

点欠陥濃度分布変化に対応可能な Phase Field 法による規則合金中のナノ組織形成過程の
研究

A study of nanostructural evolution in ordered alloys by phase field simulation applicable to point
defect distribution varying system

大阪大学大学院工学研究科 知能・機能創成工学専攻 小泉 雄一郎

Department of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Engineering, Osaka University

Yuichiro Koizumi

派遣期間 2007年3月31日～2007年9月30日

March 31, 2007 – September 30, 2007

研究機関 Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of
Technology, 77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02139, USA

研究指導者 Prof. Samuel M. Allen

Summary

A phase-field model in which the effects of changes in distributions of point defects can be simulated has been developed. In this model, the free energy of a long-range-ordered alloy is described by the Bragg-Williams theory and the contribution of vacancy concentration to the free energy was calculated using the experimental data of vacancy formation enthalpy and taking into account the configuration entropy change due to vacancy. The mobility for the evolutions of order parameter field are described as a function of vacancy concentration. By applying this model to antiphase domain (APB) growth in Fe_3Al , it was shown that vacancies tend to segregate to APB boundaries while Al atoms desegregate from APB. The dependences of segregation on temperature and type of APB were calculated. The vacancy segregation on B2 type APB is much larger and more strongly temperature dependent than on D0_3 -type APB. Also, it was simulated that the segregation occurs even on migrating boundaries of growing APD. Owing to the segregation of vacancies, the mobilities of APD boundaries becomes larger than that expected only from the equilibrium vacancy concentration of matrix. Such an effect of vacancy segregation was simulated successfully for the first time by this study.

1. 目的

構造材料の特性を決める因子には、電子構造から決定される内的因子と、亀裂やポア等を含む形状やサイズの外的因子の他、原子レベルの構造の異なる領域の分布、即ち材料組織がある。特に最近ではナノメートルサイズ（ナノ組織）が材料特性を飛躍的に変化させることが注目されており、その制御による新しい構造材料開発の研究が盛んである。材料組織を制御する上でその形成過程を理解し予測することが重要であり、実験、理論、そして、コンピュータを用いた計算によって多くの研究がなされている。特に最近では、系の全自由エネルギーに基づいて、濃度や規則度などの秩序変数の場の時間発展を記述する手法である Phase Field 法が、材料組織形成のモデル化法として注目を集めており様々な系への適用が進められている。一方、著者は金属間化合物の材料特性を大きく左右するナノ組織、逆位相領域 (Antiphase Domain: APD) の成長について系統的に調べ、従来の理論では説明できない種々の挙動を見出すとともに、一般に無視されている空孔濃度の分布とその時間変化の影響を考慮することが、特に初期段階の APD 成長を記述するのに不可欠であることを示した。本研究では、その影響を Phase Field 法に組み込むことで、ナノ組織発達シミュレーションとしての Phase Field 法の適用範囲を広げることを目的としている。

2. 方法

本研究を遂行するにあたり、下記に示す理論ならびに計算手法を構築した。

2-1 点欠陥を有する結晶の自由エネルギーの定式化

計算の対象とする系として、 Ti_3Al と Fe_3Al を検討した結果、Allen 教授の実験データを含め、計算に必要な熱力学データや拡散データが多く、最近その特異な擬弾性挙動への APD の寄与も注目されている Fe_3Al で研究を進めることにした。一般的な Phase Field 法では、界面エネルギーや界面厚さの実験値にフィットするように勾配エネルギー係数を決定するが、本研究では、その適用性の拡大を考慮し、自由エネルギーデータからそれらの値を決定した。空孔を含む結晶の自由エネルギーは、Allen 教授らによる Bragg-Williams 理論に基づいた空孔を含まない Fe_3Al 結晶の自由エネルギーの記述を元に、空孔形成エンタルピーと配置のエントロピーの変化を考慮して記述した。その記述から Al 濃度ならびに空孔濃度の勾配エネルギー係数を求めたところ負の値を示した。負の勾配エネルギー係数は界面が増殖する方向に組織が変化することを意味し、シミュレーションにおいては、隣接するメッシュの濃度差が大きくなり計算は発散する。この問題は、最近研究が盛んになりつつある Phase Field Crystal モデルを発展することに解決されると期待される。しかしながら、Phase Field Crystal モデルの発展は派遣期間内には困難で、本研究の趣旨とも合わないため、系全体のエネルギーへのこれらの濃度勾配の寄与は無視できる程小さいと仮定し、勾配エネルギー係数をゼロとして計算を進めた。これらの近似は、本研究で扱う Phase field パラメータ (Al 濃度、空孔濃度、D0₃型規則度、B2型規則度) のうち、Al 濃度ならびに空孔濃度の勾配が他の規則パラメータの勾配に比べて大幅に小さいため妥当である。

2-2 空孔濃度依存移動度モデル

結晶性材料中の原子の移動は空孔機構により支配されており、原子の移動度は空孔濃度に依存すると考えられる。このことを Phase Field 法に組み込み、保存場の時間発展を表す

Cahn-Hilliard の式ならびに非保存場の時間発展を表す Allen-Cahn の式を、移動度を空孔濃度の関数として下記のように表した。

Cahn-Hilliard の式

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ M_i(c_v) \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c_i} \right) \right\} = M_i(c_v) \nabla^2 \left(\frac{\delta F}{\delta c_i} \right) + \nabla M_i(c_v) \cdot \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c_i} \right)$$

Allen-Chan の式

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = -L(c_v) \frac{\delta F}{\delta \eta_i}$$

ここで、 C_i は保存規則パラメータ、 η_i は非保存規則パラメータ、 L_i 、 M_i はそれぞれの移動度、 F は系の全自由エネルギー、 c_v は空孔濃度である。Cahn-Hilliard の式の右辺第二項は、移動度が一定でないことに由来して現れる項であり、移動度を一定と仮定する一般的な Phase-Field 法では現れない項である。Allen-Cahn の式については、移動度が空孔の関数であること以外は、移動度が一定と仮定する一般的な Phase-Field 法で用いられるものと同じである。これらの式を用いて、各規則パラメータの時間発展を差分法により計算した。但し、空孔の移動度自体は空孔濃度に依存しないので、空孔濃度の時間発展の計算には、第二項は加えていない。固定平面 APB への偏析の計算には、 64×1 の 1 次元格子を用い、移動界面ならびに組織形成の計算には 64×64 の二次元格子を用いて、計算を行った。尚、規則—不規則変態点近傍温度で、界面の幅がシミュレーションボックスサイズの影響を受ける場合には、 128×1 の一次元格子あるいは 128×128 の二次元格子を用いた。

3. 結果

3-1. 平滑な逆位相境界 (APB) の平衡化と点欠陥の偏析

界面と点欠陥の相互作用について調べるため、平滑な界面近傍の点欠陥濃度分布の変化を調べた。平滑な界面は移動のための駆動力が働かず安定して存在するため、平衡状態の点欠陥濃度分布の評価に適している。偏析を調べるとともに、界面エネルギー、界面厚さ及びにその温度依存性を計算した。尚、平衡に達したか否かは、拡散ポテンシャルの均一性をもって判断した。APB 上の空孔濃度は、マトリクスの平衡空孔濃度よりも高く、その傾向は低温ほど顕著となった (Fig. 1)。特に、B2 型 APB への偏析は著しく、本研究で計算した最低温度の 673K では、界面の空孔濃度はマトリクスの平衡空孔濃度よりも 70% も高い値を示した。APB での Al 濃度の低下も認められた。規則パラメータプロファイルから APB エネルギーを算出し、その温度依存性を調べたところ、B2 型 APB のエネルギーは、B2 規則相温度域と DO₃ 規則相温度域とで異なる温度依存性を示した (Fig.2)。また、空孔濃度と Al 濃度を仮想的に均一に固定して B2 型並びに DO₃ 型規則度の平衡化計算を行い、偏析が生じない条件での APB エネルギーを計算したところ、B2 型 APB の界面エネルギーが、偏析により最大で約 40% も低下することが示された。こうした一連の計算によりモデルの信頼性を確認した後に完全不規則状態からのナノドメイン形成過程のシミュレーションを行い、点欠陥濃度分布の変化の影響を調べた。その結果、成長する APD の界面に対しても空孔が偏析し (Fig.3)、それにより APD の成長が加速されること等が示された。このような計算は本研究で初めてなされたものであり、今後も種々の系への適用が期待される。

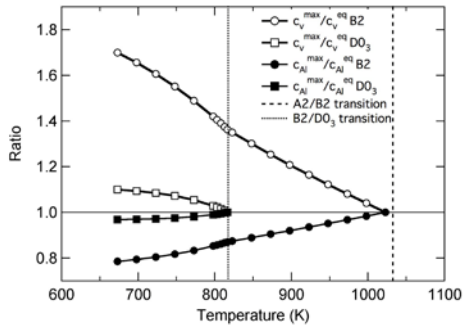


Fig.1 Temperature dependences of ratios of vacancy concentration on equilibrated planar APBs to equilibrium vacancy concentration for each temperature.

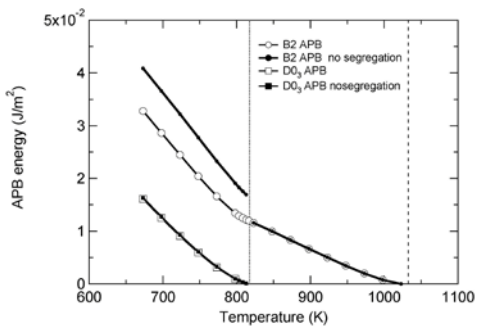


Fig. 2 Temperature dependences of energy of planar APBs equilibrated at each temperature.

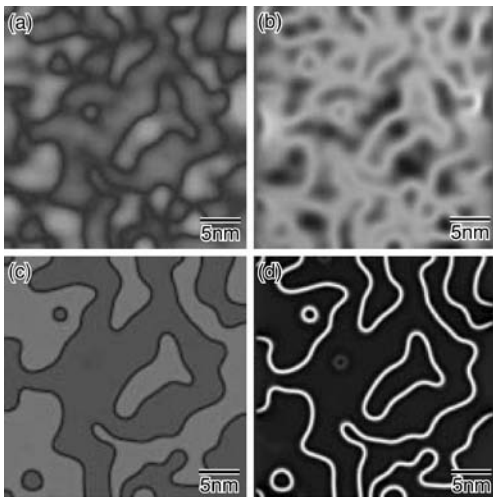


Fig. 3 Order parameter fields simulated for Fe_3Al annealed at 673K for 2.5×10^2 s ((a), (b)) and 4.4×10^2 s ((c), (d)) with the initial condition of fully disordered state. (a) & (c) B2 order parameter field, (b) & (d) vacancy concentration field.