

# Fe-Ni-Al 合金の 2 段階相分離過程に対する 2 個の球状ドメインを用いたシミュレーション

小隈龍一郎<sup>1)</sup>・松村 晶<sup>2)</sup>・土井 稔<sup>3)</sup>・波多 聡<sup>4)</sup>・緒方 啓丞<sup>5)</sup>

(平成 25 年 6 月 11 日受理)

## Simulation with Two Spherical B2 Domains for Two Step Phase Separation in Fe-Ni-Al Alloys

Ryuichiro OGUMA<sup>1)</sup>, Syo MATSUMURA<sup>2)</sup>, Minoru DOI<sup>3)</sup>,  
Satoshi HATA<sup>4)</sup>, and Keisuke OGATA<sup>5)</sup>

(Received June 11, 2013)

### Abstract

The present authors recently developed a TDGL formulation for ordering processes of B2 and D0<sub>3</sub> in binary alloys, taking into account the symmetrical relationships between these ordered phases. In this formulation, multiple types of variants of the structures are represented by three order parameters which can be measured independently through crystal structure factors. Kinetic equations for time-evolution of the order parameters and a composition one are derived from the Ginzburg-Landau type potential consisting of mean-field free energies and interfacial energy terms. On the other hand, coauthors have investigated domain structures in two-step phase separation of Fe-based Fe-Ni-Al alloys. The evolution of three-dimensional domain structures and composition profiles has been analyzed by electron tomography imaging and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Assuming the heat treatment, the authors recently performed three-dimensional numerical simulations in which a single spherical B2 domain is set at the initial state. In this work three-dimensional simulations started with two spherical B2 domains close to each other. The anisotropic initial profiles of an order and composition affect the formation of domain structures. It is also demonstrated that the microstructure change within the initial B2 domains depends on the formation of A2 phase regions on the interphase boundaries between the B2 domains and A2 matrices.

### 1. はじめに

2 種以上の物質が、原子あるいは分子レベルで混合状態にある溶体のうち、固体の状態にあるものを固溶体と呼ぶが、このうち、置換型固溶体とは、溶媒原子によって構成される空間格子中の格子点を溶質原子が占める固溶体である。置換型固溶体となる Fe-Ni-Al 合金は、Fe を多数派、Ni または Al を少数派原子とする A<sub>3</sub>B 型の擬二元合

1) 福岡大学理学部物理科学科, 〒814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1

Department of Applied Physics, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1, Nanakuma, Jonanku, Fukuoka, 814-0180, Japan

2) 九州大学工学研究院エネルギー量子工学部門エネルギー物質科学, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University, 744, Motoooka, Nishiku, Fukuoka, 819-0395, Japan

3) 愛知工業大学工学部機械学科, 〒470-0392 愛知県豊田市八草八千草 1247

Department of Mechanical Engineering, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yakusa Cho, Toyota, Aichi, 470-0392, Japan

4) 九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門, 〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

Department of Electrical and Materials Science, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka, 816-8580, Japan

5) 九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻, 〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka, 816-8580, Japan

金系と見なすことができる。結晶構造は、bcc を基本としており、不規則 A2 状態では、原子はランダムに格子のサイトを占める。第一隣接の A と B 原子の間で規則化が起こった場合、B2 型と呼ばれる規則構造が形成され、これは異なる成分を持つ二つの単純立方格子の副格子からなっている。B2 相においては、二つの副格子のうち、A と B どちらの原子が優先的に占有されるかで決まる兄弟相（バリエント）が 2 種類存在することになる。異なる種類のバリエントが接したとき、そこには、原子配列の変位が  $a/4\langle 110 \rangle$  となる逆位相境界（Anti-Phase Boundary; APB）が形成される。ここで、 $a$  は、Fig. 1 に示されている単位胞の格子定数である。

近年、Fe-10.3Ni-14.3Al(at%) 合金での 2 段階相分離過程において、ユニークなドメイン構造が観察されている<sup>[1]</sup>。第 1 段階の等温時効では、規則合金の微細構造は、B2 ドメインと A2 母相からなっている。つづく第 2 段階の時効では、初期 B2 ドメインと A2 母相内それぞれに、B2 ドメインと A2 相が形成される。このようなドメイン構造を明らかにしようとする、2 次元平面への投影像である通常の透過型電子顕微鏡法（Transmission Electron Microscopy; TEM）による観察像では、十分とは言い切れない。最近、電子線トモグラフィ、すなわちコンピュータトモグラフィ（CT）と透過型電子顕微鏡法（Transmission Electron Microscopy; TEM）または走査型透過型電子顕微鏡法（Scanning Transmission Electron Microscopy; STEM）を結びつけた手法<sup>[2-5]</sup>が、材料研究の分野にも使われ始めている<sup>[4-7]</sup>。著者らはこの技術を用いて、初期 B2 ドメイン内に形成される A2 相と B2 相との境界面の 3 次元像の時間発展を考察した<sup>[6,7]</sup>。

Fe-Al 合金の規則化過程については、メゾスコピックな連続媒質を基にした TDGL（time-dependent Ginzburg-Landau）法による定式化<sup>[8-10]</sup>がいくつもなされている<sup>[10-21]</sup>。これらのモデルは、取り扱う数式の意味が明確で物理的な見通しが付けやすく、ある程度大きなサイズにわたるドメイン構造の発展を議論するのに便利である。著者らは、以前、結晶構造の対称性を考慮した B2 および  $D0_3$  型規則化過程のモデル<sup>[19]</sup>を使い、2 段階目の相分離過程の初期状態として球状の B2 ドメインを設定した 3 次元シミュレーションを行なった。得られたドメイン構造は、実験結果とよく一致しており、A2 母相と初期 B2 ドメインとの境界での A2 相の析出が、内部の A2 相の形成に大きく影響していることが明らかになった<sup>[6,7]</sup>。実際の合金系では、B2 ドメインどうしは近接しており、A2 母相とだけではなく、ドメイン間でも影響を及ぼし合っていると考えられる。そこで、本研究では、2 段階目の相分離過程の初期状態として近接した 2 個の球状 B2 ドメインを設定したシミュレーションを行うことで、実験結果に対する知見を深め、規則度と組成との関係をより明確にすることを目的とする。なお、この定式化の中には、組成変調による格子歪みの効果は含まれていない。相分離過程の初期から中期過程においては、ドメインや A2 領域のサイズがそれほど大きくなく、格子歪みよりも、規則化と組成変調すなわち拡散の影響が重要だと考えられることによる。以降は、第 2 章で、既に著者らが行った定式化を簡単に説明する。第 3 章は「シミュレーションの方法」、第 4、第 5 章は、それぞれ、「結果と考察」、「結論」に当てる。

## 2. 定式化<sup>[19]</sup>

この章では、B2 型規則化過程に対する定式化を簡単に説明する。温度と組成に依存した B2 型規則化が起こる 2 元合金系  $A_{3+\varepsilon}B_{1-\varepsilon}$  を考える。ここで、 $\varepsilon$  は、化学量論組成  $A_3B$  からの組成のずれを表している。定式化は、B2 型規則化の他に  $D0_3$  型規則化をも同じ枠組みで取り扱うため、8 個の bcc セルからなる基本格子を基にする。単位胞が、Fig. 1 に示されるように、4 つの副格子  $\alpha, \beta, \gamma$  および  $\delta$  の 4 つの fcc 副格子に分解される。構成原子によるサイトの原子占有確率は、Table 1 にあるように、4 つの規則度パラメータ  $\xi, \eta$  および  $\zeta$  と、組成パラメータ  $\varepsilon$  の関数として

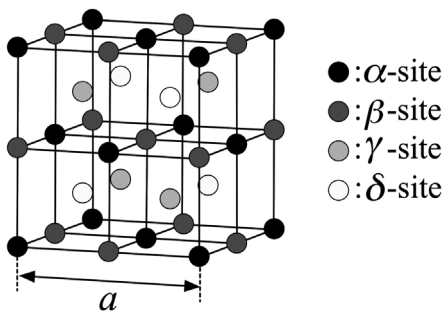


Figure 1. Definition of the four fcc sublattices  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$ .

Table 1. Atomic occupation probabilities close to stoichiometric composition  $A_{3+\varepsilon}B_{1-\varepsilon}$  for the lattice sites defined in Fig. 1

site	A-atom	B-atom
$\alpha$	$\frac{1}{4}(3 - \varepsilon + \eta + 2\xi)$	$\frac{1}{4}(1 + \varepsilon - \eta - 2\xi)$
$\beta$	$\frac{1}{4}(3 - \varepsilon + \eta - 2\xi)$	$\frac{1}{4}(1 + \varepsilon - \eta + 2\xi)$
$\gamma$	$\frac{1}{4}(3 - \varepsilon - \eta + 2\xi)$	$\frac{1}{4}(1 + \varepsilon + \eta - 2\xi)$
$\delta$	$\frac{1}{4}(3 - \varepsilon - \eta - 2\xi)$	$\frac{1}{4}(1 + \varepsilon + \eta + 2\xi)$

与えられる.  $P_i$  を,  $j$  番目の副格子 ( $j=\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) に B 原子を見いだす確率とすると, 不規則 A2 状態では,  $P_\alpha=P_\beta=P_\gamma=P_\delta=(1+\varepsilon)/4$  であり, 規則度パラメータは  $\xi=\eta=\zeta=0$  となる. 一方 B2 状態は,  $P_\alpha=P_\beta \neq P_\gamma=P_\delta$ , または,  $\eta \neq 0$  かつ  $\xi=\zeta=0$  で特徴づけられる. これから, B2 型規則相の2つのバリエントは,  $\eta$  の符号によって区別されることになる. もし  $\eta$  が負であるなら, 少数派の B 原子は  $\alpha$  サイトと  $\beta$  サイトを優先的に占める. 一方, 正の  $\eta$  に対しては,  $\gamma$  と  $\delta$  のサイトをより多く占有する. 回折実験に用いる結晶構造因子  $F(hkl)$  は,  $h, k, l$  が全て偶数または奇数であるとき,  $n$  を整数として,

$$F(hkl) = \begin{cases} 4\{(3-\varepsilon)f_A + (1+\varepsilon)f_B\}, & \text{if } h+k+l=4n \\ 4(f_A - f_B)(\xi \pm i\zeta), & \text{if } h+k+l=4n+1 \\ 4(f_A - f_B)\eta, & \text{if } h+k+l=4n+2 \end{cases} \quad (1)$$

となり, それ以外の場合は,  $F(hkl)=0$  となる. ここで,  $f_j$  は  $j$  原子 ( $j=A,B$ ) の原子散乱因子である. これより, 例えば 222 Bragg 反射で撮られた TEM 暗視野像は,  $\eta^2$  の空間変調を示すことになる.

B2 型規則化を起こす系の平均場自由エネルギーは,  $\xi, \eta, \zeta$  および  $\varepsilon$  の Landau 展開の形式で導出される. A2 および B2 状態に対する自由エネルギーの最も簡単な形は,

$$f(\xi, \eta, \zeta, \varepsilon, T) = A_0(T) \left\{ a(T) + \frac{1}{2} b(T) (\varepsilon - \varepsilon_0(T))^2 + \frac{1}{2} Y(\varepsilon, T) (\xi^2 + \zeta^2 - \eta^2) + Y(\varepsilon, T) (\xi^2 - \zeta^2) \eta + \frac{1}{4} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)^2 \right\}, \quad (2)$$

となる. ここで,  $A_0, a, b$ , and  $\varepsilon_0$  は温度  $T$  に依存する正の係数である. パラメータ  $Y(\varepsilon, T)$  は, 安定相の状態を決めており,  $Y \neq 0$  であれば B2 状態が,  $Y=0$  であれば A2 状態が安定となる. 相の安定性は, 平均場自由エネルギーの関数  $f$  に関して, 規則度が張る 3 次元ユークリッド空間 ( $\xi, \eta, \zeta$ ) における極大と極小を考えることで明らかになる.  $Y=0$  のとき,  $f$  は, 原点 ( $\xi=\eta=\zeta=0$ ) に最小値を持ち, A2 状態が安定となる.  $Y \neq 0$  のとき,  $f$  は原点に極大値を持つと同時に,  $\eta$  軸上の 2 点  $\eta=\pm Y(\varepsilon, T)$ ,  $\xi=\zeta=0$  に極小値を持ち, これらは B2 状態における 2 つのバリエントに相当する. 本研究においては, 意味を持つ規則度は  $\eta$  のみであって, 規則度  $\xi$  と  $\zeta$  は, ほとんど 0 とみなせる. 関数  $Y(\varepsilon, T)$  がわかっているならば, モデル平行状態図が容易に関数  $f$  から構築できる. 適当な形の  $Y(\varepsilon, T)$  を仮定することにより, Fig. 2 に示すような Fe-Al 型の平行状態図を得る. ただし, 縦軸の温度スケールは, 実際の合金系には対応していない.

つぎに, 変化の早い自由度やミクロスコピックな自由度をある程度無視し, 熱力学的な平均を取って得られる体系の自由エネルギーすなわち熱力学的ポテンシャルを以下のように導入する.

$$\Phi\{\xi, \eta, \zeta, \varepsilon; T\} = \int \left\{ f(\xi, \eta, \zeta, \varepsilon; T) + g(\vec{\nabla}\xi, \vec{\nabla}\eta, \vec{\nabla}\zeta, \vec{\nabla}\varepsilon; T) \right\} d\vec{r}. \quad (3)$$

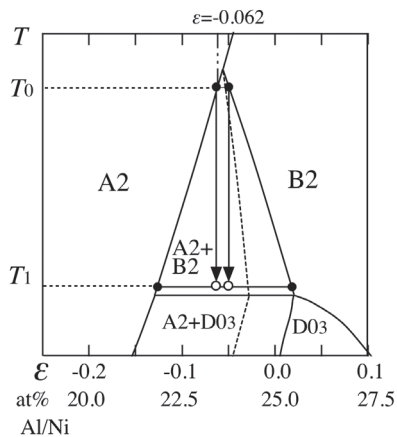


Figure 2. A model phase diagram of Fe-Al type. A system of Fe-Al type with  $\varepsilon=-0.062$  was considered in the simulations. A dotted curve represents a spinodal line. Filled and open circles denote the thermal processing assumed in the simulations.

ここで,  $g$  は, 界面自由エネルギー密度であり, 勾配 2 乗近似 (gradient square approximation)<sup>[22]</sup> を用いて以下のように導かれる.

$$g(\vec{\nabla}\xi, \vec{\nabla}\eta, \vec{\nabla}\zeta, \vec{\nabla}\varepsilon; T) = \nu(T) (\vec{\nabla}\xi)^2 + \mu(T) (\vec{\nabla}\eta)^2 + \nu(T) (\vec{\nabla}\zeta)^2 + \omega(T) (\vec{\nabla}\varepsilon)^2 \quad (4)$$

ここで, 係数  $\nu(T), \mu(T)$  および  $\omega(T)$  は, 温度に依存し, 常に正の値を取る. 規則度  $\xi$  と  $\zeta$  は, 前述したように, ほとんど値を持たないため, 重要となるのは,  $\mu$  と  $\omega$  である. 系が熱力学的平衡状態からはずれたときの局所的な規則度と組成の変化は, 以下のよく知られた方程式に従うと考えられる<sup>[8,9]</sup>.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial t} &= -L_1(T) \frac{\delta \Phi}{\delta \xi}, & \frac{\partial \eta}{\partial t} &= -L_2(T) \frac{\delta \Phi}{\delta \eta}, & \frac{\partial \zeta}{\partial t} &= -L_1(T) \frac{\delta \Phi}{\delta \zeta}, \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= M(T) \nabla^2 \frac{\delta \Phi}{\delta \varepsilon}. \end{aligned} \quad (5)$$

ここで,  $L_1(T), L_2(T)$ , および  $M(T)$  は, 反応定数と呼ばれる. これよ

り、規則度  $\xi, \eta, \zeta$  に対する非保存型の TDGL 形式の運動方程式が、組成  $\varepsilon$  に対する保存型の運動方程式が、(2)-(4) 式で定義される熱力学的ポテンシャル  $\Phi$  から、以下のように得られる。

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = L_1 A_0 \{-Y^2 \xi - 2Y \xi \eta - \xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\} + L_1 \nu \nabla^2 \xi, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = L_2 A_0 \{Y^2 \eta - Y(\xi^2 - \zeta^2) - \eta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\} + L_2 \mu \nabla^2 \eta, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = L_1 A_0 \{-Y^2 \zeta + 2Y \zeta \eta - \zeta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\} + L_1 \nu \nabla^2 \zeta, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = M A_0 \nabla^2 \left[ b \varepsilon + \{(\xi^2 - \zeta^2) \eta - (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) Y\} \frac{\partial Y}{\partial \varepsilon} \right] - M \omega \nabla^4 \varepsilon. \quad (9)$$

界面エネルギー項の式(4)と同様、組成変調をとまなう B2 型規則化においては、規則度  $\xi$  と  $\zeta$  はほとんど値を持たないため、重要なのは式(7)と(9)である。

### 3. シミュレーションの方法

規則化のシミュレーションは、 $120 \times 120 \times 240$  メッシュの3次元立方格子のもと、周期境界条件を課して行われた。TDGL 方程式(6)-(9)を差分化し、数値的に解くことによって、規則度と組成の時間変化が得られる。平均組成は、 $\varepsilon = -0.062$ 、界面自由エネルギーの係数に関しては、 $\mu: \omega = 2.2: 5.0$  とした。2段階相分離過程に対応した熱処理は、Fig. 2 の Fe-Al 型のモデル平衡状態図上で想定されている。温度  $T=T_0$  でのシミュレーションの第一段階では、領域の中心付近に近接した2個の球状 B2 ドメインをおき、他の領域は A2 母相とした。B2 ドメインの体積分率は、モデル平衡状態図における溶解度ギャップと平均組成の値から決めている。その後、規則度と組成のパラメータの変化が境界付近で滑らかになるよう、 $T=T_0$  でシミュレーションを1500ステップまたは30000ステップ走らせた。2段階目のシミュレーションは、 $T=T_0$  から急冷した後の  $T=T_1$  での等温時効を想定して行われた。Figure 2 での白丸の位置が、スピノダル線の左側にあることから、スピノダル分解が期待できる。

シミュレーションの結果を表示する2次元マッピングは、中心部11層分を積算したものを表示している。規則度  $\eta$  に関しては、その絶対値が大きくなると明るくし、組成パラメータ  $\varepsilon$  については、値が B2 相の平衡値に近づくとも明るくしている。

### 4. 結果と考察

Figure 3 にシミュレーション結果の一つを2次元マッピングで示す。初期状態は、第一段階のシミュレーションを1500ステップ走らせて得られたもので、マッピングの(a-1)と(b-1)が相当する。このシミュレーションでは、規則度と組成パラメータに対して、微小なノイズを毎ステップごと加えている。2kステップで、(a-2)と(b-2)が示すように、A2 母相において、相分離が起こっている。一方、初期 B2 ドメイン内部においては規則化が進行し、A2 母相との境界付近においては、規則化が大いに進んだ領域が見受けられる((a-2)も、相分離による組成変調は起こっていない((b-2))。5kステップでは、A2 相が境界をぬらし、相分離が B2 ドメイン内部にも起こっている。Figure (a-3)-(a-5)と(b-3)-(b-5)が示すように、過程中期では相分離を伴った規則化が進行し、A2 相の領域は、A2 母相と B2 ドメイン内部双方において成長している。しかし、シミュレーションの最終過程において、B2 ドメイン内部での A2 相領域は小さくなっている((a-5)と(a-6),(b-5)と(b-6))。Figure 4 は、Fe-10.3Ni-14.3Al 合金において、2段階目の相分離での、TEM 観察結果である。ここで、A2 相領域および B2 ドメインは、暗いまたは明るいコントラストをそれぞれ示す。0.75 h において、B2 ドメインを A2 母相内に見ることができる。TEM 像(2)-(4)から、A2 相が母相と B2 ドメインの間の境界をぬらし、境界付近からドメイン内部に向かう領域では、規則化がかなり進んだ領域が形成されるのがわかる。A2 相領域はこの規則度の高い領域よりも内側に析出し、時効時間とともに拡大していくが、途中からは、むしろ縮小していくようである。このようなドメイン構造の発展の特徴は、Fig. 3 の(a-3)-(a-5)でよく再現されている。Figure 5 は、シミュレーションで、A2 相と B2 相の境界面とを3次元表示したものであり、初期 B2 ドメイン内部に形成される A2 相との境界面がわかるように表示範囲を選んでいる。初期段階の5kステップでは、この境界面の細かい構造が見て取れる。また、B2 ドメイン周辺には、既に暗いコントラストを示す A2 相の析出が起こっていることがこの図からもわかる。10kステップにおいて、ドメイン内部の界面は、粗視化が進行することで、なめらかで緩やかなカーブを描いている。しかし、(2)-(4)では、界面のかたちが時間と

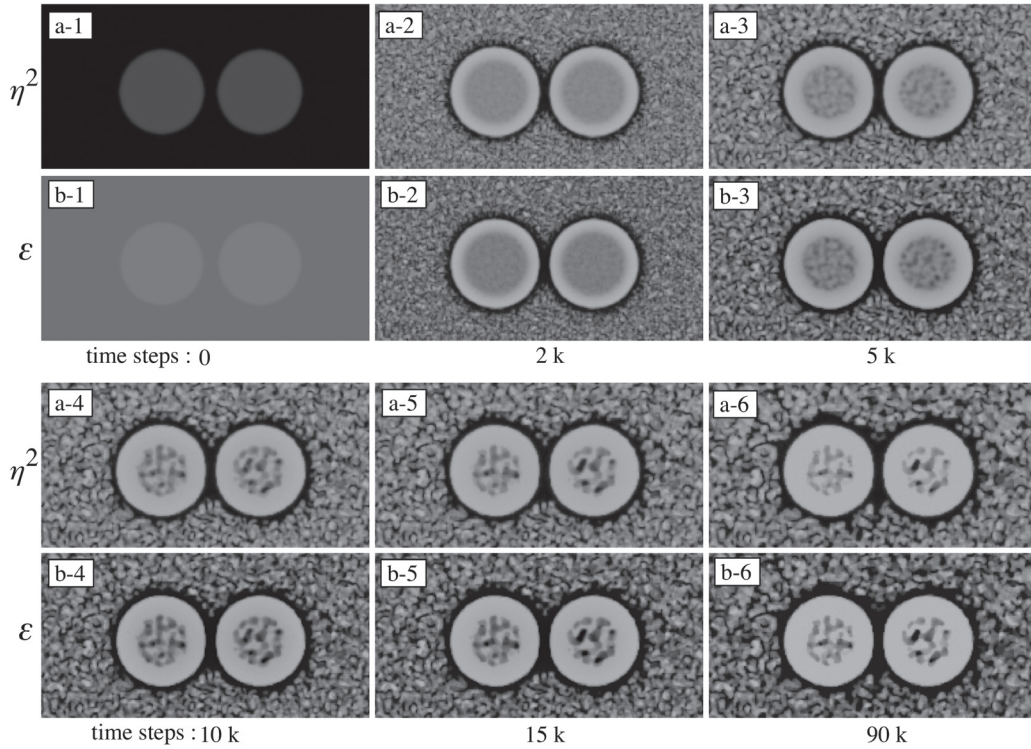


Figure 3. Time-evolution of processes of ordering and phase separation. Two-dimensional maps of  $\eta^2$  (a) and  $\varepsilon$  (b) are placed at upper and lower rows, respectively. The gray level varies from dark to bright with an increase in their values.

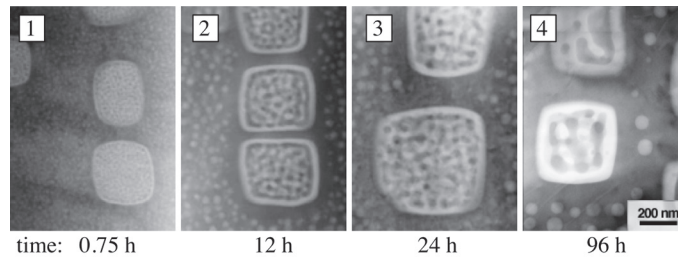


Figure 4. A series of dark field TEM images of microstructure change observed in Fe-10.3Ni-14.3Al during iso-thermal aging at 700 °C for the second step of the phase separation. Regions of phases A2 and B2 exhibit dark and bright contrasts, respectively. These images are related to mappings of (a) in Fig. 3 according to eq.(1).

ともにいびつな形に変化している。この原因は、A2相が曲率の高い界面部分に析出したためである。また、15kステップあたりから、B2ドメイン周辺、とくに2つのドメインの近接部で、A2相のさらなる析出が見られる。この結果、ドメイン内部では規則度が上昇し、A2相との境界面は、細く、くびれてくる。Figure 6は、Fig. 5に対応したFe-10.3Ni-14.3Al合金で観察された境界面の3次元表示である。Figure (1)と(2)から、時効時間が進むにつれ、粗視化によって細かな構造がなめらかになり、(2)から(4)まででは、逆に、界面がいびつになっていくのが分かる。Figure 5との比較からも、シミュレーション結果が実験結果を反映していると言える。ノイズを毎ステップごと与えると、規則度と組成のプロファイルを表示させたとき、揺らぎが大きく分かりにくい。そこで、前述のシミュレーションで、ノイズを初期状態のみ与えたものを行い、ドメイン内部の拡散の様子を調べた (Fig. 7)。一連の(a-1)-(a-3), (b-1)-(b-3)に見られるドメイン構造は、ノイズがないため、Fig. 2の(a-4)-(a-6), (b-4)-(b-6)よりもなめらかな形を取っている。B2ドメイン内の組成プロファイルは、規則化が進行するにつれ、鉄原子がA2母相との境界もしくは母相に向かって移動していることを示している。その結果、Fig. 3で見られるように、ドメイン内におけるA2領域の体積分率が時間とともに減少することが明らかになった。Figure 8は、実験で得られたドメイン内のA2領域の体積分率であるが、0.75 hから24 hまでの間、やはり減少していることを示している。

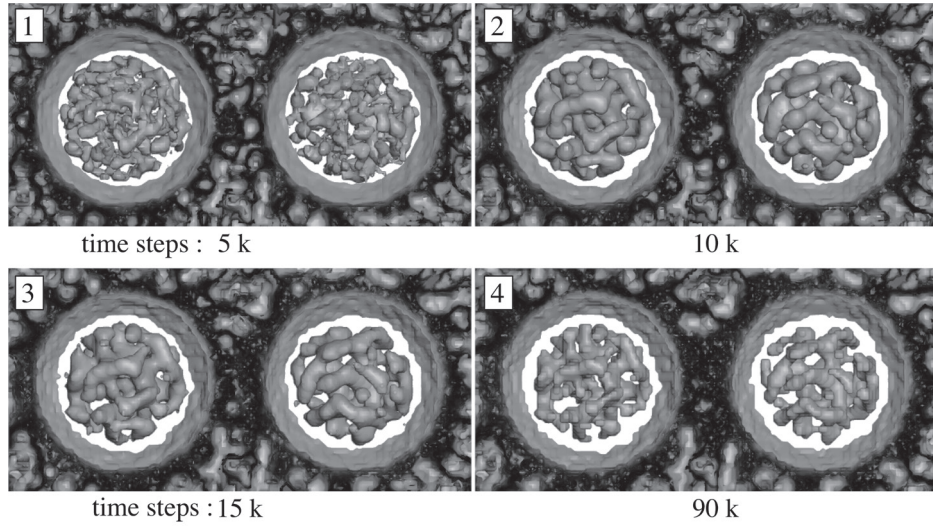


Figure 5. Simulated three-dimensional iso-order surfaces in the region of two B2 domains close to each other.

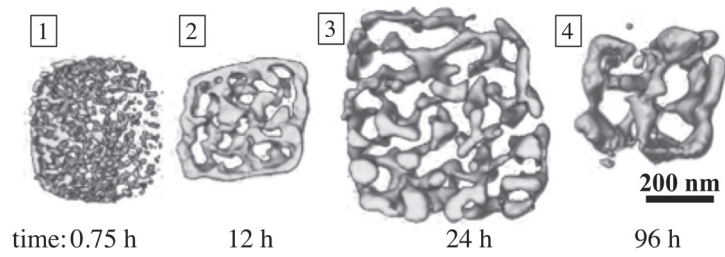


Figure 6. Three-dimensional surface-rendered views of Fe-10.3Ni-14.3Al obtained by an electron tomography.

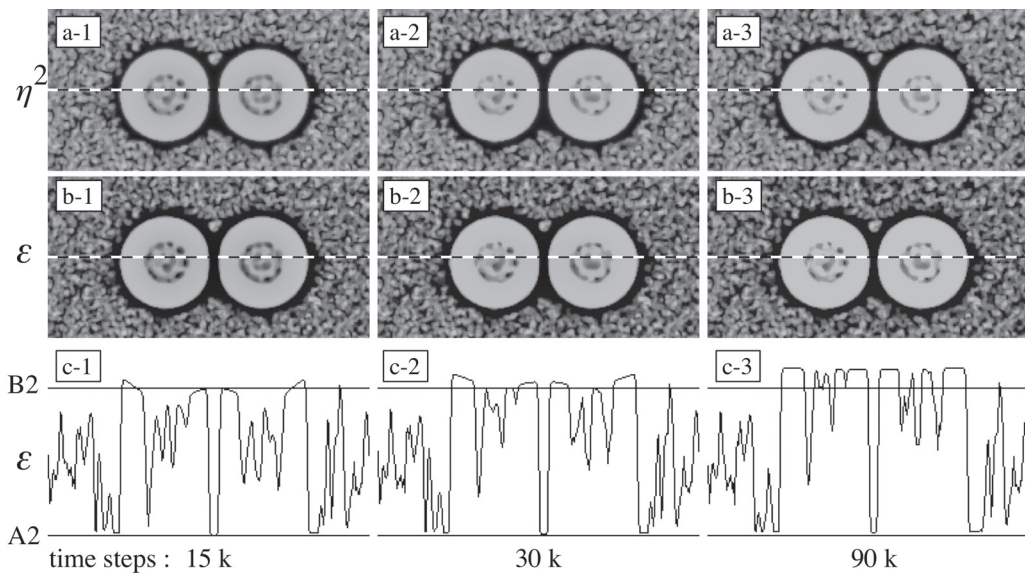


Figure 7. Time-evolution of processes of ordering and phase separation. Two-dimensional maps of  $\eta^2$  (a) and  $\epsilon$  (b) are placed at upper and middle rows, respectively. The gray level varies from dark to bright with an increase in their values. (c) Dark curves represent the profiles of the values of  $\epsilon$  at the corresponding regions indicated by dotted white lines in mappings (a) and (b). Upper and lower lines are related to the values of equilibrium states of A2 ( $\epsilon = -0.127576$ ) and B2 ( $\epsilon = 0.01729$ ) obtained by a model phase diagram in Fig. 2.

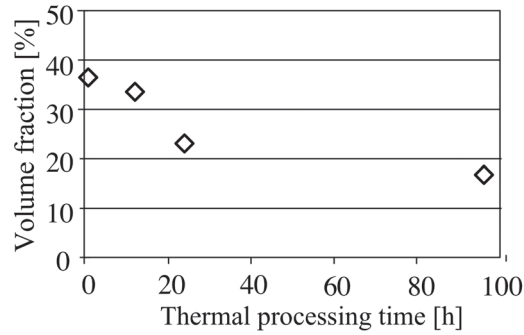


Figure 8. A volume fraction of A2 phase regions within an initial B2 domain of Fe-10.3Ni-14.3Al measured at 0.75 h, 12 h, 24 h, and 96 h. One can recognize the decreasing in the volume fraction between 0.75 h and 24 h.

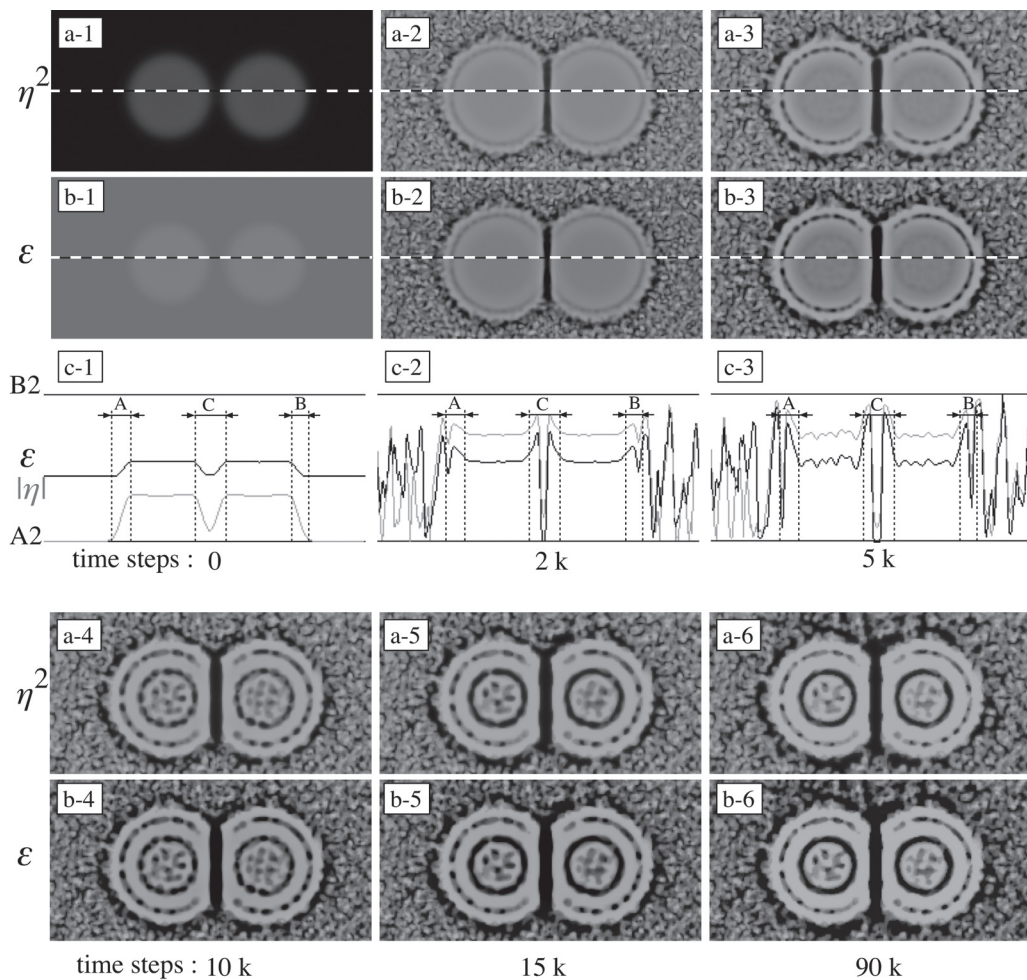


Figure 9. Time-evolution of processes of ordering and phase separation. Two-dimensional maps of  $\eta^2$  (a) and  $\epsilon$  (b) are placed at upper and middle/lower rows, respectively. The gray level varies from dark to bright with an increase in their values. (c) Dark and gray curves represent the values of  $\epsilon$  and the absolute values of  $\eta$ , respectively, at the corresponding regions indicated by dotted white lines in mappings (a) and (b). Upper and lower lines are related to the values of equilibrium states of A2 ( $\epsilon = -0.127576$ ) and B2 ( $\epsilon = 0.01729$ ) obtained by a model phase diagram in Fig. 2. Interfaces between B2 domains and A2 matrices in an initial state correspond to regions (A), (B), while an interface initially formed between two B2 domains is related to (C).

A2 母相内の方が、初期 B2 ドメイン内よりも早く規則化と相分離過程が進行するのは、非保存量である規則度の変調が保存量である組成の変調に先行することによる。A2 母相では、規則度が値を持たず、B2 ドメインの形成には規則度の絶対値は増加してだけでよいが、初期 B2 ドメイン内においては、A2 相が析出するのに、値を持った規則度が 0 に近づかなければならないからである。初期状態では、規則度および組成の変化が界面付近で大きく、その周辺の界面エネルギーを下げるため、いち早く A2 相が析出する。この析出によって、ドメイン内部では、鉄原子が界面やさらに外側の部分に移動していき、規則度が境界から内部に向かって増加していくことになる。これより、内部に A2 相が析出するためには、このような規則度の増加が起こる前に、規則度の揺らぎが十分大きくなる必要がある。そこで、初期状態を設定する第一段階目のシミュレーションにおいて、走らせるステップ数を 1500 から 30000 へと増やして、界面の勾配をより緩やかにした。そして、規則度  $\eta$  に関する TDGL 方程式(7)にある反応定数の値を 2 倍にしたシミュレーションを行った。その結果を、Fig. 9 に示す。なお、ノイズを与えたのは、初期状態のみである。Figure (a-1)と(b-1)を Fig. 3 の(a-1)と(b-1)と比べたとき、界面部分のコントラストがぼやけていることから、初期の界面がより滑らかになっていることがわかる。2 k ステップでは、A2 母相での相分離が Fig. (3)の(a-2)と(b-2)と同じく認められるが、初期 B2 ドメインが大きくなっている。また、ドメインどうしの近接付近以外の境界付近での A2 相の析出が、より少なく一様ではない((a-2)と(b-2))。これは、界面の勾配が緩やかなことから A2 相の析出が押さえられたため、A2 母相での相分離によって鉄原子がドメインから出て行った結果、規則度が上がってドメイン領域が拡大したと考えられる。このとき、境界からすぐ内側の領域で相分離が起こりかけているのは、Fig. (c)の A と B の領域が示すように、初期状態における界面での規則度の揺らぎが、増大していった結果と考えられる。この領域での相分離は時間とともに進行していくが、ドメインどうしの境界に近い領域では過程後期に至っても起こらない((a-2)-(a-6), (b-2)-(b-6))。境界においては、Fig. (c)での領域 C が示すように、初期状態での規則度および組成パラメータの変化が A,B の領域と比べて急なために、A2 相がより早く析出し、その付近では、規則度の揺らぎが大きくなる前に、規則化が一様に進んだためである。5 k ステップから 15 k ステップにかけては、更なる内側でも A2 相が析出する。マップ上で円形を呈する A2 相領域は、(c-2)と(c-3)が示すように、外側から発達してくる規則領域と、内部で規則化および相分離が進行している領域が接するところであり、規則度と組成のプロファイルの曲率が高く、界面エネルギーを抑えようとして、相分離が起こったと考えられる。さらにその内側の A2 領域は、境界付近からの規則度の影響を、この段階では受けていない。15k ステップから 90k ステップまでは、ドメイン内部の A2 相領域が全体的に減少しており、これまでのシミュレーションと同じく、鉄原子が外部に移動していると考えられる((a-4)と(a-5), (b-4)と(b-5))。

## 5. 結論

2つの近接した B2 ドメインを初期状態に設定することにより、単独のドメインの時とは異なる界面構造からシミュレーションを出発させた。その結果、ドメイン内部の相分離に対する、A2 母相との界面の影響や、規則度と組成との関わりがより明確になった。実験結果において、ドメインの形状は異方性を示しているが、これは、本研究では取り入れなかった組成変調にともなう格子歪みの影響である。実際の合金系では、その効果によって、最終的には中心部に大きな A2 相領域が形成される<sup>[1,23]</sup>。シミュレーションにおいては、ドメイン内部の A2 相領域は、いったん形成された後、減少していく一方である。実際の現象を再現して、ドメイン構造形成過程に対する知見を深めるには、格子歪みの効果を定式化に取り入れることが、今後必要であると考えられる。

## 参考文献

1. Y. Kuno, Y. Nakane, T. Kozakai, M. Doi, J. Yamanaka, C. Yamamoto and S. Naito, *Mater. Sci. Forum* **638-642**, 2274-2278 (2010)
2. P. A. Midgley and M. Weyland, *Ultramicroscopy* **96**, 413-431 (2003)
3. J. Tong, I. Arslan and P. Midgley, *J. Struct. Biol.* **153**, 55-63 (2006)
4. S. Hata, K. Kimura, H. Gao, S. Matsumura, M. Doi, T. Moritani, J. S. Benard, J. R. Tong, J. H. Sharp and P. A. Midgley, *Adv. Mater.* **20**, 1905-1909 (2008)
5. K. Inoke, K. Kaneko, M. Weyland, P. A. Midgley, K. Higashida and Z. Horita, *Acta Mater.* **54**, 2957-2963 (2006)
6. R. Oguma, S. Matsumura, M. Doi, S. Hata, K. Ogata, *AIP Conference Proceedings*, **1518**, 703-709, (2012)
7. R. Oguma, S. Matsumura, M. Doi, S. Hata, K. Ogata, *MRS online proceedings*, **1535**, (2013)
8. M. Luban, "Generalized Landau Theories" in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, **5A**, edited by C. Domb and



- M. S. Green, London: Academic Press, 1976, pp. 35-86.
9. J. D. Gunton, M. S. Miguel and P. S. Sahni, "The Dynamics of First-order Phase Transitions" in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, **8**, edited by C. Domb and M. S. Green, London: Academic Press, 1983, pp. 267-482.
  10. L. Q. Chen, *Annu. Rev. Mater. Res.* **32**, 113-40 (2002)
  11. S. M. Allen and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **27**, 1085-1095 (1979)
  12. T. Eguchi, K. Oki and S. Matsumura, "Kinetics of Ordering with Phase Separation" in *Phase Transformations in Solids* edited by T. Tsakalakos, Elsevier Science and Technology, Amsterdam, 1984, pp. 589-594
  13. J. E. Krzanowski and S. M. Allen, *Acta Metall.* **34**, 1035-1044 (1986)
  14. S. M. Allen and J. E. Krzanowski, "Solute Interactions with Antiphase Boundaries and their Effects on Migration Kinetics" in *Solute-Defect Interaction: Theory and Experiment*, edited by S. Saimoto et al., Elsevier Science and Technology, Amsterdam, 1986, pp. 400-408
  15. H. Ninomiya, T. Eguchi and H. Kanemoto, *Phase Transit.* **28**, 125-131 (1990)
  16. K. Shiiyama, K. Horai and T. Eguchi, "Dynamics of Pattern Formation of Antiphase Ordered Domain in Alloys" in *Slow Dynamics in Condensed Matter*, edited by K. Kawasaki et al., AIP, New York, 1992, pp. 537-540
  17. K. Shiiyama, H. Ninomiya and T. Eguchi, "Evolution of Antiphase Ordered Domain Structure and Phase Separation Activated by Ordering" in *Research of Pattern Formation*, edited by R. Takaki, KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1994, pp. 411-430
  18. S. Matsumura, Y. Tanaka, S. Müller and C. Abromeit, *J. Nucl. Mater.* **239**, 42 (1996)
  19. R. Oguma, S. Matsumura and T. Eguchi, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 275225 (9pp) (2008) .
  20. Y. Koizumi, S. M. Allen and Y. Minamino, *Acta Mater.* **56**, 5861-5874 (2008)
  21. Y. Koizumi, S. M. Allen and Y. Minamino, *Acta Mater.* **57**, 3039-3051 (2009)
  22. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258-267 (1959) .
  23. M. Doi, *Prog. Mater. Sci.* **40**, 79-180 (1996)