母相より硬い析出物を生成する相分解過程の 計算機シミュレーション†

池田英幸* 松田日出彦**

*鹿児島工業高等専門学校機械工学科

**九州工業大学工学部物質工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 7 (1995), pp. 694-702

Computer Simulation of Phase Decomposition Process Generating Precipitates Harder than Matrix

Hideyuki Ikeda* and Hidehiko Matsuda**

*Department of Mechanical Engineering, Kagoshima National College of Technology, Kagoshima

**Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu

The Monte Carlo method combined with the static variational method is applied to a computer simulation on the phase decomposition process when the elastic constant of precipitates in a bcc binary alloy is harder than that of the matrix. The present study is compared with our previous results that were obtained for the case of the same elastic constant of the precipitates as that of the matrix in our previous report. We have adopted the Johnson-type potentials as the interaction between the constituent elements, and have used three kinds of interaction potentials between solute atoms.

We find an anisotropic structure in the alloy whose elastic constant of the precipitates is equivalent to the constant of the matrix. The alloy that has harder precipitates than the matrix shows an isotropic structure or a little anisotropic structure depending on the value of elastic constant of the precipitates.

We presume that the isotropic structure is yielded because of the larger contribution of the interfacial energy than the elastic strain energy. Evidently the total energy of the alloy with isotropic clusters is lower than that with anisotropic clusters for every potential used in the present simulation. Therefore we conclude that the formation of anisotropic clusters is not due to the shape of precipitates with the minimum elastic energy but due to the dynamical process of phase decomposition concerned with nonlinear many body effect.

(Received December 26, 1994)

Keywords: phase decomposition, computer simulation, pair-potential, elastic anisotropy, Monte Carlo method, variational method, nonlinear many body effect

I. 緒 言

弾性効果は相分解現象において相の安定性や析出粒子の形状などに影響を及ぼすことが知られている。弾性拘束が強い系において析出物が母相より硬い場合は析出物の成長とともにその形状が球状から板状や針状に変化し、異方的組織が生成する。弾性歪エネルギーと析出物の形状について Eshelby⁽¹⁾が等方的媒質中に存在する整合介在物(析出物)の歪エネルギーを線形弾性モデルに基づいて初めて求めた。しかしながら、この理論では単純な形状の介在物にしか適用できない難点がある。Khachaturyan⁽²⁾は任意の形状の整合析出物に対する弾性エネルギーをフーリエ表現によって求めた。ただし、この理論は介在物と母相の弾性定数が異なる場合には必ずしも成立しない。さらに、上述したこれら2つの理論はともに1粒子を対象と

† 1992年10月日本金属学会秋期大会において一部発表

している。

Johnson⁽³⁾や Johnson と Cahn⁽⁴⁾あるいは Miyazaki ら⁽⁵⁾は2粒子間の弾性相互作用などを考慮した分岐理論を提唱している。この理論によって、オストワルド成長とは逆に小さな粒子が大きな粒子を吸収して粗大化し粒径が均一化する現象などが解明された。しかしながら、これは合金の粒子寸法に伴う諸相互作用等を考慮して系全体のエネルギーが最小となる状態に着目したもので動的成長過程を取り扱っていない。析出物の成長過程を考慮した研究は Voorhees と Johnson⁽⁶⁾によって、2粒子間が拡散と弾性場を通して相互作用を行っている粒子の成長について行われている。その報告によると析出相が母相より硬い場合、粒子の粗大化が生じることが予測されている。

Kawasaki と Enomoto⁽⁷⁾は、平均場理論に弾性相互作用を取り入れて析出粒子の粗大化過程を理論的に解析し、粒子が母相より硬い場合は粗大化すると予測している。

実際の相分解過程は多数の粒子が互いに相互作用を行いなが

ら進行しているので多数の粒子を考慮した取り扱いが望ましい。しかしながら、これまで弾性効果を取り入れた場合、理論的取り扱いが複雑になりかつ解析的な解が得られ難いため、低合金濃度を対象として連続体近似や線形理論に基づいた解析がなされてきた。

近年、計算機の急速な進歩により、非線形方程式を数値計算によって解くことが容易になった。また、計算機を利用したシミュレーションも多数行われているが、弾性拘束下における相分解過程の動的解析の例は少ない。

Lee⁽⁸⁾は整合歪が析出過程に及ぼす影響をモンテカルロ法によって研究している。ただし、等方的弾性体を仮定して弾性論に基づいて歪エネルギーや弾性相互作用エネルギーを求めているため、析出相と母相との弾性定数の相違などは考慮されていない。Onuki と Nishimori⁽⁹⁾は弾性相互作用等の弾性的効果を取り入れた Ginzburg-Landau 型の自由エネルギーによって2次元結晶での計算機シミュレーションを行って、母相より硬い析出物の形状が変化することを示している。また、竹内ら⁽¹⁰⁾は2次元の連続体モデルによって非線形拡散方程式に基づいて Al-Zn 合金と Fe-Mo 合金の相分解シミュレーションを行い、前者の等方的相分解と後者の異方的相分解が弾性歪の有無によって生じることを示している。

以上のように種々の方面から析出物の安定な形状や弾性効果を考慮した相分解過程に関する研究がなされている。しかしながら、3次元の離散的な格子モデルに基づき弾性異方性を有する結晶格子において、母相より硬い析出物が非線形多体効果を伴って相分解を行う動的過程に関する研究はこれまでのところほとんど報告されていない。我々はこれまで構成元素間に働く2体間相互作用ポテンシャルを仮定し、このポテンシャルによって弾性異方性を有する3次元合金を想定し、モンテカルロ法と静的変分法を併用して、相分解過程について調べてきた。前報⁽¹¹⁾では、析出相の弾性定数が母相のそれより軟らかい場合と同じ場合における相分解の動的過程を計算機シミュレーションによって再現した。その結果、前者では析出粒子の粗大化に関する理論的予想とは異なり、析出相は1つの巨大なクラスターを形成しパーコレート構造をとることが判明した。一方、後者は前者とは全く異なり、パーコレートした構造をとらず Fe-Mo 系合金にみられるような母相の<100>方向に成長した異方的な析出相が生成した。

本報告では母相より析出相の弾性定数が硬い場合において異方的相分解の生成過程について研究した結果を述べる。また、すでに報告した母相と析出相の弾性定数が等しい場合の結果も比較検討のため取り上げる。

II. シミュレーションの方法および条件

1. シミュレーションの方法

シミュレーションの方法はこれまでと同様でありその詳細はすでに報告した⁽¹²⁾。ここではその概略を簡単に述べる。

所定の濃度に相当する溶質原子や空孔を乱数により結晶中に無秩序に配置し初期状態とした。溶質、溶媒原子の原子半径の差による合金結晶内の格子歪を伴う相分解過程を次のような静的変分法⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾とモンテカルロ法によって再現した。まず、乱

数によって任意に空孔を抽出し、その空孔から第11隣接内の原子を対象として、各原子に働く力を後述の相互作用ポテンシャルから求め、その合力の方向に各原子を微小量変位させた。この操作を各原子間の相互作用エネルギーの和が最小となるまで繰り返し行って格子を緩和し、その状態での結晶のエネルギー E_1 を求めた。次に空孔のジャンプ位置を最隣接位置の中から乱数によって決定して、空孔がその位置を占めた場合を想定して前述と同様に格子を緩和させ、この状態での結晶のエネルギー E_2 を求めた。このジャンプ前後の緩和した状態でのエネルギーの差 ($\Delta E \equiv E_2 - E_1$) を算出した。もし、 $\Delta E \leq 0$ の場合は空孔をジャンプ位置に移動させ、 $\Delta E > 0$ の場合は遷移確率 $P_{ij} = \exp(-\Delta E/k_B T)$ (k_B : Boltzmann 定数, T : 絶対温度) を計算し、計算機内で発生させた0から1までの一様乱数 R と比較して、もし $P_{ij} \geq R$ ならば空孔をジャンプさせ、逆の場合は元の位置に留めるというモンテカルロ法の操作によって空孔を移動させた。次に再び任意に空孔を抽出し同様の操作を繰り返した。空孔がジャンプを行ったか否かにかかわらず、この操作の回数を時効時間 t と定義した。

2. シミュレーションの条件

結晶構造は bcc を想定して、計算機の容量を節約するためと演算速度の向上のため基本格子を用いた。格子点の総数 N は27000個、空孔濃度 C_V は 1.85×10^{-3} 、溶質原子濃度 C_S は0.2、時効温度 T は1000 Kを設定した。また、結晶の表面の影響を除くため周期的境界条件をとった。

Fig. 1 の各曲線は本シミュレーションで用いた構成元素間のポテンシャルを示したものである。図の横軸は距離 r を格子定数 a で規格化している。曲線 M-M は溶媒原子間のポテンシャルを表しており、Johnson⁽¹⁵⁾ が求めた α 鉄の2体間ポテンシャルを用いた。また曲線 M-S は溶媒原子と溶質原子間のポ

Fig. 1 Interatomic potentials (U) used in the present simulations. Symbols S, M, a and r mean the solute atom, the solvent atom, the lattice parameter and the distance, respectively. The elastic constants calculated from the potentials P3 and P4 are harder than those from the potential P1.

テンソルである。本研究では3種類の合金を想定し、M-M, M-Sはすべて同一のポテンシャルを用いて溶質原子間のポテンシャル(曲線 S-S)のみに対しそれぞれ別のポテンシャルを使用した。その中でP1は曲線 M-Mを図の右へ平行移動し、溶質原子の半径が溶媒原子のそれより約10%大きくなるようにしたものである。したがって、この場合の溶質原子間の弾性定数は母相(溶媒原子)のそれと等しい。一方、曲線 P3は、極小値やその位置はP1と一致しているが曲線の形状が異なっており、母相より硬い弾性定数を有する。また、曲線 P4は極小値がP1やP3より 2.65×10^{-20} Jほど低いとその位置はP1やP3と同様である。これらのポテンシャルは2原子間の距離 r のみに依存しており、方位依存性はない。弾性異方性は第1隣接や第2隣接間距離におけるポテンシャル曲線の r に関する1階や2階微分の値が異なることに起因している。また、ポテンシャルの相互作用は短範囲であり、第2隣接と第3隣接間距離の間で0となる。長範囲に及ぶ弾性歪エネルギーや弾性相互作用エネルギーは前述した静的変分法を用いた格子の緩和によって結晶内の各原子が次々と変位してポテンシャルエネルギーの値が変化することによって生じる。

以上のポテンシャル曲線からJohnson⁽¹⁵⁾が用いた計算式に従ってP3, P4および母相(P1)の弾性定数を求めた。これらの弾性定数についてP1に対するP3, P4の比をTable 1にまとめた。P3およびP4の弾性定数の比は1より大きく、母相より析出相が硬いことを示している。また、異方性パラメータの値はP3とP4は等しく母相のそれより大きい。

Table 1 Elastic constant ratios of solute atoms (subscript S) to solvent atoms (subscript M) obtained by potential curves of P1, P3 and P4. The symbol A represents an anisotropic parameter.

	P3	P4
$(C_{11}-C_{12})_S/(C_{11}-C_{12})_M$	1.20	1.44
$(C_{44})_S/(C_{44})_M$	1.38	1.66
$(A)_S/(A)_M$	1.15	1.15

Table 2 Binding (E_{kl}^b) and ordering energies (V_{kl}) between k and l occupying on the first and the second nearest neighbor site (n.n.s.) obtained by using potentials of P1, P3 and P4. Symbols k and l represent constituents: a solute atom (S), a vacancy (V) and a solvent atom (M).

	P1		P3		P4	
	1 st n.n.s.	2 nd n.n.s.	1 st n.n.s.	2 nd n.n.s.	1 st n.n.s.	2 nd n.n.s.
$E_{SS}^b/10^{-20}$ J	1.28	2.36	0.790	2.36	3.04	5.01
$E_{SV}^b/10^{-20}$ J	3.29	-0.282	3.29	-0.282	3.29	-0.282
$E_{VV}^b/10^{-20}$ J	2.21	3.03	2.21	3.03	2.21	3.03
$V_{MS}/10^{-20}$ J	0.638	1.18	0.395	1.18	1.52	2.51
$V_{SV}/10^{-20}$ J	-1.54	2.98	-1.79	2.98	-0.659	4.31
$V_{MV}/10^{-20}$ J	1.11	1.52	1.11	1.52	1.11	1.52

III. 結 果

1. 各ポテンシャルによる構成要素間の結合および規則化エネルギー

上記のポテンシャルによる構成要素kとl間(k, lは空孔あるいは溶質, 溶媒原子)の結合エネルギー E_{kl}^b や規則化エネルギー V_{kl} を以下のような方法によって求めた。まず、 E_{kl}^b はBeeler⁽¹⁶⁾と同様の方法によった。すなわち、k要素あるいはl要素が溶媒原子によって構成されている結晶中に存在する場合の緩和した状態での結晶の全エネルギー(E_k, E_l)からk要素あるいはl要素が存在しない状態、すなわち全格子点が溶媒原子によって占められている場合の結晶の全エネルギー E_0 を差し引いたエネルギー(E_k^0, E_l^0)を求め、式(1)によって E_{kl}^b を算出した。

$$E_{kl}^b = E_k^0 + E_l^0 - E_{kl}^0 \quad (1)$$

ここで E_{kl}^0 は結晶中に構成要素kとlが第1隣接位置あるいは第2隣接位置で対を形成している場合の緩和状態における結晶の全エネルギー E_{kl} から E_0 を差し引いたエネルギーである。よって結合エネルギーにはk, l間のみの相互作用エネルギーだけではなく、結晶の緩和によって生じた隣接する各原子の変位によるエネルギーの変化も含まれている。式(1)の定義から E_{kl}^b の値が正の場合は対を形成するとエネルギーが低下してkl対が形成され易いことを意味している。

規則化エネルギー V_{kl} は式(2)によって求められる⁽¹⁷⁾。

$$V_{kl} = E_{kl}^0 - (E_{kk}^0 + E_{ll}^0)/2 \quad (2)$$

この式からわかるように V_{kl} の値が正である場合、kl対は形成され難いことを意味する。

Table 2はこれらの結果のまとめたものである。ポテンシャル曲線 M-MやM-Sは3種類の合金に対してすべて同一であることを反映して、Table 2の各隣接位置での E_{SV}^b や E_{VV}^b はそれぞれ等しい値となっており、 V_{MV} もポテンシャルのいかにかわらず等しい結果となっている。

S-S間のポテンシャルはFig. 1にみられるようにP1, P3およびP4と互いに異なっているため、 E_{SS}^b の値の計算結果も各ポテンシャルによって相違している。 E_{SS}^b のP1とP3の値に着目すると、第2隣接位置の値は両者とも等しいが第1隣接位置ではP1の方がP3より大きい。また、P4は曲線の極小値

が低いと第1第2隣接位置ともに E_{ss}^b は P1 や P3 のそれに対して約2倍程の値となっており、溶質原子対の生成が容易なことがわかる。また、いずれのポテンシャルにおいても第1隣接位置の値より第2隣接位置の値の方が大きいことは、第2隣接位置間の〈100〉方向に溶質原子対を形成する方が第1隣接位置間の〈111〉方向よりエネルギー的に有利であることを示している。これによって本シミュレーションではクラスターが異方的に成長する傾向をもつことがわかる。

2. 相分解過程

結晶全体の原子配列状態に関する情報を得るため x, y 平面の各格子点での z 軸方向の溶質原子濃度を求めた。本シミュレーションで用いた bcc の基本格子を通常の格子に変換すると、単位胞が x, y 方向にそれぞれ30個、 z 方向に15個積み重なった直方体になる。この直方体の底面に z 方向の溶質原子濃度を各格子点毎に表示した図が Fig. 2 である。同一時刻時間 t に対する3者の空孔のジャンプ回数 N_j が異なっていたので、それぞれの N_j がほぼ等しい時刻時間を選んだ。(a)図はすでに報告した図であり⁽¹¹⁾、異方的スピノードル分解の透過型電子顕微鏡写真⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾と類似している。(b)図は(a)図に比べて〈100〉方向への配向が明瞭ではない。また、(c)図は(a)図や

Fig. 2 Concentration variations aged for long time by using various potentials. (a): P1, (b): P3, (c): P4.

Fig. 3 Size distributions of clusters in various alloys as shown in Fig. 2. Symbols $Y(n)$ and N represent the number of clusters containing n solute atoms and the total number of crystal sites, respectively. In Fig. (c), a large cluster ($n=938$) is also generated.

(b)図より全体的に組織が粗くかつ等方的スピノードル分解にみられる組織と類似している。

以上の結果から、異方的相分解を最も顕著に示しているのは(a)図の母相と析出相の弾性定数が等しい場合で、母相より硬い析出相をもつ(b)図や(c)図ではむしろ等方的な相分解に近い原子配列状態となっている。

前報⁽¹¹⁾で報告した母相より析出相が軟らかい場合、溶質原子は互いに第1隣接位置で連なり大きな1つのクラスターを形成した。しかしながら、今回の母相より硬い析出相の場合は互いに孤立した多数のクラスターが生成している。ここでクラスターとは溶質原子が互いに第1隣接位置で連なって配列している状態であり、クラスターの寸法はそれを構成する溶質原子数で表す。Fig. 3は合金結晶内に生成したクラスターの寸法分布を示したものである。 $Y(n)$ は n という寸法のクラスターの個数を表す。ただし、この図において $Y(n)$ の値は n の値を10段階毎の級間隔にした場合の度数を意味する。図の(a), (b), (c)はFig. 2の(a), (b), (c)の各図にそれぞれ対応する。Fig. 3によると(a), (b), (c)と析出相の弾性定数が硬くなっていく順に寸法分布の幅が広がっており、(c)では図中の棒グラフで示したクラスターの他に $n=938$ という大きなクラスターも生成している。

Fig. 4は各ポテンシャルによるクラスターの平均寸法 $\bar{n}$ の時刻時間 t に伴う変化を表したものである。P1とP3のポテンシャルによるクラスターの成長過程はほとんど同様である。一方、P4のポテンシャルによる合金ではP1やP3より成長が著しい。

次に溶質原子の短範囲の配列状態に関する知見を得るため、Warren-Cowleyの短範囲規則度 α_i を求めた⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。 α_i は式(3)で定義される。

$$\alpha_i = 1 - \frac{p_{BA_i}}{c_A} \quad (3)$$

ここで、 c_A はA-B2元系合金のA原子の濃度、 p_{BA_i} はある1つの格子点にB原子があるとき、そのB原子から i 番目の隣接距離にA原子がある確率を意味し、 Z_i は i 番目の隣接距離の配位数、 n_{A_i} をその中のA原子の個数とすると、 $p_{BA_i} = n_{A_i}/Z_i$ である。Fig. 5は各ポテンシャルによる合金の α_i の時間変化

Fig. 4 Mean size of clusters ($\bar{n}$) versus aging time (t) in the alloys with P1, P3 and P4.

についてまとめたものである。添字 i は、着目する原子を中心として i 番目の隣接距離を意味する。 $\alpha_i=0$ は i 番目の隣接距離の配位原子において完全不規則状態を、 $\alpha_i>0$ は着目する原子との同種原子対が多いことを、 $\alpha_i<0$ は着目する原子との異種原子対が多いことをそれぞれ表す。また、長範囲規則性がないときには、 i の増大とともに α_i は 0 に近づく。クラスターの平均寸法の時間変化の結果と同様、(a) 図の P1 と (b) 図の P3 の α_i の形状はいずれの時効時間(この図では N_j) に対してもほとんど同様である。これら両者の α_i は時効時間が最も長い状態において、第 1 隣接より第 2 隣接の値が大きく、第 3 第 4 隣接ではほぼ 0 となり第 5 隣接で再び増加して第 6 第 7 隣接と距離が増加するにつれて 0 に近づいている。これは溶質原子の異方的分布を反映しているためと考えられる。したがって、ポテンシャル P3 による相分解の状態は Fig. 2(b) では一見等方的に見えたが、P1 と同様異方性がある。一方、(c) 図の P4 によるポテンシャルの合金では第 1 隣接と第 2 隣接の i の値がほぼ等しく、第 3 第 4 隣接の間で 0 に減少し第 5 隣接以上の距離ではゆらぎはあるもののほぼ 0 となっている。すなわちこの場合にも P4 のポテンシャルによる合金では異方的相分解を示す結果は得られていない。

3. 構造関数による解析

相互作用ポテンシャルの各値による相分解過程について溶質原子の空間的配置をフーリエ変換した構造関数 $S(k)$ (k は波数を意味し、 λ を波長とすると $k=2\pi/\lambda$ と定義される) によって調べた。構造関数は k と t の関数であるが、簡単のため t を省略した。この $S(k)$ は X 線や中性子線などの小角散乱の強度分布に相当するもので、次のようにして求めた。原点から任意の距離 r_j にある格子点 j を溶質原子が占有しているとき $C(r_j)=1$ 、その他の場合は 0 として、溶質原子の空間的配置を式(4)のようにフーリエ変換した。

$$S(k) = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N C(r_j) \exp(ikr_j) \right|^2 \quad (4)$$

Fig. 5 Warren-Cowley's short range order parameters (α_i) at various aging time. A symbol i means a neighbor distance. (a): P1, (b): P3, (c): P4.

ここで、 N は格子点の総数、 k は波数ベクトルを表し、 $k=2\pi(k_x, k_y, k_z)/15a$ であり、 a は格子定数で簡単のため 1 とおいた。 k_x, k_y, k_z の値はそれぞれ 1 から 15 までとした。

Fig. 6 は $\langle 100 \rangle$ 方向と $\langle 111 \rangle$ 方向における $S(k)$ の時間変化をまとめたものである。(a) 図は P1, (b) 図は P3, (c) 図は P4 のポテンシャルによる結果で、この中の (a) 図は前報と同様である⁽¹¹⁾。Fig. 5(a), (b) にも見られたように溶質原子の濃度分布には異方性があるため Fig. 6 の (a) 図, (b) 図ともに $\langle 111 \rangle$ 方向の $S(k)$ の発達は $\langle 100 \rangle$ 方向のそれに比べて少ない。しかしながら、(b) 図の $S(k)$ の極大値は (a) 図に比べて低い。また、(c) 図では $\langle 100 \rangle$ 方向の $S(k)$ の極大値は (b) 図のそれより低くなだらかな変化をしている。その反面、 $\langle 111 \rangle$ 方向における $S(k)$ の極大値が他に比べて大きい。

次に合金結晶全体の小角散乱強度に対応する $S(k)$ を求めるため、全方向に関する $S(k)$ に対して $|k|$ の整数値毎に平均して $S(k)$ を求めた。Fig. 7 はその結果である。この図においても (a) 図の P1 によるポテンシャルの結果は前報と同様である⁽¹¹⁾。(b) 図はポテンシャル P3, (c) 図はポテンシャル P4 による結果である。注目される点は、Fig. 6 の $\langle 100 \rangle$ 方向の $S(k)$ は (a) (b) (c) 図の順に極大値が低くなっていたが、この Fig. 7 ではこれとは逆に極大値が大きくなっており、(c) 図のポテンシャル P4 による合金が最も大きい極大値を示している。また、(b) や (c) 図では極大値に対応する k の値 k_m は N_j の増大に伴って k の値の小さい方へ移動している。 k_m はこの波数に相当する濃度ゆらぎの波の成分が合金中に最も多いことを意味する。この k_m は (a) 図や (b), (c) 図の時効初期段階では $S(k)$ の極大値が明瞭でないため、式(5)によって定義される構造関数の 1 次モーメント k_1 を求め k_m の代わりとした。

$$k_1 = \frac{\sum_k k S(k)}{\sum_k S(k)} \quad (5)$$

Fig. 6 Structure functions ($S(k)$) of spatial distributions of solute atoms along $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ directions. The symbol k means wave number. (a): P1, (b): P3, (c): P4.

Fig. 7 Structure functions ($S(k)$) averaged spherically. (a): P1, (b): P3, (c): P4.

この時間変化を Fig. 8 に図示している。P1 の各点は t の増大に対してばらつきはあるもののそれほど変化していない。P3 は、Fig. 4 のクラスターの平均寸法や Fig. 5 の短範囲規則度の結果では P1 と同様の傾向であったが、この k_1 については $t=10^7$ 付近で P4 の結果とほぼ同じ値をとっている。P4 は t の増加とともに次第に減少している。

Langer ら⁽²²⁾によると非線形のスピノーダル分解理論において、長範囲にわたる相互作用がある場合、Cahn⁽²³⁾の線形近似が時効初期段階で成立すると述べている。一般に、このような長範囲の相互作用がない等方的合金においては Cahn の線形理論は成立せず、 k_1 は時効の極く初期段階から k の値の小さい方へ変化することが知られている。したがって、P1 のポテンシャルを使用した合金では k_1 がほぼ一定であることから長範

囲相互作用によって線形近似が成立し、P3 や P4 のポテンシャルによる合金では非線形効果が大きいことが推定される。このような長範囲相互作用は前に述べたように各原子の変位が次々と起こることによって生じる。

IV. 考 察

緒言で述べたように、弾性拘束が強い合金中の母相より硬い析出物はその成長とともに形状が球状から板状あるいは針状に変化し異方的な組織となる。これには弾性エネルギーや界面エネルギーをはじめとして母相や析出物の異方性の有無など種々の因子が影響するため単純ではないが、析出相の硬さのみが異なりその他の因子による寄与が同様な場合、一般に母相より硬

Fig. 8 Time evolution of the first moment of the structure functions (k_1).

い析出相ほど異方性が顕著になると考えられる。

しかしながら本結果では、異方的な相分解は母相と析出相の弾性定数が等しい合金に最も明瞭に現れ、母相より硬い析出相の P3 のポテンシャルによる合金では異方性が小さい。また、P4 のポテンシャルでは弾性定数が P3 より硬いにもかかわらず等方的な相分解が生じている。この点について考察する。

一般に相分解を生じている合金の全自由エネルギー G_T は式 (6) のように種々の因子の寄与の和として与えられる⁽²⁴⁾。

$$G_T = G_0 + \Delta E_{\text{str}} + \Delta E_{\text{surf}} + \Delta G_{\text{chem}} + \Delta E_{\text{int}} \quad (6)$$

G_0 は 2 相分離した組織の化学的エネルギー、 ΔE_{str} は弾性歪エネルギー、 ΔE_{surf} は界面エネルギー、 ΔG_{chem} は濃度変動に伴う化学的な過剰エネルギー、 ΔE_{int} は析出粒子間の弾性相互作用エネルギーを表す。本シミュレーションで用いた 2 体間相互作用ポテンシャル曲線は式 (6) の各項を含んでいるという長所をもつ反面、これらの寄与を分離できないという短所がある。よって、本結果について、式 (6) における個々のエネルギーの寄与がどの程度であるかを評価できない。P4 のポテンシャルは Fig. 1 に示されているように、極小値が他のポテンシャルより小さい。したがって、界面エネルギーが、異方性に影響を及ぼす弾性歪エネルギーなどを上回ったため等方的な相分解が生じたものと考えられる。

P3 のポテンシャル曲線は極小の位置や値が P1 と等しくその形状のみが P1 と異なり、より硬い弾性定数を有する。よって、P3 のポテンシャルによる合金は P1 のそれより顕著な異方性を示すと予想される。ところがシミュレーションの結果、異方性は現れたものの P1 より異方性に乏しい組織が生じた。この原因を調べるため次の計算を行った。まず、各ポテンシャルで最もエネルギーの低い原子配列状態はどのようなものかを求めるため、それぞれのポテンシャルによって相分解が進行した状態における原子配列に対して他のポテンシャルによって合金の全相互作用エネルギーを算出した。一例をあげると、Fig. 2(c) は P4 のポテンシャルによって生じた配列によるものであるが、この原子配列に対して P1, P3 のポテンシャルを用いてその全相互作用エネルギーを求めた。このようにして算出した

Table 3 Total energies (E) of alloy crystals with the potentials (a): P1, (b): P3 and (c): P4 The underlined values are obtained by using original potentials for respective alloys.

Alloy	$E/10^{-15} \text{ J}$		
	P1	P3	P4
(a) $t=1.2 \times 10^7$	<u>-5.80</u>	-5.77	-6.05
(b) $t=1.18 \times 10^7$	-5.81	<u>-5.78</u>	-6.06
(c) $t=1.321 \times 10^7$	-5.84	-5.80	<u>-6.14</u>

値を Table 3 にまとめた。

表中の (a), (b), (c) はそれぞれ P1, P3, P4 のポテンシャルによって生じた相分解の原子配列によるものである。(a) (b) (c) の各原子配列状態ではポテンシャル P4 による結晶の全エネルギーが最も低い。これは Fig. 1 にみられるように P4 のポテンシャル曲線の極小値が他のポテンシャルの極小値より低いことによるものと考えられる。

興味深い点は、P1 のポテンシャルによって生じた原子配列状態による E の値は (a) であるにもかかわらず、最もエネルギーが低い配列状態は (c) の P4 によって生成した組織であるという結果である。P3 のポテンシャルについても同様である。すなわち、P4 を除いたその他のポテンシャルでは、結晶のエネルギーはそれぞれ各ポテンシャルによって相分解の結果生じた原子配列状態のエネルギーより、P4 によって得られた配列状態の方が低いことが判明した。しかも、この P4 によって生じた原子配列状態は異方性がない状態である。次の疑問は、P1 や P3 のポテンシャルによって、エネルギーの高い異方的な配列状態がなぜ生成したかという点である。この原因を調べるため 3 個の溶質原子がクラスターを形成する場合のエネルギー変化を P1, P3, P4 のポテンシャルについて求めた。そのクラスターは Fig. 9 の各図に黒丸で示している。図中の数字は空孔(正方形)と位置交換を行って図に示す黒丸のクラスターが生成する場合のいくつかの経路を表している。1 番から 3 番までの場合は溶質原子が互いに最隣接位置にあり、いわば等方的なクラスターが生成することを想定している。4 番から 6 番までは $\langle 111 \rangle$ 方向に、また 7 番から 10 番までは $\langle 100 \rangle$ 方向に 3 個の溶質原子が配列する場合を仮定している。以上の各場合について空孔と位置交換する前後のエネルギー変化 ΔE を求めた。それらの値を Table 4 に示す。 $\Delta E > 0$ はクラスターの生成によりエネルギーが増加し、クラスター形成が困難であることを意味する。Table 4 の A は溶質原子 3 個と空孔 1 個のみの合金における結果である。P1, P3 のポテンシャルによる合金では、1 番から 3 番までの ΔE の値の中で 3 番のみが負であるが、P4 では 2, 3 番が負の値となっており P4 のポテンシャルによる合金において等方的な組織が生成していたことを裏付けている。また、4 番から 6 番までの ΔE の値はポテンシャルのすべてに対して正であり $\langle 111 \rangle$ 方向へのクラスターの配向が困難であることを示している。一方、7 番から 10 番までの ΔE の値はすべてのポテンシャルで負となっている。このことから $\langle 100 \rangle$ 方向へのクラスターの成長がエネルギー的に容易であることがわかる。

Fig. 9 Various migration paths (numbers from 1 to 10) for forming a cluster containing three solute atoms (full circles) by exchange of a vacancy (a square) and a solute atom (a full circle). The dots and the shaded circles represent other solvent atoms and solute atoms than forming the cluster, respectively.

Table 4 Values of the total energy changes (ΔE) of alloy crystals in forming a cluster by exchange of a vacancy and a solute atom via various migration paths as shown in Fig. 9. A positive value indicates increase of the energy in forming a cluster. The symbols A and B denote the case containing 3 solute atoms and one vacancy, and 5403 solute atoms and 51 vacancies, respectively. Each value listed in B is an average of 5000 configurations.

Migration path	$\Delta E/10^{-20} \text{ J}$		
	P1	P3	P4
1	4.73	5.64	3.56
2	2.01	2.73	-2.24
3	-1.221	-0.602	-5.57
4	5.72	6.36	6.84
5	2.81	3.52	1.55
6	5.93	6.82	5.07
7	-2.49	-2.52	-5.18
8	-3.85	-4.29	-4.69
9	-6.48	-6.88	-9.89
10	-3.85	-4.29	-4.69
B			
	$\Delta E/10^{-20} \text{ J}$		
1	5.46	4.92	4.17
2	1.97	2.11	-1.50
3	-0.757	-0.724	-4.48
4	6.91	5.85	8.01
5	3.58	2.78	2.30
6	6.81	6.01	5.60
7	-2.47	-2.29	-4.52
8	-3.92	-3.65	-4.43
9	-6.33	-6.09	-9.01
10	-4.13	-3.80	-4.51

しかしながら、P1とP3の値を比較すると1番から6番までP1<P3となっており、P1のポテンシャルによって生成する溶質原子のクラスターはP3のポテンシャルによるクラスターに比べて、等方的配列や<111>方向に配列したクラスターが生成し易いことを意味しており、シミュレーション結果に反する。また、<100>方向のクラスター形成についてもシミュレーション結果と矛盾する。

そこで、溶質原子3個だけでなく実際のシミュレーションと同様の溶質原子と空孔がランダムに存在する場合におけるエネルギー変化を求めた。この結果を同表のBに示す。ただし、これらの値は5000種類の配列状態の結果を平均したものである。この場合は、2番と3番以外はP1とP3の大小関係はAの結果とは逆転しておりシミュレーション結果とはほぼ一致する傾向を示している。

以上のことから次のことが判明した。ここで用いたいずれのポテンシャルについても、異方的な溶質原子の配列より等方的な配列の方がエネルギー的に低く安定である。ポテンシャルP1、P3に異方的原子配列が生じた原因は、クラスター形成過

程において他の溶質原子や空孔との相互作用によって、クラスターが異方的に成長するような原子移動の経路がエネルギー的に低いからである。しかもこのエネルギーの低い状態は、結晶中に溶質原子が2, 3個ではなく多数存在する状態で生じており非線形多体効果が関与している。すなわち、本シミュレーションで用いたポテンシャルでは、Eshelby⁽¹⁾やKhachaturyan⁽²⁾の理論で予測されるエネルギー的に最も安定な析出物の形状をとるようにクラスターが異方的に成長するのではなく、相分解の動的過程によるためであると結論される。

V. 結 言

モンテカルロ法と静的変分法を併用して、2体間相互作用ポテンシャルを用いて析出相の弾性定数が母相より硬い場合の相分解過程について計算機シミュレーションによって研究した。また、これまで報告した両者の弾性定数が等しい場合の結果についても比較検討した。

溶質原子間のポテンシャルは次の3種類を用いた。ポテンシャルP1は溶媒原子のポテンシャル曲線を10%原子半径の大きい方へ平行移動したものである。したがって、析出相と母相との弾性定数が等しく、原子半径だけが溶媒原子より10%大きい。ポテンシャルP3は極小値やその位置はP1と同様であるがその形状が異なり、母相より硬い析出相をもつ。ポテンシャルP4は極小の位置はP1やP3と等しいが、極小値が他のポテンシャルより低く、曲線の形状も異なる。よって、母相より硬い析出相と他のポテンシャルより強い溶質原子間の結合エネルギーを有する。

これらの溶質原子間のポテンシャルによって得られた結果は次のとおりである。

(1) 異方的な相分解は母相と析出相の弾性定数が等しいP1のポテンシャルによる合金に最も明瞭に現れ、P3のポテンシャルによる母相より硬い析出相を有する合金では異方性が小さい。また、P3よりさらに硬いP4のポテンシャルでは等方的な相分解が生じている。

(2) 各ポテンシャルで最もエネルギーの低い原子配列状態はどのようなものかを求めた。その結果、P4を除いて、P1やP3ではそれぞれ各ポテンシャルによって相分解した原子配列状態よりP4による異方性のない配列状態の方がエネルギーの低い状態であることが判明した。

(3) P1やP3のポテンシャルによる合金において、エネルギー的に高い状態である異方的な組織が生成した理由は、クラスターが異方的に成長するような原子移動の経路がエネルギー的に低いからである。すなわち、異方的なクラスターの生成は弾性エネルギーが最も低い析出物の形状に成長するのではなく、非線形多体効果が関与した相分解の動的過程によるためで

あると結論される。

本シミュレーションの計算は九州大学大型計算機(FACOM VP-200, FACOM M-780/20)および北海道大学大型計算機(HITAC S-820/80)を利用した。

これらの計算機を使用するにあたり九州大学や北海道大学の大型計算機センターの方々にも多くの御教授と御助言をいただきましたことをここに感謝致します。

また、本研究の一部は平成6年度文部省科学研究費(一般研究(C))の補助により行われましたことを付記し、謝意を表します。

文 献

- (1) J. D. Eshelby: Prog. Solid Mech., **2**(1961), 89.
- (2) A. G. Khachaturyan: Fiz. Tverd. Tela., **8**(1966), 2710 (Soviet Phys. Solid St., **8**(1967), 2163).
- (3) W. C. Johnson: Acta Metall., **32** (1984), 465.
- (4) W. C. Johnson and J. W. Cahn: Acta Metall., **32**(1984), 1925.
- (5) T. Miyazaki, K. Seki, M. Doi and T. Kozakai: Mater. Sci. Eng., **77**(1986), 125.
- (6) P. W. Voorhees and W. C. Johnson: Phys. Rev. Lett., **61**(1988), 2225.
- (7) K. Kawasaki and Y. Enomoto: Physica, **150A**(1988), 463.
- (8) J. K. Lee: Metall. Trans., **22A**(1991), 1197.
- (9) A. Onuki and H. Nishimori: J. Phys. Soc. Jpn., **60**(1991), 1.
- (10) 竹内 章, 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **57**(1993), 492.
- (11) 池田英幸, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1378; Mater. Trans., JIM, **34**(1993), 651.
- (12) 池田英幸, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **54**(1990), 1171; Mater. Trans., JIM, **33**(1992), 466.
- (13) R. A. Johnson and E. Brown: Phys. Rev., **127**(1962), 446.
- (14) J. R. Beeler, Jr.: *Radiation Effects Computer Experiments*, Ed. by S. Amelinckx, R. Gevers and J. Nihoul, North-Holland, (1983), 17.
- (15) R. A. Johnson: Phys. Rev., **134**(1964), A1329.
- (16) J. R. Beeler, Jr.: *Radiation Effects Computer Experiments*, Ed. by S. Amelinckx, R. Gevers and J. Nihoul, North-Holland, (1983), 118.
- (17) H. Ikeda and H. Matsuda: Mater. Trans., JIM, **34**(1993), 210.
- (18) 宮崎 亨, 高岸成典, 森 博太郎, 小坂井孝生: 日本金属学会誌, **43** (1979), 826.
- (19) T. Miyazaki, S. Takagishi, H. Mori and T. Kozakai: Acta Metall., **28**(1980), 1143.
- (20) J. M. Cowley: Phys. Rev., **77**(1950), 669.
- (21) J. M. Cowley: Phys. Rev., **120**(1960), 1648.
- (22) J. S. Langer, M. Bar-on and H. D. Miller: Phys. Rev. **A11**(1975), 1417.
- (23) J. W. Cahn: Trans. Metall. Soc. AIME, **242**(1968), 166.
- (24) 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **53**(1989), 643.