

特別講演

□第179回春季講演大会浅田賞受賞記念特別講演

Fe 基合金状態図の決定と熱力学解析

Determination of Phase Diagrams and Thermodynamic Assessment of Fe-based Alloys

大沼郁雄 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
構造材料研究拠点
Ikuko Ohnuma 首席研究員



*脚注に略歴

1 はじめに

Fe-Si2元系は、珪素鋼板の基本系であり、近年、鋼の高強度化のためにSiが必須の添加元素として利用されているため、従来にも増してその重要性が高まっている。Fig.1 (a) に示したASMによるFe-Si2元系状態図¹⁾によれば、Siの添加により α -Fe (BCC) が安定化され γ ループを描き、さらにSi濃度が増すと、BCCの規則相である $B2$ と $D0_3$ 相が現れ、共に融点まで安定に存在している。また、Fig.1 (b) の拡大図のように、 $B2/D0_3$ 規則-不規則相境界に沿った700°C以下の温度域で $B2 + D0_3$ の相分離が報告されている²⁾。鉄鋼材料の組織制御を行う上で、熱力学データベースを利用して状態図を計算するCALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法が

必要不可欠なツールとなって久しいが、Fe-Si2元系の計算状態図³⁾を精査すると、① BCC相の熱力学モデルが2つの副格子 (2 Sub-lattice) までとなっているため、規則構造の計算は $B2$ 相までに限られており、また、② 2500°C以上になると倒立型の液相2相分離が現れ、液相の相互作用パラメータに不適切な値が用いられていることが示唆される。さらに、実験状態図における $B2 + D0_3$ の相分離についても、上端部が2つの $D0_3$ 相が分離するような半円状に閉じており、BWGモデルに基づく計算結果とは異なった特徴を呈するなど、計算と実験の双方に不明瞭な点が散見される。

Fe-Ni2元系は様々な磁性材料の基本系であり、また、近年ハイエントロピー合金の基本成分として相平衡や相安定性の正確な解析が求められている。Fig.1 (c) に示したASMに

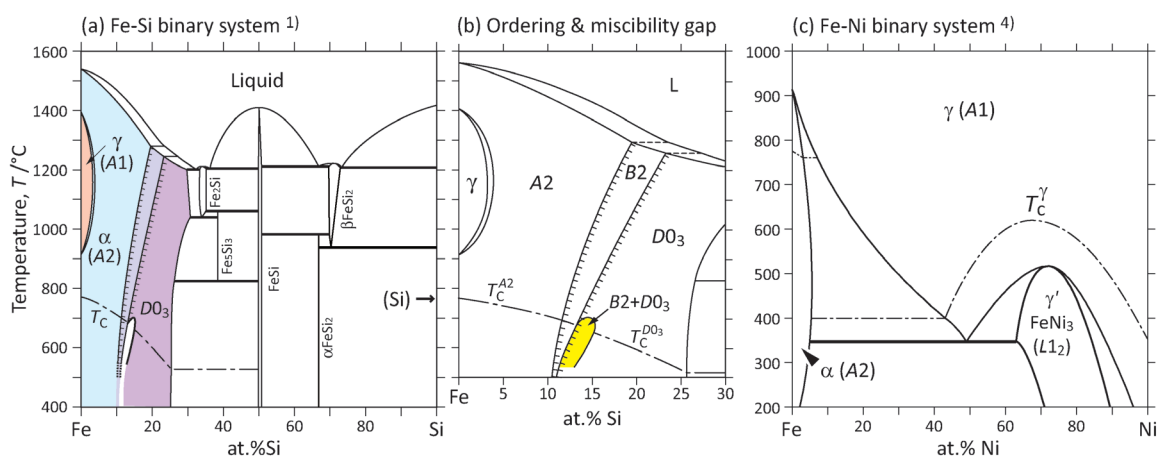


Fig.1 (a) entire and (b) enlarged phase diagrams of the Fe-Si binary system assessed by Kubaschewski¹⁾. (c) phase diagram consisting of solid phases in the Fe-Ni binary system assessed by Swartzendruber⁴⁾.

* 1993年に東北大学にて修士を取得後、工学部助手に就任、2000年に博士号を取得、2010年に工学研究科助教授(准教授)を経て、2015年に物質・材料研究機構に転籍した。一貫して、実験と計算による材料の相平衡と組織制御に関する研究に従事している。

よるFe-Ni2元系状態図⁴⁾(固相平衡)によれば、Niの添加により γ Fe (FCC)が安定化され全率の固溶体を形成し、さらにNi濃度が増すと、FCCの規則相である $L1_2$ -FeNi₃相が現れる。また、近年の第一原理計算⁵⁾やCALPHAD法による計算状態図⁶⁾においては、 $L1_0$ -FeNi規則相の存在も示唆されている。 α Fe (BCC) 中へのNiの溶解度に着目すると、912℃の A_3 点以下の $\alpha + \gamma$ 2相域において、温度の低下に伴いNiの溶解度が増加し、500℃近傍で最大(～5at.%)となり、以下減少する、所謂「逆行溶解度」を呈している。この溶解度、特に、500℃以下の比較的低温における溶解度は、高温の γ Feを焼入れてマルテンサイト変態させた組織を、所定の温度で熱処理を施した後に、 γ (Fe, Ni)析出物の有無をX線回折やTEMによる組織観察と組成分析を駆使して決定されている⁷⁻⁹⁾。しかし、マルテンサイト組織の母相中に γ (Fe, Ni)を析出させる手法は、厳密には α Feと γ (Fe, Ni)との平衡と異なることが予想される。

本稿ではFe-Si2元系の $A2/B2/D0_3$ の規則不規則変態と相分離の相境界を実験により決定し、4つの副格子(4 Sub-lattice)を用いたs-CEF (split Compound Energy Formalism)モデルによりBCC相の自由エネルギーを近似し、熱力学解析を行った結果¹⁰⁾、および、Fe-Ni2元系の400℃から700℃の温度範囲における α Fe (BCC) 中へのNiの溶解度を測定し、得られた実験データに基づき、FCC相の4副格子s-CEFモデルを用いて熱力学解析を行った結果¹¹⁾を紹介する。

2 Fe-Si2元系状態図の決定と熱力学解析

2.1 実験方法

2.1.1 Fe-Si合金の作製と熱処理

電解Fe (99.95%)と電解Si (99.999%)を原料とし、Fig.2の×印に示した組成のFe-Si合金をArガス雰囲気中において高周波溶解炉により作製した。円柱状インゴットの表面を研削した後、実験に供した。試料を1100℃で熱間圧延し、厚さ2mmの板材とした。適当な大きさに切出した板材を1100℃で10分間均質化熱処理を施した後、氷水中に焼入れた。均質化熱処理した試料の表面を研磨して酸化被膜を取り除いた後、2×5×10 (mm)の試料を切出して、表面研磨・エタノール洗浄後、透明石英管中に真空封入した。所定の時間平衡化熱処理を施した後、試料を氷水中に焼入れた。

2.1.2 組織観察と組成分析

平衡化熱処理後の試料を熱間埋込装置(ストルアス社製シトプレス-1)により導電性の黒色樹脂に埋め込み、湿式研磨、バフ研磨および振動研磨を施した後、エタノール中で超

音波洗浄した。FE-EPMA(日本電子製:JXA-8500F)を用いて、反射電子(BSE)像を観察した。FE-EPMAを用いて、加速電圧が6kV、照射電流が10nAの条件で平衡組成の定量分析を行った。EPMAによる組成分析では、照射電子が試料内部で散乱し空間分解能が制限されるが、FE-EPMAにより上記の条件で定量分析を行う場合、空間分解能は0.3～0.4 μ m程度であることを確認している。

2.1.3 規則構造の解析

2相組織が得られた試料について、透過型電子顕微鏡を用いて2相の規則構造を同定した。バルク試料から放電加工により薄膜試料を切り出し、平行研磨器によって厚さ50 μ m以下まで研磨後、 ϕ 3mmの円盤状に打ち抜いた。これにストルアス社製テヌボール5を用いてジェット研磨を施し、TEM観察用の試料を作製した。

2.1.4 Fe-Si拡散対の作製と熱処理

Fig.2の●と◆印に示したSi濃度の異なる2種のインゴットから約6mm角の立方体試片をファインカッターで切り出し、#600までのエメリー紙を用いて試片の上面と下面が平行になるように湿式研磨した。熱間加工再現試験機(富士電波工機製Thermec-Master_Z)を用いて、2種の試片を真空中で高周波熱間加圧接合した。接合条件は950℃×1時間、0.1mbarで圧縮した。接合後の拡散対は試験機チャンバー内で放冷した。

拡散対表面の酸化被膜を湿式研磨により取り除き、エタノール中で超音波洗浄した後、透明石英管に真空封入し、

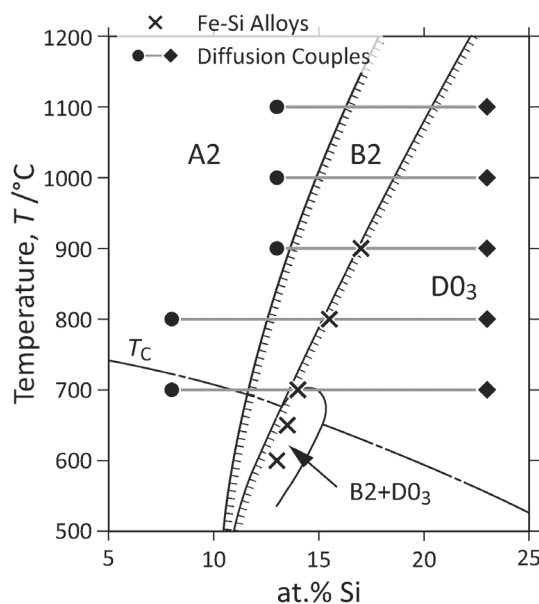


Fig.2 Prepared alloys and diffusion couples.

Fig.2に示した温度で所定時間拡散熱処理を施した後、拡散対を氷水中に焼入れた。

2.1.5 拡散対の組成プロファイル分析

FE-EPMAを用い、加速電圧が15kV、照射電流が10nAの条件で相境界を挟んで両側100～数100 μm の範囲で定量分析(線分析)を行った。上記測定条件でのEPMAの空間分解能は、1 μm 程度と考えられるため、測定点の間隔を1 μm として線分析を行った。

2.2 BCC相(αFe (A2), B2, D0_3)の熱力学モデルと熱力学解析

CALPHAD法は、正則溶体モデルや副格子モデル¹²⁾を用いて生成相の自由エネルギーを記述し、実験状態図、比熱や活量などの熱力学データに基づき総合的に評価された熱力学パラメータをデータベース化して多元系へ拡張するなど、実用面を重視する解析方法である。Fe-Si2元系で熱力学計算の対象とする液相とFCC相(γFe (A1))は準正則溶体近似、BCC相(αFe (A2), B2, D0_3)の自由エネルギーは4つの副格子モデルにより記述した。詳細は文献¹⁰⁾を参照されたい。既存のFe-Si2元系の熱力学解析³⁾では、BCC相の自由エネルギーは2つの副格子モデルにより記述されているが、このモデルでは D0_3 相の自由エネルギーを計算することができない。今回の熱力学解析では2つの副格子(BCCの体隅位置と体心位置)のそれぞれをさらに2分割して副格子を4つに増やすことにより、 D0_3 規則構造の計算を行った。計算にはAnsaraらにより提案されたs-CEFモデル¹³⁾を用いた。このモデルでは、不規則状態(A2)の自由エネルギー G_m^{A2} を準正則溶体近似で記述し、4 Sub-latticeで記述したB2および D0_3 規則化の自由エネルギー $G_m^{B2/\text{D0}_3}$ を G_m^{A2} に加算して、BCC相(αFe (A2), B2, D0_3)の自由エネルギーを計算している。その他の化合物相は化学量論組成のラインコンパウンドとして扱い、ダイヤモンド構造のSiにはFeが固溶しないものとした。計算にはSundmanらが開発したThermo-Calc¹⁴⁾を利用した。液相の混合エンタルピーの実験値¹⁵⁾と相平衡に関する既存の実験データ¹⁶⁾に加えて、本研究の実験により得られたBCC相の規則化と相分離の測定値を参照して、Thermo-CalcのParrotモジュールを用いて、Fe-Si2元系平衡状態図に現れる各相の熱力学パラメータを最適化した。

2.3 実験結果

2.3.1 Fe-Si合金におけるBCC相の相分離

Fig.3に(a) Fe-13.5at. %Si合金を650 $^{\circ}\text{C}$ で180hと(b) Fe-13at. %Si合金を600 $^{\circ}\text{C}$ で2500h平衡化熱処理した試料において観察された2相組織のBSE像を示す。(a)の結晶粒内では、

非常に微細かつ規則的に配列した層状の2相が観察され、結晶粒界部には粗大化した2相が観察された。(b)の600 $^{\circ}\text{C}$ で2500時間熱処理した試料では、FE-EPMAによる定量分析の空間分解能(0.3～0.4 μm)を上回る大きさの、粗大化して矩形の短辺が1 μm 程度の2相組織と成ったため、(a) 600 $^{\circ}\text{C}$ と(b) 650 $^{\circ}\text{C}$ における2相の平衡組成をFE-EPMAにより定量分析した。700 $^{\circ}\text{C}$ 以上のB2/ D0_3 相境界近傍の試料については、計算ではB2 + D0_3 の相分離が予測されたが、本研究における実験ではいずれも単相組織が得られた。SchlatteらはB2 + D0_3 の相分離の駆動力が非常に小さいため、相分離に伴う異相界面形成のエネルギーとの兼ね合いで、本来2相が平衡する組成と温度でも単相組織しか得られないことを指摘している¹⁷⁾。以上より、700 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度では、合金法により相分離を確認することができなかったため、拡散対法により相分離組成を調査した。

2.3.2 相分離組織の規則構造

Fe-13 at. %Si合金に600 $^{\circ}\text{C}$ で1500時間平衡化熱処理し得られた2相組織における(111) D0_3 規則反射による暗視野像をFig.3 (c)に示した。またFig.3 (d)および(e)に[0 $\bar{1}1$]方向から電子ビームを入射したときの写真(c)における(d)暗

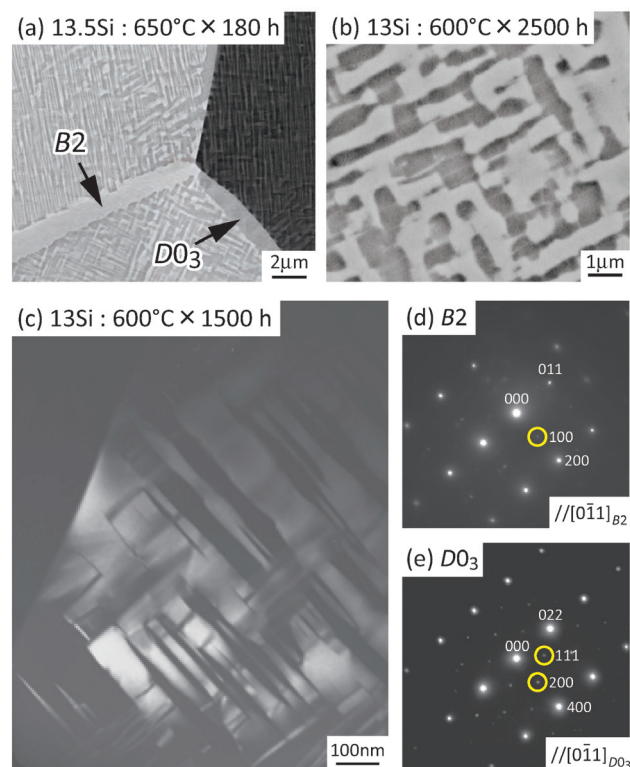


Fig.3 (a) and (b) BSE images of two-phase microstructures of the Fe-Si alloys. (c) Dark field image taken from (111) D0_3 super-lattice reflection and selected area electron diffractions of (d) dark and (e) bright phases in (c).

相と (e) 明相の制限視野電子回折図形を示した。この結果より、(d) 暗相は $B2$ 構造、(e) 明相は $D0_3$ 構造と同定される。しかし、実験および後述する計算状態図によれば、前節において測定した平衡組成のうち低Si濃度側の組成は、 $A2$ 不規則相の領域であるため、 600°C あるいは 650°C の熱処理時は $A2+D0_3$ の2相であった組織が、冷却中に $A2$ 相が $B2$ 相に規則化した可能性も考えられ、更なる検討が必要である。

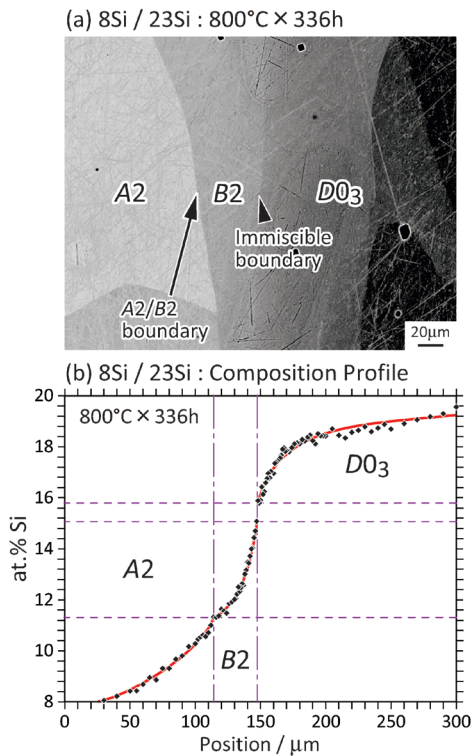


Fig.4 (a) BSE image of a diffusion couple heat-treated at 800°C for 336h and (b) profile of at.% Si across an $A2/B2$ disorder-order boundary and a $B2+D0_3$ immiscible boundary.

2.3.3 拡散対法による相分離組成の決定

Fig.4に 800°C で拡散熱処理を行った拡散対の異相界面近傍における (a) BSE像と (b) 濃度プロファイルを示した。(a) BSE像には、相界面とSi濃度ギャップが観察されるとともに、低Si濃度側の濃度プロファイル上の11.3at.%Siに折れ曲がりが生じている。これは $A2$ 相と $B2$ 相におけるSiの拡散係数の違いに起因した屈折であり、この濃度が $A2/B2$ 2次変態の相境界に対応している。この他、 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の拡散対実験の詳細については、文献¹⁰⁾を参照されたい。以上を整理した結果、Fig.5 (a) に示したFe-Si2元系のBCC相における規則化と相分離に関する状態図が得られた。

2.4 計算結果

Fig.5 (b) にFe-Si2元系状態図の計算結果を実験結果と比較して示した。Fig.5 (a) に示した相分離の実験結果では、BCC相の磁気変態点と規則不規則変態の相境界が交差する温度である 700°C 近傍を境にして、相分離の組成幅が大きく変化するが、計算結果では僅かな変化しか再現できていない。また、実験では 900°C から 1000°C の間で $B2+D0_3$ の相分離が閉じて1次の変態から2次変態に変化したことが、計算では 1150°C 程度まで相分離が伸びている。全組成範囲の計算結果を示したFig.5 (c) では、各不変系反応の温度と組成の計算値が、Fig.1 (a) の状態図に概ね一致しており、また、BCC相の液相線と固相線が $A2/B2/D0_3$ の相境界と交わる近傍で屈曲している特徴がほぼ正確に再現できている。従来の解析で現れた液相の倒立型2相分離も、新たな解析では生じない。計算にはまだ改善の余地が残されているものの、 $D0_3$ 規則相まで取り扱える熱力学データベースが構築できた。

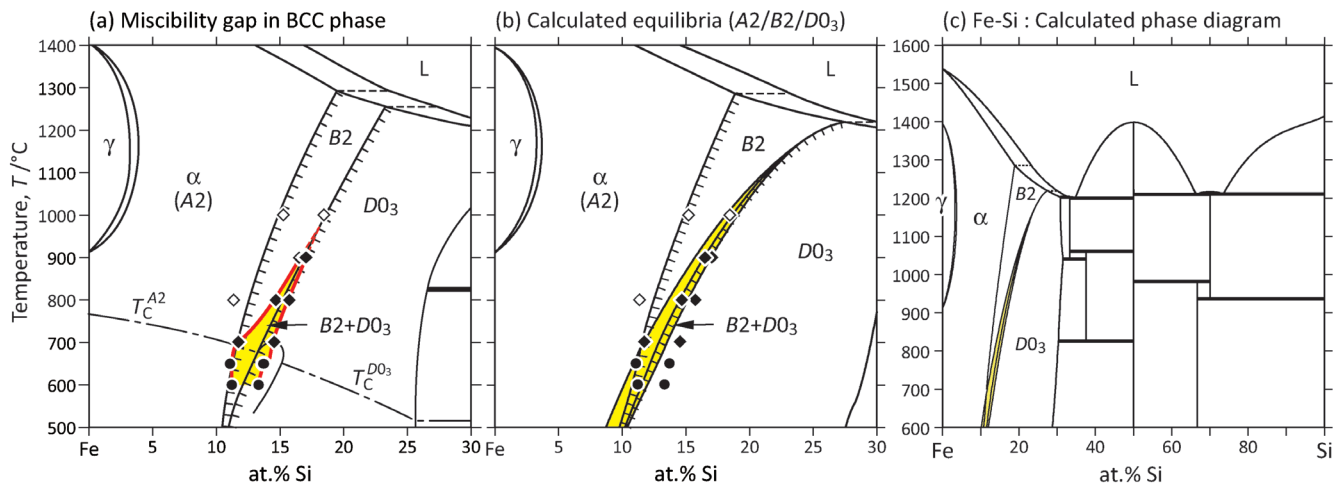


Fig.5 (a) Results of experiment on the ordering and miscibility gap in the bcc phase of the Fe-Si binary system. Calculated phase diagrams (b) consisting of the bcc phases and (c) of the whole composition range in the Fe-Si binary system.

3 Fe-Ni2元系状態図の決定と熱力学解析

3.1 実験方法

3.1.1 Fe-Ni合金粉末の作製とコンバージミルによる強加工と熱処理

電解Feと電解Niを原料とし、Fe- (5~12) mass%Ni合金をArガス雰囲気中において高周波溶解炉により作製した。円柱状インゴットの表面を研削した後、ガスアトマイズ法によりFe-Ni合金粉末を作製した。この粉末試料をアルゴンガスで置換した容器に投入し、コンバージミル (エネルギー集中型媒体式ミル) を用いて、合金粉末粒子を強加工した。ミリング後の合金粉末を透明石英管中に真空封入して、400℃~700℃の温度範囲で平衡化熱処理を施し、 α Fe単相組織および α Fe + γ (Fe, Ni) 2相組織を作製した。

3.1.2 組織観察と組成分析

平衡化熱処理後の粉末試料を熱間埋込装置により導電性の黒色樹脂に埋め込み、湿式研磨、バフ研磨および振動研磨を施した後、FE-EPMAを用いて、加速電圧が20kVの条件で反射電子 (BSE) 像を観察した。FE-EPMAを用いて、加速電圧が6kV、照射電流が10nAの条件で平衡組成の定量分析を行った。EPMAによる組成分析では、照射電子が試料内部で散乱し空間分解能が制限されるが、FE-EPMAにより上記の条件で定量分析を行う場合、空間分解能は0.3~0.4 μ m程度であることを確認している。

3.2 FCC相 (γ (Fe, Ni), $L1_2$, $L1_0$) の熱力学モデルと熱力学解析

Fe-Ni2元系で熱力学計算の対象とする液相とBCC相 (α Fe) は準正則溶体近似により、また、FCC相 (γ (Fe, Ni),

$L1_2$, $L1_0$) は4つの副格子モデルにより自由エネルギーを記述した。計算にはAnsaraらにより提案されたs-CEFモデル¹³⁾を用いた。このモデルでは、不規則状態 ($A1$) の自由エネルギー G_m^{A1} を準正則溶体近似で記述し、4つの副格子モデルで記述した $L1_2$ および $L1_0$ 規則化の自由エネルギー $G_m^{L12/L10}$ を G_m^{A1} に加算して、FCC相 (γ (Fe, Ni), $L1_2$, $L1_0$) の自由エネルギーを計算している。詳細は文献¹¹⁾を参照されたい。計算にはSundmanらが開発したThermo-Calc¹⁴⁾を利用し、Parrotモジュールを用いて、Fe-Ni2元系平衡状態図に現れる各相の熱力学パラメータを最適化した。

3.3 実験結果：Fe-Ni合金におけるBCC相中のNiの溶解度

Fig.6にFe-12mass%Ni合金を500℃で2ヵ月熱処理した粉末粒子の断面組織を示した。(a) はコンバージミルの運転中に加工を受けずに球状の形状を保っている粒子、(b) は強加工により著しく扁平化した粒子の熱処理後の組織である。いずれの組織においても、反射電子像において明るく見える結晶粒が γ (Fe, Ni)、暗く見える結晶粒が α Feに対応している。加工を受けずに熱処理された粒子(a)の組織では、 γ (Fe, Ni) 結晶粒が配向して析出していることから、 α' マルテンサイト母相中に γ (Fe, Ni) 相が析出したものと考えられる。一方、強加工された後に熱処理された粒子(b)の組織では、強加工された α' 母相から α Feと γ (Fe, Ni) 2相の等軸的な結晶粒が形成されており、本来の α Fe/ γ (Fe, Ni) 平衡組織が得られているものと考えられる。2相の結晶粒の大きさがFE-EPMAの空間分解能 (0.3~0.4 μ m@6kV) 以上に成長しているので、両相の平衡組成を分析し、その結果を後述するFig.7の計算状態図上にプロットした。 γ (Fe, Ni) 相の平衡組成は、従来の実験データと大きな違いは見られないが、 α Fe中へのNiの溶解度は、従来の報告値よりも大きく、また、温度の低下に伴い単調に増加することが判明した。

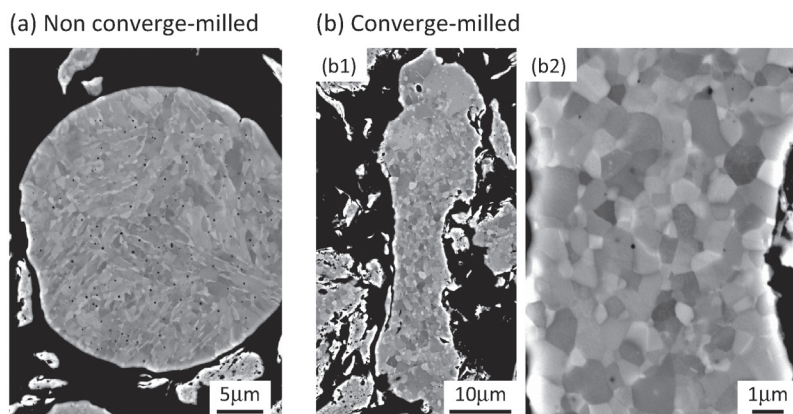


Fig.6 EBS images of microstructures of (a) non converge-milled and (b) converge-milled particles of Fe-12mass%Ni alloy heat-treated at 500 °C for 2 months.

3.4 計算結果

3.4.1 Fe-Ni 合金におけるBCC相中のNiの溶解度

得られた実験データに基づいて、Fe-Ni2元系状態図の熱力学解析を行った。Fig.7に固相間の相平衡を計算した結果を示した。従来の計算と比較して、 α Fe中へのNiの溶解度が大きくなるように α 相と γ 相の熱力学パラメータを修正し、同時に、既存の実験データが再現されるよう液相と規則相の熱力学パラメータを最適化した。実験結果と同様に α Fe中へのNiの溶解度は温度の低下に伴い単調に増加するが、平衡する γ (Fe, Ni) 相が常磁性から強磁性に変化する約400℃で減少し始め、平衡相が不規則 γ (Fe, Ni) 相から規則 γ' (L_{12} -FeNi₃)と規則 γ'' (L_{10} -FeNi) に変化するとさらに減少する。計算状態図では実験により確認されていない γ (Fe, Ni) 相の磁気変態に沿ったNishizawa Hornや γ'' (L_{10} -FeNi) 規則相の出現が示唆されているので、今後、同様の手法を用いて高Ni濃度側の低温での相平衡を調査する。

3.4.2 マルテンサイト組織がBCC相中のNiの溶解度に及ぼす影響

Fe-Ni系はFe基合金の実用的に代表的な2元系であり、これまで状態図に関する研究はし尽くされた感があるにもかかわらず、前節で述べたような α Fe/ γ (Fe, Ni) の基本的な相平衡でさえも相境界が不確かな結果が確認された。基本系故に、状態図を決定した実験が半世紀以上前であること、平衡状態を達成するのが困難な融点 ($T_m \sim 1800$ K) の半値以下となる600℃以下であることなど、様々な原因が考えられる。 α Fe中へのNiの固溶度については、マルテンサイト変態し

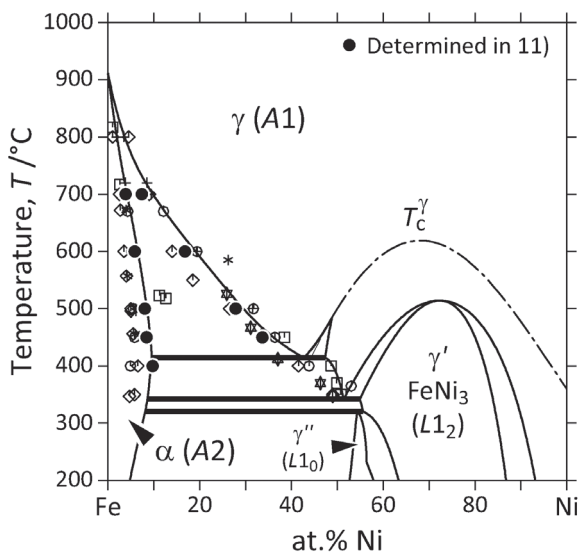


Fig.7 Calculated phase diagram among solid phases in the Fe-Ni binary system. Results of present work were superimposed with solid circles.

た α' Fe組織中における γ (Fe, Ni) 粒の析出の有無により決定された例もあり、高密度の格子欠陥を含有するマルテンサイト組織の過剰自由エネルギーが相境界の偏倚に影響した可能性も考えられる。そこで、熱力学解析に基づいて α Fe中へのNiの固溶度に及ぼすマルテンサイト変態の影響を考察した。マルテンサイト変態により組織中に導入される格子欠陥や弾性歪による過剰エネルギーは数百から数千J/mol程度と見積もられている^{18,19}。Fig.8 (a) に600℃における α Feと γ (Fe, Ni) の自由エネルギー曲線 G^α と G^γ に加えて、Ni固溶度の文献値⁷を再現するように G^α に300 J/molの過剰エネルギー $\Delta G_d^{\alpha'}$ を加えてマルテンサイト相 (α' Fe) の自由エネルギーを見積もった $G^{\alpha'}$ 、並びにさらに強加工により導入されたエネルギー $\Delta G_d^{\alpha'}$ を加算した強加工マルテンサイト相の自由エネルギー $G_d^{\alpha'}$ の計算結果を示した。Fig.8 (a) の◇-◇の

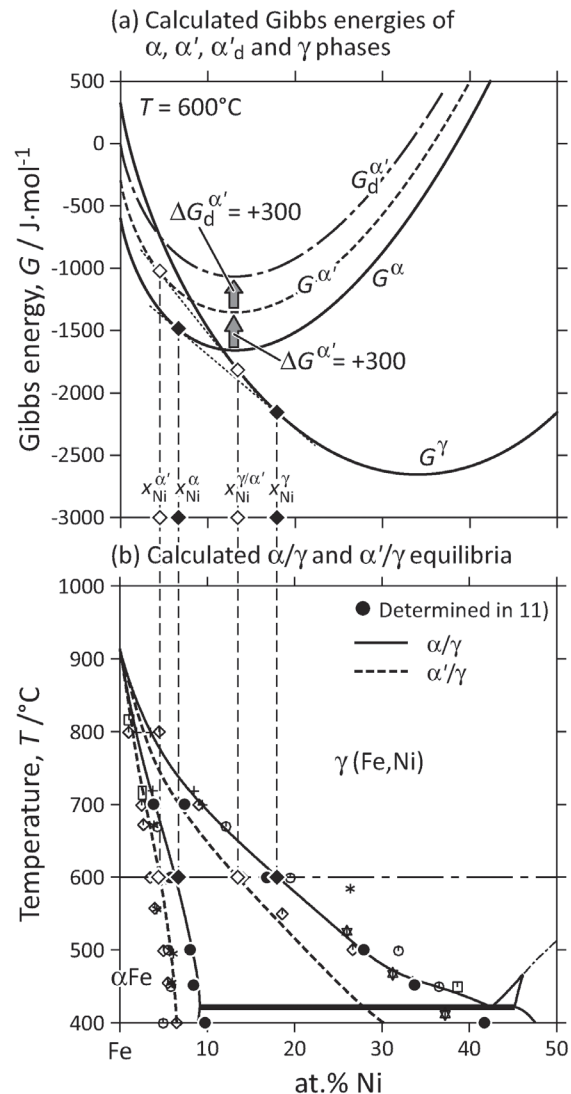


Fig.8 (a) Effect of martensite and deformation on the Gibbs energy of α Fe phase. (b) Calculated phase equilibria between α and γ and between α' and γ .

共通接線の平衡関係に示されるように、300 J/molの過剰自由エネルギーによりFig.8 (b) の600℃におけるNi固溶度の偏倚が再現できたことは、新旧実験データの偏倚がマルテンサイト組織形成に起因することを示唆している。強加工により過剰自由エネルギーがさらに増大すると、平衡化熱処理中に α Fe + γ (Fe, Ni) 2相への再結晶が生じるため、本来の α Fe/ γ (Fe, Ni) 平衡を決定することができた。

4 おわりに

国の内外を問わず、合金の熱力学性質や状態図を実験で決定する、さらに実験データを活用してCALPHAD法に必須の熱力学パラメータの評価に従事する研究者が年々少なくなりつつある。一方、材料開発を効率的に実現するMI (Materials IntegrationあるいはMaterials Informatics) の分野では、長年にわたり蓄積された熱力学データや状態図の価値が見直され、状態図を読み解く眼力が求められている。筆者の恩師である故・西澤泰二先生による教科書²⁰⁾の冒頭にサン・テグジュペリの星の王子さまの一節「心で見なくちゃ、ものごとは見えないってことさ。かんじんなことは、目にみえないんだよ」が著されている。まだまだ西澤先生の足下にも及ばないが、状態図集や計算状態図を眺めるだけではなく、その背後にある熱力学に想いを馳せることを、今後の材料研究の教訓としたい。

謝辞

本稿の多くは筆者が東北大学奉職中に在籍した西澤研究室、石田研究室および貝沼研究室における研究成果であり、ご指導戴いた先生方と昼夜実験に勤しんで戴いた卒業生の皆様に深く感謝致します。本研究の一部はJSPS研究費18H05454の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) O.Kubaschewski : Phase Diagram of Binary Iron Alloys, ed. by H.Okamoto, ASM Int., Ohio, (1993), 380.
- 2) G.Schlatte and W.Pitsch : Z. Metallkde., 66 (1975), 660.
- 3) J.Lacaze and B.Sundman : Metall. Trans. A, 22 (1991), 2211.
- 4) L.J.Swartzendruber, V.P.Itkin and C.B.Alcock : Binary Alloy Phase Diagrams 2nd ed. Vol.2, ed. by T.B. Massalski et al., ASM International, Materials Park, OH, (1990), 1735.
- 5) T.Mohri, Y.Chen and Y.Jufuku : Calphad, 33 (2009), 244.
- 6) I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida : Calphad and Alloy Thermodynamics, P. E. A. Turchi, A.Gonis and R.D.Shull Eds., TMS, (2002), 61.
- 7) J.I.Goldstein and R.E.Ogilvie : Trans. Metall. Soc. AIME, 233 (1963), 2083.
- 8) A.D.Romig Jr. and J.I.Goldstein : Metall. Trans. A, 11 (1980), 1151.
- 9) J.Zhang, D.B.Williams and J.I.Goldstein : Metall. Trans. A, 25 (1994), 1627.
- 10) I.Ohnuma, S.Abe, S.Shimenouchi, T.Omori, R.Kainuma and K.Ishida : ISIJ Int., 52 (2012), 540.
- 11) I.Ohnuma, S.Shimenouchi, T.Omori, K.Ishida and R.Kainuma : Calphad, 67 (2019), 101677.
- 12) M.Hillert and L.-I.Staffansson : Acta Chem. Scand., 24 (1970), 3618.
- 13) I.Ansara, N.Dupin and B.Sundman : Calphad, 21 (1997), 535.
- 14) B.Sundman, B.Jansson and J.-O.Anderson : Calphad, 9 (1985), 153.
- 15) Y.M.Gertman and P.V.Gel'd : Russ. J. Phys. Chem., 36 (1962), 788.
- 16) E.Schürmann and U.Hensgen : Arch. Eisenhüttenwes., 51 (1980), 1.
- 17) G.Schlatte, G.Inden and W.Pitsch : Z. Metallkde., 65 (1974), 94.
- 18) J.B.Lightstone : Acta Metall., 15 (1967), 25.
- 19) N.Nakada, N.Kusunoki, M.Kajihara and J.Hamada : Scr. Mater., 138 (2017), 105.
- 20) 西澤泰二：ミクロ組織の熱力学, 日本金属学会 (2005), 1.

(2020年4月21日受付)