

入門講座

計算組織学の基礎と応用-3

組織の全自由エネルギーの評価法 (2)

Basis and Application of Computational Phase Transformations and Microstructure Evolutions-3
Evaluation of Total Free Energy in Microstructure (2)

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

1 はじめに

本稿では相分解組織の有する弾性歪エネルギーの定式化について説明する。基本的には整合相分解における弾性歪エネルギーをマイクロメカニクス¹⁻³⁾に基づき定式化する。この種の理論では、理論式の変形に応用数学を多用するために、結構、式の変形が長く複雑になり、何が既知量で、どの法則を利用して、何を導こうとしているのが不明確になる場合が多い。しかし、マイクロメカニクスの論理は非常に洗練された体系を持っており、やっていることは至極単純である。つまり、eigen歪¹⁾の空間分布が与えられた時に、平衡方程式(力の釣り合い方程式)とフックの法則を用いて、応力場、歪場、および弾性歪エネルギー場を計算しているだけである。

以下では、秩序変数が濃度場のみの場合を例に取り、析出相が薄い板状である特殊な場合および任意形状の一般的な場合の2通りについて、弾性歪エネルギーの計算方法を説明する。

2 Cahnのスピノーダル分解理論における弾性歪エネルギー

ここでは、第1回の解説(本誌Vol.9, No.4)の全自由エネルギー内で用いた、Cahnのスピノーダル分解理論⁴⁾にて用いられている弾性歪エネルギーにおける弾性定数の関数 $Y_{<hkl>}$ を導出してみよう。整合析出物の形状を、(hkl)面上にのった非常に薄い板形状と仮定し、結晶構造は立方晶とする。eigen歪場は純膨張・収縮(pure dilatation)とし、eigen歪の値を ϵ_{ij}^0 と置こう。以上の仮定から、歪テンソルは以下のように与えられる。

$$\epsilon_{ij}^0 = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix} \dots\dots\dots (1)$$

ϵ は濃度 c (A-B2 元系を想定し、B成分の濃度) の関数で、格子定数にベガード則が成立する場合、 $\epsilon = \eta(c - c_0)$ にて与えられる⁴⁾。 η は格子ミスマッチで、 c_0 は合金の平均B成分濃度である。本来、eigen歪の基準は純物質の格子定数が基準となるが、ここでは基準を組成 c_0 の固溶体に行っている。これは、物体全体の応力の総和が0になるように鏡像応力を考慮することによって、弾性歪の基準が純物質から組成 c_0 の固溶体に移行するためである(つまり組成 c_0 の固溶体を歪の基準に取らなくては、全応力の積分が0にならない)。また弾性定数は立方晶を想定して以下のように置く。

$$C_{ijkl} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ C_{1122} & C_{2222} & C_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ C_{1133} & C_{2233} & C_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{2323} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{1313} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{1212} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \dots\dots (2)$$

図1で示したEshelbyサイクル³⁾の考え方に基づき弾性歪エネルギーを計算する(なお図1ではわかりやすいように板状析出物をかなり厚く表現している)。(A)の状態は相分離前の固溶体で、(B)は(A)より、これから析出相になる板状部分を切り抜いた状態である(図は板状析出物の断面を表示している)。(C)は相分離が生じて板状析出相の格子定数が大きくなり(格子定数は濃度の関数で、析出相の格子定数の方が母相の格子定数よりも大きいとする)、析出相全体が膨張した状態を示している。この時の歪がeigen歪 ϵ_{ij}^0 である。特にこの場合は純膨張になるので、eigen歪テンソルは、式(1)のように $\epsilon_{ij}^0 = \delta_{ij}\epsilon$ と表現される。 δ_{ij} はクロネッカーの

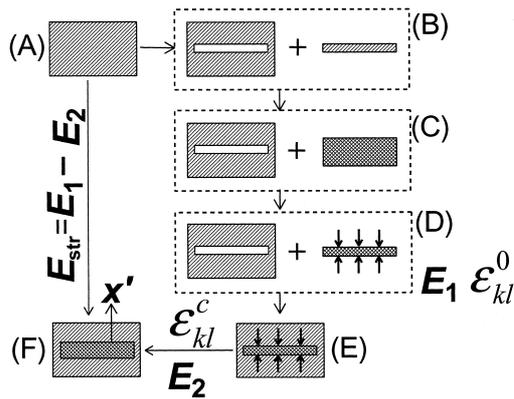


図1 Eshelbyサイクルの説明図

デルタで、 $i=j$ の時 $\delta_{ij}=1$ 、および $i \neq j$ の時 $\delta_{ij}=0$ である。(D)は析出相に外から外力をかけてeigen歪分だけ弾性収縮させて元のサイズにもどす操作である。これに要する弾性歪エネルギー E_1 は、式(1)と(2)より以下のように計算される。なお添え字に関して総和規約を採用している。

$$E_1 = \frac{1}{2} C_{ijkl} \epsilon_{ij}^0 \epsilon_{kl}^0 = \frac{3}{2} (C_{11} + 2C_{12}) \epsilon^2 \dots \dots \dots (3)$$

(D)の状態の析出物を左の母相にもどした状態が(E)である。いま非常に薄い板状析出物を想定しているのので、(E)の状態から矢印で示した外力を取り去ると、板面に垂直方向にのみ応力の緩和が生じる(面内は母相の格子定数に完全に一致する)。この緩和後の状態を表した図が(F)である。この板面に垂直方向を x' 方向((F)参照)とし、その方向を表すミラー指数を $\langle hkl \rangle$ としよう(hkl 面は板状析出物の板面)。また x' 方向に垂直な2方向(つまり板面内)を y' および z' とし、 $x'y'z'$ 座標系における弾性定数を C'_{ij} とする。完全拘束状態(E)からの反作用の応力として、 x' 方向への(反作用の)応力 $\sigma_{x'}$ は次式にて与えられる。

$$\sigma_{x'} = C_{1111} \epsilon_{11}^0 + C_{1122} \epsilon_{22}^0 + C_{1133} \epsilon_{33}^0 = \epsilon (C_{11} + 2C_{12}) \dots \dots \dots (4)$$

eigen歪分だけ完全拘束した状態は、ちょうど静水圧を考えていることになっているので、応力は全ての方向に対して等しい。したがって、式(4)のように元の座標系におけるある1つの方向における応力を任意の方向における応力とすることができる。

さて $\sigma_{x'}$ の応力が加わって、 x' 方向にのみ歪の緩和が生じた場合、その時の緩和による歪量 $\epsilon_{x'}$ は、応力の釣合い条件から以下のように導かれる。すなわち、 $\sigma_{x'} = C'_{11} \epsilon_{x'} + C'_{12} \epsilon_{y'} + C'_{13} \epsilon_{z'} = C'_{11} \epsilon_{x'}$ (y' および z' 方向に歪の緩和は生じないと仮定したので $\epsilon_{y'} = \epsilon_{z'} = 0$)、および式(4)より、

$$\epsilon_{x'} = \frac{\sigma_{x'}}{C'_{11}} = \frac{\epsilon (C_{11} + 2C_{12})}{C'_{11}} \dots \dots \dots (5)$$

である。これより $\epsilon_{x'}$ の応力緩和による弾性歪エネルギーの減少量 E_2 は次式にて与えられる。

$$E_2 = \frac{1}{2} \sigma_{x'} \epsilon_{x'} = \frac{1}{2} \epsilon^2 \frac{(C_{11} + 2C_{12})^2}{C'_{11}} \dots \dots \dots (6)$$

結局、始め E_1 分だけエネルギー的に拘束し、その後 E_2 分だけエネルギー緩和したのであるから、(F)状態において、まだ析出物に蓄えられているエネルギーは $(E_1 - E_2)$ であり、これが析出相の弾性歪エネルギーとなる。したがって、式(3)と(6)から弾性歪エネルギー E_{str} は次式にて与えられる。

$$\begin{aligned} E_{str} &= E_1 - E_2 \\ &= \frac{3}{2} (C_{11} + 2C_{12}) \epsilon^2 - \frac{1}{2} \epsilon^2 \frac{(C_{11} + 2C_{12})^2}{C'_{11}} \\ &= \frac{C_{11} + 2C_{12}}{2} \epsilon^2 \left[3 - \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C'_{11}} \right] \dots \dots \dots (7) \end{aligned}$$

以上がEshelbyサイクルにて弾性歪エネルギーを計算する時の基本的な考え方である。

ここで、 C'_{11} を C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} を用いて書き直そう。 (xyz) および $(x'y'z')$ 両座標間の方向余弦を l_{ij} とすると、座標変換の公式 $C'_{ijkl} = l_{ip} l_{jq} l_{km} l_{ln} C_{pqmn}$ を用いて、

$$\begin{aligned} C'_{11} &= C'_{1111} = l_{1p} l_{1q} l_{1m} l_{1n} C_{pqmn} \\ &= C_{11} + 2(2C_{44} - C_{11} + C_{12}) (n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) \dots \dots \dots (8) \end{aligned}$$

を得る。ここで $l_{11} \equiv n_1$ 、 $l_{12} \equiv n_2$ 、 $l_{13} \equiv n_3$ と置き、 $n_1^4 + n_2^4 + n_3^4 = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^2 - 2(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2)$ を用いた。式(8)を式(7)に代入して、最終的に弾性歪エネルギーとして次式を得る。

$$\begin{aligned} E_{str} &= \frac{C_{11} + 2C_{12}}{2} \\ &\epsilon^2 \left[3 - \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11} + 2(2C_{44} - C_{11} + C_{12})(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2)} \right] \dots \dots \dots (9) \end{aligned}$$

これより $Y_{\langle hkl \rangle}$ は

$$Y_{\langle hkl \rangle} = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{2}$$

$$\left[3 - \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11} + 2(2C_{44} - C_{11} + C_{12})(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2)} \right]$$

.....(10)

と与えられる。なお (n_1, n_2, n_3) はミラー指数 (h, k, l) を用いて、

$$n_1 = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad n_2 = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

$$n_3 = \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\therefore n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2 = \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}$$

と表される。また ϵ は $\epsilon = \eta(c - c_0)$ であるので、結局、弾性歪エネルギーは、

$$E_{str}(c) = \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} (c - c_0)^2 \dots\dots\dots(11)$$

と表現される。特に $\langle hkl \rangle = \langle 100 \rangle$ および $\langle hkl \rangle = \langle 111 \rangle$ では、それぞれ

$$Y_{\langle 100 \rangle} = \frac{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{C_{11}},$$

$$Y_{\langle 111 \rangle} = \frac{6C_{44}(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \dots\dots\dots(12)$$

と計算される。また式 (10) において、[] 内の分母にある $(2C_{44} - C_{11} + C_{12})$ の正負によって、弾性的にソフトな方向 ($Y_{\langle hkl \rangle}$ が最小となる方向) が変化する。 $(2C_{44} - C_{11} + C_{12}) > 0$ の時には $\langle 100 \rangle$ 方向がソフトとなり、 $(2C_{44} - C_{11} + C_{12}) < 0$ の時には $\langle 111 \rangle$ 方向がソフトとなる。これを反映して弾性異方性パラメータ A は通常、 $A \equiv 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ にて定義される。

さて以上から、Cahnのスピノーダル分解理論にて用いられている弾性歪エネルギーにおいて、非常に大きな仮定がなされていることがわかる。すなわちこの弾性歪エネルギーは、非常に薄い板状析出物以外には厳密には適用できない。またスピノーダル分解における変調構造のように、板状析出相が周期的に配列している場合であっても、以上の定式化においては析出相間の弾性相互作用が考慮されていないために、やはり厳密ではない。弾性歪エネルギーが1つの単純な式で陽に与えられるので、定性的な考察を行うには非常に有用であるが、実際の材料の相分解に伴う弾性場について定量的な議

論が必要である場合には、以上の弾性歪エネルギーでは不十分である。一般形状を有する析出相が分散した組織の弾性歪エネルギーは、Khachaturyanの弾性歪エネルギー評価法³⁾ (内容的にはマイクロメカニクスと等価であるが、任意の組織形態の弾性場の数値計算に便利な形式に定式化されている) を用いて、かなり正確に計算することができるので、次にこれについて説明する。

3 Khachaturyanの弾性歪エネルギー評価

ここでも簡単のためA-B2元系における不規則相の整合相分離を考え、この相分解組織の弾性歪エネルギーを評価する。手順は、

- ステップ1) まず位置 \mathbf{r} の関数として与えられる濃度場 $c(\mathbf{r})$ を用いて eigen 歪場 $\epsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$ を定義する。
- ステップ2) 次に全歪場 $\epsilon_{ij}^c(\mathbf{r})$ を均一全歪 $\bar{\epsilon}_{ij}$ とそこからの変動量 $\delta\epsilon_{ij}^c(\mathbf{r})$ に分けて定義する。
- ステップ3) $\epsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$ を境界条件として平衡方程式 (力の釣合方程式) を解析し、未知量である変位場 $u_i(\mathbf{r})$ を計算する式を導く。 $\delta\epsilon_{ij}^c(\mathbf{r})$ は $u_i(\mathbf{r})$ より計算される。
- ステップ4) 弾性歪エネルギー式を書き下す。
- ステップ5) $\bar{\epsilon}_{ij}$ に課せられる境界条件 (物体全体の拘束条件) を設定して、 $\bar{\epsilon}_{ij}$ を決定する。

以上から、弾性歪エネルギーが計算できる。以下において、式が複雑に見えるかもしれないが、やっていることは単純で、既知量 ($\epsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$: 濃度場 $c(\mathbf{r})$ から決定) と境界条件 (平衡方程式と物体全体の拘束条件) から、未知量である $\epsilon_{ij}^c(\mathbf{r})$ を決めているだけである。以下、上記のステップに従い順に説明しよう。

[ステップ1]

相分解組織内の位置ベクトル $\mathbf{r} = (r_1, r_2, r_3)$ におけるB成分の濃度場を $c(\mathbf{r})$ とし、これが弾性歪エネルギーを計算する際の境界条件 (既知量) となる。格子定数 a が濃度 $c(\mathbf{r})$ に対して線形に変化する場合 (Vegard則が成り立つ場合)、

$$a(\mathbf{r}) = a_0 + \frac{da}{dc} c(\mathbf{r}) \dots\dots\dots(13)$$

のように表現され、格子定数も位置 \mathbf{r} の関数 $a(\mathbf{r})$ となる。この時、eigen 歪は、

$$\epsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \equiv \frac{a(\mathbf{r}) - a_0}{a_0} = \eta c(\mathbf{r}) \delta_{ij}, \quad \eta \equiv \frac{1}{a_0} \frac{da}{dc}$$

.....(14)

にて定義される。つまりこの場合の eigen 歪は、格子定数の局所組成依存性に起因する正味の歪である。 η は格子ミスマッチで、合金を構成する純成分の格子定数から決まる (既知量)。濃度場はあらかじめ与えられているので、結局、以上から、eigen 歪の空間分布 $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$ は既知となる。

[ステップ2]

次に、拘束歪 (全歪) を

$$\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) \equiv \bar{\varepsilon}_{ij}^c + \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\int_{\mathbf{r}} \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad \dots\dots\dots (16)$$

と置く。 $\bar{\varepsilon}_{ij}^c$ は拘束歪の空間平均値で、 $\bar{\varepsilon}_{ij}^c$ からの変動量 $\delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r})$ は線形弾性論に基づき、変位場 $u_i(\mathbf{r})$ と

$$\delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) \equiv \left\{ \frac{\partial u_k(\mathbf{r})}{\partial r_l} + \frac{\partial u_l(\mathbf{r})}{\partial r_k} \right\} \quad \dots\dots\dots (17)$$

の関係にある。弾性歪 $\varepsilon_{ij}^{el}(\mathbf{r})$ は、全歪から eigen 歪を引いて、

$$\varepsilon_{ij}^{el}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \quad \dots\dots\dots (18)$$

にて与えられる。また応力は、フックの法則に基づき、

$$\sigma_{ij}^{el}(\mathbf{r}) = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{el}(\mathbf{r}) = C_{ijkl} \{ \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} \quad \dots\dots (19)$$

と表現される (弾性率 C_{ijkl} は定数の場合を仮定している)。

[ステップ3]

平衡方程式 (力の釣合方程式) は、体積力が無い場合を想定して、

$$\sigma_{ij,j}^{el}(\mathbf{r}) = \frac{\partial \sigma_{ij}^{el}(\mathbf{r})}{\partial r_j} = 0 \quad \dots\dots\dots (20)$$

にて与えられる。これに式 (19), (14) および (17) を代入して、平衡方程式は、

$$C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial r_j \partial r_l} = C_{ijkl} \eta \delta_{kl} \frac{\partial c}{\partial r_j} \quad \dots\dots\dots (21)$$

と表現される。ここで、濃度場、変位場、および、拘束歪の変動量場を

$$c(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{k}} \hat{c}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \quad \dots\dots\dots (22)$$

$$u_i(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{k}} \hat{u}_i(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$\delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{k}} \delta\hat{\varepsilon}_{ij}^c(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \quad \dots\dots\dots (24)$$

のようにフーリエ表現する。 $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$ はフーリエ空間の波数ベクトルである。これらを式 (21) に代入し、振幅部分を取り出すと、

$$C_{ijkl} k_j k_l \hat{u}_k(\mathbf{k}) = -i C_{ijkl} \eta \delta_{kl} k_j \hat{c}(\mathbf{k}) \quad \dots\dots\dots (25)$$

となる。これが平衡方程式のフーリエ表現である。ここで、

$$G_{ik}^{-1}(\mathbf{k}) \equiv C_{ijkl} k_j k_l \quad \dots\dots\dots (26)$$

$$\sigma_{ij} \equiv C_{ijkl} \eta \delta_{kl} \quad \dots\dots\dots (27)$$

と定義することにより、式 (25) から、変位場のフーリエ変換は、

$$\hat{u}_k(\mathbf{k}) = -i G_{ik}(\mathbf{k}) C_{ijkl} \eta \delta_{kl} k_j \hat{c}(\mathbf{k}) = -i G_{ik}(\mathbf{k}) \sigma_{ij} k_j \hat{c}(\mathbf{k}) \quad \dots\dots\dots (28)$$

と表現される (右辺始めの i は虚数の i である点に注意)。式 (17) をフーリエ変換すると、

$$\delta\hat{\varepsilon}_{kl}^c(\mathbf{k}) = i \frac{1}{2} \{ \hat{u}_k(\mathbf{k}) k_l + \hat{u}_l(\mathbf{k}) k_k \} \quad \dots\dots\dots (29)$$

であるので (右辺始めの i は虚数の i であるので注意)、これに式 (28) を代入して

$$\begin{aligned} \delta\hat{\varepsilon}_{kl}^c(\mathbf{k}) &= i \frac{1}{2} \{ \hat{u}_k(\mathbf{k}) k_l + \hat{u}_l(\mathbf{k}) k_k \} = i \hat{u}_k(\mathbf{k}) k_l \\ &= -i i G_{ik}(\mathbf{k}) k_j k_l \sigma_{ij} \hat{c}(\mathbf{k}) \\ &= G_{ik}(\mathbf{k}) k_l k_j C_{ijmn} \eta \delta_{mn} \hat{c}(\mathbf{k}) \quad \dots\dots\dots (30) \end{aligned}$$

を得る。

弾性定数 C_{ijkl} と格子ミスマッチ η はあらかじめ与えられている。濃度場 $c(\mathbf{r})$ も与えられているので、 $c(\mathbf{r})$ を数値計算によってフーリエ変換することによって $\hat{c}(\mathbf{k})$ は得られる。したがって、 $\delta\hat{\varepsilon}_{kl}^c(\mathbf{k})$ は \mathbf{k} の関数として計算できるので、 $\delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})$ は $\delta\hat{\varepsilon}_{kl}^c(\mathbf{k})$ を数値計算にて逆フーリエ変換することによって求めることができる。

[ステップ4]

さて、弾性歪エネルギー式は、

$$\begin{aligned} E_{str} &= \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^{el}(\mathbf{r}) \varepsilon_{kl}^{el}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{ij}^c + \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \} \\ &\quad \{ \bar{\varepsilon}_{kl}^c + \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} d\mathbf{r} \quad \dots\dots\dots (31) \end{aligned}$$

にて与えられる。 $\varepsilon_{ij}^{el}(\mathbf{r})$ は弾性歪で、

$$\varepsilon_{ij}^{el}(\mathbf{r}) \equiv \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) = \bar{\varepsilon}_{ij}^c + \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \dots\dots\dots (32)$$

にて定義される。式 (31) を書き下すと、

$$\begin{aligned} E_{str} &= \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{ij}^c + \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \} \\ &\quad \{ \bar{\varepsilon}_{kl}^c + \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{ij}^c \bar{\varepsilon}_{kl}^c d\mathbf{r} + \frac{1}{2} C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{ij}^c \int_{\mathbf{r}} \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - \frac{1}{2} C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{ij}^c \int_{\mathbf{r}} \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{kl}^c \int_{\mathbf{r}} \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - \frac{1}{2} C_{ijkl} \int_{\mathbf{r}} \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - \frac{1}{2} C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{kl}^c \int_{\mathbf{r}} \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2} C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{ij}^c \bar{\varepsilon}_{kl}^c \int_{\mathbf{r}} d\mathbf{r} - C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{ij}^c \int_{\mathbf{r}} \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} C_{ijkl} \int_{\mathbf{r}} \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - C_{ijkl} \int_{\mathbf{r}} \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2} C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{ij}^c \bar{\varepsilon}_{kl}^c - C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{ij}^c \delta_{kl} \int_{\mathbf{r}} c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{2} C_{ijkl} \delta_{ij} \delta_{kl} \eta^2 \int_{\mathbf{r}} \{ c(\mathbf{r}) \}^2 d\mathbf{r}$$

$$- \frac{1}{2} C_{ijkl} \int_{\mathbf{r}} \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{2} C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{ij}^c \bar{\varepsilon}_{kl}^c - C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{ij}^c \delta_{kl} \eta c_0$$

$$+ \frac{1}{2} C_{ijkl} \delta_{ij} \delta_{kl} \eta^2 \overline{\{ c(\mathbf{r}) \}^2}$$

$$- \frac{1}{2} \int_{\mathbf{k}} n_i \sigma_{ij} \Omega_{jk}(\mathbf{n}) \sigma_{kl} m_l |\delta\hat{c}(\mathbf{k})|^2 \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \dots (33)$$

となる。ここで、 $\mathbf{n} \equiv \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ および $\Omega_{ik}^{-1}(\mathbf{n}) \equiv C_{ijkl} m_j m_l$ で定義され、また

$$\int_{\mathbf{r}} \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$$

$$\int_{\mathbf{r}} \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \eta \int_{\mathbf{r}} c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \eta c_0$$

$$\int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \dots (34)$$

の関係を用いた。なおこの最後の式は、 $\delta\sigma_{ij}^c(\mathbf{r}) \equiv C_{ijkl} \{ \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \}$ とおいて、ガウス積分と平衡方程式 ($\sigma_{ij,j}^c(\mathbf{r}) = 0 \rightarrow \delta\sigma_{ij,j}^c(\mathbf{r}) = 0$)、および物体表面における力の釣合条件 (表面にかかる圧力は0と仮定) から

$$\int_S \delta\sigma_{ij}^c(\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}) n_j dS - \int_{\mathbf{r}} \delta\sigma_{ij,j}^c(\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0,$$

$$(\because \delta\sigma_{ij}^c(\mathbf{r}) n_j = 0, \delta\sigma_{ij,j}^c(\mathbf{r}) = 0)$$

であり、上式のガウス積分 (部分積分) を元に戻して、

$$\int_{\mathbf{r}} \delta\sigma_{ij}^c(\mathbf{r}) \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$$

$$\int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) \{ \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} d\mathbf{r} = 0$$

$$\therefore \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

のように導かれる。 n_j は物体表面の法線ベクトル成分である。

[ステップ5]

さて以上においてまだ均一歪 $\bar{\varepsilon}_{ij}^c$ が決まっていない。 $\bar{\varepsilon}_{ij}^c$ は通常、物体全体に関する拘束条件が、以下の4種類の境界条件のいずれであるかに応じて決定される。

(1) 物体全体の境界が固定され、かつ外部から何の作用も受けていない場合

境界が固定されているので、均一歪は許されない。したがって、

$$\bar{\varepsilon}_{ij}^c = 0 \dots\dots\dots (35)$$

である。

(2) 物体に一定の均一外部歪が作用している場合

これは例えば、固溶体状態にある物体が、熱膨張等によって均一に膨張・収縮したいが、境界が固定されているために変形できず、均一に歪んでいる状態を初期状態として相分解が生じるような場合である。この場合、固溶体に初期に導入されている均一歪を $\bar{\varepsilon}_{ij}^a$ とすると、

$$\bar{\varepsilon}_{ij}^c = \bar{\varepsilon}_{ij}^a \dots\dots\dots (36)$$

と置くことによって計算することができる。

(3) 物体全体の境界が固定されていない場合

(外力がない場合)

この場合、物体は自由に膨張・収縮することができる。したがって、定常状態における均一歪は、

$$\frac{\partial E_{str}}{\partial \bar{\varepsilon}_{ij}^c} = 0 \dots\dots\dots (37)$$

の条件を満足する。具体的に、この式に式 (33) を代入して、均一歪を

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{str}}{\partial \bar{\varepsilon}_{ij}^c} &= C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{kl}^c - C_{ijkl} \delta_{kl} \eta c_0 = 0 \\ \therefore \bar{\varepsilon}_{kl}^c &= \delta_{kl} \eta c_0 \dots\dots\dots (38) \end{aligned}$$

のように決定することができる。

(4) 物体全体の境界が固定されていない場合

(外力 σ_{ij}^a が作用している場合)

この場合、まず物体のギブス自由エネルギーが、

$$G = E_{str} - \sigma_{ij}^a \bar{\varepsilon}_{ij}^c \dots\dots\dots (39)$$

にて与えられる。定常状態における均一歪は、上記 (3) の時と同じように

$$\frac{\partial G}{\partial \bar{\varepsilon}_{ij}^c} = 0 \dots\dots\dots (40)$$

の条件を満足するので、具体的にこれに式 (39) と (33) を代入して、均一歪は

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \bar{\varepsilon}_{ij}^c} &= C_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{kl}^c - C_{ijkl} \delta_{kl} \eta c_0 - \sigma_{ij}^a = 0 \\ \therefore \bar{\varepsilon}_{kl}^c &= C_{ijkl}^{-1} \sigma_{ij}^a + \delta_{kl} \eta c_0 \dots\dots\dots (41) \end{aligned}$$

のように決定される。 C_{ijkl}^{-1} は C_{ijkl} の逆行列であり、弾性コン

プライアンス S_{ijkl} に等しい。

このように、物体全体の拘束条件から均一歪場が決定される。したがって、以上から弾性歪エネルギーやギブス自由エネルギーを求めることができる。

ところで、式 (38) を用いて弾性歪を表現すると、

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}^{el}(\mathbf{r}) &= \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) = \bar{\varepsilon}_{ij}^c + \delta \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) - \eta \delta_{ij} c(\mathbf{r}) \\ &= \delta_{ij} \eta c_0 + \delta \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) - \eta \delta_{ij} c(\mathbf{r}) = \delta \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) - \eta \delta_{ij} \{c(\mathbf{r}) - c_0\} \end{aligned}$$

となり、これは「均一歪場の平衡条件を考慮すること」と、「eigen 歪を $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \equiv \eta \delta_{ij} \{c(\mathbf{r}) - c_0\}$ とおくこと」が等価であることを意味している。

また以上は弾性率が定数である場合の定式化であるが、弾性率が濃度場などの秩序変数の関数となっている場合の定式化もすでに考案されており、詳細についてはHuらの文献5)を参照していただきたい。なお組織形成過程における弾性歪エネルギーを計算する場合には、 $c(\mathbf{r})$ が $c(\mathbf{r}, t)$ のように時間 t の関数になるので、組織形態が時間変化するたびに逐次、以上の計算を繰り返すことになる。

4 まとめ

以上、弾性歪エネルギーの定式化について、Cahnのスピノーダル分解理論に利用されている評価式とKhachaturyanの弾性歪エネルギー評価式について説明した。ここでは、秩序変数として濃度場のみを取り上げたが、他の規則度場等の秩序変数が複数関与してくる場合でも、基本的な定式化手順は同じである。異なる点は、eigen 歪が濃度場だけでなく他の秩序変数も含めた、組織形態を表現する秩序変数全体の関数として定義される点である。これによって、濃度場や規則度場のデータがeigen 歪場のデータに変換され、これと物体全体の拘束条件を境界条件として、弾性歪エネルギーが決定されるのである。

参考文献

- 1) 森 勉, 村外志夫: マイクロメカニクス, 培風館, (1976)
- 2) T.Mura: Micromechanics of Defects in Solids, 2nd Rev. Ed., Kluwer Academic, (1991)
- 3) A.Khachaturyan: Theory of Structural Transformations in Solids., Wiley, New York, NY, (1983)
- 4) J.E.Hilliard: Phase Transformation, ed. by H.I.Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), 497.
- 5) S.Y.Hu and L-Q.Chen: Acta Mater., 49 (2001), 1979.

(2003年10月2日受付)