

# 合金の相安定性と材料開発\*

石田 清 仁\*\*

## 1. はじめに

筆者が西沢泰二先生の研究室に配属となり、「Fe-Cr系の $\alpha/\gamma$ 平衡および $\alpha/\gamma$ 異相界面の移動度」のテーマで卒業研究を行ったのは約45年前である。Fe-Cr系の $\gamma$ ループは特異な形状をしており、A4点近傍ではCrはフェライトを安定にし、A3点近傍ではオーステナイトを安定にする。このような異常な相平衡に興味を持って以来、合金の相安定性、状態図は筆者の研究のキーワードである。この相安定性は材料開発に極めて重要である事を企業での勤務を通じて認識し、研究を行ってきたがその具体的事例については本多記念講演でいくつか紹介した<sup>(1)</sup>。本稿ではこの内容となるべく重複せずに筆者のこれまで研究を行ってきた内容について述べる。

## 2. 合金の相安定性に及ぼす磁性の影響

合金の相安定性について磁性が大きく影響する事は、Zener<sup>(2)</sup>が指摘して以来多くの研究がなされている。例えば鉄合金の $\alpha/\gamma$ 平衡<sup>(3)(4)</sup>、鉄基やCo基合金の固溶度<sup>(5)-(7)</sup>、2相分離<sup>(5)(8)-(10)</sup>、マルテンサイト変態における $M_s$ 点<sup>(11)(12)</sup>、表面エネルギーや積層欠陥エネルギー<sup>(13)(14)</sup>、粒界偏析<sup>(15)-(17)</sup>などであるが、その他拡散係数、弾性定数にも大きな影響がある事はよく知られている。また、規則-不規則変態も磁性と複雑に影響する<sup>(10)(18)(19)</sup>。本稿では特に実用的にも重要なFe-Mn基合金とCo-Cr基合金の相安定性とその磁気効果に焦点を当て材料開発と関連付けて述べる。

### (1) Fe-Mn基合金の相安定性と磁気効果

Fe-X 2元系におけるフェライト( $\alpha$ )とオーステナイト( $\gamma$ )の相対的安定性は、合金元素Xの部分モル自由エネルギー

変化 $\Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe}$ によって表され、 $\alpha/\gamma$ 間の分配係数と次の関係がある<sup>(3)(4)</sup>。

$$\Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe} = RT \ln \chi_X^\alpha / \chi_X^\gamma \approx \Delta G_X^{\alpha-\gamma} + \Delta \Omega_{FeX}^{\alpha-\gamma} \quad \chi_X \ll 1 \quad (1)$$

ここで、 $\chi_X^\alpha$ と $\chi_X^\gamma$ はそれぞれ $\alpha$ 相と $\gamma$ 相の平衡組成、 $\Delta G_X^{\alpha-\gamma}$ はXのfccとbcc間の自由エネルギー差であり、 $\Delta \Omega_{FeX}^{\alpha-\gamma}$ は $\alpha$ 相と $\gamma$ 相間の相互作用エネルギー差である。 $\Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe}$ は、フェライト/オーステナイト安定化パラメータとも称され、一般に温度依存性を有するが、磁気変態によって大きく影響される。即ち、鉄のキュリー点を大きく変化させる合金元素は $\Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe}$ の温度依存性も大きくなる。図1は $\gamma$ ループ型Fe-

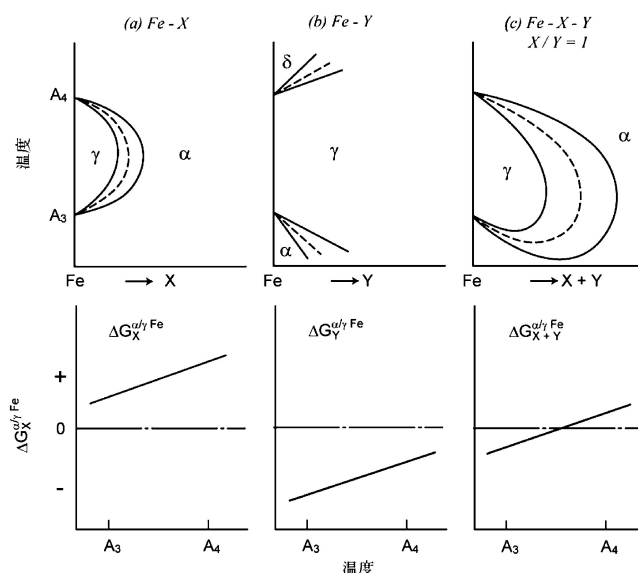


図1  $\gamma$ ループ型Fe-X 2元系と $\gamma$ 開放型Fe-Y 2元系及びFe-X-Y 3元系の $\alpha/\gamma$ 安定化パラメータと $\alpha/\gamma$ 平衡との模式図。

\* 2013年3月28日、東京理科大学神楽坂キャンパスにおける第152回春期講演大会において講演

\*\* 東北大学名誉教授；大学院工学研究科(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02)

Alloy Phase Stability and Materials Development; Kiyohito Ishida (Professor Emeritus, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: phase diagram, phase stability, alloy design, computer calculation, CALPHAD, microstructural control, magnetic effect, magnetic recording media, high Mn steels, Ni-base alloys, Co-base alloys, intermetallic compounds, Heusler phase

2012年11月12日受理

X 2 元系と  $\gamma$  開放型の Fe-Y 2 元系と組み合わせた Fe-X-Y 3 元系の  $\alpha/\gamma$  平衡と  $\Delta G_{X+Y}^{\alpha/\gamma Fe}$  との関係を示したものである<sup>(20)</sup>.  $\Delta G_{X+Y}^{\alpha/\gamma Fe}$  の温度依存性の符号が A3 点と A4 点で逆転する場合には, Fe-Cr 系の  $\gamma$  ループと同様の  $\alpha/\gamma$  平衡を呈する事が予想される. 筆者らは, この大きな温度依存性を有する系として, Fe-Mn-X 系 (X: フェライト安定化元素) に注目した. それは図 2 に示す様に Mn の  $\Delta G_{Mn}^{\alpha/\gamma Fe}$  が非常に大きな温度依存性を有しているからである. 詳細は原論文<sup>(20)</sup>を参照いただきたいが, 予想通り Fe-Mn-V, Fe-Mn-Mo 及び Fe-Mn-Si 系の  $\alpha/\gamma$  平衡は Fe-Cr 系の  $\gamma$  ループと類似した異常な形状を呈した. 熱力学解析の結果, Fe-Mn-X 3 元系の Mn/X=1 の場合の  $\alpha/\gamma$  平衡は図 3 に示す様に X のフェライト安定化の程度によって (a)~(g) までの種々の形状を呈する事がわかった. 特に, (d) 型の  $\alpha/\gamma$  平衡は Fe-Cr 系の  $\gamma$  ループと類似している. 図 4 は, 図 3(d) の破線で示した  $\alpha$  相と  $\gamma$  相の自由エネルギーが等しい  $T_0$  線に  $M_s$  点を付け加えたものである<sup>(21)</sup>. Fe リッチ側の  $M_s$  点は  $\gamma$  オーステナイトから bcc あるいは bct への  $\alpha'$  マルテンサイト変態に対応する. 一方, Mn と X の合金組成が高い組成における  $T_0$  線と  $M_s$  点は矢印で示した様に高温での  $\alpha$  相の領域から  $\gamma'$  相への変態に対応する. このように通常のマ

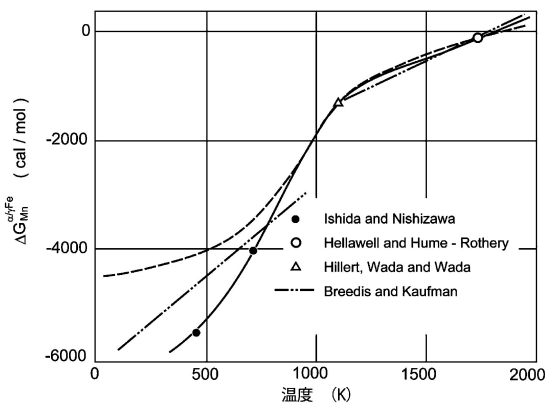


図 2 Fe-Mn 系の  $\Delta G_{Mn}^{\alpha/\gamma Fe}$  の温度依存性.

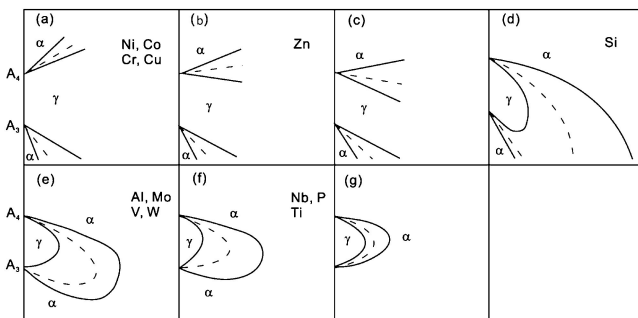


図 3  $\chi_{Mn}/\chi_X = 1$  の時の Fe-Mn-X 3 元系の  $\alpha/\gamma$  平衡. (a)  $\Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe} < 1046$  (J/mol), (b)  $1046 < \Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe} < 1130$ , (c)  $1130 < \Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe} < 1234$ , (d)  $1234 < \Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe} < 3264$ , (e)  $3264 < \Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe} < 4916$ , (f)  $4916 < \Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe} < 10293$ , (g)  $10293 < \Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe}$ .

サイト変態とは全く逆の  $\alpha \rightarrow \gamma'$  変態が出現する事が状態図より予想される. この変態が実現した例として Fe-Mn-Al 系<sup>(21)(22)</sup>と Fe-Mn-Ga 系<sup>(23)</sup>について紹介しよう.

図 5 は Fe-Mn-Al 系の状態図を熱力学的に解析したパラメータ<sup>(24)</sup>を用いて計算した  $\alpha$  相と  $\gamma$  相の  $T_0$  線を示している. なお点線は実験値を基に外挿して推定したキュリー一点である. Mn が 30 原子%以下では  $T_0$  線が低温で曲折するので  $\alpha \rightarrow \gamma'$  変態は起こらず通常の  $\gamma \rightarrow \alpha'$  になると予想される. しかし, キュリー一点が室温近くまで下がり磁性の影響が小さい 36% Mn では, 図 4 の高濃度側の  $T_0$  線と類似しているので  $\alpha \rightarrow \gamma'$  変態が生じる事が期待でき, 実際 Fe-36Mn-15Al (原子%) 合金で冷却 fcc マルテンサイトが観察された<sup>(21)</sup>. この変態は非熱弾性型変態であるが, 規則化を促す Ni を添加した Fe-34Mn-15Al-7.5Ni (原子%) 合金は 200°C の時効処理を行い, bcc (A2) 母相中に  $\beta$  相 (B2-NiAl) を整合析出させる事によって熱弾性型マルテンサイト変態を示し, 図 6 に示す様に超弾性特性を示す<sup>(22)</sup>. この合金の特徴は図 6 (b) に示す様

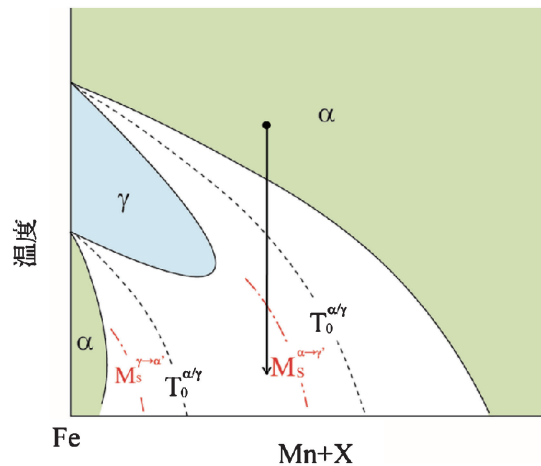


図 4 Fe-Mn-X 系の  $\alpha/\gamma$  平衡と  $T_0$ ,  $M_s$  との関係.

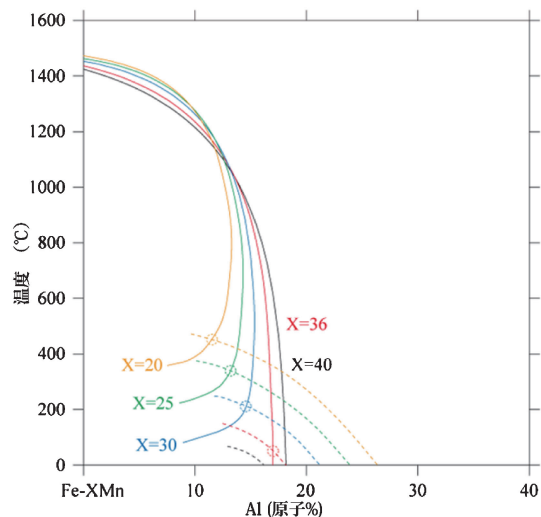


図 5 Fe-Mn-Al 系の  $T_0$  線.

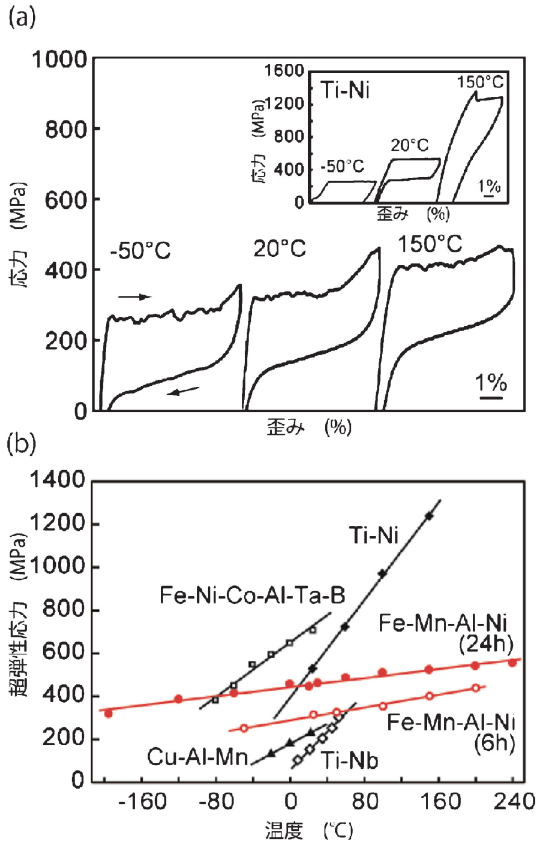


図6 (a) Fe-34Mn-15Al-7.5Ni合金の超弾性特性  
(b) 各種形状記憶合金のマartenサイト変態誘起臨界応力の温度依存性

にマartenサイト変態誘起臨界応力の温度依存性がNi-Tiなどの他の形状記憶合金と比較して極めて小さい事である。これは図5に示す様に磁性の影響をあまり受けなため、36MnのTo線が温度軸に対して水平に近い事、換言すれば変態のエントロピー変化が異常に小さい事に起因する。Ni-Ti合金は図6(a)に示す様に温度依存性が大きいため使用できる温度範囲が限定されるが、Fe-Mn-Al-Ni合金は-200°Cの低温から200°Cの中温度という極めて広い温度範囲で使用可能であり、宇宙や自動車等広い応用分野が期待できる。

Fe-Mn-Ga系でもFe-Mn-Al系と同様の変態が生ずると予想されたため、状態図の決定と $\alpha \rightarrow \gamma'$ 変態が生じる組成範囲を調査した。図7はFe-Mn-Ga3元系の1000°Cにおける等温状態図であり、図中に●印で示した領域がマartenサイト変態を起こす<sup>(25)</sup>。この場合、母相はL2<sub>1</sub>のホイスラー構造、マartenサイト相がfct構造である。この合金はFe-Mn-Al系とは異なり、変態ヒステリシスも小さく、熱弾性型マartenサイト変態である。磁化の強さを測定した結果では、低温程、換言すればマartenサイト相が増える程磁化は大きくなり、マartenサイト相は強磁性を示す。このようにFe-Mn-Al系とFe-Mn-Ga系では $\alpha$ 相からの変態でもその母相とマartenサイト相の磁性が全く異なり、Fe-Mn-Ga系の母相は非磁性でマartenサイト相は強磁性を示している。

Fe-Mn基合金は工業的にはHadfield鋼として有名である

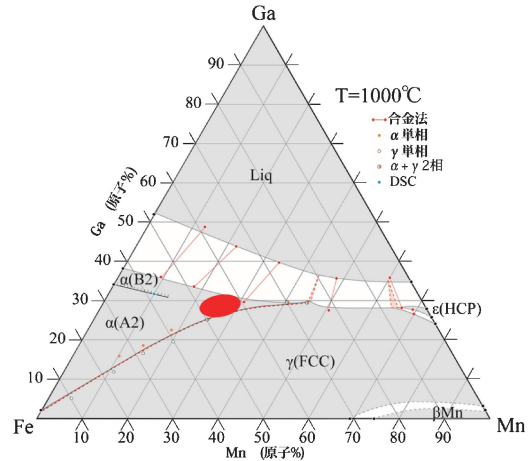


図7 Fe-Mn-Ga3元系の1000°Cにおける等温状態図、●印は $\alpha \rightarrow \gamma'$ マartenサイト変態が生じる領域。

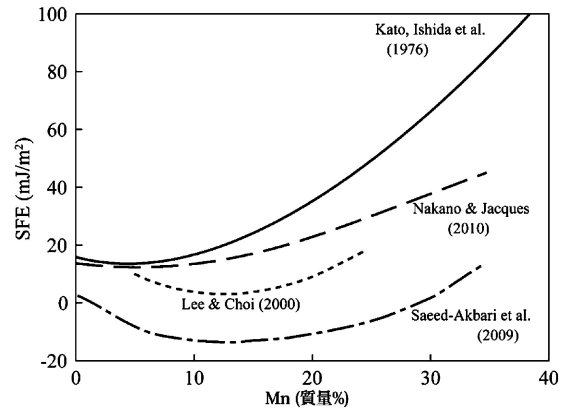


図8 Fe-Mn系の積層欠陥エネルギー。

が、他にも非磁性鋼、極低温用鋼、形状記憶合金などに適用されている。近年特に加工による双晶の導入により、高強度、高延性のTWIP(Twinning Induced Plasticity)鋼が注目され、実用にも供されており<sup>(26)(27)</sup>、また低比重鋼としても魅力がある<sup>(28)</sup>。これらの合金では双晶形成や加工硬化特性に積層欠陥エネルギー(sfe)が大きく影響する。図8はFe-Mn2元系のsfeの組成依存性を示すが<sup>(29)-(32)</sup>、Mn濃度が低い時はsfeは低下するが濃度が高くなるとsfeは増加する。これはMn濃度が高いfcc相における反強磁性の影響によるものと考えられる。

## (2) Co-Cr基合金の磁気誘起2相分離

パソコンなどに用いられているハードディスクは、近年一層の高密度化が求められており、そのためには高保磁力と媒体のノイズの低減が不可欠である。この記録媒体には、Co-Cr系をベースとする薄膜が用いられている。この合金は20%程度のCrを含むが、Co-richの強磁性のhcp相を同じhcp構造のCr-richな非磁性相が取り囲んだ組織を呈しており、保磁力、飽和磁化、磁気異方性磁界など優れた特性を示す。しかしCo-Cr系が何故このようなCo-richとCr-rich

相に分解するかについて、多くの議論がなされてきた。筆者らは、Co-Cr系のhcp相が磁気変態によって2相分離を生じている事に起因すると示唆してきた<sup>(33)(34)</sup>。hcp相の磁気誘起2相分離は計算によって予測されていたが<sup>(35)</sup>、実験的にも確認された<sup>(36)</sup>。図9はCo側のCo-Cr系状態図を示すが、fccとhcp相ともキュリー点に沿って2相分離が出現する。キュリー点などの磁気変態に沿って出現する2相分離は、“Nishizawa Horn”と呼ばれており<sup>(37)</sup>、Co-Cr系と同様にCo-W系<sup>(38)(39)</sup>やCo-Mo系<sup>(40)</sup>でも出現するので、磁気記録材料の候補合金でもある。

磁気記録媒体としての特性はこの2相分離と密接な関係があり、特に第3元素添加の効果は、強磁性hcp相と常磁性hcp相への合金元素の分配挙動によって大きく影響される。すなわち、強磁性中のCr濃度を減少させて保磁力や飽和磁化を高め、また常磁性hcp相のCr濃度を増加させて記録ノイズを低減させる元素が有効である。図10はCo-Cr-X3元系のhcp相の2相分離を模式的に示したものである<sup>(41)(42)</sup>。合金元素によってどのようなタイプの2相分離を呈するかは、ある程度予測する事ができ、例えば記録媒体と

して使用されているCo-Cr-Pt系はタイプIとIIの間であり、Co-Cr-Ta系はタイプIIIに属する。これらのCo-Cr基合金やFe-Pt系の磁気記録材料はPhase field法を適用することによって、基板上に薄膜を作成した時の組織シミュレーションができる状況になっており<sup>(43)</sup>、今後磁気記録媒体の合金設計に有力な手法となるであろう。

### 3. $\gamma'$ ( $L1_2$ 構造)相の安定性

#### (1) Ni基合金における $\gamma'$ 相の安定性

Ni基合金は耐熱合金として広く使用されているが、その高温強度を担うのは $L1_2$ 構造の $\gamma'$ 相( $Ni_3Al$ )である。実用Ni基超合金には10種類以上の合金元素が添加されているものも少なくないが、 $\gamma'$ 相の安定性と密接に関係する<sup>(44)</sup>。その基本となるNi-Al-X3元系の相平衡について1980年代に系統的に調べた結果、図11に示す様に6種類に大別できることがわかった<sup>(45)(46)</sup>。この図のMn, Cr, Fe, Co, Cuは $\beta$ 相と $\gamma$ 相に多く分配して、これらの相を安定にするが、 $\gamma'$ 相には分配されない。その結果、 $\gamma'$ 相が不安定になったり、Ni-Al2元系では準安定平衡でしか存在しなかった $\gamma/\beta$ 平衡が安定に出現する。一方、Ti, V, Ta, Mo, Wは $\gamma/\gamma'$ および

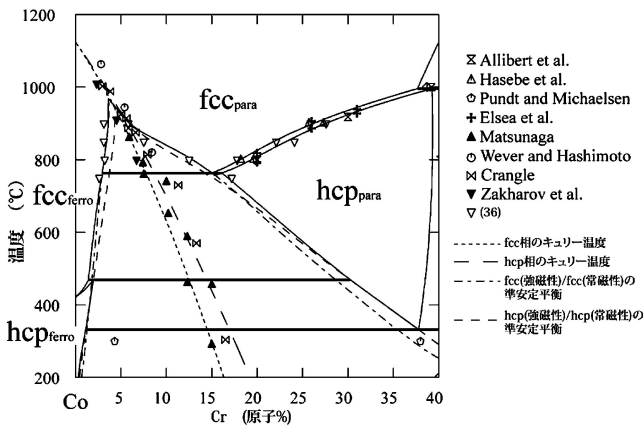


図9 Co-Cr系のCo側の状態図。

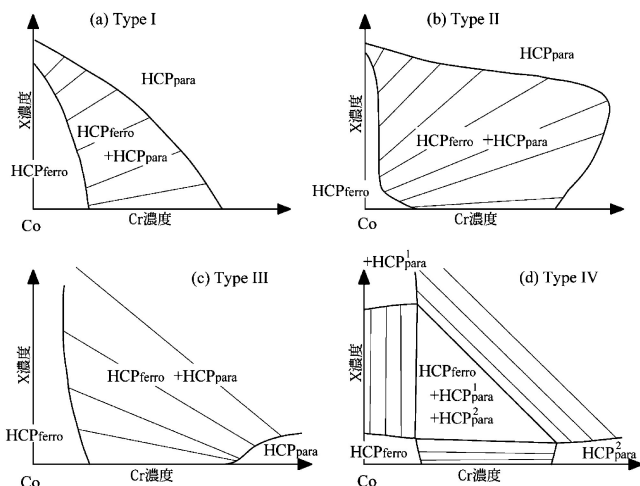


図10 Co-Cr-X系のhcp相の2相分離形態。

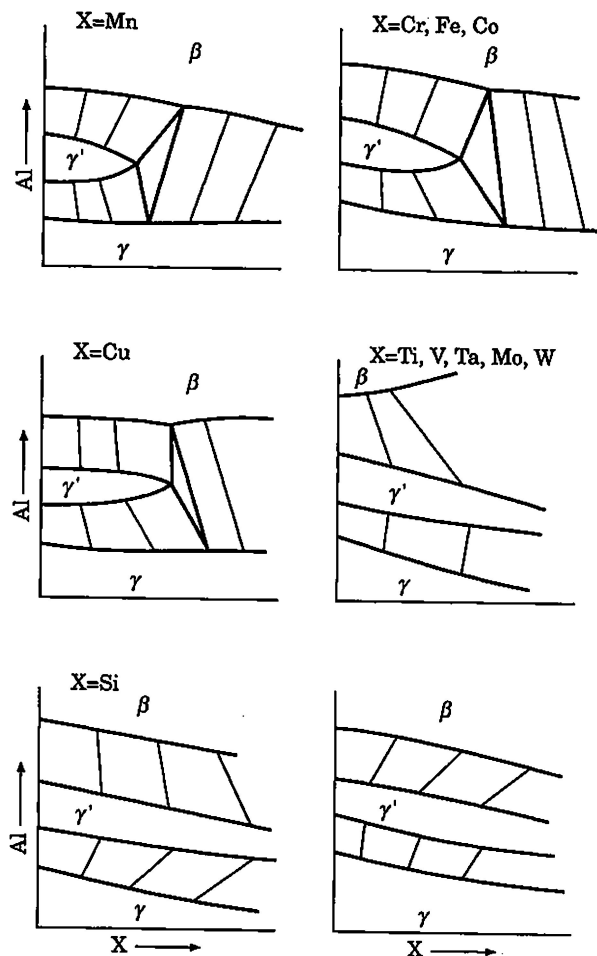


図11 Ni-Al-X3元系の $\gamma'/\gamma/\beta$ 相平衡の分類。



$\gamma'/\beta$  平衡とも  $\gamma'$  相に多く分配し、 $\gamma'$  相を安定にする。このような  $\gamma$ 、 $\gamma'$  および  $\beta$  相を安定化する傾向と、合金元素 X の周期律上における位置を示したものが図12である。各相の安定化傾向は、合金元素 X と Ni または Al との金属間化合物； $Ni_3X$ 、 $NiX$ 、 $XAl$  の安定性と密接な関係を有していることがわかる。即ち、 $\gamma'$  相を安定にする Ti、Zr、Nb、Ta、Si などの元素は Ni-X 2 元系で安定な  $Ni_3X$  型の金属間化合物を形成するのに対し、Fe、Co などの  $\gamma$  相を安定にする元素は  $XAl$  型化合物を形成するが、Ni との化合物の形成能は低い。これら Ni、Al、X 各元素間の化合物の安定性は、その生成自由エネルギーの大小に関連しており、 $\gamma'$  相や  $\beta$  相の規則度に著しい変化を与える。なお、図11で Mn、Cr、Fe、Co などの元素を添加すると  $\gamma'$  相が不安定になり、 $\gamma/\beta$  平衡が出現する。 $\beta$  相は耐酸化性に優れ、またマルテンサイト変態により形状記憶合金としても興味があるが、極めて脆いため利用範囲が制限される。しかし、 $\beta$  相中に  $\gamma$  相を少量析出させることによって延性を劇的に改善する事ができ(45)(47)(48)、この組織制御はその後金属間化合物の延性化の一つの手法として各種合金で利用されている。

## (2) Co 基合金における $\gamma'$ 相の安定性

Ni-Al 系と Co-Al 系の状態図を比較すると、両系とも B2 構造の  $\beta$  相が安定に存在する点は類似しているが、大きな違いは  $L1_2$  構造の  $\gamma'$  相が Co-Al 系には安定に存在しない事である。 $Ni_3Al$  と  $Co_3Al$  の生成エンタルピーは大きな差はないので Co-Al 系でも  $\gamma'$  相は潜在的には準安定相として出現する事が十分考えられ(49)、事実 Co-Al 2 元系で準安定  $\gamma'$  相が確認されている(50)。

最近、筆者らは Co-Al-W 系において図13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(51)、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13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  $L1_2$  構造と同等され、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(51)。1000°C では、熱処理時間が短い場合  $\gamma'$  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

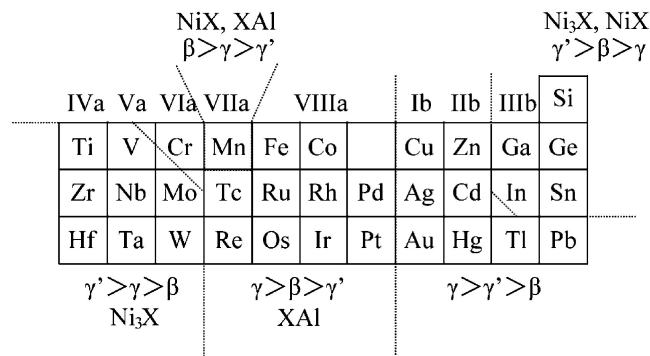


図12 第3元素の  $\gamma$ 、 $\gamma'$ 、 $\beta$  相の安定化傾向と周期律との関連。

$\gamma'$  相は準安定である。一方、900°C の場合、加工熱処理や長時間熱処理を行っても  $\gamma'$  相は残存しているのだから安定であると考えられる。この  $\gamma'$  相の領域は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事は困難であり、地道な実験が必要であることを示唆している。

$\gamma'$  相の  $Co_3(Al, W)$  化合物の安定性に及ぼす合金元素の影響も少しずつ明らかにされてきている(52)(53)。図14は Co-Al-W 系の  $\gamma$  相と  $\gamma'$  相への分配係数の温度依存性に及ぼす合金元素の影響を示すが、Ni-Al-X 系の分配係数(46)と比較してある。両系とも Ta、Nb、Ti などが強力な  $\gamma'$  フォーマーであり、Fe、Mn、Cr などが  $\gamma$  安定化元素として作用するなど、極めて類似している。

Co 系で安定に出現する  $\gamma'$  相は  $Co_3Ti$  であるが融点が高いために耐熱合金としての利用は困難である。 $Co_3(Al, W)$  の  $\gamma'$  相は  $\gamma'$  フォーマーの元素によって高温でも安定に存在するので新しいタイプの Co 基スーパーアロイとしての研究が世界中で始まっている(54)。我々も Co 基スーパーアロイを

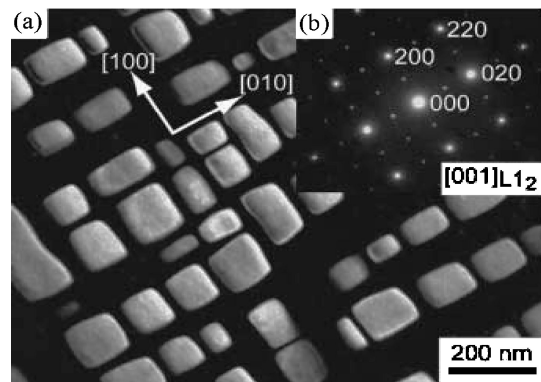


図13 Co-9Al-7.5W(原子%)を900°Cで72時間熱処理した TEM 像。

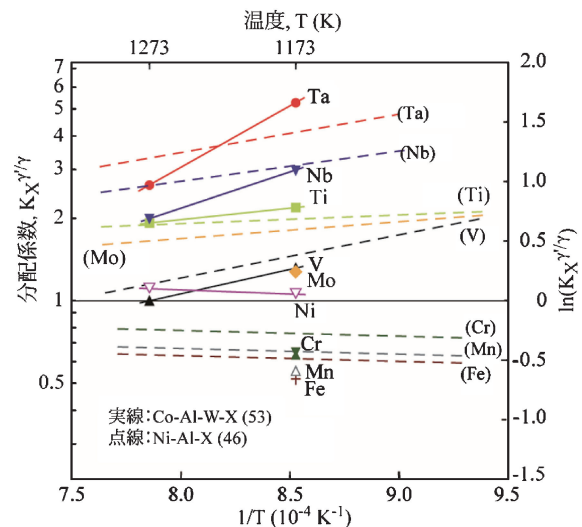


図14 Co-Al-W-X 系合金における  $\gamma$ 、 $\gamma'$  相間の分配係数の温度依存性に及ぼす合金元素の影響。

摩擦攪拌接合(FSW)用ツールに適用し、従来材に比べて非常に良い特性が得られている。図15はCo基スーパーアロイをツールとしてTi-6Al-4V合金のFSW接合外観を示すが、接合状態は極めて良く、ツールも損傷されていない<sup>(55)</sup>。Ti合金はFSWによる接合が困難であると言われてきたが、本Co基合金ツールの適用によってその障害は取り除かれたと考えられる。またこのツールによって9mm厚の炭素鋼のFSWに成功している<sup>(56)</sup>。Ti合金や鉄鋼の他、Zr合金、Cu合金へも応用できるので、FSWの今後の進展が大いに期待できる。

### (3) Fe基およびCu基合金における $\gamma'$ 相の安定性

Fe基合金における $\gamma'$ 相は、耐熱ステンレス鋼のAISI660(A286)において準安定 $\gamma'$ 相( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ )が析出強化として利用されているが、あまり系統的な研究は報告されていない。筆者らのグループはFe-Ni-Co-Al基合金に出現する準安定 $\gamma'$ 相( $\text{Ni}_3\text{Al}$ )の固溶温度に及ぼす合金元素の影響を電気抵抗より決定したが、その結果を図16に示す<sup>(57)</sup>。Ta, Nb, Tiなどの元素は $\gamma'$ 相を安定化し、図12のNi-Al系や図14のCo-Al-W系の $\gamma'$ 相の安定性と極めて類似している。この様

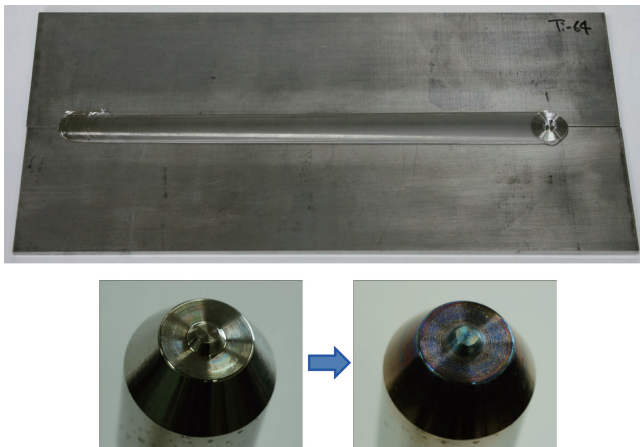


図15 Co基合金ツールを用いてFSW接合したTi-6Al-4V合金の外観。

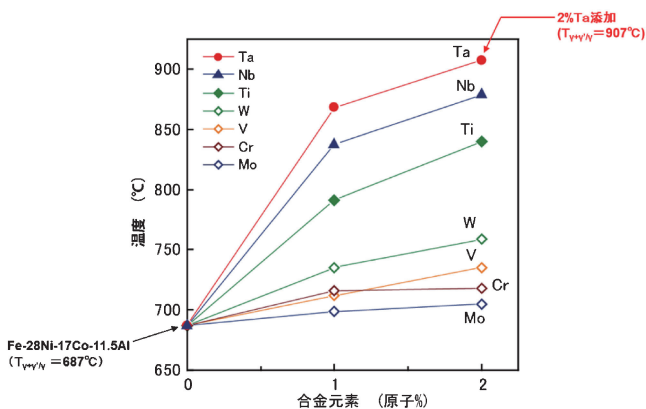


図16 Fe-Ni-Al-Co系における準安定 $\gamma'$ 相の固溶温度に及ぼす合金元素の影響。

な基礎研究に基づき、Fe-Ni-Co-Al-Ta系でオーステナイト母相中に $(\text{Ni, Fe})_3(\text{Al, Ta})$ の $\gamma'$ 相を微細析出して強化する事によってFe合金ではじめてマルテンサイト変態による超弾性特性を得る事が出来た<sup>(58)(59)</sup>。図17は、この合金の超弾性特性を示すが、NiTi合金の約2倍の約13.5%の超弾性を示し、プラトー領域の応力は約800MPa、強度は1GPaを超える高強度超弾性合金である。牧先生らによるFe-Ni-Co-Ti系の熱弾性型マルテンサイト変態の発見<sup>(60)</sup>から実に25年以上の歳月を経ている。

Cu基合金では、 $\text{Cu}_3\text{Au}$ の $\text{L1}_2$ 規則相がよく知られており、基礎物性に関して多くの報告があるが、構造材料や機能材料としての利用は殆どされていない。筆者らのグループは、Cu基合金の状態図データベースを構築しており<sup>(61)</sup>、それを利用して高強度・高導電銅合金の開発を行っている。図18はCu-Ni-Al3元系のCu側における500°Cの等温状態図を示すが、 $\gamma\text{fcc}$ 相と $\gamma'$ ( $\text{Ni, Cu})_3\text{Al}$ 相の2相領域が存在する。溶体化後にこの2相領域で時効することによって図13と類似した組織が得られ、顕著な時効硬化を呈する。この $\gamma'$ 相を利用したCu合金は高強度で高導電性を示し、ペリリウム銅に匹敵する特性を有している。すでに光ピックアップ用サスペンションワイヤーに実用化されている。

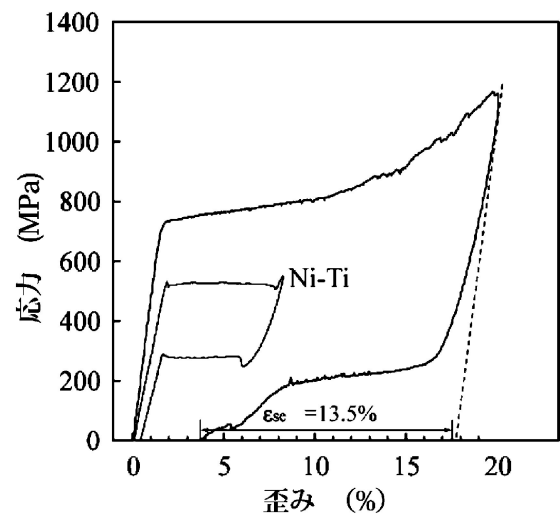


図17 Fe-26Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B(原子%)合金の超弾性特性。

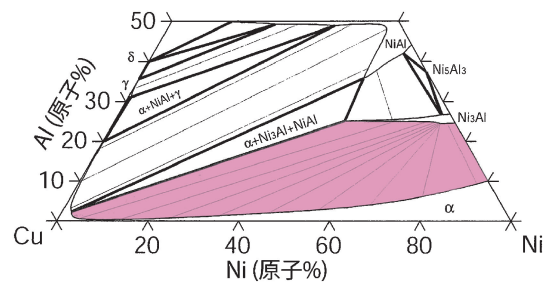


図18 Cu-Ni-Al系におけるCu側の500°Cにおける等温状態図。

#### 4. ホイスラー相の安定性

##### (1) Cu-Mn-Al 系ホイスラー相の安定性

ホイスラーが  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  の磁性化合物を発見したのは約110年前であるが、2:1:1の化学量論組成や1:1:1組成のハーフホイスラー相などこれまで1000以上の化合物が報告されている。磁性材料の他、超伝導、形状記憶、熱電素子、スピントロニクスデバイス材料などの機能性材料として多くの研究が行なわれている<sup>(62)</sup>。筆者がホイスラー相の安定性に興味を持ったのは、1980年代半ばである。図19はCu-Al-Mn 3元系の850°Cにおける等温状態図を示すが<sup>(63)</sup>、bcc  $\beta$ 相の固溶範囲が広い事に衝撃を受けた。 $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  ホイスラー相は化学量論の安定化合物と思っていたが、これ程不安定な相であるとは想像だにできなかったからである。早速  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  の組成から偏倚した  $\beta$ 相は規則度が低く、靱性もあるのではないかと研究を開始した。実際規則度が低い  $\beta$ 相は、引張強度1GPa、伸び10%の高強度合金である。ま

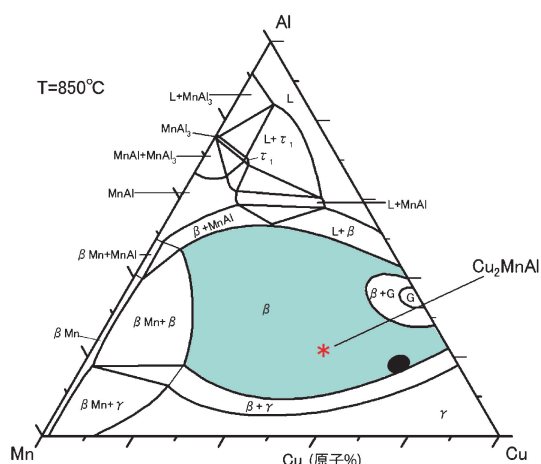


図19 Cu-Mn-Al 3元系の850°Cにおける等温状態図。  
●は形状記憶発現組成領域。

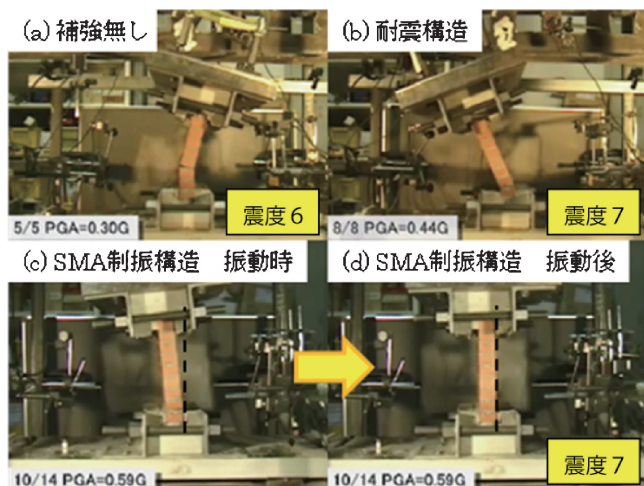


図20 Cu-Mn-Al 系超弾性で補強した煉瓦壁の耐震性。

た図19に示す●の領域は  $\beta$ 相からマルテンサイト変態を生じ、形状記憶特性を示すが<sup>(1)(64)</sup>、冷間加工性に優れ靱性に富んだ超弾性合金として巻き爪矯正クリップとして実用に供されている<sup>(65)</sup>。研究を始めてから商品化まで、実に20年以上かかっている。

本合金の優れた超弾性を利用して、現在制震部材への適用への研究を行っている<sup>(66)(67)</sup>。図20は本超弾性合金を煉瓦壁補強材と使用した時の耐震性を示したものである。補強が無い場合の(a)図や鋼材で補強した場合の(b)図に示すようにいずれも震度7に相当する地震で破壊するが、Cu基超弾性合金で補強した場合の(d)図では倒壊せずに元に復元しているという優れた耐震性を示す。

##### (2) Ni 基合金におけるホイスラー相の安定性

Ni基スーパーアロイの基本組成であるNi-Al-Ti 3元系では、 $\text{Ni}_2\text{TiAl}$ のホイスラー相が存在するが、この相は安定であり低温域ではB2構造の  $\beta$ 相と2相分離を生じ、 $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ のホイスラー相の安定性と全く異なる。そこで、ホイスラー相の安定性について1990年代より研究を開始した。すなわちNi-Ti-Al系におけるB2/ $L_{21}$ 規則-不規則変態とその規則化に基づくB2+ $L_{21}$ 相分離を始めとして、 $\text{Ni}_2\text{TiAl}$ のホイスラー相であるNiをFe, Co, Cuなどに置換した場合<sup>(69)-(71)</sup>やTiをVやMnで置換した場合<sup>(72)</sup>における $L_{21}$ 相の安定性を系統的に調査してきた。図21は $\text{X}_2\text{AlTi}$ (X: Ni, Fe, Co, Cu)におけるホイスラー原子サイトXを他のホイスラー原子と混合した際の電子濃度で規格化した組成面における1473Kと1273Kにおける等温状態図を示している。 $L_{21}$ 相やB2+ $L_{21}$ 2相域の分布はその平均 $3d+4s$ 電子濃度により統一的に記述できる事が判明した<sup>(71)</sup>。図22は化学量論組成となる $\text{X}_2\text{TiAl}$ における規則-不規則変態温度 $T_{\text{Cmax}}^{\text{B2}/L_{21}}$ とB2+ $L_{21}$ が消滅する温度 $T^{\text{B2}/L_{21}}$ を求め、Xの電子濃度でまとめている。 $T_{\text{Cmax}}^{\text{B2}/L_{21}}$ 、 $T^{\text{B2}/L_{21}}$ 共にホイスラー原子の電子濃度に対して直線的に変化していることがわかる。

この様にホイスラー相の安定性は電子濃度に大きく依存する事がわかったので、Ni-Mn-X(X: Al, Ga, In, Sn, Sb)におけるホイスラー相の安定性についても調査し<sup>(72)</sup>、メタ磁性形状記憶合金の発見につながった<sup>(73)-(75)</sup>。詳細は原論文を参照していただきたい。

##### (3) Co 基合金におけるホイスラー相の安定性

近年、電荷やスピンを制御し新しいエレクトロニクスを目指すスピントロニクスの分野で、ハーフメタルが注目されている。この合金はホイスラー構造をとり、分極した片方の電子状態密度が金属的で片方のそれが半導体的な電子構造を持った材料であり、フェルミエネルギーにおいて100%スピン分極している特徴を有する。中でも、Co基合金のホイスラー化合物はキュリー点も高いので、有望なデバイス材料として期待されている<sup>(62)(76)</sup>。

ここでは、 $\text{Co}_2\text{YZ}$ (Y=Ti, V, Cr, Mn, FeおよびZ=Al, Ga)ホイスラー相の安定性と磁気特性について行った研究の



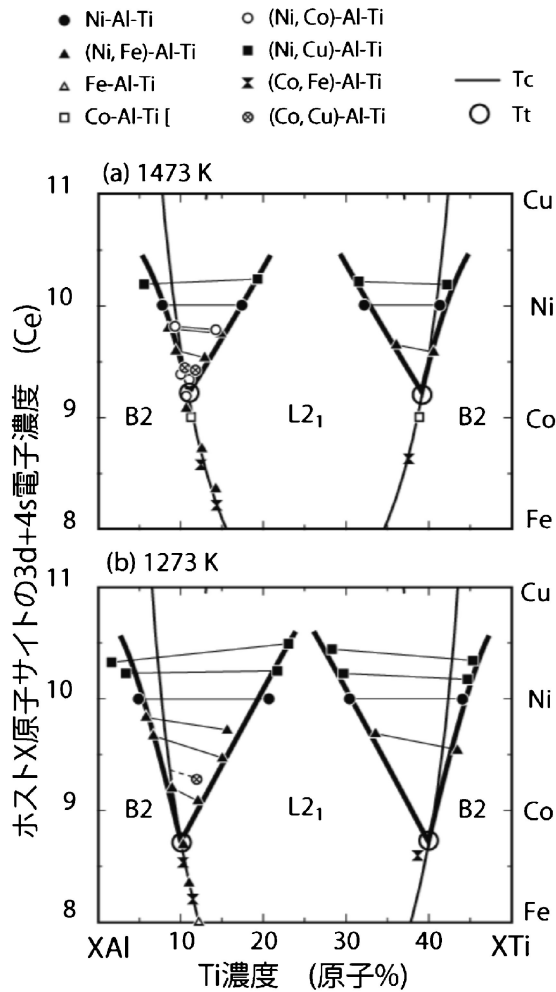


図21 ホスト原子Xについて電子濃度で規格化した組成面における(a) 1473 Kおよび(b) 1273 K等温状態図。ここでホスト原子のFe, Co, Ni, Cuの電子濃度(3d+4s軌道電子)はそれぞれ8, 9, 10, 11に対応している。

一部を紹介する。

図23に各合金のB2/L<sub>21</sub>規則-不規則変態温度、 $T_{L_21}^{B2/L_21}$ とキュリー温度 $T_C$ の価電子数依存性を示す<sup>(76)-(78)</sup>。本合金系の場合、価電子数はY元素の原子番号に対応して変化することになる。 $T_C$ はAl系とGa系において大きな差異は見られず、価電子が増加するにつれて $T_C$ は上昇している。一方、 $T_{L_21}^{B2/L_21}$ は $T_C$ とは逆の傾向を示し、Y=Crの場合を除くと価電子数が増加すると低下する傾向にある。また、価電子数に対する傾向は類似しているが、 $T_{L_21}^{B2/L_21}$ はGa系の方がAl系に比べ全体的に200~300度程度高い。基本的に規則相の安定性は規則-不規則変態温度に比例することから、L<sub>21</sub>相の安定性はGa系の方が全体的に高いと言える。

Co<sub>2</sub>Mn(Z, Z')(Z=Al, Ga, Z'=Si, Ge, Sn)ホイスラー合金の規則-不規則温度も調査した結果、その組成依存性は直線で表され<sup>(79)(80)</sup>、BWG(Bragg-Williams-Gorsky)近似が適用できる。Co基フルホイスラー合金もハーフホイスラー合金もスピン分極率が高く、高いキュリー点を有する合金がス

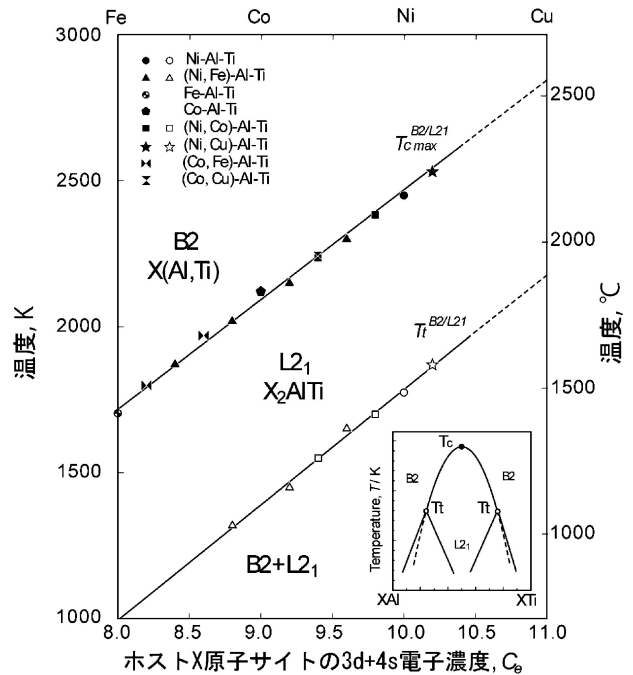


図22 XAl-XTi(X=Fe, Co, Ni, Cu)擬二元系における $T_{Cmax}^{B2/L_21}$ および $T_{L_21}^{B2/L_21}$ とX原子の電子濃度との関係。

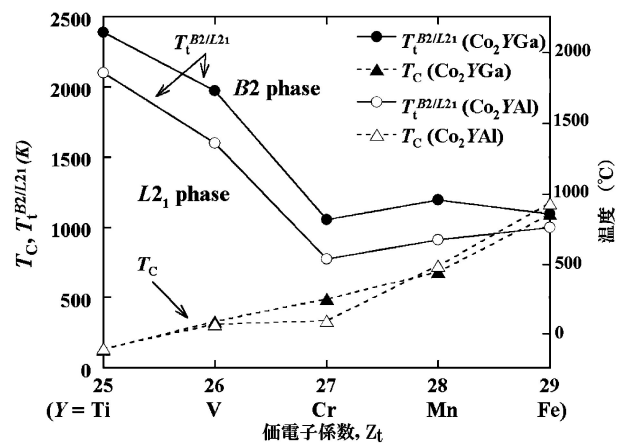


図23 L<sub>21</sub>型Co<sub>2</sub>YZ(Y=Ti, V, Cr, Mn, Fe, およびZ=Al, Ga)ホイスラー合金のL<sub>21</sub>/B2規則・不規則変態温度、 $T_{L_21}^{B2/L_21}$ ならびにキュリー温度 $T_C$ の価電子数依存性。

ピントロニクス分野で盛んに研究されているが、ホイスラー合金の相安定性を高める事、即ち高い規則度を有する事も合金設計として極めて重要である。

## 5. おわりに

材料の研究開発に携わって約45年を経たが、状態図、熱力学、組織学、電子論など大学で最初に教えられる基礎学問の重要性を今でも痛切に感じる。本稿では、紙面の制約もあり鉄鋼材料については多くを述べる事が出来なかったが、こ

れについては、拙文<sup>(1)(81)(82)</sup>を参照いただければ幸いである。状態図や熱力学などの基礎研究や、鉄鋼材料などの構造材料の研究者が最近特に少ない事が大変危惧される。鉄鋼は相安定性を考える上で最も多面性を有する材料でありその無限の可能性に魅せられるが、今後これらの分野での一層の発展を期待したい。

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ます。本稿は、東北大学 貝沼亮介教授、及川勝成教授、大沼郁雄准教授、須藤祐司准教授、大森俊洋助教、梅津理恵助教、京都大学 荒木慶一准教授、金沢大学 石川和宏准教授、アモイ大学 劉興軍教授、王翠萍教授をはじめ、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ます。

## 文 献

- (1) 石田清仁：まてりあ, **49**(2010), 265-273.
- (2) C. Zener: *J. Metals*, **7**(1955), 619-630.
- (3) M. Hillert, T. Wada and H. Wada: *J. Iron Steel Inst.*, **205**(1967), 539-546.
- (4) K. Ishida and T. Nishizawa: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **15**(1974), 217-224.
- (5) T. Nishizawa, M. Hasebe and M. Ko: *Acta Metall.*, **27**(1979), 817-828.
- (6) T. Takayama, M. Y. Wey and T. Nishizawa: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **22**(1981), 315-325.
- (7) M. Hasebe, H. Ohtani and T. Nishizawa: *Metall. Trans.*, **A16**(1985), 913-921.
- (8) J. L. Meijering: *Philips Res. Report*, **18**(1963), 318-330.
- (9) G. Inden: *Bull. Alloy Phase Diag.*, **2**(1982), 412-422.
- (10) T. Nishizawa, S. M. Hao, M. Hasebe and K. Ishida: *Acta Metall.*, **31**(1983), 1403-1416.
- (11) A. P. Miodownik: *Bull. Alloy Phase Diag.*, **2**(1982), 406-412.
- (12) K. Ishida: *J. Alloys Compd.*, **220**(1995), 126-131.
- (13) K. Ishida: *Phil. Mag.*, **32**(1975), 663-669; *phys. stat. sol.*, (a) **36**(1976), 717-728.
- (14) A. P. Miodownik: *CALPHAD*, **2**(1978), 207-226.
- (15) K. E. Szklarz and M. L. Wayman: *Acta Metall.*, **29**(1981), 341-349.
- (16) K. Ishida, S. Yokoyama and T. Nishizawa: *Acta Metall.*, **33**(1985), 255-264.
- (17) M. Cak, M. Sob and J. Hafner: *Phys. Rev.*, **B78**(2008), 054418-1-054418-10.
- (18) I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *CALPHAD and Alloy Thermodynamics*, Eds. By P. Turchi, A. Gonis and R. Shull, *TMS* (2002), 61-78.
- (19) V. T. Witusiewicz, A. A. Bondar, U. Hecht and T. Y. Velikanova: *J. Phase Equi. & Diff.*, **32**(2011), 329-349.
- (20) 石田清仁, 渋谷 冽, 西沢泰二：日本金属学会誌, **37**(1973), 1305-1313.
- (21) K. Ando, T. Omori, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *Appl. Phys. Lett.*, **95**(2009), 212504-1-212504-3.
- (22) T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *Science*, **333**(2011), 68-71.
- (23) T. Omori, K. Watanabe, R. Y. Umetsu, R. Kainuma and K. Ishida: *Appl. Phys. Lett.*, **95**(2009), 082508-10.
- (24) R. Umino, X. J. Liu, Y. Sutou, C. P. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *J. Phase Equi. & Diff.*, **27**(2006), 54-62.
- (25) K. Watanabe, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida: 未発表.
- (26) O. Grassel, L. Kruger, G. Frommeyer and L. W. Meyer: *Int. J. Plast.*, **16**(2000), 1391-1409.
- (27) 例えば国際会議論文集として, *Proceeding of The 1<sup>st</sup> International Conference on High Manganese Steels 2011*, Seoul (2011).
- (28) Y. Sutou, N. Kamiya, R. Umino, I. Ohnuma and K. Ishida: *ISIJ Int.*, **50**(2010), 893-899.
- (29) T. Kato, S. Fukui, M. Fujikura and K. Ishida: *Trans. ISIJ*, **16**(1976), 673-679.
- (30) Y-K. Lee and C-S Choi: *Metall. Mater. Trans. A*, **31A**(2000), 355-360.
- (31) A. Saeed-Akbari, J. Imlau, U. Prahl and W. Bleck: *Metall. Mater. Trans. A*, **40A**(2009), 3076-3090.
- (32) J. Nakano and P. J. Jacques: *CALPHAD*, **34**(2010), 167-175.
- (33) K. Ishida and T. Nishizawa: *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **11**(1990), 357-370.
- (34) K. Ishida and T. Nishizawa: *User Aspects of Phase Diagrams*, Ed. By F. H. Hayes, The Institute of Metals, (1991), 185-198.
- (35) 長谷部光弘, 及川 敬, 西沢泰二：日本金属学会誌, **46**(1982), 577-583.
- (36) K. Oikawa, G. W. Qin, T. Ikeshoji, R. Kainuma and K. Ishida: *Acta Mater.*, **50**(2002), 2223-2232.
- (37) N. Saunders and A. P. Miodownik: *CALPHAD*, Pergamon, (1998), 370-373.
- (38) K. Oikawa, G. W. Qin, M. Sato, S. Okamoto, O. Kitakami, Y. Shimada, K. Fukamichi, K. Ishida and T. Koyama: *Appl. Phys. Lett.*, **85**(2004), 2259-2261.
- (39) J. J. Wang, T. Sakurai, K. Oikawa, K. Ishida, N. Kikuchi, S. Okamoto, H. Sato, T. Shimatsu and O. Kitakami: *J. Phys. Condens. Matter*, **21**(2009), 185008-13.
- (40) G. W. Qin, K. Oikawa, M. Sato, O. Kitakami, K. Fukamichi and K. Ishida: *IEEE Trans. Mag.*, **41**(2005), 918-920.
- (41) K. Oikawa, G. W. Qin, O. Kitakami, Y. Shimada, K. Fukamichi and K. Ishida: *Appl. Phys. Lett.*, **79**(2001), 644-646.
- (42) 及川勝成, 石田清仁：まてりあ, **40**(2001), 779-785.
- (43) 小山敏幸：日本金属学会誌, **73**(2009), 891-905.
- (44) E. W. Ross and C. T. Sims: *Superalloys II*, ed. By C. T. Sims, N. S. Stolott and W. C. Hagel, John Wiley & Sons, (1987), 97-133.
- (45) 石田清仁, 貝沼亮介, 西沢泰二：日本金属学会報, **32**(1993), 143-150.
- (46) C. C. Jia, K. Ishida and T. Nishizawa: *Metall. Mater. Trans. A*, **25A**(1994), 473-485.
- (47) K. Ishida, R. Kainuma, N. Ueno and T. Nishizawa: *Metall. Trans.*, **22A**(1991), 441-446.
- (48) K. Ishida, R. Kainuma and T. Nishizawa: *Symp. Proc. on Mechanical Properties and Phase Transformations of Multi-phase Intermetallic Alloys*, *TMS*, (1995), 77-90.
- (49) K. Ishida: *MRS Symp. Proc.*, **1128**(2009), 357-379.
- (50) T. Omori, Y. Sutou, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida: *Mater. Sci. Eng.*, **A438-440**(2006), 1045-1049.
- (51) J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *Science*, **312**(2006), 90-91.
- (52) M. Ooshima, K. Tanaka, N. Okamoto, K. Kishida and H. Inui: *J. Alloys Compd.*, **508**(2010), 71-78.
- (53) T. Omori, K. Oikawa, J. Sato, I. Ohnuma, U. R. Kattner, R. Kainuma and K. Ishida: *Intermetallics*, **32**(2013), 274-283.
- (54) 例えば 1st NIST  $\gamma/\gamma'$  Cobalt-Based Superalloy Workshop, May 2, Gaithersburg, (2012); *International Workshop on Advanced Cobalt-Base Superalloys*, July 22-23, Bavaria (2013).
- (55) Y. Sato, M. Miyake, H. Kokawa, T. Omori, K. Ishida, S. Imano, S. Park and S. Hirano: *Friction Stir Welding and Processing VI*, *TMS*, (2011), 3-9.
- (56) I. Sugimoto, A. Sato, S. H. C. Park, S. Hirano, S. Imano, Y. Sato, H. Kokawa, T. Omori and K. Ishida: *Friction Stir Welding and Processing VII*, *TMS*, (2013), 101-106.
- (57) Y. Tanaka, T. Omori, Y. Sutou, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: 未発表.
- (58) Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori and K. Ishida: *Science*, **327**(2010), 1488-1490.
- (59) 石田清仁：ふえらむ, **15**(2010), 623-628.
- (60) T. Maki, K. Kobayashi, M. Minato and I. Tamura: *Scr.*

- Metall., **18**(1984), 1105–1109.
- (61) C. P. Wang, X. J. Liu, M. Jiang, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: J. Phys. Chem. Solids, **66**(2005), 256–260.
- (62) T. Graf, C. Felser and S. S. P. Parkin: Prog. Sol. State Chem., **39**(2011), 1–50.
- (63) W. Koster and T. Godecke: Z. Metallkd., **57**(1966), 889–901.
- (64) Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida: Mater. Sci. Tech., **24**(2008), 899–901.
- (65) 田中豊延, 喜瀬純男, 大森俊洋, 貝沼亮介, 石田清仁: までりあ, **51**(2012), 108–110.
- (66) 荒木慶一, 貝沼亮介, 須藤祐司, 大森俊洋, 石田清仁: 日本免震構造協会会誌, **73**(2011), 67–69.
- (67) Y. Araki, T. Endo, T. Omori, Y. Sutou, Y. Koetake, R. Kainuma and K. Ishida: Earthquake Engineering and Structural Dynamics, **40**(2011), 107–115.
- (68) 貝沼亮介, 石川和宏, 小林恒誠, 大沼郁雄, 石田清仁: までりあ, **44**(2005), 635–641.
- (69) R. Kainuma, K. Urushiyama, C. C. Jia, I. Ohnuma and K. Ishida: Mat. Sci. Eng., **A239–240**(1997), 235–244.
- (70) K. Ishikawa, H. Mitsui, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Aoki and K. Ishida: Mat. Sci. Eng., **A329–331**(2002), 276–281.
- (71) K. Ishikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Aoki and K. Ishida: Acta Mater., **50**(2002), 2233–2243.
- (72) K. Ishikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Aoki and K. Ishida: J. Alloys Compd., **367**(2004), 2–9.
- (73) Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa: Appl. Phys. Lett., **85**(2004), 4358–4360.
- (74) 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), 957–960.
- (75) R. Kainuma, K. Oikawa, W. Ito, Y. Sutou, T. Kanomata and K. Ishida: J. Mater. Chem., **18**(2008), 1837–1842.
- (76) 梅津理恵, 大久保亮成, 貝沼亮介, 石田清仁: までりあ, **49**(2010), 462–470.
- (77) K. Kobayashi, R. Y. Umetsu, A. Fujita, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Fukamichi and K. Ishida: J. Alloys Compd., **399**(2005), 4684–4686.
- (78) K. Kobayashi, K. Ishikawa, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Aoki and K. Ishida: J. Mag. Mag. Mater., **310**(2007), 1794–1795.
- (79) R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma and K. Ishida: Scr. Mater., **58**(2008), 723–726.
- (80) A. Okubo, R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, R. Kainuma and K. Ishida: Appl. Phys. Lett., **96**(2010), 222507.
- (81) K. Ishida: in Computational Materials Design, Springer Series in Materials Science, **34**, Ed. By T. Saito, Springer-Verlag, (1999), 135–161.
- (82) 石田清仁: 西山記念講座(第198回・神戸), (社)日本鉄鋼協会, (2009), 49–72.



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  
 2010年 同大学 名誉教授

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.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★