W.Heerman : Phys. Rev. Lett., 49(1982), 1299.
(29) U.Gahn : J. Phys. Chem. Solid, 43(1982), 977.
(30) U.Gahn, G.Sauthoff and W.Pitsch : 文献(15), (1984), 16.
(31) 池田英幸, 松田日出彦 : 日本金属学会誌, 49(1985), 423.
(32) H.Sagame, K.Oki and T.Eguchi : Trans. JIM, 18(1977), 488.
(33) S.M.Allen and J.W.Cahn : Acta Met., 24(1976), 425.
(34) P.R.Swann, L.Granas and B.Lehtinen : Metal Science, 9(1975), 90.
(35) G.Schlatte and W.Pitsch : Z. Metallkde., 66(1975), 660.
(36) H.Kubo and M.Wayman : Met. Trans., 10A (1979), 633 ; Acta Met., 28(1980), 395.
(37) M.Bouchard and G.Thomas : Acta Met., 23(1975), 1485.
(38) 例えば, T.Miyazaki, K.Isobe, T.Kozakai and M.Doi : Acta Met., 35(1985), 313.
(39) T.Miyazaki, T.Kozakai and T.Tsuzuki : J. Mater. Sci., 21(1986), 2577.
(40) G.Inden : Acta Met., 22(1974), 945.
(41) H.Ino : Acta Met., 26(1978), 827.
(42) T.Nishizawa, S.M.Hao, M.Hansebe and K.Ishida : Acta Met., 31(1983), 1403.
(43) T.Eguchi, K.Oki and S.Matsumura : 文献(49), (1984), 589.
(44) 久保 紘 : 日本金属学会会報, 20(1981), 83.
(45) A.J.Ardell : Acta Met., 20(1971), 61.
(46) A.D.Brailsford and P.Wymblatt : Acta Met., 27(1979), 489.
(47) J.A.Margusee and J.Ross : J. Chem. Phys., 80(1984), 536.
(48) K.Tsumuraya and Y.Miyata : Acta Met., 31(1983), 437.
(49) M.E.Glicksman and P.W.Voorhees : *Phase Transformations in Solids*, Ed. by Tsakalakos, North-Holland Press, (1983), 451.
(50) K.Kawasaki and Y.Enomoto : Physica, 135A(1986), 426.
(51) Y.Enomoto, M.Tokuyama and K.Kawasaki : Acta Met., 34(1986), 2119.
(52) P.A.Oriani : Acta Met., 12(1964), 1399.
(53) Che-Yu-Li, J.M.Blackely and A.H.Feinguld : Acta Met., 14(1966), 1397.
(54) 新井 宏 : 日本金属学会誌, 49(1985), 97.
(55) R.O.Williams : CALPHAD, 8(1984), 1.
(56) J.W.Cahn and F.Larche : Acta Met., 32(1984), 1915.
(57) W.C.Johnson : Acta Met., 32(1984), 465.
(58) W.C.Johnson and J.W.Cahn : Acta Met., 32(1984), 1925.
(59) T.Miyazaki, K.Seki, M.Doi and T.Kozakai : Mater. Sci. Eng., 77(1986), 125.
(60) M.Doi and T.Miyazaki and T.Wakatsuki : Mater. Sci. Eng., 67(1984), 247.