

異相界面の構造とレッジによる析出物の成長

解 説

榎 本 正 人*・古 原 忠*²

The Structure of Interphase Boundaries and the Ledgewise Growth of Precipitates in Metals and Alloys

Masato ENOMOTO and Tadashi FURUHARA

1. は じ め に

固体材料の材質制御は多くの場合、相変態や析出現象の制御によってなされている。従って、材料組織の形態と生成速度(カイネティクス)がどのようなメカニズムで決定されているかを解明することは材料研究に携わる者の最も重要な目標の一つである。変態や析出は母相と生成相の自由エネルギー変化(駆動力)と溶質原子の母相中での拡散に律速されるが、この他に、溶質原子の偏析や、変態界面の微視的な原子構造もカイネティクスを支配する重要な要因の一つである。従来、異相界面は原子がランダムに配列していて、溶質原子の着脱が界面の至るところで起こると想定して、溶質原子の拡散場や界面移動の速度定数(Parabolic growth rate constant など)の解析が行われてきたが、固体材料の相変態や析出も気相や融液からの結晶成長と同様、多くの場合、ステップの移動によって進行することが明らかになってきている¹⁾²⁾。

結晶のステップ成長は相当以前から認識されていたようである。結晶成長の他にも昇華、電着、酸化、あるいは最近では薄膜成長など、材料科学の多くの分野で類似の現象が問題になっている^{3)~8)}。相変態の分野では電顕の分解能の向上により、固体の異相界面構造の研究が近年著しい進歩を見せた。このような状況をふまえ、本稿では界面レッジによる析出物の成長に関する最近の研究成果を鉄やチタン合金の事例を中心に紹介する。単なる事例の紹介ではなく、なぜレッジが存在するのかという物理的な理由を考えることも本稿の大きな目的の一つである。そこで、初めに異相界面の原子構造に関する現時点での概念的な分類について述べ、半整合界面に見られる構造レッジとミスフィット緩和レッジの役割や結

晶学的な性質について述べる。次に、析出物の界面を移動していく成長レッジのその場観察の事例や、溶質原子の拡散場の解析から予測される成長レッジの挙動、及び、析出物の形態に関する最近の研究成果を紹介する。

2. 異相界面構造の分類

一般に二つの異なる結晶 α と β の間に形成される異相界面構造としては、Fig. 1 に示されるような3種類の基本的タイプが存在する⁹⁾。

一つは完全整合界面である。これは、界面に接する α 結晶の原子面が向かい合う β 結晶の原子面と同じ配列を持ち、その面に対して β 結晶の積層順序に従って接しているというものである (Fig. 1(a))。このとき α 及び β 結晶の間には特定の結晶学的方位関係が満足されている。 α/β 界面でのミスフィットは十分小さく、ミスフィットは界面付近で格子が弾性的に歪むこと(整合歪み)により緩和される。従って、 α/β 界面を挟んだ原子列の並びはすべての位置で連続である。

界面でのミスフィットが大きくなるか、あるいは析出物の成長などにより界面面積が広がると、整合歪みによる弾性歪みエネルギーが非常に大きくなり、界面上に転位(ミスフィット転位)を生成もしくは吸収して規則的に配置することによりミスフィットを緩和する方が全体としてのエネルギーが低下する。このような界面を半整合界面という。Fig. 1(b)には一組のミスフィット転位を含む半整合界面を示す。原子列の不連続はミスフィット転位の位置にあり、その間の領域は(a)の界面と同様、完全整合である。通常、半整合界面のミスフィットを緩和するためには異なる結晶学的方向に走る2組以上のミスフィット転位が必要である。

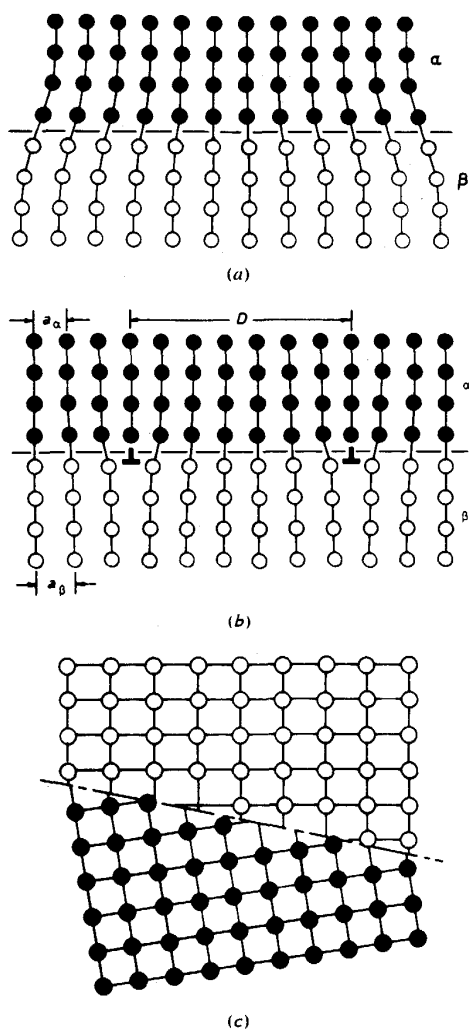
もし二つの結晶間の方角関係がランダムで界面におけ

平成2年10月22日受付 (Received Oct. 22, 1990) (依頼解説)

* 金属材料技術研究所 基礎物性研究部第四研究室長 Ph. D. (Materials Physics Division, National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*² 京都大学工学部助手 Ph. D. (Faculty of Engineering, Kyoto University)

Key words : diffusional phase transformation ; precipitation ; interphase boundary ; interfacial ledge ; ledge growth ; terrace-ledge-kink mechanism ; morphology.



(a) Coherent boundary (b) Semi-coherent boundary
(c) Incoherent (or disordered) boundary

Fig. 1. The principal types of interphase boundary structure⁹⁾.

る原子配列が全く異なる場合には、Fig. 1(c)に示されるような非整合界面を形成する。この界面においては、原子列は不連続で規則的な構造は存在しないと考えられる。一般に、非整合界面には十分に過剰な自由体積が存在し、片側の結晶からもう一方の結晶への原子の拡散ジャンプは容易に起こると考えられている。

3. レッジによる界面の原子整合性の改善とミスフィットの緩和

FCC 結晶と BCC 結晶の間には、KURDJUMOV-SACHS¹⁰⁾ (K-S)、NISHIYAMA¹¹⁾-WASSERMANN¹²⁾ (N-W) や BAIN¹³⁾ などの結晶学的方位関係が存在する。K-S や N-W の関係については、最密面である $(111)_{fcc}$ と $(110)_{bcc}$ 面が互いに平行であるがミスフィットはかなり大きい¹⁴⁾¹⁵⁾、さらに FCC $\leftrightarrow$ BCC 変態における変態界面の晶癖面は、特定の方位関係が存在するにも関わらず高指数であることが多く^{14)16)~19)}、このような界面では格

子点密度も非常に小さく格子点の一致も良くない²⁰⁾。BURGERS の方位関係²¹⁾にある BCC/HCP 界面についても、格子のミスフィットはかなり大きい²²⁾。

HALL ら¹⁴⁾は、1 原子高さのレッジが界面上で特定の配列を持つことにより、整合な格子点密度を平滑な界面の場合に比べて著しく増加させることを見いだした。このようなレッジを、構造レッジという。Fig. 2a は N-W 関係が成り立つ $(111)_{fcc} // (110)_{bcc}$ 界面において、最近接原子間距離の 15% 以内で一致する格子点を整合格子点と仮定し、この位置をコンピューターを用いて描いたものである¹⁵⁾。Fig. 2a の平滑界面では整合格子点が全体の格子点に占める割合はせいぜい 8% である。また、ミスフィット転位はこれらの整合原子領域の中間に存在するので、平滑な $(111)_{fcc} // (110)_{bcc}$ 界面は OA、OB および OC のうちの二組以上のミスフィット転位を必要とする。しかし、Fig. 2b に示されるような $(111)_{fcc} // (110)_{bcc}$ 面をテラスとする 1 原子層高さのレッジ（構造レッジ）による階段状界面を想定すると、整合格子点の割合が a の平滑界面に比べて約 3 倍に増加する。この構造レッジは界面に平行なある一方向について整合性を効率よく改善するので、必要なミスフィット転位は一組だけになる²³⁾。この理由として、DAHMAN²⁴⁾は、構造レッジが変態の格子不変線[†]に沿って段差を形成するためであることを指摘した。この FCC/BCC 界面で予測された構造レッジとミスフィット転位は、鋼の初析フェライトプレートと隣接する残留オーステナイトとの間の界面に存在することが TEM 観察¹⁹⁾により明らかになった。

Fig. 3 は、BCC/HCP 界面において観察される構造レッジの例で、Ti-Cr 合金の β 母相粒内で生成した初析 α プレートの界面が電子線に平行になる方向から観察したときの HRTEM 写真である²²⁾。BURGERS の方位関係が成り立つ α/β 界面において $(1100)_{hcp} // (211)_{bcc}$ をテラスとする 2 原子面（約 0.25 nm）高さの構造レッジが 1 nm 間隔で存在する。このテラス及びライザー界面においては両相の原子が 1 対 1 に対応しており、DAHMAN が指摘したように α, β 相間の格子不変線に沿っていることがわかる。

一方、レッジには界面においてミスフィット転位の役割をするものがある²²⁾。これをミスフィット緩和レッジという。Fig. 4b はミスフィット緩和レッジを模式的に示したものである。レッジ先端はミスフィット転位のように刃状転位の Extra half plane を伴っていて、その間隔はテラス面のミスフィットをちょうど緩和するのに必要な距離になっている。Fig. 4a は、Ti-Cr 合金の β 粒内に析出した初析 α プレートの界面の TEM 写真である。 α/β 界面上に約 12 nm の間隔で直線的なレッジ

[†] 格子不変線は、母相から新相への格子変形が起こる際に、長さの変化がなく回転も起こらない方向である。

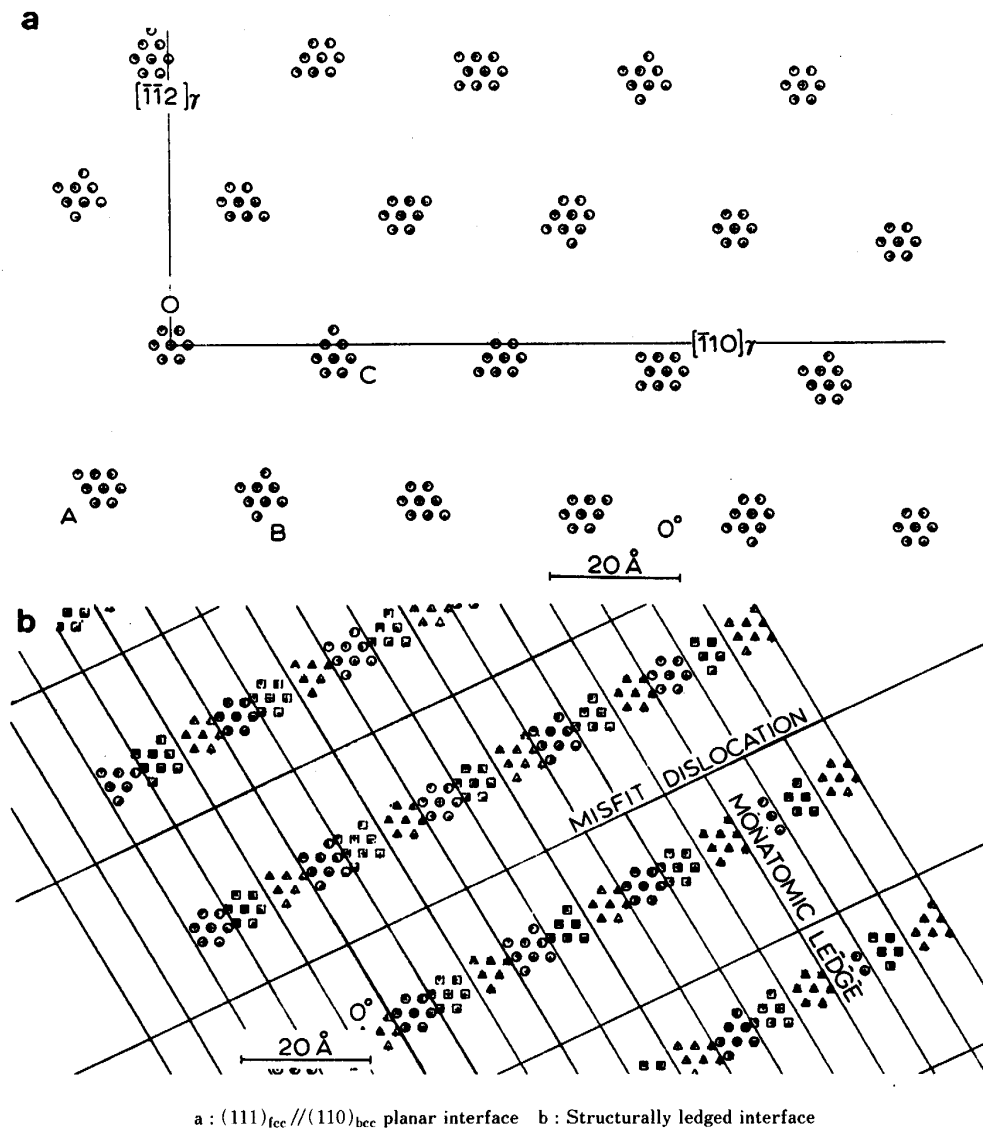


Fig. 2. Computer plot of $(111)_{fcc} // (110)_{bcc}$ interfacial structure across which a N-W orientation relationship is present¹⁶⁾, (a) without ledges and (b) with monotomic ledges.

(矢印のペア) が並んでいる。このレッジはテラス面に平行なバーガースベクトル $b = 1/2 [0001]_{hcp}$ を持ち、 β 母相中に余分の $(011)_{bcc}$ 原子面を伴うことによりミスフィットを緩和していると考えられる。

Fig. 5 は Ti-Cr 合金の α/β 界面の TEM 観察結果に基づいたレッジ構造のモデル²²⁾ で、ミスフィット緩和レッジとそのテラス面上の構造レッジの関係を示してある。ミスフィット緩和レッジは構造レッジのテラス面に必要な $[0001]_{hcp}$ タイプのミスフィット転位の役割を果たしている。両方のタイプとも界面の整合性をできるだけ良くしてエネルギーを下げるためにこのような配列を保っていると考えられる。

構造レッジ及びミスフィット緩和レッジは、異相界面の整合性を良くするために、結晶学上特定の配列を持っている。もしこれらが拡散によって移動できるならば、すべてのレッジがエネルギー的に好ましい配列を保った

まま協調的に移動することが必要であろう。そのライザー界面は整合もしくは半整合であるので、拡散による移動にはライザー上にキンクが形成される必要がある。しかしながら、キンクの生成が原子の各個運動に基づく場合、すべてのライザー上の同じサイトで同時に起こることは考えにくい。従って、構造レッジは一般に析出物の成長に伴う界面移動に寄与しないと考えられる。同様の理由でミスフィット緩和レッジも移動しないと考えられる。

4. レッジによる析出物の成長

4.1 レッジの易動性²⁵⁾²⁶⁾

析出相の臨界核は、核生成の活性化自由エネルギー ΔF を最小にするために、母相に対して可能な限り整合な界面で囲まれるように生成すると考えられる。この核は成長段階において母相との界面にミスフィット転位や

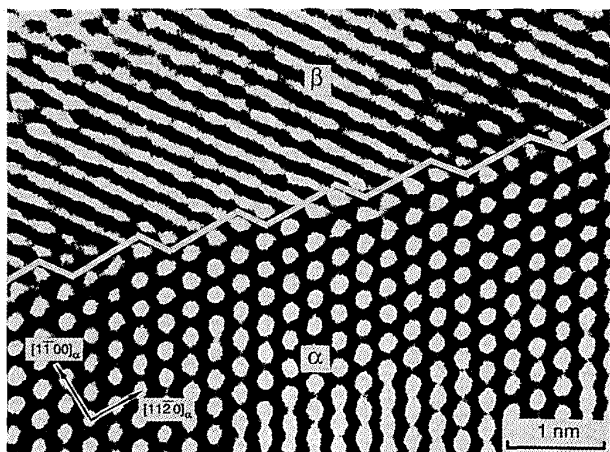
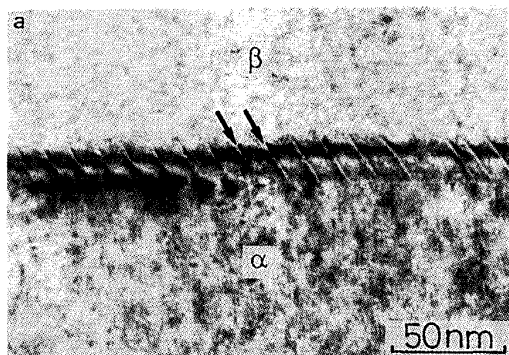
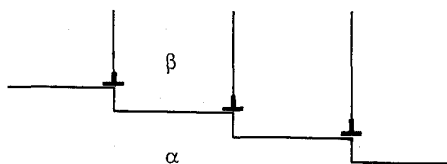


Fig. 3. A HRTEM micrograph showing the bi-atomic high structural ledges at the interface of a proeutectoid α plate, which holds a Burgers orientation relationship, in a Ti-7.15 wt%Cr alloy²²⁾. Note that the terrace plane of a structural ledge is $(1100)_{\text{hcp}} // (211)_{\text{bcc}}$.



b



a : Misfit compensating ledges at the interface of proeutectoid α intragranular plate in a Ti-7.15 wt%Cr alloy (pointed by the pair of arrowheads). The Burgers vector associated with these ledges is $1/2[0001]_{\text{hcp}}$

b : A schematic of misfit compensating ledges

Fig. 4. Misfit compensating ledges at interphase boundaries²²⁾.

レッジを生成して半整合になると考えられる。

いま、異相界面を形成する二つの結晶の構造が大きく異なり、界面を挟んで原子面の積層状態が変化する場合を考える。例えば FCC と HCP 結晶の間の $(111)_{\text{fcc}} // (0001)_{\text{hcp}}$ 界面では、原子面の積層順序が界面を挟んで次のように変化する。

$\text{fcc} \cdots \text{ABCABCA} \mid \text{CACACAC} \cdots \text{hcp}$

このような半整合もしくは完全整合界面が、拡散プロセ

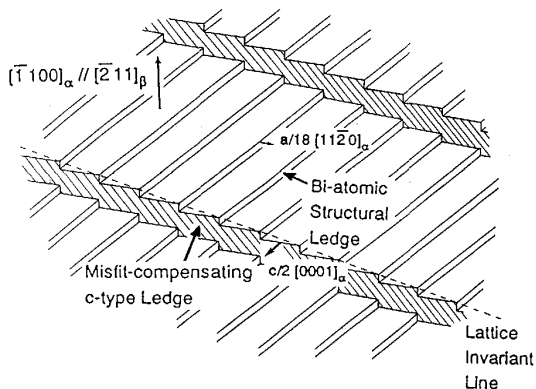


Fig. 5. Ledge structure at a BCC/HCP interphase boundary²²⁾ (Structural ledges vs. misfit compensating ledges).

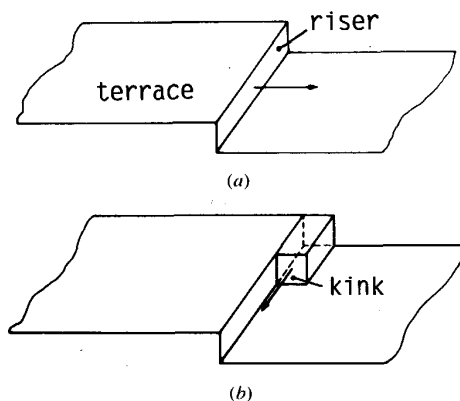
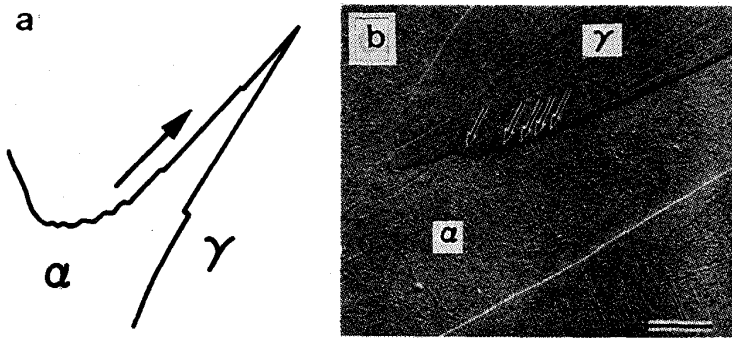


Fig. 6. Schematics of (a) the ledge mechanism and (b) the ledge-on-ledge (or kink-on-ledge) mechanism²⁵⁾²⁶⁾.

スによってその面法線方向に直接移動することはきわめて困難である。すなわち、界面に接する母相の原子面の構造を 1 原子ずつ析出相の構造に変えるためには、置換型原子がいったん侵入型位置に移される必要がある。しかし、半整合界面は通常最密かそれに近い構造を持つ原子面から形成され、ミスフィット転位間の整合部分における侵入型位置は非常に小さい。このため、本来置換型位置に入るようなサイズの原子が侵入型位置に入り込むようなプロセスは活性化エネルギーは高すぎて起こりえないと予想される。従って、整合あるいは半整合な界面の法線方向への成長は、レッジ機構によって起こると考えられる (Fig. 6)。Fig. 6(a)の界面ではその大部分を占める半整合なテラス面は不動である。しかし、非整合な構造を持つライザー部分には十分な自由体積が存在する。このライザーが原子の拡散に律速されて界面に平行な方向に移動することにより、テラスの法線方向への成長がライザーの高さ分だけ起こる。もしライザーが半整合な構造を持つ場合にはテラス同様に不動で、Fig. 6(b)に示されるように不整合界面を持つキークの移動が法線方向の成長に寄与する。



a: A schematic of sideplate evolution
b: A sideplate of proeutectoid ferrite in an Fe-0.11 wt% C alloy (The arrowheads indicate the step of growth ledges).

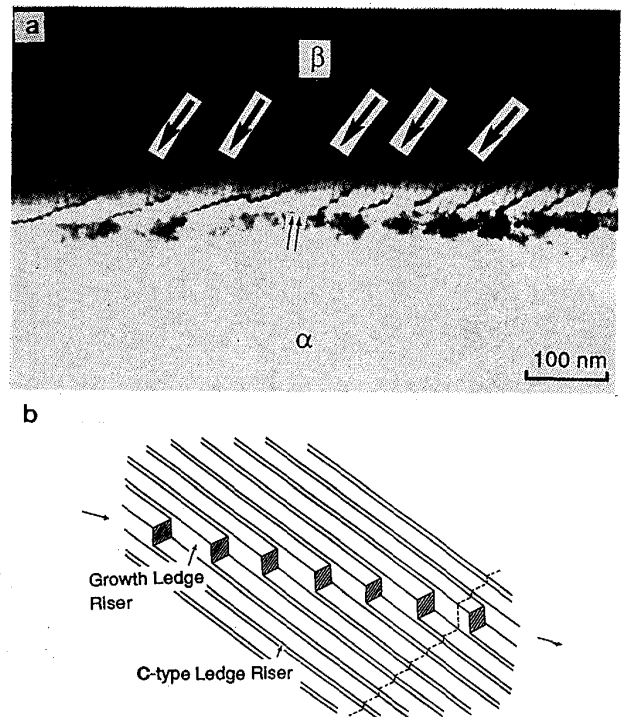
Fig. 7. Growth ledges on austenite: ferrite interfaces²⁹⁾.

一方、析出相と母相の結晶構造が同じで格子関係が同一方位である場合には、界面を挟んで原子面の積層に変化はなく（例えば、 $(hkl)_{fcc} // (hkl)_{fcc}$ 界面や $(001)_{fcc} // (001)_{fct}$ 界面）、先に述べた完全整合界面の移動における構造上の障壁は存在しない。しかし、半整合界面の場合は、面法線方向の移動にはミスフィット転位が協調的に上昇運動を起こす必要があるため、界面の成長速度がミスフィット転位の運動に影響される。

4.2 レッジによる成長の実験的観察

析出物のレッジ機構による成長は、非常に広い範囲の合金系におけるさまざまな拡散変態において実験的に確認されている^{27)~36)}。レッジが析出物の界面を移動する様子の直接観察は Fe-C(-X) 合金のフェライト（ベイナイト）プレート^{27)~29)}、Ti-Cr 合金の α プレート²²⁾、および Al-Ag 合金の γ プレート³⁰⁾³¹⁾ で行われている。KINSMAN らは、Thermionic emission microscope を用いて、Fe-0.11 wt% C 合金の初析フェライトサイドプレートのつけ根部分から先端に向かってレッジが移動する様子を観察した (Fig. 7)²⁷⁾。レッジの高さや間隔はまちまちで、成長挙動をプレートごとに大きなばらつきがある。NEMOTO²⁸⁾、PURDY²⁹⁾ は、TEM による直接観察の結果、レッジの通過に伴って、転位密度の小さいフェライトが成長することと、移動の様子は KINSMAN らの報告とは対照的に連続的であり (Jerky ではない)、何本かのレッジが同時にゆっくりと等間隔を保ちながら移動することを報告している。

Ti-Cr 合金の α プレートでは、高さが数十 nm のレッジ (成長レッジ) が、やや不規則な形状と挙動を示しながら移動の様子が Hot stage を用いて観察された (Fig. 8a)²²⁾。成長レッジのテラス面には、ミスフィット緩和レッジが約 10 nm 間隔で規則的に配列している。成長レッジのライザーは、ミスフィット緩和レッジに沿った箇所では直線的であるが、キックを含んでいるために全体として曲がりくねった形状を示している。従って、Fig. 8b の模式図に示されるように、成長レッジのライザー界面は、ミスフィット緩和レッジのライザーと同一方位で半整合と推定できる。この成長レッジは、ライザー上に生成した非整合な原子配列を有するキック上



a: The structure of the broad face of an α plate in a Ti-7.15wt%Cr alloy. Large arrowheads indicate growth ledges, irregularly aligned and spaced. Misfit compensating ledges are pointed by a pair of small arrows.

b: A schematic of the ledge structure observed in (a).

Fig. 8. Growth ledges on α/β interfaces in a Ti-Cr alloy²²⁾.

に原子が付着して移動すると思われる。

Al-Ag 合金では単独のレッジ (Shockley の部分転位) がほぼ一定の速度で γ (Ag_2Al) プレートの界面上を移動の様子が報告されている³⁰⁾。さらに最近の HVTEM を用いた γ プレート界面の研究³¹⁾ では、キックの形成による成長レッジの移動が明確に観察されている。

一般的に、レッジの密度は成長初期に小さく、その後増加して、成長後期には合体などにより再び減少することが知られている²⁷⁾。成長レッジの高さは合金系によってばらつきが非常に大きく、高さを決定する要因については確定的なことは言われていない。一例としては、

Table 1. Sources of ledges²⁵⁾.

Source	Experimental evidence
Two-dimensional nucleation	θ' Al-Cu, η Al-Au ³²⁾
Dislocation with out-of-plane component emerging from precipitate	Same
Interphase boundary dislocation or intruder dislocation with b not parallel to interface	None
Edges or corners of plates	γ Al-Ag ³⁰⁾ , θ' Al-Cu ^{32)~36)} Mg ₂ Si ³⁶⁾
Stepped misfit dislocations	γ Al-Ag ^{30)~35)}
Intruder dislocations which create an unhealable ledge	None
Volume change distorts path of boundary, creating a ledge	α Fe-C ²⁷⁾
Junctions between grain boundary allotriomorphs and secondary sideplates	α Fe-C ²⁷⁾ -indirect
Impurity precipitates in contact with interphase boundary	θ' Al-Cu, η Al-Au ³²⁾
Anti-phase boundaries within precipitate	θ' Al-Cu ³⁶⁾
Hole in thin foil	γ Al-Ag ³⁰⁾

Al-Cu 合金の θ' 析出物で見いだされた成長レッジの高さ (~ 2 nm)³²⁾ は、母相と析出物の界面に垂直な方向のミスフィットを最も有効に緩和できる高さと考えられている³³⁾。

析出物の成長カイネティクスを研究する上で成長レッジの生成サイト及び核生成速度を知ることが非常に重要である。Table 1 は今まで観察された異相界面におけるレッジの生成サイトである²⁵⁾。実に多様を極めているが、レッジの核生成速度についてはいまだ不明ではある。

今まで紹介した実験的観察結果は、析出相と母相の間に特定の結晶学的方位関係を持つ場合についてのものである。粒界析出物は、一般に、粒界面を形成する母相粒の片方と特定の方位関係を持ち、界面は半整合であるが、反対側の粒に対しては一見ランダムな方位関係を示し非整合界面を持つと考えられてきた³⁷⁾。また、パーライトも、母相に対して方位関係を持たず非整合界面を形成すると考えられてきた^{38)~40)}。しかし、最近では粒界析出物⁴¹⁾ やパーライトノジュール⁴²⁾⁴³⁾ の界面にもレッジが存在することが TEM により確認され、レッジ機構による析出物成長の普遍性が明らかになってきている。

このようなレッジ移動の観察においては、ほとんどが TEM 薄膜を用いることもあり、個々のレッジの移動の時間則まで実験的に解明することは容易ではない。従って、移動挙動を理論的に解明する努力が大いに必要である。

4.3 レッジの拡散移動の解析

固体中の異相界面におけるレッジの移動に関しては、以下のような仮定や条件のもとに解析が行われている^{44)~50)}。まず、最も基本的な仮定として、レッジの段差 (Riser) にのみ原子の着脱が可能で、ライザーへの溶質原子の拡散によって、レッジの移動が律速されるとする。テラスは整合性が良いので、薄膜成長の場合

に見られるようなテラス上の 2 次元的な核生成¹²⁾ や、テラスに沿っての溶質原子の拡散はあまり重要ではないと考えられている。従って、解析の要点は、多数のライザーに向かう (あるいはライザーから発生する) 溶質原子の拡散場が相互に干渉して、個々のレッジの移動にどのような影響を及ぼすかを解明することにある。

Fig. 6 に示したようにライザーは多くの場合、Ledge-on-ledge mechanism⁵¹⁾ によって移動する。キंकは結晶学的な低指数方向からのライザーのずれ (Orientation kink), 熱的なゆらぎによるライザー上の突起 (Thermal kink), 及び、別の結晶学的方向に走るレッジとの交差 (Intersection kink), によって生成し、キंकの密度は過冷度、ライザーの結晶学的な方向、あるいは、析出物の晶癖面などによって大きく変化すると考えられる³¹⁾⁵²⁾。このようなキंकへの原子の着脱の拡散場の解析には、3 次元の拡散方程式を解く必要があり、一部試みられているが⁵³⁾、数学的困難もあり、これまでほとんどの場合、2 次元の方程式を使って、レッジの挙動が調べられている。キंकの密度が小さい場合、ライザーの移動はキंक密度によって制限されるが、キंकの密度が十分大きければ、その拡散場はレッジの伸長方向と垂直になり、2 次元的な状況に近くなると考えられる。

レッジの運動には、この他に歪みエネルギーが影響を及ぼすと考えられる。成長レッジに歪みが付随していれば、歪み場によって移動の様子が異なってくる。実際、PURDY²⁹⁾ の観察したフェライト/オーステナイト界面上のレッジの集団的な運動には歪み相互作用が効いている可能性がある。また、レッジの周りの歪み場が溶質原子の拡散そのものに影響を及ぼすことも考えられる。歪みエネルギーに関するこれらの効果については、詳細な検討が必要である。これまでは主に、化学的な駆動力が変態を誘起する一義的な要因であり、これに起因する拡散場の相互作用がレッジの運動を律速するという仮定の下に、移動挙動が調べられている。

Fig. 9 のようなステップと共に動く座標系を用いると 2 次元の拡散方程式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} \right) + v \frac{\partial C}{\partial X} \quad \text{..... (1)}$$

のように書かれる。境界条件はライザーの部分でのみ原子の着脱が起こると仮定することにより、

$$(C_m - C_p)v^{(i)} = -D \frac{\partial C}{\partial X} \Big|_{\text{riser}} \quad \text{..... (2)}$$

となる。ここに、 C は溶質原子の濃度、 C_m と C_p はそれぞれライザーの底部と析出相内の濃度、 D は溶質原子の拡散係数を表す。(2) 式の左辺はライザーが単位時間に移動して掃いた体積の中に含まれる溶質原子の量であり、右辺はライザー前面の拡散流束 (flux) であるこ

¹²⁾ 相界面析出のように炭化物析出の場合はこの限りではない。

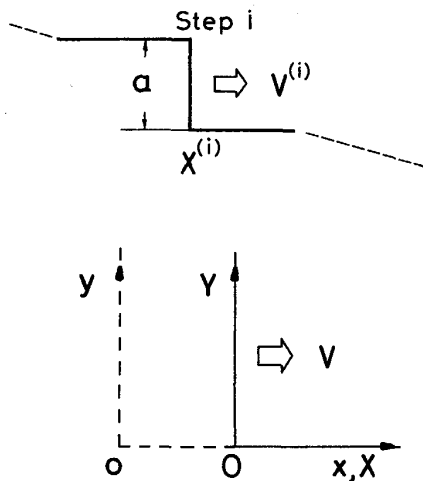


Fig. 9. Coordinate axes used in the analysis of step motion.

とに注意されたい。C のかわりに、 $U = (C - C_\infty) / (C_m - C_\infty)$ を用いると、(2)は、

$$v^{(i)} = -\Omega \frac{\partial U}{\partial X} \Big|_{\text{riser}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

のようになり、 $v^{(i)}$ は基本的に $\Omega = (C_m - C_\infty) / (C_m - C_p)$ という量によって支配されることがわかる。 C_∞ は無限遠方における溶質原子濃度、すなわち合金中のバルク濃度である。 Ω は通常過飽和度 (Supersaturation) と呼ばれ、過冷度 (Under cooling) の増加と共に 0 から 1 まで変化する量である。

観察ではステップの移動と共に、ステップの形状が保たれるのが普通である。従って、解析の上でも、ライザー上のすべての点が一樣な速度になるようにライザー上の境界条件を設定する必要がある。そのようにすると、(2)式からライザー上での溶質原子濃度は一定ではなくなる。計算機シミュレーションでは、このような条件設定は比較的容易に行えるが、解析的に解く場合には、近似として v のかわりに $(\partial C / \partial X) = \text{const.}$ の条件が用いられる。一方、数値シミュレーションで $c = \text{const.}$ の条件を用いている例もある⁴⁸⁾。

4.4 レッジの成長挙動

次に、解析的^{44)~47)}、もしくは数值的^{48)~50)}に解明されたレッジの挙動を要約して述べる。

a. 単独のステップ

一定の過冷度の下では、単独のステップの速度は時間と共に減少し、最終的に一定値 (定常速度) に近づく。Fig. 10 は定常速度を過冷度に対して、プロットしたものである。解析法によってやや差はあるものの、この図は析出物の成長速度をおおまかに推定するのに使用できる。逆に、レッジ間の拡散場の重なりが無視できるような場合、測定した成長速度から、

$$G = \frac{a}{b} V \quad \dots\dots\dots (4)$$

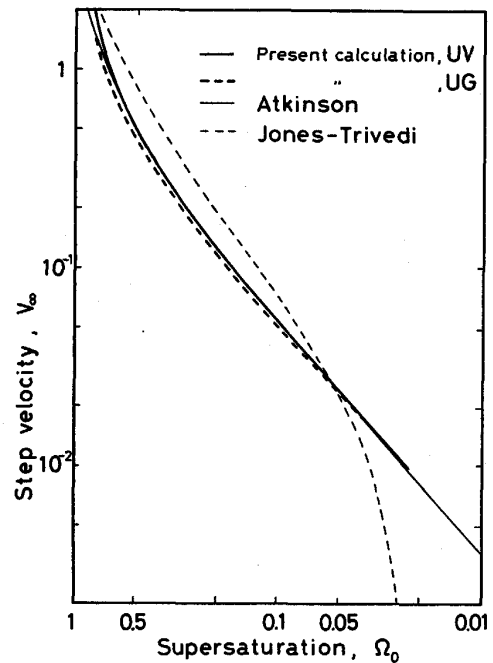


Fig. 10. Variation of the steady state velocity of a single step with the supersaturation calculated by analytical^{44)~47)} and numerical⁴⁹⁾ methods. For UV and UG etc., see ref. 49).

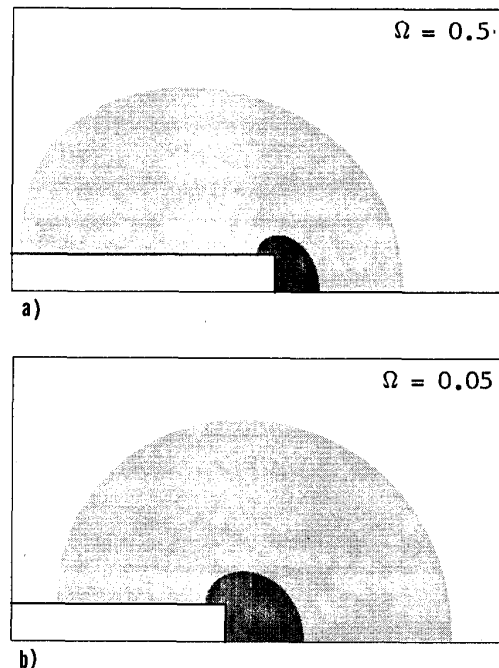


Fig. 11. Diffusion field of a single step at a) high and b) low supersaturations.

の関係式を使って、レッジの高さ a や間隔 b を推定することにも使用できる。同一の過冷度では、ステップの高さが n 倍になると、定常速度は $1/n$ 倍になる⁴⁹⁾。

Fig. 11 は単独のステップの周囲の拡散場を示す。過冷度が大きい場合、ステップは速く動くので、Fig. 11 a)

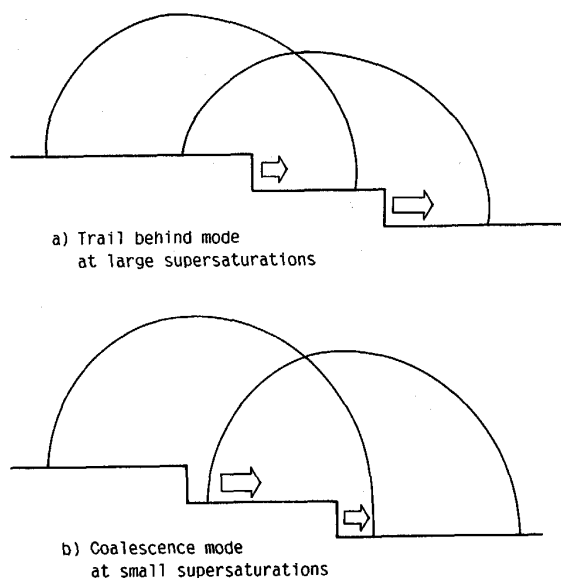


Fig. 12. Schematic illustration of diffusion field interaction leading to a) the trail behind mode and b) the coalescence mode for a two step train. The length of arrows indicate the relative magnitude of the step velocity.

に示すように、拡散場を後方にひきずるような形で運動する。逆に、過冷度が小さくなると、拡散場の拡がりは前後対称か、若干、前方に広がるようになる。これは、ライザーの形状が拡散場に反映するため、ライザー近傍の拡散場の強い部分は前方に大きく拡がっている (Fig. 11 b) の図の最暗部)。ステップが複数個存在するとき、このようなライザー前後の拡散場の非対称性によって、前方と後方を走るステップに与える影響が異なってくるのが推測される。

b. 2 個のステップ列

一定の過冷度の下で 2 個のステップが移動する場合、過冷度の大きさによって、ステップが互いに離れる場合と、近づきあって合体する場合の二つがある。過冷度が大きい場合には、前方のステップ (STP2) の拡散場が後方のステップ (STP1) におおいかぶさるような形になり、STP1 の速度が減少して、両者は互いに離反する (離反モード, Fig. 12 a))。逆に、過冷度が小さいか、初めにステップが非常に接近している場合には、STP1 の拡散場が STP2 により大きな影響を及ぼすため、STP2 の速度が減少し、両者の距離は縮まって、ついには合体を起こす (合体モード, Fig. 12 b))。過冷度が大きいほど離反モードになりやすい。

c. 3 個以上のステップ列

3 個のステップからなるステップ列では真ん中のステップ (STP2) は前後のステップの拡散場が重なってくるので、速度が遅くなり、最後尾のステップ (STP1) に追いつかれ、合体することが多い。過冷度が著しく大

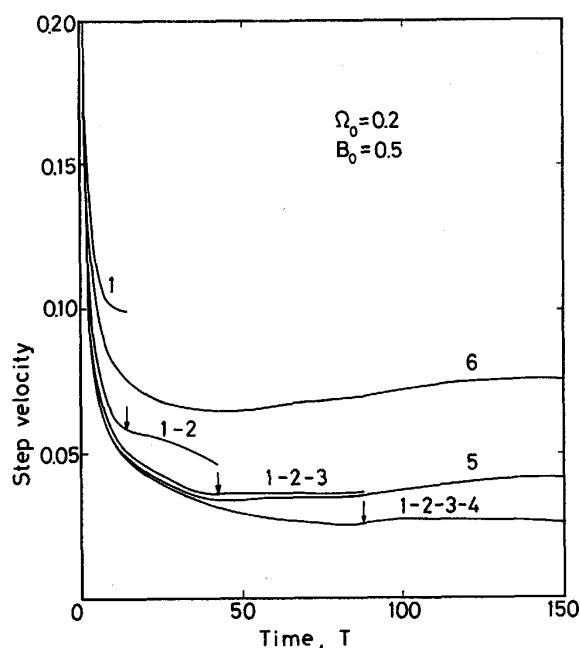


Fig. 13. Variation of the velocity of steps with the time in a six-step train⁵⁰⁾. Arrows indicate the time of coalescence.

きい場合にはすべてのステップ間の距離が増加する離反モードや、逆に、過冷度が著しく小さい場合には、すべてのステップが接近して一つになる合体モードも起こる。

ステップの数がさらに多くなる場合には、数値シミュレーションによって成長挙動を予測できる⁵⁰⁾。Fig. 13 は初期距離 $B_0=0.5$, $\Omega=0.2$ の下で 6 個のステップを走らせた場合の個々のステップの速度変化を示す。ステップの合体が列の後方から順番に起こり、最終的には四つが合体して、4 倍高さのステップを形成し、その前を二つのステップが移動していく。以前には合体は後方から 2 個ずつペアになって起こるのではないかと推測されたが、後方から順次、累積するような形で起こる。最終的にいくつのステップが合体するかは、初期距離と過冷度に依存する。また、個々のステップの速度とステップ列の重心の速度は長時間後には定常状態に達する。

d. 等間隔に並んだ無限個のステップ列

距離 b で等間隔に並んだステップ列の界面全体としての成長速度は、やはり式 (4) で表される (この場合の成長速度を G_l と記す)。Fig. 14 は G_l の時間変化を非整合界面の成長速度 G_d と比較したものである。 G_d は我々が通常、実験データの解析に用いている Parabolic rate constant と $G_d = \alpha/2 t^{1/2}$ の関係にある (一次元成長の場合)。図から、長時間後には G_l は G_d と同じ $t^{-1/2}$ -則に従うことがわかる。すなわち、 G_l は単に時間則だけではなく、絶対値も長時間後には G_d に近づくと見られる。このようなことから、従来非整合界面と想

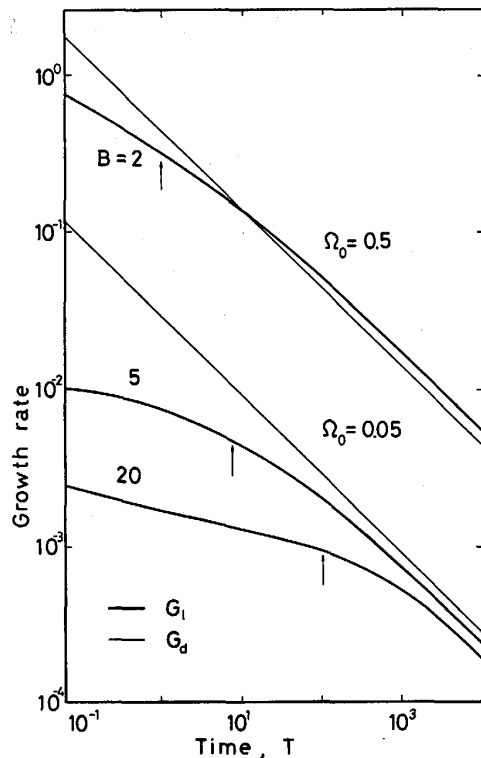


Fig. 14. Variation of the disordered growth rate, G_d , and the growth rate of infinitely long trains of equally spaced steps, G_l , with the time. Ω and $B = b/a$ are, respectively, the solute supersaturation and the spacing between the steps normalized by the step height⁴⁹⁾.

定して導いた成長の速度定数 (Parabolic rate constant) が長時間後ではレッジ成長の場合にも適用できることがわかる。

4.5 粒界析出物の形態変化のシミュレーション

相変態や析出では Table 1 に示したようなサイトからレッジが次々と核発生してくる。後で核生成したレッジはすでに核生成し、成長しているレッジの拡散場の影響を受けながら動く。従って、レッジの核生成の頻度や過冷度によって、析出物の成長速度だけではなく、形状までもいろいろと変化することが予想される。このことを予備的に調べた例を示す⁵⁴⁾。

Fig. 15 は粒界と想定した縦軸に沿って、レッジが定められた頻度で核発生した後、粒界面と垂直な方向 (横軸) に動くとして、シミュレーションを行い、ある時刻の析出物の形状を示したものである。ステップの核生成に関する情報は乏しいので、核生成が定常、ランダム、あるいは一定の時間則に従って起こるなど、種々の場合を試みたが、定性的には同じような結果が得られた。過冷度が低い場合 ($\Omega=0.3$) には次々と核発生するステップはことごとく最初のステップに合体して、平らな界面を形成し、ゆっくりと成長する (Fig. 15 a))。この場合の成長速度 (界面の移動距離をシミュレーション時

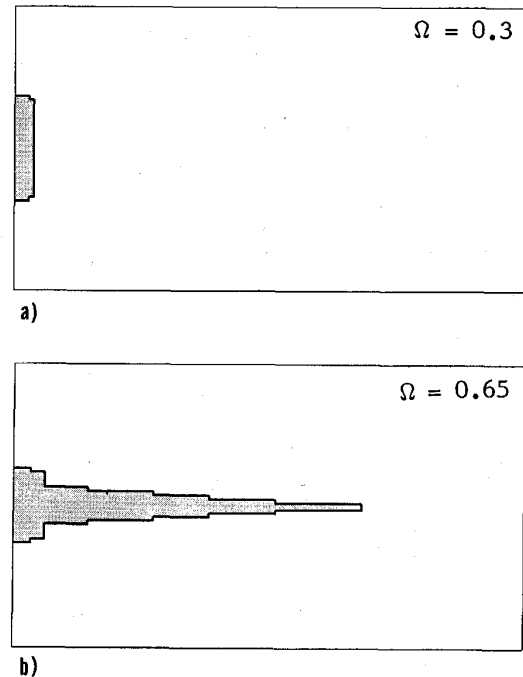


Fig. 15. Precipitate shape simulated by a finite difference computer model at a) low and b) high supersaturations. Steps are assumed to be generated successively on top of the precedingly nucleated steps along the left vertical axis⁵⁴⁾.

間で割った物) はほぼ時間 t の $1/2$ 乗に比例することが判明している。一方、過冷度が高い ($\Omega=0.65$) 場合には最初に核発生した数個のステップは大きな速度で粒内に向かって移動するが、遅く核生成したステップは後方で合体を起こす (Fig. 15 b))。突起の部分の成長速度はほぼ時間の 1 乗に比例している。これらの結果から、合体により形成された平らな析出物は粒界アロトリオモルフ、高い過冷度で生成する突起は粒界サイドプレートに対応していると思えることができる。シミュレーションによるこのような析出物の形態変化は 2 個のステップ列の場合の離反、合体モードと同じメカニズムで起こると思われる。すなわち、ステップの拡散場は過冷度と共に徐々に変化するが、ステップ間の相対速度はあるところで符号を変えるので、大きな形態の変化となって現れる。このような挙動は現実のアロトリオモルフからウイドマンステッテンサイドプレートの形態変化の様子とよく一致する。

粒界アロトリオモルフからウイドマンステッテンプレートへの形態変化は、従来、界面の微小突起に付随する界面張力と拡散場の“点効果”の釣り合いという視点から解釈されていた⁵⁵⁾⁵⁶⁾¹³⁾。上記のシミュレーション結果は次々と核生成するレッジ間の拡散場の相互作用によっ

¹³⁾ 通常、Mullins-Sekerka の理論と呼ばれる。拡散の“点効果”とは、ちょうど針の先端付近の電場勾配が急峻であるように尖った析出物の先端付近の拡散場の勾配が大きく成長が促進されること。

でも類似の形態変化が起こる可能性があることを示しており、今後の検討が必要である。

Fig. 15 は単独の析出物に対する結果であるが、現実にはいくつかの析出物が同時に成長する場合が多い。結晶粒界は周期的な構造を有しており、変態の際には生成相の結晶格子に近い構造を有する箇所が新相やレッジの優先核生成サイトになると見られる。粒界面の方位や粒界をはさむ二つの結晶粒の *Misorientation* によって、粒界構造の周期やレッジの核生成頻度はまちまちであると考えられる。個々のレッジは隣接するレッジや析出物の拡散場によってさまざまな影響を受けるので、上記のシミュレーション結果は同一の変態条件であっても粒界ごとにさまざまな形態の析出物が生成する可能性のあることを示唆している。

5. あ と が き

これまで述べてきたことをまとめると、以下のようになる。異相界面は概念上、その原子配列から整合、半整合、及び非整合界面の三つに区別される。核生成の段階では結晶が小さく、整合界面でもミスフィットの緩和が可能であるが、成長と共に粒子が大きくなるにつれ、界面転位や構造レッジの導入を通じて、ミスフィットを緩和する必要性が生じ、半整合界面が形成される。析出物の成長は多くの場合、成長レッジもしくはライザー上のキンクの移動により起こることが実験的に観察されている。ライザー、あるいはキンクで溶質原子の着脱が起こるとすると、隣接するライザー間の拡散場の相互作用により、従来の非整合界面を想定した拡散成長理論による予測とは異なった成長挙動や、興味ある析出物の形態変化などが予測される。

レッジの生成や移動の挙動は、他の多くの材料学的な現象と同様、材料ごとに大きなばらつきがある。ここに述べた事柄は、レッジの挙動に関してこれまで見いだされた規則性のごく一部であり、現象の解明には、今後の研究努力を大いに必要とする。最後に、本稿の執筆を薦めてくださった編集委員や諸先生方に謝意を表したい。

文 献

- 1) H. I. AARONSON: The Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, ed. by V. F. ZACKAY and H. I. AARONSON (1962), p. 387 [Interscience]
- 2) H. I. AARONSON, C. LAIRD and K. R. KINSMAN: Phase Transformations (1970), p. 313 [ASM]
- 3) W. K. BURTON, N. CABRERA and F. C. FRANK: Phil. Trans., **243A** (1951), p. 299
- 4) J. P. HIRTH and G. M. POUND: J. Chem. Phys., **26** (1957), p. 1216
- 5) D. A. VERMILYEA: Acta Metall., **5** (1957), p. 492
- 6) P. B. PRICE, D. A. VERMILYEA and M. B. WEBB: Acta Metall., **6** (1958), p. 524
- 7) A. A. CHERNOV: Sov. Phys. Usp., **4** (1961), p. 116
- 8) W. W. MULLINS and J. P. HIRTH: J. Phys. Chem. Solids, **24** (1963), p. 1391
- 9) D. A. PORTER and K. E. EASTERING: Phase Transformations in Metals and Alloys (1981), p. 142 [Van Nostrand Reinhold]
- 10) G. V. KURDJUMOV and G. SACHS: Zeit. F. Phys., **64** (1930), p. 325
- 11) Z. NISHIYAMA: Sci. Rep. Tohoku Univ., **23** (1934), p. 638
- 12) G. WASSERMANN: Arch. Eisenhüttenwes., **16** (1933), p. 647
- 13) E. C. BAIN: Trans. AIME, **70** (1924), p. 25
- 14) M. G. HALL, H. I. AARONSON and K. R. KINSMAN: Surf. Sci., **31** (1972), p. 257
- 15) J. M. RIGSBEE and H. I. AARONSON: Acta Metall., **27** (1979), p. 351
- 16) Y. C. LIU, H. I. AARONSON, K. R. KINSMAN and M. G. HALL: Metall. Trans., **3** (1972), p. 1318
- 17) J. D. WATSON and P. G. McDUGALL: Acta Metall., **21** (1973), p. 961
- 18) A. D. KING and T. BELL: Met. Sci., **8** (1974), p. 253
- 19) J. M. RIGSBEE and H. I. AARONSON: Acta Metall., **27** (1979), p. 365
- 20) R. F. MEHL, C. S. BARRETT and D. W. SMITH: Trans. AIME, **105** (1933), p. 215
- 21) W. G. BURGERS: Physica, **1** (1934), p. 561
- 22) T. FURUHARA: Ph. D. Thesis at Carnegie-Mellon University (1989)
- 23) K. C. RUSSELL, M. G. HALL, K. R. KINSMAN and H. I. AARONSON: Metall. Trans., **5** (1974), p. 1503
- 24) U. DAHMEN: Scr. Metall., **21** (1987), p. 1027
- 25) H. I. AARONSON: J. Microsc., **102** (1974), p. 275
- 26) T. FURUHARA, H. J. LEE, E. S. K. MENON and H. I. AARONSON: Metall. Trans. A, **21** (1990), p. 1627
- 27) K. R. KINSMAN, E. EICHEN and H. I. AARONSON: Metall. Trans. A, **6** (1975), p. 303
- 28) M. NEMOTO: High Voltage Electron Microscopy, ed. by P. R. SWANN, C. J. PUMPHREYS and M. J. GORINGE (1974), p. 230 [Academic Press London]
- 29) G. R. PURDY: Scr. Metall., **21** (1987), p. 1035
- 30) C. LAIRD and H. I. AARONSON: Acta Metall., **17** (1969), p. 505
- 31) J. M. HOWE and N. PRABHU: Acta Metall. Mater., **38** (1990), p. 881
- 32) R. SANKARAN and C. LAIRD: Acta Metall., **22** (1974), p. 957
- 33) L. M. BROWN, J. R. DRYDEN, V. PEROVIC and G. R. PURDY: TMS-AIME Symposium on "The Role of Ledges in Phase Transformations", Indianapolis (1989)
- 34) C. LAIRD and H. I. AARONSON: J. Inst. Met., **96** (1968), p. 222
- 35) C. LAIRD and H. I. AARONSON: Acta Metall., **15** (1967), p. 385
- 36) G. C. WEATHERLY: Acta Metall., **19** (1971), p. 81
- 37) C. S. SMITH: Trans. Am. Soc. Met., **45** (1953), p. 533
- 38) F. C. HULL and R. F. MEHL: Trans. Am. Soc. Met., **30** (1942), p. 381
- 39) R. F. MEHL and W. C. HAGEL: Prog. Metal Phys., **6** (1956), p. 74
- 40) M. HILLERT: The Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, ed. by V. F. ZACKAY and H. I. AARONSON (1962), p. 197 [Interscience]
- 41) T. FURUHARA, A. M. DALLEY and H. I. AARONSON: Scr. Metall., **22** (1988), p. 1509
- 42) S. A. HACKNEY and G. J. SHIFLET: Acta Metall., **35** (1987), p. 1007
- 43) S. A. HACKNEY and G. J. SHIFLET: Acta Metall., **35** (1987), p. 1019

-
- 44) G. J. JONES and R. K. TRIVEDI: *J. Appl. Phys.*, **42** (1971), p. 4299
45) G. J. JONES and R. K. TRIVEDI: *J. Cryst. Growth*, **29** (1975), p. 155
46) C. ATKINSON: *Proc. R. Soc. Lond.*, **A378** (1981), p. 351
47) C. ATKINSON: *Proc. R. Soc. Lond.*, **A384** (1982), p. 107
48) R. D. DOHERTY and B. CANTOR: *Proc. Int. Conf. on Solid → Solid Phase Transformations*, ed by. H. I. AARONSON, D. E. LAUGHLIN, R. SEKERKA and C. M. WAYMAN, TMS-AIME, Warrendale, PA (1982), p. 547
49) M. ENOMOTO: *Acta Metall.*, **35** (1987), p. 935
50) M. ENOMOTO: *Acta Metall.*, **35** (1987), p. 947
51) M. YAMADA: *Physik. Zeit.*, **25** (1925), p. 52
52) N. PRABHU and J. M. HOWE: *Acta Metall. Mater.*, **38** (1990), p. 889
53) C. ATKINSON: *Metall. Trans. A*, **22** (1991), 印刷中
54) M. ENOMOTO: *Metall. Trans. A*, **22** (1991), 印刷中
55) W. W. MULLINS and R. F. SEKERKA: *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), p. 323
56) R. D. TOWNSEND and J. S. KIRKALDY: *Trans. Am. Soc. Met.*, **61** (1968), p. 605
-