

報告番号 \times 甲 第 1485号

主論文の要旨

題名 Ni-Cu-Si および Ni-Cu-Pd 三元系合金
におけるスピノーダル分解の研究

氏名 村田 純 教

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 村田純教

本論文は二相分離変態を示すNi-Cu-SiおよびNi-Cu-Pd三元合金においてその変態初期の析出過程がスピノーダル分解にしたがって起こることを詳細に研究した結果をまとめたものである。

第1章では合金のスピノーダル分解について概述する。スピノーダル分解は過飽和固溶体が二相分離する場合の1つの機構として1960年ごろからCahnらによって理論的に提唱された析出機構である。それによれば熱ゆらぎによって合金内に生じた微小濃度変動のうち特定の波長をもつ濃度ゆらぎが優先的に振幅を増大し最終の二相状態を形成する。その結果、析出の初期に形成される濃度ゆらぎが変調構造とよばれる析出組織を導く。第2章ではCahnらによって展開されたスピノーダル分解の理論を解説する。

Ni-Cu二元系は、全率固溶体を形成するが混合のエンタルピーが正で二相分離の可能性が示唆されていた。しかしNiとCuの原子散乱因子がほぼ同じであり格子定数も比較的近いいためX線あるいは電子線などによる構造解析も容易ではない。しかしながらNi-Cu二元系に第3元素を加えると三元系内に明瞭な二相分離域が形成されて二相分離析出の研究が容易となる。たとえば第3章で取扱うNi-Cu-Si三元合金ではNi₃Si相(L1₂規則相)とCuに富むfcc相の二相に分離するので、その析出過程をX線によって調べることができる。また第4章および第5章で取扱うNi-Cu-Pd三元合金ではNiに富むfcc相と(Cu, Pd)に富むfcc相に分離するので同様にX線あるいは電子線による構造解析が可能である。さらにNiに富む相は強磁性を示すので磁気的にもその析出過程を調べることができる。

第3章ではNi-Cu-Si三元合金のスピノーダル分解を取扱う。コルソン合金とよばれるこの析出硬化型耐食耐熱合金は500℃付近で焼鈍するとCuに富むマトリクス中にNi₃Si相が微細に析出することが知られている。その析出の初期にはスピノーダル分解によって微細な濃度ゆらぎが生じることがX線回折におけるサイドバン

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 村田純教

下の観察から示唆されていた。本研究ではこれを電子線回折と電気抵抗測定によって調べた結果、そのスピノーダル分解の過程をさらに詳細に追跡することができた。得られた結果をまとめると次のごとくである。

- (1) 500°Cで焼鈍すると数分以内で電子線回折図形にサテライトが現われ、電顕観察によりそれに対応する変調構造が観察された。変調構造の波長測定にはX線回折よりも電子線回折の方がはるかに高感度であることがわかった。
- (2) 電子線サテライト位置から求めた変調構造の波長は焼鈍初期には一定値を示し、その後焼鈍時間とともにゆるやかに増大する。
- (3) 焼鈍温度を変化すると初期の一定波長は温度とともに上昇し、その波数の二乗と温度との関係はスピノーダル分解の理論と一致して直線関係を示すことが見出された。この直線と温度軸の交点からこの合金のスピノーダル温度は645°Cと決定され、その値の妥当性は組織観察によっても検証された。
- (4) 焼鈍初期の電気抵抗は焼鈍時間とともに小さな単調減少を示すが、やがてある時期から顕著な上昇に移り、ある極大値を経て再び減少する。その極大を示す時期の変調構造の波長は温度によらずほぼ一定で、およそ7 nmであることが見出された。

第4および第5章ではNi-Cu-Pd三元合金のスピノーダル分解を取扱う。この合金が二相分離することはRaubらの格子定数測定によって見出され、三元系内部にNiに富む r_1 相と(Cu, Pd)に富む r_2 相からなる二相域が存在することが知られていた。第4章ではまずその相分離変態がスピノーダル分解の機構で導かれることを電顕および電子線回折を用いて明らかにする。その分離二相のうち、Niに富む r_1 相は強磁性であるが(Cu, Pd)に富む r_2 相は常磁性である。したがってスピノーダル分解によって形成される濃度ゆらぎ、特にNi濃度の変動を反映して熱磁気特性の変動する領域が現われる。そこで合金の熱磁気挙動を調べて、その分解初期過程を追求することを

主論文の要旨

| | | | | |
|------|-----|---|----|------|
| 報告番号 | ※甲第 | 号 | 氏名 | 村田純教 |
|------|-----|---|----|------|

試みた。その取扱いを簡単にするために、注目する合金組成に関して二相分離共役線を決定し、その合金を擬二元系として取扱うこととした。その共役組成の決定には平衡二相の格子定数ならびにキュリー温度の2つの量を用いることができる。すなわち、Ni-Cu-Pd系では等格子定数線が濃度三角形上でNiとCuを結ぶ線にほぼ平行な線群をなす。またこの系の等キュリー温度線群は格子定数線群とほぼ直交する平行線群を形成する。したがって最終の分離二相のうちNiに富む強磁性 r_1 相の組成はそのキュリー温度と格子定数を測定することによって上記の直交線群の交点として一義的に決定することができる。二相分離共役線の一端、 r_1 相の組成が求められると、他端の r_2 相の組成は格子定数の測定値から直ちに決定される。

このようにしてNi-29%Cu-21%Pd強磁性合金はスピノーダル分解によって上を与えられた共役線に沿って正弦的な濃度ゆらぎができると仮定される。そこでは、試料内において強磁性原子Niの濃度変動に対応してキュリー温度と磁気モーメントが変動する。このような合金試料の熱磁曲線を理論的に計算するために適当に設定した濃度振幅をもつ領域を細分化し、一定の組成と仮定される各小領域の熱磁曲線を重ね合わせる方法をとった。求められた計算曲線と実験結果をつき合わせることで、分解に伴う振幅の成長を予測することができた。以上の結果を要約すると次のようになる。

(1) 50Ni 29 Cu 21Pd合金は993Kに二相分離臨界温度をもち、これを高温から急冷したのち773Kで焼鈍すると $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って発達した明瞭な変調構造が透過電顕観察によって認められスピノーダル分解が起こることが確かめられた。その波長の焼鈍温度依存性はその理論とよく合致し、その結果からスピノーダル温度は873Kと決定された。

(2) スピノーダル分解初期の合金の熱磁曲線は高温度側にのびた尾をもつ特異な形状を示し、焼鈍時間とともにその尾は次第に成長する。この挙動はスピノーダル

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 村田純教

分解によって誘起される正弦的な濃度変動のために、試料内で空間的にキュリー温度が変化することによると考えられ、これは昇温電気抵抗の測定によっても裏付けられた。

(3) 上の考え方に基づいて正弦的な濃度ゆらぎの振幅をパラメータとして計算した熱磁曲線は種々の時間焼鈍した試料について測定した熱磁曲線をよく再現するので、これらを比較することによって濃度ゆらぎの振幅を半定量的に評価することができた。

以上のようにNi-Cu-Pd合金ではスピノーダル分解の初期に三つの $\langle 100 \rangle$ 方向に直交した正弦的な濃度ゆらぎが形成される。これに対応してキュリー温度も試料内で空間的に変動している。その変動幅の上限に近いある特定の温度 T に置かれた試料では、キュリー温度が T 以上にある小さな領域のみが強磁性となる。これは常磁性マトリックス中に強磁性微粒子が微細に（正確にいえば正弦波の波長の程度の間隔で）分散していることを意味する。その強磁性領域の寸法が十分に小さければ、この合金試料はその測定温度で超常磁性的にふるまうことが期待される。そこで、第5章ではふたたび 500°C で焼鈍した $50\text{Ni}29\text{Cu}21\text{Pd}$ 合金をとりあげ、種々の温度での磁化曲線を測定してその解析を行い、その超常磁性挙動を調べた。得られた結果を要約すると以下のようなものである。

(1) 得られた磁化曲線は強磁性微粒子と常磁性マトリックスの寄与の和と考えられる。そこで共役線上の種々の組成合金の高温磁化率を測定して、その結果に基づいてそれを平均することによって周辺の常磁性領域の磁化を見積った。これをもとの磁化曲線からさし引くことにより強磁性微粒子集団の磁化曲線を求めた。

(2) 320K 以上では、この微粒子集団の磁化曲線はランジュバン関数で表わされる形状をとり超常磁性を示すことが確かめられた。

(3) 曲線の解析によって求められる超常磁性微粒子の磁気モーメントは約数百 μB

主論文の要旨

| | | | | |
|------|-----|---|----|------|
| 報告番号 | ※甲第 | 号 | 氏名 | 村田純教 |
|------|-----|---|----|------|

の程度である。その値は測定温度とともに減少することが認められた。

第4章および第5章の結果からNi-Cu-Pd合金の二相分離がスピノーダル分解によって導かれることが磁氣的に検証された。

第6章(結言)は以上の各章の内容をまとめたものである。