論 文

二元合金における原子對の異方的配列の統計理論*

岩 田 孝 夫**

Takao Iwata : A Statistical Theory of the Anisotropic Distribution of Atom Pairs in Binary Alloys.

A statistical treatment of the anisotropic distribution of atom pairs responsible for the additional magnetic anisotropy in field-cooled or cold-worked ferromagnetic solid solutions as well as for the internal friction of the α -brass type is developed in connection with ordinary order-disorder phenomenon. A characteristic tensor, $\mathbf{r}$, is defined, of which the diagonal sum is proportional to Bethe's short-range order parameter and the principal values and directions of principal axes describe the anisotropic distribution of atom pairs. The energy of external force (stress or magnetic interaction of atoms in the ferromagnetic case) can be expressed in terms of $\mathbf{r}$. The configurational entropy of atom pairs is evaluated by Takagi's method. A long-range order parameter and $\mathbf{r}$ are calculated for the body-centered case under the condition that the effect of the external force is small compared with the ordering energy. The calculation clarifies the behavior of the anisotropic distribution of atom pairs at fixed concentrations or at constant temperatures, especially the way of abrupt diminution of it with the superlattice formation, and the dependency of the anisotropic distribution on the direction of external force. Finally, it is shown that the additional magnetic anisotropy in ferromagnetics has an orthorhombic symmetry and the three anisotropy constants are proportional to the principal values of $\mathbf{r}$.

(Received October 20, 1954)

I. 緒 言

強磁性合金を磁場中で熱処理する際に生ずる磁気異方性を説明するために近角によつて提案された原子對の異方的配列 (directional order)⁽¹⁾ の考えは最近 Néel⁽²⁾ および谷口-山本⁽³⁾ によつてそれぞれ獨立に發展させられ、Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Co およびその他の固溶體における磁場中熱処理効果のみならず、Fe-Ni 合金を加工した際に生ずる磁気異方性に関する Rathenau と Snoek の實驗⁽⁴⁾ をもよく説明し得ることが明らかにされた。このような原子對の異方的配列の考えは既に α 真鍮あるいは Ag-Zn 合金の内部摩擦の説明においても用いられており⁽⁵⁾、これは固溶體における一般的な現象であると考えられる。

しかし、上記 Néel あるいは谷口-山本の理論において

** 東北大學金属材料研究所

* 1954 年 11 月日本物理學會年會に發表。

- (1) 近角, J. Phys. Soc. Japan, **5**(1950), 327, 333.
- (2) L. Néel, J. de phys., **15**(1954), 225.
- (3) 谷口及び山本, Sci. Rep. RITU, **A6**(1954), 330 及び印刷中の論文.
- (4) G. W. Rathenau and J. L. Snoek, Physica, **8** (1941), 555.
- (5) 例えば, C. M. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, Univ. of Chicago Press, Chicago (1952), p. 111, または A. S. Nowick, *Progress in Metal Physics*, **4**(1953), p. 1 参照.

はこの現象が統計力學的に嚴密には取り扱われていないのでその點を明らかにする必要がある。さらに、規則格子が完全に形成された試料においては磁場冷却効果が生じないという實驗や原子對の異方的配列に由來する磁気異方性エネルギーの規則格子の生滅に伴う變化の定量的測定が行われており⁽⁶⁾、固溶體における一般的現象であるところの規則格子生成あるいは析出などの現象と原子對の異方的配列との關連を明らかにしなければならない。以上のような觀點から、この論文においては原子對の異方的配列の統計理論を、特に規則格子生成との關係において、しかも問題の性質上 Bethe 近似で取り扱う。

II. 原子配置に関する特性テンソル

1. 特性テンソルの定義

原子の總數を N とし、A 原子と B 原子の數の差が N_0 で與えられる如く濃度 ρ を定義する。最近接原子の數を z とすると最近接原子對は $n = z/2$ 箇の方向を向いているが、いま原子對の異方的配列を問題にするので、この n 箇の方向を區別して考えなければならない。 k 番目の方向を向いた原子對にのみ着目して、それが AB 原子對である確率と、AA または BB 原子對である確率との差を σ_k とすると各原子對の數は

- (6) G. W. Rathenau, Rev. Mod. Phys., **25** (1953), 55; 近角, 日本物理學會分科會講演, 1954 年 7 月.

$$\left. \begin{aligned} [AB]_k + [BA]_k &= (N/2)(1 + \sigma_k), \\ [AA]_k &= (N/4)(1 + 2\rho - \sigma_k), \\ [BB]_k &= (N/4)(1 - 2\rho - \sigma_k) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(1)$$

で與えられる。この n 箇の σ_k によつて結晶中の原子對の異方的配列が記述されるわけであるが、しかし σ_k の數は多くてたゞちに原子對配置の状態を直観するわけに出来ないし、また種々の物理的性質を計算するのにも甚だ不便であるから、この σ_k から次の如きテンソル Γ を定義する。

$$\Gamma_{ij} = \sum_{k=1}^n \sigma_k \alpha_{ki} \alpha_{kj} \dots\dots\dots(2)$$

こゝに、 α_{ki} ($i=1, 2, 3$) は最近接原子對の中 k 番目の方向をもつたもの i 方向餘弦である。Bethe の短範圍規則度を σ とすれば Γ の對角和とは

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^n \sigma_k \alpha_{ki}^2 = \sum_{k=1}^n \sigma_k = n\sigma \dots\dots\dots(3)$$

なる關係があり、また Γ を等方テンソルと跡なしテンソル Γ' に分解すれば、 Γ' の主値 λ_i ($i=1, 2, 3$) ならびに主軸の方向が原子對の異方的配列を指定するものであり、一般に斜方對稱の配列である。この Γ を原子配置に関する特性テンソルと呼ぶことにする。

2. 特性テンソルの物理的意味

AA, AB および BB 原子對の長さをそれぞれ $r_0 + \delta r_{AA}$, $r_0 + \delta r_{AB}$ および $r_0 + \delta r_{BB}$ とすれば、 σ_k で與えられるような原子對配列をとつた時に、結晶の k 方向の伸縮率に對する k 方向を向いた原子對のみの寄與は $R\sigma_k$ で與えられることがわかる。こゝに $R = (2\delta r_{AB} - \delta r_{AA} - \delta r_{BB})/4r_0$ は Vegard の法則からのずれを表わす量である。このような寄與を合成することによつて結晶の歪テンソル E は

$$E = R\Gamma \dots\dots\dots(4)$$

となり、從つてまた原子配置の變化によつてひき起される體積變化率は、 E の對角和で與えられるから、(3)式に依つて短範圍規則度 σ に比例することがわかる。このようにして特性テンソル Γ は、若し原子間距離が原子對によつて異なる時には、完全に不規則な状態からの原子配置の變化によつて生じた結晶の歪テンソルに比例する如き性質を持つたものであることが了解される。

III. Gibbs の自由エネルギー

1. 原子間の相互作用のエネルギー

AA, AB および BB 原子對のエネルギーを普通の慣用に從つて、それぞれ v_{AA} , v_{AB} および v_{BB} と置くと、結晶の内部エネルギー U は

$$U = -(1/2) NV \sum_{k=1}^n \sigma_k \dots\dots\dots(5)$$

で與えられる。こゝに $V = (1/2)(v_{AA} + v_{BB}) - v_{AB}$ である。

2. 外力によるエネルギーの一般的表現

ある温度において固溶體に歪力 P を作用させると、原子はある緩和時間を持つて新しい平衡状態への再配列を行う。しかし、今この緩和時間を無視し、原子はたゞちに新しい平衡状態に落ち着くと考えれば、このような物質は準弾性體と考えることが出来るので歪エネルギー K_s は弾性論より

$$K_s = -R \sum_{ij} P_{ij} \Gamma_{ij} \dots\dots\dots(6)$$

となる。

次に、原子間の磁氣的相互作用が原子配置に影響する場合について考える。磁化ベクトルの方向餘弦を β_i ($i=1, 2, 3$) とし、 k 番目の方向を向いた最近接原子對と磁化ベクトルとのなす角を θ_k とする。考える最近接原子對がたとえば AB 對である時にその相互作用のエネルギーが $L_{AB}(\cos^2\theta_k - 1/3)$ で表わされるものと假定すれば、 k 方向を向いたすべての最近接原子對によるエネルギーは、完全不規則の状態を標準にとれば、 $L\sigma_k(\cos^2\theta_k - 1/3)$ となる。こゝに $L = (1/4)N(2l_{AB} - l_{AA} - l_{BB})$ である。從つて、結晶全體の磁氣的相互作用のエネルギー K_m はこれを加え合わせることに由つて

$$K_m = L \sum_{ij} M_{ij} \Gamma_{ij} \dots\dots\dots(7)$$

と表わされる。こゝに、 M_{ij} は

$$M = (\beta_i \beta_j) \dots\dots\dots(8)$$

なるテンソルの成分である。たゞし、この場合には(5)式の U の中に $-(1/3)L \sum_k \sigma_k$ を含めて考えることにする。

以上の如くにして、一般に外力テンソル F が作用した場合の結晶の外力によるエネルギーは

$$K = -D \sum_{ij} F_{ij} \Gamma_{ij} \dots\dots\dots(9)$$

の形で表わされる。なお、外力が一方の歪力 P あるいは原子間の磁氣的相互作用である場合には

$$F = F(\beta_i \beta_j) \dots\dots\dots(10)$$

と表わしておけばよい。 β_i ($i=1, 2, 3$) は歪力あるいは飽和磁氣の方向餘弦であり、前者の場合には $F=P$ であり、後者の場合には $F=1$ とれば F は(8)式で與えられる M に一致する。

3. エントロピーの計算

次に、原子配置のエントロピーの計算を單純立方および體心立方晶の場合について行う。結晶を構成する格子點を I および II の二つの副格子に分ける。副格子 I 上の A 原子の數 $[A_I]$ などおよび副格子 I 上の A 原子と副格子 II 上の B 原子の對の中で k 番目の方向を向いているもの λ 數 $[A_I B_{II}]_k$ などは原子濃度 ρ , 長範圍規則度 s , ならびに σ_k を使つて

$$\left. \begin{aligned} [A_I] &= (1/4)N(1 + \rho + s), & [B_I] &= (1/4)N(1 - \rho - s), \\ [A_{II}] &= (1/4)N(1 + \rho - s), & [B_{II}] &= (1/4)N(1 - \rho + s); \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(11)$$

$$\left. \begin{aligned} [A_1 A_{II}]_k &= (1/4)N(1+2\rho-\sigma_k), \\ [A_1 B_{II}]_k &= (1/4)N(1+2s+\sigma_k), \\ [B_1 A_{II}]_k &= (1/4)N(1-2s+\sigma_k), \\ [B_1 B_{II}]_k &= (1/4)N(1-2\rho-\sigma_k) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (12)$$

と表わされる。また, I および II 格子點の数は

$$[I] = [II] = N/2, \dots\dots\dots (13)$$

k 番目の方向を向いた最近接原子對の總數は

$$[I \ II]_k = N \dots\dots\dots (14)$$

となる。

與えられた ρ, s および σ_k に對する原子配置の確率は高木の方法⁽⁷⁾で計算出来る。結晶全體の最近接原子對の數 $[I \ II]$ を (12) で示されるような $4n$ 種類の原子對に分ける方法の數は

$$W_1 = [I \ II]! / \{ [A_1 A_{II}]_k! [A_1 B_{II}]_k! [B_1 A_{II}]_k! [B_1 B_{II}]_k! \} \dots\dots\dots (15)$$

通り考えられるが、この中相互に矛盾して實現出來ぬものを取り除かねばならない。しかし、原子の相互に矛盾を起さない置き方は原子對の方向を區別して考えることには無關係であるから、高木の式をそのまま使うことが出来て、上記の W_1 に掛けるべき項 W_0 は

$$W_0 = \{ [A_1]! [B_1]! / [I]! \}^{z-1} \{ [A_{II}]! [B_{II}]! / [II]! \}^{z-1} \dots\dots\dots (16)$$

となる。従つて、求める原子配置の確率は $W = W_1 \cdot W_0$ で與えられ、エントロピー $S = k \log W$ を計算すれば

$$\begin{aligned} S = & -(1/4)kN \sum_{k=1}^n \{ (1+2\rho-\sigma_k) \log(1+2\rho-\sigma_k) \\ & + (1-2\rho-\sigma_k) \log(1-2\rho-\sigma_k) + (1+2s+\sigma_k) \times \\ & \log(1+2s+\sigma_k) + (1-2s+\sigma_k) \log(1-2s+\sigma_k) \} \\ & + (1/4)k(z-1)N \{ (1+\rho+s) \log(1+\rho+s) \\ & + (1+\rho-s) \log(1+\rho-s) + (1-\rho+s) \log(1-\rho+s) \\ & - \rho+s) + (1-\rho-s) \log(1-\rho-s) \} \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

となる。

IV. 體心立方晶の場合

1. 平衡状態における s および σ_k を與える式

今後は簡単のために體心立方晶について、しかも外力が單純に (10) 式で與えられるような場合について述べる。Gibbs の自由エネルギー $G = U + K - ST$ を s および σ_k ($k=1, 2, 3, 4$) に對して極小にする條件より、 s および σ_k を與える式は

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^n \log \{ (1+2s+\sigma_k) / (1-2s+\sigma_k) \} &= (1/2)(z-1) \times \\ & \log \{ (1+\rho+s) (1-\rho-s) / (1+\rho-s) (1-\rho+s) \}, \\ & \dots\dots\dots (18) \\ \log \{ (1+2s+\sigma_1) (1-2s+\sigma_1) / (1+2\rho-\sigma_1) (1-2\rho-\sigma_1) \} \\ &= (1/kT) \left[2V + (4DF/3N) \left\{ \sum_i \beta_i^2 + 2(\beta_1\beta_2 \right. \right. \\ & \left. \left. + \beta_2\beta_3 + \beta_3\beta_1) \right\} \right], \\ & \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

(7) 高木, Proc. Phys. Math. Soc. Japan, **23**(1941), 44; J. Phys. Soc. Japan, **4**(1949), 99.

となる。外力が作用しない場合には σ_k はすべて等しくなり、 $\sigma_k = \sigma_0$, $s = s_0$ と置けば、(18) および (19) 式は

$$\log \{ (1+2s_0+\sigma_0) / (1-2s_0+\sigma_0) \} = \{ (z-1)/z \} \log \{ (1+\rho+s_0) (1-\rho-s_0) / (1+\rho-s_0) (1-\rho+s_0) \},$$

$$\log \{ (1+2s_0+\sigma_0) (1-2s_0+\sigma_0) / (1+2\rho-\sigma_0) (1-2\rho-\sigma_0) \} = 2V/kT \dots\dots\dots (21)$$

となつて高木の結果と全く一致する。

2. s および σ_k の近似計算

いま外力の影響の程度を秤量してみると、たとえば Fe-Ni 合金においては外力が歪力である場合に $D=R=-(1/6) \cdot 10^{-2}$ となり⁽²⁾、歪力が 10 kg/mm^2 とすると (19) 式の右邊の大括弧の中の第 2 項の絶対値は $2 \cdot 10^{-17}$ となり、また原子間の磁氣的相互作用が外力として作用する場合に $D=-L=10^8 \text{ erg/cm}^3$ と探ると⁽²⁾ 上記の項の絶対値は 10^{-15} の程度となり、何れにしても第 1 項 $|2V| \approx kT_0 = 10^{-13}$ (T_0 は規則格子生成または析出温度) に比して極めて小さく、また他の固溶體の場合にもこのことはあてはまると考えられるから、一般に原子配置に對する外力の影響は小さい。従つて、

$$s = s_0 + s', \quad \sigma_k = \sigma_0 + \sigma'_k \quad (k=1, 2, 3, 4) \dots\dots\dots (22)$$

と置いてこれを (18) および (19) に代入し、(20) および (21) 式と、たとえば $|(-2s' + \sigma'_k) / (1-2s_0 + \sigma_0)| = |\delta [B_1 A_{II}]_k / [B_1 A_{II}]_k| \ll 1$ などの如き關係、ならびに比較的低温まで成立する $|4DF/3N| \left\{ \sum_i \beta_i^2 + 2(\beta_1\beta_2 + \beta_2\beta_3 + \beta_3\beta_1) \right\} \ll kT$ の如き關係を使つて、 s' および σ'_k を求めれば

$$\begin{aligned} s' &= \Omega DF / 3kTN, \\ \sigma'_1 &= \sigma' + \Psi (2DF/3kTN) (\beta_1\beta_2 + \beta_2\beta_3 + \beta_3\beta_1), \\ \sigma'_2 &= \sigma' + \Psi (2DF/3kTN) (-\beta_1\beta_2 + \beta_2\beta_3 - \beta_3\beta_1), \\ \sigma'_3 &= \dots\dots, \quad \sigma'_4 = \dots\dots, \\ \text{こゝに} \quad \sigma' &= \Phi DF / 3kTN \end{aligned} \dots\dots\dots (23)$$

となり、 Ψ, Ω および Φ は ρ, s_0 および σ_0 の比較的簡単な函數である。この式から外力はすべての σ_k を同量だけ變化せしめ、従つて短範圍規則度を σ_0 から $\sigma_0 + \sigma'$ に變化せしめる作用と、原子對の異方的配列をひき起す作用の二通りの作用をもつことがわかる。

3. $V > 0$ の場合の數值計算の結果

原子間の相互作用が規則格子型である場合に對して、しかも簡単のために $DF > 0$ の場合についての計算結果のみを以下に示す。

Fig. 1 に $\rho=0$ なる場合の s', σ' および特性テンソルの跡なし部分 $\mathbf{r}'$ の主値 $\lambda_i = \Delta_i \Psi \cdot 2V/kT$ ($i=1, 2, 3$) の溫度變化を示した。こゝに、 $\Delta_1 = Q \cos(\varphi/3)$, $\Delta_2 = -Q \cos\{(\pi-\varphi)/3\}$ および $\Delta_3 = -Q \cos\{(\pi+\varphi)/3\}$ である。たゞし、 $Q = (8/DF) \sqrt{9\sqrt{3}VN} (\beta_1^2\beta_2^2 + \beta_2^2\beta_3^2 + \beta_3^2\beta_1^2)^{1/2}$, $\cos \varphi = \sqrt{27} \beta_1^2\beta_2^2\beta_3^2 / (\beta_1^2\beta_2^2 + \beta_2^2\beta_3^2 + \beta_3^2\beta_1^2)^{3/2}$.

なお、比較のために s_0 および σ_0 の曲線も掲げてある。 λ_i は温度が下るにつれて始め徐々に増大するが、 T_c 以下で

Fig. 1 s_0 , σ_0 , s'_1 , σ'_1 , and λ_i ($i=1, 2, 3$) versus temperature ($\rho=0$).

ただし、反強磁性の場合には磁場のエネルギーの表現の中に長範囲規則度に相当するものが入るが、今の場合には、(9)

Fig. 2. λ_i versus ρ at various temperatures.

Fig. 3 λ_i versus direction of the external force (simple stress or the magnetization vector at high temperature) applied in (011) or (001) planes.

濃度との関係を Fig. 2 に示した。異種原子の数が増大す

規則格子生成のために急激に減少して逆 λ 型の曲線を示す。その様子は反強磁性体の帯磁率の温度変化と似た形をとるが、 λ_i は外力に対する susceptibility の意味を持ったものであり、かつ V なるエネルギーによつて原子配置の規則性が出来るために、 T_c 以下では λ_i は急激に減少するのであるから、上記の類似は當然のことである。た

式などにおいて見られる如く、外力によるエネルギーの式の中には σ_k の如き短範囲の規則性

に入るところが異なる。なお Fig. 1 の点線は $V=0$ なる場合の λ_i の変化を示したものであつて Néel が取り扱った場合⁽²⁾である。

また、種々の温度で平衡状態を実現させた際の λ_i と

るにつれて λ_i は増加するが、その熱処理の温度が規則-不規則変態点であるような濃度を越すと規則格子生成のために λ_i は減少し始める。

Fig. 4 Direction of the principal axis of $\mathbf{r}$ which corresponds to λ_i , versus direction of the external force.

を持つ方向に外力((10)式)を作用させた時の λ_i の大きさを Fig. 3 に示した。ただし、ここで $\Delta = \Psi \cdot 16 |DF| / 9 \times \sqrt{3kTN}$ である。この図からわかる通り、[111] 方向に外力を作用させれば原子対の異方的配列は最も著しくなり、[100] 方向に作用させれば全く効果が現れない。外力を (011) 面内および (001) 面内のある方向に作用させた時、 λ_1 に對應する主軸の方向はやはりそれぞれ (011) 面および (001) 面内にあり、その [100] となす角度 ψ_1 あるいは ψ_2 は Fig. 4 に示す通りである。残りの二つの主軸の中の一つはやはりそれぞれ (011) 面および (001) 面内にある。Fig. 3 の曲線の横に附記した面の記號はその主値に對する主軸のある面、また方向の記號はその主値に對する主軸の方向を示すものである。

4. $V < 0$ の場合

原子間の相互作用が析出型である場合にも析出温度以上の温度においては計算が可能であり、 $\rho=0$ の場合には前述の結果に一致するが、 ρ が大きくなるに従つて原子間の相互作用が原子対の異方的配列を助ける場合も生じる。

V. 磁気異方性

原子対の異方的配列を調べる手段として有用なものは、現在のところ、それに由來する磁気異方性エネルギーを測定することであるから、それとの関連について述べる。結晶の磁氣的エネルギーは(7)式を参照することにより、すべての結晶型の場合に一般に

$$K'_m = L' \left\{ \sum_{ij} M'_{ij} \Gamma_{ij} - (1/3) \sum_k \sigma_k \right\} \dots (24)$$

と表わされる。ここで磁気異方性を測定する温度における原子の磁氣的相互作用の係数を L' とし、その温度に關係した量にすべてダッシュを附した。いま、座標軸を $\mathbf{r}$ の主軸に取り、磁気異方性を測定する際の自發磁気のこの座標軸に關する方向餘弦を β'_i ($i=1, 2, 3$) とすれば、 $\mathbf{r}$ は對角化されているので、(24) 式は簡單になつて

$$K'_m = L' (\lambda_1 \beta_1'^2 + \lambda_2 \beta_2'^2 + \lambda_3 \beta_3'^2) \dots (25)$$

となつて、斜方對稱の磁氣異方性が現われ、その軸は Γ の主軸に一致し、3 箇の異方性常數はそれぞれ λ_i に比例することがわかる。

VI. 結 語

原子對の異方的配列を、規則格子生成あるいは析出現象との関連において、Bethe 近似で取り扱い、その結果を新

たに定義された特性テンソル Γ によつて整理した。實際の計算は體心立方晶について行つたが、他の結晶型の場合をもこれより類推することが出来る。

終りに山本美喜雄教授の懇切なる御指導ならびに谷口哲氏の熱心な討論に對して感謝の意を表する。なお、この研究は文部省科學研究費綜合研究「金屬の相轉移の研究」によるものであることを附記する。