

博士論文(課程博士)

ふりがな            たけうち あきら  
氏                    竹   内            章  
本                    愛   知            県  
籍

専攻名                物質工学専攻

指導教官             宮崎            亨            教授

審査員主査           宮崎            亨            教授  
審査員                大橋照男        教授  
審査員                浅野            滋            教授

学位授与年月日        平成 5年 3月23日

学位記番号            第 96 号

正則溶体近似を用いた相分解過程の

計算機シミュレーション

1993 年

竹内 章

# 『正則溶体近似を用いた相分解過程の計算機シミュレーション』

## 目次

第一章	序論	1- 3
第二章	相分解過程の動力学に関する理論的背景	4- 21
2.1	連続体モデルおよび離散型モデル	4
2.2	非線形拡散方程式の導出	5
2.2.1	組成不均一系に対するエネルギー表記	6
2.2.2	非線形拡散方程式の導出	8
2.3	線形理論	10
2.4	非線形理論	14
2.4.1	LBM理論	14
2.4.2	swangerらの解析	15
2.4.3	辻本、宮崎らの解析	19
2.5	結言	21
第三章	計算機シミュレーションの方法	22- 57
3.1	相分解過程のシミュレーション方法	22
3.1.1	従来のシミュレーション方法との相違点	22
3.1.2	非線形拡散方程式	24
3.1.3	化学的自由エネルギー	25
3.1.4	相互拡散係数の導出	26
(1)	化学的自由エネルギーとの関係	26
(2)	相互拡散係数の導出	29
3.1.5	濃度勾配エネルギー係数の導出	30
3.1.6	易動度の評価法	31
3.1.7	非線形拡散方程式のフーリエ表現	32

3.2	小角散乱プロファイルの計算方法	37
3.2.1	理論的背景	38
3.2.2	計算方法	40
3.3	弾性効果の取り扱い	42
3.3.1	理論的背景	42
	(1) 等方弾性体	42
	(2) 非等方弾性体	45
3.3.2	計算方法	48
3.4	熱揺動の取り扱い	50
3.4.1	理論的背景	50
3.4.2	計算方法	52
3.5	初期濃度波の作成法	54
3.5.1	任意的な作成法	54
3.5.2	TEM写真を利用する方法	54
第四章 一次元シミュレーション		58-103
4.1	シミュレーション意義	58
4.2	正則固溶体合金	59
4.2.1	シミュレーション条件	59
	(1) スピノーダル合金のシミュレーション条件	61
	(2) 核形成-成長 (N-G) 合金のシミュレーション条件	64
4.2.2	シミュレーション結果	65
	(1) スピノーダル合金	65
	(2) 核形成-成長 (N-G) 合金	75
4.2.3	小結	83
4.3	Cu-Co合金	84
4.3.1	シミュレーション条件	84
4.3.2	シミュレーション結果	89
4.3.3	小結	93
4.4	Al-Zn合金	94
4.4.1	シミュレーション条件	94
4.4.2	シミュレーション結果	99
4.4.3	小結	102
4.5	結言	103

第五章 二次元シミュレーション ----- 104-139

5.1	シミュレーション意義	-----	104
5.2	Al-Zn合金	-----	105
5.2.1	実験方法	-----	105
5.2.2	実験結果	-----	106
5.2.3	シミュレーション条件	-----	109
5.2.4	相分解過程のシミュレーション結果	-----	111
5.2.5	小角散乱プロファイルの計算結果	-----	115
5.2.6	考察	-----	119
5.2.7	小結	-----	121
5.3	Fe-Mo合金	-----	122
5.3.1	実験方法	-----	122
5.3.2	実験結果	-----	123
5.3.3	シミュレーション条件	-----	126
5.3.4	相分解過程のシミュレーション結果	-----	129
5.3.5	小角散乱プロファイルの計算結果	-----	131
5.3.6	考察	-----	137
5.3.7	小結	-----	139
5.4	結言	-----	139

第六章 総括 ----- 140-142

参考文献	-----	143
謝辞	-----	146
発表論文	-----	147

## 第一章 序論

現在は情報化社会でありあらゆる分野でコンピュータが盛んに使用されている。この時代背景に影響され、実験及び理論的追求を軸として進められてきた科学的研究分野においても、計算機を用いた研究が第三の勢力として台頭してきている。計算機実験に用いることができるコンピュータは、1946年にペンシルベニア大学で開発されたENIAC（エニアック）が最初である。このコンピュータに関しては、シャンクスが生涯をかけて求めた円周率をわずか40秒で計算し当時の科学者を驚かせたと言う逸話がある。しかし、当初は大砲の弾道シミュレーションなど単純な計算がなされたに過ぎなかった。その後、1948年のトランジスタの開発を経て1950年代にはいくつかの大学や企業でコンピュータが開発されるようになり、年々その計算能力が向上するにしたがって科学的技術分野にも用いられるようになってきた。例えば、フェルミらの再帰現象<sup>\*1</sup>に関する研究が有名である。この結果は当時としては全く予想外の結果であり、コンピュータシミュレーションが従来の常識や既存の概念を覆した最初の出来事であった。この結果がコンピュータが学問の分野で果たす役割に変化を与えた実験と言え、現象の記述または再現レベルから、新しい概念の導出へとその役割が変化したことを意味する。そして、1960年代以後、集積回路(IC)や大規模集積回路(LSI)の開発により、コンピュータシミュレーションはさらにその汎用性を増し、実に様々な研究が行われている。最近、物理学においてソリトンやカオスなど従来の理論物理学では考えられなかった現象が発見されたり、気象学における台風の進路予想にスーパーコンピュータが利用されていることは

---

<sup>\*1</sup> 再帰現象：フェルミ- Pasta-ウラムの問題；非線形相互作用をする質点の鎖の運動状態が、ある時間の後に初期状態にもどる現象。  
(参考：岩波理化学辞典)

よい例として挙げられる。以上のように、コンピュータシミュレーションによる研究は、その発足当初から物理学を中心として研究が進められてきた。

ところで、金属学においても様々な分野でコンピュータを用いた研究が最近行われている。例を挙げると、合金設計、状態図計算、薄膜形成過程、相分解過程、機械的性質などである<sup>(1)</sup>。現時点での金属学におけるコンピュータを用いた研究は、シミュレーションにより新しい概念を導出することよりも、実験結果の再現に重点が置かれている点が物理学と異なる。この理由は、金属を含む材料で生じる現象やその機構が一般的に複雑であり、現象を単純なモデル化することが困難なためである。このような中で、合金状態図や相分解過程の研究は、これまでに着実に研究成果を伸ばしている分野と言える。例えば、状態図計算ではクラスター変分法に基づく第一原理計算が行われており、また相分解過程の研究ではモンテカルロ法により弾性歪の効果の検討などが行われている。どちらの分野も、実験的追求や理論的検討で得られた豊富な知識を基に計算機による研究が行われている意味で、バランスの良い研究体制が引かれていると言える。

さて、本研究では拡散方程式を数値解析する方法により合金で生じる相分解を解析する研究を行ったが、そのシミュレーション方法の中で熱力学的根拠を持ち汎用性の高い正則溶体近似を化学的自由エネルギー<sup>\*2</sup>として用いている点の特徴である。先に述べたように、平衡状態図と相分解過程の研究はそれぞれ独立して行われ多大な成果を挙げてきたが、本研究は両者つまり熱力学と動力学とを有効に結び付けた最初の研究である。本来、動力学は速度とエネルギーを結びつけるものであり、エネルギーとして合金の状態を正しく表現する近似を用いてしかるべきである。しかしながら相分解の研究では、非線形現象であ

---

\*2 化学的自由エネルギー：本論文では、Gibbs の自由エネルギーを化学的自由エネルギーと表記する。

る相分解の解析方法が大きな問題として存在したため、エネルギーに関する問題はこれまではあまり重要視されてこなかった。しかしながら近年の研究成果により解析法に関する問題が解決されたため、著者は相分解の新たなる進展を試みるものである。その際には、これまでに動力学で築き上げられてきたシミュレーション手法が土台となり、計算の際の有益な指標を与えてくれることであらう。

コンピュータシミュレーションは無限の可能性を秘めた研究であるが、その際には計算機が現在抱える様々な問題、すなわち現状の計算能力の不足などに直面し満足のいく結果が得られないこともしばしばある。例えば本研究でも、計算時間の問題から次元数とシミュレーション領域との選択を迫られ、二次元シミュレーションまでしか実行しなかった。それゆえ相分解現象の全てを記述することはできないが、相分解の基本的性質に反しないシミュレーション結果が得られるように確認しつつ実行した。コンピュータの計算能力は現在でも日々向上しており、コンピュータシミュレーションを行う研究者の夢は着実に実現されるあろう。最後に、本研究で用いたシミュレーション手法が将来、相分解の研究分野で重要な役割を果たすと著者は考える。



## 第二章 相分解過程の動力学に関する理論的背景

### 2. 1 離散型モデルおよび連続体モデル

合金の相分解過程を理論的に解析する手段としてコンピュータシミュレーションを実行する場合、様々な方法があるがそのモデルは離散型と連続体とに大別される。前者はミクロ的立場に立脚し拡散を原子の位置交換によって表現する方法であり、モンテカルロ法やIsingモデルによるシミュレーションが有名である。一方連続体モデルは、現象をモデル化した微分方程式をフーリエ変換や差分方程式化することにより解析することになる。以下で本研究の本論を展開するにあたり、ここで双方のモデルの特徴について述べておく。

相分解の記述に対して双方のモデルの特徴があるので、研究目的に応じてモデルを選択しなくてはならない。本研究では、化学的自由エネルギーとして正則溶体近似の使用を可能にすることが目的の一つであるため、マクロ的自由エネルギーを用いる連続体モデルを用いることになる。連続体モデルの利点は、離散型モデルに対して大きな計算領域を取ることが可能であり、それゆえ相分解の統計的処理が可能となる点が挙げられる。相分解の実験的追求方法としてよく小角散乱法が用いられるが、その挙動の比較の際に連続体モデルは離散型モデルに対して絶対的に優位と言える。逆に連続体モデルの欠点は、モデルの物理的な意味が不明瞭な点である。これはいわゆる粗視化の問題であり、相分解によって生じる数nm程度の微細な組織に対して、組成や濃度といった物理的概念が成立せず、さらにこのような組織に対して通常バルク等で得られるマクロ的な自由エネルギーをシミュレーションに用いている点である。これらの問題に対する明確な回答は得られないが、この欠点により相分解過程を研究する手段として連続体モデルが否定される訳ではない。なぜなら、連続体モデルに

基づく線形理論から相分解の優先波長や波長一定期などの重要な事項が得られているからである。また、これまでに多くの研究者が連続体モデルを用いて相分解の基礎的知見の導出に成功しており、本論文中ではこれらの問題に対してこれ以上触れるのは止めにする。いずれにせよ連続体は有効的な方法であり、今後とも相分解過程の解析に頻繁に用いられることであろう。

## 2. 2 非線形拡散方程式の導出

ミクロ的現象を理論的に表記する際には、既存の概念を適用できない場合がしばしば起こり、これを克服するために理論の修正や拡張がなされる。例えば、古典物理学では記述できない電子の運動は、その後構築された量子力学により説明することができる。これから述べる合金の相分解では拡散が主題となるが、この場合よく知られたFickの法則も修正を行う必要がある。この理由は、先節で述べたように相分解が数nm程度の微細な組織を形成するために、マクロ的な現象を記述する拡散方程式をそのまま適用できないためである。

後に述べるが、合金の相分解に関しては拡散と系の自由エネルギーとが密接に関連している。よって本節ではまず、系のエネルギーを記述する方法を述べ、続いて非線形拡散方程式の導出について記す。

## 2. 2. 1 組成不均一系に対するエネルギー表記

組成が系内で均一である固溶体に対するエネルギー表記は、容易であり特に問題はない。この場合、系のエネルギー  $F$  は単位体積当りのエネルギー、すなわちエネルギー密度  $f_0(c_B)$  を系の体積  $V$  にわたって積分することにより求めることができる。

$$F = \int_V f_0(c_B) dV \quad (2-1)$$

しかしながら、組成が系内で不均一である状態は状況が異なる。CahnおよびHilliard<sup>(2)</sup> は、系内の組成が合金組成を基準として位置により変動している場合、各微小要素の加算すなわち式(2-1)では系のエネルギー  $F$  を表記できず、新たな付加項を考慮する必要があると主張した。CahnとHilliardによれば、組成  $c_B$  である点  $x_0$  で組成勾配が存在する場合、 $x = x_0$  での単位体積当りの化学的自由エネルギー  $f$  は、組成勾配  $\nabla c_B$ 、組成曲率  $\nabla^2 c_B$  などにより次式のようなテーラー展開で示される。

$$f(c_B, \nabla c_B, \nabla^2 c_B, \dots) = f_0(c_B) + \sum_i L_i (\partial c_B / \partial x_i) + \sum_{ij} K_{ij}^{(1)} \{ \partial^2 c_B / (\partial x_i \partial x_j) \} \\ + (1/2) \sum_{ij} K_{ij}^{(2)} \{ (\partial c_B / \partial x_i) (\partial c_B / \partial x_j) \} + \dots \quad (2-2)$$

ここで

$$L_i = \{ \partial f / \partial (\partial c_B / \partial x_i) \} \quad x=x_0$$

$$K_{ij}^{(1)} = \{ \partial f / \partial (\partial^2 c_B / \partial x_i \partial x_j) \} \quad x=x_0$$

$$K_{ij}^{(2)} = \{ \partial^2 f / \partial (\partial c_B / \partial x_i) \partial (\partial c_B / \partial x_j) \} \quad x=x_0$$

である。

上記の  $L_i$ 、 $K_{ij}^{(1)}$ 、 $K_{ij}^{(2)}$  は結晶の対称性に関する条件から式(2-3)が課され、式(2-2)は式(2-4)となる。

$$\begin{cases} L_i = 0 \\ K_{ij}^{(1)} = \begin{cases} \kappa_1 = (\partial f / \partial \nabla^2 c_B)_{X=X_0} & : \text{for } i=j \\ 0 & : \text{for } i \neq j \end{cases} \\ K_{ij}^{(2)} = \begin{cases} \kappa_2 = \{ \partial^2 f / (\partial |\nabla c_B|^2) \}_{X=X_0} & : \text{for } i=j \\ 0 & : \text{for } i \neq j \end{cases} \end{cases} \quad (2-3)$$

$$f(c_B, \nabla c_B, \nabla^2 c_B + \dots) = f_0(c_B) + \kappa_1 \nabla^2 c_B + \kappa_2 (\nabla c_B)^2 + \dots \quad (2-4)$$

したがって、組成不均一系の自由エネルギー  $F$  は式(2-5)のように式(2-4)を系の体積  $V$  で積分することで得られるが、その際ガウスの積分公式{式(2-6)}を適用することで式(2-5)は最終的に式(2-7)となる。

$$\begin{aligned} F &= \int_V f_0(c_B) dV \\ &= \int_V \{ f_0(c_B) + \kappa_1 \nabla^2 c_B + \kappa_2 (\nabla c_B)^2 + \dots \} dV \end{aligned} \quad (2-5)$$

$$\int_V \kappa_1 \nabla^2 c_B dV = - \int_V (d\kappa_1 / dc_B) (\nabla c_B)^2 dV + \int_S (\kappa_1 \nabla c_B \cdot n) ds \quad (2-6)$$

ここで、 $s$  は体積  $V$  の領域の表面を意味し、 $n$  は表面  $S$  上の法線ベクトルである。

$$F = \int_V \{ f_0(c_B) + \kappa (\nabla c_B)^2 + \dots \} dV \quad (2-7)$$

$$\begin{aligned} \kappa &= -d\kappa_1 / dc_B + \kappa_2 \\ &= -[ \{ \partial^2 f / (\partial c_B \partial \nabla^2 c_B) \} ]_{X=X_0} + [ \partial^2 f / (\partial |\nabla c_B|^2) ]_{X=X_0} \end{aligned}$$

以上で、組成不均一系に対するエネルギー表記が導出された。式(2-1)と式(2-7)との比較から、式(2-7)の中括弧内の第二項以下が、組成不均一系における過剰エネルギーとなる。

## 2. 2. 2 非線形拡散方程式の導出

前節で導出した式(2-7)を基に、Cahn<sup>(3)</sup>は合金の相分解における拡散方程式を以下のように導出した。本項目ではその概要を示す。

まず、広義のFickの第一法則を定義する。すなわち、拡散は各位置におけるポテンシャル $\chi$ が不均一である場合に起こり、その際の拡散流量 $J$ はその位置でのポテンシャル勾配 $\partial\chi/\partial x$ に比例すると仮定する。これは、狭義のFickの法則の組成がポテンシャルに拡張されたことを意味する。

$$J = -M(c_B)\text{grad}(\chi) = -M(c_B)\partial\chi/\partial x \quad (2-8)$$

ここで、式(2-8)中の $M(c_B)$ は系の易動度であり、組成 $c_B$ の関数であるとする。拡散方程式はFickの第二法則により、拡散流量 $J$ の発散により定義されるので次式で表される。

$$\partial c_B/\partial t = -\text{Div } J = \partial\{M(c_B)\partial\chi/\partial x\}/\partial x \quad (2-9)$$

ここで、式(2-9)のポテンシャル $\chi$ について考える。ポテンシャル $\chi$ は単位体積当りの化学的自由エネルギー $f$ の組成 $c_B$ による微分で定義されるから、式(2-7)の被積分項のうち第二項までを考慮した場合次式となる。

$$\begin{aligned}
\chi &= \partial f / \partial c_B \\
&= \partial \{f + \kappa (\nabla c_B)^2\} / \partial c_B \\
&= \partial f / \partial c_B + (\partial \kappa / \partial c_B) (\nabla c_B)^2 + 2 \kappa \nabla c_B (\partial \nabla c_B / \partial c_B) \\
&= \partial f / \partial c_B + (\partial \kappa / \partial c_B) (\nabla c_B)^2 + 2 \kappa \nabla c_B - 2 \partial (\kappa \nabla c_B) / \partial x \\
&= \partial f / \partial c_B + (\partial \kappa / \partial c_B) (\nabla c_B)^2 - 2 (\partial \kappa / \partial c_B) (\nabla c_B)^2 - 2 \kappa \nabla^2 c_B \\
&= \partial f / \partial c_B - (\partial \kappa / \partial c_B) (\nabla c_B)^2 - 2 \kappa \nabla^2 c_B \tag{2-10}
\end{aligned}$$

ただし、式(2-10)を得る過程の六行の式で三行目から四行目の変換にはガウスの発散定理を用いた。また、四行目の第三項( $\kappa \nabla c_B$ )は周期的な濃度変化を想定することで境界条件から消去される。なお、式(2-10)は位置  $x$  と組成  $c_B$  それに組成勾配  $\nabla c_B$  を変数とした際に系の最低エネルギーを求める問題、すなわちオイラー方程式を解くときの汎関数の被積分項と一致する。

上記の式(2-10)を式(2-9)に代入すれば非線形拡散方程式が得られる。

$$\begin{aligned}
\partial c_B / \partial t &= \partial \{M(c_B) \{(\partial^2 f / \partial c_B^2) (\partial c_B / \partial x)\}\} / \partial x \\
&\quad - 2 \partial \{M(c_B) \kappa (\partial^3 c_B / \partial x^3)\} / \partial x \\
&\quad - \partial \{M(c_B) (\partial^2 \kappa / \partial c_B^2) (\partial c_B / \partial x)^3\} / \partial x \\
&\quad - 4 \partial \{M(c_B) (\partial \kappa / \partial c_B) (\partial c_B / \partial x) (\partial^2 c_B / \partial x^2)\} / \partial x \tag{2-11}
\end{aligned}$$

なお、式(2-11)項のうち右辺の第三項以下は、第一項および第二項に対して微小量であるので本シミュレーションでは省略することにする。

最後に、式(2-12)のように相互拡散係数  $\bar{D}$  と濃度勾配エネルギー係数  $\bar{K}$  を定義することで、最終的に式(2-13)の非線形拡散方程式が導出される。

$$\begin{cases} \bar{D} = M(c_B) \partial^2 f / \partial c_B^2 \\ \bar{K} = M(c_B) \kappa \end{cases} \quad (2-12)$$

$$\partial c_B / \partial t = \partial \{ \bar{D} (\partial c_B / \partial x) \} / \partial x - 2 \partial \{ \bar{K} (\partial^3 c_B / \partial x^3) \} / \partial x \quad (2-13)$$

以上で、合金の相分解過程を記述する非線形拡散方程式が導かれた。

ここで、式(2-13)が導出される過程で行った近似をまとめると以下の三点となる。まず第一に、式(2-3)で  $i \neq j$  項の値を零とした点であり、第二は式(2-7)で得られた組成不均一系の自由エネルギーの高次項を考慮していない点である。最後に第三点では、式(2-11)で第三項と第四項を無視している。これらは、数式上もしくはシミュレーション上の近似であるが、より簡潔なモデルを用いて合金の相分解を記述することが望ましいとの立場からこれらの近似を認め、式(2-13)の非線形拡散方程式に基づき相分解の解析を行った。

### 2. 3 線形理論<sup>(3)</sup>

自然界で起こる現象は複雑であり、その全てを我々が記述することはできない。しかしながら、現象を支配する主要部分に着目することにより、多くの現象を理解することができる。このようなとき我々はしばしば、微分方程式を解く必要に迫られる。合金の相変態の場合、拡散は非線形拡散方程式によって記述されることから非線形拡散方程式を正確に解析することができれば、相変態の機構を解明することができる。そこで本節では、従来行われた非線形拡散方程式の主な解法例<sup>(3)-(24)</sup>として線形理論と非線形理論を取り上げ、その意義

と問題点について述べる。

一般的に、非線形微分方程式は解析的に解くことができないため、何らかの近似解の手法が採られる。このような解析の試みは、Cahn<sup>(3)</sup>とHillert<sup>(4)</sup>によって1960年代に始められた。このうち、Cahn<sup>(3)</sup>は非線形拡散方程式の線形項のみに着目し、式(2-14)に基づく解析を行った。

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \bar{D} \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} - 2\bar{K} \frac{\partial^4 c_B}{\partial x^4} \quad (2-14)$$

式(2-14)の仮定は、式(2-13)の相互拡散係数 $\bar{D}$ と濃度勾配エネルギー係数 $\bar{K}$ の組成依存性を無視した点である。

式(2-14)は線形微分方程式であるため、その解として組成 $c_B$ の時間変化を得ることができる。そこでまず、式(2-15)に示す様な合金組成 $c_0$ を基準とする組成変動を定義する。

$$c_B - c_0 = Q_h \cos(\beta x) \quad (2-15)$$

ここで、 $c_0$ は合金組成であり、 $Q_h$ と $\beta$ は余弦波の振幅と波数である。

式(2-15)を式(2-14)に代入すると式(2-16)を得る。

$$\frac{\partial Q_h}{\partial t} = -\beta^2 (\bar{D} - 2\bar{K}\beta^2) Q_h \quad (2-16)$$

式(2-16)は $Q_h$ に関する一階の微分方程式であるから解析的に解くことができ、次式の一般解を得る。



$$Q_h = A \exp \{-\beta^2(\bar{D} - 2\bar{K}\beta^2)t\} \quad (2-17)$$

ここで、Aは定数である。

ここで、 $t=0$ の時の振幅を $Q_{h,0}$ とし、式(2-17)の右辺の指数項のうち $t$ 以外の部分を $R(\beta)$ と置くと式(2-16)の解として式(2-18)を得る。

$$Q_{h,t} = Q_{h,0} \exp\{R(\beta)t\} \quad (2-18)$$

$$R(\beta) = -\beta^2(\bar{D} - 2\bar{K}\beta^2)$$

式(2-18)は濃度波の振幅 $Q_h$ の時間変化を示す。Fig.2-1に示す $R(\beta)$ は振幅拡大係数と呼ばれ、その符号によりフーリエ波の振幅が時間に対して一義的に増加または減少する。 $R(\beta)$ の値のうち、極大値と零を与える $\beta$ の値はそれぞれ特別の意味を持ち、優先波数 $\beta_m$ および臨界波数 $\beta_c$ と呼ばれ次式で与えられる。

$$\beta_m = \pm \{-\bar{D}/(4\bar{K})\}^{1/2} \quad : \quad dR(\beta)/d\beta = 0$$

$$\beta_c = \pm \{-\bar{D}/(2\bar{K})\}^{1/2} \quad : \quad R(\beta) = 0$$

ここで得られた優先波数 $\beta_m$ は、例えばFe-Mo合金などの時効初期にみられる相分解組織の優先波長に対応している。

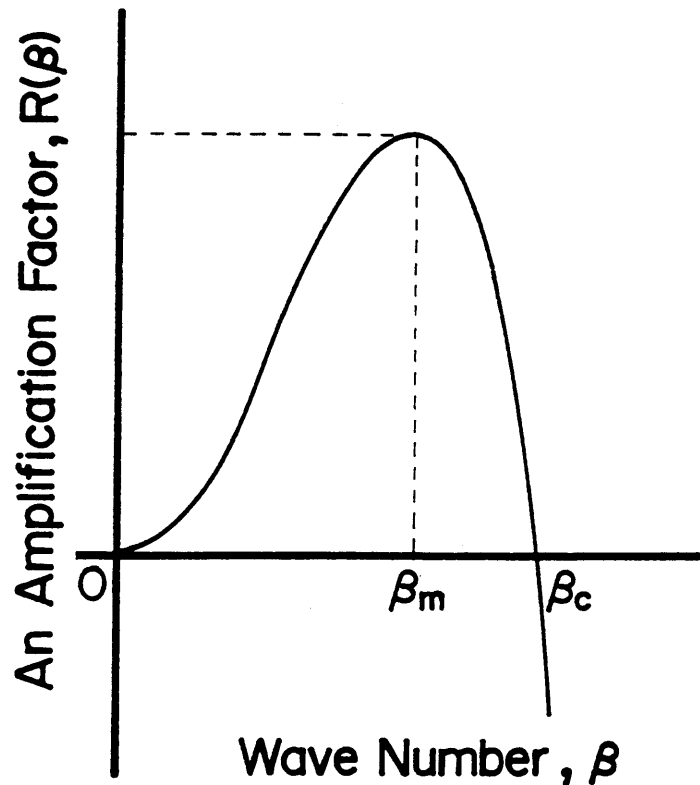


Fig.2-1 Variation of the Amplification factor,  $R(\beta)$ , as a function of the wave vector  $\beta$ .

以上がCahnの線形理論の概要である。Cahnの線形理論は、優先波数の存在を明らかにし、時効初期の相分解の記述に成功した点で評価される。しかしながら、拡散方程式の非線形部分に起因する現象、例えば時効後期での濃度プロファイルが停止する挙動や中央組成以外の合金に対しては、濃度プロファイルの非対称性を考慮できない欠点を有している。

## 2. 4 非線形理論<sup>(5)-(24)</sup>

Cahnの線形理論は相分解の基本的性質を明らかにする優れた理論であるが、その取り扱いが簡潔すぎるため多くの問題点を残した。例えば、状態図上の核形成-成長領域に合金組成を持つ合金に対して適用不可能である点や、組織の粗大化が表現できない点、そして平衡組成での濃度ピークが停止しない点などである。これらはすべて、拡散方程式の非線形部分に起因する効果が無視したためである。逆に言えば、非線形項の取り扱いなしに相分解を正確に表現することはできない。このため、Cahnの線形理論の後、多くの研究者により拡散方程式の非線形項を考慮した解析が試みられた。本章ではその中で、LBM(Langer Bar-on, Miller)非線形理論とSwangerらの解析、および辻本・宮崎らの解析について紹介する。

### 2. 4. 1 LBM理論<sup>(5)</sup>

LangerとBar-onそしてMillerは回折実験の小角散乱に対応する構造関数を非線形のまま取り扱うことにより相分解の解析を行った。LBM理論では、合金組成 $c_0$ からの組成 $c(\vec{r}, t)$ の変動量 $u(\vec{r}, t)$ と相関関数 $S(r, t)$ を定義することで、基礎式である構造関数 $\hat{S}(k)$ の時間変化を次式で表している。

$$u(\vec{r}, t) = c(\vec{r}, t) - c_0 \quad (2-19)$$

$$s(|\vec{r} - \vec{r}_0|, t) = \langle u(\vec{r}, t) u(\vec{r}_0, t) \rangle \quad (2-20)$$

$$\hat{S}(k, t) = \int s(r, t) \exp(i \cdot \vec{r} \cdot \vec{k}) d\vec{r} \quad (2-21)$$

$$\partial \hat{S}(k) / \partial t = -2Mk^2 (Kk^2 + A) \hat{S}(k) + 2MkBTk^2 \quad (2-22)$$

$$A = \sum_{n=2}^{\infty} \left[ \frac{1}{(n-1)!} \right] \left\{ \frac{\partial^n f}{\partial c_0^n} \right\} \left\{ \frac{\langle u^n \rangle}{\langle u^2 \rangle} \right\} \quad (2-23)$$

$$= \left\{ \frac{1}{\langle u^2 \rangle} \right\} \langle u \left\{ \frac{\partial f(c_0 + u)}{\partial u} \right\} \rangle$$

ただし、括弧“<>”は組成の空間分布関数に関する平均を意味し、f とK そしてA はそれぞれ系の自由エネルギーと濃度勾配エネルギー係数そして自由エネルギーの組成に関する二階微分値である。

LBM 理論のポイントは、式(2-23)のA 項である。その特徴は、高次の相関を二次相関で近似することにより相分解の非線形項を取り扱っている。このようにLBM 理論では非線形項を近似することにより相分解を解析しているが、式(2-23)が成立しなくなる時効後期では解析の際の誤差が生じることになる。

#### 2. 4. 2 Swangerらの解析<sup>(6)</sup>

本項ではSwangerらの相分解シミュレーションを紹介する。Swangerらの解析は、非線形理論の多くが非実用的な方法により研究された中、本研究の解析手法にも通じる、当時としては画期的な方法である。相分解の具体的な計算は、非線形拡散方程式を次式に示す差分方程式に置き換える方法により行っている。

$$\frac{\partial x}{\partial t} = M(f'' + E) \rho \frac{\partial^2 x}{\partial y^2} + \{M'(f'' + E) + Mf''\} / \rho \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)^2$$

$$- 2\kappa / \rho \frac{\partial (M \frac{\partial^3 x}{\partial y^3})}{\partial y} \quad (2-24)$$

ただし、記号は以下の意味を有する。

$$\left\{ \begin{array}{ll}
 x & : \text{A成分のモル分率} \\
 ' & : \partial/\partial y \\
 y & : \text{距離 (cm)} \\
 t & : \text{時間 (sec)} \\
 \rho & : \text{平均粒子密度 (per cc)} \\
 f & : \text{混合の自由エネルギー (erg/cc)}
 \end{array} \right.
 \left\{ \begin{array}{ll}
 K & : \text{濃度勾配エネルギー係数} \\
 & \text{(erg/cm)} \\
 M & : \text{系の易動度} \\
 & M = \dot{M}x(1-x), \dot{M} = x_A \beta_B + x_B \beta_A \\
 \beta_i & : i \text{原子の易動度} \\
 E & : \text{弾性歪エネルギー} = 2\eta^2 Z \\
 x_0 & : \text{弾性率}
 \end{array} \right.$$

次に、距離、時間を無次元パラメータ、YとTに変換する。

$$\left\{ \begin{array}{l}
 Y = y/\lambda \\
 T = t \theta \dot{M} / \lambda^2
 \end{array} \right.
 \left\{ \begin{array}{ll}
 \lambda & : \text{初期濃度波の波長} \\
 \theta & : \text{粒子一個当りのエンタルピー} \\
 \dot{M} & : \text{定数} (\beta_A = \beta_B)
 \end{array} \right. \quad (2-25)$$

式(2-25)のYとTを用いると式(2-24)は次式に変換される。

$$\begin{aligned}
 \partial x / \partial T &= (x-x^2) / \theta \rho (f''+E) \partial^2 x / \partial y^2 \\
 &+ \{ (1-2x)(f''+E) + (x-x^2)f''' \} (\partial x / \partial y)^2 / \theta \rho \\
 &- [2\kappa / (\theta \rho \lambda^2) \partial \{ (x-x^2) \partial x^3 / \partial y^3 \} / \partial y] / \theta \rho
 \end{aligned} \quad (2-26)$$

ここで、化学的自由エネルギーとして次式の正則溶体近似を用いる。

$$f = \rho x(1-x)\Omega + \rho \theta \{ x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \} + f_0 \quad (2-27)$$

以上により、最終的に次式を得る。

$$\begin{aligned} \partial x / \partial T = & \{1 + (x - x^2)\} \gamma \partial^2 x / \partial y^2 \\ & + (1 - 2x) \gamma - \psi [\partial(x - x^2)(\partial^3 x / \partial y^3) / \partial y] \end{aligned} \quad (2-28)$$

なお、 $\gamma$ 、 $\psi$ 、 $\tau$ は次式で与えられる。

$$\begin{cases} \gamma = (-2\Omega + E / \rho) / \theta \\ \psi = 2\kappa / (\theta \rho \lambda^2) \\ \tau = \lambda^2 / (\theta \dot{M}) \end{cases} \quad (2-29)$$

シミュレーション手法の詳細は論文に譲るとして、シミュレーション結果としてFig.2-2を得ている。Swangerらのシミュレーション結果は、非線形項の役割として、濃度ピークがスピノーダル組成を越えて平衡組成に達するために必要であることを立証している。

Swangerらの取り扱いは、非線形項をも考慮してその効果を明示した点で評価されるが、計算領域が狭小であること、差分方程式化による濃度勾配項の位置による誤差の問題、さらに無次元化による定量評価への不適合性に問題が残る。

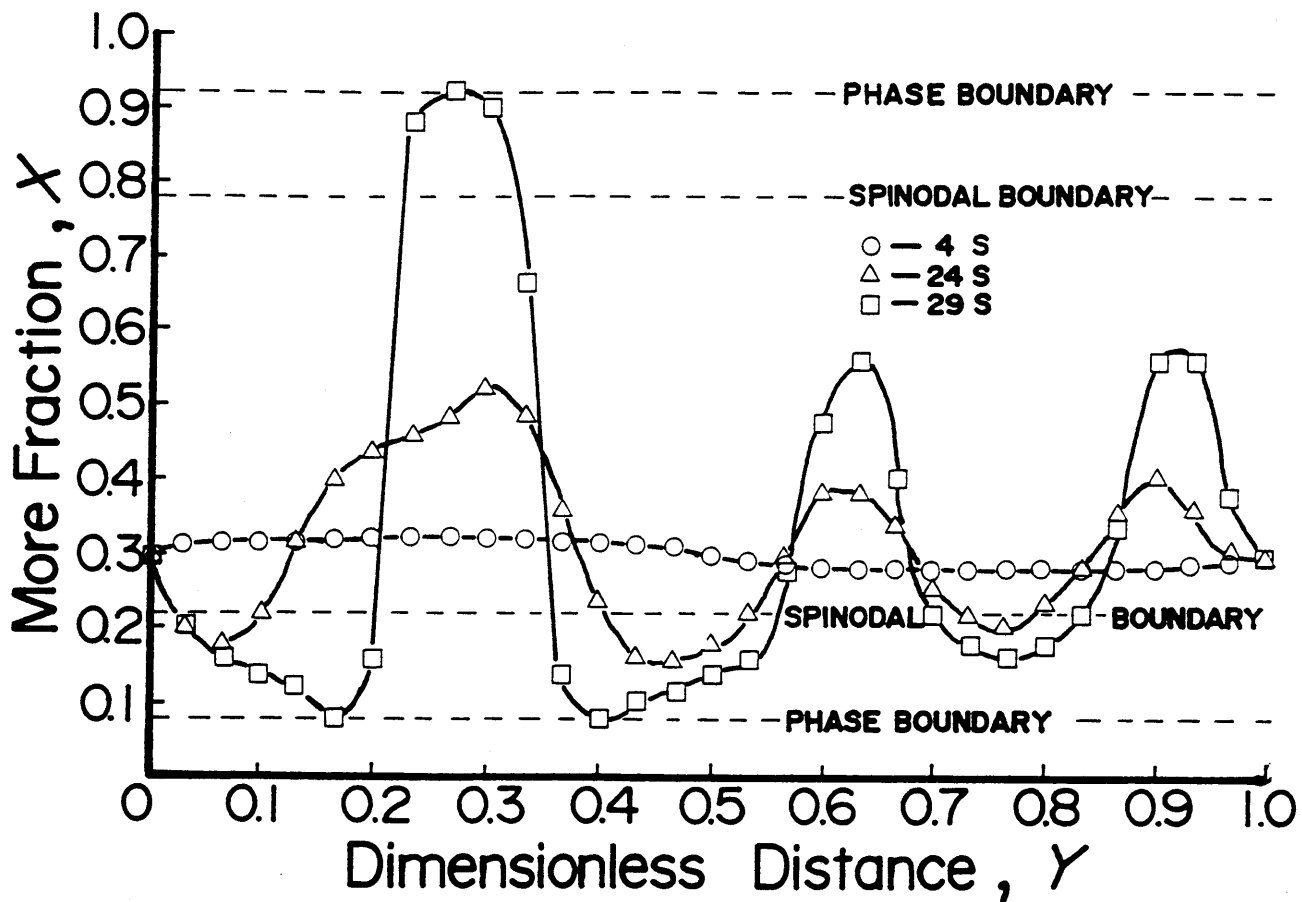


Fig.2-2 Composition vs. distance showing the unsymmetric convolution resulting from overall composition not equal to 0.5. Wavelength  $\lambda = 200\text{\AA}$ ,  $\lambda = 60\text{\AA}$ . Overall composition  $x = 0.3$ .

### 2. 4. 3 辻本<sup>(7)-(10)</sup>、宮崎ら<sup>(11)-(13)</sup>の解析

先に示したCahnの線形理論やLBM非線形理論、さらにTsakalakos<sup>(21,23)</sup>の解析の共通する欠点は、拡散方程式の非線形項の省略や近似である。したがって、これらの解析ではいずれも、時効中期および後期になると解析誤差が大きくなり相分解を正確に記述できなくなる。

この問題を解決するために、辻本は非線形拡散方程式をフーリエ表現で表現する方法を開発し、非線形項を省略することなく相分解を解析することに成功した。辻本の手法の特徴は、非線形項の取り扱いとそのシミュレーション方法の二点である。まず非線形拡散方程式の取り扱いでは、フーリエ波の合成を畳み込み(convolution)で処理する点であり、これにより組織の粗大化や濃度ピークの平衡組成における停止挙動を表現している。またシミュレーション手法は、フーリエ変換に基づいているため計算誤差が実空間上の位置に対して均等に分散する。他のシミュレーション方法として、前節で示したSwangerらの行った差分方程式による解析が挙げられるが、相分解の解析の際には適切でない。

以上のように辻本の解析は、非線形拡散方程式を省略や仮定を与えることなく解析できる点で評価できるが、シミュレーションされた濃度ピークは単一もしくは二個であり、計算領域が狭小である点に問題が残る。しかし当然ながら、実際の相分解は結晶粒内に無数の濃度ピークが存在しており、それらの複雑な挙動により組織の粗大化が生じている。よって、相分解の解析には必然的にその統計的処理が求められる。これは、相分解の実験的追求において小角散乱法やTEM写真の粒子分布の時間変化を知ること、相分解の解析がなされることから察することができる。そこで、宮崎らは辻本の手法を基に計算領域を拡張することにより、X線小角散乱挙動などの評価を行い、相分解を統計的に記述することに成功した。



以上、宮崎らまでの解析法の進展により非線形拡散方程式の非線形部分に関する問題は解決されたことになる。ところが、これらの研究の化学的自由エネルギーは組成に関する多項式近似であり、かつ中央組成に対して対称な合金を仮定している。この仮定は以下の理由により、相分解の解析の際に残された課題なる。すなわち相分解の実験結果からも明らかなように、合金の相分解は合金系それぞれに特色を持ち、そのカインेटイクスや相平衡組成、さらに相分解組織も多様である。したがって、工学的な見地から相分解の理論的研究を行なう場合、それぞれの合金系の特色を反映したものでなくてはならない。合金の特性は平衡状態図に表されており、化学的自由エネルギーのモデルが重要となる。よく知られているように、平衡状態図の研究分野では正則溶体近似または準正則溶体近似<sup>\*3</sup>が用いられ、多くの合金について状態図の描写に成功している。そこで本研究では、まず宮崎らの手法で用いられていた化学的自由エネルギーの取り扱いを改め、すなわち組成に関する近似式を正則溶体近似を用いる方法への改善に取り組み、これに成功した。次章ではその具体的なシミュレーション法についてその詳細を述べる。

---

\*3 準正則溶体近似：原子間相互作用パラメータに溶質濃度および温度依存性を考慮した正則溶体近似。本論文では正則溶体近似と特に区別する場合に用いる。正則溶体近似との差については、p. 25で述べる。

## 2. 5 結 言

相分解の動力学に関する理論的研究における非線形拡散方程式の導出と解析法の発展の歴史、そして本シミュレーション手法の意義は以下のようにまとめることができる。

相分解は、組成が時間の進行に伴い不均一になる異常現象であるため、よく知られたFickの法則を修正する必要がある。そこで、CahnとHilliardはまず、組成が不均一な系におけるエネルギーの評価を行い、その結果に基づき非線形拡散方程式を導出した。それ以後、非線形拡散方程式を解析する試みが多くの人によってなされた。その中でCahnの線形理論は、相分解における優先波や波長一定期の存在を示すなど相分解の基本的概念の確立に大きく貢献した。しかしながら、非線形拡散方程式の取り扱いが簡潔すぎるために、時効後期の相分解に対して理論が適用できない欠点を持ち合わせていた。

この線形理論の欠点を補うために、LBM や辻本そして宮崎らによって解析法の改善がなされ、非線形拡散方程式自体を仮定や省略を行うことなく解析する方法が得られ、さらに相分解の統計的処理が可能となった。上述のように従来、相分解の理論的研究課題は、拡散方程式の非線形項の取り扱いに重点が置かれていた。そのため、これらの研究者の取り扱いでは、化学的自由エネルギーが組成に関する高次の近似式で表されており、実際の合金の状態図との関連性は全くなかった。

本シミュレーション手法は、従来の研究で得られた非線形拡散方程式の解析法に基づき、これまでは問題とされなかった相分解と自由エネルギー項との関連性に着目したものである。よって、本研究は従来独立に研究が成されてきた動力学と平衡熱力学とを初めて有効的に結びつける点で、工学的に重要な手法と言える。

### 第三章 計算機シミュレーションの方法

本章ではシミュレーション方法について述べる。本研究では相分解過程のシミュレーションを主に行うが、その際には条件により弾性歪エネルギーや熱揺動を考慮した計算を行う。また、二次元シミュレーションでは、TEM 写真に基づいて作成した初期濃度波をシミュレーションに用い、得られたシミュレーション結果の平均間隔の測定の際には小角散乱プロファイルを利用する。そこで本章では、これらの項目についてその理論的背景やその計算手法を述べる。

#### 3. 1 相分解過程のシミュレーション方法

##### 3. 1. 1 従来手法との相違点

本手法の特徴は、宮崎ら<sup>(11)</sup>のシミュレーション手法を基に化学的自由エネルギー項の改良を行い、正則溶体近似の使用を可能にした点である。従来、正則溶体近似を用いることができなかつた理由は、以下に述べるように易動度の評価法に問題があつたためである。

前章の式(2-12)に示したように、相互拡散係数 $\bar{D}$ は化学的自由エネルギー $G$ との間に次式の関係がある。

$$\bar{D} = M(c_B) \partial^2 G / \partial c_B^2 \quad (3-1)$$

いま、化学的自由エネルギー $G$ として正則溶体近似を考えることにする。最も基本的な条件として、原子間相互作用パラメータ $\Omega$ が定数であるとすると、化学的自由エネルギーは次式のように書くことができる。

$$G = G_A^\circ c_A + G_B^\circ c_B + \Omega c_A c_B + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \quad (3-2)$$

ここで、 $G_A^\circ$  ( $G_B^\circ$ ) と  $c_A$  ( $c_B$ ) は、それぞれ溶媒原子 (溶質原子) の標準自由エネルギーと濃度であり、 $R$  と  $T$  は気体定数と絶対温度を示す。ところで、式(3-2)の右辺第一項と第二項は、相平衡や相互拡散係数を求める際に行う組成  $c_B$  に関する一次もしくは二次の微分操作に対して意味を失うので、これ以後次式を用いることにする。

$$G = \Omega c_A c_B + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \quad (3-3)$$

したがって、式(3-1)の右辺に従い、化学的自由エネルギーの溶質原子濃度  $c_B$  による二階微分を行った場合、相互拡散係数  $\bar{D}$  として次式を得る。

$$\bar{D} = M(c_B) \{-2\Omega + RT/(c_A c_B)\} \quad (3-4)$$

Cahn<sup>(3)</sup>をはじめ、これまでの研究では易動度  $M(c_B)$  は定数として取り扱ってきたため、式(3-4)から  $c_A=1$  もしくは  $c_B=1$  で相互拡散係数  $\bar{D}$  は発散することになる。ここで、 $c_A=1$  もしくは  $c_B=1$  の条件は純金属を意味するから、その場合相互拡散係数  $\bar{D}$  は構成原子AもしくはBの自己拡散係数に一致しなくてはならず、上述のように  $\bar{D}$  が発散することは物理的に矛盾する。

この矛盾は、易動度の組成依存性を考慮することによって解決することができる。すなわち、本節の3.1.4項の相互拡散係数  $\bar{D}$  の導出の際に述べるように、本来系の易動度は次式のように組成依存性を有している。

$$M(c_B) = (M_B c_A + M_A c_B) c_A c_B \quad (3-5)$$

式(3-5)を式(3-4)に代入した場合、式(3-4)の右辺の分母 $c_A c_B$ 項は易動度の組成依存性によって消去される。したがって、 $c_A=1$ もしくは $c_B=1$ の条件においても相互拡散係数 $\bar{D}$ は発散せず、それぞれの自己拡散係数に一致することになる。

以上をまとめると、本研究で正則溶体近似の使用を可能になったのは、従来定数として取り扱われてきた系の易動度に組成依存性を考慮した点に帰着する。

### 3. 1. 2 非線形拡散方程式

前章で非線形拡散方程式の導出の詳細を述べたので、ここでは本論文におけるこれ以後の非線形拡散方程式の表記について述べる。

まず、Cahn-Hilliardの非線形拡散方程式を三次元表記すると次式となる。

$$\begin{aligned} \partial c_B / \partial t = & \partial(\bar{D}_x \partial c_B / \partial x) / \partial x + \partial(\bar{D}_y \partial c_B / \partial y) / \partial y + \partial(\bar{D}_z \partial c_B / \partial z) / \partial z \\ & - 2\{\partial(\bar{K}_x \partial^3 c_B / \partial x^3) / \partial x + \partial(\bar{K}_y \partial^3 c_B / \partial y^3) / \partial y + \partial(\bar{K}_z \partial^3 c_B / \partial z^3) / \partial z\} \quad (3-6) \end{aligned}$$

ここで、 $\bar{D}_x, \bar{D}_y, \bar{D}_z$ と $\bar{K}_x, \bar{K}_y, \bar{K}_z$ はそれぞれ任意の座標系における $x, y, z$ 方向の相互拡散係数と濃度勾配エネルギー係数である。シミュレーション方法は一般性を持たせるため三次元を想定して説明を行うことにするが、表記を簡潔にするため、これ以後 $x$ をベクトルと想定し、式(3-6)と次式が等価であるとする。

$$\partial c_B / \partial t = \partial(\bar{D}_x \partial c_B / \partial x) / \partial x - 2\partial(\bar{K}_x \partial^3 c_B / \partial x^3) / \partial x \quad (3-7)$$

なお、本研究で $\bar{D}_x$ と $\bar{K}_x$ の下付き記号 $x$ は、二次元もしくは三次元シミュレーションで弾性歪エネルギーを考慮した場合に、拡散場の方向依存性が生じて意味を持つことになる。よって、これ以後は記号の簡略化のため下付き $x$ を省略し、必要が生じた場合のみ特別に表すこととする。

### 3. 1. 3 化学的自由エネルギー

合金の相平衡に関する研究により、各種合金の化学的自由エネルギーが示されるようになってきている。中でもその基本となる二元系合金に関しては、Calphad(Calculation of Phase Diagram)などで盛んに研究が行われている。二元系合金の化学的自由エネルギーとしては、次式に示す長谷部と西沢<sup>(25)</sup>による正則溶体近似が有名である。

$$G = G_A^\circ c_A + G_B^\circ c_B + \Omega(c_B, T) c_A c_B + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \quad (3-8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Omega(c_B, T) = \sum_{k=0}^n A_k (c_A - c_B)^k \\ = A_0 + A_1 (c_A - c_B) + A_2 (c_A - c_B)^2 + \dots \end{array} \right. \quad (3-9)$$

ここで、 $G_A^\circ$ と $G_B^\circ$ はそれぞれA原子およびB原子の標準自由エネルギーである。また、 $\Omega(c_B, T)$ は原子間相互作用パラメータであり溶質原子組成 $c_B$ および絶対温度 $T$ の関数となる。一般的な合金の化学的自由エネルギーは、式(3-9)の $k=1$ までの級数で十分に表現することができる。なお、式(3-9)は一般的に正則溶体近似と呼ばれるが、本研究では $\Omega$ を定数とした場合を正則溶体近似、 $\Omega$ に組成と絶対温度依存性を考慮した場合を準正則溶体近似と呼ぶことにする。

### 3. 1. 4 相互拡散係数の導出

合金の相分解は、マルテンサイト変態などの一部を除いて主に拡散によって起こることが知られている。拡散現象を取り扱うFickの法則によれば、系内の組成が不均一である場合その勾配に比例した拡散が生じ、組成が均一である状態へと移行する。一方、相分解は組成が不均一化する現象であり上述の現象とは状況が異なる。これは、よく知られたFickの法則をそのまま合金の相分解に適用することはできず、法則の拡張を必要とすることを意味する。以下では、まず広義のFickの法則の導出を基に相互拡散係数 $\bar{D}$ と合金の自由エネルギーの関係について述べ、続いて相互拡散係数 $\bar{D}$ と自己拡散係数との関係について明らかにする。

#### 3. 1. 4 (1) 化学的自由エネルギーとの関係

前章の非線形拡散方程式の導出(2.2.2)で述べたように、合金中の拡散は位置に対するポテンシャルの変動によって起こると考えられる。今、A-B二元系合金を想定し、B原子に着目してその拡散挙動を考えることにする。

位置 $x$ におけるB原子の拡散流量 $J_B$ は、広義のFickの第一法則により次式で与えられる。

$$J_B = -M_B c_B (\partial G_B / \partial x) \quad (3-10)$$

ここで、 $M_B$ はB原子の易動度であり、 $c_B$ はB原子の組成、また $G_B$ はB原子の化学ポテンシャルである。 $G_B$ は熱力学的関係から、活量 $a_B$ および活量係数 $\gamma_B$ を用いて次式の関係を得る。

$$G_B = G_B^0 + RT \ln a_B = G_B^0 + RT(\ln \gamma_B + \ln c_B) \quad (3-11)$$

式(3-11)を式(3-10)に代入すると次式を得る。

$$J_B = -M_B RT \{1 + \partial \ln \gamma_B / \partial \ln c_B\} (\partial c_B / \partial x) \quad (3-12)$$

続いて、式(3-13)に示す狭義のFickの法則との比較から式(3-14)を得る。

$$J_B = -D_B (\partial c_B / \partial x) \quad (3-13)$$

$$\therefore D_B = M_B RT \{1 + \partial \ln \gamma_B / \partial \ln c_B\} \quad (3-14)$$

ここで、 $D_B$ はB原子の固有拡散係数であり式(3-15)に示す自己拡散係数 $D_B^*$ との関係から式(3-16)が得られる。

$$D_B^* = M_B RT \quad (3-15)$$

$$\therefore D_B = D_B^* \{1 + \partial \ln \gamma_B / \partial \ln c_B\} \quad (3-16)$$

以上では、B原子に着目して広義のFickの法則に基づく関係を示したが Darken<sup>(26)</sup>の関係式から明らかのように、合金中で起こる拡散は各構成原子の固有拡散係数によって与えられるのではなく次式に示す相互拡散係数 $\bar{D}$ によって解析されるべきであることが知られている。よって、Darkenの式から次式を得る。



$$\begin{aligned}
\bar{D} &= c_A D_B + c_B D_A \\
&= (c_A D_B^* + c_B D_A^*) \{1 + \partial \ln \gamma_B / \partial \ln c_B\} \\
&= (c_A M_B + c_B M_A) RT \{1 + \partial \ln \gamma_B / \partial \ln c_B\}
\end{aligned} \tag{3-17}$$

なお、式(3-17)の導出の際には次式に示すGibbs-Duhemの関係式を用いた。

$$\partial \ln \gamma_A / \partial c_A = \partial \ln \gamma_B / \partial \ln c_B \tag{3-18}$$

ここで、式(3-17)の右辺の $\gamma_B$ に関する項は、系の化学的自由エネルギー $G$ を用いることで、より簡潔に表記することが可能となる。系の化学的自由エネルギー $G$ は、構成原子A,Bの化学ポテンシャル $G_A$ 、 $G_B$ および式(3-11)の関係から式(3-19)のように表されるので、式(3-19)を組成 $c_B$ で偏微分することで次式を得る。

$$\begin{aligned}
G &= G_A c_A + G_B c_B \\
&= G_A^0 c_A + G_B^0 c_B + RT(c_A \ln \gamma_A + c_B \ln \gamma_B) + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)
\end{aligned} \tag{3-19}$$

$$\partial^2 G / \partial c_B^2 = RT \{1 + \partial \ln \gamma_B / \partial \ln c_B\} / (c_A c_B) \tag{3-20}$$

式(3-20)を、 $(1 + \partial \ln \gamma_B / \partial \ln c_B)$ について解き、式(3-17)を代入すれば次式をなる。

$$\bar{D} = (M_A c_B + M_B c_A) c_A c_B \partial^2 G / \partial c_B^2 \tag{3-21}$$

式(3-21)は、前章に示した二つの関係式を示している。

$$\bar{D} = M(c_B) \partial^2 G / \partial c_B^2 \quad (2-12)$$

$$M(c_B) = (M_{ACB} + M_{BCA}) c_A c_B \quad (3-5)$$

以上により、相互拡散係数 $\bar{D}$ と化学的自由エネルギー $G$ との関係が示された。

### 3. 1. 4 (2) 相互拡散係数の導出

化学的自由エネルギーとして式(3-8)に示した正則溶体近似を用い、式(3-21)に代入すると具体的な相互拡散係数 $\bar{D}$ を求めることができる。

$$\begin{aligned} \bar{D} &= M(c_B) \partial^2 G / \partial c_B^2 \\ &= (M_{ACB} + M_{BCA}) c_A c_B \\ &\quad [ \{ \partial^2 \Omega(c_B, T) / \partial c_B^2 \} c_A c_B + 2 \{ \partial \Omega(c_B, T) / \partial c_B \} (c_A - c_B) - 2 \Omega(c_B, T) ] \\ &\quad + (M_{ACB} + M_{BCA}) RT \end{aligned} \quad (3-22)$$

ここで、 $c_A=1$ もしくは $c_B=1$ のとき、それぞれの相互拡散係数 $\bar{D}$ の値は式(3-15)と式(3-22)より $M_B RT$ と $M_A RT$ となり、自己拡散係数となる。

### 3. 1. 5 濃度勾配エネルギー係数の導出<sup>(2)</sup>

式(2-13)の非線形拡散方程式の右辺第二項の $\bar{\kappa}$ は濃度勾配エネルギー係数と呼ばれ、式(2-12)で定義される。この項は、CahnとHilliardが行った組成不均一系に対するエネルギー評価で、組成勾配の存在による過剰エネルギーのうち、エンタルピー項に相当し以下のように評価される。

$$\partial c_B / \partial t = \partial \{ \bar{D} (\partial c_B / \partial x) \} / \partial x - 2 \partial \{ \bar{\kappa} (\partial^3 c_B / \partial x^3) \} / \partial x \quad (2-13)$$

$$\begin{cases} \bar{D} = M(c_B) \partial^2 G / \partial c_B^2 \\ \bar{\kappa} = M(c_B) \kappa \end{cases} \quad (2-12)$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{inh.} &= \Delta H^{hom.} + \Delta H^{ex.} \\ &= \Omega(c_B, T) c_A c_B - \Omega(c_B, T) \lambda^2 c_B \nabla^2 c_B / 2 \end{aligned} \quad (3-23)$$

ここで、 $\Delta H^{inh.}$ と $\Delta H^{hom.}$ は、それぞれ組成不均一系および濃度均一系におけるエンタルピーであり、 $\Delta H^{ex.}$ は濃度勾配の存在に起因する過剰エンタルピーである。

式(3-23)の第二項 $\Delta H^{ex.}$ は式(2-5)の第二項 $\kappa_1 (\nabla^2 c_B)$ に相当し、このとき $\kappa_2 (\nabla c_B)^2$ 項は零である。したがって、式(2-7)における $\kappa$ の定義式から次式を得る。

$$\begin{aligned} \kappa &= -d \kappa_1 / \partial c_B \\ &= -d \Delta H^{ex.} / \partial c_B \\ &= -d \{ \Omega(c_B, T) \lambda^2 c_B \nabla^2 c_B / 2 \} \end{aligned} \quad (3-24)$$

式(3-24)で、 $\lambda$ に関する項はCahnとHilliardにより最近接原子間ポテンシャルまたはLennard-Jonesポテンシャルの関数として次式の様に定義されている。

$$\lambda = \begin{cases} r_0 / \sqrt{3} & \text{for Nearest Neighborhood} \\ r_0 (11/7)^{1/2} & \text{for Lennard-Jones Potential} \end{cases} \quad (3-25)$$

以上、式(2-12)、式(3-24)そして式(3-25)により濃度勾配エネルギー係数が導出された。

### 3. 1. 6 易動度の評価法

本研究では、系の易動度と原子の易動度の二種類の易動度がそれぞれ次式で定義される。

$$M(C_B) = (M_{ACB} + M_{BCA}) C_A C_B \quad (3-26)$$

$$M_i = D_i^* / RT \quad (3-27)$$

ここで $D_i^*$ は*i*原子の自己拡散係数である。式(3-26)は相互拡散係数 $\bar{D}$ と化学的自由エネルギーとの関係式(2-12)によって得られる。

さて、一般的に自己拡散係数 $D_i^*$ の温度依存性は活性化エネルギー $Q$ を用いて、アレニウスの関係式から次式で与えられる。

$$D_i^* = D_{i,0}^* \exp\{-Q/(RT)\} \quad (3-28)$$

したがって、活性化エネルギー $Q$ を知ることにより複数の温度に対して相互拡散係数 $\bar{D}$ を求めることができる。

本研究では相分解過程の算出を行なう際、まず規格化した易動度の値を用いてシミュレーションを行い、後に時間の換算を行なう方法を用いた。これは、計算の際のオーバーフローを防止するためであり、以下の理論的關係により正当化される。つまり、易動度 $M$ と時間 $t$ に対して、それぞれの真の値とシミュレーションに用いた規格化の値を上付き記号 $R, C$ で表すと以下の關係にある。

$$M^R/M^C = t^R/t^C \quad (3-29)$$

$$\therefore t^R = t^C (M^R/M^C) \quad (3-30)$$

例を示すと、仮に易動度の値を真の値に対して10倍の値でシミュレーションを行った場合、すなわち $M^R/M^C=0.1$ ならば、 $t^R=0.10t^C$ と換算することで真の相分解時間が得られることになる。

### 3. 1. 7 非線形拡散方程式のフーリエ表現による解法

先に導出した相互拡散係数 $\bar{D}$ と濃度勾配エネルギー係数 $\bar{K}$ とを用いて実際に非線形拡散方程式を解析する方法について述べる。

まず、非線形拡散方程式を再び示す。

$$\partial c_B / \partial t = \partial (\bar{D} \partial c_B / \partial x) / \partial x - 2 \partial (\bar{K} \partial^3 c_B / \partial x^3) / \partial x \quad (2-13)$$

式(2-13)の右辺の相互拡散係数 $\bar{D}$ と濃度勾配エネルギー係数 $\bar{K}$ は、それぞれ組成 $c_B$ の関数であることに留意して表記すると以下のようになる。





続いて座標軸  $x$  方向の組成変動量  $q(x, t)$  をフーリエ級数和として式(3-37)のように表現する。

$$q(x, t) = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} Q_h(t) \exp(ih\beta x) \quad (3-37)$$

なお、 $h$  は各フーリエ波の波数であり、零を除く整数である。 $\beta$  は計算領域の大きさ  $L$  の逆数であり、 $\beta = 2\pi/L$  にて定義される。 $Q_h(t)$  は波数  $h$  の波（これを  $h$  波と記す）の濃度振幅である。

式(3-31)、(3-33)、(3-35)、(3-36)および式(3-37)を式(2-13)に代入し整理すると式(3-38)が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial t} = & -\beta^2 \left\{ \sum h^2 (D_0 + 2h^2 \beta^2 K_0) Q_h \exp(ih\beta x) \right. \\ & + D_1 \sum \sum (h^2 + hh') Q_h Q_{h'} \\ & \quad \times \exp [i(h+h')\beta x] \\ & + D_2 \sum \sum \sum (h^2 + hh' + hh'') Q_h Q_{h'} Q_{h''} \\ & \quad \times \exp [i(h+h'+h'')\beta x] \} \\ & + D_3 \sum \sum \sum \sum (h^2 + hh' + hh'' + hh''') Q_h Q_{h'} Q_{h''} Q_{h'''} \\ & \quad \times \exp [i(h+h'+h''+h''')\beta x] \} \\ & : \\ & - 2\beta^4 \left\{ K_1 \sum \sum (h^4 + h^3 h') Q_h Q_{h'} \right. \\ & \quad \times \exp [i(h+h')\beta x] \\ & + K_2 \sum \sum \sum (h^4 + h^3 h' + h^3 h'') Q_h Q_{h'} Q_{h''} \\ & \quad \times \exp [i(h+h'+h'')\beta x] \} \\ & + K_3 \sum \sum \sum \sum (h^4 + h^3 h' + h^3 h'' + h^3 h''') Q_h Q_{h'} Q_{h''} Q_{h'''} \\ & \quad \times \exp [i(h+h'+h''+h''')\beta x] \} \\ & : \end{aligned} \right. \quad (3-38)$$



式(3-38)の各項の物理的意味は以下のものである。右辺のアンダーラインを施した項は、既存のフーリエ波の振幅の拡大あるいは減少速度を表しており、これはよく知られているCahnのスピノーダル分解理論と同一内容で、式(2-13)の線形部に相当する。その他の項が式(2-13)の非線形部から導かれるもので、各フーリエ波の合成速度を表している。例えば第二項はすでに存在しているフーリエ波のうち2個の波、すなわちh波とh'波が干渉して1個のh+h'波を合成する速度であり、第三項はh、h'およびh''の3波の干渉によってh+h'+h''波が合成される速度を示している。また、濃度勾配エネルギー係数 $\bar{K}$ に関する項からも同様な非線形部が生じている。このように濃度勾配エネルギー項中の非線形効果をも正確に取り入れたシミュレーションは著者の知る限り未だ行われていない。

ところで、式(3-38)をこのままの形で相分解シミュレーションすると、膨大なくり返し計算が必要となり實際上シミュレーションは不可能である。そこで計算時間の短縮のため式(3-38)の両辺を逆フーリエ変換して、各フーリエ波の振幅 $Q(h)$ の変化速度  $\partial Q(h)/\partial t$  に書き換える。式(3-39)がその結果で、これが式(3-30)の非線形拡散方程式のフーリエ表現である。

$$\begin{aligned} \partial Q(h)/\partial t = & -(h\beta)^2 [D_0 + 2h^2\beta^2 K_0] Q_h + (1/2)D_1 \phi_1(h) \\ & + (1/3)D_2 \phi_2(h) + (1/4)D_3 \phi_3(h) + \dots \\ & - 2h\beta^4 [K_1 \phi_1(h) + K_2 \phi_2(h) + K_3 \phi_3(h) + \dots] \end{aligned} \quad (3-39)$$

$$\begin{cases} \phi_1(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} Q(k)Q(h-k)dk \\ \phi_2(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_1(k)Q(h-k)dk \\ \phi_3(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_2(k)Q(h-k)dk \end{cases} \quad \begin{cases} \psi_1(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} k^3 Q(k)Q(h-k)dk \\ \psi_2(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_1(k)Q(h-k)dk \\ \psi_3(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_2(k)Q(h-k)dk \end{cases} \quad (3-40)$$

ここで $\phi_1(h)$ 、 $\phi_2(h)$ および $\phi_3(h)$ はフーリエ波の振幅 $Q(h)$ の1回、2回および3回のたたみ込みであり、各フーリエ波間の干渉により合成される新しいフーリエ波の合成速度を示している。また $\psi_1(h)$ 、 $\psi_2(h)$ および $\psi_3(h)$ は $Q(h)$ と関数 $k^3Q(k)$ の1回、2回および3回のたたみ込みである。

時効に伴う $Q(h)$ の時間変化は、式(3-39)で $\partial Q(h)/\partial t$ を計算し、適切な時間刻み $\Delta t$ で式(3-41)をくり返すことにより求めることができる。

$$Q(h)_{t+\Delta t} = Q(h)_t + [\partial Q(h)/\partial t]_{t} \quad (3-41)$$

実際の濃度分布は各フーリエ波の振幅 $Q(h)_t$ を重ね合わせるにより求めることができる。

### 3. 2 小角散乱プロファイルの計算方法

相分解などにより合金中に組成変動が生じた場合一般的に合金の性質は向上するが、析出相の間隔や組成などの状態によりその度合は異なる。したがって、有用な材料を開発するためには、我々は時間とともに変化するマイクロ組織を正確に把握する必要がある。そのようなマイクロ組織の解析手段の一つに電子顕微鏡法があり、析出相のサイズなどを視覚的に捉えることができる。しかしながら、電子顕微鏡法では観察領域が数 $\mu\text{m}$ 程度と狭小であるため、統計的な情報が欠落する危険性が生じる。一方、小角散乱(Small Angle Scattering; SAS)法は、合金内の組成変動や不均一性およびそれらの分布状態を定量的に解析することができる有力な方法である。本研究では小角散乱実験を行わなかったが、

二次元シミュレーションの結果における析出相の平均間隔の算出の際に小角散乱プロファイルを利用した。そこで以下では、小角散乱に関する理論的背景および本研究におけるSASプロファイルの計算方法について述べる。

### 3. 2. 1 理論的背景

材料内部に何らかの周期的な変動が存在するとき、X線などの電磁波は回折を起こす。その最たる例がブラッグ反射であり、その時の反射が規則正しい原子配列に起因することはよく知られている。相分解が生じたとき、合金組成は位置に対して不均一な状態となるが、その組成変動の波長は原子間隔と比べて数オーダから数千オーダ程度大きくなり、その変調性は原子の配列に比べてかなり不規則な状態になる。この組成変動によって引き起こされる回折は、ラウエ回折に比べてピークがブロードした状態として観測されるため、一般的に散漫散乱と呼ばれ、このうち特に低角側で生じる散漫散乱を小角散乱と呼ぶ。

よく知られているように、組成と格子定数は一般に比例関係がある。したがって、相分解により組成変動が生じた場合、各位置において組成が変動するとともに格子位置にもずれが生じることになる。これらの二種類の変動はともに、電磁波の回折を引き起こす因子であり、それぞれ強度変調および位相変調と呼ばれる。通常、実験結果で得られる散乱には、この二つの変調因子が交錯して検出されるが、回折図形の原点付近で生じる小角散乱には、位相変調に起因する散乱は含まれず、強度変調のみを考慮すればよいことが、仁田により証明されている<sup>(27)</sup>。

したがって、ここでは強度変調による小角散乱について述べる。まず、相分解の組成変動によって生じる原子散乱因子 $f$ の変化は式(3-42)のように余弦波で表されると仮定する。

$$f=f_0\{1+g \cos(2\pi na/\lambda)\} \quad (3-42)$$

ここで $f_0$ と $a$ はそれぞれの合金組成における原子散乱因子と格子定数であり、 $g$ と $\lambda$ はそれぞれ余弦波の振幅と波長である。X線の散乱強度 $I$ は仁田<sup>(27)</sup>によれば式(3-43)で表すことができる。

$$I=I_e f_0^2 G_2(k) G_3(l) |\psi(h)|^2$$

$$|\psi(h)|^2 = G_1(h) + (g^2/4) G_1\{h-(a/\lambda)\} \quad (3-43)$$

$G_i$  :  $i$ 方向のラウエ関数

ここで、 $I_e$ は電子一個からの散乱強度すなわちトムソン散乱強度であり、 $h, k, l$ は逆格子上の面指数を示す。式(3-43)を展開すると次式となる。

$$I=I_e f_0^2 G_2(k) G_3(l) [G_1(h) + (g^2/4) G_1\{h-(a/\lambda)\}]$$

$$=I_e f_0^2 [G_1 G_2(k) G_3(l) + (g^2/4) G_2(k) G_3(l) G_1\{h-(a/\lambda)\}] \quad (3-44)$$

式(3-44)の右辺第一項は主回折線の強度を表し、第二項が強度変調に起因する項である。したがって、小角散乱強度 $I_{sAs}$ は式(3-44)の第二項に相当する。すなわち、次式となる。

$$I_{sAs} = I_e g^2 G_1\{h-(a/\lambda)\} \quad (3-45)$$

$$I_e = I_e f_0^2 G_2(k) G_3(l) / 4$$

以上で、仁田の理論式に基づき強度変調による小角散乱の理論式が示された。

### 3. 2. 2 計算方法

実際に小角散乱の計算を行う場合、式(3-37)に示すフーリエ級数和の振幅 $Q_h$ を利用する。まず、原子散乱因子の変動の振幅 $g$ がそれぞれのフーリエ波の振幅 $Q_h(t)$ に比例すると仮定すると次式の関係が得られる。

$$g_h = -\{(f_A - f_B)/f\}Q_h \quad (3-46)$$

式(3-46)を式(3-45)に代入すると $I_{SAS}$ は次式となる。

$$\begin{aligned} I_{SAS} &= I_1 \sum I_{s,h} & (3-47) \\ I_{s,h} &= Q_h^2 G_1\{h - (a/\lambda)\} \\ I_1 &= I_0 \{(f_A - f_B)/f\}^2 \end{aligned}$$

小角散乱プロファイルの計算例の模式図をFig.3-1に示す。Fig.3-1は簡略化のため、一次元で、かつx軸方向の小角散乱プロファイルを計算する様子を示した図である。ここで、小角散乱プロファイルの実際の計算に相分解シミュレーションの結果で得られる各フーリエ波の振幅 $Q_h$ を用いる。その際、式(3-47)ではフーリエ波の波数を、零を除く $-\infty$ から $+\infty$ と想定してるが、実際には二次元シミュレーション条件より波数の絶対値は $|h| < 128$ となる。

本シミュレーション手法は離散型フーリエ変換に基づくため、逆空間上でそれぞれの位置 $k_i (i=1\sim 128)$ が決定され、まずそれぞれの位置 $k_i$ に対してラウエ関数 $I_{s,h}$ が計算される。これがFig.3-1の細線のプロファイルに相当する。続いて、式(3-47)に示すように、これらのプロファイルの総和をとることにより、小角散乱プロファイルが計算されることになる。つまり、計算上は逆空間

上の離散位置  $k_i$  に対して Fig.3-1 の太線の値が小角散乱強度  $I_{SAS}$  として得られることになる。なお、計算の際には散乱ベクトル  $k (= 2\pi/\lambda)$  を定義し、 $k$  空間上で式(3-47)を算出した。

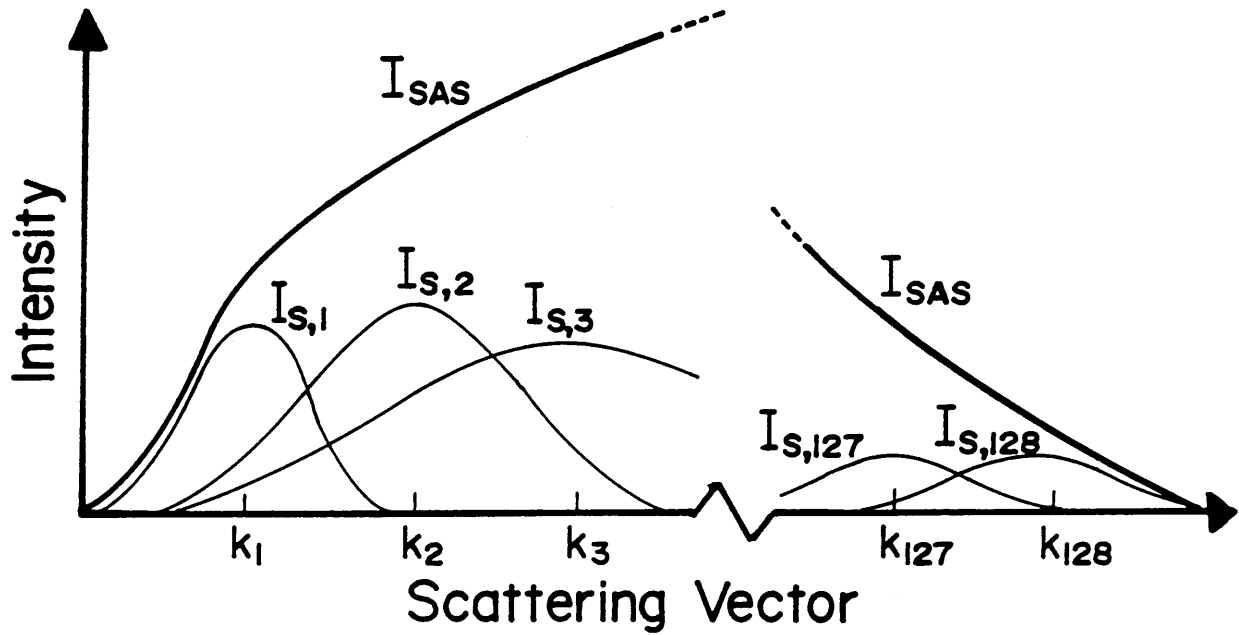


Fig.3-1 Schematic illustration of the calculation method of the SAS profiles.

### 3. 3 弾性効果の取り扱い

合金中で相分解が起こった場合、何らかの組成変動が生じる。Vegardの法則から判るように、一般に格子定数は合金組成により変化するので、相分解組織では各点で組成変動に応じた格子定数の変動が生じていることになる。このような格子定数が位置によって変動する状態は弾性的に歪んでおり、相分解過程に対して影響を及ぼすため、新たなエネルギー項として評価する必要がある。本節では、まず弾性歪エネルギーとしてCahnの評価法について述べ、続いて相分解過程のシミュレーションへ適用する際の方法について記述する。

#### 3. 3. 1 理論的背景

実際の相分解組織では三次元組成変動が生じているが、Cahn<sup>(3, 28)</sup>は一次元組成変動に基づく弾性歪エネルギーを理論的に記述し、この取り扱いを三次元へ拡張した。以下では、まず等方弾性体に対する弾性歪エネルギーの理論的評価を述べ、続いてその結晶体への適用について記す。

##### 3. 3. 1 (1) 等方弾性体<sup>(3)</sup>

以下では、次のようなモデルを考えることにする。すなわち、まず三次元的に弾性拘束した状態を想定し、そのうちの一方向のみに応力緩和が生じた状態へ変化させる。

まず、相分解により材料内部に式(3-48)で示す余弦波の組成変動がx方向のみ生じていると仮定する。

$$c_B - c_0 = A \cos \beta x \quad (3-48)$$

ここで、 $c_B$ と $c_0$ はそれぞれ溶質原子濃度と合金組成であり、 $A$ および $\beta$ は正弦波の振幅および波数である。この一次元組成変動により、格子ミスマッチ $\eta$ に比例した体積膨張が起こるが、組成変動の生じている $x$ 方向のみに体積膨張が生じることに留意すれば、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 方向の全歪 $\varepsilon_{xx}^T$ 、 $\varepsilon_{yy}^T$ 、 $\varepsilon_{zz}^T$ は次式で表される。

$$\begin{cases} \varepsilon_{xx}^T = A\eta(1+\nu)/(1-\nu) \cos \beta x \\ \varepsilon_{yy}^T = \varepsilon_{zz}^T = \varepsilon_{xy}^T = \varepsilon_{yz}^T = \varepsilon_{zx}^T = 0 \end{cases} \quad (3-49)$$

マイクロメカニクスによれば全歪 $\varepsilon_{ij}^T$ と弾性歪 $\varepsilon_{ij}^E$ 、そしてeigen歪 $\varepsilon_{ij}^*$ の間には、次式の関係がある<sup>(29)</sup>。

$$\varepsilon_{ij}^T = \varepsilon_{ij}^E + \varepsilon_{ij}^* \quad (3-50)$$

一次元組成変動により、式(3-51)のeigen歪が各方向に生じることになる。

$$\varepsilon_{xx}^* = \varepsilon_{yy}^* = \varepsilon_{zz}^* = A\eta \cos \beta x \quad (3-51)$$

式(3-49)、(3-50)、(3-51)により、それぞれの方向の弾性歪として式(3-52)を得る。



$$\begin{cases} \varepsilon_{xx}^E = A \eta \frac{2\nu}{(1-\nu)} \cos \beta x \\ \varepsilon_{yy}^E = \varepsilon_{zz}^E = -A \eta \cos \beta x \\ \varepsilon_{xy}^E = \varepsilon_{yz}^E = \varepsilon_{zx}^E = 0 \end{cases} \quad (3-52)$$

今、 $x$  方向は応力状態がなく、また歪は単純膨張であるので、内部応力状態にあるのは  $\sigma_{yy}$  と  $\sigma_{zz}$  のみでありそれぞれ次式の値を持つ。

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = 0 \\ \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = -AE \eta / (1-\eta) \cos \beta x \\ \sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0 \end{cases} \quad (3-53)$$

ここで、 $E$  は合金組成におけるヤング率である。

広義のフックの法則によれば、弾性歪エネルギーは式(3-54)で求められる。したがって、組織単位体積あたりの弾性歪エネルギー  $E_{str}$  は式(3-55)となる。

$$E_{str} = 1/V \int (1/2) \sum_{ij} (\sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^E) dV \quad (3-54)$$

$$= A^2 \eta^2 E / \{2(1-\nu)\} \quad (3-55)$$

ここで、式(3-48)を一周期、すなわち  $-\pi/\beta$  から  $\pi/\beta$  まで積分すると次式の関係が得られる。

$$A^2 = 2/V \int (c-c_0)^2 dV \quad (3-56)$$

式(3-56)を式(3-55)に代入すると最終的に式(3-57)を得る。

$$E_{str} = \eta^2 E / (1-\nu) \int (c-c_0)^2 dV \quad (3-57)$$

以上で、等方弾性体に対する弾性歪エネルギーが導出された。等方弾性体に対する弾性歪エネルギーの導出は基礎的に重要であるが、多くの金属は弾性的に異方性を持つため非等方弾性体に対する弾性歪エネルギーの理論的評価がより重要と言える。

### 3. 3. 1 (2) 非等方弾性体<sup>(28)</sup>

ここで考える非等方弾性体の弾性歪エネルギーは、Fig.3-2 に示す座標変換により考えることができる。Fig.3-2で  $x, y, z$  は結晶体の $\langle 100 \rangle$ 方向に一致し、 $x', y', z'$  は、 $x, y, z$  軸と方向余弦 $(l, m, n)$  の関係にある直交座標とする。

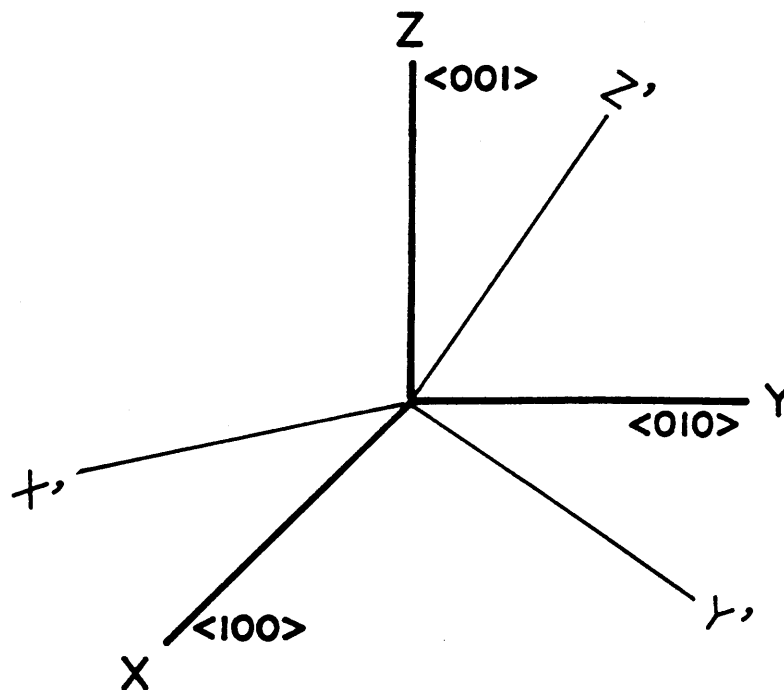


Fig.3-2 Transformation of coordinate system. X,Y,Z-coordinate corresponds to the crystal structures. Composition modulation occurs along the X'(or Y' or Z')-coordinate axis.

まず、等方弾性体の状態では、 $x'$  方向の応力  $\sigma_{x'}$  は次式となる。

$$\sigma_{x'} = \eta (C_{11} + 2C_{12}) \quad (3-58)$$

今、 $x'$  方向の応力  $\sigma_{x'}$  のみが緩和した状態を考えると、式(3-59)の関係が成立するからそのエネルギー  $W_E$  は式(3-60)となる。

$$\sigma_{x'} = C_{11}' \varepsilon_{x'} + C_{12}' \varepsilon_{y'} + C_{13}' \varepsilon_{z'} = C_{11}' \varepsilon_{x'} \quad (3-59)$$

$$\begin{aligned} W_{E'} &= \sigma_{x'} \varepsilon_{x'} / 2 \\ &= \sigma_{x'}^2 / (2C_{11}') \\ &= \eta^2 (C_{11} + 2C_{12})^2 / C_{11}' \end{aligned} \quad (3-60)$$

一方、等方弾性体のエネルギー  $W_E$  は、式(3-61)で示される。

$$\begin{aligned} W_E &= 1/2 C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \\ &= 3/2 (C_{11} + 2C_{12}) \eta^2 \end{aligned} \quad (3-61)$$

したがって、等方弾性体状態からと応力の緩和状態のエネルギー変動  $W$  は次式となる。

$$\begin{aligned} W &= W_E - W_{E'} \\ &= 3/2 (C_{11} + 2C_{12}) \eta^2 + (C_{11} + 2C_{12})^2 \eta^2 / (2C_{11}') \\ &= \eta^2 (C_{11} + 2C_{12}) \{ 3 - (C_{11} + 2C_{12}) / C_{11}' \} \end{aligned} \quad (3-62)$$

式(3-62)で右辺の $C_{111}'$ は任意の座標系における弾性定数であり、この $C_{111}'$ を方向余弦 $(l, m, n)$ を用いて結晶体の弾性定数 $C_{111}$ 、 $C_{112}$ 、 $C_{44}$ で表す必要がある。座標変換により、 $C_{ijkl}$ と $C_{ijkl}'$ の間には次の関係がある<sup>(30)</sup>。

$$C_{ijkl}' = l_{ig} l_{jh} C_{ghmn} l_{km} l_{ln} \quad (3-63)$$

したがって、次式を得る。

$$\begin{aligned} C_{111}' &= C_{111}(l^4 + m^4 + n^4) + 2(C_{112} + 2C_{44})(l^2m^2 + m^2n^2 + n^2l^2) \\ &= C_{111} + 2(2C_{44} - C_{111} + C_{112})(l^2m^2 + m^2n^2 + n^2l^2) \end{aligned} \quad (3-64)$$

式(3-64)を式(3-62)へ代入すると次式を得る。

$$W = \eta^2 / 2(C_{111} + 2C_{112}) [3 - (C_{111} + 2C_{112}) / \{C_{111} + (2C_{44} - C_{111} + C_{112})(l^2m^2 + m^2n^2 + n^2l^2)\}] \quad (3-65)$$

非立方体における $[h, k, l]$ 方向のヤング率を $Y$ とすると、

$$Y = (C_{111} + 2C_{112}) / 2 [3 - (C_{111} + 2C_{112}) / \{C_{111} + (2C_{44} - C_{111} + C_{112})(l^2m^2 + m^2n^2 + n^2l^2)\}] \quad (3-66)$$

### 3. 3. 2 計算方法

以下では、非等方弾性体を取り扱う。その際、Cahnの示した単位体積当りの弾性歪エネルギーは次式のようにまとめられる。

$$E_{\text{str}} = \eta^2 Y (c_B - c_0)^2 \quad (3-67)$$

$$\eta = (a_p - a_m) / a_m \quad (3-68)$$

$$Y = (C_{11} + 2C_{12}) / 2$$

$$\left[ 3 - (C_{11} + 2C_{12}) / \{ C_{11} + (2C_{44} - C_{11} + C_{12})(l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2) \} \right] \quad (3-69)$$

ここで、 $\eta$ は母相と析出相の格子定数 $a_p$ 、 $a_m$ の差に基づく格子ミスマッチであり、 $Y$ は弾性関数である。弾性関数 $Y$ は式(3-66)のように方向の関数であり、弾性定数 $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{44}$ により与えられる。

本研究では一次元および二次元相分解シミュレーションを行なう。このうち、一次元シミュレーションに対する弾性歪エネルギーの影響は、相分解領域を示すBinodal Lineを状態図上で低温側に降下させるのみであり、これは化学的自由エネルギー中の原子間相互作用パラメータの値を変化させた場合に相当する。このことから、一次元シミュレーションに対して弾性歪エネルギーを考慮した場合、相分解の動力学的時間的因子に影響を与えるのみで、その他に有益な知見を得られることはない。しかしながら、先の理論的背景で述べたように、弾性歪エネルギーは方向の関数であるため、二次元シミュレーションに対しては弾性歪エネルギーを考慮することは意義がある。つまり、この場合には組織の方向性の有無の検討が必要となる。合金は、各構成原子の組合せによって弾性歪の強弱が存在し、それによる合金組織にも必然的に差が生じる。本項では、Cahnの弾性歪の取り扱いを本シミュレーションの二次元シミュレーションに適

用する計算手法について述べる。

第三章のシミュレーション方法で、化学的自由エネルギー  $G$  と相互拡散係数  $\bar{D}$  の関係を述べた。本節で考慮する弾性歪エネルギーは、化学的自由エネルギーに対する付加項として取り扱うことができるので、化学的自由エネルギーに基づく相互拡散係数  $\bar{D}$  に対して過剰量  $\bar{D}_{str.}$  は次式で与えられる。

$$\bar{D}_{str.} = M(c_B) \partial^2 E_{str.} / \partial c_B^2 \quad (3-70)$$

式(3-67)を式(3-70)に代入すると次式となる。

$$\bar{D}_{str.} = 2\eta^2 Y \quad (3-71)$$

したがって、式(3-22)で与えられた相互拡散係数  $\bar{D}$  に式(3-70)を加えた値が、弾性歪エネルギーまで考慮した際の相互拡散係数  $\bar{D}'$  となる。

$$\bar{D}' = \bar{D} + 2\eta^2 Y \quad (3-72)$$

式(3-72)は見かけ上、化学的自由エネルギーと弾性歪エネルギーに基づく項の単なる和と解釈できるが、式(3-69)より弾性関数  $Y$  は方向  $(l, m, n)$  の関数であるため、弾性歪エネルギーを考慮することにより組織の異方性が計算されることになる。

### 3. 4 熱揺動の取り扱い<sup>(31)-(35)</sup>

原子は置かれた環境の温度に応じた熱振動を絶えず起こしている。この熱振動は本来、それぞれの原子が独立に起こしていると考えられるが、原子間には結合エネルギーが存在するため、熱振動によりマクロ的な組成変動が生じることになる。これは、溶体化処理を行なった合金内部にも組成変動が生じているとの報告からも裏付けられる。このように、原子の熱振動によるマクロ的な組成変動を熱揺動と呼ぶ。

熱揺動は定量的には微小であるため、スピノーダル分解に対してはあまり影響を与えないが、相分解の駆動力の少ない核形成-成長領域(N-G)における相分解過程に対しては大きく影響を及ぼす。また、N-G 領域では微小组成変動に対してエネルギー的に安定であるため、何らかの過剰量を考慮しない限り相分解が生じないことが明らかになっており、熱揺動がN-G 領域の相分解の研究対象として重要な因子となる。

#### 3. 4. 1 理論的背景

この熱揺動は、Cookにより初めて定量的に評価された<sup>(35)</sup>。CookはCahnの線形理論に対して熱揺動の効果をブラウン運動の概念から導出し、拡散流量  $J(x, t)$  が次式で与えられるとした。

$$J(x, t) = -M \text{grad}\{dG/dc(x, t)\} + j \quad (3-73)$$

ここで、 $M$  は易動度でありこの取り扱いでは定数である。また、 $j$  が熱揺動による拡散流量であり、全体の拡散流量  $J(x, t)$  と書体で区別する。式(3-73)で、

第一項がCahnの線形理論に対応する。

ところで  $j$  は流量であるから、式(3-73)の第一項と同様にポテンシャル勾配として表記することができるはずである。そこで、熱揺動のポテンシャルを  $g(x, t)$  とすると次の関係式が得られる。

$$j = -\text{grad } g(x, t) \quad (3-74)$$

Fickの第二法則より、拡散流量  $J(x, t)$  の発散により組成の時間変化が与えられるので式(3-75)が成立し、フーリエ波の振幅  $A$  の変化に書き直すと式(3-76)を得る。

$$\partial c(x, t) = -\text{Div } J(x, t) \quad (3-75)$$

$$dA(k, t)/dt = \alpha(k)A(k, t) - k^2 G(k, t) \quad (3-76)$$

式(3-76)の右辺の  $\alpha$  は振幅拡大係数であり、第一項は線形理論を表す。

$G(k, t)$  は熱揺動のポテンシャル  $g(x, t)$  をフーリエ変換した量である。熱揺動は時間的に推移するので、フーリエ波の振幅の時間変化は次式で与えられることになる。

$$A(h, t) = A(h, 0) \exp\{\alpha(h)t\} - h^2 \exp\{\alpha(h)t\} \int_0^t -[\alpha(h)\zeta] G(h, \zeta) d\zeta \quad (3-77)$$

式(3-77)の右辺第一項はCahnの線形理論に対応し、 $G(h, \zeta)$  項が熱揺動である。



### 3. 4. 2 計算方法

残念ながら、式(3-77)中の $G(h, \zeta)$ 項の定量的な値は得られていないので、本研究ではこの項を仮想的に与え、熱揺動の定性的な評価を試みた。具体的には、式(3-39)に対して過剰項として、式(3-78)の熱揺動項を付加してシミュレーションを実行した。

$$T_{Ext.} = -(h\beta)^2 G(h, t) \quad (3-78)$$

実際の計算方法を概略図Fig.3-3で示す。まず、図(a)はある任意の時間における熱揺動成分について、振幅の波数依存性を示している。各波数 $h$ に対して式(3-78)の右辺の $G(h, t)$ 項を式(3-79)のような正規分布を用いた関数で与え、その値を越えない範囲で熱揺動成分を時間に対して図(b)のように振動させて熱揺動を評価した。なお、この際に各フーリエ波は独立に振動させることとした。図(b)は図(a)の矢印の波数成分の熱揺動量を時間に対して表示した図である。熱揺動量の振動は、時間に対してある程度の周期を持たせ、連続的に変化させるようにした。図(c)は、熱揺動を考慮した際の相分解の時間進展を示している。任意の時間 $t$ におけるフーリエ波の振幅 $Q_h(t)$ に対して、(a)で表されるフーリエ波の振幅変化量が非線形拡散方程式に基づく量であり、(b)の変化量が熱揺動に起因する変化量となる。式(3-79)の右辺 $S_b(h)$ 項は、その中の定数 $a$ 、 $b$ 、 $c$ により正規分布の高さ、幅の広がり、ピーク位置を任意に与えることができる。

$$G(h, t) = S_b(h) R(h, t) \quad (3-79)$$

$$S_b(h) = \pm 1.4105 \frac{a}{b} \exp\{-(h-c)^2/(2b^2)\}$$

$$R(h, t) ; \text{ランダム関数} : 0 \leq R(h, t) \leq 1$$

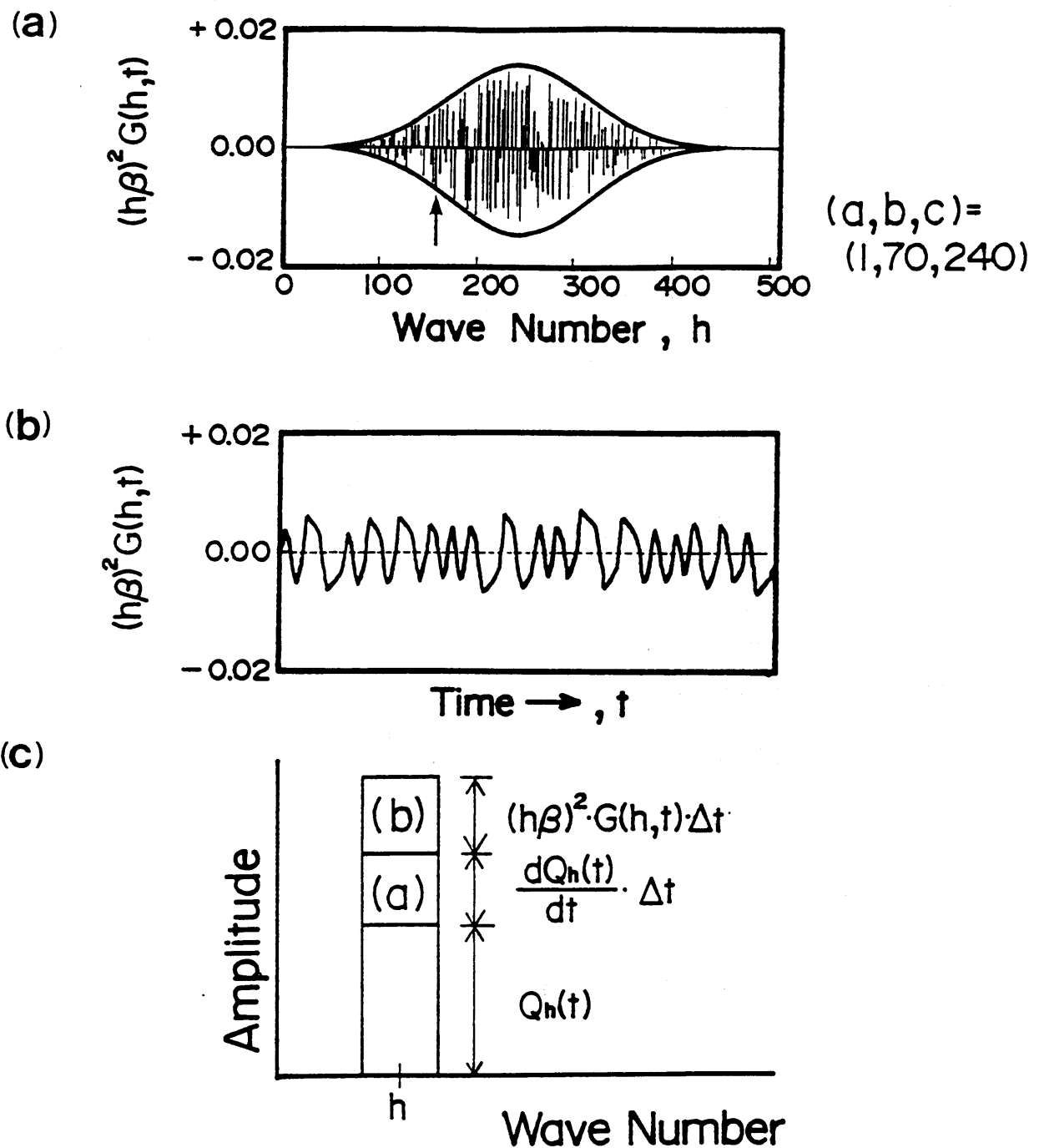


Fig.3-3 Schematic illustration of the technique of consideration on thermal fluctuations.

### 3. 5 初期濃度波の作成法

相分解シミュレーションを行なうにあたり、如何なる初期濃度波を基にシミュレーションを始めるのかが問題となる。一般に、合金の合金組成が溶解度ギャップの中央から純金属に近づくにつれて相分解の駆動力が減少するため、相分解過程における初期濃度波の影響が大きくなると考えることができる。逆に言えば、本研究で行なうシミュレーションは、その大半が状態図上のスピノーダル領域に存在するので初期濃度波の影響を受けにくいことになる。初期濃度波は、一次元シミュレーションでは任意的な作成法により、二次元シミュレーションでは任意的な作成法とTEM写真を利用する方法とを選択して用いた。

#### 3. 5. 1 任意的な作成法

任意的な作成法では、合金系や合金組成そして温度の如何を問わず、一義的な初期濃度波を用いた。具体的には、一次元シミュレーション、二次元シミュレーションともに、考慮する波数空間内で振幅を正規分布に従うようにランダムに与えた。

#### 3. 5. 2 TEM写真を利用する方法

本シミュレーションの特徴は、相分解過程の実験を行った合金組成、時効温度などの条件をそのまま条件としたシミュレーションを実行することが可能な点にある。したがって、シミュレーションで得られた合金組織や析出相間隔を実験結果と比較、検討することが、他の研究者らのシミュレーション手法よりも重要な意味を持つ。本研究では、 $N^2=256 \times 256$  のフーリエ波により二次元シ

シミュレーションを行なう際の初期濃度波として、電子顕微鏡(TEM)写真の組織を利用する方法を用いた。このように、実際の合金組織とシミュレーションを結び付ける着想は今までになく独創的であり、本研究で初めて行われる手法である。本節では以下でTEM写真に基づく初期濃度波の作製方法について述べる。

具体的な手順をFig.3-4(a)に示す。なお、本研究の相分解過程のシミュレーションには離散型フーリエ変換を利用するので、その実行する際には、それぞれの離散点の情報すなわち組成変動量やフーリエ波の振幅値が必要となる。そこで、まず計算領域を決定した後、その領域が複数入るような大きさにTEM写真を拡大する。このとき、画像処理装置の各画素、つまりフーリエ波の離散間隔とTEM写真のサイズとの一致させる必要性がある。

まずTEM写真に画像処理を施し各画素における輝度 $I(x,y)$ を得る。この際、輝度値は256階調で得られる。その中から離散型フーリエ変換の際の独立象限である $(N/2+1)^2$ の値を持つ領域を数カ所選択する(図(b-1))。次に、それぞれの領域の中で輝度の平均値 $I_{ave.}$ を算出し、各輝度の値 $I(x,y)$ と平均輝度 $I_{ave.}$ からの変動量 $\Delta I(x,y)=I(x,y)-I_{ave.}$ に変換する。続いて、各領域ごとに逆フーリエ変換を行いそれぞれの領域に対するフーリエ波の振幅を得る(図(b-2))。最後に、平均化された情報を得るため各領域について加算平均し(図(b-3))その値をフーリエ変換すると初期濃度波が得られる(図(b-4))。なお、途中で得られたフーリエ波の振幅は、正負双方の値を持つため、そのまま加算平均すると他の領域の振幅値の符号との不一致から相殺されてしまい、有効な初期濃度波を得ることができない。そこで、加算平均を行う際には、まずそれぞれの領域の各位置について絶対値を加算しその平均値を求め、各位置の振幅の符号については、数カ所の領域から無作為に抽出した。

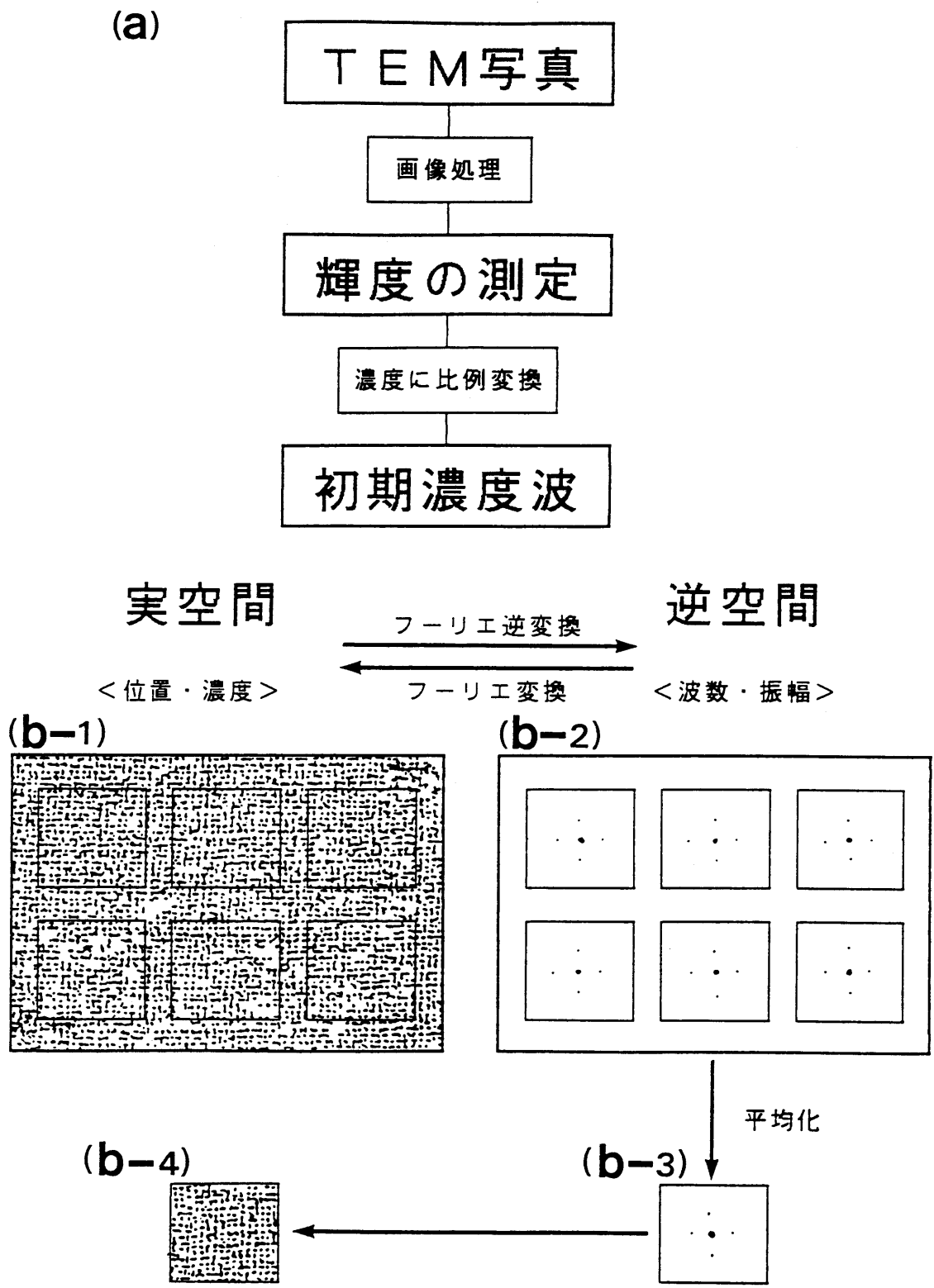


Fig.3-4 Schematic illustration of the way of making the initial wave.

なお、この手法はTEM 写真に画像処理を施すことにより得た輝度値を基に初期濃度波を作成するため、濃度振幅に関しては絶対値をえることができない。したがって、輝度を濃度に変換する時の比例定数を掛け合わせることにし、低溶質濃度側の組成が平衡組成を越えない値になることを目安として決定した。

本研究では、計算領域が決して充分ではないため、上述のフーリエ逆変換を一カ所のみにして初期濃度波を作成した場合、局所的領域に偏ってしまうためTEM 写真の平均的な情報を得たとは考えられず、それゆえ本手法を利用する意義が薄れてしまう。したがって、本研究では数カ所の選択の加算平均による方法を用いた。この手法は、広範な計算領域で相分解過程のシミュレーションを行う際には問題とならなくなるであろう。

## 第四章 一次元シミュレーション

### 4. 1 シミュレーション意義

本研究の目的は、正則溶体近似を用いた相分解過程の計算機シミュレーションの開発と実行である。したがって、開発あたっては手法の妥当性を慎重に検討しなくてはならない。

さて、拡散は通常三次元空間で生じる現象であるため、一次元もしくは二次元シミュレーションを実行した場合、三次元のシミュレーション結果に対して必然的に情報が欠落することになる。現在、相分解の進行に対して拡散場の次元数が影響を与えることは周知の事実であり、相分解の時間に関する不一致は一次元、二次元双方で共通する問題である。その他の問題として本研究に関する項目の中では、弾性歪の問題が挙げられる。一般的に、弾性歪エネルギーは化学的な析出線を状態図上の低温域に押し下げる効果を持つが、一次元シミュレーションと二次元シミュレーションとではその効果に差がある。二次元シミュレーションに対する効果は後の第五章で詳しく述べることとして、一次元シミュレーションについて言えば次のようになる。つまり、一次元シミュレーションでは弾性歪が単に組成の関数として表されるため、たとえ弾性歪エネルギーを考慮したとしてもそれは化学的自由エネルギーの中の原子間相互作用パラメータの値が相対的に減少するのみであり、これにより新しい知見が得られることはない。

したがって、本研究の目的の一つである実験結果との対応は後の二次元シミュレーションで示すこととして、一次元シミュレーションでは手法の妥当性について検討した。具体的には、原子間相互作用パラメータを定数とした正則固溶体合金、Cu-Co合金、Al-Zn合金に対してシミュレーションを行った。シミュ

レーション手法の検討は、相分解の基本的事項すなわち優先波の確認や平衡組成近傍における濃度ピークの挙動、さらに組織の粗大化の際の競合成長の存在などに着目して行った。また、正則固溶体合金に関しては、状態図上の核形成－成長領域における相分解について熱揺動を考慮することで実行した。

## 4. 2 正則固溶体合金

まず初めに、最も基本的である正則固溶体合金について述べる。正則固溶体合金は、化学的自由エネルギー中の原子間相互作用パラメータ $\Omega$ を定数とした場合であり、中央組成に対して対称な相分解領域を持つ。一般的に実在合金の状態図は複雑な形状であるため、 $\Omega$ に組成依存性を考慮した準正則溶体近似を適用すべきであるが、第五章で示すFe-Mo合金のように正則固溶体合金で状態図を記述できる合金も存在する。

よって、まず本節では正則固溶体合金の一次元シミュレーション結果の検討を行った。また、状態図上の核形成－成長(N-G)領域のシミュレーションを行い、相分解に対する熱揺動の効果について考察を行った。

### 4. 2. 1 シミュレーション条件

正則固溶体合金のシミュレーション条件を、Fig.4-1の状態図に●印または■印で示す。状態図は原子間相互作用パラメータ $\Omega=25(\text{kJ/mol})$ の場合であり、実線は正則溶体近似に基づくバイノーダルラインを示し、一点鎖線はスピノーダルラインである。したがって、●印はスピノーダル組成内に、また■印は核形成－成長(N-G)領域内に位置する。以下では、まずスピノーダル合金のシミュレーション条件を述べ、続いてN-G合金について説明を行う。



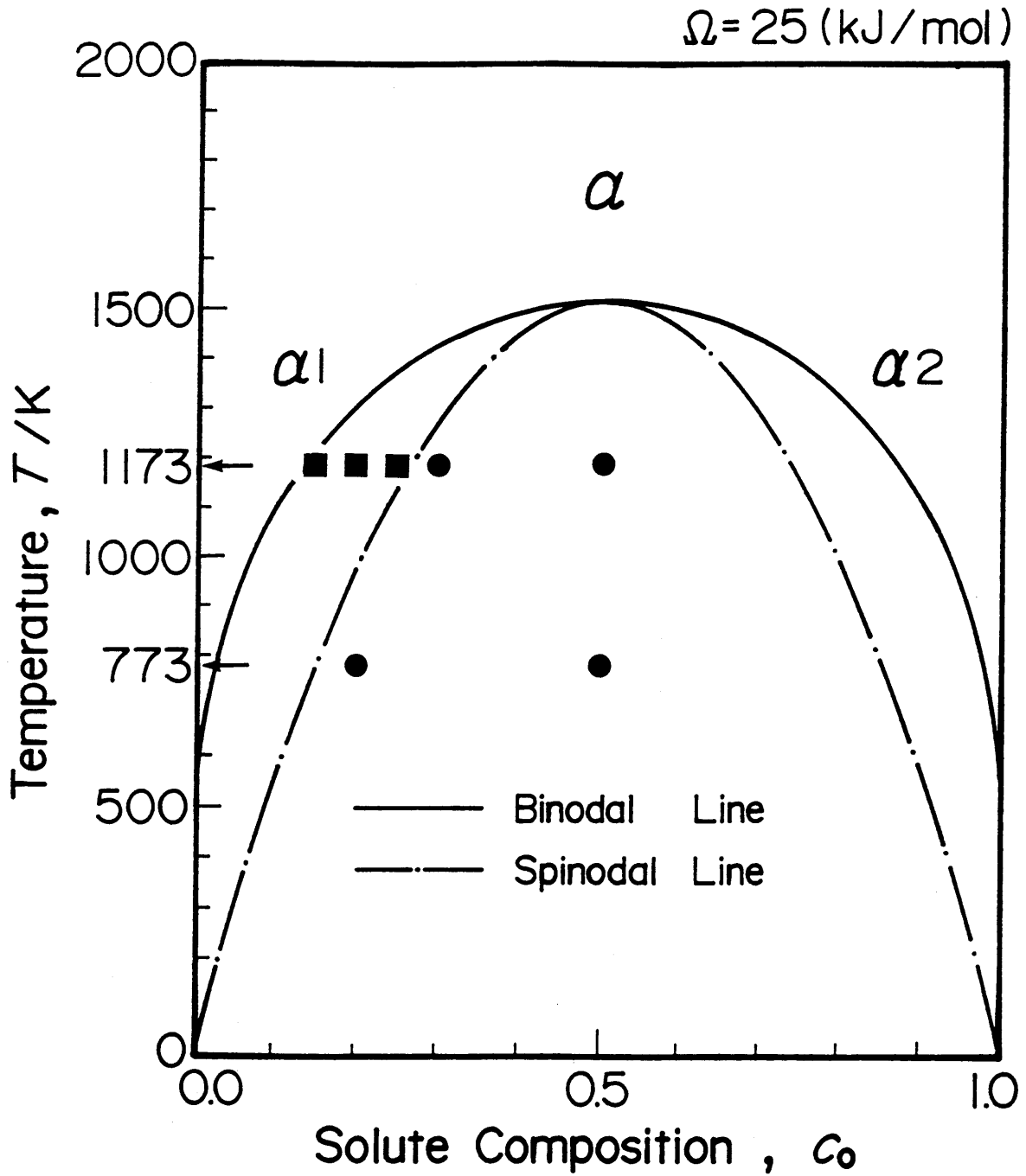


Fig.4-1 An equilibrium phase diagram used for the calculation. Solid circles and squares show the chemical composition for the calculation.

#### 4. 2. 1 (1) スピノーダル合金のシミュレーション条件

まず最初にスピノーダル合金のシミュレーション条件をTable 4-1に示す。易動度 $M_0$ は、773Kにおける純Cuの自己拡散係数 $D_{Cu}^*$ の値が中央組成 $c_B=0.50$ で成立すると仮定して算出した。 $M_0$ 値は本来、温度に依存するため、シミュレーション温度 $T=1173K$ と $T=773K$ とは異なる値を用いなければならないが、今回のシミュレーションでは同じ値を用いた。以上の仮定は、一次元シミュレーションの目的が手法の妥当性の評価であり、相分解の動力学的の時間に関しは着目しない理由による。また、原子間距離 $r_0$ の値は純Cuの格子定数の値を用い<sup>(36)</sup>、シミュレーションに用いたフーリエ波は $h=1024(\pm 512)$ とした。

Table 4-1の条件では、式(3-34)の相互拡散係数 $\bar{D}$ と式(3-37)の濃度勾配エネルギー係数の値は、式(4-1)および式(4-2)のように、組成変動量 $q(x, t)$ に関する二次までの展開式で表される。

$$\bar{D}=D_0+D_1q(x, t)+D_2q(x, t)^2 \quad (4-1)$$

$$D_0=-2\Omega M_0 c_A c_B+M_0 RT$$

$$D_1=2\Omega M_0 (c_B-c_A)$$

$$D_2=2\Omega M_0$$

$$\bar{K}=K_0+K_1q(x, t)+K_2q(x, t)^2 \quad (4-2)$$

$$K_0=\Omega M_0 \kappa c_A c_B$$

$$K_1=\Omega M_0 \kappa (c_A-c_B)$$

$$K_2=-\Omega M_0 \kappa$$

Table 4-1 The numerical values used for the calculation on spinodal alloys.

Alloy	(a)	(b)	(f)	(g)
Interaction Parameter, $\Omega/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	25.0			
Ageing Temperature, T/K	1173		773	
Average Solute Composition, $c_0$	0.50	0.30	0.50	0.20
Binodal Compositions, $c_{eq1}, c_{eq2}$	0.13, 0.87		0.02, 0.98	
Spinodal Compositions, $c_{sp1}, c_{sp2}$	0.27, 0.73		0.15, 0.85	
Mobility, $M_0/10^{-25}\cdot\text{m}^4\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	1.19			
Reciprocal length of the region $\beta/10^7\cdot\text{m}^{-1}$	2.01		10.05	
Interatomic distance, $r_0/10^{-10}\cdot\text{m}$	2.56		(36)	
Number of Fourier Wave, N	1024( $\pm$ 512)			

Fig.4-2とFig.4-3は、それぞれ温度 $T=1173\text{K}$ における $D_i$ と $K_i$ 項( $i=0,1,2$ )の合金組成 $c_0$ に対する依存性を示している。Fig.4-2で $D_0$ の値が零となる合金組成は、状態図上で温度 $T=1173\text{K}$ におけるスピノーダル組成と一致する。またこの温度では、シミュレーション条件(a)と(b)の $D_0$ の値はともに負であり、逆拡散による相分解が生じることが推測される。Fig.4-2とFig.4-3を比較すると、 $D_i$ 項と $K_i$ 項はそれぞれの符号が全く正反対の関係にあることがわかる。これは、相互拡散係数 $\bar{D}$ が相分解を起こす駆動力として働き、濃度勾配エネルギー係数 $\bar{K}$ がその抑止項として機能することを示しており、相分解がこの二つの力の釣合によって進行することを示している。 $T=773\text{K}$ の場合、式(4-1)および式(4-2)から温度に対して変化するのは $D_0$ 項のみであり、Fig.4-2の $D_0$ 項は下方に平衡移動することになる。

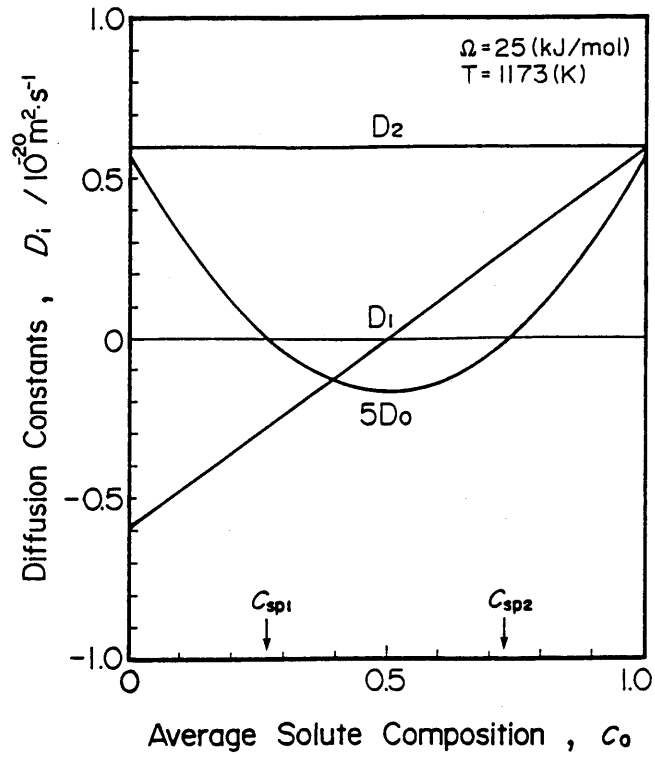


Fig.4-2 Changes in interdiffusion coefficients  $D_0$ ,  $D_1$  and  $D_2$  with the average solute composition  $c_0$ .

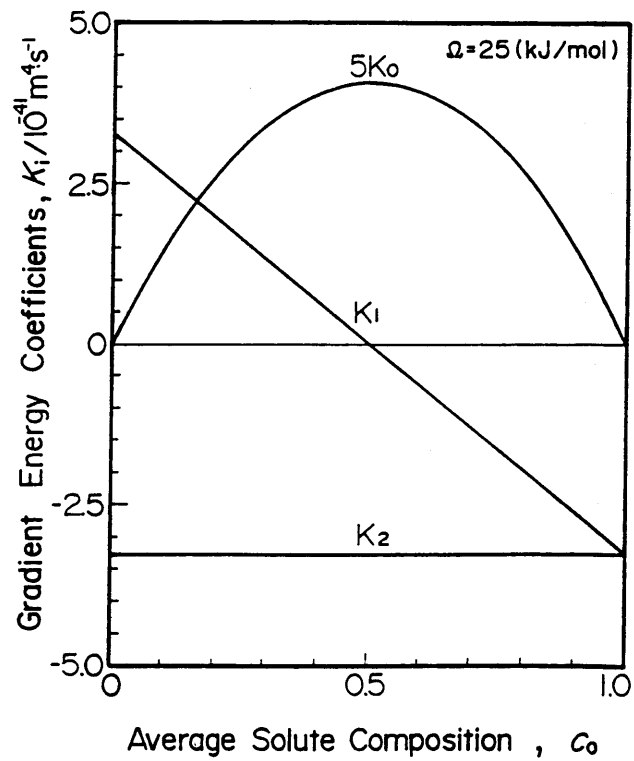


Fig.4-3 Changes in interdiffusion coefficients  $K_0$ ,  $K_1$  and  $K_2$  with the average solute composition  $c_0$ .

#### 4. 2. 1 (2) 核形成-成長(N-G)合金のシミュレーション条件

続いてN-G合金のシミュレーション条件をTable 4-2に示す。基本的なシミュレーション条件はスピノーダル合金の場合と同様であるが、フーリエ波の波数や計算領域、そして式(3-79)に基づく熱揺動が考慮されている点が異なる。

Table 4-2 は様々な条件でシミュレーションを行った結果、相分解過程のシミュレーションが適切に実行された条件である。シミュレーション条件(c)、(d)、(e)についても式(4-1)と式(4-2)が成立し、また全て $T=1173\text{K}$ におけるシミュレーションであるので $D_i$  と $K_i$  の値はFig.4-2 とFig.4-3 となる。N-G 領域における $D_0$ の値はいずれも正であり、拡散方程式の線形項の働きは通常为正拡散であることになる。

Table 4-2 The numerical values used for the calculation on N-G alloys.

Alloy	(c)	(d)	(e)
Interaction Parameter, $\Omega/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	25.0		
Ageing Temperature, $T/\text{K}$	1173		
Average Solute Composition, $c_0$	0.25	0.20	0.15
Binodal Compositions, $c_{eq1}, c_{eq2}$	0.13, 0.87		
Mobility, $M_0/10^{-25}\cdot\text{m}^4\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	1.19		
Reciprocal length of the region $\beta/10^7\cdot\text{m}^{-1}$	1.005		2.010
Interatomic distance, $r_0/10^{-10}\cdot\text{m}$	2.56 (36)		
Thermal fluctuation parameter, a	0.8	0.4	
b	40	40	
c	50	50	
Number of Fourier Wave, N	2048		1024

#### 4. 2. 2 シミュレーション結果

前章で述べた方法に従い、合金の相分解過程のシミュレーションを行った結果を以下に示す。まず、状態図上のスピノーダル領域内の $T=1173\text{K}$ 、合金組成 $c_0=0.5$ 、 $0.3$ および $T=773\text{K}$ 、合金組成 $c_0=0.5$ 、 $0.2$ のシミュレーション結果について述べ、続いてN-G領域の $T=1173\text{K}$ 、合金組成 $c_0=0.25$ 、 $0.2$ および $0.15$ の結果を示す。

##### 4. 2. 2 (1) スピノーダル合金

###### (1) シミュレーション条件(a) (温度 $T=1173\text{K}$ 、合金組成 $c_0=0.50$ )

Fig.4-4に $T=1173\text{K}$ 、 $c_0=0.50$ のシミュレーション結果を示す。これ以後の一次元シミュレーションの結果は、フーリエ変換を利用した $-\pi$ から $+\pi$ までの結果の中で独立である $0$ から $\pi$ までの結果を示してある。したがって、実際には $0$ または $\pi$ に対して折り返し対称した二倍の計算領域でシミュレーションを実行している。さてFig.4-4より、初期濃度波すなわち $0\text{ks}$ から時間の経過とともに濃度振幅が増大してゆき、 $4\text{ks}$ でほぼ平衡組成に達している。その後、 $20\text{ks}$ までの間に一部の濃度ピークの消滅、つまり競合成長が生じて組織の粗大化が生じている様子がわかる。このようにして形成された組織は、全体にわたってほぼ一定の波長を有する周期的な組織となっている。20ksの時点で、最も成長した濃度ピークは、矢印で示した平衡組成 $c_{e,q1}=0.13$ と $c_{e,q2}=0.87$ で正確に停止しており、シミュレーションが正しく行われていることがわかる。以上より、合金組成 $c_0=0.50$ では典型的なスピノーダル分解が生じていると考えられる。

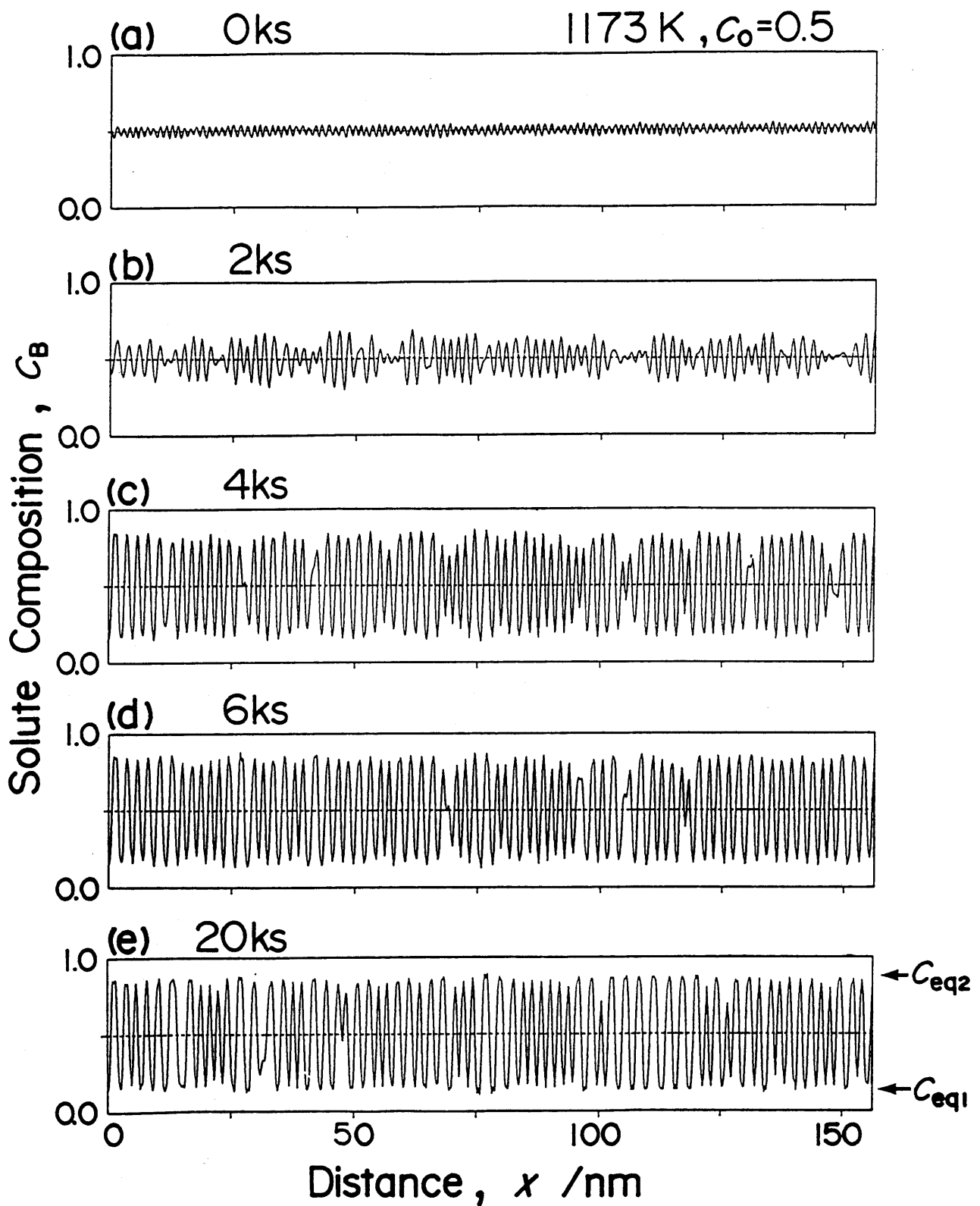


Fig.4-4 Time development of the composition-profiles during ageing for an alloy of symmetric composition ( $T=1173K, c_0=0.50$ ).

相分解過程をより詳しく検討するため、この相分解過程における各フーリエ波の振幅の絶対値の時間変化をFig.4-5に示す。図では、縦軸としてフーリエ波の振幅の絶対値をとっているが、実際のシミュレーションでは各波数 $h$ に対して正負双方の値が存在する。Fig.4-5より、0ks以降で相分解の進行とともに、およそ150付近を中心とした低波数域で振幅の成長が認められる。その後、濃度ピークがほぼ平衡組成に達する4ksに至り、波数が300以上の高波数域の振幅が成長し始めている。したがって、濃度ピークが平衡組成で停止するには、高波数のフーリエ波を必要とすることがわかる。20ksまでの相分解過程のシミュレーションの間、振幅の絶対値が最大値を与える波数は一定値 $h_{max}=147$ であり、この濃度波が合金組成 $c_0=0.50$ における優先波に相当している。なおこの $h_{max}$ の値は、Cahnの線形理論から求められる優先波数の優先波数の値 $h_{max}^{cah}=158$ に対してわずかに小さいものの、良く一致していると言える。したがって、合金組成 $c_0=0.50$ の相分解過程は、シミュレーション結果をフーリエ波の振幅分布から検討する点からもCahnの線形理論に対応する典型的なスピノーダル分解が生じていると結論づけられる。



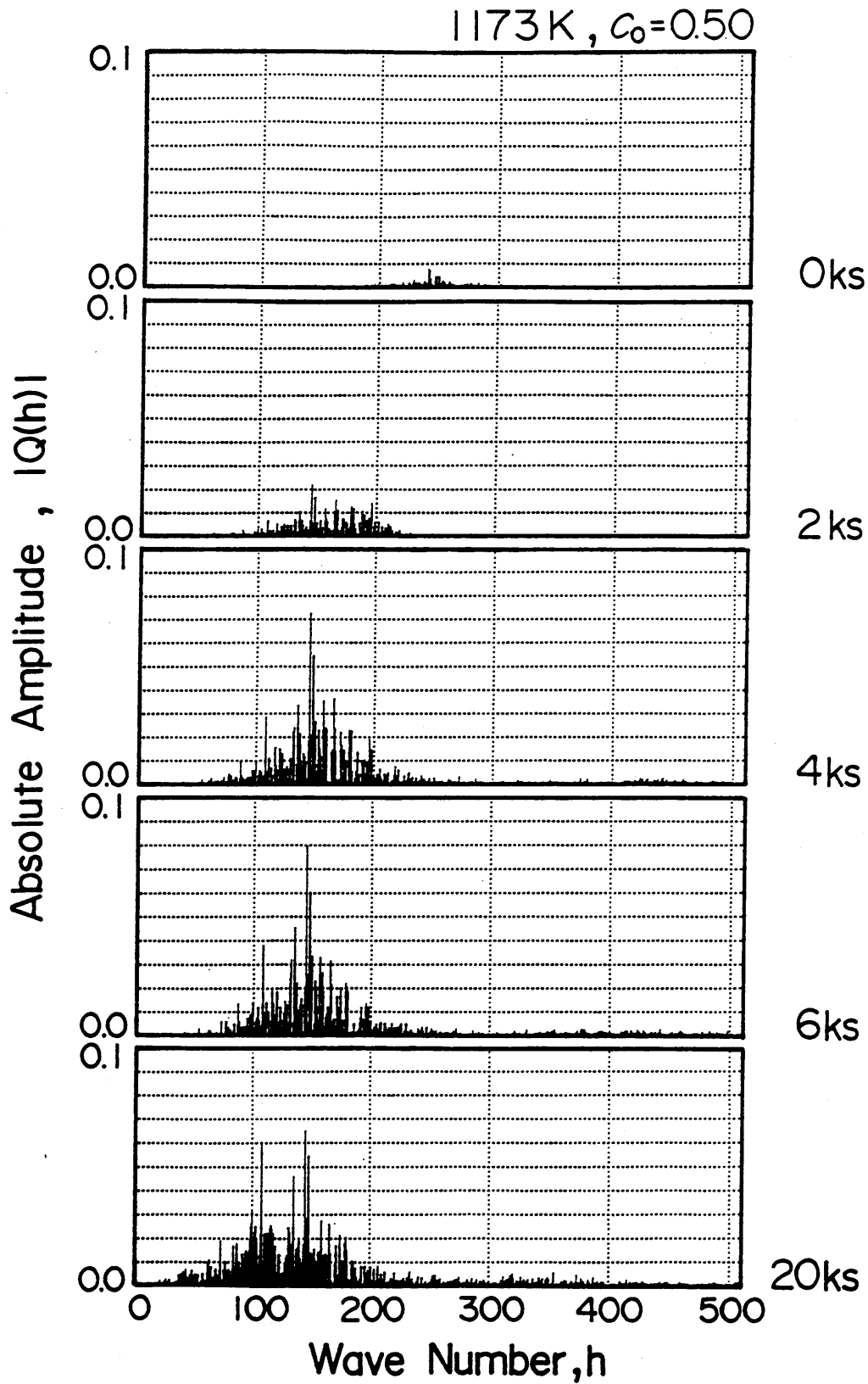


Fig.4-5 Time development of the absolute amplitude of the Fourier wave( $T=1173K, c_0=0.50$ ).

(2) シミュレーション条件(b) (温度 $T=1173\text{K}$ 、合金組成 $c_0=0.30$ )

次に、 $T=1173\text{K}$ 、合金組成 $c_0=0.30$ のシミュレーション結果をFig.4-6に示す。この合金組成 $c_0=0.30$ における相分解過程でも、濃度ピークは図(e)の右に矢印で示した平衡組成で正確に停止するとともに、例えば下向きの矢印で示した濃度ピークが表すように、組織の粗大化に伴う濃度ピーク同士の競合成長が示されている。組織形態を先の $c_0=0.50$ の場合すなわちFig.4-4と比較すると、Fig.4-6の濃度ピークの間隔はかなり粗くなっており、その周期性もそれほど一定になっていないことがわかる。これは、合金組成が中央組成よりも低いために相分解の駆動力が減少したことに対応している。

合金組成 $c_0=0.30$ のシミュレーション結果におけるフーリエ波の振幅の絶対値をFig.4-7に示す。合金組成 $c_0=0.30$ での $h_{\max}$ は、濃度ピークが平衡組成にほぼ達した40ks以降、時間の経過に伴い、明らかに低波数側に移行しており、Fig.4-6で組織が粗大化していることと対応している。また、40ksまで間で、振幅の絶対値が最大値を与える波数は $h_{\max}=87$ であり、線形理論値の値 $h_{\max}^{\text{cal.}}=90$ によく一致する。よって合金組成 $c_0=0.30$ では、濃度ピークが平衡組成に達するまではCahnの線形理論によく一致した相分解が起こっていることがわかる。以上のことから、合金組成 $c_0=0.30$ の相分解過程は時効初期に典型的なスピノーダル分解が生じ、その後の組織の粗大化には核形成-成長型分解の要素が中央組成よりも多分に含まれていると考えることができる。

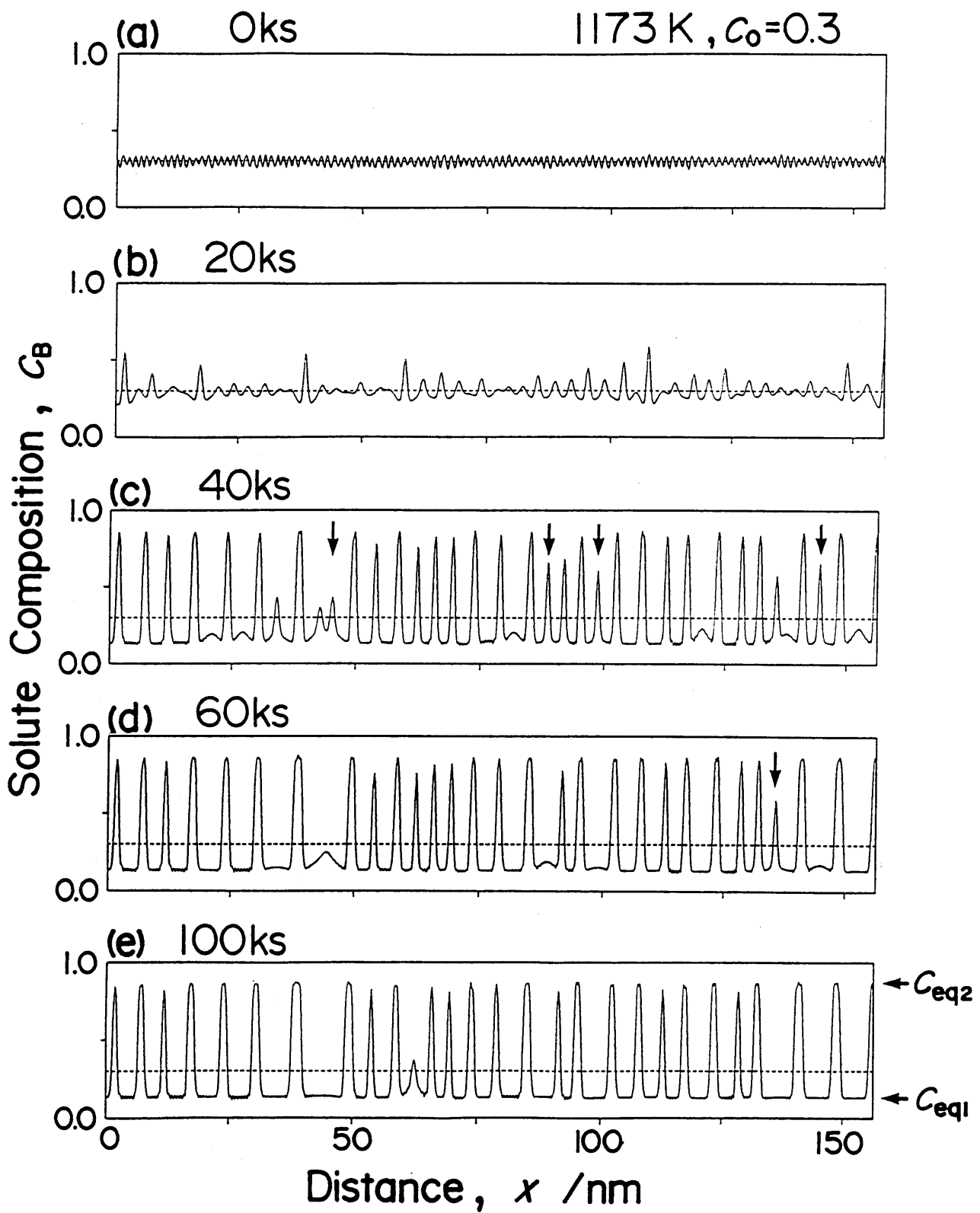


Fig.4-6 Time development of the composition-profiles during ageing for an alloy of non-symmetric composition( $T=1173\text{K}, c_0=0.30$ ).

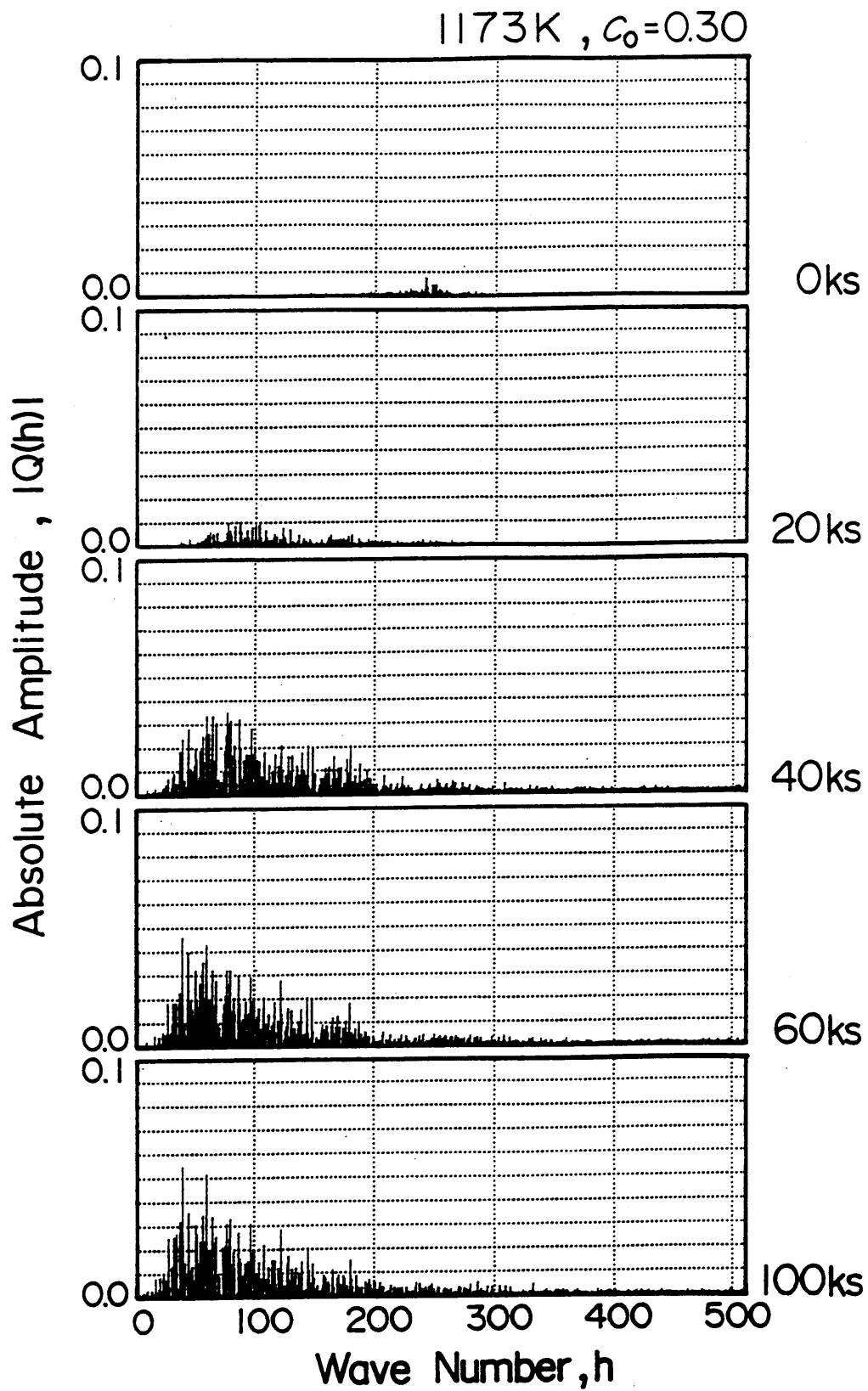


Fig.4-7 Time development of the absolute amplitude of the Fourier wave( $T=1173K, c_0=0.30$ ).

(3) シミュレーション条件(f) (温度 $T=773\text{K}$ 、合金組成 $c_0=0.50$ )

Fig.4-8に $T=773\text{K}$ 、 $c_0=0.50$ のシミュレーション結果を示す。この温度の計算領域は、先の $T=1173\text{K}$ における場合に比べ1/5になっている点に留意を要する。相分解挙動は、初期濃度波すなわち0ks から時間の経過とともに濃度振幅が増大してゆき、1.0ksでほぼ平衡組成に達している点で $T=1173\text{K}$ と同様である。さらに2.0ks までシミュレーションを行ったところ、組織として周期性はほぼ変わらずに一部の濃度ピークに競合成長が観察されるのみである。2.0ks における濃度ピークは、Table 4-1に示した $T=773\text{K}$  の平衡組成付近にまで成長しており、Fig.4-4 の結果と併せて正則固溶体合金の状態図を矛盾なく示していることがわかる。

(4) シミュレーション条件(g) (温度 $T=773\text{K}$ 、合金組成 $c_0=0.20$ )

最後に、 $T=773\text{K}$ 、合金組成 $c_0=0.20$ のシミュレーション結果をFig.4-9に示す。計算領域はFig.4-8 に示した中央組成と同じである。Fig.4-9をFig.4-8と比較すると、このシミュレーション結果の濃度プロファイルの周期性があまり明瞭でなく、また濃度ピークの成長もまばらで個々のピーク間の競合成長が頻繁に起こっている様子が理解できる。この理由は、合金組成が $c_0=0.20$  とがかなり低く、相分解の駆動力が小さいためである。12ksまでのシミュレーション結果でも高溶質濃度側のピークが平衡組成にまで達していない。しかしながら、低溶質濃度側には、プロファイルが横軸に対して平行な部分も数カ所確認でき、それらの組成は平衡組成にほぼ一致している。

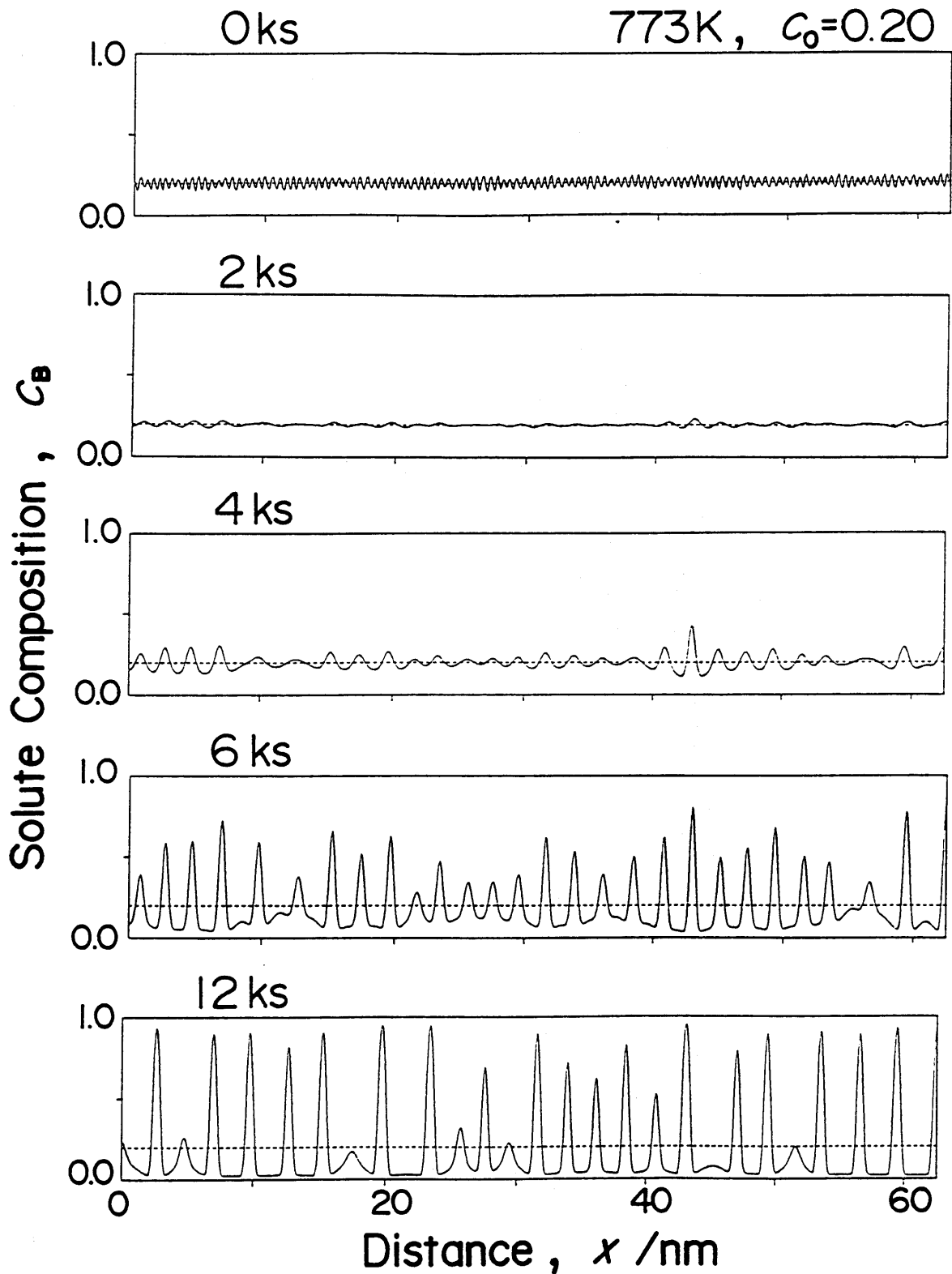


Fig.4-8 Time development of the composition-profiles during ageing for an alloy of the solute composition,  $c_0=0.50$  at 773K.

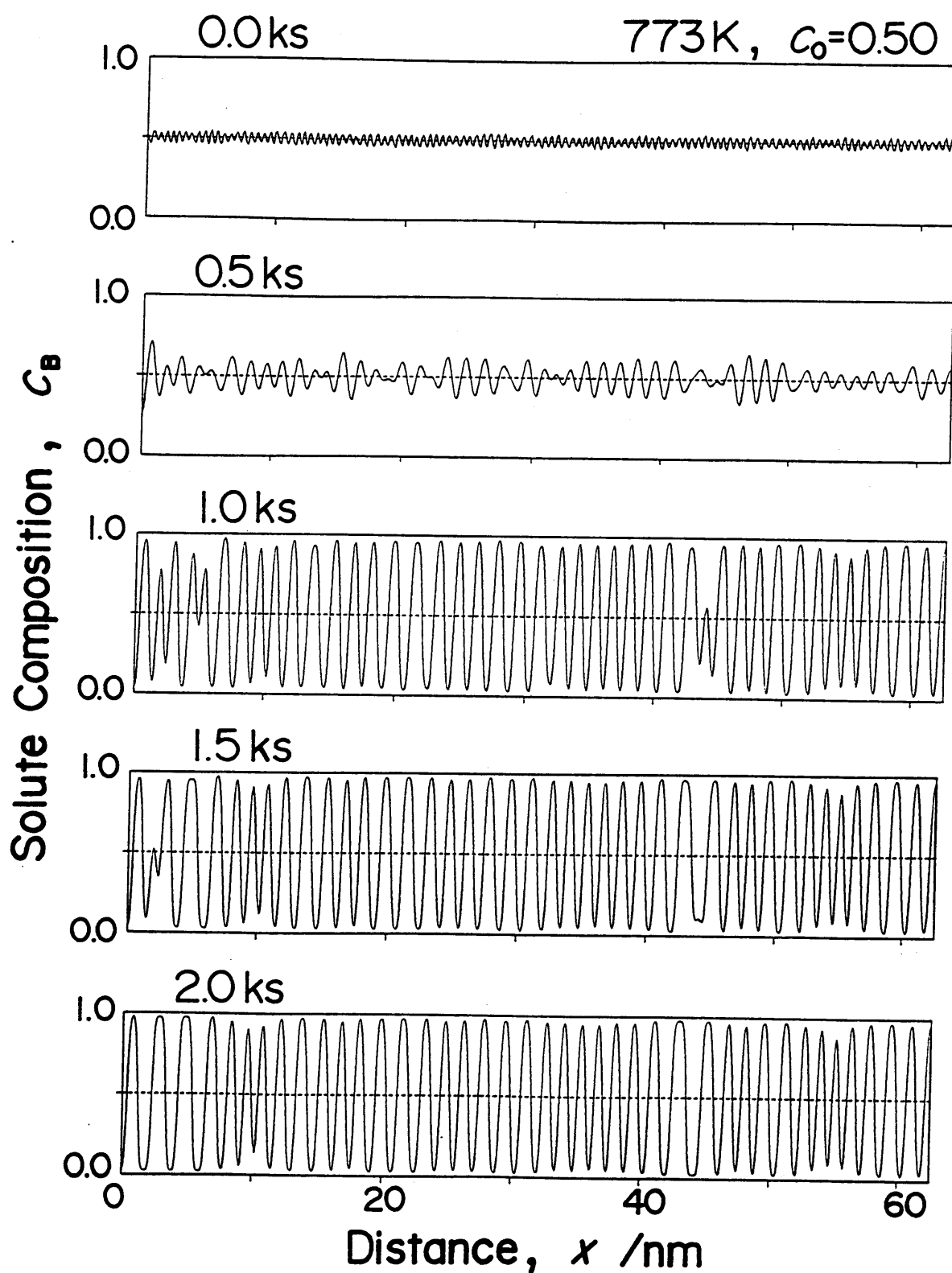


Fig.4-9 Time development of the composition-profiles during ageing for an alloy of the solute composition,  $c_0=0.20$  at 773K.

#### 4. 2. 2 (2) 核形成－成長(N-G)合金

状態図上の核形成－成長領域では、微小濃度変動に対して固溶体はエネルギー的に準安定であるため自発的な相分解は生じない。したがって、相分解を生じさせるためには、熱揺動を考慮するか、もしくは初期濃度波としてある程度大きな組成変動を与えなければならない。以前宮崎ら<sup>(22)</sup>は、後者の手法によりN-G領域の相分解過程のシミュレーションを行い、スピノーダル分解とN-G型分解とが全く別の機構ではなく、同一の非線形拡散方程式に基づく現象であることを示した。本研究では熱揺動を考慮することにより、核形成－成長領域における合金の相分解の機構と熱揺動の役割について明らかにする。

##### (1) シミュレーション条件(c) (温度 $T=1173\text{K}$ 、合金組成 $c_0=0.25$ )

シミュレーション結果をFig. 4-10に示す。なお、条件はTable 4-2に既に示してある。合金組成 $c_0=0.25$ は、状態図上において $T=1173\text{K}$ におけるスピノーダル組成 $c_{s,p1}=0.27$ よりも僅かに低組成側に位置する。したがって、その相分解過程にもスピノーダルの要素が多少含まれていることが予想される。Fig. 4-10から、10ksで組織中に濃度ピークが一個形成されているのがわかる。この状況は20ksまで同様であり、その他の部分では熱揺動による濃度変動を繰り返しているのみである。その後30ksに至り、他の二箇所にも濃度ピークの形成がみられ、シミュレーションを行った最長時間である40ksでは形成された濃度ピークの先端に水平部が現れ、高組成側のプロファイルがやや角型化しており、この時点で濃度ピークが安定化しつつあることがわかる。また、この時点でのピークの先端組成は、平衡組成にほぼ一致している。



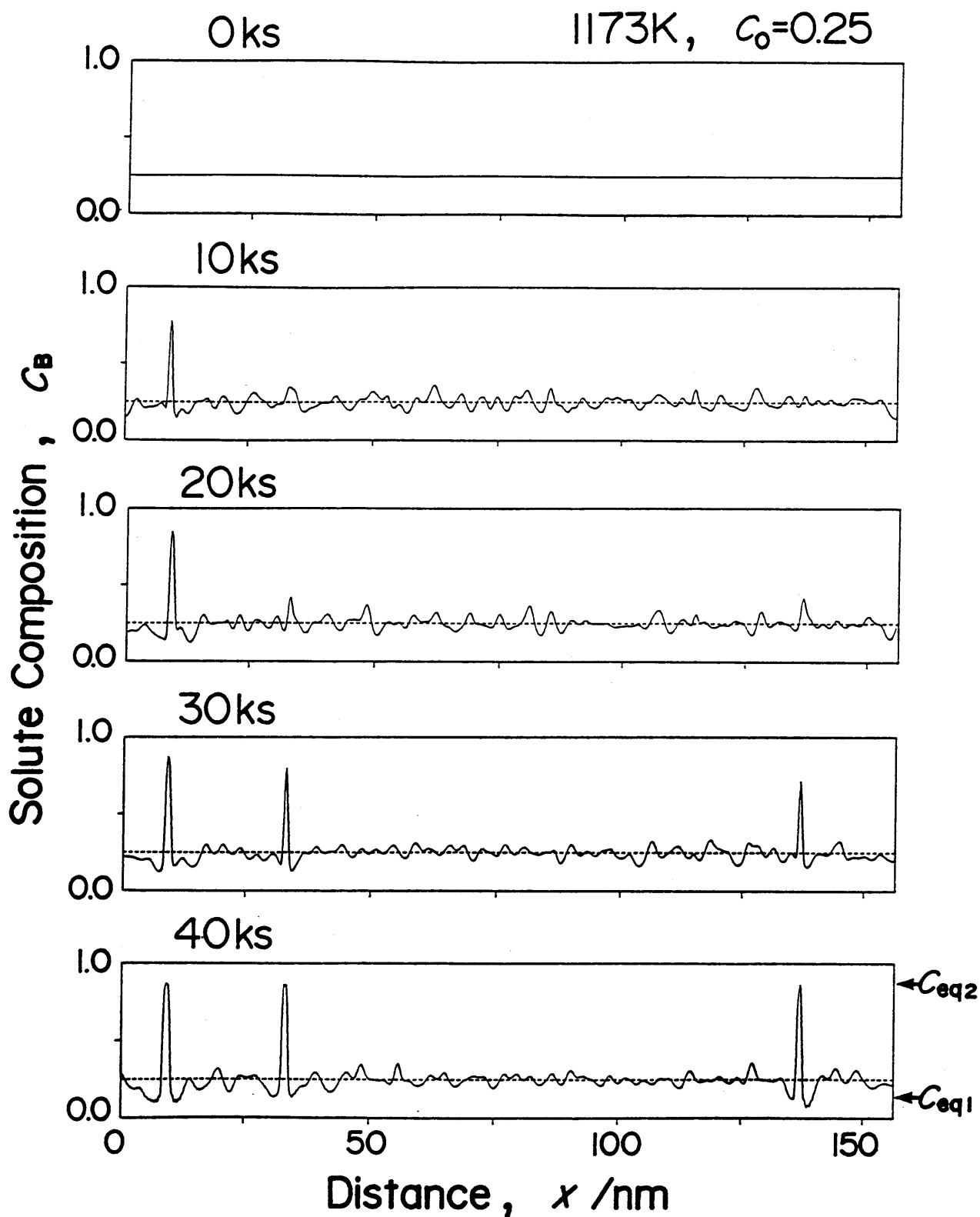


Fig.4-10 Time development of the composition-profiles during ageing for an alloy in N-G region( $T=1173K, c_0=0.25$ ).

以上のように、状態図上で核形成—成長領域内に位置する合金組成 $c_0=0.25$ でも、熱揺動を考慮することにより相分解を表現することが可能になった。また、10ksにおける濃度プロファイルを見る限り、式(3-79)に基づきTable 4-2で与えた熱揺動パラメータ、特に熱揺動の濃度振幅を与えるパラメータ $a$ の値は適切であると判断できる。

(2) シミュレーション条件(d) (温度 $T=1173\text{K}$ 、合金組成 $c_0=0.20$ )

まず最初に、合金組成 $c_0=0.25$ と同様の熱揺動パラメータを与え、同様の計算領域で十分な時間シミュレーションを行ったが、相分解を示す濃度ピークの形成はみられなかった。そこで、熱揺動パラメータ( $a, b, c$ )の値を様々に変化させてシミュレーションを行ったが、やはり相分解は生じなかった。一般的に、合金組成が低くなるにつれて一個の濃度ピークの占める空間、すなわち有効拡散距離は広くなると考えられる。したがって、以上のシミュレーション条件で相分解が生じなかったのは、計算領域の不足によると推測した。そこで、合金組成 $c_0=0.20$ では計算領域を合金組成 $c_0=0.50, 30, 25$ の場合の倍とし、またフーリエ波の波数も領域に対応させて $h=\pm 512$ から $h=\pm 1024$ とした(Table 4-2)。領域の拡張に合わせてフーリエ波の波数を倍にした理由は、実空間上における最密波の波長を中央組成のシミュレーション条件と一致させることで結果の比較の基準を等価にするためである。この条件の下、熱揺動成分を( $a, b, c$ )=(0.4, 40, 50)としてシミュレーションを行い、Fig. 4-11の結果を得た。Fig. 4-11より、4ksで濃度ピークの形成が認められ、その後10ksでは安定な濃度ピークに成長している様子がわかる。ここで、10ksにおける濃度プロファイルをみると、濃度ピークが形成されている場所以外での組成変動がかなり大きく、与えた熱揺動パラメータの振幅成分 $a$ の値が過大である可能性が示唆される。したがって、

相分解を励起させる為に考慮した熱揺動が、逆に濃度ピークの形成の障害になっている可能性も考えられるため、10ks以降では熱揺動を考慮せずにシミュレーションを続行した。その結果をFig.4-12に示す。Fig.4-12より、10ksの時点で形成していた二カ所の濃度ピークは、それ以降の40ksでも安定に存在しているのに加え、10ksで形成していなかった場所にも熱揺動を停止したことにより、40ksまでに複数個の濃度ピークが形成されている。したがって、Fig.4-11で与えた熱揺動成分は、その強度すなわち熱揺動による組成変動幅がやや大きすぎると考えられる。しかしながら、Fig.4-11の結果により核形成-成長領域の相分解に対して、熱揺動が必要なことは最低限示された。なお、Fig.4-12で40ksにおける濃度ピークは $T=1173\text{K}$ における平衡組成 $c_{\alpha_1}=0.13$ 、 $c_{\alpha_2}=0.87$ で正確に停止しており、核形成-成長領域の合金組成に対しても、化学的自由エネルギーに基づく拡散が生じていることが確認できた。

以上をまとめると、合金組成 $c_0=0.20$ では計算領域を従来の二倍に拡張することにより相分解のシミュレーションが可能になった。このことは、低組成合金の相分解では濃度ピーク一個の占める有効拡散距離が中央組成に対して広くなることを示唆している。

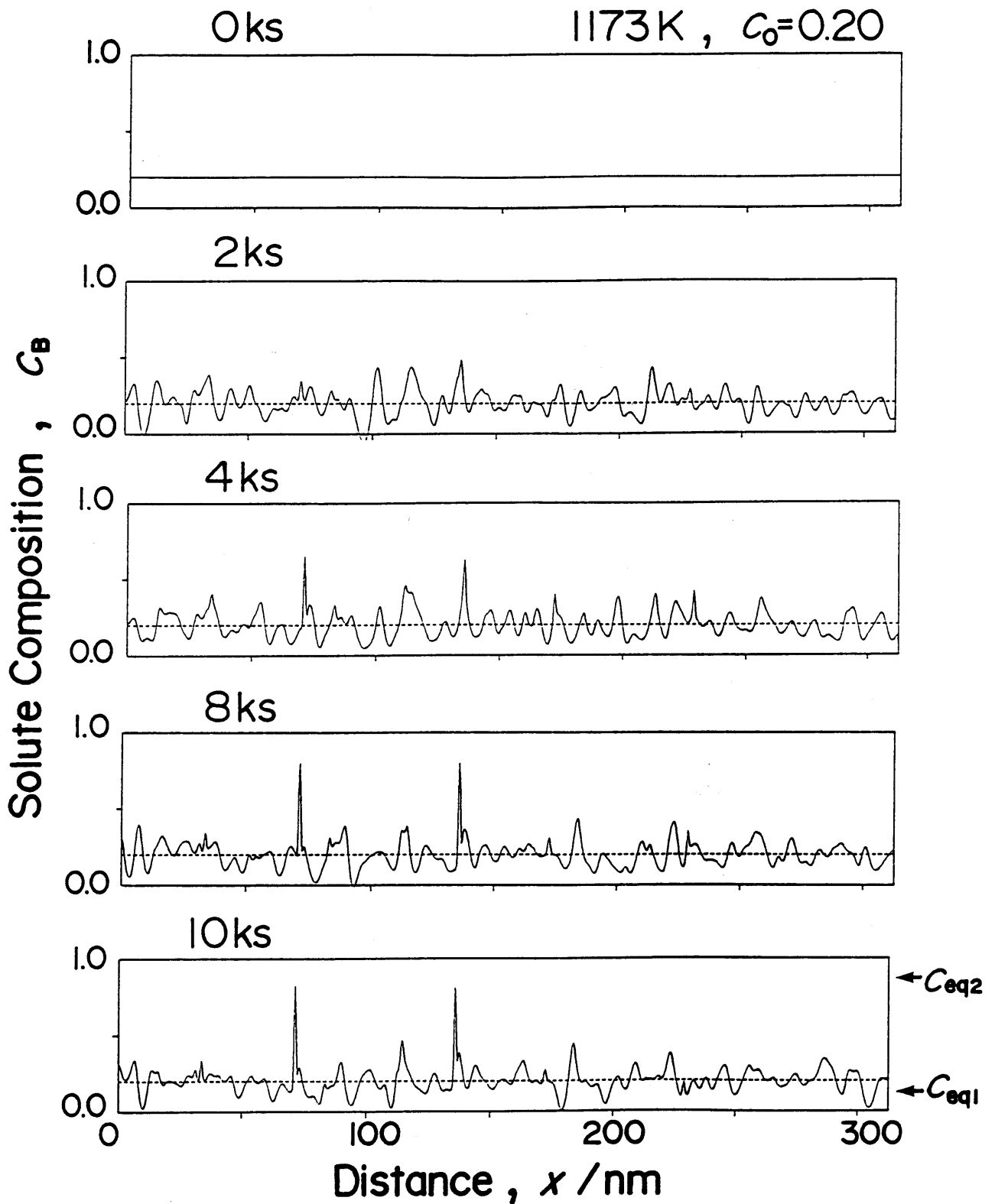


Fig.4-11 Time development of the composition-profiles during ageing for an alloy in N-G region( $T=1173K, c_0=0.20$ ).

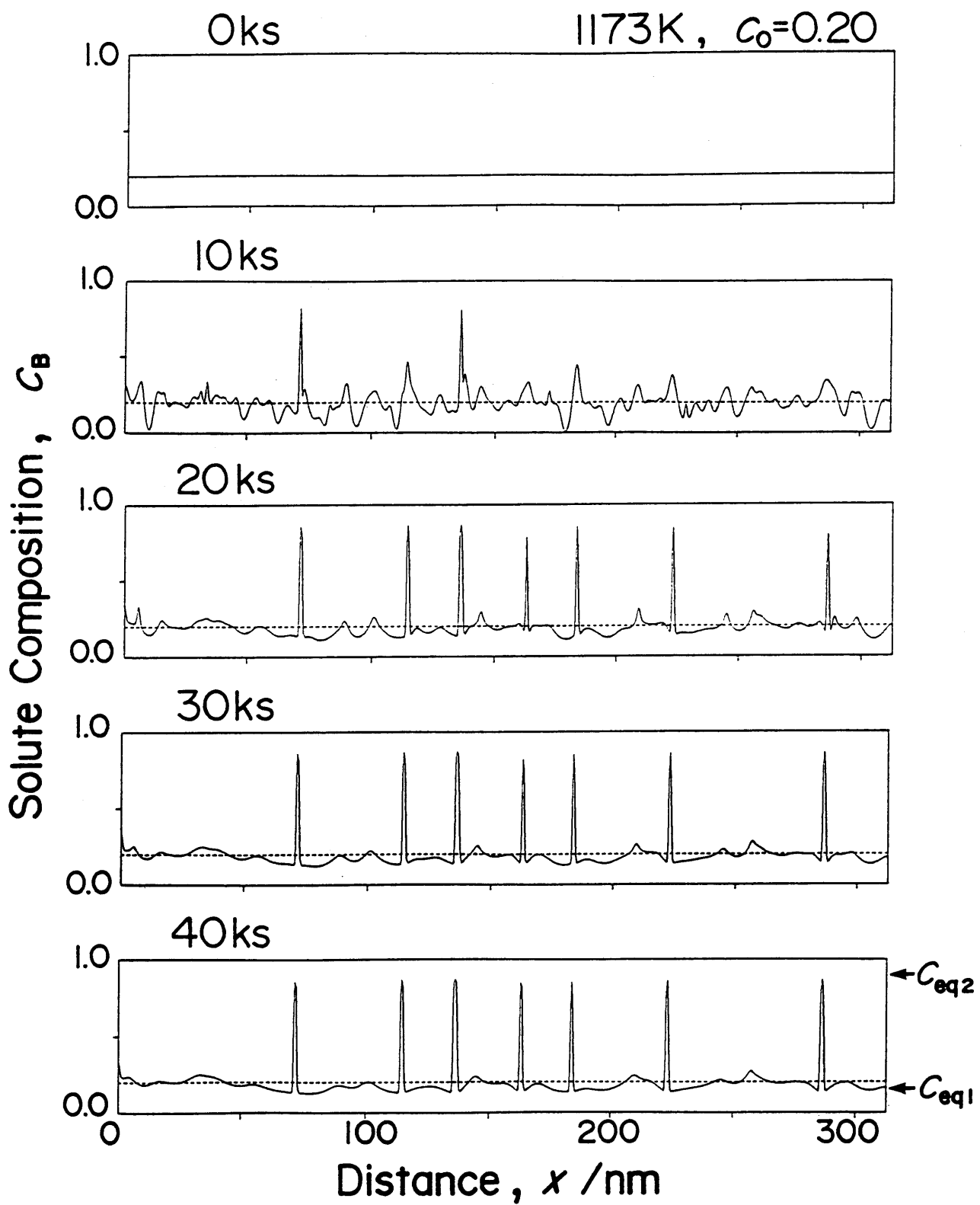


Fig. 4-12 (Continued.)

(3) シミュレーション条件(e) (温度 $T=1173\text{K}$ 、合金組成 $c_0=0.15$ )

さらに低組成である合金組成 $c_0=0.15$ の相分解のシミュレーションを行った。まず、合金組成 $c_0=0.20$ と同様の条件で熱揺動パラメータを与え、同様の計算領域でシミュレーションを行ったが相分解は確認できなかった。そこで計算領域をさらに拡大し、中央組成らの領域の三倍としてシミュレーションを実行することを試みた。ただし、先ほどの $c_0=0.20$ のシミュレーションの際にはフーリエ波の数の拡張を合わせて行ったが、今回は計算時間の短縮のためフーリエ波の拡張は行わず、中央組成らと同じ $h=\pm 512$ でシミュレーションを行った。その結果をFig.4-13に示す。Fig.4-13より、合金組成 $c_0=0.15$ でも相分解を示す濃度ピークの形成がみられることがわかる。Fig.4-13では、40ksまでに領域 $L/2=468.9\text{nm}$ の中に二個の濃度ピークが形成されており、一個の濃度ピークが占める領域はおよそ230nmの広い範囲に及んでいると見積ることができる。ただし、このシミュレーションでは低組成側の濃度プロファイルが組成零を越えてしまっており、計算時間の短縮のために省略したフーリエ波の波数が、計算領域に対して不十分であることが予想される。また、熱揺動パラメータの与え方にも問題があると考えられる。以上のような問題点はあるものの、濃度ピークが形成される機構が定性的ではあるが示された。

合金組成 $c_0=0.15$ は、この条件の平衡組成 $c_{0,1}=0.13$ に極めて近く、このような状況で相分解のシミュレーションがなされた例は、著者の知る限りない。したがって、N-G合金の相分解の機構を知る上で大変意義深いシミュレーション結果である。

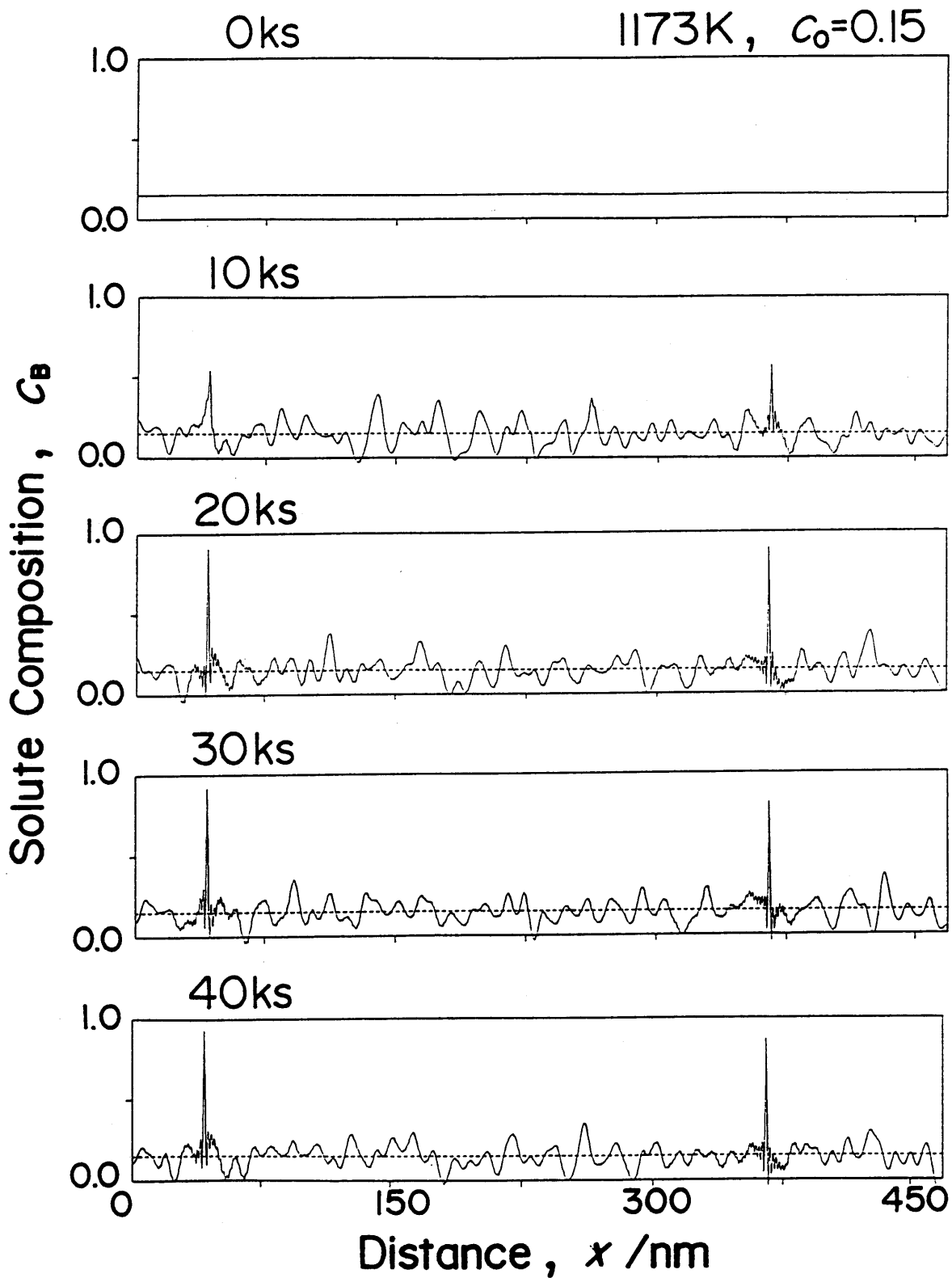


Fig.4-13 Time development of the composition-profiles during ageing for an alloy in N-G region( $T=1173K, c_0=0.15$ ).

#### 4. 2. 3 小結

正則溶体近似を用いた相分解過程の一次元シミュレーションを、原子間相互作用パラメータ  $\Omega = 25$  (kJ/mol)、温度  $T = 1173$  K、合金組成  $c_0 = 0.50, 0.30$  および  $T = 773$  K、合金組成  $c_0 = 0.50, 0.20$  (以上スピノーダル領域) と、温度  $T = 1173$  K、合金組成  $c_0 = 0.25, 0.20, 0.15$  (以上核形成-成長領域) で行った。その結果以下の事項が明らかになった。

(1) 本手法は、正則固溶体合金のスピノーダル領域の合金の相分解過程を矛盾なく表現した。これは、優先波数の存在や平衡組成近傍における濃度ピークの停止挙動、そして組織の粗大化の際の競合成長などによって確認した。したがって、本手法は正則固溶体合金の相分解過程に対して妥当なシミュレーション手法である。

(2) スピノーダル合金は、時効初期にCahnの線形理論にほぼ一致した相分解様式を示し、その傾向は中央組成ほど強いことが明らかになった。また、濃度ピークが平衡組成で停止する際には高波数側のフーリエ波が合成されており、拡散方程式の非線形性に起因する結果であることが示された。したがって、拡散方程式の非線形項は濃度ピークの平衡組成での停止と組織の粗大化の双方に影響を与えることが判明した。

(3) 熱揺動が核形成-成長領域の相分解に対して有効に機能する因子であることが明らかになった。また、一つの濃度ピークの占める領域は析出相の体積分率に反比例することを示唆した。この挙動は、濃度ピークの形成に必要な有効拡散距離の概念に対応していると考えられる。熱揺動の与え方は定量評価されていないため不明な点が多いが、本研究で用いた熱揺動の評価法は、相分解過程を定性的に再現することは可能である。



### 4. 3 Cu-Co合金

前節では、正則溶体合金に対してシミュレーションを行い、本手法の妥当性を確認した。しかしながら、本研究の目的は実在合金の相分解過程を記述する手法の開発とシミュレーションの実行であり、そのためには種々の実在合金についてシミュレーション手法の確認を行う必要がある。そこで、まず本節ではCu-Co合金を取り挙げた。Cu-Co合金は典型的な相分離合金であり、かつ強磁性元素であるCoと良伝導性元素のCuから構成されるため、磁気的な研究分野を含め様々な研究が行われている<sup>(36)-(40)</sup>。また、最近では多層膜の研究も行われるようになってきており、その拡散挙動を知る上でCu-Co合金のシミュレーションは重要である。本節では相分解過程の一次元シミュレーション結果を示す。

#### 4. 3. 1 シミュレーション条件

まず、Cu-Co合金の平衡状態図をFig.4-14<sup>(36)</sup>に示す。Fig.4-14より明らかのように、 $T=1385\text{K}$ 以下でCu固溶体とCo固溶体に二相分離し、また $T=694\text{K}$ でCoはFccからHcp構造へ同素変態する。本手法では、シミュレーション条件として結晶構造の連続性が求められるため、Cu-Co合金系では双方がfcc構造を有する

1385K から694Kの温度範囲で相分離過程のシミュレーションが可能となる。なお、状態図に一点鎖線で示した磁気変態温度、すなわちキュリー温度以下ではCo原子が強磁性体であるため、本来ならば磁気過剰エネルギーを考慮しなくてはならないが、本研究ではシミュレーションの簡略化のため磁気エネルギーの取り扱いを除外した。

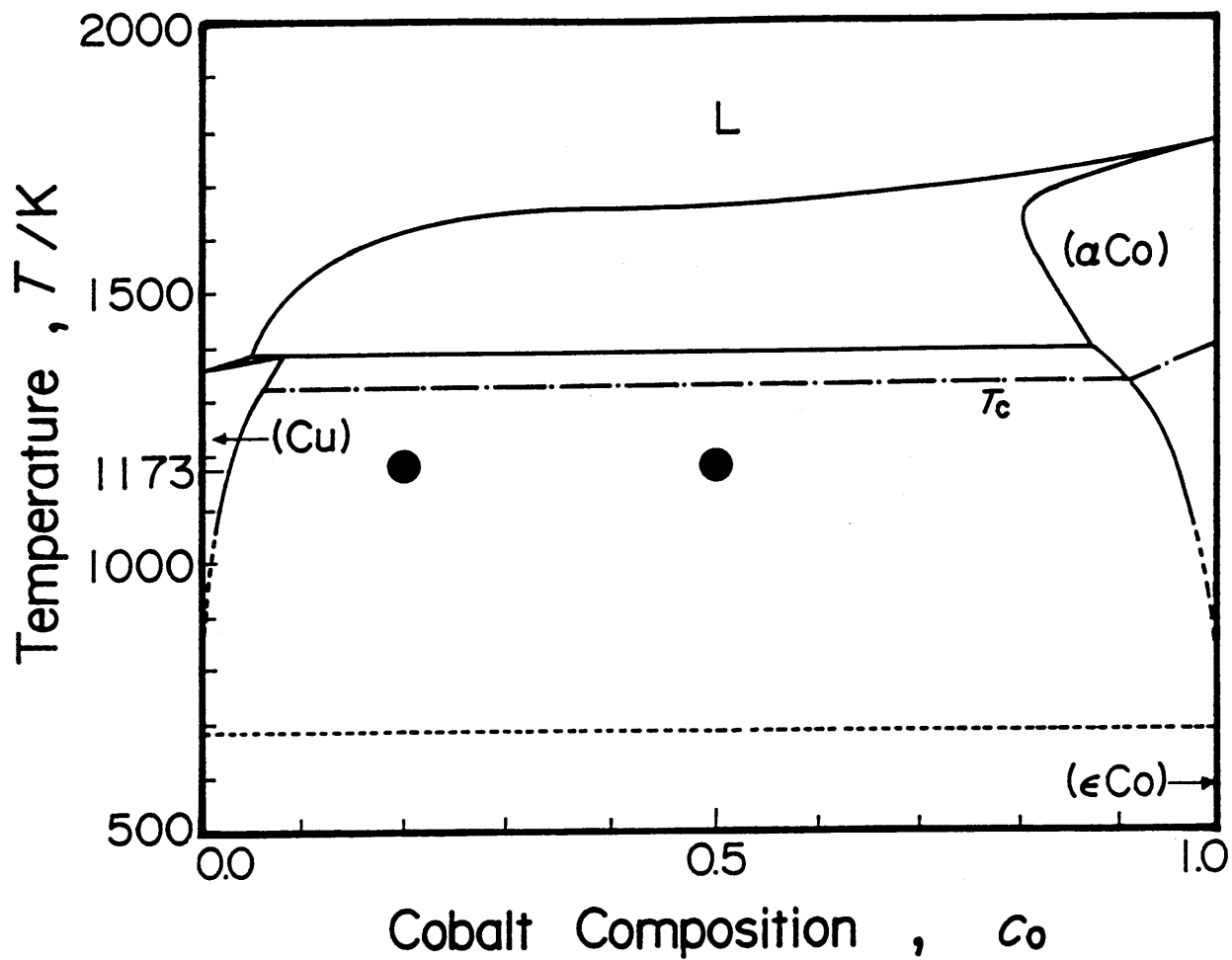


Fig.4-14 An equilibrium phase diagram of the Cu-Co alloy proposed by Hasebe and Nishizawa<sup>(37)</sup>. Solid squares show the chemical compositions for computer simulations.

ところで、上記の温度域におけるCu-Co合金の化学的自由エネルギーは西沢ら<sup>(36)</sup>により次式で与えられている。

$$F = \Omega(c_B, T)c_A c_B + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \quad (\text{J/mol}) \quad (4-3)$$

$$\Omega(c_B, T) = A_0(T) + A_1(T)(c_A - c_B)$$

$$A_0(T) = 49500 - 13.32 T$$

$$A_1(T) = 3575 - 0.9688T$$

シミュレーションはFig. 4-14に示した平衡状態図の丸印で示した二点で行った。本条件における相互拡散係数 $\bar{D}$ と濃度勾配エネルギー係数 $\bar{K}$ は組成変動量 $q(x, t)$ に関する三次式として与えられる。

$$\bar{D} = D_0 + D_1 q(x, t) + D_2 q(x, t)^2 + D_3 q(x, t)^3 \quad (4-4)$$

$$D_0 = -2M_0 [A_0 c_A c_B + 3A_1 (c_A - c_B) c_A c_B] + M_0 RT$$

$$D_1 = -2M_0 \{A_0 (c_A - c_B) + 3A_1 [(c_A - c_B)^2 - 2c_A c_B]\}$$

$$D_2 = 2M_0 [A_0 + 9A_1 (c_A - c_B)]$$

$$D_3 = -12M_0 A_0$$

$$\bar{K} = K_0 + K_1 q(x, t) + K_2 q(x, t)^2 + K_3 q(x, t)^3 \quad (4-5)$$

$$K_0 = \kappa_0 \{A_0 c_A c_B + A_1 (c_A - 3c_B) c_A c_B\}$$

$$K_1 = \kappa_0 \{A_0 (c_A - c_B) + A_1 [(c_A - 3c_B)(c_A - c_B) - 4c_A c_B]\}$$

$$K_2 = -\kappa_0 [A_0 + A_1 (5c_A - 7c_B)]$$

$$K_3 = 4\kappa_0 A_0$$

$$\kappa_0 = [(r_0/3^{1/2})/2]M_0$$

相分解シミュレーションを行った温度1173Kにおける $D_i$ と $K_i$ の溶質濃度依存性をFig.4-15とFig.4-16に示す。 $D_i$ と $K_i$ は、それぞれ相互拡散係数 $\bar{D}$ と濃度勾配エネルギー係数 $\bar{K}$ に対して式(4-4)、(4-5)の関係がある。Fig.4-15の二種類の矢印は、1173 Kでの平衡組成 $c_{eq1}, c_{eq2}$ とスピノーダル組成 $c_{sp1}, c_{sp2}$ を示している。図から、スピノーダル組成で挟まれた中央組成では $D_0$ 項が負であり、逆拡散による相分解が生じることを示している。その他、シミュレーションに用いたパラメータをまとめてTable 4-3に示す。ここで $M_0$ の値は773 Kにおける純銅の自己拡散係数 $D_{Cu}^*$ の値から式(3-28)の関係を用いて算出した。

Table 4-3 The numerical values used for the calculation on Cu-Co alloys.

Alloy	(a)	(b)
Ageing Temperature, T/K	1173	
Average Solute Composition, $c_0$	0.50	0.20
Binodal Compositions, $c_{eq1}, c_{eq2}$	0.03, 0.95	
Spinodal Compositions, $c_{sp1}, c_{sp2}$	0.15, 0.79	
Mobility, $M_0/10^{-21} \cdot m^4 \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}$	4.14	
Reciprocal length of the region $\beta / 10^7 \cdot m^{-1}$	5.03	
Interatomic distance, $r_0/10^{-10} \cdot m$	2.56 <sup>(36)</sup>	
Number of Fourier Wave, N	1024( $\pm 512$ )	

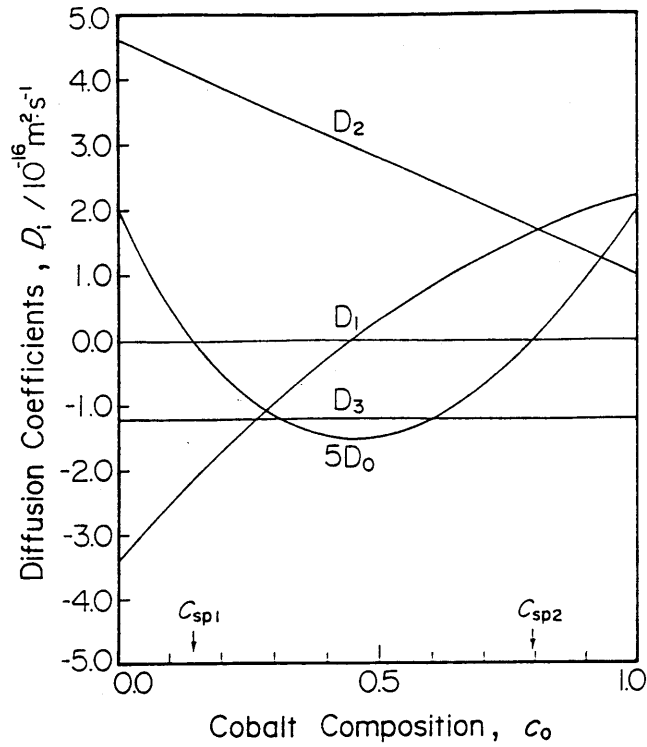


Fig.4-15 Changes in interdiffusion coefficients  $D_0, D_1, D_2$  and  $D_3$  with the average solute composition  $c_0$  at 1173K.  $c_{sp1}$  and  $c_{sp2}$  show the spinodal composition at 1173K.

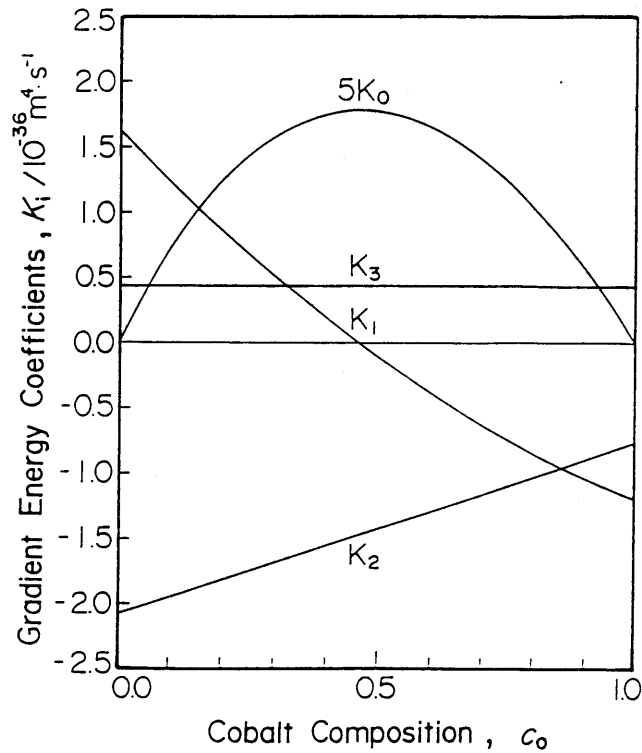


Fig.4-16 Changes in gradient energy coefficients  $K_0, K_1, K_2$  and  $K_3$  with the average solute composition  $c_0$ .

#### 4. 3. 2 シミュレーション結果

Fig.4-17に、中央組成合金 $c_0=0.5$ の場合の相分解シミュレーションの結果を示す。横軸は距離を縦軸がCo組成を示している。(a)から(e)の順に相分解の時効変化を示し、(e)の右側の二本の矢印は平衡状態図の1173Kにおける平衡組成 $c_{e,q1}$ 、 $c_{e,q2}$ を表している。この中央組成では時間の経過と共に一斉に濃度ピークが成長し、周期構造が形成されているが、この間の優先波長は変化が認められない。これらのことから、この合金組成ではスピノーダル的な相分解が進行していることが推測される。

Fig.4-18は、組成 $c_0=0.2$ についてのシミュレーション結果である。この合金組成では、Fig.4-17の中央組成合金に対して、濃度ピーク数が減少し溶質ゾーンの平均間隔が大きくなっている。途中(c)に矢印で示した複数の濃度ピークが(e)に至るまでに消滅する様子が示されている。この合金組成では、このような濃度ピーク間の競合成長が随所で見られるのが特徴である。

以上で示した相分解シミュレーション結果の妥当性は、平衡組成での濃度ピークの停止を示すことにより示される。そこで、それぞれの合金組成のシミュレーション結果の一部分を拡大した様子を Fig.4-19 に示す。Fig.4-19の(a)と(b)はそれぞれ、Fig.4-17とFig.4-18のそれぞれ図(e)を左端 0 から 8nm 付近を拡大した図で、図中の点線は1173 K における平衡組成  $c_{e,q1}$ と  $c_{e,q2}$  を表している。Cu-Co 合金は前節の正則固溶体合金とは異なり、僅かではあるが状態図上の固溶限が非対称となっている。Fig.4-19から明らかのように、濃度ピークは矢印で示した平衡組成で正確に停止しており、Cu-Co 合金でも相分解シミュレーションが正しく行われたことを示している。

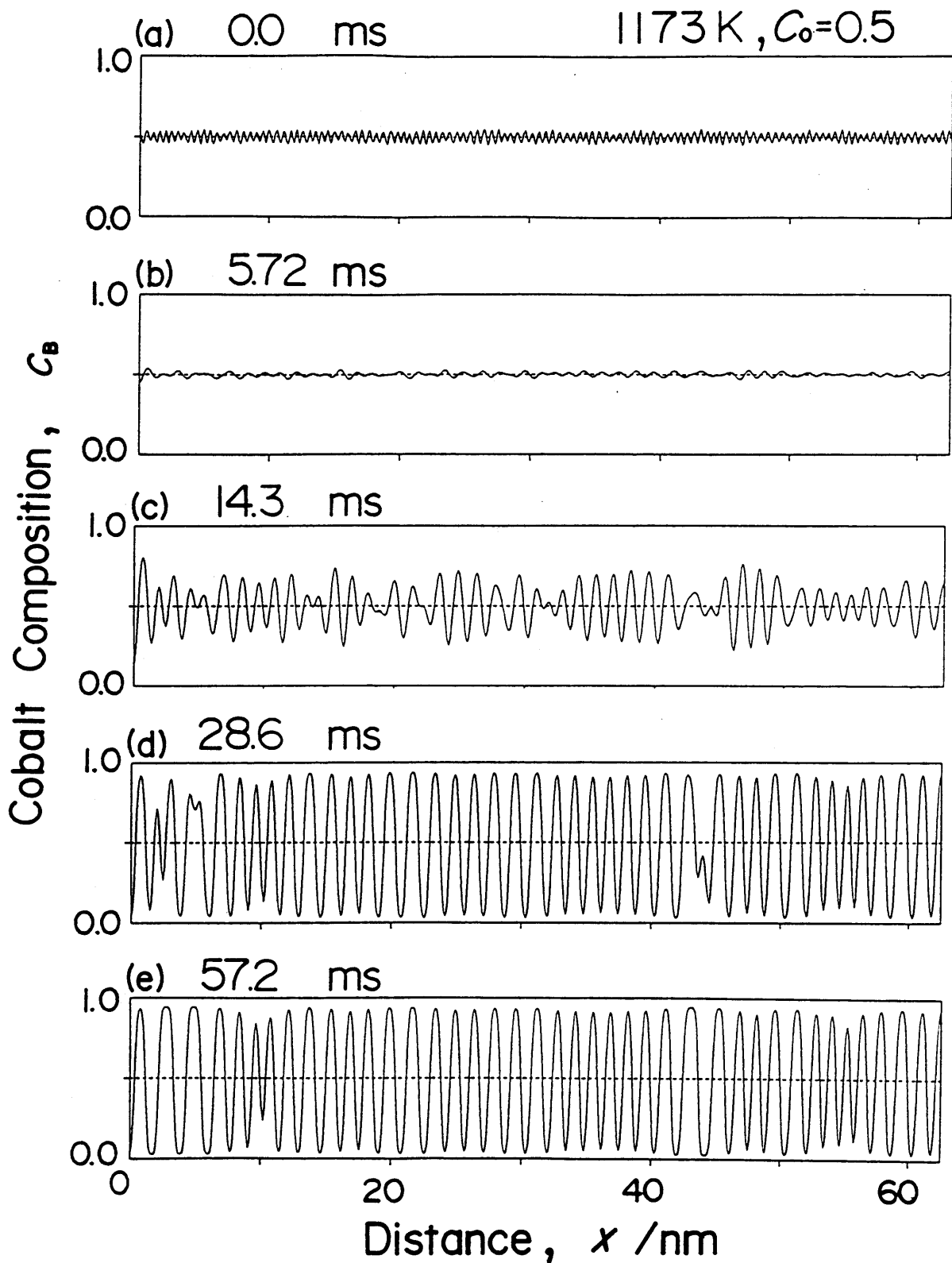


Fig. 4-17 Time development of the composition-profiles during ageing for an alloy ( $T=1173\text{K}$ ,  $c_0=0.50$ ).

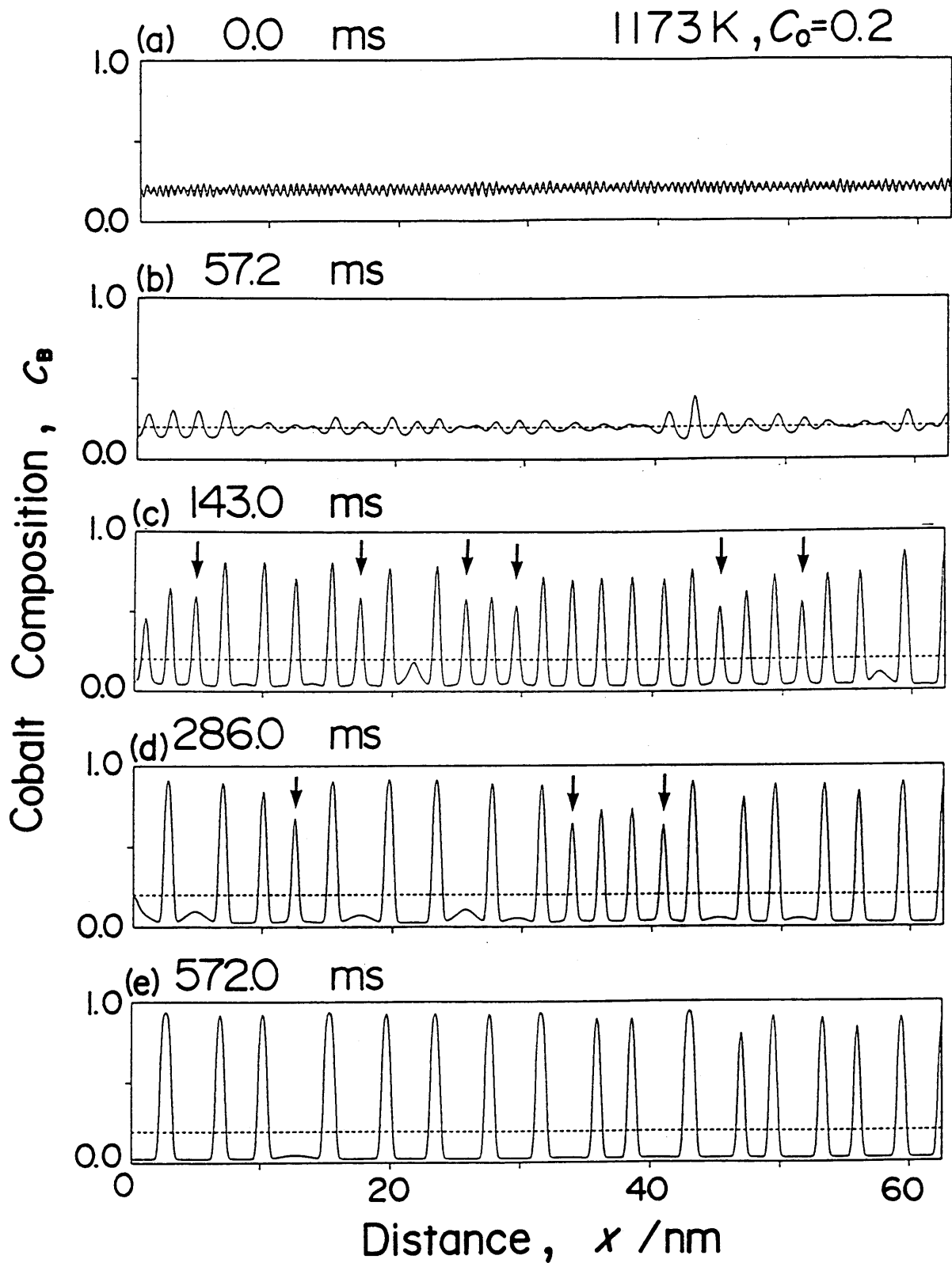


Fig. 4-18 Time development of the composition-profiles during ageing for an alloy ( $T=1173\text{K}$ ,  $c_0=0.20$ ).



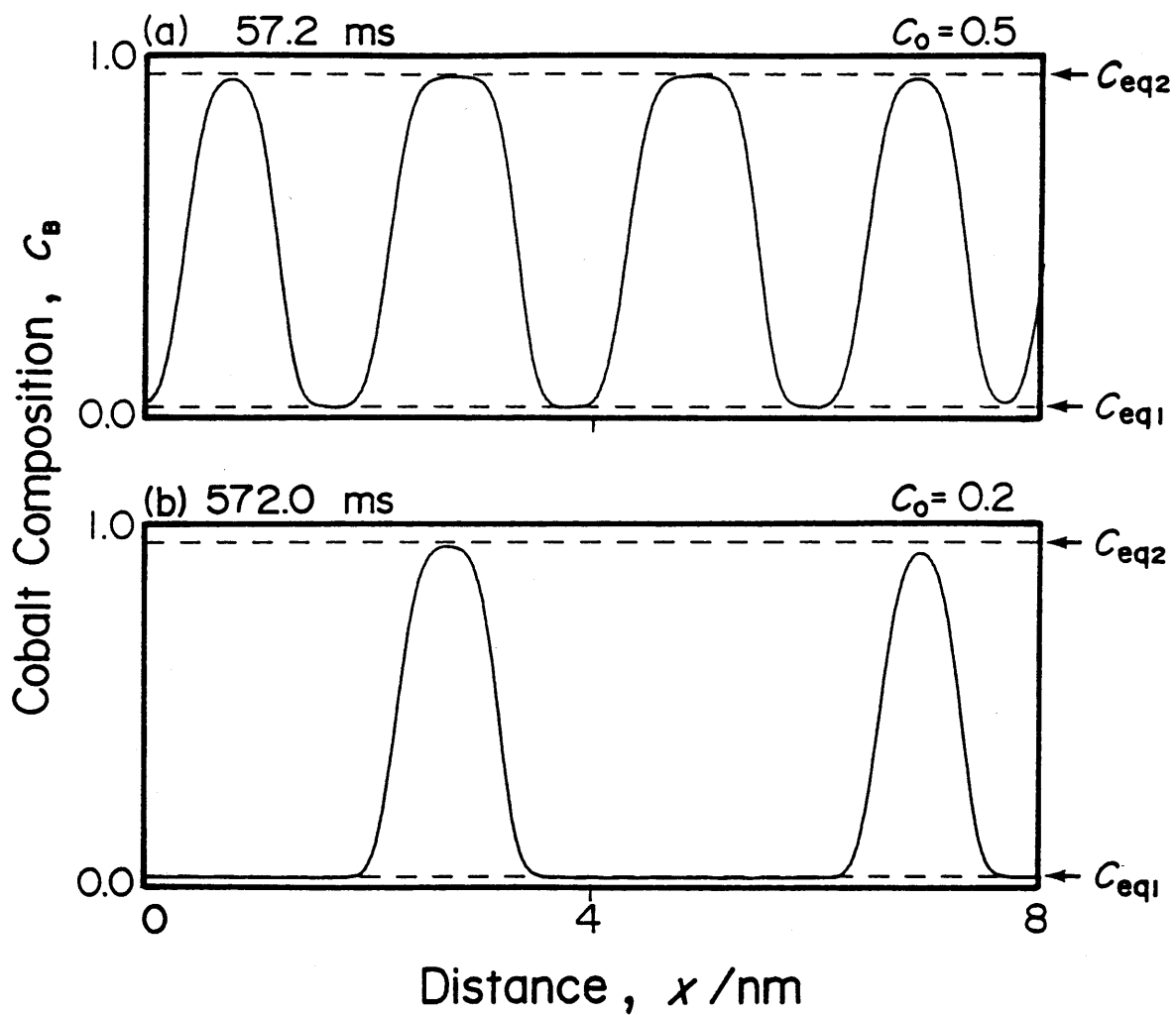


Fig.4-19 Enlarged composition profiles of the left-hand side region (0-8 nm from the left end) in Fig.4-17(e) and Fig.4-18(e).

本節では、シミュレーション手法を実際の合金に適用した例として Cu-Co合金の相分解シミュレーションを行った結果を示した。このシミュレーションが前節の正則固溶体合金と異なる点は、原子間相互作用パラメータ $\Omega$ に合金組成依存性と温度依存性が考慮されていることであり、 $D_i$ と $K_i$ がそれぞれ一次だけ増加した。多くの合金は、Cu-Co合金のように原子間相互作用パラメータが組成の一次関数までで十分に表すことができるが、今回の結果は、化学的自由エネルギーの評価がそれ以上に複雑になっても、式(4-4)、(4-5)の $D_i$ 項と $K_i$ 項をそれに応じて高次まで考慮することにより相分解シミュレーションを矛盾なく表現できることを示唆している。Cu-Co合金の化学的自由エネルギーは原子間相互作用パラメータに温度および組成依存性が考慮されているが、さほど複雑な状態図となっておらず、シミュレーション手法の確認はCu-Coだけでなく化学的自由エネルギーがより複雑な合金に対しても行う必要性がある。

#### 4. 3. 3 小 結

Cu-Co合金に対して非線形拡散方程式に基づく一次元相分解シミュレーションを実行し以下の結論を得た。シミュレーション結果は、前章の正則固溶体合金の結果と同様に、相分解の基本的特徴を適切に表している。したがって、Cu-Co合金に対する結果は、本手法が原子間相互作用パラメータ $\Omega$ の組成依存性や温度依存性を持つ合金に対してもシミュレーションを適切に実行されることを示している。

#### 4. 4 Al-Zn合金

相分解過程が詳細に調べられているAl合金の中で、特にAl-Zn合金は古くから最もよく調べられている合金の一つである<sup>(43)-(56)</sup>。Al-Zn合金は、固溶体から時効を始めると初期に数nm程度と極めて微細なG.P.ゾーンが形成される。

G.P.ゾーンは、Zn組成によって核形成-成長またはスピノーダル機構によって形成され、時効中期までは球状を保ちつつ成長し、時効後期に至ってその形状が回転楕円体へと変化することが実験により知られており、平衡状態図やG.P.ゾーンの準安定状態図も多くの研究者によって調べられている。本節では、Cu-Co合金に続く実在合金への応用例としてAl-Zn合金を取り挙げ、本手法の適用の可能性について検討を行った。

##### 4. 4. 1 シミュレーション条件

Fig.4-20にAl-Zn合金の平衡状態図<sup>(41)</sup>を示す。本シミュレーションでは、状態図中の $\alpha$ 相の準安定領域で起こるG.P.ゾーンの形成過程に着目し、中でも実験例の豊富なAl-22Zn合金を想定してシミュレーション条件をTable 4-4のように設定した。シミュレーションはFig.4-20に示した平衡状態図の丸印で示した行った。Al-Zn合金の化学的自由エネルギーを式(4-4)に示す。

$$G = \Omega(c_B, T)c_A c_B + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \quad (\text{J/mol}) \quad (4-6)$$

$$\Omega(c_B, T) = A_0(T) + A_1(T)(c_A - c_B)$$

$$A_0(T) = 1913.6 + 12.838 T$$

$$A_1(T) = 7885.8 - 10.263 T$$

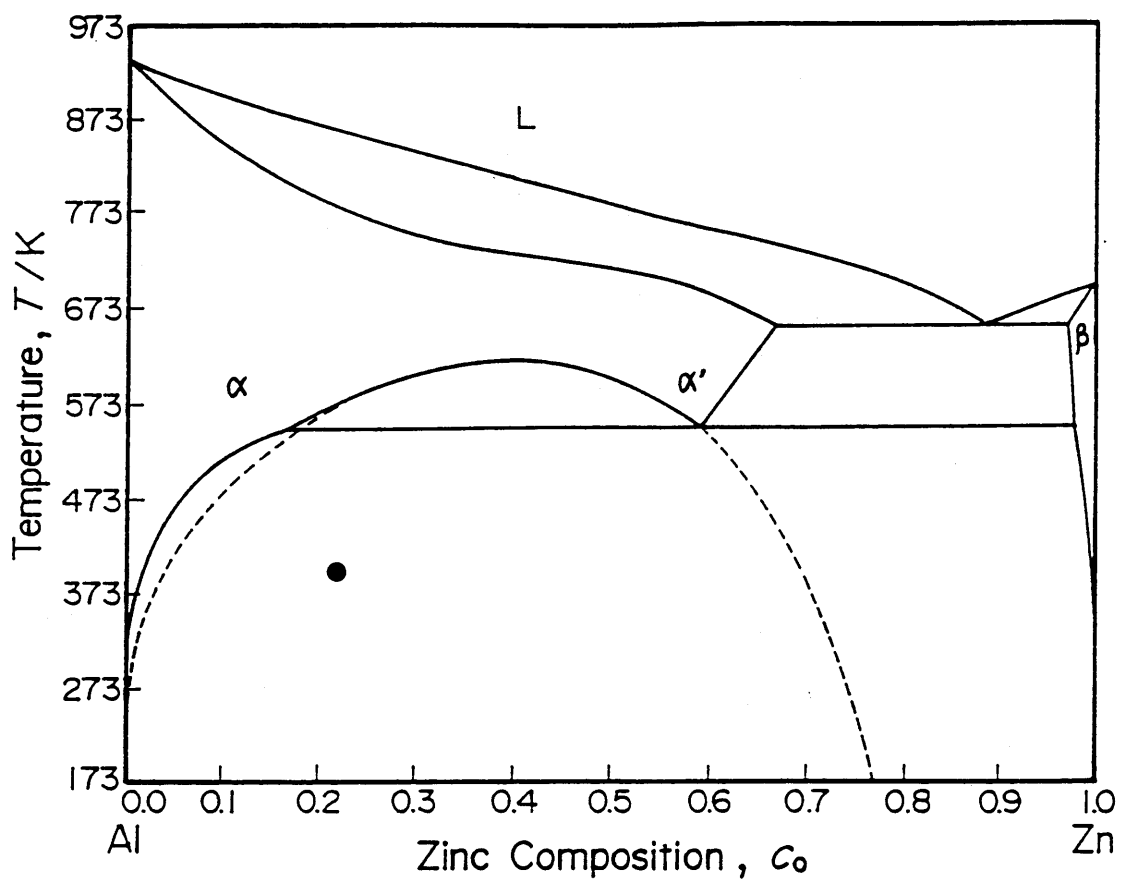


Fig.4-20 An equilibrium phase diagram of the Al-Zn alloy<sup>(41)</sup>. Solid circles at 398K show the chemical composition for the computer simulation. A broken line shows the metastable binodal line of the  $\alpha$ -phase.

Table 4-4 The numerical values used for the calculation on Al-Zn alloys.

Ageing Temperature, T/K	398
Average Solute Composition, $c_0$	0.22
Binodal Compositions, $c_{eq1}$ , $c_{eq2}$	0.04, 0.69
Spinodal Compositions, $c_{sp1}$ , $c_{sp2}$	0.12, 0.52
Mobility, $M_0/10^{-23} \cdot m^2 \cdot mol \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}$	1.28
Reciprocal length of the region $\beta / 10^7 \cdot m^{-1}$	2.51
Interatomic distance, $r_0/10^{-10} \cdot m$	2.86 <sup>(36)</sup>
Number of Fourier Wave, N	1024( $\pm$ 512)

状態図中の点線は、式(4-6)の化学的自由エネルギーから算出したG.Pゾーンの平衡組成を表わす。例えば、298Kと373Kにおけるこれらの値は、Table4-5に示すように長村と村上<sup>(43)</sup>による実験結果とよく一致しており、本シミュレーションで与えた $A_0$ 項と $A_1$ 項が妥当な値であると判断できる。

Table 4-5 Equilibrium compositions of G.P. zones

298K	$c_{eq1}=0.0175$	$c_{eq2}=0.721$	Osamura and Murakami <sup>(43)</sup>
373K	$c_{eq1}=0.031$	$c_{eq2}=0.706$	
298K	$c_{eq1}=0.01$	$c_{eq2}=0.73$	This work
373K	$c_{eq1}=0.03$	$c_{eq2}=0.70$	

Al-Zn 合金の化学的自由エネルギーは、式(4-6)で示されるように原子間相互作用パラメータが組成に関する一次式で表現することができる。したがって、前節のCu-Co合金の場合と同様に、相互拡散係数 $\bar{D}$ と濃度勾配エネルギー係数 $\bar{K}$ は、式(4-7)と式(4-8)のように組成変動量 $q(x, t)$ に対して三次の展開式で与えることができる。

$$\bar{D} = D_0 + D_1 q(x, t) + D_2 q(x, t)^2 + D_3 q(x, t)^3 \quad (4-7)$$

$$D_0 = -2M_0 [A_0 c_A c_B + 3A_1 (c_A - c_B) c_A c_B] + M_0 RT$$

$$D_1 = -2M_0 \{A_0 (c_A - c_B) + 3A_1 [(c_A - c_B)^2 - 2c_A c_B]\}$$

$$D_2 = 2M_0 [A_0 + 9A_1 (c_A - c_B)]$$

$$D_3 = -12M_0 A_0$$

$$\bar{K} = K_0 + K_1 q(x, t) + K_2 q(x, t)^2 + K_3 q(x, t)^3 \quad (4-8)$$

$$K_0 = \kappa_0 \{A_0 c_A c_B + A_1 (c_A - 3c_B) c_A c_B\}$$

$$K_1 = \kappa_0 \{A_0 (c_A - c_B) + A_1 [(c_A - 3c_B)(c_A - c_B) - 4c_A c_B]\}$$

$$K_2 = -\kappa_0 [A_0 + A_1 (5c_A - 7c_B)]$$

$$K_3 = 4\kappa_0 A_0$$

$$\kappa_0 = [(r_0 / \sqrt{3})^2 / 2] M_0$$

Table 4-6は、式(4-4)の $A_0(T)$ と $A_1(T)$ を式(4-5)と式(4-6)に代入して得られた $D_i$ 項および $K_i$ 項( $i=0, 1, 2, 3$ )であり、特に $D_0$ 項と $K_0$ 項を合金組成 $c_0$ に対して示すとFig. 4-21とFig. 4-22になる。Fig. 4-22で、 $D_0$ 項の値が零となる組成 $c_{sp1}$ と $c_{sp2}$ は、シミュレーションを行なった温度  $T=398K$  におけるスピノーダル組成である。Fig. 4-22より、シミュレーション条件、(a)、(b)とも $D_0$ 項は負の値を持つことから、逆拡散によるスピノーダルの分解が生じることが予期される。

易動度  $M_0$  の値は純Alの自己拡散係数  $D_A^*$  から  $D_A^* = M_0 RT$  の関係を用いて算出した。

なお  $D_A^*$  の値は、Forouhiとde Fontaine<sup>(44)</sup> が論文中で与えた次式を用いた。

$$D_A^* = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (4-9)$$

$$D_0 = 0.25 \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

$$Q = 26.9 \text{ (kcal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

Table 4-6 Diffusion Constants  $D_i$  and Gradient Energy Coefficients  $K_i$  ( $i=0,1,2,3$ ) for the calculations.

$D_0/10^{-20} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , $K_0/10^{-39} \text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$	-1.64, 1.06
$D_1/10^{-20} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , $K_1/10^{-39} \text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$	-9.17, 1.30
$D_2/10^{-19} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , $K_2/10^{-38} \text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$	6.68, -1.32
$D_3/10^{-19} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , $K_3/10^{-38} \text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$	-5.82, 1.25

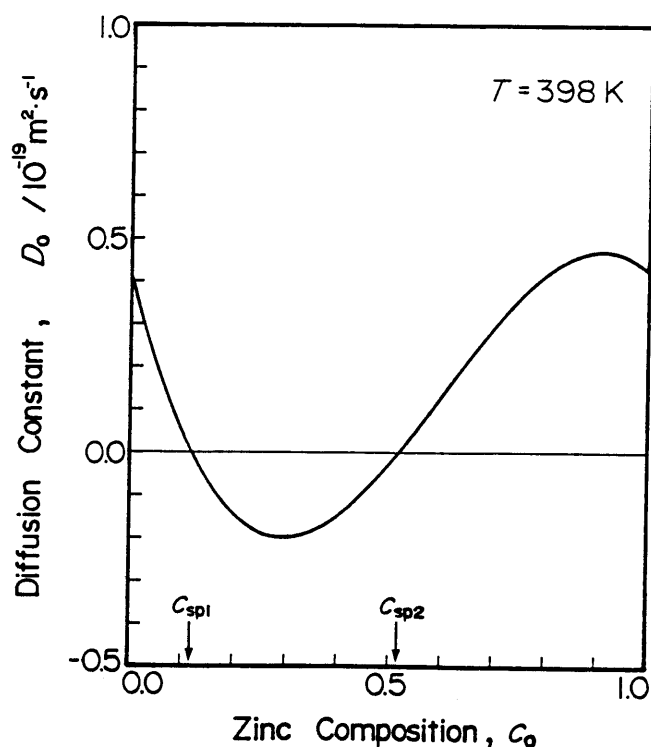


Fig.4-21 Changes in diffusion constant  $D_0$  with the average solute composition  $c_0$  at 398K.  $c_{sp1}$  and  $c_{sp2}$  show the spinodal compositions at 398K.

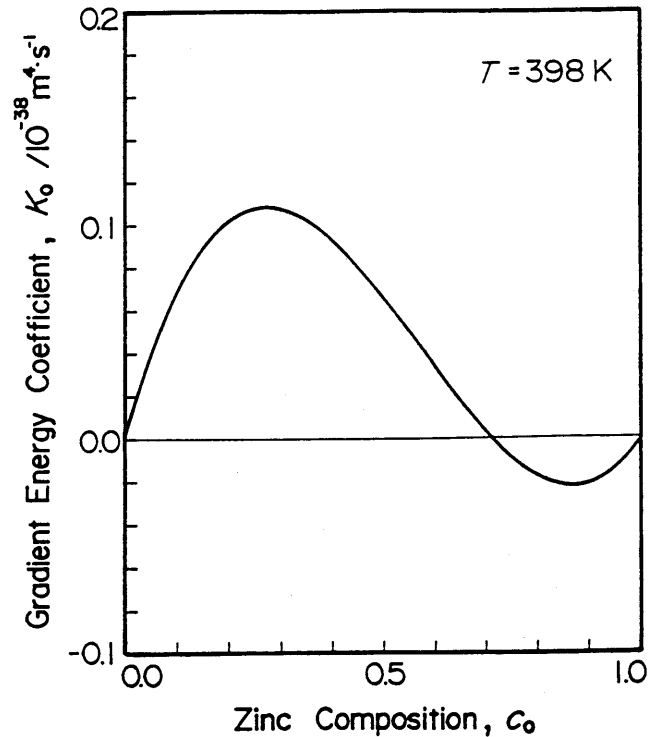


Fig.4-22 Changes in gradient energy constant  $K_0$  with the average solute composition  $c_0$  at 398K.

#### 4. 4. 2 シミュレーション結果

まず、Fig.4-23に濃度プロファイルの時間進展を示す。図(a)から図(e)はそれぞれ横軸が距離を、縦軸はZn濃度を示しており、図中の点線は合金組成 $c_0$ を表わしている。図(a)に示した初期濃度波を基にシミュレーションを開始すると、まず、図(b)のような周期的な濃度ピークが形成される。その後、図(c)から図(e)にかけての変化は、濃度ピークの数が増加することにより相分解が進行する様子を示し、一度形成された濃度ピークが再び地相に溶け込む競合成長も部分的に観察される。図(e)で、最も成長している矢印の濃度ピークの低組成側および高組成側のZn濃度は、それぞれ0.62と0.03であり、Table 4-4に示した平衡組成 $c_{e.g.1}$ 、 $c_{e.g.2}$ にほぼ等しい値となった。



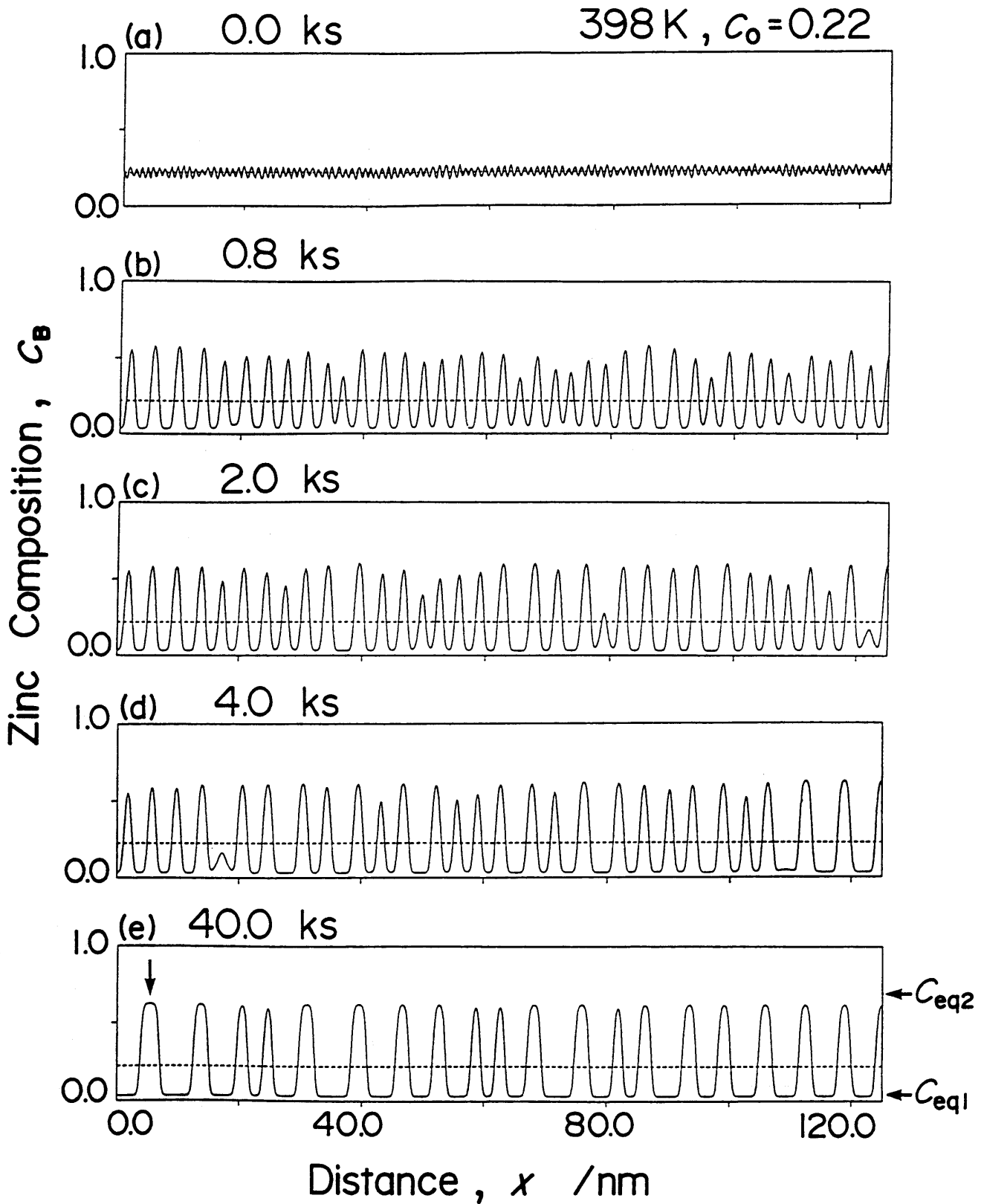


Fig.4-23 Time development of the composition profiles with progress of ageing for the Al-22at%Zn at 398K.

以下では、Al-Zn合金の化学的自由エネルギーの選定理由およびAl-Zn合金とCu-Co合金との相違点について考察する。

まず、本論文における化学的自由エネルギーについて述べる。本論文の化学的自由エネルギーは、G.P.ゾーンの平衡組成のみでなく、 $\beta$ 相の化学的自由エネルギーとの関係、すなわちAl-Zn合金の平衡状態図の再現をも考慮して、Hansenら<sup>(41)</sup>の平衡状態図を参考に我々が化学的自由エネルギー式を決定した値である<sup>(42)</sup>。この際には、実験結果とよく一致するとして知られる里ら<sup>(45)</sup>の式を用いなかった。これは、我々の用いた自由エネルギーが弾性拘束の影響を受けていない純粋な意味での化学的自由エネルギーであることによる。よく知られているように、弾性歪エネルギーは化学的な平衡組成を低温側へ押し下げる効果がある。里らをはじめ多くの研究者が与える化学的自由エネルギーは、G.P.ゾーンの平衡組成を測定した実験結果に基づいており、必然的に弾性歪エネルギーの効果が自由エネルギーに含まれている。我々は今後、二次元もしくは三次元シミュレーションを実行するにあたり、化学的自由エネルギーは、平衡状態図に基づき算出する方法を採用した。

続いて、Cu-Co合金とAl-Zn合金の相違点について述べる。準正則溶体近似により、式(4-4)の $A_0(T)$ 項は、中央組成に対して対称な化学的自由エネルギーを与え、 $A_1(T)$ 項が非対称性を与える。したがって、両合金におけるこの $A_1(T)$ 項の差が状態図における相分離領域の対称性の有無を決定している。ところでこの $A_1(T)$ 項は、式(4-7)と式(4-8)にあるように、 $D_i$ 項と $K_i$ 項( $i=1, 2, 3$ )の関数であり、相互拡散係数 $\bar{D}$ と濃度勾配エネルギー係数 $\bar{K}$ にも影響を与える。よって、この $A_1$ 項の効果が今回のAl-Znにおいて初めて有効的にシミュレーションされたといえる。多くの二元系合金は、状態図上で非対称な相分離領域を持つ。今回のAl-Zn合金でシミュレーション手法の確認がなされたことにより、計算領域や次元の拡張、他の一般的な合金系に対する応用、さらに弾性拘束を考慮し

たシミュレーションなど、本格的にシミュレーションを実行する際の保証が得られたと確信している。

#### 4. 4. 3 小結

Al-Zn合金に対して一次元シミュレーションを行い、以下の結論を得た。

(1) Al-Zn合金に対しても、本シミュレーション手法は相分解過程を適切に表現することができることが明らかになった。

(2) Al-Zn合金は、一般的な相分離合金と同様に相分離領域が中央組成に対して非対称である。したがって、Al-Zn合金の相分解過程をシミュレーションすることが可能になったことは、他の合金系に対しても本手法の適用が充分期待できる。

#### 4. 5 結 言

本研究では一次元シミュレーションを正則固溶体合金、Cu-Co 合金、そして Al-Zn 合金に対して実行し、以下の結論を得た。

(1) 全ての合金で、相分解過程のシミュレーションは適切に行われた。また、一次元シミュレーションによっても、以下の様な相分解の基本的な現象を表現することは可能であることがわかった。

- (a) 相分解における優先波長の存在の明示
- (b) 組織の粗大化における競合成長の機構の解明
- (c) 平衡組成における濃度プロファイルの停止挙動の解明

(2) 準正則溶体近似で化学的自由エネルギーが表記される Al-Zn 合金に対して相分解過程のシミュレーションに成功したことで、本手法が他の一般的な合金に対しする適用可能性が証明された。

(3) 正則固溶体合金に対して、状態図上の核形成-成長(N-G)領域の相分解シミュレーションを行い、熱揺動はN-G領域で相分解が生じるために不可欠であることを示した。また、核形成-成長領域では、一つの濃度ピークの占有する領域は析出相の体積分率に反比例することが示唆された。

## 第五章 二次元シミュレーション

### 5. 1 シミュレーション意義

相分解シミュレーションを実行する際には三次元シミュレーションを行うことが望ましいが、現状では計算時間等の問題により次元数を減少せざるを得ない。したがって、一次元もしくは二次元シミュレーションを行うことになるが、シミュレーション結果の持つ意味は両者で大きく異なる。その特徴は、弾性歪エネルギーの効果、特に析出相の配向性に現れる。この組織の配向性は、合金の物理化学的および機械的特性などの優劣を支配する重要な因子である。したがって、組織の配向性を含め、時効条件により変化する合金の内部組織を知ることが、材料の開発や研究の立場から非常に重要である。

本章では、主に弾性歪エネルギーを考慮した二次元シミュレーションの結果を示す。対照とする合金としては、Al-Zn 合金とFe-Mo 合金を取り挙げた。後に述べるが、両合金は格子ミスマッチすなわち母相と析出相の格子定数の差の大きさに違いがあるため、形成される組織形態にも大きな差が現れる。そこで、両合金に対して二次元シミュレーションを実行し、その結果と実験結果とを相分解組織とその平均間隔の観点から比較と検討を行い、本シミュレーション手法が実在合金の相分解過程を適切に評価することが可能であるかを判定する。

## 5. 2 Al-Zn合金

Al-Zn合金は、過飽和固溶体からの相分解過程について実験的に最も詳しく調べられている系の一つである。代表的な例としてRundmanとHilliard<sup>(46)</sup>の研究があり、小角散乱プロファイルの臨界点の存在の証明によりスピノーダル分解の研究が成された。臨界点の存在自体は、後に同著者らまたは他の研究者により否定されたが、これを契機に1970年代から多くの研究が成されてきている<sup>(47)-(56)</sup>。

Al-Zn合金がこのように盛んに研究対象となる理由には以下の点があると考えられる。まず、状態図上のZn組成側に高温で单相領域があるため、過飽和固溶体を得ることが理論的に容易であり、それゆえ、格子定数の組成依存性などの物理定数を実験的に追究することが可能である点である。その他に、Al-Znを始め、多くのAl合金は相分解初期に溶質原子の集合体すなわちG.P.ゾーンが形成されることが知られており、その機構の解明を目的とした研究として適している点などが挙げられる。

そこで本研究では、弾性拘束が比較的弱い合金系としてAl-Zn合金を取り挙げ、そのG.P.ゾーンの形成過程の二次元シミュレーションを行った。それにより、シミュレーションで得られた相分解組織とその平均間隔について実験結果との比較および検討を行った。

### 5. 2. 1 実験方法

純Al(99.99at%)と純Zn(99.98at%)をカーボンるつぼにて大気中で溶解し内径6mmの石英管で吸い上げ棒状試料を作製した。この試料組成は、X線マイクロアナライザーによる分析結果によりAl-21.2at%Zn合金であった。得られた試片

を熱間または冷間圧延により厚さ約0.4mmの板状試料とし、673Kにて7.2ks溶体化処理した後、258Kに冷却したエチルアルコール中に焼き入れし、直ちに液体窒素中に浸漬した。時効処理には油浴を用い、373Kから523Kの温度領域で等温時効を行った。一連の組織変化の観察には、透過電子顕微鏡（JEM-2000FX：加速電圧200KV）を用いた。電子顕微鏡観察の試料は、過塩素酸エタノール液（ $\text{HClO}_3$ ： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ： $\text{H}_2\text{O}$ =3:40:7）を使用した電解研磨法（電圧50V、液温223K）により作製した。また、組織の平均間隔はTEM写真を線分法で解析した。

## 5. 2. 2 実験結果

Fig.5-1 はas-Q.(as-quenched) 状態の明視野像である。得られたas-Q.試料は既にG.P.ゾーンが形成されており、完全な過飽和固溶体を得ることはできなかった。373Kで時効を開始すると200sで、Fig.5-2に見られるような方向性がなくほぼ等方的なG.P.ゾーンへの分解が観察され、このとき粒界より不連続析出が起こり始めた。その後の時効により粒内のG.P.ゾーンと粒界からの不連続析出は成長を続けた。

時効温度373KにおけるG.P.ゾーンの平均間隔の変化をFig.5-3に示す。図より、時効初期にはおよそ6nmの間隔でG.P.ゾーンが形成されていることがわかる。その後の平均間隔の成長は、最小自乗法により次式で表される。

$$\log(\lambda) = 0.1233 \log(t) + 1.1941 \quad (5-1)$$



Fig.5-1 Bright field image of Al-21.2at%Zn as-Q. state.

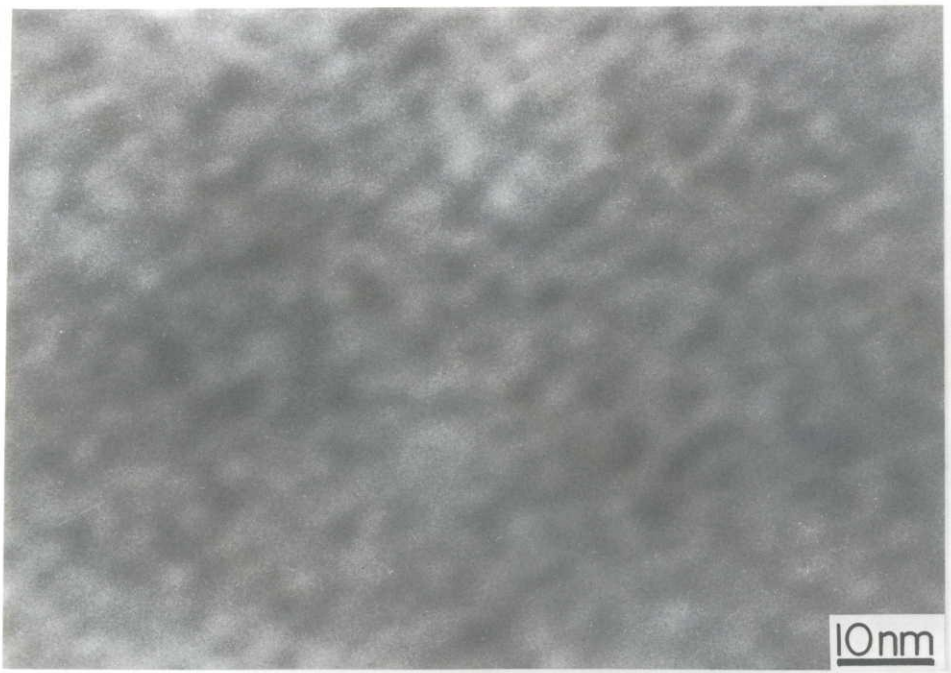


Fig.5-2 Bright field image of Al-21.2at%Zn aged at 373K for 200s.



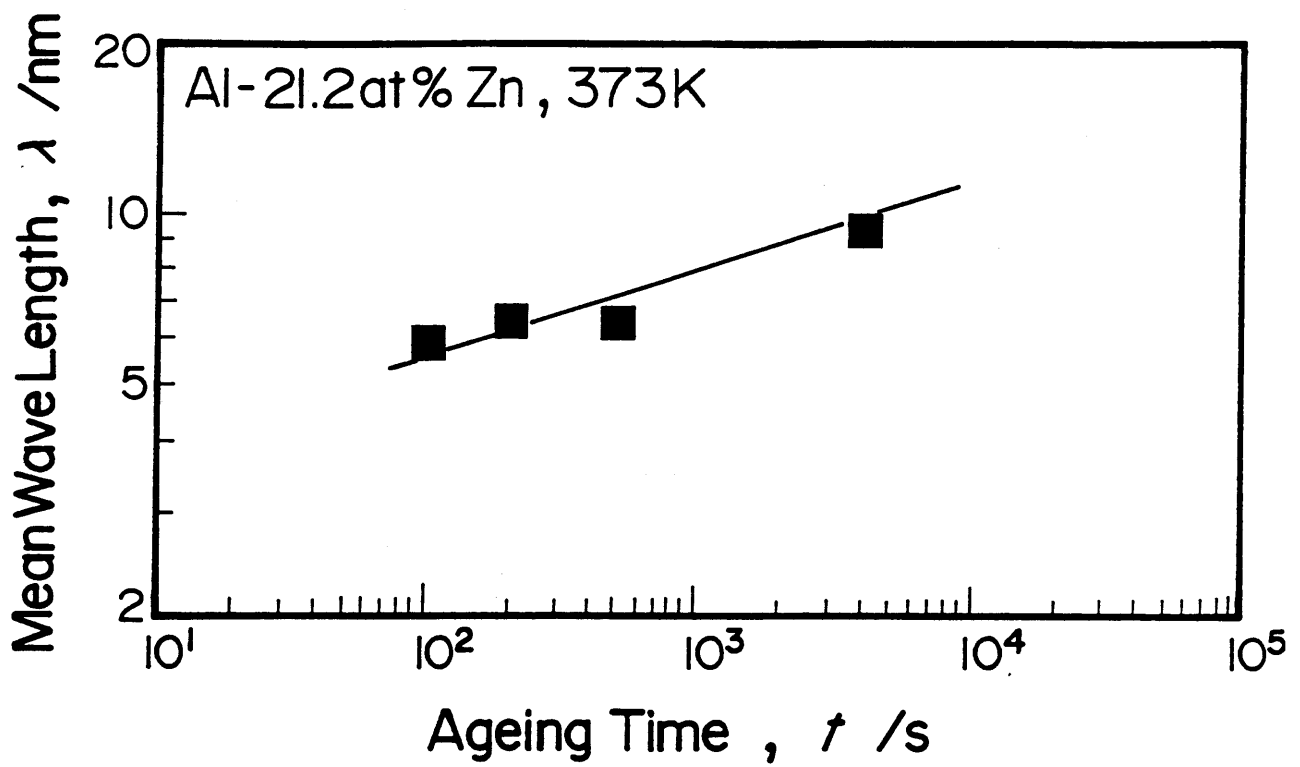


Fig.5-3 Mean wave length of the experimental results on Al-21.2at%Zn at 373K.

### 5. 2. 3 シミュレーション条件

二次元シミュレーションの目的は、本章のシミュレーション意義の節で述べたが、その他に二次元シミュレーションに対するシミュレーション手法の確認のために化学的自由エネルギーのみを考慮した相分解シミュレーションを併せて実行した。これは、Al-Zn 合金が比較的弾性拘束の弱い合金系であるため、平衡組成や相分解組織に対する影響が少ないことが予想されるためである。Table 5-1 は化学的自由エネルギーのみを考慮した際のシミュレーション条件であり、Table 5-2 が弾性歪エネルギーまで考慮したときのシミュレーション条件である。数多い実験条件の中からAl-21.2at%Zn合金、時効温度 $T=373\text{K}$ を選択した理由は、この条件において相分解に及ぼす不連続析出の影響が最も少なく、G.P.ゾーンの本性がよく表されていると判断したためである。Table 5-1 とTable 5-2 で、化学的自由エネルギーの原子間相互作用パラメータは二次元シミュレーションの場合と同じく平衡状態図の再現で得られた式(4-6)を用いた。また、自己拡散係数の値は式(4-9)から求めた。弾性定数と格子ミスマッチの値は、それぞれの引用文献をTable中に示した。弾性定数の値から求まる弾性異方性パラメータ $A$ の値は $A=1.22$ となり、等方弾性体の値 $A=1$ に近い。

Table 5-1 The numerical values used for the calculation on Al-Zn alloy.

Ageing Temperature, T/K	373
Average Solute Composition , $c_0$	0.212
Binodal Compositions, $c_{eq1}$ , $c_{eq2}$	0.03, 0.70
Spinodal Compositions , $c_{sp1}$ , $c_{sp2}$	0.11, 0.52
Mobility , $M_0/10^{-23} \cdot m^2 \cdot mol \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}$	1.28
Reciprocal length of the region $\beta / 10^8 \cdot m^{-1}$	2.01
Interatomic distance , $r_0/10^{-10} \cdot m$	2.86 <sup>(36)</sup>
Number of Fourier Wave, $N^2$	128×128

Table 5-2 The numerical values used for the calculation on Al-Zn alloy with elastic strain energy.

Ageing Temperature, T/K	373
Average Solute Composition , $c_0$	0.212
Elastic Constants, $C_{11} / 10^4 M \cdot N \cdot m^{-2}$ $C_{12}$ $C_{44}$	10.82 <sup>(68)</sup> 6.13 2.85
-----	
Elastic anisotropic parameter, A	1.22
Lattice Mismatch, $\eta$	-0.0257 <sup>(3)</sup>
Mobility , $M_0/10^{-24} \cdot m^2 \cdot mol \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}$	1.39
Reciprocal length of the region $\beta / 10^8 \cdot m^{-1}$	1.005
Interatomic distance , $r_0/10^{-10} \cdot m$	2.86 <sup>(36)</sup>
Number of Fourier Wave, $N^2$	256×256

#### 5. 2. 4 相分解過程のシミュレーション結果

まず、Fig.5-4(A)にTable5-1のシミュレーション条件に対する結果を示す。このシミュレーション条件では、化学的自由エネルギーのみを考慮しているため、Fig.5-4(A)の計算領域中に形成された組織は、ほぼ等方的である。続いてFig.5-4(B)は、シミュレーション結果の断面濃度プロファイルである。切断面は図(A)のXとYとを結ぶ線に垂直な面である。Fig.5-4(B)より、計算時間が最も長い2.0ksの時点で濃度プロファイルは矢印で示した平衡組成 $c_{eq1}$ と $c_{eq2}$ にほぼ達していることがわかる。

続いて、Fig.5-4(A)とTEM写真との比較を行った。Fig.5-5はFig.5-2の一部を拡大して、Fig.5-4(A)の図(f)と併せて示した。Fig.5-5(a)と(b)より、両図の組織形態は類似しており、そのサイズもほぼ等しいことがわかる。したがって、Al-Zn合金の場合、弾性歪エネルギーを考慮しない場合でも、シミュレーションによりG.P.ゾーンの組織形態をほぼ再現できることが明らかになった。この理由は、Al-Zn合金の弾性拘束が弱く、弾性定数の方向異方性が低いためであると判断できる。

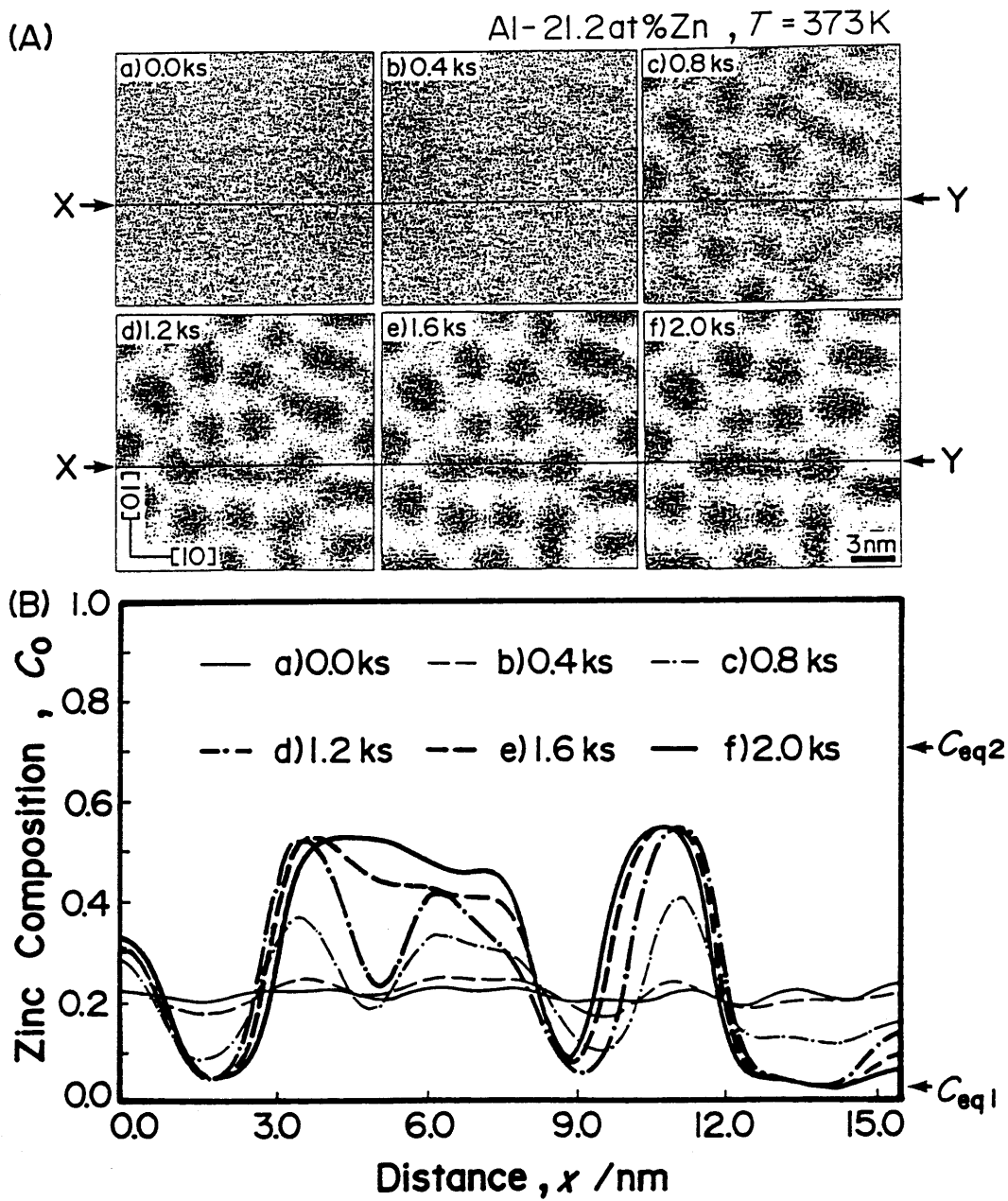


Fig.5-4 (A) Time development of the calculated results on the Al-21.2 at%Zn at 373K. (B) Composition profiles in a vertical section of the calculated results.

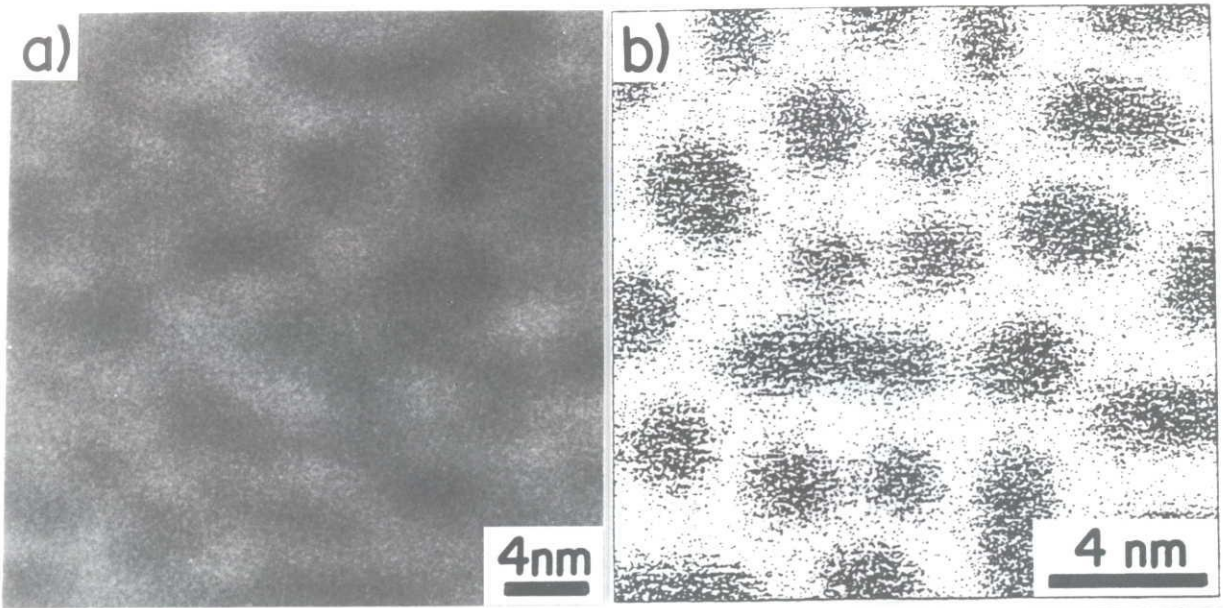


Fig.5-5 Comparison with a morphology of the G.P.zones of the Al-21.2 at%Zn aged at 373K (a)for 200s of experimental result and (b) for2.0ks of calculated result.

次に、Table 5-2 に対するシミュレーション結果をFig.5-6に示す。Fig.5-6は弾性歪エネルギーを考慮した結果であり、計算領域とフーリエ波の数を先ほどのFig.5-4の条件よりも拡張してシミュレーションを行った結果である。図の左上(a)は初期濃度波であり、as-Q.状態のTEM写真に画像処理を施すことにより作成した。なお、図の黒色の部分がZn濃度が領域を示す。図(a)から図(f)の順に時間が進行するにつれ、組織が明瞭に形成されて行くことがわかる。図から、析出相はほぼ等方的に出現しており、顕著な方向性は認められない。このことは、弾性歪を考慮せずにシミュレーションを行った結果であるFig.5-4の相分解組織と比較して大きな差異がないことから明らかである。

以上より、Al-Zn合金のシミュレーション結果では等方的な組織が形成され、実験結果とよく一致することが明らかになった。

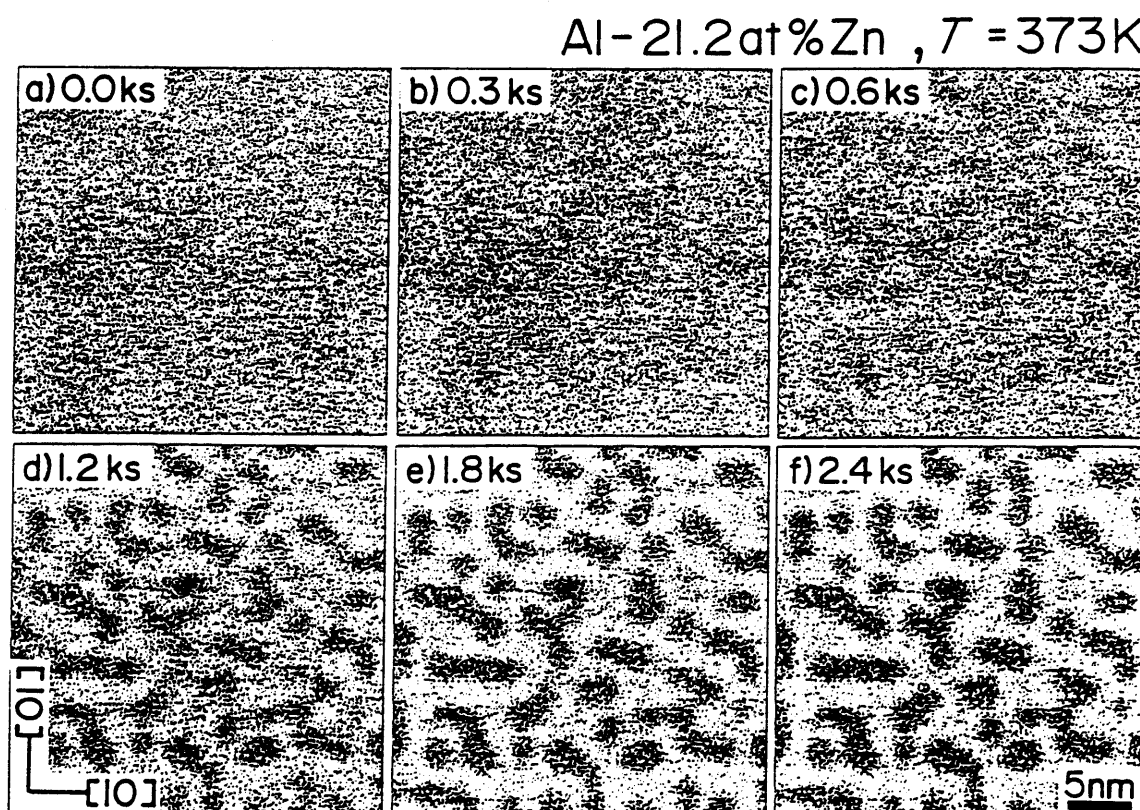


Fig.5-6 Time development of the calculated results on the Al-21.2at%Zn at 373K with elastic strain energy.

### 5. 2. 5 小角散乱プロファイル計算結果

Fig.5-7に小角散乱プロファイルを示す。計算はFig.5-6に示した相分解過程の計算結果の $\langle 10 \rangle$ 、 $\langle 01 \rangle$ 、 $\langle 11 \rangle$  方向について行い、その結果がほぼ同様であったため $\langle 01 \rangle$ 方向と $\langle 10 \rangle$ 方向の計算結果を示した。図より、時効初期では散乱強度は微弱であるが、時効の進行とともに強度が増し、ピーク位置が若干低角側に移動している様子がわかる。また、計算を行った時間内ではプロファイルの積分強度は増加し続けていることがわかる。

この計算結果より得られる小角散乱プロファイルのそれぞれのピーク位置とピーク強度の時間変化をTable 5-3 に示す。これらの値の内、平均間隔を時間に対してプロットするとFig.5-8 となる。計算結果の平均間隔は、わずかではあるが時効時間に対して増加しており、その変化は最小自乗法により式(5-2)で表される。

$$\log(\lambda) = 0.0623 \log(t) + 0.5176 \quad (5-2)$$



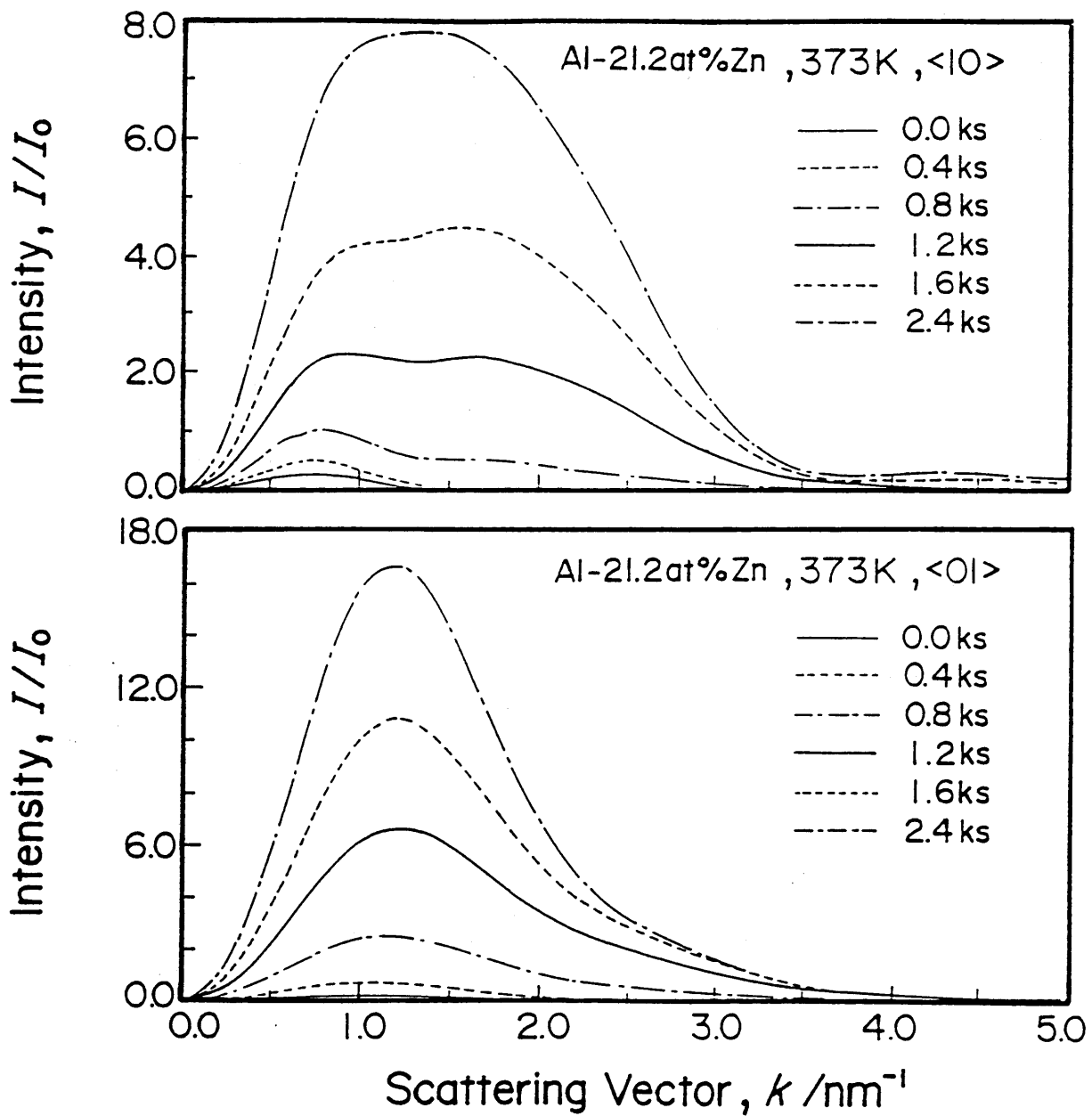


Fig.5-7 SAS profiles of the calculated results shown in Fig.5-6.

Table 5-3 Values of peak positions, peak intensities and mean particle distance of the <01>SAS profiles on Al-21.2at%Zn at 373K.

Time, t/ks	Peak positions, $k_{\max} / \text{nm}^{-1}$	Peak intensities $(I/I_0)_{\max}$	Mean particle distance, $\lambda_{\max} (=2\pi / k_{\max}) / \text{nm}$
0.0	0.925	0.230	6.793
0.2	0.975	0.390	6.444
0.4	1.030	0.690	6.100
0.6	1.090	1.290	5.764
0.8	1.155	2.245	5.440
1.0	1.200	4.330	5.236
1.2	1.215	6.600	5.170
1.4	1.210	8.810	5.193
1.6	1.205	10.800	5.214
1.8	1.195	12.530	5.258
2.0	1.190	14.050	5.280
2.2	1.180	15.440	5.325
2.4	1.175	16.760	5.347

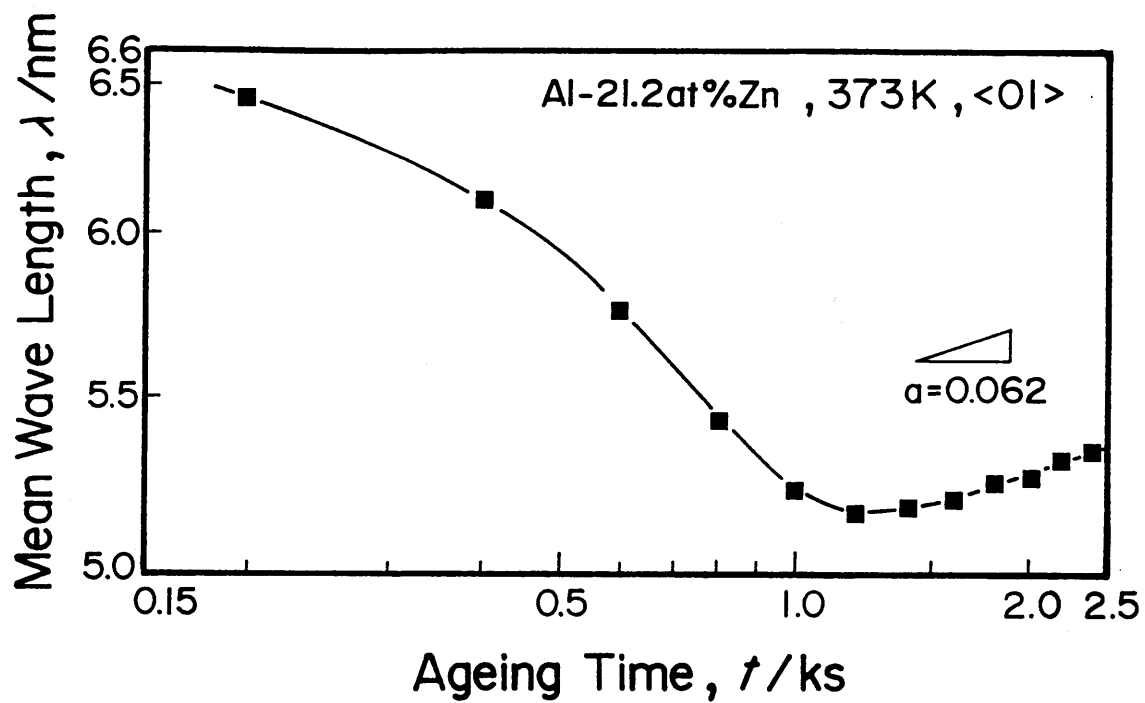


Fig.5-8 Time development of the mean wave length of the calculated results on Al-21.2at%Zn at 373K.

## 5. 2. 6 考察

本項では、Al-Zn 合金の相分解過程について実験結果と二次元シミュレーション結果の比較を行う。

まず、Fig. 5-6で示したように相分解組織についてはシミュレーション結果と実験結果はともに等方的な組織となり両者はよく一致していると言える。次に、組織の平均間隔について実験とシミュレーション結果を比較してみる。

Fig.5-9 は、実験結果とシミュレーション結果の平均間隔を同一面上に表した図である。ただし、このときシミュレーション結果については時間を規格化し、図面上の時間軸を相対的に変化させて、粗大化の始まる時間を実験結果にほぼ一致させてある。これは、実験条件とシミュレーション条件とが、初期濃度波や次元数が違うために、時間に関する変数を定量的に評価できない理由による。Fig.5-9 で、シミュレーション結果と実験結果とを比較すると、双方のグラフの粗大化の際の勾配と絶対時間は異なるが、平均間隔の値はよく一致しているのがわかる。図では時効初期の平均間隔を波線で表記したが、これはこの間に初期濃度波の再配列が生じていることを示したものである。シミュレーションの初期濃度波の作成の際には、TEM 写真を用いることにより実験の組織状態をできる限り取り入れることを試みたが、輝度の比例変換で濃度を得る点に問題があり、人工的に作成した濃度プロファイルは不安定であることを示している。

以上をまとめると、Al-Zn 合金の二次元シミュレーション結果は、組織形態と時効初期におけるその平均間隔について実験結果と良く一致した。しかしながら、相分解の時間に関する項は双方の結果の一致はみられなかった。

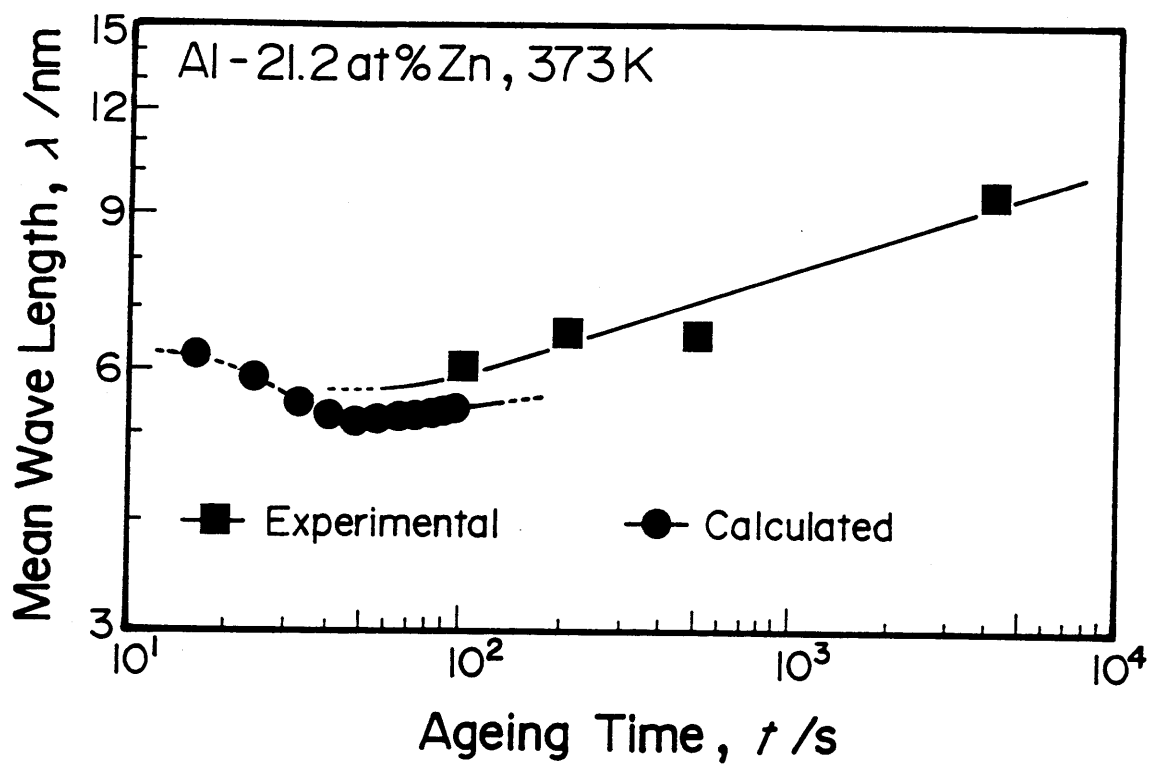


Fig.5-9 Mean wave length of the experimental and the calculated results on Al-21.2at%Zn at 373K.

## 5. 2. 7 小結

Al-Zn 合金に対して相分解過程の二次元シミュレーションを実行し、以下の結論を得た。

(1) シミュレーション結果では、ほぼ等方的な組織が形成された。この結果は、Al-Zn 合金の実験結果の組織を適切に表現している。また、時効初期の析出相の平均間隔が実験結果とシミュレーション結果とでよく一致する結果を示した。

(2) シミュレーション結果では、弾性歪エネルギーを考慮ない場合と考慮した場合で、ともにほぼ等方的な組織が形成された。これは、シミュレーションがAl-Zn合金の弾性異方性を適切に表していることを示す。

### 5. 3 Fe-Mo合金

Fe-Mo合金に対しては、従来Hornborgen<sup>(57)-(59)</sup>、Higginsら<sup>(60)</sup>、および他の研究者ら<sup>(62)-(67)</sup>により、その相分解過程が詳細に調べられてきた。その結果によれば、20at%Mo以下のFe-Mo合金は低温の時効により高Mo濃度のbcc析出相 $\eta$ 相が地相{100}面に板上に析出し、その後安定相である $\lambda$ 相(Fe<sub>2</sub>Mo)が形成するとされていた。しかしながら、宮崎ら<sup>(61)</sup>により、Fe-20at%Mo合金を823K以下で時効することによって典型的な $\langle 100 \rangle$ 変調構造が形成され、また回折斑点にサテライトが生じることが実験的に示されたことから、スピノーダル分解であることが証明された。さらに、線形理論による解析から、Fe-Mo合金の化学的自由エネルギーや弾性歪エネルギーの格子ミスマッチなどが示されている。

本研究では、Al-Zn合金に対して弾性拘束の強い合金としてFe-Mo合金を取り挙げ、その変調構造に対する二次元シミュレーションを実行する。

#### 5. 3. 1 実験方法<sup>(61)</sup>

電解鉄(Fe:99.98wt%)およびフェロモリブデン(Mo:61.78wt%, Si:0.68wt, C:0.05wt, P:0.02wt%, S:0.05wt%, Cu:0.09wt%, 残りFe)より高周波真空溶解炉にて試料を作製した。この合金を1500Kで熱間鍛造および熱間圧延し、厚さ0.2mmとした。この試料をアルゴン雰囲気中で1693Kで45分間溶体化処理を施し、氷塩水中に落下焼き入れした。溶体化の確認は、X線回折と透過電子顕微鏡観察によって行った。時効処理後、変調構造が認められた試料に対しては電子線サテライトによりその構造を解析した。

### 5. 3. 2 実験結果<sup>(61)</sup>

例としてFe-20.0at%Mo合金を823Kで30分時効した試料の(001)面明視野像をFig.5-10に示す。電顕像には互いに垂直な二つの<100>方向の変調組織が観察される。このような周期的な構造は溶質原子であるMo原子の<100>方向への周期的な変動によってもたらされたもので、スピノーダル分解によって形成されたと考えられる。その後の時効により、この変調構造は非整合化し最終安定相である $\lambda$ 相が析出し始め、やがて試料の全面を覆った。また、Fe-20.0at%Mo合金を773Kで480分時効した組織写真をFig.5-11に示しておく。

ところで、Fig.5-10に見られる変調構造の平均間隔は電顕観察の際に回折斑点に生じるサテライトにより求めることができる。すなわち、デンストメータにより測定したサテライトと主回折点との間隔を以下に示すDaniel-Lipsonの式に基づき解析する。

$$Q = h \tan \theta / (h^2 + k^2 + l^2) \Delta \theta \quad (5-3)$$

ここで、 $h$ 、 $k$ 、 $l$ は回折面指数、 $\theta$ は回折角度、 $Q$ は単位格子の数で示した波長である。また変調構造の平均間隔を知るために、TEM写真を線分法により解析方法も行った。

Fig.5-12は上述の方法により得た、時効に伴う変調構造の波長変化を示す。図から明らかなように、スピノーダル分解理論から予想される波長一定期が存在し、その後に波長の成長が生じている。また、一定期の波長は時効温度により異なり、低温ほど短くなっている。以上、これらの結果を総合してFig.5-13に示す実験状態図が得られている<sup>(61)</sup>。



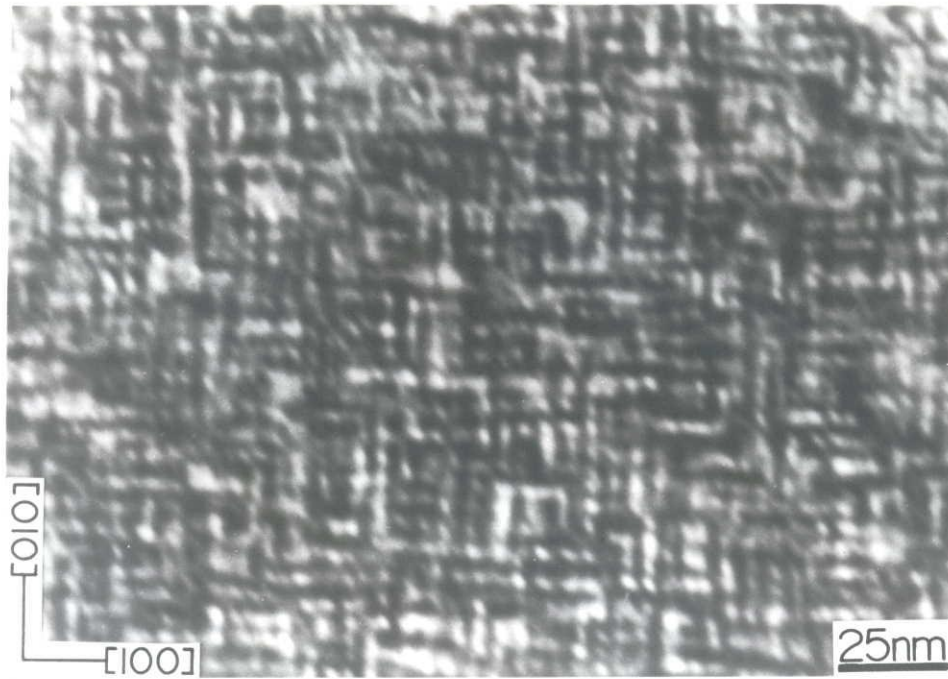


Fig.5-10 Bright field image of Fe-20.0at%Mo aged at 823K for 1.8ks.

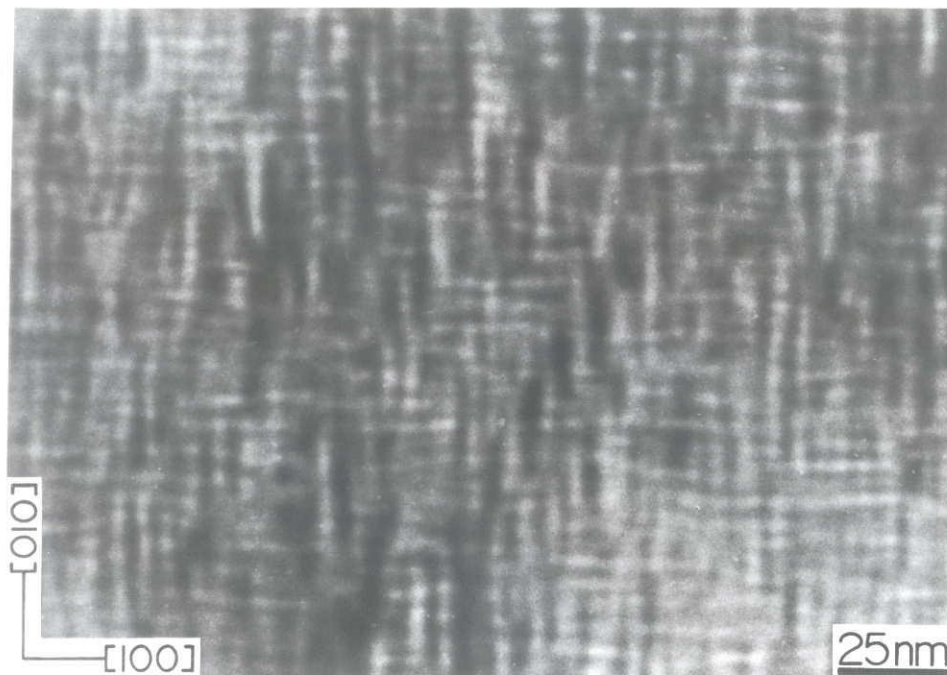


Fig.5-11 Bright field image of Fe-20.0at%Mo aged at 773K for 28.8ks.

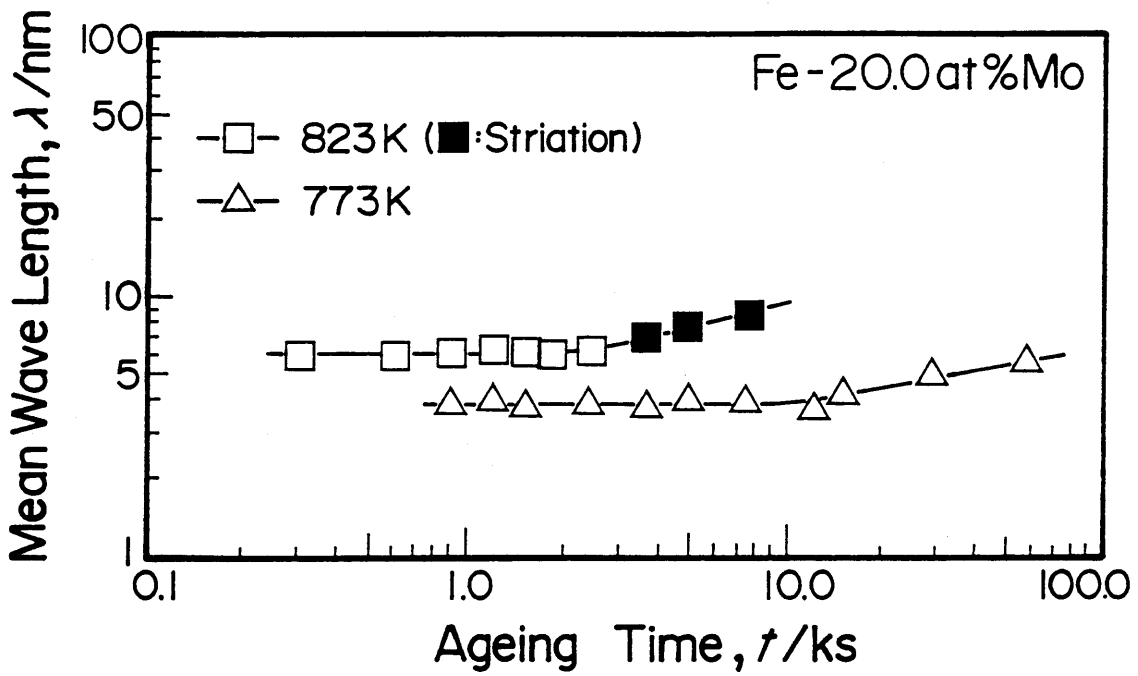


Fig.5-12 Changes in mean wave length on the Fe-20.0at%Mo at 823K and 773K.

### 5. 3. 3 シミュレーション条件

本研究では、実験条件の中で最もMo濃度の高いFe-20at%Mo合金に着目し、その中の時効温度 $T=823\text{K}$ と $773\text{K}$ をシミュレーション条件として選択した。この条件は、Fig. 5-13のFe-Mo状態図の黒丸に示されるように、実験結果で得られた $\alpha$ 相と $\eta$ 相の整合スピノーダル線の直下に位置している。その他のパラメータを含め、シミュレーション条件をTable 5-4 にまとめて示す。これらのパラメータのうち、弾性定数はFe-Mo合金のデータが存在しないため純Feの値<sup>(68)</sup>を用い、拡散係数は文献値<sup>(36)</sup>をアレニウスプロットすることにより得た。その他の値は宮崎らの文献の値を用いた<sup>(61)</sup>。なお、Fe-Mo合金に対しては弾性歪エネルギーを考慮しないシミュレーションは実行しなかった。この理由は、以前の宮崎らの行った研究<sup>(12)</sup>結果に対する検討を行った結果により決定した。すなわち、宮崎らの結果によれば弾性歪エネルギーを考慮しない二次元シミュレーションはほぼ等方的な組織が形成され、弾性歪を考慮した場合の変調構造とは異なった組織となっている。宮崎らのシミュレーションで用いた自由エネルギーは溶質原子濃度の六次近似式であり、この化学的自由エネルギーに基づく状態図は中央組成に対して対称となる。つまり、本研究におけるFe-Mo合金のシミュレーション条件と宮崎らのシミュレーション条件は基本的に対応していると考えることができる。したがって、本シミュレーションでFe-Mo合金に対して弾性歪エネルギーを考慮しないシミュレーションを実行した場合、実験結果の相分解組織とは異なる等方的な組織が形成されることが予測される。このことは、変調構造の形成に弾性歪エネルギーが強く起因していることを示している。

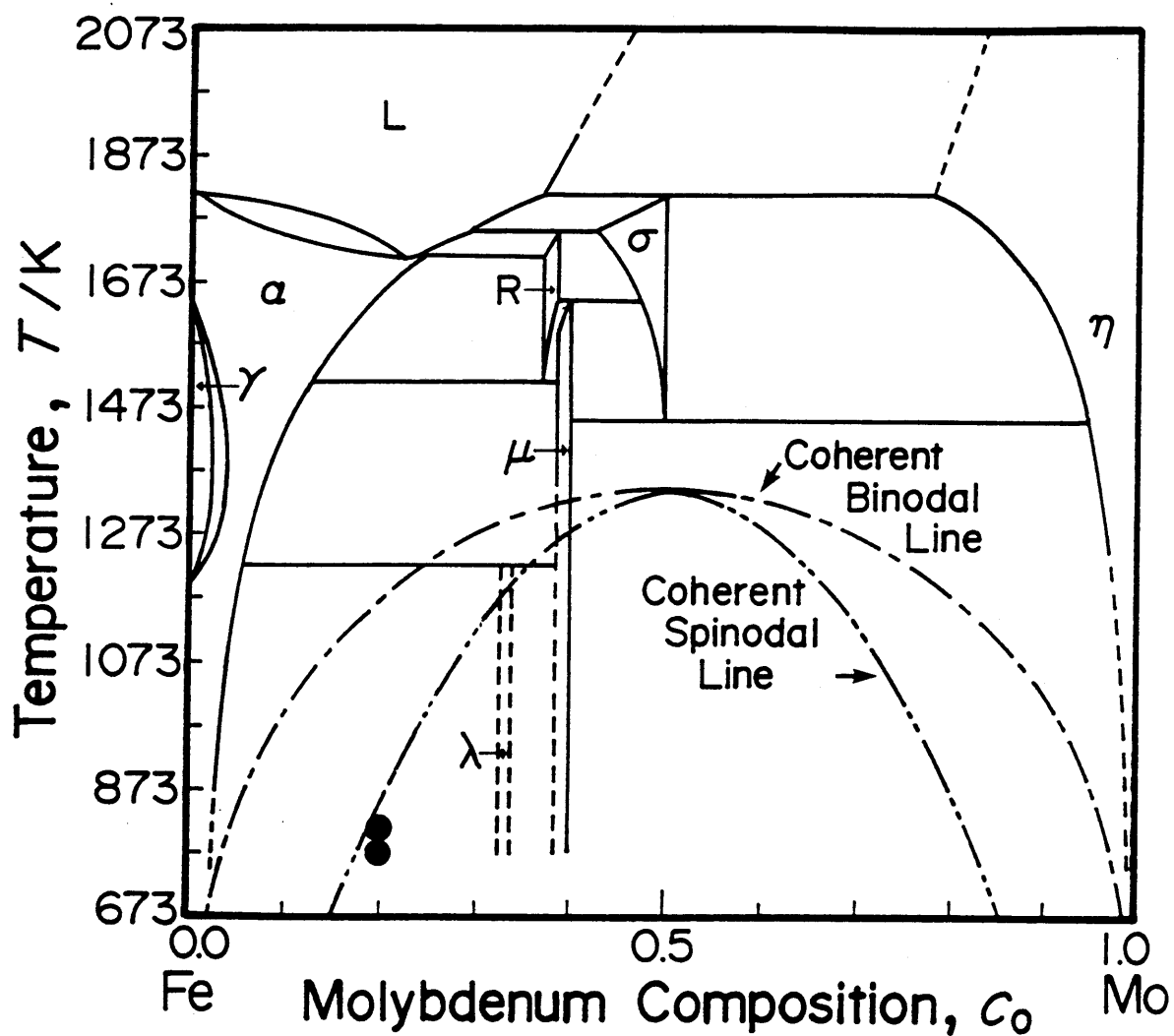


Fig.5-13 An equilibrium phase diagram of the Fe-Mo alloy<sup>(61)</sup>. Solid circles show the chemical composition for the computer simulation.

Table 5-4 The numerical values used for the calculation on Fe-Mo alloy with elastic strain energy.

Alloys	(a)	(b)
Ageing Temperature, T/K	823	773
Average Solute Composition, $c_0$	0.20	
Elastic Constants, $C_{11} / 10^4 \text{M N} \cdot \text{m}^{-2}$ $C_{12}$ $C_{44}$	24.20 14.65 11.20	(68)
----- Elastic anisotropic parameter, A	2.35	
Lattice Mismatch, $\gamma$	0.083 (61)	
Mobility, $M_0 / 10^{-25} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	5.47	0.394
Reciprocal length of the region $\beta / 10^7 \cdot \text{m}^{-1}$	5.24	6.98
Interatomic distance, $r_0 / 10^{-10} \cdot \text{m}$	2.531 (36)	
Number of Fourier Wave, $N^2$	256 × 256	

### 5. 3. 4 相分解過程のシミュレーション結果

Fig.5-14にFe-20.0at%Mo合金、時効温度 $T=823\text{K}$ の二次元シミュレーション結果を示す。シミュレーション条件はTable 5-4の合金(a)の欄に示した。図(a)は初期濃度波であり、Fig.5-10のTEM写真に画像処理を施す方法により作成した。Fig.5-14より、時間の経過に従って $\langle 10 \rangle$ 方向に垂直な組織が次第に形成され、その周期性が明確になってゆく様子がわかる。シミュレーション結果は、

Fig.5-10に示した写真の変調構造の特徴をよく表している。このFe-Mo合金のシミュレーション結果は、先のAl-Zn合金の結果で見られた等方的な組織とは大変異なっている。これは、Fe-Mo合金の弾性拘束の強さを反映した結果であることがわかる。Fig.5-14の図(f)はやや $\langle 10 \rangle$ 方向の変調性が $\langle 01 \rangle$ 方向に比べて優先的に生じているが、この理由は以下の二項目によるものと推察される。第一は計算領域の問題であり、シミュレーション条件のフーリエ波の波数すなわち $N^2=256 \times 256$ が相分解組織を表現するのにやや不足気味であると考えられる。第二は合金組成の問題である。本シミュレーション条件はFe-20.0at%Mo、 $T=823\text{K}$ であり、この条件は状態図上のスピノーダル組成 $c_{sp,1}=0.183$ のすぐ内側に位置する。したがって、スピノーダル分解に特有の周期的な組織が、このシミュレーション条件ではそれほど強いとは言えない。さらに溶質原子の収支の問題と相まって、方向による変調性の差異が生じたと考えられる。

Fig.5-15は、Fe-20.0at%Mo合金の時効温度 $773\text{K}$ のシミュレーション結果である。この条件はTable 5-4の合金(b)であるが、特に計算領域がFig.5-14よりも狭くなっている点に留意を要する。両図を比較すると、Fig.5-14よりFig.5-15の方が組織の周期性が高いことがうかがわれる。これは、Fig.5-15のシミュレーション条件がより低温であるため、状態図上のスピノーダルラインの内側に位置し、それゆえスピノーダル分解の傾向がより強く反映したと考えられる。

Fe-20.0at%Mo,  $T = 823\text{K}$

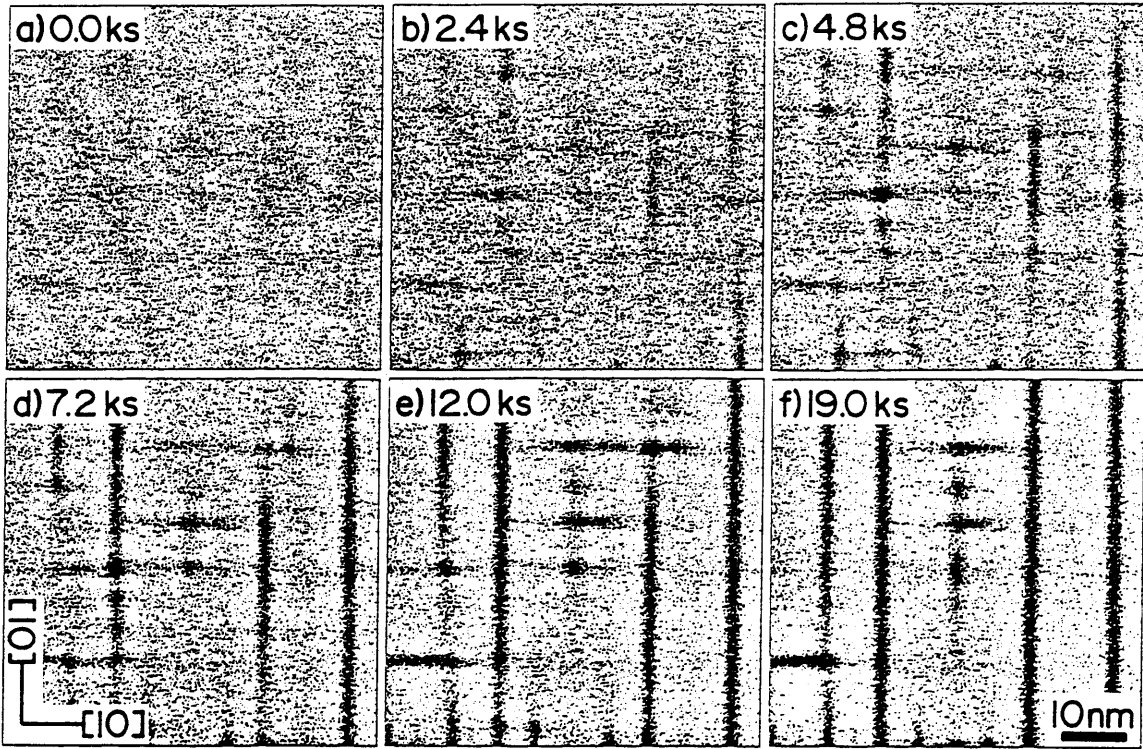


Fig.5-14 Time development of the calculated results on the Fe-20.0 at%Zn at 823K with elastic strain energy.

Fe-20.0at%Mo,  $T = 773\text{K}$

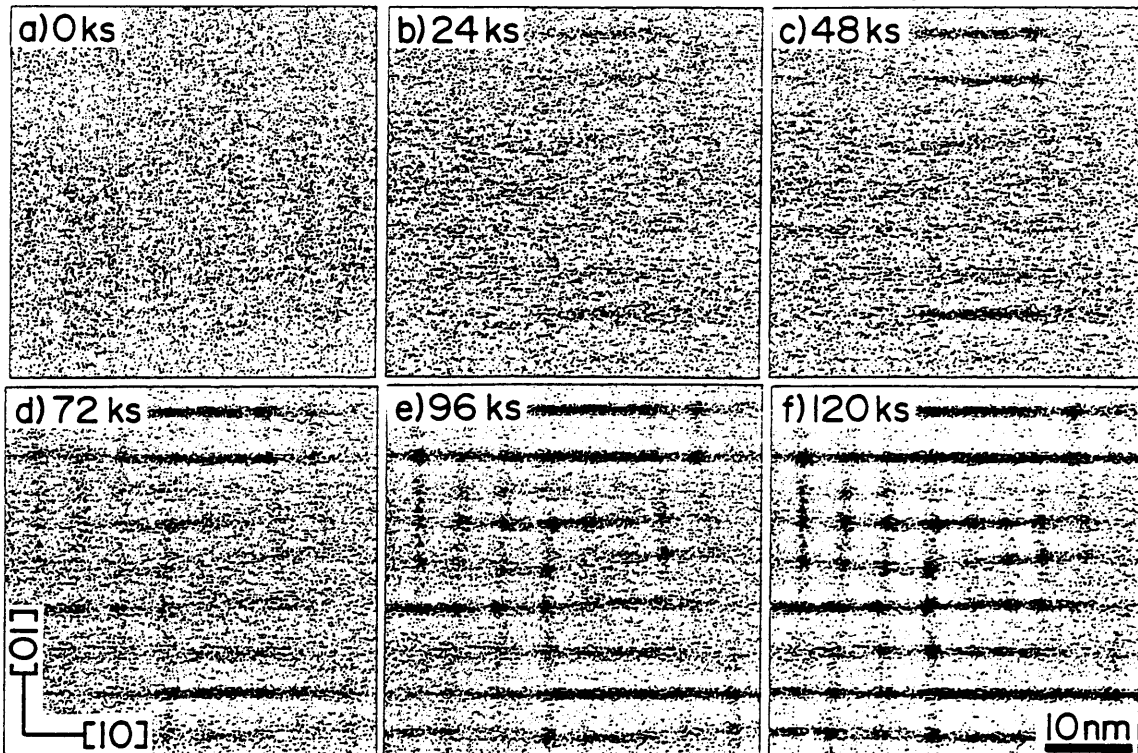


Fig.5-15 Time development of the calculated results on the Fe-20.0 at%Zn at 773K with elastic strain energy.

以上より、今回のシミュレーション結果はFe-Mo合金の組織の特徴を適切に表現しており、相分解組織のシミュレーション結果として充分評価できる。

### 5. 3. 5 小角散乱プロファイルの計算結果

Fig.5-16はFe-Mo合金の小角散乱プロファイルである。計算は、Fig.5-14に示した相分解過程の計算結果の<10>方向について行った。Table 5-5に小角散乱プロファイルから求めたピーク位置とピーク強度を示した。また、Fig.5-17は、平均間隔を時間に対してプロットした図である。図の点線で示した時効初期で平均間隔は一度短くなっているが、これは初期濃度波の再編成が起きているためである。この時間における小角散乱ピーク強度は、Fig.5-16からわかるようにあまり強くないためこの平均間隔の減少は、相分解の本質には無関係である。Fig.5-17でおよそ5.0ks以後、組織が粗大化していることがわかるが、その時間進展は最小自乗法により以下の式で表される。

$$\log(\lambda) = 0.118 \log(t) + 0.509 \quad (5-4)$$

同様にして、Fig.5-15に対する小角散乱プロファイルをFig.5-18に、そのピーク位置のと強度値の時間変化をTable 5-6に示す。



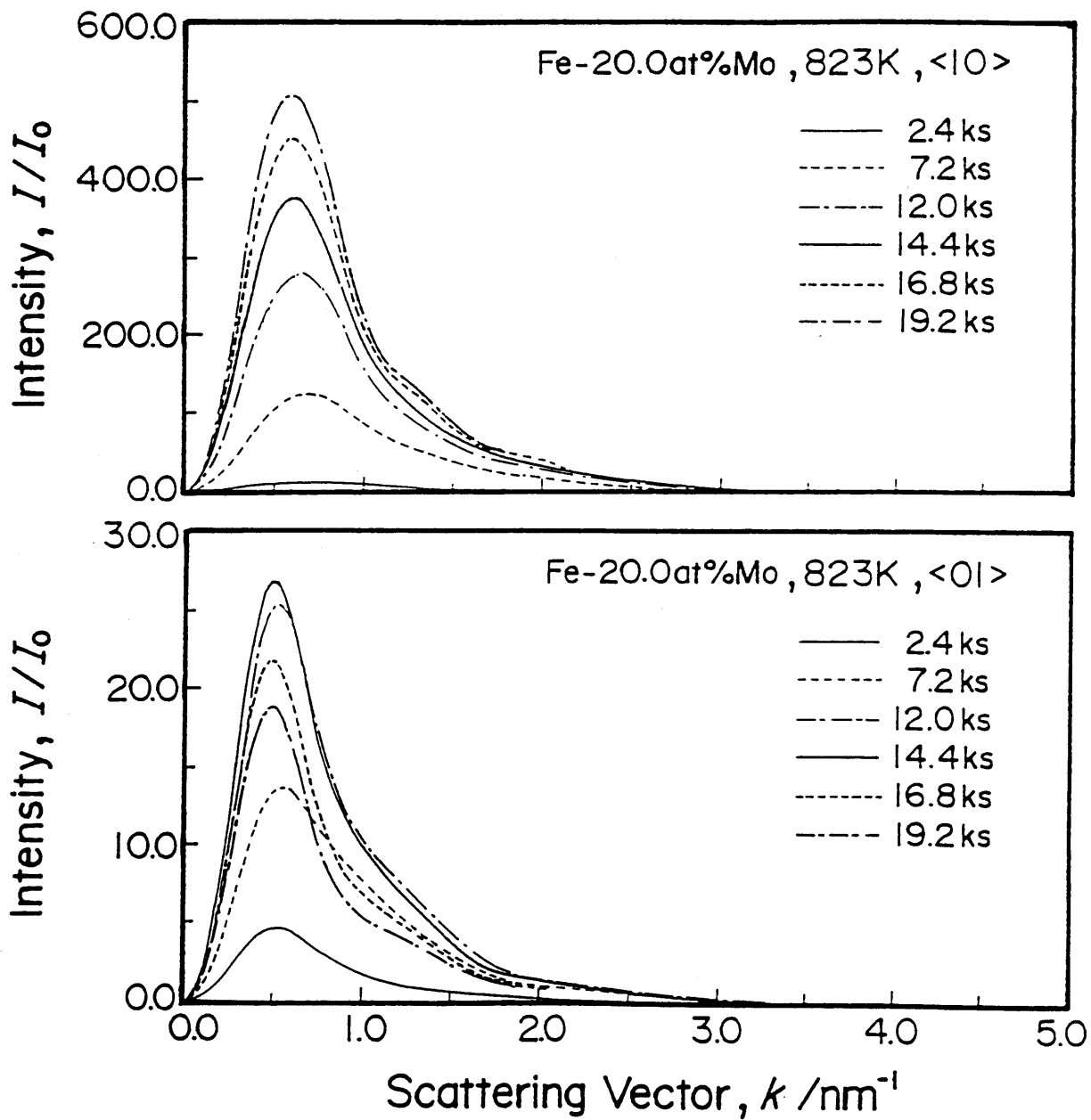


Fig.5-16 SAS profiles of the calculated results shown in Fig.5-14.

Table 5-5 Values of peak positions, peak intensities and mean particle distance of the <10>SAS profiles on Fe-20.0at%Mo at 823K.

Time, t/ks	Peak positions, $k_{\max} / \text{nm}^{-1}$	Peak intensities $(I/I_0)_{\max}$	Mean particle distance, $\lambda_{\max} (=2\pi / k_{\max}) / \text{nm}$
0.0	0.615	3.3	10.22
2.4	0.665	11.0	9.45
4.8	0.700	50.4	8.98
7.2	0.685	124.5	9.17
9.6	0.665	203.3	9.59
12.0	0.635	279.3	9.89
14.4	0.625	355.6	10.05
16.8	0.615	424.3	10.22
19.2	0.610	479.6	10.30

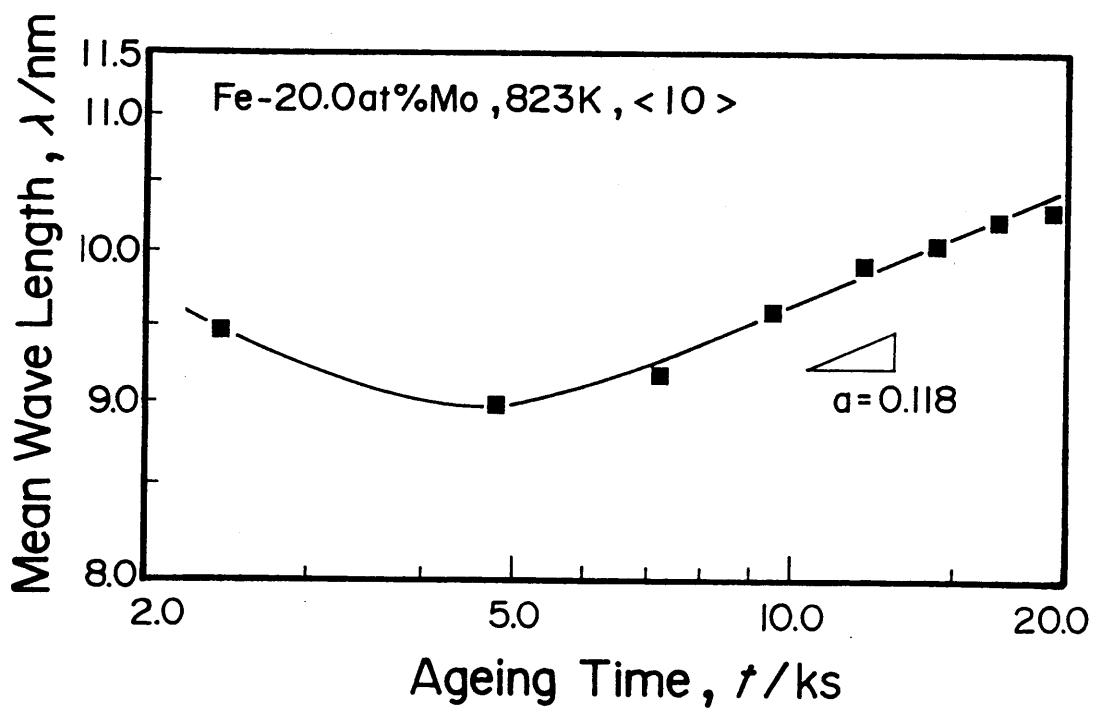


Fig.5-17 Time development of the mean wave length of the calculated results on Fe-20.0at%Mo at 823K.

Table 5-6 Values of peak positions, peak intensities and mean particle distance of the <01>SAS profiles on Fe-20.0at%Mo at 773K.

Time, t/ks	Peak positions, $k_{\max} / \text{nm}^{-1}$	Peak intensities $(I/I_0)_{\max}$	Mean particle distance, $\lambda_{\max} (=2\pi/k_{\max})/\text{nm}$
0.0	0.800	0.637	7.854
12.0	0.800	0.885	7.854
24.0	0.800	1.190	7.854
36.0	0.825	1.747	7.616
48.0	0.825	2.806	7.616
60.0	0.825	4.937	7.616
72.0	0.825	8.810	7.616
84.0	0.825	15.022	7.616
96.0	0.825	23.123	7.616
108.0	0.800	31.586	7.854
120.0	0.800	39.721	7.854

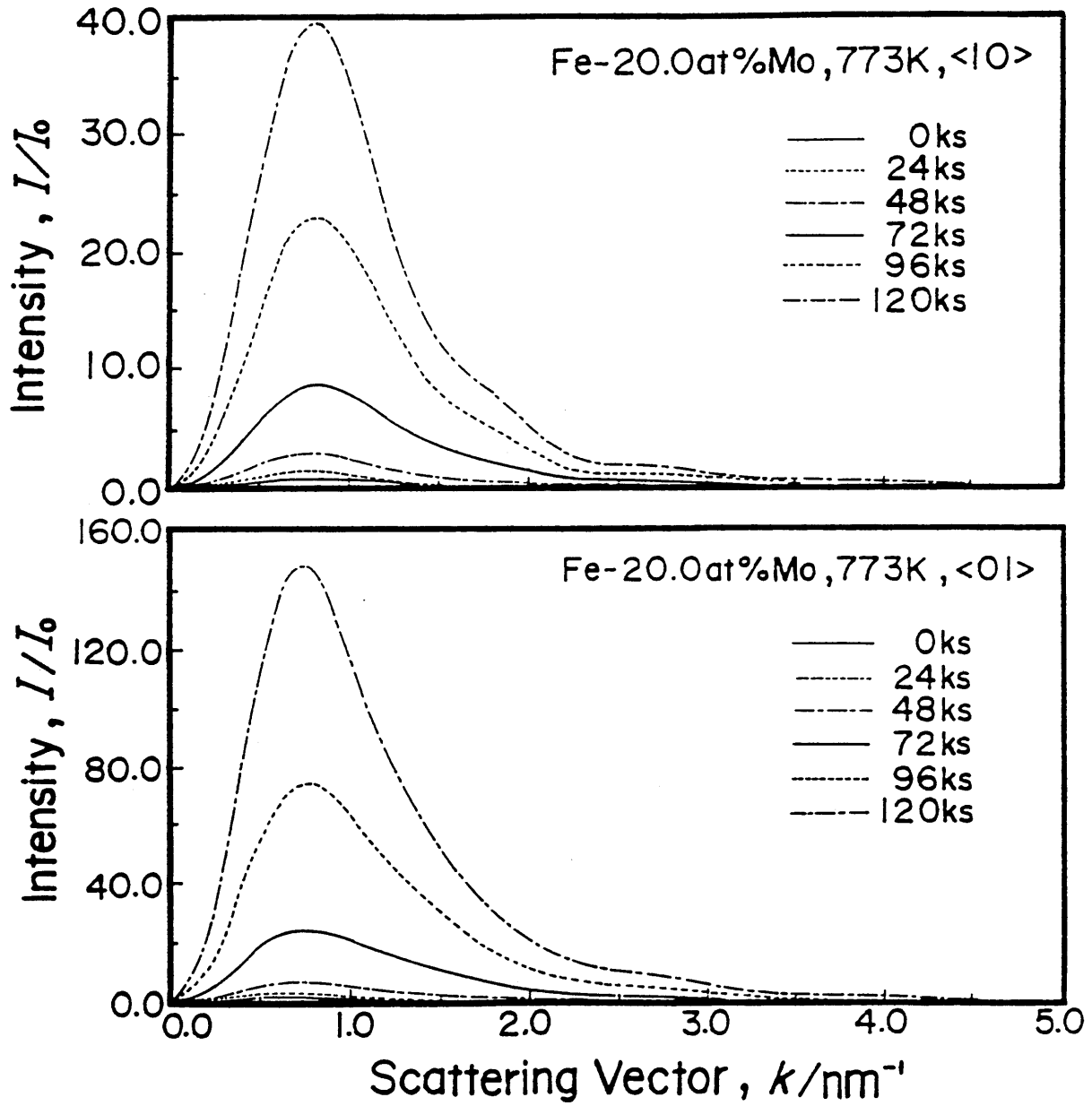


Fig.5-18 SAS profiles of the calculated results shown in Fig.5-15.

### 5. 3. 6 考察

ここでは、Fe-Mo 合金の相分解過程についてシミュレーション結果と実験結果との比較と検討を行う。Fig. 5-14とFig. 5-15のシミュレーション結果は二つの<10>方向に周期的に並んだ組織となっており、Fig. 5-10とFig. 5-11に示したTEM写真の変調構造の特徴をよく表していると言える。前項でAl-Zn合金の組織の平均間隔について実験結果とシミュレーション結果とを比較したのと同様に、Fe-Mo 合金の823Kにおける比較をFig. 5-19に示す。この図から、時効初期で双方の平均間隔にわずかな違いがあるものの、その大きさはオーダ的にほぼ合っていると以下の理由から判断した。すなわち、本シミュレーションでは化学的自由エネルギーと弾性歪エネルギーとを考慮しているが、双方には組織の平均間隔に関するフィッティングパラメータは一切含まれていない。それにも関わらず、組織の平均間隔がシミュレーションと実験とで数nm程度の誤差で表現されているからである。また、Table 5-7 より、低温の時効条件に対する平均間隔は、実験結果、シミュレーション結果とも高温に対して短くなっており、Cahnの線形理論から予測される結果と一致している。

Table 5-7 Values of the mean wave length of the Cahn's linear theory and the calculated results.

	Linear theory, $\lambda_{\text{theo.}}/\text{nm}$	Calculated results, $\lambda_{\text{calc.}}/\text{nm}$
823K	9.57	8.98
773K	6.98	7.67

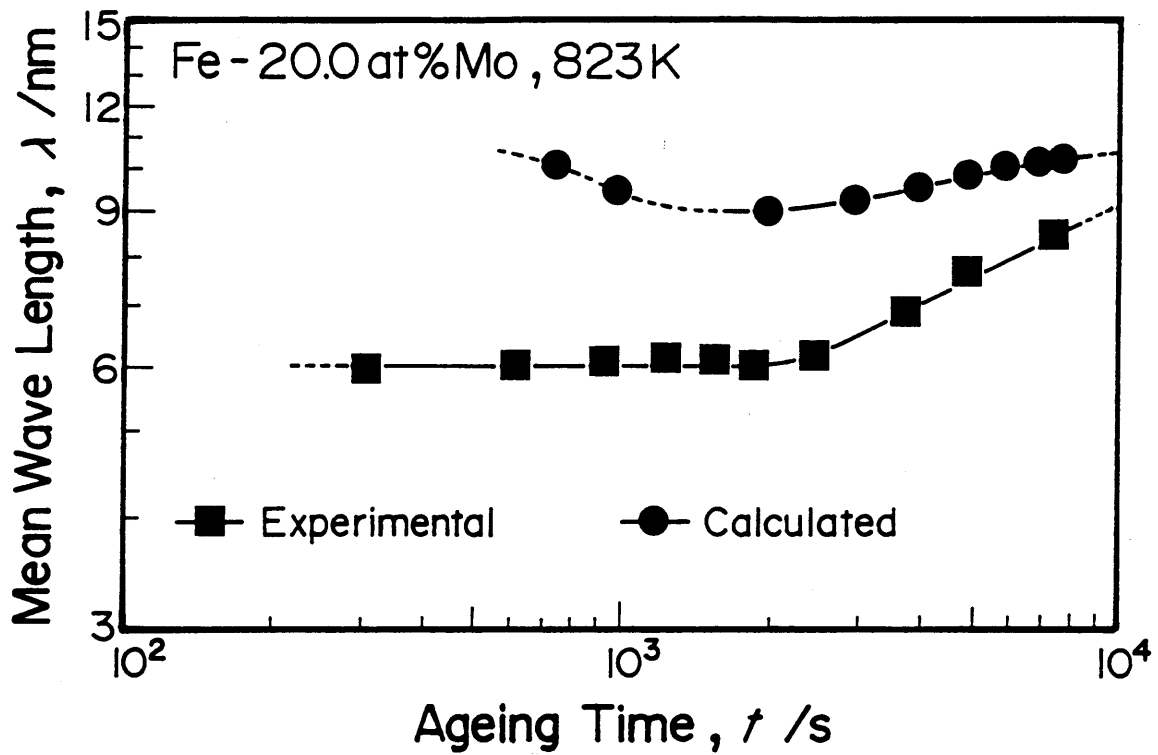


Fig.5-19 Mean wave length of the experimental and the calculated results on Fe-20.0at%Mo at 823K.

### 5. 3. 7 小結

Fe-Mo 合金に対して相分解過程の二次元シミュレーションを行い、以下の結論を得た。

(1) シミュレーションにより $\langle 10 \rangle$ 方向に垂直な周期的な構造が形成された。この結果は、実験結果の変調構造の特徴をよく表している。

(2) 組織の平均間隔は、実験結果とシミュレーション結果とでほぼ一致した。また、温度変化に対する組織の平均間隔の変化は、線形理論から予測される結果と一致した。

### 5. 4 結言

弾性拘束の異なるAl-Zn合金とFe-Mo合金に対して、相分解過程の二次元シミュレーションを行った。両合金のシミュレーション結果は、実験結果の相分解組織の特徴を適切に表し、また時効初期における組織の平均間隔も実験値とほぼ一致した。以上から、本手法は実在合金の相分解で起こる基本的な特性を表すことが可能であることが明らかになった。



## 第六章 総括

合金の相分解過程の理論的解析は工学上重要な問題であるにもかかわらず、相分解が非線形現象であるため従来その解析や予測は非常に困難であった。本研究は、状態図を記述する際に用いられる正則溶体近似もしくは正則溶体近似に組成と絶対温度依存性を考慮した準正則溶体近似を、非線形拡散方程式に組み入れる方法により合金の相分解過程を算出する方法を考案したものである。本手法の特徴は合金系や合金組成そして時効温度をパラメータとしたシミュレーションが実行可能な点にあり、状態図と相分解の対応づけを行なうとともに、状態図上の同じ条件で相分解過程の実験とシミュレーションを行い双方の直接的な比較を初めて試みたものである。

第一章は序論である。現在多くの分野で行われている計算機を用いた研究の歴史について触れ、本研究で合金の相分解過程の計算機シミュレーションを行う意義を述べている。

第二章は従来の研究の概要を述べ、その問題点を指摘するとともに本シミュレーション手法を開発するに至る歴史的背景について述べる。特に、本手法が従来の手法の問題点を克服し、化学的自由エネルギーとして正則溶体近似あるいは準正則溶体近似の使用を可能にした意義について記している。

第三章はシミュレーション方法である。本手法では、相分解に伴い生じる弾性歪エネルギーや状態図上の核形成-成長領域で相分解が起きる際に必要とされる熱揺動を考慮したシミュレーションを行っている。また、画像処理データを利用して作成した初期濃度波に基づくシミュレーションや小角散乱プロファイルの算出を行っている。本章ではこれらの理論的背景やその手法について述べている。具体的には、相分解過程のシミュレーションは非線形拡散方程式をフーリエ表現する方法に基づきフーリエ波の振幅変化速度に変換し、適切な時

間刻みを与えることで繰り返し計算を行う前進解法を用いた。弾性歪エネルギーと熱揺動そして小角散乱の取り扱い、それぞれCahnとCookそして仁田が示した理論式を計算が可能な数式に変換した。二次元シミュレーションの一部は、透過電子顕微鏡(TEM)写真に画像処理を施し、得られた輝度を濃度に比例変換する方法により初期濃度波を作成する方法を考案した。

第四章は一次元シミュレーションの結果を示す。本章では、正則固溶体合金、Cu-Co合金、Al-Zn合金に対して一次元シミュレーションを行い、相分解過程の基本的な項目を矛盾なく表現したことにより、本シミュレーション手法の妥当性を示している。すなわち、濃度プロファイルがシミュレーション条件の平衡組成でほぼ停止し、また相分解の優先波の存在の確認や時効初期の相分解過程が線形理論と一致する結果を得た。さらに相分解組織の粗大化の際に起こる濃度ピーク間の競合成長などが確認された。また、正則固溶体合金に対して、状態図上の核形成-成長(N-G)領域の相分解シミュレーションを行い、状態図上のN-G領域で相分解が生じるために熱揺動が不可欠な要素であることを証明した。さらにN-G領域におけるシミュレーション結果から、合金組成と計算領域との間に反比例の関係があることが明らかになった。この現象は、析出相の体積分率と濃度ピークの有効拡散距離との間に密接な関係があることを示唆している。

第五章は、二次元シミュレーションの結果を示す。本研究では、弾性拘束の程度の異なるAl-Zn合金とFe-Mo合金を取り挙げ、相分解過程の二次元シミュレーションを行った。Al-Zn合金のシミュレーションは、化学的自由エネルギーのみを考慮した場合と弾性歪エネルギーまで考慮した場合の二条件で実行し、Fe-Mo合金は弾性歪エネルギーまで考慮した条件で温度を変化せて実行した。その結果、Al-Zn合金では双方のシミュレーション結果ともほぼ等方的な組織が得られ実験結果のTEM写真の組織の特徴を適切に表した。このシミュレーシ

オン結果より、Al-Zn 合金では組織の形成に対して弾性歪エネルギーの寄与が少ないことが明らかになった。また、Fe-Mo 合金では実験結果で得られる変調構造に対応した周期的な組織がシミュレーションにより得られた。弾性歪エネルギーを考慮したシミュレーション結果より、時効初期における相分解組織の平均間隔が両合金ともシミュレーション値と実験値でほぼ一致することを示した。以上から、本シミュレーション手法は合金の相分解過程で形成される組織とその平均間隔を合金の種類や弾性拘束の状態に関係なく、適切に表現することが可能であることが示された。

第六章は総括である。

以上のように、本研究は従来全く行われていなかった準正則溶体近似の自由エネルギー曲線を用いて非線形拡散方程式を解き、Cu-Co 合金、Al-Zn 合金、Fe-Mo 合金の実状に即した相分解過程を初めて明らかにしたものである。

## 参 考 文 献

- (1)堂山昌男ら：日本金属学会会報、31(1992),585.
- (2)J.W.Cahn and J.E.Hilliard: J.Chem.Phys.,28(1958),258.
- (3)J.W.Cahn:Acta Met.,9(1961),795.
- (4)M.Hillert:Acta Met.,9(1961),525.
- (5)J.S.Langer, M.Bar-on and H.D.Miller:Phys.Rev.A,11(1975),1417.
- (6)L.A.Swanger, P.K.Gupta and A.R.Cooper.Jr.:Acta Met.,18(1970),9.
- (7)T.Tsujimoto:Trans.JIM.,21(1980),458.
- (8)T.Tsujimoto:Trans.JIM.,22(1981),127.
- (9)T.Tsujimoto:Trans.JIM.,22(1981),614.
- (10)T.Tsujimoto:Trans.JIM.,23(1982),303.
- (11)T.Miyazaki, T.Kozakai, S.Mizuno and M.Doï:Trans.JIM.,24(1983),246.
- (12)T.Miyazaki, T.Kozakai, S.Mizuno and M.Doï:Trans.JIM.,24(1983),799.
- (13)宮崎 亨、小坂井孝男、小山敏幸：計算材料科学に関する調査研究報告書、科学技術庁研究開発局編（平成3年3月）,145.
- (14)J.E.Hilliard, in "Phase Transformation", Ed.by H.I.Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970),497.
- (15)J.S.Langer:Ann Phys.,65(1971),53.
- (16)J.S.Langer:Acta Metall.,21(1973),1649.
- (17)辻本得蔵：日本金属学会誌、44(1980),220.
- (18)辻本得蔵：日本金属学会誌、44(1980),757.
- (19)辻本得蔵：日本金属学会誌、44(1980),1031.
- (20)辻本得蔵：日本金属学会誌、46(1982),132.
- (21)T.Tsakalakos, Scripta Met.:15(1981),255.
- (22)宮崎 亨、小坂井孝生：日本金属学会会報、23(1984),757.
- (23)T.Tsakalakos, Scripta Met.:20(1986),471.
- (24)T.Miyazaki and T.Kozakai:Trans. IJIS,(1988),795.
- (25)長谷部光弘、西沢泰二：日本金属学会会報、11(1972),879.
- (26)L.Darken:Trans. AIME,174(1948),184.
- (27)仁田 勇：X線結晶学、丸善、(1969),p648.
- (28)J.W.Cahn:Acta Metall.,3(1962),179.

- (29)村外志夫、森 勉：マイクロメカニクス、培風館、p2.
- (30)阿部博之、関根英樹：弾性学、コロナ社
- (31)M. A. Krivglaz: J. Exptl. Theoret. Phys. (U. S. S. R), 31(1956)625.
- (32)M. A. Krivglaz: Soviet Phys. JETP, 4(1957), 293.
- (33)M. A. Krivglaz: Soviet Phys. JETP, 5(1957), 1115.
- (34)H. E. Cook: J. Phys. Chem. Solid., 30(1969), 2427.
- (35)H. E. Cook: Acta Metall., 18(1970), 297.
- (36)金属データブック、日本金属学会編、丸善.
- (37)M. Hasebe and T. Nishizawa: CALPHAD, 4(1980), 83.
- (38)T. Nishizawa, M. Hasebe and M. Ko: Acta Metall., 27(1979), 817.
- (39)長谷部光弘、及川 敬、西沢泰二：日本金属学会会報、6(1982), 577.
- (40)T. Nishizawa, S. M. Hao and K. Ishida: Acta Metall., 31(1983), 1043.
- (41)M. Hansen and K. Anderko: "Constitution of Binary Alloys" 2nd ed.,  
McGraw-Hill, New York London, (1958), 148.
- (42)小山敏幸、川口博史、宮崎 亨：日本金属学会誌、54(1990)635.
- (43)長村光造、村上陽太郎：日本金属学会誌、43(1979), 537.
- (44)A. R. Forouhi and D. de Fontaine: Acta metall., 35(1987), 1863.
- (45)里 達雄、小島 陽：日本金属学会会報、18(1979)669.
- (46)K. B. Rundman and J. E. Hilliard: Acta Metall., 6(1967), 1025.
- (47)T. L. Bartel and K. B. Rundman: Metal. Trans., 6A(1975), 1887.
- (48)A. F. Bonfiglioli and A. Guinier: Acta Metall., 14(1966)1213.
- (49)V. Gerold and W. Merz: Scripta Met., 1(1967), 33.
- (50)M. Murakami, O. Kawano, Y. Murakami and M. Morinaga:  
Acta Metall., 17(1969), 1517
- (51)S. C. Agarwal and H. Herman: Scripta Met., 7(1973), 503.
- (52)T. L. Bartel and K. B. Rundman: Met. Trans., 6A(1975), 1887.
- (53)D. T. Lewandowski and K. B. Rundman: Met. Trans., 6A(1975), 1895.
- (54)K. G. Satyanarayana: J. Mat. Sci., 16(1981), 1233.
- (55)K. G. Satyanarayana: J. Mat. Sci., 16(1981), 1240.
- (56)K. Osamura, H. Okuda and S. Ochiai: Scripta Met., (1985), 1379.
- (57)E. Hornbogen: Z. Metallkde, 52(1961), 47.
- (58)E. Hornbogen: J. Appl. Phys., 32(1961), 135.
- (59)E. Hornbogen, G. Lutjering and M. Roth: Arch. Eisenhutt., 37(1966), 523.

- (60) J. Higgins and P. Wilkes: *Phil. Mag.*, 25(1972), 599.
- (61) 宮崎 亨、高岸典成、森 博太郎、小坂井孝生：  
日本金属学会誌、43(1979), 826.
- (62) G. Elsen and G. Wassermann: *Z. Metallkde.*, 52(1961), 263.
- (63) R. D. Rawlings and C. W. A. Newey: *Trans. MET. Soc. AIME*, 242(1968), 1001.
- (64) A. Urakami, H. L. Marcus, M. Meshii and M. E. Fine: *Trans. ASM*, 60(1967), 344.
- (65) H. L. Marcus, M. E. Fine and L. H. Schwartz: *J. Appl. Phys.*, 38(1967)4750.
- (66) 八木沢孝平、岡本昌明、吉田秀彦：金材技研報告、9(1966), 225.
- (67) 三島徳七、橋口隆吉、木村康夫：日本金属学会誌、20(1956), 165.
- (68) Hirth and Jens Lothe, in "Theory of dislocations" 2nd Ed.,  
New York, J. Wiley(1982), p837.

## 謝 辞

本研究を遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、当初から御指導と御教授を賜りました名古屋工業大学教授 宮崎 亨博士に対し、深く感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、御多忙中にもかかわらず有益な御教示と御討論を賜りました名古屋工業大学教授 浅野 滋博士ならびに大橋照男博士に対し、感謝の意を表します。

本研究を遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、終始有益な御助言と暖かい御激励をいただきました名古屋工業大学助教授 土井 稔博士ならびに名古屋工業大学助教授小坂井孝生博士ならびに名古屋工業大学助手 小山 敏幸氏に対し、感謝の意を表します。

最後に、本研究を遂行ならびに本論文の作成にあたり、多大な協力をいただいた名古屋工業大学材料工学科宮崎研究室の皆様心から感謝し、ここに厚く御礼申し上げます。

発 表 論 文

No.	題名	著者	論文名
1	非線形拡散方程式に基づく正則固 溶体の相分解シミュレーション	竹内 章 小山 敏幸 小坂井孝生 宮崎 亨	日本金属学会誌, 54(1990), 1177-1182.
2	Computer simulation of phase decomposition in the regular solid solution based upon the Cahn-Hilliard's non-linear diffusion equation	T.Miyazaki A.Takeuchi T.Koyama T.Kozakai	Mater.Trans.JIM., 32(1991), 915-920.
3	Computer simulations of the phase decomposition on Cu-Co binary alloys based on the non-linear diffusion equation	T.Miyazaki A.Takeuchi T.Koyama	J.Mater.Sci., 27(1992), 2444-2448.
4	非線形拡散方程式に基づくAl-Zn 合金の相分解シミュレーション	竹内 章 小山 敏幸 守屋 健 宮崎 亨	日本金属学会誌, 56(1992), 1242-1247.
5	非線形拡散方程式に基づくAl-Zn 合金とFe-Mo合金の相分解シミュ レーション	竹内 章 小山 敏幸 宮崎 亨	日本金属学会誌, 投稿中