

展望

第一原理計算を援用した状態図の熱力学的解析

Thermodynamic Analysis of Phase Diagrams by Incorporating *ab initio* Energetic Calculations into CALPHAD Approach

大谷博司

Hiroshi Ohtani

長谷部光弘

Mitsuhiro Hasebe

九州工業大学 工学部物質工学科
助教授

同上 教授

1 はじめに

近年、さまざまな物質の相安定性の評価において第一原理計算が重要な役割を担い、実験的測定が困難な条件下での状態図作成の可能性を大きく広げつつある。しかしながら、この計算法は基底状態（絶対零度）における規則構造の物性値を与えるものであり、また計算時間の制限から、対象とする系も実用材料からは程遠い数1000原子程度のクラスターレベルである。一方、従来から用いられてきたCALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法¹⁾に代表される統計熱力学的手法では、 10^{23} 個レベルの原子を対象としているものの、物質を連続体として扱うことを前提にしており、計算結果に対して原子としてのイメージを求めることができない。さらに、実測値を用いて熱力学量を評価するために、経験的パラメータの範疇を脱することが困難である。したがって両者の長所を生かしながら、個別のスケールに分化した研究手法を整理統合し、‘ミクロ現象とマクロ現象の橋渡し’を行うことは、状態図計算のみならず、さまざまなシミュレーション技術の開発においてきわめて重要であると考えられる。

このような観点から、著者らは第一原理計算から算出される合金の熱力学量を従来のCALPHAD法へ導入できるかどうかの検討を行い、それが特に準安定状態図の計算においてきわめて有効であることを確認してきた²⁾。そこで本稿では、このような方法の原理と最近の研究について、2元系合金状態図、鉄鋼中の炭化物や窒化物、セメントタイト、硫化物などの介在物の生成エネルギーなどを例にとって紹介する。

2 第一原理計算による熱力学量の推算

2.1 第一原理計算法

第一原理によるバンド計算法は、経験的なパラメータを用

いることなく、周期的に連続する結晶の電子構造やエネルギー計算を行う手法である。具体的には断熱近似 (Born-Oppenheimer 近似：原子核の運動は電子のそれに比べて十分に小さいと仮定する) のもとで、密度汎関数理論 (Density Functional Theory : DFT) により電子系の全エネルギー E_{tot} を電荷密度 ρ の汎関数として次式のように表現する³⁾。

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

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、第四項は交換相関相互作用エネルギーである。また r, r' は相互作用を及ぼしあう電子の座標を表す。

(1) 式的全エネルギーは、一電子系の電荷密度 ρ が正しい分布を与えるときに最小となるので、 $E_{tot}(\rho)$ の ρ による変分から、結局 (2) 式で表される一電子波動方程式、いわゆる Kohn-Sham 方程式が得られる。

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(r) + e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + V_{xc}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \dots \dots \dots (2)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots \dots \dots (3)$$

この原理により、多電子系の電子状態が一電子系の波動方程式を解くことにより与えられることが保障され、第一原理による電子状態計算が急速に発展した。(3) 式は、交換相関相互作用エネルギー $E_{xc}[\rho]$ を与える交換相関ポテンシャルを表すが、実際にはこの関数が点 r での電子密度勾配に依存しないと仮定する局所密度近似 (Local Density Approximation : LDA) や一般化勾配法 (Generalized Gradient Approximation : GGA)⁴⁾などの近似を導入することにより

はじめて (2) 式を数値的に解くことができる。(2) 式の計算においては、はじめにある電荷密度 ρ を仮定して (2) 式を解き、その結果出てくる密度を計算して新しい波動方程式を作る。この計算手順を、密度がもはや明らかに変化しなくなるまで繰り返す自己無撞着な計算が必要である。これによりその構造の全エネルギーが求められるので、標準物質を基準にした生成エネルギーが計算できる。

第一原理によるバンド計算法としては、具体的には、原子核近傍も含めて波動関数をそのフーリエ級数による表現である平面波 (Plane Wave) 基底により表す擬ポテンシャル (Pseudopotential) 法や、原子核に拘束された電子と格子間領域の価電子の間で展開基底を分けて記述する方法などがあるが、本研究では後者に属する Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 法⁵⁾を用いた。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。

2.2 クラスタ展開法による自由エネルギーの計算

本研究では、有限温度における固溶体の自由エネルギーの計算に対して、基底状態の規則構造の生成エネルギーをクラスタ展開法 (Cluster Expansion Method : CEM) により四面体や八面体クラスタの総和として展開し、クラスタ変分法 (Cluster Variation Method : CVM) を適用して最も安定なクラスタ配列を計算する統計力学的処理を用いる⁶⁾。次にその手法について述べよう。

2.1項において求められた規則構造 ϕ の生成エネルギー ΔE_{form}^ϕ をクラスタの多体相互作用エネルギー v_i を用いて記述すると (4) 式ようになる。

$$\Delta E_{form}^\phi(a) = \sum_{i=0}^{\gamma} v_i(a) \cdot \xi_i^\phi \dots\dots\dots (4)$$

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で表した場合、(4) 式の γ は 5 であり、 $v_0 \dots v_5$ 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。四面体クラスタを考えた場合、BCC 構造では対クラスタ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、クラスタ上での原子の種類を表すスピンパラメータ σ の積の平均値である (5) 式から計算される。

$$\xi_i = \sum \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_i / N \dots\dots\dots (5)$$

この値は規則構造についてはその値が一意的に決定され、たとえば一番小さな基本クラスタである四面体を用いた場合、A-B2 元系における BCC 構造の 6 種類の規則構造について相関関数を計算すると、表 1 のように与えられる。

(4) 式における ξ_i の逆行列をとることで、クラスタの相互作用エネルギーとして (6) 式が得られる。

$$v_i(a) = \sum_{i=0}^5 (\xi_i^\phi)^{-1} \Delta E_{form}^\phi(a) \dots\dots\dots (6)$$

したがって、表 1 に示したような BCC 構造に関する 6 種類の規則構造の生成エネルギーが第一原理により計算できれば、(6) 式からクラスタを構成する $v_0 \dots v_5$ の 6 種類の相互作用エネルギーが求められる。

有限温度 T における Helmholtz 自由エネルギーは

$$\Delta F = \Delta E - T \cdot \Delta S \dots\dots\dots (7)$$

である。ここで ΔE は、すでに求めた i 体クラスタ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 (4) 式で表現できる。一方 ΔS は、BCC 構造の場合 CVM により (8) 式のように記述される。

表 1 体心立方格子における純金属および 4 種類の規則構造に対するクラスタの相関関数

Ordered structures	ξ_0	ξ_1 point	ξ_2 n.n.pair	ξ_3 n.n.n.pair	ξ_4 triangle	ξ_5 tetrahedron
A-bcc	1	1	1	1	1	1
A ₃ B-D0 ₃	1	1/2	0	-1	-1	-1
AB-B2	1	0	-1	1	-1	1
AB-B32	1	0	0	-1	0	1
AB ₃ -D0 ₃	1	-1/2	0	-1	1	-1
B-bcc	1	-1	1	1	-1	1

$$\Delta S = k_B \cdot \ln \frac{\left\{ \prod_{i,j,k} (Nz_{ijk})! \right\}^{12} \left\{ \prod_i (Nx_i)! \right\}}{\left\{ \prod_{i,j,k,l} (Nw_{ijkl})! \right\}^6 \left\{ \prod_{i,j} (NY_{ij})! \right\}^4 \left\{ \prod_{i,j} (Ny_{ij})! \right\}^3} \dots\dots\dots (8)$$

ここで $x_i, y_{ij}, Y_{ij}, z_{ijk}$ および w_{ijkl} は、点、最隣接対、第2隣接対、3体および4体クラスターの分布の割合を示している。また k_B はボルツマン定数である。

このようにして表された (7) 式の自由エネルギーを w_{ijkl} について微分極小化することにより、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 第一原理を援用した状態図計算

3.1 規則構造の生成エネルギーの評価と

合金状態図計算への応用

表2において、いくつかの合金系における規則構造の生成エネルギーを、その実験値あるいは熱力学的評価値⁷⁻¹²⁾と比較した。計算に際しては、2章で概説した方法により有限温度での生成エネルギーとして評価した。なお、基準は各純物質の絶対零度における安定構造にとって示してある。この結果からわかるように、計算結果は実験値あるいは解析結果とよく一致しており、この方法の精度の高さが確認できる。

ところで、状態図を熱力学的に計算するいわゆる CALPHAD 法は、比較的簡単な熱力学モデルを用いながら、現実の相平衡をかなり正確に再現でき、多元系への拡張も容易であることから、広く普及している状態図計算法である。しかし実験値を用いて熱力学パラメータを決定するので、実験値のない相を解析の際に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予測や、狭い領域では安定である相でも、その準安定領域での熱力学的性質を

予測することがきわめて難しいことが、この手法の欠点として指摘されてきた。しかし、本稿で紹介した手法によれば、第一原理を介して計算した熱力学量は、多くの合金系において十分な精度で実験値と対応するため、これらをいわば一種の実験値として従来の熱力学的状態図計算法に導入できる。これによって CALPHAD 法に内在する致命的な問題点を解決できるのである。次にそのような合金状態図への適用事例を、Fe-Be2元系の熱力学的解析¹³⁾を例にとって簡単に説明してみよう。

第一原理計算とCEMを用いて計算した500KにおけるFe-Be2元系bcc相の自由エネルギー曲線を図1に示した。実線は熱力学的解析の結果であり、規則状態と不規則状態の自由エネルギー曲線を表している。組成中央部付近における自由エネルギーの尖点は、B2構造の出現に対応している。この結果を一種の実験値として熱力学的解析に導入し、計算したFe-Be2元系状態図を図2に示した。図中にハッチングで示

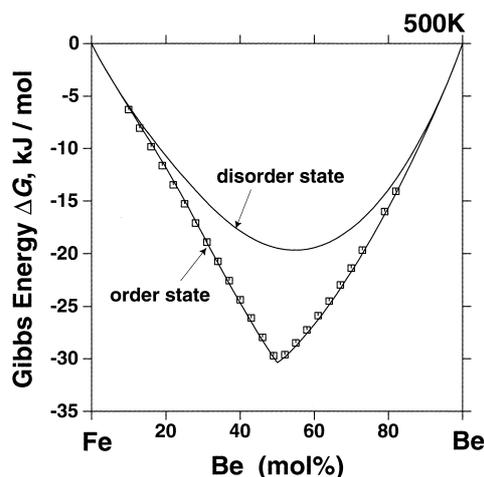


図1 第一原理計算とCVMにより推算したFe-Be系bcc相の自由エネルギー—組成曲線

表2 規則構造の生成エネルギーに関する実験値と計算結果の比較

Alloy Systems	Structures	Temperature	Experimental Values	Calculated Values
		(K)	(kJ/mol)	(kJ/mol)
Al-Ni	B2	298	-71.7	-69.5
	L1 ₂	298	-41.0	-40.5
Al-Ti	L1 ₀	298	-39.8	-39.6
	D0 ₁₉ (Ti ₃ Al)	298	-27.5	-27.3
Be-Cu	B2	298	-21.4	-19.0
Fe-Pd	B2	298	-15.6	-13.2
Fe-Ti	B2	298	-51.6	-46.5
Ni-Ti	B2	999	-34.2	-34.1
	D0 ₂₄ (Ni ₃ Ti)	827	-54.0	-51.4
Al-Li	B32	298	-22.8	-23.1

した領域は、バンド計算の結果に基づいて計算した準安定 (bcc+B2) 2相領域である。これは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。また一点鎖線は規則-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。ここに示した準安定 (bcc+B2) 2相領域は、電子顕微鏡を用いた研究によりその存在が調べられているが¹⁴⁾、図2の計算結果はこれらの実験結果ともよい対応を示すことがわかった。Fe-Be2元系におけるbcc相へのBeの固溶度は、アレニウスの溶解度則から著しく逸脱することが知られている。この特異な現象の一因として、これまでにも磁気変態の影響が指摘されているが、準安定領域において生ずるbcc構造の挙動を考慮できるようになったことで、この規則化も固溶度の異常変化に強く関与していることが明らかになった。

3.2 鉄鋼中の介在物の熱力学量への応用

3.1項では、第一原理計算を状態図の熱力学的解析に応用する場合の典型的な例を紹介したが、本誌の読者の多くが対象としている鉄鋼材料では、固溶体の性質もさることながら、炭化物や窒化物などの介在物の物性評価も重要なテーマであろう。このような化合物の挙動解析において、準安定構造の物性が重要な役割を果たすのは、次のような場合が考えられる。たとえば図3に示したFe-Cr-C3元系にはいくつかの炭化物が生成するが、そのうちのFe₃CはCrを10%程度溶解し、いわゆる3元化合物を形成する。したがってこの相を熱力学的に定義するためには、Fe₃CばかりでなくCr₃Cの生成エネルギーも決定する必要がある。このような化合物はCr-C2元系には現実には存在しないので、通常はFe側の相平衡を外挿することによって決定している。しかし、この手法には多くの誤差が伴うことは容易に想像がつく。そこで次にこ

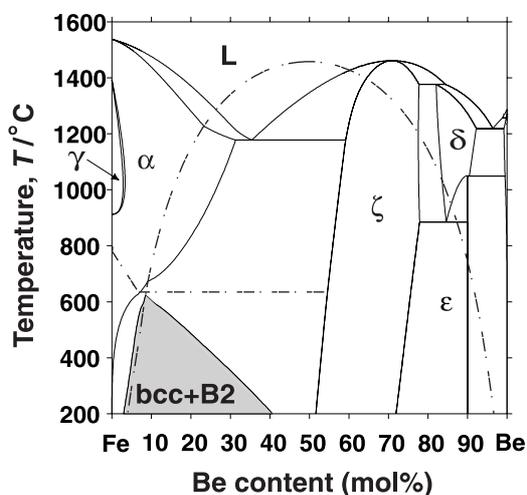


図2 Fe-Be2元系状態図の計算結果
準安定 (bcc+B2) 2相領域をハッチングで示した。

のような準安定化合物の物性値を第一原理で計算した例を紹介してみよう。

表3は、鉄鋼中に一般に観察されるMC型炭化物や窒化物、セメンタイト、硫化物の生成エネルギーを、実測値あるいは熱力学的解析結果と比較したものである。それぞれの結果を概略的に検討してみると次のようになる。

3.2.1 MC型炭化物、窒化物

鋼中に生成するNaCl構造のMC型炭化物や窒化物は、微細分散による析出強化や結晶粒成長抑制に効果があり、鋼の組織制御において最も重要な役割を果たす析出物である。そのため、それらの熱力学的性質についてはかなり詳細に調

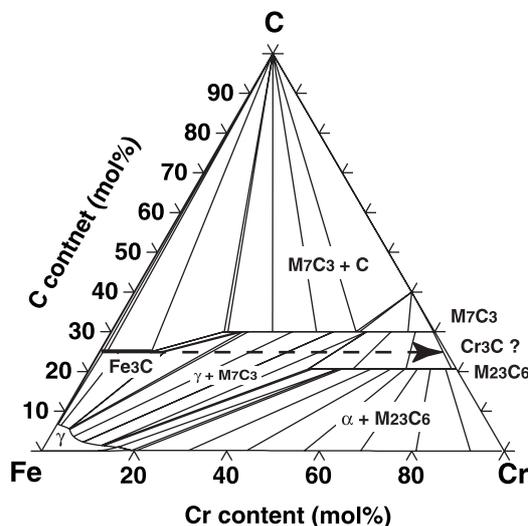


図3 Fe-Cr-C3元系状態図
セメンタイトを熱力学的に定義するには準安定Cr₃Cの生成エネルギーが必要である。

表3 鋼中介在物の生成エネルギーに関する実験値と計算結果の比較

	Compounds	<i>ab initio</i> calculation (kJ/mol)	Experiment (kJ/mol)
MC-type Carbide Nitride	NbC	-63.5	-65.0
	NbN	-100.9	-101.2
	TiC	-81.3	-92.3
	TiN	-167.4	-169.0
	VC	-48.3	-54.2
	VN	-87.1	-107.5
	CrC	+25.8	+12.5
Cementite	CrN	-8.4	-62.2
	Fe ₃ C	-12.1(-1.4)	+6.3
	Mn ₃ C	-27.6	-10.1
	V ₃ C	-38.5	-24.0
	Ti ₃ C	-37.7	-39.5
	Cu ₃ C	+44.6	N.A.
	Co ₃ C	-0.9	-0.4
	Cr ₃ C	-17.5	-7.4
	Si ₃ C	+123.0	N.A.
Carbosulfide Sulfide	Ni ₃ C	-3.5	+7.4
	Ti ₄ C ₂ S ₂	-125.3	-110.0
	TiS	-117.4	-114.9

べられており、状態図の解析も行われている¹⁵⁾。表3には、Nb、Ti、Vから構成されるMC型炭化物と窒化物の生成エネルギーを示した。また、CrがNaCl型構造のMC型炭化物や窒化物を形成したときの生成エネルギーも示した。この表で*ab initio* calculationが本計算結果、Experimentには文献値¹⁶⁾のほかThermo-Calcの標準の熱力学データベースであるSSOLデータベースの値も含んでいる。本計算結果はすべて絶対零度で行ったものである。

表3にみられるように、2元系で安定な化合物については計算結果との対応は良好である。しかし、たとえばCr-C2元系ではNaCl構造の炭化物が知られていないために、多元系からの外挿により評価されており、第一原理による計算結果との乖離が大きい。またNaCl構造のCr窒化物はCr-N2元系で安定相でありながら熱力学的評価との相違が著しいが、この原因については今後の検討が必要である。

3.2.2 セメンタイト

セメンタイトには、鋼に通常添加されるMn、Cr、Ti、V、Mo、Co、Niなど多様な元素が固溶することが知られている。そこでこれらの元素がセメンタイト構造(空間群Pnma)の炭化物を形成した場合の生成エネルギーを、熱力学的に評価された結果と表3で比較した。なお熱力学的評価値はSSOLデータベースから引用した。

Fe以外の合金元素から構成されるセメンタイトは、2元系には存在しない相である。そのためすべて準安定状態で評価された値であり、第一原理による計算結果との相違も大きい。そこで、Crを例にとって、第一原理による計算値をThermo-Calcのデータベースにそのまま導入してフェライト中に生成するセメンタイトへの合金元素の固溶量を計算し、SSOLデータベースを用いた計算結果ならびに実験結果と比

較してみることにした。

図4はCrについて、C量の異なる2種類の鋼における炭化物への合金元素の分配を計算したものである。図中の*ab initio*は本研究結果、SSOLはSSOLデータベースにより計算したものである。また実測値は電解分離により炭化物を抽出し、それを化学分析した結果である¹⁷⁾。合金元素量が低い側ではセメンタイト、高濃度側ではM₇C₃が析出していると考えられる。どちらの鋼種においても、SSOLデータベースよりも第一原理計算による生成エネルギーを用いたほうがむしろ実験結果をよく説明している。MnやVについても同様の比較を行ったところ、これらの元素についてもCrと同じような傾向が現れることがわかった。したがって、ここに示した例をみる限り、第一原理バンド計算による鋼中媒介物の生成エネルギーは、熱力学的外挿という手法よりもよい結果をもたらしていると考えられる。

3.2.3 硫化物

硫化物については、IF鋼などにおいてしばしばその生成挙動が問題となるTi₄C₂S₂とTiSについて検討を行った。それぞれの構造の空間群は、実験結果からTi₄C₂S₂がP6₃/mmc、TiSがR3mを用いた。これらの硫化物については、Liu, Jonas¹⁸⁾が溶解度の実測値を用いてその生成エネルギーを1573Kで評価しており、これがしばしば引用されているが、本計算結果はこれらにかなり近い値を示していた。

3.3 Co-Al-CおよびNi-Al-C3元系状態図への応用

化合物の熱力学量を考える場合、固溶体と違って四面体のような簡単なクラスターでエネルギーを展開することが一般には困難なので、CEMとCVMを用いて有限温度の自由エ

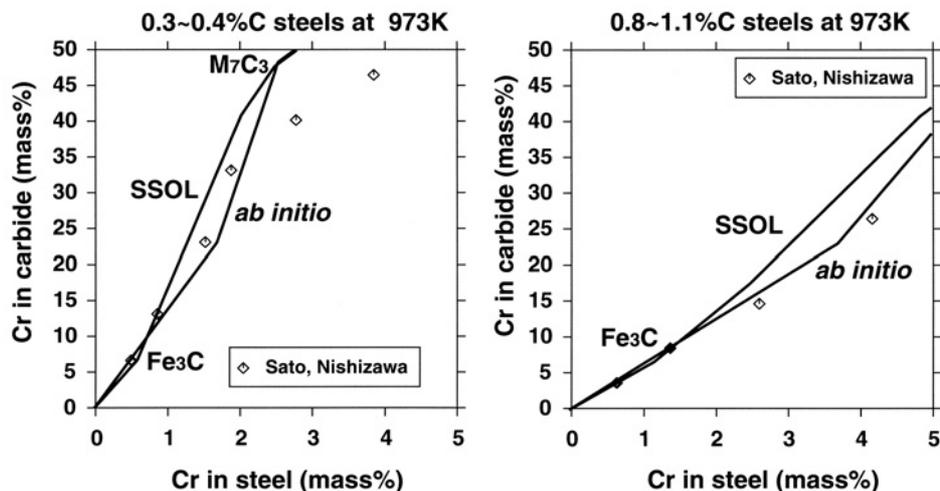


図4 鉄鋼中の特殊炭化物へのCrの分配挙動

エネルギーとして評価することが難しくなる。しかし、基底状態での生成エンタルピーを用いるだけでも、従来のCALPHAD法では達成できなかった状態図計算が可能になることを、Co-Al-CおよびNi-Al-C3元系を例にとって示してみよう。その詳細については別途報告する予定である。

Ni基超耐熱合金においては、fccマトリックスにL1₂構造のγ'相を強化相として析出させ、整合微細な組織を構成する。これに対してCo-Al2元系にはL1₂構造が出現しないために、超耐熱合金に特有の整合微細組織が形成されない。しかしこの合金にCを添加すると、L1₂に類似の構造を有するペロプスカイト型炭化物Kが出現し、Coマトリックスとの間で耐熱性を有する微細構造の形成が期待できる¹⁹⁾。このペロプスカイト型炭化物Kは、L1₂の体心位置にC原子が固溶したE2₁と呼ばれる結晶構造を示し、熱力学的にはL1₂とE2₁の間で連続固溶体を形成する。これと同じ構造を持つFe₃AlCなど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基礎的情報はほとんど知られていない。

そこで、Co-Al-CおよびNi-Al-C3元系におけるE2₁構造の生成エネルギーを第一原理バンド計算により導出し、(M, Al)₃(Al, M)₁(C, Va)₁型 (M=Co, Ni) の3副格子モデルに適用した。すなわち、格子点の数が3:1:1の副格子を考え、一番目の副格子にM (MはCoあるいはNi) を主体としてAlの固溶を考慮する。二番目の副格子はAlを主体にしてMを固溶させ、三番目は侵入型サイトとする。ここでVaは空孔である。このモデルに必要とされる化合物の種類を表4に示した。これらのうちNi₃Al以外には実測値がないので、その他の構造の生成エンタルピーを第一原理計算により求めた。また一部の化合物の生成エントロピー項は、第一原理分子動力学法および相境界の実測値^{19, 20)}を用いて推定した。

図5は、Co-Al-CおよびNi-Al-C3元系の1173Kにおける計算状態図を示したものである。Co-Al-C3元系ではこのK相が安定に出現するのに対し、Ni-Al-C系ではK相は安定に存在しないことなど、これらの3元系の特徴がよく再現され、また計算された相境界も実験結果によく一致していた。熱力学的情報が十分に利用できない合金系の解析では、通常は相境界だけから熱力学的パラメータを評価しなければならないが、その解析には大きな誤差を伴うことが経験的に知られている。第一原理計算を用いて化合物の生成エネルギーを推算しておくことは、このような状況を回避する上できわめて有効な手段であり、第一原理を援用した状態図計算の適用におけるもう一つの好例であろう。

4 おわりに

熱力学的に状態図を計算するいわゆるCALPHAD法は、実測値を用いてパラメータを決定しているために現実の相平衡を正確に再現でき、多元系への拡張も容易である。しかし、直接実験により測定できない熱力学量は、原理的に外挿などの方法を用いて推定せざるを得ない。したがって仔細に観察するとあいまいな根拠でパラメータ化されている値もかなり多いと考えられる。このようなパラメータは、より精度の高い計算や多元系への応用に際して問題を引き起こす可能性がある。1970年代に始まったCALPHADという計算手法は、

表4 (M, Al)₃(Al, M)₁(C, Va)₁型 (M=Co, Ni) 3副格子モデルの記述に必要なパラメータ (単位はkJ/mol)

	M ₃ AlC	M ₄ C	Al ₃ MC	M ₃ Al	Al ₃ M	Al ₄ C
Co-Al-C	-179.0	+98.0	+113.5	-79.6	-90.4	+160.5
Ni-Al-C	-141.0	+61.0	+64.5	(-169.5)	-91.6	+160.5

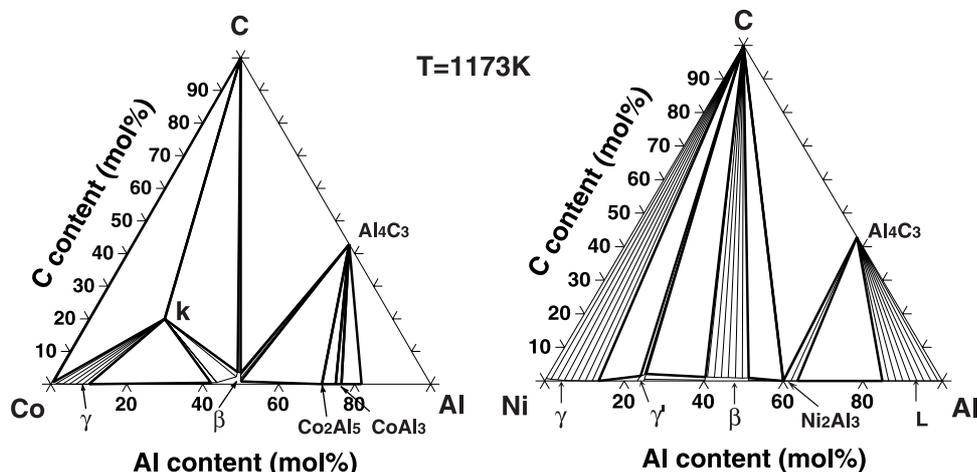


図5 1173KにおけるCo-Al-C およびNi-Al-C3元系状態図の計算結果

30年を経てすでに成熟しつつあるが、このようなパラメータは熱力学データベースにしばしば見出されるので、本稿で述べたような新しい手法を駆使しながら、これらを是正してより正確なデータベースを作り上げていくことが必要とされる時期を迎えていると考えられる。

本研究の遂行にあたっては、東京工業大学木村好里先生、三島良直先生にCo-Al-CおよびNi-Al-C系状態図に関して貴重なご助言と情報をいただきました。また、クラスター変分法を用いた計算では、北海道大学毛利哲雄先生、東北大学Marcel Sluiter先生、川添良幸先生に、第一原理バンド計算については東京大学陳迎先生に多大なご支援を頂きました。この場をお借りして御礼申し上げます。

参考文献

- 1) N. Saunders and A.P. Miodownik : CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) : A Comprehensive Guide, Pergamon Materials Series, Elsevier Science Ltd, Oxford, (1998)
- 2) 大谷博司, 陳迎, 多田羅尚子 : セラミックス, 37 (2002), 529.
- 3) 大場史康 : パソコンで学ぶ材料工学, 金属学会セミナーテキスト, 日本金属学会, (2001), 21.
- 4) J.P. Perdew, K. Burke and Y. Wang : Phys. Rev. B, 54 (1996), 16533.
- 5) D. J. Singh : Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Pub., Boston, (1994)
- 6) 菊池良一, 毛利哲雄 : クラスター変分法, 森北出版, (1997)
- 7) G. Ghosh, C. Kantner and C.B. Olson : J. Phase Equil. 20 (1999), 295.
- 8) H. Ohtani : Proc.Intern.Conf.on Solid-Solid Phase Transformations'99, Japan Inst. Metals, (1999), 701.
- 9) N. Saunders : COST507 : Thermodynamic Database for Light Metal Alloys, ed. by I. Ansara, A.T. Dinsdale, and M.H. Rand, vol.2. Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities, (1998), 89.
- 10) M.H. Rand : COST507 : Thermodynamic Database for Light Metal Alloys, ed. by I. Ansara, A.T. Dinsdale, and M.H. Rand, vol.2. Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities, (1998), 205.
- 11) P. Bellen, K.C. Hari Kumar and P. Wollants : Z.Metallkde, 87 (1996), 972.
- 12) N. Saunders : COST507 : Thermodynamic Database for Light Metal Alloys, ed. by I. Ansara, A.T. Dinsdale, and M.H. Rand, vol.2. Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities, (1998), 40.
- 13) H. Ohtani, Y. Takeshita and M. Hasebe : Mater. Trans. 投稿中.
- 14) H. Ino : Acta metall., 26 (1978), 827. に相境界データが集録されている。
- 15) K. Inoue, N. Ishikawa, I. Ohnuma, H. Ohtani and K. Ishida : ISIJ Int., 41 (2001), 175.
- 16) R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser and K.K. Kelley : Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, ASM, Metals Park, (1973)
- 17) 佐藤知雄, 西澤泰二 : 日本金属学会報, 19 (1955), 385.
- 18) W.J. Liu and J.J. Jonas : ISIJ Int., 34 (1994), 761.
- 19) Y. Kimura, C.T. Liu and Y. Mishima : Intermetallics, 9 (2001), 1069.
- 20) G. Petzow and G. Effenberg : Ternary Alloys, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1990)

(2003年12月1日受付)