

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560782

研究課題名(和文) k空間の相平衡・相変態理論

研究課題名(英文) Theory of phase equilibria and stability in k-space

研究代表者

毛利 哲夫 (Mohri, Tetsuo)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：20182157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：クラスター変分法と第一原理電子状態計算に格子振動の効果も導入し、Fe-PtおよびFe-Niに対して、相平衡状態図、スピノーダルオーダーリング温度、散漫散乱強度の3つの量を単一の自由エネルギー式から導出した。Fe-Ni系の濃度50%領域では、スピノーダルオーダーリング線と相境界線の位置関係から、disorder-L10変態が低Ni濃度側では1次変態、高濃度側では2次変態となることがわかった。又、磁気スピンの効果を考慮しなくとも熱膨張係数の温度依存性に非単調性が出現することを見出した。さらに、連続変位クラスター変分法を用いて、fccの3次元系に対して原子変位の計算を行った。

研究成果の概要(英文)：By combining Cluster Variation Method with electronic structure total energy calculations, first-principles calculation of phase equilibria, spinodal ordering loci and diffuse intensity spectra are achieved for Fe-Pt and Fe-Ni systems. From the analysis of the relative position between phase boundary and spinodal ordering locus, it found that disorder-L10 transition in the vicinity of 50at% of Fe-Ni is of the first order in the low concentration (Ni) region and of the second order in the high concentration. Furthermore, Invar like behavior of the Coefficient of Thermal Expansion is revealed around the typical Invar composition and this is interpreted in terms of atomic configuration effects. Continuous Displacement Cluster Variation Method enabled one to calculate atomic displacement for a fcc system and diffuse intensity due to the local atomic displacement is obtained.

研究分野：計算材料科学, 材料数理学

キーワード：クラスター変分法 スピノーダルオーダーリング 散漫散乱強度

## 1. 研究開始当初の背景

拡散型変態 (Replacive) も変位型変態 (Displacive) も、変態過程は、原子の拡散、格子の集団変位、内部組織の形成など実空間で議論される場合が多い。これに対して、これらの相変態を、形成相を特徴づける濃度波(R 変態)や格子波(D 変態)の励起-増幅-伝播の過程として捉え、k 空間の理論を構築するのが本研究の目的である。具体的には、平衡状態図の計算と、濃度波の自発的な励起の生じるスピノーダルオーダーリング線の算出、さらには散漫散乱強度を第一原理から算出する。このような計算には、高信頼度の自由エネルギー表式を用いることが必須であり、本研究ではクラスター変分法(Cluster Variation Method; CVM) 及び、連続変位クラスター変分法 (Continuous Displacement CVM; CDCVM)を用いる。

## 2. 研究の目的

スピノーダル分解が理論的にも実験的にも極めて汎用的な考え方として受け入れられているにも関わらず、スピノーダルオーダーリングの検証は遅れている。これは、理論的には、自由エネルギー表式が原子配列の自由度を十分に考慮できる高信頼度のものである必要があるが、かかる要請を満たし得る自由エネルギー計算が殆どなされていないことに因る。又、実験的にも散漫散乱強度などの測定を必要とするため、通常の相平衡を決定する実験では主たる測定対象とはされてこなかった。

クラスター変分法は広範な原子間相関を導入できる手法として知られているが、原子間相関を表すクラスター濃度 (あるいは相関関数) を k-空間にフーリエ変換するこ

とにより、実空間での原子配列の安定性を、波動の励起・増幅・伝播の過程として定式化および解析を行うことを目的とする。特に本研究では、Fe-Pt 及び Fe-Ni 系の disorder-L10 相転移を対象にする。

## 3. 研究の方法

クラスター変分法の自由エネルギーは配列変数 (クラスター濃度、あるいは相関関数) の多変数関数である。まず、不規則相の自由エネルギーを配列変数に関して一様状態の周囲に展開を施し、2 次の項までを考慮する。次に、不規則相の並進対称性を利用して、配列変数をフーリエ変換し、自由エネルギーの 2 階微分のフーリエ空間における表式を求める。さらに、2 階微分行列のエルミート性を利用して対角化を行い、固有値展開を施す。

通常の高温不規則相や準安定状態の不規則相では全ての固有値は正である。つまり、配列揺らぎに対して 2 階部分は正の値をとるために系には復元力が働く。これに対して温度が低下すると一つの固有値が負の値をとる。このとき系は、負の固有値に対応する波動ベクトルの励起に対して不安定となる。かかる波動ベクトルが規則波であり、この規則波は低温状態の規則相の原子配列を特徴づけるものである。

従って系の原子配列に対する安定性の条件は、(フーリエ空間における)自由エネルギー行列の行列式が消滅する条件から求めることができ、かかる条件を満たす最大の温度がスピノーダルオーダーリングの温度、さらに、これに対応する k-ベクトルが規則波である。本研究では CVM の自由エネルギーを基に、高階微分及びフーリエ変換を

行うことでスピノーダルオーダーリングの理論解析を行った。

#### 4. 研究成果

下の図 1 [1]に Fe-Pt 系の計算結果の一例を示す。ここで実線は disorder-L1<sub>0</sub> 変態の相境界線であり、濃度 50%における変態温度 1610K は実験結果 1600K を極めてよく再現している。

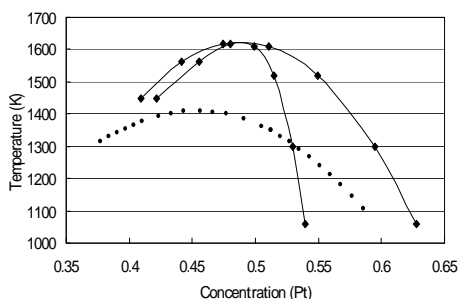


図 1

破線は<100>スピノーダル線であり、相境界線とスピノーダル線の間で冷却された不規則相は核発生 成長機構により、又、スピノーダル線よりも下に急冷された不規則相は自発過程により<100>規則波が励起、増幅することで L1<sub>0</sub> 規則相が形成されることを意味している。

又、本稿には詳細は示さないが、Fe-Ni 系においても濃度 50% 近傍では disorder-L1<sub>0</sub> 転移の起こることが示されており、変態温度は我々の計算では 480K、スピノーダルオーダーリングの温度は 395K である。図 2 に、スピノーダルオーダーリングの直上 420K における散漫散乱強度を示した。<100>方位に沿って散乱強度が最大値をとっており、これが、前述したように系が<100>規則波の励起に対して不安定とな

り、L1<sub>0</sub> 規則相へと変態することを示唆している。

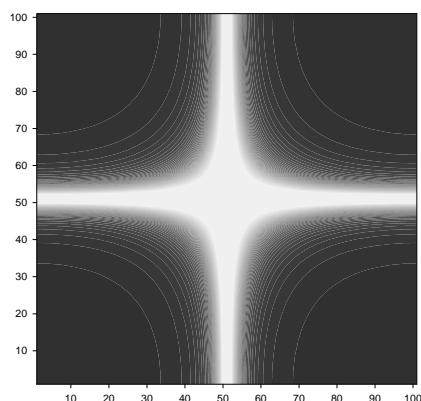


図 2

Fe-Pt 系においても Fe-Ni と同じく、低温規則相が L1<sub>0</sub> 相で共通であることを反映して、散漫散乱強度のピーク強度位置が同じ場所に出現することはこれまで報告した通りである。[1]

次に連続変位クラスター変分法 (CDCVM)を用いて原子の局所変位に伴う散漫散乱強度の計算を行った。

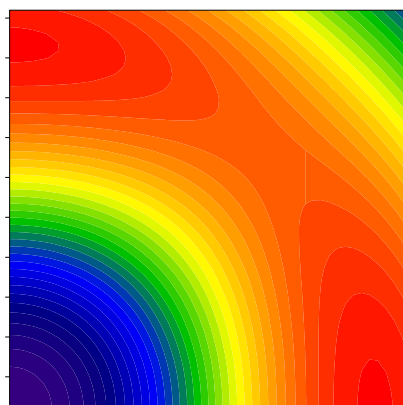


図 3

CDCVM では Bravais 格子点からの原子の

変位のスペクトルに加え、2 体相関関数も算出することができる。かかる 2 体相関関数を散乱強度式に導入すると、図 3[2]のような散漫散乱スペクトルが得られる。スピノーダルオーダーリングに伴う散漫散乱強度は図 2 のように第一原理から算出できたが、局所変位に伴う散乱強度は Lenard-Jones type のモデルポテンシャルに基づいている。電子状態の計算を局所変位の計算に整合化する必要があるが、統計力学的な観点から、原子配列と原子変位を本研究によってクラスタ変分法の自由エネルギーの下で統一的に取り扱うことができた。

#### < 引用文献 >

- [1] Tetsuo Mohri, First-Principles calculation of Spinodal Ordering Temperature and Diffuse Intensity Scattering Spectrum for Fe-Pt system, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **32** (2011), pp.537-542.
- [2] Tetsuo MOHRI, Short Range Ordering and Local Displacement of Alloys Studied by CVM, *Int. J. Comp. Mat. Sci. and Engr.* **1** (2012) pp. 1250018-1.

#### 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 10 件)

Kenji Iseya, Seiji Miura and Tetsuo Mohri, A Quantitative Evaluation of Phase Field Microstructure by the Spectral Analysis, *J. Phase Equilibria and Diffusion* 査読有 **35**(2014), 788-793.

Kenji Iseya and Tetsuo Mohri, Quantitative Evaluation of Phase Field Microstructure Based on the Variational Principle, *Materials Trans.* 査読有 **55** (2014), pp.489-492.

毛利哲夫、陳迎, Fe-Pt の L1<sub>0</sub> 相の相安定性、相平衡の第一原理計算、*日本鉄鋼協会会報「ふえらむ」* 査読無 Vol. **19** (2014), 6-12.

毛利哲夫, スピノーダルオーダーリングの第一原理計算、*まてりあ* 査読無 **53**(2014), 394-399.

T. Mohri, Cluster Variation Method, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)* 査読有 **65** (2013), 1510-1522.

Naoya Kiyokane and Tetsuo Mohri, Modelling of a displacive transformation in two-dimensional system within a single-site approximation of continuous displacement cluster variation method, *Phil. Mag.* 査読有 **93** (2013), pp. 2316-2328.

Tetsuo MOHRI, Short Range Ordering and Local Displacement of Alloys Studied by CVM, *Int. J. Comp. Mat. Sci. and Engr.* 査読有 **1** (2012) pp. 1250018-1 (12pages).

Tetsuo Mohri, First-Principles calculation of Spinodal Ordering Temperature and Diffuse Intensity Scattering Spectrum for Fe-Pt system, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 査読有 **32** (2011), pp.537-542.

Naoya Kiyokane and Tetsuo Mohri, Minimization of the Free Energy under a Given Pressure by Natural Iteration Method, *Materials Transactions* 査読有 **52**(2011), pp.428-432.

K. Sato, S. Takizawa and T. Mohri, On-the-Fly Kinetic Monte Carlo Simulation of Atomic Diffusion in L1<sub>0</sub> Structure Materials *Transactions* 査読有 **52**(2011), pp.391-396.

[学会発表](計 35 件 以下には主たる国際会議の講演 15 件のみ収録)

Tetsuo Mohri, Recent Development of Phase Equilibria Calculations by CVM, TMS 2015, Walt Disney World, Orlando, USA, March 16, 2015.

Tetsuo Mohri, Configurational and Displacement Stabilities of Alloys, 2014 MRS Fall Meeting and Exhibit, Hynes Convention Center, Boston, Massachusetts, USA, Nov. 30-Dec. 5, 2014.

Tetsuo Mohri, Multiscale Materials Phenomena, RIMS International Conference: Mathematical Challenge to a New Phase of Materials Science, Kyoto University, Kyoto, Japan, August 4- 8, 2014.

Tetsuo Mohri, Cluster Variation Method Applied to Stability Analysis, PRICM 8, Waikoloa, Hawaii USA, August 4-9, 2013.

Tetsuo Mohri, Cluster Variation Method and its Applications to Materials Science, International Workshop on Materials Design Process, Thermodynamics, Kinetics and Microstructure Control, IMDEA Materials Institute, Madrid, Spain, June 3-4, 2013.

Tetsuo Mohri, First-principles Calculation of Spinodal Ordering for Fe-based Alloys, TMS2013, San Antonio, TX, USA, March 3-8, 2013.

T. Mohri, Cluster Variation Method and its Applications, Fall Conference of the Korean Institute of Metals and Materials, KIM-JIM Symposium, 2012, Changwon Convention Center, Oct. 25, 2012.

T. Mohri, N. Kiyokane, Y. Chen, Applications of CDCVM to the study of alloy

phase equilibria, TOFA2012, Hotel Park Plaza Hystrica, Pula, Croatia, September 23-28, 2012.

Tetsuo Mohri, Alloy Phase Equilibria Studied by Cluster Variation Method, The 14<sup>th</sup> International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, Fragrant Hill Hotel, Beijing, China, September 9-13, 2012.

Tetsuo Mohri, CVM, The 4<sup>th</sup> APDIC World Round-Robin Seminar, The Institute of Materials, Minerals and Mining, 1 Carlton House Terrace, London, UK, June 25, 2012.

Tetsuo Mohri, Continuous Displacement Cluster Variation Method and Its Applications, TMS2012, Orlando, FL, USA, March 12-15, 2012.

毛利哲雄、スピノーダル理論を源流とする理論材料科学・計算材料科学の進展、第 27 回京都賞記念ワークショップ 先端技術部門 シンポジウム「多元系最良科学・工学への社会貢献と将来像」、平成 23 年 11 月 12 日、国立京都国際会館

Tetsuo Mohri, CDCVM CALCULATIONS OF ALLOY PHASE DIAGRAMS, 3<sup>rd</sup> International Conference High Mat Tech, Kiev, Ukraine, Oct. 3-7, 2011.

Tetsuo Mohri, Short Range Ordering and Local Displacement of Alloys studied by CVM, ACCMS-6 The 6<sup>th</sup> Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science, Matrix@Biopolis, Singapore, Sept. 6-9, 2011.

Tetsuo Mohri, Progress of theoretical study of alloy phase equilibria based on Cluster Variation Method, CALPHAD XL, Hotel Intercontinental Rio, Rio de Janeiro, Brazil, May 22-27, 2011.

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

毛利哲夫 (MOHRI, Tetsuo)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：20182157

### (4)研究協力者

伊勢谷健司 (ISEYA Kenji)

三浦誠司 (MIURA Seiji)

陳 迎 (CHEN Ying)

清兼直哉 (KIYOKANE Naoya)

佐藤和史 (SATO Kazufumi)

滝沢 聡 (TAKIZAWA Satoshi)