

材料の組織形成とその理論—第4回—

～相互拡散と組織形成過程～

宮崎 亨*

6. 原子の拡散と組織形成

6.1 相互拡散と自己拡散

組織形成の観点から原子の拡散を考えよう。個々の原子が移動するからといって巨視的な物質移動が生じるとは限らない。この点について以下に整理しておこう。いま、A 金属と B 金属を接合した拡散対を作り高温に加熱した場合を考えよう。A 原子は B 金属中へ、また B 原子は A 金属中へお互いに拡散してゆくことは容易に想像されるであろう。このような拡散形態を相互拡散 (inter diffusion) あるいは化学拡散 (chemical diffusion) とよぶ。この拡散では、ある場所における A 原子あるいは B 原子の濃度は時間とともに変化する。すなわち物質移動が生じている。さて長時間経過すると、A, B 原子は互いに入り混じって、どの場所でも A, B 原子の濃度は等しくなるであろう。このようになると時間経過にともなう濃度の変化はなくなる。したがって拡散という現象を物質移動という巨視的な観点でとらえると、もはや拡散は生じていないことになる。しかしこの段階でも、ある特定の原子に着目するとその原子は物質中を動きまわっている。つまり A-B 固溶体中では A 原子も B 原子も動いているが、その動きが不規則なため全体としては物質移動が生じないのである。このような拡散を自己拡散 (self diffusion) という。自己拡散の典型的な例は、純金属中の原子移動である。純金属中でも原子は空孔を媒介としてたえず移動しているが、同種類のため巨視的な濃度変化は生じない。

次に、拡散を生じさせる駆動力の観点から、相互拡散と自己拡散を考えてみよう。一般に相互 (化学) 拡散は、その系の自由エネルギーを下げようとする熱力学的要請のもとに生じている。前述の A-B の拡散対の場合でも A 金属と B 金属が

それぞれ個別に存在するよりも、A, B 原子が混じり合って固溶体を作った方が、自由エネルギーが低下するから、そのような原子移動が生じたのである。したがって、固溶体よりも、A 原子と B 原子が別々に集合した方が、自由エネルギーが低下するような場合には、均一固溶体から濃度の不均一化が発生する。相互拡散の本性は、このような自由エネルギーの要請に基づく拡散であるということである。これによって、物質移動が生じ、合金中に組織が形成されるのである。一方、自己拡散は、自由エネルギーによる要請がなく、熱エネルギーの助けをかりて、不規則に移動しているもので、組織が形成されることはない。この章では、組織形成に関連する拡散現象を取り上げ解説する。

6.1.1 フィック (Fick) の法則

拡散による物質流量を定量的に取り扱うことは組織形成を理解する上に極めて重要である。フィック (Fick) は、濃度勾配が拡散の原動力であると仮定して、物質移動を熱伝導と同様に扱う拡散方程式を提案した。

(1) フィックの第一法則

単位時間に単位面積を通過して、 x 方向に移動する物質の量 J は、その部分の濃度勾配に比例する。すなわち

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6.1)$$

ここで D は拡散係数で、単位時間に単位面積を通過して流れる物質質量を表わす。式 (6.1) は Fick の第一法則と呼ばれ、この法則は試料中のどの位置においても、濃度の時間変化が不変すなわち ($\partial c / \partial t = 0$) という定常状態の場合にのみ適用できるものである。

* 名古屋工業大学名誉教授 (〒470-8555 名古屋市昭和区御器所町)

The Formation of Microstructure in Materials and Its Theoretical Basis (IV) ~The Formation Process of Microstructure Based on Inter-diffusion~; Toru Miyazaki (Emeritus Professor, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

Keywords: elastic interchange energy, phase field method, interdiffusion of atoms, formation process of microstructure, computer calculation of microstructure, non-linear diffusion equation

2014年3月27日受理 [doi:10.2320/materia.53.550]

(2) フィックの第二法則

この法則は、ある場所の濃度の時間変化を示すものである。ある場所における濃度の時間変化($\partial c/\partial t$)は、単位時間当たりその場所へ流れ込む物質質量と流れ出る物質質量の差で与えられるから

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{D} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (6.2)$$

\bar{D} が溶質濃度に依存しない場合には式(6.3)となる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6.3)$$

これらはフィックの第二法則と呼ばれる。3次元拡散に対しては式(6.4)となる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (6.4)$$

6.2 相互拡散係数とカーケンドールの解法

フィックの第二法則は非線型微分方程式であるため、解析的に解くことは困難である。そのため、 \bar{D} の導出には通常、マタノ(俣野)⁽⁴⁾によって提案された図式解法が用いられ、相互拡散係数 \bar{D} は次のように示される。

$$\bar{D}(c) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right)_c \int_c^{\infty} xdc \quad (6.5)$$

今、A、B 2種の金属を接合して、高温で時間 t だけ拡散焼鈍させた後の A 原子の濃度分布を図6.1とする。濃度曲線の上下の斜線部の面積が等しくなるように、すなわち、 $\int_c^{\infty} xdc = 0$ となる x を求め、それを横軸の原点とする。この面をマタノ界面(Matano Interface)とよび、通常、元の接合面とは異なる。このようにすると、式(6.5)の $\int_c^{\infty} xdc$ は二重斜線部の面積として図形的に求められる。また $(dx/dc)_c$ は濃度 c における接線で与えられる。したがって、式(6.5)を用いて $\bar{D}(c)$ を求めることができる。この手法を各濃度 c について行なえば、全濃度範囲についての $\bar{D}(c)$ を求めることができる。図6.2は1173 KでのAu-Ni合金の $\bar{D}(c)$ (実線)である。70 at% Au 以上では $\bar{D}(c)$ はあまり組成に依存しないが、それ以下では急速に $\bar{D}(c)$ が変化していることが理解できよう。

俣野の求めた $\bar{D}(c)$ の意味は次のようである。本来 A 原子

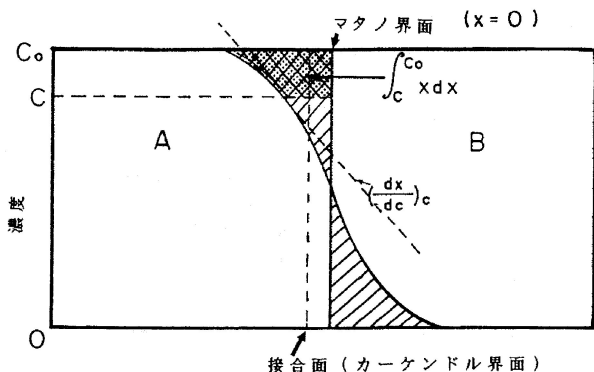


図6.1 相互拡散による溶質濃度分布とマタノ(俣野)の解法図形。

および B 原子のそれぞれの固有の拡散係数 D_A と D_B は異なっており、最初の接合面を通して右左に拡散した A, B 原子数は異なっていた(図6.1の場合は $A < B$)。そのため、最初の接合面を横軸 x の原点とすれば、図6.1における斜線部の面積は濃度曲線の上下で等しくならない。そこで、通過した A, B 両原子数が等しくなるような仮想的な面を考え、 x の原点としたのである。この取り扱いによって、本来2個で表現されるべき拡散係数が、1個の $\bar{D}(c)$ で表現されることになる。このように $\bar{D}(c)$ は A, B 原子が相互に拡散しあった結果を、1つの拡散係数として表わすものであるから、これを相互拡散係数(interdiffusion coefficient)と言う。 $\bar{D}(c)$ と A および B 原子のそれぞれの固有の拡散係数 D_A と D_B の間には、両原子の原子分率を N_A, N_B として、式(6.6)の関係がある。

$$\bar{D}(c) = N_B D_A + N_A D_B \quad (6.6)$$

この D_A と D_B は固有拡散係数または真正拡散係数(Intrinsic diffusion coefficient)とよばれ、 $\bar{D}(c)$ と同様に通常、濃度 c によって変化する。

以上のことは実験的にはカーケンドール効果によって示される。接合面に A, B 金属と反応しない Mo や W などの高融点金属の細線をマーカーとして挟んだ A, B 金属の拡散対を高温で拡散させる。今、A 原子の移動量が B よりも少ないとすると原子流量は差し引き B 側から A 側に向けて生じ、それと等量の原子空孔が B 側に移動する。そのため、接合面より右側では原子総数が減少して試料端を基準にするとマーカーは右に移動する。この現象をカーケンドール効果という。この効果は A, B 原子の拡散流量が異なっていたこと、および原子が空孔を媒介として置換型原子が拡散している直接の証拠である。マーカーの移動距離 l は、拡散時間を

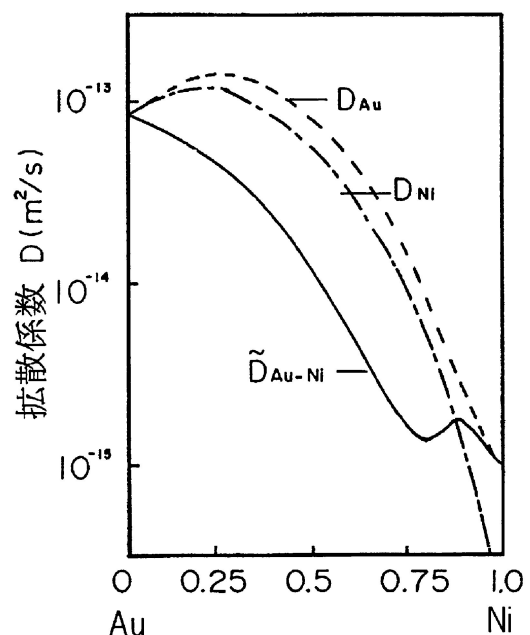


図6.2 Au-Niの相互拡散係数 \bar{D}_{Ni-Au} と Ni, Au の固有拡散係数 D_{Ni}, D_{Au} (1173 K)。

t とすれば次式で与えられる.

$$I = (D_A - D_B) \left(\frac{\partial N_A}{\partial x} \right) t \quad (6.7)$$

N_A はマーカーの位置における A 原子の原子分率である. マーカーを入れた拡散対を用いて I を測定し, さらにその試片の $\bar{D}(c)$ をマタノ法で求めるとマーカー位置の固有拡散係数 D_A, D_B を式(6.6)および(6.7)の連立によって算出することができる.

6.3 自由エネルギーの要請下における相互拡散

6.3.1 相互拡散に対する熱力学的因子の影響

今まで述べてきたことは, フィックの法則およびその拡張されたものであった. その考えの基本は濃度勾配が拡散の原動力であるとするもので, この中には熱力学的因子は考慮されていない. しかしながら, 我々は拡散によって起こされる現象が, 熱力学的要因によって左右されることを, しばしば経験する. たとえば, 均一固溶体中の溶質原子が集合して濃度のより高いゾーンを形成する現象などは, 拡散を単に濃度の高い場所から低い場所へ原子が移動するという単純なものとしてとらえることが出来ないことを示している. この点を明らかにした有名なダーケン(Darken)⁽²⁾の実験があるが, 図は省略する. この実験の意味するところは明らかで, 原子の拡散は濃度勾配により生じるのではなく, その合金系が熱力学的に平衡になるように生じるということである. 合金が平衡であるということは, すべての成分の部分モル自由エネルギー(partial molar free energy, 化学ポテンシャルとも言う) μ がすべての位置で等しいということである. もし成分 i の μ_i が場所によって等しくない場合には, それが等しくなるように拡散が生じる. その結果として濃度が不均一になるような拡散も生じる. 力学系において物体に作用する力は, ポテンシャルエネルギーの勾配に負の符号をつけたものに比例する. それ故に A 原子の流量 J_A は, フィックの第一法則のかわりに,

$$J_A = -M_A N_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \quad (6.8)$$

と表わされる. ここで M_A は単位のパテンシャル勾配のもとでの A 原子の流れの速さであり, 易動度(mobility)とよばれる. 化学ポテンシャル μ_A は, A 原子の活量(activity)を a_A , 標準状態の化学ポテンシャルを μ_A^0 とすれば,

$$\mu_A = \mu_A^0 + kT \ln a_A \quad (6.9)$$

と定義される. k はボルツマン定数である. 活量 a_A は A 原子の原子分率 N_A と活量係数(activity coefficient) γ_A との積で与えられる.

$$a_A = \gamma_A N_A \quad (6.10)$$

式(6.9)を x について微分し整理すると, 式(6.11)が得られる.

$$J_A = -M_A N_A k T \frac{\partial (\ln N_A + \ln \gamma_A)}{\partial x} \quad (6.11)$$

ところで濃度 c_A における, A 原子の拡散に対するフィックの第一法則は

$$J_A = -D_A \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{c_A} \quad (6.12)$$

である. 式(6.11)と(6.12)の比較から

$$D_A = -M_A k T \frac{\partial (\ln N_A + \ln \gamma_A)}{\partial x \ln c_A} \quad (6.13)$$

となる. この D_A は濃度 c_A における A 原子の固有拡散係数である. $c_A = N_A$ であるから, $d(\ln c_A) = d(\ln N_A)$ となり, 式(6.13)は次式となる.

$$D_A = M_A k T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} \right) \quad (6.14a)$$

$$D_B = M_B k T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln N_B} \right) \quad (6.14b)$$

となる. 式(6.14)の $\{1 + (\partial \ln \gamma_A / \partial \ln N_A)\}$ は, 熱力学的因子と呼ばれる. これらの式の意味するところは次のようである. 活量係数 γ が 1 である理想固体中においては括弧内の第 2 項は 0 となり, この場合には原子は熱力学的な命令がなく, 不規則なジャンプをくり返しているのみである. この場合でも特定の原子に着目すれば, 不規則なジャンプの結果, ある距離を移動するが, 全体としては濃度は不変である. $\gamma \neq 1$ の場合には括弧内の第 2 項は 0 ではなく, その分だけ拡散に対して熱力学的命令が働く. $\gamma = 1$ の場合はまさに自己拡散であるから, この時の拡散係数を D^* とすれば, 式(6.14)より,

$$D_A^* = M_A k T \quad (6.15a)$$

$$D_B^* = M_B k T \quad (6.15b)$$

となる. したがって, 固有拡散係数 D と自己拡散係数 D^* との間には, 式(6.14)とギブス-デュ-エムの関係(Gibbs-Duhem relationship; 平衡状態では, $\sum n_i d\mu_i = 0$ である. したがって 2 元系では μ_1 が既知なら μ_2 が一義的に定まる.)を考慮して,

$$D_A = D_A^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} \right) \quad (6.16a)$$

$$D_B = D_B^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln N_B} \right) = D_B^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} \right) \quad (6.16b)$$

の関係が導かれる. これらから, 俣野の相互拡散係数 \bar{D} は, 式(6.2)より,

$$\bar{D} = N_A D_B + N_B D_A = (N_A D_B^* + N_B D_A^*) \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} \right) \quad (6.17)$$

となる. この式をダーケンの式⁽²⁾とよび, 自由エネルギー G を含む次式のように書き換えられる.

$$D_A = M_A N_A N_B \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_A^2} \right) \quad (6.18)$$

この式から明らかなように, D_A の正負は $(\partial^2 G / \partial N_A^2)$ の正負によって決まる. 過飽和固溶体の多くは 2 相分離線の中央部で $(\partial^2 G / \partial N_A^2) < 0$ の領域をもっている. このような領域では $D_A < 0$ で, 逆拡散すなわち均一な溶質濃度分布から溶質原子の集合した高濃度の領域が自発的に形成される.

6.3.2 濃度変動場における相互拡散と組織の時間発展

今までの取り扱い, 合金内の溶質濃度が均一またはゆる

やかに変動している場合であった。したがって、合金の平均組成が決まれば、その相互拡散係数は定まるとするものである(例えば、図6・2を参照)。しかしながら、通常、合金中で生じている濃度変動は複雑であるから、そのような変動場における局所的な拡散がどのようにになっているかを知ることは、物質の内部組織の時間変化を知る上に非常に大切である。ここでは、この問題を取り上げて議論しよう。

式(6・17)および式(6・18)より、式(6・19)が得られる。

$$\tilde{D} = N_A D_B + N_B D_A = (M_A N_B + M_B N_A) N_A N_B \frac{\partial^2 G}{\partial N_A^2} \quad (6-19)$$

今、 $N_A = X_A$, $N_B = x_B$ とおき、最初の()内を $M(x)$ とおけば、

$$M(x) = (M_A x_B + M_B x_A) x_A x_B = M_A x_A x_B, \quad (M_A = M_B) \quad (6-20)$$

となる。よって $M_A = M_B$ の時、式(6・19)は次のように書かれる。

$$\tilde{D} = M_A x_A x_B \frac{\partial^2 G}{\partial x_A^2} \quad (6-21)$$

固溶体の自由エネルギー G が正則溶体近似で与えられるとすると、

$$G(x) = \Omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (6-22)$$

ここで Ω は AB 原子間の相互作用パラメータである。式(6・22)を式(6・21)に代入し、各場所の濃度 x_A を、固溶体の平均濃度 x_0 からの変動量 q , すなわち $q = x_A - x_0$ で書きなおすと、式(6・21)は、

$$\begin{aligned} \tilde{D}(q) &= D_0 + D_1 q + D_2 q^2 \\ D_0 &= M_A RT - 2M_A \Omega x_0 (1 - x_0) \\ D_1 &= 2M_A \Omega (2x_0 - 1) \\ D_2 &= 2M_A \Omega, \quad (M_A = M_B) \end{aligned} \quad (6-23)$$

となる。原子間相互作用パラメータ $\Omega = 25 \text{ kJ/mol}$ の場合の状態図と、 D_0 , D_1 および D_2 の各拡散係数の組成に対する変化を、図6・3(a), (b)に示す。この図および式(6・23)より明らかのように、 D_0 は濃度変動量 $q = 0$ の時の相互拡散係数である。 D_0 が負になっている領域が、図6・3(a)の $T = 1173 \text{ K}$ におけるスピノーダル領域に対応しており、逆拡散、いわゆる up-hill diffusion が生じる領域である。しかし $q \neq 0$ の場合には、 D_1 あるいは D_2 項によって拡散が生じ、全体の相互拡散係数 $\tilde{D}(q)$ がどのような値になるかは q に依存する。したがって、図6・4のような濃度変動がある場合、場所によって拡散係数 $\tilde{D}(q)$ は異なり、矢印で示した方向へ溶質原子は移動することになる。その為、図の中央付近の濃度ピークでは高濃度部分が正拡散になり、ピークの頭打ちと粗大化が生じる。具体的な計算例としては、前々号第2回目の3章図3・4を参照されたい。

このように相互拡散係数は、その場所における局所的な濃度に本来依存するものである。つまり、その合金の平均組成によって与えられる D_0 を中心に $(D_1 q + D_2 q^2)$ 項が加わって、 $\tilde{D}(q)$ は変動する。そのため、図6・3および図6・4に見るように、合金の平均組成としては、逆拡散(up-hill diffusion)が生じ溶質原子が集合するはずであっても、場所によっては正

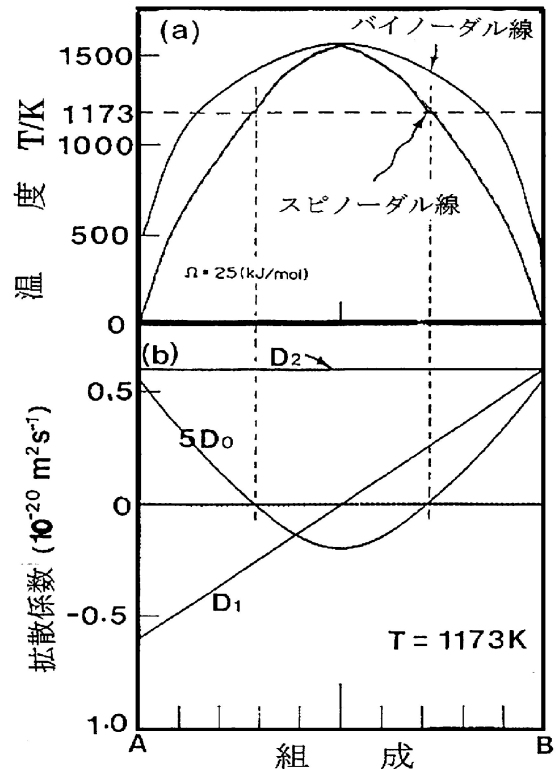


図6・3 A-B 2 元系状態図と拡散係数の組成依存性。

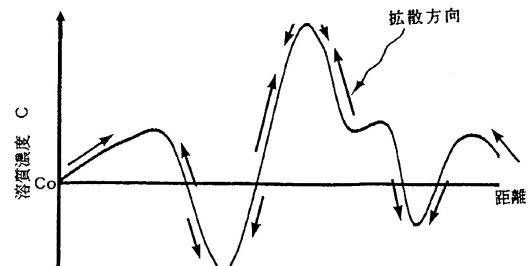


図6・4 濃度変動場における相互拡散。

拡散(down-hill diffusion)が生じることになる。また逆に平均組成的には、正拡散によって溶質の平均化が生じるはずであっても、 $(D_1 q + D_2 q^2)$ 項による変動のため逆拡散が生じ、溶質の濃化が生じることもある。なお、ここでは固溶体の自由エネルギーとして正則溶体モデルを用いたので、 \tilde{D} は D_2 項までで表現されているが、実際の合金固溶体の自由エネルギーは複雑でそのような単純な数式では表現できない。この場合には、過去の研究で求められた実際に則した自由エネルギー式や第2回3章のスピノーダル分解で示した高次多項式が一般に用いられる。

以上のことが、場所によって濃度が変動する物質内の拡散挙動、例えば相分解過程や組織形成を理解する基本となる。

7. フェーズフィールド法による組織シミュレーション

近年、計算機の処理能力拡大とアルゴリズムの発展に伴

い、材料の相変態現象に対する動力学シミュレーションが非常に容易になってきた。材料の組織形成過程を計算しようとする場合、重要な点は基本的に非線形現象が相手であるという認識である。電磁気学や量子力学の世界は、揺らぎの小さな世界であるので、波動方程式等を厳密に解析することによって、高精度の予測が可能である、しかしながら、材料、合金など物質の相変態現象の世界は、非線形性が強く境界条件や初期条件の少しの差によって結果が大きく変化するような、非線形性が現象の大半を支配する揺らぎの大きな世界である。したがって、前者の計算機シミュレーションは、計算の厳密性・正確性が重要であるのに対して、後者では厳密性・正確性を出来る限り維持しつつ、かつ計算機実験における試行錯誤の容易さが要求される。つまり、相変態・組織形成の計算では、厳密な相変態予測は困難で、計算機シミュレーションと対話しながら、目的とする組織・構造を探索していくことが大切である。

フェーズフィールド法は、最初に凝固・結晶成長の研究分野で提案された組織形成過程のシミュレーション法であるが、その手法がデンドライト成長などの極めて複雑なパターンを忠実に再現する⁽³⁾ことが示されたことから、材料組織学に現れる各種のパターン形成に応用する動きが高まり、現在急速に応用範囲が広がり、材料組織のみならず、材料強度などにも適用され、材料全般の将来の学問・研究形態を変えてしまうほどの進展を見せている。

7.1 フェーズフィールド法の基本概念

フェーズフィールド法の基本概念について説明する。まず、この計算法は相変態組織の全エネルギー(組織自由エネルギー)を連続な秩序変数で書き出す⁽⁴⁾。図7.1(a)は拡散相分解と結晶変態が存在する合金系の化学的自由エネルギー曲面上で、濃度軸 c 、結晶度軸 s および自由エネルギー軸 G の3軸より構成される。図7.1(b)はエネルギー曲面の $(G-c)$ 面への投影で、平衡状態図でおなじみの自由エネルギー濃度図に相当する。平衡する共役2相の濃度は共通接点の c_α と c_β で与えられるが、結晶構造は異なっている。ここでは、 G_α を hcp 構造 ($s=1$) の、また G_β を bcc 構造 ($s=0$) の固溶体の化学的自由エネルギーとする。通常、 β 相の過飽和固溶体の相分解を考える場合には、 β 相が組成の異なる2相に分解した後、一方の相が hcp 構造に変わり、最終的に平衡相である $(\alpha+\beta)$ 2相組織になると考える。フェーズフィールド法の大胆な点は、図7.1(a)に見るように、結晶方向も連続変数 s で繋いだ点にある。つまり、この曲面を利用し、濃度場 c と結晶度場 s の時間変化を発展方程式に基づき同時に解析する計算法がフェーズフィールド法である。濃度 c は、保存変数(相変態が進行しても系全体の c は不変)であるので非線形拡散方程式に基づき計算し、一方結晶度 s は、非保存変数(変態の進行につれて変化する規則度や再結晶度など)であるので非保存場の発展方程式(形式的には Allen-Cahn 方程式に等しい)に基づき計算を行う。さらに秩序変数はいくらか多くてもかまわないので、濃度場の秩序変数を c_1, c_2, c_3 のよう

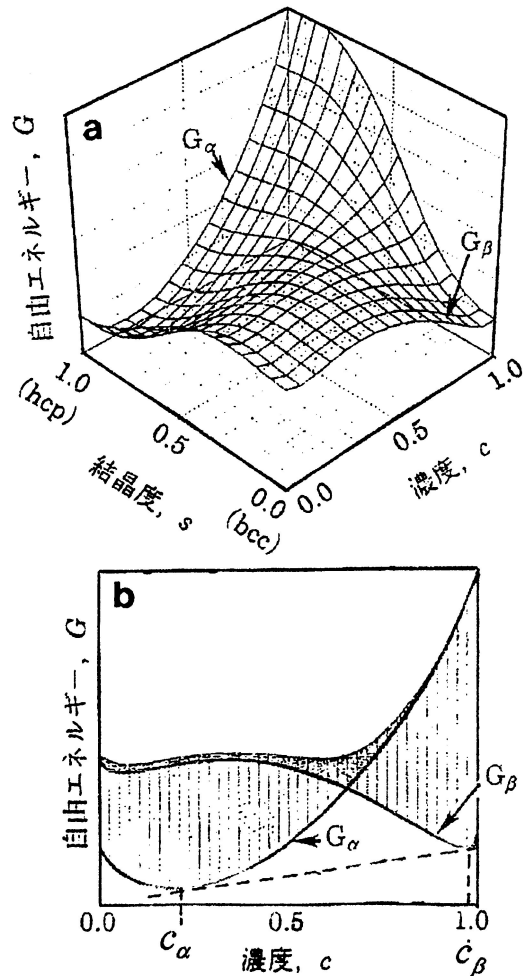


図7.1 2種類の秩序変数(濃度と結晶度)による化学自由エネルギー局面。

に増やせば多元系の計算となり、結晶場の秩序変数を増やせば多数の結晶系が関与した相変態を扱うことになる。この計算法の問題点は、 $s=0.5$ のような中間状態の物理的イメージが明確でないことである。 $s=0.5$ は bcc と hcp の中間構造を意味するが、その具体的なイメージは存在しない。しかし、自由エネルギー曲面から明らかなように、 $s=0.5$ の状態は不安定で、この状態が広く組織内に存在することはなく、あるとすれば、bcc 相と hcp 相の境界部にわずかに存在し得るのみである。一般に結晶系の異なる2相が連結している場合、ある結晶面を境に完全にそれぞれの結晶構造に分れていることは、界面エネルギーが極めて高くなり考えにくい。通常は界面に遷移構造が存在して、界面エネルギーを低くおさえると考えられている。鋼のマルテンサイトとオーステナイトの界面が連続的な遷移構造によって連結されていることも見出されている⁽⁵⁾。

フェーズフィールド法は、材料組織学において現れる全ての組織形態を計算対象に含むことができるので、この手法には広範囲な現象への適用の可能性がある。さらに粒界や転位などの欠陥も、秩序変数で表せば、格子欠陥のダイナミクス、さらには格子欠陥と相分解の相互作用まで解析できるよ

うになっており、極めて発展性が高く、興味深い。

7.2 フェーズフィールド法の理論と計算法

以下にフェーズフィールド法の理論と計算法についてその概略を述べよう。組織全体の自由エネルギー(組織自由エネルギー)は、ここでは化学的自由エネルギー G_c 、界面エネルギー F_{surf} および弾性歪エネルギー E_{str} の総和として記述する。これらのエネルギーは複数の保存秩序変数 $c_i(\mathbf{r})$ および非保存秩序変数 $s_j(\mathbf{r})$ を用いて、次式のように与えられる。

$$G_{\text{sys}} = \int_V [G_c\{c_i(\mathbf{r}), s_j(\mathbf{r}), T\} + E_{\text{surf}}\{c_i(\mathbf{r}), s_j(\mathbf{r}), T\} + E_{\text{str}}\{c_i(\mathbf{r}), s_j(\mathbf{r}), T\}] d\mathbf{r} \quad (7.1)$$

T は温度、 \mathbf{r} は3次元座標を示す。フェーズフィールド法では、これらの各秩序変数の時間依存は次の2つの非線形発展方程式によって与えられる。式(7.2a)は保存場の発展方程式で、Cahn-Hilliard 方程式⁽⁶⁾と呼ばれているものと同義である。また式(7.2b)は非保存場の発展方程式で、Allen-Cahn 方程式⁽⁷⁾と呼ばれている。

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ M_{c_i} \{c_i(\mathbf{r}, t), T\} \left[\nabla \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c_i(\mathbf{r}, t)} + \xi_{c_i}(\mathbf{r}, T, t) \right] \right\} \quad (7.2a)$$

$$\frac{\partial s_j(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L_{s_j} \{s_j(\mathbf{r}, t), T\} \left[\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta s_j(\mathbf{r}, T)} + \xi_{s_j}(\mathbf{r}, T, t) \right] \quad (7.2b)$$

$M_{c_i} \{c_i(\mathbf{r}, t), T\}$ と $L_{s_j} \{s_j(\mathbf{r}, t), T\}$ は、各秩序変数の時間変化に対する易動度で、共に秩序変数と温度の関数である。 ξ 項は秩序変数の揺動項であるが、一般には無視される場合が多い。組織自由エネルギーは $G_{\text{sys}} = G_c + E_{\text{surf}} + E_{\text{str}}$ であるから、保存変数と非保存変数の拡散ポテンシャル $x_p(\mathbf{r}, t)$ と $x_q(\mathbf{r}, t)$ は、次式で与えられる。

$$x_p(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c_i(\mathbf{r}, T)} = \mu_c^p(\mathbf{r}, t) + \mu_{\text{surf}}^p(\mathbf{r}, t) + \mu_{\text{str}}^p(\mathbf{r}, t) \quad (7.3a)$$

$$x_q(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta s_j(\mathbf{r}, T)} = \mu_c^q(\mathbf{r}, t) + \mu_{\text{surf}}^q(\mathbf{r}, t) + \mu_{\text{str}}^q(\mathbf{r}, t) \quad (7.3b)$$

各秩序変数の時間発展は、式(7.3a)および(7.3b)の右辺を数値計算し、それぞれ式(7.4(a), (b))に代入することによって、 Δt 時間後の各秩序変数値を求める。

$$c_p(\mathbf{r}, t + \Delta t) = c_p(\mathbf{r}, t) + \left\{ \frac{\partial c_p(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right\} \Delta t \quad (7.4a)$$

$$s_q(\mathbf{r}, t + \Delta t) = s_q(\mathbf{r}, t) + \left\{ \frac{\partial s_q(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right\} \Delta t \quad (7.4b)$$

この様にフェーズフィールド法は、保存場および非保存場を含む組織の自由エネルギー式についての非線形発展方程式を同時に数値解析し、 G_{sys} が最も早く減少する組織発展過程を計算機でシミュレーションする手法である。なお、 $c_i(\mathbf{r}, t)$ と $s_j(\mathbf{r}, t)$ は位置 \mathbf{r} と時間 t における保存系および非保存系の秩序変数であるから、これが“時間空間における相の場すなわちフェーズフィールド(Phase Field)”となっている。

この一連のフェーズフィールド法の計算において、最も大切なことは拡散ポテンシャル $x_c(\mathbf{r}, t) = (\delta G_{\text{sys}} / \delta c_i)$ および

$x_s(\mathbf{r}, t) = (\delta G_{\text{sys}} / \delta s_j)$ を正確に求めることである。つまり、相変態に伴って生じる組織の自由エネルギーの評価が最も大切である。拡散ポテンシャルは過去の膨大な実験結果を利用することができる。そのため過去のデータをどのように利用するかは、各自のやり方によって異なる。具体的な計算法は文献(3), (8)を見ていただきたい。

以下に、幾つかのシミュレーションの結果を示す。

7.3 種々の合金におけるシミュレーション結果

7.3.1 Fe-Mo 合金

図7.2はFe-Mo合金の状態図⁽⁸⁾で、図中の点線と鎖線は、準安定バイノードル線とスピノードル線である。左右非対称なのはMo量に応じて弾性率が高くなるからである。Fe-Mo系の濃度による格子の濃度膨張係数 η は0.083でかなり大きい。弾性異方性パラメータはFe側で $A > 1$ 、Mo側で $A < 1$ で、その間は連続的に変化し、等方弾性体はFe-60 at Mo付近で得られる。フェーズフィールド法で計算した、Fe-40 at% Mo合金(773 K時効)の2次元組織の時間変化を図7.3⁽⁸⁾に示す。時効の進行につれてMo-richゾーン(黒色

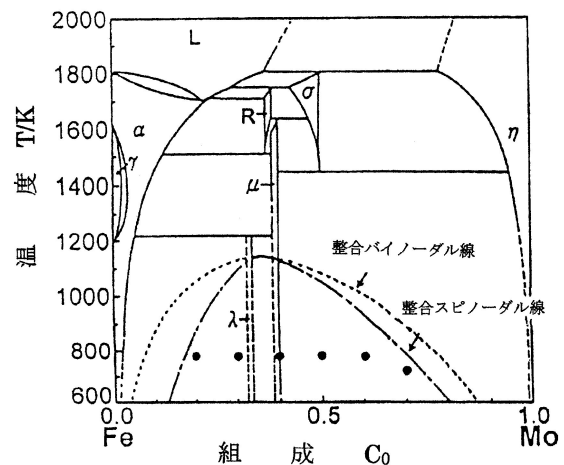


図7.2 Fe-Mo 状態図。

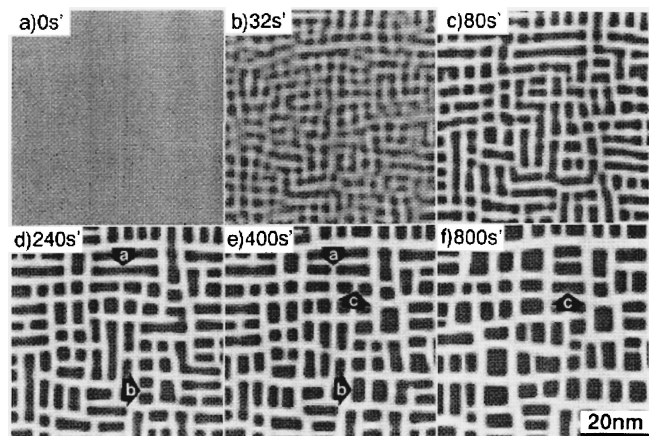


図7.3 Fe-40 at% Mo合金の773 Kにおける組織形成シミュレーション。

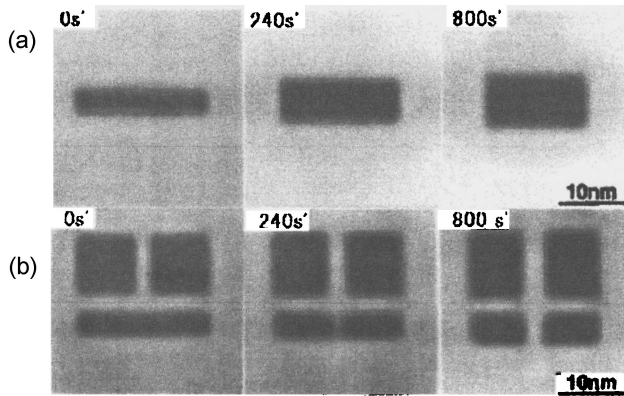


図7.4 粒子分裂に対する周囲粒子の影響についてのシミュレーション.

部)が<100>方向に形成され(<100>変調構造),更にそれらが粒子間の競合成長をしながら全体として粗大化している. 図7.3写真中の個所(b)や(c)に見るように,2粒子が結合して大きな粒子になる場所や,逆に1個の粒子が2個に分裂する場所(a)も見られる.これは組織の成長挙動が個々の粒子の安定性のみで決まるのではなく,周囲の粒子の影響を受けることを示している.このことを端的に示したのが図7.4である.この図は柱状粒子を単独で置いた場合(a)と柱状粒子の近くに2個の粒子を置いた場合(b)の柱状粒子の時間経過による形状変化をシミュレーションで見たものである.(a)の単独の場合には若干の形状変化があるものの大きくは変わらないのに対し,後者の(b)の場合は2個の粒子の影響を受けて柱状粒子が2個に分列している.このことは粒子の形状も周囲の弾性場の影響を受けることを示しており,組織内の粒子が多数ある場合の粒子安定形状を単独粒子のみの安定性で判断することは危険な事を示している.

7.3.2 Al-Zn 合金

次に濃度(保存変数)と結晶構造(非保存変数)の両方を秩序変数とする場合をAl-Zn合金⁽⁹⁾で示す.図7.5は,Al-59at%Znを298Kで時効した時のフェーズフィールド法による計算図である.横方向に時効の進行を示しているが,Cと表示されている欄は溶質濃度分布を示し白色部がAl高濃度域である.一方,Sは結晶度の進行を示し,黒色域はfccのAl高濃度域(S=0)で,灰色部はhcp結晶構造(S=1)で明るさの違いは結晶方位の違いを表わしている.これらの結果からAl-59at%Zn合金の相分解の進行は次のように考えられる.まず最初に相分解は,fcc α -相中から微細な球形ゾーンがランダム位置に形成される.この球形粒子がゾーンであること,すなわち地相と同じfcc構造であることは時効初期の8sec時効で濃度表示CにおいてAl原子の濃淡があるにも関わらず,結晶度Sでは識別できないことから明らかである.地相と同じ結晶構造で濃度のみ異なるゾーンが形成されている事を明らかに示している.時効が進行すれば,結晶度変数の14secの写真に見るように,地相からhcp相が析出

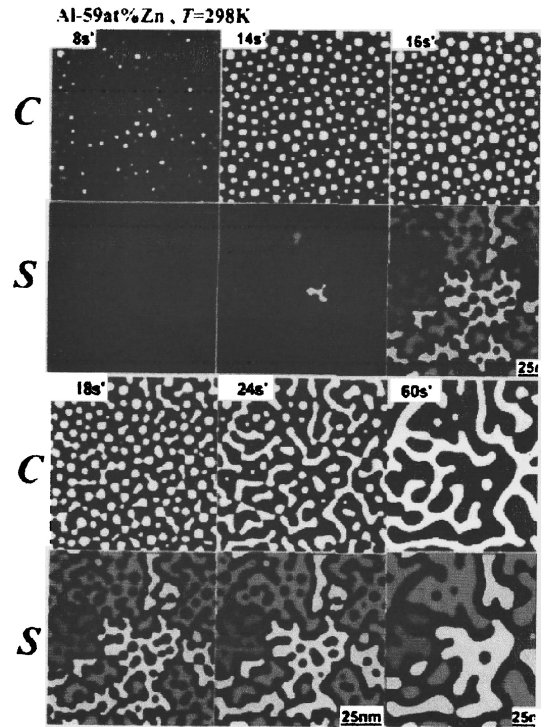


図7.5 濃度変動Cと結晶度変動Sで表わしたAl-Zn合金のフェーズフィールド相分解シミュレーション.

する.その後,それが進行して,ゾーンの高Al部分を除いて,fcc地相が種々の結晶方位を持ったhcp構造に変化する.灰色部が全てhcp構造で,明暗の違いは結晶方位の違いを示している.

7.3.3 Fe-Al 合金

次にFe-20at%Al-20at%Co規則合金のシミュレーション結果⁽⁷⁾を示す.この合金の973Kの3元状態図のFe側に α 固溶体があり,Al,Co高濃度側にB2規則相が広範囲に広がっており,その中にA2+B2の2相共存域がある.この2相域内にある合金を高温のB2単相域で均一化したのち,A2+B2領域の923Kで40sec保持した時の計算組織を図7.6に示す.この計算では,保存変数として濃度c,非保存変数として結晶規則度xおよび磁気規則度sが取り上げられている.まず,濃度図 C_{Fe} からはFe原子分布に濃淡ができて(白色部が高濃度部,黒い線状は逆位相境界),Al,Coについてはほとんど濃淡がない,すなわち規則格子B2の相分解(濃度変動)は主としてFe原子の濃淡によって生じている事が判る.次に結晶規則度Xは,AlとCoに濃淡ができ,Feに関してはほとんど濃淡がない.このことはB2規則化に関してはAlとCo原子の貢献を示している.次に磁気に関しては,CoとFe原子は寄与しているのに対し,Alは濃淡がなく,磁気に関しては全く寄与がないことが分かる.

この手法は現在,多くの合金系の様々な現象に適用されている.ここでは取り上げなかったが,材料中の転位を組織と

