

スピノダル分解する合金でのドメイン成長の停止について

(Glassy States in Two-Phase Alloys with Elastic Misfits)

基研 小貫 明・西森 拓

二元合金の相分離の過程で様々なパターンが観察されている。例えば、ラメラパターン・ツィードパターンなどいわゆる「modulated microstructure」と呼ばれるものなど。これらのパターンの異方性は結晶の弾性的異方性によって説明される。またドメインの成長則は拡散的なモデル (Lifshitz-Slyozov law) では記述されない事例も多い。例えば、格子定数の2相での食い違い (lattice misfit) の比較的大きな合金では、modulated structures の成長の著しい slowing-down がしばしば起こる。臨界組成に近い場合ほとんど「freezing」もしくは「pinning」がおこっていることもある。このような現象においては言うまでもなく弾性的相互作用が決定的に重要である。我々はこのような多様なパターン形成について Ginzburg-Landau モデル[1]に基づき数値解析を試みている[2-4]。この稿では、いかにしてドメイン成長が弾性相互作用により著しく遅くなりうるかについて、有力と思われる我々の得た結論を紹介する[3]。

簡単のため体系は等方的弾性体として、保存量である組成 $c(\mathbf{r}, t)$ がオーダーパラメーターであるとする。(cubic elasticity のある固体については我々の原論文を参照下さい。) 系の自由エネルギーとして c に関する通常の Ginzburg-Landau free energy F_0 , そして弾性自由エネルギー F_{el} は通常のタイプのものである。ここで F_0 と F_{el} を結びつける相互作用として $\alpha c(\nabla \cdot \mathbf{u})$ を考える。 α は結合定数である。 $\nabla \cdot \mathbf{u}$ が c と結合することは高温側の1相状態の体積が圧力一定下で c の変化に対し線形に変化することより結論づけられる。これは経験的に Vegard law といわれる。(過去においては「compressible ferromagnets」のモデルがある。そこでは ψ をオーダーパラメーターとして $|\psi|^2(\nabla \cdot \mathbf{u})$ の結合のもとでの臨界現象が研究されている。) ここで我々の考える2元合金では線形結合 $c(\nabla \cdot \mathbf{u})$ が現れるので弾性の相転移へ及ぼす効果ははるかに大きいといえる。重要なのは弾性定数である shear modulus μ の c 依存性が相転移・相分離において決定的に重要 (relevant) となりうることである。ここで μ は c に線形に依存するとして、

$$\mu = \mu_0 + \mu_1 c \quad (1)$$

とする。 μ_1 を elastic misfit parameter と呼ぶ。

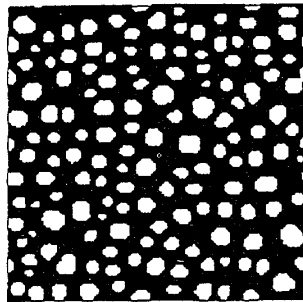
$\mu_1 \neq 0$ では、より μ の大きな「硬い相」とより μ の小さな「柔らかい相」にわかれる。このことより2相のドメインの形態に非対称性があった方がより弾性エネルギーは下がる。我々の2次元のシミュレーション (図1~3) では、スピノダル分解の後期過程で、柔らかい相が硬い相をおおい percolate する。

柔らかい相は弾性的にはほぼ一軸的に変形するが、硬い相は密度変化のみの等方的変形をする。図 4 に示すようにいったん柔らかい相が硬い相をつつみこむとドメイン成長はほとんど停止してしまう。図 5 には凍結した状態での shear deformation energy を図示する。硬い相ではその値はほとんど零である。凍結はこのような非対称の変形による弾性エネルギーのさがりが surface エネルギーに打ち勝つ時に起こると考えている。 μ_1 が小さければ凍結状態のドメインの大きさは大きくなる。また pinned states は、全体の自由エネルギーの local minima であると考えられ metastable な状態といえよう。

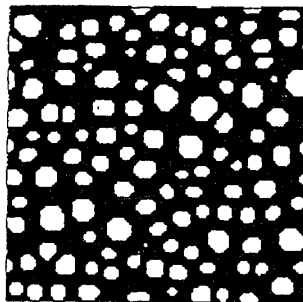
以上のことはよく考えれば自然な結論である。工学の問題として「硬さの違い」がいかに二相状態を決定するかは大変重要な事柄であるが、深い考察はなかったと思う。冶金学ではダイナミックスは少なく、TDGL 的理論は私に幸いなことになかったように思われる。さらに構造相転移する固体のドメイン形成・マルテンサイト転移する合金でのドメイン形成の問題などでも、同じく「弾性と相転移」の結びついた興味津々の問題に違いない。

文献

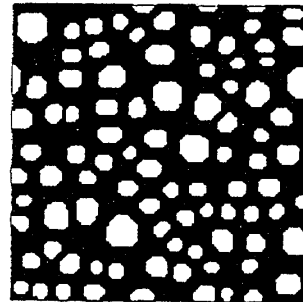
- 1) A. Onuki, J. Phys. Soc. Jpn, **58** (1989) 3065; **58** (1989) 3069; **60** (1991) 345.
- 2) H. Nishimori and A. Onuki, Phys. Rev. **B42** (1990) 980.
- 3) A. Onuki and H. Nishimori, Phys. Rev. B (1991) in press; H. Nishimori and A. Onuki, J. Phys Soc. Jpn, **60** (1991) 1208.
- 4) A. Onuki and H. Nishimori, J. Phys Soc. Jpn, **60** (1991) 1.



1000

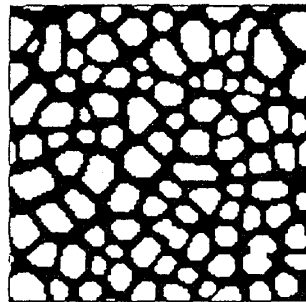


3000

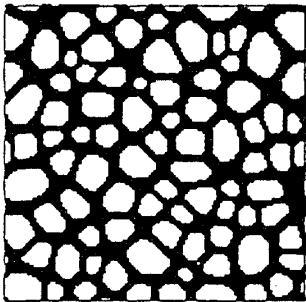


8000

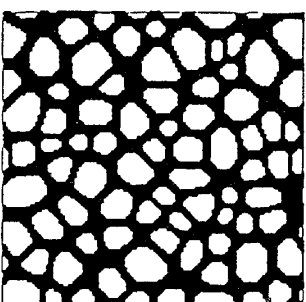
図1, 柔らかい相 (黒地) は70%の体積分率。数字は急冷後の無次元化した時間。



1000

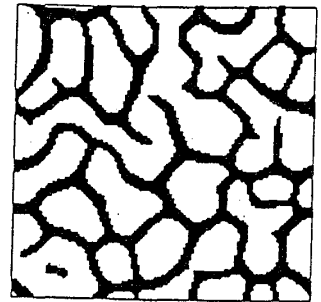


3000

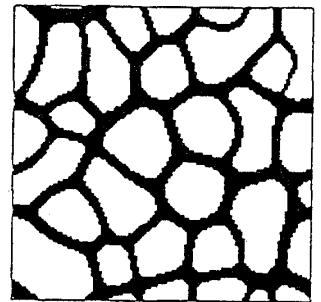


8000

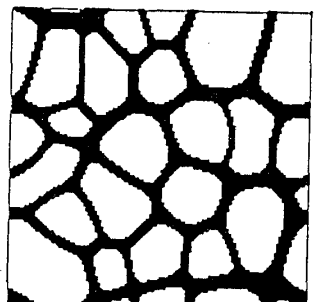
図2, 柔らかい相 (黒地) は50%。



1000



3000



8000

図3, 柔らかい相 (黒地) は30%であるが、percolateしている。

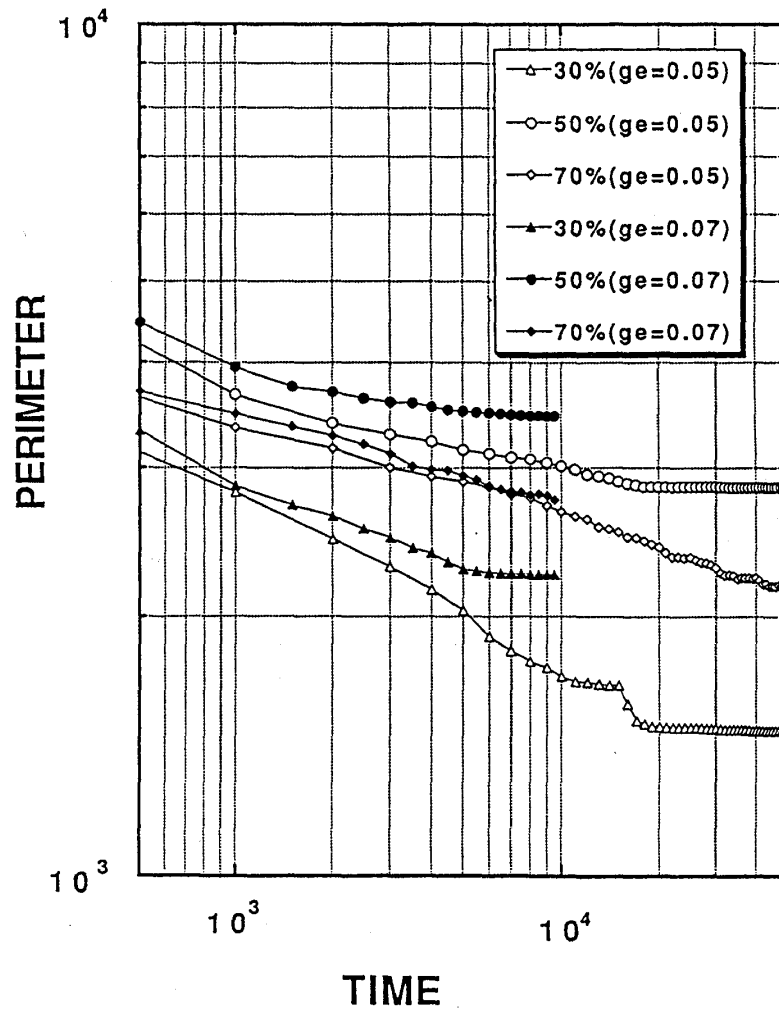


図4, 全体の interface の長さを図示している。 g_e は無次元した μ_1 である。

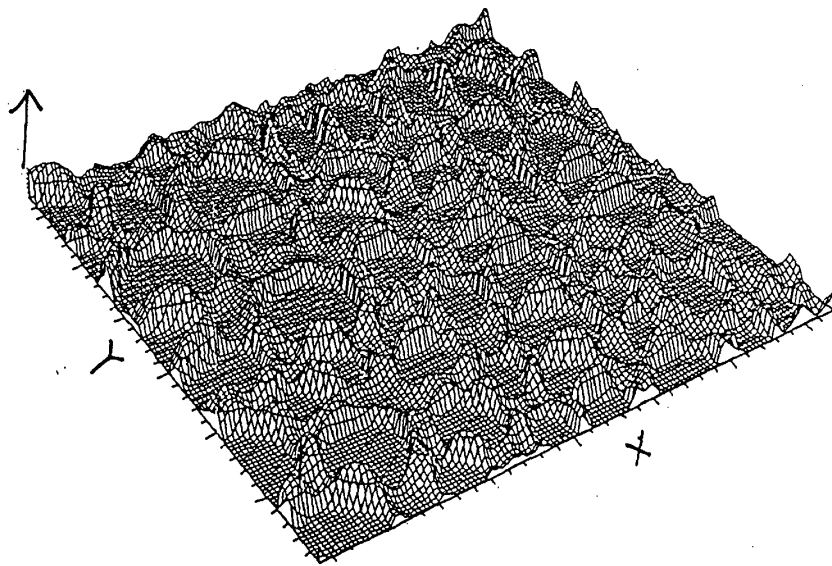


図5, 凍結状態 (50%) での shear deformation energy。