HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	新規化合物探索のための電子論計算に基づくAB二元系化合物の安定性評価と四元系金属間化合物への拡張
Author(s)	三浦, 誠司; 滝沢, 聡; 大久保, 賢二 他
Citation	日本金属学会誌, 71(10), 860-868 https://doi.org/10.2320/jinstmet.71.860
Issue Date	2007-10-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75136
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Metal 71(10) 860.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本金属学会誌 第71巻 第10号(2007)860–868
特集「希少資源および不足資源の代替並びに効率的利用」

新規化合物探索のための電子論計算に基づく AB 二元系化合物の安定性評価と四元系金属間化合物への拡張

三浦誠司* 滝沢 聡 大久保賢二 毛利哲雄

北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 10 (2007), pp. 860–868
Special Issue on Emergent Researches for Substitution to and Effective Usage of Rare and Scarce Metals
© 2007 The Japan Institute of Metals

An Approach for a Broad Search of New Compound Using the First Principles Calculation; AB Type Binary and Quaternary Intermetallic-Alloy

Seiji Miura*, Satoshi Takizawa, Kenji Ohkubo and Tetsuo Mohri

Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060–8628

In order to search stable intermetallic compounds in a broad composition area in ternary, quaternary and higher-order systems, it is effective to utilize the calculation of formation enthalpy for screening prior to the experimental study. As the number of candidates is tremendously large for ternary and quaternary alloys, an augmented-spherical-wave (ASW) method was employed for fast calculation. To evaluate the accuracy of the calculation, the formation enthalpy of B2, $L1_0$ and B19 structures of 99 equi-atomic compounds are estimated, and the most stable structure for each alloy is compared with the literature. It is found that 75% of the reported structures are predicted by the calculation results, and B19 structure tends to be evaluated less stable than $L1_0$ structure. The formation enthalpy of Heusler-like structure with Co–Fe–Ti–Zr equi-atomic quaternary composition is also estimated and this quaternary compound is unstable comparing with the estimated formation enthalpy of binary B2-CoFe, CoZr, FeTi and FeZr. An experimental study revealed there is a phase near the composition of the quaternary compound, but the structure is Laves-C14 Fe_2Zr, neither the Heusler type nor bcc-based structure. It is concluded that the combination of ASW calculation and the experimental study is suitable for a broad search of compounds with relatively symmetric structure.

(Received May 1, 2007; Accepted August 10, 2007)

Keywords: *intermetallic compounds, quaternary phase diagram, augmented-spherical-wave (ASW)*

1. 緒 言

金属間化合物には形状記憶合金や水素吸蔵合金など特異な機械的・機能的性質を発現するものが多数存在するが，これら機能は構成要素である複数の元素が規則的に配列していることに大きく依拠している．一般に，金属間化合物の機能向上やコスト低減・安定供給などを目的として，構成要素以外の元素を添加する．Fig. 1 に例として，$L1_2$ 型金属間化合物 Ni_3Al に対する種々の金属元素の置換挙動を示す[1]．等 Ni 線に沿った固溶領域を示す元素は Al-site に，等 Al 線に沿った固溶領域を示す元素は Ni-site に置換する傾向があることを意味するが，元素によって最大固溶量に大きな差があることがわかる．Si, Ga, Ge などの Ni と $L1_2$ 型金属間化合物を形成する元素以外では，一般には規則配列を支配する原子間相互作用の違いから物性の変化や相安定性低下が生じるとされる．複数の結晶構造間の相安定性，すなわち生成エンタルピーの差は例えば形状記憶合金では変態温度，$L1_2$ 型金属間化合物では強さの正の温度依存性の程度を支配する要因であることから，添加元素によって相の安定性を変化させ，物性をコントロールする取り組みはこれまで個別の化合物において精力的に行われてきた[2]．しかし，これまでに行われてきた研究は A–B 二元系に存在する化合物 A_xB_y の一方に置換

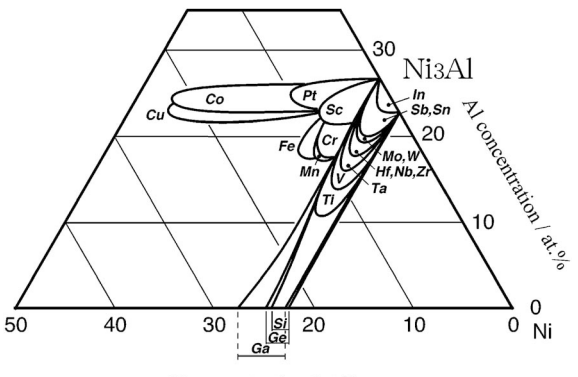

Fig. 1 Semi-schematic depiction of the solubility lobes of ternary Ni_3Al phase for various elements redrawn from [1].

* Corresponding author, E-mail: miura@eng.hokudai.ac.jp

する元素 C を導入する，三元系への拡張が主であった．

これに対し，構成元素が全く異なりながら同じ結晶構造を持つ金属間化合物の間で連続固溶体を形成する例が知られている．$L1_2$ 型化合物である Ni_3Al と Co_3Ti を例にとる．Fig. 1 に示すように Ni_3Al に Co や Ti を単独に添加してもその固溶量には限界があるが，Fig. 2(a)に示すように Co と Ti の比を 3：1 として添加すると$(Ni_X, Co_{1-X})_3(Al_X, Ti_{1-X})$で記述できる Ni_3Al から Co_3Ti に至る任意の組成の $L1_2$ 型化合物が得られ[3]，単結晶合金の機械的性質が両者を兼ね備えた魅力的なものであることが報告されている[4]．一方で，Fig. 2(b)に示すように $L1_2$ 型化合物である Ni_3Si と Co_3Ti では連続固溶体を形成しないことが報告されている[5]．このように，複数の添加元素の選択および添加量調整を行うことによって相の安定性維持が可能であるが，その支配因子は必ずしも明確ではなく，拡張性に難がある．さらに近年，Sato らによって報告された $L1_2$–Co_3(Al, W)[6]のように，三元系状態図中央付近に孤立して見出される化合物を実験的に探索することは容易なことではない．

第三期科学技術基本計画における材料分野の重要なテーマとして，「希少資源・不足資源代替並びに効率的利用技術」が掲げられている．$L1_0$–FePt などの磁性合金[7]や白金属系高温形状記憶合金[8]など，希少な元素を必須とする化合物は多数存在する．化合物の持ついくつかの性質が結晶構造に依存する場合，これを損なわずに豊富な元素で置換することや，さらに多種多様な元素を組み合わせた多元系化合物への展開，未探索の組成領域に新たな化合物を見出すなどが今後さらに重要となっていくが，上述のように実験的手法でのみのアプローチは困難である．そのため化合物の安定性評価から探索を行うことが試みられてきた．

Hume–Rothery は化合物の安定性を定性的に支配する要因を提案した[9]．この考えに基づき，相安定性を議論する上で原子サイズや電子–原子比(e/a)などのパラメータを用いた合金化学的手法が多用されてきた[2]．例えば，Ni 基超合金では Nv 値が機械的性質の劣化につながるラーベス相形成の予測に用いられ，さらに電子論計算に基づき決定した Md 値，Bo 値の利用へと展開されてきた[10]．これに対し，電子論計算(第一原理計算)は実験的に求め難い同一組成の種々の構造の生成エンタルピー算出を通じて状態図の高精度予測に用いられるほか[11]，フェルミレベル近傍の電子状態を求めて熱電特性などの物性予測や理解に用いられるなど，高い精度での計算が可能となってきた．この手法は近年の計算機資源の高速化・低価格化・大容量化によって大きな進展を遂げつつあるが，実験に対する指針として必要なアウトプットの精度やそれに必要な時間・投資などの資源投入と実験への資源投入の最適なバランスが見積もりがたい点が，いまだにこれら手法の実験的な合金開発への利用が限定的である理由と思われる．

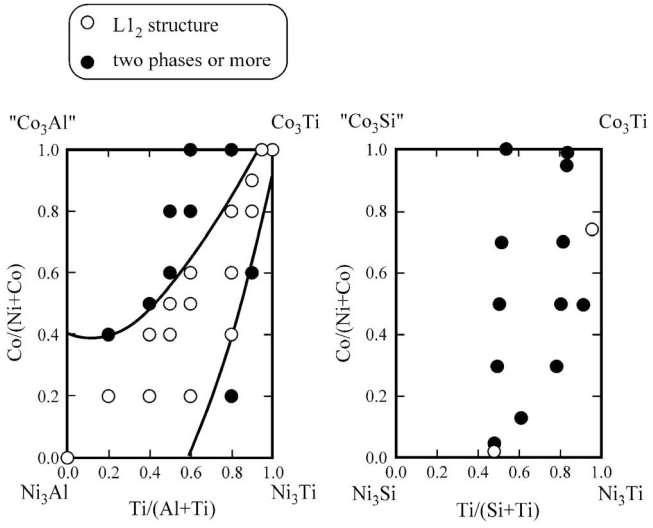

Fig. 2　Semi–schematic depiction of the solubility lobes of $L1_2$ phase for (a) Ni–Al–Co–Ti system redrawn from [3], and (b) Ni–Si–Co–Ti system redrawn from [5].

状態図における安定相の確定に必要な計算は高い精度を求められる．置換挙動を理解するためには非常に大きな unit cell が用いられるが[12]，計算に必要な時間は膨大なものとなる．多元系状態図中での化合物探索は，対象とする結晶構造の複雑さ，候補となる構造の多さからさらに計算が複雑になり，このような高い精度での遂行の困難さが増す．さらに，このような課題は多数の元素の組み合わせを対象とすることになる．例を四元系合金 A–B–C–D にとる．$A_{50}B_{50}$ や $C_{50}D_{50}$ などがある特定の構造を持つときに等比組成$(A_{25}B_{25}C_{25}D_{25})$の化合物が同様の構造を有するかどうかは，$A_{50}B_{50}$ や $C_{50}D_{50}$ などと比較した安定性の評価が必要である．このような課題の対象となる組み合わせの総数は対象元素が 50 種類としたとき，以下のようになる．

$$ {}_{50}C_4 = \frac{50\times49\times48\times47}{1\times2\times3\times4} = 230300 \qquad (1) $$

このような数の合金すべてを実験的に探査することは，コンビナトリアル的手法などを用いなければ不可能であり，拡散対を用いた状態図作製法[13]や計算による「virtual laboratory」[14]，データマイニング的手法の確立と適用[15,16]が提案されている．一方，対象を特定の結晶構造を有する化合物の存在に絞って化合物探査の前段階に電子論計算による「ある程度」のスクリーニングを施すことが可能であれば，効率的な探査が期待できる．電子論計算と実験的手法の資源投入のバランスは目的や精度によっても変化するが，このような膨大な数の化合物探査に電子論計算を援用する場合は，「可能な限り高い精度」を追求する以外に，「必要最低限の精度」で可能な限り高速に計算を行うというストラテジーも選択肢になりうる．これによって多数の化合物の安定性に対する鳥瞰図的な視野が得られれば，化合物の置換可能組成域発掘や新規化合物探索を通じた希少資源の節約に大きなアドバンテージを提供することとなる．ここで，計算誤差を考慮しつつ，ある一定以上の生成エンタルピーの大きさ，すなわち不安定さを相の存在の判断に用いることが可能かどうかを明らかにすることが必要である．相の出現は競合相の間での生成エンタルピーによって決定されるが，すべての競合相に関して電子論計算を行うことは，「可能な限り高い精度」を追求するストラテジーと同様に多大な労力を必要とする．ここでの目的が「ある結晶構造を有する相の出現の有無」の判

断，すなわちスクリーニングであることから，厳密性には欠けるものの，生成エンタルピーの大きさによる安定性評価の可能性を見極めていく必要があると考えられる．

本研究では，二元化合物の安定性と，それに対する添加元素の効果(置換挙動など)を理解するために必要な計算精度と計算所要時間のバランスについての知見を得ることを目的とした．そのため，磁性体や熱電変換素子などで今後ますます有用となってくるであろう $L1_0$ 型化合物やホイスラー型化合物を対象とし，電子論計算手法としては若干精度に劣るが高速である augmented-spherical-wave(ASW)法を採用して，上記のような考え方を指針として計算科学的なアプローチと実験的な実証を組み合わせた効率的探索法の可能性を明らかにすることとした．そこで，1：1 AB 二元系化合物の B2 構造，$L1_0$ 構造，B19 構造の生成エンタルピーを 99 組の合金について求め，文献に報告されている安定相・準安定相との対応を比較した．さらに，ホイスラー型化合物を仮定して行った 1：1：1：1 組成の四元合金の電子論計算と実験から，このような化合物探査法の可能性を検討することとした．

2. 計 算 方 法

原子の配列や結晶格子の異なる結晶構造間のエネルギー差を評価するために，密度汎関数法[17,18]に基づく電子論計算を行った．計算に用いたのは線形化されたバンド計算法の一つである augmented-spherical-wave (ASW)法[19]である．この方法は電子の空間分布を球対称に仮定しているために結晶格子が異方的な構造を持つような系の計算は精度の高い結果を得られないが，波動関数を展開する基底関数が少なくて済むために計算が高速であるという長所を持ち，本研究の目的に合致する．

交換・相関エネルギー項は Moruzzi らによって得られたパラメータを用い[20]，周期律表第 6 周期の重い元素を扱えるように，スピン-軌道結合以外の相対論補正を取り入れた[21]．軌道角運動量が $l=3$ の部分波までを基底関数に取り入れた．

1：1 の組成比を持つ結晶構造として B2 構造，$L1_0$ 構造，B19 構造の三つを計算対象とし，$L1_0$ 構造と B19 構造に対しては「理想的な」c/a 比を保ったまま，体積を変化させて最もエネルギーの低い原子間距離を探した．AB 化合物の対象元素には，A としてはメンデレーエフ数の順に Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Pd を，B としては Zr, Hf, Ti, Ta, Nb, V, W, Mo, Cr, Re, Mn を採った．なおメンデレーエフ数は Pettfor によって提案され[22]，その後種々の変更の提案がなされているが[15]，ここでは Pettfor が提案した値を用いた．さらに，1：1：1：1 の組成比を持つ合金に対しては結晶構造として Fig. 3 に示すホイスラー構造に類似した unit cell を仮定し，対角線に沿った原子配列を(1)Co-Fe-Ti-Zr，(2)Co-Fe-Zr-Ti，(3)Co-Zr-Fe-Ti の三通りにとって，それらのエネルギーを求めた．

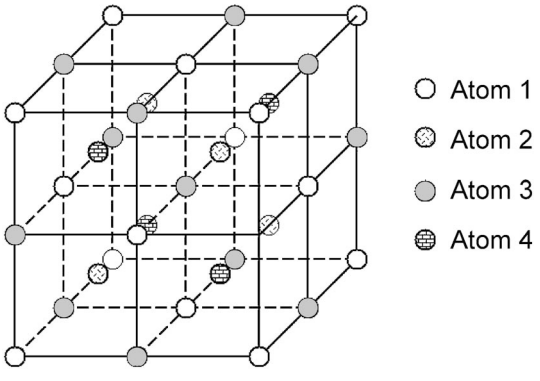

Fig. 3 Atomic arrangement of Heusler structure.

3. 実 験 方 法

本研究では Co-Fe-Ti-Zr 四元系の 1：1：1：1 の組成比を有する合金をモデルケースとして電子論計算によって生成エンタルピーを求める．これと比較するため，いくつかの合金を作製して本系における 1：1：1：1 組成近傍での安定相についての知見を得ることとした．この四元系合金については報告が見当たらず，その部分状態図である Co-Fe-Ti, Co-Fe-Zr, Co-Ti-Zr および Fe-Ti-Zr の各三元系状態図も確定しているとはいいがたい．四つの元素から二つの元素を選んで構成される二元化合物としては，B2 型構造を持つ CoFe, CoTi, CoZr, FeTi が知られている．一方，Ti-Zr 系は高温では bcc 構造の，低温では hcp 構造の連続固溶体が形成され，化合物は存在しない．また，Fe-Zr では 1：1 組成の化合物は報告されていない[23]．CoTi-CoZr および CoTi-FeTi の間は全率固溶の B2 相領域が広がっていることが報告されている[24,25]．

本研究では合金組成を 25Co-25Fe-25Ti-25Zr および 22Co-29Fe-23Ti-26Zr(at%)とした．今後これらを alloy1, alloy2 と呼称する．溶解原料としては電解コバルト(純度 99.9%)，電解鉄(純度 99.9%)を用い，チタンおよびジルコニウムはスポンジチタン(純度 99.7%)，スポンジジルコニウム(純度 99.6%)をアーク溶解後圧延した薄板を原料とした．合金質量は 10 g とし，アルゴンアーク溶解炉で数回溶解の後，ファインカッターで切断，石英管に真空封入して 900℃，96 時間の均質加熱処理を施した．As-cast 材および熱処理材は SEM-WDS(wavelength dispersive X-ray spectroscopy)による組織観察と相の組成分析，XRD(Cu-Kα, 30 kV, 300 mA)によって得た回折ピークから相の同定を試みた．

4. 計算結果および考察

計算結果例を Fig. 4 に示す．この図は生成エンタルピーの原子間距離依存性を示している．FeTi では B19 構造や $L1_0$ 構造に比べて B2 構造が安定であるという結果が得られたのに対し，NiTi では $L1_0$ 構造と B19 構造の安定性が近く，B2 構造の安定性もそれほど低くないという結果となった．これらの計算結果は既に報告されている実験値および他の計算手法による結果とは傾向の一致を見た．ここでは一例として B2-HfX(X: Co, Rh, Ru, Fe)の生成エンタルピーを，

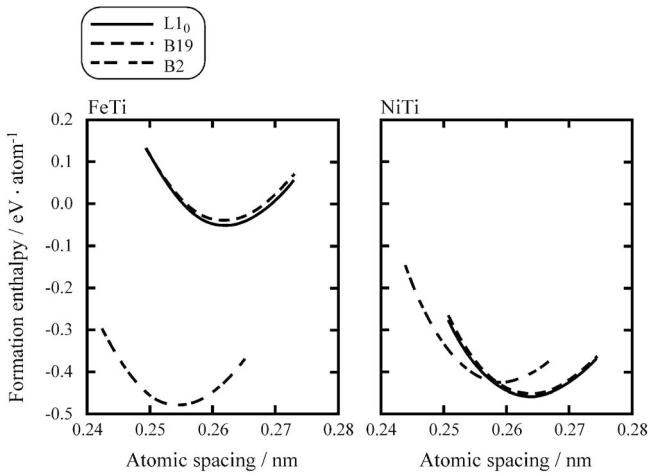

Fig. 4　Results of ASW calculations for (a) FeTi and (b) NiTi, respectively.

Table 1　Experimental and calculated enthalpy of formation of B2–HfX compounds.　　unit : eV/atom

Compound	ASW	FLAPW[26]	Experimental[27]
HfCo	−0.47	−0.31	−0.44
HfRh	−0.76	−0.67	−0.99
HfRu	−0.67	−0.70	−0.95
HfFe	−0.34	−0.25	—

Novakovic らが full-potential linearized augumented plane waves Calculation（FLAPW）によって求めた結果，および実験的に求められた結果と合わせて Table 1 に示す[26,27]．ここから，本研究で行った ASW 法による計算結果は，全体の傾向を知るために相対的な安定性評価をする上では十分なものと判断される．

B2 構造および $L1_0$ 構造の単位胞体積の計算結果と文献値[28]の比較を Fig. 5 に示す．Mn を含む合金は偏差が大きいが，それ以外では計算結果のほうが格子定数で 3%程度，体積で 10%程度小さいものの，図の対角線近くに分布し，対応関係は良好であるといえる．実験結果は常温での測定値であることから，計算結果と比べて熱膨張による増加もあるものと考えられる．寺田らによって種々の B2 化合物の熱膨張定数が系統的に調べられているが[29]，概ね $10^{-5}\,K^{-1}$ 程度であり，熱膨張の寄与は格子定数に対して 0.1%程度となる．よって上記の差を説明するには不十分である．ASW 法に限らず汎密度関数法に基づく計算は平衡格子定数を 2〜3%小さく見積もる傾向があることが知られており，本結果もそれによるものと考えられる．

$L1_0$ 構造に関しては正方晶歪を考慮していないことが系統的な偏差を生む可能性がある．そこで，Fig. 6 には，文献値[28]から求めた単位胞体積 V_0 と計算結果から求めた単位胞体積 V の差を $dV/V = V_0 - V/V$ によって評価し，文献値から求めた格子定数比 c/a に対してプロットした．c/a が 1 の周辺では，c/a が小さくなるにつれて偏差が大きくなる傾向が認められる．Mn 合金では c/a が小さくなる傾向があり，

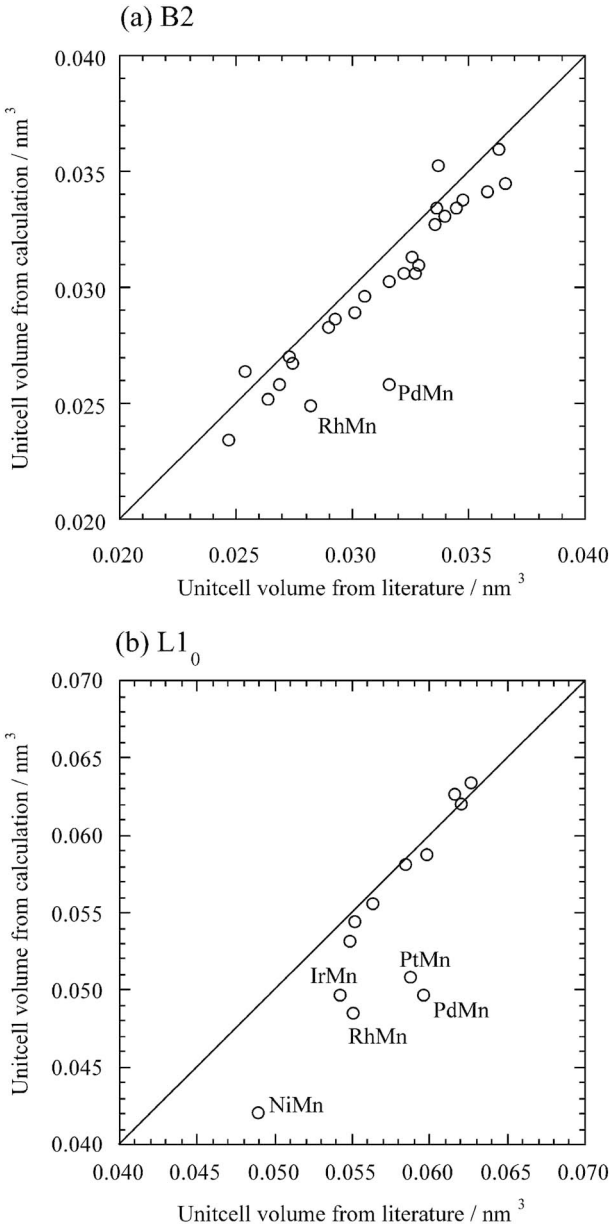

Fig. 5　Comparison of unitcell volume between the present results by calculation and data from literature 28). (a) B2 structure and (b) $L1_0$ structure.

これが計算で考慮されていないことが偏差の一因と考えられる．

Fig. 7 には，ASW 法によって求めた各 AB 合金の結晶構造間の生成エンタルピー差を示す．これに基づき，各 AB 合金の最も安定な構造を求め，縦横にそれぞれ A, B 元素をメンデレーエフ数の順に配した Pettior map 上に示したものが Fig. 8(a)である．ここで，（　）に示したものは三種類の構造の中で最も安定であっても生成エンタルピーが正，すなわち不安定であることを示す．また，網かけで示した PtHf は三種類の構造間の生成エンタルピー差がごく小さかった．この結果と比較するため，最近の二元系状態図集[23]に基づいた Pettifor map を Fig. 8(b)に示す．ここで，温度によって B2 構造，$L1_0$ 構造，B19 構造のうちから複数の結晶構造をとるものはそれらを記載してある．この領域内では，左上に

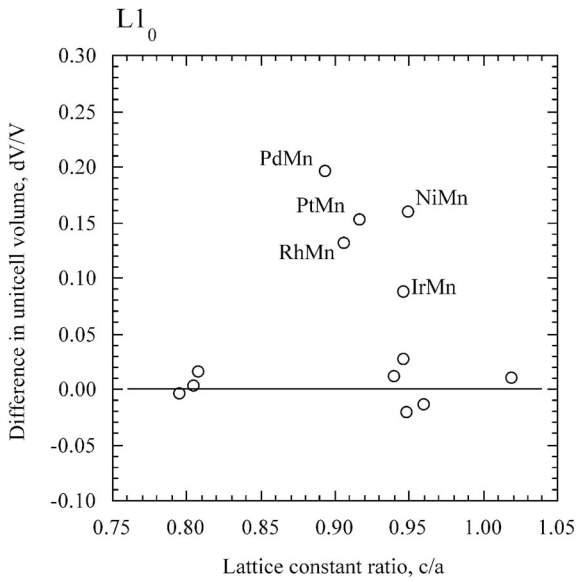

Fig. 6 Effect of the lattice constant ratio, c/a, on the deviation of the calculated unitcell volume.

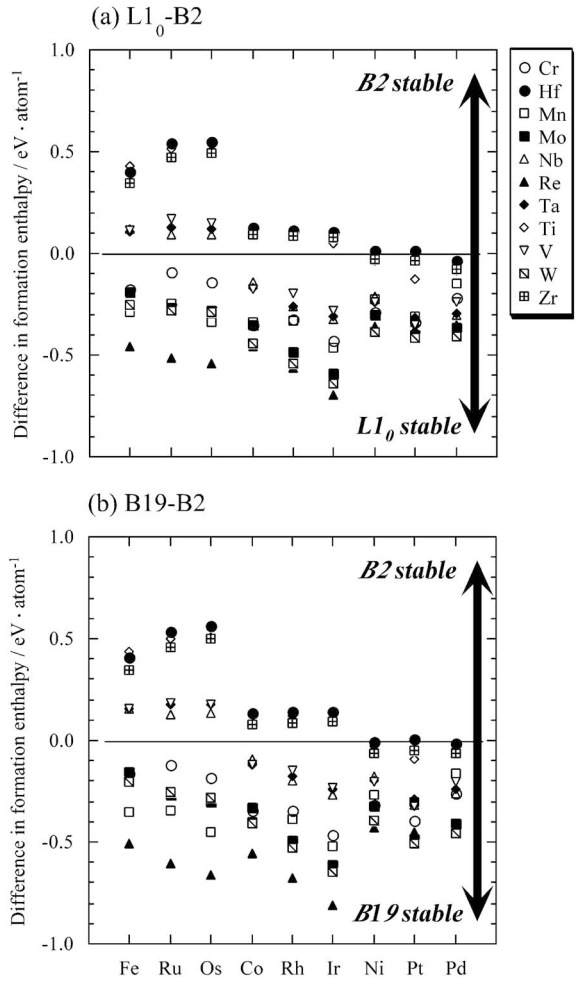

Fig. 7 Difference in the formation enthalpy between (a) $L1_0$ and B2 structures, and (b) B19 and B2 structures, respectively.

B2 構造が集まり，右下に向かって順に $L1_0$ 構造，B19 構造が現れる傾向がある．計算結果もこれと大きく矛盾せず，現れる結晶構造と計算結果から求めた最安定構造の対応は75％であった．この中で B2 構造の対応が際立ってよいのに対し，実験的には B19 構造が現れる合金で $L1_0$ 構造が安定であるという計算結果が得られているものが比較的多い．ここで用いている計算手法 ASW 法は結晶格子が異方的な構造を持つような系には精度の高い結果が得られないが，その影響が $L1_0$ 構造よりも B19 構造の生成エンタルピー計算に顕著に現れ，相対的に B19 構造が不安定であると評価されているものと考えられる．

Fig. 3 に示したように，ホイスラー類似構造の対角線に沿った原子配列を(1)Co–Fe–Ti–Zr，(2)Co–Fe–Zr–Ti，(3)Co–Zr–Fe–Ti の三通りにとり，それらの安定性を求めた．その結果を Fig. 9 に示す．これより，(1)と(2)の構造に関するエネルギー曲線はほぼ一致することがわかる．これらと比べて(3)の曲線はより大きな平均原子間距離においてより低いエネルギーをとり，前二者と比べて安定である．Fig. 10 には，生成エンタルピーの最低値を比較するため，CoTi–CoZr–FeZr–FeTi 断面に二元系 B2 構造と Co–Ti–Fe–Zr ホイスラー類似構造の生成エンタルピーを示した．Co–Ti–Fe–Zr ホイスラー類似構造の生成エンタルピーは周囲の B2 構造の生成エンタルピーの平均値(●Average で表記)と比べて高い．さらにこれらは B2–FeTi と B2–CoZr の二相分離を仮定した★印と比較するとかなり高い値であり，ホイスラー類似構造，B2 連続固溶体いずれも安定ではないと考えられる．なお，これらの計算には市販のパソコンを用い，計算時間は Co–Ti–Fe–Zr ホイスラー類似構造に関しては 2 日程度，99 の二元系化合物合金に関しては総計で 10 日程度であった．

5. Co–Fe–Ti–Zr 四元系合金の実験結果および考察

Co–Ti–Fe–Zr ホイスラー構造の存在の可否については計算結果と比較できる知見が見当たらないため，ここでは実験的な確認を試みた．Fig. 11 には熱処理を施した合金のミクロ組織を示す．Alloy 1 で大きな体積分率を占める灰色の相は，WDS 分析により 21.3Co–27.5Fe–24.3Ti–26.9Zr(at.％)の組成を持ち，Alloy 2 で大きな体積分率を占める灰色の相とほぼ同じ組成を持つことが明らかとなった．この組成は(Co＋Fe)が 50 at.％よりやや少ないが，その Zr–Ti 比と Fe–Co 比を CoTi–CoZr–FeZr–FeTi 断面に示したものが Fig. 12 である．やや FeZr 方向にずれているが，図のほぼ中央に位置する．二つの合金の X 線回折パターンを Fig. 13(a)に示す．共通した多数のピークはこの相のものである．これらは Fig. 13(b)に示す準安定 C14–Fe_2Zr の回折パターンによく一致しており，bcc を基本とする構造ではないと結論できる．この実験例から，4 元素の等組成合金であっても B2 構造や $L1_0$ 構造のような AB–type の化合物や，$D0_{19}$ 構造や $L1_2$ 構造のような A_3B–type の化合物以外の化合物単体が現れる可能性が排除できないことがわかる．上記の B2 構造や $D0_{19}$ 構造のような化合物やその固溶体，さらにはそれらの化合物を基本としてさらに規則化した化合物は，

(a)

AB		Zr	Hf	Ti	Ta	Nb	V	W	Mo	Cr	Re	Mn
		49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	60
Fe	61	B2	B2	B2	B2	(B2)	B2	(L10)	(L10)	(L10)	B19	B19
Ru	62	B2	B2	B2	B2	B2	B2	(L10)	(B19)	(B19)	(B19)	(B19)
Os	63	B2	B2	B2	B2	(B2)	B2	(B19)	(B19)	(B19)	B19	(B19)
Co	64	B2	B2	B2	L10	L10	L10	L10	L10	L10	B19	B19
Rh	65	B2	B2	B2	L10	L10	L10	L10	B19	B19	B19	B19
Ir	66	B2	B2	B2	L10	L10	L10	B19	B19	B19	B19	B19
Ni	67	B19	B19	L10	L10	L10	L10	B19	B19	(B19)	B19	(B19)
Pt	68	B19	B2/B19/L10	L10	L10	L10	L10	B19	B19	B19	(B19)	(L10)
Pd	69	L10	L10	L10	L10	L10	L10	(B19)	(B19)	(B19)	(B19)	(L10)

(b)

AB		Zr	Hf	Ti	Ta	Nb	V	W	Mo	Cr	Re	Mn
		49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	60
Fe	61			B2			B2					
Ru	62	B2	B2		B2+ L10	B2+ L10	B2					
Os	63	B2	B2	B2			B2					
Co	64	B2	B2	B2								
Rh	65	B2	B2	B2+ L10		L10+ B19	L10		B19			B2
Ir	66	B2	B2	B2+ L10		L10	L10	B19	B19			B2+ L10
Ni	67			B2+ B19								B2+ B19
Pt	68	B2	B2	B2+ B19		B19	B19		B19	L10		L10
Pd	69			B2+ B19						L10		B2+ L10

Fig. 8　(a) The most stable structure determined by the first principles calculation. (b) A part of Pettifor map for binary AB alloys.

ASW 計算の範疇で相対的な安定性の評価を試みることが可能であると期待される．一方，A_2B-type である Laves 相 C14 構造などは B2 構造や $L1_0$ 構造と比較して対称性の低い複雑な原子配置を有するため，その固溶体合金であると予想される本相の形成エネルギーは本研究で用いた ASW 法では十分取り扱えず，あくまで電子論的立場から安定性を議論するためには FLAPW 法などのより近似度の高い手法を用いることが必要であると考えられる．しかし，高速性を重要視した計算による相の存在可能性の判断手法確立の観点という本研究の目的からすると，C14 構造の出現は，本合金系でホイスラー類似相が B2 連続固溶体や B2-B2 二相分離と比べてさえ不安定で出現し得ないと判断した計算結果と矛盾するものではない．安定相としての出現を，競合相間の生成エンタルピーの比較ではなく，着目した化合物の生成エンタルピーの大きさから判断することが可能かどうか，計算結果も踏まえて以下で検討する．

Fig. 14 に，本計算結果における各化合物の生成エンタルピーを示す．ここでは対象として実験に用いた合金の構成元素である Co もしくは Fe を含む組み合わせ 22 通りを示した．Fig. 8(b)からも判る通り，この組み合わせ範囲内で形成される化合物は B2 構造を有する 5 つしかない．仮に，生成エンタルピー－0.4 eV/atom を境界と仮定し，これ以上大きな

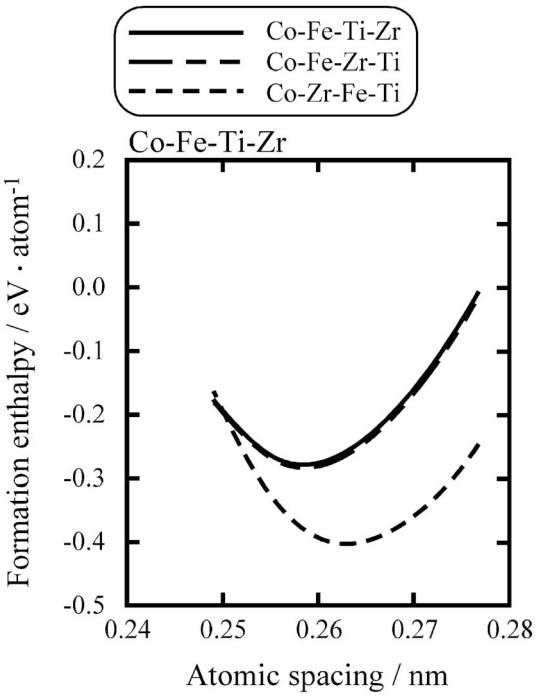

Fig. 9 Results of ASW calculations for Co–Fe–Ti–Zr Heusler–like compounds with different atomic arrangement.

生成エンタルピーを持つ場合は不安定で出現しないとしてその仮定の当否を検討すると，Co もしくは Fe を含む組み合わせ 22 例のうち 21 例はこの条件で出現の有無を説明できることになる．また，ASW 計算を行った全 99 通りについて同じ判定を行ったところ，およそ 75％が出現の有無を正しく判定できた．本実験で出現しなかった四元系ホイスラー類似構造の生成エンタルピーはこの境界上にあり，安定性は十分に高くないことになる．このことから，本実験も，化合物相のスクリーニングのための安定性評価法にひとつの例を与えるものと評価できる．今後は，Laves 相 C14 構造の FLAPW 法による生成エンタルピー計算なども視野に入れつつ，四元系ホイスラー相が報告されている系を中心として，比較的単純な結晶構造を持つ化合物の出現傾向・安定的評価を，高速な ASW 法による計算結果から経験的に行うための実験との対応関係をさらに積み上げていくことが必要であると考える．

6. 結　　言

実験的な化合物探索のためのスクリーニングに焦点を絞った高速な電子論計算を行い，実験的に求めた二元系および四元系化合物との対応関係を調査した．

対象とした 99 の 1：1 二元系化合物では，この領域内で実験的研究により報告されている B2, $L1_0$, B19 各構造の約 75％が計算結果と一致した．$L1_0$ 構造や B19 構造のように結晶格子が異方的な構造を持つ系では，計算される生成エンタルピーへの影響が構造によって異なることが明らかとなった．Co–Fe–Ti–Zr 四元系化合物の計算結果から，仮定したホイスラー類似構造は安定ではないと結論した．実験より，

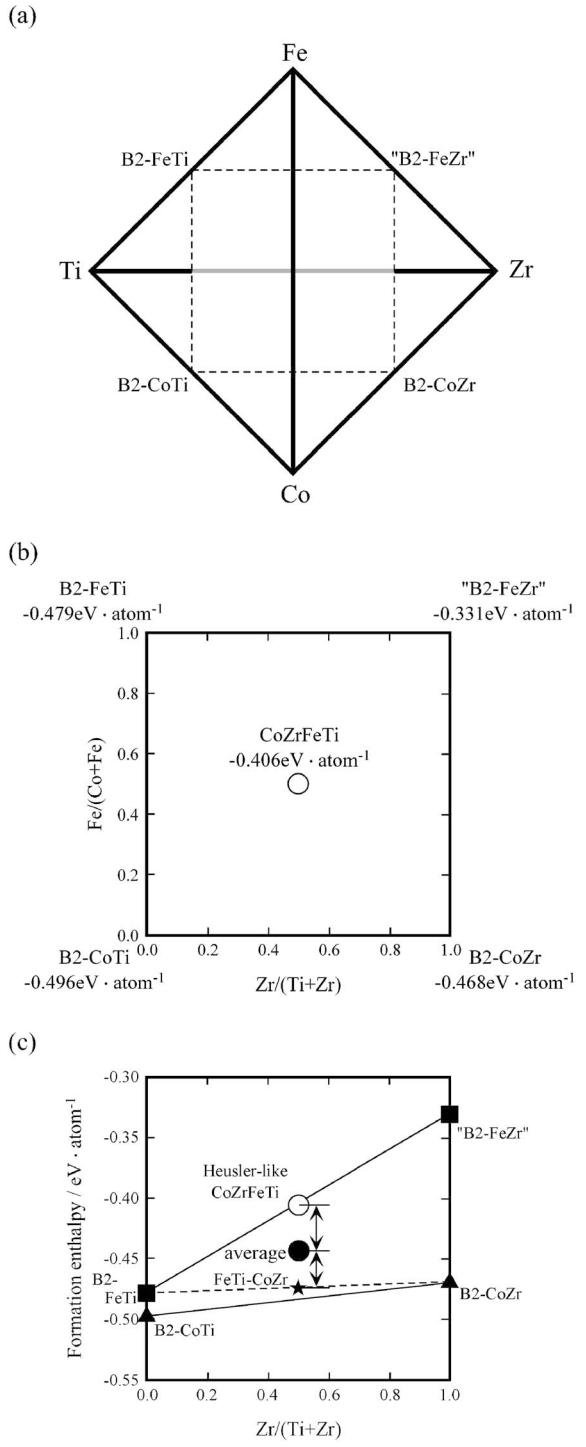

Fig. 10 Comparison of the formation enthalpy within CoTi–CoZr–FeZr–FeTi section of Co–Fe–Ti–Zr quaternary system.

この組成領域では Laves 相 C14 構造 Fe_2Zr 固溶体が確認された．このことは，生成エンタルピーから相の出現傾向を判断する上で一つの例証となるものと考えられ，結晶構造の対称性が高いなど，本研究で用いた計算手法にとって有利な，適切な探査対象に対しては電子論計算の精度と実験的な手法を高い程度でバランスさせた広域組成領域での化合物探査への可能性が見出された．

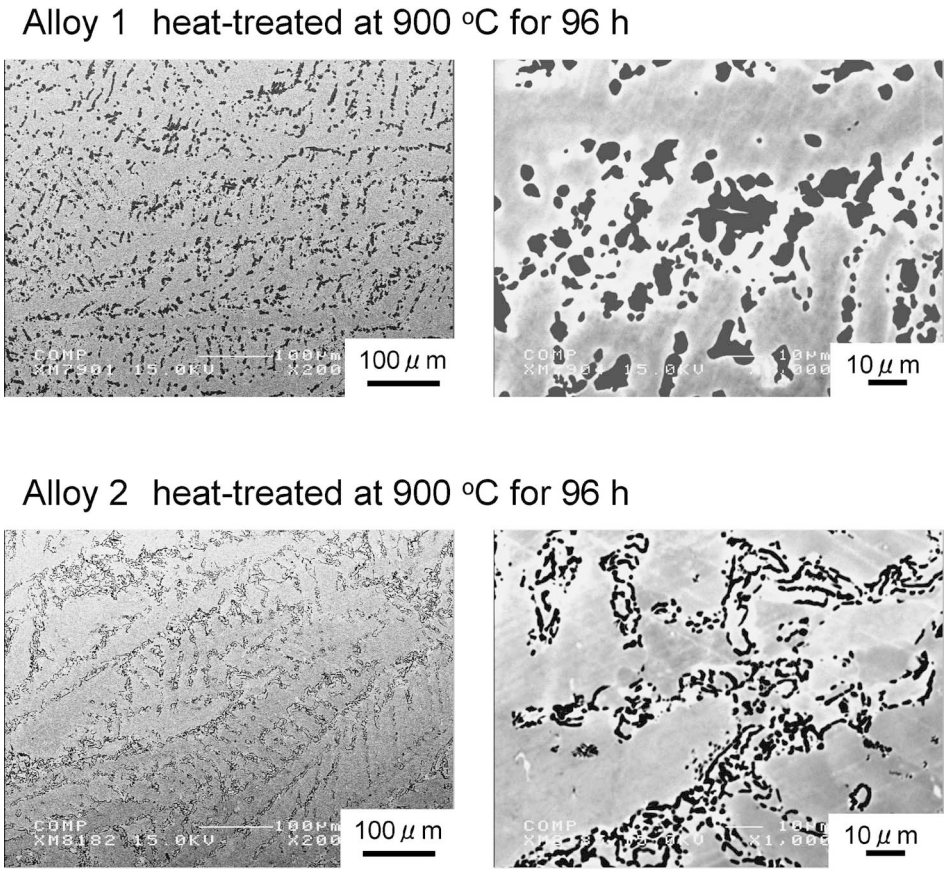

Fig. 11 Results of microstructure observation of Co–Fe–Ti–Zr quaternary alloys heat-treated at 900℃ for 96 h.

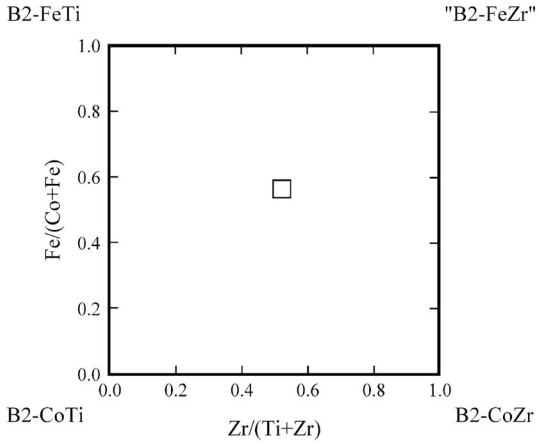

Fig. 12 Composition of a phase observed in Co–Fe–Ti–Zr quaternary alloys.

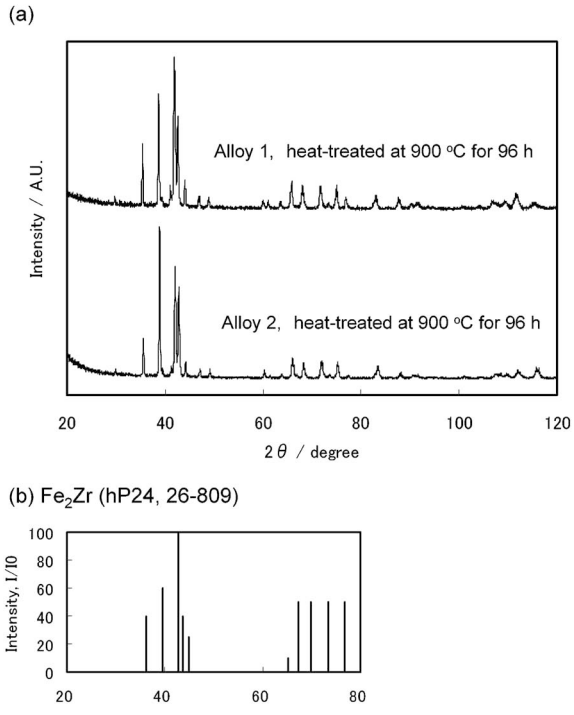

Fig. 13 (a) Results of the X-ray diffractometry of Co–Fe–Ti–Zr quaternary alloys. (b) XRD pattern of C14–Fe_2Zr.

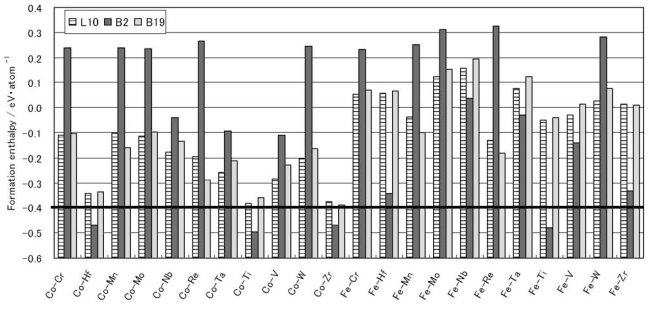

Fig. 14 Results of ASW calculations for Co–X and Fe–X compounds.

文 献

1) S. Ochiai, Y. Oya and T. Suzuki: Acta Met. **32**(1984) 289–298.
2) C. T. Liu: International Metals Reviews **29**(1984) 168–194.
3) S. Kawatsu, Y. Oya and T. Suzuki: Trans. ISIJ **21**(1981) B336.
4) S. Miura, H. Kuriyama, Y. Mishima and T. Suzuki: J. Japan Inst. Metals **56**(1992) 943–951.
5) S. Hasegawa, S. Wada, T. Takasugi and O. Izumi: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 288 (1993) 659–663.
6) J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: SCIENCE **312**(2006) 90–91.
7) D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J. U. Thiele and M. F. Doerner: IEEE Trans. Magn. **36**(2000) 10–15.
8) Y. Yamabe–Mitarai, T. Hara, S. Miura and H. Hosoda: Mat. Trans. **47**(2006) 650–657.
9) D. G. Pettifor, ''The Science of alloys for the 21st century: Hume–Rothery symposium Celebration'', ed. by P.A.E.Turchi, R. D. Shill and A. Gonis, TMS, Warrendale, 2000, p. 9–32.
10) Japan Society for the Promotion of Science 156 committee, ''Zairyou System Gaku'', KYORITSU SHUPPAN CO., LTD, Tokyo, (1997), p. 324–344.
11) T. Mohri and Y Chen: Mat. Trans. **43**(2002) 2104–2109.
12) G. H. Bozzolo, R. D. Noebe and C. Amador: Intermetallics **10**(2002) 149–159.
13) J. C. Zhao, M. R. Jackson and L. A. Peluso: Mat. Sci. Eng., A **372**(2004) 21–27.
14) A. van de Walls and G. Ceder: J. Phase Equilibria **23**(2002) 348–359.
15) P. Villars, K. Brandenburg, M. Berndt, S. LeClair, A. Jackson, Y.–H. Pao, B. Igelnik, M. Oxley, B. Bakshi, P. Chen and S. Iwata: J. Alloys and Compounds **317–318**(2001) 26–38.
16) P. Villars, K. Cenzual, J. Daams, Y. Chen and S. Iwata: J. Alloys and Compounds **367**(2004) 167–175.
17) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136**(1964) B864.
18) W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. **140**(1965) A1133.
19) A. R. Williams, J. Kübler and C. D. Gelatt, Jr.: Phys. Rev. B **19**(1979) 6094.
20) V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams: *Calculated Electronic Properties of Metals*, (Pergamon, New York, 1978).
21) D. D. Koelling and B. N. Harmon: J. Phys. *C10*(1977) 3107.
22) D. G. Pettifor: *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, ed. by J. H. Weatbrook and R. L. Fleischer, Vol. 1 (John Wiley and Sons Ltd, Baffin Lane, England, 1995), p. 425.
23) H. Okamoto: *Desk Handbook Phase Diagram for Binary Alloys*, (ASM International, Materials park, OH, 2000).
24) T. Takasugi, O. Izumi and M. Yoshida: J. Mat. Sci. **26**(1991) 2941–2948.
25) O. A. Bannykh, K. Enami, S. Nagasaki and A. Nishiwaki: *Tetsugoukin Joutaizushu*, Agne gijutsu center, Tokyo, 2001.
26) N. Novaković, N. Ivanović, V. Koteski, I. Radisavljević, J. Belošević–Čavor and B. Cekić: Intermetallics **14**(2006) 1403–1410.
27) Qiti Guo and O. J. Kleppa: J. Alloys Comp. **321**(2001) 169–182.
28) P. Villars and L. D. Calvert: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, (ASM, Materials park, OH, 1985).
29) Y. Terada, K. Ohkubo, T. Mohri T and T. Suzuki: Mater. Trans. **43**(2002) 3167–3176.