

第15章 Phase-field 法5 (組織形成に及ぼす外場の効果)

Fe-Cr-Co 合金の α (bcc)相の外部磁場下におけるスピノーダル分解を例に取り、組織形成に及ぼす場の効果について説明する。

15-1 全自由エネルギーおよび拡散ポテンシャルの評価

(1) 化学的自由エネルギー

化学的自由エネルギー関数のデータは、現在、Thermo-Calc等の平衡状態図の熱力学データベースより容易に入手可能である。Fe-Cr-Co系の場合、 α (bcc)相の化学的自由エネルギーは準正則溶体近似(磁性項を含む)に基づき、

$$G_c^\alpha(c_i, T) = {}^\circ G_{Fe}^\alpha c_{Fe} + {}^\circ G_{Cr}^\alpha c_{Cr} + {}^\circ G_{Co}^\alpha c_{Co} + {}^E G_m^\alpha + {}^{mg} G_m^\alpha + RT(c_{Fe} \ln c_{Fe} + c_{Cr} \ln c_{Cr} + c_{Co} \ln c_{Co}) \quad (1)$$

$${}^E G_m^\alpha = L_{Fe, Cr}^\alpha(c_i, T)c_{Fe}c_{Cr} + L_{Fe, Co}^\alpha(c_i, T)c_{Fe}c_{Co} + L_{Co, Cr}^\alpha(c_i, T)c_{Co}c_{Cr} + L_{Fe, Cr, Co}^\alpha(c_i, T)c_{Fe}c_{Cr}c_{Co} \quad (2)$$

$${}^{mg} G_m^\alpha = RT \ln(\beta^\alpha + 1) f(\tau) \quad (3)$$

にて与えられる⁽¹⁾。この自由エネルギー表記における熱力学的パラメータは、Thermo.-Calc. (Ver.M)において、以下のように与えられている(単位: J/mol)。

Bcc(1 sublattice, sites: 1, constituents: Fe, Cr, Co)

$$L_{Fe, Cr}^\alpha = 20500 - 9.68T, \quad L_{Fe, Co}^\alpha = -23669 + 103.9627T - 12.7886T \ln T$$

$$L_{Co, Cr}^\alpha = (24357 - 19.797T) - 2010(c_{Co} - c_{Cr}), \quad L_{Fe, Cr, Co}^\alpha = 0$$

$$T_C^\alpha = 1043c_{Fe} - 311.5c_{Cr} + 1450c_{Co} + \{1650 + 550(c_{Cr} - c_{Fe})\}c_{Fe}c_{Cr} + 590c_{Co}c_{Fe}$$

$$\beta^\alpha = 2.22c_{Fe} - 0.01c_{Cr} + 1.35c_{Co} - 0.85c_{Fe}c_{Cr} + \{2.4127 + 0.2418(c_{Co} - c_{Fe})\}c_{Co}c_{Fe}$$

純成分の生成エネルギーは、SGTE のデータベース⁽¹⁾から得られるが、本計算に関係する結晶構造は bcc のみであるので、自由エネルギーの基準を常磁性 bcc に取り、 ${}^\circ G_{Fe}^\alpha(T) = {}^\circ G_{Cr}^\alpha(T) = {}^\circ G_{Co}^\alpha(T) = 0$ とする。式(3)の磁気過剰エネルギー内の関数 $f(\tau)$ は、

$$f(\tau) = 1 - \frac{1}{D} \left\{ \frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right\}, (\tau \leq 1), \quad f(\tau) = -\frac{1}{D} \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right), (\tau > 1) \quad (4)$$

にて与えられ⁽¹⁾、ここで、

$$D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right), \quad p = 0.40, (\text{for bcc_A2}), \quad p = 0.28, (\text{for other common phases}) \quad (5)$$

$$\tau = T/T_C$$

である。化学的自由エネルギー式(1)を濃度場で偏微分することにより、化学(拡散)ポテンシャルは、

$$\frac{\partial G_c^\alpha}{\partial c_{Cr}} = \mu_{Cr} - \mu_{Fe} = {}^\circ G_{Cr}^\alpha(T) - {}^\circ G_{Fe}^\alpha(T) + RT \{ \ln c_{Cr} - \ln(1 - c_{Cr} - c_{Co}) \} + \frac{\partial {}^E G_m^\alpha}{\partial c_{Cr}} + \frac{\partial {}^{mg} G_m^\alpha}{\partial c_{Cr}} \quad (6)$$

$$\frac{\partial G_c^\alpha}{\partial c_{Co}} = \mu_{Co} - \mu_{Fe} = {}^\circ G_{Co}^\alpha(T) - {}^\circ G_{Fe}^\alpha(T) + RT \{ \ln c_{Co} - \ln(1 - c_{Cr} - c_{Co}) \} + \frac{\partial {}^E G_m^\alpha}{\partial c_{Co}} + \frac{\partial {}^{mg} G_m^\alpha}{\partial c_{Co}}$$

と計算される。ここで、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial {}^E G_m^\alpha}{\partial c_{Cr}} &= L_{Fe,Cr}^\alpha (c_{Fe} - c_{Cr}) - L_{Fe,Co}^\alpha c_{Co} + L_{Co,Cr}^\alpha c_{Co} + L_{Fe,Cr,Co}^\alpha (c_{Fe} - c_{Cr}) c_{Co} \\
&\quad + \frac{\partial L_{Fe,Cr}^\alpha}{\partial c_{Cr}} c_{Fe} c_{Cr} + \frac{\partial L_{Fe,Co}^\alpha}{\partial c_{Cr}} c_{Fe} c_{Co} + \frac{\partial L_{Co,Cr}^\alpha}{\partial c_{Cr}} c_{Co} c_{Cr} + \frac{\partial L_{Fe,Cr,Co}^\alpha}{\partial c_{Cr}} c_{Fe} c_{Cr} c_{Co} \\
\frac{\partial {}^E G_m^\alpha}{\partial c_{Co}} &= -L_{Fe,Cr}^\alpha c_{Cr} + L_{Fe,Co}^\alpha (c_{Fe} - c_{Co}) + L_{Co,Cr}^\alpha c_{Cr} + L_{Fe,Cr,Co}^\alpha (c_{Fe} - c_{Co}) c_{Cr} \\
&\quad + \frac{\partial L_{Fe,Cr}^\alpha}{\partial c_{Co}} c_{Fe} c_{Cr} + \frac{\partial L_{Fe,Co}^\alpha}{\partial c_{Co}} c_{Fe} c_{Co} + \frac{\partial L_{Co,Cr}^\alpha}{\partial c_{Co}} c_{Co} c_{Cr} + \frac{\partial L_{Fe,Cr,Co}^\alpha}{\partial c_{Co}} c_{Fe} c_{Cr} c_{Co} \\
\frac{\partial {}^{mg} G_m^\alpha}{\partial c_{Cr}} &= RT \frac{f(\tau)}{\beta^\alpha + 1} \left(\frac{\partial \beta^\alpha}{\partial c_{Cr}} \right) + RT \ln(\beta^\alpha + 1) \left(\frac{\partial f}{\partial \tau} \right) \left(-\frac{T}{(T_C^\alpha)^2} \right) \left(\frac{\partial T_C^\alpha}{\partial c_{Cr}} \right) \\
\frac{\partial {}^{mg} G_m^\alpha}{\partial c_{Co}} &= RT \frac{f(\tau)}{\beta^\alpha + 1} \left(\frac{\partial \beta^\alpha}{\partial c_{Co}} \right) + RT \ln(\beta^\alpha + 1) \left(\frac{\partial f}{\partial \tau} \right) \left(-\frac{T}{(T_C^\alpha)^2} \right) \left(\frac{\partial T_C^\alpha}{\partial c_{Co}} \right) \\
\frac{\partial f}{\partial \tau} &= -\frac{1}{D} \left\{ -\frac{79\tau^{-2}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^2}{2} + \frac{\tau^8}{15} + \frac{\tau^{14}}{40} \right) \right\}, (\tau \leq 1) \\
\frac{\partial f}{\partial \tau} &= -\frac{1}{D} \left(-\frac{\tau^{-6}}{2} - \frac{\tau^{-16}}{21} - \frac{\tau^{-26}}{60} \right), (\tau > 1)
\end{aligned}$$

である。

(2) 界面エネルギー

界面エネルギーは、スピノーダル分解理論⁽²⁾⁽³⁾における濃度勾配エネルギーの形式にて

$$\begin{aligned}
E_{surf} &= \frac{1}{2} \kappa_{c_{Fe}} (\nabla c_{Fe})^2 + \frac{1}{2} \kappa_{c_{Cr}} (\nabla c_{Cr})^2 + \frac{1}{2} \kappa_{c_{Co}} (\nabla c_{Co})^2 \\
&= \kappa_{c_{Cr}} (\nabla c_{Cr})^2 + \kappa_{c_{Co}} (\nabla c_{Co})^2 + \kappa_{c_{Fe}} (\nabla c_{Co})(\nabla c_{Cr})
\end{aligned} \tag{7}$$

と定義される。なお式の変形に $\nabla(c_{Co} + c_{Cr} + c_{Fe}) = 0$ を用いた。さらに議論を簡潔にするために、濃度勾配エネルギー係数 κ_i について $\kappa_{c_{Fe}} = \kappa_{c_{Cr}} = \kappa_{c_{Co}} = \kappa_c$ と仮定する。以上から濃度勾配エネルギーの組成に関する変分は、

$$\frac{\delta E_{surf}}{\delta c_{Cr}} = -2\kappa_c \left(\nabla^2 c_{Cr} + \frac{1}{2} \nabla^2 c_{Co} \right), \quad \frac{\delta E_{surf}}{\delta c_{Co}} = -2\kappa_c \left(\nabla^2 c_{Co} + \frac{1}{2} \nabla^2 c_{Cr} \right) \tag{8}$$

にて与えられる。3元系以上の濃度勾配エネルギーの特徴は、交差項（式(7)の右辺最後の項）が現れる点である。この項は省略できず、もしこの項を省略すると明らかに誤った計算結果が得られる（異方性のない界面エネルギーで、異方性のあるような組織が計算される）。なお A-B 2元合金の場合、濃度勾配エネルギーは $\kappa_c (\nabla c_B)^2$ と表記される場合が多いが、これは、

$$\frac{1}{2} \kappa_c (\nabla c_A)^2 + \frac{1}{2} \kappa_c (\nabla c_B)^2 = \kappa_c (\nabla c_B)^2$$

であることを記しておく。 κ_c の値の決定については、原子間相互作用パラメータと格子定数を用いる方法、界面エネルギー密度と界面幅を用いる方法、およびスピノーダル分解の優先波長の実験値

を用いる方法などがある。

(3) 弾性歪エネルギー⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾

以下においてフーリエ変換が多用されるので、変数の表記に関して、たとえば実空間の濃度場は $c(\mathbf{r})$ と表し、 $c(\mathbf{r})$ のフーリエ変換を $c(\mathbf{k})$ と表す。 \mathbf{r} と \mathbf{k} はそれぞれ位置ベクトルおよび波数ベクトルである。Fe-Cr-Co 3 元系における eigen 歪 $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$ は、

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) &= \varepsilon_{Cr} \delta_{ij} \{\delta c_{Cr}(\mathbf{r})\} + \varepsilon_{Co} \delta_{ij} \{\delta c_{Co}(\mathbf{r})\} \\ \delta c_{Cr}(\mathbf{r}) &\equiv c_{Cr}(\mathbf{r}) - c_{Cr}^0, \quad \delta c_{Co}(\mathbf{r}) \equiv c_{Co}(\mathbf{r}) - c_{Co}^0, \\ \varepsilon_{Cr} &\equiv (a_{Cr} - a_{Fe}) / a_{Fe}, \quad \varepsilon_{Co} \equiv (a_{Co} - a_{Fe}) / a_{Fe}\end{aligned}\tag{9}$$

と計算される。 a_i は純 i 成分の格子定数(bcc)、 c_i^0 は i 成分の平均組成、 δ_{ij} はクロネッカーデルタである。弾性歪 $\varepsilon_{ij}^{el}(\mathbf{r})$ は、拘束歪を $\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r})$ として、

$$\varepsilon_{ij}^{el}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})\tag{10}$$

にて与えられ、拘束歪 $\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r})$ は、変位場 $u_i(\mathbf{r})$ を用いて

$$\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial u_k(\mathbf{r})}{\partial r_l} + \frac{\partial u_l(\mathbf{r})}{\partial r_k} \right\}\tag{11}$$

にて定義される。弾性応力はフックの法則に基づき、

$$\sigma_{ij}^{el}(\mathbf{r}) = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{el}(\mathbf{r}) = C_{ijkl} \{\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r})\}\tag{12}$$

にて与えられる。 C_{ijkl} は弾性定数で、ここでは非等方弾性体を想定する（なお簡単のために弾性率の組成依存性は考慮しない）。平衡方程式（力の釣合いの方程式）は、 $\sigma_{ij,j}^{el}(\mathbf{r}) = \partial \sigma_{ij}^{el}(\mathbf{r}) / \partial r_j = 0$ と表現され、これに式(9)~(12)を代入することにより、

$$C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial r_j \partial r_l} = C_{ijkl} \left(\varepsilon_{Cr} \delta_{kl} \frac{\partial \delta c_{Cr}}{\partial r_j} + \varepsilon_{Co} \delta_{kl} \frac{\partial \delta c_{Co}}{\partial r_j} \right)\tag{13}$$

を得る。次に濃度変動量場、変位場、および拘束歪場を、それぞれ

$$\begin{aligned}\delta c_A(\mathbf{r}) &= \int_{\mathbf{k}} \delta c_A(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad (A = \text{Cr, Co}) \\ u_i(\mathbf{r}) &= \int_{\mathbf{k}} u_i(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \\ \delta \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) &= \int_{\mathbf{k}} \delta \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\end{aligned}\tag{14}$$

のようにフーリエ表現し、これらを式(13)に代入して、振幅部分を取り出すと、

$$C_{ijkl} k_j k_l u_k(\mathbf{k}) = -i C_{ijkl} \{ \varepsilon_{Cr} \delta_{kl} k_j \delta c_{Cr}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{Co} \delta_{kl} k_j \delta c_{Co}(\mathbf{k}) \}\tag{15}$$

となる。これが平衡方程式のフーリエ表現である。ここで $G_{ik}^{-1}(\mathbf{k}) \equiv C_{ijkl}k_jk_l$ と置くことにより、変位場のフーリエ変換は、

$$u_k(\mathbf{k}) = -iG_{ik}(\mathbf{k})C_{ijpq}\delta_{pq}k_j\{\varepsilon_{Cr}\delta c_{Cr}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{Co}\delta c_{Co}(\mathbf{k})\} \quad (16)$$

と表現される。式(11)をフーリエ変換すると、

$$\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{k}) = i\frac{1}{2}\{u_i(\mathbf{k})k_j + u_j(\mathbf{k})k_i\} \quad (17)$$

であるので、これに式(16)を代入して

$$\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{k}) = \Omega_{ik}(\mathbf{n})n_jn_lC_{ijpq}\delta_{pq}\{\varepsilon_{Cr}\delta c_{Cr}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{Co}\delta c_{Co}(\mathbf{k})\} \quad (18)$$

を得る。ここで $\Omega_{ik}^{-1}(\mathbf{n}) \equiv C_{ijkl}n_jn_l$ および $\mathbf{n} \equiv \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ であり、 $G_{ik}(\mathbf{k})k_jk_l = \Omega_{ik}(\mathbf{n})n_jn_l$ を用いた。拘束歪 $\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})$ は式(18)を逆フーリエ変換することによって

$$\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{k}} \left[\Omega_{ik}(\mathbf{n})n_jn_lC_{ijpq}\delta_{pq}\{\varepsilon_{Cr}\delta c_{Cr}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{Co}\delta c_{Co}(\mathbf{k})\} \right] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \quad (19)$$

にて計算される。弾性歪エネルギーは

$$E_{str} = \frac{1}{2}C_{ijkl}\{\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})\}\{\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r})\} \quad (20)$$

にて与えられるので、これを組成で偏微分することによって、弾性ポテンシャルは以下のように計算される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{str}}{\partial c_{Cr}} &= \frac{\partial E_{str}}{\partial \varepsilon_{ij}^0} \frac{\partial \varepsilon_{ij}^0}{\partial c_{Cr}} = \varepsilon_{Cr}C_{ijkl}\delta_{ij}\{\varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})\}, \\ \frac{\partial E_{str}}{\partial c_{Co}} &= \varepsilon_{Co}C_{ijkl}\delta_{ij}\{\varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})\} \end{aligned} \quad (21)$$

式(21)右辺の $C_{ijkl}\delta_{ij}\{\varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})\}$ を書き下すと、

$$\begin{aligned} &C_{ijkl}\delta_{ij}\{\varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) - \varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r})\} \\ &= (C_{11} + 2C_{12})[\{\varepsilon_{11}^0(\mathbf{r}) + \varepsilon_{22}^0(\mathbf{r}) + \varepsilon_{33}^0(\mathbf{r})\} - \{\varepsilon_{11}^c(\mathbf{r}) + \varepsilon_{22}^c(\mathbf{r}) + \varepsilon_{33}^c(\mathbf{r})\}] \end{aligned} \quad (22)$$

であり、さらに、 $\xi \equiv (C_{11} - C_{12} - 2C_{44})/C_{44}$ と置いて

$$\varepsilon_{11}^0(\mathbf{k}) + \varepsilon_{22}^0(\mathbf{k}) + \varepsilon_{33}^0(\mathbf{k}) = 3\{\varepsilon_{Cr}\delta c_{Cr}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{Co}\delta c_{Co}(\mathbf{k})\}$$

および

$$\begin{aligned} & \varepsilon_{11}^c(\mathbf{k}) + \varepsilon_{22}^c(\mathbf{k}) + \delta\varepsilon_{33}^c(\mathbf{k}) \\ &= \frac{(C_{11} + 2C_{12}) \left[1 + 2\xi(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) + 3\xi^2 n_1^2 n_2^2 n_3^2 \right]}{\left[C_{11} + \xi(C_{11} + C_{12})(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) + \xi^2(C_{11} + 2C_{12} + C_{44})n_1^2 n_2^2 n_3^2 \right]} \{ \varepsilon_{Cr} \delta c_{Cr}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{Co} \delta c_{Co}(\mathbf{k}) \} \end{aligned}$$

と書き下すことが出来るので、式(22)右辺のフーリエ変換は、

$$\begin{aligned} & (C_{11} + 2C_{12}) \{ \varepsilon_{11}^0(\mathbf{k}) + \varepsilon_{22}^0(\mathbf{k}) + \varepsilon_{33}^0(\mathbf{k}) \} - \{ \varepsilon_{11}^c(\mathbf{k}) + \varepsilon_{22}^c(\mathbf{k}) + \varepsilon_{33}^c(\mathbf{k}) \} \\ &= (C_{11} + 2C_{12}) \left\{ 3 - \frac{(C_{11} + 2C_{12}) \left[1 + 2\xi(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) + 3\xi^2 n_1^2 n_2^2 n_3^2 \right]}{\left[C_{11} + \xi(C_{11} + C_{12})(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) + \xi^2(C_{11} + 2C_{12} + C_{44})n_1^2 n_2^2 n_3^2 \right]} \right\} \{ \varepsilon_{Cr} \delta c_{Cr}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{Co} \delta c_{Co}(\mathbf{k}) \} \end{aligned}$$

と表現できる。実際に式(21)の弾性ポテンシャル場を計算する場合には、まず上式をフーリエ空間にて計算し、それを逆フーリエ変換して式(22)を求めた後、式(21)に代入する。

(4) 静磁エネルギー

スピノール分解に最も大きく影響する磁気エネルギーとして、ここでは静磁エネルギー E_d を取り上げる⁽⁸⁾。これは磁気モーメント間の双極子-双極子相互作用エネルギーに他ならない。静磁エネルギーは付録にて示したように、

$$\begin{aligned} E_d &= \frac{1}{2} \mu_0 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \left\{ \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0} q(\mathbf{r}) \right\} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \left\{ \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0} q(\mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{e} q(\mathbf{r}) q(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot \left[\int_{\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_i k_j}{k^2} \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\} \right] \cdot \mathbf{e} \left[\int_{\mathbf{k}'} \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}'}{(2\pi)^6} Q(\mathbf{k}) Q(\mathbf{k}') \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}') \right] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \left\{ \int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \int_{\mathbf{k}''} \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{k}''}{(2\pi)^9} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{e} Q(\mathbf{k}) Q(\mathbf{k}') \exp(i\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r}') \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \left\{ \int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \int_{\mathbf{k}''} \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{k}''}{(2\pi)^9} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{e} Q(\mathbf{k}) Q(\mathbf{k}') \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}'') \cdot \mathbf{r}\} \exp\{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \cdot \mathbf{r}'\} \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \int_{\mathbf{k}''} \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{k}''}{(2\pi)^9} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{e} Q(\mathbf{k}) Q(\mathbf{k}') \int_{\mathbf{r}} \{ \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}'') \cdot \mathbf{r}\} \} d\mathbf{r} \int_{\mathbf{r}'} \{ \exp\{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \cdot \mathbf{r}'\} \} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \int_{\mathbf{k}''} \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{k}''}{(2\pi)^3} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{e} Q(\mathbf{k}) Q(\mathbf{k}') \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}'') \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \\ &= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{e} Q(\mathbf{k}) Q(-\mathbf{k}) = \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 Q(\mathbf{k}) Q(-\mathbf{k}) \end{aligned}$$

のように表現することができる。これより、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_d}{\partial c} &= \frac{\partial E_d}{\partial q} = \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{e} q(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot \left[\int_{\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_i k_j}{k^2} \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\} \right] \cdot \mathbf{e} \left\{ \int_{\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{r}'} \left[\int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}'}{(2\pi)^6} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{e} Q(\mathbf{k}') \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}') \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') \right] d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}'}{(2\pi)^6} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{e} Q(\mathbf{k}') \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \int_{\mathbf{r}'} \exp\{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}'\} d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{e} Q(\mathbf{k}') \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \\
&= \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{k}} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{e} Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\
&= \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{k}} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}
\end{aligned}$$

である。なお3元系では、2元系の拡張として、

$$I_x(c_2, c_3) = I_x(c_{02}, c_{03}) + \left(\frac{\partial I_x}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} (c_2 - c_{02}) + \left(\frac{\partial I_x}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} (c_3 - c_{03})$$

と置くと、

$$\begin{aligned}
E_d &= \frac{1}{2} \mu_0 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \left\{ \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} q_2(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} q_3(\mathbf{r}) \right\} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \left\{ \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} q_2(\mathbf{r}') + \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} q_3(\mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{2} \mu_0 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \left\{ \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} q_2(\mathbf{r}) \right\} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \left\{ \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} q_2(\mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\quad + \frac{1}{2} \mu_0 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \left\{ \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} q_3(\mathbf{r}) \right\} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \left\{ \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} q_3(\mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\quad + \frac{1}{2} \mu_0 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \left\{ \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} q_2(\mathbf{r}) \right\} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \left\{ \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} q_3(\mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\quad + \frac{1}{2} \mu_0 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \left\{ \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} q_3(\mathbf{r}) \right\} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \left\{ \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} q_2(\mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}}^2 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{e} q_2(\mathbf{r}) q_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}}^2 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{e} q_3(\mathbf{r}) q_3(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\quad + \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{e} q_2(\mathbf{r}) q_3(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_d}{\partial c_2} &= \frac{\partial E_d}{\partial q_2} \\
&= \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}}^2 \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{e} q_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{e} q_3(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}}^2 \int_{\mathbf{k}} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 Q_2(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} + \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} \int_{\mathbf{k}} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 Q_3(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\
&= \int_{\mathbf{k}} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} \left\{ \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} Q_2(\mathbf{k}) + \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} Q_3(\mathbf{k}) \right\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\
&= \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} \int_{\mathbf{k}} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \left\{ \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} Q_2(\mathbf{k}) + \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} Q_3(\mathbf{k}) \right\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_d}{\partial c_3} &= \frac{\partial E_d}{\partial q_3} \\
&= \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}}^2 \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{e} q_3(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{e} q_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}}^2 \int_{\mathbf{k}} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 Q_3(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} + \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} \int_{\mathbf{k}} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 Q_2(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\
&= \int_{\mathbf{k}} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} \left\{ \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} Q_3(\mathbf{k}) + \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} Q_2(\mathbf{k}) \right\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\
&= \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} \int_{\mathbf{k}} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \left\{ \left(\frac{\partial I}{\partial c_3} \right)_{c_{02}, c_{03}} Q_3(\mathbf{k}) + \left(\frac{\partial I}{\partial c_2} \right)_{c_{02}, c_{03}} Q_2(\mathbf{k}) \right\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}
\end{aligned}$$

が得られる。

次に $(\partial I / \partial c)_{c=c_0}$ の導出について説明する。具体的に Fe-Cr-Co 3 元系について考えてみよう。まず Thermo-calc(Ver.M)のデータから

$$\begin{aligned}
T_C^\alpha &= 1043c_{Fe} - 311.5c_{Cr} + 1450c_{Co} + \{1650 + 550(c_{Cr} - c_{Fe})\}c_{Fe}c_{Cr} + 590c_{Co}c_{Fe} \\
\beta^\alpha &= 2.22c_{Fe} - 0.01c_{Cr} + 1.35c_{Co} - 0.85c_{Fe}c_{Cr} + \{2.4127 + 0.2418(c_{Co} - c_{Fe})\}c_{Co}c_{Fe}
\end{aligned}$$

である。 β^α は合金の飽和磁化である（ボーア磁子で無次元化されている）。

$$\text{ボーア磁子の値} : \mu_B = 1.1653 \times 10^{-29} [\text{Wb} \cdot \text{m}]$$

$$\text{Fe(bcc)の格子定数} : a_{\alpha Fe} = 0.28664 \times 10^{-9} [\text{m}]$$

$$\text{Fe(bcc)のモル体積} : V_m = \frac{1}{2} a_{\alpha Fe}^3 N_{av} = 7.089 \times 10^{-6} [\text{m}^3/\text{mol}]$$

であるので、Fe, 1m³あたりのボーア磁子の値は

$$\mu_B^{Fe} \equiv \frac{\mu_B N_{av}}{V_m} = \frac{\mu_B N_{av}}{\frac{1}{2} a_{\alpha Fe}^3 N_{av}} = \frac{2\mu_B}{a_{\alpha Fe}^3} = 0.9896 \left[\frac{\text{Wb} \cdot \text{m}/\text{mol}}{\text{m}^3/\text{mol}} \right] = 0.9896 \left[\frac{\text{Wb}}{\text{m}^2} \right] = 0.9896 [\text{T}]$$

となる。これより β^α の次元を戻して、

$$\beta^\alpha = \mu_B^{Fe} \{2.22c_{Fe} - 0.01c_{Cr} + 1.35c_{Co} - 0.85c_{Fe}c_{Cr} + \{2.4127 + 0.2418(c_{Co} - c_{Fe})\}c_{Co}c_{Fe}\}, [T]$$

となる。以上から磁化の強さは、

$$I\{\tau(c_{Cr}, c_{Co})\} = \beta^\alpha(c_{Cr}, c_{Co})m\{\tau(c_{Cr}, c_{Co})\}$$

$$\tau = \frac{T}{T_c^\alpha} = \frac{T}{1043c_{Fe} - 311.5c_{Cr} + 1450c_{Co} + \{1650 + 550(c_{Cr} - c_{Fe})\}c_{Fe}c_{Cr} + 590c_{Co}c_{Fe}}$$

$$m(\tau) = 1 - \frac{1}{7}(5\tau^4 + 2\tau^{20}), \quad (\tau \leq 0.9)$$

$$m(\tau) = 2^{-\{2+10(\tau-1)\}}. \quad (\tau > 0.9)$$

と表現される。 τ はキュリー温度出規格化した温度で、 $m(\tau)$ は規格化された磁化の温度依存性である（通常、ブリアン関数を用いて表現されるが、ここでは計算を簡潔にするために初等関数で近似している）。したがって、

$$\left(\frac{\partial I}{\partial c_{Cr}}\right)_{c_{0Cr}, c_{0Co}} = \beta^\alpha(c_{Cr}, c_{Co}) \left(\frac{\partial m}{\partial \tau}\right) \left(\frac{\partial \tau}{\partial T_c}\right) \left(\frac{\partial T_c}{\partial c_{Cr}}\right) + \left(\frac{\partial \beta^\alpha}{\partial c_{Cr}}\right) m\{\tau(c_{Cr}, c_{Co})\}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial c_{Co}}\right)_{c_{0Cr}, c_{0Co}} = \beta^\alpha(c_{Cr}, c_{Co}) \left(\frac{\partial m}{\partial \tau}\right) \left(\frac{\partial \tau}{\partial T_c}\right) \left(\frac{\partial T_c}{\partial c_{Co}}\right) + \left(\frac{\partial I_0}{\partial c_{Co}}\right) m\{\tau(c_{Cr}, c_{Co})\}$$

である。なお、 $\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c_i}\right)_{c_{0Cr}, c_{0Co}} \left(\frac{\partial I}{\partial c_j}\right)_{c_{0Cr}, c_{0Co}}$ の単位は、 $\left[\frac{T^2}{H/m}\right] = \left[\frac{J}{m^3}\right]$ であるので、個々の

$\left(\frac{\partial I}{\partial c_i}\right)_{c_{0Cr}, c_{0Co}}$ を無次元化するには、 $\left(\frac{\partial I}{\partial c_i}\right)_{c_{0Cr}, c_{0Co}} \rightarrow \sqrt{\frac{V_m}{\mu_0 RT}} \left(\frac{\partial I}{\partial c_i}\right)_{c_{0Cr}, c_{0Co}}$ とすればよい。

15-2 計算結果と考察⁽⁹⁾

図15-1は、Fe-Cr-Co 3元合金の913Kにおける状態図である。ここでは結晶構造として bccのみを考慮しているのので、この状態図は平衡状態図ではなく準安定状態図である。図より、Fe-Cr合金の($\alpha_1 + \alpha_2$) 2相領域が、Co濃度の増加に伴い拡張していることがわかる。また図の2相領域内の直線はtie lineである。組織形成のシミュレーションは、図中の●位置のFe-40at%Cr-40at%Co合金に対して行った。

図15-2はがFe-40at%Cr-40at%Co合金の913K等温時効における2次元相分解シミュレーション結果である。図の上の段から下の段に向かって組織の時間発展が表現されている。また図の、左、中央、および右の列は、それぞれFe, Cr, およびCoの濃度を明暗にて表現している（白から黒が、組成0から100at%に対応）。外部磁場は図の横方向に負荷されており、かつ外部磁場は十分に強く、組織内の磁気モーメントは全て外部磁場方向を向いていると仮定して計算を行った。

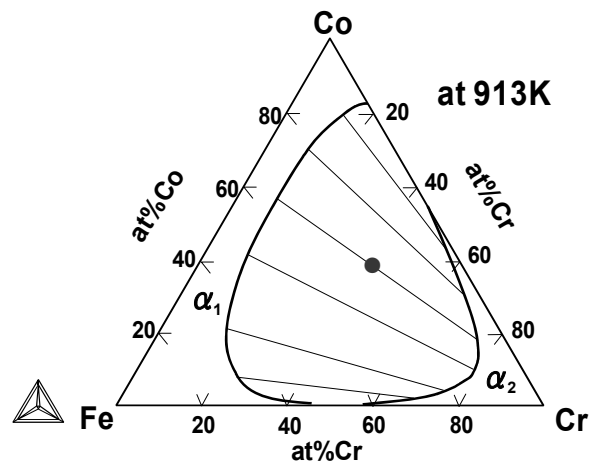


図 15-1 Fe-Cr-Co 3元合金の 913K における準安定状態図(bcc 相のみ考慮)

図より、相分解初期に、FeCo-richなゾーンが形成され[(a)-(b)]、その後、ゾーンは体積分率を増加させつつ[(b)-(d)]、横方向に連なるように成長し、最終的に外部磁場方向に伸びたラメラ状の組織が出現する[(d)-(e)]。組織内の磁気モーメント間の双極子-双極子相互作用エネルギーは、相分解を妨げるように働く。本計算の条件では横方向の相分解を抑えることになるので、横方向に濃度の変動が生じず、図のように縦方向にのみ白黒白黒の濃度変調を持った組織となる。

15-3 おわりに

以上の計算からも明らかなように、相分解組織形態を外場によってコントロールすることができる。実際にFe-Cr-Co合金では、磁場中時効処理によって組織に方向性を与え、実用的な優れた硬磁性材料が開発されている。しかし通常、金属の分野では、外場のエネルギーは、相分解の化学的駆動力に対して非常に小さな値しか持たない場合が圧倒的に多い。したがって、やみくもに外場で組織をコントロールしようとしても、組織はたいてい全く変化しない。重要な点は、外場が組織形成に対して十分に影響を与える条件を、明確に設定することである。この条件を試行錯誤で探索するには熟練を要するので、このような条件設定に、本シミュレーションを利用すると効率的な材料開発が比較的容易になるのではないかと考えられる。

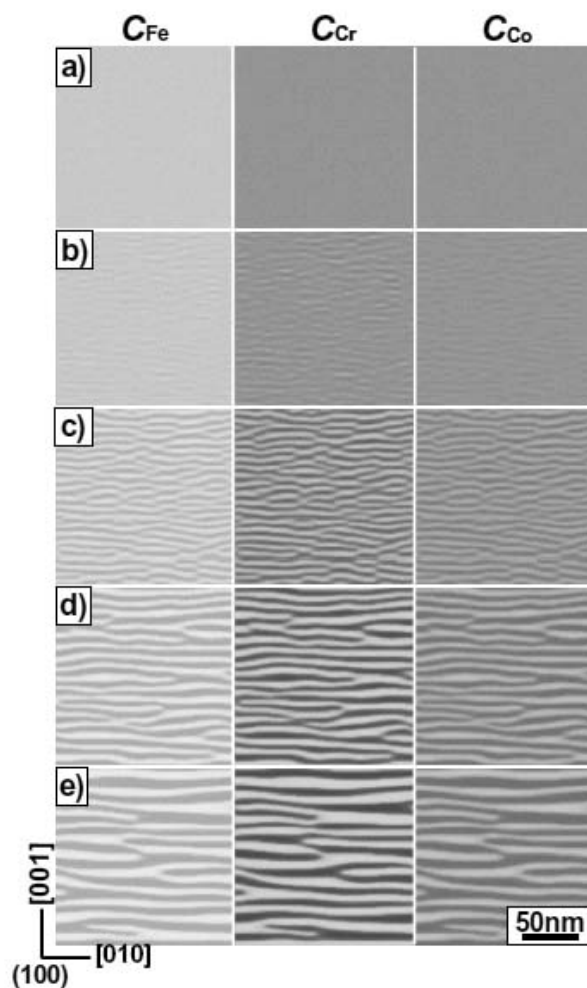


図 15-2 Fe-40at%Cr-40at%Co 合金の 913K 等温時効における 2次元相分解シミュレーション

参考文献

- (1) N.Saunders and A.P.Miodownik : "CALPHAD", Pergamon, (1998).
- (2) J.W.Cahn: "The Selected Works of J.W.Cahn", ed. by W.C.Carter and W.C.Johnson, TMS, (1998), pp.29-50.
- (3) J.E.Hilliard: "Phase Transformation", ed. by H.I.Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), pp.497-560.
- (4) A.Khachaturyan:"Theory of Structural Transformations in Solids.", Wiley, New York, NY, (1983)
- (5) T.Mura; "Micromechanics of Defects in Solids", 2nd Rev. Ed., Kluwer Academic, (1991).
- (6) 森 勉、村外志夫 : 「マイクロメカニクス」, 培風館, (1976)
- (7) T.Koyama and T.Miyazaki ; Mater. Trans. JIM., **39**(1998),169.
- (8) J.W.Cahn: *J App.Phys.*, **34** (1963), 3581.
- (9) T.Koyama and H.Onodera; Metals and Materials International, **10**(2004), 321.

***** 参考 *****
スピノーダル分解に対する外部磁場の影響

1次元濃度波の場合

x 方向の濃度波を正弦波にて表現し、

$$c(x) = c_0 + Q_k \cos(kx) \quad (1)$$

と置く。飽和に十分な外部磁場を \mathbf{H}_0 が x 方向に作用しているとし ($\mathbf{H}_0 = (H_0, 0, 0)$)、合金内の各位置における磁化の強さを \mathbf{I} とする。この場合、 \mathbf{I} は x 成分のみとなり、その値はその位置における濃度に依存する自発磁化 $I_x(c)$ となる。自発磁化 $I_x(c)$ が組成に比例する場合には、

$$I_x(c) = I_x(c_0) + \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0} (c - c_0) = I_x(c_0) + \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0} Q_k \cos(kx) \quad (2)$$

と展開できるであろう。磁化の強さを \mathbf{I} は、相分解による濃度場の変化によって、時間的および空間的に変動する。これによって空間的に分布した自由磁極密度 $-\nabla \cdot \mathbf{I}$

$$-\nabla \cdot \mathbf{I} = - \left(\frac{\partial I_x}{\partial x} + \frac{\partial I_y}{\partial y} + \frac{\partial I_z}{\partial z} \right) = - \left(\frac{\partial I_x}{\partial x} \right) \quad (3)$$

が発生する。式(3)に式(2)を代入し、

$$-\nabla \cdot \mathbf{I} = - \left(\frac{\partial I_x}{\partial x} \right) = \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0} k Q_k \sin(kx) \quad (4)$$

を得る。この自由磁極密度 $-\nabla \cdot \mathbf{I}$ が各位置に作る反磁界 \mathbf{H}' は、 ρ_m を磁極密度として、ガウスの定理より、

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{H}' &= \frac{1}{\mu_0} \rho_m \\ \nabla \cdot \mathbf{H}' &= \frac{1}{\mu_0} (-\nabla \cdot \mathbf{I}) \\ \frac{\partial H'_x}{\partial x} + \frac{\partial H'_y}{\partial y} + \frac{\partial H'_z}{\partial z} &= - \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I_x}{\partial x} + \frac{\partial I_y}{\partial y} + \frac{\partial I_z}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial H'_x}{\partial x} &= - \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I_x}{\partial x} \right), \quad \frac{\partial H'_y}{\partial y} = \frac{\partial H'_z}{\partial z} = 0 \\ \therefore (H'_x, H'_y, H'_z) &= - \frac{1}{\mu_0} \left(\left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0} Q_k \cos(kx), 0, 0 \right) \\ (\because Q_\beta = 0 \rightarrow H'_x = 0) \end{aligned} \quad (5)$$

と導かれる。これより各位置における磁場は、

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}' \\ H_x &= H_0 + H'_x = H_0 - \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0} Q_k \cos(kx), \quad H_y = H_z = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

にて与えられる。

スピノードル分解によって、濃度振幅が 0 から Q_k へ変化する時の各位置における静磁エネルギー密度の変化 $\Delta E_{MS}(\mathbf{r})$ は、式(2)より、

$$dI_x(c) = \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0} dQ_k \cos(kx)$$

$$Q_k = 0 \rightarrow I_x(c) = I_x(c_0)$$

$$Q_k = Q_k \rightarrow I_x(c) = I_x(c)$$

を考慮して、

$$\begin{aligned} \Delta E_{MS}(\mathbf{r}) &= -\int_{\mathbf{I}(c_0)}^{\mathbf{I}(c)} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{I} = -\int_{\mathbf{I}(c_0)}^{\mathbf{I}(c)} (H_x dI_x + H_y dI_y + H_z dI_z) \\ &= -\int_{\mathbf{I}(c_0)}^{\mathbf{I}(c)} H_x dI_x \\ &= -\int_0^{Q_k} \left\{ H_0 - \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0} Q_k \cos(kx) \right\} \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0} dQ_k \cos(kx) \\ &= -H_0 \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0} \cos(kx) \int_0^{Q_k} dQ_k + \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \cos^2(kx) \int_0^{Q_k} Q_k dQ_k \\ &= -H_0 \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0} Q_k \cos(kx) + \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 Q_k^2 \cos^2(kx) \\ &= -H_0 \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0} (c - c_0) + \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 (c - c_0)^2 \end{aligned} \quad (7)$$

と与えられる。したがって、静磁エネルギー E_{MS} は、式(7)を空間で積分して、

$$\begin{aligned} E_{MS} &= \frac{1}{V} \int_{\mathbf{r}} \Delta E_{MS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= -\frac{1}{V} \int_{\mathbf{r}} H_0 \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0} (c - c_0) d\mathbf{r} + \frac{1}{V} \int_{\mathbf{r}} \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 (c - c_0)^2 d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{V} \int_{\mathbf{r}} \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 (c - c_0)^2 d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (8)$$

と計算される。重要な点は、外部磁場 H_0 の項が消えている点である。つまり、外部磁場は、静磁エネルギーに直接影響することはない、スピノーダル分解の濃度変動に起因する反磁界を通じて、静磁エネルギーに寄与することがわかる。

x 方向の濃度揺らぎに対して、垂直な外部磁場(例えば y 方向)を作用させた場合には、式(2)が、

$$I_y(c) = I_y(c_0) + \left(\frac{\partial I_y}{\partial c} \right)_{c=c_0} (c - c_0) = I_y(c_0) + \left(\frac{\partial I_y}{\partial c} \right)_{c=c_0} Q_k \cos(kx) \quad (9)$$

$$I_x(c) = I_z(c) = 0$$

と変わる。この場合、 $I_y(c) = I_y\{c(x)\}$ のように x の関数であるので、自由磁極密度 $-\nabla \cdot \mathbf{I}$ は、

$$-\nabla \cdot \mathbf{I} = -\left(\frac{\partial I_x}{\partial x} + \frac{\partial I_y}{\partial y} + \frac{\partial I_z}{\partial z} \right) = 0$$

のように 0 となる。したがって、反磁界が発生することなく、結局、スピノードル分解による静磁エネルギーの変化量も 0 となる。

さて、式(8)において注目すべきは、汎関数の形が等方弾性体の弾性歪エネルギーと同じ形となっている点である。つまり、相分解に対する磁場の効果は、定性的には弾性歪エネルギーの効果と同じことになる。

ただし、式(8)内の係数 $\left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2$ は、通常は小さな値で、弾性歪エネルギーに比較

してはるかに小さな値を取る。しかし、キュリー点近傍においては例外的に、 $\left(\frac{\partial I_x}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2$ は大きな

値となる（理論的には発散する）。これは、キュリー点近傍において、相分解組織に対する磁場の効果が急激に拡大されることを意味している。

3次元濃度波の場合

次に以上の議論を3次元濃度波に拡張しよう。なお、外部磁場 \mathbf{H}_0 の方向は x 方向に固定する ($\mathbf{H}_0 = (H_0, 0, 0)$)。まず、濃度波をフーリエ波にて表現し、

$$c(\mathbf{r}) = c_0 + \int Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \quad (10)$$

と置く。合金内の各位置における磁化の強さを $\mathbf{I} = (I_x, I_y, I_z)$ とする。Iは通常、フーリエ波にて、

$$\mathbf{I}(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{I}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (11)$$

および、

$$\begin{aligned} \mathbf{I}(\mathbf{r}) &= I_0 \sum_p \mathbf{e}(p) s_p(\mathbf{r}) \\ &= I_0 \sum_p \mathbf{e}(p) \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} S_p(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left[I_0 \sum_p \mathbf{e}(p) S_p(\mathbf{k}) \right] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (12)$$

$$s_p(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} S_p(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (13)$$

と表現することができる。したがって、

$$\mathbf{I}(\mathbf{k}) = I_0 \sum_p \mathbf{e}(p) S_p(\mathbf{k}) \quad (14)$$

である。ここで、 p はスピンの種類を表し、 $\mathbf{e}(p)$ はタイプ p のスピンの単位方向ベクトルである。 $s_p(\mathbf{r})$ は位置 \mathbf{r} に存在するタイプ p のスピンを表す秩序変数で、 $|s_p(\mathbf{r})|$ がタイプ p のスピンの存在確率を意味すると仮定する。

さて、物質は外部磁場の方向に磁化されるので、 $\mathbf{e}(p)$ は外部磁場の方向を向くスピンに対応する。したがってこの場合、 $\mathbf{e}(p)$ は外部磁場の方向に等しく、これを $\mathbf{e}(p) = \mathbf{e}$ としよう。また、ス

ピンのタイプは \mathbf{e} 方向の 1 種類のみとなるので、 $s_p(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r})$ とすることができる。なお、 $|s_1(\mathbf{r})| = c(\mathbf{r})$ と定義する方が自然であるが、この場合スピンの方向も全て \mathbf{e} 方向を向くので、 $-\mathbf{e}$ 方向に向くスピンは考慮する必要が無い点を指摘しておく。これより、各位置における(濃度に依存する)自発磁化 $\mathbf{I}(\mathbf{r})$ は、

$$\mathbf{I}(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left[I_0 \sum_p \mathbf{e}(p) S_p(\mathbf{k}) \right] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = I_0 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{e} Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (15)$$

となる。この磁化の強さ \mathbf{I} は、相分解による濃度場の変化によって、時間的および空間的に変動し、これによって空間的に不均一に分布する自由磁極密度 $-\nabla \cdot \mathbf{I}$

$$-\nabla \cdot \mathbf{I} = - \left(\frac{\partial I_x}{\partial x} + \frac{\partial I_y}{\partial y} + \frac{\partial I_z}{\partial z} \right) \quad (16)$$

が発生する。式(16)に式(15)を代入し、

$$\begin{aligned} -\nabla \cdot \mathbf{I} &= - \left(\frac{\partial I_x}{\partial x} + \frac{\partial I_y}{\partial y} + \frac{\partial I_z}{\partial z} \right) \\ &= -I_0 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} i(e_x k_x + e_y k_y + e_z k_z) Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &= -I_0 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} i(\mathbf{e} \cdot \mathbf{k}) Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (17)$$

を得る。これより特に、外部磁場 \mathbf{e} と濃度波の方向 \mathbf{k} (平面波の方向) が垂直な場合には $\mathbf{e} \cdot \mathbf{k} = 0$ となり、 $-\nabla \cdot \mathbf{I} = 0$ となることがわかる。これが、先の 1 次元の解析において濃度波と外部磁場が垂直である時、両者に相互作用が生じなかった理由の 3 次元表現である。

さて、この自由磁極密度 $-\nabla \cdot \mathbf{I}$ が各位置に作る反磁界 \mathbf{H}' は、 ρ_m を磁極密度として、ガウスの定理より、

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{H}' &= \frac{1}{\mu_0} \rho_m \\ \nabla \cdot \mathbf{H}' &= \frac{1}{\mu_0} (-\nabla \cdot \mathbf{I}) \\ \nabla \cdot \mathbf{H}' &= -\frac{1}{\mu_0} I_0 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} i(\mathbf{e} \cdot \mathbf{k}) Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (18)$$

となる。ここで静磁ポテンシャル U' を導入しよう。 U' は、

$$\mathbf{H}' = -\nabla U' = \left(-\frac{\partial U'}{\partial x}, -\frac{\partial U'}{\partial y}, -\frac{\partial U'}{\partial z} \right) \quad (19)$$

にて定義される。さらに、 U' をフーリエ表現し、

$$U'(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} U'(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (20)$$

と置くと、

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \mathbf{H}' &= \nabla \cdot (-\nabla U') \\
&= -\left(\frac{\partial^2 U'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U'}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U'}{\partial z^2} \right) \\
&= \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) U'(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})
\end{aligned} \tag{21}$$

であるので、これを式(18)に代入し、

$$\begin{aligned}
\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) U'(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) &= -\frac{I_0}{\mu_0} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} i(e_x k_x + e_y k_y + e_z k_z) Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\
(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) U'(\mathbf{k}) &= -\frac{I_0}{\mu_0} i(e_x k_x + e_y k_y + e_z k_z) Q(\mathbf{k}) \\
\therefore U'(\mathbf{k}) &= -\frac{I_0}{\mu_0} i \frac{(e_x k_x + e_y k_y + e_z k_z)}{(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)} Q(\mathbf{k}) = -\frac{I_0}{\mu_0} i \frac{\mathbf{e} \cdot \mathbf{k}}{k^2} Q(\mathbf{k}) \\
H'_x &= -\frac{\partial U'}{\partial x} = -\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} (ik_x) U'(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = -\frac{I_0}{\mu_0} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_x}{k} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}) Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\
H'_y &= -\frac{\partial U'}{\partial y} = -\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} (ik_y) U'(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = -\frac{I_0}{\mu_0} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_y}{k} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}) Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\
H'_z &= -\frac{\partial U'}{\partial z} = -\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} (ik_z) U'(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = -\frac{I_0}{\mu_0} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_z}{k} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}) Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})
\end{aligned} \tag{22}$$

を得る。これより各位置における磁場は、

$$\begin{aligned}
\mathbf{H} &= \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}' \\
H_x &= H_0 + H'_x = H_0 - \frac{I_0}{\mu_0} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_x}{k} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}) Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\
H_y &= H'_y = -\frac{I_0}{\mu_0} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_y}{k} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}) Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\
H_z &= H'_z = -\frac{I_0}{\mu_0} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_z}{k} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}) Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})
\end{aligned} \tag{23}$$

にて与えられる。

スピノーダル分解によって、濃度振幅が 0 から $Q(\mathbf{k})$ へ変化する時の各位置における静磁エネルギー密度の変化 $E_{MS}(\mathbf{r})$ は、式(15)より、

$$\mathbf{I}(\mathbf{r}) = I_0 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{e} Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$$d\mathbf{I}(\mathbf{r}) = (dI_x(\mathbf{r}), dI_y(\mathbf{r}), dI_z(\mathbf{r}))$$

$$dI_x(\mathbf{r}) = I_0 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e_x dQ(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$$dI_y(\mathbf{r}) = I_0 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e_y dQ(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$$dI_z(\mathbf{r}) = I_0 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e_z dQ(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$$Q(\mathbf{k}) = 0 \rightarrow \mathbf{I}\{c(\mathbf{r})\} = \mathbf{I}(c_0)$$

$$Q(\mathbf{k}) = Q(\mathbf{k}) \rightarrow \mathbf{I}\{c(\mathbf{r})\} = \mathbf{I}\{c(\mathbf{r})\}$$

を考慮して、

$$\begin{aligned} E_{MS}(\mathbf{r}) &= -\int_{\mathbf{I}(c_0)}^{\mathbf{I}(c)} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{I} = -\int_{\mathbf{I}(c_0)}^{\mathbf{I}(c)} (H_x dI_x + H_y dI_y + H_z dI_z) \\ &= -\int_{I_x(c_0)}^{I_x(c)} H_x dI_x - \int_{I_y(c_0)}^{I_y(c)} H_y dI_y - \int_{I_z(c_0)}^{I_z(c)} H_z dI_z \\ &= -\int_0^{Q(\mathbf{k})} \left\{ H_0 - \frac{I_0}{\mu_0} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_x}{k} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}) Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right\} I_0 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e_x dQ(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &\quad - \int_0^{Q(\mathbf{k})} \left\{ -\frac{I_0}{\mu_0} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_y}{k} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}) Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right\} I_0 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e_y dQ(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &\quad - \int_0^{Q(\mathbf{k})} \left\{ -\frac{I_0}{\mu_0} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_z}{k} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}) Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right\} I_0 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e_z dQ(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &= -H_0 I_0 e_x \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \int_0^{Q(\mathbf{k})} dQ(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &\quad + \frac{I_0^2}{\mu_0} \left\{ \int \int \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}'}{(2\pi)^6} \left[\int_0^{Q(\mathbf{k})} Q(\mathbf{k}) dQ(\mathbf{k}') \right] \frac{e_x k_x + e_y k_y + e_z k_z}{k} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}) \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}\} \right\} \\ &= -H_0 I_0 e_x \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} Q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &\quad + \frac{I_0^2}{\mu_0} \left\{ \frac{1}{2} \int \int \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}'}{(2\pi)^6} Q(\mathbf{k}) Q(\mathbf{k}') (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}\} \right\} \tag{24} \\ &= -H_0 I_0 e_x \{c(\mathbf{r}) - c_0\} + \frac{I_0^2}{2\mu_0} \left\{ \int \int \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}'}{(2\pi)^6} Q(\mathbf{k}) Q(\mathbf{k}') (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}\} \right\} \end{aligned}$$

と与えられる。したがって、静磁エネルギー E_{MS} は式(24)を空間で積分して、

$$\begin{aligned}
E_{MS} &= \frac{1}{V} \int_{\mathbf{r}} E_{MS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{V} \int_{\mathbf{r}} \left[-H_0 I_0 e_x \{c(\mathbf{r}) - c_0\} + \frac{I_0^2}{2\mu_0} \left\{ \int \int \frac{d\mathbf{k}d\mathbf{k}'}{(2\pi)^6} Q(\mathbf{k})Q(\mathbf{k}') (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}\} \right\} \right] d\mathbf{r} \\
&= \frac{I_0^2}{2\mu_0} \int \int \frac{d\mathbf{k}d\mathbf{k}'}{(2\pi)^6} Q(\mathbf{k})Q(\mathbf{k}') (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \left\{ \frac{1}{V} \int_{\mathbf{r}} \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r} \right\} \\
&= \frac{I_0^2}{2\mu_0} \int \int \frac{d\mathbf{k}d\mathbf{k}'}{(2\pi)^6} Q(\mathbf{k})Q(\mathbf{k}') (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \\
&= \frac{I_0^2}{2\mu_0} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 Q(\mathbf{k})Q(-\mathbf{k}) \\
&= \frac{I_0^2}{2\mu_0} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e_x^2 n_x^2 Q(\mathbf{k})Q(-\mathbf{k}) = \frac{I_0^2}{2\mu_0} e_x^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} n_x^2 Q(\mathbf{k})Q(-\mathbf{k})
\end{aligned} \tag{25}$$

と計算される。重要な点は、外部磁場 H_0 の項が消えている点である。つまり、外部磁場は、静磁エネルギーに直接影響することではなく、スピノーダル分解の濃度変動に起因する反磁界を通じて、静磁エネルギーに寄与することがわかる。

また、 x 方向の一次元濃度プロファイルの場合には、 $\mathbf{n} = (1, 0, 0)$ の場合のみを考えれば良いので、

$$\begin{aligned}
E_{MS}(\mathbf{r}) &= -H_0 I_0 e_x \{c(\mathbf{r}) - c_0\} + \frac{I_0^2}{2\mu_0} \left\{ \int \int \frac{d\mathbf{k}d\mathbf{k}'}{(2\pi)^6} Q(\mathbf{k})Q(\mathbf{k}') (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}\} \right\} \\
&= -H_0 I_0 e_x \{c(\mathbf{r}) - c_0\} + \frac{I_0^2}{2\mu_0} e_x^2 \left\{ \int \int \frac{d\mathbf{k}d\mathbf{k}'}{(2\pi)^6} Q(\mathbf{k})Q(\mathbf{k}') \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}\} \right\} \\
&= -H_0 I_0 e_x \{c(\mathbf{r}) - c_0\} + \frac{I_0^2}{2\mu_0} e_x^2 \{c(\mathbf{r}) - c_0\}^2 \\
&= -H_0 I_0 \{c(\mathbf{r}) - c_0\} + \frac{I_0^2}{2\mu_0} \{c(\mathbf{r}) - c_0\}^2
\end{aligned} \tag{26}$$

となり、先の一次元の場合に一致する結果が得られる。(なお、 x 方向の外部磁場を想定しているので、 $e_x = 1$ である。)

3. 実空間表示

磁気モーメント間の相互作用を、

$$\begin{aligned}
W_{mag}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\delta_{ij}}{r^3} - \frac{3r_i r_j}{r^5} \right) \\
&= \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_i k_j}{k^2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} n_i n_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\
W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_i - r'_i)(r_j - r'_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} \right) \\
&= \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} n_i n_j \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\} = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\
\therefore \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} &= n_i n_j = \frac{k_i k_j}{k^2} = \int_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \exp\{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\} d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\
&= \int_{\mathbf{r}'} W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \exp\{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\} d\mathbf{r}'
\end{aligned}$$

と置く。 $W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ は相互作用テンソルである。

静磁エネルギーは先に示したように濃度変動のみに依存するので、

$$\begin{aligned}
E_{MS} &= \frac{1}{2} \mu_0 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \left\{ \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0} q(\mathbf{r}) \right\} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \left\{ \frac{\mathbf{e}}{\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0} q(\mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot W_{mag}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{e} q(\mathbf{r}) q(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \mathbf{e} \cdot \left[\int_{\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_i k_j}{k^2} \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\} \right] \cdot \mathbf{e} \left\{ \int_{\mathbf{k}'} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} Q(\mathbf{k}) Q(\mathbf{k}') \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \left\{ \int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \int_{\mathbf{k}''} \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{k}''}{(2\pi)^9} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{e} Q(\mathbf{k}) Q(\mathbf{k}') \exp(i\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r}') \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \left\{ \int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \int_{\mathbf{k}''} \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{k}''}{(2\pi)^9} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{e} Q(\mathbf{k}) Q(\mathbf{k}') \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}'') \cdot \mathbf{r}\} \exp\{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \cdot \mathbf{r}'\} \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \int_{\mathbf{k}''} \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{k}''}{(2\pi)^9} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{e} Q(\mathbf{k}) Q(\mathbf{k}') \int_{\mathbf{r}} \left\{ \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}'') \cdot \mathbf{r}\} \right\} d\mathbf{r} \int_{\mathbf{r}'} \left\{ \exp\{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \cdot \mathbf{r}'\} \right\} d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{k}} \int_{\mathbf{k}'} \int_{\mathbf{k}''} \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{k}''}{(2\pi)^9} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{e} Q(\mathbf{k}) Q(\mathbf{k}') \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}'') \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \\
&= \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{e} Q(\mathbf{k}) Q(-\mathbf{k}) = \frac{1}{2\mu_0} \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{c=c_0}^2 \int_{\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 Q(\mathbf{k}) Q(-\mathbf{k})
\end{aligned}$$

のように表現することができる。

テンソル積について

まず2つのベクトルを、 $\mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3)$ と $\mathbf{b} = (b_1, b_2, b_3)$ とし、テンソル積は

$$\mathbf{a} \otimes \mathbf{b} = \begin{pmatrix} a_1 b_1 & a_1 b_2 & a_1 b_3 \\ a_2 b_1 & a_2 b_2 & a_2 b_3 \\ a_3 b_1 & a_3 b_2 & a_3 b_3 \end{pmatrix}$$

と定義される (ディアディックとも呼ばれる)。次に別の2つのベクトル $\mathbf{p} = (p_1, p_2, p_3)$ と $\mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3)$ を用いて、

$$(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}) \cdot \mathbf{q} = \begin{pmatrix} a_1 b_1 & a_1 b_2 & a_1 b_3 \\ a_2 b_1 & a_2 b_2 & a_2 b_3 \\ a_3 b_1 & a_3 b_2 & a_3 b_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 b_1 q_1 & a_2 b_1 q_1 & a_3 b_1 q_1 \\ +a_1 b_2 q_2 & +a_2 b_2 q_2 & +a_3 b_2 q_2 \\ +a_1 b_3 q_3 & +a_2 b_3 q_3 & +a_3 b_3 q_3 \end{pmatrix}$$

および、

$$\begin{aligned} \mathbf{p} \cdot \{(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}) \cdot \mathbf{q}\} &= \mathbf{p} \cdot (\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}) \cdot \mathbf{q} = (p_1, p_2, p_3) \cdot \begin{pmatrix} a_1 b_1 q_1 & a_2 b_1 q_1 & a_3 b_1 q_1 \\ +a_1 b_2 q_2 & +a_2 b_2 q_2 & +a_3 b_2 q_2 \\ +a_1 b_3 q_3 & +a_2 b_3 q_3 & +a_3 b_3 q_3 \end{pmatrix} \\ &= p_1 a_1 b_1 q_1 + p_1 a_1 b_2 q_2 + p_1 a_1 b_3 q_3 \\ &\quad + p_2 a_2 b_1 q_1 + p_2 a_2 b_2 q_2 + p_2 a_2 b_3 q_3 \\ &\quad + p_3 a_3 b_1 q_1 + p_3 a_3 b_2 q_2 + p_3 a_3 b_3 q_3 \end{aligned}$$

であることは容易に計算できる。ところで

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{a} = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3$$

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{q} = b_1 q_1 + b_2 q_2 + b_3 q_3$$

であるので、

$$\begin{aligned} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{q}) &= (p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3)(b_1 q_1 + b_2 q_2 + b_3 q_3) \\ &= p_1 a_1 b_1 q_1 + p_1 a_1 b_2 q_2 + p_1 a_1 b_3 q_3 \\ &\quad + p_2 a_2 b_1 q_1 + p_2 a_2 b_2 q_2 + p_2 a_2 b_3 q_3 \\ &\quad + p_3 a_3 b_1 q_1 + p_3 a_3 b_2 q_2 + p_3 a_3 b_3 q_3 \end{aligned}$$

となり、以上から

$$\begin{aligned} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}) \cdot \mathbf{q} &= (\mathbf{p} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{q}) = p_1 a_1 b_1 q_1 + p_1 a_1 b_2 q_2 + p_1 a_1 b_3 q_3 \\ &\quad + p_2 a_2 b_1 q_1 + p_2 a_2 b_2 q_2 + p_2 a_2 b_3 q_3 \\ &\quad + p_3 a_3 b_1 q_1 + p_3 a_3 b_2 q_2 + p_3 a_3 b_3 q_3 \end{aligned}$$

であることが確認できる。