第55回本多記念講演

合金状態図と先端材料設計*

石　田　清　仁**

1. はじめに

状態図は材料研究に不可欠な「地図」としての情報を提供してくれるが，本多光太郎先生が活躍されていた時代には本邦は状態図研究について世界的にも多大な貢献をし，重要な研究成果を発表している．例えば有名なHansenの状態図集[1]を見ると鉄鋼研究における最も重要なFe–C系状態図について本多先生がNatureや東北大学理科報告などの専門誌に1910年代後半から1930年代にかけて10編以上の論文を発表している事がわかる．当時の状態図研究は主に実験状態図を決定するものであったが，現在でもこの種の研究の重要性には変わりがない．むしろ，実験状態図の決定には多大な労力と費用がかかる地道な研究が求められるので，世界的にも研究グループが激減していることが危惧される．状態図研究にはこの「実験状態図」の他に「理論状態図」と「計算状態図」がある．特に計算状態図については1970年代以降にコンピュータの普及とともに著しい進展があり，CALPHAD（Calculation of Phase Diagrams）法として確立されている．この事については第37回本多記念講演で西澤先生が詳しく述べられているが[2]，現在の状況と比較すると大きく変化した点は，第1原理計算の進展[3]と実用合金のデータベース

表1　実用合金の熱力学・状態図データベース．

合金系	対象元素	対象相
Fe基合金		
低合金鋼	Fe–C–N–Si–Mn–Cr–Mo–Ni–Co–Al–Nb–V–Ti–W	L, α, γ，炭化物，窒化物
マイクロアロイング鋼	Fe–C–N–S–Mn–Si–Al–Cr–Ti–Nb–V	L, α, γ，炭化物，窒化物，硫化物
工具鋼	Fe–C–Cr–V–W–Mo–Co	L, α, γ，炭化物
ステンレス鋼	Fe–C–N–Si–Cr–Ni–Mn–Mo–Al	L, α, γ，炭化物，窒化物
低比重鋼	Fe–C–Mn–Al–Cr–Si	L, α, γ，炭化物
硫化物	Fe–C–S–Cr–Ni–Mn–Ti	L, α, γ，硫化物，炭化物
Ni基合金	Ni–Al–Ti–Cr–Mo–Co–Ta–Nb–Zr–W–Hf–B–C	L, γ, γ', β, TCP（σ, μ, Laves），硼化物，炭化物
Ti基合金	Ti–Al–V–Mo–Cr–Si–Fe–Nb–Sn–Ta–Zr–B–C–N–O	σ, β，化合物，硼化物，炭化物
Al基合金	Al–Cr–Cu–Fe–Mg–Mn–Ni–Si–Ti–V–Zn–Zr	L, α，金属間化合物
Mg基合金	Mg–Al–Ca–Ce–Gd–Li–Mn–Nd–Sc–Si–Sr–Y–Zn–Zr	L, α, β, γ，金属間化合物
Cu基合金	Cu–B–C–Cr–Fe–Ni–P–Si–Sn–Ti–Zn	L, α, β, γ，金属間化合物
化合物半導体	Al–Ga–In–P–As–Sb	L，化合物
マイクロソルダー材	Pb–Sn–Ag–Cu–Bi–Sb–Zn–In–(Al)–(Au)–(Ni)	L, α, β, γ, δ，金属間化合物
Co基合金	Co–Al–Cr–W–Ni–(Ta)–(Mo)–(C)	L, α, ε，金属間化合物

* 2010年3月28日，筑波大学筑波キャンパスにおける第146回本会春期大会において講演
** 東北大学教授（現：東北大学名誉教授）；大学院工学研究科（〒980–8577 仙台市青葉区荒巻字青葉6–6–02）
Alloy Phase Diagrams and Design of Advanced Materials; Kiyohito Ishida（Emeritus Professor, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai）
Keywords: *phase diagram, phase transformation, phase stability, alloy design, microstructural control, computer calculation, CALPHAD, database, sulfide, heat treatment, low alloy steel, high Mn steels, Ni–base alloys, Co–base alloys, superalloys, liquid miscibility gap, alloy powder*
2009年11月25日受理

の充実を挙げる事ができよう．第1原理計算によって安定相だけでなく，準安定相の電子状態を計算し，それを自由エネルギーの枠組みに導入する事によってより信頼性の高い熱力学データの推定が可能となった．さらに，各種実用合金の多元系状態図と熱力学的性質を計算するためのソフトウェアも開発されたので，現在では**表1**に示す様に多くの合金系のデータベースが構築されている[4]．本稿では，合金状態図に関する筆者らの最近の研究成果[5]とそれを応用して先端材料を設計し，開発した例について紹介する．

2. 鉄–硫化物系状態図と Pb フリー快削鋼

鉄鋼中に生成する FeS, MnS などの硫化物は熱間加工性，機械的性質や耐食性等に大きな影響を及ぼす事は知られているが，オキサイドメタラジーでは組織微細化の有効因子との一面も有している．また，古くから MnS は硫黄快削鋼として材質制御のために積極的に利用されている他，MoS_2 や WS_2 は固体潤滑剤として実用的にも重要である．表1に示す鉄鋼の状態図データベースの中でも主要な置換型合金元素や C, N を含む実験および計算状態図についての研究は多く行われてきた．しかし，S を含む系に関しては金子らによる先駆的研究はある[6]が，限られた系しか行われていない．そこで筆者らはいくつかの重要な Fe–S 基合金の状態図について実験並びに熱力学的解析を行ない，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事により Fe–Cr–Mn–Ni–Ti–S–C 系の状態図・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や炭・硫化物の相平衡を計算可能とした[7]．

図1に計算例[8]として Fe–Mn–S 系の Fe：Mn＝97：3 の垂直断面状態図を Vogel ら[9]の熱分析データとともに示した．図1(a)に示した計算結果は，Vogel らの熱分析結果を解析の際に考慮に入れていないにも関わらず，計算された相境界と一致している．一方，彼らが報告した図1(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図に基づいて計算された状態図が信頼できると言える．以上の様に現在かなり信頼性の高い熱力学データベースが構築されているが，**図2**に熱力学計算から求めた CrS, MnS および TiS の溶解度積の温度依存性を TiN, TiC の値と合わせて示した．図面中では省略しているが，多くの炭化物，窒化物の溶解度積は，TiN や TiC のようにオーステナイト相の方がフェライト相よりも大きくなる．一方，硫化物の場合はオーステナイト相の方がフェライト相よりも小さくなるという逆の傾向を示すのが特徴である．

上記の硫化物の熱力学データベースを利用し，硫化物の組織形態制御を行う事によって Pb フリー快削鋼の開発を行っているので紹介する．環境問題から工業製品への Pb の利用は規制されつつあり，快削鋼中に含まれる Pb も例外ではな

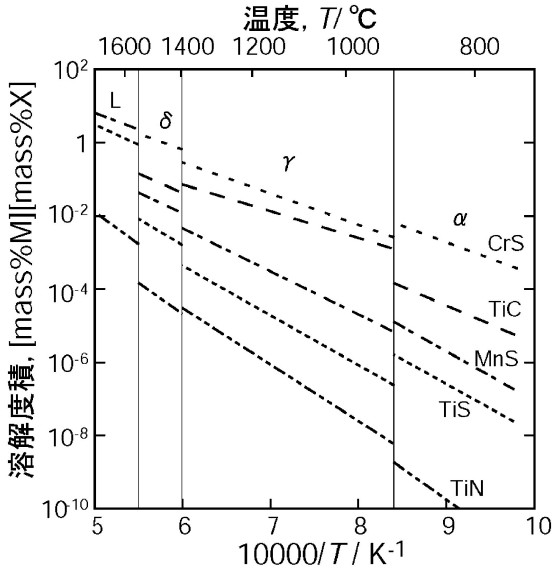


図2　Fe 中における硫化物の溶解度積．

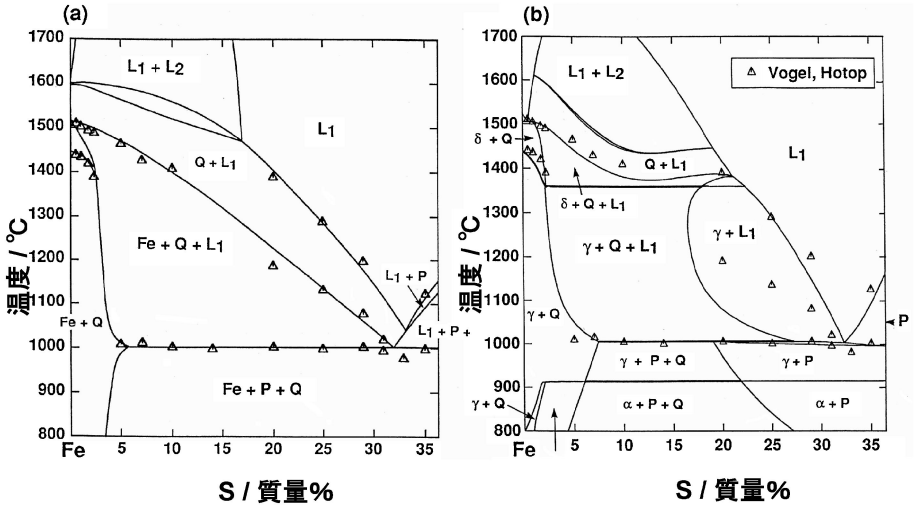


図1　Fe–Mn–S 系の Fe：Mn＝97：3 の垂直断面図．(a) 計算，(b) 実験．

い．Pb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ので，著者らは$Ti_4C_2S_2$に着目した．**図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℃における等温状態図を示す[5][10]．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．一方，$M_{23}C_6$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$\alpha+Ti_4C_2S_2+TiS$の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，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．**図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[11]．Alloy Ⅰは合金組成が図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，合金組成が図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，$Ti_4C_2S_2$が切削性改善に有効であることを意味している．開発鋼(Alloy Ⅰ)は，被削性だけでなく耐食性や機械的性質，さらに冷間加工性もSUS430Fよりも優れることも明らかとなっている[12]．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，$Ti_4C_2S_2$を分散した軟磁性鉄合金，インバー合金，Ti合金，Ni合金の快削化にも成功している．

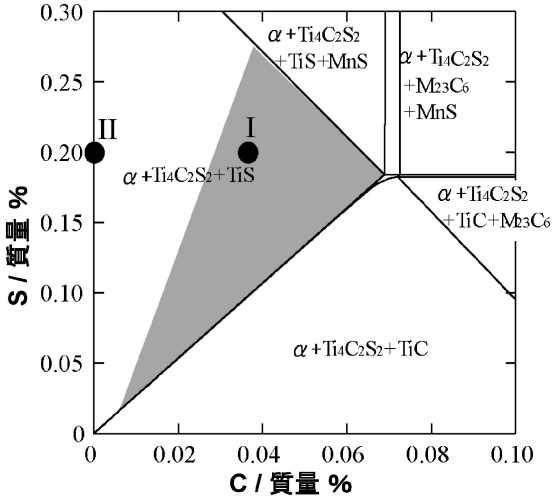


図3　Fe-0.21Si-0.7Mn-16.5Cr-0.55Ti-C(mass%)合金の800℃における等温状態図.

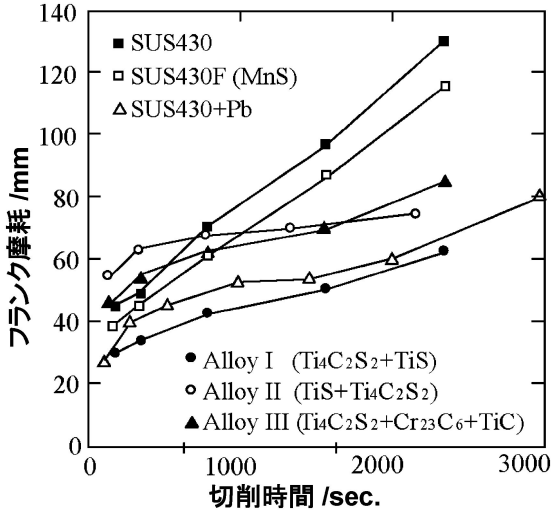


図4　$Ti_4C_2S_2$を分散させたフェライト系快削ステンレス鋼の工具の逃げ面摩耗量.

3.　Cu-Al-Mn基およびNi-Mn基形状記憶合金

(1)　Cu-Al-Mn基形状記憶合金

Cu-Al-Mn系のbcc相であるβ相には古くから強磁性の$L2_1$ホイスラー構造Cu_2MnAl相の出現が知られている．**図5**(a)の850℃等温状態図[13]に示すように，このβ相は広い組成範囲に存在するのでMnやAlを低下させる事によって規則度を低下させ延性のあるβ相を得られる可能性を示唆している．事実，図5(b)のCu-Al-10 at%Mnの垂直断面図に示すように[14][15]A2/B2(T_c^{A2-B2})およびB2/$L2_1$(T_{c1}^{A2-L2})規則化温度は，Al濃度に敏感であり，Al濃度が18%以下になるとT_c^{A2-B2}とT_{c1}^{A2-L2}ともに500℃を下回る．このような規則変態温度の低下は，必然的に$L2_1$相の規則度の低下を伴うと予想される．実際，約16 at%Alを境にして，高Al側では水焼入れしても$L2_1$規則化を阻止できないが，16 at%Al以下の組成では水焼入れにより不規則A2構造が凍結される．$L2_1$相およびA2相から生じるマルテンサイトは，それぞれ6M長周期積層構造とfcc-A1構造である[16]．

図6は，Cu-Al-Mnβ単相合金の冷間加工性，引張破断伸び，形状記憶特性についてAl濃度の影響を示したものである[15]．ここで，冷間加工性は，途中焼鈍せずにクラックが出現する直前まで冷間圧延した場合の最大圧下率と定義している．また，形状記憶特性は，液体窒素温度で約0.2 mm厚の板材に表面歪で2%の曲げ変形を加え，200℃まで加熱した場合の回復率によって評価している．図からわかるように，冷間加工性，引張破断伸び，形状記憶特性のいずれについても9 Mn～13 Mnの範囲内ではMn濃度にあまり依存していない．一方，Al濃度には大きく依存し，特に冷間加工性はAl濃度が21 at%以下の領域から急激に上昇し，不規則構造となる16 at%に至っては80%程度の冷間加工性が得られる．Ti-Ni合金やCu-Zn-Al合金では，同様の手法により評価される冷間加工率は高々20～30%止まりであることか

ら，形状記憶効果もさほど低下せず良好な加工性および機械特性が得られる17～18％Al 合金が，新しいタイプの高加工性 Cu 基合金の候補として有望であることが見出された．

以上の知見を基に，超弾性特性と組織因子について調査した結果，結晶粒径制御[17]と集合組織制御[18]により，Ni–Ti 合金と同レベルの特性を得る事ができた．詳細は原論文や解説[15]を参照していただきたい．粒径制御は良好な超弾性特性を得るために重要な組織因子であるが，これを利用して医療材料に応用した例を紹介する．陥入爪(あるいは巻き爪)は10人に1人の潜在的患者がいると言われておりテレビや新聞などマスコミでも度々取り上げられている．これまでいろいろな治療法が考案されているが，Cu–Al–Mn 合金の超弾性特性を利用した陥入爪矯正器具を開発し，すでに病院や開業医院で使用されている[19]．**図7**は実際にこの矯正器具で治療した例を示しているが，装着時に爪が湾曲して食い込みが強く，大きな痛みを伴ったものが1週間～2週間装着する事によって爪がだんだん平らになり疼痛の軽快が認められた．このデバイスは殆どの患者に効果があり，クリップすればよいので着脱が容易である事が大きな特徴である．このデバイスは本合金が図6に示すように冷間加工性が極めてよいので，板材やクリップ形状に容易に加工できる事より商品化に成功した好例である．

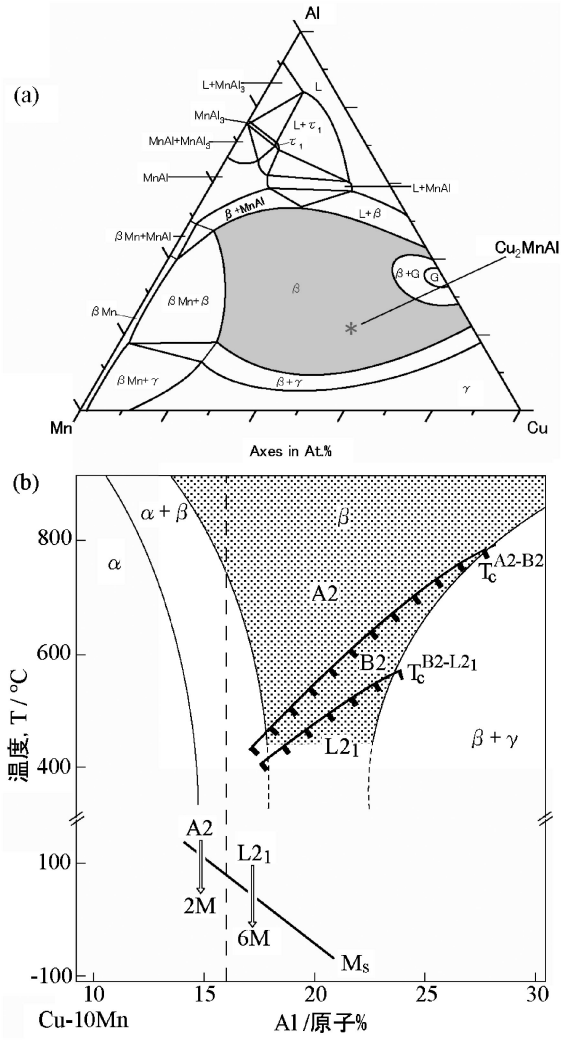


図5　(a) 850℃における Cu–Al–Mn 系状態図と (b) Cu–Al–10 at％Mn の垂直断面図．

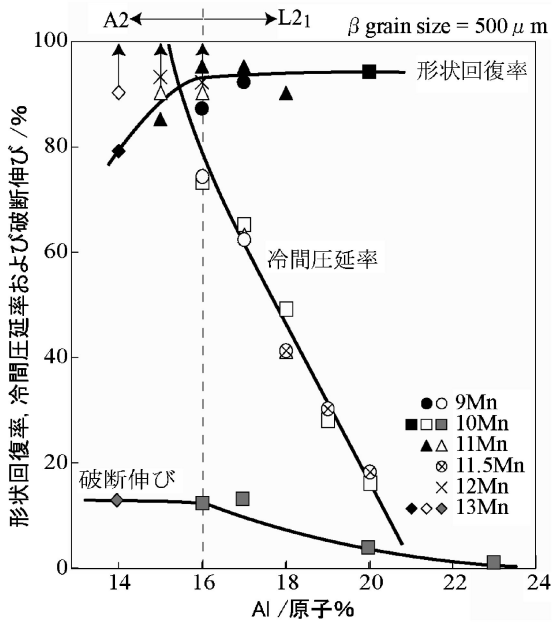


図6　Cu–Al–(9～13)at％Mn 合金の β 単相試料の形状回復率，冷間加工性および破断伸び．

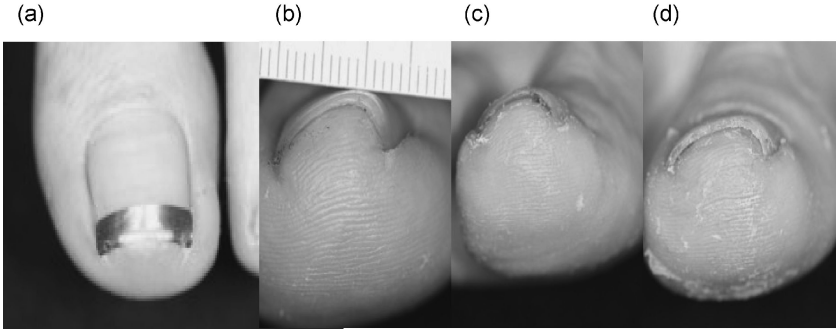


図7　Cu–Al–Mn 超弾性合金の陥入爪矯正器具を使った臨床像．
(a) 装着時，(b) 開始時，(c) 一週間後，(d) 二週間後．

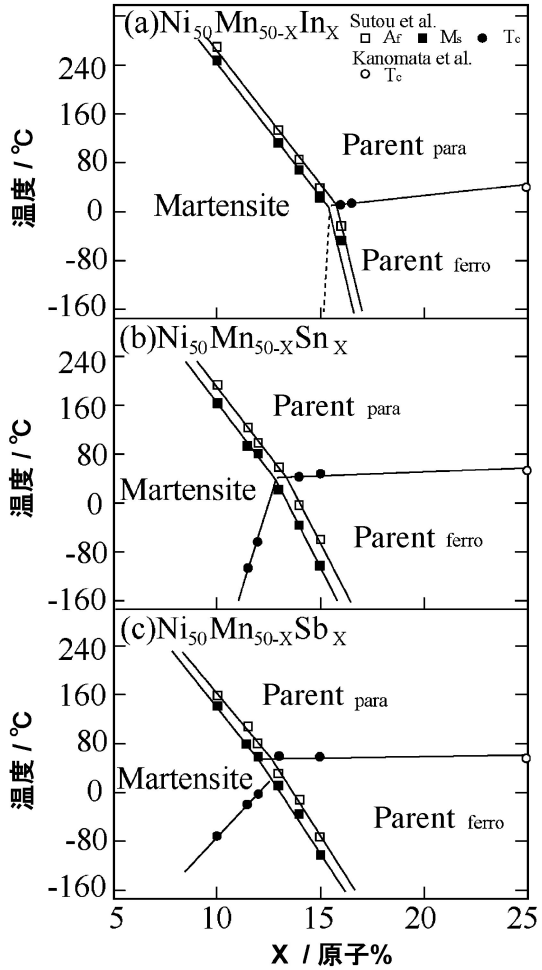


図 8　M_s, A_f, T_c の組成依存性．(a) $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$, (b) $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$, (c) $Ni_{50}Mn_{50-x}Sb_x$.

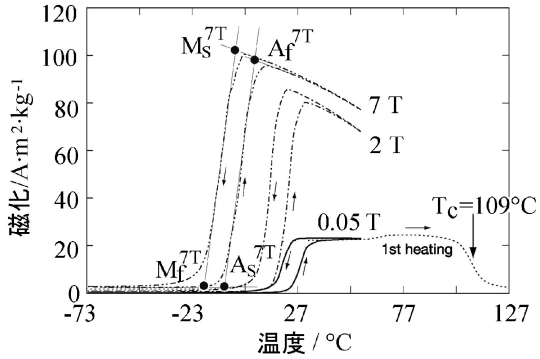


図 9　磁場印加時の $Ni_{45}Mn_{36.6}In_{13.4}Co_5$ 合金の熱磁曲線.

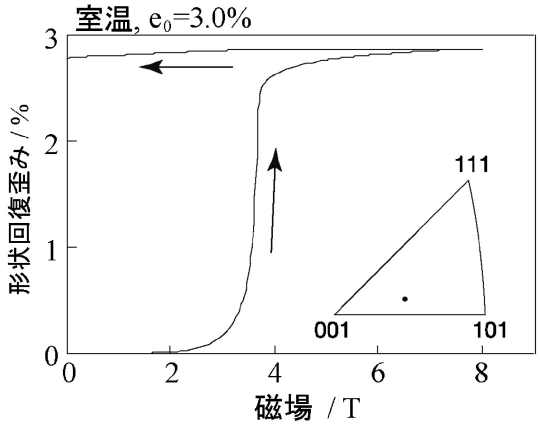


図10　$Ni_{45}Mn_{36.6}In_{13.4}Co_5$ 合金の種々の温度における磁化曲線.

(2) Ni-Mn 基メタ磁性形状記憶合金

Ni-Mn 2 元系の高温で出現する B2 構造の NiMn 化合物は In や Sn 等の第 3 元素の添加によって更に規則化したホイスラー化合物を形成し，強磁性を示すことは知られていた．著者らは Ni-Mn-X (X: In, Sn, Sb) のホイスラー相の安定性を調べ，強磁性母相から弱磁性マルテンサイト相へ変態することを見出した[20]-[22]．**図 8** は，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 (キューリー点)，M_s (変態開始点)，A_f (逆変態終了点) を示している[20]．In, Sn, Sb 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，マルテンサイト相の T_c は X が減ると急激に減少する．**図 9** にはキューリー温度を上げるために Co を添加した $Ni_{45}Mn_{36.6}In_{13.4}Co_5$ 合金の熱磁曲線と 200-320 K での磁化曲線を示している[21]．0.05 T の磁場下で冷却する場合，母相のキュー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．さらに，250-300 K 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，実際それは**図10**に示すように 270, 290 K において確認された[21]．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も確認した．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．

4. Co 基超耐熱合金

現在超耐熱合金として使用されているのは Ni 基スーパーアロイであり，その強化相は $L1_2$ 構造の γ' 相の Ni_3Al 化合物である．Co 基合金においては Co_3Ti の $L1_2$ 相が安定相として出現するが融点も低いために耐熱合金としての利用は困難である．従って Co 基耐熱合金は固溶強化や炭化物の析出強化による方法しか使えないため，Ni 基スーパーアロイの様な高温での使用に限界があった．最近，著者らは，Co-Al-W 系において**図11**に示す様に立方体状の析出物が均一かつ微細に分散した組織を確認したが[23]，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．図11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℃における Co-Al-W 系状態図を**図12**に示す[23]．Co-Al, Co-W 各 2 元系では安定相としての $L1_2$ 構造の γ' 相は状態図には現れない．1000℃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℃の場合，加工熱処理や長時間熱処理を行っても γ' 相は残存しているのでかなり安定であると考えられる．この γ' 相の領域は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いる．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．

γ' 相の $Co_3(Al, W)$ 化合物の特性も少しずつ明らかにされてきている．**表 2** は γ' 相の弾性定数の実験値[24]および第一原理計算[25][26]結果を示している．$Co_3(Al, W)$ の γ' 相は Ni 基の γ' 相と類似の弾性定数を採る事より Ni 基と同様の強化

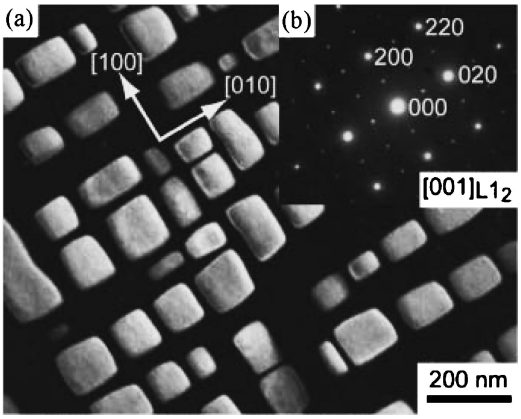


図11　Co-9Al-7.5W (at%) を900℃で72時間熱処理した TEM 像.

表 2　γ' 相の弾性定数.

(a) 単結晶

	温度 (K)	C_{11} (Gpa)	C_{12} (Gpa)	C_{44} (Gpa)
$Co_3(Al, W)$ Experiment [24]	5	271	172	162
$Co_3(Al, W)$ Calculation [25]	0	363	190	212
$Co_3(Al, W)$ Calculation [26]	0	264	162	153
$Ni_3(Al, Ta)$ Experiment [24]	5	238	154	130

(b) 多結晶

	温度 (K)	Bh (Gpa)	Gh (Gpa)	Eh (Gpa)	ν
$Co_3(Al, W)$ Experiment [24]	5	205	101	260	0.289
$Co_3(Al, W)$ Calculation [25]	0	248	148	370	0.251
$Co_3(Al, W)$ Calculation [26]	0	196	99	253	0.284
$Ni_3(Al, Ta)$ Experiment [24]	5	182	82.8	216	0.303

Bh：体積弾性率　Gh：剛性率　Eh：ヤング率　ν：ポアソン比

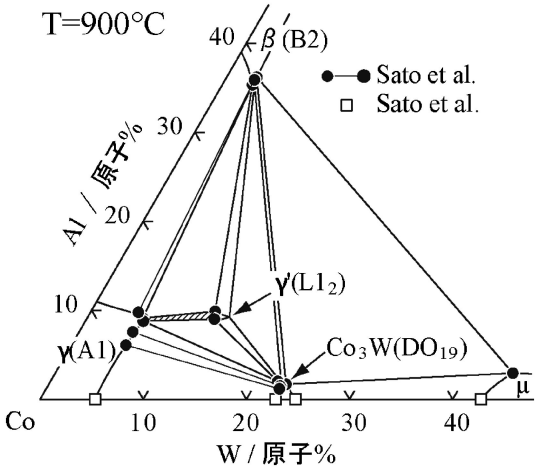


図12　Co-Al-W 系の900℃における等温状態図.

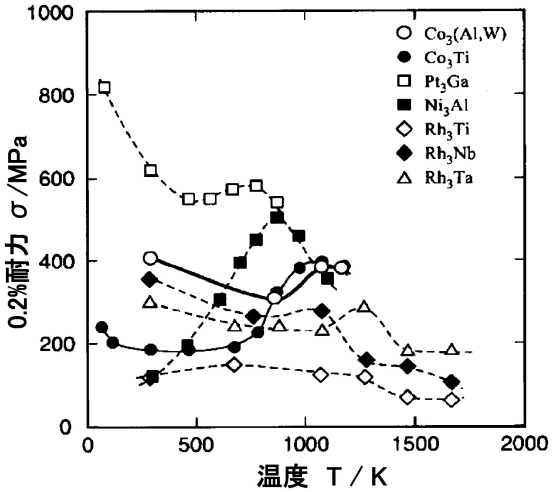


図13　各種 $L1_2$ 化合物の0.2%耐力の温度依存性.

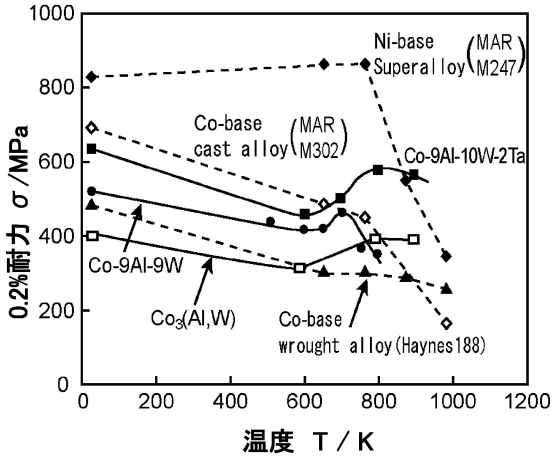


図14　各種耐熱合金の0.2%耐力の温度依存性.

相として期待できる.

図13は $Co_3(Al, W)\gamma'$ 相の0.2%耐力の温度依存性を示している[27]. この化合物も他の $L1_2$ 相と同様に耐力の逆温度依存性を示し，特に約800 Kより高い温度で高い応力を示す. **図14**は各種耐熱合金の0.2%耐力の温度依存性を示すが[28]，$Co_3(Al, W)$ の γ' 相で強化した合金は873 K以上でNi基スーパーアロイと同等以上の高い強度を示している. Co基合金の γ 相と γ' 相間の合金元素の分配挙動を調査すると，Ta, Nb, Tiなどの元素は γ' 相に多く分配する強力な γ' フォーマーであり，これらの合金元素の分配挙動は，Ni基合金の場合と極めて類似している[29]. 従ってNi基超合金の設計手法がCo基超合金に対しても十分適用すると考えられるので，今後の進展に期待したい.

5.　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が挙げられる. 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，**図15**に示す様に状態図と密接な関係がある事がわかった[30][31]. すなわち，液相の2相分離領域の臨界組成を境にして，(i)A–rich側とB–rich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，(ii)2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粉末が得られることを明らかにした. 典型的な組織を**図16**(a)に示す. この様な卵型構造の組織形成は，これまで無重力状態での実験では確められていたが，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，図16(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

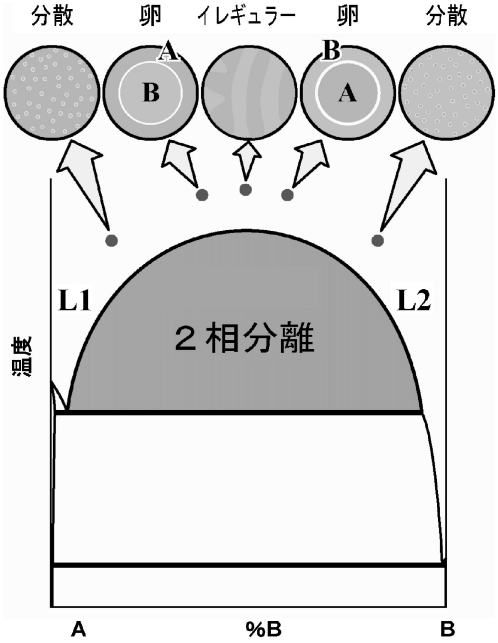


図15　液相2相分離型合金粉末の組織形態と状態図との関係.

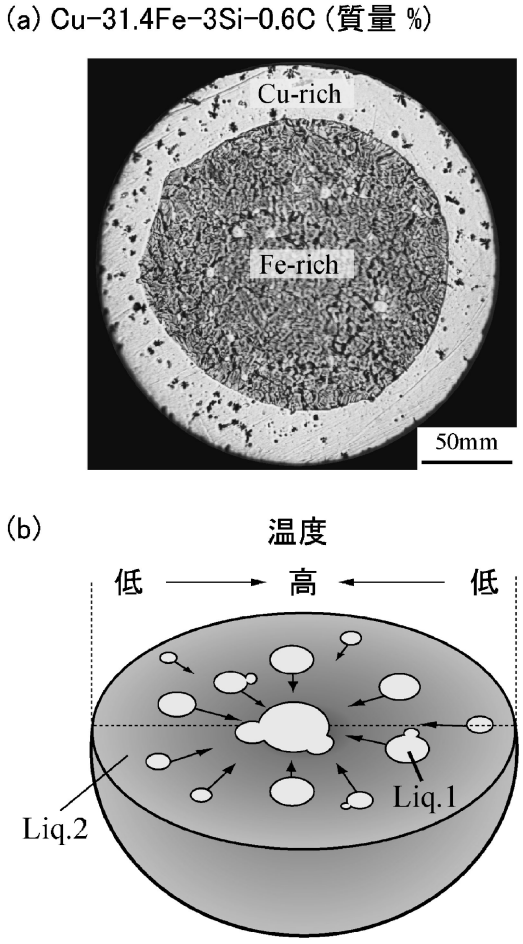


図16　Cu–31.4Fe–3Si–0.6C(at%)合金粉末組織とその組織形態の模式図.

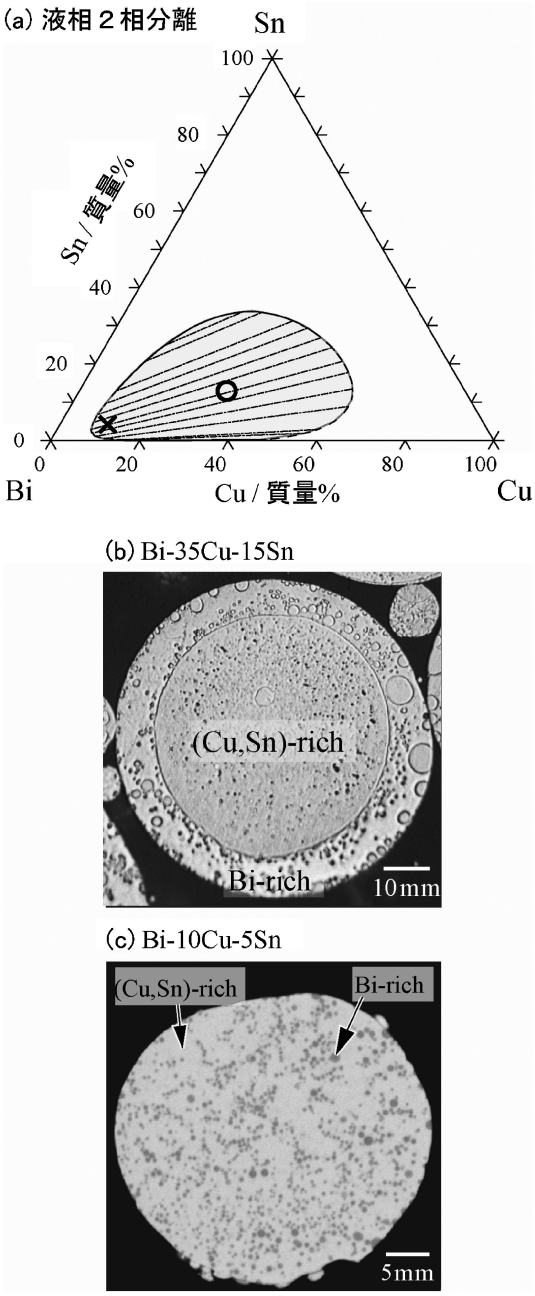


図17　(a) Bi–Sn–Cu 3 元系の650℃における液相 2 相分離．(b) Bi–35Cu–15Sn (mass%) とおよび (c) Bi–10Cu–5Sn (mass%) 合金粉末のミクロ組織．

分離して形成される．この様な組織は，粉末だけでなく Cu–Fe–X 基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[32][33]．この様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．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)[34][35]を利用して，液相の 2 相分離を予測し合金設計を行った Bi–Cu 基合金[31]の組織制御を

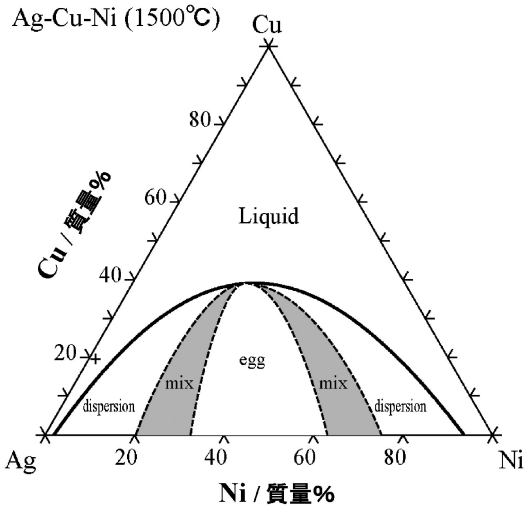


図18　Ag–Cu–Ni 合金粉末の組織形態と液相 2 相分離との関係．

紹介する．Bi 基合金は融点が270℃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[36][37]．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，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．**図17**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を示す[31]．図17(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×印の組成では分散組織を呈しており，図15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–rich 相を外殻に，X–rich 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**図18**に示す[38]．これらの卵型や分散型粉末より作製した Ag–Cu–X 合金焼結材は比抵抗が小さく Ag 量を低減させた導電性フィラー等への応用が期待できる．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[39]．

6. おわりに

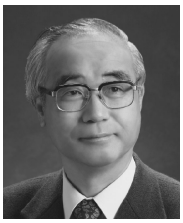
鋼中の硫化物，Cu および Ni 基形状記憶合金および Co 基耐熱合金，そして液相 2 相分離系の状態図とそれを利用した合金設計ついて紹介した．3 元系合金でも未だに状態図さえ確立されていない系も多いので，新しい 3 元化合物の発見等が期待されるが，やはり地道に基礎データを積み重ねると同時に，多元系の相安定性を精度良く推定する手法の開発が望まれる．

最後に，これまでご指導いただいた西澤泰二東北大学名誉

教授に厚く御礼申し上げる．本稿は東北大学貝沼亮介教授，及川勝成准教授，大沼郁雄准教授，須藤祐司准教授，大森俊洋助教を始め，多くの研究員，学生諸君との共同研究の成果によるものであり，心から感謝申し上げる．

文　　献

(1) M. Hansen and K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, (1958).
(2) 西澤泰二：日本金属学会会報，**31**(1992), 389–397.
(3) T. Mohri: Alloy Physics, ed. W. Pfeiler, WILEY-VCH, (2007), 525–588.
(4) 石田清仁：第198回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会(2009), 47–72.
(5) 及川勝成，大沼郁雄，貝沼亮介，石田清仁：日本金属学会誌，**72**(2008), 545–556.
(6) 金子秀夫，西澤泰二，玉置維昭：日本金属学会誌，**27**(1963), 312–318.
(7) K. Oikawa, H. Mitsui and K. Ishida: Mater. Sci. Forum, **500–501**(2005), 711–718.
(8) H. Ohtani, K. Oikawa and K. Ishida: High Temp. Mater. Processing, **19**(2000), 197–210.
(9) R. Vogel and W. Hotop: Arch. Eisenhuttenwes., **11**(1937), 41–54.
(10) 及川勝成，大沼郁雄，石田清仁：ふぇらむ，**9**(2004), 900–904.
(11) K. Oikawa, H. Mitsui, T. Ebata, T. Takiguchi, T. Shimizu and K. Ishida: ISIJ Int., **42**(2002), 806–807.
(12) T. Ebata, T. Takiguchi, T. Shimizu, K. Oikawa, H. Mitsui and K. Ishida: Adv. Eng. Mater., **6**(2004), 889–893.
(13) W. Koster and T. Godecke: Z. Metallkd., **57**(1966), 889–901.
(14) R. Kainuma, N. Satoh, X. J. Liu, I. Ohnuma and K. Ishida: J. Alloys Compd., **266**(1998), 191–200.
(15) 須藤祐司，大森俊洋，貝沼亮介，石田清仁，山内　清：まてりあ，**42**(2003), 813–821.
(16) R. Kainuma, S. Takahashi and K. Ishida: Metall. Mater. Trans. A, **27A**(1996), 2187–2195.
(17) Y. Sutou, T. Omori, Y. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma and K. Ishida: Acta Materialia, **53**(2005), 4121–4133.
(18) Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, N. Ono and K. Ishida: Metall. Mater. Trans., **33A**(2002), 2817–2824.
(19) 田畑伸子，石橋昌也，末武茂樹，大森俊洋，須藤祐司，貝沼亮介，山内　清，石田清仁：皮膚科の臨床，**50**(2008), 491–496.
(20) Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa: Appl. Phys. Lett., **85**(2004), 4358–4360.
(21) R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Ktakami, K. Oikawa, A.Fujita, T. Kanomata and K. Ishida: Nature, **439**(2006), 957–960.
(22) K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami and T. Kanomata: Appl. Phys. Lett., **88**(2006), 122507–1–1225–7–3.
(23) J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kinuma and K. Ishida: Science, **312**(2006), 90–91.
(24) K. Tanaka, T. Ohashi, K. Kishida and H Inui: Appl. Phys. Lett., **91**(2007), 181907–9.
(25) Q. Yao, H. Xing and J. Sun: Appl. Phys. Lett., **89**(2006), 161906–8.
(26) C. Jiang: Scripta Mater., **59**(2008), 1075–1078.
(27) S. Miura, K. Ohkubo and T. Mohri: Mater. Trans., **48**(2007), 2403–2408.
(28) A. Suzuki and T. M. Pollock: Acta Mater., **56**(2008), 1288–1297.
(29) C. C. Jia, K. Ishida and T. Nishizawa: Metall. Mater. Trans. A, **25A**(1994), 473–485.
(30) C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: Science, **297**(2002), 990–993.
(31) Y. Takaku, I. Ohnuma, R. Kainuma, Y. Yamada, Y. Yagi, Y. Nishibe and K. Ishida: J. Electronic Mater., **35**(2006), 1926–1932.
(32) C. P. Wang, X. J. Liu, Y. Takaku, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: Metall. Mater. Trans. A, **35A**(2004), 1243–1253.
(33) C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: J. Mater. Res., **23**(2008), 933–940.
(34) I. Ohnuma, X. J. Liu, H. Ohtani and K. Ishida: J. Electronic Mater., **28**(1999), 1164–1171.
(35) X. J. Liu, I. Ohnuma, C. P. Wang, M. Jiang, R. Kainuma, K. Ishida, M. Ode, T. Koyama, H. Onodera and T. Suzuki: J. Electronic Mater., **32**(2003), 1265–1271.
(36) I. Ohnuma, T. Saegusa, Y. Takaku, C. P. Wang, X. J. Liu, R. Kainuma and K. Ishida: J. Electronic Mater., **38**(2009), 2–9.
(37) Y. Yamada, Y. Takaku, Y. Yagi, I. Nakagawa, T. Atsumi, M. Shirai, I. Ohnuma and K. Ishida: Microelectronics Reliability, **47**(2007), 2147–2151.
(38) Y. Takaku, K. Makino, K. Watanabe, I. Ohnuma, R. Kainuma, Y. Yamada, Y. Yagi,I. Nakagawa, T. Atsumi and K. Ishida: J. Electronic Mater., **38**(2009), 54–60.
(39) 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), 141904–1–3.



石田清仁

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1974年　東北大学大学院工学研究科博士課程修了
同年　　大同製鋼株式会社(現大同特殊鋼株式会社)入社
1982年　東北大学工学部助教授
1993年　同大学教授
専門分野：合金状態図や組織制御に関する基礎研究及びこれを利用した材料開発に従事.
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★