

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	熱力学的状態図計算における短範囲規則性の定式化法
Title(English)	
著者(和文)	阿部太一
Author(English)	Taichi Abe
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4174号, 授与年月日:2019年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:梶原 正憲,木村 好里,曾根 正人,中辻 寛,合田 義弘
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4174号, Conferred date:2019/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 30 年度

東京工業大学 博士論文

熱力学的状態図計算における
短範囲規則性の定式化法

阿部 太一

国立研究開発法人
物質・材料研究機構

目次

第1章	緒論	
1.1	熱力学の進展	1
1.2	材料科学における状態図研究の進展	2
1.3	本論文で解決しようとする問題	6
1.4	本論文の目的と構成	7
第2章	既往の熱力学モデル	
2.1	緒言	18
2.2	ギブスエネルギーの記述法	18
2.3	純元素	20
2.4	溶体	23
2.5	化合物	26
2.5.1	2 副格子モデル	27
2.5.2	平衡副格子濃度	31
2.6	スプリットコンパウンドエネルギーフォーマリズム	32
2.6.1	面心立方格子	38
2.6.2	体心立方格子	43
2.7	結言	45
第3章	面心立方格子の短範囲規則性	
3.1	緒言	62
3.2	対近似モデル	62
3.3	面心立方格子の短範囲規則性の定式化	67
3.4	実験値との比較	69
3.5	結言	71
第4章	体心立方格子の短範囲規則性	
4.1	緒言	76
4.2	2 副格子モデルによる体心立方格子の短範囲規則性	76
4.3	4 副格子モデルによる体心立方格子の短範囲規則性	79
4.4	実験値との比較	84
4.5	結言	84
第5章	液相の短範囲規則性	
5.1	緒言	94
5.2	溶体の相分離	95
5.3	相分離の形態と熱力学パラメーター	99
5.3.1	単一のRedlich-Kister級数項による相分離	99
5.3.2	溶解度ギャップ生成条件の導出	102
5.3.3	相分離と短範囲規則性	106
5.4	結言	109

第6章	侵入型固溶体の拡張型正則溶体モデル	
6.1	緒言	126
6.2	侵入型副格子のモル数変換	127
6.3	侵入型副格子と置換型副格子の変換	131
6.4	モデル変換の適用	133
6.5	結言	134
第7章	Cu-Pt二元系における短範囲規則性	
7.1	緒言	139
7.2	Ir-Nb二元系状態図	139
7.3	実験結果	140
7.4	熱力学モデル	140
7.5	計算状態図	143
7.6	短範囲規則性	144
7.7	結言	145
第8章	Ir-Nb二元系における短範囲規則性	
8.1	緒言	156
8.2	Ir-Nb二元系状態図	156
8.3	実験結果	157
8.4	熱力学モデル	157
8.5	計算状態図	160
8.6	短範囲規則性	161
8.7	結言	162
第9章	Al-Ir二元系における短範囲規則性	
9.1	緒言	170
9.2	Al-Ir二元系状態図	170
9.3	実験結果	171
9.4	熱力学モデル	172
9.5	計算状態図	175
9.6	短範囲規則性	176
9.7	結言	177
第10章	結論	
10.	結論	185
	謝辞	188

第1章

緒論

1.1 熱力学の進展

本論文でこれから熱力学について取り扱うにあたって、先ず熱力学の始まりから、その全体像を俯瞰しておく。人類と熱力学の関係は深い。たとえば、雷や木々の摩擦による山火事など、自然に発生する野火の利用を考えれば、古より火は常に人間の生活の近くにあった。そして、その後、人類はその意思を持って火を起し、それを保つ術を身に着ける。これは「火の発見」と呼ばれており、紀元前数十万年のことである[1]。時代は進んで紀元前の哲学者 *Aristoteles* は、世界の物質は 4 つの元素によって構成されているとした[2]。その 4 つの元素とは、「空気(風)」、「水」、「土」、「火」であり、これらはすなわち物質の三態とその状態間でやり取りされる(またはそれぞれの状態内に秘められている)エネルギーと理解できる。*Aristoteles* や当時の哲学者たちのこの鋭い洞察からは、学問としての熱力学の萌芽をみることができるが、しかしそれ以降、次に訪れる近代科学の始まりまで、熱力学のみならず科学は長い停滞の時期を迎えることになる。この理由は、当時の封建制度や宗教制度との関連で多くの議論[3]がなされているが、この時代の科学の発展を停滞させた主因は、誤解を恐れずに言えば、(統治者に不都合な)実験事実・実験科学の否定にあったといってもよいだろう。したがって、この停滞期の終わらせるには、自由な議論と客観的実験事実の集積・理解が必要であり、その始まりは、たとえば *F. Bacon*(1605 年の“学問の進歩”)や *R. Descartes*(1637 年の“方法序説”)まで待たなければならない。ここで訴えられたことは、「実験科学の提唱」であり、そして、同じ時代に実験科学に定量性を導入した一人が *G. Galilei* である。*Galilei* が行った、有名な「熱」の定量化は温度計の作成であろう、それは気体を含む丸底フラスコを水の上にさかさまに立てたもので、気体の熱膨張を利用して温度の高低を測定するものである[4]。

その後、熱力学が成立するのは 19 世紀中頃とされており [5, 6], *Galilei* 以降さらに 200 年の時間が必要であった。この間、熱力学が乗り越えなければならなかった重要な問題は、「熱とは何か」という疑問である。*Aristoteles* の 4

元素説では、熱は物質を構成する元素のひとつであったが、それがここで現れる。すなわち燃素(フロギストン)説である[7]。燃焼しやすい物質はフロギストン多く含み、燃焼後にフロギストンは空气中に放出されるとされた。この理論は、燃焼・熱をフロギストンという物質の移動で説明しようとするものであった。しかし、時代が進むにつれ、燃焼と関連する酸素や水素などのガス元素の発見や燃焼における質量変化などが精密に測定されるようになり、フロギストン説は衰退することになる。ただしそれは 19 世紀に入ってからであった。それ以後、近代までの熱力学の発展は、解説[3, 7-11]に詳しい。

熱力学で取り扱う「熱」とは、この太古の炎であり、ギリシア科学における物質を構成する主要素の一つであり、そして現在の科学においては様々な形を取って現れるエネルギー全てである。すなわち、必然的に熱力学は図 1.1 に示すように、多くの分野にわたっている基礎学問分野となっている。これらの幅広い多様な分野の中で、材料科学における熱力学は、20 世紀に入って以降、特に成長著しい領域であり、近年では新しく「計算熱力学」という分野も開かれてきた。熱・熱力学の長い歴史と比較すると僅か 100 年の短い間に、この材料科学においては状態図集の編纂を筆頭に各種合金の熱力学量の取得・集約が急速に進んでいる。そして、本論文の主題は、この材料科学における熱力学のさらなる発展に寄与することであり、次節でその詳細を述べることにする。

1.2 材料科学における状態図研究の進展

状態図計算・計算熱力学の基礎となる熱力学が学問領域として成立したのは 19 世紀の中頃といわれている。そして、この時代(19 世紀後半)には、現在の元素周期表上にある安定元素(約 80 種)のほとんどが見つかっている(D.I. Mendeleev による周期律表は 1869 年)ことに加え、さらに、強力な状態図の研究手法である、H.C. Sorby(1864 年)による組織観察手法や 1886 年の Le Chatelier の白金熱電対の発明[12, 13]がなされ、合金状態図研究のための準備が整った時期であったといってもいいだろう。そして、近代製鉄の始まりともいえる H. Bessemer による転炉を用いた鋼の大量生産技術の確立(1855 年)により、実

用において状態図・熱力学のニーズが急速に高まってきた時代でもある。これらの結果として、オーステナイト(Fe-C 系状態図における固溶体相の一つ)の由来となった Roberts-Austen による Fe-C 二元系状態図の作成(1897年) [14] など、実験的な状態図の研究は 19 世紀後半から 20 世紀の初めにおいて盛んに行われるようになった。その当時の成果は M. Hansen の状態図集(1936年)[15]としてまとめられている。そこにはすでに 828 種の二元系が集録されており、Roberts-Austen の Fe-C 状態図研究から数十年でこれだけの二元系状態図の研究がまとめられたことは驚くべきことであり、“材料開発のための地図”と呼ばれる状態図の当時の実用上の重要性の高さを示すものである。そしてこの後も、状態図研究はさらに大きな進展を遂げてきた。現在広く用いられている状態図集は、T.B. Massalski と H. Okamoto 編纂の二元系状態図集 [16]である。その第 2 版は 1990 出版で Hansen から約 50 年後であるが、ここには既に約 3000 の二元系が網羅されている。安定元素数を 80 とすると、その組合せからなる二元系状態図は 3160 組になるが、現在ではそれらの多くがある程度わかっているといてもいいだろう。

一方で、実用合金のような多元系(～10 元系)となると元素の組合せは膨大なものとなり、さらに温度や圧力などの実験条件の制約もあるため、実験のみで状態図を求めるのには多大な労力が必要となる。すなわち、実験のみに頼った多元系状態図の構築は大変困難である。この困難さを乗り越えるための手法として、熱力学モデルを立てて各相のギブスエネルギーを記述し、既知の種々の実験データを熱力学的に解析し、コンピューターを援用して各相のギブスエネルギーの記述に必要な熱力学モデルのパラメーターを決定することで状態図を計算しようとする一連の状態図解析・研究手法が行われるようになってきた。この学問分野は、計算熱力学と呼ばれ、M. Hillert や L. Kaufman らを中心に 1960 年代中頃から始まった(Thermo-Calc (TC)社のウェブページでは 1969 年との記述がある[17])。これに合わせて第 1 回の国際会議 [18]が L. Kaufman と I. Ansara の呼びかけにより 1973 年にケンブリッジ(アメリカ)において開かれている。現在では、計算熱力学に関する会議は、カルプアド会議と呼ばれ毎年 200 名近い参加者を集める大きな国際会議になっている。

状態図を計算で求めようという最初の試みは、J.J. van Laar[19]により 1908

年になされているが、実際の実用合金系へ広く適用するためには、その後のコンピューターの発展まで待たなければならなかった。西沢による解説[20]には、その初期(おそらく 1970-80 年代頃と思われる)にはそろばんと計算尺を用いて計算を行っていたと記述されており、van Laar から半世紀過ぎてもなお一つの状態図を求めるための計算がどれだけ大変な作業であったのか想像に難くない。この状況が大きく変化したのは、70 年代後半からのパーソナルコンピューターの開発・普及、その後のウィンドウズなどの基本ソフトウェアの整備である。それに伴って計算状態図の研究は加速度的に広がって行った。計算熱力学の黎明期は、例えばデスクサイズの IBM System/360(1964 年)からデスクトップサイズのマッキントッシュ(1984 年)へと大きくパーソナルコンピューターの開発[21]が進んだ時期と一致している。

ハードウェアなどの環境が整って次に必要となるのは、熱力学モデルとそれを記述しコンピューター上で動作させるためのプログラムである。表 1.1 に現在までに公開されている熱力学計算ソフトウェアを示す[22-31]。これらは 1990 年代からそのリリースが始まり、現在では多くの熱力学計算ソフトウェアが開発され、利用できることがわかるだろう。

日本における熱力学計算プログラムの開発は、1972 年に長谷部、西沢[32]により最初に状態図計算プログラムが作成されている(記述されている熱力学モデルは、第 2 章で説明する正則溶体モデルのみ)。同文献によると当時は、スウェーデン(M. Hillert ら)、イギリス(O. Kubaschewski ら)、アメリカ(C.H.P. Lupis ら)のグループが競って開発を進めていた。これらの中で現在でも広く使われているのがスウェーデンのグループが開発した Thermo-Calc である。TC 社のウェブページによるとその開発は 1977 年からと書かれているが、文献[32]からはそれよりも前から Hillert らは精力的に開発を進めていたことがうかがわれる。開発されたソフトウェアについて計算熱力学の専門誌であるカルファド誌で論文発表[33]されたのは 1985 年である。このころが同ソフトウェアの一般へのリリース時期となる。

そして、もう一つの重要な要素は熱力学モデルの進展である。固溶体相や液相のギブスエネルギーの記述には van Laar のころから、正則溶体モデルが用いられているが、実際の状態図を求めるにはこれだけでは不十分である(文献[34]参照)。例えば、溶体だけではなく、化合物相(長範囲規則性)を記述

するためのモデルが必要であり、このモデルは副格子モデルと呼ばれている。副格子モデルは、元の結晶格子をいくつかの格子に分割することで、長範囲規則度を記述するモデルで Hillert と Steffansson により 1970 年に発表[35]された。この論文では元素数が限定されていたが、その後、Sundman と Ågren[36]によりコンピューターによる計算を念頭に、多元系へ一般化されている(これが 1981 年であり、この開発の流れが Thermo-Calc の開発・公開(1985 年頃)とつながってゆく)。また、熱力学モデルの構築におけるもう一つの課題は、Fe 基合金における磁気過剰ギブスエネルギーである。この開発初期にはまだ磁気過剰ギブスエネルギーが正則溶体モデルにおける過剰ギブスエネルギー項から分離されていなかったが、その重要性から 1976 年に Inden[37]により磁気過剰比熱の近似式が提案された。その後 Hillert と Jarl[38]が対数部分を級数展開し、より簡単化した形式(Inden-Hillert-Jarl (I-H-J)モデル)を提案し、この I-H-J モデルが現在では広く用いられている。これらのほかにも種々の熱力学モデルが提案され、多岐にわたる熱力学計算に用いられているが、現在の熱力学計算・熱力学解析では、上述した 3 つの熱力学モデルが基本モデルと考えてよいだろう(すなわち、正則溶体モデル、副格子モデル、I-H-J モデルである)。現在の最新のデータベース構築の試み[39]やさらなる計算熱力学の歴史については参考文献[40-43]に譲ることにする。

以上のように、20 世紀初頭から始まった状態図を計算で求めようとする試みは、現在、必要な 3 つの要素(すなわち、コンピューター、ソフトウェア、熱力学モデル)を手に入れ、計算熱力学・計算状態図と呼ばれる材料研究において重要な研究分野の一つとして広く認知されるようになった。そして、この 3 つに加えて必要になる最後の要素がギブスエネルギーを網羅したデータベースである。計算熱力学に必要な要素をまとめると以下のようなになる。

- i) コンピューター
- ii) 熱力学計算ソフトウェア
- iii) 熱力学モデル
- iv) ギブスエネルギーデータベース

そして、現在の計算状態図・計算熱力学における問題点を考えるとき、そ

れら問題点は大きくこの4つに分類することができる。その中で i) と ii) に関する問題は、やや技術的な問題といえるだろう。より良いコンピューターがあれば、より複雑な計算が可能となり、より良いソフトウェアがあればより精密なエネルギー極小値探索ができる。そして、実用多元系において複合変数を用いた複雑な拘束条件下での平衡も求めることができるようになるだろう。これらハードとソフトに関しては、現在でも精力的に改善・開発が続けられている。

これに対して、計算熱力学の本質である iii) と iv) は、物理的・熱力学的に重要な問題を内在している。現在の計算熱力学においては、**図 1.2** に示すように、熱力学モデルには、物理的整合性とモデルの単純さのバランスを取ることが求められている。すなわち、厳密で複雑なモデルを用いて現象を物理的に適切に表現しようとするだけでなく、その汎用性や実用合金への拡張性の観点から(例えば 10 数元系合金における相平衡の計算が簡便にできるかなど)、モデルの単純さも同様に重要とする考え方である。そして、精緻な物理モデルの精緻さをうまく捨て去ることで手に入れられるのは、実用合金系への展開という広い応用範囲であり、実用における高い有用性である。この考え方は、利点がある一方で、物理的整合性を犠牲にしたことで、問題が生じることになる。

1.3 本論文で解決しようとする問題

1.2 節で取り上げたように、熱力学モデルの単純さの要請から、計算熱力学において広く用いられている熱力学モデルでは「原子のランダム配置」が仮定されている(Bragg-Williams-Gorsky: B-W-G 近似)。これによりギブスエネルギーの計算が単純化される利点があるが、多くの合金系に対して不十分な近似である。固相においては、B-W-G 近似を用いて面心立方格子の規則 - 不規則変態をする A-B 仮想系の状態図を計算すると、**図 1.3(a)** に示すように山が一つの状態図となり、1:1 組成における規則(L1₀)-不規則(A1)転移は二次転移になる。実際の状態図の例として**図 1.3(b)** に Ni-Pt 二元系状態図の低温部分を示すが、実際の状態図は一般に複数のピークを持ち、また L1₀-A1 の規則 - 不

規則転移は一次転移であることが知られている。したがって、B-W-G 近似では状態図の定性的形状も変態の次数も再現できない。

次に、液相における短範囲規則化(Short Range Ordering: SRO)の効果の取扱いに関する問題を示す。正則溶体モデルにおいて過剰ギブスエネルギー項は、ランダム配置を仮定した上で与えられており、この場合に混合のエンタルピーは図 1.4(a)に示すように 1:1 組成で極値を持つことになる(温度、圧力一定)。しかし、一般に二元系合金における液相の混合のエンタルピーは、図 1.4(b)に示すように複雑な組成依存性を持っている(図中の混合のエンタルピーの基準はそれぞれの純元素液相)。この、複雑な組成依存性は、実際の液相中で何らかの規則化が生じていることを表している。

この複雑な組成依存性は、正則溶体モデルにおいて級数により表されている[39]。したがって、液相中の短範囲規則化の効果は、導入された級数項の中のどこかに取り入れられていることになる。短範囲規則の効果を経験的に記述しなくても十分に状態図を再現できればよいが、実際には、図 1.5[40-42]に示すように金属系で高温域において起こるはずがない液相の溶解度ギャップが生じる計算状態図が多く論文発表されている。このことは、液相中の短範囲規則の効果の取扱いが不十分であり、その定式化が必要であることを意味している。

上述した、短範囲規則の効果の取扱いに関連する 2 つの問題を改善するには、新たにより精緻な物理モデルを用いて、必要な全ての相のギブスエネルギーを記述しなればよい。しかし、実用の観点からは 1960 年代から現在までの約 60 年間に構築されてきた膨大なギブスエネルギーデータベースの枠組みを最大限利用する方法が最も有効であり、したがって現在の計算熱力学・状態図計算の枠組みの中で短範囲規則を取り扱うための定式化が必須である。

1.4 本論文の目的と構成

本論文では、熱力学モデルに関する 1.2 節で取り上げた液相・固相中の短範囲規則化の取扱いに起因する問題を解決することを目的とする。すなわち、

現在の計算熱力学・状態図計算の枠組みの中で、これまで B-W-G 近似(ランダム混合)を用いた正則溶体モデルでは陽に取り扱えないと考えられてきた短範囲規則化の効果の取り扱いを定式化することを目的とする。さらに、得られた関係式を実際の熱力学解析・計算に適用しその有効性を検討する。

本論文の構成は以下のとおりである。

第 1 章では本研究の目的を明確にするため、熱力学発展の経緯を概観すると共に、計算熱力学における現状の問題点について取り上げた。

第 2 章では状態図計算において用いられているギブスエネルギーはどのように記述されているのかを説明する。特に短範囲規則化の効果を取り入れるために必要となる熱力学モデルであるコンパウンドエナジーフォーマリズムにと正則溶体モデルについて詳細に取り上げ、両モデル間のパラメーターの拘束条件を導出する。

第 3 章では、FCC 格子に対する対近似による短範囲規則化を陽に取り入れた熱力学モデルとランダム近似を用いたモデルにおけるパラメーターの関係を導出する。ここで、ランダム近似モデルに新たに表れるレシプロカルパラメーターの物理的意味付けを行う。また、レシプロカルパラメーターを通じた短範囲規則化の効果が規則 - 不規則転移に及ぼす影響について検討する。

第 4 章では、BCC 格子に対する対近似による短範囲規則化を陽に取り入れた熱力学モデルとランダム近似を用いたモデルにおけるパラメーターの関係を導出する。ここで、ランダム近似モデルに新たに表れるレシプロカルパラメーターの物理的意味付けを行う。また、レシプロカルパラメーターを通じた短範囲規則化の効果が規則 - 不規則転移に及ぼす影響について検討する。この BCC 格子に対しては、2 副格子と 4 副格子モデルを用いる。

第 5 章では、液相中の短範囲規則化について取り上げる。液相中の短範囲規則化の効果をどのように級数項の中で表現できるのかを検討すると共に、Fe-Si 二元系状態図でみられたような液相の溶解度ギャップと液相中の短範

囲規則化の効果の温度依存性の関係について考察する。これらを通して、状態図計算手法における短範囲規則化の効果の取扱いの定式化を行う。

第 6 章では、二元系から実用多元系へとデータベースとして熱力学解析により得られたギブスエネルギーを統合するために必要になることから、侵入型副格子、副格子上的モル数が異なる場合のモデルパラメーターの変換式を導く。

第 7 章では、第 3-4 章で得られた FCC 格子に対する短範囲規則化の効果の定式化、第 5 章で得られた液相の短範囲規則化の効果の取り扱いを適用し、Cu-Pu 二元系合金の熱力学解析を行う。

第 8 章では、第 3-4 章で得られた FCC 格子に対する短範囲規則化の効果の定式化、第 5 章で得られた液相の短範囲規則化の効果の取り扱いを適用し、Ir-Nb 二元系合金の熱力学解析を行う。

第 9 章では、第 4 章で得られた FCC 格子、BCC 格子に対する短範囲規則化の効果の定式化、第 5 章で得られた液相の短範囲規則化の効果の取り扱いを適用し、Al-Ir 二元系合金の熱力学解析を行う。

第 10 章では、本研究において得られた結果を総括する。

参考文献

- [1] アイザック アシモフ, "化学の歴史", ちくま文芸文庫, (2010).
- [2] 草野巧, "図解錬金術", 新紀元社, (2006).
- [3] 萬谷志朗, まてりあ, 44, (2005), 841-847.
- [4] 山本義隆, "熱学思想の史的展開 1", ちくま文芸文庫, (2008).
- [5] 山本義隆, "熱学思想の史的展開 2", ちくま文芸文庫, (2008).
- [6] 山本義隆, "熱学思想の史的展開 3", ちくま文芸文庫, (2008).

- [7] 高林武彦, “熱学史”, 海鳴社, (1999).
- [8] 萬谷志朗, まてりあ, 44, (2005), 925-931.
- [9] 萬谷志朗, まてりあ, 45, (2006), 8-17.
- [10] 萬谷志朗, まてりあ, 45, (2006), 114-121.
- [11] 萬谷志朗, まてりあ, 45, (2006), 197-208.
- [12] 新版熱分析, 神戸博太郎, 小沢丈夫編, 講談社, (1992).
- [13] 最新熱測定, アルバック理工編, アグネ, (2003).
- [14] W.C. Roberts-Austen: *Proc. Inst. Mech. Eng.*, (1897) 31-100.
- [15] M. Hansen, *Der Aufbau der Zweistofflegierungen*, Springer, (1936).
- [16] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak (ed.): *Binary alloy phase diagrams 2nd edition*, ASM Int. (1990).
- [17] Thermo-Calc software: <http://www.thermocalc.com/start/>.
- [18] P.J. Spencer, *CALPHAD*, 32 (2008) 1-8.
- [19] J.J. van Laar, *Z. Physik. Chem.*, 63 (1908) 216-253.
- [20] 西沢泰二, *ミクロ組織の熱力学*, 日本金属学会, (2005).
- [21] チャールズ・イームズ, *レイ・イームズ*(訳:和田英一, 山本敦子), *コンピュータ・パースペクティブ*, 筑摩書房, (2011).
- [22] CaTCalc, 九州産総研計算熱力学研究室, <http://unit.aist.go.jp/msrc/ibtss/>, <http://www.materials-design.co.jp/catcalc/>
- [23] MatCalc: <http://www.matcalc.at/>
- [24] ThermoSuite: <http://thermodata.online.fr/>
- [25] FactSage (GTT-Technology): <http://www.gtt-technologies.de/>
- [26] FactSage (Thermfact Ltd.): <http://www.factsage.com/>
- [27] PANDAT: <http://www.computherm.com/home.html>
- [28] Thermo-Calc: <http://www.thermocalc.com/>
- [29] Malt2 for Windows: <http://www.kagaku.com/malt/>
- [30] MTDATA:
<http://www.npl.co.uk/advanced-materials/measurement-techniques/modelling/mtdata>
- [31] Lukas Program: <http://www.met.kth.se/~bosse/BOOK/CTBOOK.html>
- [32] 長谷部光弘, 西沢泰二, 日本金属学会会報, 11 (1972) 879-891.

- [33] B. Sundman, B. Jansson, J.-O. Andersson, CALPHAD 9, (1985), 153-190.
- [34] L. Kaufman, H. Bernstein: Computer Calculation of Phase Diagrams: with Special Reference to Refractory Metals. Academic Press (1970).
- [35] M. Hillert, L.I. Staffansson, Acta Chem. Scand., 24 (1970) 3618-3626.
- [36] B. Sundman, J. Ågren, J. Phys. Chem. Solids, 42 (1981) 297-301.
- [37] G. Inden, Physica, 103B (1981), 82-100.
- [38] M. Hillert, M. Jarl, CALPHAD, 2 (1978) 227-238
- [39] NIMS Thermodynamic database, <http://www.nims.go.jp/cmssc/pst/database/>
- [40] 阿部太一, 材料設計計算工学 計算熱力学編, 内田老鶴圃(2011).
- [41] 阿部太一, 橋本清 : “CALPHAD 法による熱力学計算とその応用” J. Japan Soc. Heat Treatment, 49 (2009) 194-200.
- [42] 阿部太一 : “状態図計算ソフトウェアの解説” ふえらむ, 11 (2006) 32-39.
- [43] 阿部太一: “カルファド法による状態図計算” 内田老鶴圃(2015)。

表1.1 代表的な状態図・熱力学計算ソフトウェア一覧

プログラム	開発元	最新バージョン 2014.12.9	TDBファイル **	概要	ウェブサイト
CaTCalc	AIST	Expert	○	種々の状態図計算ができる。特に酸化物系状態図の計算に有効。デモ版を入手可能。	[11]
MatCalc	Vienna Univ.	Ver. 5.41.1000	○	平衡計算、一次元拡散律速相変態計算ができる。デモ版を入手可能。	[12]
Thermosuited	Thermodata	---	×	状態図計算、熱力学計算が可能。デモ版を入手可能。	[13]
FactSage*	ThermoFact / GTT	Ver. 7.0	△	状態図計算だけではなく幅広い熱力学計算が可能。化学反応など化学熱力学計算に有効。	[14,15]
PANDAT*	CompuTherm	2014	○	GMが取り入れられている。熱力学量の計算もできるが、状態図の計算が得意。	[11,16]
DICTRA*	Thermo-Calc Software	Ver. 26	○	拡散律速相変態計算ソフトウェア、Thermo-Calc用データベースと合わせて用いる。	[17]
Malt2	Maltグループ	現Malt for Win	×	ポテンシャルダイアグラム、化学反応計算が可能、多くの化合物データが集録されている。	[18]
Thermo-Calc*	Thermo-Calc Software	Ver. 4.0	○	幅広い条件設定ができ種々の熱力学量の計算が可能。デモ版を入手可能。	[17]
F*A*C*T	Montreal/ McGill Univ.	統合 (FactSage)	×	ChemSageと統合され、現在はFactSage。	[15]
ALLOYDATA	NPL	現 MTDATA	×	状態図計算、熱力学計算が可能。デモ版を入手可能。	[19]
Lukas Program*	H.L. Lukas	---	×	熱力学モデルのパラメーターを最適化するためのソフトウェア。ウェブサイトより入手可能。	[20]
ChemSage / Solgasmix*	G. Eriksson	統合 (FactSage)	×	F*A*C*Tと統合され、現在はFactSage。	[14]

*: オプティマイザー有。**: TDBファイルの使用可否 (FactSageはファイル変換プログラムが別途必要)。

注) 表中の TDB(Thermodynamic DataBase)は、熱力学データベースファイルの拡張子で、最も一般的な熱力学データベースの記述形式である。当初は TC 用の熱力学データベース形式を指すものであったが、後発のソフトウェアでも TDB 形式と互換があるものが多い。

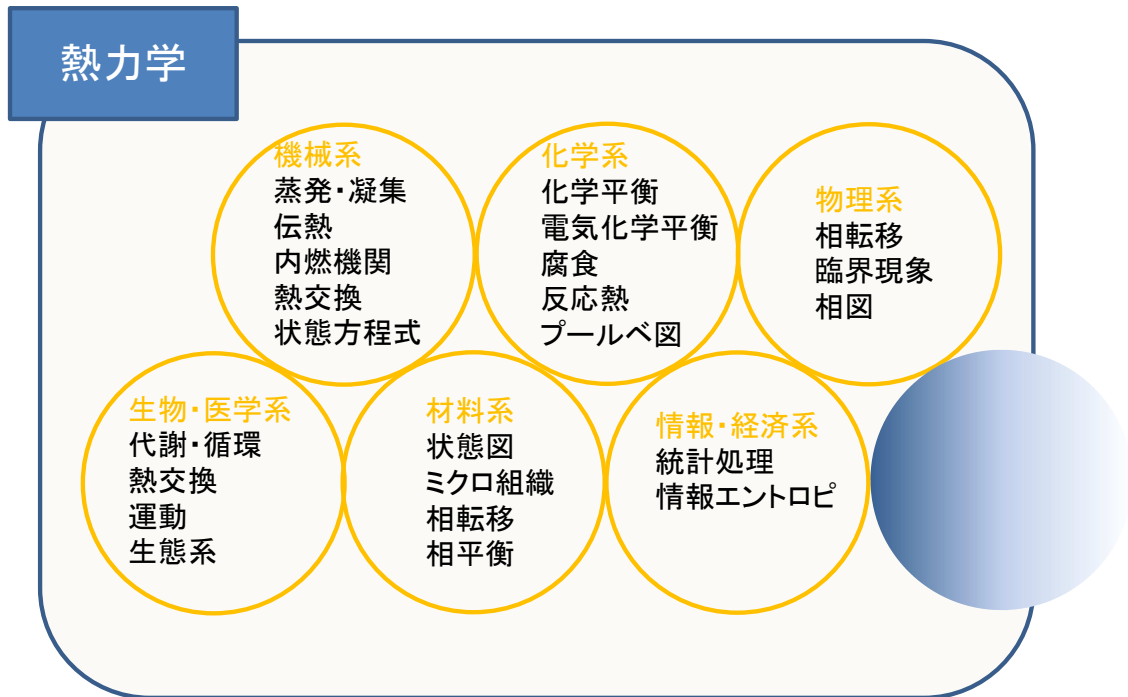


図1.1 熱力学に係る分野

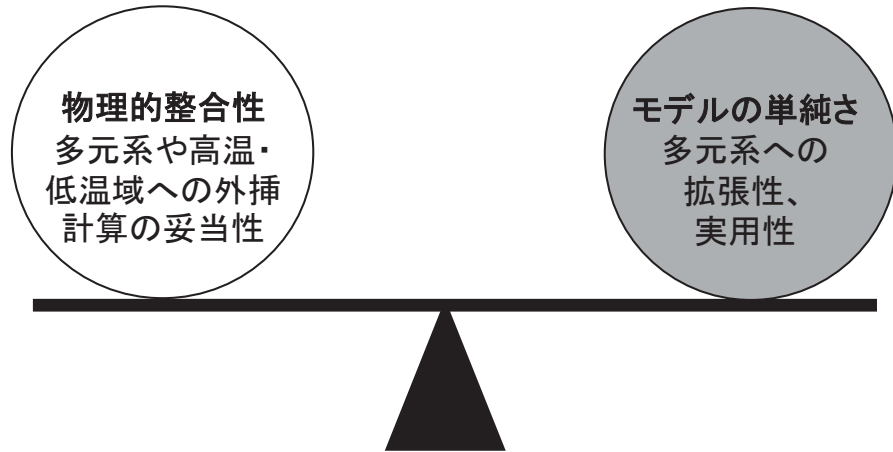


図1.2 カルフアド法の特徴。物理的整合性と合わせて熱力学モデルの拡張性・実用性も重要視している。

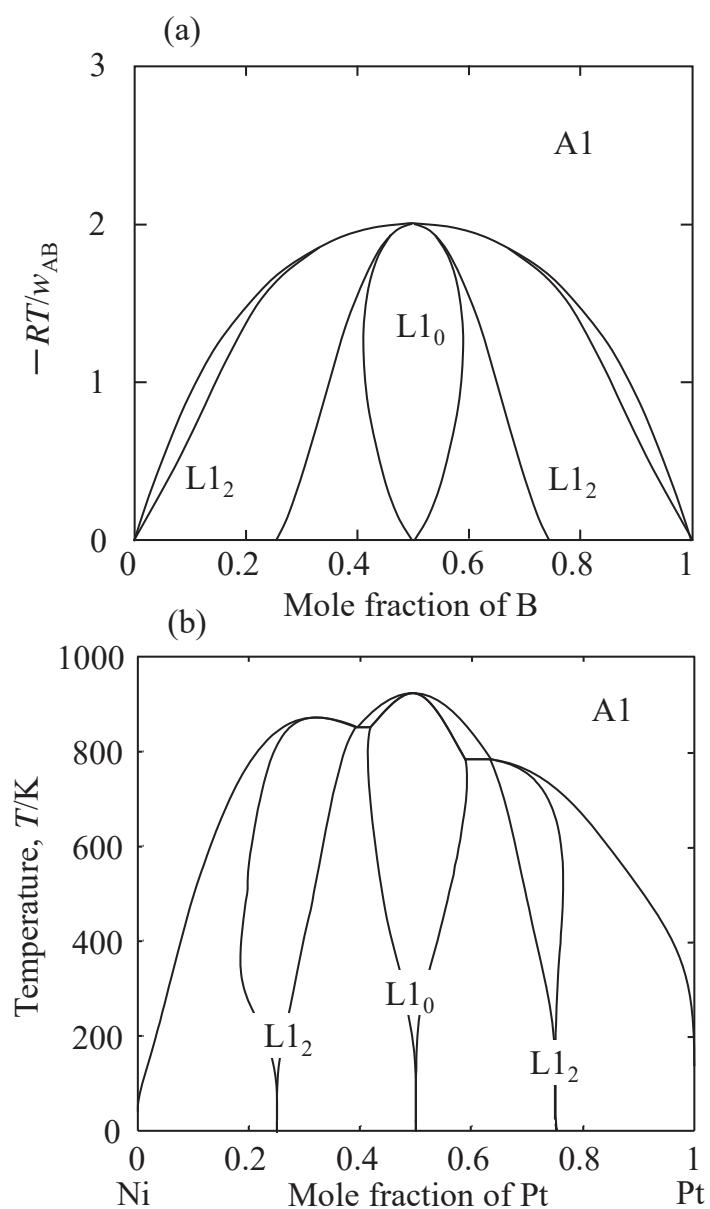


図1.3 (a) B-W-G近似によるA-Bの規則不規則変態線。対相互作用パラメーターを $w_{AB} = -1 \text{ kJ mol}^{-1}$ とした場合の計算結果。(b) Ni-Pt状態図(低温部)。 $L1_2$ - $L1_0$ - $L1_2$ が実際に現れる。B-W-G近似ではピークが1つであるのに対して、実際にはIr-Ptの様に複数のピークが現れる。

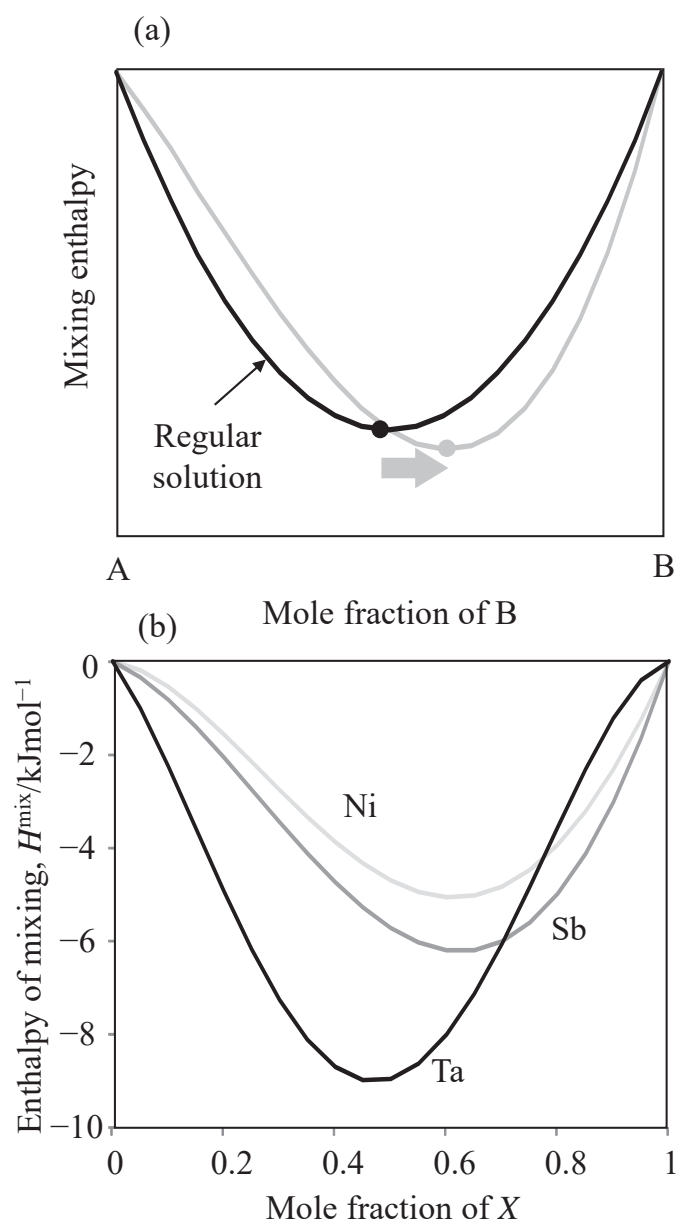


図1.4 (a)混合のエントルピーの濃度依存性の模式図。極値を取る組成は通常1:1からずれた所に現れる。(b)実際のFe-X (X=Ni, Sb, Ta)二元系合金液相の混合のエントルピー。

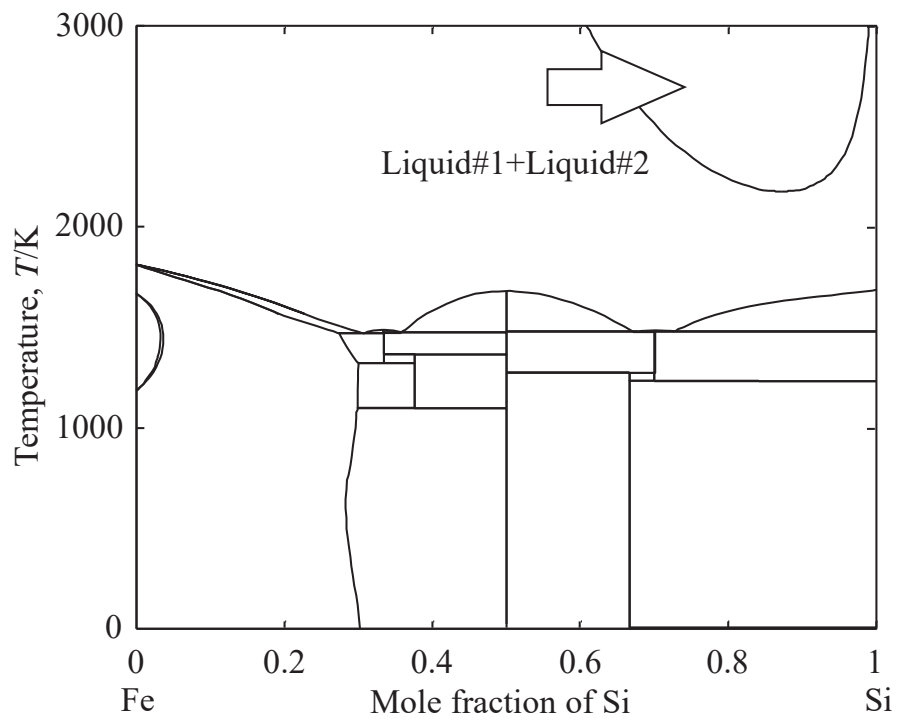


図1.5 Fe-Si二元系の計算状態図 [39]。液相が溶解度ギャップを持っているが実験では観察されていない。

第2章

既往の熱力学モデル

2.1 諸言

本章では、状態図計算・計算熱力学において用いられている純元素のギブスエネルギー、ラティススタビリティ、主要な熱力学モデル(正則溶体モデル、副格子モデル、コンパウンドエナジーフォーマリズム(Compound energy formalism: CEF)モデル、スプリットコンパウンドエナジーフォーマリズム(Split-CEF)モデル)に関する基礎的事項を説明する。特に(Split-)CEFモデルは、後章で取り扱う本論文の主題である短範囲規則化の効果を取り扱う基礎となる。これまで、体心立方格子(Body centered cubic: BCC)と面心立方格子(Face centered cubic: FCC)に対する4副格子 CEF モデルにおける不規則相と規則相のギブスエネルギーのパラメーターの関係は明確に与えられていないことから、本章では合わせてその導出を行う。BCC 格子については、2副格子 CEF モデルに関しても同様に導出する。

2.2 ギブスエネルギーの記述法

現在、計算熱力学[1, 2]において構築されているギブスエネルギーデータベースは、大きく分けて、広く種々の二元・三元合金系合金をカバーしたものと、Fe 基合金や Ni 基合金など、特定の合金系に特化したデータベース、ほとんど合金や原子力用材料などの用途に特化したデータベースに分けられる。これらデータベースには、各種の相のギブスエネルギーが温度、圧力、組成の関数として収録されている。その構造は、一元系(純元素)のギブスエネルギーを基にして二成分系のギブスエネルギーが構築され、さらにその上に三元系のギブスエネルギーが構築される階層構造を持つ。各階層に含まれる系の数は、多元系になるほどに大きくなり図 2.1 に示すように純元素系(約 80 種)を起点に逆ピラミッド構造をしている。ピラミッドの全てを支える起点となるのが各純元素が異なる結晶構造を取ったときのそれぞれの結晶構造に対するギブスエネルギーであり、これを Lattice stability と呼んでいる[3]。このギブ

スエネルギーが集録されているデータベースが SGTE-Unary データベースであり (SGTE: Scientific Group Thermodata Europe), 現在の状態図計算において広く用いられている。SGTE-Unary データベースは, 1991 年[4, 5]に公開が開始され, その後順次改訂されている(現在, 無償公開されているバージョンは Ver. 5.0 [6])。このデータベースの公開以前は, 論文によって用いられている Lattice stability が異なっているために, 多元系データベースとして統合することができなかった(統合のためには共通の lattice stability を用いた再熱力学解析が必要であった)。そのため 1991 年に基準が作られ, それ以降, 多元系データベース構築が加速された。ただし, 1991 年のデータベースに収録されていなかった元素や相の Lattice stability については, その後の改訂で追加・修正はされているものの, 論文によって異なる lattice stability が用いられている場合がある(この例としてはランタノイド元素があげられる)。

ここで, この純元素のギブスエネルギーデータベースの問題点をあげておく。それは準安定構造のギブスエネルギーの精度である。例えば FCC 構造の Al などの安定結晶構造であれば, 実験的に求めることが可能であるが, BCC や HCP または Laves や Sigma の構造を持ったときの純 Al のギブスエネルギーを実験的に求めることはできない。しかし, 実際の状態図計算には必要であり, 何らかの推定をしなければならない。1991 年の純元素データベースでは, 高温域や高压域からの安定系の実験データからの推定など(Saunders [4]を参照)がなされているが, それらの値は近年の第一原理手法を用いた生成エネルギーの計算結果といくつかの元素で大きく異なっていることが指摘されている(Wang ら[7])。安定相と比較して, 準安定相のギブスエネルギーはそれほど重要ではないと思われるかもしれないが, Al 合金中の G-P(Guinier-Preston)ゾーンや金属ガラスを例に出すまでもなく, 準安定相を積極的に利用した材料設計が広く行われており, 安定相の相平衡だけでなく, 準安定領域への外挿精度も要求されることが多い。この問題を解決するためには, より信頼できる値(第一原理計算による推定)を用いて一元系データベースを再構築すればよいが, しかし既にこの一元系データベースを基に多くの多元系合金データベースが構築されており, もし一元系データベースを修正するとなると, その上に乗っている逆ピラミッド状のデータ全ての変更が必要となってくる。さらにこの問題が深刻であるのは, ピラミッドの起

点に含まれる誤差は、その上の階層における誤差を生み、それは全てに影響してゆくからである。不正確な一元系のギブスエネルギーを基に、実験データを再現できるように二元系合金におけるある相のギブスエネルギーのパラメーターを決めたとする。当然、現実を再現するためには、一元系が不正確な分を二元系のパラメーターで補わなければならない。第2章で取り上げるが、例えば正則溶体モデルにおける相互作用パラメーターの正負だけで、A-B二元系溶体における元素Aと元素Bの相互作用が引力型(負)か斥力型(正)であるかを判断することが多いが、これは一元系がある程度正しいという前提が必要である。言い換えると合金系と相によっては相互作用パラメーターの正負は、物理的には何も意味を持たないケースもあるだろう。ただし、実際の多元系合金における相平衡が再現できるようにパラメーターが決められているため、必要な変数領域では全ギブスエネルギーとしては適切な値が与えられているはずであり、現在のデータベースにおいても実用上の本質的な重要性は失われていないことは指摘しておく。

1980年代当時のコンピューターの性能が限られていたこと、第一原理計算が行えるような汎用のソフトウェアパッケージがなかったことを考えれば、純元素の Lattice stability の推定が難しかったことは容易に理解できるが、この点は上述のように現在の熱力学データベースの大きな問題となっている。この問題に対しては、現在構築されているデータベースとは異なる系列のデータベースとして、第一原理計算を用いた Lattice stability の構築が試みられている[8]。このデータベースでは、現在のデータベースでは含まれていない室温以下の相平衡も考慮されることになっている[8]。

2.3 純元素

合金状態図の計算においては、ギブスエネルギーを式(2.1)で表されるように温度のみに依存する項(右辺第1項)と圧力と温度に依存する項(右辺第2項)に分けて記述する。ここで、 ${}^0G_i(T,P)$ は、元素 i のモルギブスエネルギーを示している(左肩の 0 は純元素であることを示している)。

$${}^0G_i(T, P) = {}^0G_i^{\text{Temp}}(T) + {}^0G_i^{\text{Press}}(T, P) \quad (2.1)$$

右辺第3項の圧力・温度依存項は Murnaghan モデルなど[9, 10]が用いられているが、大気圧近傍ではその影響は限定的であることから ${}^0G_i^{\text{Press}}(T, P) = 0$ とされることが多い。純元素のギブスエネルギーの温度依存性(右辺第2項)は、比熱や変態潜熱などの実験データを基に決められている。すなわち、元素 i のエンタルピー 0H_i とエントロピー 0S_i はそれぞれ次式で与えられる。

$${}^0H_i = {}^0H_i^{\text{SER}} + \int C_p dT \quad (2.2)$$

$${}^0S_i = S_0 + \int \frac{C_p}{T} dT \quad (2.3)$$

${}^0H_i^{\text{SER}}$ は元素 i のエンタルピーの基準であり、SER は Standard Element Reference の略で標準状態($T = 298.15\text{K}$, $P = 10^5\text{Pa}$)におけるその元素の安定結晶構造の値が用いられている(この例外としては、りんに対しては白りん、酸素などのガス成分には気相が用いられている)。エントロピーの基準 S_0 は、熱力学第3法則から $T = 0\text{K}$ で $S_0 = 0\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ である。純元素の定圧比熱 C_p の実験データは、これまでに種々のデータ集[11-13]として表形式で蓄積されており、その温度依存性は次の経験式で表されている。いくつかの経験式が提案されているが、次の式が用いられている。

$$C_p = c + dT + eT^2 + fT^{-2} \quad (2.4)$$

ここで c, d, e, f は定数である。式(2.4)を式(2.2), (2.3)に代入すると、エンタルピーとエントロピーは、

$${}^0H_i - {}^0H_i^{\text{SER}} = cT + \frac{1}{2}dT^2 + \frac{1}{3}eT^3 - fT^{-1} + a \quad (2.5)$$

$${}^0S_i = c \ln T + dT + \frac{1}{2}eT^2 - \frac{1}{2}fT^{-2} + b \quad (2.6)$$

ここで、 a と b は定数である。式(2.6)に $T = 0\text{K}$ を代入して明らかのように $S = 0$ にはならない。比熱式に定数 c が含まれていることから $T \Rightarrow 0$ で C_p はゼロにならず、 $\ln T$ と T^2 が発散する。これは、これら関数を室温以下まで外挿することは可能であるが、式(2.4)の温度の経験式による定圧比熱の記述が低温域の比熱を表すには不十分であることによるもので、純元素のギブスエネルギー関数の有効温度範囲は、通常、室温が下限になっている(したがって熱力学データベースには、下限値である室温の値($H_{298.15}$, $S_{298.15}$)が集録されている)。式(2.5), 式(2.6)からギブスエネルギーは、

$${}^0G_i^{\text{Temp}} - H_i^{\text{SER}} = a + (c-b)T - cT \ln T - \frac{1}{2}dT^2 - \frac{1}{6}eT^3 - \frac{1}{2}fT^{-1} \quad (2.7)$$

各元素に対して決められたギブスエネルギーは、SGTE-Unary データベースとしてまとめられ、無償で配布されている。熱力学解析がされ同データベースに収録されているギブスエネルギーと比熱の温度依存性の一例として **図 2.2(a), (b)** に純 Fe の計算結果を示す。SGTE-Unary データベース(Ver. 5.0)では、BCC-Fe のギブスエネルギーは2つの温度域(融点以上と融点以下)に分かれて記述されている。また、Liquid-Fe の比熱の温度依存性をみると融点において、連続しているが屈曲(**図 2.2(b)**中のグレーの矢印)がみられる。すなわち三次変態であるが、通常、温度域を区切って関数を与える場合には区切りの温度において2次の導関数まで連続になるように考慮されている。また、詳細は文献[14, 15]に譲るが、BCC 相の比熱のピークは磁気変態によるもので Inden モデルにより記述されている。この Inden モデルは、比熱の温度依存性(ラムダ転移の形状)を再現するために温度の対数項が用いられているため、それを積分して得られるギブスエネルギー関数が複雑になる。そのため、現在では Inden の与えた対数関数を級数展開し簡略化した Inden-Hillert-Jarl(I-H-J)モデルが広く用いられている。このモデルの特徴は、ラムダ型の比熱曲線の形状を再現するような関数形を用いているだけで、その中には、スピンのアップ・ダウンやその分布などミクロな描像が含まれていない。したがって、このモデルはラムダ型の比熱の温度依存性を示す二次転移に適用することが可能である(たとえば、過冷却液相 - ガラス転移に適用することも可能である)。

2.4 溶体

次に、2 つ以上の元素が混合した場合のギブスエネルギーについて考えることにする。元素 A と元素 B が混合した溶体相 α を考え、それぞれの元素のモルフラクションを x_A, x_B とする。全体の原子のモル数は $x_A + x_B = 1$ とする。この時の A-B 二元系溶体相 α のギブスエネルギーは、純元素のギブスエネルギー(式(2.1))に A と B を混合したことによって生じたギブスエネルギー変化 G_m^{Mix} を加えて次式で表される。

$$G_m^\alpha = x_A {}^0G_A^\alpha + (1-x_A) {}^0G_B^\alpha + G_m^{\text{Mix}} \quad (2.8)$$

ここで圧力は $P = 10^5 \text{ Pa}$ 一定である。A と B の間に相互作用がなく、A と B の混合がランダムである場合には、混合によるギブスエネルギー変化 G_m^{Mix} はエントロピー項のみで与えられ、

$$G_m^\alpha = x_A {}^0G_A^\alpha + (1-x_A) {}^0G_B^\alpha - TS_m^{\text{Mix}} \quad (2.9)$$

ここで S_m^{Mix} は混合のエントロピーであり、式(2.9)でギブスエネルギーを与えられる溶体を理想溶体と呼ぶ。 n_A 個の A 原子と n_B 個の原子を $N (= n_A + n_B = 1 \text{ mol})$ 個の格子点上にランダムに配置するときの場合の数 W は、次式で与えられる [16]。

$$W = {}_N C_{n_A} \cdot {}_{(N-n_A)} C_{n_B} = \frac{N!}{n_A! n_B!} \quad (2.10)$$

混合のエントロピーはボルツマンの式を用いて、十分 N が大きい場合のスターリングの近似式 ($\ln x! = x \ln x - x$) を適用すると、式(2.11)で与えられる。

$$S_m = k \ln(W) = -R \sum_{i=A}^B x_i \ln(x_i) \quad (2.11)$$

これが B-W-G 近似として知られる配置のエントロピー—式である。したがって、A-B 二元系理想溶体のギブスエネルギーは、

$$G_m^\alpha = x_A {}^0G_A^\alpha + (1-x_A) {}^0G_B^\alpha + RT [x_A \ln(x_A) + (1-x_A) \ln(1-x_A)] \quad (2.12)$$

実際の溶体のモルギブスエネルギーは、理想溶体からのずれを表す過剰ギブスエネルギー項 G_m^{Excess} を加えて、次式で与えられる。

$$G_m^\alpha = x_A {}^0G_A^\alpha + (1-x_A) {}^0G_B^\alpha + RT [x_A \ln(x_A) + (1-x_A) \ln(1-x_A)] + G_m^{\text{Excess}} \quad (2.13)$$

ここで、原子のランダム混合に加えて、A と B の原子間の結合力(相互作用)は第 1 近接原子間にのみ働くと考えると、過剰ギブスエネルギーは、A と B の混合によって新たにできた最近接位置にある A-B 原子対の影響だけを考えればよい。A-A, B-B, A-B 最近接原子対の結合エネルギー(引力の場合を負に取る)を $u_{A,B}$, $u_{A,A}$, $u_{B,B}$ とし、A-B 対相互作用エネルギー $w_{A,B}$ (A-B 対 1 モル当たり)を次式で定義する。

$$w_{A,B} = u_{A,B} - \frac{u_{A,A} + u_{B,B}}{2} \quad (2.14)$$

ここでカンマで区切られた i, j は、同じ副格子上的最近接位置にある i 原子と j 原子を意味している。2.4 節で取り上げる副格子を導入した場合には、同じ最近接位置にある原子であっても副格子が異なる場合には $i : j$ のようにコロンので区切ることにする。ランダム配置では A-B 対が見つかる確率はモルフラクションの積になるので、第 1 近接位置の配位数を z とし、過剰ギブスエネルギーは、

$$G_m^{\text{Excess}} = x_A (1-x_A) z w_{A,B} \quad (2.15)$$

で与えられる[17]。ここで、改めて A-B の相互作用パラメーター $\Omega_{A,B}$ を次式で定義する。

$$\Omega_{A,B} = zW_{AB} \quad (2.16)$$

式(2.15), (2.16)を式(2.13)に代入すると、 α 相のギブスエネルギーとして次式が得られる。

$$G_m^\alpha = x_A {}^0G_m^{\alpha-A} + (1-x_A) {}^0G_m^{\alpha-B} + RT \left[x_A \ln(x_A) + (1-x_A) \ln(1-x_A) \right] + x_A (1-x_A) \Omega_{A,B} \quad (2.17)$$

式(2.17)でギブスエネルギーが表される溶体を正則溶体、この熱力学モデルを正則溶体モデルと呼んでいる。しかし、実際の溶体の過剰ギブスエネルギーを再現するには相互作用パラメーター($\Omega_{A,B}$)の濃度依存性の導入が必要であり、次式の Redlich-Kister(R-K)級数が広く用いられている。

$$\Omega_{A,B} = \sum_{n=0}^v L_{A,B}^{(n)} (x_A - x_B)^n \quad (2.18)$$

そのほかにも Margules 型, Borelius 型などいくつかの級数が 1970 年代に提案され、当時は混在していたが現在の熱力学データベースでは R-K 級数が用いられている [18]。以下の式は、A, B, C, D, E... と元素の総和を取ればよいので、二元系の過剰ギブスエネルギー関数を修正することなく、このまま多元系における過剰ギブスエネルギーの推定・拡張可能であり、この多元系の記述を Muggianu 型と呼ぶ。

$$G_m^{\text{Excess}} = \sum_{i=A} \sum_{j>i} x_i x_j \Omega_{i,j} = \sum_{i=A} \sum_{j>i} x_i x_j \left[\sum_{n=0}^v L_{i,j}^{(n)} (x_i - x_j)^n \right] \quad (2.19)$$

また、 $L_{i,j}^{(n)}(T)$ の温度依存性は、純元素のギブスエネルギーと同じ温度関数で

表される。これは同じ比熱式(式(2.4))から出発するためである。

$$L_{i,j}^{(n)}(T) = a + (c-b)T - cT \ln T - \frac{1}{2}dT^2 - \frac{1}{6}eT^3 - \frac{1}{2}fT^{-1} \quad (2.20)$$

ここで a, b, c, d, e, f は定数であり、種々の実験値を最もよく再現できるようにこれらの定数を決める作業が熱力学アセスメントである。十分に実験データがある場合には、右辺の第 3 項以降を考慮することも可能であるが、取り入れられている例は少ない。

また、相互作用パラメーター $\Omega_{i,j}$ が濃度依存性を持つ場合には厳密には準正則溶体と呼ぶべきであるが、広義に正則溶体と呼ばれている(本論文では全て正則溶体と呼んでいる)。

図 2.3(a), (b) に $n = 1 \sim 10$ までの R-K 級数項の組成依存性を示した。 $n = 0$ と偶数項の場合には過剰ギブスエネルギーは 1:1 組成に極値を持つ左右対称の曲線となる。実際の合金系では左右非対称な場合が多く、R-K 級数の高次項はそれら合金系における過剰ギブスエネルギーを再現するために必要である。一方で n が奇数の場合には、1:1 組成において左右の符号が異なり回転対称形を示す。これらの級数項は図 2.3 からわかるとおり、次数が高くなるにしたがって、ピークの高さや現れる位置が純元素側へ移動し、より限定的になるため、高次項($n = 3$ 以上)が用いられるのはまれであり、 $n = 3$ よりも高次の項が必要になる場合には、その溶体に対する熱力学モデルの選択を再考する必要がある。

2.5 化合物

化合物に対しては、その構造中で元素が優先的に占める格子サイトがあるため、熱力学モデルにおいてその優先サイトを記述する必要がある。そのためモデルが前述の正則溶体モデルとあわせて重要な熱力学モデルである副格子モデルである。広義の副格子モデルは、元の相を各元素の優先サイトにより分割する。ここで分割された部分を副格子と呼ぶ。この副格子モデルは、

侵入型固溶体，イオン液相，化合物など広く適用できる熱力学モデルである。液相には格子はないが，液相に対して分割する場合でも副格子モデルと呼んでいる。これらの副格子モデルが適用される種々の相の中で，化合物に対しては定式化がなされており，これをコンパウンドエナジーフォーマリズム (Compound energy formalism: CEF)モデルと呼んでいる[19, 20]。さらにこのコンパウンドエナジーフォーマリズムは，規則 - 不規則変態に適用できるように，高度化されており，これをスプリットコンパウンドエナジーフォーマリズムと呼ぶ(Split Compound energy formalism: Split-CEF)。

2.5.1 2 副格子モデル

ここではまずは副格子モデルについて説明する。結晶中で，ある原子が優先占有サイトを持っている場合には，優先占有サイトが決まっているということを経験則の式の中に取り入れなければならない(長範囲規則度の導入に相当する)。ここでは，最も簡単な規則構造の一つである A-B 二元系における B2 型規則構造を持つ化合物を例に取り上げる(図 2.4(a))。後章では 4 副格子モデルを用いることになるが，基本的な考え方はこの A-B 二元系における B2 構造と同じである。

B2 構造においては，結晶中で原子 A が占める位置と原子 B が占める位置を明確に区別することができる。それぞれの原子が占める格子点だけを取り出すと，図 2.4(b)のように，2つの単純立方格子に分けることができる。元の結晶格子を分割して得られたこれらの結晶格子を副格子と呼ぶ。この副格子を用いてギブスエネルギーを記述する熱力学モデルは，副格子モデルと呼ばれている。元の格子を分けた副格子の数(N)がわかるように，通常 N 副格子モデルと呼ぶ。したがって，本節の 2 副格子モデルでは A-B 二元系の B2 構造を 2つの副格子に分けた場合のギブスエネルギーを取り扱うことを意味していることになる。

次に副格子に分けたことによって，全体のモルフラクションに加えて，各副格子中の元素濃度の定義が必要になるこれをサイトフラクション呼ぶ。ここで，上記の B2 相は 2つの副格子に分けた場合を考える。この時，両方の副

格子上で元素 A, B が混合すると $(A, B)_p(A, B)_q$ と記述され。このとき、左から順に副格子#1 副格子#2 と呼ぶ。 $(A, B)_p(A, B)_q$ 化合物の副格子# k ($= 1, 2$)上の元素 i のモル数を $n_i^{(k)}$, 副格子# k 上の全格子点のモル数を $N^{(k)}$ とすると, 副格子# k 上の元素 i ($= A, B$) のサイトフラクション $y_i^{(k)}$ は次式で与えられる。

$$y_i^{(k)} = \frac{n_i^{(k)}}{N^{(k)}} \\ \sum_i y_i^{(k)} = 1 \quad (2.21)$$

ここで化合物を構成する原子数を 1 モルとする ($N = p + q = 1 \text{ mol of atoms}$)。B2 相の場合, $p = q = 0.5$ である。このように原子 1 モル当たりで与える場合もあるが, Unit formula 当たりで与える場合もあるため, モルの定義は統一されていない。副格子濃度と平均組成 x_i の関係は次式で与えられる。

$$x_i = \frac{\sum_k N^{(k)} y_i^{(k)}}{\sum_k N^{(k)}} \quad (2.22)$$

次に図 2.4 に示した A-B 二元における B2 型化合物のギブスエネルギーを考えてみよう。ここで B2 型化合物の化学式を $A_{0.5}B_{0.5}$ (全原子数を 1 モル) とすると $p = q = 0.5$ ($N^{(1)} = N^{(2)} = 0.5$) である。副格子#1 上にある原子は副格子#2 上にある 8 個の第 1 近接原子に囲まれている (第 2 近接対以降の結合エネルギーは考えないことにする)。したがって副格子#1 上の A 原子の周りに, 副格子#2 上の A 原子が見つかる確率 (A-A 対の確率) は $y_A^{(1)} y_A^{(2)}$ である。同様に B-B 対の確率は $y_B^{(1)} y_B^{(2)}$, A-B 対の確率は $y_A^{(1)} y_B^{(2)}$ である。副格子#2 上の原子からみた対の数はそれぞれ $y_A^{(2)} y_A^{(1)}$, $y_B^{(2)} y_B^{(1)}$, $y_A^{(2)} y_B^{(1)}$ となる。最近接原子の配位数を z , i - j 対 1 モル当たりの結合エネルギーを u_{ij} とすると, 配置のエントロピー項を加えて, この化合物のギブスエネルギーは, 第一近接相互作用のみを考えると,

$$\begin{aligned}
G_m^{B2} &= z \sum_{k=1}^2 \sum_{l>k}^2 \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B \frac{N^{(k)}}{N} y_i^{(k)} y_j^{(l)} u_{i,j} + RT \sum_{k=1}^2 \sum_{i=A}^B \frac{N^{(k)}}{N} y_i^{(k)} \ln(y_i^{(k)}) \\
&= \frac{1}{2} z \left(y_A^{(1)} y_A^{(2)} u_{A:A} + y_B^{(1)} y_B^{(2)} u_{B:B} + y_A^{(1)} y_B^{(2)} u_{A:B} + y_B^{(1)} y_A^{(2)} u_{B:A} \right) \\
&\quad + \frac{1}{2} RT \sum_{k=1}^2 \sum_{i=A}^B y_i^{(k)} \ln(y_i^{(k)}) \tag{2.23}
\end{aligned}$$

B2 相が純元素 A だけから成るとすると ($y_A^{(1)} = y_A^{(2)} = 1$, その他の副格子濃度は 0), 式(2.23)は B2 構造を持つ純元素 A(BCC_A2)のギブスエネルギー ${}^0G_m^{B2-A}$ と一致する。ここでは B2 相が副格子分けされた相であるため, 純元素のギブスエネルギーは ${}^0G_{A:A}^{B2}$ と表現する(モル量を表す添え字 m は表記していないが, 以降断らない限りモル量を用いる)。右下の添え字は, 副格子#1 を元素 A, 副格子#2 を元素 A が全て占めたときのギブスエネルギーで, コロンは副格子が異なっていることを表している。各副格子を 1 種類の元素が占めた場合の組合せをエンドメンバーと呼び, 2 副格子で B2-(A, B)_{0.5}(A, B)_{0.5} 化合物のギブスエネルギーを表した場合には, ${}^0G_{A:A}^{B2}$, ${}^0G_{A:B}^{B2}$, ${}^0G_{B:A}^{B2}$, ${}^0G_{B:B}^{B2}$ の 4 種類の組合せが考えられる。純 A の場合と同様に, 純 B, 純 AB (と純 BA) を考えると,

$$\begin{aligned}
{}^0G_{A:A}^{B2} &= \frac{1}{2} z u_{A:A} \\
{}^0G_{B:B}^{B2} &= \frac{1}{2} z u_{B:B} \\
{}^0G_{A:B}^{B2} &= {}^0G_{B:A}^{B2} = \frac{1}{2} z u_{A:B} \tag{2.24}
\end{aligned}$$

ここで $u_{A:B} = u_{B:A}$ としている。式(2.24)を用いて式(2.23)を書き換えると,

$$G_m^{B2} = \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B y_i^{(1)} y_j^{(2)} {}^0G_{i,j}^{B2} + \frac{1}{2} RT \sum_{k=1}^2 \sum_{i=A}^B y_i^{(k)} \ln y_i^{(k)} \tag{2.25}$$

さらに, 上式に過剰ギブスエネルギー項 ${}^{\text{ex}}G_m^{B2}$ が加えられている場合が多い。この項は, 同じ副格子や複数の副格子上での異なる元素の混合による過剰ギブスエネルギーであり, R-K 級数を用いて与えられる。2 副格子に分けた B2 相の場合には次式となる。

$$\begin{aligned}
{}^{\text{ex}}G_m^{\text{B2}} = & \sum_i \left[y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_i^{(2)} \sum_{n=0}^v L_{A,B;i}^{(n)} (y_A^{(1)} - y_B^{(1)})^n \right] \\
& + \sum_i \left[y_i^{(1)} y_A^{(2)} y_B^{(2)} \sum_{n=0}^v L_{i,A,B}^{(n)} (y_A^{(2)} - y_B^{(2)})^n \right] \\
& + y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_A^{(2)} y_B^{(2)} \frac{1}{2} \sum_{n=0}^v L_{A,B:A,B}^{(v)} \left[(y_A^{(1)} - y_B^{(1)})^n + (y_A^{(2)} - y_B^{(2)})^n \right] \quad (2.26)
\end{aligned}$$

ここで、 $L_{A,B;i}^{(0)}$ は、副格子#2 が元素 i のみで占められたときの副格子#1 上の A と B の相互作用パラメーターである(B2 構造の場合には、第 2 近接対相互作用に相当する。第 1 近接相互作用は式(2.24)で考慮している)。 $L_{i,A,B}^{(0)}$ も同様に、副格子#2 上の A と B の相互作用パラメーターである。右辺第 3 項の $L_{A,B:A,B}^{(k)}$ は、レシプロカルパラメーターと呼ばれ、2 つの副格子に同時に混合を許した場合のパラメーターである。このレシプロカルパラメーターは、多くの場合 $n = 0$ 項だけであるが、短範囲規則化の影響を取り入れるために級数の高次項が用いられる場合もある。この過剰ギブスエネルギー ${}^{\text{ex}}G_m^{\text{B2}}$ は正則溶体モデルで用いた過剰ギブスエネルギー G_m^{Excess} とは異なっている。例えば、 ${}^{\text{ex}}G_m^{\text{B2}} = 0$ として式(2.25)に不規則相の条件 $y_A^{(1)} = y_A^{(2)} = x_A$, $y_B^{(1)} = y_B^{(2)} = x_B$ を代入すると、正則溶体の過剰ギブスエネルギーを得ることができる($\Omega_{A,B} = z w_{A,B}$)。B2 構造は図 2.4 に示したように副格子分けされており、各副格子の最近接位置は元の BCC 格子の第 2 近接位置に相当する。したがって、この場合の過剰ギブスエネルギー ${}^{\text{ex}}G_m^{\text{B2}}$ は、第 2 近接対相互作用(式(2.26)の右辺第 1 項と第 2 項)の寄与を表している。

この B2-(A, B)_{0.5}(A, B)_{0.5} 化合物が組成範囲を持たない定比化合物 A_{0.5}B_{0.5} である場合、 $y_A^{(1)} = y_B^{(2)} = 1$, $y_A^{(2)} = y_B^{(1)} = 0$ を式(2.25)に代入すると、右辺第 2 項の混合エントロピーの寄与がなくなるため $G_m^{\text{B2}} = {}^0G_{A,B}^{\text{B2}}$ が得られる。これは、化学量論化合物のギブスエネルギーであり、次式で与えられる。右辺の第 3 項 ${}^0G_m^{\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}}$ は、純元素からの化合物の生成ギブスエネルギーである。

$${}^0G_{A,B}^{\text{B2}} = \frac{1}{2} {}^0G_m^{\alpha-A} + \frac{1}{2} {}^0G_m^{\beta-B} + {}^0G_m^{\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}} \quad (2.27)$$

ここで α 相, β 相はいずれも BCC 構造である。また, 式(2.28)に式(2.25)を代入して整理すると, 対相互作用パラメーターと関連付けられる。

$${}^0G_m^{A_{0.5}B_{0.5}} = \frac{z}{2} \left(u_{A:B} - \frac{u_{A:A} + u_{B:B}}{2} \right) = \frac{z}{2} w_{A:B} \quad (2.28)$$

ここで対相互作用パラメーターの添え字 A:B は, それぞれ異なる副格子上にある最近接原子の対相互作用パラメーター(副格子#1 上の A 原子と副格子#2 上の B 原子間)であることを意味している。B2 の場合には $z = 8$, ${}^0G_m^{A_{0.5}B_{0.5}} = 4w_{A:B}$ となる。

2.5.2 平衡副格子濃度

式(2.23)において新たに副格子とそれに伴う副格子濃度を導入したことで, 自由度が増えていることがわかるだろう。ここでは具体的に B2 二元系化合物を考える。B2 化合物を 2 副格子に分ける場合には, A と B の各副格子上の濃度は次式で表される ($N^{(1)} = N^{(2)}$ であることに注意すること)。

$$\begin{aligned} y_B^{(1)} &= 1 - y_A^{(1)} \\ y_A^{(2)} &= 2x_A - y_A^{(1)} \\ y_B^{(2)} &= 1 - y_A^{(2)} = 1 - 2x_A + y_A^{(1)} \end{aligned} \quad (2.29)$$

ここで右辺の平均組成 x_A を決めても, この場合 $y_A^{(1)}$ が未知数として残されてしまう。したがって, この化合物相のギブスエネルギーを求めるには, もう一つ拘束条件を加えて副格子濃度を決めなければならない。すなわち, 平均組成を固定して, 最も低いギブスエネルギーを与える副格子濃度(サイトフラクション)を求めなければならない。したがって, 副格子の導入に伴って, 新たな拘束条件として次式が得られる。

$$\begin{aligned}\frac{\partial G_m^{A_p B_q}}{\partial y_A^{(1)}} &= 0 \\ \frac{\partial^2 G_m^{A_p B_q}}{(\partial y_A^{(1)})^2} &> 0\end{aligned}\tag{2.30}$$

この条件は、混合を許している副格子が一つ増えるごとに、一つ加えられることになる。言い換えると副格子内での混合を許さない場合には、その副格子のモルフラクションは既知になるので、拘束条件となり式(2.30)の手続きが不要になる(自由度は増えない)。例えば、B2相の場合、一方の副格子だけに混合を許す場合には、B2-(A)_{0.5}(A, B)_{0.5}と記述できる(この場合には第1副格子は元素 A のみで占められていることが既知なので)。この時のサイトフラクションとモルフラクションの関係は式(2.30)で $y_B^{(1)} = 0, y_A^{(1)} = 1$ を代入すれば明らかである。すなわち

$$\begin{aligned}y_A^{(2)} &= 2x_A - 1 \\ y_B^{(2)} &= 2 - 2x_A\end{aligned}\tag{2.31}$$

のようにモルフラクション(x_A)が決まれば、サイトフラクション($y_A^{(2)}, y_B^{(2)}$)が与えられる。

図 2.5(a)に AB 化合物相のギブスエネルギーと副格子濃度の関係を示す。ギブスエネルギーは副格子濃度の関数として図 2.5(a)で示す曲面で与えられる。組成を $x_A = 0.5$ で固定した場合のギブスエネルギーの副格子濃度依存性を図 2.5(b)に示す。式(2.30)を満たす $y_A^{(1)}$ として a 点, b 点を得ることができる。

2.6 スプリットコンパウンドエネルギーフォーマリズム(Split-CEF)モデル

ここで取り上げた B2 化合物は規則 - 不規則変態することが知られている(不規則相は BCC 固溶体で, Strukturbericht 記号で A2 なので, これを A2/B2 変態とも呼ぶ)。この規則 - 不規則変態とは、低温側では構成原子が規則的に並んでいる規則相(化合物相)が、温度の上昇と共に規則的に配列された各副格

子の原子の並びが徐々に混ざり合い、ある温度以上では構成原子がランダムに混ざり合う不規則相(固溶体)となる変態のことである。図 2.6 に規則 - 不規則変態の模式図を示す。図 2.6(a)では○が占める副格子と、●が占める副格子を明確に分けることができるが、不規則相(図 2.6(b))ではその区別がなくなっている。先ずはこの A2/B2 変態を例に考えることにする。B2 相(規則相)のギブスエネルギーは副格子モデルにより記述され、高温側に現れる A2 相(不規則相)のギブスエネルギーは正則溶体モデルによってギブスエネルギーが記述される。ここで、B2 相のギブスエネルギー式に不規則相の条件 ($y_i^{(1)} = y_i^{(2)} = x_i$)を代入することで不規則相のギブスエネルギーを与えられるが、このギブスエネルギーは式(2.17)で与えられる不規則相のギブスエネルギー式と一致しなければならない(共に同じ不規則相のギブスエネルギーに対応するため)。この条件を課した熱力学モデルが、Split-CEF モデルである。Split-CEF モデルが導入されるまでは、規則相と不規則相を全く別の相としてギブスエネルギーを決めていたが、現在では、規則 - 不規則変態をする化合物のギブスエネルギー G_m^{Order} は、不規則相のギブスエネルギーと規則化のギブスエネルギーの 2 つの項の和として与える手法が用いられるようになっている。Split-CEF モデルの導入の利点の一つは、例えば状態図計算において異なる名称の同じギブスエネルギーを持った相が現れることを避けることができる点である。これは多元系合金で表れる問題であったが、これによって相平衡計算・状態図計算の安定性が向上している。

Split-CEF モデルは、副格子分けを行った上で、さらに不規則相のギブスエネルギーと規則化のギブスエネルギーを分けて(Split して)記述する熱力学モデルである。このモデルは、化合物のギブスエネルギーを記述する CEF モデルの規則 - 不規則変態に対する特別な形である。CEF この場合のギブスエネルギーは、次式で表される。

$$G_m^{\text{Order-split}} = G_m^{\text{Disorder}}(\{x_i\}) + \Delta G_m^{\text{Order}} \quad (2.32)$$

ここで、独立に変化できる成分量 x_A, x_B, x_C, \dots を代表して $\{x_i\}$ と記述している。 $G_m^{\text{Disorder}}(\{x_i\})$ は不規則相のギブスエネルギーであり、溶体相のギブスエネルギーの記号を置きなおしたものである。 $\Delta G_m^{\text{Order}}$ は不規則相が規則化したとき

の規則化によるギブスエネルギー変化分である。この時に、規則相が完全に不規則化したときには、規則化のギブスエネルギーはゼロにならなければならない。この点を保証するためには、規則相のギブスエネルギーモデル(副格子モデル)を用いて、規則化した場合と不規則化した場合について計算し、両者の差を規則化のギブスエネルギーと定義すればよい。すなわち、規則化のギブスエネルギーを式(2.33)で与える。ここでは副格子濃度に対して独立に変化できる副格子濃度 $y_A^{(k)}, y_B^{(k)}, y_C^{(k)} \dots$ を代表して $\{y_i^{(k)}\}$ と記述している。

$$\Delta G_m^{\text{Order}} = G_m^{\text{Order}}(\{y_i^{(k)}\}) - G_m^{\text{Order}}(\{y_i^{(k)} = x_i\}) \quad (2.33)$$

この場合、 $G_m^{\text{Order}}(\{y_i^{(k)}\})$ は規則相 ($y_i^{(1)} \neq y_i^{(2)}$, A2/B2 変態では、B2 型化合物に相当する) のギブスエネルギー、 $G_m^{\text{Order}}(\{y_i^{(k)} = x_i\})$ は規則相が不規則化した時 ($y_i^{(1)} = y_i^{(2)} = x_i$) のギブスエネルギーである。この規則相と不規則相のギブスエネルギーの関係を模式的に **図 2.7** に示す(規則相が現れる温度域を想定している)。

式(2.24)中の規則相のギブスエネルギーによって与えられる G_m^{Order} は、どのような副格子モデルを用いるかによって異なってくる。例えば、同じ A2/B2 変態でも、2 副格子に分けた副格子モデルを用いて記述することも可能であるが、さらに細かく 4 副格子に分けることもできる。それによって副格子モデルによるギブスエネルギーの記述が変わってくるため、実際の式(2.31)の中身が変わってくることになる。

ここで具体的な Split-CEF モデルの計算例として、比較的簡単な 2 副格子モデルによる例を取り上げる。ここでは、A-B 二元系における A2/B2 変態を対象とし、R-K 級数の $n = 0$ までを考えると、B2 規則相のギブスエネルギー

$$G_m^{\text{Order}}(\{y_i^{(k)} = x_i\}) \text{ は、式(2.25)と式(2.26)より}$$

$$\begin{aligned}
G_m^{\text{Order}} \left(\{y_i^{(k)} = x_i\} \right) &= G_m^{\text{B2}} = \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B x_i x_j {}^0G_{i,j}^{\text{B2}} + RT \sum_{i=A}^B x_i \ln x_i \\
&+ x_A x_B \sum_{i=A}^B x_i L_{A,B;i}^{(0)} + x_A x_B \sum_{i=A}^B x_i L_{i,A,B}^{(0)} + x_A^2 x_B^2 L_{A,B;A,B}^{(0)}
\end{aligned} \tag{2.34}$$

2つの副格子が同じ結晶格子(単純立方格子)であり、第1近接相互作用と第2近接相互作用が独立とすると、

$$\begin{aligned}
{}^0G_{A:B}^{\text{B2}} &= {}^0G_{B:A}^{\text{B2}} \\
L_{A,B;A}^{(0)} &= L_{A,B;B}^{(0)} = L_{A,B;*}^{(0)} \\
L_{A:A,B}^{(0)} &= L_{B:A,B}^{(0)} = L_{*,A,B}^{(0)} \\
L_{A,B;*}^{(0)} &= L_{*,A,B}^{(0)}
\end{aligned} \tag{2.35}$$

ここで”*”はパラメーターがその副格子を占める成分に依存しないことを意味している(第2近接A-B対相互作用は*印の副格子の原子種に依存しないと仮定していることになる)。したがって、式(2.34)は、

$$\begin{aligned}
G_m^{\text{Order}} \left(\{y_i^{(k)} = x_i\} \right) &= x_A^2 {}^0G_{A:A}^{\text{B2}} + x_B^2 {}^0G_{B:B}^{\text{B2}} + 2x_A x_B {}^0G_{A:B}^{\text{B2}} + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\
&+ 2x_A x_B L_{A,B;*}^{(0)} + x_A^2 x_B^2 L_{A,B;A,B}^{(0)}
\end{aligned} \tag{2.36}$$

これがA2相(不規則相)のギブスエネルギー式と等しくなればよい。純元素からの寄与を表す右辺第1, 第2項の組成依存性が式(2.36)と式(2.37)で異なっているが、規則相のパラメーターを対相互作用パラメーター $w_{i,j}$ で与えることで両者は一致する。R-K級数で組成の4乗項が現れる $n=2$ まで考えれば、

$$\begin{aligned}
G_m^{\text{Disorder}} &= x_A {}^0G_m^{\text{A2-A}} + x_B {}^0G_m^{\text{A2-B}} + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\
&+ x_A x_B \left[L_{A,B}^{(0)} + L_{A,B}^{(1)} (x_A - x_B) + L_{A,B}^{(2)} (x_A - x_B)^2 \right] \\
&= G_m^{\text{Order}} \left(\{y_i^{(k)} = x_i\} \right)
\end{aligned} \tag{2.37}$$

式(2.36), 式(2.37)から 2 副格子モデルにおける B2 相のパラメーターと正則溶体モデルにおける A2 固溶体相の R-K 級数項との関係は以下のように導くことができる。

$$\begin{aligned}
 L_{A,B}^{(0)} &= 2 {}^0G_m^{A_{0.5}B_{0.5}} + 2L_{A,B}^{(0)*} + \frac{1}{4}L_{A,B:A,B}^{(0)} \\
 L_{A,B}^{(1)} &= 0 \\
 L_{A,B}^{(2)} &= -\frac{1}{4}L_{A,B:A,B}^{(0)}
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

ここで右辺の規則相のパラメーターは対相互作用パラメーターで与える点に注意すること。この関係式を用いることで、もし規則相か不規則相の一方の相だけが平衡状態図に表れる場合でも、規則相のパラメーターから不規則相のパラメーターを類推する(または逆)ことが可能である。この関係式は式(2.26)で R-K 級数(または溶体相の R-K 級数項の数)をどこまで考慮するかに依存するため、その合金系に必要なパラメーター間の関係式を $G_m^{\text{Disorder}} = G_m^{\text{Order}}(\{y_i^{(k)} = x_i\})$ により導く必要がある。また、対結合エネルギー u_{ij} ではなく、対相互作用パラメーター $w_{i,j}$ を用いてエンドメンバーのギブスエネルギーを記述することで、純元素の寄与が $G_m^{\text{Order-split}} = G_m^{\text{Disorder}}(\{x_i\}) + \Delta G_m^{\text{Order}}$ の関係によりキャンセルされる。したがって、式(2.27)の右辺第 3 項は ${}^0G_{A:B}^{B2} = {}^0G_m^{A_{0.5}B_{0.5}} (=4w_{A:B})$ と与える。

第 2 近接相互作用が無視できれば ($L_{A,B}^{(0)*} \cong 0$)、あとはレシプロカルパラメーターと対相互作用パラメーターとの関係がわかれば、式(2.38)から不規則相の R-K 級数を定めることができる。したがって、対相互作用パラメーターを決めるだけで、規則 - 不規則変態の状態図を計算することができる。ここではレシプロカルパラメーターを 0 として規則 - 不規則変態の計算を行うことにする。純元素のギブスエネルギーを $0({}^0G_m^{A2-A} = {}^0G_m^{A2-B} = {}^0G_{A:A}^{B2} = {}^0G_{B:B}^{B2} = 0)$ とし、 $\Delta G_m^{\text{Order}}$ と G_m^{Disorder} の計算には次のパラメーターを用いた。

$$\begin{aligned}
{}^0G_{A:A}^{B2} &= {}^0G_{B:B}^{B2} = 0 \\
{}^0G_{A:B}^{B2} &= {}^0G_{B:A}^{B2} = 4w_{A:B} \\
{}^0G_m^{A2-A} &= {}^0G_m^{A2-B} = 0 \\
L_{A,B}^{(0)} &= 2{}^0G_m^{A_{0.5}B_{0.5}} = 8w_{A:B} \\
L_{A,B}^{(1)} &= L_{A,B}^{(2)} = 0
\end{aligned} \tag{2.39}$$

図 2.8(a)は、 $w_{A:B} = -1 \text{ kJmol}^{-1}$ としたときの規則 - 不規則変態線である。高温側で不規則相の A2 相が安定となり、低温側では規則化して B2 相が現れる。この場合の相転移は、実験より二次の相転移であることが知られている。図の縦軸は、対相互作用エネルギーで無次元化した温度である。1:1 組成においてピーク ($-RT/w_{A:B} = 4$)を持つ曲線となる。図 2.8(b)は、規格化温度 $-RT/w_{A:B} = 3$ における規則相、不規則相、規則化のギブスエネルギー、図 2.8(c)は A-50at.%B 合金の副格子濃度の温度依存性である。 T_{Crit} は規則 - 不規則変態温度であり、次の条件から求められる。

$$\left[\frac{\partial^2 G_m^{\text{Order}}}{(\partial y_A^{(1)})^2} \right]_T = 0 \tag{2.40}$$

ここで、 G_m^{Order} の独立変数は温度 T と副格子濃度 $y_A^{(1)}, y_B^{(1)}, y_A^{(2)}, y_B^{(2)}$ のうちの 1 つである。ここでは $y_A^{(1)}$ としている。次に、長範囲規則度を $\eta = y_A^{(1)} - y_A^{(2)} = 2y_A^{(1)} - 1$ と定義すると、規則化した場合 $y_A^{(1)} = 1, 0$ には、 $\eta = \pm 1$ 、不規則化した場合 $y_A^{(1)} = 1/2$ には、 $\eta = 0$ となる。規則 - 不規則変態点は副格子の区別がなくなるため $y_i^{(1)} = y_i^{(2)} = x_i$ であり、

$$T_{\text{Crit}} = -\frac{4}{R} x_A x_B {}^0G_{A:B}^{B2} = -\frac{16}{R} x_A x_B w_{A:B} \tag{2.41}$$

図 2.8(a)の A-50at.%B 合金の臨界温度は、解析的に求めることができ、この場合には $481\text{K} (T_{\text{Crit}} = -4w_{A:B}/R)$ になる。

2.6.1 面心立方格子

ここでは、B2 への 2 副格子モデルよりも複雑な、FCC 格子に対する 4 副格子モデルについて取り上げる。化合物の場合、ワイコフポジションの数だけの副格子を用いて化合物のギブスエネルギーを記述するのが最も尤もらしいが、その化合物の熱力学量がどの程度明らかになっているかなどの理由から、副格子の数は多くの場合、最大で 4 である。特に規則 - 不規則変態に用いる Split-CEF モデルの適用は 4 副格子が最大である。この 4 副格子を FCC 構造に対して用いた場合、それぞれの副格子は単純立方格子になり、等価であるため各副格子を占める原子種によって L1₂-AB₃, L1₀-AB, L1₂-A₃B, A1-(A, B) の 4 つの相を一つのギブスエネルギー関数で表すことができる(図 2.9(a), (b) に FCC 相に対する副格子分け示す)。

図 2.9(b)に示したそれぞれの副格子は同じ格子定数を持つ単純立方格子となる。規則相(L1₀, L1₂ 相)のギブスエネルギー $G_m^{\text{Order-split}}$ は、不規則相のギブスエネルギー(この場合は FCC_A1 固溶体) $G_m^{\text{Disorder}}(\{x_i\})$ と規則化のギブスエネルギー $\Delta G_m^{\text{Order}}$ の和で与えられる。A-B 二元系に対して規則相のギブスエネルギー一式は、

$$\begin{aligned}
G_m^{\text{Order}} = & \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B \sum_{k=A}^B \sum_{l=A}^B y_i^{(1)} y_j^{(2)} y_k^{(3)} y_l^{(4)} G_{i,j,k,l}^0 + RT \sum_{v=1}^4 \sum_{i=A}^B N^{(v)} y_i^{(v)} \ln y_i^{(v)} \\
& + \sum_{i=A}^B \sum_{j>i} y_i^{(1)} y_j^{(1)} \left(\sum_{k,l,m} y_k^{(2)} y_l^{(3)} y_m^{(4)} L_{i,j,k,l;m}^{(0)} \right) + \sum_{i=A}^B \sum_{j>i} y_i^{(2)} y_j^{(2)} \left(\sum_{k,l,m} y_k^{(1)} y_l^{(3)} y_m^{(4)} L_{k,i,j,l;m}^{(0)} \right) \\
& + \sum_{i=A}^B \sum_{j>i} y_i^{(3)} y_j^{(3)} \left(\sum_{k,l,m} y_k^{(1)} y_l^{(2)} y_m^{(4)} L_{k,l,i,j;m}^{(0)} \right) + \sum_{i=A}^B \sum_{j>i} y_i^{(4)} y_j^{(4)} \left(\sum_{k,l,m} y_k^{(1)} y_l^{(2)} y_m^{(3)} L_{k,l,m,i,j}^{(0)} \right) \\
& + \sum_{i=A}^B \sum_{j>i} \sum_{k=A}^B \sum_{l>k} y_i^{(1)} y_j^{(1)} y_k^{(2)} y_l^{(2)} \left(\sum_{p,q} y_p^{(3)} y_q^{(4)} L_{i,j,k,l;p,q}^{(0)} \right) + \dots \\
& + \sum_{i=A}^B \sum_{j>i} \sum_{k=A}^B \sum_{l>k} \sum_{p=A}^B \sum_{q>p} y_i^{(1)} y_j^{(1)} y_k^{(2)} y_l^{(2)} y_p^{(3)} y_q^{(3)} \left(\sum_r y_r^{(4)} L_{i,j,k,l;p,q,r}^{(0)} \right) + \dots \\
& + \sum_{i=A}^B \sum_{j>i} \sum_{k=A}^B \sum_{l>k} \sum_{p=A}^B \sum_{q>p} \sum_{r=A}^B \sum_{s>r} y_i^{(1)} y_j^{(1)} y_k^{(2)} y_l^{(2)} y_p^{(3)} y_q^{(3)} y_r^{(4)} y_s^{(4)} L_{i,j,k,l;p,q,r,s}^{(0)} \tag{2.42}
\end{aligned}$$

ここで、右辺第3項以降は R-K 級数の $n = 0$ 項のみを示しているが、高次項が用いられている場合は少ない。また、右辺の第7項の L はレシプロカルパラメーターと呼ばれ、2つの副格子上で同時に混合をした場合のギブスエネルギーに相当する。次節で導出するが、この第7項が短範囲規則化の寄与を表すことになる。したがって、第8項、第9項以降の項は、短範囲規則化よりも小さなギブスエネルギーへの寄与になるが、熱力学アセスメントにおいて、これまでにこれらの項が用いられた例はない。ここでは、式(2.42)を次のように単純化して4副格子モデルにおける規則 - 不規則変態を考えることにする(レシプロカルパラメーターの組成依存性を無視することに相当する)。式(2.42)の右辺第8項以降は無視し、レシプロカルパラメーターには副格子(*)を占める原子種に依存しないと仮定し次式を用いる。

$$L_{A,B:A,B:*}^{(0)} = L_{A,B:A,B:A}^{(0)} = L_{A,B:A,B:A}^{(0)} = L_{A,B:A,B:A}^{(0)} = L_{A,B:A,B:B}^{(0)} \quad (2.43)$$

したがって式(2.42)は簡略化されて次式となる。

$$\begin{aligned} G_m^{\text{Order}} = & \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B \sum_{k=A}^B \sum_{l=A}^B y_i^{(1)} y_j^{(2)} y_k^{(3)} y_l^{(4)} {}^0G_{i,j;k,l} + RT \sum_{v=1}^4 \sum_{i=A}^B N^{(v)} y_i^{(v)} \ln y_i^{(v)} \\ & + y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_A^{(2)} y_B^{(2)} L_{A,B:A,B:*}^{(0)} + y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_A^{(3)} y_B^{(3)} L_{A,B:*:A,B}^{(0)} + y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_A^{(4)} y_B^{(4)} L_{A,B:*:A,B}^{(0)} \\ & + y_A^{(2)} y_B^{(2)} y_A^{(3)} y_B^{(3)} L_{*:A,B:A,B}^{(0)} + y_A^{(2)} y_B^{(2)} y_A^{(4)} y_B^{(4)} L_{*:A,B:*:A,B}^{(0)} + y_A^{(3)} y_B^{(3)} y_A^{(4)} y_B^{(4)} L_{*:A,B:A,B}^{(0)} \end{aligned} \quad (2.44)$$

レシプロカルパラメーターに式(2.43)が用いられている場合が多いが、 $L_{i,j;k,l}^{(0)}$ 項の濃度依存性を決めるだけの十分な実験データが揃っている合金系に対しては、その濃度依存性を考慮して決定されている場合もある(Au-Cu [20], Al-Ir[21], Cu-Pt[22], Ni-Pt [23]二元系状態図など)。熱力学アセスメントにおける適用結果については、後章で詳細に取り上げる。

化合物のギブスエネルギー ${}^0G_{A:B:B:B}$ は、副格子#1は元素A、その他の3つの副格子は元素Bのみで占められている構造を表しており、 AB_3 (L1₂)に対応する。同様に ${}^0G_{A:A:B:B}$ はAB (L1₀)、 ${}^0G_{A:A:A:B}$ はA₃B (L1₂)となる。式(2.43)は、FCC固溶体(不規則相)のギブスエネルギーも含んでいることから、一つのギブス

エネルギー関数で4つの相のギブスエネルギーを表すことができることになる。二元系では、エンドメンバーの数は16種類になるが、それぞれの副格子は同じ単純立方格子であるため、それぞれを入れ替えても同じ化合物に対応していなければならない。すなわち、次式の関係が成り立たなければならない。

$$\begin{aligned}
{}^0G_{A:A:A:B} &= {}^0G_{A:A:B:A} = {}^0G_{A:B:A:A} = {}^0G_{B:A:A:A} \\
{}^0G_{A:B:B:B} &= {}^0G_{B:A:B:B} = {}^0G_{B:B:A:B} = {}^0G_{B:B:B:A} \\
{}^0G_{A:A:B:B} &= {}^0G_{A:B:A:B} = {}^0G_{A:B:B:A} = {}^0G_{B:A:A:B} = {}^0G_{B:A:B:A} = {}^0G_{B:B:A:A}
\end{aligned} \tag{2.45}$$

残りの2つのエンドメンバーは ${}^0G_{A:A:A:A}$ 、 ${}^0G_{B:B:B:B}$ 純元素 A, B に対応している。同様にレシプロカルパラメーターに対しては、

$$L_{A,B:A,B:**}^{(0)} = L_{A,B:*A,B*}^{(0)} = L_{A,B:**A,B}^{(0)} = L_{*:A,B:A,B*}^{(0)} = L_{*:A,B:*A,B}^{(0)} = L_{*:A,B:A,B}^{(0)} \tag{2.46}$$

また、対相互作用パラメーターとエンドメンバーのギブスエネルギーの関係を導いておく。最近接位置にある異種原子対の数から、化合物のギブスエネルギーは対相互作用パラメーターを用いて、

$${}^0G_{i,j:k;l} = \sum_{m=1}^4 \sum_{n>m}^4 \sum_{p=A}^B \sum_{q=A}^B z^{(m,n)} \frac{N^{(m)}}{N} y_p^{(m)} y_q^{(n)} w_{p;q} \tag{2.47}$$

ここで $z^{(m,n)}$ は m 副格子周りの n 副格子サイトの配位数である。4副格子に分けた場合には4つの副格子が同じ単純立方格子であるため、

$$\begin{aligned}
z^{(m,n)} &= 4 \\
z^{(m,m)} &= 0 \\
N &= 1 \\
N^{(m)} &= \frac{1}{4}
\end{aligned} \tag{2.48}$$

例えば $L1_2-A_3B$ 構造(A:A:A:B)に対しては、 $y_A^{(1)} = y_A^{(2)} = y_A^{(3)} = y_B^{(4)} = 1$ (その他のサ

イトフラクションは 0) であるので, $w_{A:A} = 0$ に注意すると,

$$\begin{aligned} {}^0G_{A:A:A:B} &= w_{A:B} \left[z^{(1,4)} \frac{N^{(1)}}{N} y_A^{(1)} y_B^{(4)} + z^{(2,4)} \frac{N^{(2)}}{N} y_A^{(2)} y_B^{(4)} + z^{(3,4)} \frac{N^{(3)}}{N} y_A^{(3)} y_B^{(4)} \right] \\ &= 3w_{A:B} \end{aligned} \quad (2.49)$$

L10-AB, L12-AB₃ に対しても同様に求めると,

$$\begin{aligned} {}^0G_{A:A:A:B} &= {}^0G_{A:A:B:A} = {}^0G_{A:B:A:A} = {}^0G_{B:A:A:A} = 3w_{A:B} \\ {}^0G_{A:B:B:B} &= {}^0G_{B:A:B:B} = {}^0G_{B:B:A:B} = {}^0G_{B:B:B:A} = 3w_{A:B} \\ {}^0G_{A:A:B:B} &= {}^0G_{A:B:A:B} = {}^0G_{A:B:B:A} = {}^0G_{B:A:A:B} = {}^0G_{B:A:B:A} = {}^0G_{B:B:A:A} = 4w_{A:B} \end{aligned} \quad (2.50)$$

この場合, 式(2.45)の各パラメーター(右辺の第 1 項と第 3 項)と R-K 級数項との関係は, $G_m^{\text{Disorder}}(\{x_i\}) = G_m^{\text{Order}}(\{y_i^{(n)} = x_i\})$ を用いて(ここで Disorder は A1 相, Order は L1₀ または L1₂ 相である), 式次で与えられる。

$$\begin{pmatrix} L_{A,B}^{(0)} \\ L_{A,B}^{(1)} \\ L_{A,B}^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 3/2 & 1 & 3/2 \\ 2 & 0 & -2 & 0 \\ 1 & -3/2 & 1 & -3/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} {}^0G_{A:A:A:B} \\ {}^0G_{A:A:B:B} \\ {}^0G_{A:B:B:B} \\ L_{A,B:A,B:*}^{(0)} \end{pmatrix} \quad (2.51)$$

計算に必要なパラメーターは対相互作用エネルギーのみでここでは $w_{A:B} = -1 \text{ kJmol}^{-1}$ とした。また, 純元素のギブスエネルギーとレシプロカルパラメーターは 0 としている (${}^0G_m^{\text{A1-A}} = {}^0G_m^{\text{A1-B}} = {}^0G_{A:A:A:A} = {}^0G_{B:B:B:B} = 0$)。これはこれまでに行われてきた B-W-G 近似による状態図の計算に相当する。図 2.10(a) は規則 - 不規則変態の計算結果である。1:1 組成に L1₀-AB, 左右に L1₂-A₃B, L1₂-AB₃ 規則相が表れる。この時相境界は 1:1 組成でピーク ($-RT/w_{A:B} = 2$) を持つ。図 2.10(b) は, 実際の Ni-Pt 二元系における相境界である。図 2.10(a) と比較すると, ピークが一つになっているなど定性的に相境界の形が大きく異なっていることがわかる。これがランダム近似の問題点として指摘した状態図である。

図 2.11(a)は、規則相、不規則相、規則化のギブスエネルギーである。各化合物の組成近傍で規則相のギブスエネルギー曲線が僅かに下にずれている。図 2.11(b)は規格化温度($-RT/w_{A:B} = 1$)における副格子濃度の組成依存性である。異なる規則構造が現れることにより、副格子濃度が変化することがわかる(図中の# n は副格子の番号である)。

本節の最後に、式(2.51)をより一般的な形で導いておく。右辺の規則相のパラメーターがわかれば、左辺の不規則相の過剰ギブスエネルギーを表す R-K 級数項を求めることができる。また、逆も可能である(対称性の制約を課す必要があるが)。多くの合金系では、規則相、または不規則相のどちらか一方のみが現れる場合も多く、どちらか一方の熱力学量だけが実験的に測定できる。したがって、その場合には以下の関係式を用いるとよいだろう。

$$\begin{pmatrix} L_{A,B}^{(0)} \\ L_{A,B}^{(1)} \\ L_{A,B}^{(2)} \\ L_{A,B}^{(3)} \\ L_{A,B}^{(4)} \\ L_{A,B}^{(5)} \\ L_{A,B}^{(6)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 3/2 & 1 & 1/2 & 3/2 & 3/2 & 1/2 & 3/8 & 3/4 & 3/8 & 1/8 & 1/8 & 1/64 \\ 2 & 0 & -2 & 3/2 & 3/2 & -3/2 & -3/2 & 3/4 & 0 & -3/4 & 1/8 & -1/8 & 0 \\ 1 & -3/2 & 1 & 3/2 & -3/2 & -3/2 & 3/2 & 0 & -3/2 & 0 & -1/4 & -1/4 & -3/64 \\ 0 & 0 & 0 & 1/2 & -3/2 & 3/2 & -1/2 & -3/4 & 0 & 3/4 & -1/4 & 1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3/8 & 3/4 & -3/8 & 1/8 & 1/8 & 3/64 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/8 & -1/8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1/64 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} {}^0G_{A:A:A:B} \\ {}^0G_{A:A:B:B} \\ {}^0G_{A:B:B:B} \\ L_{A,B:A:A:A} \\ L_{A,B:A:A:B} \\ L_{A,B:A:B:B} \\ L_{A,B:B:B:B} \\ L_{A,B:A,B:A:A} \\ L_{A,B:A,B:A:B} \\ L_{A,B:A,B:B:B} \\ L_{A,B:A,B:A,B:A} \\ L_{A,B:A,B:A,B:B} \\ L_{A,B:A,B:A,B:A,B} \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

2.6.2 体心立方格子

FCC 格子に対する手続きと同様に、4 副格子 Split-CEF モデルによるギブスエネルギーの導出を BCC 格子に対しても行うことができる。この場合、A2, D0₃, B2, B32, L2₁ 相のギブスエネルギーを一つの式で記述できることになる。FCC 格子の場合と同様にギブスエネルギー式は式(2.42)を用いる。この時の規則構造を図 2.12(a)-(e)に示す。式(2.40)における FCC 格子との違いは、副格子の形状と対称性、最近接原子の配位数である。ここでは、次章で取り扱う短範囲規則化の効果の導入に必要な部分のみを説明しているが、BCC 格子における規則 - 不規則変態の解析については、B32 型の規則化の解析も含め、参考文献[24-27]をあげておく。

FCC 格子の 4 副格子では、全て単純立方格子であったが、BCC 格子に対しては、図に示すように全て第 3 近接対からなる 4 面体格子が副格子となる。そして、副格子間の配位数とそこに含まれる近接対の配置は図 2.13(a)に示すように、第 2 近接対が含まれてくるため FCC 格子より複雑になる。また、図 2.13(b)に示すように、同一副格子上の原子間距離は第三近接相に相当する。

BCC 格子の対称性から、エンドメンバー間の関係は、FCC 格子では、全ての AB 配置が等しかったが、BCC では B2 と B32 構造で異なるため、それらが等価とならない。

D0₃ - A₃B

$$G_{A:A:A:B} = G_{A:A:B:A} = G_{A:B:A:A} = G_{B:A:A:A}$$

D0₃ - AB₃

$$G_{A:B:B:B} = G_{B:A:B:B} = G_{B:B:A:B} = G_{B:B:B:A}$$

B2 - AB

$$G_{A:A:B:B} = G_{B:B:A:A}$$

B32 - AB

$$G_{A:B:A:B} = G_{A:B:B:A} = G_{B:A:A:B} = G_{B:A:B:A} \quad (2.53)$$

FCC では全てのパラメーターが等価であったが、BCC 格子では、その対称性

からより複雑なパラメーター関係になっていることがわかる。この点は、そのほかのパラメーターについても同様であり、対称性から以下の関係式が得られる。

$$\begin{aligned}
L_{A,B;i;j:k}^{(0)} &= L_{i:A,B;j:k}^{(0)} = L_{i:j:A,B;k}^{(0)} = L_{i:j:k:A,B}^{(0)} \\
L_{A,B:A,B;i;j}^{(0)} &= L_{i;j:A,B:A,B}^{(0)} \\
L_{A,B;i:A,B;j}^{(0)} &= L_{A,B;i;j:A,B}^{(0)} = L_{i:A,B:A,B;j}^{(0)} = L_{i:A,B;j:A,B}^{(0)} \\
L_{A,B:A,B:A,B;i}^{(0)} &= L_{A,B:A,B;i:A,B}^{(0)} = L_{A,B;i:A,B:A,B}^{(0)} = L_{i:A,B:A,B:A,B}^{(0)}
\end{aligned} \tag{2.54}$$

ここで FCC 格子に対してと同様に、 $G_m^{\text{Disorder}}(\{x_i\}) = G_m^{\text{Order}}(\{y_i^{(n)} = x_i\})$ の関係を用いて、不規則相と規則相のパラメーターの関係を導出すると、

$$\begin{pmatrix} L_{A,B}^{(0)} \\ L_{A,B}^{(1)} \\ L_{A,B}^{(2)} \\ L_{A,B}^{(3)} \\ L_{A,B}^{(4)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1/2 & 1 & 1/8 & 1/4 & 1/4 & 1/2 & 1/8 & 1/4 & 4 \\ 2 & 0 & 0 & -2 & 1/4 & 1/2 & 0 & 0 & -1/4 & -1/2 & 0 \\ 1 & -1 & -1/2 & 1 & 0 & 0 & -1/2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1/4 & -1/2 & 0 & 0 & 1/4 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1/8 & -1/4 & 1/4 & 1/2 & -1/8 & -1/4 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{A:A:A:B} \\ G_{A:B:A:B} \\ G_{A:A:B:B} \\ G_{A:B:B:B} \\ L_{A,B:A,B:A:A}^{(0)} \\ L_{A,B:A:A,B:A}^{(0)} \\ L_{A,B:A,B:A:B}^{(0)} \\ L_{A,B:A:A,B:B}^{(0)} \\ L_{A,B:A,B,B:B}^{(0)} \\ L_{A,B:B:A,B:B}^{(0)} \\ L_{A,B:*,*,*}^{(0)} \end{pmatrix} \tag{2.55}$$

さらに、第 n 近接対結合エネルギー $u_{i;j}^{(n)}$ を用いて次の第 n 近接対相互作用パラメーターを $w_{A:B}^{(n)}$ とする。

$$w_{A:B}^{(n)} = u_{A:B}^{(n)} - \frac{u_{A:A}^{(n)} + u_{B:B}^{(n)}}{2}. \tag{2.56}$$

これは式(2.14)で定義したパラメーターを n 近接対に拡張したものである。したがって同様に $w_{A:B}^{(n)}$ が負であれば第 n 近接位置にある A-B 対には引力型の相互 d 作用があることを意味している。これを用いると、式(2.53) の各エンドメンバーのギブスエネルギーは次のように与えられる。

$$\begin{aligned}
 G_{A:B:B:B} &= G_{B:A:A:A} = 2w_{A:B}^{(1)} + \frac{3}{2}w_{A:B}^{(2)} \\
 G_{A:A:B:B} &= 4w_{A:B}^{(1)} \\
 G_{A:B:A:A} &= 2w_{A:B}^{(1)} + 3w_{A:B}^{(2)}
 \end{aligned} \tag{2.57}$$

同一副格子上の混合は、第 3 近接相互作用になるため、したがって、

$$L_{A:B:***}^{(0)} = 3w_{A:B}^{(3)} \tag{2.58}$$

多くの熱力学解析においてこの同一副格子上の混合、すなわち第三近接相互作用の効果は、取り入れられていないため、後章においても 0 として取り扱っている。

これらの関係式を用いて計算した状態図を図 2.14(a), (b)に示す。用いたパラメーターとその値は図中に示されている。BCC 格子の規則 - 不規則変態は、FCC 格子の場合のように広い組成範囲で安定に表れないため実験との比較は難しいが、Fe-Al や Fe-Si 系においては実験的に A2/B2 変態は、二次変態であることが知られており、本モデルによって求めた相平衡と定性的な一致点を見ることができるといえる。

2.7 結言

本章では、状態図計算における短範囲規則性の導入に必要な、基礎的事項 [28-31]について述べた。すなわち、純元素のギブスエネルギーの構築と種々の主要熱力学モデルである次の 4 つの熱力学モデルについて詳細を説明した。

- 正則溶体モデル
- 副格子モデル
- CEF モデル
- Split-CEF モデル

これらのモデルの中で特に 4 副格子による Split-CEF モデルと Split-CEF モデルのパラメーターと正則溶体モデルにおける R-K 級数のパラメーターの関係について詳細に検討を行った。そして、それらモデルのパラメーターが対相互作用による記述できることを示した。特に式(2.49), 式(2.52)は 4 副格子による Split-CEF モデルによる熱力学解析において有用な関係式である。

次章では、ここで取り上げた熱力学モデルと得られた関係式を基礎として、それらを用いて短範囲規則化の効果の定式化を行う。

参考文献

- [1] T. Abe, B. Sundman, CALPHAD 27, (2003) 403-408.
- [2] T. Abe, M. Shimono, CALPHAD, 45 (2014) 40-48.
- [3] L. Kaufman, H. Bernstein, Computer calculation of phase diagrams, Academic Press, 1970.
- [4] N. Saunders, CALPHAD, 15 (1991) 317-425.
- [5] A.T. Dinsdale, CALPHAD, 15 (1991) 317-425.
- [6] SGTE Pure element database, <http://www.crct.polymtl.ca/sgte/index.php>
- [7] Y. Wang, S. Curtarolo, C. Jiang, R. Arroyave, T. Wang, G. Ceder, L.-Q. Chen, Z.-K. Liu, CALPHAD, 28 (2004) 79-90.
- [8] M. Palumbo, S.G. Fries, B. Sundman, Private communications.
- [9] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci., 30 (1944), 30.
- [10] R. Grover, I.C. Getting, G.C. Kennedy, Phys. Rev. B, 7 (1973), 567.
- [11] JANAF Thermodynamic tables 4th edition, M.W. Chase Jr., (Ed.), American Chemical Society (1998).
- [12] Thermochemical data of pure substances, 2nd edition, I. Barin (Ed.), VCH

(1993).

[13] Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at high temperatures, R.A. Robie, B.S. Hemingway, US Govt. Printed office, (1995).

[14] G. Inden, *Physica*, 103B (1981), 82-100.

[15] M. Hillert, M. Jarl, *CALPHAD*, 2 (1978), 227-238.

[16] 久保亮五, 熱学・統計力学, 裳華房, 2007。

[17] 西沢泰二, ミクロ組織の熱力学, 日本金属学会, (2005).

[18] E. Machin, An introduction to aspects of thermodynamics and kinetics relevant to materials science, Third edition, Elsevier science, (2007).

[19] M. Hillert, *J. Alloy Compd.*, 320 (2001), 161-176.

[20] B. Sundman, S.G. Fries, W.A. Oats, *CALPHAD*, 22 (1998), 335-354.

[21] T. Abe, C. Kocer, M. Ode, H. Murakami, Y. Yamabe-Mitarai, K. Hashimoto, H. Onodera, *CALPHAD*, 32 (2008) 686-692.

[22] T. Abe, B. Sundman, H. Onodera, *J. Phase Equilib. Diffus.*, 27 (2006) 5-13.

[23] X.-G. Lu, B. Sundman, J. Ågren, *CALPHAD*, 33 (2009) 450-456.

[24] G. Inden, *Acta Metall.*, 22 (1974) 945-951.

[25] S.M. Allen, J.W. Cahn, *Acta Metall.*, 20 (1972) 423-433.

[26] M.J. Richards, J.W. Cahn, *Acta Metall.*, 19 (1971) 1263-1277.

[27] V.G. Vaks, I.R. Pankratov, *J. Exp. Theo. Phys.*, 97 (2003) 101-115.

[28] 阿部太一, 材料設計計算工学 計算熱力学編, 内田老鶴圃(2011).

[29] 阿部太一, 橋本清 : “CALPHAD 法による熱力学計算とその応用” *J. Japan Soc. Heat Treatment*, 49 (2009) 194-200.

[30] 阿部太一 : “状態図計算ソフトウェアの解説” *ふえらむ*, 11 (2006) 32-39.

[31] 阿部太一: “カルファド法による状態図計算” 内田老鶴圃(2015)。

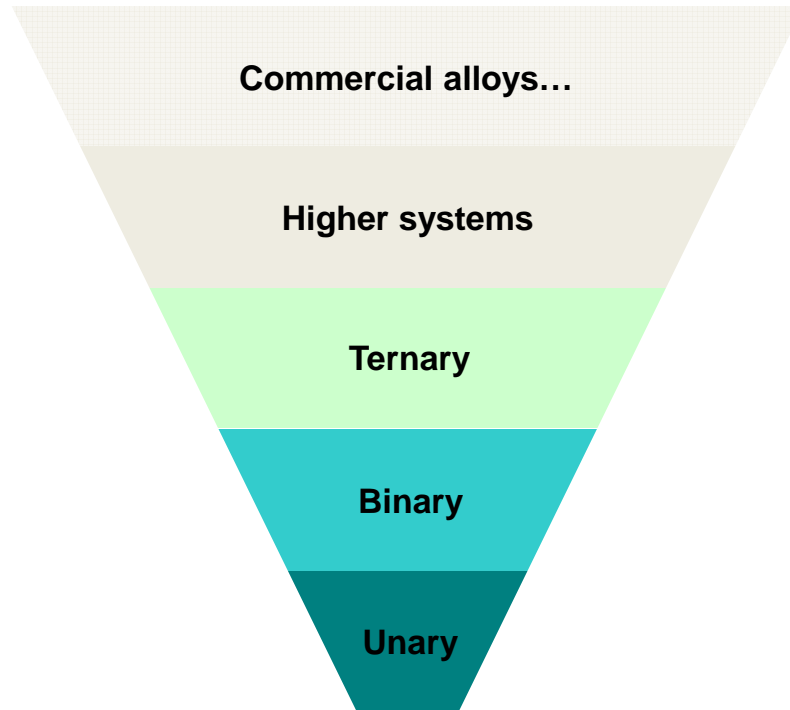


図2.1 熱力学データベースの構造。Unaryデータを基礎として多元系へギブスエネルギーを積み重ねる。

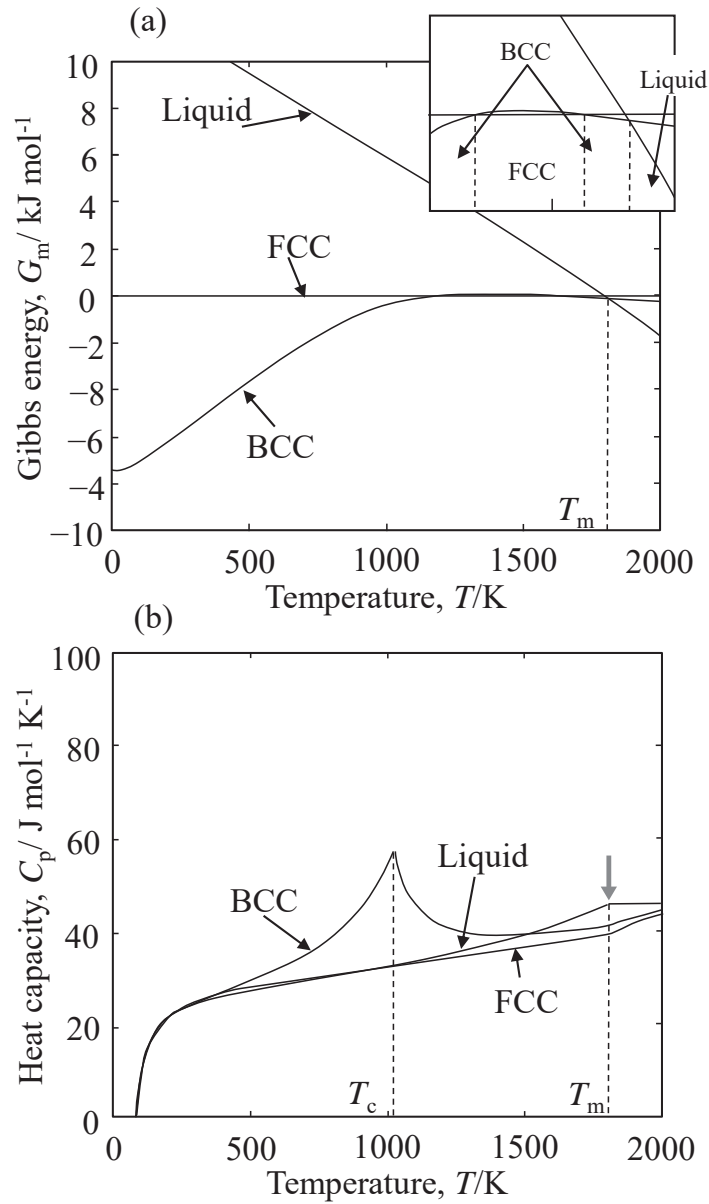


図2.2 (a) 純Feのギブスエネルギーの温度依存性 (${}^0G_m^{\phi\text{-Fe-Temp}} - {}^0G_m^{\text{FCC-Fe-Temp}}$ 、FCC-Fe基準)。(b) 純Feの比熱の温度依存性 ($P = 10^5 \text{Pa}$)。BCC-Feには磁気変態に伴う磁気比熱が現れる。 T_c は磁気変態温度、 T_m は融点。計算には Thermo-Calc、SGTE Unaryデータベースを用いた。

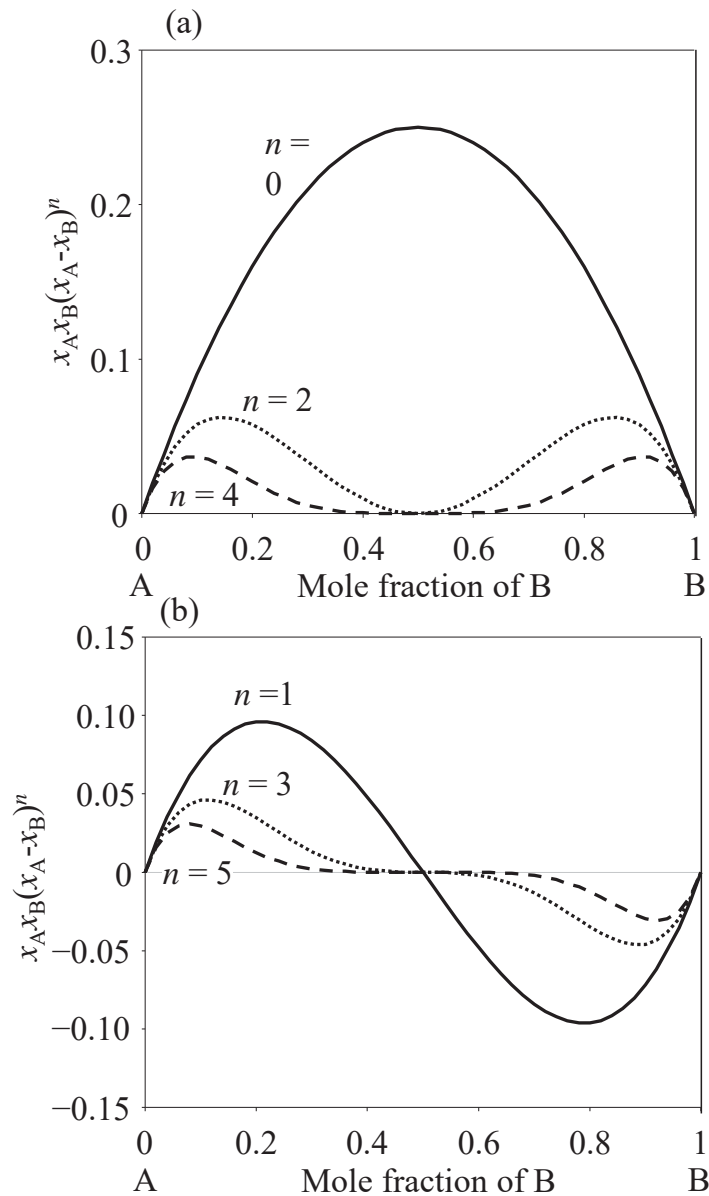


図2.3 R-K級数の各項の濃度依存性。パラメーター $L_{A,B}^{(n)}$ は全て1としている。(a) $n=0$ と偶数項。(b) 奇数項(1:1組成の左右で符号が異なる)。 $L_{A,B}^{(0)} < 0$ の場合を除いた全てのパラメーターは上に凸の組成域を持つ。また、 $n=0$ 項以外は、 $x_A = x_B$ においてゼロになるのもこの級数の特徴である。

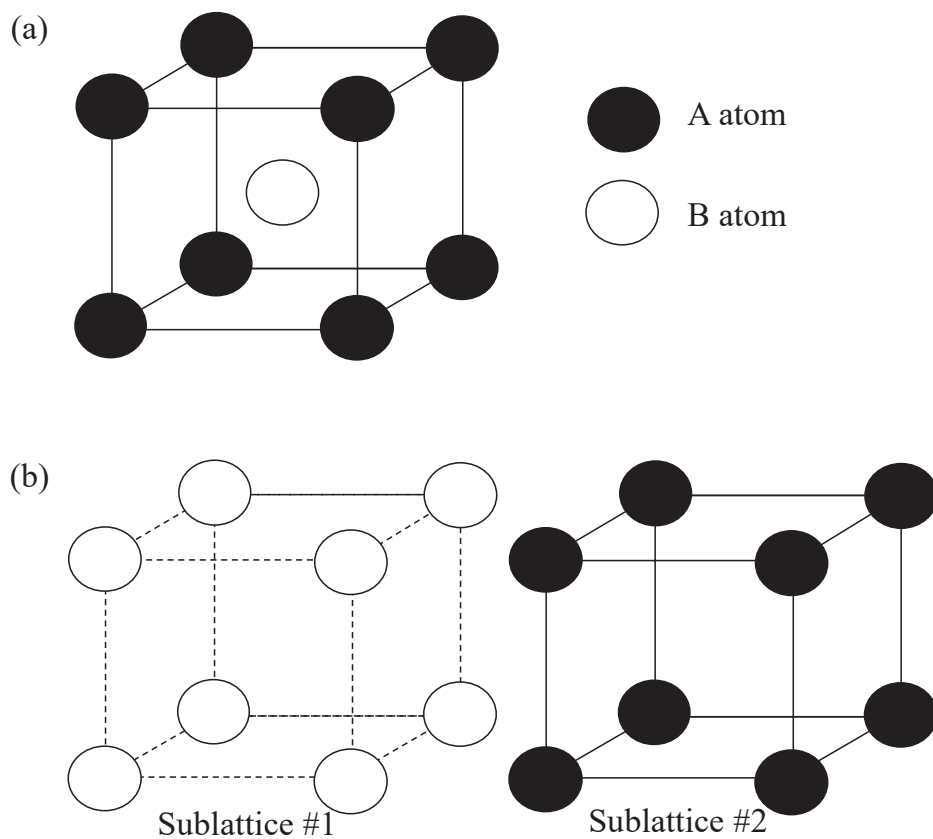


図2.4 (a) B2化合物の結晶構造(体心立方格子)と(b) 2つの副格子(単純立方格子)。

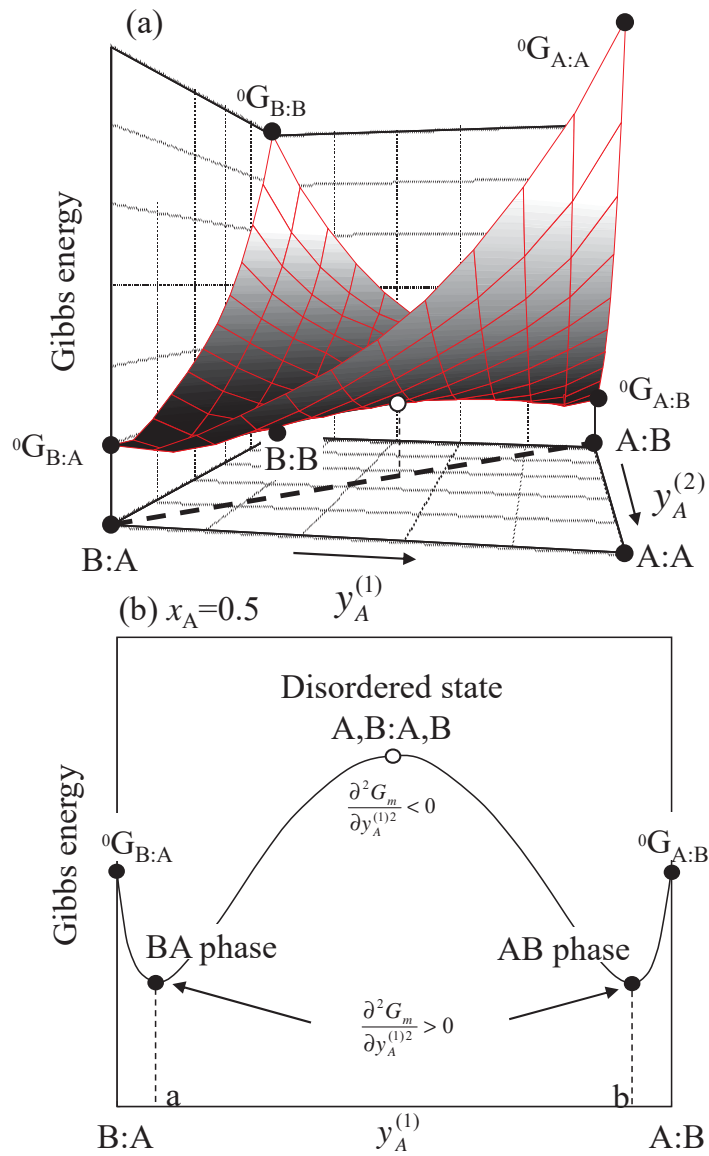


図2.5 (a) 式(2.57)のギブスエネルギーと副格子濃度 ($y_A^{(1)}$) の関係。(b) $x_A=0.5$ 断面((a)の点線)。AB化合物の全体組成 x_A を与えただけではAB相のギブスエネルギーは副格子濃度の関数になり決まらない。図はAB(またはBA)が安定な場合。

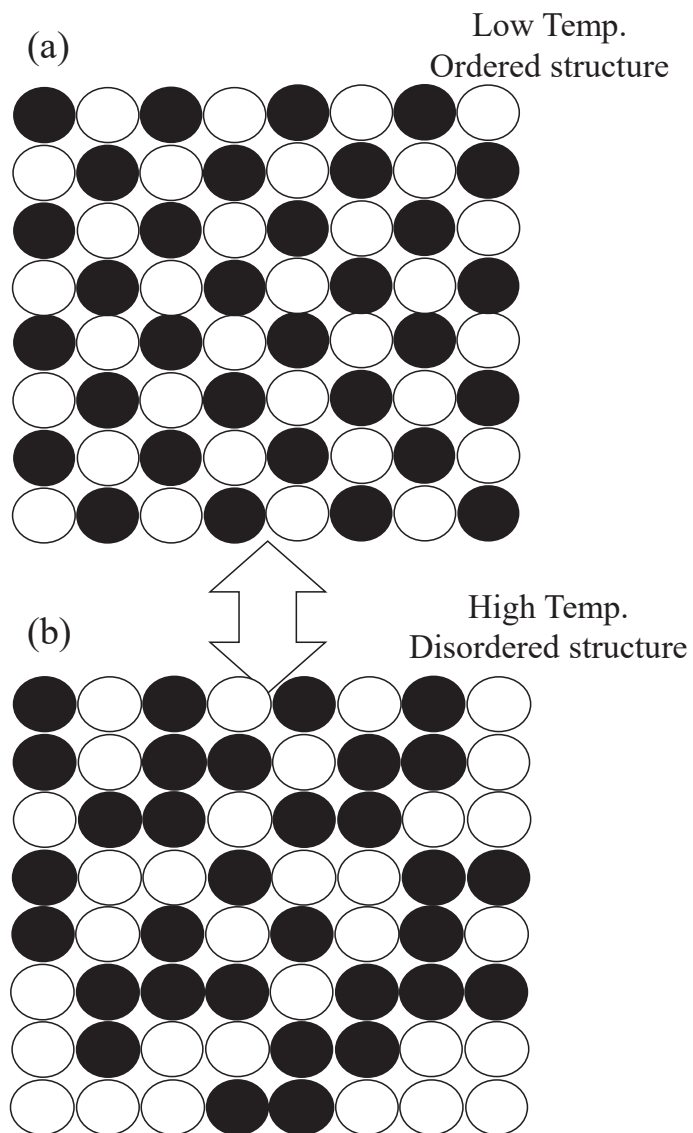


図2.6 A-B 2元合金の2次元格子における規則-不規則変態の模式図(黒丸がA、白丸がB原子)。(a)規則状態、(b)不規則状態。

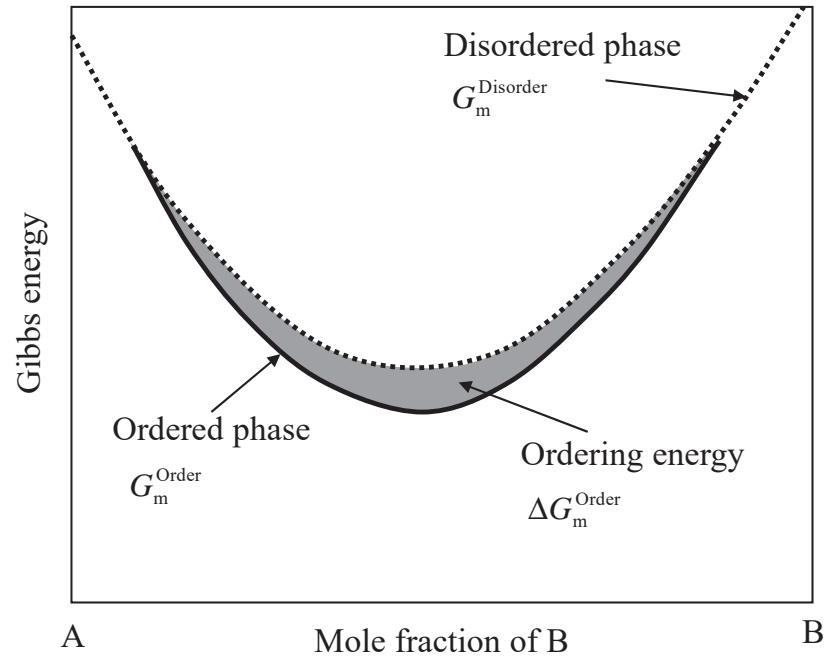


図2.7 規則相と不規則相のギブスエネルギーの濃度依存性の模式図。温度が規則化温度よりも低い場合。

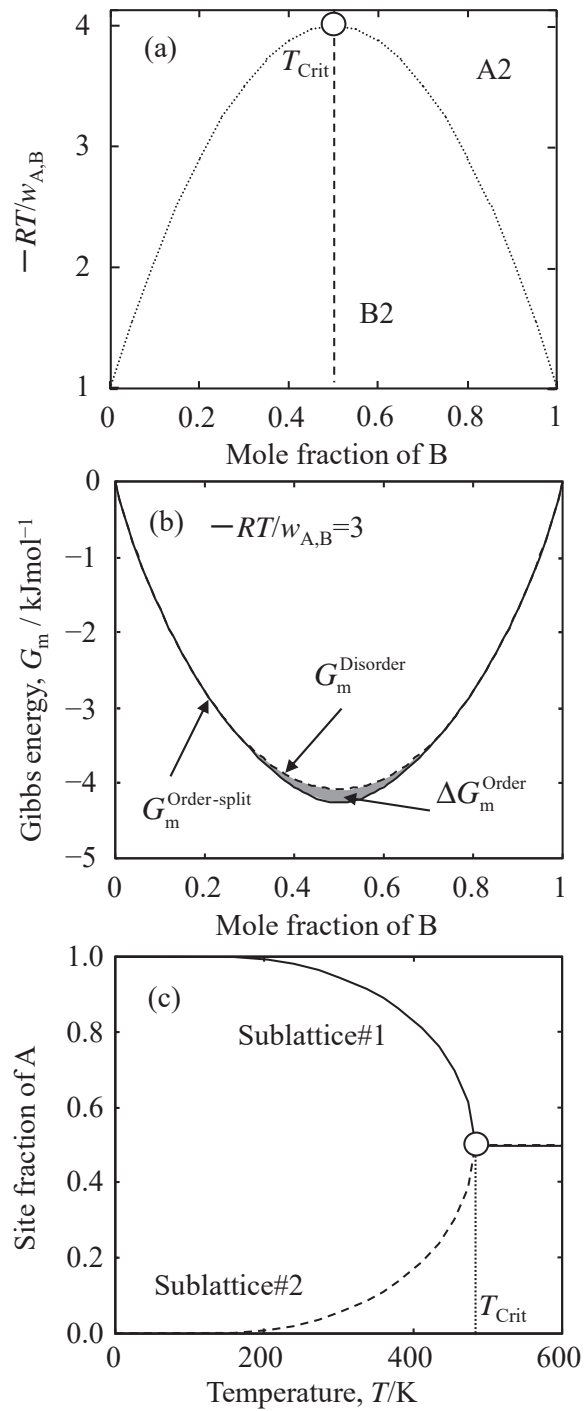


図2.8 (a) A-B二元系の規則-不規則変態線。対相互作用パラメータを $w_{AB} = -1 \text{ kJ mol}^{-1}$ とした場合の計算結果。(b) 規格化温度 ($-RT/w_{A,B} = 3$)におけるギブスエネルギー。(c) A-50at.%B合金の副格子濃度の温度依存性。

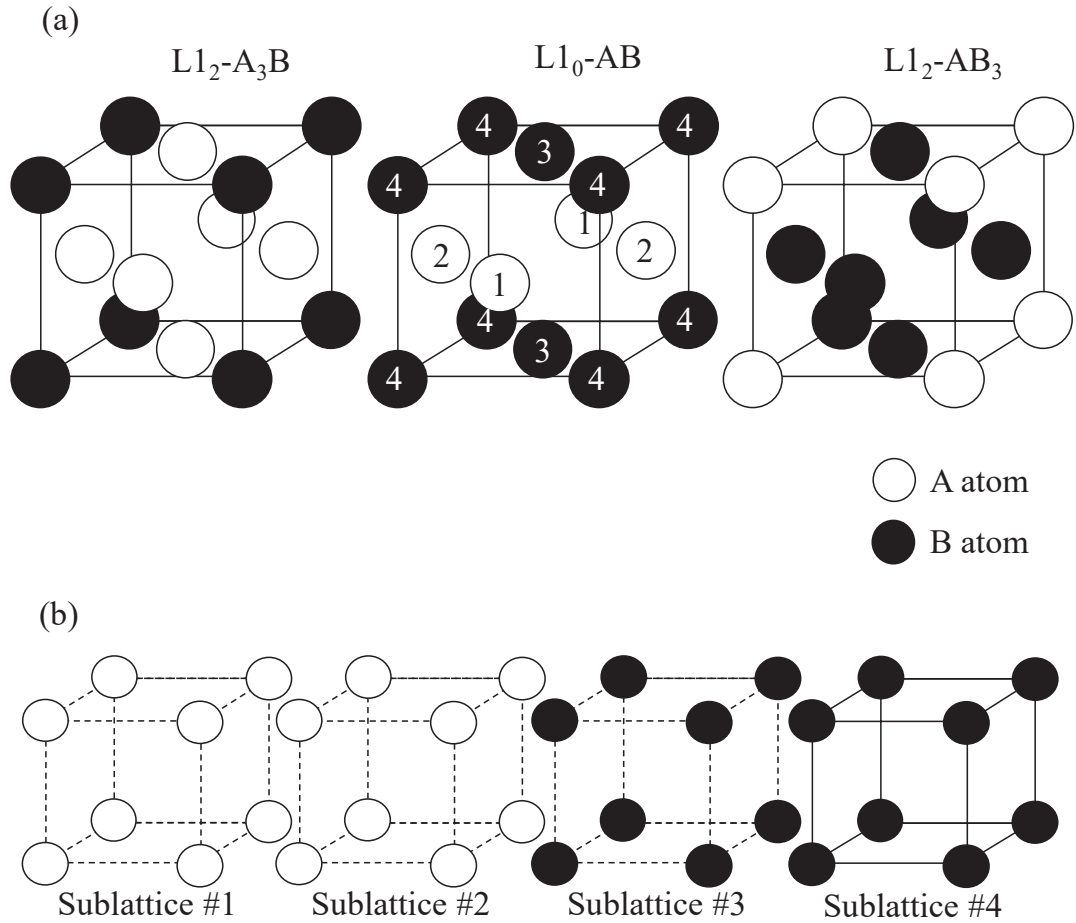


図2.9 (a) $L1_2-A_3B$ 、 $L1_0-AB$ 、 $L1_2-AB_3$ 化合物の結晶構造。 $L1_0-AB$ の各原子に付けられている番号は(b)の副格子に対応している。

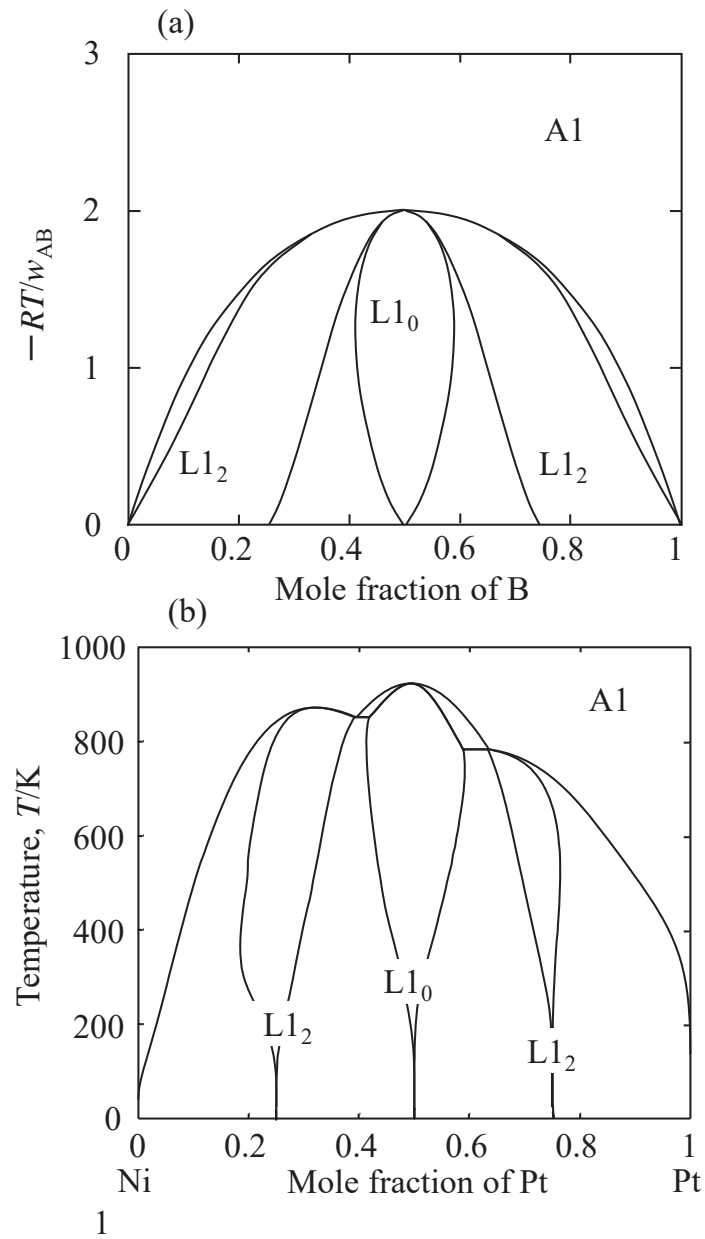


図2.10 (a) A-B二元系の規則不規則変態線。対相互作用パラメータを $w_{AB} = -1 \text{ kJ mol}^{-1}$ とした場合の計算結果。(b) Ni-Pt二元系状態図。 $L1_2$ - $L1_0$ - $L1_2$ が実際に現れる。

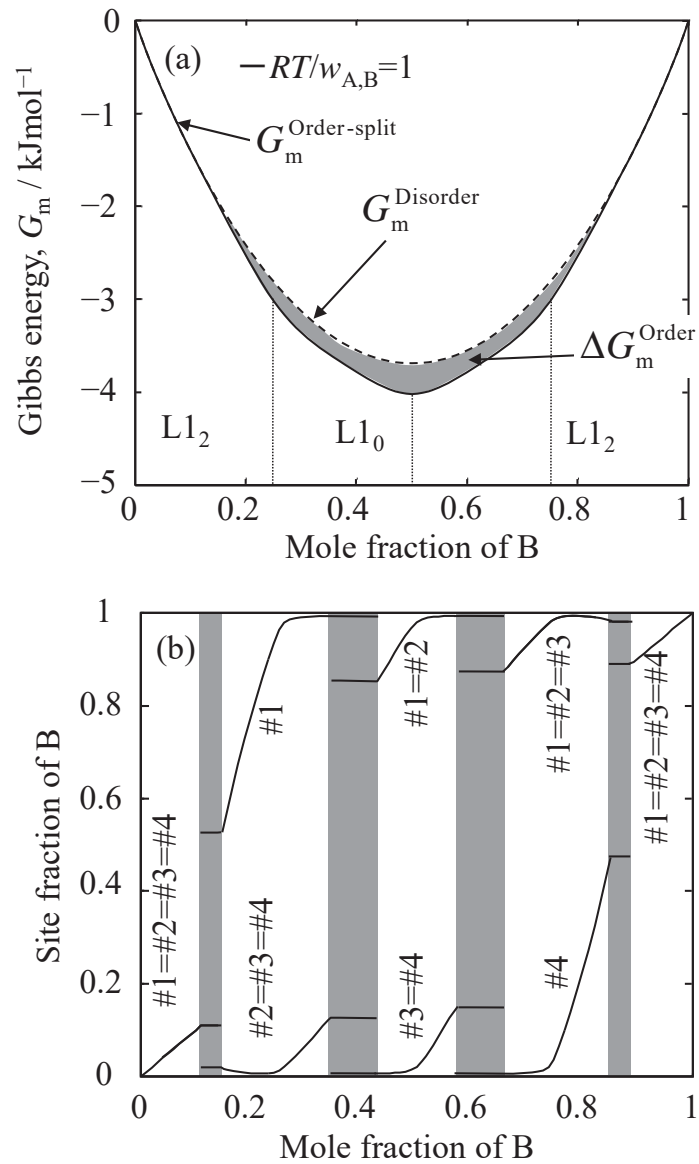
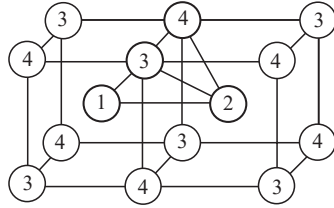
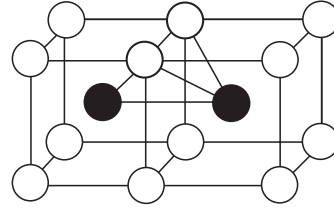
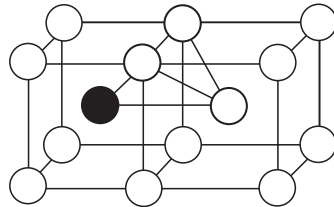
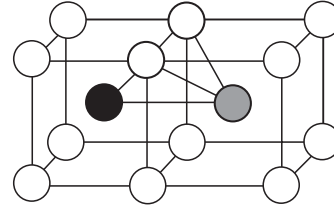


図2.11 (a) 規格化温度($-RT/w_{A,B}=1$)におけるギブスエネルギー。(b) 規格化温度($-RT/w_{A,B}=1$)における副格子濃度の組成依存性。 $\#n$ は副格子の番号を表す。

(a) A2(Four sublattices)



(b) B2

(c) D0₃(d) L2₁

(e) B32

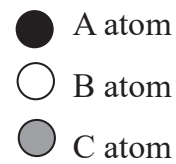
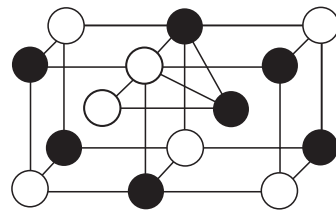


図2.12 FCC基の規則構造と4副格子。(a) 4副格子への分け方(番号はそれぞれの副格子を表す)。FCC相と異なり副格子1-2, 3-4間が第2近接になる、(b) B2構造(副格子#1, #2が元素A、副格子#3, #4が元素B)、(c) D0₃構造(副格子#1がA、そのほかはB)、(d) 3元化合物であるL2₁相(ホイスラー相、副格子#1はA、副格子#2はC、副格子#3, #4はBが占める)、(e) B32構造、Al-Li 2元系などで現れる。

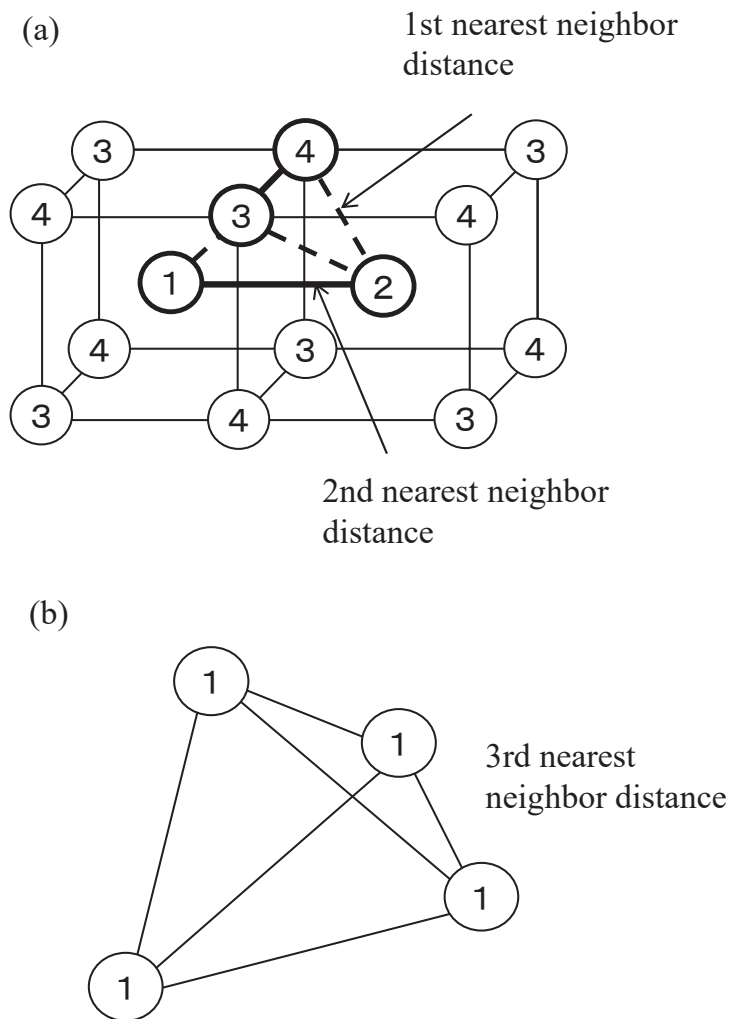


図2.13 (a) 4副格子分けした場合のBCC格子と副格子サイト。原子中の数字は副格子の番号を表している。#1-#3, #1-#4, #2-#3, #2-#4は第1近接対、#1-#2, #3-#4対は第2近接対である。(b) 1つの副格子を取り出すと、第3近接対からなる4面体で表される。

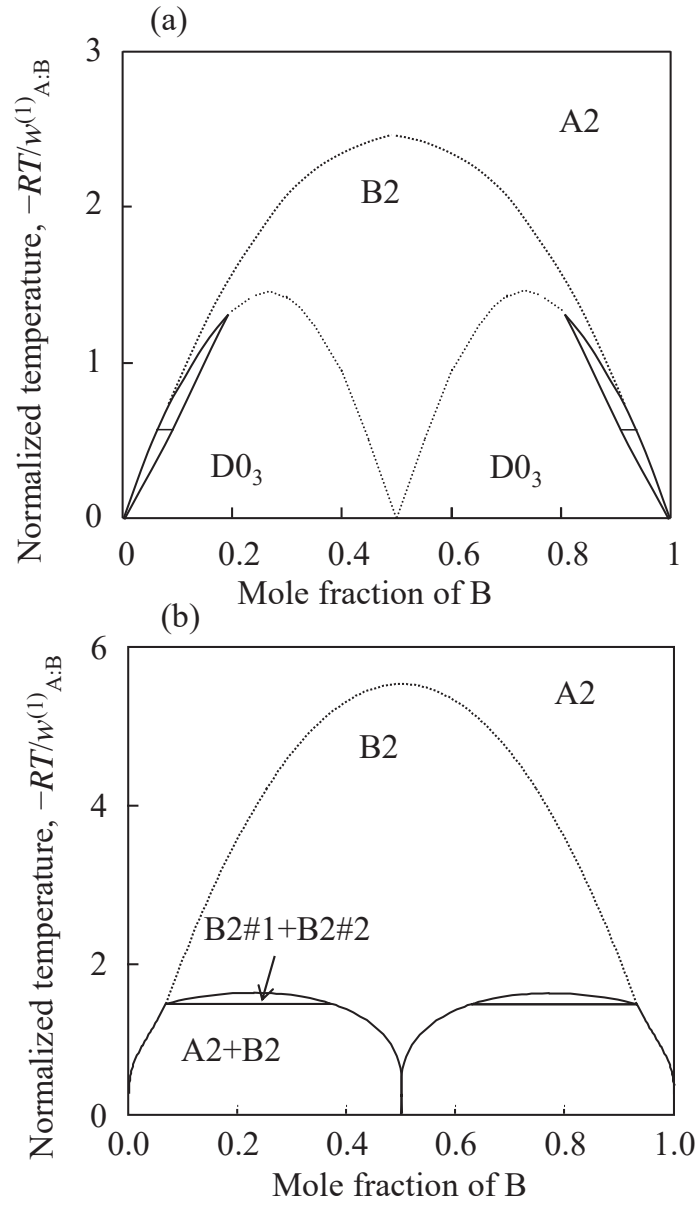


図2.14 4副格子Split-CEFによるA-B二元状態図。(a)は対相互作用として $w_{A:B}^{(1)} = -1\text{kJmol}^{-1}$, $w_{A:B}^{(2)} = -0.5\text{kJmol}^{-1}$ を用いた場合。(b) $w_{A:B}^{(1)} = -1\text{kJmol}^{-1}$, $w_{A:B}^{(2)} = +0.5\text{kJmol}^{-1}$ とした場合。破線は2次相転移、実線は1次相転移を表す。

第 3 章

面心立方格子の短範囲規則性

3.1 諸言

状態図計算において広く用いられている正則溶体モデル、副格子モデル、CEF モデル、Split-CEF モデルでは、固溶体相中の原子の配置はランダムであると仮定している（副格子モデルにおいて混合が許されている場合、同一の副格子上的混合はランダムであると仮定されている）。しかし、原子半径が異なる元素の混合や、異種(同種)原子間に引力(斥力)相互作用が働いているなどの場合には、ある原子の周りの原子配置に着目すると、完全にランダムではなく、ランダム混合から期待されるよりも同種原子(または異種原子)が見つかる確率が高くなる。これを、短範囲規則化と呼び、ランダム配置に比べギブスエネルギーが低下する。言い換えると、規則化により構造が安定化する。計算熱力学において用いられるギブスエネルギーデータベースに含まれている多くの合金系では、この短範囲規則化の効果は過剰ギブスエネルギーを表す級数項のどこかに含まれている。これまで、ランダム混合を仮定している正則溶体モデルでは、熱力学モデル中で短範囲規則化を分離して陽に表現できないと考えられてきた。本章では、第 1 章で示した計算状態図、規則 - 不規則変態における問題を解決するため、FCC 格子に対して短範囲規則化の取扱いの定式化を行い、その相平衡に及ぼす影響について検討する。

3.2 対近似モデル

短範囲規則化のギブスエネルギーに及ぼす効果を検討するためには、点確率だけで与えられるランダム配置ではなく、ある原子の隣にどの原子が配置するのかという情報を持った、少なくとも原子対よりも大きなクラスターの存在確率を考慮しなければならない[1, 2]。例えば、A-B 間に引力型の相互作用がある場合、A-B 二元系固溶体において、A 原子の周りの最近接位置に B 原子がある確率はランダム分布から期待される値(点確率である濃度の積: $x_A x_B$)よりも大きくなる。この時の溶体相のギブスエネルギーを求めるには、

ランダム配置からのずれを考慮してエンタルピー、配置のエントロピーを記述する。対確率までを考慮した A-B 固溶体相のギブスエネルギー G_m^{Pair} は次式で与えられている [3-6]。配置のエントロピーは、クラスター変分法における対近似と等価である。

$$G_m^{\text{Pair}} = \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>1}^v z^{(m,n)} \frac{N^{(m)}}{N} p_{i,j}^{(m,n)} w_{i,j} + RT \left[\sum_{m=1}^v \sum_{i=A}^B \frac{N^{(m)}}{N} y_i^{(m)} \ln y_i^{(m)} + \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>1}^v z^{(m,n)} \frac{N^{(m)}}{N} p_{i,j}^{(m,n)} \ln \left(\frac{p_{i,j}^{(m,n)}}{{}^0 p_{i,j}^{(m,n)}} \right) \right] \quad (3.1)$$

ここで、 $z^{(m,n)}$ は m 副格子周りの第 1 近接位置にある n 副格子点の配位数である。 N は全格子点の数(1 mol of atoms とする)、 $N^{(m)}$ は m 副格子上の格子点のモル数である。 $w_{i,j}$ は第 1 近接位置にある原子 i と原子 j の対相互作用パラメーターである。 $p_{i,j}^{(m,n)}$ は副格子 k 上の原子 i と副格子 l 上の原子 j の対確率、 ${}^0 p_{i,j}^{(m,n)}$ はランダム分布を仮定したときに期待される副格子 k 上の原子 i と副格子 l 上の原子 j の対確率であり ${}^0 p_{i,j}^{(m,n)} = y_i^{(m)} y_j^{(n)}$ で与えられる。配置がランダム ($p_{i,j}^{(m,n)} = y_i^{(m)} y_j^{(n)}$) であれば右辺カッコ内の第 2 項は 0 になり、ランダム近似による配置のエントロピー項と一致する。したがって第 2 項は、ランダム配置からのずれを表している。ここで、 $k-l$ 副格子内でのランダム配置から期待される対確率との差として $k-l$ 副格子間の短範囲規則度 ε を次式で定義する。ただし $i \neq j$ とし、 ${}^0 p_{ii}^{(k,j)}$, ${}^0 p_{i,j}^{(k,l)}$ は ${}^0 p_{ii}^{(k,j)} + {}^0 p_{i,j}^{(k,l)} = y_i^{(k)}$ を満足する。

$$\begin{aligned} p_{ii}^{(k,l)} &= y_i^{(k)} y_i^{(l)} - \varepsilon = {}^0 p_{ii}^{(k,j)} - \varepsilon \\ p_{i,j}^{(k,l)} &= y_i^{(k)} y_j^{(l)} + \varepsilon = {}^0 p_{i,j}^{(k,l)} + \varepsilon \\ p_{ji}^{(k,l)} &= y_j^{(k)} y_i^{(l)} + \varepsilon = {}^0 p_{ji}^{(k,l)} + \varepsilon \\ p_{jj}^{(k,l)} &= y_j^{(k)} y_j^{(l)} - \varepsilon = {}^0 p_{jj}^{(k,l)} - \varepsilon \end{aligned} \quad (3.2)$$

ε は、異種原子対の形成傾向がある場合(規則相などの化合物形成傾向がある)には正の値を取り、ランダム分布から期待されるよりも大きくなった分の異種原子対確率を意味している。また、相分離傾向がある場合には負となり、この場合には同種原子対確率が大きくなる。化合物形成傾向がある場合

には、異種原子間の対確率がランダム確率と比べて高くなるため、その増加分を正として短範囲規則度を定義する方が、直感的に理解しやすいことがその理由である。したがって、ここで定義した ε は、広く用いられている Warren-Cowley(W-C)の短範囲規則度 ε_{w-c} と次の関係がある。

$$\begin{aligned}\varepsilon_{w-c} &= 1 - \frac{P_{i,j}^{(k,l)}}{y_i^{(k)} y_j^{(l)}} \\ \varepsilon &= -y_i^{(k)} y_j^{(l)} \varepsilon_{w-c}\end{aligned}\quad (3.3)$$

ここで用いる短範囲規則度と W-C の短範囲規則度では符号が逆になる。すなわち、同種原子対確率が高くなる場合には W-C の短範囲規則度では負の値となる。

式(3.1)のギブスエネルギーには、対確率が含まれているため、そのまま組成、温度、圧力を与えただけではギブスエネルギー値を求めることができない。そのため、以下の近似を行う。まず、式(3.1)の右辺を次のように変形する。先に説明したが対確率 P の添え字の 0 はランダム配置から予測される対確率を意味しており、モルフラクション(点確率)の積で与えることができる。すなわち ${}^0 p_{ii}^{(k,j)} = y_i^{(k)} y_i^{(j)}$ である。以下の式では、この点確率で与えられる部分と、それ以外の短範囲規則化に起因する項とに分離することに相当する。

$$\begin{aligned}G_m^{\text{Pair}} &= \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v z^{(m,n)} \frac{N^{(m)}}{N} w_{i,j} P_{i,j}^{(m,n)} + RT \left[\frac{N^{(m)}}{N} \sum_{m=1}^v \sum_{i=A}^B y_i^{(m)} \ln y_i^{(m)} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v z^{(m,n)} \frac{N^{(m)}}{N} P_{i,j}^{(m,n)} \ln \left(\frac{P_{i,j}^{(m,n)}}{{}^0 P_{i,j}^{(m,n)}} \right) \right] \\ &= \sum_{i=A}^B \sum_{j \neq A}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v z^{(m,n)} \frac{N^{(m)}}{N} w_{A:B} ({}^0 p_{i,j}^{(m,n)} + \varepsilon) + RT \frac{N^{(m)}}{N} \sum_{k=1}^4 \sum_{i=A}^B y_i^{(k)} \ln y_i^{(k)} \\ &\quad + RT \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v z^{(m,n)} \frac{N^{(m)}}{N} \left[\begin{aligned} &({}^0 p_{A:A}^{(m,n)} - \varepsilon) \ln \left(1 - \frac{\varepsilon}{{}^0 p_{A:A}^{(m,n)}} \right) + ({}^0 p_{B:B}^{(m,n)} - \varepsilon) \ln \left(1 - \frac{\varepsilon}{{}^0 p_{B:B}^{(m,n)}} \right) \\ &+ ({}^0 p_{A:B}^{(m,n)} + \varepsilon) \ln \left(1 + \frac{\varepsilon}{{}^0 p_{A:B}^{(m,n)}} \right) + ({}^0 p_{B:A}^{(m,n)} + \varepsilon) \ln \left(1 + \frac{\varepsilon}{{}^0 p_{B:A}^{(m,n)}} \right) \end{aligned} \right]\end{aligned}\quad (3.4)$$

ここで右辺第 1 項の対相互作用には $w_{A:A} = w_{B:B} = 0$, $w_{A:B} = w_{B:A}$ を考慮している。

右辺第3項の対数部分を $\ln(1+t) = t - t^2/2 + \dots$ と級数展開し、第2項まで用いる。この級数展開では、 t が微小量である時に有効であり、 $t \ll 1$ を仮定していることになる。すなわち短範囲規則度が1よりも十分小さい場合に相当する。この級数展開式を適用して、式(3.4)を整理すると以下の式が得られる。

$$G_m^{\text{Pair}} = z'N'w_{A:B} \sum_{i=A}^B \sum_{j=i}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v \left({}^0p_{i:j}^{(m,n)} + \varepsilon \right) + N'RT \sum_{m=1}^v \sum_{i=A}^B y_i^{(m)} \ln y_i^{(m)} \\ + \frac{z'N'RT\varepsilon^2}{2} \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{{}^0p_{A:A}^{(m,n)}} + \frac{1}{{}^0p_{B:B}^{(m,n)}} + \frac{1}{{}^0p_{A:B}^{(m,n)}} + \frac{1}{{}^0p_{B:A}^{(m,n)}} \\ + \varepsilon \left[\frac{1}{{}^0p_{A:A}^{(m,n)2}} + \frac{1}{{}^0p_{B:B}^{(m,n)2}} - \frac{1}{{}^0p_{A:B}^{(m,n)2}} - \frac{1}{{}^0p_{B:A}^{(m,n)2}} \right] \end{array} \right\} \quad (3.5)$$

ここで、 ${}^0p_{A:A}^{(m,n)} + {}^0p_{B:B}^{(m,n)} = {}^0p_{A:B}^{(m,n)} + {}^0p_{B:A}^{(m,n)}$ 、 $y_A^{(m)} + y_B^{(m)} = 1$ 、 $y_A^{(n)} + y_B^{(n)} = 1$ の関係を用いると、右辺第3項括弧内第1~4項は、

$$\frac{1}{{}^0p_{A:A}^{(m,n)}} + \frac{1}{{}^0p_{B:B}^{(m,n)}} + \frac{1}{{}^0p_{A:B}^{(m,n)}} + \frac{1}{{}^0p_{B:A}^{(m,n)}} = \frac{1}{{}^0p_{A:B}^{(m,n)} {}^0p_{B:A}^{(m,n)}} \quad (3.6)$$

となる。 $z^{(m,n)}$ は z' 、 $N^{(m)}/N$ は N' で置き換えている(A2/B2, L10/L12においては副格子の番号 m, n によらず同一であるため)。短範囲規則化に関する項(ε を含む項)を ΔG_m^{SRO} とすると

$$\Delta G_m^{\text{SRO}} = z'N'w_{A:B} \sum_{i=A}^B \sum_{j \neq i}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v \varepsilon \\ + \frac{z'N'RT\varepsilon^2}{2} \left\{ \begin{array}{l} \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v \frac{1}{{}^0p_{B:A}^{(m,n)} {}^0p_{A:B}^{(m,n)}} \\ + \varepsilon \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v \left[\frac{1}{{}^0p_{A:A}^{(m,n)2}} + \frac{1}{{}^0p_{B:B}^{(m,n)2}} - \frac{1}{{}^0p_{A:B}^{(m,n)2}} - \frac{1}{{}^0p_{B:A}^{(m,n)2}} \right] \end{array} \right\} \quad (3.7)$$

$\varepsilon \ll 1$ を仮定しているため、右辺カッコ内の第2項 ε^3 は微小量であるので無視して、

$$\Delta G_m^{\text{SRO}} = z'N'w_{A:B} \sum_{i=A}^B \sum_{j \neq i}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v \varepsilon + \frac{z'N'RT\varepsilon^2}{2} \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v \frac{1}{p_{B:A}^{(m,n)0} p_{A:B}^{(m,n)0}} \quad (3.8)$$

平衡状態ではギブスエネルギーは短範囲規則度 ε に関して極値を取るため、

$$\frac{\partial G_m^{\text{Pair}}}{\partial \varepsilon} = 0 \text{ に対して } \varepsilon \text{ と } \Delta G_m^{\text{SRO}} \text{ を求めると次式が得られる。}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{-W_{A:B}}{RT} \frac{\sum_{i=A}^B \sum_{j \neq i}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v 1}{\sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v \frac{1}{p_{B:A}^{(m,n)0} p_{A:B}^{(m,n)0}}} \\ \Delta G_m^{\text{SRO}} &= \frac{-z'N'w_{A:B}^2 \left(\sum_{i=A}^B \sum_{j \neq i}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v 1 \right)^2}{2RT \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v \frac{1}{p_{B:A}^{(m,n)0} p_{A:B}^{(m,n)0}}} \end{aligned} \quad (3.9)$$

ここで、対相互作用パラメーターの符号にかかわらず ΔG_m^{SRO} は常に負であり、対相互作用がゼロでない限り短範囲規則化が生じることがわかる。そして、その寄与は常にギブスエネルギーを低下させるように働くことを意味している。

式(3.9)を Split-CEF モデルの枠組みの中に取り入れるには、レシプロカルパラメーターを用いる。すなわち、4 副格子 Spilt-CEF モデルによるギブスエネルギーのうちでレシプロカルパラメーターに起因する項を抜き出すと、

$$G_m^{\text{Reciprocal}} = \sum_{i=A}^B \sum_{j>i}^B \sum_{k=A}^B \sum_{l>k}^B y_i^{(1)} y_j^{(1)} y_k^{(2)} y_l^{(2)} \left(\sum_{p,q} y_p^{(3)} y_q^{(4)} L_{i,j,k,l;p,q}^{(0)} \right) + \dots \quad (3.10)$$

この式から、式(3.9)と同様に対確率の積(サイトフラクションの 4 乗)が現れているのがわかる (${}^0 p_{B:A}^{(m,n)0} p_{A:B}^{(m,n)0} = y_B^{(m)} y_A^{(n)} y_A^{(m)} y_B^{(n)}$)。これにより、式(3.9)と式(3.10)の係数を比較すれば、短範囲規則化の効果を Spilt-CEF モデルの枠組みに取り入れられることになる。

前述したが、この導出過程における重要な仮定は、式(3.4)の対数項を級数展開するとき、短範囲規則度が十分に 1 よりも小さいという条件を課している点である。すなわち、短範囲規則化が強い溶体に対しては、この条件が成り立っているかどうか十分に検討する必要がある。また、式(3.9)から明らかのように、短範囲規則化の寄与を表す式の中から本来考慮されるべき対数項(配置のエントロピーの寄与に相当する)が消去されている。これは、対クラスター確率をサイトフラクション（点確率）を用いて近似していることに相当する。サイトフラクションは、CEF モデル、Split-CEF モデルによるギブスエネルギーを求める際に与えられる量である。すなわち、この近似により存の熱力学計算に組み込まれている枠組みの中で短範囲規則化の効果を取り入れていることに相当する。既存の枠組みを保ったうえで、その拡張が図れる点は、この定式化手法の大きな利点の一つである。

ここで得られた式(3.9)と式(3.10)が短範囲規則化の効果に関連付ける関係式になる。次節以降では、これらの式を具体的な副格子モデルと結晶格子に適用してそれぞれの場合の関係式を導出する。

3.3 面心立方格子の短範囲規則性の定式化

前節と同様の手続きを 4 副格子 Split-CEF モデルに適用する。この場合、式(3.9)に $N' = 0.25$, $z' = 4$, $v = 4$ を用いて、短範囲規則度と短範囲規則化によるギブスエネルギーの変化はそれぞれ、

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{-12w_{A:B}}{RT} \frac{1}{\sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v \frac{1}{p_{B:A}^{(m,n)} p_{A:B}^{(m,n)}}} \\ \Delta G_m^{\text{SRO}} &= \frac{-72w_{A:B}^2}{RT} \frac{1}{\sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v \frac{1}{p_{B:A}^{(m,n)} p_{A:B}^{(m,n)}}} \end{aligned} \quad (3.11)$$

となる。この時に不規則状態では、副格子の区別なくなるため次の関係が成り立つ。

$${}^0 p_{A:B}^{(1,2)} = {}^0 p_{A:B}^{(1,3)} = {}^0 p_{A:B}^{(1,4)} = {}^0 p_{A:B}^{(2,3)} = {}^0 p_{A:B}^{(2,4)} = {}^0 p_{A:B}^{(3,4)} = x_A x_B \quad (3.12)$$

これを式(3.11)に適用すると,

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= -x_A^2 x_B^2 \frac{2w_{A:B}}{RT} \\ \Delta G_m^{\text{SRO}} &= -x_A^2 x_B^2 \frac{12w_{A:B}^2}{RT} \end{aligned} \quad (3.13)$$

が得られる。極低温域における短範囲規則化の過大評価を避けるため、式(3.13)の $1/T$ を消去するために A-50at.%B における規則(L1₀)-不規則(A1)転移温度 $T_C = -2w_{i;j}/R$ を T に代入して,

$$\Delta G_m^{\text{SRO}} = x_A^2 x_B^2 \frac{-12w_{A:B}^2}{RT_C} = 6x_A^2 x_B^2 w_{A:B} \quad (3.14)$$

を得る。副格子の対称性に注意してレシプロカルパラメーター項と比較する。すなわち、式(3.10)のレシプロカルパラメーターによるギブスエネルギー項を不規則相に対して求め ΔG^{REC} とすると,

$$\Delta G^{\text{REC}} = 6x_A^2 x_B^2 L_{A,B:A,B:*}^{(0)} \quad (3.15)$$

ここで、“*” は、パラメーターがその副格子濃度に依存しないことを意味している。したがって、レシプロカルパラメーターを次のように与えれば、短範囲規則化の効果を取り入れることができる。

$$\begin{aligned} L_{A,B:A,B:*}^{(0)} &= L_{A,B:*A,B}^{(0)} = L_{A,B:*:*A,B}^{(0)} = L_{*:A,B:A,B}^{(0)} = L_{*:A,B:*A,B}^{(0)} = L_{*:*A,B:A,B}^{(0)} \\ &= w_{A,B} \end{aligned} \quad (3.16)$$

ここで、副格子の対称性を考慮して、エンドメンバーのギブスエネルギーは、

第一近接相互作用パラメーターを用いて次式で与える。

$$\begin{aligned}
 {}^0G_{A:A:A:B} &= {}^0G_{A:A:B:A} = {}^0G_{A:B:A:A} = {}^0G_{B:A:A:A} = 3w_{A:B} \\
 {}^0G_{A:B:B:B} &= {}^0G_{B:A:B:B} = {}^0G_{B:B:A:B} = {}^0G_{B:B:B:A} = 3w_{A:B} \\
 {}^0G_{A:A:B:B} &= {}^0G_{A:B:A:B} = {}^0G_{A:B:B:A} = {}^0G_{B:A:A:B} = {}^0G_{B:A:B:A} = {}^0G_{B:B:A:A} = 4w_{A:B} \\
 {}^0G_{A:A:A:A} &= {}^0G_{B:B:B:B} = 0
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

レシプロカルパラメーターは式(3.23)を用いた。不規則相のパラメーターは、規則相のパラメーターとの関係式である式(2.50)から次式で与えている。

$$\begin{aligned}
 L_{A,B}^{(0)} &= 13.5w_{A:B} \\
 L_{A,B}^{(1)} &= 0 \\
 L_{A,B}^{(2)} &= -1.5w_{A:B}
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

本節における重要な結論の一つは、短範囲規則化の効果を含む規則相のパラメーターから、R-K 級数で記述された正則溶体モデルにおける短範囲規則化の効果を含む不規則相のギブスエネルギーを近似的に与えられる点である。この規則 - 不規則変態状態図の計算に必要なパラメーターは $w_{A:B} = -1\text{kJmol}^{-1}$ のみである。短範囲規則化を考慮しない場合の状態図(図 3.1(a))とレシプロカルパラメーターにより短範囲規則化を考慮した場合の状態図(図 3.1(b))を比較すると、レシプロカルパラメーターを導入することで、定性的により実際の状態図に近い規則 - 不規則変態を再現できることが明らかとなった。また、1:1 組成における短範囲規則度とそれによるギブスエネルギーの変化の温度依存性を図 3.2(a), (b)に示す。短範囲規則化の効果は規則相よりも不規則相において大きくなることがわかる。これが、不規則相を相対的に安定化させ、実際の状態図に近い相平衡を再現することにつながっている。

3.4 実験結果との比較

これまで説明したようにレシプロカルパラメーターは短範囲規則化の

効果と密接に関係している。このレシプロカルパラメーターを用いた熱力学解析は、その物理的な意味は正確に把握されてはいないが、既にいくつか行われている[7-11]。次にそれらの熱力学アセスメントの結果で得られたパラメーターから得られた短範囲規則度と実験で得られた短範囲規則度の比較を行う。このレシプロカルパラメーターを用いた詳細なアセスメント例としては、Sundman ら[12]による Au-Cu 二元系状態図がある。Sundman らは式(3.18)を適用せずに、”*”で考慮されるレシプロカルパラメーターの組成依存性を取り入れている。すなわち、この場合短範囲規則度は、次式で与えられる。

$$\varepsilon = x_{\text{Au}}^2 x_{\text{Cu}}^2 \sqrt{\frac{2x_{\text{Au}}^2 L_{\text{Au,Cu:Cu:Au,Cu:Au:Au}} + 4x_{\text{Au}} x_{\text{Cu}} L_{\text{Au,Cu:Au,Cu:Au:Cu}} + 2x_{\text{Cu}}^2 L_{\text{Au,Cu:Au,Cu:Cu:Cu}}}{-RT}} \quad (3.19)$$

図 3.3 に式(3.19)で得られた短範囲規則度と実験値[13-16]の比較を示す。Au-75at.%Cu 合金の短範囲規則度の温度依存性を示している。計算値は実験値よりも大きく、この取扱いでは短範囲規則度を過大評価していることに相当する。Kikuchi と Sato[6]によると、FCC 格子の対近似においては、低温域で格子のフラストレーションが生じることが指摘されている。これは 1:1 組成、 $T = 0\text{K}$ を考えると、規則相の生成エネルギーが $4w_{A:B}$ であるのに対して、完全に短範囲規則化した仮想的な不規則相で $6w_{A:B}$ となるためである。すなわち、 0K では短範囲規則化のため、A 原子の周りの 12 の配位原子が全て B 原子になるという仮想的な構造となるためである。式(3.13)では分母に温度が来ており、この点からも温度が低下すると短範囲規則化の効果は急激に大きくなる。その結果、この定式化において仮定した $\varepsilon \ll 1$ が成り立たなくなるのは明白である。このため、対近似の取扱いの範囲内では短範囲規則化のギブスエネルギーに及ぼす効果を過大評価することは免れない。また、実験においては、第 1 近接・第 2 近接位置の短範囲規則度が分離されて測定されているが、本モデリングでは第一近接位置の短範囲規則化にそれ以降の短範囲規則化の効果は全て繰り込まれて評価されている。このことから実験データよりも過大評価になったと考えられる。実際の熱力学アセスメントでは、例えば、

$$\begin{aligned}
L_{A,B:A,B:*}^{(0)} &= L_{A,B:*A,B}^{(0)} = L_{A,B:**A,B}^{(0)} = L_{*:A,B:A,B}^{(0)} = L_{*:A,B:*A,B}^{(0)} = L_{*:A,B:A,B}^{(0)} \\
&= w_{A,B} + a + bT
\end{aligned}
\tag{3.20}$$

のようにレシプロカルパラメーターを与えることで柔軟性を持たせている。このように短範囲規則化に基づいて、熱力学モデルのパラメーターの物理的意味付けを重視しながら、実際の相平衡を表すためには工学的な観点(上述の自由度)を導入するのが熱力学解析における重要な点の一つである。

3.5 結言

本章では、FCC 格子における、短範囲規則化がギブスエネルギーに及ぼす効果の取り扱いについて、定式化を行った。それにより、FCC 格子の状態図において問題とされてきた、実験的に観察されている規則相—不規則相の相境界をよく再現できることを明らかにした。さらに、規則 - 不規則変態の次数も、短範囲規則化の効果を適切に取り扱うことで、一次変態となり、実験的に観察されている変態挙動を再現できることを明らかにした。そして、これまでにその物理的意味が不明であったレシプロカルパラメーターを、“短範囲規則化のギブスエネルギーに及ぼす効果”として初めて明確にその物理的意味付けを行った。

最後に、本章で得られた短範囲規則化の定式化の工学的な重要性を指摘しておく。ここで初めて明らかにした短範囲規則化の定式化手法では、クラスター変分法を用いたギブスエネルギーの記述と異なり、熱力学モデル式において対確率や高次のクラスター確率が含まれていない。すなわち、既に広く用いられている副格子モデルなどの基本的な熱力学モデルの枠組みの中で取り扱うことができる点である。したがって、本取り扱いを行うにあたって、新たに特別な計算ルーチン群を構築する必要なく既存の熱力学解析・計算ソフトウェア上での動作が可能となり、さらにこれまでに熱力学解析がされている合金系のギブスエネルギー関数との整合性がよいため、既存のギブスエネルギー関数を保持しながらギブスエネルギーの高度化を達成できる点である。

参考文献

- [1] T. Abe, B. Sundman, CALPHAD 27, (2003) 403-408.
- [2] T. Abe, M. Shimono, CALPHAD, 45 (2014) 40-48.
- [3] E.A. Guggenheim, Mixtures, Oxford, (1952).
- [4] M. Hillert, Phase equilibria, Phase diagrams and phase transformations, Cambridge, (1998).
- [5] クラスタ変分法, 菊池良一, 毛利哲雄, オーム社 (1997)。
- [6] R. Kikuchi, H. Sato, Acta Metall., 22 (1974) 1099-1112.
- [7] X.-G. Lu, B. Sundman, J. Ågren, CALPHAD, 33 (2009) 450-456.
- [8] I. Ohnuma, T. Gendo, R. Kainuma, G. Inden, K. Ishida, ISIJ International, 49 (2009) 1212-1219.
- [9] T. Abe, C. Kocer, M. Ode, H. Murakami, Y. Yamabe-Mitarai, K. Hashimoto, H. Onodera, CALPHAD, 32 (2008) 686-692.
- [10] A. Kusoffsky, N. Dupin, B. Sundman, CALPHAD, 25 (2001) 549-565.
- [11] A. Kusoffsky, Acta Mater., 50 (2002) 5139-5145.
- [12] B. Sundman, S.G. Fries, W.A. Oates, CALPHAD, 22 (1998) 335-354.
- [13] P. Bardhan, J.B. Cohen, Acta Crystall. Sect. A, 32 (1976) 597-614.
- [14] J.M. Cowley, J. Appl. Phys., 21 (1950) 24-30.
- [15] C.S. Moss, J. Appl. Phys., 35 (1964) 3547-3553.
- [16] B.D. Butler, J.B. Cohen, J. Appl. Phys., 65 (1989) 2214-2219.

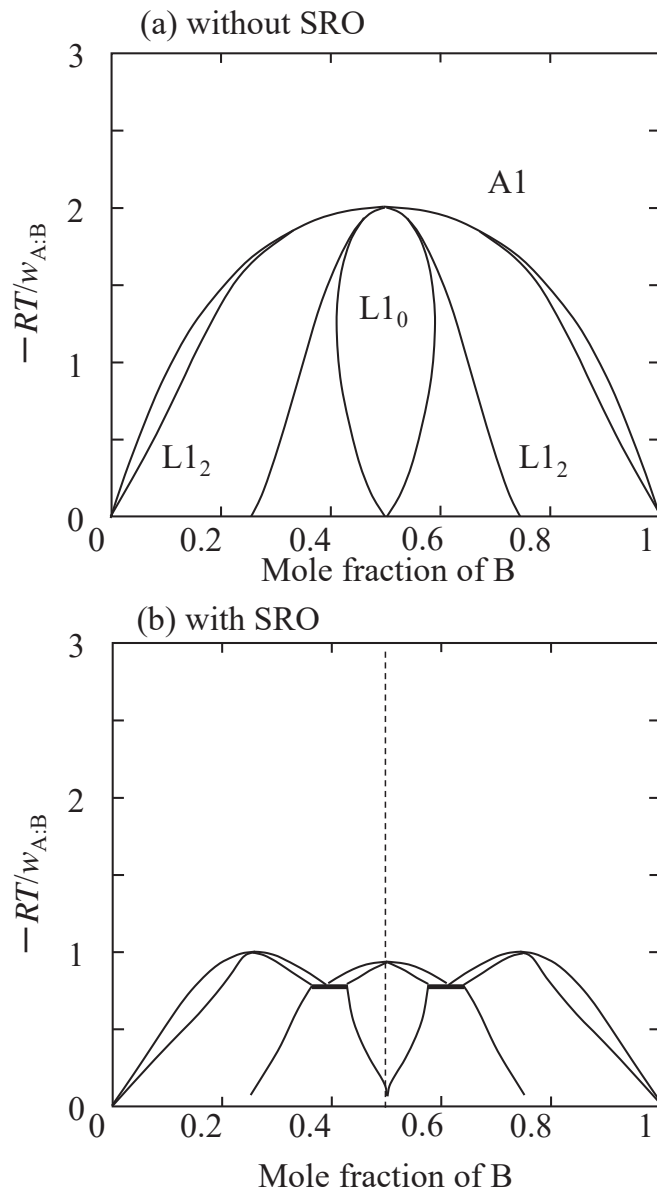


図3.1 (a) A-B二元系の規則不規則変態線。(b) 短範囲規則化の効果により相境界が大きく変化する。(c) A-50at.%B合金の短範囲規則度によるギブスエネルギーの寄与。(d) 短範囲規則度の温度依存性。これらは対相互作用パラメーターを $w_{AB} = -1 \text{ kJ mol}^{-1}$ とした場合の計算結果。

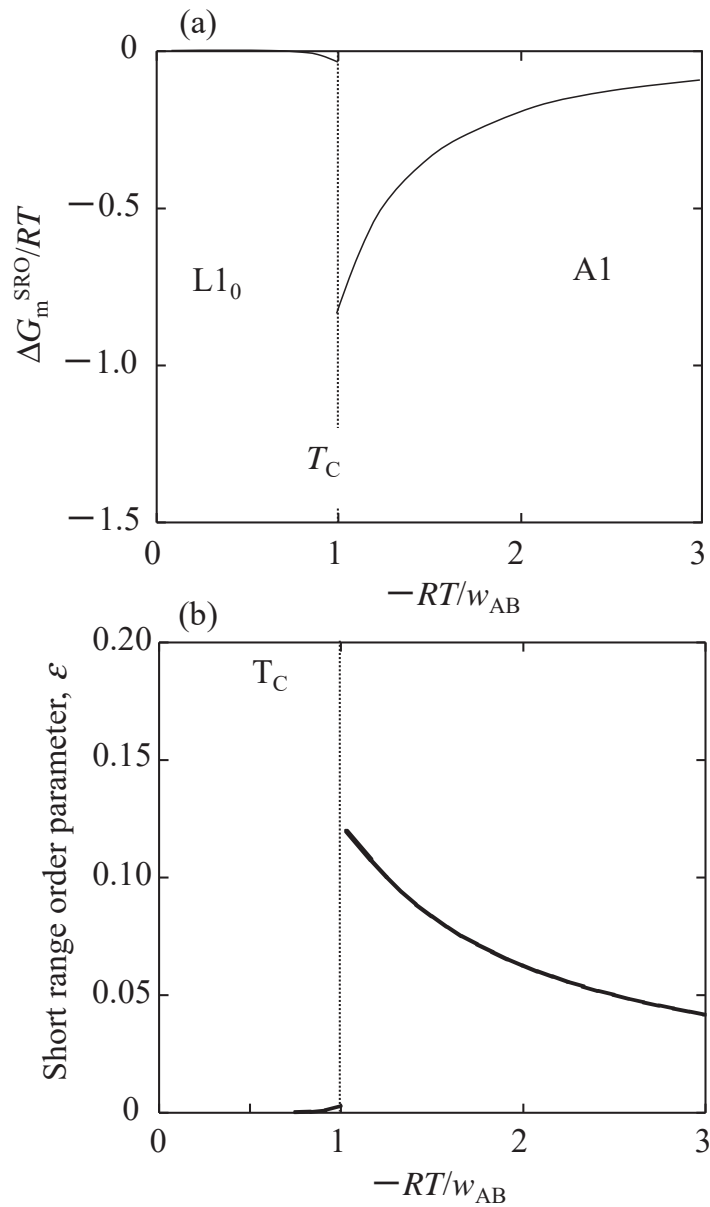


図3.2 (a) A-B二元系の規則不規則変態線。(b) 短範囲規則化の効果により相境界が大きく変化する。(c) A-50at.%B合金の短範囲規則化のギブスエネルギーの寄与。(d) 短範囲規則度の温度依存性。これらは対相互作用パラメーターを $w_{AB} = -1 \text{ kJ mol}^{-1}$ とした場合の計算結果。

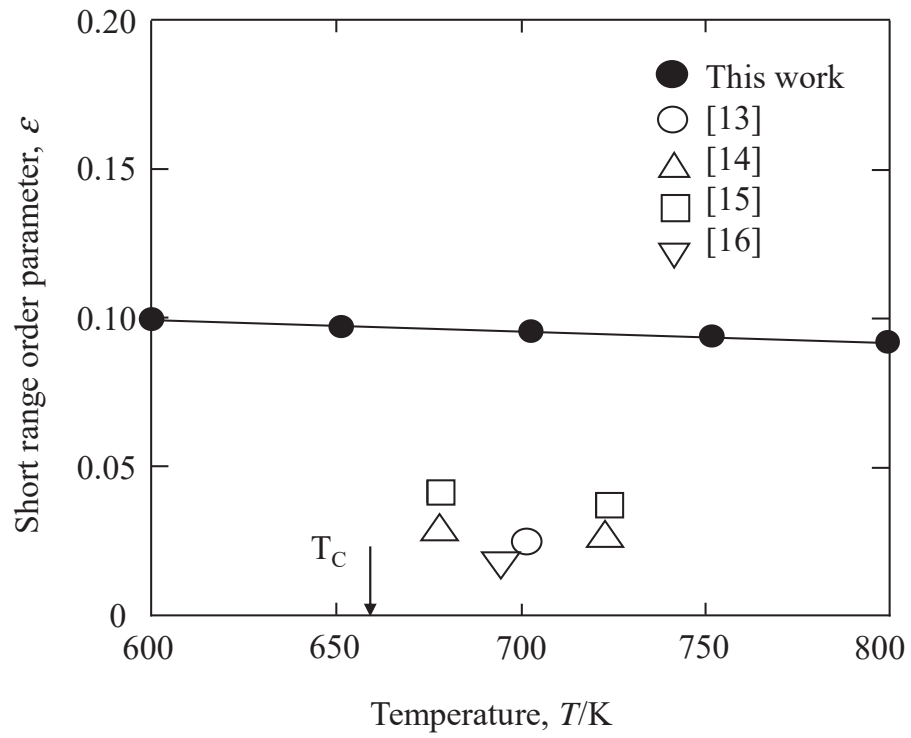


図3.3 Au-75at.%Cu合金における第1近接位置における短範囲規則度の実験値 [13-16]と計算値の比較。

第4章

体心立方格子の短範囲規則性

4.1 諸言

本章では、前章で行った FCC 格子に対する短範囲規則化の効果の定式化法を BCC 格子に適用し、短範囲規則化の効果の BCC 格子の規則□不規則変態、ギブスエネルギーに及ぼす効果について検討する。

多くの BCC 格子の場合、主要な規則相は B2 相であり、したがって A2/B2 規則 - 不規則変態が対象となるだろう。この場合、2 副格子 Split-CEF モデルが広く用いられており、まずは A2/B2 変態を対象とした、もっとも単純なモデルである 2 副格子による Split-CEF モデルを用いた短範囲規則化の効果の定式化を行う。次に BCC 格子に対する 4 副格子モデルの適用を行う。このモデルは、副格子間の相互作用が FCC 格子に比べて複雑になるが、D03 などのより多くの BCC 格子の規則相を考慮することができる長所を持っている。したがって、2 副格子 Split-CEF モデルに加えて 4 副格子による Split-CEF モデルにおける短範囲規則化の効果の定式化を行う。

4.2 2 副格子モデルによる体心立方格子の短範囲規則性

第 3 章で行った定式化を適用して、2 副格子 Split-CEF モデルによる規則相のギブスエネルギーは、式(3.1)-(3.9)で与えられる。この規則 - 不規則転移に対して、短範囲規則化とそのギブスエネルギーへの寄与は($N' = 0.5$, $z' = 8$, $\nu = 2$ を用いて),

$$\begin{aligned}\varepsilon &= - {}^0 p_{B:A}^{(1,2)0} p_{A:B}^{(1,2)} \frac{2w_{A:B}}{RT} \\ \Delta G_m^{\text{SRO}} &= - {}^0 p_{B:A}^{(1,2)0} p_{A:B}^{(1,2)} \frac{8w_{A:B}^2}{RT}\end{aligned}\tag{4.1}$$

式中の対確率はランダム分布から期待される対確率なので、副格子濃度 y で

置き換えると,

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= -y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_A^{(2)} y_B^{(2)} \frac{2w_{A:B}}{RT} \\ \Delta G_m^{\text{SRO}} &= -y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_A^{(2)} y_B^{(2)} \frac{8w_{A:B}^2}{RT}\end{aligned}\quad (4.2)$$

この時のレシプロカルパラメーターによるギブスエネルギーは,

$$G_m^{\text{Reciprocal}} = y_B^{(1)} y_A^{(2)} y_A^{(1)} y_B^{(2)} L_{A,B:A,B}^{(0)} \quad (4.3)$$

両式の係数を比較すれば,

$$L_{A,B:A,B}^{(0)} = -\frac{8w_{A:B}^2}{RT} \quad (4.4)$$

この2副格子 Split-CEF モデルにおける短範囲規則化の効果の導入は、式(4.4)を用いればよい。しかし、FCC 格子に適用した場合と同様に、この記述には問題がある。それは、温度が右辺の分母に入っている点である。この式の低温への外挿を考えれば明らかのように、短範囲規則化の効果による過剰ギブスエネルギーが急激に大きくなることを示している。これは対数部分の展開の時に仮定した $\varepsilon \ll 1$ の条件が、低温域では短範囲規則度が大きくなり満たさなくなることに起因している。この点を改善するためにこれまでの熱力学解析[1-5]では、式(4.4)の代わりに、次の近似式が用いられてきた。

$$L_{i,j;i,j} \cong aw_{i,j} \quad (4.5)$$

ここで a は定数である。これは式(3.19)に相当するものである。式(4.4)と比較すれば明らかのように、これはレシプロカルパラメーターをある温度

$T = -a \frac{w_{A:B}}{R}$ の値で与えると仮定していることに相当する。式(4.5)が最初に導

入された時[6]には具体的な取り扱い手法は議論されていなかったが、実際の熱力学解析で、フィッティングパラメーターとして用いる必要があり、その結果は比較的良い初期値となることが認識されていた。ここで用いられている、 $T = -a \frac{w_{A:B}}{R}$ におけるレシプロカルパラメーターは、1:1 組成における規則 - 不規則転移温度に相当しており、2 副格子 Split-CEF モデルによる転移温度は、解析的に次式で与えられる。

$$\left. \frac{\partial^2 G_m}{\partial (y_A^{(1)})^2} \right|_{x_A} = 0 \quad (4.6)$$

これにより転移温度として $-4w_{A:B}/R$ が得られる。この転移温度を式(4.4)に代入すれば(式(4.5)の定数 a は 2 となり)、次の関係式でレシプロカルパラメーターと短範囲規則化による過剰ギブスエネルギーが関係づけられる。

$$\Delta G_m^{\text{SRO}} = -y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_A^{(2)} y_B^{(2)} \frac{8w_{A:B}^2}{RT_c} = 2y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_A^{(2)} y_B^{(2)} w_{A:B} \quad (4.7)$$

したがって、これまでの熱力学解析では、1:1 組成における規則 - 不規則転移温度の短範囲規則化の効果を用いて、経験的に短範囲規則化の効果を表示させていたことがわかる。これは、 $1/T$ 項による不規則相の極低温域における再安定化を避けるために有効な手法である。

式(4.7)による短範囲規則化の効果を検討して、A2/B2 変態に対しては、2 副格子 Split-CEF モデルでは次式で表される。

$$G_m^{\text{Pair}} = 4w_{A:B} \sum_{i=A}^B \sum_{j \neq i}^B y_i^{(1)} y_j^{(2)} + \frac{RT}{2} \sum_{m=1}^2 \sum_{i=A}^B y_i^{(m)} \ln y_i^{(m)} + 2y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_A^{(2)} y_B^{(2)} w_{A:B} \quad (4.8)$$

図 4.1(a)に示すように、式(4.7)で短範囲規則化の効果を取り入れることによって、不規則相の短範囲規則化により、安定化され転移温度が低下すること

がわかる。また、**図 4.1(b)**に示すように、短範囲規則化による過剰ギブスエネルギーの低下量は、1:1 組成、規則 - 不規則転移点において最大となる。

図 4.2(a), (b)に長範囲規則度と短範囲規則度の温度依存性を示す。ここで、長範囲規則度はサイトフラクションの差の絶対値を取っている。すなわち

$$l.r.o = |y_A^{(1)} - y_A^{(2)}| \quad (4.9)$$

図からわかるように、長範囲規則度パラメーター共に転移温度まで連続的に変化しており、このことは規則 - 不規則転移が二時変態であることを示している。またこの計算では不規則相のギブスエネルギーは、規則相のパラメーターとの関係を利用して、式(3.18)で与えているため、必要なパラメーターは対相互作用エネルギーのみであり、 $w_{A:B} = -1 \text{ kJmol}^{-1}$ を用いている。不規則相のパラメーターを、ここで再掲しておく。

$$\begin{aligned} L_{A,B}^{(0)} &= 13.5w_{A:B} \\ L_{A,B}^{(1)} &= 0 \\ L_{A,B}^{(2)} &= -1.5w_{A:B} \end{aligned} \quad (4.10)$$

4.3 4 副格子モデルによる体心立方格子の短範囲規則性

BCC 格子に対しても FCC 格子における取扱いと同様に次式から出発する。FCC 格子と BCC 格子の違いは、副格子形状の違いによる配位数の違いと、FCC 格子の場合よりも遠い近接対（4 副格子モデルの場合には最大で第三近接対相互作用までを陽に考慮できる）まで考慮しなければならない点である。

$$\begin{aligned} G_m^{\text{Pair}} &= \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v z^{(m,n)} N^{(m)} p_{i,j}^{(m,n)} w_{i,j}^{(1)} \\ &+ RT \left[\sum_{m=1}^v \sum_{i=A}^B N^{(m)} y_i^{(m)} \ln y_i^{(m)} + \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v z^{(m,n)} N^{(m)} p_{i,j}^{(m,n)} \ln \left(\frac{p_{i,j}^{(m,n)}}{p_{i,j}^{(m,n)0}} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.11)$$

ここで、 $z^{(m,n)}$ は m 副格子周りの第 1 近接位置にある n 副格子点の配位数である。 N は全格子点の数(1 mol とする), $N^{(m)}$ は m 副格子上の格子点のモル数である(この場合全て 1/4)。 P は対確率。 R, T は気体定数と絶対温度である。 w_{ij} は第 1 近接位置にある原子 i と原子 j の対相互作用パラメーターである。短範囲規則化についても同様に、次の短範囲規則度 ε を導入して整理する。FCC 格子の場合と異なり、第 1 近接対だけではなく、より遠い近接対の短範囲規則度も定義しなければならない。

$$\begin{aligned}
p_{ii}^{(k,l)} &= y_i^{(k)} y_i^{(l)} - \varepsilon^{(n)} = {}^0 p_{ii}^{(k,l)} - \varepsilon^{(n)} \\
p_{i;j}^{(k,l)} &= y_i^{(k)} y_j^{(l)} + \varepsilon^{(n)} = {}^0 p_{i;j}^{(k,l)} + \varepsilon^{(n)} \\
p_{ji}^{(k,l)} &= y_j^{(k)} y_i^{(l)} + \varepsilon^{(n)} = {}^0 p_{ji}^{(k,l)} + \varepsilon^{(n)} \\
p_{j;j}^{(k,l)} &= y_j^{(k)} y_j^{(l)} - \varepsilon^{(n)} = {}^0 p_{j;j}^{(k,l)} - \varepsilon^{(n)}
\end{aligned} \tag{4.12}$$

式(4.12)を式(4.11)に代入する。

$$\begin{aligned}
G_m^{\text{Pair}} &= \frac{1}{4} \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v z^{(m,n)} w_{ij}^{(1)} p_{ij}^{(m,n)} + \frac{RT}{4} \left[\sum_{m=1}^v \sum_{i=A}^B y_i^{(m)} \ln y_i^{(m)} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v z^{(m,n)} p_{i;j}^{(m,n)} \ln \left(\frac{{}^0 p_{i;j}^{(m,n)}}{{}^0 p_{i;j}^{(m,n)}} \right) \right] \\
&= \frac{1}{4} \sum_{i=A}^B \sum_{j \neq A}^B \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v z^{(m,n)} w_{A:B}^{(1)} \left({}^0 p_{i;j}^{(m,n)} + \varepsilon^{(1)} \right) + \frac{RT}{4} \sum_{m=1}^v \sum_{i=A}^B y_i^{(m)} \ln y_i^{(m)} \\
&\quad + \frac{RT}{4} \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v z^{(m,n)} \left[\begin{aligned} &\left({}^0 p_{A:A}^{(m,n)} - \varepsilon^{(1)} \right) \ln \left(1 - \frac{\varepsilon^{(1)}}{{}^0 p_{A:A}^{(m,n)}} \right) + \left({}^0 p_{B:B}^{(m,n)} - \varepsilon^{(1)} \right) \ln \left(1 - \frac{\varepsilon^{(1)}}{{}^0 p_{B:B}^{(m,n)}} \right) \\ &+ \left({}^0 p_{A:B}^{(m,n)} + \varepsilon^{(1)} \right) \ln \left(1 + \frac{\varepsilon^{(1)}}{{}^0 p_{A:B}^{(m,n)}} \right) + \left({}^0 p_{B:A}^{(m,n)} + \varepsilon^{(1)} \right) \ln \left(1 + \frac{\varepsilon^{(1)}}{{}^0 p_{B:A}^{(m,n)}} \right) \end{aligned} \right]
\end{aligned} \tag{4.13}$$

ここで右辺第 1 項の第 1 近接対相互作用は $w_{A:A} = w_{B:B} = 0$, $w_{A:B} = w_{B:A}$, 第 2 近接対相互作用はゼロである。右辺第 3 項の対数部分を $\ln(1+t) = t - t^2/2 + \dots$ と級数展開し、第 2 項まで用いる。そして、 $\varepsilon \ll 1$, $\frac{\partial \Delta G_m^{\text{SRO}(1)}}{\partial \varepsilon^{(1)}} = 0$ により、第 1 近接位置

の短範囲規則度とそのギブスエネルギーへの寄与は,

$$\begin{aligned}\mathcal{E}^{(1)} &= -\frac{8w_{A:B}^{(1)}}{RT \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v \frac{1}{p_{B:A}^{(m,n)0} p_{A:B}^{(m,n)0}}} \\ \Delta G_m^{\text{SRO}(1)} &= -\frac{32(w_{A:B}^{(1)})^2}{RT \sum_{m=1}^v \sum_{n>m}^v \frac{1}{p_{B:A}^{(m,n)0} p_{A:B}^{(m,n)0}}}\end{aligned}\quad (4.14)$$

${}^0 p_{A:B}^{(m,n)} = y_A^{(m)} y_B^{(n)} = x_A x_B$ から, レシプロカルパラメーターとの関係は,

$$\begin{aligned}\Delta G_m^{\text{SRO}(1)} &= -x_A^2 x_B^2 \frac{8(w_{A:B}^{(1)})^2}{RT} = x_A^2 x_B^2 4L_{A,B:A,B:**}^{(0)} \\ L_{A,B:**:A,B}^{(0)} &= L_{A,B:**:A,B}^{(0)} = L_{*:A,B:**:A,B}^{(0)} = L_{*:A,B:A,B:**}^{(0)} = -\frac{2(w_{A:B}^{(1)})^2}{RT} \\ L_{A,B:A,B:**}^{(0)} &= L_{*:A,B:A,B}^{(0)} = 0\end{aligned}\quad (4.15)$$

これが第2近接の短範囲規則化とは独立に第1近接の短範囲規則化が決まる時の関係式である。

第2近接位置に関しては, 式(4.13)の右辺第1項の第1近接対相互作用はゼロ, 第2近接相互作用だけを与えれば, 上述の導出と同様に導出できる。すなわち, 式(4.14)に対応する第二近接位置に対する式は,

$$\begin{aligned}\mathcal{E}^{(2)} &= -\frac{4w_{A:B}^{(2)}}{RT \left[\frac{1}{{}^0 p_{B:A}^{(1,2)0} p_{A:B}^{(1,2)0}} + \frac{1}{{}^0 p_{B:A}^{(3,4)0} p_{A:B}^{(3,4)0}} \right]} \\ \Delta G_m^{\text{SRO}(2)} &= -\frac{12(w_{A:B}^{(2)})^2}{RT \left[\frac{1}{{}^0 p_{B:A}^{(1,2)0} p_{A:B}^{(1,2)0}} + \frac{1}{{}^0 p_{B:A}^{(3,4)0} p_{A:B}^{(3,4)0}} \right]}\end{aligned}\quad (4.16)$$

となる。したがって, レシプロカルパラメーターとの関係は,

$$L_{A,B:*A,B:*}^{(0)} = L_{A,B:**A,B}^{(0)} = L_{*A,B:*A,B}^{(0)} = L_{*A,B:A,B:*}^{(0)} = 0$$

$$L_{A,B:A,B:**}^{(0)} = L_{**A,B:A,B}^{(0)} = -\frac{3(w_{A,B}^{(2)})^2}{RT} \quad (4.17)$$

これが第 1 近接の短範囲規則化とは独立に第 2 近接の短範囲規則化が決まる時の関係式である。

実際の熱力学アセスメントでは、近似的にはこれらを合わせて用いればよいだろう。しかし、お互い独立に決まらないため、その相互作用を無視することになり、両者が強めあう場合には過小評価、弱めあう場合には過大評価につながる。しかし、近似的にレシプロカルパラメーターを次のように与え、式(4.5)のように、調整項を加えるとよいだろう。しかし、BCC 中の短範囲規則化は FCC 中の短範囲規則化に比べて、一般にその効果は小さいことが実験的に知られている。したがって、熱力学アセスメントにおいて短範囲規則化に関する実験データが少ない場合には、第 2 近接位置の短範囲規則化を無視して第 1 近接位置の短範囲規則化の効果だけを考慮する方法もあるだろう。

$$L_{A,B:*A,B:*}^{(0)} = L_{A,B:**A,B}^{(0)} = L_{*A,B:*A,B}^{(0)} = L_{*A,B:A,B:*}^{(0)} = -\frac{2(w_{A,B}^{(1)})^2}{RT}$$

$$L_{A,B:A,B:**}^{(0)} = L_{**A,B:A,B}^{(0)} = -\frac{3(w_{A,B}^{(2)})^2}{RT} \quad (4.18)$$

図 4.3(a), (b)に短範囲規則化の効果を検討しなかった場合の相境界と第 1 近接のみの短範囲規則化の効果を検討した場合の相境界を示す。FCC 格子の場合と異なり、BCC 格子に対しては、短範囲規則化の効果により不規則相が安定化される傾向は変わらないが、変態の次数などの大きな影響が規則 - 不規則変態に現れない。図 4.4(a)に第 2 近接も合わせて検討した場合の相境界を示す。第二近接位置における短範囲規則化を考慮することで、1:1 組成における転移温度のピーク位置はさらに低下するが、その効果は限定的である。計算に使用したパラメーターは、 $w_{A,B}^{(1)} = -1\text{kJmol}^{-1}$, and $w_{A,B}^{(2)} = -0.5\text{kJmol}^{-1}$ を用いている。パラメーターの符号によらず、短範囲規則化を考慮することで転移温度は低下する。

図 4.5(a), (b), 図 4.6(a), (b)にも同様の相境界を示す。ここでは、相互作用パラメーター $w_{A:B}^{(1)} = -1\text{kJmol}^{-1}$, and $w_{A:B}^{(2)} = +0.5\text{kJmol}^{-1}$ を用いている。それぞれ短範囲規則化の効果を考慮しない場合と第一近接の短範囲規則度のみを考慮した場合の比較であるが、第二近接相互作用を正 (A-B 間には斥力型の相互作用) にすると現れる規則相は変化するが、定性的な傾向は図 4.3 と変わらない。図 4.3, 4.4 では第 2 近接相互作用が負(引力型)であるが、図 4.5 では正(斥力型)である。引力型の場合には第 1, 第 2 近接相互作用が競合する関係になるが、斥力型の場合には両者が協調しあう関係となる。この関係は B2 相を安定化させる方向に働くため、同じ条件で比較すれば規則 - 不規則転移温度が上昇していることがわかるだろう。

図 4.3~図 4.6 に示すように計算では BCC 格子における相平衡では、二次転移が広い組成・温度範囲で現れる。実験的には、B2-D0₃ 転移が一次転移であり、化合物の単相域がかなり限定されている場合が数多く観察されている [6-8]。これらの状態図に対しては、第二近接相互作用までを考慮したのでは、十分に再現できないのは図 4.3-4.6 から明らかである。すなわち、同じ副格子上での混合の効果が大きく、斥力型の相互作用を示唆している。その計算結果を図 4.7(a), (b)に示す。同一副格子上の混合が反発型であることは、第三近接相互作用が正であることを意味しており、その効果を導入することで、それぞれの規則相における混合が抑制されることがわかる (図 4.7(a)と(b)の比較)。この結果は、BCC 格子における規則 - 不規則転移においては、第 3 近接相互作用までを取り入れることが必要となることを示唆している。この計算では、第三近接相互作用として $w_{A,B}^{(3)} = +0.5\text{kJmol}^{-1}$ を用いている。

この取扱いでは、本来は独立に決まらない第 1 近接位置と第 2 近接位置の短範囲規則度が独立であるとして取り扱っている。したがって、両者の相互作用の符号が異なる場合には良いが、同じ符号の場合にはフラストレーションが生じる。その場合には、第 1 近接位置の短範囲規則度だけを考慮するなど、本定式化を導入するにあたっては注意深い検討が必要である。ただし、FCC 格子と比較して、BCC 格子では短範囲規則化の寄与は比較的小さいため、フラストレーションの効果があっても限定的であろう。

4.4 実験値との比較

ここで得られた短範囲規則化によるギブスエネルギーと実験値との比較を行う。FCC 格子においては比較的多くの短範囲規則度の測定データがあるが、BCC 格子に対しては、実験データはかなり限定的である[9-12]。例えば、Warren-Cowley の短範囲規則度の実験値として、Fe-12at.%Al 合金(733K から急冷)[11]では -0.080 、Ti-50at.%N 合金(1373K から急冷) [12]では $+0.063$ が得られている。本定式化においては R-K 級数を熱力学解析を行っている文献[13, 14]から用いて求めると、それぞれ -0.098 、 $+0.043$ が得られる。断片的な実験データであり、その全体的な挙動や絶対値の精度の議論は困難であるが、実験と本取扱いによる推定値を比較すると、少なくともそれらの符号は一致しており、本定式化において、BCC 格子においても定性的な短範囲規則化の傾向は再現できていることが確認できる。この点に関しては、さらなる BCC 固溶体における短範囲規則度などの実験的測定が強く望まれる。

4.5 結言

本章では 2 副格子 Split-CEF モデルと 4 副格子 Split-CEF モデルを用いて BCC 格子の規則 - 不規則変態に対する短範囲規則化の効果の定式化を行った。短範囲規則化の効果により、不規則相が安定化され、規則 - 不規則転移温度が低下するが、短範囲規則化の効果は FCC 格子に比べて小さいことが明らかとなった。

実験データは断片的にしか得られていないが、得られている短範囲規則度は、その符合が一致する、FCC 格子に比べて小さくなど、本章での取り扱いによる結果と整合するものであった。

最後に本章で行った固相における短範囲規則化の効果の取扱いの有益な点は、内部自由度に関するギブスエネルギーの極小化などの特別な手続きを必要としないために、既存の熱力学計算の枠組みと適合性が良いことである。

BCC 格子に対しても FCC 格子に対する定式化と同じ利点がある。短範囲規則化に関しては、クラスター変分法などを用いたより詳細な議論が行われているが[15-18], 実用的な観点から例えば実用多元系のギブスエネルギーの記述のためにこれらを導入する利点は少ないだろう。

参考文献

- [1] X.-G. Lu, B. Sundman, J. Ågren, CALPHAD, 33 (2009) 450-456.
- [2] I. Ohnuma, T. Gendo, R. Kainuma, G. Inden, K. Ishida, ISIJ International, 49 (2009) 1212-1219.
- [3] T. Abe, C. Kocer, M. Ode, H. Murakami, Y. Yamabe-Mitarai, K. Hashimoto, H. Onodera, CALPHAD, 32 (2008) 686-692.
- [4] A. Kusoffsky, N. Dupin, B. Sundman, CALPHAD, 25 (2001) 549-565.
- [5] A. Kusoffsky, Acta Mater., 50 (2002) 5139-5145.
- [6] C. Guo, Z. Du, Z. Metallk., 97 (2006) 130-135.
- [7] A. Berche, P. Benigni, J. Rogez, M.-C. Record, J. Thermal Anal. Calorimetry, 107 (2012) 797-807.
- [8] B. Sundman, I. Ohnuma, N. Dupin, U.R. Kattner, S.G. Fries, Acta Mater., 57 (2009) 2896-2908.
- [9] H. Iwasaki, S. Hashimoto, S. Ogawa, J. Crystallogr. Soc. Japan, 12 (1970), 186-200.
- [10] B. Schönfeld, R. Bucher, M.J. Portmann, M. Zolliker, Z. Metallk., 97 (2006), 240-245.
- [11] N.P. Kulish, P.V. Petrenko, Phys. Stat. Sol. (a), 120 (1990), 315-326.
- [12] P.S. Rudman, Acta Metal., 12 (1964), 1381-1386.
- [13] B. Sundman, I. Ohnuma, N. Dupin, U.R. Kattner, S.G. Fries, Acta Mater., 57 (2009) 2896-2908.
- [14] I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand, COST507: Thermochemical Database for Light Metals Alloys, European Communities, Luxembourg, 1998.
- [15] B. Schönfeld, Prog. Mater. Sci., 44 (1999), 465-543.

- [16] W.A. Oates, H. Wenzl, *Scripta Mater.*, 35 (1996), 623-627.
- [17] T. Mohri, *JOM*, 65 (2013), 1510-1522.
- [18] T. Mohri, J.M. Sanchez, D. de Fontaine, *Acta Metall.*, 33 (1985), 1463-1474.

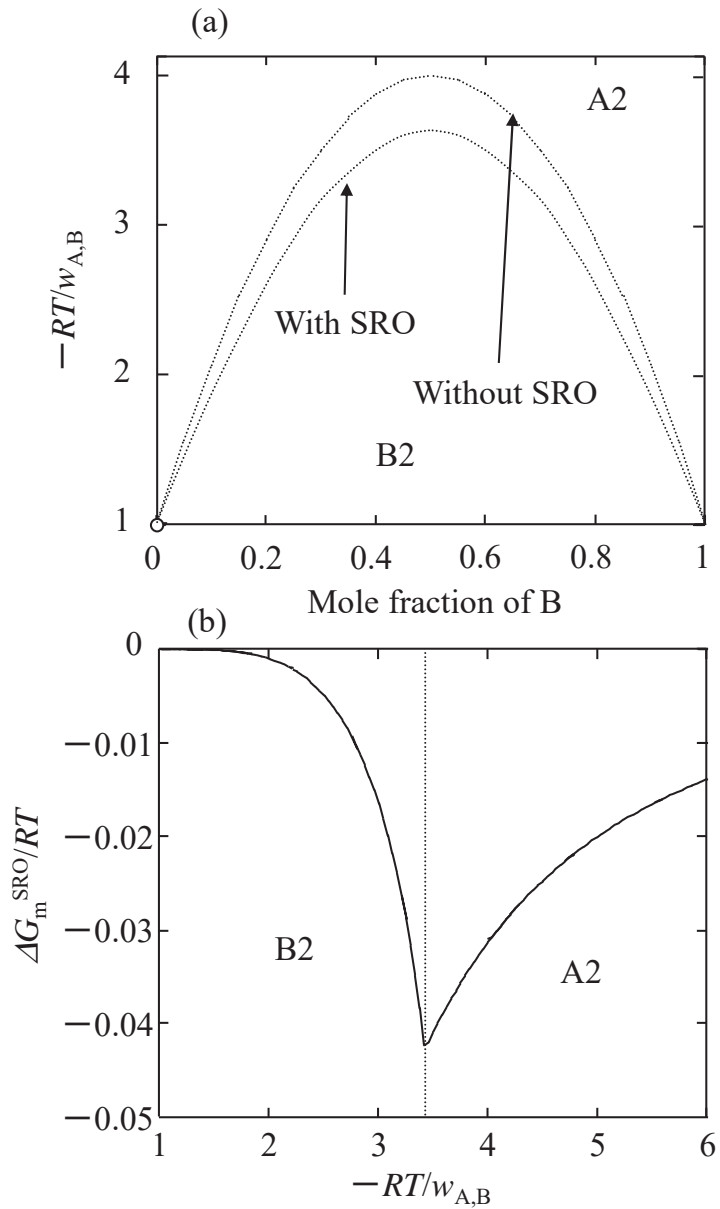


図4.1 (a) A-B二元系の規則-不規則変態線。短範囲規則化の効果により低下する。(b) A-50at.%B合金の短範囲規則化によるギブスエネルギーの寄与(変態点で最も大きくなる)。これらは対相互作用パラメーターを $w_{AB} = -1 \text{ kJ mol}^{-1}$ とした場合の計算結果。

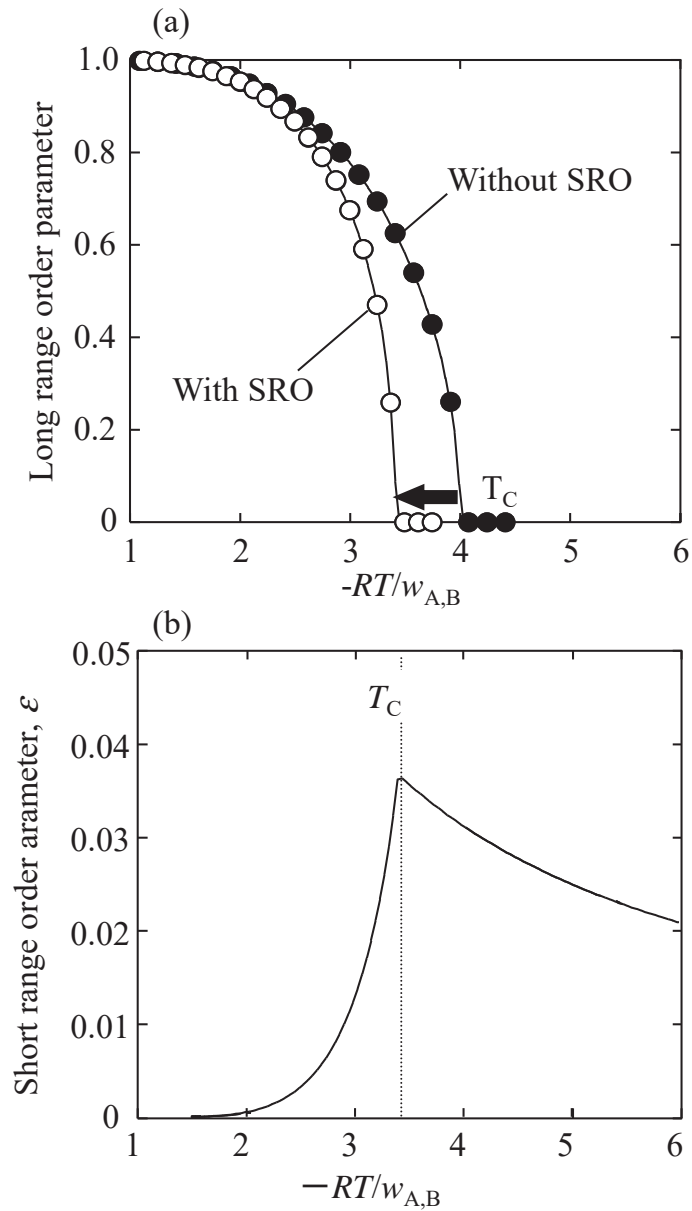


図4.2 1:1組成における(a)長範囲規則度と(b)短範囲規則度の温度依存性。これら是对相互作用パラメーターを $w_{AB} = -1 \text{ kJ mol}^{-1}$ とした場合の計算結果。

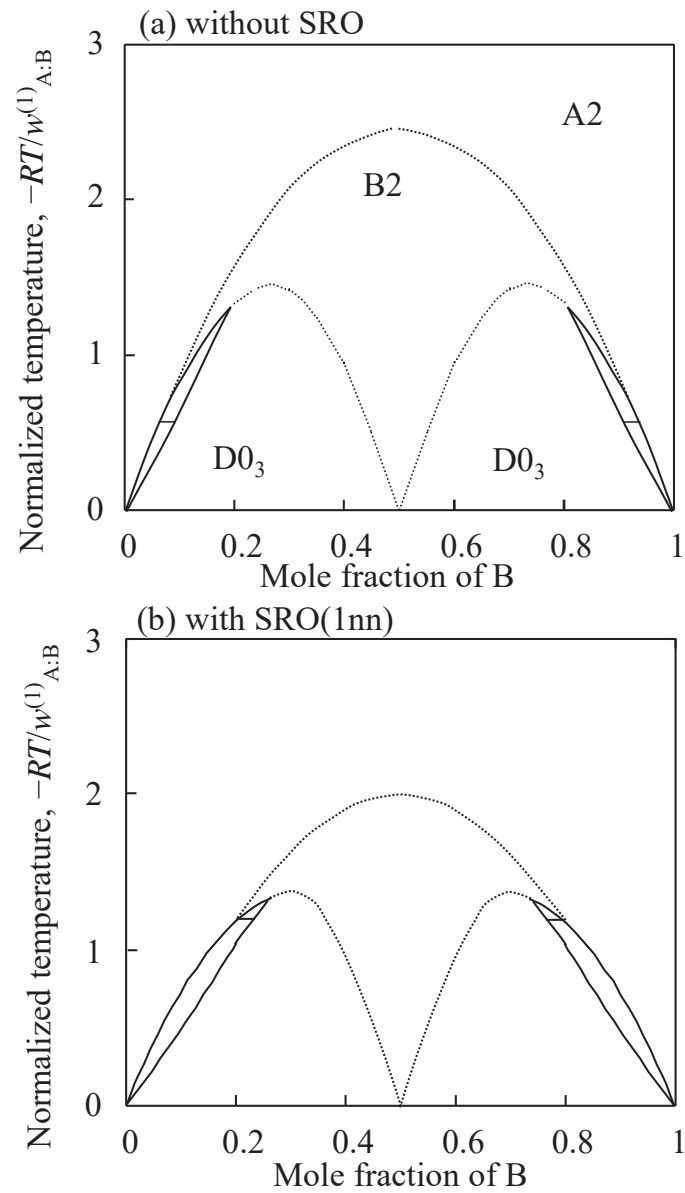


図4.3 A-B 2元系状態図。(a) SROの効果なし、(b) 第1近接位置のSROの効果を検討した場合。計算に使用したパラメータは $w_{A:B}^{(1)} = -1\text{kJmol}^{-1}$, and $w_{A:B}^{(2)} = -0.5\text{kJmol}^{-1}$ 。図中の破線は2次転移、実線は1次転移を表している。

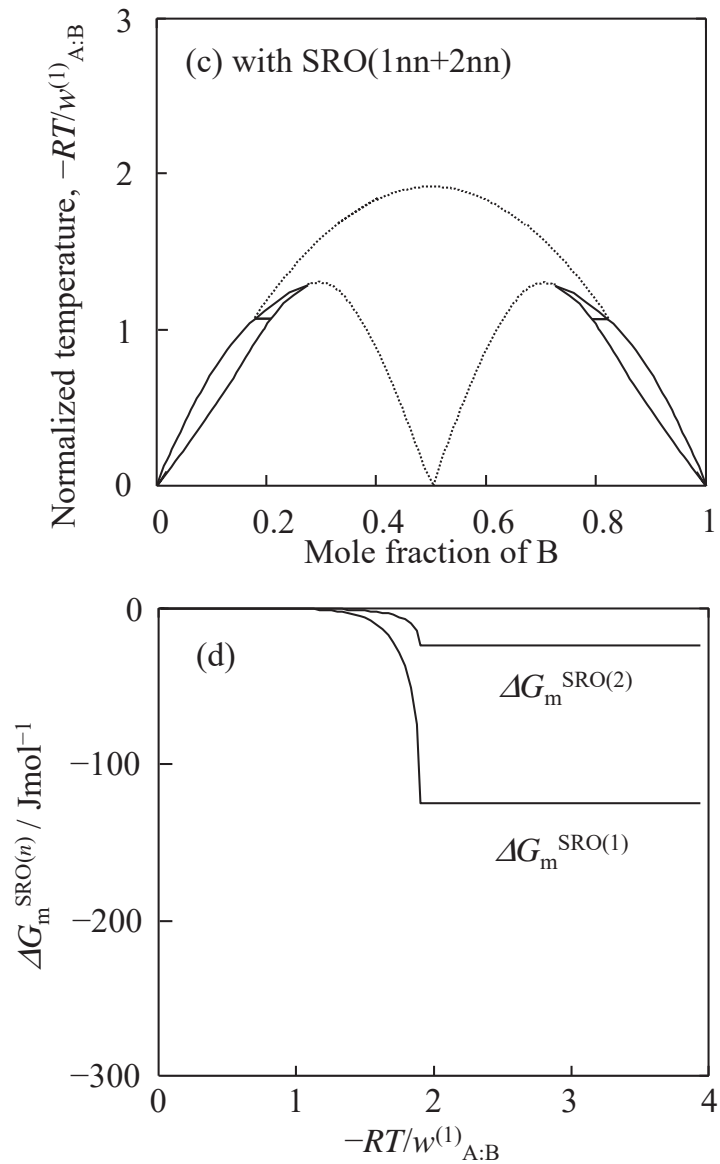


図4.4 (c) 第1、第2近接位置のSROの効果を検討した場合のA-B二元系状態図。(d)A-50at.%B合金における第1、第2近接位置のSROによる過剰ギブスエネルギーの温度依存性。計算に使用したパラメーターは $w_{A:B}^{(1)} = -1\text{kJmol}^{-1}$, and $w_{A:B}^{(2)} = -0.5\text{kJmol}^{-1}$ 。図中の破線は2次転移、実線は1次転移を表している。

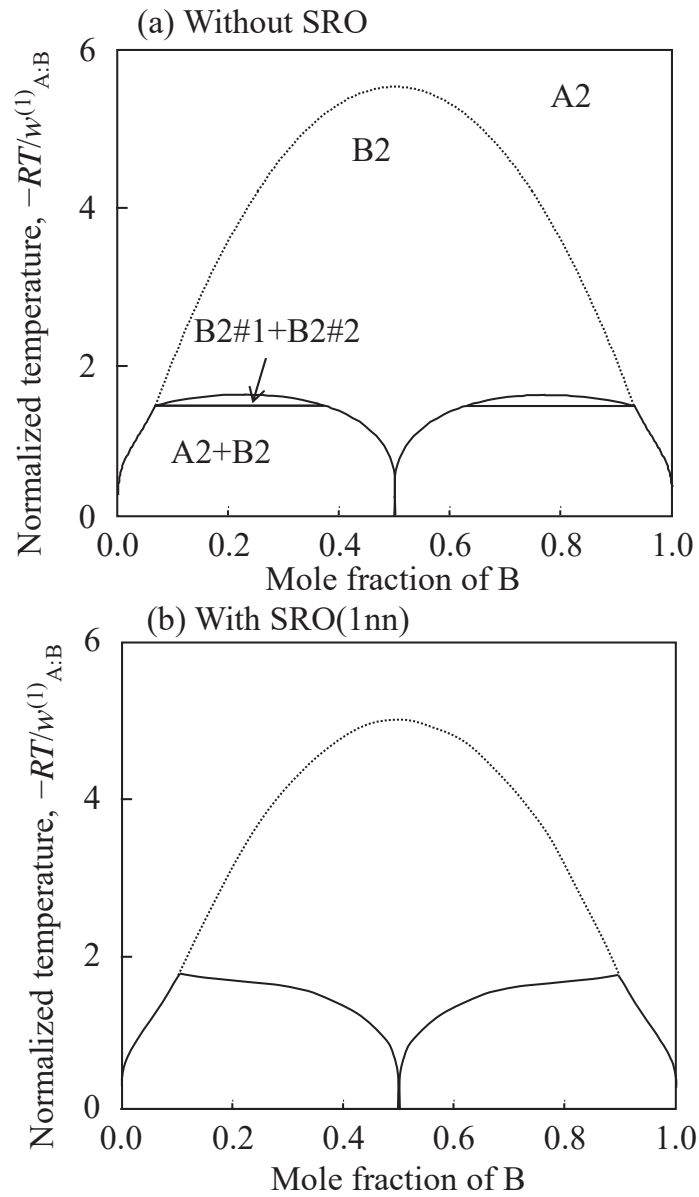


図4.5 A-B 2元系状態図。(a) SROの効果なし、(b) 第1近接位置のSROの効果を検討した場合。計算に使用したパラメーターは $w_{A:B}^{(1)} = -1\text{kJmol}^{-1}$, and $w_{A:B}^{(2)} = +0.5\text{kJmol}^{-1}$ 。図中の破線は2次転移、実線は1次転移を表している。

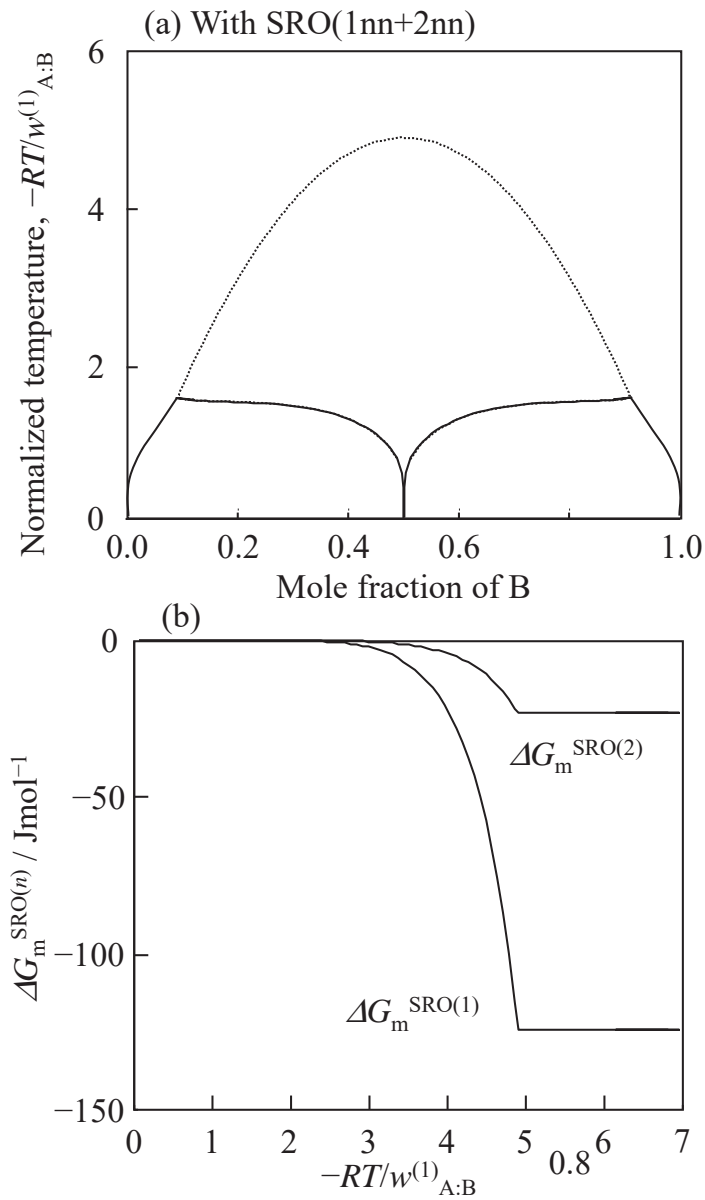


図4.6 (a) 第1、第2近接位置のSROの効果を検討した場合のA-B二元系状態図。(b)A-50at.%B合金における第1、第2近接位置のSROによる过剩ギブスエネルギーの温度依存性。計算に使用したパラメーターは $w_{A:B}^{(1)} = -1\text{kJmol}^{-1}$, and $w_{A:B}^{(2)} = +0.5\text{kJmol}^{-1}$ 。図中の破線は2次転移、実線は1次転移を表している。

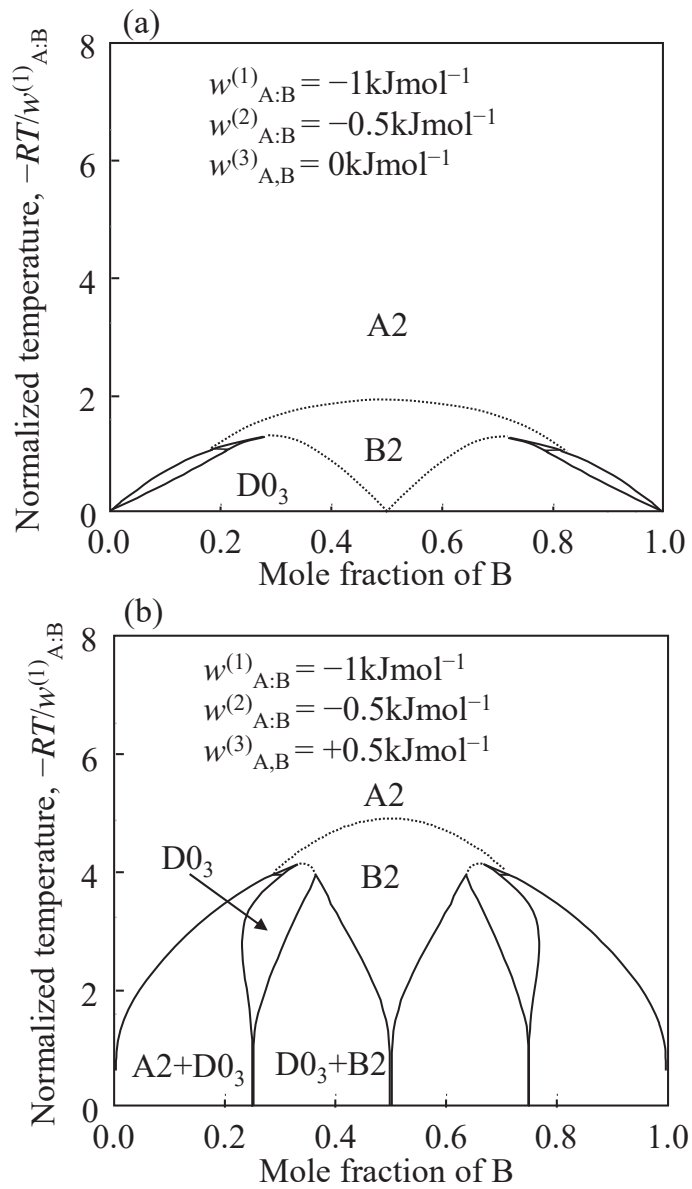


図4.7 第3近接相互作用の相平衡へ及ぼす効果。(a) 第3近接相互作用を考慮しない場合、(b) 第3近接相互作用が斥力型 $w_{A,B}^{(3)} = +0.5 \text{kJmol}^{-1}$ の場合。この計算では第1・第2近接位置のSROの効果も考慮している。使用したパラメーターは図中に示した。

第 5 章

液相の短範囲規則性

5.1 諸言

液相における短範囲規則化は固相中と比べてその寄与が大きく現れることが多い。それは、主に次の二点に起因するものである。第一に、固溶体相や化合物の不定比性は限られた組成域でのみ安定に現れる場合が多いが、一部の系における昇華を除けば、温度の上昇により液相はより広い温度・組成域で安定相として存在できるからである。短範囲規則化が強い固相では A-B 間の引力型相互作用が強いため化合物を形成することが多く、反発型であれば混合せずに、溶解度ギャップ生成の傾向を持つ。その結果、単相領域は限定的になる。一方、広い固溶領域を持つ場合には比較的 A-B 間の相互作用が小さいことが多く、この場合には短範囲規則化の効果自体が限定的になるだろう。二点目は、液相には格子の拘束がないため、固相と比べて自由な原子配置を取ることができる点である。例えば、FCC 格子であれば最近接配位は 12 であるが、液相であれば格子の拘束が無いいため、A, B の原子サイズの差や化学的相互作用などに依存して、幾何学的に自由な配位数を取ることが可能となる。これら 2 つの点で、液相では短範囲規則化の効果が重要となり、その効果が強く現れる合金系が多く見られている。

ここでは、現在の液相の熱力学モデリングに広く用いられている正則溶体モデルの範疇で、短範囲規則化の効果の適切な取り扱いについて検討を行う。より定量的な議論には、擬化学モデル[1]などが望ましいが、正則溶体モデルに比べてパララメータが多く複雑であるため、まだ一部の合金系・酸化物系にのみ適用されるにとどまっている。

正則溶体モデルにおいて短範囲規則化の効果を取り入れるために考慮しなければならないのは、短範囲規則化の組成依存性と温度依存性である。これまでは、**図 1.3** に示したように、ある温度での混合のエンタルピーの組成依存性が、正則溶体からずれている点を指して、その相の短範囲規則化の寄与が大きい小さいという議論がされてきた。この場合、R-K 級数の高次項($n = 2, 3, 4, \dots$)により短範囲規則化の組成依存性を導入してきた。例えば、多くの R-K 級数項が必要となる短範囲規則化の強い液相の例としては、**図 5.1** に示

した Fe-S 二元系液相があげられる。この系では短範囲規則化により, 1:1 組成近傍で混合のエンタルピーが鋭いピークを持ち, 安定化合物 FeS が現れると共に液相が安定化される。一方で短範囲規則化の効果の温度依存性については正則溶体モデルの範疇では議論がされていない。これらの議論は, 液相中の短範囲規則化が陽に記述されていない正則溶体モデルではなく, 対確率などの高次クラスターを用いて短範囲規則化を陽に記述できる擬化学モデルなどを用いる必要があった。そして, そのためには新たな内部状態変数の定義やそれに伴う数学的処理の煩雑化は避けられなかった。この点は, 実用多元系状態図におけるギブスエネルギー関数とそのデータベースを構築するためには大きな障害である。したがって, 本節では正則溶体モデルの枠組みにおいて短範囲規則化の効果を適切に取り扱うための定式化を行う。

5.2 溶体の相分離

液相における短範囲規則化の効果을これから検討するにあたって, 第 3 章で行った FCC 固溶体相中の短範囲規則化の効果について簡単にまとめておく。

$$\Delta G_m^{\text{SRO}} = -x_A^2 x_B^2 \frac{12w_{A:B}^2}{RT} \quad (5.1)$$

そして, この寄与を Split-CEF モデルで取り入れる場合には, 同じ組成依存性を持つレシプロカルパラメーターを用いればよいことを示してきた。すなわち, 4 副格子の FCC 格子に対しては,

$$\begin{aligned} L_{A,B:A,B:*}^{(0)} &= L_{A,B:*A,B}^{(0)} = L_{A,B:**A,B}^{(0)} = L_{*:A,B:A,B}^{(0)} = L_{*:A,B:*A,B}^{(0)} = L_{**:A,B:A,B}^{(0)} \\ &= -\frac{12w_{A:B}^2}{R} \frac{1}{T} \end{aligned} \quad (5.2)$$

4 副格子モデルを用いた場合, 最も簡単な形式では, 不規則相の過剰ギブス

エネルギー項(R-K 級数項)は、次式で与えられる。

$$\begin{pmatrix} L_{A,B}^{(0)} \\ L_{A,B}^{(1)} \\ L_{A,B}^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 3/2 & 1 & 3/2 \\ 2 & 0 & -2 & 0 \\ 1 & -3/2 & 1 & -3/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} {}^0G_{A:A:A:B} \\ {}^0G_{A:A:B:B} \\ {}^0G_{A:B:B:B} \\ L_{A,B:A,B:*,*}^{(0)} \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

ここで、式(5.3)中のレシプロカルパラメーターは、温度の逆数であり、不規則相の R-K 級数項には、短範囲規則化の効果としてそれが含まれていることになる。短範囲規則度は温度の低下により規則化が進むため大きくなり、温度の上昇によって小さくなる(ランダム配置へと漸近する)。式(5.4)はこれらの傾向を表すものである。

$$L_{A,B:A,B:*,*}^{(0)} = -\frac{12w_{A,B}^2}{R} \frac{1}{T} \quad (5.4)$$

次に、液相のギブスエネルギーを考える。ここでは液相のギブスエネルギーは正則溶体モデルで与え、過剰ギブスエネルギー項は、R-K 級数で記述する。第2章で取り上げたように、R-K 級数項は、純元素の比熱関数と同様の関数形を過剰量に適用して、次の温度関数で与えられている。

$$L_{i,j}^{(n)}(T) = a + (c-b)T - cT \ln T - \frac{1}{2}dT^2 - \frac{1}{6}eT^3 - \frac{1}{2}fT^{-1} \quad (5.5)$$

ほとんどの場合、式(5.5)の右辺第3項以降の過剰比熱に起因する項は、K-N 則の適用により 0 とされている。これは、それらの係数を決定できるほどの精密な実験データが少ないことに起因している。しかし、固相における短範囲規則化のギブスエネルギーへの寄与を表す式(5.4)から明らかなように、短範囲規則化の効果は R-K 級数において取り入れるには、上式の右辺第6項 ($-\frac{1}{2}fT^{-1}$ 項)が必要である。

K-N 則とは、化合物の比熱が純元素の比熱の組成平均で与えられるという法則で、それにより式(5.5)の右辺第 2 項の c と第 3 項がゼロになる。言い換えると、化合・混合の前後での過剰比熱の差をゼロと仮定していることに相当する。そして、多くの場合で、化合物に対する K-N 則が溶体にまで拡張され、適用されている。これまでの実際の熱力学解析では、混合のギブスエネルギーの組成依存性には大きな注意が払われてきたが、その温度依存性についてはあまり議論されてこなかった。これは、先にも述べたが広い温度範囲での実験データが得られていないことが多く、限られた温度域の少ないデータ点から式(5.5)の各係数を評価することになるからである。この、K-N 則は、化学量論組成から大きく組成が変化しないドルトナイド型化合物であれば、元素の混合の効果が小さく、良い近似となる。しかし、液相のように広い組成・温度範囲で混合が生じる場合には、それでは不十分であるにもかかわらず、これまでに適切な議論がされていない。

通常、液相の実験データとしては、固相との相境界(液相線)や液相線からそれほど離れていない温度域や共晶点近傍での混合のエンタルピーである。そのため温度依存項は単純化され一次関数 $a+bT$ が結果として広く用いられている (すなわち K-N 則の適用である)。しかし、K-N 則を適用することは、レシプロカルパラメーターによる短範囲規則化の効果を $-\frac{1}{2}fT^{-1}$ 項ではなく別の項によって表現できると仮定していることに相当する (または近似できると仮定することに相当する)。溶体相中の短範囲規則化の効果が十分に小さく無視できれば、K-N 則を溶体相に適用してもよいが、液相中の短範囲規則化が無視できない場合に K-N 則を適用して熱力学解析を行うと、当然何らかの問題が生じてくる。この典型例が本来存在するはずがない溶解度ギャップであり、**図 5.1** に示した状態図である。

この**図 5.1** の Si-rich 側に現れている溶解度ギャップがここで問題とする液相の溶解度ギャップである。このように下に凸の相領域を持つ溶解度ギャップを LCST 型(Lower Critical Solution Temperature)と呼び、ポリマーなどの有機溶体の状態図ではよく現れる形状である。しかし、Fe-Si のような金属系では、高温域では配置エントロピー項の効果に液相はより混合する傾向を持つ。この場合の溶解度ギャップは、LCST 型ではなく、UCST 型(Upper Critical

Solution Temperature)の上に凸の溶解度ギャップが現れるのが一般的である[2]。

次に、この問題を短範囲規則化の観点から考える。すなわち、この溶解度ギャップの問題は、液相の R-K 級数項の温度依存性が大きすぎるため、ランダム近似により与えられた配置のエントロピー項よりも高温域で優位になることを意味しており、第一に K-N 則を適用した場合(短範囲規則化の効果を無視した場合)に熱力学解析では何が起きているのか検討する必要がある。

短範囲規則化の効果は、温度の上昇に伴って漸減しランダム混合から期待される熱力学量に漸近しなければならない。したがって、K-N 則を適用し、 $a+bT$ 型の線形の温度依存性を用いることは、短範囲規則化の効果を陽に考慮しないことに相当する。その一方で、実験データには短範囲規則化の効果が

含まれており、高温域で 0 に漸近する挙動を持つ。この結果として $-\frac{1}{2}fT^{-1}$

項を導入せずに $a+bT$ とした R-K 級数項を用いてパラメーターの最適化を行うことは、短範囲規則化の寄与を線形近似して、熱力学解析が行われていることを意味している。この時の熱力学解析の問題を図 5.2 に模式的に示した。

図 5.2(a)は液相中の短範囲規則化が強い場合である。組成は一定として短範囲規則化による過剰ギブスエネルギーの温度依存性を示している。例えば、実験データが図 5.2(a)のグレーの温度範囲においてのみ得られていると仮定する。たとえば、液相線温度範囲や液相線よりも少し高い温度域が想定される。本来は短範囲規則化の寄与は $1/T$ で与えられなければならないが(図中の実線)、温度範囲が狭ければ、 $a+bT$ (図中の破線)でも対象とする実験データに限れば定性的によく再現できることがわかるだろう。しかし、短範囲規則化の寄与を表す実線($1/T$)は温度の上昇に伴って 0(ランダム混合)に漸近するのに対して、 $a+bT$ をそのまま高温域へ外挿すると、温度依存項が過剰に見積もられている結果、本来負の値を持つべき過剰ギブスエネルギーの符号が正になり、高温域で斥力型の相互作用が生じることになる(実際にこのような物理的变化が伴う系であればよいが、通常の金属液相では生じない)。より短範囲規則化の効果が大きい系では、より図中では低温側の曲率の大きい領域からの実験データに対してパラメーターの最適化を行うため、結果として得られる温度依存項はより大きくなる。図 5.2(b)は溶体相中の短範囲規則化の寄

与が小さい場合である。短範囲規則化の寄与が小さい場合には、 $a+bT$ を用いても定数 b の値はそれほど大きくなり、結果としてその関数形が実験データの得られている温度範囲を含む広い温度範囲でよい近似になる。

これが、短範囲規則化の効果が強い液相を含む合金系における熱力学解析で、R-K 級数の温度依存項が正で大きな値が得られ、その結果、配置のエントロピー項よりも高温域で R-K 級数項が優位になる理由であると考えられる。そして図 5.1 に示したように、高温域で現れるはずのない溶解度ギャップを導くことになる。したがって、このような短範囲規則化の効果が大きい液相の熱力学解析を行う場合には、 $-\frac{1}{2}fT^{-1}$ 項を導入するか、正則溶体モデル以外の熱力学モデルを用いる必要がある。対象とする系によってどちらを選ぶか慎重に検討する必要がある。言い換えると、合金系の熱力学解析における溶解度ギャップの生成の有無は、正則溶体モデルの適用限界を表していると考えられる。次節以降では、この正則溶体モデルの適用限界を求めるため、正則溶体モデルにおける溶解度ギャップに関してより詳細な検討を行う。

5.3 相分離の形態と熱力学パラメーター

ここでは K-N 則を仮定した正則溶体モデルの適用限界として、R-K 級数を $a+bT$ として与えたときの、溶解度ギャップの生成条件とその分類を行う [2, 3]。それにより、すでに熱力学アセスメントがなされた系で間違った溶解度ギャップが現れている系において、どの R-K 級数項が原因となり溶解度ギャップが生じているのかを特定することができるようになる。また特定できれば、その修正も可能であり、この場合の不適切なパラメーターの修正方法についても検討する。

5.3.1 単一の Redlich-Kister 級数項による相分離

正則溶体モデルではギブスエネルギーは次式で与えられる。ここでは、簡

単のため、溶解度ギャップ生成に影響を与えないラティススタビリティを 0(右辺の第 1 項が 0)として、溶解度ギャップの解析を行う。

$$G_m = \sum_{i=A}^B x_i^0 G_m^i + RT \sum_{i=A}^B x_i \ln(x_i) + x_A x_B \sum_{n=0}^v L_{A,B}^{(n)} (x_A - x_B)^n \quad (5.6)$$

ここで各 R-K 級数項は、K-N 則を適用し次式で与えることにする。

$$L_{A,B}^{(n)} = a_{A,B}^{(n)} + b_{A,B}^{(n)} T \quad (5.7)$$

次に $n=0$ による溶解度ギャップとその時のギブスエネルギーとギブスエネルギーの曲率の組成依存性を図 5.3(a) に示す。計算に使用したパラメータは図中に示した。図 3.9(a) の点 A は UCST (Upper critical solution temperature) と呼ばれている。溶解度ギャップは図 3.9(a) の黒丸間の組成で生じ、それぞれギブスエネルギー曲線のタイライン、曲率(ギブスエネルギーの二次導関数)がゼロになる組成に相当している。したがって、ギブスエネルギーの曲率から、ある溶体相の R-K パラメーターのセットが与えられたときに、その溶体相が溶解度ギャップを持つかどうかの有無を判断することが可能である。

図 3.10 に A-B 二元系溶体における、高次の R-K 級数項による溶解度ギャップの計算結果を示す。それぞれ $n=1$ 項と $n=2$ 項単独による溶解度ギャップである。使用したパラメータは図中に示した。 $n=0$ 項は、負であれば溶解度ギャップが生じないが、 $n=1, 2$ 項は、その正負にかかわらず溶解度ギャップが生じる可能性があることを示している。そして、図から各パラメータは、それぞれ特徴的な 2 相領域を生成することがわかる。この傾向は、さらに高次のパラメータに対しても同様である。さらに、ここでは簡単のために温度依存項を考慮せずに、 $L_{A,B}^{(n)} = a_{A,B}^{(n)}$ と与えている。したがって、これらの溶解度ギャップは、R-K 級数項の非温度依存項のみに起因するものである。そして、同様に温度依存項による溶解度ギャップが生成する。図 3.11 に温度依存項のみによる溶解度ギャップを示す。計算に用いたパラメータは、

$n=0$ 項のみで、値は図中に示した。パラメータに正の値を用いると、図 5.3(a) に示すような 1:1 組成においてピークを持つ UCST 型の相分離を示す。

この場合、温度一定でギブスエネルギーの組成依存性を求めると、**図 5.3(b)**に示すように、溶解度ギャップを生成する場合には、上に凸の曲線を持つ。図中の黒丸はバイノーダル線、白丸がスピノーダル線を表している。バイノーダル線（溶解度ギャップ）の生成は常にスピノーダル線を伴っている。このスピノーダル線の生成は、ギブスエネルギーの2次導関数の符号により判断できるため、**図 5.3(c)**に示すように同条件により溶解度ギャップの有無を判断することができる。

また、このモデル計算の結果から、 $n=0$ 項による溶解度ギャップは常に1:1組成においてピークを持つことから、**図 5.1**でFe-Si液相にみられる高温での溶解度ギャップは、R-K級数の $n=0$ 項以外の寄与が大きいことが予想される。

これらの溶解度ギャップに加えて、定数aとbの両方が影響しあって複雑な相境界を形作る。次に多様な溶解度ギャップの生成を示すため、各R-K級数項に起因した溶解度ギャップを示す。**図 5.4**は $n=1$ の非温度依存項によるものである。この場合、符号が異なることで、ピークの位置が左右に変化することがわかる。これは、 n が奇数項の特徴である。**図 5.5**は $n=2$ の非温度依存項によるものである。この場合、符号が異なることで、溶解度ギャップの形状が全く異なる。

次に、温度依存項による溶解度ギャップである。**図 5.6(a), (b), (c)**は $n=0, 1, 2$ の温度依存項によるものである。この溶解度ギャップは、式(5.6)の混合の駆動力となる配置のエントロピー一項よりも寄与が大きい場合に現れる。すなわち、式(5.6)の右辺第2項は $-0.69RT$ であり、正確な解析は次節で取り上げるが、単純に考えれば右辺第3項がこれよりも正で大きい値を取ることができれば、溶解度ギャップが生成することになる。この場合も、各R-K級数項に特徴的な溶解度ギャップになることがわかるだろう。

また、R-K級数項の温度依存と非温度依存項が共存した場合の溶解度ギャップは、多種多様な相境界を呈する。その一例を**図 5.8(a), (b)**に示す。ここでは $n=0, 1$ 項のみしか用いていないが、これだけでも多様な相境界を呈することがわかるだろう。そして、このような単純な関数形でも、かなり複雑な相境界まで表現できることがわかるだろう。これらは金属系の状態図では安定相としては現れないが、熱力学アセスメントがなされた合金系で、準安定状態図を計算すると現れることがある。状態図の熱力学解析においては、本来は

これら準安定相境界の形状も考慮しながら、最も尤もらしい状態図と各相のギブスエネルギーを提案すべきである。

5.3.2 溶解度ギャップ生成条件の導出

次にこれら溶解度ギャップが生成するパラメーターの条件について検討する。短範囲規則化の効果を考慮しないという条件(f 項を考慮しない条件)で、R-K 級数を用いる場合、溶解度ギャップが生成しない条件の範囲内で用いるべきであり、その時のガイドとしてパラメーターの可変範囲を求めておくことは有効である。

まずは、温度依存項がゼロの場合の溶解度ギャップを取り上げる。この場合は、式(5.6)の組成に関する二回微分が組成の二次方程式になるため、解析的にその正負を判断すればよい。すなわち

$$\begin{aligned}
 G_m''(x_B) &= \frac{d^2 G_m}{dx_B^2} = L_{A,B}^{(0)} \left\{ -48 \frac{L_{A,B}^{(2)}}{L_{A,B}^{(0)}} x_B^2 + \left(12 \frac{L_{A,B}^{(1)}}{L_{A,B}^{(0)}} + 48 \frac{L_{A,B}^{(2)}}{L_{A,B}^{(0)}} \right) x_B - 2 - 6 \frac{L_{A,B}^{(1)}}{L_{A,B}^{(0)}} - 10 \frac{L_{A,B}^{(2)}}{L_{A,B}^{(0)}} \right\} \\
 &= -48 L_{A,B}^{(0)} \left\{ X x_B^2 - \left(\frac{1}{4} Y + X \right) x_B + \frac{1}{24} (1 + 3Y + 5X) \right\}
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

ここで $X \equiv L_{A,B}^{(2)}/L_{A,B}^{(0)}$ ， $Y \equiv L_{A,B}^{(1)}/L_{A,B}^{(0)}$ である。また $L_{A,B}^{(0)} \neq 0$ と仮定している。また便宜上次の関数を定義する。

$$F(x_B) \equiv X x_B^2 - \left(\frac{1}{4} Y + X \right) x_B + \frac{1}{24} (1 + 3Y + 5X). \tag{5.9}$$

式(5.9)が負の場合に溶解度ギャップが生じるのであるから、すなわち、

$$F(x_B) = 0. \tag{5.10}$$

二次方程式の解の公式から,

$$\Delta = \frac{1}{16} \left\{ \frac{8}{3} (X^2 - X) + Y^2 \right\} = \frac{1}{16} \left\{ \frac{(X - 1/2)^2}{(\sqrt{3/8})^2} + Y^2 - (\sqrt{2/3})^2 \right\} \geq 0. \quad (5.11)$$

以下の条件が得られる。

$$\frac{(X - 1/2)^2}{(\sqrt{3/8})^2} + Y^2 = (\sqrt{2/3})^2, \quad (5.12)$$

また方程式の解は,

$$x_B^\pm = \frac{1}{8} \left\{ \frac{Y}{X} + 4 \pm \frac{1}{X} \sqrt{Y^2 + \frac{8}{3} (X^2 - X)} \right\}. \quad (5.13)$$

次に, 式(5.13)が $0 \leq x_B^\pm \leq 1$ を満たさなければならないので, その条件を入れて不等式を変形する。この時 $P \equiv -4X - Y$, $Q \equiv 4X - Y$, $\pm M \equiv \pm \sqrt{Y^2 + \frac{8}{3} (X^2 - X)}$ と置き, 各条件における方程式の解を整理すると表 5.1 が得られる。これらの条件を満足すれば溶解度ギャップは生成しない。これらの条件を全て $X-Y$ 平面上に表すと図 5.9(a), (b), (c) が得られる。図中の白抜きのドロップ状の領域が溶解度ギャップを生成しない領域である。したがって, このドロップ上の領域を囲む範囲を考えれば, 溶解度ギャップを避けるためのガイドとなる不等式は,

$$\begin{aligned} -0.3 < L_{A,B}^{(1)} / L_{A,B}^{(0)} < 0.3 \\ -0.2 < L_{A,B}^{(2)} / L_{A,B}^{(0)} < 1 \end{aligned} \quad (5.14)$$

この時に $L_{A,B}^{(0)} < 0$ である ($L_{A,B}^{(0)} > 0$ の場合には常に溶解度ギャップが生成する)。

次に温度依存項による溶解度ギャップの生成条件について検討する。この場合の条件は、式(5.6)の二回微分が二次方程式にならないため解析的に溶解度ギャップの生成範囲を求めることができない。したがってここでは数値的に、各温度依存項単独の場合の溶解度ギャップの条件の導出を試みた。

非温度依存項を無視するということはすなわち、R-K 級数項を次式で与えることに相当する。

$$L_{A,B}^{(n)}(T) \cong b_{A,B}^{(n)}T. \quad (5.15)$$

したがって、R-K 級数の n 項だけを考えたときのギブスエネルギーの二回微分は、

$$\frac{1}{T}G_m'' \equiv \frac{1}{T} \frac{d^2G_m}{dx_B^2} = R \frac{1}{x_A x_B} + b_{A,B}^{(n)} \begin{bmatrix} -(4n+2)(x_A - x_B)^n \\ -(4n-4n^2)x_A x_B (x_A - x_B)^{n-2} \end{bmatrix}. \quad (5.16)$$

式(5.16)のパラメーター($b_{A,B}^{(n)}$)をいろいろ変化させたときに、0~1 のモルフラクションの範囲でこの方程式の値をチェックすればよい。その結果を、**図 5.10(a), (b)**に示す。**図 5.10(b)**はパラメーターと組成を変化させた場合を示しており、それぞれの曲線で絶対値が最も小さいパラメーター値がそのパラメーターにより溶解度ギャップが生じない条件となる(図中のプロットで表している)。それぞれの R-K 級数項に対して求めると、 n が偶数項ではパラメーターの正負に関して非対称であるが、**図 5.10(a)**の白抜きで示す領域がおおよそその安全領域の目安となるだろう。すなわち、

$$b_{A,B}^{(0)} \geq \frac{R}{2x_A x_B} \geq 2R \quad (5.17)$$

の範囲に入っていると溶解度ギャップが生成する。

式(5.17)は、各 R-K 級数項が単独の場合の条件である。しかし、実際には R-K 級数項が複数用いられている場合が多い。この場合でも同様に数値的に

溶解度ギャップの生成領域を求めることができる。図 5.11(a)は $n = 0$ と $n = 1$ の 2 つの項を合わせて変化させた場合、図 5.11(b)は $n = 0$ と $n = 2$ を合わせて変化させた場合の溶解度ギャップの生成領域である。これらの図から、複数の R-K 級数項がある場合のおおよその目安として値として次式が得られる。厳密に溶解度ギャップが生成しない条件は $2R$ であるが、実際への適用を考えると厳密過ぎる ($T = \infty$ においても生成しない条件となっているため)。したがって、実際に用いるときのガイドラインとしては、少し余裕を見て $3R$ 程度としてもよいだろう。

$$b_{A,B}^{(0)} + \sum_{n=1} |b_{A,B}^{(n)}| > 3R \quad (5.18)$$

この範囲に入っている場合、R-K 級数項が用いられる場合には、溶解度ギャップが生成する。したがって、熱力学解析において、その有無について詳細にチェックする必要がある。図 5.11 のプロットは COST2 データベース[4]、PBIN データベース[5]に収録されているパラメーターである。ほとんどが式(5.18)の範囲内にあり溶解度ギャップは生じないが、いくつかの系で外れているものもあり、これらのパラメーターについては今後の再アセスメントにおいて再検討が必要になるだろう。これらの内で境界近傍の溶解度ギャップが生じるパラメーターを用いる場合、すなわち微妙なエネルギー差で生じる溶解度ギャップは、いくつかの熱力学計算ソフトウェアでは見つけられないことがあり見落とされることが多い。また、溶解度ギャップが安定生成する領域が小さい場合にも同様に見落とされやすい。こちらのケースの方がより深刻になることがあるため、溶解度ギャップのチェックには複数の熱力学計算ソフトウェアを用いるのが良い。

図 5.9—図 5.11 によって、R-K パラメーターによる溶解度ギャップの生成の有無を判断することが可能であり、熱力学解析において不要な溶解度ギャップの生成を避けるためには注意しなければならない。熱力学解析において、これらの溶解度ギャップが避けられない場合、その系は短範囲規則化の影響が大きいことを示唆しており、その解析のためには正則溶体モデルを用いる

のであれば、 $-\frac{1}{2}fT^{-1}$ 項を導入する必要がある。または、擬化学モデルなどの短範囲規則化を陽に考慮できる熱力学モデルを用いるか検討が必要である。しかし一方で、実験的に溶解度ギャップが生じている系に対しては、熱力学解析を行うときにはその形状を考慮した上で、どのパラメーターによりその形状をコントロールしたらよいのかなどの知見を得ることができよう。ここで得られた条件式は、短範囲規則化の効果を考慮しなくてもよい R-K 級数の限界を示している。したがって、熱力学アセスメントにおいて、これらの条件をどうしても満足したパラメーターセットが得られない場合には、短範囲規則化を陽に取り込める熱力学モデルへ変更するなど、熱力学モデルの再考が必要である。または、正則溶体モデルのまま $-\frac{1}{2}fT^{-1}$ 項を導入すればよい。後者のほうが既存の熱力学解析の結果との整合性もあることから有用だろう。

5.3.3 相分離と短範囲規則性

本来、短範囲規則化の効果が大きい系では、正則溶体モデルを用いる場合には f 項を用いた熱力学解析がなされる必要があるが、既存の熱力学解析では必ずしもそうになっていない。この場合、またゼロからギブスエネルギーを決めなおす作業はそう簡単ではない。より簡便な手法として、高温域に別のギブスエネルギー関数を定義することで、本来は現れるはずのない溶解度ギャップを避けることができる。ここではこの手法について取り上げる。模式的にここで行うギブスエネルギーに関する手続きを **図 5.12** に示す。**図 5.12(a)** のままでは高温域で正の値（点線）をとってしまうが、**図 5.12(b)** のように高温域に $-\frac{1}{2}fT^{-1}$ 項を含む短範囲規則化の効果を取り入れた関数を定義してやることで、高温域での溶解度ギャップを生成しない、より適切なギブスエネルギー関数を与えることが可能である。

これまでの熱力学計算では、第2章で述べたとおり、ギブスエネルギーの2次の導関数までの連続するように関数が決められている。すなわち、正則溶

体モデルのギブスエネルギーは、

$$G_m = \sum_{i=A}^B x_i {}^0G_m^i + RT \sum_{i=A}^B x_i \ln(x_i) + x_A x_B L_{A,B}^{(0)} \quad (5.19)$$

ここでは簡単のため、 $n = 0$ 項のみを考えている(正則溶体)。この場合の組成に関する導関数は、

$$\begin{aligned} \frac{dG_m}{dx_B} &= +RT \ln\left(\frac{x_B}{x_A}\right) + (x_A - x_B) L_{A,B}^{(0)} \\ \frac{d^2G_m}{dx_B^2} &= +RT \frac{1}{x_A x_B} - 2L_{A,B}^{(0)} \end{aligned} \quad (5.20)$$

温度に関する導関数は、

$$\begin{aligned} \frac{dG_m}{dT} &= +R \sum_{i=A}^B x_i \ln(x_i) + x_A x_B \frac{dL_{A,B}^{(0)}}{dT} \\ \frac{d^2G_m}{dT^2} &= +x_A x_B \frac{d^2L_{A,B}^{(0)}}{dT^2} \end{aligned} \quad (5.21)$$

これらのうちで、関数の切り替え点での連続を考えればよいので、組成に関する導関数(式(5.20))とギブスエネルギー(式(5.19))は、高温側の関数と低温側の関数で等しくなる。すなわち、ここで考慮しなければならないのは式(5.19)と式(5.21)の条件である。

また、R-K 級数の L は次式で与えられるが、短範囲規則化を表す右辺の $-\frac{1}{2}fT^{-1}$ 項を導入する。低温域の関数から右辺の定数 a と b を与えるとすると、右辺の係数 c, d, e を関数の連続が保たれるように決めればよい。

$$L_{A,B}^{(0)} = +a_{A,B}^{(0)} + (c_{A,B}^{(0)} - b_{A,B}^{(0)})T - c_{A,B}^{(0)}T \ln T - \frac{1}{2}d_{A,B}^{(0)}T^2 - \frac{1}{6}e_{A,B}^{(0)}T^3 - \frac{1}{2}f_{A,B}^{(0)}T^{-1} \quad (5.22)$$

これらの定数を $-\frac{1}{2}fT^{-1}$ 項の関数として解けば、次式が得られる。短範囲規則化に関する f 項を適切に与えれば、高温域における溶解度ギャップを避けることが可能である。 $-\frac{1}{2}fT^{-1}$ 項は式(5.1)からわかるように、近似的に相互作用パラメーターの二乗になることから、多くの系で $+10^6 \text{J/mol}$ 程度と推定される ($\Delta G_m^{\text{SRO}} = -12x_A^2 x_B^2 w_{A,B}^2 / RT$)。そして問題となるのは、関数の切り替え温度であるが、溶解度ギャップを避けるためには、LCST 近傍で切り替えるのではなく、少し低温側での切り替えが必要である。すなわち、**図 3.16** に示すように、ギブスエネルギーが正になる温度よりも低い温度で切り替えると高温外挿が 0 へ漸近する短範囲規則化の振る舞いを再現することが可能となる。式(5.22)には係数が 6 種類あるので、この中から自由度として 3 つを選べばよい。例えば c, d, e を選んだ場合の関係式が下記である (b, f は任意の値)。ここでの温度は関数の切り替え温度である。

$$\begin{aligned}
 c_{A,B}^{(0)} &= \frac{-2}{2\ln T - 5} b_{A,B}^{(0)} + \frac{-6}{2\ln T - 5} f_{A,B}^{(0)} T^{-2} \\
 d_{A,B}^{(0)} &= \frac{8}{2\ln T - 5} b_{A,B}^{(0)} T^{-1} - 16 \frac{1 - \ln T}{2\ln T - 5} f_{A,B}^{(0)} T^{-3} \\
 e_{A,B}^{(0)} &= \frac{-6}{2\ln T - 5} b_{A,B}^{(0)} T^{-2} + 9 \frac{3 - 2\ln T}{2\ln T - 5} f_{A,B}^{(0)} T^{-4}
 \end{aligned} \tag{5.23}$$

または、 a, b, f を用いた場合の関係式は、

$$\begin{aligned}
 b_{A,B}^{(0)} &= -\frac{3}{2} f_{A,B}^{(0)} T^{-2} \\
 d_{A,B}^{(0)} &= +2 f_{A,B}^{(0)} T^{-3}
 \end{aligned} \tag{5.24}$$

c, d, f を用いた場合の関係式は、

$$\begin{aligned}
c_{A,B}^{(0)} &= \frac{3}{2(2-\ln T)} f_{A,B}^{(0)} T^{-2} \\
d_{A,B}^{(0)} &= \frac{1-2\ln T}{2-\ln T} f_{A,B}^{(0)} T^{-3}
\end{aligned}
\tag{5.25}$$

d, e, f を用いた場合の関係式は,

$$\begin{aligned}
e_{A,B}^{(0)} &= +9 f_{A,B}^{(0)} T^{-4} \\
d_{A,B}^{(0)} &= -4 f_{A,B}^{(0)} T^{-3}
\end{aligned}
\tag{5.26}$$

そのほかにも組合せは考えられるが、実際には、簡単な変換式になることから c 項を含まない式(5.24)で与えた。結果を図 5.13(a), (b), (c)に示す。

図 5.13(a)は、液相の相互作用パラメーターとして $L_{A,B}^{(0)} = -10000 + 25T \text{Jmol}^{-1}$ を与えた場合の状態図で、前節で議論したように LCST 型の溶解度ギャップが生じる条件を満たしている ($n=0$ 項の温度依存項が正 ($+25 > +3R$) で大きい)。これに対して、1000K で高温側の関数を切り替えて、短範囲規則化の効果を代表する f 項を $f^{(0)} = +10^6 \text{Jmol}^{-1}$ とした状態図が図 5.13(b)である。これによりポリマーなどでよくみられる UCST と LCST を共に持つ溶解度ギャップを再現することができる。さらに f 項を大きくすると ($f^{(0)} = +4 \times 10^6 \text{Jmol}^{-1}$) 溶解度ギャップは消滅する。ただし、短範囲規則化の効果であればギブスエネルギーはある一定値に漸近するはずであるが、溶解度ギャップを避けるには高温側でギブスエネルギーを減少させる必要がある。したがって実際にこのような関数の切り替えを行う場合には、対象とする各合金系において過剰比熱の値や短範囲規則化の寄与についての詳細な検討が必要である。合金系によっては、ほかの係数の組み合わせによる切り替えも試してみるべきであろう。

5.4 結言

本章では液相における短範囲規則化の効果の取り扱いについて定式化を行った。その結果、液相における短範囲規則化の効果の温度依存性は、R-K 級

数による過剰ギブスエネルギーにおける $-\frac{1}{2}fT^{-1}$ 項によって取り入れることが可能であることが明らかとなった。また、 $-\frac{1}{2}fT^{-1}$ 項を含む過剰比熱を適切に取り扱うことによって、不適切な溶解度ギャップが生じていたとしても、避けることも可能である。また、それを積極的に用いれば、ポリマーなどで観察されている LCST-UCST が共存する複雑な溶解度ギャップに対しても、正則溶体モデルの範疇で熱力学解析が可能であることを示している。これは同モデルの広い可能性を示すものであるが、実際の適用にはパラメーターの物理的意味を十分考慮する必要がある、ポリマーへの適用は今後の課題である。

次章ではここで得られた種々の関係式を用いて、実際の合金系の熱力学解析を行った結果を示し、その有効性を確認する。具体的には Cu-Pt 二元系[6], Ir-Nb 二元系[7], Al-Ir 二元系[8], LiCoO₂-CoO₂ 擬二元系[9], Zr 基二元系合金[10-13]への適用を行っているが、第 7 章以降ではこれらの中から、二元合金系の熱力学解析への適用したくつかの結果について説明する。

参考文献

- [1] C.W. Bale, A.D. Pelton, *Met. Trans.*, **5** (1974) 2323-2337.
- [2] T. Abe, M. Shimono, K. Hashimoto, K. Hono, H. Onodera, *Scr. Mater.*, **55** (2006) 421-424.
- [3] T. Abe, K. Ogawa, K. Hashimoto, *CALPHAD*, **38** (2012) 161-167.
- [4] I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand, *COST507: Thermochemical Database for Light Metals Alloys*, European Communities, Luxembourg, 1998.
- [5] Thermo-Calc public binary alloys database (PBIN), version 1.2. <http://www.thermocalc.com/>.
- [6] T. Abe, B. Sundman, H. Onodera, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **27** (2006) 5-13.
- [7] T. Abe, Chen, Y. Yamabe-Mitarai, Numakura, *CALPHAD*, **32** (2008) 353-360.
- [8] T. Abe, M. Ode, H. Murakami, C.-S. Oh, C. Kocer, Y. Yamabe-Mitarai, H.

Onodera, Mater. Sci. Forum, **539-543** (2007) 2389-2394.

[9] T. Abe, T. Koyama, CALPHAD, **35** (2011) 209-218.

[10] T. Abe, M. Shimono, M. Ode, H Onodera, Acta Mater., **54** (2006) 909-915.

[11] T. Abe, H. Onodera, M. Shimono, M. Ode, Mater. Trans. JIM, **46** (2005) 2838-2843.

[12] T. Abe, M. Shimono, M. Ode, H. Onodera, J. Alloy Compd., **434-435** (2007) 152-155.

[13] T. Abe, M. Shimono, K. Hashimoto, K. Hono, H. Onodera: “Phase separation and glass-forming abilities of ternary alloys” Scr. Mater., 55 (2006) 421-424.

表 3.1 溶解度ギャップを表す不等式リスト($\pm R(\Delta \geq 0)$).

Domain	(a) D_a	(b) D_b	(c) D_c	(d) D_d	None
X	$X > 0$				
P	$P \geq 0$	$P \leq 0$	$P \leq 0$	$P \leq 0$	$P \geq 0$
Q	$Q \geq 0$	$Q \leq 0$	$Q \geq 0$	$Q \geq 0$	$Q \leq 0$
$+M$	$P \leq +M \leq Q$	No solution	$0 \leq +M \leq Q$ $3Y \leq 5X + 1$	$P \leq -M \leq 0$ $3Y \leq -5X - 1$	No solution
$-M$	No solution*	$P \leq -M \leq Q$			No solution
Domain	(e) D_e	(f) D_f	(g) D_g	(h) D_h	None
X	$X < 0$				
P	$P \geq 0$	$P \leq 0$	$P \geq 0$	$P \geq 0$	$P \leq 0$
Q	$Q \geq 0$	$Q \leq 0$	$Q \leq 0$	$Q \leq 0$	$Q \geq 0$
$+M$	$Q \leq +M \leq P$	No solution	$0 \leq +M \leq P$ $3Y \leq -5X - 1$	$Q \leq -M \leq 0$ $3Y \leq 5X + 1$	No solution
$-M$	No solution	$Q \leq -M \leq P$			No solution

* ここで”No solution”は組成範囲 $0 \leq x_B^{\pm} \leq 1$ において解を持たない場合である。

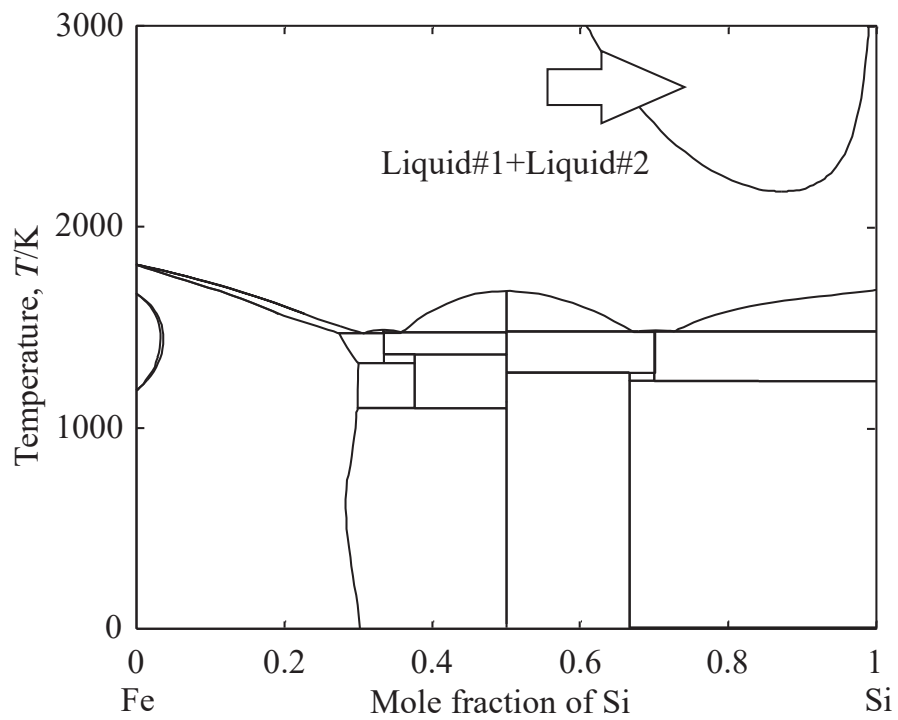


図5.1 Fe-Si二元系の計算状態図。液相が溶解度ギャップを持っているが実験では観察されていない。

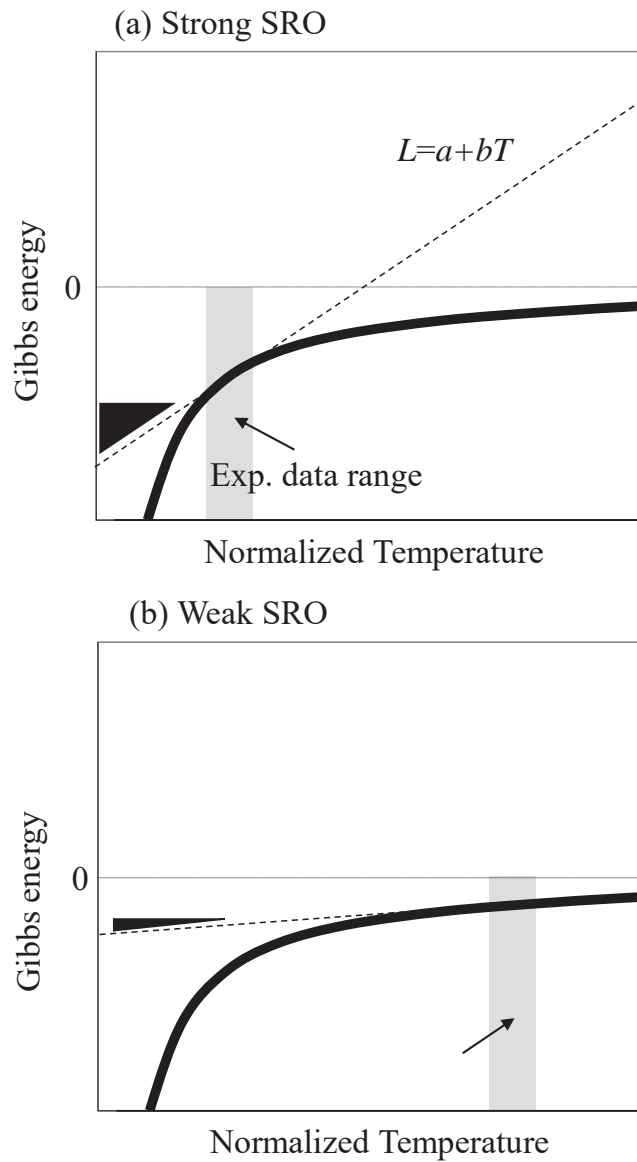


図5.2 SROの効果の温度依存性の模式図。(a) SROが強い場合、(b) SROが弱い場合。SROが強い場合には、一次関数で実験データを近似すると、その高温外挿が正のギブスエネルギーとなる場合がある。

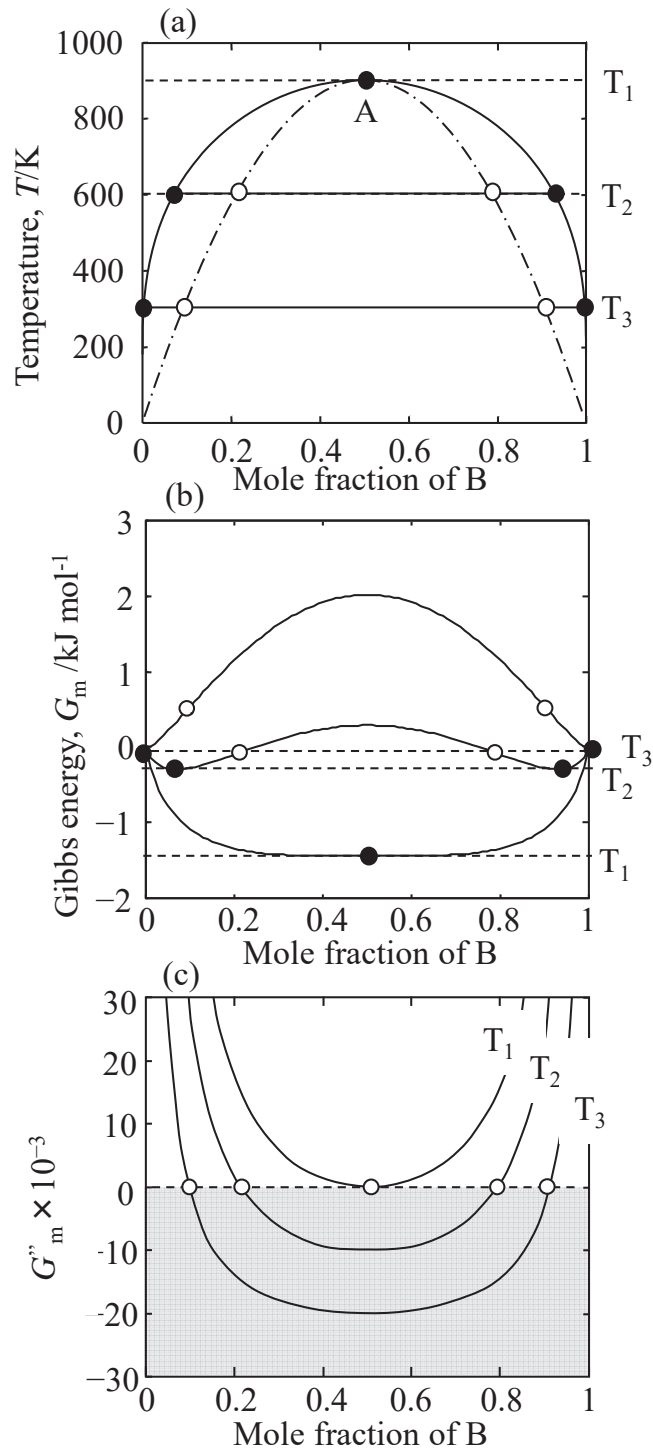


図5.3 (a) A-B二元系におけるR-K級数の比温度依存項($n = 0$)項による溶解度ギャップ($L_{A,B}^{(0)} = +15 \text{ kJ mol}^{-1}$)。点AがUCSP (上部臨界点)、(b) ギブスエネルギーと組成の関係、(c) 種々の温度における組成と二次導関数の関係。

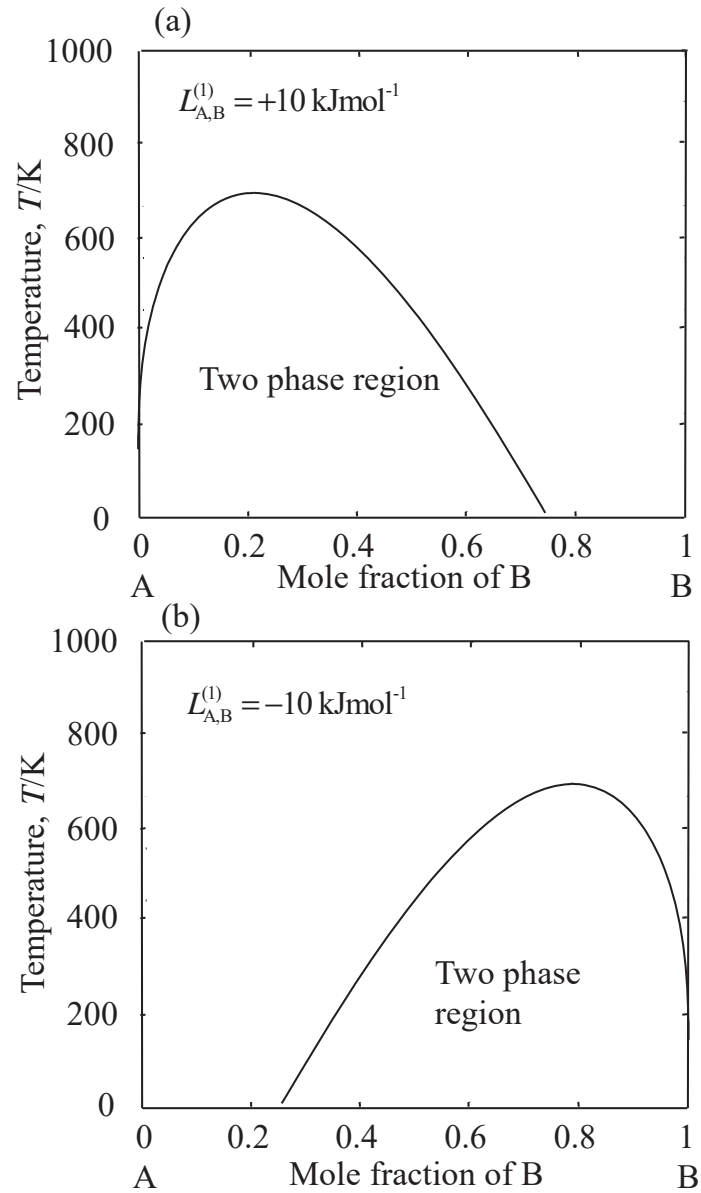


図5.4 R-K級数の比温度依存項 ($n=1$)による溶解度ギャップ。(a) $n=1$ 項が正の場合、(b) $n=1$ 項が負の場合。図中に示したパラメーター以外は0で計算している。

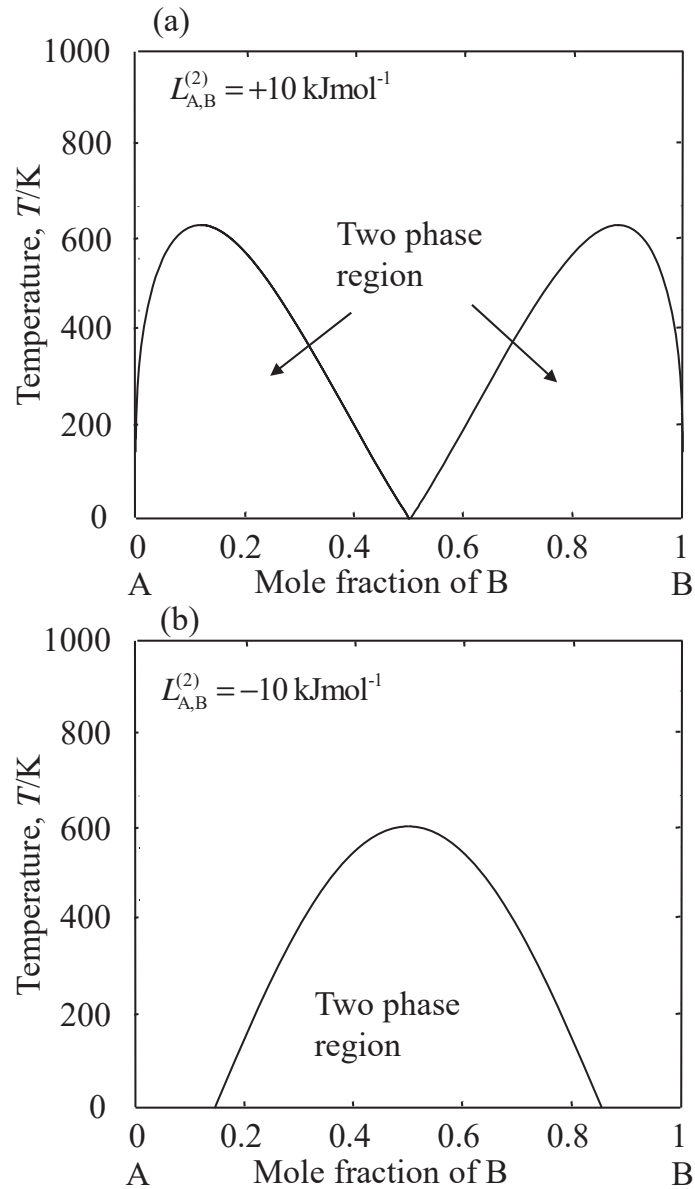


図5.5 R-K級数の温度依存項 ($n = 2$)による溶解度ギャップ。(a) $n=2$ 項が正の場合、(b) $n=2$ 項が負の場合。図中に示したパラメーター以外は0で計算している。

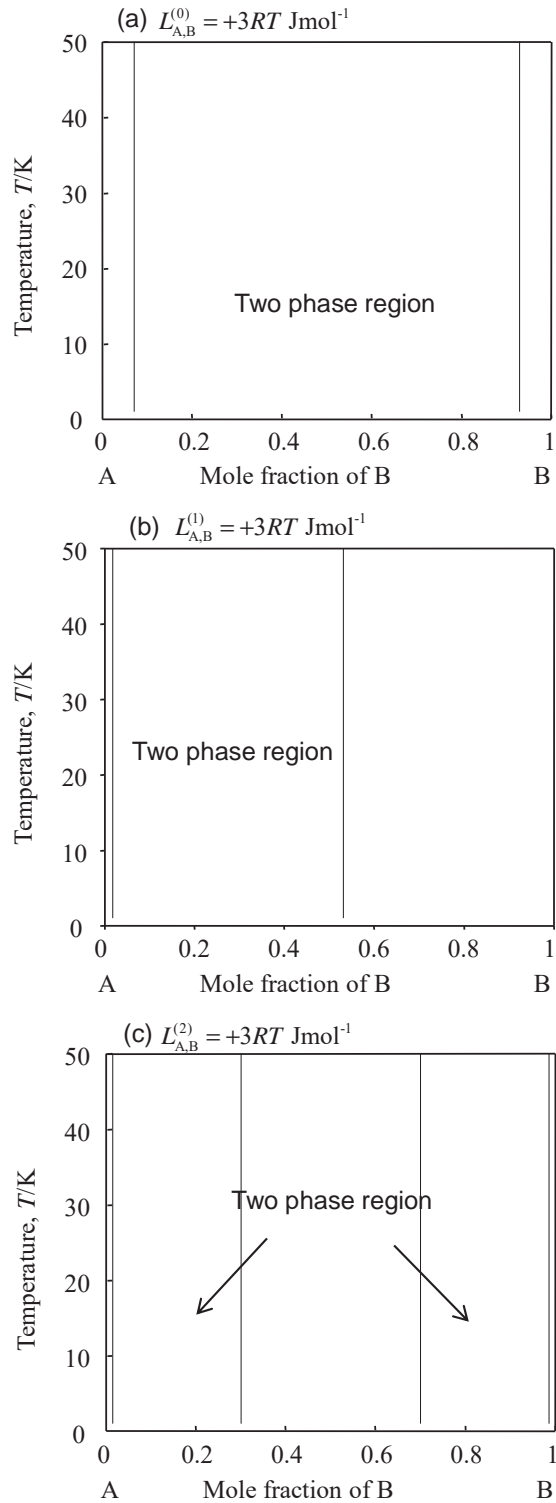


図5.6 R-K級数の温度依存項 (a) $n=0$ 、(b) $n=1$ 、(c) $n=2$ 項が負の場合の溶解度ギャップ。図中に示したパラメーター以外は0で計算している。

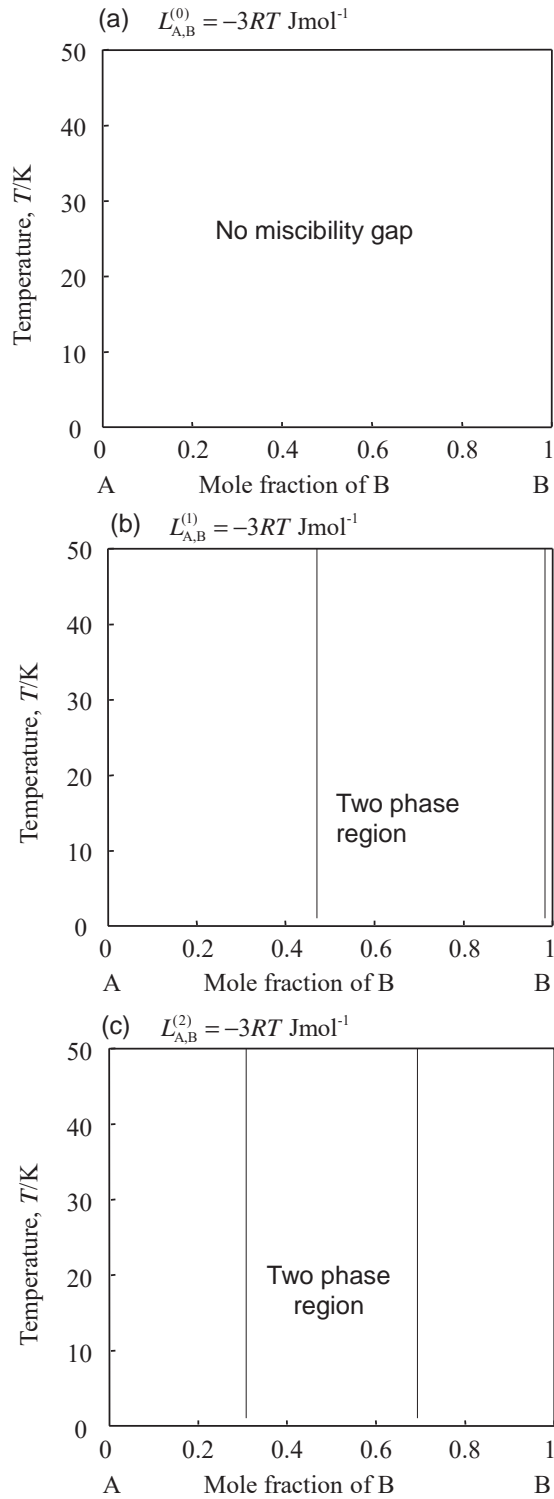


図5.7 R-K級数の温度依存項 (a) $n=0$ 、(b) $n=1$ 、(c) $n=2$ 項が正の場合の溶解度ギャップ。図中に示したパラメーター以外は0で計算している。

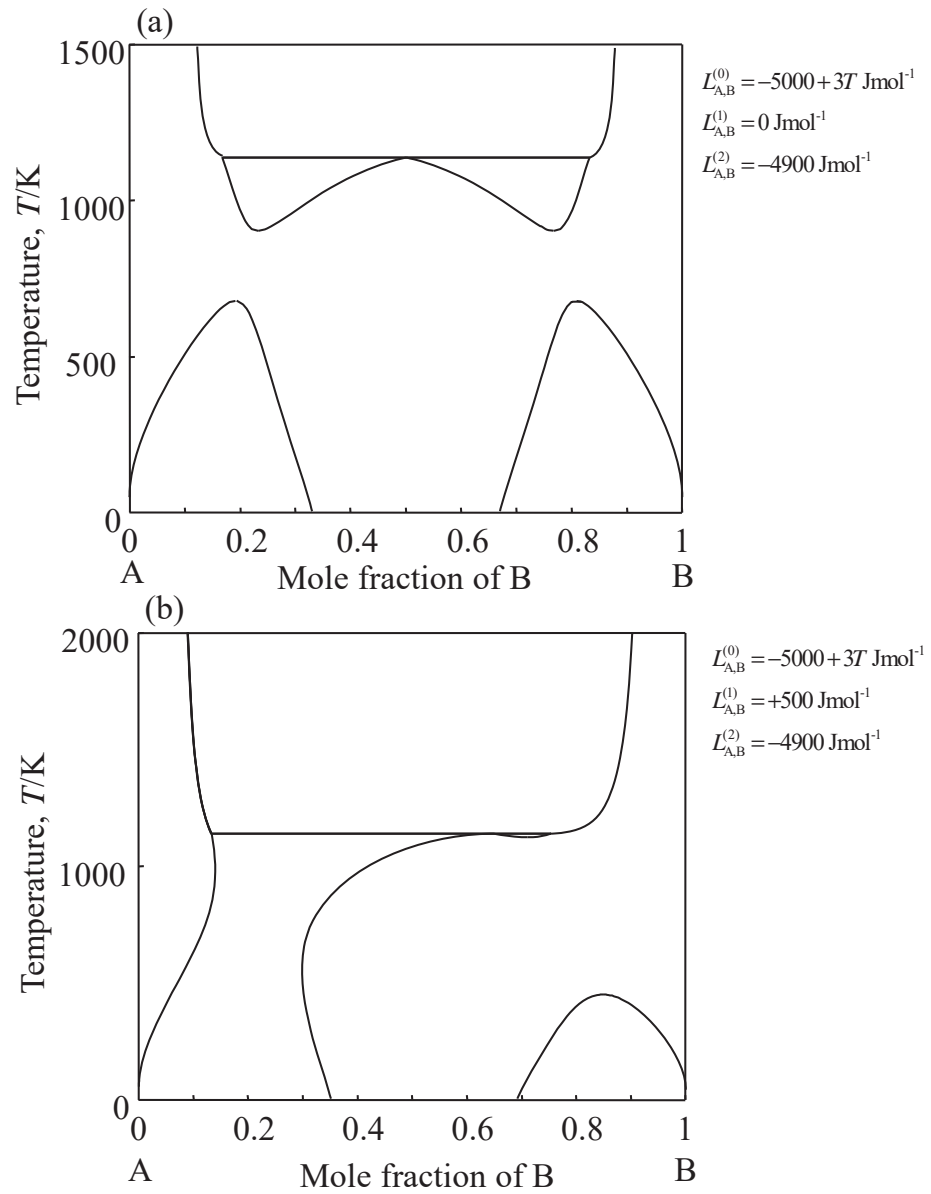


図5.8 複数のR-K級数項による複雑な溶解度ギャップの例。(a) $n = 0$ 項と $n = 1$ 項による溶解度ギャップ、(b) $n = 0, 1, 2$ の3項による溶解度ギャップ。

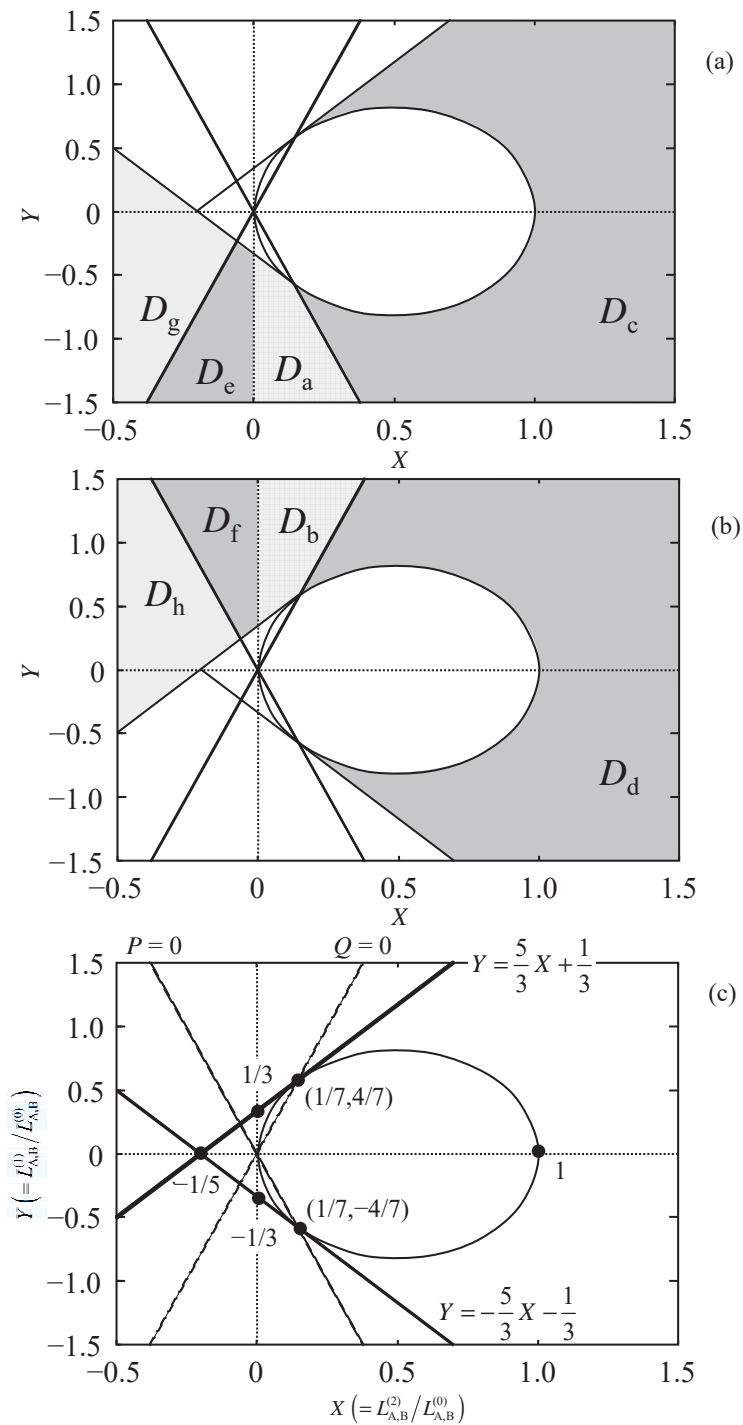


図5.9 (a)と(b)ドメイン $D_a, D_c, D_e, D_{gg}, D_b, D_d, D_f, D_h$ のパラメータ領域。ドメインは表5.1に示した不等式を満足する、(c)溶解度ギャップを避けるために必要な各ドメインの特性点と関係式。

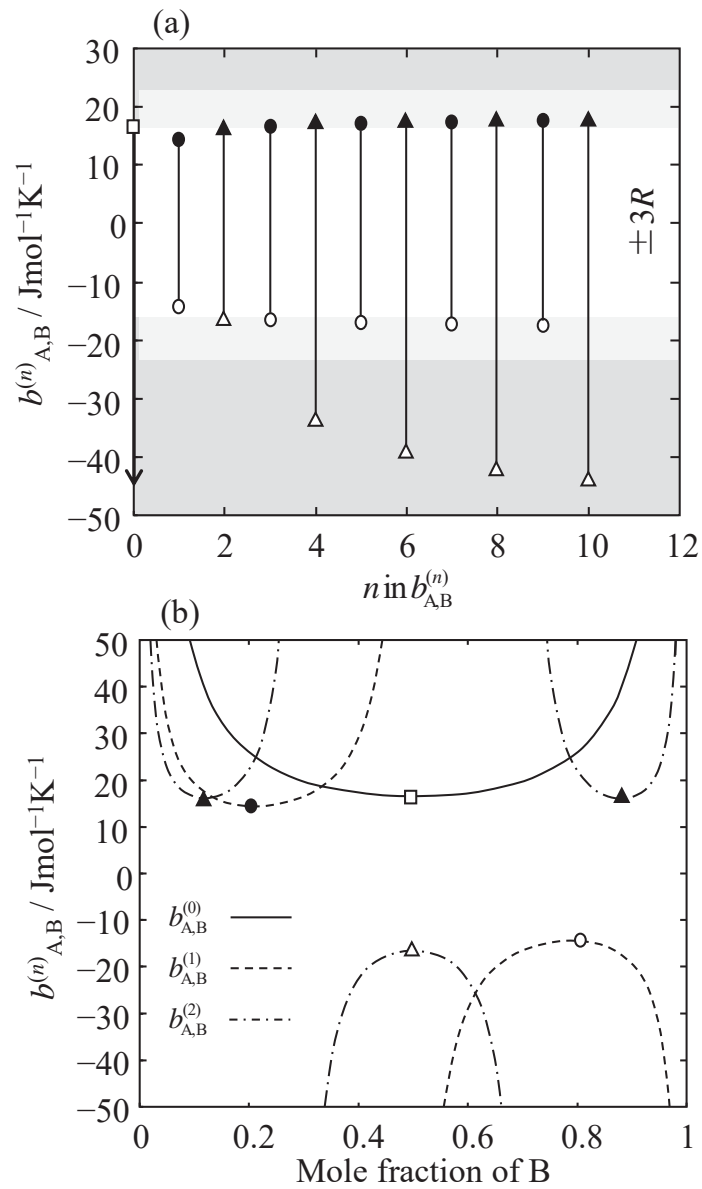


図5.10 (a) R-K級数の温度依存項による溶解度ギャップの生成範囲。直線で結ばれたパラメーター領域では溶解度ギャップは生じない。この図から $\pm 3R$ を目安値として用いることが可能であることわかる。(b) 二次導関数が0になる組成と温度依存項の値の関係。この図のピーク間では相分離が生じない。

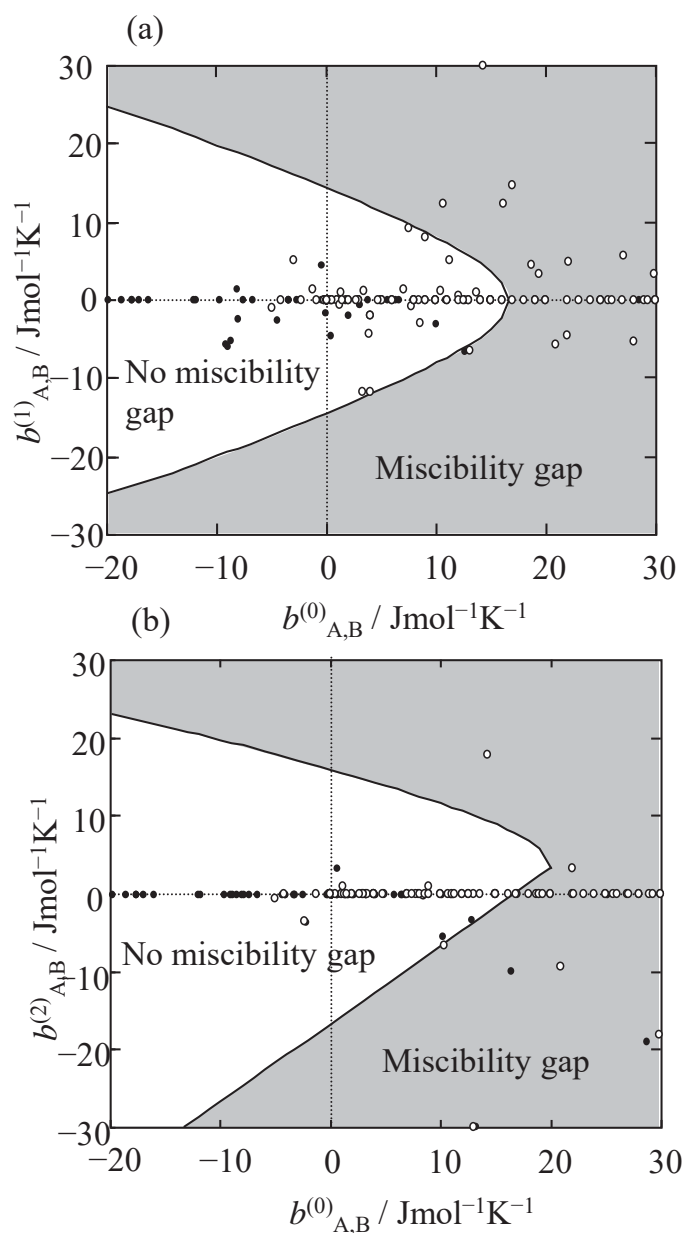


図5.11 複数のR-K級数の温度依存項による溶解度ギャップの生成領域。(a) $n = 0, 1$ 項によるもの、(b) $n = 0, 2$ 項によるもの。○はCOST2データベース、●はPBINデータベースに収録されているパラメーターをプロットしたもの。

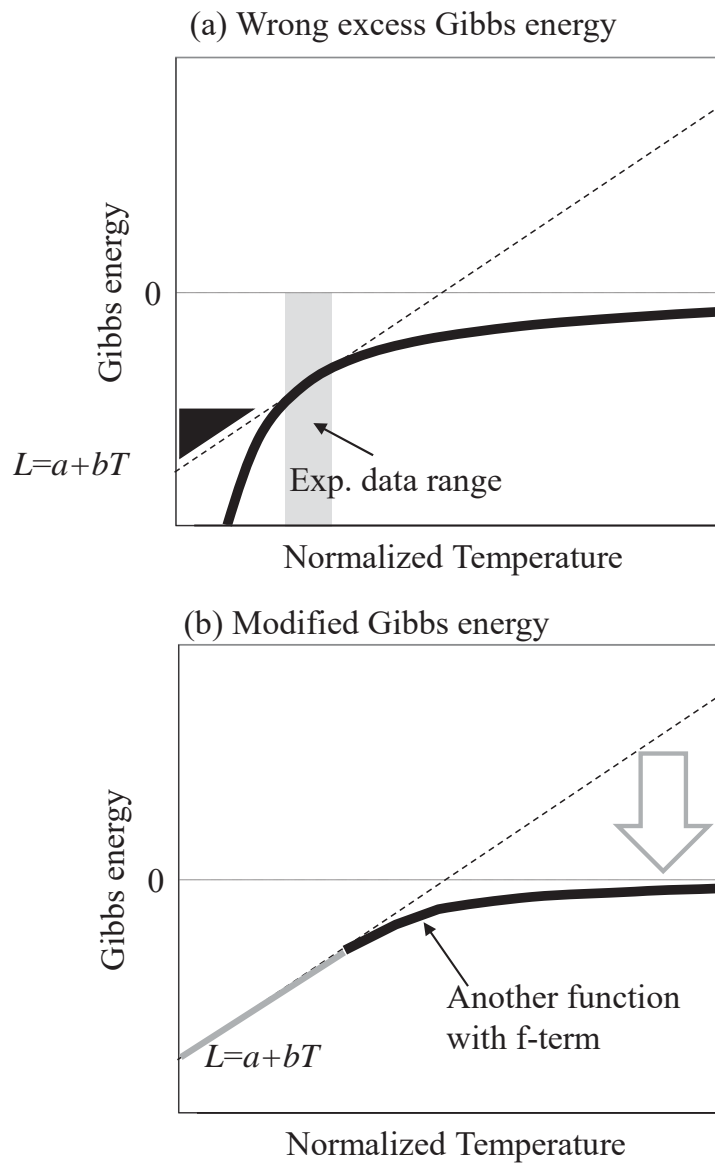


図5.12 既存の熱力学解析で誤った相分離が現れる場合の修正方法。(a) 誤ったSROの効果の取り扱い。(b) 高温側に別の関数を定義して正のギブスエネルギーの出現を防ぐことができる。

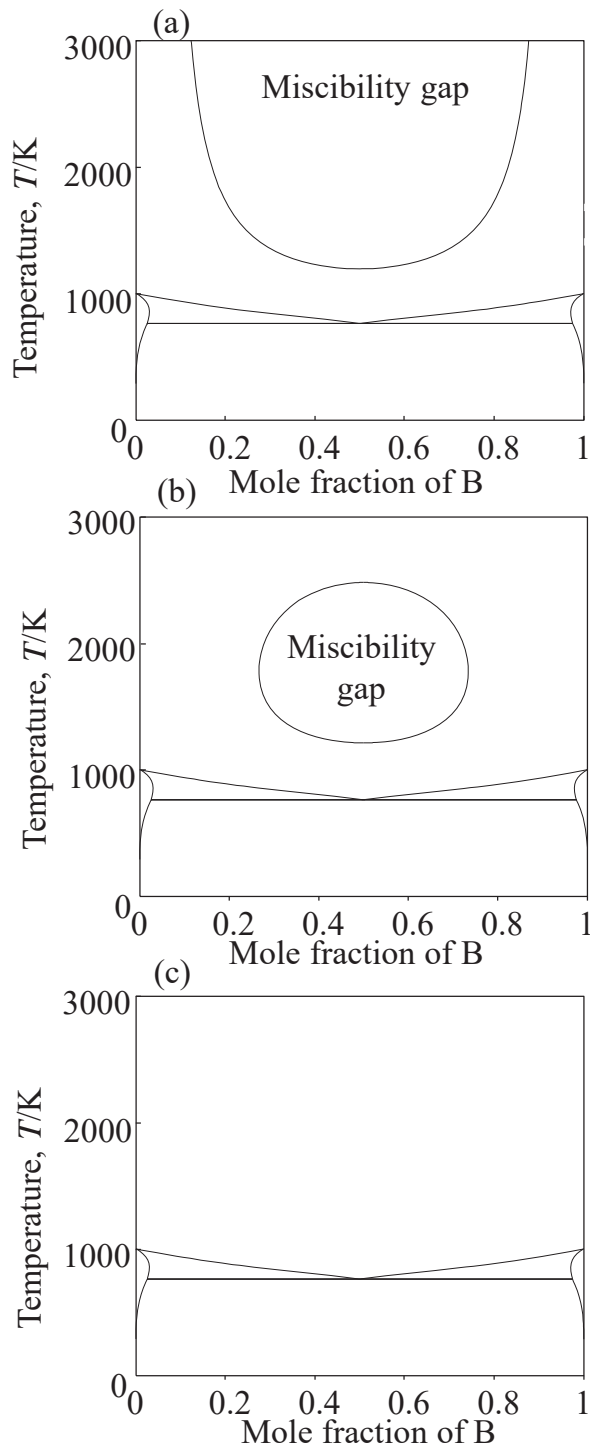


図5.13 既存の熱力学解析で誤った相分離が現れる場合の修正方法。(a) 誤った溶解度ギャップ、(b) $f = +10^6 \text{ Jmol}^{-1}$ として高温側にギブスエネルギー関数を設定、(c) $f = +4 \times 10^6 \text{ Jmol}^{-1}$ として。高温側に別の関数を定義。関数の切り替えは1000Kである。

第 6 章

侵入型固溶体の拡張型正則溶体 モデル

6.1 諸言

3章, 4章で行った固相における短範囲規則化の効果の取り扱いについては, 置換型固溶体に限られていたが, Fe 基合金中の炭素や窒素の例を挙げるまでもなく, 侵入型固溶元素はその材料特性や相平衡に大きな影響を与えることが知られている。したがって, これまでに得られた結果を実用合金に向けて拡張するにあたって, それら侵入型元素を含むギブスエネルギーの記述が必要となる。

第2章で詳しく説明した Split-CEF モデルは現在では広く規則 - 不規則転移のモデリングに用いられているが, 侵入型サイトを含む規則化に対しては, 問題が残されている。例えば, 鉄鋼材料中に現れる複合窒化物である Z 相においては, 置換型元素の副格子と侵入型原子の副格子が同時に規則化する (不規則状態では2副格子であったものが, それぞれの副格子の規則化により4副格子になる)。本来は FCC 固溶体, MX(NaCl 型構造)複合炭窒化物と同じモデルで記述できるはずであるが, 実行できるソフトウェアは限られている。2014年に公開された CaTCalc Expert[1], PANDAT[2]で一部実行可能とされているが, 熱力学モデルの挙動については詳細な検討が必要であり, 現段階では開発途上とあってよいだろう。

しかし, 侵入型固溶体・規則化に Split-CEF モデルを適用するには, さらに問題がある。それは熱力学モデルの整合性である。すなわち, 同じ相であっても, 合金系によって使われている熱力学モデルが異なる場合があり, これが熱力学データベースを構築する障害となっている。例えば, BCC 中の侵入型固溶元素である酸素を考えると, これまでに 1:1 (Cu-O [3]), 1:1.5 (Nd-O [4]), 1:3 (Fe-O [5])など, 複数の副格子構成がアセスメントに用いられている(4面体位置を占める場合には1:6になる)。これらを一つの多元系データベースとして統合するためには, 同一副格子構成を用いた再アセスメントにより新たな熱力学モデルのパラメーターを決定する必要があるが, 当然多くの労力が必要とされる。したがって, 既知の熱力学アセスメントの結果を用いることができれば, 多元系熱力学データベース構築において大きな利点となるだろう。本節では, Split-CEF モデルへの今後の展開への準備として, 置

換型副格子と侵入型副格子からなる 2 副格子モデルによる侵入型固溶体における関係式の導出を行った[6, 7]。この統合がなされた次のステップとして Split-CEF モデルとして規則化の取扱いがなされることになるが、これまでに実際に用いられた例はない。したがってここでは、副格子モデルの拡張として、副格子上のモル数が異なる場合のパラメーターの関係、置換型副格子モデルと侵入型副格子モデル間のパラメーター変換について検討する。

6.2 侵入型副格子のモル数変換

金属中では、原子半径が比較的小さい H, B, C, N, O などの元素は、侵入型固溶として熱力学解析が行われている場合が多い(B や O など置換型サイトを占める場合がある)。A-B 二元系において、元素 B が元素 A 格子中に侵入型固溶する場合には、侵入型サイトと置換型サイトの 2 つの副格子からなる次の副格子構成が用いられる。

$$(A)_p (B, Va)_q \quad (6.1)$$

ここで、左側から第 1 副格子、第 2 副格子と呼ぶ。それぞれ、第 1 副格子が置換型位置、第 2 副格子が侵入型位置に対応しており、右下の添え字 p, q は、その副格子上の原子サイトのモル数である。この場合、置換型サイトは A 原子だけが占有でき、添加された B 原子は全て侵入型位置を占める。B に占められていない侵入型サイトは空孔(Va)になる。ここで BCC 中の侵入型サイトとして 8 面体位置を考えれば $p : q = 1 : 3$ 、四面体サイトであれば $1 : 6$ である。また、FCC であればそれぞれ $1 : 1, 1 : 2$, HCP であれば共に $1 : 1$ となる。式 (6.1) の副格子構成に対するモルギブスエネルギー[8]は、

$$\begin{aligned} G^{p:q} = & y_A^{(1)} y_B^{(2)} x_A G_{A:B}^{p:q} + y_A^{(1)} y_{Va}^{(2)} x_A G_{A:Va}^{p:q} + q x_A RT \sum_{j=B, Va} y_j^{(2)} \ln(y_j^{(2)}) \\ & + x_A y_B^{(2)} y_{Va}^{(2)} \sum_{n=0}^v L_{A:B, Va}^{(n)p:q} (y_B^{(2)} - y_{Va}^{(2)})^n \end{aligned} \quad (6.2)$$

ここでは次式の変換に必要な右辺と左辺のギブスエネルギー式におけるパラメーターの関係を導出する。

$$(A)_{p_1} (B, Va)_q \Rightarrow (A)_{p_2} (B, Va)_r \quad (6.3)$$

式(6.3)の左辺のモルギブスエネルギーは、置換型サイト 1 モルに対して書き直すと、

$$\begin{aligned} G^{l;q} = & y_A^{(1)} y_B^{(2)} \frac{x_A}{p_1} G_{A:B}^{p_1;q} + y_A^{(1)} y_{Va}^{(2)} \frac{x_A}{p_1} G_{A:Va}^{p_1;q} + \frac{q x_A}{p_1} RT \sum_{j=B, Va} y_j^{(2)} \ln(y_j^{(2)}) \\ & + \frac{x_A}{p_1} y_B^{(2)} y_{Va}^{(2)} \sum_{n=0}^v L_{A:B, Va}^{(n)p_1;q} (y_B^{(2)} - y_{Va}^{(2)})^n \end{aligned} \quad (6.4)$$

同様に右辺のモルギブスエネルギーは、

$$\begin{aligned} G^{l;r} = & y_A^{(1)} y_B^{(2)} \frac{x_A}{p_2} G_{A:B}^{p_2;r} + y_A^{(1)} y_{Va}^{(2)} \frac{x_A}{p_2} G_{A:Va}^{p_2;r} + \frac{r x_A}{p_2} RT \sum_{j=B, Va} y_j^{(2)} \ln(y_j^{(2)}) \\ & + \frac{x_A}{p_2} y_B^{(2)} y_{Va}^{(2)} \sum_{n=0}^v L_{A:B, Va}^{(n)p_2;r} (y_B^{(2)} - y_{Va}^{(2)})^n \end{aligned} \quad (6.5)$$

純 A のギブスエネルギーは等しいので、置換型サイトのモル数の違いを考慮して、

$$G_{A:Va}^{p_2;r} = \frac{p_2}{p_1} G_{A:Va}^{p_1;q} \quad (6.6)$$

次に、この変換においては式(6.4)と式(6.5)が等しくなればよいので、式(6.6)を式(6.5)に代入して整理すると次式を得る。

$$G_{A:B}^{p_2:r} = \frac{r}{q} G_{A:B}^{p_1:q} + \left(\frac{p_2}{p_1} - \frac{r}{q} \right) G_{A:Va}^{p_1:q} + x_A RT \left[\frac{q}{p_1} \sum_{j=B, Va} y_j^{(2)p_1:q} \ln(y_j^{(2)p_1:q}) - \frac{r}{p_2} \sum_{j=B, Va} y_j^{(2)p_2:r} \ln(y_j^{(2)p_2:r}) \right] + \frac{1}{q} \left(1 - \frac{p_1 x_B}{q x_A} \right) \sum_{n=0}^v L_{A:B, Va}^{(n)p_1:q} - \frac{1}{r} \left(1 - \frac{p_2 x_B}{r x_A} \right) \sum_{n=0}^v L_{A:B, Va}^{(n)p_2:r} \quad (6.7)$$

また、式(6.4)と(6.5)中のサイトフラクシオンは異なっているため、 $y_j^{(2)p:q}$ は副格子モデル $p:q$ における第 2 副格子上的元素 j のモルフラクシオンとして区別している。固溶元素濃度が十分に低い場合 ($0 < y_B^{(2)} \ll 1$) には、

$$G_{A:B}^{p_2:r} = \frac{r}{q} G_{A:B}^{p_1:q} + \left(\frac{p_2}{p_1} - \frac{r}{q} \right) G_{A:Va}^{p_1:q} + rRT \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \frac{r}{q} \right) + \frac{1}{q} \sum_{n=0}^v L_{A:B, Va}^{(n)p_1:q} - \frac{1}{r} \sum_{n=0}^v L_{A:B, Va}^{(n)p_2:r} \quad (6.8)$$

過剰ギブスエネルギー項を $L_{A:B, Va}^{(n)p_2:r} = rL_{A:B, Va}^{(n)p_1:q}/q$ で与えれば、式(6.8)は、

$$G_{A:B}^{p_2:r} = \frac{r}{q} G_{A:B}^{p_1:q} + \left(\frac{p_2}{p_1} - \frac{r}{q} \right) G_{A:Va}^{p_1:q} + rRT \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \frac{r}{q} \right) \quad (6.9)$$

これで、 $p_1 : q$ の副格子構成から $p_2 : r$ の副格子構成へのパラメーターの変換を行うことができる。以上の式変換で明らかなように、式(6.8)の右辺第 1、第 2 項はエンドメンバーのギブスエネルギー差、第 3 項はエントロピー項の差、第 4—第 5 項は過剰ギブスエネルギー項の差を表している。まず、過剰ギブスエネルギー項の変換 ($L_{A:B, Va}^{(n)p_2:r} = rL_{A:B, Va}^{(n)p_1:q}/q$) については、例えば、BCC 相の 1:3 \leftrightarrow 1:6 の変換であれば、8 面体サイト上の元素 B を空孔の相互作用と 4 面体サイト上の元素 B と空孔の関係に相当し、両者を副格子サイトのモル数の差による補正だけで推定していることに相当する。またエンドメンバーのギブスエネルギーに注目すると、 p_1 モルの純元素 A と r モルの純元素 B から 1 モルの化合物 $A_{p_1}B_r$ が生成する場合には、式(6.4)-(6.5)中の化合物のギブスエネルギーは、

$$G_{A:B}^{p_1:q} = p_1 {}^0G_m^A + q {}^0G_m^B + \Delta G_{A_{p_1}B_r}^{\text{form}} \quad (6.10)$$

$\Delta G_{A_p B_q}^{\text{form}}$ はこの化合物の生成ギブスエネルギーである。 ${}^0G_m^A$ と ${}^0G_m^B$ は純 A と純 B の 1 モル当たりのギブスエネルギーで、添え字の 0 は純元素を表している。エンドメンバーのギブスエネルギー差だけを考え、式(6.10)を式(6.9)に代入、整理すると次式を得る。

$$G_{A_p B_q}^{p_2 r} = p_2 {}^0G_m^A + r {}^0G_m^B + \frac{r}{q} \Delta G_{A_p B_q}^{\text{form}} \quad (6.11)$$

すなわちこのパラメーター変換では、既知のエンドメンバーのギブスエネルギーを用いて、 p_2 モルの純元素 A と r モルの純元素 B から未知の化合物 $A_{p_2} B_r$ が生成するときの生成ギブスエネルギー $\Delta G_{A_{p_2} B_r}^{\text{form}}$ を $r \Delta G_{A_p B_q}^{\text{form}} / q$ と推定していることに相当する。この推定値がよい近似になっていない場合や $\Delta G_{A_{p_2} B_r}^{\text{form}}$ の実験データが得られている場合などには、推定値と実測値の差を Δ ($= \Delta G_{A_{p_2} B_r}^{\text{form}} - r \Delta G_{A_p B_q}^{\text{form}} / q$) として式(2.67)に加えればよい。この場合、低 B 領域のギブスエネルギーも影響を受けるため、式(6.3)から、その補正として過剰ギブスエネルギーにおける $n = 0$ 項を次式で与える必要がある。

$$L_{A:B, Va}^{(0) p_2 r} = \frac{r}{q} L_{A:B, Va}^{(0) p; q} - \Delta \quad (6.12)$$

これにより、低 B 領域のギブスエネルギーと化合物のギブスエネルギーを共に再現することが可能となる。

1 : 1 \Rightarrow 1 : q ($q = 1, 1.5, 2, 6$) 変換におけるギブスエネルギーの組成依存性を図 6.1(a) に示す。計算に用いたパラメーターは図中に示した。B 濃度が低い領域ではどの曲線も一致しているが、B 濃度が高くなるに伴って変換前の 1 : 1 のギブスエネルギーからの差が大きくなることがわかる。同じ手順により、置換型と侵入型の変換も可能である。一般化されていない、限定的な Fe-C 二元系のみに対する副格子の変換 (FCC(1:1) と BCC(1:3) の変換) については既報がある。ここ参考文献[9]としてあげておく。

6.3 置換型副格子と侵入型副格子の変換

金属中では、B や O は置換型と侵入型固溶の両方の取り扱いが報告されており、これらの熱力学関数をデータベースとして統合する場合には、副格子構成を侵入型かまたは置換型に揃えなければならない(または両サイト置換が考えられるがここでは取り扱わない)。すなわち、ここで行うのは次のパラメーター変換である。

$$(A,B)_p (Va)_q \Rightarrow (A)_p (B,Va)_q \quad (6.13)$$

左辺は B が置換型サイトを占めた場合、右辺は B が侵入型サイトを占めた場合に相当する。置換型サイトは通常 1 モルであるため $p = 1$ とする。置換型副格子モデルである式(6.13)の左辺のギブスエネルギー G_m^{sub} は、

$$\begin{aligned} G_m^{\text{sub}} &= x_A G_{A:Va}^{\text{sub}} + x_B G_{B:Va}^{\text{sub}} + RT \sum_{j=A,B} x_j \ln(x_j) \\ &\quad + x_A x_B \sum_{n=0}^v L_{A,B:Va}^{(n)\text{sub}} (x_A - x_B)^n \end{aligned} \quad (6.14)$$

侵入型副格子モデルを用いて、式(6.13)の右辺のギブスエネルギーは、

$$\begin{aligned} G_m^{\text{l:q}} &= y_A^{(1)} y_B^{(2)} x_A G_{A:B}^{\text{l:q}} + y_A^{(1)} y_{Va}^{(2)} x_A G_{A:Va}^{\text{l:q}} + q x_A RT \sum_{j=B,Va} y_j^{(2)} \ln(y_j^{(2)}) \\ &\quad + x_A y_B^{(2)} y_{Va}^{(2)} \sum_{n=0}^v L_{A,B,Va}^{(n)\text{l:q}} (y_B^{(2)} - y_{Va}^{(2)})^n \end{aligned} \quad (6.15)$$

純元素 A のギブスエネルギーは両モデルにおいて等しいので

$$G_{A:Va}^{\text{l:q}} = G_{A:Va}^{\text{sub}} \quad (6.16)$$

もう一方の仮想化合物のエンドメンバーに対しては、式(6.14)、式(6.15)から、 $0 < y_C^{(2)} \ll 1$ の場合、

$$G_{A:B}^{1:q} = G_{A:Va}^{\text{sub}} + qG_{B:Va}^{\text{sub}} + qRT \ln(q) \quad (6.17)$$

R-K パラメーターに対しては、

$$L_{A:B, Va}^{(n)1:q} = qL_{A:B, Va}^{(n)\text{sub}} \quad (6.18)$$

式(6.18)は、左辺が置換型サイト上の元素 A と B 間の相互作用、右辺が侵入型サイト上の元素 B と空孔の相互作用であり、本質的に異なる相互作用を副格子のモル数の補正のみでつなげていることに相当する。

また、エントロピー項を除いた式(21)の右辺第一、第二項は、既知である純元素のギブスエネルギーから、未知の化合物 A_1B_q のギブスエネルギーを推定していることに相当する ($G_{A:B}^{1:q} = G_{A:Va}^{\text{sub}} + qG_{B:Va}^{\text{sub}}$)。すなわち、この場合、化合物の生成ギブスエネルギーはゼロである。したがって、実際には、式(6.17)と同様に、化合物の生成ギブスエネルギー $\Delta G_{A_1B_q}^{\text{form}}$ を考慮する必要がある。この場合、前節と同様の取り扱いにより、過剰ギブスエネルギーの $n=0$ 項を

$$L_{A:B, Va}^{(0)1:q} = qL_{A:B, Va}^{(0)\text{sub}} - \Delta G_{A_1B_q}^{\text{form}} \quad (6.19)$$

と与えることで、低 B 領域のギブスエネルギーを変えることなく、化合物の生成ギブスエネルギーを取り入れることができる。

以上が、置換型 \leftrightarrow 侵入型の変換である。式(6.14)–式(6.15)の右辺第四項の括弧内は、アルファベット順になるため、元素の組合せによっては、この変換に伴って奇数項の符号が逆になる場合がある。たとえば、 $(Al, B)_1 (Va)_3 \Rightarrow (Al)_1 (B, Va)_3$ の場合である。

置換型モデル(Sub) \Rightarrow 侵入型モデル(1:1, 1:1.5)変換におけるギブスエネルギーの組成依存性を **Fig. 6.1(b)** に示す。計算に用いたパラメーターは図中に示した。B 濃度が低い領域ではどの曲線も一致しているが、B 濃度が高くなるに伴って変換前のギブスエネルギーからの差が大きくなることがわかる。この変換の場合、変換前後のギブスエネルギー比が 1 よりも小さいので、変換後に安定相として現れてしまうことはないだろう。したがって、状態図の外見上は $\Delta G_{A_1B_q}^{\text{form}}$ を導入しなくてもよいかもしれないが、変換後の化合物の生

成ギブスエネルギーの実験値や第一原理計算からの推定値がある場合には、それらを用いるべきである。

6.4 モデル変換の適用

ここでは、第3章の変換の適用例として、Ti-O 二元系状態図を取り上げる。Canarevic ら[10]の熱力学解析では、BCC 相の副格子構成として $(\text{Ti})_1(\text{O}, \text{Va})_1$ が用いられており、ここで行う変換は式(6.20)で表される。



Fig. 6.2(a)は Canarevic らのアセスメントによる Ti-O 二元系状態図である。変換後のパラメーターを用いた結果が **Fig. 6.2(b)**では、BCC 相の領域が大きく広がり、変換前の状態図と大きく異なっていることがわかる。この理由は、この変換の場合、侵入型副格子のモル数が大きくなるため、変換後の BCC 相がより安定になることによる。これは、変換後のエンドメンバー（化合物）の生成ギブスエネルギーが実際と大きく異なっていることを示唆しており、この補正を行った状態図を **Fig. 6.2(c)**に示す。補正によって **Fig. 6.2(a)**と同じ形の状態図が得られていることがわかるだろう。**Fig. 6.3**に **Fig. 6.1(a)**に示した変換におけるギブスエネルギーを示す。変換前のギブスエネルギーは BCC(1:1)であり、 $x_o = 0.5$ までの関数になっている。しかし変換後は、副格子構成が BCC(1:3)に変わったため $x_o = 0.75$ までになる。これにより本来の安定相平衡である化合物とガス相のタイラインよりも TiO_3 のギブスエネルギーが低くなり、**Fig. 6.2(b)**のように BCC 固溶体が高 O 濃度領域に広く現れてしまう。変換後のエンドメンバーである BCC- TiO_3 の実験的な報告はなく、この組成域ではガス相が安定相として現れると考えられる。したがって、 TiO_3 のギブスエネルギーは、この安定系平衡よりも大きくなければならない。これは式(15)によるエンドメンバーのギブスエネルギーに補正項 Δ を加えて、安定平衡のタイラインよりもギブスエネルギーを大きくすればよい。これにより、**Fig. 6.2(c)**に示すように、本来の状態図を再現することが可能となる。

また、詳細な比較をすれば、Pure-Ti 近傍における相平衡は、**Fig. 6.2(a)**と**(c)**でわずかに異なっている。ただし、その差は小さく、多くの場合で相境界組成の測定誤差の範囲内に収まるだろう。しかし、全く同一ではない点でこの変換はあくまでも近似である。この点を修正するためのより適切な手続きは、熱力学アセスメントとパラメーターの最適化である。最適化ルーチンとして Thermo-Calc の Parrot モジュール[11, 12]を用いる場合には、その熱力学解析においてより現実に近い初期値から始めることが望まれるため、ここで導いた変換式は、その時の初期値として用いるとよいだろう。

6.5 結言

本章では、実用多元系状態図・ギブスエネルギーデータベース構築に必要な、異なる副格子モデル間のパラメーター変換の関係式を導出した。これによって、異なる副格子モデルが用いられた熱力学解析の結果を統合することが可能となった。これは、短範囲規則化の効果を含むギブスエネルギーを用いたデータベースの構築ための基礎的知見として重要である。

参考文献

- [1] CaTCalc: 九州産総研計算熱力学研究室。
<https://staff.aist.go.jp/k.shobu/CaTCalc/index.html>
- [2] PANDAT: 材料設計技術研究所, <http://www.materials-design.co.jp/index.htm>
- [3] L. Schramm, G. Behr, W. Löser, K. Wetzig: J. Phase Equil. Diffus., 26 (2005) 605-612.
- [4] V.A. Lysenko, Russian J. Phys. Chem., 78 (2004) 161-165.
- [5] L. Kjellqvist, M. Selleby, J. Phase Equil. Diffus., 31 (2010) 113-134.
- [6] 阿部太一, 橋本清, J. Jpn. Inst. Met., 78 (2014) 274-279.
- [7] T. Abe, K. Hashimoto, R. Sahara, C. Kocer, Mater. Trans. JIM, 55 (2014) 1683-1688.

- [8] 西沢泰二, ミクロ組織の熱力学, 日本金属学会, (2005).
- [9] B. Hallstedt, D. Djurovic, CALPHAD, 33 (2009) 233-236.
- [10] M.Cancarevic, M.Zinkevich and F.Aldinger: CALPHAD, **31** (2007) 330-342.
- [11] Thermo-Calc software: <http://www.thermocalc.com/start/>.
- [12] B. Sundman, J. Ågren, J. Phys. Chem. Solids, 42 (1981) 297-301.

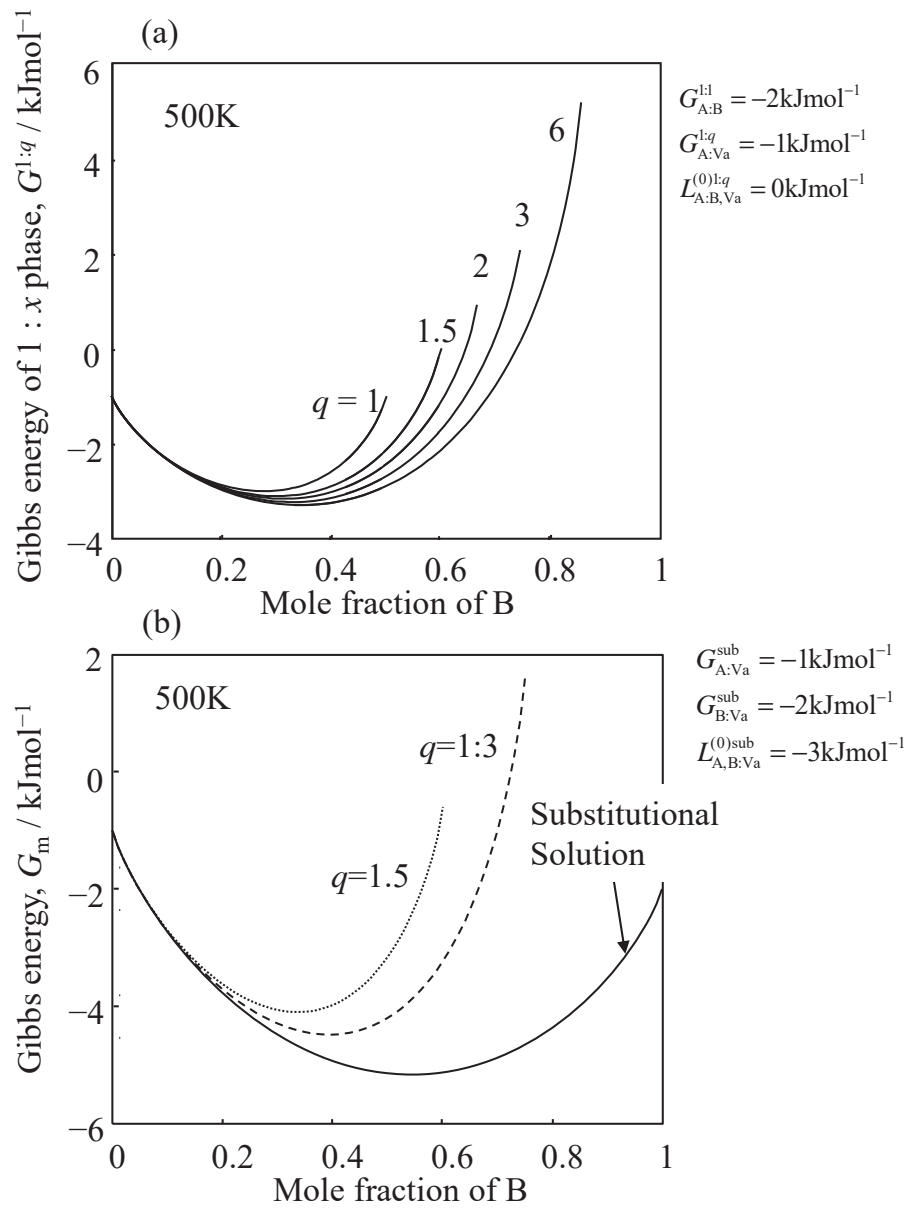


図6.1 (a) 侵入型モデル間のパラメーター変換結果。(b) 侵入型と置換型モデル間のパラメーター変換。

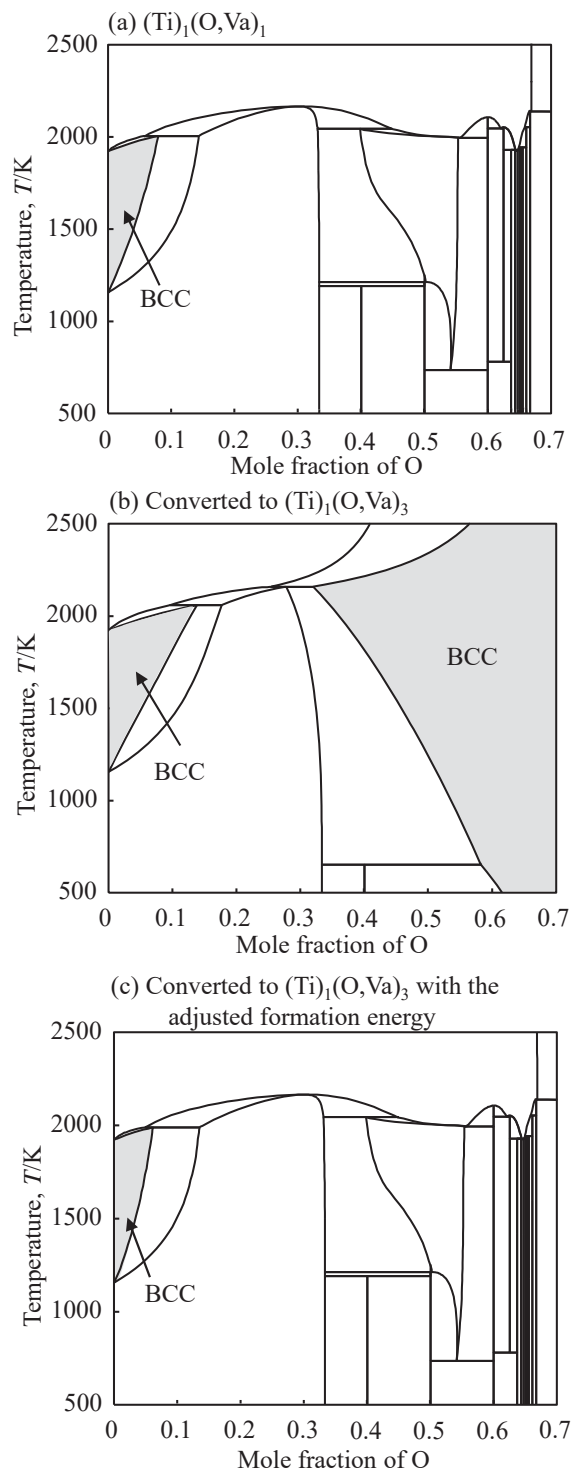


図6.2 Ti-O二元系計算状態図: (a) パラメーター変換前の状態図。BCC固溶体は $(\text{Ti})_1(\text{O},\text{Va})_1$ と記述されている、(b) BCCの記述を $(\text{Ti})_1(\text{O},\text{Va})_3$ とした例、(c) 変換したうえで、準安定化合物のエネルギーに補正項を加えた例 ($\Delta = +137.5 \text{ kJmol}^{-1}$)。

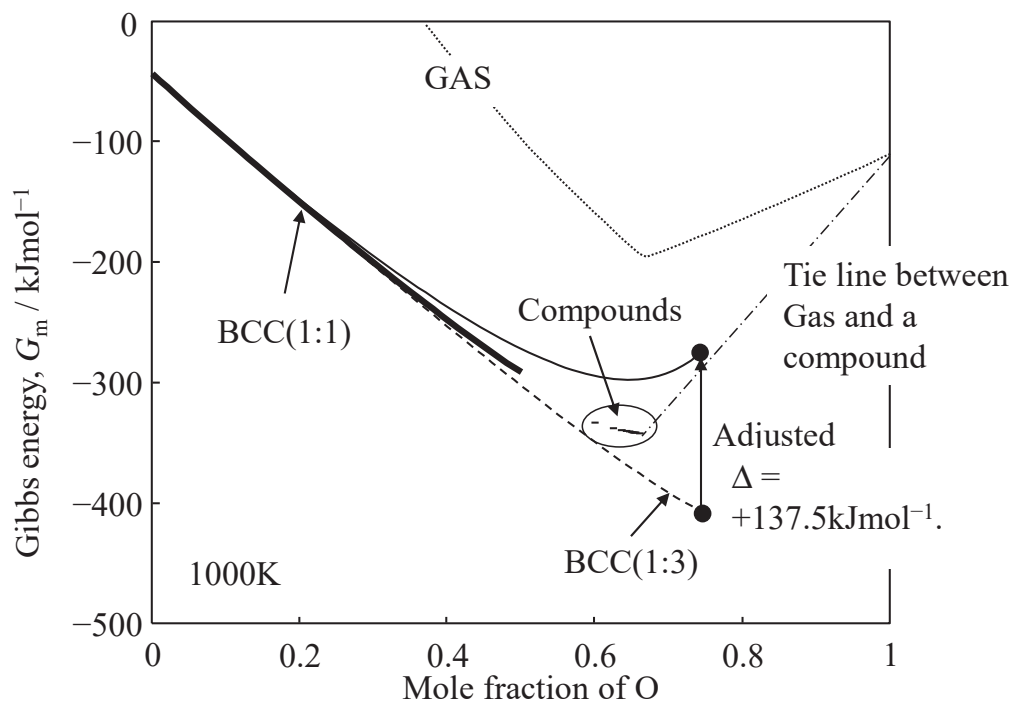


図6.3 Ti-O二元系における各相のギブスエネルギーの組成依存性。

第7章

Cu-Pt 二元系状態図における 短範囲規則性

7.1 諸言

本章では、第3章～第5章で導出した短範囲規則性に関する関係式を実際の合金系に適用して熱力学解析を行う。ここでは、FCC格子において規則 - 不規則転移を示す系として、Cu-Pt二元系を取り上げる。Cu-Pt系は、FCC固溶体が全率固溶する共に、低温域で複雑な規則相が現れる系として、主に物理的な興味から詳細な熱力学量が古くより報告されている系である。また、実用上においても触媒の例を挙げるまでもなく、Pt基合金の主要系として重要視されている。すなわち、本章では、比較的多くの実験データ、理論データが揃っているCu-Pt系を対象に、FCC格子における短範囲規則化の効果の定式化が実際の合金系で有効であるかを検討することを目的とした。

7.2 Cu-Pt二元系

CuPt合金は触媒材料[1, 2]やL1₀-FePt基の磁気記録媒体への添加元素[3, 4]として精力的に研究がすすめられている材料である。また固相において複雑な規則 - 不規則転移を示すことが知られおり、その転移挙動について多くの基礎的にな実験が行われている系でもある[5]。図7.1にCu-Pt二元系の実験状態図を示す。この系に現れる化合物としては、L1₁, Cubic-CuPt₃, Rhombohedral-Cu₃Pt₅, Orthorombic-CuPt₃ [6], L1₂-Cu₃Pt, 一次元長周期構造(one dimensional long-period structure: LPS) [7, 8]があげられる。この系のこれまでの熱力学解析は、高温部分だけなどの断片的になされているのみである[9-11]。

本章では、液相, A1相, L1₂-Cu₃Pt, L1₁-CuPt, L1₂-CuPt₃, L1₀-CuPt相を対象として、第3章-5章で導出した短範囲規則化の効果に関する関係式を用いて熱力学解析を行った。

7.3 実験結果

固相線・液相線については、Cu-rich 領域のみで測定がされている。[12, 13]。低温域の相平衡に関しては、規則 - 不規則転移に着目した測定が多く、特に L1₂-Cu₃Pt [14-22]や L1₁-CuPt [14-17, 21, 23-29] において精力的に研究がなされてきた。一方で、Pt-rich 領域で表れる種々の規則相や、30at%Pt 近傍で報告されている LPS 相に関しては、断片的なデータが報告されているのみである。A1 相における混合のエンタルピーは 923K[14], 913K[30], 1350K[31, 32]で測定されている。化合物の生成エネルギーは、Meschel ら[33], Oriani ら[30] により報告されている。準安定構造である L1₂-CuPt₃, L1₀-CuPt に対しては、第一原理計算による推定がなされている[34-37]。また、Cu の活量は広範な温度域(1625K[38], 1573K[13], 1273K[39] 1273K, 1473K[40], 823K~1073K[17])での測定データがある。L1₁-CuPt 相中の長範囲規則度に関しては、Walker ら [42], Lang ら [43], 短範囲規則度に関しては、Saha ら [44], Walker ら [42], Batirev ら [45]による測定結果が報告されている。

本解析では、図 7.1 に示した、FCC 基の規則 - 不規則相と液相のみを対象とした。そのほかの規則構造も報告されているが、それらの正確な相境界やその相の熱力学量が明らかになっていないため、それらの解析は現段階では困難である。次節では対象とする各相のギブスエネルギーモデルについて説明する。

7.4 熱力学モデル

溶体相 ϕ (FCC 固溶体, 液相)のギブスエネルギーには、次式で表される正則溶体モデルを用いた。過剰ギブスエネルギー項には R-K 級数を用いた。

$$G_m^\phi = \sum_{i=\text{Cu}}^{\text{Pt}} x_i {}^0G_i^\phi + RT \sum_{i=\text{Cu}}^{\text{Pt}} x_i \ln x_i + {}^E G_m^\phi \quad (7.1)$$

右辺第 1 項の純元素のギブスエネルギーは、SGTE-Unary データベースを用いた[46]。

化合物相(L1₂-Cu₃Pt, L1₀-CuPt, L1₂-CuPt₃)に対しては 4 副格子 Split-CEF モデルを用いた。この系では L1₂-Cu₃Pt 以外の規則構造は準安定である。この時の規則相のギブスエネルギー式は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 G_m^{4sl} = & \sum_{i=Cu}^{Pt} \sum_{j=Cu}^{Pt} \sum_{k=Cu}^{Pt} \sum_{l=Cu}^{Pt} y_i^{(1)} y_j^{(2)} y_k^{(3)} y_l^{(4)} G_{i,j:k;l}^0 + RT \frac{1}{4} \sum_{m=1}^4 \sum_{i=Cu}^{Pt} y_i^{(m)} \ln y_i^{(m)} \\
 & + y_{Cu}^{(1)} y_{Pt}^{(1)} \left(\sum_{k,l,m} y_k^{(2)} y_l^{(3)} y_m^{(4)} L_{Cu,Pt:k;l;m} \right) + \dots \\
 & + y_{Cu}^{(1)} y_{Pt}^{(1)} y_{Cu}^{(2)} y_{Pt}^{(2)} \left(\sum_{p,q} y_p^{(3)} y_q^{(4)} L_{Cu,Pt:Cu,Pt;p;q} \right) + \dots
 \end{aligned} \tag{7.2}$$

式(7.1), (7.2)で与えられるギブスエネルギーの変数については、**第 2 章**を参照。ここで**第 3 章**で導出したように、右辺の第 4 項のレシプロカルパラメーターは短範囲規則化の効果を表している[47, 48]。L1₀-CuPt と L1₂-CuPt₃ 相は準安定であるが、それらのエンドメンバーのギブスエネルギーについては、第一原理計算による推定[35]がなされておりここではそれらの推定値を用いた。また、副格子の対称性から導かれる以下の関係式を適用した。

$$\begin{aligned}
{}^0G_{\text{Cu:Cu:Cu:Pt}} &= {}^0G_{\text{Cu:Cu:Pt:Cu}} = {}^0G_{\text{Cu:Pt:Cu:Cu}} = {}^0G_{\text{Pt:Cu:Cu:Cu}} = 3^{(1)}v_{\text{Cu:Pt}} + 3^0\alpha_{\text{Cu}_3\text{Pt}} \\
{}^0G_{\text{Cu:Cu:Pt:Pt}} &= {}^0G_{\text{Cu:Pt:Cu:Pt}} = {}^0G_{\text{PtCu:Cu:Pt}} = {}^0G_{\text{Cu:Pt:Pt:Cu}} \\
&= {}^0G_{\text{Pt:Cu:Pt:Cu}} = {}^0G_{\text{Pt:Pt:Cu:Cu}} = 4^{(1)}v_{\text{Cu:Pt}} \\
{}^0G_{\text{Cu:Pt:Pt:Pt}} &= {}^0G_{\text{Pt:Cu:Pt:Pt}} = {}^0G_{\text{Pt:Pt:Cu:Pt}} = {}^0G_{\text{Pt:Pt:Pt:Cu}} = 3^{(1)}v_{\text{Cu:Pt}} + 3^0\alpha_{\text{CuPt}_3} \\
{}^0L_{\text{Cu,Pt:***}} &= {}^0L_{*:Cu,Pt:**} = {}^0L_{*:*:Cu,Pt:*} = {}^0L_{*:*:Cu,Pt} \\
{}^0L_{\text{Cu,Pt:Cu:Cu:Cu}} &= {}^0L_{\text{Cu,Pt:Pt:Pt:Pt}} \cong 1.5^{(2)}v_{\text{Cu:Pt}} \\
{}^0L_{\text{Cu,Pt:Cu:Cu:Pt}} &= {}^0L_{\text{Cu,Pt:Cu:Pt:Pt}} \cong 1.5^{(2)}v_{\text{Cu:Pt}} + 1.5^0\beta \\
{}^0L_{\text{Cu,Pt:Cu,Pt:**}} &= {}^0L_{\text{Cu,Pt:*:Cu,Pt:*}} = {}^0L_{*:Cu,Pt:Cu,Pt:*} = {}^0L_{\text{Cu,Pt:**:Cu,Pt}} \\
&= {}^0L_{*:Cu,Pt:*:Cu,Pt} = {}^0L_{*:*:Cu,Pt:Cu,Pt} \cong {}^{(1)}v_{\text{Cu:Pt}} + {}^0\gamma
\end{aligned} \tag{7.3}$$

ここで $\alpha, \beta, \gamma, {}^{(n)}v_{\text{Cu:Pt}}$ は対相互作用の補正項と第 n 近接対相互作用である。ここでは、第 2 近接対相互作用の効果までを取り入れることができるように記述している。熱力学解析ではこれらのパラメーターを実験値に対して最適化を行う。短範囲規則化の効果の意味するレシプロカルパラメーターは、この熱力学解析では、組成依存性がないとして式(7.3)に示すように、*:*を用いて扱った。これは、混合のエンタルピーの組成依存性の実験値がほぼ 1:1 で極値を取り、1:1 組成に関して対称形をしていることに起因している。

これらの規則相のパラメーターを用いて、 $G_m^{\text{dis}} = G_m^{\text{4sl}}(y_i = x_i)$ の関係から不規則相(FCC 固溶体)の R-K 級数項を以下のように与えることができる。

$$\begin{pmatrix} {}^0L_{\text{Cu,Pt}} \\ {}^1L_{\text{Cu,Pt}} \\ {}^2L_{\text{Cu,Pt}} \\ {}^3L_{\text{Cu,Pt}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 3/2 & 1 & 1/2 & 3/2 & 3/2 & 1/2 & 3/2 & L0 \\ 2 & 0 & -2 & 3/2 & 3/2 & -3/2 & -3/2 & 0 & L1 \\ 1 & -3/2 & 1 & 3/2 & -3/2 & -3/2 & 3/2 & -3/2 & L2 \\ 0 & 0 & 0 & 1/2 & -3/2 & 3/2 & -1/2 & 0 & L3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} {}^0G_{\text{Cu:Cu:Cu:Pt}} \\ {}^0G_{\text{Cu:Cu:Pt:Pt}} \\ {}^0G_{\text{Cu:Pt:Pt:Pt}} \\ {}^0L_{\text{Cu,Pt:Cu:Cu:Cu}} \\ {}^0L_{\text{Cu,Pt:Cu:Cu:Pt}} \\ {}^0L_{\text{Cu,Pt:Cu:Pt:Pt}} \\ {}^0L_{\text{Cu,Pt:Pt:Pt:Pt}} \\ {}^0L_{\text{Cu,Pt:Cu,Pt:**}} \\ 1 \end{pmatrix} \tag{7.4}$$

これを、規則相と不規則相のパラメーター間の拘束条件として熱力学解析を

行う。また、規則相のパラメーターだけで不規則相の熱力学特性を十分に再現できない場合のため、不規則相の R-K 級数の補正項として、右辺の L_0, L_1, L_2, L_3 を導入して熱力学解析を行った。

L_{11} 相は 2 副格子モデルにより次のギブスエネルギー式により記述した。

$$\begin{aligned}
G_m^{L_{11}} = & \sum_{i=\text{Cu}}^{\text{Pt}} \sum_{j=\text{Cu}}^{\text{Pt}} y_i^{(1)} y_j^{(2)} G_{i,j}^0 + RT \frac{1}{2} \sum_{m=1}^2 \sum_{i=\text{Cu}}^{\text{Pt}} y_i^{(m)} \ln y_i^{(m)} \\
& + y_{\text{Cu}}^{(1)} y_{\text{Pt}}^{(1)} \left(\sum_{k=\text{Cu}}^{\text{Pt}} y_k^{(2)} [{}^0L_{\text{Cu,Pt};k} + {}^1L_{\text{Cu,Pt};k} (y_{\text{Cu}}^{(2)} - y_{\text{Pt}}^{(2)})] \right) + \\
& y_{\text{Cu}}^{(2)} y_{\text{Pt}}^{(2)} \left(\sum_{k=\text{Cu}}^{\text{Pt}} y_k^{(1)} [{}^0L_{k;\text{Cu,Pt}} + {}^1L_{k;\text{Cu,Pt}} (y_{\text{Cu}}^{(1)} - y_{\text{Pt}}^{(1)})] \right) + y_{\text{Cu}}^{(1)} y_{\text{Pt}}^{(1)} y_{\text{Cu}}^{(2)} y_{\text{Pt}}^{(2)} {}^0L_{\text{Cu,Pt};\text{Cu,Pt}} \quad (7.5)
\end{aligned}$$

L_{11} 相と L_{12} - L_{10} 相は不規則化したときには、FCC 固溶体となり、同じギブスエネルギーを与えるはずである。したがって、関係式 $G_m^{\text{dis}}(x_i) = G_m^{L_{11}}(y_i = x_i) = G_m^{\text{disl}}(y_i = x_i)$ を用いて、両規則相のギブスエネルギー式におけるパラメーターの関連付けを行ない、拘束条件として熱力学解析に用いた。

$$\begin{aligned}
G_{\text{Cu;Pt}}^{L_{11}} = G_{\text{Pt;Cu}}^{L_{11}} = & 3^{(1)}v_{\text{Cu;Pt}} + 3^{(2)}v_{\text{Cu;Pt}} + {}^0\alpha_{L_{11}} \\
{}^0L_{\text{Cu;Cu,Pt}} = {}^0L_{\text{Cu,Pt;Cu}} = & 3^{(1)}v_{\text{Cu;Pt}} + {}^0\beta_{L_{11}} \\
{}^0L_{\text{Pt;Cu,Pt}} = {}^0L_{\text{Cu,Pt;Pt}} = & 3^{(1)}v_{\text{Cu;Pt}} + {}^0\beta_{L_{11}} \\
{}^1L_{*; \text{Cu,Pt}} = {}^1L_{\text{Cu,Pt};*} = & {}^1\beta_{L_{11}} \\
{}^0L_{\text{Cu,Pt;Cu,Pt}} = & 6L_{\text{Cu,Pt;Cu,Pt};**} + {}^0\gamma_{L_{11}} \quad (7.6)
\end{aligned}$$

ここで α, γ, β は定数である。これらの熱力学モデルのパラメーターの最適化には Thermo-Calc の Parrot モジュールを用いた [49, 50]。

7.5 計算状態図

得られた計算状態図を図 7.2(a), (b) に示す。プロットは実験データである。また熱力学解析の結果得られたパラメーターを表 7.1 に示す。

本熱力学解析では Pt-rich 領域に現れる規則相が含まれていないため、この組成域での計算結果は準安定相境界なる。したがって、計算された相境界は実験点と比較して多少低温側にシフトしている。一方で、そのほかの安定相である L1₁, L1₂, A1 に関連する相境界は実験データが良く再現できていることがわかる。

A1 相の混合のエンタルピーの計算結果と実験結果の比較を図 7.3 に示す。文献[30, 31]と大きく傾向が違うことから、文献[14]の実験データはパラメータの最適化からは除外している。それら実験点を除き、計算結果の実線は、文献値[30, 31]をよく再現できていることがわかる。図 7.4 には FCC 固溶体相中の Cu 活量の計算結果（図中の実線、破線）と実験結果（図中のプロット）の比較を示す。広い温度域、種々の文献データが良く再現できていることがわかる。

図 7.5 には L1₁ 相の長範囲規則度の計算結果と実験結果の比較を示す。これらの計算結果もほかの熱力学量と同様によく再現されていることがわかる。

4.6 短範囲規則性

本熱力学解析で得られたパラメータから短範囲規則度とそのギブスエネルギーへの寄与の比較を行った。短範囲規則度は第 3 章で定義したとおり、ランダム配置から予測される対確率との差として次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 p_{ii}^{(k,l)} &= y_i^{(k)} y_i^{(l)} - \varepsilon \\
 p_{jj}^{(k,l)} &= y_j^{(k)} y_j^{(l)} - \varepsilon \\
 p_{ij}^{(k,l)} &= y_i^{(k)} y_j^{(l)} + \varepsilon \\
 p_{ji}^{(k,l)} &= y_j^{(k)} y_i^{(l)} + \varepsilon
 \end{aligned} \tag{7.7}$$

レシプロカルパラメータの関数として記述すると、

$$\varepsilon_{\text{WC}} = -x_{\text{Cu}} x_{\text{Pt}} \left(\frac{-2^0 L_{\text{Cu,Pt:Cu,Pt:**}}}{RT} \right)^{0.5} \tag{7.8}$$

ここでは短範囲規則度として実験値と比較するために、W-Cの短範囲規則度に変換している。この短範囲規則化の効果を表すレシプロカルパラメーターは常に負であるため、ルート内は常に正の値になる。したがって、短範囲規則化のギブスエネルギーへの寄与は、

$$\Delta G_m^{\text{SRO}} = 6x_{\text{Cu}}^2 x_{\text{Pt}}^2 {}^0L_{\text{Cu,Pt:Cu,Pt:**}} \quad (7.9)$$

式(7.8)により求められた短範囲規則度と実験による測定値(第1近接位置の短範囲規則度)の比較を図7.5に示す。Walkerら[42]の実験値は短範囲規則度がほぼゼロになっているが、規則-不規則転移温度直上での測定データのため、長範囲規則度が残っていることによるものであると考察されている。図から明らかなように、第3章のAu-Cu二元系における短範囲規則度と比較したように、この取扱いでは、短範囲規則度は若干過大評価される傾向があり、ここでも計算値は実験値よりも大きくなっている。これは、FCC格子への対近似を適用した場合の仮想的な規則構造を反映して短範囲規則度が過大評価になっていることが要因の一つである。実際にCu-rich領域の短範囲規則度の実験値と計算値を比較すると、計算値は約2倍程度になっている。また、この系では複雑な規則構造が現れることから、不規則相が安定となる温度・組成域でもより遠い相互作用を反映したより遠距離対の短範囲規則化の影響はあるはずである。すなわち、本熱力学解析は種々の熱力学量を再現できるようにパラメーターを最適化しているため、第1近接の短範囲規則化の効果だけではなく、より遠い短範囲規則化によるFCC固溶体の安定化の効果もレシプロカルパラメーターに含まれており、図7.6ではそれら全てを第1近接位置の短範囲規則化に繰りこんだ形で与えられている。したがって、図7.6でみられた計算値と実験値の差はこれらの点が要因であると考えられる。

7.7 結言

7章では、本研究で定式化した短範囲規則化の効果の取り扱いを適用して、

実際の Cu-Pt 二元系状態図の熱力学解析を行った。ここでは、FCC 格子における短範囲規則化の効果を取り入れることを目的とした。その結果、相境界、活量などの種々の熱力学量をよく再現できるギブスエネルギー関数が得られた、それらの関数を用いて、短範囲規則度を推定したところ、短範囲規則度の実験結果と定性的に一致する結果を得た。これは、本定式化が実際の合金系の熱力学解析に有効であることを示すものである。

参考文献

- [1] B.D. Chandler, A.B. Schabel, L.H. Pignolet, *J. Catal.*, 193 (2000), 186-198.
- [2] F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, *Appl. Catal. A*, 237 (2002), 253-261.
- [3] T. Maeda, A. Kikitsu, T. Kai, T. Nagase, H. Aikawa, J. Akiyama, *IEEE Trans. Magn.*, 38 (2002) 2796-2798.
- [4] Y.K. Takahashi, M. Ohnuma, K. Hono, *J. Magn. Mag. Mater.*, 246 (2002) 259-265.
- [5] P.R. Subramanian, D.E. Laughlin, *Phase Diagrams of Binary Copper Alloys*, ASM International, Materials Park, Ohio, (1993), pp.326-337.
- [6] R. Miida, D. Watanabe, *J. Appl. Cryst.*, 7 (1974) 50-59.
- [7] K. Schubert, B. Kiefer, M. Wilkens, R. Haufler, *Z. Metallk.*, 46 (1955) 692-715.
- [8] S. Ogawa, H. Iwasaki, A. Terada, *J. Phys. Soc. Japan*, 34 (1973) 384-390.
- [9] I.E. Dobrovinskii, V.V. Mechev, S.M. Vinikovskii, V.A. Linkov, *Izv. V. U. Z. Tsvetn. Metall.*, 16 (1973) 1453-28.
- [10] V. Gopichand, S.S. Balakrishna, A.K. Mallik, *CALPHAD*, 4 (1980) 109-122.
- [11] J.R. Taylor, *Platinum Met. Rev.*, 29 (1985) 74-80.
- [12] F. Doerinckel, *Z. Anorg. Chem.*, 54 (1907) 333-356.
- [13] Y.G. Park, D.R. Gaskel, *Metall. Trans. B*, 20B (1989) 127-135.
- [14] F. Weibke, H. Matthes, *Z. Electrochem.*, 47 (1941) 421-432.
- [15] A. Schneidner, U. Esch, *Z. Electrochem.*, 50 (1944) 290-301.
- [16] A.A. Rudnitskii, *Zh. Neorg. Khim.*, 6 (1956) 1305-208.
- [17] L.R. Bidwell, W.J. Schulz, R.K. Saxer, *Acta Metall.*, 15 (1967) 1143-1151.

- [18] E.W. Collings, R.D. Smith, J.C. Ho, *J. Less-Common Met.*, 46 (1976) 189-195.
- [19] E.V. Kozlov, A.S. Tailashev, Y.A. Savanov, A.A. Klopotov, *Struktur. Mekhanizm Fazovykh Prevrashchenii Met. I Splavov*, (1976) pp.146-149.
- [20] K. Mitsui, Y. Mishima, T. Suzuki, *Philos. Mag. A*, 53 (1986) 57-376.
- [21] K. Mitsui, M. Takahashi, *Phil. Mag. Letter.*, 77 (1998) 49-57.
- [22] M. Yodogawa, D. -M. Wee, Y. Oya, T. Suzuki, *Scr. Metall.*, 14 (1980) 849-854.
- [23] N. Kuwano, T. Urazono, K. Oki, *Mater. Trans. JIM*, 32 (1991) 438-444.
- [24] N.S. Kurnakov, V.A. Nemilow, *Z. Amnorg. Chem.*, 210 (1933) 1-12.
- [25] P. Assayag, M. Dode, *Compt. Rend.*, 239 (1954) 762-764.
- [26] P. Assayag, *Ann. Chem.*, 10 (1955) 637-665.
- [27] R.S. Irani, R.W. Cahn, *Nature*, 226 (1970) 1045-1046.
- [28] K. Hisatsune, M. Ohta, M. Yamane, *Scr. Metall.*, 11 (1977) 563-564.
- [29] G.W. Geiken, USAEC Rept. UCRL-17615, Univ. California, Berkeley, (1967).
- [30] R. Oriani, W.K. Murphy, *Acta Metall.*, 10 (1962) 879-885.
- [31] K.L. Myles, J.B. Darby, Jr., *Acta Metall.*, 16 (1968) 485-492.
- [32] R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelly, D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, Materials Park, Ohio, (1973), pp.782-786.
- [33] S.V. Meschel, O.J. Kleppa, *J. Alloys Compd.*, 350 (2003) 205-212.
- [34] S. Takizawa, K. Terakura, T. Mohri, *Phys. Rev. B*, 39 (1989) 5792-5797.
- [35] Z.W. Lu, S.H. Wei, A. Zunger, S. Froto-Pessoa, L.G. Ferreira, *Phys. Rev. B*, 44 (1991) 512-544.
- [36] S. Takizawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 65 (1996) 2178-2181.
- [37] G.H. Johannesson, T. Bligaard, A.V. Ruban, H.L. Skriver, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2002) 255506-1-255506-5.
- [38] J.M. McCormack, J.R. Myers, R.K. Saxer, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 236 (1966) 1635-1637.
- [39] N.G. Schmahl, E. Minzl, *Z. Phys. Chme.*, 47 (1965) 164-182.
- [40] C. Landolt, A. Muan, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 245 (1969) 791-796.
- [41] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen,

Cohesion in Metals. Transition Metal Alloys, Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, (1988), pp.619-637.

[42] C.B. Walker, J. Appl. Phys., 23 (1952) 118-123.

[43] H. Lang, T. Mohri, W. Pfeiler, Intermetallics, 7 (1999) 1373-1381.

[44] D.K. Saha, K. Ohshima, J. Phys. Condens. Matter., 5 (1993) 4099-4110.

[45] I.G. Batirev, A.A. Katsnelson, L. Kertész, A. Szász, Phys. Stat. Sol., 101 (1980) 163-168.

[46] A.T. Dinsdale, CALPHAD, 15 (1991) 317-425.

[47] B. Sundman, S.G. Fries, W.A. Oates, CALPHAD, 22 (1998) 335-357.

[48] T. Abe, B. Sundman, CALPHAD, 27 (2003) 403-408.

[49] B. Jansson, Ph.D Thesis, (1984), Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

[50] B. Jansson, M. Schalin, M. Selleby, B. Sundman, The Thermo-Calc Database System, in Computer Software in Chemical and Extractive Metallurgy. Eds. C.W. Bale, G.A. Irons, The Met. Soc. of CIM, Quebec, (1993), pp.57-71.

表7.1 熱力学解析により得られたパラメーター(J/mol)

Liquid phase	L1 ₂ phase
${}^0L_{\text{Cu,Pt}}^{\text{Liq}} = -24900-3.3T$	${}^{(1)}v_{\text{Cu:Pt}} = -18090+6.9T$
${}^1L_{\text{Cu,Pt}}^{\text{Liq}} = -34400+9.1T$	${}^{(2)}v_{\text{Cu:Pt}} = -20400+7.53T$
${}^2L_{\text{Cu,Pt}}^{\text{Liq}} = +14500-12.1T$	${}^0\alpha_{\text{Cu}_3\text{Pt}} = -2270$
FCC_A1 phase	${}^0\alpha_{\text{CuPt}_3} = -1620$
$L_0 = +250900-107.8T$	${}^0\beta = +12740$
$L_1 = -5200-1.24T$	${}^0\gamma = +17300-16T$
$L_2 = +75070-22.3T$	L1 ₁ phase
	${}^0\alpha_{\text{L}_{11}} = +61210-$
	$42.23T$
	${}^0\beta^{\text{Cu}}_{\text{L}_{11}} = -48150-20.9T$
	${}^0\beta^{\text{Pt}}_{\text{L}_{11}} = -41470-20.6T$
	${}^1\beta_{\text{L}_{11}} = -1490-0.95T$
	${}^0\gamma_{\text{L}_{11}} = -20700+71.2T$

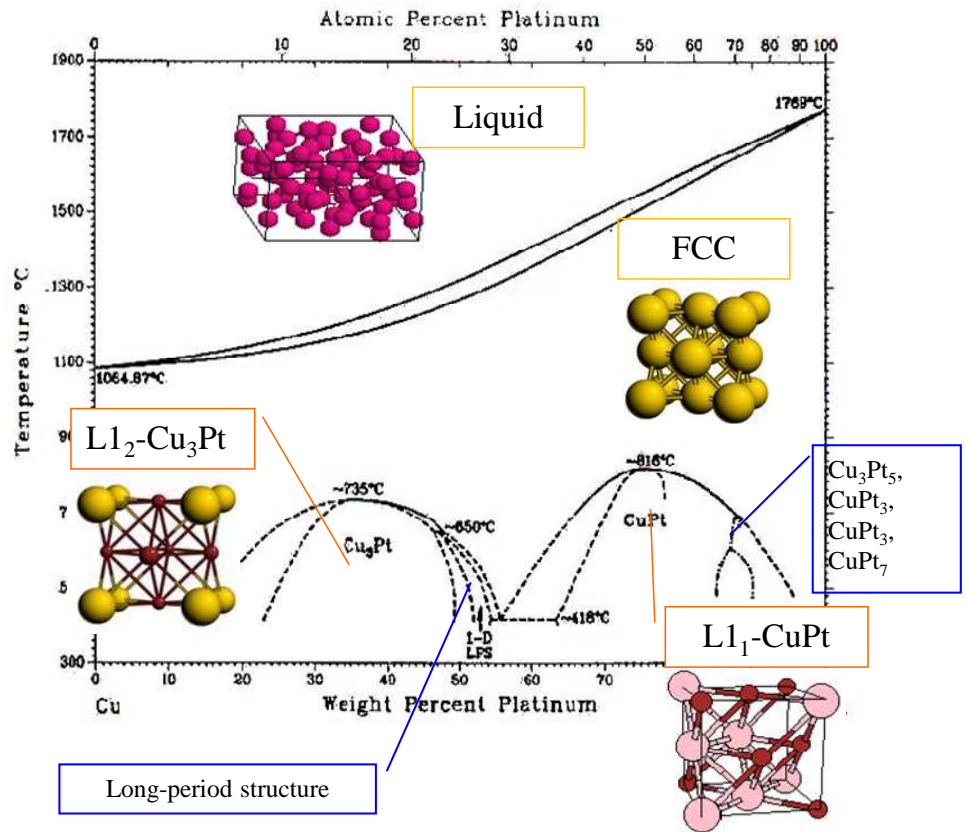


図7.1 Cu-Pt二元系実験状態図。熱力学解析の対象としたのはFCC基の規則・不規則相と液相である。

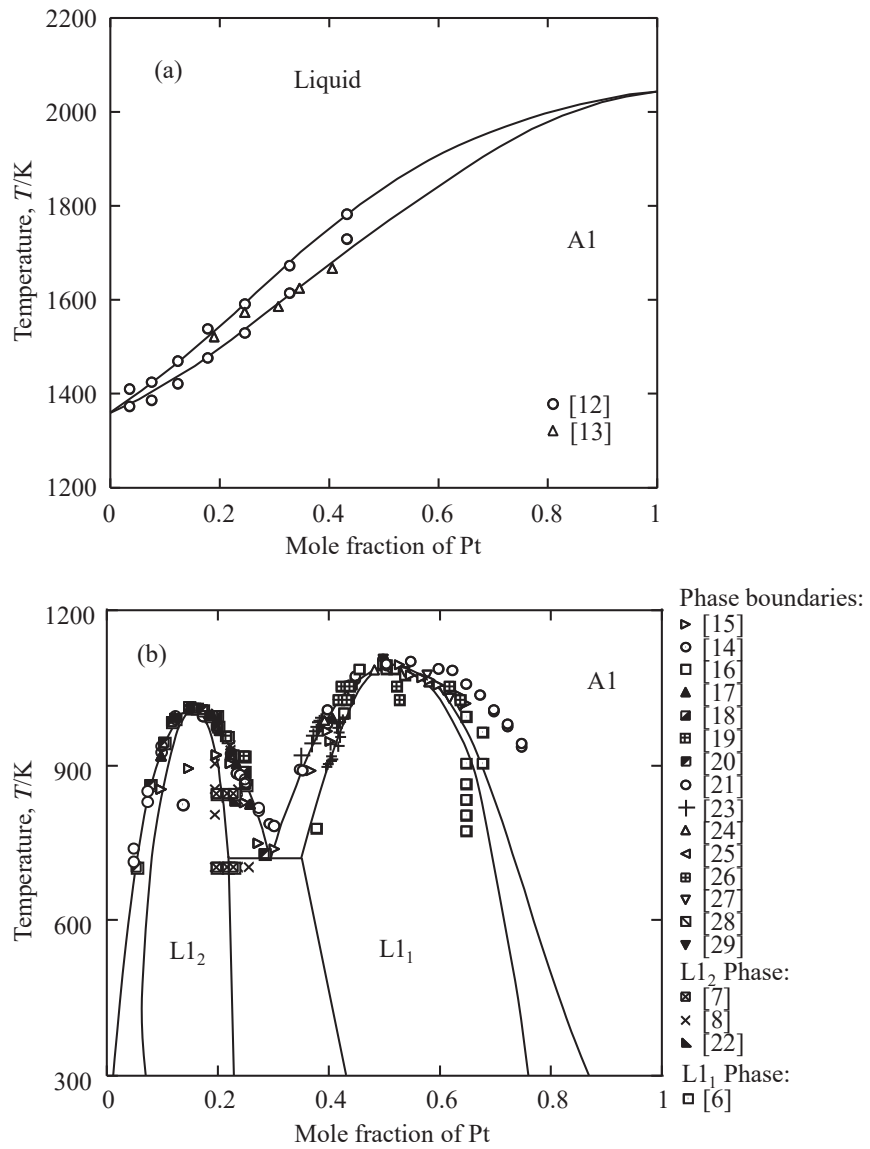


図7.2 Cu-Pt二元系状態図(a) 高温部(液相線、固相線)、(b) 低温部(規則相-不規則相平衡)。実線は熱力学解析で得られた相境界。

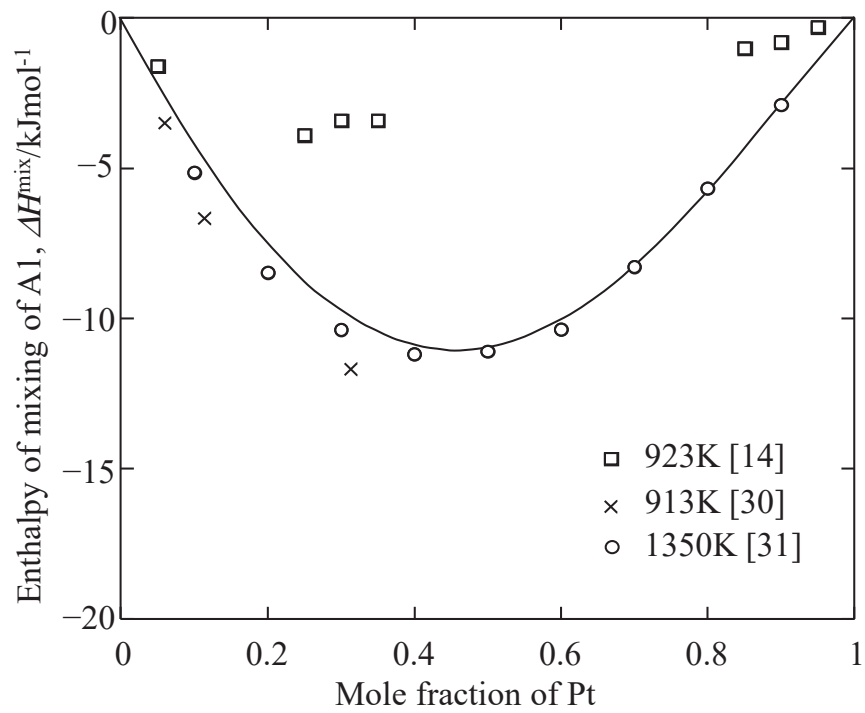


図7.3 FCC固溶体における混合のエントルピーの温度依存性。実線は計算値。

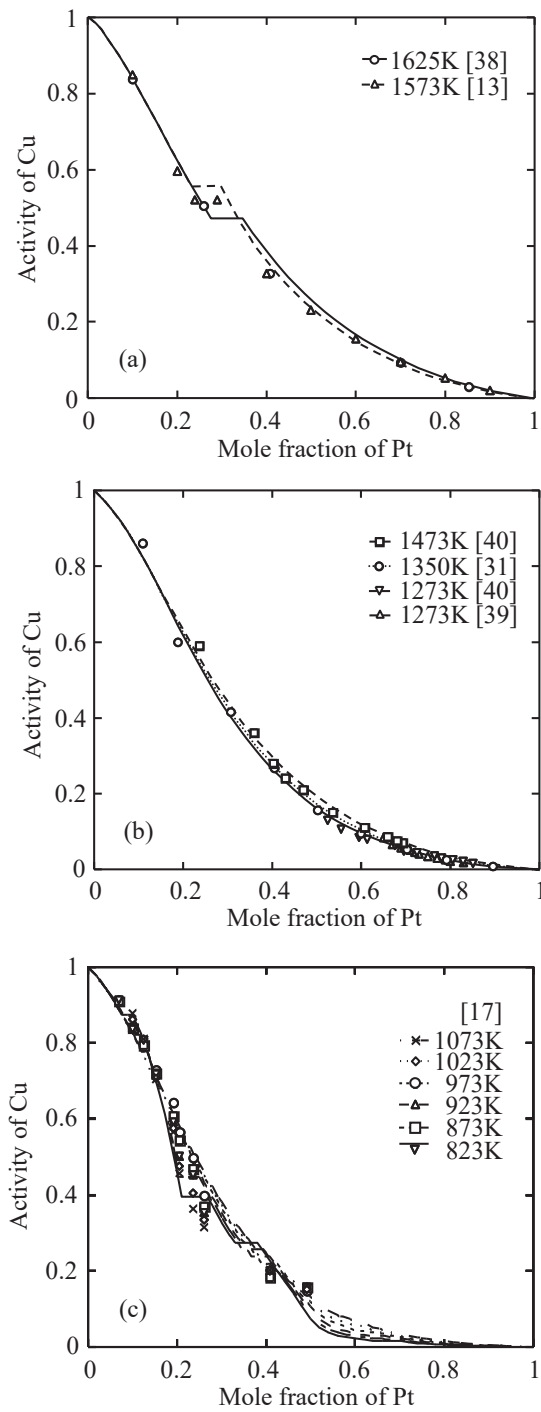


図7.4 Cuの活量の実験データと計算結果の比較：
 (a) 1573K、1625K、(b) 1273K、1350K、1473K、(c)
 823K~1073K。

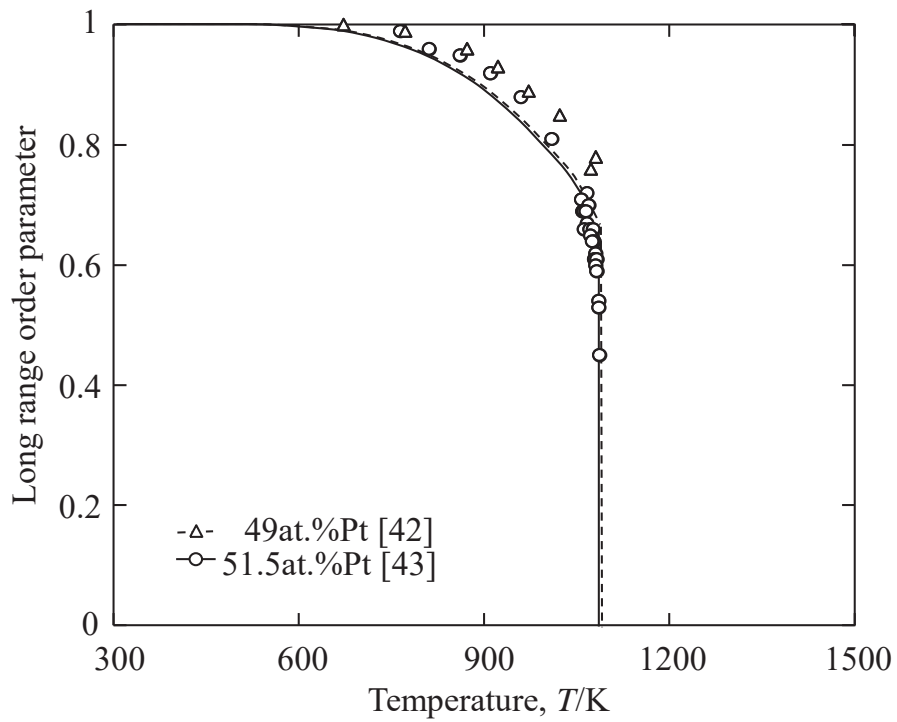


図7.5 L_{11} 相の長範囲規則度の温度依存性。実線と破線が計算結果。

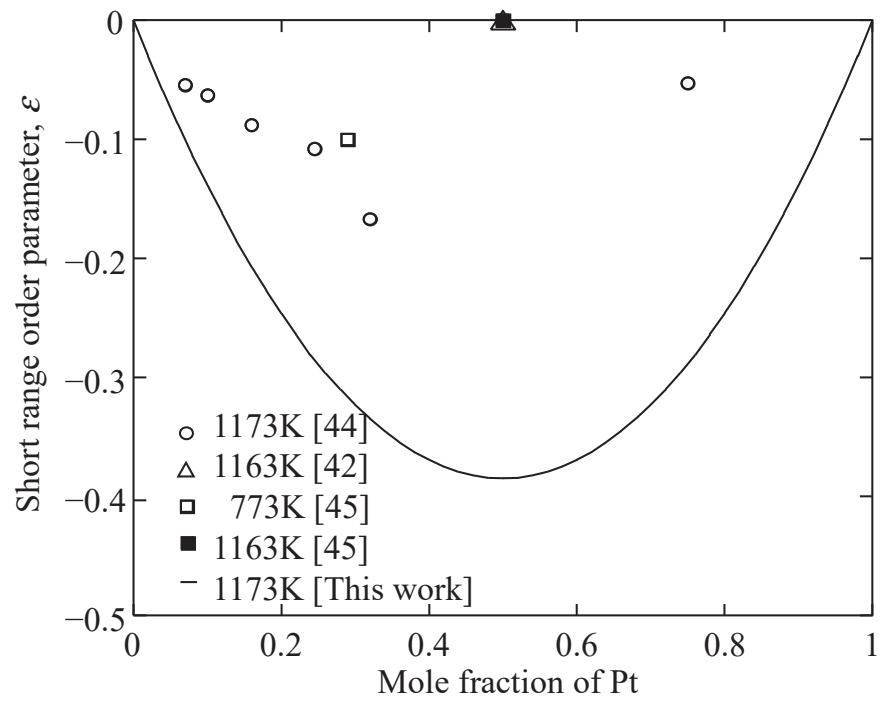


図7.6 FCC固溶体中の第1近接位置の短範囲規則度。実線が計算値。

第 8 章

Ir-Nb 二元系状態図における 短範囲規則性

8.1 緒言

本章では、第3章～第5章で導出した短範囲規則性に関する関係式を実際の合金系に適用して熱力学解析を行う。ここでは、FCC格子において規則-不規則転移を示す系として、Ir-Nb二元系を取り上げる。この系は、FCC固溶体とL1₂型、L1₀型の金属間化合物が安定相として現れる系である。前章で取り上げたCu-Pt二元系と大きく異なる点は、この系では実験データ、理論データがほとんど揃っていない点である。実験データが少ない主要な理由は、この二つの元素の融点がともに高いことに起因している。後に取り上げるが、1500°Cの高温であってもこれら二つの元素にとっては、融点と比較してまだまだ低温であり、ほとんど拡散が進まない。また、理論計算の対象としてもほとんど取り上げられていない系である。

ここでは、そういったほとんどデータの無い二元系に対して、本研究で行った短範囲規則化の定式化が有効であるか検討することを目的とした。対象はFCC格子における短範囲規則化の効果である。

8.2 Ir-Nb 二元系

Ir-Nb合金は高い融点を持つことから、Ni-base超合金よりも高い温度域での構造材料として研究が進められている[1-3]。特にIr-rich領域においてNi基超合金と同様のマイクロ組織(A1とL1₂からなる γ - γ' 二相組織)を呈することから、同じ強化機構を用いて、より高温に耐える構造材料として期待されている。実際に、Ni基超合金が使用できない超高温域の2073Kにおける圧縮試験において、良好な機械的特性が得られている[3]。また、L1₂-Ir₃Nb相における原子の拡散速度が遅いことからこの結果は超高温域においてもマイクロ組織が安定に存在できることが示唆されている。これは化合物の融点が高いことに起因している。そして、Ir-Nb合金のマイクロ組織の最適化などの材料開発を進めるためには、状態図が必要となるが、この二元系の熱力学解析はまだ

なされていない。したがって本章では、FCC 格子における規則 - 不規則転移と短範囲規則化を考慮し、Ir-Nb 二元系合金状態図の熱力学解析を行うことを目的とした。

超高温域における構造材料としては、 $\gamma - \gamma'$ 平衡が重要であることから、本アセスメントでは、液相に加えて FCC 格子を対象とした。それ以外の実験・理論データの乏しい化合物(α_2 , σ , A15-IrNb₃)は除外している。したがって、ここでは Nb-rich 領域の相平衡は準安定状態図となる。

8.3 実験結果

Ir-Nb 二元系状態図は、Giessen ら[4]によって初めて実験的に検討がなされている。その後、この系は、液相, FCC 固溶体, BCC 固溶体と種々の化合物相 (A15-IrNb₃ [4-6], σ (D8b) [4, 7, 8], L1₀-IrNb [9], α_2 [9], L1₂-Ir₃Nb [4, 10, 11])の各相から成ることが報告され、それらを解析し実験状態図が提案されている[12]。これを図 8.1 に示す。そのほかには、2000K において、化合物のギブスエネルギー[13]が報告されている。また L1₂-Ir₃Nb, L1₀-IrNb 相の生成エンタルピーや格子定数の第一原理計算による推定がなされている[14, 15]。これがこの系に関する現時点における全ての熱力学的情報であるといつてよい。このように、前章で取り上げた Cu-Pt 二元系と比較しても明らかなように、この系の実験データは大変限られている。これらの熱力学量については、表 8.1 にまとめられている。

データが乏しいという理由から、この系の各相のギブスエネルギーを最適化するにあたって、いくつかの条件を設定している。この点については、図 8.2 にまとめているが、次節でも詳しく触れることにする。

8.4 熱力学モデル

液相と FCC 固溶体のギブスエネルギーは、正則溶体モデルにより記述した。過剰ギブスエネルギー項は R-K 級数を用いた。この時の ϕ 相のギブスエネルギー

ギーは,

$$G_m^\phi = \sum_i x_i {}^0G_i^\phi + RT \sum_i x_i \ln x_i + {}^{\text{ex}}G_m^\phi \quad (8.1)$$

右辺第1項の純元素のギブスエネルギーは SGTE-Unary データベース[16]を用いた。規則相(L12-Ir3Nb, L10-IrNb and L12-IrNb3)のギブスエネルギーは, 4 副格子 Split-CEF モデルにより記述した。この場合のギブスエネルギー[17]は,

$$\begin{aligned} G_m^{4sl} &= \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l y_i^{(1)} y_j^{(2)} y_k^{(3)} y_l^{(4)} {}^0G_{i,j:k;l} + RT \frac{1}{4} \sum_{m=1}^4 \sum_i y_i^{(m)} \ln y_i^{(m)} \\ &+ y_{\text{Ir}}^{(1)} y_{\text{Nb}}^{(1)} \left(\sum_{k,l,m} y_k^{(2)} y_l^{(3)} y_m^{(4)} {}^0L_{\text{Ir,Nb:k;l;m}} \right) + \dots \\ &+ y_{\text{Ir}}^{(1)} y_{\text{Nb}}^{(1)} y_{\text{Ir}}^{(2)} y_{\text{Nb}}^{(2)} \left(\sum_{p,q} y_p^{(3)} y_q^{(4)} {}^0L_{\text{Ir,Nb:Ir,Nb;p;q}} \right) + \dots \end{aligned} \quad (8.2)$$

結晶の対称性から次の関係式を適用した。

$$\begin{aligned} {}^0G_{\text{Ir:Ir:Ir:Nb}} &= {}^0G_{\text{Ir:Ir:Nb:Ir}} = {}^0G_{\text{Ir:Nb:Ir:Ir}} = {}^0G_{\text{Nb:Ir:Ir:Ir}} \\ {}^0G_{\text{Ir:Ir:Nb:Nb}} &= {}^0G_{\text{Ir:Nb:Ir:Nb}} = {}^0G_{\text{Nb:Ir:Ir:Nb}} = {}^0G_{\text{Ir:Nb:Nb:Ir}} = {}^0G_{\text{Nb:Ir:Nb:Ir}} = {}^0G_{\text{Nb:Nb:Ir:Ir}} \\ {}^0G_{\text{Ir:Nb:Nb:Nb}} &= {}^0G_{\text{Nb:Ir:Nb:Nb}} = {}^0G_{\text{Nb:Nb:Ir:Nb}} = {}^0G_{\text{Nb:Nb:Nb:Ir}} \end{aligned} \quad (8.3)$$

エンドメンバーのギブスエネルギーは第 1, 第 2 近接対相互作用エネルギー⁽¹⁾ $v_{\text{Ir:Nb}}$, ⁽²⁾ $v_{\text{Ir, Nb}}$, を用いて次のように記述した。ここで α, β, γ は定数である。

$$\begin{aligned}
{}^0G_{\text{Ir:Ir:Ir:Nb}} &= 3 {}^{(1)}v_{\text{Ir:Nb}} + \alpha_{\text{Ir}_3\text{Nb}} \\
{}^0G_{\text{Ir:Ir:Nb:Nb}} &= 4 {}^{(1)}v_{\text{Ir:Nb}} \\
{}^0G_{\text{Ir:Nb:Nb:Nb}} &= 3 {}^{(1)}v_{\text{Ir:Nb}} + \alpha_{\text{IrNb}_3} \\
{}^0L_{\text{Ir,Nb:Ir:Ir:Ir}} &= 3/2 {}^{(2)}v_{\text{Ir,Nb}} + \beta_1 \\
{}^0L_{\text{Ir,Nb:Nb:Ir:Ir}} &= 3/2 {}^{(2)}v_{\text{Ir,Nb}} + \beta_2 \\
{}^0L_{\text{Ir,Nb:Ir:Nb:Nb}} &= 3/2 {}^{(2)}v_{\text{Ir,Nb}} + \beta_3 \\
{}^0L_{\text{Ir,Nb:Nb:Nb:Nb}} &= 3/2 {}^{(2)}v_{\text{Ir,Nb}} + \beta_4 \\
{}^0L_{\text{Ir,Nb:Ir,Nb:Ir:Ir}} &= {}^{(1)}v_{\text{Ir:Nb}} + \gamma_1 \\
{}^0L_{\text{Ir,Nb:Ir,Nb:Ir:Nb}} &= {}^{(1)}v_{\text{Ir:Nb}} + \gamma_2 \\
{}^0L_{\text{Ir,Nb:Ir,Nb:Nb:Nb}} &= {}^{(1)}v_{\text{Ir:Nb}} + \gamma_3
\end{aligned} \tag{8.4}$$

短範囲規則化の効果を表すレシプロカルパラメーターは、**図 8.1** の二元系状態図から、Ir-rich 領域では L1₂ 相が高温まで安定であるのに対して、Nb 量が増えると共に融点が下がる傾向が見えるため、 γ を導入して組成依存性を考慮して、熱力学解析を行った。

不規則相(FCC 固溶体)の R-K 級数項は、関係式 $G_m^{\text{dis}} = G_m^{\text{4sl}}(y_i = x_i)$ を用いて、規則相のギブスエネルギー式におけるパラメーターにより次式で与えている。

$$\begin{pmatrix} {}^0L_{\text{Ir,Nb}} \\ {}^1L_{\text{Ir,Nb}} \\ {}^2L_{\text{Ir,Nb}} \\ {}^3L_{\text{Ir,Nb}} \\ {}^4L_{\text{Ir,Nb}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 3/2 & 1 & 1/2 & 3/2 & 3/2 & 1/2 & 3/8 & 3/4 & 3/8 \\ 2 & 0 & -2 & 3/2 & 3/2 & -3/2 & -3/2 & 3/4 & 0 & -3/4 \\ 1 & -3/2 & 1 & 3/2 & -3/2 & -3/2 & 3/2 & 0 & -3/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/2 & -3/2 & 3/2 & -1/2 & -3/4 & 0 & 3/4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3/8 & 3/4 & -3/8 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} {}^0G_{\text{Ir:Ir:Ir:Nb}} \\ {}^0G_{\text{Ir:Ir:Nb:Nb}} \\ {}^0G_{\text{Ir:Nb:Nb:Nb}} \\ {}^0L_{\text{Ir,Nb:Ir:Ir:Ir}} \\ {}^0L_{\text{Ir,Nb:Ir:Nb:Nb}} \\ {}^0L_{\text{Ir,Nb:Nb:Nb:Nb}} \\ {}^0L_{\text{Ir,Nb:Ir,Nb:Ir:Ir}} \\ {}^0L_{\text{Ir,Nb:Ir,Nb:Ir:Nb}} \\ {}^0L_{\text{Ir,Nb:Ir,Nb:Nb:Nb}} \end{pmatrix} \tag{8.5}$$

液相に関する実験データが少ないことから、本熱力学解析では以下の仮定をおいてパラメーターの最適化を行った。1) Ir-rich 領域において、液相と FCC 固溶体との相平衡において、液相線勾配を負とした。2) Giessen らの結果から、2500K for 25 at. % Nb, 2000K 30 at. % Nb においては、液相単相であると考えられることから、固相の晶出の駆動力は負とした(固相が不安定)。3) また本解析では、FCC 格子の規則相・不規則相のみを対象としているため、安定平衡として報告されている包晶反応[58]:2173K: $\alpha_2 + \text{Liquid} \rightleftharpoons \text{L1}_0\text{-IrNb}$ と 2258K: $\text{L1}_2\text{-Ir}_3\text{Nb} + \text{Liquid} \rightleftharpoons \alpha_2$ の間に、次の準安定の包晶反応が生じるはずであり、両平衡反応温度の間に以下の反応が生じるとの拘束条件を加えた。



準安定相の反応となる $\text{L1}_2\text{-IrNb}_3 \rightleftharpoons \text{A1} + \text{L1}_0\text{-IrNb}$ に関しては、拘束条件を設けていない。これまでに報告されている化合物の生成エンタルピーから、第1近接対相互作用エネルギーを $-17600 \text{ kJ mol}^{-1}$ と推定し、パラメーター最適化プロセスにおける初期値として用いた。同様に第一原理計算による生成エンタルピーの計算結果を用いて、定数 $\alpha_{\text{Ir}_3\text{Nb}}$, α_{IrNb_3} をそれぞれ -6300 , $+5400 \text{ kJ mol}^{-1}$ とした。第2近接対相互作用エネルギーに関しては、基底状態解析[18, 19]により、 L1_2 相が安定であるためには正の値(斥力)でなければならない(負の場合には別の規則構造 D0_{22} が安定となる)。したがって、第2近接対相互作用に関するパラメーターである式(12)中の $L_{\text{Ir, Nb}:*:~*}$ を正であると仮定した(このパラメーターは同種副格子における混合のギブスエネルギーに相当する)。パラメーターの最適化には、Thermo-Calc の Parrot モジュール[20, 21]を用いた。

8.5 計算状態図

熱力学解析の結果得られたパラメーターを表 8.2 に示す。また、得られたパラメーターによる計算状態図と実験データの比較を図 8.3 に示す。熱力学モデルでは、多くの定数項を導入してそれらを含めたパラメーターの最適化

を行ったが、表 8.2 に示されていないパラメーターは最終的には 0 であった。

表 8.1 には各化合物の生成エネルギーの実測値と本熱力学解析で得られた値をまとめている。得られた計算状態図 (図 8.3) において L1₂-Ir₃Nb 相の単相域が実験データと若干異なっている。実験では、2000K 以下の温度で L1₂ の単相域が狭くなっているが、計算結果では温度の低下とともに Ir 中の Nb 固容量はゼロに漸近する。この点については、Uchida ら [22] によると、L1₂-Ir₃Nb 中の拡散が遅いことが指摘されており、実験において十分に平衡が達成されていなかった可能性がある。したがって、今後、実験的な検討が必要である。

8.6 短範囲規則性

クラスター変分法を用いることで陽に短範囲規則化を記述でき、Abe ら [23] により 4 面体クラスターを用いて Ir-Nb 系の FCC 固溶体への適用がなされている。ここでは、クラスター変分法により得られた値と、第 3 章で導出したレシプロカルパラメーターによる関係 [17, 24] から推定される第 I 近接位置における短範囲規則度値の比較を行った。レシプロカルパラメーターを用いると、短範囲規則度は次式で与えられる。

$$\varepsilon_{\text{CEF}} = -x_{\text{Ir}}x_{\text{Nb}} \left(\frac{2x_{\text{Ir}}^2 {}^0L_{\text{Ir,Nb:Ir,Nb:Ir:Ir}} + 4x_{\text{Ir}}x_{\text{Nb}} {}^0L_{\text{Ir,Nb:Ir,Nb:Ir:Nb}} + 2x_{\text{Nb}}^2 {}^0L_{\text{Ir,Nb:Ir,Nb:Nb:Nb}}}{-RT} \right)^{0.5} \quad (8.7)$$

図 8.4 に 2000K と 3000K における FCC 固溶体中の短範囲規則度の組成依存性を示す。CVM による短範囲規則度は、高次クラスターの寄与により、微妙な変化を示すが、本取り扱い是对近似の範疇であるため極小値は一つだけになる。また、絶対値については、Au-Cu [17] や Cu-Pt [25] でもみられているように、Ir-Nb に対しても式 (8.7) は短範囲規則化を若干過大評価していることがわかる。この原因としては、Cu-Pt で指摘したように、FCC 格子における仮想的な規則構造に起因している。また、式 (8.7) へより大きなクラスター (三角クラスター、四面体クラスター) における短範囲規則化が繰りこまれてパラメー

ターが最適化されていることが主な要因であると考えられる。本熱力学解析による短範囲規則度は CVM の値と比べて約 2 倍過大評価になっている。Cu-Pt においても実験値に比較して 2 倍程度になっており、2 例だけでは一般化できないが、本解析による短範囲規則度値は実験値の数倍程度に過大評価されると推定される。Ir-Nb 二元系における短範囲規則化の効果のより詳細な議論のためには、実験による短範囲規則度の精密測定が望まれる。

8.7 結言

8 章では、本研究で定式化した短範囲規則化の効果の取り扱いを適用して、実際の Ir-Nb 二元系状態図の熱力学解析を行った。ここでは、FCC 格子における短範囲規則化の効果を取り入れることを目的とした。その結果、相境界の実験データ、理論計算・実験による生成エネルギーをよく再現できるギブスエネルギー関数が得られた、それらの関数を用いて、短範囲規則度を推定した結果、短範囲規則度の実験結果と定性的に一致する結果を得た。Cu-Pt 系への適用結果とも合わせて、実験データの少ない系であっても、本定式化が実際の合金系の熱力学解析に有効であることを示すものである。

参考文献

- [1] Y. Yamabe-Mitarai, Y. Gu, C. Huang, R. Völkl, H. Harada, JOM, 56 (2004), 34-39.
- [2] Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, T. Maruko, H. Harada, Metall. Trans., 29A (1998), 537-549.
- [3] Y. Yamabe, Y. Koizumi, H. Murakami, Y. Ro, T. Maruko, H. Harada, Scripta Mater., 35 (1996), 211-215.
- [4] B. C. Giessen, R. Koch, N. J. Grant, Trans. Metall. Soc. AIME, 230 (1964), 1268-1273.
- [5] S. Geller, B. T. Matthias, R. Goldestein, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955), 1502-1504.

- [6] R. C. van Reuth, R. M. Waterstrat, *Acta Crystallogr.*, B24 (1968), 186-196.
- [7] A. G. Knapton, *J. Inst. Met.*, 87 (1958-1959), 28-32.
- [8] F. J. Spooner, C. G. Wilson, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964), 1533-1538.
- [9] B. C. Giessen, N. J. Grant, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964), 615-616.
- [10] A. E. Dwight, P. A. Beck, *Metall. Trans. AIME*, 215 (1959), 976-979.
- [11] R.-Y. Wang, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 94 (1986), 445-452.
- [12] H. Okamoto, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, edited by T. B. Massalski, ASM International, Materials Park, OH, pp. 2328-2329 (1992).
- [13] R. Hultgren, D. P. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, OH, pp. 1050-1051 (1973).
- [14] A. M. Gyurko, J. M. Sanchez, *Mater. Sci. Eng. A*, 170 (1993), 169-175.
- [15] Y. Wang, S. Curtarolo, C. Jiang, R. Arroyave, T. Wang, G. Ceder, L.-Q. Chen, Z.-K. Liu, *CALPHAD*, 28 (2004), 79-90.
- [16] A. T. Dinsdale, *CALPHAD*, 15 (1991), 317-425.
- [17] T. Abe, B. Sundman, *CALPHAD*, 27 (2003), 403-408.
- [18] M. J. Richards, J. W. Cahn, *Acta Metall.*, 19 (1972), 1263-1277.
- [19] S. M. Allen, J. W. Cahn, *Acta Metall.*, 20 (1972), 423-433.
- [74] B. Sundman, S. Jansson, J. O. Anderson, *CALPHAD*, 9 (1985), 153-190.
- [20] H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press, UK, pp. 219-242 (2007).
- [21] M. Uchida, H. Numakura, Y. Yamabe-Mitarai, E. Bannai, *Scripta Mater.*, 52 (2005), 11-15.
- [22] T. Abe, Y. Chen, Y. Yamabe-Mitarai, H. Numakura, *CALPHAD*, 32 (2008) 353-360
- [23] A. Kusoffsky, N. Dupin, B. Sundman, *CALPHAD*, 25 (2003), 549-565.
- [24] T. Abe, B. Sundman, H. Onodera, *J. Phase Equil. Diff.*, 27 (2006), 5-13.

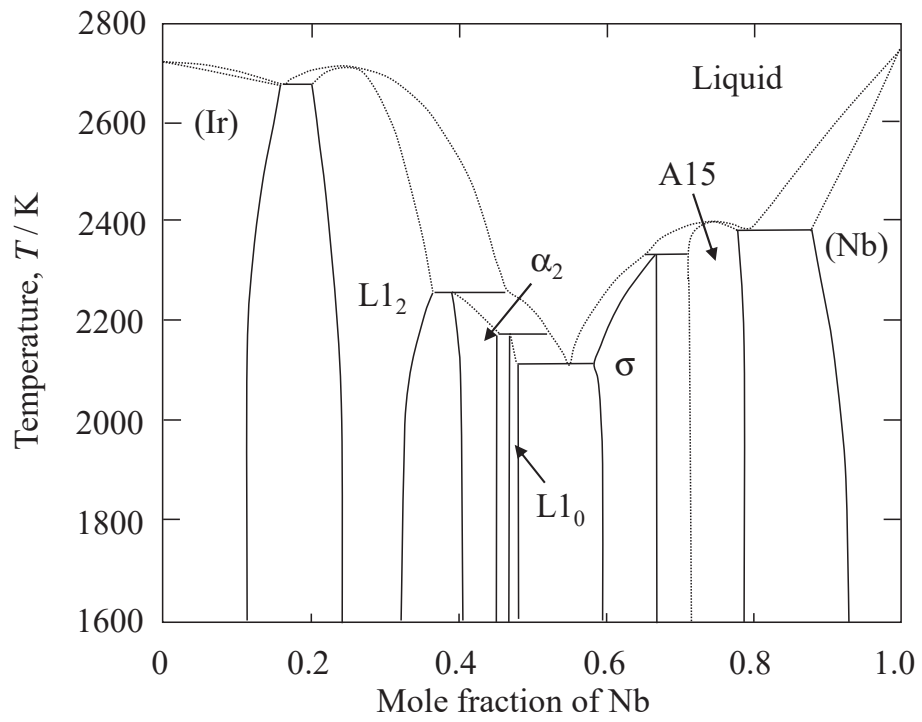


图8.1 Ir-Nb 二元系实验状态图.

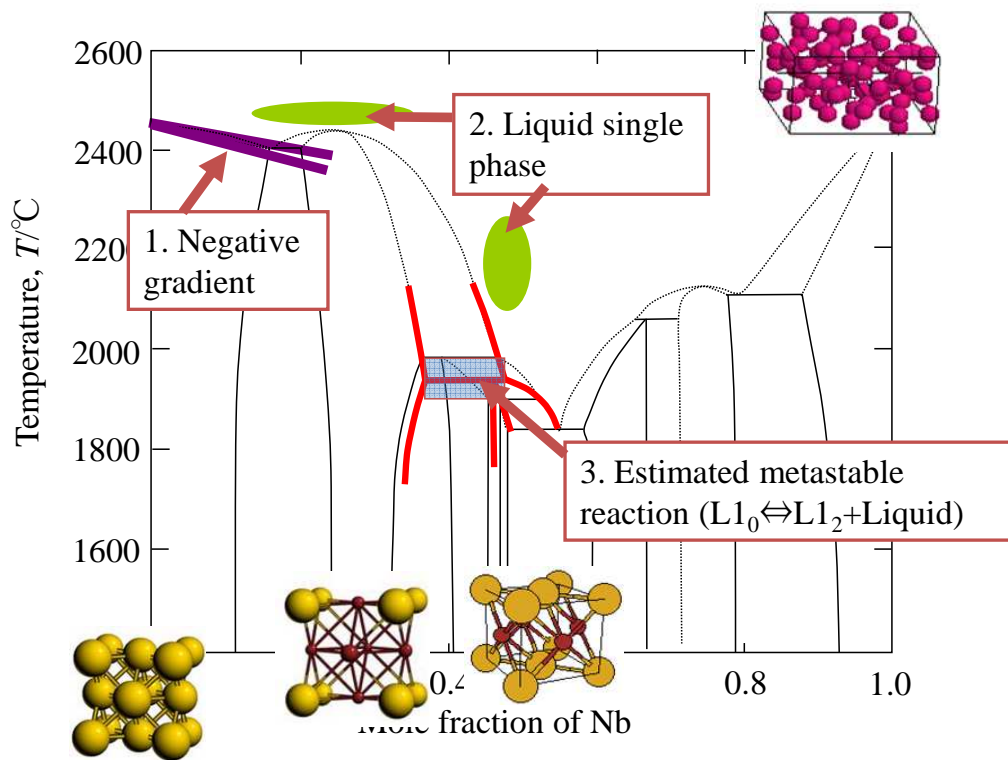


図8.2 熱力学解析における条件設定(図中の1,2,3)と対象相(A1, L1₂, L1₀, Liquid)。

表8.1 Ir-Nb 2元系における各相の格子定数と生成エネルギー。生成エネルギーは純元素を基準にして与えられている。

Phase	Lattice parameter (nm)		Formation enthalpy (kJ mol ⁻¹)	
	This work	Exp. [Ref.]	This work	Other work [Ref.]
A1-Ir	$a = 0.3869$	$a = 0.3839$ [4]	0	0
L1 ₂ -Ir ₃ Nb	$a = 0.3925$	$a = 0.3893$ [10] 0.3895 [11] 0.3890 [4]	-71.7	-68.5 [14]
L1 ₀ -IrNb	$a = 0.3999$ $c/a = 1$ (assumed) $c/a = 0.9583$ $a = 0.4058$	$a = 0.4027$ [15] 0.4031 [4] $c/a = 0.9583$ [9] 0.9578 [4]	-69.3 -70.4	-67.5 [14]
L1 ₂ -IrNb ₃	$a = 0.4092$	---	-36.6	-37.6 [14]
A1-Nb	$a = 0.4208$	---	0	0
A2-Nb	$a = 0.3301$	$a = 0.3273$ [4]	-30.7	-31.2 [14]

表8.2 熱力学解析によって得られたIr-Nb 2元系の各相のパラメーター (J mol⁻¹)。

Liquid phase	L1 ₂ , L1 ₀ and A1 phases
${}^0L_{\text{Ir,Nb}}^{\text{Liq}} = -230080 + 1.36T$	${}^{(1)}v_{\text{Ir,Nb}} = -17300$
${}^1L_{\text{Ir,Nb}}^{\text{Liq}} = -62150 + 12.4T$	${}^{(2)}v_{\text{Ir,Nb}} = +1000$
${}^2L_{\text{Ir,Nb}}^{\text{Liq}} = +9512.6 + 14.07T$	$\alpha_{\text{Ir}_3\text{Nb}} = -6600 + 1.438T$
	$\alpha_{\text{IrNb}_3} = +5100$
	$\beta_1 = +3090$
	$\gamma_1 = -24947$
	$\gamma_3 = +11400$

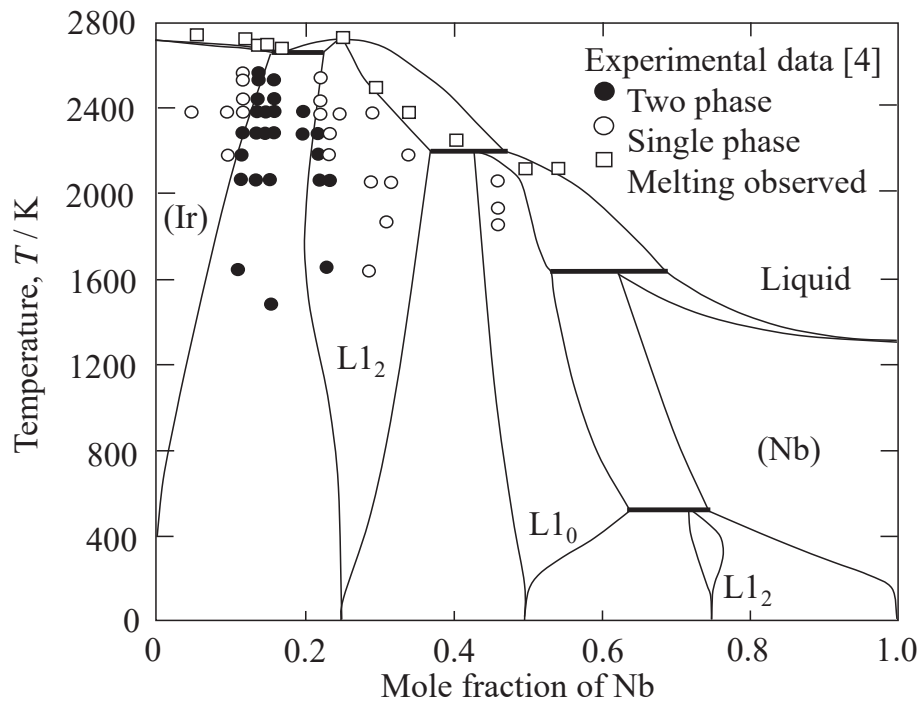


図8.3 Ir-Nb計算状態図と実験データの比較。Nb-rich領域は準安定状態図。この場合のPure-NbはBCCではなくFCC-Nb。

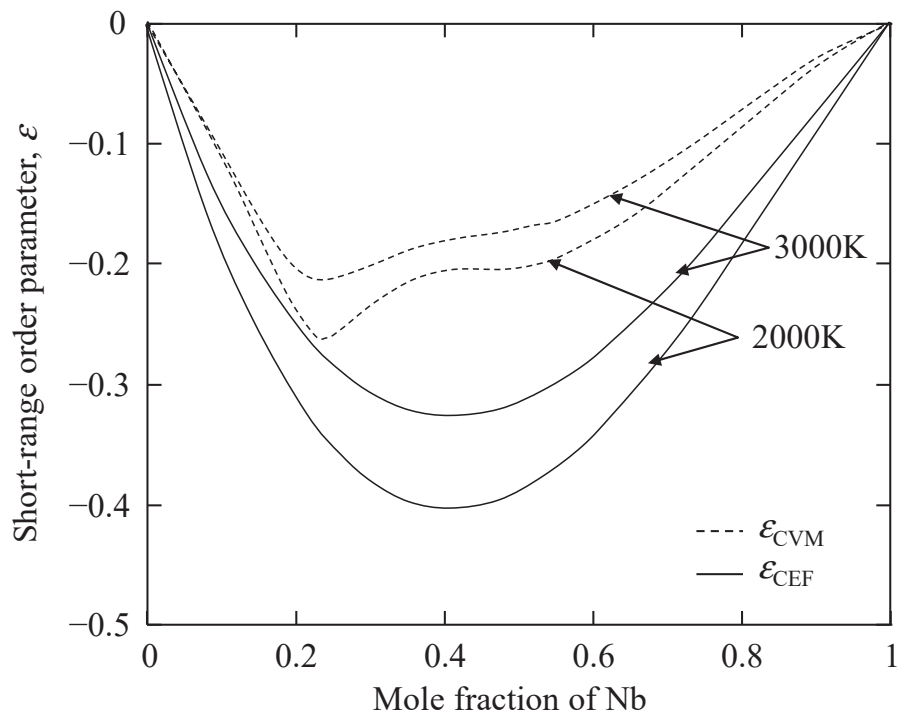


図8.4 SROパラメーターの濃度依存性。CVM [22]による結果とレシプロカルパラメーターを用いた推定値との比較。

第 9 章

Al-Ir 二元系状態図における 短範囲規則性

9.1 緒言

本章では、第 3-5 章で導出した短範囲規則性に関する関係式を実際の合金系に適用して熱力学解析を行う。ここでは、BCC 格子において規則 - 不規則転移を示す系として、Al-Ir 二元系を取り上げる。この系は、BCC 固溶体は現れず、A2/B2 規則 - 不規則変態も平衡状態図上には表れないが、1:1 組成近傍において B2 構造が安定相として現れる。この系は、Ir-Nb 系と同様に Ir-rich 側の融点が高く実験が難しい系ではあるが、その困難さを考えれば比較的实验データが揃っている二元系であるといってもよいだろう。BCC 格子の規則 - 不規則変態をする状態図は多いが、Al-Fe や Fe-Si などのように Fe-rich 側のみにそれが現れるものが多く、FCC 格子とは異なって、全率固溶型に加えて規則化が生じる例がない。この系は、B2 相を含む二元系状態図の中でも比較的単純であり、本論文における短範囲規則化の定式化の BCC 格子における妥当性を検討するには有効な合金系であると考えられる。

したがって、本章では BCC 格子の規則 - 不規則変態を対象に、本研究で行った短範囲規則化の定式化が有効であるか検討することを目的とした。

また、本系では FCC 格子の規則構造は準安定で、平衡状態図上には現れないが (FCC 固溶体のみが安定相として現れる)、FCC 固溶体相のパラメータから規則相のギブスエネルギーの類推も行う例として、それら不規則相も熱力学解析の対象とした。

9.2 Al-Ir 二元系

近年、超高温域における構造材料として Ir 基合金の研究が進められている [1-3]。これら報告の中で Yamabe-Mitarai ら [4] は、Al-Ir 合金が超高温域で良好な機械的特性 (圧縮特性) を示したとしている。さらに Al-Ir 基合金へのアルミナイドコーティングによる高温域での耐酸化特性が改善の試みもなされて

いる[5-7]。構造材としての用途に加えて、Ir 基合金が高融点であり拡散が遅いこと、耐酸化性が良いことから、Ni 基超合金の母相と表面のセラミックコートをつなぐ役目を持つボンドコート材としても期待されている[8-14]。これら Ir 基合金の高温域における組織の安定性や耐酸化性などの化学的安定性を検討するには、状態図とそこに含まれる各相のギブスエネルギーが必要となる。これまでに Al-Ir 二元系状態図は、Zhang ら[15]により熱力学解析がなされている。Al-rich 領域における実験データがないことが問題であった。その後、Ode ら[16]や Pavlyuchkov ら[17]により Al-rich 領域の相平衡が詳細に測定され、Zhang らの熱力学解析との相違が明らかとなっている。さらに、Al-rich 領域に新しい化合物である $\text{Al}_{28}\text{Ir}_9$ 相も報告[18]されていることから、ここではこれらの最新の実験データを取り入れて再度熱力学解析を行った。

9.3 実験結果

この二元系には次のように多くの金属間化合物相が報告されている: AlIr (CsCl-type [19-22]), Al_3Ir (Na_3As -type [23, 24]), Al_9Ir_2 (Co_2Al_9 -type [25, 26])。このほかにも、 $\text{Al}_{2.7}\text{Ir}$ 相が Ferro ら[24]によって、 $P60$, $P23$ [27, 28]と報告されている。また Axler ら[29]は 76.5 at. % Al ($\text{Al}_{13}\text{Ir}_4$)において化合物を報告しているが、結晶構造は明らかになっていない。これらに加えて、近年になって新しく2つの化合物($\text{Al}_{45}\text{Ir}_{13}$ ($oP232$, $Pnma$) [30]と $\text{Al}_{28}\text{Ir}_9$ ($P31c$) [18])が報告されており、Pavlyuchkov ら[17]によって追認されている。

Ellner ら[31]は Miedema 法によって A1 相の部分エンタルピーの推定を行っている。B2 相の生成エンタルピーに関しては、実験データ[32-34]と第一原理計算による推定値[36]、Miedema 法による推定値が報告されている。また、Wengert ら[37]は、反応のギブスエネルギーから B2 相のギブスエネルギーの取りうる範囲について条件を導出している。

Al-Ir 二元系状態図に関する最初の報告は Axler ら[29]によるものであった。彼らは X 線回折法、透過電子顕微鏡による組織観察、熱分析手法などを用いて状態図を実験的に決定している。近年になって、Hill ら[38]は、新たに実験

データを取得すると共に, Miura ら[39]実験データなどを用いて Axler らの状態図を修正している。また計算状態図では, Kaufman [19]によって溶体層と B2 相のみからなる簡単な計算状態図が報告されている。その後, 2000 年代に入って, この二元系は 3 回修正されている。1 回目の修正で Abe らは Al-rich 領域における相平衡の実験データの追加を行った。次に Jiang と Glessen [40] は, 第一原理計算を援用して状態図を再構築している。Zhang ら [15]は B2 相に関する相平衡に着目して Ir-rich 領域の再評価を行っている。しかし, これらの提案されている状態図にはいくつかの深刻な相違がみられている。一つは, Al-rich 側の液相-B2 相の不変反応であり, 共晶反応 $\text{Liquid} \rightleftharpoons \text{B2} + \text{Al}_{2.7}\text{Ir}$ [19]と包晶反応 $\text{Al}_{2.7}\text{Ir} \rightleftharpoons \text{Liquid} + \text{B2}$ [29]の 2 種類の反応が提案されている。その結果, Al-rich 領域における液相線形状は大きく異なっている。この点を確認するため, Pavlyuchkov ら[17]は Al-rich 領域(10 ~ 35 at. %Ir)の相平衡を実験的に求めている。またより広い組成範囲で Ode ら[16]も同様の実験を行っている(2 ~ 37.5 at. %Ir)。これらの実験結果から, 当該の普遍反応は共晶反応であることが明らかになっている。また, これまでの実験データ[16]と比較して, 液相線温度も最大で 200K 異なっている。さらに, 新しい化合物である $\text{Al}_{28}\text{Ir}_9$ はこれまでの熱力学解析では取り入れられていない。したがって本章では, これらの新しい知見を加えて, 再度 AL-Ir 二元系状態図の熱力学解析を行った。Al-Ir 二元系状態図と上述の実験データを図 9.1 に示す。この熱力学解析で対象とした化合物や用いた生成エネルギーは図 9.2 に示した [17, 18, 24, 26, 27, 30, 40-42]。

9.4 熱力学モデル

液相, FCC 固溶体相については, 正則溶体モデルを用いた。純元素のギブスエネルギーは SGTE-Unary[33]を用いた。

$$G_m^\phi = \sum x_i^\phi G_i^\phi + RT \sum x_i^\phi \ln x_i^\phi + {}^{\text{ex}}G_m^\phi. \quad (9.1)$$

B2 相は次の空孔を含む 2 副格子モデルにより記述した: $(\text{Al}, \text{Ir}, \text{Va})_{1/2}(\text{Al}, \text{Ir}, \text{Va})_{1/2}$ 。この時のギブスエネルギー式は、

$$\begin{aligned}
G_m^{2sl} = & \sum_i \sum_j y_i^{(1)} y_j^{(2)} {}^0G_{i,j} + \frac{RT}{2} \sum_{n=1}^2 \sum_i y_i^{(n)} \ln y_i^{(n)} \\
& + \sum_i \sum_j y_i^{(1)} y_j^{(1)} \left(\sum_k y_k^{(2)} {}^0L_{i,j,k} \right) + \sum_i \sum_j y_i^{(2)} y_j^{(2)} \left(\sum_k y_k^{(1)} {}^0L_{k,i,j} \right) \\
& + \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l y_i^{(1)} y_j^{(1)} y_k^{(2)} y_l^{(2)} {}^0L_{i,j,k,l}
\end{aligned} \tag{9.2}$$

また結晶構造の対称性から次の関係式を用いた。

$$\begin{aligned}
{}^0G_{i,j} &= {}^0G_{j,i} \\
{}^0L_{i,j,k} &= {}^0L_{k,i,j}
\end{aligned} \tag{9.3}$$

BCC 固溶体はこの系では全ての組成域で準安定になるが、規則相のパラメータとの関係式 $G_m^{\text{dis}}(x_i) = G_m^{2sl}(y_i^{(n)} = x_i)$ を用いて、次式で与えた。

$$\begin{aligned}
{}^0L_{i,j}^{A2} &= 2({}^0G_{i,j} + {}^0L_{i,j,*}) + \frac{1}{4} {}^0L_{i,j,i,j} \\
{}^1L_{i,j}^{A2} &= 0 \\
{}^2L_{i,j}^{A2} &= -\frac{1}{4} {}^0L_{i,j,i,j}
\end{aligned} \tag{9.4}$$

ここで ${}^0L_{i,j,i,j}$ はレシプロカルパラメーターで短範囲規則化の効果[124]を表しており、 ${}^0L_{i,j,i,j} = {}^0G_{i,j}^{\text{B2}}/2$ と与えた。

FCC 格子の規則 - 不規則構造に対しては、4 副格子 Split-CEF モデル $(\text{Al}, \text{Ir})_{1/4}(\text{Al}, \text{Ir})_{1/4}(\text{Al}, \text{Ir})_{1/4}(\text{Al}, \text{Ir})_{1/4}$ を用いた。この時のギブスエネルギーは、

$$\begin{aligned}
G_m^{4sl} &= \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l y_i^{(1)} y_j^{(2)} y_k^{(3)} y_l^{(4)} {}^0G_{i,j,k,l} + \frac{RT}{4} \sum_i \sum_{n=1}^4 y_i^{(n)} \ln y_i^{(n)} \\
&+ \sum_m \sum_n y_{Al}^{(m)} y_{Ir}^{(m)} y_{Al}^{(n)} y_{Ir}^{(n)} {}^0L_{Al, Ir, Al, Ir, *, *} \quad (9.5)
\end{aligned}$$

結晶構造の対称性から、次の関係式を用いた。

$$\begin{aligned}
{}^0G_{Al:Al:Al:Ir} &= {}^0G_{Al:Al:Ir:Al} = {}^0G_{Al:Ir:Al:Al} = {}^0G_{Ir:Al:Al:Al} = 3(v_{Al:Ir}^{(1)} + \alpha_{Al_3Ir}) \\
{}^0G_{Al:Al:Ir:Ir} &= {}^0G_{Al:Ir:Al:Ir} = {}^0G_{Al:Ir:Ir:Al} = {}^0G_{Ir:Al:Al:Ir} = {}^0G_{Ir:Al:Ir:Al} = {}^0G_{Ir:Ir:Al:Al} = 4v_{Al:Ir}^{(1)} \\
{}^0G_{Al:Ir:Ir:Ir} &= {}^0G_{Ir:Al:Ir:Ir} = {}^0G_{Ir:Ir:Al:Ir} = {}^0G_{Ir:Ir:Ir:Al} = 3(v_{Al:Ir}^{(1)} + \alpha_{Allr_3}) \\
{}^0L_{Al, Ir, Al, Ir, i, j} &= {}^0L_{Al, Ir, i, Al, Ir, j} = {}^0L_{Al, Ir, i, j, Al, Ir} = {}^0L_{i, Al, Ir, Al, Ir, j} = {}^0L_{i, Al, Ir, j, Al, Ir} = {}^0L_{i, j, Al, Ir, Al, Ir} \quad (9.6)
\end{aligned}$$

ここで $v_i^{(1)}$ は第 1 近接対相互作用エネルギーである。また、レシプロカルパラメーターの補正項として α を加えて、パラメーターの最適化を行った。

$$\begin{aligned}
{}^0L_{Al, Ir, Al, Ir, Al: Al} &= v_{Al:Ir}^{(1)} + \alpha_{Al_3Ir} \\
{}^0L_{Al, Ir, Al, Ir, Al: Ir} &= v_{Al:Ir}^{(1)} \\
{}^0L_{Al, Ir, Al, Ir, Ir: Ir} &= v_{Al:Ir}^{(1)} + \alpha_{Allr_3} \quad (9.7)
\end{aligned}$$

FCC 固溶体に対しては、規則相のパラメーターとの関係式 $G_m^{dis}(x_i) = G_m^{4sl}(y_i^{(n)} = x_i)$; を用いて次式で与えた。

$$\begin{pmatrix} {}^0L_{Al, Ir} \\ {}^1L_{Al, Ir} \\ {}^2L_{Al, Ir} \\ {}^3L_{Al, Ir} \\ {}^4L_{Al, Ir} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 3/2 & 1 & 3/8 & 3/4 & 3/8 \\ 2 & 0 & -2 & 3/4 & 0 & -3/4 \\ 1 & -3/2 & 1 & 0 & -3/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/4 & 0 & 3/4 \\ 0 & 0 & 0 & -3/8 & 3/4 & -3/8 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} {}^0G_{Al:Al:Al:Ir} \\ {}^0G_{Al:Al:Ir:Ir} \\ {}^0G_{Al:Ir:Ir:Ir} \\ {}^0L_{Al, Ir, Al, Ir, Al: Al} \\ {}^0L_{Al, Ir, Al, Ir, Al: Ir} \\ {}^0L_{Al, Ir, Al, Ir, Ir: Ir} \end{pmatrix} \quad (9.8)$$

そのほかの化合物: Al_9Ir_2 , $Al_{13}Ir_4$, $Al_{2.7}Ir$, $Al_{45}Ir_{13}$, $Al_{28}Ir_9$, Al_3Ir は化学量論化合物として次式でギブスエネルギーを与えた。ここで Al_pIr_q ($p + q = 1$) である。

$$G_m^{Al, Ir, q} = A + BT + p^0 G_{Al}^{Al} + q^0 G_{Ir}^{Al}, \quad (9.9)$$

上式の定数 A と B を最適化の対象とする。Ni を含む多元系への拡張を可能にするため、B2 中の空孔を伴うパラメーターは Ansara ら[35]による熱力学解析で得られた値を用いた。また、FCC 固溶体相中の ${}^0G_{Va}^{A2}$ は Connetable ら[36]による推奨値である $+30T$ を用いた。パラメーターの最適化[37]には、Thermo-Calc の Parrot モジュール[38]と PANDAT の Pan-Optimizer[39]を用いた。

9.5 計算状態図

熱力学解析の結果得られたパラメーターを表 9.1 に、得られた計算状態図と実験データの比較を図 9.1 に示す。本熱力学解析で得られたパラメーターによって実験データがよく再現できていることがわかる。Al-rich 側の相境界も再現できていると共に、新しい化合物も導入されている。

B2 相の多くは、構造空孔を生成することが知られている[40, 41]。B2-IrAl においては、Al 原子サイズが Ir 原子よりも大きいことから Ir 副格子上に構造空孔が生成すると考えられる[42]。Al-Ni 二元系における B2 と同様に Triple defect としての取扱いを行っている[35]。

この二元系における短範囲規則化の効果は、FCC 固溶体において取り入れられている。図 9.1 に示した相の中には FCC 格子の化合物は含まれていないが、多くの第一原理計算による制せエネルギーの推定が行われており、ここではそれらの推定値を用いて、FCC 格子の規則相(L1₂, L1₀)のギブスエネルギーとそのパラメーターを求め、不規則相(FCC 固溶体)の R-K パラメーターを導出している。図 9.2 に安定相・準安定相の生成エンタルピーの実験値・第一原理計算からの推定値と本計算で得られた結果(破線)の比較を示す。第一原理計算による不規則相の混合のエンタルピーを破線がよく再現できていることがわかる。

この二元系では、短範囲規則度の実測値や理論計算による値は報告されて

いないため比較できないが表 9.1 から、短範囲規則化の効果を含んだエンタルピーは、第一原理計算による値をよく再現できている。

このように、規則相の生成エネルギーを理論計算から求め、そこから不規則相の生成エネルギーを推定する手法として、Split-CEF モデルを用いることができる。この方法を適用した例として、Li-ion 電池の正極材料である LiCoO₂ 相における規則 - 不規則変態の取扱いをあげておく。それによって充放電時のセルの電圧変化をよく計算できることが示されている[43]。

9.6 短範囲規則性

この合金系には、BCC, FCC 格子共に規則 - 不規則転移は生じないが、第 3 章で行った Split-CEF モデルを用いた短範囲規則化に対する定式化を適用すると、規則 - 不規則転移と規則相・不規則相中の短範囲規則度の推定が可能である。ここでは、B2 相の生成エンタルピーと B2 との相境界を最もよく再現できる対相互作用 $w_{\text{Al:Ir}}$ を用いている。

$$\epsilon_{\text{SRO}} = -y_{\text{Al}}^{(1)} y_{\text{Al}}^{(2)} y_{\text{Ir}}^{(1)} y_{\text{Ir}}^{(2)} \frac{2w_{\text{Al:Ir}}}{RT} \quad (9.10)$$

ここで推定された A2/B2 相境界を図 9.3 に示す。Ir, Al 共に BCC 固溶体を安定相として持たないため、A2/B2 相境界は平衡状態図上に現れないが、B2 相のパラメーターより、点線のように推定される。また、1:1 組成における、長範囲規則度(副格子濃度差の二乗として $\epsilon_{\text{LRO}} = (y_{\text{Al}}^{(1)} - y_{\text{Al}}^{(2)})^2$ で与えられる)と短範囲規則度を図 9.4(a), (b)にそれぞれ示す。長範囲規則度と短範囲規則度の変化よりからこの転移は二次転移であることがわかる(転移点において高温側の不規則相と低温側の規則相のそれぞれの値が一致している)。これらを実験的に検証する手法はないが、この二元系状態図解析で得られたギブスエネルギー関数を多元化するときには必要になる外挿である。

9.7 結言

本章では、第三章で得られた短範囲規則化の効果の定式化，すなわちレシプロカルパラメーターとの関係式と液相の溶解度ギャップを制御するための条件を実際の合金系に適用し，状態図の熱力学解析を行った。対象とした系は Al-Ir 二元系であり，BCC 格子における規則 - 不規則変態の記述の検討を行った。これに加えて FCC 格子における規則 - 不規則転移についても，その推定を行った。その結果，実験データ，理論計算結果をよく再現できるギブスエネルギー関数を得ることができた。得られたギブスエネルギー関数から短範囲規則度を求めた。比較できる実験値は存在しないが，A2/B2 変態の特徴である二次転移の挙動を反映して，転移点で鋭いピークを持つ温度依存性を示した。

これらの結果から，BCC 格子に対しても，本研究で得られた短範囲規則化の定式は有効であることが明らかとなった。

参考文献

- [1] Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, T. Maruo, H. Harada, *Intermetallics*, 7 (1999) 49-58.
- [2] Y. Yamabe-Mitarai, Y. Gu, Y. Ro, S. Nakazawa, T. Maruo, H. Harada, *Scripta Mater.* 41 (1999) 305-311.
- [3] Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, T. Maruo, H. Harada, *Met. Mat. Trans. A*, 29A, (1998) 537-549.
- [4] Y. Yamabe-Mitarai, H. Aoki, P. Hill, H. Harada, *Scripta Mater.*, 48 (2003) 565-570.
- [5] A. Bennett, *Mater. Sci. Technol.*, 2 (1986) 257-261.
- [6] U. Schulz, K. Fritscher, M. Peters, *Surf. Coat. Technol.*, 82 (1996) 259-269.
- [7] B.A. Pint, I.G. Wright, W.Y. Lee, Y. Zhang, K. Pruessner, K.B. Alexander,

- Mater. Sci. Eng. A, 245 (1998) 201-211.
- [8] Y. Yamabe-Mitarai, H. Aoki, Mater. Sci. Eng. A, 362 (2003) 152-159.
- [9] Y. Yamabe-Mitarai, and H. Aoki, J. Alloys Compd., 359 (2003) 143-152.
- [10] F. Wu, H. Murakami, H. Harada, Mater. Trans., 44 (2003) 1675-1678.
- [11] F. Wu, H. Murakami, A. Suzuki, Surf. Coat. Tech., 168 (2003) 62-69.
- [12] H. Murakami, T. Yano, S. Sodeoka, Mater. Trans., 45 (2004) 2886-2890.
- [13] P. Kuppusami, H. Murakami, Surf. Coat. Tech., 186(2004) 377-388.
- [14] F. Wu, H. Murakami, Y. Yamabe-Mitarai, H. Harada, H. Katayama, Y. Yamamoto, Surf. Coat. Tech., 184 (2004) 24-30.
- [15] H. Hosoda, T. Takahashi, M. Takehara, T. Kingetsu, H. Masumoto, Mater. Trans. JIM, 38 (1997) 871-878.
- [16] C. Zhang, J. Zhu, Y. Yang, F. Zhang, Y.A. Chang, Scripta Mater., 59 (2008) 403-406.
- [17] M. Ode, T. Abe, C. Kocer, Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, H. Murakami, Intermetallics, (2008) in press.
- [18] D. Pavlyuchkov, B. Grushko, T. Velikanova, Intermetallics, 16 (2008), 801-806.
- [19] S. Katrych, V. Gramlich, W. Steurer, J. Alloys Compd., 407 (2006) 132-140.
- [20] K.N. Lee, W.L. Worrel, Oxidation Met., 32 (1989) 357-369.
- [21] P. Esslinger, K. Schubert, Z. Metallkd., 48 (1957) 126-134.
- [22] H. Schulz, K. Ritapal, W. Bronger, W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem., 357 (1968) 299-313.
- [23] K.M. Axler, R.B. Roof, Adv. X-Ray Anal., 29 (1986) 333-336.
- [24] L.E. Edshammer, Acta Chem. Scand., 21 (1967) 1104-1105.
- [25] R. Ferro, R. Capelli, R. Marazza, S. Delfino, Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Fis. Mat. Nat. Rend., 45 (1968) 556-563.
- [26] L.E. Edshammer, Acta Chem. Scand., 22 (1968) 2822-2826.
- [27] M. Boström, H. Rosner, Y. Prots, U. Burkhardt, Y. Grin, Z. Anorg. Allg. Chem., 631 (2005) 534-541.
- [28] Y. Grin, K. Peters, Z. Kristallogr., 212 (1997) 439-444.

- [29] K. Gotzmann, U. Burkhardt, M. Ellner, *Powder Diff.*, 12 (1997) 248-251.
- [30] K.M. Axler, E.M. Foltyn, D.E. Peterson, W.B. Hutchinson, *J. Less-Common Met.*, 156 (1989) 213-219.
- [31] M. Boström, R. Niewa, Y. Prots, Y. Grin, *J. Sol. Stat. Chem.*, 178 (2005) 339-345.
- [32] M. Ellner, K. Kolatschek, B. Predel, *J. Less-Common Met.*, 170 (1991) 171.
- [33] W.G. Jung, O.J. Kleppa, *Metall. Trans. B*, 23B (1992) 53.
- [34] M. Ode, H. Murakami, H. Onodera, *Scripta Mater.*, 52 (2005) 1057-1062.
- [35] H.L. Skriver, CAMP website, <http://databases.fysik.dtu.dk/hlsDB/hlsDB.php>.
- [36] P.R. Wengert, L.Spanoudis, *J.American Ceramic Soc.* 57 (1974) 94-96.
- [37] P.J. Hill, L.A. Cornish, M.J. Witcomb, *J. Alloys Compd.*, 280 (1998) 240-250.
- [38] S. Miura, K. Ohkubo, Y. Terada, Y. Kimura, Y. Mishima, Y. Yamabe-Mitarai, H. Harada, T. Mohri, *J. Alloys Compd.*, 393 (2005) 239-247.
- [39] L. Kaufman, H. Bernstein, *Computational calculation of phase diagrams*, Academic press, (1970).
- [40] C. Jiang, B. Glessen, *Acta Mater.*, 54 (2006) 4101-4110.
- [41] H.W. King, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 2 (1981) 401-402.
- [42] R.H. Schröder, N. Schmitz-Pranghe, R. Kohlhaas, *Z.Metallkd.*, 63 (1972) 12-16.
- [43] A.T. Dinsdale, *CALPHAD*, 15 (1991) 317-425.
- [44] T. Abe, B. Sundman, *CALPHAD*, 27 (2003) 403-408.
- [45] I. Ansara, N. Dupin, H.L. Lukas, B. Sundman, *J. Alloys Compd.*, 247 (1997) 20-30.
- [46] D. Connetable, J. Lacaze, P. Maugis, B. Sundman, *CALPHAD* 32 (2008) 361-370.
- [47] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press, UK, pp. 219-242 (2007).
- [48] B. Sundman, B. Jansson, J.O. Andersson, *CALPHAD*, 9 (1985) 153-190.
- [49] S.-L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y.A. Chang, X.-Y. Yan, F.-Y. Xie, R. Schmidt-Fetzer, W.A. Oates, *CALPHAD*, 26 (2002) 175-188.

[50] Y.A. Chang, J.P. Neumann, *Prog. Solid Stat Chem.*, 14 (1982) 221-301.

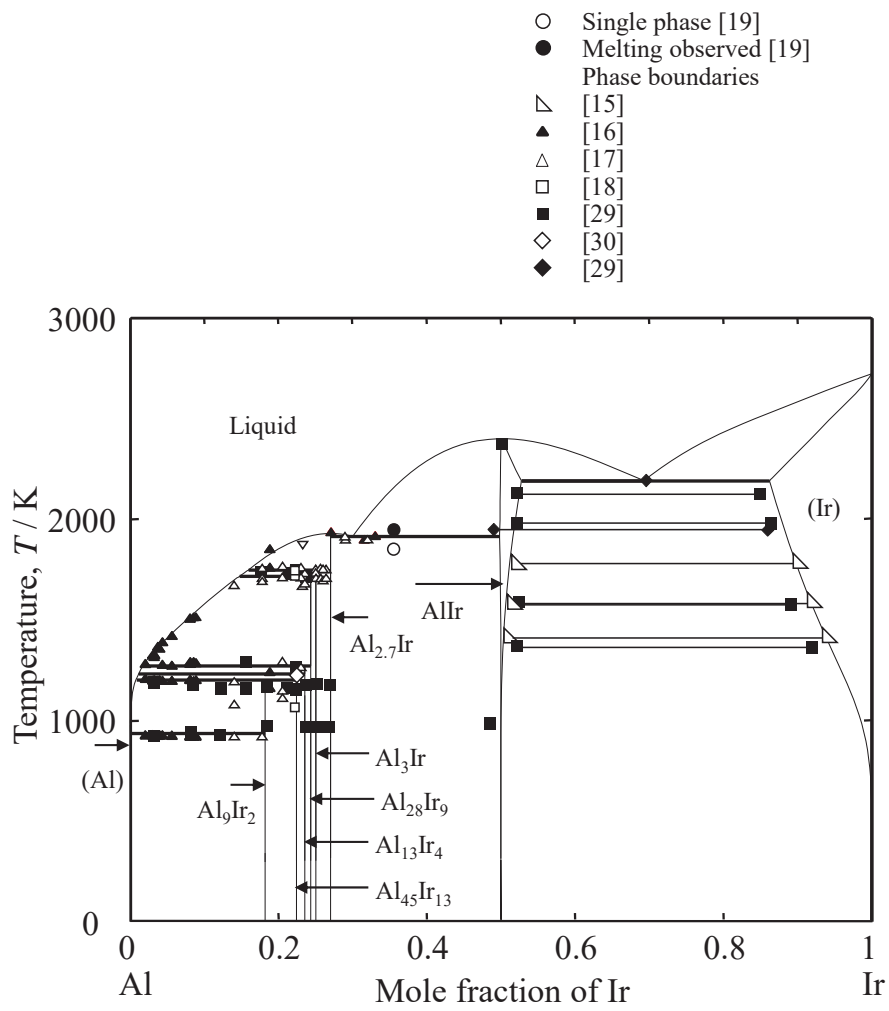


図9.1 熱力学解析で得られたパラメーターによるAl-Ir
 計算状態図と実験データの比較

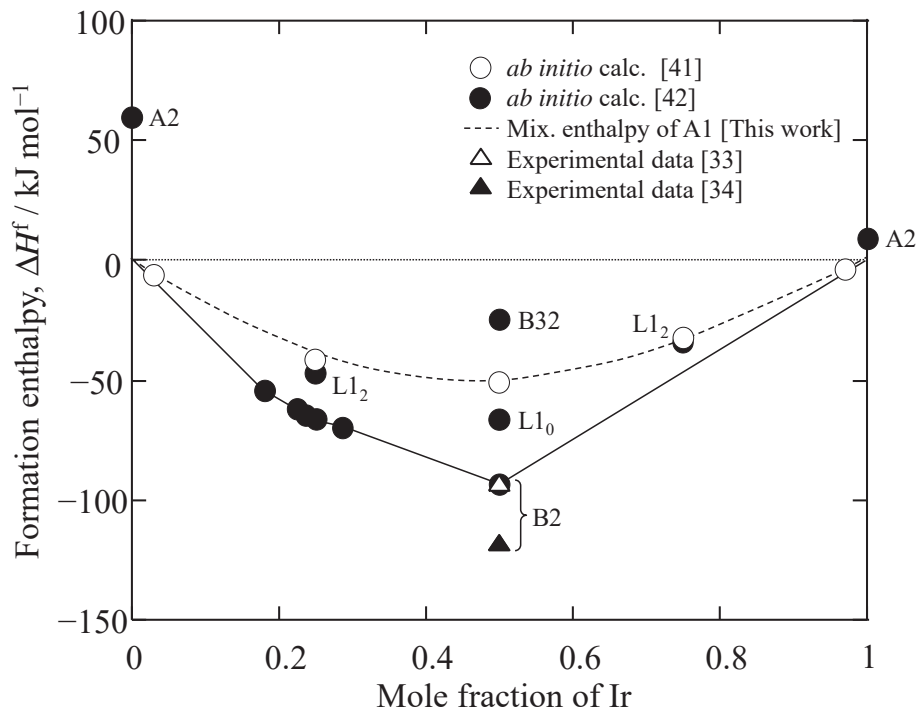


図9.2 Al-Ir 2元系における安定相・準安定相の生成エネルギーの計算値と実験値の比較。

表9.1 熱力学解析により得られたAl-Ir 2元系の各相のギブスエネルギーのパラメーター。

Phase	Parameter (J/mol)	Phase	Parameter (J/mol)
Liquid	${}^0L_{Al, Ir}^{liquid} = -193\,000$ ${}^1L_{Al, Ir}^{liquid} = -76\,200$ ${}^2L_{Al, Ir}^{liquid} = +31\,000$ ${}^3L_{Al, Ir}^{liquid} = +42\,400$	Al ₉ Ir ₂	${}^0G_{Al:Ir}^{Al_9Ir_2} = -53\,000 + 7.38T$ $+ 0.8181 {}^0G_{Al}^{A1} + 0.1818 {}^0G_{Ir}^{A1}$
FCC (A1), L1 ₀ , L1 ₂	$v_{Al:Ir}^{(1)} = -16\,500 + 2.66T$ $\alpha_{AlIr_3} = +700$ $\alpha_{Al_3Ir} = +5200 - 1.96T$	Al ₄₅ Ir ₁₃	${}^0G_{Al:Ir}^{Al_{45}Ir_{13}} = -62\,070 + 6.98T$ $+ 0.7759 {}^0G_{Al}^{A1} + 0.2241 {}^0G_{Ir}^{A1}$
AlIr (B2)	${}^0G_{Al:A1}^{B2} = 0$ ${}^0G_{Ir:Ir}^{B2} = 0$ ${}^0G_{Va:Va}^{B2} = 0^a$ ${}^0G_{Al:Ir}^{B2} = -112\,000 + 15.48T$ ${}^0G_{Al:Va}^{B2} = +5\,000 - 0.5T^a$ ${}^0G_{Ir:Va}^{B2} = -{}^0G_{Al:Ir}^{B2} + {}^0G_{Al:Va}^{B2}^a$ ${}^0L_{Al, Ir: *}^{B2} = +6\,000$ ${}^0L_{Ir, Va: *}^{B2} = 0$ ${}^0L_{Al, Va: *}^{B2} = +100\,000^a$	Al ₁₃ Ir ₄	${}^0G_{Al:Ir}^{Al_{13}Ir_4} = -64\,250 + 6.72T$ $+ 0.7647 {}^0G_{Al}^{A1} + 0.2353 {}^0G_{Ir}^{A1}$
BCC (A2)	${}^0G_{Va}^{A2} = +30T^b$	Al ₂₈ Ir ₉	${}^0G_{Al:Ir}^{Al_{28}Ir_9} = -65\,670 + 6.47T$ $+ 0.7568 {}^0G_{Al}^{A1} + 0.2432 {}^0G_{Ir}^{A1}$
		Al ₃ Ir	${}^0G_{Al:Ir}^{Al_3Ir} = -66\,700 + 6.42T$ $+ 0.7500 {}^0G_{Al}^{A1} + 0.2500 {}^0G_{Ir}^{A1}$
		Al _{2,7} Ir	${}^0G_{Al:Ir}^{Al_{2,7}Ir} = -69\,280 + 6.07T$ $+ 0.7143 {}^0G_{Al}^{A1} + 0.2857 {}^0G_{Ir}^{A1}$

^a : taken from Ansara *et al.* [45], and ^b : taken from Connetable *et al.* [46]

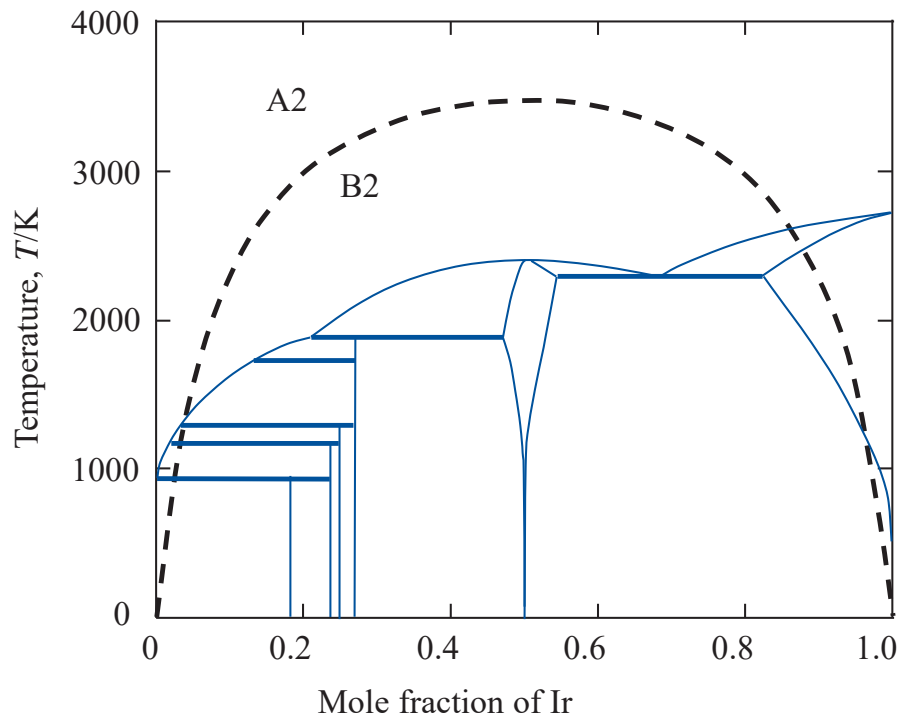


図9.3 Al-Ir 二元系計算状態図とA2/B2準安定相境界。

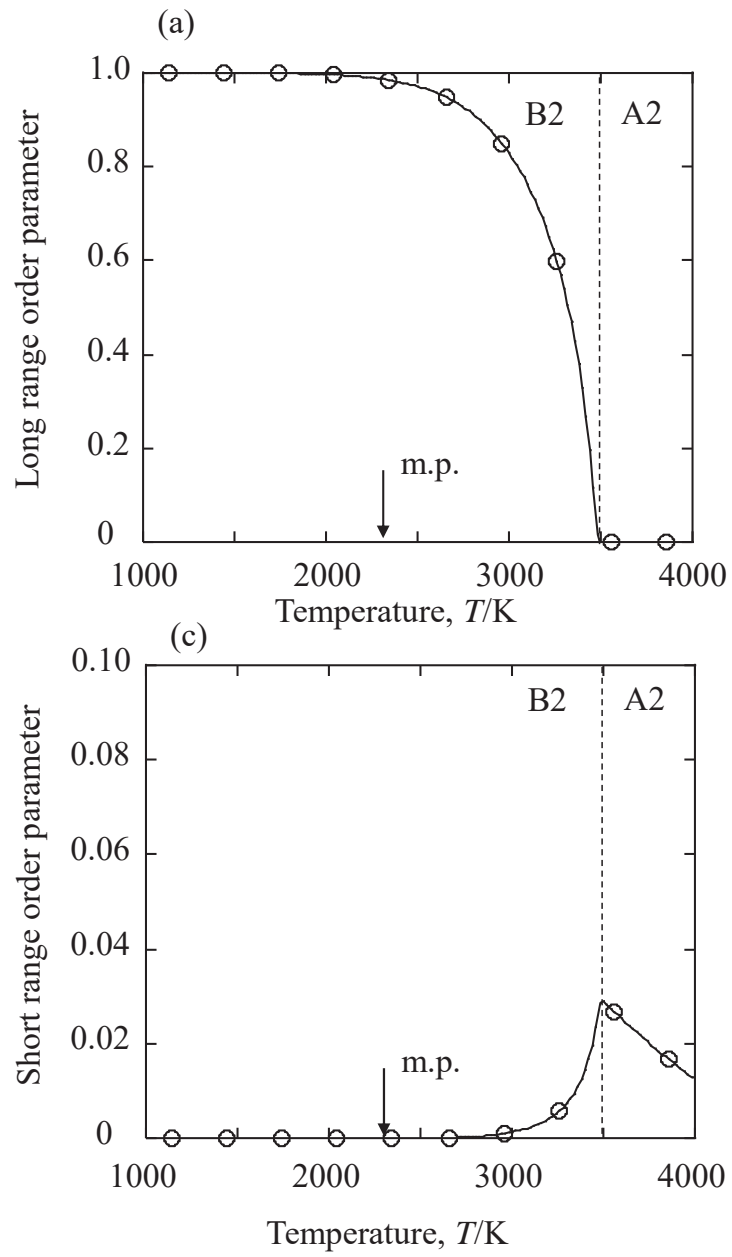


図9.4 (a) 1:1組成におけるB2相のLROの温度依存性、
 (b) 1:1組成におけるA2/B2相のSROの温度依存性。

第 10 章

結論

10. 結論

本論文では、ランダム配置を仮定した熱力学モデルを用いたギブスエネルギーにおける問題を解決し、ギブスエネルギー関数の高度化を図るため、固相と液相のギブスエネルギーに及ぼす短範囲規則性の効果の取扱いについての定式化を行った。第 1 章では、熱力学の大きな枠組みの中で、本論文が取り扱う状態図・合金熱力学の位置づけについて述べた。第 2 章では、短範囲規則性の取扱いの基礎として、物質のギブスエネルギーの構築と正則溶体モデル、副格子モデル、コンパウンドエナジーフォーマリズム、スプリットコンパウンドエナジーフォーマリズムなどの現在の主要な熱力学モデルを説明すると共に、それら種々のモデルにおけるパラメーター間の関係式を導出した。これを基礎として、第三章では対近似モデルとスプリットコンパウンドエナジーフォーマリズムを用いて FCC 格子における短範囲規則性の効果の定式化を行った。第 4 章では同モデルに第 2 近接対の効果をも取り入れることで BCC 格子における短範囲規則性の効果の定式化を行った。第 5 章では、正則溶体モデルを用いて液相における短範囲規則性の効果の定式化を行った。合わせて短範囲規則性の効果の弱い液相における同モデルの適用範囲を示した。第 6 章では、3-5 章で得られた定式化を侵入型副格子を持つ相への展開に必須となるモデル間のパラメーター変換に関する関係式を導出した。第 7 章では FCC 格子と液相における短範囲規則化の定式を適用して、Cu-Pt 二元系状態図の熱力学解析を行った。第 8 章では、第 7 章と同様に FCC 格子と液相における短範囲規則化の定式を適用して、実験データ・理論計算データの乏しい Ir-Nb 二元系状態図の熱力学解析を行った。第 9 章では、FCC, BCC 格子と液相における短範囲規則化の定式を適用して、Al-Ir 二元系合金における短範囲規則化の定式化を行った。得られた結果を各章ごとにまとめると以下のようなになる。

第 2 章では、短範囲規則化の効果を検討するための基礎となる熱力学モデルを概観すると共に、パラメーター間の拘束条件を導出した。

第 3 章では、対近似モデルとスプリットコンパウンドエナジーフォーマリ

ズムとのパラメーター比較により、FCC 格子における短範囲規則化の効果を考慮するための関係式を初めて導出した。ここで導出した関係式を適用することで、FCC 格子における規則不規則変態の次数、相境界の定性的形状が実験的に得られている結果を再現できることが明らかとなった。ランダム配置を近似した熱力学モデルにおけるそれらの問題点を解決することができた。

第 4 章では、第 3 章で行った手続きを BCC 格子に適用した。BCC 格子の場合、FCC 格子とは異なり第 1 近接対だけではなく第 2 近接相互作用を考慮する必要がある、第 2 近接位置を含む短範囲規則化の効果の定式化を行った。この結果、BCC 格子では、その効果が FCC 格子と比較して小さく規則-不規則変態に及ぼす影響は限定的であることを示した。これは実験データとも定性的に整合する結果であった。

第 5 章では、液相における短範囲規則性の定式化を行った。これまで液相中の相互作用パラメーターには Kopp-Neumann 則が仮定されていたが、 $1/T$ 項を導入することで、短範囲規則化の効果を取り入れることが可能であることを初めて示した。さらに、溶解度ギャップの生成条件を導出し、Kopp-Neumann 則を用いた正則溶体モデルの適用範囲を初めて定量的に示した。これにより、溶解度ギャップの制御が可能となり、複雑な相分離挙動を示すポリマー系へ同モデルの適用範囲を大きく広げる知見を得ることができた。

第 6 章では、第 3-5 章で得られた定式化の適用範囲をさらに一般化するため、侵入型副格子への拡張に必要なパラメーター変換式を導出した。

第 7 章では、第 3-5 章で得られた定式化を実際の Cu-Pt 合金状態図の解析に適用し、その有効性を検討した。Cu-Pt 二元系状態図の解析の結果、短範囲規則度を含む、種々の熱力学量をよく再現できる各相のギブスエネルギーを得ることができた。

第 8 章では、第 3-5 章で得られた定式化を Ir-Nb 二元系状態図の熱力学解析へ適用しその有効性を検討した。その結果、短範囲規則度を含む、種々の熱力学量をよく再現できるギブスエネルギーを得ることができた。

第 9 章では、BCC 格子に対する定式化の有効性を検討するため、B2 化合物が現れる Al-Ir 二元系二元系状態図の熱力学解析を行った。その結果、短範囲規則度を含む、種々の熱力学量をよく再現できるギブスエネルギーを得る

ことができた。

以上得られた結果を最後に総括する。これまでの熱力学的状態図計算では原子のランダム混合を仮定した熱力学モデルが使用され、それが原因で規則-不規則転移が適切に表現できない、高温で液相の溶解度ギャップ生じるなどの本質的な問題が生じていた。本論文ではこれまで陽に取扱われていない短範囲規則性の取り扱いの定式化を行い、これらの問題を解決した。さらに、得られた結果を実際の状態図解析に適用しその有効性を明らかにした。本研究の結果により、これまで使われていなかった短範囲規則化に関する実験・計算値を、ギブスエネルギーの解析に用いるための枠組み・手法の定式化ができたことで、規則-不規則変態をする相、液相のギブスエネルギーを適切に記述できるようになった。さらに、コンパウンドエナジーフォーマリズムにおいて、準安定規則相のギブスエネルギー、または準安定固溶体相のギブスエネルギーの推定が可能となった。これは、現在、急速に関心が高まっているハイエントロピー合金などの多元系高合金についての固溶体のギブスエネルギーの高精度化に直接適用可能な成果である。さらに、実用上重要性の高い規則相を含む系、たとえば $L1_2$ 相を強化相とする Ni 基超合金における溶質の分配挙動や相平衡の予測精度向上が可能となり、これら実用材料における組織制御の高度化や力学特性向上への適用が期待される。

謝辞

本研究(短範囲規則性の定式化法)は、2003 年頃から始まったものであり、これまでの約 15 年間にわたって進めてきた内容である。この間、本研究を進めるに当たり多くの方々から多くの有益な助言をいただいた。ここで感謝の意を表したい。先ずこの論文をまとめるように助言をいただいた東京工業大学梶原正憲教授に心から感謝したい。梶原先生の助言がなければ、これまでの成果がこのような博士論文になることはなかったはずである。そして、ご多忙の中この博士論文の審査をしていただいた、木村好里教授、曾根正人教授、中辻寛准教授、合田義弘准教授に感謝したい。

この論文に含まれている研究の始まりは、2003 年のスウェーデン王立工科大学に留学したことが契機になっている。1992 年から始まった研究者としてのキャリアだが、それから何年も有益な成果を出すことができなかった。この長い潜伏期間を経て、2003 年に KTH へ留学し、その時に受け入れていただいた Sundman 教授には、本論文の基礎となる熱力学計算手法や熱力学モデルについて多くの知識を授けていただいた。物質・材料研究機構(NIMS: National Institute for Materials Science)の小野寺秀博博士には、その留学を薦めていただいたと共に、私が科学技術庁金属材料技術研究所(現 NIMS)に入庁して以来(1992 年)、長い潜伏期間の間、半人前以下の私を厳しく鍛えていただいた。私が熱力学計算・計算状態図の道を進むことができたのはこの二人の師の助言と指導があったからこそであり、両氏に心から感謝したい。

また、これまでに共同研究を行ってきた多くの研究者からの協力・助言がなければこれらの仕事はなしえていない。それら共同研究の共著者の中で、特に NIMS 橋本清氏、NIMS 下野昌人博士、NIMS 大出真知子博士、NIMS 御手洗容子博士、名古屋大学小山敏幸教授に感謝したい。また、シドニー大 Dr. Cenk Kocer, ルール大 Dr. Mauro Palumbo, 東北大 Ying Chen 教授、大阪府立大沼倉宏教授、横浜市立大小川恵一名誉教授らとは共同研究や数々の議論を通して、多くを学ばせていただいた。日本金属学会状態図研究機構、学振第 172 状態図委員会では、多くの先生方には、議論を通して厳しく鍛えていただい

た。さらに全ては書ききれないが、これまで学会や研究会などにおいて、いろいろな分野・組織の研究者との議論を通して学んだことも数えきれない。ここに全ての関係各氏に心から感謝する。これら全ての道を経て今があることは間違いない。どれだけ書いても、どれだけ感謝しても書ききれないことが多すぎるので、謝辞はここまでにする失礼をお許しいただきたい。

最後に、私の仕事に理解を示し、これまで支えてくれた妻の阿部三永子に感謝したい。妻の支えがなければ、間違いなく研究者としてここまで過ごすことはできなかつただろう。

2018年12月

阿部太一

