

第14章 Phase-field 法4 (複合組織形成)

本章では複数の相変態が同時に進行している場合の Phase-field 計算について説明する。具体的には結晶変態と拡散相分離が同時に進行する場合、規則-不規則変態と拡散相分離が同時生じる場合、結晶成長と結晶粒内での相変態が同時に進行する場合などである。

以下では、具体的に、相分離と結晶変態が同時に進行する例として、立方晶から正方晶の析出相が析出する場合を例に説明する。

14-1 全自由エネルギー式の導出

(1) 化学的自由エネルギー

考慮すべき秩序変数は濃度場 c と結晶度場 s_i , ($i = 1, 2, 3$) である。 s_i の変域は $(-1 \leq s_i \leq 1)$ とする。ここでは Landau 理論に基づく化学的自由エネルギー表現を採用し、秩序変数を用いて化学的自由エネルギーを以下のように展開する。

$$G_c(c, s_1, s_2, s_3) = \frac{1}{2} A(c - c_1)^2 + \frac{1}{2} B(c)(s_1^2 + s_2^2 + s_3^2) - \frac{1}{4} C(s_1^4 + s_2^4 + s_3^4) + U(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2) + \frac{1}{6} D(s_1^6 + s_2^6 + s_3^6) + V\{s_1^4(s_2^2 + s_3^2) + s_2^4(s_1^2 + s_3^2) + s_3^4(s_1^2 + s_2^2)\} + Ws_1^2 s_2^2 s_3^2 \quad (1)$$

ここで、

$$B(c) = B_1(c - c_2) + B_2 c^2 \quad (2)$$

にて定義する。最も簡単な場合は、 $B_2 = 0$ の場合であるが、この場合、 $s_i = 0$ と $s_i = 1$ の自由エネルギーの曲率が等しくなってしまうので、実際の自由エネルギー曲線にフィッティングをする場合、都合が悪い。上式のように B_2 まで考慮することによって、 $s_i = 0$ と $s_i = 1$ の自由エネルギーの曲率を変えることが出来る。 B_2 の項を $B_2(c - c_2)^2$ としなかったのは、 B_2 と c_2 の両者がフィッティングパラメータであり、この2次の交差項が出るのは単に定式化を複雑にするだけであり、これを避けるためである。勿論、 $B_2(c - c_2)^2$ を用いても以下の解析は可能であるが、 B_2 と c_2 を決定する際に2次方程式が出現するため、若干、解析解法が複雑になる。ここでの目的は基本的に必要十分なフィッティングを出来る限り簡単に定義することであるので、式(2)のように置く。

さて、結晶度が1つのバリエーションしか持たないような場合には、

$$G_c(c, s) = \frac{1}{2} A(c - c_1)^2 + \frac{1}{2} B(c)s^2 - \frac{1}{4} Cs^4 + \frac{1}{6} Ds^6 \quad (3)$$

となる。この時の平衡結晶度は、

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial G_c}{\partial s} \right|_{s=s_0} &= B(c)s_0 - Cs_0^3 + Ds_0^5 = 0 \\ Ds_0^4 - Cs_0^2 + B(c) &= 0, \text{ (for } s_0 \neq 0) \\ \therefore s_0^2 &= \frac{C \pm \sqrt{C^2 - 4DB(c)}}{2D} \\ Ds_0^6 &= Cs_0^4 - B(c)s_0^2 \\ Ds_0^4 &= Cs_0^2 - B(c) \end{aligned} \quad (4)$$

のように計算される。濃度に対して結晶度が常に平衡結晶度を持つ、すなわち結晶度が濃度の従属変数として表される場合には、化学的自由エネルギーは、

$$\begin{aligned}
 G_c(c, s_0) &= \frac{1}{2} A(c - c_1)^2 + \frac{1}{2} B(c) s_0^2 - \frac{1}{4} C s_0^4 + \frac{1}{6} D s_0^6 \\
 &= \frac{1}{2} A(c - c_1)^2 + \frac{1}{2} B(c) s_0^2 - \frac{1}{4} C s_0^4 + \frac{1}{6} \{C s_0^4 - B(c) s_0^2\} \\
 &= \frac{1}{2} A(c - c_1)^2 + \frac{3}{6} B(c) s_0^2 - \frac{1}{6} B(c) s_0^2 - \frac{3}{12} C s_0^4 + \frac{2}{12} C s_0^4 \\
 &= \frac{1}{2} A(c - c_1)^2 + \frac{1}{3} B(c) s_0^2 - \frac{1}{12} C s_0^4 \\
 &= \frac{1}{2} A(c - c_1)^2 + \frac{1}{3} B(c) s_0^2 - \frac{1}{12} \{C s_0^2 - B(c)\} \\
 &= \frac{1}{2} A(c - c_1)^2 + \frac{1}{12} B(c) + \left\{ \frac{1}{3} B(c) - \frac{1}{12} C \right\} s_0^2 \\
 &= \frac{1}{2} A(c - c_1)^2 + \frac{1}{12} B(c) + \left\{ \frac{1}{3} B(c) - \frac{1}{12} C \right\} \left\{ \frac{C \pm \sqrt{C^2 - 4DB(c)}}{2D} \right\}
 \end{aligned} \tag{5}$$

となる。ただし、

$$\begin{aligned}
 s_0^2 &= \frac{C \pm \sqrt{C^2 - 4DB(c)}}{2D} \geq 0 \\
 C^2 &\geq 4DB(c)
 \end{aligned}$$

が成立しない場合には、 $s_0 = 0$ とする。

また、 $s = 0$ および $s = \pm 1$ では、

$$\begin{aligned}
 G_c(c, s = 0) &= \frac{1}{2} A(c - c_1)^2 \\
 G_c(c, s = \pm 1) &= \frac{1}{2} A(c - c_1)^2 + \frac{1}{2} B_1(c - c_2) + \frac{1}{2} B_2 c^2 - \frac{1}{4} C + \frac{1}{6} D
 \end{aligned} \tag{6}$$

となる。重要な点は B_2 の存在が上記の両自由エネルギーの曲率を変えている点である。

14-2 各係数の決定法

熱力学的データベースに基づき CALPHAD 法等によって、2相の自由エネルギー曲線が既知であり、したがって、2相の平衡濃度が既知である場合の各係数の設定法について説明する。

$$\begin{aligned}
 G_c(c, s = 0) &= G_c(c) = \frac{1}{2} A(c - c_1)^2 \\
 G_c(c, s = \pm 1) &= G_l(c) = \frac{1}{2} A(c - c_1)^2 + \frac{1}{2} B_1(c - c_2) + \frac{1}{2} B_2 c^2 - \frac{1}{4} C + \frac{1}{6} D
 \end{aligned} \tag{7}$$

の共通接線における濃度がわかっているので、この濃度を c_{01}, c_{02} とする。これら両自由エネルギーの傾きは、

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial G_c}{\partial c}\right|_{c=c_{01}} &= A(c_{01} - c_1) \\ \left.\frac{\partial G_t}{\partial c}\right|_{c=c_{02}} &= A(c_{02} - c_1) + \frac{1}{2}B_1 + B_2c_{02}\end{aligned}\quad (8)$$

であり、接線の方程式は、

$$\begin{aligned}g_c(c) &= \left.\frac{\partial G_c}{\partial c}\right|_{c=c_{01}}(c - c_{01}) + G_c(c_{01}) = A(c_{01} - c_1)(c - c_{01}) + \frac{1}{2}A(c_{01} - c_1)^2 \\ g_t(c) &= \left.\frac{\partial G_t}{\partial c}\right|_{c=c_{02}}(c - c_{02}) + G_t(c_{02}) \\ &= \left\{A(c_{02} - c_1) + \frac{1}{2}B_1 + B_2c_{02}\right\}(c - c_{02}) + \frac{1}{2}A(c_{02} - c_1)^2 + \frac{1}{2}B_1(c_{02} - c_2) + \frac{1}{2}B_2c_{02}^2 - \frac{1}{4}C + \frac{1}{6}D\end{aligned}\quad (9)$$

である。また自由エネルギー曲線の曲率は、

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial^2 G_c}{\partial c^2}\right|_{c=c_{01}} &= A \\ \left.\frac{\partial^2 G_t}{\partial c^2}\right|_{c=c_{02}} &= A + B_2\end{aligned}\quad (10)$$

にて与えられる。以上より、まず $s = 0$ および $s = \pm 1$ における化学的自由エネルギー曲線の曲率から、 A と B_2 が決定できる。次に平衡条件から、

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial G_c}{\partial c}\right|_{c=c_{01}} &= \left.\frac{\partial G_t}{\partial c}\right|_{c=c_{02}} \\ A(c_{01} - c_1) &= A(c_{02} - c_1) + \frac{1}{2}B_1 + B_2c_{02} \\ B_1 &= 2A(c_{01} - c_{02}) - 2B_2c_{02}\end{aligned}\quad (11)$$

および

$$\begin{aligned}g_c(0) &= g_t(0) \\ -A(c_{01} - c_1)c_{01} + \frac{1}{2}A(c_{01} - c_1)^2 &= -\left\{A(c_{02} - c_1) + \frac{1}{2}B_1 + B_2c_{02}\right\}c_{02} + \frac{1}{2}A(c_{02} - c_1)^2 + \frac{1}{2}B_1(c_{02} - c_2) + \frac{1}{2}B_2c_{02}^2 - \frac{1}{4}C + \frac{1}{6}D \\ \frac{1}{2}A(c_{01} - c_1)\{(c_{01} - c_1) - 2c_{01}\} &= -A(c_{02} - c_1)c_{02} + \frac{1}{2}A(c_{02} - c_1)^2 - \frac{1}{2}B_1c_{02} - B_2c_{02}^2 + \frac{1}{2}B_1(c_{02} - c_2) + \frac{1}{2}B_2c_{02}^2 - \frac{1}{4}C + \frac{1}{6}D \\ \frac{1}{2}A(c_1 - c_{01})(c_1 + c_{01}) &= \frac{1}{2}A(c_1 - c_{02})(c_1 + c_{02}) - \frac{1}{2}B_2c_{02}^2 - \frac{1}{2}B_1c_2 - \frac{1}{4}C + \frac{1}{6}D \\ A(c_1^2 - c_{01}^2) &= A(c_1^2 - c_{02}^2) - B_2c_{02}^2 - B_1c_2 - \frac{1}{2}C + \frac{1}{3}D \\ -Ac_{01}^2 &= -Ac_{02}^2 - B_2c_{02}^2 - B_1c_2 - \frac{1}{2}C + \frac{1}{3}D \\ B_1c_2 &= Ac_{01}^2 - Ac_{02}^2 - B_2c_{02}^2 - \frac{1}{2}C + \frac{1}{3}D \\ \therefore c_2 &= \frac{Ac_{01}^2 - Ac_{02}^2 - B_2c_{02}^2 - C/2 + D/3}{B_1} = \frac{Ac_{01}^2 - Ac_{02}^2 - B_2c_{02}^2 - C/2 + D/3}{2A(c_{01} - c_{02}) - 2B_2c_{02}}\end{aligned}\quad (12)$$

が得られるので、 B_1 と c_2 が決定できる。上式で $B_1 = 0$ の場合が問題となるが、この場合、

$$\begin{aligned} B_1 &= 2A(c_{01} - c_{02}) - 2B_2c_{02} = 0 \\ \therefore A(c_{01} - c_{02}) &= B_2c_{02} \end{aligned} \quad (13)$$

が成立する必要がある、 A, B_2, c_{02} はいずれも正であることを考えると、上式が成立するためには $c_{01} > c_{02}$ でなくてはならないことがわかる。通常 $c_{01} < c_{02}$ と置く場合が多いので、 $B_1 = 0$ となる場合はほとんど考慮する必要はない。また式(12)より、

$$-\frac{C}{4} + \frac{D}{6} = \frac{1}{2}(B_1c_2 + B_2c_{02}^2 - Ac_{01}^2 + Ac_{02}^2) \quad (14)$$

である。

以上から係数の設定手順は以下のようにまとめられる。

(1) $G_c(c, s=0) = G_c(c) = \frac{1}{2}A(c-c_1)^2$ であるので、 $G_c(c)$ を熱力学的データに基づき 2 次式にフィッティングし、 A と c_1 を決定する。

(2) $G_c(c, s=\pm 1) = G_t(c) = \frac{1}{2}A(c-c_1)^2 + \frac{1}{2}\{B_1(c-c_2) + B_2c^2\} - \frac{1}{4}C + \frac{1}{6}D$ であり、自由エネルギーの曲率から、 $\left. \frac{\partial^2 G_t}{\partial c^2} \right|_{c=c_{02}} = A + B_2$ を用いて B_2 を決定する。

(3) c_{01}, c_{02} は既知であるので、式(11)から B_1 を決定する。

(4) 式(7)(14)より、

$$\begin{aligned} G_t(c) &= \frac{1}{2}A(c-c_1)^2 + \frac{1}{2}\{B_1(c-c_2) + B_2c^2\} - \frac{1}{4}C + \frac{1}{6}D \\ &= \frac{1}{2}A(c-c_1)^2 + \frac{1}{2}\{B_1(c-c_2) + B_2c^2\} + \frac{1}{2}(B_1c_2 + B_2c_{02}^2 - Ac_{01}^2 + Ac_{02}^2) \end{aligned} \quad (15)$$

となる。 C, D の値には任意性があるが、式(14)に矛盾しないように設定すれば良い。またこの時、式(12)を用いて c_2 が決定される。

化学ポテンシャルは、化学的自由エネルギーを各秩序変数で偏微分すれば良い。したがって、

$$\begin{aligned} \mu_c(c, s) &= A(c-c_1) + \frac{1}{2}B'(c)s^2 = A(c-c_1) + \frac{1}{2}B_1s^2 + B_2cs^2 \\ \mu_s(c, s) &= 2s \left[\frac{1}{2}B(c) - \frac{1}{2}Cs^2 + \frac{1}{2}Ds^4 \right] = B(c)s - Cs^3 + Ds^5 \\ &= B_1(c-c_2)s + B_2c^2s - Cs^3 + Ds^5 \end{aligned} \quad (16)$$

と与えられる。

また常に平衡規則度が仮定できる場合には、自由エネルギーは完全に濃度のみの関数として扱えるので、化学ポテンシャルは、

$$\begin{aligned}
\mu_c \{c, s_0(c)\} &= A(c - c_1) + \frac{1}{2} B'(c) s_0^2(c) + \left\{ B(c) s_0(c) - C s_0^3(c) + D s_0^5(c) \right\} \left(\frac{\partial s_0}{\partial c} \right) \\
&= A(c - c_1) + \frac{1}{2} B'(c) s_0^2(c) + \frac{1}{2} \left\{ B(c) - C s_0^2(c) + D s_0^4(c) \right\} \{2 s_0(c)\} \left(\frac{\partial s_0}{\partial c} \right) \\
&= A(c - c_1) + \frac{1}{2} B'(c) s_0^2(c) + \frac{1}{2} \left\{ B(c) - C s_0^2(c) + D s_0^4(c) \right\} \left(\frac{\partial (s_0^2)}{\partial c} \right)
\end{aligned} \tag{17}$$

と計算される。

(2) 勾配エネルギー

勾配エネルギーは、通常の Phase-field 法の取り扱いに従い、

$$E_{surf} = \int_{\mathbf{r}} \left[\frac{1}{2} \kappa_c (\nabla c)^2 + \frac{1}{2} \kappa_s |\nabla s_1|^2 + \frac{1}{2} \kappa_s |\nabla s_2|^2 + \frac{1}{2} \kappa_s |\nabla s_3|^2 \right] d\mathbf{r} \tag{18}$$

を用いて計算とする。

(3) 弾性歪エネルギー

外部応力 σ_{ij}^A まで考慮した弾性歪エネルギーの一般式は、組織単位体積当たり、

$$\begin{aligned}
E_{str} &= \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl}(\mathbf{r}, t) \{ \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}, t) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}, t) \} \{ \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}, t) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}, t) \} d\mathbf{r} \\
&\quad - \int_{\mathbf{r}} \sigma_{ij}^A \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{19}$$

にて与えられる。この式は外部応力項を含んでいるので、ギブスエネルギーと表現すべきであるが、ここでは弾性場に起因するエネルギーという意味にて弾性歪エネルギーの範疇にて議論を進める。 $\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r})$ と $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$ はそれぞれ位置 \mathbf{r} における全歪および eigen 歪である。全歪はさらに

$$\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}, t) = \bar{\varepsilon}_{ij}^c(t) + \delta \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}, t)$$

のように全歪の空間平均 $\bar{\varepsilon}_{ij}^c(t)$ とそこからの変動量 $\delta \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}, t)$ に分離される。 $C_{ijkl}(\mathbf{r}, t)$ は弾性率である。具体例として、立方晶-正方晶の結晶相転移と相分解が同時進行する AB 2 元系の場合を想定して、この式を書き下してみよう。また議論を簡単にするために弾性率は定数と仮定する。Phase-field 法における秩序変数の選択は、その秩序変数を重ね合わせた時に、計算したい組織がそのまま表現できるかどうかによって決定されるので、この場合、秩序変数は、正方晶度 $s_1(\mathbf{r}, t), s_2(\mathbf{r}, t), s_3(\mathbf{r}, t)$, ($-1 \leq s_{p=1,2, \text{or}3} \leq 1$) (バリエント番号: 1, 2, および 3) および濃度場 $c(\mathbf{r}, t)$, ($0 \leq c \leq 1$) と置かれる ($s_p^2(\mathbf{r}, t)$ が位置 \mathbf{r} および時間 t にバリエント p の相が存在する確率を表す)。さらに $s_p^2(\mathbf{r}, t)$ の空間平均値を $\bar{s}_p^2(t)$ および平均組成を c_0 として、

$$S_p(\mathbf{r}, t) \equiv s_p^2(\mathbf{r}, t), \quad (p=1, 2, 3), \quad S_4(\mathbf{r}, t) \equiv c(\mathbf{r}, t)$$

を定義することにより、eigen 歪は、

$$\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}, t) = \sum_{p=1}^4 \varepsilon_{ij}^{00}(p) S_p(\mathbf{r}, t) \quad (20)$$

と表すことが出来る。 $\varepsilon_{ij}^{00}(p)$ は p にて示される秩序変数 $s_p(\mathbf{r}, t)$ の変化に伴う結晶格子の膨張係数で、格子ミスマッチに相当する。これを式(19)に代入すると、

$$\begin{aligned} E_{str} &= \frac{1}{2} \sum_{p=1}^4 \sum_{q=1}^4 \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^{00}(p) \varepsilon_{kl}^{00}(q) S_p(\mathbf{r}, t) S_q(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\ &\quad - \sum_{p=1}^4 \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^{00}(p) S_p(\mathbf{r}, t) \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}, t) \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\ &\quad - \int_{\mathbf{r}} \sigma_{ij}^A \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (21)$$

となる。ここで $S_p(\mathbf{r}, t)$ による上式の微分は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{str}}{\partial S_p(\mathbf{r}, t)} &= C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^{00}(p) \sum_{q=1}^4 \varepsilon_{kl}^{00}(q) S_q(\mathbf{r}, t) - C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{00}(p) \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}, t) \\ &= C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^{00}(p) \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}, t) - C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{00}(p) \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (22)$$

にて与えられるので、これより各秩序変数に対するポテンシャル場の弾性歪エネルギー成分（弾性歪エネルギーを各秩序変数で変分した量）は次式にて与えられる。

$$\frac{\partial E_{str}}{\partial s_p} = 2s_p \left(\frac{\partial E_{str}}{\partial S_p} \right), \quad (p = 1, 2, 3), \quad \frac{\partial E_{str}}{\partial c} = \left(\frac{\partial E_{str}}{\partial S_4} \right) \quad (23)$$

次に拘束歪 $\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}, t)$ の具体的な計算法について説明する。まず拘束歪は $\partial E_{str} / \partial \bar{\varepsilon}_{kl}^c = \mathbf{0}$ および平衡方程式（力の釣合いの方程式）を仮定することによって、

$$\bar{\varepsilon}_{ij}^c(t) = C_{ijkl}^{-1} \sigma_{kl}^A + \sum_{p=1}^3 \varepsilon_{ij}^{00}(p) \overline{s_p^2(t)} + \varepsilon_{ij}^{00}(4) c_0 \quad (24)$$

$$\delta \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{2} \sum_{p=1}^4 \left\{ n_j \Omega_{mi}(\mathbf{n}) \sigma_{mn}^0(p) n_n \right. \right. \\ \left. \left. + n_i \Omega_{mj}(\mathbf{n}) \sigma_{mn}^0(p) n_n \right\} \hat{S}_p(\mathbf{k}, t) \right] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \quad (25)$$

にて与えられる。 $\hat{S}_p(\mathbf{k}, t)$ は $S_p(\mathbf{r}, t)$ のフーリエ変換で、 \mathbf{k} はフーリエ波の波数ベクトルである。 \mathbf{n} は波数ベクトル方向の単位ベクトル ($\mathbf{n} \equiv \mathbf{k} / |\mathbf{k}|$) で、 $\Omega_{mi}(\mathbf{n})$ は $\Omega_{mi}^{-1}(\mathbf{n}) \equiv C_{mkl} n_k n_l$ の逆行列である。また $\sigma_{mn}^0(p)$ は $\sigma_{mn}^0(p) \equiv C_{mkl} \varepsilon_{kl}^{00}(p)$ にて定義される。実際の数値計算では、まず $\hat{S}_p(\mathbf{k})$ を $S_p(\mathbf{r})$ を高速フーリエ変換することによって求める。式(25)において $\hat{S}_p(\mathbf{k})$ の係数部分は i と j を固定し、他の添え字を全て変化させ総和を取ることによって計算される。以上から式(25)の[]内が得られ、それに1/2をかけた後、高速逆フーリエ変換することによって、 $\delta \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}, t)$ を位置 \mathbf{r} の関数として算

出することができる。 $\varepsilon_{ij}^{00}(p)$ は物質パラメータであらかじめ既知であるので、 $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}, t)$ と $\bar{\varepsilon}_{ij}^c(t)$ は式(20)と(24)から計算でき、したがって、式(22)と(23)に基づき、弾性歪エネルギーに起因するポテンシャル場を算出することができる。

14-3 計算結果

図14-1は部分安定化ジルコニアである ZrO_2 - Y_2O_3 セラミックスの等温時効における相分離組織形成の2次元シミュレーションである⁽¹⁾。正方晶におけるスピノーダル分解で、弾性拘束によって方向性のある変調構造が形成される。Phase-field法は連続体モデルであるので、計算対象がセラミックスや高分子(ポリマーアロイ)であっても、同様の計算理論に基づき解析することが出来る。図14-2は、Ti-Al合金の(α -hcp+ $D0_{19}$)2相領域におけるhcp構造での相分解の3次元シミュレーションで、白い粒子が $D0_{19}$ 構造の Ti_3Al 相である。上下方向がhcpのc軸方向で、この方向に Ti_3Al 相が細長く成長⁽²⁾していく様子が計算されている。

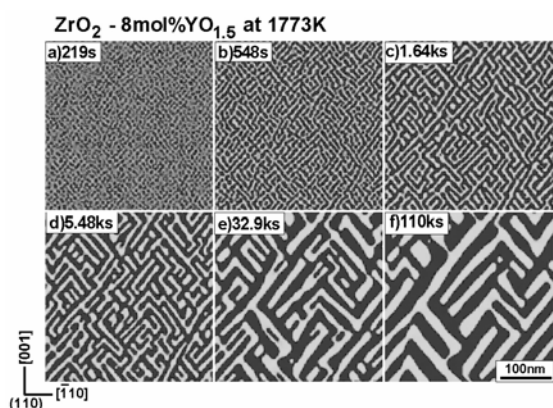


図 14-1 ジルコニアセラミックスの相分解

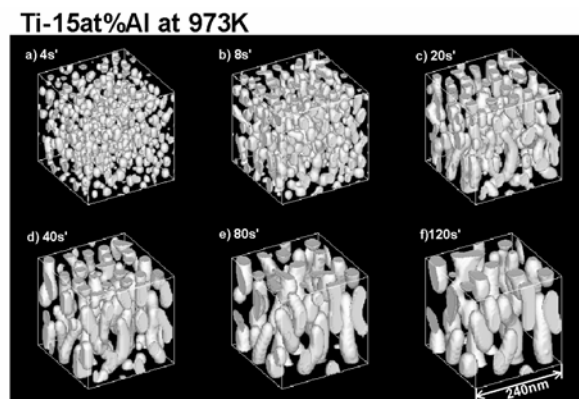


図 14-2 Ti-Al 合金の相分解(α -hcp+ $D0_{19}$)

14-4 まとめ

複数の相変態が同時に進行している場合、考えられる組み合わせはいわば無限に存在するが、大切な点は、同時に扱うべき相変態は、同等の緩和時間を持っている場合に限定すれば良いという点である。たとえば、一方の相変態の緩和時間が、もう一方の相変態の緩和時間に対して、数桁短いときには、後者の相変態を記述する秩序変数のみを独立変数として、前者の秩序変数はその従属変数とすることができる。すなわち、いたずらに秩序変数を増やすことなく、計算する対象について、独立変数とすべき秩序変数は何かを明確に捕らえることが肝要である。

参考文献

- (1) M.Do, T.Koyama, and T.Kozakai : Proc. of the Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 4), (2001) , pp.741-744.
- (2) T.Koyama and M.Do : Advances in Materials Engineering and Technology, Proc. of the 2nd International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2000), (2001), pp. 113-118.

***** 参考 *****

・弾性ポテンシャルについて

弾性歪エネルギーの phase-field 変数による微分を弾性ポテンシャルと呼ぶことにする。弾性歪エネルギーを phase-field 変数にて微分する場合、弾性歪エネルギーの表現において、平衡方程式がすでに使用されている表現であるか、そうでないかが非常に重要となる。弾性歪エネルギーは、

[平衡方程式が使用されていない表現]

$$E_{str} = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^{el}(\mathbf{r}) \varepsilon_{kl}^{el}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{ij}^c + \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \} \{ \bar{\varepsilon}_{kl}^c + \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} d\mathbf{r} \quad (1)$$

[平衡方程式がすでに使用されている表現]

$$\begin{aligned} E_{str} &= \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^{el}(\mathbf{r}) \varepsilon_{kl}^{el}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{el}(\mathbf{r}) \bar{\varepsilon}_{ij}^c d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{el}(\mathbf{r}) \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{ij}^c - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \} \{ \bar{\varepsilon}_{kl}^c + \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2)$$

と表現できる。式(1)の段階では $\delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r})$ は phase-field 変数に依存しない独立変数であるが、式(2)の段階では $\delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r})$ は phase-field 変数に依存する従属変数となっている。これは平衡方程式が $\delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r})$ と phase-field 変数の間に関係を与えるからである。したがって、弾性ポテンシャルを求める場合、式(1)を使用すれば、 $\delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r})$ の phase-field 変数による微分は0とすることができるが、式(2)では0にならない。勿論いずれの場合であっても最終的な結果は等しくなるが、弾性ポテンシャルの導出においては式(1)を用いた方が、実際に定式化が簡単である。式(1)を微分すると、

$$\frac{\partial E_{str}}{\partial \varepsilon_{ij}^0} = -C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{kl}^c + \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} \quad (3)$$

が得られ、式(2)を微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{str}}{\partial \varepsilon_{ij}^0} &= -\frac{1}{2} C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{kl}^c + \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} + \frac{1}{2} C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{ij}^c - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \} \left\{ \frac{\partial \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{ij}^0} - 1 \right\} \\ &= -C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{kl}^c - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} - \frac{1}{2} C_{ijkl} \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{ij}^c - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \} \frac{\partial \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{ij}^0} \\ &= -C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{kl}^c - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} - \frac{1}{2} C_{ijkl} \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{ij}^c - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \} \frac{\partial \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})}{\partial \{ \bar{\varepsilon}_{ij}^c - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \}} \frac{\partial \{ \bar{\varepsilon}_{ij}^c - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \}}{\partial \varepsilon_{ij}^0} \\ &= -C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{kl}^c - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} - \frac{1}{2} C_{ijkl} \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{ij}^c - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \} \frac{\partial \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})}{\partial \{ \bar{\varepsilon}_{ij}^c - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \}} \\ &= -C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{kl}^c - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} - \frac{1}{2} C_{ijkl} \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} C_{ijkl} \{ \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) - \bar{\varepsilon}_{ij}^c \} \frac{\partial \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})}{\partial \{ \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) - \bar{\varepsilon}_{ij}^c \}} \\ &= -C_{ijkl} \{ \bar{\varepsilon}_{kl}^c + \delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} \end{aligned} \quad (4)$$

となり両者は同一の結果を与える。この最後の変形の根拠を以下に説明する。基本的に平衡方程式によって、 $\delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})$ は $\{ \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) - \bar{\varepsilon}_{ij}^c \}$ の関数として表現される。実際のシミュレーション計算では差分が用いられているので、局所的には $\delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})$ が $\{ \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) - \bar{\varepsilon}_{ij}^c \}$ の線形関数として表現されることになる ($\delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})$ の空間平均はその定義から0であるので、物理的に $\delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})$ は $\{ \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) - \bar{\varepsilon}_{ij}^c \}$ の線形関数と置かれる。また $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) = \bar{\varepsilon}_{ij}^c$ では $\delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) = 0$ であるので、 $\delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})$ に定数項は存在しない)。つまり差分計算において $\delta\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})$ は $\{ \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) - \bar{\varepsilon}_{ij}^c \}$ の関数として局所的に、

$$\frac{\delta \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})}{\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) - \bar{\varepsilon}_{ij}^c} = \frac{\partial \delta \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})}{\partial \{\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) - \bar{\varepsilon}_{ij}^c\}} \quad (5)$$

$$\therefore \{\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) - \bar{\varepsilon}_{ij}^c\} \frac{\partial \delta \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})}{\partial \{\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) - \bar{\varepsilon}_{ij}^c\}} = \delta \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})$$

と近似されることになる。

いずれにしても、ポテンシャル場を導出する際に、変分原理（平衡方程式）をいつ用いるかという問題である。重要な点は、平衡方程式は現象論的な仮定であり、普遍的原理ではない点である。あくまで平衡方程式は、弾性歪場の秩序変数が、他の秩序変数よりも、圧倒的に緩和時間が短いと考えられる場合に、近似的に成立する式である。したがって、やはり定式化としては、弾性歪場を独立変数として扱い定式化をすすめ、現象論的な仮定はできる限り、後半で使うことが望ましいと考えられる。

具体的に、ポテンシャル場求めて見よう。

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{str}}{\partial c} &= \frac{\partial E_{str}}{\partial \varepsilon_{ij}^0} \frac{\partial \varepsilon_{ij}^0}{\partial c} = -C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{el}(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{ij}^0}{\partial c} \\ &= -C_{ijkl} \{\bar{\varepsilon}_{kl}^c + \delta \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r})\} \frac{\partial \varepsilon_{ij}^0}{\partial c} = -C_{ijkl} \varepsilon_0 \delta_{ij} \{\bar{\varepsilon}_{kl}^c + \delta \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r})\} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{str}}{\partial s_p} &= \frac{\partial E_{str}}{\partial \varepsilon_{ij}^0} \frac{\partial \varepsilon_{ij}^0}{\partial s_p} = -C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{el}(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{ij}^0}{\partial s_p} \\ &= -C_{ijkl} \{\bar{\varepsilon}_{kl}^c + \delta \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r})\} \frac{\partial \varepsilon_{ij}^0}{\partial s_p} = -2C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^{s_p} \{\bar{\varepsilon}_{kl}^c + \delta \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r})\} s_p(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \varepsilon_{ij}^0}{\partial c} = \varepsilon_0 \delta_{ij} \quad (7)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_{ij}^0}{\partial s_p} = 2\varepsilon_{ij}^{s_p} s_p(\mathbf{r})$$

と計算される。

また拘束歪の変動量は、

$$\begin{aligned} \delta \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) &= \int_{\mathbf{k}} \delta \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ &= \int_{\mathbf{k}} \left[G_{ik}(\mathbf{k}) \sigma_{kl}^c k_j k_l \{\delta c(\mathbf{r})\}_{\mathbf{k}} + G_{ik}(\mathbf{k}) k_j k_l \sum_{p=1}^N \sigma_{kl}^{s_p} \{s_p^2(\mathbf{r})\}_{\mathbf{k}} \right] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ &= \int_{\mathbf{k}} G_{ik}(\mathbf{k}) k_j k_l \left[\sigma_{kl}^c \{\delta c(\mathbf{r})\}_{\mathbf{k}} + \sum_{p=1}^N \sigma_{kl}^{s_p} \{s_p^2(\mathbf{r})\}_{\mathbf{k}} \right] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ &= \int_{\mathbf{k}} G_{ik}(\mathbf{n}) n_j n_l \left[\sigma_{kl}^c \{\delta c(\mathbf{r})\}_{\mathbf{k}} + \sum_{p=1}^N \sigma_{kl}^{s_p} \{s_p^2(\mathbf{r})\}_{\mathbf{k}} \right] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \end{aligned} \quad (8)$$

である。

• **eigen** 応力のフーリエ変換を利用した定式化

ここで eigen 応力について考えて見よう。eigen 応力は eigen 歪分だけ弾性変形した時の応力で定義される。したがって、eigen 応力 $\sigma_{ij}^0(\mathbf{r})$ は、フックの法則に基づき、

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^0(\mathbf{r}) &= C_{ijkl}\varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) = C_{ijkl}\left[\varepsilon_0\delta_{kl}\{\delta c(\mathbf{r})\} + \sum_{p=1}^N \varepsilon_{kl}^{s_p} s_p^2(\mathbf{r})\right] \\ &= C_{ijkl}\varepsilon_0\delta_{kl}\{\delta c(\mathbf{r})\} + \sum_{p=1}^N C_{ijkl}\varepsilon_{kl}^{s_p} s_p^2(\mathbf{r}) = \sigma_{ij}^c\{\delta c(\mathbf{r})\} + \sum_{p=1}^N \sigma_{ij}^{s_p} s_p^2(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (9)$$

と表される。これより $\sigma_{ij}^0(\mathbf{r})$ のフーリエ変換 $\{\sigma_{ij}^0(\mathbf{r})\}_{\mathbf{k}}$ は、

$$\begin{aligned}\{\sigma_{ij}^0(\mathbf{r})\}_{\mathbf{k}} &= \int_{\mathbf{r}} \sigma_{ij}^0(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int_{\mathbf{r}} \left[\sigma_{ij}^c\{\delta c(\mathbf{r})\} + \sum_{p=1}^N \sigma_{ij}^{s_p} s_p^2(\mathbf{r}) \right] \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int_{\mathbf{r}} \sigma_{ij}^c\{\delta c(\mathbf{r})\} \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{p=1}^N \int_{\mathbf{r}} \sigma_{ij}^{s_p} s_p^2(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sigma_{ij}^c\{\delta c(\mathbf{r})\}_{\mathbf{k}} + \sum_{p=1}^N \sigma_{ij}^{s_p} \{s_p^2(\mathbf{r})\}_{\mathbf{k}}\end{aligned}\quad (10)$$

となる。これを拘束歪変動量のフーリエ表現に代入すると、

$$\begin{aligned}\delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) &= \int_{\mathbf{k}} \delta\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ &= \int_{\mathbf{k}} G_{ik}(\mathbf{n}) n_j n_l \left[\sigma_{kl}^c\{\delta c(\mathbf{r})\}_{\mathbf{k}} + \sum_{p=1}^N \sigma_{kl}^{s_p} \{s_p^2(\mathbf{r})\}_{\mathbf{k}} \right] \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ &= \int_{\mathbf{k}} G_{ik}(\mathbf{n}) n_j n_l \{\sigma_{kl}^0(\mathbf{r})\}_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\end{aligned}\quad (11)$$

が得られる。これは実は非常に重要なことを意味している。すなわち、拘束歪を数値計算によって導出する際、通常は、個々の秩序変数をフーリエ変換した後、たとえば本文中の式(25)に基づき拘束歪を導出していたが、eigen 応力のフーリエ変換を利用すると、式(11)によって拘束歪が計算できることになる。特に秩序変数の種類が多い(6種以上)場合には、フーリエ変換の回数が減少するので、数値計算的に有効な計算手法となる。