非線形拡散方程式に基づく Al-Zn 合金の 相分解シミュレーション*

竹 内 章† 小 山 敏 幸**
守 屋 健*** 宮 崎 亨**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 11 (1992), pp. 1242-1247

Computer Simulation of Phase Decomposition of Al-Zn Alloy Based upon Non-Linear Diffusion Equation

Akira Takeuchi*, Toshiyuki Koyama*,
Takeshi Moriya** and Toru Miyazaki*

*Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya

**Department of Physics, Nagoya Institute of Technology, Nagoya

Computer simulation of phase decomposition was performed for the G. P. zones of Al-Zn alloy system on the basis of the Cahn-Hilliard's non-linear diffusion equation. In the calculation, the modified regular solution approximation was adopted, i.e. the composition and temperature dependences of the interaction parameter Ω between the nearest neighbor atoms were taken into account and the mobility of the system was defined as a function of solute composition.

Al-Zn alloy systems have asymmetry concerns with the solute composition on phase diagram, that is different from the alloy systems calculated in the previous papers where regular solution model and Cu-Co alloys.

The phase decomposition was successfully computed for the G. P. zones of Al-Zn alloy. The calculation method is applicable for the alloys, whose decomposition regions have asymmetry with solute composition.

It is expected that the simulation is useful in the analysis of phase decomposition process.

(Received February 17, 1992)

Keywords: Cahn-Hilliard's non-linear diffusion equation, Fourier expression, regular solution approximation, aluminum-zinc alloy, G. P. zones

I. 緒 言

スピノーダル分解や準安定相の問題は相変態の進行を伴う現象であり、本来動力学的な非平衡の統計力学で取り扱わなければならない。原理的にはミクロな原子過程から出発してそのシミュレーションにより議論するいわゆる離散型モデルに基づく方法もあるが、現実的には計算条件の設定や計算領域に問題を抱える。一方、セミマクロ的な原子の集団に着目する拡散方程式は、非平衡現象の解明が進んでいない現状ではマクロとミクロを結び付ける数少ない方法の一つであり、非平衡の問題を定量的にも取り扱うことが可能な点で理論的にも実用的にも重要である。

拡散方程式の立場から合金の相分解過程を解析する研究

は、1960年代に Cahn と Hilliard により非線形拡散方程式が提案されたことにより始まった⁽¹⁾。その後1970年代に数多くの研究者によりその理論的解析が試みられたが、拡散方程式中に含まれる非線形項の解析的困難さを処理するために様々な仮定や省略が行われた⁽²⁾⁻⁽⁷⁾。よって、これらの解析では、相分解の基礎的概念を確立した点では評価されるものの、非線形項に起因する問題は依然として未解決のままであった。

しかしながら近年、コンピュータの計算能力の飛躍的な向上に伴い、この非線形項に関する問題を数値解析により処理することが可能となり⁽⁸⁾、計算機シミュレーションが合金の相分解の解析に重要な役割を果たすようになってきた。このような背景から、我々のグループは拡散方程式を数値解析する手法をより発展させ、相分解の統計的な処理

* 1992年4月日本金属学会春期大会において発表

** 名古屋工業大学材料工学科

*** 名古屋工業大学物理学教室

† 名古屋工業大学大学院生

が可能ならに計算領域を拡張させることに成功した⁽⁹⁾. これらの研究の結果, 例えば相分解中に生じる濃度ピーク間の競合成長の存在の明示⁽¹⁰⁾や復元過程における濃度プロファイルの挙動⁽¹¹⁾など, 相分解過程にとどまらず, 合金中の原子の拡散挙動を理解する上で有益な結果を得た. しかしながら, 従来の手法で用いている化学的自由エネルギーは組成に関する多項式で表現されていたため, 実際の計算では少数項で打ち切らざるを得なかった. そのため実際の合金状態図に即した相分解シミュレーションを実行することはできなかった.

そこで我々は, 熱力学的根拠を有し, 状態図計算の可能な正則溶体近似を用いた相分解シミュレーションを開発し, 仮想的な合金⁽¹¹⁾や, Cu-Co 合金⁽¹²⁾への適用により計算手法の妥当性を確認した. この新手法の特徴は, 化学的自由エネルギーが既知であるすべての二元系合金の相分解シミュレーションを実行可能な点である. 本論文では Al-Zn 合金を取り上げ, その G. P. ゾーンの形成過程の相分解シミュレーションを行う. これにより, 本手法が状態図上で非対称な相分解領域を有する合金に対して妥当であるかを検討する.

II. 計 算 方 法

本章では, 相分解シミュレーションの計算方法を示す. なお, 計算方法の詳細は既に示しているので⁽¹¹⁾, ここではその概略を述べることにする.

本シミュレーションでは, Cahn-Hilliard の非線形拡散方程式のフーリエ表現, すなわちフーリエ級数で表した組成変動量を用いて拡散方程式を各フーリエ波の振幅変化速度に書き換える方式, により計算を行う. 以下に, 計算に必要な数式や変数について説明する.

1. 拡散方程式

多層膜などの特別な場合を除いて, 一般的に拡散は三次元的に起こる. したがって, 相分解を正確に表現するためには, 三次元拡散方程式に基づく解析を行う必要がある. しかしながら, Al-Zn 合金の G. P. ゾーンの溶質濃度分布は時効初期ではほぼ等方であるので, 一つの方向の拡散を評価することにより濃度ピークの平均波長や停止状況など, 相分解の基本的現象は理解できると考えられる. したがって, 本論文では式(1)に示す一次元非線形拡散方程式を用いた.

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{\partial (\bar{D} \frac{\partial c_B}{\partial x})}{\partial x} - 2 \frac{\partial (\bar{K} \frac{\partial^3 c_B}{\partial x^3})}{\partial x} \quad (1)$$

式中の c_B は溶質原子濃度, $\bar{D}$ は相互拡散係数, そして $\bar{K}$ は濃度勾配エネルギー係数である. なお本論文ではこれ以後, 溶質原子濃度 c_B は Zn 濃度を, 溶媒原子濃度 c_A は Al 濃度を表すものとする. $\bar{D}$ と $\bar{K}$ はともに溶質原子濃度 c_B の関数であり, 以下のように定義される.

2. 相互拡散係数 $\bar{D}$

相互拡散係数 $\bar{D}$ と合金の化学的自由エネルギー G との間には式(2)の関係がある.

$$\bar{D} = M(c_B) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_B^2} \right) \quad (2)$$

$$M(c_B) \equiv (M_A c_B + M_B c_A) c_A c_B \quad (3a)$$

$$= M_0 c_A c_B (c_A + c_B = 1, M_A = M_B \equiv M_0) \quad (3b)$$

$$G = \Omega(c_B, T) c_A c_B + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \quad (4)$$

$$\Omega(c_B, T) = A_0(T) + A_1(T)(c_A - c_B) \quad (5)$$

ここで式(2)右辺の $M(c_B)$ 項は合金系の易動度, M_A と M_B は A, B 原子の易動度である. Al-Zn 合金の α 相の場合, 化学的自由エネルギー G 中の原子間相互作用パラメータ $\Omega(c_B, T)$ は式(5)のように組成 c_B に関する一次式で近似する. ここで, $A_0(T)$ と $A_1(T)$ は, 原子間相互作用パラメータ $\Omega(c_B)$ の組成に対するテーラー級数の係数である⁽¹¹⁾.

さて, 式(1)に示した非線形拡散方程式のフーリエ表現を得るためには, 相互拡散係数 $\bar{D}$ を合金組成 c_0 のまわりで組成 c_B についてテーラー展開する必要がある. その際に, 組成変動量 q を合金組成 c_0 からの組成 $c_B(x, t)$ の差を定義することにより, $\bar{D}$ は $q(x, t)$ に関する三次の展開式で与えられる.

$$\bar{D} = D_0 + D_1 q(x, t) + D_2 q(x, t)^2 + D_3 q(x, t)^3 \quad (6a)$$

$$q(x, t) \equiv c_B(x, t) - c_0$$

ここで D_0 から D_3 項は以下のように表される.

$$D_0 = -2M_0 \{A_0 c_A c_B + 3A_1 (c_A - c_B) c_A c_B\} + M_0 RT$$

$$D_1 = -2M_0 [A_0 (c_A - c_B) + 3A_1 \{(c_A - c_B)^2 - 2c_A c_B\}]$$

$$D_2 = 2M_0 \{A_0 + 9A_1 (c_A - c_B)\}$$

$$D_3 = -12M_0 A_1 \quad (6b)$$

3. 濃度勾配エネルギー係数 $\bar{K}$

式(1)に示した非線形拡散方程式で, 右辺第二項中の濃度勾配エネルギー係数 $\bar{K}$ は式(7)で定義される⁽²⁾.

$$\bar{K} = M(c_B) \kappa(c_B, T) \quad (7)$$

$$\kappa(c_B, T) = \kappa_0 [\Omega(c_B, T) + \{\partial \Omega(c_B, T) / \partial c_B\} c_B] \quad (8)$$

$$\kappa_0 = \lambda^2 / 2 : \lambda^2 = 11 r_0^2 / 7 \quad (9)$$

式(9)の κ_0 は Cahn と Hilliard が与えた定義式のうち, 本計算では Lennard-Jones ポテンシャルに基づく式(9)を用いた.

先程の $\bar{D}$ の場合と同様に, $\bar{K}$ 項を合金組成 c_0 の周りで組成変動量 $q(x, t)$ の関数として展開した場合, 以下の式を得る.

$$\bar{K} = K_0 + K_1 q(x, t) + K_2 q(x, t)^2 + K_3 q(x, t)^3 \quad (10a)$$

$$K_0 = \kappa_0 \{A_0 c_A c_B + A_1 (c_A - 3c_B) c_A c_B\}$$

$$K_1 = \kappa_0 [A_0 (c_A - c_B) + A_1 \{(c_A - 3c_B)(c_A - c_B) - 4c_A c_B\}]$$

$$K_2 = -\kappa_0 \{A_0 + A_1 (5c_A - 7c_B)\}$$

$$K_3 = 4\kappa_0 A_1 \quad (10b)$$

4. 組成変動量 $q(x, t)$

相分解に伴う組成変動量 $q(x, t)$ は、組成 c_B の合金組成 c_0 からの差としてフーリエ級数を用いて式(11)で与えることができる。

$$q(x, t) \equiv c_B(x, t) - c_0 = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} Q_h(t) \exp(ih\beta x) \quad (11)$$

ここで、 $Q_h(t)$ は時間 t における各フーリエ波 h の振幅、 β は計算領域 L との間で $\beta = 2\pi/L$ の関係がある。

以上の式(6a), (10a), (11)を式(1)に代入した後、フーリエ逆変換を行うことにより式(12)を得る。

$$\begin{aligned} \partial Q(h)/\partial t = & -(h\beta)^2 \{ (D_0 + 2h^2\beta^2 K_0) Q_h \} \\ & - (h\beta)^2 \{ (1/2) D_1 \phi_1(h) + (1/3) D_2 \phi_2(h) \\ & + (1/4) D_3 \phi_3(h) \} \\ & - 2h\beta^4 \{ K_1 \phi_1(h) + K_2 \phi_2(h) + K_3 \phi_3(h) \} \quad (12) \end{aligned}$$

$$\phi_1(h) = \int Q(k) Q(h-k) dk$$

$$\phi_2(h) = \int \phi_1(k) Q(h-k) dk$$

$$\phi_3(h) = \int \phi_2(k) Q(h-k) dk$$

$$\phi_1(h) = \int k^3 Q(k) Q(h-k) dk$$

$$\phi_2(h) = \int \phi_1(k) Q(h-k) dk$$

$$\phi_3(h) = \int \phi_2(k) Q(h-k) dk$$

式(12)は、各フーリエ波の振幅 $Q(h)$ の変化速度を示している。また式中の ϕ_i 項および ϕ_i 項 ($i=1, 2, 3$) は畳み込み項であり、拡散方程式の非線形部に起因するフーリエ波の合成を意味する。

相分解の進展は、式(12)より得られる各フーリエ波の振幅の変化速度 $\partial Q(h)/\partial t$ に適切な時間刻み Δt を乗じ、式(13)を繰り返し計算することにより求める。

$$Q(h)_{t+\Delta t} = Q(h)_t + (\partial Q(h)/\partial t)_t \Delta t \quad (13)$$

III. 計算条件

Fig. 1 に Al-Zn 合金の平衡状態図⁽¹³⁾を示す。本計算では、状態図中の α 相の準安定領域で起こる G. P. ゾーンの形成過程に着目し、Al-Zn 合金の中でも実験例の豊富な Al-22Zn 合金を想定して計算条件を **Table 1** のように設定した。Table 1 に示した $A_0(T)$ と $A_1(T)$ は、Fig. 1 に示した Al-Zn 合金の平衡状態図を再現できるように決定した α 相の化学的自由エネルギーのパラメータである⁽¹⁴⁾。状態図中の点線は、式(4)の化学的自由エネルギーから算出した G. P. ゾーンの平衡組成を表す。298 K と 373 K におけるこれらの値は、**Table 2** に示すように長村と村上⁽¹⁵⁾による実験結果と極めてよく一致しており、本計

Fig. 1 A equilibrium phase diagram of the Al-Zn alloy⁽¹³⁾. Solid circle at 398 K show the chemical compositions for the computer simulations. A broken line shows the metastable binodal line of the α -phase.

Table 1 The numerical values used for calculation.

Temperature T (K)	398
Average composition c_0	0.22
A_0 and A_1 value at $T=398$ K $A_0=1913.6+12.838T$ (J/mol) $A_1=7885.8-10.263T$ (J/mol)	$A_0=7.02 \times 10^3$ $A_1=3.80 \times 10^3$
Binodal compositions c_{eq1} c_{eq2}	0.04 0.69
Spinodal compositions c_{sp1} c_{sp2}	0.12 0.52
Mobility of atoms M_0 (m ² ·mol ⁻¹ ·J ⁻¹ ·s ⁻¹)	1.28×10^{-23}
Reciprocal of calculation region β (m ⁻¹)	2.51×10^7
Interatomic distance r_0 (m)	2.86×10^{-10}

Table 2 Equilibrium compositions of G. P. zone.

298 K	$c_{eq1}=0.0175$	$c_{eq2}=0.721$	Osamura and Murakami ⁽¹⁵⁾
373 K	$c_{eq1}=0.031$	$c_{eq2}=0.706$	
298 K	$c_{eq1}=0.01$	$c_{eq2}=0.730$	This work
373 K	$c_{eq1}=0.03$	$c_{eq2}=0.700$	

算で与えた A_0 項と A_1 が妥当な値であると判断できる。**Table 3** は、 $A_0(T)$ と $A_1(T)$ を式(6b)と式(10b)に代入して得られた D_i 項および K_i 項 ($i=0, 1, 2, 3$) であり、特に D_0 項と K_0 項を合金組成 c_0 に対して示すと **Fig. 2** と

Table 3 Diffusion constants D_i and Gradient Energy Coefficients K_i used for the calculations (Al-22Zn 398 K).

$D_0(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	-1.64×10^{-20}
$D_1(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	-9.17×10^{-20}
$D_2(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	6.68×10^{-19}
$D_3(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	-5.82×10^{-19}
$K_0(\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1})$	1.06×10^{-39}
$K_1(\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1})$	1.30×10^{-39}
$K_2(\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1})$	-1.32×10^{-38}
$K_3(\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1})$	1.25×10^{-38}

Fig. 2 Changes in diffusion constant D_0 with the average solute composition c_0 at the temperature 398 K. c_{sp1} and c_{sp2} show the spinodal compositions at 398 K.

Fig. 3 になる。Fig. 2 で、 D_0 項の値が零となる組成 c_{sp1} と c_{sp2} は、計算を行った温度 $T=398$ K におけるスピノダル組成である。Fig. 2 より、計算条件、Al-22Zn, 398 K で D_0 項は負の値を持つことから、逆拡散によるスピノダルの分解が生じることが予期される。易動度 M_0 の値は純 Al の自己拡散係数 D_A^* から $D_A^* = M_0 RT$ の関係を用いて算出した。なお D_A^* の値は、Forouhi と de Fontaine⁽¹⁶⁾ が論文で与えた関係式、 $D_A^* = D_0 \exp(-Q/RT)$, $D_0 = 0.25(\text{cm}^2/\text{s})$, $Q = 112.5(\text{kJ/mol})$ を用いた。計算に用いたフーリエ波の数は、 $h \leq 512 (h \neq 0)$ とし、初期濃度波は、各フーリエ波の振幅をランダムに与えて作成した。

Fig. 3 Changes in gradient energy coefficient K_0 with the average solute composition c_0 at the temperature 398 K.

IV. 計算結果と考察

まず、Fig. 4 に濃度プロファイルの時間進展を示す。図(a)から図(e)はそれぞれ横軸が距離を、縦軸は Zn 濃度を示しており、図中の点線は合金組成 c_0 を表している。

Fig. 4 Time development of the composition-profiles with progress of ageing for the Al-22Zn alloy.

図(a)に示した初期濃度波を基に計算を開始すると、まず、図(b)のような周期的な濃度ピークが形成される。その後、図(c)から図(e)にかけての変化は、濃度ピークの数が増加することにより相分解が進行する様子を示し、一度形成された濃度ピークが再び地相に溶け込む競合成長も部分的に観察される。図(e)で、最も成長している矢印の濃度ピークの低組成側および高組成側の Zn 濃度は、それぞれ 0.62, 0.03 となっており、Table 1 に示した平衡組成 c_{eq1} , c_{eq2} にほぼ等しい値となった。このことから、本シミュレーションは、Al-Zn 合金に対しても適切に計算が行われていると考えられる。

以下では、本論文における Al-Zn 合金の化学的自由エネルギーの選定理由、Al-Zn 合金と Cu-Co 合金との相違点、さらに本シミュレーションの意義と適用の留意点について考察を行う。

本論文の化学的自由エネルギーは、Hansen と Anderko⁽¹³⁾ の平衡状態図を参考に我々が独自に決定した値である。その際には、G. P. ゾーンの平衡組成のみでなく、 β 相の化学的自由エネルギーとの関係、すなわち Al-Zn 合金の平衡状態図の再現を考慮し、実験結果とよく一致するとして知られる里らの式⁽¹⁷⁾を用いなかった。この理由は、我々の用いた自由エネルギーが弾性拘束の影響を受けていない純粋な意味での化学的自由エネルギーであることによる。よく知られているように、弾性歪エネルギーは化学的な平衡組成を低温側へ押し下げる効果がある。里らをはじめ多くの研究者が与える化学的自由エネルギーは、G. P. ゾーンの平衡組成を測定した実験結果に基づいており、必然的に弾性歪エネルギーの効果が自由エネルギーに含まれている。我々は今後、二次元もしくは三次元シミュレーションを実行するにあたり弾性歪エネルギーを考慮する予定であり、本研究では平衡状態図に基づき化学的自由エネルギーを算出する方法を採用した。

次に、Cu-Co 合金と Al-Zn 合金の相違点について述べる。正則溶体近似における式(5)の $A_0(T)$ 項は、中央組成に対して対称な化学的自由エネルギーを与え、 $A_1(T)$ 項が非対称性を与える。したがって、両合金におけるこの $A_1(T)$ 項の差が状態図における相分離領域の対称性の有無を決定している。ところでこの $A_1(T)$ 項は、式(6)と式(10)にあるように、 D_i 項と K_i 項($i=1, 2, 3$)の関数であり、相互拡散係数 $\bar{D}$ と濃度勾配エネルギー係数 $\bar{K}$ にも影響を与える。よって、この $A_1(T)$ 項の効果が今回の Al-Zn において初めて有効的に計算されたことになる。多くの二元系合金は Al-Zn 合金のように状態図上で非対称な相分離領域を持つことから、今回の Al-Zn 合金で計算手法の確認がなされたことにより、計算領域や次元の拡張、他の一般的な合金系に対する応用、さらに弾性拘束を考慮した計算など、本格的にシミュレーションを実行する際の保証が得られたと確信している。

本シミュレーションの意義は以下のようにまとめられ

る。本手法の特徴は、合金系とその平均組成、時効温度等の条件を実験条件と完全に一致させることが可能な点である。したがって、三次元シミュレーションを実行した場合には析出相の相関や平均間隔の時間変化を算出した上で実験結果との定量的な比較を行い、相分解を理論的な見地から解析することが可能となる。このように、実験と計算とを完全に同じ条件で実行できる計算法は数少なく、相分解の理解に大いに貢献することが期待される。しかしながら、現実では三次元でかつ広範囲領域を計算することは容易でなく、計算の次元数と領域の選択をする必要がある。ここで次元数を低下させた場合、計算結果を実験結果と定量的に対応させることはできず、相分解を定性的に説明するにとどまる。したがって、本論文で行った一次元計算では、計算手法の妥当性の検討や相分解機構の定性的な説明が主題となる。これらの項目に対して、一次元と三次元の計算結果は本質的に変わらないはずである。これは、本計算手法が組成変動をフーリエ級数で表すため、次元数の拡張はフーリエ波の単純な加算として処理できるからである。以上の理由により、本論文では Al-Zn 合金に対する計算手法の確認を目的として一次元シミュレーションを行った。

最後に本シミュレーションを適用する際の留意点を述べる。まず第一に、本手法で状態図上の核形成-成長領域におけるシミュレーションを行う場合には、熱揺動を考慮するか、もしくは初期濃度波としてある程度大きな組成変動を与える必要がある点である。この理由は、核形成-成長領域では、微少な組成変動に対して固溶体状態がエネルギー的に安定であるためである。したがって、一部の濃度ピークを発達させて、相分解の際の障壁を越える状態を設定できれば、本手法で核形成-成長領域の相分解過程の計算が可能となる。二点目は、本計算手法では非整合組織は計算できない点である。これは、本手法で用いているパラメータの内、濃度勾配エネルギー項が結晶構造の連続性を前提として定義されているため、非整合界面を想定できないからである。しかしながら、実用上では整合状態の方がはるかに重要であり、非整合組織に対して計算を行う必要性は乏しいと思われる。本手法は、実用的に重要である相分解初期の過程を最も厳密に計算可能であり、かつ、連続体モデルに基づいているため、合金に限らず高分子材料やセラミックスなど、多くの物質に適用できる特徴を持つことをここに記しておきたい。

一般に状態図は、正則溶体近似または相互作用パラメータ Ω に組成と温度依存性を考慮したいいわゆる修正正則溶体近似に基づく自由エネルギーによって描かれている。その自由エネルギーをそのまま用いて計算した相分解シミュレーションは、状態図に基づく実験的な相分解とそのまま対応させることができる。これらの両者の比較検討は相分解の解析に大きな進展をもたらすことが期待されよう。

V. 結 論

Cahn-Hilliard の 1 次元非線形拡散方程式に基づき, Al-22Zn 合金の相分解シミュレーションを行った. その結果, 濃度プロファイルはほぼ平衡組成で停止する結果を得, また, 一連の相分解過程を矛盾なく表現したことから, 本計算手法は Al-Zn 合金系に対しても適用可能であることが明らかになった. このことから, 本手法は状態図上で非対称な相分離領域を持つ合金に対しても適用可能であると考えられる.

本シミュレーションの計算には名古屋大学大型計算機 (FACOM 780/20) を使用した. 本研究の一部は軽金属奨学会の援助によるもので, ここに謝意を表します.

文 献

- (1) J. E. Hilliard: *Phase Transformation*, Ed. by H. I. Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), 497.
- (2) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: *J. Chem. Phys.*, **28**(1958), 258.
- (3) M. Hillert: *Acta Metall.*, **9**(1961), 525.
- (4) J. W. Cahn: *Acta Metall.*, **9**(1961), 795.
- (5) L. A. Swanger, P. K. Gupta and A. R. Cooper, Jr.: *Acta Metall.*, **18**(1970), 9.
- (6) J. S. Langer, M. Bar-on and H. D. Miller: *Phys. Rev. A*, **11**(1975), 1417.
- (7) T. Tsakalakos: *Scripta Met.*, **15**(1981), 255.
- (8) T. Tsujimoto: *Trans. JIM*, **21**(1980), 458; **22**(1981), 127 and 614; **23**(1982), 303.
- (9) T. Miyazaki, T. Kozakai, S. Mizuno and M. Doi: *Trans. JIM*, **24**(1983), 246 and 799.
- (10) 宮崎 亨, 小坂井孝男, 小山敏幸: 計算材料科学に関する調査研究報告書, 科学技術庁研究開発局編(平成 3 年 3 月), 145.
- (11) T. Miyazaki, A. Takeuchi, T. Koyama and T. Kozakai: *Mater. JIM*, **32**(1991), 915.
- (12) T. Miyazaki, A. Takeuchi, T. Koyama and T. Kozakai: *J. Mat. Sci.*, **27**(1992), 2444.
- (13) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York London, (1958), 148.
- (14) 小山敏幸, 川口博史, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **54**(1990), 635.
- (15) 長村光造, 村上陽太郎: 日本金属学会誌, **43**(1979), 537.
- (16) A. R. Forouhi and D. de Fontaine: *Acta Metall.*, **35**(1987), 1863.
- (17) 里 達雄, 小島 陽: 日本金属学会会報, **18**(1979), 669.