



ミニ特集・1

相分解研究の最前線

原子の挙動と内部組織の形成の理論計算

Theoretical Calculation of Atomistic Behavior and Microstructural Evolution Process

北海道大学 大学院工学研究科
物質工学専攻 博士後期課程1年

大野宗一 Munekazu Ohno

北海道大学 大学院工学研究科
物質工学専攻 教授

毛利哲雄 Tetsuo Mohri

1 はじめに

相分解現象の研究においては、系のメソスコピックな問題に力点が置かれることが多く、内部組織の時間発展過程がこの分野の主たる課題の一つであることはいうまでもない。合金の組成や加工、熱処理条件に応じて内部組織は多種多様な様相を呈し、その形態及び経時安定性は、母相と析出物の化学的な相互作用や弾性効果を基に議論される。これら内部組織を支配する因子は、結晶構造の対称性、原子間の相互作用力、原子配列の相関や原子半径差といった系の離散格子上的特性に起因し、内部組織の時間発展は原子移動の素過程による離散格子上的配列の変化によって生じる。従って、原子レベルから組織レベルのスケールに亘る統一的な知見を得ることが望ましいが、一般に原子レベルの現象を扱う離散格子モデルと組織レベルの現象を扱う連続体モデルは、独自の発展過程を経ており材料科学において相補的な役割を果たすに留まっている。

2 連続体モデルと離散格子系モデル

2.1 Phase Field 法

メソスケールの不均一な系を対象とした計算モデルは、計算機の性能の向上や数値計算技術の発達による追い風を受け、近年の発展と応用がめざましい。中でも、Phase Field 法は極めて多くの相変態現象を取り扱える強力な計算手法として認知されている¹⁻¹⁰⁾。Phase Field 法では内部組織を粗視化した部分系の集合と定義し、各部分系の状態変数 (field variable) の空間プロファイルによって内部組織を記述する。内部組織の時間発展、つまり field variable の時間発展は自由エネルギーに立脚した発展方程式によって記述されるため、field variable と系の自由エネルギーを現象に応じて適宜、選択・定義することで Phase Field 法は極めて広範な相

変態現象を視覚化することに成功している。その応用範囲は、相分解過程^{7,8)}はもちろんのこと、デンドライト成長⁹⁾、マルテンサイト変態¹⁰⁾といった、それぞれ現象を駆動する機構が異なる非平衡過程を広く包括している。

しかしながら、Phase Field 法は現象論的な計算手法であり、その計算結果が示す現象の物理的描像は極めて大雑把なものである。特に、現象論的な自由エネルギーに立脚した手法では、離散格子上的原子配列やその時間発展過程を記述することに多くの不明瞭性が付随する。

2.2 クラスタ変分法及び経路確率法

Phase Field 法が記述する組織の形成過程に離散格子上的情報を考慮するためには、離散格子系モデルを有効に利用した新たな計算技術や理論モデルの発展が要求される。クラスタ変分法 (以下、CVM)¹¹⁾ は離散格子系に対する平衡状態を記述する際の最も信頼できる計算手法の一つとして認知されている。CVM の特徴はエントロピー項に広範な原子間相関を考慮することであり、独立変数として原子配列を記述するクラスタ濃度もしくは相関関数を定義するため、平衡状態における離散格子上的詳細な情報を与えることができる。

原子レベルの発展過程を記述する経路確率法 (PPM)¹²⁾ は、CVM を時間領域に自然な形で拡張した計算手法であり、CVM の特長を多く有す。PPM はその構成方程式中に自由エネルギーやその導関数を陽に考慮しないため、非平衡性が強い系に対しても適用が可能である。更に、PPM が予測する系の定常状態は CVM から独立して計算された平衡状態と一致するため、CVM と PPM を併用することにより対象とする合金系の平衡状態から非平衡状態までを扱った統一的な研究も試みられている^{13,14)}。

CVM 及び PPM の計算の近似度は、計算に考慮する最大クラスタの大きさによって決定される。一般に最大クラスタの大きさとともに近似度の精度はよくなるが、計算が煩

雑になるため、クラスターの大きさは数原子程度までに限られる。従って、暗に空間一様性が仮定され、内部組織のような不均一な媒体を扱うには無理がある。

2.3 連続体モデルと離散格子系モデルの混成計算

上述のように連続体モデルのPhase Field法と離散格子系モデルのCVMやPPMには対照的な一長一短がある。原子レベルの情報に立脚して内部組織の形成過程を記述するモデルを構築するために、両モデルの関連性を探り、単一の理論的枠組みで組み合わせるといふのは至って自然な流れである。特に原子レベルのダイナミクスを内部組織の形成過程に直接反映するにはPPMとPhase Field法の混成計算が必要であるが、PPMが記述する物理量の時間変化は組織レベルの発展過程において平均化されることが懸念されるため、この混成計算は極めて困難である。そこで、組織の形成過程の計算に原子配列の情報を陽に考慮することを目的として、CVMとPhase Field法の混成計算を行った^{15, 16)}。本稿では面心立方 (fcc) 構造の不規則相とL1₀規則相との規則-不規則変態についての計算結果を報告する。これは本シリーズの対象とする「相分解」とは異なるが、むしろ規則化過程においてこそ混成計算の意義が明確になるとと思われる。

3 Phase Field法とクラスター変分法の混成計算

上述したように、Phase Field法の範疇では内部組織は粗視化した部分系、すなわち局所的な均一系の集合と定義され、各均一系の状態変数であるfield variable、 $\eta[\mathbf{r}, t]$ によって内部組織の自由エネルギーを書き表す。ここで \mathbf{r} 及び t はそれぞれ空間座標と時効時間である。内部組織に対する弾性エネルギーの寄与を無視すると、内部組織の自由エネルギーは

$$F_{chem}[\{\eta_i[\mathbf{r}, t]\}] = \int_V (f_{uniform}[\{\eta_i[\mathbf{r}, t]\}] + \sum_i \kappa_i (\nabla \eta_i[\mathbf{r}, t])^2) \cdot dV \dots (1)$$

と表される。ここで、 $\eta_i[\mathbf{r}, t]$ の下付文字 i はfield variableの種類を区別している。また、 $f_{uniform}[\{\eta_i[\mathbf{r}, t]\}]$ は均一系の自由エネルギー、 κ_i は $\eta_i[\mathbf{r}, t]$ の勾配エネルギー係数である。被積分項の第二項はfield variableの空間非一様性から生じる過剰なエネルギーを表し、広義の界面エネルギーに相当する。

$\eta_i[\mathbf{r}, t]$ が非保存量であるとき、その時間発展は時間依存(time-dependent)のGinzburg-Landau (TDGL)方程式によって記述される。

$$\frac{\partial \eta_i[\mathbf{r}, t]}{\partial t} = -L_i \frac{\delta F_{chem}[\{\eta_i[\mathbf{r}, t]\}]}{\delta \eta_i[\mathbf{r}, t]} = -L_i \left(\frac{\partial f_{uniform}[\{\eta_i[\mathbf{r}, t]\}]}{\partial \eta_i[\mathbf{r}, t]} - 2\kappa_i \nabla^2 \eta_i[\mathbf{r}, t] \right) \dots (2)$$

ここで、 L_i は $\eta_i[\mathbf{r}, t]$ の緩和定数である。上式から $\eta_i[\mathbf{r}, t]$ の時間発展を求め、 $\eta_i[\mathbf{r}, t]$ の空間プロファイルによって内部組織を視覚化する。相分解過程を記述する際には濃度の時間発展を記述するCahn-Hilliard方程式¹⁾を式(2)と連立させて解く必要がある。

既に述べたように、Phase Field法によって現象をシミュレートする鍵は $\eta_i[\mathbf{r}, t]$ 及び $f_{uniform}[\{\eta_i[\mathbf{r}, t]\}]$ の選択、定義であり、原子レベルの情報はこれらの変数や関数を介して計算に考慮される。つまり、Phase Field法の計算に原子レベルの情報を考慮するためには、均一系内の微視的状態をこれらの変数や関数を通して陽に記述する必要がある。本研究ではPhase Field法における均一系の状態をCVMの範疇で記述する。

CVMに関する解説は本誌において既に掲載されているので¹⁷⁾、ここではCVMの説明として本計算に必要な要点のみを述べる。L1₀相のエントロピーの定式化には、計算の煩雑化を避け四面体近似を用いた。

$$S = k_B \cdot \ln \frac{\prod_{q, r \neq q} \left\{ \prod_{i, j} (N \cdot y_{ij}^{qr})! \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot (N!)}{\prod_q \left\{ \prod_i (N \cdot x_i^q)! \right\}^{\frac{5}{4}} \cdot \left\{ \prod_{i, j, k, l} (N \cdot w_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta})! \right\}^2} \dots (3)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 N は全格子点数である。 x_i^q 、 y_{ij}^{qr} 及び $w_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ はそれぞれ点、対及び四面体クラスター濃度であり、下付文字で表される原子配列を見出す確率である。 i (j, k, l)にはA原子のときは+1、B原子のときは-1を割り当てるものとする。上付文字の $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ は図1(a)に示すように四面体クラスターの各格子点を区別したものであり、従来の状態図計算で用いられる(図1(b))のものとは異なっていることに注意されたい。状態図計算では系の不均一性を考慮しないためL1₀相のバリエントを一種類に限定できるが、不均一な内部組織の計算においては三種類のバリエント(図1(c))の区別が必要である。図1(a)の近似法では、A原子が優先的に占有する格子点が α 及び β の格子点ときには[100]のバリエント、 α と γ のときには[010]のバリエント、 α と δ のときには[001]のバリエントというように各バリエントが区別できる。式(3)の q 及び r は $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ の何れかを表している。不規則状態では副格子の区別はなくなる。

L1₀相は基底状態において最近接対の相互作用力のみで安

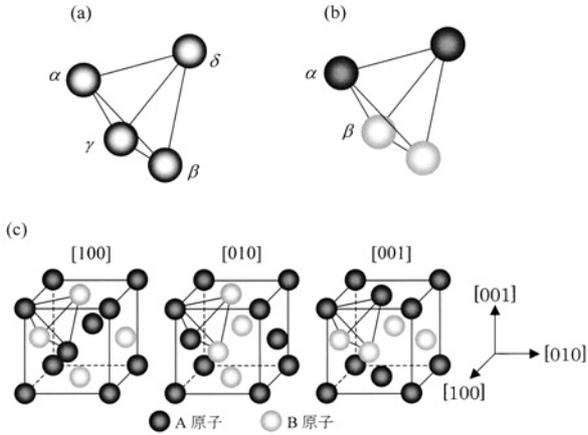


図1 L10規則構造の四面体クラスター
(a) 六種類の規則ドメインを区別、
(b) 二種類の規則ドメインに限定

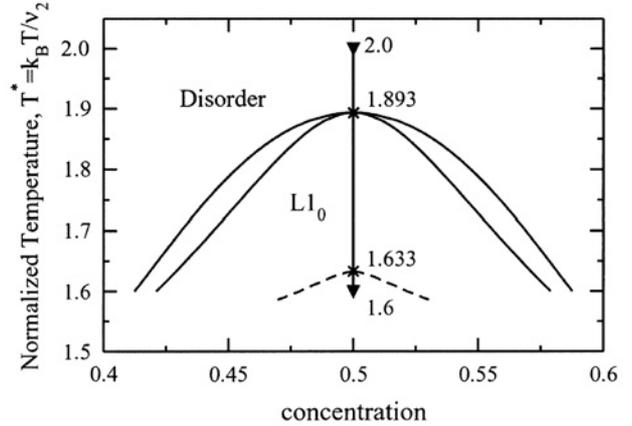


図2 面心立方構造の不規則相とL10規則相の相平衡に対する平衡状態図
実線：相境界線、破線：スピノーダル・オーダーリング線

定化されるため¹⁸⁾、内部エネルギーを

$$E = \frac{1}{2} \cdot \omega \cdot N \cdot \sum_{ij} e_{ij} \cdot \frac{1}{6} (y_{ij}^{\alpha\beta} + y_{ij}^{\alpha\gamma} + y_{ij}^{\alpha\delta} + y_{ij}^{\beta\gamma} + y_{ij}^{\beta\delta} + y_{ij}^{\gamma\delta}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

と与えた。ωは配位数、e_{ij}は最近接対の相互作用エネルギーである。

式(3)、(4)で用いたクラスター濃度は規格化条件式、縮小の式を介して相互に依存する非独立な変数である。それゆえ、自由エネルギーの定式化に際し、クラスター濃度の代わりに互いに独立な相関関数、ξ_lを用いると便利である。ξ_lは以下のように定義される。

$$\xi_l = \langle \sigma_1 \cdot \sigma_2 \dots \sigma_k \dots \rangle \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、相関関数、ξ_lの下付文字、lはクラスターの大きさを表す。σ_kはk番目の格子点にA原子が存在するときは+1、B原子が存在するときは-1をとるスピン演算子であり、⟨ ⟩はN個の格子点上での平均化(より厳密にはアンサンブル平均)を意味する。クラスター濃度と相関関数は以下のように関係づけられることが知られている^{24, 25)}。

$$x_i^A = \frac{1}{2} (1 + i \cdot \xi_i^A) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$y_{ij}^{AB} = \frac{1}{2} (1 + i \cdot \xi_i^A + j \cdot \xi_j^B + ij \cdot \xi_{ij}^{AB}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

以上の関係式から、式(3)及び(4)を相関関数の関数として書き直すことができ、L10相に対するHelmholtzの自由エネルギーは形式的に

$$f_{CVM} = E[\{e_{ij}\}, \{\xi_s\}] - T \cdot S[\{\xi_s\}] = f_{CVM}[T, \{e_{ij}\}, \{\xi_s\}] \quad \dots\dots\dots (8)$$

と書き表せる。但し、式(6)と(7)では相関関数に上付文字で格子点の区別を施したが、式の煩雑化を避ける為に上式(8)では、クラスターの大きさ並びに副格子で表される相関関数の種類を下付文字sのみで区別した。平衡状態は式(8)を相関関数で微分極小化して決定できる。本計算によるDisorder-L10平衡状態図を図2に示す。温度軸は最近接対の有効相互作用エネルギー ν₂ = (e₁₁ + e_{ii} - 2e_{ii}) / 4で規格化している。破線は長範囲規則度(LRO)による自由エネルギーの二階微分が0になる温度、つまりスピノーダル・オーダーリング温度線¹⁹⁻²¹⁾を示している。スピノーダル・オーダーリング温度以下で不規則相は規則化の揺らぎに対して不安定になり、二次変態に類似した規則化挙動を示す。本稿では組成を1:1に限定し、不規則相が安定な温度T* = 2.0からスピノーダル・オーダーリング温度以下のT* = 1.6へ急冷後、保持したときのL10規則化過程の計算結果を示す。

式(8)の相関関数ξ_sはN個の格子点が占める空間の平均値であり、式(8)で与えられる自由エネルギーは均一系を対象とするものである。これはPhase Field法における局所的な均一系の状態をCVMの範疇で記述することに矛盾しない。そこで、Phase Field法のfield variableとして相関関数を定義し、式(2)の均一系の自由エネルギーにCVMの自由エネルギーを適用すると、式(2)は

$$\frac{\partial \xi_s[\mathbf{r}, t]}{\partial t} = -L_s \left(\frac{\partial f_{CVM}[\{\xi_s[\mathbf{r}, t]\}]}{\partial \xi_s[\mathbf{r}, t]} - 2\kappa_i \nabla^2 \xi_s[\mathbf{r}, t] \right) \quad \dots\dots\dots (9)$$

となる。本計算では L_s は時効温度、相関関数に依存しないと仮定している。

ここで、式(9)はfield variableの時間変化が自由エネルギー勾配に比例するという考え方に立脚しており、これは平衡状態から僅かに逸脱した系においてのみ正当化されることに留意すべきである。更には、非平衡過程の遷移経路は自由エネルギー勾配が最大になる経路に限定される。一方、原子レベルの時間発展を記述するPPMの範疇では、変態経路の自由度は陽に考慮され、自由エネルギーやその導関数は構成方程式中に現れない。次の章でPPMの計算手法を簡単に説明し、Phase Field法とPPMの計算結果を比較する。

4 PPMとPhase Field法の比較

既に述べたように、PPMはCVMを時間領域に拡張した計算手法である。PPMにおいてはCVMで用いたクラスター濃度を時間に依存する変数とし、その時間変化を経路変数によって関係づける。例として、点クラスター濃度と経路変数の関係を以下に示す。

$$x_i(t) = \sum_j X_{i,j}(t, t + \Delta t) \dots\dots\dots (10)$$

$$x_i(t + \Delta t) = \sum_j X_{j,i}(t, t + \Delta t) \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 $X_{i,j}(t, t + \Delta t)$ が点クラスターの経路変数であり、 Δt 間に原子配列が i から j へ変化することを表している。更に、式(10)と(11)から

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) - \sum_j X_{i,j}(t, t + \Delta t) + \sum_j X_{j,i}(t, t + \Delta t) \dots\dots\dots (12)$$

という関係が得られる。上式から、時間 t のクラスター濃度を与えられると経路変数を用いて Δt 後のクラスター濃度が求まる。

PPMではCVMの自由エネルギーに相当するものとして経路確率関数 P を定義する。 P は三つの項の積で表される。

$$P = P_1 \cdot P_2 \cdot P_3 \dots\dots\dots (13)$$

ここで、

$$P_1 = (\theta \cdot \Delta t)^{\frac{N}{2}(X_{i_1}^a + X_{i_1}^b + X_{i_1}^c + X_{i_1}^d)} \cdot (1 - \theta \cdot \Delta t)^{\frac{N}{2}(X_{i_1}^a + X_{i_1}^b + X_{i_1}^c + X_{i_1}^d)} \dots\dots\dots (14)$$

$$P_2 = \exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) \dots\dots\dots (15)$$

及び

$$P_3 = \frac{\left\{ \prod_{ij,kl} (N \cdot Y_{ij,kl}^{aa})! \right\} \left\{ \prod_{ij,kl} (N \cdot Y_{ij,kl}^{a\beta})! \right\}^4 \left\{ \prod_{ij,kl} (N \cdot Y_{ij,kl}^{\beta\beta})! \right\} \cdot (N!)^4}{\left\{ \prod_{i,j} (N \cdot X_{i,j}^a)! \right\}^{\frac{5}{2}} \left\{ \prod_{i,j} (N \cdot X_{i,j}^b)! \right\}^{\frac{5}{2}} \cdot \left\{ \prod_{ijkl,mnop} (N \cdot W_{ijkl,mnop}^{aa\beta\beta})! \right\}^2} \dots\dots\dots (16)$$

と与えられる。 $Y_{ij,kl}^{qr}$ と $W_{ijkl,mnop}^{aa\beta\beta}$ は対、四面体クラスターの経路変数である。 ΔE は式(4)で示した内部エネルギーの時間変化量を表している。ここではL1₀相の一種類のバリエーションのみを扱うため、図1(b)で示した四面体クラスターを用いて副格子を区別している。更に計算の煩雑化を避けるため、原子移動の素過程としてspin flipping機構²²⁾を採用した。一般にspin kineticsではspin種が保存されず、合金系と決定的な差が生じるが、1:1組成の規則化過程においては付加的条件を考慮することなくspin種が保存されることに留意されたい。

式(14)の θ はspin flip probabilityで合金系における拡散係数に相当し、 P_1 項は各格子点でのflippingを独立事象と考えたときのいわばマルコフ過程に相当するものである。 P_2 項は状態変化に対する熱活性化確率を表している。 P_3 項が状態変化に至る微視的経路の自由度を与える項であり、PPMの特徴はまさにこの項にある。これら三つの項の中に自由エネルギーやその導関数が陽に考慮されていないことを再度強調しておく。

式(13)を経路変数で微分極大化することで系の最も確からしい経路が決定され、式(12)で例示した関係式よりクラスター濃度の時間発展が計算される。図3にPPMから計算されたL1₀規則化過程の緩和曲線を示す。縦軸はLROであり、1:1組成という拘束条件の下では ξ_1^α と等しい。また横

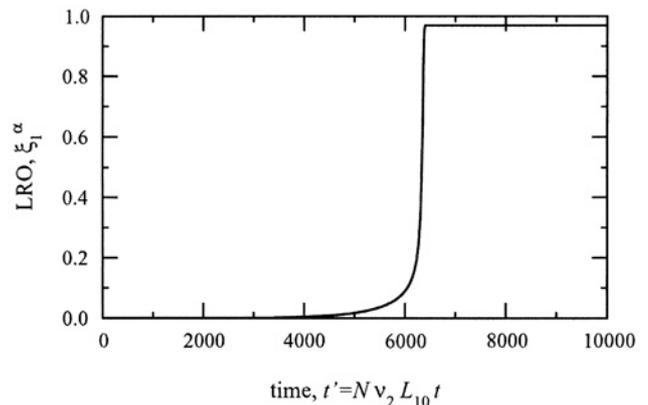


図3 PPMによる長範囲規則度(LRO)の緩和曲線

軸は規格化した時間スケール $t' = N \cdot \nu_2 \cdot L_{10} \cdot t$ を表している。ここで L_{10} は Phase Field 法における四体相関関数の緩和定数である。スピノーダル・オーダーリング温度以下で時効しているため、揺らぎを必要とせずに変態は自発的に進行し、急峻な緩和を示した後に定常状態へ至っている。この定常状態が CVM から独立に計算された平衡状態と一致していることが本計算においても確かめられた。

PPM においては唯一の時定数である θ を与えれば、図3のような緩和曲線が一意的に得られる。しかしながら、Phase Field 法の範疇では各相関関数の緩和定数の値に応じて、緩和曲線の形状が様々に変化することに注意されたい。図4に Phase Field 法から計算された緩和曲線を示す。ここでは、PPM の計算結果と整合性のとれた比較を行うため、式 (9) における界面エネルギー項が0となる均一系を想定し、更に規則化過程に現れる L_{10} 相のバリエーションを一種類に限定した。図4で示した緩和曲線は図3と非常に類似していることが分かる。この結果は、Phase Field 法の時定数の値を調節することで得られ、両モデルの間に時定数を介した scaling property が存在することを示唆している。

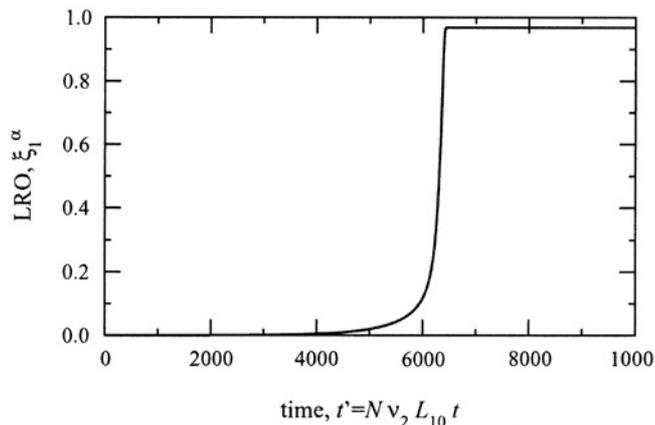


図4 Phase Field 法による長範囲規則度 (LRO) の緩和曲線

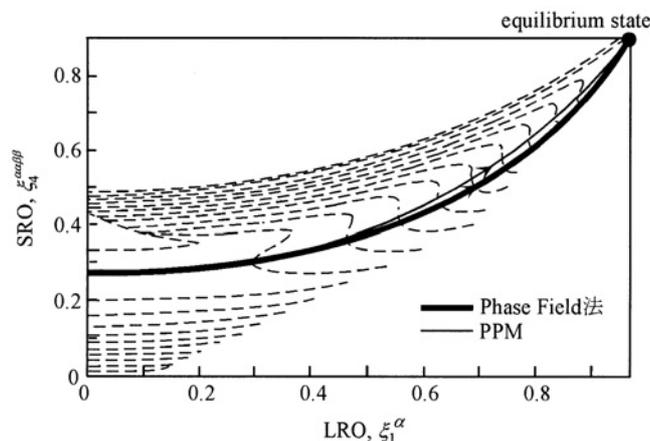


図5 Phase Field 法と PPM の変態経路の比較
破線: $T^* = 1.6$ における CVM の等自由エネルギー曲線

続いて、より詳細に緩和過程を比較するために変態経路の計算結果を図5に示す。LRO と短範囲規則度 (SRO) $\xi_4^{\alpha\beta\gamma\delta}$ で構成される配列空間 (Thermodynamic Configuration space) において、 $T^* = 1.6$ における CVM の等自由エネルギー曲線を破線で描き、その上に変態経路を投影した。Phase Field 法の変態経路は、その原理からも明らかなように自由エネルギー曲面の最急下勾配を通過しているが、PPM はその経路から僅かに逸脱していることがわかる。ここでは示さないが、両モデルの変態経路の差は系の非平衡性が強くなったときには顕著になるという結果が得られており¹⁶⁾、ここに Phase Field 法の適用限界が示唆されているといつてよかろう。ただしこの比較において注目すべき点は、むしろ自由エネルギー勾配が緩やかで緩和挙動が緩慢なときには(図3、4)両モデルの変態経路が一致するという点である。

5 原子配列と内部組織の発展過程の同時計算

本計算手法では CVM から与えられる原子レベルの情報が Phase Field 法による内部組織の計算に直接考慮される。それゆえ、内部組織の特徴が離散格子上的特性にいかにか起因しているかを可視化することが可能である。内部組織の計算には 50×50 のグリッド点に分割された二次元空間を用い、系の境界に周期的境界条件を課した。計算結果を電顕の暗視野像に対応させるため、 L_{10} 相の各バリエーションの LRO を

$$\eta_{100} = \frac{1}{4} (\xi_1^\alpha + \xi_1^\beta - \xi_1^\gamma - \xi_1^\delta) \dots \dots \dots (17)$$

$$\eta_{010} = \frac{1}{4} (\xi_1^\alpha + \xi_1^\gamma - \xi_1^\beta - \xi_1^\delta) \dots \dots \dots (18)$$

$$\eta_{001} = \frac{1}{4} (\xi_1^\alpha + \xi_1^\delta - \xi_1^\beta - \xi_1^\gamma) \dots \dots \dots (19)$$

と定義し、

$$\eta = \eta_{100}^2 + \eta_{010}^2 + \eta_{001}^2 \dots \dots \dots (20)$$

の値を白色度によって区別することで内部組織を表した。図6に $T^* = 2.0$ から 1.6 に急冷し保持した際の内部組織の計算結果を示す。黒色の領域が不規則相もしくは逆位相境界 (APB)、白色の領域が規則相に相当する。また x' は規格化された空間スケール $x' = x \cdot \sqrt{N \cdot \nu_2 / 2 \kappa_{10}}$ を表している。ここで κ_{10} は四体相関関数の勾配エネルギー係数である。

早い時間に不規則相から規則相が現れ、続いて系全体が規則相へ変態し位相の異なるドメインが急峻な APB によって隔てられている。APB の形態は等方的であり、三重点の形

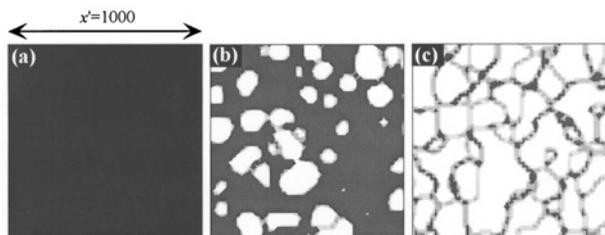


図6 L1₀単相領域における内部組織の形成過程
(a) $t=1$ 、(b) $t=1.0 \times 10^4$ 、(c) $t=2.0 \times 10^4$

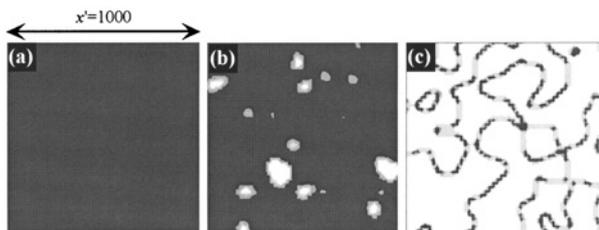


図7 規則ドメインを二種類に限定した際の内部組織の形成過程
(a) $t=1$ 、(b) $t=7.5 \times 10^3$ 、(c) $t=1.0 \times 10^4$

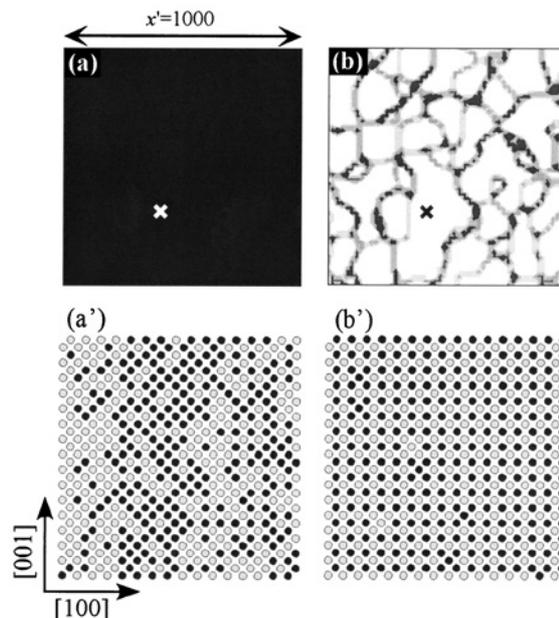


図8 内部組織と局所的な原子配列
(a), (a') $t=1$ 、(b), (b') $t=2.0 \times 10^4$

成が顕著である。冒頭で述べたように、このような内部組織の特徴は系の微視的な性質からもたらされるものである。以下に、APBの形態と結晶構造との関係について述べる。

L1₀規則構造の対称性は、CVMの自由エネルギーを定式化する際に陽に考慮される。図6で示した計算には図1 (a)の四面体クラスターを用いている。一方、従来の状態図計算に対する図1 (b)の四面体クラスターを用いたときの計算結果を図7に示す。先ほどの結果と同様に等方的な組織が形成されているが、長く曲がりくねった形状のAPBが顕著に見られ、APBの三重点が形成されていない。このような特徴を有する組織はFe-Al系などのB2単相領域で観察されるものと非常に類似している^{2,15)}。一般に、非等方的な弾性効果が無視できる合金系においては、APBの基本的な形態は規則相のバリエーションの数で決定される。図1 (b)の四面体クラスターを用いる近似法では、六種類のL1₀規則ドメインが二種類に限定されているため、同数の規則ドメインが存在するB2規則構造の組織と類似したものと考えられる。このように結晶構造の違いが内部組織の特徴に直接影響していることが明らかであり、これは原子レベルと組織レベルの理論モデルを混成したときに初めて得られる知見である。

これまで述べてきたように、本計算手法では内部組織の形成過程において局所的な原子配列の情報が陽に考慮されている。本混成計算のみで得られる情報として、内部組織と原子配列の対応を図8に示す。図8 (a)及び(b)は図6 (a)及び(c)で示した内部組織に相当し、×印で示した局所領域における各時間の原子配列を(a')及び(b')に示している。この

計算にはWilliamsのアルゴリズム²³⁾と同様の手法を用い、120×120×120個のfcc単位格子で構成されるモデル結晶において全ての相関関数を誤差1%未満の精度で再現したものである。図8 (a')及び(b')はモデル結晶の一部を[010]方向から見た原子配列である。初期のランダムな配列から少数のアンチサイト原子の形成とともに規則的な配列へ変化していることが分かる。このように系の微視的状态の詳細がCVMの近似の範疇で記述されている。

6 おわりに

原子レベルの情報に立脚して組織レベルの現象を記述するという試みにおいて、本計算はその第一歩を踏み出せたといえる。濃度の時間発展やL1₀相の正方晶ひずみから生じる弾性応力場など考慮しなくてはならない要因が残っているが、より本質的な空間・時間スケールに関する未解決の問題点を最後に指摘する。

内部組織の計算で用いた空間の各グリッド点はfcc(L1₀)相を形成する原子集団であり、最適なグリッド点間隔は原子間相関が及ぶ範囲によって決定される。Phase Field法の範疇ではグリッド間の相関は勾配エネルギー係数の大きさに支配されるため、原子間相関の有効範囲と勾配エネルギー係数の大きさとの間に何らかの関係が存在するが、これは本計算では明らかにしていない。更に、原子レベルの時間発展に関する情報は本手法には考慮されていない。原子移動の素過程や原子レベルの時定数を内部組織の計算において陽に取り扱

うためには、Phase Field法とPPMの混成計算が必要である。冒頭でも述べたように、対象とする時間スケールが異なる両モデルの混成計算には大きな困難が生じるが、原子挙動から内部組織の形成過程までを対象とした統一的な理論計算として、将来達成されるべき最も重要な課題であろう。

参考文献

- 1) J. W. Cahn and J. E. Hilliard : J. Chem. Phys., 28 (1958), 258.
- 2) S. M. Allen and J. W. Cahn : Acta metal., 27 (1979), 1085.
- 3) L.-Q. Chen and Y. Wang : JOM, 48 (1996), 13.
- 4) T. P. Swiler, V. Tikare and E. A. Holm : Mater. Sci. Eng., A238 (1997), 85.
- 5) D. Fan and L.-Q. Chen : Acta metal. mater., 45 (1997), 611.
- 6) T. Ichitsubo, K. Tanaka, M. Koiwa and Y. Yamazaki : Phys. Rev. B, 62 (2000), 5435.
- 7) Y. Wang and A. G. Khachaturyan : Acta metall. mater., 43 (1995), 1837.
- 8) T. Miyazaki, T. Koyama and T. Kozakai : Mater. Sci. Eng., A312 (2001), 36.
- 9) J. A. Warren and W. J. Boettinger : Acta metal. mater., 43 (1995), 689.
- 10) Y. Wang and A. G. Khachaturyan : Acta mater., 45 (1997), 759.
- 11) R. Kikuchi : Phys. Rev., 81 (1951), 998.
- 12) R. Kikuchi : Prog. Theor. Phys. Suppl., 35 (1966), 1.
- 13) T. Mohri : Solid-Solid transformations, ed. by W. C. Johnson, J. M. Howe, D. E. Laughlin and W. A. Soffa (The Minerals, Metals & Materials Society, 1994), 53.
- 14) T. Mohri : Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 8 (2000), 239.
- 15) M. Ohno and T. Mohri : Mater. Sci. Eng. A312(2001), 50.
- 16) M. Ohno and T. Mohri : Mater. Trans. 42 (2001) 10 印刷中
- 17) 毛利哲雄 : ふえらむ, 4 (1999), 761.
- 18) M. J. Richard and J. W. Cahn : Acta metal., 32(1984), 299.
- 19) D. de Fontaine : Acta metal., 23 (1975)
- 20) S. Baerjee, K. Urban and M. Wilkens : Acta metall., 32 (1984), 299.
- 21) Y. Tanaka, K-I. Udoh, K. Hisatsune and K. Yasuda : Phil. Mag. A, 69 (1994), 925.
- 22) R. J. Glauber : J. Math. Phys., 4 (1953), 294.
- 23) R. O. Williams : Repot No. ORNL-5140, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, (1976)
- 24) J. M. Sanchez and D. de Fontaine : Phys. Rev. B, 17 (1978), 2926.
- 25) T. Mohri, J. M. Sanchez and D. de Fontaine : Acta metall., 33 (1985), 1171.

(2001年6月29日受付)