

# フェーズフィールド法による金属間化合物中の規則ドメイン成長と偏析

小泉雄一郎<sup>1)</sup> 横井達矢<sup>1)</sup>\* 大内允之<sup>\*\*\*</sup>  
 南埜宜俊<sup>2)</sup>\* 吉矢真人<sup>3)</sup>\* 千葉晶彦<sup>2)</sup>  
 Samuel M. Allen<sup>\*\*\*\*</sup>

## 1. はじめに

フェーズフィールド (PF) 法は、凝固や熱処理中の相変態・組織発達等 nm~ $\mu\text{m}$  サイズの微細構造変化のシミュレーション法として広まっている<sup>(1)-(20)</sup>。著者らは金属間化合物の特性に強く影響する規則ドメイン成長の実験研究と PF 法を用いた研究を行ってきた。PF 法により透過電子顕微鏡 (TEM) で観察される特徴的な規則ドメインの形態が再現され、実験観察が困難な三次元形態やその時間的変化の描像が得られた。また実験研究で示唆された溶質ドラッグや空孔偏析等、規則ドメイン境界への偏析の影響が、PF 法により定量的に議論でき、組織安定性の理解が深まった。本稿では、著者らの規則ドメイン成長と界面偏析に関する研究を、用いた PF 法の特徴と併せて紹介する。また、PF 法を用いる際に直面する課題とその解決策、実験との比較での注意点、今後の可能性について述べる。

## 2. 規則ドメイン成長と偏析の実験的研究

金属間化合物中での規則構造発達過程において、別の場所から発達した規則ドメインが出会う際、互いの規則配列の位相が異なると図 1 に示される様に、ドメイン同士の境界(規則ドメイン境界)が形成される。規則ドメインは逆位相領域 (Antiphase Domain: APD)、規則ドメイン境界は逆位相領

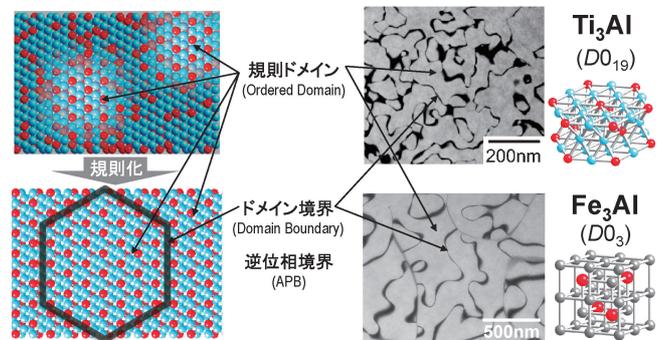


図 1 規則ドメインの模式図と  $\text{Ti}_3\text{Al}$  ( $D0_{19}$  構造)ならびに  $\text{Fe}_3\text{Al}$  ( $D0_3$  構造)中の規則ドメインと規則ドメイン境界 (APB)の透過電子顕微鏡 (TEM) 像。

域境界 (Antiphase Domain boundary: APDB) や逆位相境界 (Antiphase Boundary: APB) とも呼ばれる。本稿では、それぞれ「規則ドメイン」、「APB」と記す。APB は、透過電子顕微鏡 (TEM) にて規則格子反射の暗視野像で位相コントラストとして観察される。例として図 1 に耐熱構造材料  $\text{Ti}_3\text{Al}$  と  $\text{Fe}_3\text{Al}$  中の APB を各々の結晶構造とともに示す。何れの場合も APB は黒い帯として観察されている。尚、 $D0_{19}$  構造の  $\text{Ti}_3\text{Al}$  においては、位相差ベクトルの異なる三種類の APB のうち二種類のみが観察され<sup>(21)(22)</sup>、 $D0_3$  構造の  $\text{Fe}_3\text{Al}$  では、111 反射により位相差ベクトルが  $1/4\langle 111 \rangle$ 、 $1/2\langle 111 \rangle$  と異なる二種類の APB が両方とも観察されている。これら

\* 東北大学金属材料研究所：1) 准教授 2) 教授 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

\*\* 大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻：1) 大学院生 2) 教授 3) 准教授

\*\*\* 大阪大学工学部応用理工学科・マテリアル生産科学科：学生 (現：キャノン IT ソリューションズ株)

\*\*\*\* Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA

Phase-Field Study of Ordered Domain Growth and Segregation in Intermetallics; Yuichiro Koizumi\*, Tatsuya Yokoi\*\*, Masayuki Ouchi\*\*\*, Yoritoshi Minamino\*\*, Masato Yoshiya\*\*, Akihiko Chiba\* and Samuel M. Allen\*\*\*\*

\*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. \*\*Department of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita. \*\*\*Division of Materials and Manufacturing Science, School of Engineering, Osaka University, Suita (present address: Canon IT Solutions, Tokyo). \*\*\*\*Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA)

Keywords; phase-field method, boundary migration, kinetics, order-disorder transformation

2011年10月24日受理

の APB が材料特性に強く影響する場合がある。例えば、 $\text{Ti}_3\text{Al}$  が主すべり系である柱面すべりで変形する応力は、ドメインサイズに依存して、最大で 6 倍にも上昇する<sup>(23)(24)</sup>。また、 $\text{Fe}_3\text{Al}$  や同じ構造の  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  では、APB と転位の相互作用に由来した超弾性挙動や形状記憶効果が見出されている<sup>(25)-(27)</sup>。最近では、 $L2_1$  構造を有す  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  等において、規則ドメイン境界の部分で反強磁性となることに由来した磁性の規則ドメインサイズ依存性も報告されている<sup>(28)</sup>。こうした金属間化合物の材料特性の制御や特性変化の予測において、規則ドメイン成長<sup>(21)(29)</sup>の理解は重要である。

規則ドメイン成長の素過程である APB 移動は、結晶粒成長における粒界移動と同様に界面偏析の影響を受ける可能性がある。特に APB 移動においては、溶質原子の偏析に加えて、空孔偏析の影響が考えられる<sup>(21)(30)</sup>。APB への溶質偏析は、TEM-EDS 測定により確認されている<sup>(21)</sup>。APB への溶質偏析は、粒界偏析による結晶粒成長抑制の様に、界面エネルギーを下げてドメイン成長の駆動力を下げるとともに溶質ドラッグにより界面移動を抑制する。一方空孔偏析は APB に特有である。粒界は自由体積を有すため空孔のソースやシンクとなるが空孔の偏析箇所とはならないのに対し、APB は粒界に存在するような自由体積を有さないため空孔のソースやシンクにならないが APB 上の空孔形成エネルギーがドメイン内部よりも低ければ空孔は APB に偏析し、逆に高ければ排斥される。また、自由体積がないことに由来し、APB の移動は自己拡散や置換型原子の拡散と同様に空孔機構により生じる。従って、APB の移動は空孔偏析により促進され、空孔の負偏析により抑制されると考えられる。空孔偏析については、nm レベルの局所領域での空孔濃度の測定手段がないため未確認であるが、 $\text{CuZn}$  ( $B2$  構造)において APB 上に転位ループやボイドの列が観察されており<sup>(30)</sup>、その前駆段階として APB への空孔偏析が示唆されている。同様の空孔偏析が  $\text{Fe}_3\text{Al}$  等、他の化合物でも生じる可能性は高い。本研究では、単純な手法で空孔を考慮した PF モデルを作成し、溶質および空孔が APB に如何に偏析し、それが界面移動に如何に影響し得るのかを調べた。

### 3. PF 法の概略

PF 法については多くの解説があり<sup>(1)-(20)</sup>本誌でも幾度か紹介され<sup>(1)-(4)</sup>、昨年に日本語の教科書<sup>(17)</sup>も出版された。ここでは PF 法の概略と著者らが用いる PF 法の特徴を説明する。PF 法では材料組織を濃度、結晶構造、規則度、結晶方位等を表す秩序変数 (order parameter) の連続的な分布で表し、界面を秩序変数が滑らかに変化する有限厚さの領域と考える。そして、次節に示す Cahn-Hilliard<sup>(31)</sup>の式と Allen-Cahn<sup>(32)</sup>の式を解き、秩序変数の汎関数として表される系全体の自由エネルギーが低下する様に秩序変数の分布を変化させ、組織発達を模擬する。界面移動が秩序変数分布の変化で表されるので界面位置の追跡が不要であり、複雑な形態変化を伴う組織発達は容易に計算できる。この点が PF 法の最大の利点とされ、凝固デンドライト等の複雑な形態が再現できることがよく紹介される。それ以外にも、スピノーダル分解、析出、粒成長、規則ドメイン成長、マルテンサイト変態

等、様々な組織発達にも適用され、最近では、亀裂進展や転位運動等、組織発達以外のシミュレーションにも適用されている<sup>(33)</sup>。PF 法にも種々あり、対象とする系や問題により使い分けられる。最近のレビュー<sup>(33)</sup>では、PF 法を Microscopic PF (Micro-PF)法と Coarse Grained PF (CGPF)法に分類している。Micro-PF 法では界面を、厚さ 1 nm 程度即ち数原子程度と、現実の界面と同程度の厚さの領域として扱う。この場合、特別な工夫をしなくても界面に偏析する原子の数や界面エネルギーの自然な値が導かれる。但し、界面内で秩序変数が滑らかに変化する様に、間隔は 0.1 nm 程度の差分格子を用いる必要があり、従って差分格子数を  $10^3$  程度に大きくしても系全体の大きさは  $1 \mu\text{m}$  以下と小さい。対して CGPF 法では、界面厚さを実際の界面よりも数桁厚い領域として扱い、凝固デンドライトや結晶粒等、大きさ  $1 \mu\text{m}$  以上の組織発達のシミュレーションを可能としている。しかしながら、界面厚さを実際より桁違いに厚くすることに起因して、Gibbs-Thomson 効果や界面での溶質保存則 (Stefan 条件) が正確に成立せず、設定した界面厚さに依存して結果が異なる等の問題が生じる。現在、その様な問題を避けるための手法が提案され、適用範囲の拡張が試みられている<sup>(34)</sup>。本研究では、界面偏析に注目するため Micro-PF 法を用いている。数十  $\mu\text{m}$  以上の系を扱う PF シミュレーションが多数ある中で、本研究で扱う系が 100 nm 以下と小さいのは、このためであることを理解されたい。

## 4. 規則ドメインの PF モデル<sup>(35)-(40)</sup>

### (1) 自由エネルギー

PF 法では系の自由エネルギーを秩序変数の汎関数として表す。秩序変数には、濃度等、系全体の総和が一定に保たれる保存秩序変数 (conservative order parameter) と、結晶構造 (相)、結晶方位、長距離規則度等、系全体の総和が変化する非保存秩序変数 (non-conservative order parameter) がある。ここでは、 $B2$  と  $D0_3$  の二つの規則構造が発達する  $\text{Fe}_3\text{Al}$  を例に、規則度を非保存秩序変数、Al 濃度を保存秩序変数とする PF モデルを説明し、著者らが構築した空孔を考慮した規則ドメイン成長の PF モデルを紹介する。

界面エネルギーを含めた系全体のエネルギー  $G$  は、Al 濃度  $c_{\text{Al}}$ 、空孔濃度  $c_v$ 、 $B2$  規則度  $\eta_{B2}$ 、 $D0_3$  規則度  $\eta_{D0_3}$  により、次式で表される。

$$G = \int \{ f(c_{\text{Al}}, c_v, \eta_{B2}, \eta_{D0_3}) + \kappa_{\text{Al}} (\nabla c_{\text{Al}})^2 + \kappa_{B2} (\nabla \eta_{B2})^2 + \kappa_{D0_3} (\nabla \eta_{D0_3})^2 \} dV \quad (1)$$

ここで、 $f$  は各濃度と規則度の値のみで決まる局所的な均一系の化学自由エネルギー、 $\{ \}$  内のそれ以外の項は勾配エネルギーで、 $\kappa_{\text{Al}}$ 、 $\kappa_{B2}$ 、 $\kappa_{D0_3}$  は各秩序変数の勾配エネルギー係数である。弾性ひずみエネルギーや磁気エネルギーを考慮する場合にはそれらに加わる。

PF 法において均一系の化学自由エネルギーは、目的に応じて種々の方法で計算される。状態図との対応を重視する際は状態図計算と同じ CALPHAD 法を用い、計算速度を重視する際は自由エネルギーを秩序変数の簡単な多項式で近似する。本稿に記す  $\text{Fe}_3\text{Al}$  の研究では、規則度と濃度と自由エ

エネルギーの関数の解釈が容易な Bragg-Williams 近似を用いた<sup>(41)</sup>。エンタルピーは第三近接までの二体間結合エネルギーで表し、エントロピーは配置のエントロピーのみで与えられると仮定した。エンタルピー  $H$  は、図 2 (a) に示す副格子  $s(=\alpha, \beta, \gamma, \delta)$  上の、元素  $i(=\text{Al}, \text{Fe})$  の存在確率を  $p_i^s$  とすると、

$$H = -\frac{N_0}{2} \left[ \frac{1}{4} \sum_{i=\text{Al}, \text{Fe}} \sum_{j=\text{Al}, \text{Fe}} \left\{ 8e_{ij}^{(1)} (p_i^\alpha + p_i^\beta) (p_j^\gamma + p_j^\delta) + 12e_{ij}^{(2)} (p_i^\alpha p_j^\beta + p_i^\beta p_j^\alpha) (p_i^\gamma p_j^\delta + p_i^\delta p_j^\gamma) + 12e_{ij}^{(3)} \sum_{s=\alpha, \beta, \gamma, \delta} p_i^s p_j^s \right\} \right] \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 $N_0$  は原子数、 $e_{ij}^{(k)}$  は第  $k$  近接距離にある元素  $i$  と元素  $j$  の結合エネルギーである。エントロピー  $S$  は、ボルツマン定数  $k_B$  を用いて、

$$S = -\frac{N_0 k_B}{4} \sum_{i=\alpha, \beta, \gamma, \delta} \left\{ \sum_{j=\text{Al}, \text{Fe}} (p_j^i \ln p_j^i) \right\} \quad (3)$$

で与えられる。温度  $T$  での Gibbs 自由エネルギーは、式 (2), (3) を

$$G = H - TS \quad (4)$$

に代入すれば、各副格子上の各元素の存在確率の関数として表される。

一方、 $B2$  規則度を、

$$\eta_{B2} = \left( \frac{p_{\text{Al}}^\alpha + p_{\text{Al}}^\beta}{2} - \frac{p_{\text{Al}}^\gamma + p_{\text{Al}}^\delta}{2} \right) / 2 \quad (5)$$

と定義すると  $D0_3$  規則度は、 $\eta_{B2} > 0$  の場合、副格子  $\alpha, \beta$  の Al の存在確率の差により、

$$\eta_{D0_3} \equiv (p_{\text{Al}}^\alpha - p_{\text{Al}}^\beta) / 2 \quad (6)$$

で定義され、 $\eta_{B2} < 0$  の場合は、副格子  $\gamma, \delta$  の Al の存在確率の差により、

$$\eta_{D0_3} \equiv (p_{\text{Al}}^\gamma - p_{\text{Al}}^\delta) / 2 \quad (7)$$

で定義される。図 2(b) は規則度の組合せを色で表し、各副格子が Al 副格子となる場合の規則度の色を図 2(a) の副格子の色に対応させている。平均の Al の存在確率は、

$$x_{\text{Al}} = \frac{1}{4} (p_{\text{Al}}^\alpha + p_{\text{Al}}^\beta + p_{\text{Al}}^\gamma + p_{\text{Al}}^\delta) \quad (8)$$

で与えられる。式 (5)~(8) を  $p_{\text{Al}}^\alpha, p_{\text{Al}}^\beta, p_{\text{Al}}^\gamma, p_{\text{Al}}^\delta$  について解くと、

$$p_{\text{Al}}^\alpha = x_{\text{Al}} + \eta_{B2} + \eta_{D0_3} \quad (9)$$

$$p_{\text{Al}}^\beta = x_{\text{Al}} + \eta_{B2} - \eta_{D0_3} \quad (10)$$

$$p_{\text{Al}}^\gamma = x_{\text{Al}} - \eta_{B2} + \eta_{D0_3} \quad (11)$$

$$p_{\text{Al}}^\delta = x_{\text{Al}} - \eta_{B2} - \eta_{D0_3} \quad (12)$$

が得られる。空孔を考えない場合、副格子  $s$  上の Fe の存在確率は、

$$p_{\text{Fe}}^s = 1 - p_{\text{Al}}^s \quad (13)$$

により与えられる。式 (9)~(13) を、式 (2), (3) に代入し、それらを式 (4) に代入すれば、Gibbs 自由エネルギーが、規則度と Al 濃度の関数となる。図 2(c), (d), (e) は各々、673 K, 873 K, 1073 K における化学量論組成  $\text{Fe}_3\text{Al}$  の自由エネルギーを規則度の関数として表している。 $A2/B2$  変態点以上の 1073 K (図 2(c)) では、 $(\eta_{B2}, \eta_{D0_3}) = (0, 0)$  の点でエネルギーは極小となり、 $A2/B2$  変態点以下  $B2/D0_3$  変態点以上の 873 K (図 2(d)) では、 $(\eta_{B2}, \eta_{D0_3}) = (+\eta_{B2}^e, 0)$  と  $(\eta_{B2}, \eta_{D0_3}) = (-\eta_{B2}^e, 0)$  の 2 点で極小となっている ( $\eta_{B2}^e$  は  $B2$

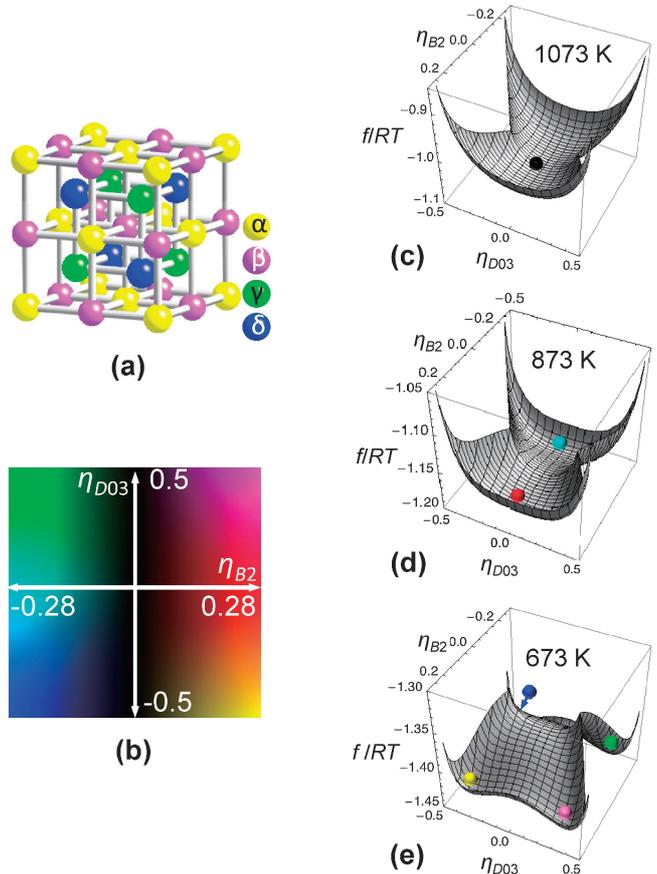


図 2 (a)  $D0_3$  構造中の規則度の定義に用いた 4 副格子モデル. (b)  $B2$  規則度と  $D0_3$  規則度 ( $\eta_{D0_3}$ ) の組合せを表すカラーマップ. (c) 1073 K, (d) 873 K, (e) 673 K における  $\text{Fe}_3\text{Al}$  の自由エネルギー曲面. 球は極小点の位置を表す.

規則度の平衡値). 多くの PF 法では、二つの状態(液相と固相等)でエネルギーが極小でその中間でエネルギーが極大となる秩序変数の関数、いわゆるダブルウェル関数を用いる。規則度を秩序変数とする規則結晶の自由エネルギーは、規則度が正と負の二つの状態で極小、規則度が 0、即ち不規則状態で極大となるダブルウェル関数となる。図 2(d) の自由エネルギーは、 $\eta_{D0_3}$  の変化に対しては  $\eta_{D0_3} = 0$  で極小、 $\eta_{D0_3} = 0$  の断面内では  $\eta_{B2} = \pm \eta_{B2}^e$  で極小となるダブルウェル関数となっており、 $B2$  構造が安定なことが確認される。 $B2/D0_3$  変態点以下の 673 K (図 2(e)) では、 $\eta_{B2} = \pm \eta_{B2}^e$  の断面で、それぞれ  $\eta_{D0_3} = \pm \eta_{D0_3}^e$  で極小となるダブルウェル関数となっており、4 つの各極小点が  $\alpha \sim \delta$  の各副格子を Al 副格子とする  $D0_3$  構造に対応している。尚、本研究では、簡単のため磁性の影響は省略した。これは高温で組成変化が小さい場合には比較的よい近似となるが、組成変化が大きい現象を扱うには適さず、例えば広い濃度範囲で状態図を再現できない。その再現には、磁性を考慮するとともに原子間結合エネルギーを組成と温度の関数とする必要がある。実際 CALPHAD 法では原子間相互作用を表す熱力学パラメータを組成と温度の関数とすることで広範囲の温度と組成の実験状態図を再現する。従って、大きな組成変化を伴うシミュレーションでは、熱力学データが揃っていれば CALPHAD 法で自由エネルギーを計算すればよいが、状態図作成の為の計算法はそのままでは適用できない。状態図作成の為の

CALPHAD 法では規則ドメインを考えず、予め各副格子の主占有元素を決める。例えば  $\text{Fe}_3\text{Al}$  では、副格子  $\alpha \sim \delta$  の一つを Al 副格子とする。この場合単一のドメインしか形成されず APB も現れない。規則ドメイン成長の PF 計算では何れの副格子も Al 副格子にもなり得る様に、主占有元素を決めずに自由エネルギーを表す必要がある。これは、CALPHAD 法における各副格子上的各元素の存在確率を式 (9)~(13) の様に規則度と濃度の関数に置き換えて書き直すことで可能となる<sup>(40)</sup>。

空孔を考慮した PF モデルでは、上記の Bragg-Williams 近似による自由エネルギーを基に、エンタルピーとエントロピーへの空孔の寄与を単純な形式で加えた。その詳細については、原著論文を参照されたい<sup>(35)(36)</sup>。その要点のみを記すと、以下の様になる。

- (i) 各副格子上の Al 原子および Fe 原子の存在確率は、空孔の存在分だけ小さくする。
- (ii)  $D0_3$  構造に規則化した  $\text{Fe}_3\text{Al}$  中で空孔が Al 原子の最近接サイトのみ存在するという、陽電子消滅とメスバウワー分光による実験データ<sup>(42)</sup>および不規則状態では各副格子の区別がないことを反映し、各副格子上の空孔の存在確率を規則度の関数とする。
- (iii) 局所的なエンタルピーへの空孔の寄与は規則度に依存せず、 $D0_3$  構造に規則化した  $\text{Fe}_3\text{Al}$  中の空孔形成エンタルピーと局所的な空孔濃度のみで決まると仮定する。
- (iv) 局所的なエントロピーへの空孔の寄与は、Bragg-Williams 近似における配置のエントロピーの変化のみによって与えられると仮定する。
- (v) 原子は単空孔機構により移動するとし、局所的な原子の移動度はその位置の空孔濃度に比例すると仮定する。また、相関効果も APB 上とドメイン内部で同じと仮定する。

この様な単純化に起因し、本モデルで得られる結果から厳密に定量的な議論はできないが、空孔偏析が如何に界面の種類、温度、組成に依存し得るか<sup>(35)</sup>、またその界面移動への影響を、概算することができる<sup>(35)-(40)</sup>。

## (2) 勾配エネルギー係数

前項の均一系の化学自由エネルギーと秩序変数の不均一に由来する勾配エネルギーの和を系全体で積分することで、界面エネルギーを含む系全体の自由エネルギーが計算される。この際に勾配エネルギー係数が必要となる。勾配エネルギー係数は、界面エネルギーと界面厚さからも導出できるが、本研究では、二体間結合エネルギーで表した均一系の自由エネルギーを元に、秩序変数の勾配と曲率を用いて不均一系の自由エネルギーを表し、Cahn-Hilliard<sup>(31)</sup>の勾配エネルギー係数の定義に従って求めた<sup>(35)</sup>。ここで一つ仮定が必要となる。規則合金の溶質濃度に関する勾配エネルギー係数を定義どおり求めるとその値は負になる。これは濃度勾配が増す程自由エネルギーが低下することを意味し、異種原子が隣り合って規則構造を形成して安定化する金属間化合物の性質と整合する。しかしながら、負の勾配エネルギー係数を用いて計算を進めると、隣り合う差分格子間の濃度差が極限まで増大し、計算が発散してしまう。APB では組成変化よりも規則

度変化が支配的なので、本研究では濃度勾配エネルギーは無視できると仮定した。尚、スピノーダル分解等の組成変化が支配的な系では濃度勾配エネルギーは無視できないが、勾配エネルギー係数が正ならこの仮定は必要ない。

## (3) 易動度が空孔濃度に依存する場合の時間発展の式

拡散が空孔機構で生じる結晶中では原子の易動度が空孔濃度に依存する。このことを PF 法に反映させ易動度を空孔濃度  $c_v$  の関数とし、Al 濃度 ( $c_{\text{Al}}$ ) 場の時間発展を表す Cahn-Hilliard<sup>(31)</sup>の式と規則度の時間発展を表す Allen-Cahn<sup>(32)</sup>の式を、下記の様に表した。

Cahn-Hilliard の式

$$\frac{\partial c_{\text{Al}}}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ M_{\text{Al}}(c_v) \nabla \left( \frac{\delta G}{\delta c_{\text{Al}}} \right) \right\} = M_{\text{Al}}(c_v) \nabla^2 \left( \frac{\delta G}{\delta c_{\text{Al}}} \right) + \nabla M_{\text{Al}}(c_v) \cdot \nabla \left( \frac{\delta G}{\delta c_{\text{Al}}} \right) \quad (14)$$

Allen-Cahn の式

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = -L_i(c_v) \frac{\delta G}{\delta \eta_i} \quad (15)$$

ここで、 $\eta_i$  は規則度 ( $i = B2, D0_3$ )、 $M_{\text{Al}}$  は Al の易動度、 $L_i$  は規則度の易動度である。Cahn-Hilliard の式の右辺第二項は、易動度が一様でないことに由来して現れる項である。Allen-Cahn の式は、易動度が空孔濃度の関数である以外は、式の形は易動度が一様な場合と同じである。これらの式を用いて各秩序変数の時間発展を差分法で計算した。

## 5. $\text{Fe}_3\text{Al}$ における偏析・界面移動・規則ドメイン成長のシミュレーション<sup>(35)-(40)</sup>

### (1) 平滑な逆位相境界 (APB) の平衡化と点欠陥の偏析<sup>(35)</sup>

まず、平滑な APB を平衡化した際の点欠陥濃度分布を調べた。平滑な APB には界面移動の駆動力がない為、完全に緩和させた平衡状態での点欠陥濃度分布の評価に適している。図 3 は 673 K にて平衡化した  $B2$ -APB 近傍の規則度 (図 3(a))、Al 濃度 (図 3(b))、Fe 濃度 (図 3(c))、空孔濃度 (図 3(d)) の分布である。図 3(d) では空孔濃度 ( $c_v$ ) の平衡空孔濃度 ( $c_v^{\text{eq}}$ ) に対する比を表している。また、APB 近傍の Al 濃度と規則度のプロファイルを図 3(e) に、空孔濃度のプロファイルを図 3(f) に示した。APB 上の Al 濃度 ( $c_{\text{Al}}$ ) はマトリクス中 ( $c_{\text{Al}}^{\text{M}}$ ) よりも約 4 at% 低下している。一方、APB 上の空孔濃度は、ドメイン内の空孔濃度よりも 8 割高くなっている。図 4 (a) に平衡化した APB 上の Al 濃度および空孔濃度のマトリクス中の値に対する比を温度の関数として、 $B2$ -APB、 $D0_3$ -APB の両方の結果を併せて示している。偏析は低温ほど大きく、特に  $B2$ -APB への偏析が顕著である。673 K では、APB 上の空孔濃度は規則ドメイン内部よりも 7 割も高く、Al 濃度は 2 割も低い。

秩序変数の分布から自由エネルギー密度分布を求め積分することで界面エネルギー (APB エネルギー) を算出できる。また、溶質原子の易動度を 0 と仮定して緩和させたプロファイルからは、偏析が生じない場合の APB エネルギーも評価でき、両者を比較することで界面エネルギーへの偏析の影響がわかる。図 4(b) に平衡化した APB のエネルギーの温度

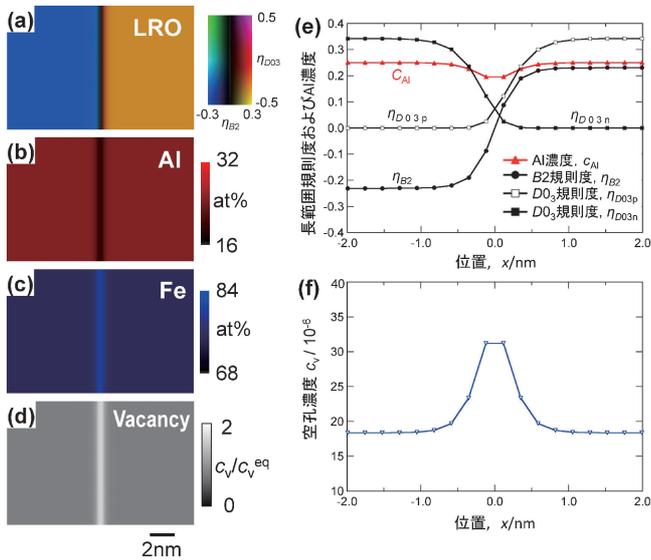


図3 673 Kにて平衡化した $\text{Fe}_3\text{Al}$ 中の平面 $B2$ -APB周辺の(a)規則度(色は右横の図カラーマップ(図2(b)と等価)に対応して規則度の組合せを表す), (b) Al濃度, (c) Fe濃度, (d) 空孔濃度の分布およびAPB近傍の(e) Al濃度と規則度, (f) 空孔濃度のプロファイル.

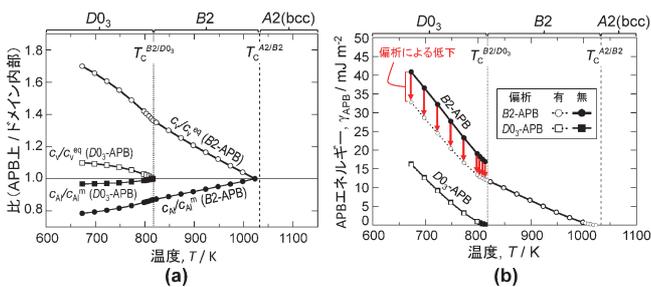


図4 平衡化した平面 $B2$ -APBの偏析と界面エネルギーの温度依存性. (a) 規則ドメイン内部に対するAPB上のAl濃度と空孔濃度の比, (b) 偏析の有無によるAPBエネルギー比較.

依存性を示す. 偏析が顕著であった $B2$ -APBでは, 偏析させない場合に比べAPBエネルギーが1割以上も低下している. 一方, 偏析が顕著でない $D0_3$ -APBでは, 偏析によるAPBエネルギーの変化も小さく図中では両者の結果が重なっている.

## (2) 円状APBの移動<sup>(36)</sup>

図5, 図6に, 各々円状の $B2$ -APBおよび $D0_3$ -APBが673 Kで収縮する際の, 規則度, Al濃度, 空孔濃度の分布の変化の例を示す. 初期半径11 nmのAPBには予め, 平衡化したAPBに形成される偏析場を与えている.  $B2$ -APBの場合, APBが収縮してもAPB上のAl濃度(図5(d-f))と空孔濃度(図5(g-i))に変化は見られない. 対して $D0_3$ -APBの場合, 初期に与えたAlの負偏析がAPBから取り残され元の位置でブロードになるとともに, 新たにAPBの前方(内側)にAlの正偏析が, 後方(外側)にAlの負偏析が形成されAPBに追隨して移動する(図6(d)-(f)). 尚, 図6(e), (f)の濃度揺らぎが見え難いかも知れないが, APBの初期位置を中心に色の濃い部分が広がり, 各時点のAPBのすぐ内側

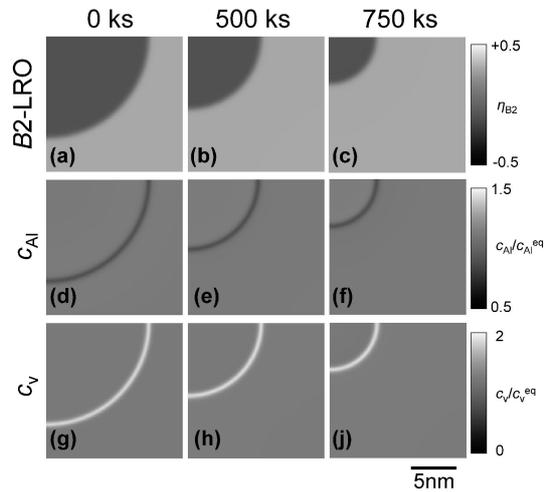


図5 円状 $B2$ -APBの収縮シミュレーション例. 673 Kにて実施. (a, d, g) APB移動前, (b, e, h) 500 ks後, (c, f, i) 750 ks後における(a-c)  $B2$ 規則度, (d-f) Al濃度, (g-i)空孔濃度の分布.

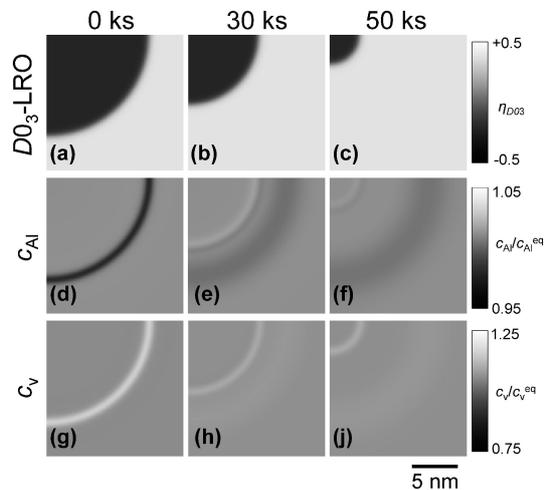


図6 円状 $D0_3$ -APBの収縮シミュレーション例. 673 Kにて実施. (a, d, g) APB移動前, (b, e, h) 30 ks後, (c, f, i) 50 ks後における(a-c)  $D0_3$ 規則度, (d-f) Al濃度, (g-i)空孔濃度の分布.

の色が薄く, すぐ外側が濃くなっている. 一方, 空孔偏析は, 偏析量が半分程度に減るもののAPBに追隨して移動している(図6(g)-(i)). 偏析の界面移動への影響の評価のため, 図7(a), (b)ではAPB半径の時間変化を, 易動度 $M_{\text{Al}}$ ,  $L_{B2}$ ,  $L_{D0_3}$ が空孔濃度に依存する場合としない場合とを比較している. 何れのAPBも, 易動度が空孔濃度に依存する場合に半径変化は速く, 特に $B2$ -APBで顕著である. これは, 系の平均空孔濃度が同じでも, 空孔がAPBに偏析するとAPB移動に必要な原子の置換が促進されAPB移動が速くなることを反映している. 図7(c)には, 界面移動速度と界面の曲率(半径の逆数)の比例係数として定義した界面移動度をAPB半径の関数として示した. 尚, APB半径は時間とともに減少するので, 時間は半径の大きい側から小さい側(右から左)に進む.  $B2$ -APBの界面移動度は, 半径11 nmの初期状態からはほぼ一定であり, 消滅の直前でのみ上昇を示す. 一方,  $D0_3$ -APBの界面移動度は, 移動開始直後に僅かに低下した後すぐに上昇しその後ほぼ一定となる. この界面

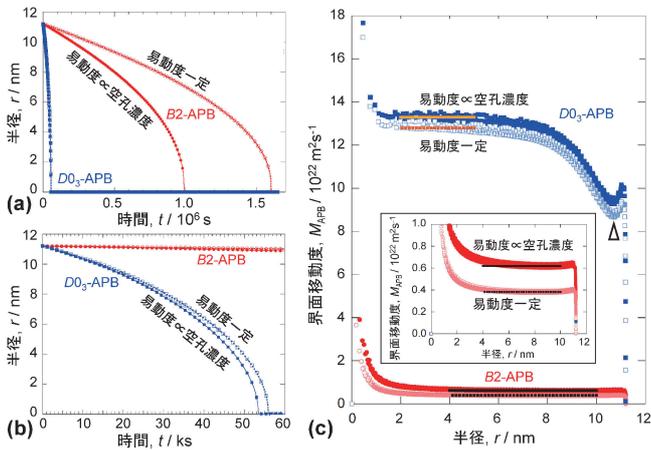


図7 円状APBの収縮シミュレーションのまとめ．673 Kにて実施．(a, b) APB半径の変化．(c) APBの収縮(半径の減少)に伴う界面移動度の変化．

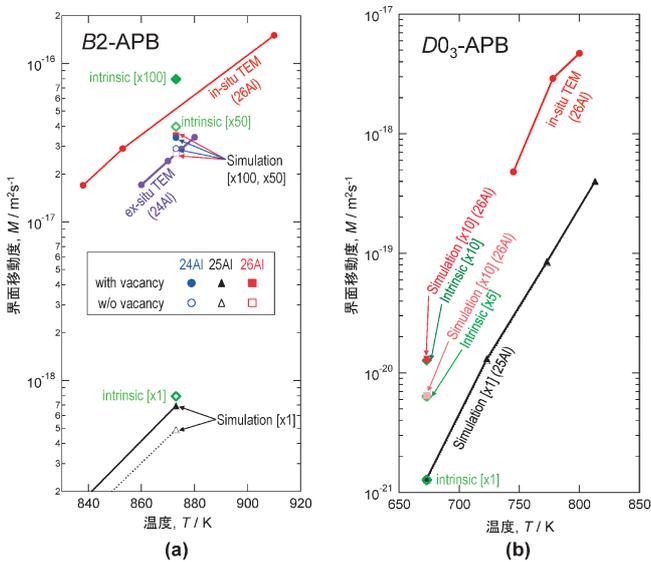


図8 界面移動度のシミュレーション値と実験値の比較．(a) B2-APB, (b) D03-APB

移動度の上昇は、予め与えていた溶質偏析場から D0<sub>3</sub>-APB が離脱することに由来する。紙面の都合で割愛するが、溶質濃度プロファイルから溶質ドラッグ力を評価でき<sup>(43)</sup>、APB の移動速度が、勾配エネルギー係数と規則化の易動度から決まる intrinsic な界面移動度、曲率半径、溶質ドラッグ力、空孔偏析による易動度の上昇に依存すること、B2-APB には強いドラッグ力が働き空孔偏析の影響も大きいのに対し D0<sub>3</sub>-APB に働くドラッグ力は弱く空孔偏析の影響も小さいこと等も示されている<sup>(39)</sup>。

図8に、界面移動度の実験値とシミュレーション値を温度に対してプロットして示す。図8(a)では B2-APB の界面移動度を比較している。最も下にあるのが、シミュレーション値で、黒▲が空孔偏析を考慮した場合、△が空孔偏析を考慮しない場合である。その上の緑◇は  $2\kappa_{B2}L_{B2}$  で与えられる intrinsic な界面移動度である。一方、上方の赤●は、APB 収縮のその場 TEM 観察により求めた界面移動度であり、紫●はバルク中の規則ドメイン成長の実験結果である。組成が、シミュレーションで Fe-25 at% Al, その場観察で Fe-

26 at% Al, バルク実験で Fe-24at% Al と異なるが、それを加味しても、シミュレーションの界面移動度は実験値に比べて小さい。これはシミュレーションで用いた規則化易動度が不適切なためである。この規則化易動度は、規則-規則緩和実験<sup>(44)</sup>、即ち規則-不規則変態点 ( $T_c$ ) 以下で温度を急変した際の規則度の時間変化の実測値から求められた。このような実験では規則度測定に規則ドメインの形成や成長の影響が含まれないため、純粋に規則化易動度を評価できる。しかしながら、 $T_c$  以下での温度変化に伴う規則度変化を測定するため、比較的規則度の高いところでの小さな規則度変化を測定することになる。一方 APB の移動では、APB の通過に伴って局所的な規則度は 0 から平衡規則度まで大きく変化する。そのため規則-規則緩和実験で求めた規則化易動度を界面移動のシミュレーションに用いるには、規則化易動度が規則度に依存しないと仮定する必要がある。実際には規則化易動度が規則度に依存する可能性があるが、本研究では、APB の移動が界面近傍の規則度の低い領域での規則度変化に律速されると仮定し、規則化易動度の値を修正してシミュレーションを行った。PF 法では、規則化易動度等の相変態の易動度は、界面移動の実験結果に計算結果が合うように決定する場合がある。それを試みた結果も図8(a)に示している。上方にある薄緑◇と緑◆は各々、規則化易動度を50倍、100倍とした場合の intrinsic な界面移動度である。両者には単純に2倍の差があり、その場観察で求めた界面移動度の値は両者の間にある。一方、100倍の規則化易動度を用いたシミュレーションで得た界面移動度(赤■)は、規則-規則緩和実験に基づく規則化易動度を用いた場合(黒▲)に比べて高いものの100倍の上昇はなく、intrinsic な界面移動度(緑◆)との差が増している。さらに興味深いことに50倍と100倍の規則化易動度を用いたシミュレーション結果はほぼ等しくグラフ上では重なっている。これは、強い溶質ドラッグにより B2-APB の移動が規則化易動度よりも溶質原子の易動度に支配される為である。従って、界面移動度の実験値から PF 法に用いる規則化易動度を導出する際に、intrinsic な界面移動度を実験値に合わせてしまうと、シミュレーション結果が実験結果に合わなくなる。図8(b)に示す D0<sub>3</sub>-APB の場合、規則-規則緩和実験に基づく規則化易動度を用いたシミュレーションの界面移動度(黒▲、黒△)は、その場観察で評価した値に比べて約1桁小さい。しかし B2-APB の場合と異なり溶質ドラッグの影響が小さい為、シミュレーション値と intrinsic な界面移動度(緑◇)が一致している。空孔偏析の影響も小さい為、空孔を考慮した場合(黒▲)と考慮しない場合(黒△)の差も極めて小さい。規則化易動度を5倍、10倍にした場合も intrinsic な界面移動度とシミュレーション値が一致している。従ってこの場合は、intrinsic な界面移動度が界面移動度の実験値に合う様に規則化易動度を決めれば、シミュレーションが実験に合致する。この様に、PF 法に用いる規則化易動度を実験データから決める際には、その実験に含まれる界面偏析や溶質ドラッグの影響を考える必要がある。このことは、規則ドメイン成長に限らず、粒界や異相界面の移動を伴う組織発達のシミュレーションでも重要である。

### (3) 規則ドメイン成長

図9に規則ドメイン成長の三次元シミュレーションの例を示す。不規則状態を初期条件として、673 Kにて1 ks (図9(a),(e),(i)), 3 ks (図9(b),(f),(j)), 5 ks (図9(c),(g),(k)), 7 ks (図9(d),(h),(l))保持後の、 $\eta_{B2}=0$  (図9(a)-(d)),  $\eta_{D03p}=0$  (図9(e)-(h)),  $\eta_{D03n}=0$  (図9(i)-(l))の等値面である。 $\eta_{B2}=0$ の等値面はB2-APBを、 $\eta_{D03p}=0$ ,  $\eta_{D03n}=0$ の等値面はそれぞれ、 $\eta_{B2}>0$ の領域のD0<sub>3</sub>-APBとB2-APBの一部、 $\eta_{B2}<0$ の領域のD0<sub>3</sub>-APBとB2-APBの一部を表す。等値面の色はAl濃度を表し、規則ドメインの成長に伴いAl濃度が、B2-APBで低下し、D0<sub>3</sub>-APBで上昇することが示されている。B2-APB上のAl濃度の低下は、平滑なAPBの平衡化の結果と同様だが、D0<sub>3</sub>-APB上のAl濃度変化の傾向は逆である。これは、B2-APBから掃き出されたAlによりドメイン内部が高Al濃度になる為である。この計算結果には、三次元シミュレーションで初めて見出された興味深い現象が含まれる。それは、図9(j)の白矢印で示した二つのD0<sub>3</sub>-APBが、それらを包む瓢箪のくびれ状のB2-APB(図9(b)の矢印)に導かれ移動し対消滅する(図9(k))現象である。この様子は動画でよくわかる<sup>(45)</sup>。APBの対消滅は、規

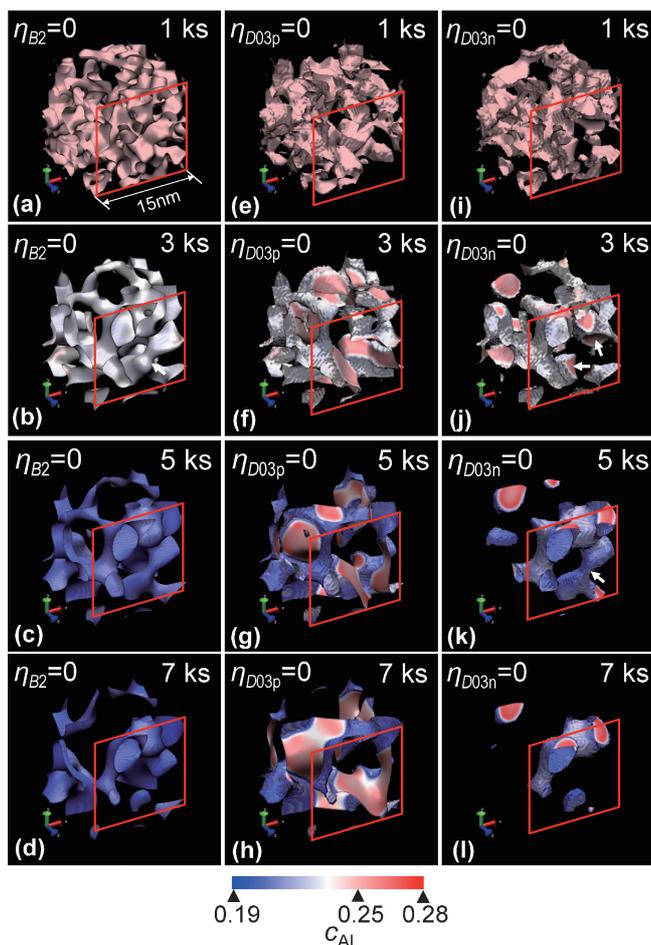


図9 三次元規則ドメイン成長のシミュレーション例。不規則BCC構造を初期状態として、673 Kにて実施。(a, e, i) 1 ks後、(b, f, j) 3 ks後、(c, g, k) 5 ks後、(d, h, l) 7 ks後における(a-d)  $\eta_{B2}=0$ 、(d-f)  $\eta_{D03p}=0$ 、(g-j)  $\eta_{D03n}=0$ の等値面(APB)。色はAPB上のAl濃度を表す。

則ドメインの急速成長の機構の一つである合体成長の素過程として提案されていたが、二次元静止像の観察ではその確認は困難であった<sup>(21),(29)</sup>。シミュレーションでは、二枚のD0<sub>3</sub>-APBがその面積を減らすようにくびれ状B2-APBの軸に垂直に配向し、くびれの半径の小さい方へ導かれて対消滅する様子が明瞭に表されている。図10は、図9中の赤枠で示した断面の規則度(図10(a)-(d))、Al濃度(図10(e)-(h))、空孔濃度(図10(i)-(l))の分布を表している。3 ksの三次元像(図9(b),(f),(j))には、 $\eta_{D03p(n)}=0$ の等値面としてD0<sub>3</sub>-APBが現れていたが、図10(b)に示す断面の規則度分布にはB2-APBしか確認できない。これは $\eta_{D03p(n)}$ の正負でドメインが分かれるものの、 $\eta_{D03p(n)}$ の絶対値が小さいためである。この様に、三次元と二次元での可視化で相補的な情報が得られる。因みにTEM薄膜の厚みに相当する範囲で高さの異なる連続した複数の断面の二次元像を重ねることで、TEM像に酷似した像を得て、それとの比較によるTEM像の解析もなされている<sup>(46)</sup>。7 ksでは、の値が高くなりD0<sub>3</sub>-APBが明瞭に観察される(図10(d))。また、B2-APBに、Alの負偏析、空孔偏析が明瞭に見られるが、D0<sub>3</sub>-APBには偏析が認められない。これは、平滑なD0<sub>3</sub>-APBへの偏析が小さく(図4)、収縮する円状D0<sub>3</sub>-APBが偏析場から離脱し

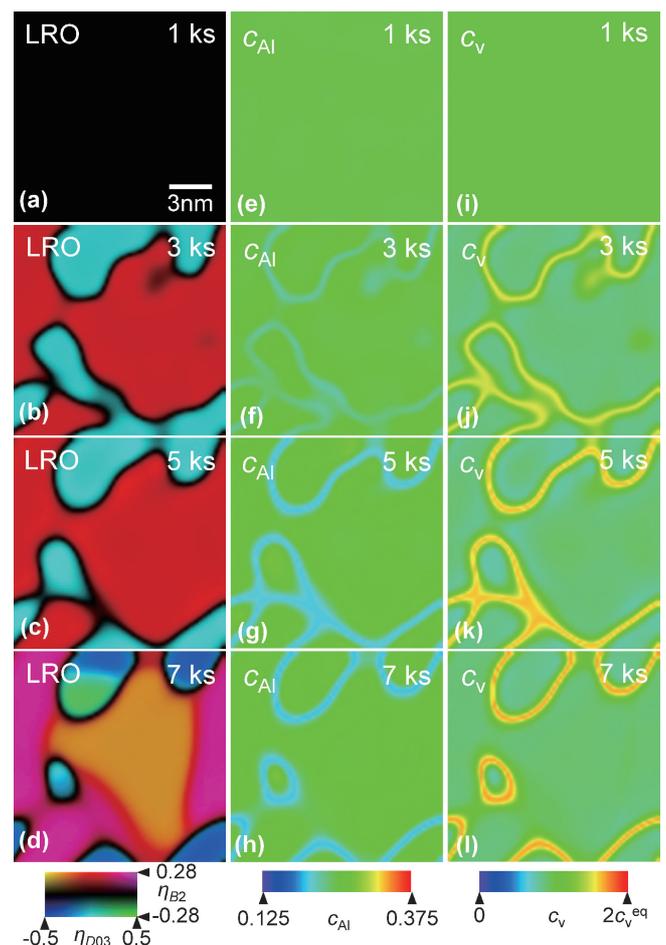


図10 図9中の赤枠で示した断面における、(a-d)規則度(色は右横の図カラーマップ(図2(b))と等価)に対応して規則度の組合せを表す)、(d-f) Al濃度、(g-j)空孔濃度の分布。(a, e, i) 1 ks後、(b, f, j) 3 ks後、(c, g, k) 5 ks後、(d, h, l) 7 ks後。

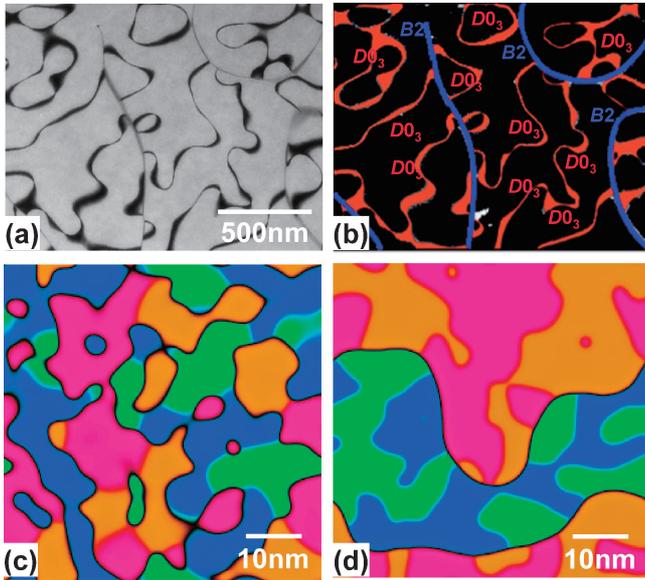


図11 規則ドメイン形態の実験観察とシミュレーションの比較. (a) TEM 暗視野像 ( $g=111$ ), (b) 同領域の  $B2$ -APB と  $D0_3$ -APB の分布. (c) 規則-規則緩和実験に基づく規則化易動度を用いた計算結果. (d) APB 移動の TEM その場観察に基づく規則化易動度を用いた計算結果. (c) の場合よりも (d) の場合の規則ドメインの形態が実験観察結果に近い. (色は右横の図カラーマップ(図 2 (b) と等価)に対応し規則度の組合せを表す)

たこと(図 6)と整合する.

図11に、異なる規則化易動度を用いて行った規則ドメイン成長シミュレーションの結果を実験で観察された規則ドメインとともに示す. 図11(a)は TEM 像であり, 図11(b)は同視野の APB の位相差ベクトルの解析結果に基づき着色したものである. 図11(c)は規則-規則緩和実験結果に基づく規則化易動度を用いた計算, 図11(d)は円状 APB 収縮のその場観察実験に基づく規則化易動度を用いた計算の結果である. 図11(d)を得た計算の場合, 図11(c)を得た計算の場合に比べて,  $B2$  規則度の規則化易動度を $10^3$ 倍大きくしており,  $B2$  規則度と  $D0_3$  規則度の易動度の比は, 図11(c)の場合で 1 : 10, 図11(d)の場合で 100 : 1 と異なっている. 規則-規則緩和実験に基づく規則化易動度を用いた場合(図11(c)),  $B2$ -APB(黒)が 10 nm 程度以下の曲率半径で湾曲し, それらの  $B2$ -APB を繋ぐように  $D0_3$ -APB(赤, シアン)が存在する.  $D0_3$ -APB の曲率は  $B2$ -APB の曲率と同程度以上であり, 比較的短い経路で  $B2$ -APB 間を繋いでいる. 一方, その場観察実験に基づく規則化易動度を用いた場合(図11(d)),  $B2$ -APB は 10 nm 以上の曲率半径で緩やかに湾曲し, それらの  $B2$ -APB からほぼ垂直な方向に  $D0_3$ -APB が伸びている.  $D0_3$ -APB は  $B2$ -APB よりも小さい曲率半径で細かく波打ち, 反対側の  $B2$ -APB に繋がらずに同じ側の  $B2$ -APB に繋がっているものも多い. この形態は, 実験で観察した APB(図11(a), (b))の形態に近い. 計算機の制限で, 系の大きさが 60 nm と小さいが, より大きなサイズにまで成長させたとしても  $B2$ -APB と  $D0_3$ -APB の曲率の大小の逆転は考えられず, その場観察から導いた規則化易動度を用いた方が, 実際の規則ドメイン成長をよく再現している

と言える. この規則化易動度を用いることで, TEM 像の様な数 100 nm オーダーの規則ドメイン成長の予測も可能になると期待される.

## 6. おわりに

本稿では, 著者らが行ってきた規則ドメイン成長と偏析に関する PF 法を用いた研究を,  $Fe_3Al$  への適用例を示して紹介した. 計算には種々の近似が含まれ, 高精度化の余地があるものの, 実験のみでは困難であった溶質原子および原子空孔の偏析, その界面移動への影響の定量的理解が深まった. また本稿では割愛したが, PF 法の重要な特徴に, 結晶異方性, 弾性ひずみ, 磁性等を扱えることがある. APB の位相差ベクトルの方向を考慮して, 保存 APB や非保存 APB を区別することもでき<sup>(47)</sup>, 弾性ひずみエネルギーや磁気エネルギーを熱力学自由エネルギーに加えて全自由エネルギーを評価することで, 組織形態, 相変態, 偏析に対する応力場や磁場の影響を評価できる. 現在進行中の生体用コバルト合金中の双晶界面への偏析と相変態の研究, Co-Ni 基超合金中の鈴木偏析に関する研究, 超耐熱複相シリサイド中の異相界面偏析の研究ではこの特徴を活用して, 格子ミスフィット弾性ひずみや磁性を考慮したシミュレーションを行っている. 計算手法の自由度が高く, 発想次第で様々な現象に適用できる点も PF 法の魅力の一つである. 実際, 転位の運動や反応, 亀裂進展等のシミュレーションも行われており, 世界中で様々な新しい適用例が続々と提案されている. 但し, 新しいシミュレーションを始める際に, 入力データの収集・選択に苦労することも多い. 均一系の化学自由エネルギーには, 状態図研究で蓄積された熱力学データベースを活用でき, 溶質の易動度には, 拡散データベースが活用できるが, データベースに所望のデータがない場合も多く, データベースのさらなる充実が望まれる. 一方, 規則化易動度等の相変態易動度にはデータベースがなく, 文献から探し出すか界面移動等の実験で評価する必要がある. その際は本稿で示した様に界面偏析の影響への留意が必要である. 今後この点に留意して相変態の易動度データが系統的に蓄積されることが望まれる. さらに, 勾配エネルギー係数を定めるための界面エネルギー, 弾性ひずみエネルギーの評価に必要な格子定数や弾性定数等が不明な場合も多い. その中には, 例えば不安定構造をもつ場合の格子定数等, 実験的評価が困難なものも多い. これについては, 第一原理計算等の原子・電子レベルの計算との連携が重要である. PF 法は, 実験が困難でかつ, 原子レベルで扱うには大き過ぎる空間スケールでの現象を扱うのに適している. また PF 法に限らず計算機実験に共通することだが, 正確な入力値がない場合でも, 入力値を仮想的に変化させた複数のシミュレーションを行えば, 結果への入力値の影響から, 実験では得られない貴重な洞察が得られる. これらの点を活かして, 今後も, 様々な現象の理解に役立てられるものと期待される.

最後に, 本研究の遂行に際し, 名古屋工業大学小山敏幸教授, マサチューセッツ工科大学 W. C. Carter 教授の他多くの方々の助言と協力を受けるとともに, 山田科学振興財団長期派遣制度, 文部科学省海外先進研究実践支援, 池谷科学

