

入門講座

状態図(相変態編)—自信を持って使うための熱力学的基礎-5

計算状態図に用いられる熱力学パラメータの評価方法 Evaluation Method of Thermodynamic Parameters for Phase Diagram Calculation

大沼郁雄
Ikuo Ohnuma

東北大学 大学院工学研究科
金属フロンティア工学専攻 助教授

1 緒言

Hansenにより2元系合金の状態図集¹⁾として編纂されて以来、「状態図」が材料のマイクロ組織の設計と制御を行う上で「地図」の役割を果たして来た。1966年にジュネーブで開催された第1回パッテル材料科学会議においてKaufmanが発表した48種に及ぶ2元系合金の計算状態図により、状態図計算における純物質の自由エネルギー、すなわち“Lattice Stability”の重要性が広く認識された。翌年刊行された“Phase Stability in Metals and Alloys”に収録された論文²⁾は、CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法、すなわち、実験データに立脚し、熱力学的解析と計算機による数値演算に支援された状態図の計算手法の礎として現在も語り継がれている。

熱力学パラメータを評価するためには、自由エネルギーを適切に記述するための熱力学モデル、ならびに、熱力学的性質と相平衡に関する正確な実験データが不可欠である。前者については、1908年にVan Laarが正則溶体モデル (Regular Solution Model) を用いて試みた状態図の熱力学的計算³⁾が、「状態図集」に代表される視覚的なデータベースから、数値シミュレーションを支援する「熱力学データベース」への発展に大きく貢献している。これは、A-B 2元系溶体 α 相の自由エネルギー G_m^α を次式により近似して相平衡を計算する手法である。

$$G_m^\alpha = [G_A^\alpha x_A + G_B^\alpha x_B] + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \Omega_{AB}^\alpha x_A x_B \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 G_A^α 、 G_B^α は α 相の状態におけるAとBそれぞれ1モル当たりのGibbsの自由エネルギー (Lattice Stability)、 x_A 、 x_B はA、Bの原子分率である。(1)式 [] 内の第1項はA、B両成分の自由エネルギーの組成平均を、第2項は混合エントロピーを表している。最終項の Ω_{AB}^α はA-B間の相互作用

エネルギーであり、置換型固溶体においては、A-A、B-B およびA-B対の結合エネルギー ϵ_{AA} 、 ϵ_{BB} 、 ϵ_{AB} を用いて次式により表される。

$$\Omega_{AB}^\alpha = N \cdot z \cdot \{ \epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) / 2 \} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 N はアボガドロ数、 z は α 固溶体における配位数である。以上の G_A^α 、 G_B^α 、 Ω_{AB}^α の値を評価することで、共晶、共析、包晶、包析、偏晶、2相分離などの各種の状態図が構成できる。Fig.1 (b) は共晶型状態図の模式図であり、Fig.1 (a) に示した温度 T_1 における液相 (L)、α 相および β 相の自由エネルギー曲線より、 G_m^α と G_m^β の共通接線の接点 (黒丸) により表される安定な相平衡に加えて、液相と α 相間および液相と β 相間の準安定相平衡 (白抜き丸) や2相の自由エネルギーが一致する T_0 線 (一点鎖線) 等の解析が可能である。以上のような20世紀前半における相平衡計算の試みは状態

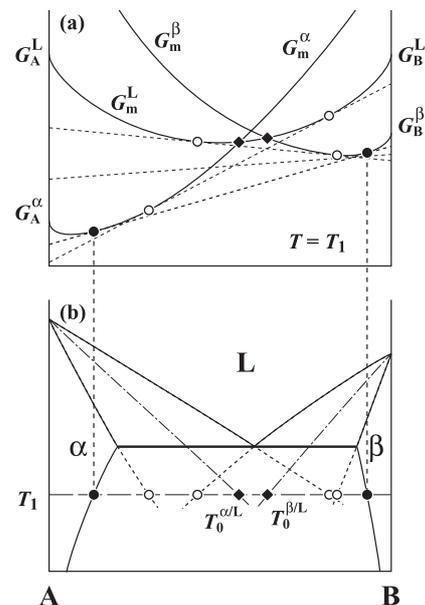


Fig.1 Stable and metastable equilibria in A-B binary eutectic system

図の理論的な解釈に大いに役立つものではあったが、実用合金への展開には至らなかった。一方、実験データについては、FE-EPMAなどの最新の機器を用いた測定精度の向上、ICP発光分光分析や赤外線吸収法などによる微量元素分析を拡散対法に適用した極微量元素の相平衡を測定するための新しい実験手法の確立⁴⁾など、近年の高度な材料開発に適った研究が推進されている。

1973年にはKaufmanとHillertらによって国際的な研究グループが結成されて以来、熱力学データ・相平衡の測定(実験データ)、Inden⁵⁾、Hillert-Jarl⁶⁾による磁気エネルギー近似、Hillert-Staffanssonによる副格子モデル⁷⁾、Ansaraらによる規則-不規則相平衡⁸⁾(熱力学モデル)、ErikssonによるSOLGASMIX⁹⁾やSundman-JanssonによるThermoCalc^{10,11)}あるいはChenらによるPANDAT¹²⁾(計算プログラム)など、CALPHADの機能を遍く発揮するための三要素が集積・開発されてきた。さらには、国際協力により状態図計算の基本的なパラメータである G_A^a 、 G_B^a の推奨値¹³⁾の整備、また、計算に必要な Ω_{AB}^a の値は、比熱や活量等の熱力学的測定値、Miedemaによる現象論的推定法¹⁴⁾および第一原理計算による推定値等に基づき評価され¹⁵⁾、多様な実用合金の熱力学データベースが構築されている。熱力学データベースを実用材料の開発に応用する分野においても、従来の相平衡の計算に加えて、表面・界面エネルギーなど種々の物性値の予測や、データベースを利用して計算される化学自由エネルギーに、組織形態により生じる組織自由エネルギーを併せて、材料の組織変化を予測するシミュレーション技術¹⁶⁾が確立し、実用材料の組織制御への応用に期待が高まっている。本稿では、以上の計算に欠かすことができない熱力学パラメータの評価方法について解説する。

2 熱力学パラメータの種類とその評価

2.1 Lattice Stability

Lattice Stabilityは純物質の様々な結晶構造に対応した自由エネルギーであり、前章で述べた通りSGTE (Scientific Group Thermodata Europe)により推奨値が評価されており¹³⁾、多くの熱力学データベースと計算ソフトウェアに利用されている。液相、BCC相、FCC相およびHCP相の基本構造については、安定・準安定に関わらず大抵の実用元素のLattice Stabilityが評価されているが、その他の結晶構造(例えば、Sn基ハンダ合金において重要なBCT相、RHOMBOHEDRAL相等)についてはデータが入手できないことも少なくない。この場合、自らLattice Stabilityを評価する必要が生じる。Lattice Stabilityの簡便な評価法の一例として、

DinsdaleによるZnのRHOMBOHEDRAL相のLattice Stabilityの推定法¹⁷⁾を紹介する。まず、安定相であるZn(HCP)の融解エネルギーを

$$G_{Zn}^L - G_{Zn}^{HCP} \approx 7322 - 10.5706T \dots\dots\dots (3)$$

と近似する。常温常圧においてRHOMBOHEDRAL構造が安定な、As、BiおよびSbの融解エントロピーの値を参考にして、Zn(RHOMBOHEDRAL)の融解エントロピーを22J/mol・Kと仮定する。すなわち、

$$G_{Zn}^L - G_{Zn}^{RHOMBO} = A - 22T \dots\dots\dots (4)$$

Zn(HCP)が高圧下においても他の結晶構造に変態しないことから、任意の温度(>0)においてZn(RHOMBOHEDRAL)が不安定となるように、Zn(HCP)→Zn(RHOMBOHEDRAL)の変態温度を-200Kに設定する。このとき、(3)式-(4)式は

$$G_{Zn}^{RHOMBO} - G_{Zn}^{HCP} \approx (A - 7322) + 11.4294T = 0$$

at $T = -200K$

が成り立つ。以上より、DinsdaleはZn(RHOMBOHEDRAL)のLattice Stabilityを

$$G_{Zn}^{RHOMBO} - G_{Zn}^{HCP} = 2285.88 + 11.4294T \approx 2300 + 11.5T \dots\dots\dots (5)$$

と評価した。

2.2 相互作用パラメータ

純物質の自由エネルギーであるLattice Stabilityが計算対象とする合金状態図に現れる全ての安定相について確定していれば、相互作用パラメータ Ω を用いて任意組成の溶体相の自由エネルギーが計算できる。通常 Ω は温度と濃度の関数として表されており、A-B 2元系合金であれば、Redlich-Kisterによる次式が適用される。

$$\Omega_{AB} = \sum_{i=0}^n \Omega_{AB}^i (x_A - x_B)^i \dots\dots\dots (6)$$

$${}^i\Omega_{AB} = a + bT + cT \ln T \dots\dots\dots (7)$$

また、A-B-C 3元系の自由エネルギーは、A-B、A-CおよびB-C各2元系の(6)式を用いて表されるRedlich-Kister-Muggianu形式¹⁸⁾に3成分間の相互作用パラメータ項

$$\Omega_{ABC} = {}^0\Omega_{ABC}x_A + {}^1\Omega_{ABC}x_B + {}^2\Omega_{ABC}x_C \dots\dots\dots (8)$$

を加えた次式が一般的に利用されている。

$$G_m = [G_A x_A + G_B x_B + G_C x_C] + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) + x_A x_B \Omega_{AB} + x_A x_C \Omega_{AC} + x_B x_C \Omega_{BC} + x_A x_B x_C \Omega_{ABC} \dots \dots \dots (9)$$

上述した相互作用パラメータは、合金の熱容量や混合エンタルピー、化合物相の生成エンタルピー、構成元素の活量等の熱力学データと平衡組成や変態温度等の相境界データ等の計算結果が測定値に一致するように評価される。簡単な合金系については、手入力の見当違いにより値を推定することも可能であるが、任意の組成と広範囲の温度に関して、相互作用パラメータの組成依存と温度依存を決定するためには、Thermo-CalcのPARROTモジュール¹⁹⁾等の最適化プログラムが利用できる。Fig.2にSSOLデータベースに収録されているFe-Al 2元系状態図²⁰⁾の計算結果を実験データと共に示した。図中左下に付した三角形のマークはThermo-Calcで計算した状態図であることを表す。ここで注意すべき点は、Fe-Al 2元系のFCC固溶体相の相互作用パラメータ Ω_{AlFe}^{FCC} は、Fe側 γ ループ内の0~1.3at.%、900~1400℃と純Al近傍の660℃以下の極限られた組成・温度範囲の実験データに基づいて、全組成・温度範囲について評価せざるを得ないため、Fe:Al=1:1近傍の中間組成におけるパラメータの信頼性が疑念される。実際、SSOLのパラメータ Ω_{AlFe}^{FCC} を用いて、Fe-Al-C 3元系等のFCC相が広い濃度範囲に拡大するような合金系の平衡計算を行った場合に、3元系FCC相の単相領域が実験データと大きく異なるといった経験を有する読者がいるのではないだろうか。このような弊害を改善するためには、FCC相が広い濃度範囲に拡大するFe-Al-CあるいはFe-Al-Mn 3元系等の熱力学解析において、2元系のパラメータ Ω_{AlFe}^{FCC} を再評価することにより、計算結果の精度を大きく向上させることができる。Fig.3に Ω_{AlFe}^{FCC} を再評価して計算したFe-Al-Mn 3元系状態図を示す²¹⁾。3元系状態図の計算には、各2元系の相互作用パラメータの信頼性が重

要であることを示す一例である。さらに、Fe-Al 2元系には安定相として存在しないHCP相の相互作用パラメータ Ω_{AlFe}^{HCP} も、多元系合金の相平衡を精度良く推定するために評価する必要が生じる場合もある。

Fe基2元系合金では、熱力学データと相平衡に関する実験値が共に揃っている場合が多いが、状態図はあるが熱力学データに関する実験値が存在しない場合も多く見受けられる。このような場合には、相平衡に関するデータのみを用いて相互作用パラメータ等を評価せざるを得ないが、各平衡相の相互作用パラメータの相対値さえ適当に定めれば、相平衡は如何ようにでも再現可能であるため、相互作用パラメータの絶対値を評価するうえで、基準となる熱力学データが必須となる。熱力学データの実験値が存在しない場合には、Fig.4 (a)に図示したMiedemaのグループが推定したFe-X 2元系の液相の相互作用パラメータ Ω_{FeX}^L ²²⁾が参考値として利用できる。Fig.4 (b)に示した通り、Miedemaらによる推奨値とASMによるFe基2元系合金の状態図集²³⁾に収録されている Ω_{FeX}^L およびSSOLデータベース²⁴⁾において評価されている Ω_{FeX}^L の値の間にはおおよその相関が見られるので、Miedemaらの推奨値は、熱力学解析を行うための参考値として十分信頼できる。

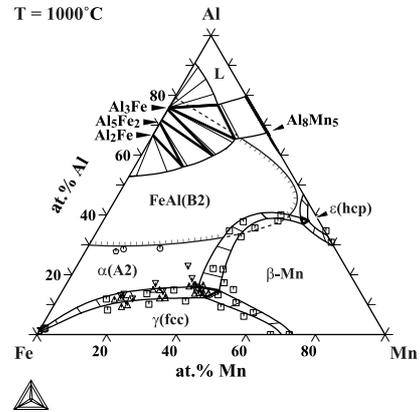


Fig.3 Evaluated phase diagram of the Fe-Mn-Al ternary system²¹⁾

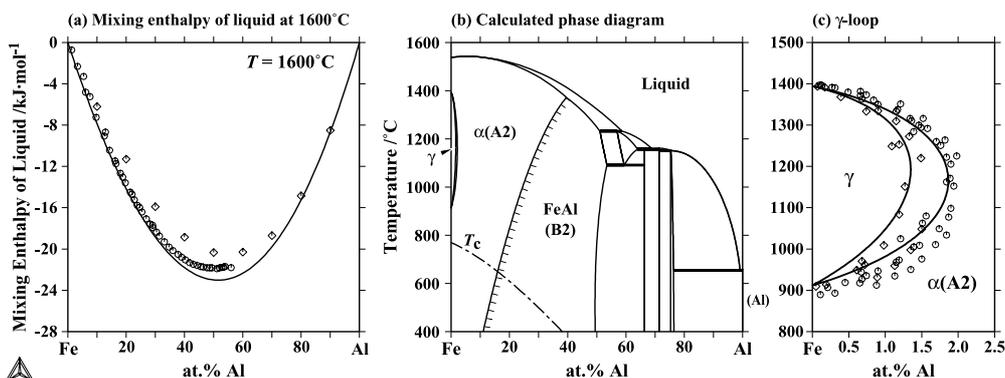


Fig.2 Evaluated phase diagrams of the Fe-Al binary system²⁰⁾

2.3 磁気変態

合金の相安定性に及ぼす磁気エネルギーの影響については、Zenerによる報告²⁵⁾以来、多くの研究がなされてきた。Thermo-Calc等の相平衡計算ソフトウェアには、Indenにより提案された磁気比熱の近似関数⁵⁾をHillertとJarlが簡素化したモデル⁶⁾が利用されており磁性相 ϕ の純物質Aのキュ

リー温度 T_c^ϕ (あるいはネール温度)と磁気モーメント β_A^ϕ 、およびA-B合金相の T_c^ϕ と β^ϕ をRedlich-Kister型の濃度関数として表すためのパラメータ T_{cAB}^ϕ と β_{AB}^ϕ をそれぞれ評価する必要がある。例えばFig.5 (c) に示したFe-Co 2元系の状態図²⁶⁾における α (BCC) 相を考えた場合、(Fe, Co) α 相の磁気変態点はCo濃度が0~20at.%までは測定可能であるが、20at.%以上では、 γ (FCC) 相の安定領域まで T_c^ϕ が上昇してしまうため、 T_c^ϕ 値を直接測定することができなくなる。また、422℃以上のCoの安定相はFCC相なので、BCC構造の純Coの T_{cCo}^α も併せて評価しなければならない。Indenらは、Co濃度が20at.%以上かつ1000℃以上のBCC準安定領域における T_c^ϕ を間接的手法によりFig.5 (c) のように決定した²⁷⁾。さらに、純Feから70at.%Coまでの安定・準安定BCC相の磁気変態温度 T_c^ϕ を純Co軸に外挿することにより、 $T_{cCo}^\alpha = 1450K$ と評価している。以上のように、自由エネルギーの磁気項を計算するためのパラメータの評価には、様々な工夫が必要な場合が多い。

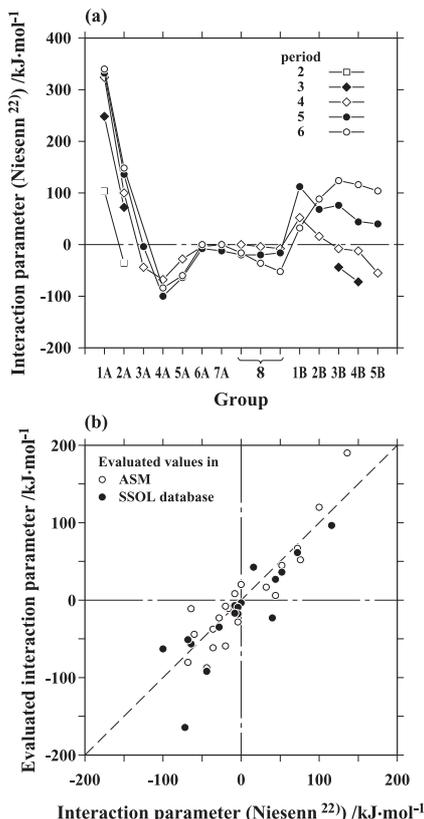


Fig.4 Interaction parameters of Fe-X liquid alloy predicted by Niessen et al.²²⁾ and comparison with evaluated values in ASM monograph²³⁾ and SSOL database²⁴⁾

2.4 規則-不規則変態

Ni合金における γ' -Ni₃Al相と β -NiAl相、Ti合金における γ -TiAl相と α_2 -Ti₃Al相は、FCC相が規則化したL1₂ (Ni₃Al)、L1₀ (TiAl)、BCC相が規則化したB2 (NiAl) およびHCP相が規則化したD0₁₉ (Ti₃Al) 構造を有し、いずれも実用上重要な規則相である。さらに、最近ではCo-Al-W 3元系においてL1₂規則構造を有する規則相Co₃ (Al, W) がNi基耐熱合金の γ - γ' 組織に類似した析出組織を呈することが見出され²⁸⁾、新たなCo基耐熱合金への展開が期待されるなど、規則-不規則変態が関与する相平衡を精度良く計算できるような、熱力学モデルとデータベースの開発への要望が高まっている。従来のデータベースにおいては、同じ基本構造

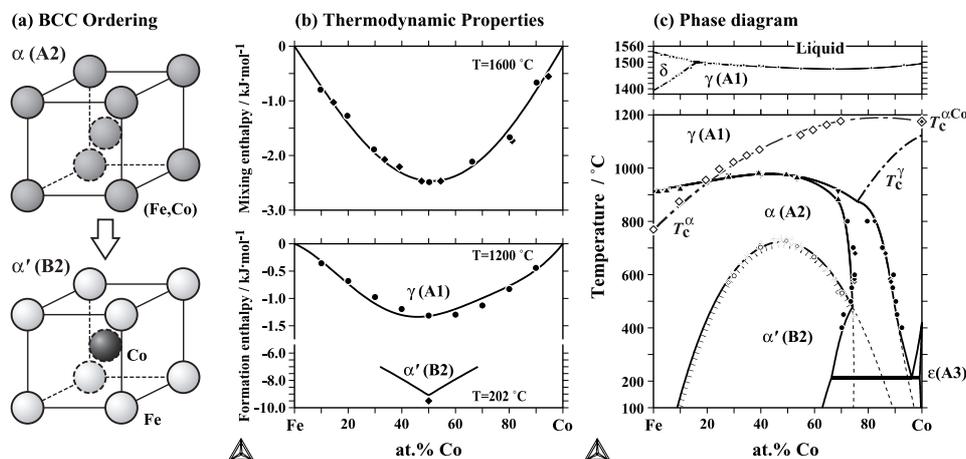


Fig.5 B2 ordering in the Fe-Co system (a), evaluation of thermodynamic parameters of the Gibbs energy and B2 ordering contribution (b), and calculated phase diagram (c)²⁶⁾

を共有する、例えば、Ni-Al系の γ -Ni (FCC) 相とその規則相 γ' -Ni₃Al (L1₂) 相とが、全くの別相として定義されており、自由エネルギー曲線の規則-不規則変態を挟んだ連続性が忠実に再現されておらず、計算の精度に悪影響を及ぼすことが懸念される。また、BCC格子のA2/B2/D0₃変態における2次変態を正確に再現することもできない。以上の弊害を解消するために、近年、不規則相と規則化の自由エネルギーを分離して、それぞれ独立に評価できる熱力学モデルが Ansaraらによって考案され⁸⁾、普及しつつある。このモデルでは、これまでの多元系合金の熱力学データベースにおいて、既に評価が進んでいる不規則BCC相や不規則FCC相のパラメータをそのまま継承して、規則化の自由エネルギー ΔG_m^{ord} のみを不規則成分 G_m^{dis} に追加する形で規則相の自由エネルギー G_m^{ord} ($=G_m^{dis} + \Delta G_m^{ord}$) が計算できるメリットを有している。 ΔG_m^{ord} は副格子モデルを用いて記述されるため、パラメータ数は一見多くなるが、独立なパラメータを絞り込むことで、その評価を簡略化できる。例えば、Fig.5 (a) に示したFe-Co 2元系におけるA2/B2規則-不規則変態を評価する場合、不規則A2相の自由エネルギーを、以前にFernandez Guillermetにより評価されたパラメータ²⁹⁾で表すのであれば、規則化の寄与については、Fe:Co=1:1の組成におけるA2/B2変態温度 $T_c^{A2/B2}(0.5)$ ($\approx 1000\text{K}$) となるようなBWG近似の第1隣接原子間の相互作用パラメータ $W_{AB}^{(1)}$ ($=kT_c^{A2/B2}(0.5)/2 \approx 500k$, k はボルツマン定数) を副格子モデルに展開すれば、1つの独立パラメータ $W_{AB}^{(1)}$ のみにより、全ての副格子パラメータが記述できる。実際のA2/B2相境界は、左右非対称である場合があるので、正則溶体近似における Ω と同様に $W_{AB}^{(1)}$ の組成依存を考慮するなどの工夫が必要な場合もあるが、BWG近似を展開する形で規則化の寄与 ΔG_m^{ord} を導出すれば、必要最小限の独立パラメータを用いて、多元系への拡張が容易に行える。

3 パラメータ評価方法の応用 —マイクロアロイング鋼の状態図の熱力学的解析³⁰⁾

鋼中におけるマイクロアロイング元素M (M=Ti, Nb, V) の炭化物と窒化物の溶解度積が全て明らかであり、Fe-M-X (X=C, N) 各3元系の熱力学パラメータが評価されていれば、鋼中の複合炭窒化物 (Ti, Nb, V) (C, N) の溶解析出挙動が予測できる。ただし、複合炭窒化物は (Ti, Nb, V) と (C, N) の構成比が1:1の化学量論化合物であり、化合物中にFeが固溶しない仮定を設け計算を行う。このとき、オーステナイト中のM₁X₁化合物の溶解度積 $[M_1X_1]$ ($= [\text{mass \% } M_1] [\text{mass \% } X_1]$) は、Fe-M₁-X₁ 3元系における溶解度積 $[M_1X_1]_{\text{tern}}$ と各元素の副格子上的サイトフラクション y_M^{NaCl} 、

y_X^{NaCl} を用いて次式により表される。

$$[M_1X_1] = [M_1X_1]_{\text{tern}} y_{M_1}^{NaCl} y_{X_1}^{NaCl} \exp \left[- \left\{ y_{M_2}^{NaCl} y_{X_2}^{NaCl} K_{M_1M_2} + y_{M_3}^{NaCl} y_{X_2}^{NaCl} K_{M_1M_3} - L_n \right\} / RT \right] \dots \dots \dots (10)$$

ここで、 L_n は炭窒化物相内での原子間相互作用パラメータ $L_{M_1, M_2, X}^{NaCl}$ と L_{M, X_1, X_2}^{NaCl} の関数、また、 $K_{M_1M_2}$ は、元素M₁とM₂の炭化物および窒化物の生成エネルギーの関数である。

以上より、複合添加の影響は、Fe-M-X 3元系における炭化物あるいは窒化物の溶解度積に、相互作用エネルギー項 ($L_{M_1, M_2, X}^{NaCl}$, L_{M, X_1, X_2}^{NaCl}) と生成自由エネルギー項 ($K_{M_1M_2}$) を含むexp項を乗じる効果がある。従って、L項とK項を構成するパラメータの値を評価することにより、鋼中におけるNaCl型複合炭窒化物の平衡組成が計算できる。

L項の値は、M₁-M₂-XあるいはM-X₁-X₂ 3元系における3元化合物相内の相互作用エネルギーを表す熱力学パラメータにより定量化できるが、これらのパラメータを実験データに基づき評価することは容易ではない。そこで、筆者らは2元化合物M₁X/M₂XあるいはMX₁/MX₂間の格子定数のミスフィットと相互作用パラメータ間の相関に着目して、計算に必要な相互作用パラメータを評価した。Fig.6 (a), (b) に格子定数のミスフィットと相互作用エネルギーの関係を示す。一部の化合物に関する実測値 (Fig.6 (a) 中の黒丸) から、経験式

$$L_{M_1, M_2, X}^{NaCl} \text{ or } L_{M, X_1, X_2}^{NaCl} = 6.03 \times 10^6 \left(\frac{\Delta a}{a} \right)^2 \text{ (J/mol)} \quad (11)$$

が導出される。相互作用エネルギーの実測値が無い化合物 (Fig.6 (a), (b) 中の矢印) については、この経験式を参照して、格子定数のミスフィットから相互作用エネルギーの値を推定した。

一方、K項の値は、M₁-M₂-C-N 4元系における、炭化物と窒化物の生成エネルギーの差として、次式で表される。

$$K_{M_1M_2} = {}^\circ G_{M_1C}^{NaCl} - {}^\circ G_{M_2C}^{NaCl} - {}^\circ G_{M_1N}^{NaCl} + {}^\circ G_{M_2N}^{NaCl} = \Delta G_{M_1C}^f - \Delta G_{M_2C}^f - \Delta G_{M_1N}^f + \Delta G_{M_2N}^f \quad \dots \dots (12)$$

この式で、 $K_{M_1M_2}$ の値が正の場合には、(M₁N-M₂C) の方向に、負の場合には (M₁C-M₂N) の方向に相分離し、その臨界温度 T_c は次式により表される。

$$T_c = \frac{K_{M_1M_2}}{R} (y_{M_1} y_{M_2} y_C y_N) \quad \dots \dots \dots (13)$$

以上のように評価した複合炭窒化物 (Ti, Nb, V) (C, N) の熱力学パラメータを、鉄鋼の熱力学データベースに組み込むことで、マイクロアロイング鋼中の炭窒化物の相平衡の計算が可能になる。

Fig.6 (c) はIVB元素のTi, Zr, Hf、およびVB元素のV、

Nb, TaのNaCl型炭・窒化物の $K_{M_1M_2}$ の値の温度依存性を示している。これらの熱力学データを用いることによって、複合炭窒化物の相分離挙動を予測することができる。Fig.6 (d)に1273Kにおける2相分離(図中実線。点線はスピノード線)を計算した結果を示す。以上のように、熱力学パラメータが直接求められない場合でも、導出した経験則に従ってパラメータを推定し、相平衡の計算に利用することも可能である。

4 おわりに

本稿では、合金状態図の計算に利用される基礎的な熱力学パラメータを紹介し、それぞれの評価方法を例を挙げて示した。近年では、実験では実測し難い化合物相の生成エンタルピーを第一原理計算により推定し、得られた計算値を実験データと同様に熱力学解析に援用して、状態図を詳細に計算する試みが展開され成果を挙げつつある³¹⁾。本稿がこれから状態図の計算、さらには自ら熱力学解析を始める研究者諸氏の参考になれば幸いである。

参考文献

- 1) M. Hansen and K. Anderko : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, (1958)
- 2) 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, (1967), 125.
- 3) J.J. Van Laar : Z. Physik. Chem., 63 (1908), 216,
- 4) K. Inoue, I. Ohnuma, H. Ohtani, K. Ishida and T. Nishizawa : ISIJ Int., 38 (1998), 991.
- 5) G. Inden, Proc. Project Meeting CALPHAD V, Düsseldorf, (1976), III.4-1.
- 6) M. Hillert and M. Jarl : CALPHAD, 2, (1978), 227.
- 7) M. Hillert and L.I. Staffansson : Acta Chem. Scand., 24 (1970), 3618.
- 8) I. Ansara, N. Dupin and B. Sundman : CALPHAD, 21, (1997), 535.
- 9) G. Eriksson : Chem. Scr., 8 (1975), 100.
- 10) B. Sundman, B. Jansson and A.O. Andersson : CALPHAD, 9 (1985), 153.
- 11) J.-O. Anderson, T. Helander, L. Hoglund, P. Shi and B. Sundman : CALPHAD, 26 (2002), 273.
- 12) S.-L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y.A. Chang, X.-Y. Yan, F.-Y. Xie, R. Schmid-Fetzer and W.A. Oates : CALPHAD 26 (2002), 175.
- 13) A.T. Dinsdale : CALPHAD, 15 (1991), 317.
- 14) F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema and A.K. Niessen : Cohesion in Metals, Elsevier, Amsterdam, (1988)
- 15) L. Kaufman, P.E.A. Turchi, W. Huang and Z.-K. Liu : CALPHAD, 25 (2001), 419.
- 16) 小山敏幸 : まてりあ, 42 (2003), 397.
- 17) A.T. Dinsdale, quoted by D.V. Malakhov, CALPHAD, 24 (2000), 1.
- 18) Y.M. Muggianu, M. Gambino and J.P. Bros : J. and 64 (1908), 257.

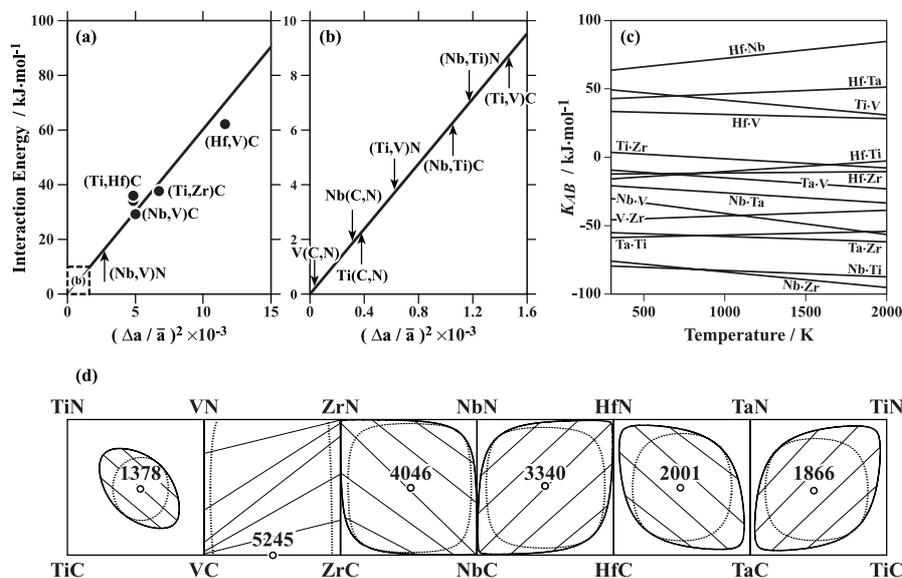


Fig.6 Correlation between the interaction energy and the misfit factor in transition metal carbides, nitrides and carbonitrides (a), (b), comparison of K values (c), and calculated phase separations in complex carbonitride systems (d)

- Chim. Phys., 72 (1975), 83.
- 19) B. Jansson : TRITA-MAC-0234, Div. Phys. Metall., Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, (1984)
 - 20) M. Seiersten, (1991), quoted in SSOL 4.8, The SGTE General Alloy Solution Database, V4.8, (2004)
 - 21) R. Umino, X. J. Liu, Y. Sutou, C. P. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida : J. Phase Equilib. & Diffusion, 27 (2006), 54.
 - 22) A.K. Niessen, F.R. de Boer, R. Boom, P.F. de Châtel, W.C.M. Mattens and A.R. Miedema : CALPHAD, 7 (1983), 51.
 - 23) Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, ed. by H. Okamoto, ASM International, Materials Park, (1993)
 - 24) SSOL 4.8, The SGTE General Alloy Solution Database, V4.8, developed by SGTE (Scientific Group Thermo-
data Europe), (2004)
 - 25) C. Zener : Trans. AIME, 203 (1955), 619.
 - 26) I. Ohnuma, H. Enoki, O. Ikeda, R. Kainuma, H. Ohtani, B. Sundman and K. Ishida : Acta Materialia, 50 (2002), 379.
 - 27) G. Inden and W.O. Meyer : Z. Metallkd., 66 (1975), 725.
 - 28) J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida : Science, 312 (2006), 90.
 - 29) A. Fernandez Guillermet : High Temp. - High Pressures, 19 (1987), 477.
 - 30) K. Inoue, N. Ishikawa, I. Ohnuma, H. Ohtani and K. Ishida : ISIJ Int., 41 (2001), 175.
 - 31) H. Ohtani, M. Yamano and M. Hasebe : ISIJ Int., 44 (2004), 1738.

(2006年7月4日受付)