

# 相変態研究における新しい着想

宮 崎 亨\*

研究の進展を考える時、何時も同じ速度で新しい考えが進展するわけではなく、尺取り虫の如く、停滞の後にある時、急に進展する場合が多い。私自身について考えてみても、そのようなことが多いことに気づく。長い停滞時に何も考えず、無為に過ごしているのではなく、実験と理論の試行錯誤の繰り返しを行っているのである。研究生活をとおして、この時期が、その人にとって、最も充実し、充電している時であろう。研究者にはこの時期は絶対になければならないと思われる。しかるに、最近は常時、成果のみを要求する傾向がある。身体を伸ばしきった人間に、次の大きな進展を期待することは不可能であろう。

本稿では、私の研究成果の中で、新しい分野の開拓に寄与したと考えられる成果の一部を取り上げて、「どうしてそのような研究を始めたか？何故そのような現象を見出したか」に重点をおいて、研究の紹介をしてみたいと思う。

## 1. 析出組織の安定性の分岐

### (1) 研究の背景

最近の合金微細組織学の発展は Phase Field 法などの計算組織学の進展にともなって、急速な進展を見せており、実際合金の複雑な組織変化をほとんど再現できるまでになっている。このような組織シミュレーションによって、複雑な合金の組織変化の過程を理解することができるようになってきた。しかし、1985年頃までは、このような合金の組織変化を説明することは不可能であった。その原因は、合金の微細組織が析出粒子の界面エネルギーのみによって制御されるオストワルド成長(Ostwald Ripening)によって制御されると考えられていたからである。当時、合金の微細組織の析出物は、原子の拡散可能な温度範囲に保持されているかぎり、大きな析出物が小さな析出物を吸収して、界面エネルギーを減少させながら、徐々に粗大化するのが当然と考えられてきた。この現象は界面エネルギーを駆動力とするオストワルド成長

(Ostwald Ripening)としてよく知られており、Lifshitz と Slyozov<sup>(1)</sup>や Wagner<sup>(2)</sup>によって理論化され(LSW 理論)、Ardell<sup>(3)</sup>らをはじめ多くの人たちによって、この理論の妥当性が実験的に裏付けられている。この様に、合金中の微細組織は、析出物の界面エネルギーに支配され、原子移動が可能な高温に合金が加熱されれば、徐々に組織は粗大化する、と考えるのが常識であった、いや現在でもそのように考えている人が多い。

しかしながら、私は、その当時(1985年頃)、合金のスピンodal分解の実験的な研究をしていたが、オストワルド成長の1/3乗則より遅い粒成長が見られる場合がしばしばあり、しかも合金組成によって、その成長速度が異なることを過去の報告<sup>(4)</sup>や自分達の実験結果<sup>(5)</sup>から、知っていた。この現象はオストワルド成長理論では全く説明のできないことであった。この現象は、析出粒子と地相の格子ミスマッチの大きな合金でよく観察される現象である事から、整合歪に何らかの要因があるかとも考えられたが、弾性論によれば、弾性歪エネルギーは析出粒子の体積比に依存し、粒子サイズにはよらないので、この特異な現象を説明することはできなかった。この現象はその後、実験的にしばしば報告されたが、誰一人として、説明できないまま時間が経過した。このように、説明不能な現象が見られることは、従来の組織粗大化理論の不備を示すものと考えられていた。この現象は実用的には組織粗大化の少ない高温材料開発の可能性を示唆するもので、私も、この現象の理由を考え続けていた。

そのようなある日、図1<sup>(6)</sup>の写真に示す析出物を電顕観察した。立方体状の析出物、2枚の平行な板やその一部がつながった粒子などがパラパラとまばらに析出していた。その後の多くの観察から、図1(a)に示すように、一個の立方体状の析出粒子の中心に穴状の地相が形成され、2枚の平行な板に徐々に分裂していく過程であることが確認された。その後の研究で、これらの分裂現象は弾性拘束の強い合金系(整合析出物と地相の格子間隔差が大きく、強い弾性歪場を形成す

\* 名古屋工業大学名誉教授(〒470-0111 日進市米野木町973-223)

The New Idea in Phase Transformation Research; Toru Miyazaki (Emeritus Professor, Nagoya University of Technology, Nagoya)

Keywords: Ostwald Ripening, Bifurcation Theory, system free energy, splitting of  $\gamma'$ -particle, Macroscopic Composition Gradient Method, particle nucleus size, stability of precipitate nucleus, precipitation front, diffuse interface

2009年2月25日受理

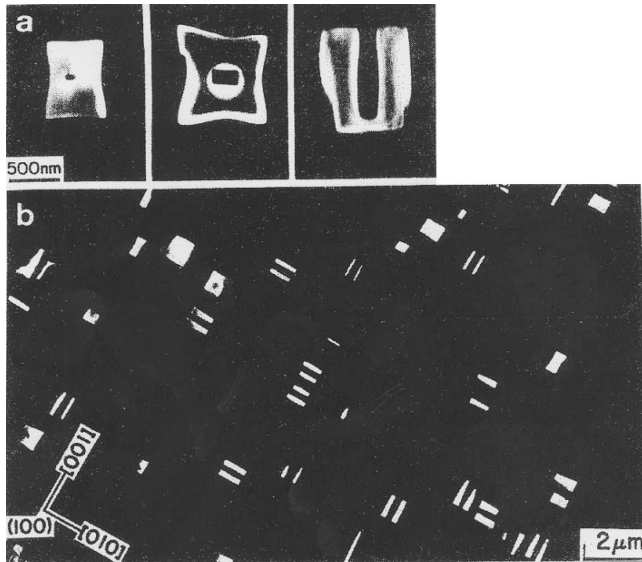


図1 Ni-12.0 at%Al合金の $\gamma'$ 粒子の分裂。(a)分裂の過程および(b)分裂によって形成された2枚の粒子。

る合金系)で多く見られる事が分って来た。そして、これらの強い弾性拘束合金のうち、析出相の体積比が大きく、均一かつ微細に分布した合金では、組織の粗大化が著しく遅滞するという従来の概念に完全に相反する多くの実験事実が明らかになって来た。1個の析出粒子が複数個の粒子へ分裂すれば、粒子の全界面積は明らかに増加し、粒子の持つ自由エネルギーは増大する。したがって、界面エネルギーを粒成長の駆動力とするオストワルド粒子成長理論からは、このような析出物の分裂現象は全く想像さえもされていなかった。上述のように、一方でオストワルド成長の妥当性が高く評価されているにも拘らず、他方でこのような相反する実験事実が存在する事は、従来のLSW組織粗大化理論の不備を示すものと考えざるを得ない。したがって、これら相反する両者の粗大化特性を同時に記述できる理論を確立する必要があった。そのためには、従来の界面エネルギーの他に、今まで考慮されていない要因を新たに導入した組織形成理論を作り上げなければならないと思われた。私は、図1の写真を眺めているうちに、個々の粒子の弾性歪エネルギーそのものではなく、それらの相互作用によって生じる粒子間弾性相互作用がこの現象の要因ではないかとの思いに至った。粒子分裂による界面エネルギーの増分を弾性相互作用エネルギーが打ち消し、両者の和が、分裂によって減少する場合があるのではないかと考えた。これが、合金組織の安定性を統一的に理解するための組織分岐理論の生まれる端緒となった。

## (2) 析出粒子粗大化に関する組織分岐理論(Bifurcation Theory)

合金組織の熱力学的安定性は組織自由エネルギー理論に基づき評価することができる<sup>(7)(8)</sup>。組織自由エネルギー理論は種々の組織の有する全自由エネルギー(組織自由エネルギー、 $G_{\text{system}}$ )を算出評価し、組織形態の安定性を知ろうとする手法である。組織自由エネルギー $G_{\text{system}}$ は次式によって算出

される。

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

$G_0$ は地相と析出相の2相組織の化学的自由エネルギー、 $G_{\text{chem}}$ は析出相と地相界面の濃度勾配に起因する化学的自由エネルギーの過剰量、 $E_{\text{surf}}$ は組織内の析出粒子の界面エネルギーである。 $E_{\text{str}}$ は個々の析出粒子が有する弾性歪エネルギーおよび $E_{\text{int}}$ は析出粒子間の弾性歪エネルギーが相互作用して付加的に発生する弾性歪エネルギーで、粒子間弾性相互作用エネルギーと呼ばれる。このエネルギーの導出の詳細は省略するが、粒子間の弾性相互作用エネルギー $E_{\text{int}}$ は、次式にて与えられる<sup>(9)</sup>。

$$E_{\text{int}} = [1/2 V_0] \sum \sum \left[ B(\mathbf{n}) \Theta \mathbf{p}(\mathbf{h}) \Theta \mathbf{q}(-\mathbf{h}) \exp[-i\mathbf{h}(\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q)] \{d_h / (2\pi)^3\} \right] \quad (2)$$

$$K_{pl}(\mathbf{n}) = C_{pqm} n_q n_m \quad (3)$$

$$\Theta \mathbf{p}(\mathbf{h}) = \int c(r_p) \exp(-i\mathbf{h}r_p) d\mathbf{r}_p \quad (4)$$

$$B(\mathbf{n}) = C_{ijk} \eta_{ij} \eta_{kl} - \eta_{ij} C_{ijk} m_k K_{pl}^{-1}(\mathbf{n}) n_q C_{pqm} \eta_{ml} \quad (5)$$

$C_{ijkl}$ は地相の弾性定数、 $\eta_{ij}$ は等価変態歪、 $\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{n}$ はそれぞれフーリエ空間の位置ベクトルおよび単位ベクトルである。 $K_{pl}(\mathbf{n})$ はグリーン関数で式(3)で定義される。 $\Theta$ は個々の析出物の形状関数で点 $r_p$ の濃度 $c(r_p)$ をフーリエ変換することによって式(4)で与えられる。 $\mathbf{R}_i$ は $i$ 番目粒子の中心の位置ベクトルである。 $B(\mathbf{n})$ は弾性率の関数で式(5)にて与えられる。式(5)を用いて個々の析出粒子間の弾性相互作用エネルギーの総和をとることによって弾性相互作用エネルギー $E_{\text{int}}$ は算出される。詳細は別報<sup>(10)(11)</sup>を参照されたい。

我々は、析出組織の安定性を理解するために、 $E_{\text{int}}$ と界面エネルギーを取り入れた組織自由エネルギーを算出し、それに基づいて組織分岐理論<sup>(12)(13)</sup>(Bifurcation Theory)を以下のように提案した。

時効組織内には通常、多数の析出物が存在するため、 $G_{\text{system}}$ を正確に評価するには、多体問題として取り扱わなくてはならないが、ここでは組織分岐図形の基本を理解するため、最も簡単なモデルとして2個の球状析出粒子 $A$ と $B$ が距離 $L$ の間隔で存在している場合を考える。 $A$ 粒子と $B$ 粒子の体積をそれぞれ $V_A$ ,  $V_B$ とし、両粒子の体積の和 $V$ ( $=V_A + V_B$ )は簡便のため、一定とする。 $A$ 粒子と $B$ 粒子の相対的な粒径変化を表すパラメータ $R$ を次式で定義する<sup>(4)</sup>。

$$R = (r_A - r_B) / (r_A + r_B) \quad (6)$$

$R = 0$ は $A$ 粒子と $B$ 粒子が等サイズの状態を表し、 $R = \pm 1.0$ で片方の粒子のみとなる。いま、上記の2粒子組織が距離 $L$ で周期的に並んでいる場合を考えると、析出相の体積分率 $f$ は次式で与えられる。

$$f = V / (2L^3) = \pi / 6d^3 \quad (7)$$

ここで、 $d$ は $R = 0$ の時の粒子直径( $2r$ )で規格化した粒子間距離 $[d = L / (2r)]$ である。

以下に、表1に示したパラメータ値を用いて、計算したCu-Co合金の組織分岐図形を示す。図2は $\langle 100 \rangle$ 方向に配列した球状析出物の弾性相互作用エネルギー、 $E_{\text{int}}$ 、の粒子間距離 $d$ に対する変化を示す。この図より、2原子間の安定位

表 1 2 体粒子モデルの計算に用いた諸数値 (Cu-Co に対応).

$C_{11}$	16.84E4	地相の弾性定数 (MN・m <sup>-2</sup> )
$C_{12}$	12.14E4	
$C_{44}$	7.54E4	
$C_{11}^*$	20.41E4	析出相の弾性定数 (MN・m <sup>-2</sup> )
$C_{12}^*$	15.43E4	
$C_{44}^*$	7.47E4	
$eT^*$	0.018	等価変態歪
$\gamma_s$	0.18	界面エネルギー密度 (J・m <sup>-2</sup> )

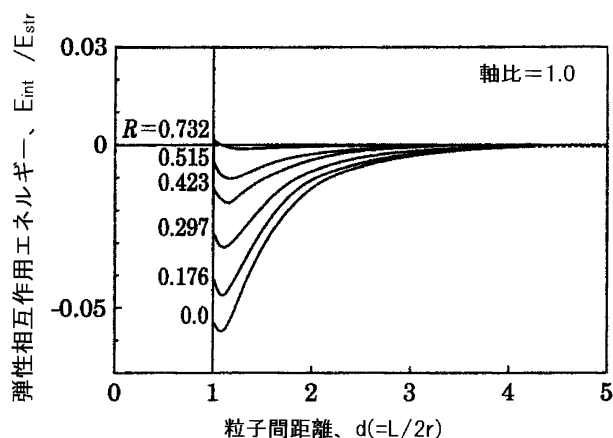


図 2 2 体粒子間の弾性相互作用エネルギーの相対粒径パラメータ  $R$  による変化.

置と同様に, 2 粒子がわずかに離れて位置する場合に弾性相互作用エネルギーは最小の値を取り, その値は,  $R=0$  すなわち 2 粒子が等サイズの時に最も大きな相互作用を示す. 図 3 は平均粒径が 100 nm の場合の相対粒径パラメータ  $R$  に対する  $G_{\text{system}}$  の変化を示している. 2 個の粒子が離れて存在する時 ( $d=2.5$ ) は, 界面エネルギーが支配的であり, 等サイズの粒子 ( $R=0$ ) が最も不安定で, 大粒子が小粒子を吸収して成長する従来のオストワルド成長の場合に対応する. 一方,  $d$  が減少し 2 粒子が近接すると粒子間弾性相互作用エネルギーが支配的になり,  $d=1.1$  の曲線に見るように, 中央が窪んだ形状となる. この場合には等粒径 ( $R=0$ ) の時が最も安定になり, 小粒子が大粒子を吸収して, 粒径の均一化が生じる. 中間の  $d=1.6$  の場合には, 中央付近では粒径の均一化が生じるが, 端では界面エネルギー支配のオストワルド成長が生じている. これらの関係をエネルギー曲面で定性的に表示すると図 4 が得られる. 図中の太い実線はエネルギーの尾根を示し, 3 重点は分岐点 (Bifurcation Point) と呼ばれる. この図から明らかなように, 界面エネルギー支配の領域 I (Region I) と弾性歪エネルギー支配の領域 II (Region II) に分けられる. ところで図 3 は特定の粒径  $r=100$  nm に対する計算結果であり,  $r$  値によって図形は異なる. 図 5 は, 図 4 を底面に投影したものであるが, 実線は粒子半径  $r=100$  nm の分岐図であり, 点線は  $r=50$  nm の場合のそれである.  $r$  の増加によって領域 II が拡大することがわかる. これは粒子の粗大化によって弾性相互作用エネルギーが界面エ

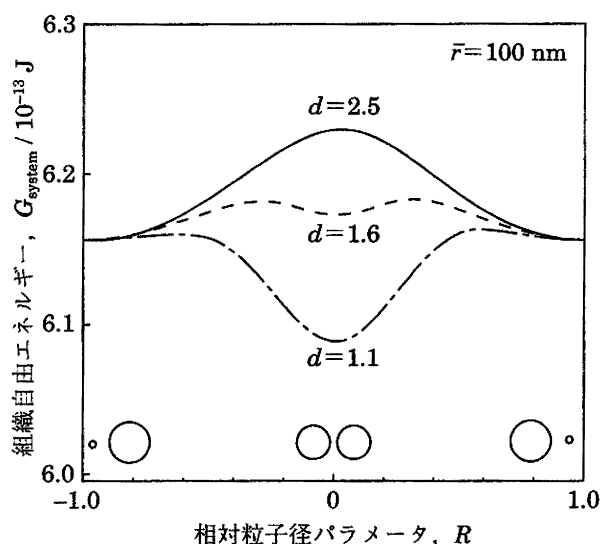


図 3 粒子間距離の異なる 2 体粒子の組織自由エネルギー  $G_{\text{system}}$  の  $R$  依存性.

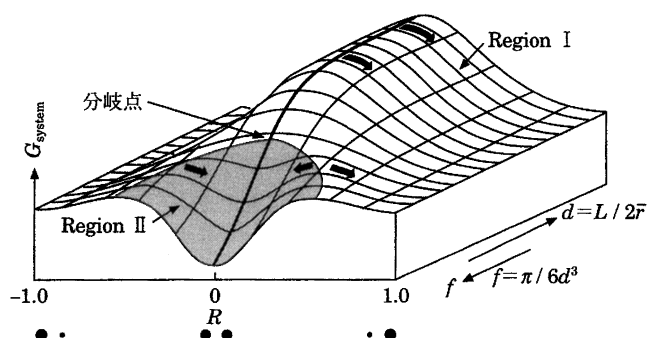


図 4 相対粒径パラメータ  $R$  と粒子間距離  $d$  に対する  $G_{\text{system}}$  の曲面.

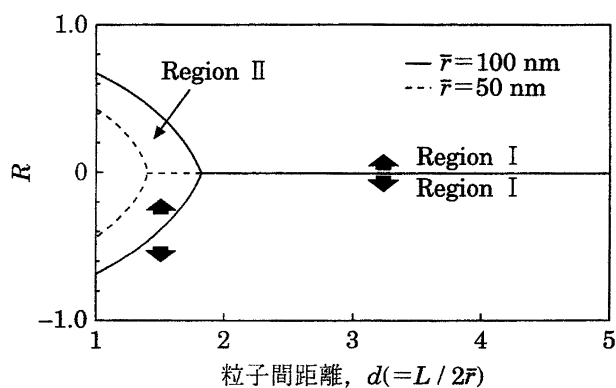


図 5 組織分岐図形の平均粒径  $r$  による差異. 実線:  $r=100$  nm, 点線:  $r=50$  nm.

ネルギーに対して増加したことによるものである. 以上の様に, 組織分岐図形は  $R$ ,  $d$  (または  $f$ ) および  $r$  からなっているので, これら 3 軸で構成される 3 次元空間で記述されるべきである. 図 6 はそれを示しており, 弾性歪エネルギー支配の領域 II は粒子径  $R$  と析出物の体積分率  $f$  が共に大きい領域にワインカップ形状で存在する. この形状が数学分野で研究されている非線形微分方程式の線形/非線形分岐図形と同

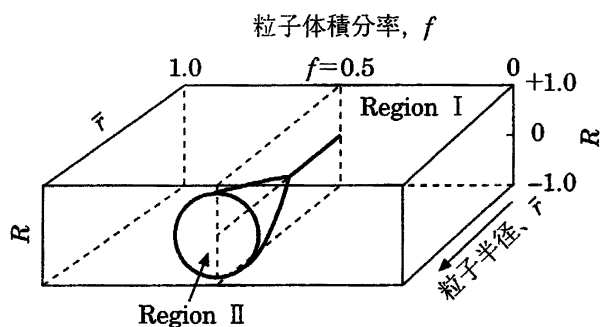


図6 立体分岐図形.

じである<sup>(23)</sup>ことは興味深い. この3次元分岐図形から, 体積分率 $f$ の大きな合金ほど粒径均一化領域Ⅱへ入りやすく, 高組成合金ほど粒成長が遅滞することがわかる. 以上は, 組織として最も簡単な2体粒子モデルに対する組織分岐理論の適用であった. このような単純なモデルにもかかわらず, 従来の界面エネルギー支配のオストワルド成長と新しく発見された弾性歪エネルギー支配の粒子粗大化現象が統一的に矛盾なく説明される. この現象の発見により, 合金の組織変化は従来の界面エネルギーのみに支配されるオストワルド成長理論に代わり, 界面エネルギーと粒子間弾性相互作用エネルギーのバランスによって, 粗大化したり, 微細化したりするという新しい組織安定理論を生み出した. この問題は, 固体の相変態時におけるパターン形成に対する弾性歪の影響として注目され, この現象に対する理論的追求も, 我々の他に, Johnson<sup>(14)</sup>, Larche<sup>(15)</sup>, 川崎<sup>(16)</sup>, Onuki<sup>(17)</sup>, Khachaturyan<sup>(18)</sup>など多数の人達によってなされ, 1994年の固体相変態国際会議(Pittsburgh, PTM'94)でもこの現象の特別セッションがもうけられ集中的な討議が行われ, この現象に対する基本的認識は定着したと考えられる. 最近の書籍では, 合金組織の安定性は弾性歪エネルギーと界面エネルギーの両者によって決定され, 安定性の分岐が生じることが, 新しく節が設けられ, 説明されている<sup>(19)</sup>.

上記のように, 多体粒子の安定化が理解されたので, 最近では, この組織自由エネルギーを用いて, 組織の時間発展をPhase Field法によって, 計算が行われるようになった. その一例を我々の行った組織形成シミュレーションで示す. 図7はFe-40 at%Mo合金を773 Kで時効させた時の組織発展過程をPhase Field法で計算したものである<sup>(11)</sup>. FeとMoのように, 両相の剛性率差の大きな合金系では, 硬いMo相(白い部分)が柔らかいFe相(黒い部分)を取り囲むように, 組織が形成される. 図の下段の(d), (e), (f)中の記号a, b, cは時間経過後の同じ場所を示している. (d)と(e)の場所aの比較から, aでは粒子分裂が生じており, bでは逆に合体が生じている. cでは, 合体が生じていることが分る. このように, 粒子の合体と分裂が組織の至る所で生じている. このような粒子の挙動には, 周囲の粒子からの影響が大きい. 図8の計算結果は, このことを如実に示している. 図の上段(A)は柱状の粒子が時間経過につれて, 変化する様子を示しているが, 若干の形状変化はあるものの, この場合は大きな変化は見られない. 一方, 下段(B)は柱状析出物の近傍に2

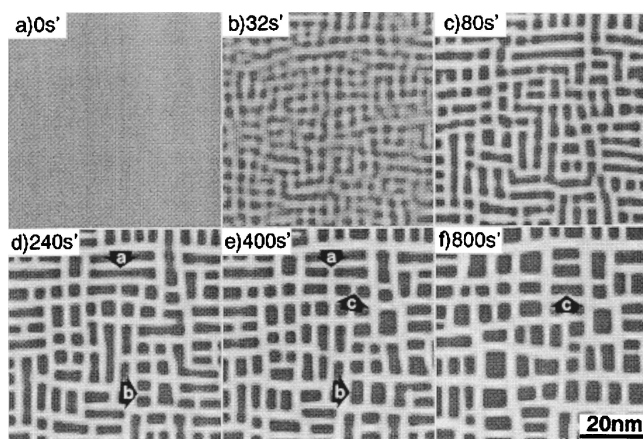


図7 Fe-40 at%Mo合金の組織形成シミュレーション.

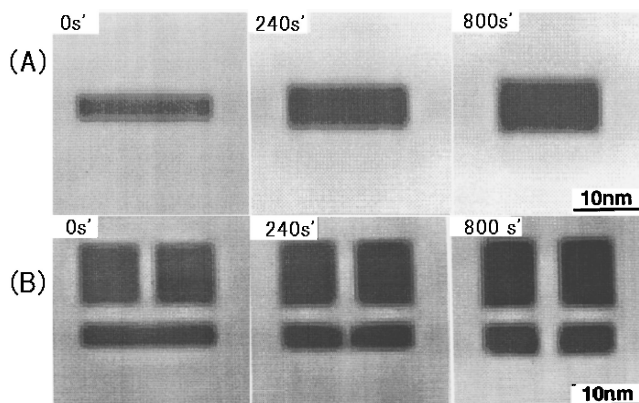


図8 粒子分裂に対する周囲粒子の影響についての計算機シミュレーション. (A)1個の直方体粒子の場合の形状変化. (B)直方体粒子の近傍に2個の板状粒子を配置した場合の形状変化.

枚の板状粒子が存在する場合で, 柱状析出物は板状粒子の応力場の影響を受けて, 下段右端のごとく, 分裂している. このように, 組織は, その局所場の組織自由エネルギーの状態に応じて, 合体や分裂を複雑に繰り返し, 全体として, 系のエネルギーを減少させている. Phase Field法による組織シミュレーションは実際の合金の組織変化をうまく表現していることはよく知られたことであるが, このような組織シミュレーションの基礎になっているのが, 先に述べた組織分岐理論であり, その最初のきっかけは図1に示した粒子分裂の写真であった. もし, 組織形成論に組織分岐の考えが導入されず, 従来のごとく界面エネルギー支配のオストワルド成長理論による粒子の粗大化のみが考えられていたら, 図7に示した合金組織の複雑な成長挙動は全く説明されないであろう.

## 2. 組成傾斜を利用した相境界線近傍での相変態研究法の開発

相変態を総合的に記述するには, 図9に示されるように, 相変態の包括的な記述は, 温度( $T$ ), 時間( $t$ )および構成( $c$ )軸から成る, 3次元の図形で実現されるべきと考えられる.

温度(T)と組成(c)軸によって構成される平面は状態図として知られており、温度(T)および時間(t)軸に平行な面はTime-Temperature-transformation (TTT)図として知られている。同様に、組成(c)軸と時間(t)軸と平行な平面は相変態を表現する重要な平面の筈である。しかし、現在まで、この面は名前もなく、注目を浴びたことはない。また、T-t-c図では、その変数がT-軸およびt-軸である実験は、熱分析や等温時効として行われているが、c-軸を変数とする実験は、注目されるべきであるにも関わらず、ほとんど行われていない。この視点からの相変態研究が考慮されるべきではないかと考える。

相変態は、内的、外的条件等により、系に含まれる各相の自由エネルギーのどれかが優勢になり、さまざまな相の出現を促すものであるが、相境界線近傍では、両相の自由エネルギーの優劣がほとんどない。そのため、現象が複雑になり、非線形現象が発生する可能性がある。従来、複雑な現象中の典型的な現象に研究者が注目を払い、それを単純に理解するために線形化することは広く行われてきた。しかしながら、相変態、特に相境界近傍での現象は非線形部分を含んでいる可能性があるため、線形の理論に基づいた従来の処理はしばしば不十分な結果を与える可能性が考えられる。今まで、あまり研究されて来なかった相変態の臨界現象を理解するためにも、非線形に視点を当てた実験的、理論的取り扱いが今後、重要になってくると思われる。

以上の、2つの視点に基づいて、私たちは、相変態の新しい解析法として、巨視的な構成勾配法(Macroscopic Composition Gradient Method, MCG法)<sup>(20)-(25)</sup>を提案した。これは、合金へ導入されたマクロな組成勾配の利用により、組成の異なる合金の構造変化を組成の変化を軸にして、分析電子顕微鏡を用いて、連続的に観察する新しい実験方法である。通常、相変態線を跨ぐように、組成傾斜が導入されるので、相境界での構造・組織変化を詳細に調査することができる。もちろんこの方法を使用するためには、この方法が成立する条件を正確に検討する必要があるが、この点は文献を参照していただきたい<sup>(23)-(25)</sup>。

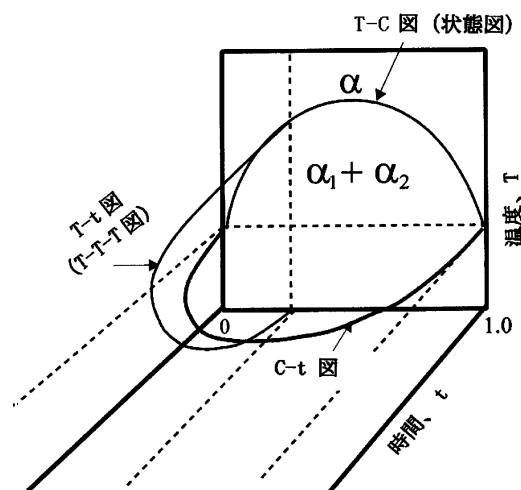


図9 組成(c)、温度(T)および時間(t)の3軸で示された相変態の総合表示。

このMCG法を用いて、我々は多くの研究成果をあげたが、その大部分を別報<sup>(20)-(25)</sup>に譲るとして、ここでは、そのうちの析出核臨界サイズの組成依存性および核生成時間についての実験結果を示しておこう。この手法を用いることにより、初めて得られた成果である。

### (1) 組成傾斜合金の組織

図10は、Ni-Al組成傾斜合金を、973 Kで10.8 ks時効した時の内部微細組織で、100暗視野像である。白く光っている粒子が $\gamma'$ (Ni<sub>3</sub>Al)析出粒子である。写真中の灰色の丸印はEDS組成分析の中心点で、その位置における局所平均組成を図10の挿入図に示す。挿入図内の実線は、拡散現象で用いられる誤差関数を利用して、濃度測定データを基に、最小2乗法に基づき決定した曲線である。これより、Al濃度が図の右から左にかけて数 $\mu\text{m}$ に渡って連続的に減少していくことがわかる。高Al濃度側では細かな整合 $\gamma'$ 粒子が多数存在するが、濃度の低下に伴い粒子数は減少し、ついには粒子は見られなくなる。したがって、写真上下の2つの矢印を結ぶ直線が973 K、10.8 ks時効における整合析出限界位置“析出フロント”であり、この組成は挿入図から12.0 at% Alと求められる。さらに時効すると、析出フロントは低Al濃度側へ移動する。図11は、86.4 ks時効した試料の内部組織で、析出フロント11.7 at% Alである。10.8 ks時効における析出フロント位置の組成(12.0 at% Al)は、この図では写真上下の小さな矢印位置に対応する。これより、析出フロントが時効の進行に伴い低Al濃度側へ移動していることが明らかである。したがって、図11の大矢印(86.4 ks)と小矢印(10.8 ks)の間に観察される析出粒子は、10.8 ks時効以降に出現した粒子である。ここで、析出フロントの移動は、試料全体のマクロ的な組成傾斜自身の移動によるものでないことを強調しておく。これは析出核生成のためのIncubation period (潜伏期)の組成依存性に起因するものである。時効におけるマクロ組成傾斜プロファイルの移動の可能性や、マクロ的な組成傾斜の存在そのものが相分解挙動に及ぼす影響

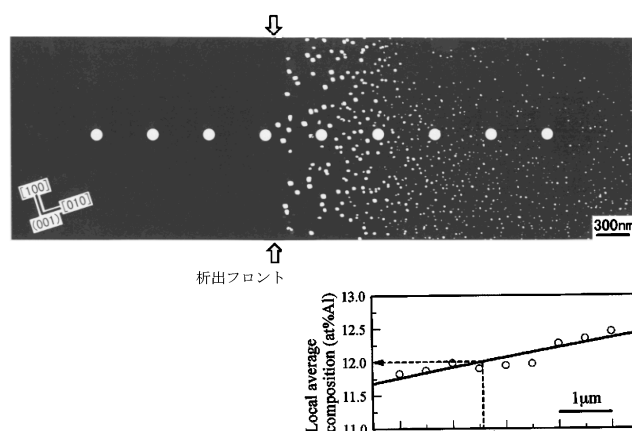


図10 Ni-Al組成傾斜合金(973 K、10.8 ks時効)の電子顕微鏡100暗視野像。白い立方体状の粒子はNi<sub>3</sub>Al析出物。灰色の丸印は局所平均濃度を測定した場所を示し、それらの測定値は下段の挿入図の白丸で与えられている。

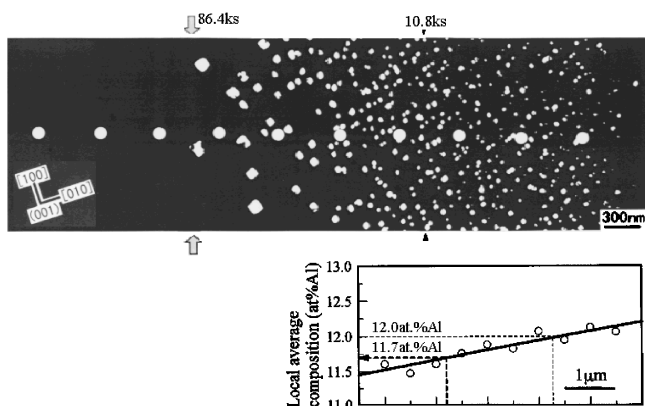


図11 973 Kで86.4 ks 時効した Ni-Al 組成傾斜合金の電子顕微鏡100暗視野像. 86.4 ks 時効の析出フロントは11.7 at%Alで, 10.8 ksの12.0 at%Alより, 明らかに低Alサイドに移動している.

等については, 詳細に実験および理論的に解析し, このMCGが正確に成立することが報告されているので参照していただきたい(25)(26).

## (2) 析出核安定性の評価

析出粒子の安定性は, 粒子の周りの溶質濃度  $C_a$  と粒子界面における平衡溶質濃度  $C_e$  の関係によって決まる事はよく知られており, 析出核生成や粒子の安定性を考える上で, 基本となる重要な数値である. 図10, 11に示した組織から,  $C_a$  および  $C_e$  を実験的に直接, 求める事ができる. この方法を図12を用いて説明しよう. 図は上段より, それぞれ, 組成傾斜領域の局所濃度プロファイル  $C_a$ , 組成傾斜試料内の相分解組織の模式図, および低組成域①と高組成域②における析出粒子の濃度プロファイルの模式図である. 析出粒子の体積分率  $f$  は次式で与えられる.

$$f = (C_a - C_e) / (C_p - C_e) \quad (8)$$

$C_p$  は析出相の溶質濃度,  $C_e$  は界面における平衡溶質濃度である. 高濃度域の析出粒子の濃度プロファイルは, プロファイル②のように, 局所平均組成  $C_a$  と析出粒子界面における平衡溶質濃度  $C_e$  は, 通常, 異なっている. しかしながら, 析出フロントでは, 析出粒子の体積分率  $f \cong 0$  であり, 式(8)から  $C_e \cong C_a$  となる.  $C_a$  は図12最上図に示す様に, 実験的に測定することができ, また析出フロントにおける粒子サイズ  $r^*$  も写真から測定可能であるので, 結局, 時効時間を変えて析出フロントの粒子にのみ着目すれば, 粒子サイズ  $r^*$  と  $C_e (\cong C_a)$  の関係を導くことができる. この実験はGibbs-Thomsonの関係式を直接検証するもので, 事実この解析法によって, Gibbs-Thomsonの関係式が実験的に正確に検証されている(23).

以上の考えに基づき, Ni-Si 合金における臨界析出核サイズの組成依存性を実験的に測定した結果が図13である. 縦軸は臨界サイズ  $r^*$  で, 横軸は析出フロント位置における Si 濃度である. 図中の多くの黒丸は, 個々の時効時間において, 析出フロント近傍に位置する粒子のサイズ測定点である. 実線は測定点の下限を結んだ線で, これが最小の析出粒子サイズと合金組成の関係を示したものである. この曲線より上側

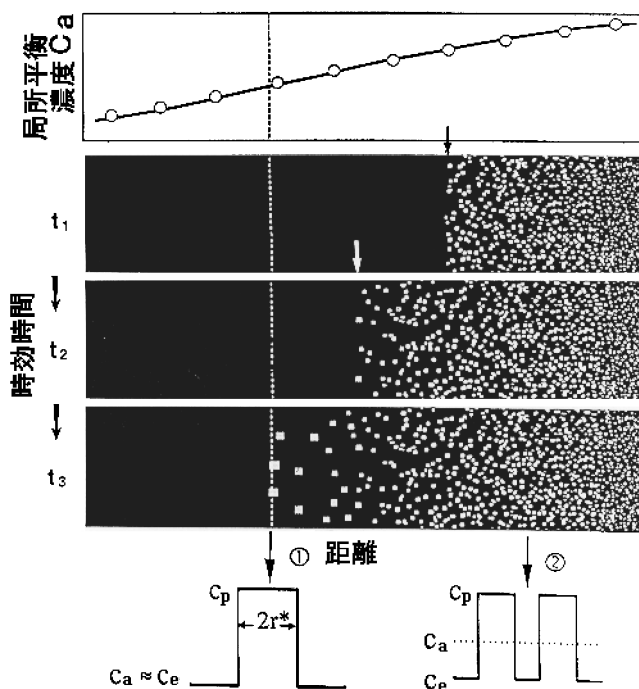


図12 組成傾斜合金の組織から, サイズ  $r^*$  の析出核の平衡溶質濃度  $C_e$  を求める方法(図形的表示). 最上図は局所平衡濃度  $C_a$ , 中段は時効時間に対する組織の変化および下段は析出粒子近傍の溶質濃度プロファイルを示す.

は, 析出粒子が熱力学的に安定に存在できる領域(実験で観察された)であり, この曲線より下側は粒子の不安定領域(実験で観察されない)である. 図中の垂直な点線は, 平衡状態図の溶解度線の973 Kにおける組成で, 溶解度線に漸近するにしたがい, 臨界核サイズが急激に増大して行くことがわかる. また, このようなサイズの急激な変化が溶解度線に極めて近い組成範囲(およそ溶解度線から0.3 at%の範囲)に限定されていることがわかる. さらに驚くべきことに, 数10 nmサイズの大きな析出核が溶解度線ごく近い組成で, いきなり出現することが実験的に捉えられている. 測定点に付記されている時間はその析出核が形成されるまでの時効時間である. 図13に示すように, 代表的な測定点に時効時間が付記されているが, これらは, それぞれの核が生成のための時間, すなわち核生成潜伏期を示している. 核のサイズ, 核界面における平衡濃度および核生成時間を, 個々の核について, 実験的に同時に正確に得たことは過去に報告例がない. これは, 組成傾斜時効法という, 過去には無かった新しい解析手法の開発によって, 初めて可能になったのもで, 核生成研究やその他の臨界現象を理解する上に, 新しい道を開くものであろう.

## 3. あとがき

本稿では, 私と共同研究者が行って来た研究を中心に記したが, 相変態研究には, 多くのエポック・メイキングな発想がある. この中でも, 特に大切なものは, Cahn-Hilliard(27)やA. Khachaturyan(18)による緩やかな界面エネルギーの算

