



# 鉄系状態図収集の現状

## Compilation of Iron Alloy Phase Diagrams

岡本紘昭  
Hiroaki Okamoto

朝日大学 経営学部 情報管理学科  
教授

### 1 まえがき

我々が現在目にするような形での合金状態図の研究の歴史は19世紀末までさかのぼることができる。当初は、ある元素に少量の他元素を加えたときの融点の変化(すなわち液相線)を調べることから始まったが、状態図の重要性に対する認識が急速に深まって、20世紀に入るとほぼ同時に状態図の研究は本格的なものとなり、主な金属関係のJournalに発表される論文の約半数は状態図に関するものであるような時代がしばらく続いた。鉄合金に関しては古く1899年にRobert AustenがFe-Fe<sub>3</sub>C系非平衡状態図を発表し<sup>1)</sup>、平衡状態図はその後すぐ1900年にBakhuis RoozeboomがFe-C系を発表している<sup>2)</sup>。したがって、鉄合金状態図は今日までほぼ1世紀にわたり調べられてきたことになる。この100年の長い間に鉄と他の元素との状態図、特に二元や三元の合金系に関してはほとんど調べ尽くされ、最近では新しい報告はあまり無い、と思われがちであるが、実はそうではなく現在が状態図研究の最盛期であると言っても過言ではないことを以下に紹介する。ただし、20世紀の前半においては状態図自体が研究の対象であったことが多いが、後半からは合金の特性を理解し、より優れた製品の開発に役立つ道具として研究されることが多くなっている。

### 2 合金状態図研究の経過

世界中でどれくらいの状態図に関する論文が書かれてきたかが分かると、状態図研究の傾向が明らかになるが、全報告を手にするのは所詮無理であるし、入手できたとしても、他の論文を引用しただけのものを数えないようにするとか、既存の状態図に若干手を加えたレビューや、熱力学モデルのテストに作ってみた状態図を示したものをどう扱うかといったはっきりしない問題が残ってしまう。そこでまず筆者が定

期的に情報交換に訪れているスイスのDr. P. Villarsが所有するデータベースを借用して計数を試みた。このデータベースは、486のJournalから、おおよそ1997年までに発表された約18万件の物性データを扱った論文を集めたもので、この中から他の論文の状態図をそのまま引用したものを除外してカウントした(状態図を描きなおしたレビューは含まれている)。また、このデータベースから漏れている論文が若干あることも確かなので、実数はこれと異なるが、これからおおよその傾向を知ることができる。表1は、論文の総数を眺めたもので、特によく調べられている鉄系とアルミ系の内数も示してある。

周期律表にある元素の数は約100であるから、二元系で2%、三元系で3%が論文数の平均値となるので、アルミとともに鉄はよく調べられており、特に三元系でこの傾向が強いことがわかる。どの元素の状態図が数多く調べられてきたかをもう少し詳しく比較したいところであるが、適当なデータベースが見当たらないため、P. Villarsと共に三元状態図集を編集したときに数えた結果を図1に示す(表1の総数に含まれている酸素とハロゲンの系は、ここでは対象外になっている。なお、表1では論文数を数えているが、図1では状態図数を数えている)。二元系や四元系以上を含めても、傾向は似ているであろう。鉄、アルミ以外には、銅やニッケルといったポピュラーな金属を扱った論文の数が多いのは理解できるが、セレンとテルルの数が意外に多い。また、状態図

表1 状態図を扱った論文の総数  
(1997年ころまで。P. Villarsのデータベースによる)

	総数	内 鉄系	内 アルミ系
二元系	10443	821 (7.9%)	791 (7.6%)
三元系	17010	2682 (15.8%)	2583 (15.2%)
四元系	6619	611 (9.2%)	801 (12.1%)
五元系以上	2543	223 (8.8%)	343 (13.5%)

注：( )内の数字の総計は、二元系で200%、三元系で300%、…になる。



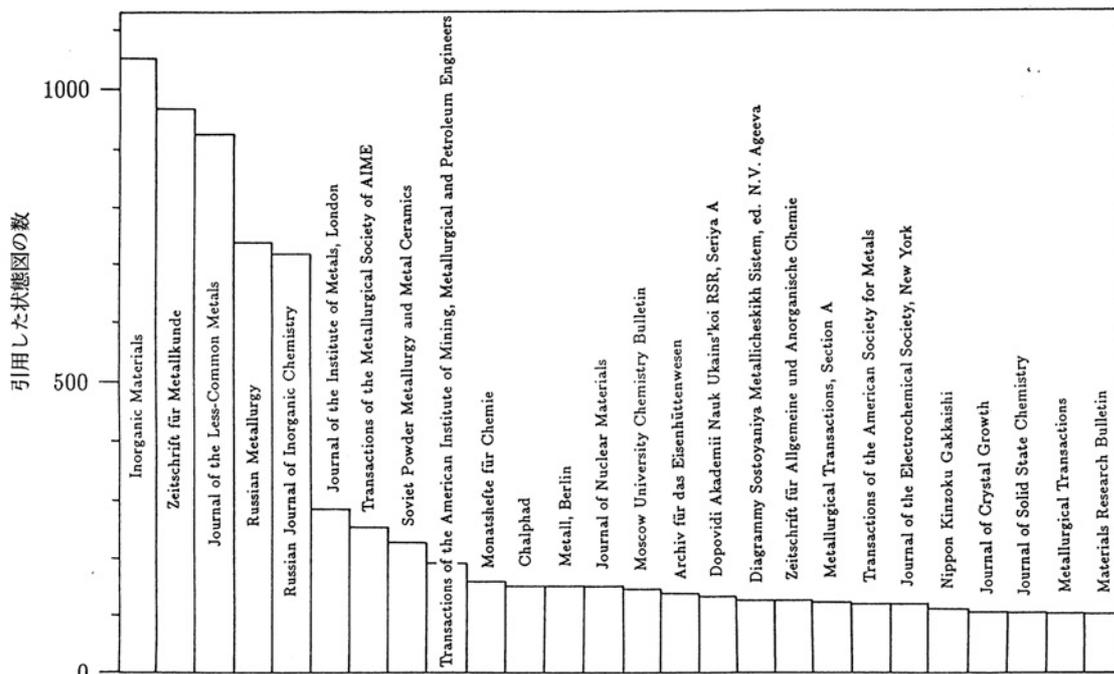


図4 主要Journalから引用した三元合金状態図の数 (文献3)

表2 Journal別、状態図発表総数 (P. Villarsによる)

順位	Journal名	総数
1	Russian Journal of Inorganic Chemistry	4545
2	Inorganic Materials	1793
3	J. Less-Common Metals + J. Alloys and Compounds	1143
4	Zeitschrift für Metallkunde	1031
5	Russian Metallurgy	809
14	日本金属学会誌	322

注：調査対象期間は図4より長い。

および筆者<sup>9)</sup>によるモノグラフがあり、三元系ではRaghavan<sup>10-12, 14, 15)</sup>、Rivlin他<sup>13)</sup>、四元系ではRaghavan<sup>16)</sup>によるものがある。

先に述べたように、毎年700件も発表される状態図を、多数のJournalから見つけ、収集し、評価をするのは大変な作業である。以前のように、個人を中心に状態図の編集するのは困難であり、国際的な協力機関Alloy Phase Diagram International Commission (APDIC)を通してこの問題を解決しようとしている。状態図の重要性の再見直しという動きもあり、近年参加国が急増した。2000年8月現在のメンバーは日本の他、アルゼンチン、アメリカ、ロシア、イタリア、中国、ブラジル、ドイツ、フランス、インド、イギリス、ポーランド、スウェーデン、ウクライナである。

### 3 現在知られている状態図の問題点

現在までに報告されている状態図は、どの程度の完成度であるかに注目してみよう。まず、鉄ベースで最も完成度の高いと思われる、二元系温度-組成状態図に限って調べる。あ

る系について、真の平衡状態図は唯一であるが、測定の精度などを考慮し、真の状態図から1%程度 (1at.%, 1,000K付近で10K)のエラーは許されるとしよう。すると、気相や、平衡に達しにくい低温部は無視したとしても、鉄系では完成した状態図はおそらく皆無となる。Fe-C系は25at.%Cまでは完成したとみてよいが、これ以上のC濃度の領域では心もとない<sup>9)</sup>。状態図集<sup>5,6)</sup>を見ると、一見完成しているかに見えるものが多数あるが、ほとんどの場合様々な問題点を含んでいる。状態図は原則としてまず実験で求められるが、結果は熱力学的に妥当なものでなければならない。従って、熱力学モデルを作成し、得られた実験データを補完することが行われる。その結果、一見妥当な状態図が得られることになるが、どこかで実測値と計算値が、ここで仮定した1%以上の食い違いがあれば、計算状態図が正しいとは言い切れない。測定点が少なれば見た目には一致はよいが、測定点間を結ぶ相境界線が何通りも引けそうなくらい離れていては問題であるし、そもそも測定点自体の正確さが保障されているとは限らない。実際、実測報告が何通りもあると、それらに大差があることが多い。従って、実験データが一通りしかないときにはまず疑ってかかるに越したことはない。また、無理の無い熱力学モデルで実験状態図が表現できないときには、実験データのどこかが疑われる。熱力学モデル自体に問題があることも多い。こうした様々な問題があるので、与えられた状態図や、自分で作成した状態図が妥当なものであるかどうか調べてみる必要があるが、そのためのチェックポイントをまとめてあるので利用されたい<sup>6)</sup>。計算状態図しか示されない場合は、モデルが異常でなければ一見問題点は生じないのであ

るが、そのモデルがよいデータやよい推論に基づいたものかどうかを確かめる必要がある。

三元系以上になると、組み合わせの数が増えるばかりか、状態図が三次元以上になるため、通常は断面図での表示となり、必要な図面数は、系の複雑さにもよるが、格段に多くなる。従って、完全な状態図を得ることはまず絶望的になってくる。このため、全温度、濃度領域にわたって信頼できそうな状態図は極めて少なく、実用合金の、興味の対象となる領域のみが主として調べられている。

以上、状態図の問題点を強調してきたが、それではそんなに問題点の多い状態図でも利用価値はあるのだろうか。普段から状態図を利用されている方は、利用価値が大ありだということがよく知っておられるが、そうでない方に質問されたときには、丸で書いた東京と丸で書いた大阪を、直線の新幹線で結んだ地図を示して次のように答えている。東京は丸くない、大阪も丸くない、新幹線の路線は直線ではない、本当は途中で駅がいっぱいある、…といえどこの地図は大間違いである。ところが日本を全く知らない人にとっては、東京と大阪の二都市があること、またそれらが新幹線で結ばれているという情報が得られる。東京と大阪が逆になっていても、新幹線が途切れていても、2都市が存在するという情報は得られる。従って、利用する側の要求度や知識によって、地図の価値が変わり、状態図も同じである。空白の多い粗い状態図であっても、明らかに部分的に誤った状態図であっても、その情報は未知の物質の世界へ足を踏み入れるための心強い手がかりとなる。

さらに、状態図集に期待する状態図が載っていない場合、それは困った事態ではなく、むしろ誰もが調べておらず、これから新しい発見が待ち受けているかもしれない未踏の領域を示す重要な情報であると理解していただきたい。実際には状態図は報告されたことがあるのに、編集者の目残りで収録されなかったとなると、状態図集の利用者が無駄骨を折ることにもなりかねないので、そうならないよう各編集者は最大限の努力をしている。

以上述べたように、状態図の完成度は鉄二元系ですら非常に低く、多元系にいたっては可能な組み合わせのうちのごくわずかな系についてしか調べられておらず、しかもほとんどが部分的なものなので、これからも当分の間状態図の研究は、少なくとも現在並みのペースで進むであろう（それでも数世紀を要するか？）。特に、最近では合金の熱力学データベースが整備されてきており、今後さらに状態図情報の拡大、正確さの向上、新しい素材の開発等に、計算状態図の重要性が増すであろう。

## 4 状態図編集の舞台裏

状態図集は、単に状態図の寄せ集めとも言えるが、編集には結構苦勞が伴うことを、P. Villars、A. Prince、H. Okamotoによる三元合金状態図集<sup>3)</sup>の編集を例にとりて説明する。これは本文だけで13,808ページもある、単行書としては最大規模の状態図集である。ここには1989年までに発表された16,597の状態図を収録しているが、P. Villarsが約12万ページ分の原論文の中から状態図情報を取り出して、編集作業を開始した。この段階で重要なことは、いかに漏れなく情報を収集するかという点である。筆者らの方針として、元の論文中の状態図をそのまま複写することはせず、次のような図の標準化をおこなった。1) 発表された状態図の約半数はwt.%で表示されおり(図1)、これをat.%に変換し統一する。2) 等温断面図の3軸のスケールをそろえる。3) 縦断面図のスケールを決定する。4) 論文により同じ相に異なった名称がつけられているので統一する。5) 元素の融点、変態点や、二元系のデータ<sup>5)</sup>との整合性が取れる場合にはとる。6) 熱力学的に見て誤っている状態図がわずかな修正で補正できる場合には補正する。以上の作業は主にPrinceと筆者が行った。次は、コピー機を使ってサイズをそろえた原図のペンとインクによるトレースで、これはP. Villars一人が担当した。次いで相の名称や温度のラベルを貼付する作業があり、最後に検査を行う。状態図集では、さらに関連する結晶構造データや、リアクションテーブルを追加しなければならない。原図のコピーに始まり、完成した状態図を仕上げるまでの作業に費やされる時間は、筆者の推定で1図あたり4～5時間である。つまりこの状態図集には10,000人日の労力がかかることになり、単純に労力と採算から見れば引き合うものではないが、P. Villarsのイニシアチブと出版元のASM Internationalに寄せられていた主として米国企業からの基金のお陰で日の目を見ることになったものである。

ここでP. Villarsについて少し紹介しておく、彼はチューリッヒ近郊の山中にある広大な自宅を仕事場にしており通勤時間は0。道路は登山道があるのみで買い物に町へ出るにも登山電車を利用。近所には避暑用の別荘が数軒と農家があるのみで普段は他人を見かけず、当然盛り場の誘惑は全く無い。テレビ、新聞は契約してないので、無駄な時間をつぶすことがない。山の中腹に家があるため、眼下目いっぱい湖が見え、その向こうにはアルプスが聳え立つ景色がいつも見られ、滅入ることはない。といった具合に、仕事一筋にうちこめる環境になっている。しかも彼は、毎朝決まって6時に仕事を開始し、夜10時まで、食事時間とコーヒープレークを除いて、週末も休むこと無く働いている。このような人がいなければ、一万数千ページもある状態図集はできなかった

であろう。大きなプロジェクトを構想し実行に移す才能に恵まれているので、今後も、彼の名前をあちこちで聞くことになろうかと思う。夫人も、食事の準備、その他の家事の時間を除いてデータ入力の手伝いをしている。ただし、彼女はいずれ天国へ行きたいので、日曜日は仕事を休んで教会へ出かけることにしている。最後に付け加えておきたいのは、P. Villarsは仕事一辺倒の堅い人ではなく、ジョークとワインの大好きな好人物なのである。

## 5 あとがき

筆者が状態図の編集に関与し始めてから約20年が経過し、この間に二元系、三元系の状態図集や、いくつかのモノグラフを手がけることになった。時折、状態図集にはあまり縁の無い方から、状態図集はどんな役に立つのですかという質問を受ける。状態図とは何かから説明するのは大変なので、次のように、状態図集は地図帳のような役を果たしますと説明している。「ここを掘れば金塊が出ますという地図が無いのと同様に、状態図にこの合金を作りなさいとは書いてありません。地図帳は、目的地や自分の住居付近の様子を調べたり、目的地までの交通の便を調べたりするのに多く使われます。同様に状態図も合金自身の性質を示したり、合金の製法の指針を与えたりし、また、地図上で希望する立地の候補を探せるように、状態図から希望する性質の合金の候補を探ることができます。さらには、時には地図から地下の油田を発見できるように、状態図から隠された情報を引き出すこともできます。要は、利用者の知識と目的意識次第です。ところで、あなたの書斎に立派な地図帳が置いてあれば、訪問者はあなたを大旅行家と思うでしょう。同様に、状態図が置いてあれば、あなたを大科学者と思ってくれるに違いありません。ですからぜひ状態図をお求めください。」

### 引用文献

- 1) W. C. Roberts-Austen : Report 5, Proc. Inst. Mech. Eng., 35, (1899)
- 2) H. W. Bakhuis Roozeboom, Z. Phys. Chem., 34, 437, (1900)
- 3) P. Villars, A. Prince and H. Okamoto : Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, OH, (1995)
- 4) M. Hansen and K. Anderko : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, (1958)
- 5) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak : Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, (1990)
- 6) H. Okamoto : Desk Handbook, Phase Diagrams for Binary Alloys, ASM International, Materials Park, OH, (2000)
- 7) O. Kubaschewski : Iron-Binary Phase Diagrams, Springer-Verlag, Berlin, (1982)
- 8) O. A. Bannykh and M. E. Drits : Phase Diagrams of Binary and Multicomponent Systems Based on Iron, Metallurgiya, Moscow, (1986)
- 9) H. Okamoto : Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, ASM International, Materials Park, OH, (1993)
- 10) V. Raghavan : Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 1, ASM International and Indian Institute of Metals, (1987)
- 11) V. Raghavan : Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 2, Indian Institute of Metals, (1988)
- 12) V. Raghavan : Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 3, Indian Institute of Metals, (1988)
- 13) V. G. Rivlin and G. V. Raynor : Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 4, Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys, Indian Institute of Metals, (1988)
- 14) V. Raghavan : Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 5, Indian Institute of Metals, (1989)
- 15) V. Raghavan : Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 6, Indian Institute of Metals, (1993)
- 16) V. Raghavan : Phase Diagrams of Quaternary Iron Alloys, Indian Institute of Metals, (1996)

(2000年10月29日受付)