

# Cahn-Hilliard の非線形拡散方程式に基づく解析

物質・材料研究機構 小山敏幸

## 1. 緒言

近年、自己組織化・自己集積現象が工学的に種々の分野において重要視され、これに伴い、合金のスピン - ダル分解における自己組織化現象を記述するCahn-Hilliardの非線形拡散方程式<sup>1)2)</sup>が多様な分野にまで広がりを見せ、最近では非平衡熱力学の教科書にも、このCahn-Hilliardの非線形拡散方程式に関する記述が見られるようになった<sup>3)4)</sup>。しかし微分方程式の解法に関する議論が多く、実際の合金の相分解に即応した記述はほとんどない。そこで本稿では、具体的に合金の拡散理論およびスピノ - ダル分解理論について説明するとともに、平衡状態図の熱力学デ - タベ - スと対応したCahn-Hilliardの非線形拡散方程式の数値計算法について解説する。

## 2. 相分解における拡散現象の基礎

まず始めに相変態拡散について出来るだけ正確な現象論的速度方程式を導く<sup>5)</sup>。拡散現象の根本は摩擦の式に帰着される。すなわち今、A原子1個がx方向に速度 $v_A$ で移動している場合を考え、この原子を移動させている熱力学的力を $F_A$ とすると、 $F_A$ は次式にて定義される。(なお説明を簡単にするために、以下、AB2成分系における、1次元(x方向)のみの拡散に関して定式化する。)

$$F_A = -\frac{\partial \mu_A}{\partial x} \quad (2-1)$$

$\mu_A$ は成分Aの化学ポテンシャルである。これより原子の移動速度 $v_A$ は摩擦に関する現象論的な関係式より、式(2-2)にて与えられる。

$$v_A = M_A F_A = -M_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \quad (2-2)$$

$M_A$ はA原子の拡散に関する易動度で、原子の動きやすさを表わすパラメータであり、物理的には摩擦係数の逆数に相当する。さて、熱力学的力 $F_A$ によって引き起こされる拡散流量 $J_A$ は、A原子の速度 $v_A$ にA原子の単位体積当たりの原子数、すなわち濃度 $c_A$ を乗ずることによって式(2-3)にて与えられる。

$$J_A = c_A v_A = -M_A c_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \quad (2-3)$$

「Fickの第1法則」は通常式(2-4)にて記述されるので、式(2-3)との比較から式(2-5)が成立する。

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (2-4)$$

$$D_A = M_A c_A \frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} \quad (2-5)$$

さらに、 $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$ 、およびA成分の活量係数を $\gamma_A$ として、活量 $a_A = \gamma_A c_A$ とすると、式(2-5)より、A成分とB成分の固有拡散係数 $D_A$ と $D_B$ は式(2-6)にて与えられる。

$$D_A = D_A^* \left[ 1 + \frac{\partial (\ln \gamma_A)}{\partial (\ln c_A)} \right], \quad D_B = D_B^* \left[ 1 + \frac{\partial (\ln \gamma_B)}{\partial (\ln c_B)} \right] \quad (2-6)$$

ここで、 $D_A^*$ と $D_B^*$ は式(2-7)にて定義され自己拡散係数と呼ばれる。

$$D_A^* \equiv M_A RT, \quad D_B^* \equiv M_B RT \quad (2-7)$$

$R$  はガス定数であり  $T$  は絶対温度である。さて次に相互拡散係数  $\tilde{D}$  を算出しよう。まず  $\tilde{D}$  はDarkenの式<sup>6)</sup>により次式にて定義される。

$$\tilde{D} = c_A D_B + c_B D_A \quad (2-8)$$

ここで  $\tilde{D}$  の計算に必要な関係式をGibbs-Duhemの関係式から導く。まずGibbs-Duhemの関係式は、AB 2成分系(温度, 圧力一定)の場合、式(2-9)にて与えられる。

$$c_A d\mu_A + c_B d\mu_B = 0 \quad (2-9)$$

式(2-9)に  $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \gamma_A c_A$  および  $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \gamma_B c_B$  を代入し、さらに  $dc_A = -dc_B$  を利用すると、最終的に次の関係式を得る。

$$\frac{\partial(\ln \gamma_A)}{\partial(\ln c_A)} = \frac{\partial(\ln \gamma_B)}{\partial(\ln c_B)} \quad (2-10)$$

さて  $\tilde{D}$  の計算に戻ろう。式(2-8)に式(2-6)を代入し、式(2-10)を利用すると、 $\tilde{D}$  は式(2-11)にて与えられる。

$$\tilde{D} = (c_A D_B^* + c_B D_A^*) \left[ 1 + \frac{\partial(\ln \gamma_B)}{\partial(\ln c_B)} \right] \quad (2-11)$$

式(2-11)が熱力学的な見地より導かれる相互拡散係数の理論式であるが、相分解における拡散を扱うためには、平衡状態図の基礎となる化学的自由エネルギー  $G_c$  と  $\tilde{D}$  との関係を導出しておくことが望ましい。まず  $G_c$  は次式にて与えられる。

$$G_c = c_A \mu_A + c_B \mu_B \quad (2-12)$$

式(2-12)とGibbs-Duhemの式を用いることによって、式(2-13)が得られる。

$$\frac{c_A c_B}{RT} \left( \frac{\partial^2 G_c}{\partial c_B^2} \right) = \left[ 1 + \frac{\partial(\ln \gamma_B)}{\partial(\ln c_B)} \right] \quad (2-13)$$

式(2-13)を式(2-11)に代入し式(2-7)を考慮すると、 $\tilde{D}$  は式(2-14)にて与えられることがわかる。

$$\tilde{D} = M(c_A, c_B) \left( \frac{\partial^2 G_c}{\partial c_B^2} \right) \quad (2-14)$$

$$M(c_A, c_B) \equiv (M_B c_A + M_A c_B) c_A c_B \quad (2-15)$$

特に式(2-14)の化学的自由エネルギー -  $G_c$  の関数形として正則溶体近似を仮定すると、原子間相互作用パラメータを  $\Omega_{AB}$  (定数と仮定) として  $\partial^2 G_c / \partial c_B^2 = -2\Omega_{AB} + RT / (c_A c_B)$  と表されるので、これと式(2-15)を式(2-14)に代入すれば、 $\tilde{D} = (M_B c_A + M_A c_B)(RT - 2\Omega_{AB} c_A c_B)$  となる。これより純物質では、 $\tilde{D} = M_B RT = D_B^*$ , ( $c_A = 1$ ) および  $\tilde{D} = M_A RT = D_A^*$ , ( $c_B = 1$ ) のように、アインシュタインの関係式が導かれる。式(2-14)の  $\tilde{D}$  を用いて、相分解過程における相互拡散を記述する広義のFickの第1法則は式(2-16)で与えられる。

$$J = -\tilde{D} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) = -M(c_A, c_B) \left( \frac{\partial^2 G_c}{\partial c_B^2} \right) \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) = -M(c_A, c_B) \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \quad (2-16)$$

$$\mu \equiv \frac{\partial G_c}{\partial c_B} \quad (2-17)$$

さらに式(2-17)において  $G_c$  の代わりに、組織の有する全自由エネルギー -  $G_{sys}$  を用いると、相変態を普遍的に記述できる拡散理論式が定義できる。すなわち、

$$J = -M(c_A, c_B) \left( \frac{\partial \chi}{\partial x} \right) \quad (2-18)$$

$$\chi \equiv \frac{\delta G_{sys}}{\delta c_B} = \frac{\delta(G_c + E_{surf} + E_{str})}{\delta c_B} = \frac{\delta G_c}{\delta c_B} + \frac{\delta E_{surf}}{\delta c_B} + \frac{\delta E_{str}}{\delta c_B} \equiv \chi_c + \chi_{surf} + \chi_{str} \quad (2-19)$$

$G_{sys}$  は、化学的自由エネルギー -  $G_c$ 、濃度勾配エネルギー - (広義の界面エネルギー - )  $E_{surf}$ 、および弾性歪エネルギー -  $E_{str}$  の和として定義される。ここで  $\chi$  は拡散ポテンシャルと呼ばれ、 $\chi_c, \chi_{surf}, \chi_{str}$  は個々のエネルギー - を濃度にて変分した量で、以下それぞれ、化学拡散ポテンシャル、勾配拡散ポテンシャル、および弾性拡散ポテンシャルと記すことにする。(独立変数に濃度勾配が現れるので、微分ではなく変分となる。なお、 $\chi_c$  は式(2-17)の  $\mu$  に等しい。)

さて次に濃度のゆらぎ項も導入しよう。統計力学におけるブラウン運動理論に基づき、濃度ゆらぎ項を考慮した場合、式(2-18)は式(2-20)のように表わされる。ここで  $M(c_A, c_B) = M(c)$  と書き直した。

$$J = -M(c) \left[ \frac{\partial \chi}{\partial x} + \xi(x, t) \right] \quad (2-20)$$

$\xi(x, t)$  は濃度ゆらぎを生じさせる力で、通常、時間  $t$  および位置  $x$  に関するホワイトノイズにて表される。したがって、拡散方程式は最終的に式(2-21)にて与えられる。

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ M\{c(x, t), T\} \left\{ \frac{\partial \chi(x, t)}{\partial x} \right\} \right] + \frac{\partial}{\partial x} [M\{c(x, t), T\} \xi(x, t)] \quad (2-21)$$

また3次元では、式(2-21)は式(2-22)のように書き直すことが出来る。 $\mathbf{r}$  は3次元の位置ベクトルである。

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \text{div} \{ M\{c(\mathbf{r}, t), T\} [\text{grad}\{\chi(\mathbf{r}, t)\} + \xi(\mathbf{r}, t)] \} \quad (2-22)$$

この式が現在最も一般的な非線形拡散方程式である。これまで、多くの研究者が現象論的方程式を仮定して、相変態の時間過程を解析しているが、いずれの現象論的方程式もこの方程式から導出される。なおこの式の導出過程において、Gibbs-Duhemの関係式が利用されている点には注意する必要がある。Gibbs-Duhemの関係式は、勿論、平衡熱力学において厳密に成立する式であり、この関係式を拡散方程式に取り込んでいるということは、拡散場における濃度が定義される領域において、局所平衡が成立していることが暗に仮定されている。また拡散理論自体が摩擦の式から始まっていることから、速度論における加速度項が省略されている。固体内の拡散相変態のように非常に緩やかな現象については、以上の仮定は許容されると考えられるが、いずれにしても、拡散理論が現象論的な近似理論であることは常に理解しておかなくてはならない。

さて次に、具体的に式(2-22)からCahn-Hilliardの非線形拡散方程式を導いてみよう。

### 3. Cahn-Hilliardの非線形拡散方程式の導出(1次元の場合)

Cahnはスピノ - ダル分解理論<sup>1)2)7)</sup>において、 $G_{sys}$  を、

$$G_{sys} = \frac{1}{L} \int_x \left[ G_c(c) + \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} (c - c_0)^2 + \kappa \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right] dx \quad (3-1)$$

$$G_c = \frac{1}{L} \int_x G_c(c) dx, \quad E_{str} = \frac{1}{L} \int_x \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} (c - c_0)^2 dx, \quad E_{surf} = \frac{1}{L} \int_x \kappa \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 dx \quad (3-2)$$

と表現した (ここでAB 2元系を考え、溶質濃度を  $c$  とし、また領域の長さを  $L$  とした)。  $\eta$  は格子ミスマッチ、 $Y_{\langle hkl \rangle}$  は弾性関数、 $\kappa$  は濃度勾配エネルギー - 係数である。式(3-1)の積分内の第 1, 2, および 3 項がそれぞれ組織単位体積当たりの、化学的自由エネルギー -、弾性歪エネルギー -、および濃度勾配エネルギー - である。この 3 項の和を  $F$  とすると、 $c, x, (\partial c / \partial x)$  の 3 つを独立変数として変分原理を適用することによって、オイラ - 方程式に基づき、拡散ポテンシャル  $\chi$  は、

$$\chi = \frac{\delta G_{sys}}{\delta c} = \frac{\partial F}{\partial c} - \frac{d}{dx} \left\{ \frac{\partial F}{\partial (\partial c / \partial x)} \right\} = \frac{\partial G_c(c)}{\partial c} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} (c - c_0) - 2\kappa \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (3-4)$$

と計算される。これを式(2-21)に代入し、ゆらぎ項を無視すると、拡散方程式は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M(c) \left( \frac{\partial \chi}{\partial x} \right) \right\} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M(c) \left( \frac{\partial^2 G_c(c)}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \right) \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \right\} - 2 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M(c) \kappa \left( \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right) \right\} \quad (3-5)$$

と導かれる。ここで、

$$\tilde{D} \equiv M(c) \left( \frac{\partial^2 G_c(c)}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \right), \quad \tilde{K} \equiv M(c) \kappa \quad (3-6)$$

と置いて、Cahn-Hilliardの非線形拡散方程式は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{D} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \right\} - 2 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{K} \left( \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right) \right\} \quad (3-7)$$

と与えられる(多くのスピノ - ダル分解を扱った教科書では、 $M(c)$  を定数と仮定して  $\tilde{K}$  を微分の外に出している)。また、式(3-6)の  $\tilde{D}$  は整合相分解における相互拡散係数に他ならない。なお実際の相分解シミュレーションでは、式(3-5)を

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M(c) \left( \frac{\partial \chi}{\partial x} \right) \right\} = M(c) \left( \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right) + \left( \frac{\partial M(c)}{\partial c} \right) \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \left( \frac{\partial \chi}{\partial x} \right) \quad (3-8)$$

と変形して計算した方が効率的である。つまり組織内の任意の点における拡散ポテンシャル  $\chi$  を式(3-4)から求め、直接  $\chi$  について差分計算を行うのである。また濃度場の時間発展は以下のように計算される。まず時間  $t$  における  $\partial c / \partial t$  を式(3-8)により数値計算し、時間きざみ  $\Delta t$  を適当に設定して、

$$c(t + \Delta t) = c(t) + \left\| \frac{\partial c}{\partial t} \right\| \Delta t \quad (3-9)$$

を用いて、 $\Delta t$  時間後の濃度場  $c(t + \Delta t)$  を得る。次にこれを改めて  $c(t)$  に代入して再び以上の手順を繰り返す。このサイクルを将棋倒し的に次々と繰り返すことによって、濃度場の時間変化すなわち相分解過程を計算することができる。 $\Delta t$  の設定に関する目安としては経験的には、以上の1サイクルにおける濃度の変化量（場所によって異なるのでその最大値）が0.01%以下であればほとんど計算は収束する。ただし例外はあるので、具体的に  $\Delta t$  の大きさを見積もるには、実際に計算を行ってみて、計算が発散しない  $\Delta t$  の最大値を探索することが最も早道である。

#### 4. 全自由エネルギー - の評価

実際の合金系の相分解を計算する際、最も重要な点は、式(3-1)の全自由エネルギー - を計算の対象としている合金系に対して正確に見積もることである。全自由エネルギー - が相分解組織を定量的に説明し得るだけの精度を有していれば、その変分である式(3-4)の拡散ポテンシャルに基づく相分解の計算も定量性を有することになる。従来、相分解のダイナミクスの計算は定性的な議論が多かったが、現在、計算機の発展に伴い実際にはほぼ定量的な計算までが行えるようになりつつある。したがって、この全エネルギー - の見積もりが非常に重要なのである。以下において、式(3-1)における個々のエネルギー - の評価、および式(3-4)の拡散ポテンシャルの計算について詳細に説明する。

##### 4-1 化学的自由エネルギー - の評価

化学的自由エネルギー - の関数形は、そのパラメータも含めて、平衡状態図の熱力学データ - タベ - スより容易に入手可能である。通常は広義の正則溶体近似の関数形にて、化学的自由エネルギー - は、AB2元系の場合、

$$G_c(c, T) = {}^\circ G_A(T)(1-c) + {}^\circ G_B(T)c + \Omega(c, T)c(1-c) + RT\{c \ln c + (1-c) \ln(1-c)\} \quad (4-1)$$

と表現される<sup>8)</sup>。 $c$  はB成分の濃度で、 ${}^\circ G_X(T)$  はX成分の標準自由エネルギー - で温度  $T$  の関数である。 $\Omega(c, T)$  は原子間相互作用パラメータで組成および温度の関数である。これらの関数形が平衡状態図の熱力学データ - タベ - スから得られる。したがって、この化学的自由エネルギー - 関数を用いることによって、相分解過程を平衡状態図と直接対応させて解析することができる。

化学拡散ポテンシャルは、単に式(4-1)を濃度にて偏微分するのみであるので、式(4-1)の関数形が既知であるならば、容易に定式化することができる。

$$\chi_c = \frac{\partial G_c}{\partial c} = {}^\circ G_B(T) - {}^\circ G_A(T) + \frac{\partial \Omega}{\partial c} c(1-c) + \Omega(c, T)(1-2c) + RT\{\ln c - \ln(1-c)\} \quad (4-2)$$

となる。

##### 4-2 濃度勾配エネルギー - の評価

エネルギー - の評価には、その基本式がどのように導かれ、その際どのような仮定が含まれているかを正確に把握しておくことが大切である。ここでは始めに式(3-1)内の濃度勾配エネルギー - がどのように導かれたかについて説明する。

まず濃度勾配エネルギー - の物理的意味について考えてみよう。通常の化学的自由エネルギー - は、濃度のみの関数である。しかし、スピノ - ダル分解のように空間的に非常に急峻な濃度変動が生じる場合には、化学的自由エネルギー - に過剰項が発生する。この原因は物理的に以下のように説明できる。例えば濃度プロファイル上のある濃度  $c_1$  の位置に着目した場合、もしその位置における濃度勾配や濃度の曲率が異なれば、たとえ同じ濃度  $c_1$  であっても、その部分の内部エネルギー - も異なるであろう。これは通常、化学的自由エネルギー - の内部エネルギー - 項が原子の結合エネルギー - の総和にて計算されることを考慮すれば、急峻な濃度勾配を有する界面部分では、原子の結合種の数（A-A対やA-B対等の本数）や界面部分の原子間距離（原子サイズの相違による）は、濃度プロファイル形状に依存しているはずであるので容易に理解されよう。したがって、このような急峻な濃度プロファイルを有する系における化学的自由エネルギー - の評価では、濃度以外に濃度プロファイル形状の情報を有する濃度勾配や濃度の曲率等を独立変数として、化学的自由エネルギー - の表現に取り込む必要がある。これを具体的に定式化した理論がCahnのスピノ - ダル分解理論である<sup>1)2)</sup>。

具体的に濃度勾配エネルギー - を導出してみよう。これには、まず多変数のテイラ - 展開が使用されている。いま一般的に独立変数  $x, p, q$  を持つ任意の関数  $f(x, p, q)$  を考え、このテイラ - 展開を考えよう（ここでは展開の一般手法を説明しているため、 $x$  は位置を表す変数ではなく、一般的な変数としている点に注意）。1変数  $x$  のみのテイラ - 展開は、

$$f(x, p, q) = f(x_0, p, q) + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x_0} (x-x_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{x=x_0} (x-x_0)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial x^3}\right)_{x=x_0} (x-x_0)^3 + \dots \quad (4-3)$$

にて与えられる（展開中心を  $x_0$  とした）、ここで右辺の  $(x-x_0)^i$  の係数は全て  $p, q$  の関数になっている。したがって、これら係数は今度は  $p$  もしくは  $q$  でテイラ - 展開できる。試みに、式(4-3)右辺第1項を、変数  $p$  にて展開してみよう。

$$f(x_0, p, q) = f(x_0, p_0, q) + \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0}} (p-p_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial p^2}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0}} (p-p_0)^2 + \dots$$

と計算され、今度は右辺の  $(p-p_0)^i$  の係数が  $q$  のみの関数になる。したがって、この係数は  $q$  でテイラ - 展開できる。例えば上式の第1項と、2項の係数を  $q$  で展開すると、

$$f(x_0, p_0, q) = f(x_0, p_0, q_0) + \left(\frac{\partial f}{\partial q}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q-q_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial q^2}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q-q_0)^2 + \dots$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0}} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial q \partial x}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q-q_0) + \dots$$

である。つまり多変数のテイラ - 展開の計算は、結局、その展開係数部分の独立変数に着目し、1変数ずつテイラ - 展開して行けばよい。展開部分が入れ子形式になっているので、全てをもとにもどすと最終的な展開結果は、

$$f(x, p, q) = f(x_0, p_0, q_0) + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (x-x_0) + \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (p-p_0) + \left(\frac{\partial f}{\partial q}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q-q_0)$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (x-x_0)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial p^2}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (p-p_0)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial q^2}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q-q_0)^2 \quad (4-4)$$

$$+ \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial p}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (x-x_0)(p-p_0) + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial q}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (x-x_0)(q-q_0) + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial q \partial p}\right)_{\substack{x=x_0 \\ p=p_0 \\ q=q_0}} (q-q_0)(p-p_0) + \dots$$

のようになる。次に変数  $x$  のみそのままにして、 $p, q$  にてテイラ - 展開する場合には、

$$f(x, p, q) = f(x, p_0, q_0) + \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{\substack{p=p_0 \\ q=q_0}} (p-p_0) + \left(\frac{\partial f}{\partial q}\right)_{\substack{p=p_0 \\ q=q_0}} (q-q_0)$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial p^2}\right)_{\substack{p=p_0 \\ q=q_0}} (p-p_0)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial q^2}\right)_{\substack{p=p_0 \\ q=q_0}} (q-q_0)^2 + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial q \partial p}\right)_{\substack{p=p_0 \\ q=q_0}} (p-p_0)(q-q_0) + \dots \quad (4-5)$$

$$= f(x, p_0, q_0) + L(x)(p-p_0) + K_1(x)(q-q_0)$$

$$+ K_2(x)(p-p_0)^2 + K_3(x)(q-q_0)^2 + K_4(x)(p-p_0)(q-q_0) + \dots$$

となることは容易に理解できるであろう。ここで展開係数部分を改めて  $L(x), K_i(x)$  のように置いた。注意すべき点は、この展開係数部分が  $x$  の関数となっている点である。

さて本題の濃度勾配エネルギー - の導出に戻ろう。式(4-5)において、独立変数を

$$(x, p, q) = (c, \nabla c, \nabla^2 c) = (\text{濃度}, \text{濃度勾配}, \text{濃度の曲率})$$

と置き直すと、関数  $f(x, p, q)$  は、

$$\begin{aligned} f(c, \nabla c, \nabla^2 c) &= f(c, 0, 0) + L(c)(\nabla c) \\ &\quad + K_1(c)(\nabla^2 c) + K_2(c)(\nabla c)^2 + K_3(c)(\nabla^2 c)^2 + K_4(c)(\nabla c)(\nabla^2 c) + \dots \\ &\equiv f(c, 0, 0) + L(c)(\nabla c) + K_1(c)(\nabla^2 c) + K_2(c)(\nabla c)^2 \end{aligned} \quad (4-6)$$

と表現される。ただし高次項は省略した。この形式が、濃度プロファイル形状まで考慮した濃度不均一系における化学的自由エネルギー - である。

さてここで1次元( $x$ 方向)の左右対称な濃度プロファイルを考え、その中心を原点にとると、物理的に、

$$f\{c(x), \nabla c(x), \nabla^2 c(x)\} = f\{c(-x), \nabla c(-x), \nabla^2 c(-x)\}$$

でなくてはならない(これは同じ場所を表と裏から見た場合と等しく、物理的にエネルギー - は同じ値にならなくてはならない)。式(4-6)は任意の濃度プロファイル形状について成立するはずであるので、上記の条件を式(4-6)に課すと、

$$\begin{aligned} &f\{c(x), 0, 0\} + L\{c(x)\}\{\nabla c(x)\} + K_1\{c(x)\}\{\nabla^2 c(x)\} + K_2\{c(x)\}\{\nabla c(x)\}^2 \\ &= f\{c(-x), 0, 0\} + L\{c(-x)\}\{\nabla c(-x)\} + K_1\{c(-x)\}\{\nabla^2 c(-x)\} + K_2\{c(-x)\}\{\nabla c(-x)\}^2 \\ &= f\{c(x), 0, 0\} + L\{c(x)\}\{-\nabla c(x)\} + K_1\{c(x)\}\{\nabla^2 c(x)\} + K_2\{c(x)\}\{\nabla c(x)\}^2 \\ \therefore L\{c(x)\}\{\nabla c(x)\} &= 0 \rightarrow L\{c(x)\} = 0 \end{aligned}$$

となり、 $L(c)$  は恒等的に0でなくてはならないことがわかる。以上から不均一系の化学的自由エネルギー - は、

$$f(c, \nabla c, \nabla^2 c) = f(c, 0, 0) + K_1(c)(\nabla^2 c) + K_2(c)(\nabla c)^2 \quad (4-7)$$

にて与えられる。ここで、 $f(c, 0, 0)$  は濃度勾配や曲率が存在しない場合の化学的自由エネルギー - であるので、通常の平均場の化学的自由エネルギー - に等しい。したがって、濃度変動が生じたことに起因する系全体の過剰自由エネルギー -  $E_{surf}$  は、

$$E_{surf} = \int_V [K_1(c)(\nabla^2 c) + K_2(c)(\nabla c)^2] dV = \int_V K_1(c)(\nabla^2 c) dV + \int_V K_2(c)(\nabla c)^2 dV \quad (4-8)$$

にて与えられる。これが濃度勾配エネルギー - である。この右辺第1項をガウスの発散定理  $\int_{\mathbf{r}} f \cdot \mathbf{g}_{,j} d\mathbf{r} = \int_S f \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{n}_j dS - \int_{\mathbf{r}} f_{,j} \cdot \mathbf{g} d\mathbf{r}$  (1次元では部分積分に相当) を用いて変形すると、

$$\begin{aligned} \int_V K_1(c)(\nabla^2 c) dV &= \int_S K_1(c)\{(\nabla c) \cdot \mathbf{n}\} dS - \int_V (\nabla K_1) \cdot (\nabla c) dV \\ &= \int_S K_1(c)\{(\nabla c) \cdot \mathbf{n}\} dS - \int_V \frac{\partial K_1}{\partial c} (\nabla c)^2 dV = - \int_V \frac{\partial K_1}{\partial c} (\nabla c)^2 dV \end{aligned} \quad (4-9)$$

となる。 $\mathbf{n}$  は系の表面における外向き法線ベクトルである。表面積分項が消えているのは、系の表面全体で積分した値が統計的に0となることを考慮した結果である。これより  $E_{surf}$  は最終的に

$$E_{surf} = \int_V K_1(c)(\nabla^2 c)dV + \int_V K_2(c)(\nabla c)^2 dV = \int_V \left\{ K_2(c) - \frac{\partial K_1}{\partial c} \right\} (\nabla c)^2 dV \quad (4-10)$$

と変形される。ここで改めて、

$$K(c) = K_2(c) - \frac{\partial K_1}{\partial c} \quad (4-11)$$

と置くことにより濃度勾配エネルギー - は、

$$E_{surf} = \int_V K(c)(\nabla c)^2 dV \quad (4-12)$$

となる。  $K(c)$  は濃度勾配エネルギー - 係数と呼ばれ、エネルギー - に長さの自乗をかけた次元を持ち、厳密には濃度の関数であるが、定数と仮定される場合が多い (  $K(c)$  を平均組成の周りで展開し定数項のみを残した場合 )。なお勾配拡散ポテンシャル  $\chi_{surf}$  については、式(4-12)を変分することによって、オイラ - 方程式に基づき容易に導くことができる。

ここで1次元の濃度プロファイルを考え、不均一場における内部エネルギー - 式を具体的に計算することによって、濃度勾配エネルギー - 係数を簡単に見積もってみよう。まず濃度場を

$$c\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) = c(x) + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=x} \left(\frac{\Delta x}{2}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_{x=x} \left(\frac{\Delta x}{2}\right)^2 \quad (4-13)$$

のように展開する。AB 2 元系を考え、化学的自由エネルギー - 内の内部エネルギー - 項 ( 平均場 ) を

$$E = -\Omega c^2$$

とする。  $\Omega$  は原子間相互作用パラメ - タである ( 定数と仮定 )。位置  $x$  によって濃度  $c$  が微小に変化することを考慮して、この平均場の内部エネルギー - を修正すると、

$$E = -\Omega c\left(x - \frac{\Delta x}{2}\right) c\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (4-14)$$

と書けるであろう。式(4-13)を(4-14)に代入し、高次項を省略することによって、

$$E = -\Omega c(x)c(x) - \frac{1}{4} \Omega c(x)(\Delta x)^2 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_{x=x} + \frac{1}{4} \Omega (\Delta x)^2 \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=x}^2 \quad (4-15)$$

を得る。右辺第 1 項は平均場の内部エネルギー - であるので、濃度プロファイル形状に起因する内部エネルギー - の過剰量は第 2 および 3 項となる。式(4-7)との比較から、

$$K_1(c) = -\frac{1}{4} \Omega c(\Delta x)^2, \quad K_2(c) = \frac{1}{4} \Omega (\Delta x)^2 \quad (4-16)$$

であることがわかる。式(4-11)に代入することにより濃度勾配エネルギー - 係数が、

$$K(c) = K_2(c) - \frac{\partial K_1}{\partial c} = \frac{1}{2} \Omega (\Delta x)^2 \quad (4-17)$$

と導かれる。  $\Delta x$  はほぼ原子間距離のオ - ダ - を持つ。原子間相互作用パラメ - タに濃度に依存する場合に



は、濃度勾配エネルギー - 係数も濃度依存性を有することになる。しかし通常の解析では定数と仮定される場合が多い。なお以上において、内部エネルギー - 項の過剰項のみについて取り扱い、化学的自由エネルギー - におけるエントロピー - 項については何もふれなかったが、これはエントロピー - 項についても同様に計算すると、過剰項は現れないことが容易に確認されるからである。(定性的には、エントロピー - 項は掛け算を足し算にしてしまうために、ここで議論しているような過剰項は現れないと言える。)

#### 4-3 弾性歪エネルギー - の導出

ここでは、式(3-1)の  $Y_{\langle hkl \rangle}$  を導出してみよう<sup>2)</sup>。整合析出物の形状を、(hkl) 面上にのった厚さ無限小の板状と仮定し、結晶構造は立方晶とする。eigen 歪場<sup>9)</sup>は純膨張・収縮(pure dilatation)とし、eigen 歪の値を  $e_{ij}^T$  と置こう。以上の仮定から、歪テンソルは以下のように与えられる。

$$e_{ij}^T = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \quad (4-18)$$

$\varepsilon$  は濃度  $c$  の関数で、Vegard 則が成立する場合、 $\varepsilon = \eta(c - c_0)$  にて与えられる。 $\eta$  は格子ミスマッチで、 $c_0$  は合金の平均組成である。本来、eigen 歪の基準は純物質の格子定数が基準となるが、ここでは基準を組成  $c_0$  の固溶体に行っている。これは、物体全体の応力の総和が 0 になるように鏡像応力を考慮することによって、弾性歪の基準が純物質から組成  $c_0$  の固溶体に移行するためである(端的に言えば、組成  $c_0$  の固溶体を歪の基準に取らなくては、全応力の積分が 0 にならない)。また弾性定数は立方晶を考えているので、以下のように与えられる。

$$C_{ijkl} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ C_{1122} & C_{2222} & C_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ C_{1133} & C_{2233} & C_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{2323} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{1313} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{1212} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (4-19)$$

Eshelby サイクル<sup>10)</sup>に基づき弾性歪エネルギー - を計算する。まず始めに eigen 歪分だけ完全に拘束した状態における弾性歪エネルギー -  $E_1$  を求めると、式(4-18)(4-19)より以下のように計算される。

$$E_1 = \frac{1}{2} C_{ijkl} e_{ij}^T e_{kl}^T = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} C_{1111} e_{11}^{T^2} + C_{2222} e_{22}^{T^2} + C_{3333} e_{33}^{T^2} \\ + C_{1122} e_{11}^T e_{22}^T + C_{1133} e_{11}^T e_{33}^T + C_{2211} e_{22}^T e_{11}^T \\ + C_{2233} e_{22}^T e_{33}^T + C_{3311} e_{33}^T e_{11}^T + C_{3322} e_{33}^T e_{22}^T \end{pmatrix} = \frac{3}{2} (C_{11} + 2C_{12}) \varepsilon^2 \quad (4-20)$$

厚さ無限小の板状析出物を想定しているので、上記の完全拘束の状態から、板に垂直方向にのみ応力の緩和が生じる。この垂直方向を  $x'$  方向とし、その方向のミラ - 指数を  $\langle hkl \rangle$  としよう( (hkl) 面は板状析出物の板面)。また  $x'$  方向に垂直な 2 方向を  $y'$  および  $z'$  とし、 $x' y' z'$  座標系における弾性定数を  $C'_{ij}$  とする。完全拘束状態からの反作用の応力として、 $x'$  方向への(反作用の)応力  $\sigma_{x'}$  は次式にて与えられる。

$$\sigma_{x'} = C_{1111} e_{11}^T + C_{1122} e_{22}^T + C_{1133} e_{33}^T = \varepsilon (C_{11} + 2C_{12}) \quad (4-21)$$

eigen 歪分だけ完全拘束の状態は、ちょうど静水圧を考えていることになっているので、応力は全ての方向に対して等しい。したがって、式(4-21)のように、元の座標系におけるある 1 つの方向における応力を任意の方向における応力とすることが出来る。

さて、 $\sigma_{x'}$  の応力が加わって、 $x'$  方向にのみ歪の緩和が生じた場合、その時の緩和による歪量  $\varepsilon_{x'}$  は、応力

の釣合い条件から以下のように導かれる。すなわち、 $\sigma_{x'} = C'_{11}\varepsilon_{x'} + C'_{12}\varepsilon_{y'} + C'_{13}\varepsilon_{z'} = C'_{11}\varepsilon_{x'}$  (  $y'$  および  $z'$  方向に歪の緩和は生じないと仮定したので、 $\varepsilon_{y'} = \varepsilon_{z'} = 0$  である ) および(4-21)式より、

$$\varepsilon_{x'} = \frac{\sigma_{x'}}{C'_{11}} = \frac{\varepsilon(C_{11} + 2C_{12})}{C'_{11}} \quad (4-22)$$

である。これより  $\varepsilon_{x'}$  の応力緩和による弾性歪エネルギー - の減少量  $E_2$  は、次式にて与えられる。

$$E_2 = \frac{1}{2}\sigma_{x'}\varepsilon_{x'} = \frac{1}{2}\varepsilon^2 \frac{(C_{11} + 2C_{12})^2}{C'_{11}} \quad (4-23)$$

結局、始め  $E_1$  分だけエネルギー - 拘束し、その後  $E_2$  分だけエネルギー - 緩和したのであるから、現在まだ析出物に蓄えられているエネルギー - は  $(E_1 - E_2)$  であり、これが析出相の弾性歪エネルギー - となる。したがって、式(4-20)(4-23)から弾性歪エネルギー -  $E_{str}$  は次式に与えられる。

$$E_{str} = E_1 - E_2 = \frac{3}{2}(C_{11} + 2C_{12})\varepsilon^2 - \frac{1}{2}\varepsilon^2 \frac{(C_{11} + 2C_{12})^2}{C'_{11}} = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{2}\varepsilon^2 \left[ 3 - \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C'_{11}} \right] \quad (4-24)$$

ここで、 $C'_{11}$  を  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  を用いて書き直そう。(xyz) および ( $x' y' z'$ ) 両座標間の方向余弦を  $l_{ij}$  とすると、座標変換の公式  $C'_{ijkl} = l_{ip}l_{jq}l_{km}l_{ln}C_{pqmn}$  を用いて、

$$\begin{aligned} C'_{11} &= C'_{1111} = l_{1p}l_{1q}l_{1m}l_{1n}C_{pqmn} \\ &= l_{11}^4 C_{1111} + l_{12}^4 C_{2222} + l_{13}^4 C_{3333} + 2l_{11}^2 l_{12}^2 C_{1122} + 2l_{11}^2 l_{13}^2 C_{1133} + 2l_{12}^2 l_{13}^2 C_{2233} + 4l_{11}^2 l_{12}^2 C_{1212} + 4l_{11}^2 l_{13}^2 C_{1313} + 4l_{12}^2 l_{13}^2 C_{2323} \\ &= (l_{11}^4 + l_{12}^4 + l_{13}^4)C_{11} + 2(l_{11}^2 l_{12}^2 + l_{11}^2 l_{13}^2 + l_{12}^2 l_{13}^2)C_{12} + 4(l_{11}^2 l_{12}^2 + l_{11}^2 l_{13}^2 + l_{12}^2 l_{13}^2)C_{44} \\ &= C_{11}(n_1^4 + n_2^4 + n_3^4) + 2C_{12}(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) + 4C_{44}(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) \\ &= C_{11}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^2 + 2(2C_{44} - C_{11} + C_{12})(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) \\ &= C_{11} + 2(2C_{44} - C_{11} + C_{12})(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) \end{aligned} \quad (4-25)$$

を得る。ここで  $l_{11} \equiv n_1, l_{12} \equiv n_2, l_{13} \equiv n_3$  と置き、 $n_1^4 + n_2^4 + n_3^4 = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^2 - 2(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2)$  を用いた。式(4-25)を(4-24)に代入して、最終的に弾性歪エネルギー - として次式を得る。

$$E_{str} = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{2}\varepsilon^2 \left[ 3 - \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11} + 2(2C_{44} - C_{11} + C_{12})(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2)} \right] \quad (4-26)$$

これより  $Y_{\langle hkl \rangle}$  は

$$Y_{\langle hkl \rangle} = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{2} \left[ 3 - \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11} + 2(2C_{44} - C_{11} + C_{12})(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2)} \right] \quad (4-27)$$

と与えられ、以下この関数を弾性関数と記す。なお  $(n_1, n_2, n_3)$  は  $(h, k, l)$  を用いて、

$$n_1 = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, n_2 = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, n_3 = \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \therefore n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2 = \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}$$

と表される。また eigen 歪は  $\varepsilon = \eta(c - c_0)$  と与えられるので、結局、弾性歪エネルギー - は、

$$E_{str}(c) = \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} (c - c_0)^2 \quad (4-28)$$

となる。特に  $\langle hkl \rangle = \langle 100 \rangle$  および  $\langle hkl \rangle = \langle 111 \rangle$  では、

$$Y_{\langle 100 \rangle} = \frac{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{C_{11}}, \quad Y_{\langle 111 \rangle} = \frac{6C_{44}(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \quad (4-29)$$

と計算される。また式(4-27)において、[ ]内第2項分母の  $(2C_{44} - C_{11} + C_{12})$  の正負によって、弾性的にソフトな方向 ( $Y_{\langle hkl \rangle}$  が最小となる方向) が変化する。 $(2C_{44} - C_{11} + C_{12}) > 0$  の時には  $\langle 100 \rangle$  方向がソフトとなり、 $(2C_{44} - C_{11} + C_{12}) < 0$  の時には  $\langle 111 \rangle$  方向がソフトとなる。これを反映して弾性異方性パラメータ  $A$  は通常、 $A \equiv 2C_{44} / (C_{11} - C_{12})$  にて定義される<sup>7)</sup>。

さて以上から、Cahnのスピン-ダル分解理論にて用いられている弾性歪エネルギー - において、非常に大きな仮定がなされていることがわかる。すなわちこの弾性歪エネルギー - は、厚さ無限小の板状析出物以外には厳密には適用できない。またスピン-ダル分解における変調構造のように、この板状析出相が周期的に配列している場合であっても、以上の定式化において析出相間の弾性相互作用が考慮されていないために、やはり厳密ではない。つまり、実際の材料の相分解に伴う弾性場を正確に評価するには、以上の弾性歪エネルギー - では不十分である。一般形状を有する析出相の弾性歪エネルギー - は、Khachaturyanの弾性歪エネルギー - 評価法を用いかなり正確に計算することができる<sup>10)</sup>。しかしこれを説明するには紙面の関係上不可能であるので、これについては参考文献(10)(11)等を参照していただきたい。任意形状の析出相に対して、その  $(n_1, n_2, n_3)$  方向の弾性関数が  $Y_{\langle hkl \rangle}$  と仮定することは論理的に正しくはないが、結果的に粗い近似になっているので、半定量的な計算を行うには式(4-28)を利用することができる。なお弾性拡散ポテンシャルは、式(4-28)を濃度にて偏微分することにより容易に導くことができる。

## 5. おわりに

本解説では特にエネルギー - の評価について若干丁寧に記した。これは相分解のダイナミクスを解析する上で、最も重要な点が各種のエネルギー - 関数の正確さにあるからである。化学的自由エネルギー - については、平衡状態図の熱力学データ - の使用が望ましい。勾配エネルギー - については、合金の整合相分解のみを計算するならば、勾配エネルギー - 係数に関する濃度および方向依存性はほとんど考慮する必要はなく、定数と仮定してもさしつかえない(ただしこれは経験則である)。結晶構造の異なる2相の相分離を扱う場合には、晶癖面の存在などから勾配エネルギー - 項に異方性を組み込む必要が生じる場合がある。しかしこの場合は結晶構造が異なるので、Cahn-Hilliardの非線形拡散方程式を直接用いることは不可能であり、同様の発展方程式を基礎とした計算法としては、先に説明したPhase-field法の計算が使用できる。固相の相変態の場合、弾性歪エネルギー - は組織形態に大きな影響を及ぼすので非常に正確に評価する必要がある。実際には、非等方弾性論に基づき、さらに弾性率の局所組成依存性までも考慮しなくては、実際の材料の相分離組織形態は説明できない場合が多い。以上のような知見は、これまで合金組織形成の必然性をエネルギー - 計算から解析した際、どの程度まで個々のエネルギー - を正確に見積もったら、実際の組織形態を再現できるかを追究した結果から得たものである。したがって、相分解のダイナミクスの計算では、以上のエネルギー - 計算精度を基礎に拡散ポテンシャル場を算出し、非線形発展方程式に基づき組織形成過程を解析することが肝要であると考えられる。

## 参考文献

- 1) J.W.Cahn: "The Selected Works of J.W.Cahn", ed. by W.C.Carter and W.C.Johnson, TMS, (1998), p.29-50.
- 2) J.E.Hilliard: "Phase Transformation", ed. by H.I.Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), p.497-560.
- 3) 北原和夫: "非平衡系の統計力学", 岩波書店, (1997), 7章
- 4) 藤坂博一: "非平衡系の統計力学", 産業図書, (1998), 8章
- 5) 宮崎 亨: 金属学会セミナー - 「材料科学における相変態の基礎と応用」, (1996), pp.93-104.
- 6) P.G.Shewmon 著、笹木和夫、北澤宏一共訳: 「固体内の拡散」, コロナ社, (1976), 4章
- 7) J.W.Cahn: Acta Metall., 10(1962), pp.179-183.
- 8) N.Saunders and A.P.Miodownik: "CALPHAD", Pergamon, (1998).
- 9) 森 勉、村外志夫: 「マイクロメカニクス」, 培風館, (1976), 1章
- 10) A.Khachaturyan: "Theory of Structural Transformations in Solids.", Wiley, New York, NY, (1983)
- 11) T.Koyama and T.Miyazaki; Mater. Trans. JIM., 39(1998), pp.169-78.