クラスタ変分法による平衡状態図の作成

山内 尚雄* 菊池 良一**

1. はじめに

過去10年間の本学会誌を繰ってみると、「最近の金属工学教育では、平衡状態図は過去のものとして余り省みられない情勢」⁽¹⁾にあるとか、「状態図はもはや新進の研究者の手がけるべき対象ではないとさえ考える人も少なくない」⁽²⁾と言う風に、合金状態図研究の不人気を嘆く文章が散見される。そこでまず、「なぜいまさら平衡状態図研究なのか？」について考えて見よう。第1につぎのような至極当たり前の事実がある。2元合金の可能な組合せの数はおよそ1770組であるが、3元系では34200組もの可能性があり⁽³⁾、4元以上の多元系の組合せの数は非常に大きくなる。ところが3元系に関してだけでも、実際に知られている状態図の数は可能な組合せの数に比べて少数である。実際多くの実用的な合金は多元系であり、それらの状態図の決定が望まれている。第2番目の理由は、よく知られた状態図のなかにも、実験値の精度が不十分のため修正を必要とするものもある⁽²⁾ことである。第3に真の平衡状態とそれに達する以前に現われる準安定相の識別をすることや、それらの関係を知ることは合金製造法上重要であるにもかかわらず、十分に解明されている系の数は少ない。さらに実用上重要な多元系の状態図は幾何学的に複雑であるためほんの一部分しか知られていなかったり、場合によっては熱力学的条件を正しく満していなかったりするものもある。以上の事情をまとめると、現時点における合金状態図研究の主題として、つぎの2点をあげることができる。(i) 高度な理論模型ならびに計算方法の開発、(ii) 高精度な実験データの蓄積。これらは共に1977年のシンポジウ

ム“Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics”⁽³⁾の主題でもあった。

本稿では、主題(i)に関連して、クラスタ変分法(cluster variation method)^{(4)~(8)}を用いたコヒーレント状態図の作成方法について解説する。クラスタ変分法は相互作用のある粒子の集りを取扱うために開発された統計力学的手法であって⁽⁴⁾、合金系は正に好個な応用の対象である。次の2つの制約が満足される時には取扱いが容易である：(i) すべての関連した相が格子構造をもつこと、(ii) 共存可能な相はすべて同一の連続した格子構造をもつこと。固相結晶は制約(i)を満すので取扱いが最も容易であるが、液相でも近似的に格子構造を導入し模型化することによって取扱うことができる。2種の原子の大きさが異なっていると制約(ii)が満され難くなるが、この場合にも局所的な格子のひずみのありうことは認めながらそれを一応無視して、共存する相間の格子は連続していることを仮定すると制約(ii)を満すことになる。これは相が互いにコヒーレント(coherent)であることを意味する。共存しているすべての相がこのようなコヒーレント状態にあるものとして作成した状態図を「コヒーレント状態図」と呼ぶことにする⁽⁸⁾。局所的なひずみが大きい場合、当然ひずみエネルギーが貯えられる。このひずみエネルギーをコヒーレントひずみエネルギー(coherent strain energy)と呼ぶ⁽⁹⁾。このエネルギーの分だけ系全体は高いエネルギー状態にあるため、コヒーレント状態図は“真の”平衡状態を表わさない場合がある。しかし、ある系ではコヒーレント状態が非常に安定であったり、別の系では今まで説明のつかなかった相⁽¹⁰⁾が実はコヒーレント状態であると説明されたりする⁽¹¹⁾。このようにコヒーレント状態図の重要性は決して損なわれるものではない。コヒーレント状態を仮定できない場合、例えば液相-固相共存状態の計算のような場合には、格子構造の違いを適当に補償する方法を見出さなければならない⁽¹²⁾。

クラスタ変分法の出発点は、その名の示すごとく、クラスタ(cluster)であって、これは適当に選んだ原子の塊

* Associate Professor, Department of Engineering Materials, University of Windsor, Windsor, Ontario N9B 3P4, Canada

** Senior Scientist, Hughes Research Laboratories Malibu, California 90265, USA

Cluster Variation Method and Phase Diagram Calculations; Hisao Yamauchi*, Ryoichi Kikuchi**

Keywords: alloy phase diagrams, phase diagram calculations, cluster variation method, statistical mechanics, theoretical study, short-range order, copper-silver system, copper-silver-gold system
1982年12月7日受理

りである。クラスタを使って合金系の原子の配置のエントロピーを書く書き方がクラスタ変分法の根幹である。このエントロピーは1次元系以外では近似であるが、一般に大きなクラスタを使うと近似がよくなる。一番簡単なクラスタは原子1個であって、これを点近似と呼ぶ。金属学で最もしばしば用いられる正則溶体(regular solution)模型や、これと同等のブラッグ・ウィリアムス(Bragg-Williams)近似⁽¹³⁾はクラスタ変分法の点近似の場合である。次に簡単なクラスタは原子対であって、ベータ(Bethe)近似⁽¹⁴⁾がこれである。さらに大きなクラスタを使うと、ベータ近似より精度のよい近似が作られる。

従来の合金状態図の理論的な作り方は、点近似を使った正則溶体または準正則(subregular)溶体模型に基づいたものが大部分である⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。本解説では以下にクラスタ変分法という時には、点近似は除いて原子対より大きなクラスタを使う場合を指すことにする。点近似に比べた場合後者の利点は局所的な微視構造(短範囲規則度)が考慮され、また近似度がよいので点近似に比べて少ない数のパラメータを使って図が作られるということである。なお、本解説は文献(16)の姉妹編と考えられてもよいので、それも参照されんことを希望する。

2. 従来の理論状態図

従来の最も標準的な平衡状態図の計算方法は、点近似に基づいて正則あるいは準正則溶体模型を用いるもの⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾である。これらの方法では、いくつかのパラメータを導入して実験値を自由エネルギー関数内にとり入れているが、変数は各相の平均原子濃度だけであって、短範囲規則度は取扱えない。しかしこの方法は、前節に述べた2つの制約に縛られない利点があるので、液・固相共存の計算や異なる格子構造を持つ固相の共存領域の計算などにも用いられている。異なる格子構造を持つ相の間の違いについては、振動エントロピーの違いを基本的に考慮しているのではなく、実験値に基づくパラメータを取り入れることによって取扱っている。

同じ点近似であるが副格子を導入して規則相を取扱うことのできるブラッグ・ウィリアムス(B-W)近似を用いると、規則相の長範囲規則度⁽¹³⁾は取扱えるが、短範囲規則度⁽¹⁴⁾⁽¹⁷⁾については知ることはできない。図1に示したのは、Schockley⁽¹⁸⁾によりB-W近似を用いて計算されたCu-Au系のコヒーレント状態図である。不規則相および Cu_3Au ($L1_2$)、 CuAuI ($L1_0$)、 CuAu_3 ($L1_2$)規則相が取扱われている。図2にはHansenら⁽¹⁹⁾によるCu-Au系の実験状態図を示す。図1の理論図は図2の実験図とは幾何学的に相当かけはなれた形状をしている。この不一致の主な原因は点近似にある。擬化学平衡法(quasi-chemical method)⁽²⁰⁾を多少拡張して4面体近

図1 ブラッグ・ウィリアムス近似によるCu-Au 2元系のコヒーレント状態図(ショックレー⁽¹⁸⁾による)。

図2 Cu-Au 2元系の実験状態図(ハンセンら⁽¹⁹⁾による)。

図3 擬化学平衡法に4面体近似を用いて得られたCu-Au 2元系のコヒーレント状態図(Li⁽²¹⁾による)。

似(tetrahedron approximation)を用いたCu-Au系のコヒーレント状態図は図3のようになる⁽²¹⁾。明らかに7相(Cu_3Au)と2相(CuAuI)は互いに離れている。図1と図3を比較して明らかのように、状態図の計算にはクラスタの選び方が重要である。

図2の実験状態図は原子濃度50%の軸に関して左右対称ではない。一方図1と図3の理論図は左右対称である。この理論的欠陥はクラスタの大小に依存するものではない。Van Baal⁽²²⁾はこのような対称形は2体相互作用エネルギーのみを用いることに起因し、この対称性を破るには3体相互作用かそれ以上の多体相互作用エネルギーを導入すればよいことを示した。一方状態図図形の対称性を破るよく知られている方法是对相互作用エネルギーが合金の平均組成に依存すると仮定するものである。最近のCu-Au系規則相のエネルギーバンドの計算結果⁽²³⁾は、2体対相互作用が対確率(いいかえるとベータ短範囲規則度⁽¹⁴⁾)に依存することを示している。多体相互作用の本質はまだ明らかでないが、組成依存、ないし対確率依存の性質を違った表現で表しているとも考えることもできる。多体相互作用の利点はクラスタ変分法で自由エネルギーを書いた時エネルギーの項が確率変数の2次関数でなく1次関数として書けることである。1次関数だと2次関数の場合に比べて数値計算が容易である(点近似ではエネルギーの項に2次関数を使わねばならないので、これが計算を面倒にする原因であることを注意して置く)。本稿ではエネルギー項を1次関数に保つため、適当に選んだクラスタと同じ大きさの多体相互作用があるものとする立場を用いる。例として、クラスタ変分法による4面体近似を用い、さらに4面体内の4体相互作用エネルギーを考慮して計算したCu-Au系のコヒーレント状態図⁽⁸⁾を図4に示す。図の詳細は第7節で述べる。図4のコヒーレント状態図と図2の実験状態図は非常に似かよっている。図4の計算に用いたパラメータは、2つの4体相互作用エネルギーパラメータと、CuAu I相の臨界温度を683 K (410°C)に定めるための1つの2体相互作用エネルギーとの計3個だけであることを強調したい。

図4 クラスタ変分法に4面体近似を用いて得られたCu-Au2元系のコヒーレント状態図、4面体相互作用エネルギーを考慮している(菊池ら⁽⁸⁾による)。

3. クラスタ確率変数

クラスタ変分法により熱力学関数を取扱うための第1歩はクラスタ確率変数を選定することである。最近接

(nearest-neighbouring) 原子(あるいは格子点)の対(pairs)を最大のクラスタと考える対近似(pair approximation)を用いて、2元系合金内の不規則相を記述するために必要なクラスタ確率変数を表1に示した。この場合、2種類の点確率(point probability)変数 x_i ($i=1, 2$)と、4種の対確率(pair probability)変数 y_{ij} ($i, j=1, 2$)とが考えられる。 x_i は任意の格子点上に第*i*種の原子を見出す確率であり、 y_{ij} は任意の隣接する2つの格子点上に第*i*種の原子と第*j*種の原子の対を見出す確率である。 x_i は確率変数であるので次の規格化条件が満たされる。

$$\sum_{i=1}^2 x_i = 1 \quad (1)$$

点確率は対確率がわかれば次の幾何学的条件から求めることができる。

$$x_i = \sum_{j=1}^2 y_{ij}, \quad (i=1, 2) \quad (2)$$

従って、対確率のみを取扱う場合の規格化条件は

$$\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_{ij} = 1 \quad (3)$$

である。不規則相においては、 ij と ji とは同じ確率で起るので

$$y_{12} = y_{21} \quad (4)$$

が成立する。以上の関係から、2元系の不規則相を対近似で記述するためのクラスタ確率変数(表1)の中、独立なものは2変数(例えば y_{11} と y_{12})だけであることがわかる。

規則相を取扱うためには、その相内の副格子(sublattices)構造に応じてクラスタ確率変数を決定する必要がある。従ってどのような副格子構造がどのような場合に可能であるかを知ることは重要である。この問題は絶対零度における規則基底状態(ordered ground states)⁽⁸⁾の問題として幾つかの方法で研究されている^{(23)~(28)}が、本稿の範囲を超えるので説明は省略する。最も簡単な3次元副格子構造のうちの1つであるCsCl(B2)型規則相(図5)を考える。最近接対はすべて一端を1つの副格子(例えば α)上に、他端を別の副格子(例えば β)上に置く。従って考慮すべきクラスタ確率変数は表2に示すもので

表1 2元不規則相を最近接対近似により記述するためのクラスタ確率変数。○は第1種の原子を●は第2種の原子を表わす。対の長さは最近接格子点間の距離に等しい

	配 置	クラスタ確率変数
点	○	x_1
	●	x_2
対	○—○	y_{11}
	○—●	y_{12}
	●—○	y_{21}
	●—●	y_{22}

図5 CsCl (B2) 型規則相における副格子構造. 最近接対(実線)はすべて一端を α 副格子点上に, 他端を β 副格子点上に置く.

表2 2 元系 CsCl 型規則相を最近接対近似により記述するためのクラスタ確率変数. $\circ$ は第 1 種の原子を, $\bullet$ は第 2 種の原子を表わす. 対の長さは最近接格子点間の距離に等しい.

	配 置		クラスタ確率変数
	α 副格子点	β 副格子点	
点	$\circ$ $\bullet$	$\circ$ $\bullet$	$x_1^{(\alpha)}$ $x_2^{(\alpha)}$ $x_1^{(\beta)}$ $x_2^{(\beta)}$
対	$\circ$ — $\circ$ $\circ$ — $\bullet$ $\bullet$ — $\circ$ $\bullet$ — $\bullet$		$y_{11}^{(\alpha\beta)}$ $y_{12}^{(\alpha\beta)}$ $y_{21}^{(\alpha\beta)}$ $y_{22}^{(\alpha\beta)}$

ある. 2 種類の副格子があるため 4 種の点確率が考えられる. これらはそれぞれの副格子内で規格化条件を満たす.

$$\sum_{i=1}^2 x_i^{(\alpha)} = 1, \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^2 x_i^{(\beta)} = 1. \quad (6)$$

この場合も, すべての点確率は 4 種の対確率から求められる.

$$x_i^{(\alpha)} = \sum_{j=1}^2 y_{ij}^{(\alpha\beta)}, \quad (i=1, 2) \quad (7)$$

$$x_i^{(\beta)} = \sum_{k=1}^2 y_{ki}^{(\alpha\beta)}. \quad (i=1, 2) \quad (8)$$

対確率変数に対する規格化条件は次のようになる.

$$\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_{ij}^{(\alpha\beta)} = 1. \quad (9)$$

CsCl 型規則相内では

$$y_{12}^{(\alpha\beta)} \neq y_{21}^{(\alpha\beta)} \quad (10)$$

であるので, 2 元系の CsCl 型規則相を最近接対近似を用いて取扱う場合の独立な変数は 3 個, 例えば $y_{11}^{(\alpha\beta)}$, $y_{12}^{(\alpha\beta)}$, $y_{21}^{(\alpha\beta)}$, である.

以上の最近接対近似はベーテの第 1 近似⁽¹⁴⁾と同等である. ここで表 1, 表 2 に定義したクラスタ確率変数と長・短範囲規則度との関係を見ておこう. 長範囲規則度 S は, 2 つの副格子で記述される 2 元系規則相において次のように定義される⁽¹³⁾.

$$S = (\text{第 1 種原子が副格子 } \alpha \text{ 上にある確率}) - (\text{第 1 種原子が副格子 } \beta \text{ 上にある確率}) \quad (11)$$

$$S = x_1^{(\alpha)} - x_1^{(\beta)} \quad (12)$$

2 元合金の規則相でも, 例えば $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{DO}_3)$ 型の場合のように 3 種の副格子がある場合は 2 つの独立な長範囲規則度を定義することができる. 次にベーテの短範囲規則度は規則相内だけでなく不規則相においても次のように定義される⁽¹⁴⁾.

$$\sigma = (\text{異種原子対の確率}) - (\text{同種原子対の確率}). \quad (13)$$

不規則相の場合, 表 1 に定義したクラスタ確率変数を用いると

$$\sigma = 2y_{12} - (y_{11} + y_{22}) \quad (14)$$

で与えられる. CsCl 型規則相内では表 2 を参照して次のように書くことができる.

$$\sigma = y_{12}^{(\alpha\beta)} + y_{21}^{(\alpha\beta)} - (y_{11}^{(\alpha\beta)} + y_{22}^{(\alpha\beta)}) \quad (15)$$

短範囲規則度の定義は一通りではない. ワレン・カウリーの短範囲規則度⁽¹⁷⁾ $\alpha^{(k)}$ は X 線回折の実験値との対応が簡明であるため頻繁に用いられる. この $\alpha^{(k)}$ は不規則相における, ある原子とその第 k 番目の近接格子点との対確率に関係している. 最近接対近似における確率変数 (表 1) を用いると, $\alpha^{(1)}$ は次のように表わすことができる.

$$\alpha^{(1)} = 1 - y_{12} / (x_1 x_2). \quad (16)$$

さて, 前節に述べた Cu-Au 系の取扱いについて考察しよう. 長周期構造をもつ CuAuII 規則相は除外して, Cu_3Au , CuAuI , CuAu_3 の 3 種の規則相と不規則相 (面心立方晶) を考えることにする. これら 4 種の相は面心立方格子点を図 6 に示すように 4 種の副格子 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ に分けた上でそれらの間に適当な同等関係を課すことによって区別することができる. すなわち Cu_3Au 相と CuAu_3 相とでは, α 副格子が独立で他の β, γ, δ 副格子が同等関係にある. CuAuI 相では α と β 副格子とが同等で, かつ γ と δ 副格子とが同等である. 不規則相では $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ の 4 副格子の区別がなくなる. 従って Cu-

図6 面心立方晶系格子の副格子 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ への分割. 4 つの副格子はそれぞれすべて同等の大きさをもつ単純立方格子である. 4 面体クラスタの 4 つの頂点はそれぞれ 4 つの副格子点上にある.

Au 系を取扱う場合には、一般的に $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ がすべて独立であるとした場合のクラスタ確率変数を選定して、後に考える相に応じて同等関係を付加すればよい。図 6 に示したような正 4 面体をクラスタとする取扱いにおける 4 面体クラスタ変数を表 3 に示す。16 種の 4 面体確率変数 $z_{ijkl}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$ は次の規格化条件を満たしている。

$$\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 z_{ijkl}^{(\alpha\beta\gamma\delta)} = 1. \quad (17)$$

Cu₃Au 相では $z_{1112} = z_{1211} = z_{1211}, \dots$ 等の関係が生じるために独立な変数は 7 個である。CuAu₃ 相の場合も同様に 7 個、CuAuI 相では 8 個、不規則相では 4 個となる。これら 4 面体クラスタ確率の値が定まると、三角クラスタ確率や対確率、点確率の値は次のように導かれる。

$$w_{ijk}^{(\alpha\beta\gamma)} = \sum_{l=1}^2 z_{ijkl}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}, \quad (i, j, k=1, 2), \quad (18)$$

$$y_{ij}^{(\alpha\beta)} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 z_{ijkl}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}, \quad (i, j=1, 2), \quad (19)$$

$$x_i^{(\alpha)} = \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 z_{ijkl}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}, \quad (i=1, 2). \quad (20)$$

左辺の副格子点の選び方はここに例示した以外の場合が可能である。

この場合にも、対確率 $y_{ij}^{(\alpha\beta)}, \dots$ や点確率 $x_i^{(\alpha)}, \dots$ を

表 3 面心立方晶系 2 元規則相を 4 面体近似により記述するための 4 面体クラスタ確率変数。○は第 1 種の原子を、●は第 2 種の原子を表す。以下に定義するように 4 面体の各頂点は、 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ なる副格子点に対応するものとする (図 6 参照)。

配 置	確率変数	配 置	確率変数
	$Z_{1111}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$		$Z_{2112}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$
	$Z_{2111}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$		$Z_{2121}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$
	$Z_{1211}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$		$Z_{1212}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$
	$Z_{1121}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$		$Z_{2221}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$
	$Z_{1112}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$		$Z_{1222}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$
	$Z_{2211}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$		$Z_{2122}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$
	$Z_{1221}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$		$Z_{2212}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$
	$Z_{1122}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$		$Z_{2222}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$

用いて長・短範囲規則度を求めることができる。ただし $w_{ijk}^{(\alpha\beta\gamma)}, \dots$ や $z_{ijkl}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$ は上述した長・短範囲規則度より高度な原子配列の微細構造を表わすパラメーターである。これら 3 体、4 体クラスタ確率に関する実験的な測定は報告されていない。ただワレン・カウリーの短範囲規則度の測定値に基づいたコンピュータ・シミュレーションにより 3 体並びに 4 体確率を検討している例⁽²⁹⁾が報告されている。

4. 自由エネルギー

合金系の熱平衡状態を決定する熱力学関数は自由エネルギーである。クラスタ変分法はクラスタ確率変数を定義した後に、それらを用いて合金系のヘルムホルツ自由エネルギーを近似的に、しかし許される範囲では最もよい近似で、書く方法である。 N 個の格子点上に位置する原子からなる系のヘルムホルツ自由エネルギー F_N は内部エネルギー E_N の項とエントロピー S_N の項から成っている。

$$F_N = E_N - TS_N \quad (21)$$

ここに T は絶対温度である。コヒーレント状態図の取扱いでは配置エネルギーと配置エントロピーとのみを考慮する。

(1) エネルギー

広く用いられているエネルギー項の表現は N 個の原子から成る系全体のエネルギーを最近接原子間の対相互作用エネルギーの和として表すものである。

$$E_N = (zN/2) \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} y_{ij} \quad (22)$$

ここに z は配位数 (coordination number) である。 ϵ_{ij} は i と j との原子を両端に持つ最近接原子対の対相互作用エネルギーで

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji} \quad (23)$$

である。 y_{ij} は表 1 に定義したもの。CsCl 型規則相では y_{ij} の代りに $y_{ij}^{(\alpha\beta)}$ を用いる。2 元系では $\epsilon_{11}, \epsilon_{12} = \epsilon_{21}, \epsilon_{22}$ の 3 種の相互作用エネルギーが式 (22) に現れるが平衡状態図の計算では

$$\epsilon = \epsilon_{12} - (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})/2 \quad (24)$$

で定義される相対エネルギーだけが独立なエネルギー・パラメーターになる。これは式 (22) を 2 元系の場合について書き直してみると

$$E_N = (zN/2) [(\epsilon_{11}x_1 + \epsilon_{22}x_2) + \epsilon(y_{12} + y_{21})] \quad (25)$$

となり、平均原子濃度 x_1 あるいは x_2 に 1 次線型な項は無視してよいからである。従って 2 元系では $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 0$ と置き、 ϵ_{12} をエネルギー・パラメーター ϵ と考えても一般的な妥当性を失わない。

式 (22) は原子対またはそれより大きなクラスタを用いる場合のエネルギーの式である。これに対して、点近似を

用いる正則溶体近似では

$$E_N = zN\epsilon x_1 x_2 \quad (26)$$

と書く。式(26)と(25)の右辺の第2項とを比較すると、式(26)では

$$y_{12} \cong x_1 x_2 \quad (27)$$

の置き換えをしていることがわかる。式(27)が点近似の本質である。

式(22)のエネルギーの形は多くの理論模型に用いられ、有効性が認められている場合が多い。しかし合金系につきものであるコヒーレントひずみエネルギーを考慮することはできない。次下に考慮するような4面体クラスタを用いても不十分である。現状では弾性ひずみを考慮できるほど大きなクラスタを取扱うのは非常に困難である。従ってコヒーレントひずみエネルギーを臨界温度(critical temperature)の低下として考慮した上で、コヒーレント状態図を作成するのが現時点で可能な方法の1つである⁽³⁸⁾(第7節参照)。

図6に示した4面体クラスタを用いる近似では、式(17)のijklで表わされる状態に対応するエネルギー ϵ_{ijkl} を使うことができるので、従って必要の際には4体に依存するエネルギーを持ち込むことができる。

(2) エントロピー

クラスタ変分法の最も特徴的な部分は、クラスタ確率変数を用いて、配置エントロピー S_N を書くことである。 N 個の格子点から成る系の可能な原子配置の総数 W_N を統計手法により求めれば、 S_N は次のボルツマンの関係式によって与えられる。

$$S_N = k_B \ln W_N \quad (28)$$

ここに k_B はボルツマン定数である。本解説では W_N の導き方には立入らないことにし、それに興味のある方は原論文^{(4)~(7)}や導き方の解説⁽²⁹⁾を参照して頂くことにしよう(図7, 図8)。文献(30), (31), (32)も参考になる。

表1に示されている原子対 y_{ij} を変数にとる場合の配置エントロピーの式は

$$S_N = k_B N \left[(z_1 - 1) \sum_i x_i \ln x_i - (z_1/2) \sum_i \sum_j y_{ij} \ln y_{ij} \right] \quad (29)$$

図7 1次元2元合金系の構築⁽⁴⁾。

図8 2次元正方格子上の2元合金系の構築⁽⁴⁾。

と書き表わせる⁽²⁹⁾。ここに z_1 は最近接原子の配位数である。

副格子がある場合には、変数に副格子の名前を指定せねばならない。例えば図5に示した2元系CsCl型規則相の最近接対近似による配置エントロピーは式(29)を少し変えて、かつ $z_1=8$ を考慮し

$$S_N = k_B N \left\{ \left(\frac{7}{2} \right) \sum_{i=1}^2 [x_i^{(\alpha)} \ln x_i^{(\alpha)} + x_i^{(\beta)} \ln x_i^{(\beta)}] - 4 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_{ij}^{(\alpha\beta)} \ln y_{ij}^{(\alpha\beta)} \right\} \quad (30)$$

図6に示したような面心立方晶格子を持つ系を4面体をクラスタとして取扱う時には、配置エントロピーは次のように与えられる⁽⁴⁾。

$$S_N = k_B N \left[-5 \sum_i x_i \ln x_i + 6 \sum_i \sum_j y_{ij} \ln y_{ij} - 2 \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l z_{ijkl} \ln z_{ijkl} \right] \quad (31)$$

規則相に対しては(30)のように副格子の名前を付けねばならない。

以上に例示した以外の格子構造の場合に、種々のクラスタによるエントロピーも求められている。

(3) 熱平衡状態での自由エネルギー

以上述べた方法でエネルギー E_N とエントロピー S_N が得られればこれらを式(21)に代入してヘルムホルツ自由エネルギーを得ることができる。この関数を最小にするような変数の値を求めればそれが系の熱平衡状態を表す。

状態図の作成には、式(21)をある与えられた平均原子濃度を一定にするような条件の下で変分するよりも、化学ポテンシャルを一定とした条件の下に、グランド・ポテンシャル(grand potential)⁽⁵⁾⁽³³⁾が最小になるように変分するのが便利である。次節に説明を続ける。

5. グランド・ポテンシャル

2相分離型2元合金の熱平衡自由エネルギー F_N を第1種の原子の濃度 x_1 に対して近似的に描くと図9に示すような形になる。図中のB点とF点とは共通切線上にあり、この温度での共存2相に対応している。このときは

$$\frac{F_N^{(F)} - F_N^{(B)}}{x_1^{(F)} - x_1^{(B)}} = \left(\frac{dF_N}{dx_1} \right)_{x_1=x_1^{(F)}} = \left(\frac{dF_N}{dx_1} \right)_{x_1=x_1^{(B)}} \quad (32)$$

の関係がある。共通切線の傾きを μN と書くと、式(32)は次のように書き直すことができる。

$$F_N^{(B)} - \mu N x_1^{(B)} = F_N^{(F)} - \mu N x_1^{(F)}. \quad (33)$$

従って、新しい熱力学関数 Ω_N を

$$\Omega_N \equiv F_N - \mu N x_1 \quad (34)$$

と定義すれば、2相共存の条件(32)は次のように書き直せる。

$$\Omega_N^{(B)} = \Omega_N^{(F)}. \quad (35)$$

図9 2相分離型2元合金におけるヘルムホルツ自由エネルギー F_N の第1種の原子の濃度 x_1 に対する依存性. 点BとFは共通切点である.

共通切線の傾き μ が一定の値に与えられている時, 式(34)より

$$(\partial \Omega_N / \partial x_1)_{\mu} = dF_N / dx_1 - \mu N = 0 \quad (36)$$

なる関係があるから, Ω_N は x_1 に関して極小である.

通常式(34)の定義を, 合金系の各成分原子の濃度に関して対称になるように変更して次のように書き, Ω_N をグランド・ポテンシャル⁽⁵⁾⁽³³⁾と呼ぶ.

$$\Omega_N = F_N - \sum_i \mu_i x_i N \quad (37)$$

ここに μ_i は下に示すように通常の化学ポテンシャルである.

$$\mu_i = (\partial F_N / \partial N_i)_{N_j} \quad (38)$$

N_i は第 i 種の原子の総数であり, 下付きの N_j は N_i 以外の原子の総数を一定に保つという条件を表わす.

2元合金の場合に(37)と(34)とを比較してみると明らかなように, 共通切線の傾き μ は

$$\mu = \mu_1 - \mu_2 \quad (39)$$

で与えられる. すなわち2元合金の場合に必要な化学ポテンシャルは, ただ1つだけ与えられていればよい. 従って次の副次的な関係式を用いるのが便利である⁽⁷⁾.

$$\mu_1 + \mu_2 = 0 \quad (40)$$

3元合金の場合には⁽⁵⁾

$$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 = 0 \quad (41)$$

を用いればよい.

6. 変分と数値計算

熱平衡状態を求めるために, μ_i を一定に保って Ω_N を確率変数について変分する. 最近接対近似により, 2元系不規則相を取扱う場合を考えよう. 規格化条件(3)をラグランジュ未定乗数 λ を用いて Ω_N 内にとり入れる. 1原子あたりのグランド・ポテンシャルをエネルギー $k_B T$ で割ったものを g と書くと, 式(22), (29)を使って

$$\begin{aligned} g = \Omega_N / (N k_B T) &= (z_1/2) \sum_i \sum_j (\epsilon_{ij} / k_B T) y_{ij} \\ &- (z_1 - 1) \sum_i x_i \ln x_i + (z_1/2) \sum_i \sum_j y_{ij} \ln y_{ij} \\ &- \sum_i \sum_j [(\mu_i + \mu_j) / (2 k_B T)] y_{ij} \\ &+ (\lambda / k_B T) (1 - \sum_i \sum_j y_{ij}) \end{aligned} \quad (42)$$

ここで μ_i の項は次のように変形して用いた.

$$\sum_i \mu_i x_i = \sum_i \sum_j (\mu_i + \mu_j) y_{ij} / 2 \quad (43)$$

(42)の g を y_{ij} で微分し

$$\partial g / \partial y_{ij} = 0 \quad (i, j=1, 2) \quad (44)$$

と置くと, 次の関係が得られる.

$$y_{ij} = (x_i x_j)^{(z_i-1)/z_i} \exp \left[\frac{2\lambda}{z_i k_B T} - \frac{\epsilon_{ij}}{k_B T} + \frac{\mu_i + \mu_j}{z_i k_B T} \right] \quad (i, j=1, 2) \quad (45)$$

式(2)に見られるように, x_i は y_{ij} の関数であるから, 式(45)は y_{ij} に関する非線型連立方程式である. なおラグランジュ未定乗数 λ は式(3)を満足するように決定する. 式(45)すなわち式(44)を満足する y_{ij} ($i, j=1, 2$) が得られれば $g - \sum_i \sum_j \partial g / \partial y_{ij}$ を作るにより

$$g = \lambda / k_B T \quad (46)$$

が示される. 従って(45)を満たす y_{ij} ($i, j=1, 2$) が得られれば, 式(42)を計算し直すことなく, λ から g の値が知られる.

式(45)を満たす y_{ij} を得るには, ϵ_{ij} , μ_i ($i, j=1, 2$), z_i および T を与えた上で数値計算を行う. 種々な数値計算法, 例えば Newton-Raphson 法などを用いることができるが, 以下に述べる自然逐次計算法(natural iteration method)⁽³⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾を用いると, 初期値の選び方が容易であり, その外にも種々な利点がある. (45)を解くには, 先ず大まかな予想によって適当な初期値 $\hat{x}_i$ を与えて次に定義する量 η_{ij} を計算する.

$$\eta_{ij} = (\hat{x}_i \hat{x}_j)^{(z_i-1)/z_i} \exp \left[-\frac{\epsilon_{ij}}{k_B T} + \frac{\mu_i + \mu_j}{z_i k_B T} \right] \quad (i, j=1, 2) \quad (47)$$

これは(45)の y_{ij} の式の中 λ の項を落したものに相当する. 次に規格化条件(3)を用いて, この段階での $\hat{\lambda}$ を求める.

$$\exp(2\hat{\lambda} / z_i k_B T) = \left[\sum_i \sum_j \eta_{ij} \right]^{-1} \quad (48)$$

これらを用いて, この段階での $\hat{y}_{ij}$ を得る.

$$\hat{y}_{ij} = \eta_{ij} \exp(2\hat{\lambda} / z_i k_B T) \quad (i, j=1, 2) \quad (49)$$

さて式(49)に得られた $\hat{y}_{ij}$ を使って, 次の逐次計算に入るために, 式(2)を用いる.

$$\hat{x}_i \leftarrow \sum_j \hat{y}_{ij} \quad (i=1, 2) \quad (50)$$

こうして得られた $\hat{x}_i$ を式(47)に再び代入して, 次の段階の $\hat{y}_{ij}$ を得る. この手続を繰り返せば $\hat{y}_{ij}$ ($i, j=1, 2$) の値は収束する⁽³⁴⁾.

逐次に計算が進んでいる各段階での g の値を調べると, この g は段階毎に必ず減少することが証明される. ということはこの逐次近似法はどのような初期値から出発しても必ず収束するということである. 式(45)を解く場合, (47)のように逐次計算を進めることは極めて自然な方法であるので, この計算法を自然逐次計算法と呼ぶ.

式(30)にエントロピーの式を示した CsCl 型規則相の

場合には、副格子 α, β を区別した変数を使うことになり、次のような手続で計算する。

$$\eta_{ij}^{(\alpha\beta)} = [\hat{x}_i^{(\alpha)} \hat{x}_j^{(\beta)}]^{7/8} \exp\left[-\frac{\epsilon_{ij}}{k_B T} + \frac{\mu_i + \mu_j}{8k_B T}\right] \quad (i, j=1, 2) \quad (51)$$

$$\exp(\hat{\lambda}/4k_B T) = \left[\sum_j \eta_{ij}^{(\alpha\beta)}\right]^{-1} \quad (52)$$

$$\hat{y}_{ij}^{(\alpha\beta)} = \eta_{ij}^{(\alpha\beta)} \exp(\hat{\lambda}/4k_B T) \quad (i, j=1, 2) \quad (53)$$

$$\hat{x}_i^{(\alpha)} = \sum_j y_{ij}^{(\alpha\beta)} \quad (i=1, 2) \quad (54)$$

$$\hat{x}_j^{(\beta)} = \sum_i y_{ij}^{(\alpha\beta)} \quad (j=1, 2)$$

この場合は2つの初期値 $\hat{x}_1^{(\alpha)} (=1-\hat{x}_2^{(\alpha)})$ と $\hat{x}_1^{(\beta)} (=1-\hat{x}_2^{(\beta)})$ を与えなければならない。CsCl型規則相を得るには $\hat{x}_1^{(\alpha)}$ と $\hat{x}_1^{(\beta)}$ との初期値を違った値にする。 $\hat{x}_1^{(\alpha)} = \hat{x}_1^{(\beta)}$ のような初期値を使うと逐次計算の結果は常に不規則相を与える。

4面体を使った面心立方格子の逐次計算方法は原論文(34)に譲ることとする。

7. コヒーレント状態図

第3～6節に説明したクラスタ変分法により合金のコヒーレント状態図を作成するためには、あと少しの説明が必要である。まず状態図作成の手続をまとめる。

(i) クラスタ確率変数を選定する(第3節)。

(ii) F_N , 続いて Ω_N , をクラスタ確率変数の関数として表わす(第4, 5節)。

(iii) Ω_N が極小となるように変分をする(第6節)。

(iv) すべての可能な相の Ω_N を μ について図示して行き、与えられた μ に対して最小の Ω_N を持つ相を見出す。また Ω_N 曲線の交点を見出し、共存相を知る。

(v) Ω_N 曲線の交点に対応する平均原子濃度を、それぞれの共存相について求める。

(vi) こうして求めた平均原子濃度を、温度に対して図示して行けば平衡状態図を得る。

第(iv)の手続について、図10に示す Ω_N - μ 曲線を用い

図10 2相分離型2元合金(図9)におけるグランド・ポテンシャル Ω_N の化学ポテンシャル μ_1 に対する依存性。図9の共通切点BとFはこの図では重なる。矢印はA点より出発した場合の Ω_N の軌跡。E点で折り返してG点に到る。

て説明する。この図は図9の F_N - x 曲線と対応するものである。図10の点A, B, ..., Hは図9の同一名称の点に対する。共存相を表わす共通切線BとFとは図10では互いに重なる。曲線A-B-Cは図9に見るように x_1 が低い相に対応し、曲線E-D-F-Gは x_1 が濃い相に対応する。点Bより左側の μ_1 に対しては x_1 の低い相が安定であり、点Bでは2つの相が共存し、点Bより右側の μ_1 に対しては x_1 の濃い相が安定であることがわかる。図10のように2つの曲線の交点として共存相を見出す方法を用いると、図9のように共通切線を見つける方法より、簡単でかつ高い精度を得ることが可能である。

以上の手続により作成したCu-Au2元系のコヒーレント状態図はすでに図4に示してある。この計算には図6に示した4面体をクラスタに採った。また Cu_3Au 相と CuAu_3 相とが対称配置しないように、多体エネルギー(原子対の寄与以外)のが CuCuCuAu と CuAuAuAu との4面体で異なると仮定した。

図4のコヒーレント状態図の計算には、共存する規則相や不規則相間の格子定数は大差ないものとして、第1節に述べたコヒーレンシ・ひずみエネルギー⁽⁹⁾を無視した。しかしCu-Ag2元系のような系では2相分離が起るため、それら2相間の格子定数の差異は無視できない。図11に1点鎖線で示したCu-Ag系の実験状態図⁽³⁵⁾はインコヒーレントのもので、従って第1節で定義したコヒーレント状態に該当しない。コヒーレントひずみエネルギーは合金系の臨界温度を下げるように働くので⁽⁹⁾、その効果を見積り⁽³⁶⁾、それによる臨界温度の低下を考慮して求めたのが図11に実線で示したコヒーレント状態図である。図に見られるように、コヒーレント状態の固相線はインコヒーレント状態のものより内側に位置する。

第2～6節に与えた関係式は主に2元系合金のものであったが、これらを3元系合金の場合に拡張することができる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。2体対相互作用エネルギーのみを用いる場

図11 Cu-Ag2元系の実験状態図(1点鎖線)⁽³⁵⁾と理論コヒーレント状態図(実線)⁽³⁷⁾。 x_{Cu} はCuの原子濃度を、 T は温度を表わす。

合には、3種の2元系の各組合せについて1つずつ対相互作用エネルギーが与えられれば、3元系状態図の計算ができる。さらに4面体をクラスタに用いる場合には4体の相互作用エネルギーを取入れることもできる。

最も簡単な3元系の例として、上記の2つの2元系 Cu-Au, Cu-Ag を2つの辺として Au-Ag を第3の辺とする3元系 Cu-Au-Ag を考える⁽³⁷⁾。第1, 第2の2元系については、コヒーレント状態図が図4と図11に作られているので、それらの図に用いたエネルギーのパラメータを今回もそのまま用いる。第3の辺である Au-Ag については新たに考察を要する。この系はほとんど完全な全率固溶体であることが知られている⁽³⁶⁾。そこで簡単のために、この系は規則化傾向をもつが規則相の臨界温度が通常の測定基準に対して低い系であると見なして、Au-Ag 間に弱い相互作用 ($\epsilon_{23}/k_B = -500$ K) があるものと仮定する。このエネルギーの値は規則相が大体 473 K (200°C) 余りで現れることに対応する。Au-Ag 間には4体相互作用は無いものと仮定する。以上で3元系 Cu-Au-Ag のコヒーレント状態図作成のための、2元ずつの相互作用パラメータが決定された。なおこの外に、CuCuAuAg のように3元多体相互作用を表わすパラメータが3種現れる。現在では、これらのパラメータを正しく推定する実験データは見当らない。しかし、いくつかの Cu-Au-Ag の実験状態図^{(38)~(48)}を見てみると、それらに現れる相はすべて3種の2元系のどれかに見られる相である。従って、3元系特有の新しい相は存在しないとみなし、3元多体相互作用のパラメータはすべて零であると仮定する。

以上に決定した4面体相互作用エネルギー・パラメータを用いて計算した Cu-Au-Ag 3元系のコヒーレント状態図とそれに関連する特性について以下に述べる。前述したように、コヒーレント状態図であるから関連する相はすべて固相である。図12に示したのは、823 K (550°C) における定温状態図で、ギブスの三角図法を用いて表わしたものである。定線は計算によるコヒーレント固溶限⁽³⁷⁾を表わし、一点鎖線⁽⁴³⁾とデータ点^{(44) (46)}は実験によるコヒーレント固溶限を表わす(データ点の説明は表4参照)。Cu-Ag の辺でコヒーレント固溶限がインコヒーレント固溶限の内側にくるのはコヒーレンシー・ひずみエネルギーのためであることはすでに述べた。3元系の内部においても計算したコヒーレント固溶限がインコヒーレントなものより内側に位置しているのは、選んだ相互作用エネルギー・パラメータが異常な値ではないことを示している。図13では803 K (530°C) におけるコヒーレント固溶限上の共存相を結ぶ共存線 (tie-lines)⁽³⁷⁾と実験によるいくつかの共存線^{(49) (50)}を比較した。インコヒーレント固溶限の共存線の方がコヒーレント固溶限のも

図12 803 K (530°C) における Cu-Au-Ag 3元系の定温状態図。記号(表4参照)⁽⁴⁶⁾と一点鎖線⁽⁴³⁾は実験値、後者はインコヒーレント固溶限を表わす。実線はコヒーレント固溶限を表わす理論曲線⁽³⁷⁾。

表4 図12, 16, 17, 18 における実験データを表わす記号⁽⁴⁶⁾の説明。

記号	説明
○	不規則(単一)相
●	二種の不規則相の共存
⊕	不規則相とCuAu I 型規則相の共存
⊙	不規則相とCuAu II 型規則相の共存
△	CuAu I 型規則(単一)相
▽	CuAu II 型規則(単一)相
■	不規則相とCu ₃ Au型規則相の共存

図13 803 K (530°C) における Cu-Au-Ag 3元系の定温状態図と共存線。記号を結ぶ鎖線は実験によるインコヒーレント固溶限(図12参照)に対応する共存線を表わす^{(49) (50)}。実線は理論コヒーレント固溶限に対応する共存線を表わす⁽³⁷⁾。

のより Cu-Ag の辺に対する平行度がややよいものの、これらはほぼ平行であるといえる。温度を Cu-Au 2 元系の臨界温度 673 K (約 400°C) 以下に下げた場合を考える。図 14 に 623 K (350°C) における定温状態図を示す。Cu-Ag 側の固溶限が囲む領域は 3 つにわかれ、それぞれの領域の間には、3 種の共存域である共存三角形 (tie-triangles) が現われている。中間の領域では Ag 濃度の低い Cu_3Au (Ll_2) 型規則相と Ag 濃度の高い不規則相 (α) が共存する。両側の領域では Ag 濃度の低い不規則相 (α'' あるいは α') と Ag 濃度の高い不規則相 (α) が共存する。興味深いのは Cu-Au のほぼ中央に位置する CuAu I (Ll_0) 型規則相が Ag 濃度の濃い方に突き出し、それを囲む 2 相共存 ($\text{Ll}_0 + \alpha$) 領域が三日月形をしていること、共存線がこの三日月形の領域で回転していることである。さらに温度を下げて図 15 に示す 583 K (310°C)

図 14 623 K (350°C) における Cu-Au-Ag 系の理論コヒーレント定温状態図⁽³⁷⁾。網目の三角は共存三角形。

図 15 583 K (310°C) における Cu-Au-Ag 系の理論コヒーレント定温状態図⁽³⁷⁾。

の定温コヒーレント状態図を見ると、図 14 の三日月形の領域と Cu-Ag 側からはり出した固溶限とが重なり合って新たな共存三角領域を形成して隣り合っている。図 14 と図 15 とは計算によるコヒーレント状態図である。これらに対応する実験データはいくつかの文献に散見されるが、最も系統的なのは鶴塚⁽⁴⁶⁾によるものである。図 16 に 573 K (300°C) における鶴塚のデータと Shashkov ら⁽⁴⁴⁾ のもの (+印) ならびに Hansen ら⁽¹⁹⁾ のもの (*印) を示す (データ点の印の説明は表 4 を参照)。実線ならびに点線と疑問符は鶴塚の実験状態図⁽⁴⁶⁾に描かれているものである。点線は Masing ら⁽⁴⁰⁾ の高温での固溶限を 573 K に外挿したもので、実線による実験的に求めた相境界線との関連が不明であることを疑問符により表わしたものである。なお矢印を付けた測定点は鶴塚の論文⁽⁴⁶⁾の中で一定していないが著者の判断で採用したものである。図 15 のコヒーレント状態図と図 16 の実験データとの対応はどうであろうか。答は相境界線を図 15 のコヒーレント状態図の形状を参考にして描き直すことにより、図 16 のすべての測定点だけでなく、Hansen ら⁽¹⁹⁾ ⁽³⁵⁾ の相境界点、さらに電子顕微鏡による Yasuda ら⁽⁴⁸⁾ のデータ (太い矢印) をも矛盾なく含んだインコヒーレントな定温状態図を作成することができる⁽⁵¹⁾。結果を図 17 に示す。ここではコヒーレント状態図では取扱えなかった CuAu II 規則相 (δ 相) をも考慮している。図 17 の状態図は 100% 確立されたものではないが、実際はおそらくこれに近いものであると思われる。このように理論的なコヒーレント状態図は、複雑な相関係を整理し一見不可解な実験データを統一的に説明し、もっともらしい状態図を作成する上で有効である。Cu-Au-Ag の状態

図 16 主として鶴塚⁽⁴⁶⁾による 573 K (300°C) における Cu-Au-Ag 3 元系の相関係に関する実験データ⁽⁴⁴⁾ ⁽¹⁹⁾。点線は Masing ら⁽⁴⁰⁾ の固溶限に関する状態図を 573 K (300°C) に外挿したもので、疑問符は鶴塚⁽⁴⁶⁾による。

図のもひとつの予測状態図を図18に示す。これはAu原子濃度30%における断面状態図である⁽⁵¹⁾。実線は計算結果を修正したコヒーレント相境界で、1点鎖線はインコヒーレント相境界である。網状の部分は3相共存域であるが、定温状態図の場合と違って、直線の辺を持つ三角

図17 573 K (300°C) における Cu-Au-Ag 3 元系のもっともらしいインコヒーレント状態図⁽⁵¹⁾。報告されている実験データ(記号は表4参照)をすべて説明し、図15の理論コヒーレント状態図に示された相関係を満足する。 $\alpha, \alpha', \alpha''$ は不規則相, β は Cu_3Au 型規則相, γ は CuAu I 型規則相, δ は CuAu II 型規則相。

図18 Au 原子濃度 30% における Cu-Au-Ag 3 元系の断面状態図⁽⁵¹⁾。1 点鎖線はインコヒーレント相境界を、実線はコヒーレント相境界を表わす。記号は図17のものと同じ。網目の領域は3相共存域。

形である必要はない。実験データは、Sistare⁽⁴³⁾ (◇印), Yoshimatsu⁽⁵⁰⁾ (◆印) のものと、ならびに Yamauchi⁽⁵¹⁾ の電子顕微鏡による観察結果を含む。データ点の下付き符号 c はコヒーレントな相の共存を, i はインコヒーレントな相の共存を意味する。

以上に詳しく述べた Cu-Au-Ag 3 元系のコヒーレント状態図の計算には、3 元の多体相互作用パラメタは常に零とした。しかし Cu-Ni-Zn 3 元系の場合には、成分 $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Zn}_{25}$ の付近で、770 K 以下では不規則相から $\text{A}_3\text{B}(\text{L}_{12})$ 型規則相へ、また 700 K 以下では、 A_3B 型規則相から $\text{A}_2\text{BC}(\text{L}_{10})$ 型規則相への転移が報告されている⁽⁵²⁾。 A_2BC 型の規則相は3つの辺となるどの2元系にも見当たらない相であることに注意を要する。この場合には明らかに $\epsilon_{1123}, \epsilon_{2213}$ に含まれる3元の多体相互作用を零としたのでは、 A_2BC 型規則相を得ることができない。最近 de Rooy⁽⁵³⁾ はこの点を考慮して、クラスタ変分法により4面体近似を用いて Cu-Ni-Zn 3 元系のコヒーレント状態図を計算した。その結果 $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Zn}_{25}$ 付近に円型の $\text{A}_2\text{BC}(\text{L}_{10})$ 型規則相の領域を得、Ni 濃度の高い側には A_2BC 相と不規則相の共存域を、Zn 濃度の高い側には A_2BC 相と $\text{A}_3\text{B}(\text{L}_{12})$ 規則相との共存域を、さらにその外側には三日月状の A_3B 相領域とそれを取り囲む A_3B 相と不規則相の共存域を得ている。2 相共存域における共存線は A_2BC 相域の方を向き、この領域のまわりで回転している。

4 面体近似では面心立方晶で不規則相以外に L_{10} 型ならびに L_{12} 型規則相を取扱うことができることを示した。CuPt (L_{11}) 型あるいは $\text{Al}_3\text{Ti}(\text{DO}_{22})$ 型等は、同じく面心立方晶に基づく規則相であるが、4 面体近似ではこれらの大きな単位胞を持つ規則相を区別仕切れない。 $\langle 420 \rangle$ 方向の濃度波によって記述できる⁽¹⁰⁾ 規則相群 $\text{A}_2\text{B}_2, \text{A}_2\text{B}, \text{A}_3\text{B}, \text{A}_4\text{B}$ (図19) は $\langle 1\frac{1}{2}0 \rangle$ 族と呼ばれるが⁽⁵⁴⁾、これらを考慮するためには、4 面体と8面体クラスタとを共に用いて理論を作る必要がある⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾。8 面体クラスタを使うと第2近接対の相互作用を含むことができる。図20に示したのは、最近接対相互作用 ϵ_1 と次近接対相互作用 ϵ_2 との比 ϵ_2/ϵ_1 が $\frac{1}{4}$ に等しい場合の2元系コヒーレント状態図である⁽⁵⁷⁾。対相互作用以上の多体相互作用は含まないと仮定しているの、原子濃度50%に関して対称な状態図となっている。図中の T_1, T_2, T_3 点は三重点であり、 T_1 と T_2 との間と T_3 より左側の相境界は2次の相転移を表わす⁽⁵⁷⁾。図20の A_2B 相は ϵ_2/ϵ_1 の値が大きくなると共に上昇し、 ϵ_2/ϵ_1 が $\frac{1}{2}$ 以上になると不規則相 α と接するようになる。このように、最近接対相互作用以遠の対相互作用を含むことにより状態図における相間の幾何学的な関係を著しく変えることが可能である。

図 19 $\langle 1\frac{1}{2}0 \rangle$ 族⁽⁶⁴⁾の基底規則相⁽¹⁰⁾. これらは [420] 方向に規則配列をするために、濃度波をもって表わすことができる.

図 20 4 面体と 8 面体クラスタを共に使ったクラスタ変分法による $\langle 1\frac{1}{2}0 \rangle$ 族の状態図⁽⁶⁷⁾. 最近接原子間の対相互作用に対する次近接対相互作用の比は $\frac{1}{4}$ ととてある. 多体相互作用は無視しているため、図は濃度 0.5 に関して左右対称となる.

8. お わ り に

合金状態図の理論という話になると、悲観的な見方をする人がかなり多い。理論としてよく知られているのは、相分離型合金の場合の正則（あるいは準正則）溶体模型、規則合金の場合のブラッグ・ウィリアムス近似、ベ

ーテ近似、擬化学平衡法等であるが、それらを使う場合には、幾つかの現象論的パラメタを適当に選ばない限り、理論状態図は簡単過ぎて、大して実験の助けにはならないという風に考えている人がかなりあるように思われる。

本解説で述べたクラスタ変分法による平衡状態図の作成方法は、理論状態図に悲観的なこれらの人々の不満をすべて解消するものとはいいい切れないにしても、これは理論状態図を明確な物理学的イメージの下に発展させるものであり、従って実験データをより深く理解する助けになり得る方法であるといえることができる。この方法が多く合金系の平衡状態図の作成に応用され、さらにこの方法の長所が伸され、短所が補われて行くことを念願する。

最後に、一部分この解説とほぼ平行した内容をもつ文献⁽²⁸⁾の著者であるカリフォルニア大学の de Fontaine 教授のご指導に感謝すると共に、さまざまな鋭いひらめきにより我々を常に啓発してくれたコロンビア大学の Sanchez 教授に御礼を申し上げる。

本解説の執筆に際し、山内は Natural Science and Engineering Research Council of Canada の Grant (No. A 1290) 並びに University of Windsor の President Grant (No. 900A-08) による援助を受けたことを記し感謝する次第である。さらに菊池は文部省の国際交流計画の援助を受け、東北大学工学部応用物理学科において稿を終えることができたことを記し感謝の意を表する。

文 献

- (1) 佐藤知雄：日本金属学会会報，**16** (1977)，533.
- (2) 西沢泰二：日本金属学会会報，**12** (1973)，189.
- (3) E. Ambler: *Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics*, Ed. by G.C. Carter, NBS Special Publication 496/1 (1978), pp. XV-XVI.
- (4) R. Kikuchi: *Phys. Rev.*, **81** (1951), 988.
- (5) R. Kikuchi: *Acta Met.*, **25** (1977), 195.
- (6) R. Kikuchi, D. de Fontaine, M. Murakami and T. Nakamura: *Acta Met.*, **25** (1977), 207.
- (7) R. Kikuchi and D. de Fontaine: *Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics*, Ed. by G.C. Carter, NBS Special Publication, 496/2 (1978), p. 967.
- (8) D. de Fontaine and R. Kikuchi: *ibid.*, p. 999.
- (9) J. W. Cahn: *Acta Met.*, **10** (1962), 907.
- (10) P. R. Okamoto and G. Thomas: *Acta Met.*, **19** (1971), 825.
- (11) J. M. Sanchez, R. Kikuchi, H. Yamauchi and D. de Fontaine: *Theory of Alloy Phase Formation*, Ed. by L. H. Bennett, TMS-AIME, New York, (1980), p. 289.
- (12) R. Kikuchi: *Physica*, **103B** (1981), 41.
- (13) W. L. Bragg and E. J. Williams: *Proc. Roy. Soc.*, **A145** (1934), 699.
- (14) H. Bethe: *Proc. Roy. Soc.*, **K150** (1935), 552.

- (15) L.Kaufman and H.Bernstein: *Computer Calculations of Phase Diagrams*, Academic Press, (1970).
- (16) 長谷部光弘, 西沢泰二: 日本金属学会会報, **11** (1972), 879.
- (17) J.M.Cowley: *Phys. Rev.*, **77** (1950), 669.
- (18) W.Schockley: *J. Chem. Phys.*, **6** (1938), 130.
- (19) M.Hansen and K.Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill, (1958), p.18.
- (20) R.H.Fowler and E.A.Guggenheim: *Proc. Roy. Soc.*, **A174** (1940), 189.
- (21) Y.Y.Li: *J. Chem. Phys.*, **17** (1949), 447.
- (22) C.M.Van Baal: *Physica*, **64** (1973), 571.
- (23) M.J.Richards and J.W.Cahn: *Acta Met.*, **19** (1971), 1263.
- (24) S.M.Allen and J.W.Cahn: *Acta Met.*, **20** (1972), 423.
- (25) M.Kaburagi and J. Kanamori: *Prog. Th. Phys. (Kyoto)*, **54** (1975), 30.
- (26) T.Kudo and S.Katsura: *Prog. Th. Phys. (Kyoto)*, **56** (1976), 435.
- (27) 金森順次郎: 日本金属学会会報, **15** (1976), 35.
- (28) J.W.Cahn and R.Kikuchi: *Acta Met.*, **27** (1979), 1329.
- (29) D.de Fontaine: *Solid State Physics*, Vol. **34**, Ed. by H.Ehrenreich, F.Seitz and D.Turnbull, Academic Press, (1979), pp.73-274.
- (30) R.Kikuchi and S.G.Brush: *J. Chem. Phys.*, **47** (1967), 195.
- (31) R.Kikuchi and C.M.van Baal: *Scripta Met.*, **8** (1974), 425.
- (32) J.M.Sanchez and D. de Fontaine: *Phys. Rev.*, **B17** (1978), 2926.
- (33) R.Kikuchi and D.de Fontaine: *Scripta Met.*, **10** (1976), 995.
- (34) R.Kikuchi: *J. Chem. Phys.*, **60** (1974), 1071.
- (35) M.Hansen and K.Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958), p.18.
- (36) *ibid.*, pp.5-6.
- (37) R.Kikuchi, J.M.Sanchez, D.de Fontaine and H.Yamauchi: *Acta Met.*, **28** (1980), 651.
- (38) L.Sternner-Rainer: *Z. Metallk.*, **17** (1925), 162; **18** (1926), 143.
- (39) R.Hultgren and L.Tarnopol: *Trans. AIME*, **133** (1939), 228.
- (40) G.Masing and K.Kloiber: *Z. Metallk.*, **32** (1940), 125.
- (41) E.Raub: *Z. Metallk.*, **40** (1949), 46.
- (42) J.G.McMullin and J.T.Norton: *J. Metals (Met. Trans.)*, **1** (1949), 46.
- (43) G.H.Sistare: *Metals Handbook*, Vol.8, ASM, Ohio, (1973), pp.377-378.
- (44) O.D.Shashkov, V.I.Syutnia and V.K.Rudenko: *Phys. Met. Metallogr. (USSR)*, **37** (1974), 94.
- (45) Y.Kanzawa, K.Yasuda and H.Metahi: *J. Less-Common Met.*, **43** (1975), 121.
- (46) 鶴塚 勉: 歯科理工学雑誌, **18** (1977), 67.
- (47) Y.A.Chang, D.Goldberg and J.P.Neumann: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6** (1977), 621.
- (48) K.Yasuda, H.Metahi and Y.Kanazawa: *J. Less-Common Met.*, **60** (1978), 65.
- (49) T.O.Ziebold and R.E.Ogilvie: *Trans. AIME*, **239** (1967), 942.
- (50) H.A.Yoshimatsu, H.Yamaguchi and D.de Fontaine: *Research Report for National Science Foundation*, UCB-ENG-DDF7901, University of California, Berkeley, (1979).
- (51) H.Yamauchi, H.A.Yoshimatsu, A.R.Forouhi and D. de Fontaine: *Precious Metals*, Ed. by R.O.McGachie and A.G.Bradley, Pergamon Press, (1980), pp.241-249.
- (52) J.Vrijen, P.M.Bronsveld, J.van der Veen and S.Radelaar: *Z. Metallk.*, **67** (1976), 473.
- (53) A.de Rooy, E.W.van Royen, P.M.Bronsveld and J.Th.M. de Hosson: *Acta Met.*, **28** (1980), 1339.
- (54) D.de Fontaine: *Acta Met.*, **23** (1975), 553.
- (55) S.K.Aggarwal and T.Tanaka: *Phys. Rev.*, **B16** (1977), 3963.
- (56) J.M.Sanchez and D.de Fontaine: *Phys. Rev.*, **B17** (1978), 2926.
- (57) J.M.Sanchez and D.de Fontaine: *Phys. Rev.*, **B21** (1980), 216.

掲 示 板 (1)

Yamada Conference IX on Dislocations in Solids

日時: 1984年8月27日(月)~31日(金)

場所: 東京 ホテル高輪

内容: 固体中の転位の基本的性質や転位と他の格子欠陥との相互作用, また, 転位が関与する諸現象の特質の解明を目的とする。

主要なテーマは次のとおり。

○転位の原子的構造, ○転位の電子的構造, ○転位の動力学と反応, ○孤立した転位および集団転位の運動, ○転位と点欠陥の相互作用, ○特殊な物質中の転位, ○転位と界面

問合せならびに 1st サークュラー請求先:

(980) 仙台市片平 2-1-1 東北大学金属材料研究所 角野研究室内
転位論国際会議事務局 (電話 0222-27-6200 内線 2973)