



入門講座

状態図(相変態編)―自信を持って使うための熱力学的基礎-1

界面エネルギーと核生成理論への応用

Interfacial Energy and Application to Nucleation Theory

榎本正人
Masato Enomoto

茨城大学 工学部マテリアル工学科
教授

1 はじめに

材料の組織制御には、相変態の速度論が不可欠である。核生成、成長、粗大化(オストワルド成長)の理論には界面エネルギーという量が用いられている。相変態の速度、とりわけ核生成は界面エネルギーに大きく依存するので、界面エネルギーの値を正確に知ることが組織制御、材質制御にとって重要になる。ここまでは誰しも一致するところであるが、界面エネルギーを実験的に測定することは容易ではない。高温では原子のモビリティ(易動度)が大きく、平衡に速く到達するので測定は可能であるが、低温域での測定は著しく困難である。そこで、計算してみようということになるが、Fig.1に示すように、界面エネルギーは異なる相の物質を貼

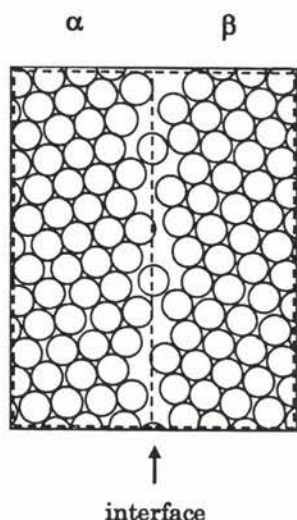


Fig.1 Interfacial free energy $\sigma_{\alpha\beta}$ is the difference in the free energy between substance enclosed by a solid rectangle and the sum of the free energies of the bulk α and β crystals enclosed by a dashed rectangle.

りあわせたときの凝集エネルギーの変化であり、その変化量は凝集エネルギーの大きさに比べ、極めて小さいので計算も簡単ではない。結晶格子の中の多体間相互作用と界面近傍の原子配置が正確に取り込まれて、はじめて界面エネルギーが計算されることになる。界面の形状も問題になる。通常は平面状の界面を想定するが、ナノサイズの析出物やクラスターでは界面の厚さが自身の大きさと同程度になり、形状も平面というよりは曲面の部分が多くなる*1。本稿ではこのようなことを念頭におきながら、界面エネルギーの構成要素やそれに関連する現象を述べ、ともすればブラックボックスのように受け取られている界面エネルギーの理解を促進し、考察の一助としたい。

2 界面エネルギーの生ずる原因

2.1 原子種や組成の違いにより発生する界面エネルギー

Fig.2のように、異なる原子からなる α 相と β 相の結晶を貼りあわせた界面のエネルギーを考える。ここで、原子A、Bとも結晶構造は同じで、簡単のため、格子定数も同じとする。実際、 α Fe中に生成するCu粒子は時効初期にはbcc構造を有し、ミスフィット(格子定数の差)は1~3%である。界面に接している原子層の結合エネルギーは、 N_s を単位面積当たりの原子数とすると、 $N_s e_{AB}$ であり、それ以外の原子層の結合エネルギー $N_s e_{AA}$ 、あるいは $N_s e_{BB}$ とは異なっている。これらの結合エネルギーの差が界面エネルギーである。実際、Fe原子とCu原子を混ぜ合わせると、隣り合う位置に来ることを嫌い($e_{FeCu} > e_{FeFe}, e_{CuCu}$)、余分のエネルギーを有する“界面”を作っても互いに分離しようとする。Fig.2の界面のように、異なる原子種の結合エネルギーの相違によって発生する界面エネルギーを化学的界面エネ

*1 界面エネルギーの異方性が大きい系では低エネルギー界面のファセットからなることも考えられる。

ギー、あるいは化学成分と呼ぶ。

2.2 構造の乱れにより発生する界面エネルギー

結晶粒界では、結晶構造が同じで方位の異なる結晶粒が接している。粒内の原子は原子間ポテンシャルが極小の位置に整然と配列しているが、粒界付近では原子の配列が乱れているため、原子間ポテンシャルが極小の位置からずれた距離にある原子対が多数存在する。粒界エネルギーはこのような原子対の持つエネルギーと、極小の位置にある原子対のエネルギーとの差と考えることができる。異相界面、特に半整合界面では、原子配列の構造的な乱れにより発生する界面エネルギーを構造成分と呼ぶことがある。

bcc 構造を有する α Fe と fcc 構造の γ Fe との界面エネルギーを考える。簡単のため、炭素や他の合金元素を含まず純鉄とする。bcc と fcc の結晶を貼りあわせるのであるから、界面では当然原子配列が乱れており、粒界と同じような状況が考えられる。粒界と異なるのは、 α 相と γ 相では同じ Fe 原子であっても相互作用ポテンシャルは異なっていることである。

3 異相界面の構造上の分類

異相界面は整合界面、半整合界面、非整合界面の3つのタイプに分類される。整合界面は界面を横切って原子の1対1対応がある界面、半整合界面はところどころこの対応が成り立たない界面である。これに対し、非整合界面は1対1の対応がほとんどみられない界面である。整合界面エネルギーの主要な成分は、ミスフィット（格子定数の差）が十分小さいとすると、原子種の違いによる結合エネルギーの差、すなわち化学成分である。これに対し、半整合界面は化学成分の他に原子の配列の乱れによる構造成分を有する。構造成分は周

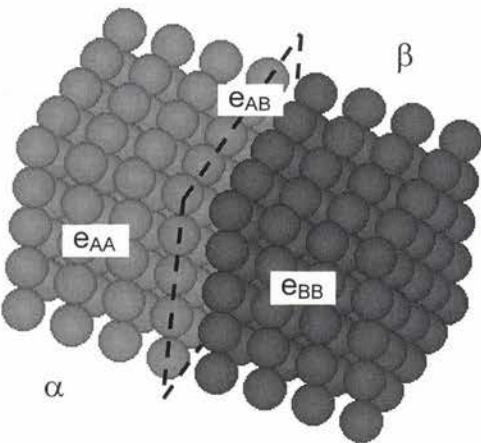


Fig.2 Schematic illustration of the origin of chemical interfacial energy

期的に配列した転位の歪エネルギーとして書き表されることが多い。

Table 1に整合界面などのエネルギー値を示す¹⁾。半径1nmの整合析出物が 10^{23}m^{-3} の密度で分散しているとする。析出物と母相の界面エネルギーを $\sigma=0.2\text{J/m}^2$ とすると、合金1モル当たりに含まれる界面エネルギーは、1.8Jである。一方、粒界エネルギーを 1J/m^2 とすると、結晶粒径が $10\mu\text{m}$ の合金1モルが含む粒界エネルギーは2.3Jとなる。これは鉄の凝集エネルギー415 kJの0.0005%にしかない。材料の組織形態はこのような界面エネルギーに大きく左右されるのである。

4 界面エネルギーの方位依存性

4.1 化学的界面エネルギーの異方性の原因

界面エネルギーは結晶学的な方位に依存する。これをfcc構造を有する2つの相によって作られる界面で考察する。ただし、この界面ではミスフィットはなく完全に整合とする。はじめに、(100)に平行な界面を考える。Fig.3aに示すように、この面にある原子(黒丸)は、隣の原子面にある4つの原子(ハッチング)と最近接結合を有する。これを界面配位数と呼び、 $z_1=4$ と書く。次に、(110)面にある原子は、界面から2番目の原子面まで最近接原子が存在するので(網かけの原子)、 $z_1=4$ 、 $z_2=1$ (網かけ)となり、結合の数は6本となる^{*2}(Fig.3b)。また、剛体球モデルから容易に想像さ

Table 1 Interfacial energies for coherent, semi-coherent and incoherent interphase boundaries

Type of interface	Energy, mJ/m ²
Coherent	5~200
Semi-coherent	200~800
Incoherent	800~2500

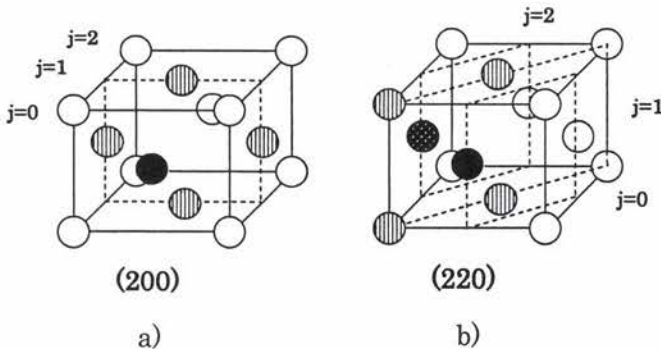


Fig.3 Schematic illustration of atom coordination a) across a (100)-type interface and, b) across a (110)-type interface. The interfaces lie between $j=0$ and $j=1$ planes. Hatched and open circles are the atoms lying on the $j=1$ and $j=2$ planes, respectively.

れるように、(111) 面にある原子は、同じ面の6個の原子に取り囲まれ、上下の (111) 面にあるそれぞれ、3個の原子と接している。よって、 $z_1=3$ である。このように、界面の方位によって、相手方との結合の数が異なり、界面方位が高次の次数で表されるほど、 $j_{\max}$ が大きくなるので、界面エネルギーが大きくなる。

このようにして計算した2元合金におけるfcc/fcc界面エネルギーの異方性をFig.4に示すように、ステレオ三角形内の等高線プロットで表示した²⁾。0Kにおいては、(111) 方位のエネルギーが最も小さく、(210) 方位の界面エネルギーが最も大きいことがわかる (Fig.4a)。この図は第一近接相互作用のみを考慮して計算しており、第二近接相互作用や多体ポテンシャルを使って計算すると異方性は異なってくる。

4.2 σ -プロットとウルフの平衡形

界面エネルギーを界面方位に対して、極座標プロットしたものを γ -プロット、あるいは σ -プロットと呼ぶ。Fig.5に示すようにプロットした曲線と動径との交点で、動径に垂直な線を引く (3次元では面)。全方位にわたってこの操作を行い、最も内側の線 (面) を選んで包絡面を描くと、全界面エネルギーを最小にするような形状が得られる。それをウルフ (Wulff) の平衡形と呼ぶ³⁾。核生成の活性化エネルギーは界面エネルギーに大きく依存するため、臨界核の形状としてウルフの平衡形が選ばれると考えることができる。また、ウルフの平衡形は長時間焼鈍して、熱的にほぼ平衡状態になったときの析出物の形状を表すと考えられる。

Fig.6に0Kにおけるbcc/bcc界面のウルフの平衡形を示す⁴⁾。この平衡形は六角形の (110) ファセットと正方形の (100) ファセットからなる。Fig.7の左上隅に0Kにおける

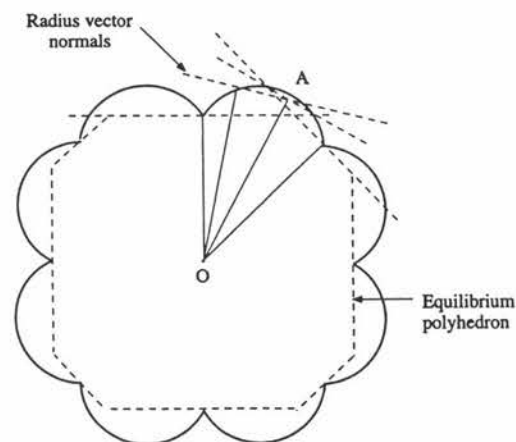


Fig.5 Schematic illustration showing the procedure of σ -plot and Wulff construction for equilibrium shape³⁾

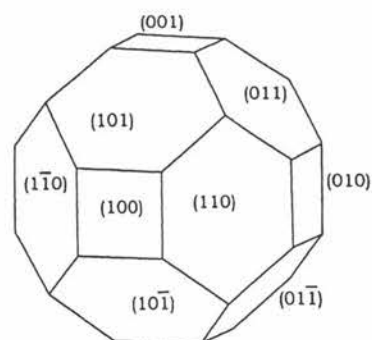


Fig.6 b) Wulff equilibrium shape of binary bcc/bcc interfaces, calculated assuming that the ratio of the 2nd to the 1st neighbor interactions is equal to 0.9⁴⁾.

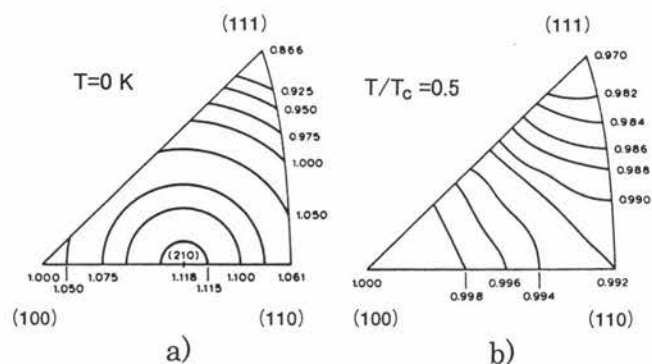


Fig.4 Contour plots of fcc/fcc coherent interfacial energy a) at 0 K and b) at $T=0.5T_c$, calculated taking into account only the 1st neighbor interaction²⁾.

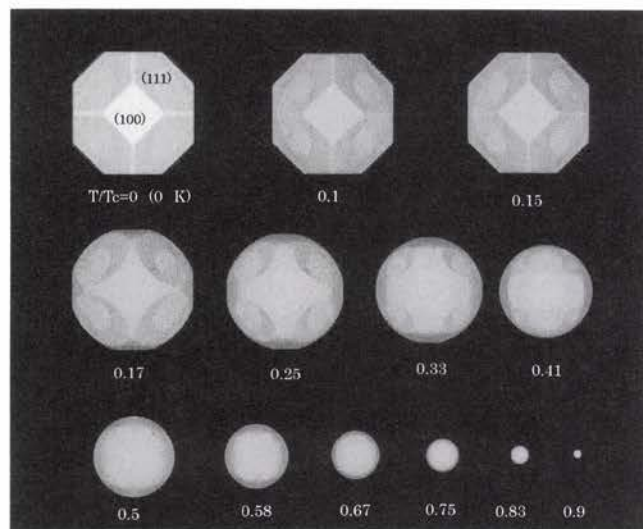


Fig.7 Variation of the equilibrium shape of fcc/fcc coherent interface with temperature. The numbers are the T/T_c value, where T_c is the critical temperature of the miscibility gap.

*2 Fig.3bで黒丸より手前にある原子面 ($j=-1$) が $j=1$ 面にある原子と1本の最近接結合を有するため、合計6本になる。界面から $j=j_{\max}$ 番目の原子面まで最近接結合が存在するとすれば、界面を横切る結合の総数は、 $\sum_{j=1}^{j_{\max}} |z_j|$ 本となる。

fcc/fcc界面の平衡形を示す。六角形のファセットは(111)方位、正方形のファセットは(100)方位を有する。界面エネルギーの構成成分も異方性を有することが考えられる。これは、界面方位によってミスフィット転位のバーガースベクトル、転位線の向き、転位間隔などが異なるためである。fcc/fcc界面では構成成分の異方性は10～15%である⁵⁾。

相変態や析出の速度論では、界面エネルギーと歪エネルギーの区別が明確ではないことがある。たとえば、母相と析出物のミスフィットが原因で生ずる歪エネルギーは、整合析出物では析出物の体積に比例するので、歪エネルギーとして扱われるが、半整合界面のミスフィット転位のエネルギーは析出物の表面積に比例するので界面エネルギーとして扱われる。歪エネルギーは原子間距離が変化したときの化学的結合エネルギーの変化を弾性定数という別の物理定数を使って表したものであるから、両者の区別は便宜的なものである。

5 界面エネルギーの温度依存性

これまで述べてきたのは、格子の中に幾何学的な平面を考え、それによって2相が隔てられているというイメージに基づいた界面であった。原子間の相互作用が相手方の $j_{\max}$ 番目の原子面まで及んでいるとすると、そのあたりまで原子の配列や濃度分布が影響を受けると考えるのが自然である。そこで、原子面ごとに組成を可変とし、界面を含む全系の自由エネルギーを極小にするような組成分布が実現されるとすると、界面付近でなだらかに変化するような組成分布が得られる^{*3}。配置エントロピーの影響で、温度の上昇とともに組成の変化はなだらかになり、界面エネルギーは減小する。また、方位によって減小の度合いは異なるので、異方性も変化する(Fig.4b)。Fig.7に離散格子モデルにより計算したfcc/fcc界面の平衡形の温度変化を示す⁶⁾。温度の上昇とともに球面の部分が表れ($T \sim 0.2T_c$)、(100)と(111)ファセットの面積が次第に縮小し、 $T \sim 0.6T_c$ で異方性がほぼ消失する。 $T/T_c \sim 1$ になると、界面エネルギーがゼロになり、界面そのものが消失する。

6 フェライト/オーステナイト界面のエネルギー

実用的な重要性を考慮して、 αFe と γFe の界面エネルギーおよびその異方性について述べておきたい。ウィドマンステッテンフェライト、ペイナイト、およびマルテンサイト

はオーステナイトとKurdjumov-Sachs (K-S)、Nishiyama-Wassermann (N-W)などの特定の方位関係を有し、形態も板状、もしくはラス状であることから α/γ 界面エネルギーは異方性が大きいと推察される。実際、1930年頃からフェライトプレート方位関係や形態が精力的に調べられ、方位関係はK-Sから数度以内でばらついていること、プレートの晶癖面や長手方向がfcc/bcc格子の稠密面や稠密方向から最高 $\sim 10^\circ$ 以内でずれていることが報告された⁷⁾。その後、O-格子理論などを使ってbcc/fcc界面の構造や方位関係のずれを生ずる原因などが精力的に研究されている。

界面エネルギーの絶対値については、マルテンサイトエンブリオの転位モデルなどから、マルテンサイトとオーステナイトの半整合界面のエネルギーが $\sim 0.2\text{J}/\text{m}^2$ と推定された⁸⁾。これに対し、非整合の α/γ 界面エネルギーは粒界フェライト^{*4}の粒界とのぬれ角などから $\sim 0.8\text{J}/\text{m}^2$ と報告されている⁹⁾。また、初析フェライトの核生成速度から推定された整合 α/γ 界面エネルギーは、 $0.02\text{J}/\text{m}^2$ より小さい¹⁰⁾。 α/γ 界面エネルギーの計算では、Yang-Johnson¹¹⁾が αFe と γFe の両方で共通に使える原子埋め込み法(EAM)ポテンシャルを提案し、N-Wの関係にあり、 $(335)_\gamma$ にほぼ平行な α/γ 界面のエネルギーが $\sim 0.3\text{J}/\text{m}^2$ であると報告している。

7 核生成理論への応用

7.1 古典論による活性化エネルギーの計算

古典的核生成理論ではシャープな核/母相界面を仮定し、通常は平面界面のエネルギーを用いて活性化エネルギーを計算する。多くの教科書では、界面エネルギーが等方的な球状核の活性化エネルギーしか記述されていないが、Fig.6やFig.7にあるようなファセットで囲まれた核の活性化エネルギーは、

$$\Delta G^* = \frac{4V_w}{(\Delta G_v)^2}$$

のように書き表される³⁾。ここに、 V_w はウルフ空間の平衡形の体積(単位は J^3/m^6)、 ΔG_v はFig.8のabで示される核生成の駆動力(単位体積当たりの母相と生成相の自由エネルギーの差)である。球形核では、 $V_w = 4\pi\sigma^3/3$ であって、 $\Delta G^* = 16\pi\sigma^3/3(\Delta G_v)^2$ というよく知られた結果になる。

ここで、粒界核生成について述べておきたい。界面エネルギーが異方性を有しない等方的な系の粒界核のモデルがClemm-Fisherによって提唱され、粒界面、エッジ、およびコーナーの順に活性化エネルギーが減少することはよく知

*3 このような界面エネルギーの計算法を離散格子モデル(discrete lattice plane (DLP) model)と呼ぶ。組成が変化している領域を界面と考えると、この界面は有限の厚さを持っている。これをdiffuse interfaceと呼ぶ。これに対し、Fig.2のような界面はsharp interfaceと呼ぶ。

*4 粒界アロトリオモルフ(allotriomorph)と呼ぶ。アロトリオモルフとはギリシア語で「異形」という意味である。

られている¹²⁾。これらの核生成サイトでは核/母相界面エネルギーと粒界エネルギーの比によって、活性化エネルギーがゼロになることがある。これをウェットティング (wetting) という。ウェットティングが起こる条件は、上と同じ順で緩くなる。エッジやコーナーにおいて、ウェットティングが起こる条件と母相粒方位との関係の解明が望まれる。また、界面エネルギーが異方性を有する一般的な系で粒界核の平衡形を求める方法がCahn-Hoffmanにより提唱されている¹³⁾。

7.2 非古典論による核の濃度プロファイルと活性化エネルギーの計算

非古典論の連続体モデル¹⁴⁾によって核生成の活性化エネルギー (臨界核を作るのに必要な仕事) を計算してみる。系は等方的であるとし、核の形状は球対称とする。活性化エネルギーは、Fig.9に示すように、この合金系の自由エネルギー $f(c)$ と c_0 で引いた接線との自由エネルギー差 Δf を c_0

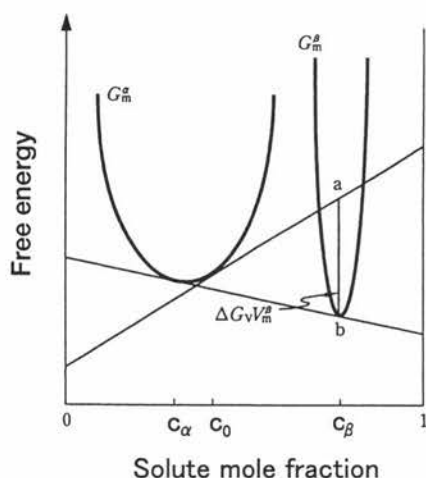


Fig.8 Free energy diagram illustrating the driving force for nucleation in classical nucleation theory³⁾.

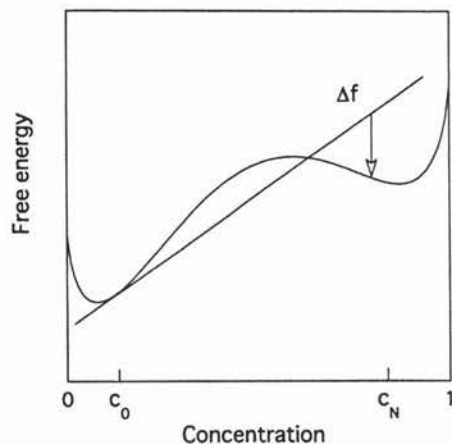


Fig.9 Free energy diagram illustrating the procedure of calculating the work for the formation of a critical nucleus in a binary alloy from Cahn-Hilliard non-classical nucleation theory¹²⁾.

(母相側) から c_N (核の中心の濃度) まで積分したもの (駆動力に相当) と、勾配エネルギー項 (界面エネルギーに相当) を積分したものの和に相当する。古典論においては、核生成の駆動力がFig.8のabで与えられることを考えると、非古典論では組成が c_0 から c_N まで連続的に変化していることを考慮したものということができる。

Fig.10にfcc/fcc系のCu-Co合金におけるCo核の濃度プロファイルを示す¹⁵⁾。実線は連続体モデル、十は離散格子モデルによる計算結果である。Cu-0.2Co合金では $c_N \sim 1$ であり、溶解度ギャップの組成にほぼ等しい。これに対し、Cu-4Co合金では $c_N \sim 0.35$ と溶解度ギャップの組成よりかなり小さい。これは、核の大きさが小さいため、核の中心では平衡濃度に達しないと解釈することができる。Fig.11にbccのFe-Cu合金で計算した c_N の温度変化を示す。高濃度の合金ほど臨界サイズが小さくなるため、 c_N も小さくなることに注意されたい。単一の自由エネルギー曲線を用いていることからわかるように、この理論が適用できるのは、母

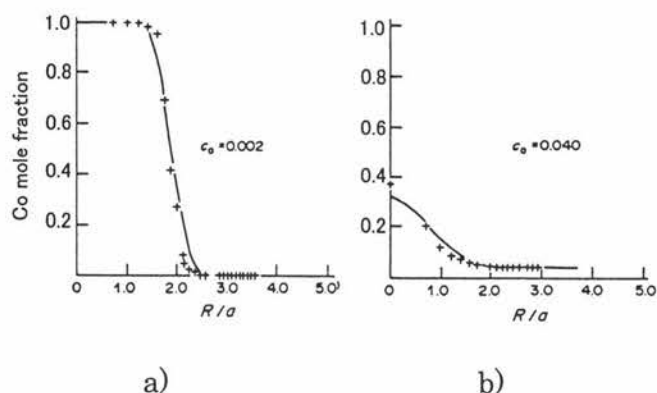


Fig.10 Concentration profile of Co nucleus at $T/T_c = 0.25$ a) in dilute Cu-Co alloys, calculated from continuum and discrete lattice plane models¹⁴⁾.

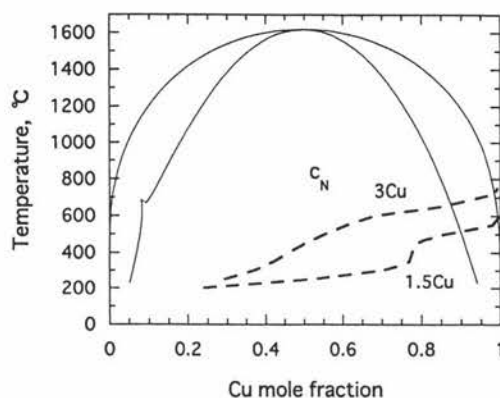


Fig.11 Variation with temperature of the Cu concentration at the center of a non-classical critical nucleus c_N in dilute bcc Fe-Cu alloys. A small notch on the spinodal curve is due to the magnetic transition.

相と同じ結晶構造を有する整合な核である。また、析出の初期段階の溶質原子のクラスターにも適用できる。

8 おわりに

本稿では状態図がタイトルになっていることもあり、界面の熱力学のうち、界面エネルギー、平衡形、核生成などについて入門的な事柄を述べた。易動度などを扱う界面の速度論は今後発展の余地がある。これらについて、最近の研究動向を把握するためには、参考文献1, 16, 17)などを参照されたい。

参考文献

- 1) J.M. Howe : Interfaces in Materials, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1997)
- 2) Y.W. Lee and H.I. Aaronson : Acta Metall., 28(1980), 539.
- 3) Lectures on the Theory of Phase Transformations, 2nd ed., ed. by H.I. Aaronson, TMS, Warrendale, PA, (1999)
- 4) Z.G. Yang and M. Enomoto : Mater.Sci.Eng., A332 (2002), 184.
- 5) G. Spanos : Ph.D thesis at Carnegie-Mellon University, (1989)
- 6) 山田直樹, 永野隆敏 : 未発表研究, (2005)
- 7) W.T. Reynolds, Jr. M. Enomoto and H.I. Aaronson : Phase Transformations in Ferrous Alloys, ed. by A.R. Marder and J.I. Goldstein, TMS, Warrendale, (1984), 155.
- 8) L. Kaufman and M. Cohen : Prog.Met.Phys., 7 (1958), 165.
- 9) L.H. Van Vlack : Trans.TMS-AIME, 191 (1951), 251.
- 10) W.F. Lange, III, M. Enomoto and H.I. Aaronson : Int.Mater.Rev., 34 (1989), 125.
- 11) Z. Yang and R.A. Johnson : Model.Simul.Mater.Sci. Eng., 1 (1993), 707.
- 12) P.J. Clemm and J.C. Fisher : Acta Metall., 3 (1955), 70.
- 13) J.W. Cahn and D.W. Hoffman : Acta Metall., 22 (1974), 1205.
- 14) J.W. Cahn and J.E. Hilliard : J.Chem.Phys., 31(1959), 688.
- 15) F.K. LeGoues, Y.W. Lee and H.I. Aaronson : Acta Metall. 32 (1984), 1837.
- 16) A.P. Sutton and R.W. Balluffi : Interfaces in Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, (1995)
- 17) G. Gottstein and L. Shvindlerman : Grain Boundary Migration in Metals, CRC Press, (1999)

(2006年2月3日受付)