規則相の相分離に伴う歪エネルギー

久 保 紘*

1. は じ め に

金属固溶体中に現われる析出物が歪を伴って生じていることはよく知られている。Al 合金中の G.P.ゾーンやクラスターが歪の故に自らその形や析出する結晶学的な面を決めてしまうのがそのよい例である。同様に固溶体合金のスピンノーダル分解では分解に伴う歪エネルギーが重要な役割を果たしており、系によっては歪のために分解が押さえられる場合もある⁽¹⁾。これらの現象は固溶体に限らず、規則合金やセラミックスでも同様であり歪は相の変化に大きな影響を及ぼしている。しかし後者の場合には元素が規則的に配列している事に起因する特有の現象があって、固溶体での話はそのままでは通用しない。そこで本解説では特に規則相に着目しその中で起る歪の発生、原因を微視的な観点より説明する。次いで歪エネルギーの計算の原理を解説する。最後に具体的な例として β -Brass の相分離(スピンノーダル分解)を取り上げて歪エネルギーの計算を行い結果の解析等について詳しく説明する。

さて、格子定数の異なる相(生成相)が整合的に母相から生成した場合、母相を基準に考えると生成相を形成するための(全)歪量は弾性歪と固有歪の和で表わされる。この後者の固有歪とは母相から歪んでない生成相を作るための歪でそれ自身では応力発生の原因とはならない。相分離の場合には各々異なる固有歪を持つ(組成の異なる)相が交互に層を成しているが、2つの隣接する層は互いに弾性的に歪んで整合性を保っている。この固有歪の概念は Eshelky によって確立されたものであるが⁽²⁾、その後理論は非等方体にまで拡張され現在では歪量や歪エネルギーを定量的に計算できるまでになっている⁽³⁾。

一方、微視的弾性論(離散型モデル)と言われている分野では歪や歪エネルギー解析の出発点として、原子間に

働く力を考える。歪や歪エネルギーを計算する際の基本的な原理は前述の連続体モデルの場合と何ら変らないが、固有の格子定数は固有の原子(イオン)半径と読み換えられる。同様に Hooke の法則の中に入ってくる弾性定数が原子間の力の定数で置き換えられる。この様に微視的弾性論では原子を区別して話を進めるので理論は規則化に伴う歪の問題や⁽⁴⁾⁽⁵⁾規則中での析出や相分離の問題に適している⁽⁶⁾。従って本解説でもこの微視的弾性論を用いるが、勿論この方法は連続体モデルをも含むのでその応用範囲は広く一般に相転移に適用され成功を収めている⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。この様に本解説で述べる解析手法は必ずしも相分離(スピンノーダル分解)だけに適用されるものではないが、話をすっきりさせるために本文では規則相中の相分離(スピンノーダル分解)についてのみ解説を行っている。勿論、相分離をスピンノーダル分解だけに限定するのは言葉の定義から見て正しくない。しかしクラスタリングや整合析出に伴って発生する歪の問題は、その応用問題であるし、また非整合析出もミスファイト転位を考慮に入れば、同様に応用問題として把える事ができるのでここではあえて相分離をスピンノーダル分解と解釈して話を進めて行く。

ところで微視的弾性論にとって重要な因子は力の定数を求める事である。そしてこの時点で始めて歪の問題は電子論と結びつけられる。本稿では第3章でこの問題に触れる。また順序は逆になるが第2章では現象論を展開する。しかしその解説は著者が独自に考えた方法を用いているので独善的なところがあるかもしれない。特に溶質-格子相互作用係数が dynamical matrix から直接求められるという結論は(決して間違いではないと思うが)未だ自信がない事を告白しておく。従ってそれを単なるパラメーターとして扱う従来法の方が安全である事も付記しておく。第4章では β -Brass を例として取り扱ったがこの外同様に規則相が相分離を起す系としては、Fe-Al⁽¹⁰⁾、Fe-Be⁽¹¹⁾、Fe-Si⁽¹²⁾⁽¹³⁾、Ni-Mn⁽¹⁴⁾、Cu-Mn-Al⁽¹⁵⁾ 等が知られている。

一方、セラミックスでも同様な相分離があって実験と理論両面からの解析がなされている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。実は本会か

* 新日本製鉄株式会社第1技術研究所センター所長
On the Elastic Energy Yielded by Phase Decomposition in Ordered Phase; Hiroshi Kubo (R & D Laboratories-1, Nippon Steel Corporation, Kawasaki)
Keywords: phase transformation, beta brass, theoretical estimation, spinodal decomposition, ordering, elastic energy, configurational elastic energy
1987年4月20日受理

らはセラミックスについても本稿で同時に扱うようにとの要請があったが、金属の場合とは本質的に異なる点が多く読者を混乱に招くと考えられるので、著者の独断で割愛させていただく事にした。

2. 固体の歪エネルギーの導出

(1) 原子がバネで繋がれているモデル

この節では直観的に理解しやすい方法で固体中の歪エネルギーを算出する。例として Cu-Zn の 1 次固溶体を取り上げる。この固溶体の中を覗いてみると図 1 の様に大きな Zn 原子(正確にはイオン)と小さな Cu 原子が互いに位置をずらし合いながらひしめきあっており、そこには「歪が存在する」事が感じられる。それではこの様な歪を定量的に表現してみよう。まず Zn および Cu 原子に外から力を加えて両者共固溶体の平均原子体積と同じ大きさになるまで弾性的に歪ませる。すなわち外から仕事 ΔW_1 をしてやる。その結果、固溶体の濃度と同じ割合でとってきた純 Zn 原子の塊と純 Cu 原子の塊は両者共、固溶体と同じ格子定数を持つ事になる。この 2 つの塊を貼り合わせた後、弾性的に歪んだままの両原子を混合する。ただし各原子はその中心をキチンと平均格子点上におくものとする(強制された平均状態)。各原子はいったん純金属の中の周りの原子との結合を切って新しい混合位置に入れられるので結合エネルギーの差し引きが生じる。この概念によるエネルギー ΔW_2 は一般に化学エネルギー項と呼ばれ、これから述べる歪エネルギーと対比されて記述される場合が多い。2 つの和が混合のエネルギー(エンタルピー)に相当する。次いで ΔW_1 で加えていた力を外してやる。すると各原子はほぼ元の原子の大きさに戻るが、この変化に伴って固溶体はその内部に歪エネルギーを貯えることになる。内部に貯えられる歪エネルギーを 2 つのステップを通して定量化する。第 1 のステップは各原子を格子点上に強制的に(従って外から力 ΔW_3 を加えて)おいたまま ΔW_1 で加えていた力をはずしてやる。すると図 2 に示すように各

図 1 定性的に描いた Cu-Zn 1 次固溶体中の Zn 原子と Cu 原子のひしめき合い。平均格子点位置から偏位して隣接原子とのコアの重なりを避けている。

図 2 平均格子点上に強制的に原子を配置した図。コアの重なりにより大きな歪が生じている。

原子はオーバーラップしたり隙間をつくったりする。すなわち強く押し合ったり引き合ったりしている。第 2 のステップは上の ΔW_3 でかけていた力を外すことにより、各原子が格子点からずれることを許す過程、すなわち歪の緩和過程である。今、原子同士がバネで結ばれているものと仮定し、そのバネはバネの両端についている原子の種類によって性質(強さ)が決められるものとする。すると図 2 の各原子間の状態はそれをバネの伸び縮みに換算すると平均格子点を基準にして次の量だけバネが伸縮していることになる⁽¹⁸⁾。

$$\hat{u}_i(n\gamma - n'\gamma') = \eta_{ij} \left[\frac{1}{2} x_j(n\gamma - n'\gamma') \right] [q(n\gamma) + q(n'\gamma')] \quad (1)$$

$$q(n\gamma) = p(n\gamma) - c(\gamma);$$

$$p(n\gamma)$$

$$= \begin{cases} 1: \text{格子点 } x(n\gamma) \text{ に溶質原子 Zn がある場合} \\ 0: \text{格子点 } x(n\gamma) \text{ に溶媒原子 Cu がある場合} \end{cases} \quad (2)$$

ここに $x_j(n\gamma - n'\gamma')$ は後の便利さを考えて副格子表示になっており、 n 番目の単位胞の γ 番目 ($\gamma = 1 \sim t$) の副格子点と n' 番目の単位胞中 γ' 番目の副格子点の間の距離を表わしている。添字 j はその j 方向の距離を示している。また $c(\gamma)$ は溶質原子の γ 副格子点上での平均濃度、 η_{ij} は濃度膨張係数であり式中繰返し添字 j については和をとる。式(1)および(2)より結局ステップ 1 では固溶体内部に次の仕事貯えられる。

$$\Delta W_4 = -\frac{1}{2} \sum_{n\gamma \neq n'\gamma'} S(ikjl) \phi_{ij}(n\gamma - n'\gamma') \hat{u}_k \hat{u}_l \quad (3)$$

ここに負の符号は定義により力の定数(バネ定数) $\phi_{ij}(n\gamma - n'\gamma')$ が変位とは逆の符号を持つ事からきている⁽¹⁹⁾。また $1/2$ は対を 2 度数えるので、それに対する補正である。 $S(ikjl)$ は図 2 で示される固溶体が表面を持っている(繰返しの対象がない)ことに対する補正で次の様に与えられる。

$$S(ikjl) = \frac{2 C_{ikjl}}{C_{ikjl} + C_{iljk}} \quad (4)$$

この場合は繰返し添字については特例として和をとらない。図 2 の状態はまだ外から力 ΔW_3 を加えている状態であるから、次のステップではこの力を取り去ってやる。すると各原子は互いに力のバランスがとれる位置まで格子点から変位する(図 1 参照)。変位に関係している項は

2つあって、1つは式(1)で表わされる種類の変位 $\hat{u}$ と通常の伸びや縮みを表わす変位 u との積で表わされる項である。もう少し詳しく説明すると次の様になる。まず ΔW_3 の外力を外すと格子は各々 i 方向に $\phi_{ij}(n\gamma - \gamma') \hat{u}_j(n\gamma - \gamma')$ の力を持っているので、その方向に変位 $[u_i(n\gamma) - u_i(n'\gamma')]$ を起し歪エネルギーの緩和をする。緩和されたエネルギー ΔW_5 の量は次の様に表わされる。

$$\Delta W_5 = -\frac{1}{4} \sum_{n\gamma} \sum_{n'\gamma'} 2\phi_i(n\gamma - n'\gamma') [q(n\gamma) + q(n'\gamma')] [u_i(n\gamma) - u_i(n'\gamma')] \quad (5)$$

$$\phi_i(n\gamma - n'\gamma') = \frac{1}{2} \phi_{ij}(n\gamma - n'\gamma') \eta_{jk} x_k(n\gamma - n'\gamma') \quad (6)$$

しかし仮に1対の原子が上記の変位をしたとしても格子は i 方向に $\phi_{ij}(n\gamma - n'\gamma') [u_j(n\gamma) - u_j(n'\gamma')]$ だけの力を持って変位に抵抗している。この格子の抵抗による仕事量は

$$\Delta W_6 = -\frac{1}{4} \sum_{n\gamma} \sum_{n'\gamma'} \phi_{ij}(n\gamma - n'\gamma') [u_j(n\gamma) - u_j(n'\gamma')] [u_i(n\gamma) - u_i(n'\gamma')] \quad (7)$$

と表わされる。系に貯えられた歪エネルギーを正として全過程の歪エネルギーを加えると

$$\begin{aligned} E &= \Delta W_4 - \Delta W_5 + \Delta W_6 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n\gamma} \sum_{n'\gamma'} \{ \bar{\varphi}(n\gamma - n'\gamma') q(n\gamma) q(n'\gamma') \\ &\quad + 2\phi_i(n\gamma - n'\gamma') u_i(n\gamma) q(n'\gamma') \\ &\quad + \phi_{ij}(n\gamma - n'\gamma') u_i(n\gamma) u_j(n'\gamma') \} \quad (8) \end{aligned}$$

となる。式(5)および(7)から式(8)を導くに当たって係数 ϕ_i, ϕ_{ij} に関する並進および反転対称の性質を用いている。

(2) 歪エネルギーのフーリエ変換表示

上記(1)では固溶体は表面を持っている体積 V の系として考えてきたが、式の表現を簡単にするためにこの V の体積のものが積み重なってできた固溶体を考える。すなわち Born-Von Karman の周期的境界条件を導入する。すると例えば $q(n\gamma) = q(n\gamma + Lm)$ となるがこの様な周期的境界条件を導入しても、エネルギーの表式(8)に変化は来さない。すなわち議論の本質ははずさないで済む。すると式(8)の n に関する二重和はフーリエ変換することによって次の様に波数ベクトル $k(q)$ の一重和の形に書き直される。

$$\begin{aligned} E &= \frac{N}{2} \sum_q \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} [\Psi(\gamma, \gamma'|q) Q(\gamma|q) Q^*(\gamma'|q) \\ &\quad + 2\Psi_i(\gamma, \gamma'|q) U_i(\gamma|q) U_i^*(\gamma'|q) \\ &\quad + \Phi_{ij}(\gamma, \gamma'|q) U_i(\gamma|q) U_j^*(\gamma'|q)] \quad (9) \end{aligned}$$

ここに q は $2\pi/a$ を単位としてとった波数ベクトルの整数の組 (q_1, q_2, q_3) を表わしており、 N は体積 V 中に

存在する単位胞の数である。ちなみに上式の中の $U_i(\gamma|q)$ は実格子上的変位 $u_i(n\gamma)$ をフーリエ展開した場合に定義される歪波の振幅で次の様に表わされる。

$$u_i(n\gamma) = \sum_q U_i(\gamma|q) \exp[ik(q) \cdot x(n\gamma)] \quad (10)$$

この様にフーリエ展開するということは変位 $u_i(n\gamma)$ が sin 波や cos 波の重ね合せによって表現できるという事であり(数学の定理)その時各波の振幅が $U_i(\gamma|q)$ で与えられるわけである。

式(8)の中の $u_i(n\gamma)$ は釣合いの位置にいてはならないが式(9)の表示では E を $U_i(\gamma|q)$ で微分することによって釣合いの位置が求められる。すると歪エネルギーは濃度だけの関数として次の様に表わされる。

$$E = \frac{N}{2} \sum_q \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} [Q(\gamma|q) Z(\gamma, \gamma'|q) Q^*(\gamma'|q)] \quad (11)$$

$$Z(\gamma, \gamma'|q) = \bar{\Psi}(\gamma, \gamma'|q) - \Psi(\gamma, \gamma'|q)$$

$$\Phi^{-1}(\gamma, \gamma'|q) \Psi^*(\gamma, \gamma'|q) \quad (12)$$

ここに $\Phi(\gamma, \gamma'|q)$ は dynamical matrix であり、力の定数 $\Phi_{ij}(n\gamma - n'\gamma')$ からフーリエ変換を経て求められる $3t \times 3t$ の実対称行列である。また他の係数も $\phi_{ij}(n\gamma - n'\gamma')$ から(3)(4)および(5)によって求められる。そのうち $\bar{\Psi}(\gamma, \gamma'|q)$ はスカラーの実数で与えられるが、 $\Psi(\gamma, \gamma'|q)$ は $t \times 3t$ の行列で与えられ各要素は純虚数となる。式(11)の特徴は各濃度波について濃度と係数が分離されて(積の形)書かれている事である。したがって、 $Q(\gamma|q) Q^*(\gamma'|q) \geq 0$ であることを考えると、ある波数 q を持った濃度波が起るか否かは $Z(\gamma, \gamma'|q)$ の符号によって決まる事が分かる。

3. 電子論に基づく歪エネルギーの表示

(1) 純金属のイオン対間相互作用エネルギー

歪エネルギーは前節で説明した様に、結局イオン間に働くポテンシャルの相互作用を求めることに帰着する。このためには電子系のエネルギーとイオン系のエネルギーの和を求めておいて、その中からイオン対間のポテンシャルに渉る項を抜き出せばよい。前者は金属の凝集エネルギーを求めるのと同様である。すると結局イオン対間の相互作用(の結晶に渡る和) V は次の3つの項から成り立つことが分かる。

$$V = V_{id} + V_C + V_R \quad (13)$$

ここに V_{id} は伝導電子を介してのイオン間ポテンシャル(ion-electron-ion potential), V_C はイオン間のクーロン反発エネルギー, V_R はイオンコアの重なりによる反発項である。

まず、負電荷を持つ様な自由電子ガスの中に、規則性を持って置かれた Ze の正電荷(イオン)を考える。すると図3に示す様に着目するイオンAの周りにはクーロン相互作用によって電子が集まって来る。ところがこ

図3 イオンの周りの遮蔽電子と ion-electron-ion 相互作用(矢印)。

の遮蔽電子雲 C は A と同様に遮蔽された B 原子からクーロン引力を受ける。見方を変えてイオンにのみ着目すると、A と B は恰かも直接相互作用を及ぼし合って矢印の方向に動こうとしているかの如く見える。これを戸谷は ion-electron-ion 相互作用と名付けた⁽²⁰⁾。この問題はイオンの周りに集まっている電子雲の密度を求めることから始めなくてはならない。この集り具合 $\delta\rho(r)$ は Hartree 近似の範囲で(電子のスピンによる区別を考えず 1 つの電子に着目し、他の電子は存在確率に比例した電荷雲とみなす方法)、self-consistent に求める事ができる。求めた密度分布 $\delta\rho(r)$ を電磁気学でよく知られているポアソンの式に入れると、電子が感ずるポテンシャル $w(r)$ は遮蔽されたポテンシャルとしてよく教科書にあるように振動する形で求められる。電子雲 C はこの遮蔽されたポテンシャルを感じているわけであるが $w(r)$ の中には遮蔽電子からの寄与が含まれているのでその分を差し引いて相互作用を求める必要がある。するとイオン A と B の間の ion-electron-ion 相互作用は逆格子空間表示で、

$$v_{id}(q) = \frac{|k(q)|^2}{4\pi e^2} \left[w^0(q) \right]^2 \left[\frac{1}{\varepsilon(q)} - 1 \right] \quad (14)$$

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{2me|k_f(q)|}{\pi\hbar^2|k(q)|^2} \left[1 + \frac{4|k_f(q)|^2 - |k(q)|^2}{4|k_f(q) \cdot k(q)|} \right. \\ \left. \times \log \left| \frac{2k_f(q) - k(q)}{2k_f(q) + k(q)} \right| \right] \quad (15)$$

となる。ここに $w^0(q)$ は裸のイオンポテンシャル $w^0(r_A - r_B)$ をフーリエ変換したものであり、 $\varepsilon(q)$ は電媒定数、 k_f はフェルミ面上の波数ベクトルである。裸のイオンポテンシャル $w^0(r_A - r_B)$ はイオン-電子間に働くクーロン相互作用(引力)とイオン殻内の軌道電子から受ける斥力項とから成る。伝導電子がイオン殻に近づき殻内へ入っていくと原子殻からは引力を受けるが、殻内の電子からはパウリの排他律に起因する強い斥力を受ける。この項をきちんと計算すると面倒な形となるし、また定量的でもないので Harrison はこの項をパラメーターを含むボルン・メーヤー型のポテンシャルで置き換えた⁽²¹⁾。こうして関数 $w^0(r_A - r_B)$ は実空間で簡単な形で表わす事ができるので、それを使って $w^0(q)$ を q の関数として求める事ができる。

$$-Zw^0(q) = v_C(q) - v_R(q) \\ = \frac{4\pi n Z^2 e^2}{|k(q)|^2} - \frac{n Z^2 A}{[1 + |k(q) \cdot \rho|^2]^2} \quad (16)$$

ここに $v_C(q)$ および $v_R(q)$ は各タイオン間のクーロン相互作用と斥力項である。係数の $-Z$ はイオン-イオン間の相互作用がイオン-電子間のその $-Z$ 倍であることから来ている。また n は $1\text{ cm}^3 (1\text{ cc})$ 中のイオンの数である。A と ρ はパラメーターであり例えば Al に対しては $Z^2 A = 90.2 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{nm}$ 、 $\rho = 0.02 \text{ nm}$ となる。ion-electron-ion 相互作用 V_{id} は $v_{id}(q)$ (エネルギー波数特性と呼ばれ通常 $F(q)$ と表わす)から逆フーリエ変換して $w_{id}(r_A - r_B)$ を求め、更にその r_A および r_B について和をとる事によって得られる。結果は

$$V_{id} = \sum_{r_A} \sum_{r_B} w_{id}(r_A - r_B) = \frac{V}{2} \sum_g S(g) S^*(g) v_{id}(g) \quad (17)$$

ここに $S(g)$ は構造因子であり g は結晶の逆格子ベクトルを表わしている。上式は電子論の分野でバンド構造エネルギーと呼ばれる項であり結晶構造に依存した値を持つ。式(14)は更に厳密に表わそうとすると、電子のスピンに起因する交換相互作用や配置に関する相関効果を考えた式を導入しなくてはならないがそれらはここでは本質でもないし、それらが $\varepsilon(q)$ に与える影響も大きくないのでここではこれ以上論ずることはしない。

式(13)における他の 2 つの項 V_C と V_R も式(16)で与えられた $v_C(q)$ および $v_R(q)$ を逆フーリエ変換し、 $v_C(r_A - r_B)$ および $v_R(r_A - r_B)$ を求め次いで r_A および r_B について格子和をとれば式(17)と同じ式が導かれる。和をとる前の $w_{id}(r) + v_C(r) + v_R(r)$ は有効対間ポテンシャルと呼ばれるがその形は図 4 に示す様に振動しそのすそが遠くの方まで引いているのが特徴である。これはフェルミ粒子である電子の波数ベクトルを $k(q) = 0 \sim k_f(q)$ としたためである。相互作用の振動が現実には存在することは疑問の余地はなく合金でも散漫散乱の実験によって確認されている⁽²²⁾。

図4 Al の有効対間相互作用エネルギー。縦軸に平行な線の高さは近傍原子の数を表わしている。

(2) 多元系における歪エネルギー

この節では多元系金属合金を扱う．と言っても Coherent Potential 近似による計算をするつもりはない．むしろ定性的ではあるが話の筋が分かり易い Pseudo-Potential の結果を引き続き利用していく．式(14), (16) より式(13)の全対間相互作用エネルギー V は式(2)で定義した $p_o(n\gamma)$ を用いると次の様に表わされる．

$$V = \frac{1}{2N} \sum_q \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'}(q) \sum_{n\gamma} \sum_{n'\gamma'} p_o(n\gamma) p_{\sigma'}(n'\gamma') \times \exp[-ik(q) \cdot \{x(n\gamma - n'\gamma') + u(n\gamma - n'\gamma')\}] \quad (18)$$

$$W_{\sigma\sigma'}(q) = v_{id}(q) \{|w^\sigma(q)|^2 \rightarrow w_o^\sigma(q) w_{\sigma'}^o(q)\} + v_c(q) \{Z^2 \rightarrow Z_o Z_{\sigma'}\} + v_R(q) \{Z^2 \rightarrow Z_o Z_{\sigma'}\} \quad (19)$$

ここに σ, σ' は原子の種類を表わしている．上式で変位 $u(n\gamma)$ が小さいとして展開し 2 次の項までとる． $p_o(n\gamma) p_{\sigma'}(n'\gamma')$ の積を式(2)の $q_o(n\gamma)$ と $c_o(\gamma)$ を用いて書き換えると，前章の式(9)から式(12)に渡って行ったのと同じ手続きを得てフーリエ変換した形で対間エネルギー V を求める事ができる．

$$V = \frac{N}{2} \sum_q \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} [Q_o(\gamma|q) Y_{\sigma\sigma'}(\gamma, \gamma'|q) Q_{\sigma'}^*(\gamma|q)] \quad (20)$$

$$Y_{\sigma\sigma'}(\gamma, \gamma'|q) = \Omega_{\sigma\sigma'}(\gamma, \gamma'|q) + \bar{\Psi}_{\sigma\sigma'}(\gamma, \gamma'|q) - \Psi_{i\sigma}(\gamma, \gamma'|q) \Phi_{i\gamma}^{-1}(\gamma, \gamma'|q) \Psi_{j\sigma'}^*(\gamma, \gamma'|q) \quad (21)$$

$$L_{\sigma\sigma'}(\gamma, \gamma'|q) = \Omega_{\sigma\sigma'}(\gamma, \gamma'|q) + \bar{\Psi}_{\sigma\sigma'}(\gamma, \gamma'|q) = \sum_g W_{\sigma\sigma'}(|g+q|) S(\gamma, \gamma'|q) \quad (22)$$

$$\Psi_{i\sigma}(\gamma, \gamma'|q) = i \sum_{\sigma'} c_{\sigma'}(\gamma) \sum_g k_i(g+q) W_{\sigma\sigma'}(|g+q|) S(\gamma, \gamma'|q) \quad (23)$$

$$\Phi_{i\sigma}(\gamma, \gamma'|q) = \sum_{\sigma'} c_{\sigma'}(\gamma) c_{\sigma'}(\gamma') \sum_g k_i(g+q) k_j(g+q) \times W_{\sigma\sigma'}(|g+q|) S(\gamma, \gamma'|q) \quad (24)$$

$$S(\gamma, \gamma'|q) = \exp[-ik(q) \cdot x(\gamma - \gamma')] \quad (25)$$

式(21)の第1項と第2項の和は各原子が格子点上にきちんとその中心を置いている場合の全エネルギーを表わしており，前章で述べた化学エネルギー項 ΔW_2 と格子上で原子がひしめき合っている歪エネルギー ΔW_4 との和である．従って式の中で形式的に化学エネルギー項 Ω と歪エネルギー項 $\bar{\Psi}$ に分けたが，それらを電子論に基づいて分けることはできず式(22)に与えられる様にそれらの和が W から求められるに過ぎない．しかし現象論的解析によれば $\bar{\Psi}$ は dynamical matrix から計算によって求め得る量である．

A-B2 元素の場合は $q_A(n\gamma) + q_B(n\gamma) = 0$ を考慮して溶質原子 B のみの関数として $q(n\gamma) = q_B(n\gamma)$ とおけば式(12)の $Z(\gamma, \gamma'|q)$ を用いて V は次の様に表わされる．

$$V = E_{\text{chem}} + E_{\text{elast}} = \frac{N}{2} \sum_q \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} [Q(\gamma|q) \{\Omega(\gamma, \gamma'|q) + Z(\gamma, \gamma'|q)\} Q^*(\gamma'|q)] \quad (26)$$

$$\Omega(\gamma, \gamma'|q)$$

$$= \Omega_{AA}(\gamma, \gamma'|q) + \Omega_{BB}(\gamma, \gamma'|q) - 2\Omega_{AB}(\gamma, \gamma'|q) \quad (27)$$

ここに化学エネルギー Ω は逆格子空間における規則化エネルギーである． $Z(\gamma, \gamma'|q)$ 中の $\bar{\Psi}$ および Ψ_i は $\bar{\Psi}(\gamma, \gamma'|q)$

$$= \Psi_{AA}(\gamma, \gamma'|q) + \Psi_{BB}(\gamma, \gamma'|q) - 2\Psi_{AB}(\gamma, \gamma'|q) \quad (28)$$

$$\Psi_i(\gamma, \gamma'|q) = \Psi_{iA}(\gamma, \gamma'|q) - \Psi_{iB}(\gamma, \gamma'|q) \quad (29)$$

となる．式(26)の E_{elast} は現象論的に導いた歪エネルギーの式(11)と一致する．

4. β -Brass における相分離と歪エネルギー

(1) 規則化エネルギーと副格子上での相分離

ここでは最も簡単な規則相である B2 型構造を有する β -Brass を取り上げる．一般に規則相は低温で相分離もしくは再規則化するが， β -Brass も低温で相分離を起してより安定な相へと変化する．すなわち $T = 0$ K ではエントロピー $S = 0$ でなくてはならないから，化学量論組成 (50 : 50) 以外の組成を持つ B2 型規則相は低温ではそのままの状態では存在しえず相分離したり，あるいは再規則化したりしてエントロピー 0 の状態に近づいていくわけである．その際，相分離が優先するのかあるいは再規則化が優先するのかは規則化エネルギーの符号の正負によって決められる．

Inden は種々の熱力学データから β -Brass の規則化エネルギーを次の様に求めている⁽²³⁾．

$$\omega^{(1)} = -320k_B, \quad \omega^{(2)} = -180k_B \quad (30)$$

ここに $\omega^{(n)}$ は n 番目の隣接原子との間の規則化エネルギーで結合エネルギー $\nu_{AB}^{(n)}$ を用いると $\omega^{(n)} = \nu_{CuZn}^{(n)} - (\nu_{CuCu}^{(n)} + \nu_{ZnZn}^{(n)})/2$ と表わされる．従って上記の規則化エネルギーの負の値は，温度の降下とともに不規則 BCC $\rightarrow$ B2 型 $\rightarrow$ DO₃ 型規則相へと相変化が進むことを意味している⁽⁵⁾．ところが電顕を用いた実験によると β -Brass は恰も $\omega^{(2)} > 0$ であるかの如く振舞って低温では B2 型規則相を持ったまま相分離(スピノーダル分解)を起すことが知られている⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾．この矛盾は明らかに歪エネルギーを考慮に入れていない事に起因しているものと思われる．以下，順を追って説明する．

簡単のためにまず歪エネルギーを零と仮定する． β -Brass は Cu-rich な α 副格子と Zn-rich な β 副格子とに分けて考えるのが便利である．図 5 はそれらの副格

図 5 β -Brass の副格子上での分解波．位相が π だけづれている optical モードの波．

子上の相分離を理解するために描いた概念図であり縦軸が Zn 原子の濃度、横軸が[100]方向の原子面の位置を表わしている。各副格子上の正弦波は分解の様子を表わしており、一般に分解濃度波と呼ばれている。濃度波の上の丸印が格子面位置およびその面内の Zn 濃度を示している。特定な波長 $\lambda (= 1/q)$ を持った濃度波が α 副格子と β 副格子上で図の様に生成してきた場合、それらによるエネルギーの変化分 $F_p(q)$ は式(26)により次の様に表わされる。

$$F_p(q) = \frac{N}{2} \sum_{\gamma, \gamma'} Q(\gamma|q) [\Delta Y(\gamma, \gamma'|q)] Q^*(\gamma'|q) \quad (31)$$

$$\Delta Y(\gamma, \gamma'|q) = [Z(\gamma, \gamma'|q) - \langle Z(\gamma, \gamma'|q) \rangle] + [\Omega(\gamma, \gamma'|q) - \langle \Omega(\gamma, \gamma'|q) \rangle] \quad (32)$$

ここに $\langle \rangle$ は第 1 B.Z. 内での平均値を表わしているが、これは配列によるエネルギーの零点を母相に置くための操作である。配列のエネルギー V_{conf} は $F_p(q)$ を第 1 B.Z. に渡って和をとる事によって求められる事に注意しよう。 $F_p(q)$ の具体的な形を見るために振幅 $Q(\alpha|q)$ と $Q(\beta|q)$ を直交軸とする座標系に $F_p(q)$ を描く。すると図 6 に示す様な 2 次曲面が得られる。この曲面の形は今の場合、 $\Omega(\alpha, \alpha|q)$, $\Omega(\beta, \beta|q)$ および $\Omega(\alpha, \beta|q)$ の示す値によって変化するが、図 6 では二葉双曲線となっている。この場合直線 W_1 と W_2 で分けられた凸曲面の領域に成長した濃度波は全体のエネルギーを減少させるので、その振幅をますます増大して成長する。これに対して凹曲面領域に生長した濃度波は全体のエネルギーを高めるのですぐ消滅してしまう。分解はエネルギーの下り具合が最も大きな方向に起るので、曲面上で最も小さな曲率の値 $\Delta\Omega(-)$ と (凸面であれば $\Delta\Omega(-) < 0$) その方向 $Q(-)$ を知る事は重要である。これは副格子 γ と γ' にかかわる (2×2) 行列 $\Delta\Omega(\gamma, \gamma'|q) = \Omega(\gamma, \gamma'|q) - \langle \Omega(\gamma, \gamma'|q) \rangle$ の固有値および固有ベクトルを求める事に相当する。

さて、先に述べた様に化学エネルギー項のみを考えた場合には、 β -Brass 相 (B2 型規則相) は低温で DO_3 型

図 6 定性的に描いた波数ベクトル $k(q)$ の分解波に対する歪エネルギー曲面。 $Q(-)$ および $Q(+)$ は各々最小および最大曲率の方向。

規則相に変化する筈であるが、自由エネルギーを計算する事によりより正確にこの事を示そう。自由エネルギーと言うからには $\omega^{(n)}$ だけではなくエントロピー項も考えなくてはならない。ここでは簡単のために Bragg-Williams 近似を用い各副格子上で原子の配列のエントロピーだけを考慮に入れて話を進める。このエントロピー項からの寄与を各副格子上で各々 $\Omega(\alpha, \alpha|0)$ および $\Omega(\beta, \beta|0)$ として $\Omega(\alpha, \alpha|q)$, $\Omega(\beta, \beta|q)$ にそれぞれ加えておく。エントロピー項を含んだ $\Omega(\gamma, \gamma'|q)$ より求められた $\Delta\Omega(-)$ は第 1 B.Z. 内の頂点位置 (000) と $(1/2, 1/2, 1/2)$ を中心として負の領域を生ずる⁽⁶⁾。すなわちそれらの負の領域では分解波が生長しう。その中の $(1\bar{1}0)$ 面を取り出して描いたのが図 7 で図中、点を付した領域が負の領域である。また空間内の任意の点は波数ベクトルを表わしており、その大きさは図 5 の副格子上で濃度波の波長の逆数である。この時、固有ベクトル $Q(-)$ の方向が α 副格子と β 副格子上で濃度波の振幅の比と横軸方向への相対的なずれを決める。計算によれば図 5 に示す様に π だけその位相がずれている。この様な波の Pair は格子振動の分野で optical モードの波と呼ばれている。一方位相が揃った波の Pair は acoustic モードの波と呼ばれている。後者は $\Delta\Omega(\gamma, \gamma'|q)$ 行列のもう 1 つの固有値 $\Delta\Omega(+)$ に対応するものであるが、この $\Delta\Omega(+)$ は曲面の最大曲率を表わしている。この様にある特定な波長を持つ濃度波は optical なモードと acoustic なモードと 2 種類ある。ところで optical モードの波では図 5 に示すようにそれらの半波長分の領域では B2 型規則相の規則度を高め隣接する半波長分の領域では逆に規則度を下げる結果となる。図 1 より明らかな様に B2 型規則相の中でその規則度が上ると大小の原子が順に並ぶので歪は小さくなる。しかし逆に規則度が下れば歪は大きくなる。従って図 5 に示すような optical モードの相分離ではそれらの両者の差し引きによって決

図 7 化学エネルギーのみを計算した配列の自由エネルギー等高線。単位は 10^{-21} J/atom。

まる歪エネルギーの寄与が大きくなって分解が起こり得ない可能性もある。しかし図 7 は歪エネルギーを考慮に入れない場合には、optical モードのスピノーダル分解が起こり得ることを示している。一方、逆格子点 $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ 近傍にも $\Delta\Omega(-)$ の負の領域がある。B2 型規則相の中に $\mathbf{k}(q) = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ の濃度波が起るとよく知られている様に、B2 型は DO_3 型規則相へと変化する。これは Inden が期待した結果と一致する。事実、彼が計算によって求めた状態図には、この DO_3 型規則相が安定相として描かれている⁽²³⁾。上記の如く化学エネルギー項のみを考えると相分離(スピノーダル分解)と共に DO_3 型規則相への変化も可能であるという結論に達するが、これに歪エネルギーを加えると、状況は変わってくる。式(31)(32)を用いて配列の歪エネルギーを考慮し、その化学エネルギーと合わせて全エネルギーの固有値 $\Delta Y(-)$ を求めると図 8 のように $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ 近傍の負の領域はなくなって (000) 付近の負の領域のみが残る。これは DO_3 型規則相の様な原子の配列は隣りに同種の原子がくるので大きな歪が生ずるからである。この様に原子配列の歪を考慮に入れると B2 型規則相を持つ β -Brass が DO_3 型規則相を伴わないで相分離する事を矛盾なく説明できる。ちなみに図 8 の (000) 近傍の負の領域では $\langle 001 \rangle$ 方向に谷を持ち $\mathbf{k}(q) = (0.06, 0, 0)$ で極小値を示す。

図 8 化学エネルギーと歪エネルギーの両者を考慮して計算した配列の自由エネルギー(係数)等高線。単位は 10^{-21} J/atom。

(2) 配列の歪エネルギーと X 線の散漫散乱

配列の歪エネルギーを求めることは、結局式(12)の $Z(\gamma, \gamma'|q)$ を第 1 B.Z. 内で求める事に帰着する。従ってこの中に現われてくる $\bar{\Psi}, \Psi, \Phi^{-1}$ を求める必要がある。これらはいずれも dynamical matrix が分かれば式(3)や式(6)より求められるので問題は dynamical matrix を求める事と同等である。よく知られている様に熱中性子の非弾性散漫散乱強度の解析から力の定数を

求めて dynamical matrix を構成するのがこの分野での正攻法である。事実、 β -Brass についてはこの方法によって力の定数が求められている⁽²⁶⁾。従ってその値を使えばよいわけであるが、小さい単結晶しか得られない場合には X 線による散漫散乱を利用する事ができる。 β -Brass の場合にはこの X 線による散漫散乱強度はかなり強く、図 9 の様に $\langle 110 \rangle$ 方向に長く尾を引いている。これは TA2 モードすなわち $(110) \langle 1\bar{1}0 \rangle$ モードの格子振動が全体にソフト(振動数 ν が第 1 B.Z. 全体に渡って小さい)である事が原因である。さてこの散漫散乱を上手に解析すると力の定数 Φ_{ij} と溶質原子-格子相互作用係数 φ_i とを同時に直接求める事ができる⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。図 10 (a)および(b)にはこのようにして求めた (2×2) 行列、 $\Delta Z(\gamma, \gamma'|q)$ からその固有値として得られた $\Delta Z(+)$ と $\Delta Z(-)$ の値が示してある。図はどちらも第 1 B.Z. 内の $(1\bar{1}0)$ 面を示しており、その中に $\Delta Z(+)$ および $\Delta Z(-)$ の等高線が描かれている。明らかに極小の谷は $\Delta Z(+)$ でも $\Delta Z(-)$ でも原点から $\langle 001 \rangle$ 方向に伸びているがこの事は分解が $\langle 001 \rangle$ 方向に起ると歪エネルギー的に有利である事を示している。興味のある事は optical モードの長波長分解は $\Delta Z(+)>0$ であって分解を阻止する働きをする事である。これは前にも述べた様に規則度の変化に対応して隣り合う原子の種類が変わるためであるが、この結果は図 7 の $\Omega(-)$ の結果と対峙するものである。しかし結果としては図 8 に示すように化学エネルギー項が歪を上まわって optical モードの分解を起す事になっている。

図 11 は β -Brass の分解の様子を示す透過電顕写真であり図 12 はその説明図である。スピノーダル分解した相では隣り合う P 層と Q 層で濃度が異なるから、それに伴って格子定数が変化する。今各層内での単位胞を誇張して点線の如く描くとそれら 2 つの単位胞は格子の整合性を保つために弾性的に歪んで実線の如くなっている筈である。巨視的なスケールで言えばこのポアソン

図 9 β -Brass からの X 線散漫散乱強度。

図 10 配列の歪エネルギー(係数)等高線. $\Delta Z(+)$ および $\Delta Z(-)$ は各々図 6 の最大および最小曲率を表す. 単位, 10^{-21} J/atom.

図 11 Cu-38.9 原子% Zn 合金 (β -Brass) の相分離の透過電顕写真⁽²⁴⁾.

歪みがスピノーダル分解に伴って生ずる歪であって, これから配列の歪エネルギーをきちんと計算すれば $\mathbf{k}(q) = (000)$ で $[001]$ 方向の acoustic モードの歪エネルギー固有値 $\Delta Z(-) = 12.7 \times 10^{-21}$ J/atom と一致する筈である. ところが, 歪みは対角線 OM あるいは ON を含みかつ紙面に垂直な面上でのわずかなずりによっても

図 12 β -Brass における相分離に伴うポアソン歪の定性的説明図. 歪は $\{110\} \langle \bar{1}10 \rangle$ シアーにより説明される.

達できる. β -Brass の場合, 幸いこのずりに対する抵抗は非常に小さく結晶は容易に図 12 に示す様な正方晶へと変化し得る. それは TA2 フォノンモードが全体に小さな振動数を持つ事, 言い換えれば $\{110\}$ 面の $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向へのずりに対するバネ定数が異様に小さい事から明白である. ここでは詳しく述べないが $|\mathbf{k}(q)|$ が小さな値を持つと仮定して Φ_{ij} に含まれている exponential の項を展開するといわゆる長波長の関係が求まる⁽¹⁹⁾. それによれば上記の TA2 モードの振動に対するバネ定数は, 弾性定数の $C_{11}-C_{12}$ に比例しているが, 確かに $C_{11}-C_{12}$ は一般の弾性定数より 1 桁小さく 0.17×10^{10} N/m (0.17×10^{12} dyn/cm) となっている. 逆に言えば $C_{11}-C_{12}$ の値が小さいと $\langle 001 \rangle$ 方向に分解しても歪エネルギーが小さくて済むので勢いその方向に分解する事になる. 一方, 格子振動に起因する X 線の散漫散乱 (TDS) は ν^{-2} に比例するので, ν が小さな値を持てばそれだけ強度が強いという事になる. 図 11 はその結果であるが上記の様にバネ定数(力の定数)が ν^{-2} 散漫散乱と結びついている事がよく分かる. ちなみに同じ理由で $\langle 110 \rangle$ 方向に強い散漫散乱 (TDS) を示す B2 型構造は低温で長周期の熱弾性型マルテンサイト変態を起し易い.

5. あとがき

本稿では規則相の相分離として最も簡単な β -Brass のスピノーダル分解を例にとって分解に伴う歪エネルギーの計算方法および微視的な意味について説明した. 微視的理論の中心課題は Dynamical matrix の構成, すなわち力の定数を求める事である. 力の定数は純金属でも計算によって正しく求めるためには相当な努力が必要であり, その中には遷移金属の問題や多体効果の問題等かなり困難な課題を含んでいる. まして合金では定量的に正しい値を計算によって求める事は不可能である. 従って本文に記した様にパラメーターは実験的に求められるのが常である. 例えば非弾性中性子線回折を行なって求めたパラメータを用いて β -Brass と同様な計算が Au-

Ni 合金について行われている⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。

本文では歪エネルギーだけをしかもスピノーダル分解に伴うそのみを解説した。本来ならば析出や相転移も含み、より本質的な Kinetics にも触れておくべきであったが著者の力量不足で触れることができなかった。微視的理論では孤立した析出物を扱うには析出物の形状を反映した(フーリエ変換した) $Q(\gamma|q)$ が逆格子空間内で、どの程度の広がりを持ちかさを知らなくてはならない。従ってその様な問題は多くの場合、逆空間に渡る積分を含む事になるが本文で述べた $\Delta Z(\gamma, \gamma'|q)$ さえ q の関数として分かていればさして困難な問題とはならない。本文で析出や相転移が相分離の応用であるといったのはその様な意味においてである。析出や相転移に伴って発生する歪や歪エネルギーについては優れた参考書があるのでそちらを参照されたい⁽³⁾⁽⁷⁾⁽²⁹⁾。

最後に本稿を書くにあたり、研究室の諸氏、特に佐藤豊彦氏には整図の面でお世話になった事を申し述べて感謝の意を表したい。

文 献

- (1) J.W.Cahn : Acta Met., 9(1961), 795.
- (2) J.D.Eshelby : Progress in Solid Mechanics, 2, Ed. by I.Sneddon and R.Hill, North-Holland, Amsterdam, (1961), 89.
- (3) 村 外志夫, 森 勉 : マイクロメカニクス, 培風館, (1976).
- (4) 梶谷 剛 : 日本金属学会会報, 18(1979), 731.
- (5) A.G.Khachaturyan : Progress in Materials Science, Ed. by B.Chalmers, J.W.Christian and T.B.Massalski, Pergamon, New York, (1979), 1.
- (6) H.Kubo : J. Phys. Chem. Solid, 30(1983), 323; Phys. Rev. B, 32(1985), 4687.
- (7) 一般的解説書としては, D.de Fontaine : Solid State Phys., Ed by D.Turnbul and B.Chalmers, 34(1979), 73.
- (8) H.E.Cook : Acta Met., 23(1975), 1027; 23(1975), 1041.
- (9) M.Suezawa : Trans. JIM, 19(1978), 459.
- (10) S.M.Allen and J.W.Cahn : Acta Met., 20(1972), 423; 23(1975), 1017; 24(1976), 425.
- (11) H.Ino : Acta Met., 26(1978), 827.
- (12) V.Paider : Phys. Status Solidi A, 21(1974), K73.
- (13) V.Paider : Czech. J. Phys. B, 27(1977), 50.
- (14) P. Coulomb : J. Microsc. Spectrosc. Electron., 2(1977), 389.
- (15) M. Bouchard and G. Thomas : Acta Met., 23(1975), 1585.
- (16) R.Yokota : J. Phys. Soc. Japan, 45(1978), 1.
- (17) F.F.Abraham : J.Chem. Phys., 63(1975), 157, 1316, 2660.
- (18) H.E.Cook and D.de Fontaine : Acta Met., 17(1969), 915.
- (19) M.Born and K.Huang : Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, Oxford, (1954).
- (20) 戸谷富之 : 日本物理学会誌, 22(1967), 341.
- (21) W.A.Harrison : Phys. Rev., 136(1964), A1107, 382, 430, 435.
- (22) S.C.Moss : J. Appl. Phys., 35(1964), 3547.
- (23) G.Inden : Z.Metallk., 66(1975), 648.
- (24) H.Kubo, I.Cornelis and C.M.Wayman : Acta Met., 28(1980), 405.
- (25) H.Kubo and C.M.Wayman : Met. Trans., 10A(1979), 633.
- (26) G.Gilat and G.Dolling : Phys. Rev., 138(1965), A1053.
- (27) H.Kubo : Trans. JIM, 23(1982), 655.
- (28) H.Cook : J. Phys. Chem. Solids, 30(1969), 1097.
- (29) A.G.Khachaturyan : Theory of Structural Transformations in Solids, John Wiley & Sons, New York, (1983).
- (30) T.B.Wu, J.B.Cohen and W.Yelon : Acta Met., 30(1982), 2065.
- (31) T.B.Wu : Proceedings of the International Conference on Phase Transformations, AIME, held at Crete, Greece, (1986), pp.1.