

相分離過程における弾性効果の数値的解析*

京都大学 基礎物理学研究所 西森 拓**・小貫 明***

(1990年5月 受付)

1. 序

急冷された 2 元合金の相分離の過程において、様々なパターンが観察される。そのなかでも 2 つの相が層状に交互に並んだ構造や、互いに方向が異なる層構造のブロックが織り目をなすような構造 (いわゆる *modulated structures* と呼ばれるもので、以下本稿では一括して層状構造と呼ぶことにする) などの出現については、主に金属学の分野で数多くの事例が報告されてきた (Miyazaki et al. (1979), Khachaturyan (1983))。

これらの層状構造のとり配向とその周期性は、固体固有の異方的構造と対応しているとみられる。

また、同様の系について、その相分離過程で外部から応力をかけると、その印加方向に依存して、層状構造のとり配向が決定されることが確認されている (Khachaturyan (1983))。

これらの相分離過程においては、固体の異方的構造と弾性効果を考慮する必要があると思われる。しかしながら、従来なされてきた相分離の理論的研究ではこの 2 つの要素についての解析はほとんど行なわれてこなかった。最近になって、Srolovitz らが Monte-Carlo-simulation を行ない系の動的過程の一部を再現したが (Gayda and Srolovitz (1989))、弾性効果の果たす役割が明確になったとは言えない。弾性効果を考慮したものとして Khachaturyan (1983) らの議論、あるいは、off criticality の度合いが強い場合の minor 相が形成する核の間の相互作用に関する Miyazaki et al. (1979)、あるいは Yamanouchi and de Fontaine (1979) の議論がある。また、動的過程に関しては、川崎・榎本らの核成長の議論 (Kawasaki and Enomoto (1988)) があり、2 相間の格子弾性歪定数の不一致が系に弾性歪を生成し、それに介された互いに離れた 2 つの核の間に働くいわゆる Eshelby 相互作用が、核成長に与える影響を論じている。

このように最近になって弾性効果を考慮した相分離過程の理論的解析がいくらか行なわれるようになってきたが、今までのところ、議論は主に系の静的な弾性エネルギーの見積りによってその morphology を説明すること、もしくは、2 相の体積分率が大きく異なる系、言い換えれば、off criticality の度合いの非常に強い系の核成長理論に限られている。そこで異方的弾性効果を考慮に入れ、かつ critical quench に近い状況での相分離の過程に対する有効な動的理論が必要となる。

筆者の 1 人は最近、Ginzburg-Landau 型の手法によって、異方的弾性効果を考慮した相分離モデルを提案した (Onuki (1989a, 1989b, 1990))。さらに、我々はそれについて cell dynamics による simulation を実行し、実験との対応などいくつかの知見を得た (Nishimori and Onuki (1990))。以下の章で、モデルの説明と simulation の結果を示す。

* 本稿は、統計数理研究所 共同研究 (1-共会-51) における発表に基づくものである。

** 1991 年 4 月より 茨城大学 理学部。

*** 1991 年 4 月より 京都大学 理学部。

2. Model

我々の取り扱う対象は, cubic な異方性をもった, coherent な 2 元合金の相分離過程である. 秩序パラメーター $c(\mathbf{r})$ は相分離後の 2 つの安定相での組成比を ± 1 として規格化した, 空間各点での組成比によって決まる. また, $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ で変位場を表現し, 歪場と組成場の coupling を考慮すると, 系の free energy は

$$(2.1) \quad F = \int d\mathbf{r} \left[f(c) + \frac{1}{2} (\nabla c)^2 + \alpha c (\nabla \cdot \mathbf{u}) + f_{el} \right]$$

となる. ここで, $f(c)$ は c についての Ginzburg-Landau free energy で, α は c と歪場 \mathbf{u} に関する結合定数, f_{el} は c との coupling を無視した通常の弾性歪エネルギーであり, 相分離前の空間的に一様な相の格子を reference 格子として, そこからのずれに注目したものである. 即ち,

$$(2.2) \quad f_{el} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial x_i} u_i \right)^2 + \frac{1}{2} C_{12} (\nabla \cdot \mathbf{u})^2 + \frac{1}{4} C_{44} \sum_{i \neq j} u_{ij}^2.$$

ここで, u_{ij} は $\partial u_i / \partial x_j + \partial u_j / \partial x_i$ であり, C_{ij} は弾性定数である. また, 系の morphology に対する外部からの応力の影響を考える際, その影響は, 2 相間で硬さが異なる場合, 即ち, 弾性定数が組成比に依存する場合にのみ効いてくる. その依存性は, linear な範囲で考えるとして

$$(2.3) \quad C_{ij} = C_{ij}^0 + c C_{ij}^1$$

と表わされる. ただし, C_{ij}^0 および C_{ij}^1 は定数とする.

我々の扱う場は上で示したように, 変数として組成比 (c) と格子の変位 (\mathbf{u}) の 2 つを有している. 組成場 (c) については, 次のような Cahn-Hilliard 型の方程式

$$(2.4) \quad \frac{\partial}{\partial t} c = \lambda \nabla^2 (\delta F / \delta c) = \lambda \nabla^2 [f' - \nabla^2 c + \mu_{el}]$$

に従う時間発展が考えられる. ここで λ は輸送係数, $f' = \partial f / \partial c$, また μ_{el} は次で表わされるような化学 potential の弾性効果に関する部分である.

$$(2.5) \quad \mu_{el} = \alpha \nabla \cdot \mathbf{u} + \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial x_i} u_i \right)^2 + \frac{1}{2} C_{12} (\nabla \cdot \mathbf{u})^2 + \frac{1}{4} C_{44} \sum_{i \neq j} u_{ij}^2$$

上式は, c について閉じていない. しかしながら, 緩やかに時間変化する組成場 (c) に対して変位場 (\mathbf{u}) が力学的釣合の条件

$$(2.6) \quad \delta F / \delta u_i = - \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \sigma_{ij} = 0$$

を満たすように十分速く緩和する系では, 境界条件を与えれば近似的に, 上式を通じて \mathbf{u} は c の汎関数となり, 系の時間発展は, c に関する閉じた方程式で表わされることになる. この変数の節減の具体的な手続きは, 次のような線形近似を通して行なわれる.

まず, c をその平均値 \bar{c} のまわりに展開して $c = \bar{c} + c_1 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ とおく. また歪場に関しても同様に $\partial u_i / \partial x_j = A_{ij} + ik_j u_{i1} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ とする. ここで $A_{ij} = \langle \partial u_i / \partial x_j \rangle$ は, 外部からの応力によってひきおこされた弾性歪の平均値である. これを式 (2.6) に代入すると, すぐに u_{i1} が c_1 の関数としてかかれる. これにより, u_{i1} は c_1 で表わされ, 式 (2.4) の線形化された形

$$(2.7) \quad \frac{\partial}{\partial t} c_1 = -\lambda k^2 [f'' + k^2 + \tau_{el}(\hat{\mathbf{k}})] c_1$$

が導入される。ここで、 $f'' = \partial^2 f / \partial c^2$ 。また、 τ_{el} は、弾性効果に由来する effective な温度変化である（詳細は Onuki (1989a, 1990) を参照）。また、 $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k$ でこれは vector の方向を表わす。次に、 τ_{el} を cubic な異方性の強さを表わすパラメータ $\xi_a = (C_{11} - C_{12} - 2C_{44})/C_{44}$ (方向による硬さの違いを表わしており $\xi_a \rightarrow 0$ で等方弾性体となる)、および shear modulus C_{44} について、1次まで展開すると、

$$(2.8) \quad \tau_{el}(\hat{\mathbf{k}}) = \text{const.} + \frac{1}{2} \tau_a \sum_{i \neq j} \hat{k}_i^2 \hat{k}_j^2 + g \sum_{i,j} S_{ij} \hat{k}_i \hat{k}_j + \dots$$

となり物理的意味が明らかになる。右辺第1項は、ゆらぎの、波数 vector の方向によらない部分で臨界温度のシフトとなる。この項は、Cahn の最初の論文で考慮された (Cahn (1961))。第2項は、系の cubic な異方性に由来するもの、また第3項は外部応力の影響によるものである。ただし S_{ij} は次の通りである。

$$(2.9) \quad S_{ij} = A_{ij} + A_{ji} - \frac{2}{d} \delta_{ij} \sum_j A_{jj}$$

ここで、 d は空間次元数を表わす。

上式を、実空間の表現に戻して、系の時間発展方程式

$$(2.10) \quad \frac{\partial}{\partial t} c = \lambda \nabla^2 [\tau_0 - \nabla^2 + c^2] c + \frac{1}{2} \lambda \tau_a \sum_{i \neq j} \nabla_i^2 \nabla_j^2 \omega + \lambda g \sum_{i,j} S_{ij} \nabla_i \nabla_j c$$

を得る。ここで、 $\nabla_i \equiv \partial / \partial x_i$ である。また、 ω については c と

$$(2.11) \quad \nabla^2 \omega = c - \langle c \rangle$$

の関係がある。 $\langle c \rangle$ は c の空間平均値である。 τ_0 は effective な温度である。なお、先の τ_{el} の導出の経緯から明らかのように、式 (2.10) の第2項と第3項の系の異方性が十分小さく、かつ弾性定数の組成依存性 (2相の硬さの差) も小さい場合、即ち

$$(2.12) \quad |\xi_a| = |C_{11} - C_{12} - 2C_{44}| / C_{44} \ll 1 \quad \text{and} \quad |C_{44}\gamma| \ll |\alpha|$$

のときにのみ成り立つものである。なお、 γ は特徴的な歪の大きさである。

3. Simulations

我々は、上で導出した時間発展方程式を、cell dynamics (Oono and Puri (1988)) を用いることによって数値的に解いた。パラメータとして、以後、全ての場合 $\lambda=1$, $\tau_a=0.675$ とし、mesh の刻み幅は 1 とし、 128×128 の大きさの正方格子を用いた。初期条件としては、平均値 $2 \times \phi - 1$ のまわりに ± 0.3 の幅の一様乱数を配置し、急冷直後の状態に対応させた。

発展方程式 (2.10) の右辺第2項の計算は次のように行なった。

まず、便宜的に変数 μ を導入し、 $\partial \mu / \partial t' = D(\nabla^2 \mu - \nabla_x \nabla_y c)$ に関して固定された c のもとで十分な step 数だけ計算を実行させたのち、その μ に対して

$$(3.1) \quad \mu \cong \nabla^{-2} \nabla_x \nabla_y c = \nabla_x \nabla_y \omega$$

が成り立っていると考えた。2次元系の場合、 $\tau_a \nabla_x^2 \nabla_y^2 \omega = \tau_a \nabla_x^2 \nabla_y^2 \nabla^{-2} c$ であるので、これと上式を組合せて、 $\nabla_x \nabla_y \mu = \nabla_x^2 \nabla_y^2 \omega$ を得た。ただし ∇^{-2} は ∇^2 の逆演算子とする。この(第2項を決定するための)一連の substep を、cell dynamics の (c を決定するための) 1 main step ごとに行なった。数値計算は、[10] と [01] 方向に柔らかい軸をもつ異方的弾性体について、1) 外部からの応力をかけない場合、2) [10] 方向に1軸応力をかけた場合、3) [10] および [01] 方向に垂直な面から shear stress をかけた場合の3つの場合について実行した。

1) 図1, 2は、ともに、外部からの応力の印加がない状態、即ち全ての i, j の組合せに対して $S_{ij} = 0$ の場合の相分離過程である。特に、図1(a)(b)(c)は、critical quench ($\phi = 1/2, \langle c \rangle = 0$)における時間発展の様子を表わしている。図1(a)は、 c が正となる領域を黒で塗りつぶしたものである。この図では、序章で言及したような層状構造(modulated structure)が見られる。層状構造は系の部分部分によって[10]方向もしくは[01]方向に平行に広がり、ブロックを

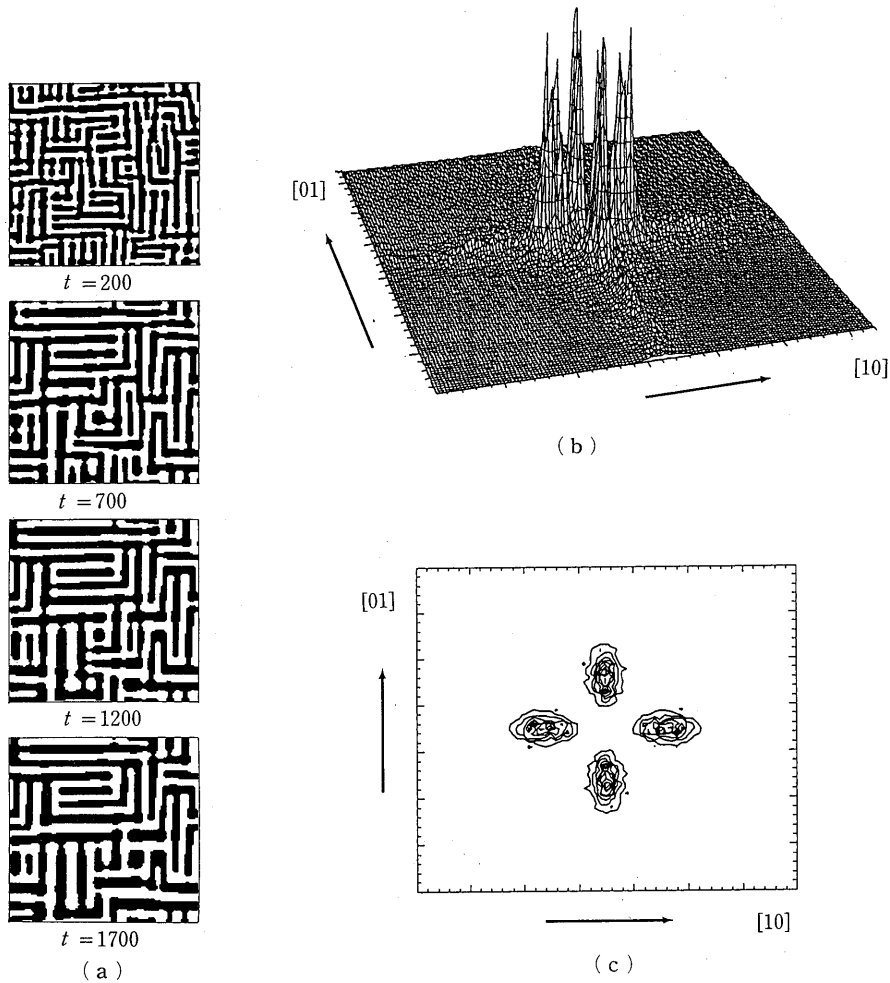


図1. (a) Evolution patterns in cubic alloys at $\phi = 1/2$ without external stresses. The numbers below the figures are the times after the quench. (b) The structure factor $S(k_x, k_y)$ at $t = 1400$ defined on the k_x - k_y plane. The origin is located at the center of the plane. (c) Isointensity curves of $S(k_x, k_y)$.

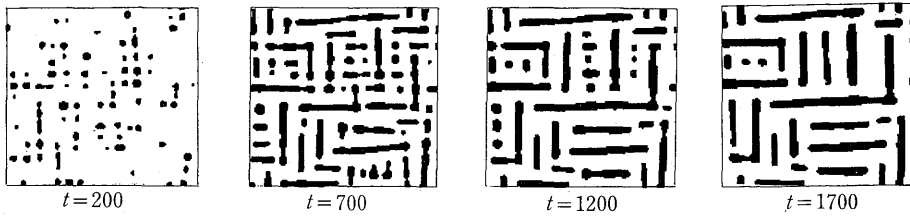


図 2. Evolution patterns in cubic alloys at $\phi=0.3$ without external stresses.

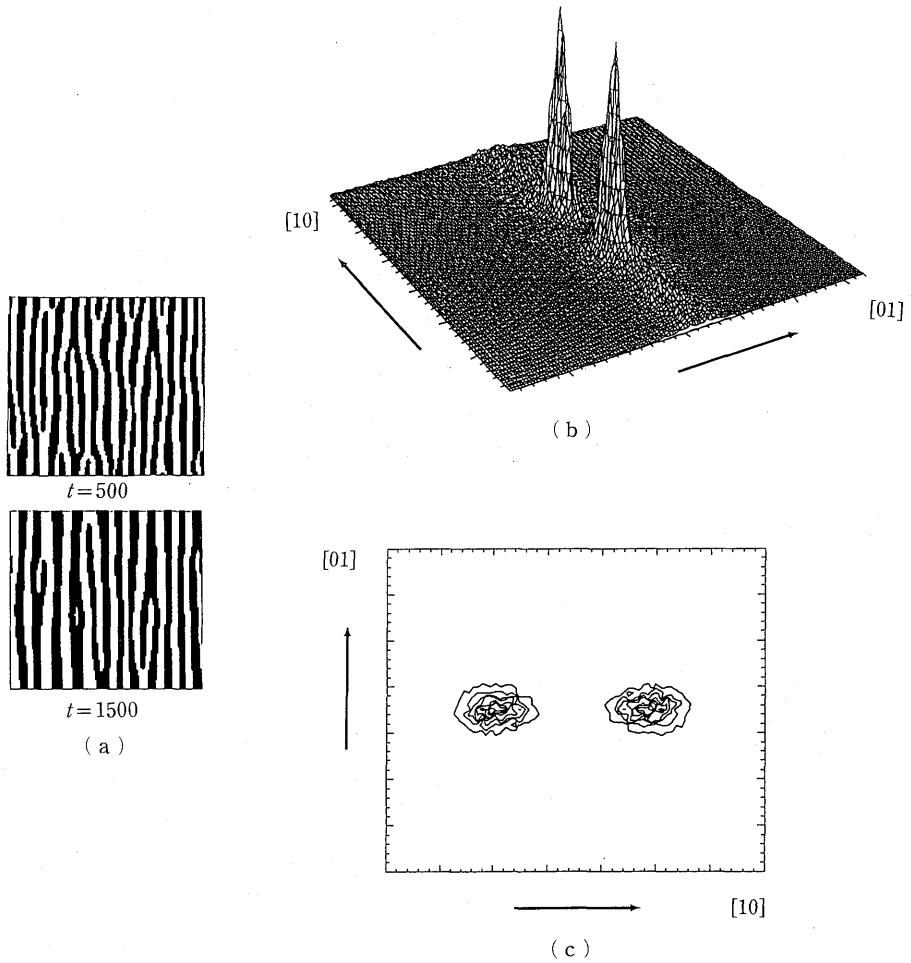


図 3. (a) Lamellar patterns under uniaxial stress. The system is compressed or stretched along [10]. (b), (c) $S(k_x, k_y)$ and its isointensity curves at $t=2000$.

なしている。また、1つ1つの層の厚みに関しては、全系を通してほぼ一定であり、これは系を特徴づける長さであると言える。このことは、図1(b)(c)で示した波数空間でのスペクトル強度分布からも見てとれる。特に、図1(b)(c)でのスペクトル強度の方向依存性には、系の cubic な異方性が反映されている。特徴的長さは時間とともに成長しているようであるが、これについては後に述べるように簡単な解析を行なった。図2は、off critical quench で $\phi=0.3$ ($\langle c \rangle = -0.4$) の場合の時間発展の様子を表わしている。minor 相である黒い領域は、矩形の領域を形成し時間とともに成長していく。

2) 図3(a)(b)(c)は、[10] 方向に1軸応力を印加した場合、即ち $S_{xx}=0.15$ の場合の critical quench ($\phi=1/2$) 後の時間発展の様子である。図3(a)からは応力の印加に対して平行な方向([10] 方向)にのみ層状構造が形成されるのが見られる。図3(b)(c)は時間ステップ $t=2000$ における波数空間でのスペクトル強度分布である。

3) 図4(a)(b)(c)は、[10] および [01] 方向に垂直な面から shear stress を印加した場合、即ち $gS_{xy}=-0.225$ の状況における critical quench ($\phi=1/2$) 後の系の時間発展の様子である。

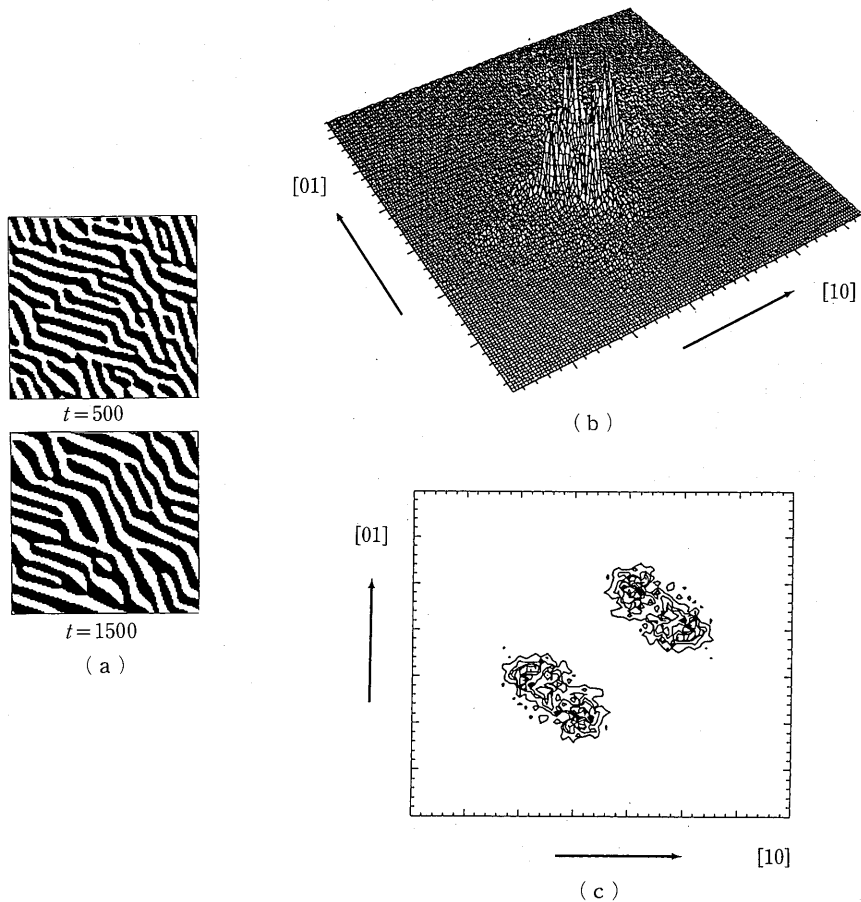


図4. (a) Patterns under shear stress. The system is softest in the two directions making angles of 21° and 69° with respect to the horizontal axis. (b), (c) $S(k_x, k_y)$ and its isointensity curves at $t=1000$.

この場合、形成される層状構造の方向は、式 (2.8) の右辺第 2 項と第 3 項の間の競合によって決定される。これからすぐわかるように、層状構造に垂直な向きと [10] 方向との間の角度を θ とすると (図 5 参照)、選択される θ は次の関係

$$(3.2) \quad \sin(2\theta) = -2gS_{xy}/\tau_a$$

によって決まる。今、 $-2gS_{xy}/\tau_a \cong 0.67$ で $\theta_0 \cong 21^\circ$ または $(90-21)^\circ$ が成り立つ。なお、 $|2gS_{xy}/\tau_a| > 1$ の成り立つ場合は、式 (2.8) の第 3 項の寄与が第 2 項の寄与をおさえ [11] または [1 -1] 方向のみの波数 vector をもつ層状構造となる (図 6(a) (b)(c) 参照)。このとき、 θ は $2gS_{xy}/\tau_a$ の符号に

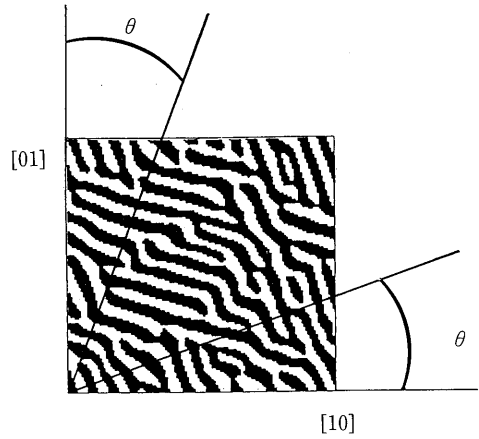


図 5.

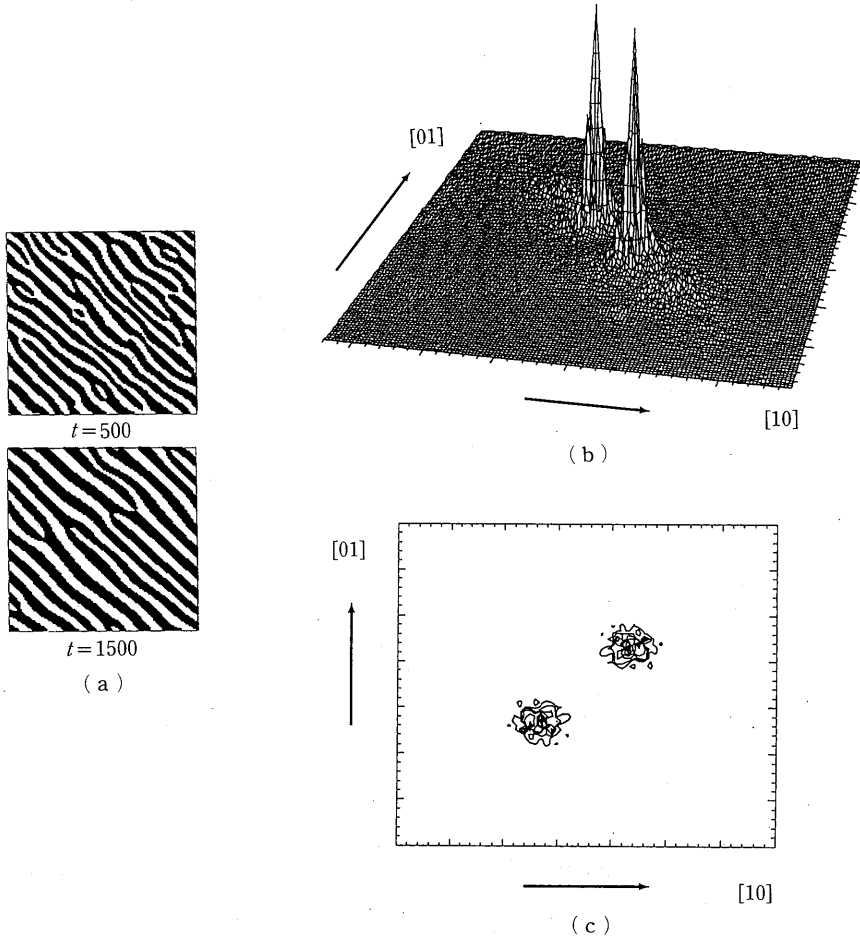


図 6. (a) Lamellar patterns induced by shear stress. Here $\tau_a = 0.3375$ and $gS_{xy} = -0.225$, so that the softest direction is [11]. (b), (c) $S(k_x, k_y)$ and its isointensity curves at $t = 1000$. The two peaks are in the [11] direction.

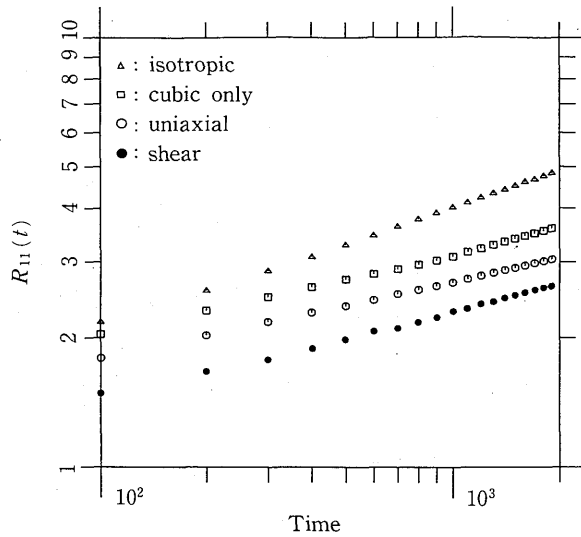


図7. Coarsening of $R_{11}(t)$ for the cubic case without external stress (\square), the uniaxial case (\circ), the shear case (\bullet), and the isotropic case (\triangle). The three anisotropic cases correspond to Figs. 1, 3, and 4.

のみ依存して、それぞれ一意的に 45° もしくは -45° となる。

最後に、先に述べたように、系の特徴的長さ $R_{11}(t)$ の時間発展について調べた。各時間ステップで、図1(a)、図3(a)、図4(a)について [11] 方向に scan し、domain 境界に出会う回数を $a_{11}(t)$ として適当な規格化を行ない、 $R_{11}(t) = a(a_{11}(t))^{-1}$ とした (a は適当な係数)。結果は、図7の通りである。異方的弾性効果を考慮した系では、上記の図1(a)、図3(a)、図4(a)で表わされたいずれの場合も、異方的弾性効果が考慮されない場合の特徴的長さの変化、 $\propto t^{1/3}$ (図中の \triangle で表わされる点の時間変化) と異なる時間発展を示す。いずれの場合も、 $t^{1/3}$ に比べかなり遅い時間変化となっており、従来研究されてきた保存系の相分離過程とは、明らかに異なったものと言える。

4. まとめと展望

我々は、最近筆者の1人が提案した、異方的弾性体の相分離過程のモデルに対して、主に数値的な解明を試みた。その結果、金属の相分離過程でしばしば観察される層状構造(modulated structure) の morphology が、このモデルで少なくともある程度まで説明されることがわかった。ここで「ある程度」と断わったのは、我々の研究がまだ端緒にすぎたばかりで、これ以後確認されるべき非常に多くの要素があるからである。例えば、弾性効果が加わったときに、系の特徴的な長さの変化について新しい $t^{1/3}$ 以外のべき乗則は存在するのか、それとも、free energy に関して local minimum な状態に系が陥って系の時間発展が止まってしまうのか等の疑問に答えを出すには、もっと先の時間発展を調べることや、多くのパラメータ領域での観察をすることなど、さらに大規模な計算を要求する。また、今回扱ったモデルで、途中の τ_{el} の導出の際無視された、異方性や硬さの組成依存性などに関する高次の項が系にいかなる影響を及ぼすかは興味深い。特に後者の問題の研究については現在進行中であり、すでに network

pattern の形成や pattern の時間発展の停止などが見られ、多様性にとんだ進展が期待できる。結晶成長の分野については、研究の歴史は長いですが、いまだ理論的には魅力のある題材が多く残っていることを考えると、「弾性と相分離」にからんだ現象についても、しばらくの間は我々に知的探求の材料を提供し続けてくれそうである。

参 考 文 献

- Cahn, J.W. (1961). On spinodal decomposition, *Acta Metallurgica*, **9**, 795-801.
- Gayda, J. and Srolovitz, D.J. (1989). A Monte Carlo-finite element model for strain energy controlled microstructural evolution "rafting" in superalloys, *Acta Metallurgica*, **37**, 641-650.
- Kawasaki, K. and Enomoto, Y. (1988). Statistical theory of Ostwald Ripening with elastic field interaction, *Phys. A*, **150**, 463-498.
- Khachaturyan, A.G. (1983). *Theory of Structural Transformations in Solids*, Wiley, New York, and references quoted therein.
- Miyazaki, T., Nakamura, K. and Mori, H. (1979). Experimental and theoretical investigations on morphological changes of γ' precipitates in Ni-Al single crystals during uniaxial stress-annealing, *Journal of Material Science*, **14**, 1827-1837.
- Nishimori, H. and Onuki, A. (1990). Pattern formation in phase-separating alloys with cubic symmetry, *Phys. Rev. B*, **42**, 980-983.
- Onuki, A. (1989a). Ginzburg-Landau approach to elastic effects in the phase separation of solids, *J. Phys. Soc. Japan*, **58**, 3065-3068.
- Onuki, A. (1989b). Long-range interaction through elastic field in phase-separating solids, *J. Phys. Soc. Japan*, **58**, 3069-3072.
- Onuki, A. (1990). Instabilities and patterns in elastic materials: gels and solid solutions, *Formation, Dynamics, and Statistics of Patterns* (eds. K. Kawasaki, M. Suzuki and A. Onuki), World Science, Singapore.
- Oono, Y. and Puri, S. (1988). Study of phase-separation dynamics by use of cell dynamical systems I: Modelling, *Phys. Rev. A*, **38**, 434-453.
- Yamanouchi, H. and de Fontaine, D. (1979). Elastic interaction of defect clusters with arbitrary strain field in an anisotropic continuum, *Acta Metallurgica*, **27**, 763-776.

Numerical Analysis of the Elastic Effects on Spinodal
Decomposition of Alloys

Hiraku Nishimori

Akira Onuki

(Research Institute for Fundamental Physics, Kyoto University)

Numerical analyses of spinodal decomposition of alloy are performed. We use a model which takes into account the effects of elastic anisotropy and external stresses. Morphologies of modulated structures are studied and some quantitative correspondences to experimental results are obtained.