合金状態図の研究と新材料開発

及川 勝成¹ 大沼 郁雄¹ 貝沼 亮介² 石田 清仁¹

¹ 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻

² 東北大学多元物質科学研究所附属新産業創造物質基盤技術研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 8 (2008), pp. 545-556
© 2008 The Japan Institute of Metals
OVERVIEW

Alloy Phase Diagrams Study and Its Application for New Alloy Development

Katsunari Oikawa¹, Ikuo Ohnuma¹, Ryosuke Kainuma² and Kiyohito Ishida¹

¹Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577

The methodology of the CALPHAD approach including construction of the thermodynamic databases is reviewed. The thermodynamic description for multicomponent systems can be predicted on the basis of the thermodynamic data evaluated in the low order systems. Some examples of alloy design, for advanced materials such as Fe, Co and Ni-based and electronic materials, are shown. It is demonstrated that the CALPHAD approach is very useful for the development of new materials, and new powerful tool for computational materials design.

(Received April 4, 2008; Accepted May 8, 2008)

Keywords: phase diagram, thermodynamic, calculation of phase diagrams (CALPHAD), microstructure

1. 緒 言

状態図は、凝固、相変態、酸化などの材料研究において基礎的研究基盤となるだけでなく、合金設計やプロセス設計の指針に用いられるなど、材料科学・工学の分野では欠くことのできない情報であり、「材料の地図」と称されることもある。そのため、多くの研究者が状態図研究に携わり、様々な実験手法を駆使し相境界の決定を行ってきた。このような実験により決定された状態図を実際に技術者が応用するには、必要とする系に関する文献を探し出し、それら関係するデータを検討・評価し、確からしい矛盾のない状態図を構築しなければならず、膨大な時間を必要とする。従って、文献収録集や状態図集などのハンドブックはそれらの補助として重要となる。

2元系合金の状態図に関してはHansenが文献を収録し、2元系状態図集¹⁾を発刊して以来、ASMの「Binary Alloy Phase Diagrams」²⁾を代表に多くの出版があり、材料に携わる研究者にとって2元系状態図集は各種データブックの中でも最も重要な資料のひとつとなっている。近年は3元系状態図集^{3,4)}も出版されている。実験により決定される状態図は、合金の高純度化や分析機器の発達に伴い高精度化しており、Journal of Phase Equilibria and Diffusionには最新のデータを収録した状態図が更新されているので参考にしたい。

実用合金では、合金元素が10種以上となることが稀ではなく、2元系、3元系状態図の情報では不十分な場合もあ

る。そこで、状態図を計算により求めようとする試みも多く行われてきた。実験データを全く用いず理論のみで状態図を求める方法は、第一原理法(first principle method)と呼ばれている。例えば^{5,6)}この方法によれば、状態図だけでなく、様々な物性をも求めることができる。しかし、工学的に応用可能な多元系状態図を求めるという観点では第一原理法は実用的であるとは言い難い。ここでは、多元系状態図を求めることに適した現象論的計算手法であるCALPHAD(Calculation of Phase Diagrams)法とそれを応用した合金開発の例について紹介する。

2. CALPHAD 法

ギブスエネルギーを理想溶体や正則溶体モデルにより近似し、計算により状態図を得る試みは古くから行われてきた。例えばVan Laar^{7,8)}やMeijering^{9,10)}は2元系、3元系状態図の形態などの特徴と熱力学的安定性の関係を示している。また、1960年代から1970年代にかけてKubaschewski¹¹⁾やHultgren¹²⁾などが種々の合金の液相や固溶体を正則溶体モデルで近似した場合の相互作用エネルギーを収録している。しかし、コンピュータを用いて正則溶体モデルにより実在の2元系や3元系状態図の計算を系統的に行ったのは、1970年のKaufman¹³⁾であり、この時がCALPHAD法の幕開けとされているが、その後の進展については文献を参照されたい^{14,15)}。

CALPHAD法の概略をFig. 1に示す。まず、最初に目的としている系に含まれる相のギブスエネルギーの近似式を選

Fig. 1 Schematic illustration of integration process of thermodynamic database by the CALPHAD method.

ぶ。現在は、Compound Energy モデル¹⁶⁾や Quasi-Chemical モデル¹⁷⁾など複雑な溶体モデルが一般的に用いられるが、ここでは、最もシンプルモデルである正則溶体近似で説明する。2 元系のギブスエネルギーの近似式は次式で与えられる。

$$G = {}^{\circ}G_A x_A + {}^{\circ}G_B x_B + \Omega_{AB} x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1)$$

ここで ${}^{\circ}G_A$, ${}^{\circ}G_B$ は純 A, B 原子のギブスエネルギー, R は気体定数, x_A , x_B は A, B 原子の濃度, Ω_{AB} は相互作用パラメータである。この相互作用パラメータは、Bragg-Williams-Gorsky (B-W-G) モデルによると次式で表現できることが知られている¹⁸⁾。

$$\Omega_{AB} = zN \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) \quad (2)$$

ここで, z は配位数, N は原子数, ε_{AA} , ε_{BB} , ε_{AB} は各原子対の結合エネルギーである。この各原子対の結合エネルギーを理論的に求めて相互作用パラメータを求めてもよいが、CALPHAD 法では、相境界あるいは活量などの実験データに基づいて最適な相互作用パラメータを数値解析で決定する。この過程により、複数の実験データを同一の相互作用パラメータで再現出来ないような矛盾が生じる場合、実験方法や他の実験値との比較・検討から、より確からしい実験値を選択しながら相互作用パラメータを決定することが重要である。つまり、実験データの信頼性評価を行うことも CALPHAD 法の重要な特徴である。得られた相互作用パラメータに基づいて状態図を計算すれば、わずかしかな実験データからでも全体の状態図を計算でき、実験が困難な領域の相平衡も予測が可能となる。状態図の数値計算に関する詳細は、長谷部と西澤の解説を参考にしていきたい¹⁹⁾。

CALPHAD 法のもう一つの特徴は多元系への拡張の容易さである。2 元系の相互作用エネルギーを用いて多元系の熱力学的性質を予測するモデルは数多く研究されている。多元系へ一般化した正則溶体近似は次式で与えられる¹⁸⁾。

$$G = \sum_{i=1} {}^{\circ}G_i x_i + RT \sum_{i=1} x_i \ln x_i + G_{ex} \quad (3)$$

ここで, ${}^{\circ}G_i$ は純原子 i のギブスエネルギー, x_i は i 原子の濃度である。 G_{ex} は過剰ギブスエネルギー項である。右辺第 1 項は、純原子のギブスエネルギーの組成平均であり、右辺第 2 項は混合エントロピー項である。多元系における過剰ギブスエネルギー項は、CALPHAD 法を利用している研究者間では、Margules 形²⁰⁾を用いて次式で近似される場合が多い。

$$G_{ex} = \sum_{i=1} \sum_{j \neq i} \Omega_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} \Omega_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_{i=1} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} \Omega_{ijkl} x_i x_j x_k x_l + \dots \quad (4)$$

ここで, Ω_{ij} は 2 元系の相互作用パラメータであり, Ω_{ijk} , Ω_{ijkl} は 3, 4 元系と多元系における補助的な相互作用パラメータある。右辺第 1 項は、構成する各 2 元系における過剰ギブスエネルギー項の和である。右辺第 2 項以降は、多元系における過剰ギブスエネルギーが各 2 元系からの過剰ギブスエネルギー項の和だけでは十分に近似できない場合の補正項と見なせる。通常、2 元系の相互作用パラメータを決めた後に 3 元系の実験値と比較し、3 元系の相互作用パラメータを決定する。4 元系の相互作用パラメータは、構成する 3 元系までの相互作用パラメータが全て決定された後に実験値との比較から評価される。このように多元系の状態図を計算する場合には、低合金系から高合金系へ順次評価するが、通常、式(4)の右辺第 3 項以降の値は 4 元系以上ではあまり大きな値にならない事が多いため、2 元系と 3 元系の相互作用パラメータを組み合わせる多元系状態図を計算する場合が多い。

このような相互作用パラメータがデータベース化されていれば、必要とする系のデータを取り込むことにより状態図の計算が可能となる。現在では多元系の多相平衡を数値計算で

きるソフトウェアとして Thermo-Calc²¹⁾, FactSage^{22,23)}, MTDATA, Pandat などが市販されており, 相互作用パラメータのデータベースがあれば多元系状態図が計算できる環境となる. このようなデータベースを個人で文献をあつめて構築することも可能であるが非常に膨大な時間がかかるとともに, 必要とする相互作用パラメータが見つけれられない場合もある. 近年は, データベースも市販化されており, Fe 基, Ni 基, Al 基, Mg 基, Ti 基合金では多元・多相の状態図が実用材料のレベルでも十分な精度が得られつつある. また, セラミックス, 熔融塩, 化合物半導体のデータベースの構築も進んでいる. 著者らも種々の合金系において状態図を実験および熱力学的解析の両面から研究を行い, Fe-S 基²⁴⁾, Cu 基²⁵⁾, 化合物半導体²⁶⁾ はんだ用²⁷⁾ データベースを開発している. 本稿では, 著者らの研究の中から Fe 基, Co 基, Ni 基およびはんだ合金の状態図の研究例とそれらの研究から発展した材料開発の例を紹介する.

3. Fe 基 合 金

鉄鋼材料に関連する合金系については, 主要な置換型合金元素や C, N を含む計算状態図研究は既に多く行われてきたが, S を含む系に関しては僅かしか行われていない^{28,29)}. しかし, MnS, CrS, TiS, $Ti_4C_2S_2$ 等は鉄鋼材料中で一般に観察される非金属介在物であり, 材質制御にも積極的に用いられている. 著者らは Fe-Mn-S³⁰⁾, Fe-Cr-S³¹⁾, Fe-Ni-S³²⁾, Ni-Ti-S³³⁾, Fe-Ni-Cr-S³²⁾, Fe-Ti-S-C 系³³⁾ の熱力学的解析を行い, 過去に報告されている熱力学パラメータと組み合わせることにより Fe-Cr-Mn-Ni-Ti-S-C-N 系の熱力学データベースを構築し, IF 鋼やステンレス鋼等の実用鋼中に生成する硫化物, 炭・硫化物の相平衡を計算可能とした²⁴⁾. Fig. 2(a) に計算例³⁰⁾ として Fe-Mn-S 系の等組成断面状態図を Vogel と Hotop³⁴⁾ の熱分析データとともに示した. Fe-Mn-S 系を解析する際には主に等温断面状態図を参考にしており,

Vogel と Hotop の状態図は等温断面状態図と矛盾があったために熱力学的解析の際には考慮しなかった³⁰⁾. Fig. 2(a) に示した計算結果は, Vogel と Hotop の熱分析結果が解析の際に考慮されていないに関わらず, 計算された相境界と一致していることを示している. 一方, Vogel と Hotop が報告した Fig. 2(b) の状態図を計算結果と比較すると構成されている相境界が大きく異なっている. 彼らの状態図中の相境界は, 熱分析結果とマイクロ組織観察による形成過程の考察から推測しているため不正確な部分が生じたと考えられ, EPMA や X 線回折から決定された等温断面状態図に基づいて計算された状態図が信頼できると考えられる.

上記の計算状態図を利用して著者らは鉛フリー快削鋼の開発を企業と共同で行っている³⁵⁾. 環境問題から工業製品への鉛の利用は規制されつつあり, 快削鋼に含まれる鉛も例外ではない. 著者らの開発例として鉛フリーステンレス快削鋼を以下に紹介する. 鉛にかわる被削性改善物質としては MnS が多く研究されている. しかし, 腐食されやすい MnS をステンレス鋼中に分散させることは耐食性を劣化させることになるため望ましくない. 著者らが着目した $Ti_4C_2S_2$ はステンレス鋼だけでなく構造用鋼でも被削性を改善することが報告されている. Fig. 3 にフェライト系ステンレス鋼である SUS430 をベースとした合金の 800℃ における等温断面状態図を示す³⁶⁾. 種々の炭化物や硫化物の安定性が接近しているため, 僅かな C, S 濃度の違いにより析出する化合物が変化する. また, フェライトマトリックス中に $Ti_4C_2S_2$ のみが析出する $\alpha + Ti_4C_2S_2$ 2 相領域は非常に狭く, 実際の製鋼工程において成分コントロールすることは困難であることが示唆される. また, $M_{23}C_6$ や TiC などの炭化物は硬い化合物であり, 工具摩耗を助長すると考えられ, 被削性への悪影響の観点からその析出を避ける必要がある. 従って, 被削性や耐食性への影響が小さい TiS が共存する $\alpha + Ti_4C_2S_2 + TiS$ 3 相領域で $Ti_4C_2S_2$ がより多く析出する組成範囲がステンレス快削鋼として好ましい. このような合金設計指針のもとに,

Fig. 2 Vertical section for the Fe-Mn-S phase diagrams at Fe : Mn = 97 : 3. (a) Calculated and (b) Vogel and Hotop³⁰⁾.

Fig. 3 Calculated phase diagram of Fe-0.21Si-0.7Mn-16.5Cr-0.55Ti (mass%) section at 800°C³⁷⁾.

Fig. 4 Comparison of the flank-wear curves of the machinable stainless steels³⁵⁾.

幾つか合金を溶製し、その被削性や耐食性などを比較した。Fig. 4 は、旋削試験による工具の逃げ面磨耗を評価した結果を示している³⁵⁾。Alloy I は、合金組成が Fig. 3 中に I で示された点に近い組成で、 $Ti_4C_2S_2$ が多く析出している。Alloy II は、C を減量し、合金組成が Fig. 3 中に II で示された点に近い組成で TiS が多く析出している。Alloy III は、C 濃度を増量した合金で、 $M_{23}C_6$ が多数析出する合金である。この結果から、 $Ti_4C_2S_2$ が多く析出した Alloy I の工具磨耗量が他の合金と比較して少なく、Pb を分散させた SUS430 + Pb に匹敵することが明らかとなった。このことは、 $Ti_4C_2S_2$ が切削性改善物質として有効であることを意味している。Fig. 5 は、塩水噴霧試験後の試料の外観を示したものである³⁷⁾。MnS が分散している SUS430F は発錆が認められるのに対し、Alloy I は S を 0.2% 以上含んでいるのにも関わらず、発錆が認められず、基本組成である SUS430 と同様の外観を示している。これより $Ti_4C_2S_2$ は、S や C の添加に

Fig. 5 Appearance of test pieces after salt spray test³⁷⁾.

よる耐食性の劣化を防ぐのに有効なことも明らかとなった。開発鋼 (Alloy I) は、被削性、耐食性だけでなく機械的性質や冷間加工性も SUS430F よりも優れることも明らかとなっている^{38,39)}。著者らは、このような CALPHAD 法による合金設計を応用して、Pb フリー快削ステンレス鋼だけでなく、 $Ti_4C_2S_2$ を分散によるインパー合金⁴⁰⁾、Ti 合金、Ni 合金の快削化にも成功している。

4. Co 基合金

Co 基合金は、Co のキュリー温度 (T_c) が比較的高いことから、相境界に及ぼす磁性の影響が大きく、興味深い現象が多く現れる。Fig. 6(a) は、Co-Cr2 元系計算状態図を示している⁴¹⁾。Co 側に磁気変態点に沿って fcc 相がそれぞれ強磁性相と常磁性相に 2 相分離する。この 2 相分離の原因は、磁気変態と密接に関連している。 T_c が添加元素により急激に低下する系では、Fig. 5(b) に示すように強磁性になることによるギブスエネルギーの低下が Co 側だけに偏るため、ギブスエネルギー組成曲線の上に凸状となる部分が生じ、2 相分離が現れる。この 2 相分離は実験的にも確認されている⁴¹⁾。ハードディスクの磁気記録媒体には Co-Cr 基のスパッタ薄膜が多く使われている。基板を数百°C に加熱して作製したスパッタ薄膜は、Co-rich の強磁性 hcp 相を Cr-rich の常磁性 hcp 相が取り囲むような 2 相分離組織を示し、優れた記録特性を示す原因とされている⁴²⁻⁴⁵⁾。この組織の原因が磁気変態点に沿って現れる 2 相分離と考えられている⁴⁶⁾。実用材料では Pt や Ta が添加されることが多いが、これらの添加元素の組織に及ぼす影響についても計算状態図から説明され、合金設計指針が示されている^{47,48)}。

Co 基状態図の相平衡を調査する過程で、Co-Al-W 系において Fig. 7 に示すような興味深い組織が見出された⁴⁹⁾。立方体状の析出物が均一かつ微細に分散しており、Ni 基超耐熱合金に観察される $\gamma + \gamma'$ 2 相組織と酷似している。Fig. 7(b) に示す電子線回折パターンから、この析出物の結晶構造は Ni_3Al と同じ $L1_2$ 構造と同定され、Ni 基超耐熱合金と同じ $\gamma + \gamma'$ 2 相組織であることが明らかとなった。著者らが決定した 900, 1000°C における Co-Al-W 系状態図を Fig. 8 に示す⁴⁹⁾。Co-Al, Co-W 各 2 元系では安定相としての $L1_2$ 構

Fig. 6 (a) Calculated phase diagram of the Co-Cr binary system. (b) Gibbs energy-composition curve of hcp phase at 400°C.

Fig. 7 TEM micrograph of Co-9%Al-7.5W(at%) alloy annealed at 900°C for 72 hours⁴⁹⁾. (a) Dark-field image and (b) Selected area diffraction pattern.

造の γ' 相は状態図には現れない. 1000°C では, 熱処理時間が短い場合は, γ' 相を確認できるが, 長時間熱処理を行うことにより消失してしまうため γ' 相は準安定であると考えられる. 一方, 900°C の場合, 加工熱処理や長時間熱処理を行っても γ' 相が消失することがないので最安定であると考えられる. ごく狭い組成範囲であるが Al と W をほぼ等量ずつ含んでおり, Co-Al, Co-W に準安定で存在する γ' 相が 3 元系になることにより安定化していると推察される. このような安定な 3 元化合物の発見は, 計算だけで推測することは困難であり, 地道な実験が必要であることを示唆している.

炭化物 (M_6C , $M_{23}C_6$, MC) を強化相とした Co 基合金も耐熱材料として利用される場合もあるが, 高温強度は Ni 基超耐熱合金には及ばない. Co_3Ta や Co_3Ti などの $L1_2$ 構造の化合物相を強化相とした Co 基合金の開発も過去に報告例はあるが, 融点の低下や高温での相安定性が不十分などの理由で実用までにいたっていない. Co-9 at%W-9.2 at%Al 合金 $\gamma + \gamma'$ 2 相組織の高温におけるピッカース硬さを Fig. 9 に示している⁴⁹⁾. Ni 基耐熱合金として使用されている Waspaloy と同等の高温硬さを有している. また, Ta や Ni と添加することにより軟化温度が高くなり, 900°C 以上の高温で

Fig. 8 Isothermal phase diagrams of the Co-Al-W system at (a) 900°C and (b) 1000°C⁴⁹⁾.

Waspaloy を超える硬さを示すことが確認された。また, Ir-Al-W 合金においても同様な $\gamma + \gamma'2$ 相が得られ, より高温でも硬さが維持される結果を得ている。Fig. 10 には最近報告された本合金系の高温圧縮試験による 0.2% 耐力の結果をまとめている^{50,51}。高温硬さと同様の傾向を示し, また

Ni₃Al と同様に強度の逆温度依存性を示すことが明らかとなった。これらの結果は, Co-W-Al 系 $\gamma + \gamma'$ 合金が Ni 基合金に匹敵する超耐熱材料として有望であることを示唆している。実用 Ni 基耐熱合金の開発歴史は長く, 高温強度だけでなく, 耐酸化性や加工性などの様々な特性を最適化するために 10 種類程度の合金元素を加えることも珍しくない。Co-W-Al 基耐熱合金も実用化のためには種々の添加元素の影響を調べる必要がある。このような合金開発には計算状態図が有用であることは言うまでもない。しかし, Co 基状態図は 2 元系ですら不十分な精度のものも多く, 精度の高い実験と熱力学データベースの開発を急ぐ必要がある。

5. Ni 基合金

Ni 基合金は, 耐熱材料, 磁性材料, 電子材料として幅広く用いられている。著者らの一部も γ (Al₁), γ' (L1₂), β (B2) 相間の相平衡に関して多くの研究を行ってきた⁵²。また, 得られた状態図に基づき新材料の開発を行ってきた⁵³。特に β 相は熱弾性型マルテンサイト変態により形状記憶効果を示す場合があり, 新しい形状記憶合金として興味深い。しかし, β 相は非常に脆く多結晶材料は殆ど加工することができない。相平衡を研究する過程で熱弾性マルテンサイト変態を示す β 相と延性がある γ 相の 2 相共存領域を見出し, $\beta + \gamma 2$ 相合金とすることにより高温だけでなく室温でも圧延等の加工が可能な形状記憶合金の開発に成功している^{54,55}。近年では, 強磁性を有する形状記憶合金が磁場により数%に及ぶ歪みを示すことから新しいセンサーやアクチュエータ材料として注目されている。最も研究が重ねられている強磁性形状記憶合金は Ni₂MnGa ホイスラー合金である⁵⁶。この合金は非常に脆く, 圧延などの加工は不可能である。著者らは Ni-Co-Al 系の β 相において強磁性形状記憶合金となる組成領域を明らかにした^{57,58}。Fig. 11(a) は β 単相合金のマルテンサイト変態開始温度 M_s および逆変態終了温度 A_f の平均である T_0 と T_c の組成依存性を示している。Ni 濃度が増加するほど T_0 は増加し, T_c は低下する。一方, Al 濃度が増加するほど T_0 , T_c ともに減少する傾向が見い出された。Fig. 11(b) には β 単相合金の等 T_c および M_s 温度線と 1100, 1300°C における $\beta + \gamma 2$ 相境界線を示している。 β 相が強磁性形状記憶合金である組成領域は $\beta + \gamma 2$ 相領域に近接しており, 合金組成と熱処理温度を制御することにより $\beta + \gamma 2$ 相の強磁性形状記憶合金が得られることを示唆している⁵⁹。例えば, Ni₃₃Co₄₀Al₂₇ $\beta + \gamma$ 合金では, 7 vol% 程度の γ 相を含むだけで室温でも圧延可能な強磁性形状記憶合金が得られている⁶⁰。同様の $\beta + \gamma 2$ 相強磁性形状記憶合金は, Ni-Co-Ga⁵⁸), Ni-Fe-Ga 系^{61,62})でも見出されている。

また, 最近では Ni-Mn-X (X: In, Sn, Sb) 系のホイスラー相において, 強磁性母相から弱磁性マルテンサイト相へ変態する非常に興味深い現象を確認した⁶³⁻⁶⁵。Fig. 12 に Ni 濃度を 50 at% とし, Mn 原子と X 原子 (X: In, Sn, Sb) を置換した際の T_c , M_s , A_f を示している⁶³。In, Sn, Sb とともに同様の傾向を示し, M_s , A_f は X 濃度の増加とともに低下し, 母相の T_c は強い組成依存性を示さないが, マルテンサイト相

Fig. 9 (a) DSC curves and (b) Vickers Hardness at high temperature of various alloys⁴⁹).

Fig. 10 Temperature dependence of 0.2% Flow Stress at high temperature of Co-based alloys^{50,51}).

Fig. 11 (a) Composition dependence of the T_c and T_0 . (b) The T_c and M_s temperature related to the $\beta+\gamma$ two-phase region⁶⁰⁾.

の T_c は X が減ると急激に減少する. Fig. 13 にはキュリー温度を上げるために Co を添加した $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}\text{Co}_5$ 合金の熱磁曲線と -73 から 127°C での磁化曲線を示している⁶⁴⁾. 0.05 T の磁場下で冷却する場合, 母相のキュリー温度で磁化が増加するが, 室温付近で磁化が突然消滅している. この変化はマルテンサイト変態によるものである. 印加磁場を強くすると, 母相の磁化は増大するがマルテンサイト相の磁化は殆ど変化しない. また, M_s , A_f は印加磁場が強くなるほど低下する. この現象は, ゼーマンエネルギーにより磁化の小さいマルテンサイト相よりも磁化の大きな母相の方が相対的に安定化するためと考えられる. 更に, -200 から 27°C の間で磁場をかければ, 弱磁性マルテンサイト相から強磁性母相への磁場誘起変態(メタ磁性相転移)の出現が期待されるが, それは Fig. 14 に示すように $-3, 17^\circ\text{C}$ において確認された⁶⁴⁾. この現象より, マルテンサイト相状態で変形し磁場を加えれば, 逆マルテンサイト変態により形状回復を生じることが期待される. Fig. 15 は $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}\text{Co}_5$ 合金にマルテンサイト相状態で 3% の圧縮歪みを加え, 磁場を印加した時の歪み曲線を示している⁶⁴⁾. 4 T 付近で大きく形状が回復することがわかる. 著者らは, この様な磁場誘起逆変態に起因する形状記憶効果をメタ磁性形状記憶効果と命名した. 今後, このような新材料はセンサーやアクチュエータ材料への応用が期待される.

以上の様な新形状記憶材料の造り込みに当たっては, マル

Fig. 12 Composition dependence of the M_s , A_f and T_c . (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-X}\text{In}_X$, (b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-X}\text{Sn}_X$ and (c) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-X}\text{Sb}_X$ ⁶³⁾.

Fig. 13 Thermomagnetization curves of $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}\text{Co}_5$ alloy under various magnetic fields⁶⁴⁾.

テンサイト変態温度等の制御が不可欠となってくる. 熱弾性型マルテンサイト変態における母相とマルテンサイト相間の熱力学的平衡温度 $T_0 = (A_f + M_s)/2$ は, データベースさえ完

Fig. 14 Magnetization curves of $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}\text{Co}_5$ alloy at various temperatures⁶⁴⁾.

Fig. 15 Demonstration of shape memory effect associated with magnetic field induced reverse martensitic transformation of $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}\text{Co}_5$ alloy⁶⁴⁾.

備されていれば計算状態図から容易に推測できるので、2相平衡を利用した組織制御ばかりでなく、マルテンサイト変態制御においても CALPHAD 法は有用であることを強調したい。

6. 液相 2 相分離合金

「水と油」のように液相で 2 相分離を示す系は合金やセラミックスでも多い。Al-Pb や Cu-Pb 合金などは潤滑に優れたベアリング材として使用されている場合もあるが、多くの液相 2 相分離合金は工業的に利用する事が困難であると考えられてきた。その理由として 2 つの液相の密度は一般に異なるため、どうしても重力のために分離してしまう事である。著者らは液相 2 相分離型合金のガスアトマイズした粉末を作製し、その組織形態を調べた結果、Fig. 16 に示す様に状態図と密接な関係がある事がわかった^{67,68)}。すなわち、液相の 2 相分離領域の臨界組成を境にして、①A リッチ側と B リッチ側の組成域でコア相とシェル相が逆転すること、また、②2 相分離領域の両端近傍の組成では、第 2 相が母相中に微細かつ均一に分散した球状粉末が得られることを

Fig. 16 Schematic illustration of microstructural evolution of powder related to phase diagram with liquid phase miscibility gap.

明らかにした。典型的な組織を Fig. 17(a)に示す。このような卵型構造のマイクロ組織形成は、これまで無重力状態での実験では得られていたが、通常の重力下においては初めて発見された現象である。この特異な組織は、Fig. 17(b)に示したように、体積分率が少ない第 2 相液相粒子がマランゴニ効果によって中央部に凝集・合体する結果、コア相とシェル相の 2 相に分離して形成される。このような組織は、粉末だけでなく Cu-Fe-X 多元系合金の円柱状の鋳造インゴットにおいても Cu-rich 相と Fe-rich 相が、円柱の芯部と外周に明瞭に 2 相分離することを確認している⁶⁹⁾。このような特異な組織を有する粉末を利用すれば、異なる機能を有するコア相とシェル相を適切に配置してハイブリッド化することにより、さまざまな用途への応用が期待できる。例えば、シェル相に低融点の鉛フリーはんだ、コア相に高融点・高強度かつ高導電率の Cu 基合金を配置させた場合、良好な接合特性と高強度・高導電性を兼備した BGA (Ball Grid Array) ボールへの応用が期待できる。ここでは、著者らが開発したはんだ合金の熱力学データベース ADAMIS (Alloy Database for Micro-Solders)²⁷⁾を利用して、液相の 2 相分離を予測し合金設計を行った Sn-Al-Cu 3 元系合金と Bi-Cu 基合金の組織制御を紹介する。Fig. 18(a)と(b)に Sn-Al-Cu 3 元系の等温断面の計算状態図を示す。(a)700°C と(b)530°C における双方の状態図の Sn 側組成域に、液相の 2 相分離が安定に存在することを示している。Fig. 18(c)は、純 Sn と 70Al-30Cu(mass%)の 2 点を結ぶ組成における縦断面計算状態図

(a) Cu-31.4Fe-3Si-0.6C (mass%)

(b) Temperature

Fig. 17 (a) Microstructure of the Cu-31.4Fe-3Si-0.6C (mass%) alloy powder and (b) schematic illustration demonstrating the microstructural evolution in the powder.

であり，この計算結果に基づいて Sn-27.8Al-10.9Cu (mass%)の組成を選択して，ガスアトマイズ法により合金粉末を作製した．得られた粉末の断面組織写真を Fig. 19(a) に示す．組成分析の結果から，外殻に 94Sn-5Al-1Cu，内核に 55Al-27Cu-17Sn (mass%) の 2 相に分離した卵型組織が得られていることが分かった．さらに，この粉末を DSC により熱分析した結果，Fig. 19(b) に示したプロファイルが得られ，Sn リッチの外殻部は 230°C で融解する低融点相，Al リッチの内核部は 530°C で融解する高融点相であることが判明した．以上の結果から，卵型組織の外殻と内核を，それぞれ Sn 基の Pb フリーはんだと強度を担う高融点相に機能分けしたハイブリッド粉末が容易に作製できる．一方，Bi 基合金は融点が 270°C 程度の高温 Pb フリーはんだとしての応用が期待されている⁶⁹⁻⁷¹．Bi は Al, Cu, Zn などの元素と液相が相分離する傾向を有していることから，Sn-Al-Cu 合金と同様に，卵型あるいは微細分散型のハイブリッド粉末の組織形成が期待できる．Fig. 20 に Bi-Cu-Sn 系の液相分離曲線とガスアトマイズ法により作製した急冷粉末の断面組織

(a) 700°C

(b) 530°C

(c) Vertical section: Sn - 70Al30Cu (mass%)

Fig. 18 Isothermal section phase diagrams of Sn-Al-Cu ternary system at (a) 700°C and (b) 530°C, and (c) vertical section phase diagram between Sn and 70Al30Cu (mass%).

(a) 27.8Al-61.3Sn-10.9Cu (mass%)

(b) DSC profile

Fig. 19 (a) Microstructure and (b) heating curve of DSC measurement of Sn-27.8Al-10.9Cu (mass%) alloy.

写真を示す⁶⁸⁾. Fig. 20(a)の○印で示した2相分離線中央付近の組成では、卵型組織が形成されており、一方相境界線に近い×印の組成は分散組織を呈しており、Fig. 16の関係が3元系でも適用されることを示している. 上述したPbフリーはんだの候補材料以外にも、Ag-Cu-X (X=Co, Fe, Ni) 3元系合金において、液相の相分離が計算状態図より予測されており、Agリッチ相を外殻に、Xリッチ相を内核に分離させることによって、近年高騰が著しいAg使用量削減の効果が期待できる. 一例としてAg-Cu-Ni合金の2相分離線と粉末組織との関係をFig. 21に示す⁷²⁾. また、これらの卵型組織はPhase field法によってシミュレーションできる状況になっている⁷³⁾.

7. 結 言

本稿では、Fe, Ni, Co基と液相2相分離合金の状態図とその応用に関して述べてきたが、Cu基合金に関しては、紙面

(a) Miscibility gap in liquid

(b) Bi-35Cu-15Sn

(c) Bi-10Cu-5Sn

Fig. 20 (a) Liquid miscibility gap of Bi-Cu-Sn ternary system at 1500°C and (b) microstructure of Bi-35Cu-15Sn (mass%) and Bi-10Cu-5Sn (mass%) powders.

の都合上省略したので文献を参照されたい⁷⁴⁾. 熱力学データベースの構築に必要な研究は、研究者の地道な努力が必要である. つまり、実験による信頼性の高い相境界や熱力学的性質の決定と、それらに基づいた熱力学的解析による相互作用パラメータの評価である. 最近では実験による状態図の研究が軽視される場合もあるが、ASMの状態図に集録されているような状態図ですら信頼性の低い系が含まれており、相互作用パラメータの評価を行うことができない系も沢山あ

Ag-Cu-Ni (1500°C)

Fig. 21 Microstructural evolution of Ag-Cu-Ni powder related with the liquid miscibility gap.

る。従って、あらゆる合金系の状態図を計算可能とするには、今後多くの信頼性の高い実験と熱力学的解析が必要である。また、金属間化合物や酸化物等を含む複雑な相平衡を計算するには、従来の Compound Energy モデル等は不十分な場合も多く、より複雑なギブスエネルギーモデルが必要となる。しかし、複雑になりすぎてパラメータの数が多くなることは CALPHAD 法の長所を損なうことにもなるため、より単純で汎用性のある現象論モデルの構築が望まれる。

このような熱力学データベースが充実し、様々なシミュレーション等と統合化することにより定量的なミクロ組織や材質予測が可能になると期待される。例えば、Phase field 法では、CALPHAD 法で決定されたギブスエネルギー関数を直接用いてシミュレーションすることが提唱されており^{75,76)}、Thermo-Calc と統合化したソフトも市販されるようになってきた。その他に、鋳造などのプロセスシミュレーションにも有用であることは勿論のことである。最近では、ギブスエネルギーだけでなく、拡散係数、弾性係数、熱膨張係数あるいは密度を記述するためのモデルも提案され^{77,78)}、CALPHAD 法と同様な手法でのデータベース化が進みつつある。今後、これらのデータベースが充実し、多くの研究者がコンピュータ上で材料設計するようになるのも近い将来であると期待される。

本研究は、研究室の学生を始め多くの共同研究者による成果をまとめたものである。ここに、心から感謝の意を表する。本研究は、科学研究費補助金および科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業 CREST により遂行された。

文 献

- 1) M. Hansen: *Der Aufbau der Zweistofflegierungen*, (Springer-Verlag, Berlin, 1936).
- 2) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, (ASM International, Materials Park, OH, 1990).
- 3) P. Villers, A. Prince and H. Okamoto: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, (ASM International, Materials Park, OH, 1995).
- 4) G. Petzow and G. Effengerg: *Ternary Alloys*, (VCH, Weinheim, New York, 1988).
- 5) H. Yamauchi and R. Kikuchi: *Bull. Jpn. Inst. Met.* **22**(1983) 399.
- 6) T. Mohri: *Bull. Jpn. Inst. Met.* **28**(1983) 399.
- 7) J. J. Van Laar: *Z. Physik. Chem.* **63**(1908) 216.
- 8) J. J. Van Laar: *Z. Physik. Chem.* **64**(1908) 257.
- 9) J. L. Meijering: *Acta Metall.* **4**(1956) 249.
- 10) J. L. Meijering: *Acta Metall.* **5**(1957) 257.
- 11) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermodynamic Chemistry*, 5th ed. (Pergamon Press, Oxford, 1979).
- 12) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Glesier and K. K. Kelley: *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, (American Society for Metals, Material Park, OH, 1970).
- 13) L. Kaufman and H. Bernstein: *Computer Calculation of Phase Diagrams*, (Academic Press, New York, 1970).
- 14) T. Nishizawa: *Mater. Trans. JIM*, **33**(1992) 713.
- 15) N. Saunders and A. P. Miodownik: *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*, (Pergamon, 1998).
- 16) M. Hillert: *J. Alloys and Compound* **320**(2001) 161.
- 17) A. D. Pelton and M. Blander: *Metall. Trans. B* **17B**(1986) 805.
- 18) M. Hillert: *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations* (Cambridge, Cambridge University Press, 1998) 504.
- 19) M. Hasebe and T. Nishizawa: *Bull. Jpn. Inst. Met.* **11**(1972) 879.
- 20) I. Ansara: *Metallurgical Chemistry Symposium*, ed. by O. Kubaschewski (National Physical Laboratory, 1971) 403.
- 21) B. Sundman, B. Jansson and J.-O. Anderson: *Calphad* **9**(1985) 153.
- 22) G. Eriksson and K. Hack: *Metall. Trans. B* **21B**(1990) 1013.
- 23) W. T. Thompson, G. Eriksson, C. W. Bale and A. D. Pelton: *Applications of $F^*A^*C^*T$ in High Temperature Materials Chemistry*, (Electrochemical Society Inc., 1997, 16).
- 24) K. Oikawa, H. Mitsui and K. Ishida: *Mater. Sci. Forum* **500-501**(2005) 711.
- 25) C. P. Wang, X. J. Liu, M. Jiang, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *J. Phys. Chem. Solids* **66**(2005) 256.
- 26) K. Ishida, H. Tokunaga, H. Ohtani and T. Nishizawa: *J. Cryst. Growth*, **98** (1989) 140.
- 27) I. Ohnuma, X.J. Liu, H. Ohtani and K. Ishida: *J. Electron. Mater.* **28**(1999) 1163.
- 28) M. Hillert and L.I. Stafansson: *Metall. Trans. B* **7B**(1976) 203.
- 29) H. Ohtani and T. Nishizawa: *Trans. ISIJ*, **26**(1986) 655.
- 30) H. Ohtani, K. Oikawa and K. Ishida: *High Temp. Mater. Process.* **19**(2000) 197.
- 31) K. Oikawa, H. Mitsui, H. Ohtani and K. Ishida: *ISIJ Inter.* **40**(2000) 182.
- 32) K. Oikawa, H. Mitsui, T. Ebata, T. Shimizu and K. Ishida: *Proc. 4th European Stainless Steel Sci. Market Cong.* **2**(2000) 40.
- 33) H. Mitui: Ph.D thesis, Tohoku University, Sendai, Japan (2003).
- 34) R. Vogel and W. Hotop: *Arch. Eisenhüttenwes* **11**(1937) 41.
- 35) K. Oikawa, H. Mitsui, T. Ebata, T. Takiguchi, T. Shimizu and K. Ishida: *ISIJ Inter.* **42**(2002) 806.
- 36) K. Oikawa, I. Ohnuma and K. Ishida: *Bull. ISIJ*, **9**(2004) 900.
- 37) T. Shimizu, K. Ishikawa, T. Noda, K. Oikawa and K. Ishida: *Denki Seiko* **73**(2002) 121.
- 38) T. Ebata, T. Shimizu, K. Oikawa, H. Mitsui and K. Ishida: *Proc. 4th Stainless Steel Sci. Market Cong.* **2**(2002) 81.
- 39) T. Ebata, T. Takiguchi, T. Shimizu, K. Oikawa, H. Mitsui and K. Ishida: *Adv. Eng. Mater.* **6**(2004) 889.
- 40) R & D Materia: *Materia Japan* **42**(2003) 3.
- 41) K. Oikawa, G. W. Qin, T. Ikeshoji, R. Kainuma and K. Ishida: *Acta Mater.* **50**(2002) 2223.
- 42) S. Iwasaki and K. Ouchi: *IEEE Trans. Magn. MAG-14*(1978) 849.
- 43) D. Weller and M. F. Doerner: *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**(2000) 611.
- 44) Y. Maeda and M. Asahi: *IEEE Trans. Magn. MAG-23*(1987) 2061.
- 45) K. Hono, S. S. Babu, Y. Maeda, N. Hasegawa and T. Sakurai: *Appl. Phys. Lett.* **62**(1993) 2504.
- 46) K. Ishida and T. Nishizawa: *Proc. Inst. Conf. On User Aspects*

- of Phase Diagrams, Institute of Metals, ed. By F.H. Hayes (Institute of Metals, London, 1991), 357.
- 47) K. Oikawa, G.W. Qin, T. Ikeshoji, O. Kitakami, Y. Shimada, K. Ishida and K. Fukamichi: *J. Magn. Magn. Mater.* **236**(2001) 220.
- 48) K. Oikawa, G. W. Qin, O. Kitakami, Y. Shimada, K. Fukamichi and K. Ishida: *Appl. Phys. Lett.* **79**(2001) 644.
- 49) J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *Science* **312**(2006) 90.
- 50) A. Suzuki, G. C. DeNolf and T. M. Pollock: *Scri. Mater.* **56**(2007) 385.
- 51) S. Miura, K. Ohkubo and T. Mohri: *Mater. Trans.* **48**(2007) 2403.
- 52) C. C. Jia, K. Ishida and T. Nishizawa: *Metall. Mater. Trans. A* **25A**(1994) 473.
- 53) K. Ishida, R. Kainuma, N. Ueno and T. Nishizawa: *Metall. Mater. Trans. A* **22A**(1991) 441.
- 54) R. Kainuma, K. Ishida and T. Nishizawa: *Metall. Trans. A* **23A**(1992) 1147.
- 55) R. Kainuma, M. Ise, C. C. Jia, H. Ohtani and K. Ishida: *Intermetallics* **4**(1996) S151.
- 56) K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handly and V. V. Kokorin: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1966.
- 57) K. Oikawa, L. Wulff, T. Iijima, F. Gejima, T. Omori, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma and K. Ishida: *Appl. Phys. Lett.* **79**(2001) 3290.
- 58) K. Oikawa, T. Ota, F. Gejima, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida: *Mater. Trans.* **42**(2001) 2472.
- 59) K. Oikawa, T. Omori, Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida: *J. de Physique IV* **112**(2003) 1017.
- 60) Y. Tanaka, K. Oikawa, Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida: *Mater. Sci. Eng. A* **438**(2006) 1054.
- 61) K. Oikawa, T. Ota, T. Omori, Y. Tanaka, H. Morito, A. Fujita, R. Kainuma, K. Fukamichi and K. Ishida: *Appl. Phys. Lett.* **81**(2002) 5201.
- 62) K. Oikawa, T. Ota, Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida: *Mater. Trans.* **43**(2002) 2360.
- 63) Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa: *Appl. Phys. Lett.* **85**(2004) 4358.
- 64) R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata and K. Ishida: *Nature* **439**(2006) 957.
- 65) K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami and T. Kanomata: *Appl. Phys. Lett.* **88**(2006) 122507.
- 66) K. Kanomata, K. Shirakawa and T. Kaneko: *J. Magn. Magn. Mater.* **65**(1987) 76.
- 67) C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *Science* **297**(2002) 990.
- 68) Y. Takaku, I. Ohnuma, R. Kainuma, Y. Yamada, Y. Yagi, Y. Nishibe and K. Ishida: *J. Electr. Mater.* **35**(2006) 1926.
- 69) C. P. Wang, X. J. Liu, Y. Takaku, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *Metall. Mater. Trans. A* **35A**(2004) 1243.
- 70) Y. Yamada, Y. Takaku, Y. Yagi, I. Nakagawa, T. Atsumi, M. Shirai, I. Ohnuma and K. Ishida: *Microelectronics Reliability* **46**(2006) 1932.
- 71) Y. Yamada, Y. Takaku, Y. Yagi, I. Nakagawa, T. Atsumi, M. Shirai, I. Ohnuma and K. Ishida: *Microelectronics Reliability* **47**(2007) 2147.
- 72) I. Ohnuma, T. Saegusa, Y. Takaku, C. P. Wang, X. J. Liu, R. Kainuma and K. Ishida, Submitted to *J. Electr. Mater.*
- 73) C. P. Wang, X. J. Liu, R. P. Shi, C. Chen, Y. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *Appl. Phys. Lett.* **91**(2007) 141904.
- 74) X. J. Liu, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *JOM* **55**(2003) 53.
- 75) T. Koyama: *Materia Japan* **42**(2003) 397-404.
- 76) I. Steinbach, B. Bottoger, J. Eiken, N. Warnken and S. G. Fries: *J. Phase Equilib. and Diffusion* **28**(2007) 101.
- 77) X. G. Lu, M. Selleby and B. Sundman: *Acta Mater.* **53**(2005) 2259.
- 78) B. Hallstedt, N. Dupin, M. Hillert, L. Hoglund, H. L. Lukas, J. C. Schuster and N. Solak: *CALPHAD* **31**(2007) 28.