計算状態図 (CALPHAD) の進展と軽金属への応用

Developments in the CALPHAD method and
its application to light metals

大沼 郁雄

Ikuko OHNUMA

Keywords: CALPHAD; thermodynamic database; phase equilibria; first principles calculation; solute enriched stacking fault

1. はじめに

2004年の軽金属誌に「状態図・熱力学データベースと合金設計」と題し、CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法と熱力学データベース (DB) の基礎知識と、アルミニウム合金やチタン合金を例に各種状態図の実験および計算手法に関する記事を執筆させていただいた¹⁾。その後15年の歳月が流れる間に、状態図計算ソフトウェアにおいてはGUI (Graphical User Interface) 環境が整備され、使用者の利便性が大きく改善された。また、熱力学計算の応用面では材料の組織形成過程を予測・再現するPhase-FieldシミュレーションへのCALPHAD法の連成²⁾や、析出物の核形成・成長計算に熱力学計算を活用した速度論への展開³⁾等が進んでいる。状態図計算に必須の熱力学データベースについても、軽金属関係では表1に示したように、アルミニウム合金ではAlを含む36元素と600種の相に関する状態図計算に対応し、チタン合金 (27元素・470相) やマグネシウム合金 (31元素・517相) と併せて、間断なく研究と開発が進められている。さらには、近年、発展が著しい第一原理計算による熱力学量の計算結果を熱力学DBの評価に反映させた第三世代CALPHADデータベースの構築⁴⁾が進められており、準安定

構造の純物質や化合物の自由エネルギー予測等による、熱力学DBの高精度化が図られている。本稿では、上述した計算状態図の進展のすべてを取り上げることは紙面の都合上できないが、平衡状態図計算の基礎を復習しなおした後、前報掲載後に研究・開発が進められた、軽金属に関する状態図計算の応用例をいくつか紹介する。

2. 平衡状態図計算の基礎：アルミニウム合金の計算状態図を例に

図1(a)にAl-Zn二元系合金の計算状態図を示した。液体のLiquid (L) 相と固体のfcc-(Al) 相, hcp-(Zn) 相の三相により構成される状態図で、高温では (Al) 相と (Zn) 相の液相線が合金元素濃度の増加によりそれぞれ低下して、交差する88.7at%Znの濃度の液相がZnを最大70at%程度まで固溶するZnリッチの (Al) 相とAlを約3at%固溶する (Zn) 相の (Al)+(Zn) 二相に分解し、 $L \Rightarrow \text{Znリッチ (Al)+(Zn)}$ の共晶反応 (eutectic reaction) が起こる。一定圧力下の二元系共晶反応では、Gibbsの相律における自由度 $f=n-q+1$ において、成分数 (n) が2で平衡する相の数 (q) が3なので、 $f=0$ となり、共晶温度 (T_e) と各相の濃度が一意に定まる不変系反応となる。 T_e 以下の温度では、高Zn濃度側は (Al)+(Zn)

表1 軽金属の熱力学データベースの例

熱力学DB	アルミニウム合金 (TCAL6)	チタン合金 (TCTI2)	マグネシウム合金 (TCMG5)
元素	Al, Ag, B, Be, Bi, C, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Er, Fe, Ga, Ge, H, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sc, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Zr (36元素)	Ag, Al, B, C, Co, Cr, Fe, H, Hf, Mn, Mo, N, Nb, Ni, O, Pd, Pt, Re, Ru, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zr (27元素)	Ag, Al, Ca, Ce, Cu, Dy, Er, Fe, Ga, Gd, Ho, In, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pr, Sb, Sc, Si, Sm, Sn, Sr, Th, Y, Zn, Zr (31元素)
相の数	600	470	517
二元系の数	260/630	269/357	195/465
三元系の数	88/7140	95/2925	91/4495
四元系の数	12/58905	—/17550	5/31465

図1 Al-Zn系における (a) 状態図と (b) Gibbs エネルギーの関係

二相領域が、また、低Zn濃度側は約350°Cを頂点とするfcc-(Al)相の相分離が生じ、相境界が交差する約59at%Znの濃度のZnリッチの(AI)相が約277°Cで(AI)相と(Zn)相の二相に分解するZnリッチ(AI)相 $\Rightarrow$ (AI)+(Zn)の偏析反応(monotectoid reaction)が起こる(凝固組織の偏析や粒界偏析のsegregationとの区別が必要である)。さらに温度が低下した領域では(AI)相へのZnの固溶度線と(Zn)相へのAlの固溶度線が(AI)+(Zn)二相領域の境界となる。

かつては組織観察、組成分析、熱分析および構造解析などの実験により相境界が決定され、多くの実験データを収集・評価して状態図集^{5,6)}が構築されたが、近年では状態図中に現れる平衡相の自由エネルギーを数式化し、熱力学的なパラメータを集録したデータベースと計算ソフトウェアを利用して、計算により多元系の状態図が作図され、合金設計などに

活用されている^{7, 8)}。A-B二元系溶体(α 相)の自由エネルギーは次式の正則溶体近似により表される。

$$G_m^{\alpha} = {}^{\circ}G_A^{\alpha}x_A + {}^{\circ}G_B^{\alpha}x_B + \Omega_{AB}^{\alpha}x_Ax_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1)$$

上式において、 ${}^{\circ}G_A^{\alpha}$ と ${}^{\circ}G_B^{\alpha}$ は成分元素AとBの α 相のモルGibbsエネルギーを表し、Lattice Stability⁹⁾と称され、データベース化されている¹⁰⁾。 Ω_{AB}^{α} はA-B成分間の相互作用パラメータを表し、一般に温度 T と濃度 x の関数が用いられる。

図1(b)にL, (Al), (Zn)各相の自由エネルギー曲線の計算例を示した。高温の $T=500^{\circ}\text{C}$ ではすべての組成で $G^{(Zn)}$ が最低になる安定な領域は存在せず、Al側では(AI)相が、Zn側では液相が安定となり、これら二相の自由エネルギー曲線に共通の接線が描ける。この共通接線の接点が(AI)/液相の平衡組成であり、この時、AlとZnの化学ポテンシャル μ について、次の関係式が成り立つ。

$$\mu_{Al}^L = \mu_{Al}^{(Al)}, \quad \mu_{Zn}^L = \mu_{Zn}^{(Al)} \quad (2)$$

(Al-Zn二元系における(AI)/液相二相平衡の条件)

共晶反応温度の $T=T_e$ では、三相の自由エネルギー $G^{(Al)}$, G^L , $G^{(Zn)}$ の三つの曲線すべてに共通する一本の接線を描くことができ、それぞれの G 曲線上の接点が(AI), Lおよび(Zn)各相の平衡組成である。この時、AlとZnの化学ポテンシャル μ について、次の関係式が成り立つ。

$$\mu_{Al}^{(Al)} = \mu_{Al}^L = \mu_{Al}^{(Zn)}, \quad \mu_{Zn}^{(Al)} = \mu_{Zn}^L = \mu_{Zn}^{(Zn)} \quad (3)$$

(Al-Zn二元系における(AI)/液相/(Zn)三相平衡の条件)

T_e よりも低温の $T=300^{\circ}\text{C}$ では G^L が $G^{(Al)}$ と $G^{(Zn)}$ の共通接線よりも高エネルギー側に移動し、全組成範囲で最低のエネルギーを取り得なくなる。さらに、16~57at%Znの濃度範囲に $G^{(Al)}$ 曲線が上に凸になる領域が現れて、fcc構造の(AI)相にAlリッチ相とZnリッチ相の相分離が生じる。また、 $G^{(Al)}$ 曲線上において $d^2G^{(Al)}/dx_{Zn}^2=0$ となるスピノーダル点の温度変化の軌跡がスピノーダル線(図1(a)の点線)であり、その内側では核生成を伴わない自発的な二相への分離反応、いわゆるスピノーダル分解が生じる。さらに低温の $T=150^{\circ}\text{C}$ では $G^{(Al)}$ と $G^{(Zn)}$ の相分離傾向が大きくなるが、安定な相平衡は(AI)相と(Zn)相の二相平衡に変化する。実験では277°Cの偏析反応以下の準安定なfcc相の相分離(破線)を確認することはできないが、CALPHAD法を活用すれば、準安定な相平衡やスピノーダル線が計算できるので、過飽和固溶体からの準安定なスピノーダル分解を利用した析出制御の予測に活用できる。

以上のように、L, (Al), (Zn)三相の平衡を考えた場合、三相の自由エネルギー曲線と共通接線が最も低いエネルギーになるような軌跡に沿って、安定な相平衡が定まる。

上述した例では、Al-Zn二元系合金の状態図を示したが、その他のAl-X合金では式(1)中の相互作用パラメータ Ω_{AlX} がAl-X成分の組み合わせに依存して様々な値を取り、その値に応じて状態図の型も大きく変化する。図2(a)にde Boerらが推定したAl-X二元系の液相の相互作用パラメー

1

図2 アルミニウム合金における相互作用パラメータと状態図の関係。(a) Al-X間の相互作用パラメータの推定値^{11), 12)}, (b) Al-Mg系の計算状態図, (c) Al-Pb系の計算状態図

図3 (a) Liangらが評価した熱力学パラメータ, および, (b) 市販の熱力学データベース (TCAL6) を用いて計算した 450°CにおけるAl-Mg-Zn三元系の等温断面状態図

タ Ω_{AlX}^{L11} を图示した¹²⁾。XがCo, Mn, Ni, Tiなどの場合は $\Omega_{AlX}^L < 0$ でAlとXが引き合う傾向があり, 図2(b)に示したAl-Mg系の計算状態図のように金属間化合物相を形成する。一方, XがBi, Pb, Snなどの場合は $\Omega_{AlX}^L > 0$ でありAlとXが反発しあう結果, 図2(c)に示したAl-Pb系の状態図のように, 低温では(Al)と(Pb)のfcc相同士の相分離を, 高温でもAlリッチとPbリッチの液相同士の相分離を呈する。

前回の解説記事¹⁾では, Al-Mg-Zn三元系合金について, 液相面, 等温断面状態図, 相分率の温度変化, 液相の800°Cにおける表面張力と粘性率, 平衡・非平衡凝固シミュレーションなど, 種々の状態図計算を紹介した。当時は市販の熱力学データベースを使用せず, Liangらが評価した熱力学パラメータ¹³⁾を用いて状態図を計算したが, それから15年の間に, 新たな実験データに基づいた熱力学データベースのアップデートが行われ, 最新の熱力学データベースに反映されている。図3に2004年に計算したAl-Mg-Zn三元系の450°Cの等温断面状態図(a)を示したが, 現在市販されて

いる最新の熱力学データベースTCAL6を用いて計算した結果(b)と比較すると, 特に金属間化合物の τ 相の固溶領域や, β およびAl₁₂Mg₁₇相へのZnの固溶度が大きく変更されており, 液相の単相領域が大きく変化していることが読み取れる。最新の熱力学データベースは暗号化されていることが多く, その中身まで比較することはできないが, バージョンアップに伴い精度が向上していることは疑いがないので, 可能であれば熱力学データベースは新しいものを利用することをお勧めしたい。

3. Gibbsエネルギーの活用：チタン合金の計算状態図を例に

1970年代以降, 合金状態図を計算するための様々なソフトウェアが開発され, 現在では多くの材料研究者が当たり前のように前章で例述したような多様な状態図を簡便に計算する手法が確立している。筆者が主に状態図計算に利用しているThermo-Calcについて言及すれば, かつてはワークス

図4 市販の熱力学データベース (TCTI1) を用いて計算した1100 KにおけるTi-Al-Fe三元系の等温断面状態図

テーションのターミナル画面やWindowsのコマンドプロンプトにおいて、説明書片手に煩雑なコマンドを入力する方式しか選択肢がなかったが、GUIを適用した状態図計算ソフトウェア Pandat の登場以降、計算対象とする元素の選択や煩雑な計算条件がGUI環境で容易に入力できるようになったため、計算の利便性が著しく向上した。一方で、相平衡や自由エネルギーなど、ソフトウェアで計算できる数値等をAPI (Application Programming Interface) により外部に取り出して、例えば、Phase-Field法による組織形成シミュレーションのプログラム等に導入するような、一歩進んだ利用法も普及しており、現在は初心者から上級者までの知的探求心を満足させる使い方が提供されている。本節ではチタン合金の平衡計算を例に、基本的な使い方+αの計算方法を紹介する。

チタン合金はhcp構造のα相とbcc構造のβ相を主な構成相とし、両相の体積分率に応じて、α型、α+β型およびβ型合金に分類される。TiにAlを6mass%とVを4mass%添加したα+β型のTi-64 (Ti-6Al-4V) 合金は優れた強度-延性バランスを有し、生体材料や構造材料として幅広く利用されている¹⁴⁾。また、高価なVを安価なFeに置換したTi-Al-Fe系合金のα+β型合金についても研究・開発が進められている。図4にTi-Al-Fe三元系の $T=1100\text{ K}$ における $\text{at}\%\text{Ti} \geq 50$ の濃度範囲の等温断面計算状態図を示した。計算にはThermo-Calc社のTCTI1熱力学データベースを利用した。Tiリッチ側のα+β二相領域が研究・開発のターゲットとなるが、その他にもbcc不規則相 (A2) の(βTi)とbcc規則相 (B2) のFeTi金属間化合物相の相分離が、Al濃度の増加に伴いB2規則相同士の相分離に変化するなど、実験においても確認されている興味深い相平衡¹⁵⁾を呈している。KoikeらはTi-5.3Al-1.4Fe (mass%) (Ti-9.0Al-1.2Fe (at%)) のα+β型合金について、1050~1200 Kでの高温引張試験を行った結果、破断ひずみが400%を超える超塑性を示すことを見出した¹⁶⁾。さらに、図5に示した1100 Kにおける変形後に冷却した試料の組織写真のように、α+β二相混合組織が変形中に粗大化するとともに、

図5 1100 Kにおいてひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で引張変形させたTi-5.3Al-1.4Fe (mass%) 試料の光学顕微鏡組織。右下は400%引張変形後、外力を負荷せずに1100 Kで1h熱処理した試料の組織¹⁶⁾

に、変形前期 (0~200%) から400%以上変形した後でβ相の体積分率が15%から41%に大きく増大することを明らかにした。さらに、400%変形した試料を1100 Kで変形せずに1h熱処理すると、β相の体積分率が22%まで低下することから、高温での変形がα相とβ相の相安定性に影響を及ぼすことを明らかにした。市販の状態図計算ソフトウェアでは、上述したような変形がα相とβ相の相安定性、すなわちそれぞれの自由エネルギーに及ぼす影響を考慮することはできないが、APIを利用して取り出した自由エネルギーの計算値を、独自のプログラムに導入することにより、特殊な条件を考慮した相平衡計算が可能となる。図6(a)は外力を加えていない条件下での1100 Kにおけるα+β二相平衡の計算状態図であり、×印が合金組成、○がこの合金の相平衡の計算値、◇がKoikeらによる実験値を表している。共役線 (タイライン) の傾きに若干の相違がみられるが、α+β二相平衡の幅はほぼ一致しており、相分率についても実験値 (14%) と計算値 (18.3%) が同程度の値となっている。外力が自由エネルギーに及ぼす効果を理論的かつ定量的に評価することが困難であるため、Koikeらは外力の有無に起因するβ相の相分率の変化とα相とβ相の平衡組成の変化を再現するような計算を試みている¹⁶⁾。α相とβ相を比較して、外力の影響がα相により多く作用するものと仮定して、図7(a)に示したように、式(1)で表されるα相の自由エネルギーのみを500 J/molかさ上げして状態図を計算した結果を図6(b)に示した。図6(a)の状態図と比較すると、α+β二相平衡の幅が狭くなるとともに、β相のFe濃度が低減する結果、共役線の勾配が大きく変化することが計算より予測される。この結果は、図6(b)に示した800%変形時の実験値 (◆) とほぼ一致しており、相分率も実験値 (41%) と計算値 (52.7%) が同程度の値となっている。図7(b)に外力の有無がα+β二相域のβ側の相境界のFe濃度に及ぼす影響と、それに伴うα相とβ相の相分率の変化を温度を変化させて計算した結果を示した。上述した通り、1100 Kでは実験結果と計算値が定量的にほぼ一致してお

1

図6 (a) 外力なしと (b) 外力ありの条件下における Ti-Al-Fe 系の α/β 平衡の計算状態図¹⁶⁾。×は ICP で測定した試料組成, ◇と◆は SEM-EDS で測定した α 相と β 相の平衡組成, ○と●は α 相と β 相の平衡組成の計算値を表す

り, さらに, この合金において外力無の条件下で α 相が消失する温度の実験値と計算値が 1270 K で一致し, 外力有の場合は 1200 K の実験で α 相が消失することも, 計算の妥当性を支持している。

上述した例では, 使用する熱力学データベースから計算される自由エネルギーの値を高温度変形の影響を考慮して若干修正し, 特殊な条件下での相平衡を再現する計算結果を示した。この程度の調整は, API を利用せずとも可能な計算であり (実際, 文献¹⁶⁾ を執筆した際の計算は熱力学データベースのファイルを修正して対応している), プラスアルファの高度な利用法の例題として相応しいものではないが, その他, 次節で紹介する Hillert の平行接線則¹⁷⁾ から計算される結晶粒界への添加元素の偏析濃度計算を鉄鋼材料に応用した例¹⁸⁾ など, API を活用したもう少々複雑な事例もあるので, 別途ご参照戴きたい。

4. 第一原理計算を援用した熱力学パラメータの評価: マグネシウム合金の計算状態図を例に

Mg に少量の Zn と Y を添加した合金では, hcp 構造の α Mg 相と LPSO (Long Period Stacking/Order) 相と呼ばれる長周期

図7 (a) 図6の A0-A1 線に沿って計算した α 相 (実線: 外力あり, 破線: 外力なし) と β 相の Gibbs エネルギー曲線¹⁶⁾。(b) [Ti-9.0at%Al]-x at% Fe における縦断面計算状態図¹⁶⁾。×は試料組成, ◇と◆は α 相, ○と●は β 相の平衡組成の計算値を表す。○と●に付した数値%は天秤則から計算した β 相の体積分率を表す

の積層秩序と化学秩序が同期した長周期積層秩序構造が混在する二相混合組織が優れた機械特性を示すことが報告されている¹⁹⁾。この LPSO 相は Zn と Y が濃化した局所的に fcc 構造を有する積層欠陥 (SF: Stacking Fault) が hcp 構造の α Mg 中に周期的に導入された構造を呈し, さらに, Zn と Y が濃化した fcc-SF 中において Mg 中に $L1_2$ 型の Zn_6Y_8 クラスタが規則的に配列した構造を有している。このような特異な構造に起因して, LPSO 相は α Mg 相に比べて顕著に大きな c/a 比を呈し, キンク変形を誘発することで優れた機械特性が発現するものと考えられている。LPSO 相は Zn と Y を高濃度で含有する金属間化合物に類似した安定相として熱力学的に取り扱われているが²⁰⁾, Zn と Y を希薄に固溶している hcp 構造の α Mg 相中にまばらに導入された fcc-SF にも Zn と Y の濃化と Zn_6Y_8 クラスタ形成が確認されており, このような SF は LPSO と区別して SESF (Solute Enriched Stacking Fault) と称されている²¹⁾。SESF の形成メカニズムとして, ① α Mg

相中への fcc-SF の形成, ② fcc-SF への Zn と Y の偏析, ③ 濃化した SESF 内における fcc-Mg 領域と fcc-(Zn,Y) 領域へのスピノーダル分解, ④ fcc-(Zn,Y) 領域の $L1_2$ 規則化による Zn_6Y_8 クラスタ形成, が熱力学的に提案されている²¹⁾。このような熱力学的考察を行うためには, Mg-Zn-Y 三元系合金の不規則 hcp 相, 不規則 fcc 相, 規則 $L1_2$ 相の Gibbs エネルギー (G_m) が必要であるが, 安定に存在する α Mg (hcp) 中の Zn と Y の固溶度が小さいため, 実験による G_m^{hcp} の評価は難しく, fcc/ $L1_2$ 相に至っては安定に出現しない準安定相であるため, 実験データに基づく従来の方法で任意組成・任意温度における熱力学パラメータの評価は不可能であった。近年, 計算機の性能向上と第一原理計算によって推算される化合物の生成エンタルピーの高精度化, さらに, クラスタ展開法 (CEM: Cluster Expansion Method) とクラスタ変分法 (CVM: Cluster Variation Method) を組み合わせて, 任意組成の多元系合金の有限温度における自由エネルギーを計算する手法²²⁾ 等が発展してきた。その結果, 限られた組成と温度範囲における安定相の熱力学量に関する実験データに加えて, 上記手法を援用して計算される任意の組成と温度範囲や準安定相の熱力学量が, CALPHAD 法により自由エネルギーを計算するための熱力学パラメータの評価に利用できるようになり, 状態図計算の適用可能性が大きく拡大した。以下に, Mg-Zn-Y 系と同様に LPSO 相の生成が第一原理計算により予測されている Mg-Co-Y 系について, CEM と CVM を援用した CALPHAD 法による SESF およびクラスタ形成を考察した結果²¹⁾ を紹介する。

図 8 に (a) Mg-1Zn-2Y (at%) 合金の時効組織 (523 K・1 week) と Mg-1Co-2Y (at%) 合金の (b) as cast 組織および (c) 時効組織 (523 K・1 week) の FE-EPMA による反射電子像を示した。図 8(a) 中の暗い粒状組織が hcp 構造の α Mg 固溶体相, α Mg 粒間の明るい組織が LPSO 相であり, LPSO 相を一定方向に横切るように見える特徴的な筋が周期構造に由来する特異な組織と考えられる。図 8(b) 中にも粒状の α Mg 固溶体相が観察され, 粒を縁取るように見える明るい点列状の析出物は Mg-Co-Y 系の三元化合物相, この点列にはほぼ重なって柱状粒が連なって見える淡い灰色の相が LPSO 相と考えられる。この試料を 523 K で 1 week 熱処理すると, 淡灰色の柱状粒が消失するため, Mg-Co-Y 系における LPSO 相は準安定であることが示唆される。以下, LPSO 相が Mg-Zn-Y 系では安定で, Mg-Co-Y 系では準安定である相違を熱力学的に解析する。図 9 に Mg-Co-Y 系を構成する三種の二元系について, Mg-Co 系の 1000~2000 K の (a) hcp 相と (b) fcc 相, および (c) Mg-Y 系と (d) Co-Y 系の 1000 K における hcp と fcc 相の自由エネルギーの計算結果を示した。図中のプロットは CEM と CVM による第一原理計算の結果であり, 実線 (一部破線) は, この計算結果を再現するように熱力学パラメータを評価して, CALPHAD 法により計算した自由エネルギー曲線を表している。従来, 熱力学パラメータの評価には熱力学量の実験データが参照されてきたが, この合金系では, 安定相の hcp- α Mg 相の固溶域は著しく狭く, また, fcc 相は準安定で生成しないため, いずれも参照しうる実験データを得ることが不可能であるが, 近年では第一原理計算を援

図 8 (a) Mg-1Zn-2Y (at%) 合金を 523 K で 1 week 熱処理した試料, (b) Mg-1Co-2Y (at%) 合金の铸込試料, および (c) Mg-1Co-2Y (at%) 合金を 523 K で 1 week 熱処理した試料の反射電子像²¹⁾

用することで, 図 9 に示したような熱力学解析が可能となっている。Mg-Zn-Y 三元系の合金についても同様の解析を行っているが²¹⁾, ここでは割愛する。各二元系を組み合わせ, 三元系の相互作用パラメータを評価した結果, 図 10(a) に示した 523 K における hcp 相と fcc 相の自由エネルギー曲面の G^{hcp} と G^{fcc} が計算できる。二元系の粒界偏析についての Hillert の平行接線則¹⁷⁾ を三元系の積層欠陥への偏析に拡張し, これらの G^{hcp} と G^{fcc} に適用することにより hcp- α Mg 相に導入された fcc-SF への Co と Y の偏析濃度の計算と SESF 形成の予測が可能となる。図 10(a) の青の◆は偏析後の α Mg 相の濃度で, 青の●を通る緑の面はこの濃度における接平面を表している。この接平面に平行な黄色の面が G^{fcc} に赤の●で接する赤の◆の濃度が fcc-SF への Co と Y の偏析濃度であり, このとき,

$$\mu_{Mg}^{fcc-SF} - \mu_{Mg}^{\alpha Mg} = \mu_{Co}^{fcc-SF} - \mu_{Co}^{\alpha Mg} = \mu_Y^{fcc-SF} - \mu_Y^{\alpha Mg} \quad (4)$$

(Mg-Co-Y 三元系における α Mg と fcc-SF の平行接平面則)

1

図9 (a) と (b) Mg-Co, (c) Mg-Y, および (d) Co-Y 各二元系の不規則 hcp 相と不規則 fcc 相の熱力学解析結果²¹⁾。データ点は CEM/CVM による自由エネルギーの計算結果を表し、曲線はデータ点を再現するように最適化した熱力学パラメータを用いて計算した自由エネルギー曲線を表す

図10 (a) 523 K において計算した不規則 hcp 相と不規則 fcc 相の自由エネルギー曲面²¹⁾。二つの曲面への平行な接平面の接点の組成がそれぞれ hcp- α Mg 相 (青●) と fcc-SF (赤●) の組成を表す。(b) hcp- α Mg 相と fcc の積層欠陥の組成を通る線分 C-D に沿って計算した自由エネルギーと接平面の断面図。(c) 523 K における準安定 fcc 相の等温断面状態図。赤●組成の fcc-SF が青■の (Mg, Y) 相と青◆の (Co) 相に相分離する

が成り立つ。 α Mg 相の濃度 (青の◆) と fcc-SF の濃度 (赤の◆) を結ぶ線分の両端を延長して組成三角形に交差する破線 CD の濃度に沿った、 G^{hcp} と G^{fcc} および各接平面の断面を図 10(b) に示した。 G^{hcp} と G^{fcc} の両曲線が上に凸の相分離の傾向を示し、偏析した fcc-SF の濃度がスピノーダル境界の内側に位置することから、図 10(c) に示した fcc 相のみを考慮した 523 K における準安定等温断面状態図の青の■と◆の濃度の fcc 相に自発的に相分離することが予測される。しかし、この状態図から、相分離後の組成の fcc 相はそのまま不規則状態を維持することがわかるので、Mg-Zn-Y 系において生じるような L_{12} 型の Co_6Y_8 クラスタは形成せず、SESF の安定化も見込めない。Mg-Zn-Y 系と Mg-Co-Y 系の両合金において、SESF の形成は生じるが、その後の fcc-SF 内における L_{12} 型クラスタ形成の有無が、LPSO 相の安定・準安定の違いに影響しているものと第一原理計算を援用した CALPHAD 法により推察できる。

5. おわりに

1970 年代に産声を上げた実用多元系合金の状態図を計算

する試み²³⁾ は、成熟期を迎えた後も計算手法、速度論等への応用展開、第一原理計算を援用した熱力学データベースの高精度化など、現在も進展の歩みが滞ることがない。表 1 に示したように、Al 合金の熱力学データベースは、Al を含めた 36 種の元素と 600 種の相についての熱力学パラメータが評価・収録されているが、36 元素を組み合わせる構成する 630 種の二元系のうち、熱力学解析が完了しているのは半数以下の 260 種程度であり、三元系に至っては 7140 種のうちわずか 88 種に留まっているため、使用者には未踏の領域が計算に及ぼす影響を理解した上で、状態図計算ソフトウェアから出力される計算結果を正しく読み取り、研究・開発に応用するための洞察力が求められる。そのためには、実験事実裏付けられた高度な経験知が必要になることは疑いない。近年、米国の Materials Genome Initiative (MGI)^{24)~26)} や欧州の ICMEg (Integrated Computational Materials Engineering)²⁷⁾、本邦の戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) におけるマテリアルズインテグレーション (MI)²⁸⁾ など、最新の実験・計算技術や様々なソフトウェアとデータベースを活用して、高効率かつ短時間で材料開発を達成することを目指し

たプロジェクトが世界各地で推進されている。いずれのプロジェクトにおいても、合金設計の基盤技術としてCALPHAD法の重要性が認識されており、CALPHAD法は依然として多元系実用材料の開発に必要な不可欠な存在となっている。本稿が軽金属材料の迅速な開発の一助になれば幸甚である。

謝 辞

本稿の執筆に際し貴重なデータを提供して戴いた東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻（現 株式会社神戸製鋼所）の江上真理子博士に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 大沼郁雄, 石田清仁: 軽金属, **54** (2004), 37–44.
- 2) B. Böttger, M. Apel, J. Eiken, P. Schaffnit and I. Steinbach: *Steel Res. Int.*, **79** (2008), 608–616.
- 3) P. F. Shi, A. Engström, B. Sundman and J. Ågren: *Mater. Sci. Forum*, **675–677** (2011), 961–974.
- 4) J. Rogal, S. V. Divinski, M. W. Finnis, A. Glensk, J. Neugebauer, J. H. Perepezko, S. Schwalow, M. H. F. Sluiter and B. Sundman: *Phys. Status Solidi, B Basic Res.*, **251** (2014), 97–129.
- 5) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, USA, (1958).
- 6) T. B. Massalski ed.: *Binary Alloy Phase Diagrams* 2nd ed., ASM International, Materials Park, USA, (1990).
- 7) N. Saunders and Miodownik: *CALPHAD, Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide*, Elsevier Science, Oxford, UK, (1998).
- 8) H. L. Lukas, S. G. Fries and B. Sundman: *Computational Thermodynamics*, Cambridge, UK, (2007).
- 9) L. Kaufman: *The Lattice Stability of the Transition Metals, Phase Stability in Metals and Alloys*, P. A. Rudman, J. Stringer and R. I. Jaffee Eds., McGraw-Hill, New York, USA, (1967).
- 10) A. T. Dinsdale: *Calphad*, **15** (1991), 317–425.
- 11) F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Niessen: *Cohesion in Metals*, Elsevier, Amsterdam, (1988).
- 12) 西沢泰二: ミクロ組織の熱力学, 日本金属学会, (2005), 56.
- 13) H. Liang, S.-L. Chen and Y.A. Chang: *Metall. Mater. Trans. A*, **28A** (1997), 1725.
- 14) 小柳禎彦: まてりあ, **58** (2019), 188–192.
- 15) R. Kainuma, I. Ohnuma, K. Ishikawa and K. Ishida: *Intermetallics*, **8** (2000), 869–875.
- 16) J. Koike, Y. Shimoyama, I. Ohnuma, T. Okamura, R. Kainuma, K. Ishida and K. Maruyama: *Acta Mater.*, **48** (2000), 2059–2069.
- 17) M. Hillert: *Lectures of the theory of Phase Transformation* 2nd Ed., TMS, Warrendale, (1975), 1–33.
- 18) I. Ohnuma, T. Hara and T. Ohmura: *CAMP ISIJ*, **31**(2018), 753, and **32**(2019), 313.
- 19) Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans.*, **42** (2001), 1172–1176.
- 20) J. Gröbner, A. Kozlov, X. Y. Fang, J. Geng, J. F. Nie and R. Schmid-Fetzer: *Acta Mater.*, **60** (2012), 5948–5962.
- 21) 江上真理子: 東京大学博士論文, (2019).
- 22) M. Sluiter, C. Colinet and A. Pasturel: *Phys. Rev. B*, **73** (2006), 1–17.
- 23) L. Kaufman and H. Bernstein: *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, New York and London, (1970).
- 24) G. B. Olson: *Scr. Mater.*, **70** (2014), 1–2.
- 25) L. Kaufman and J. Ågren: *Scr. Mater.*, **70** (2014), 3–6.
- 26) G. B. Olson and C. J. Kuehmann: *Scr. Mater.*, **70** (2014), 25–30.
- 27) G. J. Schmitz, A. Engström, R. Bernhardt, U. Prah, L. Adam, J. Seyfarth, M. Apel, C. Agelet de Saracibar, P. Korzhavyi, J. Ågren and B. Patzak: *JOM*, **68** (2016), 70–76.
- 28) 小関敏彦: 溶接学会誌, **86** (2017), 12–15.