

## 原子対相互作用近似にもとづく状態図の計算

A Calculation of binary alloy phase diagrams based on a pairwise atomic interaction model

井野博満\*・佐々木 徹\*  
Hiromitsu INO and Tohru SASAKI

最近、状態図の研究が再び盛んになりつつある。アモルファス合金や稀土類と鉄の磁石合金などの新しい合金材料を状態図をもとに理解することや、合金状態図の手法をセラミックスなどにも応用することが必要になってきた。それにとまって、状態図の実験的研究のみならず、理論的アプローチにも関心が持たれている。本報では、原子対相互作用近似にもとづく自由エネルギー・モデルにより状態図を求める方法について述べる。

## 1. 問題のありか

合金状態図は異種原子間の相互作用のようすによって定まるものであるが、理論的アプローチとしては、原子間相互作用を電子論的に明らかにする方向と、原子間相互作用をパラメータとして与えたときどのような状態図が描けるかを調べる方向とがある。ここでは、後者のアプローチの概略を紹介し、部分格子を用いた近似で原子対相互作用を遠方まで取り入れた場合の扱いについての研究結果を報告する。

温度・体積を一定としたときの系の最も安定な状態は、Helmholtz の自由エネルギー  $F = E - TS$  を最小にする状態と表現できる。二種の A, B 原子がランダムに混り合った二元合金において、最近接原子間にのみ対相互作用が働くことと仮定すると、系のエネルギーは

$$E = -NzJc(1-c) \quad (1a)$$

と書くことができる。N は全原子数、z は配位数、c は B 原子濃度であり、 $zJ = z((V^{AA} + V^{BB})/2 - V^{AB})$  が純 A 金属、純 B 金属より 1 つの原子を取り出して入れ換えたときのエネルギー変化に担当する。V<sup>AA</sup>, V<sup>BB</sup>, V<sup>AB</sup> はそれぞれ、A-A, B-B, A-B 原子間の結合エネルギー (< 0) である。N(1-c) 箇の A 金属と Nc 箇の B 金属よりなる完全二相分離状態をエネルギーの基準にとっているため、A-B 原子対の数を数えて上式を得る。

系のエントロピーとしては配置のエントロピーのみを考えることにする。格子振動ともなうエントロピーは系全体としては原子配列によらないと仮定しておく。N(1-c) 箇の A 原子と Nc 箇の B 原子の並べ方は、 $W = N! / (N(1-c)! Nc!)$  なので系のエントロピーは

$$S = k \ln W = -kN \{ c \ln c + (1-c) \ln c \} \quad (1b)$$

ここで k は Boltzmann 常数である。E > 0 すなわち J < 0 であるような二相分離型合金では、固溶度およびスピノーダル線はそれぞれ  $\partial F / \partial c = 0$  かつ  $\partial^2 F / \partial c^2 > 0$ 、および  $\partial^2 F / \partial c^2 = 0$  の条件より求まる。

次に、規則化相互作用の最も単純な場合として、CsCl (B2) 型規則格子を考えよう。これは、体心立方 (BCC) 格子の隅と体心とを異種原子が占める構造である。Bragg-Williams 近似と呼ばれるものは、格子を 2 つの副格子  $\alpha, \beta$  に分け、おのおのの平均濃度  $c_\alpha, c_\beta$  を定義して系の自由エネルギーと規則度 ( $= |c_\alpha - c_\beta|$ ) を求めるものである。前と同様に A-B 原子対の数と配置の数を数えて

$$E = -NzJ/2 \cdot (c_\alpha(1-c_\beta) + c_\beta(1-c_\alpha)) \quad (2a)$$

$$S = k \ln (W_\alpha \cdot W_\beta) = -kN/2 \cdot \sum_{q=\alpha,\beta} (c_q \ln c_q + (1-c_q) \ln (1-c_q)) \quad (2b)$$

J > 0 のとき規則化により E が下がり、前と同様に、任意の c, T での F の最小値、規則度が計算できる。

しかし、以上の取扱いは正則溶液近似とも呼ばれる簡単な近似でしかない。どこが不十分かといえば、1 つは原子配置の数え方であり、他は、相互作用エネルギーの取り入れ方である。

まず、配置の数え方 (原子相関) についてであるが、Bragg-Williams 近似では副格子上の平均濃度から隣接位置に働く平均場を仮定して E と S を求めている。しかし、それはまわりの原子配置を塗りつぶして考える粗い近似であって、実際には局所的な原子配置 (クラスター) を考えて配置の数やエネルギーを求めなければならない。Bethe 近似や高木の方法、擬化学平衡の方法などをへて、菊池<sup>1)</sup>によって始められたクラスター変分法 (CVM) がその一般的な最も優れた方法となっている<sup>2)</sup>。最近、さ

\*東京大学生産技術研究所 第 4 部

まざま系について、精力的な研究が行われている<sup>2,3)</sup>。

次に、相互作用エネルギーの取り方に関しては、多くの場合、第 2 近接相互作用以遠を考える必要がある。実際、第 1 近接相互作用のみでは種々の規則格子の形成や規則化と相分離の共存という現象が説明できない。たとえば、BCC 格子において、 $J_1, J_2 > 0$ であれば  $DO_3$ 型規則構造 ( $Fe_3Al$  など) が安定化され、 $J_1 > 0, J_2 < 0$ であれば B2 規則化と相分離が並行して進行する。このような考えは、井野<sup>4)</sup>および久保と Wayman<sup>5)</sup>によって提起され、それぞれ Fe-Be 合金、Cu-Zn 合金の時効プロセスを解明した。

従来、規則化と相分離とは相反するものと考えられてきたから、このような考えは当初、受け入れられ難かったが、むしろ、原子対相互作用を遠くまで取り込んでゆけば、どこかで必ず  $J_i < 0$  なる項が現れるであろうから、 $i$  次離れた A-B 原子間には反撓力が働き、規則化と同時に二相分離が起こると考えるのが一般的である。したがって、0K での基底状態は (特定の化学量論組成を除いて) 二相共存となり、配置のエントロピーはゼロである。しかし、もちろん、 $i$  次相互作用が小さく原子の拡散が起こる温度よりはるかに低温で  $Z_i J_i \approx kT$  となるならば、事実上相分離は観測されない。

より遠くまでの対相互作用を取り入れた規則構造を求める方法として最も優れているのは、鑄木と金森によって導かれた不等式の方法<sup>6)</sup>である。この方法は数学的に明解で、見通しもよく、面心立方、体心立方、稠密六方、1次元、2次元格子等で高次の解 (規則構造とその存在条件) が求められている。しかし、不等式の方法で決めるのは基底状態であって、有限温度での状態図を描くにはエントロピー項を考慮した自由エネルギーの表式を求めねばならない。

本報では、不等式の方法で求めた体心正方 (BCT) 格子の規則構造が有限温度でどのように変化するかを自由エネルギーモデルにもとづき調べた。ただし、配置の数え方は副格子の平均濃度を用いるという平均場の近似を用いているので CVM より劣るが、取扱いが容易である点、応用範囲が広いと思われる。なお、原子間相互作用を高次まで取り入れれば、原子相関も高次まで取り入れた大きなクラスターを用いねばならないということが一般的には指摘される<sup>7)</sup>が、相互作用と相関のどちらが本質的となるかは、 $J_1, J_2, \dots$  の大きさの比や温度領域 (低温では  $J_i$  を遠くまでとることが重要になるとと思われる) によると考えられ、近似の精度に関する具体的な検討は今後の研究課題である。

2. BCT 格子の基底状態

さて、初めに、基底状態の規則格子の求め方について簡単に述べる。鋼のマルテンサイト相における炭素原子

位置に関する興味<sup>8)</sup>から、以前、守屋と井野<sup>9)</sup>は、BCC 格子中の  $O_2$  位置 (等価な八面体格子間位置 3 つのうちの 1 つ) を占める原子の規則配列を不等式の方法によって求めた。これは BCT 格子の規則構造を求めることと等価である (図 1)。

不等式の方法の基本概念を簡単に説明しておく。 $i$  次離れた位置にある A-B 原子対の数を  $p_i^{AB}$  とすると、原子対相互作用近似のもとで

$$E = -\sum_i J_i p_i^{AB} \tag{3}$$

ここで、エネルギーは今までと同様、二相分離状態を基準にとっている。エネルギーを B-B 原子対の数  $p_i^{BB}$  で表すために、 $p_i^{AB}/2 + p_i^{BB} = z_i Nc$  の関係を用い (3) 式を書き直すと

$$E = 2\sum_i J_i p_i^{BB} - 2Nc\sum_i z_i J_i \tag{3}'$$

となる。第 2 項は原子配置によらない常数項なので無視して考えてよい。

さて、ある  $i$  の値まで  $J_i$  がすべて正の場合を考える。この場合はなるべく  $p_i^{AB}$  を増やすように、あるいは、同じことだが、 $p_i^{BB}$  をつくらないように、A, B 原子を配置するとエネルギーは低くなる。しかし、B 原子の濃度が高いと、結晶格子の幾何学的条件に規定されて、どうしても B-B 対を作らざるをえなくなる。その条件が次のような線形不等式

$$\sum_i k_i p_i^{BB} \geq K(c) \tag{4}$$

の組で与えられる。 $p_1, p_2, \dots, p_i$  の  $i$  次元空間において (4) 式の組は 1 つの多面体を与え、その多面体の外部の点は結晶の幾何学的条件を満たしていない。一方、(3)' 式は等エネルギー平面を表すので、両者が初めて接する多面体の頂点が、与えられた  $\{J_i\}$  の組のもとでのエネルギー

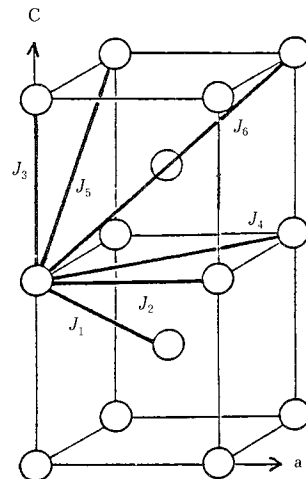


図 1 体心正方 (BCT) 格子における第 1, 第 2, 第 3, …, 第 6 原子間の対相互作用を  $J_1, J_2, J_3, \dots, J_6$  で示す

ギ一最小の規則構造に対応している。以上が不等式の方法の図形的な説明である。

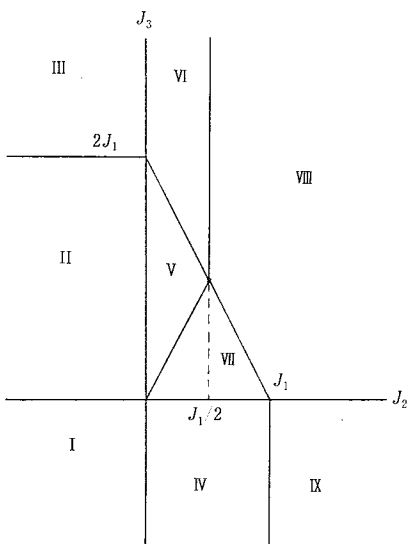
BCT 格子において、図 1 に示すように最大第 6 近接相互作用まで考慮して(4)式の組を求め、上記の図形的解法を主体として 22 種類の規則構造が求められた<sup>9)</sup>。  $J_i (i \geq 4) = 0$  とした場合は、全合金組成で解が求まり、図 2 にその領域区分を示した。(文献 9)の Fig. 5 (a)には一部誤りがあったので図 2 (a)のように訂正する)この場合、出現する規則構造は図 3 に示した 7 つであり、領域ごとに合金組成に依存して出現する規則構造の組み合わせが異なる。表 1 にそれらの関係を示した。

3. 有限温度での自由エネルギー表式と解法

このようにして求めた BCT 規則構造をもとに、われ

表 1 図 2 の各領域に出現する規則構造の一覧

領域	規則構造	
$J_1 > 0$	I	$S_1(0,2,1:1/2)$
	II	$S_2(0,2,0:1/3) S_1(0,2,1:1/2)$
	III	$S_2(0,2,0:1/3) S_3(2,2,0:1/2)$
	IV	$S_4(0,0,1:1/4) S_1(0,2,1:1/2)$
	V	$S_5(0,0,0:1/4) S_2(0,2,0:1/3) S_1(0,2,1:1/2)$
	VI	$S_5(0,0,0:1/4) S_2(0,2,0:1/3) S_7(2,0,0:1/2)$
	VII	$S_5(0,0,1:1/4) S_1(0,2,1:1/2)$
	VIII	$S_5(0,0,0:1/4) S_7(2,0,0:1/2)$
	IX	$S_4(0,0,1:1/4) S_8(2,0,1:1/2)$
$J_1 < 0$	X	$S_3(2,2,0:1/2)$
	XI	$S_6(2,0,1:1/2)$
	XII	$S_7(2,0,0:1/2)$
	XIII	なし



(a)  $J_1 > 0$

われは有限温度での自由エネルギーを計算し、状態図を求める手順を確立した<sup>10)</sup>。この手法は基底状態が求まっていれば、同じようにして他の結晶格子系へ用いることができる。

$J_i$  の組  $\{J_i\}$  を与え、格子を  $n$  箇の副格子  $\alpha, \beta, \dots, q, \dots, n$  に分割したとき、系の自由エネルギー  $F$  は、

$$E = -N/n \cdot \sum_i \sum_{q,q'} z(i,q,q') (c_q(1-c_q) + c_q(1-c_q)) \tag{5a}$$

$$S = k \ln I W_q = -kN/n \cdot \sum_q (c_q \ln c_q + (1-c_q) \ln(1-c_q)) \tag{5b}$$

によって表される。ここに  $c_q$  は  $q$  番目の副格子の B 原子濃度、 $z(i,q,q')$  は  $i$  次離れた原子間の配位数で結晶格子系と副格子への分割によって決まる常数である。

(5)式を簡略化するため、

$$F/NkJ \rightarrow F, J_i/kJ \rightarrow J_i, T/J \rightarrow T$$

に変換した無次元数  $F, J_i, T$  を用いることにすれば、

$$F = -1/n \cdot \sum_i \sum_{q,q'} z(i,q,q') (c_q(1-c_q') + c_q(1-c_q)) + T/n \cdot \sum_q (c_q \ln c_q + (1-c_q) \ln(1-c_q)) \tag{5'}$$

束縛条件

$$f = \sum_q c_q - nc = 0 \tag{6}$$

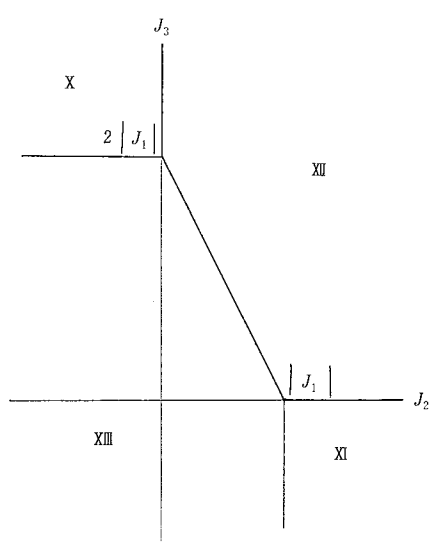
のもとで、 $F$  の最小値を Lagrange の未定乗数法を使って求めることにする。解くべき式は、一般に、

$$\partial F / \partial c_q - \lambda \partial f / \partial c_q = 0, q = 1, 2, \dots, n$$

で与えられる。(6)式を用いると

$$\partial F / \partial c_q - \lambda = 0, q = \alpha, \beta, \dots, n \tag{7}$$

この関係式を解き  $F$  の最小値を求めればよい。その際、



(b)  $J_1 < 0$

図 2 第 3 近接相互作用までを取り入れたときの  $J_1, J_2, J_3$  の組の領域分け。各領域に出現しうる規則構造は表 1 に示す

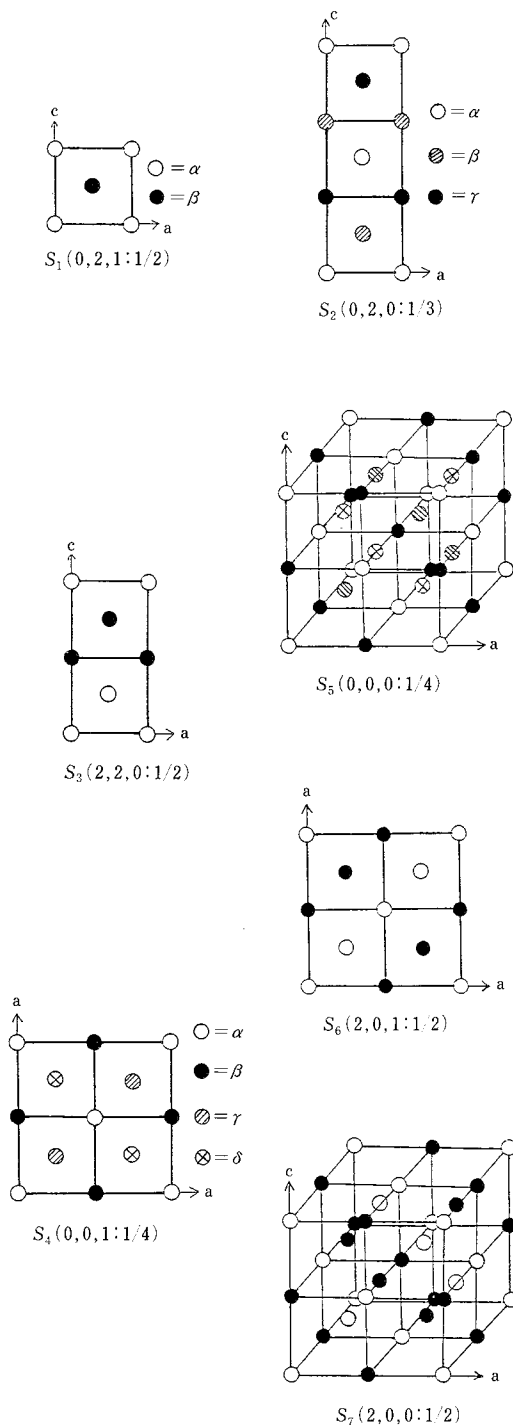


図3  $J_1, J_2, J_3$  までの対相互作用 ( $J_i (i \geq 4) = 0$ ) で出現する 7 つの規則構造  $S_1 \sim S_7$  の一覧。記号  $S_1(0,2,1:1/2)$  は、化学量論組成  $1/2$  における溶質原子 (B 原子) 同志の対が第 1, 第 2, 第 3 近接位置において、1 溶質原子あたりそれぞれ 0, 2, 1 であることを示す

好都合なことに  $\partial F / \partial c = n\lambda$  なので  $F(c)$  曲線の接線の勾配も容易に求まる。

さて、図 2 に示した  $\{J_i\}$  の領域ごとに、出現する規則構造の種類に応じて副格子のとり方を決め、数値計算を行う。ここで、有限温度で出現する規則構造には、その領域の基底状態で出現する以外のは含まれないと仮定した。この仮定は長周期規則構造のような特別の構造を排除してしまうので厳密ではないが、その検討は他日を期したい。

さて、計算手順を図 4 に示した、数式処理のできる言語 REDUCE を用い Jacobi 行列等を求め計算を簡略化した。数値計算の方法は、まず二分法で  $c_q$  の領域を絞り込み、次に Newton 法により解を求めることにより、収束の速さと精度を上げた。Newton 法による逐次近似式は

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} - (\partial \mathbf{y}_i / \partial \mathbf{x}_j)^{-1} \mathbf{y}^{(k)} \quad (8)$$

である。ここに行列式  $|\partial y_i / \partial x_j|$  は関数  $y(x)$  の Jacobian で、1 変数の場合の接線の勾配に対応している。

二分法のやり方は副格子の数によって工夫を要する。規則構造が異なっても記述する副格子の数が同じであれば同じ方法で収束させることができる。領域によって 2 種類以上の規則構造が出現する場合は、そのおののについて自由エネルギー最小の条件を求めておく。

このようにして、副格子上の濃度  $c_q(c) (q = \alpha, \beta, \dots)$ 、および自由エネルギー曲線  $F_{\min}(c)$  が求まる。 $c_q(c)$  曲線に示されている  $c_q$  と  $c_q'$  との分岐点から異なる相の境界 (規則格子の存在領域) がわかり、 $F_{\min}(c)$  曲線の下側に共通接線を引くことにより二相分離領域が求まる。このようにして 1 つの相図が完成する。いくつかの興味ある領域についての計算結果を以下に示す。

図 5 は、領域 I ( $J_1 > 0, J_2, J_3 < 0$ ) での結果で、最も単純な自由エネルギー曲線と相図を与える。出現する規則構造は B2 型の  $S_1$  構造のみで、相図は B2 規則領域と不規則領域、および両者の二相共存領域よりなる。図中のパラメータは  $J_2 = J_3$  ととってあるので、これは BCC 相の場合と同じことになっている。

図 6 は、領域 III ( $J_1 > 0, J_2 < 0, J_3 > 2J_1$ ) の場合で、二層構造 ( $S_3$ ) および三層構造 ( $S_2$ ) が出現する。すなわち、 $c = 1/3$  に stoichiometry をもつ  $S_2$  構造と、 $c = 1/2$  の  $S_3$  構造の両方が出現可能で、相図の形はパラメータの値により種々変化し複雑な様相を呈する。一般に、 $S_3$  と不規則相、 $S_3$  と不規則相の境界を定める 2 本の規則領域線が引かれ、また  $S_2$  と  $S_3$  の  $F_{\min}(c)$  の交点の軌跡がいわゆる  $T_0$  曲線として求まる。また、不規則相と  $S_2$ 、2 つの  $S_2$  相、 $S_2$  と  $S_3$  の 3 種類の二相分離曲線が描かれる。

図 7 は、領域 IV ( $J_1 > 0, J_2 < J_1, J_3 < 0$ ) の結果で、この

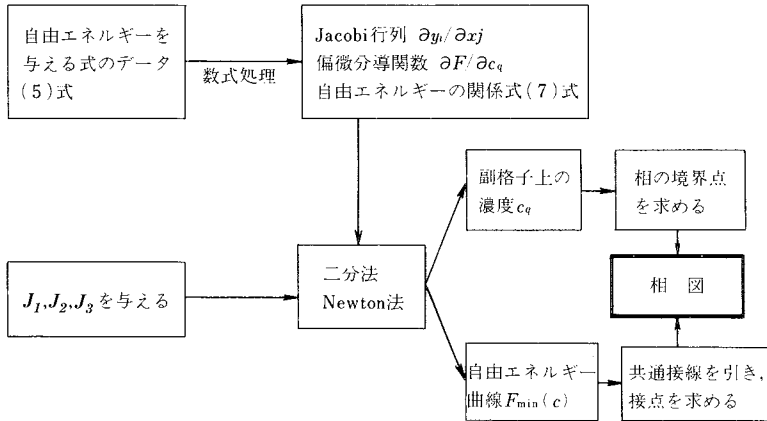


図 4 相図 (状態図) を求める計算手順

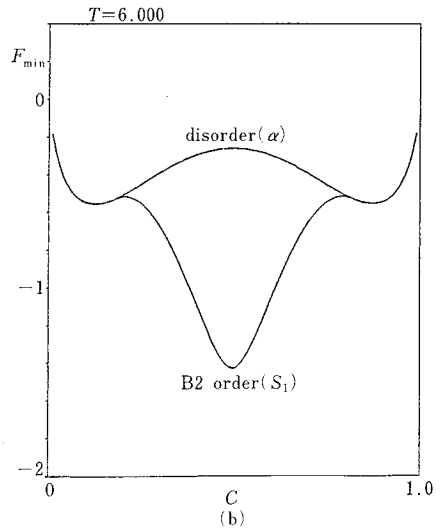
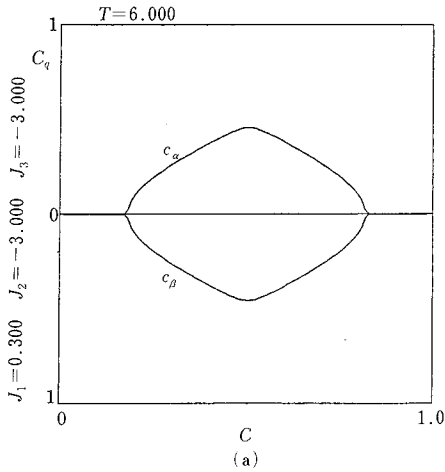
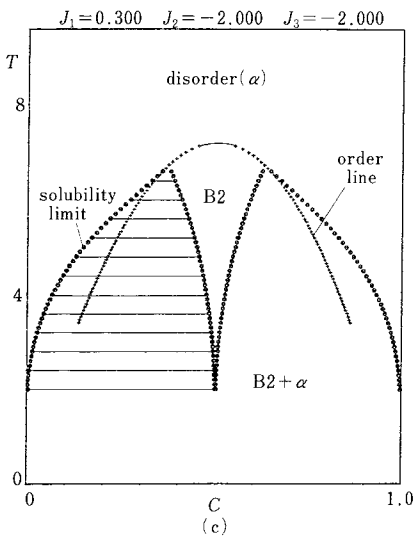


図 5 領域 I ( $J_1 > 0, J_2, J_3 < 0$ ) における計算例  
 (a) B2 規則相に対する  $c_\alpha(c)$  曲線,  
 (b)  $F_{\min}(c)$  曲線,  
 (c) 相図



場合は、B2 の  $S_1$  と 4 つの部分格子よりなる  $S_4$  ( $c$  軸方向に同種原子が並ぶので  $DO_3$  ではない) が出現する。相図の例を 2 つ示す。  $S_1$  と  $S_4$  に対応した 2 種の規則領域線が描かれる。

すべての領域について計算を実行してはいないが、BCT 格子における相図のおよその概念は把握できたと考える。ただし領域 V と VI は、3 つの規則構造が出現し、かつ、  $J_3$  までの範囲では、いずれも相互作用パラメータが正なので、  $F_{\min}(c)$  曲線が下に凸となり、実際の図を精

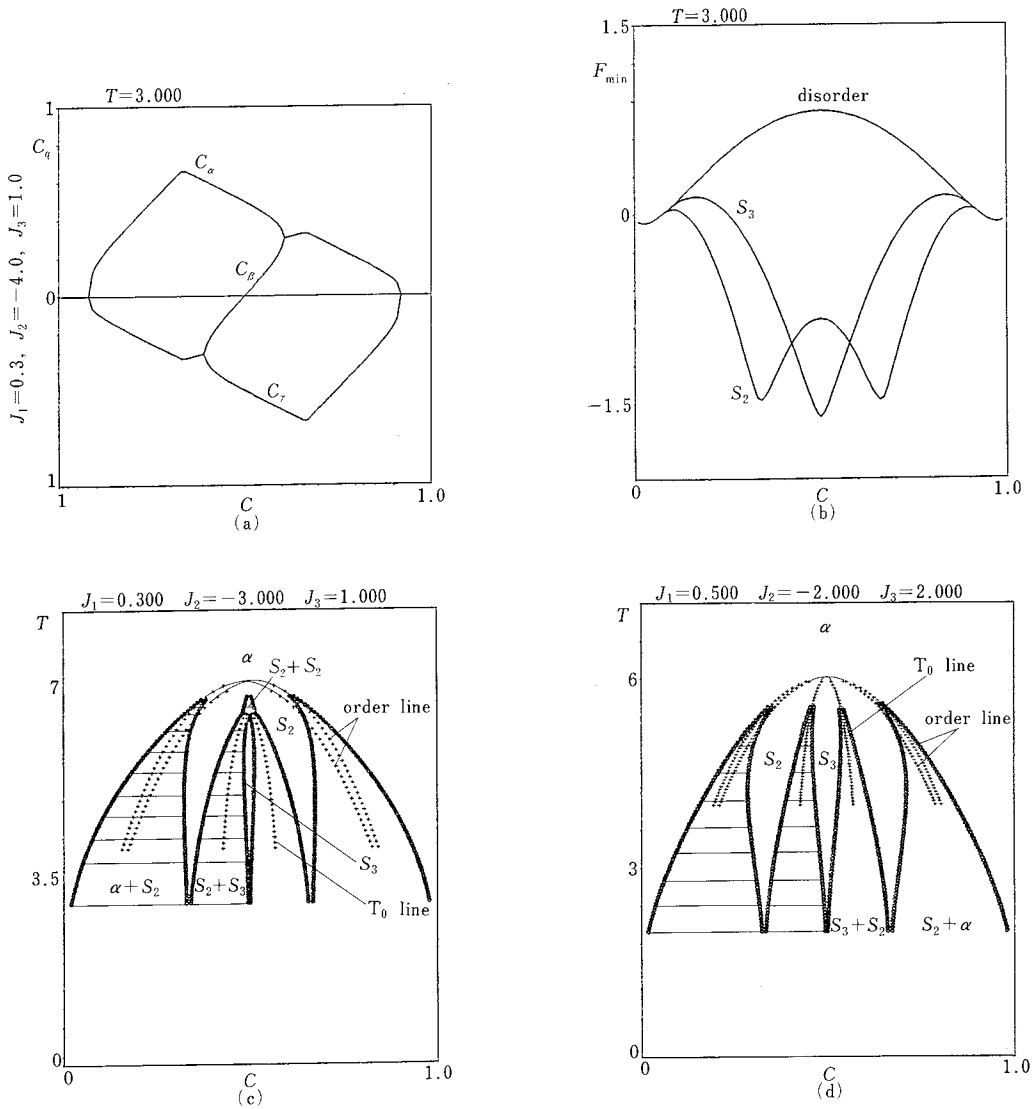


図 6 領域III ( $J_1 > 0, J_2 < 0, J_3 > 2J_1$ ) における計算例 (a)  $S_2$  規則相に対する  $c_q(c)$  曲線, (b)  $F_{min}(c)$  曲線, (c) と (d) 相図 ( $\{J\}$  パラメータを違えたもの)

度よく求めるのは難しいかも知れない。

前述のように、BCT 格子を対象に選んだのは、Fe-C マルテンサイトや V-H 系などの侵入型合金に対する関心からであり、それらの合金系との関係については前報 (文献 9)) で多少述べているが、研究はまだ不十分である。

BCT 格子は対称性の高い BCC, FCC 格子をその特殊な場合として含んでいるので、これらの系に以上述べた方法をそのまま適用できる。また、副格子の数が 4 以上

で表せるという条件を満たせば、HCP 格子をベースとした系などでもこのシステムで解析できる。

終りに、本報を書くにあたり、有益なご教示をいただいた名古屋工業大学物理教室 守屋 健助教授に深く感謝する。

また、本報は、金属学会シンポジウム『状態図の新しい見方—非平衡・準安定平衡材料開発の基礎』(1986年2月14日開催)の予稿に加筆したものであることを付記し、有益なご討論をいただいた関係者各位、特に、北

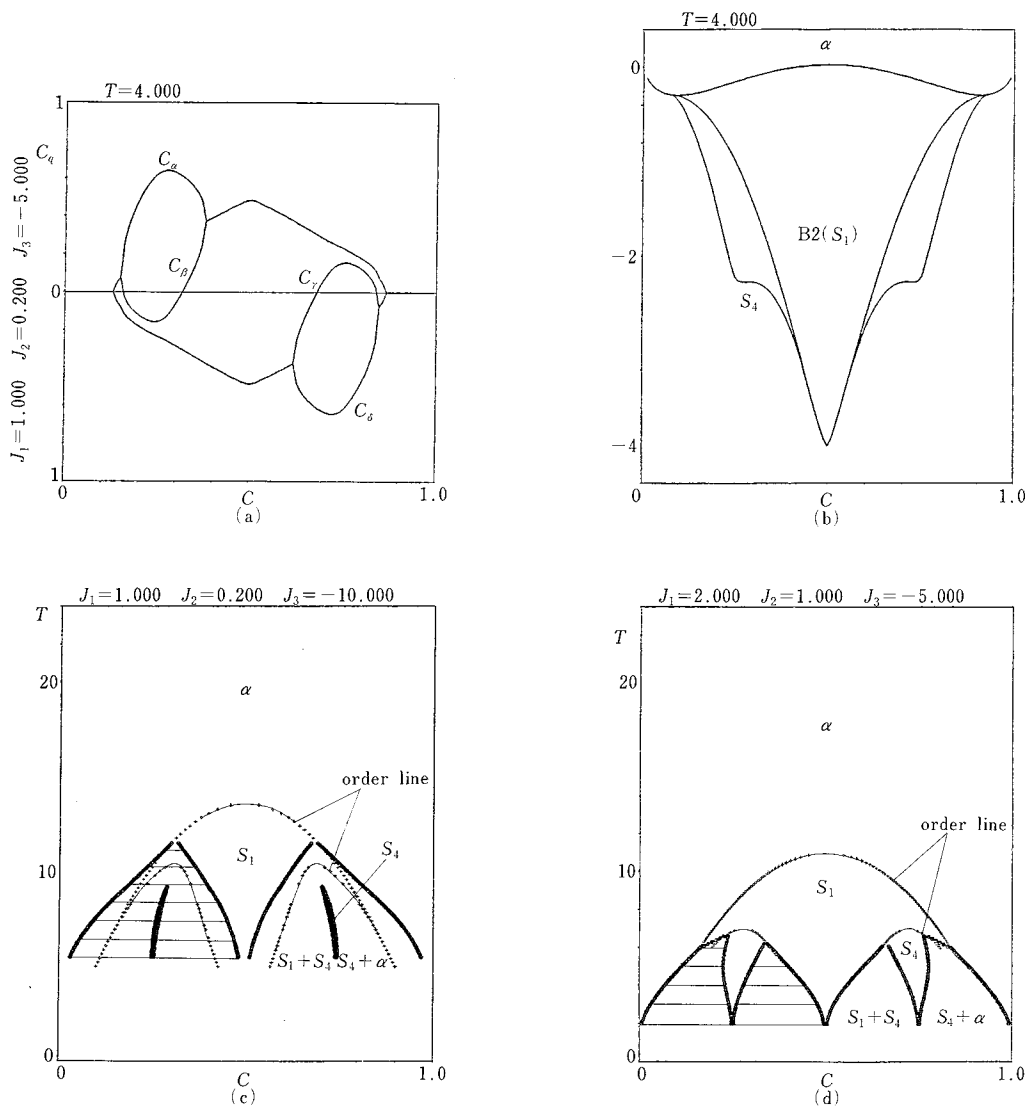


図 7 領域IV ( $J_1 > 0, J_2 < J_1, J_3 < 0$ ) における計算例 (a)  $S_4$  規則相に対する  $c_q(c)$  曲線, (b)  $F_{\min}(c)$  曲線, (c) と (d) 相図 (パラメータを違えたもの)

大工学部毛利哲雄助教授に感謝の意を表する。

(1986年4月30日受理)

参 考 文 献

- 1) R. Kikuchi : Phys. Rev., **81** (1951) p 988~1003, J. Chem. Phys., **47** (1967) p 195~203, p 1646~1652, p 1653~1663, p1664~1668
- 2) D. de Fontaine : Solid State Physics, Vol. 34 (Acad. Press, 1974) p 74~274
- 3) T. Mohri, J.M. Sanchez and D. de Fontaine : Acta Metall., **33** (1985) p 1463
- 4) H. Ino : Acta Metall. **26** (1978) p 827~834
- 5) H. Kubo and C.M. Wayman : Acta Metall. **28** (1980) p 323
- 6) M. Kaburagi and J. Kanamori : Progr.theor. phys. **54** (1975) p 30
- 7) 毛利哲雄 : 金属学会シンポジウム『状態図の新しい見方』予稿集 (1986, 2月) p 9~12
- 8) 井野博満 : 日本金属学会報, **24** (1985) p 386~394
- 9) T. Moriya and H. Ino : J. Phys. Soc. Japan **46** (1979) p 1776~1784
- 10) 佐々木徹 : 修士論文(東京大学工学系金属材料科学専門課程, 1985年3月), 佐々木徹, 井野博満 : 日本金属学会講演概要集 (1985年4月) p 123