

平成 21 年 6 月 4 日現在

研究種目： 基盤研究(c)  
 研究期間： 2006～2008  
 課題番号： 18560646  
 研究課題名（和文） スピノーダル理論に基づく GP ゾーンについての新しい解釈とその材料学への応用  
 研究課題名（英文） An explanation on the GP zone based on the spinodal theory and its application to materials science  
 研究代表者  
 大谷 博司 (OHTANI HIROSHI)  
 九州工業大学・工学研究院・教授  
 70176923

## 研究成果の概要：

実験により GP ゾーン形成の事実が確認されている Al-Cu, Cu-Be, Al-Ag, Al-Mg<sub>2</sub> 元系を対象に、第一原理計算とクラスター展開法を用いて準安定規則構造や固溶体の準安定自由エネルギーを計算した。さらにそこから導出されるクラスターの相互作用エネルギーを用いて各合金系のシミュレーションによる微細組織の時間変化について研究を進め、析出の TTT 曲線の計算、それに及ぼす合金元素の影響などについて研究を行った。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,700,000	0	1,700,000
2007 年度	900,000	270,000	1,170,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	540,000	4,040,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：スピノーダル分解, GP ゾーン形成, 準安定状態図, 熱力学的解析, 拡散型相変態

## 1. 研究開始当初の背景

Al-Cu 系において観察される GP ゾーンは、1938 年に Guinier と Preston により独立に発見された溶質原子の集合体である。すなわち、溶体化された合金の低温時効により fcc 母格子の (001) 面に平行に Cu 原子層が周期的に積層した構造が形成され、時間変化にともなって大きさを増しながら中間相、さらに平衡相へと変化していく過程が実験的に観察された。この集合体の形成が合金特性を飛躍的に改善することから、この現象の本質に迫るために多くの研究結果が報告され、その起源に関してさまざまな提案が行われている。しか

し低温で起こる現象であること、また GP ゾーンそのものが数原子オーダーの微細な準安定構造であることから実験的な検証が難しく、それらの提案が本現象を駆動する真の要因であることを証明するには至っていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では金属学における画期的な発見でありながらその機構解明が据え置かれてきた感のある GP ゾーンを対象に取り上げ、第一原理計算と熱力学的状態図計算を組み合わせた独自の手法を用いて、これまで実験

的困難さ故に光が当たらなかった熱力学的側面からの GP ゾーン形成の原因説明を研究目的とした。具体的には、ゾーン形成初期のきわめて微細なクラスター形成過程の時間変化を調べるために、導出された準安定自由エネルギー関数を展開して多体原子対間の相互作用エネルギーを求め、Cahn-Hilliard の拡散モデルによる計算機シミュレーションにより GP ゾーン生成の時間変化について考察した。

### 3. 研究の方法

#### (1) FCC 構造の自由エネルギーの計算

本研究で対象とした Al-Cu<sub>2</sub> 元系には組成中央部で多くの金属間化合物が生成するが、これらは FCC や BCC を基本格子とするような単純な規則構造ではないので、異種原子の積層を変化させることによりさまざまな規則構造を構成した。規則構造の第一原理計算に際しては、交換相関エネルギーの表現には密度勾配近似法 (GGA) を用い、第一ブリルアンゾーンにおける k-mesh の格子数を 2000、カットオフエネルギーを 20Ry とした。このようにして計算した規則構造の生成エネルギーを、有効相互作用エネルギーと相関関数の積和としてクラスター展開し、クラスター変分法により有限温度における自由エネルギーを計算した。クラスター展開には四面体-八面体クラスターを適用した。

#### (2) 熱力学モデルと解析方法

第一原理により評価した FCC 構造の自由エネルギーに対しては、正則溶体モデルを適用した。その他の相については副格子モデルによりその規則性を表現した。熱力学的解析にあたっては、FCC の自由エネルギーの計算結果、各相の相境界、液相の混合エンタルピー、Cu 固溶体における Al の活量などの実験結果を考慮した。

### 4. 研究成果

#### (1) 平衡状態図と準安定 2 相分離曲線の計算

熱力学的解析の結果を用いて計算した 500K における FCC 相の自由エネルギー曲線を第一原理計算によって求めた値と共に図 1 に示した。この温度では Al-rich 側において第一原理計算結果の自由エネルギーが上に凸な領域があり、FCC 相中における二相分離が存在することがわかった。一方、900K 以上温度における自由エネルギー曲線についてはそのような傾向は見られなかった。図 2 において Al-Cu<sub>2</sub> 元系計算状態図を実線、FCC 相の自由エネルギーを用いた準安定 2 相分離領域の計算値を点線で示した。また自由エネルギー曲線の変曲点から計算したスピノーダル線を●印で示した。このスピノーダル線は自由エネルギーの 2 次微分の軌跡から求め

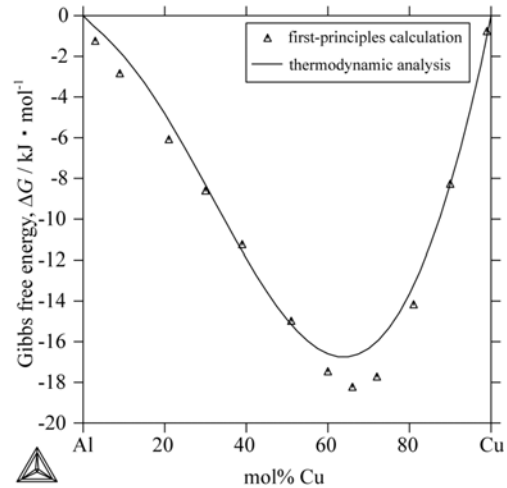


図 1 500K における fcc 相の自由エネルギーの計算結果

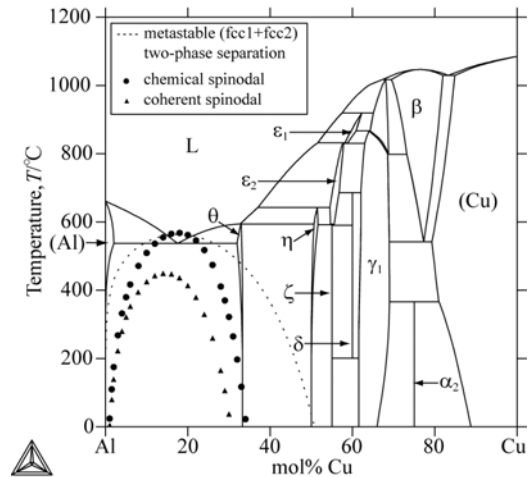


図 2 Al-Cu<sub>2</sub> 元系状態図の計算結果

にスピノーダル分解や析出物の形成など周囲にひずみ場の生ずる変態は、ひずみの最大方向が母相結晶の弾性定数の最小方向に平行となるように生成し、系の弾性エネルギーを低下させる傾向をもつ。このような弾性ひずみ場を考慮した整合スピノーダル曲線は次のような近似式から計算できる。

$$\frac{N_v}{N_A} \frac{\partial^2 G^{\text{FCC}}}{\partial x_{\text{Cu}}^2} + 2\eta^2 Y(hkl) = 0 \quad (1)$$

ここで、 $G^{\text{FCC}}$  は FCC 相の自由エネルギー、 $Y(hkl)$  は  $(hkl)$  面における弾性定数、 $N_v$  は単位体積あたりの原子数、 $\eta$  は単位濃度変化による長さの変化率であり、次式で与えられる。

$$\eta = \left( \frac{1}{a} \right) \left( \frac{da}{dx_{\text{Cu}}} \right) \quad (2)$$

(2) 式の  $a$  は格子定数である。Al-Cu<sub>2</sub> 元系について、原子径の違いに起因する弾性ひずみの影響を考慮して計算した整合スピノーダル曲線を図 2 において▲で示した。この結果

より、弾性ひずみの影響によってスピノーダル分解の臨界温度は低温側へ、臨界組成はAl側へ変化することがわかった。

## (2) スピノーダル分解の TTT 曲線

スピノーダル分解を速度論的に取り扱うための基本方程式は Cahn によると式(3)で表される。

$$\frac{\partial x_{Cu}}{\partial t} = M \left( \frac{\partial^2 G^{FCC}}{\partial x_{Cu}^2} + 2\eta^2 Y(hkl) \right) \nabla^2 x_{Cu} - 2MK \nabla^4 x_{Cu} \quad (3)$$

ここで  $M$  は拡散易動度、 $K$  は実験的に決定される現象論的係数である。この式(3)の一般解は式(4)で表されることが知られている。

$$C - C_0 = e^{R(\bar{\beta})y} \cos \bar{\beta} \cdot \bar{r} \quad (4)$$

ここで  $\bar{\beta}$  はスピノーダル分解における濃度ゆらぎの波数であり、 $R(\bar{\beta})$  は振幅拡大係数と呼ばれる。式(4)を式(3)に代入することにより、振幅拡大係数について式(5)が得られる。

$$R(\bar{\beta}) = -M\bar{\beta}^2 \left( \frac{\partial^2 G^{FCC}}{\partial x_{Cu}^2} + 2\eta^2 Y(hkl) + 2K\bar{\beta}^2 \right) \quad (5)$$

ここで  $M$  は  $\bar{D}$  を相互拡散係数とすると

$$M = N_V \cdot \bar{D} / \frac{\partial^2 G^{FCC}}{\partial x_{Cu}^2} \text{ である。このとき } R(\bar{\beta}) \text{ の最大}$$

値  $R_m$  及び  $R(\bar{\beta})$  を最大にするような  $\bar{\beta}$  ( $\beta_m$  とする) は次式で与えられる。

$$R_m = -\frac{M}{2} \left( \frac{\partial^2 G^{FCC}}{\partial x_{Cu}^2} + 2\eta^2 Y(hkl) \right) \beta_m^2 = 2MK\beta_m^4 \quad (6)$$

$$\beta_m = \frac{1}{2} \left\{ - \left( \frac{\partial^2 G^{FCC}}{\partial x_{Cu}^2} + 2\eta^2 Y(hkl) \right) / K \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

スピノーダル分解において  $R(\bar{\beta})$  を最大にするような  $\beta_m$  に対応する波長以外のものの成長は無視してよいと考えると、成長するスピノーダル波の波長として式(8)が与えられる。

$$\lambda_m = \frac{2\pi}{\beta_m} \quad (8)$$

一方、スピノーダル分解に必要な時間は原子が  $\lambda_m/2$  だけ拡散するのに必要な時間と考えると、スピノーダル分解が開始する時間  $t_i$  は式(9)のように表される。

$$t_i \approx \frac{(\lambda_m/2)^2}{6|\bar{D}|} = \frac{\lambda_m^2}{24|\bar{D}|} \quad (9)$$

ここで  $\bar{D}$  は Al と Cu それぞれの自己拡散係数  $D_{Al}$ 、 $D_{Cu}$  を用いて式(10)により表される。

$$\bar{D} = m \{ x_{Cu} D_{Al} + (1 - x_{Cu}) D_{Cu} \} \quad (10)$$

ただし  $m$  は熱力学的因子であり、活量係数  $\gamma_{Cu}$

を用いれば  $m = 1 + \frac{d \ln \gamma_{Cu}}{d \ln x_{Cu}}$  である。

式(9)を用いて計算した Al-2mol%Cu 合金におけるスピノーダル分解の TTT 図を図3に示した。この図より、スピノーダル分解の速度が最大になる曲線のノーズ(nose)は約 130°C で  $10^6$  秒オーダーと非常に長時間であることが分かるが、これは低温では、Al 中の Cu の拡散係数がきわめて小さな値をもつためである。しかしこの合金では、焼入れ時に多量に導入された過剰凍結空孔によって Cu 原子の拡散が促進され、その拡散係数は約  $3 \times 10^{-21} \text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  となることが指摘されている。この値を用いてノーズの時間を再計算したところ、470 秒程度まで短縮することが分かった。これは GP ゾーンが実際に生成されるまでに必要な時間にたいへん近い値である。

以上の考察から、Al 合金における GP ゾーンの生成は、母相におけるスピノーダル分解と空孔を媒介とした Cu 原子の高速拡散が本質的要因であると考えられる。

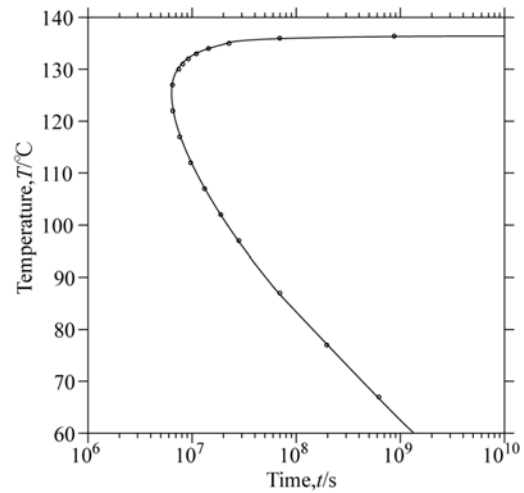


図3 Al-Cu2 元素のスピノーダル分解の TTT 曲線

## (3) TTT 曲線に及ぼす添加元素の影響

Al-2mol%Cu 合金に添加元素として Mg, Si, Zn をそれぞれ添加したときの整合スピノーダルの温度変化を計算したところ、Mg 及び Si を添加すると臨界温度は低下し、Zn を添加すると上昇することがわかった。この結果に基づいて図3のスピノーダル分解の TTT 曲線に及ぼすこれらの合金元素の影響を計算した。図4は、Al-2mol%Cu 合金に Mg, Si, Zn をそれぞれ 2mol% 添加したときのスピノーダル分解の TTT 曲線である。この図より Mg, Si を添加すると、nose はより低温側へ移行し、スピノーダル分解の開始時間を遅らせることがわかった。Zn については、TTT 曲

線は交差しているため、温度によって影響が変化すると考えられる。

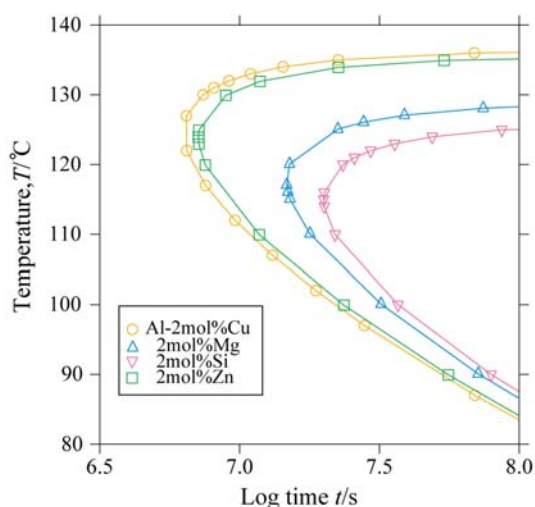


図4 Al-Cu<sub>2</sub> 元素系のスピノーダル分解のTTT 曲線  
におよぼす合金元素の影響

以上のように、本研究では Al-Cu<sub>2</sub> 元素系の熱力学的解析の結果を用いて、Al-2mol%Cu 組成におけるスピノーダル分解の TTT 曲線を計算した。その結果、スピノーダル分解の生成時間はノーズ温度においても 10<sup>6</sup> 秒オーダーであり、実験的に観察されている GP ゾーンの生成時間よりもずっと長時間であることがわかった。しかし、過剰凍結空孔による Cu 原子の拡散促進を考慮すると、同温度でのスピノーダル分解の生成時間は、現実の GP ゾーン形成に必要な時間と同程度迄短縮されることが明らかとなった。以上の考察から、Al 合金における GP ゾーンの生成は、母相におけるスピノーダル分解と空孔を媒介とした溶質元素の高速拡散が本質的要因であることが示唆された。さらにスピノーダル分解の TTT 曲線に及ぼす Mg, Si, Zn の影響を計算したところ、Mg, Si はノーズをより低温側へ移行させ、スピノーダル分解の開始時間を遅らせることなどが明らかになった。一方 Zn については、温度範囲によって影響が変化することがわかった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)  
読あり

- ① 大谷博司, 長谷部光弘, Al-Cu合金のG. P. ゾーンに関する熱力学的考察, 日本学術振興会合金状態図第 172 委員会研究報告

書, 7, No.1, pp.56-62, (2007). 査読なし

- ② T. Tokunaga, H. Ohtani, and M. Hasebe, Thermodynamic evaluation of the phase equilibria and glass-forming ability of the Ti-Be system, J. Phase Equilibria and Diffusion, 27 pp.83-91, (2006). 査読あり
- ③ T. Tokunaga, S. Matsumoto, H. Ohtani, and M. Hasebe. Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Nb-Ni-Ti-Zr Quaternary System, Mater. Trans., 48, No. 2, pp.89-96, (2007). 査読あり

[学会発表] (計 7 件)

- ① 平野貴之, 大谷博司, 長谷部光弘: 「Al-Zr<sub>2</sub> 元素状態図の熱力学的解析」日本金属学会春期大会講演概要(2009.3), p.406. 東京
- ② 平野貴之, 中島一喜, 大谷博司, 長谷部光弘: 「Al-Cu-Mg-Si-Zn<sub>5</sub> 元素状態図の熱力学的解析」日本金属学会秋期大会講演概要(2008,9), p.262. 熊本
- ③ 中島一喜, 西村雅俊, 大谷博司, 長谷部光弘: 「Al-Cu-Mg-Si<sub>4</sub> 元素状態図の熱力学的解析」, 日本金属学会春期大会講演概要(2007,3), p.344. 東京
- ④ 西村雅俊, 大谷博司, 長谷部光弘: 「Al-Cu-Mg<sub>3</sub> 元素状態図の熱力学的解析」, 日本金属学会秋期大会講演概要(2006,9), p.388. 岐阜.
- ⑤ 中島一喜, 徳永辰也, 大谷博司, 長谷部光弘: 「Be-Mo<sub>2</sub> 元素状態図の熱力学的解析」, 日本金属学会秋期大会講演概要(2006,9), p.387. 岐阜.
- ⑥ 大谷博司, 柳龍治, 長谷部光弘: 「GPゾーンを形成する2元素合金の準安定状態図の計算」, 日本金属学会春期大会講演概要(2006.3), p.144. 東京.
- ⑦ 西村雅俊, 柳龍治, 大谷博司, 長谷部光弘: 「Al-Mg<sub>2</sub> 元素状態図の熱力学的解析」, 日本金属学会春期大会講演概要(2006.3), p.413. 東京.

[図書] (計 1 件)

- ① H. Ohtani, The CALPHAD Method, "Springer Handbook of Materials Measurement Methods", H. Czigoch, T. Saito, L. Smith Eds. pp 1001-1030, (2006).

#### 6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
大谷 博司 (OHTANI HIROSHI)  
九州工業大学・工学研究院・教授  
70176923

(2) 研究分担者

長谷部 光弘 (HASEBE MITSUHIRO)  
九州工業大学・工学研究院・教授  
70005552