

線形スピノ - ダル分解における
優先波長と温度の関係
(2 元系および 3 元系)

by T.Koyama

1. 2元系における拡散方程式

まず始めに相変態拡散について出来るだけ正確な現象論的速度方程式を導く。拡散現象の根本は摩擦の式に帰着される。すなわち今、A原子1個がx方向に速度 v_A で移動している場合を考え、この原子を移動させている力を F_A とすると、 F_A は次式にて定義される。(なお説明を簡単にするために、以下、AB2成分系における、1次元(x方向)のみの拡散に関して定式化する。)

$$F_A = -\frac{\partial \mu_A}{\partial x} \quad (1-1)$$

μ_A は成分Aの化学ポテンシャルである。これより原子の移動速度 v_A は摩擦に関する現象論的な関係式より、式(1-2)にて与えられる。

$$v_A = M_A F_A = -M_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \quad (1-2)$$

M_A はA原子の拡散に関する易動度で、原子の動きやすさを表わすパラメータであり、物理的には摩擦係数の逆数に相当する。さて、力 F_A によって引き起こされる拡散流量 J_A は、A原子の速度 v_A にA原子の単位体積当たりの原子数、すなわち濃度 c_A を乗ずることによって式(2-3)にて与えられる。

$$J_A = c_A v_A = -M_A c_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \quad (1-3)$$

ところで、「Fickの第1法則」は通常式(1-4)にて記述されるので、式(1-3)との比較から式(2-5)が成立する。

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (1-4)$$

$$D_A = M_A c_A \frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} \quad (1-5)$$

さらに、 $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$ 、およびA成分の活量係数を γ_A として、活量 $a_A = \gamma_A c_A$ とすると、式(1-5)より、A成分とB成分の固有拡散係数 D_A と D_B は式(2-6)にて与えられる。

$$D_A = D_A^* \left[1 + \frac{\partial(\ln \gamma_A)}{\partial(\ln c_A)} \right], D_B = D_B^* \left[1 + \frac{\partial(\ln \gamma_B)}{\partial(\ln c_B)} \right] \quad (1-6)$$

$$D_A^* \equiv M_A RT, D_B^* \equiv M_B RT \quad (1-7)$$

D_A^* と D_B^* は式(1-7)にて定義され、自己拡散係数と呼ばれる。 R はガス定数であり、 T は絶対温度である。さて、次に相互拡散係数 \tilde{D} を算出しよう。まず、 \tilde{D} はDarkenの式により次式にて定義される。

$$\tilde{D} = c_A D_B + c_B D_A \quad (1-8)$$

ここで、 \tilde{D} の計算に必要な関係式をGibbs-Duhemの関係式から導く。まずGibbs-Duhemの関係式は、AB2成分系(温度、圧力一定)の場合、式(1-9)にて与えられる。

$$c_A d\mu_A + c_B d\mu_B = 0 \quad (1-9)$$

式(1-9)に $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \gamma_A c_A$ および $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \gamma_B c_B$ を代入し、さらに $dc_A = -dc_B$ を利用すると、最終的に次の関係式を得る。

$$\frac{\partial(\ln \gamma_A)}{\partial(\ln c_A)} = \frac{\partial(\ln \gamma_B)}{\partial(\ln c_B)} \quad (1-10)$$

さて、 \tilde{D} の計算に戻ろう。式(1-8)に式(1-6)を代入し、式(1-10)を利用すると、 \tilde{D} は式(1-11)にて与えられる。

$$\tilde{D} = (c_A D_B^* + c_B D_A^*) \left[1 + \frac{\partial(\ln \gamma_A)}{\partial(\ln c_A)} \right] \quad (1-11)$$

式(1-11)が、熱力学的な見地より導かれる相互拡散係数の理論式であるが、相分解における拡散を扱うためには、平衡状態図の基礎となる化学的自由エネルギー G_c と \tilde{D} との関係を導出しておくことが望ましい。まず G_c は次式にて与えられる。

$$G_c = c_A \mu_A + c_B \mu_B \quad (1-12)$$

式(1-12)とGibbs-Duhemの式を用いることによって、式(1-13)が得られる。

$$\frac{c_A c_B}{RT} \left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_A^2} \right) = \left[1 + \frac{\partial(\ln \gamma_A)}{\partial(\ln c_A)} \right] \quad (1-13)$$

式(1-13)を式(1-11)に代入し、式(1-7)を考慮すると、 \tilde{D} は式(1-14)にて与えられる。

$$\tilde{D} = M(c_A, c_B) \left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_A^2} \right) \quad (1-14)$$

$$M(c_A, c_B) \equiv (M_B c_A + M_A c_B) c_A c_B \quad (1-15)$$

以上より、相分解過程における相互拡散を記述する広義のFickの第1法則は、式(1-16)で与えられる。

$$J = -\tilde{D} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = -M(c_A, c_B) \left(\frac{\partial^2 G_c}{\partial c_B^2} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = -M(c_A, c_B) \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \quad (1-16)$$

$$\mu \equiv \frac{\delta G_c}{\delta c_B} \quad (1-17)$$

さらに、式(1-17)において、 G_c の代わりに、組織の有する全自由エネルギー G_{system} を用いると、相変態を普遍的に記述できる拡散理論式が定義できる。すなわち、

$$J = -M(c_A, c_B) \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right) \quad (1-18)$$

$$\chi \equiv \frac{\delta G_{system}}{\delta c_B} \quad (1-19)$$

G_{system} は、化学的自由エネルギー - G_c 、界面エネルギー - E_{surf} 、および弾性歪エネルギー - E_{str} の和として定義される。ここで χ は拡散ポテンシャルと呼ばれる。

さて次に濃度のゆらぎ項も導入しよう。統計力学におけるブラウン運動理論に基づき、濃度ゆらぎ項を考慮した場合、式(1-18)は式(1-20)のように表わされる。

$$J = -M(c) \left[\frac{\partial \chi}{\partial x} + \xi(x, t) \right] \quad (1-20)$$

$\xi(x, t)$ は濃度ゆらぎを生じさせる力を表すベクトル量で、通常、時間 t および位置 x に関するホワイトノイズにて表される。したがって、拡散方程式は、変数も含めて記述すると、最終的に式(1-21)にて与えられる。

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[M\{c(x, t), T\} \left\{ \frac{\partial \chi(x, t)}{\partial x} \right\} \right] + \frac{\partial}{\partial x} [M\{c(x, t), T\} \xi(x, t)] \quad (1-21)$$

また3次元では、式(1-21)は、式(1-22)のように書き直す事が出来る。 \mathbf{r} は任意の位置ベクトルを表す。

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \text{div} \{ M\{c(\mathbf{r}, t), T\} [\text{grad}\{\chi(\mathbf{r}, t)\} + \xi(\mathbf{r}, t)] \} \quad (1-22)$$

この式が、現在、最も普遍的な非線形拡散方程式である。これまで、多くの研究者が現象論的方程式を仮定して、相変態の時間過程を解析しているが、いずれの現象論的方程式も、この方程式から導出される。なおこの式の導出過程において、Gibbs-Duhemの関係式が利用されている点には注意する必要がある。Gibbs-Duhemの関係式は、勿論、平衡熱力学において厳密に成立する式であり、この関係式を拡散方程式に取り込んでいるということは、拡散場における濃度が定義される領域において、局所平衡が成立していることが暗に仮定されている。また、拡散理論自体が摩擦の式から始まっていることから、速度論における加速度項が省略されている。固体内の拡散相変態のように非常に緩やかな現象については、以上の仮定は許容されると考えられるが、いずれにしても、拡散理論が現象論的な近似理論であることは常に理解しておかななくてはならない。

さて、次に具体的に式(1-22)から、Cahn-Hilliardの非線形拡散方程式を導いてみよう。

2 . Cahn-Hilliardの非線形拡散方程式の導出

Cahnはスピノ - ダル分解理論において、 G_{system} を、

$$G_{system} = \frac{1}{L} \int_x \left[G_c(c) + \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} (c - c_0)^2 + \kappa \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right] dx \quad (2-1)$$

$$E_{str} = \frac{1}{L} \int_x \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} (c - c_0)^2 dx \quad (2-2)$$

$$E_{surf} = \frac{1}{L} \int_x \kappa \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 dx \quad (2-3)$$

と表現した(1次元)。式(2-1)右辺の積分内を F とすると、 $c, x, (\partial c / \partial x)$ の3つを独立変数として変分原理を適用することによって、オイラ - 方程式に基づき、拡散ポテンシャルは、

$$\chi = \frac{\delta G_{system}}{\delta c} = \frac{\partial F}{\partial c} - \frac{d}{dx} \left\{ \frac{\partial F}{\partial (\partial c / \partial x)} \right\} = \frac{\partial G_c(c)}{\partial c} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} (c - c_0) - 2\kappa \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (2-4)$$

と計算される。これを式(1-21)に代入し、ゆらぎ項を無視すると、拡散方程式は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M(c_A, c_B) \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right) \right\} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M(c_A, c_B) \left(\frac{\partial^2 G_c(c)}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right\} - 2 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ M(c_A, c_B) \kappa \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right) \right\} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{D} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right\} - 2 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{K} \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right) \right\} \end{aligned} \quad (2-5)$$

と導かれる。ここで、

$$\tilde{D} \equiv M(c_A, c_B) \left(\frac{\partial^2 G_c(c)}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \right), \quad \tilde{K} \equiv M(c_A, c_B) \kappa \quad (2-6)$$

と置いた。 \tilde{D} は整合相分解における相互拡散係数に他ならない。以上からCahn-Hilliardの非線形拡散方程式は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{D} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right\} - 2 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{K} \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right) \right\} \quad (2-7)$$

と与えられる。線形スピノ - ダル分解を扱った教科書では、 $M(c_A, c_B)$ を定数と仮定して \tilde{K} を微分の外に出している。以下、線形スピノ - ダル分解理論に基づき、スピノ - ダル分解の優先波長と、温度の関係式を導いてみよう。まず、式(2-7) (2-6)を次のように近似する。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{D} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right\} - 2 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \tilde{K} \left(\frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right) \right\} \cong \tilde{D} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) - 2\tilde{K} \left(\frac{\partial^4 c}{\partial x^4} \right) \quad (2-8)$$

$$\tilde{D} \equiv M(c_A, c_B) \left(\frac{\partial^2 G_c(c)}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \right) \cong M \left(-2\Omega + \frac{RT}{c_0(1-c_0)} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \right) \quad (2-9)$$

$$\tilde{K} \equiv M(c_A, c_B) \kappa \cong M \kappa$$

1次元濃度場を \cos 波にて、

$$c(x, t) = c_0 + Q(k, t) \cos(kx) \quad (2-10)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial t} \cos(kx), \quad \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) = -k^2 Q(k, t) \cos(kx), \quad \left(\frac{\partial^4 c}{\partial x^4} \right) = k^4 Q(k, t) \cos(kx)$$

と置きき式(2-8)に代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \tilde{D} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) - 2\tilde{K} \left(\frac{\partial^4 c}{\partial x^4} \right) \\ \frac{\partial Q}{\partial t} \exp(ikx) &= \tilde{D} \{-k^2 Q(k, t) \exp(ikx)\} - 2\tilde{K} \{k^4 Q(k, t) \exp(ikx)\} \\ \frac{\partial Q}{\partial t} &= (-\tilde{D}k^2 - 2\tilde{K}k^4) Q(k, t) \end{aligned} \quad (2-11)$$

$$\begin{aligned} Q(k, t) &= Q(k, 0) \exp\{(-\tilde{D}k^2 - 2\tilde{K}k^4)t\} = Q(k, 0) \exp\{R(k)t\} \\ \therefore c(x, t) &= c_0 + Q(k, 0) \exp\{R(k)t\} \exp(ikx) \end{aligned}$$

を得る。ここで定義した

$$R(k) \equiv -\tilde{D}k^2 - 2\tilde{K}k^4 \quad (2-12)$$

は（濃度）振幅拡大係数である。これを波数 k で微分し、それを 0 と置くことによって、スピノ - ダル分解の優先波数 k_c を求めると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial k} &= -2\tilde{D}k_c - 8\tilde{K}k_c^3 = 0 \\ -\tilde{D} - 4\tilde{K}k_c^2 &= 0 \\ k_c^2 &= -\frac{\tilde{D}}{4\tilde{K}} = -\frac{M \left(-2\Omega + \frac{RT}{c_0(1-c_0)} + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \right)}{4M\kappa} \\ &= \frac{2(\Omega - \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle})c_0(1-c_0) - RT}{4\kappa c_0(1-c_0)} = -\frac{R}{4\kappa c_0(1-c_0)} T + \frac{\Omega - \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}}{2\kappa} \end{aligned} \quad (2-13)$$

特に、 $c_0 = 0.5$ の場合、

$$k_c^2 = \frac{(\Omega - \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}) - 2RT}{2\kappa} = -\frac{R}{\kappa} T + \frac{(\Omega - \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle})}{2\kappa} \quad (2-14)$$

となる。式(2-13)(2-14)より、優先波数の二乗は、時効温度に比例することがわかる。したがって、実験的に温度と変えて、優先波数を決定しグラフに表せば、その傾きから濃度勾配エネルギー - 定数 κ が、その切片から相互作用パラメータ Ω や格子ミスマッチ、弾性関数 $\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}$ 等の情報を得ることが出来る。さらに線形スピノ - ダル分解理論では、優先波数が 0（すなわち分解波長が無限大）を与える温度がスピノ - ダル温度である（式(2-13)の始めの式にて右辺の分子が 0）ので、上述のグラフの、温度軸の切片がスピノ - ダル温度に対応していることになる。

以上が 2 元系の場合であるが、次にこれを 3 元系に拡張する。

3 . 非線形拡散方程式の導出(A,B,C 三元系の場合)

まず3元系の拡散方程式を導出しよう。 $i(i=A,B,C)$ 原子1個を移動させている力を F_i とし、次式にて定義する。(以下、1次元の場合を計算する。)

$$F_i = -\text{grad}(\mu_i) = -\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (3-1)$$

これよりA,B,およびC原子の移動速度 v_A, v_B, v_C は摩擦の現象論的な関係式より、次式にて与えられる。

$$\begin{aligned} v_A &= L_{AA}F_A + L_{AB}F_B + L_{AC}F_C = -L_{AA}\frac{\partial \mu_A}{\partial x} - L_{AB}\frac{\partial \mu_B}{\partial x} - L_{AC}\frac{\partial \mu_C}{\partial x} \\ v_B &= L_{BA}F_A + L_{BB}F_B + L_{BC}F_C = -L_{BA}\frac{\partial \mu_A}{\partial x} - L_{BB}\frac{\partial \mu_B}{\partial x} - L_{BC}\frac{\partial \mu_C}{\partial x} \\ v_C &= L_{CA}F_A + L_{CB}F_B + L_{CC}F_C = -L_{CA}\frac{\partial \mu_A}{\partial x} - L_{CB}\frac{\partial \mu_B}{\partial x} - L_{CC}\frac{\partial \mu_C}{\partial x} \end{aligned} \quad (3-2)$$

ここで、 L_A は原子の易動度と呼ばれ、原子の動きやすさを表わすパラメータで、物理的には摩擦係数の逆数に比例する量である。

さて、力 F_i によって引き起こされる拡散流 J_i は、個々の i 原子の速度成分に i 原子の単位体積当たりの原子数、すなわち濃度 c_i を乗ずることによって得られる。したがって、

$$\begin{aligned} J_A &= -L_{AA}c_A\frac{\partial \mu_A}{\partial x} - L_{AB}c_B\frac{\partial \mu_B}{\partial x} - L_{AC}c_C\frac{\partial \mu_C}{\partial x} \\ J_B &= -L_{BA}c_A\frac{\partial \mu_A}{\partial x} - L_{BB}c_B\frac{\partial \mu_B}{\partial x} - L_{BC}c_C\frac{\partial \mu_C}{\partial x} \\ J_C &= -L_{CA}c_A\frac{\partial \mu_A}{\partial x} - L_{CB}c_B\frac{\partial \mu_B}{\partial x} - L_{CC}c_C\frac{\partial \mu_C}{\partial x} \end{aligned} \quad (3-3)$$

ところで、拡散現象に関するFickの第1法則は、例えばA成分の拡散の場合、式(4)のように記述されるので、式(3)との比較から式(5)が成立する。

$$J_A = -D_{AA}\frac{\partial c_A}{\partial x} - D_{AB}\frac{\partial c_B}{\partial x} - D_{AC}\frac{\partial c_C}{\partial x} \quad (3-4)$$

$$D_{ij} = L_{ij}c_i\frac{\partial \mu_j}{\partial c_j} \quad (3-5)$$

さらに、 $\mu_j = \mu_j^0 + k_B T \ln a_j, a_j = \gamma_j c_j$ より、

$$\frac{\partial \mu_j}{\partial c_j} = k_B T \left[\frac{\partial(\ln \gamma_j)}{\partial c_j} + \frac{1}{c_j} \right] = \frac{k_B T}{c_j} \left[1 + \frac{\partial(\ln \gamma_j)}{\partial(\ln c_j)} \right] \quad (3-6)$$

(3-6)式を(3-5)式に代入して、最終的に(3-7)式が得られる。

$$D_{ij} = D_{ij}^* \left[1 + \frac{\partial(\ln \gamma_j)}{\partial(\ln c_j)} \right] \quad (3-7)$$

ここで、 $D_{ij}^* = L_{ij}k_B T$ にて定義され、自己拡散係数と呼ばれる。すなわち、自己拡散係数とは活量係数が1の時の拡散係数に他ならない。

さて式(3-3)において、 $M_{ij} = L_{ij}c_j$ とし、次式のように書き直す。

$$\begin{aligned} J_A &= -M_{AA} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - M_{AB} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} - M_{AC} \frac{\partial \mu_C}{\partial x} \\ J_B &= -M_{BA} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - M_{BB} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} - M_{BC} \frac{\partial \mu_C}{\partial x} \\ J_C &= -M_{CA} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - M_{CB} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} - M_{CC} \frac{\partial \mu_C}{\partial x} \end{aligned} \quad (3-8)$$

また、式(3-8)において、任意の位置における溶質の保存条件から、

$$J_A + J_B + J_C = 0 \quad (3-9)$$

が成立しなくてはならない。また、

$$M_{ij} = M_{ji} \quad (3-10)$$

を仮定する。(Onsagerの相反定理、これは局所平衡を仮定したことに相当する。)

これより、式(3-8)において独立な部分は、式(3-11)のようになる。

$$\begin{aligned} J_A &= -M_{AA} \left\{ \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - \frac{\partial \mu_C}{\partial x} \right\} - M_{AB} \left\{ \frac{\partial \mu_B}{\partial x} - \frac{\partial \mu_C}{\partial x} \right\} = -M_{AA} \frac{\partial}{\partial x} (\mu_A - \mu_C) - M_{AB} \frac{\partial}{\partial x} (\mu_B - \mu_C) \\ J_B &= -M_{BA} \left\{ \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - \frac{\partial \mu_C}{\partial x} \right\} - M_{BB} \left\{ \frac{\partial \mu_B}{\partial x} - \frac{\partial \mu_C}{\partial x} \right\} = -M_{BA} \frac{\partial}{\partial x} (\mu_A - \mu_C) - M_{BB} \frac{\partial}{\partial x} (\mu_B - \mu_C) \end{aligned} \quad (3-11)$$

ここで、計算に必要な関係式をGibbs-Duhemの式から導いておく。まずGibbs-Duhemの式は次式にて与えられる。(Gibbs-Duhemの式を使用するということは局所平衡を仮定したことに他ならない。)

$$c_A d\mu_A + c_B d\mu_B + c_C d\mu_C = 0 \quad (3-12)$$

式(3-6)より

$$\begin{aligned} d\mu_A &= \frac{k_B T}{c_A} \left[1 + \frac{\partial(\ln \gamma_A)}{\partial(\ln c_A)} \right] dc_A \\ d\mu_B &= \frac{k_B T}{c_B} \left[1 + \frac{\partial(\ln \gamma_B)}{\partial(\ln c_B)} \right] dc_B \\ d\mu_C &= \frac{k_B T}{c_C} \left[1 + \frac{\partial(\ln \gamma_C)}{\partial(\ln c_C)} \right] dc_C \end{aligned} \quad (3-13)$$

式(3-13)を式(3-12)に代入し、また $dc_A + dc_B + dc_C = 0$ を利用すると、最終的に次の関係式が得られる。

$$\left[\frac{\partial(\ln \gamma_A)}{\partial(\ln c_A)} \right] dc_A + \left[\frac{\partial(\ln \gamma_B)}{\partial(\ln c_B)} \right] dc_B + \left[\frac{\partial(\ln \gamma_C)}{\partial(\ln c_C)} \right] dc_C = 0 \quad (3-14)$$

次に混合の化学的自由エネルギー - G と化学ポテンシャルとの関係を導出する。まず G は次式にて与えられる。

$$G = c_A \mu_A + c_B \mu_B + c_C \mu_C \quad (3-15)$$

これより、式(3-14)と関係式 $dc_A + dc_B + dc_C = 0$ を用いることによって、式(3-16)が得られる。

$$\begin{aligned} dG &= \left\{ \mu_A + c_A \frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} \right\} dc_A + \left\{ \mu_B + c_B \frac{\partial \mu_B}{\partial c_B} \right\} dc_B + \left\{ \mu_C + c_C \frac{\partial \mu_C}{\partial c_C} \right\} dc_C \\ &= \mu_A dc_A + \mu_B dc_B + \mu_C dc_C \\ &+ k_B T \left[\left\{ 1 + \frac{\partial(\ln \gamma_A)}{\partial(\ln c_A)} \right\} dc_A + \left\{ 1 + \frac{\partial(\ln \gamma_B)}{\partial(\ln c_B)} \right\} dc_B + \left\{ 1 + \frac{\partial(\ln \gamma_C)}{\partial(\ln c_C)} \right\} dc_C \right] \\ &= \mu_A dc_A + \mu_B dc_B + \mu_C dc_C \\ &= (\mu_A - \mu_C) dc_A + (\mu_B - \mu_C) dc_B \end{aligned} \quad (3-16)$$

したがって、

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial c_A} &= \mu_A - \mu_C \\ \frac{\partial G}{\partial c_B} &= \mu_B - \mu_C \end{aligned} \quad (3-17)$$

となる。

次に各合金成分の界面エネルギー - を式(3-18)で定義する。

$$\begin{aligned} E_{surf}^A &= \frac{1}{2} \kappa_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)^2 \\ E_{surf}^B &= \frac{1}{2} \kappa_B \left(\frac{\partial c_B}{\partial x} \right)^2 \\ E_{surf}^C &= \frac{1}{2} \kappa_C \left(\frac{\partial c_C}{\partial x} \right)^2 \end{aligned} \quad (3-18)$$

これより、各合金成分の界面ポテンシャルは式(3-19)にて与えられる。

$$\begin{aligned}
\mu_{surf}^A &= -\kappa_A \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) \\
\mu_{surf}^B &= -\kappa_B \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) \\
\mu_{surf}^C &= -\kappa_C \left(\frac{\partial^2 c_C}{\partial x^2} \right) = \kappa_C \left\{ \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) \right\}
\end{aligned} \tag{3-19}$$

ここで、 $\kappa_A = \kappa_B = \kappa_C = \kappa$ と仮定し、式(3-19)より、

$$\begin{aligned}
\mu_{surf}^A - \mu_{surf}^C &= -\kappa_A \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) + \kappa_C \left(\frac{\partial^2 c_C}{\partial x^2} \right) = -\kappa_A \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) - \kappa_C \left\{ \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) \right\} \\
&= -(\kappa_A + \kappa_C) \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) - \kappa_C \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) = -2\kappa \left\{ \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) \right\} \\
\mu_{surf}^B - \mu_{surf}^C &= -\kappa_B \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) + \kappa_C \left(\frac{\partial^2 c_C}{\partial x^2} \right) = -\kappa_B \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) - \kappa_C \left\{ \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) \right\} \\
&= -(\kappa_B + \kappa_C) \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) - \kappa_C \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) = -2\kappa \left\{ \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) \right\}
\end{aligned} \tag{3-20}$$

が得られる。

さて、式(3-11)をより一般的に拡散ポテンシャルを用いて式(3-21)のように記す。

$$\begin{aligned}
J_A &= -M_{AA} \frac{\partial}{\partial x} (\chi_A - \chi_C) - M_{AB} \frac{\partial}{\partial x} (\chi_B - \chi_C) \\
J_B &= -M_{BA} \frac{\partial}{\partial x} (\chi_A - \chi_C) - M_{BB} \frac{\partial}{\partial x} (\chi_B - \chi_C)
\end{aligned} \tag{3-21}$$

したがって、拡散方程式は次式にて与えられる。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c_A}{\partial t} &= M_{AA} \operatorname{div} \{ \operatorname{grad}(\chi_A - \chi_C) \} + M_{AB} \operatorname{div} \{ \operatorname{grad}(\chi_B - \chi_C) \} \\
\frac{\partial c_B}{\partial t} &= M_{BA} \operatorname{div} \{ \operatorname{grad}(\chi_A - \chi_C) \} + M_{BB} \operatorname{div} \{ \operatorname{grad}(\chi_B - \chi_C) \}
\end{aligned} \tag{3-22}$$

また、拡散ポテンシャルは、式(3-23)にて定義される。

$$\begin{aligned}
\chi_A &= \mu_A + \mu_{surf}^A \\
\chi_B &= \mu_B + \mu_{surf}^B
\end{aligned} \tag{3-23}$$

以上より、式(3-17)および式(3-20)から、

$$\begin{aligned}\chi_A - \chi_C &= (\mu_A - \mu_C) + (\mu_{surf}^A - \mu_{surf}^C) = \frac{\partial G}{\partial c_A} - 2\kappa \left\{ \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) \right\} \\ \chi_B - \chi_C &= (\mu_B - \mu_C) + (\mu_{surf}^B - \mu_{surf}^C) = \frac{\partial G}{\partial c_B} - 2\kappa \left\{ \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) \right\}\end{aligned}\quad (3-24)$$

となる。式(3-24)を式(3-22)に代入することによって、拡散方程式を解くことが出来る。

さて、化学的自由エネルギー - の表記として正則溶体近似を用いれば、 G は次式にて与えられる。(議論を簡単にするため、弾性歪エネルギー - は考慮しないことにする。)

$$\begin{aligned}G &= \Omega_{AB}c_Ac_B + \Omega_{BC}c_Bc_C + \Omega_{CA}c_Cc_A + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B + c_C \ln c_C) \\ &= \Omega_{AB}c_Ac_B + \Omega_{BC}c_B(1 - c_A - c_B) + \Omega_{CA}(1 - c_A - c_B)c_A \\ &\quad + RT\{c_A \ln c_A + c_B \ln c_B + (1 - c_A - c_B) \ln(1 - c_A - c_B)\} \\ &= \Omega_{CA}c_A(1 - c_A) + \Omega_{BC}c_B(1 - c_B) + (\Omega_{AB} - \Omega_{BC} - \Omega_{CA})c_Ac_B \\ &\quad + RT\{c_A \ln c_A + c_B \ln c_B + (1 - c_A - c_B) \ln(1 - c_A - c_B)\} \\ &= W_Ac_A(1 - c_A) + W_Bc_B(1 - c_B) + W_{AB}c_Ac_B \\ &\quad + RT\{c_A \ln c_A + c_B \ln c_B + (1 - c_A - c_B) \ln(1 - c_A - c_B)\}\end{aligned}\quad (3-25)$$

これより、

$$\begin{aligned}\frac{\partial G}{\partial c_A} &= W_A(1 - 2c_A) + W_{AB}c_B + RT\{\ln c_A - \ln(1 - c_A - c_B)\} \\ \frac{\partial G}{\partial c_B} &= W_B(1 - 2c_B) + W_{AB}c_A + RT\{\ln c_B - \ln(1 - c_A - c_B)\}\end{aligned}\quad (3-26)$$

となる。

式(3-22)は拡散ポテンシャルを用いた表記であるが、これを1次元において、Cahn-Hilliardの非線形拡散方程式の形に書き直すと、式(3-24)を代入することによって、

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_A}{\partial t} &= M_{AA} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} (\chi_A - \chi_C) \right\} + M_{AB} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} (\chi_B - \chi_C) \right\} \\ \frac{\partial c_B}{\partial t} &= M_{BA} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} (\chi_A - \chi_C) \right\} + M_{BB} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} (\chi_B - \chi_C) \right\} \\ \frac{\partial (\chi_A - \chi_C)}{\partial x} &= \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} \right) \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) - 2\kappa \left\{ \left(\frac{\partial^3 c_A}{\partial x^3} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 c_B}{\partial x^3} \right) \right\} \\ \frac{\partial (\chi_B - \chi_C)}{\partial x} &= \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_B^2} \right) \left(\frac{\partial c_B}{\partial x} \right) - 2\kappa \left\{ \left(\frac{\partial^3 c_B}{\partial x^3} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 c_A}{\partial x^3} \right) \right\}\end{aligned}$$

から、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c_A}{\partial t} &= M_{AA} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} \right) \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) - 2M_{AA} \kappa \left\{ \left(\frac{\partial^4 c_A}{\partial x^4} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^4 c_B}{\partial x^4} \right) \right\} \\
&+ M_{AB} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_B^2} \right) \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) - 2M_{AB} \kappa \left\{ \left(\frac{\partial^4 c_B}{\partial x^4} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^4 c_A}{\partial x^4} \right) \right\} \\
\frac{\partial c_B}{\partial t} &= M_{BA} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} \right) \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) - 2M_{BA} \kappa \left\{ \left(\frac{\partial^4 c_A}{\partial x^4} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^4 c_B}{\partial x^4} \right) \right\} \\
&+ M_{BB} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_B^2} \right) \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) - 2M_{BB} \kappa \left\{ \left(\frac{\partial^4 c_B}{\partial x^4} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^4 c_A}{\partial x^4} \right) \right\}
\end{aligned}$$

$$E_{surf}^A = \frac{1}{2} \kappa_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)^2$$

と表現できる。さらに簡単のため、 $E_{surf}^B = \frac{1}{2} \kappa_B \left(\frac{\partial c_B}{\partial x} \right)^2$ と仮定しよう。

$$E_{surf}^C = \frac{1}{2} \kappa_C \left(\frac{\partial c_C}{\partial x} \right)^2$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c_A}{\partial t} &= M_{AA} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} \right) \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) - 2M_{AA} \kappa \left\{ \left(\frac{\partial^4 c_A}{\partial x^4} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^4 c_B}{\partial x^4} \right) \right\} \\
\frac{\partial c_B}{\partial t} &= M_{BB} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_B^2} \right) \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \right) - 2M_{BB} \kappa \left\{ \left(\frac{\partial^4 c_B}{\partial x^4} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^4 c_A}{\partial x^4} \right) \right\}
\end{aligned} \tag{3-27}$$

この式を2章の場合と同様にして解いてみよう。まず1次元濃度場を

$$\begin{aligned}
c_A(x, t) &= c_{A0} + Q_A(k, t) \cos(kx) \\
c_B(x, t) &= c_{B0} + Q_B(k, t) \cos(kx)
\end{aligned} \tag{3-28}$$

と仮定する。これを式(3-27)に代入し整理する。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial Q_A}{\partial t} &= -M_{AA} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} \right) k^2 Q_A(k, t) - 2M_{AA} \kappa \left\{ k^4 Q_A(k, t) + \frac{1}{2} k^4 Q_B(k, t) \right\} \\
&= \left\{ -M_{AA} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} \right) k^2 - 2M_{AA} \kappa k^4 \right\} Q_A(k, t) + M_{AA} \kappa k^4 Q_B(k, t) \\
\frac{\partial Q_B}{\partial t} &= -M_{BB} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_B^2} \right) k^2 Q_B(k, t) - 2M_{BB} \kappa \left\{ k^4 Q_B(k, t) + \frac{1}{2} k^4 Q_A(k, t) \right\} \\
&= \left\{ -M_{BB} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_B^2} \right) k^2 - 2M_{BB} \kappa k^4 \right\} Q_B(k, t) + M_{BB} \kappa k^4 Q_A(k, t)
\end{aligned} \tag{3-29}$$

これは、 $\left(\frac{\partial y}{\partial t} \right) + \alpha(t)y = \beta(t)$ の形の1階線形連立常微分方程式である。この特殊解は、

$$y = \left[\int \beta(t) \exp \left\{ \int \alpha(t) dt \right\} dt + C_1 \right] \exp \left\{ - \int \alpha(t) dt \right\}$$

にて与えられる。 $y = Q_A, t = t, \alpha(t) = M_{AA} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} \right) k^2 + 2M_{AA} \kappa k^4, \beta(t) = M_{AA} \kappa k^4 Q_B(k, t)$ であるので、

$$\begin{aligned} \int \alpha(t) dt &= \int \left\{ M_{AA} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} \right) k^2 + 2M_{AA} \kappa k^4 \right\} dt = \left\{ M_{AA} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} \right) k^2 + 2M_{AA} \kappa k^4 \right\} t \equiv -R_A(k)t \\ \int \beta(t) \exp \left\{ \int \alpha(t) dt \right\} dt &= \int M_{AA} \kappa k^4 Q_B(k, t) \exp \{-R_A(k)t\} dt \\ &= M_{AA} \kappa k^4 \int Q_B(k, t) \exp \{-R_A(k)t\} dt \\ R_A(k) &\equiv - \left\{ M_{AA} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} \right) k^2 + 2M_{AA} \kappa k^4 \right\} \end{aligned} \quad (3-30)$$

を考慮して、

$$\begin{aligned} y &= \left[\int \beta(t) \exp \left\{ \int \alpha(t) dt \right\} dt + C_1 \right] \exp \left\{ - \int \alpha(t) dt \right\} \\ Q_A(k, t) &= \left[M_{AA} \kappa k^4 \int Q_B(k, t) \exp \{-R_A(k)t\} dt \right] \exp \{R_A(k)t\} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{(特殊解)} \\ \text{(3-31)} \end{array}$$

を得る。また式(3-29)において $\beta(t) = M_{AA} \kappa k^4 Q_B(k, t) = 0$ と置いた場合の一般解は、2章の2元系の場合に一致するので、

$$Q_A(k, t) = Q_A(k, 0) \exp \{R_A(k)t\} \quad \text{(一般解)} \quad (3-32)$$

である。線形非斉次方程式の解は、その特殊解(3-31)と斉次方程式の一般解(3-32)の和として与えられるので、最終的に、

$$\begin{aligned} Q_A(k, t) &= \left[M_{AA} \kappa k^4 \int Q_B(k, t) \exp \{-R_A(k)t\} dt \right] \exp \{R_A(k)t\} + Q_A(k, 0) \exp \{R_A(k)t\} \\ &= \left[Q_A(k, 0) + M_{AA} \kappa k^4 \int Q_B(k, t) \exp \{-R_A(k)t\} dt \right] \exp \{R_A(k)t\} \end{aligned} \quad (3-33)$$

となる。同様に、

$$Q_B(k, t) = \left[Q_B(k, 0) + M_{BB} \kappa k^4 \int Q_A(k, t) \exp \{-R_B(k)t\} dt \right] \exp \{R_B(k)t\} \quad (3-34)$$

である。しかしこのままでは、式(3-33)(3-34)を解く事は出来ないが、 $Q_B(k, t)$ の時間変化が、 $Q_A(k, t)$ の時間変化に対して非常に緩やかな場合(例えば、Cu-Co 2元系に Fe を微量添加した Cu-Co-Fe 合金において、B=Fe および A=Cu と置いた場合などが該当する) $\exp \{-R_A(k)t\}$ が時間とともに指数関数的に 0 へ収束するので、

$$\begin{aligned}
Q_A(k, t) &= \left[Q_A(k, 0) + M_{AA} \kappa k^4 \int Q_B(k, t) \exp\{-R_A(k)t\} dt \right] \exp\{R_A(k)t\} \\
&\equiv \left[Q_A(k, 0) + M_{AA} \kappa k^4 Q_B(k, t) \int \exp\{-R_A(k)t\} dt \right] \exp\{R_A(k)t\} \\
&\equiv Q_A(k, 0) \exp\{R_A(k)t\}
\end{aligned} \tag{3-35}$$

と近似することができる。式(3-35)は2元系の場合と同じ形式となったので、2章において行った操作を同様にして、

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial R_A}{\partial k} \right)_{k=k_c} &= - \left\{ 2M_{AA} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} \right) k_c + 8M_{AA} \kappa k_c^3 \right\} = 0 \\
\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} \right) + 4\kappa k_c^2 &= 0 \\
k_c^2 &= - \frac{1}{4\kappa} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} \right) = - \frac{1}{4\kappa} \left\{ -2W_A + RT \frac{1-c_B}{c_A(1-c_A-c_B)} \right\} \\
&= \left\{ - \frac{R}{4\kappa} \frac{1-c_B}{c_A(1-c_A-c_B)} \right\} T + \frac{W_A}{2\kappa}
\end{aligned} \tag{3-36}$$

が得られる。なおここで、式(3-26)の微分、

$$\frac{\partial^2 G}{\partial c_A^2} = -2W_A + RT \left(\frac{1}{c_A} + \frac{1}{1-c_A-c_B} \right) = -2W_A + RT \frac{1-c_B}{c_A(1-c_A-c_B)}$$

を用いた。

以上から、2元系の場合と同様に3元系においても、優先波数 k_c^2 は温度に比例することとなる。なお注目すべき点は上記の議論から、 W_A が温度の一次式である場合においても優先波数 k_c^2 と温度の比例関係は成立する点である。