

## 状態図研究と歩んだ50年

豊田理化学研究所, フェロー, 東北大学名誉教授 大谷 博司

2021年3月に東北大学多元物質科学研究所を定年退職し、公益財団法人豊田理化学研究所において引き続き研究活動を続けています。豊田理化学研究所は、1940年(昭和15年)にトヨタ自動車工業株式会社を創業した豊田喜一郎氏によって創設された研究機関です。設立時には豊田家および豊田関係会社からの寄付を受けて財団法人として創始されていますが、その趣旨には、研究事項を限定せず、寧ろ根本的原理の探求を主とすること、国家に対して生産が有用である研究は工業化を図り、学理を追求する研究は益々それを深化させるべきことが述べられています<sup>(1)</sup>。この研究所では、現在でもそれが基本理念として堅実に守られていることを感じます。

さて私はこの研究所で常勤フェローとして、大学在職時からこれまで行ってきた合金状態図の研究を継続しています。私が大学四年生で研究室に配属された当時は、状態図の研究は実験が主体で、計算機が普及し始めてようやく状態図の熱力学的計算(CALPHAD( Calculation of Phase Diagrams)法)ができるようになった時代です。もちろん今のような熱力学計算ソフトウェアもなかったので、今なら関数電卓でできるような計算を自分でプログラムを書いて大型計算機センターで実行する手間と時間のかかる研究を始めました。大学院に進んで与えられた研究テーマは、NaCl型炭化物や窒化物の固溶度の測定と熱力学的解析でした。当時は高張力鋼低合金鋼(HSLA鋼)が登場した頃で、このような基礎的研究が必要とされていたのです。図1は1273 Kにおける当時のV炭化物(VC)とオーステナイト( $\gamma$ Fe(以下および図では $\gamma$ と表記))との平衡に関する実験データです<sup>(2)</sup>。試料は濃度を変化させたFe-V合金を圧接して拡散対を作製し、一定の炭素活量になるように保持しながら浸炭して作製しました。 $\gamma$ 単相域と( $\gamma$ +VC)二相領域では、炭素の等活量線の傾きが異なるので、その傾きが変化する点がVCの固溶度として決定されるわけです。一般に溶体 $\phi$ への炭化物MCの溶解度は、「溶解度積」という言葉が示すように、 $[x_M]^\phi[x_C]^\phi$ =一定の双曲線と表されることが知られています。ところがこの図の溶解度はこの双曲線から逸脱し、高炭素領域で溶解度がむしろ増加していることが特徴です。この現象は高炭素領域では低炭素領域よりも炭素原子(C)が溶質元素であるVを引きつける力が強くなり、 $\gamma$ 中にVを多く固溶させることができるために起こります。しかし当時研究室にあった炭素分析装置では、( $\gamma$ +VC)二相領域の濃度がばらついて等活量線に任意性がどうしても現れます。また、炭素濃度の増加とともにCとVの間の引力的相互作用が強まるために、 $\gamma$ 単相域では

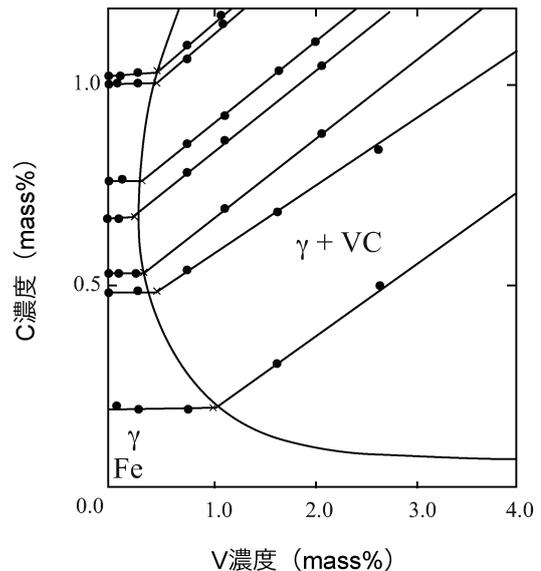


図1 オーステナイトへのV炭化物の固溶度の実験結果。

等活量線にわずかに正の傾斜が現れるはずですが、これも検出は困難でした。これらも手先が器用で観察力のある人なら乗り越えられる障害だったのかも知れませんが、私自身はこの実験結果に自信が持てずに、結局未公開のままにしておきました。しかし最近日本鉄鋼協会の講演で、この高炭素域での固溶度の増加が、浸炭時の異常粒成長挙動を観察した実験結果に対する状態図からの説明となっていることが示されていました<sup>(3)</sup>。あの実験結果は正しかったことが実証されたわけですが、若い日の私にもう少し前に進む気持ちがあったらと残念に思っています。

一方でこの研究は、別な意味で今の研究につながる問題を提起してくれました。溶解度の実験値を熱力学モデルにより解析すると、その解析式にはFe-V二元系やV-C二元系に関するパラメータが現れますが、これらがそれぞれの二元系から解析された結果とどうしても合いません。これも今考えれば当たり前のことなのですが、正則溶体近似をはじめとする熱力学モデル自体が自由エネルギーの近似式であり、そこに含まれる熱力学パラメータも実験値を用いて決定されるため、自然の本当の姿を反映するものではありません。従ってある系が近似式で解析されていても、解析した人の技量による信頼性のばらつきが生じることが多く、私自身の中にCALPHAD法そのものに対する疑問が生じてきました。

そこで20年ほど前から、第一原理計算を基盤技術にして

