第一原理-CALPHAD 法を用いた 準安定平衡状態図の計算

大谷 博 司* 長谷部 光 弘**

1. はじめに

状態図を熱力学的な計算によって構成する CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法⁽¹⁾は、僅かな実験データの熱力学的解析から相平衡を求められるため、多元系状態図を予測する手法として大きな成功をおさめてきた。しかしこの方法では、実測値を用いて熱力学パラメータを決定しているために、実測値のない相を考慮することが原理的に困難である。そのため、準安定相に関わる相平衡の計算やその熱力学的性質の予測という点では解決すべき課題を残している。

一方、第一原理計算は有限温度の取扱いにはいまだ手法上の困難が残るものの、基底状態における相安定性は高い精度で定量的に計算できるようになり、実験的測定が困難な物質に対しても適用されている。この第一原理計算から求められる規則構造の生成エネルギーを用いて状態図を計算する手法は、クラスター展開法としてすでによく用いられているが、多元系合金を計算するにはより大きなクラスターを用いなければならないために、その適用例はまだ限られている⁽²⁾。

本研究グループでは、第一原理計算から求められる熱力学量や相平衡の情報を実験データに含めて解析することで、これまでの熱力学的外挿法では大きな誤差が認められた相や予測できなかった準安定析出相の相境界を計算する試みを行ってきた。この方法では、比較的単純な熱力学モデルを用いることから、クラスターによる状態図計算で問題になるような多元系への拡張も容易である。本稿ではこのような手法により得られた最近の成果を用いて、その研究の現状を紹介するとともに、より一般的な手法の確立に向けた今後の課題についても述べてみたい。

2. 計算手法の概要

(1) 第一原理計算による規則構造のエネルギー評価

第一原理計算法は、原子核の形成するポテンシャルエネルギー、電子の運動エネルギー、電子間静電相互作用エネルギーなどから構成される多電子系の波動方程式を解くことにより、周期性のある結晶の電子構造やエネルギー計算を行う手法で、原子番号と結晶構造だけから物質の凝集エネルギーや平衡体積、弾性定数、バンド構造、X線の微細構造や光学的性質など多彩な情報が得られることが特徴である。具体的には原子核の運動が電子のそれに比べて十分に小さいと仮定する断熱近似のもとで、密度汎関数理論により電子系の全エネルギーを電荷密度 ρ の汎関数として次式のように表現する⁽³⁾。

$$E_{tot}(\rho) = \int V(r)\rho(r)d^3r + T[\rho] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \quad (1)$$

この式で第一項は原子核の形成するポテンシャル $V(r)$ に起因するエネルギー、第二項は電荷密度 ρ を与える一電子系の運動エネルギー、第三項は電子間静電相互作用エネルギー、第四項が交換相関相互作用エネルギーである。本研究では第一原理計算法として Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 法を用いて規則構造のエネルギーを評価した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。この方法は、他の第一原理的手法に比べて規則構造の全エネルギーが高い精度で求められることが特徴である。

* 九州工業大学助教授；工学部物質工学科(〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1)

** 九州工業大学教授；工学部物質工学科

Construction of Metastable Phase Diagrams Incorporating *ab initio* Calculations into the CALPHAD Approach; Hiroshi Ohtani*, Mitsuhiro Hasebe** (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

Keywords: phase diagram, thermodynamic analysis, *ab initio* calculations, metastable phase equilibria

2005年2月2日受理

(2) クラスター展開法による有効相互作用エネルギーの評価

第一原理計算では、原子が振動しない基底状態での安定性の評価が前提である。したがって絶対零度でのさまざまな構造の状態図は構成できても、われわれが本当に知りたい有限温度での状態図はそのままではわからない。そこで第一原理計算により得られた小さな単位格子の生成エネルギーから四面体や八面体クラスターのエネルギーを抽出し、それらのクラスターのアンサンブル平均を統計力学的手法で記述しなおすことにより、有限温度における自由エネルギーを計算する。この一連の手法は Connolly-Williams 法として知られている⁽⁶⁾。

第一原理計算によって求められた規則構造 ϕ の生成エネルギー $\Delta E_{\text{form}}^{\phi}$ をクラスターの多体相互作用エネルギー v_i を用いて記述すると式(2)のようになる。

$$\Delta E_{\text{form}}^{\phi}(a) = \sum_{i=0}^{\gamma} v_i(a) \cdot \xi_i^{\phi} \quad (2)$$

ここで a は格子定数である。例として BCC 構造を考えてみる。BCC 構造を四面体クラスターで表した場合、式(2)の γ は 5 であり、 $v_0 \cdots v_5$ はそれぞれ基準エネルギー、点エネルギー、最隣接対相互作用エネルギー、第 2 隣接対相互作用エネルギー、3 体、および 4 体相互作用エネルギーを表す。四面体クラスターを考えた場合、BCC 構造では対クラスターとして距離の異なる 2 種類の組み合わせがあるが、FCC 構造ではこれが 1 種類である。また ξ_i は相関関数とよばれ、規則構造についてはその値が一意的に決定される。

式(2)における ξ_i の逆行列をとることで、クラスターの相互作用エネルギーとして式(3)が得られる。

$$v_i(a) = \sum_{j=0}^5 (\xi_j^{\phi})^{-1} \Delta E_{\text{form}}^{\phi}(a) \quad (3)$$

したがって、BCC を基本とする 6 種類の規則構造の生成エネルギーを第一原理バンド計算により評価できれば、クラスターを構成する $v_0 \cdots v_5$ の 6 種類の相互作用エネルギーが式(3)から求められる⁽⁷⁾。

有限温度 T における自由エネルギー ΔF は

$$\Delta F = \Delta E - T \cdot \Delta S \quad (4)$$

である。ここでエンタルピー項 ΔE は、すでに求めた i 体クラスターの相互作用エネルギーと相関関数より、任意の組成において式(2)で表現できる。したがってクラスター変分法を用いてエントロピー項 ΔS を記述すれば、任意の組成における有限温度での自由エネルギーを求めることができる。

3. 準安定熱力学量の状態図計算への応用

ここでは、本研究グループが Connolly-Williams 法を用いて評価した熱力学量を状態図の解析に取り入れ、準安定平衡が安定相境界に影響を与えることが確認された Co-Al 2 元系および Fe-Be 2 元系の解析結果を紹介する。また 3 元化合物への応用として、Fe-Al-C 3 元系ペロブスカイト型炭

化物の熱力学モデルについても述べることにする。

(1) Co-Al 2 元系の B2 相の相境界線と準安定 2 相分離

状態図に現れる相境界線には、準安定状態でのさまざまな物性変化が隠されている。たとえば 2 次の相変態である磁気変態は、多くの 2 元系合金の相境界に異常変化をもたらすことが知られている⁽⁸⁾。したがって、平衡状態図に現れている相境界の異常性を見出すことで、逆に平衡相に隠された準安定平衡についての情報が得られる。Co-Al 2 元系の B2 相に関わる相境界はこのような異常性を示す一例であり、図 1 に見られるように、高温では広い固溶領域をもつ B2 相が、低温では固溶幅を著しく狭め、ほぼ化学量論組成にまで達する。これに伴って、fcc の $\gamma(\text{Co})$ も固溶限が大幅に縮小する。本研究グループでは、B2 相の基本格子である bcc の準安定平衡がこのような相境界の異常性の原因となっていると考え、第一原理計算の結果を熱力学解析に取り入れて実測値とともに状態図を解析した⁽⁹⁾。生成エネルギーの計算に用いた bcc 基の規則構造は、A2(Co:Al=1:0 および 0:1), D0₃(3:1, 1:3), B2, B32(いずれも 1:1)である。

図 2 は 1000 K における Co-Al 2 元系の自由エネルギー曲線である。図中の記号は第一原理計算から評価した結果で、実線がこれらの値から求めた熱力学解析による自由エネルギーである。組成中央部の尖点は B2 構造の生成に対応しており、自由エネルギー曲線の形状から、この温度で B2 相と bcc-Co あるいは bcc-Al が 2 相に分離することが示唆される。

図 1 に示した Co-Al 2 元系状態図の計算結果からわかるように、一見不自然に見えた B2 相の相境界はその特徴がよく再現され、さらに B2/ $\gamma(\text{Co})$ 2 相領域に、図中に点線で示したような B2/bcc の準安定 2 相分離領域が存在することがわかった。この 2 相分離は、Co-Al 2 元系に見られる相境界の異常性に関係している。すなわち図 3 のように、高温 T_1 では B2 相の 2 相分離は生成しないが、低温 T_2 で規則化の

図 1 Co-Al 2 元系状態図の計算結果と実測値の比較。

傾向が急速に強まると、B2 相の自由エネルギーが50%Al 近傍で突出し、B2 相の2 相分離が生ずる。この結果 $\gamma(\text{Co})$ と平衡する B2 側の相境界が化学量論組成に急に近くなり、B2 相の固溶幅が低温で著しく狭くなる。

(2) $\alpha\text{-Fe}$ への Be の固溶度に及ぼす bcc 構造の規則化の影響

Fe-Be 2 元系合金では、873 K 近傍の温度領域で $\alpha\text{-Fe}$ への Be の固溶度が著しく変化し、希薄溶体におけるアレニウスの溶解度則から逸脱することが知られている。この特異な現象の原因として、 $\alpha\text{-Fe}$ の磁気変態の影響が指摘されてきた。Takayama ら⁽⁸⁾ は熱力学的な考察から、 α 相に対する

$\zeta(\text{FeBe}_2)$ 相の固溶度が Fe-Be 2 元系におけるキュリー温度の変化率に比例して変化することを明らかにしている。しかし固溶度の実測値から予想されるキュリー温度は、実験結果よりもかなり大きな変化率であることを示唆しており、磁気効果以外にも溶解度に影響を及ぼす因子が存在することが予想される。一方、この合金は時効硬化を示す材料としても知られており、時効初期段階では均一な bcc 構造が生成し、それが成長して α 相中に準安定 CsCl 型 B2 構造が分離して2 相領域を形成するなどの実験事実が報告されている⁽¹⁰⁾。そこでこの bcc 構造の規則化が溶解度の異常変化に関与しているものと予測し、この点を考慮しながら Fe-Be 2 元系の熱力学的解析を行った。解析の方法は、規則化が予想される bcc 相について A2, B2, B32, D0₃ 各規則構造に対するエネルギーを第一原理計算により求め、その結果を四面体クラスターにより展開して有限温度での自由エネルギーを算出した。

図4 において状態図の計算結果を実測値と比較した。図中にハッチングで示した領域は、準安定 (bcc + B2) 2 相領域で、規則化に伴って生成した規則相と不規則相の2 相共存領域である。また点線は規則-不規則変態線であり、(bcc + B2) 2 相領域はこの線に沿って高温側へ伸びている。

この状態図における α 相への Be の固溶度を、アレニウスプロットで表示したものが図5 である。破線は bcc 相の規則化および磁気変態を考慮しなかった場合の固溶度線であり、希薄溶体に対するアレニウスの溶解度則にしたがって直線で近似される。点線は規則-不規則変態温度および磁気変態温度を表している。この図より、 α 相への Be の溶解度線は、約 923 K を境に、それよりも低温領域では溶解度が減少し、高温領域では逆に溶解度が増加していることがわかる。低温領域での溶解度の減少は、磁気効果の立場から定量

図2 Co-Al 2 元系の 1000 K における自由エネルギー曲線。

図3 Co-Al 2 元系 β 相境界の変化に対する bcc の 2 相分離の影響。

図4 Fe-Be 2 元系状態図の計算結果と実測値の比較.

図6 α 相の溶解度線に沿った規則度パラメータの変化.

図5 α-Fe への Be の溶解度と 2 次変態点.

図7 L₁₂ 型構造と E₂₁ 型構造の原子配置.

的に説明が行われている. 一方, 高温での溶解度の変化の原因を調べるために, α 相の溶解度線に沿った規則度パラメータの変化を示したのが図 6 である. 規則-不規則変態線の内側に入る温度 (923 K) より高温になると, 規則度パラメータは増大し, bcc 不規則固溶体の中で B2 構造への規則化が進行する様子がわかる. この結果より, 固溶度の異常変化に対しては低温では磁気変態が影響を及ぼしているが, 高温領域では bcc 構造の規則化が支配的因子となっていることが示された.

(3) Fe-Al-C 3 元系ペロブスカイト型炭化物の相平衡

Fe-Al-C 3 元系に生成するペロブスカイト型炭化物 Fe₃AlC(κ) 相は, Fe 原子と Al 原子が L₁₂ 規則構造を構成している体心位置に C 原子が侵入型に固溶した構造であり, fcc 固溶体中での整合微細組織の形成による耐熱合金としての可能性に注目が集まっている. この κ 相は強磁性を示すことから, 磁性材料としての研究が行われているが, その生

成エネルギーなどに関する熱力学的情報はほとんど知られていない. そこで Fe₃AlC の熱力学モデルに求められる準安定構造の生成エネルギーを第一原理計算により評価し, 状態図を解析した⁽¹¹⁾.

ペロブスカイト型炭化物 Fe₃AlC は E₂₁ 型構造をもち, 図 7 に示した L₁₂ 型構造の単位格子の中心, つまり Fe 原子で囲まれる八面体の中心に C 原子が固溶することによって結晶が構成されている. これら 2 つの結晶構造は同じ fcc を基本構造とした規則構造であるので, 熱力学的には両者は同じモデルにより取り扱うべきである. 一般には, L₁₂ 型構造の熱力学モデルとしては, (Fe_{y_{Fe}⁽¹⁾}Al_{y_{Al}⁽¹⁾})₃(Fe_{y_{Fe}⁽²⁾}Al_{y_{Al}⁽²⁾})₁ 型の 2 副格子モデルが用いられるので, この研究ではこれに侵入型原子の副格子を加えて, この κ 相の自由エネルギーを (Fe_{y_{Fe}⁽¹⁾}Al_{y_{Al}⁽¹⁾})₃(Fe_{y_{Fe}⁽²⁾}Al_{y_{Al}⁽²⁾})₁(C_{y_C⁽³⁾}Va_{y_{Va}⁽³⁾})₃ で表される 3 副格子モデルにより記述した. このモデルに必要とされる規則構造の生成エネルギーを表 1 に示した. いずれのパラメータも実測値がないので, これらを第一原理計算により求めた.

図 8 は, このモデルを用いて計算した 1473 K における等温断面状態図である. (γ+κ) 2 相領域は, fcc のマトリックスに fcc 基規則構造である κ 相が析出する領域であり, Ni

表1 ペロプスカイト型炭化物 Fe_3AlC の熱力学モデルに必要な準安定化合物の生成エネルギー。

構造	Strukturbericht 表記	磁性	格子定数 (計算値) (nm)	格子定数 (実験値) (nm)	生成エネルギー (kJ/mol of compound)
Fe_3AlC	E2_1	常磁性	0.3677	—	-128.5
		強磁性	0.3677	0.3781	-139.5
Al_3FeC	E2_1	常磁性	0.3890	—	+190.5
Fe_3Al	L1_2	常磁性	0.3502	—	-35.2
FeAl_3	L1_2	常磁性	0.3734	—	-67.6
Fe_4C	—	常磁性	0.3645	—	+88.4
Al_4C	—	常磁性	0.4057	—	+160.5

図8 1473 KにおけるFe-Al-C 3元系等温断面状態図の計算結果。

基耐熱合金における γ/γ' 相のような整合微細な耐熱性を有する組織を形成する可能性がある。

4. 新しい状態図計算法としてのこれからの課題

3. で取り上げた実例からもわかるように、第一原理計算で評価した熱力学量は、従来の状態図計算の手法に容易に取り入れることができる。そこで次に、この手法の精度をさらに向上させ、新しい状態図計算法として定着させる上で考慮しなければならない点について述べていきたい。

(1) 自由エネルギーの評価における精度の向上

3. では、第一原理計算から自由エネルギーを評価するために比較的単純な規則構造を考え、そのクラスター展開により評価した自由エネルギーを状態図解析に適用した。この例に用いたCo-AlやFe-Be 2元系のように、実験状態図から基底状態での規則構造が推定できる場合には、限られた数の規則構造の生成エネルギーから自由エネルギーを評価することが可能であるが、現実にはこのようなことが期待できる合

図9 Al-Cu 2元系状態図。

図10 Al-Cu 2元系 fcc 相の自由エネルギーの評価に用いた規則構造の生成エネルギー。

金は少ない。実際、合金系によってはB2やL1₂構造の生成エネルギーが正の値を持つこともあり、このような結果を用いて自由エネルギーを評価することは準安定平衡の本質を見誤ることになりかねない。そこでより多くの規則構造を構成し、その生成エネルギーをクラスター展開することによって正確な自由エネルギーの評価を行う必要が生ずる。

たとえばG.P. ゾーンの生成で知られるAl-Cu 2元系は、図9に見られるように多くの金属間化合物が生成するが、これらはCo-Al 2元系の場合のような単純な規則構造ではないので、さまざまな規則構造を作製して第一原理計算を行う必要がある。図10はAl-Cu 2元系 fcc 相の自由エネルギーの評価に用いた規則構造の生成エネルギーを示したもので、規則構造は異種原子の積層を変化させることにより構成している⁽¹²⁾。その一例として、図11にAl:Cuが4:1, 5:2および2:1の規則構造を示した。この図では体心位置に異種原

図11 図10に示した規則構造の例(Al : Cu = 4 : 1, 5 : 2 および 2 : 1)。

図12 Al-Cu 2 元系 fcc 相の自由エネルギー。

子が配置しているが、実際には fcc 基の規則構造であり、第一原理計算では計算負荷を少なくするために、単位胞に含まれる原子数がより小さい構造を用いる。

これらの構造のエネルギー計算から評価した 500 K と 1500 K における fcc 相の自由エネルギーを示したのが図12である。図中の記号が四面体-八面体複合クラスターによる Connolly-Williams 法で求めた計算値、実線がその結果を正則溶体近似によって解析した自由エネルギー曲線である。クラスター計算による規則構造のエネルギーは 5% 程度の誤差範囲内で再現されており、十分な精度が確保されている。有限温度における正確な自由エネルギーの評価のために必要とされる規則構造の数については明確な基準はないが、少なくとも 40 から 50 種類の規則構造を考慮する必要があるとされている⁽¹³⁾。また点線は、Saunders⁽¹⁴⁾ により CALPHAD 法

を用いて解析された結果である。図9に示したように、Al-Cu 2 元系状態図の Cu 側には fcc の広い固溶体領域があり、そこでの活量や生成エンタルピーも測定されているので、それらの実測値を解析した Saunders の自由エネルギー曲線はこの組成範囲では正しい結果を与えているはずである。原子番号と結晶構造だけを与えて計算した有限温度での自由エネルギーが、このような実験値に基づいて評価された結果とほぼ一致するという事実は、ここで述べた手法の高い信頼性を示すものであり、対象とする規則構造を十分に多く考慮することによって実測値と同等のクオリティをもった熱力学量が算出できることがわかる。本研究で評価した自由エネルギー曲線では、Al 側で fcc 構造の 2 相分離が生成することから、これが G.P. ゾーンの生成に関連を持っている可能性が示唆されるが、この点については稿を改めて報告をする予定である。

(2) 自由エネルギーに対する格子振動の寄与

結晶中のイオンは空間的に規則正しい配列をもった格子構造をもっているが、有限温度では各イオンが格子点の周囲で振動する。そのような格子振動は互いに独立ではなく、一定の位相関係が保たれた変位運動となる。そこで各イオンの運動を振動子の集団として扱い、量子化した粒子をフォノンと呼んでいる。フォノンの量子力学的取扱いについては成書⁽¹⁵⁾に解説を譲るが、イオンが平衡点の周囲で調和振動しているとみなす調和近似、あるいはその温度依存性を取り入れた準調和近似を適用してフォノン振動数-波数ベクトルの分散関係を計算する。

ところで、このフォノンを通して各イオンの振動数に対応したエネルギーが結晶格子に運ばれるわけだが、これまで述べてきた Connolly-Williams 法では格子振動のない基底状態の生成エネルギーを展開していることから、格子振動に由来するエネルギーが取り入れられていない。したがって、より正確な熱力学量を第一原理的手法によって評価するためにはこの格子振動の影響を考慮する必要がある。この影響を取り入れれば式(4)は

$$\Delta F = \Delta E - T \cdot \Delta S = \Delta E_{\text{config}} - T \cdot \Delta S_{\text{config}} + \Delta E_{\text{vib}} - T \cdot \Delta S_{\text{vib}} \quad (5)$$

と表される。ここで ΔE_{config} , ΔS_{config} はイオンが格子点に凍結されている条件下でのエネルギーとエントロピーであり、 ΔE_{vib} , ΔS_{vib} はそれらに対する格子振動の寄与を表している。このうち、格子振動によるエントロピー項 ΔS_{vib} は高温領域で自由エネルギーへの影響が大きくなるので、その大きさをあらかじめ知っておくことは相平衡の計算において有用である。そこで、ここではこの格子振動の相平衡への寄与について考察してみよう。

格子振動によるエントロピーは格子の弾性的性質と密接に結びついている。したがって結晶の弾性定数から格子振動の効果を算出することが可能であり、具体的な方法として、Moruzzi-Janak-Schwartz (MJS) 法がよく用いられている⁽¹⁶⁾。これは第一原理計算により得られた規則構造の生成

エネルギーから、体積弾性率、デバイ温度、グリュナイゼン係数を求め、それをデバイ-グリュナイゼンの関係式に当てはめて格子振動によるエネルギー変化を計算する手法である。たとえば Mohri, Chen⁽¹⁷⁾は Fe-Pt 2 元系における $L1_0$ 規則相の相境界の計算にこの手法を適用し、格子振動の効果により $L1_0$ 相の変態温度が、1:1 の組成点で 2100 K から 1600 K 程度まで低下することを示しているが、このように MJS 法では規則構造の変態点は多くの場合低下する傾向を示す。一方、フォノンの分散関係を理論的に計算することにより格子振動のエネルギーを直接求める手法もいくつか提案されており、Born-von Kármán spring model⁽¹⁸⁾がよく用いられる方法である。これは、結晶格子に微小な変位を与えた場合にイオンに働く力を第一原理計算によって求めておき、その値からダイナミカル・マトリックスにおける力の定数を計算するものである。

それでは自由エネルギーへの格子振動の寄与を考慮した場合、実際の相平衡にどの程度の影響が現れるのだろうか。van de Walle, Ceder⁽¹⁹⁾はこの点に関して理論的な考察を行い、規則構造の変態温度に対して配置エントロピー ΔS_{config} の約 30% 程度、具体的には $0.2k_B$ (k_B はボルツマン定数) 前後の影響を持つことを指摘している。また、規則構造の生成エネルギーに対しては、たとえば $L1_2$ 型 Ni_3Al の生成エネルギーにおける ΔS_{vib} を Born-von Kármán spring model により本研究で計算してみると、約 $-0.4k_B$ が得られた。この結果は、用いた k 点数が少なく精度の低い計算なので実測値 ($-0.2k_B$) に比べて過大に評価されているが、いずれにしても 1 モルあたりの生成エネルギーの温度依存性としては少なからぬ影響をもつことが理解できる。したがって、より厳密な自由エネルギーの評価を行うためには、自由エネルギーへの格子振動の影響を式 (5) のように取り入れ、その結果に対してクラスター展開を適用する必要がある。最近 Wolverton, Ozoliņš⁽²⁰⁾は Al_2Cu の安定構造と準安定構造に対してフォノンの状態密度の計算を行い、準安定構造といわれる θ' 相が格子振動の影響により基底状態で安定相 θ よりもさらに安定化されることを見出しているが、このようにわずかのエネルギー差が相変態挙動に影響を与えるようなケースでは、格子振動の影響は無視できない。

(3) 液相の自由エネルギー

本稿で述べてきた Connolly-Williams 法では、たとえば 10000 K といった非常に高温で自由エネルギーを計算してもクラスターレベルでの短範囲規則性が残り、完全に無秩序な構造を作ることが困難である。このことからこの手法が適用できるのは固体に対してであり、無秩序構造、特に液相の自由エネルギーの評価に対しては有効ではないとされている。しかし合金の液相中には短範囲規則構造が見出されることもしばしばあり、そのような液相の熱力学的物性は、少なくとも融点直上の温度では、直下に存在する固相の物性をある程度引き継いだものとなることは予想できる。実際、Pasturel ら⁽²¹⁾⁽²²⁾は Ni-Al 系や Ni-Ti 系の解析において、液相の自由

エネルギーを fcc 構造のそれを基礎にして評価し、状態図計算に適用している。熱力学的物性値が全く測定されていない合金系の解析においては、このような近似法で状態図を解析することも不可能ではない。

一方、液相の自由エネルギーをより定量的に評価する目的で、第一原理分子動力学法がしばしば用いられるようになってきている。この手法は Si⁽²³⁾や Al⁽²⁴⁾、Cu⁽²⁵⁾など、主として純金属の溶融挙動の解析に用いられて成功しているが、合金系への適用はまだこれからである。したがって、液相の自由エネルギーについては、当面は CALPHAD 法を用いて実測値を活用する方法が現実的な選択かもしれない。

5. おわりに

1970 年代に合金状態図の新しい計算手法として登場した CALPHAD 法も、すでに 30 年以上の時を経て一般的な研究手段として材料科学の分野に定着してきた。またその普及と共に、状態図計算に必要な熱力学データベースも徐々に充実し、実用的な合金設計にも応用されてきている。その一方で、この手法に内在する問題点の改良、特に平衡状態では存在しない物質も考慮しようとする報告も少しずつ増加してきた。本稿ではこのような試みの一つとして、第一原理計算に基づく情報を従来の CALPHAD 法へ導入することにより、準安定相の熱力学的物性を計算に取り入れる手法について概説した。これにより、これまで CALPHAD 法では十分に対応できなかった準安定平衡状態図を計算することができるようになり、準安定相を視野に入れた合金の組織制御、特にミクロレベルの組織制御を必要とするナノ材料や磁性材料などの機能性材料開発への展開が期待される。

ここで述べた手法を用いてこれまで解析されてきた状態図を見直せば、準安定領域における熱力学量はその大部分が多少なりとも修正を余儀なくされると思われるが、筆者らはすでに実用材料の設計に応用されている熱力学データベースを一から作り直す必要はないと考えている。要はそれぞれの目的に応じて、このような手法を適用すればよいのである。ただし、いわゆる Miedema⁽²⁶⁾による半経験的生成熱の解析結果が今でもよく引用される事実からもわかるように、準安定熱力学量の定量化に対する潜在的要請はかなり強く、特に合金の析出現象などへ新しい解釈を加えるためには不可欠の情報であると考えられる。このような意味で、本稿で述べたような新しい知識が、かつて独立行政法人科学技術振興機構が構築した計算物性データベース(現在は独立行政法人物質・材料研究機構へ移管され、その一部が <http://caldb.nims.go.jp/> で公開されている)のような有用な情報インフラとして研究者の間に定着していくことが望まれる。

本研究におけるクラスター計算は、東北大学 Marcel Sluiter 助教授との長時間にわたる議論と計算プログラムのご提供により行われたものです。この場をお借りして御礼申し上げます。

文 献

- (17) T. Mohri, and Y. Chen: *Mater. Trans.*, **43**(2002), 2104–2109.
- (18) A. A. Maradudin, E. W. Montroll and G. H. Weiss: *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Second Edition, Academic Press, New York, (1971).
- (19) A. van de Walle and G. Ceder: *Rev. Mod. Phys.*, **74**(2002), 11–45.
- (20) C. Wolverton and V. Ozoliņš: *Phys. Rev. Lett.*, **86**(2001), 5518–5521.
- (21) A. Pasturel, C. Colinet, D. N. Manh, A. T. Paxton and M. van Schilfgaarde: *Phys. Rev.*, **B52**(1995), 15176–15190.
- (22) A. Pasturel, C. Colinet, A. T. Paxton and M. van Schilfgaarde: *J. Phys. Condens. Matter*, **4**(1992), 945–959.
- (23) O. Sugino and R. Car: *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 1823–1826.
- (24) L. Vočadlo and D. Alfè: *Phys. Rev.*, **B65**(2002), 214105–214106.
- (25) L. Vočadlo, D. Alfè, G. D. Price and M. J. Gillan: *J. Chem. Phys.*, **120**(2004), 2872–2878.
- (26) F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Niessen: *Cohesion in Metals, Transition Metals Alloys*, North-Holland, Amsterdam, (1988).

1985年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
1996年1月 東北大学助教授
2002年4月 現職

★★

長谷部光弘