Cu 基合金の熱力学データベース構築と
構造材料開発への応用

大 沼 郁 雄*

1. はじめに

銅合金は優れた熱・電気伝導性と強度を兼備するためにコネクタやリードフレームなどの電子機器に利用されている。近年、電子機器の小型軽量化に伴い、銅合金の更なる高強度化と高導電性が求められており、高効率で短期間の材料開発手法が検討されている。銅合金の特性を最適化するためには、固溶強化や析出強化などの強化機構や導電率におよぼす添加元素の影響、再結晶や粒成長におよぼす析出粒子のピン止め効果など組織形成への影響を添加元素の種類毎に正確に把握する必要がある。図1に代表的な銅合金における導電率と引張強度の関係を示した⁽¹⁾。TiやBeは銅合金の高強度化に大きく寄与し⁽²⁾⁽³⁾、CrやZrは高導電性を維持しつつ純銅の倍程度の強度を付与する⁽⁴⁾。NiとSiを複合添加したコルソン系銅合金は強度と導電性のバランスに優れた材料として実用に供されている⁽⁵⁾。しかし、さらなる特性の向上を目指して、それぞれの添加元素の単独あるいは複合的な効果を実験により解明し、精緻な合金設計を行うためには、試料の作製、熱処理、特性調査などに長期間かつ膨大な費用を費やすこともあるため、計算科学と高効率実験手法を併用することで添加元素の効果を予測し、開発に要する時間とコストを削減することが期待されている。本稿では、現在広く普及しているCALPHAD(computer coupling of phase diagrams and thermochemistry)法⁽⁶⁾を活用したCu基合金の合金設計と材料開発について紹介する。

2. 熱力学モデルと熱力学データベース構築

(1) 正則溶体モデル

n 元系合金の置換型固溶体(液相を含む) α 相のモル Gibbs エネルギー G_m^α は次式により近似される。

$$G_m^\alpha = \sum_{i=1}^n {}^\circ G_i^\alpha x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \Omega_{ij}^\alpha x_i x_j + RT \left(\sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \right) \quad (1)$$

図1 Cu 基合金の導電率と引張強度⁽¹⁾。(オンラインカラー)

上式において、 ${}^\circ G_i^\alpha$ は成分元素 i の α 相のモル Gibbs エネルギーを表し、Lattice Stability⁽⁷⁾ と称され、データベース化されている⁽⁸⁾。 Ω_{ij}^α は成分元素 i - j 間の相互作用パラメータを表す。ヒルデブランドによる正則溶体の定義では、 Ω_{ij}^α が温度 T にも濃度 x_i にも依存しない定数である。しかし、実用合金の状態図を精度よく計算するためには、 $\Omega_{ij}^\alpha = \text{定数}$ では不十分であり、 Ω_{ij}^α を T と x_i の関数、

$$\Omega_{ij}^\alpha = \sum_{m=0}^n {}^m \Omega_{ij}^\alpha (x_i - x_j)^m, \quad {}^m \Omega_{ij}^\alpha = a_m^\alpha + b_m^\alpha T + c_m^\alpha T \ln(T) + \dots \quad (2)$$

と記述し、実験データに基づき評価された定数 a_m^α , b_m^α , c_m^α , ... が熱力学データベースに収録されている。 Ω_{ij}^α を T と x_i の関数として表した“広義”の正則溶体モデルを準正則溶体モデルと称する。式(2)の組成依存の表記は Guggenheim により考案され⁽⁹⁾、後に Redlich と Kister により推奨された⁽¹⁰⁾ことから、Redlich-Kister(RK)の多項式と称される。

式(1)では、2つの成分元素 i - j 間の相互作用が考慮され

* 国立研究開発法人 物質・材料研究機構構造材料研究拠点 計算構造材料設計グループ；グループリーダー(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

Development and Applications of Thermodynamic Database of Cu-base Structural Materials; Ikuo Ohnuma(National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba)

Keywords: Cu-base alloys, CALPHAD, thermodynamic database, combinatorial experiments, liquid miscibility gap

2018年6月11日受理[doi:10.2320/materia.57.420]

ているが、3 元系以上では、3 つ以上の成分元素間の相互作用を導入することにより、実験データをより精度よく再現できる場合があり、次式がモル Gibbs エネルギーに追加される。

$$\text{tern.E}G^\alpha = \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n \Omega_{ijk}^\alpha x_i x_j x_k \quad (3)$$

3 元系以上の合金において、3 元相互作用パラメータに組成依存を考慮するために、Hillert は次式を提案している⁽¹¹⁾。

$$\Omega_{ijk}^\alpha = v_i \cdot {}^i\Omega_{ijk}^\alpha + v_j \cdot {}^j\Omega_{ijk}^\alpha + v_k \cdot {}^k\Omega_{ijk}^\alpha \quad (4a)$$

$$v_n = x_n + (1 - x_i - x_j - x_k)/3, \quad (n=i, j, k) \quad (4b)$$

(2) 副格子モデル⁽¹²⁾と規則-不規則変態

上述した正則溶体モデルは、置換型の固溶体(液相を含む)を取扱う場合には非常に使い勝手がいいが、III-V あるいは II-VI 化合物半導体のように、価数の異なる原子がそれぞれ異なる格子位置に配置する場合や、固体鉄中の炭素原子のように、侵入位置に固溶する侵入型固溶体等の Gibbs エネルギーが適切に記述できない。このような場合には、結晶を構成する格子を複数の副格子に分割し、それぞれの副格子内で正則溶体に準じた混合エンタルピーと混合エントロピーを導出することにより、次式のように Gibbs エネルギーが記述できる。((A, B)_m(C, D)_n の 複化合物 1 モル(原子数は $m+n$ モル)のエネルギー)

$$G = G_{A_m C_n} y_A^I y_C^II + G_{B_m C_n} y_B^I y_C^II + G_{A_m D_n} y_A^I y_D^II + G_{B_m D_n} y_B^I y_D^II \\ + m(L_{AB:CY}^I + L_{AB:DY}^II) y_A^I y_B^I + n(L_{A:CD}^I + L_{B:CD}^II) y_C^II y_D^II \\ + RT\{m(y_A^I \ln y_A^I + y_B^I \ln y_B^I) + n(y_C^II \ln y_C^II + y_D^II \ln y_D^II)\} \quad (5)$$

上式において、 $G_{X_m Y_n}$ は化合物 $X_m Y_n$ の Gibbs エネルギー、 y_i^N は副格子 N 中の成分元素 i のモル分率(site fraction)、 $L_{ij:k}$ と $L_{k:ij}$ は一方の副格子を元素 k が占有した状態でのもう一方の副格子内における i - j 間の相互作用パラメータを表し、通常、式(2)と同様の温度と濃度依存が導入される。

副格子モデルを利用して、基本構造が FCC の A1/L1₀/L1₂/E2₁ や BCC の A2/B2/D0₃/L2₁ などの規則相の Gibbs エネルギーが記述できる。2 つの副格子 I と II を用いて、A-B 2 元系の L1₂ 規則相(原子数 1 モル)のモル Gibbs エネルギー $G_m^{L1_2}$ を記述する場合、式(5)において $m=3/4$, $n=1/4$, C=A, D=B と置き換えて式を整理すると、

$$G_m^{L1_2} = G_{A_{3/4}A_{1/4}} y_A^I y_A^II + G_{B_{3/4}B_{1/4}} y_B^I y_B^II + G_{A_{3/4}B_{1/4}} y_A^I y_B^II + G_{B_{3/4}A_{1/4}} y_B^I y_A^II \\ + \frac{3}{4}(L_{AB:A} y_A^I y_B^I + L_{AB:B} y_A^I y_B^I) \\ + \frac{1}{4}(L_{A:AB} y_A^II y_B^II + L_{B:AB} y_A^II y_B^II) \\ + RT\left\{\frac{3}{4}(y_A^I \ln y_A^I + y_B^I \ln y_B^I) \right. \\ \left. + \frac{1}{4}(y_A^II \ln y_A^II + y_B^II \ln y_B^II)\right\} \quad (6)$$

が得られる。この式を利用すれば L1₂ 規則状態のモル Gibbs エネルギーは近似できるが、A1 不規則状態($y_i^I = y_i^{II} = x_i$)のエネルギーや、A1/L1₂ 規則不規則変態が適切に計算できない場合があるため、最近では FCC 相の不規則状態におけるモル

Gibbs エネルギー G_m^{A1} を式(1)に示した準正則溶体モデルで記述し、L1₂ 規則化の Gibbs エネルギーを式(6)に示した副格子モデルの近似式から L1₂ 規則化のエネルギー $\Delta G_m^{L1_2}$ を抽出して G_m^{A1} に加え、FCC 相の全エネルギー G_m^{FCC} を近似する Split Compound Energy Formalism(s-CEF)が利用されている⁽¹³⁾。

$$G_m^{FCC} = G_m^{A1} + \Delta G_m^{L1_2} \quad (7a)$$

$$\Delta G_m^{L1_2} = G^{2SL}(y_i^I, y_i^{II}) - G^{2SL}(y_i^I = y_i^{II} = x_i) \quad (7b)$$

このモデルを利用すると、これまで多くの合金系について評価されてきた不規則 FCC 相(A1 相)の熱力学パラメータをそのまま利用して、規則化のエネルギーのみを新たに追加することにより、L1₂ 規則状態のモル Gibbs エネルギーと相平衡等が計算できる。著者らは熱力学量や状態図の文献データや自ら行った相平衡の実験値を利用して、上述した自由エネルギーを計算するためのパラメータを評価し、Cu 基合金の熱力学データベースを構築した。その詳細については文献を参照されたい⁽¹⁴⁾。

3. Cu 基合金の熱力学データベースを利用した材料開発

(1) コンビナトリアル実験手法による析出強化型 Cu-Ni-Al 高強度銅合金の開発⁽¹⁾

図 2 に著者らが構築した Cu 基合金の熱力学データベース⁽¹⁴⁾を利用して計算した Cu-Ni-Al 3 元系の(a)900℃と(b)500℃の等温断面状態図を示す⁽¹⁾。900℃の高温では FCC 構造の Cu に Ni と Al が相当量固溶するが、500℃では固溶度が大きく低下する。溶体化温度(900℃以上)と時効熱処理温度(500℃以下)における Ni と Al の固溶度の差、さらに、FCC の Cu ($a=0.36078$ nm) との微細整合析出が期待できる L1₂ 規則構造の γ' -Ni₃Al ($a=0.35720$ nm) を析出相に選択する合金設計により、析出強化型 Cu-Ni-Al 高強度銅合金が開発されている⁽¹⁾。計算状態図から、溶体化後の時効熱処理時に γ' -Ni₃Al 化合物が析出する領域が合金組成の候補となるが、その領域から強度と導電率のバランスを最適化した合金を探索するため、拡散トリプルを利用したコンビナトリアル実験手法⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾を活用した。図 3(a)のように、それぞれ高周波溶解炉で作製した Cu, Cu-30%Ni および Cu-20%Al 合金(以下全て mass%)を加圧接合し、1000℃で 60 d 長時間熱処理し Cu, Ni および Al を広範囲にわたり拡散させることにより、図 3(b)に模式的に示したような連続した濃度勾配を有する Cu-Ni-Al 組成傾斜試料の溶体化材を作製した。この試料に 500℃で 6 h, 12 h および 18 h の時効熱処理を施した。作製した Cu-Ni-Al 組成傾斜試料の溶体化材と時効材に対して、試料全面にわたりマイクロビッカース硬さ試験機により硬さを測定し、黒丸で示したように圧痕を上下に跨ぐように端子を配して、微小四探針抵抗測定装置により電気抵抗を測定し導電率に換算した。また、赤丸で示したように、圧痕の周囲 4 点の組成を EPMA により測定して、一つの拡散トリプル試料から濃度・硬さ・導電率に対応した多数のデータを

図2 Cu-Ni-Al 3 元系計算状態図⁽¹⁾。(オンラインカラー)

図3 Cu-Ni-Al 組成傾斜試料の作製と硬さ/導電率/濃度測定⁽¹⁾。(オンラインカラー)

測定した。実験方法の詳細は文献(16)を参照されたい。図4(a)に1000°Cで60 d 拡散・溶体化熱処理した試料の硬さ分布を示した。固溶強化により Ni と Al 濃度の増加に伴い硬さが上昇する傾向が明瞭に確認できる。図4(b)に500°Cで18 h 時効熱処理した後の硬さ分布を示した。図4(a)の溶体化材の硬さ分布と比較して、時効後の試料では硬さが上昇し、特に $\gamma + \gamma' + \beta$ 3 相 3 角形の γ/γ' 平衡に沿った $\gamma + \gamma'$ 2 相領域において硬さの尾根を形成している。一方、図5(a)に示した

図4 (a) 拡散・溶体化熱処理試料と(b) 時効熱処理試料の硬さ分布⁽¹⁾。(オンラインカラー)

1000°Cで60 d 拡散・溶体化熱処理した試料の導電率分布から、Ni と Al の固溶量の増加に伴い導電率が様に低下するが、500°Cで18 h 時効熱処理した試料では、図5(b)のように導電率が概ね上昇し、硬さの尾根に対応して導電率が低下する傾向が見られた。拡散トリプルにより作製した Cu-Ni-Al 組成傾斜試料の1000°C溶体化材と500°C時効材の硬さと導電率の計算状態図上の分布から、硬さと導電率を両立させるための合金設計は、高 Ni 低 Al 濃度領域の γ' 析出型合金が望ましく、特に硬さが300 Hv、導電率が12%IACSを超える合金組成として Cu-13%Ni-3%Al に最適化した。この組成の合金をベースに、Ni-Si 系金属間化合物を第2の析出相として強化に利用する合金設計から、図1に示した Cu-Be 合金に匹敵する高強度の Cu-Ni-Al-Si 系合金を提案し、Be フリーの高強度・高導電性のばね用銅系合金線 ELEMENTAL (エレメンタル) が日本精線㈱により開発され、光学ドライブ装置の光ピックアップサスペンションワイヤーなどに実用化されている⁽¹⁷⁾。

図5 (a)拡散・溶体化熱処理試料と(b)時効熱処理試料の導電率分布⁽¹⁾。(オンラインカラー)

(2) 液相2相分離を示す偏晶型計算状態図を利用した硬質球状粒子分散耐摩耗部材の開発⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾

液相が相分離するような偏晶合金系は、被削性の向上を目的に鉄鋼材料に低融点のPbが添加されるような一部の例を除けば、実用的には忌み嫌われることが多い。著者らは、図6(c)と(d)の計算状態図に示したように相分離傾向が顕著なFe-Cu基合金の粉末をガスアトマイズ法により作製したところ、図6(a)と(b)に示した2重あるいは3重の核と殻を有するコア-シェル構造の卵型組織が得られることを見出した⁽²⁰⁾。Fe-Cu基合金以外にも、計算状態図を利用した偏晶合金の探索により、各2元系では液相の相分離が現れないSn-Al-CuやBi-Sn-Cu3元系において、前者ではSnリッチ相とAl-Cuリッチ相の、後者ではBiリッチ相とSn-Cuリッチ相の液相の相分離が現れ、同様の卵型組織が形成することを確認している⁽²¹⁾。このような特異な組織は図7(a)に示した模式図のように、状態図から予測される高温での液相の相分離により主相の液相1中に副相の液相2粒子が生成・分散し、これらの粒子が界面エネルギーと温度勾配によ

図6 Fe-Cu-Si-C合金粉末の卵型組織とFe-Cu基合金の計算状態図⁽²⁰⁾。(オンラインカラー)

(a) マランゴニ効果

(b) 銅-鉄基合金のアトマイズ粒子

図7 マランゴニ効果による液相分散粒子の移動と合体・粗大化⁽²⁰⁾。(オンラインカラー)

図8 (Cu-18Ni-3Si)-Fe₂Mo 断面計算状態図⁽¹⁹⁾.

り駆動されるマランゴニ効果などによって移動・合体・粗大化して、最終的に内核を形成するものと考えられる。Tanaka らは Cu 基合金の熱力学データベースを改良して計算した状態図に基づき、凝固後の特性を考慮した液相の2相分離と液相分散粒子の移動・合体による粒径制御に着目して、自動車用エンジンのアルミ合金製シリンダヘッドに直接肉盛りされるレーザクラッドバルブシートを開発した⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。図8に Cu-18%Ni-3%Si と Fe₂Mo を両端とする組成断面の計算状態図を示す⁽¹⁹⁾。アルミ合金への肉盛り材の主相には高強度、高熱伝導および良好な溶着性が、副相には耐摩耗性を付与するための適度な粒径(100 μm 程度)を有する高密度の硬質相が必要とされる。Tanaka らは主相を Cu-Ni-Si 基合金、副相を Fe₂Mo 系の Laves 相と想定し、図8の計算状態図から液相2相分離温度と Cu-Ni-Si リッチの液相1(L1)と Fe-Mo リッチの液相2(L2)の相分率を制御した合金設計を行った。さらに、図9に示したように、Cu-Ni-Si リッチの L1 相中の Ni と Si 濃度に依存して Fe-Mo リッチの L2 粒子の粒径が変化することを見出した。その後の L2 から μ 相(Fe₇Mo₆)への凝固と Laves 相(Fe₂Mo)への組織変化により硬質粒子を形成させて、耐摩耗性に適した組織の最適化が図られている。レーザ肉盛り法は加熱温度が2000℃以上に達し、凝固時間が1秒程度と推定される急冷プロセスであり、通常得られる晶出物はきわめて微細になるが、液相の2相分離に着目し、計算状態図を活用した合金のスクリーニングと図7に示した急冷中の球状液滴への分離と移動合体による硬質粒子の組織制御を考案した開発者の慧眼には恐れ入るばかりである。

4. お わ り に

本稿で紹介した熱力学データベースを用いて状態図を計算する CALPHAD 法⁽⁶⁾は実用合金の開発に活用されるようになって久しく、成熟期を過ぎた古めかしい手法との印象も否めない。近年、米国の Materials Genome Initiative

図9 Cu-9Fe-7Mo-xNi-ySi 合金の肉盛り材の組織⁽¹⁸⁾. L1 と L2 は高温で相分離した2種類の液相を表す。

(MGI)⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾や欧州の ICMEg (Integrated Computational Materials Engineering)⁽²⁵⁾など、最新の実験・計算技術や様々なソフトウェアとデータベースを活用して、高効率かつ短時間で材料開発を達成することを目標としたプロジェクトが推進されている。MGI や ICMEg などにおいても、合金設計の基盤技術として CALPHAD 法の重要性が認識されており、CALPHAD 法は依然として多元系実用材料の開発に必要不可欠な存在となっている。著者が在籍する国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)においても統合型材料開発・情報基盤部門(MaDIS)を立ち上げ⁽²⁶⁾、データ科学、計算科学、理論及び実験を融合させ、物質・材料研究開発のあり方を革新し、研究開発のスピードを大幅に加速させることを目的に研究が進められている。拙稿が迅速な材料開発の一助になれば幸甚である。

本稿を執筆するにあたり、東北大学の石田清仁名誉教授と貝沼亮介教授、および豊田中央研究所の田中浩司博士(現・大同大学教授)に図面を提供戴きました。ここに深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 宮本隆史, 長迫実, 大森俊洋, 石田清仁, 貝沼亮介: 銅と銅合金, 54(2015), 190-195.