

時間依存型ギンツブルグ・ランダウモデルによる規則 - 不規則相転移過程の計算機シミュレーション

松本, 明善
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

千綿, 伸彦
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

桑野, 範之
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

沖, 憲典
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17407>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 18 (2), pp.169-174, 1996-09-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :



時間依存型ギンツブルグ・ランダウモデルによる 規則-不規則相転移過程の計算機シミュレーション

松本明善*・千綿伸彦**
桑野範之***・沖憲典***

(平成8年5月31日 受理)

TDGL computer simulation of order-disorder phase transformation

Akiyoshi MATSUMOTO, Nobuhiko CHIWATA,
Noriyuki KUWANO, Kensuke OKI

The phase transformation process has been investigated by using the time dependent Ginzburg-Landau (TDGL) model with conservative and non-conservative variables. The Ginzburg-Landau type free energy contains a term of ξ^3 in order to describe a first kind of transition, where ξ is the order-parameter. The kinetic equations were formulated with the composition and the order-parameter which are the conservative and the non-conservative variables, respectively. The changes in microstructure were simulated by using the kinetic equations, and they were found to be in good coincidence with those in Cu_3Pt observed with a transmission electron microscope. The simulation revealed that the degree of order averaged over the system changes with the annealing time in a different way depending on the annealing temperature. The changes in the degree of order can be divided into several processes which are strongly related to the behaviors of APBs.

1. 緒 論

相転移過程に伴う組織変化についてはこれまでに多くの実験や理論計算がなされている。多くの場合、簡単のため規則状態は理想化した系を想定している。しかし、実験で観察される試料はそうではなく、逆位相境界 (APB) などの欠陥を多く含んだ状態である。最近、この APB が相転移過程自体に大きな影響を与えることが明らかになってきた。たとえば、Leroux ら¹⁾ は Co-Pt 合金の電子顕微鏡によるその場観察を行い、APB の “wetting” 現象を直接観察した。ここでいう “wetting” 現象とは APB が不規則化する事である。この現象は APB の種類に関係なく起こる²⁾。Finel ら³⁾ はクラスター変分法 (CVM) を用いて各温度での APB 近傍の構造を計算し、APB の “wetting” による幅は規則不規則相転移点に近づくにつれて対数的に発散することを示した。これらの結果は規則不規則相転移点で相転移が起こる前から APB での不規則化が始まることを示している。一方、これらの現象は 2 相共存領域を持つ組成域でも観察された^{4,5)}。Ricolleau ら⁴⁾ は $(L1_2 + A1)$ 2 相共存領域近傍の温度域から焼き入れた Cu-Pd (17%) 合金試料の APB の幅を詳細に分

析し、APB での “wetting” 現象を観察した。その結果、APB の幅は T_{c1} に近づくにつれて対数的に発散することを示した。ここで、 T_{c1} は $(L1_2 + A1)$ と $L1_2$ 相の相境界温度である。一方、理論計算の面からは Kuwano ら⁶⁾ が時間依存型ギンツブルグ・ランダウモデル (TDGL) を用いた速度方程式を解くことによって、周期的に配列した APB の挙動を明らかにした。これらの研究結果はいずれも APB は相転移過程に大きな影響を及ぼすことを示している。APB の挙動を含めた規則相の相転移過程を解明するためには、これらの動的挙動を理解する必要がある。本研究では規則相から (規則相 + 不規則相) への相転移過程をとりあげる。この相変化では APB が重要な役割を示すことが期待される。しかし、また、APB の “wetting” では APB 近傍で規則度の変動のみならず、組成も同時に変動すると考えられる³⁾。本研究では規則相と不規則相の 2 相共存領域を想定するので、規則度と組成の変化を表すことができる速度方程式を構築する必要がある。まず規則度と組成を変数とした TDGL モデルによる速度方程式を構築し、次いでこの速度式を規則相から (規則相 + 不規則相) への相転移過程に応用する。

2. 時間依存型ギンツブルグ・ランダウモデル

2.1 速度方程式

時間依存型ギンツブルグ・ランダウモデルを Cu_3Pt

*材料開発工学専攻博士課程

**材料開発工学専攻修士課程

***材料開発工学専攻

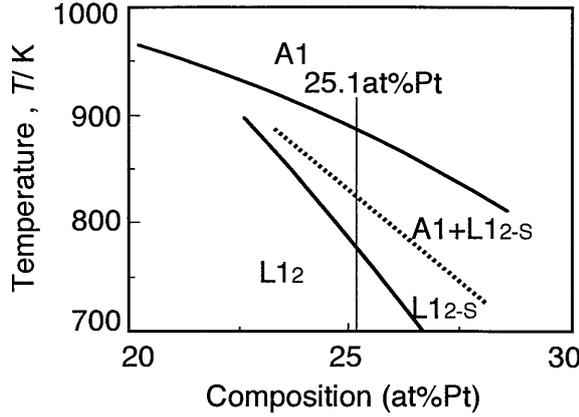


Fig. 1 The partial phase diagram for Cu-Pt.

合金の相転移過程に適用する。Cu₃Pt 合金は fcc を基本格子とする規則合金で、高温では不規則 A1 相、低温では規則 L1₂ 相が安定に存在する。また、その中間温度域には長周期相の L1_{2-s} 相および L1_{2-s} 相と不規則相の 2 相共存領域が存在する (Fig. 1)。Cu₃Pt 合金の規則-不規則相転移は 1 次の相転移である。上述したように 2 相共存領域を考慮に入れたモデルを構築するために規則度と組成の 2 つの秩序パラメータが必要になる⁷⁾。規則度 ξ と組成 X を用いたギンツブルグ・ランダウ型のポテンシャルは、不規則相で相分離は起きないと仮定し、 X の項は 2 乗までとすると

$$F = \frac{1}{2}\alpha X + \frac{1}{2}(a' + \beta X^2)\xi^2 + \frac{1}{3}b'\xi^3 + \frac{1}{4}c'\xi^4 \quad (1)$$

で表される。ここで ξ^3 の項は Cu₃Pt 合金が 1 次相転移を示すことから必要である。1 次相転移を表すには ξ^3 でなく ξ^6 の項を付加する方法もあるが⁸⁾、L1₂ 型規則構造を構成する副格子の数 (α 副格子は 3 個、 β 副格子は 1 個) が同数でないので ξ^3 の項が残る。各係数は温度に依存するが、簡単のため温度に対して線形であるとする。L1₂ 型構造は fcc の 4 つの副格子からなっているが、その内どれが β 副格子になるかによって 4 種類のバリエーションが考えられる。従って、位相を含めた規則度は実数では表されない。しかし、ここでは正位相と逆位相の 2 つしか現れない場合を想定し、次のように定義する。

$$S_r = \xi \quad \text{正位相}, \quad S_r = -\xi \quad \text{逆位相} \quad (2)$$

局所的ポテンシャルエネルギー (ポテンシャルエネルギー密度) は

$$F_r = \frac{1}{2}\alpha X^2 + \frac{1}{2}(a' + \beta X^2)|S_r|^2 + \frac{1}{3}b'|S_r|^3 + \frac{1}{4}c'|S_r|^4 \quad (3)$$

となる。(3)式には $|S_r|$ の 1 次の項が含まれないので、 $\partial F_r / \partial S_r$ の値は $S_r = 0$ 近傍で 0 に収束する。局所的な状態の揺らぎによるエネルギー増加は、各秩序パラメータの 1 階導関数の 2 乗に比例するとして、以下のように与える。

$$E_s = \frac{1}{2}\{G(\nabla S_r)^2 + H(\nabla X_r)^2\} \quad (4)$$

G , H はそれぞれ規則度、濃度由来の界面エネルギー係数である。(3), (4)式から系の全エネルギーを求めると以下の式ようになる。

$$F_t = \int (F_r + E_s) dr \quad (5)$$

各秩序パラメータの時間変化は、それぞれの秩序パラメータが保存型あるいは非保存型であることに注意して

$$\frac{dS}{dt} = -K \frac{dF_t}{dS} \quad (6)$$

$$\frac{dX}{dt} = L \nabla^2 \frac{dF_t}{dX} \quad (7)$$

を得る。 K , L は移動度 (mobility) に相当する。それぞれの式を代入して規則度と組成の速度方程式は

$$\frac{dS_r}{dt} = -K \left(\frac{dF_r}{dS_r} + G \nabla^2 S_r \right) + K_s \Delta f_s \quad (8)$$

$$\frac{dX_r}{dt} = L \nabla^2 \left(\frac{dF_r}{dX_r} + H \nabla^2 X_r \right) + K_x \Delta f_x \quad (9)$$

となる。ここで Δf_s , Δf_x はそれぞれの熱揺らぎで K_s , K_x は感受率である。

2.2 計算方法

系のポテンシャルエネルギーの式に含まれる各係数は Cu₃Pt 合金の状態図から見積もった転移温度 T_c および実験データから求めた。Cu₃Pt 合金中には長周期相が安定な温度域が存在するが、本研究では簡単のため、長周期相は考慮に入れず、規則相と不規則相のみを考える。次に係数の値を kJ/mol 単位で示す。また、得られた係数から計算を行った転移温度も示す。

$$\begin{aligned} a' &= -4.309 + 7.493 \times 10^{-3} T, & b' &= -9.442 \times 10^{-3} T, \\ c' &= 4.061 + 2.647 \times 10^{-3} T, & \alpha &= 3.954 \times 10^{-1} T, \\ \beta &= 99.64 + 3.194 \times 10^{-2} T, \\ T_c &= 812.468 K (x_0 = 0.251) \end{aligned} \quad (10)$$

これらの係数の値を用いた場合にどのような平衡状態が期待されるかを考える。合金が単相状態で熱平衡にあるときには、

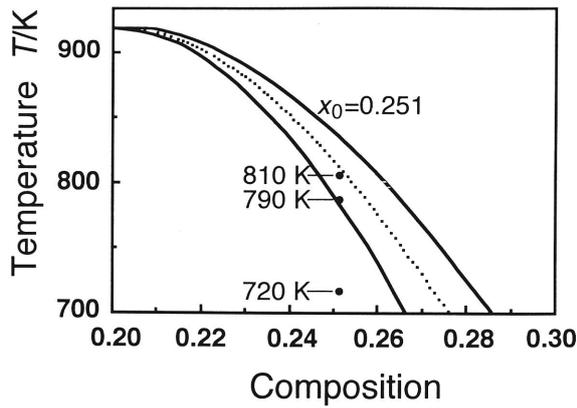


Fig. 2 The phase diagram calculated with Ginzburg-Landau free energy. Computer simulations were performed at three points ($x_0 = 0.251$; $T=720, 790, 810$ K) in the figure.

$$\frac{\partial f}{\partial \xi} = \xi \{ a' + \beta X^2 + b' \xi + c' \xi^2 \} = 0 \quad (11)$$

を満足する。このときの平衡規則度は

$$\xi_c = \frac{-b' + \sqrt{b'^2 - 4c'(a' + \beta X^2)}}{2c'} \quad \text{or} \quad \xi_c = 0 \quad (12)$$

である。一様に平衡規則度を持つ系の自由エネルギー

は

$$f_e(X) = \begin{cases} f_{\text{disorder}}(X) = \frac{1}{2} \alpha X^2 \\ f_{\text{order}}(X) = \frac{1}{2} \alpha X^2 + (a' + \beta X^2) \xi_c^2 + \frac{1}{4} c' \xi_c^4 \end{cases} \quad (13)$$

となる。 f_e の組成について微係数をとると

$$\frac{\partial f_{\text{disorder}}}{\partial X} = \alpha X \quad (14)$$

$$\frac{\partial f_{\text{order}}}{\partial X} = \alpha X + \beta X \xi_c^2 \quad (15)$$

となる。これらの結果から得られた状態図を Fig. 2 に示す。実際の25at% Pt 付近の状態図では長周期相が安定な温度域が存在するが、このギンツブルグ・ランダウモデルでは長周期相は考慮に入れてないため実際の状態図とは異なるが、それ以外の点は実験による状態図をよく再現している。なお、図中に黒丸で示した温度は規則単相領域内の温度と2相共存領域内の温度で、これらの温度で相変化の計算を行う。

速度方程式を用いた相状態のシミュレーションでは、簡単のため2次元の系を考え、 60×60 のセルに分割した。その1つのセルを L_1 相の単位胞に対応させた。

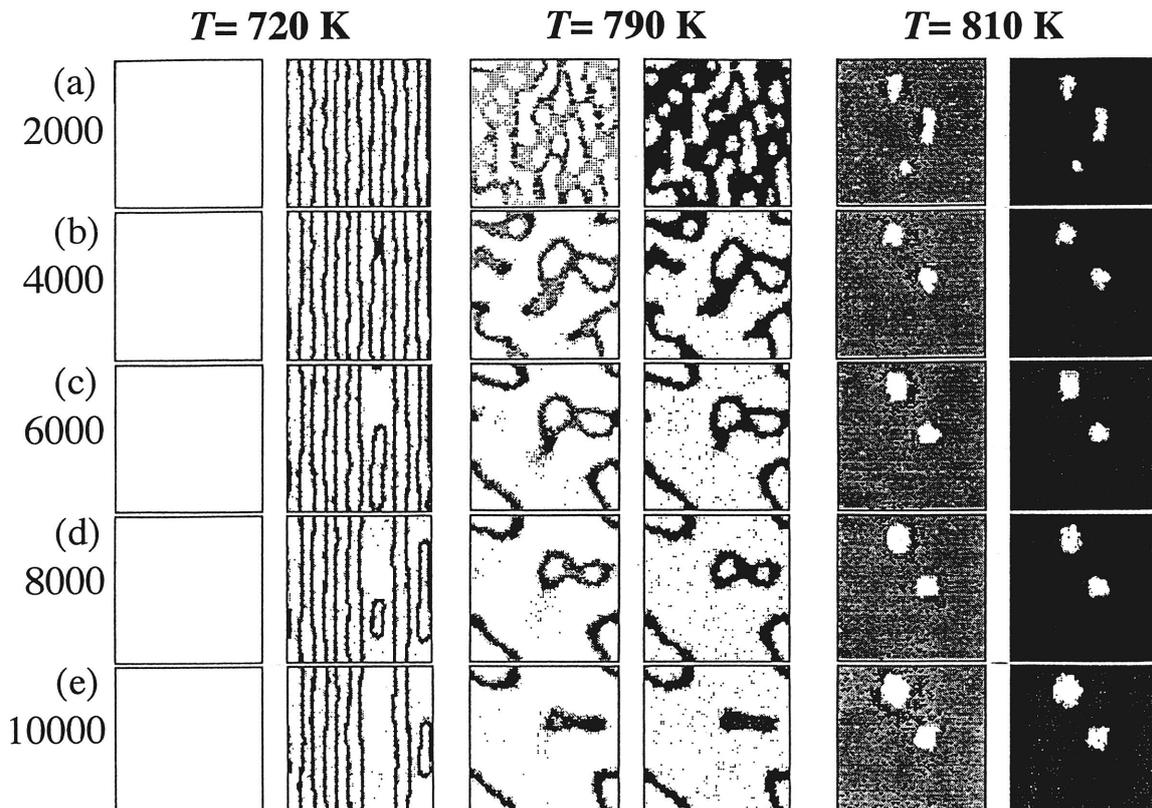


Fig. 3 Time evolutions in the APB structures for various annealing temperatures: (a) $N_s=2000$, (b) 4000, (c) 6000, (d) 8000, (e) 10000 step. Left column is changes of composition x , right column is changes of degree of order S . Bright regions of left column are Cu-rich regions and right column $S_r^2 > 0.2$.

G , H は実際は温度に依存して変化するが、ここでは一定値とした。 Δf_s , Δf_x には計算機上で発生させたボルツマン分布に従った乱数を当てた。 K_s , K_x はそれぞれ $1/(\partial F_s/\partial S_s)$, $1/(\partial F_x/\partial X_x)$ に置き換えた。計算は(8), (9)式を差分方程式に書きなおし、1ステップ後(1ステップは(8), (9)式を系全体にわたり計算する)の状態を計算した。

3. 結果および考察

3.1 逆位相構造相からの相転移過程

Fig. 3 は $T=720, 790, 810\text{K}$ における逆位相構造の時間変化の計算結果である。初期状態には逆位相と正位相を周期的に配置させた。このときの周期はセルを単位として $M=5$ とした。各温度の左の列は組成を2次元で表示させた。図中で黒い部分は Pt 濃度が高い領域である。一方、右の列は電子顕微鏡写真と対応させるために、規則度の2乗を表示したもので、図中の黒い部分は規則度の低い領域である。 $T=720\text{K}$ では2000ステップで逆位相境界は不規則相による“wetting”効果のために1~2セルの幅を持ち、初期状態で直線的だった APB は蛇行するようになる。4000ステップで隣接した APB が互いに接触した領域が見られる。その後、接触した部分で APB は切断され、ヘアピン状の APB を形成する。そのヘアピン状 APB は後退し、その後に $L1_2$ 相が形成されていく。これは実験で見られたヘアピンプロセス^{6,8)}による周期的 APB の消滅過程である。このとき、ほとんど組成変動は起こっていない。

$T=790\text{K}$ は2相共存領域で、規則相と(規則相+不規則相)の2相共存領域の境界線のわずかに高い温度である (Fig. 2)。初期状態で導入した周期的に配列した APB は約3~5ユニットセル程度不規則化され、“wetting”による不規則相が形成された。さらに計算を行うと、初期に導入されていた周期性は完全に崩れ、規則ドメイン同士が互いに接触するようになり、より大きな規則ドメインを形成していく (a)。その後は小さな逆位相ドメインはさらに小さくなり、消滅していく。最終的には不規則組成を持った APB が系内に残存するが、その量は平衡状態図から予測される量比に一致する。

転移点直下の温度である $T=810\text{K}$ では不規則化は急激に進行し、規則領域は不規則マトリックス中に島状に数カ所残存しているのみになる。島状ドメインのサイズは4000ステップで最小になり、その後は徐々に大きくなっていく。

3.2 実験結果との比較

各シミュレーションの結果と対比するために Cu_3Pt 合金の電顕観察の結果を示す。実験方法については以

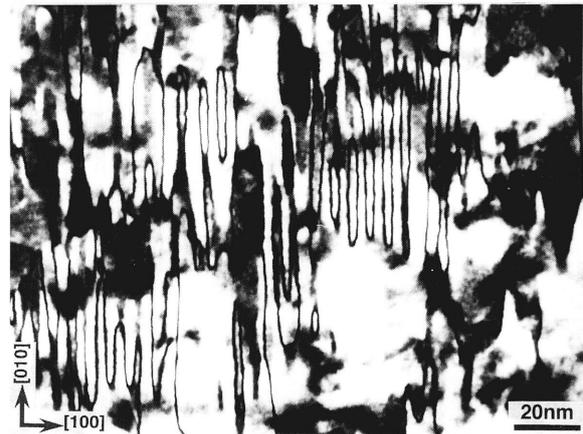


Fig. 4 Dark field TEM image of Cu_3Pt specimen annealed at 738 K for 604 ks. Black lines are APBs. One can see hairpin shaped APBs and spreaded $L1_2$ ordered regions formed by the hairpin mechanism.

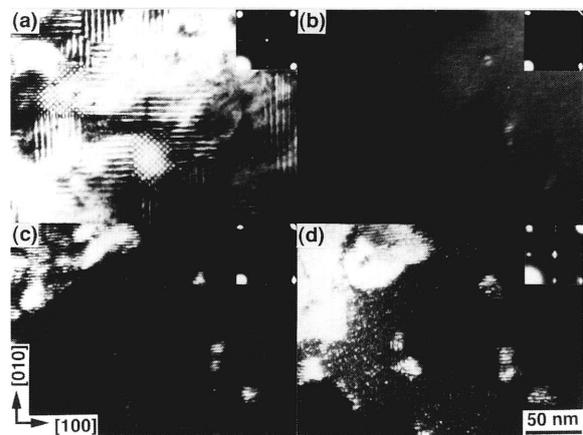


Fig. 5 The *in-situ* TEM micrographs of the specimen annealed at 859 K for (a) 0 ks (initial state), (b) 1.8 ks, (c) 3.6 ks, (d) 7.2 ks. It is observed that the specimen becomes almost disorder once in the early stage, then remaining ordered regions are developed.

前に述べた⁶⁾。Fig. 4 は $L1_2$ -s 相を初期状態を持つ合金試料を規則単相領域の738Kで604ks焼鈍を行った後の110暗視野像である。周期的 APB から変化した多くのヘアピン形状を持つ APB が観察されており、シミュレーションの結果と非常に一致を示している。すなわち、周期的 APB はヘアピンプロセスによって消滅していくことが確認された。一方、2相共存領域でその場観察を行った場合、低温部と高温部では異なる相転移プロセスが観察されている。低温部では周期的 APB とは異なるバリエーション境界や規則化過程で導入された熱的な APB での“wetting”現象から不規則化が進行することが確かめられた。この観察結果は別の機会に報告する⁹⁾。一方、高温部での相転移過程では焼鈍初期で急速な不規則化が進行し、その後、残留した島状の規則ドメインが成長していく様子が得ら

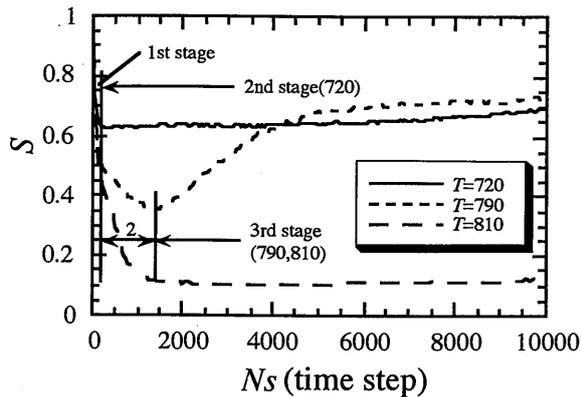


Fig. 6 The changes of degree of order S with the time step.

れた (Fig. 5)。これらの様子もまたシミュレーションの結果とよく一致しており、今回のモデルの妥当性を示している。

3.3 規則度の時間変化

各温度で焼鈍した場合の系全体で平均した規則度の変化を Fig. 6 に示す。共に初期状態は完全規則状態の値である規則度1.0を持つ。各温度での平衡規則度は以下ようになる。

$$S_e = \begin{cases} 0.868 (T=720\text{K}) \\ 0.776 (T=790\text{K}) \\ 0.444 (T=810\text{K}) \end{cases} \quad (16)$$

規則度変化は2つもしくは3つのステージに分類することができる。最初のステージでは焼鈍温度にかかわらず数ステップで規則度が急激に減少する。これは主に規則ドメイン中の規則度が各焼鈍温度での平衡規則度まで減少するためである。重要な点は、平均の規則度はその段階で平衡規則度よりかなり低い値となっていることである。これは多量にある APB が不規則化して、系内平均を下げていることに起因する。すなわち、APB の “wetting” の効果も含まれている。その後は平均の規則度は緩やかに増加し、平衡値に向かう。これは APB の消滅に伴う変化である。一方、790K 焼鈍では最初の急激な減少の後に緩やかな減少が見られるステージがある。この減少は APB の “wetting” を核として不規則領域が増大しているためである。その後、規則度はかなり急激に上昇し、4000ステップ以降では 720K の曲線より高くなる。これは周期性が完全に崩れ、APB の消滅が速く進行し、広い規則領域を形成したためである。しかし、これも最終的には、720K 焼鈍でも APB が消滅してしまうので規則度は再度逆転して、各温度の平衡値に到達する。810K では焼鈍初期に規則度は急激に低下した後、極めてゆっくり

りと上昇する。このとき、規則度の上昇は組成変動に依存する。

4. 結 論

TDGLモデルを用いた一次の相転移の速度方程式を構築し、Cu₃Pt合金の相転移過程に適用した。TDGLモデルは実際の合金の状態図を記述できるように組成と規則度の秩序変数を用いた。このモデルを2次元系に適用して、相の形態変化の計算を行った。初期状態は周期的に配列させた APB が入った相として、規則単相と2相共存相の温度で計算し、相転移挙動を調べた。規則単相への相転移ではヘアピンプロセスが観察された。また、2相共存領域への相転移課程では APB から不規則化が進行し、その後、残存した規則相の成長が見られた。規則度変化を調べた結果、いくつかの過程に分割できることがわかった。第1の過程は規則ドメイン内規則度の平衡値への減少、第2過程は APB の不規則化に伴う規則度減少、第3過程は APB 消滅および規則ドメインの成長に伴う規則度の回復である。以上の過程は温度により多少異なる。一方、これらの形態変化は実験結果と非常に一致を示し、モデルの妥当性を示した。TDGLモデルは APB などの欠陥を規則度と組成の連続的な変化で記述する事ができた。ただし、今回のモデルでは規則相を正位相と逆位相の2つの位相に区別したが、この近似は十分でない。実際の L1₂構造にある4つの位相を記述するモデルを構築し、異なる位相間の関係を明らかにする必要がある^{10,11)}。この問題を解決するために、現在、Pottsモデル¹²⁾を基本とした速度式を構築中である。

謝 辞

本研究の一部は平成7～8年度文部省科学研究費補助金一般研究(基盤研究)(C)「規則パラメータのベクトル表示による L1₂型合金の規則化ダイナミクスの解析」(07805060)に依った。また、平成5年度総合理工学研究科奨励研究費の援助を受けた。

参 考 文 献

- 1) C. Leroux, A. Loiseau, M. C. Cadeville, D. Broddin and G. Van Tendeloo: *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, 3479 (1990).
- 2) F. D. Tichelaar, F. W. Shapink and X. Li: *Phil. Mag. A*, **65**, 913 (1992).
- 3) A. Finel, V. Mazauric and F. Ducastelle: *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1016 (1990).
- 4) C. Ricolleau, A. Loiseau, F. Ducastelle and R. Caudron: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3591 (1992).
- 5) P. H. H. Rongen, F. W. Shapink and F. D. Tichelaar: *Phil. Mag. Lett.*, **71**, 263 (1995).
- 6) N. Kuwano, A. Matsumoto, K. Kajiwara and K. Oki:

- Mater. Trans. JIM, **34**, 1163 (1993).
- 7) T. Eguchi, K. Shiyama and H. Ninomiya: *Computer Aided Innovation of New Materials II*, Ed. by M. Doyama, *et al.*, Elsevier Sci. Pub., 695 (1993).
- 8) M. Itakura, N. Kuwano and K. Oki: Proc. *IVth Asia-Pacific Conference and Workshop on Electron Microscopy*, Bangkok, 221 (1988).
- 9) A. Matsumoto, K. Matsuno, N. Chiwata, N. Kuwano and K. Oki: J. Electron Microscopy 45 (1996) (in press)
- 10) Y. Enomoto and R. Kato: Phys. Lett. A, **142**, 256 (1989).
- 11) Y. Enomoto and R. Kato: J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 9215 (1990).
- 12) R. S. Goldstein, M. F. Zimmer and Y. Oono: Mod. Phys. Lett. B, **7**, 1083 (1993).