

# 合金設計と計算科学

小野寺秀博\* 阿部太一\*\*<sub>1)</sub> 大出真知子\*\*<sub>2)</sub>  
 諏訪嘉宏\*\*\* 小山敏幸\*\*\*\* 下野昌人\*\*<sub>3)</sub>

## 1. はじめに

近年の目覚ましい電子計算機、情報処理技術の発達を背景にして、計算科学シミュレーション技術は大規模化・高精度化が進められ、単純な原子・分子のシミュレーションから多数原子を含むナノスケール構造のシミュレーションへと、その対象を広げつつあり、物質・材料分野における計算科学手法の有効性、必要性は益々大きなものとなっている。

計算科学手法は対象とする物質のサイズと現象の時間スケールでみて、図1に示すように大まかに分類される<sup>(1)</sup>。電子状態を扱う第一原理計算、原子や分子の集団運動を扱う分子動力学法(Molecular Dynamics, MD)やモンテカルロシミュレーション(Monte Carlo method, MC)、実用的なバルク材料のレベルを対象とする有限要素法(Finite Element Method, FEM)や統計熱力学計算、ミクロとマクロの間を繋ぐメゾスケールを扱うPhase-field法、セルオートマトン法などである。

計算科学は材料研究の基盤技術として、主に以下の2点で大きく期待されている。一つは、少ない仮定の下で行える第一原理手法による物性の本質的な理解とこれまでにない新奇な特性の探索であり、もう一つは経験的な原子間ポテンシャルを用いた粒子シミュレーションや統計熱力学計算を活用した材料組織や特性の設計に係わり、効率的な材料研究や材料開発を可能としている。

鉄鋼材料のような実用材料の場合、関与する構成相や相変態、析出等の現象が極めて多岐にわたるため、全ての素過程を理論的な計算科学シミュレーションで予測することは特に難しい。しかし、熱力学計算手法の発展、データベースの整備、動力学解析手法の進歩、ミクロとマクロを結ぶマルチス

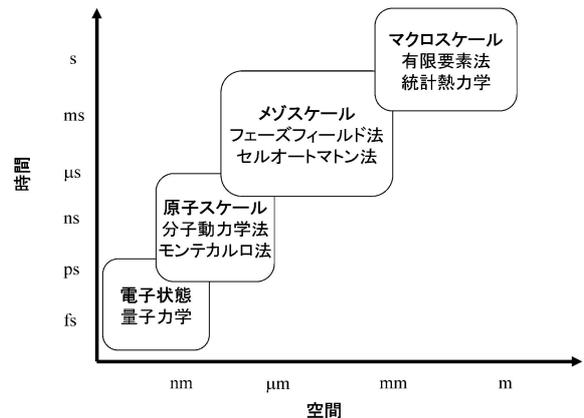


図1 計算科学手法の時間および空間スケール。

ケール解析手法の進歩など、近年の計算科学の進展はめざましく、複雑な鉄鋼材料においても組織や特性の予測を可能とすることが現実味を帯びてきている。

本稿では、材料設計研究の基盤技術として大きく期待される計算科学分野に関して、経験的な原子間ポテンシャルを用いた粒子シミュレーションや統計熱力学計算を活用した材料組織や特性の設計について、著者らの行ってきた研究を中心に解説するとともに、今後の展望について概説する。

## 2. 材料開発の基礎としての状態図計算

強度や延性などの材料特性はその材料を構成する相の構造や組織形態に大きく依存するため、特性の優れた材料を開発するには、状態図の情報が不可欠である。状態図は元来組織観察や熱分析などにより実験的に決められてきたが、実用的な多元系については元素濃度の組み合わせが膨大な数となる

\* 物質・材料研究機構企画部評価室長(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

\*\* 物質・材料研究機構計算科学センター; 1)主任研究員 2)研究員 3)グループリーダー

\*\*\* 新日本製鐵株式会社技術開発本部; 研究員

\*\*\*\* 名古屋工業大学大学院工学研究科; 准教授

Materials Design with Computational Science; Hidehiro Onodera\*, Taichi Abe\*, Machiko Ode\*, Yoshihiro Suwa\*\*, Toshiyuki Koyama\*\*\* and Masato Shimono\*(\*National Institute for Materials Science, Tsukuba. \*\*Technical Development Bureau, Nippon Steel Corporation, Futtsu. \*\*\*Nagoya Institute of Technology, Department of Environmental and Materials Engineering, Nagoya)

Keywords: materials design, CALPHAD(CALculation of PHase Diagram), CVM(Cluster Variation Method), short range order, molecular dynamics, metallic glass, medium range order(MRO), phase-field method

2010年9月3日受理

ため、状態図の全てを実験的に作成することは不可能である。そこで、熱力学モデルに基づいて計算により状態図を求めようとする CALPHAD (CALCulation of PHase Diagram)<sup>(2)</sup>の手法が誕生し、Thermo-calc<sup>(3)</sup>等の商用の計算ソフトの普及により著しい発展を遂げており、実用的な多元系についても精度の高い状態図計算が可能となっている。

商用の計算ソフトでは、構成原子のランダムな混合を仮定した正則溶体モデルが用いられているが、合金中では、原子間に相互作用が働くため長範囲や短範囲の規則配列が存在し、これが相の安定性に関与すると共に材料特性にも影響を与えている。従って、材料設計を行う上で、原子配列を含めた構造、組織の予測が重要であり、熱力学モデルの高度化を図る必要がある。

本稿では、CALPHAD法の普及する以前に行われた組織設計の例として「超塑性Ti合金の設計<sup>(4)</sup>」、原子配列を考慮するためにクラスター変分法<sup>(5)</sup>を適用した「Ti-Al二元系状態図の計算<sup>(6)</sup>」、また、短範囲の規則配列が材料特性に大きく影響する例として、「耐熱鋼の長時間クリープ強度の支配因子<sup>(7)</sup>」について紹介する。さらに、今後の展開として第一原理手法の状態図計算への適用について紹介する。

### (1) 超塑性Ti合金の設計と特性

著者らは、国家プロジェクト「高性能結晶制御合金」(1981-88年)の一環として、ジェットエンジンのコンプレッサーディスクなどへの応用を目的とした、超塑性変形能に優れ、かつ高温比強度の高いTi合金の開発研究を行った<sup>(4)</sup>。Ti合金は軽量で強靱性に富み、かつ耐食性に優れているが加工性に難点があるため、超塑性変形を利用して加工歩留まりの向上を狙った研究開発である。超塑性加工には結晶粒径が微細で、高温で成長が遅い組織が有効であり、 $\alpha+\beta$ 型の二相合金(図2参照)が適している。合金を構成する相の割合を超塑性特性の観点から最適化するとともに、使用温度の573 Kにおける引張特性の改善が合金設計の目的である。

筆者らは、1173 Kで平衡させた21種類の合金における $\alpha$ 相と $\beta$ 相の分析組成データを用いて重回帰分析を行い、互いに平衡する $\alpha$ 相と $\beta$ 相の組成が満たす条件式を回帰式(表1, 2参照)で求めた。 $\beta$ 面の方程式とは、 $\beta$ 単相領域

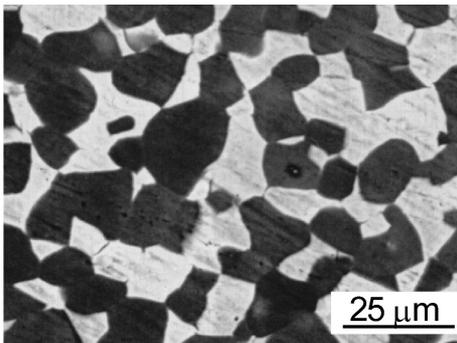


図2 GT-51開発合金の1123 K, 1 h 溶体化処理後水冷した試料の反射電子像<sup>(4)</sup>。

と $\alpha+\beta$ 二相領域の界面を表し、tie lineの $\beta$ 端における合金組成が満たす関係式である。この関係式を用いて両相の量比や固溶元素量を変化させた合金を設計し、超塑性特性に及ぼす試験温度と $\alpha$ 相の体積率の影響について検討した。

超塑性特性を代表するパラメータである歪速度感受性指数( $m$ 値)を歪速度急変試験により求め、 $m$ 値に及ぼす試験温度( $T$ )と $\alpha$ 相の体積率( $V_\alpha$ )の影響について重回帰分析により検討し、以下の関係式を得た<sup>(4)</sup>。

$$m \text{ 値} = -17.128[(T/1000) - 1.095]^2 - 0.514(V_\alpha - 0.426)^2 + 0.422 \quad (1)$$

この関係式から、試験温度1095 Kで、 $\alpha$ 相の体積率が0.426のときに $m$ 値が最大となり、超塑性特性の最適設計条件であることがわかる。この最適設計条件を用いた上で、合金の使用温度である573 Kにおける引張特性に及ぼす、一次 $\alpha$ 相の体積率、一次 $\alpha$ 相の固溶強化度等の組織因子の最適化を図ることで、超塑性Ti合金の開発を試み、従来の合金を上回る性能の合金開発に成功した<sup>(4)</sup>(図3参照)。

超塑性Ti合金の研究開発を開始した当時は自由エネルギーデータベースの整備が不十分で、CALPHAD法を活用できなかったが、近年では、熱力学モデルの高度化と自由エネ

表1 重回帰分析で求めた $\beta$ 面の方程式<sup>(4)</sup>。

$X_{Al} \text{ (at\%)} = 2.192 + 0.468X_{Zr}^\beta + 1.017X_V^\beta + 2.078X_{Mo}^\beta + 1.891X_{Cr}^\beta + 1.271X_{Fe}^\beta$					
a*	0.11	0.01	0.00	0.08	1.56
Multivariable correlation coefficient for 20 alloys	0.946				

\* 各係数の有意水準(%) (The level of significance for each coefficient (%)).

表2 重回帰分析で求めた分配比<sup>(4)</sup>。

$C_{Al} = 1.363 + 0.012X_{Al}^\beta + 0.016X_{Sn}^\beta + 0.009X_V^\beta + 0.030X_{Cr}^\beta$					
a*	1.6	16.6	8.8	1.5	
M.C.C. for 12 alloys	0.788				
$C_{Sn} = 0.595 + 0.077X_{Sn}^\beta + 0.048X_V^\beta + 0.065X_{Mo}^\beta + 0.186X_{Fe}^\beta$					
a*	2.62	0.68	1.44	0.13	
M.C.C. for 14 alloys	0.834				
$C_{Zr} = 0.686 + 0.045X_{Mo}^\beta + 0.124X_{Cr}^\beta$					
a*	7.6	0.85			
M.C.C. for 13 alloys	0.721				
$C_V = 0.475 + 0.021X_{Al}^\beta + 0.068X_V^\beta + 0.018X_{Zr}^\beta + 0.039X_{Mo}^\beta$					
a*	9.8	0.01	13.3	11.1	
M.C.C. for 18 alloys	0.875				
$C_{Mo} = 0.08, C_{Cr} = 0.09, C_{Fe} = 0.10$					

\* 各係数の有意水準(%) (The level of significance for each coefficient (%)).

M.C.C.: 重相関係数 (Multivariable Correlation Coefficient.)

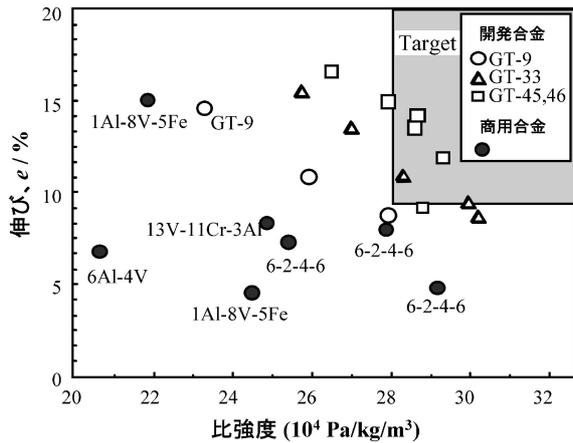


図3 開発合金および既存商用合金の573 K, 歪速度  $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  における引張特性<sup>(4)</sup>.

ルギーデータベースの充実により、複雑な多元系実用合金の状態図を精度良く再現できるため、鉄鋼材料等の開発現場で活用され、実験に要する多大な労力と費用の節約に大いに貢献している。CALPHAD法を活用した先端材料研究、新材料開発については及川らの解説<sup>(8)</sup>に詳しい。

## (2) CVMによるTi-Al系二元系状態図の計算

金属間化合物では原子の長範囲の規則的な配列に起因して耐熱性等の優れた特性が発揮される。著者らは、航空宇宙用の軽量耐熱部材として有望なTiAl(L1<sub>0</sub>)などのTi-Al系金属間化合物材料の組織および構造の設計に、原子の配列を考慮できるCVM(Cluster Variation Method)<sup>(5)</sup>を適用した<sup>(6)</sup>。モンテカルロ法とくりこみ群による解析の結果、hcp/D0<sub>19</sub>相境界の熱力学的な相平衡計算では、第2近接の相互作用を考慮する必要のあることが明らかになった<sup>(9)</sup>。そこで、D0<sub>19</sub>(Ti<sub>3</sub>Al)およびL1<sub>0</sub>(TiAl)規則相について、第二近接の原子間相互作用を取り扱うため八面体+四面体近似のクラスター変分法(図4参照)を適用し、Ti-Al二元系状態図の計算を試みた<sup>(10)</sup>。hcp相D0<sub>19</sub>(Ti<sub>3</sub>Al)相については、共通の第k近接の有効対相互作用  $V^{(k)} (= (1/4)[V_{11}^{(k)} + V_{22}^{(k)} - 2V_{12}^{(k)}])$  ( $k=1, 2$ )を用い、hcp/D0<sub>19</sub>変態の臨界温度(1437 K)および相境界を再現できるように決定した。bccおよびL1<sub>0</sub>相についても、各相境界を再現できるように  $V^{(k)}$  の値を決定した(表3参照)。

本研究の結果得られた計算状態図を図5に示す。液相も含め、各相の自由エネルギーパラメータとして、表3に示した値を用いることにより、Ti-Al二元系状態図のTi側領域全体をほぼ再現することが出来た<sup>(10)</sup>。なお、hcp( $\alpha$ )/bcc( $\beta$ )相境界は、上述のbcc相の規則化にともない、規則化が起こらないとした場合(図5の破線部分)と比べて高Al側へのずれが生じているが、大沼らの最新の測定結果<sup>(11)</sup>と良く一致している。

NeerajとMills<sup>(12)</sup>はTi-6 mass%Al固溶体合金で、熱処理により変形挙動が変化することを報告している。1173 K

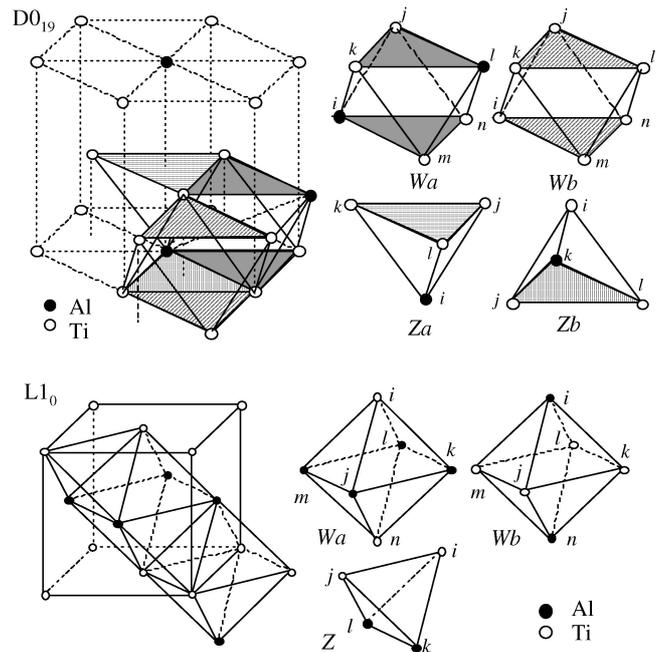


図4 D0<sub>19</sub>およびL1<sub>0</sub>構造における八面体および四面体クラスター<sup>(10)</sup>。

表3 CVM計算で用いた自由エネルギー関数<sup>(9)</sup>。

hcp ( $\alpha$ ) and D0 <sub>19</sub> ( $\alpha_2$ )	Ti-Al system (KJ/mol)
$F_{\text{rand}}^{\text{EX}} = (1 - \xi_1^2) \{-29.2284 + 8.5369 \times 10^{-3}T + (2.2058 - 0.9644 \times 10^{-3}T)\xi_1 - (1.7322 - 2.1485 \times 10^{-3}T)\xi_1^2\}$	
$V_{\text{ord}}^{(1)} = 3.546, V_{\text{ord}}^{(2)} = -0.26V_{\text{ord}}^{(1)}$	
L1 <sub>0</sub> ( $\gamma$ )	
$F_{\text{rand}}^{\text{EX}} = (1 - \xi_1^2) \{-30.6650 + 9.2245 \times 10^{-3}T + 3.750\xi_1 + 5.00\xi_1^2\}$	
$V_{\text{ord}}^{(1)} = 4.401, V_{\text{ord}}^{(2)} = -0.26V_{\text{ord}}^{(1)}$	
bcc ( $\beta$ ) and B2	
$F_{\text{rand}}^{\text{EX}} = (1 - \xi_1^2) \{-28.9588 + 8.4661 \times 10^{-3}T\} - (1.3043 + 0.9354 \times 10^{-3}T)\xi + 5.30\xi_1^2$	
$V_{\text{ord}}^{(1)} = 1.951, V_{\text{ord}}^{(2)} = -0.26V_{\text{ord}}^{(1)}$	

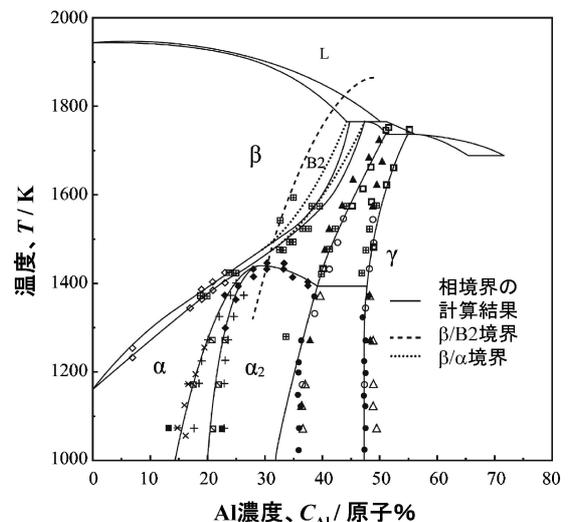


図5 CVM計算で求めたTi-Al二元系状態図のTi側領域。実験データは文献報告値。破線は $\beta$ /B2相転移、点線は $\beta$ / $\alpha$ 相境界を表す<sup>(10)</sup>。

で溶体化処理後空冷した試料，同一溶体化処理後，873 K と 673 K での 2 段時効処理後氷水冷材では (1100) 面および (0001) 面上のすべり変形帯が顕著に発達した不均一な変形を示すのに対し，1173 K で溶体化処理後氷水冷材では均一な転位分布を観察しており，短範囲規則度の違いによると説明した．筆者らの求めた熱力学パラメータを用いて，同じ合金について CVM により計算した結果，上記熱処理に対応する 1173 K, 673 K, および室温の各温度における第一近接の短範囲規則度  $SRO^{(1)}$  は，それぞれ 0.007, 0.009, 0.008, 第二近接の短範囲規則度  $SRO^{(2)}$  は，0.007, 0.014, 0.027 であった．低温になる程短範囲規則度が増大し，短範囲規則度強化が顕著になることがわかる．特に，第二近接の短範囲規則度の変化が大きいことが注目される．CVM を用いれば短範囲規則度の定量的な評価が可能であり，原子配置の解析に極めて有効である．

### (3) フェライト系耐熱合金の長時間クリープ強度支配因子の解明

合金中の短範囲規則度が材料特性に大きく影響する例として，耐熱鋼の長時間クリープ強度に及ぼす炭素と置換型固溶元素の原子対の効果がある．木村ら<sup>(13)</sup>は，金材技研クリープデータシートを用いてフェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度を解析した結果，高温下での組織変化によりクリープ変形抵抗は時間とともに低下し，最終的に安定な組織と対応する強度レベル(クリープ基底強度)に到達することを指摘した(図 6 参照)．そこで，本研究では熱力学相平衡計算により，炭素鋼におけるフェライト中の固溶元素量と種々の原子対濃度を求め，これらと原子対の長時間クリープ破断強度との関係について検討した<sup>(7)</sup>．

Mo, Mn, Cr 等の微量元素量の異なる 16 種類の 0.2 mass% C および 0.3 mass% C 炭素鋼について，試験温度の 773 K におけるフェライト相の組成を Thermo-calc を用いて計算した<sup>(7)</sup>．平衡相としては，セメントライト，M(N, C)炭窒化物，MoC 炭化物等が生成する．さらに，フェライト固溶体における M-C 原子対の存在割合を Central Atoms Model

(CAM)<sup>(14)</sup>を用いて求め，クリープ破断強度との関係について検討した．重回帰分析の結果得られた回帰式を次に示す．

$$\text{Log}(t_R) = 1.11X_{\text{Mn-C}} + 13.60X_{\text{Mo-C}} + 1.45 \quad (2)$$

$t_R$  : 773 K, 88 MPa におけるクリープ破断寿命(h)

$X_{\text{Mn-C}}, X_{\text{Mo-C}}$  : Mn-C, Mo-C 原子対濃度(atppm)

両変数を用いた回帰式で実測値が精度良く予測できることがわかった(図 7 参照)．以上の結果から，フェライト中に固溶した Mn と Mo が侵入型固溶元素の C と原子対を形成し，高温・長時間での強化に寄与していると考えられる．木村ら<sup>(15)</sup>は，炭素鋼の基底クリープ強度が微量の Mo 量に依存して増大するが，その効果は 0.03 mass% (0.015 at%) Mo で飽和することを報告した．本研究の 16 鋼種について式(2)から求めたクリープ破断強度と合金の Mo 含有量の関係を図 8 に示した．クリープ破断強度は，約 0.03 mass% Mo までは Mo 含有量の増加とともに急激に上昇しているが，それ以上増加してもクリープ破断強度の上昇はほとんど認められない．これは，Mn-C および Mo-C 原子対濃度の両者が 0.03 mass% Mo で飽和することに対応し，フェライト中の各元素の固溶限に起因している．以上の結果から，炭

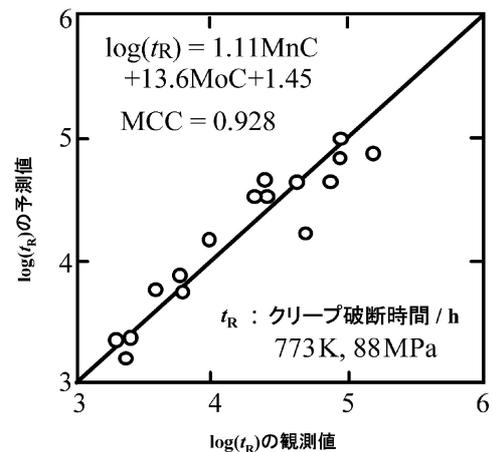


図 7 クリープ破断寿命(h)の観測値と予測値の相関<sup>(7)</sup>．

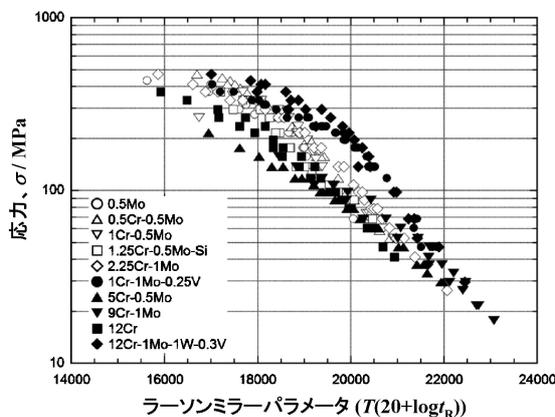


図 6 フェライト系耐熱鋼の応力とラーソンミラーパラメータの関係<sup>(13)</sup>．

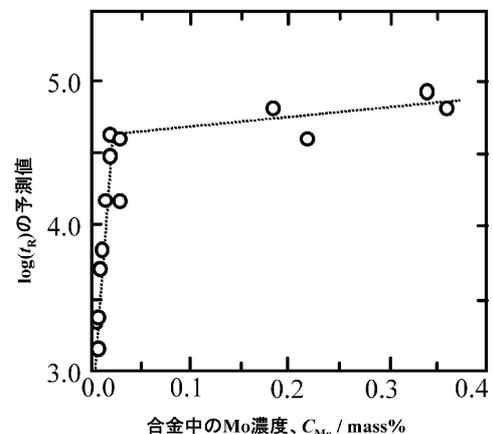


図 8 クリープ破断寿命(h)の観測値と予測値と合金の Mo 量との関係<sup>(7)</sup>．

素鋼の基底クリープ強度は Mn や Mo と C の原子対によって支配されているものと結論した<sup>(7)</sup>.

本研究のクリープ条件の場合、転位の刃状成分の上昇運動が律速過程と考えられる。刃状転位の場合、ジョグが原子空孔を吸収することで上昇運動が起こるため、溶質原子が転位との結合力が強い炭素との原子対として存在すると転位ジョグにおける空孔の吸収速度を遅くすると考えられる<sup>(7)</sup>.

#### (4) 第一原理状態図計算

第一原理に基づく状態図の計算について、de Fontaine と Asta<sup>(16)</sup>は、Cd-Mg 2 元系について、原子サイズ差に起因する局所歪みの緩和効果、格子振動の自由エネルギー、電子状態に起因するエントロピーを考慮することでほぼ実際の状態図を再現できることを示した。しかし、これには極めて膨大な計算機資源を必要とするため、熱力学データの測定値が無い場合、あるいは安定に存在しないため測定できない場合に、第一原理計算による計算結果を CALPHAD 法のデータベースに変換して予測する方法が現実的である。大谷ら<sup>(17)</sup>は Fe-Be 2 元系について、熱力学的物性値の不明な金属間化合物相 ( $\zeta$  相,  $\delta$  相) および準安定となる bcc 相の生成エネルギーを第一原理計算により求めた。クラスター展開法により有効相互作用を求めて、自由エネルギーを算出し、相平衡の解析を行った結果、この 2 元系に準安定の (bcc+B2)2 相領域が生成すること、bcc 相への Be の固溶度の異常変化に対しては、低温では磁気変態の影響、高温では bcc 相の規則化が大きく影響していることを明らかにした。

Ir-Nb 系合金は融点が高く、Ni 基耐熱合金と同様の  $\gamma$  (fcc) +  $\alpha'$  (L1<sub>2</sub>)2 相組織が得られるため耐熱材料として注目されているが、合金設計、合金開発に不可欠な状態図情報が不十分である。熱力学解析に必要な化合物の生成エンタルピー等の基本的な実験データは極めて不足しているため、阿部ら<sup>(18)</sup>は、金属間化合物相の Ir<sub>3</sub>Nb (L1<sub>2</sub>), IrNb (L1<sub>0</sub>), IrNb<sub>3</sub> (L1<sub>2</sub>) について生成エンタルピーを第一原理計算により求めた。各化合物相の自由エネルギーを副格子モデルで記

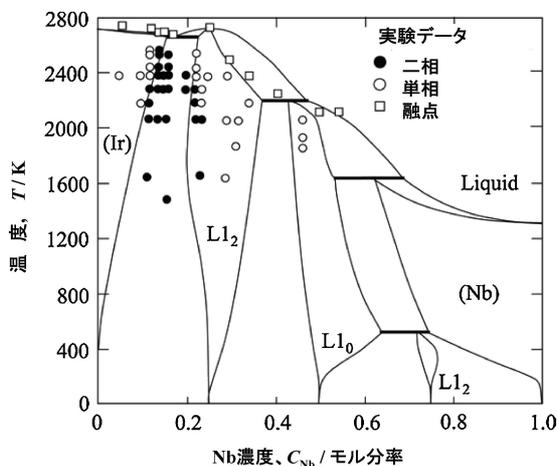


図9 Ir-Nb 2 元系計算状態図<sup>(18)</sup>.

述することにより、実験による相構成をほぼ再現している (図9 参照).

今後、準安定相の問題、有限温度における自由エネルギーの推定の問題、TCP (Topologically Close-Packed) などの複雑な構造をもつ化合物の熱力学量の推定の問題など、これまでには取り扱いが難しかった分野に広がってゆくと思われる。

### 3. 分子動力学法による原子スケールでの現象解明や予測

平衡状態図は静的な情報であり、組織形成過程の解析や予測には変化の動的過程を記述することが必要である。動的な変化過程について、原子や分子のスケールで解明や予測を行える手法として、分子動力学 (MD) 法がある。ニュートンの運動方程式  $F=ma$  ( $F$  は粒子に働く力,  $m$  は質量,  $a$  は加速度) に基づいて、原子や分子の集団としての振舞いを調べ、マクロな性質を明らかにしようとするのが分子動力学法であり、様々な物性値の計算や、相変態、変形挙動の解明に適用されている。MD 法の応用については松宮の詳しい解説<sup>(19)(20)</sup>がある。ここでは筆者らのグループで進めている相変態や金属ガラスの構造解析に関する研究を中心に紹介する。

#### (1) マルテンサイト変態

マルテンサイト変態は短時間で進行するため MD シミュレーションに適している。しかし、周期境界条件を用いた場合は、周期境界自身の運動により変態が促進されるため、変態の核生成、進行状況の解析には適さないことが指摘されている<sup>(21)</sup>。そこで、周期境界条件の不要なクラスターを対象としてマルテンサイト変態挙動を解析した<sup>(22)</sup>。原子間相互作用として、8-4 型の L-J (Lennard-Jones) 2 体ポテンシャルを用いて、A-B2 元系合金の B2 (bcc 規則相) / L1<sub>0</sub> (fcc 規則相) 変態挙動を調べた。図10に示すように、クラスターサイズ (原子数) が減少するとともにマルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$ ,  $A_s$ ) と融点 ( $T_m$ ) の双方が低下することが確かめられ

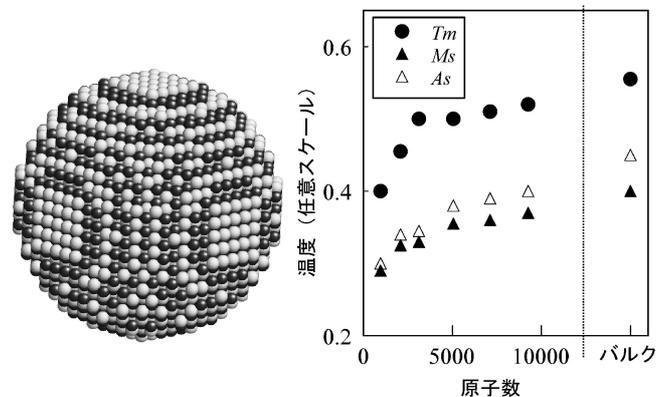


図10 B2 クラスターの外観とクラスターの原子数の変化による融点およびマルテンサイト変態温度 (降溫時  $M_s$ , 昇溫時  $A_s$ ) の変化。右端は周期境界条件で求めたバルクでの値<sup>(22)</sup>。

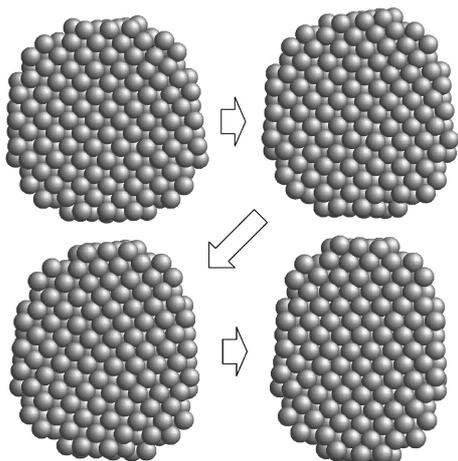


図11 鉄クラスターが fcc から bcc へ変態する過程の断面図. 右上方の表面から始まった変態が左下方へと進行し, fcc の(100)面が bcc の(110)面へと変化している<sup>(23)</sup>.

た. これは, 表面の存在により各相のエンタルピーおよび振動のエントロピーが変化して, 両相の自由エネルギー差が小さくなったためと推察している. 変態のメカニズムについても新たな知見が得られている. EAM (Embedded-Atom method) ポテンシャルを用いて, 鉄のクラスターについて fcc→bcc マルテンサイト変態過程を調べ, 変態は常に表面から発生して内部に進行することが明らかにされている(図11). また, 表面で渦状の原子の集団運動が起きており, これが変態核の発生に寄与しているとの知見も得ている<sup>(23)</sup>.

## (2) 金属ガラスの構造解析

バルク金属ガラスは極めて高いガラス形成能を有し, 丸棒や板状などのバルク形状アモルファス試料を作製することができる. このため, 新材料として注目されているが, 金属ガラスの構造については未解明な点が多く, 特に, 金属ガラスの特徴である正20面体などのクラスターはある配置のパターンを形成しており, いわゆる中距離秩序構造 (Medium Range Order, MRO) と呼ばれているが, 詳細は不明であった. そこで, A-B 2 元系合金について, 原子間相互作用として L-J 2 体ポテンシャルを用いた分子動力学法により, 液体状態から急速冷却することによりガラス(アモルファス)構造を作成し, 構造解析を行った<sup>(24)</sup>. この系でのガラス構造の特徴である正20面体構造クラスターに着目して解析を行った結果, 存在する正20面体構造クラスターの分布に明確な対称性は認められないが, 図12に示すように, 互いに連結したネットワーク構造が存在することを明らかにした. 冷却直後の状態(a)では, 正20面体クラスターそのものの密度が少なく, その結合もまばらであるが, ガラス転移温度直下での時効熱処理により結合が全体に広がりネットワークを組む(パーコレーション(b))ことがわかった<sup>(24)</sup>.

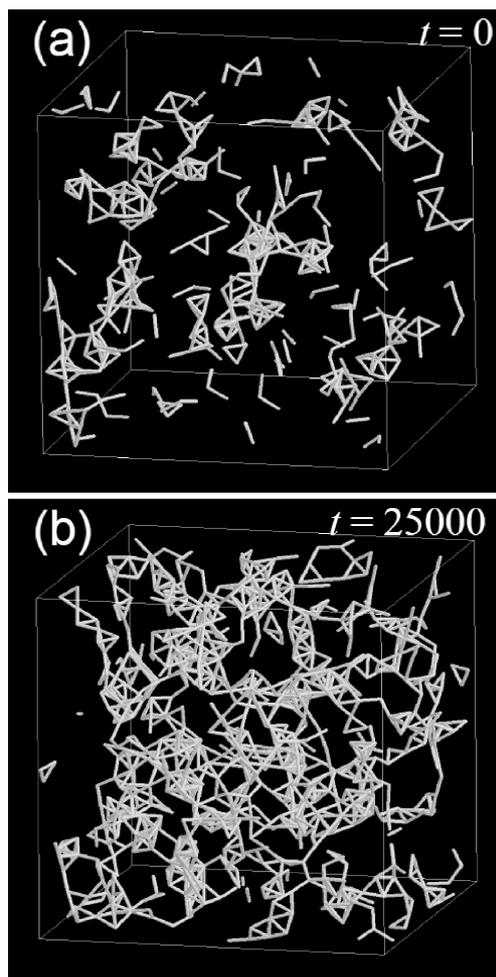


図12 急冷時(a)および時効処理後(b)の  $A_{40}B_{60}$  金属ガラスにおける正二十面体クラスター間結合の空間分布<sup>(24)</sup>.

## 4. 合金の組織と特性予測の今後の展開

合金材料中における組織形成過程の解析と予測を行うには変化の動的過程を記述することが不可欠である. 近年, 大きな進展を見せている Phase-field 法<sup>(25)</sup>は, 組織の形態を濃度や規則度等の複数の変数を用いて表現し, その時間・空間変化を発展方程式に基づいて計算することにより組織形成過程を解析する方法である. 筆者らのグループでも, ソルダ材, ナノ軟磁性材料, 磁気記録媒体, 強磁性形状記憶合金等について, Phase-field 法による組織予測に関する系統的な研究を進めている.

### (1) 鉛フリーはんだの組織形成シミュレーション

はんだの鉛フリー化に伴いリフトオフと呼ばれる剥離現象が問題になっている. リフトオフの原因として, 凝固偏析により形成される低融点液相膜などの説があげられているが十分に解明されていなかった. Sn-Bi 系では, 5 mass% Bi で発生率はほぼ100%におよび, リフトオフが観察される組成域も広い. そこで, 液相膜の形成に対する凝固偏析の影響を

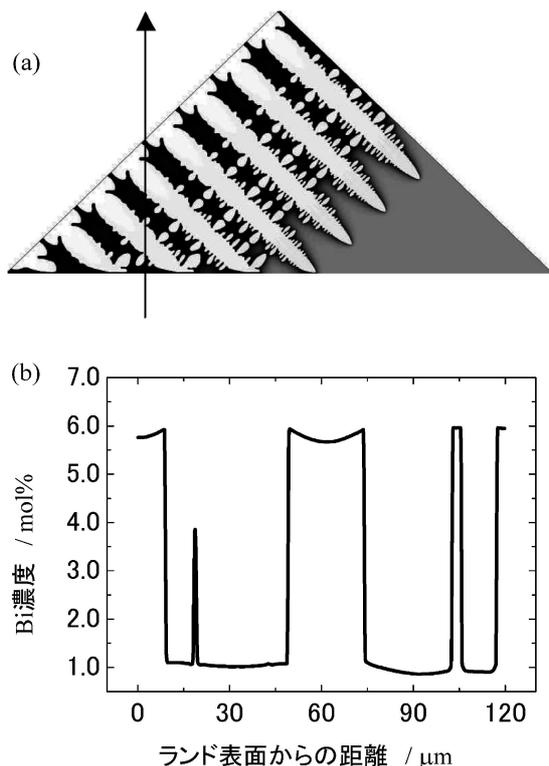


図13 (a) 凝固開始後約 0.3 s の凝固組織.  
(b) (a)中の→に沿った Bi の濃度分布<sup>(26)</sup>.

評価するために Sn-Bi 系を対象とし、Phase-field 法により凝固偏析の解析を行った<sup>(26)</sup>.

図13は Sn-5 mass%Bi はんだのランド上部における凝固開始直後における Phase-field シミュレーション結果(a), および矢印に沿った濃度プロファイル(b)である. 濃度プロファイルから明らかのように, 若干のマイクロ偏析は確認されるものの, ランド表面付近の凝固遅れを促すようなマクロ偏析は認められない. 従来, リフトオフは, 凝固偏析によりランド上部に形成される低融点液相膜が原因であるとされてきたが, 本解析から, リフトオフが起こらない組成に対してもランド上部が凝固最終段階まで液相状態であること, また凝固偏析はデンドライト枝間に等しく現れ, ランド表面付近の凝固を遅らせるものではないことが明らかとなった. したがって, リフトオフの主因は偏析によるランド上の液相の存在ではなく, 凝固収縮による負圧など他の要素であると推察された.

## (2) Phase-field 法による組織形成過程のモデル化および組織予測

図14は FePt ナノグラニューラー組織の 923 K 保持における組織形成過程の 2 次元計算例である<sup>(27)</sup>. 平衡状態図の熱力学的データベースにおける Fe-Pt 系の化学的自由エネルギーを用い, かつ Phase-field 法の計算理論を援用することによって, FePt 微粒子グラニューラー組織および島状組織形成を記述する全エネルギーモデルを作成した. 黒と白の粒状部

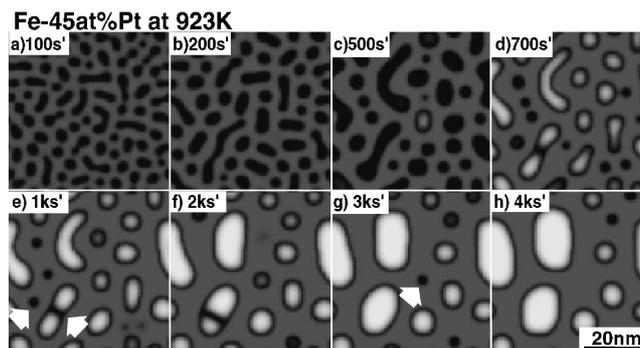


図14 FePt グラニューラー組織変化の Phase-field 計算結果<sup>(27)</sup>.

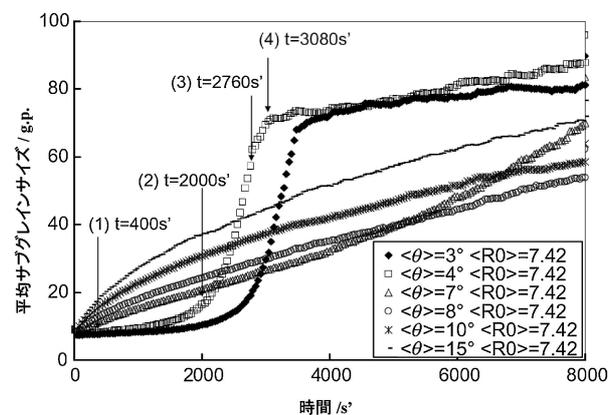


図15 平均サブグレインサイズと時間の関係. 単位の g.p. は, 占有する格子点の数を表す. s'は無次元数であり, 計算の時間刻み  $\Delta t=0.1$  とした.  $\langle\theta\rangle$  はサブグレイン間のミスオリエンテーション角,  $\langle R_0 \rangle$  は初期サブグレインサイズをあらわす<sup>(29)</sup>.

分が FePt 粒子で, 白色度は規則度を表す. 黒い部分は不規則相の FePt (fcc) 相で, 白い部分は規則相の FePt (L1<sub>0</sub>) 相であり, 地の灰色の部分はアモルファスアルミナ相である. これより, 初期 a) b) で粒子は若干粗大化するものの FePt 相は不規則相であり, c) から e) へと粒子成長に伴い規則化が進行することがわかる. また e) 左位置 (矢印) の粒子のように, 小サイズの粒子の規則化が遅れている. e) と f) の左下位置 (矢印) の粒子には逆異相境界も認められる. f) と g) の中央位置 (矢印) の消滅しつつある粒子に着目すると, 粒子サイズが減少するにつれて規則度が低下している. 以上の組織変化は, FePt ナノグラニューラー組織の実験結果と良い対応を示す. さらに, サイズ効果に関するさらに詳細なシミュレーションの結果から, 規則化が可能な限界サイズが直径 4 nm 程度であることを示した<sup>(28)</sup>.

## (3) 再結晶の Phase-field シミュレーション

サブグレイン組織を有する多結晶加工材の静的再結晶挙動について, 2 次元の Phase-field シミュレーションにより検討した<sup>(29)</sup>. 小傾角粒界のエネルギーはサブグレイン間のミスオリエンテーション ( $\theta$ ) の関数であり, 界面の曲率との積

