Fe-Si合金の準安定な規則-不規則転移点付近における相分離過程

九大・総理工: 松村 晶

1. 緒言

Siを10~20 at%含むFe-Si合金は、bcc(Im3m)を基本格子として第1隣接原子間で規 則化したB2(CsC1型:Pm3m)と、さらに第2隣接原子間まで規則化したDO₃(Fe₃Si:Fm3m)の 2種類の規則格子を形成する。 このときB2はDO₃の高温相であり、本合金は温度変化に 伴ってDO₃-B2間の規則-不規則相転移を行う。 図1にFe-Si系の状態図¹¹を示す。Si組 成が14 at%より高いところではB2-DO₃転移が2次の相転移であるため、これらの相領域 が1本の線で区切られている。一方、Si組成が低くなると(B2+DO₃)の2相領域が出現 しており、両相間の転移は1次転移へと変化している。したがって、単相状態にある合 金をこの2相領域に保持すると、規則化が相分離を伴って進行し、保存量である濃度と 非保存量である規則度が互いに相関をもちながら空間的に変動する挙動が見られる。こ のような過程はMode1-Cとして分類されている²¹。我々は³¹以前、Fe-13.8at%Si合金の2 相領域内で生ずるB2→(B2+DO₃)相分離過程を透過電子顕微鏡観察により調べ、約950 K より低い温度域では合金全体がB2から一旦DO₃に規則化した後に相分離が開始すること、 さらに950K付近では相分離の途中に細かな規

則度変動が見られることをを明らかにした。 この結果は、図1中に破線で描いているよう に、(B2+D0₃)2相領域内に準安定なB2-D0₃ 転移線T₀が存在していることを示している。 T₀付近では規則化の速度式における線形項 が消失し、規則度と濃度が非線形項のみでカ ップリングするため、2相領域の中央付近の スピノーダル領域とは相分離挙動が大きく異 なるものと期待される。特に細かな規則度変 動と濃度変動の相関に興味がもたれる。そこ で、Fe-13.8at%Si合金のT₀付近930~955 K の温度範囲におけるB2→(B2+D0₃)相分離過程



図1:Fe-Si合金の平衡状態図

-413-

について、より詳しい実験的検討を行った。本報告ではその結果を述べるとともに、規 則度Sと濃度Xの2つの秩序変数の相関を考慮したTDGL方程式いを用いて相分離過程の 計算機シミュレーションを行った結果についても紹介する。尚、本研究は沖憲典教授と 大学院生(現:長崎大歯)の田中康弘氏との共同研究である。

2. 電子顕微鏡観察

Fe-13.8 at%Si合金の3 mm Ø ディスクを石英管に真空封入し、B2領域である1073 K で均質・単相化した後、(B2+D0₃)2相領域内である930~958 Kの所定の温度に直接焼き 入れてその温度に保持した。電子顕微鏡観察は磁区観察用対物レンズ・ボールピースを 装着したJEM-200CX (九大超高圧電子顕微鏡室)を用い、加速電圧200 kVで行った。この とき、試料は(011)面方位とし、同じ領域について111ならびに222反射を用いた暗視野像 観察を行った。111反射はD0₃相特有の規則格子反射であり、第2隣接原子間の規則度の 空間変動に関する情報を与える。一方、222反射は第1隣接原子間の規則化によるもの であり、B2, D0₃両相から出現する。しかし、相分離が進行した場合にはB2相の方がD0₃相 よりSi組成が低くなり、それに伴って第1隣接原子間の規則度も低下するため、222暗視 野像では主に組成変動に対応したコントラストが観察される。

B2単相状態にあったFe-13.8 at%Si合金を950 Kで焼鈍した場合の構造変化を図2に 示す。 30 s 焼鈍した試料の111暗視野像(a)には全面に微細なコントラストが現れてお り、第2隣接原子間のDOs型規則度が細かく変動している様子が観察される。一方、222 暗視野像(a')には明確なコントラストは見られず、濃度はほとんど変動していない。(a) では明確な規則ドメイン構造は現れていないが、この温度より20 K 低い930 Kで同じ時 間焼鈍した試料には、細かな規則度変動に加えてDOs相の逆位相境界が観察され、試料の ほぼ全域でDOs規則化が進行していた。したがって、図2の焼鈍温度である950 K付近に、 B2-DOsの準安定転移点Toが存在しているものと考えられる。このようなDOs型規則度の 微細な揺らぎはこの温度域(930~960 K) に特有のものであり、焼鈍温度がToに近く、 その転移が2相領域内でも単相領域と同じように2次転移としての性格を持っているた めに、臨界点揺らぎが発生したものと考えられる。 90 s 焼鈍すると規則度揺らぎが少 し相くなっているが、222暗視野像には明確な構造は見られない。しかし、さらに焼鈍し て300 s 経過すると、222暗視野像(c')に粗いコントラストが現れ、(c)の111暗視野像に も細かな揺らぎのほかに、長い周期(約100 nm)の規則度変調が<100>方向に沿って出現



図2:950 Kで焼鈍したFe-13.8 at%Si合金の111 (左列) ならびに222 (右列) 暗視野像 (a, a') 30, (b, b') 90, (c, c') 300, (d, d') 600, (e, e') 1800 s.

-415-

している。この時期から濃度変動が増幅され、相分離が進行するものと考えられる。そ の後2相構造が急速に発達し、<100>方向に沿った板状のDO₃相が形成される様子が(d, d'),(e,e')に観察される。2相構造が方向性をもつのは、弾性的な性質に異方性があり、 両相の格子定数が異なることにより発生する格子歪が等方的でないためである⁵⁰。(d), (e)の写真をよく見ると、B2母相やDO₃ゾーン中で規則度が約10 nm周期で揺らいでおり、 また両相の境界は必ずしも明瞭でないことがわかる。またこの間に、組織はほとんど粗 大化していないのが特徴的である。以上のように、T₀付近の相分離過程では単相間の 規則-不規則転移の場合と同様に規則度の臨界点揺らぎが発生し、その影響は後期段階 で2相構造が発達した後でも見ることができる。しかも相分離は、原子スケールの小さ な低温相の核が発生・成長するのではなく、100 nm程度のかなり長い周期の規則度・濃 度変調の発達により進行するようである。 このようなT₀付近での挙動の特徴をより明 確にするために、TDGL模型による相分離過程の計算機シミュレーションの結果を以下に 述べる。

3. 2つの秩序変数を考慮した相分離過程の計算機シミュレーション

2次の規則-不規則転移をもち、臨界3重点から規則相と不規則相の2相領域が出 現する2元合金A(1-x)/2B(1+x)/2を考え、系の状態を記述する秩序変数として局所的 な濃度X(r,t)と局所的な規則度S(r,t)を定義する。ここでXは保存量、Sは非保存量 である。XとSが相関を持ちながら時間発展する場合のTDGL方程式は、江口らいによっ て定式化されている。この方程式を用いた臨界3重点をもつ系の相分離過程の計算機シ ミュレーションは幾つかの研究グループ⁶⁻⁸⁾により既に行われており、本研究でもそれ らの既研究とほぼ同様な手法で、XとSに関するパターンの時間発展について計算機実 験を行った。したがって計算方法の詳細は省略する。但し、本研究では準安定な臨界点 付近での挙動に着目しているため、熱的ノイズによる散逸揺動項を常に考慮して計算を 進めた。また、弾性歪エネルギーは考慮しておらず、計算結果にはFe-Si合金で見られた ような方向性をもつパターンは現れない。

図3は不規則(高温相)単相状態にある合金を、2相領域のToより内側のスピノー ダル領域に焼き入れた場合の計算結果である。図の左側の数字は計算のステップ数(時 刻)を示し、それぞれの時刻におけるX, S, S²のパターンを左から並べている。 こ こで、Xのパターンは溶質原子濃度が高いところがより白く、SならびにS²のパターン

-416-

はそれらの値が大きくなるにつれて明るくなるようにプロットしている。すなわち、S のパターンでは規則ドメインが規則化の位相により黒(S<0)もしくは白(S>0)で描 かれ、不規則相(S=0)は灰色となっている。 一方、S²のパターンでは電子顕微鏡の 111暗視野像と同じように、規則ドメインは明るく、不規則相は暗く観察される。100ス テップではX,Sのどちらの秩序変数においても明確なパターンは見られないが、500ス テップ経過すると規則化が進行して規則ドメインが現れ始めている。しかし、このとき 組成はほとんど均質である。2000ステップ経過するとはっきりとした規則ドメイン構造



図3:スピノーダル領域での相分離過程のシミュレーション。左よりそれ ぞれのステップにおけるX(濃度),S(規則度),S²のパターン。

-417-

が出現しており、S²のパターンで逆位相境界が黒いコントラストとして観察されている。 このとき、Xのパターンには粗い黒白の濃淡が現れており、濃度が揺らぎ始めているこ とがわかる。5000ステップではXのパターンもはっきりとした界面を持つ2相構造を呈 しており、3つのパターンを比較すると、規則ドメインの逆位相境界に沿って溶媒原子 が集まり(溶質原子濃度が低下し)、そこに不規則相が形成されているのがわかる。5000 ならびに30000ステップでのS²のパターンは、Fe-A1合金で観察された実際の電顕像⁹ と良く似ている。 このように、不規則状態にあった合金をToより内側のスピノーダル



図4:準安定な臨界点での相分離過程のシミュレーション

-418-

領域に焼き入れると、まず規則化が合金全体で進行して規則ドメイン構造が出現する。 その後、濃度変動が発生して主に逆位相境界に沿って溶質原子が枯渇することにより、 そこに不規則相が再び形成される。このような過程は実験で既に確かめられている^{3) 9)}。

T。での相分離過程の計算結果を図4に示す。 1000ステップまでは不定型の規則度 揺らぎが現れているだけで、明確な相変化は見られない。5000ステップまでのSおよび S²のパターンを比較すると、焼鈍とともに規則度揺らぎが徐々に粗くなっており、図2 の実験で見られた挙動が再現されている。5000ステップのパターンを見ると、矢印で示 した規則化領域で溶質原子濃度が高くなっており、規則度と濃度変動のカップリングが 局所的に生じているのがわかる。しかし、はっきりした相境界はできていない。15000ス テップ経過すると、規則相のドロプレットが出現しており、2相構造が形成されている。 しかし、この時刻でも母相には、矢印で示したような規則度揺らぎが現れており、実験 結果と良い対応が得られている。Xのパターンと比較すると、これらの母相中の規則度 変動は濃度変動を伴っていないことがわかる。以上のように簡単なTDGLモデルにより、 定性的であるが Fe-Si合金の準安定な臨界点付近で見られた挙動をほぼ再現することが できた。そこで、これら2つの計算過程でのXとSの対相関について以下に検討する。

図5は図3,4の過程におけるXとSの対相関関数GX,GSの経時変化である。ス ピノーダル領域:(a)では、焼き入れ後まず規則化が進行するために、Sの相関距離が伸 びている。2000ステップでのGS曲線をみると、零点付近での曲率が上に凸となってお り、はっきりした規則ドメインが形成されていることを示している。さらに15~30セル の距離範囲でプラトー領域が見られるのが特徴的である。一方、この時刻でのGX曲線 には枯渇帯が現れており、濃度変動が発生していることを表している。しかし、零点付 近の曲率は下に凸であり、Xのパターンに明確な界面をもつ構造は現れておらず、規則 相と不規則相の2相構造はまだできていないものと考えられる。図3と比較すると、こ の時期には主に逆位相境界に沿って溶媒原子が集まりつつあり、そのためにGS曲線に プラトー領域がみられたものと考えられる。5000ステップ以降では、はっきりと2相構 造が形成されたことにより、GX曲線も零点付近で上に凸の曲率をもっている。5000ス テップのGX,GS両曲線を比較すると、Xの相関距離はSのほぼ半分となっている。 これは不規則相が主に逆位相境界上に形成されたためであり、不規則状態からのスピノ ーダル分解は、規則度変動に伴い第2高調波成分の濃度変動が誘発されることで進行す るとした、線形理論による予測⁴¹が妥当であることを示している。一方、図5(b)の丁。

での相関関数を見ると、5000ステップまではGX,GSとも零点付近の曲率が下に凸で あり、この時刻まではっきりとした界面をもつ相構造は形成されていないことがわかる。 この間、濃度の相関関数はほとんど変化していないのに対し、規則度の相関距離は著し く増加しており、臨界点挙動の特徴が明瞭に現れている。その後、5000と15000ステップ の間で規則相のドロプレットが形成されることにより、GX,GS曲線が大きく変化し ている。特に濃度の相関距離がこの時間に急速に増加しているのが特徴的であり、実験



図5:図3,4のシミュレーションパターンにおける濃度と規則度の対相関関数 GX(左列)、GS(右列)。図3:(a),図4:(b)

-420-

で見られたように、規則度変動に加えてかなり長い距離にわたる濃度変動が励起される ことによって、ドロプレットが形成されたことを示している。スピノーダル領域の場合 と比べて、このときのX, Sの相関距離にはそれほど顕著な差は見られない。

4. まとめ

本研究では、実験と計算機シミュレーションにより、2元系規則合金の準安定な規 則ー不規則転移点付近での相分離過程の特徴について検討を行った。その結果、2相領 域内でも臨界点特有の細かな規則度揺動が現れ、その影響は2相構造が形成された後に も見られることが明らかとなった。また、相分離はこのような規則度変動に加えて、長 い周期の濃度変動が発生することにより進行することが示された。今後、計算結果のさ らに詳しい解析を行う予定である。最後に、本研究の共同研究者である沖憲典教授と田 中康弘氏に感謝の意を表します。

参考文献:

- 1) P.R.Swann, L.Granäs, B.Lehtinen: Metal Sci., 9(1975), 90.
- 2) P.C.Hohenberg, B.I.Halperin: Rev. Mod. Phys., 49(1977), 435.
- 3) S.Matsumura, H.Oyama, K.Oki: "Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter", (eds. S.Komura, H.Furukawa), Plenum (1988), p.315.
 : Mater. Trans. JIM, (1989) submitted.
- 4) T.Eguchi, K.Oki, S.Matsumura: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 21(1984), 589.

5) H.Yamauchi, D. de Fontaine: Acta Metall., 27(1979), 763.

- 6) T.Ohta, K.Kawasaki, A.Sato, Y.Enomoto: Phys. Lett. A, 126(1987), 93.
- 7) T.Eguchi, H.Ninomiya: "Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter", (eds. S.Komura, H.Furukawa), Plenum (1988), p. 151.
- 8) A.Chakrabarti, J.B.Collins, J.D.Gunton: Phys. Rev. B, 38(1988), 6894.
- 9) K.Oki, S.Matsumura, T.Eguchi: Phase Transitions, 10(1987), 257.