

はじめに

状態図(相図)は不思議な形をしているとつくづく思う。二元系状態図だけでも多くの種類があるが、多元化によってその形状は自在に変化する。実際の実用多元系状態図は複雑で、報告されている状態図の中にはこれが本当に正しいのか簡単には判別が難しいものもある。そして、金属系、セラミックス系、有機系、水溶液系、ガス系と物質が変わるとその様相も大きく変わる。さらに、状態図は温度、圧力、磁場や電場などの外場によっても大きく変化する。これら状態図の多様性の裏側には何があるのだろうか。一見して大きく異なっている状態図に共通性はあるのだろうか。異なっているように見える状態図は何が異なっているのだろうか。疑問は尽きないが、少なくともいえることは状態図がその形になるのは、そこに含まれている相のギブスエネルギーがそのように変化するからである。しかし、「なぜそうギブスエネルギーが変化するのか」という問いに答えることは簡単ではない。現在では理論計算手法やデータ科学手法の進展があり、さらに CALPHAD 法による多元系データベースの構築が進み、これまでは難しかった状態図のより深い理解まで手が届きつつある。そしてその回答をより深く、より簡単に提示できる将来を期待したい。

20 世紀に入り、Hansen の二元系状態図集(1936 年)に代表されるように、二元系状態図の大枠が明らかになってくると、状態図の読み方に関するテキストが出版されるようになる。その先駆けとしては 1932 年に出版された G. Masing, “*Ternary Systems*”があげられる(原著はドイツ語。英訳版は Reinhold Pub. から 1944 年出版)。同書は書名のとおりに三元系状態図を系統的に理解するためのテキストを目的としており、その当時から二元系状態図と比べて複雑な三元系や多元系における相平衡の理解に大きな困難があったことが見て取れる。この後、いくつかの書籍が続くが、ここでは特に F. N. Rhines, “*Phase Diagrams in Metallurgy, Their development and application*”, McGraw-Hill(1956)を推薦したい。同書には

1950年代とは思えないほど、複雑な多元系状態図の図面が多く掲載され、二元系、三元系状態図が系統的に整理されている。同書からは状態図について考えを深く巡らせて執筆されたことが伺われる。そして、この書籍は本書の内容・構成を考えるとときに、大いに参考にさせていただいた。可能であれば、これらの書籍を本書と合わせて読んでいただくと状態図の理解がさらに深まるはずである。特に本書ではほとんど取り上げていないガス相との平衡(Pressure-Temperature diagrams)は参考になるだろう。また、同時代には重要な熱力学のテキストがいくつも出版されているが、ここでは合金の熱力学の教科書として、C. Wagner, “*Thermodynamics of Alloys*”, Addison-Wesley Pub.(1952), W. Schottky, “*Thermodynamik*”, Springer(1929), そして同時期の日本における先駆的な教科書として、濱住松二郎, “金相学”, 共立出版(1949)をあげておきたい。

状態図を読む・理解するためには、その基礎となるギブスエネルギーの理解が必要となるが、これまでの紙面上だけの説明では、状態図とギブスエネルギーの関係を説明し理解するのは難しかった。しかし、現在ではいろいろな熱力学計算ソフトウェアを利用することができ、それらを利用してより直接的にギブスエネルギーと状態図の関連を学ぶことが可能になってきている。すなわち、読者自身でギブスエネルギーを定義し、修正し、それに伴う状態図の変化を計算で確認することができる環境が整っている。そして、この自分で状態図の形状の変化をギブスエネルギーのパラメーターを変えながら確認するという作業は、状態図の理解に確実につながるはずである。状態図の計算は複雑で難しいと思われる方も多いかもしれないが、要点をとらえて、自分自身で計算を進めながら少しずつ理解することができれば、最初の難しさを乗り越えるのはそれほど困難ではないと思う。そして、本書の目的はそのためのよきガイドとなることである。本書では熱力学モデルの詳細やデータベースファイルの読み方などの詳細は、ごく簡単にしか説明していない。もちろん本書だけでも状態図・熱力学計算を進められるようになっているが、それらの詳細については、既刊の「材料設計計算工学 計算熱力学編」, 「TDB ファイル作成で学ぶ カルファド法による状態図計算」を参照してほしい。また、本書で用いたデータベースファイルは、計算状態図データベース(CPDDB)より無償でダウンロードできるのでこちらも利用してほしい。

最後に、このテキストは名古屋大学小山敏幸教授の勧めにより執筆を進めたものである。また、同教授には初稿を精読いただき多くの有益な指摘をいただいた。さらに東北大学石田清仁名誉教授からは多くの有益な助言をいただくと共に、執筆への励ましの言葉をいただいた。NIMS 大沼郁雄氏からは有益な指摘をいただき、多くの点で改善することができた。材料設計技術研究所の橋本清氏には、データベースファイルの確認を含め原稿の精読をお願いした。三元系状態図と三元系における熱力学量に関する立体図面の試用計算には、名古屋大学松岡祐亮(D3)氏による Python プログラムを用いた。このプログラムの詳細は GitHub (https://github.com/Y-Matsuoka-Material/3D_Phase_diagram-TCPython.git) を参照していただきたい。掲載した多くの状態図の計算と図面の構成は物質・材料研究機構、安藤有希、広瀬清美、佐藤愛理各氏によるものである。ここでご協力いただいた方々に心から感謝したい。

2024 年 4 月

阿部 太一