

18. 相分離過程における弾性効果の数値的解析

西森 拓 小貫 明

京都大学 基礎物理学研究所

1 序

急冷された2元合金の相分離の過程において、様々なパターンが観察される。そのなかでも2つの相が層状に交互に並んだ構造や、互いに方向が異なる層構造のブロックが織り目をなすような構造など¹の出現については、主に、金属学の分野で、数多くの事例が報告されてきた。[1,8]

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

また、同様の系について、その相分離過程で外部から応力をかけると、その印加方向に依存して、層状構造のとり配向が決定されることが確認されている。[8]

これらの相分離過程においては、固体の異方的構造と弾性効果を考慮する必要があると思われる。しかしながら、従来なされてきた相分離の理論的研究ではこの2つの要素についての解析はほとんど行なわれてこなかった。最近になって、SrolovitzらがMonte-Carlo-simulationを行い系の動的過程の一部を再現した[2]が、弾性効果の果たす役割が明確になったとは言えない。弾性効果を考慮したものとしてKhachatryan [1]らの議論、あるいは、off criticalityの度合いが強い場合のminor相が形成する核の間の相互作用に関する宮崎たち、あるいは山内らの議論[8,9]がある。また、動的過程に関しては、川崎・榎本らの核成長の議論[10]があり、2相間の格子弾性歪定数の不一致が系に弾性歪を生

¹いわゆる modulated structures と呼ばれるもので以下、本稿では一括して層状構造と呼ぶことにする

成し、それに介された互いに離れた2つの核の間に働くいわゆる Eshelby 相互作用が、核成長に与える影響を論じている。

このように最近になって弾性効果を考慮した相分離過程の理論的解析がいくらか行なわれるようになってきたが、今までのところ、議論は主に、系の静的な弾性エネルギーの見積りによってその morphology を説明すること、もしくは、2相の体積分率が大きく異なる系、言い換えれば、off-criticality の度合の非常に強い系の核成長理論に限られている。

そこで異方的弾性効果を考慮に入れ、かつ critical-quench に近い状況での相分離の過程に対する有効な動的理論が必要となる。

筆者の一人は最近、Ginzburg-Landau 型の手法によって、異方的弾性効果を考慮した相分離モデルを提案した。[3,4], さらに、我々は、それについて、cell-dynamics による simulation を実行し、実験との対応などいくつかの知見を得た [11]。以下の節で、モデルの説明と simulation の結果をしめす。

2 Model

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

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

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

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

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

$$C_{ij} = C_{ij}^0 + c C_{ij}^1 \quad (3)$$

と表わされる。ただし、 C_{ij}^0 および C_{ij}^1 は、定数とする。

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

$$\frac{\partial}{\partial t} c = \lambda \nabla^2 (\delta F / \delta c) = \lambda \nabla^2 [f' - \nabla^2 c + \mu_{el}] \quad (4)$$

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

$$\mu_{el} = \alpha \nabla \cdot \mathbf{u} + \frac{1}{2}(C_{11}^1 - C_{12}^1) \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial x_i} u_i\right)^2 + \frac{1}{2} C_{12}^1 (\nabla \cdot \mathbf{u})^2 + \frac{1}{4} C_{44}^1 \sum_{i \neq j} u_{ij}^2 \quad (5)$$

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

$$\delta F / \delta u_i = - \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \sigma_{ij} = 0 \quad (6)$$

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

まず、 c をその平均値 \bar{c} のまわりに展開して $c = \bar{c} + c_1 \exp(ik \cdot r)$ とおく。また歪場に関しても同様に $\partial u_i / \partial x_j = A_{ij} + ik_j u_{1i} \exp(ik \cdot r)$ とする。ここで $A_{ij} = \langle \partial u_i / \partial x_j \rangle$ は、外部からの応力によってひきおこされた弾性歪の平均値である。これを (6) に代入すると、すぐに u_{1i} が c_1 の関数としてかけられる。これより、 u_{1i} は c_1 で表わされ、式 (4) の線形化された形

$$\frac{\partial}{\partial t} c_1 = -\lambda k^2 [f'' + k^2 + \tau_{el}(\hat{k})] c_1, \quad (7)$$

が導入される。ここで、 $f'' = \partial^2 f / \partial c^2$ 。また、 τ_{el} は、弾性効果に由来する effective な温度変化である。詳細は [3,4] を参照) また、 $\hat{k} \equiv \frac{1}{k} \mathbf{k}$ でこれは vector の方向を表わす。次に、 τ_{el} を cubic な異方性の強さを表わすパラメータ $\xi_a = (C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) / C_{44}^2$ 、および、shear modulus C_{44} について、1 次まで展開すると、

$$\tau_{el}(\hat{k}) = \text{const.} + \frac{1}{2} \tau_a \sum_{i \neq j} \hat{k}_i^2 \hat{k}_j^2 + g \sum_{i,j} S_{ij} \hat{k}_i \hat{k}_j + \dots \quad (8)$$

となり物理的意味が明らかになる。右辺第 1 項は、ゆらぎの、波数 vector の方向によらない部分で臨界温度のシフトとなる。この項は、Cahn の最初の論文で考慮された [6]。第 2 項は、系の cubic な異方性に由来するもの、また、第 3 項は、外部応力の影響によるものである。ただし S_{ij} は次の通りである。

$$S_{ij} = A_{ij} + A_{ji} - \frac{2}{d} \delta_{ij} \sum_j A_{jj}, \quad (9)$$

ここで、 d は、空間次元数を表わす。

上式を、実空間の表現に戻して、系の時間発展方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} c = \lambda \nabla^2 [\tau_0 - \nabla^2 + c^2] c + \frac{1}{2} \lambda \tau_a \sum_{i \neq j} \nabla_i^2 \nabla_j^2 w + \lambda g \sum_{i,j} S_{ij} \nabla_i \nabla_j c \quad (10)$$

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

²方向による硬さの違いを表わしており $\xi_a \rightarrow 0$ で等方弾性体となる

$$\nabla^2 w = c - \langle c \rangle \quad (11)$$

の関係がある。 $\langle c \rangle$ は、 c の空間平均値である。 τ_0 は effective な温度である。なお、先の、 τ_{el} の導出の経緯から明らかなように、式(10)は、系の異方性が十分小さくかつ弾性定数の組成依存性(2相の硬さの差)も、小さい場合、即ち、

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

のときにのみ、有効となる。なお、 γ は特徴的な歪の大きさである。

3 simulations

我々は、上で導出した、時間発展方程式を cell dynamics[5]を用いることによって数値的に解いた。パラメータとして、以後、全ての場合 $\lambda = 1$ 、 $\tau_a = 0.675$ とし、meshの刻み幅は1として、 128×128 の大きさの正方格子を用いた。初期条件としては、平均値 $2 \times \phi - 1$ のまわりに ± 0.3 の幅の一様乱数を配置し急冷直後の状態に対応させた。

発展方程式(10)の右辺第2項の計算は次のように行なった。

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

$$\mu \cong \nabla^{-2} \nabla_x \nabla_y c = \nabla_x \nabla_y \omega \quad (13)$$

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

の3つの場合について実行した。

1) 図1、2は、ともに、外部からの応力の印加がない状態、すなわち、全ての i, j の組合せに対して $S_{ij}=0$ の場合の相分離過程である。特に、図1は、critical quench($\phi=1/2$ 、 $\langle c \rangle=0$)における時間発展の様子を表わしている。ただし、 c が正となる領域を黒で塗りつぶした。この図では、序節で言及したような層状構造(modulated structure)が見られる。層状構造は系の部分部分によって[10]方向もしくは[01]方向に平行に広がり、ブロックをなしている。また、1つ1つの層の厚みに関しては、全系を通してほぼ一定でありこれは系を特徴づける長さであるといえる。特徴的長さは時間とともに成長して行くようであるがこれについては、後に述べるように簡単な解析を行なった。図2は、off critical quenchで $\phi=0.3$ ($\langle c \rangle=-0.4$)の場合の時間発展の様子を表わしている。minor相である黒い領域は、矩形の領域を形成し時間とともに成長していく。

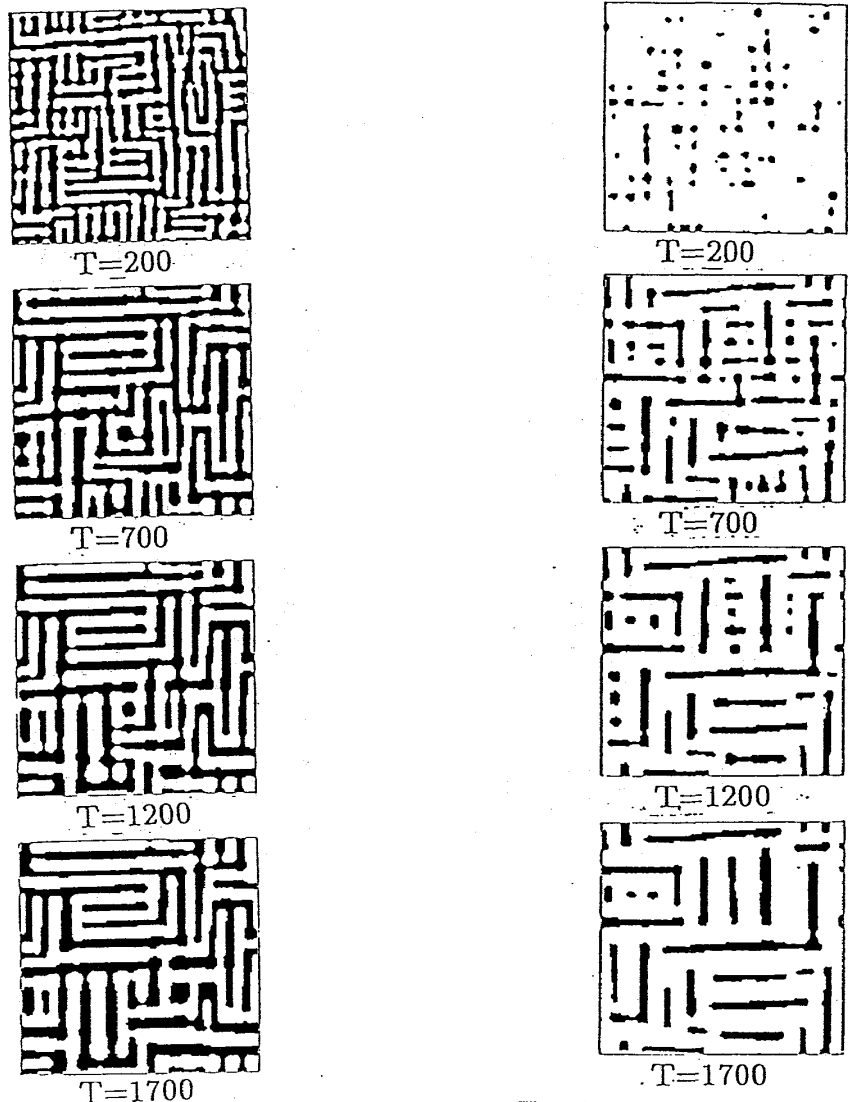


図1、cubicな異方性を持った系の相分離過程。ただし図中の数字は、時間ステップを表す。縦軸、横軸は、それぞれ、[01]、[10]方向を表す。また、これ以下の図では、図2の場合を除きcritical-quench。
($\phi = 0.5$).

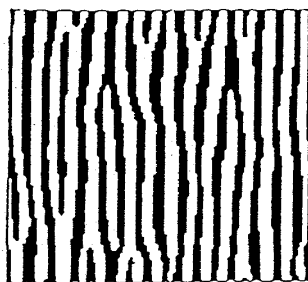
図2 図1と同様。ただし、off-critical-quench ($\phi = 0.3$)。

2) 図3は、[10]方向に1軸応力を印加した場合すなわち、 $S_{xx}=0.15$ の場合の critical quench($\phi=1/2$)後の時間発展の様子である。図から応力の印加に対して平行な方向([10]方向)にのみ層状構造が形成されるのが見られる。

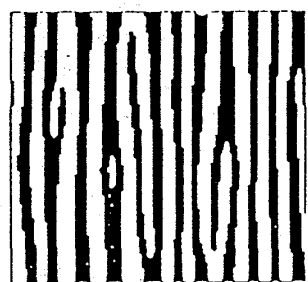
3) 図4は、[10]および[01]方向に垂直な面から shear stress を印加した場合すなわち、 $gS_{xy}=-0.225$ の状況における critical quench($\phi=1/2$)後の系の時間発展の様子である。この場合、形成される層状構造の方向は、式(8)の、右辺第2項と第3項の間の競合によって決定される。これからすぐわかるように、層状構造に垂直な向きと[10]方向との間の角度を θ とすると、選択される θ は次の関係

$$\sin(2\theta) = -2gS_{xy}/\tau_a \quad (14)$$

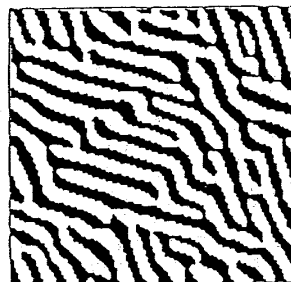
によって決まる。今、 $-2gS_{xy}/\tau_a \cong 0.67$ で $\theta_0 \cong 21^\circ$ or $(90 - 21)^\circ$ が成り立つ。なお、 $|2gS_{xy}/\tau_a| > 1$ の成り立つ場合は式10第3項の寄与が第2項の寄与をおさえ[11]方向のみの波数 vector をもつ層状構造となる。(図5参照)このとき、 θ は $2gS_{xy}/\tau_a$ の符号にのみ依存してそれぞれ一意的に 45° もしくは -45° となる。最後に、さきに述べたよう



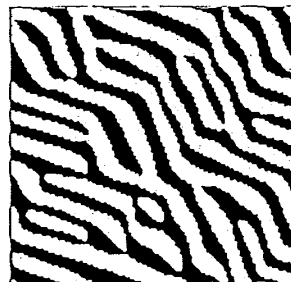
T=500



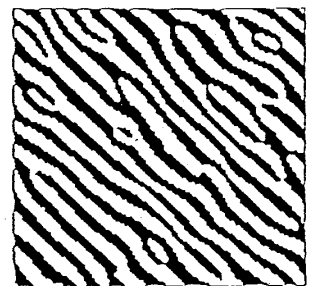
T=1500



T=500



T=1500



T=500



T=1500

図3 図1と同様。ただし、[01]方向から、uniaxial-stressが、印加された状況。

図4 図1と同様。ただし、弱いshear-stressが印加された状況。

図5 図4と同様。ただし、強いshear-stressが印加された場合、このように、lamellar状の構造が形成される

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

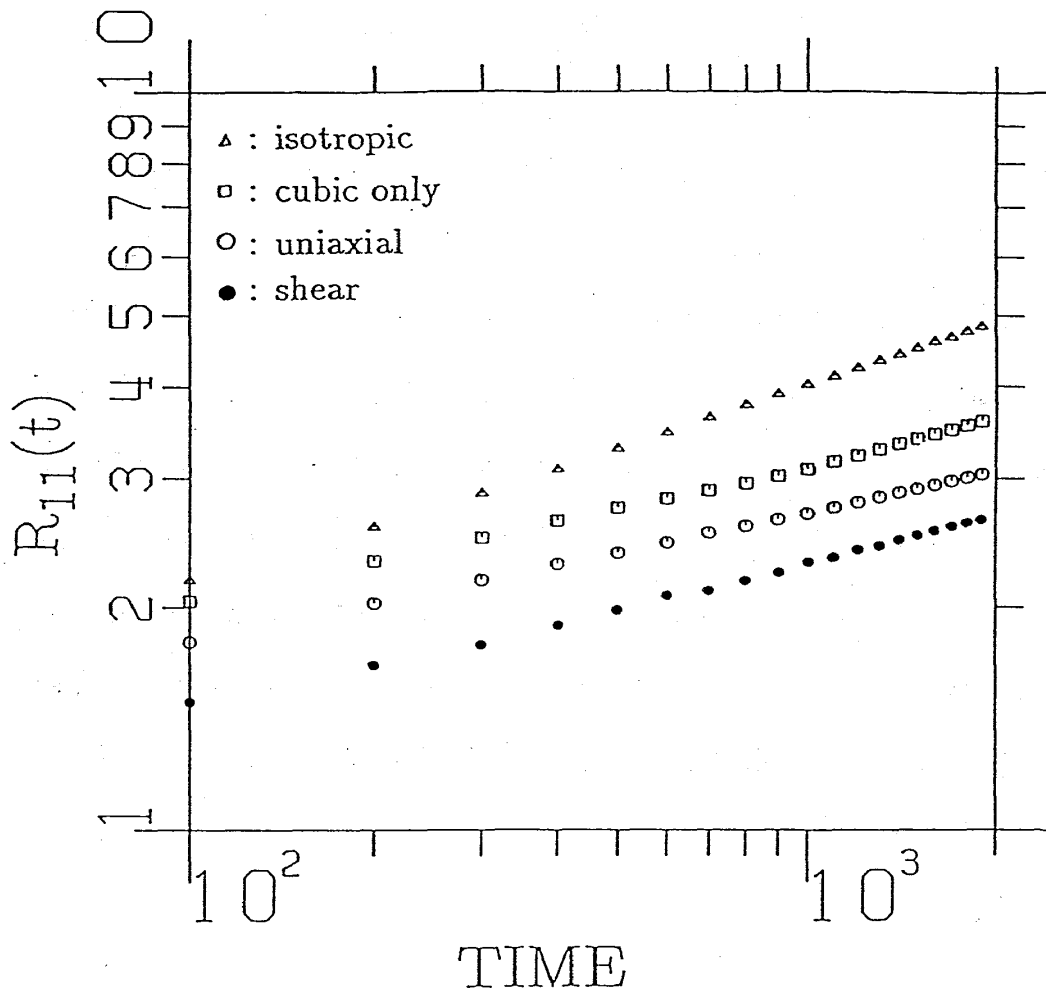


図6 系の特徴的長さの時間発展。ただし、 Δ は異方的弾性効果を考慮しない場合。他は、cubicな異方的弾性を考慮したもので、それぞれ、外場なし \square uniaxial-stress印加、 \circ shear-stress印加 \bullet の場合である。異方的弾性効果により、系の時間発展がおそくなる。

4 まとめ

我々は、最近筆者の一人が提案した、異方的弾性体の相分離過程のモデルに対して、主に数値的な解析を試みた。その結果、金属の相分離過程でしばしば観察される一連の特徴的な構造 (modulated structure) の形成過程がこのモデルによって、再現されること分かった。また、その時間発展について、(弾性効果が効かない場合の) 保存系の時間発展則と考えられている $t^{1/3}$ 則より緩やかになることがわかった。

現在までに得られた結果は、系の morphology に関する定性的な議論の域を出ない。しかしながら、これらの研究は次の意味で興味深い発展性を有している。すなわち、系の morphology が系の時間発展と強い相関を持っているということである。例えば図1で表わされる構造においては、(弾性効果を考慮しない) 相分離と違って、界面が直線的であり、曲率に応じた界面の運動という要素は系の時間発展の駆動力の候補からはずされよう。この場合系の時間発展は拡散と domain の繋替えのよってのみ起動されるように思われる。また、図2の系では、domain 間の繋替えはほとんど起こらず拡散によってのみ時間発展が進行するようにみられる。これらの場合、幾何学的拘束が加わった分、時間発展が遅くなる。また、本稿には収録していないが、相分離された2相間の弾性定数の違いを考慮した model においては、(本研究会報告での、小貫の稿 fig4,5,6 にみられるように) 柔らかい相が network 状につながるといふ non-trivial な空間構造が形成される。この場合、時間発展についても、pattern の凍結 (freezing) など non-trivial な結果が観察され系の空間構造と時間発展の密接な関係を示すよい例となっている。

参考文献

- [1] A.G. Khachatryan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (John Wiley & Sons, New York, 1983) and references quoted therein.
- [2] J. Gayda and D.J. Srolovitz, *Acta Metall.* 37, 641 (1989).

- [3] A. Onuki, J. Phys. Soc. Jpn. 58, 3065, 3069 (1989).
- [4] A. Onuki, in *Formation, Dynamics, and Statistics of Patterns*, edited by K. Kawasaki, M. Suzuki and A. Onuki, (World Science, Singapore, 1990).
- [5] Y. Oono and S. Puri, Phys. Rev. A38, 434 (1988).
- [6] J.W. Cahn, Acta Metall. 9, 795 (1961)
- [7] J.W. Cahn, Acta Metall. 10, 179 (1962)
- [8] T. Miyazaki, K. Nakamura and H. Mori, J. Mater. Sci. 14, 1827 (1979).
- [9] H. Yamanouchi and D. de Fontaine, Acta Metall. 27, 763 (1979).
- [10] K. Kawasaki and Y. Enomoto, Physica A150, 463 (1988).
- [11] H. Nishimori and A. Onuki, to appear in Phys. Rev. B, July (1990)