

入門講座

計算組織学の基礎と応用-1

非線形発展方程式の基礎

Basic and Application of Computational Phase Transformations and Microstructure Evolutions-1
Basic Explanation of Non-linear Evolution Equations

小山敏幸
Toshiyuki Koyama

独立行政法人 物質・材料研究機構
計算材料科学研究センター 主任研究員

本入門講座の内容について

計算組織学¹⁾という言葉は現在未だ一般的な名称ではない。これは材料組織学の分野を、計算機シミュレーションを武器にして、工学的実用学問に拡張しようとする試みである。これから計算組織学の基礎と応用に関して、計四回にわたり解説する。まず本稿では、組織形成を連続体モデルに基づき記述する道具である非線形発展方程式の基礎について説明し、非線形発展方程式の数学的導出法および物理的意味等について述べる。第二回と第三回では、複雑な組織形態を有する材料の全自由エネルギーの評価理論について説明する。前半で化学的自由エネルギーと勾配エネルギーについて、後半で弾性歪エネルギーについて説明する。最後の第四回では、最近、組織形成のモデル化法として注目を集めているPhase-field法²⁾を用いた組織形成モデリングと、計算より得られる組織形態情報をどのように材料設計に活かしていくと効果的であるかについて解説し、材料内部組織と特性を有機的に結びつける次世代の材料設計の展望を述べる。なお本シリーズでは、“組織”という言葉は、およそ1nm~1mm程度までのスケールにおける材料のナノおよびメソスコピックサイズの内部組織一般(相分解組織、結晶粒組織、各種ドメイン組織、欠陥組織、…)を意味するものとする。

1 バランス方程式

多くの連続体モデルにおける発展方程式の基本は全てバランス方程式³⁾に帰着するので、まずこれについて説明する。なお以下において太文字はベクトルを表す。時間 t および空間位置 $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ に、ある物理量 $f(\mathbf{r}, t)$ が分布しているとしよう。ここで $f(\mathbf{r}, t)$ は、スカラー場ではスカラー量そのもの、ベクトル場ではベクトル成分とする。図1に示すように、空間内のある体積領域を V 、その表面を S とする。ま

た S の単位面積を通り単位時間に V から流れ出る物理量を $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$ とし、 S 上の面要素 dS の法線ベクトルを \mathbf{n} とする。さらに単位時間あたりの V 内における湧き出し物理量を $q(\mathbf{r}, t)$ とする。以上より、

$$\frac{d}{dt} \int_V f(\mathbf{r}, t) dV = - \int_S \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n} dS + \int_V q(\mathbf{r}, t) dV \dots\dots\dots (1)$$

が成立する。ガウスの発散定理から

$$\int_S \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n} dS = \int_V \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) dV$$

が成立するので、

$$\frac{d}{dt} \int_V f(\mathbf{r}, t) dV + \int_V \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) dV = \int_V q(\mathbf{r}, t) dV$$

$$\therefore \frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = q(\mathbf{r}, t) \dots\dots\dots (2)$$

を得る(ここで微分演算と積分演算を入れ替えているので、 $f(\mathbf{r}, t)$ は有界かつ連続でなめらかな関数と仮定している)。式(2)はバランス方程式と呼ばれる。特に湧き出し項 $q(\mathbf{r}, t) = 0$ の特別な場合、式(2)は

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = 0 \dots\dots\dots (3)$$

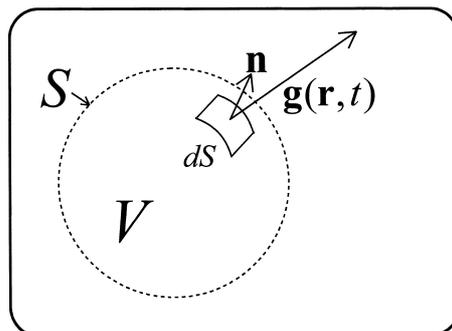


図1 空間内の物理量の収支を表す模式図

となり、これを連続の式という。また式 (2) において流れる物理量が存在せず ($\mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = 0$)、湧き出し項 $q(\mathbf{r}, t)$ のみを考慮する場合、

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = q(\mathbf{r}, t) \dots\dots\dots (4)$$

となる。材料組織学の種々の分野にて使用される微分方程式の大部分は以上の形式に含まれる。

例えば式 (3) において、 $f(\mathbf{r}, t)$ を濃度場 $c(\mathbf{r}, t)$ とすると、 $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$ は濃度 $c(\mathbf{r}, t)$ の流れ $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ であり、

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \dots\dots\dots (5)$$

のように拡散方程式となる。また式 (4) において、 $f(\mathbf{r}, t)$ を長範囲規則度場⁴⁾ $s(\mathbf{r}, t)$ とすると、 $q(\mathbf{r}, t)$ が規則度の湧き出し量となり、特に $q(\mathbf{r}, t)$ が規則化の駆動力 $F_s(\mathbf{r}, t)$ に比例すると仮定した場合、比例係数を L_s として、

$$\frac{\partial s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = L_s F_s(\mathbf{r}, t) \dots\dots\dots (6)$$

を得る。これは規則-不規則変態を記述する発展方程式に他ならない。

2 保存場と非保存場の発展方程式

保存場とはその秩序変数⁵⁾を空間で積分した量が時間に依存せず一定値を取る場合で、非保存場はこれが一定にならず時間変化する場合である。通常の保存場と非保存場の最も簡単な場合として、濃度場 $c(\mathbf{r}, t)$ と規則度場 $s(\mathbf{r}, t)$ を考え、式 (5) と (6) の $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ と $F_s(\mathbf{r}, t)$ の具体的表現について、エネルギー散逸関数を用いて考えてみよう⁵⁾。エネルギー散逸関数は、[系の全自由エネルギー G_{sys} の時間変化率] / 2 にて定義される。まず秩序変数として濃度場のみを考慮した場合、散逸関数は、

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial t} \right) = \frac{1}{2} \int_V \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial c} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) dV \dots\dots\dots (7)$$

と表現することができる。これに式 (5) を代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial t} \right) &= \frac{1}{2} \int_V \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial c} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) dV \\ &= \frac{1}{2} \int_V \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial c} \right) (-\nabla \cdot \mathbf{J}) dV \\ &= \frac{1}{2} \int_S \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial c} \right) (-\mathbf{J} \cdot \mathbf{n}) dS \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_V \left(\nabla \cdot \frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial c} \right) \cdot (-\mathbf{J}) dV \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} \int_V \left(\nabla \cdot \frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial c} \right) \cdot \mathbf{J} dV \dots\dots\dots (8)$$

を得る。式の変形においてガウスの発散定理

$$\int_V f \nabla \cdot \mathbf{g} dV = \int_S f \mathbf{g} \cdot \mathbf{n} dS - \int_V \nabla f \cdot \mathbf{g} dV$$

を用い、表面積分項は0とした(これは外界との流れの授受のない閉鎖系を仮定したことに対応する)。

さて熱力学的に、閉鎖系において式 (8) は常に減少すると考えると、流れ場 \mathbf{J} は、

$$\mathbf{J} = -M_c \nabla \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial c} \right) \dots\dots\dots (9)$$

と仮定することが最も簡潔でかつ理にかなっている (M_c は原子の拡散の易動度で正確には温度および濃度の関数である)。なぜならばこれを式 (8) に代入することにより散逸関数が、

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial t} \right) = -\frac{1}{2} \int_V M_c \left(\nabla \cdot \frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial c} \right)^2 d\mathbf{r} \leq 0 \dots\dots\dots (10)$$

と表現され、全自由エネルギーの減少が保証されるからである(物理的に $M_c \geq 0$)。また式 (9) を式 (5) に代入することによって、保存場の非線形発展方程式(非線形拡散方程式)は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} = \nabla \cdot \left\{ M_c(c) \nabla \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial c} \right) \right\} \dots\dots\dots (11)$$

にて与えられる。

同様に非保存場に関する発展方程式について考えてみよう。この場合、散逸関数は、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial t} \right) &= \frac{1}{2} \int_V \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial s} \right) \left(\frac{\partial s}{\partial t} \right) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2} \int_V \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial s} \right) \times L_s F_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

にて定義される。非保存場であるので流れの収支に関する拘束条件はない。したがって、散逸関数が減少関数となるための最も簡単な仮定は、

$$F_s(\mathbf{r}, t) = - \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial s} \right) \dots\dots\dots (13)$$

と置くことである。これを式 (12) に代入すると、

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial t} \right) = -\frac{1}{2} \int_V L_s \left(\frac{\partial G_{\text{sys}}}{\partial s} \right)^2 d\mathbf{r} \leq 0 \dots\dots\dots (14)$$

のように変形でき、散逸関数が減少関数となることが保証される ($L_s \geq 0$)。

式 (9) と (13) をもう少し直感的に考えてみよう。両式右辺の括弧内は、全自由エネルギーの秩序変数による変分であ

り、これはポテンシャルと呼ばれ、その秩序変数が微量変化した時に生じる賞味のエネルギー変化量である。右辺のマイナスは、散逸関数の考察から、全自由エネルギーが減少する方向に秩序変数が変化することを意味する。濃度場にナブラ▽がついているのは、濃度場が保存量で溶質原子という流れる“もの”が存在するために、これから溶質がどちらの方向に流れるかを判断するためには、その周辺(これから流れる先)のポテンシャル場の高低、すなわちポテンシャル勾配を見る必要があるからである。一方、非保存場では、流れる“もの”が存在せず湧き出しのみであるために、周辺を気にすることなく秩序変数は変化でき、したがって、ナブラは必要ない。

ここで注意すべきは、式(9)および(13)はあくまでも仮定であり、かつ近似である点である。単に散逸関数が減少関数となる条件を満たせば良いだけであるならば、例えば式(13)は、

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -L_s^{(1)} \left(\frac{\partial G_{sys}}{\partial s} \right) - L_s^{(2)} \left(\frac{\partial G_{sys}}{\partial s} \right)^3 \dots\dots\dots (15)$$

の形式でも良い ($L_s^{(1)} \geq 0, L_s^{(2)} \geq 0$)。これは物理的にはポテンシャル場について高次の展開項まで考慮したことに対応している。したがって、式(9)および(13)が最も基本的な近似となる。ただし、もともと平均場近似を基礎とする連続体モデルでは、上記のような高次の展開項まで必要となることは実際にはほとんどないと思われる。またより複雑もしくはより非平衡に近い現象を連続体モデルで解析する場合には、上記のように支配方程式自体の近似を上げるよりも、対象とする状態を記述する秩序変数の数や種類を増やして対応した方がより現実的である場合が多い。以上のように発展方程式は現象論的な仮定ではあるが、最も重要な点は、本来、発展方程式は全自由エネルギーに基づいて定義されている点である。本稿の計算組織学の特徴の1つは、通常の移動速度論などのように、“始めに拡散方程式などの現象論的方程式ありき”ではなく、常に“始めに全自由エネルギーありき”からスタートし、この全自由エネルギーを基礎に現象論的方程式が定義される点である。

3 拡散方程式と熱力学

以上では、発展方程式の全体像を眺めてきたが、ここではより具体的に拡散方程式を例にとりて、その特徴について説明する。特に拡散方程式の論理体系⁶⁾では、組織形成動力学と熱力学の関係がわかりやすく定式化されているので、固体内拡散現象は、エネルギー論的な考え方と速度論的な考え方のつながりを理解する上で非常に良い題材である。ここでは、現象論的に相変態拡散に関する発展方程式を導いてみよう。

拡散現象は摩擦の式を基本に定式化される(固体内の原子の拡散は、非常に粘性の強い媒質中における物体の移動に対応するので、運動方程式(ランジュバン方程式)において、慣性項は指数関数的に減衰し、摩擦項のみが残ることになる)。今、A原子が速度 \mathbf{v}_1 で移動している場合を考え、この原子を移動させている熱力学的力を \mathbf{F}_1 とすると、 \mathbf{F}_1 は次式にて定義される。

$$\mathbf{F}_1 = -\nabla\mu_1 \dots\dots\dots (16)$$

μ_1 は成分Aの化学ポテンシャルである(正確には弾性歪エネルギーや濃度勾配エネルギーに起因するポテンシャルも考慮する必要があるが、ここでは現象論的發展方程式の導出が目的であるので、化学的自由エネルギーのみを考慮して議論を進める)。これより原子の移動速度 \mathbf{v}_1 は摩擦の式より、

$$\mathbf{v}_1 = M_1 \mathbf{F}_1 = -M_1 \nabla\mu_1 \dots\dots\dots (17)$$

にて与えられる。 M_1 はA原子の拡散に関する易動度で、原子の動きやすさを表すパラメータであり、物理的には摩擦係数の逆数に相当する(正確には M_1 は拡散しているA原子周辺の局所濃度の関数であるが、ここでは簡単のため定数と仮定している)。熱力学的力 \mathbf{F}_1 により引き起こされる拡散流 \mathbf{J}_1 は、A原子の速度 \mathbf{v}_1 に単位体積当たりのA原子の数、すなわち濃度 c_1 を乗ずることによって、

$$\mathbf{J}_1 = c_1 \mathbf{v}_1 = -M_1 c_1 \nabla\mu_1 \dots\dots\dots (18)$$

と表現される。次にA-B2元系における拡散対を例に相互拡散の関係式を導く(添え字について、A:1, B:2と置く)。相互拡散の関係式は、溶質のマクロ的な流れ速度を \mathbf{v}_0 (たとえば拡散対における接合界面の移動速度に対応)とし、

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -c_1 M_1 \nabla\mu_1 + \mathbf{v}_0 c_1, \\ \mathbf{J}_2 &= -c_2 M_2 \nabla\mu_2 + \mathbf{v}_0 c_2 \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

から \mathbf{v}_0 を消去することによって求められる。つまり、拡散方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_1 = \nabla \cdot \{c_1 M_1 \nabla\mu_1 - \mathbf{v}_0 c_1\} \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_2 = \nabla \cdot \{c_2 M_2 \nabla\mu_2 - \mathbf{v}_0 c_2\} \dots\dots\dots (20) \end{aligned}$$

より、 $c_1 + c_2 = 1$ (正確には $c_1 + c_2 = c$; constとするのが正しいが、例えば c_1/c を改めて c_1 と定義すれば一般性は失われない)を考慮して、

$$\frac{\partial (c_1 + c_2)}{\partial t} = \nabla \cdot \{c_1 M_1 \nabla\mu_1 + c_2 M_2 \nabla\mu_2 - \mathbf{v}_0\} = 0$$

であるので、 $c_1 M_1 \nabla\mu_1 + c_2 M_2 \nabla\mu_2 - \mathbf{v}_0 = \text{const}$; (位置に依存しない定数)が成立する。特に拡散対では接合界面から無限

遠で、 $\nabla\mu_1=0$ 、 $\nabla\mu_2=0$ および $\mathbf{v}_0=0$ と置くことができるので、結局、 $c_1M_1\nabla\mu_1+c_2M_2\nabla\mu_2-\mathbf{v}_0=\mathbf{0}$ となり、拡散対界面の移動速度は、

$$\mathbf{v}_0=c_1M_1\nabla\mu_1+c_2M_2\nabla\mu_2 \quad \dots\dots\dots(21)$$

にて与えられる。これを式 (20) に代入することにより、

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -(c_2M_1+c_1M_2)c_1\nabla\mu_1 \\ &= -(c_2M_1+c_1M_2)c_1c_2\nabla(\mu_1-\mu_2) \\ &= -(c_2M_1+c_1M_2)c_1c_2\nabla\left(\frac{\partial G_c}{\partial c_1}\right) \\ &= -(c_2M_1+c_1M_2)c_1c_2\left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}\right)\nabla c_1 \\ \mathbf{J}_2 &= -(c_2M_1+c_1M_2)c_2\nabla\mu_2 \\ &= -(c_2M_1+c_1M_2)c_1c_2\nabla(\mu_2-\mu_1) \\ &= -(c_2M_1+c_1M_2)c_1c_2\nabla\left(\frac{\partial G_c}{\partial c_2}\right) \\ &= -(c_2M_1+c_1M_2)c_1c_2\left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_2^2}\right)\nabla c_2 \quad \dots\dots\dots(22) \end{aligned}$$

を得る。なお上式の変形において、ギブスデュエムの関係式

$$\begin{aligned} c_1d\mu_1+c_2d\mu_2=0, \rightarrow c_1d\mu_1+c_2d\mu_1=c_2d\mu_1-c_2d\mu_2 \\ \therefore d\mu_1=c_2d(\mu_1-\mu_2) \end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_c}{\partial c_1} &= \mu_1-\mu_2+c_1\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}+c_2\frac{\partial \mu_2}{\partial c_1}=\mu_1-\mu_2, \\ \frac{\partial G_c}{\partial c_2} &= \mu_2-\mu_1 \end{aligned}$$

を用いた。 G_c は混合の化学的自由エネルギーである。式 (22) より相互拡散係数は、

$$\begin{aligned} \tilde{D}_1 &= (c_2M_1+c_1M_2)c_1c_2\left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_1^2}\right), \\ \tilde{D}_2 &= (c_2M_1+c_1M_2)c_1c_2\left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_2^2}\right) \quad \dots\dots\dots(23) \end{aligned}$$

と表現されることがわかる。特に理想溶液の場合、 $\partial^2 G_c/\partial c_1^2=\partial^2 G_c/\partial c_2^2=RT/(c_1c_2)$ であるので、

$$\tilde{D}_1=\tilde{D}_2=c_2M_1RT+c_1M_2RT=c_2D_1^*+c_1D_2^* \quad \dots\dots(24)$$

となる。ここで、

$$D_1^*=M_1RT, D_2^*=M_2RT \quad \dots\dots\dots(25)$$

はアインシュタインの関係式で、 R はガス定数、 T は絶対温度、 D_i^* は自己拡散係数である。

一方、フィックの第一法則に関する現象論的關係式は、 L_{ij} をオンサーガー係数として、通常、

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -L_{11}\nabla\mu_1-L_{12}\nabla\mu_2, \mathbf{J}_2 = -L_{21}\nabla\mu_1-L_{22}\nabla\mu_2 \\ &\dots\dots\dots(26) \end{aligned}$$

と置かれる。溶質の収支条件および局所平衡における詳細約合いの条件⁷⁾から、オンサーガー係数に

$$L_{11}+L_{21}=0, L_{12}+L_{22}=0, L_{12}=L_{21} \quad \dots\dots\dots(27)$$

の關係が成立するので、これらを式 (26) に代入すると、

$$\mathbf{J}_1 = -L_{11}\nabla(\mu_1-\mu_2), \mathbf{J}_2 = -L_{22}\nabla(\mu_2-\mu_1) \quad \dots(28)$$

であり、この式が式 (22) に等しくなければならないので、式 (22) との比較からオンサーガー係数は、

$$L_{11}=L_{22}=(c_2M_1+c_1M_2)c_1c_2 \quad \dots\dots\dots(29)$$

と導かれる。以上において重要な点は、例えば実験的に自己拡散係数と化学的自由エネルギー関数が既知であれば、式 (23)、(24) および (25) を用いることにより、相互拡散係数およびオンサーガー係数が得られる点である。

さて以上の解析では化学的自由エネルギーのみを考慮したが、相分解組織の有する全自由エネルギー G_{sys} を用いることによって、拡散相変態における組織形態変化を一般的に記述できる発展方程式を導くことができる。まず、式 (22) の \mathbf{J}_2 を例にとり。これを書き直すと、

$$\mathbf{J}_2 = -(c_2M_1+c_1M_2)c_1c_2\nabla\frac{\partial G_{sys}}{\partial c_2} \quad \dots\dots\dots(30)$$

となる。式 (9) との比較から、 M_c は濃度の関数として、

$$M_c(c_2) = (c_2M_1+c_1M_2)c_1c_2 \quad \dots\dots\dots(31)$$

と表現されるべきであることがわかる。したがって、相分解を記述する非線形拡散方程式は、

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M_c(c_2) \nabla \frac{\partial G_{sys}}{\partial c_2} \right) \quad \dots\dots\dots(32)$$

にて与えられる(さらに正確には熱揺らぎによる濃度場の揺らぎ項が必要であるが、ここでは簡単のため省略した)。この式は非線形拡散方程式の一般式であり、例えばこの式からCahn-Hilliardの非線形拡散方程式も導かれる。次にその手

順についてみてみよう。

4 非線形拡散方程式 (Cahn-Hilliardの非線形拡散方程式)

ここではCahn-Hilliardの非線形拡散方程式⁸⁾に関して、若干詳細に説明する。Cahnはスピノードル分解理論において、 G_{sys} を、

$$G_{\text{sys}} = \frac{1}{L} \int_x \left[G_c(c) + \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} (c - c_0)^2 + \kappa \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right] dx \dots\dots\dots (33)$$

と表現した(ここで式を簡単にするためにAB2元系を考え、B溶質濃度を c とし、1次元(x 方向)拡散を仮定し、領域の長さを L とした)。 η は格子ミスマッチ、 $Y_{\langle hkl \rangle}$ は弾性率の関数、 κ は濃度勾配エネルギー係数である(全自由エネルギーの詳細については、本解説の第二回と三回にて解説する)。式(33)の積分内の第1, 2, および3項がそれぞれ組織単位体積当たりの、化学的自由エネルギー、弾性歪エネルギー、および濃度勾配エネルギーである。この3項の和を F とし、 $c, x, (\partial c / \partial x)$ の3つを独立変数と考えて変分原理を適用することによって、オイラー方程式に基づき、 $\delta G_{\text{sys}} / \delta c$ は、

$$\begin{aligned} \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c} &= \frac{\partial F}{\partial c} - \frac{d}{dx} \left\{ \frac{\partial F}{\partial (\partial c / \partial x)} \right\} \\ &= \frac{\partial G_c(c)}{\partial c} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} (c - c_0) - 2\kappa \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \end{aligned} \dots\dots\dots (34)$$

と計算される。この $\delta G_{\text{sys}} / \delta c$ は通常、拡散ポテンシャルと呼ばれる(弾性歪エネルギーや濃度勾配エネルギーを考慮しない条件下で定義されている場合が多いが、組織形成を扱う場合はこれらエネルギーまで考慮する必要がある)。これを式(32)に代入すると、非線形拡散方程式は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M_c(c) \left(\frac{\partial^2 G_c(c)}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right\} \\ &\quad - 2 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M_c(c) \kappa \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right) \right\} \dots\dots\dots (35) \end{aligned}$$

と導かれる。ここで、

$$\tilde{D} \equiv M_c(c) \left(\frac{\partial^2 G_c(c)}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \right), \quad \tilde{K} \equiv M_c(c) \kappa \dots\dots\dots (36)$$

と置いて、Cahn-Hilliardの非線形拡散方程式は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{D} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right\} - 2 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{K} \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right) \right\} \dots\dots\dots (37)$$

と与えられる(多くのスピノードル分解を扱った教科書では、 M_c を定数と仮定して \tilde{K} を微分の外に出している)。また、式(36)の \tilde{D} は整合相分解における相互拡散係数に他ならない。

なお実際の相分解シミュレーションでは、拡散ポテンシャル $\mu_{\text{sys}} \equiv \delta G_{\text{sys}} / \delta c$ と濃度場を位置と時間の関数として数値計算し、式(32)を

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M_c \left(\frac{\partial \mu_{\text{sys}}}{\partial x} \right) \right\} \\ &= M_c \left(\frac{\partial^2 \mu_{\text{sys}}}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\partial M_c}{\partial c} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \mu_{\text{sys}}}{\partial x} \right) \dots\dots (38) \end{aligned}$$

と変形して、この右辺を差分法等を用いて計算した方が効率的である。つまり組織内の任意の点における拡散ポテンシャル μ_{sys} を式(34)から求め、 μ_{sys} について直接差分計算を行うのである(具体的なプログラムは文献9)に掲載されている)。

5 まとめ

以上、保存場と非保存場の発展方程式の導出、発展方程式と全自由エネルギーの関係、および拡散方程式の具体的な内容について説明した。通常速度論では、発展方程式それ自体が始めに現象論的に仮定されて議論が進められる場合が多い。しかし、本来はここで説明したように全自由エネルギー場との対応の下に定義されるべきものであることを強調しておく。特に、材料内部の複雑な組織形成過程全般を解析するためには、まず始めにその現象を必要十分に記述できる全自由エネルギー評価の考察から入ることを薦める。なぜならば計算すべき対象によって、全自由エネルギー評価式を通じて、発展方程式の形自体が影響を受けるからである。全自由エネルギーから組織形成の考察を始めれば、エネルギーを土台に動力学を扱うことになり、エネルギー論的な安定性と速度論的な安定性を明確に議論できる。これは複雑な組織形成現象を理解する上において、非常に重要な観点である。

参考文献

- 1) 宮崎 亨：まてりあ, 41 (2002), 334.
- 2) 小山敏幸：まてりあ, 42 (2003), 397.
- 3) 高橋 康：古典場から量子場への道, 講談社サイエンスフィク, (1979), 第1章.
- 4) 藤田英一：金属物理—材料科学の基礎—, アグネ技術

- センター, (1996)
- 5) 太田隆夫: 界面ダイナミクスの数理, 日本評論社, (1997)
- 6) M.E.Glicksman: Diffusion in Solid, John Wiley & Sons, (2000)
- 7) イリヤ・プロゴジン, ディリブ・コンデプディ著, 妹尾学, 岩元和敏訳: 現代熱力学—熱機関から散逸構造へ—, 朝倉書店, (2001)
- 8) J.E.Hilliard: Phase Transformation, ed. by H.I.Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), 497.
- 9) 鉄鋼材料の計算機支援による組織制御—平衡論から速度論まで—, 石田清仁編, 日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会 計算機支援による組織制御研究会, (2000), 67-77, 78-88, 355-363.

(2003年10月2日受付)

ブックレビュー

エネルギー 風と太陽へのソフトランディング

小島 紀徳 著

2003年12月 日本評論社発行(Tel. 03-3987-8621)

A5判 204頁 定価1,680円(消費税込)

21世紀は環境とエネルギーの時代とも言われる。エネルギーの重要性は、すべての人の知るところであるが、物理の理論として概念的には理解しているものの、日常の生活でどれだけのエネルギーがどういう風に使われているかを実感している人は少ないのではないだろうか。本書の特徴の一つは、平均すると1ページに1つぐらい出てくる豊富な図表(具体的な統計データ)をいろんな角度から観ることで、そういった曖昧模糊としたエネルギーの姿を浮かび上がらせてくれることにある。

例えば、石油、石炭、天然ガス、原子力、水力、または、現在注目されている再生可能エネルギー(太陽光発電、風力、等)などの1次エネルギーが生産されてから、電気、水素、燃料電池、などの2次エネルギーを含めて、エネルギーがどのように変換・輸送され消費されるのか?また、これらエネルギーの生産・輸送・消費は、産業や輸送分野のみならず、各家庭においてどのように行われているのか?こういった観点において、日本国内に限らず全世界を含めて様々な統計が示される。人間が生きていく上で、食料もエネルギーであり、本書ではそういった身近なエネルギーにも話が及んでいることは興味深い。

また、エネルギーとは切っても切れない関係にある環境についても、様々な観点で語られている。二酸化炭素による地球温暖化は、すべてのエネルギーをどう扱うかに直結しており、煎じ詰めていくと、この世の中すべてがエネルギーであり、すべての問題がエネルギー問題と言えそうだ。本文の中には鉄鋼産業の位置づけも示されており、生産額に対してどれほどのエネルギーを使っているかという統計指標を用いると、鉄鋼産業はエネルギー多消費型産業のほぼ筆頭に位置するというのである。この統計をみると、鉄鋼産業に関わっている我々は、エネルギーに関わるすべてに対してもっと理解を深める必要があるという気にもなってしまう。

本書で提供されるかなり多くの統計データおよびエネルギー関連用語が、一時的に頭を混乱させる可能性もあるので、少し注意して読む必要はあるが、じっくりエネルギーについて考えてみたい、あるいは、エネルギーの真の姿をいろんな角度から見つめ直したいと考える読者には、本書はいいきっかけになるであろう。

(住友電工スチールワイヤー(株)精密ワイヤー統括部 清水健一)