

離散格子及び連続体モデルの混成手法に基づく 規則化過程のマルチスケール解析

学位論文内容の要旨

メソスケールの組織形成過程は、ミクロスケールにおける原子の挙動が集積した結果であり、多種多様な様相を呈する組織の形態やその経時安定性は、全て原子間の相互作用力、原子間相関、原子半径差といった系の微視的情報に基づいて統一的に解釈し得る。離散格子モデルのクラスタ一変分法 (Cluster Variation Method, CVM) は、広範な原子間相関を陽に考慮して合金のエントロピーを定式化する手法であり、原子レベルの情報に基づいて合金の平衡状態を記述することが可能である。しかしながら、一般に計算対象は均一な系に限られ、組織レベルの不均一現象を取り扱うことは困難である。連続体モデルの Phase Field 法(PFM)は、極めて多くの組織形成過程を記述することに成功している。PFM は非平衡過程の変態経路が自由エネルギーの最急下勾配の方向を通過するという時間発展原理に立脚するため、自由エネルギーの定式化が計算の精度や適用範囲を決定する。従来の PFM の計算では、Landau 展開や Bragg-Williams 近似に基づく自由エネルギーモデルを用い、厳密性を犠牲にした簡便な処方とられてきた。このため、離散格子上の原子配列やその時間発展過程を記述することに多くの不明瞭性が生じている。従って、現段階では、原子の挙動と同時に組織形成過程を記述することが不可能である。本研究では、原子レベルから組織レベルにわたるマルチスケールの取り扱いを可能にすることを目的として、離散格子モデルである CVM と連続体モデルである PFM の混成化を行った。そして、その混成手法を一次変態である disorder-L1₀ 変態と二次変態である disorder-B2 変態の計算へ適用し、規則化過程のマルチスケール解析を遂行した。本論文は 10 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景及び目的を述べた。

第 2 章においては、PFM の計算理論について説明した。CVM と PFM の混成化において極めて重要となる不均一系化学的自由エネルギーの従来の定式化方法について詳細に説明することから始め、PFM の diffuse interface description に基づく界面の幅や界面エネルギーの形式、そして PFM の時間発展方程式が曲率駆動成長を記述することを示した。更に、従来の PFM の計算方法及び結果を具体的に示すことで、その問題点を指摘し、本研究の立脚点を明示した。

第 3 章では、CVM の計算理論を詳細に説明した。相平衡を考察する際に重要な概念である原子間相関について説明し、広範な原子間相関を考慮してエントロピーを定式化する CVM の方法を述べた。そして、CVM に基づいて自由エネルギーを定式化し、本研究において対象とする

合金系の平衡状態図の計算を行った。

CVM は平衡状態を対象とした手法であるが、CVM を時間領域に自然な形で拡張した手法である経路確率法(Path Probability Method, PPM)は、原子レベルの非平衡過程の記述に用いられる。本研究では PPM と PFM の計算結果を比較することで、両者の関連性を探る。PPM の計算理論を第 4 章において説明した。

第 5 章においては、系が連続体であることを出発点として、PFM における不均一系化学的自由エネルギーを CVM の範疇で定式化し、両者の混成化を行った。このとき、従来の PFM における界面エネルギーの数学的な記述の矛盾についても言及した。

第 6 章では、第 5 章で定式化した混成手法を二次変態の disorder-B2 変態へ適用した。均一系を対象とした計算においては、本混成手法と PPM から算出される長範囲規則度(Long-Range-Order parameter, LRO)の緩和曲線の比較から、PFM における kinetic factor の値を適切に調整することで両者にスケーリング性が存在することが示唆された。自由エネルギー勾配が急峻な状態を初期状態としたときの計算においては、PFM と PPM の変態経路に決定的な差が示されたが、系が平衡状態に近いときには両者の変態経路が一致することが明らかとなった。これは PFM の時間発展原理を支持する結果である。そして、本混成手法による不均一系の計算によって、FeAl 合金などで観察される B2 単相領域の組織を定性的に再現した。

第 7 章では、本混成手法を一次変態の disorder-L1₀変態の計算へ適用した。L1₀規則化過程は、時効温度に応じて、核生成機構と二次変態のような自発的な機構であるスピノーダル・オーダーリング機構によって進行することが知られており、本章においては、両機構の規則化挙動を比較した。均一系及び一次元の不均一系を対象とした計算によって、両規則化挙動の違いを明示した。このとき、スピノーダル・オーダーリング過程においては、不規則相から平衡相である L1₀規則相が形成される前に、擬安定相として L1₂構造が一時的に現れることが示された。二次元の系を用いた計算から、L1₀単相組織の特徴は規則化機構に依存しないことが明らかとなった。

第 8 章では、L1₀単相領域における order-order relaxation 過程のマルチスケール解析を行った。この解析から、order-order relaxation 過程の LRO の緩和挙動には、規則ドメイン内部の原子配列の変化、逆位相境界(Anti-Phase Boundary, APB)の wetting/anti-wetting、規則ドメインの粗大化といった時間及び空間スケールの異なる現象が関与することが明らかとなり、これが実験事実と一致するものであることを確認した。

第 5 章で定式化した混成手法は、系が連続体であることを出発点として導出したため、組織の空間スケール、結晶方位、界面エネルギーの異方性といった組織レベルの情報が原子レベルの情報に基づいて決定されていない。第 9 章では、この問題点を解決するために、離散格子系を出発点として不均一系化学的自由エネルギーを定式化し、新たな混成化を行った。そして、この混成手法を disorder-B2 変態及び disorder-L1₀変態の計算へ適用し、規則化初期における規則ドメインの形態やサイズ、APB の wetting 挙動、そして組織形成過程を、離散格子点の対称性、原子間の相互作用力、原子間相関といった系の微視的情報に基づいて記述し解析した。

第 10 章は本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 毛 利 哲 夫
副 査 教 授 石 井 邦 宜
副 査 教 授 高 橋 平 七 郎
副 査 教 授 中 山 恒 義

学 位 論 文 題 名

離散格子及び連続体モデルの混成手法に基づく 規則化過程のマルチスケール解析

メソスケールの組織形成過程は、ミクロスケールにおける原子の挙動が集積した結果であり、多種多様な様相を呈する組織の形態やその経時安定性は、全て原子間の相互作用力、原子間相関、原子半径差といった系の微視的情報に基づいて統一的に解釈し得る。しかしながら、原子レベルの情報に基づいて合金の平衡状態を記述する離散格子モデルのクラスター変分法 (Cluster Variation Method, CVM) と、組織形成過程を対象とする連続体モデルの Phase Field 法(PFM)は、現在まで個々に発展しており、現段階では原子の挙動と同時に組織形成過程を記述することは不可能である。本研究では、原子レベルから組織レベルにわたるマルチスケールの取り扱いを可能にすることを目的として、CVM と PFM の混成化を行った。そして、その混成手法を一次変態の disorder-L1₀ 変態と二次変態の disorder-B2 変態の計算へ適用し、規則化過程のマルチスケール解析を遂行した。本論文は 10 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景及び目的を述べている。

第 2 章においては、PFM の計算理論について説明している。従来の PFM の計算方法及び結果を具体的に示すことで、その問題点を指摘し、本研究の立脚点を明示した。

第 3 章では、CVM の計算理論を詳細に説明している。相平衡を考察する際に重要な概念である原子間相関について説明し、広範な原子間相関を考慮してエントロピーを定式化する CVM を詳述している。

CVM は平衡状態を対象とした手法であるが、CVM を時間領域に自然な形で拡張した手法である経路確率法(Path Probability Method, PPM)は、原子レベルの非平衡過程の記述に用いられる。本研究では PPM と PFM の計算結果を比較することで、両者の関連性を探る。PPM の計算理論を第 4 章において説明している。

第 5 章においては、系が連続体であることを出発点として、PFM における不均一系化

学的自由エネルギーを CVM の範疇で定式化し、両者の混成化を行った。このとき、従来の PFM における界面エネルギーの数学的な記述の矛盾についても言及した。

第 6 章では、本混成手法を二次変態の disorder-B2 変態へ適用している。均一系を対象とした計算においては、本混成手法と PPM から算出される長範囲規則度 (Long-Range-Order parameter, LRO) の緩和曲線の比較から、両者にスケールリング性が存在することが示唆された。本混成手法による不均一系の計算によって、FeAl 合金などで観察される B2 単相領域の組織を定性的に再現した。

第 7 章では、混成手法を一次変態の disorder-L1₀ 変態の計算へ適用している。L1₀ 規則化過程は、時効温度に応じて、核生成機構と二次変態のような自発的な機構であるスピノーダル・オーダーリング機構によって進行することが知られており、両機構の規則化挙動を比較している。二次元の系を用いた計算から、L1₀ 単相組織の特徴は規則化機構に依存しないことが示された。

第 8 章では、L1₀ 単相領域における order-order relaxation 過程のマルチスケール解析を行った。この解析から、order-order relaxation 過程の LRO の緩和挙動には、規則ドメイン内部の原子配列の変化、逆位相境界の wetting/anti-wetting、規則ドメインの粗大化といった時間及び空間スケールの異なる現象が関与することが明らかとなり、これが実験事実と一致するものであることを確認した。

第 5 章で定式化した混成手法は、系が連続体であることを出発点としているため、組織の空間スケール、結晶方位、界面エネルギーの異方性など、組織レベルの因子が原子レベルの情報に基づいて決定されていない。第 9 章では、この問題点を解決するために、離散格子系を出発点として不均一系化学的自由エネルギーを定式化し、新たな混成化を行った。そして、この混成手法を disorder-B2 変態及び disorder-L1₀ 変態の計算へ適用し、組織レベルの現象を系の微視的情報に基づいて記述し解析した。

第 10 章は本論文の総括である。

これを要するに、著者は、クラスター変分法と Phase Field 法を混成化することで、原子から組織のスケールに及ぶ規則化過程に対して新たな理論的知見を得たものであり、材料科学と材料物性工学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。